

## 구기자 (*Lycium chinensis* Miller)의 휘발성 성분

박원종 · 복진영\* · 백순옥\* · 한상빈\* · 주현규\*\*

공주대학교 식품공학과, \*한국인삼연초연구원 분석부, \*\*전국대학교 농화학과

### Volatile Components of *Lycium chinensis* Miller

Won-Jong Park, Jin-Young Bock\*, Soon-Ok Baik\*, Sang-Bin Han\* and Hyun-Kyu Ju\*\*

Dept. of Food Technology, Kong-Ju National University

\*Dept. of Chemical Analysis, Korea Ginseng and Tobacco Research Institute

\*\*Dept. of Agricultural Chemistry, Kon-Kuk University

#### Abstract

The volatile components of *Lycium chinensis* Miller were isolated by simultaneous steam distillation-extraction(SDE) method and analyzed by combined GC and GC-MS. Fifty-four volatile components, including 12 alcohols, 12 esters, 7 aldehydes, 6 acids, 5 hydrocarbons, 8 ketones, 1 furan and 3 pyrazines were confirmed in the fruit of *Lycium chinensis* Miller. The major components were hexadecanoic acid ethyl ester, 1-octadecanone, tetrapyrazine, 2-furancarboxaldehyde and ethyl linoleate.

Key words : *Lycium chinensis* Miller, Volatile components

#### 서 론

구기자(*Lycii fructus*)는 소아시아지방 원산의 가지과(Solanaceae)에 속하는 낙엽활엽 관목인 구기자 나무(*Lycium chinensis* Miller)<sup>1~3)</sup>의 열매로, 청양, 진도 등에서 재배되고 있다. 같은 속으로 영하 구기(*Lycium barbarum*)와 서 구기(*Lycium halimibolium*)등이 있다.

구기자는 자양, 강장, 보혈 등의 약리효능 때문에 한약재로 이용되어 왔다. 최근에는 구기자를 원료로 한 차류, 알코올 음료 및 캔 음료에 개발되어 소비가 확대되어가고 있다. 구기자의 성분<sup>5~7)</sup>으로는 zeaxanthin, betain,  $\beta$ -sitosterol, 콜린 및 다량의 폐놀 화합물이 보고된 바 있다. Itoch<sup>8)</sup> 등은 구기자 열매에서 새로운  $\alpha$ -methyl sterol을 분리하여 citostadienol, lophenol, cycloecalenol, norcycloartenol, obtusifoliol으로 밝혔고, Sannai<sup>9~11)</sup> 등은 건조 구기자에서 solavetivone, 1,2-dehydro- $\alpha$ -cyperon과 3-hydroxy-7,8-dehydro- $\beta$ -ionone을 분리하였다.

국내에서 정<sup>12)</sup> 등은 구기자 씨에서 24종의 sterol을, 윤<sup>13)</sup> 등은 구기자의 부탄을 추출물로 flavonoid를 확인하였고, Han<sup>14)</sup> 등은 alkaloid 성분을 확인하였다. 이외

에 이<sup>15)</sup> 등의 가열처리에 따른 구기자 추출물의 성분 변화에 관한 결과와 차류 제조에 관한 연구<sup>16, 17)</sup>, 약리작용<sup>18~22)</sup> 등에 관한 보고가 있다.

본 연구는 구기자를 차류, 알코올 음료 및 캔 음료에 이용할 때 판능적 특성에 영향을 미치게 되는 휘발성 성분을 분석한 결과이다.

#### 재료 및 방법

##### 1. 재료

1995년 8월 충청남도 농촌진흥원 청양 구기자 시험장에서 재배 수확한 생구기자를 정선한 후 80°C에서 열풍건조하여 사용하였다.

##### 2. 휘발성 성분 추출

Likens 및 Nickerson의 연속 증류 추출 장치(simultaneous steam distillation and extraction, SDE)를 개량한 Schultz<sup>21)</sup> 등의 방법에 따라 추출하였다. 즉, 건조시킨 구기자 100g에 증류수 2000ml를 가하여 Waring blender로 3분간 마쇄한 후 diethyl ether 50ml를 40°C로 유지하며 상압에서 2시간 동안 추출하였다.

