

열처리에 의한 작약의 Paeoniflorin 함량 변화

김태강 · 김광중* · 주길재 · 이인구

경북대학교 농화학과, 경북대학교 농업개발대학원*

Changes of Paeoniflorin Content in Peony Roots by Heat-treatment

Tae-Kang Kim, Kwang-Joong Kim*, Gil-Jae Joo and In-Koo Rhee

Dept. of Agricultural Chemistry, Kyungpook National University

**Graduate School of Agricultural Development, Kyungpook National University*

Abstract

Peony is a medicinal herb which have utilized widely as chineses medicine. The paeoniflorin is the predominant component in peony root, monoterpene glucoside containing pinane structure. The effective components were extracted with the cold water from the intact peony roots, and effectively extracted with 70% ethanol from the dry powder of peony roots. The changes of paeoniflorin contents were investigated during the drying process of peony roots and processing of peony extract by the heat-treatment. Air-drying was the best condition for the preservation of paeoniflorin content among the drying processes of peony roots. But convective drying at 60°C was recommended for the drying process of peony roots in large scale. The paeoniflorin in peony extracts was not destroyed by the treatment at 60°C and 80°C for 5 hrs, but destroyed 30%, 28% and 40% of paeoniflorin by treatment at 100°C for 5 hrs, 115°C and 121°C for 10 minutes, respectively. The paeoniflorin was continuously extracted for 4 hrs from the dry pieces of peony roots(0.5×0.5×0.5cm) in boiling water but destroyed gradually after 4 hrs at 100°C. Paeoniflorins in 70% ethanol extracts of peony root were not destroyed at all in the process of concentration to dry powder at 60°C on vacuum.

Key words : paeoniflorin, peony, heat-treatment

서 론

작약의 主藥效 成分인 paeoniflorin은 pinane 구조를 가진 monoterpene 배당체이며 Shibata 등 [1, 2] 및 Aimi 등[3]에 의해 구조가 결정되었다. 약리작용은 鎮靜, 鎮痛, 鎮痙作用, 抗炎症作用, 스트레스성 潰瘍과 低血壓症의 豫防作用 등이 알려져 있다[4-7]. 이와 같이 芍藥의 치료효과와 paeoniflorin의 약리 시험효과가 일치하므로

paeoniflorin을 작약의 지표 물질로 평가된다고 하였다[8]. 작약根에는 주성분인 paeoniflorin 以外에 副成分인 oxypaeoniflorin[9], benzoylpaeoniflorin[9] 및 albiflorin[10]의 구조가 밝혀져 있다. 또 작약의 水추출액 속에 paeoniflorigene이 존재한다는 사실을 보고하였으며 acetylcholine의 약리 효과를 나타낸다고 한다[10-13].

작약은 건조가공한 후에 한약제로 유통되고 있으며 국내 작약 재배 농가의 관행적인 건조 방법은 竹刀로 뿌리의 껍질을 벗긴 후 陰乾하고 있으나[14] 건조시간이 오래 걸리므로 최근에는 화력건조(연탄건조 또는 열풍건조)를 실시하고 있다. 중국과 일본에서는 증건법을 이용하기도 한다. 陰乾은 본래의 색, 냄새 등을 유지하려고 할 때 사용하며 화력건조시에는 유효성분의 파괴와 더불어 정유성분이 휘산될 우려가 있다. 증건법은 작약과 같이 전분을 많이 함유한 약재의 건조에 많이 이용하며, 전분 호화에 의한 건조 촉진과 세포의 기능을 단기간 내에 정지시켜 약효성분의 고정에는 이점이 있지만 일부 수용성 유효물질의 파괴나 용출이 일어날 수 있다[15]. Shimizu 등[16]은 작약의 껍질을 제거하여 끓는 물에서 삶은 후 건조한 것과 삶지 않고 건조한 것을 비교한 결과 paeoniflorin 함량이 각각 6.46%와 6.91%로 전자가 0.45% 정도 낮았다고 보고한 바 있다.

芍藥根종의 주요 유효성분인 paeoniflorin은 물[17], 50% 메타놀[16], 70% 메타놀[18, 19], 水飽和 부타놀[8], 50% 에타놀[20] 등으로는 잘 추출되지만, 순수한 메타놀이나 에타놀[21]에는 잘 추출되지 않았다.

