

천궁(*Cnidium officinale*)의 휘발성 향기성분 및 유리기 소거활성

이지혜 · 최향숙 · 정미숙¹ · 이미순*

덕성여자대학교 식품영양학과, ¹덕성여자대학교 교양학부

Volatile Flavor Components and Free Radical Scavenging Activity of *Cnidium officinale*

Ji-Hye Lee, Hyang-Sook Choi, Mi-Sook Chung¹ and Mie-Soon Lee*

Department of Food and Nutrition, Duksung Women's University

¹Department of General Education, Duksung Women's University

This study was performed to develop natural spices and functional foods using Cheongung (*Cnidium officinale*) which is one of the Korean medicinal plants. The volatile flavor patterns of *Cnidium officinale* were detected by electronic nose with 6 metal oxide sensors, and the principal component analysis was carried out. The volatile flavor components of *Cnidium officinale* were isolated by simultaneous steam-distillation extraction with pentane and diethylether (1:1), and essential oils were analyzed by capillary GC and GC/MS. The free radical scavenging activity of ethanol and methanol extracts from *Cnidium officinale* was measured by using 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH) and compared with α -tocopherol as reference. The principal component analysis showed the difference of principal components between fresh and drying samples. Eighty-five volatile flavor components (643.64 ppm) from fresh *Cnidium officinale* were identified and the major components were butyl phthalide, sabinene, neocnidilide. Sixty-four volatile flavor components (218.15 ppm) from hot air dried one were identified and the major components were butyl phthalide, sabinene, 3-N-butyl phthalide. And 73 volatile flavor components (784.15 ppm) from freeze dried one were identified and the major components were butyl phthalide, sabinene, β -selinene. The free radical scavenging activity of methanol cold extract (500 ppm) of freeze dried *Cnidium officinale* was higher than other samples. And methanol and ethanol cold extracts (above 250 ppm) of freeze dried sample were higher than α -tocopherol 25 μ M (22.34%).

Key words: *Cnidium officinale*, volatile flavor, electronic nose, free radical scavenging activity

서 론

천궁(川芎)은 뿌리나 지하부를 이용하는 약용자원식물로서 미나리과(Umbelliferae)에 속하는 여러해살이 숙근초(宿根草)이다⁽¹⁾. 천궁은 중국이 원산지로서 중국, 한국, 일본 등지에서 재배되고 있는데, 우리 나라와 중국에서 재배되는 천궁은 미나리과의 다년생 초본인 토천궁(土川芎, *Ligusticum chanxiong* 또는 *Ligusticum wallichii*)의 근경(根莖)을 기원으로 하고 있으며, 일본에서는 일천궁(日川芎, *Cnidium officinale*)의 근경을 기원으로 한다^(2,3). 천궁에는 정유가 1~2% 함유되어 있으며 그 성분으로는 senkyunolide A~M, ligustilide, butylidene phthalide, cnidilide, neocnidilide, tetramethylpyrazine,

sedanolide 등으로 달콤한 약초향이 나며 셀러리 같은 독특한 향을 지닌다^(3,4). 정유의 주성분인 ligustilide와 butylidene phthalide는 약리작용을 지녔으며 일천궁보다 토천궁에 그 함량이 많고 오래된 천궁일수록 butylidene phthalide 함량이 증가하고 ligustilide는 감소한다^(3,6,7). 또한 천궁의 뿌리는 진경작용, 진정작용, 혈압강하작용, 혈관확장작용, 항균작용, 항진균작용, 그리고 비타민 E 결핍증 치료 등의 약리작용이 있으며 간질과 치통, 구취 증상을 가볍게 하고 피를 맑게 하며 혈압을 낮추고 혈류량을 증가시키는 작용을 하여 두통, 어지럼증, 고혈압, 협심증, 근육마비, 신경통 및 수족냉증 등에 좋은 약으로 이용되고 있다⁽⁴⁾. 한방에서는 예로부터 교애궁귀탕(膠艾芎歸湯), 사물탕(四物湯), 궁귀조혈음(芎歸調血飲) 등에 주요 약재로 배합되어 보혈, 강장, 진정약으로 쓰이고 있으며, 빈혈증, 냉증, 축농증, 월경불순 및 부인병질환 등에도 널리 쓰이고 있다^(3,5).

천궁에 관한 연구로는 천궁 엑스 및 분획의 소염 및 진통 작용에 관한 생약적 연구^(8,9), 식물세포배양에 의한 천궁의 정유 성분 생산 연구⁽¹⁰⁾, 토천궁과 일천궁의 phthalide류 성분

*Corresponding author: Mie-Soon Lee, Department of Food and Nutrition, Duksung Women's University, 419 Ssangmun-Dong, Tobong-Ku, Seoul 132-714, Korea
 Tel: 82-2-901-8373
 Fax: 82-2-901-8372
 E-mail: mslee@duksung.ac.kr

비교⁽¹¹⁾, 천궁의 순환기계 작용 성분의 정량 및 고지방식에 미치는 영향^(12,13), 토천궁과 일천궁의 성분 비교^(14,15), 향기성분 분석^(4,16,17), 천궁을 이용한 침출주 및 약용주의 제조^(18,19), 천궁의 항산화 연구⁽²⁰⁻²²⁾ 등이 국내에서 보고되었으며, 약리 기능이 있는 것으로 알려진 phthalide계 성분의 구조에 대한 연구⁽²³⁻²⁵⁾, 천궁의 phthalide계 성분의 근이완 작용 효과에 관한 연구⁽²⁶⁾, 천궁수침엑스를 장기간 투여한 동물에서의 급성 간염 개선에 관한 연구⁽²⁷⁾, 치사량의 X-선을 조사한 흰쥐에 투여한 천궁엑스의 생명연장 효과에 대한 연구^(28,29) 등이 일본에서 보고된 바 있다.

본 연구에서는 독특한 방향성을 지닌 식용 및 약용식물인 천궁(*Cnidium officinale*)의 가공처리에 의한 휘발성 향기성분의 변화를 전자코(electronic nose) 및 GC/MS를 통해서 분석하여 향신료로서의 이용 가치를 검토하고자 하였다. 또한 방향성을 지닌 향신료 또는 허브식물의 경우 항산화 활성 혹은 항균활성 등의 생리활성을 지니는 경우가 많기 때문에 천궁 추출물에 대한 항산화 활성을 측정하는 기초 실험으로 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl(DPPH)을 이용한 유리기 소거활성을 측정함으로써 천궁의 향신료 및 기능성 식품소재로의 활용 가능성을 조사하였다.

