

한국산 자초 적색소의 안정성에 관한 연구

이제현 · 오문현* · 이희봉

충북대학교 식품공학과, *충청대학 식품과학부

Studies on Stability of Red Color Pigments from the Korean *Lithospermum erythrorhizon*

Je-Hun Lee, Moon-Hun Oh and Hee-Bong Lee

Dept. of Food Science and Technology, Chungbuk National University, Cheongju 361-713, Korea

* Faculty of Food Science, Chungcheong College, Cheongwon, 363-792, Korea

Abstract

Stabilities to heat, pH, light were investigated about isolated red color pigment from the Korean *Lithospermum erythrorhizon*. The extracted pigment, acetylshikonin was stable heating at 40~80°C for 1~2 hours, but it was specially unstable on the storage above 55°C. The extracted pigment, acetylshikonin was stable on the sunlight under the red and green filters but unstable under the yellow and blue filters. The extracted pigment, acetylshikonin was stable under the pH of 4~8 but unstable under the pH above 10. The extracted pigment, acetylshikonin was stable under the KCl and NaCl at concentration of 10⁻¹Mole. The pigment was very unstable under the CaCl₂, FeCl₃, CoCl₂, AlCl₃ and MnCl₂ at concentration of 10⁻¹Mole. The red pigment, acetylshikonin was stable under citric acid and acetic acid at concentration of 1 Mole. Especially, acetic acid was effective for the stability of the pigment.

Key words : stability, red color pigments, *Lithospermum erythrorhizon*, acetylshikonin.

서 론

식품의 착색을 위한 색소의 변천사는 1856년 Perkin이 최초로 타르색소를 합성한 후, 지난 100여년 동안 타르계 합성색소를 주로 식품의 착색제로써 사용해 왔다^{1~3)}.

합성색소는 많은 장점을 지니고 있음에도 불구하고 인체에 대한 독성이나 발암성 등 안전성에 대한 문제가 제기됨에 따라 보건당국의 규제가 심해져 합성색소 사용 및 사용범위도 극히 제한되고 있는 실정이다⁴⁾.

천연색소는 오랜 사용 경험에 의해 그 안전성이 인정되었으므로 안심하고 사용할 수 있고, 천연색소의 식품 첨가물로서의 허가 절차도 합성색소에 비해 매우 간단하며, 또한 최근 소비자들의 건강식품에 대한 관심 증대로 합성색소 대신 천연색소의 사용과 요구

가 급격히 증가되고 있어 식품분야에서 활발히 연구되고 있다⁵⁾.

1994년 우리나라 식품첨가물 공전에 등록된 천연색소는 8종이었으나 사용 허가가 증가되어 1999년에는 식품첨가물 공전에 47종이 등록되어 있다⁶⁾.

자초(*Lithospermum erythrorhizon*)는 지치과(*Bo-raginaceae*)에 속하는 속근초로 자초(紫草), 지초(芝草), 혹은 자단(紫丹)이라고도 한다⁷⁾. 자초의 종명, *erythrorhizon*에 나타나 있듯이 *erythro*는 붉은색을, *rhizon*은 뿌리를 의미하며 자초뿌리의 외피 부위에 붉은 색소가 함유되어 있다^{7,8)}.

자초의 붉은 색소는 옛날부터 찹쌀가루로 만드는 차노치라는 떡과 강정에 붉은 색을 물들이기 위하여 사용하였으며 술을 제조할 때 사용한 경우는 진도 홍주가 대표적이라 하였다^{7,9)}.

자초에는 naphthoquinone 유도체가 함유되어 shi

* Corresponding author : Je-Hun Lee

konin으로 규명되었으며 acetylshikonin, isobutylshikonin, propionylshikonin 등이 존재한다고 알려져 있으며^{10,11)}, shikonin은 지용성이고 물에 극히 소량 녹으며 pH에 따라 색깔을 달리 하므로 pH indicator로서 이용될 수 있다고 하였다¹²⁾.

