

오미자(*Schizandra Chinensis* Bullion)의 휘발성 성분

김옥찬 · 장희진*

한국인삼연초연구원

초록 : 오미자(*Schizandra Chinensis* Bullion)를 simultaneous distillation 및 steam distillation으로 추출하여 정유의 관능적 특성을 조사하고, GC 및 GC-MS로 분석하여 47개 성분을 확인하였다. 오미자의 관능적 특성은 woody, camphorous하고 spicy, sour note이고 정유의 distillation extraction에 의한 수율은 0.64%, simultaneous distillation extraction에 의한 수율은 0.88%이었다. 확인된 47개 성분 중에서 terpene계 화합물인 α -pinene, camphene, limonene, γ -terpinene, p-cymene, α -ylangne, β -elemene 등이 많이 함유하고 있었다. 또 정유를 10개로 분획한 후 좋은 향기 특성을 갖고 있는 4개의 분획물만을 선정하여 성분 분석하였다. 오미자 향기특성이 woody, camphorous하여 상쾌한 신맛을 느끼게 함으로 국산차 또는 음료용으로 개발전망이 밝다고 본다(1993년 12월 24일 접수, 1994년 2월 14일 수리).

서 론

오미자는 목련과(*Schizandraceae*)에 속한 낙엽활엽만목(落葉闊葉蔓木)인 오미자 또는 개오미자, 흑오미자의 과실을 건조한 것으로 다섯가지의 맛을 가지고 있다. 즉 껍질과 과육의 맛은 시고 단맛, 과실의 인(仁)은 맵고 쓴맛, 전체적으로는 신맛이 있다.^{1,2)} 산지는 강원도 인제, 전라도 장수 등에서 많이 나며 옛날부터 우리나라 한약의학에서 거담, 자양 및 강장제 등으로 이용되는 생약재로, 일본, 중국 등에서는 강장제, 수렴제, 기침약으로 사용한다.^{3,4)} 이외에 약리기능이 다양하여 진정, 진해, 해열 등의 중추억제 작용, 간장보호 작용, 혈압강하 작용 및 알코올에 대한 해독작용이 있다.⁵⁻⁸⁾ 식품으로는 오미자를 물에 담가 우러나온 붉은색 물을 화채로 쓰거나, 녹말다식 또는 녹말편을 만들기도 하고 차, 쥬스, 술로도 가공하여 기호식품으로도 이용되고 있다.^{9,10)} 또한 오미자는 강한 항산화 성분을 가지고 있어 천연 항산화제로도 이용할 수 있다고 한다.¹¹⁻¹³⁾ 오미자 성분에 관한 연구로는 주로 약리기능을 나타내는 주요 성분으로 알려진 lignan화합물을 분리 확인하는 연구가 많이 이루어졌을 뿐이다.¹⁴⁻²¹⁾ 그래서 본 연구에서는 오미자의 정유성분을 추출하여 성분을 분리 확인하고 그 활용성을 검토하고자 하였다.

재료 및 방법

재료

오미자는 대전 소재 대성 한약 건재상에서 구입하여 5 mm 이하로 절각하여 시료로 사용하였다.

휘발성 정유 성분 추출

오미자 10 kg을 수증기 증류 장치에 넣고 2 kg/cm²의 수증기 압력으로 4시간 추출하여 오일총을 분리하고 물총을 n-pentane/diethyl ether(1 : 1)로 추출하여 오일총과 합한 후 무수황산나트륨으로 하룻밤 탈수시켜 30°C 이하에서 감압농축하여 분석용 시료로 사용하고 또 오미자 200 g을 Schultz 등²²⁾의 방법에 따라 개량된 SDE(simultaneous distillation & extraction)장치를 사용하여 4시간 추출 후 추출된 n-pentane/diethyl ether(1 : 1) 총을 무수황산나트륨으로 하룻밤 탈수시킨 후 30°C 이하에서 감압농축하여 분석용 시료로 사용하였다.

정유성분 분획

오미자 정유 2 g을 실리카겔(Merck 제, 70-230 mesh) 충진관(2.5 × 30 cm)에 주입하고 n-pentane, n-hexane-diethyl ether, diethyl ether, ethyl acetate 등으로 용출시켜 10개로 분획하였으며 각 분획을 감압농축하여 판능검사 및 분석용 시료로 하였다.

