J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.
25(4), 654~658(1996)

한국식품영양과학회지

제호탕(醍醐湯)의 일반영양성분에 관한 연구
2. 유기산 및 휘발성 향기성분 조성

윤숙자† · 조후종*

배화여자전문대학 전통조리과
*명지대학교 식품영양학과

Studies on Nutritional Compositions of the Jehotang
2. Organic Acid Content and Volatile Aroma Components

Sook-Ja Yun† and Hoo-Jong Jo*

Dept. of Traditional Cuisine, Bae Wha Women's Junior College, Seoul 110-735, Korea
**Dept. of Foods and Nutrition, Myung Ji University, Kyonggido 449-728, Korea*

Abstract

Organic acid content and volatile aroma components in Jehotang were investigated. Organic acids were detceted by HPLC and it is composed of formic acid(0.07%), lactic acid(0.22%), acetic acid (0.32%), and citric acid(3.17%), the last of which is one of the noteworthy features of Jehotang, contributing greatly to its sour flavor and taste. Among the 39 volatile aroma components, whose peaks were identified by GC/MSD, and whose structures were analyzable, 17 kinds of hydrocarbon(30.81%), one kind of aldehyde(7.18%), 2 kinds of ketone(4.79%), 8 kinds of terpene(25.96%), a variety of acids (16%), 2 kinds of alcohol(5.42%), 2 kinds of phenol(2.76%) and 3 kinds of the others(7.68%) were found. The hydrocarbons, terpenes and acids occupied 70% of the aroma components, contributing to and also composing the particular flavor of Jehotang. Extracted pigments from the Jehotang showed maximum light absorbance in the wave length ranges of 200~400nm, showing a high degree of light adsorption of yellow to red color.

Key words: Jehotang, organic acid, volatile aroma

서 론

예로부터 우리나라는 산이 많고 깊은 계곡이 많아 샘물이 도처에 솟고 있고 양질의 자연 감수(甘水)가 매우 풍부하여 여러 가지 전통음료가 개발되어왔다. 우리의 전통음료는 뜨겁게 마시는 음료로 차(茶)와 탕(湯)이 있으며 차게 마시는 청량음료로 식혜 · 수정과 · 수단(水團) 화채류 · 미수(米水) 등(1)이 있다.

이 중에 동의보감(2)에 나와있는 제호탕(醍醐湯)은 뜨겁게 마시는 탕(湯)에 속하는데 탕의 종류는 이외에도 산림경제(3)에 습조탕(濕棗湯), 향소탕(香蘇湯), 수문탕(須問湯), 빙지탕(氷芝湯), 행락탕(杏酪湯), 봉수탕(鳳髓湯), 백탕(柏湯), 자소탕(紫蘇湯) 등이 있으며 임원십육지(4) 중 정조지에 숙매탕(熟梅湯), 온조탕(溫棗湯), 모과탕(木瓜湯), 수지탕(水芝湯), 무륵탕, 선출탕(仙朮湯), 여지탕(荔枝湯), 금분탕(金粉湯), 지황고자탕(地黃膏子湯), 녹운탕(錄雲湯) 및 경소탕(輕素湯) 등이 있다.

이와 같이 다양한 우리의 전통 건강 음료들이 오늘날 서구 문명의 도입으로 인해 안타깝게도 거의 소멸되고 퇴색되어 그 모습을 찾아보기가 어렵게 되었다. 이런 시점에서 우리의 맛을 찾아내고 또한 우리 몸에 유익한 음청류를 찾아, 그 효능(2)과 제법(5)을 고찰하여 대중화시킬 필요가 있다고 생각된다.

따라서 현대인들의 건강에 도움이 되고 좋아할 수 있는 제호탕을 화학성분에 이어, 향미에 영향을 주는 유기산과 향기성분을 추출 분석하여 그 결과를 기초자료로 제시하고자 한다.

†To whom all correspondence should be addressed

재료 및 방법

실험재료

1995년 5월에 경동시장 S한약 재료상에서 오매육(烏梅肉)·축사(縮砂)·백단향(白檀香)·초과(草果) 등을 구입하였으며 꿀은 동서벌꿀을 구입하여 사용하였다.

