

紫根으로부터 분리한 Naphthoquinone류 색소의 糖 및 酸에 대한 안정성

정미숙 · 이미순

덕성여자대학교 식품영양학과

Stability of Naphthoquinone Pigments Isolated from the Roots of *Lithospermum erythrorhizon* by Various Sugars and Acids

Mi-Sook Chung and Mie-Soon Lee

Department of Foods and Nutrition, Duksung Women's University, Seoul

Abstract

The pigments of acetylshikonin and isobutylshikonin isolated from the roots of *Lithospermum erythrorhizon* were determined over a period of storage for their stabilities influenced by mono- and disaccharides and acids. In general, sugars and acids caused an increase in stability of acetylshikonin at the various concentrations. These studies indicated that acetylshikonin and isobutylshikonin can be used in foods as the natural colorant under selected conditions.

Key words: naphthoquinone, acetylshikonin, isobutylshikonin, stability, sugar, acid

서 론

자근은 식품 특히 술⁽¹⁾, 강정⁽²⁾, 화장품 및 의복⁽³⁾ 등의 천연착색료로 이용되어 왔으며 약용⁽⁴⁾으로도 널리 사용되었다.

자근에 함유된 naphthoquinone계 색소에 의하여 자근추출물이 진한 자홍색을 나타내는데 자근의 종류 및 재배지역에 따라 색소함량이 0.1~7.7%로 다양하게 보고⁽⁵⁾되어 있으며 우리나라에서 생산된 자근 색소를 HPLC로 분석하였을 때 acetylshikonin이 전체 색소의 약 30.65%를 차지하여 가장 높은 함량을 나타내었다고⁽⁶⁾ 한다.

자근으로부터 분리된 acetylshikonin과 isobutylshikonin의 최대흡수파장은 각각 518 및 520 nm이었으며 이 두 가지 색소는 pH 3과 5에서 안정한 자홍색(purplish red)으로 나타났고 식품의 천연착색료로서 선호될 수 있음이 확인되었다⁽⁷⁾. 김 등⁽⁸⁾에 의하면 우리나라의 진도 및 그 외 지방에서 수확된 자근을 chloroform으로 추출하였을 때 520 nm에서 흡수, 488, 560 nm에서 副흡수가 일어났으며 수분함량은 약 18%이며, 총 naphthoquinone 색소함량은 1.52~2.46%였다고 보고하였다. 또한 홍주를 제조하기 위하여 자근의 색소를 추출할 때 주정함량이 높을수록 색소 용출량이 증가하는 경향이 있으며 주정 함량 35% 이하에서는 색소용출이 매우 감소되었다고

보고하였다.

산(酸)이 천연색소에 미치는 영향을 살펴보면 betanine에 100 ppm의 첨가되었을 때는 색소의 안정성이 영향하지 않았으나 초산(5.9%)의 경우에는 안정성을 감소시켰으며 ascorbic acid는 고농도(1000 ppm)일 때 감소 효과를 보였고 구연산은 농도에 관계없이 영향을 미치지 않았다⁽⁹⁾.

본 연구에서는 자근에서 분리된 acetylshikonin과 isobutylshikonin을 식품의 천연착색료로 사용하기 위하여 이들의 당 및 산에 대한 안정성 실험을 시도하였다.

재료 및 방법

재료

본 실험에 사용된 자근(*Lithospermum erythrorhizon*)은 경동시장 한약전재상에서 1991년 3월에 구입하였으며 column chromatography에 의하여 acetylshikonin과 isobutylshikonin을 분리한 후⁽¹⁰⁾ 이를 색소를 -80°C 냉동고에 보관하면서 시료로 하였다.

糖의 영향

포도당, 과당, 사당 및 백아당을 pH 5와 9 와 총용액에 각각 녹여 공선시험관에 넣고 pH 5 및 9로 조절된 acetylshikonin과 isobutylshikonin 색소용액을 각각 첨가하였다. 이 때 당용액의 최종 농도는 단당류의 경우 0.1 M 및 0.6 M, 이당류는 0.05 M 및 0.3 M이 되도록 조절하여 실온의 자연광선 조건에서 저장하면서 0, 0.5, 1, 2, 4, 8, 16 및 32일에 UV spectrophotometer로 각 색소의

Corresponding author: Mie-Soon Lee, Department of Foods and Nutrition, Duksung Women's University, Ssangmun-dong, Dobong-ku, Seoul 132-714, Korea

최대흡수파장에서 흡광도를 측정하여(acetylshikonin-518 nm, isobutylshikonin-520 nm) 당이 석소의 안정성에 미치는 영향을 조사하였다.

