

한국산 초피와 산초의 화학성분

고영수 · 한희자
한양대학교 식품영양학과

Chemical Constituents of Korean Chopi (*Zanthoxylum piperitum*) and Sancho (*Zanthoxylum schinifolium*)

Young-Su Ko and Hee-Ja Han
Department of Food and Nutrition, Hanyang University

Abstract

Zanthoxylum piperitum and *Z. schinifolium* have been utilized not only as food stuffs, but also as medicinal plants in Korea. In this study, lipids, sugars, amino acids and other components of *Zanthoxylum piperitum* and *Z. schinifolium* peels and seeds were analyzed by HPLC and GLC. Four samples contained common fatty acids such as linoleic, linolenic, palmitic, oleic and stearic acid. The contents of unsaturated fatty acids were 87.1% and 64.8% in *Z. schinifolium* peels and seeds, 73.6% and 62.9% in *Z. piperitum* peels and seeds, respectively. *Z. schinifolium* peels contained only beta-sitosterol, whereas other three samples contained campesterol, stigmasterol and beta-sitosterol. In case of free amino acids, peels of both species showed higher contents of acids than seeds of both species. Glutamic acid, aspartic acid, arginine, valine, and leucine were found in all four samples. Essential oils consisted of limonene (30.1-66.8%), beta-phellandrene (4.8-13.3%), citronellal (1.5-2.2%) and cineol (1.6-3.9%). It is worthwhile to note that the content of citronellal in *Z. schinifolium* seeds was higher than that of the others.

Key words: *Zanthoxylum*, lipid, amino acid, sterol, essential oil

서 론

초피(川椒)와 산초(山椒)는 우리나라를 비롯하여 중국, 일본등 동북아시아에 널리 자생하는 운향과(Rutaceae)의 산초나무(*Zanthoxylum*)에 속하는 낙엽관목으로 이들 수종에는 각종 신미, 정유성분 및 유지가 함유되어 있어^(1,2) 옛부터 동북아시아에서 가장 오래된 전통적인 향신료, 약용, 제유용으로 널리 사용되어 왔다^(3,4). 옛문헌을 보면, 초피를 고추가 사용되기 전에 김치류의 향신료로 이용했고, 씨를 뺀 초피의 과피를 고추와 함께 사용하면 맛이 더욱 좋아진다고 하였으며, 오늘날의 고추장에 고추대신 초피를 사용했으며 일본에서도 이와같이 만든 산초미소된장이 있었다^(5,6). 초피와 산초의 새잎은 국에 넣어 먹고⁽⁷⁾, 종실은 빵아 추어탕에, 일본에서는 장어구이의 향신료로서 사용하였고^(9,10) 특히 산초의 종자는 기름을 짜서 먹고, 열매는

성숙하기 전에 따서 먹기도 하였다.

또한 초피와 산초는 방향성 건위, 소염, 이뇨, 구충제로서 사용되고 위장을 자극하여 신진대사를 향진시키고 위하수증, 위확장등에 유용하다⁽¹¹⁾. 그 외에도 예로부터 해독살충약을 비롯한 식육증진, 치통, 신경통, 저혈압증, 냉증, 참석증, 요로결석, 지사제, 감기, 진해제, 중풍치료에 이르기까지 용도가 다양하다^(1,5,7,12,13).

초피에는 신미성분이 있으며⁽¹⁴⁾ Kurita 등⁽¹⁵⁾은 일본산 초피잎에 함유되어 있는 정유성분으로 7% 이상의 소금을 함유한 식품을 효과적으로 보존하는데 이용될 수 있다고 보고하였다. Yasuda 등⁽¹⁶⁾은 일본에 나와있는 중국산 초피의 신미성분 및 정유성분에 관한 품질 평가에 있어서 신미 성분으로서, 이미 발견되어 구조가 결정된 sanshool I과 II의 명칭을 α -sanshool(I) 및 β -sanshool(II)로 개정하였다. 그리고 초피 잎의 flavonoid 화합물에 대한 보고⁽¹⁷⁾에 의하면 초피 잎에서는 quercitrin, hyperin, afjelin 및 quercetin외에 hesperidin의 존재를 새로이 증명하였으며, flavonoid 성분의 계절적인 변화는 나타나지 않았다고 보고하였다.

Corresponding author: Young-Su Ko, Department of Food and Nutrition, Hanyang University, Sungdong-gu, Seoul 133-791, Korea

Fish 등⁽¹⁸⁾은 아프리카 산초종(*Fagara species*)으로부터 thin layer chromatography와 전기영동법에 의해서 제 4급 염기와 유사한 혼합물을 규명하였으며 Aburano 등⁽¹⁹⁾은 초피의 종자 및 과피에서 oleic acid, palmitic acid, linoleic acid등이 검출되었다고 보고하였다. Abe 등은⁽²⁰⁾ 초피 수피의 구조에 대하여 식물학적으로 실험한 결과, Zanthoxylol, piperitol, *r,r*-dimenthylallyl ethers와 sanshodiol 등 5종의 새로운 lignan을 분리하여 그들의 구조를 규명하였다. Yoshida 등⁽²¹⁾은 초피의 향신료가 어육의 비린내 제거에도 효과가 있음을 보고하였다.

국내에서는 왕초피나무의 과피에 대한 생약학적 연구의 일환으로서 동류생약인 산초와 초피의 과피를 형태학적인 견지에서 서로 비교검토 하였다⁽²²⁾. 윤 등⁽²³⁾은 민산초 나무 종실의 유지 및 단백질 조성에 관한 보고에서 민산초 종자는 비교적 다량의 유지(47.05%), 단백질(20.14%)과 회분(3.1%)을 함유하고 있는 영양가가 높은 식품 및 식용유로 인정한다고 하였다. 초피의 종실을 압착하여 얻은 초피유의 지방산 조성은 oleic acid, linoleic acid가 주성분을 이루고, 그외에 포화지방산으로서 palmitic acid, arachidonic acid, stearic acid 등을 함유하고 있다고 보고하였다⁽²⁴⁾. 초피나무를 과피 및 수피로 구분하여 신미성분과 정유성분을 각각 HPLC와 GC로 분석한 결과, 과피와 수피에서는 sanshool I 외에 3종의 sanshool이 분리되었고, 과피의 신미성분 총 함량은 수피의 12배였다고 보고하였다^(25,26).

