

방아(*Agastache rugosa* O. Kuntze)의 향기성분

안 빈·양차범

한양대학교 식품영양학과

Volatile Flavor Components of *Bangah*(*Agastache rugosa* O. Kuntze) Herb

Bin Ahn and Cha-Bum Yang

Department of Food and Nutrition, Hanyang University

Abstract

Bangah(*Agastache rugosa* O. Kuntze), grown in East Asia has very unique and strong flavor, known as wild plant adding to loach soup stock for deodorizing fishy in southern province Korea. In this work, flavor components in essential oil of *bangah* were analyzed by steam distillation/gas chromatography and identified by gas chromatography/mass selective detector. A total of 32 components were identified in essential oil including 14 hydrocarbons, 6 aldehydes, 5 phenols, 3 alcohol, 2 esters, 5 ketones and 1 other compounds. The major flavor components were estragole, limonene, caryophyllene, eugenol and anethol. It was newly appeared some of aldehydes and sesquiterpenes in ripened *bangah*. The flower portion was showed more various flavor profiles than leaf and stem. And the respective peak areas were also the largest in flower portion.

Key words: *bangah*(*Agastache rugosa* O. Kuntze), flavor component, essential oil, estragole

서 론

천연식품에 대한 추구 및 건강지향심을 지닌 소비자들의 욕구에 부응하여 앞으로 천연 조미료의 선호 경향이 더욱 커질 것이다¹⁻³⁾. 더욱이 재배조건이 우리나라 기후풍토에 알맞은 향미식품으로서의 적용가능성이 있는 우리 고유의 향신료 개발은 중요한 문제이다. 따라서 본 연구에서는 특유하고 다양한 향기 때문에 우리나라에서 전통적으로 식용되어온⁴⁻⁷⁾ 방아를 잎, 줄기 및 꽃대로 나누어 그들의 정유성분을 추출하고 향기성분을 분리 및 확인하여 향미식품으로서의 가치를 평가하고자 한다.

재료 및 방법

재료

본 실험에 사용한 방아(*Agastache rugosa* O. Kuntze)는 수원에서 야생에 가까운 조건으로 재배한 것을 5월과 10월에 각각 채취하여, 흐르는 물에 흔들어 씻은 다음 통풍이 잘되는 그늘에서 완전히 건조시킨 후 잎, 줄기 및 꽃대 부분으로 구분하여 잘게 절단하여 사용하였다.

휘발성 향기성분 추출

방아의 각 부위별 시료 140g씩을 Noble 등⁸⁾과 Wyllie 등의 방법⁹⁾을 변형한 연속 수증기증류장치로 3시간 동안 추출한 후 추출된 hexane층을 무수 sodium sulfate로 탈수시키고 60°C 이하에서 rotary evaporator로 감압농축하여 분석용 시료로 사용하였다.

GC 및 GC/MS 분석

추출된 정유성분의 분석을 위한 GC는 Hewlett Packard 5880A이며 column은 SPB-1 fused silica capillary (30m×0.25 mm ID×0.2 μm film thickness)를 사용하였고 column 온도는 120°C에서 260°C까지는 4°C/min로 높인 후 30분간 260°C로 유지하였다. Detector는 FID를 사용하였고 detector 및 injector의 온도는 250°C로 하였다. Carrier gas는 N₂ gas(2 ml/min)를 사용하였고 split ratio는 1 : 40으로 하였다. GC/MS는 Hewlett Packard 5580A/9000-300MSD를 사용하였으며 column은 SE-54 fused silica capillary(30m×0.25 mm ID×0.2 μm)를 사용하여 그 온도는 120°C에서 280°C까지 4°C/min로 올린 후 30분간 260°C로 유지하였다. 이온화전압은 70 eV였으며 GC조건은 위와 동일한 조건으로 하였다. 이때 시료의 total ion chromatograms(TIC)과 각 peak의 mass spectrum을 얻어 GC/MS에 내장된 library에서 탐색되어 나온 화합물 중 일치되는 확률이 가장 높은 성분부터 선별한 후 개별 양상이 이미 알려진 자료들과 비교 검토하여 각 향기성분을 확인하였다.

