

수확 연도에 따른 쑥 정유의 주요 화합물 함량 변화

†최 향 숙

경인여자대학교 식품영양과

The Variation of the Major Compounds of *Artemisia princeps* var. *orientalis* (Pampan) Hara Essential Oil by Harvest Year

†Hyang-Sook Choi

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

Abstract

This study investigated the chemical composition of *Artemisia princeps* var. *orientalis* (Pampan) Hara (*ssuk* in Korea) essential oil and the quantitative changes of major terpene compounds according to the time of harvest. The essential oils obtained by hydrodistillation extraction from the aerial parts of *ssuk* were analyzed by GC and GC-MS. The essential oil composition of *ssuk* was characterized by higher contents of mono- and sesqui- terpene compounds. Ninety-nine volatile flavor compounds were identified in the essential oil from *ssuk* harvested in 2010, with camphor (11.9%), β -caryophyllene (9.11%), dehydrocarveol (8.51%), and borneol (7.72%) being the most abundant compounds. Eighty-three compounds were identified in the essential oil from the plant harvested in 2011, with borneol (12.36%), caryophyllene oxide (12.29%), β -caryophyllene (10.24%), camphor (9.13%), and thujone (8.4%) being the most abundant compounds. Eighty-four compounds were identified in the essential oil from the plant harvested in 2012, with β -caryophyllene (20.25%), caryophyllene oxide (14.63%), and thujone (11.55%) being the major compounds. Eighty-nine compounds were identified in the essential oil from the plant harvested in 2013, with thujone (23.11%), alloaromadendrene oxide (12.3%), and β -caryophyllene (11.48%) being the most abundant compounds. Thujone and aromadendrene oxide contents increased significantly from 2010 to 2013, while camphor and dehydrocarveol contents decreased significantly during those 4 years. The quantitative changes in these 4 compounds according to the time of harvest can served as a quality index for *ssuk* essential oil. The ecological responses to recent climate changes may be reflected in the chemical components of natural plant essential oils.

Key words: *Artemisia princeps* var. *orientalis* (Pampan) Hara, terpene compound, harvesting time

서 론

국화과(Compositae)에는 씬바귀, 참취, 곰취, 영경취 등, 우리 식생활과 친숙한 식물이 포함된다. 특히 쑥(*Artemisia princeps* var. *orientalis* (Pampan) Hara)은 우리 민족이 오래 전부터 식용 및 약용으로 사용해온 전통 식물자원이다. 쑥 속(*Artemisia*)은 국화과에서 종 다양성이 풍부한 속에 해당되어, 남반구와 북반구 전지역에서 관찰되는 분류군으로 우리나라에서는 약

29분류군이 기재되어 있다(Lee TB 2006). 동서양을 막론하고 쑥은 인류에게 약용이나 식용으로 이용된 역사가 아주 오래며, 한국, 중국 등에서는 식용 외에 중요한 약용자원으로, 서양에서는 독특한 향을 이용하기 위해 허브자원으로 사용되고 있다. 쑥은 여러해살이로 어린잎은 식용하고, 줄기와 잎자루는 약용한다.

쑥을 포함한 *Artemisia* 속에 대하여 화학적 성분, 생리활성 및 휘발성 물질에 대한 연구가 다양하게 보고되고 있다(Jang

† Corresponding author: Hyang-Sook Choi, Dept. of Food Nutrition, Kyungin Women's University, Incheon 407-740, Korea. Tel: +82-32-540-0272, Fax: +82-2-540-0275, E-mail: hschoi@kiwu.ac.kr