성분 분석

실험에 사용한 GC는 HP5880A이며 분리관은 DB-Wax (30 m × 0.25 mm)을 사용하였고 50°C에서 3분간 유지한 후 220°C 까지 3°C/min로 승온시켜 FID검출기를 사용하여 분석하였다. GC/MS는 HP 5890 GC와 HP 5970 MSD를 사용하였으며 분리관은 HP FFAP와 HP-5(각각 0.2 mm × 550 m)를 사용하였고 GC의 기타 조건은 위와 동일하게 하였다.

결과 및 고찰

오미자를 수증기 증류장치를 사용하여 대량으로 추출한 것과 SDE장치를 사용하여 소량으로 추출한 정유의

수율 비교 및 관능적 특성결과는 Table 1과 같다.

정유성분 수율을 보면 문헌치²³⁾ 3%에 비해 매우 낮았으며 대량으로 추출한 수증기증류의 수율이 SDE장치를 사용하여 추출한 것보다 낮았다. 이것은 과실을 그대로 증류하여 휘발성 정유성분을 추출하였기 때문인 것으로 추정된다. 오미자의 휘발성 정유성분을 GC 및 GC/MS로 분석한 결과는 Fig. 1과 Table 2와 같다. 오미자에서 확인된 성분은 47종이었으며 대부분 terpene 계화합물 이었으며 monoterpenes인 α -pinene(5.4%), camphene(4.6%), limonene(4.2%), γ -terpinene(9.0%), p-cymene(4.7%), sesquiterpene인 α -ylangene(6.5%), β -elemene(7.4%) 등이 많이 함유되어 있었다.

오미자의 정유성분을 n-hexane, n-hexane-diethyl

Table 1. Essential oil contents and organoleptic characters of *Schizandreae fructus*

Origin	Steam distillation (%)	SDE (%)	Organoleptic Character
<i>Schizandreae Fructus</i>	0.64	0.88	woody, camphorous, spicy, sour

Table 2. Components identified from *Schizandreae Fructus* essential oil

peak No.	Components	Peak Area (%)	Peak No.	Components	Peak Area (%)
1	Tricyclene	0.06	26	Origonal	0.47
2	α -Pinene	5.37	27	γ -Elemene	0.41
3	α -Thujene	0.99	28	2-Isopropyl-5-methyl-9-methylene-bicyclo[4,4,0]dec-1-en	0.07
4	Camphene	4.57	29	Citronellyl propionate	1.15
5	β -Pinene	1.78	30	Farnesene	1.75
6	Sabinene	0.82	31	α -Humulene	0.75
7	8-3-Carene	0.63	32	γ -Selinene	0.33
8	1-Phellandrene + ?	5.20	33	δ -Selinene	0.99
9	α -Terpinene	2.76	34	Borneol	0.19
10	Limonene	4.18	35	β -Chamigrene	0.70
11	γ -Terpinene	8.97	36	α -Cubebene	2.32
12	3,7-Dimethyl-1,3,6-octatriene	0.75	37	β -Selinene	0.11
13	p-Cymene	4.66	38	β -Himachalene	1.23
14	α -Terpinolene	1.28	39	δ -Cadinene	2.09
15	2-Nonanone	0.09	40	γ -Cadinene	0.75
16	α -Dimethyl styrene	0.51	41	1,2,3,4,4a,7-Hexahydro-1,6-dimethyl-4-(1-methyl-yl)naphthalene	0.38
17	δ -Elemene	0.76	42	α -Murolene	0.14
18	α -Ylangene	6.54	43	2-Tridecanone	0.23
19	α -Copaene	1.93	44	1,2,2-Trimethyl-1-(p-tolyl)-cyclopentane	0.28
20	β -Bourbonene	1.25	45	Clamenene	0.11
21	Linalyl acetate	0.17	46	Nerolidol isomer	0.48
22	Bornyl acetate	2.03			
23	β -Elemene	7.39			
24	Methyl thymyl ether	1.93			
25	Caryophyllene	0.74			

ether, diethyl ether, ethyl acetate를 사용하여 10개로 분획(F-1~10)하여 이종에서 organoleptic character가 특징적으로 발현되는 4개 분획(F-1, 3, 5, 7)만을 분석하였다. Fraction 1(F-1)에 대한 편능평가 결과 sweet, terpene계 향의 특징을 지니고 있으며 이 분획의 GC 및 GC/MS에 의한 결과는 Fig. 2 및 Table 3(F-1)과 같다. Table 3(F-1)에서 보면 이 분획에서 검출되는 성분들의 대부분이 monoterpane 또는 sesquiterpene화합물들임을 알 수 있으며 p-cymene(8.9%), γ -terpinene(6.1%), α -yl-

