

水蓼中揮發性香氣成分에 관한 研究

金萬旭 · 朴鍾大
韓國人蔘煙草研究所
(1984년 2월 16일 접수)

Studies on the Volatile Flavor Components of Fresh Ginseng

Man-Wook Kim and Jong-Dae Park

Korea Ginseng and Tobacco Research Institute
(Received February 16, 1984)

Abstract

Volatile flavor components of fresh ginseng (*Panax ginseng* C.A. Meyer.) were studied. Steam distillate of fresh ginseng was extracted with ethyl ether and the extract was separated into four fractions: neutral, phenolic, acidic and basis fractions. The ethyl ether concentrates and neutral fraction were analyzed by a combination of SE-54 fused silica capillary gas chromatography and mass spectrometry.

Major flavor components of fresh ginseng were predominantly mono($n + 2$) and sesquiterpenes($n + 3$) in over two hundred constituents. Of these, 28 were newly identified in volatile flavor components of fresh ginseng by GC-MS.

I. 緒 論

人蔘의 香氣成分에 관한 연구는 1915年 近勝, 田中¹⁾들이 ether soluble 劃分에서 panacene 및 terpene의 含有를 밝힌 이래 出口²⁾는 脂肪酸類를, 高橋³⁾는 sterol 成分含有와 panaxynol의 구조를 규명한 바 있으며, 鄭⁴⁾, 高⁵⁾는 GLC에 의한 sterol계 成分을 分離 定量하였고, 李⁶⁾, 金⁷⁾ 등은 monoterpene계 成分 및 저급알콜 및 에스테르 成分, 유기산류 등을 精量 報告 했다.

人蔘의 香氣成分은 제품에 고유한 芳香을 부여하는 外적 品質要素로서 重要性뿐만 아니라 최근 연구에서는 ginsenoside 외의 非 saponin 劃分으로서 phenolic 成分중에 maltol 成分이 항피로 효과를 시사한 韓⁸⁾의 연구나 黃⁹⁾은 petroleumether soluble 成分들이 抗癌效果가 있음을 報告한 것 등을 감안할때 人蔘의 有效成分을 규명하기 위해서는 이에 대한 보다 많은 연구검토가 필요하다고 생각한다.

특히 著者가 ether 가용성의 劃分을 capillary column을 이용 高分解能 GLC로 분리한 결과 200여종 이상의 많은 성분이 함유되어 있음을 볼 때 수많은 未知成分의 混合物임을 알 수 있어 이들 성분을 규명하고자 GC/MS를 이용하여 主要成分들의 Mass Spectrum을 얻고 이를 NIH/EPA* library 검색을 통해서 주요한 人蔘香氣成分을 동정하였다.

II. 材料 및 方法

1. 試驗材料

본시험에 사용된 시료는 錦山지방에서 재배된 水蔘 4년근으로 1983年 8月初에 채굴된 신선한 것을 사용하였다.

2. 試驗方法

(1) 수증기 증류

물로 깨끗히 씻은 水蔘 8.8kg을 Fig. 1과 같은 autoclave 내에서 물 10ℓ를 넣고 온도 84℃로 서 常壓下에서(압력조절 valve가 open된 상태) 가열하여 증기 발생시부터 5시간까지 시간별로 증류물을 취하여 총 5.7ℓ를 얻었다.

