

천연 치자 색소의 연구개발 동향

신 현 재

조선대학교 공과대학 생명화학공학과

(접수 : 2007. 7. 22., 게재승인 : 2007. 10. 2.)

A Trend in Research and Development of Natural Gardenia Pigments

Hyun-Jae Shin

Department of Chemical & Biochemical Engineering, Chosun University, Gwangju 501-759, Korea

(Received : 2007. 7. 22., Accepted : 2007. 10. 2.)

Natural pigments have many applications like colouring agent, pigments, food additives, and antiseptics. At present, instead of synthetic pigments that have contributed to the development of industry, many kinds of natural pigments have been developed. The constituents of gardenia fruits, *Gardenia jasminoides* ELLIS, are traditionally known as herb medicine and natural dyes/pigments due to the customer is needs. The fruits produce yellow carotenoid pigments and iridoid compounds. The two main components in the yellow pigments are called crocin and crocetin. The extraction mode of yellow pigment from Gardenia is depended upon the extraction time, temperature, and volume of solvent. Red pigments or blue pigments formed from geniposide and amino acids have been reported a lot. Geniposide, the principal iridoid glucoside contained in gardenia fruit, was hydrolyzed to genipinic acid or genipin as a precursor for the pigment by enzymatic or chemical reaction. These red or blue pigments prepared with materials hydrolyzed of geniposide and amino acid and had properties governed by the electrostatic character of the amino acid. The pigments showed good stability to heat and pH but were gradually bleached by light while the other natural pigments are unstable in light, heat, acid, and base solution. The safety of the pigments was considered to be of little virulences in comparison to synthetic pigments.

Key Words : Natural pigment, *Gardenia jasminoides*, gardenia pigments, yellow, blue and red dyes

서 론

색소란 색깔을 나타낼 수 있는 가시광선의 파장영역인 350-750 nm 범위에서 파장을 흡수할 수 있는 유기 또는 무기화합물을 말한다. 제품의 색은 소비자가 최종적으로 상품을 구별, 선택하는데 결정적인 역할을 하게 되며, 따라서 상품성을 결정짓는 중요한 역할을 한다. 색소는 현재 식품공업, 화장품, 의약품 및 가축사료에 첨가제 또는 보조제 등으로 다양하게 사용되고 있다(1, 2).

색소는 그 색조에 따라 가시광선 범위 내에서 각각의 특정 흡수파장을 가진다(Fig. 1). 이러한 기준이 바탕이 되어 흡수파장 측정방법은 육안으로 평가하는 방법과 더불어 색조의 평가 및 정량법으로 널리 사용되고 있다(3). 제품에 인위적

으로 첨가하여 색을 발현시키는 착색료 (coloring matter), 염료 (dye) 혹은 색소 (pigment)는 과거에는 자연에 존재하는 물질에서 추출한 천연의 물질들이 주종을 이루었으나 추출의 어려움, 소재와 용도의 제한성이 커 제한적으로 사용되어 왔다. 그 후 1900년대 화학공업의 발달과 함께 미국을 중심으로 화학적 합성 색소가 개발되면서 발전되어 왔다. 그러나 최근 들어 다시 화학색소를 식품류에 사용하는 것에 대한 반대의견이 많아 천연색소의 사용이 늘고 있는 추세이다.

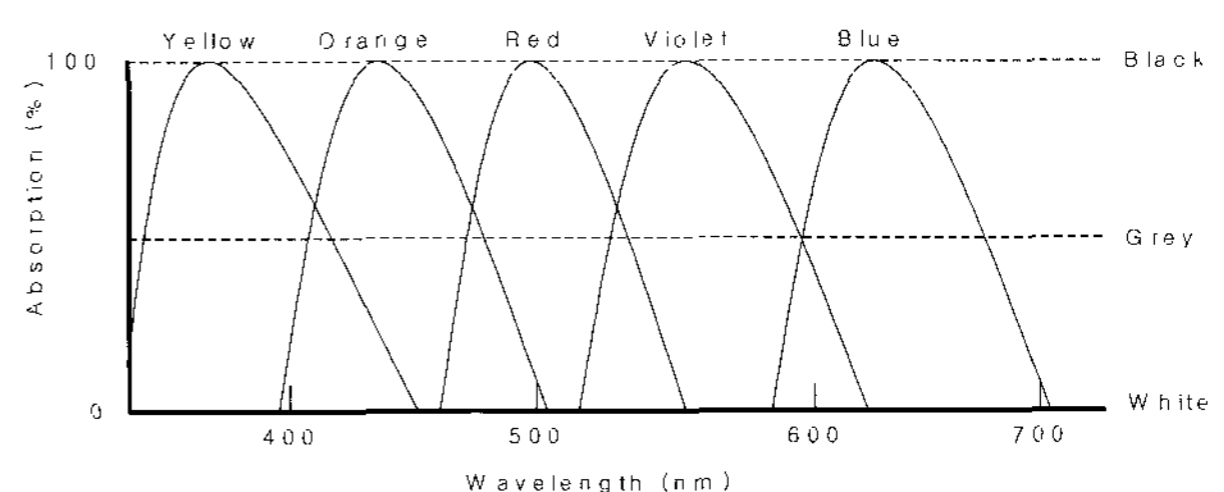


Figure 1. Schematic representation of the light absorption of colored solid.

† Corresponding Author : Department of Chemical & Biochemical Engineering, Chosun University, 375 Seosuk-dong, Gwangju 501-759, Korea

Tel : +82-62-230-7518, Fax : +82-62-230-7226

E-mail : shinhj@chosun.ac.kr

색소의 분류는 용도, 사용목적 등에 따라 다양하지만 주요 분류 내용은 원료에 따른 분류, 용해되는 성질에 따른 분류, 허가여부에 따른 분류, 천연과 합성에 따른 분류 등으로 구분할 수 있다. 천연색소는 동물성 색소와 안토시아닌계의 식물성 색소, 바이오 기술을 이용한 색소가 있다. 대표적 천연색소로는 코치닐추출색소, 락색소, 홍화황색소, 치자황색소, 치자청색소, 비트레드색소, 적양배추색소, 포도과피추출색소, 베리류색소, 심황색소, 고량색소, 모나스커스색소, 파프리카추출색소, 안나토색소 등이 있다(1, 2). 합성색소에는 타르계, 천연색소합성품 등이 있으며, 현재까지 식용 타르색소 중 가장 많이 사용되는 삼원색인 황색, 적색, 청색의 합성 색소의 구조는 Fig. 2와 같다. 이 식용색소는 단품 또는 혼합품으로 5-100 ppm 정도 사용되고 있으나, 이 타르계 색소 등 합성착색료는 유해성 문제 때문에 그 수가 줄어드는 추세이며, 많은 소비자들이 건강 지향적인 상품에 관심이 높기 때문에 천연색소는 상업적으로 매우 중요한 의미를 지니고 있다. 현재 천연 색소에 있어서 천연 황색소는 홍화, 홍국균, 울금, 치자 등, 천연 적색소는 코치닐, 홍화, 홍국균 치자 등에서 얻어지고 있으며, 천연 청색소는 상업적으로 치자와 해조류로부터 얻고 있다(2).

