

산초열매의 채집 시기별 일반성분, 지방산 및 정유성분 조성 변화

배성문*[†] · 진영민* · 정은호* · 김만배* · 신현열* · 노치웅* · 이승철**

*경남농업기술원, **경남대학교 식품생명학과

Studies on Proximate Composition, Fatty Acids and Volatile Compounds of *Zanthoxylum schinifolium* Fruit According to Harvesting Time

Sung Mun Bae*[†], Young Min Jin*, Eun Ho Jeong*, Man Bae Kim*, Hyun Yul Shin*, Chi Woong Ro* and Seung Cheol Lee**

*Gyeongnam Agricultural Research and Extension Services, Jinju 660-985, Korea.

**Department of Food Science and Biotechnology, Kyungnam University, Changwon 631-701, Korea.

ABSTRACT : Biological characteristics of 5 *Zanthoxylum schinifolium* (Zs) fruits such as Z1 (early August), Z2 (middle August), Z3 (middle September), Z4 (early October) and Z5 (middle October) according to harvesting time were evaluated. As fruits ripened, average weight of Zs increased from 4.8 mg (Z1) to 50.7 mg (Z5), while moisture contents decreased from 74.6% (Z1) to 55.2% (Z5). Crude fat contents of the fruits during ripening increased from 1% (Z1) to 10.6% (Z5). The major fatty acids in Zs were palmitic (C16:0), palmitoleic (C16:1), oleic (C18:1), and linoleic (C18:2) acids. Linoleic acid (C18:2) was a main fatty acid in Z1 and Z2, whereas oleic acid (C18:1) was found as a main one in the other Zs. The ratio of unsaturated fatty acid to total fatty acids increased from 60% (Z1) to 80% (Z3~Z5) during ripening. Among ripening stages, Z4 had the highest contents of total fatty acids (3,355 μ g/g) and total unsaturated fatty acids (2,753 μ g/g). Forty six volatile compounds in Zs were also identified. The major volatile compounds were α -pinene, β -myrcene, β -ocimene, 2-nonanone, estragole, 2-undecanone, and β -caryophyllene. Major volatile components of Z1 were β -ocimene (20.8 peak area %) and α -pinene (9.7 peak area %). In Z2, estragole (30.1 peak area %) was a main volatile compound, but the contents of α -pinene (0.4 peak area %), β -myrcene (0.3 peak area %), and β -ocimene (0.6 peak area %) were lower than those in Z1. Especially, estragole used as perfumes and as a food additive for flavor was drastically increased to 91.2 (Z3) and 92% (Z4) as fruits ripened.

Key Words : *Zanthoxylum schinifolium*, Harvesting Time, Fatty Acid, Volatile Compound

서 언

산초나무 (*Zanthoxylum schinifolium*)는 우리나라를 비롯한 중국, 일본, 대만 등의 동북아시아에 주로 자생하는 운향과 (Rutaceae)의 산초나무속 (*Zanthoxylum* Linne) 식물로 전세계적으로 105종이 있으며 이중 64종이 향신료로 이용되고 있으며, 우리나라에는 6종이 자생하고 있다. 대표적인 산초나무속 식물로는 화초나무 (*Zanthoxylum bungeanum* Maxim.)와 산초나무 (*Zanthoxylum schinifolium* Sieb et Zucc), 초피나무 (*Zanthoxylum piperitum* DC.)가 있다 (Jeong and Shin, 1990). 산초나무는 예로부터, 건위, 소염, 이노, 구충제, 위하수증, 위장확대 등에 유용하며, 식욕증진, 치통, 신경통, 저혈압증, 냉증, 참식증, 요로결석, 지사제, 감기, 증풍치료 등에 이용되어왔다 (Lee, 1998; Lee, 1996). 민간에서는 8~9월 경의 어

린 산초열매를 이용하여 산초장아찌, 술 등 식품류로 이용하고 있으며, 10월 전후 성숙된 열매는 과피를 제거하고 착즙한 산초유의 형태로 이용하는데, 위장병, 기관지 천식의 치료의 목적으로 이용하고 있다.

최근, 약초의 특정 약리성분이나 생리활성성분이 가장 많이 생산되는 시기를 구명하여 약초생산에 이용하고 있는데, 최 등 (2009)은 인삼 잎의 총사포닌함량은 4월 15일에 비해 한 달 뒤 5월 25일의 함량이 약 9배 증가한 것을 보고한 바 있고, 장 등 (2008)은 4월에서 7월사이의 선학초 전초의 향산화 활성은 7월이 가장 높아 채취시기별로 향산화 활성이 다름을 보고한바 있다. 산초열매의 경우에도, 산초유로 이용되는 10월경의 성숙된 산초열매에는 oleic acid와 linoleic acid와 같은 불포화 지방산이 다량 함유되어 있는 것으로 밝혀진 바 있으나 열매의 성숙과정중의 변화에 대한 연구는 보고된 바 없다

[†]Corresponding author: (Phone) +82-55-960-5830 (E-mail) smbae@korea.kr

Received 2010 December 20 / 1st Revised 2011 January 19 / 2nd Revised 2011 February 9 / Accepted 2011 February 11

