

천연식용색소 개발을 위한 치자 황색색소의 정제

김희구·이상준
부산대학교 미생물학과

Purification of Yellow Color from Gardenia(*Gardenia jasminoides* Ellis) for Development of Natural Food Color

Hee-Goo Kim and Sang-Jun Lee

Department of Microbiology, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

Abstract

In order to make natural food color from gardenia(*Gardenia jasminoides*), we investigated optimal conditions of color extraction, in case of water extraction, optimal conditions for color extraction were 70°C, 48hrs, pH 7.0 and substrate 10%, respectively. And extracted crude color was purified by activated white clay, were isolated glycoside peak(238nm) and yellow color peak(440nm) from extracted crude color. The purified color was increased by 27-fold and the yield was 96%.

Key words : natural food color, gardenia(*Gardenia jasminoides*), purified color.

서론

색소는 식품, 의약품, 화장품 그리고 의류 등에 여러 가지의 용도로 이용되며, 그 중에서도 특히 식품에 있어서의 색소의 역할은 제품의 가치를 높이고, 소비자의 구매충동과 식욕을 돋우어 주는 중요한 역할을 한다^{1~3)}.

최근에는 소득 증대로 인한 소비자들의 관심고조와 식생활이 고급화, 건강 지향화 추세로 변함에 따라 표기가 의무화되어 있는 합성 첨가물에 대한 일반 소비자의 부정적 인식이 고조되고⁴⁾, 이로 인한 천연물 지향성이 증가함에 따라 tar색소로 대표되는 인공 합성 색소는 점차적으로 천연색소로 대체되어 가고 있으며 그 변화의 속도는 급속하게 이루어지고 있다^{5~14)}. 미국의 경우, 천연색소의 시장규모는 매년 10%씩의 성장율을 보이고 있고, 일본의 경우 천연색소의 시장규모는 지난 10년 동안 약 2.0배의 성장을 보이고 있는데, 1985년에 180억엔의 규모가 1988년 약 200억엔, 그리고 1992년에는 약 270억엔의 시장이 형성되어 있으며, 2000년도에는 대략 500~600억엔으로 시장 규모가 확대될 것으로 추정을 하고 있다¹⁵⁾. 우리나라

의 경우는 시장규모에 대한 정확한 통계는 없으며, 단지 1995년도의 시장규모를 약 120억원으로 추정하고 있다.

식품첨가물과 관련된 국제기구로는 FAO/WHO 합동 식품첨가물 전문위원회인 JECFA(Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives)와 FAO/WHO 합동 식품규격위원회인 CAC(Codex Alimentarius Commission) 산하의 식품첨가물 분과위원회에서 각종 식품첨가물에 관련한 안정성 평가와 첨가물의 사용 및 규격에 대한 권고기준을 정하게 된다^{16~18)}.

천연색소는 일반적으로 각 색소의 종류에 따라 빛, 열(熱), 산(酸), 알칼리 용액 등에서 안정하지 못한 단점이 있다. 예를 들면 파프리카 색소는 열에 대한 안정성은 매우 우수하나 빛에 대한 안정성은 상대적으로 떨어지며, 현재 사용되고 있는 천연색소 중에서 유일한 미생물 유래의 천연색소인 홍국 적색소(紅麴赤色素, *Monascus red color*)는 일반적으로 pH 3.5 이하의 산성영역에서는 침전이 발생되지만 중성 및 알칼리 영역에서는 열에 대한 안정성이 우수하며, 염착성 또한 우수한 편이다^{19~23)}. 그리고 적양배추 색

소, 포도과피색소 및 코치닐 추출색소와 같은 안토시아닌 계열의 색소는 각 pH에 대한 색조가 다르게 나타나는데, 즉 산성영역에서는 색조가 붉은 적색을 보이나, 중성영역에서는 등적색을 띄며, 알칼리 영역에서는 자주색 및 청자색을 나타내는 고유의 특징이 있다^{24~25)}. 이와 같은 고유한 특성을 가진 천연색소를 각종 식품에 적용하기 위해서는 무엇보다 인체에 해가 없어야 하고, 제품의 가열과 살균공정에서 퇴색 및 변색이 일어나지 않아야 하며(耐熱性), 빛에 대한 耐光性 등이 있어야 한다^{26~28)}.