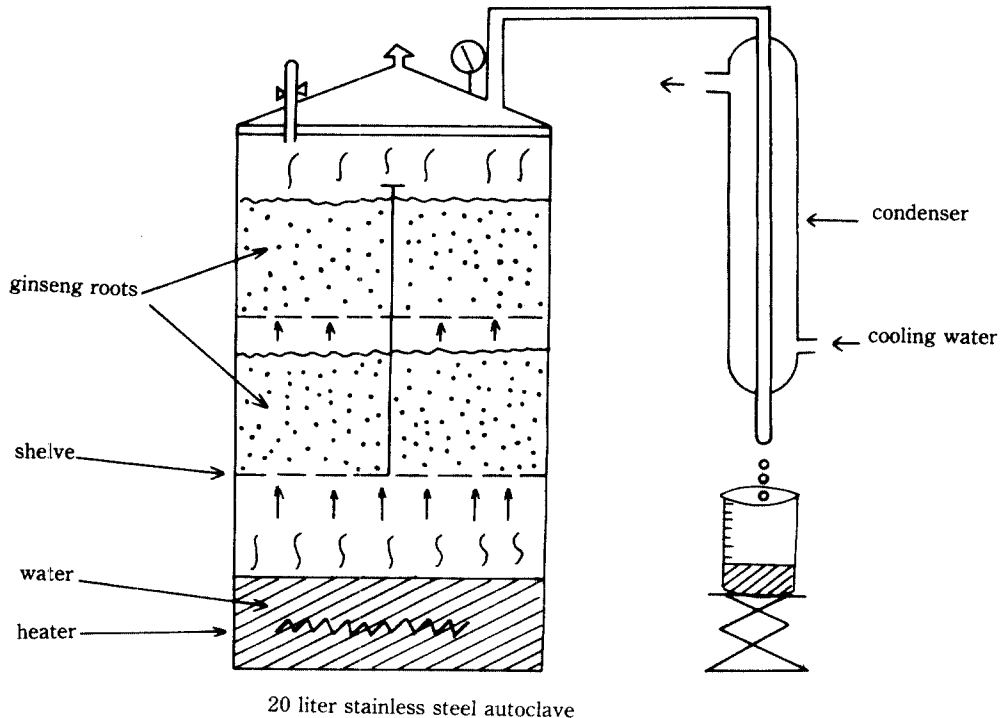


Fig. 1. Apparatus for steam distillation of ginseng flavor.

*NIH (National Institute of Health in U. S. A.)

EPA (Environmental Protection Agency in U. S. A.)

(2) 香氣成分抽出

수증기 증류 捕集物 일부 (2ℓ)는 바로 NaCl로 포화시킨 후 ether로 3회 추출하여 Rotary evaporator로 (40℃ 以下) 10ml 전후로 1차 농축한 후, 최종 ether 냄새가 없어질 때까지 질소기류하에서 농축하여 GC 및 GC/MS의 시료로 사용하였다.

나머지 3.7ℓ는 常法¹⁰⁾에 따라 neutral, phenolic, acidic 및 basic fraction으로 나누었다.

(3) Gas Chromatography 조건

SE-54 fused silica capillary column이 장치된 gas chromatography (Varian Model 3760)를 이용하여 Table 1 과 같은 조건으로 분리하였다.

Table 1. Instrument and operating condition for G.L.C.

Instrument	: Varian Aerograph Model 3700 equipped with flame ionization detector
Column	: Fused silica capillary coated with SE-54 (20m × 0.25mm i.d.)
Column temp.	: 34 °C for 10 min, programmed 2 °C/min to 190 °C
Flow rate	: 5 ml/min, N ₂
Column pressure	: 0.5kg/cm ²
Detector	: 270 °C
Injector	: 270 °C
Chart speed	: 0.5cm/min

(4) GC/MS 조건

사용기기는 Varian Model 3760 GC와 open split로 coupling된 Vasian MAT 212MS와 Spectro-system MAT 188의 data system을 이용하였다. GC조건은 Table 1 과 같으나 최초온도는 40℃에서 5℃/분로 program시켜 100℃까지 올린 후 100℃에서 3℃/분로 190℃까지 program시키는 조건만을 달리하여 Table 2와 같은 MS 조건으로 하여 분리하였다.

Table 2. GC/MS conditions for separations of ginseng flavor.

1) GC conditions	
Column	: Fused silica capillary coated with SE-54 (20m × 0.25mm i.d.)
Flow rate	: 1.2 ml/min
Column temp.	: 40 °C, programmed 5 °C/min to 100 °C and 3 °C/min to 200 °C
Injection vol.	: 1 ul (split ratio = 10:1)
2) MS conditions	
Ionization voltage	: 70 eV
Emission current	: 1 mA
Ion source temp.	: 250 °C
Ion source pressure	: 1.2 × 10 ⁻⁵ torr.

Ⅲ. 結果 및 考察

1. 수증기 증류

水蓼을 수증기 증류할 때 揮發成分의 시간별 流出特性을 보기 위해서 최초의 증기발생시부터 시간별로 그 증류물을 얻어 그 pH 및 ether 가용성분의 추출효과를 본 결과 Table 3 과 같았다.

