

## 우산나물 정유의 테르펜 화합물 분석 및 수확 연도에 따른 Sesquiterpene 화합물 변화 조사

†최 향 숙

경인여자대학교 식품영양과

### Analysis of the Terpenoids from *Syneilesis palmata* Essential Oil and the Variation of the Sesquiterpene Compounds by Harvest Year

†Hyang-Sook Choi

Dept. of Food Nutrition, Kyungin Women's College, Incheon 407-740, Korea

#### Abstract

This study was investigated the chemical composition from *Syneilesis palmata* essential oil and the tendency of variation of the sesquiterpene compounds according to the harvesting time. The essential oils obtained by hydro distillation from the aerial parts of *Syneilesis palmata* were analyzed by GC and GC-MS. Ninety-eight compounds consisting of 9 aliphatic hydrocarbons, 17 sesquiterpene hydrocarbons, 11 aliphatic aldehydes, 1 terpene aldehyde, 8 aliphatic alcohols, 4 monoterpene alcohols, 16 sesquiterpene alcohols, 3 diterpene alcohols, 6 ketones, 11 esters, 8 oxides and epoxides, 3 acids and 1 miscellaneous one were identified from the oil. Spathulenol (22.33%) was the most abundant compound, followed by  $\beta$ -caryophyllene (6.23%), germacrene D (5.57%), longipinane (4.10%), and epiglobulol (3.65%). The volatile composition of *Syneilesis palmata* was characterized by higher contents of sesquiterpene compounds, especially sesquiterpene alcohols. The total content of 13 sesquiterpene compounds was decreased significantly from 2010 to 2012.  $\alpha$ -Caryophyllene,  $\beta$ -bisabolene, elemol, germacrene D,  $\beta$ -zingiberene, longipinane, and  $\beta$ -caryophyllene alcohol contents decreased, while  $\beta$ -bisabolol content increased during 3 years. The ecological responses to recent climate change may be influenced in the chemical components of natural plant terpenoids.

Key words: *Syneilesis palmata*, essential oil composition, sesquiterpene compound, spathulenol, harvesting time

#### 서 론

국화과 식물은 우리 식생활에서 중요한 비중을 차지하는데, 식용 외에 꽃의 색이 아름답고 오랜 기간 꽃이 피므로 관상용으로도 많이 이용되어 왔다. 취나물, 썸바귀, 쑥, 쑥갓 등 다양한 국화과 식물들은 식용으로 사용되어 오고 있고, 감국, 구절초, 쑥, 썸바귀 등 다수의 국화과 식물들은 한방 및 민간에서 약용으로 이용되고 있다. 최근에는 국민의 건강에 대한 관심이 많아져 노화와 질병 예방 효과가 있는 기능성 천연 식물의 수요가 확산되고 있다. 따라서 예로부터 약용 소재로 이

용되던 재배종 및 야생 국화과 식물을 소재로 한 차, 음료 등을 개발하여 응용하는 사례가 늘어나고 있다. 국화과(Compositae) 식물에는 *Artemisia*속, *Aster*속, *Chrysanthemum*속, *Eupatorium*속, *Helianthus*속, *Inula*속, *Ixeris*속, *Lactuca*속, *Senecio*속, *Syneilesis*속, *Taraxacum*속 및 *Youngia*속이 많이 알려져 있다. 국화과 식물에 관한 연구는 다수 수행되었으나 주로 *Artemisia*속(Jang 등 2005; Park 등 2009), *Aster*속(Toshihiro 등 1998; Sakai 등 1999), *Chrysanthemum*속(Alvarez-Castellanos 등 2000; Shunying 등 2005) 및 *Ixeris*속(Lee 등 2008; Lee 2011)에 관한 연구이다. 식물자원의 탐색과 보전은 21세기 국가 발전과 국제 경쟁

† Corresponding author: Hyang-Sook Choi, Dept. of Food Nutrition, Kyungin Women's University, Incheon 407-740, Korea. Tel: +82-32-540-0272, Fax: +82-32-540-0275, E-mail: hschoi@kic.ac.kr

력 향상의 중요한 기반이 되고 있다. 식물 자원 그 자체는 바로 생물 산업의 원천 소재로서 장래의 인류 생존과 직결되어 있는 점은 잘 알려진 바이다. 이에 식물자원 주권 확보와 국가 산업 경쟁력을 확보하기 위하여 자국의 식물자원에 대한 성분 규명 및 품질 지표 확립에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 특히 고유종의 경우, 대부분 희귀 및 멸종 위기 식물로서 합리적 보존 방안 도출 및 그들의 화학적 정보에 대한 체계적인 시스템을 구축하는 데에 많은 노력을 기울이고 있다.

식물의 화학적 성분은 채취 지역 및 시기, 식용 부위 등에 영향을 받는다. 또한 최근 지구온난화의 시대에 도래함으로써 각국의 고유 식물자원의 분포 및 화학성분에 많은 변화가 나타나고 있다. 세계 각국은 산업화의 활동이 왕성해지면서 환경오염의 범위는 확대되어 지구온난화나 성층권 오존층 파괴가 지구환경의 장래를 좌우하는 문제로 세계의 관심이 모아지고 있다. 지구의 기후 변화로 인하여 각 나라의 고유한 식물자원은 수년이 지나면 자생하는 분포지역이나 그 식물의 고유한 화학조성 및 생리활성을 부여하는 terpenoids의 함량 및 조성에 변화를 맞게 될 것은 자명한 사실이다. 자생식물이 산업 발전, 인구 증가, 기후 온난화 및 무분별한 개발로 인하여 급격히 감소하고 있어 국가 차원의 생물자원 확보 및 지속적인 활용을 위해 화학성분에 대한 data base의 구축이 필요하다.

