

강황 (*Curcuma longa* L.) 색소의 정량 및 안정성

김관수*† · 정명근** · 박시형*

*목포대학교 응용생명과학부, **삼척대학교 생약자원개발학과

Quantitative Determination and Stability of Curcuminoid Pigments from Turmeric (*Curcuma longa* L.) Root

Kwan-Su Kim*†, Myoung-Gun Choung**, and Si-Hyung Park*

*Dept. of Medicinal Plant Resources, Mokpo National University, Muan 534-729, Korea

**Dept. of Pharmacognosy Material Development, Samcheok National University, Samcheok 245-711, Korea

ABSTRACT: Three curcuminoids [curcumin (CUR), demethoxycurcumin (DEM), bisdemethoxycurcumin (BIS)] are major yellow pigments in turmeric (*Curcuma longa* L.) root. Contents of curcuminoids in turmeric roots collected from 6 locations were analyzed using high performance liquid chromatography (HPLC) equipped with reversed-phase column, an UV-Vis detector at 420nm, and eluted with a mixture of acetonitrile: 0.1% acetic acid in water (50 : 50, v/v) as mobile phase. The stability of curcuminoid pigments in 80% methanol extract solution were investigated during storage in a freezer at -20°C, room temperature in the dark, and light condition. Calibration curves for the determination of curcuminoids were made with significant linearity ($r^2=0.999^{**}$). Average content of total curcuminoids was 171.5 mg/g, with 91.6 mg/g of CUR, 56.9 mg/g of DEM, and 23.0 mg/g of BIS. Amount of curcuminoids during storage in a freezer was almost not changed while those in room temperature were reduced and rapid degradation appeared after 60 days. Within 90 days, about 50% curcuminoid decreased in the dark and about 70% in the light condition, indicating the decomposition of curcuminoid pigments followed under light and heat.

Keywords: turmeric, pigment, curcuminoid, curcumin, demethoxycurcumin, bisdemethoxycurcumin, quantitative analysis, stability

강황 (薑黃; *Curcuma longa* L.)은 생강과 (Zingiberaceae)에 속하며 인도가 원산지이고 열대아시아지역에서 재배되는 다년 생식물이다. 뿌리는 한약재로서 혈맥(血脈)을 소통하여 어체(瘀滯)를 제거하는 활혈화어약(活血化瘀藥)이며, 카레(curry) 등 착색성 향신 식품원료, 또는 방향건위(芳香健胃), 이담(利膽), 진통제(鎮痛劑) 등 생약으로 사용하는 약용식물이다.

강황의 주성분은 curcumin, demethoxycurcumin, bisdemethoxycurcumin 등 curcuminoid 색소성분과 ar-turmerone, curlone, α -turmerone, β -turmerone, bisacumol, zingiberene 등 휘발성 정유성분이고, 약리효과는 항염, 간장보호, 소화기 및 심혈관계에 대한 작용, 항혈소관응집, 혈중지질강하, 항산화, 항돌연변이, 항종양, 항균작용 등이며 이러한 약리효과의 주성분은 curcumin으로 알려져 있다(Sharma *et al.*, 2005; He *et al.*, 1998; 國家中醫藥管理局 《中華本草》編委會, 1996; Tang & Eisenbrand, 1992). 강황의 curcuminoid 색소 성분의 분리 및 정량에 대한 다수의 연구결과가 있으며 대부분 역상칼럼을 장착한 HPLC법을 사용하고 있다(Péret-Almeida *et al.*, 2005; Jeong *et al.*, 2004; He *et al.*, 1998). 강황 curcuminoid 색소는 pH, 산소, 광, 온도 등에 영향을 받으며 curcumin이 가장 불안정하고 vanillin, ferulic acid 등의 분해산물이 생성된다고 한다(Ansari *et al.*, 2005; Bernabé-Pineda *et al.*, 2004; Soh, 1998; Wang *et al.*, 1997).