재료 및 방법

실험재료

본 실험에 사용한 천궁(*Cnidium officinale*)은 2000년 9월 경북 영양에서 멸칭 재배(작은 밭고랑을 내고 비닐을 씌워 재배하는 방식)한 것을 구입하여 사용하였다. 신선한 천궁은 수확 직후 수돗물로 흙 등의 오염물을 충분히 씻어내고 증류수로 행군 후 물기를 제거하여 사용하였으며, 열풍건조 천궁은 신선한 천궁을 수확한 후 세절하여 60°C로 7시간 열풍건조한 후 이를 -70°C에 보관하며 사용하였다. 동결건조 천궁은 신선한 천궁을 세절하여 24시간 동결건조하여 -70°C에 보관하며 사용하였다. 실험에 사용한 각 천궁의 수분함량은 상압 건조법으로 3번 반복 측정한 결과 신선 천궁은 71.01%, 열풍건조 시료는 11.68%, 동결건조 시료는 3.14% 이었다.

전자코 시스템의 구성장치

본 실험에 사용된 전자코는 (주)한빛 인스트루먼트(Seoul, Korea)에서 제조한 odor meter ver 2.1로서 센서는 6개의 metal oxide sensor(Figaro Engineering Inc., Japan)를 사용하였다⁽³⁰⁾. 습도가 센서에 미치는 영향을 최소화하기 위해 실리카겔을 넣은 유리관(air filter)을 사용하여 외부로부터 유입되는 공기의 습도를 조절하였으며 시료병(325 mL)의 테프론 마개는 마개의 냄새가 센서에 영향을 주는 것을 막기 위해 향기성분을 흡착하지 않는 향기 분석용 폴리에틸렌필름(PE, Yongjin Co., Korea)을 사용하여 테프론 마개를 포장하여 사용하였다.

전자코 측정

전자코 시스템에 의한 측정 조건은 다음과 같다. 각각의 시료 0.23 g을 사용하였고 30°C에서 3분간 향을 추출하였다. 데이터 측정간격을 나타내는 데이터 수집시간(sampling time)

은 0.5초, 향기 측정시 남아 있는 가스를 방출하고 신선한 공기를 충전하는 충전시간(purging time)은 10초로 하였다. 센서의 안정화를 위한 시간(tuning time)은 600초 이내로, 신선한 공기에 센서를 노출시켰을 때의 분석시간(R_{air} time)은 10초, 센서가 시료 향과 반응시의 분석시간(R_{gas} time)은 120초로 하였다. 센서에 흡착되었을 가능성이 있는 이물질 제거시의 동작 전압은 6V, 정상상태의 동작 전압은 5V로 하였으며 센서의 표면에 흡착된 이물질을 제거하기 위해서 정상상태의 동작전압보다 높은 전압을 가하는 시간(heater cleaning time)은 10초로 하였다. 시료의 채취방법은 향기를 센서 표면까지 펌프하는 dynamic headspace 방법을 취하였으며 이때 시료가 담긴 용기를 수욕 상에서 30°C를 유지하면서 실험하였고 모든 실험은 3회 반복하였다. 센서가 시료향과 반응시의 분석 시간은 전자코로 시료를 측정할 때 전자코의 감응도(sensitivity = R_{gas}/R_{air})가 가장 낮았을 때의 시간으로 정하였다. 시료 측정 후 튜브에 잔류하는 향의 제거를 위해 air pump를 사용하였으며 잔류하는 향의 확인은 전자코로 측정하여 저항값(R_{gas}/R_{air})이 0.99이상 될 때까지 세척하였다.

주성분 분석을 통한 천궁의 휘발성 향기성분 패턴 인식

전자코에 내장된 센서 6개에 의해 각각 감지된 휘발성분에 대한 감응도(sensitivity = R_{gas}/R_{air})값을 입력한 후 Multivariate Statistical Analysis Program(MVSAP)을 이용하여 주성분 분석(principal component analysis)을 실시하고 기여율(proportion), 제 1 주성분값 및 제 2 주성분값을 구하였다⁽³⁰⁾.

수증기 증류 추출법에 의한 천궁의 휘발성 향기성분 추출

신선한 천궁과 열풍건조 천궁은 각각 300 g, 동결건조 천궁은 150 g을 평량하여 증류수 1.2L를 넣은 후 내부 표준물질로 1-dodecanol 2 μ L를 첨가하여 재증류한 diethyl ether와 pentane 혼합용액(1:1, v/v) 125 mL를 추출용매로 사용하여 Likens-Nikerson 동시 연속 수증기증류 추출장치의 개량형인 SDE(Simultaneous Steam Distillation-Extraction) 장치⁽³¹⁾로 상압하에서 2시간 동안 추출하였다. 이때, 효과적인 증류를 위하여 냉각수의 온도를 4°C로 유지하였다. 추출 후 용매 증만 분액하여 무수 Na_2SO_4 를 가하여 4°C에서 하룻밤 동안 방치하여 수분을 제거하였다. 추출액은 Whatman No. 2 여과지로 여과하여 32~35°C 상압하에서 -1°C의 냉각수를 공급하며 회전식 진공 농축기(Eyela Tokyo Rikakikai Co., Ltd., Japan)로 농축한 다음 질소가스로 잔류 용매를 제거한 후 GC 및 GC/MS용 분석 시료로 하였다.

GC 및 GC/MS를 이용한 휘발성 향기성분 분석

수증기 증류 추출법에 의해 얻어진 각각의 정유는 GC 및 GC/MS로 분석하였다. 이때 실험에 사용한 GC는 HP 5890 Series II로 column은 HP-INNOWax(60 m \times 0.32 mm \times 0.52 μ m)를 사용하였고 온도는 60°C에서 4분 유지한 후 3°C/min으로 승온하여 170°C에서 5분 유지한 다음 210°C까지 6°C/min으로 승온하여 40분 동안 유지하였다. Detector는 flame ionization detector(FID)를 사용하였고 detector 및 injector 온도는 250°C로 하였다. 운반 기체는 He로 하였으며 flow rate는 1.7 mL/min으로 하였다. GC/MS는 HP 6890/HP 5973을 사용하

여 GC와 동일한 온도 조건을 하였으며 이온전압은 70 eV였다. 이때 GC/MS에 의해 분리된 각각의 peak성분은 컴퓨터에 내장된 Wiley library를 통하여 확인하였다. 시료의 각 향기성분의 함량을 계산하기 위하여 다음 식에 의해 내부 표준물질(internal standard)과 각 성분의 면적비에 의하여 계산하였다.

$$\text{ppm} = \frac{\text{Area of each compound} \times \text{Amount of internal standard}}{\text{Area of internal standard} \times \text{Amount of sample} / 10^6}$$

천궁의 항산화 물질 추출

신선한 천궁은 -70°C 에 보관된 냉동 천궁을 $0.3 \text{ mm} \times 0.3 \text{ mm} \times 0.3 \text{ mm}$ 정도의 크기로 잘라서 추출에 사용하였으며 열풍건조 및 동결건조 천궁은 -70°C 에 보관된 것을 30 mesh로 분쇄하여 -70°C 에 보관하면서 사용하였다. 신선 및 열풍건조 시료는 10 g, 동결건조 시료는 5 g을 사용하였으며 ethanol과 methanol 용매를 각각 세 종류의 천궁 시료에 대해서 1:10 (w/v)의 비율로 첨가한 후 상온 및 환류추출 하였다.

