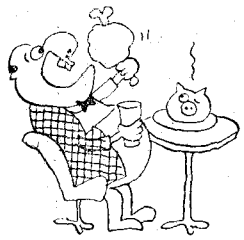
# 食用天然 着色料



文 範 洙
(國立保健研究院 食品工科課長)

食品의 着色에는 現在 主로 食用타알色素가 利用되고 있다. 그러나 타알色素가 出現되기 以前에는 天然着色料에 依存하였고 치자같은 것은 지금도 계속 使用되고 있다.

타알色素는 그 數가 大端히 많으나 食品添加物로서 利用할 수 있는 것은 無毒한 것으로 認定되는 極히 一部分의 色素뿐이다.

食品添加物中에는 지금까지 安全하다고 생각되던 것이 科學의 發達에 따라서 그 安全性이 疑問視되고, 食品에 使用하기에는 不適當한 것으로 烙印찍히게 되어 食品添加物 目錄에서 削除되는 것이 잇달아 생겼는데 그 中에서도 特히 食用타알色素는 約 10年 사이에 相當히 여러가지가 削除되어 現在 우리나라에서 許容되어 있는 것은 타알色素 8種과 타알色素의 알미늄레이크色素 7種 뿐이며 油溶性타알色素는 하나도 없다.

따라서 食品加工에 있어서 天然着色料에 對한 關心이 漸次 높아지고 있는 것은 어쩔수없는 추세라고 하겠다.

이러한 天然着色料에의 關心의 背景은 그安全性에 있는 것이 明白한데 이는 天然色素의 大部分이 옛부터 人類가 食用으로 하거나 或은 飮食物着色에 使用한 것이고 그러한 經驗에서 安全하다고 認定되어 왔기 때문이다.

이와같이 지금 食品着色料로서 다시 close up되고 있는 天然色素는 우리나라에서는 食品衛生法上 化學的合成品으로서의 拘束을 받지 않는 天然資源의 粉末이거나 抽出物을 가르킨다. 이것은 日本도 비슷하지만 外國의 여러나라에서와 FAO/WHO 合同食品添加物委員會에서는 "天然物을 直接 資源으로 한 것" 뿐만 아니라 "天然物에 含有되어 있는 色素를 合成한 것"도 天然色素의 範疇에 包含시키고 있다.

이러한 天然色素에 對하여 綜合하여 보면 大略 表 1과 같다.

