

## 有色米 色素의 種類와 機能

崔海椿\* · 吳世寬\*\*

## Diversity and Function of Pigments in Colored Rice

Hae Chune Choi\* and Sea Kwan Oh\*\*

### 目 次

- |                       |                    |
|-----------------------|--------------------|
| 1. 有色米 色素의 特性變異와 抽出分離 | 4. 有色米 色素의 安定化와 用途 |
| 2. 有色米 果皮色의 遺傳        | 5. 結 言             |
| 3. 有色米 色素의 生理活性 機能    | 參考文獻               |

**ABSTRACT** : The edible natural pigments extracted from plant organs become steadily popular to consumer because of those physiological functions desirable for food preservation and human health in recent years. There are a number of colored rice genotypes from light brown to blackish purple via reddish brown and purple. Some researchers reported their results on extraction recipes and identification of chemical structure of the pigments from the colored rice.

The pigments extracted from colored rices can be largely divided into two types of anthocyanin and tannin pigments. Anthocyanin pigments are mainly contained in purple or blackish purple rice while tannin pigments are mainly contained in brown or reddish brown rice. Some brownish purple rices showed two peaks of tannin and anthocyanin pigments simultaneously. Purple rices showed better extraction of pigments in 0.1% HCl-contained 80% methanol or 0.5% malic-acid-contained 80% ethanol, while red rices revealed better extraction of pigments in 0.01% citric-acid-contained 80% ethanol. The anthocyanin pigments are generally unstable to heat, light and acidity of solution. The pigments extracted from colored rice can be preserved stably under the dark and cool(<5°C) condition and at pH 2.0~4.0.

The anthocyanin pigments of purple rice are mainly composed by cyanidin-3-glucoside (chrysanthemine). The other pigment fractions in purple rice were identified to peonidin-3-glucoside, malvidin-3-galactoside(uliginosin) and cyanidin-3-ramnoglucoside(keracyanin).

The pericarp coloration of purple rices is controlled by three complimentary genes C(anthocyanin), A(activator) and Pl<sup>w</sup>(purple leaf) genes, while the red rices are expressed by complimentary interaction between Rc(basic substance of pigment) and Rd(distribution of pigment) genes or C and Pl<sup>w</sup> genes.

\* 作物試驗場(National Crop Experiment Station, RDA, Suwon 441-100, Korea)

\*\* 嶺南農業試驗場(National Yeongnam Agricultural Experiment Station, RDA, Milyang 627-130, Korea)

〈'96. 1. 15 接受〉

Recently, the antioxidation and antimutagenic activity in main component of anthocyanin pigments extracted from colored rice were identified. The natural pigments from colored rice can be useful for beverages, cakes, ice scream, cosmetic and so on.

**Key words** : Colored rice, Plant pigments, Anthocyanin, Tannin, Antioxidants, Food additives, Cyanidin-3-O- $\beta$ -D-glucoside

우리 국민의 한 사람당 연평균 쌀 소비량은 지난 1979년의 135.6kg을 고비로 점차 줄어들기 시작하여 1994년에 106kg수준으로 떨어졌고, 앞으로 食生活양상의 西歐化 추세가 더욱 진전되면 쌀 소비량은 더욱 크게 떨어질 것으로 생각된다. 우리가 소비하는 쌀은 거의 대부분 밥으로 소비되며, 술, 떡 및 과자 등 加工食品으로 소비되는 양은 전체 쌀 소비량의 5%에도 미치지 못한다. 그러나 앞으로 더욱 생활수준이 높아지고 식생활양태가 高級化 및 多樣化의 추세로 바뀌어 가게 되면 쌀 가공식품의 소비량이 점차적으로 크게 늘어나리라 전망된다. 이에 벼 품종개발 연구분야에서는 그동안 양질의 밥용 쌀 품질개발 연구에만 주력하던 것을 쌀 식품을 다양화 시키기 위한 가공용 특수미 품종 개발에도 점차 힘을 기울이기 시작하였다. 이러한 가공용 특수미는 기존의 쌀 식품의 품질이나 상품성을 고급화 시키거나 다양화 시키는 데에 크게 도움이 되는 방향으로 香米, 有色米, 中間쌀, 高아밀로스쌀 등을 개발하는 연구도 추진되고 있지만 원료 쌀의 단가를 낮추기 위하여 수량성을 크게 높이거나 병해충에 대한 저항성을 강화시키는 연구도 추진하고 있고, 쌀알의 크기, 모양 및 이화학적 특성을 크게 변화시켜 쌀의 활용도를 더욱 넓히는 연구를 추진하고 있다. 이러한 特殊米 품종 중에서 현재 개발중인 赤褐~黑紫色에 이르는 유색미 품종은 색소가 쌀겨층에 분포하고 있기 때문에 도정과정에서 얻어지는 쌀겨는 매우 소중한 천연색소원으로 활용할 가치가 높은 부산물이다. 그리고 쌀 수확후 건조, 조제 및 도정과정을 생략화 하기 위하여 지역단위로 미곡종합처리장을 전국적으로 설치하는 사업이 의욕적으로 추진되고 있는데, 여기에서 대량으로 발생되는 왕겨, 쌀겨 등을 효과적으로 처리하여 활용하는 것이 매우 중요한 과제로 대두되기 시작하였다.