다음 무수황산나트륨을 가하고 냉장고에서 12시간 방치시켜 탈수한 후 Vigreux column을 사용한 후 농축하여 GC 및 GC/MS 분석 시료로 사용하였다.

### 3. 휘발성 성분 분석

상기에서 얻은 휘발성 농축물을 GC/GC-MS로 분석 동정하였다. GC는 Hewlett Packard 5880A를, 컬럼은 DB-Wax fused silica capillary( $30m \times 0.32mm$  I. D.)를 사용하였다. 컬럼 온도는  $50^{\circ}\text{C}$ 에서 3분간 유지한 다음  $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 속도로  $230^{\circ}\text{C}$ 까지 온도를 높여 30분간 유지하였다. 검출기는 FID를 사용하였고 검출기 및 주입구의 온도는 각각  $210^{\circ}\text{C}$ ,  $230^{\circ}\text{C}$ 로 하였다.

운반 질소가스는 유속  $1.2\text{ml}/\text{min}$ , split ratio 1:50으로 주입하였다.

GC-MS 분석은 Varian 3700 GC에 open split로 연결된 Varian MAT 212 (MS)를 사용하였다. MS 분석 조건은 ion source temperature  $220^{\circ}\text{C}$ , ionization voltage(EI) 70eV, ion source pressure  $1.5 \times 10^{-5}$  torr, mass range 45~400 m/e 였다. GC 분석 조건은 위와 같았으며 헬륨의 유속은  $1.5\text{ml}/\text{min}$ 로 하였다.

각 성분은 GC-MS 분석 결과로 얻은 mass spectrum을 library search하여 상동성이 90% 이상인 화합물에 대하여 동일 물질로 인정하였다.

## 결과 및 고찰

연속증류 추출장치(SDE)로 분석한 구기자의 휘발성 성분의 gas chromatogram은 Fig. 1과 같다. 분리된 피크를 GC-MS로 분석하여 얻은 mass spectrum을

library search하여 동정한 성분은 Table 1과 같다.

분리 확인된 성분은 총 54종으로 이들을 작용기 별로 분류하면 alcohol류 12종, ester류 12종, aldehyde류 7종, acid류 6종, hydrocarbon류 5종, ketone류 8종, furan류 1종, pyrazine류 3종이었다.

상대적 면적비는 알코올류 10.66%, 에스테르류 17.44%, 알데히드류 12.04%, 산류 4.52%, 탄화수소류 6.58%로 에스테르류가 가장 높게 나타났다.

에스테르류 화합물은 대부분 지방산의 메틸 및 에틸 에스테르로 구성되어 있었고, 가장 함량이 많은 화합물은 hexadecanoic acid의 에틸에스테르였다.

기타 ethyl linoleate, hexanedioic acid의 dioctyl ester 및 9-octadecenoic acid의 에틸의 함량이 비교적 많았다. 본 실험에서 확인된 dodecanoic acid의 에틸에스테르, tetradecanoic acid의 에틸에스테르, hexadecanoic acid의 에틸에스테르 및 octadecanoic acid의 에틸에스테르는 고추장의 향기성분<sup>22)</sup>으로 보고된 바 있다.

에스테르는 유기산과 알코올이 반응한 다음, 탈수되어 생성된 화합물로 대부분 방향성을 갖는 것으로 알려져 있다.

알코올 화합물로는 장미꽃향과 별꽃냄새로 알려진 benzene ethanol의 함량이 가장 많았다. 나머지는 기침을 유발하는 단 냄새인 3-methyl-1-butanol, 신선하고 풋풋한 과실향을 갖는 1-hexanol의 순을 나타냈다. 버섯의 주 향기성분<sup>23)</sup>인 1-octen-3-ol도 확인되었다.

미량으로 확인된 patchouli alcohol은 특이한 향을 내며 인도산 꿀풀과 식물인 patchouli 기름의 주성분이다. 또, 생강의 향기성분<sup>24)</sup>으로도 보고된 바 있다.