(Cha *et al.*, 2000). 산초에는 다양한 휘발성 성분이 함유되어 있다고 알려져 있다 (Shin *et al.*, 2006). Lee 등 (1998)은 연속증류추출법 (SDE)법을 이용하여 10월 경의 산초열매에서 57종, 산초나무에서 44종의 휘발성 향기 성분을 확인하였으며, 주요 성분으로는 geranyl acetate, geraniol 등이었다고 보고하였다. 또한, Lee 등 (1999)도 산초의 휘발성 성분을 Solid phase micro extraction (SPME)법과 Simultaneous steam distillation and extraction (SDE)법으로 비교하였는데, 그 결과 SPME법에서는 limonene이 가장 많았고, SDE법에서는 geranyl acetate가 가장 많이 함유되어 있어 시료의 추출법에 따라 함유된 정유 성분의 함량 및 조성비가 다르다고 보고하였다. 시기별 산초의 정유 함량을 분석한 결과 산초열매는 9월에 정유 함량이 가장 많았으며, 오히려 8월에 가장 많았으나 이후로 감소하였다고 보고하였다 (Seo, 1994). 대부분의 산초 열매의 정유 성분 분석 연구는 건조된 채로 판매되는 성숙 과실을 대상으로 연구한 결과로서, 산초열매의 성숙 과정 중의 정유 성분의 변화를 관찰할 수는 없었다. 또한, 국내에서 많이 이용되는 초피와 산초나무는 형태적으로 유사한 식물로서, 산초와 초피의 잎과 열매의 향기 성분의 분석 비교, 산초의 재배지역과 생육시기 간의 정유 성분 변이를 분석한 바 있지만 (Cho *et al.*, 2001; Cho *et al.*, 2002; Cho *et al.*, 2003), 열매가 맺히기 전인 6월과 열매가 성숙되기 시작하는 9월의 두 시기만의 분석비교로 열매성숙에 따른 정유성분의 변화를 관찰하기에는 부족한 면이 있다. 최근의 연구결과, 산초나무의 부위에 따라 항산화 (Shin *et al.*, 2006; Jang *et al.*, 2005; Mun *et al.*, 1994), 항균 (Kim *et al.*, 2000; Kim and Han, 1997; Kim *et al.*, 2004), 항암 (Chen *et al.*, 1995; Chang *et al.*, 1997; Jun *et al.*, 2008; Jun *et al.*, 2007) 등 다양한 생리활성이 보고되고 있으며, 이러한 기능성을 이용한 항균치약, 냉동 건조미꾸라지의 저장성 연장, 산초가 들어가는 발효콩 제품인 담두시의 제조에 관한 연구 등 다양한 상품이 개발되고 있다 (Mun *et al.*, 1999; Lee, 2003). 산초열매의 다양한 이용가능성에 비하여 열매의 성숙 정도에 따른 구성 성분의 조성 및 생리활성의 변화에 대한 연구는 미비한 실정이다. 따라서, 본 연구에서는 산초열매가 생성되어 성숙되는 시기인 8~10월 사이에 시기별 5단계로 채집한 산초열매의 일반 성분, 지방산 및 정유 성분의 조성 변화를 분석하고자 한다.

재료 및 방법

1. 실험재료

산초나무 (*Zanthoxylum schinifolium* Sieb et Zucc)의 열매는 2008년 8월부터 10월까지 경남농업기술원약초시험사업장 (경남 함양군)에서 재배된 산초나무의 열매를 본 연구에 사용하였으며, 8월초에 채취한 산초열매를 Z1, 8월 중순에 채취한

산초열매를 Z2, 9월 중순에 채취한 열매를 Z3, 10월 초순에 채취한 열매를 Z4, 10월 중순에 채취한 열매를 Z5로 명명하였다. 채취한 열매는 -40°C 보존하면서 일부 생체시료는 정유 성분 분석용으로 이용하였으며, 나머지는 자연 음건하여 분쇄한 뒤 시험재료로 사용하였다. 냉동 보관된 건조 산초분말 10 g에 95% methanol 50 ml을 가하여 상온에서 24시간 3회 반복 추출하였고, 40°C 에서 감압농축한 뒤 dimethyl sulfoxide (DMSO)에 50 mg/ml 농도로 녹여 실험에 사용하였다.

2. 종자 채취 시기별 외형 특성

결실초기인 8월 초순부터 결실이 완료되는 10월 중순까지 5단계에 걸쳐 열매의 색, 폭, 높이, 무게, 껍질의 두께를 측정하였다.

3. 일반성분

산초열매의 조단백질은 Semi micro kjeldahl법 (Foss digester 2020 and Foss Kjeltec 2400 analyzer, Foss Tecator, Huddinge, Sweden), 수분 함량은 상압가열건조법으로 측정하였고, 조지방은 Soxhlet 법, 회분 함량은 직접회화법으로 분석하였고 모두 AOAC법에 준하는 방법으로 분석하였다.

4. 지방산

건조 산초분말 8 g을 취하고 100 ml의 ether를 가하여 상온에서 24시간 추출한 후, 감압농축하여 추출물을 제조하였다. 농축물을 환적플라스크에 취하고 3 ml의 0.5 N NaOH/MeOH를 가하여 100°C 모래상자에서 10분간 반응시키고, 14% BF_3 3 ml를 넣고 2분간 반응한 후, 5 ml의 hexan을 넣어 1분간 반응시킨 후 상온에서 냉각한다. 포화식염수 15 ml를 가한 뒤 10초간 격렬히 반응시키고 hexan층을 취한 뒤 무수황산나트륨을 가하여 탈수한 뒤 GC (Agilent GC6890, Agilent Technologies, Santa Clara, USA)로 분석하였다. 분석 컬럼은 HP INNOWAX (30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm)을 사용하였고, 이동상은 질소가스를 사용하였으며 이동상의 속도는 1 ml/min으로 하였다. 오븐온도는 150°C 에서 1분간 유지 후, 180°C 까지 1분당 20°C 승온하여 2분간 유지하였고, 230°C 까지 1분당 3°C 승온하여 5분간 유지하였으며, 250°C 까지 1분당 5°C 승온하여 5분간 유지하였다. Injector와 Detector의 온도는 250°C 로 하였다.