본 연구에서는 야생식량 자원으로서 활용의 여지가 많은 한국산 초피와 산초의 영양학적인 가치를 규명하고자 이들의 성분을 분석 비교하였다. 즉 초피와 산초를 각각 과피와 종자로 나누어 모두 4개 시료종의 일반성분, 지질, 당, 무기질의 함량, 사포닌, 아미노산의 조성 및 정유성분의 조성 등을 TLC, GC, HPLC 등을 이용하여 분리하고 동정하였으며 정량하였다.

재료 및 방법

본 연구에 사용한 초피는 92년 10월 경북 영천에서, 그리고 산초는 같은해 9월 강원도 정선에서 채취한 종실을 각각 과피와 종자로 분리한 후 45°C에서 2시간 동안 건조시킨 후 분쇄한 것을 16 메쉬 체로 통과시켜 데시케이터에 보관하여 실험재료로 사용하였다.

일반성분의 분석

상법^(27,28)과 AOAC⁽²⁹⁾에 준하였다. 즉 수분은 상압조건, 조지방은 soxhlet 추출법, 조단백질은 kjeldahl법, 조섬유는 Van Soest법에 의하고 조회분은 직접회화법

으로 정량하였다. 지질성분 추출은 Folch법⁽³⁰⁾에 따라 추출하였으며 트리글리세라이드(TG)는 TLC에 의하여 분리 하였다. 이를 HPLC (Waters U6K Injector, 510 Pump)로 재분석하였다. 표준품으로는 C₄₂부터 C₅₄까지 사용하였고 HPLC 분석조건은 column (3.9 mm × 15 cm, 4 μm)은 Nova-Pak C₁₈을, 용출용매는 acetonitrile : isopropylalcohol : hexane (tetra hydrofuran; 240 : 130 : 100 v/v/v)을 사용하였으며 이때 유속은 1.0 ml/min이었다. 검출은 214 nm에서 행하였다.

Sterol의 분석⁽³¹⁾

Soxhlet방법으로 추출한 유지를 preparative TLC판(두께 0.25 mm, silica gel G., E. Merck)에 점적하여 n-hexane과 ethylacetate을 4 : 1(V/V)로 한 용액으로 전개한 후 5% phosphomolybdic acid ethanol용액으로 분무하여 110°C에서 발색시켜 나온 것을 Modret의 성분 확인법으로 sterol을 확인하였다. 표준물질(5 μl)로는 ergocalciferol, β-sitosterol, stigmasterol, campesterol, ergosterol, cholesterol을 사용하였고 HPLC분석을 위한 column (4.6 mm × 15 cm, Waters)은 YI Pak C₁₈ 10 μm, 용매는 acetonitrile (95%), 유속은 0.8 ml/min, 검출은 UV/VIS 200 nm (Waters Model 481, U.S.A)을 사용하였다.

Tochopherol의 분석⁽³²⁾

Soxhlet방법으로 추출한 유지 5 mg를 평취하여 TLC용 시험 용액으로 하였다. HPLC (Waters model 206)분석을 위해서는 TLC에 의해 얻은 tocopherol층을 ethylether로 3회 용출하고 chloroform에 용해시켜 분석에 사용하였다. 분석용 column (3.9 × 300 mm)은 μ-Bondapak NH₂, 용매는 hexane : ethanol (99.2 : 0.8 v/v%), 유속은 1.0 ml/min, 검출은 294 nm에서 행하였다.

유리당 및 환원당의 정량

유리당과 환원당의 정량은 상법⁽³³⁾에 따라서 정량하였다. 이것을 rotary evaporator로 10 mg가 되도록 농축시켜 시료액으로 만든 후 waters의 분석조건⁽³⁴⁾을 참고하여 HPLC (Model Gilson 303)로 분석하였으며 분석조건은 column은 Zorbax NH₂, 검출기(Shodex SE-11)는 RI를 사용하였고 유속은 0.7 ml/min., 이때 온도는 35°C, 용매는 acetonitrile (85%, v/v)을 사용하였다. 환원당의 정량은 분광광도법에 의해 정량하였다.

사포닌의 정량

사포닌의 정량은 Fujita 등⁽³⁵⁾의 방법에 따라 분석

하였다.

무기질의 정량⁽³⁶⁾

각 시료종의 Fe, Ca, Mg 등 무기질의 정량은 원자흡광분광도계에 의하여 분석하였다.

유기산의 정량

Miroca 등⁽³⁷⁾의 방법에 의해서 추출하고 정제된 유기산을 HPLC (Waters Model 206)에 주입하여 분석하였다 이때 column (300×7.8 mm)은 Aminex HPX-87 H (Bio-Rad), 검출은 436 nm에서 이루어졌다. 유속은 A Pump : 0.8 ml/min., B Pump : 1.6 ml/min.으로 하였고 column의 온도는 65°C이었다.

아미노산의 분석

먼저 시료에서 지질을 추출한 후 잔사는 10 ml의 chloroform으로 제작하였으며 탈지한 재료를 아미노산 분석용 시료로 하였다. HPLC (Auto-tag system, Model 730 module)에 column은 Econosphere C5를 사용하였고 온도는 45°C이었다. 검출기는 fluorescence, 유속은 1.5 ml/min(펌프압력 2500 psi)이었다.

정유성분의 정량

정유성분의 추출방법은 head space 방법에 의하였다⁽³⁸⁾. GC (Hewlett Packard 5880 A)에 사용한 column (30 m×0.25 mm)은 fused silica capillary coated with SE-54, 온도는 40°C에서 10분 유지후 분당 4°C씩 120°C까지 올렸다. 주입온도는 230°C, 검출기(FID)온도 230°C이었다.

결과 및 고찰

일반성분의 함량

초피와 산초의 과피 및 종자중의 일반성분 함량은 Table 1과 같다. 초피와 산초의 수분함량은 과피보다 종자에 더 많았고 조단백 함량은 초피 과피와 종자 모두 산초보다 그 함량이 높았다. 특히 초피 종자의 조단

백 함량은 13.65%인데 비해 산초종자의 함량은 8.99%로 상당한 차이가 있었다.