강황은 이용부위에 따라 다른 한약재로 쓰이는데, 강황의 덩이뿌리를 울금(鬱金)이라 하고(대한약전제8개정, 2002) 강황의 뿌리줄기를 강황(薑黃)이라고 한다(대한약전의한약규격집, 2002). 울금은 강황이외에 여러 식물을 포함하며 강황보다 좀 더 진한 황색을 나타낸다. 국내에 강황속(*Curcuma*) 식물은 자생하지 않으며 인도, 일본 등지에서 도입하여 남부지역의 일부 농가를 중심으로 재배되어 기능성식품으로 가공 생산되고 있는 실정이며 강황에 대한 품질기준 설정이 필요할 것으로 판단된다.

본 실험은 강황 품질평가를 위한 curcuminoid 정량분석법을 확립하고 국내 재배 강황의 색소 함량 분포 및 추출색소성분의 안정성에 대한 결과를 보고하고자 한다.

재료 및 방법

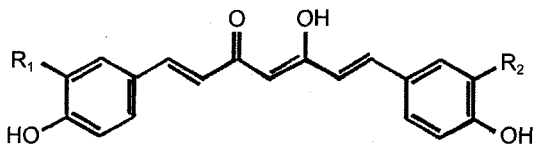
시험재료는 전남 진도, 나주, 완도, 전북 부안, 충남 청양, 경기 부천 등 6개 지역의 농가에서 재배된 강황으로 각 20여

†Corresponding author: (Phone) +82-61-450-2661 (E-mail) kskim@mokpo.ac.kr

개의 근경을 수집하였으며 수집된 강황의 신선한 뿌리는 동결 건조한 후 분석에 사용하였다.

색소성분 추출을 위해서 전량 마쇄 후 0.5 g의 분말시료를 추출용매 80% methanol로 1시간씩 3회 초음파 추출 및 여과하였으며 최종부피를 100 ml로 맞춘 후 추출액을 냉동보관하고 HPLC 분석에 사용하였다.

강황 curcuminoid 색소성분인 curcumin (CUR), demethoxycurcumin (DEM), bisdemethoxycurcumin (BIS) 3종을 대상으로 정량분석을 수행하였다. 분석기기는 HPLC (Breeze HPLC System, Waters Co., USA)를 이용하였다. HPLC 조건으로 칼럼은 YMC-Pack ODS AM-303 (4.6×250 mm, YMC Co., Japan)이며 이동상은 acetonitrile: 0.1% acetic acid /water의 50 : 50 혼합용액이며 유속은 1.0 ml/min.이었다. 검출조건은 UV



Compounds	R1	R2
Curcumin	OCH ₃	OCH ₃
Demethoxycurcumin	OCH ₃	H
Bisdemethoxycurcumin	H	H

Fig. 1. The Chemical structures of the curcuminoid pigments.

420 nm (Waters 2487 Dual λ Absorbance Detector, Waters Co., USA)이며 20 μl의 분석시액을 주입하였다. 정량에 사용된 3종의 curcuminoid 표준품은 삼척대학교 생약자원개발학과에서 순수하게 분리한 것을 사용하였다.

강황 추출물에 함유된 색소성분의 안정성을 알아보기로 진 도지역 재배농가에서 수집된 강황을 재료로 하여 색소를 추출하였고, 여과된 추출액을 1.5 ml microcentrifuge tube에 담아 냉동실(freezer, -20°C), 상온 암실(room temperature, dark), 상온 명조건(room temperature, light) 등의 조건에서 밀봉 저장하였다. 저장 중 4, 7, 30, 60, 90일째에 curcuminoid 성분을 정량하여 수율 및 감소를 변화를 조사하였다.

