

百里香과 섬百里香의 精油成分 組成

金永會* · 李鍾喆* · 崔榮鉉*

Essential Oils of *Thymus quinquecostatus* Celakov. and *Thymus magnus* Nakai

Young-Hoi Kim*, Jong-Chul Lee*, and Young-Hyun Choi*

ABSTRACT : The essential oils of *Thymus quinquecostatus* Celakov. and *T. magnus* Nakai, respectively, were isolated by using a modified Likens-Nickerson type steam distillation and extraction apparatus and analyzed by gas chromatography and gas chromatography-mass spectrometry. The oil content of *T. quinquecostatus* was 1.94%, and that of *T. magnus* was 1.91% in mixed leaves and stems and 0.68% in flowers. Among 38 components identified in either mixed leaves and stems or flowers the major components in essential oil isolated from *T. quinquecostatus* were thymol(39.8%), γ -terpinene(10.0%), ρ -cymene(9.2%) and camphor(5.9%) while those from mixed leaves and stems of *T. magnus* were thymol(54.7%), γ -terpinene(15.8%), ρ -cymene(6.7%) and carvacrol(3.2%). The contents of α -pinene, camphene, camphor, bornyl acetate and α -terpineol+borneol were higher in *T. quinquecostatus* than in *T. magnus* but γ -terpinene and thymol were higher in *T. magnus* than in *T. quinquecostatus*. Comparing leaves and stems with flowers in *T. magnus*, peak area percentage(%) of γ -terpinene, α -terpinene were higher in mixed leaves and stems than in flowers, whereas ρ -cymene was predominantly higher in flowers than in leaves and stems.

百里香은 南部유럽 原産의 꿀풀과(Labiatae)에 속하는 多年生 草本으로서 亞熱帶로부터 溫帶에 걸쳐 生育하고 있으며, 세계적으로는 100餘種이 自生하고 있는 것으로 알려져 있다¹¹⁾. 유럽등지에서는 오래전부터 이 植物의 全草를 抗痙攣, 發汗, 鎮咳, 驅風, 驅蟲 및 防腐效果 등을 目的으로 民間藥으로 利用되어 왔으며¹¹⁾, 最近에는 百里香에서 分離한 精油가 膽汁分泌 促進效果¹²⁾와 *Sarcina*屬, *Streptococcus*屬 微生物에 대하여 抗菌活性을 지니고 있는 것이 밝혀진 바 있다¹⁰⁾. 또한 이 植物은 獨特한 香氣를 지니고 있어서 食品 및 香粧品用 香料資源으

로서도 널리 利用되고 있는데 食品用으로서 肉類, 魚類의 不快臭 masking, 햄, 소시지, sauce 및 dressing用 이외에도 香粧品(비누, tonic, lotion), 齒藥, 口腔清淨濟用 香料로서도 널리 利用되고 있다. 精油는 주로 *T. vulgaris* L. 또는 *T. zygis* L.로부터 生産되는데 主産地는 스페인, 프랑스, 유고슬라비아, 모르코 등지로 특히 商業的으로 利用되는 精油의 約 90%는 스페인에서 生産되며, 品質은 프랑스産이 가장 優秀한 것으로 알려져 있고 世界的으로는 年間 25톤 정도의 精油가 生産되고 있다^{3,8)}. 精油는 주로 開化期에 地上部만을 취하여 生試料

* 한국인삼연초연구원(Korea Ginseng & Tobacco Research Institute, Taejon 305-345, Korea) <94. 6. 24 접수>

또는 乾燥한 것을 水蒸氣 蒸溜하여 얻어지며, 精油의 收率은 生試料의 경우 0.2~0.5%, 乾燥試料의 경우 0.7~2.5% 範圍이나 平均 2.0% 水準이다^{3,11}.

百里香의 精油는 주로 terpene 및 terpene alcohol系列 化合物로 構成되어 있는데 그 중에서도 특히 量的으로 많이 含有된 것으로 알려진 成分은 *p*-cymene, γ -terpinene, linalyl acetate, thymol 과 carvacrol 等이며, 商業적으로 利用되고 있는 百里香은 主成分에 따라 thymol type, carvacrol type으로 分類할 수가 있다^{3,9,11}.

