

특집 : 식품 신소재의 최근 동향

천연 식용색소의 연구동향

Some Natural Food Colorants

윤혜현*, 김미숙 (Hye-Hyun Yoon and Mee-Sook Kim)

충남대학교 식품영양학과

서 론

17세기에 Newton은 태양의 빛이 모든 색깔의 혼합이라는 것을 프리즘을 통해 빛을 여러 가지 색깔로 분리시켜 증명하였다. 빛은 여러 가지 파장으로 이루어져 있으므로, 눈의 망막을 자극할 수 있는 파장(가시광선영역: 약 380~730nm)에서 에너지가 여러 가지 양만큼 다르게 반사되거나 방출되기 때문에 우리가 색깔을 서로 다르게 구별할 수 있게 된다(1). 소비자는 처음 식품을 구입할 때 우선적으로 식품의 색을 살펴본 뒤에 구입여부를 결정하게 되므로, 아무리 영양가가 높고 안전하고 값이 싸더라도 식품의 색깔이 나쁘면 그 식품을 구입하지 않게 된다. 예를 들면, 고기의 색깔이 붉으면 신선하고 적갈색이면 신선하지 않다고 느끼게 되는 것이다. 또한 식품마다 본래 고유의 색을 가지고 있으므로 소비자는 선입견을 가지고 식품을 선택하게 되며, 식품의 색을 통해서 품질을 판단하기도 한다(2). 또한, 식품의 색은 flavor를 올바르게 인식하는데도 영향을 끼쳐서 향미와 색깔이 서로 올바르게 연결되지 않으면 향미를 제대로 인식하지 못했다는 연구보고도 있다(2,3).

고대로부터 식품을 예쁜 색으로 물들이기 위해 천연색소 특히 식물색소를 주로 사용해 왔으나, 1856년 Perkin이 최초로 색소를 합성한 후부터 지난 100여년 동안은 타르계 합성색소를 주로 식품의 착색제로써 사용해 왔다(3). 합성색소는 천연색소보다 가격, 안정성, 용용성 등에서 이용가치가 훨씬 뛰어나서 폭넓게 사용되어 왔으나, 요즈음 합성색소의 인체에 대한 발암성과 위험성이 제기되고 있는 실정이며, 특히 적색 3호는 유방암을 일으키는 심각한 위험 인자로 밝혀져 있다(4). 합성색소에 대한 이러한 문제점이 나타나면서부터 합성색소의 사용에 대한 각국 정부의 규제가 심해져 합성색소 사용에 대한 허가절차가 까다로워지고 사용범위도 극히 제한되고 있는 실정이다. 천

연색소는 오랜 사용경험에 의해 그 안전성이 인정되었으므로 안심하고 사용할 수 있고, 천연색소의 식품첨가물로서의 허가 절차도 합성화합물에 비해 매우 간단하며, 또한 최근 소비자들의 건강식품에 대한 관심 증대로 합성색소 대신 천연색소의 사용과 요구가 급격히 증가되는 추세이다.

천연색소는 합성색소보다 가격이 비싸고 용해성이 나쁘며 열과 빛, pH 등의 환경요인에 의해 안정성이 떨어진다는 단점이 있으며, 반면에 식품에 첨가량을 표시할 필요도 없고 식품에 착색했을 때 색조가 자연스럽고 영양성과 기능성이 있다는 장점도 있다(5). 예를 들면 β -carotene의 경우 체내에서 vitamin A로 작용을 하며, 안토시아닌은 항돌연변이 활성과 항산화 활성이 있는 것으로 알려지고 있다(6-9). 합성색소에 대한 소비자들의 불안감과 건강에 대한 높은 관심으로 인해 천연색소의 사용이 계속 증가될 것으로 예상된다.

1994년 7월 기준으로 우리나라 식품첨가물공전에 등록된 착색제로는 타르계 색소가 15종, 비타르계 색소가 8종이었으나, 95, 96년도에 천연색소로써 사용허가된 착색제수가 갑자기 증가하여 99년 6월 현재 식품첨가물공전에 등록된 천연색소만 45종에 이르고 있다(Table 1)(5,10). 97년도 기준으로 국내 착색료 시장은 100억 규모로서 천연색소보다 합성색소가 더 많이 사용되고 있는 실정이지만, 4~5년 전보다 천연색소의 사용량이 급증하고 있다. 현재 국내에서는 파프리카 추출색소를 치킨의 튀김옷 재료에, 코치닐 추출색소와 락 색소를 맛살, 딸기우유, 토마토 주스에, 치자 황색소를 단무지 제조에 이용하고 있다. 그러나, 제빵·제과업계에서는 제품의 특성상 열·빛에 불안정한 천연색소를 사용하지 못하고 있다.

본 논문에서는 천연색소의 최근 연구 가운데, 자연계에서 흔하게 볼 수 있는 색소인 안토시아닌과 우리나라에서 예로부터 사용해 오던 자근색소, 홍화 적·황색소, 치자색

*Corresponding author

Table 1. 식품첨가물공전에 고시된 천연색소 (1999년 6월 현재)

이름(영문표기)	원료	주성분
감색소(Persimmon color)	감나무과 감나무 과일	Flavonoid
고량색소(Kaoliang color)	벼과 수수 열매	Apigenin
락색소(Lac color)	패각충과 락패각충의 유충분비물	Laccaic acid
마리골드색소(Tagetes extract)	국화과 마리골드의 꽃	Xanthophyll
베리류색소(Berries color)	베리류	Anthocyanin
비트레드(Beet red)	명아주과 비트의 뿌리	Betanine
스피룰리나청색소(Spirulina color)	남조식물인 스피룰리나	Phycocyanin
심황색소(울금색소)(Turmeric oleoresin)	생강과 심황의 건조근경	Curcumin
아나토색소(Annatto extract)	Bixa orellana L.의 종자 피복물	Bixin, Norbixin
적양배추색소(Red cabbage color)	십자화과 적양배추의 잎	Anthocyanin
치자적색소(Gardenia red)	꼭두서니과 치자의 과일	
치자청색소(Gardenia blue)	꼭두서니과 치자의 과일	
치자황색소(Gardenia yellow)	꼭두서니과 치자의 과일	Crocin
카라멜색소(Caramel color)	당류	
카카오색소(Cocoa color)	떡오동과 카카오 나무의 종자	Flavonoid
코치닐추출색소(Cochineal extract)	연지벌레 암컷의 건조충체	Carminic acid
콘색소(Corn color)	벼과 옥수수의 종자	Zeaxanthine
타마린드색소(Tamarind color)	콩과 타마린드의 종자	Flavonoid
무궁화색소(Hibiscus color)	아욱과 무궁화 꽃	Anthocyanin
백단향색소(Sandalwood red)	단향과 백단향의 나무	Santalal
사프란색소(Saffron color)	붓과 사프란꽃의 건조주두	Crocin
알파파추출색소(Alfafa extract)	알파파	Lutein
오징어먹물색소(Sepia color)	갑오징어과 몽고오징어의 먹물주머니의 내용물	Eumelanin
자주색옥수수색소(Maise morado color)	벼과 옥수수 종자	Anthocyanin
꼭두서니색소(Madder color)	꼭두서니과 꼭두서니 뿌리	Ruberythric acid
누리장나무색소(Kusagi color)	마련초과 누리장나무의 과일	Trichotomine
땅콩색소(Peanut color)	콩과 땅콩의 삼피	Flavonoid
루틴(Rutin)	콩과 회화나무 꽃, 마디풀과 메밀의 전초	Rutin
파프리카추출색소(Oleoresin paprika)	가지과 파프리카의 과일	Capsanthin
포도과피추출색소(Grape skin extract)	포도과 포도의 과피	Enocyanin
홍국적색소(Monascus color)	홍국균의 배양물	Monascorubrin
홍국황색소(Monascus yellow)	홍국균의 배양물	Ankaflavin
홍화적색소(Carthamus red)	국화과 홍화	Carthamine
홍화황색소 (Carthamus yellow, Safflower yellow)	국화과 홍화	Carthamus yellow
시아너트색소(Shea nut color)	Butylospermum parkii KOTSCHY.의 과일 or 종피	Flavonoid
양파색소(Onion color)	백합과 양파의 인경	Quercetin
자주색고구마색소 (Purple sweet potato color)	매꽃과 고구마의 괴근	Anthocyanin
자주색참마색소(Purple yam color)	마과 참마의 괴근	Anthocyanin
차즈기색소(Perilla color)	꿀풀과 차즈기의 잎	Anthocyanin
카로틴(Carotene)	매꽃과 고구마, 산형과 당근	Carotene
클로로필(Chlorophyll)	녹색식물	Chlorophyll
포도과즙색소(Grape juice color)	포도과 포도의 즙	Anthocyanin
피칸너트색소(Pecan nut color)	호도나무과 피칸의 과피 및 삼피	Flavonoid
파피아색소(Phaffia color)	효모의 배양액	Astaxanthin
토마토색소(Tomato color)	가지과 토마토	Lycopene

소 등 일부 색소의 안정성, 기능성 그리고 식품에서의 활용 가능성에 대한 국내·외 연구 동향을 살펴보고자 한다.