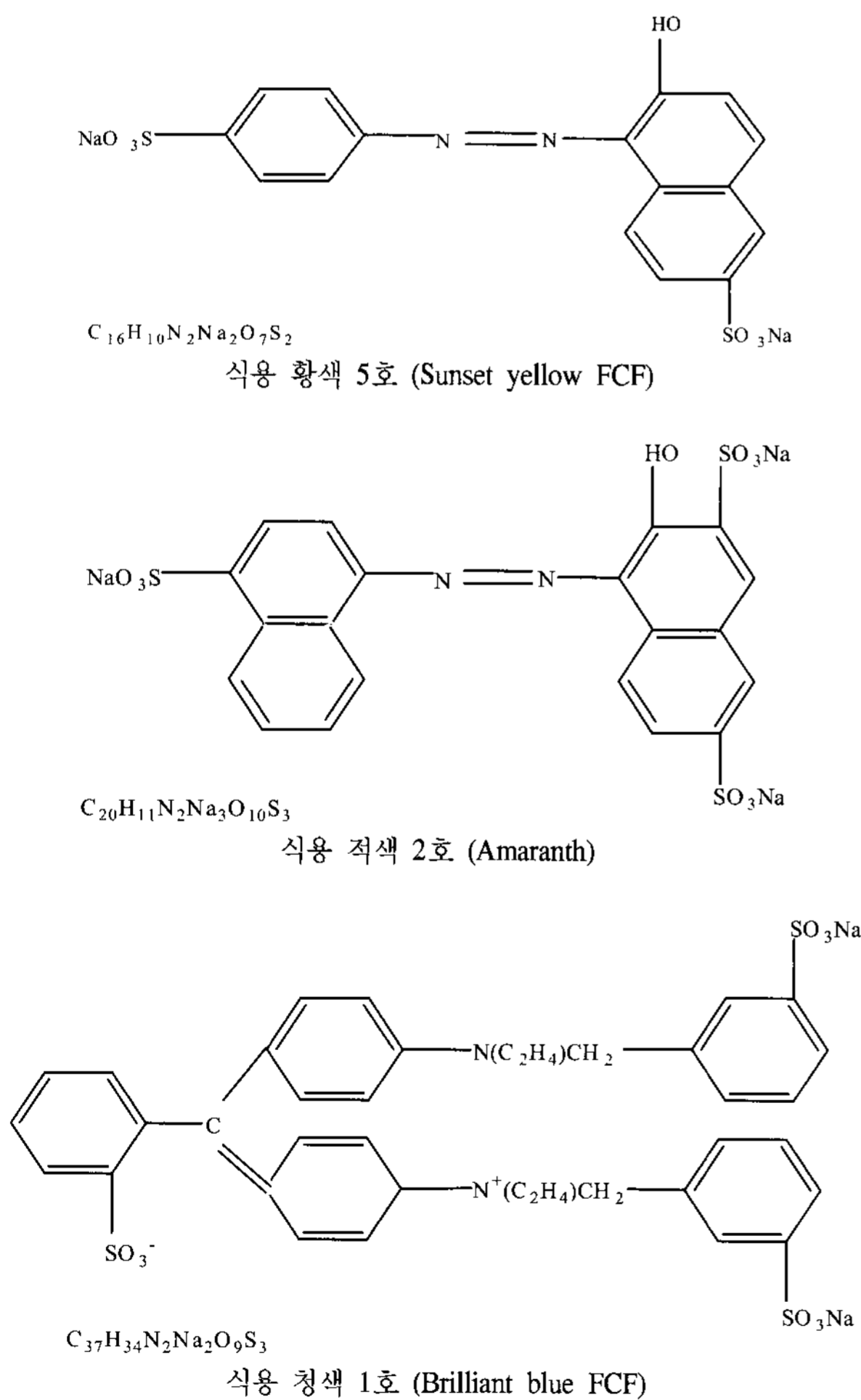


Figure 2. Three kinds of tar pigment used for coloring food in Korea.

천연색소의 응용

식품에서의 천연을 유지하기란 매우 어려운 것이지만 천연의 필요성은 더욱 강조되고 있다. 합성색소와 달리 천연색소는 안전성과 신뢰성이 높아 식품의 고품질화를 얻기 위해 식품에 사용되는 빈도가 높아지고 있다. Table 1에서 보는 바와 같이 천연색소의 적용은 식품, 화장품, 섬유염색 등 다양한 부분에서 이루어지고 있으며, 가열 및 살균공정의 내열성과 빛에 대한 내광성, 알칼리성이나 산성의 내산성 및 내알칼리성, 염에 대한 내염성 등 제품의 품질을 유지, 보강시킬 수 있는 요건을 적절히 갖춘 것이 선택되어질 것이다.

Table 1. Prerequisites for food colors

항 목	설 명
식품 조건	① pH 조건: 대부분의 음료가 pH 3~4 내외이므로 내산성이 있는 색소를 고려해야 하며 유제품의 경우 주로 중성영역이므로 별로 문제는 없으며, 캔디, 젤리류의 경우 공정의 마지막 단계, 과자류의 경우 가열하기 전에 배합에 투입한다. 그리고 육가공 및 수산가공품에 이용할 경우 대부분 약산성 제품이고 주로 코치닐색소, 홍국색소 등이 사용되므로 큰 제약은 없다.
	② 내광성 및 잔존상: 유통기간 중 빛에 의한 변. 퇴색 혹은 내부반응에 의한 침전물이 발생할 수 있으므로 용기의 종류에 따라 색소를 선택한다.
	③ 내열성: 살균 건조에 따른 변색을 고려한다. 캔디나 젤리류 경우 대부분 200℃ 내외의 공정을 거치므로 색소의 선택의 폭이 상당히 좁으며 공정 중 마지막 단계에서 투입한다(65℃ 전후).
	④ 내 금속성: 주로 주석캔을 사용하는 음료의 경우 붉은 양배추 색소처럼 금속과의 반응으로 탈색이 되는 경우가 있다
화장품 조건	중금속 함량: 원료 1g당 10-20 ppm 이하 비소 함량: 원료 1g당 2 ppm 이하 원료의 색가($E_{1\%}^{1cm}$): 표시량 이상이어야 한다. $-색가(E_{1\%}^{1cm}) = 흡수극대 파장에서 흡광도 \times 1000 / 검체량(g)$
섬유의 염료 조건	세탁, 광, 땀에 대한 견뢰도가 염료로써의 기준(3-4이상)에 준하는 것
적용 시 고려 사항	제품의 종류: 식품, 화장품, 섬유 등 (상온, 냉장, 냉동보관) 제품의 pH, Bx, 단백질 유무 제품의 life-cycle 제품의 유통방법 제품의 제조 방법 제품의 포장 형태

