

감초 추출물의 산지별 화학성분 비교 및 전자코 장치를 이용한 산지 판별 분석

권영주* · 김도연 · 이문용 · 이경구 · 이정일
한국인삼연초연구원 분석부
(2000년 11월 30일 접수)

The Comparison of Chemical Components of Licorice Extracts and Discrimination Analysis of Licorice Cultivation Areas by Electronic Nose

Y.J. Kwon*, D.Y. Kim, M.Y. Lee, K.G. Lee, J.I. Lee
Dept. of analysis, Korea ginseng and tobacco research institute, Yusung, Taejon 305-345, Korea
(Received November 30, 2000)

ABSTRACT : This study was carried out to compare the quality of licorices from various cultivating areas. licorice samples used in this study were collected from North-east and Sinkiang area in China, Mongolia, Uzbekistan and Kazakhstan. The chemical components of licorice samples were analyzed and the signal patterns of the electtracts were detected by the electronic nose. Contents of glycyrrhizin and glycyrrhizic acid, the key components of licorice were distributed in the region of 16.7~25.2% and 5.8~10.2%, respectively and were various according to the samples of the collected areas. In glycyrrhizin contents, root of Sinkiang showed the lowest value of 16.7%, and that of North-east the highest of 25.2%. In glycyrrhizic acid contents, root of Sinkiang showed the lowest of 5.8%, and Kazakhstan showed the highest of 10.2%. Composition ratio of glycyrrhizin to glycyrrhizic acid was not always linear. As other components is other components affecting quality, contents of ash, starch and gums were 2.4~3.7%, 0.2~3.9%, respectively. When the headspace volatiles of licorices were analyzed using Electronic Nose System and the obtained data were interpreted using statistical method of MANOVA, characteristic patterns of licorices were different from each other according to collected area and its p value showed 0.0001. These results suggest that licorices may be discriminated from the collected areas by using Electronic Nose System.

Key words : licorice, glycyrrhizin, glycyrrhizic acid, electronic nose

감초는 높이가 1~2m에 달하는 콩과에 속하는 다년생 식물로 러시아, 유럽, 아시아 등에서 재배되고 있다(Albert, 1996). 감초는 주로 *Glycyrrhiza glabra* 식물의 뿌리 및

근경을 추출물 형태로 이용하는데 이 식물은 두 종류의 주요 품종이 있으며 "spanish licorice"로 불리는 Typica 품종은 스페인, 이태리가 원산지이고, 'russian licorice'로 불리는 Glandulifera 품

*연락처 : 305-345 대전 광역시 유성구 신성동 302번지 번지 한국인삼연초연구원

*Corresponding author : Korea Ginseng and Tobacco Research Institute, 302 Shinseong-Dong, Yusong-Ku, Taejon, 305-345, Korea

중은 러시아, 아시아 및 그 주변국들이 주요 원산지이다(Steffen, 1960).

감초 추출물은 강한 단맛 및 spicy-caramellic like한 향 특성을 지니며, 그 용도는 한약재의 원료뿐만 아니라 식품, 화장품, 건강식품, 의약품 및 담배용 향료, Herb teas 등 다양하게 이용되고 있다(Albert, 1996).

상업적으로 널리 이용되고 있는 감초는 추출물과 추출물을 농축하여 고형화한 solid block 형태, 또는 추출물을 분무 건조한 분말의 형태로 이용되며 주요 구성 성분은 추출 방법에 따라 다소 차이는 있으나 sugars(약 16%), starch & gums (30~40%), 그리고 강한 단맛을 지닌 glycyrrhizin(12~20%)등이다. 특히 glycyrrhizin은 glycyrrhizic acid salts를 함유하는 감초의 주요 구성 성분으로서 감초 추출물의 품질과 향 특성에 기여하는 매우 중요한 인자이다(Gury, 1992).

담배에 이용되고 있는 감초는 처음에는 잎담배 운반시 방부제로 사용되었으나 그후 담배 제조시 가향료로 사용되었다 (Donald, 1997).

