

고추씨 기름 대체 향미유 개발에 관한 연구 : 치자, 고량을 이용한 유용성 천연 검정색소의 제조

구본순[†] · 김덕숙
서일대학 식품가공과

Study of Research and Development for Seasoning Oil as Red Pepper Seed Oil Substituted : Manufacturing of oil soluble natural black pigment from Gardenia and Kaoliang

Bon-Soon Koo[†] and Duk-Sook Kim

Dept. of Food Science and Technology, Seoil College, Seoul 131-208, Korea

Abstract

Each pigments were obtained by ethyl alcohol extraction method, blue and yellow pigment from *Gardenia* as well as dark brown pigment from *Kaoliang*. Concentration of these pigments are all 60 Brix, the extraction yields were 0.68, 1.97, 0.63 % (w/w), respectively. Oil soluble natural black pigment (OSNBP) was composed of soybean oil, water, emulsifier, *Gardenia* blue and yellow, *Kaoliang* dark brown etc. Blending ratio of these was 8: 22: 42: 10: 15: 13 (w/w), this mixture was carried out homogenized. Solubility of this OSNBP in soybean oil was appeared the maximum level at about 30~40°C range. OSNBP solubilized black oil was not re-separated at below 20°C.

Key words : *Gardenia*, *Kaoliang*, black pigment

서 론

예로부터 한식 및 중식요리에서는 직화법으로 고추가루를 볶은 후 여기에 식용유를 붓고 다시 볶아 고유의 매운 향미와 색상을 용출시키는 신유(辛油)를 이용해 왔다. 이러한 과정을 거쳐 한 단계 발전한 것이 고추씨기름으로 참기름, 들기름과 함께 중요한 식자재로 사용되어 왔으나 최근에는 고추씨를 제거한 고추가루의 수입물량이 점진적으로 증가함에 따라 원료인 고추씨의 품귀현상이 빚어지고 있다. 또한, 고추씨 자체가 함유하고 있는 조지방이 약 13%(1)로 낮아 기타 유량종실에 비하여 채유 경쟁력이 낮은 특징도 갖고 있다.

이러한 우리의 현실을 타개하기 위하여 제시할 수 있는 대안 중의 하나가 향미유의 개발이다. 향미유는 식용유지(단, 압착한 참기름, 압착한 들기름은 제외한다)에 향신료, 향료, 천연추출물, 조미료 등을 혼합한 것(식용유지 50% 이상)으로 조리 또는 가공식품에 풍미를 부여하기 위하여 사용하는 것(2)으로 정의하고 있으며, autoclaving method, aspiration method, evaporation method 등을 다양하게 활용한 향미유의 제조방법(3)이 연구된 바 있다. 이 분야에 대하여

는 그 동안 마늘,(4) 생강,(5) 양파,(6) 들깨잎(7) 등을 소재로 한 지속적인 연구가 수행된 바 있다.

한편, 식품의 제조·가공과정에서 광범위하게 사용되는 식용색소는 화학적합성품의 경우 대부분 타르계 색소성분을 함유하고 있어 사용에 제한을 받고 있다. 이에 따라 사용량에 제한을 받지 않는 천연색소의 필요성이 대두되었지만 이는 추출방법(8-10), 추출물의 안정성(11), 낮은 수율(8-9)로 인한 높은 가격 때문에 사용에 많은 제한을 받고 있다. 현행 우리 나라 식품첨가물공전(12)에서 허용하고 있는 대표적인 천연색소를 보면, 적갈~흑갈색의 감색소, 갈색의 고량색소, 적갈~갈색의 안나토색소, 암적자색의 치자적색소, 암청색의 치자청색소, 황~등황적색의 치자황색소, 흑~흑갈색의 카라멜색소 및 등~암갈색의 파프리카추출색소 등을 들 수 있다. 그러나 향미유 등의 제조과정에서 반드시 필요한 검정색 색소는 수용성성분의 카라멜색소를 제외하고는 검정색을 나타낼 수 있는 유용성 천연색소(oil soluble natural pigment)를 찾아 볼 수 없는 실정이다.

치자(*Gardenia jasminoides Ellis*)는 꼭두서니과에 속하는 치자나무의 열매로, 치자에는 약리작용이 있어 한방에서는 해열, 진정, 항균, 담즙분비, 간장염, 이뇨, 지혈, 황달, 토혈 및 타박상의 치료에 이용되어 왔으며, 쥐의 glutathione 양을 증가 시키기도 하고 항산화활성이 있는 것으로 알려지고 있다

[†]Corresponding author. E-mail : bskoo@seoil.ac.kr,
Phone : 82-2-490-7460, Fax : 82-2-490-7456

치자 색소로는 carotenoid, iridoid pigments 및 flavonoid의 세 가지가 중요하다.