이러한 것들 中에는 우리나라에서 化學的合成品으로 指定·許可되고 規格이 마련되어서 食品添加物公典에 收載되어 있는 것(이들에게

<表 1>

## 主要 食品用 및 關聯天然色素

| 化學分類 | 純色素名 | 製法：主原料 | 一般色素名 | 指定(規格)例 | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | W | E | F | 日 | 韓 |
| Carotene類 | β-Carotene | 合成 | B-Carotene | ◎ | ○ | ○ | 公 | 公 |
| | α-,γ-Carotene | 抽出 | 天然Carotene | ○ | ○ | ○ | | |
| | Lycopene | (抽出：tomato) | (도마도色素) | | ○ | | | |
| Xanthophyll | Kryptoxanthine<br>Rubixanthine, Lutein<br>Rhodoxanthine<br>Flavoxanthine<br>Violaxanthine | 抽出：綠葉 | 天然Carstinoid | ○ | | | | |
| | Canthaxanthine | 合成 | | ◎ | ○ | ○ | | |
| | Capsanthine | 粉末, 抽出: paprika | paprika色素 | ◎ | ○ | ○ | | |
| | β-apo-8′-Carotenal | 合成 | | ◎ | ○ | ○ | | |
| Carotenoid酸 | β-apo-8′-Carotenoic acid ester(methyl, ethyl) | 合成 | | ◎ | ○ | | | |
| | Bixin | 抽出 | Annatto | ◎ | ○ | | | |
| | Norbixin | 抽出, 誘導→bixin | 水溶性 annatto | | ○ | | 公 | 公 |
| | Crotin(配糖體) | 抽出:山梔子 Soffron | | ○ | ○ | ○ | | |
| | Crocetin | 合成, 誘導→crotin | | | | | | |
| Porphyrine | Chlorophyll | 抽出：綠葉(蛋糞) | 葉綠素 | ◎ | ○ | ○ | | |
| | 銅 Chlorophyll | 誘導 | | ◎ | ○ | | 公 | |
| | 銅 Chlorophylline鹽 | 誘導 | | ◎ | ○ | | 公 | 公 |
| | 鐵 Chlorophylline鹽 | 誘導 | | | | | 公 | 公 |
| | Hemoglobin, Myoglobin | | 血色素, 筋肉色素 | | | | | |
| Phycopyrine | Phycoerythine | 抽出：紅藻類 | | | | | | |
| | Phycocyanine | 抽出：藍藻類 | | | | | | |
| Vitamin $B_2$ | Riboflavin | 合成, 天然 | | ◎ | ○ | ○ | 公 | 公 |
| | 〃 燐酸에스텔鹽 | 誘導 | | | | | 公 | 公 |
| | 〃 酪酸에스텔 | 誘導 | | | | | 公 | |
| Diketone | Curcumin | 抽出：鬱金 | Tumeric (Curcuma) | ◎ | ○ | ○ | | |
| Indol | Indigo | 合成, 抽出誘導 | 藍 | | | | | |
| Phenoxazone | Orcein, Litmus | 抽出誘導：地衣類 | Orchil (Litmus) | ○ | ○ | | | |
| Azaphyron | Monascin, Monascorubin | 抽出：紅麴 | Monascus色素 | | | | | |
| | Monascamine | | | | | | | |
| | Monascamine proteid | | | | | | | |
| | Hematoxylin | 抽出酸化：Log wood | | | | | | |
| | Brazyline | 抽出酸化：Brazyl wood | (蘇木) | | | | | |
| Naphthoquinone | Alkannin | 合成抽出： | Alkannet | | | | | |
| | Shikonin, Acetylshikonin | 抽出：紫根 | | | | | | |
| Anthraquinone | Alizarin, purpurin | 合成(抽出：茜根) | | | | | | |
| | Carmic acid | 抽出： | Cochineal | ○ | ○ | ○ | | |
| | 〃 〃 ammonium鹽 | 抽出誘導 | | | ○ | | | |
| | 〃 〃 lake | 誘導 | Carmin | | | ○ | | |
| | Laccaic acid | 抽出：Shellac | Lae色素 | | | | | |
| Chalcone | Carthamum (Carthemin) | 抽出：紅花 | 紅 (Safflower | | | | | |
| | (Safflower yellow) | 〃 〃 | yellow) | | | | | |
| | Isoliquiritin | 抽出：甘草根 | | | | | | |
| Flavonol | Querectin,—配糖體 | 抽出： | | | | | | |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Myricetin—配糖體 | | | |
| Polyphenol | | 抽出：CaCaO豆 | CaCaO色素 | |
| | (Catechin, Tannin) | 抽出誘導 | Tannin赤 | |
| Anthocyan | (Anthocyanidin配糖體) | 抽出：berry類 | (Fruit juice) | ◎ ○ ○ |
| | | 抽出：포도果皮 | Grape skin extract | ○ |
| | | 抽出： | | |
| | | 抽出：紫蘇葉里豆 | | |
| Betacyanin | Betanin(Betanidin配糖體) | 抽出：Beet red | Beet reed | ◎ ○ ○ |
| (polyol) | Caramel | 食品糖褐變 | Caramel | ◎ ○ ○ |

※ 指定(規格)例중 W는 WHO. E는 EEC. F는 FDA의 略字임.

는 「公」표 하였음)도 있고 FAO/WHO의 規格이 있는 것(그中에서 安全性評價가 끝나고 許容量이 決定되어 있는 것은 「◎」표), EEC 및 美國 FDA等에서 許可되어 있는 것(○」표)等이 있으나 各國의 指定은 統一되어 있지 않고 特히 天然抽出物은 品名과 그 定義가 各樣다.

