J. Fd Hyg. Safety 9(2), S41-S49(1994)

천연색소 코치닐(Cochineal)의 개발과 안전성

양동수 · 김일환
서도화학 기업부설연구소

Developmemt of a Natural Food Colorant, Cochineal Extract, and its Safety

Dongsoo Yung, Il-Hwan Kim
Seo-Do Chemical Co., Ltd. R&D Lab.
Panwol Industrial Estate B15-19, 449-3 Moknae-dong Ansan, Kyonggi 425-100.

ABSTRACT—The meanings, classification, and regulatory status of 'natural food colorants' are discussed. Nowadays the technological advances for processing Cochineal color is flourishing here and aboard, makes highly concentrated products (e.g., 95% Carminic acid) is comercially available. Application of carminic acid for a food system needs target-specific formulation, mixing with alumn, tartaric acid, and other salts to stabilize the color hue in food system. On the other hand, carmine, the aluminium-lake of carminic acid, is more convenient product to be used and would give more strong color. Of these reasons Carmine is much popular product than Cochineal extract in Western and European countries. We insist that carmine should be also certified as natural colorant together with Cochineal extract in Korea. Authors expect that several kinds of anthraquinone colorant (Lac and Kermes) would be introduced in Korean market in near furture.

최근의 모든 산업은 '기능성의', '천연의', '건강에 이로운', '환경 친화적인' 등의 개념으로 패션화가 한창이다. 사실상 이러한 개념은 얼마전까지만 하더라도 어느정도 '패션'이었으나, 이제 더 이상 어떤 종류의 유행이 아니다. 실제 소비자들은 건강에 이롭다는 것이 무엇을 뜻하는지, 환경에 도움이 된다는 것이 무슨 뜻인지를 알고, 제품의 선택을 통해 직접 표현한다. 우리의 생활수준이 이러한 개념들을 추구할 여력이 있음을 뜻한다.

우리보다 여력이 앞서 있던 나라들에서는 10~20년 전부터 이러한 개념을 충족시키는 많은 제품들이 연구/개발되어왔고, 지금에 와서는 그 제품들이 통제가 거의 불가능한 속도로 국내로 수입되는 경우가 허다한 것이 사실이다.

사실, 우리 자신에게 생소하고 앞선 제품에 대해서는 '이걸 먹어도 되는 걸까'를 판단하기 조차 어렵다. 더우기 그런 제품을 검역하고 통제하기란 더욱 어려운 일이다. 그러므로, 본 강연은 여러 종류의 천연색소 중 한가지, '코치닐 추출색소'에 대해 정보를 제공하고, 식품산업에서 이 색소를 위시한 천연색소들이 보다 효율적으로 사용되어지기를 희망하면서 준비되었다.

천연색소와 합성색소

우선, 천연색소의 출처에 대해 정의해보자. '생물학적으로 살아있는 세포 또는 조직에 의해 만들어져 축적되거나 또는 분비되는 색소'로 정의할 수 있다. 세세한 부분까지 포함하려면 정의가 더욱 복잡하지만, 식품용으로 사용되는 천연색소에 대한 정의로서는 이것으로 충분하다.

그러면, 천연색소가 왜 중요한가? '인류가 오랫동안 섭취해온 물질이며, 그동안 건강에 큰 문제가 없었다'라는 사실에 근거를 둔 것이다. 이것은 천연색소를 천연색소답게하는 가장 큰 특징임을 상기해야한다.

식품산업의 관점에서는, 천연물 (자연 식물체와 동물체)에 널리 그리고 고농도로 존재한다고 해서 모두

먹을 수 있는 것은 아니다. 그 중 몇가지에 대하여, 어느 민족 또는 어느 지역에서 오랫동안 (예를 들어 수백년동안) 식용으로 사용되어 온 색소에 대하여 천연색소라고 일컫으며 또 식용으로 사용하게 된다.

합성착색료의 역사는 1856년 William Perkin이 처음으로 색소를 합성하여 공업에 응용하면서부터 발전되어 온 것으로, 식용합성색소의 역사는 100년 남짓 된다. 합성색소는 그 동안, 미국에서 1976년 amaranth를 비롯한 몇가지 색소가 발암위험성을 이유로 사용이 금지되는 등, 그 안전성이 완전히 보장받고 있지는 못한 것이 사실이다. 이에 반해, 현재 널리 사용되고 있는 천연색소는 수백년 이상의 장기간 동안 어느 지역 또는 어느 민족이 식용으로 사용해 온 전통이 있으며, 이 전통은 천연색소가 안전하다는 가장 현실적인 척도가 된다.

천연색소이든 또는 합성색소이든, 그것이 식용으로 인정받기까지는 물론 여러 단계의 독성검사/돌연변이검사/병리검사 등을 거쳐 데이타를 수집한다. 다만, 천연색소의 경우 앞서 말한 뿌리 깊은 전통을 배경으로 하고 있으며, 현대적인 실험방법으로 이의 안정성을 재확인하는 여러 실험 데이타들을 문헌상 이용가능하다.

식용색소의 분류

현재 식품공업에서 사용되고있는 색소는 개념적으로 다음 3종류로 분류할 수 있다.[1,2]

1) 합성색소 (synthetic colors) : 자연계에는 존재하지 않으나 화학적 합성에 의해 생산됨. 예: 황색호, 적색40호, 등

2) 자연물동일색소 (nature-identical colors) : 자연계에 존재하는 물질과 동일한 화학구조를 가지며, 화학적으로 합성됨. 예: 베타카로텐(β-carotene), 리보플라빈(riboflavin), 칸타잔틴(canthaxanthine), 등.

3) 천연색소 (natural colors) : 천연물로부터 적절한 통상의 식품처리공정을 거쳐 얻어지는 유기물색소성분을 말한다. 예: 커쿠민 (투메릭으로부터 추출), 빅신(안나토종자로부터 추출), 안토시아닌(여러종류의 과일 또는 과피를 원료로 추출), 등.