5. 정유성분

-40°C 에서 동결 보존된 산초열매를 Head-space법으로 정유 성분을 추출한 뒤 GC-MS (Clarus 600 GC-MS, Perkin Elmer, USA)를 이용하여 분석하였다. 분석 컬럼은 Perkin Elmer Elite-5ms (30 m \times 0.3 mm \times 0.25 μm)로, 이동상은 헬륨 가스를 사용하였고, 이동속도는 1.0 ml/min으로 하였다. 오븐 온도는 40°C 에서 100°C 까지 1분당 10°C 승온한 후 1분간 유지

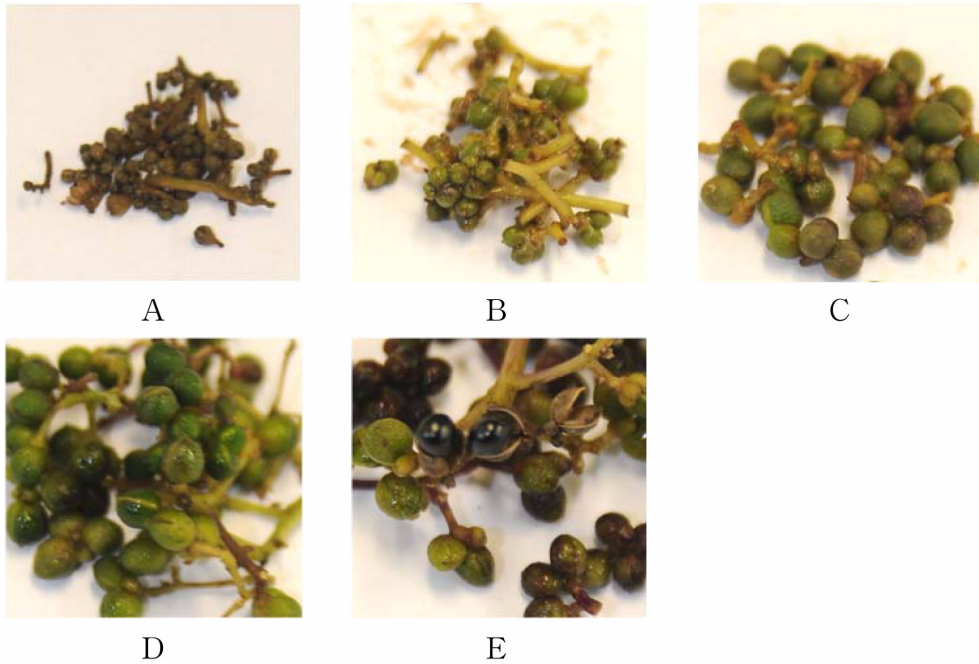


Fig. 1. Shape of *Zanthoxylum schinifolium* fruit according to ripening stages. A : early August, B : middle August, C : middle September, D : early October, E : middle October.

Table 1. General growth properties of *Zanthoxylum schinifolium* fruit.

Sample	Width (mm)	Height (mm)	Thickness of peel (mm)	Weight (mg)
Z1 [†]	0.8±0.15d	1.1±0.20c	n.d. [§]	4.8±0.26d [‡]
Z2	2.4±0.17c	2.8±0.11b	n.d.	13.2±0.07d
Z3	3.5±0.14b	4.8±0.11a	0.3±0.05	29.5±1.62c
Z4	3.8±0.10a	4.9±.05a	0.3±0.02	30.7±1.21b
Z5	3.8±0.19a	4.8±0.11a	0.3±0.02	50.7±3.80a

[†]Z : *Zanthoxylum schinifolium* fruit, [‡]Different letters (a-d) within a column are significantly different (p < 0.05, n = 3), [§]not detected.

하였고, 230°C까지 1분당 3°C 승온한 후 5분간 유지하였다. Injector의 온도는 200°C, Detector의 온도는 250°C로 하였다. 분석된 결과는 NIST와 Willy를 이용하여 동정하였다.

6. 통계처리

데이터의 통계처리는 각 시료를 3회 반복으로 행해졌으며, SAS (Statistical Analysis System)를 이용하여 평균값과, Duncan's multiple range tests로 평균값들에 대한 유의성을 검정하였다.

결과 및 고찰

1. 종자 채취 시기별 외형 특성

산초나무는 7월~8월 개화가 시작되어 10월에 결실이 완료되는 운향과 식물이다 (Lee, 1998). 채취 시기별 산초열매의 외형적 특성은 Fig. 1과 Table 1과 같다. 결실초기의 열매는

작고, 열은 노란색을 띠며 생육이 진행됨에 따라 점차 외형적 증가와 색이 변화됨을 알 수 있었다. 색의 변화는 8월초 (Z1)에 노란색에서 생육이 진행됨에 따라 연녹색 (Z2), 녹색 (Z3, Z4), 갈색 (Z5)으로 변화되었다. Z1의 열매의 폭과 높이는 각각 0.8 mm, 1.1 mm로서 매우 작았지만, Z5에서 3.8 mm와 4.8 mm로 4-5배 증가 하였다. 또한 무게의 변화도 Z1에서 산초열매의 중량은 4.8 mg이었지만, 생육이 진행되어 10월 중순경인 Z5에서는 50.7 mg으로 약 10배 증가되었다. 이는 산초열매가 결실초기에 비해 결실이 완료되는 시기에 외형적 크기보다 밀도의 증가가 더 큼을 알 수 있었다. 산초열매 껍질의 두께는 결실초기에는 측정이 불가능하였고, Z3시기 이후로 0.3 mm 정도로 일정하게 유지되었다.

2. 일반성분

산초 열매의 일반성분 분석결과는 Table 2과 같다. 수분함량은 Z1이 74.6%이었고, Z5는 55.2%로 20% 정도 감소되어

Table 2. Proximate composition of *Zanthoxylum schinifolium* fruit.

Sample	Moisture (%)	Crude protein (%)	Crude fat (%)	Ash (%)
Z1 [†]	74.6±0.51	4.2±0.05	1.0±0.07	1.6±0.04 [‡]
Z2	69.1±0.01	3.2±0.11	4.2±0.16	1.7±0.02
Z3	62.4±0.62	4.4±0.44	8.5±0.06	2.0±0.05
Z4	59.6±0.91	4.7±0.25	10.0±0.22	2.5±0.12
Z5	55.2±0.87	5.2±0.09	10.6±0.30	2.7±0.15

[†]Z : *Zanthoxylum schinifolium* fruit, [‡]All values are mean±SE (n = 3).

Table 3. Calibration curves of the 11 fatty acids standard compounds.

