오미자 성분에 관한 연구

현규환* · 김학진 · 정현채[1)]
순천대학교 자원식물개발학과, [1)]순천대학교 산림자원학과

A Study on Determining Chemical Compositions of *Schizandra chinensis*

Kyu Hawn Hyun*, Hack Jin Kim and Hyun Chae Jeong[1)]
Dept. of Resoures Plants, College of Agriculture, Sunchon Nat' l. Univ., Sunchon, 540-742, Korea,
[1)]Dept. of Forest Resoures, College of Agriculture, Sunchon Nat' l. Univ., Sunchon, 540-742, Korea

ABSTRACT

The results from the determination of contents of chemical components in *Schizandra chinensis* are as follows. The contents of malic acid and citric acid in *Schizandra chinensis* was 38,691 and 3,330 ppm/100g dry weight. The contents of total phenolic compounds in *Schizandra chinensis* was 1.560%. The predominat phenolic acids were cinnamic acid, gentisic acid, coumalic acid, chlorogenic acid and ferulic acid. Contents of crude lipids in *Schizandra chinensis*. was 160.5mg/g. Most of fatty acids in lipids were oleic acid, linoleic acid and linolenic acid which are unsaturated fatty acids, and palmitic acid which is saturated fatty acid. In case of essential oils, the predominat components in *Schizandra chinensis* were caryophyllene, calarene, cubebene, acoradiene and β-himachalene

Key words **:** *Schizandra chinensis*, organic acid, phenolic compounds, Lipids, essential oils

서 언

오미자(*Schizandra chinensis*)는 중국, 일본, 대만 및 우리나라 전지역에서 자생하는 식물(김, 1996)로 五味를 가지고 있으며, 자양, 강장, 진핵약으로 사용되며, 斂肺(염폐), 滋腎(자신), 生津液(생진액), 收汗(수한), 精(삽정), 止瀉(지사)의 효능(정과 이, 1990)이 있는 식물체로 근래 차와 음료 등으로 제품화되어 현대인의 주목을 받고 있는 약용 및 식용식물이다. 이러한 오미자에 대한 성분분석 및 약리작용에 대한 보고는 김 등(1973), 양 등(1982), 정 등(1986), 서 등(1987), 이 등(1989), 오 등(1990), 이 등(1990)을 위시한 여러 보고가 있으나, 약리작용 및 일반성분 분석 수준에 머물고 있어 아직도 미흡한 실정이다. 따라서 본연구는 오미자에 대한 성분분석을 보완하고자 일반성분은 물론 특수성분까지 포괄적인 분석을 실시하여 결과를 얻었기에 보고한다.

교신저자:현규환, Tel;061-750-3285, E-mail;juyajuya@sunchon.ac.kr

재료 및 방법

1. 연구재료

오미자는 1998년 11월 강원도 홍천군 남면 양덕리에서 구입하여 냉동보관하면서 사용하였다.

2. 유리당

유리당 함량은 노 등(1983)의 방법으로 전처리하여 Leo 등(1992)의 방법에 따라 HPLC 분석을 실시하였다.

3. 유기산

시료 50g을 증류수 100ml와 함께 마쇄, 추출하고, 원심분리 후(x3,000g), 상등액만을 취하였다. 상등액은 동량의 수포화 ehter로 2회 세척한 다음, 수층을 감압농축하고 그 중 2ml를 취하여 수분을 완전제거 후, 14% BF_3/MeOH과 $CHCl_3$을 각각 2ml씩 가하여 60℃ 수욕상에서 25분간 반응시킨 후 포화 ammonium sulfate 4ml을 가하여 방치, $CHCl_3$을 회수하여 GC분석을 실시하였다. GC분석조건은 Hewlett packard 5890 series Ⅱ, 칼럼은 Ultra 2 (Crosslinked MethylSiliconGum, 25 x 0.32mm x 0.52μm film thickness, Hewlett Packard Co.), 검출기는 FID, 주입구온도 250℃, 검출기온도 270℃, 칼럼의 온도조건은 70℃에서 1분간 유지하고 분당 5℃씩 상승시켜 210℃까지 상승시키고 그 후 5분간 유지하였다.

4. Phenol 화합물

가. Total phenol

Folin-Denis법(이와 이, 1994)에 따라 실시하였다. 즉, 건조시료 10g을 평취하여 95% ethanol 40ml와 혼합 후, 마쇄, 추출하고 여과하였다. 100ml mass flask에 증류수 80ml, 건조물 1g 상당량의 시료 추출액, Folin-Denis시약 2ml를 넣고 포화 탄산나트륨 5ml를 가한 뒤 증류수로 채워 100ml로 하였다. 잘 혼합하고 1시간 동안 정치시킨 다음, 660nm에서 흡광도를 측정하였으며, 0.1%~3.0% 농도범위의 tannic acid용액을 만들어 흡광도를 측정하고, 작성된 검량선으로부터 total phenol 함량을 tannic aicd로 환산하여 나타냈다.