제호탕의 제조

규합총서(5)에 기록된 제법에 따라 오매육 600g은 굵게 갈고 초과 37.5g, 백단향 18.72g, 축사 18.7g을 곱게 간 다음 꿀 3kg에 모든 재료를 잘 섞어서 연고상태가 될 때까지 5시간 중탕하였다.

제호탕의 성분분석

유기산

제호탕 50g에 증류수 50ml을 넣고 균질화시킨 후 원심분리기로 3000rpm에서 30분간 원심분리하여 얻은 상등액을 Whatman No.2 여과지로 여과하고 15배로 희석하여 신 등(6)의 방법에 따라 0.45μm membrane filter로 여과한 후 Sep-Pak C_{18} cartridge(Waters Co. USA)로 지질, 단백질, 색소물질을 제거하여 10μl씩 HPLC에 주입하였다. 기기분석조건은 detector는 Waters 486 UV detector을 사용하였고, column은 μ-Bondapack-C_{18}(Water Co. USA), 이동상은 0.05M KH_2PO_4 사용하여 유속 0.7ml/min로 하였으며 UV220nm에서 측정하였다. 유기산의 표준품은 Sigma Chemical Co.의 formic acid, lactic acid, acetic acid, citric acid, propionic acid를 사용하였다. 정량은 각각의 표준품이 혼합된 표준용액과 시료용액을 각각 20μl를 HPLC에 주입하여 얻은 chromatogram의 면적을 비교하는 방법으로 하였다.

향기성분의 추출

3L의 둥근바닥 플라스크에 시료 100g과 1L의 증류수를 넣은 후 잘 흔들어 섞고 윤(7)의 방법에 따라 개량형 simultaneous distillation and extraction(SDE) 장치를 사용하여 상압하에서 2시간 추출하였다. 추출용매로서는 n-헥산을 10ml를 사용하였고 냉각수의 온도는 1~3°C를 유지하였다. 추출시료는 무수황산나트륨으로 탈수, 여과한 다음 30°C 이하에서 용매를 제거한 후의 추출된 정유 성분량은 0.5ml/100g이었다. 이를 다시 n-헥산 1ml에 재용해하여 향기성분 분석시료로 사용하였다.

분리 및 동정

Gas chromatography-Mass selective detector(GC-MSD)는 GC HP 5890A와 MSD는 HP 5970A quadrupole을 사용하였다. 칼럼은 FFAP(50m×0.2mm LD)를 사용하였고 오븐 온도는 100°C에서 5분간 유지시킨 후 250°C까지 2°C/분의 속도로 승온하였다. 주입구 온도는 250°C로 하였으며 시료는 split mode(split ratio는 50 : 1)로 주입하였다. MSD의 조건으로 ionization voltage는 70eV, electron multiplier energy는 2000V, ion source pressure는 2.3×10^{-5} torr, ion source temperature는 270°C, 그리고 MSD의 scan range는 50~400amu로 하였다. 각 성분은 GC-MSD를 사용하여 total ion chromatogram(TIC)를 구한 후 각각의 피이크를 Willey library를 이용하여 확인하였고 각 peak의 면적비율을 사용하여 각 정유성분의 함량 %를 구했다.

색소추출

제호탕 색소는 추출을 위해 50% 에탄올, 80% 에탄올을 가하여 상온에서 24시간 동안 추출한 후 분광광도계(HP-5482A diode array spectrophotometer, Hewlett Packard Co. USA)를 사용하여 300~800nm에서 각각 흡광도를 측정한 후 최대흡수 파장을 측정하였다(8).

결과 및 고찰

유기산

유기산 각각의 표준품이 혼합, 희석된 표준용액과 제호탕의 HPLC chromatogram의 결과로 얻은 유기산의 함량은 Table 1과 같다. 제호탕 중 유기산 분석은 formic acid, lactic acid, acetic acid, citric acid, propionic acid 등 5종을 대상으로 하였으며, 이 중 유기산은 formic acid 0.07%, lactic acid 0.22%, acetic acid 0.32%, citric acid 3.17%로 나타났으며 가장 특이한 것은 citric acid가 3.17% 함유하는 것으로 나타나 제호탕의 신맛에 근원인 것으로 생각되었고 최근 건강식품 및 음료 등에 구연산이 많이 사용되고 있는 점을 감안할 때 건강측면에서도 훌륭한 역할을 할 것으로 생각되었다.

