

## 진도홍주색소의 저장안정성에 관한 연구

김선재 · 박근형

진남대학교 농과대학 식품공학과

### Studies on the Storage Stability of Jindo *Hongju* Pigment

Seon-Jae Kim and Keun-Hyung Park

Department of Food Science and Technology, College of Agriculture, Chonnam National University

#### Abstract

Jindo Hongju is a traditional liquor in Korea. The characteristic of Hongju are its unique flavour and red color which is extracted from the root of gromwell (*Lithospermum erythrorhizon*). It is due to these color and flavour that Hongju attracts visual charm. However, the commercial value of Hongju is reduced because of the discoloration of red pigment during storage. Therefore, factors which cause the discoloration of red pigment and methods to prevent discoloration were investigated. The results obtained from this study are summarized as follows. The factors that cause the discoloration were visible light, temperature (beyond 40°C), pH (above 10) and inorganic ion ( $\text{Cu}^{2+}$ ). Among all the additives added, Cystein (100 ppm) was the most effective inhibitor of pigment discoloration.

Key words: Jindo *hongju*, *Lithospermum erythrorhizon* pigment, storage stability

#### 서 론

한국의 남단인 전남 진도에서 생산되어 전해져 오고 있는 진도홍주(珍島紅酒)는 일명 지초주(芝草酒)라고 하며 백미의 고두밥에 누룩과 물을 가하고 숙성된 술덧을 옹기로 만든 고리(古里)라는 단식증류기로 증류된 유액을 지치(*Lithospermum erythrorhizon*)의 뿌리인 자초(紫草)층을 통과시켜 착색된 전통주<sup>1)</sup>이다.

홍주의 특징은 술의 색이 자초에서 용출되어 나온 홍색이 아름답게 착색되어 시각적인 매력을 느끼게함과 동시에 술맛과 향이 재래소주의 독특한 향미를 지니고 있다는데 있다. 그러나 홍주의 특성이라고 할 수 있는 홍색이 보존중 변색되어 선명한 홍색이 암홍색 내지 갈색으로 되어 상품가치를 저하시키는 경우가 자주 있다.

한편, 자초의 홍색은 Morimoto<sup>4,5)</sup>, Hisamichi<sup>6)</sup>, Tsukada<sup>7)</sup>에 의해 naphthoquinone유도체의 색소에 의해 발현되고 있음이 밝혀진 바 있으며, 자초추출물은 예로부터 염료로 사용<sup>8)</sup>되어 왔으며, 또한 상처, 화상 등의 치료 연고제로 사용<sup>9)</sup>되었고, 추출물은 화장품 원료로 쓰이기도 하며<sup>9)</sup> 항균작용<sup>9)</sup>이 알려져 있기도 하다.

본 연구는 진도홍주를 전통민속명주로 정립하기 위해서는 홍주색소의 안정성에 관한 연구가 선행되어야 한다는 관점에서 홍주의 저장중 변색요인과 변색방지에

관하여 검토하였다.

#### 재료 및 방법

##### 재료

진도홍주 제조에 쓰이는 지치(*Lithospermum erythrorhizon*)를 진도군에서 구입하여 desiccator에서 암조건으로 보존하면서 홍주색소의 재료로 사용하였으며, 색소는 진도홍주 주정함량<sup>3,10)</sup>인 45% 주정용액으로 용출하였다.

##### 홍주의 변색요인의 조사

520 nm에서 흡광도가 1.0되게 색소용액을 조제하여 광, 온도, pH, 무기이온에 의한 영향을 조사하였다.

광의 영향은 색소용액을 cap test tube(직경 16 mm, 40 ml)에 넣어 일광에 노출된 것과 암조건으로 나누고, 또 일광에 노출된 경우는 filter(red, green, orange)를 사용한 구와 사용하지 않은 투과구로 나누어 실온에 보관하면서 광에 의한 영향을 조사하였다.

온도의 영향은 색소용액을 cap test tube에 넣어 암조건으로 하여 온도를 상온(20~30°C), 냉장온도(4~7°C), 40°C, 50°C, 60°C로 저장하면서 색소용액에 미치는 온도의 영향을 조사하였다.

pH의 영향은 색소용액 5 ml당 HCl과 NaOH용액으로 조정된 용액 0.5 ml씩 첨가하여 pH 4~10의 색소용액을 조제한 다음, 가시영역에서 흡광도를 측정하여 색소용액에 대한 pH의 영향을 조사하였다.