## 主要 食用天然着色料

天然着色料中에서 主要한 것의 特性과 使用法等에 對하여 紹介한다.

### Annato (Bixin)

中南美原產의 灌木인 Bixa Orellana Linn가 原木이며 現在 페루, 에콰돌, 부라질, 칠레, 멕시코, 켄여, 쟈마이카 等 熱帶·亞熱帶地方의 各地에서 栽培되고 있다. 色素成分은 이나무의 種子皮部에 存在하므로 種子를 食用油로 抽出하면 油性안나도抽出을 얻는다. 이抽出物의 主成分이 카로티노이드系色素인 Bixin이다.

天然 Bixin은 그림 1과 같이 cis型의 構造를 갖이며, 融點은 198°C, 光線에는 不安定하다. 물에는 녹지 않으나 methanol, ethanol에는 若干 녹으며 油脂, propyleneglycol, Chloroform, ether alkali水溶液에는 녹는다.

Bixin의 methyl ester 部分이 加水分解된것이 Norbixin인데 이 나무의 果實을 水酸化 알칼리液과 加熱, 抽出하여 얻는 水溶性안나토의 主成分이다. Norbixin의 兩端에 있는 Carboxyl基가 칼륨이나 나트륨塩으로 된것이 Norbixin Kalium 또는 Norbixin Natrium이다. Norbixin의 알칼리塩은 물에 잘 녹는데 塩의 形態가 되어있으므로 化學的合成品에 該當하게 되어 우리나라에서는 1972年 1月 5日에 "水溶性안나토"라는 各稱으로 食品添加物로 指定되었다.

Bixin은 油溶性이므로 植物油에 녹인 것, paste狀으로 된 것, 그대로 微粉末로 한것 等의 商品이 있어서 油性食品에 使用되고 있다. 그 使用量은 Bixin 10%含有製品으로서 마아가린에 對하여는 0.0025%, 버터크림에 對하여는 0.02%程度 添加한다.

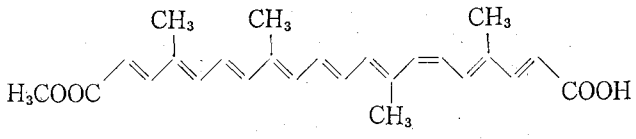
水溶性안나토는 歐美에서는 옛부터 치즈에 使用되었으며 Cheese colour라는 別名까지 있는 程度이다. 그 外에 食用赤色 3號等과 併用으로 원나소세지의 케싱에 使用되는데 染色性이 좋고 耐菌性이 크므로 重用되고 있다.

한편 annato는 여러가지 動物實驗 結果 그 安全性이 認定되고 있어서 通常使用量으로는 毒性이나 發癌性도 없는 것이 밝혀졌다.

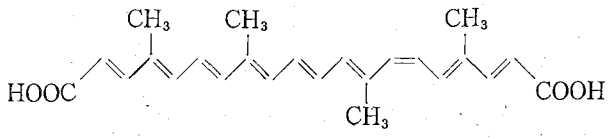
### 鬱金(Tumeric, Curcumn)

鬱金은 藥典에 收載되어 있는 生藥일 뿐만 아니라 카레粉의 主原料이기도 하다. 熱帶, 亞熱帶아세아等에서 栽培되는 生姜科의 多年生草木인 Curcuma Longa L.等의 根莖으로서 그 中에 3~6% 含有되어 있는 黃色色素의 主成分이 Curcumin이며 植物界에서는 드물게 보

그림 1



$C_{25}H_{30}O_4$ Bixin의 구조



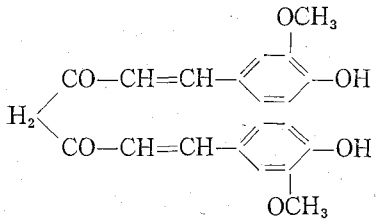
$C_{24}H_{26}O_4$ Norbixin의 구조

는 diketone構造를 갖는 色素이다.