Table 1. Content of organic acids in Jehotang

Organic acid	%
Formic acid	0.07
Lactic acid	0.22
Acetic acid	0.32
Citric acid	3.17

Table 2. Compounds identified from the volatile oil of the Jehotang

Peak No.	RT	Compounds identified	Relative peak area(%)
1	14.616	gammar-Elemene(Alk)	1.20
2	18.279	beta-Selinene(Alk)	2.17
3	19.670	Selin-4,7(11)-diene(Ter)	1.06
4	20.716	Aromadendrene(Other)	2.83
5	24.475	8,9-Dehydro-neoisolongifolene(Ter)	0.78
6	26.139	1H-Cyclopropa[a]naphthalene(Alk)	0.90
7	27.489	Dendrolasin(Other)	1.50
8	33.394	Farnesol(Ter)	3.56
9	36.684	Triacontane(Alk)	0.68
10	38.628	trans, p-Menth-2-en-9-ol(Alc)	0.54
11	41.990	1,1-Bicyclohexyl(Alk)	0.70
12	43.994	Docosane(Alk)	0.65
13	46.866	alpha-Bisabolol(Alc)	4.88
14	50.250	7-(1,1-dimethyl)-3,4-dihydro-1(2H)-Naphthalenone(Ket)	3.34
15	51.726	Tricosane(Alk)	3.19
16	53.449	Juniper comphor(Ket)	1.45
17	54.929	(-)-Lepidozenal(Ald)	7.18
18	57.224	Tetracosane(Alk)	3.17
19	59.424	alpha-Santalol(Ter)	11.28
20	60.439	1-(1,5-dimethyl-4-hexenyl)-4-methyl-Benzene(Phe)	0.86
21	62.378	EPI-beta-Santalol(Ter)	0.98
22	63.549	beta-Santalol(Ter)	3.83
23	64.542	(-)-(E)-trans-Bergamota-2,12-dien-14-ol(Ter)	0.82
24	66.126	1-Acetyl-4-fluoromethylnapthalene(Phe)	1.30
25	67.202	Pentacosane(Alk)	4.07
26	68.619	2,2-dimethyl-3-methylene,bicyclo[2,2,1]-Heptan(Ter)	3.65
27	69.373	Heneicosane(Alk)	0.77
28	71.166	1,2-dimethyl,4-ethyl Benzene(Other)	3.35
29	74.724	Hexacosane(Alk)	3.43
30	82.264	Heptacosane(Alk)	3.08
31	82.952	Tetradecanoic acid(Acid)	4.33
32	85.691	Undecanoic aci(Acid)	4.33
33	87.009	9,12-Octadecanoic acid(Acid)	0.92
34	89.494	Octacosane(Alk)	2.12
35	90.882	Dehydrocostus lactone(Alk)	1.27
36	93.738	Nonadecane(Alk)	0.58
37	96.731	11-decyl-Docosane(Alk)	1.58
38	98.470	Hexadecanoic acid(Acid)	6.42
39	103.466	Eicosane(Alk)	1.25

Alk(Hydrocarbon), Ald(Aldehyde), Ket(Ketones), Ter(Terpenes), Acid(Acid), Alc(Alcohols), Phe(Phenol), Other

휘발성 향기 성분

제호탕의 휘발성성분을 GC/MSD를 이용, 분리하여 얻은 GC/MSD의 TIC(Total ion chromatogram)은 Fig. 1과 같다. 분리된 향기성분은 39개의 종류로서 각 성분의 화학명은 Table 2와 같다. 확인된 39개의 성분을 분류하면 hydrocarbon류(30.81%) 17종, aldehyde류(7.18%) 1종, ketone류(4.79%) 2종, terpene류(25.96%) 8종, acid류(16%) 4종, alcohol류(5.42%) 2종, phenol류(2.76%) 2종, 그리고 기타(7.68%) 3종이었다. 각 관능시별 양적인 성분 조성은 먼저 hydrocarbon류가 전체 성분중 가장 높은 함량인 30.81%를 차지하였고 그 종류도 17종으로 가장 많은 종류를 나타냈으며 tricosane, tetracosane, pentacosane, hexacosane, heptacosane, octacosane이 2~4%로 17종의 hydrocarbon류 중 비교적 높은 함량을 보였으며 그외 12종의 탄화수소계 휘발성 성분은 2% 미만을 나타냈다. 일반적으로 탄화수소가 너무 적거나 많아도 강한 향을 내지 못하며 C_8~C_{15} 범위가 향기를 많이 내며 사슬화합물이 고리화합물 보다 강한 불포화도가 높을수록 향을 많이 휘발시킨다고 한다(9).

