

川 椒 에 關 한 研 究

1. 辛味成分과 精油成分

鄭 賢 淑

順天大學 家政教育科
(1987년 4월 30일 접수)

Studies on the Zanthoxylum piperitum DE CANDOLLE

1. Pungent principles and Essential oil composition

Hyun-Sook Jung

Dept. of Home Economics, Suncheon National College
(Received April, 30, 1987)

Abstract

The Pungent principles and Essential oil compositions of Zanthoxylum piperitum D_E C_{ANDOLLE} (peel, bark) were analyzed by HPLC and GC, respectively.

Total Pungent principle contents of peels were about as 12 times as those of barks. The Sanshoöl I, Sanshoöl IV, Sanshoöl III and Sanshoöl V were the major Pungent principles in the peels and barks. Besides, several Unknown Pungent principles were discovered in the peels and barks, too.

Total Essential oil contents of peels were higher than those of barks at the ratio of 1.8 % to 0.5%. The Cineol+Limonene(37.7%) were the main Essential oil compositions in the peels, while α -Terpineol(16.5%) and Pinene(15.5%) were the major portion in the barks.

The Essential oil of peels and barks were composed of Pinene, Myrcene, Cineol+Limonene, Linalool, Isopulegol, Terpinen-4-ol, α -Terpineol and Piperitone. Besides, seven Unknown compositions were discovered, too.

緒 論

川椒나무(*Zanthoxylum piperitum* D_E C_{ANDOLLE})와 山椒나무(*Fagara mandshurica* H_{ONDA})는 나무와 열매의 형태가 類似하므로 그 種實은 옛부터 초피, 川椒, 芽皮, 韓椒, 巴椒, 南椒, 點椒, 漢椒, 蜀椒 및 山椒라는 수많은 이름으로 混用되어 불려왔다.^{1~3)}

이 중 香辛成分을 大量이 含有하고 있는 川椒나무는 中國, 日本, 그리고 우리나라 中部 以南에

自生하고 있으며 작은 珠形의 열매가 열리는데 이 열매의 果皮, 樹皮 그리고 뿌리 등에는 특특한 辛味成分 외에 精油成分과 油脂도 含有되어 있다.^{4~6)}

이와 같이 川椒는 辛味成分과 香氣가 있는 精油成分을 含有하고 있기 때문에 옛부터 中國에서는 川椒를 으뜸가는 香辛料로 利用하였고, 日本에서도 Japanese pepper라 하여 特殊한 香辛料로 또는 藥用으로 널리 使用하여 왔다.^{3,7,8)}

「閨壺是議方」, 「李朝中宗實錄」, 「要錄」등의 기록으로서, 우리나라에서도 고추의 사용 이전에는

川椒를 김치류의 香辛料로 많이 利用하였음을 알 수 있고, 씨를 뺀 川椒(=果皮)를 고추와 함께 사용하면 맛이 더욱 더 좋아진다고 하였으며,^{4,9~13)} 최근에는 果皮의 가루를 김치류 외에 추어탕 등에도 加味하여 독특한 맛을 내고 있는데 漢方에서는 果皮를 말려 健胃劑나 驅虫劑 등으로 사용하고 있다.^{3,14,15)}

이러한 川椒에 대해서는 村山 등¹⁶⁾이 이의 辛味成分을 Sanshoöl이라고 命名하고 研究結果를 보고하였는데, Aihara^{17,18)}와 Crombie¹⁹⁾ 등은 Sanshoöl의 構造를 밝히고 改稱하였다. 또한 川椒의 脂質 및 蛋白質組成에 관한 研究 외에^{20,21)} 精油成分에 관한 研究²²⁾도 報告된 바 있으며 生藥學의 面에서도 많은 研究^{23~26)}가 진행되어 왔다.

그러나 香辛料로서의 食品的 價值가 높은 우리 나라產 川椒에 대한 研究는 많이 이뤄지지 않아, 本 研究에서는 全南 光陽郡에 自生하고 있는 川椒나무의 果皮와 樹皮를 採取하고 각 部位의 辛味 및 精油成分을 HPLC 및 GC로 分리하여 香辛料의 개발에 대한 기초자료를 얻고자 그 結果를 報告하는 바이다.

