天然着色劑의 用途와 安全性

金 福 成
〈國立保健院 添加物科長〉

1. 서 론

現行 우리나라 食品衛生法에는 化學的 合成品인 食品添加物로 指定되어 있는 것만 使用할 수 있으며 天然物에 대해서는 特別히 有害한 것이 아니면 使用許可로서 自由롭게 食品에 添加할 수 있고 天然物의 品質規格도 化學的 合成品보다 여유있도록 자가 규격에 의한 시험방법으로 品質管理를 하고 있는 實情이다. 天然物 중에는 오래 전부터 경험적으로 使用되어 온 것도 적지 않으며 이 경험이 반드시 安全性을 立證할 수는 없으며 天然物 중에는 化學的 合成品보다 毒性이 强한 것도 있으나 最近에는 化學的 合成品보다 天然物을 選好하는 경향이 점차 增加하고 있다. 天然色素 중 食品의 着色에 使用되고 있는 色素는 수십종에 이르고 그중 대표적인 것으로 Beet red, Annato 抽出物, Caramel, β-carotene, cochineal 抽出物, curcumin, chlorophyll, crocin 등이 食品에 使用되고 있다.

2. Beet Red

Red Beet Betavulgaris L, var, rubra 등의 뿌리를 물로 抽出한 色素로 主成分은 Betanin을 75~95% 含有하고 赤紫色과 暗赤色의 페이스트, 液體, 덩어리 또는 粉末로서 특이한 냄새를 갖는다. 水溶液은 赤紫色이며 pH 5.4에서 535nm 부근에 極大吸收部가 있고, Alkali性으로 하면 液의 色은 黃色으로 변한다.

製劑는 Red beet의 乾燥品을 温水로 抽出하여 濃縮한 것을 포도당과 분무건조하여 粉末狀態로 만든다. 물, 에탄올(50%용액), 프로필렌글리콜(50%)에는 용해되나 無水에탄올, 아세톤, 에텔 등의 有機溶媒에는 녹지 않는다. 열에는 不安定하여 100°C에서 30분간 加熱하면 分解한다. 光線에는 중성부근에서 安定하지만 Vitamin C를 添加하면 酸性에도 安定하다.

또 次亞鹽素酸나트륨이나 標白粉에 의해 退色되기 쉬우며 Cu^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+} 등에 의해서도 分解가 促進된다. 熱處理를 하지 아니하는 食品이나 製造工程의 마지막 단계에서 添加하는 것이 效果的이다. 生菓子用 크림, 인스탄트식품, 生菓子 등에 使用한다.

動物實驗 : 大量을 經口投與하였을 때 動物의 死亡이 없어 LD_{50}은 구할 수 없었으며 一群 32마리의 암수 rat에 한마리당 합계 17g의 Betanin을 음료수와 함께 投與하여도 平均수

명은 845日, 최고 1,220日이었다. 一群 27마리의 암수 rat에 Betanin을 皮下注射하였을 때 平均수명은 800日로서 對照群과 같았다.

實驗群의 一部 rat에 線腫이 發生하였으나 대조群과의 有意差는 없었다. 그외 Betanin에 대한 代謝, 長期毒性試驗 또는 催奇形性試驗은 實施하지 않았으므로 最大無作用量도 알 수 없고 一日 섭취 허용량도 정하여져 있지 않다.

MLD : 생쥐(숫컷) 10g/kg(經口) 1.0g/kg (정맥내).

3. Annato 抽出物

中南美産 Bixa orellana L.의 種子의 赤色被覆物을 綿實油나 글리세린지방산에스텔로 抽出하여 얻는 것으로 主成分 Bixin은 種子 중에 1~3% 含有되어 있다. Annato는 油溶性인 것과 水溶性 Annato(식품첨가물로 지정)가 있으며 수용성인 것은 Bixin을 수산화나트륨 용액과 加熱하여 抽出 加水分解하여 Norbixin을 얻는다. Bixin은 Norbixin의 Monomethylester로 油溶性이기 때문에 물에 녹지 않는다.

Annato 抽出物은 Bixin 외의 數種의 Carotenoid를 含有하며 赤褐色의 페이스트, 液體, 덩어리, 또는 粉末로 되어 있으며 特異한 냄새를 갖고 있다. 魚묵, 버터, 마아가린, 치이즈, 위인나쏘세지의 케이신 등에, 食品 외에 羊毛, 木綿, 페인트, 비누 등의 着色料로도 사용된다.