또한 광선, 온도, pH 및 무기이온 등이 자초의 적색 색소의 변색에 영향을 준다고 하였고¹³⁾, 자초의 성분이 고농도에서 항균력을 발휘한다는 보고도 있으며 효소활성 및 신진대사에 기여한다는 연구 결과가 있었다^{14~16)}.

최근 shikonin은 항열성, 항세균성, 항암성, 항아메바성, 해열, 피부질환에 약리 효과가 있는 것으로 규명되었다¹⁷⁾.

본 연구에서는 천연 착색료로 사용하기 위한 여러 조건에서의 acetylshikonin의 안정성을 조사하여 얻은 결과 및 고찰을 보고하는 바이다.

재료 및 방법

1. 실험 재료

본 실험에 사용된 시료는 1998년 가을 제천에서 재배 수확한 자초의 뿌리를 음건, 마쇄한 분말을 45mesh의 체를 통과시켜 95%의 에탄올로 추출한 다음 전보에서와 같이 정 등의 방법에 따라¹⁸⁾ gradient column chromatography를 실시하여 acetylshikonin을 분리 정제한 후 이 색소를 -80°C에서 저장하여 사용하였다.

2. 온도의 영향

가열에 의한 색상의 변화를 관찰하기 위한 실험은 색소용액의 Hunter Value를 측정하여 표준으로 하고 water-bath에서 색소용액을 40~80°C 사이에서 10°C 간격으로 1시간씩 가열시킨 후 급냉시켜 Hunter value를 측정하여 색상의 변화를 관찰하였다. 이때 표준 색소용액은 column chromatography로 분리 정제한 시료 50mg을 95%에탄올 100ml에 녹여 제조하였다.

저장에 의한 색상의 변화를 관찰하기 위한 실험은 정제한 시료 500mg을 95% 에탄올 1,000ml에 용해하여 색소용액을 만들어 Hunter value를 측정하여 표준으로 하고 색소용액을 250ml씩 분할 4가지의 sample로 구분하여 45, 50, 55, 60°C의 incubator에 보관하면서 24시간 간격으로 Hunter value를 측정하여 색상의 변화를 관찰하였다.

색상변화의 관찰은 Hunter's color value인 명암을 나타내는 L값(lightness), 적색 및 녹색을 나타내는 a

값(redness), 황색 및 청색을 나타내는 b값(yellowness) 및 전체적인 색차를 나타내는 ΔEab 값을 Rhim 등의 방법에 따라 결정하였다¹⁹⁾.

3. 일광의 영향

정제한 시료 1.5 g을 95% 에탄올 3,000 ml로 용해하여 색소용액을 만들어 Hunter value를 측정하여 표준으로 하고 색소용액을 500ml씩 분할 6가지의 sample로 구분하여 완전차단포장, 비포장, 황, 청, 적, 녹색의 셀로판으로 포장을 한 후 매일 오후에 3시간씩 자연광에 노출시키면서 Hunter value를 측정하여 색상의 변화를 관찰하였다.

4. pH의 영향

HCl과 NaOH용액을 이용하여 95% 에탄올을 pH 2~10으로 조절하여 각 pH용액 200ml에 정제한 시료 100mg을 용해하여 25°C의 암소에서 보관하면서 24시간 간격으로 색차계를 이용, Hunter value를 측정하였다.

5. 금속 이온 및 유기산의 영향

금속 이온의 영향에 대한 실험은 정제한 시료 50mg을 95% 에탄올 100ml에 용해하여 색소 용액을 제조한 후 금속이온 7종(AlCl₃, MnCl₂, KCl, CaCl₂, FeCl₃, NaCl, CoCl₂)의 농도를 0.1M로 조제하고 색소용액에 각각 1ml씩 가하여 25°C의 암소에서 보관하면서 24시간 간격으로 색차계를 이용 Hunter value를 측정하였다. 유기산의 영향에 대한 실험은 정제한 시료 50 mg을 95% 에탄올 100ml에 용해하여 색소용액을 제조한 후 1M의 농도로 제조한 acetic acid와 citric acid용액을 각각 1ml씩 가하여 25°C의 암소에서 보관하면서 24시간 간격으로 Hunter value를 측정하였다.