등 2005; Park 등 2009; Park 등 2011). 강화도에서 재배되는 사자발쑥의 추출물이 항암작용(Kwon 등 2007), 항미생물 및 항산화 작용(Lee 등 1992; Yun 등 2008) 등이 있음이 규명되었고, 만성감염 및 동맥경화에도 치료효과가 있다고 보고된 바 있다(Lee 등 2000). 또한 참쑥, 인진쑥, 사자발쑥 추출물이 비만억제에 효과가 있음이 보고되었다(Kim 등 2010). Choi 등 (2005)에 따르면 쑥의 일반 성분은 수분(76%), 조섬유(14.5%), 단백질(4%), 지방(1.9%)으로 구성되어 있고, 이 외에도 다양한 플라보노이드, 알칼로이드, 필수지방산 등이 쑥에 함유되어 있다. Park 등(2009)은 쑥의 처리조건에 따른 휘발성 성분을 분석하였고, 수증기 증류처리 및 동결건조 후 수증기 증류 처리된 쑥의 주요 정유성분으로 1,8-cineol, camphor, borneol, artemisia ketone, thujone 등을 보고하였다. 쑥의 휘발성 향기 성분들은 쑥의 종류와 추출방법에 따라 차이는 보이지만, 대부분 cineol, thujone, camphor, borneol, terpinene, terpineol, caryophyllene 등의 테르페노이드류가 주요 성분으로 보고되었다(Lee 등 2000; Cho & Chiang 2001; Park 등 2009). 쑥의 성분 분석에 대한 연구 외에 쑥 추출물을 안정적인 식품소재로 활용하기 위한 가공 및 저장에 관한 연구(Park 등 2011)도 수행되었다.

최근 지구온난화의 시대에 도래함으로써 각국의 고유 식물자원의 분포 및 화학성분에 많은 변화가 나타나고 있다. 식물 자원 그 자체는 바로 생물 산업의 원천 소재로서 장래의 인류 생존과 직결되어 있는 주요 천연자원이다. 이에 기후변화에 대처하기 위해 자국의 식물자원에 대한 성분규명 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. 지구의 기후 변화로 인하여 각 나라의 고유한 식물자원은 수년이 지나면 자생하는 분포지역이나 그 식물의 고유한 화학조성 및 생리활성을 부여하는 테르페노이드의 함량 및 조성에 변화를 맞게 될 것이기에 국가 차원의 생물자원 확보 및 지속적인 활용을 위해 화학적 성분 변화에 대한 데이터베이스의 구축이 필요하다. 따라서 본 연구는 우리나라 고유 산채류의 효과적인 활용을 위한 기초자료를 제시하고자 국내에서 식용 및 약용으로 다양하게 활용되는 쑥을 대상으로 정유성분을 분석하고, 최근 4년간 주요 정유성분들의 정량적 변화 추이를 비교하였다.

재료 및 방법

1. 재료 및 시약

본 실험에 사용한 쑥(*Artemisia princeps* var. *orientalis* (Pampan) Hara)은 경상북도 포항시에 위치한 기청산 식물원에서 2010~

2103년 10월에 수확된 자생 식물이며, 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 추출 시에 유기용매에 의한 오염을 방지하기 위해 hydrodistillation 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 -4°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 μm) fused-silica capillary column(J & W Scientific Inc., Folsom CA, USA) 및 flame ionization detector를 사용하였다. 컬럼온도는 70°C 에서 2분간 유지한 후 230°C 까지 분당 2°C 씩 승온하였고, 230°C 에서 20분 유지하였다. 주입구 및 검출기의 온도는 250°C 로 하였고, 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 정유성분 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 HS 2005)를 구하여 평균값으로 결과를 제시하였다.

5. 통계분석

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

결과 및 고찰

1. 쑥의 정유 성분 분석

식물의 화학적 성분은 주변 환경의 변화에 따라 민감하게 영향을 받는다(Heath HB 1986). 정유 성분 또한 그 식물의 채취지역, 채취시기 및 기후변화 등에 매우 민감하게 변하는 것으로 보고되었다(Choi HS 2014). 본 연구에 사용된 쑥은 재배 지역에 따른 식물체의 화학적 성분 변이를 최소화하고자 경상북도 포항시에 위치한 기청산 식물원내의 동일한 장소에서 자생한 것을 2010~2013년 10월 초순에 채취하여 사용하였다. 쑥의 정유 성분 추출을 위해 HDE 방법으로 4시간 증류하였으며, 포집된 정유를 GC 및 GC-MS를 사용하여 성분 분석을 수행하였다. 확인된 성분은 GC 분석에 사용된 DB-5 컬럼에서 용출되어 나오는 화합물의 순서로 Table 1에 제시하였다.

