

특집

天然植物과 食用色素

지 형 준

서울대학교 천연물과학연구소

식물색소(植物色素)는 옛날부터 섬유나 공예품의 염료로서 뿐만아니라 식품이나 의약품 및 화장품의 착색제로 널리 쓰여왔으며 그 소재로서는 홍화(紅花), 주근(朱槿)의 꽃, 포도의 껍질, 카카오(Cacao), 치자(梔子), 토마토의 열매, 자소(紫蘇)의 잎, 쪽두선(茜根), 울금(薑黃), 당근(carrot)의 뿌리 등에서 얻었다.

근세에 이르러 석탄의 액화산업과 석유화학의 발달로 타르(tar)계의 아조(azo)색소와 키산틴(xanthine)색소가 합성되어 값싸고 색상이 선명하며 착색이나 염색하기 쉬운 것 때문에 인공 타르색소가 많이 쓰여지고 있다.

그러나 합성염료는 직접적으로는 인체에 대한 발암성과 간기능장애를 일으키며, 간접적으로는 환경오염으로 인한 피해를 일으키는 것들이 있어 타르계 색소에 대한 안전성을 재검토하게 되었으며 이를 대체할 수 있는 천연색소의 개발이 절실하게 되었다.

이에 따라 식용색소(food colorants)로 식품공업과 제약 및 화장품 산업에서 쓰일 수 있는, 보다 인체에 안전하며 색상과 색조가 좋고 착색과 염색이 쉬운 뿐만 아니라 퇴색이 잘 안되는 색소를 천

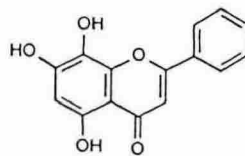
연물에서 찾으려는 연구가 오래전부터 추진되고 있다.

1. 식물색소의 화학

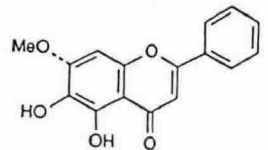
식물색소는 그 화학구조에 따라서 flavonoid, betacyanin, carotenoid, ketone, quinone, benzopyran, xanthone, porphyrin, phenazine, pteridine, phycobilin, tripyrrylmethan류 등으로 나눌 수 있다.¹⁻⁴⁾

1.1 Flavonoid

관속식물에 널리 분포되었으며 flavone과 이의 산화 또는 환원형 유도체를 기본으로하는 화합물군



Baicalein



Baicalein-7-methylether

1.5 Porphyrin

Pyrrrole 핵 네개가 methin(-CH=)네개와 락톤 양으로 연결된 화합물들이다. 엽록소와 혈색소가 대표적인 것으로 엽록소는 마그네슘(Mg)을 함유하며 식물의 광합성에 혈색소는 철분(Fe)을 함유하여 동물의 호흡작용 뿐만아니라 촉매역할도 한다.

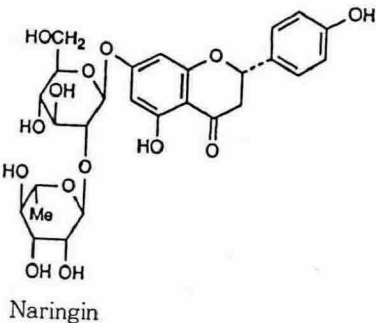
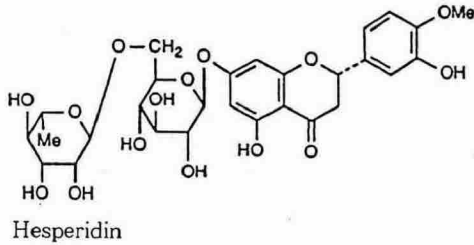
생체내에서는 이들이 단백질과 결합한 chromoprotein으로서 작용하고 있다.

2. 식물색소의 생산

2.1 감귤(橘皮 Citrus aurantium)

운향과에 속하는 상록과수로서 전세계의 온난한 지역에서 재배하고 있다. 감귤이외에 같은 속의 오렌지, 그레이프푸르트, 레몬 등의 과피도 이용된다.

감귤의 과피에는 수용성 황색색소인 β-citraurinin과 hesperidin 및 neohesperidin이 들어 있다. Hesperidin은 rutin, epicatechale, quercetin과 같이 모세혈관 강화작용이 있으며 이것의 인산 ester인 tetra 및 penta-phosphate는 항 hyaluro-



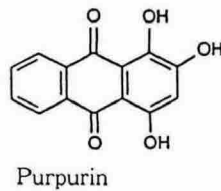
nidase작용이 있어 류마티스성 관절염에 유효하다.