결과 및 고찰

1. 온도의 영향

가열시 온도별 색상의 변화는 Table 1과 같다. 색상의 차이는 ΔEab값이 0.74~0.99정도로 감지할 수 없는 근소한 차이를 나타내었다. 이와 같은 결과는 자초 적색소인 acetylshikonin은 고온 단시간 처리에서는 별다른 색상의 변화가 없으므로 안정성이 인정된다고 보여진다.

자초의 적색소인 acetylshikonin을 고온에서 저장하면서 Hunter값을 측정된 결과는 Table 2와 같다. 45°C와 50°C에서는 날짜의 경과에 따라서도 근소한 차

Table 1. Differences of Hunter values of *Lithospermum erythrorhizon* pigment by heating temperature change

°C	L	a	b	ΔEab
25	55.27	33.80	10.80	
40	54.77	33.15	10.85	0.74
50	55.50	33.07	10.73	0.78
60	55.43	33.07	10.70	0.76
70	55.08	32.76	10.83	0.99
80	54.98	32.83	10.80	0.93

Table 2. Hunter values of *Lithospermum erythrorhizon* pigment kept at differences temperatures

Days	Temp.	L	a	b	ΔEab
0		56.89	34.80	10.34	
1		56.63	34.03	10.09	0.81
2		56.17	34.37	10.18	0.76
3	45°C	55.84	34.10	10.19	1.11
4		54.89	34.13	10.19	1.91
5		54.40	34.22	10.39	2.37
6		54.15	34.00	10.24	2.60
0		55.61	33.58	10.87	
1		55.39	33.08	10.63	0.60
2		54.87	33.19	10.58	0.82
3	50°C	54.80	32.73	10.60	1.08
4		53.76	32.38	10.54	1.97
5		53.73	32.05	10.51	2.16
6		53.10	32.49	10.67	2.47
0		56.89	34.80	10.34	
1		55.94	34.09	10.12	1.06
2		55.06	33.72	10.03	1.89
3	55°C	54.76	33.58	10.02	2.18
4		53.26	33.86	10.24	3.45
5		51.07	32.65	9.98	5.56
6		50.12	32.82	10.06	6.51
0		55.61	33.58	10.87	
1		55.27	32.44	10.49	1.23
2		53.97	32.40	10.36	1.88
3	60°C	53.26	31.72	10.42	2.69
4		51.70	30.97	10.35	4.21
5		50.58	30.96	10.60	5.13
6		50.40	31.10	10.63	5.24

이를 보였으며 6일 경과후에는 ΔEab 값이 3.0 이내로 감지할 수 있는 약간의 차이를 보였다. 55°C 이상에서

Table 3. Changes of Hunter values of *Lithospermum erythrorhizon* pigment by various wrapping condition on the sunlight

