

치자 청색소를 첨가한 모델음료의 특성

윤혜현* · 정청송 · 한태룡*

경희대학교 조리과학과

*경희대학교 식물대사연구센터

Characteristics of Model Beverages with Gardenia Blue Pigments

Hye-Hyun Yoon, Chung-Sung Jung and Tae-Ryong Hahn*

Dept. of Culinary Science and Arts, Kyung Hee University, Seoul 130-701, Korea

*Plant Metabolism Research Center, Kyung Hee University, Suwon 449-701, Korea

Abstract

We investigated stabilities of blue pigment extracted from *Gardenia jasminoides* at various conditions to check its applicability for beverages. Gardenia blue pigment with maximum absorption at 587 nm was obtained from the reaction of glycine and genipin (aglycone of geniposide). The blue pigment was found to be relatively unstable at acidic pH but very stable at alkaline conditions with half-life values of 102 days and 126 days at pH 9.0 and pH 11.0, respectively. The pigment also showed high thermal stability with half-life value of 55, 18, and 2 days at 50, 70, and 90°C, respectively. The addition of inorganic ions, sugars, and amino acids to model beverage containing this blue pigment increased retention rate at room temperature, while addition of vitamin C decreased the stability. The sensory evaluation of the model beverage showed that inorganic ions and amino acids increased overall acceptability, indicating that the blue pigments of *Gardenia jasminoides* can be used as a natural colorant for beverage.

Key words: gardenia, blue pigments, model beverage, stability, sensory properties

서 론

우리 나라는 고대로부터 여러 종류의 식물에서 각종 색소를 생산하여 식용 및 의류염색용으로 사용하여 왔으나, 근대에 합성색소가 광범위하게 사용되면서 전통색소의 맥이 거의 끊어지게 되었다. 그러나, 최근에 합성색소의 인체에 대한 독성이 밝혀지면서 점차 사용이 제한되고 있으므로 전통적으로 사용되어 그 안전성이 입증된 안정한 천연색소의 식품 활용 연구가 필요하다.

치자는 꼭두서니과에 속하는 열대 또는 아열대성인 치자나무(*Gardenia jasminoids* Ellis)의 열매로써 식품 착색, 의류 염색, 생약물질 등으로 이용되어 왔다. 옛날에는 군량미의 변질을 방지하기 위해 치자물에 담갔다가 찌서 저장하였다 고 하며 치자 황색소는 빈대떡, 화전, 바나나 우유, 황색계 와인 및 스넥 등 음식의 착색제로 쓰이고 있다. 또한 한방에서는 불면증과 황달의 치료에 쓰고 소염·지혈 및 이뇨의 효과가 있다고 한다(1).

치자에는 다양한 색소들이 함유되어 있는데 이들은 대체로 carotenoid, iridoid와 flavonoid 등 3가지 색소군으로 분류된다(2,3). 색소화합물 중 carotenoid에 속하는 crocin은 황색

을 나타내는 색소로서 crocetin에 digentiobiose가 결합되어 있는 배당체로서 수용성으로 알려져 있고 조리, 가공 조건에서 비교적 안정하다(4,5). 두 번째 색소로 iridoid에 속하는 geniposide, shanzhiside, gardoside, gardenoside, geniposidic acid, scandoside methylester, genipingentiobioside, acetyl-geniposide, methyldeacetyl-asperuloside 등은 거의 무색의 색소화합물들이다(6). 그러나, geniposide는 미생물이 분비한 β -glucosidase에 의해 당이 가수분해되어 genipin이 되면 여러 아미노산과 결합함으로써 청색 화합물로 변환되어 치자 청색소가 형성된다(7). 마지막으로 flavonoid에 속하는 색소들의 이용에 대해서는 아직 많이 알려져 있지 않다(3).