우산나물은 국화과(Compositae) 우산나물속(*Syneilesis*속)에 속하는 다년생 식물로 우리나라 남부, 중부, 북부지방의 깊은 산지 그늘에서 자란다. 세계적으로 몇 종이 알려져 있으며, 주로 아시아 동부와 남부에 분포하는데, 우리나라에는 2종이 있다(Kim 2009). 식물체의 높이는 70~120 cm이며, 생김새가 우산과 비슷하여 우산나물이라고 한다. 꽃은 흰색이며 열매는 8~10월에 익는다. 어린잎은 나물로 먹으며, 민간에서 뿌리를 달여서 타박상 등의 치료제로 사용한다(Kim 2009). 우산나물에 관해 Kwon 등(2004)은 우산나물 메탄올 추출물이 아스피린보다 1.5배 높은 thrombin 저해를 보인다고 보고하였고, Lee 등(2005)은 우산나물에서 분리한 sesquiterpene류의 항암 효과에 대해 보고한 바 있다. 이 외에 우산나물의 일반성분 분석, 총 폴리페놀 및 총 플라보노이드 함량 연구(Lee 등 2009b), 우산나물 추출물의 항산화 연구(Lee 등 2009a)가 있으나, 우산나물의 휘발성 향기성분에 관한 연구는 전무한 실정이다. 국화과 식물의 테르펜 화합물들이 면역 증강, 노화 억제, 항산화 활성이 있는 것으로 알려지면서 최근 건강기능식품 소재로 주목을 받고 있으므로 이들의 화학적 성분 분석 연구는 필요한 시점이다. 국화과 채소는 우리 국민의 식생활에 주요 부분을 차지하는 미각채소로서, 이에 대한 화학적 성분 등에 대한 체계화된 과학적인 연구는 국민 건강 향상에 크게 도움이 될 것이다. 따라서 본 연구에서는 국화과 식물인 우산

나물의 정유를 추출한 후 그 화학적 조성을 동정함으로써 새로운 식품소재를 발굴하여 식품산업 부분에 활용시 품질 지표 자료를 제공하고자 한다. 나아가 유효성분의 대표적인 성분인 sesquiterpene 계열 화합물을 중심으로 최근 3년간의 정량적 변화 추이를 분석하는 것이 목적이다.

## 재료 및 방법

### 1. 재료 및 시약

본 실험에 사용한 우산나물(*Syneilesis palmata* (Thunb.) Maxim.)은 경상북도 포항시에 위치한 기청산 식물원에서 제공된 2010~2103년 10월에 수확된 자생 식물로서, 식물학적 확인을 거친 후 사용하였다. 수확된 시료는 통풍이 잘 되는 그늘에서 7일간 자연 건조시킨 후 사용하였다. 추출된 정유의 구성성분을 동정하기 위해 내부표준물질로 1-heptanol 및 methyl myristate (Waco Pure Chemical Industries, Osaka, Japan)를 사용하였고, gas chromatography(GC) 및 mass spectrometry(MS)에 사용한 표준물질은 Aldrich Chemical Co.(WI, USA), Sigma Chemical Co.(MO, USA), PolyScience Co.(IL, USA), AccuStandard Inc.(CT, USA), Theta Co.(PA, USA), Wako Pure Chemical Industries (Osaka, Japan), Bolak Co., Ltd.(Osan, Korea) 및 French-Korean Aromatics(Youngin, Korea)의 제품을 사용하였다.

### 2. 정유 성분 추출

본 연구에서는 정유 성분 추출시에 유기용매에 의한 오염을 방지하기 위해 hydro distillation extraction(HDE) 방법을 사용하였다(Gomez & Witte 2001). 음건한 시료를 4시간 동안 Clevenger-type apparatus(Hanil Lab Tech Ltd., Seoul, Korea)를 사용하여 추출한 후 정유부분을 분리하여 24시간 동안 무수 황산나트륨을 이용하여 건조시켰다. 밀봉한 정유를 GC 및 MS 분석 시까지  $-25^{\circ}\text{C}$ 에 보관하였다.

### 3. GC 및 GC-MS

Agilent 6890N gas chromatograph(GC), DB-5(30 m  $\times$  0.25 mm i. d., film thickness 0.25  $\mu\text{m}$ ) fused-silica capillary column(J & W Scientific Inc., Folsom CA, USA) 및 flame ionization detector를 사용하였다. 컬럼온도는  $70^{\circ}\text{C}$ 에서 2분간 유지한 후  $230^{\circ}\text{C}$ 까지 분당  $2^{\circ}\text{C}$ 씩 승온하였고,  $230^{\circ}\text{C}$ 에서 20분 유지하였다. 주입구 및 검출기의 온도는  $250^{\circ}\text{C}$ 로 하였고, 정유 1  $\mu\text{l}$ 를 주입하였으며, 질소를 carrier gas로 사용하여 분당 1 ml의 유속을 유지하였다. Linear velocity는 22 cm/sec, split ratio는 50:1로 하였다.

