

정제방법에 따른 저온추출 죽력의 특성비교

오영준 · 김해진¹ · 황병길² · 김선민 · 장경선^{2*} · 김재창

동신대학교 식품생물공학과, 1: 환경공학과, 2: 한의학과

Property Comparison of Purified Bambusae Caulis in Liqamen extracted at low temperature

Young Jun Oh, Hae Jin Kim¹, Byung Gil Hwang², Seon Min Kim, Kyoeng Seon Jang^{2*}, Jae Chang Kim

Department of food & biotechnology, 1: Department of Environmental Engineering, 2: Department of Oriental Medicine, Dongshin University

Jookrhyuk (Bambusae Caulis in Liqamen) was extracted at low temperature (100°C - 160°C) and purified by adsorption and distillation and their physicochemical properties were compared. In case of colour among all Jookrhyuk samples the L value appeared to be higher in the purified Jookrhyuk, and the b value appeared to be higher in crude Jookrhyuk. Purified Jookrhyuk showed much lower level of total sugar and tar contents than crude Jookrhyuk. A considerable reduction in concentration of methanol and phenolic compounds was achieved by purification process, whereas the content of acetic acid was increased. Therefore it was suggested that adsorption and distillation could be used as one of effective purification methods of various Jookrhyuk samples.

Key words : Jookrhyuk(Bambusae Caulis in Liqamen) extracted at low temperature, purification process, properties

서 론

대나무(왕대, *Phylloachys bambuoides*)는 벼과(*Gramineae*)에 속하는 多年生植物로 우리나라, 중국 등 각지에서 재배되고 있다^{1,2}. 대나무를 고온으로 가열하여 얻어지는 竹歷은 氣味가 甘·寒·無毒 하고 淸熱, 瀉火, 潤燥, 行痰, 養血, 補陰의 효능을 지니고 있어³ 火(熱), 陰虛 등을 주 원인으로 하는 고혈압 및 당뇨병 치료에 적극적으로 활용하는 것이 가능하다⁴. 竹歷에 대한 최근의 연구는 이⁵, 김⁶, 정⁶, 강⁷, 이⁸, 정⁹, 손¹⁰, 장¹¹, 장¹² 등의 심장, 혈압, 해열, 혈당에 관한 실험적 연구로 그 유효성이 보고되고 있다. 국내산죽력은 채취하는 제조공정에 따라 두종류로 대별된다. 첫 번째는 전통적인 제조공정으로 푸른대나무를 항아리에 넣어 땅속에 묻어놓은 후 쌀겨를 연료로 사용하여 100°C ~ 160°C가 되도록하여 1~8시간동안 가열하면서 대나무액을 얻는 방법이며,¹³ 두 번째는 전통황토가마에 대나무를 넣어 900°C ~ 1000°C 이상 고온가열하여 대나무숯과 그 부산물로 대나무액을 얻는 방법이다¹⁴. 이렇게 얻어진 죽력은 표준화된 정제공정이나 규격화된 제품화공정을 거치지 않고 바로 한방치료제로 사용되고 있다. 죽력에는 초산을 주성분으로 하여 200수십종류의 다양

한 성분을 함유하고 있는데 그 중에는 tar성분, methanol, carbonyl compounds, phenolic compounds 등 유해성분과 활성 물질들을 함유하고 있다. 竹歷은 單獨服用을 피하고 生薑汁 또는 茯苓과 함께 배합하여 服用하도록 되어있으며 單獨服用시에는 소량씩 服用토록 明示되어있어 毒性이 있음을 示唆해주고 있다¹⁵. 따라서 본 실험에서는 저온(100°C ~ 160°C)에서 추출한 죽력을 시료로하여 흡착제를 처리한 다음 상압단식 증류기에서 증류하여 얻어진 정제죽력과 규격화된 제품으로 허가되어 판매 유통되는 한림제약죽력의 물리·화학적 특성을 비교 관찰하여 유해 물질감소에 有意한 결과를 얻었기에 보고하는 바이다.

재료 및 방법

1. 실험재료

본 실험에 사용한 죽력 시료는 저온 (100°C ~ 160°C)에서 추출한 담양산 (Damyangsan) 죽력, 그리고 이를 흡착, 탈색한 후 증류법에 의하여 얻어진 정제죽력¹⁶을 각각 담양산-C (Damyangsan-C)와 담양산-D(Damyangsan-D)로 하고 대조·분석실험으로 한림제약죽력을 사용하였다.