이에 저자들은 유색미 품종의 색소특성변이 및 추출분리, 種皮色의 遺傳과 더불어 유색미 색소의 생리활성기능에 대해서 지금까지 연구결과를 살펴보고 색소의 안정화 및 활용전망에 대하여 언급하고자 한다.

## 1. 有色米 色素의 特性變異와 抽出分離

### 1) 유색미 품종의 색소특성 변이

栽培稻는 野生稻로부터 여러 가지 작물학적 특성면에서 인간에게 이용가치가 높은 방향으로 개선된 變異體를 선발하여 재배하기 시작한 것이 起源이라고 한다. 많은 경우 야생벼는 벼 껍질이나 종피에 색깔을 띄고 있으며, 아직도 우리나라 일부지역에 자연적으로 종자가 떨어져 문제가 되고 있는 잡초성 벼종에는 赤米가 많다. 우리나라 在來稻중에도 赤米가 많이 있는데 이들은 아마도 현재 재배종의 조상벼로 추정된다. 중국 남부나 동남아시아 지역에는 紫色米나 黑紫米가 재배되고 있는데 우리나라 재래도중에는 黑紫米가 발견되지 않고 있다.

현재 전 세계적으로 收集 保存하고 있는 유색미 품종들은 표 1에서 보는 바와 같이 담적색~농적색~농자갈색~흑색에 이르는 다양한 변이를 나타내었다<sup>23,28)</sup>. 유색미 색소 추출액의 최대흡수파장( $\lambda_{max}$ )는 品種 또는 추출용매에 따라 약간씩 차이를 보여 적색계 쌀은 438~456nm 또는 460nm로 타닌계 색소영역에서 측정되었으며<sup>28)</sup>, 자색계 쌀은 527<sup>14)</sup>, 530, 535, 528 및 540, 535~538nm로서 안토시아닌계 색소영역으로 밝혀졌다<sup>28)</sup>. 자색계 쌀의 색소성분은 그림 1에서 보는 바와 같이 chrysanthemine (cyanidin-3-glucoside)이 主色素로 알려져 있으며<sup>11,14)</sup>, keracyanin (cyanidin-

Table 1. Varietal difference in seed coat color, maximum wavelength( $\lambda_{max}$ ) and relative optical density(ROD) of pigment solution and anthocyanin content of colored rice bran

Variety	Seed coat color	$\lambda_{max}$	ROD	Anthocyanin(ppm)
Ilpumbyeo(CK)	weak yellowish brown	335	20.16 <sup>h</sup>	0 <sup>i</sup>
LK1B-4-12-1-1	light brownish purple	434/538	21.20 <sup>h</sup>	21 <sup>h</sup>
Chokoto 14	reddish brown	460	62.64 <sup>f</sup>	0 <sup>i</sup>
Twan-Tsi-C	"	460/538	64.08 <sup>f</sup>	340 <sup>f</sup>
Jagwangdo	"	456	74.80 <sup>e</sup>	0 <sup>i</sup>
DK-1	dark reddish brown	438/535	11.68 <sup>i</sup>	0 <sup>i</sup>
Linsia-Shwa-Dau	"	456/538	130.16 <sup>c</sup>	0 <sup>i</sup>
HP833-1-3-1-1-1	light reddish purple	532	24.96 <sup>h</sup>	81 <sup>g</sup>
LK1B-2-1-1	dark purple brown	538	307.36 <sup>b</sup>	5,499 <sup>c</sup>
Jajin	"	538	89.76 <sup>d</sup>	590 <sup>e</sup>
Sanghaehyanghyeolla	blackish purple brown	538	39.52 <sup>g</sup>	325 <sup>f</sup>
Heuginmi	blackish purple	538	306.00 <sup>d</sup>	2,922 <sup>d</sup>
Suweon 415	blackish purple	538	306.16 <sup>b</sup>	6,556 <sup>b</sup>
Kilimheugmi	blackish purple	538	317.36 <sup>a</sup>	37,341 <sup>a</sup>

\*  $\lambda_{max}$  of pigment solution extracted 0.5% malic acid-contained 80% ethyl alcohol(0.5%MA-80%EtOH).

ROD : Absorbance  $\times$  diluted times(at each of  $\lambda_{max}$ ) of pigment solution extracted from 2g bran per 1 of 0.5% MA-80%EtOH.

Anthocyanin content in bran of colored rice was determined by HPLC at 538nm of wavelength.

Same letter on each column indicates nonsignificance at 5% level.

