

## 치자황색소로부터 변환된 색소의 저장안정성

정형석 · 박근형  
전남대학교 식품공학과

### Storage Stability of the Conversion Pigment from *Gardenia jasminoides* Yellow Pigment

Hyung-Seok Jeong and Keun-Hyung Park

Department of Food Science and Technology, Chonnam National University

#### Abstract

Storage stability of the blue-green pigment, which was converted from *Gardenia jasminoides* yellow pigment by *Staphylococcus epidermidis* and *Gardenia jasminoides* yellow pigment, were investigated at various conditions of light, temperature, inorganic ion and pH. The factors that cause the discoloration were light and temperature (above 40°C). The effects of light and temperature on storage stability of blue-green pigment were less than those of *Gardenia jasminoides* yellow pigment. Also, the effect of light was decreased by using green filter. There were no significant effects of pH and inorganic ion on both pigments.

Key words: *Gardenia jasminoides* yellow pigment, conversion pigment, storage stability

#### 서 론

자연에서 얻을 수 있는 천연색소가운데 식물에서 얻어지는 각종 색소를 예로부터 식용색소 및 염료로 이용되어 왔으나 근래에 와서 값싸고 안정한 합성색소가 널리 이용되고 있는 실정이다<sup>(1)</sup>. 그러나 인공합성색소의 독성과 발암성 등 안전성에 문제가 제기됨에 따라 인체에 대한 안전성이 확보되면서 또한 산업적인 이용이나 저장시 변색 또는 탈색에 문제가 없는 안정한 천연색소의 개발이 요구된다<sup>(2)</sup>.

꼭두서니과에 속하는 상록활엽관목인 치자나무의 열매에서 얻어지는 치자황색소는 carotenoide계 색소인 crocetin이 주성분으로 알려져 있다<sup>(3,5)</sup>. 치자황색소는 수용성색소로 식용 및 염료로 오랫동안 이용되어온 안전한 색소로, 색소소재로서의 가치가 증대되고 있다. 이에 저자 등은 치자색소의 다양한 이용방법을 검토하던중 일부 미생물이 치자황색소를 청녹계색소로 변환시키는 능력이 있으며, 색소변환에 따른 분광학적 특성과 함께 변환능이 빠른 미생물로 *Staphylococcus epidermidis*를 선발하여 보고하였다<sup>(6,8)</sup>. 본 연구에서는

미생물에 의해 변환된 청녹계색소와 치자황색소를 광, 온도, pH, 무기이온 등 다양한 조건에서의 변색을 경시적으로 관찰하여, 이들 색소의 저장성과 저장성에 영향을 미치는 요인에 관한 정보를 얻고자 하였다.

#### 재료 및 방법

##### 치자황색소의 제조

치자(*Gardenia jasminoides*)의 열매는 전라남도 보성군 회천면에서 채취하여, 음건하여 마쇄한 후, *n*-hexane으로 세척한 다음, EtOH로 황색소를 추출하고, 이 추출액을 진공농축기로 37°C에서 용매를 제거한 후, 증류수로 추출하고, freeze dryer (Edward EF4)로 동결건조하여 분말형태로 치자황색소를 제조하였다.

##### 색소의 변환 및 정제

색소변환용 미생물은 *Staphylococcus epidermidis* (ATCC12228)를 사용하였으며, 배지는 Nutrient배지 (Difco)를 사용하여 37°C에서 진탕배양하였다.

*S. epidermidis*에 의한 색소변환은 121°C에서 15분간 가압살균한 배지 20 mL에 0.1% (v/v)농도의 균주를 접종하고 shaking incubator (140 rpm)로 36°C에서 6시간 배양한 후, 치자 황색소를 배지량의 0.25% (w/v)

Corresponding author: Keun-Hyung Park, Department of Food Science and Technology, Chonnam National University, 300 Yongbong-Dong, Kwangju 500-757, Korea

색 첨가한다. 이를 36°C에서 18시간 진탕배양하여 얻어진 배양액을 121°C에서 5분간 살균하고, 원심분리기(BECKMAN J2-21)로 25분간(9,820×g)원심분리하여 변환된 색소배양액을 얻었다. 이 상등액을 전보와 같은 방법으로 Amberlite XAD-4 column chromatography로 정제하였다.

