

순수 로즈마리 정유제품의 생산국별 향기성분과 항산화 활력

우진호 · 목민균 · 한고운 · 이상용 · 박권우*

고려대학교 생명공학부

Aroma Components and Antioxidant Activities of Pure Rosemary Essential Oil Goods Produced in Different Countries

Jin Ho Woo, Min Gyun Mok, Koh Woon Han, Sang Yong Lee, and Kuen Woo Park*

Division of Biotechnology Science, Korea University, Seoul 136-713, Korea

Abstract. Thirty-one units of pure rosemary essential oil (EO) in domestic and foreign distribution markets were collected. Aromatic components of these samples were analyzed and antioxidant activity was measured. As the result, major aromatic components were identified such as α -pinene, camphene, β -pinene, 1.8-cineole, verbenone and borneol. Major components of rosemary EO were different according to countries. Essential oil from France had good quality. Essential oil cultivated and extracted in South Korea had more content than the collected essential oil in components of α -pinene and camphene. Only 16% of the total 31 unit samples satisfied the content of 9 ingredients presented by ISO. The quality of EDA was shown as 4.8-96.0%, remarkable differences per specimen. A total of 31 units, only 13% of EO showed more than 60% antioxidant activity. Difference of antioxidant activity did not correspond with specific component. Essential oil from Swiss had high antioxidant activity.

Additional key words: aromatherapy, camphene, EDA (electron donation ability), pinene

서 언

로즈마리는 꿀풀과에 속하는 상록성 식물로 지중해 연안이 원산지이며, 주요 생산국은 프랑스, 스페인, 튀니지, 모로코로 연간 300톤의 정유가 생산된다(Shrinivas, 2008). 주요 구성 성분은 pinenes, camphor, camphene, limonene, cineole, borneol, linalool, terpineol, bornyl acetate 등(Park, 2007)으로, 간기능 활성화, 알레르기성 비염, 저혈압, 근육통, 두통, 피로해소 등의 효과(Kim 등, 2002)가 있는 것으로 알려져 있다. 또한, 강력한 항산화 효과(Uchiyanna 등, 1968)가 증명되어 현재 육제품의 산화억제(Djenane 등, 2003), 김치의 발효억제(Moon 등, 1995) 등 각종 식품의 천연보존제로서 이용하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다. 이처럼 이용범위가 확대되고 있는 것에 비해 유통되고 있는 정유의 성분 함량에 대한 규제와 감독은 시행되고 있지 않으며, 기준조차 마련되어 있지 않은 실정이다. 그러나 로즈마리는 한국인이 가장 선호하는 허브(Park, 2007)로서 대체의학의 한 분

야인 향기치료(아로마테라피)에서 스트레스 해소, 기분안정 등과 같은 정신적 치료에 많이 사용되고 있다.

따라서 본 연구에서는 국내외에서 유통되고 있는 로즈마리 정유를 수집하여 성분분석과 항산화활력을 알아봄으로써 유통 로즈마리 정유의 국가간 품질차이를 규명하여 소비자의 선택 및 연구응용의 기초자료를 제공하고 천연식품보존제로의 이용가능성을 규명하고자 실시하였다.

재료 및 방법

시험재료

순수한 100% 로즈마리 정유를 2008년 3월부터 6월까지 한국, 일본, 중국, 유럽에서 수집한 정유 30점과 국내(제주도 소재 제주허브동산)에서 재배 생산한 정유 1점 등 총 31점을 공시 분석 재료로 사용했다. 국가별로는 호주산 5점, 프랑스산 7점, 모로코산 3점, 튀니지산 2점, 남아프리카, 독일, 헝가리, 스페인, 스위스, 영국, 미국 각 1점 그리고 원산지 미표기 6점이었다(Fig. 1). 유효 유통기간내의 정유제품을 사용하였다.

*Corresponding author: kuenwp@korea.ac.kr

※ Received ***** 20**; Accepted ***** 20**.