Fatty acid	Calibration curves	r ²
Myristic acid (C14:0)	y = 1.2659x - 0.35	0.9982
Palmitic acid (C16:0)	y = 1.3778x - 0.7	0.9960
Palmitoleic acid (C16:1)	y = 1.3313x - 0.35	0.9981
Stearic acid (C18:0)	y = 1.227x - 0.5	0.9939
Oleic acid (C18:1)	y = 1.1013x - 2×10 ⁻¹⁴	0.9978
Linoleic acid (C18:2)	y = 1.4005x + 1.1	0.9914
Linolenic acid (C18:3)	y = 1.3602x - 0.1	0.9959
Arachidic acid (C20:0)	y = 1.6016x + 1.9	0.9826
cis-11-Eicosenoic acid (C20:1)	y = 1.6997x + 0.2	0.9762
Arachidonic acid (C20:4)	y = 1.276x - 0.55	0.9964
Behenic acid (22:0)	y = 1.2006x - 0.25	0.9955

생육이 진행됨에 따라 수분함량이 감소됨을 알 수 있었다. 조 단백질의 함량은 Z1이 4.2%, Z3가 4.4%, Z5가 5.2%로 열매 생육 진행에 따라 일정하게 유지되었다. 조지방 함량은 Z1에서 1% 가량 함유되어 있었지만, Z3에서 8.5%로 급격히 증가되었고 Z5에서는 10.6%로 Z1과 비교시 약 10배 가량 증가된 값이었다. 이 결과는 산초 열매의 생육 진행에 따른 중량 증가와 유사한 경향을 보이는 것을 알 수 있었다. 회분 함량은 Z1의 1.6%에서 Z5의 2.7%로 성숙하면서 약간 증가되는 경향이었다.

3. 지방산

Gas chromatography를 이용한 지방산분석을 위하여 탄소사슬 14~22개인 지방산 11종을 표준물질로 사용하였다 (Table 3). 채

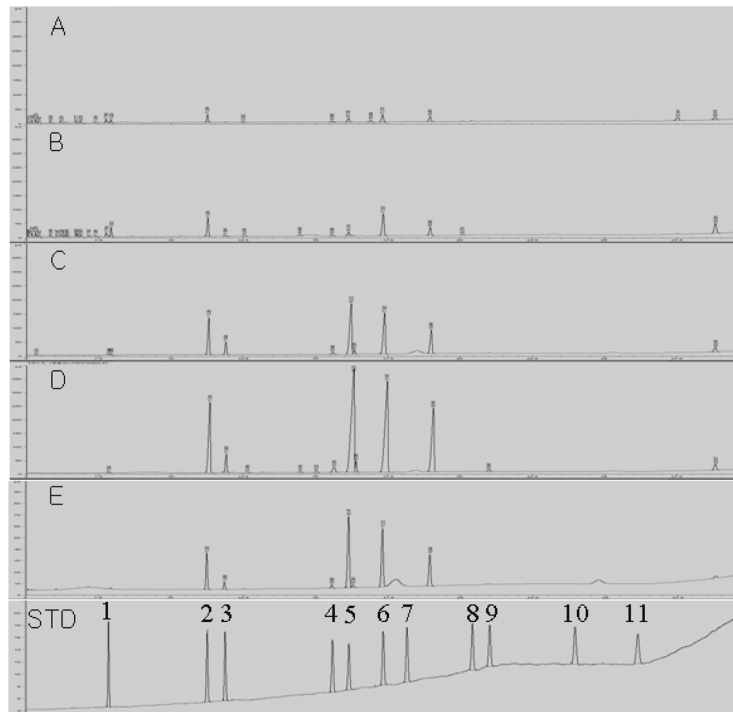


Fig. 2. GC chromatogram of *Zanthoxylum schinifolium* fruit.

A : Z1, B : Z2, C : Z3, D : Z4, E : Z5

STD : 1 : myristic acid (C14:0), 2 : palmitic acid (C16:0), 3 : palmitoleic acid (C16:1), 4 : stearic acid (C18:0), 5 : oleic acid (C18:1), 6 : linoleic acid (C18:2), 7 : linolenic acid (C18:3), 8 : arachidic acid (C20:0), 9 : cis-11-eicosenoic acid (C20:1), 10 : arachidonic acid (C20:4), 11 : behenic acid (22:0)

산초열매 성분 조성 변화

Table 4. Fatty acid contents in *Zanthoxylum schinifolium* fruit. Unit ($\mu\text{g/g}$)

	C14:0 ^f	C16:0	C16:1	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	C20:0	C20:1	C20:4	C22:0	Total	SFA (%) [‡]	UFA (%)
Z1	n.d.	43.1 \pm 7.70c [§]	2.6 \pm 0.43c	8.6 \pm 1.85d	35.1 \pm 7.00c	47.9 \pm 9.19c	n.d.	7.5 \pm 1.78a	4.3 \pm 2.00abc	n.d.	6.6 \pm 2.66b	155.6	42.3	57.7
Z2	n.d.	43.0 \pm 2.23c	1.7 \pm 0.69c	3.2 \pm 0.22d	14.3 \pm 0.88c	66.7 \pm 2.39c	n.d.	1.8 \pm 0.02b	1.8 \pm 0.68c	n.d.	2.8 \pm 1.23c	135.3	37.8	62.2
Z3	n.d.	351.0 \pm 47.43b	115.6 \pm 15.33a	25.3 \pm 3.52c	852.5 \pm 119.62b	545.1 \pm 121.62b	n.d.	3.1 \pm 3.55b	11.2 \pm 8.90ab	n.d.	1.3 \pm 0.13c	1,905.1	21.2	78.8
Z4	n.d.	533.8 \pm 110.18a	121.2 \pm 24.79a	61.6 \pm 13.15a	1,613.7 \pm 340.66a	1,000.4 \pm 208.92a	n.d.	4.7 \pm 2.50ab	17.6 \pm 6.96a	n.d.	2.0 \pm 1.11c	3,355.0	19.6	80.4
Z5	n.d.	353.2 \pm 12.14b	62.8 \pm 2.19b	42.3 \pm 0.86b	1,092.1 \pm 24.81b	611.0 \pm 13.99b	n.d.	4.0 \pm 2.16ab	11.1 \pm 3.12abc	n.d.	0.7 \pm 0.08c	2,177.2	20.2	79.8

^fFatty acid : C14:0 : myristic acid, C16:0 : palmitic acid, C16:1 : palmitoleic acid, C18:0 : stearic acid, C18:1 : oleic acid, C18:2 : linoleic acid, C18:3 : linolenic acid, C20:0 : arachidic acid, C20:1 : cis-11-eicosenoic acid, C20:4 : arachidonic acid, C22:0 : behenic acid.