한편 현재 상업적으로 이용되고 있는 천연 청색소는 치자와 해조류에서 얻고 있는데, 해조류로부터 얻은 phycocyanin은 알코올을 함유한 산성조건에서 상당히 불안정하여 식품에 이용하기 어려운 것으로 알려져 있는 반면, 치자로부터 얻은 청색소는 비교적 안정하여 다양하게 이용될 수 있는 높은 가능성이 있다.

치자 청색소에 대해 Kim(8)은 치자 색소의 화학적 특성을 연구하였고, Jeong과 Park(9,10)은 치자 황색소로부터 변환된 색소에 대해 그 특성과 저장 안정성에 대하여 연구하였으

*Corresponding author. E-mail: hhyun@khu.ac.kr
Phone: 82-2-961-9403, Fax: 82-2-961-0855

며, Yoon과 Jeon(11)은 치자 청색소의 안정성에 대해 연구하였지만 아직까지 치자 청색소의 활용에 대한 연구는 미비한 상태이다.

최근 다양한 색상의 음료들이 개발되어 각광받고 있지만, 첨가된 색소는 대부분 합성색소이므로 그 안전성이 지적되고 있다. 따라서 본 연구에서는 최근 급격하게 증대되고 있는 음료산업에 천연색소를 이용하기 위해, 비교적 안정적인 치자 청색소를 음료 모델에 적용하여 색소의 안정성과 관능적 특성을 조사하였다.

재료 및 방법

재료

본 실험에서 사용한 청색소는 건조 상태의 치자를 경동시장에서 구입하여 95% ethanol로 추출한 후 여과, 증류시켜 geniposide를 얻은 다음, β -glucosidase(Sigma Chemical Co., USA)를 가해 가수분해하여 당이 분리된 genipin을 얻었다. 이 genipin에 glycine을 반응시켜 치자 청색소를 제조한 후 동결건조하여 시료로 사용하였다.

표준 색소 용액 및 모델음료 색소농도 결정

치자 청색소를 3차 증류수에 녹여 최대 흡광도가 1.0정도가 되도록 하여 pH와 온도에 대한 안정성 조사의 표준용액으로 하였다. 첨가물에 대한 색소의 안정성을 평가하기 위한 모델음료 용액은 pH 3.0의 구연산 용액에 설탕 13%를 용해한 후 색소를 흡광도 0.9를 나타내도록 첨가하여 각 조건에서의 흡광도의 변화를 조사하였다. 모델음료에 대한 관능검사 실험을 위해서는 청색소의 최대 흡수파장인 587 nm에서 흡광도가 각각 0.1, 0.3, 0.5, 0.7 및 0.9인 색소용액에 대한 예비 관능검사를 실시하여 흡광도가 0.3인 시료의 색을 유의적으로 선호하는 것을 확인하고 이 색소 농도의 모델음료를 관능평가에 사용하였다.

치자 청색소에 대한 pH의 영향

치자 청색소에 대한 pH의 영향을 알아보기 위하여 최대흡광도가 1.0인 색소용액을 pH 3.0, 5.0, 7.0, 9.0과 11.0인 buffer에 첨가하였고, 각 pH buffer는 glycine buffer(pH 3.0, 9.0), acetate buffer(pH 5.0), phosphate buffer(pH 7.0, 11.0)를 사용하였다. 각 pH에서의 청색소의 변화는 120 일간 25°C 항온수조에서 저장하면서 분광광도계(Ultrospec 3000, Pharmacia Biotech Co., USA)를 이용하여 흡광도를 측정 후 분해속도와 반감기를 계산하여 각 pH에서의 안정성을 조사하였다.

온도의 영향

치자 청색소의 열 안정성을 알아보기 위하여 흡광도가 1.0정도가 되도록 증류수에 용해시켜 제조한 색소용액을 25°C, 50°C, 70°C와 90°C 조정된 항온수조에 저장하면서 흡광도를 측정하였다. 각 온도에서의 흡광도가 0.2 정도로 감소할 때까지 조사하여 치자 색소의 분해가 1차 반응에 의해 일어남을

확인하고 치자 청색소의 분해 속도와 반감기를 계산하였다.

