

에탄올의 농도가 계피의 향기성분 용출에 미치는 영향

김나미·김영회

한국인삼연초연구원

Effect of Ethanol Concentration on Extraction of Volatile Components in Cinnamon

Na-Mi Kim and Young-Hoi Kim

Korea Ginseng and Tobacco Research Institute

Abstract

In order to select the optimum ethanol concentration for extraction of volatile components in cinnamon, the dried cinnamon was extracted with water and 30~90% ethanol. The volatile components of cinnamon extracts were isolated by the simultaneous distillation extraction method using Likens and Nickerson's extraction apparatus, and analyzed by GC-MS. In cinnamon bark powder 45 components were detected and 21 components were identified. The major component of cinnamon bark powder was cinnamic aldehyde. In water extract of cinnamon, volatile components were not extracted sufficiently. The volatile components of cinnamon were increased with the increment of ethanol concentration upto 70%. The volatile component of 70% ethanol extract showed similar pattern and amount to cinnamon bark powder. But in 90% ethanol extracts, the number and amount of volatile component were reduced. The above data suggested that 70% ethanol was the most effective solvent for volatile components extraction of cinnamon.

Key words : cinnamon extract, ethanol extraction, volatile components, cinnamic aldehyde.

서 론

계피는 녹나무과(Lauraceae family)에 속하는 *Cinnamomum* 속의 열대성 상록수의 껍질을 건조시킨 것으로서 달고 자극적인 맛과 특유의 향을 가지고 있어서 오래 전부터 향신료나 식품으로 이용되고 있다¹⁾. 한방에서도 여러 처방에 중요한 약재로 사용되어 상한론 처방 중에서 293종의 생약 중 2번째로 이용빈도가 높은 것으로 조사되었다²⁾. 계피의 약리효능에 관하여는 주성분인 cinnamic aldehyde와 정유성분, phenol 화합물을 중심으로 건위, 진정, 혈액순환촉진 등의 많은 보고가 있으며^{3,4)} 최근에는 항암작용⁵⁾, tyrosinase 활성저해작용⁶⁾, 내피의존성 혈관이완작용⁷⁾, 항보체활성⁸⁾ 등이 보고되었다.

이러한 계피의 약리효능과 독특한 향미 때문에 이

를 이용한 생약복방제나 의약품이 많이 개발되고 있으며 제품의 형태는 복용이 간편하고 흡수가 빠른 드링크류의 액상제형이 많다. 일반적으로 액상제품은 계피중의 가용성 물질을 추출하여 제조하는데 계피의 유효성분으로 알려져 있는 cinnamic aldehyde와 향기성분은 휘발성이 강하고 물에는 쉽게 용출되지 않기 때문에 이를 성분을 추출하기 위해서는 적합한 용매의 선정이 필요하다. 따라서 본 연구에서는 계피를 이용하여 드링크 제품을 제조할 때 향기성분의 용출이 잘되는 추출용매를 선정하고자 식품공전의 extract 제조기준에 적합한 물과 에탄올을 용매로 사용하여 에탄올의 농도가 계피 향기성분의 용출에 미치는 영향을 조사하였다.

*Corresponding author: Na-Mi Kim

압력은 1.0×10^{-5} torr로 하였다.

재료 및 방법

1. 재료

본 실험에서 사용한 계피(*Cinnamomum cassia* Blume)는 중국산 수입품을 시중 전자상에서 구입하여 20~30mesh의 분말로 분쇄하여 사용하였다.

2. 계피추출액의 제조

계피분말에 0~90% 농도의 에탄올을 중량대비 10배량 첨가하고 냉각관을 부착하여 80°C의 수욕상에서 2시간 동안 추출한 다음 5~10°C에서 8,000×g로 20분간 원심분리한 상정액을 일정부피로 정용하여 계피추출액을 제조하였다.

