

## 섬백리향의 精油成分

韓 大 錫·金 光 煜

서울대학교 藥學大學

### Studies on the Essential Oil Components of *Thymus magnus* Nakai

Dae-Suk HAN and Kwang-Wook KIM

College of Pharmacy, Seoul National University

By means of prefractionation on a silicagel column and combination of GC-Mass spectrometry, the essential oil constituents of *Thymus magnus* Nakai were analysed. Ten terpenoid compounds,  $\gamma$ -terpinene,  $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -caryophyllene,  $\beta$ -bisabolene, p-cymene, 4-isopropyltropolone, thymol, carvacrol, terpinen-4-ol and Borneol, were identified by referring to the spectrums of their authentic specimens.

#### 緒 論

섬백리향 *Thymus magnus* Nakai은 꿀풀과 (Labiatae)에 속하는<sup>1)</sup> 木本植物로서 울릉도 북면 나리동 분지에 野生하는 우리나라 特産이며 全草를 發汗, 驅風藥으로 사용한다<sup>2)</sup>. *Thymus*屬 成分에 관한 研究業績을 살펴 보면 다음과 같다. B. Weise등<sup>3)</sup>, W. Messerschmidt<sup>4,5)</sup> 등은 *Thymus vulgaris* L.의 精油 成分에 관하여 보고하였고, W. Messerschmidt<sup>4,5)</sup>는 *Thymus zygis* L., *Thymus serpyllum* L., *Thymus pulegioides* L. 등의 精油 成分에 관하여, E. Seoane등<sup>6)</sup>은 *Thymus caeopitilus* L.의 nonvolatile components에 관하여 각각 보고한 바 있다. 그러나 우리나라 特産인 섬백리향의 成分에 관하여서는 아직 보고된 바 없다. 저자는 섬백리향의 精油 成分을 究明하기 위하여 實驗部에 기재한 방법으로 처리하여 10種의 精油 成分을 확인하였다. 또 섬백리향의 主成分인 thymol함량을 GLC에 의하여 측정하고 이를 藥用으로 많이 사용되는 *Thymus vulgaris* L.(Thymina草)와 비교 검토하였다.

#### 實驗材料 및 方法

##### 가) 實驗材料

實驗에 사용한 섬백리향은 1978年 7月 울릉도에서 全草를 채집하여 陰乾한 것이며 Thymian草는 製藥用으로 輸入된 獨逸産을 사용하였고, 정유 표준품으로서는 獨逸 Nattermann 제약회사 製인  $\gamma$ -terpinene,  $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -caryophyllene,  $\beta$ -bisabolene, p-cymene, 4-isopropyltropolone, thymol, carvacrol, terpinen-4-ol, borneol을 사용하였다.

TLC에 사용된 담체는 silicagel CF(E.Merk), column chromatography의 흡착제는 silicagel 60 (E. Merk, 230 mesh)을 각각 사용하였으며 發色劑로는 anisaldehyde-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>混合溶液을 썼다.

이 實驗에 利用된 機器로서 GC/MS는 AEI MS 1073을 사용하였으며 GLC는 Shimadzu GC 6AM with FID를 사용하였다.

##### 나) 實驗方法

섬백리향 約 1.5kg을 분쇄하고 4分하여 수증기 증류하였다. 수증기 증류는 1회 6시간씩 常法<sup>7,8)</sup>에 의하여 실시하였으며 유액은 시약용

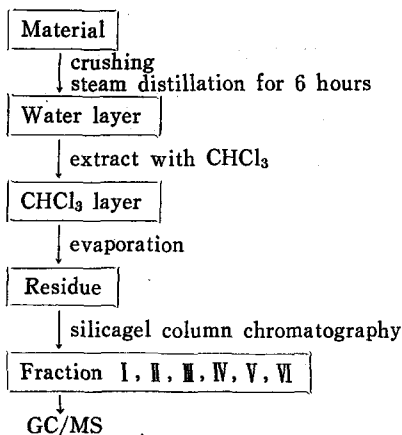
chloroform로 추출하였다.

