

## 진도홍주색소의 사용기준에 관한 연구

김선재 · 정지훈 · 박근형

전남대학교 농과대학 식품공학과  
(1992년 2월 10일 접수)

## Studies on the standard method of Jindo Hongju pigments

Seon-Jae Kim, Ji-Heun Jung and Keun-Hyung Park

Department of Food Science and Technology, College of Agriculture,  
Chonnam National University  
(Received February 10, 1992)

### Abstract

Jindo Hongju is a traditional liquor in Jindo island of Korea. The characteristics of Hongju are its unique flavour by fermentation and red color of gromwell (*Lithospermum erythrorhizon*) root. However, the evaluation of red pigment is different from one manufactures to other manufactures and from place to place, also the standard method is not established.

An attempt has made to compare the quality of gromwell root from different places and to standardize the extracting method.

The results obtained from this study are summarized as follow. The chemical properties and composition of gromwell root from Jindo and other areas were compared. There were no difference among the samples in moisture content, content of naphtoquinone derivatives and absorption spectra. These results indicate that the pigments from Jindo and other region products seems to be the same quality. For efficient extraction of gromwell pigment, more than 40% ethanol as solvent and at least 10 hours extraction time was required. According to the visual test for Hongju pigment, the most preferable color was that it shows absorbance of 1.0 (contents of shikonin was 3.90 mg/45% EtOH 20 ml). From this visual test it can be proposed that the may be applied absorbance at 1.0 for the quality control of pigment.

### I. 서 론

한국의 남단도서인 전남진도에서 생산되어 전해져 오고 있는 珍島紅酒는 일명 芝草酒라고도 하며 백미의 고두밥에 누룩과 물을 가하고 숙성된 술더리를 옹기로 만든 고리(古里)라는 단식증류기로 증류된 유액을 지치 (*Lithospermum erythrorhizon*) 뿌리총을 통과시켜 착색 시킨 전통주<sup>[1,2]</sup>이다.

홍주의 특징은 술의 색이 자초에서 용출되어 나온 홍색이 아름답게 착색되어 시각적인 매력을 느끼게 함과 동시에 술맛과 향이 재래소주의 독특한 향미를 지니고 있다는데 있다. 그러나 홍주제조자들의 영세성과 그리고 표준화된 제조방법의 미비등으로 제품마다 색소의 색감이 차이가 있을뿐 아니라, 홍주의 제조에

사용되는 자초는 진도산과 외지산을 이용하고 있는데, 이들 자초의 함량 및 색소품질에 관하여 홍주제조자들의 평가가 서로 다른 등 홍주색소의 품질기준 및 관리에 난맥상을 보이고 있다.

홍주에 사용되는 자초의 홍색은 Mamina,<sup>[4]</sup> Morimoto,<sup>[5,6]</sup> Kyogoku,<sup>[7]</sup> Hisamichi,<sup>[8]</sup> Tsukada<sup>[9]</sup> 등에 의해 naphtoquinone 유도체의 색소에 의해 발현되고 있음이 밝혀진바 있으며, 자초추출물은 예로부터 염료로 사용<sup>[10]</sup>되어 왔으며, 또한 상처, 화상등의 치료 연고제의 용제로도 사용<sup>[11]</sup>되었고, 추출물은 화장품원료로 쓰이기도 하며<sup>[12]</sup> 항균작용<sup>[13]</sup>이 알려져 있기도 하다.

본 연구는 진도홍주를 전통민속명주로 정립하기 위해서는 무엇보다도 홍주의 색소에 관한 연구가 선행되어야 한다는 관점에서, 진도산 자초와 외지산 자초의

품질비교, 흥주색소의 용출방법과 사용기준에 관한 검토를 하였다.

## II. 재료 및 방법

### 1. 실험재료

진도홍주제조에 쓰이는 지치(紫草, *Lithospermum erythrorhizon*)를 진도군에서 진도산과 외지산(충남금산)이 주 생산지이며 경동시장에서 구입)을 구입하여 desiccator에서 암조건으로 보존하면서 시료로 사용하였다.

### 2. 산지별 자초의 품질비교

#### 1) 수분정량

수분의 정량은 105°C 전조법<sup>14)</sup>으로 하였다.