[‡]SFA : saturated fatty acid, UFA : unsaturated fatty acid.

[§]Different letters (a-d) within a column are significantly different ($p < 0.05$), $n = 3$.

집시기별 산초열매의 지방산을 분석한 결과 11종의 지방산 중 myristic acid (C14:0), linolenic acid (C18:3), arachidonic acid (C20:4)를 제외한 8종의 지방산이 검출되었다 (Fig. 2). 다양한 지방산이 존재하는 동물조직에 비해 식물조직에는 주로 짝수 탄소를 지닌 palmitic acid (16:0), stearic acid (18:0), oleic acid (18:1), linoleic acid (18:2), linolenic acid (18:3) 등 5가지 장쇄지방산이 존재하며, 중쇄지방산 중 율활유, 비누, 초콜릿 등 공업용 재료로 이용되는 myristic acid (14:0)는 붓꽃에 많이 함유되어 있으며 (Kim *et al.*, 2001), 달맞이꽃처럼 드물게 γ -linolenic acid가 함유되어 있기도 하다 (Kim *et al.*, 1995). 그러나, 탄소 사슬이 더 길고 이중결합이 3개 이상인 Polyunsaturated fatty acids (PUFA)는 고등 식물에서 생산되지 않는 것으로 알려져 있다 (Kim *et al.*, 2009). 검출된 지방산 함량, 불포화지방산 및 포화지방산의 비율은 Table 4와 같다. 산초열매의 성숙과정별 전체 지방산함량은 생육초기인 Z1이 155.6 $\mu\text{g/g}$, Z2가 135.3 $\mu\text{g/g}$ 이었고 9월 중순 경인 Z3이 1,905 $\mu\text{g/g}$ 으로 급격히 증가되었고, 10월 초순경인 Z4에서는 3,355 $\mu\text{g/g}$ 으로 조사 시기 중 가장 높은 함량을 보였다. 이는 Z1과 비교시 약 22배 높은 함량이었으며, 중량은 6배, 조지방 함량은 10배 증가한 것과 비교해서 매우 높은 값이었다. 지방산의 비율은 Z1에서 palmitic acid (C16:0)가 43.1 $\mu\text{g/g}$, linoleic acid (C18:2)가 47.9 $\mu\text{g/g}$ 로 가장 많이 함유되어 있었으며, Z2에서도 유사한 경향이었다. 반면, Z3에서는 palmitic acid (C16:0)가 351 $\mu\text{g/g}$, palmitoleic acid (C16:1)가 115.6 $\mu\text{g/g}$, oleic acid (C18:1)와 linoleic acid (C18:2)가 각각 852.5, 545.1 $\mu\text{g/g}$ 으로 주되게 함유되어 있었다. 이전 시기와 비교해서 oleic acid (C18:1)의 함량이 현저히 증가된 것을 알 수 있었다. Z4는 Z3과 비교해서도 지방산의 함량이 급격히 증가되었고, 특히 oleic acid (C18:1)의 함량이 1,613.7 $\mu\text{g/g}$ 으로 가장 많이 함유되어 있었다. 차 등 (Cha *et al.*, 2000)은 10월 초순경의 산초 열매를 수확하여

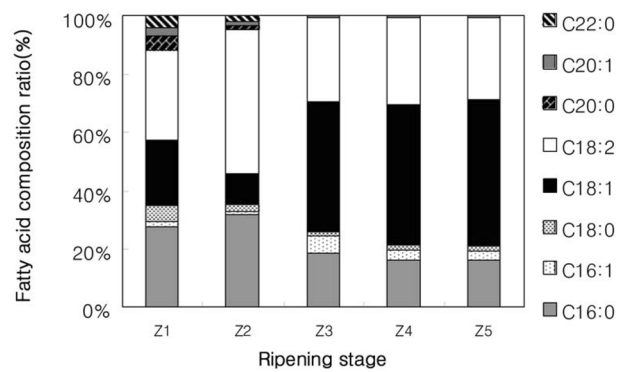


Fig. 3. Fatty acid composition ratio in *Zanthoxylum schinifolium* fruit.

Fatty acid : C16:0 : palmitic acid, C16:1 : palmitoleic acid, C18:0 : stearic acid, C18:1 : oleic acid, C18:2 : linoleic acid, C20:0 : arachidic acid, C20:1 : cis-11-eicosenoic acid, C22:0 : behenic acid.

Z: *Zanthoxylum schinifolium* fruit, Z1: early August, Z2: middle August, Z3: middle September, Z4: early October, Z5: middle October.

제유한 뒤 지방산을 분석한 결과 유리지방산의 함량은 oleic acid (34.3%) > palmitic acid (20.9%) > cis-11-eicosenoic acid (20.0%) > linoleic acid (15.7%)의 순이었다고 보고하였으며 이 결과는 본 연구의 유사 시기인 Z4의 함량과 유사하였다. Z5에서도 지방산이 많이 함유되어 있었지만 Z4와 비교해서 전체 지방산 함량이 약 38% 정도 감소되었다. 산초열매추출물의 불포화지방산의 비율은 Z1이 약 60%이었고 Z3 이후로 80%로 높은 함량을 보였다. 불포화지방산 함량 또한 Z4에서 2753 $\mu\text{g/g}$ 으로 가장 많이 함유 되어 있었다.