나.유리페놀산, 페놀산ester 및 불용성결합형 페놀산의 분석

1) 전처리

Krygier 등(1982)의 방법에 따라 분석을 실시하였다. 즉, 시료를 Soxhlet추출기를 사용하여 diethylether로 12시간 환류 추출하여 지용성물질을 제거한 다음 풍건하고 30g씩을 평취하여 250ml의 70% EtOH : 70% acetone = 1 : 1(v/v) 혼합용매를 가한 뒤, 5분간 진탕처리하고 원심분리시켜 상등액을 분리하였다. 이같은 조작을 5번 더 되풀이하여 합친 상등액 1,250ml를 100ml까지 감압농축하고, 다시 증류수 100ml를 가한 다음, 50ml가 될 때까지 감압농축한 후, 농축액을 유리페놀산 및 페놀산에스터의 분석용으로 이용하였다. 나머지 잔사로 불용성 결합형 페놀산의 정량을 실시하였다.

2) 유리페놀산

농축된 상액은 6N HCl로 pH 2로 조정한 다음, 원심분리하였다. 맑은 상액은 분액여두를 이용하여 hexane으로 5회 세척하고 수용액층에 대해 diethylether : ethylacetate = 1 : 1(v/v, 이하 DE/AE) 혼합용매로서 6회 추출하였으며 추출용매의 양은 수용액과 동량을 사용하였다. 추출한 DE/AE층을 합한 뒤 anhydrous sodium sulfate로 탈수시키고 다시 감압농축하여 용매를 제거한 뒤, MeOH로 유리페놀산들을 추출하여 10ml로 정용하였다.

3) 페놀산 Ester

Sodium sulfate를 씻은 물과 유리페놀산 추출시 남은 수용액상 및 분리시킨 부연침전물들을 모두 합한 후, 이들을 가수분해하기 위해 4N NaOH 250ml를 가하고 질소가스하의 상온에서 4시간 동안 방치한 다음, 6N HCl을 가하여 pH 2로 조정한 뒤, hexane으로 5회 세척하고 이후는 유리페놀산과정을 그대로 실시하였다.

4) 불용성 결합형 페놀산

남은 잔사에 4N NaOH 250ml를 가하고 상온, 질소 가스하에서 4시간 동안 가수분해시켰다. 그 후, 6N HCl을 가하여 pH 2로 조정하고 원심분리한 후, 상등액을 hexane으로 5회 세척하고 이후는 유리페놀산 과정을 그대로 실시하였다. 이상의 과정을 Fig. 1.에 나타내었다.

5) Phenol화합물의 HPLC

10ml로 정용된 유리페놀산, 페놀산 Ester 및 불용성 결합형 페놀산 획분 중 일부를 membrane filter(Millipore, 0.45 m, Waters사)로 여과하고 김 등(1987)조건으로 표품과 같이 HPLC를 행하여 정량분석을 실시하였다.

4. 지질

가. 추출 및 정제

지질성분의 추출 및 정제는 현 등(1997)의 방법을 사용하였다.

나. 중성지질, 인지질 및 극성지질의 분리 및 정량

지질의 분리는 권 등(1987)의 방법으로 Silicic acid column chromatography(이하 SACC)에 의하여 중성지질, 당지질 그리고 인지질을 각각 분리하였다.

다. 구성지방산의 GC분석

SACC에서 얻어진 각지질획분의 구성지방산을 확인하기 위하여 시료를 Metcalfe 등(1966)의 방법으로 유도체화하여 이 등(1988)의 조건으로 GC(Hewlett Packard 5890 series II)분석을 실시하였다.

5. 아미노산

가. 유리아미노산

건조시료 10g에 증류수 100ml를 넣고 마쇄한 다음, 80℃에서 40분간 추출하고, 25% TCA(Trichloroacetic acid) 용액을 동량 첨가하여, 1시간 동안 냉장고에 방치한 후, 원심분리(5,000xg)하였다. 상등액을 동량의 ethylether로 세척한 후, 수용액을 다시 감압농축하고 총 50ml가 되게 0.2M Na-citrate완충액(pH 2.2)으로 농축물을 녹인 다음 아미노산 자동분석기로 분석하였다.