천연 식품들은 각기 자기 고유의 색을 가지고 있다. 그러나 이런 식품들은 가공, 또는 저장 중에 여러 식품의 성분, 즉 단백질류, 아미노산류, 당류, 향기성분, 비타민 등의 상호 물리, 화학적 작용으로 고유 색상이 변하며, 영양학적으로 변화가 생기게 된다. 식품산업이 발달하면서 이러한 색상의 변색이나 퇴색을 가리거나, 색상을 더욱 돋보이게 하여 상품성을 높이기 위한 수단으로 색소의 사용이 더욱 광범위하게 이루어지고 있다. 더욱이 일부 색소는 천연 항산화제로서 건강에 유익한 효과를 발휘하기 때문에 바람직한 일이라 할 수 있다. 예를 들어 안토시아닌 (anthocyanins)이라 불리는 물질은 붉은색, 자주색, 파란색을 띠는 색소들로 국수, 잼, 음료, 요구르트 및 아이스크림 등의 식품에 색소로 사용될 수 있다. 안토시아닌은 '21세기의 비타민'이라 불리는 폴리페놀 화합물의 하나로서 이들은 의료 및 건강상 매우 유익한 효과들을 발휘한다(1, 2).

치자로부터 얻은 황색소도 식용색소로써 뿐만 아니라 치자의 여러 성분들과 함께 소염, 진정, 열내림, 출혈 등의 치료에 한방약재로써 사용되기도 했다(4). 또한 치자를 비롯한 당근이나 수박, 토마토의 색소는 대표적인 카로티노이드계 색소이다. 카로티노이드계 색소의 대표적인 물질은 베타-카로틴 (β -carotene)과 라이코펜 (lycopene)인데, 이들은 색상을 부여할 뿐만 아니라 유해한 활성산소를 없애주는 역할도 한다. 또, 플라보노이드계 색소의 대표적인 물질은 메밀에서 추출되는 루틴인데, 이는 비타민 P라고도 불리는 것으로 모세혈관을 강화시키는 효과가 있다. 따라서 얼굴이 쉽게 붉어지는 민감성 피부의 치유효과가 있다. 이와 같이 다양한 천연색소는 대개 안전성이 우수하고 생리활성 효능, 효과를 가진 것이 많아 최근 대량생산을 위한 많은 연구가 진행되고 있으며, 건강식품의 첨가제로써의 이용가치가 입증되어지고 있다.

천연색소는 염료로 사용되고 있는데, 19세기 중엽까지의 염료는 오직 식물, 동물, 미네랄 등의 천연원료에서만 얻을 수 있었으나, 오늘날 사람들은 값싼 합성염료 덕분에 원하는 거의 모든 색의 옷을 입을 수 있게 되었고, 이러한 합성염료는 섬유의 성질에 관계없이 얼룩이 없는 선명한 색을 나타낼 수 있었다. 합성염료의 이러한 다양한 장점에도 불구하고, 최근에 천연 염색에 관한 관심이 다시 대두되고 있다. 식물의 뿌리, 나무껍질, 꽃, 열매, 흙 등으로 염색을 하는 것은 화학 염색에 비해서 환경친화적이며 건강상품으로 응용할 수 있는 범위가 넓기 때문에 세계적인 주목을 받고 있다. 자연의 색을 찾는 천연염색은 화학염색에서 나오는 색상과는 달리 다양한 성분이 복합되어 나온 색상이기 때문에 세탁하면서 조금씩 색이 사라지면서 천연염색 고유의 색을 즐길 수 있고, 세탁하면서 나오는 악성 폐수도 방지할 수 있다. 게다가, 천연염색 옷은 좀이 발생하지 않는다. 쪽은 독사 및 해충을 쫓아내는 제독성, 방충성이 있어서 독충이 많은 지역의 사람들은 바깥일을 할 때 천연염색 옷을 즐겨 입는다고 한다. 옛날에는 피부병이 발생하면 천연염색의 옷을 입었고, 선진국에서는 최근 무좀 및 아토피성 피부병 환자용으로 천연염색 옷이 개발되어 판매되고 있다.

천연색소의 산업적 동향

2003년 기준으로 국내의 색소시장은 연간 약 200억원대로 업계는 예측한다. 그 중 타르 색소를 포함한 합성 색소 시장은 약 20억원대, 천연색소 시장은 약 180억원대의 시장을 형성하고 있다. Table 2는 색소시장의 규모변화에 대하여 나타낸 것이다. 색소의 물량면에서는 제품마다, 그리고 용도마다 차이는 있지만 대략 희석제, 부형제 등을 첨가하여 색소를 제품화시키는 경우 합성색소는 1 kg당 1,000 t, 천연색소는 1 kg당 100 t의 물량으로 가공된다. 즉 천연색소는 합성색소에 비해 가격대가 몇 십배 이상이기 때문에 시장규모도 높게 형성되었다고 볼 수 있다. 따라서 천연색소가 합성색소에 비해 안전하고 자연스러운 색을 낼 수 있다는 이점 등 여러 장점에도 불구하고 합성색소에 비해 제품 안정성이 떨어지고 착색을 위해 많은 양을 투입해야 하며, 높은 가격대로 책정되고 있어 이 색소시장

의 큰 맹점으로 지적되고 있다. 그럼에도 불구하고 국내 색소 시장은 연평균 5-10% 내외의 꾸준한 성장세가 예상되며, 특히 최근 수요가 꾸준한 증가세를 보이고 있는 천연색소의 경우 국내에서 추출 정제과정까지 거치는 순수 제조가 15%선, 완제품을 수입하거나 수입한 색소를 1차 가공하는 정도가 85% 정도로 추산되고 있다(1, 2). 그러나 향후 장기적인 국내 색소시장의 밝은 전망을 위해서는 블렌딩에 의한 부가가치 창출보다는 원가 절감에 의한 가격 경쟁력을 높여주기 위한 기술력을 축적에 힘써야 하며 색소를 국내에서 생산하기 위해서는 기존 색소에 대한 연구가 많이 되어야 한다.

최근 합성 색소의 유해성 주장이 나오면서 천연색소의 대체가 이루어지고 있다. 따라서 현재 천연색소의 문제점을 파악하고, 저장시의 변색 또는 탈색에 문제가 없는 안전한 천연색소의 개발과 산업적인 이용을 위한 생산조건을 최적화함으로써 보다 값싼 천연색소 필요성이 요구되는 것이다.

