

청호(*Artemisia apiaceae* Herba)의 휘발성 성분

김옥찬 · 장희진*

한국인삼연초연구원

초록 : 청호(*Artemisia apiaceae* Hence.)를 simultanous distillation 및 steam distillation으로 추출하여 정유의 관능적 특성을 조사하고, GC 및 GC-MS로 분석하여 34개의 성분을 확인하였다. 정유의 관능적 특성은 camphorous하면서 herbal하였고, 정유의 steam distillation에 의한 수율은 0.23%, simultanous distillation extraction에 의한 수율은 0.37%이었다. 확인된 34개 성분 중에서 camphene, camphor, borneol and caryophyllene 등이 많이 함유되어 있었다. 또 정유를 11개로 분획한 후 좋은 향기 특성을 갖고 있는 5개의 분획물만을 성분 분석하였으며 특히 분획률 F-5와 F-6은 기능성 약리효능을 얻을 수 있는 의료용 향료로 개발가능성을 보였다(1993년 12월 24일 접수, 1994년 2월 14일 수리).

서 론

우리나라에서 야생하거나 재배하고 있는 *Artemisia* 속 식물은 41종이나 되며 향이 강하고 독특하며 대부분 약재로 사용되고 있다. 외국에서 사용되고 있는 *Artemisia* 속 향료에는 armoise oil, wormwood oil, davana oil, tarragon, vestitas, afra oil¹⁾ 등으로 잎이나 꽃을 정유 또는 tincture, absolute 등으로 제조하여 식품, 화장품, 음료, 과자 등에 사용되고 있으며 FDA에서는 Thujone-free 사용을 허용하고 있다.²⁾ 이 *Artemisia* 속에 속하는 청호(*Artemisia apiaceae* Hance)는 2년생 초본으로 40~150 cm정도의 크기에 곧게 자라며 줄기는 원추형이고 잎은 호생(互生)한다. 7~8월에 황녹색의 꽃이 피며 중남부 지방에 분포하고 냇가 모래땅에서 자란다. 기원은 개사철쑥의 전초로서 여름철 꽃피기전에 채취하여 그늘에 말려서 사용한다.³⁾ 약효로는 치혈, 해열, 이담, 구충제 등이 알려졌다.⁴⁾ 청호의 정유 성분에서 알려진 성분으로는 abrotamine, Vitamin A, β-bourbonene, caryophyllene, α-pinene, β-pinene, 1,8-cineole, α-thujone 등이 있을뿐이다.^{5,6)} 특히 우리나라에서는 이것에 관한 자료가 전무하여 본 연구에서는 청호의 정유성분을 추출하여 성분을 분리 확인하고 그 활용성을 검토하고자 하였다.

재료 및 방법

재료

청호는 대전 소재 대성 한약 건재상에서 구입하여 5

mm 이하로 절각하여 시료로 사용하였다.

휘발성 정유 성분 추출

청호 10 kg을 수증기 증류 장치에 넣고 수증기 압력 2 kg/cm로 4시간 추출하여 오일층과 물층을 분리하고 물층을 다시 pentane/diethyl ether(1 : 1, v/v)로 추출하여 오일층과 물층을 무수 황산나트륨으로 하룻밤 탈수시킨 후 30°C 이하에서 감압 농축하였고, 또 청호 200 g을 Schultz 등⁷⁾의 방법에 따라 개량된 SDE(simultaneous distillation & extraction) 장치를 사용하여 4시간 추출 후 추출된 n-pentane/diethyl ether(1 : 1)층을 무수 황산나트륨으로 탈수시킨 후 30°C 이하에서 감압농축하여 분석용 시료로 사용하였다.

정유성분 분획

청호 정유 5 g을 실리카겔(Merck제, 70~230 mesh) 충진관(4×20 cm)에 주입하고 용출용매로서 hexane, pentane-diethyl ether, hexane-ethyl acetate 등을 순차적으로 용출시켜 10개로 분획하였으며 각 분획을 감압농축하여 관능검사 및 분석용 시료로 사용하였다.

성분 분석

실험에 사용한 GC는 HP 5880A로 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 5870

Key words : *Artemisia apiaceae* herba essential oil, volatile components

*Corresponding author : H.-J. Jang

MSD를 사용하였으며 분리관은 HP FFAP(0.2 mm×50 m)를 사용하였고 GC의 기타 조건은 위와 동일하게 하였다.