천연색소의 개념적 정의에 대해서 대부분의 전문가들은 "적절한 통상의 식품처리공정을 통해 제조하는 것"을 기준으로 정하는데 동의한다. 이러한 관점에서, 동클로로필(copper chlorophyll)은 동이온 (Cu^{+2})을 인위적으로 첨가하였다는 관점에서 천연색소로는 부적합하며, 카라멜 색소의 경우 암모니아 염을 사용해 당을 변색시키기 때문에 정의에 잘 맞지 않는다. 그런데, 유럽국가연합(EU)의 경우 동클로로필을 천연색소로 지정해 두었고, 또 대부분의 국가에서 카라멜색소는 천연색소로 지정해두고있다. 이러한 차이는, 각 국가가 채택하는 실험데이타의 범위, 관습 (kosher concept) 등에 따라 분류가 틀려지기 때문이다. 예를 들어, 동클로로필은 관념상 매우 비위생적인 것으로 생각되기 쉽지만, 실험데이타를 기준으로 1969년 JECFA는 매우 높은 1일섭취허용량 (0~15 mg/kg bw)을 정해놓고있어, 매우 안전한 천연색소로 인식된다.

천연색소의 사용과 규제

천연색소라 하더라도 모든 나라에서 동일하게 가치를 인정하는 것은 아니다. 일반적으로 대부분의 천연색소는 세계적으로 통용되는 경우가 대부분이지만, 각 나라의 특성에 따라 규제가 있거나 또는 정의가 다를 수 있다. 또, 천연색소류에는 향신료로 사용되는

Table 1. EU에 의해 고시된 식용 천연색소 (또는 천연물 유래 색소)[2]

E100	Curcumin
E101	Riboflavin
E120	Cochineal/Carminic acid/Carmines
E140	Chlorophyll
E141	Copper complex of Chlorophyll and Chlorophyllins
E150	Caramel
E153	Vegetable carbone
E160	(a) α-, β-, γ-Carotene
	(b) Annatto extracts, bixin, norbixin
	(c) Paprika extract, Capsanthin, Capsorubin
	(d) Lycopene
	(e) β-apo-8′-carotenal (C30)
E161	(a) Flavoxanthine
	(b) Lutein
	(c) Cryptoxanthine
	(d) Rubixanthine
	(e) Violaxanthine
	(f) Rhodoxanthine
	(g) Canthaxanthine
E162	Beet red, Betanin
E163	Anthocyanins

Table 2. FDA에 의해 고시된 식품/음료용 천연색소[2)]

Annatto Extract
β-apo-8'-carotenal
β-Carotene
Beet powder
Canthaxanthine
Caramel
Carrot oil
Cochineal/Carmine
Cottonseed flour, toasted
Fruit juice
Grape color extract
Grape skin extract
Paprika and paprika oleoresine
Rivoflavin
Saffron
Tumeric and tumeric oleoresin

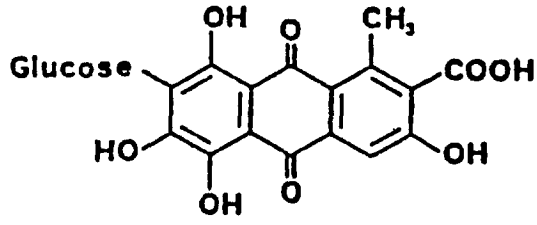

Fig. 1. 카르민 산 (Carminic Acid)의 화학구조식. $C_{22}H_{20}O_{13}$, MW 492.390이며, 안트라퀴논 유도체에 글루코스1분자가 결합된 형태이다. 순도 90% 이상의 정제품은 약 135°C 이상에서는 열분해가 일어난다. 물에 용해도가 크며 알콜에 용해도가 좋고, 벤젠/클로로포름/식용유 등의 소수성용매에는 녹지 않는다. 수용액은 pH 변화에 따라 색조가 변하여 pH 4 이하에서는 오렌지색, pH5 부근에서 적색, pH6 이상에서는 연지색~적자색을 띠며, 단백질에 대한 염착성은 좋으나 염착된 후 암적색으로 변하기 쉽다. 자세한 사항과 응용례는 본문을 참조바란다.

물질이 많기 때문에 나라별로 천연색소에 대한 정의가 다를 수 있다. 예를 들어, 스웨덴의 경우, 투메릭(tumeric), 파프리카(paprika), 사프란(saffron), 샌달우드(sandalwood) 등은 향신료로 분류하고 있으며, 이태리의 경우에도 파프리카(paprika), 투메릭(tumeric), 사프란(saffron), 샌달우드(sandalwood) 등은 1차적으로 식료품으로 규정하고 있다. 이들 국가 외에도 스웨덴, 스위스, 노르웨이 등도 같은 개념을 수용하고 있다.

국가별로 특정 천연색소에 대해서는 사용량의 한계와 사용범위 한계를 정해 놓은 경우도 있다. 예를 들어, 스웨덴의 경우 비트레드 추출물 (Beetroot extract)의 사용은 제과 일부 품목에 한하여 20 mg/kg (베타닌으로서) 이하로 사용할 수 있도록 규정해 놓고 있다.

우리나라의 경우, 천연색소로 지정된 품목에 대해서는 특별한 규제없이 가공식품 전반에 사용할 수 있으며, 그 사용사실을 포장지에 표시하지 않아도 된다. 다만, 「천연식품 식육, 어패류, 과실류, 야채류 및 그 단순가공품 (탈피, 절단 등), 고추가루, 실고추, 김치류 및 고추장에 사용하지 못한다」라는 규제사항이 있다. 더불어, 현재의 국내규정은 천연색소의 지정범위가 좁다는 느낌이 있다. 즉, 외국 여러나라에서 천연색소로 지정된 것이라 하더라도 국내에서는 천연색소로 지정받지 못한 몇가지 품목이 있다.