우리나라 및 일본에서의 치자 황색색소의 사용 용도는 주로 각종 면류(麵類), 유제품 등에 주로 쓰이고 있는데, 그 중 면(麵)에 사용시에 정제되지 않은 치자 황색색소를 사용하면 면(麵)의 단백질 성분과 색소와의 효소반응으로 인하여 녹색현상(綠邊現狀)이 발생하여 제품의 가치를 떨어뜨리는 역할을 하므로 정제되어진 색소를 사용하는 것이 필수적이므로²⁹⁾, 본 실험에서는 치자 황색색소의 정제에 관한 실험을 하였으며, 각종 식품에 영향을 미치고 않고 안전하게 사용이 되었으면 하는 목적으로 본 실험을 실시하였다.

재료 및 방법

1. 시 료

본 실험에 사용한 치자는 경남 거제도산의 치자로서, 수분함량은 평균 62.5~66.0%였으며, 치자과실을 3mm chopper로 분쇄한 후 본 실험에 사용하였다.

2. 조색소액의 추출

조색소액의 추출은 전보에서와 동일한 방법³⁰⁾으로 추출하였으며, 사용한 추출용매는 물을 사용하였다.

3. 조색소액의 추출조건

조색소액의 추출조건은 온도는 70℃, 추출시간 48시간, 추출 pH 7.0 및 추출기질의 농도는 10%로 하여 추출하였으며(Table 1), 추출수율은 전보와 같은 방법³⁰⁾으로 구하였다.

4. 조색소액의 색가 측정

치자 황색색소의 흡광도가 0.3~0.7의 범위에 들도록 시료를 정확히 달아 50% 알콜(w/w)에 녹여 100ml로 하고, 이 액을 1ml를 다시 취하여 50% 알콜(w/w)을 가하여 100ml로 정용한 것을 시험용액

으로 한다. Spectrophotometer를 사용하여 50% 알콜(w/w)을 대조액으로 하여 440nm에서의 흡광도를 구한 후 아래의 식에 의하여 색가를 구한다.

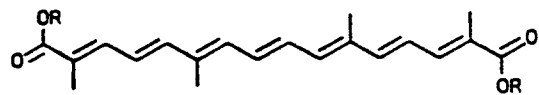
$$\text{색가}(E^{10\%}_{1\text{cm}}) = \frac{a \times 1,000}{\text{시료의 무게}(g)}$$

5. 조색소액의 정제

추출된 조색소액에는 치자 황색색소의 주성분인 crocin, crocetin(Fig. 1) 뿐만 아니라 각종 식물성 gum류, cellulose성분 및 각종 배당체들이 다량 함유되어 있다(Fig. 2). 따라서 본 실험에서는 이를 제거하기 위하여 활성백토를 이용하여 색소를 흡착, 수세, 용출하는 방법으로 색소성분을 순수 분리하였다. 이와 같은 방법으로 정제되어진 색소를 확인하기 위하여 spectrophotometer를 이용하여 치자 황색색

Table 1. Optimum conditions for yellow color extraction from gardenia

Temperature	70℃	Time	48hrs
pH	7.0 ± 0.2	Substrate contents	10% (w/w)
Extraction solvent	Tap water		



Crocetin: R = H
Crocin : R = Gentiobiose

Fig. 1. Chemical structure of crocin and crocetin.

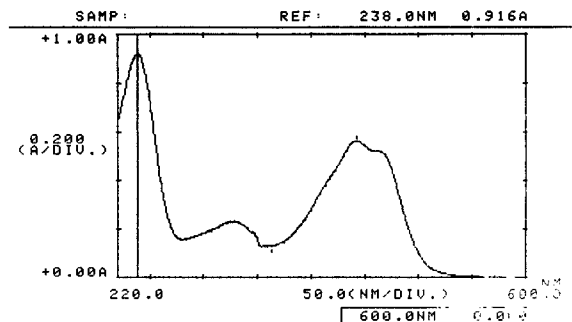


Fig. 2. Spectrophotometer spectrum of crude extracted yellow color from gardenia.