3. 휘발성 향기성분의 추출

계피분말과 추출액의 향기성분을 추출하기 위하여 원료량 40g에 상당하는 시료량을 취하여 2 l의 flask에 넣고 용량이 500ml 정도가 되도록 증류수를 가하였다. Schultz 등⁹⁾의 방법에 따라 개량된 SDE (Lirkens Nikerson type simultaneous steam distillation and extraction apparatus) 장치를 사용하여 휘발성 성분을 2시간 동안 추출하였다. 추출용매로서는 쟈증류한 *n*-pentene과 diethyl ether 1:1 혼합액 50ml를 사용하였다.

4. 향기성분의 분석

휘발성 향기성분 추출액을 무수황산나트륨으로 탈수시키고 30°C 이하에서 농축하여 용매를 제거한 다음 내부표준물질로서 *r*-terpinene 300mg을 첨가하고 gas chromatography를 이용하여 휘발성 향기성분을 분석하였다. 이때 기기는 Hewlett-Packard(HP) 5880A형을 사용하였고, 분리관은 DB-Wax fused silica 모세관 (30m × 0.32mm, 막 두께 : 0.25 μm)을 사용하였고 분리관 온도는 50°C에서 5분간 유지후 230°C까지 분당 3°C씩 승온하여 230°C에서 20분간 유지하였다. 주입구와 겸출기 온도는 250°C로 하였고 운반기체는 질소(1.2ml/min)를 사용하여 split mode로 주입하였다. 가스크로마토그래피-질량분석기(GC-MS)는 HP5890 GC와 HP5970 사중극자 mass selective detector(MSD)를 사용하였다. 분리관은 FFAP fused silica 모세관(50m × 0.20mm, 막 두께 : 0.25 μm)을 사용하였고 분리관 온도는 50°C에서 230°C까지 분당 2°C씩 승온하였다. 주입구 온도는 250°C, 운반기체는 헬륨, 이온화 전압 70eV, interface 온도 230°C, 이온원

5. 성분의 확인

각 성분의 확인은 표준품의 mass spectrum, 문현상의 mass spectral data¹⁰⁾를 비교하여 확인하였다. GC에서 머무름 시간 비교를 위한 각 성분의 표준품은 International Flavors and Fragrances(U.S.A), Takanago 및 Hasegawa 향료회사(Japan)로부터 입수한 표준품을 사용하였다.

결과 및 고찰

계피를 이용하여 액체형태의 제품을 제조할 때 추출용매로 사용된 에탄올의 농도가 향기성분의 용출에 미치는 영향을 조사하였다. 천연물로부터 휘발성 성분들을 분석하고자 할 때 소량의 용매를 필요로 하면서 비교적 향기의 손실이 적은 것으로 알려져 있는 SDE 장치를 사용하여 2시간 동안 추출한 결과 계피분말과 물추출액, 30%, 50%, 70%, 90% 에탄올 추출액의 향기성분에 대하여 Fig 1~2과 같은 GC chromatogram을 얻었다. 계피분말 시료의 경우에는 peak의 개수가 40개 이상으로 많고 peak의 면적도 넓은 것으로 나타났으나 계피분말을 물로 추출한 시료의 경우에는 peak의 개수가 8개로 현저히 줄어들었고 면적도 감소되어 휘발성 향기성분의 용출이 상당히 적은 것을 알 수 있었다. 30% 에탄올로 추출한 시료에서는 peak의 개수가 12개로 다소 증가되어 물에서는 용출되지 않았던 성분이 30% 에탄올에 의하여 용출된 것으로 나타났다(Fig. 1). 추출용매 에탄올의 농도가 50% 이상으로 높아지면 GC chromatogram의 pattern이 계피분말의 pattern과 거의 유사하게 나타났으며 70% 에탄올 추출액에서는 계피분말에서 측정된 향기성분이 모두 용출되었음을 알 수 있었다. 그러나 90% 에탄올 추출의 경우에는 peak의 수가 현저히 감소되어 휘발성 향기성분의 용출이 용이하지 않거나 용출된 향기성분이 고농도의 에탄올에 의해 포집되어 종류되지 않은 것으로 판단된다(Fig. 2). 분리된 peak는 GC/MS 분석을 하여 각각의 peak 성분을 추정하고 GC에서 표준물질의 머무름 시간과 비교하여 동정한 결과 Table 1과 같은 결과를 얻었다. 계피분말에서는 21가지의 성분이 확인되었고 가장 많이 함유된 성분은 cinnamic-aldehyde로서 89.47%를 차지하였으며 2-methoxyphenyl-2-propenal, α-copaene, α-muurolene, Δ-cadinene, eugenol 등이 함유되어 있었다. 계피를 물로 추출한 경우에는 8가지의 성분이 확인되었으며 cinnamic

