한국농화학회지 Vol. 18, No. 2, June, 1975
J. Korean Agricultural Chemical Society

天然色素에 關한 硏究(第一報)

梔子色素의 含量 및 性質에 關한 硏究

金 銅 淵·金 燦
全南大學校 農科大學 食品加工學科

(1975년 5월 31일 수리)

Studies on the Natural Pigments (Part I)

Contents and Properties of *Gardenia Jasminoides Ellis* Pigment

Dong-Yun Kim · Kwan Kim
Department of Food Processing, College of Agriculture,
Chon-Nam National University

(Received May 31, 1975)

SUMMARY

The components of Gardenia pigment in rind, flesh, fresh fruit and stored fruit, its heat resistance and stability in pH, its dilution and colour-degree were studied. The results are summarized as follows;

1. The components of CROCIN in fresh fruit and stored fruit were 0.0157% and 0.0136% respectively. One year storage of stored fruit resulted in the decrease of 15% of CROCIN.
2. The components of Gardenia pigment in flesh were contained nearly twice as much as in rind.
3. There were traces of β-carotene and some unknown carotenoid pigments.
4. Gardenia pigment was stable at 100°C for 60 minutes, but, at 150°C for 30 minutes, nearly half of them was destructed.
5. Gardenia pigment turned to colurless but was stable in neutral or alkali condition after 10 days.
6. Supercially, dark Gardenia pigment looked yellowish red and thin Gardenia pigment looked yellow: however, each $\lambda_{max.}$ was all the same.

緖 論

植物中에 存在하는 色素는 過去부터 着色劑로 많은 食品에 使用되여 왔으며 또 特殊用으로 限定된 食品에도 使用되여 왔다.

梔子色素에 對해서는 여러 學者[1]~[8]들의 硏究가 있으나 아직 梔子果의 貯藏中의 變化및 梔子色抽出液의 外觀上 變色과 成分과의 關係에 對하여 別로 硏究된바가 없으므로 이를 究明 하고자 몇가지 實驗을 하여 若干의 結果를 얻었음으로 여기에 報告하는 바이며 앞으로 우리나라에서 着色劑로 利用할 수 있는 몇가지 天然色素들의 性質 및 利用面等을 硏究하고자 한다.

實驗材料 및 方法

1. 實驗材料

梔子열매는 全南 寶城郡 會泉面에서 채취 하였으며 1973年度產은 常溫 乾燥하여 非包裝으로 一年間 貯藏한 것이여(貯藏試料), 1974年度產은 12月初旬에 채취하여 바로 desiccator 속에서 五酸化燐으로 乾燥하였다(新鮮試料)

2. 實驗方法

1) 試料의 調製 및 保存

不良品을 버리고 열매의 果梗과 果頂의 未着色部位를 除去한 後 果皮와 果肉을 分離하고 果皮는 Cutting Mill 을 使用 粉碎하여 50mesh 通過粉으로 하고 果肉은 그대로 desiccator에 넣어 冷藏하였다.

2) 梔子色素의 定量

i) Crocin 의 定量

柳[8]等과 Kuhn-Brockmann[9]의 方法에 따라 試料別로 0.5g 을 Methanol 100ml로 常溫에서 12時間 抽出하고 이 液을 6倍로 稀釋하여 Shimadzu製 M.P.S-5,000 Spectrophotometer로 437nm 에서 O.D 를 測定하였다.

ii) Crocin 의 結晶

林[7]의 方法에 따라 Crocin 의 結晶을 다음과 같이 만들어 標準品으로 使用하였다.

梔子果 1.2kg 을 95% ethanol 2*l* 에 浸漬하여 暗所에서 2日間 放置한 後 壓濾하고 다시 위와같이 再抽出하고 最後에 70% ethanol 1*l* 로 洗滌하였다 抽出濾液에 等容의 ether 을 加하고 1夜 暗所에서 靜置하여 沈澱한 樹脂狀物質을 冷水 50ml에 녹여 不溶物을 濾過除去하고 다시 氷室에 保存하여 沈澱物을 可及的 除去하였다. 母液에 無水 ethanol 100ml를 加하여 油狀의 析出物을 除去하고 benzene으로 洗滌하였다.

이 alcohol 溶液에 ethanol 50ml 와 ether 50ml를 加하여 氷室中에 2日間 放置하면 油狀의 沈澱에 섞여서 少量의 結晶性物質이 析出하였다.

여기에 少量의 ether 을 加하여 油狀物만을 녹이고 다시 氷室에 넣어 10日後에 Crocin 結晶을 濾集하여 80% ethanol 100ml로 再結晶 시켰다.

iii) Carotenoid系 色素의 定性

滿田等[10]의 方法에 따라 各 試料別로試料 10g 씩을 ether 50ml로 常溫에서 12時間 抽出하여 Wakogel B-5를 使用하여 5×20cm, 300μm 의 T.L.C 의 plate 를 만들어 100μl 씩 spot 하고 petroleum ether; benzene(50 : 50)으로 展開하여 Rf 値을 測定하였다.

