

한국산 산초열매와 나무의 휘발성 향기성분

이 종 원

한국인삼연초연구원

Volatile Flavor Components of Korean Sancho Fruit and Tree (*Zanthoxylum schinfolium*)

Jong-Won Lee

Korean Ginseng & Tobacco Research Institute, Taejon 305-345, Korea

Abstract

An attempt was in this to analyzer volatile flavor components of sancho (*Zanthoxylum schinfolium*). Essential oils in sancho tree and fruit isolated by a simultaneous steam distillation(SDE) methods using n-pentane /diethyl ether as solvent. A total of 57 and 44 components were identified by gas chromatography(GC) and combined gas chromatography spectrometry (GC-MS), respectively. Granyl acetate(29.23%), geraniol(6.80%), p-isopropyl-2-cyclohexenone(5.53%), phellandral(4.10%) in sancho fruit and 4,6,6-trimethyl-bicyclo(7.47%), T-carveol(4.60%), α -cyprenone(3.58%) in sancho tree were found to be major volatile flavor. 22 components including myrcene, limonene, 1,8-cinol in sancho fruit and 10 components including 4-(1-methylethyl)-cyclohexanol, methyl undecyl ketone in sancho tree were identified. The contents of unsaturated fatty acids of palmitic acid(24.34%), myristic acid(3.68%) in sancho tree was higher than that of the sancho fruit.

Key words : sancho(*Zanthoxylum schinfolium*), essential oils, flavor components.

서 론

산초(山椒)는 암수 판 그루로 산야에서 자생하는 낙엽관목으로, 주로 우리 나라, 일본, 중국 등 동북아시아에 널리 자생하는 운향과(Rutaceae)의 산초나무(*Zanthoxylum*)에 속한다. 산초나무 겹질, 잎 및 과실을 이용하고 있으며, 이들 속에는 각종 신미, 정유 성분 및 유지가 함유되어 있어 옛부터 동북아시아에서 가장 오래된 전통적인 향신료, 약용 및 제유용으로 널리 사용되어 왔다^{1,2)}. 옛 문헌을 보면 고추가 사용되기 전에는 산초를 김치류의 향신료로 이용했고, 씨를 뺀 산초의 과피를 고추와 함께 사용하면 맛이 더욱 좋아진다고 하였다. 고추장에 고추대신 산초를 사용했으며, 일본에서도 이와 같이 만든 산초미소된장이 있었다^{3~5)}. 산초의 새잎은 국에 넣어 먹고, 종실은 가루를 내어 어탕, 보신탕 등에 사용하고 일본에서

는 장어구이의 향신료로서 사용하고 있다⁶⁾. 산초의 종자는 기름을 짜서 먹고, 나무껍질은 한약재로 널리 이용되고 있다⁷⁾. 산초의 효능은 방향성 전위, 소염, 이뇨, 구충제로 사용되고 위장을 자극하여 신진대사를 향진시키고 위하수증, 위장확대 등에 유용하다. 그 외에도 옛부터 해독설충약을 비롯한 식욕증진, 치통, 신경통, 저혈압증, 냉증, 침식증, 요로결석, 치사제, 감기, 중풍치료에 이르기까지 용도가 다양하다^{8,9)}. 산초에 신미성분이 있으며¹⁰⁾, Kurita 등¹¹⁾은 일본산 산초잎에 함유되어 있는 정유성분으로 7% 이상의 소금을 함유한 식품을 효과적으로 보존하는데 이용할 수 있다고 보고하였으며, Yasuda 등¹²⁾은 일본에 나와있는 중국산 산초의 신미성분 및 정유성분에 관한 품질평가에 있어서 신미성분으로서 이미 발견되어 구조가 결정된 sanshool I과 II의 명칭을 α -sanshool(I) 및 β -sanshool(II)로 개정하였다. Fish 등¹³⁾

Corresponding author : Jong-Won Lee

은 아프리카 산초종(*Fagara species*)으로부터 TLC와 전기영동법에 의해서 제 4급 염기와 유사한 혼합물을 규명하였으며 Aburano 등¹⁴⁾은 산초의 종자 및 과피에서 oleic acid, plamitic acid, linoleic acid 등이 검출되었다고 보고하였다.