한편 國內의 경우 2種의 百里香이 自生하고 있는데 특히 鬱陵島에서만 自生하고 있는 섬百里香은 우리나라 特産으로 알려져 있으며⁷⁾ 一部가 觀賞用으로 栽培되고 있을 뿐 藥用이나 食品用으로서 그 다지 利用되고 있지 않은 實情이며, 國內에 自生하고 있는 百里香의 精油成分에 관한 研究로서 韓等⁴⁾이 鬱陵島産 섬百里香의 精油成分에 관한 研究가 있을 뿐이다. 따라서 本 研究에서는 國內産 植物資源 研究와 關聯하여 國內에서 自生하고 있는 百里香과 섬百里香의 精油成分을 分析하고 外國産 百里香과 成分上의 差異點을 比較 調査코자 하였다.

材料 및 方法

1. 材料

百里香(*Thymus quinquecostatus* Celakov.)은 韓國人蔘煙草研究院 試驗圃에서 栽培한 것을 1991년 7월에 收穫하여 使用하였고, 섬百里香(*Thymus magnus* Nakai)은 1990년에 鬱陵島에서 채취한 試料를 韓國人蔘煙草研究院 試驗圃에 移植 栽培하여 1991년 7월경 開化期에 있는 것을 採取하여 使用하였다. 百里香은 地上部만을 취하여 陰乾한 다음 分析試料로 하였고, 섬百里香은 地上部를 莖葉部位와 꽃으로 分離한 다음 陰乾한 후 粉碎하여 分析試料로 하였다.

2. 精油成分의 分離 및 分析

莖葉部位는 50g, 꽃의 경우는 10g의 試料에 500ml의 蒸溜水를 가한 다음 Schultz等의 方法¹⁵⁾에 따라 改良型 simultaneous steam distillation & extraction(SDE) 裝置를 使用하여 2時間 동안

抽出하였다. 이때 抽出溶媒로서는 n-pentane: diethyl ether 混合液(1:1, v/v) 50ml를 使用하였다. 抽出 完了後 有機溶媒層만을 취하여 無水 黃酸나트륨으로 脫水한 다음 Vegreaux column (20cm)을 使用하여 35℃ 以下에서 濃縮하여 分析試料로 하였다.

Gas chromatography(GC)는 Hewlett-Packard(HP) 5880型 GC 및 5880A型 integrator를 使用하였다. Column은 DB-Wax fused silica capillary column(30m×0.32mm, film thickness :0.25um)을 使用하였고, column 溫度는 50℃에서 220℃까지 분당 2℃ 씩 승온 후 220℃에서 30분간 維持하였다. Injector 및 detector 溫度는 250℃를 維持하였고, carrier gas는 N₂(1.2ml/min)를 使用하여 split mode(ratio=50:1)로 注入하였다. Gas chromatography-mass spectrometry(GC-MS)는 HP 5890GC와 HP5970 quadrupole mass selective detector(MSD)를 使用하였다. 分離管은 FFAP fused silica capillary(20m×0.20mm, film thickness:0.25um)를 使用하였고, 分離管 溫度는 50℃에 5分間 維持後 220℃까지 分당 2℃씩 昇溫하였다. 注入口 溫度는 250℃, 運搬氣體는 헬륨(1.2ml/min), ion化 電壓 70eV, interface溫度 220℃, 그리고 ion source 壓力은 1.0×10⁻⁵torr로 하였다.

分離된 각 成分의 確認은 文獻과의 mass spectral data^{5,6)} 및 GC에서 標準品과 머무름시간 比較에 의해 確認하였으며, 各 成分의 標準品은 International Flavors and Fragrances(U. S. A.) 및 Takasago 香料會社(Japan)로부터 入手하거나 또는 Fluka(Switzerland), Tokyo Kasei(Japan)製 試藥을 購入하여 使用하였다.

結果 및 考察

1. 精油의 收率

國內에서 自生하고 있는 百里香과 섬百里香을 SDE裝置를 使用하여 2時間동안 水蒸氣 蒸溜하여 얻어진 精油의 收率은 Table 1과 같다. 百里香의 精油收率은 乾物重量으로 1.94%이었고 섬百里香의 경우 莖葉部位에서는 1.91%인 반면 꽃에서는

0.68%이었다. 한편 精油 採取를 目的으로 栽培되

고 있는 外國產 百里香의 精油含量은 0.7~2.5% 範圍이고 平均 2% 水準이나 產地에 따라서는 2.6 %까지 含有되어 있는 경우도 報告되어 있다^{3,11)}.