그러면, 서구사회의 대표적인 두 모델인 EU 와 FDA의 경우를 보자. Table 1과 Table 2에 각각의 경우를 요약해 놓았다. 이 Table를 살펴보면, EU의 경우 동클로로필 (copper chlorophyll), 여러 종류의 카로테노이드 (carotenoids)와 플라보노이드 (flavonoids) 를 천연색소로 지정하여 그 범위가 넓으며, 분류번호를 부여하고, 분류는 주로 화학구성 성분에 기준을 두는 경향이 있다. 반면, FDA의 경우에도 cottonseed flour와 같이 미국적인 특수상황을 고려한 경향이 있다.

코치닐색소의 전개

코치닐

코치닐추출색소(Cochineal extract)는, 코치닐 (*Coccus cacti L.*, '연지벌레'라고 한다)이라고 하는 곤충의 암컷에 함유된 색소를 추출하여 얻어진 색소를 말한다. 이 곤충의 암컷은 산란기가 되면 복강내의 다량의 알에 색소가 고농도로 집적되므로, 산란 전에 채집하여 죽인 후 말려서 색소의 원료로 사용한다. '코치닐'이라는 단어는, 곤충 또는 이 곤충으로부터 추출한 색소를 지칭하는 말로 혼용되고 있다.

자연계에는 고농도의 색소를 생산하는 수종의 코키류 (Cocci insects) 곤충들이 있으며, 인류가 이들을 적색색소원료로 사용한 역사는 수천년에 이른다. 각 곤충은 종류별로 기생하여 사는 식물체가 있으며, 예를 들면, Armenian Red (Armenian Grass-아르메니아, 동유럽지방에 널리 자생하는 잔디와 흡사한

식물인데, 봄에 자색 꽃이 핀다- 뿌리에 기생하여 사는 곤충이 원료가 됨), Kermes (지중해지방 참나무에 기생하는 곤충이 원료가 됨), Polish Cochineal, Lac Dye (인도, 말레이지아 지방의 나무에 기생하는 곤충 Laccifera lacca가 분비하는 배설물에서, 쉘락을 정제하고 나머지 부분에서 락색소를 얻는다), American Cochineal (지금 논의하고자 하는, 흔히 말하는 '코치닐'을 지칭한다) 등을 예로 들 수 있다.

현재 세계적으로 널리 사용되는 코치닐의 원료는 페루/볼리비아 등지의 남아메리카 원산의 아메리칸 코치닐 (통상 '코치닐'이라고 한다)이며, 동남아 일부지역에서 락색소 (Lac Dye)가 사용되고 있다. (이후 논의는 코치닐을 주안점으로하겠지만, 락색소의 중요성에 대해서도 후에 논의한다).

코치닐은 선인장에 기생하여 살며, 채집된 후 건조시켜 색소의 원료로 사용한다. 지역과 계절에 따라 다르기는 하지만, 놀랍게도 이 곤충에는 평균적으로 건조무게의 10~15%에 해당되는 양의 색소가 함유되어 있다. 색소의 주성분은 카르민산 (carminic acid)이다(Fig. 1).

코치닐은 연간 약 300~350톤이 생산되며, 페루/프랑스/영국/미국/일본 등지에서 추출정제되며, 국내에서도 1993년 이후 완전한 추출정제기술과 시설을 갖추었다. 완제품은 90% 이상은 카르민 (carmine)으로 가공되며, 식품산업을 중심으로 일부는 화장품과 의약용으로 사용되고 있다.

코치닐색소의 추출과 정제

코치닐 원료에는 건조중량으로 약 15%에 해당하는 다량의 색소가 함유되어 있기는 하지만, 이 충체 (dry insect body) 는 키틴질로 싸여있는 유기물 덩어리이다. 이 유기물에는 상상할 수 있는 바와 같이 각종의 수용성/비수용성 단백질, 인지질, 지질, 왁스성분 등이 포함되어 있어, 이들 이물질을 효과적으로 줄이면서 추출수율을 90% 이상 높이는 것이 추출공정의 핵심기술이다.

코치닐의 추출역사는 대단히 오래되며, 예를 들어 1933년 "The chemical formulary"에는 다음과 같은 추출방법을 설명하고있다[3];

"분말 코치닐 1 oz, 탄산칼륨 1/2 oz과 8 oz의 증류수를 섞은 후, 명반 1/2 oz, 주석산수소칼륨 1 oz를 차례로 가하여 섞고, 도가니에 넣고 끓인다. 가열을 중단하고 식힌 후, 에틸알콜 1 oz, 글리세린 6 oz를 섞고 여과하기 시작하여, 여과박을 물로 씻어내는데, 전체 여액이 16 oz가 되는 정도의 물을 사용한다."

이 문헌은 또한 카르민을 사용한 카르민용액 제조방법에 대해서도 설명하고있다.

그런데, 위의 방법은 명반 (alumn, aluminum potassium sulfate), 주석산칼륨 등의 색소 안정제를 가해, 추출물을 곧바로 착색의 목적에 사용하는 경우였다. 이 방법을 사용하면, 추출물은 다량의 생체이물질을 함유하며, 색소의 농도가 높지않으며, 결과적으로 점도가 높은 추출물이 된다 (그러나 그 당시에는 사용에 큰 문제가 없었던 것으로 생각된다). 현재까지도, FCC [5] 등의 저명한 기준서들이 코치닐 추출색소의 함량 규격기준을 "1.8% 이상"으로 규정해 놓고 있는데, 즉, 1.8% 이상 정도면 색소추출액을 만드는데 성의를 보였다고 인정해 주는 것이다. 다시말하면, 예를 들어 5% 또는 10% 코치닐추출액을 만들기에는 어려운 점이 많으므로, 1.8% 함량 이상이면 색소제품으로서의 가치를 인정해 준다는 뜻이 되는 것이다.