3-rhamnoglucoside), uliginosin(malvidin-3-galactoside)이나 cyanidin 및 peonidin의 3-galactoside<sup>11,14)</sup> 등을 주로 함유하는 것으로 보고하였다. 벼 잎이나 줄기 등에도 색소를 함유하고 있는데 자색계 색소는 주로 chrysanthemine, keracyanin 및 cyanin이었다고 한다.

자색계 색소를 박층색층분석법(TLC)으로 분석시켰더니 대개 3개의 spots가 확인되었는데 75%를 차지하는 주성분은 chrysanthemine이었으며 다음이 peonidin-3-galactoside였다고 한다<sup>14)</sup>.

최대흡수파장( $\lambda_{max}$ )이 438~460nm 부근인 것은 주로 타닌계 색소이었고, 527~538nm부근인 것은 안토시아닌계 색소로 알려져 있으며<sup>4,5,14,29,28)</sup>, 유색미 중에는 이 두 파장영역의 색소를 동시에 가지고 있는 것도 꽤 있었다<sup>28)</sup>. 유색미 품종에 따라서 용매종류에 따라 추출효율에 상당히 차이가 있어서 각 품종별  $\lambda_{max}$ 에서의 상대흡광도(relative optical density: ROD)에 상당한 차이를 보였고, 쌀겨 중의 안토시아닌의 함량은 21~37, 341ppm으로 품종별로 엄청난 변이를 나타내었다<sup>28)</sup>.

적색계미는 카테킨(catechin), 카테코올 타닌

(catechol-tannin) 및 푸로바펜 등이 함유되어 있으나 HPLC를 이용한 분석에서 많은 peak를 얻음으로서 색소조성이 상당히 복잡한 것으로 판단되고 있다<sup>14)</sup>.

## 2) 抽出 및 分離方法

유색미 색깔별 색소추출 효율을 검토하기 위하여 우선 80%메탄올(MeOH)과 에탄올(EtOH)에 0.1% 염산(HCl), 0.01% 구연산(citric acid) 및 0.5% 능금산(malic acid)을 함유한 용매 및 99% 부틸알콜(BuOH), 99.5% 에틸에테르 및 95% hexan 등의 추출용매 5ml를 사용하여 밀폐된 용기에 담아 50℃ 전후의 온도조건하에서 30분간 교반시키는 방법으로 추출하였더니, 자색계 유색미(길림흑미)는 80% 메탄올에 염산을 0.1%되게 희석한 용매와 80% 에탄올에 능금산을 0.5% 되게 혼합한 용매에서 추출율이 가장 양호하였으며, 적색계(자광도)에서는 80% 에탄올에 구연산을 0.01% 되게 희석한 용매에서 추출량이 가장 많았다(표 2).

추출된 색소의 정제법으로서는 포도<sup>1,2,3,9,10)</sup> 등 기타 작물에서는 필터를 사용하는 여과법을 많이

**Table 2.** Relative optical density(ROD) of pigment extractives from two colored rices under some different solvents

Solvent	Kilimheugmi			Jagwangdo		
	420nm	460nm	538nm	420nm	460nm	538nm
80%MeOH	79	114	383	11	17	10
+0.1%HCl	81	105	414	5	9	6
+0.01%CA	90	113	376	—	—	—
+0.5%MA	62	79	274	—	—	—
80%EtOH	18	45	219	15	27	16
+0.1%HCl	42	74	305	4	10	1
+0.01%CA	120	147	359	211	222	209
+0.5%MA	39	82	392	20	31	29
Butyl alcohol(99%)	0.001	0.007	4.0	1.0	0.3	0.1
Ethyl ether(99.5%)	0.5	4.0	9.0	1.1	1.0	0.7
Hexane(95%)	0.7	0.8	2.0	1.0	0.6	0.4

MeOH : Methyl alcohol, EtOH : Ethyl alcohol, HCl : Hydrochloric acid, CA : Citric acid, MA : Malic acid

이용하고 있는데, 이 경우 색소의 손실이 너무 많아 유색미의 경우는 4℃의 저온하에서 10,000rpm으로 30분간 원심분리한 다음, 40~50℃에서 회전진공농축기(rotary vacuum evaporator)로 감압농축시켜 불순물 및 용매를 완전히 제거하여 얻은 색소고형물을 곱게 분쇄하여 저온상태로 보관하는 방법을 적용하면 효과적이다<sup>28)</sup>. 색소의 추출량은 최대과장에서 흡광도를 측정하는 방법으로 산출하는데 색소액이 너무 진하면 정확히 측정하기가 곤란하므로 최대 흡광계수가 0.1~1이하가 되도록 추출용매로 희석하여 측정한 후, 상대흡광도(relative optical density: ROD)는 흡광계수 × 희석배수로 하여 나타낸다.