조단백 함량에 있어서 민산초 종자의 함량(20.14%)보다는 훨씬 낮았다⁽²⁵⁾. 조지방 함량은 두 종류 모두 과피보다는 종자에 더 많은데 산초 종자인 경우 37.78%로 참깨(50.09%)보다는 함량이 낮으나 대두(17.6%)보다는 함량이 높았다⁽³⁸⁾. 지방함량에 있어서는 산초종자에서는 민산초 종자의 함량(47.05%)보다는 낮았다⁽²⁵⁾. 조섬유 함량은 초피가 산초보다 조금 높으나 정⁽²⁵⁾의 초피 과피의 조섬유 함량(5.24%)과 윤 등⁽²³⁾의 민산초 종자의 함량(0.92%)과는 상당한 차이가 있었다. 본 연구의 조회분 함량은 모든 시료에서 비슷하나, 정⁽²⁵⁾의 초피 과피의 함량(20.49%)보다는 훨씬 낮았다. 조섬유와 조회분의 함량에서 윤⁽²³⁾과 정⁽²⁵⁾의 연구결과가 본 연구 결과와 큰 차이를 보이는 것은 시료의 종류와 실험과정의 차이에 기인한 것으로 생각된다.

지질 및 지방산

조지방중 중성지질, 당지질, 인지질의 함량은 Table 2와 같다. 각 시료에서 지질의 조성을 보면 중성지질과 당지질의 함량이 90% 전후로 주류를 이루었다. 산초 종자의 경우 중성지질이 가장 높았다(61.2%).

당지질의 경우 산초 과피가 59.8%, 초피 과피가 52.4%로 주로 과피에 많이 함유하고 있었다. 인지질의 경우에는 산초 종자만이 유난히 함량이 높은 편으로 14.1%를 나타냈으며, 이 결과는 최⁽³⁹⁾의 보고와 비교할 때 초피 과피에서 인지질의 함량(0.94%), 초피 종자에서 중성지질 함량(69.97%)과 당지질 함량(25.24%)과는 상당한 차이가 있었다.

각 시료 유지의 TG를 TLC로 분리한 후, HPLC로 그 조성을 분석한 결과는 Fig. 1과 같다. 초피 과피의 경우 C₄₂, C₄₆, C₄₈, C₅₀, C₅₂ 및 C₅₄ 등 6개의 peak가 나타났으며 C₄₂의 함량이 가장 주된 TG라고 말할 수 있다. 산초 과피의 경우에는 C₄₂, C₄₆, C₄₈, C₅₀, 및 C₅₂ 등 5개의 peak가 나타나서 초피와 산초 과피 모두 공통적으로 C₄₂, C₄₆, C₄₈과 C₅₀의 TG가 함유되어 있음을 알 수 있다. 초피 종자의 경우에는 C₄₂와 C₅₂의 peak가 나타

Table 1. General composition of Chopi and Sancho peels and seeds (unit: % dry basis)

	Moisture	Crude protein	Crude fat	Crude fiber	Crude ash	Other
Chopi peel	9.05	11.51	11.51	18.37	5.43	46.92
Chopi seed	14.09	13.65	13.65	16.88	6.91	35.81
Sancho peel	8.11	9.23	9.23	15.06	7.32	50.67
Sancho seed	10.49	8.99	8.99	14.45	7.98	20.31

Table 2. Composition of neutral lipid, glycolipid and phospholipid of Chopi and Sancho peels and seeds (unit %)

Samples	Neutral lipids	Glycolipids	Phospholipids
Chopi peel	40.3	52.4	7.3
Chopi seed	49.7	47.5	2.8
Sancho peel	36.1	59.8	4.1
Sancho seed	61.2	24.7	14.1

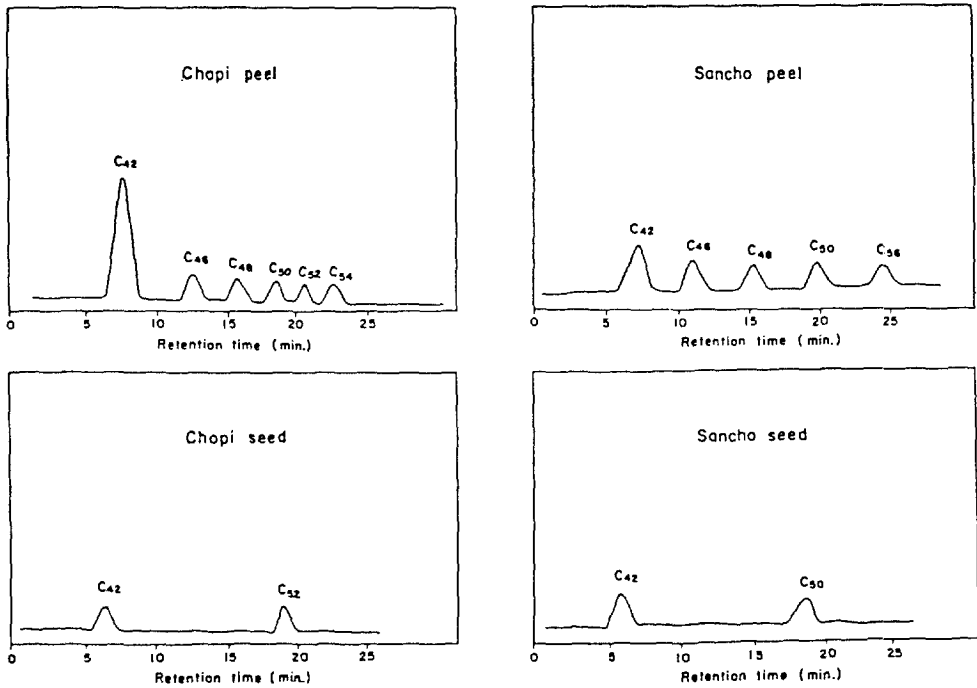


Fig. 1. HPLC chromatogram of triglyceride in Chopi and Sancho peels and seeds

났으며 산초 종자에서는 C₄₂와 C₅₀의 peak가 나타났으므로 종자에 존재하는 TG는 2종류가 과피보다 적다는 것을 알 수 있다. 결과적으로 4개 시료에 공통적으로 있는 TG는 C₄₂임을 알 수 있었다.