Corresponding author: Cha-Bum Yang, Department of Food and Nutrition, Hanyang University, 17, Hengdang-dong, Sungdong-gu, Seoul 133-791, Korea

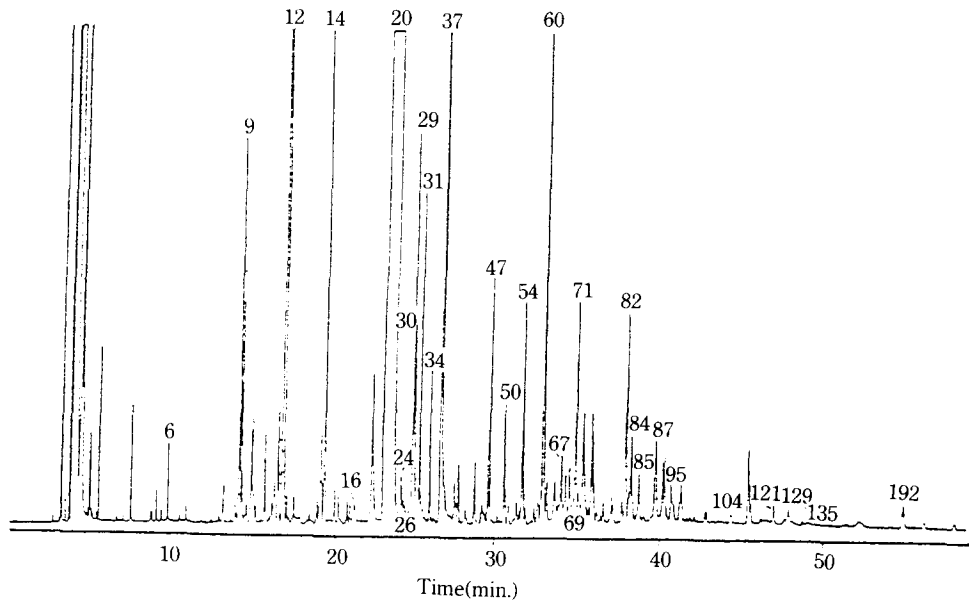


Fig. 1. Gas chromatogram of flavor components in ripened *bangah* herb

결과 및 고찰

방아의 향기성분을 GC에 의하여 분리한 gas chromatogram은 Fig. 1과 같다. 분리된 peak중 표준품의 retention time과 GC/MS에 의한 mass spectrum 또는 reference data와 비교하여 확인된 성분은 Table 1과 같다.

방아에서 분리 확인된 향기성분들은 기능기별로 살펴보면 hydrocarbon류 14종, aldehyde류 6종, keton류 5종, alcohol류 3종, phenol류 5종, ester류 2종, 기타 1종 등 총 36종을 확인하였다.

방아의 주요 향기성분은 estragole, anethol, eugenol 등의 phenol류였으며 그 중에서도 estragole이 90%로 현저하게 많이 함유되었다. Estragole은 시양의 향신료인 tarragon(estrageon)과 anise에서 다량 분리되는 방향성이 강한 성분으로 알려져 있다⁽¹⁶⁾. Tarragon의 경우는 잎을 식용으로 하며 식초, 겨자 및 피클의 향을 내는 향신료로 60~70%의 estragole을 함유하는데 13세기의 아라비아에서는 입안청정제와 전염병에 대한 살균제로 처방되었다고 한다. Anethol은 0.2~0.3% 정도 함유되었으며 estragole의 이성체로 냄새 역시 구별하기 힘든 비슷한 향을 갖는데 anise와 회향에 60~90%가 함유되는 향이다⁽¹⁷⁾. Eugenol과 isoeugenol은 분자량 164의 phenol 화합물로서 각각 방아의 어린잎과 성숙된 잎에서 이성체의 형태로 확인되었는데 이는 어린잎에서는 eugenol의 형태로 존재하다가 방아가 성숙함에 따라 isoeugenol의 형태로 전환되어 나타난 것으로 사료된다. 이와 같이 성장에 따른 구조변화에 대하여는 좀더 검토되어야 할 것이다. Methyl eugenol은 시기에 따른 각 시료에서 모두