Curcumin은 融點이 183°C이고 물과 Ether에는 녹지 않으나 ethanol, propylene glycol, 氷醋酸等에는 녹는다. alcohol 溶液은 鮮黃色이며 綠色螢光이있다. 또 이 溶液은 中性이나 酸性에서는 黃色이지만 알칼리性에서는 赤褐色이 된다. 鐵이온에 依해서 變色하기 쉽고 特有한 맛과 芳香이 있다.

製品으로서는 물에 녹지않기 때문에 粉碎한 것뿐인 粉末型이 있는데 이것은 主로 카레粉이나 단무지에 使用된다. 또 色素를 propylene glycol로 抽出한 液狀型도 있는데 이것은 鬱金의 芳香과 맛과 propylene glycol의 쓴맛(苦味)에 留意하여 使用하여야 한다. 또 耐還之性, 染着力(特히 蛋白質에 對하여)은 좋으나 耐光性, 耐熱性, 耐鐵이온性이 弱하므로 使用上 원나의 外染, 果實의 시럽저림. 水產加工에 適合하다. 또 annato의 色調調整劑로서 annato와의 混合色으로 使用되는 수도 있다.

이것도 옛부터 食品의 着香과 着色에 使用되었고 EEC나 美國 FDA의 天然系着色料 list에도 올라있는 安全性이 認定된 着色料이다.



$C_{21}H_{20}O_6$ Curcumin의 構造

**Cochineal (Carmic acid)**

사보텐 Nopalea Coccine Ilifera에 寄生하는 벌레의 一種인 Coccus Cacti Coccine Ilifera의 雌體의 乾燥粉末을 Cochineal이라고 하는데 主產地는 멕시코, 中南美의 砂漠地帶이다. 그 外에도 西印度諸島 카나리아群島, 알제리아, 스페인 等에서도 產出된다. 이 Cochineal 色素의 主成分은 Anthraquinone系化合物인 Carmic acid이며 Cochineal에 普通 10~15% 含有되어 있다.

Carmic acid는 暗赤褐色 또는 鮮紅色의 粉末이며 물, 알코올, 稀알칼리, 稀酸에 녹으며 石油에텔, 벤젠, Chloroform等에는 녹지 않는다. 溶液의 色調는 液性에 따라서 달라져서 稀酸性에서는 橙色, 中性에서는 赤色, 알칼리性에서는 赤紫色이다. 이 色素는 熱, 光線, 酸酵等에 比較的 强하며 特히 酸性領域에서 安定性이 크다. 蛋白質에 染着하면 赤紫色을 나타내고 鐵이나 알루미늄 이온等과는 金屬塩이 생겨 色調의 變化나 不溶化를 일으킨다. 耐熱耐光性이 좋으므로 飮料의 着色에 適合하며 pH 2.5~4.0의 酸性範圍에서는 色調差가 거의 없으므로 酸性飮料에서는 色調變化의 問題없이 使用할 수 있다. 또 黃色系의 天然色素와 併用하여 Orange色의 飮料에도 使用할 수 있으나 이때에는 耐光性이 큰 黃色色素를 選擇

하지 않으면 經時的으로 色調變化를 일으켜서 赤色만 남게된다. 이外에 도마도케찹이나 캔디等에도 널리 使用되고 있다. Carmic acid의 5%含有製品은 飮料 딸기잼, 캔디等에 0.03~0.1% 添加한다.

Cochineal은 물에 녹지 않으므로 이를 直接使用할 때는 그 6.5g을 10%암모니아 36.5m*l*, 글리세린 36.5m*l*에 녹이고 물을 加해서 100m*l*로 하여 使用한다. 그러므로 Cochineal의 製品을 利用하면 便利하다. 製品으로는 다음과 같은 3種類가 있다.

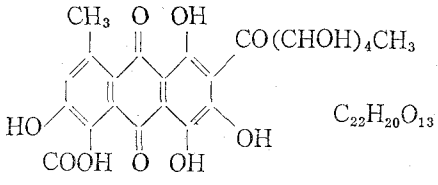
**i)** 물 또는 알코올抽出物 : 美國에서는 이것을 Cochineal extract라는 名稱으로 指定하고 있다.

