

도라지의 휘발성분에 관한 연구

정진환* · 선우선¹ · 권재상¹ · 신평균² · 조 성환

경상대학교 식품공학과, ¹(주) 보락, ²농촌진흥청 고령지 농업시험장

초록 : 재배도라지 3년근과 24년근을 SDE방법으로 추출하여 본 결과 휘발성분은 3년근에서 54.71 mg%, 24년근에서 80.01 mg%가 각각 포집되었다. 이들을 각각 GC/MS(TIC)로 분석한 결과 3년근에서는 24종, 24년근에서는 28종의 휘발성분이 확인되었다. 특히 hexanol, trans-2-hexenol, nonanal의 휘발성분은 3년근에 비해 24년근에서 10배 이상 검출되었다. 도라지 24년근의 휘발성분을 GC/MS로 동정한 결과 주요성분으로 hydrocarbon류 10종, alcohol류 8종, aldehyde류 10종, ester류 5종, acid류 6종, 기타 1종의 휘발성분이 검출되었다. 도라지 휘발성분의 종류와 함량은 3년근보다 24년근에서 높게 나타나는 것으로 사료된다.(1996년 9월 4일 접수, 1996년 10월 16일 수리)

서 론

도라지 *Platycodon grandiflorus* (jacquin) A. De Candolle는 길경으로 초롱과(Campanulaceae)에 속하는 다년생 초본으로서 40~90 cm쯤 곧게 자라며, 根은 굵고 圓柱形이고, 줄기를 자르면 白色乳汁이 나온다. 잎은 하부에는 對生 또는 瓦生하고, 상부에서는 瓦生하되 卵狀披針形이고 톱니가 있으며 끝이 뾰족하다. 꽃은 7~8월경에 핀다. 果期는 9~10월이다.^{1,4)} 꽃색깔은 7~8월경에 자색(紫色)과 백색(白色)으로 명확하게 구분되며 혼합색이나 중간색으로 피지 않는다.^{5,6)}

도라지 품종은 세계적으로 60속, 1,500종이며, 우리나라에는 8속 37종 가량 분포하고 있으며 최근 식품 및 약리 건강식품으로 소비량이 증가하면서 재배면적이 확대되고 있다고 한다.⁷⁾ 1995년 柳⁸⁾의 “韓國產 초롱꽃과(Campanulaceae) 植物의 分類學的 研究”에서 한국산도라지의 母種은 꽃이 자색이고 학명은 *Platycodon grandiflorus* (jacquin) A. De Candolle 또는 이것을 줄여서 *Platycodon grandiflorus* A. DC로 표기하고 있고, 또 3가지의 변종도 분류하여 학명을 표기하고 있다.

도라지를 한방처방에 사용한 예는 방약합편(方藥合編)에 49건, 동의보감(東醫寶鑑)에 287건이나 수록되어 있다.⁹⁾

이¹⁰⁾는 도라지를 함유하는 방제에서 길경백산(桔梗白散)에서는 42.9%, 배농탕(排膿湯)에서는 33.3% 배농산(排膿散)에서는 16.8%의 길경을 함유하고 있다고 한다.

도라지의 약리성분에 대한 연구는 辻本¹¹⁾이 1940년 처음으로 saponin의 aglycone인 platycodigenin을 분리한 이래 1969년 kubota 등¹²⁾, 1972년 Akiyama 등¹³⁾이 triterpenoid계 saponin의 구조를 밝혔다. 1984년 Ishii 등¹⁴⁾이 도라지로부터 새로운 17종의 saponin의 구조를 밝혔고, 그외 다수의 연구가 있다. 그러나 도라지의 휘발성분에 관한 연구는 거

의 찾아보기 힘들다.

본 연구에서는 SDE(simultaneous distillation extraction)장치로 휘발 성분을 추출하고 Capillary GC에 의해 각각의 휘발성분을 분리하고 이들을 GC/MS에 의해 동정하였기에 보고하고자 한다.

재료 및 방법

재료 및 휘발성분의 추출

본실험에서 사용한 도라지는 지리산 일대에서 재배된 3년근, 24년근 도라지 뿌리를 사용하였다.

생도라지 굵기가 직경 10 mm 이하는 그대로 10 mm 이상은 굵기에 따라 2~4등분으로 세로로 길게 절단하여 망사에 넣고, 바람이 잘 통하는 음식에 매달아 실온에서 15일간 같은 조건 하에서 같은 상태로 자연건조하였다.

