

천연색소 추출공정에서 추출특성에 따른 목표색의 재현

탁은수 · 배민우 · 강승현 · 배유진 · 강수연 · 정수경* · 홍인권[†]

단국대학교 화학공학과, *김포대학 호텔조리과
(2010년 7월 10일 접수, 2010년 8월 27일 채택)

Presentation of Target Color with Extraction Variables in Natural Dyes Extraction

Eun-Soo Tak, Min-Woo Bae, Seung-Hyeon Kang, You-Jin Bae, Su-Yeon Kang, Soo-Kyung Jung*, and In-Kwon Hong[†]

Department of Chemical Engineering, Dankook University, Yong-in 448-701, Korea

*Department of Culinary Arts, Kimpo College, Kimpo 415-761, Korea

(Received July 10, 2010; Accepted August 27, 2010)

천연색소를 이용한 컬러의 재현은 현대의 웰빙 생활과 밀접한 연관성을 갖게 된다. 이 연구는 일상생활에서 자주 쓰이는 녹색 계, 황색 계, 그리고 적색 계의 컬러를 자연 상의 녹차, 치자, 흑미를 색소원으로 하여 목표 색을 설정하였다. 목표색의 명도(L), 색 좌표(a, b)의 정량적 수치 값을 지정하고 추출용매의 물성을 조절함으로써 목표 색에 가장 접근하는 색을 추출하여 표현하였다. 색소추출 공정에서 용매의 pH, 추출온도, 추출시간이 변수로 설정되었다. 치자의 경우 추출시간이 길수록 진한색이 추출되었다. 추출색소는 색차계를 이용해 색의 L-a-b좌표를 측정하여 목표 색과 비교하였다. 실험조건을 최적화함으로써 목표 색과 가장 색차 값(ΔE)이 적은 녹색, 황색, 적색의 CIE 기준 값을 제시하고 이 좌표에 맞는 색을 표현하였다.

The representation of color with natural dyes is closely related with the modern well-being life. This study is focused on the representation of target color of the blue, yellow, and red color system, these color sources were originated from the green tea, gardenia, and black rice respectively. The quantitative numerical value of brightness (L), color coordinates (a, b) were designated for the target color, the optimum color nearest to the target value was extracted with the solvent pH, temperature, and extraction time. The longer the extraction time had more thickening color in case of the gardenia. The L-a-b coordinate of extracted color were analyzed with the color difference meter and compared with the target color. The experimental variables were optimized to extract the color of the smallest ΔE with the target color. As a result, the CIE standard value was proposed and the color was represented.

Keywords: natural dyes, L-a-b coordinate, color difference, CIE standard

1. 서 론

최근 건강에 대한 관심과 웰빙 생활 패턴이 식품뿐만 아니라 의류 등, 색이 가미되는 모든 생활 소재에 천연색소가 적용되는 상황이다. 이는 최근 들어 합성색소가 인체에 미치는 독성으로 인하여 사용이 제한됨에 따라 나타난 경향으로, 천연색소는 오염이나 독성 폐기물로부터 비교적 자유롭고, 색 자체가 합성색소에 비해 시각적으로 따스하고 부드러우며 인체에 미치는 독성이 없어 알러지를 일으키지 않아 그 사용이 친환경적으로 평가 받는 중이다[1-3]. 천연색소는 전통적인 방법으로 추출 및 염색방법 등이 많은 발전이 이루어졌다. 천연 색소는 동물, 식물, 광물, 미생물 등으로부터 추출된 색소로 식용, 공업용, 천연염료용으로 널리 이용되고 있다. 하지만 천연색소는 여러 가지 요인에 의해 쉽게 변색되고 색소의 재료나 종류에 따라 추출방법이나 색소 추출양이 다르게 나타난다. 동일한 재료에서도 추출방법이나 사

용되는 첨가제 등에 의해 색이 다르게 나올 수 있다. 그렇기 때문에 천연색소 이용의 효율화를 위해서는 색소 및 식물의 종류에 따른 색소 추출방법, 색소의 안정성 등을 확인하고 추출방법이나 추출색소의 색원디지털 표현이 필요하다. 또한 디지털 표현은 관찰하는 사람과 환경에 따라 서로 다르게 느끼고 표현 될 수 있기 때문에 공통된 표준이 필요하기 때문이다[4-6].