이 중 iridoid에 속하는 geniposide는 genipin으로 가수분해된 후 여러 아미노산과 반응하여 청색색소로 변환할 수 있다(14). Genipin은 담즙분비촉진, 항콜린성인 위액분비억제 등의 작용을(15), geniposide는 인슐린 GTP치를 감소시키는 등의 여러 약리작용을 갖는 것으로 알려지고 있다(16). 치자 청색소에 관한 연구로는 이(17)의 crocin과 geniposide의 추출과 물리적 성질 및 구조에 관한 연구, 치자색소의 화학적 특성에 관한 연구(13), 치자 genipin과 아미노산의 청색소 변환반응에 관한 물리화학적 연구(18), 치자 황색소로부터 변환된 색소의 특성과 치자 황색소로부터 변환된 색소의 저장안정성(19-20), 치자 청색소의 식품에서의 안정성(21), 치자 청색소를 첨가한 녹말다식의 특성(22) 등에 관한 여러 연구가 있었다.

한편, 고량색소에 대한 연구는 거의 찾아 볼 수 없으나 식품첨가물공전(12)에 의하면 벼과 수수(*Sorghum nervosum* BESS.)의 열매를 물 또는 에틸알코올로 추출하여 얻어지는 색소로서 주색소는 flavonoid계 apigenin 이라고 정의하고 있다.

따라서 고추씨기름 대용품으로서의 고추향미유를 제조함에 있어 그 주원료로 통고추가루와 고유의 고소한 향미를 갖는 옥수수기름을 사용하여 O.R. capsicum과 O.R. paprika를 처리하여 매운맛과 붉은 색상의 부여는 어느 정도 가능하지만 특유의 매운맛과 색상을 맞추기에는 많은 어려움이 따랐다. 또한 O.R. capsicum에 의하여 부여되는 매운맛은 고추씨기름과 비교할 때 그 강도와 발현시간에 큰 차이가 있으며, O.R. paprika의 처리에 의하여 나타나는 색상은 단순히 붉기만 할 뿐 고추씨기름 고유의 검붉은 색상과는 달랐다. 따라서 본 연구에서는 치자로부터 청색 및 황색 색소를 추출하고, 고량으로부터 적색 색소를 추출한 후 이들을 혼합한 다음 유화제 처리를 하여 유용성 검정 색소를 혼합 처리함으로써 고유의 색상을 재현하여 합성색소를 제외하고는 현재까지 개발된 것이 없는 것으로 조사된 천연 검정색소를 우선적으로 개발하고자 하였다.

재료 및 방법

재 료

색소 및 추출을 위하여 사용한 치자, 고량 등은 경동시장에서 직접 구입 하여 사용하였으며, 색소추출용 용매로 사용한 주정은 한성신약(주)로부터 분양받아 물과 혼합하여 적정농도로 희석하여 사용하였다.

제조과정에서 수용성 물질을 유용성 물질로 변환시키기 위하여 사용한 유화제(monosodiumstearate, monogly 20, ㈜삼풍식연)는 식품첨가물용을 사용하였다.

색소물질의 추출 · 농축

치자, 고량으로부터 유용성 황색, 청색 및 갈색 색소물질을 주정을 용매로 하여 추출하고, 이 추출물을 농축하여 최종 색소물질을 분리하였다.

유용성 검정색소의 제조

추출, 농축한 치자, 고량색소에 유화제, 물을 적정량 처리하여 유용성 검정색소를 제조하였으며, 이를 고추씨기름 대체 향미유의 제조에 사용하였다.

유용성 검정색소의 용해도측정

OSBP의 용해도는 대두유를 20~60℃로 품온을 조절한 후 각각에 OSBP 10%(w/w)씩을 가하여 균질화한 다음 냉장고에 보관하여 품온을 20℃로 조절한 다음 2,000 rpm에서 20분간 원심분리(Centrifuger, Hanil Sci. Ind., MF 550)하여 하층부에 가라 앉은 미분리층의 양(w/v)으로 측정하였다.