Table 3. Distilling rate of ginseng flavor compounds at distillation times.

Time (hr)	1	2	3	4	5	Total
Distillate (ℓ)	1.01	1.55	1.15	1.02	0.98	5.71
pH	4.89	5.03	5.13	5.09	5.28	—
ether extract (g)	0.9550	0.9115	0.4837	0.0430	0.0356	2.4288
Yield (w/w) %	1.09×10^{-2}	1.03×10^{-2}	0.50×10^{-2}	0.48×10^{-3}	0.40×10^{-3}	0.028

* distillation is carried out on autoclave at 84 °C, 1 atm.

증류물은 使用器具나 증류방식에 따라 다르겠으나 사용한 autoclave에서는 대략 시간에 관계 없이 1ℓ 정도 얻어졌으며 採取 2시간에서 1.5ℓ로 다소 많이 얻어졌고, 증류물의 pH는 初溜液이 4.89로 가장 酸性을 띠었으며 시간이 경과할 수록 점차 감소하여 그 폭은 크지 않으나 그 경향이 일정하게 변화함을 알 수 있었다.

시간별 ether 추출물의 양을 살펴보면 증류 초기 1시간까지는 총 추출량의 40%가, 2시간까지는 80%가 추출됨을 보여 水蓼의 揮發性 香氣成分은 수증기 증류 2시간까지 80% 이상이 추출됨을 알 수 있었다.

이는 使用器具나 증류방식에 따라 영향을 받겠지만 水蓼의 揮發性 香氣成分은 수증기 증류시 초기에 대부분 揮散되는 것을 알 수 있었다.

2. 香氣成分 추출

신선한 水蓼으로부터 얻어진 水蓼香氣成分의 수율 및 각 fraction別 수율을 살펴보면 Table 4 와 같이 水蓼 8.8kg에서 총 2428.8mg으로 이는 사용水蓼대비 0.028%로 매우 적은양임을 알 수 있었다. 이중 약 61%가 Neutral fraction이며, 11%가 phenolic, 7%가 acidic, 9% 전후가 basic fraction으로 대부분이 neutral fraction이었다.

Table 4. Yields of flavor compounds in iteam distillates of fresh ginseng roots.

Fraction	Yield (mg)	Composition (% w/w)
Total amount	(/)	100
Neutral	1,478.2	60.9
Phenolic	177.6	11.4
Acidic	167.9	6.9
Basic	218.8	9.0

3. 人蔘香氣成分의 官能的 및 物理的 特性

香氣成分의 官能的 特性을 살펴보면 Table 5에서와 같이 neutral fraction에서 독특한 人蔘香氣를 감지할 수 있었으며 acidic fraction에서는 脂肪酸의 臭가 phenolic fraction에서는 cresol의 냄새가 basic fraction에서는 糖臭를 나타내 人蔘의 주요한 香은 주로 neutral fraction에 存在할 수 있었다.

Table 5. The organoleptic character of the solvent fraction of ginseng flavor concentrate.

Fraction	Ginseng character	Aromatic character
Neutral	+	fresh, ginseng-like earthy, resinous,
Acidic	-	sharp acidic, irritant butylic-like
Phenolic	-	very sharp, cresol-like
Basic	-	sweet, warm

Table 6. Physico-chemical properties of ginseng flavor concentrates.

Sample	d 25	n 24	Color
Ether extracts	0.8021-0.8571	1.4671	yellowish brown
Neutral fraction	0.9450	1.4030	yellowish brown

物理的 特性에 있어서는 Table 6 과 같이 비중에 있어 ethyl ether 추출물이 d_{25}^{25} 0.8021~0.8571 neutral fraction이 d_{25}^{25} 0.9450으로 neutral fraction이 다소 높은 것을 알 수 있었다. 이는 처리 과정 중에 使用試藥類의 影響도 배제할 수 없어 추후 좀더 검토되어야 할 것 같다. 또한 屈折率 및 色相에서는 별다른 차이를 볼 수 없었다.