Paeoniflorin은 비교적 안정한 화합물이라고 알려져 있었기[20] 때문에 작약의 유효성분의 추출, 가공 및 조제과정 중 열처리에 의한 paeoniflorin의 파괴나 유실에 대한 보고가 거의 없다. 작약의 건조가공 중 열을 가할 경우 유효성분의 파괴정도를 조사함으로써 적절한 건조 방법을 선택할 수 있을 것이며, 작약의 유효성분을 가열추출하거나 열처리를 할 경우 paeoniflorin 함량 변화를 조사하여 작약 추출물의 가공처리 과정 중 안정한 조건을 선택할 수 있도록 하기 위하여 본 실험을 행하였다.

재료 및 방법

공시 재료

義城 및 永川의 芍藥 재배 농가로부터 직접

채취한 지역 표준종의 작약[22]과 이것을 학교 포장에 1993년 3월에 옮겨 심어놓은 永川種과 義城種을 시기별로 직접 채취하여 공시 재료로 사용했다.

건조 방법

본 실험실에서 직접 채취한 芍藥 시료는 수세한 후 박피하여 약 20°C의 그늘에서 풍건시켜거나 60°C의 건열 건조기 및 60°C의 열풍 건조기에서 향량이 될때까지 건조시켜 사용하였다. 본 논문에서 건조작약이라는 것은 풍건한 작약을 나타낸다. 건조한 시료는 20°C 암소에 보관하였으며 成分分析 3일 전에 0.1mm 표준체로 통과할 수 있을 정도의 분말 상태로 파쇄하여 데시케이터에서 향량이 되도록 건조시킨 것을 成分分析을 위한 시료로 사용하였다.

芍藥 추출액의 조제

芍藥분말 1~10g에 70% 에타놀 혹은 증류수 25ml를 넣고 실온에서 30분(에타놀) 또는 60분(증류수)간 진탕(120rev/min)한 후 6,000rpm에서 5분간 원심분리하여 상층액을 작약 추출액으로 사용하였다.

HPLC에 의한 有效成分分析

UV 254nm 檢出器를 부착한 HPLC(영인 HPLC 9500型)를 사용하였으며, μ -Bondapak C-18 column($\phi 4 \times 300$ mm)에서 acetonitrile-ddH₂O-초산(15:85:1)을 이동상으로 하여 1.0ml/min의 유속으로 전개하였고, 이때 시료주입량은 20 μ l이며 감도는 0.1Aufs이었다. 內部標準品으로는 methyl-p-hydroxybenzoate(300 μ g/ml)를 사용하였다. 건조작약 분말내의 유효성분인 paeoniflorin의 함량은 김 등[22]의 방법에 준하여 측정하였고, 물 또는 에타놀 용액으로 추출한 추출액의 paeoniflorin 농도(mg/ml)는 같은 방법으로 시료용액의 내부표준물질의 피크 높이에 대한 시료용액의 paeoniflorin 피크 높이의 비와 표준용액의 내부표준물질의 피크 높이에 대한 표준용액의 paeoniflorin 피크 높이의 비로부터 환산하였다.

결과 및 고찰

가공을 위한 유효성분 추출

芍藥 추출액을 가공 내지는 음료용으로 사용하기 위하여 생약으로부터 유효성분을 추출할 때 냉수를 사용하여 효과적으로 추출할 수 있었으며(데이터 미제시), 대량의 건조芍藥 분말로 부터 유효성분을 추출할 때는 추출용매로 물을 사용할 경우 유효성분의 추출은 잘 되었으나芍藥 분말 속의 전분이 팽윤하여 콜로이드 상으로 되어 착즙하기가 곤란하였으며, 특히 60°C에서 건조한芍藥 전분의 호화로 인하여 풀과 같은 상태로 되어 조작이 곤란하였다. 냉증류수 50 ml에 작약 분말 2g을 넣고 실온에서 진탕 추출할 경우 김 등[22]에서와 마찬가지로 1시간 진탕에서 추출이 평형에 도달하였다. 메탄올 및 부타놀과 같은 유기용매 혹은 유기용매물의 혼합액 등을 사용하여芍藥 추출액을 조제할 수 있으나 食用을 목적으로 할 경우에는 에타놀을 사용하는 것이 가장 좋을 것으로 생각되어 에타놀 농도별로 추출액을 조제하여 작약 분말로 부터 paeoniflorin의 추출정도를 조사하였다. 乾燥芍藥 粉末(永川種) 2g에 물로 희석한 에타놀 용액 50ml를 가하여 30분간 진탕 후 원심 분리하여 추출액의 paeoniflorin 함량을 조사하여 추출정도를 비교한 결과는 Table 1과 같다. 70% 에타놀을 사용했을 경우 가장 잘 추출되었으며, 물로 추출할 때와는 달리 전분의 팽화가 없기 때문에 조작이 간편하였다.

