

국내산 천궁의 향기성분

최성희[†] · 김혜정

동의대학교 식품영양학과

The Flavor Components of Korean *Cnidium officinale* Makino

Sung-Hee Choi[†] and Hey-Jung Kim

Dept. of Food Science and Nutrition, Dong-eui University, Pusan 614-714, Korea

Abstract

This study was performed to identify the flavor components of Korean *Cnidium officinale* M.. The extraction of the flavor compounds of *Cnidium officinale* M. was accomplished by a simultaneous distillation and extraction method using a Likens and Nickerson's extraction apparatus. The concentrated extract was analyzed and identified by gas chromatography and GC-mass spectrometry. The change of the flavor contents in each samples was determined in terms of two different storage conditions. The flavor contents of sample at low temperature storage were higher than those at room temperature storage, and increased until storage period of 70 days. The major components of *Cnidium officinale* M. were terpene compounds including α -pinene, β -selinene, γ -selinene, and phthalides including butylidenephthalide, cnidilide, neocnidilide, senkyunolide A, ligustilide, which are believed to contribute to the characteristic flavor of the *Cnidium officinale* M.. Especially, great amount of cnidilide and ligustilide was shown in sample of low temperature storage.

Key words: *Cnidium officinale* M., flavor components, storage conditions

서 론

천궁(*Cnidium officinale* M.)은 미나리과(Umbelliferae)에 속하는 다년생 초본으로 그 뿌리를 가을에 채취, 건조하여 약재로 사용한다(1). 천궁의 성상은 불규칙한 덩어리 모양으로 지름 2~7 cm, 표면은 황갈색 또는 회백색으로 흑 같은 윤기가 있어 거칠고 단단하다(2). 천궁은 예로부터 냉증, 빈혈, 월경장애, 축농증, 혈도증 등 각종 부인병에 뛰어난 효과(3)를 가지고 있어서 중요한 한약재로 사용되어 왔으며 국내·외에서 그 효과에 관해 많은 연구가 이루어졌다(3,4). 천궁의 정유성분에 함유된 phthalide계 물질을 HPLC 분석장비로 분석하거나 약리 성분이 있다고 예상되는 phthalide류 3종이 peak면적의 70% 이상 차지한다는 보고가 있으며(1,5) 세포배양법에 의해 천궁의 정유성분을 생산하는 방법에 대한 연구에서 어린 싹으로부터 callus를 유도하여 배양할 때 그 배양조건에 따라서 정유함량이 달라진다는 연구결과도 있다(6). 그러나 종래의 연구는 HPLC로 분석하거나 수율이 낮은 추출법으로 추출하고 GC의 컬럼 길이가 짧아 향기성분의 분석도가 낮고 정성분석에 그쳤으며 천궁의 저장방법에 따른 정유성분의 함량변화와 조성에 관한 연구는 거의 되어

있지 않다. 본 연구의 목적은 첫째, 천궁의 향기성분 중 phthalide류는 약효가 예상되므로 국내에서 수확한 천궁을 저장할 때 상온과 저온에서 향기성분의 큰 차이가 없으면 상온에서 저장하는 편이 경제적으로 유리하므로 저장온도에 의한 차이를 확인하고 둘째, 저장기간에 따른 향기성분의 함량차이를 비교하고자 하였다. 또 상온과 저온으로 일정기간 저장한 두 시료간의 향기성분을 분석하여 비교하였다.

재료 및 방법

재료

시료는 1997년 경남 함양에서 수확한 천궁(*Cnidium officinale* M.)을 상온실(18~20°C)과 저온고(1~5°C)에서 각각 3개월간 저장하였다. 향기성분 분석에 사용한 시료는 저장 직전과 저장 후 10일째를 취하였고 그 이후부터는 20일 간격으로 3개월간 취하여 60°C로 열풍건조 후 분쇄하여 사용하였다. 향기성분의 분석에는 저온 저장 시 향기성분의 함량이 가장 높았던 70일째의 시료를 각각 사용하였다.