Chloroform추출액을 탈수 농축하여 약 0.3%의 황갈색 extract를 얻었다.

위와 같은 방법으로 Thymian草 250g을 처리하여 약 1.5g(0.6%)의 황갈색 extract를 얻었다. 위 두 extract를 n-hexane: EtOAc(19:1)를 전개용매로 하고 silicagel GF를 담체로 사용하여 TLC로 분리하였을 때 나타나는 TLC pattern은 (Fig. 1)과 같았다.

설백리향의 extract 약 4g을 silicagel column

**Scheme 1.** Determination procedure of essential oil components in *Thymus magnus* Nakai



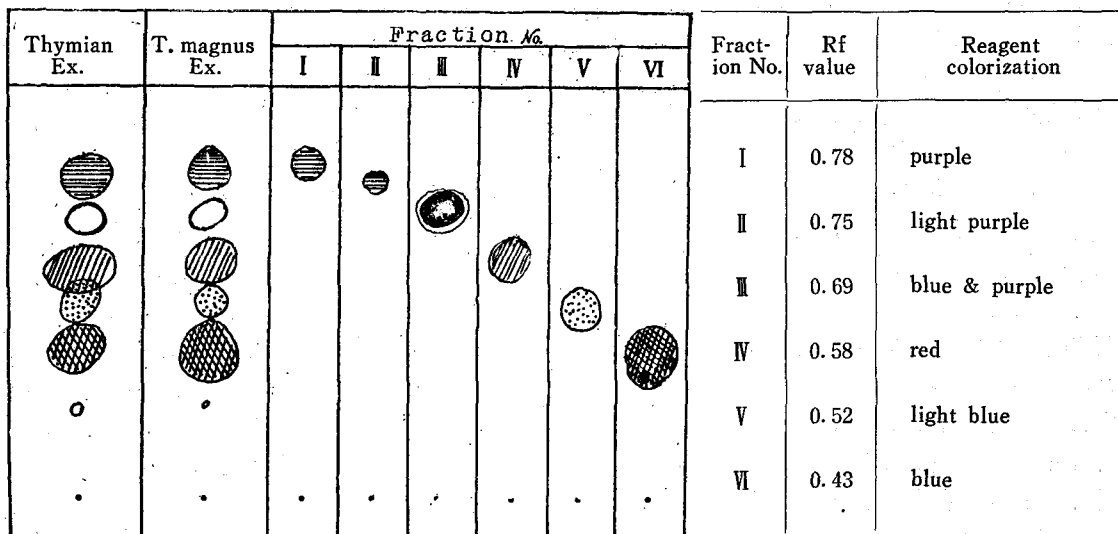
(silicagel 200g, column 3.0×75cm)과 n-hexane: EtOAc (19:1)의 solvent system을 이용하여 F-raction I, II, III, IV, V, VI로 분리하였다. (Scheme 1)

**Table 1.** GC conditions for GC/MS

Column: 2mmφ×2m glass column 10% OV-1 on Diatomite CQ (100~120mesh)
Column temp: 50~200°C 5°C/min
Injector temp: 250°C
Detector: T.C.D
Carrier gas: He at 30ml/min

**Table 2.** G.L.C conditions for thymol separation

Shimadzu GC 6AM with FID
Column: 3mmφ×2m glass column, 10% Apolar 10°C on gaschrom Q (100~120 mesh)
Column temp: 190°C (constant)
Injector & detector temp: 300°C
Carrier gas: N <sub>2</sub> at 60ml/min
Fuel gas: N <sub>2</sub> : 0.6kg/cm <sup>2</sup> , Air: 0.4kg/cm <sup>2</sup>



solvent system=n-Hexane: EtOAc (19:1)  
colorization reagent=Anisaldehyde+H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

**Fig. 1.** TLC patterns of extract and each fraction of *Thymus magnus* Nakai.

Fraction I, II, III, IV, V, VI는 GC/MS를 이용하여<sup>9)</sup> 그 構成成分을 확인하였는데 이때의 GC/MS를 위한 GC의 조건은 Table I과 같다.