상온추출은 상온에서 stirrer로 교반하면서 24시간 동안 추출한 후 3,000 rpm으로 20분간 원심분리한 다음 그 상등액을 취하여 Whatman No. 2 여과지로 여과하고 침전물을 다시 취하여 그 침전물에 10배 가량의 용매를 가하여 같은 방법으로 반복하였다. 상온추출 후 그 상등액을 모아서 회전식 진공 농축기로 40°C 의 수욕 상에서 감압 농축한 후 질소 가스로 용매를 완전히 제거하여 항산화 측정용 시료로 사용하였다. 환류 추출은 85°C 로 3시간씩 2회 반복으로 추출하였으며 상온추출과 같은 방법으로 실험하였다.

DPPH를 이용한 천궁 추출물의 유리기 소거활성 측정

천궁 추출물의 유리기 소거활성은 DPPH를 이용한 Yamaguchi 등의 방법⁽³²⁾을 변형하여 측정하였다. 0.1 M Tris-HCl(hydroxymethylaminomethane) buffer(pH 7.4) 950 μL 에 ethanol(HPLC grade)에 녹인 각각의 천궁 추출물 50 μL (최종농도 25, 125, 250, 375, 500 ppm)을 첨가한 다음 ethanol(HPLC grade)에 녹인 0.5 mM DPPH(1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl, Sigma Co., USA) 1 mL(최종농도 250 μM)를 넣고 30초 동안 vortex mixer로 혼합한 후 30분 동안 방치한 다음 UV-VIS Spectrophotometer(HP, USA)로 517 nm에서 흡광도를 측정하였다^(32,33). 대조군은 추출물 대신 에탄올 50 μL 를 넣고 측정하였으며, 비교군으로는 에탄올에 녹인 1.0 mM의 α -tocopherol(Sigma Co., USA) 50 μL (최종농도 25 μM)을 첨가하여 같은 방법으로 측정하였다. 예비실험을 통해서 재현성 있는 결과를 얻을 수 있는 농도인 0.25 mM을 DPPH의 농도로 선정하였고 최 등⁽³³⁾의 방법 및 예비실험을 통해서 방치시간을 30분으로 하였다. 천연 항산화제인 α -tocopherol을 비교군으로 하여 천궁의 상대적인 유리기 소거활성을 측정하였으며 유리기 소거활성은 대조구에 대한 시료구의 흡광도를 백분율로 나타내었다. 모든 실험은 3번 반복하였으며 SAS program⁽³⁴⁾을 이용하여 Duncan's multiple test로 통계처리 하였다.

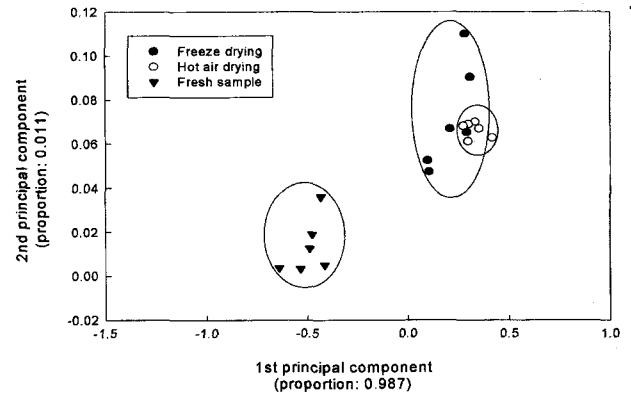


Fig. 1. Principal component analysis of sensitivity by electronic nose from *Cnidium officinale* by different drying method.

결과 및 고찰

전자코를 이용한 천궁의 휘발성 향기성분 패턴 분석

건조 방법에 따른 천궁의 휘발성 향기성분 패턴의 결과는 Fig. 1과 같다. Fig. 1은 6개 센서의 감응값(sensitivity)을 MVSAP(multivariate statistical analysis program)를 이용하여 분석한 것이며, 제 1 주성분값의 누적율이 98.7%를 보이므로 제 2 주성분값에 의한 영향은 거의 없다고 사료된다. 따라서 제 1 주성분값만으로도 비교가 가능하다고 여겨진다. 신선한 천궁의 경우 제 1 주성분값이 - 값을 나타냈으며 열풍건조 및 동결건조 천궁은 + 값을 나타내어 신선한 시료와 건조한 시료간에는 뚜렷한 차이를 보였으나, 열풍건조 시료와 동결건조 시료간에는 커다란 차이를 발견하지 못하였다.

GC 및 GC/MS를 이용한 천궁의 휘발성 향기성분 분석

각 시료의 정유를 GC/MS로 분석한 결과는 Table 1과 같다. 신선한 천궁에서 동정된 성분은 총 85종으로 유기산류 3종, 알데히드류 5종, 알코올류 11종, 에스테르류 5종, 탄화수소류 53종, 케톤류 2종, phthalide류 5종, 기타 1종이었으며, 탄화수소류가 376.21 ppm(52.31%) 함유되어 대부분을 차지하였고, phthalide류 134.05 ppm(22.79%), 알코올류 44.19 ppm(5.12%), 에스테르류 30.80 ppm(9.57%), 알데히드류 26.14 ppm(2.32%), 기타 성분 22.79 ppm(2.02%), 유기산류 7.86 ppm(0.70%), 케톤류 1.60 ppm(0.15%) 순으로 확인되었다. 열풍건조 천궁에서는 유기산류 1종(0.74 ppm, 0.17%), 알데히드류 3종(3.25 ppm, 0.72%), 알코올류 8종(12.65 ppm, 6.02%), 에스테르류 6종(6.43 ppm, 1.44%), 탄화수소류 38종(122.22 ppm, 35.84%), 케톤류 1종(0.17 ppm, 0.04%), phthalide류 5종(69.00 ppm, 31.14%), 기타 2종(3.69 ppm, 5.78%)으로 총 64개의 성분이 확인되었다. 동결건조 천궁에서는 유기산류 8종(81.00 ppm, 5.78%), 알데히드류 4종(15.00 ppm, 1.25%), 알코올류 9종(54.68 ppm, 4.78%), 에스테르류 3종(8.70 ppm, 0.49%), 탄화수소류 41종(383.70 ppm, 41.78%), 케톤류 2종(1.58 ppm, 0.13%), phthalide류 5종(235.98 ppm, 24.95%), 기타 1종(3.50 ppm, 0.25%)으로 총 73종의 성분이 확인되었다.