1.2 kg of sample
↓ ←Add 2*l* of 95% Et-OH
Extract for 2 days at dark place
↓
Filteration with press
↓
Repeat 1 time above extraction
↓
Washed with 1*l* of 70% Et-OH
↓
Add same volume of ether into filtered solution and setting one night at dark place
↓
Solute with 50ml of cold water of precipitated gum matter and remove insoluble matter
↓
Washing with benzene
↓
Add Et-OH 50ml and ether 50ml and setting 2 days at cold room
↓
Appear crystallic material with oily precepitation
↓
Add a little ether and setting 10 days at cold room.
↓
Filteration of CROCIN crystal and recristallize with 80% Et-OH

Fig. 1. Extraction of CROCIN crystal

3) 梔子色素의 耐熱性

74年度產 梔子果 0.5g 을 methanol 100ml로 抽出한 液을 oil bath를 利用하여 100°C 와 150°C 에서 各各 10, 30, 60分間씩 加熱하여 標準液의 O.D 와 比較하였다.

4) 梔子色素의 pH 에 따른 安定性

3)과 같이 調製한 液에 HCl 과 NaOH로 pH 를 酸性側에서 alkali 性側으로 옮기면서 吸收極大를 測定하고 다시 反對로 alkali 性側에서 酸性側으로 옮기면서 吸收極大를 測定比較 하였다.

5) 稀釋倍數와 色度

3)과 같이 調製한 液을 70°C Water-bath 上에서 10ml로 濃縮하여 5, 10, 25, 50, 100, 500, 1,000 5,000倍로 稀釋하여 吸收極大를 測定하고 色度를 比較하였다.

結果 및 考察

1. Crocin의 含量

Methanol에 依한 色素抽出液의 吸收極大는 437 nm 및 463nm 이었으나 最大吸收極大인 437nm 에서 測定한 O.D 와 Fig. 2의 標準曲線으로 算出된 %濃度는 Table. 1과 같다.

Table 1. O.D and Percent concentration of each samples.

Sample	O.D. (range 0~3)	% Concn.
fresh fruit flesh	0.705	0.0106
fresh fruit rind	0.341	0.0051
storage fruit flesh	0.58	0.0087
storage fruit rind	0.325	0.0049

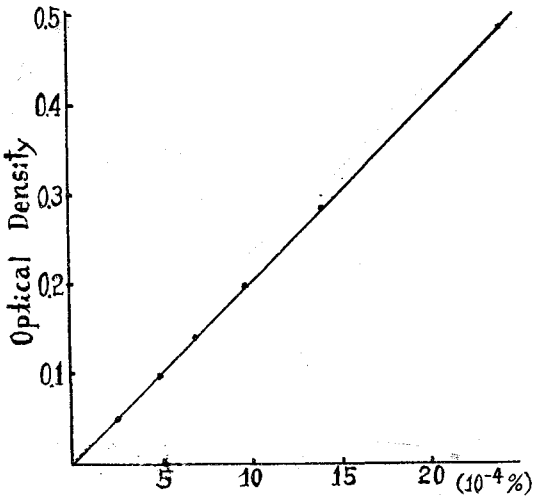

Fig. 2. Standard curve of Crosin

新鮮試料果의 色素含量은 0.0157%이고 1年貯藏果의 色素含量은 0.0136%로서 1年間 常溫非包裝貯藏의 境遇 15%의 色素減量이 있었으며 이는 實際로 新鮮試料의 色은 yellow red인데 貯藏試料의 色은 dark red로 이는 變色됨을 立證하며 또 果皮와 果肉의 含量比는 新鮮果에서는 果肉이 果皮보다 倍나 많이 含有하고 있으나 1年貯藏果는 果肉이 果皮보다 80% 더 많은데 이것으로 미루어 보아 貯藏中의 色素減量은 果皮보다 主로 果肉에서 더 많음을 알 수 있으며 貯藏中 이와같이 色素의 減量이 있음으로 從來와 같은 貯藏方法은 改善되어야 할 것으로 思料된다.

2. Carotenoid 系 色素의 含有

T.L.C에 나타난 spot는 Table 2에서 보는 바와 같이 新鮮果나 貯藏果나 果肉과 果皮에서 Rf 値가 0과 85의 두 部位에 나타났으며 그 量은 極微量으로 O.D를 測定할 수 없었으나 Rf 値[10]로 보아 β-Carotene과 未知의 Carotenoid系色素의 두가지가 含有되어 있음을 알 수 있고 이로 미루어 보아 梔子色素의 主宗을 이루는 것은 Crocin임을 알 수 있었다.

Table 2. Rf value of Carotenoid pigments in each samples.

Sample	Rf. value (×100)
fresh fruit flesh	0 , 85
fresh fruit rind	0 , 83
storage fruit flesh	0 , 87
storage fruit rind	0 , 84

3. 梔子色素의 耐熱性

Table 3에서 보는바와 같이 100°C에서는 60分까지는 熱에 매우 安定하나 150°C에서는 10分間의 加熱에도 破壞되며 30分間의 加熱로 거의 半量이 破壞되며 60分間에는 거의 全量이 破壞되었다.

