

건조 방법에 따른 계피 Extract의 품질 변화

김 나 미 · 김 동 회*

한국인삼연초연구원, *유한대학 식품영양과

Quality Change of Cinnamon Extract Prepared with Various Drying Methods

Na-Mi Kim and Dong-Hee Kim

Korea Ginseng & Tobacco Research Institute, Taejeon 305-345, Korea

*Dept. of Food and Nutrition, YuHan College, Puchon, Kyung Ki-Do, Korea

Abstract

In order to select the optimum drying method for the production of cinnamon extract, water extract and 70% ethanol extract of cinnamon were prepared. And then several drying method of oven drying, vacuum evaporation, spray drying and freeze drying were performed. Content of cinnamic acid, cinnamic aldehyde, eugenol, tannin and free sugar, and antioxidant activity, degree of browning, pH, color value, turbidity and solubility were compared. In water extract, contents of cinnamic acid, cinnamic aldehyde, eugenol were 29.45mg/100g, 94.86mg/100g, 120.75mg/100g and decreased to 4.76%~44.21%, 5.30%~48.05%, 3.66%~21.83% by oven drying, vacuum drying, spray drying respectively, but freeze drying showed a little decrease of those components. In 70% ethanol extract, effectual components decreased to 76.05%~88.38% and 26.86%~78.76% by freeze drying and vacuum evaporation respectively. Antioxidant activity decreased by drying and decreasing rate in 70% ethanol extract was lower than water extract. Degree of browning increased as the drying temperature increased. Tannin and free sugars were little affected by drying temperature. Solubility decreased in oven drying and 70% ethanol extract. Overall data suggested that optimum drying methods of cinnamon extract were freeze drying in case of water extract and freeze drying and vacuum drying in case of 70% ethanol extract.

Key words : cinnamon extract, drying method, cinnamic acid, cinnamic aldehyde, eugenol.

서 론

계피(*Cinnamomum cassia* Blume)는 주성분인 cinnamic aldehyde와 정유성분 등에 의하여 건위, 혈액순환촉진, 항암 등의 약리효능¹⁻⁵⁾과 독특한 향미를 나타내므로 건강보조식품이나 의약품으로 많이 이용되고 있다. 계피를 이용한 액상제품은 일반적으로 계피 중의 가용성 물질을 추출한 추출액이나 이것을 농축한 농축물을 첨가하여 제조하는데 의약품으로 이용되는 경우에는 extract의 고형분 수율과 지표성분 함량을 표기하도록 규정되어⁶⁾ 있으며 식품으로 이용

되는 경우에도 extract 안에 유효성분과 향미가 많이 함유되어 있어야 품질이 우수한 제품을 만들 수 있다. 생약 extract의 제조공정은 크게 추출과정과 고액분리과정, 그리고 농축과 건조과정으로 나눈다. 추출과정에서는 추출제 및 추출용매의 종류, 용매의 첨가량, 추출온도, 시간 등이 주요 조건이 되며, 유효성분의 용출, 분해, 성분간의 상호작용, 수증기 증류에 의한 휘산 등이 문제가 된다⁷⁾. 고액분리과정에서는 가용성 물질의 재흡착 등이 문제가 되며, 농축 및 건조과정에서는 휘발성 물질의 휘산과 분해가 문제가 된다. 계피 중의 성분을 안정하게 용출하여 제품에 이용하기 위

* Corresponding author : Na-Mi Kim

한 extract의 제조방법에 관하여는 점조성 물질의 생성을 감소시키기 위하여 에탄올에 NaCl, EDTA, sodium oxalate를 첨가하여 추출한 Schwartzman 등⁸⁾의 보고와 Andree 등⁹⁾, Stahl 등¹⁰⁾의 보고가 있다. 그리고 저자 등^{11~15)}은 효소분해와 염과 당의 첨가효과, 용매의 종류, 추출온도, 시간에 의한 추출액의 품질 변화에 관하여 보고한 바 있다. 계피 추출액의 농축에 관하여는 유 등¹⁶⁾이 농축방법에 의한 계피 알데히드의 잔존량 조사, 고 등¹⁷⁾이 감압농축시킨 계피 extract를 이용하여 제조한 생약 복방드링크 중의 cinnamic aldehyde, cinnamic acid의 이행을 조사한 바 있으나 계피 extract의 품질관리를 위하여는 더 많은 연구가 요구된다.