4. Gas Chromatography에 의한 分離

人蔘 香氣成分의 gas chromatogram은 Fig. 2와 같이 200종 이상의 많은 성분들이 混存하였으며, 그중 retention time 40분대 이하에서 나오는 성분 peak area %는 4.3% 내외로서 아주 낮은 分布를 보였고 비교적 녹는점도 높은 retention time 40분대以後의 획분이 약 80% 이상 함유되어 있음을 알 수 있었다. 이는 捕集裝置를 달리하고 低温捕集했을 경우와는 달라질 수도 있겠으나 본 실험에서와 같이 open system으로 했을 경우 얻어지는 人蔘香氣 成分의 주요 부분 및 pattern은 retentive 40분대以後의 성분군이 主成分임을 알 수 있었다.

5. GC/MS에 의한 同定

人蔘의 香氣成分은 200여종 이상의 많은 성분들이 混存하여 있는데 이중에서 비교적 含有比率이 높은 약 60종의 peak를 대상으로 GC에 의해 一次 標準試料로 retention time을 比較檢討하고 Table 2와 같은 條件으로 4회에 걸쳐 Mass Spectra를 얻어 1차 computer sorting에 의해서 가려진 성분을 NIH/EPA library를 참조하여 再確認 同定했다.

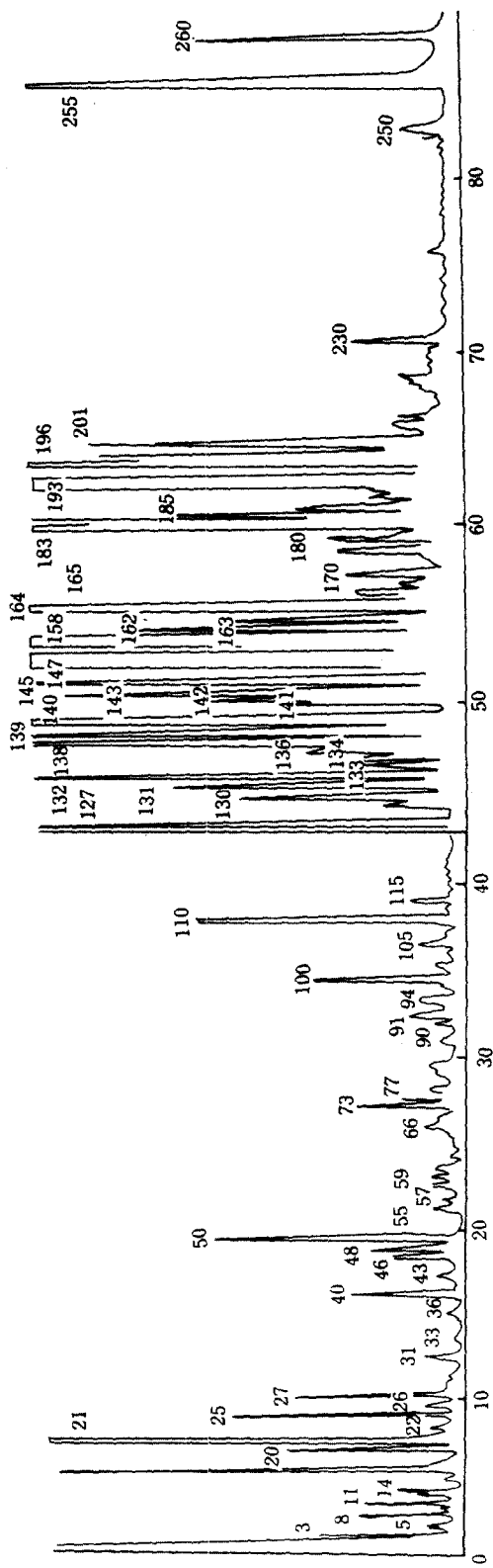


Fig. 2. Gas chromatogram of ginseng flavor components.

Table 7. Volatile flavor components of fresh ginseng roots.