담배 가향료로서 감초 추출물은 향 특성이 잎담배 고유 향취와 유사하여 향긋미를 경쾌하게 하며, 또한 담배의 거친 맛, 건조감을 감소시키며 저장수명 및 안전성을 증진하는 역할을 한다(김 등, 1997).

감초는 국내에서는 재배되지 않으며, 주로 중국, 러시아 등에서 수입한 것을 이용하는데 산지에 따라 품질도 다양하다.

따라서 본 연구에서는 국내에서 담배 가향료로 이용되고 있는 중국 및 러시아 감초를 수집하여 화학성분을 분석하고 아울러 전자코 장치를 이용하여 냄새특성을 분석함으로써 산지별로 품질의 차이가 있는지를 비교하였다.

재료 및 방법

공시재료

본 실험에 사용한 시료는 신강, 내몽고, 동북, 우즈벡, 카자흐스탄산 감초 근경을 1999년도에 제약회사에서 구입 후 분말로 분쇄하여 실험재료로 이용하였다.

리코리스 추출물 제조

시료 300g을 30% Isopropylalcohol(IPA) 2400ml를 가한 후 50℃에서 6시간 추출하여 여과, 농축하여 Brix 65 °로 조정하였다.

회분

AOAC 실험 방법(Persy, 1922)에 따라 525℃에서 향량이 될 때까지 태운 후 칭량하였다.

전분 및 고무질, glycyrrhizin 분석

시료 2g을 75% 에탄올 및 95% 에탄올로 추출한 후 상등액을 취하여 glycyrrhizin을 분석하였고(Persy, 1922), 잔유물은 105℃ 오븐에서 향량이 될 때까지 건조하여 전분 및 고무질을 정량하였다.

glycyrrhizic acid 분석

HPLC(Hewlett-Packard 1050 series)를 이용하여 AOAC법(Vola, 1982)에 따라 감초 추출물 250mg을 LC solvent(water:acetonitrile:acetic acid 66:33:1) 50ml에 녹인 후 Gelman filter(0.2 μ m)로 여과 후 분석하였다.

Column은 C₁₈- μ Bondapak을 사용하였고 Solvent는 water : acetonitrile : acetic acid 66:33:1 (V/V%), detector는 UV 254 nm에서 표준 시약을 사용하여 검량곡선을 작성하여 시험액중의 glycyrrhizic acid를 정량하였다.

전자코 분석

Electronic nose system(FOX 3000, Alpha M.O.S. SA, France)을 이용하여 감초 산지별 판별시험을 행하였다. 시료 1g을 vessel에 넣고 60℃에서 30분간 가온 후 포집된 headspace 물질들을 주입하여 12개 M.O.S.(Metal Oxide Sensors)에서 분석된 자료들을 SAS의 MANOVA분석기법(Sas, 1990)을 이용하여 통계처리 하였다.

결과 및 고찰

1. 화학 성분 비교

산지별 감초 추출물의 화학 성분을 분석, 비교

한 결과, 감초 품질의 저하요인 이라고 할 수 있는 회분, 전분 및 고무질 함량은 각각 2.4~3.7%, 0.2~3.9% 범위에 분포하여 산지간 다소 차이가 있는 것으로 나타났다(Table 1). 회분은 동북산이 2.4%로 가장 낮고 신강산(뿌리)이 3.7%로 가장 높았으며, 전분 및 고무질도 동북산이 0.2%로 가장 낮고 신강산(뿌리)이 3.9%로 가장 높았다. 감초 추출물의 지표성분이라 할 수 있으며 또한 감초 품질에 중요한 영향을 미치는 glycyrrhizin 및 glycyrrhizic acid의 함량은 16.7~25.2%, 5.8~10.2%로 산지간에 큰 차이를 보였다(Table 2).