Table 2. Change of market size in food colors

년도	시장규모 (원)
1994년	69억 8,000만원
1995년	114억 9,800만원
1996년	58억 5,300만원
1997년	95억 5,700만원
1998년	110억
1999년	120억
2003년	200억

치자 색소

치자나무 (*Gardenia jasminoides*)는 우리나라 남부 지방에 널리 분포하며 그 열매인 치자는 예로부터 옷감의 염료, 식용 색소 및 한방 약재로 널리 사용되어 왔다(4). 치자에 함유된 주요 성분으로는 치자 과실에 이리도이드 배당체인 제니핀 (genipin: $C_{11}H_{14}O_5$)과 제니포사이드 (geniposide: $C_{17}H_{24}O_{10}$) 및 겐티오비오시드 (gentiobioside), 크로신 (crocin), 노나코산, 기르네노시드, 만니톨 등이 있고 잎에는 가데오시드 (gardeoside)가 있다(5). 치자열매에서 황색소를 추출하는 경우 추출액의 산도 때문에 크로신의 자연 가수분해에 의한 크로세틴 (crocetin)이 함께 생성되기도 하며 그 외 크산실레틴, 프소랄렌, 파우세다놀메틸 에스테르 등 쿠마린 성분도 검출된다. 치자 과실 중의 이리도이드 (iridoid) 배당체는 9종류가 확인되었고, 이 중 주성분은 제니핀의 배당체인 제니포사이드로 전체 이리도이드 배당체의 약 70%를 차지하고 있으며, 치자 열매 추출물 1 g당 제니포사이드의 양은 31-88 mg 정도가 존재한다고 보고되어 있다(6-8).

치자청색소와 적색소의 경우는 이리도이드 (iridoid)계 꼭두서니과(科) 치자 (*Gardenia augusta* MERRILL Var. *grandiflora* HORT., *Gardenia jasminoides* ELLIS)의 열매에서 추출하여 얻어진 이리도이드 배당체와 단백질 분해물의 혼합물에 베타-글루코시다제 (β -glucosidase)를 첨가한 후 분리해서 얻어지는 색소이다(9-14). 2002년 한국산업진흥원에서 발표한 2001년 식용색소의 생산 실적을 보면 코치닐추

출색소 다음으로 치자황색소의 경우가 생산량 뿐만 아니라 매출이 가장 높았으며, 일본의 경우 1994년에 천연색소의 사용량은 3,251 ton이었고 이중에서 이리도이드계 치자청색소는 100 ton으로 총 천연색소의 3% 비중을 보였다.

지금까지 천연색소에 대한 연구는 주로 식물에서 직접 추출하여 사용되었고 이런 착색원료의 제한성과 종류에 따라서 가격이 비싸며, 쉽게 구할 수 없다는 단점을 가지고 있으나, 치자 색소의 경우 원활한 원료수급으로 비교적 안정된 원료 공급체계를 갖추고 있어 수요 역시 꾸준히 증가하고 있는 실정이다. 또한 이 치자의 적색, 황색, 청색소는 3원색으로 조합함으로써 다양한 색조를 얻을 수 있으며, 다른 천연색소들보다 비교적 우수한 안정성을 보유하고 있다. 따라서 앞서 언급한 바와 같이 천연색소로서 유용성을 가지고 있어 식용 뿐만 아니라 적용 범위를 다양화할 수 있을 것으로 판단된다.

치자황색소

치자의 열매에서 추출하여 얻어지는 카로티노이드계의 색소로서 주성분은 크로신과 크로세틴이며 pH와 열에 대해서 비교적 안정적이지만 비핵 빛에 대해서는 조금 불안정하다(15). 치자에 함유되어 있는 황색색소는 색깔이 아름답고 비교적 오랫동안 보존되므로 천연색소로서 단무지, 전 등 식품에 착색제로서 사용되어왔다. 한편, 치자황색소 염색은 천연염색 중 항균성이 뛰어난 것 중의 하나로 매염을 하지 않아도 면이나 모시에 쉽게 황색 염색을 할 수 있어 섬유, 가구, 화장품에 쓰이고 있다. 치자황색소가 속하는 카로티노이드계(carotenoid)계는 다중이중결합의 카르복실산 탄화수소화합물로서 일반적으로 지용성이지만, 치자 황색색소는 카로티노이드계에 속하는 크로세틴의 COOH기에 여러 가지 당이 결합된 배당체로 구성되어 있고, 그 중에서 크로세틴의 digentiobiose ester 화합물로 crocetindigentiobioside인 수용성 크로신이 주성분으로 알려져 있다(Fig. 3, 16-20). 이 치자황색소의 화장품 원료 기준이나 식품 원료 기준에 따르면 이 색소의 시험용액은 흡광도측정법에 따라 흡수스펙트럼을 측정할 때 파장 440-420 nm 부근에서 흡수 극대를 나타낸다고 한다.

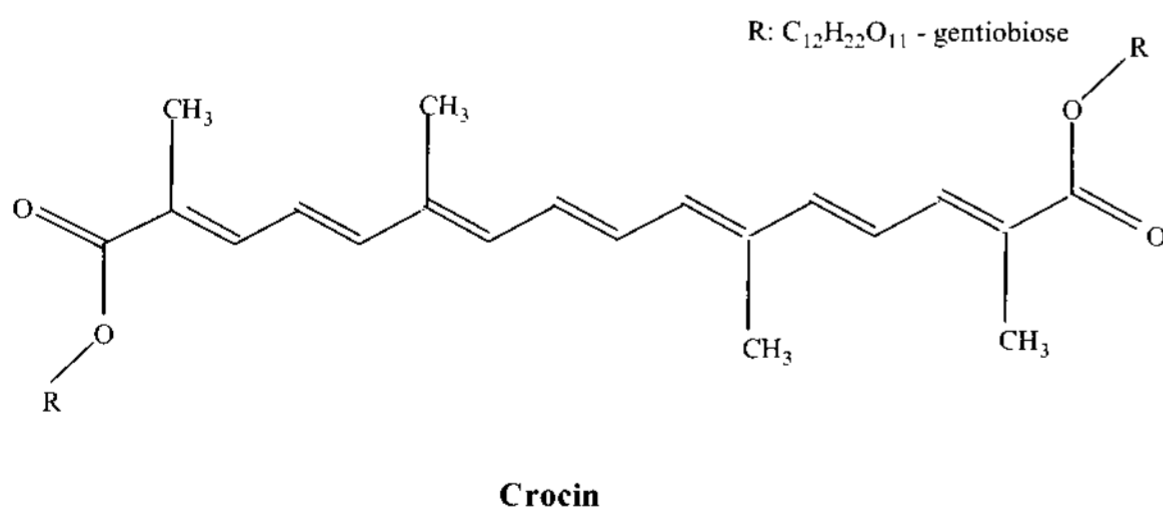


Figure 3. Chemical structure of crocin.