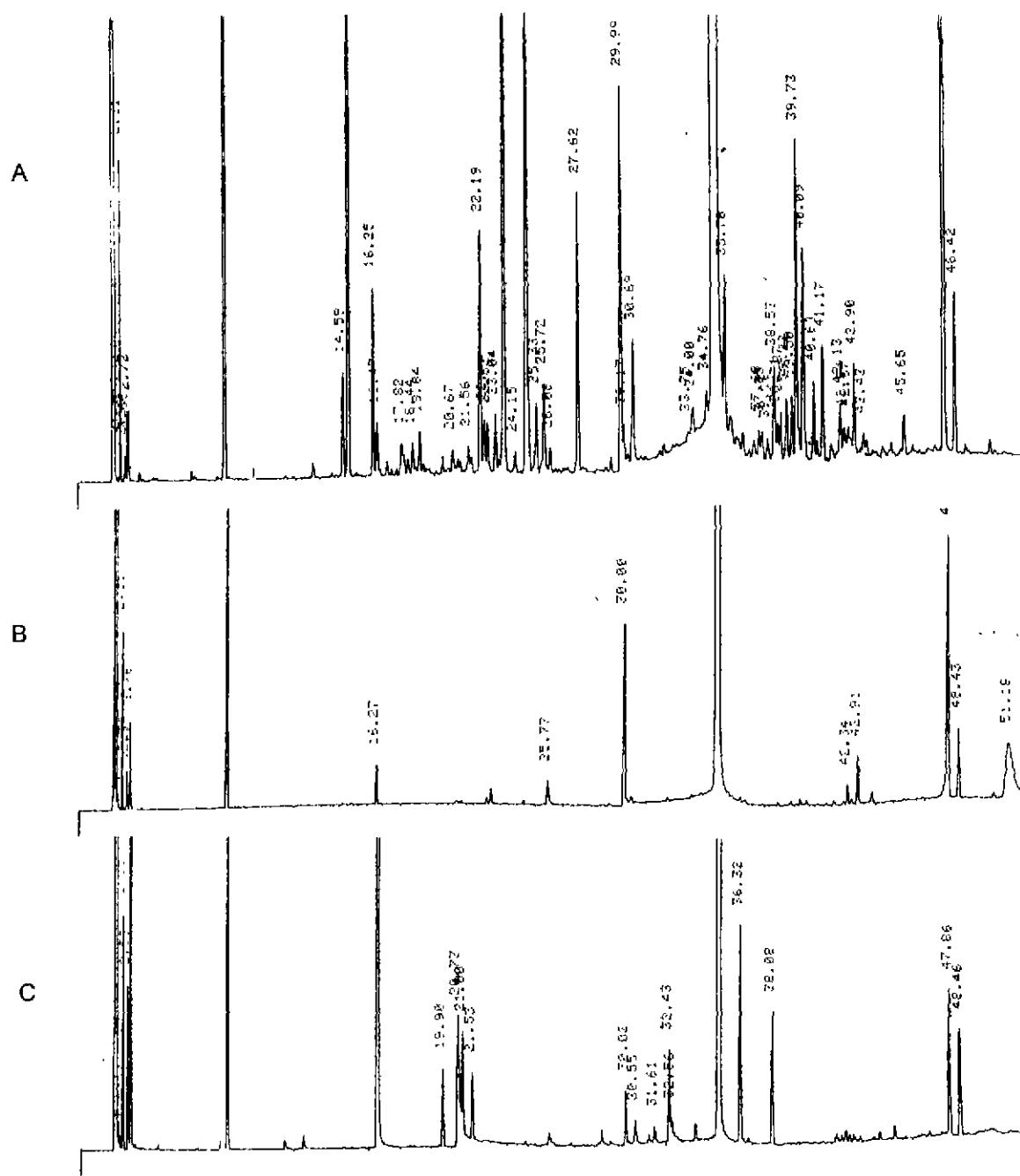


Fig. 1. Gas chromatogram of steam distilled volatile flavor compounds of cinnamon bark powder (A) and extracts prepared with distilled water (B) and 30% ethanol (C) extraction at 80°C.