#### 2) 색소함량 측정

색소함량은 Tsukada 등<sup>9)</sup>의 방법으로 측정하였다. 즉, 자초 약 10g을 무작위로 채취하여, 각 시료를 power mill로 분쇄한 다음, 16 mesh체를 통과한 분말 0.2g을 정평하고 CHCl<sub>3</sub> 10 mL를 가하여 하룻밤 방치 후 여과하고, 잔사는 재차 CHCl<sub>3</sub>을 가하여 여과한 후 여액을 합쳐 일정량으로 한 다음, 520 nm에서 흡광도를 측정하여 다음식에 의해 shikonin량으로 환산하였다.

$$y = 0.483x$$

y : CHCl<sub>3</sub> 10 mL 중의 shikonin mg수

x : 520 nm에서의 흡광도

#### 3) 색소용액의 흡수 spectra

각 자초를 CHCl<sub>3</sub>으로 추출하여 얻은 색소용액을 가시영역에서 spectrophotometer(Cecil CE 594)를 사용하여 흡광도를 측정하여 가시영역의 흡수spectra를 얻었다.

#### 4) HPLC에 의한 naphtoquinone색소의 분석

시료를 여과(Millipore FH, 0.5 μm, Waters사)시킨 다음, Table 1의 분석조건 및 기기로 색소를 분석하였다.

### 3. 주정농도별 색소 용출량의 측정

**Table 1.** Operating condition for analysis of the pigments by HPLC

Instrument	Injector; U 6 K, Waters Pump; 510, Waters Integrator; PU 4810, Pye Unicam
Column	μ Bondapak C <sub>18</sub> (8 mm × 10 cm)
Solvent system	CH <sub>3</sub> CN-H <sub>2</sub> O-(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> N-AcOH (70 : 30 : 0.3 : 0.3, v/v)
Flow rate	1.5 mL/min
Detector	Vis - UV (486, Waters) 520 nm

자초 0.1g을 cap test tube안에서 각각의 주정(25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60%)용액 20 mL로 24시간 용출시켜 520 nm에서 흡광도를 측정하여 주정농도별 색소 용출량을 측정하였다.

### 4. 추출시간경과에 따른 주정농도별 색소 용출량 측정

자초 0.1g을 평취하여 cap test tube안에서 각각의 주정농도(0, 30, 45, 60, 95%)용액 20 mL로 용출시키면서 시간의 경과에 따른 색소 용출량을 측정하였다.

### 5. 용출색소의 shikonin 환산

전술한 Tsukada 등<sup>9)</sup>의 방법으로 정량된 자초(0.01-1.00g 범위)를 45% EtOH 20 mL로 24시간 용출하여 520 nm에서 측정한 흡광도로 검량선을 작성하여 45% 주정에 용출되어지는 색소를 shikonin량으로 환산하였다.

### 6. 관능 test

45% 주정으로 24시간 용출된 색소액에 대한 기호도는 각 sample을 9명의 panel member로 5단계 평점법(5 : very good, 4 : good, 3 : acceptable, 2 : poor, 1 : very poor)으로 실시하였다.

## III. 결과 및 고찰

### 1. 진도산 자초와 외지산 자초의 품질비교

#### 1) 수분함량

진도산 자초 3점과 외지산 자초 3점의 수분함량은 17.9%에서 18.3%의 범위를 나타내, 진도산이나 외지산 자초의 수분함량은 유사하였다.

#### 2) 산지별 자초색소의 함량과 분광학적인 성질

진도산 자초 3점과 외지산 자초 3점에 포함된 shikonin량으로 환산된 총naphtoquinone색소의 함량은 Table 2와 같이 진도산이 1.52%에서 2.39%, 그리고 외지산이 1.80%에서 2.46%의 범위를 나타내 진도산과 외지산의 자초에 포함된 총 색소함량은 커다란 차이가 없었다. 또 자초의 색소는 자초뿌리의 표면에 집중되어 있어 시료 채취부위에 따른 차이도 있을 것으로 생각

**Table 2.** Content of shikonin in *Lithospermum erythrorhizon* (%)

Jindo region product	External region product					
	I	II	III	I	II	III
	1.52	2.08	2.39	1.80	2.30	2.46