색소의 변색요인별 저장안정성 실험

정제된 변환색소와 치자황색소를 김 등<sup>9)</sup>의 방법으로 색소액을 cap test tube (직경 20 mm, 40 mL)에 넣고 광, 온도, pH, 무기이온에 의한 영향을 spectrophotometer (JASCO V-550)을 사용하여 변환된 색소는 588 nm, 치자황색소는 438 nm의 흡광도값의 변화를 경시적으로 측정하였다.

광의 영향은 색소용액을 각각 일광에 노출된 군과 암조건 보관 군으로 나누고, 또 일광에 노출된 군은 filter (green, red, yellow)를 사용한 군과 사용하지 않은 투과구로 나누어 실온에 보관하면서 광에 의한 영향을 조사하였다.

온도의 영향은 암조건에서 온도를 냉장온도(4~7°C), 상온(20~30°C), 40, 50, 60°C로 저장 하면서 색소용액에 미치는 영향을 조사하였다.

pH의 영향은 김 등<sup>9)</sup>의 방법에 따라 색소용액 5 mL당 HCl과 NaOH용액으로 조정된 용액 0.5 mL씩 첨가하여 pH 3~11의 치자황색소와 변환된색소 용액을 조제한 다음, 암조건의 상온에서 저장하면서, pH의 영향을 조사 하였다.

무기이온의 영향은 김 등<sup>9)</sup>의 방법에 따라 1가 무기이온(NaCl, KCl), 2가 무기이온(ZnCl<sub>2</sub>, SnCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>2</sub>, CuCl<sub>2</sub>), 3가 무기이온(FeCl<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub>), 4가 무기이온(SnCl<sub>4</sub>)이 10 ppm 농도가 되도록 조제된 색소용액을 암조건에서 보존하면서 무기이온에 의한 영향을 조사 하였다.

결과 및 고찰

치자황색소와 미생물에 의해 변환된 색소의 분광학적 성질

치자황색소와 *S. epidermidis*에 의해 변환된 색소수용액의 가시광선 영역에서의 분광학적 성질은 Fig. 1과 같다.

치자황색소는 438 nm에 λ<sub>max</sub>값을 보이며, *S. epidermidis*에 의해 변환된 색소는 438 nm의 흡수대가 blue shift된 418 nm와 588 nm의 새로운 흡수대를 나타내, 색조는 청녹색을 나타내었다.

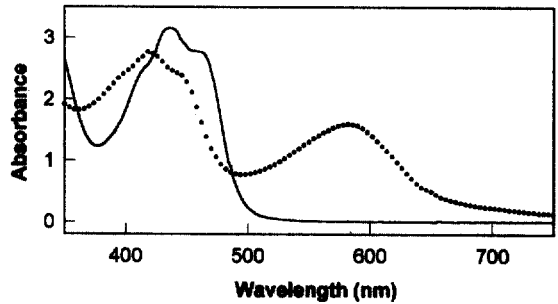


Fig. 1. Visible absorption spectra of *Gardenia jasminoides* pigment and conversion pigment with *Staphylococcus epidermidis*. —: *Gardenia jasminoides* pigment, ---: conversion pigment with *Staphylococcus epidermidis*.

색소의 변색요인별 저장안정성

색소변색에 미치는 광의 영향을 조사하기 위하여, 두 색소를 광에 노출시킨 군과 암소에 저장한 군으로 나누어 경시적인 변화를 조사한 결과는 Fig. 2와 같다.

치자황색소는 암소에 저장시 48일에 45%, 72일에 48%의 탈색을, 광에 노출된 투과구는 저장 48일에 90%, 72일에 95%의 탈색을 보였고, 변환된 색소는 암소에 저장시 48일에 30%, 72일에 35%의 탈색을 보이고, 광에 노출저장시 48일에 38%, 72일에 40%의 탈색을 보여, 치자황색소가 변환된 색소보다 더 현저한 변색을 보였다. 한편 유색미색소<sup>10)</sup>인 anthocyanin은 광에 의한 반감기를 14시간, 진도홍주색소<sup>11)</sup>는 반감기 300시간으로 보고한 바 있는데, 이들 색소에 비하면 치자황색소는 비교적 광에 안정성이 있으며 특히 변환된 색소는 대단히 광에 안정함을 보였다.