GC-MS 분석에 사용된 GC 종류 및 기기분석 조건은 위와 동일하였고, MS는 JMS-600W MS(JEOL Ltd. Tokyo, Japan)을

사용하였다. 각 정유성분의 linear retention indices(RI)를 구하기 위해 *n*-alkanes( $C_7$ - $C_{29}$ )을 사용하였다.

#### 4. 정유 성분 동정

개개의 정유 성분 확인을 위해 우선 *n*-alkanes( $C_7$ - $C_{29}$ )을 이용한 RI를 구하였다. JEOL mass spectrometer에 연결된 Wiley library and NIST Mass Spectral Search Program(ChemSW Inc., NIST Database)의 데이터 시스템에 있는 기준물질과의 mass spectra를 비교하였고, 또한 표준물질과의 co-injection을 통한 물질 동정을 병행하였다. 기기분석은 3회 실시하였고, 내부 표준물질을 이용하여 weight percent(Choi 2005)를 구하여 평균값으로 결과를 제시하였다.

#### 5. 통계분석

통계분석은 SPSS를 이용하여 통계 처리하였으며, Duncan's multiple range test로 시료간의 유의성을 검증하였다( $p < 0.05$ ).

### 결과 및 고찰

#### 1. 우산나물의 정유 성분 분석

우산나물의 테르펜 화합물을 분석하기 위하여 HDE 방법으로 정유를 추출한 후 GC 및 GC-MS를 사용하여 성분을 분석하였다. 확인된 성분은 GC 분석에 사용된 DB-5 컬럼에서 용출되어 나오는 화합물의 순서로 Table 1에 제시하였다. 우산나물에서는 총 98종(96.46%)의 성분이 확인되었고, spathulenol의 함량이 22.33%로 가장 높았으며,  $\beta$ -caryophyllene(6.23%), germacrene D(5.57%), longipinane(4.10%) 및 epiglobulol(3.65%) 순이었다. 정유에서 확인된 성분을 관능기 별로 분류한 결과는 Table 2에 제시하였다. 탄화수소류 26종(29.77% w/w), 알데히드류 12종(4.33%), 알코올류 31종(44.72%), 케톤류 6종(7.01%), 에스테르류 11종(4.98%), 옥사이드류 및 에폭사이드류 8종(3.26%), 유기산류 3종(2.08%) 및 기타 1종(0.31%)이었다.

우산나물 정유 성분 중 알코올류의 함량이 가장 많았으며, 이 중에서도 sesquiterpene 알코올류의 함량이 37.12%로 우세하였다. 이것은 spathulenol의 높은 함량에 기인하는 것으로, spathulenol( $C_{15}H_{24}O$ )은 유칼립투스 정유에서 확인된 이래 다양한 식물의 정유 성분으로 보고되고 있으며, 향료산업에서 이용되고 있다. Spathulenol은 국화과의 *Artemisia*속 식물에서 주로 보고되었는데, earthy-aromatic note 및 bitter herbal flavor로 기술되는 향기 특성을 지니는 화합물이다(Arctander 1969). 또한 건조된 나무 향을 지니는 식품 외에도 약품, 치약, 비누, 화장품 및 세제 등의 생활용품의 향을 내기 위해 이용되고 있다(Mendes 등 2008). Ziaei 등(2011)은 *Salvia mirzayanii*에서 분리해 낸 spathulenol이 면역조절 기능이 있으며, 림프

구의 증식을 억제하는 것으로 보고하였다. Raja 등(2011)은 *Canthium dicocum*의 에탄올 추출물이 항염증, 항산화, 항균 및 면역조절 기능이 있음을 확인하고, 이러한 생리적 활성을 나타내는 물질이 spathulenol, caryophyllene oxide와 같은 sesquiterpenoid임을 보고하였다. 우산나물 정유에는 sesquiterpene 알코올류 외에도 sesquiterpene 탄화수소류의 함량이 높은 것으로 분석되었으며, 전반적으로 우산나물 정유의 약 60%가 sesquiterpene 계열의 화합물로 확인되었다.

Spathulenol 다음으로  $\beta$ -caryophyllene( $C_{15}H_{24}$ )의 함량이 높게 보여졌다.  $\beta$ -Caryophyllene은 bicyclic sesquiterpene으로 방향성 식물, citrus 및 클로브 정유에 다량 함유되어 있다. 식품 및 음료 산업에서 널리 쓰이고 있으며, 식품 외에도 비누, 세제, 화장품 향료산업에서 널리 쓰인다. 향기 특성은 비교적 강한데 woody-spicy 및 dry-tenacious odor로 묘사된다. 이 성분은 검은 후추의 향 및 추잉검의 향기를 위해 향료산업에서 이용된다. Amiel 등(2012)은  $\beta$ -caryophyllene이 항염증 및 항균작용이 있으며, 종양세포주에서 강력한 억제 효과를 보임을 보고하였다.