안토시아닌

안토시아닌은 식물체에 널리 존재하는 수용성 색소로 청색, 자색, 적색 등의 여러 가지 색깔을 나타낸다. Fig. 1에

제시된 대로 기본 구조는 flavylium 또는 2-phenylbenzopyrylium salt의 glycoside이며, 여기에 결합된 hydroxyl group과 methoxyl group의 숫자와 결합된 당의 종류에 따라 여러 가지 안토시아닌이 있으나 그 중에서 기본적인 것은 pelargonidin, cyanidin, peonidin, delphinidin, petunidin, malvidin 등의 6가지이다. 주로 결합되는 당은 glucose, galactose, rhamnose, arabinose 등으로 이들 당에 phenolic

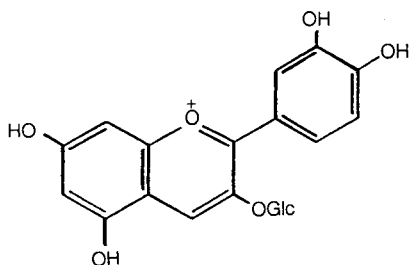


Fig. 1. Structure of anthocyanin(Cyanidin-3-glucoside).

또는 aliphatic acid 들이 acylation될 수 있는 것으로 알려져 있다(3,11). Yoshitama가 caffeic acid와 *p*-coumaric acid에 의해 acylation된 안토시아닌을 처음으로 *Lobelia*에서 분리한 후부터(12), 비슷한 안토시아닌들이 purple yam, morning glories, red cabbage, sweet potatoes 등에서 계속 발견되고 있다. 보통의 안토시아닌은 pH 4 이상에서는 무색이 되지만, caffeic acid, 4-coumaric acid, ferulic acid, sinapic acid에 의해 acylation된 안토시아닌은 안정성이 매우 높기 때문에 pH 4 이상에서도 색깔을 띄게 되므로 착색료로서의 효용가치가 보통 안토시아닌보다 크다고 하여 실용화 가능성이 높은 것으로 기대되고 있다(13). 치환체의 숫자가 증가할수록 색깔이 진해지는데 이것을 bathochromic change라고 하며, hydroxylation이 증가하면 안정도가 감소하고 methylation과 glycosylation이 증가하면 안정도가 증가한다고 알려져 있다(3,11).

안토시아닌색소는 human low-density lipoprotein, lecithin-liposome system(6)과 ascorbic acid-copper system(7)에서 항산화 활성이 있는 것으로 보고되고 있고, heterocyclic amine과 같은 돌연변이원의 mutagenic activity(8)와 불포화지방산의 peroxidation을 크게 감소시켰다고 한다(9). 또한, superoxide anion radical scavenging activity(14)와 O^{2-} scavenging activity(15)도 있으며, CCl_4 에 의해 손상된 간을 보호하는 작용(16)도 있다고 한다. 그러므로, anthocyanin은 색소로서의 효용 가치 뿐만 아니라 BHT, BHA와 같은 합성항산화제 대신으로도 사용될 수 있다고 보고되어 있다.

안토시아닌의 원료는 포도주 생산공정에서 부산물로써 생산되는 포도의 과피에서 색소를 추출하여 사용하고 있으나, 그 외에도 체리, 딸기, 순무, 적색 양배추, 사과, 적색 고구마, 유색미 등에도 존재하는 것으로 알려져 있으며, 최근 포도의 과피 외의 다른 자원 개발에 대한 연구가 이루어지고 있다(3,11).

최 등(17)의 연구에 의하면, 유색미는 쌀겨 고유의 색 이외에 붉은 색(red)이나 자색(purple)을 띄고 있는 쌀(*Oryza*

spp.)로서, 적색 및 적갈색을 띠는 유색미에는 색소 추출액의 최대 흡수파장이 438~456nm, 460nm인 탄닌계 색소가 포함되어 있고, 자색 및 흑색을 띠는 유색미에는 색소추출액의 최대흡수 파장이 527~530, 535~538nm인 안토시아닌계 색소가 다량 함유되어 있는 것으로 보고되어 있다. 조 등(18)은 자색계 한국산 유색미(*Oryza sativa* var. suwon 415)의 주요 안토시아닌 색소가 cyanidin 3-O- β -D-glucopyranoside임을 확인하였고, Ryu 등(19)은 HPLC 분석에 의해 cyanidin 3-glucoside의 함유량이 470mg/100g grain 정도이며, 이것은 유색미(수원 415호)의 총 anthocyanin 함량 중 95.3%를 차지하는 것으로 보고하였다.

안토시아닌중에서도 유색미에 많이 존재하는 cyanidin-3-glucoside의 항산화 활성을 Choi 등(20)은 linoleic acid의 자동 산화 과정에서, Tsuda 등(21,22)은 쥐의 장기를 이용한 실험에서 확인하였고, 남 등(23)은 *in vitro*에서 DNA strand scission 및 발암 promotion 억제효과를 보고하였다. 이러한 결과와 Fig. 2를 볼 때 cyanidin-3-glucoside는 α -tocopherol과 대등하거나 더 강한 항산화 효과가 있음을 알 수 있으므로, 색소와 천연항산화제로서의 이중이용 효과를 기대할 수 있다.

한국산 유색미(수원 415호)의 주요색소인 cyanidin-3-glucoside를 식품 착색료로서 실용화하기 위해 여러 가지 조건에서의 안정성을 조사한 조 등(24)의 연구결과를 살펴보면, 색소의 분해 반응은 1차 반응이며, 염기성에서보다 산성에서 훨씬 더 안정하였고, 색소분해반응의 활성화 에너지(E_a)는 염기성에서보다 산성에서 약 2배 정도 더 높았다. 안토시아닌 색소의 식품에서의 안정성을 조사하기 위해 윤 등(25)은 금속이온, 당, 유기산을 색소용액에 첨가한 결과, 금속이온이 1가, 2가, 3가로 갈수록 농색화 효과가 크게 나타났으며, 2가 이상의 금속이온들은 대부분 높은

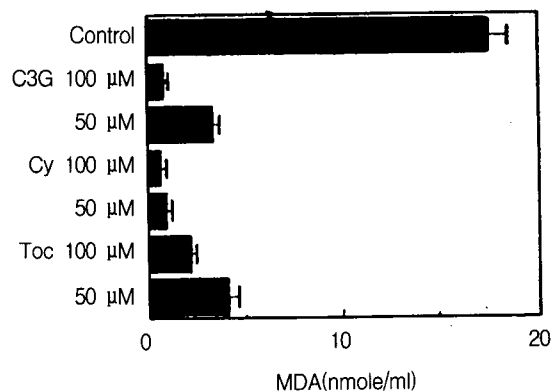


Fig. 2. Antioxidative activity of cyanidin-3-glucoside(C3G) compared with α -tocopherol(Toc) and cyanidin(Cy)(from Ref. 21. Fig. 5).