Table 1. Yields of essential oil

Species	Portion	Yield(%DB)
<i>T. quinquecostatus</i>	Leaves & stems	1.94
<i>T. magnus</i>	Leaves & stems	1.91
	Flowers	0.68

2. 精油成分 組成

百里香과 섬百里香의 莖葉部位에서 얻어진 精油의 gas chromatogram은 Fig. 1과 같다.

Table 2. Comparison of essential oil composition of *T. quinquecostatus*(A) and *T. magnus*(B) (Peakarea : %)

Peak no	RT(min)	Compounds	A			Identification
			Leaves & stems	Leaves & stems	Flowers	
1	5.23	Tricyclene	0.2	t	t	GC-MS
2	5.58	α -Pinene	2.6	0.7	0.5	GC, GC-MS
3	5.68	α -Thujene	1.8	1.4	0.8	GC-MS
4	6.79	Camphene	4.4	0.6	0.7	GC, GC-MS
5	8.12	β -Pinene	0.5	0.2	0.2	GC, GC-MS
6	8.63	Sabinene	0.2	0.1	- ^a	GC, GC-MS
7	9.72	δ -3-Carene	0.1	0.1	0.1	GC, GC-MS
8	10.38	Myrcene	1.6	1.8	0.5	GC, GC-MS
9	11.06	α -Terpinene	1.9	2.2	0.6	GC, GC-MS
10	11.95	Limonene	0.6	0.3	0.3	GC, GC-MS
11	12.38	β -Phellandrene	0.2	0.2	0.2	GC, GC-MS
12	14.36	γ -Terpinene	10.0	15.8	6.4	GC, GC-MS
13	14.68	trans- β -Ocimene	0.1	0.1	0.1	GC-MS
14	15.71	ρ -Cymene	9.2	6.7	30.5	GC, GC-MS
15	16.28	Terpinolene	0.2	0.1	0.1	GC, GC-MS
16	22.92	3-Octanol	0.1	0.1	0.1	GC, GC-MS
17	26.41	1-Octen-3-ol	1.3	1.5	2.4	GC, GC-MS
18	27.17	Sabinene hydrate	1.7	1.5	1.5	GC-MS
19	29.37	Linalool	0.1	t	t	GC, GC-MS
20	30.10	Camphor	5.9	0.5	0.3	GC, GC-MS
21	32.27	Sabinene hydrate(isomer)	0.4	0.2	0.3	GC-MS
22	33.18	ρ -Cymene-9-ol	0.1	t	0.1	GC-MS
23	34.91	Bornyl acetate	4.0	1.9	2.3	GC, GC-MS
24	35.57	β -Caryophyllene	1.4	0.7	0.9	GC, GC-MS
25	38.68	β -Farnesene	0.1	t	0.1	GC, GC-MS
26	39.21	β -Selinene	0.1	0.1	0.1	GC-MS
27	40.11	Phellandral	0.1	-	0.1	GC-MS
28	41.39	α -Terpineol+Borneol	4.5	1.5	3.0	GC, GC-MS
29	41.45	Germaetrene D	-	0.1	-	GC-MS
30	42.87	β -Bisabolene	3.3	2.5	2.2	GC, GC-MS
31	43.40	Carvone	0.1	t	t	GC, GC-MS
32	50.06	Thymyl acetate	0.2	0.2	0.4	GC-MS
33	53.40	2-Phenylethyl alcohol	-	-	0.2	GC, GC-MS
34	56.27	iso-Propenyl anisole	t	-	0.1	GC-MS
35	56.73	Caryophyllene epoxide	0.3	0.1	1.0	GC-MS
36	63.04	o-Methoxyacetophenone	-	t	0.2	GC-MS
37	67.26	Thymol	39.8	54.7	38.9	GC, GC-MS
38	69.54	Carvacrol	2.6	3.2	3.2	GC, GC-MS