또한 광의 질에 의한 영향을 조사하기 위하여 filter 처리한 광에 의한 영향을 조사한 결과를 Fig. 3에 나타

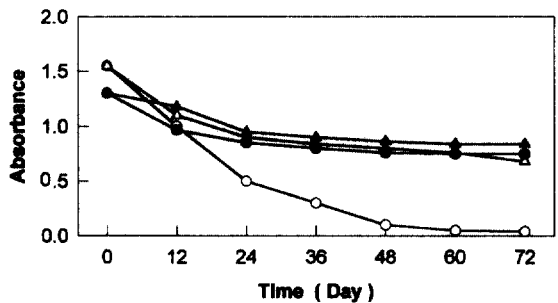


Fig. 2. Effect of light on discoloration of *Gardenia jasminoides* yellow pigment and conversion pigment with *Staphylococcus epidermidis*. ○—○: yellow pigment (light, 438 nm), △—△: yellow pigment (dark, 438 nm), ●—●: conversion pigment (light, 588 nm), ▲—▲: conversion pigment (dark, 588 nm).

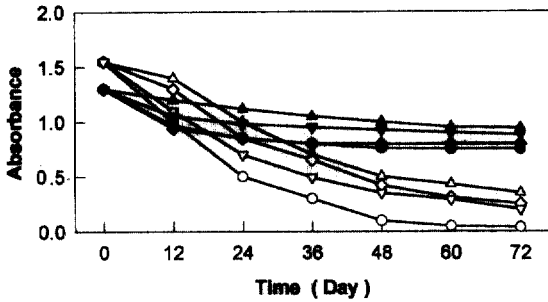


Fig. 3. Effect of light sources on discoloration of *Gardenia jasminoides* yellow pigment and conversion pigment with *Staphylococcus epidermidis*. ○—○: yellow pigment (light, 438 nm), △—△: yellow pigment (green filter, 438 nm), ▽—▽: yellow pigment (red filter, 438 nm), ◇—◇: yellow pigment (yellow filter, 438 nm), ●—●: conversion pigment (light, 588 nm), ▲—▲: conversion pigment (green filter, 588 nm), ▼—▼: conversion pigment (red filter, 588 nm), ◆—◆: conversion pigment (yellow filter, 588 nm).

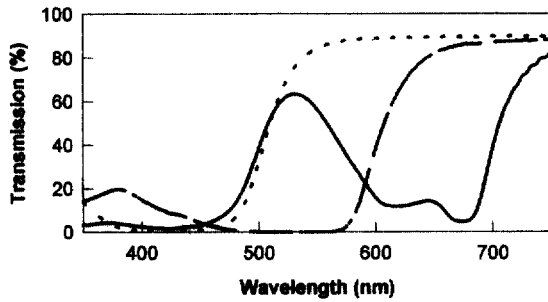


Fig. 4. Filtering profiles of red, green and yellow cellophane films. —: green filter, ---: red filter, ---: yellow filter.

내었다. 두 색소 모두 green filter가 광에 의한 영향을 감소시킬 수 있었다. 이러한 사실은 Fig. 4와 같이 각 filter의 특성으로 보아, 500 nm 이하의 광과 600~700 nm의 가시광선이 색소의 변색에 주요한 기능을 갖고 있는 것으로 생각된다.

여러 조건의 온도에서 두 색소의 경시적인 변화를 조사한 결과는 Fig. 5와 같다. 두 색소 모두 냉장온도 (4~7°C), 상온(20~30°C)에서의 영향은 미미하였으나, 온도가 높을수록 영향을 받았는데, 치자황색소는 저장온도 40, 50, 60°C에서 저장 12일에 각각 50, 85, 80%의 탈색을, 저장 48일 이후에는 40°C이상의 저장 온도에서 95%이상의 탈색을 보였으며, 변환된 색소는 저장 온도 40, 50, 60°C에서 저장 12일에 각각 5, 10, 20%의 탈색을 보였고, 저장 48일 이후에는 저장온도 40, 50, 60°C에서 각각 30, 46, 58%의 탈색을 나타내, 변환된 색소가 치자황색소보다 온도에 의한 영향이 작았다.