ngene(11.6%), γ -selinene(7.8%), β -selinene(7.2%), δ -cadinene(4.7%) 등이 많이 함유되어 있었다. 분석된 성분들을 관능적으로 살펴보면 p-cymene은 약한 citrus계 향이고, γ -terpinene은 herbaceous-citrus계 향이며, β -selinene은 sweet-woody한 향특징을 나타내어²⁴⁾ terpene계 화합물의 냄새가 복합적으로 발현되는 특징을 나타내고 있었다. 특히 β -selinene은 perfume에 floral, spicy와 woody한 향장품의 fixative에 사용되며 artificial bois de rose oil 조합향 제조에 사용되기도 한다.²⁵⁾ 또한

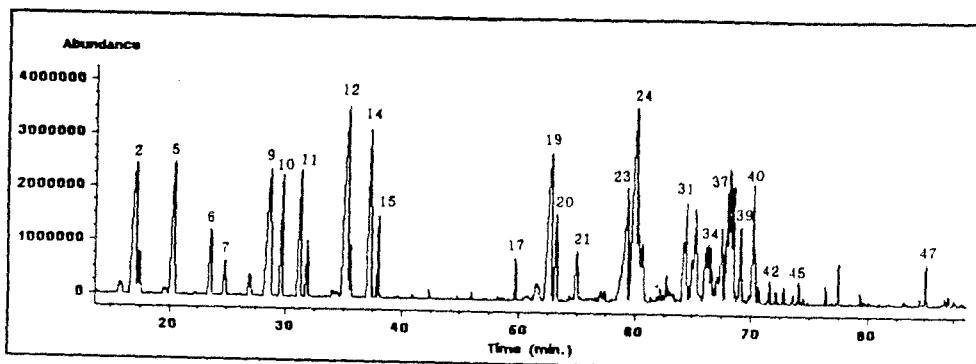


Fig. 1. TIC of Schizandrae Fructus essential oil.

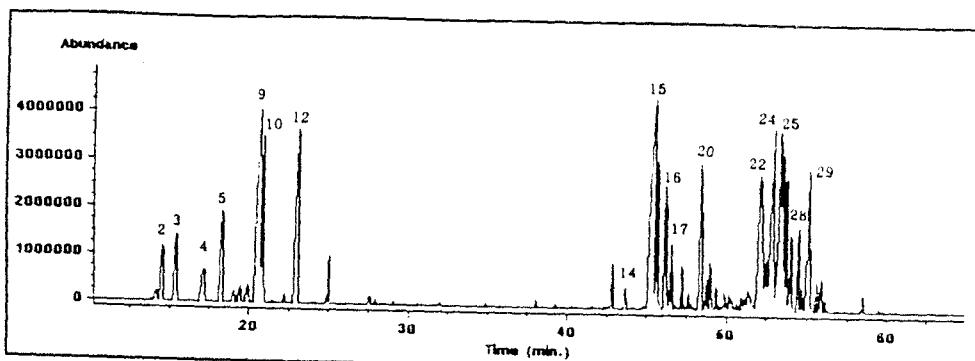


Fig. 2. TIC of fration 1 (F-1).

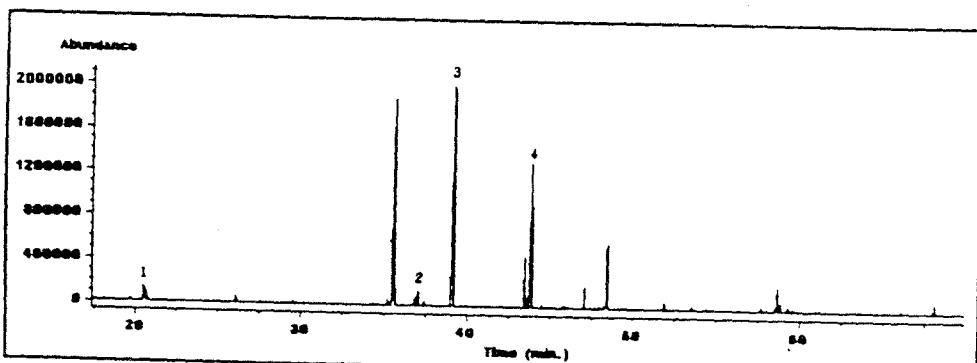


Fig. 3. TIC of fration 3 (F-3).