● transparent wrapping					
Days	L	a	b	ΔEab	
0	55.53	35.17	10.64		
5	56.89	31.90	11.11	3.64	
10	57.41	27.78	11.83	7.82	
15	57.80	25.16	12.35	10.59	
20	57.67	22.71	12.66	13.03	
25	58.47	20.26	13.06	15.75	
● isolated wrapping					
Days	L	a	b	ΔEab	
0	55.53	35.17	10.64		
5	56.49	35.52	10.22	1.18	
10	56.17	35.40	10.26	0.89	
15	55.69	35.28	10.31	0.55	
20	54.46	35.12	10.23	1.13	
25	53.75	35.22	10.27	1.75	
● red-filter wrapping					
Days	L	a	b	ΔEab	
0	55.53	35.17	10.64		
5	56.48	35.16	10.49	0.96	
10	55.80	34.25	10.65	0.96	
15	55.38	33.46	10.70	1.63	
20	54.21	32.51	10.67	2.68	
25	53.41	31.54	10.84	3.80	
● green-filter wrapping					
Days	L	a	b	ΔEab	
0	55.53	35.17	10.64		
5	56.37	35.35	10.39	0.93	
10	55.98	34.68	10.54	0.71	
15	55.57	34.14	10.70	1.00	
20	54.23	33.53	10.74	1.87	
25	53.48	33.02	10.88	2.68	
● yellow-filter wrapping					
Days	L	a	b	ΔEab	
0	55.53	35.17	10.64		
5	56.69	34.44	10.81	1.40	
10	56.66	32.72	11.06	2.79	
15	56.42	31.54	11.25	3.83	
20	55.54	30.12	11.39	5.03	
25	55.17	28.65	11.78	6.56	
● blue-filter wrapping					
Days	L	a	b	ΔEab	
0	55.53	35.17	10.64		
5	56.48	34.43	10.50	1.09	
10	55.95	32.35	10.81	2.82	
15	55.60	30.94	11.06	4.16	
20	55.89	29.32	11.21	5.70	
25	54.24	27.80	11.62	7.30	

Table 4. Changes of Hunter values of *Lithospermum erythrorhizon* pigment by retention time under various pH

Days	pH	L	a	b	ΔE_{ab}
0		55.34	33.53	10.74	
1		55.69	34.46	10.99	0.97
2		55.82	34.56	11.10	1.13
3	pH 2	55.79	34.75	11.56	1.69
4		55.76	34.88	11.63	1.86
5		55.42	35.31	11.87	2.44
6		54.99	34.69	11.86	2.17
7		55.09	34.72	11.90	2.19
0		55.34	33.53	10.74	
1		55.67	33.97	10.90	0.53
2		55.60	34.53	11.01	1.03
3	pH 3	55.48	34.77	11.00	1.24
4		55.38	34.90	10.98	1.36
5		54.13	35.41	11.19	1.98
6		54.49	34.87	11.06	1.75
7		54.55	34.96	11.10	1.80
0		55.34	33.53	10.74	
1		55.27	33.56	10.73	0.08
2		55.34	33.66	10.74	0.13
3	pH 4	55.22	33.81	10.69	0.31
4		55.15	33.92	10.65	0.46
5		54.86	34.36	10.84	1.01
6		54.35	33.80	10.66	1.03
7		54.41	33.88	10.70	1.00
0		55.34	33.53	10.74	
1		55.31	33.56	10.74	0.04
2		55.40	33.51	10.70	0.09
3	pH 5	55.25	33.64	10.66	0.19
4		54.90	33.61	10.58	0.48
5		54.84	34.16	10.81	0.85
6		54.23	33.53	10.63	1.07
7		54.33	33.63	10.68	0.98
0		55.34	33.53	10.74	
1		55.33	33.32	10.62	0.28
2		55.34	33.35	10.61	0.27
3	pH 6	55.15	33.54	10.59	0.28
4		54.86	33.54	10.52	0.54
5		54.78	34.07	10.74	0.81
6		54.19	33.43	10.57	1.10
7		54.27	33.53	10.61	1.03
0		55.34	33.53	10.74	
1		55.25	33.60	10.78	0.14
2		55.19	33.63	10.78	0.20
3	pH 7	55.00	33.72	10.74	0.40
4		54.69	33.69	10.65	0.67
5		54.62	34.24	10.88	1.69
6		53.92	33.60	10.71	1.38
7		54.08	33.71	10.75	1.26