일반적으로 색소체의 종류를 파악하기 위해서는 TLC 및 HPLC법 등으로 분획하여 구명할 수 있는데, 유색미 색소의 분획은 색소고형물 0.1g을 1ml의 추출용매에 녹인 시료를 BAW(4 butanol: 1 acetic acid: 1 water) 전개용매로 silica gel 60 이동상(column)을 이용하여 약 30분간 전개시키는 TLC법이 유용하며, HPLC를 이용한 정량분석은 안토시아닌계 색소의 경우 37 isocratic water : 8 MeOH : 5 formic acid의 전개용매를 사용하여  $\mu$ -Bondapak C<sub>18</sub> column으로 흡수과장 535±10nm에서 분획하는 것이 좋은 결과를 얻을 수 있다<sup>5,17,22,26)</sup>.

색소체 동정을 위한 분리는 주로 open column

chromatography법을 사용하는데 분리조건은 column 길이는 60cm, 직경은 2.5cm, 충전물은 Sephadex LH-20, 용매는 50% 에탄올, 流速은 6분/tube로 한다<sup>26)</sup>.

색소체의 aglycon 추출을 위한 산가수분해 방법은 색소추출액 10ml에 6N-HCl 10ml를 가하여 90℃에서 90분간 반응시킨 후 소량의 n-pentanol로 실시하였고, 당은 남은 용액인 1 charcoal : 3 celite 545에 통과시킨 후 amberlite MB1 resin을 이용하면 순수 분리할 수 있다<sup>28)</sup>.

Open column으로 분리한 색소 추출물에 대한 구조파악을 위해서는 核磁氣共鳴 (nuclear magnetic resonance; NMR) spectrum분석을 실시한다. 1%HCl-80%MeOH로 추출한 색소를 Sephadex LH-20으로 1차 분리하여 얻어진 分割을 사용하여 FAB-mass, <sup>1</sup>H-NMR(PMR), <sup>13</sup>C-NMR(CMR)분석을 실시하여 색소의 구조를 동정할 수 있다<sup>25,26,30)</sup>.

## 2. 有色米 果皮色の 遺傳

有色米란 種皮가 淡黃褐色을 띠는 보통 쌀과는 대조적으로 적색, 자색, 흑자색(흑색) 등을 띠는 쌀을 말하며, 실제로는 담갈색에서 흑색에 이르는 다양한 색깔의 품종이 존재하고 있다. 이러한 果

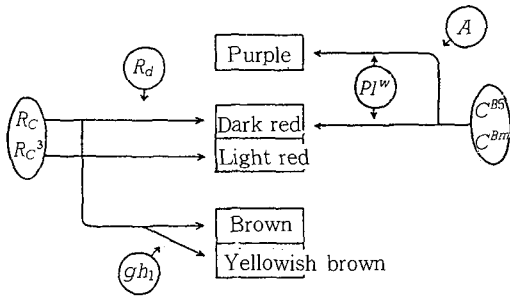


Fig. 1. Gene schemes of pericarp coloration in rice<sup>6)</sup>.

皮色の 착색과정에 관한 유전 경로는 그림 1에서 보는 바와 같이 크게 두 가지로 나눌 수 있는데, 첫째는 赤米(빨간쌀)의 색원소 유전자(Rc)와 분포유전자(Rd)와의 보족작용에 의해 적갈색으로 변하고, Rc와 gh유전자간 보족작용으로 황갈색 쌀이 되는 과정이 있다. 이와는 달리 안토시아닌계 색소의 근원이 되는 화청색원소유전자(C), 활성유전자(A) 및 자색염분포유전자(PI<sup>w</sup>)의 보족작용에 의해 자색으로 착색되며, 여기서 활성유전자(A)가 작용하지 않으면 적색으로 되는 경로가 있다<sup>6,11)</sup>. 이때 RcRd 유전자의 작용에 의한 적색과 CPI<sup>w</sup>에 의한 적색은 육안으로는 구별이 불가능하지만, 구성 색소는 서로 相異한 것으로 알려져 있다<sup>6,11)</sup>. 일반적으로 자색미는 안토시아닌계 색소가 주요 구성성분이며, RcRd유전자에 의한 적색계 색소에는 타닌, 카테킨 및 프로바펜 등의 성분으로 구성되어 있다<sup>14)</sup>.

### 3. 有色米 色素의 生理活性 機能

#### 1) 유색미 중의 항산화성분의 탐색

유색미 중에는 같은 자포니카 및 인디카라 할지라도 色調가 제각기 다를 뿐만 아니라, 품종별 구성성분, 구조 및 그의 기능 역시 다를 것으로 추측된다. 우선 黑紫米는 赤米와 더불어서 발아력의 장기 보존 및 저장성이 뛰어나며, 보통 黄白米보다 산화적인 stress에 대해서 저항성이 강한 것으로 밝혀져 있다. 이러한 산화적인 stress에 대한

방어효과가 흑미, 흑자미 및 적미 등에 많이 들어 있는 이유 중의 하나가 색소성분에서 유래되는 것으로 추측되어, 항산화성을 비교 검토해 보았더니 적미보다 흑미쪽에서 매우 높은 반응이 나타났다. 大澤<sup>20,21)</sup>에 의하면 인디카 흑미를 대량 재배하여 색소를 추출한 뒤 항산화 성분을 검색해 본 결과, 항산화성 색소성분은 cyanidin-3-O-β-D-glucoside로 동정되었고, 이 물질은 특히 산성영역에서 강한 항산화성 정도를 나타내는 흥미로운 사실이 발견되었다고 한다.