Corresponding author: Keun-Hyung Park, Department of Food Science and Technology, College of Agriculture, Chonnam National University, 300, Yongbongdong, Kwangju, 500-757, Korea

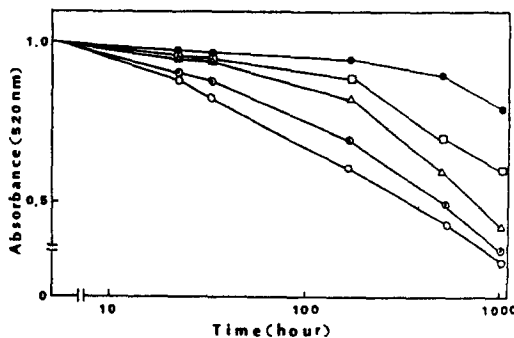


Fig. 1. Effect of light sources on discoloration of *Lithospermum erythrorhizon* pigment

●—●; dark, ○—○; light irradiation, □—□; red filter, △—△; green filter, ⊙—⊙; orange filter

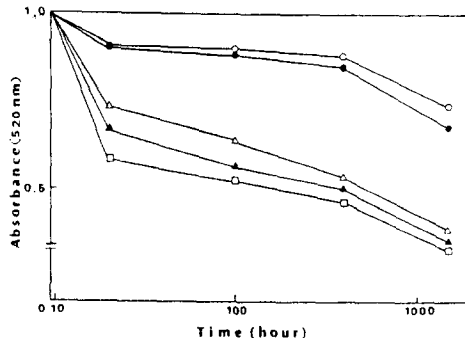


Fig. 3. Effect of storage temperature on discoloration of *Lithospermum erythrorhizon* pigment

○—○; 4~7°C storage, ●—●; room temp. storage, △—△; 40°C storage, ▲—▲; 50°C storage, □—□; 60°C storage

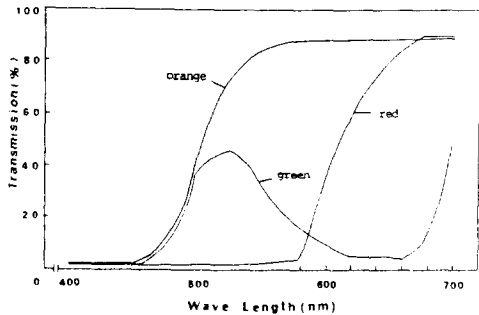


Fig. 2. Filtering profiles of red, green and orange cellophane films

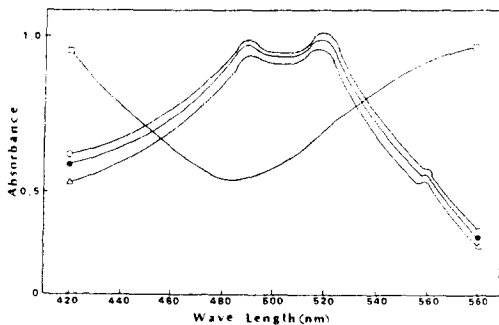


Fig. 4. Effect of pH conditions on discoloration of *Lithospermum erythrorhizon* pigment

○—○; pH 4, ●—●; pH 7, △—△; pH 9, □—□; pH 10

무기이온의 영향은 1가 무기이온(NaCl, KCl), 2가 무기이온(ZnCl<sub>2</sub>, SnCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>2</sub>, CuCl<sub>2</sub>), 3가 무기이온(FeCl<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub>), 4가 무기이온(SnCl<sub>4</sub>)이 1, 10, 100 ppm 수준으로 조제된 색소용액을 암조건에서 40°C로 보존하면서 무기이온에 의한 영향을 조사하였다.

변색방지제 첨가로 인한 안정성 검토

BHT, BHA, NaCl, cystein, ascorbic acid, NaHSO<sub>3</sub>를 색소용액에 1, 10, 100 ppm 수준이 되게 첨가한 다음, 암조건에서는 40°C에서 그리고 일광에 노출하는 조건에서는 상온에서 보존하면서 이들 변색 정도를 520 nm에서의 흡광도와 투과색차계(Model TC 3600, Tokyo Den-shoku.)로 측정된 Hunter value L, a, b 및 ΔE로 표시하였는데, ΔE값은 다음과 같이 계산하였다.