전체 성분 중 2번째로 높은 함량을 보인 terpene류

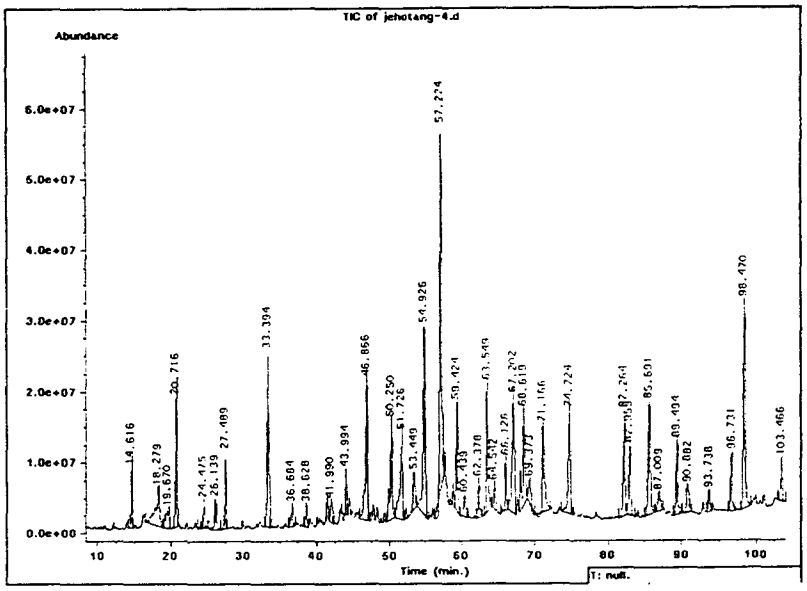

Fig. 1. TIC(Total ion chromatogram) of the volatile components isolated from the Jehotang.

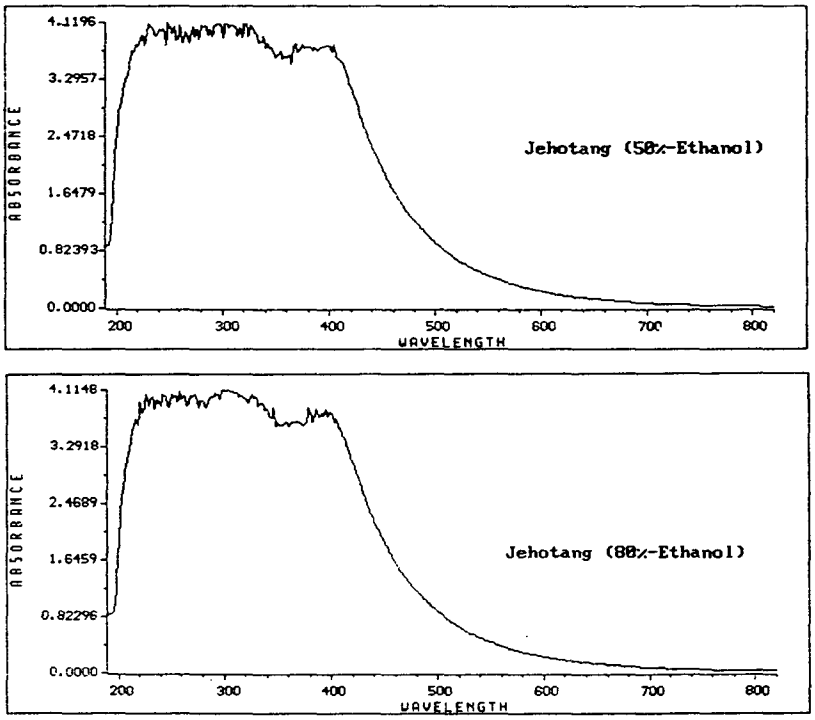

Fig. 2. Visible spectra of extracts from Jehotang by two different method.