본 연구주제는 색상에 의한 분류에 따라 적색, 황색, 녹색 계열의 색별로 대상 색 재료를 선정하였다. 선정재료에서 표현되는 대표색을 목표색(target color)으로 설정하고, 목표색의 명도(L), 색 좌표(a, b)의 정량적 수치 값을 지정하였다. 추출용매의 물성을 조절함으로써 목표 색에 가장 접근하는 색을 추출하여 표현하였다. 색소추출 공정에서 용매의 pH, 추출온도, 추출시간이 변수로 설정되었다. 치자의 경우 추출시간이 길수록 진한색이 추출되었다. 추출 색소는 색차계를 이용해 색의 L-a-b좌표를 측정하여 목표색과 비교하였다. 실험조건을 최적화함으로써 목표색과 가장 가까운 ΔE 값을 갖는 녹색, 황색, 적색의 CIE 기준 값을 제시하고 이 좌표에 맞는 색을 표현하였다.

[†] 교신저자(e-mail: khong@dankook.ac.kr)

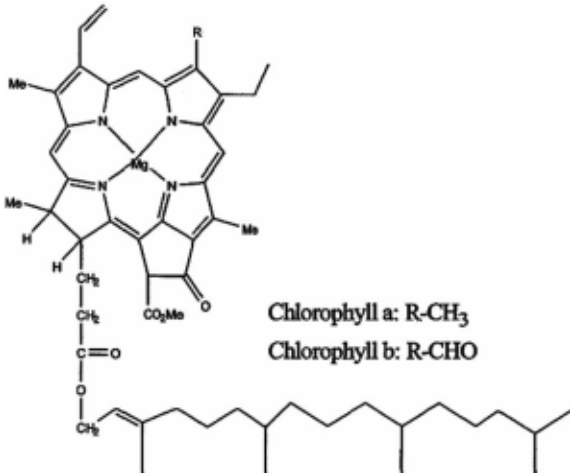


Figure 1. Molecular structure of chlorophylls[4].

2. 시료와 목표 색

2.1. 시료와 시약

2.1.1. 녹색소 원(Green Color Source)

녹차에서 추출되는 색소원은 엽록소(chlorophyll)에서 출발된다. 엽록소는 식물의 잎이나 줄기의 초록색 세포 내에 존재하며 식물의 광합성 작용에 역할을 한다. 엽록소의 구조형태는 클로로필a, 클로로필b, 클로로필c 및 클로로필d 등으로 분류된다. 보통 식물체에서는 주로 클로로필a와 클로로필b가 분포되며, 식물 조직 내 분포비율은 대략 3 : 1 정도로 알려져 있다. 클로로필a의 색깔은 청록색이며, 클로로필b의 색깔은 황록색이다. 클로로필c와 클로로필d는 해조류에 존재하는 것으로 알려져 있다. 클로로필의 포오피린 환(porphyrin ring)과 결합하고 있는 마그네슘은 두 개의 공유결합과 두 개의 배위결합에 의해서 결합되고 있다. 자연 상태에서는 이 클로로필들은 단백질, 또는 리포프로테인(lipoprotein)과 결합한 상태로 존재하는 것으로 알려져 있으며 분자구조는 Figure 1에 보이는 바와 같다[1].

2.1.2. 황색소원(Yellow Color Source)

황색소원은 치자의 카로티노이드(carotenoid)에 기인한다. 카로티노이드는 채소 및 과일 뿐만 아니라 수많은 조류와 어류의 외피의 색에도 존재하는 색소이다[7]. 카로티노이드계 색소는 황색, 황적색을 띠며 물에 녹지 않고 유지나 유지용매에 잘 녹는다. 카로티노이드는 색깔이 오렌지색, 노란색 또는 빨간색을 가지며 비 수용성으로 지방이나 지방성 용매에 잘 녹는다. 카로티노이드계는 분자구조가 서로 유사한 색소들의 총칭이기도 하다. 대체로 아이소프렌 구성단위가 8개가 결합하여 형성된 테트라텔판의 기본구조를 갖고 있으며, 그 분자구조 내에는 보통 7개 이상의 공액 이중결합이 있어 이 결합들이 색깔의 근원이 되고 있는 것으로 판단되고 있다.