따라서 본 연구에서는 계피를 이용한 액상제품을 제조하는 데 있어서 적합한 extract 제조방법을 선정하기 위하여 여러 가지 농축 및 건조방법이 계피 extract의 품질에 미치는 영향을 조사하여 그 결과를 보고한다.

재료 및 방법

1. 재 료

계피는 중국산 수입품을 시중 건재상에서 구입하여 20~30 mesh의 분말로 분쇄하여 사용하였다.

2. 계피 추출액의 제조

물추출액은 계피에 중량대비 10배량의 정제수를 가하여 80°C에서 1시간씩 냉각관을 부착시켜 3회 추출하였고, 에탄올추출액은 70% 에탄올을 중량대비 5배량 가하여 80°C에서 냉각관을 부착시켜 1시간씩 2회 추출하였다.

3. 계피 추출액의 건조

오븐건조는 계피추출물을 105°C 상압조건에서 dry oven을 이용하여 약 5시간 동안 실시하였으며, 감압건조는 추출물을 60°C 이하의 감압조건에서 rotary evaporator를 이용하여 약 3시간 정도 시행하였다. 분무건조는 spray dryer (Niroutomizer, Copenhagen, Denmark)를 사용하여 내부온도 17°C, 출구온도 90~100°C의 조건으로 약 30분 정도 진행하였다. 냉동건조는 stoppering tray dryer (Labconco사)를 사용하여 추출물을 -40°C로 동결시키고 8mmHg의 진공상태를 유지하면서 온도를 증가시켜 10°C에서 약 48시간 동안 진행하였다. 건조방법 별로 제조한 건조시료는 40~60mesh의 크기로 분쇄하여 사용하였다.

4. 지표성분 및 유효성분

계피의 지표성분으로 알려져 있는 cinnamic acid와 유효성분으로 알려져 있는 cinnamic aldehyde, eugenol의 측정을 위하여 원료 1~2g에 해당하는 계피추출 건조물을 30ml의 증류수에 용해시킨 다음 분액여두에 넣고 30ml ethly ether로 3회 진탕추출하여 ether 층을 분리하였다. 이 ether 분획에 증류수 30ml를 첨가하여 수용성 물질을 제거하고 ether 층을 50°C 이하에서 감압농축하여 HPLC로 분석하였다. Waters Associates Model 244, (U.S.A.)를 사용하여 μ -Bondapak C₁₈ column에 이동상인 acetonitrile / 물 / 초산 (40:60:2, v/v)을 1.5 ml/min로 통과시켜 분리하고 UV 280nm에서 cinnamic acid와 cinnamic aldehyde, eugenol을 검출하였다.

5. 항산화활성도와 흡광도

항산화활성도는 Blois의 방법¹⁸⁾에 따라 측정하였다. 즉 α , α -diphenyl- β -picryl hydrazyl (DPPH) 12.5mg을 ethanol 70ml에 용해하고 증류수 70ml를 가하여 DPPH 용액을 제조하였다. 시료 1ml에 DPPH 용액 5ml를 가하여 진탕하고 2분간 방치한 후 517nm에서 흡광도를 측정하여 DPPH 용액의 흡광도 값과의 차이를 구하고, 여기에 100을 곱한 값으로 항산화활성도를 표시하였다. 갈색도는 490nm에서의 흡광도로 나타내었다.

6. 탄닌과 유리당

탄닌함량은 Folin-Denis의 방법²⁰⁾에 따라 측정하였고, 유리당은 HPLC를 사용하여 Lichrosorb NH₂ column에 acetonitrile / 물 (84:16, v/v)의 이동상을 1 ml/min 속도로 통과시켜 RI detector로 분리·정량하였다.

7. pH, 탁도, 색 및 용해도

계피추출 건조물을 1% 용액으로 희석하여 pH는 pH meter로 측정하였고, 탁도는 spectrophotometer (UV 200-S, Shimatzu Co., Japan)를 사용하여 660 nm에서의 투광도 (transmittance, %)로 표시하였다. 색은 1% 용액을 원심분리 (8,000 × g, 20분, 실온)한 상정액에 대하여 Hunter color and color difference meter (D-25L-9, Hunter Associates Lab. Inc., U.S.A.)를 사용하여 Hunter L, a, b 값을 측정하였다. 용해도는 건조물 1g을 10배의 증류수에 용해하여 원심분리한 후 침전물을 건조시킨 다음 칭량하여 건조

물 1g에서 빼고 백분율로 계산하여 표시하였다.