Table 1. Extraction level of predominant component(paeoniflorin) from peony root by the concentration of ethanol

Conc. of ethanol(%)	Content of paeoniflorin(mg/ml)	Recovery rate (%)
0	0.51±0.01	56
50	0.60±0.03	67
70	0.90±0.02	100
90	0.77±0.02	86

70% 에타놀을 이용하여芍藥분말로 부터 유효성분을 추출할 때芍藥(義城種) 중량에 따른 유효성분의 추출정도를 조사해본 결과 냉수 추출시와 거의 비슷한 패턴으로 추출되었다. 70% 에타놀로 추출했을 때와 물로 추출했을 때 공히 25ml의 용매에 추출되어 나오는 유효성분은芍藥 분말 10g까지 거의 비례적으로 추출되었다(Fig. 1).

건조중 芍藥의 paeoniflorin 함량 변화

慶北 義城 및 永川의芍藥 재배 농가로부터 채취한 지역 표준종의 작약과 이것을 경북대학교 교내 포장에 옮겨 심어 1년간 재배하여 수확 후 각종 건조방법에 따른 paeoniflorin의 함량 변화를 조사해 보았다.

건조 가공방법에 따른芍藥의 paeoniflorin 함량의 변화를 보면 義城種과 永川種 共히 풍건시킨 것이 60°C 가열건조 및 열풍건조 시킨 것보다 높은 paeoniflorin 함량을 보였다. 60°C 가열건조와 열풍건조한 것을 비교했을 때 60°C 열풍 건조가 약간 높은 paeoniflorin 함량을 보였다(Table 2). 풍건은 건조기간(30일)이 너무 많이 걸리기 때문에 대량처리를 위해서는 60°C 열풍 건조를 시키는 것이 바람직한 건조방법이라 생각된다.

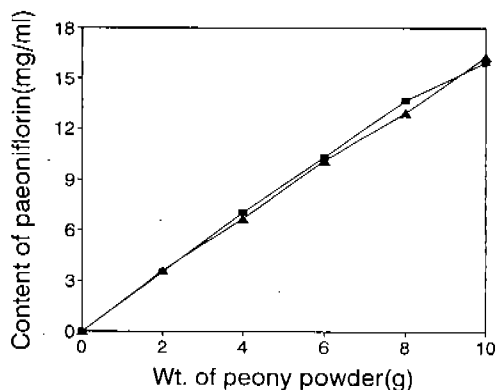


Fig. 1. Extraction level of paeoniflorin with the cold water and 70% ethanol by the weight of dried peony powder. The dried peony powder was added to 25ml water and 70% ethanol and extracted by shaking (120rev/min) for 1 hr and 30 min, respectively. ▲-▲, water; ■-■, 70% EtOH.

Table 2. Changes of paeoniflorin content in peony roots by the method of drying processes

Peony cultivars	Content of paeoniflorin (%)		
	Air-drying	Heat-drying at 60°C	Convective-drying at 60°C
Euseongpeony ¹⁾	2.23±0.01	2.00±0.01	2.10±0.22
Youngcheonpeony ¹⁾	1.90±0.08	1.52±0.12	1.77±0.10
Euseongpeony ²⁾	-	3.68±0.08	3.87±0.11

1) Harvested on March 1993; 2) Harvested on November 1994.

열처리에 의한芍藥 추출액 중의 paeoniflorin 함량변화

1) 芍藥片의 열탕추출 과정에서 Paeoniflorin 함량 변화: 芍藥을 여러 용도로 가공하는데는 열처리가 불가피하므로 작약내의 유효성분인 paeoniflorin의 열에 대한 안정성을 조사해 보았다. 우선 한약재로 사용할 때를 가정해서 가로 세로 높이를 각각 약 0.5cm의 크기로 절단한 건조 작약(永川種) 10g을 증류수 250ml에 넣어 환류 냉각기를 부착하여 100°C에서 가열하면서 추출된 paeoniflorin의 함량 변화를 조사해 보았다. 그 결과 Fig. 2에 나타난 바와 같이 열탕 추출 4시간까지는 거의 비례적으로 유효성분이 추출되다가 그 이후에는 그 함량이 줄어들어 열처리 6시간째에는 최고치의 83% 수준으로 감소함을 관찰할 수 있었다. 이는 가열처리에 의해 유효성분이 파괴되어 일어난 결과라 생각된다. 이 결과로 芍藥을 한약재로 사용시 유효성분의 열탕 추출 시간은 4시간 이내에 이루어져야 한다고 생각된다.