검출되었는데 이는 estragole에 methoxy기가 하나 더 추가된 구조였으며 한편으로는 eugenol의 -OH가 methylation된 구조로 확인되었다. Eugenol은 정향에 약 80%, allspice에는 60~70%가 포함되는 향이 강하고 쓴맛을 내는 phenol 물질의 하나로써 강한 antioxidant로도 알려져 있다^(18,19). Hydrocarbon류는 많은 essential oil에서 발견되며 isoprene unit가 모여 탄소골격을 이루는데 monoterpene($C_{10}H_{16}$)의 경우 방향성이 높는데에 비하여 sesquiterpene($C_{15}H_{24}$)은 향이 강하지 않은 편으로 알려져⁽²⁰⁾ 있는데 Kefford 등⁽²¹⁾은 carbon 8~15개가 방향성이 강하고 chain compound가 ring compound보다 향이 강하며 불포화도가 클수록 휘발성이 크다고 제시한 바 있다. 이들 terpene hydrocarbon은 그 자체가 어느 정도 신선한 향을 부여하는 역할을 하지만 통상적으로 산화되어 다른 향기성분의 구성물질로서의 작용이 더 크며 이들에 functional groups인 alcohols, aldehydes, ketones 및 esters 등이 추가된 형은 풍미가 더 우세하다고 보고된 바 있다⁽²²⁾. 방아에서는 monoclicterpene으로 limonene이 확인되었는데 어린잎에서는 0.7%였다가 성숙된 잎에서는 4.6%로 높게 나타났다. Heinrich 등⁽¹³⁾도 양곽향이 성숙됨에 따라 myrcene이 줄어들고 limonene이 증가한다고 하여 본 실험결과와 일치하였다. 그리고 Dirinck 등⁽¹⁴⁾은 과일의 aroma는 숙성되는 동안에 주로 ester가 증가된다고 하였으며 Mookherjee 등⁽¹⁵⁾은 계피의 향기성분에 관한 보고에서 숙성에 따라 alcohol류는 감소하고 aldehyde류는 1.5~3배 정도가 증가된다고 보고하여 방아 어린잎의 C_{15} -alcohol이 성숙된 잎의 동일한 부위에서는 2개의 aldehyde(2-methoxy benzal-