酸의 영향

산의 영향을 측정하기 위하여 석소를 95% 에탄올에 용해시키고 acetic, L-ascorbic, citric, formic, fumaric, lactic, oxalic, phosphoric, succinic 및 tartaric acid의 10 가지 산을 최종농도로 1 및 10 meq가 되도록 첨가하였다. 산이 첨가된 석소액을 실온의 자연광선 조건에 저장하면서 0, 1, 2, 4, 8, 16 및 32일에 각 석소의 최대흡수파장에서 UV spectrophotometer를 이용하여 흡광도를 측정하여 이를 석소잔존량으로 환산하였다.

$$\text{석소의 잔존량은 } \frac{A_{518(520)} \text{ at time } t}{A_{518(520)} \text{ at time } 0} \times 100 \text{으로 계산하였다.}$$

통계분석

실험결과는 PC-STAT(The Univ. of Georgia, 1985) 통계 package를 이용하여 분산분석(Analysis of Variance, ANOVA)을 한 후 최소유의차(LSD)로 유의성을 검정하였다.

결과 및 고찰

糖의 영향

에탄올에 acetylshikonin을 용해시킨 후 완충용액으로

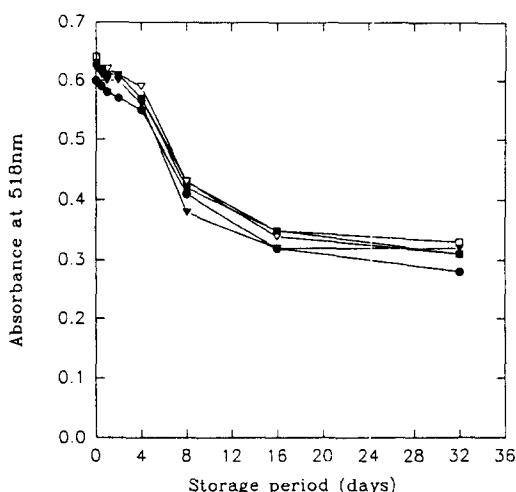


Fig. 1. Changes in absorbance of acetylshikonin pigment as influenced by 0.1 M monosaccharide and 0.05 M disaccharide during storage period at pH 5. A.S. = acetylshikonin

●; A.S. ▽; A.S.+glucose, ▼; A.S.+fructose, □; A.S.+sucrose, ■; A.S.+maltose

pH를 5로 조절하고 pH 5 완충용액에 녹인 0.1 M 포도당 및 과당과 0.05 M 자당 및 맥아당을 첨가하여 저장하였을 경우 당이 첨가되지 않은 실험군에 비하여 저장 32일까지 흡광도의 유의차가 나타나지 않았다(Fig. 1). 그러나 0.6 M 포도당 및 과당과 0.3 M 자당 및 맥아당을 각각 첨가하여 저장하면서 실험한 결과(Fig. 2) 4종류의 당이 모두 당을 첨가하지 않은 실험군에 비하여 흡광도가 유의적으로 높게 나타났다. 단당류 0.1 M 및 이당류 0.05 M을 pH 9의 acetylshikonin-용액에 첨가하였을 때 과당 및 맥아당 첨가군에서 저장 32일째에 흡광도가 유의적으로 높았으며 0.6 M 단당류 및 0.3 M 이당류를 첨가하였을 때 4가지 당첨가군 모두에서 유의적으로 높은 흡광도를 보였으며 그 가운데서 과당 및 포도당이 이당류인 자당 및 맥아당 보다 효과적이었다(Fig. 3, 4).