한편 섬백리향 및 Thymian草의 thymol 함량을 측정하기 위하여 GLC 방법을 이용하였으며 이때 GLC의 조건은 Table II와 같다.

### 實驗結果

Fraction I은 TLC上에서 자색의 one spot로

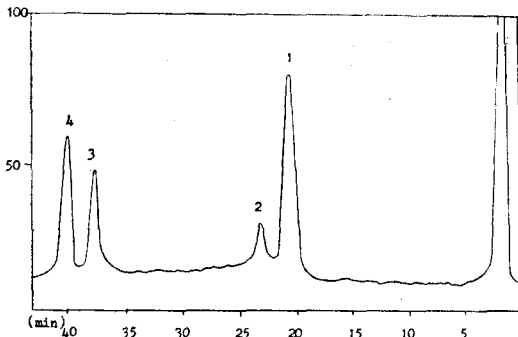


Fig. 2. Gas chromatogram of Fraction I  
1:  $\gamma$ -Terpinene 2:  $\alpha$ -Pinene  
3:  $\beta$ -Caryophyllene 4:  $\beta$ -Bisabolene

투색되었으나(Fig. 1) 그 투색 상태로 보아 단일 물질로 볼 수 없었으며 GC/MS에 의하여 GC部에서 4개의 peak를 나타내었다(Fig. 2) 이들 각 peak(Rt: 21min, 23min, 38min, 41min)의 mass spectrum(Fig. 3~6)을 표준품의 그것과 비교하여  $\gamma$ -terpinene,  $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -caryophyllene,