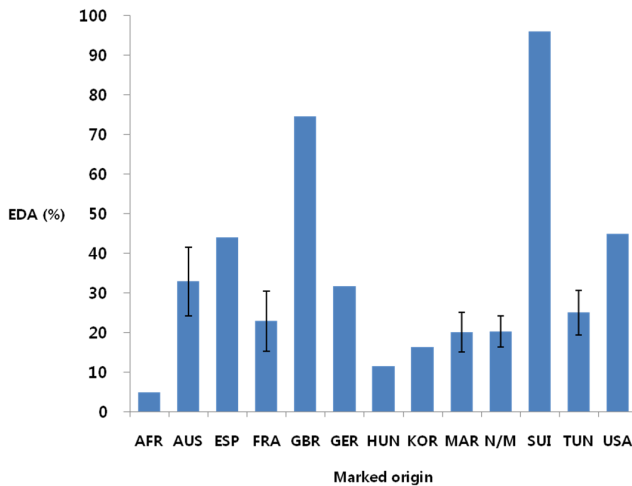


Fig. 1. Electron donating ability (EDA) content of marked origin in rosemary oils. AFR: South Africa n=1, AUS: Australia n=5, ESP: Spain n=1, FRA: France n=7, GBR: United Kingdom n=1, GER: Germany n=1, HUN: Hungary n=1, KOR: Cultivated in Korea n=1, MAR: Morocco n=3, N/M: Not marked origin n=6, SUI: Swiss n=1, TUN: Tunisia n=2, USA: United States of America n=1. Vertical bars represent means \pm standard deviation.

성분측정

국내외에서 수집한 로즈마리 정유의 방향성분과 함량을 조사하기 위한 gas chromatography(GC)는 Agilent 6890N (Agilent, USA)를 사용하였으며, mass selective detector(MSD)는 Agilent 5975MSD(Agilent USA)를 각각 사용하였다.

Column은 Agilent DB-5MS capillary column을 사용하였으며, inlet mode는 splitless mode로 flow gas는 helium gas를 사용하였다(Baek, 2006).

세부 분석조건은 Table 1과 같으며 측정 시 시료는 용매 ethyl ether에 10:1의 비율로 희석한 후 auto sampler를 사용하여 sample당 1 μ L씩 3반복 주입하였다.

정확한 물질 동정을 위해 표준물질 α -pinene, 1,8-cineole, borneol(Sigma Chemical Co. USA)을 시료와 동일하게 처리하여 측정된 후 retention time과 문헌을 비교하였고, NIST mass spectral library version 2.0(2005) program을 이용하여 측정된 mass spectral data와 mass spectral search program을 통해 시료와 시료 반복간의 유의성을 분석하였다.

동정된 로즈마리 정유의 성분은 ISO(International Standardization Organization, 2009)에 명시한 성분기준에 따라 품질을 평가하였다.

DPPH 라디칼 소거 항산화 활력

Blios(1958)의 방법에 준하여 4×10^{-4} M의 농도로 수용성 물질 1,1-diphenyl-2-picryl hydrazyl(DPPH, Sigma Chemical Co. USA)을 메탄올에 녹여 시료의 반응액과 대조구로 사용하

Table 1. GC/MSD condition for lavender pure essential oil analysis.

GC/MSD control information	
Oven	
Initial temp.	50 $^{\circ}$ C
Initial time	0 min
Maximum temp.	325 $^{\circ}$ C
Final temp.	250 $^{\circ}$ C
Run time	35 min
Inlet	
Mode	Splitless
Initial temp.	200 $^{\circ}$ C
Pressure	16.90 psi
Total flow	34.5 mL \cdot min $^{-1}$
Carrier gas	Helium
Column	
Type	Capillary
Model name (number)	Agilent DB-5MS (122-5532)
Size	30.0 m \times 250 μ m \times 0.25 μ m
Detector (MSD)	
Acquisition mode	Scan
Resulting EM voltage	1776.5

였다. 정유의 라디칼소거능 측정을 위해 시료 0.2mL과 반응액으로 조제된 DPPH용액 2.8mL을 시험관혼합기에 10초간 혼합 후 상온에서 10분 반응시켜 microplate spectrophotometer (Bio-Tek Powerwave XS)로 흡광도를 517nm파장에서 측정하였다. 측정된 흡광도를 전자공여능(EDA: Electron donating ability)으로 표시하기 위해 아래와 같은 식을 이용하였다(KSCS, 2004).

$$EDA(\%) = (1 - A/B) \times 100$$

A : Absorbance of EO sample

B : Absorbance of 4×10^{-4} M DPPH

통계분석

시험의 변수 분석은 SAS program version 9.2(SAS Institute Inc., Cary, NC, USA, 2007)을 이용하여 Duncan의 다중검정에 의하여 처리하였다. 처리반복은 독립적으로 3회 이상 실시하여 반복간 오차를 최소화하였다.