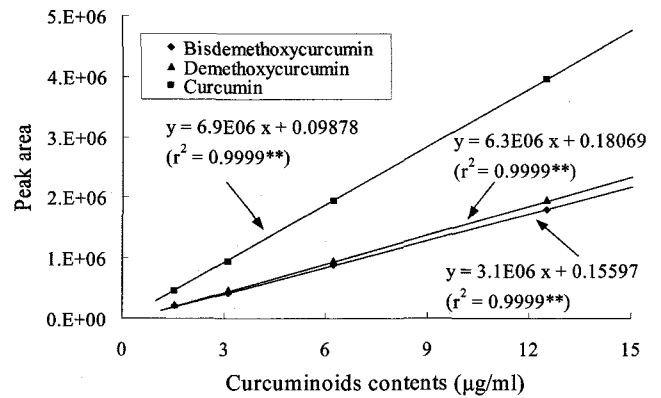


Fig. 2. Calibration curves for three curcuminoid pigments.

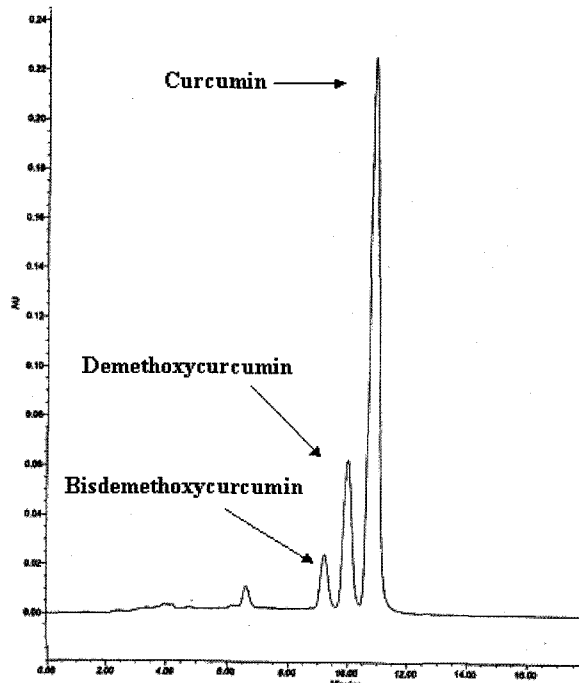
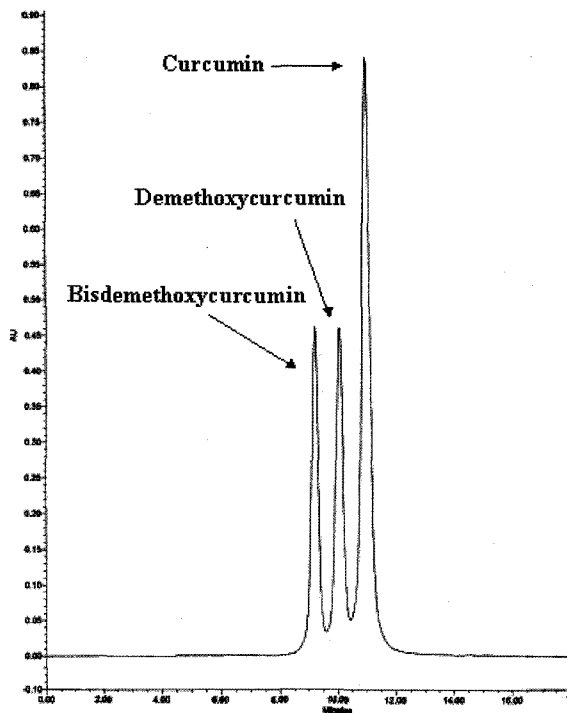


Fig. 3. HPLC chromatograms of 80% methanol extract from a turmeric root (right) and mixture solution of standard compounds, curcumin, demethoxycurcumin, and bisdemethoxycurcumin (left).

Table 1. Contents of three curcuminoid pigments from turmeric roots cultivated in six locations.