材料 및 方法

實驗材料

本 實驗에 사용한 材料는 全南 光陽郡 凤岡面에서 樹齡 4~5年生 川椒나무로부터 1986년 9月 1日에 種實을 採取하고 樹皮는 樹高 70~150cm에서 剝皮하였다. 이들을 45℃에서 水分含量이 10%가 되도록 건조시킨 후 種實로부터 분리한 果皮와 樹皮를 각각 Disk mill에서 16Mesh의 sieve에 통과하도록 粉碎하였다.

實驗方法

1. 辛味成分의 分析

辛味成分의 分析은 YASUDA 등²²⁾의 方법에 준하였다. 즉 果皮 및 樹皮를 chloroform으로 抽出하여 chloroform을 증발시키고 n-hexane+iso-propyl alcohol 용액으로 정용하였으며 HPLC로 分析하였는데, 이때 기기의 條件은 다음과 같다.

HPLC 기기는 Waters M-244, Detector는 Model 441 ABS 280nm, Column은 μ -porasil 3.9mn×30cm, Solvent는 n-Hexane 对 iso-propyl alcohol=15 对 1, Flowrate는 1ml/min이었고, 計算은 面積百分率法에 依하였다.

2. 精油成分의 分析

精油成分은 水蒸氣 蒸溜法^{27~28)}에 依하여 抽出한 후 GC로 分析하였는데, 기기의 條件은 다음과 같다.

GC 기기는 YANACO G-180, Detector는 Flame Ionization Detector, Column은 PEG-20M 10% 길이 2.5M, Column 온도는 Temperature isothermal at 50℃ for 10 min then programmed at 5℃ per min to 200℃ and run isothermal thereafter, Detector의 온도는 210℃였는데 각 精油成分의 同定은 標準品과의 Retention time을 비교하였으며, 含量 計算은 YANACO system-1100 integrator로 面積百分率法을 사용하였다.

結果 및 考察

1. 辛味成分

各 試料中の 辛味成分을 LC로 分析한 結果는 Fig. 1과 Fig. 2와 같다.

각 peak의 辛味成分은 YASUDA 등²²⁾의 보고 결과와 비교하였을 때, peak 1은 Sanshoöl I, peak 2는 Sanshoöl IV, peak 3은 Sanshoöl III, peak 4는 Sanshoöl V로 각각 확인되었으나 peak a~d

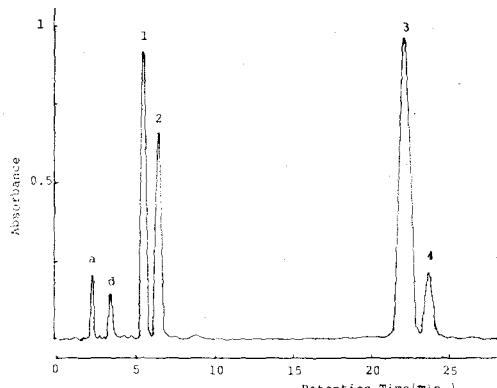


Fig. 1. Liquid chromatogram of chloroform extract from Z. piperitum D.C. (peel)

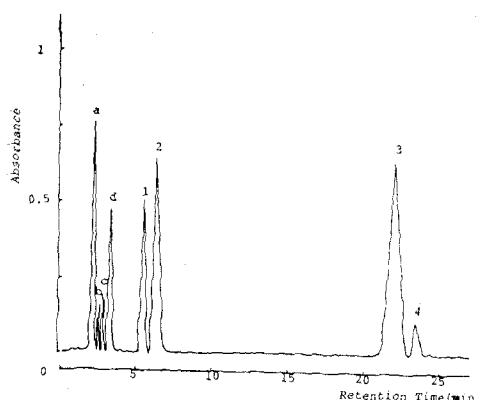


Fig. 2. Liquid chromatogram of chloroform extract from *Z. piperitum* D.C. (bark)

는 YASUDA 등²²⁾의 보고에는 전혀 나타나 있지 않은 성분들로서 앞으로 더 연구해야 할 未知의 辛味成分으로 생각된다.

확인된 果皮의 辛味成分中에서는 Sanshoöl III 가 70.3%로 가장 많았고, Sanshoöl I 17.2%, Sanshoöl IV 11.0%, Sanshoöl V 0.8%의順이었는데, 樹皮의 辛味成分中에서는 Sanshoöl III 가 53.9%로 가장 많았고 Sanshoöl IV 10.9%, Sanshoöl I 7.9%, Sanshoöl V 3.3%의順이었다.