Table 3. Components identified in Fraction 1 (F-1), F-3, F-5, F-7

Peak No.	Comoponent	Peak Area (%)			
		F-1	F-3	F-5	F-7
1	α -Thujene	0.37	—	—	—
2	α -Pinene	1.98	—	—	—
3	Camphene	2.34	—	—	—
4	Sabinene	1.56	—	—	—
5	β -Pinene	2.95	—	—	—
6	Phellandrene	0.35	—	—	—
7	δ -3-Carene	0.48	—	—	—
8	α -Terpinene	0.56	—	—	—
9	p-Cymene	8.86	—	—	—
10	Limonene	3.47	—	—	—
11	Trans-Ocimene	0.18	—	—	—
12	γ -Terpinene	6.11	—	—	—
13	α -Terpinolene	0.78	—	—	—
14	α -Cubebene	0.45	—	—	—
15	α -Ylangene	11.58	—	—	—
16	α -Copaene	3.23	—	—	—
17	β -Boubonene	2.90	—	—	—
18	β -Elemene	1.09	—	—	—
19	Aristolene	4.14	—	—	—
20	α -Elemene	0.49	—	—	—
21	epi-Bicyclosesqui-phellandrene	0.69	—	—	—
22	γ -Selinene	7.77	—	—	—
23	α -Murolene	1.60	—	—	—
24	β -Selinene	7.21	—	—	—
25	Widdrene	5.67	—	—	—
26	α -Amorphene	2.83	—	—	—
27	Herbertene	1.41	—	—	—
28	γ -Cadinene	1.85	—	—	—
29	δ -Cadinene	4.66	—	—	—
1	Limonene	—	1.79	—	—
2	Linalyl acetate	—	1.35	—	—
3	Bornyl acetate	—	34.91	—	—
4	Citronellyl acetate	—	17.55	—	—
1	1.8-Cineole	—	—	4.29	—
2	β -Thujone	—	—	1.25	—
3	Bornyl acetate	—	—	50.83	—
4	Citronellyl propionate	—	—	9.30	—
5	α -Terpinene	—	—	0.53	—
6	Geranyl acetate	—	—	0.74	—
7	α -Ylangene	—	—	2.00	—
8	α -Copaene	—	—	5.09	—
9	6,10,14-Trimethyl-2-pentadecanone	—	—	0.67	—
1	2-Nonanone	—	—	—	7.05
2	Camphor	—	—	—	4.51
3	2-Undecanone	—	—	—	20.80
4	Fonenol	—	—	—	7.88

F-3에 대한 관능평가 결과 이 분획에서는 woody하고 fruity, sour한 향특징을 가지고 있었으며 이 분획에 대한 성분 분석결과는 Fig. 3 및 Table 3(F-3)와 같다.

이 분획에서 검출된 가장 많이 함유된 성분은 bornyl acetate(34.9%), citronellyl acetate(17.6%)이다. 특히 citronellyl acetate는 신선한 fruity-rose 향을 가지고 있어 rose, lavender, geranium, lily, bergamot 향의 조합 원료로 뿐만 아니라 향장품의 원료로 사용되기도 한다.^{26,27)} 이 분획의 관능 특성인 fruity한 것은 limonene 및 linalyl acetate 등의 성분 때문인 것으로 생각된다.

또 F-5에 대한 관능 평가 결과 pine과 rose를 연상케 하는 향기를 지니고 있어 삼립향 계통의 방향제에 사용되면 좋을 것으로 생각된다. 이 분획에 대한 성분 분

석결과는 Fig. 4 및 Table 3(F-5)와 같다. Table 3(F-5)에서 보면 이 분획에서 확인된 성분들 중 양적으로 많이 함유된 성분은 bornyl acetate(50.8%), citronellyl propionate(9.3%), copaene(5.1%), 1,8-cineol(4.3%) 등 이었다. 특히 bornyl acetate는 balsam 및 pineneedle의 향기를 지니고 있어 비누 등 향장품의 원료로 많이 사용되고 있다.²⁸⁾ 그리고 F-7의 관능 평가 결과 green하고 fruity, weedy의 향기를 지니고 있었다. 이 분획에 대한 성분 분석결과는 Fig. 5 및 Table 3(F-7)에 나타내었다. Table 3(F-7)에서 보면 이 분획에서 확인된 성분 중에서 2-decanone(20.8%)이 가장 많이 함유하고 있었고 이 화합물은 green-peach를 연상케 하는 향기를 지니고 있어 이 분획은 과일향계의 식품향이나 음료수 종류에 사용