현대적 공정은 많은 발전을 거듭하여 원료로부터 자유자재로 그 농도와 외관을 조절할 수 있는 수준이다. 예를 들면, "95% 분말상의 카르민산 제품"을 제조하고 상품화시킨 지 오래 되었다. 그런데, 이와 같이 고농도의 제품을 경제성있게 제조하려면, 종종 '통상적인 식품제조공정'이 아닌 화학적 처리 (용매사용 등)를 해야하는 경우가 허다하다. 그러므로, FCC 등의 규격서는 이러한 제조공정의 필요를 반영하여 규격을 정해두고있다. 예를 들면, "메탄올 150 ppm 이하"의 규정이 그것이다.

결과적으로, 천연색소든 또는 화학합성첨가물이든 제조공정보다는 최종제품이 화학적 순도와 안전성 측면에서 위생적이라면 그것은 규격품으로 인정해주는 경향이 있는 것이다. 이러한 경향은, 식품제조에 필요한 첨가물(천연품/합성품을 포함하여)을 제조하는 화학(공학)적 기술의 진보가 더 빠르기 때문에, 어쩔 수 없는 선택이다. 즉, 제조공정에서 어떤 화학적인 방법을 사용한다 하더라도 최종제품이 본연의 특징에서 벗어나지 않는다면 그 물질의 초기가치를 인정하는 것이다.

코치닐의 현대적 추출공정은 다음과 같은 3가지 정도의 방법을 각사별로 적용하며, 이 추출기술은 성숙기를 맞아 제품의 질은 기본으로 하고 제조단가를 낮추는데 집중되어 있다; 1) 약알카리수용액을 사용한 상압가열추출법 2) 고온고압을 사용한 단시간 추출법 3) 유기용매를 사용한 추출법. 이 추출단계를 지나면 복잡다단한 정제공정을 거쳐 현재 색소제품의

Table 3. 코치닐추출색소의 안정제 혼합의 일례 (카르민산 함량 3%의 경우) (설명을 위한 예시임)

카르민산	3.0%
황산알루미늄칼륨(명반)	25.0%
주석산	15.0%
탄산나트륨	5.0%
유당	52.0%

원료로 유통되고 있는 고농도 제품을 얻을 수 있다.

이러한 제조방법은 몇가지 원리를 복합한 일종의 화학공정이기 때문에 여기서는 더 이상 논의하지 않는다. 어쨌거나, FCC, JECFA (FAO/WHO) 등에서 규정하고 있는 함량규격기준은 시대에 뒤떨어진 감이 없지 않다. 현시점에서는 단순히 '표시량 이상'으로 규정하는 것이 현명한 규정이라고 생각된다.

코치닐색소의 응용의 기초

코치닐색소의 주성분인 카르민산의 추출과 정제방법은 앞 단락에서 언급한 바대로 성숙기에 이르러 산업적인 측면에서 이의 제조는 아무런 문제가 없는 것으로 보인다. 그러나, Fig. 1에서 설명한 바 대로, 색소 주성분인 카르민산 (carminic acid)은 pH 변화와 염착안정성에 피할 수 없는 문제가 있기 때문에, 식품에 적용하기 위해서는 우선 안정화시킬 필요가 있다. (주: 카르민산은 코치닐추출색소의 색소 주성분에 대한 화학적 성분 또는 정제품을 뜻하는 경향이 있으며, 코치닐추출색소라는 용어에는 색소추출물에 몇몇 안정제를 혼합하여 식품 등에 사용할 수 있도록 제품화된 상태를 뜻하는 경향이 있음을 주지 바란다).

우선, 하나의 예를 들어보자. 만약 우리가 카르민산을 원료로 아이스크림착색(연지색)용으로 사용하려면 Table 3과 같은 성분이 혼합되어야 할 것이다. 색소성분 외에 첨가되는 명반, 주석산, 탄산나트륨 등은 색소가 아이스크림의 구성성분 (예를 들어 카제인나트륨 등의 단백질성 또는 유기성식품성분)에 염착되었을 때 색을 안정화시키는 필수적인 성분으로 작용한다. 또한, 이들 안정화성분의 비율이나 조성에 따라 최종 식품에서의 코치닐추출색소의 색조(color hue)도 조절이 어느 정도 가능하다.

이와 같이, 코치닐추출물 (즉, 카르민산)을 식품용 착색료로 이용하기 위해서는 식품마다, 식품제조공정마다 구체적인 최상의 안정화 formulation이 필요하다. 현재 코치닐 추출색소는 식육가공제품 (햄, 쏘세지 등), 어육연제품 (게맛살, 착색연육 등), 유가공제품 (딸기우유, 요쿠르트, 아이스크림 등), 음료제품 (체리쥬스, 적색의 일반적인 탄산음료, 적색의 과실쥬스 등), 제과분야 (잼, 제리, 착색스낵, 츄잉검, 화이트쵸콜렛의 착색 등) 등의 다양한 분야에서 응용되고 있으며, 주지하는 바와 같이 이들 식품은 고단백식품으로 부터 고당식품에 이르기까지 그 성분에서 차이의 폭이 넓기 때문에, 이에 응용되는 코치닐 추출색소의 안정화 formulation도 그만큼 다양해지게 된다. 최근, 이 수용성색소는 특별한 요구에 의해서 유용성으로 전환되어 사용되기도 한다 (화이트 쵸콜렛 착색 등의 목적으로). 이 경우 수용성의 코치닐추출색소는 글리세린지방산에스테르 (glycerine fatty acid ester; 유화제)와 혼합되어 유지(油脂)에 용해되는 점조액 형태로 제조된다. 또, 코치닐색소가 pH4 이하에서는 오렌지색을 띤다는 점을 이용하여 탄산음료 중에는 코치닐의 오렌지색을 이용하는 경우도 있다. 오렌지색을 띠는 몇가지의 천연색소가 있기는 하지만, 코치닐색소는 빛/열에대해 매우 안정하기 때문에 선택된다.

