

수증기 증류법과 초임계유체 추출법으로 분리한 배초향의 정유성분 조성 비교

김근수* · 김삼곤 · 김용하 · 김영희 · 이종철

한국인삼연초연구원

(2001년 6월 12일 접수)

Comparison of Essential Oil Composition Extracted from *Agastache rugosa* by Steam Distillation and Supercritical Fluid Extraction

Kun Soo Kim*, Sam-Kon Kim, Yong-Ha Kim, Young-Hoi Kim and Jong Cheol Lee
Korea Ginseng and Tobacco Research Institute, Taejon 305-345, Korea
(Received June 12, 2001)

ABSTRACTS : In order to compare the extraction patterns of main components from the raw material between the extraction methods, the aerial parts (dried stem, leaves, and flowers) of *Agastache rugosa* were extracted by SDE simultaneous steam distillation & extraction) and SFE (supercritical fluid extraction). Volatile components of essential oil and extract were identified by GC and GC-MSD. The contents of essential oil extracted by SDE were 0.49% in aerial part of *Agastache rugosa* on dry basis. Major components were methyl chavicol(27.2%), isomenthone(24.6%), hexadecanoic acid(13.0%). menthone (5.5%) among 32 kinds of components confirmed in essential oil. On the other hand, the contents of SFE extracts revealed 3.21% on dry basis, 6 times higher than those of SDE. Major components were isomenthone(15.3%), hexadecanoic acid(13.7%), methyl chavicol(12.6%), benzoic acid(3.8%) among 33 kinds of components identified in extract.

Key words : *Agastache rugosa*,supercritical fluid extraction(SFE),essential oil

배초향(*Agastache rugosa* O. Kuntze)은 꿀풀과(Labiatae)에 속하는 다년생 초본으로서 제주도를 포함하여 전국 각지에 널리 분포되어 있다(정, 1972). 배초향의 어린잎은 식용으로 이용되기도 하지만 주로 약용으로 이용되고 있고 별꿀 채취를 위한 주요 밀원식물이기도 하다. 한방에서는 배초향을 꽈향이라고 하여 성숙한 지상부를 최유, 구토, 설사, 이질, 복통, 토역, 구취, 위장병 등의 치료에 이용하고 있으며 이외에도 항진균작용, 항나선균작용, 해열효과 등의 약리효과가 있

는 것으로 알려져 있다(신파 배, 1988; 정파 신, 1990; Lee 등, 1999).

배초향에 존재하는 생리활성물질에 관한 연구로는 배초향의 지하부로부터 diterpene 화합물들이 분리 동정된 바 있고(Han 등, 1987; Lee 등, 1994; lee 등, 1995), 잎에는 강력한 항산화 활성을 지닌 rosmarinic acid를 함유하고 있음이 밝혀졌다(Kim 등, 1999; Lee 등, 1999). 또한 배초향의 정유성분에 관한 연구로서 Charles 등(1991)은 미국에서 재배한 배초향의 정유성분을 조사한 결과

* 연락처자 : 305-345 대전광역시 유성구 신성동 302번지, 한국인삼연초연구원

* Corresponding author : Korea Ginseng and Tobacco Research Institute, 302 Shinsung-Dong, Yusong-Ku, Taejon 305-345, Korea

잎에서의 정유함량은 1.53-2.73% 범위이고 정유의 주요 구성성분은 methyl chavicol이라 보고한 바 있고 Wilson 등(1992)은 역시 미국산 배초향을 사용하여 headspace법으로 분리한 향기성분을 분석한 결과 methyl chavicol과 limonene이 주요 구성성분이라고 보고한 바 있다.