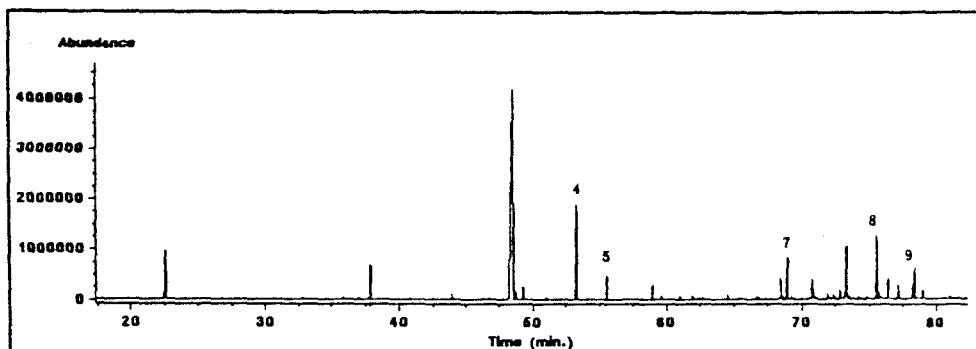


Fig. 4. TIC of fraction 5 (F-5).

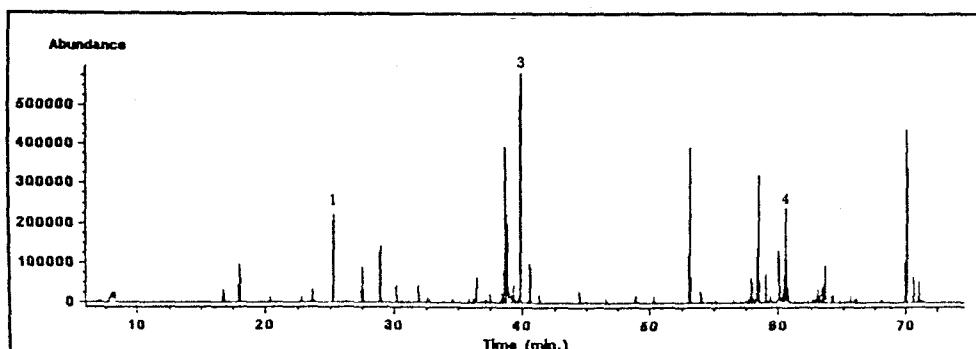


Fig. 5. TIC of fraction 7 (F-7).

Table 4. Major components and odor description of each fraction obtained from Schizandrae Fructus essential oil

Fraction No.	Major component	Odor description
# 1	Ylangene, Selinene	Sweet, Terpene-like
# 3	Bornyl acetate, Citronellyl acetate	Woody, Fruity, Sour
# 5	Bornyl acetate, Citronellyl propionate	Piney, Rose-like
# 7	2-Undecanone, Fonenol	Green, Fruity, Weedy

하면 좋을 것으로 생각된다.

오미자 분획물의 주요성분 및 향특징을 종합적으로 Table 4에 나타내았다.

또한 오미자는 woody하면서 camphorous하여 상쾌하며 약간 신맛이 있어 국산차로 개발 전망이 밝다고 본다.