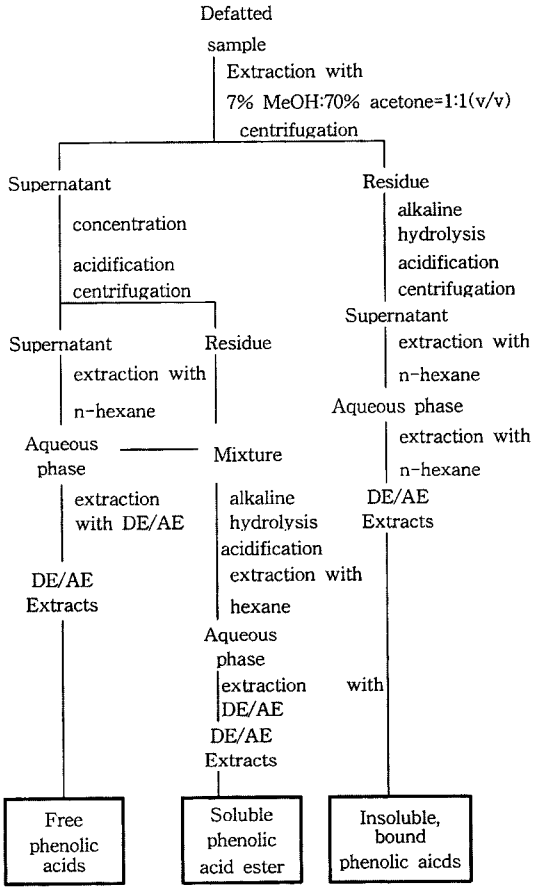

Fig. 1. Flow sheet for the separation of free, esterified and insoluble bound phenolic acids from Schizandra chinensis.

나. 전아미노산 : 산가수분해법에 의해 실시

건조시료 1g을 취하여 6N HCl 10ml를 넣고 110℃에서 24시간 가수분해 시킨 다음, 여과하고 감압농축하였다. 농축물을 0.2N sodium citrate buffer(pH2.2)로 녹여 10ml로 정용하고 아미노산 자동분석기(LKB 4150 ALPHA)로 분석하였다.

6. 정유성분

건조시료 50g을 수증기증류하여 얻어진 유상물질을 ethylether 50ml로 3회 용매추출하고 질소가스로 농축한 후, ethylether를 사용하여 50ml로 정용한 다음, GC/MS(Hewlett packard Co., 5970 series Mass Selective Detector)분석을 실시하였으며, 분석조건은 column은 Ultra 2(Cross-Linked 5% Phenyl Methyl Silicone, 25m x 0.32mm x 0.52μm film), 주입구온도는 300℃, Oven 온도는 초기온도 60℃에서 1분간 유지한 후, 분당 7℃씩 상승하여 100℃까지 승온한 다음 100℃에서 1분간 유지하고 또다시 분당 3℃씩 상승하여 160℃까지 승온한 후, 10분간 유지하고 분당 10℃씩 상승하여 280℃까지 상승한 다음 10분간 유지하였다.

결과 및 고찰

1. 유리당

오미자 시료를 전처리하고 HPLC로 분석한 결과, fructose, sucrose, glucose 그리고 ribose가 각각 1.83%, 1.13%, 1.05%, 0.04% 함유되어 있었다.

2. 유기산

오미자 시료를 전처리하고 유도체화하여 GC분석을 10종의 표품과 같이 실시하여 정성정량한 결과, malonic acid는 2.8 ppm, succinic acid는 21.6 ppm, maleic acid는 2.3 ppm, malic acid는 38,691 ppm, pyroglutamic acid는 101 ppm, citric acid는 3,330.5 ppm, 그리고 glutaric acid는 흔적량 검출되어 오미자에 주된 유기산은 malic acid와 citric acid임을 알 수 있었고 총 유기산 함량은 42.149mg% 였다.

2. 페놀화합물

가. 총페놀함량분석

Folin-Denis법에 따라 총페놀함량을 측정하고 그 함량을 tannic acid로 환산한 결과, 1.560%로 나타났다.

나. 페놀화합물의 HPLC

Fig. 1.의 방법에 의해 분획한 오미자의 유리페놀산, 페놀산 Ester 및 불용성결합형 페놀산획분 및 10종의 표품에 대해 HPLC를 실시하여 구성페놀산을 확인한 결과는 Table 1.과 같다. 3획분 모두 chlorogenic acid의 함량이 가장 높게 나타났으며, Coumalic acid, gentisic acid의 순이었으나, 유리페놀산 획분에서 Gentisic acid의 함량이 다른 획분에 비해 높게 나타나는 것은 특이하였다.