2. 물리·화학적 특성분석

1) 용해타르

* 교신저자 : 장경선, 전남 나주시 대호동 252, 동신대학교 한의과대학

E-mail : jangdol@red.dongshinu.ac.kr Tel : 061-330-3521

· 접수 : 2002/04/03 · 수정 : 2002/05/18 · 채택 : 2002/05/31

600℃ 전기로에 증발접시를 충분히 건조시킨 후 여기에 축력액 약 20g을 넣었다. 아스베스트가 설치된 가스 버너상에서 타지 않도록 하여 증발접시상의 액을 남김없이 건조시킨 후 이를 용해타르로 하였다. 용해타르 측정 후 시료를 전기로에 600℃로 1시간 방치하여 용해타르가 완전히 회화된 것을 작열잔사로 하였다.

2) 투명도, 당도

투명도는 전처리한 축력을 분광광도계(SHIMADZU, UV1061)를 사용하여 680nm에서 흡광도를 측정하여 구하였다. 당도는 Hand Refractometer(ATAGO NI, Brix 0 ~ 32%)를 사용하였다.

3) pH, 비중

pH는 pH 전용의 측정장치인 METTER TOREDO 320 pH meter를 이용하여 측정하였으며, 비중은 1.000~1.060수치의 표준비중계를 사용하였다.

4) 색도 (Hunter's Color value)

색도는 SpectroColorimeter(Color techno system corporation, JX-777, Japan.)를 이용하여 L, a, b 값을 3회 측정하여 평균값을 구하였다. 이때 표준색도값은 백색판을 기준으로 L=98.27, a=+0.25, b=+0.32 이다.

5) 유기산 함량

총유기산 함량은 축력 20ml, 50ml 증류이온교환수 및 지시약으로서 페놀프탈레인 용액을 넣고 0.1N NaOH용액으로 중화적정을 실시하였다. 총유기산 함량은 pH가 8.15일 때를 기준으로 하여 계산하였으며, 표준 물질은 초산으로 하였다.

6) 메탄올

메탄올 함량은 blank용으로 1ml의 증류수를 넣은 flask와 시료 1ml를 준비한 flask를 ice bath에서 20분간 냉각한 후 각 flask에 2ml-KMnO4 용액을 넣어 15분간 ice bath에서 냉각하였다. 냉각된 농도별 sample을 1ml 첨가해서 ice bath에서 30분 방치하였다. NaHSO3로 탈색시킨 다음 1ml 5% 용액을 첨가한후 15ml H2SO4를 천천히 흔들면서 첨가하여 70℃ water bath에서 15분간 반응시킨 후 완전히 냉각시켜 증류수를 넣어 총량이 50ml가 되게 한다. 파장 575nm에서 흡광도를 측정하여 구한 후 0.2~1.0mg/ml 메탄올 표준용액을 사용하여 구하여진 검량선을 이용하여 메탄올 함량을 계산하였다. 메탄올 검량선은 Fig. 1에 나타내었다.

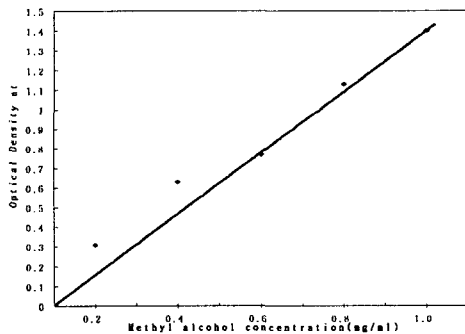


Fig. 1. Calibration curve for determining methyl alcohol

7) 페놀화합물

Phenolic compound 함량은 대조군 1ml의 증류수를 넣은

flask와 시료 1% 수용액 5ml를 준비한 flask에 1ml-0.05% Cupric sulfate solution(CuSO4 · 5H2O), 5ml-Borate buffer와 0.1ml-BQC Reagent를 넣어 10분간 암발색 시킨 후 10ml 1-butanol을 천천히 가하여 700rpm에서 5분간 원심분리 하여 얻어진 상등액을 취하여 파장 610nm에서 blank point을 맞춘 후 흡광도값을 구한 후 표준용액(2,6-Dimethoxyphenol solution in the range of 1-20µg/ml)을 사용하여 구하여진 검량선을 이용하여 Phenolic compound 함량을 계산하였다. Phenolic compound 검량선은 Fig. 2에 나타내었다.