Table 2. Purification of yellow color extraction from gardenia

Purification	Volume(g)	Color unit	Glycoside unit	Purification fold	Yield(%)
Crude extract	130	61.1	120	1.0	100
Washing	205	2.5	110		
Purification	65	58.5	10	27	96

소의 주흡수 파장인 440nm의 peak값과 배당체 성분의 peak인 238nm의 peak값의 변화로서 색소의 정제 정도를 확인하였다.

결과 및 고찰

1. 조색소액의 추출

시료 100g을 본 실험에 사용하였으며, 추출 후의 색소액량은 130g, 추출상등액의 OD값은 0.47로서 추출수율은 61%로 나타났으며, 총 단위색가는 61.1이다.

총 단위 색가 = 추출 후의 색소액량(g) × 추출 상등액의 OD(440nm)

배당체 성분의 peak인 238nm의 OD값은 0.92로서 총 배당체의 양은 120이다.

총 배당체의 양 = 추출 후의 색소액량(g) × 추출 상등액의 OD(238nm)

2. 조색소액의 정제

추출된 조색소액을 정제하기 위하여 활성백토에 흡착시킨 후, pH 7.0의 증류수로서 시료량의 2배량으로 수세를 하였고 50% 알콜로서 색소성분이 완전히

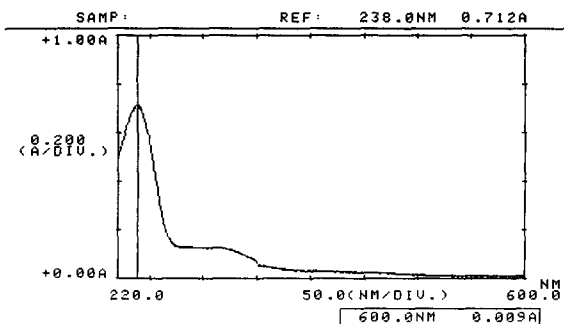


Fig. 3. Spectrophotometer spectrum of isolated glycoside from gardenia crude extracted yellow color.

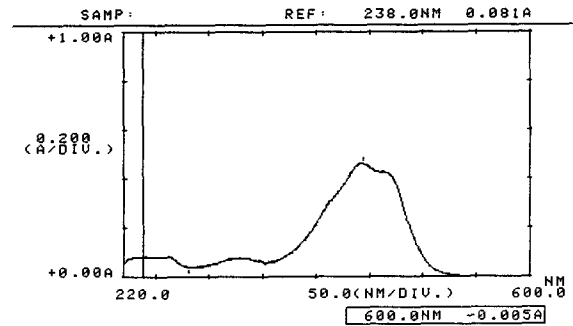


Fig. 4. Spectrophotometer spectrum of purified yellow color from gardenia.

용출될 때까지 용출하였다. 수세의 경우 Fig. 3에 나타난 바와 같이 색소성분은 거의 빠지지 않으며 배당체 성분들만 빠지는 것을 알 수 있다. 즉 배당체의 흡수파장인 238nm에서 단일 peak를 분리하여 배당체 성분을 제거하였으며(Fig. 3), 용출의 경우 Fig. 4에 나타난 바와 같이 색소성분만을 용출하여 색소의 흡수파장인 440nm에서의 단일 peak를 분리하였다(Fig. 4). 활성백토로 조색소액을 정제한 결과 27배 정제되었으며 이 때의 수율은 96%였다.

요약

현재 사용 중인 합성색소 중에서 사용빈도가 가장 높은 합성색소 중의 하나인 황색4호의 대체용 천연색소를 치자에서 추출하였으며 추출조건은 추출온도 70℃, 추출시간 48시간, 추출 pH 7.0 및 기질농도는 10%였으며, 이 때의 추출수율은 61%였다. 추출한 조색소를 정제하기 위하여 활성백토를 사용하여 정제를 실시하였으며, 조색소액에서 배당체 성분과 색소 성분을 각각 단일 peak로 분리하였다. 조색소액을 정제한 후 정제도는 약 27배 증가하였고, 수율은 96%로 높게 나타났다.