산 화합물은 6종이 확인되었다. 대부분 버터, 야자유

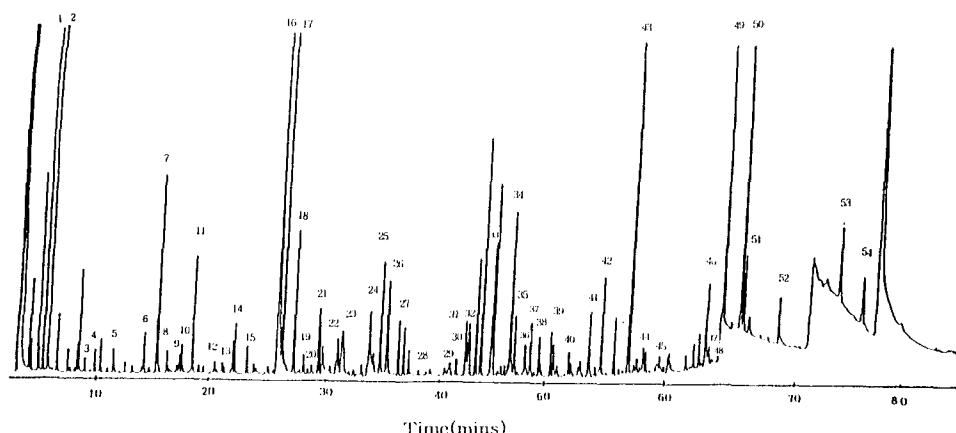


Fig. 1. Gas chromatogram of volatile components in dried *Lycium chinensis* Miller.

**Table 1. Volatile components of dried *Lycium chinensis* Miller**

Peak No.	Retention time(min)	Compound	Peak area(%)
1	5.48	2-Methyl butanal	1.62
2	5.88	3-Methyl butanal	3.10
3	9.10	Ethyl benzene	0.10
4	9.94	1,1,2-Trimethyl cyclopropane	0.16
5	11.53	d,1-Limonene	0.32
6	14.19	2-Pentyl furan	0.42
7	15.35	3-Methyl-1-butanol	2.14
8	16.20	3-Octanone	0.20
9	17.07	4-Octen-3-one	0.08
10	17.31	6-Methyl-5-hepten-2-one	0.22
11	18.44	1-Hexanol	1.12
12	21.10	Pyrazine, trimethyl-	0.14
13	21.31	2-Octenal	0.08
14	22.26	1-Octen-3-ol	0.46
15	23.37	Pyrazine, 2,5-dimethyl-	0.30
16	25.96	2-Furancarboxaldehyde	5.02
17	26.47	Pyrazine, tetramethyl-	6.14
18	27.48	Ethanone, 1-(2-furanyl)-	1.48
19	28.37	Benzaldehyde	0.22
20	28.77	1,6-Octadien-3-ol, 3,7-dimethyl-	0.08
21	29.08	1-Octanol	0.10
22	31.32	2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-	0.40
23	32.78	Heptadecane	0.50
24	34.12	Benzeneacetaldehyde	1.60
25	35.08	2-Furanmethanol	1.16
26	35.65	Butanoic acid, 2-methyl-	1.46
27	36.67	Pentanoic acid	0.52
28	39.52	Dodecanoic acid, ethyl ester	0.08
29	40.79	Acetic acid, 2-phenyl ethyl ester	0.14
30	41.77	Benzenemethanol, $\alpha$ -methyl	0.14
31	72.51	5,9-Undecadien-2-one, 6,10-dimethyl	0.94
32	42.87	trans-Geraniol	0.46
33	44.75	Benzenemethanol	1.48
34	46.34	Benzeneethanol	2.18
35	46.80	2-Ethylhexanoic acid	0.78
36	47.72	2-Dodecanone	0.40
37	48.19	Tetradecanoic acid, ethyl ester	0.72
38	48.95	Ethanone, 1-(1H-pyrrol-2-yl)-	0.52
39	50.22	2-Pentadecanone, 6,10,14-trimethyl-	0.40
40	50.55	Octanoic acid	0.16
41	51.56	Tridecanoic acid, 2-methyl ester	0.26
42	53.28	Patchouli alcohol	0.40
43	54.35	Hexadecanoic acid, methyl ester	1.12
44	56.78	Hexadecanoic acid, ethyl ester	6.90
45	59.93	Decanoic acid	0.80
46	63.55	9-Octadecenoic acid, ethyl ester	1.14
47	63.89	Ethyl octadeca-9-linolate	0.22
48	64.18	8,11-Octadecadienoic acid, methyl ester	0.06
49	64.93	Ethyl linolate	1.90
50	66.52	1-Octadecanone	6.18
51	67.30	9,12,15-Octadecatrienoic acid, ethyl ester	0.58
52	69.90	Tetradecanoic acid	0.80
53	75.07	Hexanedioic acid, dioctyl ester	1.32
54	77.18	2-(Octadeyl oxy)-ethanol	0.94