한편 Ahn 등(1991)은 국내산 배초향으로부터 휘발성 향기성분을 연구한 바 있고 Lee 등(1999)은 국내산 배초향을 사용하여 부위별, 수확시기별 정유함량을 조사하여 8월 중순부터 9월 초에 수확할 경우에는 잎에서의 정유함량이 높으나 9월 중순 이후에는 꽃에서의 정유함량이 높다고 보고하였다. 또한 Lee 등(1994)은 국내산 배초향의 잎과 꽃에서 분리한 정유로부터 60여종의 성분을 동정하여 역시 주요성분은 methyl chavicol이라고 보고한 바 있다.

그러나 이와 같은 배초향의 정유성분 연구는 대부분이 수증기 종류 또는 headspace법으로 정유를 분리한 것으로서 식물체로부터 정유성분 분리방법의 하나로서 초임계 추출법을 이용한 연구 결과는 수행되지 않았다. 초임계 유체 추출법을 이용한 정유성분 분리는 수증기 종류법에 비해 열에 의한 성분변화를 최소화할 수 있고 정유성분 분리과정에서 휘산에 의한 손실을 최소화할 수 있는 장점이 있는 것으로 알려져 있다. 따라서 본 연구에서는 배초향에서 분리한 정유성분을 담배향료 및 식품용 향료로서 활용가능성을 살펴보기 위해 초임계 유체추출법(SFE)과 수증기 종류법의 하나로서 식물체의 정유성분 분리를 위해 많이 이용되고 있는 simultaneous steam distillation & extraction(SDE)법으로 정유성분을 분리한 다음 추출방법에 따른 추출수율 및 추출물의 조성을 비교 분석한 바 이 결과를 보고하고자 한다.

재료 및 방법

재료 및 시약

한국인삼연초연구원 약용식물 시험포에서 재배 중인 배초향을 사용하였다. 시료는 개화기에 도달한 것을 8월경에 지상부만을 채취하여 음건후

4°C아하의 냉장실에 보관하면서 분석용 시료로 사용하였다. 추출용매 및 성분동정을 위한 표준 품은 시판 특급을 구입하여 사용하였다

수증기 종류에 의한 정유성분 분리

음건하여 잘게 분쇄한 시료 50g에 500mL의 종류수를 가한 다음 Schutlz 등의 방법(1977)에 따라 SDE 장치를 사용하여 2시간 동안 종류, 추출하였다. 이때 사용한 추출용매는 n-pentane: diethyl ether 혼합용액(1:1, v/v)으로 50mL를 사용하였다. 추출이 완료된 후 유기용매층을 무수황산마그네슘으로 탈수한 다음 여과하였다. 여과액을 Vigreux column(20cm)을 사용하여 35°C이하에서 농축하여 GC 및 GC/MS 분석용 시료로 사용하였다.

SFE법에 의한 정유성분 분리

SFE법은 음건시료 50g을 SFE(Nova AG566-0208) 장치의 추출조(그림 1)에 넣고 압력은 70bar를 유지하면서 25°C에서 3시간동안 추출하여 얻어진 추출물을 GC 및 GC/MS 분석용 시료로 사용하였다.

분석

Gas chromatography(GC)는 Hewlett-Packard(HP) 5890 II형을 사용하였고, gas chromatography-mass spectrometry(GC-MS)는 HP 5890형 GC가 부착된 HP 5970형 quadruple mass selective detector(MSD)를 사용하였다. GC분석용 칼럼은 Supelcowax fused silica capillary(30m×0.32mm, 필름 두께: 0.25μm)를 사용하였고, 칼럼온도는 50°C에서 3분간 유지후 240°C까지 분당 2°C로 승온하여 30분간 유지하였다. 주입구와 detector온도는 250°C로 하였으며, carrier gas는 N₂(flow rate: 1.2mL/분)을 사용하여 split mode(split ratio=30:1)로 주입하였다. GC/MS분석은 Innowax fused silica capillary(30m×0.20mm, 필름두께: 0.25μm)를 사용하였으며 칼럼온도는 위의 GC 조건과 동일하게 하였다. Injector와 interface 온도는 250°C로 하였고, carrier gas는 He(flow rate: 1.2mL/min), 이온화 전압(EI)은 70eV로 하였