치자 황색소가 속하는 카로티노이드(carotenoid)계는 다중이중결합의 카르복실산 탄화수소화합물로서 일반적으로 지용성이지만, 치자 황색소는 카로티노이드계에 속하는 크로세틴의 COOH기에 여러 가지 당이 결합된 배당체로 구성되어 있고, 그 중에서 수용성 크로신이 주성분으로 알려져 있다. Figures 2, 3은 치자황색소의 주성분인 crocin과 카로티노이드계의 대표적인 β -carotene 구조이다[8].

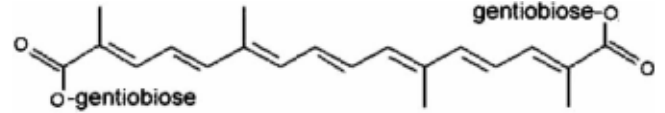


Figure 2. Variable structure of crocin[8].

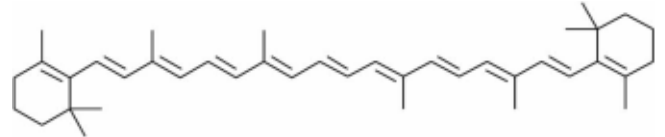


Figure 3. Variable structure of beta-carotene[9].

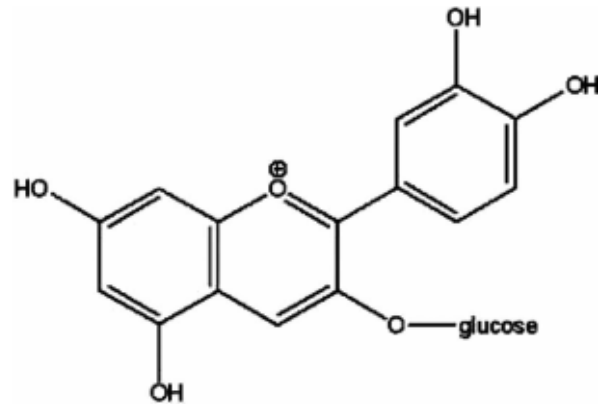


Figure 4. Molecular structure of anthocyanin[4].

2.1.3. 적색소 원(Red Color Source)

흑미(black rice)를 적색소 추출원으로 선정하였다. 선명한 붉은색은 수용성 색소들로 안토시아닌(anthocyanin)계 색소들이다. 대표적인 붉은색의 예로써 사과가 있으며 이것의 붉은 색은 cyanidin-3-galactoside 이고, 이것은 안토시아닌의 붉은 색소 계 중 하나이다. 흑미의 안토시아닌계 색소들은 고온이나 태양광선에 매우 안정하여 식용색소로도 많이 사용되고 있다[10-13].

안토시아닌은 보통 배당체로서 존재하며, 이들 배당체는 물에 잘 녹는다. 이 배당체는 산, 알칼리, 또는 효소에 의해서 쉽게 가수분해되어 아글리콘인 안토시아닌과 당류로 분리된다. 안토시아닌과 결합하여 배당체, 즉 안토시아닌을 형성하는 당류로서는 갈락토오스, 람노오스, 그리고 때로는 펜토오스 등이 검출되고 있다. 한편, 안토시아닌은 그 기본구조식에서 2의 위치에 있는 페닐기에 수산기의 수에 따라 펠라고니딘(pelargonidins), 사이아니딘(cyanidins), 델피니딘(delphinidins) 등으로 다시 분류된다.

안토시아닌 종류들 중 펠라고니딘(pelargonidin)이 가장 빨간색이 강하며, 다음 사이아니딘, 델피니딘의 순서로 청색이 짙어진다. Figure 4는 anthocyanin의 대표적 형태이다[4].