첨가물의 영향

음료모델에 일반적으로 첨가되는 성분이 치자 청색소의 안정성에 주는 영향을 알아보기 위하여, 금속이온, 당, 아미노산, 비타민 C 등에 대한 색소의 안정성을 조사하였다(12). 첨가물에 의한 안정성 실험에서는 대부분의 청량음료의 조건인 pH 3.0 구연산 용액에 설탕을 13% 농도로 조정된 용액을 대조군으로 실험하였다. 금속이온의 영향을 알아보기 위하여 Na^+ (NaCl), K^+ (KCl), Mg^{2+} (MgCl_2), Ca^{2+} (CaCl_2), Al^{3+} (AlCl_3)와 이들의 혼합용액을 0.01 M의 농도로 첨가하였다. 당의 종류에 따른 색소의 안정성을 알아보기 위해 포도당, 자당 및 자당과 프락토올리고당 혼합물을 각각 13%의 농도로 첨가하였다. 아미노산의 영향을 알아보기 위하여 isoleucine과 threonine을 각각 0.08%의 농도로 첨가하였고, 비타민 C의 영향을 관찰하기 위하여 0.04%의 비타민 C를 첨가하여 음료를 제조하였다. 각각의 시료들을 실온($22 \pm 1^\circ\text{C}$)에서 45일간 저장하며 초기 최대흡수파장에서의 흡광도의 감소경향을 관찰하였다.

관능검사

당, 금속이온, 아미노산, 비타민 C 등 첨가물의 혼합방법에 따른 음료의 관능적 특성 변화를 관찰하기 위하여 Kearsley와 Katsaboxakis(13)의 실험 조건을 변형한 Table 3과 같은 조성으로 음료를 제조하여 관능평가를 실시하였다. 관능평가는 학부 4학년과 대학원학생으로 구성된 패널 18명을 예비시험을 통해 선정하여 자당으로 단맛을 낸 시료군과 프락토올리고당으로 단맛을 낸 시료군을 독립적으로 평가하였다. 평가는 10 cm line scale로 색과 전체적 기호도는 기호정도를, 당도와 산도는 각각의 강도를 평가하도록 하였으며 그 결과를 SAS(Statistical Analysis System) 통계 패키지를 이용하여 분석하였다(14).

결과 및 고찰

pH의 영향

치자 청색소를 5가지 pH 조건(3.0, 5.0, 7.0, 9.0과 11.0)에서 최대흡수파장 조사 결과 584~588 nm 범위로 나타났고, 120 일간의 저장 기간 동안 최대흡수파장의 변화는 없었다.

청색소를 25°C에서 저장하면서 초기에는 12시간 간격으로 흡광도를 측정하고, 1주일 후부터는 1주 간격으로 흡광도의 변화를 조사한 후 Arrhenius 식에 의해 색소의 분해 속도와 반감기를 계산한 결과를 Table 1에 나타내었다. 치자 청색소는 pH 3.0에서 0.0158/day의 속도로 분해되어 약 44일의 반감기를 나타내었고, pH 7.0과 11.0에서는 더 느린 반응 속도로 분해되어 각각 99일, 126일의 반감기를 나타내었다. 즉, 산성 pH에서 불안정하고 pH가 증가할수록 안정하여 중성이나 알칼리성 조건에서는 매우 안정함을 알 수 있다. 천연색소의 안

Table 1. Rate constants and half-life values of degradation reactions for gardenia blue pigments in various pH solutions

pH	Rate constants (day ⁻¹)	Half-life (day)
3.0	0.0158	43.87
5.0	0.0089	77.88
7.0	0.0070	99.02
9.0	0.0068	101.93
11.0	0.0055	126.03

정성에 대한 다른 색소 연구 결과와 비교할 때, 치자 청색소는 약산성에서 중성 부근의 pH에서 우수한 안정성을 나타내고 있다.