본 연구에서는 야생식량자원으로서 활용의 분야가 많은 한국산 산초나무와 열매의 휘발성 향기성분을 조사하여 학문적 기초자료로서 활용하고 또한 휘발성 향기성분을 분리하여 항균성 및 항산화 활성 등 생리활성 연구를 행한 후 산업적 자원으로서 활용코자 한다.

재료 및 방법

1. 재료

본 연구에 사용한 시료는 경남 하동군 화개에서 채취한(1997년10월) 시료를 실온에서 건조시켜 시료로 사용하였다. 이들 시료간의 개체 차이를 최소화하기 위하여 분쇄기로 분쇄한 후(2mm sieve 통과) 분석용 시료로 사용하였다.

2. 향기성분 포집

휘발성 향기성분은 Schultz¹⁵⁾ 등에 의해 변형된 SDE(Likens-Nickerson type simultaneous steam distillation and extraction)장치를 사용하여 포집하였다. 시료 150g에 중류수 2ℓ를 가하여 3ℓ의 플라스크에 넣고 포집용매로써 n-pentan/diethyl ether(1:1)을 사용하여 2시간 포집하였다. 포집액을 무수황산나트륨으로 탈수한 후 질소기류하에서 농축하여 분석시료로 사용하였다.

3. 향기성분의 분석

수증기 중류에 의해서 얻어진 농축액내의 휘발성 향기성분은 GC/MS(HP 5890 /HP 5970B 모델)에 의해 분석하였다. Column은 polyethyleneglycol과 nitroterebutylric acid 충전된 FFAP(50m×0.2mm, 막두께 0.33μm)를 사용하였고, detector는 FID, column 온도는 50°C에서 3분간 유지한 후 220°C까지 3°C/min으로 승온하였으며, detector, interface 및 injector의 온도는 230°C, ionizing voltage 70eV로 하였고, He 유량은 1.27ml/min으로 하고, 시료 주입량은 0.5μl를 split mode (Split ratio =100:1)로 하였다. 각 성분 확인은 GC/MS에 의해서 얻은 total ion chromatogram에서 각 peak의 mass spectrum과 Wiley

NBS(National Bureau of Standard, Washington, D.C.)를 사용한 Library Search System을 이용하여 확인하였다.

결과 및 고찰

수증기 중류추출장치를 이용하여 산초열매과 나무로 부터 추출한 휘발성 향기성분의 total ion chromatogram은 Fig. 1과 같으며, 분리된 각 성분을 GC/MS 및 표준 물질로 확인한 결과는 Table 1과 같다. 산초열매에는 57종의 성분을 확인하였으며, 1% 이상 함유된 성분은 citronellal, α-ylangene, α-copaene, citronellyl acetate, p-isopropyl-2-cyclo hexenone heptadecane, phellandral, geranyl acetate, δ-cadinene, p-cumin aldehyde, caproic acid, genaniol, caprylic acid, cuminic alcohol, nonmoic acid, hexadecanoic acid였다. 이들 중 가장 많이 함유하고 있는 성분은 geranyl acetate 29.23%, 그 다음은 geraniol 6.80%, p-isopropyl-2-cyclohexenone 5.53%, phellandral 4.10% 순으로 함유하고 있으며, 가장 적은 성분 limonene 0.01% 및 α-ylangene이고, myrecene, nonanal, γ-cadinene 등은 trace로 확인되었다. 산초나무에는 44종의 성분을 확인하였으며, 1% 이상 함유된 성분은 4,6,6-trimethyl-bicyclo, methyl undecycl ketone, T-carveol, p-cymen-δ-ol, caryophyllene oxide, 2-pentadecanone, eugenol, eudogmol, capric acid, α-cyperone, caryophyllenol, cauric acid, myristic acid, palmitic acid였다. 이들 중 가장 많이 함유하고 있는 성분은 palmitic acid 24.34%, 그 다음은 4,6,6-trimethylbicyclo 7.47%, T-carrveol 4.68%, myristic acid 3.68%, α-cyprnone 3.58% 순으로 함유하고 있으며, 가장 적은 성분은 2-metholxy-4-vinyl pheno 0.22% 및 anethole 0.23%이고 linalool oxide, linallool, octanol, α-methyl champolenate, 4-(1-methylethyl)-cyclohexanl 등은 trace로 확인되었다.