안정화 효과를 나타내었다. 단당류에서는 0.1M, 이당류에서는 0.15M에서 농색화 효과가 가장 크게 나타났으나, 저장 기간 동안에 당에 의해 색소가 더 빨리 파괴되었으며, 특히 fructose 첨가군에서 색소가 많이 분해되었다. 첨가한 유기산 중에서 citric acid가 농색화 효과 및 안정화 효과가 있었고, tartaric acid를 첨가하면 색소가 더 많이 분해되었다. Fig. 3에서 보듯이 안토시아닌 색소의 안정성은 copigmentation에 의해서도 높아질 수 있는데, copigmentation은 첫째, 안토시아닌의 농도가 높을 때 일어나는 자체결합(self-association) 둘째, acylation된 안토시아닌에서 일어나는 분자 내 결합(intramolecular stacking) 셋째, 서로 다른 분자 사이에서 일어나는 분자간 결합(intermolecular stacking)이 있다. 그 중에서도 분자간 결합은 안토시아닌이 단백질, 탄닌, 플라보노이드, 알칼로이드, 아미노산 등과 함께 안토시아닌 복합체를 이루는 것이다. Copigmentation의 결과, 안토시아닌 복합체는 물분자에 의해 수화되지 못하므로 flavylum cation 구조와 quinoidal base 구조 사이에서의 평형이 flavylum cation 쪽으로 이동하게 되어 중성 조건에서도 색을 띄게 되는 것이다. 즉, 평면구조에 π -전자가 많아서 쌍극자-쌍극자 상호결합과 수소결합을 통해 안토시아닌과 강한 복합체를 이루어 안토시아닌을 안정화시킬 수 있는 것이 가장 효과적인 copigment의 조건이다(3). Copigment로서 tannic acid, caffeic acid, chlorogenic acid를 선택하여 유색이 안토시아닌의 안정화

효과를 실험한 윤 등(26)의 결과를 살펴보면, 안토시아닌과 copigment의 농도 비율이 증가할수록 농색화 효과가 컸고, tannic acid를 첨가한 실험군에서 가장 높은 농색화 효과가 나타났다. Fig. 4에서 알 수 있듯이 tannic acid와 금속이온을 함께 첨가한 경우 금속이온과 copigmentation에 의한 농색화가 동시에 일어나서 안정화 효과가 더욱더 증가되었다.

이상의 안정성 실험에서는 한국산 유색미의 안토시아닌 색소를 추출하여 실험하였으나, 색소를 추출하지 않고 유색미 자체를 이용하여 유색의 식혜, 술, 떡을 제조하여 유색미의 색소자원으로서의 부가가치를 높이려는 시도도 있었다. 김 등(27)은 3종류의 한국산 유색미(수원 415, 익산 427, 수원 432)와 백미를 사용하여 식혜를 제조하였는데, 당화과정 동안 유색미 식혜는 백미식혜보다 당도는 0.5~2% 정도, 환원당량은 약 20% 정도 낮았으나, pH는 5.8~6.0 범위로서 차이가 없는 것으로 보고하였다. Fig. 5를 살펴보면, 백미, 익산 427 및 수원 432 유색미 식혜의 명도(L)는 거의 변화가 없었으나, 수원 415 유색미 식혜의 명도는 당화 후기로 갈수록 감소하였다. 또한, 수원 415 유색미 식혜의 적색도(a)는 10으로서 가장 높았는데, 이것은 수원 415호의 안토시아닌 색소인 cyanidin-3-glucoside가 용출된 것으로 추정하였다. 백미 식혜는 담황색, 수원 415 유색미 식혜는 적자색, 익산 427 유색미 식혜는 담적자색, 수원 432 유색미 식혜는 약간 붉은기가 도는 담황색을 띤 것으로 보고하였다. 관능검사 결과, 단맛, 향미, 전체적인 기호도가 백미식혜와 25% 유색미 혼합 식혜사이에서 유의적

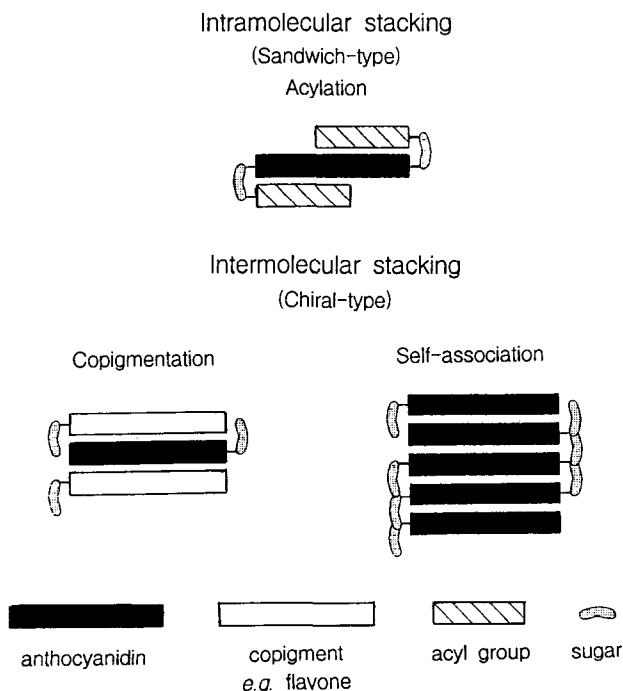


Fig. 3. Schematic presentation of mechanisms of anthocyanin stabilization(from Ref. 3).

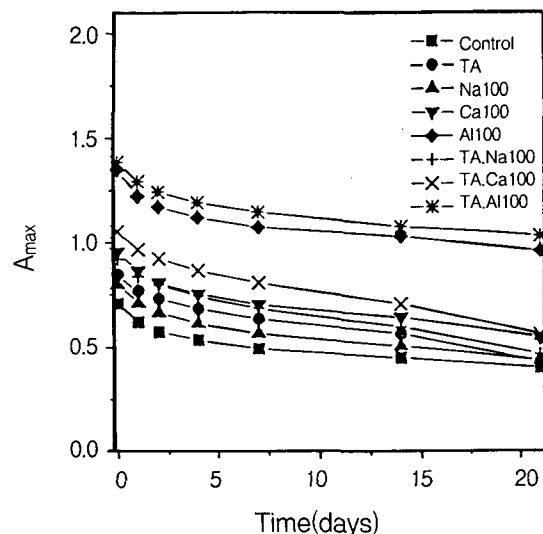


Fig. 4. Effect of copigmentation on anthocyanins from a Korean pigmented rice variety(from Ref. 26. Fig. 4).
TA: tannic acid, Na100: Na^+ 100mM, Ca100: Ca^{2+} 100mM, Al100: Al^{3+} 100mM

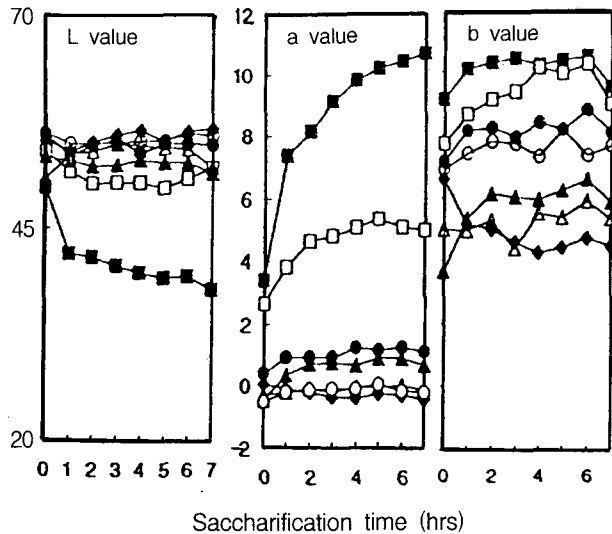


Fig. 5. Changes in Hunter values(L, a, b) of *Sikhe* made of three cultivars of pigmented rice(from Ref. 27. Fig. 3).

- ◆◆ : White rice 100%
- ■ : Suwon 415 100%
- □ : Suwon 415 50%+white rice 50%
- ▲ ▲ : Iksan 427 100%
- △ △ : Iksan 427 50%+white rice 50%
- ● : Suwon 432 100%
- ○ : Suwon 432 50%+white rice 50%

인 차이를 보이지 않아 영양과 기능성이 높은 담적색 또는 적자색의 유색미 식체의 제조 가능성을 보여주었다. 그 외에 술, 떡, 밥의 재료로써 유색미를 이용한 실험 결과를 살펴보면, 유색미 술을 제조한 경우 증자법보다는 무증자법으로 발효시켰을 때 술덧 중 유색미의 색소용출과 발효상태가 우수하였고, 주질도 양호하였으며, 관능검사결과 유색미의 첨가비율이 30% 수준일 때 색이 우수하였으나, 맛과 향은 서로 비슷한 값을 나타내었다고 한다(28). 유색미 쌀가루가 5%와 10% 첨가한 가래떡을 이용하여 떡볶이를 만든 경우에서도 기호도가 매우 우수한 것으로 평가되었다(29). 또한, 동진백미에 수원 415호 유색미를 5%, 10% 혼합하여 밥을 지은 결과, 가수량이 증가함에 따라 hardness와 chewiness는 감소하였고, adhesiveness/hardness의 비율은 증가하였다고 한다. 또한 흑미 첨가율이 증가하면 hardness, adhesiveness는 증가하고, chewiness, springiness, cohesiveness는 차이를 보이지 않은 것으로 보고되었다(30).