No. of Peak	Rt (min)	M+	Characteristic mass spectral ions (rel. intens. %)	Compounds	Composition Area %
17	5.74	102	85(100), 56(52), 67(19), 81(9), 53(4)	Tetrahydro-2-hydroxy-2H-pyran	0.35
20	7.39	106	91(100), 106(30), 65(16), 84(10)	Ethyl benzene	0.15
21	8.01	106	91(100), 106(48), 77(21), 65(21), 86(6)	1,3-cyclopentadiene, 5-isopropylidene	0.97
25	9.39	106	91(100), 106(50), 77(14), 56(8), 65(6)	0-dimethyl benzene	0.25
27	10.81	114	70(100), 55(92), 57(80), 81(34), 96(5)	4-methyl hexanal	0.20
31	12.92	136	93(100), 92(25), 91(17), 79(13), 121(18)	α -pinene	0.06
36	15.96	106	93(100), 106(83), 105(70), 78(46), 51(32)	benzaldehyde	0.02
40	16.37	136	93(100), 77(25), 79(21), 69(21), 121(18)	4(10)-Thujene	0.15
55	21.52	136	68(100), 93(72), 79(42), 84(32), 121(23)	Limonene	0.04
77	27.86	154	93(100), 71(68), 55(44), 80(33), 121(20)	Linalool	0.10
90	32.39	154	59(100), 93(68), 79(64), 53(52), 67(34)	α -terpineol	0.02
91	32.99	136	93(100), 121(84), 80(82), 137(48), 55(48)	Ocimen (VAN)	0.07
110	38.74	164	149(100), 164(30), 91(121), 119(18), 105(8)	P-isopropyl benzoic acid	0.35
131	43.91	204	189(100), 204(27), 133(24), 105(22), 147(19)	triisopropyl benzene	0.51
133	45.24	204	204(100), 133(90), 161(80), 148(72), 105(66)	Cycloprop(e) azulene, Octahydro. tetramethyl	0.26
138	47.41	204	161(100), 91(62), 105(60), 133(58), 204(42)	Cycloprop(a) Naphthalene " "	4.80
140	48.91	204	93(100), 81(98), 68(72), 121(54), 147(42)	Cyclohexane, 2,4-diiso propyl-	6.68
141	49.54	204	189(100), 105(99), 161(94), 92(92), 204(92)	Cycloprop(e) azulene decahydro, tetramethyl	0.43
143	50.94	204	105(100), 93(94), 69(86), 147(84), 133(78)	Guaia-1(5), 11-diene	0.78
145	51.21	204	161(100), 105(44), 92(40), 133(22), 204(12)	isomer of #138	1.73
147	52.31	204	161(100), 189(74), 105(72), 93(56), 175(52)	β -Patchoulene	15.40
148	52.31	204	94(100), 81(26), 121(26), 107(16), 67(16)	Eudesma-4(14), 11-diene	
158	53.42	204	69(100), 93(93), 79(38), 55(34), 107(12)	(E)- β -Farnesene	7.07
162	54.24	204	189(100), 133(66), 204(58), 92(44), 105(43)	β -Maaliene	0.67
164	55.32	204	121(100), 93(87), 107(62), 79(44), 161(33)	O-Menth-8-ene, 4-isopropyl-1-vinyl	7.31
165	55.32	222	82(100), 93(98), 68(76), 107(58), 121(45)	(E,E)-Farnesol	
170	56.91	204	161(100), 204(60), 135(58), 119(48), 105(46)	O-Menth-2-ene, 4-isopropyl-vinyl	0.40

Table 8. Volatile flavor components of fresh ginseng roots.

No. of Peak	Rt (min)	Composition	Composition Area %	Identification
1	1.69	2-methyl-1-propanol	0.48	tR
8	3.12	2-pentanol	0.10	"
14	4.56	ethyl butanoate	0.05	"
16	5.24	buthyl ethanoate	0.04	"
43	17.59	1-Heptanol	0.02	"
57	22.32	P-Cymene	0.02	"

즉, 성분면에서 보면 Table 7, 8에서 보는 바와 같이 비교적 低温分離가 되는 分子量 164 以下の 성분들을 retention time 40분대 이하에서 대부분 分離되었으며, limonene, linalool, d-terpineol 등과 같은 monoterpene류는 李⁵⁾, 金⁷⁾, 高¹¹⁾ 등에 의해서 이미 보고된 바 있으며 이를 mass spectrum을 이용해서 再確認하였다.

Table 9. Characteristic mass data of volatile flavor components unidentified from fresh ginseng roots.