a:Not detected, t:Trace

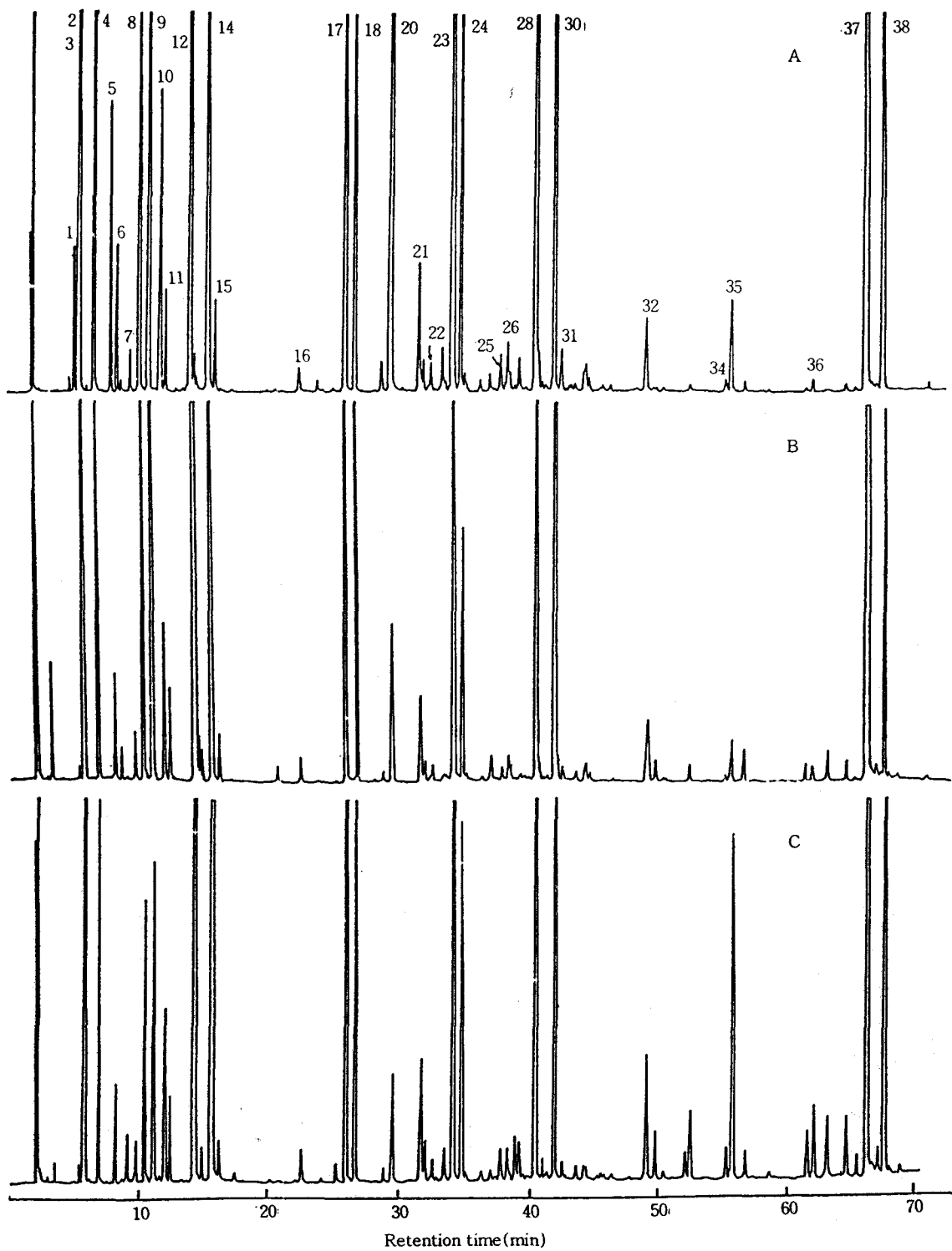


Fig. 1. Gas chromatograms of essential oils isolated from *T. quinquecostatus*(A) and leaves & stems(B) and flowers(C) of *T. magnus*