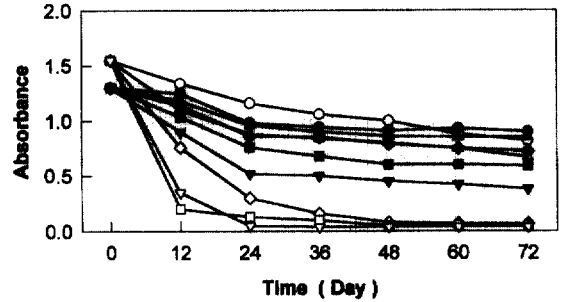


Fig. 5. Effect of storage temperature on discoloration of *Gardenia jasminoides* yellow pigment and conversion pigment with *Staphylococcus epidermidis*. ○—○: yellow pigment (4~7°C, 438 nm), △—△: yellow pigment (room temp., 438 nm), ◇—◇: yellow pigment (40°C, 438 nm), ▽—▽: yellow pigment (50°C, 438 nm), ●—●: yellow pigment (60°C, 438 nm), ▲—▲: conversion pigment (4~7°C, 588 nm), ■—■: conversion pigment (room temp., 588 nm), ◆—◆: conversion pigment (40°C, 588 nm), ▼—▼: conversion pigment (50°C, 588 nm), ◆—◆: conversion pigment (60°C, 588 nm).

두 색소용액의 pH에 의한 영향은 Fig. 6과 같다. 두 색소 모두 pH에 의한 영향은 미미하였으나, 저장 60일 이후 pH 11에서 변환된색소에 비해 치자황색소에 약간의 변색을 나타냈다. Naphthoquinone계 색소가 pH 10 이상에서 크게 변색을 나타난것<sup>9,10</sup>과 anthocyanin계 색소가 pH에 따라 불안정한 것<sup>11</sup>에 비하면, 치자황색소나 변환된 색소는 pH에 대단히 안정함을 보였다.

1~4가 무기이온에 의한 영향을 조사한 결과는 Fig. 7, 8과 같다. 무기이온에 의한 영향은 두 색소 모두

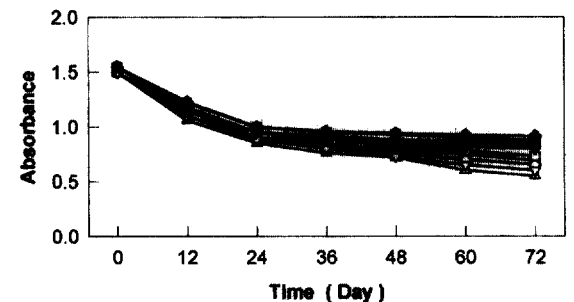


Fig. 6. Effect of pH conditions on discoloration of *Gardenia jasminoides* yellow pigment and conversion pigment with *Staphylococcus epidermidis*. ○—○: yellow pigment (pH 3, 438 nm), △—△: yellow pigment (pH 5, 438 nm), ◇—◇: yellow pigment (pH 7, 438 nm), □—□: yellow pigment (pH 9, 438 nm), ▽—▽: yellow pigment (pH 11, 438 nm), ●—●: conversion pigment (pH 3, 588 nm), ▲—▲: conversion pigment (pH 5, 588 nm), ◆—◆: conversion pigment (pH 7, 588 nm), ■—■: conversion pigment (pH 9, 588 nm), ▼—▼: conversion pigment (pH 11, 588 nm).

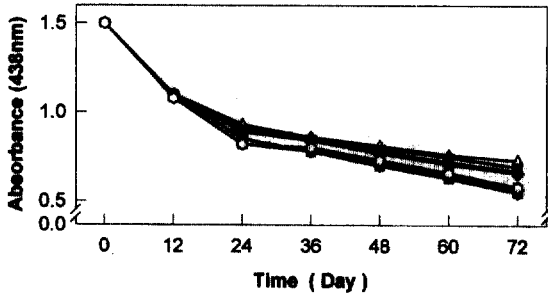


Fig. 7. Effect of inorganic ions(10 ppm) on discoloration of *Gardenia jasminoides* yellow pigment. —: yellow pigment (control), ○—○: yellow pigment (Na<sup>+</sup>), ●—●: yellow pigment (K<sup>+</sup>), △—△: yellow pigment (Zn<sup>2+</sup>), ▲—▲: yellow pigment (Sn<sup>2+</sup>), □—□: yellow pigment (Mg<sup>2+</sup>), ■—■: yellow pigment (Ca<sup>2+</sup>), ◇—◇: yellow pigment (Fe<sup>2+</sup>), ◆—◆: yellow pigment (Cu<sup>2+</sup>), ▽—▽: yellow pigment (Fe<sup>3+</sup>), ▼—▼: yellow pigment (Al<sup>3+</sup>), — : yellow pigment (Sn<sup>4+</sup>).