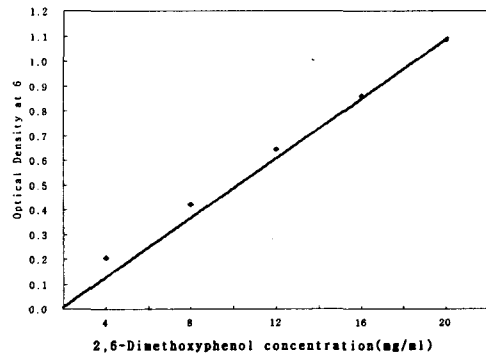


Fig. 2. Calibration curve for determining 2,6-dimethoxyphenol

8) 중금속 분석

축력액중의 무기 중금속을 ICP를 이용하여 분석하였다. 시험에는 ICP-AES (JY138ULTRANE)를 이용하였으며, 분석 조건은 integration times 10 seconds, mode 4, calculation 3pts, argon coolant 유속은 P1= 12 mL/min. argon carrier 유속은 G1= 0.2mL/min, Nubilizer 유속은 0.6 mL/min으로 분석하였다.

9) GC-MS 분석

축력액중의 유기물 조성을 GC-MS를 이용하여 분석하였다. 시험에 사용한 GC-MS는 Shimadzu QT5050(column : 0.22mm, 60m, film thickness 0.26µm)를 이용하여 오븐 온도를 40℃에서 2분간 유지 시킨후 220℃ 까지 5℃/min의 속도로 승온하였다. 주입구의 온도는 250℃, 검출기의 온도는 300℃, 헬륨 유속은 2.4 mL/min으로 하였으며, split ratio는 50으로 하였으며, 시료 주입량은 1.0µl로 하였으며, TCD 검출기와 시판품의 테스트 라이브러리 데이터를 이용하여 화합물을 추정하였다.

결과 및 고찰

1. pH, 색도 비중 및 투명도

저온(100℃~160℃)에서 추출한 담양산축력을 구입하여 이전 논문(16)에서 보고한 정제방법 중 가장 유효한 방법¹⁶⁾인 C방법과 D방법으로 흡착증류하여 얻어진 정제축력을 각각 담양산축력-C(Damyangsan-C), 담양산축력-D(Damyangsan-D)로 하고 대조군으로는 한림제약축력을 사용하였다. 축력의 pH, 비중, 투명도 및 색도값은 Table1에 나타내었다. 정제하지않은 담양산축력C나 한림제약 축력은 비슷한 값을 나타내었고, 정제된 담양산축력의 pH는 각각 2.32, 2.30로 낮은편이었다. 정제된 담양산축

력-C, D는 미정제담양산축력과 한림제약축력에 비하여 투명도가 매우 높은 것을 관찰할 수 있었다. 색도 및 정제된 담양산축력-C, D는 색이 매우 백색에 가깝고 황색은 약하게 나타났다.

Table 1. pH, transparency and Hunter's color values of Joockrhuyk obtained from the different kinds of purification methods.

Joockrhuyk	pH	specific gravity	O · D at 660nm	Hunter's color values		
				L	a	b
Damyangsan	2.55	1.020	0.220	41.32	41.15	40.90
Damyangsan-C	2.32	1.008	0.040	87.64	-2.31	13.64
Damyangsan-D	2.30	1.008	0.048	86.50	-3.44	18.84
Hanlimjejak	2.53	1.012	0.122	65.42	20.25	76.52

2. 유기산, 당도 및 용해 타르 함량비교

저은 추출축력과 이를 흡착증류한 정제축력의 유기산, 총당 및 용해타르 함량을 조사분석한 결과를 Table 2에 나타내었다. Table 2에 나타난 유기산 함량은 정제축력중 담양산-D가 4.21%, 한림제약축력이 3.90 값을 보여주어 담양산미정제축력의 6.09와 정제담양산축력-C의 6.17보다 매우 낮은 값을 나타내었다. 총당 함량은 정제담양산축력이 미정제담양산축력보다 3배정도 감소됨을 알 수 있었고 용해타르함량의 함량은 거의 100배이상 감소하는 것을 관찰할 수 있었다.

Table 2. organic acids, total sugars and tar content of Joockrhuyk obtained from the different kinds of purification methods.