$$\Delta E = (\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2)^{1/2}$$

결과 및 고찰

색소변색에 미치는 영향

색소용액을 다양한 광조건 하에서 색소의 경시적인 변화를 조사한 결과를 Fig. 1에 나타냈다. 색의 변화는 암조건 보다 광조건의 경우가 현저한 변색을 나타 냈다. 또 일광에 의한 영향은 filter를 사용할 때 감소시킬 수 있었는데 이러한 효과는 orange보다는 green, green보다는 red filter가 강하였다. 이러한 사실은 각 filter의 특성(Fig. 2)으로 보아, 500~600 nm의 가시광이 특히 색소의 변색에 주요한 기능을 갖고 있는 것으로 생각 된다.

자초색소에 미치는 광의 영향은 대단하여서 일광에 노출된 경우는 300시간에 홍주색소함량이 거의 절반으로 감소하였다. 따라서 홍주색소의 변색방지에는 광차단 장치 가 절대적으로 요구되므로 홍주 유통과정에서 용기로는 도자기와 같은 용기가 최적이며, 내용물을 볼 수 있는 용기가 요구된다면 진한 붉은색 계통의 유리병을 사용한다면 변색방지에 도움이 되리라 생각된다.

여러 조건의 온도하에서 자초색소의 경시적인 변화를 조사한 결과는 Fig. 3과 같다. 온도가 높을수록, 특히 40°C 이상의 온도에서는 색소의 변색에 두드러진 영향을 나

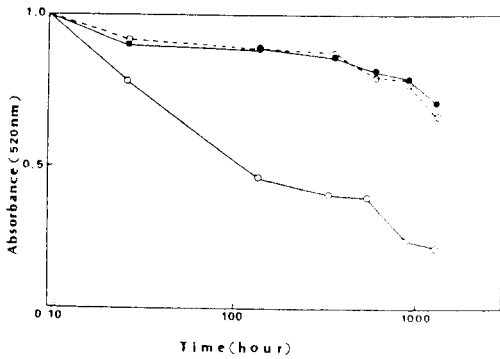


Fig. 5. Effect of inorganic ions on discoloration of *Lithospermum erythrorhizon* pigment  
 ○—○; Control, □—□; Cu<sup>2+</sup> (100 ppm), ●—●; Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Sn<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Sn<sup>3+</sup>

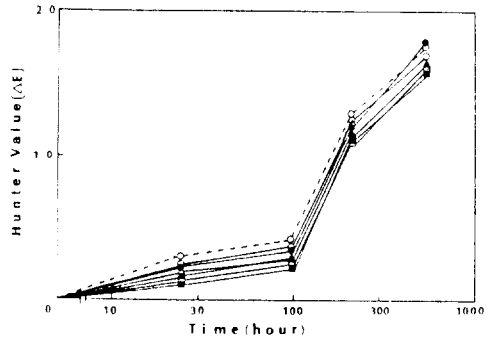


Fig. 7. Effect of additives on discoloration of *Lithospermum erythrorhizon* pigment (dark, 40°C)  
 ○—○; BHT 100 ppm, ●—●; BHA 100 ppm, △—△; NaCl 100 ppm, ▲—▲; cystein 100 ppm, □—□; ascorbic acid 100 ppm, ■—■; NaHSO<sub>3</sub> 100 ppm, —○—; Control

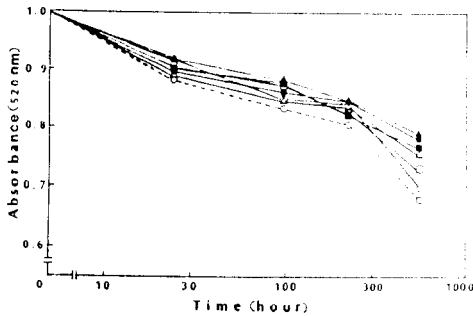


Fig. 6. Effect of additives on discoloration of *Lithospermum erythrorhizon* pigment (dark, 40°C)  
 ○—○; BHT 100 ppm, ●—●; BHA 100 ppm, □—□; NaCl 100 ppm, ▲—▲; cystein 100 ppm, □—□; ascorbic acid 100 ppm, ■—■; NaHSO<sub>3</sub> 100 ppm, —○—; Control