수증기 증류법과 초임계유체 추출법으로 분리한 배초향의 정유성분 조성 비교

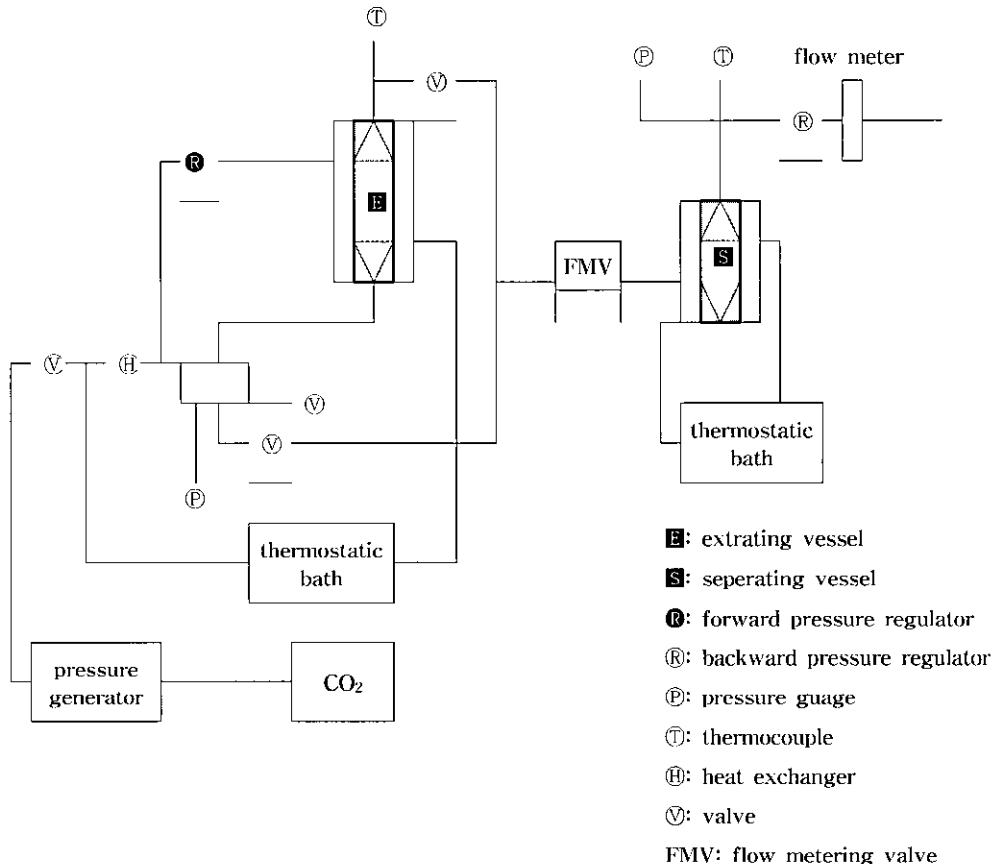


Fig. 1. Supercritical fluid extraction apparatus

나. 성분동정은 GC-MS 분석에 의해 mass spectrum을 얻은 후 HP-5970 Chemstation data system에 의한 library 검색, 문헌상의 mass spectral data와 비교(Jennings과 Shibamoto, 1980; Wiley/NBS library, 1988) 및 GC를 사용하여 표준품과 머무름 시간을 비교하여 동정하였다.

결과 및 고찰

추출물 수율 비교

배초향은 한방에서 생약으로 이용되고 있을 뿐 아니라 어린 잎은 식용으로 이용되기도 하며 꽃은 꿀을 채취하기 위한 밀원으로 이용되기도 한

다. 특히 배초향의 잎과 꽂은 특이하고 강한 향기를 지니고 있기 때문에 담배 및 식품용 향료자원으로 활용가치가 있는 식물이라 할 수 있다. SDE장치를 이용한 수증기증류법에 의해 배초향으로부터 얻어진 정유의 수율은 0.49% 이었으나 초임계유체 추출장치(SFE)를 이용하여 얻어진 추출물의 수율은 3.21% 이었으며 SFE 방법이 SDE법보다 추출 수율이 약 6배정도 높았고 향특성 면에서도 SFE법으로 얻어진 추출물이 배초향이 지니고 있는 고유의 향과 더 유사하였다.