**ii)** 암모니아抽出物 : EEC도 Cochineal을 指定하고 있으나 上記 抽出物에 「암모늄塩을 包含한다」고 規定하고 있다.

**iii)** Carmine : Cochineal抽出物의 알미늄레이크 또는 알미늄·칼슘 레이크로서 美國에서 指定되어 있다. 그러나 우나리나라에서는 天然物로는 認定받지 못하는 着色料이다.

이들은 모두 물에 녹아서 橙赤色을 나타내며 染着性이 强하고 相當히 安定하다. 알칼리性으로 해주면 紫色이 되며 hydro sulfite로는 脫色되지 않는다.

이 色素는 世界各國에서 그 安全性을 認定받고 오래 前부터 天然系着色料로 使用되여온 것이다.

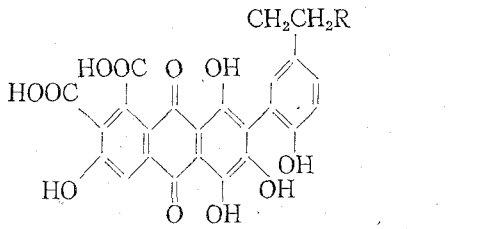



$C_{22}H_{20}O_{13}$

Carmic acid

**Lac dye (Laccaic acid)**

이 色素는 인도, 버마, 泰國地方에서 나오는 Lac具殼虫 Laccifer lacca Kerr이 分泌하는 "Stick-lac"樹脂에서 물이나 알칼리로 抽出한 Shellac 工業의 副產物이다. Carmic acid와 같이 anthraquinone系의 dicarbon酸이며 主色素는 laccaic acid A와 B라고 하며 그外에도 數種의 副色素가 含有되어 있다한다. 이 色素는 溶解度가 Carmic acid에 比하여 大端히 작아서 물에는 0.1%, Propylene glycol에는 約 3%밖에 녹지 않는다. 耐光性, 耐熱性, 染着性이 좋은 點等은 Carmic acid와 비슷하나 물에 對한 溶解性이 낮은 것이 最大缺點이며 따라서 用途에 制限을 받는다. 製品으로는 粉末品과 propylene glycol溶液이 있다. 飮料, 잼, 제리, 캔디等에 使用하고 使用量은 3%含有製品으로 約 0.05~0.2%이다.




A : R=NHCOCH3

laccaic acid B : R=OH

**Grape skin extract**

포도에서 포도酒나 果汁을 製造하기 위하여 포도汁을 짜고 남는 殘渣를 물로 抽出하여 얻는 anthocyanine系의 赤色色素이며 液體 또는 粉末製品이 있다. 옛부터 淸凉飮料나 炭酸飮料의 着色에 使用되어 왔으며 美國과 EEC에서도 天然着色料目錄에 收載하고 있다.

물과 알코올에 녹으나 油脂에는 안 녹으며 色調는 液性에 依해서 變하여 赤色(酸性)~藍色(알칼리性)을 나타낸다. 熱이나 光線에는 좀 安定性이 적으나 飮料에는 充分히 使用할 수 있다. 또 鐵이온等에 依하여 變色하나 重合인산塩같은 金屬封鎖劑를 併用하면 防止할 수 있다. 飮料, 술, 잼等에 對한 使用量은 粉

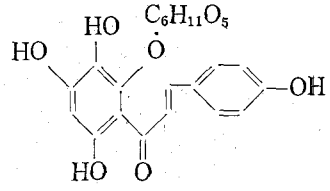
末製品으로 0.1～0.3%이다.