Table 4. Continued

0		55.34	33.53	10.74	
1		55.25	33.30	10.61	0.29
2		55.37	33.15	10.55	0.47
3	pH 8	55.26	33.26	10.51	0.42
4		54.92	33.24	10.44	0.61
5		54.84	33.78	10.66	0.57
6		54.21	33.18	10.50	1.11
7		54.26	33.24	10.54	1.04
0		55.34	33.53	10.74	
1		55.26	33.22	10.57	0.38
2		55.08	32.77	10.44	0.85
3	pH 9	55.74	32.80	10.43	0.93
4		55.57	32.89	10.40	0.98
5		54.21	33.27	10.57	1.08
6		53.39	32.62	10.43	1.95
7		53.48	32.66	10.46	1.86
0		55.34	33.53	10.74	
1		55.27	33.11	10.64	0.43
2		52.98	29.58	9.91	4.28
3	pH 10	51.13	28.07	9.77	6.29
4		50.83	27.86	9.75	6.60
5		50.37	28.01	9.87	6.72
6		49.41	26.89	9.90	8.05
7		49.52	26.77	9.95	8.07

는 4일 경과 후부터는 ΔE_{ab} 값이 3.0을 넘어 현저한 색상의 차이를 보였다 이와 같은 결과는 에탄올로 추출한 자초의 적색소가 50°C 이상에서 변색이 일어난다는 윤 등²⁰⁾의 보고와 유사하여 상온의 저장 조건에서는 안정한 것으로 보인다.

2. 일광의 영향

일광하에서 포장 별로 색상의 변화에 대한 관찰은 Table 3과 같다.

완전 차단 포장에서는 3주 정도에서도 육안으로 감지할 수 없는 근소한 색상의 차이만 있었다.

적색 셀로판포장에서는 근소한 색상의 차이를 보이다가 감지할 수 있는 약간의 색상 차이를 보였다.

녹색 셀로판포장에서도 근소한 색상의 차이를 보이다가 감지할 수 있는 약간의 색상차이를 보였다.

투명 포장상태에서는 3~4일 경과 후부터 현저한 색상의 차이를 보였으며 3주 경과 후부터는 퇴색되어 희미한 자주색으로 변하였다.

청색 및 황색 셀로판 포장에서는 감지할 수 있는 차이를 보이다가 11일 경과 후부터는 현저한 색상의 차이를 보였다.

일광에 대한 포장지별로 색상의 안정성은 완전차단

Table 5. Changes of Hunter values of *Lithospermum erythrorhizon* pigment adding to various metallic ion solution 1 ml with 0.1Mole density

Days		L	a	b	ΔE_{ab}
0		54.48	33.48	10.65	
1		52.69	29.38	7.18	6.47
2		51.57	29.02	7.25	6.81
3	CaCl ₂	52.07	29.40	7.42	6.29
4		51.97	29.43	7.47	6.25
5		51.74	29.44	7.57	6.20
6		51.64	29.45	7.60	6.18
0		54.48	33.48	10.65	
1		55.25	33.62	10.72	0.73
2		54.03	33.31	10.71	0.46
3	KCl	54.54	33.82	10.91	0.51
4		54.42	33.81	10.93	0.56
5		54.21	33.86	11.02	0.77
6		54.18	33.89	11.04	0.64
0		54.48	33.48	10.65	
1		47.79	21.95	-2.49	21.62
2		46.68	21.54	-2.25	21.90
3	MnCl ₂	46.95	21.82	-2.06	21.50
4		46.98	21.81	-2.04	21.47
5		46.69	21.86	-1.86	21.35
6		46.52	21.86	-1.78	21.33
0		54.48	33.48	10.65	
1		56.07	33.42	10.48	0.67
2		53.75	33.13	10.51	0.74
3	NaCl	54.40	33.61	10.70	0.18
4		54.32	33.63	10.72	0.26
5		54.17	33.67	10.79	0.45
6		54.07	33.68	10.83	0.57
0		54.48	33.48	10.65	
1		41.35	14.42	-11.12	35.67
2		40.28	14.51	-9.24	34.48
3	CoCl ₂	40.60	14.85	-9.07	33.99
4		40.48	14.92	-9.02	33.96
5		40.21	15.05	-8.82	33.83
6		40.16	15.10	-8.82	33.82
0		54.48	33.48	10.65	
1		29.16	9.87	19.11	55.48
2		27.66	11.70	18.29	53.99
3	FeCl ₃	27.94	11.98	18.48	54.17
4		27.82	12.03	18.41	54.05
5		27.63	12.14	18.29	53.85
6		27.57	12.22	18.25	53.77
0		54.48	33.48	10.65	
1		40.05	15.91	-25.31	46.91
2		38.00	12.91	-25.64	49.25
3	AlCl ₃	38.36	13.03	-26.18	49.45
4		38.30	13.01	-26.45	49.68
5		38.12	13.09	-26.86	50.02
6		38.05	13.13	-27.31	50.35