성분조성 비교

배초향의 지상부를 사용하여 SDE법과 SFE법

Table 1. Composition of steam distilled oil and SFE extract isolated from the aerial parts of *Agastache rugosa*.

Peak no.	RT (min)	Compounds	Peak area(%)	
			SDE	SFE
1	15.75	Hexanal	0.53	- ^{a)}
2	20.02	β -Myrcene	0.23	0.36
3	22.21	dl-Limonene	3.39	3.20
4	23.29	β -Phellandren+1,8-cineole	0.11	0.24
5	25.62	3-Octanone	0.20	0.10
6	33.45	1-Octenyl acetate	1.08	0.56
7	37.90	1-Octen-3-ol	0.74	0.21
8	39.13	Menthone	5.54	3.00
9	41.17	Isomenthone	24.63	15.27
10	42.40	β -Bourbonene	0.57	0.48
11	43.92	Linalool	2.60	1.36
12	47.26	β -Caryophyllene	2.06	1.06
13	49.48	Menthol	0.24	0.36
14	50.17	Pulegone	2.05	1.01
15	51.89	Methyl chavicol	27.17	12.61
16	52.83	α -Terpineol	0.20	0.14
17	53.15	Borneol	0.16	0.15
18	54.79	Piperitone	2.55	0.99
19	60.24	Anethole	2.67	1.99
20	61.34	Geranyl acetone	0.14	-
21	62.77	Benzyl alcohol	0.40	0.75
22	65.16	Piperitenone	0.30	0.30
23	68.16	β -Caryophyllene oxide	0.64	0.66
24	69.51	Methyl eugenol	0.28	0.36
25	70.45	p-Anisaldehyde	0.26	0.10
26	71.82	Octanoic acid	0.17	0.10
27	74.72	Spathulenol	0.56	2.14
28	76.95	Eugenol	0.63	0.77
29	77.53	Patchouli alcohol	0.23	2.28
30	78.15	Isoeugenol	0.20	0.32
31	84.54	3-(1-propenyl)phenol	1.78	3.49
32	89.34	Benzoic acid	-	3.82
33	98.22	4-Keto- α -ionol	-	2.47
34	121.10	Hexadecanoic acid	12.97	13.71

^{a)} Not detected.