Cultivated locations	Curcuminoid content (mg/g)			
	CUR [†]	DEM [‡]	BIS [¶]	Total [‡]
CY	143.7	76.4	31.2	251.3
JD	87.6	43.0	17.6	148.1
BA	111.2	70.8	39.1	221.1
NJ	80.3	55.9	21.5	157.7
BC	68.9	61.7	17.6	148.2
WD	57.7	33.9	11.0	102.7
Average (%)	91.6 (53.4)	56.9 (33.2)	23.0 (13.4)	171.5 (100)

[†]CUR; curcumin, [‡]DEM; demethoxycurcumin, [¶]BIS; bisdemethoxycurcumin, [‡]Total; CUR+DEM+BIS.

결과 및 고찰

강황 색소의 정량분석

강황 curcuminoid 성분의 화학구조식은 Fig. 1과 같으며 HPLC 정량분석을 위한 세가지 curcuminoid 성분의 검량선은 Fig. 2와 같다. 세가지 성분 모두에 대해 고도로 유의한 ($r^2=0.999^{**}$) 직선 회귀식을 얻을 수 있었다.

강황 색소 표준물질의 혼합용액과 시료 추출물에 대한 HPLC 크로마토그램은 Fig. 3과 같으며 BIS는 9.2분대, DEM은 10.0분대, 그리고 CUR는 10.9분대에 피크가 나타났으며 양호하게 분리되었다.

국내에서 재배되는 강황을 수집하여 함량을 비교한 결과는 Table 1과 같으며 크로마토그램의 패턴은 거의 동일하였다. 평균함량을 보면 CUR가 91.6 mg/g으로 가장 높았으며 DEM이 56.9 mg/g, 그리고 BIS는 23.0 mg/g으로 가장 낮았다. 세가지 성분을 합한 총량은 평균 171.5 mg/g이고 최저 102.7 mg/g에서 최고 251.3 mg/g의 분포를 나타냈다. 각 지역별 결과 (Table 1)는 기원식물, 재배기술, 토양조건 등이 분명하지 않아 지역별 함량을 비교하는 것보다는 색소함량의 변이에 의미가 있을 것으로 판단된다. 실험결과로 나타내지 않았지만 외국에서 수입된 강황이나 울금에 함유된 curcuminoid 함량이 국내 재배종보다 10배 이상 높은 경우가 있었고 크로마토그램 패턴은 국내 재배종과 비슷하였으나 BIS의 함량이 CUR나 DEM보다 높아 성분조성이 다르게 나타났다. 추후 강황의 품질평가를 위해서는 재배되고 있는 종(species)의 확인, 생육시기별 또는 부위별 함량변화 등이 검토되어야 할 것으로 생각된다.

강황 색소의 안정성

강황 80% Methanol 추출물에 함유된 색소성분의 안정성을 알아보기 위해 저장 중 curcuminoid의 수율 변화를 조사한 결과는 Fig. 4와 같다. 세가지를 합한 총량을 보면 냉동저장한 것은 거의 변화가 없었으나 상온저장은 추출 후 4일째부터 수율이 떨어졌고 60일 이후부터 함량이 급격히 낮아졌다. 저장 90일째는 상온 암저장에서 수율은 46%였고 상온 명조건

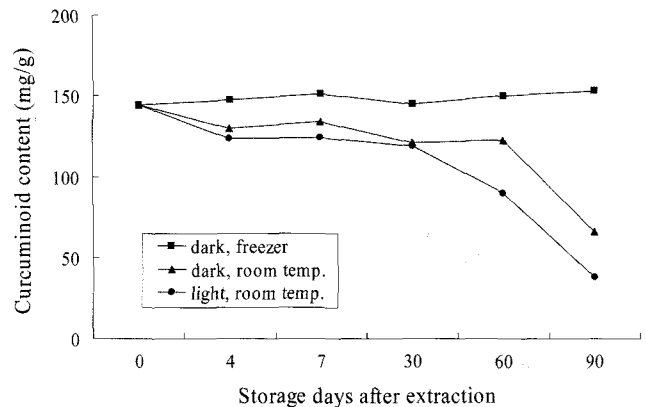


Fig. 4. Changes of total curcuminoid content during storage of 80% methanol solution extracted from turmeric root.