치자 황색 색소의 성분연구로는 1920년대 Karrer 및 Harry가 처음으로 크로신을 분리하였고 황색을 띄우고 있음을 밝혔으며, Kozo 등과 함께 그 구조식을 규명한 바 있다(15). 그 후 Kuhn 및 Alfred에 의해 순수분리 및 화학 구조가 밝혀졌다(15). Lin과 Wang은 크로신이 간기능에 독성 효과를 나타내지 않으며, 식품 착색료로서의 안정성에 대

해 논란 바 있다(18). 또한 Han 등에 의해 항산화 활성 성분으로 연구 되었으며, 게다가 Hong 및 Yoo는 치자로부터 색소를 공업적으로 얻기 위해 orange-yellow색소의 추출 기작에 관한 기본적인 이론을 규명하였다(18). 이와 함께 치자황색소의 HPLC 분석법 개발에 의한 색소의 정량법과 치자황색소로부터 미생물에 의한 변환된 색소의 특성 및 그 색소의 저장 안정성에 관한 연구들이 보고된 바 있다(18). 치자황색소 생산 방법은 주로 추출에 의한 방법으로 예를 들어 치자분말 0.1 g을 20 ml의 물과 혼합하여 항온수조에서 정치한 후 상온에서 1시간 동안 색소 추출을 행함을 기본으로 하여, 추출시간, 추출온도, 추출용매, 추출용매량에 따라 다양한 추출조건들을 연구한 결과에 의하면 다양한 추출용매들 중 -OH기를 가진 물, 메탄올, 에탄올과 같은 추출 용매는 아세톤, 벤젠, 에테르와 같은 용매보다 최소 5배이상의 추출정도를 보였으며, 메탄올의 경우 에탄올보다 약 6배가량 높은 추출량으로 가장 좋은 색소 추출용매로서 결과를 나타내었으며, 추출 용매량은 치자분말 100 mg당 5-50 ml로 즉 치자분말 농도 20-2 g/l까지는 낮을수록 색소추출량은 증가함을 보였다(15). 또한 0-60 min 이내의 추출 시간과 0-60°C 이내 추출 온도에 있어서 결과에 따르면 40°C까지는 시간에 따라 추출량도 증가하다가 그 이상의 온도일 때는 추출량의 증가에 큰 영향을 미치지 않았으며 일정한 추출 시간이 지나면 색소추출량의 증가에도 영향을 미치지 않음을 알 수 있고 결국 30 min 정도의 추출시간이 적당하다. 그러나 치자 원료로부터 직접 용매추출을 할 경우 색소 뿐만 아니라 이리도이드 배당체 성분들과 같은 비색소 물질들이 함께 복합성분으로써 치자황색소로 추출되기 때문에 추출된 황색소를 식품에 적용시키게 되면 식품 중에 존재하는 효소에 의하여 추출물 속에 있는 제니포사이드의 이리도이드 배당체 물질이 가수분해되고 아미노산류와 반응하여 청색물질로 변화하게 되어 식품의 청변현상을 일으킨다(16). 이러한 청변현상을 회피하는 목적으로 현재는 제니포사이드를 제거한 치자황색소제제가 사용되고 있다.

치자청색소

우리나라 식품 첨가물공전에 있는 천연색소로는 스피롤리나 청색소와 치자청색소 (1,890 kg)가 있지만 연간 사용량으로 보면 합성색소 청색 1호 (6,294 kg)가 대부분이다(1, 2). 천연의 청색소 중 스피롤리나 청색소는 배양생물이 조류(algae)이기 때문에 배양기간이 다른 미생물보다 상당히 길고 색소 함량이 적은 것이 단점으로 지적되고 있다. 최근에는 *Azotobater* sp., *Bacillus* sp. 등의 미생물로부터 청색소를 생산하려고 하지만, 이 또한 상업적으로 만족할 만한 성과가 없다(20). 치자청색소의 경우는 다른 천연색소들의 비해 비교적 빛, 열, pH에 안정적인 특징을 가지고 있어 각종 색소제제로 사용하기 적합한 색소이나 복잡한 생산과정 및 분리 과정으로 인한 단가 상승 문제가 있다. 치자청색소의 생성 원리를 살펴보면 치자 성분 중 이리도이드 배당체인 제니포사이드가 가수분해에 의해 제니핀과 글루코오스로 나누어지며, 이 제니핀과 일차 아민 또는 아미노산의 반응을 통해 생성되는 것이다(21).

치자청색소는 치자추출물을 효소반응이나 미생물 배양을 통한 가수분해에 의해 다량의 제니핀으로 전환하여 여러 아미노산과 함께 생산이 이루어지게 된다(Fig. 4). 제니핀을 이용한 청색소 생산 연구는 1960년대 *Genip Americana* fruit의 이리도이드구성물로서의 제니핀을 이용하여 피부상에서 지워지지 않는 bluish-violet 색을 생산한 결과가 보고되었고, 1961년에 glycine, leucine, glutamic acid와 같은 아미노산과 함께 자연적인 반응을 통해 청색소의 생성에 관한 연구결과가 보고되었다(22). 그 후 일차 아민과 심지어 단백질과 함께 반응이 일어남이 확인되었으나, 이차 또는 삼차 아민들의 경우에는 색소의 생성이 보이지 않았다. 그리고 산소는 청색소를 형성하는데 있어 절대 필요한 것으로 보고되었으며, 치자의 제니포사이드를 가수분해하기 위해 미생물 또는 부착된 효소를 사용하는 대신 미생물의 성장 세포를 이용하여 청색소를 연속적으로 생산할 수 있으며, 이 제니포사이드가 청색소의 생성원일 뿐만 아니라 미생물의 세포 성장에도 유익하다고 보고된 바도 있다(23). 치자청색소는 산업적으로 널리 적용이 되고 있음에도 불구하고 아직 이 색소의 형성 기작이나 구조에 대해 명확히 밝혀지지 않은 상태이다. 그러나 현재 몇몇 생성 기작이나 구조에 관한 연구결과 및 가설들이 나오고 있다. Touyama 등은 제니핀과 염소화 메틸아민과 반응하여 argon기체 상태에서 노란색 중간물질이 생성되며 동일 조건하에서 시간이 지나면서 전자적 이동을 통해 불안정한 적갈색 중간물질들이 생성되고 산소의 존재 하에서 쉽게 청색소로 전환됨을 확인 하였으며, 적갈색색소와 청색소의 구조를 밝히면서 생성기작을 보고하였다(9, 10). 이 실험방법에 의해 생산된 청색소는 575 nm에서 최대 흡광도를 나타내었으며, 큰 분자 polymer 혼합물로 물이나 메탄올, 에탄올에 녹으며, chloroform과 같은 유기용매에서는 녹지 않고 또한 삼투압측정을 기본으로 한 평균 분자량은 대략 8970 ± 600 이었으며, 203-223 정도의 분자량을 가진 monomer들이 40-44 단위로 구성된 polymer 혼합물로 제안하였다(9, 10).