2.2. 목표색의 설정

녹차 치자 흑미에 대하여 추출색 중 대표적인 색을 목표색으로 정하고 그 색의 L-a-b좌표를 목표색 좌표로 설정하였다. 목표색의 명도 지수 L*, 색좌표 지수 a*, b*값을 측정된 색은 Table 1과 같다[14].

Table 1. Target Color and Its Brightness (L) and Color Coordinate (a, b)



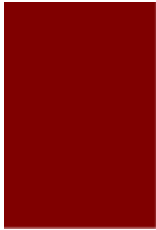
Color source	Green tea	Gardenia	Black rice
Color			
L-a-b value	L:38 a:-12 b:35	L:62 a:64 b:86	L:15 a:49 b:20

Table 2. Stepwise Procedure of Dye Extraction from Each Dye Source Materials

Source material	Extraction procedure
Green tea leaves	① Grinding of 15 g green tea leaves. ② Preparing 100 mL solution of pH 3, 7, 11 at 30, 50, 70 °C. ③ Mixing green tea leaves with each solution. ④ Filtering of green tea leaf solution. ⑤ Measuring the color difference of dye solution.
Gardenia	① Grinding of 15 g gardenia leaves. ② Preparing 100 mL solution of pH 3, 7, 11. ③ Immersing gardenia in each solution 50 °C. ④ Filtering of extracted solution after 30, 50, 70 min respectively. ⑤ Measuring the color difference of dye solution.
Black rice	① Grinding 15 g black rice. ② Preparing 100 mL solution of pH 1, 3, 5, 7, 10, 11. ③ Immersing black rice powder at each 50 °C solution ④ Filtering of °C solution after 30 min extraction. ⑤ Measuring the color difference of dye solution.

3. 실험 방법

녹차, 치자 그리고 흑미로부터 천연색소를 추출하기 위해서 실험변수로 pH, 추출온도, 추출시간이 설정되었다. 이들 실험변수들은 색소 원 물질특성에 따라 실험변수가 약간씩 다르게 적용되었다. 실험과정에서 용액의 규격은 산성, 중성, 염기성에 대하여 시약을 달리 사용하였다. pH 7에 대하여 중류수가 사용되었으며, pH 3에 대하여 HCl 10 M을 희석하여 사용하였으며, pH 11에 대하여 KOH 10 M 시약을 희석하여 사용하였다. 각 색소 원 물질별 색소추출과정은 Table 2의 단계적 추출방법이 적용되었으며, 색소 원 물질별 특성에 따라 조금씩 단계의 변화가 있었다.

추출된 색소용액은 색차계(Minolta CR-300, CT-310)에 의해 L-a-b 좌표의 수치 값을 각각 측정하였다. 측정결과는 실험 변수별로 Tables 3~5에 수록되어 있다.

4. 결과 및 고찰

4.1. CIE 표준색 설정

색을 나타내는 방법으로 기본적인 세 가지 속성이 색상, 명도, 채도이다. 색상은 빨강, 노랑, 녹색 등의 색조를 기본적인 종류로 하고, 이 종류별 색을 고려하여 나열하면 색상환이 된다. 즉, 빨강, 노랑, 녹색, 파랑, 보라와 같이 스펙트럼 순으로 나열되며, 빨강과 보라 중간인 붉은

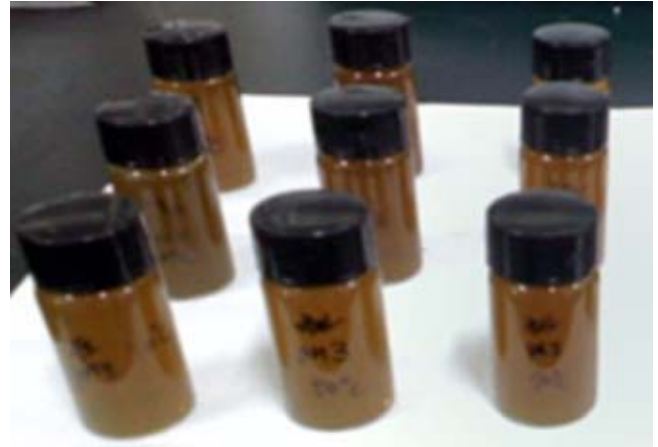


Figure 5. Sample solution of green tea leaves extractants.