Germacrene D( $C_{15}H_{24}$ )는 우산나물 정유에 5.57%(w/w) 함유된 것으로 확인되었다. 이 성분은 항균작용을 지니는 것으로 알려져 있으며, A, B, C, D 및 E가 보고되고 있는데, germacrene A와 D가 가장 많이 존재하는 것으로 알려져 있다. Setzer(2008)은 germacrene D가 식물체에서 수많은 sesquiterpenoid 화합물의 골격을 제공하는 생합성 전구체임을 규명하였다. 또한 *Beilschmiedia*종, *Cedrela*종, *Croton*종 및 *Piper*종은 정유의 80% 이상이 germacrene D임을 보고하였다. Bülow & König (2000)은 germacrene D가 산소 축매하에서 고리화 반응을 일으켜 cadinane, muurolane 및 amorphane으로 전환됨을 규명하였다.

Longipinane은 *Cyperus rotundus* L.을 수증기 증류하여 얻은 정유에서 확인되었는데, cyperene, caryophyllene oxide와 더불어 이 식물이 향균, 항산화, 항염증 등의 생리적 효과를 나타내는데 기여한다(Ghannadi 등 2012). 우산나물 정유에서는 이 성분이 4.1%(w/w) 함유된 것으로 확인되었다.

방향성 식물의 휘발성 성분은 주로 테르펜 화합물에 기인하며, 지방족 탄화수소류는 일반적으로 식물의 향기에 대한 기여도는 낮은 것으로 알려져 있다. 지방족 탄화수소류는 카르보닐기를 함유하는 화합물에 비하여 향기의 강도 및 용해도도 낮으므로 향료로서의 활용도는 적다고 볼 수 있다. 탄소수가 적은 불포화 탄화수소류 중에는 특유의 향기를 지니는 성분도 있으나, 고급의 지방족 탄화수소, 특히 포화 탄화수소류는 휘발성이 적고 향기에 대한 기여도도 낮다(Heath HB 1986). 정유는 식물체를 수증기 증류하여 추출한 지용성 물질로, 주성분은 isoprene( $C_5H_8$ )의 중합체인 테르펜류와 그 유도

**Table 1. Essential oil composition of *Syneilesis palmata* (Thunb.) Maxim**

No.	Compound	Retention index (DB-5)	% (w/w)
1	Myrtenol	202	0.78
2	<i>trans</i> -3(10)-Caren-2-ol	1225	0.10
3	( <i>E,E</i> )-2,4-Decadienal	1319	0.18
4	Terpinyl acetate	1353	1.04
5	( <i>E</i> )-2-Undecenal	1367	0.10
6	Undecanol	1371	0.12
7	Copaene	1378	0.32
8	$\alpha$ -Bourbonene	1386	0.26
9	Isobornyl propionate	1391	0.28
10	$\beta$ -Elemene	1393	0.30
11	<i>cis</i> -Linalool pyran oxide	1404	0.25
12	Carvyl acetate	1411	0.08
13	$\beta$ -Caryophyllene	1427	6.23
14	$\beta$ -Selinene	1432	0.12
15	<i>trans</i> - $\alpha$ -Bergamotene	1439	0.25
16	$\alpha$ -Caryophyllene	1458	1.57
17	2-Dodecenal	1461	0.18
18	Germacrene D	1488	5.57
19	Valencene	1490	0.44
20	$\beta$ -Zingiberene	1498	1.38
21	$\beta$ -Bisabolene	1499	1.14
22	$\alpha$ -Farnesene	1402	0.30
23	Tridecanal	1507	0.08
24	Bicyclogermacrene	1512	0.34
25	Isocaryophyllene	1517	0.20
26	$\alpha$ -Muuroolene	1522	0.14
27	Epiglobulol	1533	3.65
28	Nerolidol	1542	0.16
29	Geranyl butyrate	1549	0.09
30	Elemol	1558	1.41
31	Germacrene B	1562	0.09
32	Hexyl octanoate	1571	1.79
33	Caryophyllene oxide	1575	0.31
34	( <i>E</i> )( <i>E</i> )-3,7,11-Trimethyl-1,6,10-dodecatrien-3-ol	1583	0.22
35	Spathulenol	1598	22.33
36	Cedrenol	1602	0.19
37	Hexadecane	1604	0.85
38	Linalyl isobutyrate	1607	0.44
39	( <i>E</i> )-Longipinane	1620	4.10
40	Citronellyl valerate	1627	0.37
41	Cubanol	1631	0.13
42	T-Muurolol	1634	0.12