시기별 지방산 구성비는 Fig. 3과 같다. 지방산의 구성비는 Z1에서 linoleic acid (C18:2)가 30.8%로 가장 높았고, palmitic acid (C16:0)와 oleic acid (C18:1)가 각각 27.7와 22.5%로 높은 비율을 보였으며 전체 지방산 중 이들 3종의 지방산 비

Table 5. Identified volatile compounds in *Zanthoxylum schinifolium* fruit.

Peak No.	Retention time (min)	Volatile compound	Peak No.	Retention time (min)	Volatile compound
1	5.53	N-Methyltaurine	33	31.76	3-Methyl-1.3-pentadiene
2	7.61	Dimethylphosphine	34	33.73	Citronellal
3	7.65	Thioacetic acid	35	35.54	Octyl acetate
4	8.85	Isobutanal	36	36.09	Estragole
5	9.77	3-Diazopentane-2,4-dione	37	36.92	Methyl salicylate
6	10.42	3-Penten-2-ol	38	38.62	cis-Anethol
7	11.27	2-Isopropoxyethylamine	39	40.29	2-Undecanone
8	11.52	3-Methyl-butanal	40	42.04	Citronellyl acetate
9	11.80	2-Methyl-butanal	41	43.27	α -Cubebene
10	12.17	2-Ethyl-furan	42	44.01	β -Elemene
11	12.58	2-Penten-1-ol	43	45.54	Methyl-eugenol
12	16.96	3-Ethyl-2-methyl-1-pentene	44	45.93	β -Caryophyllene
13	18.81	Ethylbenzene	45	48.69	Germacrene D
14	19.13	1,3-Dimethyl-benzene	46	49.47	δ -Cadiene
15	19.61	1,6-Hexane diol			
16	19.80	Allyl methallyl ether			
17	19.82	1-Hexanal			
18	21.38	α -pinene			
19	23.55	ρ -Mentha-1(7), 3-diene			
20	23.73	β -Myrcene			
21	24.93	α -Phellandrene			
22	25.51	1,2-Dioxalan-3-one,5-ethyl-5methyl-4-methylene			
23	26.07	D-Limonene			
24	26.13	Octanal			
25	26.34	β -Cymene			
26	26.48	β -Phellandrene			
27	26.65	β -Ocimene			
28	30.59	2-Nonanone			
29	30.78	Linalool			
30	30.83	Linalyl anthranilate			
31	31.14	cis-Sabinol			
32	31.69	Cosmene			

율은 81% 정도였다. Z2에서도 linoleic acid (49.3%) > palmitic acid (31.8%) > oleic acid (10.6%) 순의 비율을 보였고 3종의 지방산은 전체 지방산 함량에서 90% 이상을 차지하였다. Z3에서는 oleic acid (44.7%) > linoleic acid (28.6%) > palmitic acid (18.4%)의 순서로 함유되어 있어 Z1과 Z2와 비교시 oleic acid (C18:1)의 비율이 증가된 것을 알 수 있었다. Z4와 Z5는 Z3과 유사한 지방산조성비를 보였고 주요 3종 지방산의 총비율 또한 90% 이상으로 유지되었다.

4. 정유성분

기존의 산초열매의 정유성분에 관련된 연구는 전년도에 수확되어 유통 중인 건조 산초열매를 대상으로 실험하거나 야생의 산초를 수집하여 수행한 것이 대부분이었다. 다양한 지역

에 분포하는 야생 상태의 산초열매간의 비교를 살펴보면 분포 지역 및 시기에 따라 구성하는 물질의 종류 및 함량이 일치하지 않는 결과를 보였다. 특히 열매의 성숙과정에 따른 정유의 변화를 살펴본 연구결과는 없었다.

직접 재배 중인 산초나무 열매를 건조하지 않고 Headspace법을 이용하여 추출한 정유성분을 GC/MS 및 표준물질로 확인한 결과 전체 채집시기에서 총 46종의 성분을 확인하였다 (Table 5). 이중 많이 함유된 물질은 α -pinene, β -myrcene, β -ocimene, 2-nonanone, estragole, 2-undecanone, β -caryophyllene 등의 8종 이었다. 특히, 3종의 물질이 산초 생육시기별로 함량이 크게 변하였는데 이들은 α -pinene, β -ocimene 및 estragole 이었다. α -pinene은 cyclic monoterpene으로 소나무 송진에 많이 존재하며, 곤충들의 신호전달에 사

Table 6. Contents of main volatile compounds in *Zanthoxylum schinifolium* fruit.

Sample	Volatile compound (peak area %)						
	α -pinene	β -myrcene	β -ocimene	2-nonanone	Estragole	2-undecanone	β -caryophyllene
Z1	9.7±0.75a [†]	1.8±0.42a	20.8±7.62a	0.6±0.29bc	2.1±0.82b	0.1±0.05c	0.2±0.04b
Z2	0.4±0.05b	0.3±0.03bc	0.6±0.09b	1.6±0.22a	30.1±2.69b	2.5±0.50a	0.3±0.04a
Z3	0.7±0.09b	0.5±0.15b	0.4±0.23b	2.4±1.72cd	91.2±3.39a	0.6±0.06b	0.2±0.02b
Z4	0.4±0.05b	0.2±0.01c	0.3±0.02b	0.9±0.09b	92.0±9.63a	0.9±0.47bc	0.2±0.08b
Z5	0.2±0.01b	n.d. [‡]	0.4±0.01b	0.2±0.01d	87.2±3.31a	0.6±0.04c	0.4±0.08a

[†]Different letters (a-d) within a column are significantly different (p < 0.05), n = 3.