결과 및 고찰

1. 지표성분 및 유효성분

건조방법을 달리한 계피의 지표성분 및 유효성분의 함량은 Table 1과 같다. 물추출의 경우에는 추출액 중에 cinnamic acid, cinnamic aldehyde, eugenol 함량이 각각 29.45mg/100g, 94.86mg/100g, 120.75mg/100g 함유되어 있었으며 오븐, 감압, 분무, 냉동건조에 의하여 cinnamic acid의 잔존율은 각각 추출액의 44.2%, 48.0%, 21.8%, 88.2%, cinnamic aldehyde의 잔존율은 4.8%, 5.3%, 3.7%, 80.8% 그리고 eugenol의 잔존율은 14.4%, 38.0%, 9.0%, 56.5%를 나타내었다. 3가지 성분 모두 냉동건조 시에는 손실율이 적었지만 분무건조 시에는 손실율이 높았고 3가지 성분 중 cinnamic aldehyde가 건조에 의한 분해가 심했으며 cinnamic acid가 다소 안정하였다. 이는 오렐산 탕제를 제조할 때 계피의 cinnamic acid는 거의 100% 이행되었으나 cinnamic aldehyde는 3% 이행되었고, rotary evaporator로 농축 건조하면 cinnamic acid 이외의 성분은 거의 물과 함께 휘산되기 때문에 냉동건조법으로 건조하는 것이 바람직하다고 한 결과²⁰⁾와 유사하였다. 70% 에탄올 추출의 경우에도 물추출과 유사한 결과를 나타냈으며, 물추출액에서 잔존율이 가장 낮았던 cinnamic aldehyde의 경우 분무건조 후의 함량이 21.83mg/100g으로서 9.45%의 잔존율을 나타내어 물추출보다는 훨씬 높은 것으로 나타났다. 박 등²¹⁾은 카레분을 60~100°C로 배전시킬 때 계피 중의 cinnamic

aldehyde는 배전하지 않은 것에 비해 91.6~83.1%로 감소했다고 보고하여 본 실험의 결과보다 열에 의한 안정성이 높았는데 그것은 본 실험에서 사용한 시료는 용액상태인 것에 비하여 분말을 시료로 사용했기 때문인 것으로 생각된다. 또한 Rosebrook 등²²⁾은 계피를 증류하여 oil을 회수할 때 증류시간이 너무 길면 정유성분의 휘발에 의한 oil의 회수율이 감소한다고 하여 같은 온도에서도 처리시간이 길면 정유성분이 더 많이 손실되는 것을 알 수 있었다.

2. 항산화활성도와 흡광도

건조방법에 따른 계피추출 건조물의 항산화활성도와 흡광도의 변화는 Table 2와 같다. 물추출의 경우 추출액에서는 항산화활성도가 54.32% 이었으며 오븐, 감압, 분무, 냉동건조 시에는 23.37%, 31.06%, 16.53%, 43.24%로 나타나 추출액의 42.6%, 57.4%, 29.6%, 79.6%의 수준을 나타냈다. 갈색도는 추출액에서 0.21 이었으며 건조에 의하여 증가되어 0.30, 0.23, 0.38, 0.22로 추출액의 142.9%, 109.5%, 181.0%, 104.8%의 수준으로 증가되었다. 갈변물질은 항산화작용이 있는 것으로 보고되어 있으나 본 실험에서 항산화활성도의 변화는 갈색도와는 큰 연관이 없는 것으로 생각되며, 항산화작용 물질로 알려진 phenol 화합물인 tannin과 cinnamic acid의 함량과 관련이 있는 것으로 생각된다. 70% 에탄올 추출의 경우에 추출액의 항산화활성도는 65.22%, 갈색도는 0.76이었으며 오븐, 분무, 냉동건조 시에 항산화활성도는 추출액의 84.6%, 92.3%, 64.6% 98.5%의 수준으로 감소되었다. 갈색도는 173.7%, 197.4%, 173.7%, 98.3%의 수준으로 증가되어 물