산초나무에는 myrcene, limonene, 1,8-cinol의 22종 성분이 존재하지 않으나 산초열매에는 이런 성분들이 확인되었으며, 산초나무에는 4-(1-Methyl-ethyl)- 4-(1-Methylethyl)-cyclohexanl, methyl undecycl ketone 외 10종이 확인되었으나 산초나무에는 이런 성분들이 존재하지 않았다.

산초열매에는 geranyl acetate 성분 29.23%였으나, 산초나무에는 0.3%였으며, p-isopropyl-2-cyclo

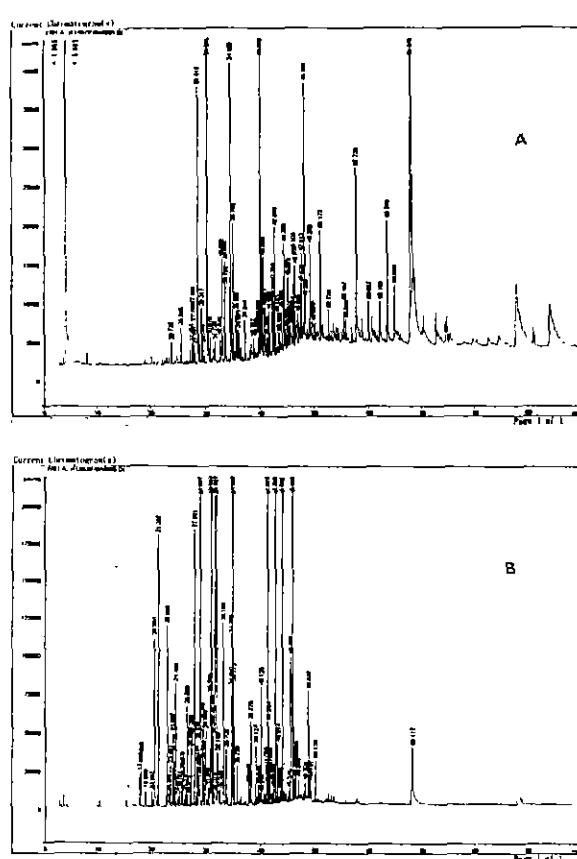


Fig. 1. Total ion chromatogram of volatile flavor components from Sancho. A; sancho fruit B; sancho tree.

hexenone 5.53%에서 4.60%, phellandral 4.10%에서 0.39%로 나타났다. 산초나무에서는 T-carveol 4.68%였으나, 산초열매에서는 0.88%이고, caryophyllene oxide 5.28%에서 0.99%, 6,6-trimethylbicyclo 7.47%에서 1.35%로 나타났다. Geraniol이 산초열매에서는 6.80%였으나, 산초나무에서 존재하지 않았다. 또한 산초열매보다 산초나무에서 고급지방산 palmitic acid, myristic acid 등이 확인되었다.

고 등¹⁶⁾은 산초의 과피에서 myrcene, limonene, linalool, α -terpinol 등의 16종의 정유성분을 확인하였으며, 산초의 종자에서 cineol, limonene, α -terpinene, linalool 등 11종의 성분을 확인하였다. 이런 결과는 본 실험과 유사한 경향이 있었다. 또한 초피의 과피중에는 isopulegol이 45.2%, 초피의 종자에는 0.5%, 산초의 과피 0.4%, 산초의 종자에는 0.5%로 부위에 따라 큰 함량차이를 나타내고 있으며, terpine-4-ol의 경우 산초의 과피에 1.6%, 종자에는 0.8%로 함유되어 본 실험의 산초나무에도 0.76%로 함유하고 있어 유사한 경향을 나타내고 있다.