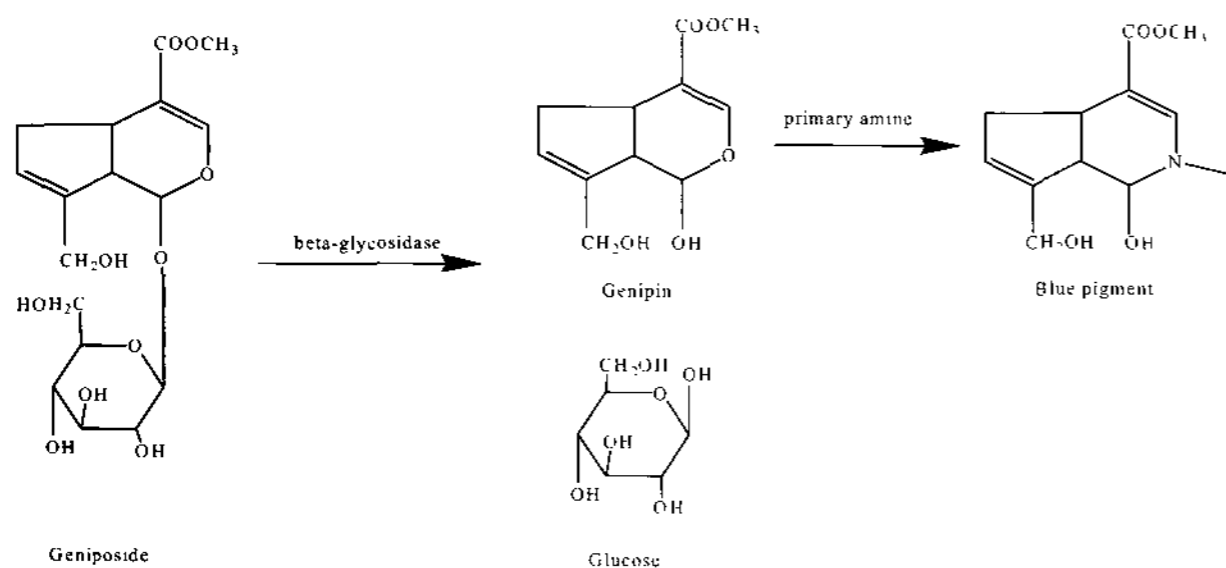


Figure 4. Blue pigment production from geniposide and amino acids.

효소반응에 의한 치자청색소의 경우 아미노산의 종류에 따라 생산되는 색이나 양이 다르므로 각종 아미노산 및 대두단백분해물이나 카세인과 같은 단백질 등을 이용한 생산 연구가 있으며, 아미노산의 농도와 제니핀 또는 제니포사이드의 최적 농도는 1 : 1 비율로 나타난다는 보고 및 제니포사이드를 분해하는 효소의 종류에 따라 반응되는 생산조건들이 달라지므로 그에 따른 연구가 이루어지고

있다(23, 24). 그리고 미생물 배양에 의한 치자 청색소 생산에서는 Table 3에서 나타낸 바와 같이 *Bacillus* sp., *Staphylococcus* sp., *Lactobacillus* sp., *Pseudomonas* sp. 등과 같은 미생물을 치자 추출물과 함께 배양함으로써 주로 청녹계 색소가 얻어지는 것이고(25-27), Chen 등에 의하면 *Actinomyces* sp.를 비롯한 다른 구강세균들을 치자추출물에 배양해 본 결과 충치를 유발하는 *Actinomyces* sp.에서 청녹색의 색소 생성이 보이며, 이 색소생산은 세균 배양시 생산된 베타 글루코시다제에 의존적이라고 보고했다(7). 또한 치자추출물의 황색색소와 생산된 청색소가 혼합되어 청녹색을 띠는 것임을 보고한 문헌도 있다(25). 광 안정성에 있어서 치자황색소와 청색소는 같은 조건하에서 72일에 95% 탈색에 비해, 미생물 배양에 의해 생산된 청색소는 72일에 40% 탈색으로 훨씬 양호한 안정성을 보였다. 한편 유색미색소인 안토시아닌은 광에 의한 반감기를 14시간, 진도 홍주색소는 반감기 300시간으로 보고한 바 있는데, 이들 색소에 비하면 치자황색소는 비교적 광에 안정성이 있으며 특히 이렇게 생산된 청색소는 대단히 광에 안정함을 보인 것이다(27).

Table 3. Various microorganisms producing Gardenia blue pigments

Strains	Property
<i>Lactobacillus plantarum</i>	Gram positive
<i>Lactobacillus casei</i>	Gram positive
<i>Streptococcus mutans</i>	Gram positive
<i>Streptococcus faecalis</i>	Gram positive
<i>Bacillus subtilis</i>	Gram positive
<i>Staphylococcus epidermidis</i>	Gram positive
<i>Staphylococcus aureus</i>	Gram positive
<i>Actinomyces</i> sp.	Gram positive
<i>Vibrio vulnificus</i>	Gram negative
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	Gram negative
<i>Salmonella typhimurium</i>	Gram negative
<i>Streptomyces canescens</i>	Actinomyces
<i>Streptomyces chatanoogensis</i>	Actinomyces
<i>Penicillium roqueforti</i>	Fungi
<i>Trichoderma viride</i>	Fungi

치자적색소

치자적색소는 520-540 nm에서 최대흡광도를 나타내며, 이는 청색소와 마찬가지로 이리도이드 배당체를 효소 및 미생물로 가수분해한 구성물과 일차 아미노 그룹을 포함한 기질과 함께 반응함으로써 형성된다. Touyama 등에 의해 치자 적색소의 생산 및 특성 연구 결과가 최초로 보고되었다(19). 그 후 Moritome 등은 geniposidic acid를 아미노산과 함께 반응하여 그 생산된 적색소의 성질을 조사한 결과 열과 pH에 비교적 안정하나 빛에 대해 다소 불안정함을 나타내며, 독성면에서 낮은 수치를 나타내었다고 보고하였고, gel filtration 결과 적색소의 분자량이 대략 3,000~4,500 정도임을 보고하였다(14). 아직 치자 적색소의 반응 기작은 명확히 알려져 있지 않으나, 위 연구자들에 따르면 산성 조건하에서 일차 아미노 그룹을 포함한 기질과 이리도이드 골격의 C-4 위치에 카르복실 (COOH)그룹을 가진 aglycon 이리도이드 구성물 (genipinic acid)과 반응을 하게 되면 가시광선영역에서 520-540 nm에서 최대 흡광도와 함

계 적색소를 형성한다고 한다. 즉 genipinic acid는 치자 구성물인 제니포사이드를 치자청색소 생산에서와 마찬가지로 가수분해하여 제니핀을 얻을 수 있고, 제니핀의 C-4위치에 존재하는 methoxy-carbonyl 그룹 (-COOCH₃)을 산, 알칼리 또는 lipase 및 esterase 등의 효소를 이용한 가수분해를 통하여 카르복실그룹을 형성시킬 수 있으며(Fig. 5), 이를 일차 아미노 그룹을 포함한 여러 종류의 구성물과 반응 조건들을 변형시켜가며 적색소 생산을 조절할 수 있다 (13, 14).