각 시료중의 지방산 조성을 분석한 결과는 Table 3과 같다. 산초 과피중의 지방산 조성은 linolenic acid와 oleic acid가 주성분을 이루었으며, 나머지 시료에서는 oleic acid와 palmitic acid가 주성분을 이루었다. 초피 과피에는 oleic acid의 함량이 51.2%이며 종자에는 45.3% 함유되어 있었으며, 산초의 종자에는 51.9%로 반이상이 oleic acid인데 비해 산초 과피의 경우에는 oleic acid보다는 linolenic acid의 함량이 가장 높은 것이 특징이었다.

산초 과피를 제외한 3개의 시료에서는 palmitic acid의 함량이 초피 과피에 22.1%, 초피 종자에 27.4%, 산초 종자에 32.9%로 모두 oleic acid 다음으로 함량이 높았다. 그러나 산초 과피의 경우에는 oleic acid가 27.7%로 다른 시료에 비하면 함량이 낮고 대신 linolenic acid의 함량이 특히 높으므로 고도의 불포화 지방산이 함유되어 있음을 알 수 있다.

Acurano⁽¹⁹⁾ 등의 연구에서 일본산 초피속의 oleic acid 함량이 모든 지방산중 가장 높았는데 이는 본 실험결과와 일치하나, linolenic acid에 있어서는 초피 과

Table 3. Fatty acid composition of Chopi and Sancho by HPLC (unit %)

Fatty acid	Chopi peel	Chopi seed	Sancho peel	Sancho seed
Linolenic acid	14.3	8.5	44.5	4.3
Myristic acid	0.9	0.3	n.d	0.3
Linoleic acid	8.1	9.1	14.9	8.6
Palmitic acid	22.1	27.4	11.1	32.9
Oleic acid	51.2	45.3	27.7	51.9
Stearic acid	3.4	9.4	1.8	1.8

피(20.1%) 및 종자(23.6%)의 함량이 본 실험치보다 훨씬 높았다. 윤등의 보고⁽²³⁾와 비교하면, 민산초 종자중의 oleic acid 함량(34.8%)이 가장 높은 것은 본 연구와 일치하나, 그 외에 지방산 함량에 있어서는 많은 차이를 보였다.

Sterol의 조성

Ergocalciferol, ergosterol, campesterol, stigmasterol과 β -sitosterol 등 5종의 표준 sterol 혼합물과 4개 시료의 sterol을 HPLC로 분석한 결과는 Fig. 2와 같다. 그림에서 보는 바와 같이 산초 과피를 제외한 3개 시료에서는 모두 식물에 함유되어 있는 식물성 sterol의 주 성분인 campesterol, stigmasterol 및 β -sitosterol 등을 동정할 수 있었으며, 산초 과피에서는 β -sitosterol만을

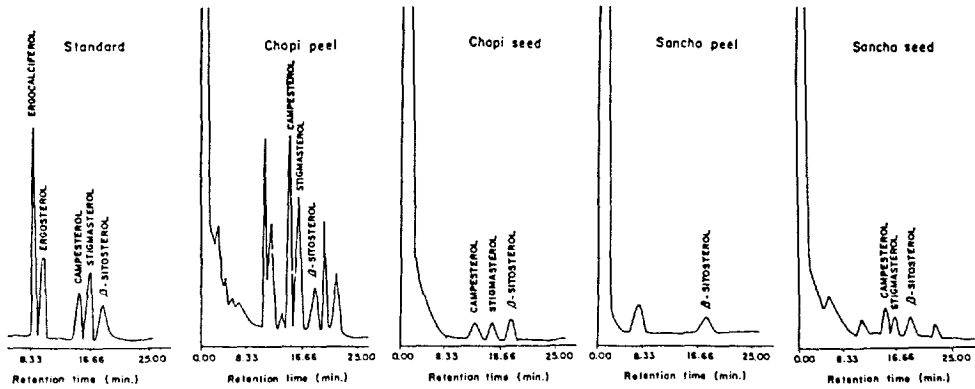


Fig. 2. HPLC chromatogram of sterol standard mixture and sterol in Chopi and Sancho peels and seeds

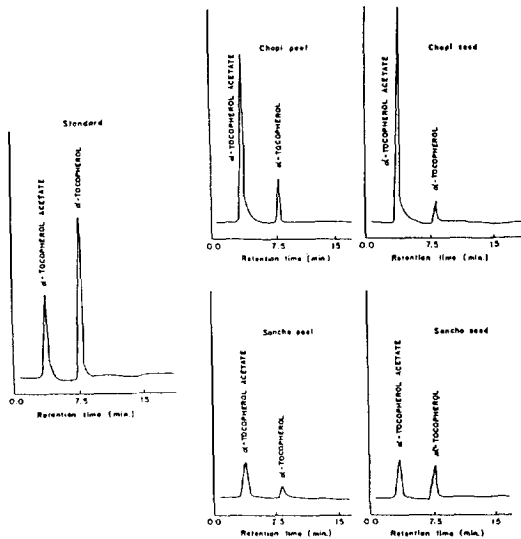


Fig. 3. HPLC chromatogram of tocopherol standard and tocopherol in Chopi and Sancho peels and seeds

동정할 수 있었다. 4개 시료에서 규명된 3종의 sterol은 왕초피나무의 수피, 근피와 잎등의 sterol 성분을 분리한 것과 일치 하였다. 그리고 일본의 과학기술청 조사회에서 발행한 식품분석표중의 산초 종실의 sterol 조성이 β-sitosterol, stigmasterol 및 campesterol 이라는 보고와도 일치하였다⁽⁴⁰⁾.