결과 및 고찰

색소물질의 추출 · 농축

치자, 고량 등을 이용한 천연색소의 추출, 농축은 Fig. 1~3에 나타난 바와 같이 처리하였다. 즉, 이들로부터 유용성 황색, 청색 및 갈색 색소물질의 추출을 위하여 공통적으로 사용한 용매는 주정이었으며, 예비실험을 통하여 각각의 주정농도는 70.00, 59.32, 76.92%(w/w)로 처리하였다. 추출 후 60℃, -758 mmHg의 진공도하에서 농축한 다음 1,500~2,500 g의 물을 가하여 물층과 기름층으로 분리하였다. 분리된 기름층을 다시 60℃, 758 mmHg의 진공도하에서 농축하여 최종 색소물질을 분리하였다.

유용성 검정색소의 제조

위에서 추출한 치자, 고량색소, 유화제 등을 이용한 유용성 검정색소(oil-soluble black pigment; OSBP)의 제조는 Fig. 4에 나타난 바와 같이 처리하였다. 치자황, 치자청, 고량 암갈색 색소를 각각 10, 15, 13 g씩 혼합하고, 여기에 유화제(Monosodiumstearate, monogly 20, ㈜삼풍식연) 42 g 및 물, 대두유를 각각 8, 22 g씩 첨가하여 50℃에서 균질기(Homogenizer, Kasahara Rika, KR 372, Japan)로 유화시켜 제조하였다

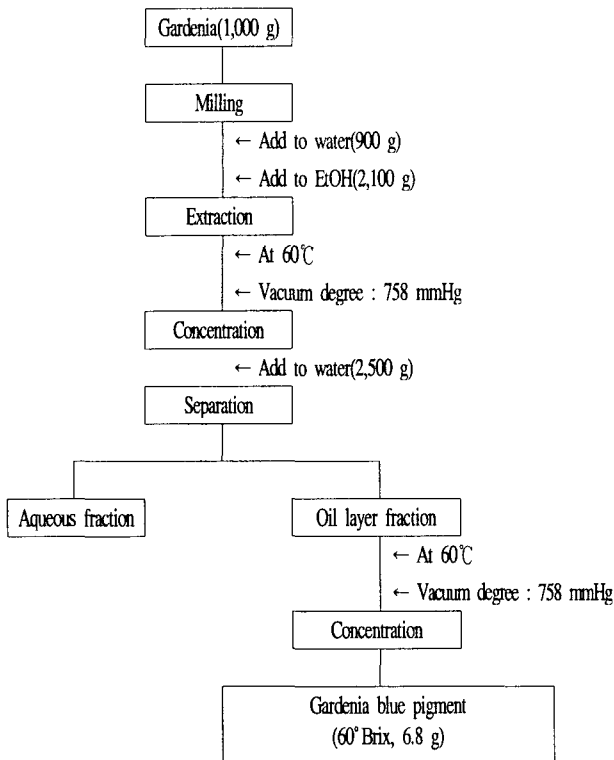


Fig. 1. Processing process of gardenia blue pigment by alcohol extraction method.

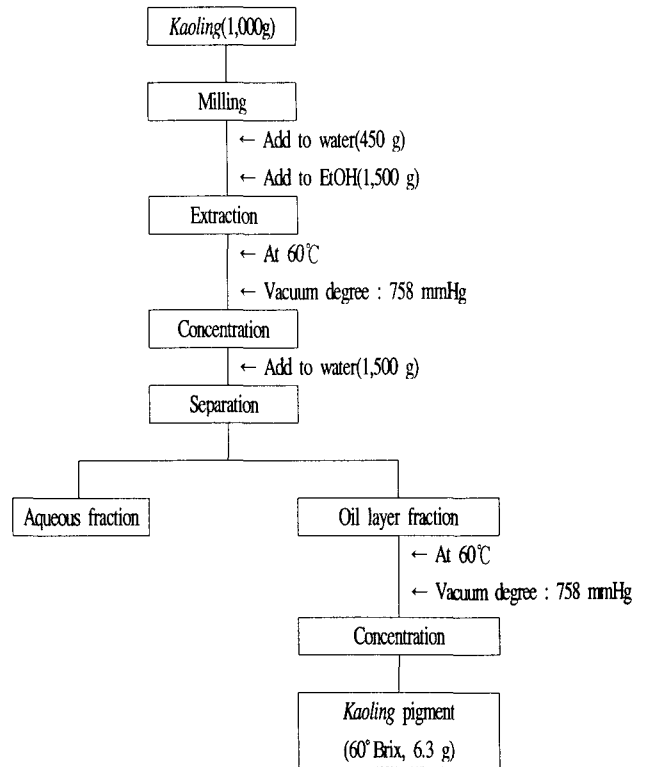


Fig. 3. Processing process of Kaoling dark brown pigment by alcohol extraction method.