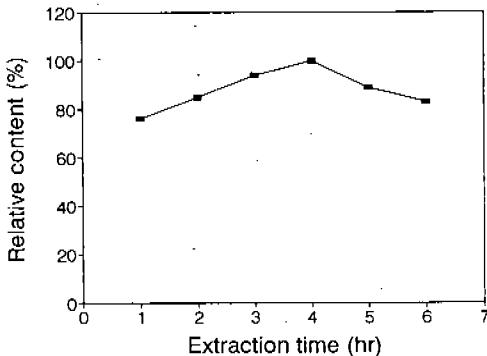


Fig. 2. Extraction and changes of paeoniflorin (%) from the dried peony root pieces by heat-treatment(100°C) in boiling water.

2) 처리온도별 작약 추출물의 Paeoniflorin 함량 변화: 건조芍藥(永川種)으로부터 냉수추출한 芍藥 추출액의 유효 성분인 paeoniflorin의 함량이 열처리에 의해 어떻게 변화하는가를 조사해 보았다. 그 결과 상온, 60°C 및 80°C에서는 5시간 방치했을 때까지 paeoniflorin의 함량에 큰 변화가 없었으나, 100°C에서는 5시간 만에 30% 정도 감소되었다(Fig. 3). 115°C 및 121°C에서는 10분간 고압 열처리로 각각 72% 및 60%로 감소하였으며, 50분 열처리로는 각각 47% 및 41%로 감소하였다(Fig. 4). 이 결과로 芍藥을 한약재 혹은 음료로 가공시 80°C 열처리로는 문제가 없으나 100°C이상, 특히 고압살균(115°C 혹은 121°C) 과정에서 芍藥의 유효성분의 상당한 파괴가 수반되는 것으로 생각된다. 그러므로 芍藥을 한약재 혹은 음료로 가공시 살균 과정에서 이러한 문제점을 충분히 고려하여 처리 조건을 택해야 할 것으로 생각된다.

3) 芍藥 추출액의 감압 농축시 Paeoniflorin 함량 변화: 건조芍藥 분말(永川種) 4g에 70% 에탄올 100ml를 가하여 상온에서 30분간 진탕 후 원심분리하여 芍藥 추출액을 조제하였다. 이 芍藥 추출액을 60°C에서 감압농축 시키면서 유효성분인 paeoniflorin의 함량변화를 조사한 결과는 Table 3과 같다. 70% 에탄올로 추출한 추출액중 유효성분인 paeoniflorin은 60°C에서 감압농축 과정 중 전혀 파괴되지 않고 효과적으로 추출액을 분말상태의 엑기스로 농축시킬 수 있었다. 70% 에탄올로 추출했을 경우 감압농축하여 芍藥 엑기스 분말로 만들기가 물로 추출했을 때 보다 훨씬 용이한 것으로 생각된다. 물로 추출한 유효성분으로 芍藥드링크제 등의 가공품을 만들 경우 토양내에 서식하는 내열성

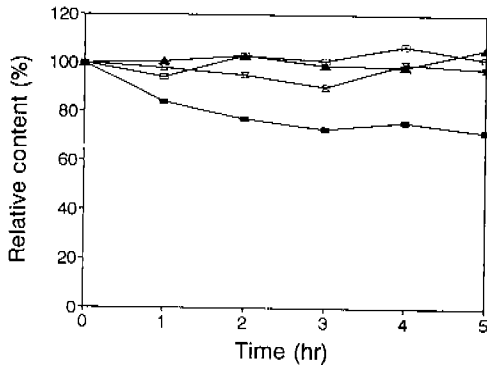


Fig. 3. Changes of paeoniflorin content in peony extracts by heat-treatment. The concentration of paeoniflorin in peony extract is 0.65mg/ml of water.