Isobutylshikonin 석소의 경우 0.1 M 단당류와 0.05 M 이당류를 pH 5 석소용액에 첨가하였을 때 저장 기간 동안 모두 비슷한 패턴의 완만한 흡광도 감소를 보여 당에 의한 영향을 보이지 않았다. 또한 단당류 0.6 M 용액 및 0.3 M 이당류가 첨가되었을 때 당의 종류에 따라 당을 첨가하지 않은 실험군 보다 높은 흡광도를 보이기도 하였으나 저장 기간 32일을 기준으로 살펴볼 때 당에 의하여 석소용액이 영향을 받지 않았다. 따라서 isobutylshikonin pH 5 용액에 0.1 및 0.6 M의 단당류와 0.05 및 0.3 M의 이당류를 첨가하였을 때 흡광도의 유의적인 변화는 없었다(Fig. 5, 6). 0.1 M 및 0.6 M의 단당류와 0.05 M 및 0.3 M의 이당류를 pH 9 완충용액에 녹여 pH 9의 isobutylshikonin 용액에 첨가하였을 때 0.1 및 0.6 M

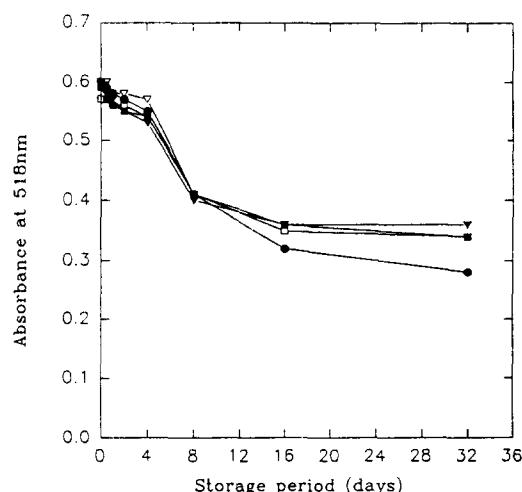


Fig. 2. Changes in absorbance of acetylshikonin pigment as influenced by 0.6 M monosaccharide and 0.3 M disaccharide during storage period at pH 5. A.S. = acetylshikonin

●; A.S. ▽; A.S.+glucose, ▼; A.S.+fructose, □; A.S.+sucrose, ■; A.S.+maltose

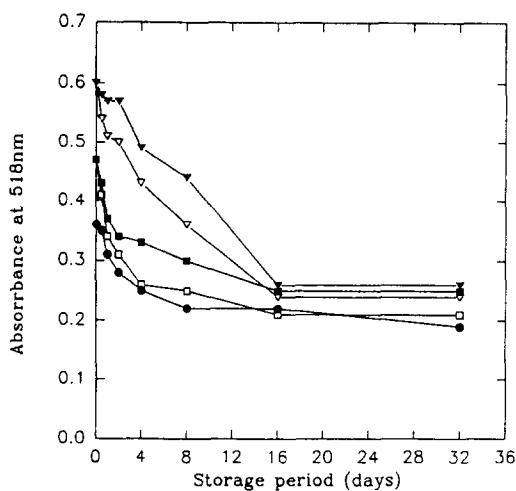


Fig. 3. Changes in absorbance of acetylshikonin pigment as influenced by 0.1 M monosaccharide and 0.05 M disaccharide during storage period at pH 9. A.S. = acetylshikonin

●; A.S. ▽; A.S.+glucose, ▼; A.S.+fructose, □; A.S.+sucrose, ■; A.S.+maltose

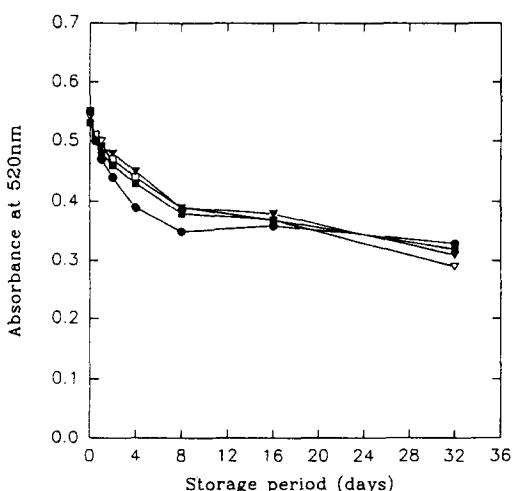


Fig. 5. Changes in absorbance of isobutylshikonin pigment as influenced by 0.1 M monosaccharide and 0.05 M disaccharide during storage period at pH 5. I.S. = isobutylshikonin