#### 2) Cyanidin 3-O-β-D-glucoside의 특성과 이용

유색미 이외에도 종피에 색소가 함유되어 있는 검정콩이나 팥과 같은 곡물은 저장 안정성이 매우 양호하다는 것이 최근에 명백하게 밝혀지고 있다. 즉, 흑색 및 적색을 띠는 콩 세 종류를 종피만 분리하여 알콜로 색소를 추출한 후 항산화 활성을 검토한 결과, 강한 항산화성 반응이 나타났으며 항산화성 색소만을 정제하여 구조해석을 시도해 보았더니, cyanidin-3-O-β-D-glucoside로 밝혀졌다(그림 2)<sup>21,24)</sup>.

이와 같은 기능성 물질은 유색미인 길림흑미(자색계 색소)에서도 발견되었으며, 특히 항산화성 반응 및 저장안정성 반응이 강하게 나타났다. 이 외에 유색미에는 pelargonidin-glucoside와 delphinidin-glucoside가 공통적으로 함유되어 있는 것을 확인할 수 있었으며<sup>14)</sup>, 이러한 색소성

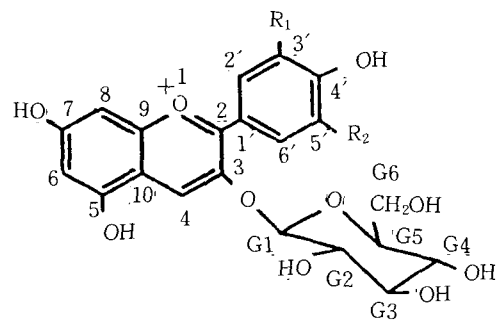


Fig. 2. Structure of cyanidin-3-O-β-D-glucoside extracted in the bran of blackish purple rice.

분 역시 대부분이 酸性쪽에서 매우 강한 항산화성 활성을 나타냈는데 비하여 중성쪽에서는 별로 강한 반응이 나타나지 않는다는 것을 알 수 있었다.

### 3) Isovitexin 관련물질의 기능과 DNA손상 억제 물질의 탐색

大澤<sup>20,21)</sup>는 유색미(흑미)의 쌀겨로부터 Isovitexin에 glucose가 결합된 2"-O-glicosyl-isovitexin이라는 항산화 성분을 얻을 수 있었다고 하였다. 이 물질은 보리의 幼葉에서 추출된 항염증작용 등의 생리작용을 가지고 있는 활성물질과 일치하는 것으로 밝혀졌다(그림 3). 즉, 리놀산, 에틸 에스테롤 등의 기질로 철-과산화수소에 의하여 유도된 과산화반응 등 각종 항산화성에 관한 검토가 이루어지고 있으며<sup>28,30)</sup>, 이미  $\alpha$ -tocopherol에 대응하는 항산화성 반응이 보여졌다. 특히 최근에는 스쿠알렌에 UVB를 照射해서 생기는 지질과의 산화반응을 효과적으로 억제한다는 보고도 있다. 아울러 식품의 부패를 방지하고, 인간의 노화를 방지하는 데에 큰 역할을 할 수 있는 DNA손상 억제 물질이 함유되어 있는 것으로 알려져 이에 관한 연구는 현재 崔 등<sup>28)</sup>에 의해 집중적으로 실시되고 있다.

## 4. 有色米 色素의 安定化와 用途

### 1) 추출색소의 안정성

자색계 유색미에서 추출된 안토시아닌의 안정성 여부를 파악하기 위하여 0.5% 능금산을 포함하는 50% 알콜용액에 녹인 다음, 우선 光照射試驗을 시도해 보았더니, 3% 색소용액의 경우는 6시간 경과 후에 약 10% 정도가 褪色되는 것으로 나타났고 10배 가량 희석한 0.3% 용액에서는 두 시간만에 80% 정도까지 색소가 破壞되어 결국은 褪色되어 버리는 현상이 나타났다. 이와 유사한 연구결과는 포도<sup>15,16,18,19)</sup>와 *Phodopila globiforms*<sup>5)</sup> 등에서도 밝혀졌다.

酸度(pH)에 대한 안정성 시험에서는 pH 4.0 이상이 되면 적색계 색소는 차츰 자색쪽으로 變色되기 시작하였고 pH 5.6이상으로 넘어가면 갈색

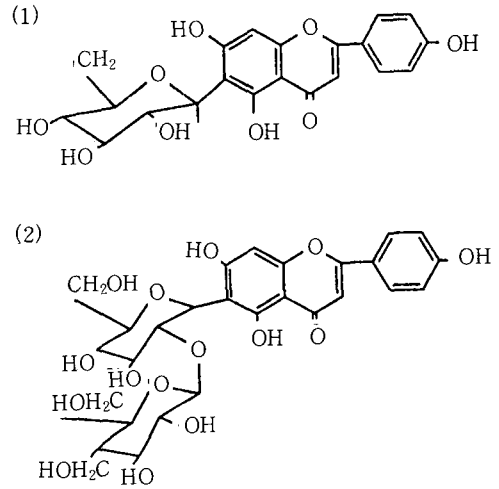


Fig. 3. Structures of isovitexin in the bran of blackish purple rice(1) and the leaf of barley(2).