는 25.96%로 8종의 성분이 검출되었으며 그중 alpha-santalol이 11.28%로 가장 높았고 beta-santatol이 3.38%, farnesol이 3.56%를 나타냈으며 기타 5종의 terpene류는 1% 이하를 나타내었다. Acid류는 전체 함량 중 16%를 차지하였고 구성성분은 hexadecanoic acid가 6.42%로 가장 높은 함량을 보였으며 tetradecanoic acid, un-

decanoic acid가 각각 4.33%, 9,12-octadecanoic acid가 0.92%를 보였다. 또한 제호탕의 향기성분으로 alcohol류가 2종 5.42%를 차지하였으며 phenol류는 2종 2.16%를 기타 3종이 7.68%를 함유하고 있었다. 특히 farnesol(Ter)는 감귤류 특히 레몬에 존재하는 향기성분이며 Juniper(Ket)는 향나무속의 노간주나무의 고유향 성분이다(10).

이상의 결과로 볼 때 제호탕의 향기성분은 여러가지 혼합재료에서 유래된 hydrocarbon류(30.81%), terpene류(25.96%), acid류(16%)가 전체 향기성분의 70% 이상을 차지하는 주성분임을 알 수 있었으며 제호탕의 특유한 향기성분으로 조화시키는 것으로 생각된다.

색소추출

제호탕의 수용성 및 에탄올 추출색소를 측정해 본 결과는 Fig. 2과 같다. 주로 황색~적색 계통으로 50%, 80% 에탄올 추출색소의 흡수파장은 220~400nm서 계속 높은 흡광도를 보였다. 이로 미루어 에탄올에 추출되는 제호탕의 색소는 황색~적색 계통의 여러가지 천연 색소가 혼합되어 있음을 추측할 수 있었다.

요 약

제호탕의 유기산 함량은 formic acid 739.5ppm(0.07%), lactic acid 2162.1ppm(0.22%), acetic acid 3204ppm (0.32%), citric acid 31763.7ppm(3.2%)이었으며 가장 특이한 것은 citric acid가 3.2%를 함유하는 것으로 나타나 제호탕의 신맛에 근원인 것으로 생각되었다. GC/MSD 사용하여 확인된 제호탕의 향기성분은 39종으로 이들의 구성 성분을 분류하면 hydrocarbon류(30.81%) 17종, adehyde류(7.18 %) 1종, ketone류(4.79%) 2종, terpene류(25.96%) 8종, acid류(16%) 4종, alcohol류(5.42%) 2종, phenol류(2.76%) 2종, 그리고 기타 향기(7.68%) 3종이었다. 이 결과로 볼 때 hydrocarbon류, terpene류, acid류가 전체 향기성분의 70% 이상을 차지하여 이들이 제호탕의 특유한 향기성분이었다. 제호탕의 색소 추출액은 200~400nm에서 최대 흡수파장을 나타내어 황색~적색 계통의 여러가지 색소가 혼합되어 있음을 알 수 있었다.

문 헌

1. 한국의 맛 연구회 : 전통 건강 음료. 대원사, p.10(1996)
2. 허준 원저(1613) 김영훈외 3인 감수 : 동의보감. 남산당, p.604(1991)
3. 홍만선 : 산림경제. 민족문화추진회 고전국역총서, p.215 (1967)
4. 오승희 : 임원십육지중 한국음청지류에 관한 연구. 경남대학원, p.461(1975)
5. 빙허각이씨 원저(1815) 정양완역주 : 규합총서. 보진재, p.124(1992)
6. 신용서, 이갑상, 김동한 : 고구마와 호박을 첨가한 요쿠르트 제조에 관한 연구. 한국식품과학회지, **25**, 666(1993)
7. 윤숙자 : 닥나무 열매가 쇠고기의 변화와 맛에 미치는 영향. 단국대학교 박사학위논문(1995)
8. Chichester, C. O. : The chemistry of plant pigments. Academic Press, New York, p.194(1972)
9. Kefford, J. F. and Chandler, B. V. : The chemical constituents citus fruits. Academic Press, New York (1970)
10. Merck Co. Inc. : The Merck index. p.586(1983)

(1996년 4월 6일 접수)