LD_{50} : 700mg/g(생쥐, 복강, 水溶性), 50ml/kg이상(쥐, 經口, 油溶性), 35ml/kg이상(쥐 經口, 水溶性) 急性毒性은 극히 약하다.

一群 40마리의 암수 쥐에 2% 油溶性 Annato 및 2% 水溶性 Annato를 含有하는 飼料를 13週間投與한 實驗에서 發育, 섭취량, 血液學的 檢査, 臟器重量, 및 主要 臟器의 組織學的 檢査에서 異常은 없었다.

一群 50마리의 암수 생쥐에 10% Annato 大豆油溶液을 매일 한방울씩 24個月 경구투여하였을 때 對照群과 差異가 없었다.

100마리의 숫컷 생쥐에 매일 大豆油에 녹인 Annato를 26mg씩, 26個月 投與하였을 때도 病理組織學的 變化는 없었고, 또 一群 10마리의 암수 생쥐에 옥수수 기름에 녹인 Annato (0.05%) 및 0.5% 수용성 Annato를 一生동안 투여한 實驗에서도 成長과 繁殖에 有害한 영향이 인정되지 않았고, 三代에 걸쳐서 死亡率이 對照群과 差異가 없었다.

이상의 結果 WHO에서는 Rat의 最大無作用量을 飼料중 5,000ppm, 즉 1kg 體重 250mg으로 하고 있다.

FAO/WHO 食品添加物 分類 list A(2)에 속하며, ADI는 Bixin으로서 0~1.25mg/kg이다.

4. Caramel

暗褐色~黑色의 페이스트, 液體, 또는 덩어리 粉末로 特異한 냄새가 있다. 用途에 따라 製法이 다르기 때문에 외관, 성상, 組成이 각각 다르다. 물에 잘 녹고 에탄올, 크로로포름, 에텔, 아세톤에는 녹지 않는다.

색의 농도는 Caramel 0.1w/v%용액의 색깔을 可視部에서 標準色 스라이드와 비교하여 單位를 구할 수 있다. 毒性을 나타내는 것으로 알려진 4-Methylimidazole의 含量은 WHO의 권고 규격에는 200ppm 이하로 되어 있다. 一般的인 製法은 설탕, 포도당, 전분, 물엿을 암모늄鹽, 鑛酸, alkali鹽과 같이 태워서 製造한다.

설탕 Caramel은 赤色이 强하여 간장이나 청량음료수에 적당하고, 澱粉 Caramel은 黑色이 强하여, 소—스나 菓子類에 많이 使用되고 있

다.

페이스트狀, 粉末 등은 인스탄트식품, 식초, 양주, 콜라음료, 비스켙, 캔디, 분말조미료, 분말음료 등의 特性에 따라서 널리 使用된다.

Caramel은 설탕, 전분, 물엿 등을 加熱하여 生成되는 것으로 특히 암모니아法에 의해 製造된 Caramel은 Imidazole類, Pyrazine類가 含有되어 있어 이것은 羊이나 송아지가 히스테리나 경련을 일으키는 물질로 알려져 있고 4-Methylimidazole은 毒性이 强한 成分으로 300mg/kg 經口投與(토끼, 닭, 생쥐)에서도 경련을 일으키지만 반대로 Pyrazine類는 抗경련 작용이 있다. 원인불명의 Caramel에서 4-Methylimidazole의 함량은 50~700ppm정도, 일반적으로 4-Methylimidazole의 含量은 食品添加物에서는 20~200ppm程度가 많고, 4-Methylimidazole 含量은 製造時 암모늄鹽과 glucose와의 比에 따라 增加하기 때문에 암모늄鹽法 이외의 製法으로 만든 Caramel의 4-Methylimidazole 含量은 比較的 적다.

Carame은 쥐에 經口投與 하였을 때 大便에서 回收率은 10~20%이며 Caramel着色成分의 약 $\frac{1}{3}$은 體內에서 吸收되는 것으로 본다.

LD_{50} : 17.5g/kg 이상, 20.4g/kg 이상(쥐, 經口)에서 急性毒性은 극히 약하다. 암모니아法, 수산화나트륨法으로 만든 Caramel을 생쥐에 10g/kg, 또는 토끼에 15g/kg을 經口的으로 1回 投與한 實驗에서 경련 이외의 異常이 없었다.