으로 변하면서 차츰 완전히 脫色되어 버리는 현상이 발견되었다.

금속이온에 관한 영향을 조사해 보았더니, 추출된 색소액에 구리( $Cu^{2+}$ )성분을 약간 첨가시킨 것으로는 색소의 變色에는 아무런 영향을 끼치지 않는 것으로 나타났으나<sup>25)</sup>, 철( $Fe^{3+}$ )은 100ppm 정도가 색소중에 공존하면 5시간 이내에 40~50% 정도까지 脫색되었을 뿐만 아니라, 10ppm 정도의 소량이 혼합된 경우에서도 5일째가 되니까 40% 정도의 脫색현상이 보여졌다고 보고되어 있다<sup>14,19)</sup>. 또한, 300ppm의 메타칼륨( $K_2S_2O_5$ )을 첨가하였더니 오히려 색소 잔존율을 높여주는 경향이 나타났으며, 열에 대한 안정성 시험에서는 유색미에서 추출한 색소는 비교적 열에 강한 반응이 나타나 70℃까지에서는 색조의 변화가 전혀 보이지 않았으며, 80℃이상에서 2시간 이상이 경과되어도 겨우 10% 정도로 약하게 脫색되는 정도로 그쳤다<sup>28)</sup>.

이와 같은 결과를 토대로 pH 4.0이하로 조제된 색소를 5℃이하의 냉암소에다 저장해 보았더니 장기간 저장할 수 있었으며, 전혀 변색되거나 脫색되지 않는다는 것을 알 수 있었다. 따라서 유색미 색소를 가공하거나 식품 등에 첨가할 때 천연

적인 고유의 색조를 유지하고 變褪色되지 않으면서도 안정되게 추출할 수 있는 방법이 우선 확립시켜야 할 것으로 생각된다.

## 2) 추출색소의 용도

예로부터 우리가 主食으로 사용하는 밥도 때에 따라서는 색(물)을 들이기 위하여 쌀이나 콩 등을 섞어서 밥을 짓는 습관이 있듯이 앞으로는 유색미가 직접 이러한 용도로 활용될 것이다. 유색미의 색소는 현미의 과피(쌀겨)인 쌀의 外層에 존재하기 때문에 도정하면 색소는 쌀겨로 떨어져 나가고 쌀은 보통 백미와 같이 흰색을 띠게 되나 도정 정도를 약간 약하게 하면 여기에서 우려낸 색소가 떡이나 식혜 등에 색깔을 띠게 할 수 있으며 쌀겨부분에서는 색소를 추출하여 산업적으로 널리 활용할 수 있다.

더구나 최근에 생활수준이 향상됨에 따라 식품에 대한 기호성이 여러 모로 다양해졌고 고급화되었다. 예를 들면, 건강 지향성 식품을 요구한다든지 취급이 간편하고 외관상 보기좋은 식품을 요구하면서도 원료는 무공해의 천연소재를 지향하는 추세로 가고 있다. 따라서, 이러한 소비자의 욕구를 충족시켜 주기 위해서는 유색미에서 추출한 천연색소로부터 유용한 건강 기능성 물질을 개발하여야 할 것으로 생각된다.

일본, 중국 등지에서는 이미 밥 등 가정용 음식 이외에 쌀과자, 김 및 주류 등을 제조하는데 유색미 색소를 이용하여 질적 향상을 도모하고 있을 뿐만 아니라, 색소의 염색작용을 이용한 의류 등의 개발연구와 더불어 아름다운 색깔을 창조하는 화장품의 개발에도 유색미 색소의 이용이 시도되고 있다. 이와 같은 용도에 사용되는 색소의 성분은 生理機能性 物質로 알려진 안토시아닌 배당체(VMA: vacinium myrtillus anthocyanosides)로 알려지고 있으며<sup>12,14)</sup>, 유색미에서는 이외에 타닌계 색소 및 보조색소인 favonoid계 색소가 포함되어 있어 이에 관한 용도 개발이 주목되며, 이 중에서도 타닌계는 맥주 등의 술을 제조할 때에 淸澄劑로 많이 이용되고 있으며, 이의 分解產物인 沒食子酸과 함께 잉크제조의 원료로도 사용되고 있다.