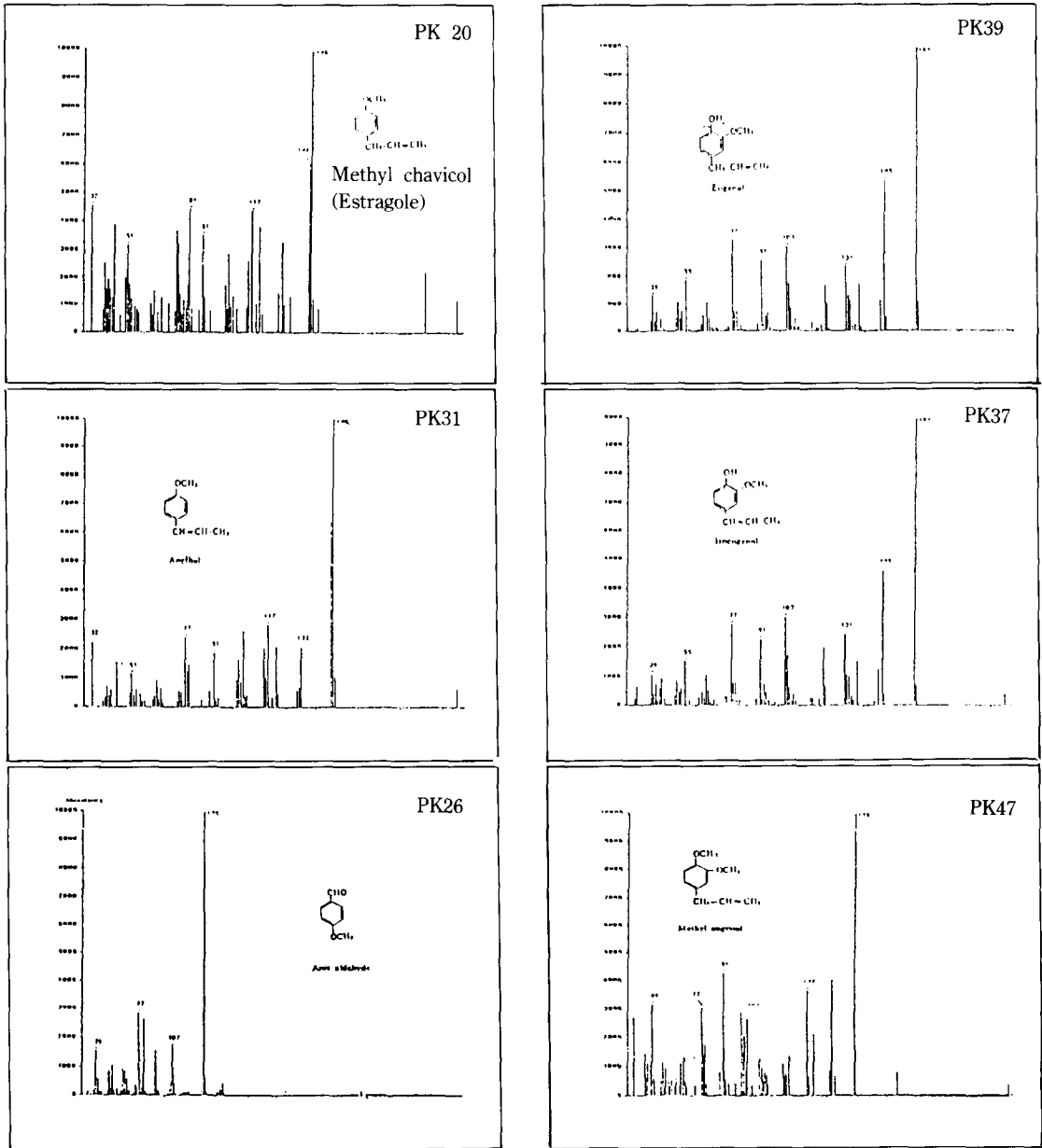


Fig. 2. Mass spectra of peak 20, 31, 26, 39, 37 and 47 in ripened *bangah* herb

dehyde와 13-octadecenal)가 나타난 점과 주 peak인 estragole 다음에 P-anisaldehyde가 검출된 본 실험결과와 같은 경향이였다.

그리고 13종의 sesquiterpene이 확인되었으며 이중 α -caryophyllene은 어린잎(1.1%)에, β -caryophyllene은 성숙된 잎(0.9%)에서 높게 나타났다. Caryophyllene은 후추와 산초에 약 19%, clove에 5~12%가 포함된 나무향으로 천연에 iso-form과 α -form의 mixture form으로

존재하며 α -form은 humulene으로도 명명되는 isomer로 hops에 다량 함유되어 있다^(23,24). 또한 caryophyllene은 향을 오래 지속시키는 휘발성성분의 고착제 역할을 한다고 알려져 있는 성분이다⁽¹¹⁾. α -farnesene은 꽃에 함유되어 있는 우아하고 섬세한 성분인 farnesol이 수증기 증류과정 중에 혹은 GC의 시료주입부의 온도에 의하여 탈수반응을 일으켜 생성될 수 있다⁽¹²⁾고 하며 한편 farnesene 말단 =CH₂에 이중결합이 풀려 -OH가 도입되면

Table 1. Volatile flavor components identified from young and ripened *bangah* herb

Peak number	Components	Peak area(%)	
		Young	Ripened
6	1-octene-3-ol	0.1	tr*
9	3-octanone	0.4	0.2
12	limonene	0.7	4.6
14	octene-1-ol, acetate	0.2	0.4
16	C ₁₀ -aldehyde	tr	tr
20	estragole	92.8	87.4
24	C ₁₀ -alcohol		tr
26	p-anisaldehyde		tr*
29	ethyl benzaldehyde	0.1	0.2
30	C ₈ -ketone		0.2
31	anethol	0.3	0.2
34	C ₉ -ketone	tr	0.1
37	isoeugenol		1.4
39	eugenol	1.9	
43	C ₁₁ -ketone	tr	
47	methyl eugenol	0.1	0.2
50	β-bourbonene	tr	0.1
54	elemene		0.2
60	β-caryophyllene	0.1	0.9
67	α-caryophyllene	1.1	0.1
69	ylangene		tr
71	C ₁₅ H ₂₄ (elemene isomer)	0.3	0.2
82	C ₁₅ -cyclohexane	tr	0.2
84	α-farnesene	tr	0.1
85	C ₁₅ H ₂₄ (naphthalene isomer)	tr*	tr
87	C ₁₅ H ₂₄ (naphthalene isomer)		tr
92	C ₁₀ -aldehyde	0.1	
95	C ₁₂ -hydrocarbon		tr
104	2-methoxy benzaldehyde		tr*
106	C ₁₅ H ₂₄ (naphthalene isomer)	0.1	
109	C ₁₅ -alcohol	tr	
121	13-octadecenal		tr
129	C ₁₈ -ketone		tr
135	C ₂₀ -hydrocarbon		tr*
164	C ₁₈ -acid	0.1	
192	bis(2-ethylhexyl) phthalate		tr