시료중의 토코페롤 조성을 HPLC로 분석한 결과 토코페롤 표준물질과 4개 시료중의 성분은 Fig. 3과 같다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 4개의 시료에 모두 α-tocopherol acetate 와 α-tocopherol이 함유되어 있었고, 초피의 과피와 종자에 산초보다 α-tocopherol acetate가 다량 함유되어 있었다. 또한 산초 과피의 경우가 종자의 경우에 비해 α-tocopherol acetate의 함량이 높았으

Table 4. Content of free and reducing sugar in Chopi and Sancho peels and seeds (unit: Wt%)

Sugar		Chopi peel	Chopi seed	Sancho peel	Sancho seed
Free Sugar	Fructose	n.d. ¹⁾	n.d.	n.d.	n.d.
	Glucose	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	Sucrose	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Reducing sugar		0.14	4.19	0.41	2.89

¹⁾No detection

Table 5. Crude saponin contents of Chopi and Sancho peels and seeds

Sample	Crude saponin(%)
Chopi peel	7.20
Chopi seed	0.20
Sancho peel	2.14
Sancho seed	0.28

며 4개의 시료에서 모두 α-tocopherol보다는 높았다.

유리당 및 환원당의 함량

4개의 시료중의 유리당 및 환원당의 분석결과를 Table 4와 같다. 이 결과에서 볼수 있듯이 유리당은 모든 시료에 전혀 함유되어 있지 않았고 환원당만이 초피의 과피에 0.14%, 초피의 종자에 4.19%, 산초의 과피에 0.41% 및 산초의 종자에 2.89% 함유되어 있었다. 환원당의 경우에는 초피와 산초의 종자의 경우가 초피와 산초 과피의 경우보다 훨씬 함량이 높다는 것을 알 수 있다.

사포닌의 함량

시료중의 사포닌을 정량한 결과는 Table 5와 같다. 사포닌의 함량은 초피과피의 경우에 가장 많아서 7.20% 이고 다음이 산초 과피로 2.14%이며 산초 종자와 초피

종자에는 각각 0.28%와, 0.20%로 함량이 매우 낮았다. 여기에서 공통적인 현상은 초피와 산초의 과피가 종자보다 사포닌의 함량이 많음을 알 수 있었다.

무기질의 함량

초피와 산초의 모든 시료에 함유되어 있는 무기질의 함량은 Table 6과 같다.

실험 결과에 의하면 모든 시료에서 Cd, Cu, Zn, Fe, K, Ca, Na, Mg 및 Mn 등 9종의 무기질이 함유되어 있었다. 그중에서 K의 함량이 모든시료에서 가장 높았다. Cd의 함량은 0.04-0.16 ppm으로 식품에 있어서 중금속 규제량(쌀 0.4 ppm)⁽²⁾에 비해 훨씬 낮았다. Cu는 종자가 과피보다 높았고, 산초 종자는 초피 과피보다 2배 이상이었다. Zn은 종자가 과피보다 훨씬 높았고, Ca의 함량은 산초 과피가 나머지 3개의 시료보다 2배 이상이나 높았고 Na은 초피가 산초보다 훨씬 높았다.

유기산의 함량

각 시료중의 유기산의 함량을 분석하기 위해 표준 물질로서 citric acid, α-ketoglutaric acid, succinic acid, fumaric acid와 acetic acid를 사용하여 HPLC로 분석한 결과는 Table 7과 같다.

Table 7의 결과에 의하면 초피 과피에는 citric acid가 0.078%와 α-ketoglutaric acid가 0.696% 함유되어있었으며 산초 과피에서는 α-ketoglutaric acid만이 0.475% 함유되어 있음을 알 수 있었다. 특히 초피와 산초 종자에서는 어떤 유기산도 함유되어 있지 않았고 모든 시료에서 succinic acid, fumaric acid 와 acetic acid는 전혀 함유되어 있지 않았다.

유리 및 총 아미노산

표준 아미노산으로 tryptophan과 proline을 제외한 15종의 아미노산을 HPLC에 의하여 분석한 시료중의 유리아미노산 및 총 아미노산의 함량은 Table 8과 같다.

초피의 과피에는 aspartic acid, threonine, serine, glutamic acid, glycine, alanine, valine, methionine, iso-

Table 6. Mineral components of Chopi and Sancho peels and seeds (ppm)

Sample	Cd	Cu	Zn	Fe	K	Ca	Na	Mg	Mn
Chopi peel	0.04	3.80	13.20	57.60	12,200	2,760	392.00	1,760	1,600
Chopi seed	0.16	8.80	26.40	66.00	17,200	2,760	252.00	2,180	3,040
Sancho peel	0.08	7.00	15.60	67.60	17,400	6,920	186.00	1,100	3,680
Sancho seed	0.08	10.68	22.00	41.20	14,800	2,500	162.00	1,660	1,580

Table 7. Organic acid content of Chopi and Sancho peels and seeds (unit: W%)

Organic acid	Chopi Peel	Chopi seed	Sancho peel	Sancho seed
Citric acid	0.078	n.d. ¹⁾	n.d.	n.d.
α-Ketoglutaric acid	0.696	n.d.	0.475	n.d.
Succinic acid	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Fumaric acid	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Acetic acid	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

¹⁾ No detection

Table 8. Free amino acid composition in Chopi and Sancho peels and seeds (unit: W%)

Amino acid	Free amino acid				Total amino acid			
	Chopi Peel	Chopi acid	Sancho peel	Sancho seed	Chopi Peel	Chopi seed	Sancho peel	Sancho seed
Aspartic acid	0.210	0.060	0.056	0.010	1.69	1.29	0.77	0.93
Threonine	0.015	0.004	0.094	-	0.09	0.04	0.23	0.27
Serine	0.086	-	0.003	-	0.26	0.35	0.33	0.50
Glutamic acid	0.070	0.035	0.031	0.037	0.69	1.47	0.92	2.39
Glycine	-	0.032	0.072	-	0.22	0.45	0.34	0.59
Alanine	0.058	0.025	0.913	0.025	0.27	0.44	0.31	0.46
Valine	0.015	0.012	0.005	0.003	0.37	0.64	0.34	0.32
Methionine	-	-	-	-	0.37	0.14	0.42	0.28
Isoleucine	0.007	0.008	0.004	0.003	0.20	0.11	0.19	0.15
Leucine	0.006	0.007	0.005	0.0001	0.45	0.39	0.43	0.53
Tyrosine	0.023	0.008	0.003	0.004	0.81	0.06	0.30	0.05
Phenylalanine	0.015	0.007	0.004	0.004	0.74	0.18	0.55	0.45
Lysine	0.040	0.006	0.044	0.027	0.32	0.30	0.29	0.30
Histidine	0.051	0.005	0.023	0.006	-	0.06	0.44	0.08
Arginine	0.317	0.015	0.029	0.002	0.39	0.59	0.12	0.67
Total	0.913	0.224	0.386	0.099	7.15	6.51	5.98	7.97