[†]To whom all correspondence should be addressed

향기성분 농축물의 제조 및 함량분석

향기성분의 추출은 Likens and Nickerson형 동시증류 추출장치(SDE)를 사용하였다. 분쇄한 천궁 시료 50 g을 취하여 증류수 1 L와 내부표준물질로서 pentadecane을 dichloromethane중에 250 ppm농도로 조제하여 2 mL를 Likens and Nickerson형 동시증류추출장치의 시료플라스크에 넣고 추출 용매로서 diethylether 50 mL를 가한 후 3시간 동안 향기성분을 추출하였다. 추출 용매에 무수 황산나트륨을 가하고 하루저녁 방치하여 탈수하고 diethylether를 상압에서 증류, 제거한 후 향기성분 분석 시료로 사용하였다. 휘발성 성분 농축물의 수율은 용매를 제거한 향기성분 농축물을 gas chromatography(GC) 분석 직전에 측정하고 그래도 남아 있는 용매를 GC상에 측정된 %로 계산하여 뺀 다음 원 시료량 무게와의 비율로 계산하였다.

향기성분의 분석 및 동정

향기성분의 분석 및 동정은 천궁 시료 중 저온 저장에서 향기성분 함량이 가장 많았던 70일된 시료의 농축물을 각각 사용하여 GC와 gas chromatography-mass spectrometry(GC-MS)로 분석하였다.

GC는 Shimadzu model GC-17A(Japan)형을 사용하였다. Column은 HP-5(50 m×0.32 mm×0.52 μm film)를 사용하였으며 column 온도는 80°C에서 100°C까지 분당 4°C로 승온시켜 7분간 유지하고 100°C에서 130°C까지 분당 4°C로 승온시켜 10분간 유지하고 200°C까지 분당 4°C로 승온시키고 220°C까지 분당 10°C로 승온시켰다. Injection 온도는 220°C로 하였으며 detector 온도는 230°C로 하였다. Carrier gas는 질소를 사용하였으며, 유량은 1.185 mL/min으로 조정하였다. GC-MS는 HP 6890 Series(USA)와 Hewlett Packard 5973 MSD(USA)가 연결된 것을 사용하였다. Carrier gas로 헬륨을 사용한 것을 제외하고 분석조건은 GC와 동일하게 하였다. GC에 의해 분리된 각 peak성분의 동정은 basic program이 내장된 intergrator로부터 각각의 retention indices(RI)를 구하였고(7,8) 표준물질의 지수(RI) 및 GC-MS분석 결과로 얻은 mass spectrum을 mass spectral library data와 비교하여 확인하였다.

결과 및 고찰

저장조건에 따른 천궁의 향기성분 함량 변화

상온 저장한 시료와 저온 저장한 시료를 3개월 동안,

처음에는 10일간 그 이후로는 20일 간격으로 취하여 열풍 건조 후 분쇄하여 향기성분 화합물을 추출, 농축하였다. 저장온도와 저장기간이 천궁의 향기성분 함량에 어떤 영향을 미치는지에 대해 실험한 결과를 Table 1에 나타내었다. 천궁의 향기성분 함량은 저장 직전과 10일째는 큰 변동이 없었으며 10일째를 제외하고는 저온 저장한 시료는 상온 저장한 시료보다 향기성분 함량이 많았다. 또한 저온 저장한 시료의 향기성분 함량은 70일 저장 동안은 증가하다가 90일 저장 때는 약간 감소하였다. 저온 저장 시 70일 동안 향기성분 함량이 증가하는 것은 효소나 화학적 변환에 의한 것인지 추후 검토해야 할 과제이지만 90일째 감소하는 것은 저온 저장을 하더라도 일정기간 시간이 경과하면 향기 성분도 휘발되는 것이 관찰되었다. 상온 저장한 시료의 향기성분 함량은 저장기간이 길어져도 함량에 큰 변동이 없었다.