Table 1. Contents of ash and starch & gums in licorice extracts

Cultivation area	단위 : %	
	Ash	Starch & Gums
North-east	2.4	0.2
Mongoria	2.5	1.7
Uzbekistan	3.1	1.6
Kazakhstan	3.6	1.5
Sinkiang	3.0	2.1
Sinkiang(root)	3.7	3.9

Table 2. Contents of glycyrrhizin and glycyrrhizic acid in licorice extracts

Cultivation area	단위 : %	
	Glycyrrhizin	Glycyrrhizic acid
North-east	25.2	8.3
Mongoria	21.2	8.1
Uzbekistan	20.8	9.8
Kazakhstan	22.2	10.2
Sinkiang	23.4	8.0
Sinkiang(root)	16.7	5.8

glycyrrhizin은 신강산(뿌리)이 16.7%로 가장 낮고, 동북산이 25.2%로 가장 높았으며 glycyrrhizic acid는 신강산(뿌리)이 5.8%로 가장 낮고 카자흐스탄산이 10.2%로 가장 높아 glycyrrhizin과 glycyrrhizic acid 조성비가 반드시 비례하지 않았다. glycyrrhizin은 설탕보다 약 50배의 단맛을 지닌 glucoside로, 설탕 및 당의 대체효과를 가지며, 특히 glycyrrhizin과 glycyrrhizic acid 조성비는 감초의 품질과 향 특성에 관여하는 매우 중요한 인자이다. 담배 가향료로서 감초는 깍연시 감미물질인 glycyrrhizic acid의 일부가 연기로 이행되어 단맛을 부여하고 코코아, 초코렛 향미를 증진시키는 효과가 있는 것으로 보고되고 있다(Vola, 1884). 위의 결과에서 볼 때, 감초 추출물의 화학성분 비교 분석 결과, 현재 국내 담배 가향료로 사용되고 있는 감초 추출물은 담배 가향료 품질 관리 측면에서 고려하면 동북산, 내몽고산이 비교적 품질이 우수한 것으로 나타났다.

2. 전자코 분석

감초 산지간 판별이 가능한 지를 알아보하고자 전자코 장치(FOX 3000, Alpha M.O.S. SA. France)를 이용하여, 포집된 headspace 물질들을 12개의 Metal Oxide Sensor들로 분석하였고, 자료는 SAS 프로그램으로 통계처리하여 분석하였다. 자료가 다변량 (multivariate) 형태이므로 다변량 분산분석(multivariate analysis of variance: MANOVA)을 하여 산지별로 구분이 가능한지를 검정하였다. 이때 SAS 프로그램은 Table 3.과 같으며, 먼저 sensor 하나 하나에 대한 감초 산지간 유의성 검정결과를 보면, 8, 9, 10번째 sensor는 p value가 0.3 이상으로 유의하지 않게 나타났고 나머지 9개 sensor data는 p value가 0.0001로서 매우 유의한 것으로 나타났다. 이 실험에서 이용된 metal oxide sensor는 식품산업에서 가장 많이 이용되는 반도체 sensor로서 sensor 유형별 각각 민감하게 반응하는 compounds를 가지며(Emmanuel, 1988), 8, 9, 10번째 sensors는 aldehyde, chlorides, nonpolar volatile compounds에 민감한 sensor들로서, 감초 분석에 있어서는 뚜렷한 반응을 하지 못하며, 나머지 sensor들은 민감하게 반응