**Table 1. Continued**

No.	Compound	Retention index (DB-5)	% (w/w)
43	Hydroxy-1,7-dimethyl-4-isopropyl-2,7-cyclodecadiene	1636	0.25
44	Humulene oxide	1640	0.18
45	Geranyl valerate	1645	0.51
46	Methyl tetradecanoate	1649	0.11
47	$\beta$ -Eudesmol	1653	0.26
48	Cadina-1,4-dien-3-ol	1658	0.75
49	$\beta$ -Bisabolol	1666	2.66
50	Diepicedrene-1-oxide	1668	0.41
51	$\delta$ -Cadinol	1679	0.73
52	$\alpha$ -Cadinol	1679	0.20
53	Geranyl geraniol	1683	1.26
54	Zingiberenol	1687	1.44
55	( <i>E</i> )-2-Dodecen-1-ol	1689	1.01
56	$\beta$ -Caryophyllene alcohol	1696	1.42
57	Heptadecane	1701	2.35
58	$\beta$ -Sinensal	1705	0.57
59	Pentadecanal	1714	0.13
60	3-(2-Isopropyl-5-methylphenyl)-2-methyl propionic acid	1716	0.11
61	( <i>E</i> )-2-Tridecen-1-ol	1721	0.56
62	Tridecanal	1724	1.37
63	Ledene oxide-(II)	1731	0.12
64	5-Isopropyl-6-methyl-hepta-3,5-dien-2-ol	1733	0.14
65	Shyobunone	1750	0.71
66	Trimethylphenyl butenone	1758	0.46
67	Calarene epoxide	1761	0.12
68	Alloaromadendrene oxide-(1)	1770	1.09
69	Perhydrofarnesyl acetone	1777	3.08
70	10-Epi- $\gamma$ -eudsmol	1780	0.74
71	2-Methyl-4-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-2-butenal	1784	0.63
72	<i>trans</i> -Z- $\alpha$ -Bisabolene epoxide	1786	0.78
73	Hexadecanone	1792	0.20
74	Octadecane	1806	1.30
75	9-Isopropyl-1-methyl-2-methylene-5-oxatricyclo[5.4.0.0(3,8)]undecane	1810	0.30
76	Hexadecanal	1821	0.14
77	Diethyl 2-hydroxyglutarate	1825	0.11
78	2,3,3-Trimethyl-2-(3-methyl-buta-1,3-dienyl)-cyclohexanone	1847	1.17
79	6,10,14-Trimethyl-2-pentadecanone	1853	1.39
80	3,7,11,15-Tetramethyl-2-hexadecen-1-ol	1868	0.11

**Table 1. Continued**

No.	Compound	Retention index (DB-5)	% (w/w)
81	1-Octadecyne	1888	1.62
82	Eudesmol	1894	0.93
83	<i>cis,cis,cis</i> -7,10,13-Hexadecatrienal	1899	0.68
84	Isoeugenol	1910	0.13
85	2-Methyl hexadecanal	1919	0.10
86	3-Methyl-2-(3,7,11-trimethyldodecyl)furan	1924	0.31
87	Dibutyl phthalate	1967	0.16
88	Pentadecanoic acid	1997	0.97
89	<i>n</i> -Hexadecanoic acid	2002	1.00
90	3,7,11-Trimethyl-( <i>Z,E</i> )-2,6-dodecadien-1-ol	2017	0.19
91	( <i>E</i> )-Isoeugenol	2025	0.16
92	( <i>E,E</i> )-3,7,11,15-Tetramethyl-1,6,10,14-hexadecatetraen-3-ol	2031	0.12
93	Octadecanal	2035	0.17
94	3,7,11,15-Tetramethyl-1-hexadecyn-3-ol	2111	0.47
95	Phytol	2123	2.23
96	1,1-Bis(dodecyloxy)-hexadecane	2157	0.08
97	Pentacosane	2501	0.18
98	Heneicosane	2688	0.09

**Table 2. Constitution of functional groups of essential oil composition from *Syneilesis palmata* (Thunb.) Maxim**

Functional group	Total No.	% (w/w)
Hydrocarbons		
Aliphatics	9	7.02
Sesquiterpenes	17	22.75
Aldehydes		
Aliphatics	11	3.76
Terpenes	1	0.57
Alcohols		
Aliphatics	8	3.90
Monoterpenes	4	1.17
Sesquiterpenes	16	37.12
Diterpenes	3	2.53
Ketones		
	6	7.01
Esters		
	11	4.98
Oxids and epoxides		
	8	3.26
Acids		
	3	2.08
Miscellaneous		
	1	0.31
Total	98	96.46

체인 알코올, 에스테르, 알데히드 및 케톤 등으로 이루어져 있다. 본 연구에서 조사된 우산나물류의 정유는 주로 테르펜 화합물로 구성되어 있으며, 특히 sesquiterpene 화합물의 함량이 높은 것이 특징적이었다.

## 2. 채취 시기에 따른 우산나물 정유의 Sesquiterpene 화합물 변화

식물의 정유성분은 그 식물의 채취 지역, 채취 시기 및 기후변화 등에 매우 민감하게 변하므로 환경변화에 따른 정유의 성분 변화에 관한 연구는 매우 큰 의미를 지니고 있다 (Heath 1986; Ben-Yehoshua 등 1995). 본 연구에 사용된 우산나물은 재배지역에 따른 식물체의 화학적 성분 변이를 최소화하고자 경상북도 포항시에 위치한 기척산 식물원 내의 동일한 장소에서 자생한 것을 2010~2013년 10월 초순에 채취하여 사용하였다. 기상청에서 제시한 포항지역의 위도 및 경도를 비롯하여 날씨 측정 정보에 대한 기후인자는 Table 3에, 포항지역의 기온, 강수량, 일조시간, 상대습도 등의 기후요소는 Table 4에 나타내었다. 식물의 화학적 성분 변화는 기후 및 수확시기와 상당한 관련이 있는 것으로 알려져 있으므로 (Heath 1986; Ben-Yehoshua 등 1995), 실험에 사용한 우산나물을 채취한 시기인 2010년부터 2013년까지의 기상관측치를 제시하였고, 이외의 기후 동향을 파악하기 위하여 참고로 2009년 및 2013년의 관측치를 제시하였다(Table 4). 또한 가장 추운 달인 1월과 가장 더운 달인 8월의 평균기온 외에 우산나물을 수확한 달인 10월과 수확 전달인 9월의 평균기온을 참고로 제시하였다.