감사의 글

본 연구는 1993년도 과기처 첨단요소 특정연구비에 의하여 연구된 것 중의 일부로 이에 깊이 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. 이상인: 본초학, p. 172. 수서원, 서울(1980)
2. Hong-Yen Hsu, Yuh-Pan Chen, Shuenn-Jyi Shen, Chau-Shin Hsu, Chien-Chin Chen, Hsien-Chang Chang: Oriental materia Medica, p. 624, Oriental Healing Arts Institute, California, USA(1986)
3. 일본공정서협회: 일본약국방 해설서, 제 11개정판, p 322. 광천서점, 동경(1986)
4. 일본공정서협회: 일본약국방 해설서, 제 9개정판, p 297. 광천서점, 동경(1977)
5. 한덕룡: 현대생약학, p 332. 한국학습교재사, 서울 (1985)
6. 相賀徹末: 中藥大辭典, 제 2권. p867. 소학관, 동경 (1985)
7. Nakajima, K., Taguchi, H., Ikeya, Y., Endo, T. and Toshioka, I.: Yakugaku Zasshi, 103(7) : 743(1983)
8. Hikino, H., Kiso, Y., Taguchi, H. and Ikeya, Y.: *Planta medica*, 50(3) : 213(1984)
9. 양희천, 이종문, 송기방: 한국농화학회지, 25(1) : 35 (1982)
10. 이춘영, 김우정: 천연향신료와 식용색소, p. 95, 향문사, 서울(1987)
11. Toda, s., Kimura, M., Ohnishi, M., Nakashima, K., Ikeya, Y., Taguchi, H. and Mitsuhashi, H.: Shoyakugaku Zasshi, 42(2) : 156(1988)
12. Toda, s., Tanizawa, H., Arichi, S. and Takino, Y.: Yakugaku Zasshi, 104(4) : 394(1984)
13. Ikeya, Y., Taguchi, H., Mitsuhashi, H., Sasaki, H., Matsuzaki, T., Aburada, J. and Hosoya, E.: Chem. Pharm. Bull., 36(6) : 2061(1988)
14. N. K. Kochekov, A. Khorlin, O. S. Chizhov and V. I. sheichenko: Tetrahedron letters, 20 : 730(1961)
15. Yukinobu Ikeya and Heihachiro Taguchi: Tetrahedron, 17 : 1359(1976)
16. Ikeya, Y., Taguchi, H. and Yoshioka, I.: Chem. Pharm. Bull., 28(8) : 2422(1980)
17. Ikeya, Y., Taguchi, H., Yoshioka, I. and Kobayashi, H.: Chem. Pharm. Bull., 28(11) : 3357(1980)
18. Ikeya, Y., Taguchi, H. and Yoshioka, I.: Chem. Pharm. Bull., 29(10) : 2893(1981)
19. Ikeya, Y., Taguchi, H. and Yoshioka, I.: Chem. Pharm. Bull., 30(1) : 132(1982)
20. Ikeya, Y., Taguchi, H. and Yoshioka, I.: Chem. Pharm. Bull., 30(9) : 3207(1982)
21. Ikeya, Y., Kanatani, H., Hakozaki, M., Taguchi, H., and Mitsuhashi, H.: Chem. Pharm. Bull., 36(10) : 3974(1988)
22. Schultz, T. H., Flath, R. A., Mon, T. R., Egghing, S. B. and Teranishi, R.: J. Agric. Food Chem., 25 : 46(1977)
23. 中藥大辭典, 상해과학기술출판사 소학관편, p. 868 (1975)
24. Kurt Bauer, Dorothea Garbe, Horst Surburg: Common fragrance and flavor materials, 2nd Ed., p. 42, p. 72, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, Germany(1990)
25. Steffen Arctander: Perfume & Flavor chemicals, Vol. II, p. 2842, Monclair, N. J., USA(1969)
26. Kurt Bauer, Dorothea Garbe, Horst Surburg: Common fragrance and flavor material, 2nd Ed., p. 39, VCH Verlagsgesellschaft mbh, Weinheim, Germany (1990)
27. 香料: 日本香料協會, 178, 52(1993)
28. Steffen Arctander: Perfume & Flavor Chemicals, Vol. II, p. 353, Monclair, N. J., USA(1969)

Volatile components of *Schizandra Chinensis* Bullion

Ok-Chan Kim and Hee-Jin Jang* (Korea Ginseng & Tobacco Research Institute, Taejon 305-345, Korea)

Abstract : The essential oil of Schizandraceae Fructus was extracted by simultaneous distillation-extraction and steam distillation and analyzed by GC and GC-MS. The oil content of Schizandraceae Fructus was 0.64% when extracted by steam distillation and 0.88% in case of simultaneous distillation extraction and sensory analysis of the oil indicated woody, camphorous, spicy and sour characteristic notes. The experimental results confirmed the presence 47 volatile components, the major components were γ -terpinene, p-cymene, α -yangene and β -elemene. The oil was fractioned into ten fractions and 4 fraction of them have a good aroma character. The application of the oil showed the utilization possibility as flavoring materials for Korea tea.