Lee 등(7)은 치자 청색소 생성에 관한 연구에서 pH 7.0에서 색소가 가장 빨리 생성되고 570~600 nm에서 최대흡광도를 나타내었으며, pH 9.0의 경우 색소의 생성 속도는 빨랐지만 흡광도는 더 낮게 나타났다고 보고하였다. Yoon과 Jeon(11)의 연구에서 치자 청색소는 pH 3에서 가장 불안정하고 pH 9에서 가장 안정하여 본 실험의 결과와 일치하였다.

온도의 영향

치자 청색소의 열안정성을 알아보기로 증류수에 녹인 표준색소용액(흡광도 0.9)을 상온(25°C)과 50°C, 70°C, 90°C에서 저장하면서 흡광도의 감소를 조사하여 열에 의한 청색소의 분해 속도상수와 반감기를 구하였다(Table 2). 상온에서는 매우 안정하여 저장 100일 후에도 50% 이상의 색소 잔존율을 나타내어 육안으로 관찰할 때 청색이 뚜렷하였으며 반감기가 약 94일이었다. 반면 온도가 증가할수록 분해 속도가 증가하여 50°C에서는 55일, 70°C에서는 18일, 90°C에서는 약 2일의 반감기를 나타내었다. 천연색소의 가장 큰 단점 중 하나가 낮은 열안정성인데, 치자 청색소는 90°C에서도 2일 정도의 반감기를 나타내어 다른 천연색소들에 비해 매우 높은 열안정성을 나타내었다. Jeong과 Park(10)은 치자 황색소에서 변환된 청녹색의 색소가 황색소보다 열에 더 안정하여 60°C에서 저장 48일 후에 58%의 탈색만 보였다고 보고하였다.

첨가물의 영향

치자 청색소의 음료 모델의 안정성에 미치는 각 첨가물의 영향을 조사하기 위하여 pH 3의 구연산 용액에 13%의 설탕을 함유하고 치자 청색소를 넣어 최종 흡광도를 0.9로 조정된 대조군 음료에 무기이온, 당류, 아미노산 및 비타민 C 등을 각각 첨가하면서 색소의 안정성을 조사하였다.

무기이온(Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Al³⁺)을 첨가한 색소용액의

Table 2. Rate constants and half-life values of the thermal degradation reactions for blue pigments from gardenia at different temperatures

Temperature (°C)	Rate constants (day ⁻¹)	Half-life(day)
25	0.0074	93.67
50	0.0126	55.01
70	0.0387	17.91
90	0.3542	1.957

저장 중 흡광도 감소를 관찰하여 색소 잔존율을 조사한 결과, Fig. 1과 같이 저장초기에는 시료사이에 큰 차이를 보이지 않다가 저장 27일 후에는 1가와 2가 양이온은 대조군보다 높은 잔존율을 나타내었고, Al³⁺ 첨가 시료는 대조군보다 낮은 잔존율을 나타내었다. 특히 혼합 금속용액(Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺)을 첨가한 시료가 가장 높은 잔존율을 나타내어 음료 제조 시 활용할 수 있을 것으로 생각된다.

당에 의한 영향을 알아보기 위하여 pH 3.0의 구연산 용액을 대조군으로 자당, 포도당, 프락토올리고당을 첨가한 음료 모델에서의 색소 안정성을 관찰한 결과(Fig. 2), 저장 기간이 길어질수록 당류가 청색소를 안정화시키는 효과를 볼 수 있다. 시료사이에 큰 차이는 나타나지 않았으나, 자당과 올리고당을 혼합하여 첨가한 시료가 가장 높은 잔존율을 나타내었다.