결과 및 고찰

청호를 수증기 증류 장치를 사용하여 대량으로 추출한 결과 SDE 장치를 사용하여 소량 추출한 정유의 수율을 비교 및 관능적 특징은 Table 1과 같다.

정유성분 수율을 보면 SDE를 사용하여 소량 추출한 정유 수율이 다량 추출한 것보다 높은 결과를 얻었다. 이는 다량 추출시 가압 수증기압에 의한 loss가 따르고 추출 방법의 차이 즉 SDE는 water-steam distillation 이기 때문인 것으로 추정되며 관능적 특징은 steam distillation 정유가 좀더 fresh한 것으로 나타났다. 동시 증류 추출방법(simultaneous distillation-extraction apparatus) 즉 SDE는 Likens와 Nikerson⁸⁾에 의해 최초로 개발되어 빠른 시간 내에 증류와 추출을 동시에 할 수 있는 장점 때문에 널리 이용되고 있으나 일부 향기 성분들은 열적

변성이 일어나는 단점도 있는 추출 장치이다.

또 관능적 향특징은 camphorous, herbal하고 쓴맛이 있었다.

청호의 정유성분을 GC 및 GC/MS로 분석한 결과 Fig. 1과 Table 2와 같다.

청호의 휘발성 성분에서 34개의 성분을 확인하였으며 이 중에서 많이 함유된 성분들은 camphene(10.7%), β-Thujene(11.4%), camphor(10.1%), borneol(7.7%), caryophyllene(5.0%) 등이었다. 이러한 성분들이 청호의 향특징에 기여하고 있는 물질로 생각되며 thujone의 경우 독일산 wormwood oil 중 약 50%정도 함유된 것에 비하면 청호는 1.8%로 낮은 함량을 나타내었다.^{4,9)} 청호의 정유를 hexane, pentane-diethyl ether, hexane-ethyl acetate를 사용하여 11개로 분획하여 이 중에서 organoleptic character가 특징적으로 발현되는 5개 분획물을(F-2,4,5,6,8) 분석하였다. F-2에 대한 관능 평가 결과 pine과 terpene과 같은 향의 특성을 가지고 있었으며 이 분획의 GC 및 GC/MS에 의한 결과는 Fig. 1 및 Table 3(F-2)과 같다.

Table 1. Essential oil contents and organoleptic characters of *Artemisia apiaceae* Herba

Origin	Steam distillation (%)	SDE (%)	Organoleptic character
<i>Artemisia apiacea</i> Herba	0.23	0.37	bitter, camphorous, herbal

Table 2. Components identified from *Artemisia apiaceae* Herba essential oil

peak No.	Components	Peak Area (%)	Peak No.	Components	Peak Area (%)
1	Tricyclene	0.97	18	1-Methyl-2-(2-propenyl) benzene	0.11
2	α-Pinene	3.47	19	1-Nonene-3-ol	0.62
3	α-Thujene	0.35	20	α-Cubebene	0.57
4	Camphene	10.68	21	α-Copaene	1.60
5	β-Pinene	2.81	22	Camphor	10.09
6	Sabinene	0.76	23	β-Cubebene	0.79
7	Butyl benzene	4.33	24	Linalool	0.14
8	1-Phellandrene	1.86	25	Pinocamphene	0.76
9	α-Terpinene	1.34	26	Bornyl acetate	2.38
10	Limonene	1.10	27	Caryophyllene	5.00
11	β-Thujene	11.40	28	Origanol	0.53
12	2-Pentylfuran	0.20	29	Alloaromadendrene	0.27
13	γ-Terpinene	1.91	30	Isoborneol	0.77
14	p-Cymene	3.54	31	α-Humulene	0.76
15	α-Terpinolene	0.46	32	Borneol	7.73
16	1,2,4-Trimethylbenzene	0.11	33	δ-Cadinene	0.48
17	Thujone	1.81	34	Nerolidol isomer	0.13