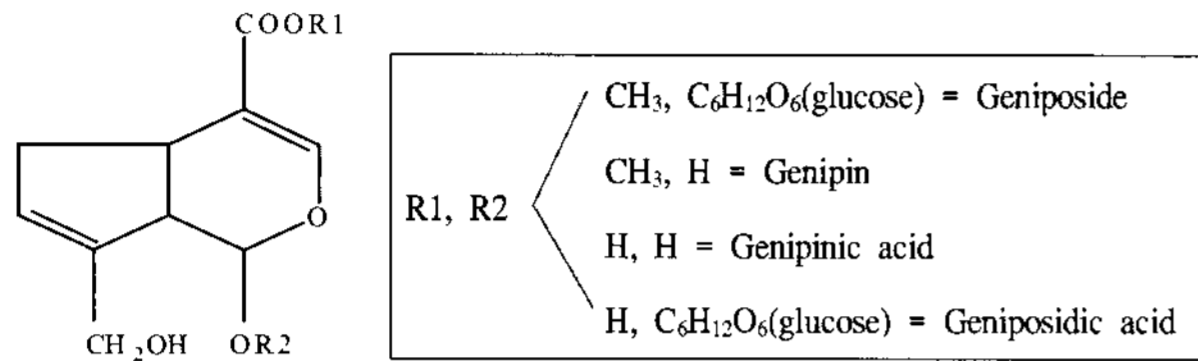


Figure 5. Iridoid compounds found in Gardenia extracts.

치자색소의 전망

합성착색료에서 천연착색료로의 전환과 이에 따른 천연색소의 기술연구에 의해 천연색소제제의 내광성, 내염성 등이 향상되면서 천연색소 시장의 신장 면에 있어 그 내역도 점차 달라지고 있다. 합성색소의 경우 식품용도에선 앞으로의 시장 확대가 어려운 상황이지만 섬유염색 및 잉크, 애완동물 식품 등에 준한 안정성이 요구되어지는 분야에 있어서 수요는 앞으로 늘어갈 것이나, 천연색소 역시 기술연구 개발이 이루어지면서 색소 적용범위가 점차적으로 늘어날 것으로 사료된다. 현재 치자황색소는 가격경쟁의 격화에 따라 금액 기준으로 약간 감소하고 있으나 수요 그 자체는 라면 등 식품을 중심으로 광범위한 시장을 형성하고 있다. 또한 치자황색소는 매염처리에 따라 색상이 거의 변하지 않는 단색성 염료이면서 매염처리를 하지 않고도 면직물 등의 식물섬유에 염색이 되는 직접 염료로서 그 시장가치가 높다. 염색한 치자 견포의 색상은 황색계로 나타나며 채도가 높아 그 자체로도 화려하지만 녹색, 주홍색을 표현을 위한 중복염의 기본색으로 사용된다. 그리고 치자청색소도 상기한 방법과 동일하게 수행하여 단백질 섬유에 염색한 결과 매염제 없이도 우수한 착색을 보였으며, 견뢰도도 우수하게 나타났다(28). 또한 냉과류의 합성착색료 대체품으로 신장하고 있는 스피롤리나 청색소와 가격경쟁력이 있어서 앞으로의 수요는 더 커질 수 있을 것으로 사료된다.

결론

치자 색소는 식품 뿐만 아니라 섬유의 염색에도 우수한 천연색소로서 가치가 있다고 사료된다. 앞으로 식품에 있어서 천연색소로의 대체가 당연한 과제이고 보면 제품에 있어 천연색소로써 가치를 인정받기 위해 Table 2에서와 같이 식용색소로서 조건들을 만족시킬 수 있는 기술개발은 계속 이루어져야 할 것이다. 식품용도 외에도 현재 사용되고 있는 천연색소들이 있지만 아직 그 양은 미비하다. 화장품용도의 경우에 배합되는 대부분의 색소는 석유계에

서 합성되는 타르색소다. 이에 비해 천연 색소는 식물에서 추출된 것으로서 타르색소가 나오기 훨씬 전부터 얻어졌으나 대량으로 생산되지 않고 그 안정성에 문제가 있어 화장품 등에 널리 사용되기 어려웠다. 천연색소의 가장 큰 맹점인 안정성 문제는 식품뿐만 아니라 화장품, 섬유 염색 등 거의 모든 부분에서 제약이 되므로 추후 천연염료 (특히 치자 염료)의 안정성을 증가시킬 수 있는 품질 개발과 생산 코스트 다운을 위한 연구는 전체 천연색소 시장의 성장에 필수불가결하다. 예로부터 독성이 전혀 없는 천연 화합물로서 식품의 착색 및 섬유염색에 사용되어온 천연 색소는 웰빙을 추구하는 시대정신과 맞물려 이제 새로운 발전의 전기를 맞고 있다.

치자의 열매에서 추출하여 얻어지는 치자 황색소는 카로티노이드계의 색소로서 주성분은 크로신과 크로세틴이며 pH와 열에 대해서 비교적 안정적인데 반하여 빛에 대해서는 조금 불안정하다. 치자에 함유되어 있는 황색색소는 색깔이 아름답고 비교적 오랫동안 보존되므로 천연색소로서 단무지, 전 등 식품에 착색제로서 사용되어왔다. 한편, 치자황색소 염색은 천연염색 중 항균성이 뛰어난 것 중의 하나로 매염을 하지 않아도 면이나 모시에 쉽게 황색 염색을 할 수 있어 섬유, 가구, 화장품 등에 쓰이고 있다.

요 약

치자나무 (*Gardenia jasminoides*)는 우리나라 남부 지방에 널리 분포하는 이리도이드 (iridoid)계 꼭두서니과의 수목으로서 그 열매인 치자는 예로부터 옷감의 염료, 식용 색소 및 한방 약재로 널리 사용되어 왔다. 치자에 함유된 주요 성분으로는 치자 과실에 이리도이드 배당체인 제니핀 (genipin: C₁₁H₁₄O₅)과 제니포사이드 (geniposide: C₁₇H₂₄O₁₀) 및 겐티오비오시드 (gentiobioside), 크로신 (crocin), 노나코산, 기르네노시드, 만니톨 등이 있고 잎에는 가데오시드 (gardeoside)가 포함되어 있다. 치자색소중 가장 대표적인 치자황색소는 매염처리에 따라 색상이 거의 변하지 않는 단색성 염료이면서 매염처리를 하지 않고도 면직물 등의 식물섬유에 염색이 되는 직접 염료로서 그 시장가치가 높다. 현재 치자황색소는 가격경쟁의 격화에 따라 금액 기준으로 약간 감소하고 있으나 수요 그 자체는 라면 등 식품을 중심으로 광범위한 시장을 형성하고 있다. 다음으로 치자청색소는 치자추출물을 효소반응이나 미생물 배양을 통한 가수분해에 의해 다량의 제니핀으로 전환하여 여러 아미노산과 함께 생산이 이루어지게 된다. 치자청색소는 단백질 섬유에 염색한 결과 매염제 없이도 우수한 착색을 보였으며, 견뢰도도 우수하게 나타났다. 또한 냉과류의 합성착색료 대체품으로 신장하고 있는 스피롤리나 청색소와 가격경쟁력이 있어서 앞으로의 수요는 더 커질 수 있을 것으로 사료된다. 치자적색소는 520-540 nm에서 최대흡광도를 나타내며, 이는 청색소와 마찬가지로 이리도이드 배당체를 효소 및 미생물로 가수분해한 구성물과 일차 아미노 그룹을 포함한 기질과 함께 반응함으로써 형성된다. 치

자 색소는 식품 뿐만 아니라 섬유의 염색에도 우수한 천연색소로서 가치가 있다고 사료된다. 따라서 앞으로 식품에 있어서 천연색소로의 대체가 당면한 과제이며 이를 위해 식용색소로서 조건들을 만족시킬 수 있는 기술개발은 계속 이루어져야 할 것이다. 천연색소의 안정성 문제는 식품 뿐만 아니라 화장품, 섬유 염색 등 거의 모든 부분에서 제약이 되므로 추후 천연염료 (특히 치자 염료)의 안정성을 증가시킬 수 있는 품질 개발과 생산 코스트 다운을 위한 연구는 전체 천연색소 시장의 성장에 필수불가결하다.