향기성분의 분석 및 동정

천궁을 상온 저장한 시료와 저온 저장한 시료(각각 저장 70일)를 열풍건조후 분쇄하여 향기성분물을 추출, 농축하여 GC와 GC-MS로 분석, 동정하였다. Fig. 1에 각 시료의 GC chromatograms을 나타내고 Table 2에 동정된 결과를 나타내었다. 동정된 천궁의 향기성분은 butylphthalide, butylidene phthalide, neocnidilide, cnidilide, senkyunolide A, ligustilide 등의 phthalide류 6종과 α-longipinene 등의 terpene hydrocarbon류 18종, cis-isoeugenol 등의 terpene alcohol류 2종, hexadecanoic acid인 acid류 1종 외 기타 3종 등 총 28종의 화합물이 동정 또는 추정되었다. 각 시료 중에 phthalide류의 함량이 가장 많았는데 상온 저장한 시료에 약 86%, 저온 저장한 시료에 92%가 함유되어 있었다. 내부표준물질에 대한 비로서 계산하면 butylidenephthalide와 senkyunolide A를 제외한 phthalide류는 저온 저장한 시료가 상온 저장한 시료보다 그 함량이 현저히 많았다. 특히 cnidilide와 ligustilide는 저온 저장이 상온 저장에서보다 2배 정도의 함량증가를 보였다. 이것은 전체 향기성분 함량의 증가와 잘 일치하였다. Phthalide류의 생리활성효과로는 항진균작용이 알려져 있고 특히 ligustilide류는 항choline 작용이 보고되어 있다(5). 천궁에 다량 포함되어 있는 butylidenephthalate와 ligustilide는 소량이지만 당귀에서도 동정된 바 있다(9,10). Phthalide류는 셀러리의 향기성분으로 매우 중요하다고 했는데 이전의 문헌(11,12)에서는 셀러리의 특징적인 향기성분에 기여하는 화합물은 di-

Table 1. The change of content of the flavor concentrates of *Cnidium officinale* M. at different storage conditions

Temp.	Day	0	10	30	50	70	90
	18~20°C		447.1	448.2	453.8	454.9	439.2
1~5°C		447.1	446.2	503.4	511.4	611.6	570.2

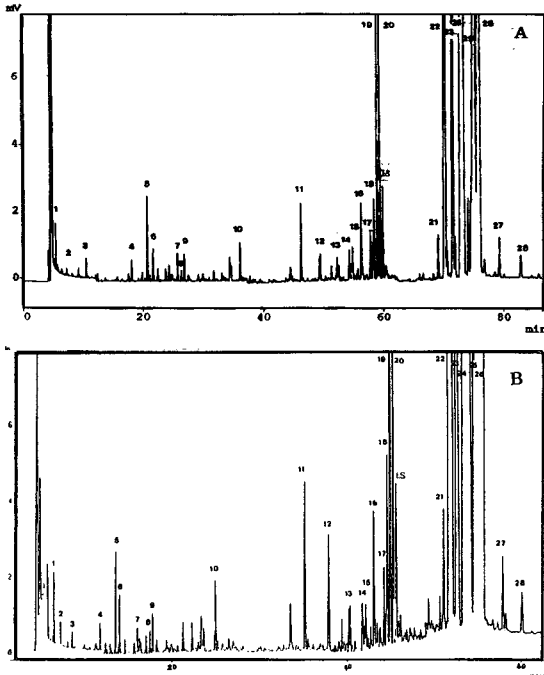


Fig. 1. Gas chromatograms of the flavor concentrates of *Cnidium officinale M.* by storage temperature. A: 18~20°C, B: 1~5°C.

hydro형의 phthalide라고 했으나, 최근의 문헌(13)에서는 dihydrophthalide류는 소량이고 천궁의 성분으로 동정된 6가지 종류의 phthalide가 다량 동정되었다. Fig. 2에 phthalide류의 MS spectrums과 구조식을 나타내었다.

천궁의 주요 향기성분 중에서 limonene, α -pinene, selinene 등의 terpene hydrocarbon류와 α -terpineol(14) 등의 terpene alcohol류 같은 terpene 화합물들은 셀러리의 성분으로 동정된 바 있다(11-13). Wassenhove 등(13)의 보고에서 셀러리의 특징적인 향기성분에 기여하는 화합물은 앞에서 설명한 phthalide류와 terpene 화합물이라고 했다. 비료를 주지 않은 셀러리는 비료를 준 것보다 특징적인 향이 강하다고 했는데 그들의 실험에서 비료를 많이 준 시료는 phthalide류와 terpene 화합물이 현저하게 감소한다는 결과는 매우 흥미롭다. Terpene hydrocarbon류로서 *trans*- β -farnesene은 반발효차인 중국의 우롱차에 다량 포함되어 있고(15), 국내산 감잎차에서도 동정된 바 있다(16). (+)-2-Carene, *p*-cymene, α -terpinolene 등은 파세리(11)와 토마토(17) 등에서도 동정되었다. 천궁의 특징적인 향기성분으로 중요한 것은 함량적으로 많은 phthalide류와 여러 종류의 terpene계 화합물에 기인한다고 본다. 천궁의 약효성분인 phthalide류는 저온 저장한 시료에서 높은 함량치가 유지되고 ph-