각 건조시료는 150 g을 Likens and Nickerson의 장치를 사용하여 3시간 동안 수증기증류 연속추출(SDE)하고, 추출 용매로는 diethyl ether 100 ml 사용하였으며, 냉각수의 온도는 -2°C를 유지하였다. 추출 완료한 ether층을 무수황산나트륨(Na₂SO₄)으로 하룻밤 탈수시키고, 상압하의 35°C 수욕상에서 Rotary evaporator(EYELA)로 1분간 ether를 1차溜去하고, 휘발성분이 들어있는 농축 Flask를 Rotary evaporator에서 따로 분리하고 이 농축 Flask에 스포이드로 상압실온의 공기를 5분간 주입하여 잔류 ether를 2차溜去하였다. 이때 ether溜去시 농축 Flask안의 온도는 기하열로 인하여 조금 내려가는 상태가 되어 저비점의 휘발성분(ethylacetate BP. 77°C)의 손실을 최소화하였다. 포집분 일부는 GC 및 GC/MS에 의해 휘발성분의 검색에 사용하였다.

나머지 포집분은 이들 성분을 좀더 세밀히 검토코저 SCC (silicagel column chromatography)에 의해 미량의 성분을 분리하였다. silicagel (Merck 사제, 70~230 mesh)을

찾는말 : 도라지, 휘발성분

*연락처자

충진한 glass column (40 cm×1 cm ID)에 도라지의 휘발성분을 주입하여 pentane, pentane/ether (9/1), pentane/ether (5/5), ether 순으로 각각 200 ml 씩을 용출시키고 이때 얻은 액을 35°C 수욕상에서 evaporator로 농축하여 각 fraction의 비율을 측정하고 GC로 분석하였다. 이때 사용된 GC는 FID가 부착된 Shimadzu 16A GC이며 분석 조건은 FS-WCOT DB-1 (30 m×0.25 mm ID) capillary column을 장착하여 column 온도는 50°C에서 5분간 유지후 3°C/min 조건으로 240°C까지 승온하였으며, 검출기 및 주입기의 온도는 각각 260°C로 조절하여 분석하였다.

Carrier gas는 Nitrogen을 0.97 ml/min, split ratio 1:50로 조절하여 분석하였다.

휘발성분의 분석과 동정

SDE에서 얻어진 휘발물질을 GC에 의하여 분리하고 GC/MS에 의하여 동정하였다.

이때 사용된 기기는 HP 5890 SERIES II와 HP 5971 SERIES MSD (mass selective detector, TIC)이며, 분석 조건은 HP-5 (0.25 mm×30 m) Capillary column을 장착하고, Column 온도는 상기 조건과 동일하며, injection port 온도는 250°C와 detector port 온도는 280°C로 조절하여 분석하였다. Carrier gas는 Helium을 사용하였으며, flow 0.94 ml/min 로 하여 split ratio 1:100으로 조절하여 사용하였다. 또한, MS조건은 ionization voltage 70 eV, ion source temp. 는 200°C로 조절한 HP 5971 SERIES MSD 를 사용하였다. 검출된 성분은 표준물질의 retention time 및 GC/MS에 의한 mass spectrum으로 확인하거나 GC/MS 분석결과로 얻은 mass spectrum을 reference data 와 비교하여 확인하였다.

결과 및 고찰

건조된 도라지뿌리의 휘발성분을 SDE 방법으로 3시간 동안 포집한 결과 시료 100-g중 3년근 54.71 mg, 24년근 80.01 mg을 얻어 24년근이 휘발성분의 함량이 높은 것으로 나타났다. Fig. 1은 SDE에서 얻어진 도라지의 3년근과

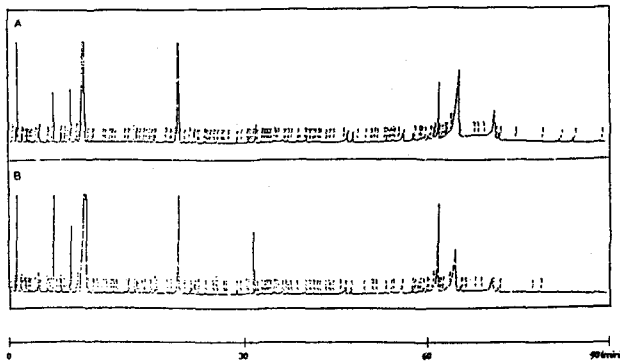


Fig. 1. Comparison of Gas Chromatograms of volatile components in Platycodon root obtained by simultaneous distillation extraction. A: three-year old root, B:24-year old root.