果皮와 樹皮의 辛味成分中에서 가장 많이 含有되어 있는 Sanshoöl III는 樹皮보다 果皮에 더 많이 含有되어 있고 Sanshoöl I과 Sanshoöl IV도 果皮에 더 많이 含有되어 있는데, Sanshoöl V는 果皮보다 樹皮에 더 많이 含有되어 있다.

果皮에는 peak a와 d가 나타나 이들의 합계가 0.7%임에 비하여 樹皮에는 peak a, b, c, d가 나타나 이들의 합계가 24%로 果皮보다 樹皮에 未知의 辛味成分이 많이 含有되어 있지만 辛味成分의 總含量에 있어서는 果皮가 樹皮의 12배나 되었다.

이러한 辛味成分의 含量差는 果皮와 樹皮의 辛味에 큰 영향을 미칠 것이다며, 실제로 川椒나무가 自生하는 地方에서는 봄철에 어린 새순을 그대로 食用하고 있으므로, 香辛料로서의 가치가 큰 果皮뿐만 아니라 樹皮와 어린 잎까지도 수입 香辛料 대신 널리 사용할 수 있도록 하기 위해서는 이들에 대한 더 많은 연구가 필요할 것이다.

2. 精油成分

各 精油成分의 同定에 필연한 Standard Chro-

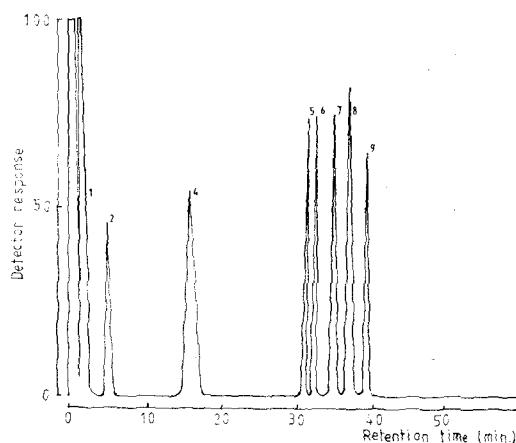


Fig. 3. Gas Chromatogram of the standard essential oil

- | | |
|---------------------|------------------------|
| 1. α -pinene | 2. β -pinene |
| 3. myrcene | 4. cineol+limonene |
| 5. linalool | 6. isopulegol |
| 7. terpinen-4-ol | 8. α -terpineol |
| 9. piperitone | |

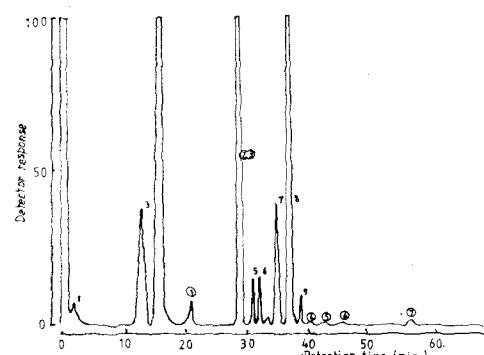


Fig. 4. Gas Chromatogram of the essential oil from *Z. piperitum* D.C. (peel)

- | | |
|---------------------|------------------------|
| 1. α -pinene | 2. β -pinene |
| 3. myrcene | 4. cineol+limonene |
| 5. linalool | 6. isopulegol |
| 7. terpinen-4-ol | 8. α -terpineol |
| 9. piperitone | |
| ①~⑦ Unknown. | |

matogram은 Fig. 3과 같고 果皮 및 樹皮 中의 精油成分을 分析한 結果는 Fig. 4 및 Fig. 5와 같으며 그 含量은 Table 1과 같다.

즉 1~9의 peak들은 각각 α -Pinene, β -Pinene, Myrcene, Cineol+Limonene, Linalool, Isopule-

gol, Terpinen-4-ol, α -Terpineol 그리고 Piperitone이라는 精油成分임을 알 수 있다.

果皮의 精油成分中 Cineol과 Limonene은 peak 4에서 함께 나타나 37.7%로 가장含量이 높았고, Pinene은 0.1%로 가장 낮았다. 樹皮의 精油成分中에서는 α -Terpineol의含量이 가장 높았고, Pinene도 비교적 높은 반면 Myrcene의含量은 거의 없는 것으로 나타났다.