Table 2. Identified compounds in the flavor concentrates of *Cnidium officinale M.*

Peak No.	Compounds	t_R (min)	R.I.	Sample ¹⁾	
				A ²⁾	B ³⁾
1	α -Pinene	6.61	610	0.35	0.20
2	γ -Isolimonene	7.37	680	0.10	0.06
3	Tricycloheptane	8.69	802	0.09	0.05
4	(+)-2-Carene	11.86	935	0.18	0.11
5	<i>p</i> -Cymene	13.62	973	0.25	0.27
6	γ -Terpinene	14.06	989	0.13	0.17
7	α -Terpinolene	16.09	1023	0.37	0.10
8	<i>trans</i> -Sabinene hydrate	16.35	1028	0.16	0.08
9	α -4-Terpineol	17.80	1058	0.34	0.16
10	Unknown (Aldehyde?)	24.90	1155	0.39	0.29
11	<i>cis</i> -Cinerone	35.19	1173	0.58	0.86
12	<i>cis</i> -Isoeugenol	37.89	1307	0.47	0.69
13	β -Selinene	40.37	1351	0.23	0.21
14	Unknown (γ -Cadinene?)	41.75	1385	0.37	0.31
15	Isolongifolene	42.15	1399	0.24	0.28
16	Unknown (α -Cedrene?)	43.09	1454	0.47	0.63
17	<i>trans</i> - β -Farnesene	43.27	1460	0.44	0.40
18	Unknown (α -Longipinene?)	44.64	1468	1.10	0.90
19	α -Selinene	44.99	1478	5.36	4.45
20	γ -Selinene	45.35	1487	3.40	2.95
I.S	Pentadecane	45.68	1507	1.00	1.00
21	Butylphthalide	54.14	1642	0.73	0.79
22	Butylidenephthalide	52.19	1663	32.10	29.93
23	Neocnidilide	52.81	1684	12.65	13.70
24	Cnidilide	54.23	1703	25.28	55.61
25	Senkyunolide A	54.30	1717	4.87	3.31
26	Ligustilide	55.75	1727	26.00	56.90
27	Hexadecanoic acid	57.93	1785	0.85	0.47
28	n-Eicosane	60.12	1845	0.54	0.31

¹⁾ Peak area of each compound/peak area of I.S (internal standard).

²⁾ *Cnidium officinale M.* (18~20°C).

³⁾ *Cnidium officinale M.* (1~5°C).

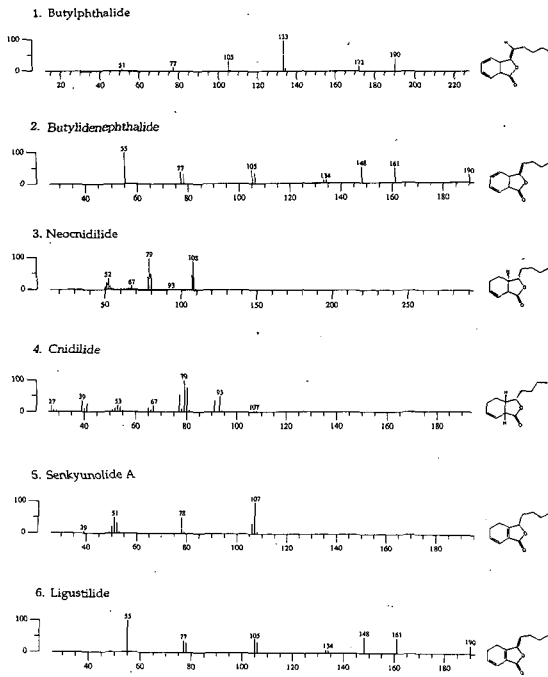


Fig. 2. MS spectrums and chemical structures of phthalides.

thalide류가 천궁의 향에 기여한다는 면에서 저온 저장은 향기와 약효의 보유성에 현저한 효과를 부여한다는 것을 알 수 있었다.