Joockrhuyk	organic acids(%)	total sugars (Brix,%)	tar(%)
Damyangsan	6.09	8.0	1.34
Damyangsan-C	6.17	3.1	0.012
Damyangsan-D	4.21	2.3	0.015
Hanlimjejak	3.90	4.7	0.52

3. 메탄올 및 페놀 함량 비교

메탄올과 페놀성화합물의 분석결과 Table 3을 보면 정제담양산축력-C의 메탄올함량이 0.86mg/ml로 가장 낮은 값을 나타내었다. Table 3에 따라서 본 실험에서는 미정제담양산축력을 흡착과 증류법으로 정제하였을 경우 뚜렷하게 메탄올과 페놀함량이 감소되는 경향을 확인할 수 있다.

Table 3. methanol and phenolic compounds content of Joockrhuyk obtained from the different kinds of purification methods.

Joockrhuyk	methanol(mg/ml)	phenolic compounds(mg/ml)
Damyangsan	1.34	3.80
Damyangsan-C	0.86	0.58
Damyangsan-D	1.10	0.85
Hanlimjejak	0.92	13.21

4. 중금속 분석결과 및

축력시료의 유해금속과 유익한 금속의 함량을 ICP를 이용하여 As, Se, Zn, Fe, Cu, Mn, Cr, Al, Hg, Ca, Si, Mg, Ca, Na, K,

Ge, Ga를 분석하였다. 유해성분인 As, Pb, Hg 등은 모든 시료에서 검출되지 않았으며, 유익하다는 Se, Ge, Ga 역시 본 연구에서는 검출되지 않았다. Mg, Ca, Na, K 등의 이온성 금속이 일정량 포함되어 있었으며 Fe, Al, Si 등은 제조과정에서 포함된 것으로 사료된다. 미정제 담양산축력과 한림제약축력에 비하여 흡착과 증류법에 의하여 정제된 담양산 축력에는 그 함량이 급격히 감소함을 알 수 있다.

Table 4. Element contents of Joockrhuyk obtained from the different kinds of purification methods.

Element	Joockrhuyk (unit : ppm)			
	Damyangsan	Damyangsan-C	Damyangsan-D	Hanlimjejak
As	ND	ND	ND	ND
Se	ND	ND	ND	ND
Zn	1.370	3.920	0.400	0.480
Pb	ND	ND	ND	ND
Fe	30.50	0.090	4.980	5.660
Cu	ND	ND	ND	ND
Mn	2.56	ND	ND	1.65
Cr	0.090	ND	ND	1.65
Al	6.920	0.360	0.450	0.700
Hg	ND	ND	ND	ND
Si	8.540	0.920	1.010	1.640
Mg	27.90	0.310	0.260	6.770
Ca	57.80	11.00	2.200	7.090
Na	9.970	0.380	0.370	6.590
K	366.0	0.380	0.390	67.80
Ge	ND	ND	ND	ND

ND : non detected

Table 5. Chemical constituents of Joockrhuyk obtained from the different kinds of purification methods. (unit : ppm)

Rt	Chemical Name	Damyangsan	Damyangsan-C	Damyangsan-D	Hanlimjejak
1	2.68 Cyclobutanol	0.4	2.18	1.09	1.19
2	2.90 Acetone	0.5	-	-	2.49
3	3.07 Formic acid	3.74	-	-	5.32
4	3.39 Ethenylester	-	-	-	0.82
5	4.22 Acetic acid	53.6	91.15	90.61	54.09
6	4.80 Propanoic acid	-	-	-	0.21
7	6.56 1-hydroxy-12-butanon	0.60	0.98	0.91	0.91
8	8.58 Furfural	3.71	0.85	1.44	5.26
9	10.86 Cyclopropyl carbinal	0.99	-	-	0.49
10	11.43 2-cyclopenten-1-one	-	-	-	0.40
11	14.93 Phenol	2.00	0.62	0.80	1.56
12	16.09 3-methyl-1,2-cyclopentenedione	1.16	-	-	1.04
13	17.36 Butyric acid	-	-	-	0.30
14	18.22 Mequinol	0.37	-	-	0.78
15	18.47 2-methoxy-phenol	2.24	-	0.38	2.21
	19.43 2-cyclopente-1-one	0.32	-	-	0.26
	21.27 3-ethyl-butanal	0.71	-	-	0.50
	22.03 2-methoxy-4-methyl phenol	-	-	-	0.67
	22.24 2-methoxy-4-methyl phenol	1.77	-	-	0.97
	23.99 Resorcinol	-	-	-	0.35
21	26.50 3-nitro-phenol	2.77	-	-	2.21
22	29.40 o-hydroxy benzoic acid	0.46	-	-	1.45