최근의 코치닐추출색소 제품들은 주로 카르민산 함량이 2~5%인 분말제품으로 유통된다. 분말화기술이 전개되기 전의 제품들은 액상이 주종을 이루었으나 액상제품은 유통과정에서 불편하며 변질을 막기 위해 필요량의 보존제를 사용해야 하며, 장기보관시 발생할 수 있는 침전을 방지하기 위해 특별히 주의해야 한다. 2~5% 카르민산함량의 제품은 사용자가 2~5 g/kg의 농도로 식품에 사용할 수 있는 수준이다.

코치닐색소의 보다 발전적인 응용: 카르민 (Carmine)

1. 레이크 (Lake)

우리는 앞 단원에서, 코치닐추출색소를 식품에 응용하기 위해서는 안정화 formulation이 필요하다는 것을 강조하였다. 그런데, 1900년대 초 또는 그 이전에 사람들은 코치닐색소를 보다 안정하고 색조를 강하게하는 방법을 사용하고 있었다. 즉, 레이크(lake)화 방법이 그것이다.

일반적으로, 수용성색소를 금속이온과 결합시켜 불용성으로 만드는 레이크화 반응을 거치면 색소는 미세분말로 됨과 동시에 매우 안정하며 선명한 색을 띠게 된다. 합성색소분야 (식용색소, 공업용색소를 포함하여)에서는 이 레이크화기술이 널리 적용되어 목적에 맞게 사용되고 있다. 쉬운 예를 들어보자. 자동차의 외부도장은 완전히 용해된 색소를 사용했을

때와 미세한 색소입자가 분산된 페인트를 사용했을 때 그 느낌이 서로 다르다. 미세한 입자가 고루 분산된 페인트가 더욱 강하고 깊은 색을 나타낸다. 더우기, 레이크화된 색소는 불용성 미세입자이기 때문에, 용매로부터 분리되므로 각종 산화반응, 태양광선에 의한 탈색, 기타 화학물질에 대한 저항성이 커져서 더 오래 견디는 경향이 뚜렷하다. 더욱 중요한 사실은, 이러한 미세입자를 만들면 색소의 색가 (color strength)가 더욱 높아진다는 것이다. 이해를 돕기 위한 예이므로 레이크에 대한 '공업적 이미지'를 가질 필요는 없다. 다른 예를 들어 보자. 투명하게 용해되는 빨강색소를 사용하여 만든 사탕과, 빨강색이 곱게 분산되도록 만든 혼탁한 사탕은 식감에서 차이가 있다.

현재 식품용 합성착색료의 레이크화반응에는 알루미늄이온 (aluminum hydroxide)이 사용된다. 알루미늄은 인체에 가장 안전한 금속으로 알려져 있으며, 그러므로 식용합성색소와 이의 알루미늄 레이크는 독성이나 안전성 문제에서 차이를 두지 않는다. 즉, 색소자체가 인체에 안전하다면 알루미늄 레이크도 안전하다는 개념인 것이다. 이것은 개념적으로도 쉽게 이해할 수 있는 부분이다. 왜냐하면, 알루미늄 레이크란 색소를 불용화시킨 것이기 때문에, 소화흡수될 확률도 낮아지며, 또 수산화알루미늄 자체는 유독하지 않다고 믿기 때문이다.

한편, 각 색소의 레이크는 화학구조적으로 어떤 배열과 결합을 이루고 있는지 밝혀지지 않은 경우가 대부분이다. 레이크 자체가 어떤 특정한 화학적 배위구조를 가졌다고 말하기에는 어려운, 어떤 중간적 구조를 가지기 때문에, 레이크라는 것이 수산화알루미늄 입자에 색소가 침착되어 있는 것인지, 또는 알루미늄이온이 색소와 어떤 배위구조를 가지면서 당량적으로 결합하여 일정한 구조를 가지는 지는 명확히 언급하기 곤란하다.[1,6]

레이크화 기술은 확실히 합성색소분야에서 그 응용범위가 넓다. 현재 사용되고 있는 식용합성색소는 다음과 같이 2종류로 분류할 수 있다[1];

1) FD & C Dyes : 통상적으로 수용성인 합성색소를 말하는 것으로서, 수용액에서 투명하게 녹으며, 색소의 함량은 85~90% 이상의 순도를 가진다.

2) FD & C Lakes : 수용액에서 미세입자로 분산되며 투명한 용액이 되지 않는다. 미세입자이기 때문에 유지상 (油脂相)에도 분산시켜 착색할 수 있다. 대체로 색소의 함량은 10~40% 수준이다. 식용색소 분야에서의 레이크의 등장은, 1976년 미국 FDA가 유용성 합성색소의 위험성을 인정하여 사용을 금지함으로써 수요가 늘어났다고 볼 수 있다. 레이크색소는 유지성분 또는 수분함량이 작아서 색소가 용해될 수 없는 상황에서도 착색이 가능하도록 하기 때문이다.

합성색소분야에서의 레이크제품 사용량과 구체적인 종류는 참고문헌을 참조바란다.[1,4].

2. 카르민산의 레이크; 카르민 (Carmine)

카르민산의 레이크는 코치닐 추출물에 알루미늄염, 칼슘염을 가한 후 특정조건 (pH, 온도)에서 반응시키고 특정 조건 (pH, 온도)에서 반응을 종료함으로써 제조한다. 반응종료 후 레이크는 수용액으로부터 석출되며, 이 석출물을 정제수로 씻고 여과한 후 건조시키면 강한 적색 또는 연지색의 카르민 분말을 얻을 수 있다. 이때 알루미늄염으로서는 황산알루미늄칼륨 (명반)을 사용하며, 칼슘염으로서는 탄산칼슘으로 충분하다.

FCC와 JECFA (FAO/WHO) 등의 규격서는 카르민의 규격 중 함량기준을 "42% 이상"으로 규정하고 있다.[5] 한때 이 기준은 '50% 이상'인 시기도 있었으나,[7] 최근에는 42%로 수정되었다.