3. 지 질

가. 지질함량

권 등(1987)의 방법에 따라 SACC에 의해 중성지질, 당지질 그리고 인지질로 분획하여 각 획분에 대하여 무게를 측정한 결과, 건물 1g당 중성지질은 120.7, 당지질은 35.8 그리고 인지질은 4.0mg 함유되어 있었고 총 지질함량은 160.5mg/g dry weight이었다.

나. 지질획분별 구성지방산의 함량

Metcalfe 등(1966)의 방법으로 유도체화하고 이 등(1988)의 방법으로 GC분석을 실시하여 구성지방산의 함량을 측정한 결과는 Table 2.와 같다. 불포화지방산 중에서는 linoleic acid와 oleic acid가 많았으

Table 1. Contents of phenolic acid in each phenolic compounds separated from *Schizandrs chinensis*. (unit : ppm)

Fractions	CI	CF	GE	CO	CH	FE
Free phenolic acids	1.84	-	96.76	58.44	167.71	9.36
Soluble phenolic acid ester	-	-	22.36	-	357.97	4.06
Insouble, bound phenolic acids	8.44	-	18.53	46.70	302.04	10.77

* CI : cinnamic acid, CF : caffeic acid, GE : gentisic acid, CO : coumalic acid, CH : chlorogenic acid, FE : ferulic acid, - : trace

Table 2. Contents of fatty acid in each lipid fractions separated from *Schizandra chinensis*. (unit : ppm)

Fatty acid	Netural lipids	Glycolipids	Phospho lipids
Caprylic acid	169	25	2
Capric acid	2,178	29	5
Lauric acid	358	3	9
Myristic acid	8	10	16
Myristoleic acid	3	6	trace
Palmitic acid	9,888	984	trace
Palmitoleic acid	trace	7	trace
Oleic acid	2,687	139	5
Linoleic acid	29,364	13,368	2,852
Linolenic acid	322	248	16
Eicosenoic acid	131	3	2

Table 3. Composition of Essential oils in *Schizandra chinensis*.

Rt	Compounds	Rt	Compounds
19.442	Selina-3,7(11)-diene	29.516	δ-Selinene
21.073	trans-Caryophyllene	29.893	(+)-Isobicyclogermacrene
21.255	1H-3a,7-Mrthanoazulene, 2,3,4,7,8,	31.143	Caryophylla-2(12),6-dien-5-one
	8a-hexahydro-3,6,8,8-tetram	33.588	Cyclopentene,1,3-dimethyl-2-(1-methylethyl)-
21.542	α-Longipinene	35.024	Aristolone
22.028	Tricyclo[3,3,0,0E4,6]octan-3-one,6-methyl-	36.152	2-Naphthalenecarboxylic acid, 8-ethenyl-
22.661	Calarene		3,4,4a,5,6,7,8,8a-oct
22.767	β-Bisabolene	36.267	Benzene,1,4-dimethyl-2,5-bis(1-methylethyl)-
23.031	α-Cubebene	36.854	Tricyclo[3,2,1,0E2,8]Octan-7-one, -
23.247	β-Chamigrene		6-methyl-6(2-methyl-2-prop
23.955	(-)-β-Acoradiene	38.457	1,2,3,3a,5,6,6a,7-Octahydro-1,
24.337	β-Himachalene		3a,6-trimethyl-4H-cyclopent[d]i
24.519	1,2,2-trimethyl-1-(ρ-tolyl)-cyclopentane	39.496	2H-1-Benzopyran, 3,4-dihydro-2-methyl-
25.129	α-Copaene	46.430	Benzeneacetic acid, α,
25.390	α-Chamigrene		3,4-tris[(trimethylsilyl0oxy]-t
25.911	N-(ρ-tolyl)-acrylic acid amide	50.857	Tetracosamethylcyclododecasiloxane
		52.420	1,1,3,3,5,5,7,7,9,9,11,11,13,13,15,
			15-hexadecamethyl-octasilo

며, 포화지방산 중에서는 palmitic acid와 capric acid의 함량이 많았다. 불포화지방산이 포화지방산보다 함량이 3배 정도로 많아 오미자의 지방산 조성이 상당히 우수함을 시사하여 주었다.

4. 정유성분

정유성분은 주성분이 terpene류로서 특히 monoterpene과 sesquiterpene이 90% 이상을 차지하고 있으며, 예로부터 약리작용으로 인하여 민간요법 및 제약 그리고 방향을 가진 성분이 많아 향료산업에서 널리 사용되는 성분이다. 이러한 정유성분을 분석하고자 건조 오미자를 수증기증류하고, 얻어진 정유성분을 diethylether로 용매분획을 이용하여 추출, 농축하고 GC/MS분석을 실시한 결과는 Table 3.과 같다. 주로 발견되는 정유성분으로는 caryophyllene, calarene, cubebene, acoradiene 그리고 β-himachalene

등의 성분이 발견되었다.