●; I.S. ▽; I.S.+glucose, ▼; I.S.+fructose, □; I.S.+sucrose, ■; I.S.+maltose

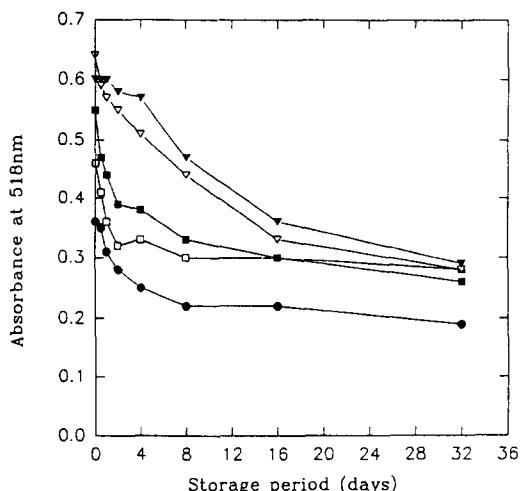


Fig. 4. Changes in absorbance of acetylshikonin pigment as influenced by 0.6 M monosaccharide and 0.3 M disaccharide during storage period at pH 9. A.S. = acetylshikonin

●; A.S. ▽; A.S.+glucose, ▼; A.S.+fructose, □; A.S.+sucrose, ■; A.S.+maltose

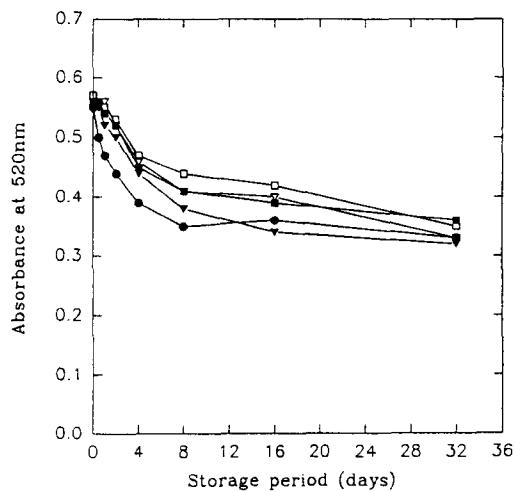


Fig. 6. Changes in absorbance of isobutylshikonin pigment as influenced by 0.6 M monosaccharide and 0.3 M disaccharide during storage period at pH 5. I.S. = isobutylshikonin

●; I.S. ▽; I.S.+glucose, ▼; I.S.+fructose, □; I.S.+sucrose, ■; I.S.+maltose

과당을 첨가한 실험군(Fig. 7, 8)에서 흡광도가 유의적으로 높았다. 따라서 isobutylshikonin에 과당이 첨가되었을 때 색소의 보존이 잘 뒤울 알 수 있었다.

酸의 영향

Acetylshikonin 용액에 1 meq의 산을 첨가하여 실온의

자연광선 조건에서 32일 동안 저장 실험 하였을 때(Table 1) 저장 1일부터 산을 첨가하지 않은 실험군에 비하여 대부분의 산 첨가군에서 유의적으로 높은 흡광도를 보였으나 oxalic, fumaric, phosphoric, tartaric 및 citric acid 첨가군에서는 이러한 경향이 지속되어 저장 32일까지 산을 첨가하지 않은 실험군에 비하여 유의적으로 높은

색소잔존량을 나타내었다. 인산은 항산화 상승제로 작용하며 산미료 및 풍미료로도 이용될 수 있는 산이므로 acetylshikonin에 첨가되었을 때 색소잔존량이 높게 유지된다고 하는 결과는 매우 의미 있다고 사료된다. 또한 쥬스류의 산미료로 이용되는 구연산 역시 acetylshikonin의 보존 효과가 있음이 밝혀졌는데, Pasch 등⁽⁹⁾에 따르면 구연산이 sequestrants로 작용하여 betanine 색소를 보호한다고 하였다.

Acetylshikonin 색소용액에 10 meq의 산을 첨가하여 저장하였을 때 ascorbic acid를 제외한 나머지 산 첨가

군에서 저장 1일 이내에 침전이 형성되었는데 일반적으로 색소용액에서 침전이 형성되는 이유는 색소용액이 포화상태이거나 硬水 또는 gum arabic 등에 함유된 칼슘이온과 색소가 염을 형성하였을 때, 또는 산에 의해 침전이 유발될 수 있는데⁽¹⁰⁾ 본 실험에서 산 10 meq를 첨가하였을 때 색소용액의 흡광도가 0.55~0.58사이로 나타나 포화상태는 아니었다. 또한 산을 첨가하지 않은 실험군 pH는 6.6이었고 산이 첨가된 실험군의 pH는 2.5~3.6이었으며 ascorbic acid 10 meq가 첨가되었을 때는 pH 3.5이었다. 한편 ascorbic acid 10 meq 첨가군을