Table 3. Components identified in F-2, F-4, F-5, F-6 and F-8

Peak No.	Component	Peak Area (%)				
		F-2	F-4	F-5	F-6	F-8
1	α -Pinene	3.23	—	—	—	—
2	Camphene	31.06	—	—	—	—
3	β -Pinene	12.19	—	—	—	—
4	Butyl benzene	12.61	—	—	—	—
5	Phellandrene	1.91	—	—	—	—
6	Sabinene	5.16	—	—	—	—
7	α -Cubebene	3.17	—	—	—	—
8	α -Copaene	6.63	—	—	—	—
9	β -Cubebene	2.73	—	—	—	—
10	Aromadendrene	2.54	—	—	—	—
11	δ -Cadinene	0.20	—	—	—	—
12	Epi-Bycyclosesquiphellandrene	0.30	—	—	—	—
1	p-Cymene	—	3.90	—	—	—
2	1-methyl-2-(2-propenyl)-benzene	—	2.30	—	—	—
3	β -Cubebene	—	0.62	—	—	—
4	β -Elemene	—	4.59	—	—	—
5	Caryophyllene	—	14.88	—	—	—
6	β -Selinene	—	24.85	—	—	—
7	β -Cubebene	—	33.96	—	—	—
8	β -Bisabolene	—	3.18	—	—	—
9	Calamenene	—	2.42	—	—	—
1	1,8-Cineol	—	—	31.90	—	—
2	α -Thujone	—	—	5.83	—	—
3	β -Thujone	—	—	2.78	—	—
4	Camphor	—	—	21.39	—	—
5	3-Pinanone	—	—	2.63	—	—
6	bornyl acetate	—	—	10.71	—	—
7	1-p-methen-8-yl acetate	—	—	0.81	—	—
1	Camphor	—	—	—	70.47	—
2	3-Pinanone	—	—	—	1.88	—
3	Carvone	—	—	—	0.58	—
1	2-Hexanone	—	—	—	—	5.90
2	2-Methyl-2-Pentanol	—	—	—	—	1.92
3	3-Methyl-3-Pentanol	—	—	—	—	2.07
4	3-Hexanol	—	—	—	—	1.11
5	2-Hexanol	—	—	—	—	2.57
6	3-Octanol	—	—	—	—	0.80
7	1-Octen-3-ol	—	—	—	—	7.07
8	Linalool	—	—	—	—	2.78
9	p-menth-1-en-4-ol	—	—	—	—	7.74
10	2-Bornanol	—	—	—	—	13.84
11	Globulol	—	—	—	—	9.07
12	Spathulenol	—	—	—	—	5.56

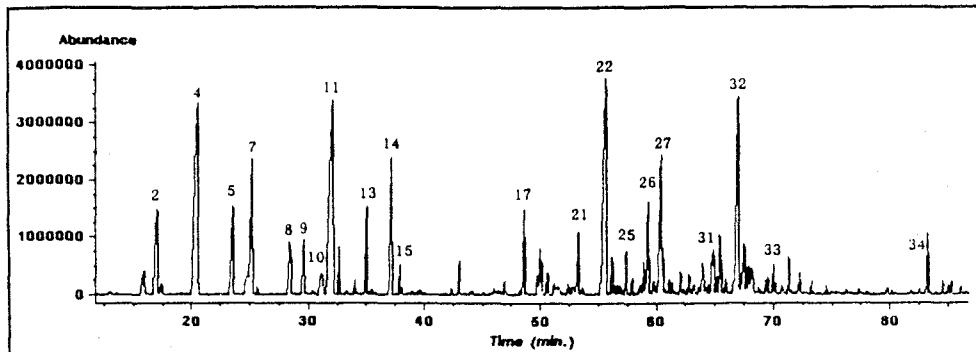
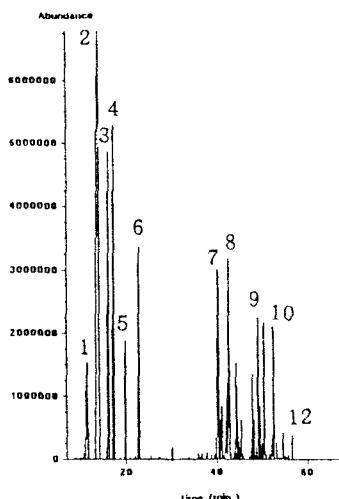
Fig. 1. TIC of *Artemisia apiaceae* Herba essential oil.

Fig. 2. TIC of fraction 2 (F-2).

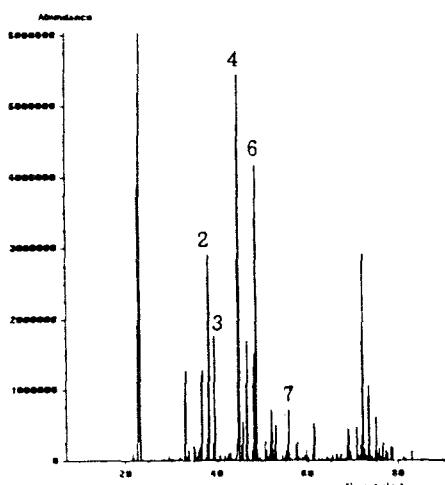


Fig. 4. TIC of fraction 5 (F-5).