Table 1. Comparison contents of cinnamic acid, cinnamic aldehyde and eugenol in dried cinnamon extracts prepared by several drying method

Extracts	Methods	Cinnamic acid (mg/100g)	Cinnamic aldehyde (mg/100g)	Eugenol (mg/100g)
H ₂ O	Extracts	29.45	94.86	120.75
	Oven drying	13.02	4.52	17.38
	Vacuum drying	14.15	5.03	46.20
	Spray drying	6.43	3.47	10.92
	Freeze drying	26.14	75.93	67.87
70% EtOH	Extracts	40.96	230.97	560.69
	Oven drying	15.36	30.30	168.69
	Vacuum drying	32.26	62.04	368.06
	Spray drying	10.42	21.83	46.92
	Freeze drying	36.26	193.01	426.41

a) : The content of each components were expressed on the basis of 100g cinnamon powder

Table 2. Antioxidant activity of dried cinnamon extracts prepared by several drying method

Extracts	Methods	Antioxidant activity(%)	Absorbance (490nm) ^{a)}
H ₂ O	Extracts	54.32	0.21
	Oven drying	23.37	0.30
	Vacuum drying	31.06	0.23
	Spray drying	16.53	0.38
	Freeze drying	43.24	0.22
70%	Extracts	65.22	0.76
EtOH	Oven drying	55.14	1.32
	Vacuum drying	60.37	1.06
	Spray drying	42.85	1.50
	Freeze drying	64.06	0.75

^{a)} : Degree of browning

추출의 경우와 비슷한 경향을 나타냈으나 항산화활성도의 감소율은 더 낮았고 갈색도의 증가율은 더 높았다.

3. 탄닌과 유리당

추출액의 건조방법에 따라서 탄닌과 유리당의 함량 변화를 살펴보면 Table 3과 같다.

물추출의 경우 탄닌 함량은 냉동건조와 감압건조 시에는 큰 변화가 없었고 오븐건조와 분무건조 시에는 다소 감소하는 것으로 나타나서 고온처리에 의하여 탄닌성분의 변성이 일어난 것으로 생각된다. 탄닌은 단백질, 산, 일부 금속과 쉽게 결합하여 침전물을 형성하고²³⁾, 가열에 의해서 산과의 침전반응이 촉진된다고²⁴⁾ 알려져 있다. 70% 에탄올 추출의 경우에는

Table 3. Comparison contents of tannin and free sugar in dried cinnamon extracts prepared by several drying method

Extracts	Methods	Tannin (%)	Free sugar	
			Glucose (%)	Fructose (%)
H ₂ O	Extracts	2.04	0.25	0.22
	Oven drying	1.64	0.20	0.20
	Vacuum drying	1.97	0.21	0.21
	Spray drying	1.51	0.19	0.19
	Freeze drying	1.97	0.25	0.22
70%	Extracts	5.27	0.20	0.19
EtOH	Oven drying	5.03	0.15	0.14
	Vacuum drying	5.19	0.17	0.16
	Spray drying	5.00	0.14	0.12
	Freeze drying	5.17	0.19	0.20

^{a)} : The contents of each component were expressed on the basis of 100g cinnamon powder

추출에 비하여 건조 시 탄닌 함량의 감소량이 적었는데 탄닌은 에탄올에 대한 용해도가 높기 때문에 70% 에탄올 용액 중에서의 안정성이 더 높았기 때문인 것으로 사료된다. 유리당 역시 열처리를 하면 함량이 감소하여 분무건조의 경우에 가장 낮았고 감소율은 물추출구가 70% 에탄올 추출구에 비하여 더 낮아 탄닌과는 반대로 유리당은 수용액 중에서 안정한 것으로 보인다.