저장에서 26%로 매우 낮아 curcuminoid 성분의 분해가 상당히 진행된 것을 알 수 있었다. 강황 색소성분은 추출 후 냉동저장으로 100% 수율을 확보할 수 있었으나 상온조건에서는 수율이 낮아졌으며 암조건보다는 명조건에서 더 많은 손실을 나타냈다. 상온 암조건에서도 색소의 감소율이 높게 나타난 것으로 보아 빛 이외에 산소나 온도에 의해 색소성분이 변하는 것으로 생각되었다.

강황 curcuminoid 각 성분들의 저장 중 손실 경향을 나타낸 것은 Table 2와 같으며 총량(Total)의 변화 (Fig. 4)와 같은 경향이었다. 그러나 BIS의 경우 다른 성분보다 빛에 의해 좀 더 민감하게 반응하여 급격히 수율이 낮아졌으며 상대적으로 온도에 덜 민감하게 반응한 것으로 나타났다. 냉동저장 중의 색소함량이 추출 직후의 대비보다 높게 나타난 것은 저장 중 용매의 휘발에 의한 농도의 증가 때문으로 추측되었다. Curcumin 성분은 염기성이나 수용성 용매, 산소 또는 빛에 불안정한 것으로 알려져 있는데(Wang et al., 1997), 추출 후 4일째부터 상온 저장에서 10% 이상의 감소율을 나타낸 것은 추출용매를 물과 메탄올이 혼합된 80% 메탄올을 사용하였으며, 정량분석을 할 때 추출물이 저장된 용기 뚜껑을 매번 열어 대기 중 산소에 노출되었을 것이므로 가수분해, 산화, 광산화반

Table 2. Comparison on three curcuminoid contents under different storage conditions in turmeric root.

Storage condition	Storage days after extraction	Contents (mg/g) and residuals (%) of curcuminoids							
		CUR [†] (%)	Residual	DEM [‡] (%)	Residual	BIS [¶]	Residual	Total [‡]	Residual
Freezer at -20°C	90	88.0	103	46.4	108	18.8	115	153.2	106
	60	87.2	102	45.0	105	18.0	111	150.2	104
	30	83.7	98	43.5	101	18.0	111	145.2	101
	7	88.1	103	45.1	105	17.9	110	151.1	105
	4	86.1	101	44.1	103	17.3	106	147.5	102
Room temp. in the dark	90	36.9	43	20.4	47	8.8	54	66.1	46
	60	68.9	81	37.6	87	16.0	98	122.5	85
	30	68.9	81	36.7	85	15.4	95	121.0	84
	7	77.6	91	40.2	93	16.0	98	133.8	93
Room temp. in the light	4	75.4	89	38.7	90	15.7	96	129.8	90
	90	23.8	28	12.3	29	2.1	13	38.2	26
	60	54.0	63	28.2	66	7.4	46	89.6	62
	30	69.8	82	36.7	85	12.3	75	118.7	82
Control	7	73.7	86	37.7	88	12.7	78	124.1	86
	4	73.0	86	37.4	87	13.0	80	123.5	86
Control	0	85.2	100	43.0	100	16.3	100	144.4	100

[†]CUR; curcumin, [‡]DEM; demethoxycurcumin, [¶]BIS; bisdemethoxycurcumin, [‡]Total; CUR+DEM+BIS.

응 등이 작용했을 것으로 생각되었다. 따라서 강황 색소를 정량할 때 추출액은 추출 후 즉시 밀봉하여 냉동저장하는 것이 좋을 것으로 생각된다. 앞으로 강황색소의 정확한 정량을 위해서는 pH, 온도 등 시료저장조건과 용매, 시간 등 추출조건에 따른 색소성분의 수율을 조사하여 적합한 분석조건을 체계화하여야 할 것으로 생각되었다.