■-■, 100°C; □-□, 80°C;
▲-▲, 60°C; ⊗-⊗, 20°C

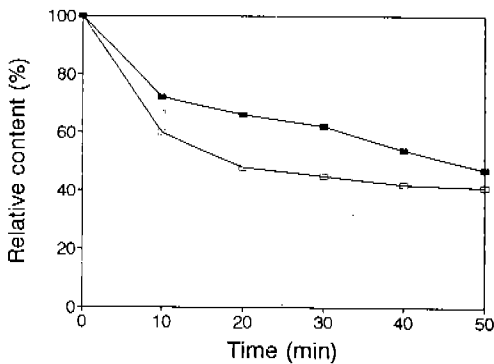


Fig. 4. Changes of paeoniflorin content in peony extracts by heat-treatment at the high temperature. The concentration of paeoniflorin in peony extract is 0.65mg/ml of water.

■-■, 115°C; ▲-▲, 121°C

세균의 감염을 막기 위해서 고압살균을 해야 한다. 그러나 고압살균할 경우 121°C에서 10분간 열처리로 40% 이상의 paeoniflorin 함량 변화가 있으므로 경제적인 손실이 크다. 70% 에타놀은 살균력을 가지고 있기 때문에 70% 에타놀로 추출한 추출액이나 이것을 60°C에서 감압건조한 芍藥 엑기스 분말을 芍藥 트링크제 등에 사용할 경우 토양유래의 내열성 세균의 감염을 배제할 수 있을 것으로 생각된다.

Table 3. Changes of paeoniflorin content of peony extract in 70% ethanol by vacuum concentration at 60°C

Relative paeoniflorin content (%)	
Original extracts*	100* ± 4
1/2 concentrated	101 ± 5
1/4 concentrated	105 ± 8
1/8 concentrated	101 ± 2
Powder	103 ± 5

* Paeoniflorin content of original extract is 0.52mg/ml and set as 100%

요 약

芍藥의 가공품을 조제하기 위하여 芍藥의 유효성분을 추출할 때 生芍藥을 사용할 경우 냉수로 추출하는 것이 효과적이었으며, 건조芍藥 분말로부터 추출하는 경우에는 70% 에타놀을 사용하는 것이 효과적이었다. 건조방법에 따른 芍藥의 paeoniflorin 함량 변화를 보면 풍건시킨 것이 가장 좋고 60°C 가열건조와 열풍건조를 비교해 보면 60°C 열풍건조가 좀 더 좋은 것으로 나타났다.

芍藥 추출액의 가공 과정중 유효성분인 paeoniflorin의 안정도를 조사하기 위하여 芍藥 추출액을 열처리한 결과 60°C 및 80°C에서 5시간 처리에도 paeoniflorin이 전혀 파괴되지 않았으나 100°C에서 5시간 처리로 30%, 115°C 및 121°C에서 10분간 열처리로 각각 28% 및 40%의 paeoniflorin이 파괴되었다. 건조 芍藥片(0.5×0.5×0.5cm)을 물에 넣고 100°C로 가열했을 때 가열 4시간까지는 paeoniflorin이 수용액으로 추출되어 함량이 증가하였으나 그 이후부터 서서히 파괴되었다. 70% 에타놀로 추출한 芍藥 추출액을 60°C에서 분말상태로까지 감압 농축시키는 과정 중 paeoniflorin의 파괴가 전혀 일어나지 않았다.