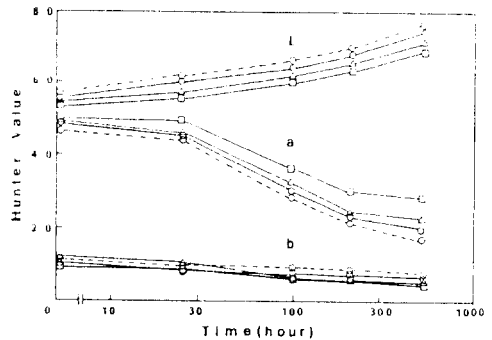


Fig. 8. Effect of cytein on discoloration of *Lithospermum erythrorhizon* pigment (Light irradiation, Room temp.)  
 ○—○; cytein 1 ppm, △—△; cytein 10 ppm, □—□; cytein 100 ppm, —○—; Control

타내 운 등<sup>(11)</sup>의 결과와 유사한 경향을 나타내었다. 그러나 상온(20~30°C), 냉장온도(4~7°C)에서는 색소의 변화가 미미하였다.

홍주의 제조 및 유통은 통상 상온에서 실시되고 있어 이러한 조건에서 자초색소 변색에 미치는 온도의 영향은 작다고 생각된다. 그러나 가능하면 저온에서 저장하는 것이 변색 방지에 도움이 되리라 생각된다.

pH 4~10으로 조제된 자초색소용액의 가시영역에서의 흡수 spectra는 Fig. 4와 같다. pH 4~9의 범위에서는 흡수 spectra상의 변화가 인정되지 않았으나, pH 10 이상에서는 현저한 변화를 나타냈다. 홍주의 pH는 약산성 (pH 4.5~5.0)이며, 또한 저장 과정에서 현저한 pH의 변화 요인이 없음을 고려할 때 홍주색소에 대한 pH의 영향은 미약하다고 생각된다.

1~4가 무기이온을 자초색소용액에 첨가하고 변색에 미치는 영향을 조사한 결과, 어느 이온이나 1~10 ppm 수준에서는 60일까지 조사한 결과 별다른 영향이 없었

으나, 100 ppm의 수준에서는 Fig. 5와 같이 Cu<sup>2+</sup>의 첨가구에서 변색에 현저한 영향을 나타냈으나, 다른 이온은 변색에 미치는 영향이 미미하였다. 따라서 홍주색소의 변색에 가장 영향력이 있는 무기이온은 Cu<sup>2+</sup> 이온이며, 영향을 줄 수 있는 농도는 100 ppm 이상일 때 발현되었다.

변색방지제 첨가에 의한 변색방지효과

변색방지효과<sup>(12)</sup> 및 산화방지제<sup>(13)</sup>로 알려진 방지제를 1~100 ppm 수준으로 색소용액에 첨가하고 암조건과 광조건에서 변색방지효과를 검토하였다.

암조건, 40°C의 조건에서 100시간 이상이 되면 색소의 함량(Fig. 6) 및 색소의 질(Fig. 7)의 변화가 나타나기 시작하였다. 방지제를 첨가하고 변색방지효과를 조사한 결과, 암조건에서는 색소의 변색 정도가 작아 뚜렷한 방지효과를 나타내지 않았으나 100 ppm 첨가구의 경우

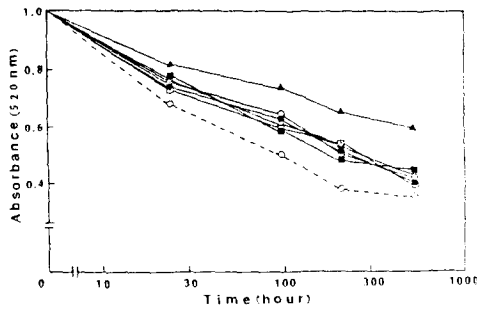


Fig. 9. Effect of additives on discoloration of *Lithospermum erythrorhizon* pigment (Light irradiation, Room temp.)

○—○; BHT 100 ppm, ●—●; BHA 100 ppm, △—△; NaCl 100 ppm, ▲—▲; cystein 100 ppm, □—□; ascorbic acid 100 ppm, ■—■; NaHSO<sub>3</sub> 100 ppm, ○—○; Control

에서는 Fig. 6, 7에 나타난 바와 같이 변색방지효과가 인정되었다. 한편, 광조건하에서 색소함량의 변화는 암조건보다 현저하여(Fig. 8) 24시간부터 감소하기 시작하였으며, 광조건하에서 색소의 질의 변화 또한 24시간부터 보이기 시작하며, 특히 a값(적색도)의 변화가 현저하였다.