적 요

강황 (*Curcuma longa* L.) 색소의 curcuminoid 성분인 curcumin (CUR), demethoxycurcumin (DEM), bisdemethoxycurcumin (BIS)의 정량분석을 위해 유의성있는 검량선 ($r^2=0.9999^{**}$)을 작성하였다. 사용된 HPLC는 역상칼럼을 장착하고 420 nm의 UV 검출조건, 그리고 이동상으로 acetonitrile: 0.1% acetic acid /water의 50:50 혼합용액을 이용하는 조건으로 분석조건이 확립되었다. 국내 6개 지역에서 재배된 강황들의 색소성분 함량분석 결과, CUR가 91.6 mg/g으로 가장 높았으며 DEM은 56.9 mg/g이고 BIS는 23.0 mg/g으로 가장 낮게 나타났으며 총량은 평균 171.5 mg/g이었다. 강황 색소추출물의 저장시기별 색소성분의 함량 변화를 조사한 결과 -20°C 냉동저장은 거의 손실이 없었으나 상온저장은 60일 이후 급격한 감소율을 보였다. 저장 90일째의 색소성분은 암조건에서 약 50%, 명조건에서 약 30%만이 남아 있어 curcuminoid 색소성분은 빛과 온도에 의해 분해가 촉진되는 것을 알 수 있었다.

사 사

본 연구는 농촌진흥청 바이오그린21사업의 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

인용문헌

- Ansari, M. J., S. Ahmad, K. Kohli, J. Ali, and R. K. Khar. Stability-indicating HPTLC determination of curcumin in bulk drug and pharmaceutical formulations. *J. Pharm. Biomed. Anal.* 39(1-2): 132-138.
- Bernabé-Pineda, M., M. T. Ramírez-Silva, M. Romero-Romo, E. González-Vergara, and A. Rojas-Hernández. 2004. Determination of acidity constants of curcumin in aqueous solution and apparent rate constant of its decomposition. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 60(5): 1091-1097.
- He, X. G., L. Z. Lin, L. Z. Lian, and M. Lindenmaier. 1998. Liquid chromatography-electrospray mass spectrometric analysis of curcuminoids and sesquiterpenoids in turmeric (*Curcuma longa* L.). *J. Chromatography A* 818(1): 127-132.
- Jeong, S. H., K. S. Chang, and Y. J. Kim. 2004. Optimization of curcumin extraction from turmeric (*Curcuma longa* L.) using supercritical fluid CO₂. *Food Engineering Progress* 8(1): 47-52.
- Péret-Almeida, L., A. P. F. Cherubino, R. J. Alves, L. Dufossé, and M. B. A. Glória. 2005. Separation and determination of the physicochemical characteristics of curcumin, demethoxycurcumin and bisdemethoxycurcumin. *Food Research International* 38(8-9): 1039-1044.
- Sharma, R. A., A. J. Gescher, and W. P. Steward. 2005. Curcumin: The story so far. *Eur. J. Cancer* 41(13): 1955-1968.

- Soh, H. O. 1998. A study of the stability and dyeing condition in the *Curcuma longa* L. *Kor. J. Costume* 39 : 78-79.
- Tang, W. and G. Eisenbrand. 1992. Chinese Drugs of Plant Origin. Chemistry, Pharmacology, and Use in Traditional and Modern Medicine. Chapter 52. *Curcuma* spp. Springer-Verlag. Berlin. pp. 401-415.
- Wang, Y. J., M. H. Pan, A. L. Cheng, L. I. Lin, Y. S. Ho, C. Y. Hsieh, and J. K. Lin. 1997. Stability of curcumin in buffer solutions and characterization of its degradation products. *J. Pharm. Biomed. Anal.* 15(12): 1867-1876.
- 國家中醫藥管理局《中華本草》編委會. 1996. 中華本草. 薑黃(7767). 上海科學技術出版社 8 : 631-637.