Table 1. Volatile flavor components of *Cnidium officinale*

Peak No.	Compound	RT ¹⁾	ppm ²⁾		
			Fresh	Hot air drying	Freeze drying
Acids					
3	acetic acid	4.70	4.35	0.74	3.41
32	propionic acid	23.37	0.83	-	0.56
83	palmitic acid	70.98	2.69	-	5.02
96	stearic acid	46.69	-	-	22.44
97	oleic acid	51.03	-	-	29.96
98	myristic acid	58.39	-	-	1.12
99	linoleic acid	59.59	-	-	3.96
100	1,2-benzenedicarboxylic acid	99.34	-	-	14.53
	sub total		7.86	0.74	81.00
Aldehydes					
1	propanal	4.06	1.42	0.25	1.01
7	2-butenal	8.64	2.36	-	1.19
13	<i>trans</i> -2-pentenal	9.11	0.38	-	-
16	2-methyl-2-pentenal	9.99	21.23	2.73	13.81
61	<i>trans, trans</i> -2-4-decadienal	34.15	0.75	0.28	-
92	hexanal	7.82	-	-	1.37
	sub total		26.14	3.25	15.00
Alcohols					
4	ethanol	5.07	0.80	-	0.88
10	3-pentanol	7.97	0.53	-	0.35
34	2-cyclohexene-1-ol	24.55	2.35	0.75	-
39	terpinen-4-ol	26.26	37.11	11.01	49.84
41	1-terpineol	27.05	2.07	0.53	2.73
43	lavandulol	28.81	0.79	0.36	0.88
56	citronellol	32.02	0.54	-	-
65	methyl eugenol	40.06	8.08	-	6.83
67	α -cedrol	43.03	2.76	1.17	2.81
68	palustrol	43.31	2.13	0.30	-
70	eugenol	43.85	1.47	0.74	1.15
88	linalol	23.58	-	1.19	-
95	α -cadinol	43.95	-	-	1.30
	sub total		44.19	12.65	54.68
Esters					
2	ethyl formate	4.24	0.97	0.23	0.99
28	<i>cis</i> -sabinene hydrate	20.54	0.83	0.48	-
94	<i>trans</i> -sabinene hydrate	20.54	-	-	2.48
55	geranyl acetate	31.88	0.98	0.40	-
80	2-propenyl phenoxyacetate	56.78	4.73	3.98	5.23
85	bis (ethyl hexyl)phthalate	99.35	23.30	-	-
86	myrtenyl acetate	18.21	-	0.60	-
91	methyl <i>p-t</i> -butylphenyl acetate	74.49	-	0.74	-
	sub total		30.80	6.43	8.70

신선, 열풍건조, 그리고 동결건조 천궁에서 확인된 휘발성 향기성분을 비교해 볼 때(Table 1) 신선한 시료에서 총 85개 성분이 확인되어 가장 많은 수의 휘발성 향기성분이 확인되었으며 동결건조 시료(73개), 열풍건조 시료(64개) 순이었다. 휘발성 향기성분의 함량은 동결건조 시료가 784.15 ppm으로 가장 높았고, 신선한 시료(643.64 ppm), 열풍건조 시료(218.15 ppm) 순으로 열풍건조 시료가 동결건조 및 신선한 시료에 비해 그 함량이 낮았다(Fig. 2).

각 천궁에서 확인된 휘발성 향기성분 중 탄소수 10개로 구성되어 분자량이 136인 monoterpene hydrocarbon류, 탄소수 15개이며 분자량이 204인 sesquiterpene hydrocarbon과 이들의 유도체인 terpenoid계 화합물이 신선, 동결건조, 열풍건조 시료 순으로 각각 51종, 40종, 44종 확인되었고 함량별로는 동결건조 시료가 622.95 ppm, 신선한 시료는 476.76 ppm, 열풍건조 시료는 169.72 ppm의 terpene계 화합물이 확인되었다. 천궁의 휘발성 향기성분 중에서 terpene계 화합물이 차지하

Table 1. (Continued)

Peak No.	Compound	RT ¹⁾	ppm ²⁾		
			Fresh	Hot air drying	Freeze drying
Hydrocarbons					
6	α -pinene	6.68	35.79	10.39	25.75
8	camphene	7.64	0.42	-	0.39
9	undecane	7.79	0.53	-	-
11	β -pinene	8.64	6.95	2.37	10.83
12	sabinene	8.93	87.80	37.56	87.70
14	δ -3-carene	9.64	0.29	-	0.39
15	myrcene	9.81	40.28	14.22	47.28
17	1-phellandrene	10.10	1.19	0.40	1.79
18	α -terpinene	10.53	4.23	2.09	9.15
19	limonene	11.12	5.33	1.98	7.82
20	β -phellandrene	11.50	9.79	3.72	13.41
21	<i>cis</i> -ocimene	11.98	5.54	1.82	9.54
22	γ -terpinene	12.64	20.5	9.46	34.1
23	<i>p</i> -cymene	13.56	2.70	1.53	6.49
24	tridecane	13.76	2.84	0.66	3.72
25	α -terpinolene	13.98	2.07	1.19	5.12
26	3-methyl tridecane	16.22	0.49	-	-
27	tetradecane	17.50	1.28	0.40	1.76
29	pentadecane	21.44	2.68	0.87	3.05
30	α -copaene	22.10	1.24	0.41	2.60
31	1-tridecane	22.48	0.24	-	-
33	β -cubebene	23.85	3.69	-	0.56
35	α -cedrene	25.35	7.25	4.63	18.17
36	γ -muurolene	25.50	5.70	1.10	8.04
37	β -funebrene	25.62	2.78	0.88	2.42
38	β -elemene	25.88	5.08	2.18	8.14
40	β -caryophyllene	26.42	20.59	4.42	28.46
42	<i>trans</i> - β -farnesene	28.46	33.46	11.10	38.20
44	α -humulene	29.21	3.12	0.89	4.67
45	β -selinene	29.31	68.30	26.55	83.31
46	β -acoradiene	29.48	10.42	3.51	13.97
47	γ -curcumene	29.67	19.39	8.53	32.55
48	<i>d</i> -elemene	29.74	3.61	-	-
49	2-EPI- α -cedrene	29.97	1.39	-	-
50	germacrene D	30.12	0.79	2.58	11.61
51	β -cubebene	30.68	6.63	-	-
52	β -bisabolene	30.99	1.20	0.37	1.08
53	α -selinene	30.86	19.15	-	23.37
54	β -himachalene	31.76	0.72	0.32	1.44
57	<i>trans</i> - γ -bisabolene	32.13	2.58	1.29	1.94
58	<i>d</i> -cadinene	32.31	5.51	2.66	7.27
59	AR-curcumene	32.77	8.69	2.41	9.86
60	α -longipinene	33.37	1.37	-	1.94

는 비율이 각각 동결건조 시료 80.80%, 열풍건조 시료 77.80%, 신선한 시료가 74.07%로 나타나서 모든 시료에서 terpene계 화합물이 천공의 주요한 휘발성 향기성분인 것으로 확인되었다(Table 1). 관능기별로는 monoterpene 및 그 유도체는 동결건조 천공이 259.76 ppm, 51.07 ppm로 가장 높았으며, 신선한 시료가 222.88 ppm, 0.83 ppm이고 열풍건조 시료는 86.73 ppm, 2.38 ppm으로 가장 낮았다. Sesquiterpene 및