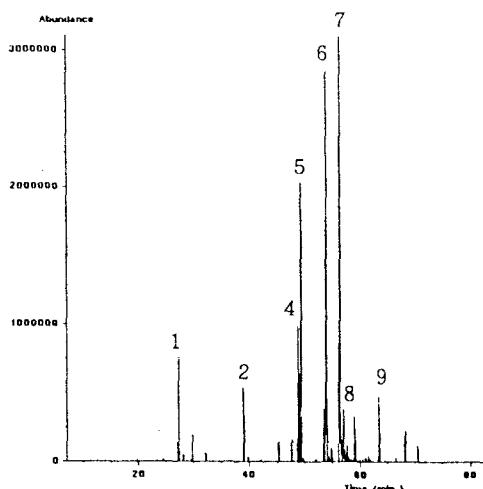


Fig. 3. TIC of fraction 4 (F-4).

Table 3(F-2)에서보면 이 분획에서 확인된 성분들의 대부분이 terpene계 화합물들이었으며 camphene(31.06%), β -pinene(12.19%) 등이 많이 함유하고 있었다. 특히 camphene은 길초근유등 다수의 정유에 존재하고 향기 물질을 제조하는데 출발 물질로서 사용된다.¹⁰⁾ 또한 F-4에 대한 관능평가 결과 이 분획에서는 sweet하면서 clove와 같은 냄새, woody한 향특징을 가지고 있었으며 이 분획에 대한 성분 분석결과는 Fig. 2와 Table3(F-3)에 나타내었다. 이분획에서 많이 함유된 성분은 caryophyllene(14.88%), β -selinene(24.85%), β -cubebene(33.96%) 등이었으며 이들 3개성분이 70~80%로 주성분이었다.

특히 이 분획에서 발현되는 clove-like한 향특징은 clove oil의 주성분으로 알려져 있는¹¹⁾ caryophyllene이 다량 함유하고 있기 때문이라고 생각된다. 또 F-5에 대한 관능평가 결과 camphorous하고 herbaceous하였고 이

Table 4. Major components and odor description of each fraction obtained from *Artemisia apiaceae* Herba

Fraction No.	Major component	odor description
#2	camphene, β -Pinene, α -Pinene, Copaeene	Pine-like, terpene-like
#4	Caryophyllene, Selinene, Cubebene	sweet, clove-like, woody
#5	Cineol, Camphor, Bornyl acetate	camphorous, herbaceous
#6	Camphor, 3-Pinanone, Carvone	camphorous, floral, oily
#8	2-Bornanol, Spathulenol, p-Menthanol	camphorous, green, musty

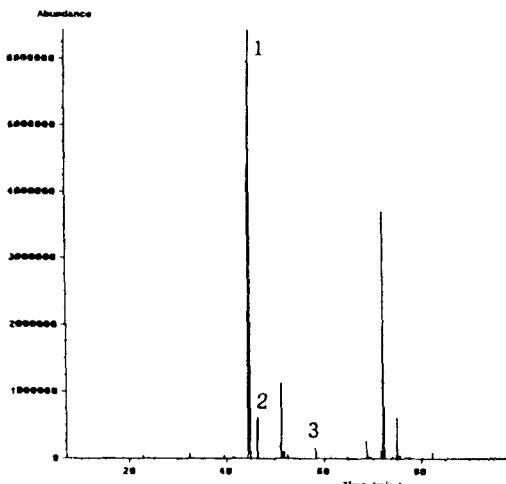


Fig. 5. TIC of fraction 6 (F-6).

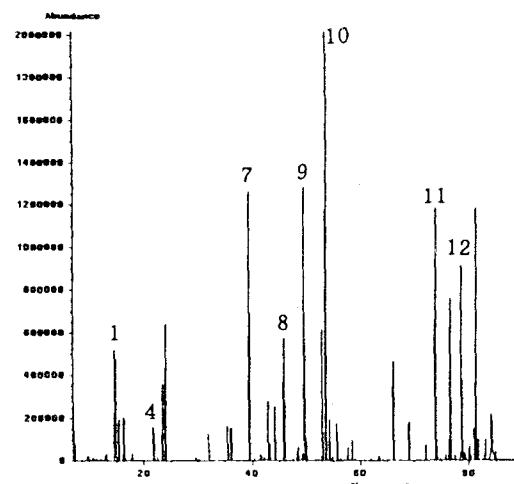


Fig. 6. TIC of fraction 8 (F-8).