4. pH, 색, 탁도 및 용해도

Table 4에서와 같이 건조방법에 따라서 pH는 물추

Table 4. Effects of drying method on some physiological properties of dried cinnamon extract

Extracts	Methods	pH	Color value			Turbidity(%T) 660nm	Solubility (%)
			L	a	b		
H ₂ O	Extracts	5.1	22.8	1.9	7.7	85.2	98.1
	Oven drying	5.3	20.9	3.0	7.9	80.4	69.2
	Vacuum drying	5.1	22.0	1.9	8.0	83.6	77.2
	Spray drying	5.4	23.4	3.6	7.5	80.8	71.3
	Freeze drying	5.1	21.8	1.7	7.8	85.8	78.0
70% EtOH	Extracts	4.3	15.4	6.0	6.1	75.2	96.4
	Oven drying	4.4	13.9	7.6	5.1	67.5	30.4
	Vacuum drying	4.6	13.4	6.7	5.4	68.7	38.6
	Spray drying	4.6	14.1	7.5	5.1	68.3	32.5
	Freeze drying	4.5	15.1	5.4	6.7	76.0	43.4

출과 70% 에탄올 추출액의 농축건조물에서 모두 큰 변화가 없었지만 건조온도가 높을수록 약간 높아졌으며 이것은 cinnamic acid 등 산성물질의 감소에 의한 것으로 여겨진다. 285nm에서의 흡광도는 오븐건조와 분무건조시에 낮아져서 갈변 전구물질에 의한 영향보다는 285nm에서 최대 흡광도를 나타내는 cinnamic aldehyde의 감소에 의한 결과라고 생각되며, 적색도와 황색도는 오븐건조와 분무건조시에 높아져서 열처리에 의한 갈변반응이 촉진된 것으로 보인다. L 값은 건조방법간에 큰 차이는 없었고 적색도를 나타내는 a 값은 오븐건조와 분무건조 시에 높아졌으며 황색도를 나타내는 b 값은 처리구 간에 큰 차이가 없었다. 탁도와 용해도는 건조방법 간에 큰 차이는 없었으나 분무건조보다 오븐 건조 시에 더 낮은 값을 나타냈고, 70% 에탄올 추출의 경우에는 농축건조물의 용해도가 더 낮았다. 계피의 70% 에탄올 가용성 물질 중에는 물에 불용성인 물질이 많다는 것을 짐작할 수 있었으며, 70% 에탄올 추출 농축물을 이용하여 수용성의 액상 제품을 제조할 경우에는 이들 70% 에탄올 가용성 물질을 용해시킬 수 있는 가용화 방법이 모색되어야 하겠다.

요 약

액체형태의 건강보조식품이나 기능성 식품 및 의약품에 이용하기 위한 계피 extract를 제조하는 데 있어서 적합한 건조방법을 선정하고자 농축 및 건조방법이 계피 extract의 품질에 미치는 영향을 조사하였다. 추출 시험에서 선정된 최적조건 즉, 물을 용매로 할 때는 80°C에서 10배량의 물을 가하여 1시간씩 3회 추출하고, 70% 에탄올을 용매로 할 경우에는 80°C에서 5배량의 용매를 가하여 1시간씩 2회 추출한 다음 각각의 추출액을 오븐건조, 감압농축건조, 분무건조, 냉동건조의 방법으로 건조시켜 농축물을 조제하였다. 이때 지표성분인 cinnamic acid, 유효성분인 eugenol과 cinnamic aldehyde가 건조방법에 의한 영향을 가장 많이 받아서 물추출액의 경우에 오븐건조 시에는 추출액의 4.76%~44.12%, 감압건조 시 5.30%~48.05%, 분무건조 시 3.66%~21.83%, 냉동건조 시에는 56.21%~88.76%, 잔존율을 나타냈고, 70% 에탄올 추출액의 경우에는 감압건조 시 9.40%~25.40%, 냉동건조 시 76.05%~88.38%의 잔존율을 나타냈다. 항산화활성도의 변화도 이와 유사하였으며 70% 에탄올 추출구가 물추출구에 비하여 감소율이 적었다. 갈색도는 건조온도가 높을수록 증가하였으며 탄닌과 유리당 함량

은 큰 변화가 없었다. 물리적 성질 중 용해도는 오븐 건조했을 때 가장 낮았으며 70% 에탄올 추출액을 건조하였을 때 용해도가 더욱 낮았다. 이상의 결과를 종합해보면 물추출액의 경우에는 냉동건조, 70% 에탄올 추출액의 경우에는 냉동건조와 감압농축 건조방법이 지표성분이나 유효성분함량, 항산화활성도의 변화가 적으며 용해도 등의 품질 변이가 적으므로 계피 추출액의 농축에 적합하였다.