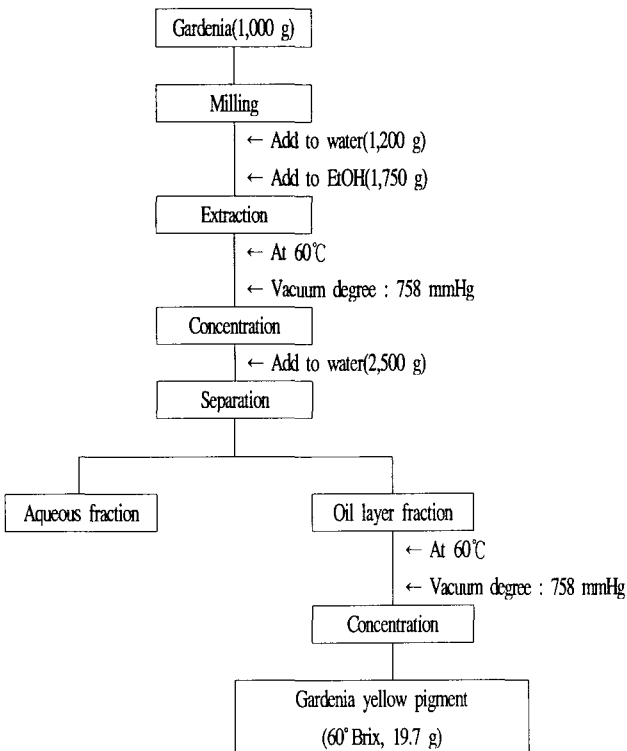


Fig. 2. Processing process of gardenia yellow pigment by alcohol extraction method.

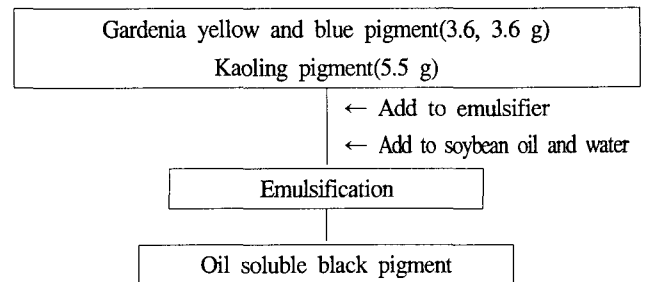


Fig. 4. Manufacturing process of oil soluble black pigment.

천연물로부터 색소, 추출물 등을 추출·농축하기 위하여 사용하는 용매계는 일반적으로 물, 에틸알코올 등이 사용되고 있으나(8-10) 이는 추출물의 물성 즉, 용해도 및 수율과 밀접한 연관이 있어 다양한 용매계가 이용되고 있다. 이에 따라 최근에는 식품용 추출용매로 허용되어 있는 주정을 이용하는 경우가 많아지고 있는 실정이다(12). 추출용매를 선정함에 있어 단순히 수율증대를 목적으로 할 경우에는 알코올 중에서도 상대적으로 극성도가 높은 isopropyl alcohol 등을 이용한 추출이 유리한 것으로 알려지고 있으나 이는 현재 담배에 원료로 사용되는 감초추출물의 분리 등에 한하여 이용되고 있을 뿐, 식품용 추출용매로는 사용할 수 없도록 규정되어 있다(12). 이에 본 연구에서는 Fig. 1~3에 나타낸 바와 같이 주정을 추출용매로 하여 치자로부터 황색 및 청