등에 존재하는 포화지방산으로 구성되어 있었으며, 이 중에서 지방향과 왁스향<sup>25)</sup>을 갖는 물질로 알려진 2-methyl butanoic acid의 함량이 가장 많았고, 그외 참마의 품미성분<sup>26)</sup>으로 확인된 decanoic acid, 살구와 매실의 향기성분<sup>27)</sup>으로 보고된 tetradecanoic acid가 확인되었다. 또, 불쾌취를 나타내는 고추장의 주요 지방산<sup>22)</sup>인 pentanoic acid도 확인되었다.

알데하이드 화합물로 GC 피크 면적비가 높은 화합물은 아몬드의 휘발성 정유향으로 고추장에서 확인된 2-furancarboxaldehyde가 가장 많았다. 그 다음은 3-methyl butanal, 2-methyl butanal 순을 나타냈다. 무색 투명 액체로 달콤한 냄새를 내는 냉이 향기<sup>28)</sup>의 주성분인 벤즈알데하이드도 확인되었다.

벤즈알데하이드는 복숭아 필프의 주요 방향성분<sup>29)</sup>으로써 복숭아 핵부위 또는 살구에 존재하는 amygdalin의 효소적 가수분해나 벤질알코올의 산화로 생성된다.

탄화수소 화합물은 알켄인 1-octadecene의 함량이 가장 많았고 오렌지, 레몬과 같은 citrus 계통 과실의 주요 향기성분으로 알려진 cyclic aromatic hydrocarbon류의 limonene과 냉이<sup>28)</sup>의 heptadecane이 발견되었다.

케톤 화합물은 고추장의 향기성분<sup>22)</sup>인 1-(2-furanyl)-ethanone과 1-(1-H-pyrrol-2-yl)-ethanone의 함량이 비교적 높았다. Steaming 후 음진시킨 닭의장풀<sup>30)</sup>의 주성분 6,10,14-trimethyl-2-pentadecanone이 확인되었다.

푸란화합물은 고추장의 향기성분<sup>22)</sup>이면서 카라멜화 반응으로 생성되는 2-pentyl furan 1종만 확인되었다. 피라진 화합물은 Maillard 반응으로 생성되는 3종의 alkylpyrazine 화합물이 확인되었다. 그 중 tetramethyl pyrazine의 함량이 가장 많았다.

이들 피라진 화합물은 보리<sup>31)</sup>, 땅콩<sup>32)</sup>, 커피<sup>33)</sup> 등의 구수한 향기의 구성성분으로 보고된 바 있다.

이상과 같이 건조 구기자의 휘발성 성분은 향기와 밀접한 관련이 있는 에스테르류(17.44%)가 가장 많았다. 그 다음이 알데하이드류(12.04%), 알코올류(10.66%) 등의 순을 나타냈다.

