



梔子色素의 食品學的 價値

鄭 東 孝

〈中央大教授〉

오늘날 黃色系天然色素로서 利用되고 있는 것은 carotenoid 系의 黃色天然色素와 diketone 系의 黃色天然色素 및 flavin 系의 黃色天然色素의 세 系統이다.

이중 carotenoid系인 carotenoid는 carotene와 anthophyll의 總稱이며 황색내지 적색을 띠고 있는 색소로 자연계에 널리 분포되어 있다. 이 carotenoid는 일반적으로 물에 녹지않고 지방이나 lipoid에 녹이므로 이 색소는 脂肪系제품에 이용하는 경우는 그대로 사용되지만 물에 녹게 하기 위하여는 乳化分散化시키거나 ester化나 Na鹽, K鹽으로 하여 사용한다.

梔子の 열매(果實)에서 추출 정제한 crocin도 一種의 carotenoid系 황색 천연색소이지만 이것은 수용성이므로 그 이용과 용도가 많아질 것으로 생각된다. crocin과 crocetin이 존재하는 천연의 식물체는 茜科의 치자과실, 사프란(분꽃科) 꽃의 柱頭의 乾燥物, crows leleus꽃 등이다.

crocin의 융점은 186°C, 황적색소결정은 crocetin의 배당체, digentiobiose ester로 crocin을 가수분해 시키면 crocetin이 얻어진

다. crocetin은 二鹽基性酸으로 trans型 (mp 285°C)과 cis형이 존재하며 trans형의 dimethyl ester는 mp 222°C이고 cis형의 dimethyl ester는 mp 141°C이다.

1. 梔 子

치자[Gardenia Jasminoides Ellis (Rubiaceae)]는 식물학적 분류에서 合瓣花亞綱: 茜, 目: 茜科, 치자屬(Gardenia): 치자(梔子)로 분류된다. 치자는 중국의 神農本草經의 中品에 枝子로서 기재된 오래 한약으로 사용되어 왔을 뿐 만 아니라 음식물의 황색착색료로서 오래전부터 사용되어 왔다.

치자는 그 종류가 많아 일반적으로 말하는 치자와 丸葉梔子, 細葉梔子 등이 있다. 또 치자는 그 모양에 따라 球形 내지 卵形의 것을 山梔子, 長卵形의 것을 水梔子라 부르기도 한다.

梔子の 형태는 長卵形 내지 卵形으로 길이 1~5cm 정도이고, 보통 6개이지만 드물게는 5개, 또는 7개의 뚜렷한 稜線이 세로로 붙어 있다. 上端에는 꽃받침(萼) 또는 그의 흔적이

있다. 下端에는 果梗이 붙어 있는 것도 있다. 외면은 적갈색, 황갈색 또는 흑갈색을 띠고 과피는 얇어 벗기기 쉽다. 내면은 황갈색을 띠며 열매의 내부는 二室로 나뉘져 황적색 내지 암적색의 果肉중에 흑갈 또는 황적색으로 長徑 약 5mm의 편평한 종자의 團塊가 함유되어 있다.

보통 첫 서리가 내릴때에 完熟열매를 따고 果柄이나 때로는 葉柄을 제거하여 건조시킨다. 중국산의 것은 살짝 찌거나 또는 열탕을 통과한 후 건조 시키기도 한다고 한다. 한방에서 小形으로 등글고 内部의 적황색의 것을 良品으로 한다.

치자의 열매는 건조 저장하여 草木염색료로 나 황색의 식용색소로서 한편 한약제로 널리 사용되어 왔다.

꽃은 芳香이 좋아 관상용 정원수로서 애용되고 있으며 그 꽃은 식용되기도 한다.

山梔子是 중국의 貴州省, 四川省이 주산지로 생산량도 적고 그 열매는 球形으로 한약방으로서 유통되며 가격도 높다고 한다.

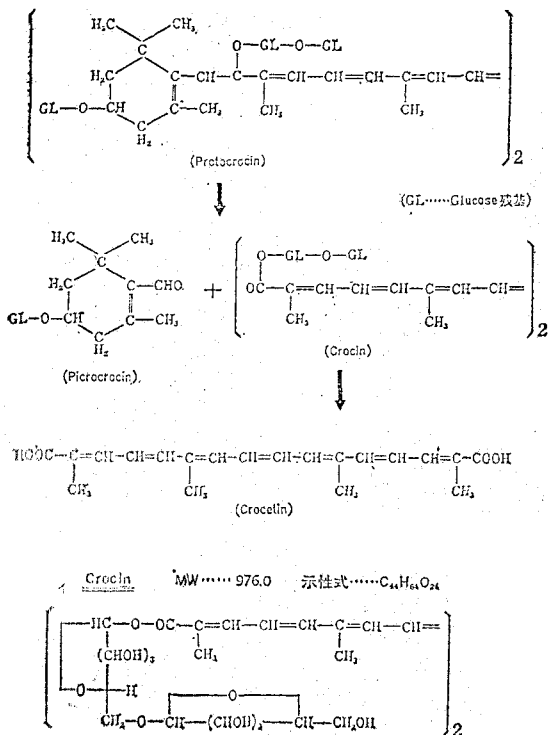
水梔子是 우리나라의 남해해안지방, 대만, 小笠原諸島, 오끼나와, 일본남부, 四國, 九州 지방등에서 재배되고 있다. 특히 대만에서는 계약 재배되고 있다고 한다.