색색소를 추출하고, 고량으로부터 암갈색색소를 추출하였다. 여기서 색소의 추출방법은 공통적으로 주정추출법에 의하였으며, 추출 후 60℃, -758 mmHg의 진공하에서 농축하고 물을 가수하여 수용성 성분과 유용성 성분으로 분획하였다. 여기서 유용성 성분만을 분획하여 다시 60℃, -758 mmHg의 조건에서 진공농축하여 60° Brix 농도의 색소물질을 획득하였다. 이 때, 색소추출을 위한 주정농도 및 추출수율은 Table 1에 나타낸 바와 같았다. 즉, 치자청의 경우는 주정농도 70.00% (v/v)에서 추출효율이 가장 뛰어났으며, 최종 획득수율은 0.68% (w/w)였다. 동일한 치자로부터 추출한 치자 황색색소는 주정농도 59.32% (v/v)에서 1.97% (w/w)를 회수하였다. 고량으로부터 암갈색의 색소물질 추출에는 76.92% (v/v)의 주정농도가 최적의 조건이었으며, 수율은 0.63% (w/w)였다. 이와 같이 각각의 색소 물질을 얻어 이들을 Fig. 4에 나타낸 바와 같이 치자 황색소, 치자 청색소, 고량 암갈색 색소물질을 각각 10, 15, 13 g씩 혼합하고 여기에 대두유 8 g과 물 22 g 및 유화제 42 g을 처리하여 50℃에서 유화시켜 최종적으로 유용성 검정색소를 제조하였다. 유화과정에서의 특이성은 온도 및 교반조건이 가장 중요한 인자인 것으로 나타났다. 즉, 동일한 배합비율 및 온도조건에서 유화처리를 행하여도 고속교반을 행한 경우는 본 색소물질을 이용하여 2차 제품을 생산할 경우 냉장온도 이하의 저온보관시 색소물질이 쉽게 분리되어 하단부로 가라앉는 침전현상이 발생하는 것으로 밝혀졌다. 따라서, 교반속도를 50 rpm 이하 및 교반시간 2시간 이상으로 제한할 필요성이 대두되었다.

Table 1. Optimal concentration of extraction solvent for extraction of natural pigments and its yield obtained

	Concentration of EtOH(%)	Final yield (w/w, %)
Gardenia blue	70.00	0.68
Gardenia yellow	59.32	1.97
Kaoling dark brown	76.92	0.63

색소물질의 용해도 및 분리현상

이와 같이 제조된 OSBP물질을 20~60℃의 대두유에 용해하여 그 용해도를 측정된 결과는 Table 2에 나타낸 바와 같이 30~40℃에서는 완전히 용해된 반면, 20℃에서는 약 60%의 용해도를 보였고, 50℃ 이상에서는 그 용해도가 60~90%로 낮아지는 경향을 나타내었다. 이는 50℃ 이상의 고온에서는 천연색소 물질이 일부 멍치는 현상을 보여 바람직하지 못한 것으로 판단되었다. 한 번 용해된 OSBP는 혼합 대두유를 다시 20℃ 이하의 낮은 온도에서 장기간 저장하여도 별도의 분리현상이 발생하지 않는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 용해도의 차이는 기질로 사용한 대두유의 품종과 함

께 유화과정에서의 균질화와 밀접한 상관관계를 갖는 것으로 측정되었다.

여기서, 천연색소로 사용한 OSBP의 특성으로 볼 때, 고온처리가 불가능할 뿐만 아니라 제조과정에서의 유화온도 및 교반속도에 따라 그 물성이 심하게 변화할 수 있음이 확인되었다. 또한, OSBP를 대두유에 용해하여 저온보관할 경우 분리현상이 발생하는 원인은 유화과정에서의 처리온도, 교반속도와 함께 OSBP의 수분함량에 따라 크게 좌우되는 것을 알 수 있었다. 그러나 진공농축 과정에서 고유의 점성을 갖는 OSBP의 수분함량을 극도로 낮추는 것은 한계가 있어 제조상의 문제점으로 지적할 수 있다. 이 OSBP자체의 특성을 측정할 경우에는 이와 같은 많은 문제점이 발견되었으나 이를 대두유 등의 일반 식용유에 1%(w/w) 이하로 소량 처리할 경우 멍침현상 및 분리현상은 거의 발생하지 않는 것으로 나타나 고추씨기름 대용 향미유 또는 참기름 대용 향미유 제조(23) 등에 적합한 천연검정색소로서의 효과를 인정할 수 있었다.

Table 2. Solubility of oil soluble natural black pigment at different temperature

Temperature(℃)	Solubility(%)
More than 50	60~90
30~40	100
20	60

요 약

치자로부터 청색 및 황색색소, 고량으로부터 암갈색 색소를 주정을 이용하여 추출·농축하여 60° Brix 농도의 추출물을 회수하였는데, 각각의 수율은 0.68, 1.97, 0.63% (w/w)였다. 이들을 대두유: 물: 유화제: 치자청: 치자황: 고량색소= 8: 22: 42: 10: 15: 13 (w/w)의 비율로 혼합하고 균질화하여 유용성 천연 검정색소를 얻었다. 이 색소를 대두유에 용해시킨 결과 대두유의 품종이 30~40℃ 범위에서 가장 높은 용해도를 나타내었다. 대두유에 한 번 용해된 색소물질은 혼합 대두유의 품종을 20℃ 이하로 유지하여도 재분리현상이 발생하지 않는 것으로 확인되었다.