그 유도체는 동결건조 시료가 300.71 ppm, 11.41 ppm으로 가장 높았으며, 신선한 시료(238.57 ppm, 14.48 ppm), 열풍건조 시료(74.77 ppm, 5.84 ppm) 순이었다. 세 시료에서 확인된 monoterpene 탄화수소류 중에서 가장 큰 차이를 보이는 성분은 γ -terpinene과 α -pinene, β -pinene 등 이었다. 레몬과는 다른 상쾌한 풀내음의 시큼한 냄새가 나는 물질인 γ -terpinene⁽³⁹⁾은 신선한 시료가 11.81%(20.50 ppm)이고 동결건조

Table 1. (Continued)

Peak No.	Compound	RT ¹⁾	ppm ²⁾		
			Fresh	Hot air drying	Freeze drying
62	cuparenen	34.89	1.03	0.40	1.11
63	cyclodecene	39.62	0.35	-	-
64	caryophyllene oxide	39.80	8.12	2.44	6.15
66	δ-cadinene	41.48	1.97	0.54	-
70	1-tetradecene	43.56	6.50	2.44	7.64
71	cyclopentadecane	44.11	1.14	-	-
72	cadinene	45.51	1.73	-	-
73	1-heptadecene	45.73	3.56	-	-
74	valencene	48.37	1.18	-	-
82	isolongifolene	58.10	0.61	-	-
87	cyclotetradecane	44.11	-	0.37	1.05
90	cyclohexadecane	48.06	-	2.17	-
	sub total		376.21	122.22	383.70
Ketones					
5	2-pentanone	5.86	0.98	0.17	0.97
78	1(3H)-isobenzofuranone	54.26	0.62	-	-
93	β-thujone	20.22	-	-	0.61
	sub total		1.60	0.17	1.58
Phthalides					
75	butyl phthalide	53.56	133.33	68.75	160.17
76	3-butyridene phthalide	53.76	0.72	0.25	75.81
77	neocnidilide	54.26	63.67	33.28	57.25
79	3-N-butyl phthalide	55.53	56.19	34.44	51.82
81	butylidene phthalide	57.53	3.79	2.02	4.07
	sub total		134.05	69.00	235.98
Miscellaneous					
89	L-rose oxide	47.60	-	2.79	-
83	pyrrolocarbazole	74.49	22.79	0.90	3.51
	sub total		22.79	3.69	3.51
	total		643.64	218.15	784.15

¹⁾RT: Retention time.

$$^2) \text{ppm} = \frac{\text{Area of each compound} \times \text{Amount of internal standard}}{\text{Area of internal standard} \times \text{Amount of sample} / 10^6}$$

시료가 2.44%(34.10 ppm)였던 반면, 열풍건조 시료는 2.12% (9.46 ppm)로 낮은 peak area %를 나타내어 γ-terpinene이 신선한 천궁의 특징적인 향기인 산뜻하고 약간 풋풋한 냄새에 기여하는 것으로 보인다.

건조방법이 다른 이들 세 시료에서 확인된 주요 휘발성 향기성분은 butyl phthalide, neocnidilide, 3-N-butyl phthalide, 3-butyridene phthalide의 phthalide류이며, 이들 phthalide류 외에도 sabinene, β-selinene, myrcene, α-pinene, trans-β-farnesene, γ-terpinene, γ-curcumene, α-selinene, AR-curcumene, caryophyllene, β-pinene 등의 terpene류가 각 시료군에서 확인되어서 이들 화합물이 천궁의 특징적인 향기에 기여하는 것으로 생각된다. 총 52종의 휘발성 향기성분이 신선, 열풍건조, 동결건조 천궁에서 공통적으로 확인되었다(Table 1). 특히, phthalide류인 butyl phthalide는 모든 시료에서 가장 높은 peak area %를 차지하는 성분이며 monoterpene인 sabinene이 두 번째로 많이 함유된 성분으로 확인되었다. Butyl phthalide는 셀

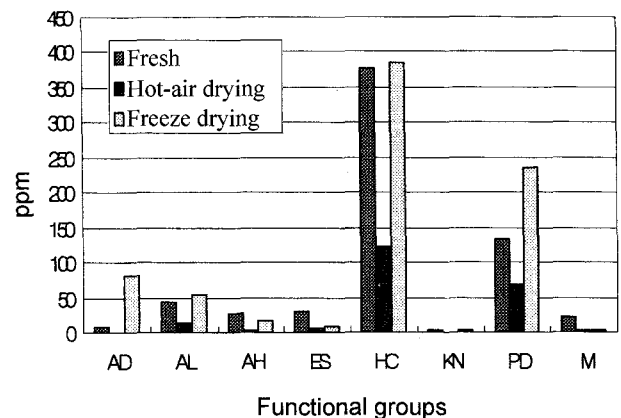


Fig. 2. Relative concentration by functional group in *Cnidium officinale*.

AD: Acids, AL: Alcohols, AH: Aldehydes, ES: Esters, HC: Hydrocarbons, KN: Ketones, PD: Phthalides, M: Miscellaneous.

Table 2. Extraction yield of *Cnidium officinale* by different extraction method

Extraction method		Yield ¹⁾		
		Fresh	Hot air drying	Freeze drying
MeOH	Cold	5.3	5.0	10.2
	Reflux	13.5	16.3	27.2
EtOH	Cold	3.9	4.2	8.9
	Reflux	13	17.7	26.4

¹⁾%(w/w, dry base).

러리의 주요한 정유성분으로 알려져 있으며^(35,36) sabinene은 온후한 향신료 향을 부여하는 성분으로 매운맛과 나무냄새, 그리고 약초 향이 특징적이다⁽³⁵⁾. 신선한 천궁에서만 확인된 성분으로는 undecane, trans-2-pentenal, 3-methyl tridecane, 1-tridecane, d-elemene, 2-EPI- α -cedrene, β -cubebene, citronellol, cyclodecene, cyclopentadecane, cadinene, 1-heptadecene, valecene의 총 13종이며 이중 citronellol은 생강의 주 성분⁽³⁵⁾으로 알려져 있다. 신선한 천궁과 동결건조 시료에서는 확인되고 열풍건조 시료에서 확인되지 않은 성분으로는 ethanol, 2-butenal, camphene, 3-pentanol, propionic acid, β -cubebene, α -selinene, α -longipinene, methyl eugenol, palmitic acid의 총 10종이다. 신선한 천궁에서는 확인되지 않고 열풍건조 및 동결건조 시료에서만 확인된 성분으로는 cyclotetradecane 1종이며, myrtenyl acetate, linalol, L-rose oxide, cyclohexadecane, methyl *p*-*t*-butylphenyl acetate의 총 5종의 성분은 열풍건조 시료에서만 확인되었다. 또한 hexanal, β -thujone, trans-sabinene hydrate, α -cadinol 및 stearic acid, oleic acid, myristic acid, linoleic acid 등의 지방산과 1,2-benzenedicarboxylic acid는 동결건조 천궁에서만 확인되었다. 과일 및 채소의 꽃내 성분인 hexanal과 함께 동결건조 천궁에서만 확인된 성분인 thujone은 독성을 함유한 향기성분으로서 limonene에서 유도되는 물질이다. α -Thujone의 LD₅₀은 α -thujone이 87 mg/kg, β -thujone이 100 mg/kg으로 중독성이 매우 강하며 들연변이 유도작용을 하여 유럽에서는 25% alcohol이하의 주류에 5 mg/kg의 농도로, 일반음료와 식물에서는 0.5 mg/kg 농도로 규제하고 있는데 조 등의 실험 결과에서는 건조 천궁에서 위의 독성 향기성분이 확인되지 않았다⁽³⁷⁾.