5%, 10%, 20%의 Caramel을 混合한 飼料를 쥐에 90日間 投與하였때 10%群, 20%群에서 약간의 成長抑制가 인정되었으나 死亡率, 行動, 血液 및 尿分析, 病理學的 檢査, 臟器重量 등에는 異常이 없었다.

四群의 개에 6%, 12.5%, 25%의 Caramel을 飼料에 섞어 週 5日씩 90日間 投與한 實驗에서 成長, 섭취량, 死亡率, 肝機能, 腎機能에는 나쁜 영향이 없었다.

一群 암수 각 40마리의 쥐에 2~15%의 8段階에 6種의 암모니아系 Caramel을 添加한 飼料로 104週間 飼育하여 外觀, 行動, 死亡率, 成長, 섭취량, 血液檢査, 臨床分析 등에 대해 檢討한 長期毒性試驗에서 一部 血液檢査에 약간의 異常이 있었고 다른 異常은 없었다.

一群 암수 각 48마리의 쥐에 1, 3, 6%의 암모니아系 Caramel을 添加한 飼料로 二年間 飼育한 實驗에서 섭취량 低下에 따른 體重增加率의 減少, 白血球數의 減少가 있었으나 그외 腫瘍이나 特別한 異常은 없었다.

암수 15마리의 쥐로 繁殖試驗에서 10% Caramel을 음료수로서 100日間 投與하여 交尾시켜 얻은 F에 다시 10% 수용액을 100日間 投與하여 새끼의 數, 血液學的 檢査, 發育, 섭취량 등은 對照群과의 사이에 差異가 없었기 때문에 Caramel에 의한 나쁜 영향은 없는 것으로 생각된다.

4-Methylimidazole을 200~850ppm 含有하는 6種의 Caramel(암모니아系)을 쥐에 投與하여 繁殖試驗을 하였을 때 親의 成長, 새끼의 數, 死亡率(4-Methylimidazole 600ppm첨가群에서는 增加), 암수의 比率, 着床數 등에는 영향이 없었다.

19~22마리의 妊娠생쥐에 0.16mg, 74.3mg, 345mg 및 1,600mg/kg의 Caramel을 10日 連續的 試驗에서 장기나 골격의 異常에 관해서는 對照群과의 차이가 없었다.

變異原性 試驗에서는 약한 陽性이기 때문에 현재 發癌性試驗이 實施되고 있다. 쥐에 대한 無作用 量은 10g/kg/day이다. FAO/WHO 식품첨가물분류 list는 암모니아系 Caramel은 A(2)에 屬하며 ADI는 잠정적으로 0~100mg/kg으로 되어 있다.

5. β-Carotene

당근, 호박의 野菜類, 柑橘류, 卵黃, 버터 등 carotenoid色素 중에서는 自然界에 가장 널리 分布되어 있는 Vitamin A效果를 나타내는 色素로 現在는 合成法에 의하여 제조한 β-caroteneo이 널리 使用되고 있다.

β-carotene은 赤紫色의 粉末로서 크로로포름, Benzene, Ether, 石油 ether 등에는 녹으나, Methanol, 에탄올, 물 등에는 녹지 않는다. 熱에는 安定하고 酸化되기 쉬우므로 保管에 注意가 必要하다.

β-carotene製劑는 油溶性과 水溶性으로 나누어지는데 油溶性의 것은 β-carotene의 結晶을 10μ 이하로 분쇄하여 식물기름에 현탁한 것으로 赤色의 不透明한 油狀物質로 含量은 30%인 것이 많고 버터, 마아가린, 치—즈, 마요네즈의 着色에 쓰인다.

水溶性 β-carotene은 메칠셀루로즈나 프로필렌글리콜 등의 分散劑나 구연산과 같은 安定劑를 加해서 물에 分散되는 型으로 變化시켜서 酸性에서 安定性이 높기 때문에 오렌지쥬스, 유산균음료, 카스테라 등의 着色에 使用되고 있다.

사람이 섭취한 β-carotene의 30~90%는 排泄되고 血淸 중에서 微量이 檢出된다. 油脂중에 녹아 있는 β-carotene은 성인은 10~40%, 어린이는 50~80%가 吸收되고 carotene과잉증으로는 有害하지 않으며 VitaminA 과잉증과 같은 증상은 나타나지 않는다.