결과 및 고찰

주요 유효성분

ISO의 기준 주요성분별로 함량의 분석치를 비교한 바,

ISO에서 제시한 9가지 성분의 기준함량을 만족시키는 제품은 31점 중 5점에 불과했다(Table 2). 이는 국내외에서 구입하는 로즈마리 정유의 16%만이 ISO규격품임을 의미한다.

로즈마리의 성분 중 α -pinene은 미국산 정유 1점에서 동정되지 않았으며, 호주산 제품 1점과 영국산 제품에서 각각 0.9, 1.1%로 현저히 낮은 함량을 나타냈다. 그 외 모든 로즈마리 정유의 α -pinene함량은 9-26% 수준으로 ISO 기준 성분함량을 모두 충족하였으며, 프랑스산 정유 1점(26.3%)과

국내에서 재배하여 추출한 정유(25.7%)에서 높은 α -pinene 함량이 동정 되었다(Table 2). 이는 사계절이 뚜렷한 국내 기후가 로즈마리의 생육환경에 영향을 주어 유효성분 중 pinene 함량을 높인 것으로 판단되었다. α -pinene은 식물계에 가장 풍부한 terpenoid로서 방충, 항균, 생체활성에 기여하는 물질로 알려져 있으며, 감기, 감염 등의 바이러스성 질환과 신진대사촉진, 혈액순환 및 지혈 등에 효능이 보고된 바 있다(Park, 2008). 따라서 국내에서 재배된 로즈마리 정

Table 2. Major aroma components(%) in the ISO standard of domestic and foreign rosemary essential oils.

ISO (Min.-Max., %)	9-26	2.5-13	2-9	1-4.5	17-55	0.1-2.5	1-3.5	1-4.5	0-2.5			
Brand initial	Marked origin	α -pi. ^a	Cam. ^b	β -pi. ^c	Myr. ^d	1.8-ci. ^e	Bornyl. ^f	α -ter. ^g	Bor. ^h	Ver. ⁱ	S ^j	EDA (%)
HE	South Africa	12.57	6.18c	7.22	1.84	32.49	1.42	4.58a	4.34	0.14	9	4.84
J	Australia	10.86	5.16	7.90	1.96	26.07	-	1.08	10.65b	-	7	30.21
P	Australia	12.83	7.23b	7.12	2.24	24.09	3.27bc	5.30a	7.94	-	8	66.09bc
HM	Australia	19.81b ^x	3.78	5.80	1.45	38.68b	1.34	0.26	6.44	-	7	13.71
S	Australia	0.91	5.83	9.74bc	2.62c	34.20bc	2.58c	0.38	11.13ab	-	6	24.14
HI	Australia	12.21	4.89	7.08	2.44c	35.40bc	2.05	0.08	9.41bc	-	7	29.89
H	France	26.25a	4.82	9.86bc	-	39.24b	1.22	-	3.83	-	6	28.24
ET	France	11.88	6.13c	9.25c	2.12	31.31c	2.56c	3.13	5.22	-	8	5.99
SS	France	10.32	5.85	8.38	1.81	36.03bc	2.78c	-	10.98b	-	7	4.02
WP	France	11.27	6.04	8.96	2.37	29.21	2.77	-	8.84c	-	7	16.75
T	France	16.80bc	8.47a	1.32	5.92a	20.88	0.69	3.05	6.18	5.34a	8	51.97c
PT	France	9.45	5.29	7.65	-	32.94c	0.59	4.05bc	6.31	0.59	8	18.97
AF	France	14.16c	6.16	6.21	1.52	29.61	2.16	4.19b	6.20	0.65	9	17.32
FK	Germany	11.64	2.96	5.10	1.09	25.11	4.69b	0.07	16.26a	-	7	31.61
U	Hungary	9.83	5.01	7.62	1.59	29.10	1.11	3.86c	7.69	0.33	9	11.41
JJ	Korea	25.73a	8.52a	4.69	3.14bc	23.65	2.59	1.80	5.76	2.97b	9	16.34
AR	- ^z	12.63	6.73bc	5.06	1.79	23.09	6.63a	-	8.83c	0.10	8	76.52b
M	-	11.71	6.14c	7.18	1.97	32.57	0.00	0.16	8.71c	1.49c	7	0.49
PC	-	11.66	5.22	6.24	2.10	36.95bc	0.97	5.00a	4.70	-	8	2.96
Etc	-	12.74	5.71	5.90	2.01	35.21bc	0.78	3.31	5.76	0.33	9	3.12
PW	-	8.46	2.53	3.79	1.37	57.23a	0.94	1.74	2.62	-	7	29.31
W	-	10.78	0.63	1.54	1.07	65.46a	-	3.67c	-	-	5	9.20
I	Morocco	11.39	5.29	8.09	2.34c	26.77	2.68c	0.27	11.10ab	-	7	9.69
FP	Morocco	9.98	5.56	5.62	2.00	24.88	0.93	0.12	11.96ab	0.62	8	9.03
AG	Morocco	10.41	5.37	12.06a	-	26.29	2.13	0.23	11.10ab	0.33	7	41.46
SF	Spain	14.25c	8.16a	3.67	3.69b	21.71	1.94	0.07	9.70bc	2.99b	8	43.92
E	Swiss	10.28	5.89	6.53	2.05	24.20	-	0.14	0.61	0.30	6	95.98a
C	Tunisia	10.98	5.43	10.56b	-	24.61	3.69bc	0.12	12.24	-	6	41.95
EX	Tunisia	11.17	5.49	8.97	2.40c	27.65	3.27bc	0.37	10.09	-	7	7.96
B	UK	1.14	5.80	8.52	2.03	25.50	4.47b	0.29	14.35	-	6	74.47bc
A	USA	- ^y	5.49	7.36	2.79c	36.11bc	1.95	0.22	12.34	-	6	44.83