화합물 중에서는 hexadecanoic acid의 에틸에스테르 면적비가 가장 높고 그 다음이 1-octadecanone, tetrapyrazine, 2-furancarboxaldehyde, ethyl linoleate, 3-methyl butanal 등의 순을 나타냈다. 에스테르 화합물 중 hexadecanoic (palmitic) acid, 9-octadecenoic (oleic) acid, 9,12-octadecadienoic (linoleic) acid의 에틸 및 메틸에스테르가 전체 에스테르의 약 81%를 차지하였다. 이는 이<sup>34)</sup>와 신<sup>35)</sup>이 진도산 구기자

의 주요 지방산이 linoleic, oleic, palmitic acid라고 보고한 것과 비교하면 이들 에스테르 화합물은 구기자 종실의 지방산으로부터 유래된 것으로 판단된다.

한편 이<sup>15)</sup> 등은 가열처리에 따른 구기자의 향기성분을 분석하여 160°C에서 8분간 볶은 것에서 30종의 성분을 확인하였다. 함량은 hexadecanoic acid, methyl linoleate, ethyl linoleate 등의 순을 나타냈다고 한다. 본 실험결과에 비해 13종의 성분은 같았으나 다른 화합물의 조성과 함량에는 약간 차이가 있다.

이와 같은 향기성분의 조성과 함량 차이는 원료 구기자의 품종, 재배방법 및 분석방법 등에 따른 것으로 판단된다.

## 요약

건조 구기자의 휘발성 성분을 분석하기 위하여 SDE 방법으로 정유성분을 추출한 다음 GC 및 GC-MS로 성분을 확인하였다.

확인된 성분은 54종으로써 알코올류 12종, 에스테르류 12종, 알데하이드류 7종, 산류 6종, 탄화수소류 5종, 케톤류 8종, 푸란류 1종 및 피라진류 3종이었다. 그중 에스테르류의 상대적 면적비가 가장 높았다. 건조 구기자의 주요 휘발성 성분은 hexadecanoic acid의 에틸 에스테르, 1-octadecanone, tetrapyrazine, 2-furancarboxaldehyde, ethyl linoleate 등으로 구성되어 있었다.

## 참고문헌

1. 脇田正二, 福田利雄 : クユの效能と栽培法, 富民協會, 東京. (1991).
2. 이상인 : 본초학 (경희대학교 한의과대학 본초학교실), 수서원, 110 (1981).
3. 中藥大辭典編纂委員會編 : 新編中藥大辭典(券中) 新文豐出版, 臺北. 1241 (1986).
4. Weich Tang, Gerhard Eisenbrand : Chinese drugs of plant origin, Springer-Verlag, 633 (1986).
5. Nishiyama, R. : Betaine of *Lycium chinensis*, *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi*, 10, 517 (1963).
6. Mizobuchi, K., Inoue, Y., Kiuchi, T. and Hegashi, J. : Studies on the Boxthorn I. on the chemical components of the leaves of Japanese *Lycium chinensis* Mill. *Shoyakugaku Zasshi*, 17(1), 14 (1963).
7. Mizobuchi, K., Ninomiya, M. and Higash, J. : Studies on Boxthorn V. on vitamin C contents in Leaves of Japanese *Lycium chinensis*, *Shoyakugaku Zasshi*, 71 (1964).
8. Itoh, T., Ishii, T., Tamura and Matsumoto, T. : Four New and Other 4-Methylsterols in the Seeds of Solanaceae, *Phytochemistry*, 17, 971 (1978).