aldehyde가 전체 향기성분의 94.80%를 차지하였다. 30% 에탄올 추출액에서는 물추출액에서는 검출되지 않은 α -cubebene, linalool, 2-methyl-5-phenol, isoeugenol, 2-methoxyphenyl-2-propenal 등의 성분이 확인되었고 cinnamic aldehyde의 비율이 73.31%로 감소되었다. 50% 에탄올 추출액에서는 30% 에탄올 추출액에

비하여 eugenol, eugenyl acetate, 3-phenyl-2-propen-1-ol, benzoic acid 등의 성분이 용출된 것으로 확인되었으며, 70% 에탄올에서는 50%에 비하여 α -copaene, 1,2,3,4-tetra hydro-1,6-dimethyl-4-(1-methyl ethyl)-naphthalene⁶⁾이 검출되었다. *Cinnamomum cassia* Blume는 *C. loureirii* Ness, *C. burmanii* Blume, *C.*

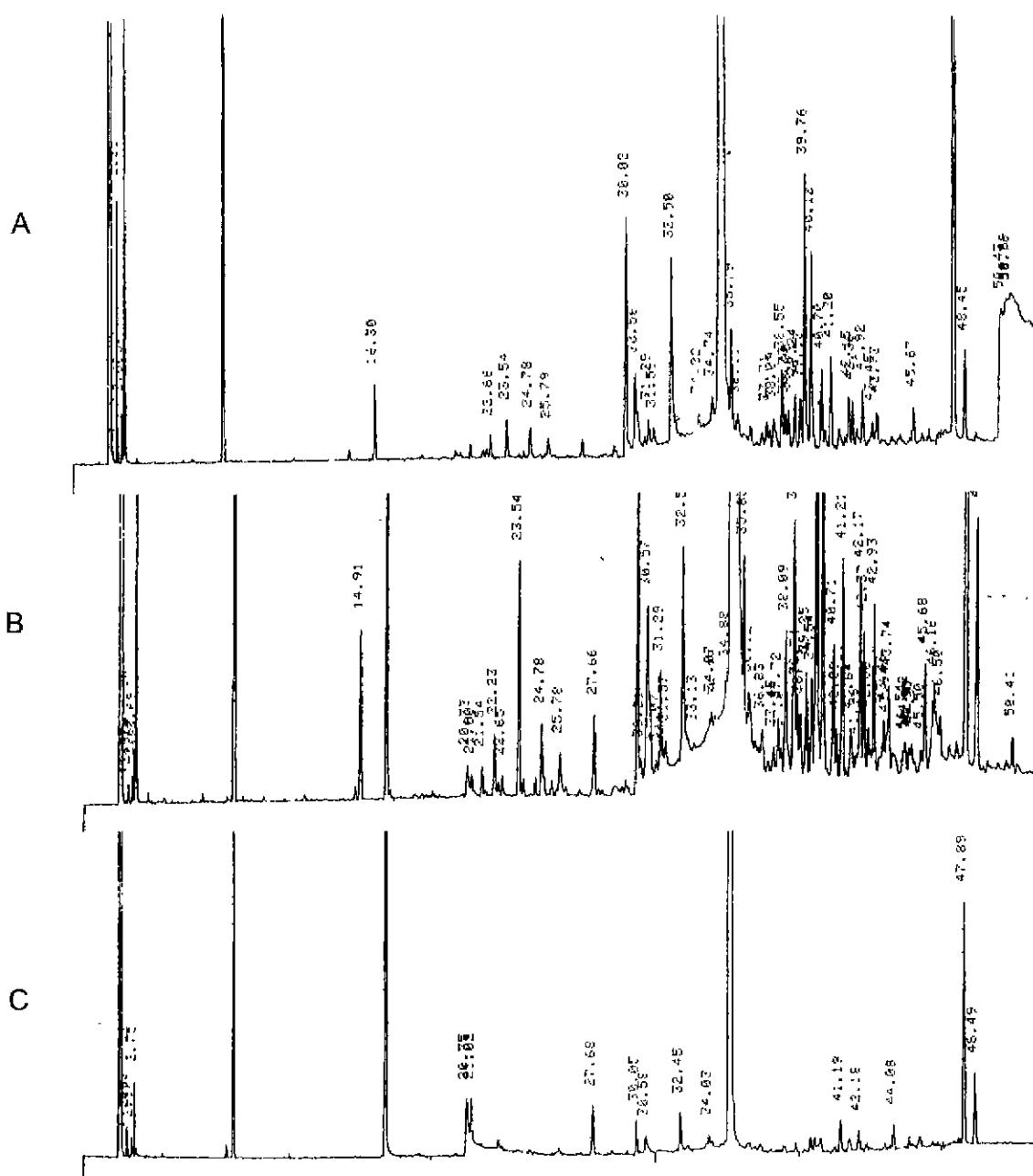
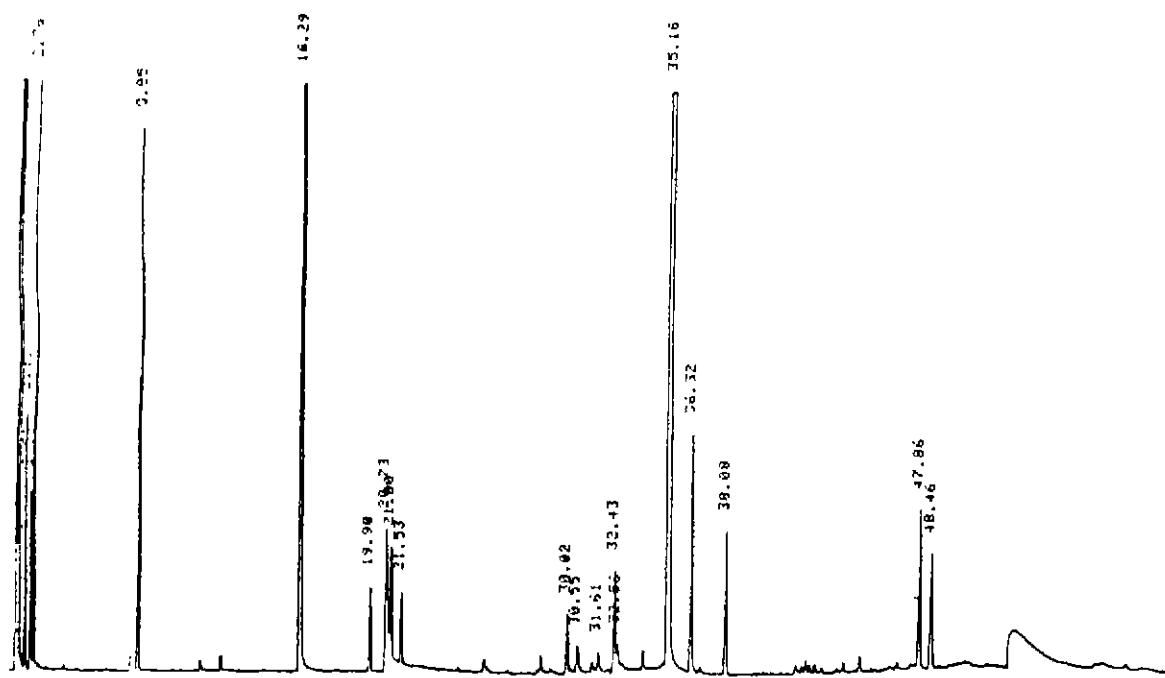