2010년 10월에 채취한 쑥 정유에서는 총 99종(95.68%)의 성분이 확인되었고, camphor의 함량이 11.90%로 가장 높았으며, β -caryophyllene(9.11%), dehydrocarveol(8.51%), borneol(7.72%), α -bisabolene epoxide(5.41%) 순이었다. 2011년 10월에 동일 장소에서 채취한 쑥의 정유에서는 총 83종(80.01%)의 성분이 확인되었고, borneol(12.36%)의 함량이 가장 높았으며, caryophyllene oxide (12.29%), β -caryophyllene(10.24%), camphor(9.13%), thujone(8.40%)이 그 다음으로 함량이 높았다. 2012년 10월에 동일 장소에서 채취한 쑥의 정유에서는 총 84종(97.28%)의 성분이 확인되었고, β -caryophyllene의 함량이 20.25%로 월등히 높은 함량을 보였고, 다음으로 caryophyllene oxide(14.63%), thujone(11.55%), α -caryophyllene(5.77%), camphor(5.49%)의 순이었다. 2013년 10월에 동일 장소에서 채취한 쑥의 정유에서는 총 89종(99.36%)의 성분이 확인되었고, thujone(23.11%)의 함량이 가장 높게 나타났으며, aromadendrene oxide(12.30%), β -caryophyllene(11.48%), β -cubebene(5.52%), verbenol(3.80%) 순이었다.

정유는 식물에서 자연 발생하는 휘발성의 화합물질을 말

Table 1. Essential oil composition of *Artemisia princeps* var. *orientalis* (Pampan) Hara

No	Compound name	Harvesting time (w/w %)			
		Oct. 2010	Oct. 2011	Oct. 2012	Oct. 2013
1	Heptane	-	0.04	-	-
2	Pentanone	-	0.02	-	-
3	Methyl butanoate	-	0.07	-	-
4	2,2,4-Trimethyl-pentane	-	0.06	-	-
5	4-Hydroxy-4-methyl-2-pentanone	-	0.83	-	-
6	Butanol	-	0.03	-	-
7	α -Pinene	0.24	0.06	0.05	-
8	Camphene	0.31	0.06	-	0.25
9	1-Octen-3-ol	1.14	0.70	0.43	1.60
10	β -Pinene	0.19	-	-	1.33
11	Myrcene	0.36	0.04	0.05	0.20
12	α -Phellandrene	1.96	-	-	-
13	8-Methyl-1,8-nonandiol	-	0.03	-	-
14	3,3,6-Trimethyl-1,4-heptadien-6-ol	-	2.08	0.65	3.11
15	4-Terpinyl acetate	-	-	-	0.12
16	4-Isopropyl-3-methoxymethylene-1,1-dimethyl-cyclohexane	-	-	-	0.11
17	p-Cymene	0.42	0.28	0.10	0.37
18	D-Limonene	0.25	-	-	0.33
19	1,8-Cineol	4.01	0.09	-	-
20	Eucalyptol	-	3.50	0.38	2.43
21	γ -Terpinene	0.37	0.12	0.21	0.27
22	3,3,6-Trimethyl-1,5-heptadien-4-ol	-	-	-	2.52