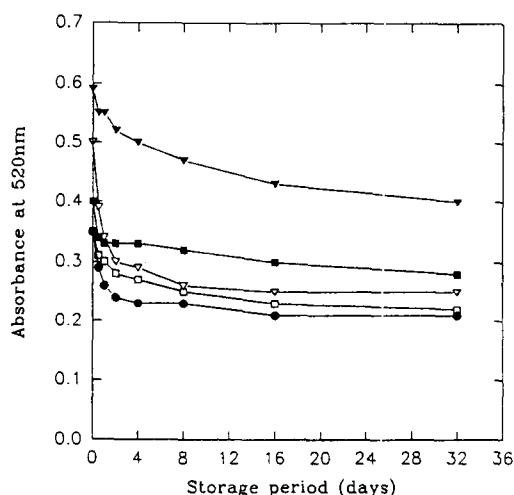


Fig. 7. Changes in absorbance of isobutylshikonin pigment as influenced by 0.1 M monosaccharide and 0.05 M disaccharide during storage period at pH 9. I.S. = isobutylshikonin

●; I.S. ▽; I.S. + glucose, ▼; I.S. + fructose, □; I.S. + sucrose, ■; I.S. + maltose

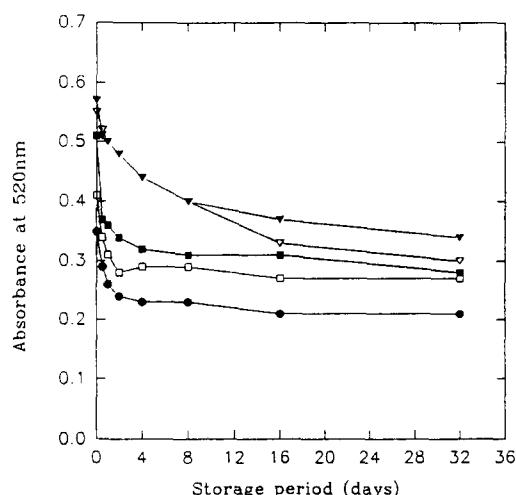


Fig. 8. Changes in absorbance of isobutylshikonin pigment as influenced by 0.6 M monosaccharide and 0.3 M disaccharide during storage period at pH 9. I.S. = isobutylshikonin

●; I.S. ▽; I.S. + glucose, ▼; I.S. + fructose, □; I.S. + sucrose, ■; I.S. + maltose

Table 1. Effects of acids on residual percentage of acetyl- and isobutylshikonin pigments after 32 days of storage at room temperature¹⁾

Acids	Acetylshikonin		Isobutylshikonin	
	Concentration of acid 1 meq	10 meq	Concentration of acid 1 meq	10 meq
control	43.7±03.1 ^b	43.7±03.1 ^b	42.3±04.7 ^a	42.3±04.7 ^a
Acetic	54.7±06.4 ^{ab}		63.7±13.3 ^a	62.3±14.3 ^a
Ascorbic	45.3±05.9 ^b	59.7±04.5 ^a	48.7±06.5 ^a	46.7±09.6 ^a
Citric	65.0±09.5 ^a		55.0±15.6 ^a	59.7±21.2 ^a
Formic	57.0±08.2 ^{ab}		60.0±12.2 ^a	46.0±06.6 ^a
Fumaric	66.3±06.4 ^a		54.7±02.9 ^a	48.0±13.5 ^a
Lactic	49.0±09.8 ^b		57.3±18.5 ^a	45.3±08.7 ^a
Oxalic	64.7±14.6 ^a		63.7±11.0 ^a	61.0±08.2 ^a
Phosphoric	68.3±14.4 ^a		57.7±06.5 ^a	55.7±15.0 ^a
Succinic	57.3±06.4 ^{ab}		59.3±17.0 ^a	60.0±24.3 ^a
Tartaric	67.7±07.1 ^a		60.3±15.6 ^a	53.7±18.2 ^a

¹⁾Values are means± S.D.; n=3.

²⁾Different superscripts within a column indicate significant differences at p<0.05 by LSD.