**紅花(Safflower yellow, Carthamin)**

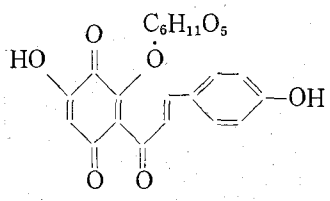
印度, 中國, 美國, 日本等에서 生育栽培되는 菊科植物인 紅花 Carthamus tinctorius L.의 乾燥花弁을 물로 抽出하여 얻는 水溶性의 比較的 安定한 黃色色素인 safflower yellow는 옛부터 食品着色에 使用되어 왔으며 近年에 그 使用量이 크게 늘고 있다. 紅花에서는 이外에 물에 不溶性인 赤色色素인 Carthamin을 알칼리나 有機溶媒로 抽出하는데 이것도 옛부터 化粧品과 食品에 使用하여 왔다. 그러나 Carthamin은 含量이 적고 값이 비싸게 먹히므로 最近에는 食品用으로는 거의 利用되지 않는다.

紅花의 黃色色素는 pH2～7에서는 거의 色調變化가 없으나 알칼리性이 되면 붉은 氣運이 늘어간다. 耐光性도 좋은 편이고 特히 비타민 C가 있으면 顯著하다. 耐微生物, 耐塩性도 크다. 그러나 耐熱性이 弱하여 加熱하면 暗色化하고 染着性이 弱하며 鐵이온에도 弱해서 1ppm에서도 色이 검어진다.

따라서 비타민C를 含有한 酸度가 높은 無糖레몬 같은 飮料나 或은 요구르트 같은 乳酸




Safflower yellow



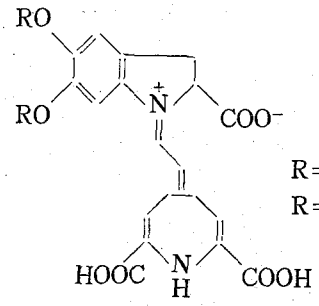

Carthamin

菌飮料等에 가장 適合하다. 또 Carmic acid와 併用하여 橙色飮料를 着色하는데에도 좋으며 그 外에도 麵類나 꺾等에도 使用된다.

**Beet red**

사탕무우의 變種인 red beet; Beta Vulgaris L. Var Cruenta Alef의 뿌리에서 물로 抽出하여 얻은 色素이며 主成分은 Betanin이다. 이것의 aglycon이 Betanidin이며 이系統의 色素는 Betacyanine類라고 指稱되는데 近年에 그 構造가 確定되었다.

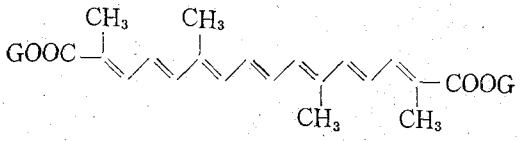
性狀이 anthocyanin과 大端히 비슷하지만 全혀 다른 것이다. 물에는 잘 녹고 에칠알코올에도 若干 녹는다. 酸性에서는 赤色을 나타내나 pH9以上에서는 黃色이되여 分解한다. 光線이나 熱에 弱하고 特히 水溶液에서는 쉽게 褪色한다.




R=H Betanidin
R=Glu. Betanin

**Crotin (Saffron)**

鳶尾科의 Saffron; Crocus Sativus L의 乾柱頭 或은 꼭두선이科의 치자 Gardenia jasminoids Ellis의 열매에 含有하는 黃色의 色素로서 dicarbon酸인 Crocetin의 配糖體(digluceside)이며 天然에서는 보기드문 水溶性의 Carotenoid色素이다. 染着性이 좋아서 색갈이 아름답고 一旦 染着되면 比較的 오래감으로 옛부터 食品着色에 使用되어 왔다. 果實의 시럽저림이나 국수 빈대떡等에 使用되나 光線이나 酸에 弱하므로 飮料에는 適當치않다.




G=$C_{12}H_{22}O_{12}$(gentioliose)
α-Crotin

### Chlorophyll

所謂 葉綠素로서, 植物界에 널리 分布하고 있는 Porphylline系色素이며 물에 녹지 않고 에칠알코올, 아세톤, 油脂에 녹는다.

시금차나 클로버等의 植物잎이나 蚕糞等을 有機溶媒로 抽出하여 얻는다. 天然着色料에는 綠色, 靑色, 紫色같은 것이 적으므로 水溶性이고 耐酸性, 耐光性, 耐熱性等이 强하면 用途가 大端히 클것이지만 이러한 性質이 弱하기에 粉末로 混合하여 練合하는 方法에 依해서 제리, 寒天, 껌等의 着色에 使用될 程度이다.