각 천궁 시료에 많이 함유되어 있는 성분인 phthalide, selinene, sabinene, limonene은 서양요리에서 향신료로서 유용

하게 이용되고 있는 셀러리(celery, *Apium graveolens*)의 주요 성분으로도 알려져 있다^(35,36). 따라서 천궁은 셀러리와 비슷한 향기성분을 가진 방향식물로서 meat flavor, soup flavor, sauce, seasoning 등에 다양하게 사용 가능하리라 판단된다. 또한 천궁의 주요 향기성분인 γ -terpinene, sabinene, terpinen-4-ol은 미나리과에 속하는 채소로 셀러드 및 식품 조리 재료로 유용하게 이용되는 당근의 주요 향기성분으로 알려져 있다⁽³⁵⁾. 천궁의 주요 향기성분인 phthalide와 terpene류는 달콤한 약초 향을 지니므로 천궁 및 천궁의 정유는 식품 향료로서의 활용가치도 크리라 판단된다.

DPPH를 이용한 천궁추출물의 율리기 소거활성

예비실험에서 추출수율이 높았던 유기용매 ethanol 및 methanol로 건조법이 다른 천궁의 항산화 물질을 상온 및 환류 추출하였다(Table 2). 상온추출에서는 methanol로 추출한 경우 ethanol보다 수율이 높았으며, 두 가지 용매에서 환류추출의 수율이 상온추출보다 높게 나타났다. 시료별로는 동결건조 천궁의 수율이 다른 시료보다 높게 나타났다. 추출 수율은 천연 추출물의 항산화성이 높게 인정된다 하더라도 추출수율이 낮을 경우 경제성이 없기 때문에 산업적인 활용 측면에서 중요하게 고려되어야 할 부분이다.

상온 및 환류 추출한 천궁추출물의 율리기 소거활성은 Table 3-5와 같다. 동결건조 천궁의 경우 ethanol 및 methanol 상온 추출물 250 ppm 이상의 농도에서 α -tocopherol 최종농도 25 μ M(22.34%)보다 유의적으로 높은 율리기 소거활성을 나타내었다(Table 3). Table 4에 나타난 바와 같이 동결건조 천궁의 ethanol 환류 추출물 500 ppm은 34.71%의 DPPH 감소효과를 보여 α -tocopherol 최종농도 25 μ M보다 유의적으로 높게 율리기를 소거하였으며 methanol 환류 추출물 500 ppm은 20.66%로 α -tocopherol 최종농도 25 μ M과 비슷하게 나타났다. 상온추출과 환류추출을 비교한 결과, Table 5에서 보는 바와 같이 상온 추출물이 환류 추출물에 비해 율리기 소거활성이 높았다. 동결건조 천궁의 상온 methanol 추출물 500 ppm이 49.79%로 율리기 소거활성이 가장 높았으며, 동결건조 천궁의 ethanol 상온 추출물 500 ppm이 41.84%로, 또한 동결건조 천궁의 ethanol 환류 추출물 500 ppm이 34.71%로 α -tocopherol 최종농도 25 μ M보다 유의적으로 높았다. 130종의 한약재 열수추출물의 전자공여능을 측정된 결과에 의하면 천궁열수추출물이 37%의 전자공여능을 지닌 것으로 나타났다⁽²⁰⁾, 국내산 생약재 28종의 methylen chloride 추출물의

Table 3. Free radical scavenging activity of cold extracts from *Cnidium officinale*

(%)

Final Conc. (ppm)	Fresh		Hot air drying		Freeze drying		α -Tocopherol ¹⁾ 25 μ M
	MeOH	EtOH	MeOH	EtOH	MeOH	EtOH	
25	0.51 \pm 0.31 ^a	3.89 \pm 0.58 ^c	3.19 \pm 0.64 ^c	1.70 \pm 0.20 ^e	5.77 \pm 0.60 ^d	3.89 \pm 0.58 ^c	22.34 \pm 0.34 ^b
125	1.67 \pm 0.53 ^b	5.93 \pm 0.76 ^c	7.47 \pm 1.42 ^d	5.11 \pm 0.70 ^e	12.75 \pm 0.52 ^e	7.97 \pm 0.59 ^d	22.34 \pm 0.34 ^f
250	2.43 \pm 0.06 ^b	13.84 \pm 0.56 ^d	10.85 \pm 3.61 ^c	13.14 \pm 0.24 ^{cd}	32.09 \pm 0.25 ^g	25.09 \pm 0.3 ^f	22.34 \pm 0.34 ^e
375	8.26 \pm 1.56 ^b	16.39 \pm 0.67 ^c	15.19 \pm 4.92 ^c	17.50 \pm 4.93 ^c	38.82 \pm 1.78 ^f	31.32 \pm 1.30 ^e	22.34 \pm 0.34 ^d
500	17.49 \pm 3.93 ^b	21.87 \pm 1.17 ^b	19.84 \pm 0.79 ^b	21.98 \pm 2.95 ^b	49.79 \pm 5.58 ^d	41.84 \pm 3.81 ^c	22.34 \pm 0.34 ^b

¹⁾ α -Tocopherol (final concentration 25 μ M)=22.34 \pm 0.34.

Each value is the Mean \pm SD of 3 replicate assays.

Each scores within rows with different superscripts are significantly different by Duncan's multiple test (p<0.05).

Table 4. Free radical scavenging activity of reflux extracts from *Cnidium officinale*

(%)

Final Conc. (ppm)	Fresh		Hot air drying		Freeze drying	
	MeOH	EtOH	MeOH	EtOH	MeOH	EtOH
250	6.61 ± 2.04 ^b	9.66 ± 1.50 ^{cd}	9.04 ± 4.55 ^c	0 ^a	12.38 ± 1.28 ^{de}	0 ^a
500	12.06 ± 1.35 ^{de}	13.87 ± 1.68 ^e	14.16 ± 1.77 ^e	17.32 ± 0.27 ^f	20.66 ± 1.75 ^e	34.71 ± 1.74 ^h

α-Tocopherol (final concentration 25 μM)=22.34±0.34^g

Each value is the Mean±SD of 3 replicate assays.

Each scores with different superscripts are significantly different by Duncan's multiple test (p<0.05).