자주를 가미하여 연속시킨 색상환을 구성할 수 있다.

명도는 색의 밝기 정도로 JIS에서는 검정과 백색을 양극으로, 중간에 회색을 넣어 9단계로 명도의 기준을 설정하고 있다. 채도는 색의 선명도 또는 색감의 강약정도를 나타낸다[15].

색을 나타내는 기준이 가장 많이 이용되고 있는 것이 CIE L-a-b이며 본 실험에서도 이 시스템을 적용시켰고, 이는 색 공간에서 ΔL^* , Δa^* , Δb^* 를 이용하여 색차 ΔE^* 를 구하는 방법이다[16]. 일반적인 CIE L-a-b 기반 색차를 나타내는 값은 다음과 같다.

- Color difference : $\Delta E^* = (\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2})^{1/2}$ (1)
- Red-Green : $\Delta a^* = a_2^* - a_1^*$ (2)
- Yellow-Blue : $\Delta b^* = b_2^* - b_1^*$ (3)
- Brightness : $\Delta L^* = L_2^* - L_1^*$ (4)

색차 식(color difference formula)을 사용함으로써 계산된 색차 간 차이 값을 최소화하고 기기 측정치의 결과를 목표색과 높은 상관관계를 유지할 수 있다[17].

4.2. 추출색소의 색차정량화

녹차 잎으로부터 추출된 천연색소용액은 진한 녹색을 띠었다. 실험변수인 pH차이에 의한 결과는 육안으로 보기에는 큰 변화를 감지할 수 없었으며 온도변수에 대하여는 온도가 높아질수록 녹색이 짙게 나오는 것이 확인되었다. 녹차 잎으로부터 추출된 색소 용액의 시료가 Figure 5에 나타나 있다.

시료는 실험변수별로 약간씩 다른 색으로 추출되었지만 육안으로 식별하기에는 차이를 나타내기 어렵다. 따라서 실험변수별로 추출된 색소용액의 색차계 분석 결과를 Table 2에 수록하였다. pH 3, 7, 11에 대하여 온도를 30, 50, 70 °C 조건으로 추출했을 때 색차계 좌표의 L-a-b좌표 값이 L에 대하여 최소 16.85 최대 41.65로 나타나 목표색의 38이 이 값들 사이에 존재하므로 목표 색 좌표의 L값을 찾는 것이 가능하다. Table 3에서 실험 결과의 a값은 최소 -4.54 (pH = 7, T = 50 °C)에서 최대 6.14 (pH = 7, T = 70 °C)로 나타났다. b는 최소 24.59 (pH = 11, T = 30 °C)와 최대 66.24 (pH = 11, T = 70 °C)로 나타났으며, 식 (1)에 각 값을 대입하여 색차값(ΔE)을 계산한 결과 $\Delta E = 11.21485$ 에서 목표 색의 색차 값이 가장 비슷한 결과를 나타냈다.

치자의 경우 Table 4에 보인바와 같이 실험변수 pH 3, 7, 11에 대해

Table 3. L-a-b Numerical Value of Green Tea Extractant

Exp. condition		Experimental			Color difference			ΔE^*
pH	T (°C)	L	a	b	L	a	b	
3	30	41.36	0.996	59.93	3.36	12.996	24.93	28.31414
	50	40.31	-0.02	57.83	2.31	11.98	22.83	25.88562
	70	26.48	2.02	40.7	-11.52	14.02	5.7	19.02001
7	30	36.48	4.61	55.08	-1.52	16.61	20.08	26.10381
	50	30.43	-4.54	31.42	-7.57	7.46	-3.58	11.21485
	70	35.13	6.14	52.65	-2.87	18.14	17.65	25.47193
11	30	16.85	-1.13	24.59	-21.15	10.87	-10.41	25.95857
	50	30.08	4.03	46.74	-7.92	16.03	11.74	21.3896
	70	31.42	2.77	66.24	-6.58	14.77	31.24	35.17651