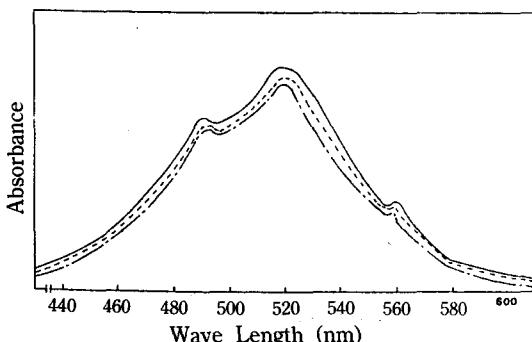


Fig. 1. Absorption spectra of the pigments of *Lithospermum erythrorhizon*

—: chloroform-extracted external region product, - - - : chloroform-extracted Jindo region product, - · - : ethanol-extracted Jindo region product

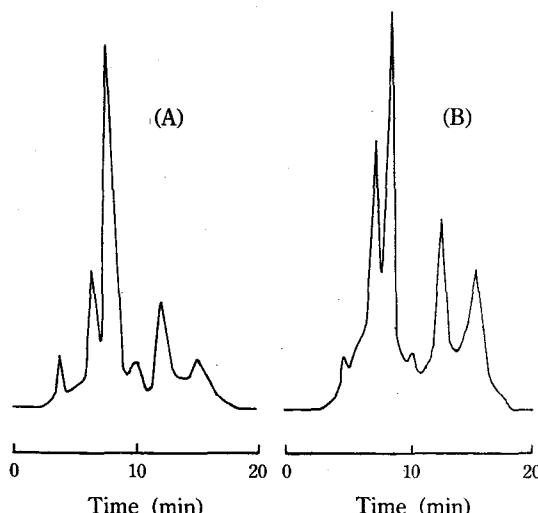


Fig. 2. High Performance Liquid Chromatograms of the chloroform-extracted pigments from *Lithospermum erythrorhizon*

A: Jindo region product, B: external region product

된다.

한편, Tsukada 등<sup>9)</sup>은 일본산 자초의 총 색소량을 0.5%에서 3.2% 사이로 보고한 바 있는데, 이것은 본 결과와 유사한 경향을 나타냈다.

진도산과 외지산 자초색소를  $\text{CHCl}_3$ 으로 용출하여 가시영역에서 조사한 흡광 spectra는 Fig. 1과 같다. 두 자초 모두 520 nm에서 주흡수극대를, 그리고 488 nm와 560 nm에서 부흡수극대를 나타냈으며, 기타 가시영역에서의 흡수 spectra가 완전히 일치하여 가시영역에서의 spectra를 비교하면 진도산과 외지산의 자초색소는

Table 3. Content of naphtoquinone derivatives in Jindo region and external region products

Retention time (min)	Jindo region product(area %)	External region product(area %)
4.6	4.3	2.9
6.8	20.1	23.3
8.1	32.8	28.1
10.3	2.3	4.0
12.8	20.9	20.2
16.3	19.6	21.5

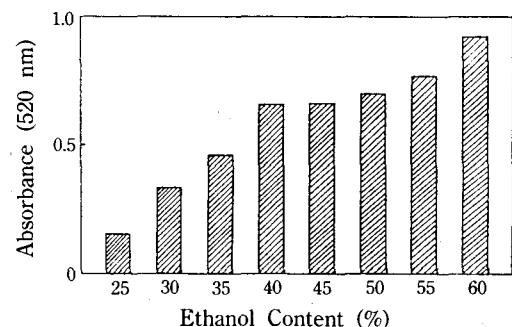


Fig. 3. Content of the extracted pigment by ethanol solutions

동질의 색소임을 알 수 있었다. 또 주정으로 용출한 색소용액도 520 nm에서 주흡수극대를 나타내었다.

### 3) HPLC에 의한 naphtoquinone 색소의 분석

자초를  $\text{CHCl}_3$ 으로 추출하여  $\text{C}_{18}$  column을 사용하여 진도산과 외지산의 naphtoquinone 색소를 비교한 결과를 HPLC의 chromatogram은 Fig. 2에 그리고 이들의 함량을 Table 3에 나타냈다.

진도산과 외지산 모두 6종의 naphtoquinone 색소가 분리되었는데, 이들 색소의 조성 또한 유사한 경향을 나타냈다.

한편, Tsukada 등<sup>9)</sup>이 본 실험과 동일한 용매계와 ODS column으로 naphtoquinone 색소를 분석한 data와 비교하여, retention time 순으로 4.6, 6.8, 8.1, 10.3, 12.8, 16.3분의 naphtoquinone 색소는 shikonin,  $\beta$ -hydroxyisovaleryl derivative, acetyl derivative,  $\beta,\beta$ -dimethylacryl derivative, isobutyl derivative, isovaleryl derivative로 추정하였으며, 주 색소는  $\beta$ -hydroxyisovaleryl derivative, acetyl derivative 그리고 isovaleryl derivative 등으로 생각된다.