Table 1. Continued

No	Compound name	Harvesting time (w/w %)			
		Oct. 2010	Oct. 2011	Oct. 2012	Oct. 2013
23	1-Nonen-3-ol	-	-	-	0.08
24	Octanol	0.13	0.06	-	0.06
25	Terpinolene	1.67	0.67	-	0.20
26	3,7-Dimethyl-1,6-octadien-3-ol	0.29	-	-	0.14
27	1-Methyl-4-(1-methylethylidene)-cyclohexane	-	-	-	0.09
28	Thujone	3.56	8.40	11.55	23.11
29	Nonanal	-	-	0.07	-
30	1-Octen-1-ol, acetate	-	-	-	0.11
31	4-Methyl-1-(1-methylethyl)-bicyclo[3.1.0]hexan-3-one	-	-	-	2.91
32	6-Camphenol	-	-	0.15	-
33	α -Campholenal	-	-	-	0.06
34	1S-(1 α ,3 α ,5 α)-6,6-dimethyl-2-bicyclo[3.1.1]heptan-3-ol	-	-	-	0.28
35	5-Caranol	0.15	0.04	-	-
36	Benzenacetaldehyde	-	-	-	0.08
37	<i>trans</i> -Limonene oxide	0.14	0.15	-	0.05
38	Camphor	11.90	9.13	5.49	-
39	<i>p</i> -Mentha-1(7),2-dien-8-ol	-	0.05	-	-
40	Isoborneol	0.14	-	-	-
41	2-Nonenal	0.12	0.05	-	-
42	2(10)-Pinen-3-one	0.41	1.49	0.27	-
43	Verbenol	-	-	-	3.80
44	Borneol	7.72	12.36	-	-
45	2-Bornanone	-	-	-	2.45
46	<i>p</i> -Mentha-1,5-dien-8-ol	4.19	1.89	-	0.13
47	Endo-borneol	-	-	2.18	2.26
48	<i>p</i> -Cymen-7-ol	-	-	-	0.10
49	α -Terpineol	1.33	0.60	0.22	0.16
50	Terpinen-4-ol	0.13	0.08	-	-
51	2,6-Dimethyl-5,7-octadien-2-ol	0.28	0.16	-	-
52	3,3,6-Trimethyl-1,5-heptadien-4-ol	-	-	-	1.50
53	(R)-4-Methyl-1-(1-methylethyl)-3-cyclohexen-1-ol	-	-	0.28	0.73
54	Myrtenol	0.42	0.03	0.23	0.26
55	2,7,7-Trimethyl-bicyclo[3.1.1]hept-2-en-6-one	-	-	-	0.12
56	7,7-Dimethyl-2-methylene-bicyclo[2,2,1] heptane	-	-	0.11	-
57	3-Carene	-	-	-	0.15
58	4-(1-methylethenyl)-1-cyclohexene-1-carboxaldehyde	-	-	0.07	0.12
59	1,7,7-Trimethyl-(1S-endo)-bicyclo[2.2.1]heptan-2-ol, acetate	-	-	-	0.51
60	5-Methyl-2-(1-methylethenyl)-4-hexen-1-ol, acetate	-	-	0.57	0.34
61	3-Methyl-6-(1-methylethylidene)-cyclohexene	-	-	0.11	-
62	2-Ethenyl-1,3,3-trimethyl-cyclohexene	-	-	0.09	-
63	Myrtenyl acetate	-	-	-	0.35

Table 1. Continued

No	Compound name	Harvesting time (w/w %)			
		Oct. 2010	Oct. 2011	Oct. 2012	Oct. 2013
64	Decanal	0.10	-	-	-
65	(<i>E,E</i>)-2,4-Decadienal	-	-	-	0.12
66	(<i>E</i>)-Carveol	0.18	-	-	-
67	<i>trans</i> -3(10)-Caren-2-ol	0.23	-	-	-
68	Isobornyl fomite	0.10	-	0.09	-
69	2-Methyl-3-phenyl propanal	0.10	-	-	-
70	Neral	0.10	-	-	-
71	Linalyl acetate	0.10	0.14	-	-
72	Decanol	0.78	0.03	-	-
73	Epoxy-2-nonenal	0.18	0.02	-	-
74	Bornyl acetate	-	2.23	0.42	-
75	Undecanal	0.82	-	-	-
76	Lavandulol acetate	0.79	0.98	0.05	-
77	Thymol	0.20	0.03	0.21	-
78	(<i>E,E</i>)-2,4-Decadienal	0.17	0.03	-	-
79	δ -Murrulene	0.09	0.02	-	-
80	α -Cubebene	0.10	-	-	0.07
81	Eugenol	-	-	-	0.07
82	Dehydro aromadendrene	0.10	-	-	-
83	(<i>E</i>)-2-Undecenal	0.10	-	-	-
84	Copaene	0.19	-	-	0.27
85	(<i>Z</i>)-3-Hexenylhexanoate	0.26	0.03	-	-
86	α -Bourbonene	0.10	0.06	0.22	0.20
87	<i>cis</i> -Muurola-4(14),5-diene	-	-	0.10	-
88	β -Elemene	0.28	0.02	0.50	0.77
89	β -Caryophyllene	9.11	10.24	20.25	11.48
90	2,6-Dimethyl-2,7-octadiene-1,6-diol	-	-	-	0.08
91	2,9-Dimethyl-2,7-octadiene	-	-	0.08	-
92	<i>cis</i> -Muurola-4(14),5-diene	-	-	0.08	-
93	α -Caryophyllene	3.41	3.28	5.77	3.72
94	2-Dodecenal	0.51	-	0.09	-
95	<i>p</i> -Mentha-1-en-9-ol	2.66	1.02	9.64	-
96	Germacrene D	0.29	0.09	1.21	-
97	Valencene	0.26	-	-	-
98	α -Zingiberene	0.40	-	-	-
99	<i>cis</i> - α -Farnesene	-	-	0.80	-
100	<i>trans</i> - α -Farnesene	0.13	0.02	0.28	0.50
101	Geranyl isobutyrate	-	-	0.16	0.15
102	Cycloisolongifolene	-	-	0.11	-
103	c-Muurolene	-	-	-	0.17
104	β -Cubebene	-	-	-	5.52