수증기 증류법과 초임계유체 추출법으로 분리한 배초향의 정유성분 조성 비교

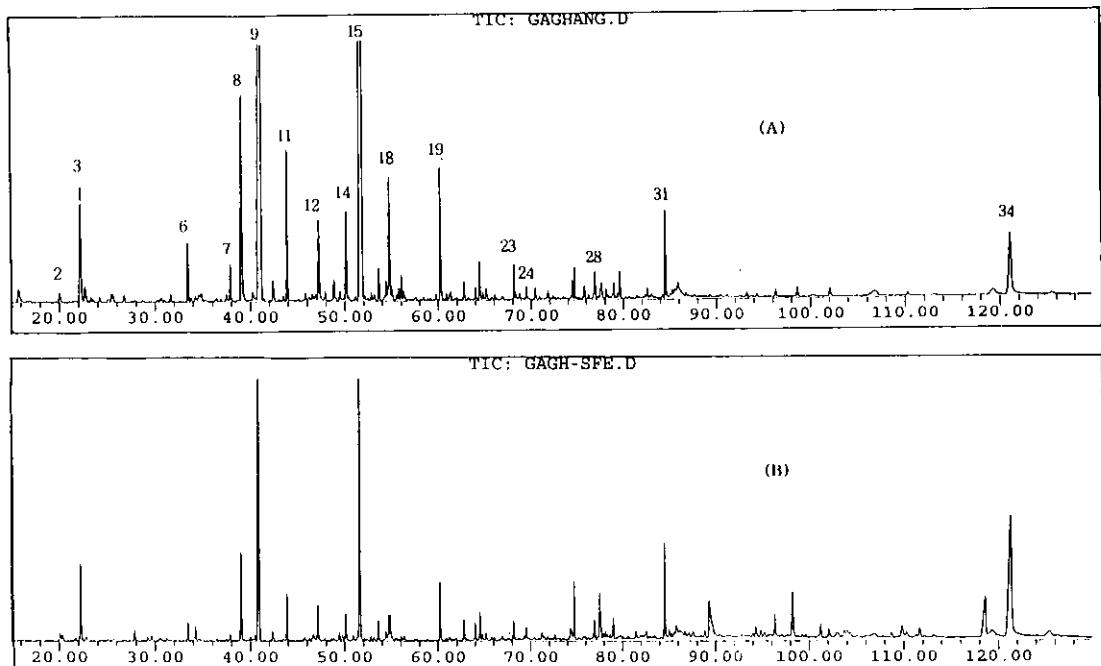


Fig. 2. TIC chromatograms of oils isolated from *Agastsche rugosa* by SDE(A) and SFE(B)

에 의해서 얻어진 추출물의 TIC chromatogram은 그림 2와 같고 이를 GC-MS 및 GC에서 표준품과 비교에 의해 동정된 성분들은 Table 1과 같다. 2 종의 추출물에서 34종의 성분을 동정하였는데 SDE법으로 분리한 정유에서는 methyl chavicol이 GC에서 검출된 전체 peak 면적비의 27.17%를 차지하여 함유비율이 가장 높았고, 이어서 isomenthone(24.63%), hexadecanoic acid(12.97%), menthone(5.54%), limonene(3.39%) 등의 함유비율이 높았다. SFE법에 의해 얻어진 추출물에서는 SDE 법으로 얻어진 정유에서와는 달리 isomenthone이 15.27%로서 함유비율이 가장 높았고 이외에도 methyl chavicol(12.61%), hexadecanoic acid(13.71), limonene(3.20%) 및 menthone(3.00%)의 함유비율이 높았다. 또한 SDE법과 SFE법에 의해 분리된 추출물의 성분 조성의 차이를 보면 hexanal과 geranyl acetone은 SDE법으로 분리한 정유에서만 검출된 반면 benzoic acid와 4-keto- α -ionol은 SFE법에 의한 추출물에서만 검출되었다. 이외에도 1-octenyl acetate, linalool, β -caryophyllene, pulegone, piperitone등은 SDE법으로 분리한 정유

에서 함유비율이 높은 반면 patchouli alcohol과 3-(1-propenylphenol)은 SDE법보다는 SFE법으로 분리한 추출물에서 함유비율이 높았다.

동정된 성분들의 향기특성을 보면 methyl chavicol은 anise-fennel type의 sweet-herbaceous한 향기 특성이 있어 배초향 특유의 향취 형성에 적절적으로 기여할 것으로 판단되며 menthone, isomenthone, anethole 등도 herb, mint등의 향기 특성을 가지고 있어 배초향의 mint취에 기여하는 것으로 판단된다(Arctander, 1969). Linalool의 경우 약한 citrus note와 함께 floral-woody한 향기를 지니고 있고, patchouli alcohol은 patchouli oil의 주성분으로서 약간의 camphoraceous하고 balsamic한 향취를 지니고 있으며, 특히 SFE에 의한 추출물에서 확인된 4-keto- α -ionol은 sweet하면서도 강한 floral-woody향을 지니고 있어 배초향 특유의 향기 발현에 기여할 것으로 판단된다.