감귤류의 과피에서 황색색소를 제조하려면 과피의 수침액에 에칠알콜을 가하여 방치해 두면 용해도의 차이로 수지상의 β-citraurinin이 석출된다. Flavone배당체는 과피를 세절하여 30% 에칠알콜로 온침하여 얻은 침액을 반량 이하로 농축한 다음 차가운 곳에 놓아두면 hesperidin의 결정이 생성된다. 또한 과피를 물에 담가 pectin질을 용출시켜 제거하고 2% NaOH 수용액이나 알콜성 NaOH를 부어 하루동안 침출시킨 다음, 침출액을 취하고 10% HCl을 가하여 석출된 침전을 여취한다. 이들 조결정을 에칠알콜로 재결정하여 정제한다.⁵⁾

2.2 쪽두선(茜根 Rubia akane)

쪽두선(茜根)과에 속하는 다년생초본으로 온대지방에 흔히 자라며 붉은 뿌리를 쓴다.

쪽두선이 뿌리에서 purpurin을 추출하려면 재료를 에칠알콜로 온침한 여액을 반으로 농축한 다음 차가운 곳에 놓아 두면 적갈색의 수지상 물질이 생성된다. 이것을 5% NaOH수용액으로 진탕추출하여 알칼리성 수층을 분취하고 약한 산성으로 하면 적갈색의 침전이 생성된다. 조결정을 80% 에칠알콜로 재결정하면 적색 침상결정인 purpurin을 얻을 수 있다.⁶⁻⁷⁾



2.3 단삼(丹參 Salvia multiorrhiza)

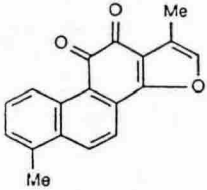
꿀풀과에 속하는 다년생 초본으로 중국이 원산지

이다. 붉은 뿌리의 표피에 적색 색소가 침착되어 있으며 한약재로도 쓰이며 혈관확장작용, 진정진통작용, 항균작용 등이 있는 것으로 알려졌다.

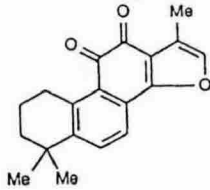
우리나라에서는 단삼을 대용할 수 있는 자원식물이 없으므로 씨를 도입하여 재배생산할 필요가 있다.

단삼에는 tanshinone I, II 및 cryptotanshinone과 같은 등적색 색소가 들어 있으며 이 색소들은 농황산에 의하여 청색이나 녹색 또는 갈색으로 변한다.

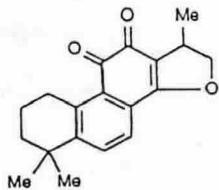
단삼에서 색소를 추출하려면 재료의 조말을 10배량의 벤젠으로 침출한 침액을 감압농축하여 농축액을 만들고 이 농축액을 에칠아세테이트에 녹인 다음 n-헥산을 조금씩 떨어뜨려 침전을 생성시킨다. 조결정을 에칠알콜로 재결정하여 등적색의 색소를 얻는다. 이 색소를 다시 실리카겔로 칼럼크로마토그래피하여 tanshinone I, II 및 cryptotanshinone 으로 각각 분리하기도 한다.⁸⁻¹⁰⁾



Tanshinone I



Tanshinone II

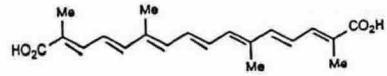


Cryptotanshinone

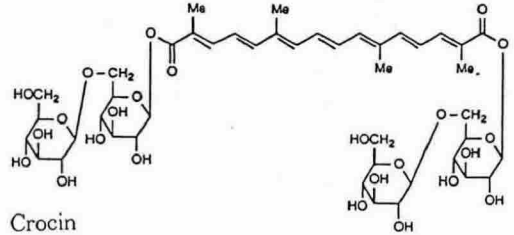
2.4 사프란(蕃紅花 *Crocus sativus*)

붓꽃과에 속하는 다년생 구근식물로서 유럽 남쪽과 소아시아 지방이 원산지이며 적색색소의 원료 및 관상용으로 재배한다. 색소는 사프란 꽃의 화주(암술머리)에 들어 있으며 carotenoid 색소이다.