Table 5에는 우산나물 정유에서 확인된 주요성분인 sesquiterpene 화합물의 정량적 변화를 나타내었다. 주요 13종의 sesquiterpene 화합물의 총 함량(w/w%)은 56.06%에서 차차 감소하는 추세를 보였고,  $\alpha$ -caryophyllene,  $\beta$ -bisabolene, elemol, germacrene D,  $\beta$ -zingiberene, longipinane,  $\beta$ -caryophyllene alcohol의 함량은 일관성 있는 감소 추세를 보였다. 우산나물의 정유의 주요성분인 spathulenol의 함량은 수확시기에 따라 유의적인 변화를 보였으며, 2011년도에 수확된 시료에서 유의적

**Table 3. Information of the observation station**

Station	Lat. (N)	Long. (E)	H (m)	Hb (m)	Ht (m)	Ha (m)	Hr (m)
Pohang	36°01'	129°22'	2.3	2.7	1.6	15.4	0.6

H: Height of observation field above mean sea level.

Hb: Height of barometer above mean sea level.

Ht: Height of thermometer above the ground.

Ha: Height of anemometer above the ground.

Hr: Height of rainauge above the ground.

**Table 4. Climate information of Pohang**

	2009	2010	2011	2012	2013
Ave. temp. <sup>1)</sup>	14.8	14.6	14.3	14.1	
Max. temp. <sup>2)</sup>	33.6	35.7	35.1	36.8	
Min. temp. <sup>3)</sup>	-8.8	-7.4	-12.7	-11.5	-12.3
Difference <sup>4)</sup>	42.4	43.1	47.8	48.3	
Jan. <sup>5)</sup>	1.8	1.8	-1.6	2.2	0.9
Aug. <sup>6)</sup>	24.8	27.9	25.8	26.6	
Sep. <sup>7)</sup>	22.0	22.9	22.5	21.5	
Oct. <sup>8)</sup>	18.0	17.3	16.5	16.8	
S. D. <sup>9)</sup>	189.2	188.5	182.8	186.6	
Precipitation <sup>10)</sup>	73.8	77.3	90.8	111.1	
RH <sup>11)</sup>	63.3	64.55	63.3	64.6	

<sup>1)</sup> Average temperature.

<sup>2)</sup> The maximum temperature.

<sup>3)</sup> The minimum temperature.

<sup>4)</sup> The difference between maximum and minimum temperatures.

<sup>5)</sup> The average temperature of January.

<sup>6)</sup> The average temperature of August.

<sup>7)</sup> The average temperature of September.

<sup>8)</sup> The average temperature of October.

<sup>9)</sup> The duration of sunshine.

<sup>10)</sup> The amount of precipitation.

<sup>11)</sup> Relative humidity.

**Table 5. Quantitative change of major sesquiterpenes from *Syneilesis palmata* (Thunb.) Maxim by harvesting time**

Compound	Harvesting time		
	Oct. 2010	Oct. 2011	Oct. 2012
$\alpha$ -Caryophyllene	1.57 <sup>a</sup>	1.56 <sup>a</sup>	0.15 <sup>b</sup>
$\beta$ -Caryophyllene	6.23 <sup>a</sup>	9.07 <sup>b</sup>	1.35 <sup>c</sup>
$\beta$ -Bisabolene	1.14 <sup>a</sup>	0.90 <sup>b</sup>	0.37 <sup>c</sup>
Elemol	1.41 <sup>a</sup>	0.31 <sup>b</sup>	0.07 <sup>c</sup>
Germacrene D	5.57 <sup>a</sup>	5.36 <sup>a</sup>	2.07 <sup>b</sup>
Spathulenol	22.33 <sup>a</sup>	11.88 <sup>b</sup>	15.89 <sup>c</sup>
$\beta$ -Zingiberene	1.38 <sup>a</sup>	0.30 <sup>b</sup>	0.13 <sup>b</sup>
Longipinane	4.10 <sup>a</sup>	1.11 <sup>b</sup>	1.05 <sup>b</sup>
Epiglobulol	3.65 <sup>a</sup>	6.66 <sup>b</sup>	6.15 <sup>c</sup>
$\beta$ -Bisabolol	2.66 <sup>a</sup>	2.74 <sup>ab</sup>	2.91 <sup>ab</sup>
Zingiberenol	1.44 <sup>a</sup>	1.73 <sup>b</sup>	0.27 <sup>c</sup>
Phytol	2.23 <sup>a</sup>	0.33 <sup>b</sup>	1.83 <sup>c</sup>
$\beta$ -Caryophyllene alcohol	2.35 <sup>a</sup>	0.05 <sup>b</sup>	0.00 <sup>c</sup>
Total	56.06 <sup>a</sup>	42.00 <sup>b</sup>	32.24 <sup>c</sup>

\* % (w/w)

Means with the same letter in a row are not significantly different by Duncan's multiple range test.

로 낮은 함량을 보였다.  $\beta$ -Bisabolol의 함량은 증가하는 경향을 보였고, epiglobulol의 함량은 2011년도 가장 높았다. 전체적으로 이전의 연구에서 생리활성을 보이는 것으로 보고된 (Raja 등 2011; Ziaei 등 2011; Amiei 등 2012) sesquiterpene 화합물의 함량은 감소 경향을 보이는 것으로 조사되었다.