치자 청색소에 미치는 아미노산의 영향을 조사하기 위하여 필수 아미노산인 isoleucine과 threonine을 첨가한 결과는 Fig. 3과 같다. 저장 초기에는 시료 사이에 차이가 보이지 않

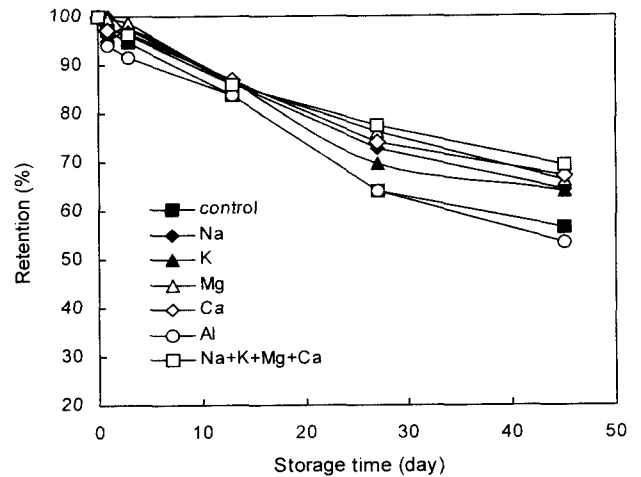


Fig. 1. Effects of inorganic ions on the stabilities of gardenia blue pigments.

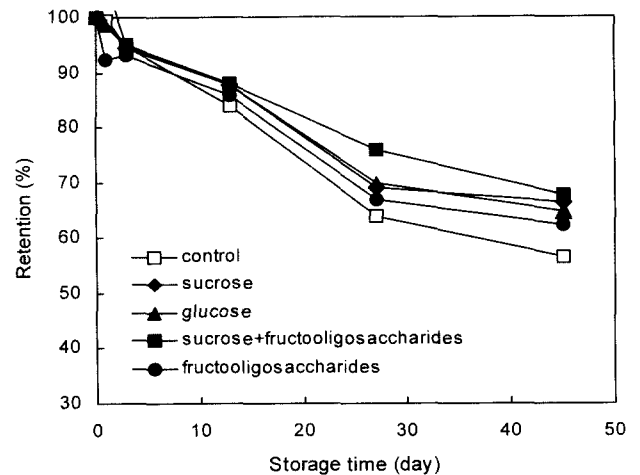


Fig. 2. Effects of various sugar solutions on the stabilities of gardenia blue pigments.

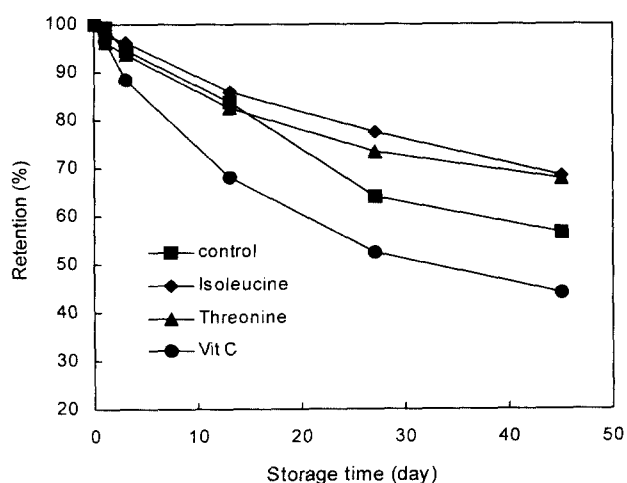


Fig. 3. Effects of amino acids and vitamin C on the stabilities of gardenia blue pigments.

다가 저장 27일 이후에는 아미노산을 첨가한 실험군의 잔존율이 대조군보다 더 큰 값을 나타내어 아미노산에 의해 색소의 분해가 느려짐을 볼 수 있다. 또한, 비타민 C를 첨가하였을 때 모델음료의 치자 청색소 잔존율의 저장 중 변화는 비타민 C의 첨가에 의해 청색소의 안정성이 크게 떨어지는 것으로 나타났고, 특히 저장 11일까지 급격한 감소를 나타내었으며 그 이후에 완만한 감소를 나타내었다. 이는 비타민 C (ascorbic acid)에 의해 pH가 감소하기 때문으로 생각된다.

관능검사

모델음료를 Table 3과 같이 제조한 후 18명의 훈련된 패널들을 선정하여 관능평가를 한 결과를 Table 4와 5에 나타내었다.