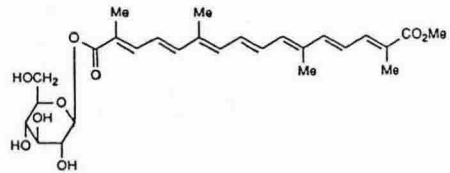
일본은 1886년에 구근을 드려와 재배하기 시작



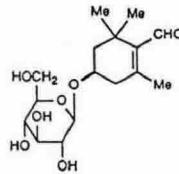
Crocetin



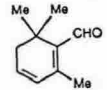
Crocin



Crocin 4



Picrocrocin



Safranal

하여 지금은 세계적인 주생산국이 되었다. 사프란은 따뜻한 곳에서 잘 자라지만 내한성이 비교적 강하므로 우리나라의 남부지방에서는 충분히 재배생산할 수 있을 것으로 생각된다.

화주는 꽃이 핀 2-3일 후에 채취하여 그늘에 말려 암갈색병에 저장한다. 사프란에는 carotenoid 색소로서 적갈색의 crocin이 2%, 고미배당체인 picrocrocin이 약 2%, 정유성분인 safranal이 0.4-1.3% 들어 있으며 약용으로 진정, 통경약으로 쓰일 뿐만 아니라 고급 화장품과 식품의 착색제로 쓰이는 고가의 식물색소이다.

Crocin을 추출하려면 화주를 에칠에테르로 침출하여 정유를 제거한 다음 처음에는 70% 다음에는 96%의 에칠알콜로 24시간 냉침한 침출액에 에칠에테르를 가하여 차가운 곳에 오래동안 놓아두면

처음에는 수지상 색소가 생성되고 용매가 날아 가면서 적갈색 색소인 crocin의 침상결정이 생성된다.¹¹⁻¹⁴⁾

2.5 울금(鬱金 *Curcuma longa*)

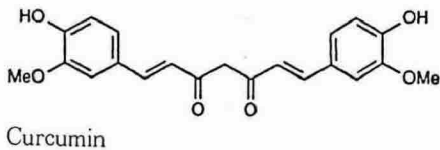
생강과에 속하는 다년생 초본으로 인도가 원산지이지만 고온 다습한 곳에서 잘 자라므로 인도 뿐만 아니라 동남아시아를 중심으로 열대 및 아열대 지방에서 재배한다. 우리나라에서도 시험재배한바 늦서리가 안 내리는 남부해안지방에서는 재배 생산할 수 있음을 알 수 있었다.

울금에는 황색색소로서 curcumin이 0.3% 들어 있고 특유한 향이 있는 정유로서 tumerone와 dehydrotumerone이 1-5% 들어있다.

울금의 근경을 수확하여 껍질질을 벗기고 다섯시간 정도 물에 삶아서 말린 다음 가루로 만든 것이 tumeric 이라고 하는 향신료로 카레가루의 주원료이다.

카레가루의 황색은 주로 tumeric에 의한 색으로 버터나 단무지의 착색에 쓰이며 한약재로서 이담, 혈변과 외상에 지혈제로 또한 산후회복제로도 쓰인다. 울금의 근경을 뜨거운 물로 추출한 추출액은 황색염료로 쓰이는데 옛날 근동제국에서는 indian saffron이라고 불리었다. 울금으로 염색하면 색조가 아름답고 순도가 높으며 매염제 없이 염색하기 쉬워 고대문명국에서 널리 쓰였었다.

Curcumin을 추출하려면 울금의 조말을 soxhlet 추출기에서 석유에틸로 16시간 추출하여 탈지한 다음 벤젠으로 6, 24, 48시간씩 세번 추출한 침출액을 합하여 감압농축하면 curcumin의 조결정이 약 1%가량 생성된다. 이 조결정을 칼럼크로마토그래피로 정제하면 순수한 curcumin을 얻을 수 있



다. Curcumin 색소는 알칼리성에서 적색으로 변하는 특성이 있으며 착색료로 쓸때에는 조결정인 curcumin을 이용하여도 무방하다.¹⁵⁻¹⁶⁾