Table 4. L-a-b Numerical Value of Gardenia Extractants

Exp. condition		Experimental			Color difference			ΔE^*
pH	T (min)	L	a	b	L	a	b	
3	30	61.6	63.81	81.73	-0.4	-0.19	-4.27	4.292901
	50	41.54	53.01	64.33	-20.46	-10.99	-21.67	31.76445
	70	32.66	49.47	49	-29.34	-14.53	-37	49.40604
7	30	25.31	40.41	36.41	-36.69	-23.59	-49.59	66.04402
	50	41.77	53.48	64.79	-20.23	-10.52	-21.21	31.14141
	70	23.73	34.31	33.69	-38.27	-29.69	-52.31	71.29113
11	30	48.65	58.89	76.64	-13.35	-5.11	-9.36	17.08637
	50	43.55	56.32	67.85	-18.45	-7.68	-18.15	26.99643
	70	47.81	56.1	75.19	-14.19	-7.9	-10.81	19.50954



Figure 6. Dye solution extracted from gardenia with pH and extraction time.

여 온도 50 °C에서 30, 50, 70 min의 추출시간에 대하여 L-a-b좌표 값이 각각 다르게 나와 있다. 치자의 추출물들은 투명한 붉은색을 띄었으며 추출시간이 길수록 색이 진하게 추출되었다. 황색계의 L값에 대하여 pH = 7, t = 70 min에서 최소 23.73을 나타냈으며 pH = 3, t = 30 min일 때 최대 61.6을 나타냈다. a에 대하여 최소값으로 pH = 7, t = 70 min에서 34.31 최대값 pH = 3, t = 30 min에서 63.81, b는 pH = 7, t = 70 min에서 최소 33.69, pH = 3, t = 30 min에서 81.73의 최대값을 보였으며 목표색과 실험값과의 색차 값이 L = -0.4, a =



Figure 7. Dye solution extracted from black rice with pH.

-0.19, b = -4.24로 $\Delta E = 4.292901$ 을 나타내었다. Figure 6은 pH와 추출시간변수에 따라 추출되는 치자의 용액상태에서 색의 변화를 보여 준다.

흑미의 경우 변수(pH와 용매종류)에 따라 추출된 색소용액의 사진이 Figure 7에 보인다. 추출색소 용액은 진한 보라색으로 보이며, 메탄올과 물을 용매로 사용한 경우와 메탄올만 단독용매로 각각 나타내진다. 사진에서 왼쪽 추출용액은 메탄올만으로 추출한 용액이고 오른쪽은 메탄올과 극성용매인 물을 혼합해서 추출한 용액이다. 사진의 색

Table 5. L-a-b Numerical Value of Black Rice Extractants

pH/solvent		Experimental			Color difference			ΔE^*
pH	T (min)	L	a	b	L	a	b	
1		10.46	51.59	18.04	-4.54	2.59	-1.96	5.582231
3		16.61	51.48	25.39	1.61	2.48	5.39	6.147731
5		1.85	27.24	3.12	-13.15	-21.76	-16.88	30.5181
7		8.28	50.38	13.56	-6.72	1.38	-6.44	9.409378
10		2.03	18.93	3.1	-12.97	-30.07	-16.9	36.85154
11		0.27	6.67	0.4	-14.73	-42.33	-19.6	48.91791
MeOH + H ₂ O		62.17	31.98	13.45	47.17	-17.02	-6.55	50.57264
MeOH		7.75	56.95	12.95	-7.25	7.95	-7.05	12.86342



Figure 8. Dye solution extracted from black rice.

에서도 보이듯이 오른쪽 용액이 더 진하게 보이며 이는 색소에 포함된 안토시아닌의 효과로 안토시아닌 수용성 색소이기 때문인 것으로 사료된다. Figure 8에서 용매변화에 따른 흑미색소 추출용액의 색차를 보여준다.