용되기도 하며, 천연의 테레빈 오일의 주성분으로 바질 (basil)의 주성분 합성에 의해 항균활성을 가지는 α -terpineol이나 염증 신경통에 사용하는 Camphor의 제조에 이용되는 물질이다 (Mann *et al.*, 1994). β -Ocimene은 acyclic monoterpene으로 꽃향기의 일반적인 물질중의 하나로서 초식동물이나 곤충을 유인하는 물질로 알려져 있으며 일반적으로 꽃에 풍부하게 존재하며 열매로 발전될수록 감소된다 (Takehiko *et al.*, 2005; Pichersky and Gershenzon, 2002; Arimura *et al.*, 2002). Estragole은 천연유기화합물로 벤젠 고리에 methoxy 그룹과 propenyl 그룹을 가진 화학구조를 가졌다 (John, 1994). 또한, anethole의 이중결합 이성질체로 개사철쭉, 방아 등에 많이 존재하며, 강한 향을 필요로 하는 향료나 음식첨가물로 이용되고 있다 (Guenther and Althausen, 1949; Leung, 1980).

8종의 주요정유성분의 함량을 peak 면적비율로 환산한 결과는 Table 6과 같다. 열매형성이 시작되는 시기인 Z1에서는 β -ocimene이 20.8%로 많았으며 α -pinene이 9.7%, β -myrcene이 1.8%, estragole은 2.1% 등이 함유되어 있었다. 이 결과는 5월~10월에 채집한 산초 잎에서 α -pinene과 ocimene이 전체 함량의 40%로 가장 많이 함유되었다는 보고 (Chae *et al.*, 2001) 와 유사한 결과로 열매가 형성되는 초기의 정유성분은 잎과 유사한 형태의 정유성분을 가지는 것으로 생각된다. Z2는 estragole의 함량이 30.1%로 급격히 증가되었고 α -pinene이 0.4%, β -myrcene이 0.3%, β -ocimene이 0.6%로 Z1과 비교하여 감소되는 경향을 보였다. 특히, 방아 (*Agastache rugosa* O. Kuntze)의 주성분으로 알려져 있는 estragole은 산초열매가 성숙됨에 따라 양이 급격히 증가되어 Z3과 Z4에서 각각 91.2%와 92%로 정유성분의 대부분을 차지하였다. 이 결과는 9월 중, 하순에 채집한 산초열매의 주요 정유성분 중 estragole이 80% 이상 함유된 결과 (Cho *et al.*, 2003) 와 일치하는 것이다.

한편, 가을에 수확한 산초 열매의 정유를 추출하여 분석한 결과, β -phellandrene (22.5%), citronellal (16.5%), geranyl acetate (11.4%), β -myrcene (7.7%) 등이 주로 함유되어 있다고 보고 (Chang and Kim, 2008)되었지만 유사시기에 해당하는 Z3~Z5의 정유 성분 함량과는 상반된 결과를 보였으며, 특

히, estragole의 경우 거의 존재하지 않는 것으로 보고하였다. 전체적으로 산초 열매가 미성숙된 결실 초기에서는 상대적으로 휘발성이 강한 α -pinene, β -myrcene, β -ocimene의 함량이 높았으며, 성숙이 진행되면서 α -pinene, β -myrcene, β -ocimene은 현저히 감소되고 휘발성이 상대적으로 약한 estragole의 양이 급격히 증가되었다. 채집 시기별 산초열매의 정유 성분 함량은 9월 초 (0.51%) > 10월 초 (0.38%) > 8월 초 (0.18%)의 순이었다고 보고 (Seo, 1994)되었지만, 본 연구 결과에서 Z3 (9월 중), Z4 (10월 초) > Z5 (10월 중) > Z2 (8월 중) > Z1 (8월 초)의 순으로 유사한 경향을 보였다. 또한 조 등 (Cho *et al.*, 2002)의 보고에 따르면, 열매가 맺히기 전인 6월 경과 열매가 성숙되는 9월 경의 산초 잎의 정유 성분의 변이를 보면, 6월에 비해 9월의 잎에서는 estragole은 120배 증가한 결과로 열매의 정유 성분 변이와 잎의 성분 변이가 유사한 경향을 보이는 것을 알 수가 있었다.

LITERATURE CITED

- Arimura G, Ozawa R, Nishioka T, Boland W, Koch T, Kuhnemann F and Takabayashi J. (2002). Herbivore-induced volatiles induce the emission of the ethylene in neighboring lima bean plants, *Plant Journal*. 29:87-98.
- Chae YA, Cho MG and Song JS. (2001). Identification of chemotypes in traditional aromatic plant resources *Z. schinifolium* Siebold et Zucc. and *Z. piperitum* DC. *Korean Journal of Breeding*. 33:126-132.
- Cha JY, Shin SR and Cho YS. (2000). Fatty acid composition of serum and liver in mice and sancho (*Zanthoxylum schinifolium*) seed oil. *Korean Journal of Postharvest Science Technology*. 7:308-312.
- Chang CT, Doong SL, Tsai IL and Chen IS. (1997). Coumarins and anti-HBV constituents from *Zanthoxylum schinifolium*. *Phytochemistry*. 45:1419-1422.
- Chang KM and Kim GH. (2008). Analysis of aroma components from *Zanthoxylum*. *Food Science Biotechnology*. 17:669-764.
- Chen IS, Lin YC, Tsai IL, Teng CM, Ko FN, Ishikawa T and Ishii H. (1995). Coumarins and anti-platelet aggregation constituents from *Zanthoxylum schinifolium*. *Phytochemistry*. 39:1091-1097.
- Cho MG, Chae YA and Song JS. (2001). Volatile components