果皮 및 樹皮의 精油成分含量差異에 있어서는 Pnene이 果皮보다 樹皮에 훨씬 많았고 Cineol+Limonene은 樹皮보다 果皮에 훨씬 많았는데, 川椒나무의 精油成分中 α -Limonene(=Dipentene)이 主된 香氣成分이라는 文獻^{7,30}과 比較하여 볼 때 本研究에서도含量比가 높은 Cineol과 Limonene이 川椒의 主된 香氣라고 判定할 수 있다.

果皮의 精油成分總含量은 樹皮의 3배 이상으로 樹皮보다는 果皮의 精油成分이 많은 香氣와 함

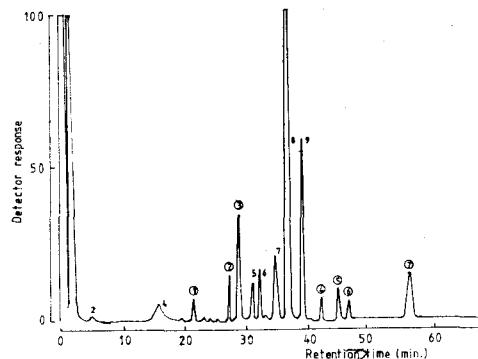


Fig. 5. Gas chromatogram of the essential oil from *Z. piperitum* D.C. (bark)

- | | |
|---------------------|------------------------|
| 1. α -pinene | 2. β -pinene |
| 3. myrcene | 4. cineol + limonene |
| 5. linalool | 6. isopulegol |
| 7. terpinen-4-ol | 8. α -terpineol |
| ①~⑦, Unknown. | |

Table 1. Essential oil content of *Z. piperitum* D.C.

Sample	Essential oil	Pinene	Myrcene	Cineol + Limonene	Linalool	Isopulegol	Terpinen-4-ol	Terpineol	Piperitone
<i>Z. piperitum</i> D.C. (peel)	0.1	6.8	37.7	1.3	2.3	4.1	15.3	0.7	
<i>Z. piperitum</i> D.C. (bark)	15.5	0	1.5	1.2	2.4	4.7	16.5	5.2	
<hr/>									
Sample	Essential oil	Unknown 1	Unknown 2	Unknown 3	Unknown 4	Unknown 5	Unknown 6	Unknown 7	Trace area
<i>Z. piperitum</i> D.C. (peel)	0.8		26.6		0.1	0.2	0.1	0.4	3.5
<i>Z. piperitum</i> D.C. (bark)	1.4	1.9	3.7	1.5	2.8	0.7	4.2	36.8	

께 자극성을 지닌다는 것이 확인되었으며 果皮는 香辛料로서의 價值가 樹皮보다 더 큼을 알 수 있었다.

이러한 果皮中の 精油總量에 비하여, YASUDA 등²²의 果皮에 對한 精油總量은 2배 이상으로서 그含量差가 크게 나타났는데, 이와 같은 傾向은 品種 및 品質, 그리고 生育條件 差異 등에 의한 結果라고 추측된다.

Fig. 4와 Fig. 5 그리고 Table 1 중에 나타나 있는 Unknown ①~⑦의 peak들은 YASTDA 등²²의 보고에는 전혀 나타나 있지 않은 成分들로서 本研究에서도 미처 把握하지 못하였다.

이 未知의 peak들 중 樹皮에서는 분리되어 나타난 Unknown ②와 ③이 果皮에서는 함께 나타났기 때문에 이들은相互類似한 복합 물질이라고 推定되었다.

또한 이들의 未知의 成分含量을 比較하여 보면 果皮에서는 Unknown ②, ③이 26.6%로 가장 높았고 樹皮에서는 Unknown ⑦이 가장 높았는데, 이처럼 아직 把握되지 않은 成分들과 아직 研究報告가 없는 精油成分에 대해서는 더 많은 研究가 遂行되어야 할 것으로 생각된다.

要 約

川椒나무는 果皮 및 樹皮로 區分하고 Chloroform으로 抽出한 辛味成分은 HPLC로, 水蒸氣 蒸溜하여 얻은 精油成分은 GC로 각각 分離하였다.