음료의 청색은 아미노산을 첨가한 시료를 자당과 프락토올리고당 시료군에서 모두 가장 선호하였으며 대조군에 비해 유의적인 차이를 나타내었다. 모든 시료의 당 농도가 동일하지만, 단맛의 강도에 대해서도 차이를 보였는데 자당을 넣

Table 3. Experimental composition of model beverages with gardenia blue pigments. Concentration of all additives is in g/100 mL (except for inorganic ions; mole)

Samples	Additives				
	Sucrose	Sucrose + fructoligosaccharides	Inorganic ions ¹⁾	Amino acids ²⁾	Vitamin C
A1	13	-	-	-	-
B1	13	-	0.01	-	-
C1	13	-	-	0.08	-
D1	13	-	-	-	0.04
E1	13	-	0.01	0.08	0.04
A2	-	13	-	-	-
B2	-	13	0.01	-	-
C2	-	13	-	0.08	-
D2	-	13	-	-	0.04
E2	-	13	0.01	0.08	0.04

¹⁾Inorganic ions: Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺.

²⁾Amino acids: L-threonine, L-isoleucine.

Table 4. Sensory properties of model beverages containing gardenia blue pigments sweetened with sucrose

Samples ¹⁾	Sensory characteristics			
	Color	Sweetness	Sourness	Overall acceptability
A1	4.43 ^{b2)}	5.43 ^{ab}	5.37 ^a	4.43 ^{ab}
B1	4.47 ^b	5.61 ^{ab}	4.18 ^a	4.53 ^{ab}
C1	6.23 ^a	5.43 ^{ab}	4.33 ^a	6.37 ^a
D1	4.37 ^b	2.28 ^b	5.23 ^a	2.48 ^b
E1	4.35 ^b	6.85 ^a	3.01 ^b	3.65 ^b

¹⁾Each composition of samples is shown in Table 3.

²⁾Means with the same letter are not significantly different ($p < 0.05$) within same column.

Table 5. Sensory properties of model beverages containing gardenia blue pigments sweetened with fructoligosaccharide

Samples ¹⁾	Sensory characteristics			
	Color	Sweetness	Sourness	Overall acceptability
A2	4.25 ^{b2)}	5.57 ^a	5.15 ^a	4.55 ^{ab}
B2	4.50 ^b	5.00 ^a	4.56 ^a	4.95 ^{ab}
C2	5.95 ^a	4.77 ^{ab}	4.65 ^a	5.45 ^{ab}
D2	4.48 ^b	3.25 ^b	5.57 ^a	3.98 ^b
E2	5.85 ^a	3.33 ^b	4.62 ^a	6.98 ^a

¹⁾Each composition of samples is shown in Table 3.

²⁾Means with the same letter are not significantly different ($p < 0.05$) within same column.

은 시료군에서는 모든 첨가물을 함유한 시료(E1)를 비타민 C만 첨가한 시료에 비해 더 달다고 평가하였으며 프락토올리고당으로 단맛을 준 시료군에서는 대조군(A2)을 가장 달다고 평가하였다. 신맛은 자당 시료군에서는 무기이온들, 아미노산, 비타민 C를 모두 함유한 시료(E1)를 가장 덜 시다고 평가하였고, 프락토올리고당을 넣은 시료들에서는 5가지 시료 사이에 유의한 차이가 없는 것으로 나타났다. 전체적인 수용도는 자당으로 감미한 시료에서는 아미노산을 첨가한 시료(C1)를 유의적으로 선호하였고, 프락토올리고당으로 감미한 시료에서는 모든 첨가물을 함유한 E2 시료를 선호하여 대체로 색에 의해 선호도가 좌우됨을 알 수 있었다. 감미료만 넣은 대조군(A1, A2)에 비하여 다른 성분을 첨가한 시료들은 높은 점수로 평가하는 것을 알 수 있다.