결 론

배초향의 지상부를 사용하여 SDE법과 SFE법

으로 정유를 추출, 분리한 다음 GC 및 GC/MS를 이용하여 성분을 동정하고 추출방법별 성분조성을 비교하였다. SDE법에 의한 정유의 수율은 0.49% 이었고, SFE법을 이용하여 얻어진 추출물의 수율은 3.21%로서 SFE법이 SDE법보다 추출 수율이 6배정도 높았다. SDE법으로 분리한 정유에서는 methyl chavicol의 함유비율이 가장 높았으나 SFE법에 의해 얻어진 추출물 중에서는 isomenthone의 함유비율이 가장 높았다. 또한 limonene, menthone, anethole등은 2종의 추출물에서 공동적으로 많이 검출되었으나 linalool, pulegone, piperitone은 SDE 법으로 분리한 정유에서, spathulenol, patchouli alcohol, 3-(1-propenyl)phenol, SFE법으로 분리한 추출물에서 함유비율이 높았다.

참 고 문 헌

- 신재용, 배병철 (1988) 방약합편해설, 성보사: 546
정태현 (1972) 한국식물도감, 교육사, 상권: 536
정보섭, 신민교 (1990) 도해향약(생약)대사전(식물권), 영림사: 839
Ahn, B. and C. B. Yang (1991) Volatile flavor components of Bangah('O. Kuntze) herb. *Kor. J. Food. Sci. Technol.* 23: 582-586.
Arctander, S. (1969) *Perfume and Flavor Chemicals*. Det Hoffensbergske Etablissement. Copenhagen. Denmark
Charles, D. J., J. E. Simon and M. K. Widrlechner (1991) Characterization of essential oil of *Agastache* species. *J. Agric. Food Chem.* 39: 1948-1949.
Han, D. S., Y. C. Kim, S. E. Kim, H. S. Ju and S. J. Byun (1987) Studies on the diterpene constituents of the root of *Agastache rugosa* O. Kuntz. *Kor. J. Pharmacogn.* 18(2): 99-102
Jennings, W. and T. Shibamoto (1980) *Qualitative analysis of flavor and fragrance volatiles by glass capillary gas chromatography*. Academic Press. New York.
Kim, J. B., J. B. Kim, K. J. Cho, Y. S. Hwang and R. D. Park (1999) Isolation, identification, and activity of rosmarinic acid, a potent antioxidant extracted from *Agastache rugosa*. *J. Korean Soc. Agric. Chem. Biotechnol.* 42(3): 267-270.
Lee, H. K., S. B. Byon., S. R. Oh, J. I. Kim, Y. H. Kim and C. O. Lee (1994) Diterpenoids from the roots of *Agastache rugosa* and their cytotoxic activities. *Kor. J. Pharmacogn.* 25(4): 319-327.
Lee, J. C., Y. H. Choi and Y. H. Kim (1994) Essential oil in aerial part of *Agastache rugosa* O. Kuntz. *Korean J. Medicinal Crop Sci.* 2(2): 168-173.
Lee, H. K., S. R. Oh and J. I. Kim (1995) Agastaquinone, a new cytotoxic diterpenoid quinone from *Agastache rugosa*. *J. Nat. prod.* 58(11), 1718-1721.
Lee, E. S., B. T. Ahn, S. G. Lee and H. K. Kim (1999) Isolation of Grb2-Shc domain binding inhibition components from *Agastache rugosa*. *Kor. J. Pharmacogn.* 30(4): 404-408.
Lee, S. W., J. B. Kim., K. S. Kim and M. S. Kim (1999) Changes of growth characteristics rosmarinic acid and essential oil content according to harvest time in *Agastache rugosa* O. Kuntze. *Korean J. Medicinal Crop Sci.* 7(2): 83-88.
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.* 25:446-451.
Wiley/National Bureau Standards(NBS) (1989) *Registry of mass spectral data*. Wiley Science. New York.
Wilson, L. A., N. P. Senechal and M. P. Widrlechner (1992) Headspace analysis of the volatile oils of *Agastache*. *J. Agric. Food Chem.* 40: 1362-1366.