감초 추출물의 산지별 화학성분 비교 및 전자코 장치를 이용한 산지 판별 분석

Table 3. Observation data of licorice samples analyzed electronic nose system

Sample	Sensor Name											
	SY/LG	SY/G	SY/AA	SY/Gh	SY/gCTI	SY/gCT	T 30/1	P10/1	P10/2	P40/1	T70/2	PA2
GRK	0.158307	-0.748042	-0.245794	-0.492866	-0.431718	-0.411239	0.510684	0.360175	0.307954	0.364326	0.491958	0.610949
GRK	0.149376	-0.720416	-0.237745	-0.472222	-0.414945	-0.393495	0.499918	0.354909	0.304156	0.359924	0.479478	0.601710
GRK	0.147143	-0.734893	-0.239902	-0.483516	-0.425429	-0.406910	0.504760	0.359649	0.306426	0.363896	0.484996	0.606135
GRN	0.134526	-0.759428	-0.244906	-0.498708	-0.439261	-0.421725	0.514243	0.364245	0.310007	0.369297	0.495629	0.614459
GRN	0.127331	-0.727568	-0.238192	-0.475791	-0.414763	-0.395913	0.501240	0.355283	0.304156	0.359791	0.480586	0.602679
GRN	0.133788	-0.750325	-0.244101	-0.495472	-0.431148	-0.415227	0.510069	0.362473	0.308588	0.367221	0.490762	0.610829
GRS	0.083156	-0.447197	-0.158238	-0.267706	-0.231211	-0.211304	0.402711	0.287350	0.256597	0.292019	0.376665	0.508087
GRS	0.079501	-0.428851	-0.150651	-0.251295	-0.216049	-0.199487	0.389132	0.279604	0.250281	0.284572	0.362339	0.495949
GRS	0.079229	-0.441253	-0.153439	-0.264457	-0.227132	-0.207559	0.398156	0.284222	0.254924	0.288742	0.372694	0.504406
GRU	0.112626	-0.433766	-0.181855	-0.258565	-0.226432	-0.197444	0.369373	0.270427	0.242476	0.274109	0.340130	0.478385
GRU	0.113465	-0.447334	-0.184403	-0.265029	-0.230769	-0.206014	0.378534	0.273590	0.245883	0.278385	0.350324	0.487317
GRU	0.110432	-0.433030	-0.183076	-0.255498	-0.222515	-0.197444	0.367654	0.268318	0.240909	0.273159	0.338590	0.477143
GRD	0.099707	-0.437541	-0.166867	-0.259935	-0.222026	-0.197192	0.380583	0.278367	0.246709	0.283461	0.352408	0.488624
GRD	0.101906	-0.437622	-0.169872	-0.257625	-0.224571	-0.197830	0.383143	0.279958	0.248284	0.285031	0.353699	0.491329
GRD	0.102339	-0.433138	-0.169206	-0.255195	-0.223789	-0.198849	0.379216	0.276776	0.244991	0.281683	0.351145	0.486809
Pr>F	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.3	0.3	0.3	0.0001	0.0001

GRK: 카자흐스탄산 GRN: 내몽고산 GRS: 신강산 GRU: 우즈베크산 GRD: 동북산

응함을 나타낸다.

또한 12개 Sensor 측정값 전체를 이용한 다변량분산분석 결과(Table 4)에서도 p value는 모두 0.0001로서 감초 산지간에 차이가 뚜렷한 것으로 나타났다.

주성분 분석은 12개(sensors)의 많은 수의 변수를 적은 수의 주성분 값으로 간편하게 변환하여 해석하는 통계분석법으로 그림 1에서 보듯이 2개의 주성분(X축, Y축)만으로도 감초 산지간 특성이 뚜렷이 구별되고 있어 12개 sensor로 측정한

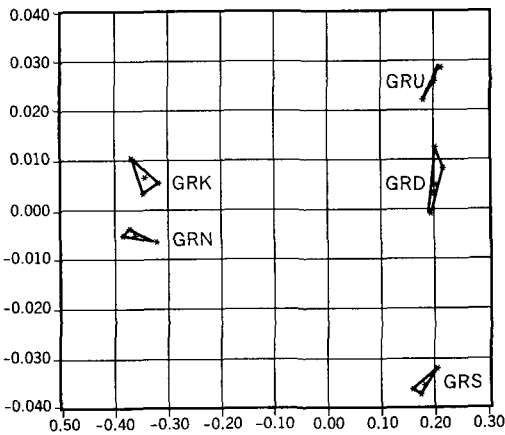
Table 4. Results of MANOVA test with licorice data analyzed by electronic nose system

Statistic	Value	F	Num DF	Pr > F
Wilks' Lambda	0.00000001	23.6849	48	0.0001
Pillai's Trace	3.91995143	20.4040	48	0.0001
Hotelling-Lawley Trace	820.92072646	8.5513	48	0.0001
Roy's Greatest Root	557.22897977	232.1787	12	0.0001

F: 검정 통계량값 Num DF : 통계량 자유도 Pr>F : p value

분석 값과 동일한 결과를 얻을 수 있음을 알 수 있었다.(Kenneth, 1998)

위의 결과에서 볼 때, 전자코 장치를 이용하여 감초 산지를 판별함에 있어서 12개의 sensor들중 8, 9, 10번째 sensor를 제외한 나머지 sensor만으로 결과 분석이 충분히 가능하며, 전자코 장치를 이용하여 감초 산지를 잘 판별해 낼 수 있음을 알 수 있었다.