포장 > 녹색셀로판포장 > 적색셀로판 포장 > 황색셀로판포장 > 청색셀로판포장 > 비포장순으로 나타났다. 이와 같은 결과는 진도 홍주의 병포장 실험에서 완전 차단포장이 변색에 대하여 가장 안정하고 녹색 및 적색포장이 비교적 안정하다는 김 등의 보고와 유사하였다¹³⁾.

3. pH의 영향

pH에 의한 색상의 변화는 Table 4와 같다. pH 4~8 범위에서는 시간이 경과하여도 색상의 변화는 거의 없었으며, 특히 pH 4~6까지에서 색상이 매우 안정하였다. 이와 같은 결과는 자초의 ethyl alcohol 추출 색소에 대한 pH의 영향 실험에서 pH 4.0~6.5일 때 외관상 가장 좋은 "선명한 붉은색"을 나타냈다는 윤 등의 보고와 유사하였으며²⁰⁾, pH 2, 3 및 pH 9에서는 4~5일 경과 후부터 감지할 수 있는 약간의 차이를 보였으며, pH 10에서는 현저한 차이 및 매우 심한 색상의 변화가 있었다. 이러한 결과는 진도 홍주의 pH에 대한 안정성 연구에서 pH 10 이상에서는 상당한 색상의 변화를 나타냈다는 김 등의 보고와 일치하였다¹³⁾.

pH 2~10 범위에서의 색소의 안정성은 pH 5 > pH 4 > pH 6 > pH 8 > pH 7 > pH 9 > pH 3 > pH 2 > pH 10의 순서로 나타나서 약산성에서는 안정하나 강산성 및 알칼리성에서는 불안정한 것으로 보인다.

Table 6. Changes of Hunter values of *Lithospermum erythrorhizon* pigment adding to organic acid solution 1 ml with 1Mole density at 25 °C

Days		L	a	b	ΔE_{ab}
0		56.52	31.95	10.12	
1		56.87	32.07	10.24	0.34
2		56.85	32.18	10.19	0.38
3	Acetic acid	56.63	32.17	10.13	0.23
4		56.62	32.22	10.11	0.27
5		56.61	32.27	10.13	0.31
6		55.88	32.07	10.01	0.65
0		53.55	32.14	11.06	
1		54.15	32.83	11.27	0.86
2		55.07	33.52	11.45	1.86
3	Citric acid	55.21	33.78	11.43	2.09
4		55.01	33.81	11.43	1.99
5		54.94	33.82	11.41	1.96
6		54.97	33.91	11.51	2.08

4. 금속이온 및 유기산의 영향

금속이온 7종에 대한 색상의 변화는 Table 5와 같다. KCl, NaCl의 첨가시 색상의 변화는 거의 없으며 CaCl₂는 색이 약간 연해지는 육안으로 관찰될 수 있는 차이를 보였으며, FeCl₃는 암녹색, CoCl₂는 보라색, AlCl₃는 보라색, MnCl₂는 진한 자주색으로 완전히 다른 색으로 변색하였다. 첨가 당시의 변화가 심하였고 시간의 경과함에 따른 변화는 크지 않았다.

초산 및 구연산에 대한 색상의 변화는 Table 6과 같다. 초산의 첨가시 색상의 차이는 거의 없었으며 구연산 첨가시 ΔEab값이 0.86~2.08로 색상은 근소한 차이를 나타냈다.