약효로서는 山梔子나 水梔子是 큰 차이가 없는 것으로 알고 있으며 充血, 吐血, 衄血, 利血, 血疽 등에 따라 질병에 효과가 있다고 하여 一日用量으로서 7~10g을 煎劑로서 利用하고 있다. 또 민가에서는 打撲 또는 坐傷에 따라 山梔子粉과 麥粉을 혼합하여 糝로 單敷하여 貼付하면 消炎작용이 있다고 하며 이 외에 止血, 下熱, 진정제(약)로서 利用되어 한방제로서 茵陳羹湯, 黃連解毒湯, 梔子鼓湯, 梔子粕皮湯등에 配劑되고 있다.

2. Crocin 과 crocetin 의 化學構造

Crocin의 命名은 Aschoff등이 사프란의 색소의 연구로 되었고 Decker의 연구로 Crocin이 가수분해 되어 Crocetin이 됨을 알게 되었다. 그 후 karrer등에 의하여 crocin, crocetin의 구조가 밝혀지게 되었다.

crocin은 crocetin digentiobiose ester로 crocetin의 立體異性에 대하여 kuhn등이 研究하였다. 즉 식물중에는 protocrocin이 존재하여 이것이 酸性에 의하여 crocin과 picrocrocin으로 되고 crocin이 다시 가수분해되어 crocetin으로 되는 것으로 생각된다. 알칼리에 의하여 crocin의 digentiobiose는 쉽게 떨어져 crocetin이 얻어진다. Methanol이 있으면 methyl ester가 얻어진다. 이의 산화분해 경로와 구조식은 다음과 같다.



3. 치자색소의 제조

건조된 치자열매의 껍질을 벗긴 후 이를 분쇄하고 물이나 온수로 유출하여 투명한 황색 색소액을 만들고 농축하여 살균공정을 거친다.

수용액제품으로한 경우는 이것을 propylene-glycol을 첨가하여 제품으로 하거나 분말제품으로 할 경우는 색소 항체로 하여 살균농축한 색소원액에 수용성당액을 가하여 분무건조하거나 색소원액을 그대로 분무건조하여 원분말에 분말당액을 혼합하여 제품으로 하는 것이 통에이다.

색소 原末의 것은 공기 중의 수분을 흡수하여 곧 潮解하여 색소제품은 변질되거나 劣化되기 쉽다.

4. 치자색소의 일반적 성질

치자색소는 내광성, 내열성, 내금속이온성, 내약품성이고 또 pH에 의한 색조 변화도 거의 영향을 받지 않는다.

1) 吸收曲線

梔子색소 수용액이 더는 可視部에 있어서 吸光度曲線은 $199 \pm 1m\mu$, $238 \pm 1m\mu$, $322 \pm 1m\mu$, $442 \pm 1m\mu$ 에 吸收極大를 갖는다.

2) 耐光性

梔子색소를 pH가 다른 McIlvaine 완충용액에 녹여 石英共楛시험판에 넣고, 45°C , 60분간 光源 $40,000\text{Lx}$ 로 照射한 결과 산성측에 있어서 색소잔존율은 낮고, 중성부근에서나 알칼리성측에서 안정함을 알 수 있다.

3) 항산화제의 영향

光劣化성과 pH와의 관계에서 보는 바와 같이 치자색소는 산성 측에서는 光劣化가 일어난다. 따라서 이를 防止키 위하여는 光劣化를

촉진하는 작용과장을 차단하거나 또는 자외선에 의한 흡수방지를 할 것이다.

치자색소의 각종 pH가 다른 수용액을 만들고, 여기에 산화제로서 ascorbic acid 를 100mg% 첨가하고, 45°C 에서 60분간 $40,000\text{Lx}$ 로 조사한 결과는 L-ascorbic acid 첨가로 酸性域에서 光劣化를 방지할 수 있다. 한편 황색 4호와 비교하면 황색 4호의 경우보다 劣化의 정도가 심한 것을 알 수 있다.

L-Ascorbic acid의 농도는 50mg%이상 이면 좋으나 안정성이 나타나는 것은 100mg%이면 충분하고 그 이상 첨가하여도 안정하고 변화는 없었다.