Gas chromatogram上에서 檢出된 各成分을 比較해 보면 定性的으로는 二試料가 類似한 傾向을 보이고 있으나 成分에 따라서는 量的으로 差異를 보였으며, GC-MS 및 GC에서 標準品과 머무름時間 比較에 의해서 確認된 成分은 Table 2와 같다. 二試料에서 38種의 成分들이 確認되었으며 確認된 成分들의 대부분은 monoterpene, monoterpene alcohol 또는 sesquiterpene 化合物들로서 이러한 構成成分들은 文獻上에서 外國產 百里香에서 確認된 成分들과 類似한 傾向이며 國內產 百里香 또는 섬百里香에서만 發見되는 特異性成分은 發見되지 않았다. 한편 韓等¹⁾은 섬百里香의 精油에서 γ -terpinene, α -pinene, β -caryophyllene, β -bisabolene, p -cymene, thymol, terpinen-4-ol, borneol 및 4-isopropyltropolone 등을 確認한 바 있으나 本實驗에서는 4-isopropyltropolone은 檢出되지 않았다. Table 2에서 보는 바와 같이 二試料에서 共通的으로 比較적 많이 檢出된 成分은 myrcene, α -terpinene, γ -terpinene, p -cymene, 1-octen-3-ol, sabinene hydrate, bornyl acetate, α -terpineol+borneol, β -bisabolene, thymol 및 carvacrol等 이었다. 또한 二試料間에 確認된 成分들에 대한 量的인 差異를 比較해 보면 α -pinene과 camphene의 경우 섬百里香에서는 1% 以下인데 비하여 百里香에서는 全體 精油成分의 2.6%와 4.0%를 차지하였으며, 百里香에서는 comphor와 bornyl acetate가 5.9% 및 4.0%인데 비하여 섬百里香에서는 各各 0.5%와 1.9%를 차지하였다. 또한 α -terpineol과 borneol은 本實驗條件에서는 뚜렷하게 分離되지는 않았으나 GC에서 標準品을 利用한 머무름時間의 比較와 mass spectral data로 判斷하였을 때 二成分이 混合되어 한개의 peak로 檢出되고 있음을 알 수 있었으며 二混合物 역시 百里香에서는 4.5%인데 비하여 섬百里香에서는 1.5%로서 百里香에서 2배 가량 많이 含有되어 있었다.

한편 百里香의 主成分으로 알려져 있는 thymol과 carvacrol은 百里香의 경우 各各 39.8%와 2.6%인데 비하여 섬百里香에서는 各各 54.7%와 3.2%이었다. 특히 thymol과 carvacrol은 百里香의 特徴적인 香氣 뿐만 아니라 여러 藥理 活性과도 密

接한 關聯이 있기 때문에 品質의 指標成分으로 重要時되고 있는 점을 勸察할 때^{3,10)} 百里香에서 보다는 섬百里香에서 thymol含量이 높은것은 注目할 만하다 할 수 있다. 또한 이러한 百里香의 精油成分 組成은 品種이나 栽培地域의 氣候的 條件에 따라 成分組成이 크게 달라지는것으로 알려져 있다. 예로서 Albasini等¹¹⁾은 이탈리아產 *T. vulgaris*에서 얻어진 精油의 分析結果 thymol이 精油의 25.1%, carvacrol이 0.5%를 차지하였다고 報告한 반면 Cioni等²⁾은 이탈리아 Palmaria섬에서 자란 *T. vulgaris*에서는 thymol이 0.4~21.8%인 반면 carvacrol은 58.7~78.6%라고 報告하였다. 또한 Zani等¹⁷⁾은 역시 이탈리아產 *T. vulgaris*의 精油成分 分析結果 thymol이 23.1~34.4%이고 carvacrol이 1.6~1.7%인 반면 p -cymene이 24.9~44.1%를 차지하였다고 報告한 바 있으며, 필란드產의 경우는 thymol이 60.0~83.2%, carvacrol이 2.4~5.8%인 것으로 보고되어 있다¹⁴⁾. Lawrence等⁹⁾은 商業적으로 市販되고 있는 百里香의 精油成分 組成 分析結果 thymol이 45.0~47.9%이고 carvacrol이 2.4~2.9%라고 報告한 바 있으며, *T. vulagris*와 같이 精油의 生産原料로 使用되고 있는 *T. zygis*의 경우 thymol이 0.4~38.5%이고 carvacrol이 0.5~28.6%인 것으로 알려져 있다¹³⁾.

한편 섬백리향의 경우 地上部를 莖葉部位와 꽃으로 各各 나누어 얻어진 精油의 組成을 比較했을 때 sabinene과 germacrene D의 경우 꽃에서는 檢出되지 않은 반면 2-phenylethyl alcohol과 GC-MS에 의해서 暫定的으로 確認된 phellandral과 iso-propenyl anisole은 꽃에서만 檢出되었다. 섬百里香에서 確認된 各成分들을 量的으로 比較했을 때 莖葉에서는 myrcene, α -terpinene, thymol의 比率이 높은 반면 꽃에서는 p -cymene이 莖葉部位에 비해 特徴적으로 높은 傾向을 보였다.

摘 要

우리나라에서 自生하고 있는 百里香과 섬百里香의 精油成分을 分析 比較코져 SDE方法에 의해 精油를 分離한 다음 GC-MS 및 GC에서 標準品과의 머무름 時間 比較에 의해 成分을 確認한 結果는 다

음과 같다.