초피에 관한 연구로서 신미성분과 정유성분을 보고한 정 등¹⁷⁾의 보고에 의하면 초피의 과피의 정유성분에 nineol + limonene의 함량이 37.7%로 가장 높았고, pinene은 0.1%로 가장 낮았으며, 수피의 정유성분중에는 α -terpineol의 함량이 가장 높았고, pinene도 비교적 높다고 보고하여 본 실험과 상반되는

Table 1. Volatile flavor constituents identified in the sancho fruit and tree

Peak No.	Retention time	Components	Area, %	
			Fruit	Tree
1	8.21	Myrcene	Tr.	—
2	9.98	Limonene	0.01	—
3	10.35	1,8-Cineol	0.06	—
4	15.42	Melonal	0.06	—
5	17.15	Nonanal	Tr.	—
6	18.92	Linalool oxide	0.28	Tr.
7	20.53	Citronellal	2.06	—
8	20.93	α -Ylangene	0.02	—
9	21.30	α -Copaene	2.93	—
10	22.51	Linalool	1.40	Tr.
11	23.50	Linalyl acetate	0.33	—
12	23.72	Isopinocaruphone	0.03	0.32
13	23.75	α -Methyl champolenate	0.64	Tr.
14	24.16	Isopulegol	0.44	Tr.
15	25.70	Terpinene-4-ol	0.26	0.76
16	27.19	4(1-Methylethyl)-cyclohexanol	0.50	Tr.
17	27.92	Citronellyl acetate	2.87	0.25
18	28.99	p-Isopropyl-2-cyclohexenone	5.53	4.60

Table 1. Continued

Peak No.	Retention time	Components	Area, %	
			Fruit	Tree
19	29.32	α -Tepineol	0.97	0.84
20	29.54	Terpinyl acetate	0.41	—
21	29.55	Borneol	0.17	0.29
22	29.96	Heptadecane	1.03	—
23	30.34	4,6,6-Trimethyl-bicyclo[3.1.1]-hept-3-n-one	1.35	7.47
24	30.89	Phellandral	4.10	0.39
25	31.13	Piperitone	0.72	—
26	31.32	L-Carven	0.80	—
27	31.93	Geranyl acetate	29.23	0.30
28	32.16	δ -Cadinene	1.10	—
29	32.35	γ -Cadinene	Tr.	—
30	32.53	β -Farnesene	0.11	—
31	32.61	Cucumene	0.11	—
32	33.19	p-Cumin aldehyde	1.93	2.36
33	33.70	2-Caren-10-al	0.65	1.55
34	33.72	Methyl undecyl ketone	—	1.17
35	34.68	T-Carveol	0.88	4.68
36	34.77	Caproic acid	1.28	—
37	34.86	Anethole	—	0.23
38	34.99	Geraniol	6.80	—
39	35.10	p-Cymen-8-ol	0.92	1.96
40	35.46	Geranyl acetate	—	Tr.
41	35.76	Cis-Carveol	0.35	0.88
42	38.28	Heptanoic acid	0.60	—
43	40.12	Caryophyllene oxide	0.99	5.28
44	40.31	Methyl eugenol	0.08	0.79
45	40.50	2-Pentadecanone	0.08	1.31
46	40.82	Nerolidol	—	0.50
47	41.31	Caprylic acid	2.28	0.23
48	41.52	Cinnamic aldehyde	0.59	—
49	42.73	Cuminic alcohol	3.03	1.61
50	43.18	6,10,14-Trimehtyl-2-pentadecanone	0.06	0.50
51	43.99	Nonanoic acid	2.24	0.46
52	44.37	Eugenol	0.08	1.27
53	45.00	Guaiol	0.04	Tr.
54	45.07	Methyl plamitatae	0.03	0.96
55	45.21	2-Methyoxy-4-vinylphenol	0.19	0.22
56	45.45	4-(1-Methylethyl)-phenol	0.99	0.25
57	46.11	Eudesmol	0.24	1.20
58	46.35	Capric acid	0.27	1.04
59	48.15	α -Cyperone	0.15	3.58
60	48.20	Cepidozenol	0.15	—
61	49.22	Caryophyllenol	—	2.02
62	49.92	Benzoic acid	—	0.24
63	51.17	Lauric acid	—	1.72
64	52.72	3,4-Dihydro-8-hydroxy-3-methyl-isococumarin	—	0.58
65	57.73	Myristic acid	—	3.68
66	57.79	Tetradecanoic acid	0.06	—
67	62.19	Pentadecanoic acid	—	0.93
68	68.07	Palmitic acid	—	24.34
69	68.12	Hexadecanoic acid	1.26	—