## 2. 색소의 용출

### 1) 주정농도별 색소 용출량

동량의 자초를 각 농도의 주정으로 용출된 색소량을

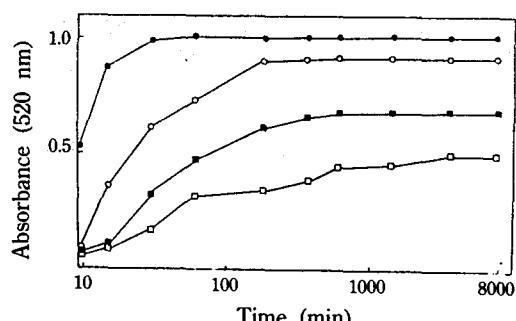


Fig. 4. Content of the extracted pigment depends on elapsid time (*Lithospermum erythrorhizon* 0.1 g/20 ml)  
 —●—: 95% EtOH, —○—: 60% EtOH, —■—:  
 45% EtOH, —□—: 30% EtOH.

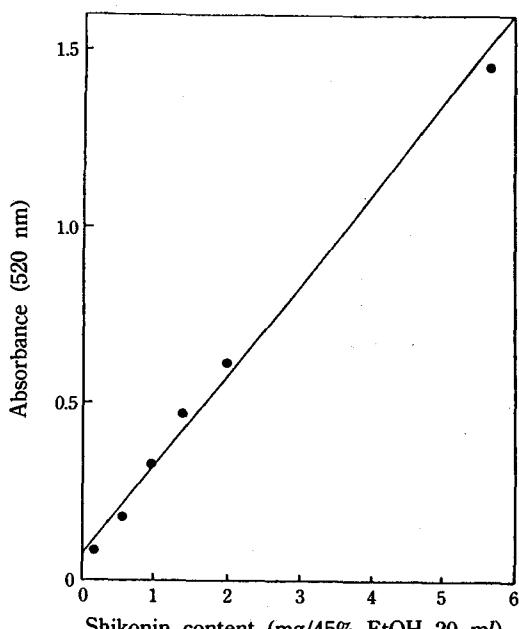


Fig. 5. Calibration curve of shikonin content 45% ethanol-extracted pigment.

Fig. 3에 나타냈다. 주정합량이 높을수록 색소 용출량이 증가하는 경향을 나타냈는데, 주정합량이 35% 이하가 되면 색소 용출율이 현저하게 저하하였다. 따라서 충분히 자초색소를 용출하기 위해서는 적어도 40% 이상의 주정합량이 요구된다.

한편, 진도홍주제품의 주정합량이 40-47%<sup>3)</sup> 이므로 자초색소의 용출에 지장이 없을 것으로 생각된다.

## 2) 주정농도별 경시적 색소 용출량

동량의 자초를 주정농도를 달리하여 용출시킬 때 경시적인 색소 용출량을 측정한 결과는 Fig. 4와 같다.

Table 4. Acceptability of color intensity in Hongju by visual test

Absorbance	Score
0.09	1.0± 0
0.17	1.3± 0.50
0.33	2.0± 1.00
0.48	2.8± 1.20
0.61	3.9± 1.27
1.46	3.6± 0.73
1.93	2.2± 1.32
2.83	1.2± 0.67
3.36	1.1± 0.33

Table 5. Acceptability of color intensity in Hongju by visual test

Absorbance	Score
0.5	1.6± 0.98
0.6	2.5± 1.34
0.7	2.7± 1.08
0.8	3.4± 1.09
0.9	3.7± 1.08
1.0	4.2± 1.15
1.1	3.9± 0.96
1.2	3.5± 1.20
1.3	3.1± 1.20
1.4	2.6± 1.46
1.5	2.2± 1.31

주정농도가 높을수록 용출량이 많고 또 용출속도도 빠른 경향을 나타내, 95%의 경우에는 30분에 거의 최고점에 도달하였으나, 주정농도 60% 이하에서는 10분 정도의 용출시간에서 용출색소량이 아주 적었으며, 어느정도 색소용출을 위해서는 적어도 1시간이 필요하며 충분한 색소용출을 위해서는 10시간 이상의 용출시간이 요구되리라 생각된다.