Table 1. Continued

No	Compound name	Harvesting time (w/w %)			
		Oct. 2010	Oct. 2011	Oct. 2012	Oct. 2013
105	Guaia-9,11-diene	-	-	-	0.09
106	c-Elemene	-	-	-	0.61
107	Neryl-2-methylbutanoate	-	-	-	0.12
108	cis-Muuroala-3,5-diene	-	-	0.15	0.21
109	Tridecanal	0.11	-	-	-
110	Methyl laurate	0.28	0.03	0.59	-
111	Isocaryophyllene	0.40	0.03	1.15	-
112	α -Muurolene	0.25	0.08	0.67	0.16
113	Valencene	-	-	0.16	-
114	Cadinadiene	0.59	0.05	0.05	-
115	Cadala-1(10),3,8-triene	-	-	0.11	-
116	Bornyl isovalerate	0.20	-	-	-
117	Epiglobulol	0.31	-	-	-
118	Humulane-1,6-dien-3-ol	-	-	-	0.10
119	Nerolidol	0.11	0.43	0.71	0.44
120	Elemol	0.78	0.19	0.15	-
121	(E)-3,7,11-Trimethyl-1,6,10-dodecatrien-3-ol	-	-	0.67	-
122	Germacrene B	0.19	0.09	-	-
123	Caryophyllene oxide	0.64	12.29	14.63	0.80
124	Isopropyl benzoate	-	0.35	2.34	-
125	Aromadendrene oxide	-	-	0.12	-
126	Vridiflorol	-	-	0.44	-
127	3,12-Diethyl-2,5,9-tetradecatriene	-	0.02	0.07	-
128	Calarene epoxide	-	-	0.09	-
129	α -Estradiol	-	0.19	0.10	-
130	Dehydrocarveol	8.51	2.10	0.37	0.35
131	Longifolene	-	-	-	0.07
132	α -Bisabolene epoxide	5.41	-	2.54	0.18
133	Hexadecane	0.21	-	-	-
134	Cedrenol	0.27	-	-	-
135	Geranyl isovalerate	3.44	0.03	0.06	-
136	Spathulenol	0.29	0.02	0.33	1.09
137	Aromadendrene oxide	0.11	0.23	0.29	12.30
138	Citronellyl valerate	0.09	-	-	2.18
139	Cubenol	0.46	0.02	0.39	0.10
140	T-Muurolol	0.44	0.07	0.32	0.38
141	Humulene oxide	0.78	0.21	0.13	0.22
142	Geranyl valerate	0.48	0.52	0.16	0.10
143	4,4-Dimethyl-tetracyclo[6.3.2.0(2,5).0(1,8)]tridecan-9-ol	-	-	0.73	0.26
144	Methyl tetradecanoate	0.23	0.09	-	-
145	β -Eudesmol	0.20	0.02	0.07	0.09