- 1.百里香의 精油含量은 乾物重量으로 1.94% 이었고, 섬百里香의 경우 莖葉部位에서는 1.91%인데 비하여 꽃에서는 0.68% 이었다.
2. 3種類의 試料에서 38種의 成分이 確認되었는데 그중 百里香에서 分離한 精油에서는 thymol (39.8%), γ -terpinene(10.0%), ρ -cymene(9.2%), camphor(5.9%), α -terpineol+borneol (4.5%) 및 bornyl acetate(4.0)가 主成分이었고, 섬百里香에서는 thymol(54.7%), γ -terpinene(15.8%), ρ -cymene(6.7%) 및 carvacrol(3.2%) 등이 主成分이었다.
3. 百里香과 섬百里香을 比較했을때 α -pinene, camphene, camphor, bornyl acetate 및 α -terpineol+borneol 등은 百里香에서 많이 檢出된 반면 γ -terpinene, thymol은 섬百里香에서 많이 檢出되었으며, 섬百里香을 部位別로 比較했을 때 thymol, γ -terpinene은 앞에서 많이 檢出되었으나 ρ -cymene은 앞보다는 꽃에서 特徴적으로 많이 檢出되는 傾向을 보였다.

引用文獻

1. Albasini, A., A. Bianchi, M. Melegari, P. Pecorari, G. Vampa and M. Rinaldi. 1984. Indagini- su piante del Genera Thymus. Atti Soc. Nat. Mat. Moderna. 115:1~14
2. Cioni, P. L., P. E. Tomei, S. Catalano and I. Morelli. 1990. Studio sulla variabilita della essenze individuali di una micropopolazione di piante di *Thymus vulgaris*. Rivista Ital. EPPOS. 1(1):3~6
3. Guenther, E. 1949. The essential oils. D. Van Nostrand Company. New Jersey. Vol. 3:745~757
4. 韓大錫, 金光煜. 1980. 섬百里香의 精油成分. 生藥學會誌. 11(1):1~6
5. Heller, S. R. and G. W. A. Milne. 1980. EPA/NIH Mass spectral data base. U. S. Department of Commerce. Washington, DC.
6. Jennings, W. and T. Shibamoto. 1980. Qualitative analysis of flavor and fragrance volatiles by glass capillary gas chromatography. Academic Press. New York.
7. 鄭台鉉. 1972. 韓國植物圖鑑. 教育社. 上卷:460
8. Lawrence, B. M. 1984. A review of the world production of essential oils. Perfumer & Flavorist. 10:1~16
9. Lawrence, B. M. 1991. Chemical composition of Labiatae oils and their exploitation. Presented at "Advances in Labiatae Science" Meeting, Kew Gardens, London:April.
10. Lawrence, B. M. 1992. Progress in essential oils. Thyme oil. Perfumer & Flavorist. 17:140~143
11. 日本香料協會編. 1989. 香料の 百科. 260~261
12. Rangelov, A., P. Koslev, and P. Malakov. 1989. Experimental study of essential oils from two varieties of cultivated thyme, sesquiterpene germacrone and diterpene sclareol for cholagogic and choloretic activity. Folia Medica. 31(3):34~38
13. Russo, V., G. Goretti, J. Laencina Sanchez, and J. Flores Lorenzo. 1984. Short porous layer open tubular columns for gas chromatography of essential oils. Essenze Deriv. Agrum. 54:13~21
14. von Schantz, M., Y. Holm, R. Hiltunen and B. Galambosi. 1987. Arnei-und Gewurzpflanzen versuche zum anbau in Finnland. Deut. Apoth. Ztg. 127:2543~2548
15. Schultz, T. H., R. A. Flath, T. R. Mon, S. B. Enggling and R. Teranishi. 1977. Isolation of volatile components from a model system. J. Agric. Food Chem. 25:446~461

16. Vampa, G., A. Albasini, A. Provvionato, A. Bianchi and M. Melegari. 1988. Etudes Chimiques et Microbiologiques sur les huiles essentielles de thymus. *Plant. Medicin. Phytother.* 22:195~202
17. Zani, F., G. Massimo, S. Benvenuti, A.

Bianchi, M. Albasini, A. Melegari. G. Vampa, A. Bellotti and P. Mazza. 1991. Studies on the genotoxic properties of essential oils with *Bacillus subtilis* rec-assay and *Salmonella*/microsome reversion assay. *Planta Medica.* 57:237~241