No. of Peak	Rt (min)	M+ (proposed)	Characteristic mass spectral ions (rel intens %)							Composition area%
48	18.61		57(100),	108(16),	98(30),	70(40),	82(45),	79(55)	0.12	
50	19.31		55(100),	152(+),	109(22),	95(15),	84(58),	69(50),	57(70)	0.31
66	26.47		93(100),	137(68),	105(40),	86(64),	69(52),	77(48)	55(90)	0.02
73	27.40		137(100),	153(37),	124(23),	81(13),	69(23),	55(18)		0.12
105	36.76		91(100),	163(12),	119(14),	105(52),	77(18),	65(10)		0.03
115	39.74		119(100),	162(48),	147(78),	91(42),	77(14),	65(12)		0.03
127	42.44	204	121(100),	205(+),	189(24),	161(28),	148(70),	133(60),	105(66),	0.96
132	44.64	204	148(100),	204(37),	189(38),	133(55),	119(32),	105(38),	91(42)	1.08
134	45.77	204	189(100),	205(+),	147(52),	133(54),	119(44),	105(58),	91(44)	0.23
139	47.87		162(100),	147(60),	119(40),	107(70),	91(74),	79(74),	55(79)	1.29
142	50.14	204	189(100),	163(64),	149(66),	133(62),	119(52),	107(80),	91(84)	0.64
163	54.71	204	94(100),	204(35),	161(40),	133(44),	80(94),	67(93),	55(90)	0.48
180	58.97	204	161(100),	123(100),	205(62),	189(56),	107(82),	92(74),	81(74)	0.59
183	59.97	204	161(100),	204(38),	123(70),	107(64),	92(54),	81(54),	55(45)	4.01
185	60.07	204	91(100),	205(49),	159(68),	105(80),	79(72),	69(62)		0.45
193	62.57	222	207(100),	135(25),	123(30),	96(32),	81(48),	67(30)		5.50
196	63.77		92(100),	131(24),	117(36),	105(46),	77(57),	67(74),	55(87)	3.45
201	64.71	204	93(100),	205(68),	161(82),	105(78),	81(94),	69(78),	55(78)	1.14
255	85.64		103(100),	131(33),	117(63),	91(68),	77(43),	55(94),	55(94)	9.08

2-methyl-propanol, 2-pentanol, 1-heptanol 등의 alcohol류와 butyl-ethanoate, ethyl-buthanoate 등의 ester류 및 monoterpene류의 p-cymene은 Table 8과 같이 authentic sample을 이용 retention time 및 co-injection에 의해서 確認하였으며, tetrahydro-2-hydroxy-2H-pyran, ethylbenzene, 1,3-cyclopentadiene-5-isoprpylidene, 0-dimethylben-ene, α -pinene, 4(10)-thujene, 0-cimene, p-isopropylbenzoic acid 등의 hydrocarbon은 分子量 102, 106, 106, 154, 154, 164로서 mass spectrum에 의해서 同定하였다.

peak #127(TR 40以上)以後의 성분들은 Area%로 80% 이상의 組成을 차지하는 人蔘香氣의 主要成分群으로 생각되는 것들로 Table에서 보는 바와 같이 대부분이 分子量 204의 sesquiterpene계열 성분임을 알 수 있었다. peak #158의 E-(β)-farnesene은 金¹²등이 人蔘精油中에서 이미 밝힌바 있으나 기타 성분들은 처음 同定되는 성분들로 매우 흥미있는 성분들이다.

peak #133, 141, 143, 147은 azulene系 성분들로 이들을 含有한 植物系는 8종이 알려져 있

으며¹³⁾ 또한 이들 azulene계열은 수많은 유도체가 알려져 있고 이 중에는 皮膚炎症防止 작용이 있어 화장품이나 화상, 화농에 응용하고 있을 뿐 아니라¹⁴⁾ 結膜炎治療, 小兒喘息, 胃카타루 治療에 효과를 認定하고 있는 매우 흥미있는 성분들이다.

peak # 138, 145, 148, 162 등은 naphthalene ring을 가진 구조로 一見하여 azulene과 전연 관계가 없는 것으로 생각되나, 構造상 매우 類似性을 가졌으며 naphthalen ring구조의 cadalene, eudal ne type 등이 azulene계 성질을 가진 것으로 보나 이들이 azulene(precursor)¹⁵⁾임을 감안할 때 人蔘香氣成分중 azulene계 성분의 含有나 naphthalene핵을 가진 이들 물질의 存在는 앞으로 계속 研究할 價値가 있는 성분들이다.