감사의 글

본 연구는 2002년도 서일대학 학술연구비 지원에 의하여 수행된 결과의 일부로 이에 감사를 드립니다.

참고문헌

1. Kim, J.C. and Rhee, J.S. (1980) Studies on processing and analysis of red pepper seed oil, *Korean J. Food Sci. Technol.*, 12, 126-132
2. 보건복지부 (2100) 식품공전, p.390
3. 구본순 (1992) 조미유 (Seasoning Oil) 개발에 관한 연구. 성신여자대학교 대학원 박사학위 논문
4. 구본순, 안명수, 이기영 (1994) 마늘 풍미유의 휘발성 향기 성분의 변화. *한국식품과학회지*, 26, 520-525
5. 구본순, 이근보 (1994) 생강 풍미유의 휘발성 향기 성분의 변화, *서일논총*, 12, 277-289
6. 구본순 (1994) 양파 풍미유의 휘발성 향기성분 변화에 관한 연구, *산업식품제조학회지*, 1, 68-77
7. 구본순, 김경이, 이근보, 김덕숙 (2000) 들깨잎 향미유의 제조 특성과 패티류 튀김과정에서의 육두향 제거효과 및 가열 산화 안정성에 미치는 영향, *산업식품제조학회지*, 4, 97-102
8. 이미숙, 이근보, 한명규, 박상순 (2001) 황기, 당귀추출물의 추출조건이 추출물의 수율 및 품질에 미치는 영향. *한국식품영양학회지*, 14, 543-547
9. 이미숙, 한명규, 이근보, 박상순, 홍영표, 안영순 (2003) 한약재 추출물이 흰쥐의 혈장지질 및 혈당농도에 미치는 영향. *한국식품영양학회지*, 16, 146-151
10. 이철호 (2001) 녹차, 솔잎 첨가 생면의 품질특성 및 저장 중 생균수 변화. *한경대학교 산업대학원 석사학위논문*
11. Lee, S.Y., Cho, S.J., Lee, K.A., Byun, P.H. and Byun, S.M. (1989) Red pigment of the Korean cockscomb flower : Color stability of the red pigment. *Kor. J. Food Sci. Technol.*, 21, 446-452
12. (사)한국식품기술사협회 (2003) 식품첨가물총서, 동원문화사, p.619-1054
13. 김영진 (1977) 천연식용색소 개발에 관한 연구. *건국대학교 학술지*, 21, 247-256
14. Umetani, Y., Fukui, H. and Toba, M. (1980) Changes in the crocin and geniposide contents of the developing fruits of *G. Jasminosides, forma grandiflora*. *Yakugoku Zarshi*, 100, 950-956
15. Hendry, G.A.F. and Houghton, J.D. (1996) *National food colorants*, 2nd ed., Blackiacademic and professional Co., p.234-235
16. 한대석 (1998) 생약학, 동명사, p.89-91
17. 이영옥 (1996) Crocin과 Geniposide의 추출과 물리적 성질 및 구조에 관한 연구. *경희대학교 대학원 석사학위논문*
18. 이재연, 한태룡, 백영숙 (1998) 치자 Genipin과 아미노산의 청색소 변환반응에 관한 물리화학적 연구. *한국농화학회지*, 41, 399-404
19. 정형석, 박근형 (1998) 치자 황색소로부터 변환된 색소의 특성. *한국식품과학회지*, 30, 319-323
20. 정형석, 박근형 (1998) 치자 황색소로부터 변환된 색소의 저장 안정성. *한국식품과학회지*, 31, 106-109
21. 윤혜현, 전은재 (1998) 치자 청색소의 식품에서의 안정성 연구. *충남생활과학연구지*, 11, 80-87
22. 추수진, 윤혜현, 한태룡 (2000) 치자 청색소를 첨가한 녹말다식의 특성. *한국조리과학회지*, 16, 255-259
23. 구본순, 김덕숙, 정락철 (2002) 볶음향을 응용한 참기름 대체 향미유의 개발. *한국식품영양학회지*, 15, 337-341

(접수 2004년 1월 10일, 채택 2004년 2월 20일)