^zNo indication of origin.

^yNo detection.

^xMean separation by Duncan's multiple range test at $p < 0.05$.

^a α -pinene, ^bCamphene, ^c β -pinene, ^dMyrcene, ^e1.8-cineole, ^fBornyl acetate, ^g α -terpineol, ^hBorneol, ⁱVerbenone, ^jSufficient component count for ISO (9 means fully contained ISO standard).

유의 높은 α -pinene은 의학적 이용이 기대된다.

국내에서 재배하여 추출된 정유에서는 camphene의 함량도 다른 정유에 비하여 높게 나타났는데, 이는 재배지역인 제주도의 기온의 교차가 적은 해양성 기후에 따른 성분합성의 상이한 특성으로 판단되었다.

Camphene은 스페인산, β -pinene은 튀니지산, 1.8-cineole은 원산지 미표기 정유에서, camphor는 스페인 원산과 독일 원산, borneol은 독일 원산에서 함량이 높은 것으로 평가되었다.

로즈마리의 성분 중 borneol은 독일 원산 정유 1점이 ISO 기준 4.5%보다 3.5배 이상 높은 16.3%의 함량을 함유하고 있었다(Table 2). 이는 담즙을 촉진하는 물질로 일정량 섭취 시 적당량의 담즙분비를 촉진하여 체내의 콜레스테롤 수치를 낮추고 소화를 촉진(Frankel 등, 1996)하는데 기여하는 것으로 알려져 있어, 독일 제품이 이런 효능에 따라 많이 적용할 수 있을 것으로 기대되었다.

1.8-cineole은 수집된 모든 정유에서 18.8-65.5%로 ISO기준에 모두 충족하였다. 원산지 미표기 2점의 정유에서 각각 65.5, 57.2%의 높은 1.8-cineole 함량을 보였다.

로즈마리에 함유한 verbenone은 호주 원산의 모든 정유에 함유되어 있지 않았으며, 프랑스산 정유 1점이 5.3%로 ISO기준에 비해 2배 가량 많은 함량을 나타냈다. Terpene류 중 페르몬의 일종인 verbenone성분을 많이 함유하고 있는 로즈마리 정유는 해충을 유인하여 나무를 보호하는 보호제(William 등, 1980)로의 이용도 가능할 것으로 본다.

이는 실제 로즈마리 정유를 아로마테라피에 이용 시 성분차이로 인한 충분한 효과를 볼 수 없다는 것을 의미한다. 그러나 Woo 등(2010)은 라벤더 정유의 경우에 ISO규정성분에 충족하는 정유제품이 한 점도 없다고 보고한 바 있다. 따라서 제품의 수입이나 병·의원에서 아로마테라피 적용제품의 품질이 매우 중요한 것을 알 수 있으며, 이런 결과는 국내에서 처음 보고되고 있다. 로즈마리 정유의 1.8-cineole의 경우 ISO기준 함량 차이가 같은 지역원산임에도 불구하고 차이가 나는 것은 재배지역(Kubeczka와 Formacek, 2002), 재배시기에 따른 계절적인 영향으로 판단된다.