Table 5. Free radical scavenging activity of extracts (final conc. = 500 ppm) from *Cnidium officinale*

(%)

	Fresh		Hot air drying		Freeze drying	
	MeOH	EtOH	MeOH	EtOH	MeOH	EtOH
Cold	17.49 ± 3.93 ^{cde}	21.87 ± 1.17 ^{def}	19.84 ± 0.79 ^{def}	21.98 ± 2.95 ^{ef}	49.79 ± 5.58 ⁱ	41.84 ± 3.81 ^h
Reflux	12.06 ± 1.35 ^b	13.87 ± 1.68 ^{bc}	14.16 ± 1.77 ^{bc}	17.32 ± 0.27 ^{cd}	20.66 ± 1.75 ^{def}	34.71 ± 1.74 ^g

α-Tocopherol (final concentration 25 μM)=22.34±0.34^f

Each value is the Mean±SD of 3 replicate assays.

Each scores with different superscripts are significantly different by Duncan's multiple test (p<0.05).

과산화물가를 측정하여 얻은 항산화 정도(AI; Antioxidative Index)에서 천궁추출물이 α-tocopherol 200 ppm과 비슷한 항산화도를 보였다⁽²¹⁾. 또한 40종의 다류소재 식물을 대상으로 총 페놀성 물질, Se, β-carotene, α-tocopherol, vitamin C를 분석한 결과 천궁의 총 페놀화합물은 100 g당 0.6 g, α-tocopherol 5.08 mg, vitamin C 8.25 mg이 검출되었으며, Se과 β-carotene은 검출되지 않았다⁽²²⁾.

추출방법 및 추출용매를 달리하여 DPPH를 이용한 유리기 소거활성을 측정한 결과, 천궁이 유리기 소거능이 있는 것으로 사료된다. 이와 같은 결과는 여러 가지 측면에서 생각할 수 있는데, 첫째, 천궁 자체에 들어 있는 항산화 비타민을 비롯한 각종 항산화 물질에 의한 것일 수 있다. 그러나 Su 등⁽³⁸⁾은 195종의 생약에 대해 항산화성을 조사한 결과 이들 생약 중 tocopherol을 함유하고 있지 않은 생약에서 강한 항산화 물질이 포함되어 있음을 보고하여 생약제의 항산화 활성이 단순히 tocopherol에 의한 것이 아님을 보고한바 있다. 둘째, 천궁의 정유성분이 항산화성을 지닐 수 있을 것이다. 최⁽³³⁾ 및 송⁽³⁹⁾이 정유성분의 항산화 활성을 조사한 결과에 따르면 terpene계 성분 중 γ-terpinene, citronellal 등이 항산화 활성이 높은 것으로 나타났다. 따라서 GC/MS를 통해 확인한 것처럼 천궁에 상당량 함유된 γ-terpinene 등의 정유성분에 의해서 천궁이 유리기 소거활성을 지닐 수도 있을 것으로 사료된다.

요 약

건조방법이 다른 신선, 열풍건조, 동결건조 천궁(*Cnidium officinale*)을 대상으로 전자코를 이용한 휘발성 향기성분 패턴 분석 및 GC/MS를 이용한 휘발성 향기성분 분석을 실시하고, 메탄올 및 에탄올을 용매로 하여 상온 및 환류 추출로 얻어진 추출물의 유리기 소거활성을 DPPH를 이용하여 측정하였다.

건조방법이 다른 천궁의 휘발성 향기 패턴을 전자코로 분석한 결과 주성분 분석에서 제1 주성분값에 의해서 신선한

천궁과 건조시료간에 판별이 가능하였다. GC/MS에 의한 휘발성 향기성분 분석 결과 신선한 천궁이 총 85종의 성분으로 가장 많은 성분이 확인되었으며 열풍건조 시료가 64종, 동결건조 시료가 73종으로 신선, 동결건조, 열풍건조 시료순으로 확인 성분의 수가 많았던 반면, 총 휘발성 향기성분의 함량은 동결건조 시료가 784.15 ppm으로 가장 높았고, 신선한 시료가 643.64 ppm, 열풍건조 시료가 218.15 ppm으로 열풍건조 시료의 휘발성 향기성분 함량이 다른 시료에 비해 낮았다. 천궁의 주요한 휘발성 향기성분인 탄화수소류 및 phthalide류의 함량도 동결건조(383.70 ppm, 235.98 ppm), 신선(376.21 ppm, 134.05 ppm), 열풍건조(122.22 ppm, 69.00 ppm) 시료 순으로 확인되었다. 각 처리군에서 butyl phthalide, neocnidilide, 3-n-butyl phthalide 등의 phthalide류 및 sabinene, β-selinene, myrcene, α-pinene, trans-β-farnesens, γ-terpinen 등의 terpene류가 천궁의 주요한 휘발성 향기성분으로 확인되었으며 이들 향기성분은 서양요리에 쓰이는 셀러리의 주요 향기성분과도 유사하였다.

천궁 추출물의 유리기 소거활성을 DPPH를 이용하여 측정한 결과, 동결건조 천궁의 methanol 상온추출물 500 ppm이 49.79%로 가장 높은 유리기 소거활성을 보였으며, 동결건조 시료의 ethanol과 methanol 상온 추출물은 250 ppm 이상의 농도에서 25 μM농도의 α-tocopherol보다 유의적으로 높은 유리기 소거활성을 지니는 것으로 나타났다. 환류 추출의 경우는 상온추출물보다 유리기 소거활성이 낮았으며 동결건조 천궁의 ethanol 환류 추출물 500 ppm은 34.71%의 유리기소거활성을 보였다.

감사의 글

본 연구는 1999년도 산림청의 연구비 지원에 의하여 수행된 것이며 이에 감사를 드립니다. 또한 전자코 분석에 도움을 주신 서울여자대학교 노봉수 교수님께도 감사를 드립니다.