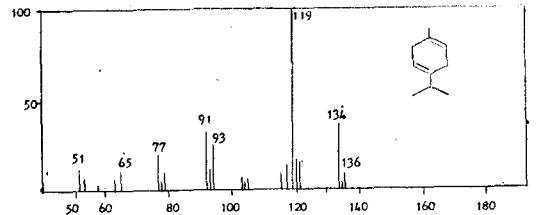


Fig. 3. Mass spectrum of peak 1 in gas chromatogram of Fraction I

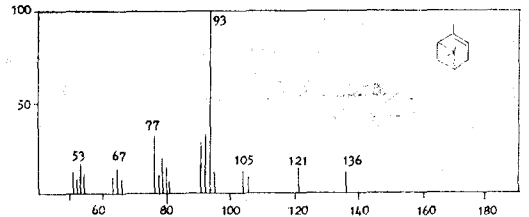


Fig. 4. Mass spectrum of peak 2 in gas chromatogram of Fraction I

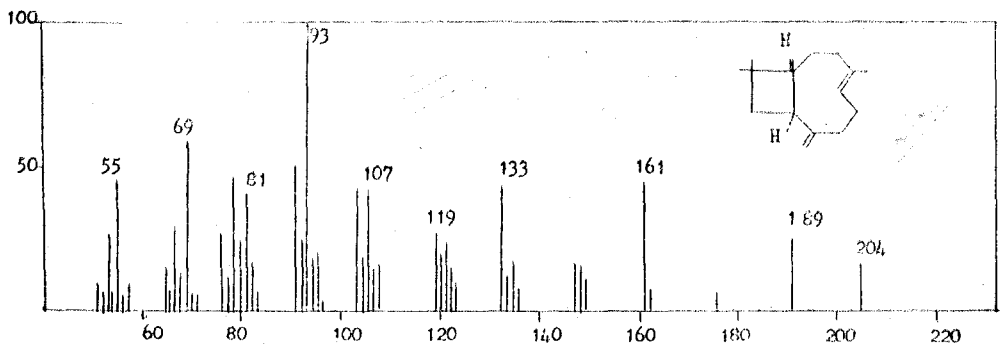


Fig. 5. Mass spectrum of peak 3 in gas chromatogram of Fraction I

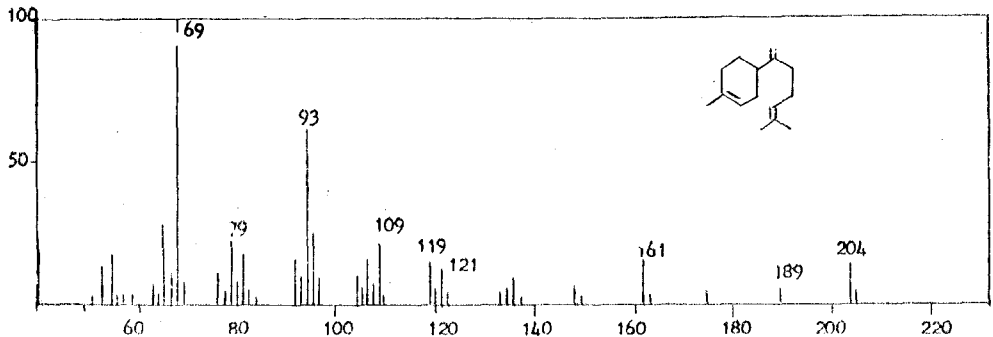


Fig. 6. Mass spectrum of peak 4 in gas chromatogram of Fraction I

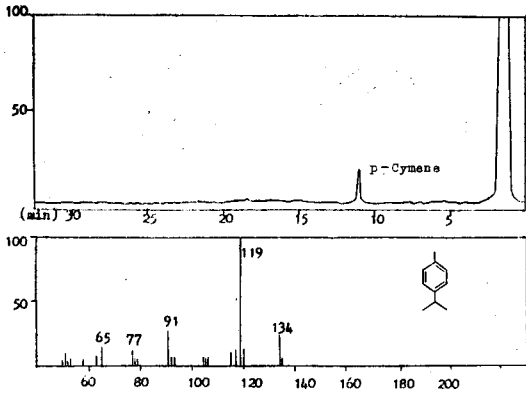


Fig. 7. Gas chromatogram and mass spectrum of Fraction II

$\beta$ -bisabolene으로 확인하였다.

Fraction II는 TLC上에서 자색의 one spot로 呈色되었으며 (Fig. 1) GC/MS(Rt: 11min)에 의하여 p-cymene으로 확인하였다.(Fig. 7)

Fraction III는 TLC上에서 one spot로 呈色되었으나(Fig. 1) 呈色 상태(청색 주위에 자색으로 呈色)로 분명히 혼합물임을 알 수 있었으며 GC/MS에 의하여 GC部에서 2개의 peak를 나타내었다.

이들 각 peak의 mass spectrum(Fig. 8)을 표준품의 그것과 비교하여 peak 1(Rt: 18min)의 물질은 4-isopropyltropolone으로 확인하였고 peak 2(Rt: 39min)의 물질은 mass spectrum(Fig. 9)上에서 molecular ion peak 244로 추정되는 sesquiterpene계 물질로 사료되며 이 물질에 대해서는 추후 규명 보완할 계획이다.