요 약

한국산 자초 적색소의 안정성을 연구한 결과 적색소의 온도에 대한 영향은 40~80°C의 조건에서 1~2시간 정도의 가열로는 색상의 변화는 거의 없으나 장시간 보관시 55°C 이상에서는 시간의 경과에 따라 색상이 현저하게 변화하였다.

적색소의 햇빛에 대한 영향은 적색 및 녹색 포장에서는 색상이 안정 하였으나 황색 및 청색 포장에서는 심한 색상의 변화를 보였다.

적색소의 pH에 대한 영향은 pH 4~8의 조건에서 색상이 매우 안정하게 나타났으며 pH 10 이상에서는 색상의 변화가 심하게 나타났다.

적색소의 금속이온에 대한 영향은 KCl, NaCl 첨가에서는 색상이 거의 변화하지 않았으나 CaCl₂, FeCl₃, CoCl₂, AlCl₃, MnCl₂ 첨가시에는 완전히 다른 색상으로 변화하였다.

적색소의 구연산, 초산에 대한 색소 안정성은 양호한 편이며 특히 초산에서는 색상의 변화가 없었다.

감사의 글

본 연구는 충북대학교 발전 기금 재단의 지원으로 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

- Hendry, G. A. F. and Houghton, J. D. : Natural food colorants. 2nd ed., Blackie academic and professional Co. (1996).
- Jackman, R. L., Yada, R. Y. and Tung, M. A. : Separation and chemical properties of anthocyanins used for their quantitative analysis. *J. Food Biochem.*, 11, 279 ~284 (1987).
- 유경수 한내석, 유승조, 정보섭, 성충기: 천연물화학. 영림출판사 (1989).
- Dees, C., Askari, 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 천연색소가일으키다. *식품과 위생*, 12월호, 60~65 (1994).
- 식품첨가물공전. 한국식품공업협회 (1999).
- 이춘녕 김우정: 천연향신료와 식용색소. 향문사 (1985).
- 강소심의학원: 중약 대사전 상해과학출판사간, 도서출판정당역 (1998).
- 김선재 정지훈 박근형: 진도 홍주 색소의 사용기준에 관한 연구. *한국식품화학회지*, 7 19 (1992).
- 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 minor pigments and isolation of shikonin derivatives from *Lithospermum erythrorhizon* Sied. et zucc. *Shoyakugaku Zasshi*, 36, 154 (1982).
- Futagolish, H. and Abe, T. : *Cosmet. Perfum.*, 88, 51 (1973).
- 김선재, 정지훈, 박근형: 진도 홍주 색소의 사용 기준에 관한 연구 *한국식품화학회지*, 24(2), 183~186(1992).
- 윤광재, 박승진, 이형원, 윤창수: 자초뿌리의 성분 및 항균력에 관한 연구. *경희약대 논문집*, 16, 155-161(1988).
- Venkatesh Srinivasan and : Enzyme activity and shikonin production in *Lithospermum erythrorhizon* cell cultures. *Biotechnology and Bioengineering*, 40, 69 ~74 (1992).
- Meselhy R. Meselhy, Shigetoshi Kadota, Akihiko Kusai, Masao Hattori and Tsuneo Namba : Shikonin metabolites A, B, C and D, Novel Dimeric Naphthoquinone Metabolites obtained from shikonin by human intestinal bacteria. *Tetrahedron Letters*, 35(4), 583~586 (1994).
- 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).
- 정미숙, 이미순: 자근으로부터 분리한 Naphthoquinone 류 색소의 pH 안정성 및 관능검사. *한국식품과학회지*, 26(2), 152~156 (1994).
- Rhim, J. W., Nunes, R. V., Jones, V. A. and Swartzel,

K. R. : Kinetics of color changes of grape juice generated using linearly increasing temperature. *J. Food Sci.*, 54, 776~777 (1989).

색, *한국식품과학회지*, 17(6) (1985).

20. 윤희남, 김호, 신용달, 유무영 : 자초추출물의 외관상 변

(2000년 8월 16일 접수).