24년근의 휘발성분을 GC(FID 검출기 사용)로 분석한 결과이다. Fig. 1의 peak를 서로 대비해보면 도라지 24년근은 3년근에 볼수 없는 peak가 retention time 33분경에 나타났

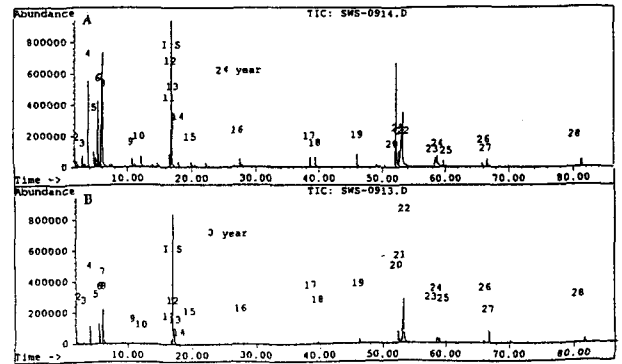


Fig. 2. TIC (Total Ion Chromatograms) of volatile components from Platycodon root obtained by SDE. A. 24-year old root, B. three-year old root I.S (Internal Standard: Ethyl heptanoate).

Table 1. Compositions of volatile compounds of or in three-year old and 24-year old *Platycodon roots*

P.No	RT(min)	Compound	24-years	three-years*
1	1.81	ethyl acetate	120(1.68)	25(0.53)
2	2.09	butanol	54(0.75)	20(0.42)
3	2.95	unidentified	187(2.63)	36(0.76)
4	3.85	hexanol	1228(17.27)	232(4.90)
	4.75	2-furaldehyde	365(5.13)	67(1.41)
	5.04	unidentified	195(2.75)	33(0.69)
5	5.37	trans-2-hexenol	1263(17.76)	377(7.96)
6	5.52	cis-hexenol	502(7.06)	50(1.05)
7	6.12	trans-2-hexenol	7210(101.40)	922(19.47)
8	6.21	1-hexanol	3286(46.17)	889(18.78)
9	10.86	1-octen-3-ol	208(2.92)	
	11.31	2-pentyl furan		
10	12.3	unidentified	281(3.95)	
11	16.65	amyl butylate	447(6.28)	144(3.04)
12	16.94	ethyl heptanoate (In. STD)**	4835(68)	4260(90)
13	17.15	nonanal	1422(19.99)	489(10.33)
14	18.06	unidentified	111(1.56)	
15	20.01	4-ethyl benzaldehyde		
16	27.63	2,4-decadienal	504(7.08)	
17	38.74	dodecanoic acid	508(7.14)	61(1.25)
18	39.55	2-methyl 1-(1,1-dimethylethyl)-2-methyl-1,3-propanediyl propanoate	348(4.89)	123(2.59)
19	46.14	myristic acid	603(8.48)	162(3.42)
20	52.3	unidentified	4880(68.83)	590(12.46)
21	52.77	diisobutyl phthalate	471(6.62)	119(2.51)
22	53.34	hexadecanoic acid	5425(6.29)	3848(81.31)
23	58.5	unidentified	630(8.86)	362(7.64)
24	58.85	unidentified	403(5.66)	212(4.48)
25	59.84	unidentified	190(2.67)	81(1.71)
26	65.88	unidentified		
27	66.73	tridecanal	375(5.27)	134(2.83)
28	81.35	cis-farnesol	528(7.42)	362(7.64)

*Concentration of volatile compounds : ppb, **STD(standard) contains ethyl heptanoate with volatile compounds of 24-year old (68 ppb) and three-year old (90 ppb) roots.