요 약

치자열매에서 geniposide를 추출하여 glycine과 반응시켜 얻은 치자 청색소를 식품에 활용하기 위하여 pH, 온도 및 첨가물에 대한 안정성과 음료 모델의 관능적 특성을 조사하였다. 치자 청색소는 산성에서 불안정하였으며 중성이나 알칼리성 조건에서는 매우 안정하였다. 상온에서 청색소는 매우 안정하여 약 93일의 반감기를 나타내었고, 온도가 증가할수록 분해속도가 증가하여 90°C에서는 약 2일의 반감기를 나타내었다. 혼합 이온용액(Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺) 0.01 M을 첨가한 경우 45일 저장 후 대조군에 비해 색소 잔존율이 높았다. 당의

종류는 색소의 안정성에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다. 아미노산을 첨가할 경우에는 색소를 약간 안정화시켰으나, 비타민 C를 첨가할 경우 청색소의 안정성을 크게 떨어뜨리는 것으로 나타났다. 치자 청색소를 첨가한 모델음료의 관능평가 결과 대조군에 비해 당류나 무기이온, 아미노산을 첨가한 시료에 대해 높은 선호도를 나타내었다.

문 헌

1. Kim, J.B., Cho, M.H., Hahn, T.R. and Baek, Y.S. : Efficient purification and chemical structure identification from *Carthamus tinctorius*. *Agric. Chem. Biotech.*, **39**, 501-505 (1996)
2. Jeong, J.W. : Isolation and characterization of natural colorants from *Gardenia jasminoids*. *B.S. Thesis*, Kyunghee University, Suwon (1996)
3. Hendry, G.A.F. and Houghton, J.D. : *Natural Food Colorants*. 2nd ed., Houghton Blackie A&P, New York, p.318-321 (1996)
4. Lee, Y.W. : Extraction, physical properties and structure of crocin and geniposide. *B.S. Thesis*, Kyunghee University, Suwon (1996)
5. Umetani, Y., Fukui, H. and Toba, M. : Changes in the crocin and geniposide contents of the developing fruits of *G. jasminoides, forma grandiflora*. *Yakugoku Zasshi*, **100**, 920-924 (1980)
6. Yoshizmi, S., Okuyoma, H. and Toyoma, R. : Physicochemical properties and safety of the use of enzyme treated from *G. jasminodes*. *Shokuhin Kogyo.*, **23**, 41-44 (1980)
7. Lee, J.Y., Hahn, T.R. and Baek, Y.S. : A study on blue pigment transition reaction of *Gardenia genipin* and amino acids. *J. Korean Agric. Chem. Biotechnol.*, **41**, 399-404 (1998)
8. Kim, Y.J. : A study on natural food colorants. *Kundae Haksulgee*, **21**, 247-256 (1997)
9. Jeong, H.S. and Park, K.H. : Characteristics of the conversion pigment from *Gardenia jasminoides* Yellow pigment. *Kor. J. Food Sci. Technol.*, **30**, 319-323 (1998)
10. Jeong, H.S. and Park, K.H. : Storage stability of the conversion pigment from *Gardenia jasminoides* yellow pigment. *Kor. J. Food Sci. Technol.*, **31**, 106-109 (1999)
11. Yoon, H.H. and Jeon, E.J. : A study on stability of blue pigments from *Gardenia*. *Chungnam J. Home Economics*, **11**, 80-87 (1998)
12. Teh, L.S. and Francis, F.J. : Stability of anthocyanins from *Zebrina pendula* and *Ipomoea tricolor* in a model beverage. *J. Food Science*, **53**, 1580-1581 (1998)
13. Kearsley, M.W. and Katsaboxakis, K.J. : Stability and use of natural colours in foods, red beet powder, copper chlorophyll powder and cochineal. *J. Food Technol.*, **15**, 501-514 (1980)
14. Kee, H.J. and Hong, Y.H. : Ginseng-whey beverage production and sensory properties. *J. Korean Soc. Food Nutr.*, **22**, 202-207 (1993)

(2001년 9월 28일 접수)