leucine, leucine, tyrosine, phenylalanine 등 13종의 유리아미노산이 함유되어 있었으며 초피의 종자에는 serine을 제외한 12종의 유리아미노산이 함유되어 있었다. 산초의 과피에는 초피와 같은 종류인 13종의 유리아미노산이 함유되어 있었고 그것에 비해 산초의 종자에는 serine과 threonine을 제외한 11종의 유리아미노산이 함유되어 있었다. 초피 과피중의 유리아미노산 함량은 arginine의 함량이 가장 높았으며 그 다음은 aspartic acid, histidine, serine, glutamic acid 등의 순이었고 glycine은 전혀 함유되어 있지 않았다. 초피 종자의 경우에는 aspartic acid의 함량이 가장 높았고 그 다음이 glutamic acid, glycine, alanine 등의 순이었고 serine, methionine은 전혀 함유되어 있지 않았다. 모든 시료에 비교적 공통적으로 많이 함유되어 있는 alanine은 단맛을 내는 아미노산이며 glutamic acid는 짠맛을 내는 대표적인 것으로서, 초피와 산초의 맛에 영향을 미치리라 생각된다. 그리고 초피의 경우가 산초에 비해 유리아미노산의 함량이 높았다.

시료중의 총 아미노산의 경우 초피, 종자, 과피 및 산초의 종자에는 aspartic acid, threonine, serine, glutamic acid, glycine, alanine, valine, methionine, isoleucine, leucine, tyrosine, phenylalanine, lysine, histidine, arginine 등 15종의 총 아미노산이 함유되어 있었고 초피 과피에는 histidine을 제외한 14종의 총 아미노산이 함유되어 있었다. 초피 과피중에는 aspartic acid의 함량이 가장 높았고 그 다음은 tyrosine, phenylalanine, glutamic acid의 순이며 histidine은 전혀 함유되어 있지 않았다. 초피 종자중에는 glutamic acid의 함량이 가장 높았고 aspartic acid, valine, arginine의 순이었다. 산초 종자에는 glutamic acid의 함량이 모든 시료중에서 월등하게 높고, 다른 아미노산의 함량이 낮으므로 4개의 시료중 산초 종자의 맛이 가장 좋으리라 생각된다.

점유성분의 조성

각 점유성분의 동정에 필요한 표준 점유성분으로서 α -pinene을 비롯하여 모두 17종을 택하였으며 이들 시료중의 점유성분 함량은 Table 9과 같다.

이 결과에 의하면 초피의 과피에서는 α -pinene, β -pinene, sabinene, myrcene, limonene, cineol, β -phellandrene, α -terpinene, terpinolene, citronellal, dipenten, geraniol, linalool, citronellol, isopulegol, α -terpineol 등 16종의 점유성분이 검출 확인되었으며, 그외 4종의 미지의 물질이 존재하였다. 그것에 비해 초피의 종자에서는 cineol, β -pinene, sabinene, limonene, β -phel-

Table 9. Essential oil content of Chopi and Sancho peels and seeds (unit: %)

Essential oil	Chopi Peel	Chopi seed	Sancho peel	Sancho seed
α -Pinene	0.1	n.d.	0.1	0.1
β -Pinene	0.6	0.1	0.2	0.1
Sabinene	0.3	0.5	0.6	0.3
Limonene	0.2	n.d.	n.d.	n.d.
Myrcene	30.1	66.8	65.3	57.9
Cineol	1.6	3.9	3.9	2.2
β -phellandrene	4.8	13.3	10.8	6.4
α -terpinene	0.4	1.5	0.7	0.4
Terpinolene	0.1	0.7	0.3	1.4
Citronellal	1.5	6.1	2.4	22.0
Dipentene	0.1	0.6	1.1	1.2
Geraniol	1.2	n.d.	1.0	0.2
Linalool	9.5	0.2	1.6	1.1
Citronellol	0.1	1.3	3.5	0.4
Isopulegol	45.2	0.5	0.4	0.5
Terpinene-4-ol	n.d.	n.d.	1.1	0.8
α -terpineol	0.2	n.d.	0.4	0.3
Unknown	4.0	4.5	6.6	4.7

landrene, α -terpinene, citronellal, dipenten, linalool, citronellol, isopulegol 등 11종이 검출 확인 되었으며 2종의 미지의 물질이 존재하였다. 산초의 과피에서는 초피의 과피에서 검출된 것과 거의 같은 종류의 점유성분이 검출되었으나, 산초 과피에서는 myrcene이 검출되지 않았고 초피 과피에 없는 terpinene-4-ol이 검출되었다. 그리고 2종의 확인할 수 없는 물질이 존재했는데 그중 1종은 초피의 과피에서 확인되지 않은 물질과 같은 것으로 생각된다. 산초 종자에서는 15종의 점유성분이 검출되었는데 과피에 존재하는 geraniol이 종자에는 존재하지 않았다. 그외에 3종의 확인할 수 없는 물질이 존재하였다.