왜 이런 규격기준이 생겨났는가는 위생적인 측면에서 이해할 수 있을 것이다. 기술적인 측면에서, 카르민산의 함량이 42%를 약간 상회할 때 가장 적당한 색을 내며 결과적으로 소비자는 색소섭취량을 최소화할 수 있다는 것이다. 레이크는 성질상 10%, 20%… 50% 등 다양한 농도로 제조될 수 있다. 사용하는 알루미늄염과 색소의 첨가비율을 바꿈으로써 가능한 일이다. 그러나 카르민산의 함량이 42~56% 부근에서 가장 유용한 색소 제품을 얻을 수 있다. 고로, 보편적인 제조기술로 제조된 카르민 제품은 대략 42% 이상의 색소함량을 가지게 된다. 이런 이유로 해서 카르민의 함량규격기준은 42% (카르민산으로서) 이상으로 정해진다. 물론 이것은 순도100% 카르민 제품에 대한 규격기준이다.

그런데, 실제로 식품제조자가 사용하기에 안전하고 편리한 농도는 카르민 5~10% 정도의 제품이 적당하다 하겠다. 색소제품이 너무 묽으면 많은 량을 첨가해야하고, 반대로 너무 진하면 소량을 첨가해야하기 때문에 사용할 때 매우 주의해야 하기 때문이다.

왜 천연색소를 굳이 레이크화 시키는가? 이에 대한 대답은 보다 더 장황한 설명이 필요하겠지만, 결론적으로 다음과 같은 중요한 이유가 있다. 그 첫째

이유는, 카르민은 색조변화가 거의 없이 안정하다는데 있다. 결과적으로, 코치닐색소를 레이크화시킴으로써 이제 어떤 식품이든 색조의 안정성을 크게 문제삼지 않고 범용적으로 응용이 가능하게 된다. 두번째 이유로는, 카르민산은 레이크화되면서 색가가 약 2배 높아진다. 강한 색소로 전환되는 것이다. 코치닐색소는 가격이 상당히 비싸기 때문에, 같은 양으로 2배 정도의 색을 낸다는 것은 그만큼 경제적이라는 뜻이 된다.(이것은 다시 바꾸어 말하면, 식품의 소비자는 인위적으로 첨가되는 색소의 섭취량을 1/2로 줄일 수 있다는 것이다. 천연색소라 하더라도 대부분의 경우 색소는 영양적 가치가 없는 것이므로 섭취량을 줄일수록 좋다).

그런데, 미세분말인 카르민은 다시 수용성 액상으로도 전환시킬 수 있다. 이 경우 카르민은 레이크화된 성질 (; 여기서는 색조의 안정성을 뜻한다)을 그대로 유지하면서 수용액에서 투명하게 녹게 할 수 있는 것이다. 결과적으로, 카르민산의 레이크인 카르민은 미세분말로서 분산착색료로 사용이 가능할 뿐만 아니라, 또 색조가 안정한 수용성 착색료로도 사용이 가능하게 된다.

3. 카르민의 식품에의 응용 (외국의 경우)

우선 외국의 경우를 살펴보자. 카르민은 현재 EU, 미국, 카나다 등 대부분의 선진국가들에서 천연색소로 지정되어 있다. 이들 국가들에서는 코치닐추출색소/카르민을 동일시 취급한다. 그러면서도 늘 언급하는 것은, '코치닐추출색소는 불안정하여 쓸모가 거의 없으며 수요의 95% 이상은 카르민이 담당하고 있다' 고 설명한다. 이것은 서구 사회에서 지배적인 견해이다.[2] (코치닐의 기원이 서구에서 출발하였으므로, 대부분의 실험이나 규격설정은 서구사회가 중심이 되어왔다. 이에 반해, 치자 황색소, 치자 청색소, 모나스커스색소 등은 동양적인 색소이기 때문에 이들 색소의 개발은 동양권이 서양에 비해 앞서있다고 말할 수 있다).

서구사회에서의 카르민색소의 대표적인 응용례는 Table 4와 같이 요약할 수 있다.

Table 4에서와 같이 서구사회에서 카르민은 다양한 용도로 사용되고 있다. Table 4에서 비트레드, 안토시아닌 등이 언급되는 것은, 카르민색소가 상당히 비싸기 때문에, 그 지역에서 많이 생산되는 비트레드 (Beetroot extract), 포도과피추출색소(anthocyanin) 등이 가능하면 우선적으로 사용되고 있기 때문이다.

Table 4. 카르민색소의 식품에의 응용례 (유럽, 미국 지역을 중심으로).

1. 육가공	적자색-적색의 안정한 색조 띠며 SO_2 존재하에서도 안정하며 열에도 안정하기 때문에 육가공분야에서 사용이 편리하다. 통상 사용농도는 카르민산으로서 10~25 ppm 농도이다. 치킨의 착색등에도 이용한다. 황색색조를 원할 경우 안나토색소와 혼용하기도 한다.
2. 잼/과일젤리	적색을 부여하기 위해 자주 사용한다. 잼, 과일 젤리용으로는 레드비트, 안토시아닌 색소 등이 많이 사용되지만, 이들 색소는 열처리에 불안정한 경우가 많으므로 카르민을 사용하여 좋은 색을 얻을 수 있다.
3. 젤라틴 디저트	비트레드색소를 사용하는 경우가 많지만, 저장기간이 긴 제품의 경우 산화에 의한 탈색이 일어나는데, 카르민을 사용하면 좋은 결과를 얻을 수 있다.
4. 비스켓 등 소맥분제과제품	카르민색소는 열에 안정하기 때문에 제빵공정에서도 색의 소실이 적어 자주 사용한다. 통상 40 ppm 수준을 첨가하며, 제품은 약간의 핑크빛이 된다.
5. 유가공제품	요구르트, 아이스크림 등의 유제품에 비트레드색소가 적당하지만 제품의 저장기간이 길어질 경우 산화에 강한 카르민색소가 우수하다. 딸기향 제품 등에서 원하는 색을 내기 위하여 황색 색소를 가미하기도 한다.