방지제 첨가에 의한 변색방지효과를 보면, 방지제의 1 ppm 첨가구 수준에서 변색방지효과가 전 첨가구에서 인정되며, 이러한 경향은 100 ppm 첨가의 수준에서는 확실한 효과가 인정되었는데(Fig. 9), 특히 cystein 100 ppm 첨가구는 색소의 질(Fig. 8, 10)과 색소의 량(Fig. 9)에 있어서 현저한 변색방지효과가 인정되었다. 또 cystein은 amino acid이므로 첨가에 따른 안정성에 대한 문제도 없으리라 생각되어 홍주색소 변색방지제로 이용 가능성이 높다고 생각된다.

요 약

진도 홍주는 전남 진도의 전통민속명주로서 자초에서 용출된 색이 아름다운 홍색을 띠어 시각적인 매력을 갖고있는데, 홍주의 특색인 홍주의 색소가 보존중 색소의 변색으로 인한 상품가치가 떨어진다. 이러한 문제점을 해결하고자 홍주저장중 변색요인의 검토와 아울러 변색 방지에 관하여 검토하였다. 홍주색소의 변색에 영향을 미치는 인자에 대해 조사한 결과, 광(가시영역), 40°C 이상의 온도, pH 10 이상, 무기이온(Cu<sup>2+</sup>)의 조건에서 가장 변색이 현저하였다. 또한 변색방지제를 첨가하여 변색방지효과를 검토한 결과, 가장 효과적인 것은 cystein 100 ppm 첨가구였다.

감사의 말

본 연구는 한국식품개발연구원의 연구비지원으로 수

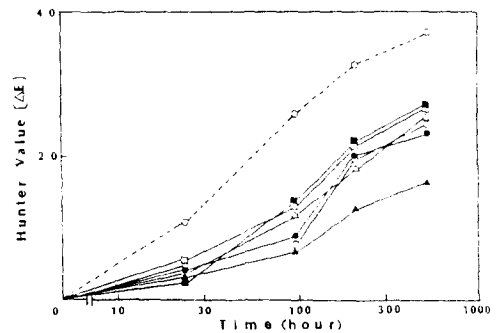


Fig. 10. Effect of additives on discoloration of *Lithospermum erythrorhizon* pigment (Light irradiation, Room temp.)

○—○; BHT 100 ppm, ●—●; BHA 100 ppm, △—△; NaCl 100 ppm, ▲—▲; cystein 100 ppm, □—□; ascorbic acid 100 ppm, ■—■; NaHSO<sub>3</sub> 100 ppm, ○—○; Control

행되었기에 연구원에 감사드립니다.

문 헌

- 李盛雨: 韓國食品社會社, 郷文社(1984)
- 張智鉉: 傳來藥用酒考, 酒精工學, 7, 4(1977)
- 鄭舜澤: 珍島紅酒의 製造法과 史的考察. 木浦大學論文集 第10輯 1號, 245(1989)
- Morimoto, I., Kishi, T. and Ikegami, S.: Naphthoquinone derivatives from *Lithospermum erythrorhizon* siebold et zuccarint. *Tetrahedron Letters*, 52, 4739(1965)
- Morimoto, I. and Hirata, Y.: New naphthoquinone derivatives from *Lithospermum erythrorhizon*. *Tetrahedron Letters*, 31, 3677(1966)
- Hisamichi, S. and Yoshizaki, F.: Studies on the shikonin I. Structures of new minnor pigments and isolation of shikonin derivatives from *Lithospermum erythrorhizon* sieb. et zucc., *Shoyakugaku Zasshi*, 36, 154 (1982)
- Tsukada, M., Fukui, H., Habara, C. and Tabata, M.: Comparative studies on naphthoquinone derivatives in various crude drugs "zicao" (shikon). *Shoyakugaku Zasshi*, 37, 299(1983)
- 日本農藝化學會編: 化學と生物, 27, 770(1989)
- 한국화학연구소: 한국유용식물자원연구총람, p.170(1988)
- 김선재, 정지훈, 박근형: 진도홍주색소의 사용기준에 관한 연구. 한국식품과학회지 7(1), 인쇄중(1992)
- 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.*, 177, 426(1985)
- 鎌田末基, 片山 脩: 食品の色, p.130(1965)
- 中林敏郎, 木村 進, 加藤薄通: 食品の變色とその化學, p. 280(1975)