5. 유기물 분석결과

죽력의 유기물 분석에는 GC-MS를 이용하였다. 대부분의 성분 분석에는 MS 라이브러리 데이터를 사용하였다. 초산과 페놀 유도체를 주류로 하여 약 300 여종의 혼합물이 포함되어 있었다. 시험에서 구한 크로마토그램을 Fig. 3 에 도시하였으며, 0.1% 이상의 성분에 대하여 상대적 성분 함량을 요약하여 Table5 에 나타내었다. Table 5 에서 보는 바와 같이 알코올류, 케톤류, 알데하이드류 등이 일부 포함되어 있었으며 이들의 종류와 함량은 죽력의 제조 방법과 정제 방법에 따라 매우 다양하였다. 주성분은 초산과 페놀 유도체가 주류를 이루고 있으며, 정제담양산죽력 시료에서 비교적 부탄올과, 초산, 페놀 유도체만이 존재하는 것으로 나타났으며 정제가 계속됨에 따라 초산의 상대적인 함량은 증가되는 것으로 나타났다.

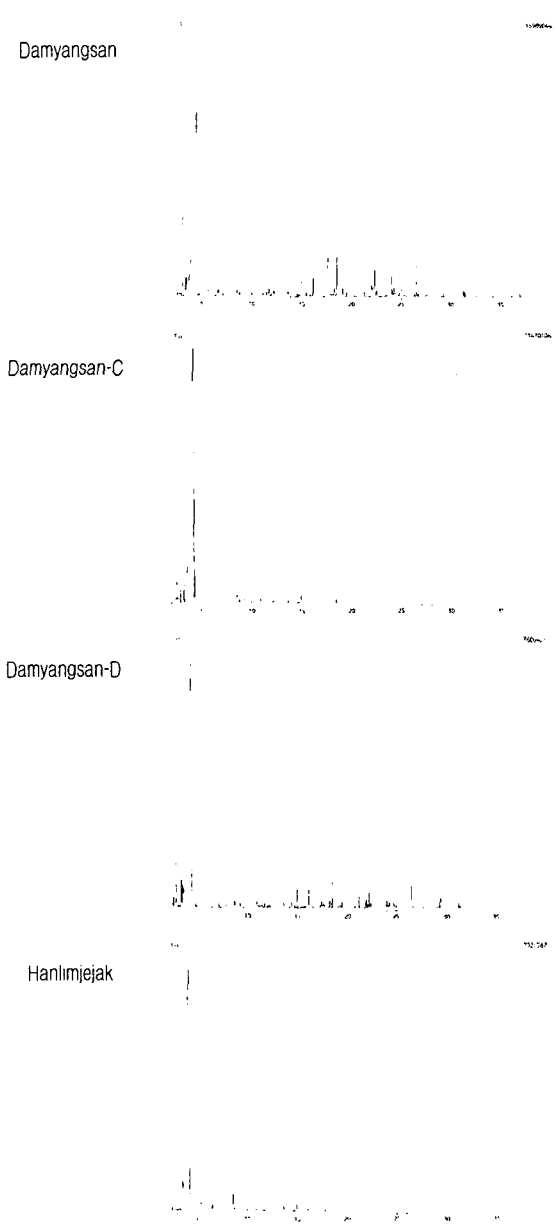


Fig. 3 GC-Mass chromatograms of Joochrhyuk(Bambusae Caulis in Liquamen) on distilling & refining condition

결 론

본 실험에서는 국내에서 유통되는 죽력제품 중 저온(100℃ ~ 160℃)에서 추출된 죽력(담양산죽력)을 흡착 및 탈색제(활성탄, 규조토)로 전처리한 조죽력시료를 상업에서 증류하여 추출되는 유출액 중 초류분과 후류분 10%를 제거하여 얻어지는 정제죽력(중류액)의 물리화학적 성질을 시중에서 정제 시판되고있는 한림제약죽력과 미정제죽력(담양산죽력)과 비교한 결과는 다음과 같다.