- analysis using SPME in traditional aromatic plant resources, *Zanthoxylum schinifolium* Siebold et Zucc. and *Z. piperitum* DC. Korean Journal of Medicinal Crop Science. 9:192-197.
- Cho MG, Chang CS and Chae YA.** (2002). Variation of volatile composition in the leaf of *Zanthoxylum schinifolium* Siebold et Zucc. & *Zanthoxylum piperitum* DC. Korean Journal of Medicinal Crop Science. 10:162-166.
- Cho MG, Kim H and Chae YA.** (2003). Analysis of volatile compounds in leaves and fruits of *Zanthoxylum schinifolium* Siebold et Zucc & *Zanthoxylum piperitum* DC. by headspace SPME. Korean Journal of Medicinal Crop Science. 11:40-45.
- Choi JE, Li X, Han YH and Lee KT.** (2009). Changes of saponin contents of leaves, stems and flower-buds of *Panax ginseng* C. A. meyer by harvesting days. Korean Journal of Medicinal Crop Science. 17:251-256.
- Guenther, E and Althausen, D.** (1949). The essential oils. D. Van Nostrand Co. New York, USA. Vol. 2. p. 852.
- Jang MJ, Woo MH, Kim YH, Jun DY and Rhee SJ.** (2005). Effects of antioxidative, DPPH radical scavenging activity and antithrombogenic by the extract of sancho (*Zanthoxylum schinifolium*). Korean Journal of Nutrition. 38:386-394.
- Jang SH, Yu EA, Han KS, Shin SC, Kim HK and Lee SG.** (2008). Changeds in total polyphenol contents and DPPH radical scavenging activity of *Agrimonia pilosa* according to harvest time and various part. Korean Journal of Medicinal Crop Science. 16:397-401.
- Jeong JS and Shin MK.** (1990). An unabridged dictionary of rural medicinal herbs. Youngrim Press. Seoul, Korea. p. 795.
- John B.** (1994). Dictionary of natural products. Chapman & Hall Co. London, England. Vol. 8. p. 4793.
- Jun DY, Woo MH, Park HS, Kim JS, Rhee IK and Kim YH.** (2008). Apoptosis of human jurkat T cell induced by the methylene chloride extract from the stems of *Zanthoxylum schinifolium* is associated with intrinsic mitochondria-dependent activation of caspase pathway. Journal of Life Science. 18:1499-1506.
- Jun DY, Kim JS, Park HS, Han CR, Fang Z, Woo MH, Rhee IK and Kim YH.** (2007). Apoptogenic activity of auraptene of *Zanthoxylum schinifolium* toward human acute leukemia jurkat T cells is associated with ER stress-mediated caspase-8 activation that stimulates mitochondria-dependent or -independent caspase cascade. Carcinogenesis. 28:1303-1313.
- Kim J, Cho YS, Seo KI, Joo OS and Shim KH.** (2000). Antimicrobial activities of *Zanthoxylum schinifolium* and *Zanthoxylum piperitum* leaves. Korean Journal of Postharvest Science Technology. 7:195-200.
- Kim JB, Kim JB, Kim KH, Hwang SK, Kim YH, Cho KJ, Hwang YS and Park RD.** (2001). The composition of useful medium chain fatty acids in eight plant species. Journal of the Korean Society Agricultural Chemistry and Biotechnology. 44:20-23.
- Kim JB, Kim YH, Lee CH, Hwang YS and Park RD.** (1995). Screening of γ -linolenic acid resources and fatty acid composition in Korean native medicinal plants resources. Korean Journal of Medicinal Crop Science. 3:107-110.
- Kim SI and Han YS.** (1997). Isolation and identification of antimicrobial compound from sancho (*Zanthoxylum schinifolium*). Korean Journal of Society of Food Science. 13:56-63.
- Kim JS, Koo KM, Jung YH, Yang JG and Lee GG.** (2004). Antimicrobial activities of *Zanthoxylum schinifolium* extract against *Vibrio parahaemolyticus*. Journal of Korean Society of Food Science and Nutrition. 33:500-504.
- Kwon YM.** (1997). Plant Physiology. Academibook Press. Seoul, Korea. p. 227-230.
- Lee JG, Jang HJ, Kwag JJ, Kim OC and Lee GH.** (1999). Analysis of volatile components of sancho (*Zanthoxylum schinifolium*) by solid phase micro extraction. Korean Journal of Food and Nutrition. 12:119-123.
- Lee JW.** (1998). Volatile flavor components of Korean sancho fruit and tree (*Zanthoxylum schinifolium*). Korean Journal of Food and Nutrition. 11:493-498.
- Lee SJ.** (1996). Korean folk medicine-monographs series. No. 3. Publishing center of Seoul National University, Seoul, Korea. p. 88.
- Lee YK.** (2003). A study on the preparation method and on the improvement of Damdusi. Journal of East Asian Society of Dietary Life. 13:313-317.
- Lee YN.** (1998). Flora of Korea. Kyohak Press. Seoul, Korea. p. 438.
- Leung AY.** (1980). Encyclopedia of common natural ingredients used in food, drugs, and cosmetics. John Wiley and Sons Inc., New York, USA. p. 241-245.
- Mann J, Davidson RS, Hobbs JB, Banthorpe DV and Harborne JB.** (1994). Natural Products, Addison Wesley Longman Ltd., Harlow, England. p. 309-311.
- Mun SI, Ryu HS, Lee HJ and Choi JS.** (1994). Further screening for antioxidant activity of vegetable plants and its active principles from *Zanthoxylum schinifolium*. Journal of Korean Society of Food Science and Nutrition. 23:466-471.
- Mun SI, Lee SJ, Ryu HS and Moon GS.** (1999). Storage stability of freeze dried loach for instant choo-o-tang. Journal of Korean Society of Food Science and Nutrition. 28:53-160.
- Pichersky E and Gershenzon J.** (2002). The formation and function of plant volatiles: perfumes for pollinator attraction and defense. Current Opinion in Plant Biology. 5:237-243.
- Seo BK, Park KS, Chi HJ, Chung IM, Shim KK and Shim JS.** (1994). A study on the essential oil of fragrant woody landscape plants. Journal of Oriental Botanical Research. 7:127-132.
- Shin SR, Hong JY, Nam HS, Yoon KY and Kim KS.** (2006). Anti-oxidative effects of extracts of Korean herbal materials. Journal of Korean Society of Food Science and Nutrition. 35:187-191.
- Takehiko S, Tomoko E, Hiroshi F, Masakazu H and Mitsuo O.** (2005). Isolation and characterization of (*E*)-beta-ocimene and 1,8-cineole synthases in *Citrus unshiu* Marc. Plant Science. 168:987-995.
- Taskamoto Y.** (1978). In garden plants of the world in color[III](perennials). Hoikusha. Osaka, Japan. p. 5-19.