(합성색소가 개발되기 전에 서구사회에서는 현재 사용되는 양의 약 50~100배에 해당하는 코치닐이 색소로 가공되었지만 합성색소의 출현으로 그 수요는 대폭 감소하였다. 1900년대 중반 이후로 천연색소에 대한 관심이 높아지면서 식품분야를 중심으로 사용량이 약간 회복된 정도이다).

그런데, 일본의 경우에는 약간 다른 점이 있다. 일본의 경우에는 코치닐추출색소는 천연착색료로 첨가물 리스트에 등재되어 있으며, 카르민의 경우 언급이 없다. 즉, 피상적으로는 카르민을 인정하지 않고 있다. 그러나 주의해야 할 것은, 일본의 경우 천연식품첨가물의 사용은 그들 나름대로의 제조자조합 (일본첨가물협회)에서 자율적으로 결정하여 합의에 이르게 되는 경향이 강하여, 천연첨가물로 등재시킨 제품과 실제 사용하고 있는 제품에는 약간의 차이가 있다는 사실에 주의해야 한다. 어쨌거나, 일본으로부터 유입된 색소제품과 일본으로 수입되어지는 색소제품들을

Table 5. 아이스크림 착색을 위한 카르민의 제품 조성
(설명을 위한 예시임)

예1. (액상제품)		예2. (분말제품)	
카르민	6.0%	카르민	6.0%
황산알루미늄칼륨	5.0%	유당	94.0%
탄산칼륨	5.0%		
정제수	84.0%		

조사해 보면 상당량의 카르민이 실제로 사용되고 있다는 것을 알 수 있다. 특히 일본의 경우 착색된 가공식품의 종류가 매우 다양하고 착색의 기교도 다양하기 때문에 표면적으로 나타나는 것과 실제 사이에는 약간의 차이가 있을 수 있다는 사실에 주의해야 한다.

4. 카르민의 식품에의 응용 (국내의 경우)

코치닐 추출색소와 카르민의 국내 사용실태를 언급하고 넘어가자. 코치닐추출색소는 현재 국내에서 천연착색료로 지정되어 있다. 그러므로, 코치닐추출색소를 착색료로 사용한 가공식품에는 포장지에 착색료의 사용 사실을 표기하지 않아도 좋다. 그러나, 카르민의 경우, 식품첨가물로 지정되어 있기는 하지만 천연착색료로 인정되지 않고 있는 실정이다. 그러므로, 카르민을 착색료로 사용한 가공식품의 경우에는 이의 사용을 표기해야 한다. 그 표기사항은 다음과 같을 것이다; "(합성착색료 카르민 0.0%)".

그러므로, 식품산업에서는 되도록이면 천연색소로 분류된 코치닐추출색소를 사용하고자 할 것이며, 만약 카르민을 사용해야할 경우라면 어차피 합성착색료의 사용사실을 표기해야하므로, 차라리 값이 싼 합성색소 적색 40호를 사용하고자 할 것이다. 카르민이 천연색소로 분류되어 있지 않은 이상 매력이 없는 것이다.

만약 카르민이 코치닐추출색소와 같이 천연색소로 지정된다면, 카르민은 코치닐추출색소보다 광범위하게 사용될 전망이다. 앞에서도 설명하였거니와, 카르민은 보다 안정하고 강한 색을 나타내기 때문이다.

한편, 카르민은 코치닐추출색소보다 색조가 안정하다고 앞에서 설명하였는데, 이에 대한 구체적인 예를 들어보자. 카르민을 아이스크림 착색용으로 사용하기 위해서는 Table 5와 같은 formulation이 필요할 것이다. 카르민의 경우 코치닐추출색소보다 훨씬 적은 량의 안정제만이 필요할 뿐이며 많은 경우 이런 안정제가 부가적으로 필요하지 않게 되는 간단한 조성이 가능하다.

코치닐색소의 보다 건전한 사용과 향후의 전망

지금까지 우리는 코치닐 추출색소와 카르민색소의 상이한 특성을 간략히 알아보았고, 대부분의 선진외국들이 코치닐/카르민을 한 품목으로 같이 다룬다는 점을 강조하였다. 그리고, 코치닐은 나름대로의 특성이 있지만, 실제의 사용가치는 카르민이 우수하다는 점을 소개하였다. 이제 국내에서도 카르민을 코치닐 추출색소와 동일하게 천연색소로 지정하여 식품산업에서 적색색소로서 천연색소가 많이 사용되어지기를 희망하는 바이다. 왜냐하면, 카르민은 사용하기에 용이하고 식품 중에서 안정하며 (그러므로 첨가하는 색소 안정제의 양을 줄일 수 있으며), 색도가 높을 뿐아니라 가격도 저렴한 경향이 있기 때문이다.

한편, 독성의 관점에서 비교해보면, 카르민은 금속이온과 착화합물 형태이기 때문에 소화흡수되기 오히려 어려우며, 안정제로 더 첨가되는 명반 (알루미늄염)의 양을 대폭 줄일 수 있거나 또는 사용하지 않아도 되므로 위생적으로 이로운 점이 있다.

이러한 여러 관점에서 카르민을 코치닐추출색소와 동일하게 천연색소로 지정하여 사용을 확대시켜 나가는 것이 위생적이고도 안전한 방향이라고 생각된다. 앞서 설명한 여러가지 당연성을 기초로 생각해 볼 때, 아마도 2~3년 이내로 한국과 일본에서도 인식되어 카르민이 천연색소로 지정되리라고 전망한다.