Table 5에서 흑미의 적색계의 L-a-b좌표 값을 보면 pH = 11에서 L = 0.27로 최소값 pH = 3에서 L = 16.61의 최대값을 보였다. 흑미의 목표색에 대한 L값은 15이므로 목표 값이 이 범위 안에 포함되어 있다. a값은 pH = 11에서 최소 6.67, pH = 1에서 최대 51.59로 나타났다. b의 경우 pH = 11에서 0.4의 최소값과 pH = 3에서 25.39의 최대값을 나타냈다. 흑미의 목표색에 대한 a와 b의 값이 각각 49와 20으로 범위 내에 포함되는 것을 알 수 있다. 목표 색과의 색차 값이 L = -4.54, a = 2.59, b = -1.96으로 pH = 1일 때 $\Delta E = 5.582231$ 이었다.

따라서 이들 3가지 목표색에 대해 정확히 일치하는 L-a-b좌표의 디지털 값을 찾기에는 많은 실험횟수가 요구되는 사항이다. 하지만 이 실험에서 L-a-b좌표 값을 목표값과 차이를 줄이면서 실험조건을 추적해 나감으로써 목표색을 재현할 수 있는 가능성이 충분히 확보될 수 있는 것으로 평가되었다.

5. 결 론

녹색계, 황색계, 그리고 적색계의 컬러를 자연상의 녹차, 치자, 흑미를 색소 원료로 하여 목표색을 설정하고 색소추출공정에서 용매의 pH, 추출온도, 추출시간이 변수로 설정되었다. 각 색소에 응답 변수를

조절함으로써 목표 색에 가까운 색차 값(L-a-b)을 갖는 대표 색을 추출하였다. 추출된 색소의 색차 값에 의해 목표색의 디지털 값은 색을 녹색계는 $\Delta E = 11.21485$, 치자색은 $\Delta E = 4.292901$, 흑미색은 $\Delta E = 5.582231$ 로 재현할 수 있었다.

참 고 문 헌

1. M. S. Park and I. K. Hong, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **13**, 844 (2002).
2. S. Ali, *Journal of Cleaner Production*, **17**, 61 (2009).
3. Arsheen, *Journal of Saudi Chemical Society*, **14**, 69 (2010).
4. E. S. Kim, LOHAS sitology, MJ Media, p. 253 (2007).
5. E. Y. Kim, Chemistry of Fluit Colorants, Sungkyunkwan University, Master's Dissertation, p. 19 (2006).
6. Y. Shin and H. Choi, *Journal of the Korean Society of Clothing and Textiles*, **23**, 140 (1999).
7. J. E. Steffen, Carotenoid-based dewlap color as a visual signal in social communication of brown anoles, p. 7 (2007).
8. H. J. Shin, *Korean Society for Biotechnology and Bioengineering Journal*, **22**, 5 (2007).
9. K. B. Lee, Food Analysis, Yu Han Publishing Co, p. 305 (2002).
10. I. Iglesias, *Scientia Horticulture*, **119**, 32 (2008).
11. Ministry for Food, Agriculture, Forestry and Fisheries, Produce Statics, p. 145 (1999).
12. K. Y. Lee, Detection and Extraction Condition of Physiological Functional Compounds from Cereals, PaiChai University, Master's Dissertation, p. 10 (2002).
13. G. Y. Kim, P. S. Park, W. W. Kang, M. R. Park, and J. K. Kim, *Korean Journal of Food Preservation*, **4**, 311 (1997).
14. Y. S. Shin, *Journal of the Korean Society of Clothing and Textiles*, **23**, 386 (1999).
15. S. Y. Lee, Basic knowledge of Dyeing Process, Dyetech, pp. 160 ~ 161 (2005).
16. J. Y. Kim, *Journal of the Korean Society of Dyers and Finishers*, **17**, 19 (2005).
17. J. Y. Kim, Colour differences of standard Textile samples with their lightness levels, Youngnam University, Master's Dissertation, pp. 1 ~ 5 (2005).