Diterpene alcohol인 phytol(C<sub>20</sub>H<sub>40</sub>O)은 식물조직에서 녹색 색소인 클로로필의 구성성분으로 존재하며, 비타민 E와 K의 합성 시에 전구체로 이용된다. 클로로필은 색소로서의 역할 뿐 아니라, 중요한 생리적 기능을 지니는 물질로 알려져 있는데, 그 구조의 일부인 phytol 또한 항암 및 항돌연변이 효과를 지니는 것으로 보고되고 있다(Lee 등 1999). Lee 등(1999)에 따르면 들깨잎 추출물에서 분리한 phytol이 인체의 암세포 증식을 억제하며, 암세포의 DNA 합성 과정을 억제할 수 있을 것으로 평가하였다. Phytol은 그 외에도 골격근의 비효소적 지질 산화를 부분적으로 억제시킨다는 보고도 있다(Phoenix 등 1989). Phytol 함량은 2011년에 수확한 시료에서 가장 낮게 보여졌다.

Table 4에서 보이는 바와 같이 본 연구에 사용된 시료의 채취 지역인 포항의 평균기온은 점차 감소하는 것으로 나타났다. 연 중 최고기온은 2011년도가 35.1°C로 2010년도에 비해 약간 감소하였으나 전반적으로 증가하는 추세를 보여졌고, 최저기온은 점차 감소 추세를 보이고 있다. 따라서 해가 지날수록 최고기온과 최저기온의 차이가 점차 커지는 것으로 분석되었다. 즉, 2009년도에는 연중 최고기온과 최저기온의 차이가 42.4°C에서 2010년도에는 43.1°C, 2011년도에는 47.8°C, 2012년도에는 48.3°C로 점차 증가하였다. 우리나라에서 가장 추운달인 1월의 평균기온과 가장 더운달인 8월의 평균기온은 일관성 있는 변화는 보이지 않았다. 가장 두드러진 기상변화는 해가 지날수록 최고기온과 최저기온의 차이가 커지고 있다는 점과 강수량이 현저히 증가하고 있다는 점이다. 이상에서 언급한 기상 변화가 식물의 생장 및 화학적 성분 변화에 영향을 미칠 것으로 생각되며, 차후의 지속적인 연구를 통해 기후 변화와 식물의 테르펜 화합물 생성 메커니즘 규명 연구가 수행된다면 국내 자생식물의 품질 관리 및 식물의 화학성분 변화를 예측하기 위한 데이터베이스 구축에 기여할 것으로 생각된다.

## 요약 및 결론

우산나물 정유의 테르펜 함량을 정량 및 정성적으로 분석하기 위해 HDE 방법으로 정유성분을 추출하여 GC 및 GC-MS로 분석한 결과, 98종의 휘발성 향기성분이 확인되었다. 우산나물 정유에는 spathulenol의 함량이 22.33%로 가장 높았으며,  $\beta$ -caryophyllene(6.23%), germacrene D(5.57%), longipinane(4.10%)

및 epiglobulol(3.65%) 순이었다. 관능기 별로 살펴보면 탄화수소류 26종(29.77% w/w), 알데히드류 12종(4.33%), 알코올류 31종(44.72%), 케톤류 6종(7.01%), 에스테르류 11종(4.98%), 옥사이드류 및 에폭사이드류 8종(3.26%), 유기산류 3종(2.08%) 및 기타 1종(0.31%)이었다. 우산나물 정유 성분 중 알코올류의 함량이 가장 많았으며, 이 중에서도 sesquiterpene 알코올류의 함량이 37.12%로 우세하였다. 우산나물 정유에서 확인된 주요 성분인 13종의 sesquiterpene 화합물을 대상으로 정량적 변화를 2010~2012년에 걸쳐 조사하였다. 13종의 sesquiterpene 화합물의 총 함량(w/w%)은 56.06%에서 차차 감소하는 추세를 보였고,  $\alpha$ -caryophyllene,  $\beta$ -bisabolene, elemol, germacrene D,  $\beta$ -zingiberene, longipinane,  $\beta$ -caryophyllene alcohol에서 일관성 있는 감소 추세를 보였다. 우산나물의 정유의 주요 성분인 spathulenol의 함량도 일관적인 양상을 보이지 않았으나, 전반적으로 감소 경향을 보였다. 반면,  $\beta$ -bisabolol의 함량은 3년에 걸쳐 증가하는 경향을 보였고, epiglobulol 함량은 2011년도에 가장 높게, phytol은 2011년도 시료에서 함량이 가장 낮게 나타났다. 전체적으로 생리활성을 보이는 것으로 알려진 sesquiterpene의 함량은 감소하는 경향을 보이는 것으로 조사되었다. 기후변화로 인한 식물 테르펜 화합물의 정성 및 정량적 변화 연구가 지속적으로 수행됨으로써 국내 식물자원의 품질 지표 확립에 기여할 것이다.

## 감사의 글

이 논문은 2010년도 교육과학기술부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업(2010-0021285)이며 이에 감사드립니다.