참고문헌

- Francis, F. J. : Handbook of Food Colorant Pat-

- ents, Food and Nutrition Press, Westport, CT, 181(1986).
2. 천연색소의開發動向 : 食品と開發, 27(1), 46-47(1996).
 3. Judie D. Dziezak : Applications food colorants, *Food Technology*, 78-88(1987).
 4. 後藤力雄 : 천연색소의法的規制の現状と規格化, *A Technical J. on Food Chemistry & Chemicals*, 7, 29-34(1988).
 5. 尾上旦, 片山誠 : 微生物界赤색天然色素モナス카라의諸性質と利用技術, *食品工業*, 8, 52(1977).
 6. 鈴木秀昭 : 천연색소의市場動向, *Food Chem.* 88, 76(1988).
 7. 林孝三 : 植物色素, 養賢堂發行, p. 406(1988).
 8. Lauro, G. J. : A primer on natural colors, *Cereal Foods World*, 36, 949-953(1991).
 9. Francis, F. J. : Future trends, in Development in Food Colors-2, Walford, J., Ed., Applied Science Publishers, 238-247(1984).
 10. Knewstubb, C. J. and Henry, B. S. : Natural colours - a challenge and an opportunity, Food Technology International, Sterling Publ. Ltd., London, 179-186(1988).
 11. Taylor, G. W. : Natural dyes in textile applications, *Rev. Prog. Coloration*, 16, 53-61(1986).
 12. Baublis, A., Spomer, A., and Berber-Jimenez, M. D. : Anthocyanin pigments : Comparison of extract stability, *J. Food Science*, 56(6), 1219-1222(1994).
 13. 이춘녕, 김우정 : 천연향신료와 식용색소, 향문사(1985).
 14. 太田伸輔 : 植物細胞培養による天然色素の生産, *A Technical J. on Food Chemistry & Chemicals*, 7, 55-59(1988).
 15. 천연색소의市場動向を探る, *食品と開發*, 30(12), 22-25(1996).
 16. Codex, Codex Alimentarius Vol. 14. Food Additives, FAO/WHO(1983).
 17. Committee on Food Protection Food and Nutrition Board Division of Biology and Agriculture National Research Council, Food Colors, National Academy of Sciences, Washington D. C. (1971).
 18. Joint FAO/WHO food additive programme CODEX alimentarius commission, Guide to the safe use of food additives, 2nd series, FAO, Rome (1979).
 19. Ohantaek, H. and Richard, E. Mudgett : Effects of carbon dioxide partial pressures on *Monascus* growth and pigment production in solid-state fermentations, *Biotechnol. Prog.*, 8, 5-10(1992).
 20. Hin-Chung, W. and Philp E. Koehler : Production of red water-soluble *Monascus* pigments, *J. of Food Science*, 48, 1200-1203(1983).
 21. Ching-Fwu, Lin : Isolation and culture condition of *Monascus* sp. for production of pigment in a submerged culture, *J. Ferment. Technol.*, 51, 407-414(1973).
 22. Carles, M. and Shepherd, D. : The effect of different nitrogen sources on pigment production and sporulation of *Monascus* sp. in a submerged-shaken culture, *Can. J. Microbiol.*, 23, 1360-1371(1977).
 23. Maccarone, E., Maccarone, A. and Rapisarda, P. : Stabilization of anthocyanins of blood orange juice, *J. Food Sci.*, 50, 901(1985).
 24. Siegel, A., Makakis, P., and Bedford, C. L. : Stabilization of anthocyanins in frozen tart cherries by blanching, *J. Food Sci.*, 36, 962(1971).
 25. 中谷廷二 : 천연색소의探索と構造解析, *A Technical J. on Food Chemistry & Chemicals*, 7, 35-40(1988).
 26. 송재철, 조원대 : 가공식품과 식용색소, *Bulletin of Food Technology*, 10(2), 62-70(1997).
 27. Timberlake, C. F. and Henry, B. S. : Plant pigments as natural food colours, *Endeavour, New Series*, 10, 31-35(1986).
 28. 大西邦義 : 천연색소에 관하여, *New Food Ind.*, 29(3), 22-25(1990).
 29. 김동훈 : 食品化學, 探求堂(1990).
 30. 김희구, 손홍주 : 천연식용색소 개발을 위한 치자에서 황색색소의 추출, *한국식품영양학회지*, 10, 241-245(1997).

(1997년 12월 19일 접수)