문 헌

1. Lee, C.B. Korean Dictionary of Plant, p. 583. Hyangmunsa, Seoul (1985)
2. Toh, C.A. Cytotaxonomic studies on the *Umbelliferae* plants; Cytological study and fertility of pollen in *Umbelliferae*. Korean J. Pharmacog. 2(1): 29-34 (1971)
3. Choi, K.J. Pharmacology, pp. 170-171. Dongmyongsa, Seoul (1994)
4. 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. Korean Society Tobacco Sci. 16: 20-25 (1994)
5. Heo, J. Dongibokam, Namsandang, Seoul (1986)
6. Kobatashi, M. and Mitsushashi, H. Studies on the constituents of Umbellifere plants. XVII. Structures of the three new *ligutilide* derivatives from *Ligusticum wallichii*. Chem. Pharm. Bull. 35: 4789-4792 (1987)
7. Choi, C.H., Kim, H.C. and Kim, M.B. The change of contents of the flavor components of *Cnidium officinale* by the storage conditions, Abstracts of the 61th annual meeting, Korean J. Food Sci. Technol. (1998)
8. Kobatashi, M., Fujita, M. and Mitsushashi, H. Components of *Cnidium officinale* Makino: Occurrence of pregnenolone, coniferyl ferulate and hydroxyphthalides. Chem. Pharm. Bull. 32: 3770-3773 (1984)
9. Cho, S.K., Kang, O.I. and Kim, C.J. Antiinflammatory and analgesic activities of the extracts and fractions of *Cnidii Rhizoma*. Korean J. Pharmacog. 27(3): 282-287 (1996)
10. Shin, S.W. and Park, B.M. The production of essential oils by tissue culture of *Cnidium officinale*. Yakhak Hoeji 38: 179-183 (1994)
11. Lee, S.Y., Kim, M.J., Yim, D.S., Chi, H.J. and Kim, H.S. Phthalide content of *Cnidium rhizome*. Korean J. Pharmacog. 21(1): 69-73 (1990)
12. Sung, T.S., Son, G.M. and Bae, M.J. Effect of *Cnidii rhizoma* water extracted solution on contents in plasma, liver, and adipose and fecal steroids of fatted rats induced by high dietary. Korean J. Food Nutr. 7(2): 100-107 (1994)
13. Sung, T.S., Son, G.M. and Bae, M.J. Effect of *Cnidium rhizoma* boiling extract solution on enzyme and hormone of plasma, and liver in the fatted rats induced by high fat dietary. Korean J. Food Nutr. 7(2): 108-113 (1994)
14. Hwang, J.B. and Yang, M.O. Comparison of chemical components of *Ligustium chuanxiong Hort* and *Cnidium officinale Makino*. Analytical Sci. 11(1): 54-62 (1998)
15. Hwang, J.B., Yang, M.O. and Shin, H.K. Survey for amino acid of medicinal herbs. Korean J. Food Sci. Technol. 30(1): 35-41 (1998)
16. Choi, C.H., Kim, H.C. and Kim, M.B. The comparison of essential oils from *Cnidium officinale* by polar and nonpolar column. Abstracts of the 63th annual convention. Korean J. Food Sci. Technol. (1999)
17. Kim, S.K., Kim, Y.H., Kang, D.K., Chung, S.H., Lee, S.P. and Lee, S.C. Essential oil content and composition of aromatic constituents leaf of *saururus*, *Angelica dahurica* and *Cnidium officinale*. Korean J. Medicinal Crop Sci. 6(4): 299-304 (1998)
18. Min, Y.K. and Jeong, H.S. Manufacture of some korean medicinal herb liquors by soaking. Korean J. Food Sci. Technol. 27(2): 210-215 (1995)
19. Min, Y.K., Jeong, H.S. and Cho, J.G. Distillation and quality characteristics of medicinal herbs wines. J. Korean Agri. Chem. Biotechnol. 39(5): 368-373 (1996)
20. Nam, S.H. and Kang, M.Y. Screening of antioxidative activity of hot-water extracts from medicinal plants. J. Korean Soc. Agric. Chem. Biotechnol. 43(2): 141-147 (2000)
21. Kim, H.K., Kim, Y.E., Do, J.R., Lee, Y.C. and Lee, B.Y. Antioxidative activity and physiological activity of some Korean medicinal plants. Korean J. Food Sci. Technol. 27(1): 80-85 (1995)
22. Kim, M.H., Kim, M.C., Park, J.S., Park, E.J. and Lee, J.O. Determination of antioxidants contents in various plants used as tea materials. Korean J. Food Sci. Technol. 31(2): 273-279 (1999)
23. Yamagishi, T. and Kaneshima, H. Constituents of *Cnidium officinale* Makino. Structure of senkyunolide and gas chromatography mass spectrometry of the related phthalides. *Yakugaku Zasshi* 97(3): 237-243 (1977)
24. Kano, Y., Yuhara, I., Yanagisawa, W., Sakurai, T., Konoshima, M. and Saito, K. Ligustilidol from *Cnidium rhizoma*. *Shoyakugaku Zasshi* 39: 88-89 (1985)
25. Bohrmann, H., Stahl, E. and Mitsushashi, H. Studies of the constituents of Umelliferae plants XIII. Chromatographic studies on the constituents of *Cnidium officinale* Makino. Chem. Pharm. Bull. 15: 1606-1608 (1967)
26. Ozaki, Y., Sekita, S. and Harada, M. Centrally acting muscle relaxant effect of phthalides obtained from *Cnidium officinale* Makino. *Yakugaku Zasshi* 109(6): 402-406 (1989)
27. Haginiwa, J. and Harada, M. Pharmacological studies on crude drugs. IX. Pharmacological studies on the tonic crude drugs. *Yakugaku Zasshi* 86: 231-235 (1966)
28. Ohta, S., Fukugawa, M. and Shinoda, M. Studies on chemical protectors against radiation. XXIII. Radioprotective activities of ferulic acid and its related compounds. *Yakugaku Zasshi* 104: 793-797 (1984)
29. Ohta, S., Sakurai, N., Sato, Y., Inoue, T. and Shinoda, M. Studies on chemical protectors against radiation. XXX. Radioprotective substances of *Cnidii rhizoma*. *Yakugaku Zasshi* 110: 746-754 (1990)
30. Yang, Y.M., Noh, B.S. and Hong, H.K. Prediction of freshness for milk by the portable electronic nose. Food Engineering Progress 3(1): 45-50 (1999)
31. Scultz, T.H., Flath, R.A., Mon, T.R., Egging, S.B. and Teranishi, R. Isolation of volatile components from a model system. J. Agric. Food Chem. 25: 446 (1977)
32. Yamaguchi, T., Takaumra, H., Matoba, T. and Terae, J. HPLC method for evaluation of the free radical-scavenging activity of foods by using 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl. Biosci. Biotech. Biochem. 62: 1201 (1998)
33. Choi, H.S., Song, H.S., Ukeda, H. and Sawamura, M. Radical-scavenging activities of citrus essential oils and their components: Detection using 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl. J. Agric. Food Chem. 48: 4156-4161 (2000)
34. SAS Institute, Inc. SAS User's Guide. Statistical Analysis System Institute, Cary, NC, USA (1992)
35. Arctander, S. Perfume and Flavor Chemicals. Montclair. New York, USA (1969)
36. Thomas S.C. Li. Medicinal plants; culture, utilization and phytopharmacology, Technomic publishing company Lancaster, PA, USA (2000)
37. Jo, J.O., Kim, S.M. and Kim, K.S. Analysis of asarone, coumarin and thujone in medicinal plants used in brewing a Korean traditional folk wine. J. Korean Soc. Agric. Chem. Biotechnol. 42(3): 210-217 (1999)
38. Su, J. D., Osawa, T. and Namiki, M. Screening for antioxidative activity of crude drugs. Agric. Biol. Chem. 50(1): 199 (1986)
39. Song, H.S. Studies on aroma and functional properties of citrus essential oils. Ph.D. dissertation, Ehime Univ. of Monobe, Monobe, Japan (2000)

(2001년 9월 19일 접수)