홍화 색소

국화과에 속하는 홍화(safflower)는 잇꽃 또는 이시꽃이라고도 불리우는 식물로 이집트, 메소포타미아가 원산

인 1년생 초본 식물이며, 학명은 *Carthamus tinctorius* L.이다. 홍화를 이용하여 적색계통의 색상을 염색하는 방법은 한국, 일본, 중국 등의 동아시아권에 널리 알려져 있고, 그 재배지도 일치하며(31), 우리나라에서는 예로부터 무명이나 비단을 진홍색과 분홍색으로 물들일 때와 음식을 물들일 때 사용하였고, 혼례식 때 연지로도 사용한 기록이 있다(1).

홍화에는 수용성인 황색소와 물에 녹지 않고 알칼리 수용액에 의해 추출되는 적색소가 함유되어 있으며, 황색소에는 safflomin-A, safflower yellow A, safflower yellow B가 있고, 적색소로는 chalcone 계열의 carthamin이 있는 것으로 알려져 있다(Fig. 6).

Safflomin-A는 노란색의 분말상이며, 300°C 이상에서 분해되고, FeCl₃와 반응하여 dark-green색을 띄며, 메탄올에 용해했을 때 최대흡수파장은 227과 403nm이다(32). Safflower yellow A는 메탄올을 용매로 사용할 경우 226, 335, 400nm에서 최대흡수가 일어나고 12%-phosphoric acid를 첨가하여 생성된 safflower yellow A 유도체의 녹는점은 260~262°C라고 한다(33). 메탄올에서 safflower yellow B의 최대흡수파장은 240, 330, 408nm이며(34), safflower yellow B 수용액을 121°C에 보관했을 때 색깔이 약 21~46% 정도 퇴색되었으나, solid safflower yellow B는 열에 대단히 안정하여 겨우 1.2% 정도 퇴색된 것으로 보고되었다(35).

홍화의 유일한 적색소인 carthamin은 알칼리수용액에서는 잘 녹으나, 산성 수용액에서는 침전되는 성질이 있고, carthamin을 산분해시키면 carthamidin과 isocarthamidin이

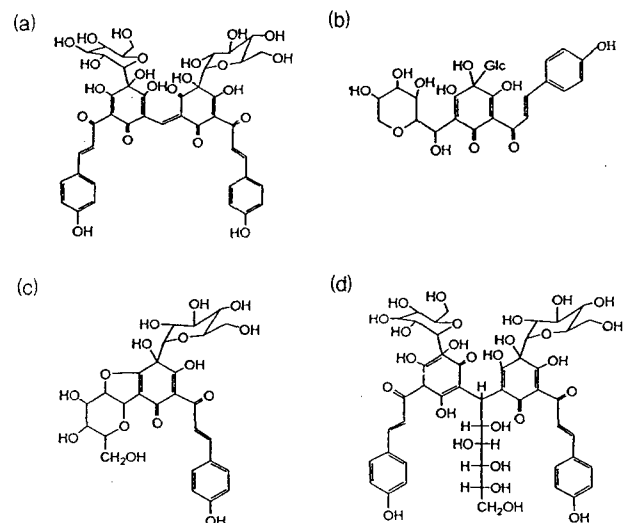


Fig. 6. Structures of (a) carthamin, (b) safflomin-A, (c) safflower yellow A and (d) safflower yellow B.

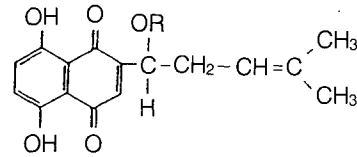
라는 두 개의 aglycone과 glucose로 나뉘어진다고(3). Onodera (36)와 Saito 등(37)은 carthamin의 구조와 성질을 규명한 실험을 하였으며, Nakano 등 (38)은 역상 HPLC를 사용하여 carthamin을 분리정제하였고, Saito 등은 홍화에서 carthamin을 분리하는 기존의 방법보다 수득율이 높고 값이 싸며 효율적인 분리방법을 제시하였으며 특히 KMnO_4 법과 H_2O_2 법이 좋았다고 하였다(39).

우리나라에서는 김 등(40)이 홍화로부터 적색소를 분리하여 IR spectrum, ^1H 와 ^{13}C NMR data 결과로부터 carthamin의 구조를 확인하였고, carthamin은 산성상태에서 pink-red, 중성에서 red, 알칼리성에서 orange-yellow 색깔을 띄며, 산성에서보다 알칼리성에서 반감기가 9배 정도 더 길고 분해 반응의 활성화에너지도 약간 더 높아서 carthamin은 다른 flavonoid와는 달리 산성보다 알칼리성에서 더 안정한 것으로 보고되었다(41). Carthamin은 수용액에서는 불안정하여 그 분해속도가 상당히 빠르지만, heteropolysaccharide인 alginic acid와 hyaluronic acid를 첨가하면 안정성이 증가하여 무첨가군인 control보다 alginic acid 첨가군에서는 40.9%, hyaluronic acid 첨가군에서는 29.1% 정도 색소 보존률이 더 높았다고 한다(42,43). Carthamin의 안정성을 증가시키기 위해 금속이온과 당을 첨가한 실험 결과를 살펴보면, Al^{3+} 이온을 첨가한 경우에는 control에 비해 반감기가 2~4배 증가하였고, alginic acid와 CM cellulose를 첨가한 경우에도 안정화 효과가 나타난 것으로 보고되었다(44).

자근 색소

식품을 자색으로 착색하기 위해 우리 나라에서 전통적으로 사용되어온 천연 착색료는 자근이다. 자근(紫根, *Lithospermum radix*)은 지치과(*Borraginaceae*)에 속하는 다년생 초본식물인 *Lithospermum erythrorhizon*의 뿌리이며 紫草, 紫芝, 芝草, 紫丹이라고도 한다(1). Fig. 7에 제시한대로 자근에는 naphthoquinone 유도체가 함유되어 있으며 R형은 shikonin, 이것의 광학 이성질체인 S형은 alkannin으로 알려져 있다(45,46). Shikonin은 지용성이고 물에 아주 약간 녹으며, pH 6.1에서는 빨간색, pH 8.8에서는 보라색, pH 10에서는 파란색을 나타내므로 alkannin paper라고 불리우는 pH indicator로써 이용될 수 있다(47).

Shikonin을 추출할 때 가장 효율적인 용매는 isopropyl myristate이며(47), pH 4~6.5일 때 외관상으로 가장 보기 좋은 선명한 붉은 색을 나타내었다(48). Shikonin과 alkannin의 광분해반응은 1차반응이며, 비극성 용매와 알칼리성 용



R-H : shikonin

-CO-CH₃ : acetylshikonin

-CO-CH(CH₃)₂ : isobutylshikonin

-CO-CH=C(CH₃)₂ : β, β -dimethylacryloylshikonin

-CO-CH₂-C(OH)(CH₃)₂ : β -hydroxyisovalerylshikonin

-CO-CH₂-C(CH₃)=C(CH₃)₂ : teracrylshikonin

-CO-CH₂-CH₃ : propionylshikonin

Fig. 7. Structures of naphthoquinone derivatives.

매에서는 광분해 반응이 더욱 증가하였으나 용매의 ionic strength와는 관계가 없다고 알려져 있다(49). 우리나라에서 생산된 자근 색소를 HPLC로 분석하였을 때, acetylshikonin이 전체 색소의 약 30.56%로써 함량이 가장 많았으나(50), 재배지역에 따라 shikonin 유도체의 종류 및 함량의 차이가 현저하다고 보고되었다(45). 정 등은 자근으로부터 분리된 acetylshikonin과 isobutylshikonin의 최대 흡수 파장은 각각 518과 520nm이었고, 두 가지 모두 pH 3과 5에서 안정한 자홍색(purplish red)을 띠었으며 산성에서 가장 안정하였고(51), acetylshikonin과 isobutylshikonin 색소 용액에 단당류와 이당류, 유기산을 첨가하면 안정성이 증가된 것으로 보고하였다(52). Acetylshikonin은 50°C까지 안정하였고, isobutylshikonin은 80°C에서 1hr 열처리하여도 변색되지 않았으며, acetylshikonin 용액에 Fe^{2+} 을, isobutylshikonin 용액에 Fe^{2+} , Cu^{2+} 을 첨가했을 때 안정성이 감소하였으나, Mn^{2+} 와 Mg^{2+} 는 안정성에 대해 아무런 영향을 끼치지 않았다고 한다(53). 조 등(54,55)은 자근에서 deoxyshikonin, acetylshikonin, isobutylshikonin, β -hydroxyisovalerylshikonin을 분리하였으며, 이들의 열안정성을 조사한 결과 다른 유도체들(반감기=40~50hr, 60°C)에 비해 deoxyshikonin(반감기=14.6hr, 60°C)과 isobutylshikonin(반감기=19.3hr, 60°C)이 좀더 불안정하다고 했으며, 자연계에서 처음으로 propionylshikonin을 분리하여 보고하였다.