결과적으로 로즈마리 정유의 원산지별, 시료별 주요 유효성분에 따른 품질은 성분별로 차이가 있고, ISO규정에 충족하는 제품 비율이 16%로 낮은 것이 확인되었다. 그러므로 정유의 이용성격과 목적에 따라 성분을 고려한 선택이 이뤄져야 할 것으로 판단되었으며, 무엇보다 정유의 재배지역, 추출시기 및 유효성분의 함량에 대한 정확한 이력 표시가 이뤄져서 유통되어야 이용자의 피해를 줄이고 아로마테라피 적용 등에 효과를 증대시킬 수 있다고 판단된다.

항산화 활력

수집된 로즈마리 정유 31점의 항산화 활력을 측정된 결과, 시료별로 4.8-96.0%의 현저한 차이를 보였다. 남아프리카 원산의 정유에서 4.8%로 가장 낮은 항산화 활력을 보였으며, 스위스 원산의 정유가 96.0%의 높은 항산화 활력을 보였고 다음이 74.5%로 영국원산 제품이였다(Table 2). 대체로 남아프리카의 경우, 열대, 아열대 기후로 인한 다양한 정유의 합성과 집적이 낮은 반면에 스위스는 밤낮의 온도차이가 커서 정유성분의 집적이 잘 이루어진 결과로 추측된다(Park, 2007). 성분분석 결과와 비교해볼 때 특정 성분에 따른 항산화 활력은 일치하지 않았으며, 다양한 물질에 의한 항산화 활력이 나타나는 것으로 추측되었다.

Ryu 등(2007)의 연구에서 로즈마리 추출물은 61.3%의 전자공여능(EDA)을 나타내어 우수한 항산화 활력을 인정하였다. 이 결과와 비슷하거나 그 이상의 항산화 활력을 보인 정유는 호주 원산 정유(66.1%) 1점, 영국 원산 정유(74.5%) 1점, 스위스 원산 정유(96.0%) 1점과 원산지 미표기 정유(76.5%) 1점으로 총 4점으로 전체 31점 중 13%에 불과했었다(Fig. 1).

Yoon과 Kim(2007)의 polyphenol 함량과 항산화 활력의 관계 실험결과를 볼 때 polyphenol의 함량과 항산화 활력 사이에 상관관계가 있음을 밝혔으며, 오렌지의 항산화 활력을 66.1%로 제시하였다. 이는 호주 원산 정유와 수치상으로는 같은 값이나, 오렌지 poly-phenol 추출물보다 정제된 로즈마리 정유의 항산화 활력이 낮은 것으로 해석되었다. 또한, 항산화 활력의 차이는 항산화물의 농도, 추출방법과 추출용매에 따라 다를 수 있다(Lee와 Yoon, 1993). 정유 추출 온도에 따라 항산화력과 성분함량의 차이(Ibanez 등, 2003)가 있기 때문에 정유의 천연항산화제로서 이용을 위해서 정유 추출 시 항산화 성분을 잃지 않는 방법에 대한 체계적 연구와 유통기간동안 활성물질의 휘발과 변화를 극소화시킬 수 있는 방법을 모색하는 것이 필요할 것으로 보였다. 그 래야만이 항산화력이 높은 정유를 골라서 식품의 보존제로의 이용이 가능하리라 믿기 때문이다. 앞으로는 음료, 기타 가공식품에서 정유의 사용을 통한 저장력 증진연구를 많이 실시하여야 국내 허브정유 산업의 발전이 구축될 수 있다고 판단된다. 또한, 본 연구에서 유효 유통기간 내 제품을 수집하여 실험하였으나 저장기간중의 성분변화가 있을 것을 대비해서 생산년월일이 유사한 제품을 선택하여 추후 비교 분석할 필요가 있다고 본다.

초 록

국내외에서 유통되고 있는 로즈마리 정유 31점을 수집하여

GC통한 유효성분분석과 항산화 활력시험을 실시하였다. 주요 성분은 α -pinene, camphene, β -pinene, 1,8-cineol, verbenone 및 borneol 등이 동정되었다. 주요성분에 따라 생산국별로 함량의 차이가 나타났으며, 프랑스 원산 정유의 품질이 우수하였고, 국내에서 재배하여 추출한 정유가 α -pinene과 camphene의 함량이 높았다. ISO가 제시한 9가지 성분의 함량을 충족하는 제품은 총 31점 중 5점(16%)으로 낮았다. 전자공여능(EDA)은 4.8-96.0%로 현저한 차이를 보였으며, 60%이상의 항산화능 활력을 갖는 정유는 13%였다. 특정 성분 함량에 따른 항산화 활력정도의 차이는 일치하지 않았으며, 스위스 원산의 정유에서 가장 높은 항산화 활력을 보였다.