분획에 대한 성분 분석 결과는 Fig. 3 및 Table 3(F-5)와 같다. 이 분획의 주성분은 1,8-cineol(31.90%), camphor(21.39%), bornyl acetate(10.71%) 등이었다. 분석 확인된 성분들을 관능적으로 살펴보면 1,8-cineol은 약한 camphor의 냄새를 지니면서 특징적인 냄새를 가지고 있고 eucalyptus oil(85%)과 laurel leaf oil(70%)의 주성분이기도 하다.¹²⁾ bornyl acetate의 향특징도 camphorous하면서 pineneddle과 같은 냄새를 지니고 있으며 비누 등 향장품의 원료로 많이 사용되고 있다.¹³⁾ camphor는 약한 minty 냄새를 가지고 있으며 향료와 관련된 중요한 용도로는 borneol의 제조원료로 사용되기도 하며 소염 등 의약용도로도 많이 사용되고 있다.¹⁴⁾ 또한 F-6에 대한 관능 평가 결과를 보면 Camphorous하면서 floral, oily하였고 이 분획물에 대한 성분 분석 결과는 Fig. 4 및 Table 3(F-6)에 나타내었다. 이 분획은 camphor가 약 71% 함유되어 이를 분획물들은 기능성 약리 효과를 얻을 수 있는 의약품용 향료로 개발 가능성이 있다고 본다.

또 F-8에 대한 관능 평가 결과 camphorous하고 green, musty한 향특성을 나타내고 있었으며 이 분획에 대한

성분 분석 결과는 Fig. 5 및 Table 3(F-8)과 같다. 이 분획에서 많이 함유된 성분은 terpinen-4-ol(7.74%), 2-bornanol(13.84%), 1-octen-3-ol(7.07%) 등이었다.

감사의 글

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

참 고 문 헌

1. Brain M. Lawrence: Perfumer & Flavorist, Vol. 10, p. 3-16(1985)
2. FDA probit list(1990)
3. 김재길: 워낙천연약물대사전, p. 73. 남선당, 서울(1992)
4. 이상인: 본초학, p. 544. 수서원, 서울(1980)
5. Hong-yen Hsu, Yuh-Pan Chen, Shuenn-Jyi Shen, Chau-Shin Hsu, Chien-Chen, Hsien-Chang Chang: Oriental Materia, p. 624, Oriental Healing Arts Insti-

- tute, California, USA(1986)
6. 中藥大辭典, 上海과학기술출판사, 소학관편, p. 1378 (1975)
 7. Schultz, T. H., Flath, R. A., Mon, T. R., Egghing, S. B. and Teranishi, R.: J. Agric. Food Chem., 25 : 46(1977)
 8. Lickens, S. T., Nikerson, G. B.: Am. SOC. Brew. Chem. Proc., 5(1964)
 9. Brian M. Lawrence: Perfumer & Flavorist, vol. 17, p. 39(1992)
 10. Kurt B., Dorothea G., Horst S.: Common fragrance and flavor materials, 2nd Ed., p. 40, VCH Verlagssellschaft mbH Weinheim, Germany(1990)
 11. Ibid, p. 150(1990)
 12. Ibid, p. 112(1990)
 13. Steffen Arctander: Perfume & Flavor chemicals, Vol. II, p. 2842, Monclair, N. J., USA(1969)
 14. Kurt B., Dorothea G., Horst. S.: Common fragrance and flavor materials, 2nd Ed., p. 52. VCH Verlagssellschaft mbH, Weinheim, Germany(1990)

Volatile components *Artemisia apiaceae* Herba

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

Abstract : The essential oil of *Artemisia apiaceae* Hance was extracted by simultaneous distillation-extraction and steam distillation and analyzed by GC and GC-MS. The oil content of *Artemisia apiaceae* Hance was 0.23% when extracted by steam distillation and 0.37% in case of simultaneous distillation-extraction and sensory analysis of the oil indicated camphorous and herbal characteristic notes. The experimental results confirmed the presence 34 volatile components, the major components were camphene, camphor borneol and caryophyllene. 5 fraction have a good aroma character among 11 fraction were separated by using silicagel column chromatography. This can be used for the pharmaceutical industry because of amedical action.