## 5. 結 言

결론적으로 유색미의 색소는 안토시아닌계 색소와 타닌계 색소로 크게 나눌 수 있는데 玄米色이 黑色 및 黑紫色을 띠는 것은 주로 안토시아닌계 색소가 다량 포함되어 있으며, 적색 및 적갈색을 띠는 유색미에서는 타닌계 색소가 함유되어 있는 것으로 밝혀졌다<sup>14,27,28,30)</sup>.

이 중에서도 타닌계 색소는 구성성분이 복잡하고 색소의 조성이 다양하여 현재까지 연구성과도 별로 없을 뿐만 아니라, 色素構造의 同定 및 機能性에 대하여 제대로 파악되어 있지 않기 때문에 앞으로 이러한 연구에 더욱 박차를 가해야만 할 것으로 생각된다. 반면에, 안토시아닌계 색소는 비교적 구성 성분이 단순하여 TLC나 HPLC 등의 분석법에 의해 3~5종류의 색소로 간단하게 분리시킬 수 있으며<sup>11,17)</sup>, 이미 주요 색소로서 (cyanidin 3-glucoside)이 포함되어 있는 것으로 밝혀졌고, 이외에도 keracyanin (cyanidin-3-rhamnoglucoside), uliginosin(malvidin-3-galactoside) 및 peonidin-3-glucoside 등이 자체계 쌀에서 발견되었다는 보고가 있다.<sup>1,2,7,9,15,25)</sup> 이 중에서 주요 색소인 chrysanthemine이 전체의 70~80%를 차지하는 것으로 알려지고 있으며, 이러한 색소의 유전학적 발현 근거는 花靑色素遺傳子(C)와 活性遺傳子(A) 및 紫色葉分布遺傳子(P1<sup>W</sup>)의 相互作用에 의한 것으로 알려져 있다.

이러한 색소는 여러가지 식품첨가용으로 대부분 사용되어 상품의 외관상의 품질을 향상시켜 식품의 패션화에 크게 기여하고 있으며, 앞으로 소비자의 식품 기호성을 다양화시켜 주는 데에 일익을 담당하게 될 것으로 생각된다. 그러나 유색미로부터 색소를 추출할 때에 가장 중요시 되는 사항은 추출과정에서 발현된 색조의 안정성 유지다. 현재까지 색소를 가공할 때나 식품에 첨가할 때 수용액 상태에서의 색소 안정성에 관한 연구는 많이 추진되고 있으나<sup>5,15,18,19,25)</sup>, 아직 구체적인 방법이 개발되어 있지 않으므로 다음과 같은 면을 검토하여 안토시아닌 색소의 안정화 기술을 확립

해야만 할 것으로 생각된다.

우선 flavonoid 등 補助色素를 이용한다든지, acyl化 시킨다든지 또는 어떤 금속이온과 결합시킴으로써 안정화를 도모한다든지, 가공된 색소의 유통 중의 변화를 방지하기 위해서 micro-capsule화 시킨다든지, anthocyanidin과 결합할 당류의 전환 등을 고려하는 등 새로운 화학적 및 물리적 기술을 이용하여 안토시아닌 색소를 안정화시킨다면, 식품첨가 등 산업용으로 용도 확대가 가능해질 것으로 생각된다.

또한 최근에는 유색미색소로부터 식품의酸化作用에 의한變質 및 腐敗 등을 방지하기 위한 抗氧化機能을 도모하면서도 노화방지 및 항암작용과 깊은 관련이 있는 생리활성물질을 탐색하고 추출, 분리 및 정제하고자 하는 노력이 한층 부각되고 있다. 현재까지 개발된 합성 항산화제는 BHA와 BHT 등이 있으나 이러한 화학물질들은 체내에서 독성작용이 있으며 발암성 근원물질로 작용할 우려가 있다고 한다. 그리고 천연식물로부터 추출한 토코페롤, 카로틴 및 아스콜빈산 등의 항산화 물질은 현재 널리 이용되고 있으나, 항산화작용이 약한 것에 비해 제조단가가 높기 때문에 실용성이 없다고 한다. 그러나, 자색계 유색미에 추출된 특유의 적자색 안토시아닌계 색소(cyanidin-3-O- $\beta$ -D-glucoside)가  $\alpha$ -토코페롤에 상당하는 강한 항산화성 활성이 나타났다고 하며<sup>20,21,24)</sup>, 일부 DNA손상 억제효과도 있는 것으로 밝혀졌다. 앞으로 유색미 색소체의 생리기능에 대한 탐색연구에 더욱 박차를 가함과 동시에 질 좋고 다양한 유색미 품종 개발과 색소 및 기능성 물질의 안정적 추출기술개발에 관한 집중적인 연구도 병행해서 추진되어야 할 것으로 생각된다.