Fig. 2. Gas chromatogram of steam distilled volatile flavor compounds of cinnamon extracts prepared with 50% (A), 70% (B) and 90% ethanol (C) extraction at 80°C.

tamala Nees 등과 함께 cassia type cinnamon이라 하며¹¹⁾ 베마와 중국에서 생산되고 있으며 한약취가 있어서 한방용 약재로 쓰이고 있다. True cinnamon이라 불리는 *C. zeylanicum*은 달콤하고 사과와 같은 과일향이 강하여 향신료로 주로 이용되며 품질이 가장 우수한 것으로 평가되고 있다¹²⁾. Cassia type cinnamon은 true cinnamon에 비하여 정유성분의 함

량은 높으나 cinnamic aldehyde가 정유성분의 75~90%를 차지하고 eugenol의 함량이 낮은 것으로 알려져 있다.

또한 *C. zeylanicum*에 함유되어 있는 benzyl benzoate는 cassia cinnamon에는 함유되어 있지 않다고 하였으며¹³⁾ 본 실험에서도 benzyl benzoate는 검출되지 않았다.



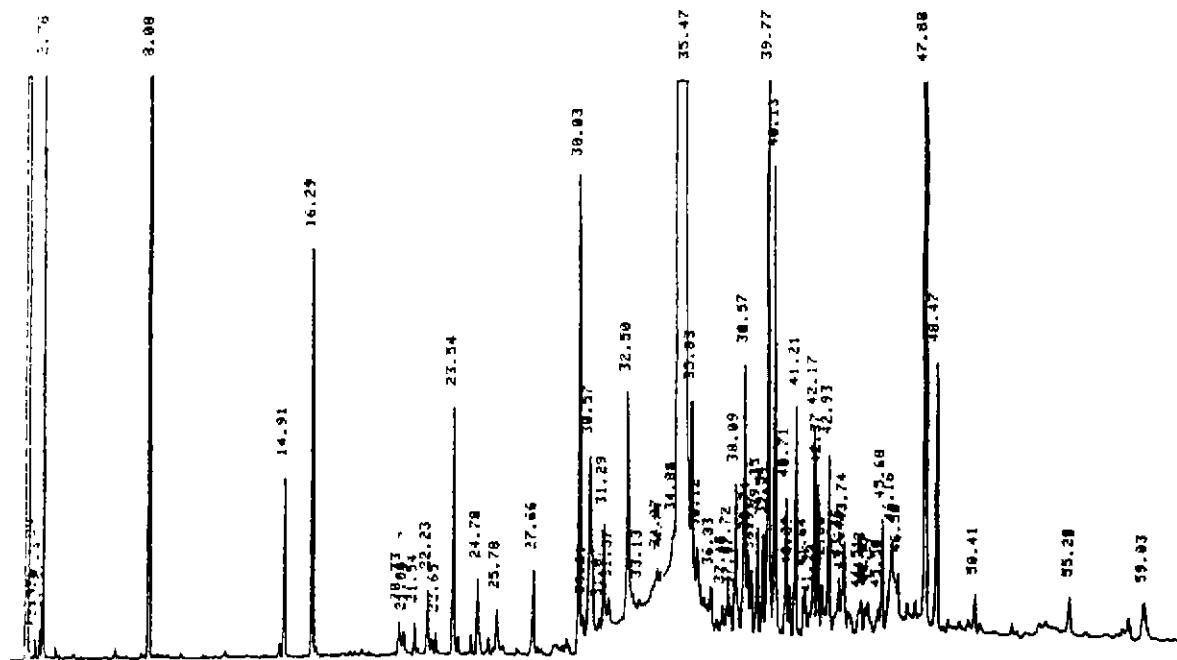


Fig. 5. Gas chromatogram of volatile flavor compounds of cinnamon extracts prepared with 70% ethanol 80°C.