우리 나라에서는 예로부터 자근을 식품재료 및 식품의 천연착색료로 사용하였는데, 참쌀가루로 만드는 차노치라는 떡과 강정에 붉은 색을 물들이기 위하여 자근을 사용하였고, 술을 제조할 때도 사용한 기록이 있다(1). 자근을 이용하여 술을 제조한 경우로는 진도 홍주가 대표적인데, 홍주를 제조하기 위해 자근 색소를 추출할 때, 주정함량이 높을수록 색소용출량이 증가하는 경향이 있으며 주정함량 35% 이하에서는 색소용출이 매우 감소한 것으로 보고되

었다(56).

Alkannin과 shikonin은 항염성, 항세균성, 항암성, 항아메바성, 해열, 피부질환에 효과가 있으며, 약리작용의 효과는 차이가 없다고 알려져 있다(57-67). 또한, pentaacetylated shikonin은 지연형(遲延形) 알레르기를 억제하며 육아종 형성을 촉진하는 작용이 있어 현재 약품으로 사용하기 위한 개발단계에 있는 것으로 알려져 있다(68).

치자 색소

치자는 꼭두서니과에 속하며 열대 또는 아열대성인 치자나무(*Gardenia jasminoides ellis*)의 열매로써 우리나라 남해안 지방에서 상당량이 생산되고 있다. 모양은 장타원형, 황적색이며 특이한 냄새가 있고 쓴 맛을 가지나 무독성이어서 예로부터 식품착색료로써 단무에 사용했고 전을 부칠 때 달걀에 치자물을 섞어 노란색으로 착색한 기록이 있다. 치자색소는 바나나 우유나 황색계 와인, 작홍주의 착색, 설탕, 빙과류, 붉은 콩, 핫케익, 주류, 면류, 계맛살 등의 착색에 이용되고 있다(1). 치자에는 약리작용이 있어 한방에서는 해열, 진정, 항균, 담즙분비, 간장염치료, 이뇨, 지혈, 황달, 토혈 및 타박상의 치료에 이용되어 왔으며(69), 또한 쥐간의 glutathione양을 증가시키기도 하고 항산화 활성이 있는 것으로 보고되고 있다(70).

치자에 함유된 색소 중에서 중요한 것은 각각 carotenoid, iridoid pigments, flavonoid에 속하는 3가지가 알려져 있다(71). Carotenoid에 속하는 Fig. 8의 crocin은 황색소로 8~23주 동안의 치자열매 성장과정에서 생성되고, crocetin에 digentiobiose가 결합되어 있는 배당체로써 수용성으로 알려져 있다(72).

치자황색소인 crocin에 대한 연구는 Karrer 등이 saffran 색소를 연구하던 중 낮은 가격으로 더 많은 양을 생산할 수 있는 crocin을 치자에서 발견한 것을 시작으로(73-77), 그 후 Kuhn 등(78)과 Reichstein(79)에 의해 crocin이 순수분리되어 구조를 밝히게 되었고, 식물계 중에 존재하는 picrocrocetin이 산성에서 crocin과 crocetin으로 된다고 하였다. 국내에서는 김 등(80)이 신선한 치자와 1년동안 저장한 치자에서 crocin의 함량과 성질을 연구하였고, 유 등(81,82)은 치자 색소의 추출에 관한 연구를 하였다. 서(83)는 쥐의 치자색소 경구 투여실험과 복강 내 조사 실험에서 crocin은 거의 무독성이지만, 0.1-0.2% 첨가량이 매우 안정하고 선명한 황색-등황색 색상의 유효농도는 100~500ppm이라고 하였다. 윤 등(84)에 의하면 치자 황색소는 산성에서보다 알칼리성에서 더 안정하여 알칼리성에서의

반감기가 산성에서보다 약 12배 정도 더 길었다고 하였다. 치자 황색소의 안정성을 증가시키기 위해 당, 유기산, 금속 이온을 첨가한 결과를 살펴보면, fructose는 색소의 분해속도를 증가시켰으나 glucose는 색소의 분해속도를 2배정도 저하시켰다고 한다. 유기산들은 모두 색소의 파괴속도를 증가시켰고, K^+ 이온에 의해서 색소 잔존률이 증가되었다고 보고하였다.

치자의 두 번째 색소는 Fig. 8의 iridoid 계열로 꽃이 핀 후 1~6주동안 생성되는 geniposide, shanzhiside, gardoside, gardenoside, geniposidic acid, scandoside methylester, genipingentiobioside, acetylgeniposide, methyldeacetylasperuloside 등이 포함되어 있으며 이들은 모두 무색이다(3,72). 미생물이 분비한 β -glucosidase에 의해 geniposide에서 당이 가수분해된 genipin이 여러 아미노산과 결합함으로써 청색의 심도가 조절되어 치자 청색소가 제조되며(3), *Bacillus subtilis*(85,86), *Aspergillus japonicus*, *Rhizopus* sp(87), *Staphylococcus epidermidis*(88)와 같은 미생물을 이용하여 치자색소를 청색소로 변환시킨 연구가 있다.

치자 청색소에는 여러 가지 생리 활성이 있다고 알려져 있으며, genipin은 간세포에서 모세담관으로 Na 등의 수송 촉진에 기인한 담즙분비를 촉진하는 것으로 알려져 있다. Genipin에는 항콜린성인 위액 분비억제, 총산도 감소, 위액 pH 상승작용이 있고, 동물의 직출 소장에 대한 항 Ach, 항히스타민 작용이 있다고 보고되었다. Geniposide와 genipin은 쥐의 초산 writhing 억제, rat 생체립위운동억제, 긴장감소 작용을 하며, 고설탕 함유식으로 사육된 쥐에 대해 혈청 triglyceride, 인지질 지질과산화물, glucose 양, GTP

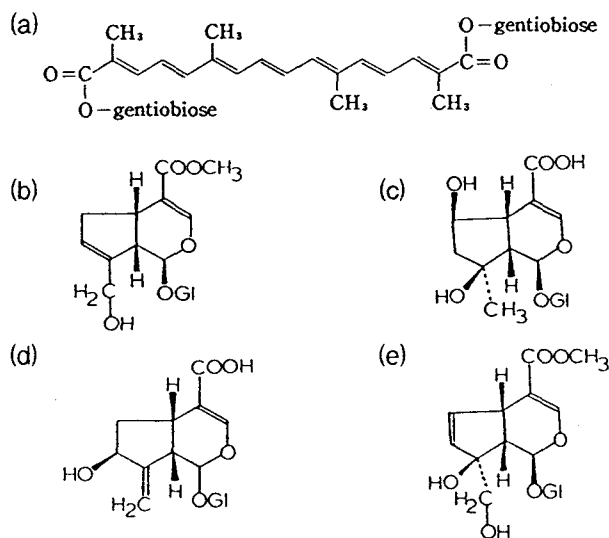


Fig. 8. Structures of (a) crocin and iridoid pigments [(b) geniposide, (c) shanzhiside, (d) gardoside, (e) gardenoside, Gl=glucoside].

치 및 간 triglyceride, 유리지방산을 감소시킨다고 하였다(89). 또한 geniposide 는 인슐린 GTP치를 감소시키는 등의 여러 가지 약리작용을 함으로써 신약개발의 자원이 될 수도 있다(90).