Table 2. Volatile Components of 24-year old *Platycodon roots* identified by GC/MS

No. components	identification
hydrocarbons	
1 toluene	MS*
2 xylene	MS
3 cyclohexane	MS
4 tertridecane	MS,RI**
5 hexadecane	MS,RI
6 tritetracotane	MS,RI
7 octadecane	MS,RI
8 eicosane	MS,RI
9 triacontene	MS,RI
10 tetracosahexane	MS,RI
alcohols	
11 butanol	MS
12 hexanol	MS,RI
13 cis-3-hexenol	MS,RI
14 trans-2-hexenol	MS,RI
15 1-octen-3-ol	MS,RI
16 pentadecanol	MS
17 octadecanol	MS
18 cis-farnesol	MS
aldehydes	
19 trans-2-hexenal	MS,RI
20 hexanal diethyl acetal	MS
21 nonanal	MS,RI
22 decanal	MS,RI
23 trans-2-decanal	MS,RI
24 2,4-decanal	MS
25 decanal diethyl acetal	MS
26 tridecanal	MS
27 4-ethyl benzaldehyde	MS,RI
28 2-furaldehyde	MS
esters	
29 ethyl acetate	MS,RI
30 amyl butyrate	MS,RI
31 diisobutyl phthalate	MS
32 ethyl palmitate	MS,RI
33 oleyl acetate	MS,RI
acids	
34 dodecanoic acid	MS
35 myristic acid	ms,RI
36 pentadecanoic acid	MS
37 hexadecanoic acid	MS
38 octadecanoic acid	MS
39 9,12-octadecanoic acid	MS
miscellaneous	
40 2-pentyl furan	MS

*MS : mass spetrum, **RI : Retention Index

으며, 그외 성분들은 큰 차이가 없음을 보여주고 있다. Fig. 2는 도라지의 3년근과 24년근의 휘발성분을 GC/MS(TIC: Total Ion Chromatograms)로 분석한 결과이다. Table 1은 Fig. 2에서 나타난 각각의 peak 성분을 GC/MS로 분석하여 표준물질의 retention time 및 mass spectrum 을 reference data와 비교하여 동정한 결과이다.

Fig. 2와 Table 1에서 도라지의 휘발성분의 특징을 살펴 보면 3년근에서는 24휘발성분, 24년근에서는 28휘발성분이

검출되었으며, hydrocarbon류에서는 tetradecane, hexadecane, octadecane 성분이 특색을 이루고 있고 eicosane 도 존재하였다. alcohol류에서는 green향 계통의 hexanol, cis-3-hexenol, trans-2-hexenol 및 1-octen-3-ol이 특색을 이루고, aldehyde류에서는 신선한 잎을 마쇄할 때 불포화지방산에서 지방산분해효소와 산화분해효소에 의해 생성되는 것으로 알려져 있는 C₆ aldehyde인 trans-2-hexenal 이 존재하였다. ester류에서는 amyl butyrate 및 지방산 ester인 ethyl palmitate가 존재하였으며 acid류에서는 지방산 성분이 대부분이었다. 특히 hexanol, trans-2-hexenol, nonanal 은 3년근에 비해 24년근에서 약 10배이상 검출되었고, retention time 52.8분의 미확인 peak에 해당하는 성분도 약 8배이상 검출되었다. 그러므로 도라지는 재배 년수가 경과함에 따라 휘발성분의 종류가 많아지고, 특정성분에서는 함량이 증가되는 것으로 사료 된다.

Table 2는 도라지 24년근에서 SDE로 얻어진 휘발성분을 SCC로 분획하여 각각의 분획물을 GC 및 GC/MS로 분석하여 동정한 결과이다. 도라지 24년근에서 분리된 휘발성분은 hydrocarbon류 10종, alcohol류 8종, aldehyde류 10종, ester류 5종, acid류 6종, 기타 1종 등 총 40종류의 휘발성분이 동정되었다.

정 등¹⁵⁾ 이 도라지 뿌리의 매운 맛을 낸다고 보는 hexanol, trans-2-hexenol, nonanal 등이 본 실험에서도 많이 함유되어 있는 결과로 보아 유사하였다. 이와 같은 성분들은 도라지 뿌리에서 발산되는 풍미의 주성분일 것으로 사료된다.

도라지와 같은 초롱꽃과에 속하는 더덕에서는¹⁶⁾ 50여종의 휘발성분중에서 C₆화합물인 hexanol 및 hexanal계통이 85%를 차지하여 초롱꽃과의 식물이 내는 특징적인 향기와 밀접한 관련이 있음을 보여 주었다.