tr, trace

*, less than 0.01%

farnesol이 형성될 수 있다고도 알려져 있다⁽¹⁰⁾. Ylangene과 elemene은 성숙된 방아에서만 확인된 물질로 특히 ylangene은 말라이산 식물로서 고급향수 제조에 쓰이는 ylangylang의 oil에서 얻는 향으로 알려져 있다⁽²⁵⁾.

Aldehyde류는 6종이 확인되었는데 p-anisaldehyde와 2-methoxybenzaldehyde 및 13-octadecenal 등은 방아가 성숙됨에 따라 새로이 확인된 향기성분으로 비교적 강한 발향성의 물질들로 여겨진다.

Alcohol류는 3종이 확인되었으며 이중 1-octen-3-ol은 버섯의 대표적인 향으로 강한 휘발성의 물질이며 C₁₅-alcohol은 성숙된 방아에서는 확인할 수 없었는데 이는 2-methoxy benzaldehyde나 13-octadecenal 등의 aldehyde로 전환된 것으로 추정된다.

Ketone류중 3-octanone은 사과향을 내며 비교적 휘발성이 큰 물질로 알려져 있으며 이외의 2종의 ester류 그리고 1종의 acid가 확인되었다.

방아의 향기성분중 paek 20(estragole), 31(anethol), 26(anisealdehyde), 39(eugenol), 37(isoeugenol) 및 47(methyl eugenol)의 mass spectrum은 Fig. 2와 같다.

부위에 다른 향기성분을 비교하여 보면 꽃대에는 잎과 줄기에 비하여 많은 종류의 향기성분들이 검출되었으며, 향기의 강도도 가장 높게 나타난 반면 줄기부분에서 가장 낮았다.

꽃대에는 estragole, limonene, caryophyllene, 4-ethylbenzaldehyde, eugenol 등 방아의 주요한 향기성분 이외에도 1-octen-3-ol, 3-octanone, β-bourbonene 및 여러 개의 sesquiterpene들이 고르게 나타난 반면 잎과 줄기에는 주된 성분인 estragole, limonene, caryophyllene, eugenol을 제외한 다른 성분들은 낮은 함량으로 나타났다. 따라서 이러한 방아의 부위에 따른 향기성분의 profiles을 향신료로서의 효율성 및 순도와 연관시켜 볼 때에 꽃대, 잎, 줄기의 순으로 향기의 강도를 평가할 수 있었다.

요 약

방아의 휘발성 향기성분을 수증기 증류장치로 추출한 후 GC 및 GC/MS에 의하여 비교 분석하였다. 확인된 성분을 기능기 별로 보면 hydrocarbon류 14종, aldehyde류 6종, ketone류 5종, alcohol류 3종, phenol류 5종, ester류 2종, 기타 1종으로 총 36종의 향기성분이 확인되었다. 이중에서 estragole이 90% 이상으로 가장 많이 함유되었고 그밖에 limonene(0.7~4.7%), caryophyllene(0.9~1.1%), eugenol(1.4~1.9%), anethol(0.2~0.3%) 등이 주요성분이었다. 그리고 이들 향기성분의 종류 및 함량을 채취시기 별로 보면 어린잎보다 성숙된 잎에서 높게 나타났고, 부위별로는 꽃대에서 가장 높았고, 잎, 줄기의 순으로 낮아졌다.

감사의 말

본 연구는 1990년도 (주)미원 문화재단 연구비에 의하여 이루어진 결과의 일부로서 심심한 감사를 드립니다.