## 參考文獻

1. 茶田三郎, 松富直利. 1976. 本邦産果實のアントシアニン色素に関する研究. (第1報) 交配紫色ブドウ品種, 巨峰のアントシアニン色素について. 日本食品工學會誌 23(3):101-107.
2. \_\_\_\_\_, \_\_\_\_\_. 1976. 本邦産果實のアントシアニン色素に関する研究. (第2報) 赤色種 Delawareブドウのアントシアニン色素について. 日本食品工學會誌 23(3):108-111.
3. \_\_\_\_\_ 등. 1977. 歐洲系ブドウ甲州およびグロ-コルマンのアントシアニン色素について. 日本食品工學會誌 24(10):521-523.
4. 林 孝三 編. 1988. 増訂 植物色素-實驗研究への手引-. 養賢堂. 東京. 649p.
5. 김용환, 이상섭. 1994. *Phodopila globiformis*로부터 acetone추출색소에 대한 연구: 적색색소의 안정성. 한국영양식량학회지 23(1):125-129.
6. 木下俊郎. 1989. 育種學 最近の進歩 17:19-32.
7. Koeppen, B. H. and D. S. Basson. 1966. The anthocyanin pigments of Barlinka grape. *Phytochemistry* 5:183-187.
8. Mazza, G. 1986. Anthocyanins and other phenolic compounds of saskatoon berries. *J. Food Sci.* 51:1260-1264.
9. 松富直利 등. 1977. 本邦産果實のアントシアニン色素に関する研究. (第3報) キャンベル・ア-リ-とマスカット・ベ-리-A의アントシアニン色素. 日本食品工學會誌 24(6):279-285.
10. \_\_\_\_\_ 등. 1977. 本邦産果實のアントシアニン色素に関する研究. (第4報) アントシアニン色素について. 日本食品工學會誌 24(7):342-345.
11. Nagai, I. et al. 1960. Anthoxanthins and anthocyanins in the *Oryzaceae* I. *Jap. J. Breed.* 10(4):247-260.
12. 中山交市, 草野 尚. 1990. ワイルドブルベ-リ-由來の生理機能性 配糖 -その1-. 食品工業 33(8):45-56.
13. \_\_\_\_\_, \_\_\_\_\_. 1991. ワイルドブルベ-리-由來の生理機能性 配糖 -その2-. 食品工業 34(2):55-59.
14. 名和義彦, 大谷敏郎. 1991. 有色素米の色素特性. 食品工業 34(2):28-33.



15. 太田英明 等. 1976. ブドウ果汁の品質に関する研究. (第1報)貯藏中における濃縮ブドウ果汁(キャンベル・ア-リ-)の色調とアントシアニンの變化. 日本食品工學會誌 23(8):345-350.
16. \_\_\_\_\_, 茂島 豊. 1978. ブドウ果汁(キャンベル・ア-リ-)色素に及ぼす無機鹽の影響. 日本食品工學會誌 25(2):73-77.
17. \_\_\_\_\_ 等. 1979. セルロス薄層クロマトグラフィ-デンシトメトリ-によるブドウアントシアニン色素の簡易分析法. 日本食品工學會誌 26(5):204-208.
18. \_\_\_\_\_ 等. 1980. 酸性溶液中におけるアントシアニン色素および關聯化合物の安定性について. 日本食品工學會誌 27(2):81-85.
19. \_\_\_\_\_ . 1989. ブドウ果汁の品質と製造に関する研究. 構成色素の安定性, 品質管理と製造技術の改善. 日本食品工學會誌 36(1):71-77.
20. 大澤俊彦. 1994. コメ種子の保存特性を利用した抗酸化成分の檢索とその應用. 第19回食品化學(FC)セミナー, おコメの食品素材としての利用. 食品化學新聞社. 東京.
21. \_\_\_\_\_ . 1995. 植物の持つ抗酸化的防禦機構と抗酸化成分の檢索. Food & Food Ingredients J. of Jpn. 163:19-29.
22. Osvind and Andersen. 1985. Chromatographic separation of anthocyanins in cowberry(Lingonberry) *Vaccinium vitis-idaea* L. J. Food Sci. 50:1230-1232.
23. 박순직, 최해춘, 허문희, 고희중. 1993. 쌀 소비확대를 위한 식미향상과 신소재 개발. 143p. 농촌진흥청 특정연구 보고서.
24. Choi, S. W., W. W. Kang and T. Osawa. 1994. Isolation and identification of anthocyanin pigments in black rice(publishing).
25. 심기환 등. 1994. 포도과피 anthocyanin 색소의 분리 및 안정성. 한국영양식량학회지 23(2):279-286.
26. Strack, D. and V. Wray. 1989. Method in plant biochemistry Vol. 1. Academic Press Ltd. p325-356.
27. 高橋康次郎 等. 1988. 昭和63年度 日本農藝化學會大會 講演要旨集. 664p.
28. 최해춘 등. 1995. 유색미 이용 천연색소 개발 및 산업적 활용. '94년도 과기처 선도기술개발 과제 제1차년도 연차보고서 44p.
29. 유경수 등. 1989. 천연물화학. 영림출판사 pp 85-107.
30. 윤혜연, 백영숙, 김준범, 한태룡. 1995. 한국산 유색미의 anthocyanin 색소 동정. 한국농화학회지 38(6):581-583.