한편, 전통적인 홍주제조방법이 유액을 자초층에 통과시켜 색소를 용출하는 점을 고려한다면 과량의 자초가 필요하리라 생각된다. 홍주의 제조에 자초가 큰 비중을 차지하고 있는 점을 생각할 때 경제적인 자초 색소 용출방법으로 침지식 용출방법 혹은 고농도 주정으로 용출한 색소를 첨가하는 방법도 생각할 수 있겠다.

### 3) 45% 주정에 용출되어지는 색소량

전항의 실험결과 주정합량 40% 이상에서 어느 정도 색소 용출능력이 인정되었으며, 또 전통적인 방법으로 제조된 홍주의 주정합량이 45% 부근임을 고려할 때,

홍주의 품질관리상 주정함량이 45% 정도일 것이 요구된다.

45% 주정으로 용출되는 색소량(흡광도)를 shikonin 으로 환산한 검량선은 Fig. 5와 같다.

### 3. 홍주색소의 사용기준

45% 주정에 포함된 자초색소에 대한 기호도를 조사한 결과는 Table 4 및 Table 5와 같다.

색소농도의 흡광도가 0.8-1.3의 범위에서 acceptable 의 점수를 얻었으며, 색소농도의 흡광도가 1.0에서 가장 우수한 평점을 받았다. 따라서 홍주의 자초색소의 농도는 흡광도 1.0의 수준이 좋을 것으로 판단되며, 이것은 45% EtOH 20ml당 shikonin 3.90 mg에 상당하는 양으로 이러한 색소의 농도가 홍주의 품질관리상 기준으로 채택될 수 있으리라 생각된다.

### IV. 결 론

진도 홍주는 전남 진도의 전통민속명주로서 자초에서 용출되어 나온 술의 색이 아름다운 홍색을 띠어 시각적인 매력을 갖고있다. 그러나 표준화된 제조방법이 미흡하고, 홍주의 제조에 있어 산지에 따른 색소 품질에 관해 홍주제조자들의 평가가 달라, 산지별 자초의 품질비교, 홍주색소의 용출과 기준에 관해 검토하였다.

진도산 자초와 외지산 자초에 대하여 수분함량, 색소의 분광학적 성질 그리고 naphtoquinone색소의 조성 및 함량을 비교한 결과 뚜렷한 차이가 없어 동질의 색소임을 알 수 있었다.

자초색소의 충분한 용출을 위해서는 40% 이상의 주정농도로 10시간 이상이 요구되었다. 홍주색소의 함량이 흡광도 1.0(45% EtOH 20 ml)에 shikonin 3.90 mg

상당의 함량)일 때 가장 기호적으로 선호되었는데 이 농도의 색소 함량을 홍주 품질 관리상 기준으로 제시하였다.

### 사 사

본 연구는 한국식품개발연구원의 연구비지원으로 수행되었기에 연구원 당국에 감사드립니다.

### 참고문헌

- 李盛雨. 韓國食品社會社, 鄭文社, 1984.
- 張智鉉. 傳來藥用酒考, 酒精工業, 7: 4, 1977.
- 鄭舜澤. 木浦大學 論文集 第10輯 1號 245, 1989.
- Mamina, R. and Kuroda, C. Acta. Phytochim. 1: 43, 1922.
- Morimoto, I., Kishi, T. and Ikegami, S Tetrahedron Letters 52: 4739, 1965.
- Morimoto, I. and Hirata, Y. Tetrahedron Letters 31: 3677, 1966.
- Kyogoku, K., Terayama, H. and Tachi, Y. Shoyakugaku Zasshi 27: 24, 1973.
- Hisamichi, S. and Yoshizaki, F. Shoyakugaku Zasshi 36: 154, 1982.
- Tsukada, M., Fukui, H., Habara, C. and Tabata, M Shoyakugaku Zasshi, 37: 299, 1983.
- 日本農藝化學會編 化學と生物 27: 770, 1989.
- Otusuki, K. and Otsuki, J. U.S. 3: 909, 1960.
- Futagoish, H. and Abe, T. comt. Perfum. 88: 51, 1973.
- Kyoku, K., Terayama, H. and Tachi, Y. Shoyakugaku Zasshi 27: 31, 1973.
- 日本藥學會編 衛生試驗法注解, 255, 1990.