Fraction IV는 TLC上에서 선명한 담홍색의 one spot로 呈色되어(Fig. 1) 단일 물질일 것으

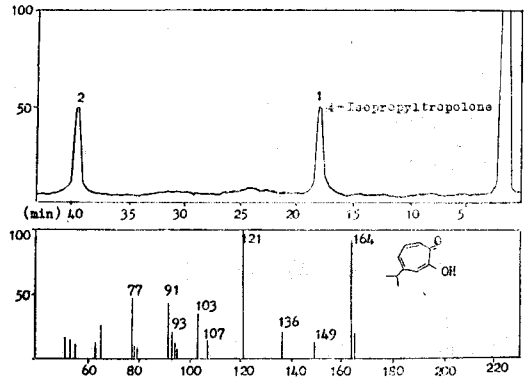


Fig. 8. Mass spectrum of peak 1 in gas chromatogram of Fraction III

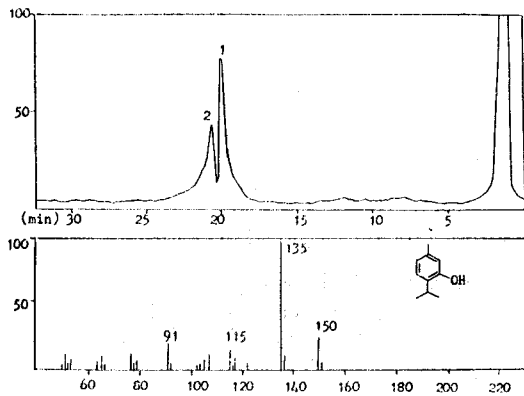


Fig. 10. Gas chromatogram and mass spectrum of Fraction IV 1: Thymol 2: Carvacrol

로 생각되었으나 GC/MS에 의하여 GC部에서 2개의 peak (Rt: 20min, 21min)(Fig. 10)를 나타냄으로서 혼합물질임을 알 수 있었다.

두 물질의 혼합물은 thymol과 carvacrol로 확인되었는데 이들 물질은 구조적 유사성으로 TLC上에서 동일 pattern(동일 발색, 동일 Rf值)

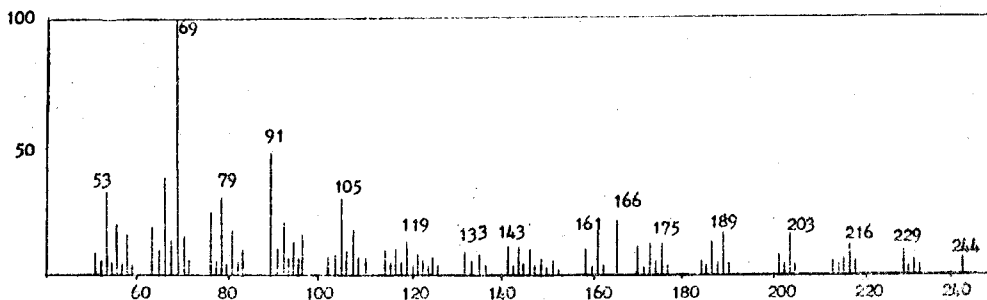


Fig. 9. Mass spectrum of peak 2 in gas chromatogram of Fraction III

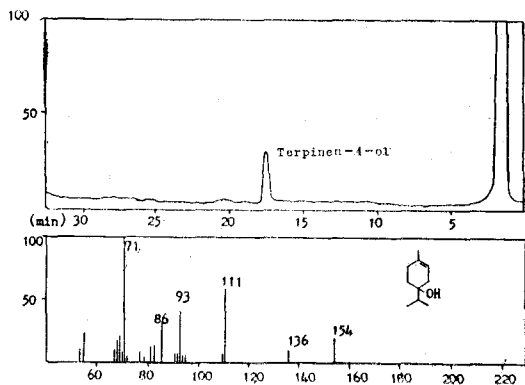


Fig. 11. Gas chromatogram and mass spectrum of Fraction V

을 나타내고 mass spectrum에서도 동일한 spectrum을 나타내기 때문에 TLC와 mass spectrum 단으로서 확인할 수 없었고 GC部에서 두 표준 물질이 나타내는 retention time에 의하여 구분 확인할 수 있었다.

Fraction V, VI은 각기 TLC 上에서 담청색~심청색의 one spot를 나타내었으며 GC/MS(Fig. 11, 12)에 의하여 terpinen-4-ol (Rt: 18min), borneol (Rt: 16min)로 확인하였다.