Table 1. Continued

No	Compound name	Harvesting time (w/w %)			
		Oct. 2010	Oct. 2011	Oct. 2012	Oct. 2013
146	α -Bisabolol	1.59	0.10	1.07	0.41
147	(E)-3,7,11-Trimethyl-1,6,10-dodecatrien-3-ol	-	0.06	-	0.37
148	4-epi-Cubedol	-	-	-	0.11
149	Cadala-1(10),3,8-triene	-	-	0.07	-
150	Globulol	-	-	-	0.09
151	Isoaromadendrene epoxide	0.27	0.06	0.66	0.10
152	δ -Cadinol	0.15	0.26	0.11	0.08
153	α -Cadinol	0.89	0.30	0.61	0.61
154	10-12-Pentacosadiynoic acid	-	-	-	0.23
155	Zingiberenol	0.23	-	-	0.08
156	(E)-2-Dodecen-1-ol	1.10	-	-	-
157	trans-Longipinocarveol	-	-	-	0.24
158	1,8-Dimethyl-8,9-epoxy-4-isopropyl-spiro[4.5]decan-7-one	-	-	-	0.12
159	Methyl-4,7,10,13-hexadecatetraenoate	-	-	-	0.16
160	β -Caryophyllene alcohol	0.23	0.02	-	-
161	Pentadecanal	0.27	0.03	0.41	0.12
162	2,6,6-Trimethyl-1-cyclohexene-1-propanal	-	-	0.18	-
163	4-(3-Hydroxy-6,6-dimethyl-2-methylenecyclo-hexyl)-3-buten-2-one	-	-	-	0.19
164	Heptadecenal	-	-	-	0.08
165	Benzyl benzoate	0.10	0.42	0.30	-
166	Chumazulene	-	-	0.33	-
167	1,3-Bis-(2-cyclopropyl,2-methylcyclopropyl)-but-2-en-1-one	-	-	0.13	-
168	3-Methyl-2-pent-2-enyl-cyclopent-2-enone	-	-	0.15	-
169	3,7,11,15-Tetramethyl-2-hexadecen-1-ol	-	0.14	-	-
170	9-Eicosyne	-	0.02	-	-
171	trans, trans-Farnesol	0.21	-	-	-
172	2,5-Octadecadiynoate	0.10	-	-	-
173	Bornyl benzoate	0.37	-	-	-
174	10-Epi- γ -eudesmol	0.11	-	-	-
175	Hexadecanone	0.21	-	-	-
176	2,6-Bis(2-methylpropylidene)-cyclohexanone	0.10	-	-	-
177	2-Methyl-4-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-2-butenal	-	-	-	0.14
178	6,10,14-Trimethyl-2-pentadecanone	0.29	-	0.37	0.37
179	Dibutyl phthalate	-	-	0.09	0.10
180	Sclareoloxide	0.11	-	-	-
181	n-Hexadecanoic acid	0.70	0.02	0.57	-
182	Phytol	0.20	-	0.36	-
183	2-Methyl-octadecane	-	-	0.06	-
184	Heneicosane	-	0.02	-	-
185	Lauric acid	-	0.03	-	-
186	Eicosane	-	0.03	-	-
187	Docosane	-	0.03	-	-
	Total	95.68	80.01	97.28	99.36

하는데, 쑥 정유에서 확인된 성분은 주로 테르펜 화합물이다. 테르펜 화합물은 이소프렌 분자(isoprene, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$)가 2개 또는 그 이상 중합되어 이루어진 물질로써, 탄소수에 따라 monoterpene(C_{10}), sesquiterpene(C_{15}), diterpene(C_{20}), triterpene(C_{30}) 및 tetraterpene(C_{40})으로 분류된다. 정유 속 테르펜 화합물의 생리적 효능이 최근 주목을 받고 있는데, 약용 식물에 함유된 monoterpene 및 sesquiterpene 류는 항암 효과를 비롯하여 다양한 생리활성을 지니므로 최근 연구의 대상으로 관심이 높아지고 있다(Gould MN 1997; Zhang 등 2005; Al-Massarani SM 2014). 쑥 정유에 비교적 높게 함유된 monoterpene 류로는 camphor, borneol, thujone, dehydrocarveol을, sesquiterpene 류로는 α -caryophyllene, β -caryophyllene, caryophyllene oxide, aromadendrene oxide를 들 수 있다.

Camphor($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$)는 monoterpene에 속하는 케톤화합물이며, 온후한 민트향을 내는 물질로 향료산업에 널리 사용된다. 특히 라벤더의 인공향을 제조할 때 사용된다(Arctander S 1969). Thujone은 오레가노, 세이지, 쑥 등에 존재하는 케톤 성분으로, 향료 성분으로 사용된 시기는 오래 되나, 독성 또한 보고된 바 있다(Arctander S 1969).