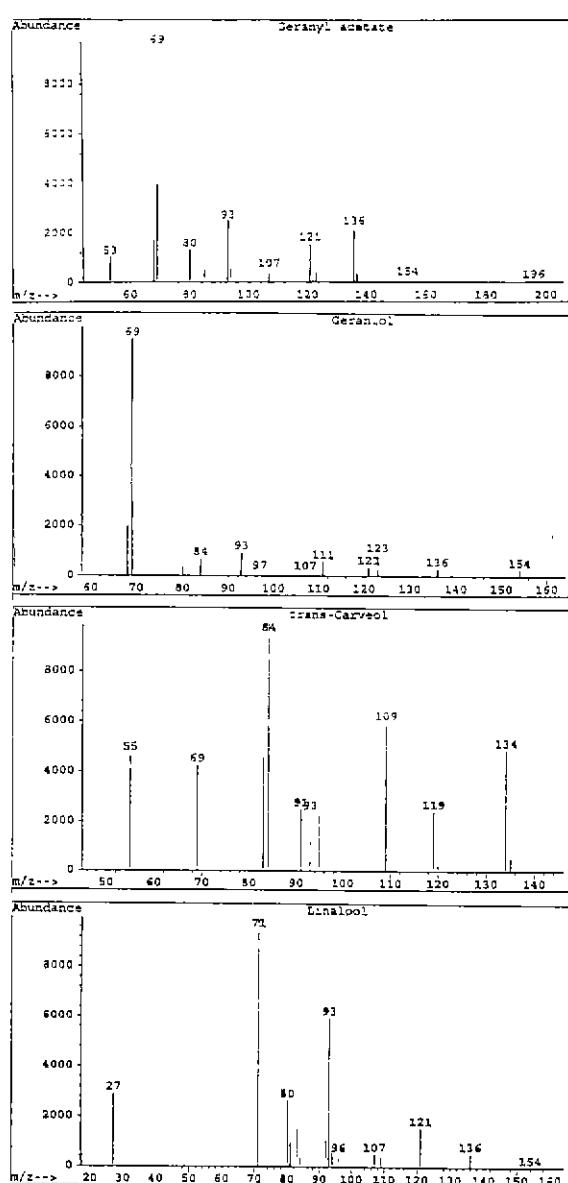


Fig. 2. Mass spectra of major volatile flavor components isolated from sancho fruit and tree.

것은 산초의 재배지역의 토질 기후 및 채취 시기 등에 따라 다를 것으로 생각된다. Mycene 등의 함량은 거의 없는 것으로 나타나 본 실험 결과와도 유사하였다.

Yasuda 등¹⁸⁾은 일본시장에서 판매되고 있는 중국산 초피의 품질평가에 관한 보고에서 중국산 화초(초피) 1급품의 정유성분 중 isopulegol이 주성분이고, 그외에 linalool과 limonene 등의 momoterpenoid를 많이 함유하고 있다고 하였으며, 문 등¹⁷⁾의 보고에 의하면 정유의 향기성분은 geraniol, citronellal

이 주성분이라고 보고하여 본 실험 결과와 유사하였다. 산초 열매와 나무에서 분리한 geranyl acetate, geraniol, linalool 및 carveold의 주요 mass spectrum은 Fig. 2와 같다. 최근에는 정유의 구성성분들이 여러 가지 생리활성¹⁹⁾을 지니고 있음이 밝혀지고 있는 것을 감안 할 때 산초에서 분리한 정유성분 중에서도 약리효능면에서 유용한 성분들이 존재할 가능성이 높을 것으로 생각된다.