적 요

오미자를 대상으로 성분분석을 실시한 결과는 다음과 같다.

1. 유기산함량은 42.179mg%였으며, 주로 함유되어 있는 유기산은 malic acid와 citric acid로 각각 33,691ppm과 3,330.5ppm이었다.

2. 총페놀함량은 1.560%였으며 주로 페놀산 Ester와 불용성결합형 페놀산이 함유되어 있었고 구성페놀산은 chlorogenic acid, coumalic acid, gentisic acid의 순으로 함유되어 있었다.

3. 총지질함량은 160.5mg/g 건물량 였으며 주로 중성지질이 많았고 불포화지방산이 포화지방산보다 3배 정도 많이 함유되어 있었으며, 불포화지방산 중에서는 linoleic acid와 oleic acid가 주로 함유되어 있었고, 포화지방산으로는 palmitic acid가 가장 다량 함유되어 있었다.

4. 정유성분으로는 caryophyllene, calarene, cubebene, acoradiene 그리고 β-himachalene 등의 성분이 발견되었다.

감사의 글

본 연구는 농림수산특정과제의 일환으로 이루어진 연구이기에 관계된 분들에게 감사를 표한다.

인용문헌

Krygier, Z., F. Sosulski and L. Hogge. 1982. Free, Esterified, and Insoluble-Bound Phenolic Acids. 1. Extraction and Purification Procedure. J. Agric. Food Chem. 30:330-334.

Metcalfe, L. D., Schmitz, A. A. and Pelka, J. R. 1966, Rapid preparation of fatty acid esters from lipids for gas chromatographic analysis. Anal. Chem., 38(3):514-515.

권용주, 엄태붕, 송근섭, 김충기, 이태규, 양희천. 1987. 강낭콩의 지방질 분석. 한국식품과학회지 19(6):528-532.

김경임, 남주형, 권태완. 1973. 오미자의 일반성분, 유기산 및 anthocyanin 색소에 관하여. 한국식품과학회지 5(3):178.

김만욱, 위재준, 박종대. 1987. 인삼의 유리페놀성 분획 중 Phenolic acid의 순수분리 동정. 한국식품과학회지 19:392-396.

김태정. 1996. 한국의 자원식물. 서울대학교 출판부, p 297.

노혜원, 도재호, 김상달, 오훈일. 1983. 저장상대습도가 백삼품질에 미치는 영향. 한국식품과학회지 15(1):32.

서화중, 이명렬, 황경숙. 1987. 오미자 추출물이 Alloxan부하가토의 혈청성분에 미치는 영향. 한국영양식량학회지 16(4):262.

양회천, 이종문, 송기방 1982. 재배오미자의 anthocyanin과 그 안정성에 관하여 한국식품과학회지 25(1):35.

오상룡, 김성주, 민병용, 정동효. 1990. 구기자, 당귀, 오미자, 오갈피 추출물의 유리당, 유리아미노산, 유기산 및 타닌의 조성. 한국식품과학회지 22(1):76.

이정숙, 이미경, 이성우. 1989. 오미자의 부위별 일반성분과 무기질 함량에 관한 연구. 한국식문화학회지 4(2):173.

이정숙, 이성우. 1989 a. 오미자의 부위별 유리당, 지질과 비휘발성 유기산 조성에 관한 연구. 한국식문화학회지 4(2):177.

_____. 1989 b. 오미자 부위별 총아미노산과 유리아미노산 조성에 관한 연구. 한국식문화학회지 4(2):181.

_____. 1990. 오미자 열매의 물추출물이 알콜대사에 미치는 효과. 한국식문화학회지5(2):259.

이정희, 이서래. 1994. 국내산 식물성 식품중 페놀성 물질의 함량분석. 한국식품과학회지 26:310-316.

이희자, 이현주, 변시명, 김형수. 1988, 현미와 백미의 지질함량 및 중성지질의 조성에 관한 연구. 한국식품과학회지 20(4):585-593.

정보섭, 신인교. 1990. 圖解 鄕藥(生藥)大事典(植物篇), 永林社, p 473.

현규환, 임준택, 김학진. 1997. 남부지방 서식식물의 유용물질 탐색 I. 지질 및 탄화수소. 한국자원식물학회지 10(4):324-333.

(접수일 2002. 1.13)
(수락일 2002. 2. 7)