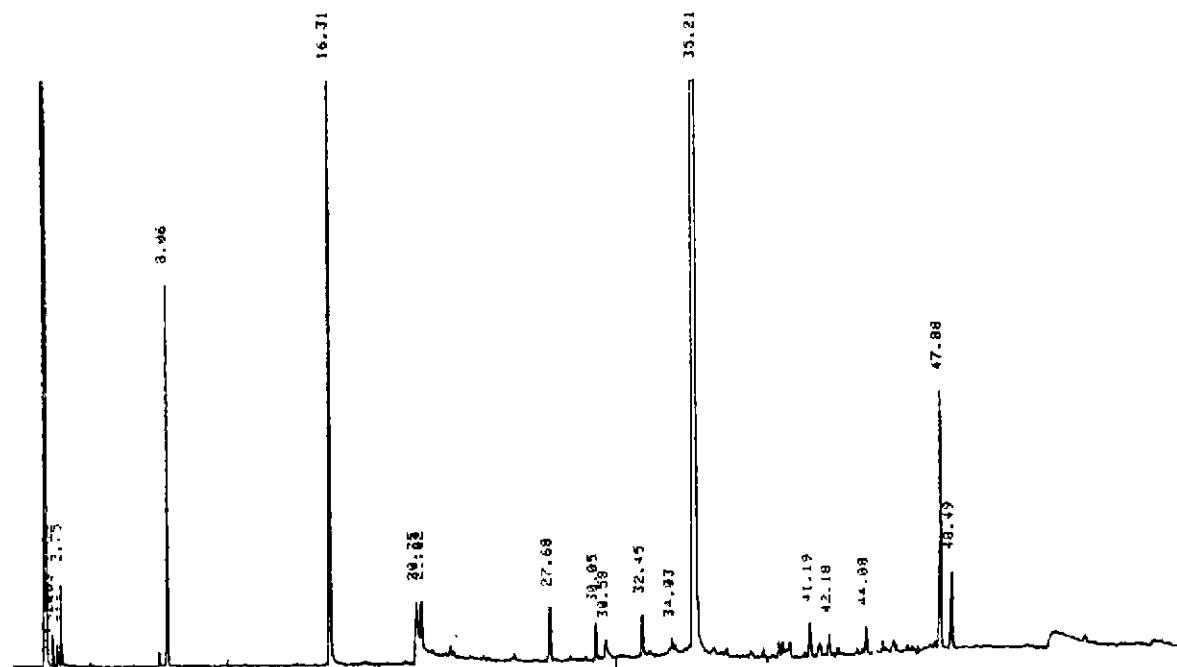


Fig. 6. Gas chromatogram of volatile flavor compounds of cinnamon extracts prepared with 90% ethanol 80°C.

계피분말의 향기성분은 추출용매 에탄올의 농도가 높아짐에 따라서 70% 에탄올에서 가장 많이 용출되었

고 90% 에탄올에서는 오히려 감소하여 30% 에탄올 추출구와 비슷한 수준으로 향기성분이 용출되었다.

Table 1. Volatile flavor compounds identified from extracts of cinnamon prepared with various ethanol concentration

Retention time (min)	Compounds	Peak area(%)					
		Cinnamon power	Ethanol concentration (%)				
			0%	30%	50%	70%	90%
14.88	α -Copaene		1.15			0.11	
16.25	Benzaldehyde		0.17	0.13	12.77	0.10	0.21
20.67	α -Cubebene		0.03		1.35		0.02
22.19	Linalool		0.26		0.78	0.23	0.04
23.51	α -Murolene		0.90		0.42	0.06	0.16
24.76	Δ -Cadinene		0.79			0.06	0.05
25.72	1-(1,5-Dimethyl-4-hexenyl)-4-methylbenzene		0.12	0.12		0.03	0.03
27.62	1,2,3,4-Tetrahydro-1,6-dimethyl-4-(1-methylethyl)naphthalene		0.32			0.06	0.29
29.99	2-Methyl benzofuran		0.37	0.71	0.35	0.22	0.21
30.69	Benzyl alcohol		0.15		0.23	0.39	0.15
34.00	3-Phenyl-2-propenal		0.03		0.58	92.40	92.09
35.35	Cinnamic aldehyde	89.47	94.80	73.31	0.14	0.12	90.15
35.78	2-Methyl-5-phenol		0.13		1.46		0.12
38.53	Isoeugenol		0.12		0.88	0.16	0.42
39.73	Eugenol		0.37			0.50	0.32
40.09	Eugenyl acetate		0.24			0.36	0.10
40.63	1,6-Dimethyl-4-(1-methyl) naphthalene		0.09			0.14	
41.17	3-Phenyl-2-propen-1-ol		0.14	0.08		0.16	0.17
42.90	Benzoic acid		0.09	0.19		0.09	0.12
47.83	2-Methoxyphenyl-2-propenal		1.80	1.26	1.05	1.73	1.85
48.42	2H-1-Benzopyran-2-one		0.18	0.32	0.81	0.16	0.19
							0.45