이것에서 誘導된 鐵클로로필린나트륨과 銅클로로필린·나트륨은 化學的合成品으로서 指定되어 있는 食品添加物이다.

### Paprika extract

고추(Capsicum annum L.)의 果皮에서 抽出한 橙黃~橙赤色의 油溶性 Carotenoid 色素이며 主色素는 Capsanthin이다. 물에는 거의 녹지 않고 一般 有機溶媒에는 比較的 잘 녹는다. 石油에텔에는 조금 녹는다. 液性에 依한 變色은 없고 光線이나 熱에는 좀 不安定하지만 包裝材나 酸化防止劑等에 依하여 改善할수 있다.

<表 2> **天然着色料의 性狀表**

| 色 | 主色素名 | 溶狀 | | | 乳化分散化 | 耐光性 | 耐熱性 | 耐鹽性 | 耐微生物性 | 耐還元性 | 耐酸化性 | 耐金屬性 | 液變性化 | | 染着性 | 特異臭味 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 水 | 알코올 | 油 | | | | | | | | | 色 | 溶狀 | | |
| 黃色(橙色) | Safflower gellow | ○ | ○ | × | | ○ | △ | ○ | ○ | ○ | | △ | ○ | | △ | △ |
| 〃 | Bixin | × | △ | ○ | ○ | △ | △ | | ○ | ○ | × | ○ | | × | ○ | ○ |
| 〃 | Norbixixin | × | △ | × | ○ | △ | △ | ○ | | △ | × | ○ | | × | ○ | ○ |
| 〃 | Curcumin | × | ○ | ○ | ○ | × | △ | | | | | × | × | × | ○ | × |
| 〃 | Crotin | ○ | ○ | × | | × | × | ○ | | ○ | | △ | ○ | | ○ | △ |
| 〃 | Isoliquiritin | ○ | | | | | | | | | | | × | × | ○ | × |
| 〃 | β-Carotene | × | △ | ○ | ○ | △ | △ | | ○ | ○ | × | ○ | | | ○ | ○ |
| 〃 | Lutein | × | ○ | ○ | | | | | | | | | | | | |
| 橙 | Currot | × | ○ | ○ | ○ | △ | △ | | ○ | ○ | | | | | | |
| 橙一赤 | Lycopene | × | △ | ○ | ○ | | | | | | | | | | | |
| 〃 | Capsanthine | × | △ | ○ | ○ | ○ | ○ | | | ○ | | | | | | |
| 赤 | Betanin | ○ | ○ | × | | × | × | | | | | | △ | | | |
| 赤一赤紫 | Carmie acid | ○ | ○ | × | | ○ | ○ | | ○ | | ○ | × | × | | △ | △ |
| 〃 | Laccaic acid | × | △ | | ○ | ○ | ○ | | ○ | | ○ | × | × | × | △ | △ |
| 〃 | Honascorbrin | △ | ○ | | | × | △ | | | | | | △ | | ○ | |
| 褐 | CaCaO dye | ○ | ○ | | | ○ | ○ | | | ○ | | | △ | | △ | |
| 綠 | Chlorophyll | × | ○ | ○ | ○ | × | | | | | | | × | | △ | |

### Monascorubrin

紅麴菌의 一種인 Monascus purpureus가 生産하는 紅色色素로서 물, 벤젠, 石油에텔, 글리세린 等에는 녹지않고 ethanol, propylene glycol, 氷醋酸等에는 녹는다. 液性에 따른 變化가 없고 蛋白質에 對한 染着性이 좋으나, 耐光性이 없는 것이 흠이다.

옛부터 中國南部와 臺灣에서 老紅酒, 紅露酒等의 赤色釀造酒나 赤色豆腐(紅乳腐)에 紅麴(Anka)를 利用하여 왔는데 그 紅麴菌의 培養에 依해서 開發된 이 色素製品은 菓子나 떡等에도 使用된다고 한다.