## Reference

- Alvarez-Castellanos PP, Bishop CD, Pascual-Villalobos MJ. 2000. Antifungal activity of the essential oils of flowerheads of garland chrysanthemum (*Chrysanthemum coronarium*). *Phytochemistry* 57:99-102
- Amiel E, Ofir R, Dudai N, Soloway E, Rabinsky T, Rachmilevitch S. 2012.  $\beta$ -Caryophyllene, a compound isolated from the biblical balm of gilead (*Commiphora gileadensis*), is a selective apoptosis inducer for tumor cell lines. *Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine* 2012:1-8
- Arctander S. 1969. Perfume and Flavor Chemicals. Published by Author. NJ, USA
- Ben-Yehoshua S, Rodov V, Fang DQ, Kim JJ. 1995. Performed antifungal compounds of citrus fruit: effect of postharvest treatments with heat and growth regulators. *J Agric Food Chem* 43:1062-1066
- Bülöw N, König WA. 2000. The role of germacrene D as a precursor in sesquiterpene biosynthesis: investigations of acid catalyzed, photochemically and thermally induced rearrangements. *Phytochemistry* 55:141-168
- Choi HS. 2005. Characteristic odor component of kumquat (*Fortunella japonica* Swingle) peel oil. *J Agric Food Chem* 53:1642-1647
- Ghannadi A, Rabbani M, Ghaemmaghami L, Malekian N. 2012. Phytochemical screening and essential oil analysis of one of the Persian sedges; *Cyperus rotundus* L. *Int J Pharm Sci Res* 3:424-427
- Gomez Ne, Witte L. 2001. A simple method to extract essential oils from tissue samples by using microwave radiation. *J Chem Ecol* 27:2351-2359
- Heath HB. 1986. Flavor Chemistry and Technology. pp. 2-157. Macmillan Publishers Ltd. London, England
- Jang HW, Lee HJ, Lee KG. 2005. Analysis and antioxidant activity of volatile extracts from plants commonly used in Korean foods. *Korea J Food Sci Technol* 37:723-729
- Kim TJ. 2009. Wilds Flowers and Resources Plants in Korea. p. 59. Seoul National University Publisher. Seoul, Korea
- Kwon CS, Kwon YS, Kim YS, Kwom GS. 2004. Inhibitory activities of edible and medicinal herbs against human thrombin. *J Life Sci* 14:509-513
- Lee E. 2011. Effects of *Ixeris dentata* ext. on lowering lipid and anti-oxidation. *Korean J Plant Res* 24:55-60
- Lee KH, Choi SU, Lee KR. 2005. Sesquiterpenes from *Syneilesis palata* and their cytotoxicity against human cancer cell lines *in vitro*. *Arch Pharm Res* 28:280-284
- Lee KI, Rhee LS, Park KY. 1999. Anticancer activity of phytol and eicosatrienoic acid identified from perilla leaves. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 28:1107-1112
- Lee KS, Kim GH, Kim HH, Kim ES, Park HM, Oh MJ. 2008. Quality characteristics of tea thermally processed from *Ixeris dentata* root. *Korean J Food Preserv* 15:524-531
- Lee YS, Ahn DS, Joo EY, Kim NW. 2009a. Antioxidant activities of *Syneilesis palata* extracts. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 38:1471-1477
- Lee YS, Seo SJ, Kim NW. 2009b. Analysis of general components of *Syneilesis palata* Maxim. *Korean J Food Preserv* 16: 412-418
- Mendes S, Nunes DS, Marques MB, Tardivo RC, Fillho VC,

- Simionatto EL, Wisniewski A. 2008. Essential oil of *Baccharis semiserrata*, a source of spathulenol. *Ci Agr Eng* 14:241-245
- Park MH, Kim MJ, Cho WI, Chang PS, Lee JH. 2009. Effects of treatments on the distribution of volatiles in *Artemisia princeps* Pampan. *Korea J Food Sci Technol* 41:587-591
- Phoenix J, Edwards RH, Jackson MJ. 1989. Inhibition of Ca<sup>2+</sup>-induced cytosolic enzyme efflux from skeletal muscle by vitamin E and related compounds. *Biochem J* 257:207-213
- Raja RR, Ramalakshmi S, Muthuchekuan K. 2011. GC-MS analysis of bioactive components from ethanolic leaf extract of *Canthium dicoccum* (Gaertn.) Teijsm & Binn. *J Chem Pharm Res* 3:792-798
- Sakai K, Nagao T, Okabe T. 1999. Triterpenoid saponins from the ground part of *Aster ageratoides* var. *ovatus*. *Phytochemistry* 51:309-318
- Setzer W. 2008. Germacrene D cycization: An ab initioinvestigation. *Int J Mol Sci* 9:89-97
- Shunying Z, Yang Y, Huaidong Y, Yue Y, Guolin. 2005. Chemical composition and antimicrobial activity of the essential oils of *Chrysanthemum indicum*. *J Ethnopharm* 96:151-158
- Toshihiro A, Yumiko K, Kazuo K, Takaaki T, Ken Y, Koichi A, Yasuhiro S, Tamotsu N, Astartarone A. 1998. A triterpenoid ketone isolated from the roots of *Aster tataricus* L. *Chemical Bulletin* 46:1824-1826
- Ziaei A, Ramezani M, Wright L, Paetz C, Schneider B, Amirghofran Z. 2011. Identification of spathulenol in *Salvia mirzayanii* and the immunomodulatory effects. *Phytotherapy Res* 25:557-562

---

접 수 : 2013년 5월 10일  
 최종수정 : 2013년 5월 22일  
 채 택 : 2013년 6월 4일