4) 금속이온의 영향

梔子색소의 수용액에 Fe^{++} , N^{++} , Cu^{++} , Sn^{++} , Pb^{++} , Mn^{++} , Co^{++} , Ca^{++} , Zn^{++} , Ac^{+++} 등 각종 금속이온을 20ppm 첨가한 것과 무첨가의 시료색소액 (pH 7.0)을 조제하여 실온에서 30°C 의 암소에 보관하여 20일간 방치후 이를 색소잔존율을 측정 한 결과는 표 1과 같다.

<표 1> 치자색소의 금속의 영향 (20ppm)

금속이온	색소잔존율	금속이온	색소잔존율
무첨가	95.9%	Mn^{++}	95.2%
Fe^{++}	70.8	Co^{++}	94.3
Ni^{++}	95.1	Ca^{++}	93.2
Cu^{++}	91.8	Zn^{++}	95.9
Sn^{++}	97.3	Al^{+++}	98.7
Pb^{++}	94.2		

표 1과 같이 Fe^{++} 를 제외한 나머지 금속에 대하여 아주 안정한 것을 알 수 있다. 한편 Fe^{++} 는 색소 劣化는 β -Carotene에서 같은 결과를 나타낸다. 따라서 梔子색소를 사용하는 경우 사용수의 질분에 특별한 유의를 할 것이며 또 조색식품중의 질분에 대해서도 조심할 것이다.

5) 약제에 대한 영향

梔子색소수용액에 과산화수소(50ppm)와 클로칼키(5ppm)를 첨가하고 실온의 암소에서 15일간 방치한 후 색소잔존율을 측정한 결과 무첨가에서 87.1% 과산화수소 76.1%, 클로칼키에서 71.1%였다.

이상과 같이 鹽素系 약제의 '영향' 약간 받으므로 수도수에 염소함유량이 많은 경우는 색소의 효과적 이용을 위하여 활성탄처리나 가열분해 중화제의 첨가등으로 불활성화 시켜야 할 것이다.

6) 染着性

梔子색소 수용액에 被梔子색소료를 一定量씩을 加하고 잘 교반하여 하룻밤 방치하여 그 상징액의 색소농도를 측정하고 농도차를 백분율로 표시한 결과, 染着性은 pH에 영향을 받지 않고 단백질(casein)쪽이 녹말보다 染着性이 좋은 것을 알 수 있었다.

7) 독성시험

실험동물 마우스에 대하여 상당농도의 梔子色소수용액을 stomach tube법에 의한 經口投與로나 梔子色소 분말을 다량 넣은 기초사료를 自由攝取로 3個月間 飼育시험 하면서 급성 독성시험과 아급성독성시험을 행한 결과는 다음과 같다.

① 실험기간중 마우스의 外見上, 皮膚, 體量 운동성의 異常은 인정되지 않았다.

② 마우스(雄)의 成長에 있어서 4% 첨가群의 體量과 體重증가율이 對照群과 비교하여 저하 하였으나 통계학상으로 검토한 결과 對照群에 대하여 4% 첨가群의 體量은 위험율 50%로 有意差가 있다고 하나 2% 첨가군에서는 有意差가 인정되지 않았다.

③ 臟器重量 및 體重比에 있어서 肝臟, 腎臟, 脾臟, 심장은 치자색소첨가의 高低에 관계없이 아무런 징조가 없었다.

이상의 실험值를 인체(50kg)에 대하여 환산하면 한 사람이 하루에 약 200g을 섭취한다는 결과가 되므로 通常의 사용농도에 있어서 치자 색소수용액이나 분말을 진여 함유하지 않았다고 단정 지을수 있는 것 같다.

5. 梔子色素製品의 용도

1) 드롭프스에 利用

主原料를 혼합하여 가열 용해한 다음 香料, 酸 및 梔子色素를 추가하여 제품으로 하고서 1년이상 常溫에서 보존하여도 색소의 퇴색은 전혀 없었다고 한다.

2) 비스킷에 利用

비스킷은 그 종류가 많으나 캐러멜을 첨가하는 경우 여기에 梔子色素를 少量加하여 併用하면 색깔이 미려 하다고 한다.

3) 크림에 利用

梔子色소는 中性 내지 미산성에서 상당히 내열성이므로 고온단시간살균(150°C)에도 파괴되지 않고 잔존하여 좋은 색깔이 된다고 한다.

4) 麵類에 利用

치자색소는 물에 잘 녹고 알칼리에서 安定하므로 밀가루 22kg에 梔子色소분말 5~10g을 반죽할 물에 녹여 착색시킨 結果는 食用黃色色素黃色 4호와 같다고 한다. 현재 일본에서는 中華麵이나 日本素麵에 널리 보급되고 있다고 한다.

5) 통조림용 밤착색에 利用

밤껍질을 벗기고 梔子水溶液에서 삶으면 밤표면에 착색색소는 씻어지지 않을 뿐만 아니라 색깔도 양호하다고 한다.

또 병조림하는 경우는 光劣化작용(285m μ)이 일어나나 통조림을 하는 경우는 조금도 염려가 없다.