참 고 문 헌

1. 金在佶 (1984) 원색천연약물대사전(상권) p.90. 남산당. 서울. 한국.
2. 李相仁 (1981) 本草學, p.329. 수서원. 서울. 한국.
3. 辛民教 (1989) 臨床本草學, p.392. 영림출판사. 서울. 한국.
4. 李時珍 (1987) 本草綱目, p.16-17. 고문사. 서울. 한국
5. 趙鎭泰 (1992), 도라지꽃 분홍화색계통의 특성, 農試論文集 (園藝篇) **34**, 72-75.
6. 李昌福 (1985), 대한식물도감, p.724-725. 양문사, 서울, 한국.
7. 육상수, 도상학, 양한석, 유승조, 김태희, 정시련, 이서윤, 도정애, 문영희, 김일혁, 이경순, 김종원 (1975), 도라지목·약용식물학각론, p.290-292. 진명출판사, 서울, 한국.
8. 柳基億 (1995) 한국산 초롱과 (Campanulaceae)식물의 분류학적 연구. 강원대학교 박사학위논문.
9. 洪文和 (1974), 길경배합 한방처방의 통계적 연구, 생약학회지 **5**, 61-67.
10. 李殷芳 (1974), 길경의약리학적 연구, 생약학회지 **5**, 49-60.
11. 辻本孫三郎 (1940), 農化 **16**, p.613.
12. Kubota, T., Kitatani, H. and Hinoh, H. (1969) The struc-

- ture of platycodigenic acid A, B and C, Further triterpenoid constituents of *Platycodon grandiflorum* A. De Candolle. Chemical Communication. **22**, 1313-1314.
13. Akiyama T., Tanaka O. and Shibata, S. (1972) Chemical studies on the oriental plant drugs. XXX. Sapogenins of the roots of *Platycodon grandiflorum* A. De Candolle. (1) Isolation of the sapogenins and the stereochemistry of polygalacic acid. Chem. Pharm. Bull. **20**, 1945-1951.
 14. Ishii, H., Tori, K., Tozyo, T. and Yoshimura, Y. (1984) Saponins from roots of *Platycodon grandiflorum*. (Part 2. Isolation and structure of new triterpene glycosides.). Chem. Soc. Perkin Trans. p.661-668.
 15. 鄭泰泳, 金貞林, 早瀬文孝, 加藤博加通 (1987) 도라지뿌리의 향기성분에 관하여. 한국식량영양학회지, **16**, 136-146.
 16. 박준영, 김영희, 김근수, 곽재진 (1989) 더덕뿌리중의 휘발성 향기성분. 한국농화학회지, **32**, 338-343.

Studies on the Volatile Components of *Platycodon grandiflorus* (jacquin) A. De Candolle

Jin-Hwan Chung^{1*}, Sun Sun-Woo², Jae-Sang Kwon², Pyung-Gyun Shin³ and Sung-Hwan Cho¹ (^{1*}Dept. of Food Science and Technology, Gyeongsang National University, Chinju 660-701, Korea; ²Lab. of Bolak Co., LTD. Kyunggido 445-930, Korea; ³National Alpine Agricultural Experiment Station, RDA. Pyongchang 232-950, Korea)

Abstract : To identify the volatiles of *Platycodon* roots, the three-year-old and the 24-year-old *Platycodon* roots cultivated in a local farm were extracted with ethyl ether by SDE method. 54.71mg% and 80.01mg% of volatile components were collected in the three-year-old and in 24-year-old *Platycodon* roots, respectively. As a result of GC/MS(TIC) analysis, 24 and 28 compounds were identified, respectively; The amounts of volatile components such as hexanol, trans-2-hexenol and nonanal in 24-year-old roots were detected above ten times than those in 3-year-old roots. The Volatiles of 24-year-old roots were fractionated by SCC and identified by GC/MS to be 10 hydrocarbons, 8 alcohols, 10 aldehydes, 5 esters, 6 acids and 1 unknown compound as the major components. The species and total amounts of volatile component in 24-year-old *Platycodon* roots were considered to be higher than those in 3-year-old *Platycodon* roots.

※ Abbreviations

1. *Platycodon* : *platycodon grandiflorus* (jacquin) A. De Candolle.
 2. SDE : Simultaneous Distillation Extraction
 3. SCC : Silicagel Column Chromatography
 4. GC : gas chromatography
 5. GC/MS : Gas Chromatography-Mass Spectrometer
 6. TIC : Total Ion Chromatography
-

*Corresponding author