요약

한국산 산초열매와 나무의 휘발성 향기성분을 조사하기 위하여 n-pentane / diethyl ether 용매로 사용하여 SDE방법으로 정유성분을 분리 한 다음 GC / MS를 이용하여 성분을 확인하였다. 산초열매에서 57종 그리고 산초나무에서 44종류의 휘발성 향기성분을 확인하였으며, 산초열매의 주요 향기성분은 granyl acetate(29.23%), geraniol(6.80%), p-propyl-2-cyclohexenone(5.53%), phellandral(4.10%) 이고, 산초나무의 주요 향기성분은 4,6,6-trimethyl-bicyclo(7.47%), T-carrreol(4.60%), α -cypnone(3.58%) 이었다. 산초열매에만 존재하는 성분이 myrcene, limonene, 1,8-cinol 등을 포함한 22종이고, 산초나무에만 존재하는 성분이 4-(1-methylethyl)-cyclohexanol, methyl undecyl ketone 등을 포함한 10종의 성분이 확인되었다. 그리고 산초열매보다 산초나무에 palmitic acid(24.34%), myristic acid(3.68%) 등의 고급지방산이 많이 함유되어 있었다.

참고문헌

- 정보섭, 신민교 : 향약(생약)대사전. 영림사, 서울 p. 795 (1990).
- 이성우 : 한국식품문화사. 교문사, 서울 p.60 (1984).
- 이성우 : 한국식생활사연구. 향문사, 서울 p.52 (1978).
- 이상인 : 본초학. 수서원, 서울, p.255 (1981).
- 이성우 : 한국전통식생활의 탐색. 한국식품과학회지, 12, 52 (1979).
- 김주복 : 식품과학편집. 유태종 감수, 대광서림, 서울 p. 18 (1980).
- 한국생약학회 : 생약도감, 녹지사, 서울 p.213 (1984).
- Lee, S. J. : Korean Folk Medicine-Monographs Series. No.3, Publishing Center of Seoul National University, Seoul, Korea, p.88 (1966).
- 伊奈一良 : 食品年鑑, 日本食糧新聞社, p.168 (1981).
- Murayama, Y. and Shinozaki : über den scharfen Bestandteil des *Xanthoxylum piperitum* D.C. (Vor-

- läufige Mitteilung), *Yakugaku Zasshi*, p.379 (1931).
11. Kurita, N. and Koike, S. : Synergistic antimicrobial effect of sodium chloride and essential oil components, *Agric. Biol. Chem.*, **46**, 159 (1982).
 12. Yasuda, I., Takeya, K. and Itokawa, H. : Evaluation of Chinese Zanthoxyli Fructus commercial available in Japan by pungent principles and essential oil constituents, *Shoyakugaku Zasshi*, **36**, 301 (1982).
 13. Fish, F. and Waterman, P.G. : Methanol-soluble quaternary alkaloids from African Fagara species, *Phytochem.*, **11**, 3007 (1972).
 14. Aburano, S., Kurono, G., Morimoto, M. and Nishikawa, Y. : Studies on fatty acids from fruit and seed oils, *Yakugaku Zasshi*, **92**, 1298 (1972).
 15. Schultz, T.H., Flath, R.A., Mon, T.R., Enggling, S.B. and Teranishi, R. : Isolation of volatile compounds from a model system. *J. Agric. Food Chem.*, **25**, 466-448(1977).
 16. 고영수, 한희자 : 한국산 초피와 산초의 화학성분, *한국식품과학회지*, **28**, 19 (1996).
 17. Jung, H.S. : A Study on the pungent principles and essential oil of *Zanthoxylum piperitum* De Candolle, Chonam National University, Kwang Ju, Korea (1984).
 18. 문범수, 이갑상 : *식품재료학*, 수학사, 서울 p.142 (1982).
 19. Buchbaur, G. : Biological effects of fragrances and essential oils, *Perfume & Flavorist*. **18**, 19 (1993).

(1998년 9월 2일 접수)