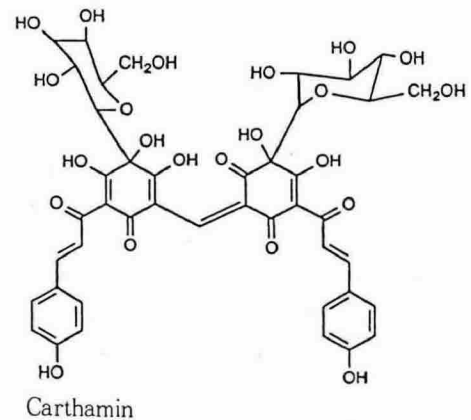
2.6 잇꽃(紅花 *Carthamus tinctorius*)

국화과에 속하는 에집트 원산인 1년생 또는 월년생 초본으로 옛날부터 유럽남부와 인도 및 중국에서 재배되었으며 우리나라에서도 재배할 수 있다. 꽃이 피기 시작하면 선홍색의 꽃잎을 따서 그늘에 말린다.

근래에는 씨(紅花子)에서 기름을 짜기 위하여 유료작물로 미국이나 호주, 아프리카에서도 재배하고 있다.

잇꽃에는 짙은 홍색 색소인 carthamin 외에 saflor-yellow가 들어 있다.

잇꽃에서 carthamin은 추출하려면 재료를 물로 침출하여 물에 잘 녹는 saflor-yellow를 완전히 우려낸 다음 꽃잎을 꼭 짜서 2-3일동안 발효시켜 적색으로 변하면 탄산나트륨(Na₂CO₃)수용액으로 carthamin을 용출시킨 알칼리성 수용액을 황산으



로 산성으로 하여 놓아두면 적색의 색소가 생성된다. 이 색소를 여취하여 건조한 다음 pyridine에 녹이고 여기에 증류수를 조금 가하여 놓아두면 carthamin의 결정이 석출된다. Carthamin을 묽은 염산에 녹여 몇시간 놓아두면 황색의 isocarthamin의 침상결정이 생성되며, 이것을 다시 가운 하거나 장시간 방치해 두면 천천히 carthamin으로 되돌아온다.¹⁷⁻²⁰⁾

2.7 지치

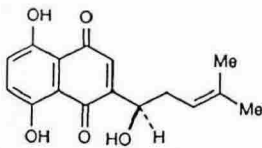
(紫根 *Lithospermum erythrorhizon*)

지치과에 속하는 다년생 초본으로 우리나라에 자생하며 재배하기도 한다. 씨로 번식시켜 2-3년간 키운 다음 뿌리를 캐어 물에 씻지 않고 그대로 말린다.

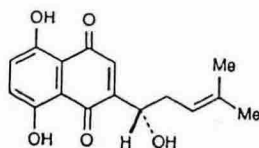
지치 뿌리에는 자색색소인 shikonin과 석유에텔에 잘 녹는 acetylshikonin이 함께 뿌리껍질에 들어있다. Shikonin은 berberine 보다 강한 항균작용과 발정억제작용이 있어 피부병이나 화상에 쓰이는 연고에 들어간다.

지치뿌리에서 shikonin을 추출하려면 재료를 세절하여 벤젠으로 냉침한 다음 침출액을 감압농축하여 흑자색의 농축액을 만든다. 이 농축액을 석유에텔로 냉침하여 석유에텔 가용부를 취하고 이를 2% NaOH 수용액으로 진탕추출하여 짙은 청색의 알칼리수층을 분취하고 이를 1% H₂SO₄로 약한 산성으로 하면 적색의 결정성분말인 shikonin이 생성된다. 조결정을 여취하여 물로 씻어 재결정한다.

Shikonin은 화장품의 착색뿐만 아니라 섬유의 염색료로도 많이 쓰이며, 최근에는 식물조직배양법



Shikonin



Alkannin

에 의하여 생물공업적으로 생산하기도 한다.²¹⁾

2.8 치자(梔子 *Gardenia jasminoides*)

꼭두선이과에 속하는 상록관목으로 우리나라 남부 해안지방에서 재배하고 있다. 치자나무의 꽃은 향료자원이며 잘익은 열매는 적색색소인 crocetin이 들어 있다. 치자에서 crocetin을 추출하려면 재료의 조말을 물로 침출하여 수용성인 황색색소를 분리한 다음 90%에칠알콜로 48시간 냉침한 알콜 침출액을 반으로 감압농축하고 에칠에텔을 가하여 냉장실에 놓아두면 수지상의 짙은 적색인 crocetin이 석출된다. Crocetin의 조결정을 80%에칠알콜에서 재결정하여 정제한다.²²⁾

식물색소의 자원이 되는 것은 감귤(橘皮), 꼭두선이(茜根), 잇꽃(紅花), 지치(紫根), 치자(梔子), 황금(黃芩) 등이며 종자를 도입하여 재배생산 할 수 있는 것으로는 단삼(丹參), 사프란(蕃紅花), 울금(鬱金) 등이다.