문 헌

1. Lee, J.H.: Studies of spices chemistry. p.132(1976)
2. 임변삼: 우리나라 발효조미공업의 발달사. 한국식문화학회지, 2(1), 9(1987)
3. 임변삼: 우리나라 조미료산업의 현황. 한국식문화학회 추계심포지움 p.31(1990)
4. 안학수, 이춘영, 박수현: 한국농식물자원연감. 일조각 (1980)

5. 이덕봉 : 한국 동식물도감(식물편). 문교부 (1961)
6. 윤국병, 장준근 : 몸에 좋은 산야초. 석오출판사, p.255 (1989)
7. Kim, K.J., Kwak, Y.J., Kim, M.J. and Kang, S.H.: Studies on traditional cooking stiles in Kyoung-Nam Province. *Korean J. Soc. Food Sci.* Vol.6(3), 67(1990)
8. Noble, A.C., Murakami, A.A. and Coope, G.F.: Reproducibility of headspace analysis of wines. *J. Agric. Food Chem.*, 27(2), 450(1979)
9. Wyllie, S.G., Cook, D., Brophy, J.J. and Richter, K.M.: Volatile flavor components of Annora atemoya(Custard Apple). *J. Agric. Food Chem.*, 35, 768(1987)
10. 김만옥 : 고려인삼의 지용성성분에 관한 연구. 한양대학교 박사논문 (1986)
11. Arctander, S.: *Perfume and Flavor Chemicals*. Montclair, N.J., 1, p.584(1969)
12. Choi, K.S., Choi, B.Y., Park, H.K., Kim, J.H., Park, J.S. and Yoon C.N.: Flavor components of *Artemisia lavandulaefolia* DC. *Korean J. Food Sci. Technol.*, 20(6), 120 (1988)
13. Heinrich, G., Plawer, P.I., Wegener, J.R. and Schultz, W.: Compartmentation of the biosynthesis of the essential oil in poncirus and monarda. In *Aetherische Oele, Ergeb. Int. Arbeitstag., Stuttgart, Fed. Rep. Ger.*, p.198(1982)
14. Dirinck, P., De Pooter H. and Schamp, N.: Aroma development in ripening fruits. In *Flavor Chemistry*, Am. Chem. Soc., Washington, D.C. p.23(1989)
15. Mookherjee, B.D., Wilson, R.A., Trenkle, R.W., Zampino, M.J. and Sands, K.P.: *New Dimensions in Flavor Research*. American Chemical Society, Washington, D. C. p.176(1989)
16. Moshonas, M.G. and Shaw, P.E.: Flavor evaluation and volatile constituents of stored aseptically packaged orange juice. *J. Food Sci.*, 54(1), 82(1989)
17. Srivastava, G.S. and Shukla, D.S.: A note on the possibility of cultivation of Piminella anisum at Lucknow. *Indian Perfumer*, 15, part 1, p.92(1971)
18. Loliger, J., Burri, J. and Graf, M.: Vanillin as food grade antioxidant. In *Flavor Chemistry of Lipid Foods*, Am. Oil Chemists' Soc., Champaign, Illinois, p.302 (1989)
19. Chipault, J.R., Mozuna, G.R., Hawkins, J.M. and Lundberg, W.O.: The antioxidant properties of spices in food. *Food Technol.*, 10, 209(1956)
20. Heath, H.B.: *Flavor Technology, Profiles, Products, Applications*. AVI publishing, Westport, CT. p.198(1978)
21. Kefford, J.F. and Chandler, B.V.: *The Chemical Constituents of Citrus Fruits*. Academic press, U.S.A. p.223 (1970)
22. Heath, H.B.: *Flavor Chemistry and Technology*. Macmillan publishers, p.160(1986)
23. Collins, E., Donnelly, W.J.G. and Shannon, P.V.R.: Hops Constituents. *Synthesis of Deoxyhumulones*. Chemistry and Industry, No.3, p.112(1972)
24. Lam, K.C. and Deinzer, M.L.: Tentative identification of humulene diepoxides by capillary gas chromatography/chemical ionization mass spectrometry. *J. Agric. Food Chem.*, 35, 57(1987)
25. Merck Index, eleventh edition, p.584(1989)

(1991년 7월 8일 접수)