peak # 164, 170의 menthene계 성분들은 여러가지 異性體의 存在가 알려져 있으나¹⁶⁾ 工業的으로 아직 이용하는 것은 알려져 있지 않다. 그러나, 이 계열 물질은 여러가지 식물 精유에서 발견되는 점으로 미루어 人蔘精油에서도 芳香부여에 影響을 미치리라고 판단된다.

peak # 165의 formosol은 β -farnesene에서 추출조작중 生成된 것인지 確實치는 않으나 反復試驗 結果 peak # 165가 별도로 혹은 peak # 164와 같이 항상 出現하는 점으로 보아 根 자체에 가지고 있을 可能性이 큰 것으로 보인다.

비교적 peak area 比率이 큰 未確認된 성분들의 mass data를 綜合한 것은 Table 9에서 보는 바와 같다.

peak # 115까지는 정확한 分子量을 推定하기가 어려웠으나, 주요비율을 접하고 있는 peak # 127以後는 그 pattern으로 보아 질량 204의 sesquiterpene으로 용이하게 推定할 수 있으며 그 fragment pattern도 hydro carbon류 特有의 $-CH_2(14)$ unit로 떨어져 금번에 밝힌 성분과 매우 類似한 pattern의 것들로 이들의 isomer나 類似물질인 것으로 推定되어 앞으로 보다 精밀한 검토가 필요하다고 본다.

IV. 結 論

1. 水蔘을 密閉된 autoclave 內에서 84°C, 1atm으로 蒸蔘하여 얻은 ether 可溶性 香氣成分收率은 0.028%로 그중 80% 이상을 2시간 내에 얻을 수 있었다.
2. 人蔘香氣成分의 neutral, phenolic, acidic, basic fraction중 neutral fraction이 60% 이상으로 대부분을 차지하였으며 人蔘의 獨特한 香을 感知할 수 있었다.
3. 人蔘香氣成分의 物理的 特性으로서 비중은 d^{25} 0.8021~0.9450, 굴절율을 n^{24} 1.4030~1.4670으로 황갈색을 띠었다.
4. 水蔘을 수증기 증류하여 ether soluble한 劃分을 capillary column을 이용 GC로 分離한 결과 200여종 이상의 많은 성분을 얻을 수 있었으며 retention time 40분대 以下에서 약 4%의 揮發性이 강한 성분을, 40분대 體後에서 약 80%가 되는 terpene계통의 化合物을 分離할 수 있었다.
5. 200여종의 香氣成分中 約 60여종을 선택하여 GC/MS에 의해 確認한 結果 α -pinene, thujene, 0-cimene 등의 hydrocarbon류의 monoterpene류와 azulene, naphthalene, methene 계통의 sesquiterpene류로서 28가지의 새로운 성분을 규명했다.

參 考 文 獻

1. 近藤三郎, 田中治, 藥學雜誌, 35, 779(1915).
2. 山口, 近藤, 藥學雜誌, 37, 747(1918).
3. Takahasi, M., Isoi, K., Yoshikura, M., and Osugi, T. *Yakugaku Zasshi*, 81, 771(1961).
4. Chung B. S., *Kor. J. Pharmacog.*, 5, 175(1974).
5. 高英秀, 韓國食品科學會誌, 8, 201(1976).
6. 李泰寧, 安承堯, 張暎洙, 專賣技術研究所報, 16, 189(1976).
7. 金萬旭, 李炯圭, 韓國人蔘煙草研究所報, 92(1982).
8. B. H. Han, M. H. Park, L. K. Woo and W. S. Woo, The 2nd International Ginseng Symposium(1978).
9. Hwang W. I. and S. Che, Proceedings of the 2nd International Ginseng Symposium(1978).
10. 金萬旭, 崔康注, 人蔘研究報告(製品分野), 251(1980).
11. 高英秀, 專賣技術研究所報, 16, 185(1976).
12. Jung Yun Kim and E. John Staba, Proceedings of the 1st International Ginseng Symposium, 77(1974).
13. 禹麟根, 植物成分學, 235(1959).
14. 奧田治, 香料化學總覽, 459(1968).
15. 禹麟根, 植物成分學, 249(1959).
16. 奧田治, 香料化學總覽, 400(1968).