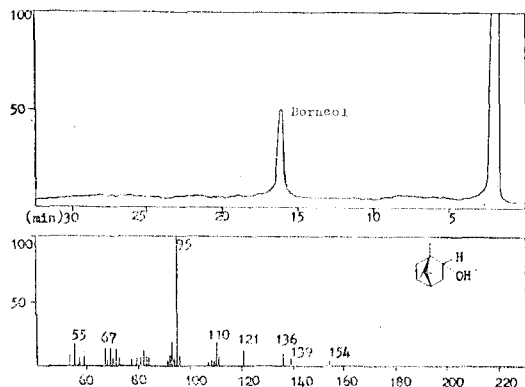


Fig. 12. Gas chromatogram and mass spectrum of Fraction VI

한편, thymol함량 측정을 위하여 섬백리향과 Thymian草 extract를 각각 chloroform에 녹이고 methylsalicylate chloroform용액(4 $\mu$ l)을 internal standard로 하여 1 $\mu$ l씩 GLC에 injection하였을 때 나타나는 chromatogram (Fig. 13)은 thymol의 정량 가능성을 시사하고 있으며 검량선 작성시 일직선으로 plot됨으로서 정량성이 있

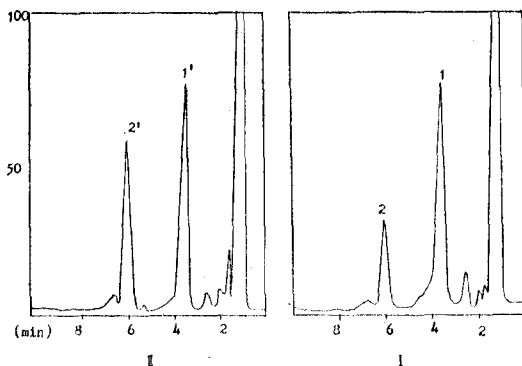


Fig. 13. Gas chromatograms of *Thymus magnus* Nakai and *Thymus vulgaris* L.

Key: I : *Thymus magnus* Nakai  
 II : *Thymus vulgaris* L.  
 1, 1' : Methylsalicylate (Internal standard: 4 $\gamma$ / $\mu$ l)  
 2, 2' : Thymol

Table 3. Comparison of total essential oil and thymol content in *Thymus magnus* Nakai and *Thymus vulgaris* L.

Sample	Total amount(%)	
	Essential oil	Thymol
<i>Thymus magnus</i> Nakai	0.33	0.16
<i>Thymus vulgaris</i> L.	0.61	0.30

음을 확인하였고 이 방법에 의하여 thymol함량을 측정된 결과 Table III과 같다.

### 結論 및 考察

우리나라 特産인 섬백리향의 全草에서 10種의 정유 성분 즉,  $\gamma$ -terpinene,  $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -caryophyllene,  $\beta$ -bisabolene, p-cymene, 4-isopropyltropolone, thymol, carvacrol, terpinen-4-ol, borneol 등을 확인하였고 mass spectrum 上에서 molecular ion peak 244로 추정되는 일종의 물질을 분리하였는데 이 물질에 대해서는 추후 연구 보완할 계획이다.

또 GLC법에 의하여 thymol함량을 측정한 바 섬백리향 0.16%, Thymian草 0.30%이었다.

本 論文을 作成하는데 있어 助言과 激勵을 하여 주신 鄭普燮 教授, 金炳珏 教授, 金榮中 教授님께 感謝의 뜻을 포함합니다.

아울러 GC/MS측정에 많은 도움을 주신 열정적 선생님과 실험을 도와주신 教室員에게 感謝를 드립니다.

### 參 考 文 獻

1. 鄭台鉉; 韓國植物圖鑑, 上卷, 敎育社. 서울. 460 (1972).
2. S.H. Toh; Annual Report of Natural Products Research Institute, Seoul National University, 6-7, 89 (1967~1968).
3. B. Weiss and H. Flück; *Pharmaceutica Acta Helvetica* 45, 169 (1970).
4. W. Messerschmidt; *Planta Medica*, 13, 56 (1965).
5. W. Messerschmidt; *ibid*, 12, 501 (1964).
6. E. Seoane, N. Valls, and J.M. Ribo; *Microchemical Journal*, 16, 633 (1971).
7. M.M. Saleh and H. Kating; *Planta Medica*, 33, 85 (1978).
8. A. El-Hamidi, M. Saleh and H. Hamii; *Lloydia*, 28, 245(1965).
9. M. Nagal and E. Reinhard; *Planta Medica*, 27, 151 (1975).