動物實驗에서 β-carotene의 大量投與에 의한 VtaminA 과잉증을 나타내는 可能性은 β-carotene의 吸收가 나빠 Vitamin A의 전환이 지연되므로 現在까지 立證된 것은 없다.

Rat에 Vitamin A Ester의 4萬~7萬 I.U에 相當하는 β-carotene을 靜脈內, 腹腔內 注射 또는 經口投與하였을 때 어떤 症狀도 나타나지 않았다. 그러나 1日 Vitamin A 1,500 I.U.에 相當하는 β-carotene을 長期間 經口投與 또는 皮下注射 하였을 때 上皮의 發育을 促進하고 性週期의 변화를 나타냈다.

다른 實驗에서 200mg/kg의 β-carotene을 Vitamin A 缺乏食의 Rat에 6~11個月間 投與하였을 때도 VitanmiA 過剩症, 또는 간장장해 등의 좋지 않은 영향은 없었다.

LD_{50}은 1g/kg 이상(쥐, 근육내주사), 8g/kg 이상(개, 경구)에서 급성독성은 극히 약하다. Rat 4世代에 걸친 投與試驗에서 飼料중 1,000 ppm의 β-carotene을 110週 投與에서 어떤 世代에도 좋지 않은 영향은 없었다.

사람 15人에게 매일 60mg의 β-carotene을 3個月간 투여하였을 때 血淸 중에 carotene量을 1個月 후에 128μg/100ml에서 308μg/100ml로 增加하나 Vitamin A量은 變化하지 않고 Vitamin A과잉증 등의 임상적 증상도 없었다.

Rat의 最大無作用量은 1,000ppm (50mg/kg에 相當)이다. FAO/WHO의 식품첨가물 분류 list A(1)에 속하고, ADI는 0~5mg/kg이다.

6. Carminic acid

中南美의 砂漠에 自生하는 仙人掌(Nepala coccinell)에 奇生하고, Dactploylus coccus costa의 건조虫體(암놈)의 粉末을 Cochineal라고 하며 그 약 10%가 赤色의 Carminic acid이다. Cochineal抽出物을 赤~暗赤褐色의 液體 또는 덩어리, 분말, 페이스트로 약간 特異한 냄새를 갖는다.

Carminic acid의 0.1N염산용액은 파장 495 mm 부근에서 極大吸收部가 있다. 칼민산은 물, 에탄올, 프로필렌글리콜, 酸, alkali에 용

해하나 pH에 의해 色調가 酸性에서 橙赤色, 中性에서 赤色, alkali性에서 紫色을 나타낸다. 熱, 光線에는 安定하며 특히 酸性에서 安全性이 가장 좋다.

Cochineal의 粉末製劑도 있으나 대부분 프로필렌글리콜에 녹인 것을 使用하며 飮料의 着色에 適合하여서 오렌지쥬스. 시럽 등에 널리 쓰인다.

또한 케찹, 딸기잼, 요쿠르트. 유산균음료, 젤리, 캔디 등의 食品에 사용하며 포리인산염, 피친산 등의 금속이온封鎖劑와 作用하면 더욱 효과적이다.

또 단백질과 反應하여 紫色을 나타내므로 팥앙금 製造에도 쓰인다.

Carminic acid의 Ca, Al lake를 Carmine이라 하며 같이 着色料로 使用한다.

Cochineal, Carminic acid, Carmine에 대한 試驗은 短期毒性試驗 이외는 시행치 않고 있다.

LD_{50}은 8.8g/kg(생쥐, 경구)이고 쥐 40마리에 매일 2.5mg, 5.0mg, 및 10mg/kg을 一週에 5日의 비율로 13週間 經口投與한 것을 除하고는 특별한 變化과 없었고 다만 高投與群에서는 成長이 抑制되었다.

Carmine을 매일 50mg, 250mg, 500mg/kg의 비율로 飼料에 섞어 50마리의 쥐에 90日間 投與한 實驗에서 成長, 血液檢査, 臨床檢査에서 Carmine投與로 인한 영향은 없었고 肉眼的, 組織學的 檢査에서도 異常이 없었다.

30마리의 姙娠한 쥐에 매일 200mg, 500mg 및 1,000mg/kg의 Carmine을 水溶液으로 姙娠初日부터 20日間 경구투여 하였으나 體重. 出生子, 및 胎子의 體重과 胎子의 催奇形性에도 異常이 없었다.