이외에 황색 색소로서 회나무의 꽃인 괴화(槐花)에서 quercetin, 여뀌과의 소리쟁이속(*Rhumex*)의 소리쟁이(羊蹄根), 대황속(*Rheum*)의 당대황(唐大黃) 등에서 oxyanthraquinone 유도체와 쪽속(*Percicaria*)의 쪽풀(靑擊)에서 청색색소인 indigo, 각종식물에서 anthocyanin과 chlorophyll, 자색색소로서 포도의 과피 oenin(cyclamin)과 오디(뽕나무열매)의 chrysanthemine과 cyanidin, 미국자리공 열매의 betacyanin 등이 적자색 색소의 자원이 될 수 있다.

한편 세균의 대사산물인 iodinin(*Chromobacterium* sp.), 진균류에서 citeoresin, spinulosin, phenicic(*Penicillium* sp.), 지의류에서 telephoric acid(*Zobaria* sp.) anthraquinone(*Cladonia* sp., *Solorina* sp., *Nephromopsis* sp.) 등을 들 수 있으며, 홍주(紅酒)에 쓰이는 모나스쿠스(*Mona-scus* sp)는 짙은 적색의 색소로서 중국의 광동지방에서 홍조(紅糟)라고하여 제조하고 자바 및 말레이시아 등에 수출하며, 지금은 육류의 착색제로 많이 쓰이

고 있다.

식물색소 자원으로는 황색, 적색, 갈색 및 자색 계통은 비교적 식물자원이 풍부하지만 청색과 녹색 계통은 자원을 개발하여야 할 것이다.

한편 천연식물색소는 색조나 색상의 안정성과 인체에 대한 안전성 즉 부작용 등이 충분히 검증되지 않은 것이 있으므로 앞으로의 연구개발이 필요한 분야라고 생각된다.

참 고 문 헌

1. 지형준, 원도희 : 국립보건원보, 10, 427 (1973)
2. 服部靜夫, 下郡山正己 : 生 色素, 朝倉書店, 東京 (1968)
3. Shibata K., Iwata S, and Nakamura M: Acta Phytochim 1, 105 (1923)
4. Tseug K.F., Chang.Y.: Acta Pharm. Sin. 6, 21 (1958)
5. Maclondon J.H.: J. Bioc. Chem., 11, 435 (1912)
6. Stenhouse J.F.: Ann, 130, 325 (1864)
7. Konda H.: Jap. Pharm. Soc., 19, 527 (1899)
8. Nakao M.: Bull. Shanghai Sci. Inst., 4, 103 (1934)
9. Nakao M and Hukushima, T.: Jap. Pharm. Soc, 54, 844 (1934)
10. Takiura K.: Jap. Pharm. Soc., 61, 475, 482 (1941); 63, 40 (1943)
11. Aschoff L.: Berliner Jahrb. 51, 142 (1918)
12. Decker F.: Arch. Pharm., 252, 139 (1915)
13. Karrer P. and Miki K.: Helv. Chim. Acta 12, 985 (1929)
14. Kareer P. and Salomon H.: Helv. Chim. Acta, 10, 397 (1927); 11, 513, 711 (1928); 16, 643 (1933)
15. Srinivasan K.R.: J. Pharm. Pharmacol., 5, 448 (1953)
16. Bose J.: J. Indian Chem. Soc., 44, 985 (1967)
17. Kamedaka D. and Perain A.G.: J. Chem. Soc., 47, 1415 (1910)
18. Kuroda C.: Jap. Chem. Soc., 51, 237, 276 (1930)
19. Kariyone T.: Jap. Bot., 10, 184 (1934)
20. Kimura Y. and Nishikawa H.: Jap. Pharm. Soc., 73, 25 (1953)
21. Machima T. and Kuroda C.: Acta Phytochim. Jap., 1, 43 (1922); 521, 1(1955)
22. Kuhn R., Winfstein A. and Wiegard W.: Helv. Chim, 11, 716 (1928)