치자 청색소의 식품에서의 안정성을 규명한 윤 등(91)의 연구결과를 살펴보면, 치자 청색소는 산성에서 반감기가 50일, 알칼리성에서 반감기가 99일이었으며, 25°C에서 반감기가 93일, 90°C에서 반감기가 10시간으로써 온도가 증가하면 안정성이 감소하였다고 한다(Table 2). 치자 청색소의 안정성을 증가시키기 위해, 금속이온, 당, 유기산을 첨가한 결과, Al^{3+} 이온 첨가시 색소의 잔존률이 감소하였고, 첨가된 당류(glucose, fructose, sucrose) 모두에서 안정성이 증가하였으나 그 중에서도 sucrose 첨가군에서 안정성이 크게 증가하였고, 유기산을 첨가한 경우 안정성이 감소한 것으로 보고되었다. 기존의 다른 천연색소에 비해 치자 청색소의 안정성은 매우 높기 때문에 식용착색료로서의 이용가치가 크다고 생각된다.

치자의 flavonoid들은 *Gardenia fosbergii*에서 5종류가 확인되었고, 치자의 황색과 연결된 것으로 보이나 아직 확실하게 규명된 것은 없다(3,86).

기타색소

위에서 언급한 천연색소들 외에도 cochineal색소, betalain 색소, 홍국색소 등이 식품색소로서 이용되고 있다. 멕시코의 선인장에서 기생하는 연지벌레의 암컷을 열탕처리하여 추출한 색소가 anthraquinone계열의 cochineal이며, 이 곤충은 건조중량의 22% 정도가 색소라고 한다. 전에는 뜨거운 물로 색소를 추출하여 extract cochineal이라고 하였으나 요즘은 proteinase처리 추출하여 carmines of cochineal 이라고도 한다. 보통 carmine이란 용어는 anthraquinone 계열 색소를 말하지만, 정확하게는 carminic acid의 Al 또는 Mg chelate를 일컫는다. Carminic acid는 물에 잘 녹으며 산성에서 orange색, 알칼리성에서는 자색을 나타내며, 금속과 결합하여 선명한 적색을 띤다. Carmine은 carminic acid보다 색도가 2배 더 강하므로 carmine이 상업적으로

주로 이용되는데, carmine은 pH 3.5 이하에서는 침전을 형성하지만, 열, 빛, 산소에 대한 안정성이 뛰어나므로 매우 다양하게 사용되고 있다. Carmine은 분말형이므로 압모니아수에 용해시킨 뒤 제빵류, 과자류, 시럽, 잼 등에 이용되며 단백질과 결합하는 성질이 있으므로 소세지 표면, 가공육, 밀크드링크, 요구르트의 착색에 응용되고 있다(3).

Betalain은 적색의 betacyanin과 황색의 betaxanthin으로 나뉘어져서 모두 수용성이고, 안토시아닌과 betalain은 서로 배타적이어서 betalain이 함유된 식물에는 anthocyanin 색소가 없다. Betacyanin은 200여종 식물에 함유되어 있고, 특히 중심자목 *Chenopodiaceae*에 속하는 *Beta vulgaris* (red beet)에 대한 연구가 활발하다(3). Piattelli 등은 선인장에도 betacyanin, isobetacyanin, phyllocactin, isophyllocactin이 존재한다고 보고하였는데(92,93), 김 등은 제주도에서 재배되고 있는 선인장 *Opuntia dillenii* Haw에 함유된 betacyanin을 분리한 후, 색소의 열 안정성을 조사하였다(94).

홍국균은 반자낭균과(*Hemiascomycetaceae*)중의 홍국균속(*Monascaceae*)에 속하며, 황국균에 가까운 균으로 현재 약 20여종, 균주로 약 70여종이 분리 동정되었다고 한다. 홍국균이 생산하는 색소에는 적색의 rubropunctatin, monascorubrin, 황색의 monascin, ankaflavin, 자색의 rubropunctamine, monascorubramine 이 알려져 있다(95). Takido(96)와 Yasukawa(97)는 홍국색소에 항암효과가, Nozaki(98)와 Martikova 등(99)은 항균활성이, Tsuji(100)는 혈압강화효과가 있는 것으로 보고하였다. 현재 홍국색소는 주로 수산연제품, 잼, 토마토 케첩, 조미료, 식육 등의 착색에 널리 이용되고 있다.

식용색소는 지금까지 주로 동·식물 자원(cochineal, 홍화), 부산물(포도 껍질), 그리고 천연색소의 화학적 합성(carotenoids)의 3가지 자원에 의해 얻어졌는데, 이들 자원은 대체로 공급원이 제한되어 있고 색소가 안정하지 못한 한계가 있다. 천연색소를 대량으로 안전하게 얻기 위하여 4번째 색소 자원인 유전자 조작법을 응용한 조직·세포배양기술이 현재 활발하게 연구되고 있으므로, 안정성, 실용성과 다양한 색을 가진 '유전자 조작-천연색소'의 개발이 기대된다.

결론

합성색소의 사용규제가 엄격해지고, 소비자들의 건강에 대한 관심이 높아지면서 새로운 경제적인 색소자원의 개발 및 안정한 천연색소의 탐색에 대한 연구가 많이 이루

Table 2. Rate constants and half-life values of the thermal degradation reactions for blue pigments from gardenia at different temperatures (from Ref.91. Table 2)

Temperature (°C)	Rate constants (day ⁻¹)	Half-life (day)
25	0.0075	92.54
50	0.0029	24.13
70	0.1300	5.300
90	1.6320	0.427

어지고 있다. 그 가운데 본 고찰에서는 유색미 안토시아닌, 치자 황색소와 청색소, 홍화 황색소와 적색소, 자근 색소 등의 구조, 특성 및 식품 착색료로서의 안정성과 기능성을 살펴보고, 가공·조리 과정 중에 색소의 파괴가 일어날 수 있으므로 다양한 제품에 사용하기 어렵다는 천연색소의 가장 큰 단점을 보완하기 위해, 여러 이화학적 조건에서 각 색소의 안정성과 안정화하려는 실험, 그리고 식품활용 등에 대한 연구들을 개략적으로 정리하였다. 천연색소들은 오랫동안 사용되어 안전하다고 간주된 것들로 대부분 항산화, 항염효과 등의 다양한 생리활성이 있는 것으로 알려져 있어 그 기능적 가치가 더욱 높아지고 있다. 앞으로 새로운 색소자원의 개발, 부산물의 활용 및 유전자 조작기술을 이용한 안정하고 경제적인 식용색소의 생산연구를 통해, 더욱 다양한 종류의 천연식용색소의 실용화가 기대된다.