참고문헌

1. Shibata, S., Nakahara, M. and Aimi, N. (1963) Studies on the constituents of Japanese and Chinese paeony crude drug XI. Paeoniflorin, a glucoside of Chinese paeony root(2). Chem Pharm Bull., 11, 327-378.
2. Shibata, S., Nakahara, M. and Aimi, N. (1966) The occurrence of paeoniflorin in the plant of *Paeonia* spp. Shoyakugaku Zasshi, 20, 37-39.
3. Aimi, N., Inaba, M., Watanabe, M. and Shibata, S. (1969) Chemical studies on the oriental plant drug III. Paeoniflorin, A glucoside of Chinese paeony root. Tetrahedron, 25, 1825-1838.
4. Takagi, K. and Harada, M. (1969) Pharmacological studies on herb paeony root I. Central effects of paeoniflorin and combined effects with licorice component F_M100. Yakugaku Zasshi, 89, 879-886.
5. Takagi, K. and Harada, M. (1969) Pharmacological studies on herb paeony root II. Antiinflammatory effect, inhibitory effect on gastric juice secretion, preventive effect on stress ulcer, antidiuretic effect of paeoniflorin and combined effects with licorice component F_M100. Yakugaku Zasshi, 89, 887-892.
6. Takagi, K. and Harada, M. (1969) Pharmacological studies on herb paeony root III. Effect of paeoniflorin on circulatory and respiratory system and isolated organs. Yakugaku Zasshi, 89, 893-898.
7. Harada, M. (1969) Pharmacological studies on herb paeony root IV. Analysis of therapeutic effects of paeony and licorice-containing frequent prescriptions in Chinese medicine and comparison with effects of experimental pharmacological tests. Yakugaku Zasshi, 89, 899-908.
8. Yoshizaki, M., Tomimori, T., Yoshioka, N. and Namba, T. (1977) Fundamental studies on the evaluation of the crude drugs V. Quantitative analysis of constituents in crude drugs by rod-thin-layer chromatography with FID(2). Determination of paeoniflorin and albiflorin in paeony roots. Yakugaku Zasshi, 97, 916-921.
9. Kaneda, M., Iitaka, Y. and Shibata, S. (1972) Chemical studies on the oriental plant drugs XXXIII. The absolute structures of paeoniflorin, albiflorin, oxypaeoniflorin and benzoylpaeoniflorin isolated from Chinese paeony root. Tetrahedron, 28, 4309-4317.
10. Shimizu, M., Hayashi, T., Morita, N., Kimura, I. and Kimura, M. (1981) Paeoniflorigenone, a new monoterpene from paeony roots. Tetrahedron Lett., 22, 3069-3070.
11. Shimizu, M., Hayashi, T., Morita, N., Kiuchi, F., Noguchi, H., Itaka, Y. and Sankawa, U. The structure of paeoniflorigenone, a new monoterpene isolated from paeonia radix. Chem Pharm Bull., 31, 755-783.
12. Hayashi, T., Kurosawa, S., Shimizu, M. and Morita, N. (1985) Studies on muscle relaxants in paeonia Radix, effect of heat on stability of paeoniflorigenone. Shoyakugaku Zasshi, 39, 214-217.
13. Huiying, L., Shouzhen, L., McCabe, T. and Clardy, J. (1984) A new monoterpene glucoside *Paeonia lactiflora*. Plant Med, 50, 501-504.
14. 蔡永岩, 金光鎬, 姜光熙 (1991) 工藝作物學, pp. 204-209, 韓國放送通信大學 出版部.
15. 都象學 (1993) 藥用作物の貯藏 및 加工上の問題點과 改善方向. '93 藥用作物 學術 심포지움 發表集, pp. 81-108, 慶北 農村振興院.

16. Shimizu, M., Hashimoto, T., Ishikawa, S., Kurosaki, F. and Morita, N. (1979) Analysis of constituents in crude drugs by high-speed liquid chromatography I. Quantitative analysis of paeoniflorin in paeony roots. *Yakugaku Zasshi*, 99, 432-435.
17. Akada, Y., Kawano, S. and Tanase, Y. (1979) High-speed Liquid Chromatographic Analysis of Drugs V. Rapid Estimation of Paeoniflorin in Paeony Root. *Yakugaku Zasshi*, 99, 858-861.
18. Suzuki, H. (1984) Standard Compounds for Quantitative Determination of Principles of Crude Drugs I. Paeoniflorin a Major Principle of Peony Root. *Shoyakugaku Zasshi*, 38, 144-148.
19. Yamamoto, H., Kitayama, A. and Tomimori, T. (1985) Root Differentiation and Paeoniflorin Production in *Paeonia lactiflora* Callus Cultures. *Shoyakugaku Zasshi*, 39, 185-189.
20. Asagawa, N., Hattori, T., Ueyama, M., Shinoda, A. and Miyake, Y. (1979) Determination of paeoniflorin in paeony exreact by high performance liquid chromatography. *Yakugaku Zasshi*, 99, 598-601.
21. Akada, Y., Kawano, S. and Tanase, Y. (1980) High-speed liquid chromatographic analysis of drugs VIII. Determination of paeoniflorin in Moutan cortex. *Yakugaku Zasshi*, 100, 224-226.
22. 김태강, 주길재, 정재동, 이인구 (1996) 慶北地域에서 栽培中인 paeoniflorin 含量分析. *경북대 농학지*, 14, 15-28.