이로 미루어 보아 梔子色素는 大體로 熱에 安定하나 150°C 以上 加熱處理時는 加熱處理以後에 色素를 添加하거나 高溫短時間 處理하는것이 바람직하다.

Table 3. O.D. of Gardenia pigment at each temperature.

Temperature	Time/iMn.	λMax.(nm)	O.D.
Standard		437	0.78
100°C	10	437	0.78
100°C	30	437	0.78
100°C	60	437	0.78
150°C	10	430	0.638
150°C	30	426	0.351
150°C	60	426	0.12

4. 梔子色素의 pH에 따른 安定性

Table 4에서 보는 바와 같이 抽出液은 pH 4로 安定하나 强酸性에서는 調製直後는 變色되지 않았으나 차츰 退色되다가 10日後에는 完全 脫色되었으며 中性에서는 10日後에도 아무 變化가 없었으나 alkali性側에서는 吸收極大의 移動으로 보아 조금 變色되나 10日後에도 그 以上 變色이 없었다 이로 미루워 보아 梔子色素는 中性이나 alkali性에서는 安定하나 酸性에서는 不安定하며 酸性食品에의 添加는 檢討가 必要할 것으로 생각된다.

5. 稀釋倍數와 色度

梔子色素의 抽出液은 原液과 稀釋液은 外觀上 黃赤色과 黃色의 差異가 있어 他色素와는 特異한 性質이 있으므로 이를 알아 보고자 Table 5에서

Table 4. λMax. in each pH.

Method	pH	λMax.	Cf.
Start from acid state	1	437	Decolorize after 10 days
	3	437	No change of colour
	7	437	〃
	9	433	〃
	11	432	〃
	13	430	〃
Start from alkali	13	433	〃
	11	436	〃
	7	436	〃
	4	437	〃
	2	437	Decolorize after 10 days

(Standard solution pH 4)

보는 바와 같이 稀釋倍數를 달리하여 吸收極大를 測定하였든바 變動이 없는 것으로 보아 Crocin의 變性은 없는데도 濃厚液의 外觀이 黃赤色으로, 稀薄液이 黃色으로 보이는 것은 興味있는 現象이라고 할 수 있다.

Table 5. Degree of dilution and λMax.

Degree of dilution	λMax. (nm)	Colour
Sample	437, 436	dark red
5 times	437, 463	redish yellow red
10 〃	〃	yellowish yellow red
25 〃	〃	yellow red
50 〃	〃	yellow
100 〃	〃	light yellow
500 〃	〃	very light yellow
1000 〃	〃	very very light yellow
5000 〃	〃	no colour

要 約

梔子色素의 果肉과 果皮中의 含量, 新鮮果와 貯藏果의 含量과 이 色素의 耐熱性, pH에 對한 硏究에서 다음과 같은 結果를 얻었다.

1. Crocin의 新鮮果 및 貯藏果中의 含量은 各各 0.0157%와 0.0136%로 貯藏 1年間에 15%의 減量이 있었다.

2. 新鮮果에서 果皮와 果肉의 色素量은 果皮보다 倍나 많이 含有되었다.

3. 梔子果에는 極微量이지만 β-Carotene과 未知의 Carotenoid系 色素가 含有되었다.

4. 梔子色素는 100°C, 60分間의 加熱에도 安定하였으나 150°C 30分間에는 約 半量이 破壞되었다

5. 梔子色素는 酸性에서는 10日後에는 完全 無色으로 되나 中性이나 alkali性에서는 10日後에도 變色되지 않았다.

6. 梔子色素는 外觀上 濃厚液은 黃赤色, 稀薄液은 黃色이었으나 吸收極大는 變動이 없었다.

本 硏究는 1974年度 文敎部 硏究助成費의 支援을 얻어 이루워진 것이므로 當局과 實驗을 도와준 全南大學校 農科大學 食品加工學科 朴根亨君에게 謝意를 表한다.

參 考 文 獻

(1) P. Karrer, Harry, Salomon; Helv. Chim. Acta, **10**, 397 (1937)

(2) Ibid; Ibid, **11**, 513 (1928)

(3) Ibid; Ibid, **11**, 711 (1928)

(4) P. Karrer, Kozo Miki; Ibid, **12**, 985 (1929)

(5) P. Karrer, A. Helfenstein; Ibid, **31**, 392 (1930)

(6) Kuhn, Winterstein; Chemishe Berichte, **67**, 344 (1934)

(7) 林孝三, Proc. Imperial Acad. (Tokyo), 20, 311 (1944)

(8) 柳洲鉉, 洪允命, 韓國食品科學會誌, **6**, 1(1974)

(9) R. Kuhn, H. Brockmann; Zeitschn. Physiol. Chem, **206**, 41 (1932)

(10) 滿田久輝, 千葉英雄 : 食品工學實驗書上 p. 503 養賢堂 (1970)