제외한 실험군에서 침전이 생긴 이유는 명확하지 않아 고찰이 계속되어야 할 것으로 사료된다. Ascorbic acid 10 meq가 첨가된 실험군은 저장 초기에 산을 첨가하지 않은 실험군에 비하여 흡광도의 유의차를 보이지 않았으나 저장 32일을 기준으로 볼때 ascorbic acid 첨가군에서 색소잔존량이 유의적으로 높았다. UV spectrophotometer를 사용하여 518 nm에서 측정한 흡광도에 의한 결과, 저장 32일을 기준으로 하였을때 ascorbic acid 첨가시 색소잔존량이 높게 나타났으나 육안으로 관찰하였을 때는 쥐색으로 변색되었는데 이는 ascorbic acid의 특성인 환원력으로 인하여 acetylshikonin 구조에 영향을 미친 결과로 추정된다.

Isobutylshikonin 색소용액에 1 및 10 meq의 산을 첨가하였을 때(Table 1) 산을 첨가하지 않은 실험군에 비하여 산 첨가군이 통계적으로 유의 차 있는 색소잔존량을 나타내지 않았다.

요 약

우리나라에 자생하는 야생 식용 식물자원 개발의 일환으로 예로부터 사용되어온 천연 착색료인 자근(*Lithospermum erythrorhizon*)으로부터 acetylshikonin과 isobutylshikonin을 천연 착색료로 사용하기 위하여 낭 및 산에 대한 안정성 연구를 하였다. Acetylshikonin 색소의 산 성용액(pH 5)에서는 0.6 M의 단당류와 0.3 M의 이당류가 첨가되었을 때 유의적인 흡광도의 증가가 있었다. Acetylshikonin pH 9 용액에서는 0.1 M 과당, 0.05 M 맥아당, 0.6 M 단당류 및 0.3 M 이당류가 첨가되었을 때, isobutylshikonin pH 9 용액의 경우 0.1 및 0.6 M 과당을 첨가하였을 때 저장기간 동안 당을 첨가하지 않은 실험군에 비하여 흡광도, 즉 색소함량이 유의적으로 높게 나타났다. Acetylshikonin 색소용액에 산을 첨가하여 저장하였을 때 1 meq의 citric, fumaric, oxalic, tartaric 및 phosphoric acid 첨가군에서 색소잔존량의 유의적 증가를 보였으며 10 meq ascorbic acid가 첨가되었을 때 육안으로 관찰되어지는 색소의 변색을 일으켰다. 따라서 자

근에서 분리된 acetylshikonin과 isobutylshikonin은 당 및 산이 첨가되는 식품에서 비교적 안정하게 사용될 수 있다고 사료된다.

감사의 말

본 연구는 1991년도 한국과학재단 박사과정 학위논문 연구비 지원에 의하여 이루어 졌으며 원고를 세밀하게 수정해 주신 동덕여대 윤석권 교수님께 깊은 감사를 드립니다.

문 헌

1. 정순택 : 진도홍주의 제조법과 사적고찰. 목포대학 논문집, 10, 245(1989)
2. 이효지, 윤서석 : 朝鮮時代 宮中宴會飲食中 과정류의 分析的 研究. 한국식문화학회지, 1, 197(1986)
3. 재영복, 김완주, 지옥표, 안미자, 노영주 : 한국유용식물 자원연구총람. 한국화학연구소, p.170(1988)
4. 진존인 : 한방의약대사전 1권. 동도문화사, p.302(1984)
5. 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)
6. 윤광재, 박승진, 이형원, 유팡수 : 자초뿌리의 成分 및 抗菌力에 關한 研究. 경희약대논문집, 16, 155(1988)
7. 정미숙, 이미순 : 자근으로부터 분리한 naphthoquinone 류 색소의 pH 안정성 및 관능검사. 한국식품과학회지, 26, 152(1994)
8. 김선재, 정지훈, 박근형 : 진도홍주색소의 사용기준에 관한 연구. 한국식문화학회지, 7, 19(1992)
9. Pasch, J.H. and von Elbe, J.H.: Betanine stability in buffered solution containing organic acids, metal cations, antioxidants or sequestrants. *J. Food Sci.*, 44, 72(1979)
10. Furia, T.E.: *CRC Handbook of food additives*. CRC Press, Inc. p.339(1980)

(1993년 12월 31일 접수)