초피 과피중에는 isopulegol이 45.2%로 가장 함량이 높았고, 그 다음이 limonene으로 30.1%이었으며 초피 종자의 경우에는 limonene이 66.8%로 주성분을 이루고 다음이 β -phellandrene으로 13.3%이었다. 산초 과피중에는 limonene이 65.3%로 주성분을 이루고 있고, 다음이 β -phellandrene으로 10.8%였다. 산초 종자중에는 limonene이 57.9%로 가장 높았고, 다음이 citronellal로서 22.0%였는데, 이것은 다른 3개의 시료와 비교하면 월등히 높은 함량이었다. 그리고 linalool의 함량이 초피 과피중에 9.5%나 함유되어 있다는 것은 특이하다. 그리고 terpen-4-ol의 경우에는 초피 과피나 종자에는 전혀 함유되어 있지 않았으나 산초 과피에는 1.6%, 종자에는 0.8% 함유되어 있어 산초의 특징을 나타내고 있다. 초피에 관한 연구의 일환으로 신

미성분과 정유성분을 보고한 정⁽²⁹⁾의 결과에 의하면, 초피 과피의 정유성분에는 cineol+limonene의 함량이 37.7%로 가장 높았고 pinene은 0.1%로 가장 낮았으며, 수피의 정유성분중에는 α -terpineol의 함량이 가장 높았고 pinene도 비교적 높았으나 myrcene의 함량은 거의 없는 것으로 나타났다고 보고하였다. 이 결과는 본 실험의 결과와 유사하였다.

Yasuda 등⁽¹⁶⁾이 일본시장에서 판매되고 있는 중국산 초피의 품질평가에 관한 보고에서, 중국산 화초(초피) 1급품의 정유성분은 isopulegol을 주성분으로 하고 있고, 그 외에 linalool과 limonene 등의 monoterpenoid를 많이 함유하고 있다고 하였다. 이 결과는 본 실험에서 분석한 초피 과피중의 정유성분과 유사하다. 그러므로 우리나라 야산에서 자라고 있는 초피는 중국산 초피 품종과 유사한 것으로 보인다. 일본산 1급과 2급 초피류의 정유성분은 모두 limonene, citronellal과 geranyl acetate 등을 많이 함유하고 있다고 하였는데 우리나라산 산초 종자에 limonene과 citronellal이 다량 함유되어 있는 점으로 보아 우리나라 산초와 일본산 초피가 유사한 품종이라고 여겨진다.

요 약

야생식량 자원으로서 활용의 여지가 많은 초피와 산초의 성분을 분석 비교하였다. 조단백질은 초피 과피 및 종자가 각각 11.51%, 13.65%로 산초 과피 및 종자보다 약간 높았다. 조지방은 산초 종자가 37.78%로 가장 높았다. 중성지방의 경우 산초 종자가 61.2%로 가장 높았으며 산초 과피는 36.1%로 가장 낮았다. 당지질은 산초 과피가 59.8%로 가장 높았고 산초 종자가 24.7%로 가장 낮았다. 인지질은 산초 종자가 14.1%로 특히 높아, 초피 종자(2.8%)의 약 4배였다. TG의 chromatogram은 초피과피의 경우 C₄₂, C₄₆, C₄₈, C₅₀, C₅₂ 및 C₅₄ 등 6개의 peak가 나타났으며 C₄₂의 함량이 높았고, 산초 과피는 C₄₂, C₄₆, C₄₈, C₅₀ 및 C₅₆의 5개 peak가 나타나 두 시료에 공통적으로 C₄₂, C₄₆, C₅₀, 이 함유되어 있었다. 초피 종자의 경우는 C₄₂, C₅₂가, 산초 종자는 C₄₂, C₅₀이 나타나 4개 시료의 공통적인 TG는 C₄₂임을 알 수 있었다. 필수지방산의 총량은 산초 과피가 59.4%로 가장 높았으며, 그 중 linolenic acid는 44.5%, linoleic acid는 14.9%였다. 산초과피에서 β -sitosterol만이 동정되었고, 나머지 3개 시료에서는 campesterol, stigmasterol 및 β -sitosterol을 동정하였다. 4개의 시료에 모두 α -tocopherol acetate와 α -tocopherol이 함유되어 있었는데 α -tocopherol acetate의 함량은 초피 과피와 종자가

산초 과피 및 종자보다 높았으며, 4개 시료 모두에서는 α -tocopherol보다 높았다. 유리당은 모든 시료에 전혀 함유되어 있지 않았고, 환원당은 초피 종자(4.19%)와 산초 종자(2.89%)가 초피 과피와 산초 과피에 비하여 훨씬 높았다. 사포닌은 4개 시료 모두에 함유되어 있었으며, 초피 과피가 7.20%으로 가장 높았다. 무기질중에서는 K의 함량이 모든 시료에서 가장 높았다. 초피 과피에 citric acid가 0.078%, α -ketoglutaric acid가 0.696% 함유되어 있었으며, 산초 과피에 α -ketoglutaric acid가 0.475% 함유되어 있었다. 모든 시료에 공통적으로 많이 함유되어 있는 유리 아미노산은 alanine과 glutamic acid였다. 함량이 많은 총 아미노산의 순은 glutamic acid, aspartic acid, arginine, valine, leucine의 순이었으며, 산초 종자의 glutamic acid의 함량이 2.39%로 매우 높았다. 4개의 시료중에 공통적으로 함량이 높은 정유성분은 limonene(30.1-66.8%), β -phellandrene, citronellal, cineol 등의 순이었으며 citronellal의 함량이 산초 종자에서 22.0%로서 나머지 시료보다 월등히 높았으며, isopulegol의 함량은 초피 과피에서 45.2%로서 나머지 시료의 함량보다 현저히 높았으며, linalool함량도 초피 과피에서 9.5%로 훨씬 높았다. 또한 terpinene-4-ol은 초피 과피 및 종자에 전혀 함유되어 있지 않았으나, 산초 과피에서는 1.1%, 산초 종자에서는 0.8%의 함량을 보여 주었다.

감사의 글

본 연구는 1992년도 (주)미원부설 한국음식문화연구원의 연구비 지원으로 이루어 졌으며 저자들의 연구비를 지원해 주신 한국음식문화연구원에 심심한 사의를 표하는 바이다.