變異原性試驗에서는 약간 陽性의 結果가 나타나고 있다.

7. Curcumin

쿠루쿠민은 熱帶地方에서 栽培하는 생강科의 多年生 植物로 울금 Curcuma Longa L.의 뿌리에 含有되어 있는 黃色 色素로 찬물에는 잘 녹지 않으나, 熱湯, 에탄올, 프로필렌글리콜에 녹는다.

熱에는 安定하나 光線에는 극히 不安定하여 특히 紫外線에 의해 急速히 分解한다. 또 金屬이온이 存在하면 分解가 促進되어 특히 Fe^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+} 등의 存在 하에서는 急速히 褪色하지만 단백질에 染着性은 優秀하다.

製劑로는 울금을 乾燥. 粉碎한 울금粉과 抽出한 色素를 프로필렌글리콜에 溶解한 液狀의 것이 있다. 카레粉, 단무지 등에 울금이 옛날부터 使用되고 있다.

FAO/WHO 식품첨가물 분류 list A(2)에 속하며 ADI는 0～0.25mg/kg(잠정)이다.

8. Chlorophyll

植物界에 널리 分布되어 있는 綠色 色素로 野菜, 果物, 풀, 樹木, 크로레라에 含有되어 있는 色素로 그 主成分은 크로로필 a와 크로로 b필이며 혼합比率은 一般的으로 3 : 1정도로 되어 있고 綠色～暗綠色 粉末, 덩어리, 페이스트로서 야간 특이한 냄새가 있다. 물에는 녹지 않으나 에탄올, 에텔, 크로로포름에 잘 녹는다. 에텔용액은 綠色으로 425～430nm 및 645～660nm에 極大吸收部가 있다. 크로로필의 原料로 뽕나무잎, 시금치, 식물의 葉의 葉綠體, 크로레라, 배추 등이 利用된다. 이들 原料를 건조한 다음 유기溶媒로 抽出하여 濃縮한 다음 페이스트狀의 것에다 자당지방산 에스텔 글리세린 지방산에스텔, 乳糖 등을 加해

물에 分散하기 쉽게 만든 粉末狀의 것도 있다.

pH 5 이하의 酸性에서 熱이나 光線에 대하여는 比較的 不安定하며 中性～微alkali性에서 安定性이 增加한다.

이것은 酸性에서 pheophytin이 되고 微alkali性에서는 비교적 安定한 Chlorophyllin을 만들기 때문이다.

金屬이온과 置換되기 쉬우며 銅이온과 置換한 銅크로로필 및 銅크로로필린나트륨은 안정한 色素로서 食品添加物로도 指定이 되어 있다. 젤리, 양갱, 와사비, 면류, 빙과 등에 使用되고 있으며 短期毒性試驗 이외의 試驗結果는 없다.

LD_{50}은 10g/kg이상(생쥐, 경구, 수용성), 400mg/kg(생쥐, 복강, 수용성), 285mg/kg (생쥐, 정맥, 수용성),

80mg/kg(몰못트, 정맥, 수용성)이다. FAO /WHO 식품첨가물 분류 list A(1)에 속하며 銅크로로필나트륨의 ADI는 0～15mg/kg(잠정)이다.

9. Crocin

Crosin은 꼭두서니科 치자나무 Gardenia jasminoides Ellis의 果實, 붓꽃科 Saffrann (Crocus Sativus L.) 雌芯의 柱頭에 含有하는 黃色의 Carotenoid色素로 물, 60%에탄올, 60%프로필렌글리콜에는 잘 녹으며, 에텔, 헥산 벤젠 등에는 녹지 않는다. 微alkali性에서 熱, 光線에 대해 安定하나 酸性에서 比較的 分解가 빠르지만 아스코르빈산나트륨과 같은 산화방지제를 添加하면 酸性에서도 安定化된다.

製劑는 치자나무의 果實을 破碎하여 N-Hexane으로 脫脂하고 60～80%에탄올로 抽出하여 濃縮한 것인데 粉末製劑는 dextrin을 加하여 분무건조하여 제조한다. 水溶液은 아름다운 黃色을 나타내며 染色性이 매우 우수하기 때문에 옛날부터 着色劑로 使用하고 있다. 젤리, 면류, 과자류, 절임류, 팥앙금류 등의 着色에 널리 使用된다.

急性毒性 LD_{50} : 15g/kg 이상(생쥐, 경구)이다