요 약

계피를 이용한 드링크제품을 제조하는데 있어서 계피 중의 향기성분 용출이 용이한 추출용매를 선정하고자 물과 에탄올을 농도별로 사용하여 계피를 추출하고 계피추출액의 향기성분을 SDE 추출장치로 추출한 후 GC 및 GC-MS에 의하여 분석 동정하였다. 계피분말에서는 21가지의 성분이 확인되었고 cinnamic aldehyde의 함량이 가장 높았다. 물추출액에서는 8가지 성분이 확인되어 향기성분 용출이 적었고, 추출용매 에탄올의 농도가 높아질수록 향기성분의 용출이 많아 70% 에탄올에서는 계피분말과 유사한 pattern을 나타내었다. 그러나 90% 에탄올에서는 30% 에탄올과 유사하게 12개의 성분으로 감소되어 계피의 향기성분을 추출하는데는 70% 에탄올을 용매로 사용하는 것이 가장 적합한 것으로 판단되었다.

참고문헌

1. 한덕룡 : 현대생약학, 학창사, 서울, p. 86 (1985).
2. 흥문화 : 한방처방의 통계적 연구(I), 생약의 치방 출현빈도 및 기원분포, 생약학회지, 3(2) 57~58 (1972).
3. Masatoshi, H. and Yukihiro, O. : Pharmacological studies on chinese cinnamon (I), central effects of cinnamaldehyde. 藥學雜誌, 92, 135~139 (1972).
4. Harada, M. and Saito, A. : Pharmacological studies on Chinese cinnamon (IV). J. Pharm. Dyn. 1, 89~93 (1978).
5. 정화령, 이지영, 김동청, 황우익 : 인삼과 계피 혼합물에 의한 *in vitro*에서 암세포 증식억제의 상승효과, 고려인삼학회지, 23(2), 99~104 (1999).
6. 정승원, 이남경, 김석중, 한대석 : Tyrosinase 활성을 저해하는 식물체의 탐색, 한국식품과학회지, 27(6), 891~896 (1995).
7. Tanikawa, K., Gotoh, H., Tanaka, N. and Kataoka, T. . 계피의 내피의존성 혈관 이완작용, 대한의약학잡지,

- 13(4), 462~463 (1996).
8. 전미향, 안현정, 신관순, 나경수, 성하진, 양한철 : 계자 열수추출물로부터 보체계 활성화 다당의 정제, *한국식품과학회지*, 29(1), 1~8(1997)
9. Schultz, T. H., Flath, R. A., Mon, T. R., Enggling, S. B. and Teranishi, R. : Isolation of volatile components from a model system. *J. Agric. Food Chem.*, 25, 446~448 (1977).
10. Heller, S. R., Milne, G. W. A. and Gavantman, L. H. : EPH/NIH Mass Spectral Data Base, U. S. Department of Commerce, Washinton D. C (1983).
11. Shankaranarayana, M. L., Raghavan, B., Abraham, K. O. and Natarajan, C. P. : *J. Food Quality* 4, 35~41 (1981).
12. Noakes, J. E. : Determination of natural product purity by radiocarbon measurement, Academic press, Maryland, p. 457~468 (1980).
13. Lockwood, G. B. : Phenylpropanoids from a Nigerian sample of *Cinnamomum cassia*, *J. Agric. Food Chem.*, 20, 8~11 (1972).

(2000년 2월 15일 접수)