요 약

국내산 천궁의 저장시 저장온도와 저장기간에 따른 향기성분의 함량차이를 비교하고 상온과 저온으로 일정기간 저장한 두 시료간의 향기성분을 분석하여 비교하였다. 천궁의 향기성분 함량은 10일째를 제외하고는 저온 저장한 시료가 상온 저장한 시료보다 함량이 많았다. 시료 중 70일간 저온 저장에서 향기성분 함량이 가장 많았던 시료의 향기성분 농축물을 사용하여 GC, GC-MS로 분석한 결과, 총 28종의 향기성분이 동정 또는 추정되었다. Butylphthalide, butylidenephthalide, neocnidilide, cnidilide, senkyunolide A, ligustilide 등의 phthalide류가 많았다. Butylidenephthalide와 senkyunolide A를 제외한 phthalide류는 저온 저장한 시료가 상온 저장한 시료보다 그 함량이 현저히 많았다. 특히 천궁의 약효성분으로 알려진 phthalide류인 cnidilide와 ligustilide는 저온 저장에서 상온 저장에서 보다 2배 정도의 함량증가를 보여 저온 저장을 하는 편이 향기와 약효를 보유하는데 효과가 있다는 결론을 얻었다. Phthalide류 이외에는 limonene, pinene 등의 terpene hydrocarbon류와 terpineol 등의 terpene alcohol류 등이 동정되어 이 화합물들이 천궁의 특징적인 향기성분에 기인한다고 생각된다.

감사의 글

이 논문은 경남 함양 약초 시험장에서 제공해 주신 시료에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

문 헌

1. Lee, J.G., Kwon, Y.J., Chang, H.J., Kim, O.C. and Park, J.Y. : Studies on the volatile compounds of *Cnidium officinale*. *J. Kor. Soc. Tobacco Sci.*, **16**, 20-25 (1994)
2. Ko, K.S. and Kim, Y.S. : *An illustrated book of the Korean flora*. Academy Publishing Co., Korea, p.170-171 (1991)
3. Shin, M.G. : *Imsangbonchohak*. Younglimsa, p.530-532 (1989)
4. Namba, T., Sekiya, K., Katota, S., Hattori, M., Katayama, K. and Koizumi, T. : The effects of senkyu extracts as skin penetration enhancer. *Yakugaku Zasshi*, **112**, 638-640 (1992)
5. Lee, S.Y., Kim, M.J., Yim, D.S., Chi, H.J. and Kim, H.S. : Phthalide content of *Cnidium rhizome*. *Kor. J. Pharmacogn.*, **21**, 69-73 (1990)
6. Shin, S.W. and Park, B.M. : The production of essential oils by tissue culture of *Cnidium officinale*. *Yakhak Hoeji*, **38**, 179-183 (1994)
7. Choi, S.H. : The aroma components of commercial green tea picked in August. *Korean J. Life Science*, **5**, 20-24 (1995)
8. Kim, K.S., Lee, H.J. and Kim, S.M. : Volatile flavor components in watermelon and oriental melon. *Kor. J. Food Sci. Technol.*, **31**, 322-328 (1999)
9. Lay, H.L., Lin, W.Y., Motota, Y., Tamai, F. and Tanabe, T. : Studies on the production and the improvement in quality of *Angelica acutiloba* Kitagawa (1), Effects of manurial elements on the plant growth and yield, extract contents, ligustilide and butylidenephthalide contents of *Angelicae radix*. *Shoyakugaku Zasshi*, **46**, 321-327 (1992)
10. Sekizaki, H., Agata, I. and Kimura, K. : Studies on the variation of ligustilide content for cultivating process of *Angelica acutiloba* var. *acutiloba* kitagawa. *Shoyakugaku Zasshi*, **38**, 361-362 (1984)
11. Hujimaki, M. : *Goryonoziten*. Asakurasouten, Japan, p.151 (1982)
12. Akahoshi, G. : *Koryonogakkak*. Taenippondosyo, Tokyo, Japan, p.299-300 (1983)
13. Wassenhove, F.V., Dirinck, P.J., Schamp, N.M. and Vulsteke, G.A. : Effect of nitrogen fertilizers on celery volatiles. *J. Agric. Food Chem.*, **38**, 220-226 (1990)
14. Takei, Y., Ishiwata, K. and Yamanishi, T. : Aroma components characteristic of spring green tea. *Agric. Biol. Chem.*, **40**, 2151-2157 (1976)
15. Yamanishi, T. : *Tea*. Goryo, Japan, No.161, p.57-72 (1989)
16. Choi, S.H. : The aroma components of duchung tea and persimmon leaf tea. *Korean J. Food Sci. Technol.*, **22**, 405-410 (1990)
17. Chung, T.Y., Hayase, F. and Kato, H. : Volatile components of ripe tomatoes and their juices, purees and pastes. *Agric. Biol. Chem.*, **47**, 343-351 (1983)