REFERENCES

- Park, S. E. (2004), A barrier of the pigment industry in food using coloring agents(I), *The monthly food industry* **22**(1), 65-83.
- Park, S. E. (2004), A barrier of the pigment industry in food using coloring agents(II), *The monthly food industry* **22**(2), 75-95.
- Watanabe, T. and S. Terabe (2000), Analysis of natural food pigments by capillary electrophoresis, *J. Chromatogr. A* **880**, 311-322.
- Han, Y. N., H. K. Oh, K. H. Hwang, and M. S. Lee (1994), Antioxidant Components of Gardenia fruit, *Kor. J. Pharmacogn.* **25**, 226-232.
- Akao, T., K. Kobashi, and M. Aburada (1994), Enzymatic Studies on the animal and intestinal bacterial metabolism of geniposide, *Biol. Pharm. Bull.* **17**, 1573-1576.
- Oshima, T., K. Sagara, T. Yoshida, Y. Y. Tong, G. Zhang, and Y. H. Chen (1988), Determination of geniposide, gardenoside, geniposidic acid and genipin-1- β -gentiobioside in Gardenia jasminoides by high-performance liquid chromatography, *J. Chromatogr.* **455**, 410-414.
- Chen, L., L. L. Ma, N. H. Park, and W. Shi (2001), Cariogenic Actinomyces identified with a β -glucosidase-dependent green color reaction to Gardenia jasminoides extract, *J. Clin. Microbiol.* **39**, 3009-3012.
- Tsai, T. R., T. Y. Tseng, C. F. Chen, and T. H. Tsai (2002), Identification and determination of geniposide contained in Gardenia jasminoides and in two preparations of mixed traditional chinese medicines, *J. Chromatogr. A* **961**, 83-88.
- Touyama, R., Y. Takeda, K. Inoue, I. Kawamura, M. Yatsuzuka, T. Ikumoto, T. Shingu, T. Yokoi, and H. Inouye (1994), Studies on the blue pigments produced from genipin and methylamine. I. structures of the brownish-red pigments, intermediates leading to the blue pigments, *Chem. Pharm. Bull.* **42**, 668-673.
- Touyama, R., K. Inoue, Y. Takeda, M. Yatsuzuka, T. Ikumoto, N. Moritome, T. Shingu, T. Yokoi, and H. Inouye (1994), Studies on the blue pigments produced from genipin and methylamine. II. on the formation mechanisms of brownish-red intermediates leading to the blue pigments formation, *Chem. Pharm. Bull.* **42**, 1571-1578.
- Park, J. E., J. Y. Lee, H. G. Kim, T. R. Hahn, and Y. S. Paik (2002), Isolation and characterization of water-soluble intermediates of blue pigments transformed from geniposide of Gardenia jasminoides, *J. Agric. Food Chem.* **50**, 6511-6514.
- Fujikawa, S., Y. Fukui, K. Koga, and J. I. Kumada (1987), Brilliant skyblue pigment formation from Gardenia fruits, *J. Ferment. Technol.* **65**, 419-424.
- Paik, Y. S., C. M. Lee, M. H. Cho, and T. R. Hahn (2001), Physical stability of the blue pigments formed from geniposide of Gardenia fruits; Effects of pH, temperature, and light, *J. Agric. Food Chem.* **49**, 430-432.
- Moritome, N., Y. Kishi, and S. Fujii (1999), Properties of red pigments prepared from geniposidic acid and amino acids, *J. Sci. food Agric.* **79**, 810-814.
- Yu, J. H., S. K. Yoo, and R. Yang (1975), Studies on the extraction of natural compounds from plants and microorganisms; part 2. extraction of orange-yellow pigment from defatted Gardenia, *Korean J. Food Sci. Technol.* **7**, 30-36.
- Jeong, H. S. and K. H. Park (1999), Storage stability of the conversion pigment from Gardenia jasminoides yellow pigment, *Korean J. Food Sci. Technol.* **31**, 106-109.
- Jeong, H. S. and K. H. Park (1998), Characteristics of the conversion pigment from Gardenia jasminoides yellow pigment, *Korean J. Food Sci. Technol.* **30**, 319-323.
- Kim, H. Y., S. H. Kim, K. H. Hong, C. W. Lee, K. S. Kim, S. C. Ha, and J. S. Jo (1999), Development of analysis method of Gardenia yellow as natural colorants and content survey in commercial foods by HPLC, *Korean J. Food Sci. Technol.* **31**, 945-951.
- Touyama, R., H. Inoue, T. Shingu, Y. Takeda, T. Ikumoto, H. Okuyama, and O. Yamamoto (1981), Red coloring composite and the method for its production, *U.S. patent*, US4247698.
- Kim, H. G. and S. J. Lee (1998), Production of Gardenia blue color from Gardenia waste by the *Bacillus subtilis*, *Korean J. Food Nutr.* **11**, 606-611.
- Jeong, H. S. and K. H. Park (1999), Conversion patterns of yellow pigment from *Gardenia jasminoides* by *Staphylococcus epidermidis* and *Lactobacillus plantarum*, *Korean J. Food Sci. Technol.* **31**, 1184-1187.
- Moritaka, W. (1984), Production of conversion product of Gardenia pigment, *Japan patent*, JP59020357.
- Yuusuke, M. (1989), Production of natural blue dyestuff having clear color, *Japan patent*, JP1179690.
- Yang, S. K. and K. B. Chun (1988), Producing method of blue pigment from a gardenia, *Korean patent*, KR8802317.
- Park, K. H., H. S. Jeong, S. J. Kim, and S. T. Jeong (1999), Producing method of greenish-blue pigment, *Korean patent*, KR99008765.
- Cho, M. H., T. R. Han, D. J. Joo, J. Y. Lee, and Y. S. Paik (2001), Method for producing blue pigment from *Gardenia jasminoides*, *Korean patent*, KR2001096213.
- Yukawa, C. and T. Ichi (2003), Colorant preparation of blue cape jasmine colorant with improved color tone, *World Patent*, WO03029358.
- Cho, Y. J., S. Y. Kim, J. Kim, E. K. Choe, S. I. Kim, and H. J. Shin (2006), One-step enzymatic synthesis of blue pigments from geniposide for fabric dyeing, *Biotechnol. Bioprocess Eng.* **11**, 230-234.