참고문헌

- Masatoshi, H. and Yukihiko, O. : Pharmacological studies on chinese cinnamon (I), central effects of cinnamaldehyde, *藥學雜誌*, 92, 135~139 (1972).
- Harada, M. and Saito, A. : Pharmacological studies on chinese cinnamon (IV), *J. Pharm. Dyn.* 1, 89~93 (1978).
- 정화령, 이지영, 김동청, 황우익 : 인삼과 계피 혼합물에 의한 *in vitro*에서 암세포 증식억제의 상승효과, *고려인삼학회지*, 23(2), 99~104 (1999).
- 정승원, 이남경, 김석중, 한대석 : Tyrosinase 활성을 저해하는 식물체의 탐색, *한국식품과학회지*, 27(6), 891~896 (1995).
- Tanikawa, K., Gotoh, H., Tanaka, N. and Kataoka, T. : 계피의 내피의존성 혈관 이완작용, *대한의약잡지*, 13(4), 462~463 (1996).
- 원도희 : 생약제제 개발과 품질검사, *한국약제학회지*, 43 ~65 (1988).
- 허재두 : 생약제제의 처방설계 및 제조공정, *한국약제학회지*, 9~27 (1990).
- Schwartzman, G. : A method for recovery of extraneous material in ground cinnamon, *J. A. O. A. C.*, 38, 781~785 (1955).
- Andree, R. and Brickey, P. : Method for the extraction of extraneous materials from ground cinnamon, *J. A. O. A. C.*, 51, 518~521 (1968).
- Stahl, W. H., Skarzynski, J. N. and Voelker, W. A. : Differentiation of certain type of cassias and cinnamons by measurement of mucilaginous character, *J. A. O. A. C.*, 52, 74~77 (1969).
- 김나미, 고성룡, 최강주, 김우정 : 추출조건이 계피추출액의 유효성분 함량에 미치는 영향, *한국농화학회지*, 36, 17~22 (1993).
- 김나미, 성현순, 김우정 : 용매와 추출조건이 계피추출액의 항산화성에 미치는 영향, *한국식품과학회지*, 25, 204~209 (1993).
- 김나미, 양재원, 김우정 : 에탄올의 농도가 계피추출액의 지표성분 및 품질특성에 미치는 영향, *한국식품과학회지*, 25, 282~287 (1993).

14. 김나미, 전병선, 박재규, 김우정 : 계피의 추출조건이 추출액의 무기성분과 물리적 특성에 미치는 영향, *한국농화학회지*, 36, 249~254 (1993).
15. 김나미, 도재호, 이종수, 김우정 : 효소분해와 염과 당 및 항산화작용 상승제의 첨가에 의한 계피 추출액의 특성 변화, *한국농화학회지*, 37, 272~276 (1994).
16. 유경수, 송보완 : 고속액체 크로마토그래피에 의한 생약 제제 중의 계피산 및 계피알데히드의 정량, *한국생약학회지*, 11, 75~79 (1980).
17. 고성룡, 김나미, 전병선, 최강주 : 생약복방드링크제 중 계피성분의 확인 및 계피산의 정량, *고려인삼학회지*, 15, 1~5 (1991).
18. Blois, M. S.: Antioxidant determinations by the use of a stable free radical, *Nature*, 181, 1199~1202 (1958).
19. Joslyn, M. : Methods on food analysis. 2nd ed., Academic Press, New York, 709~ 715 (1970).
20. 野口衛 : 생약제제의 개발과 품질평가 (한방엑스제제의 이화학적 품질평가), 한국약제학회편집위원회, 서울, 35~65 (1988).
21. 박완규, 윤종훈, 김현휘, 최준언 : 미분쇄 및 배전처리가 카레분의 휘발성 향기성분의 변화에 미치는 영향, *한국식품과학회지*, 23, 276~282 (1991).
22. Rosebrook, D. D., Bolze, C. C. and Barney, J. E. : An improved method for determining steam - volatile oil in cassia. *J. A. O. A. C.*, 51, 644~648 (1968).
23. 채수규, 유태종 : 미생물 Tannase를 이용한 도토리주의 실험실적 제조, *한국식품과학회지*, 15, 326~330 (1983).
24. 우원식 : 천연물화학연구법, 민음사, 서울, 115~122 (1984).

(2000년 4월 10일 접수)