GRK: 카자흐스탄산 GRU: 우즈베키스탄산
GRN: 내몽고산 GRD: 동북산 GRS: 신강산

Fig. 1. Principal component analysis for licorices

결 론

담배 가향료로 이용되고 있는 감초의 산지별 품질 차이를 비교하고자 동북산, 내몽고산, 신강산, 우즈백산, 카지흐스탄산 감초를 수집하여 추출물을 제조한 후 화학성분을 분석하고, Electronic nose system의 12개의 M.O.S.(Metal Oxide Sensors)를 이용하여 Headspace 물질을 분석한 후, SAS-MANOVA 통계 프로그램을 이용하여 산지별 감초의 판별이 가능한지를 분석하였다.

실험결과 감초의 지표성분이라 할 수 있는 glycyrrhizin 함량은 16.7%~25.2%, glycyrrhizic acids 함량은 5.8%~10.2%로 산지별 다소 차이가 있는 것으로 나타났다. glycyrrhizin 함량은 신강

산(뿌리)이 16.7%로 가장 낮았고 동북산은 25.2%로 가장 높았으며, glycyrrhizic acid 함량은 신강산(뿌리)이 5.8%, 카자흐스탄산이 10.2%로 glycyrrhizin과 glycyrrhizic acid 조성비가 반드시 비례하지는 않았다.

또한 감초 품질에 중요한 영향을 미치는 회분, 전분 및 고무질도 2.4~3.7%, 0.2~3.9%로 다소 차이가 있는 것으로 나타났다.

또한 전자코를 분석하여 MANOVA 통계 분석을 실시한 결과 12개의 sensor중 9개 sensor의 p value 가 0.0001로서 매우 유의하게 나타났으며, 12개 sensor 측정값 전체를 이용한 결과에서도 p value 가 0.0001로서 감초 산지에 따라 뚜렷한 차이가 있는 것으로 나타나 전자코 장치를 이용하여 감초 산지를 잘 판별해 낼 수 있음을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

- Albert Y. L. and Steven F.(1996). Encyclopedia of common natural ingredients, p 346~349
- Donald L. Roberts(1997). Development of cigarette flavors: Now and in the future, 한국연초학회, p114~133
- Emmanuelle Schaller and Jacques O.B.(1998). Electronic nose's and their application in the food industry:A review, Seminar in food analysis 3, p119~124
- Gury Reineccius(1992). Source book of flavors, p631~632
- Kenneth J. Strassburger(1998). Electronic nose technology in the flavor industry: moving from R&D to the production floor, Seminar in food analysis 3, p5~13
- 김옥찬, 김영희, 이정일, 김근수(1997). 담배용 향료개발의 최근 동향, 한국연초학회, p147~166
- Percy A. Houseman(1922). Analysis of licorice extract, Assoc. Official Agr. Chemists, vol. 6(2), p191~196

감초 추출물의 산지별 화학성분 비교 및 전자코 장치를 이용한 산지 판별 분석

Sas(1990). SAS user's guide-Basic, Statistics, Language, SAS Institute Inc.

Steffen Arctander(1960). Perfume and flavor materials of natural origin, p365~367

Vola, P. S.(1982). High pressure liquid chromatographic determination of glycyrrhizic acid or glycyrrhizic acid salts in various licorice products, A.O.A.C.65,572

Vola P. S.(1984). Characteristics and application of licorice products in tobacco, Tobacco International, p15~20

Vola P. S.(1984) The behavior of licorice components during the burning process of tobacco products, Mac Andrews and Forbes Company, p1~20