그런데, 앞절에서 잠시 언급한 대로, 최근에는 외국에서 락색소(Lac)/커메스색소 (Kermes)가 식품에 사용되기 시작하고 있어 이에 대한 대책도 시급하다. 이들 색소는 국내에 본격적으로 소개되지는 않았지만, 외국에서는 점차 인기를 얻고 있는데, 인기의 주된 원인은 값이 싸면서 코치닐과 유사한 색조를 나타낼 수 있다는 점이다. 이들은 같은 안트라퀴논(anthraquinone)계 색소로서, 유사한 안트라퀴논 구조를 발색단으로하고 있기 때문에 그 특성이 매우 유사하다. 이들 색소는 코치닐색소를 대처할 수 있는 분야에서 크게 인기를 끌 수 있는 착색료이기 때문에 이에 대한 사전 대책도 필요한 실정이다.

코치닐/카르민의 안전성

코치닐/카르민색소의 안전성에 대한 평가는 이미 EU규격, FDA규격, JECFA(FAO)규격 등에서 평가되어 천연색소로 등재되어 있으므로, 이들 규격들을

중심으로 간략히 설명하고자 한다. 이 중에서도 영국 BIBRA (the brithish industrial biological research association)의 자료가 가장 광범위한 안전성시험자료를 통합정리한 자료로 사료된다.[8] 이 자료에서는 인체에 대한 자극성테스트, 동물실험에서의 장기식이실험, 동물에 장기투여했을 때의 생식/기형발생/발암성테스트, 동물세포배양에서의 영향, 미생물에 대한 변이원성 등에 대한 실험결과를 요약보고하고 있다. 그 내용을 요약하면;

"랫(rat)에서 장기 식이투여실험에서 카르민(carmine)은 발암성을 나타내지 않았으며, 장기 경구투여실험에서는 아주 높은 투여량에서의 성장저해를 제외하고는 생식/기형발생 등에서 부작용이 나타나지 않았다. 마우스(mouse)의 임신 중 1회의 카르민 주사투여로 태아에 대한 독성이 나타났으며 얼마간의 기형가능성을 예측할 수 있었다. 포유동물의 조직배양에서 높은 농도의 코치닐(cochineal)을 투여하면 염색체손상이 관찰되지만, 코치닐을 랫(rat)에 식이투여한 실험에서는 이러한 염색체손상을 확인할 수 없었다. 결론적으로, 카르민/코치닐/카르민산이 포유동물, 세균 또는 효모에서 DNA손상을 유발한다는 증거는 없다. Ames test에서 코치닐/카르민산은 보고자에 따라 약간 상반된 결과가 나오기는 하였지만, 그러나 돌연변이 측정실험에서 카르민산은 세균과 효모에서 돌연변이를 유발하지 않았다. 사람의 경우 카르민에 대한 피부자극성이 드물게 보고되었다. 천식환자가 카르민을 경구섭취하였을 때 증상을 악화시킨다는 1건의 실험보고가 있었다."

실험자료들을 통해 보면, 독성실험결과 무영향 수준은 500 mg/kg bw (카르민의 암모늄염에 대하여) 수준이며,[9] 1982년 JECFA는 1일섭취허용량 (ADI)을 0~5.0 mg/kg bw로 정하였으며, 이 기준은 암모니아염 카르민 또는 이에 준하는 칼슘염, 칼륨염, 나트륨염이 해당된다.[10]

결 론

코치닐추출색소는 인류역사상 오랜 역사를 가진 것으로, 색소의 추출/정제기술의 발달로 고농도의 제품을 생산할 수 있게 되었고, 이의 응용방법도 다양하다. 코치닐추출색소는 서양선진국에서는 거의 전량 카르민으로 전환되어 사용되고 있으며, 카르민의 우수한 특성을 고려할 때, 우리나라도 하루빨리 카르민을 천연색소로 지정하여 식품산업발전에 부응하여야하겠다. 코치닐추출색소/카르민/카르민산은 국제사회에서 동일한 범주로 취급한다는 점을 다시한번 강조하며, 이들의 안전성에 대한 평가는 1982년 JECFA에 의해 1일섭취허용기준량이 정해지면서 실험적 데이타들이 정리되었다.

부가적으로 언급컨대, 현재 국내 규정은 수용성안나토 (bixinate; water soluble bixin)를 합성착색료로 분류해 놓았는데 이 역시 천연색소로 수정해야할 것으로 생각된다. 수용성 안나토는 유용성 안나토를 알카리 처리로 단순히 가수분해한 것이기 때문에, 합성착색료로 분류되어야 할 아무런 근거가 없는 품목이다.

결과적으로, 천연착색료를 제조하는 산업과, 이들 착색료를 사용하는 식품산업, 이와 더불어 각종 규제와 안전장치를 만들어나가는 행정부가 서로 협력하고 정보를 교환하여, 천연색소의 사용범위를 확대하고 또 올바른 사용을 유도함으로써 국민건강에 보다 이바지할 수 있을 것으로 본다.

참고문헌

1. Institute of Food Technologists Expert Panel on Food Safety & Nutrition. *Food Technol.*, Jul, 49-56 (1986).
2. Hendry, G.A.F. and Houghton, J.D.: *Natural Food Colorant*. Blackie, NY, p. 41 (1992).
3. Bennett, H.: *The chemical formulary*. Chemical Publishing Inc., NY, Vol. 1, p. 38 (1933).
4. 韓國食品工業協會: 食品添加物公典. 서울, pp. 291-321 (1991).
5. *The food chemical codex*. 3rd ed.
6. *Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology*. 3rd ed. NY John Wiley & Sons, Vol. 17, p. 854 (1984).
7. *The food chemical codex*. 2nd ed.
8. BIBRA toxicity profile, cochineal, carmine and carminic acid. (1987).
9. WHO: 25th Report of the JECFA (Joint FAO/WHO Expert Committee on the Food Additives): Evaluation of certain food additives and contaminants. Technical Report Series 669 (1981).
10. WHO: 26th Report of the JECFA (Joint FAO/WHO Expert Committee on the Food Additives): Evaluation of certain food additives and contaminants. Technical Report Series 683 (1982).