문헌

- 이춘녕, 김우정 : 천연 향식료와 식용색소. 향문사(1985)
- Rosetta, L. : Food colors. *Food Technology*, 49-56(1986)
- Hendry, G. A. F. and Houghton, J. D. : *Natural food colorants*. 2nd ed., Blackie academic and professional Co., (1996)
- Dees, C., Askari, M., Garrett, S., Gehrs, K., Henley, D. and Ardies, C. M. : Estrogenic and DNA-damaging activity of Red No 3 in human breast cancer cells. *Environmental Health Perspectives*, **105**, 625-632(1997)
- 이금란 : 식탁의 고급화 바람, 천연색소가 일으킨다. 식품과 위생, 12월호, 60-65(1994)
- Satue-Gracia, M. T., Heinonen, M. and Frankel, E. N. : Anthocyanins as antioxidants on human low-density lipoprotein and lecithin-liposome systems. *J. Agric. Food Chem.*, **45**, 3363(1997)
- Sarma, A. D., Sreelakshmi, Y. and Sharma, S. : Antioxidant activity of anthocyanins against ascorbic acid oxidation. *Phytochemistry*, **45**, 67(1997)
- Yoshimoto, M., Okuno, S., Yoshinaga, M., Yamagawa, O., Yamaguchi, M. and Yamada, J. : Antimutagenicity of sweet potato (*Ipomoea batatas*) roots. *Bioscience Biotechnology and Biochemistry*, **63**, 537-541(1999)
- Narayan, M. S., Naidu, K. A., Ravishankar, G. A., Srinivas, L. and Venkataraman, L. V. : Antioxidant effect of anthocyanin on enzymatic and non-enzymatic lipid peroxidation. *Prostaglandins Leukotrienes and Essential Fatty Acids*, **60**(1), 1-4(1999)
- 식품첨가물 공전. 한국식품공업협회(1999)
- Fennema, O. R. : *Food chemistry*. 3rd ed., Marcel Dekker Inc, New York(1996)
- Yoshitama, K. : *Phytochemistry*, **16**, 1857 (1977)
- Dougall, D. K., Baker, D. C., Gakh, E. and Redus, M. : Biosynthesis and stability of monoacylated anthocyanins. *Food Technology*, **51**, 69-71(1997)
- Kaneyuki, T., Noda, Y., Traber, M. G., Mori, A. and Packer, L. : Superoxide anion and hydroxyl radical scavenging activities of vegetable extracts measured using spin resonance. *Biochemistry and Molecular Biology International*, **47**, 979-989(1999)
- Noda, Y., Kaneyuki, T., Igarashi, K., Mori, A. and Packer, L. : Antioxidant activity of nasunin, an anthocyanin in eggplant. *Research Communications in Molecular Pathology and Pharmacology*, **102**, 175-187(1998)
- Obi, F. O., Vsenu, I. A. and Osayande, J. O. : Prevention of carbon tetrachloride-induced hepatotoxicity in the rat by H-rosasinensis anthocyanin extract administered in ethanol. *Toxicology*, **131**, 93-98(1998)
- 최해춘, 오세관 : 유색미 색소의 종류와 기능. 한국작물학회지, **41**, 1(1996)
- Cho, M. H., Paik, Y. S., Yoon, H. H. and Hahn, T. R. : Chemical structure of the major color component from a Korean pigmented rice variety. *Agricultural Chemistry and Biotechnology*, **39**, 304-308(1996)
- Ryu, S. N., Park, S. Z. and Ho, C. T. : High performance liquid chromatographic determination of anthocyanin pigments in some varieties of black rice. *J. Food and Drug Analysis*, **6**, 729-736(1998)
- Choi, S. W., Kang, W. W., Osawa, T. and Kawakishi, S. : Antioxidative activity of crysanthein in black rice hulls. *Food and Biotechnology*, **3**, 233-237(1994)
- Tsuda, T., Watanabe, M., Ohshima, K., Norinobu, S., Choi, S. W., Kawakishi, S. and Osawa, T. : Antioxidative activity of the anthocyanin pigments cyanidin 3-O- β -D-glucoside and cyanidin. *J. Agric. Food Chem.*, **42**, 2407-2410(1994)
- Tsuda, T., Horio, F. and Osawa, T. : Dietary cyanidin 3-O- β -D-glucoside increases ex vivo oxidation resistance of serum in rats. *Lipids*, **33**, 583-588(1998)
- 남석현, 강미영 : 유색미 쌀겨 추출물의 *in vitro*의 발암억제 효과. 한국농화학회지, **40**, 307(1997)
- Cho, M. H., Yoon, H. H. and Hahn, T. R. : Thermal stability of the major color component cyanidin 3-glucoside from a Korean pigmented rice variety in aqueous system. *Agricultural Chemistry and Biotechnology*, **39**, 245-248(1996)
- Yoon, J. M., Cho, M. H., Hahn, J. R., Paik, Y. S. and Yoon, H. H. : Physicochemical stability of anthocyanins from a Korean pigmented rice variety as natural food colorants. *Korean J. Food Sci. Technol.*, **29**, 211-217(1997)
- Yoon, J. M., Hahn, T. R. and Yoon, H. H. : Effect of copigmentation on the stability of anthocyanins from a Korean pigmented rice variety. *Korean J. Food Sci. Technol.*, **30**, 733-738(1998)

27. Kim, M. S., Hahn, T. R. and Yoon, H. H. : Saccharification and sensory characteristics of *sikhe* made of pigmented rice. *Korean J. Food Sci. Technol.*, **31**, 672-677(1999)
28. 김태영, 이춘기, 윤인화, 김기종, 허한순, 최영근, 문현팔 : 유색미를 이용한 전통주류 제조 기술 개발, 시험연구보고서(1995-품질이용편). 농촌진흥청 작물시험장, 10-15(1996)
29. 김진숙 : 신소득 농산물의 용도 개발 연구 : 유색미 이용 가래떡, 무지개떡 제조법 개발, 대형공동연구성과-1996, 기관공동연구, 농업특정연구. p129(1998)
30. Kim, D. W., Euh, J. B. and Rhee, C. O. : Cooking conditions and textural changes of cooked rice added with black rice. *Korean J. Food Sci. Technol.*, **30**, 562-568(1998)
31. 김지희 : 염료 식물재배 및 염직물 제작에 관한 연구. '92. 지역개발연구과제(1993)
32. Onodera, J. I., Obara, H., Osone, M., Maruyama, Y. and Sato, S. : *Chem. Lett.*, 433(1981)
33. Takahashi, Y., Miyasaka, N., Tasaka, S., Miura, I., Urano, S., Ikura, M., Hikichi, K., Matsumoto, T. and Wada, M. : *Tetrahedron Lett.*, **23**, 5163(1982)
34. Takahashi, Y., Saito, K., Yanagiya, M., Ikura, M., Hikichi, K., Matsumoto, T. and Wada, M. : *Tetrahedron Lett.*, **25**, 2417(1984)
35. Saito, K. and Murata, T. : The influence of thermal treatments on the stability of safflor yellow B. *Food Chemistry*, **51**, 307-310(1994)
36. Onodera, J. I., Obara, H., Hirose, R., Matsuba, S., Sato, N., Sato, S. and Suzuki, M. : *Chem Lett.*, 1571(1989)
37. Kanehira, T., Naruse, A., Fukushima, A. and Saito, K. Z. : *Lebensm. Unters Forsch.*, **190**, 299(1990)
38. Nakano, K., Sekino, Y., Yomo, N., Wakayama, S., Miyano, S., Kusaka, K., Daimon, E. and Imaizumi, K. : *J. Chromatography*, **438**, 61(1988)
39. Saito, K. and Fukaya, Y. : The assessment of current protocols for preparing edible carthamin dye from dyer's saffron flowers. *Acta Alimentaria*, **26**, 141-152(1997)
40. Kim, J. B., Cho, M. H., Hahn, T. R. and Paik, Y. S. : Efficient purification and chemical structure identification of carthamin from *Carthamus tinctorius*. *Agricultural Chemistry and Biotechnology*, **39**, 501-505(1996)
41. 김준범 : 홍화적색소 carthamin의 보리 정제 및 물리화학적 성질 연구. 경희대 석사학위논문집(1997)
42. Saito, K. and Miyamoto, K. : Alginic acid and hyaluronic acid, effective stabilizers of carthamine red color in aqueous solutions. *Acta Societatis Botanicorum Poloniae*, **63**, 185-186(1994)
43. Saito, K. and Mori, T. : Heteropolysaccharide-associated retention of carthamin red color. *Sciences des Aliments*, **15**, 497-500(1995)
44. 윤주미 : 한국 전통 천연색소의 식품활용. 경희대 석사학위논문집(1998)
45. Tsukada, M., Fukui, H., Habara, C. and Tabata, M. : Comparative studies on naphthoquinone derivatives in various crude drugs of zicao (shikon). *Shoyakugaku zasshi*, **37**, 299(1983)
46. Schmid, H. V. and Zent, M. H. : P-Hydroxybenzoic acid and mevalonic acid as precursors of the plant naphthoquinone alkannin. *Tetrahedron Letters*, **44**, 4151(1971)
47. Futagolish, H. and Abe, T. : *Cosmet. Perfum.*, **88**, 51(1973)
48. Yoon, H. N., Kim, H., Shin, Y. D. and Yoo, M. Y. : Visual color deterioration of the extract of *Lithospermum radix*. *Korean J. Food Sci. Technol.*, **17**, 426-430(1985)
49. Chen, F. A., Cheng, H. W., Wu, A. B., Hsu, H. C. and Chen, C. Y. : Kinetic studies of the photochemical decomposition of alkannin/shikonin enantiomers. *Chem. Pharm. Bull.*, **44**, 249-251(1996)
50. 윤광재, 박승진, 이형원, 육창수 : 차초뿌리의 성분 및 항균력에 관한 연구. 경희약대논문집, **16**, 155(1988)
51. Chung, M. S. and Lee, M. S. : Stability and sensory evaluation of Naphthoquinone pigments from the roots of *Lithospermum erythrorhizon*. *Korean J. Food Sci. Technol.*, **26**, 152-156(1994)
52. Chung, M. S., and Lee, M. S. : Stability of naphthoquinone pigments isolated from the roots of *Lithospermum erythrorhizon* by various sugars and acids. *Korean J. Food Sci. Technol.*, **26**, 157-161(1994)
53. Chung, M. S. and Lee, M. S. : Stability of naphthoquinone pigments isolated from the roots of *Lithospermum erythrorhizon* by various temperatures and metal ions. *Korean J. Food Sci. Technol.*, **27**, 97-100(1995)
54. Cho, M. H., Paik, Y. S. and Hahn, T. R. : Physical stability of shikonin derivatives from the roots of *Lithospermum erythrorhizon* cultivated in Korea. *J. Agric. Food Chem.*, accepted(1999)
55. Cho, M. H., Paik, Y. S. and Hahn, T. R. : Propionylshikonin from the roots of *Lithospermum erythrorhizon*. *Archives of Pharmacol Research*, in press(1999)
56. 김선재, 정지훈, 박근형 : 진도 홍주색소의 사용기준에 관한 연구, 한국식문화학회지, **7**, 19(1992)
57. Tanaka, S., Tajima, M., Tsukada, M. and Tabata, M. : *J. Nat. Products*, **49**, 466(1986)
58. Hayashi, M. : *Folia Pharmacol.*, **73**, 193(1977)
59. Honda, G., Sakakibara, F., Yazaki, K. and Tabata, M. : *J. Nat. Products*, **51**, 152(1988)
60. Tabata, M., Tsukada, M. and Fukui, H. : *Planta Med.*, **44**, 234(1982)
61. Tabata, M., Mizukami, H., Naoe, S. and Konoshima, M. : *Yakugaku Zasshi.*, **95**, 1376(1975)
62. Seto, Y., Motoyoshi, S., Nakamura, H., Imuta, J., Ishitoku, T. and Isayama, S. : *Yakugaku Zasshi.*, **112**, 259(1992)
63. Papageorgiou, V. P. : *Experientia.*, **34**, 1499 (1978)
64. Sankawa, U., Otsuka, H., Kataoka, Y., Iitaka, Y., Hoshi, A. and Kureitani, K. : *Chem. Pharm. Bull.*, **29**, 116(1981)
65. Sankawa, U., Ebizuka, Y., Miyazaki, T., Isomura, Y., Otsuka, H., Shibata, S., Inomata, M. and Fukuoka, F. :