果皮에서는 未知의 辛味成分 2가지와 함께 70.3%의 가장 높은 含有率을 보인 Sanshoöl III를 비롯하여 Sanshoöl I (17.2%) Sanshoöl IV (11.0%) Sanshoöl V (0.8%)가 분리되었으며, 樹皮에서는 未知의 辛味成分 4가지와 함께 53.9%의 가장 높은 含有率을 보인 Sanshoöl III를 비롯하여 Sanshoöl IV (10.9%), Sanshoöl I (7.9%), Sanshoöl V (3.3%)가 분리되었는데, 果皮의 辛味成分 總含量이 樹皮의 12배나 되었다.

果皮 및 樹皮中의 精油成分 總含量은 각각 1.8%와 0.5%로 果皮에서 더 높았는데, 果皮에서는 37.7%의 Cineol+Limonene의 주된 精油成分을 이루었으며, 樹皮에서는 16.5%의 α -Terpineol과 15.5%의 Pinene의 대부분이었다.

果皮 및 樹皮中의 精油成分은 Pinene, Myrcene, Cineol+Limonene, Linalool, Isopulegol, Terpinen-4-ol, α -Terpineol 그리고 Piperitone 등으로 이루어졌으며, 그 외에 7가지 未知의 成分도 분리되었는데, 이 중 $d\ell$ -Limonene은 川椒의 主된 香氣成分이라 判定할 수 있는 것으로서 이의 含量은 樹皮에서보다 果皮에서 더 높았다.

參 考 文 獻

1. 金洪善·柳康秀: 生藥學會誌, 1(4), 125~132, (1970).
2. 権昌鎬·洪南斗·金昌政: 生藥學會誌, 4(4), 209~212, 1973.
3. 黃震聲·金榮斗·金是璟: 文教部研究報告書, 1~9, (1973).
4. 윤한교·김자문: 忠南大 農技研報, 3(2), 170~176, (1976).
5. 李昌福: 植物分類學, 183~184, (1969).
6. 木村康一, 木村孟淳: 原色 日本藥用植物圖鑑, 47~48, (昭和 50).
7. 陸昌洙·安德均: 現代 本草學, 256~257, (1972).
8. Tutou Aihara: 藥學雜誌, 69, 79~81, (1949).
9. 尹瑞石: 韓國飲食, 59~61, (1985).
10. 李盛雨: 食品科學會誌, 12(4), 52, 1979.
11. 金昌政·許仁玉: 生藥學會誌, 12(1), 5~11, (1981).
12. 李盛雨: 韓國食生活史 研究, 148, 242, 373, (1978).
13. 李用基: 朝鮮無雙 新式料理製法 (永昌書館), 94, 98, (1943).
14. 李源浩: 藥草栽培法과 野生藥草의 利用法, 241~242, (1976).
15. 林基興: 藥用梅物學, 160~161, (1975).
16. 村山義溫, 篠崎好三: 藥學雜誌, 379~390, (1931).
17. Tutou Aihara: 藥學雜誌, 70, 405~411, (1950).
18. Tutou Aihara: 藥學雜誌, 71, 1112~1115, (1951).
19. Crombie, L. and Taylor, J.L.: *J. Chem. Soc.*, 2760, (1957).
20. Takeya, K., Yasuda, I. and Itokawa, H.: *Phytochemistry*, 21(6), 1295~1298, (1982).
21. 崔英姬: Zanthoxyli Semen의 脂質成分에 關한 研究, 嶺南大學校 大學院 碩士學位 論文, (1982).
22. Yasuda, I., Takeya, K. and Itokawa, H.: 生藥學會誌, 36(4), 301~306, (1982).
23. Abe, F., Yahara, S., Kubo, K., Nonaka, K.: *Chem. Pharm. Bull.*, 22(10), 2650~2655, (1974).
24. 油野截子·黒野吾市·森本美智·西川嘉廣: 藥學雜誌, 92(10), 1298~1299, (1972).
25. Frsh, F., Gray, A.I. and Waterman, P.G.: *Phytochemistry*, 11, 3007~3009, (1972).
26. Frsh, F. and Waterman, P.G.: *Phytochemistry*, 22, 177, 1973.
27. 印藤元一: 香料の 實際知識, 19, 197, (昭和 50).
28. 日本化學會: 味とにおいの化學, No. 14, 169~185, (1976).
29. Henry, B., Heath, M.B.E., B. Pharm.: Source Book of Flavors, 81, (1981).
30. Merck Index: An encyclopedia of chemicals and drugs, 718, (1976).