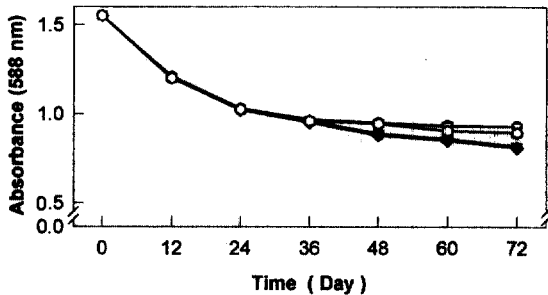


Fig. 8. Effect of inorganic ions (10 ppm) on discoloration conversion pigment with *Staphylococcus epidermidis*. —: conversion pigment (control), ○—○: conversion pigment (Na<sup>+</sup>), ●—●: conversion pigment (K<sup>+</sup>), △—△: conversion pigment (Zn<sup>2+</sup>), ▲—▲: conversion pigment (Sn<sup>2+</sup>), □—□: conversion pigment (Mg<sup>2+</sup>), ■—■: conversion pigment (Ca<sup>2+</sup>), ◇—◇: conversion pigment (Fe<sup>2+</sup>), ◆—◆: conversion pigment (Cu<sup>2+</sup>), ▽—▽: conversion pigment (Fe<sup>3+</sup>), ▼—▼: conversion pigment (Al<sup>3+</sup>), — : conversion pigment (Sn<sup>4+</sup>).

60일 정도 저장기간에서는 미미하였다. 한편 윤 등<sup>(2)</sup>의 anthocyanin계 색소가 무기이온의 첨가로 색의 안정화에 효과적이었으며, naphthoquinone계 색소가 금속이온등에 영향을 적게 받는것<sup>(9,10)</sup>과 같이 치자황색소나 변환된 색소 모두 무기이온에 의한 영향이 미미함을 보였다.

요 약

*S. epidermidis*에 의해 치자황색소에서 변환된 청녹계색소와 치자황색소의 저장안정성에 미치는 광, 온

도, pH, 무기이온에 의한 영향을 조사하였다.

두 색소는 광과 40°C 이상의 온도조건에서 변색에 영향을 받았으나, 변환된 색소가 보다 안정성이 있으며, 광에 의한 영향은 green filter에 의해 감소시킬 수 있었다. pH와 무기이온에 의한 영향은 두 색소 모두 작았다.

감사의 글

이 연구는 목포대학교 식품산업연구센터를 통한 한국과학재단지원에 의한 연구결과물의 일부이며 이에 감사드립니다.

문 헌

- Zollinger, H.: Color Chemistry, 2nd. Ed., VCH, Weinheim (1991)
- Yoon, J.M., Cho, M.H., Hahn, T.R., Paik, Y.S. and Yoon, H.H.: Physicochemical stability of anthocyanins from a Korean pigmented rice variety as natural food colorants (in Korean). *Korean J. Food Sci. Technol.*, **29**, 211-217 (1997)
- Lee, T.B.: Illustrated Flora of Korea. Hyangmunsa, Seoul, p.694 (1992)
- Yu, J.H., Hong, Y.M., Yoo, S.K. and Kim, Y.S.: Studies on the extraction of natural compounds from plants and microorganism (in Korean). *Korean J. Food Sci. Technol.*, **6**, 1-5 (1974)
- Herdry, G.A.F. and Houghton, J.D.: Natural food colorants. Avi, New York, p.249 (1992)
- Jeong, H.S., Kim, S.J. and Park, K.H.: Bioconversion of *Gardenia jasminoides* yellow pigment into blue pigment by microorganisms. Abstract of 58th Korean Food Sci. Technol. Conference, p.164 (1997)
- Jeong, H.S., Kim, S.J. and Park, K.H.: Bioconversion of *Gardenia jasminoides* yellow pigment by microorganisms. Abstract of '97 Agricultural Biotechnology Symposium, p. 129, The Research Center for New Bio-Materials in Agriculture (1997)
- Jeong, H.S. and Park, K.H.: Characteristics of the conversion pigment from *Gardenia jasminoides* yellow pigment (in Korean). *Korean J. Food Sci. Technol.*, **30**, 319-323 (1998)
- Kim, S.J. and Park, K.H.: Studies on the storage stability of Jindo Hongju pigment (in Korean). *Korean J. Food Sci. Technol.*, **24**, 183-186 (1992)
- Chung, M.S. and Lee, M.S.: Stability and sensory evaluation of naphthoquinone pigments from the roots of *Lithospermum erythrorhizon* (in Korean). *Korean J. Food Sci. Technol.*, **26**, 152-156 (1994)