9. Sannai, A., Fujimori, T. and Kato, K. : Isolation of 1,2-dehydro- $\alpha$ -cyperone and Solavetivone from *Lycium chinensis*, *Phytochemistry*, 21(12), 2986 (1982).
10. Sannai, A., Fujimori, T. and Kato, K. : Neutral volatile components of "KukoShi" (*Lycium chinensis* M.), *Agric. Biol. Chem.*, 47(10), 2397 (1983).
11. Sannai, A., Fujimori, T., Uegaki, R. and Akaki, T. : Isolation of 3-hydroxy-7, 8-dehydro- $\beta$ -ionone from *Lycium chinensis* M., *Agric. Biol. Chem.*, 48(6), 1629 (1984).
12. Tae Myoung Jeong, Min Suk Yang, and Hyo Hwan Nah : Sterol compositions in three solanaceous seed oils, *J. Korean Agri. Chem. Soc.*, 21(1), 51 (1977).
13. 윤혜숙, 지형준, 우원식 : 한국산 약용식물 Flavonoid 검색, 서울대학교 생약연구소 업적집, 18, 9 (1979).
14. Han, B. H., Park, J. H., Park, M. H. and Han, Y. N. : Studies on the Alkaloid components of the Fruits of *Lycium chinensis*, *Arch. Pharm. Res.*, 8(4), 249 (1985).
15. 이상덕, 이미현, 손현주, 복진영, 성창근, 오만진, 김찬조 : 가열처리에 따른 구기자 추출물의 성분변화, 한국동화학회지, 39(4) 268 (1996).
16. 한국식품개발연구원 : 구기자를 주원료한 혼합차 개발 연구보고서 (1989).
17. 한국식품개발연구원 : 혼합구기자를 이용한 과립차 개발연구 보고서 (1992).
18. 黑川省吾 : *Lycium chinensis* Miller (枸杞) 果實成分의 藥理學的研究, 生藥學雜誌, 18, 127 (1962).
19. Lee Hyung-Koo : The influence of the *Lycii fructus* on the blood sugar levels and serum transaminoase activity of Alloxan-diabetes rabbits, Kyung Hee Univ, Master's degree thesis (1975).
20. 주현규, 장대자 : 산수유 및 다류식이가 환취의 간기능과 혈액상에 미치는 영향, 한국문화학회지, 4(3), 257 (1989).
21. Schultz, T. H., Flath, R. A., Mon, T. R., Eggling, S. B. and Teranishi, R. : Isolation of volatile components from a model system, *J. Agric. Food Chem.*, 25(3), 446 (1977).
22. 김영수, 오후일 : 재래식과 공장산 고추장의 향기성분, 한국식품과학회지, 25(5), 494 (1993).
23. Maga, J.A. : Mushroom flavor, *J. Agric. Food Chem.*, 29, 1 (1981).
24. 김명곤, 나문수, 홍재식, 정순태 : 액체 이산화탄소 추출법에 의한 생강의 향기성분, 한국농화학회지, 35(1), 55 (1992).
25. Winterhalter, P. : Bound terpenoids in juice of the purple passion fruit, *J. Agric. Food Chem.*, 38(2), 452 (1990).
26. 이미순, 최향숙 : 참마의 휘발성 풍미성분, 한국식품과학회지, 26(1), 68 (1994).
27. 권영주, 김영희, 곽재진, 김근수, 양평규 : 살구와 매실의 휘발성 향기성분, 한국농화학회지, 33(4), 319 (1990).
28. 이미순, 최향숙 : 냉이의 식용부위별 휘발성 향기성분, 한국식품과학회지, 28(5), 822 (1996).
29. 이경혜, 이영춘 : 복숭아 펄프에서 회수한 방향성분 확분의 향기특성, 한국식품과학회지, 27(6), 921 (1995).
30. 이미순, 최향숙 : 낙의장풀의 건조방법에 따른 휘발성 향기성분, 한국식품과학회지, 27(3), 380(1995).
31. Collins, E. : Steam volatile components of roasted barley, *J. Agric. Food Chem.*, 19, 533 (1971).
32. Ho, C. T., Lee, M.H. and Chany, S.S. : Isolation and identification of volatile components from roasted peanuts, *J. Food Sci.*, 47, 127 (1981).
33. Maga, J.A. and Sizer, C.E. : Pyrazines in Foods, *J. Agric. Food Chem.*, 21, 22(1973).
34. 이상래 : 한국 구기자 품종의 품질에 관한 연구, 한국작물학회지, 28(2), 267 (1983).
35. 신혜성 : 진도산 구기자의 지방산 및 아미노산 조성에 관한 연구, 조선대학교 대학원 석사학위논문 (1985).

(1996년 12월 20일 접수)