정제된 담양산 저온추출죽력의 투명도(L값)가 미정제담양산죽력과 한림제약죽력보다 뚜렷히 높았고, 갈색도(b값)는 정제죽력이 가장 낮은 값을 보여주었다. pH,비중에는 약간의 유의성있는 차이를 보여주었고, 총유기산, 총당, 용해타르함량은 정제죽력이 미정제담양산죽력과 한림제약죽력보다 수치가 확연히 감소하였다. 메탄올, 페놀성분, 금속성분도 정제 전보다 정제 후가 그 값이 크게 감소함을 알 수 있었다. Acetic acid와 cyclobutanol 함량은 정제된 죽력이 미정제죽력과 한림제약죽력보다 높은 함량을 나타내었다.

위와 같은 결과를 통하여 저온에서 추출된 죽력(담양산죽력)은 흡착과 증류법을 이용하여 유해성분이 감소되고, 제품규격¹⁷⁾에 맞는 죽력으로 정제가 가능함을 확인할 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 2001년도 보건복지부 한방치료기술연구개발사업의 학술연구비에 의하여 수행된 연구결과와 일부이며, 지원에 감사드립니다.

참고문헌

1. 韓大錫, 劉時明 : 本草學, 東明社 pp. 74-75, 1964.
2. 陸昌洙, 安德均 : 現大本草學, 高文社 pp. 459-460, 1972.
3. 辛民教 : 臨床本草學, 서울, 南山堂, pp. 128-132,169,221. 1998.
4. 이경섭 : 죽력탕 가미죽력탕이 혈압 및 혈당에 미치는 영향, 경희대 박사학위논문, 1980.
5. 김상수 : 죽력이 흰쥐 적출심장에 미치는 영향, 경희대 박사학위논문, 1998.
6. 정태호 : 추석 및 죽력이 백서의 혈압강하에 미치는 영향, 대전대 석사학위논문, 1995.
7. 강태운 : 죽어 죽엽 및 죽력이 고지혈증에 미치는 영향, 대전대 석사학위논문, 1995.
8. 이춘우 : 죽력탕 및 죽력양즙탕이 발열백서의 해열에 미치는 영향, 원광대 석사학위논문, 1985.
9. 정현우 : 죽력이 T-lymphocytes 및 복강 Macrophage에 미치는 영향, 대한한방내과학회지 18(2), 1997.
10. 孫錫慶 : 십선혈 침자와 죽력의 병용이 백서의 혈압강하에 미치는 영향, 경희한의대논문집, 4권, 서울, pp. 27-38, 1981.
11. 장인규, 홍남두 : 竹歷의 독성시험 및 약효학적 연구, 대한한방내과학회, 한방내과학회지, 2(1), pp.83-201, 1985.
12. 장경선, 최찬현, 정동주 : 대나무 숲 제조과정에서 나오는 竹

- 歷이 Streptozotocin으로 誘發된 糖尿 생쥐에 미치는 影響 (II), 동역생리병리학회지, 15(3):469-472, 2001.
13. 강대주 : 죽력 추출 방법 및 추출 장치, 대한민국특허공개번호 98-066871.
 14. 김매송,김정식,정현창 : 목초액제조장치 및 제조방법, 대한민국특허공개번호, 2000-0021122.
 15. 赤松金芳 : 和漢藥 醫齒藥出版株式會社, pp. 648, 1980.
 16. 김해진, 김선민, 오영준, 정기상, 장경선 : 정제방법에따른 죽력의 특성연구(I), 동역생리병리학회지.15(3),pp.473-476, 2001.
 17. 임업연구원 보고서 : 목초액규격, 임업연구원보고서 제2001-1호, 2001.
 18. 거성바이오(왕성호) : 기초목초액에 함유된 유해성분의 제거 방법, 대한민국특허공개번호 1998-0000522.
 19. 구창섭, 문성필, 박상범, 권수덕 : 장기간 숙성에 따른 목초및 죽초액의 이화학적 변화, 한국목재공학회 춘계학술대회 논문집, pp. 288~291, 2001.
 20. 문성필, 구창섭, 박상범, 권수덕 : 3종류의 탄화로에서 얻어진 죽초액의 특성, 한국목재공학회 춘계학술논문집, pp. 252~257, 2000.
 21. 한국식품공업협회 : 스모크향 성분분석, 식품첨가물공전, 2002.
 22. 김효선, 양영택, 정용현, 고정심, 강영주 : 좁쌀약주의청징화, 한국식품과학회지, 24(1), pp.101-3.1992.