- Chem. Pharm. Bull.*, **25**, 2392(1977)
66. Konoshima, T., Kozuka, M., Koyama, J., Okatani, T., Takahara, K. and Tokuda, H. : *J. Nat. Products.*, **52**, 987 (1989)
 67. Hayashi, M. : *Folia Pharmacol. Jpn.*, **73**, 205 (1977)
 68. Seto, Y., Motoyoshi, S., Nakamura, H., Imuta, J., Ishitoku, T. and Isayama, S. : Effect of shikonin and its derivatives pentaacetylated Shikonin(MDS-004) on granuloma formation and delayed-type allergy in experimental animals. *Yakugaku Zasshi.*, **112**, 259(1992)
 69. 김영진 : 천연식용색소 개발에 관한 연구. 건대학술지, **21**, 247-256(1991)
 70. Kang, J. J., Wang, H. W., Liu, T. Y., Chen, Y. C. and Ueng, T. H. : Modulation of cytochrome p-450-dependent mono-oxygenases, glutathione and glutathione s-transferase in rat liver by geniposide from *Gardenia Jasminoides*. *Food and Chemical Toxicology*, **35**, 957-965(1997)
 71. Umetani, Y., Fukui, H. and Toba, M. : Changes in the crocin and geniposide contents of the developing fruits of *G. jasminoides*, forma *grandiflora*. *Yakugoku Zasshi*, **100**, 920(1980)
 72. Yoshizmi, S., Okuyoma, H. and Toyoma, R. : Physicochemical properties and safety of the use of enzyme treated pigments from *G. jasminodes*. *Shokuhin Kogyo.*, **23**, 41 (1980)
 73. Karrer, P. and Salomon, H. : *Helv. Chim. Acta*, **10**, 397 (1927)
 74. Karrer, P. and Salomon, H. : *Helv. Chim. Acta*, **11**, 513 (1928)
 75. Karrer, P. and Salomon, H. : *Helv. Chim. Acta*, **11**, 711 (1928)
 76. Karrer, P. and Miki, K. : *Helv. Chim. Acta*, **12**, 985(1929)
 77. Karrer, P. and Helfenstein, A. : *Helv. Chim. Acta*, **31**, 392 (1930)
 78. Kuhn, R. and Winterstein, A. : *Chemische Berichte*, **67**, 344 (1934)
 79. Reichstein, A. : *Angew. Chem.*, **74**, 887(1962)
 80. Kim, D. Y. and Kim, K. : Studies on the natural pigments. (Part I) Contents and properties of *Gardenia jasminoides* Ellis pigment. *J. Korean Agricultural Chemical Society*, **18**, 98(1975)
 81. 유주현, 홍윤명, 유승곤, 김유삼 : 생물체로부터 천연화합물 추출에 관한 연구 제1보 : 치자로부터 치자색 색소의 추출에 관한 연구. 한국식품과학회지, **6**, 1-5(1974)
 82. 유주현, 유승곤, 양룡 : 생물체로부터 천연화합물 추출에 관한 연구 제21보. 지방을 제거한 치자로부터 치자색 색소 추출에 관한 연구. 한국식품과학회지, **7**, 30-36(1975)
 83. 서화중 : 치자를 이용한 식용색소 개발에 관한 연구. 한국영양학회지, **14**, 26-33(1981)
 84. Yoon, H. H. and Chung, M. S. : Stability of yellow pigments from *Gardenia* as a food colorant. *충남생활과학연구지*, **11**, 69-79(1998)
 85. Komura, K., Okayama, H., Toyoma, R., Sawada, Y. and Ichinose, S. : Pigment production. *Japan patent.* 76, 006, 230(1979)
 86. Ryu, B. H. and Cho, K. J. : Semicontinuous production of blue pigment from *Gardenia* fruit by immobilized cells of *Bacillus subtilis* KS-380 using air bubble column reactor. *J. Korean Soc Food Nutr.*, **19**, 395-402(1990)
 87. Hasegawa, K. : Blue food coloring agent from *Gardenia* fruit. *Japan patent.* 79, 152, 026(1979)
 88. Jeong, H. S. and Park, K. H. : Characteristics of the conversion pigment from *Gardenia jasminoides* yellow pigment. *Korean J. Food Sci. Technol.*, **30**, 319-323(1998)
 89. 한대석 : 생약학. 동명사(1988)
 90. 김영진 : 천연 식용색소 개발에 관한 연구. 건대 학술지, 제21집, 247-256(1997)
 91. Yoon, H. H. and Jeon, E. J. : A study on the stability of blue pigments from *Gardenia*. *충남생활과학연구지*, **11**, 80-87(1998)
 92. Piattelli, M. and Minale, L. : Pigments of centrospermae-II. Distribution of betacyanins. *Phytochemistry*, **3**, 547 (1964)
 93. Piattelli, M. and Imperato, F. : Betacyanins of the family cactaceae. *Phytochemistry*, **8**, 1503(1969)
 94. Kim, I. H., Kim, M. H., Kim, H. M. and Kim, Y. E. : Effect of antioxidants on the thermostability of red pigment in prickly pear. *Korean J. Food Sci. Technol.*, **27**, 1013-1016 (1995)
 95. 류미타 : 홍국소제에 관한 최근의 동향. *Food Industry and Nutrition*, **3**, 42-46(1998)
 96. Takido, M., Yasukawa, K. and Takeuchi, M. : 第50回 日本癌學會總會, No. 290(1991)
 97. Yasukawa, K., Takahashi, M., Yamanouchi, S. and Takido, M. : Inhibitory effect of oral administration of *Monascus* pigment on tumor promotion in two-stage carcinogenesis in mouse skin. *Oncology*, **53**, 247-249(1996)
 98. Nozaki, H., Date, S., Kondo, H., Kiyohara, H., Takaoka, D., Tada, T. and Nakayama, M. : Ankalactone, a new α , β -unsaturated γ -lactone from *Monascus anka*. *Ag. Biol. Chem.*, **55**, 899-900(1991)
 99. Martikova, L., Juzlova, P. and Vesely, D. : Biological activity of polypeptide pigments produced by the fungus *Monascus*. *J. Appl. Bact.*, **79**, 609-616(1995)
 100. Tsuji, K., Ichikawa, T., Tanabe, N., Abe, S., Tarui, S. and NaKagawa, Y. : Antihypertensive activities of benikoji extracts and γ -aminobutyric acid in spontaneously hypertensive rats. *Nippon Eiyojaku Jishi*, **50**, 285-291 (1992)