추가 주요어 : 아로마테라피, 캄펜, 전자공여능, 피넨

인용문헌

- Baek, J.P. 2006. Effect of plant organs, harvest periods, and collected regions on the essential oil components of *Lindera obtusiloba* Bl. Ph.D Diss., Korea Univ., Korea.
- Blios, M.S. 1958. Antioxidant determinations by the use of stable free radical. *Nature* 181:1199-1200.
- Djenane, D., A.S. Escalante, J.A. Beltran, and P. Roncales. 2003. The shelf-life of beef steak treated with DL-lactic acid and antioxidants and stored under modified atmospheres. *J. Food Microbiol.* 20:1-7.
- Frankel, E.N., S.W. Huang, R. Aeschbach, and E. Prior. 1996. Antioxidant activity of a rosemary extract and its constituents, carnosic acid, carnosol, and rosmarinic acid, in bulk oil and oil-in-water emulsion. *J. Agric. Food Chem.* 44:131-135.
- Ibanez, E., A. Kubatova, F.J. Senorans, S. Cavero, G. Reglero, and S.B. Hawthorne. 2003. Subcritical water extraction of antioxidant compounds from rosemary plants. *J. Agric. Food Chem.* 51:375-382.
- International Organization for Standardization (ISO), 2009. ISO 1342:2000- Oil of rosemary (*Rosemarinus officinalis* L.). ISO website. <http://www.iso.org>.
- Kim, J.C., M.A. Park, and M.J. Kim. 2002. Aromatherapy in primary care. *J. Kor. Acad. Farm Medi.* 23:417-429.
- Korean Society of Crop Science (KSCS). 2004. Analysis and evaluation of the useful component of crop. Hanlimwon. Suwon, Korea.
- Kubeczka, K.H. and V. Formacek. 2002. Essential oils analysis by capillary gas chromatography and carbon-13 NMR spectroscopy. John Wiley & Sons, Ltd. Second Edition. England.
- Lee, Y.C. and J.H. Yoon. 1993. Antioxidative effects of volatile oil and oleoresin extracted from rosemary, sage, clove and nutmeg. *J. Kor. Food Sci.* 25:351-354.
- Moon, K.D., J.A. Byun, S.J. Kim, and D.S. Han. 1995. Screening of natural preservatives to inhibit *Kimchi* fermentation. *J. Kor. Food Sci. Technol.* 27:257-263.
- Park, K.W. 2007. Herb & Aromatherapy. Sunjinmunhwasa. Seoul. Korea.
- Park, H.K. 2008. Antimicrobial activities of the essential oils of *Rosemarinus officinalis*, *Melaleuca altemifolis* and *Lavendula angustifolia*. Thesis for the degree of master. Kyungnam University. Masan, Korea.
- Ryu, H.Y., K.H. Bae, E.J. Kum, S.J. Park, B.H. Lee, and H.Y. Sohn. 2007. Evaluation for the antimicrobial, antioxidant and antithrombosis activity of natural spices for fresh-cut yam. *J. Life Sci.* 17:652-657.
- Shrinivas, P.K. 2008. Market research data on essential oils and absolutes used in fragrance and flavor industry by in business. India. Goarticles Publishing.
- Uchiyama, M., Y. Suzuki, and K. Fukuzawa. 1968. Biochemical studies of physiological function of tocopheronolactone. *Yakugaku Zasshi.* 88:678-683.
- William, D.B., P.E. Tilden, K.Q. Lindahl, D.L. Wood, and P.A. Rauch. 1980. Effects of verbenone and trans-verbenol on the response of *Dendroctonus brevicomis* to natural and synthetic attractant in the field. *J. Chem. Ecology* 6:997-1013.
- Woo, J.H., M.G. Mok, and K.W. Park. 2010. Aroma components and antioxidant activities of pure lavender essential oil goods in different produced countries. *Kor. J. Hort. Sci. Technol.* 28:138-143.
- Yoon, K.E. and A.N. Kim. 2007. Total poly-phenol compounds and antioxidant activity in horticultural crops. *J. Kor. Soc. People, Plant and Envir.* 10:74-83.