문 헌

1. 유태종: 식품가공저장학. 문운당, 서울, p.215 (1970)
2. 문범수, 이갑상: 식품재료학. 수학사, 서울, p.142 (1982)
3. 이성우: 한국식품문화사. 교문사, 서울, p.60 (1984)
4. 이성우: 한국식생활사연구. 향문사, 서울, p.52 (1978)
5. 이상인: 본초학. 수서원, 서울, p.255 (1981)
6. 이성우: 한국전통식생활의 탐색. 식품과학회지, 12, 52 (1979)
7. 김재길: 원색천연약물대사전. 상권. 정보섭·김일혁 감수 남산당. 서울, p.358 (1984)
8. 杉田浩一, 堤忠一, 森雅中編: 新編日本食品事典 醫齒藥出版株式會社, p.545 (1982)
9. 김주목: 식품과학편람. 유태종 감수, 대광서림, 서울, p.18 (1980)
10. 한국생약학회: 생약요람. 녹지사, 서울, p.213 (1984)

11. Lee, S.J.: *Korean Folk Medicine-Monographs Series*. No.3, Publishing Center of Seoul National University, Seoul, Korea, p.88 (1966)
12. 伊奈一郎: 食品年鑑. 日本食糧新聞社, p.168 (1981)
13. 윤서석: 한국음식-역사와 조리. 수학사, p.59 (1986)
14. Murayama, Y. und. Shinozaki: Über den scharfen Bestandteil des *Xanthoxylum piperitum* D.C. (Vorläufige Mitteilung), *Yakugaku Zasshi*, pp.379-384 (1931)
15. Kurita, N. and Koike, S.: Synergistic antimicrobial effect of sodium chloride and essential oil components, *Agric. Biol. Chem.*, **46**, 159 (1982)
16. Yasuda, I., Takeya, K. and Itokawa, H.: Evaluation of Chinese *Zanthoxylum* Fructus commercial available in Japan by pungent principles and essential oil constituents, *Shoyakugaku Zasshi*, **36**, 301 (1982)
17. 有富正和: 食用植物化學的成分(第2報). サソツヨウ葉フラボノイド. 家政學雜誌, **34**, 236 (1983)
18. Fish, F. and Waterman, P.G.: Methanol-soluble quaternary alkaloids from African *Fagara* species, *Phytochem.* **11**, 3007 (1972)
19. Aburano, S., Kurono, G., Morimoto, M. and Nishikawa, Y.: Studies on fatty acids from fruit and seed oils. III. The fatty acid composition of some species of Rutaceae plants. (1), *Yakugaku Zasshi*, **92**, 1298 (1972)
20. Abe, F., Yahara, S., Kubo, K., Nonada, G., Hikaru, O., and Nishioka, I.: Studies on *Xanthoxylum* spp. II Constituents of the bark of *Xanthoxylum piperitum* DC, *Chem. Pharm. Bull.*, **22**, 2650 (1974)
21. Yoshida, A., Sasaki, K. and Ohshiba, K.: Suppressing experiment for fishy odor. III. Effects of spices and food additives for fishy odor and volatile carbonyl compounds (No.2). *Seikatsu Eisei*, **29**, 142 (1985)
22. Kim, H.S. and Ryu, K.S.: Pharmacognostical study on the pericarp of *Xanthoxylum coreanum* Nakai (I). *Kor. J. Pharmacog.*, **1**, 125 (1970)
23. Yoon, H.K. and Kim, C.M.: Analytical studies on the composition of oil and protein in the seed of thornless Chinese pepper *Zanthoxylum schinifolium* var. *inermis* Nakai. 충남대학교 농업기술연구보고, **3**, 170 (1976)
24. 박명희: 산초의 지방산 조성에 관한 연구. 한신전문대 논문집, **6**, 725 (1981)
25. Jung, H. S.: A Study on the pungent principles and essential oil of *Zanthoxylum piperitum* De Candolle. Chonnam National University, Kwang Ju, Korea (1984)
26. Jung, H.S.: Studies on the *Zanthoxylum piperitum* De Candolle. 1. Pungent principles and essential oil composition. *J. Korean Soc. Food Nutri.*, **16**, 123 (1987)
27. 小原哲二郎, 鈴木隆雄, 岩尾裕之: 改訂食品分析ハソブック. 建帛社, 일본, p.17 (1982)
28. Gunstone, F.D., Harwood, J.L. and Padley, F.D.: *The Lipid Handbook* Chapman and Hall, London, p.101 (1986)
29. AOAC: *Official Methods of Analysis*. 14th ed. Association of Official Analytical Chemists, 305, method 16, Washington, DC. pp.231-305 (1984)
30. Folch, J., Lees, M. and Sloanestanley, G.H.: Simple method for the isolation and purification of total lipids animal tissues, *J. Biol. Chem.* **226**, 497 (1957)
31. Sturm, P.A. and Parkhurst, R.M.: *Quantitative Determination of Individual Tocopherols by Thin Layer Chromatographic Separation and Spectrophotometry*. Vol. 38, pp.1244-1247 (1966)
32. Stowe, H.D.: Thin layer chromatography of tocopherols. *Arch. Biochem. Biophys.* **103**, 42 (1963)
33. Whistler, R.L. and Wolform, M.L.: *Methods in Carbohydrate Chemistry*. Vol. 1., Academic Press, New York and London, p.383 (1962)
33. Waters Method: SEP-PAK Cartridge, Applications Bibliography. Waters Association (1987)
35. Fujita, M., Tokawa, H. and Shibata, S.: Chemical studies on ginseng. (1). *Yakugaku Zasshi*, **83**, 1634 (1962)
36. Pearson, D.: *Laboratory Techniques in Food Analysis*. Butterworths, London, p.108 (1972)
37. Miroca, C.J. and Devay, J.E.: A rapid gas chromatographic method for determining fumaric acid in fungus cultures and diseased plant tissues, *Phytopathology*, **51**, 274 (1961)
38. 김만옥: 고려인삼의 지용성 성분에 관한 연구. 한양대학교 박사학위 논문 (1986)
39. Choi, Y.H.: Studies on lipid component of *Xanthoxylum Semen*. Ph.D. thesis, Yeungnam University (1982)
40. 과학기술청 자원조사회편: 일본식품성분표, 醫齒藥出版, 동경 (1985)
41. 장지현, 문범수, 김교창: 식품위생학, 수학사 서울, p. 188 (1987)

(1995년 4월 29일 접수)