Caryophyllene($\text{C}_{15}\text{H}_{24}$)은 bicyclic sesquiterpene으로 일반적인 산채류에 널리 포함되어 있는 성분이다. 쑥을 포함한 국화과 식물 외에도 정향과 소나무과 식물을 비롯하여 다양한 식물에 분포하는데, 향신료로서의 용도 외에도 병원성 세균에 대해 높은 항균효과를 지녀 기능성 측면에서도 활용도가 증가하고 있다. β -Caryophyllene은 과일, 방향성 산채 및 향신료에 널리 함유되어 있는 성분으로 식품가공 및 향료 산업에 널리 사용되고 있는 성분이며, 항염증 및 항균작용, 중앙세포주 억제효과가 보고된 바 있다(Amiel 등 2012). 쑥의 향기 성분이나 정유성분은 살출, 향균 및 향중양 등의 여러 가지 생리적

활성이 있으며, 그 주요 성분은 cineol, α -thujone, sesquiterpene, sesquiterpene alcohol, camphor, terpinene-4-ol, coumarin, capillin, borneol 등이라는 보고가 있다(Chung 등 1989). 특히 인진쑥 (*Artemisia iwayomogi* Kitamura)의 에탄올 추출물은 고혈압, 비만, 뇌졸중 등 순환기계질환의 치료 및 예방에 효과가 있으며, 간 기능 보호효과, 항산화성도 보고되었다(Nam 등 1998). 산쑥(*Artemisia montana* Pampan)은 옛부터 한방에서 약용으로 사용되었으며, 소화기 질환, 만성 위장염, 구충, 악취 제거 등에 유효함이 알려져 왔다(Hwang BG 1982).

일반적으로 테르펜 탄화수소류는 그 자체가 어느 정도 신선한 향기를 부여하여 향기산업에서 중요하기는 하지만, 일반적으로는 산화된 형태로서가 더 활용도가 크며, 알데히드, 알콜, 케톤, 에스테르 및 옥사이드 형태가 더욱 풍부한 향기 특성을 발휘하는 것으로 알려져 있다(Oh & Whang 2003). 본 연구에서 쑥의 정유 성분으로 aromadendrene oxide 및 caryophyllene oxide가 상당량 함유된 것으로 확인되었다.

2. 수확연도에 따른 쑥 정유의 주요 화합물 함량 변화

식물의 정유성분은 그 식물의 채취지역, 채취시기 및 기후 변화 등에 매우 민감하게 변하므로 환경 변화에 따른 정유의 성분변화에 관한 연구는 매우 큰 의미를 지니고 있다(Heath HB 1986). 연구에 사용된 쑥은 재배지역에 따른 식물체의 화학적 성분 변이를 최소화하고자 경상북도 포항시에 위치한 기청산 식물원 내의 동일한 장소에서 자생한 것을 2010~2013 10월 초순에 채취하여 사용하였다. Heath HB(1986)에 따르면 식물의 화학적 성분 변화는 기후 및 수확시기와 상당한 관련이 있는 것으로 알려져 있다. Table 2에는 쑥 정유에서 확인된 주요 테르펜 화합물의 정량적 변화를 나타내었다. 쑥의 수확 지역인 포항지역의 위도 및 경도를 비롯하여 날씨 측정

Table 2. Quantitative change of major terpenoids from *Artemisia princeps* var. *orientalis* (Pampan) Hara by harvesting time

Compound	Harvesting time				
	Oct. 2010	Oct. 2011	Oct. 2012	Oct. 2013	
Camphor	11.9 ^a	9.13 ^b	5.49 ^c	-	
Mono-terpene	Dehydrocarveol	8.51 ^a	2.10 ^b	0.37 ^c	
	Borneol	7.72 ^a	12.36 ^b	-	
	Thujone	3.56 ^a	8.40 ^b	11.55 ^c	23.11 ^d
Sesqui-terpene	α -Caryophyllene	3.41 ^a	3.28 ^a	5.77 ^b	3.72 ^c
	β -Caryophyllene	9.11 ^a	10.24 ^b	20.25 ^c	11.48 ^d
	Caryophyllene oxide	0.64 ^a	12.29 ^b	14.63 ^c	0.80 ^a
	Aromadendrene oxide	0.11 ^a	0.23 ^b	0.29 ^b	12.30 ^c
Total	44.96	58.03	58.35	51.76	

*% (w/w)

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

정보에 대한 기상청에서 발표한 기후인자는 Table 3에, 포함 지역의 기온, 강수량, 일조시간, 상대습도 등의 기후요소는 Table 4에 나타내었다. Table 4에는 실험에 사용한 쑥을 수확한 시기인 2010년부터 2013년까지의 기상관측치 외에 전반적인 기후 동향을 파악하기 위하여 참고로 2009 및 2014년도의 관측치도 함께 제시하였다. 또한 가장 추운 달인 1월과 가장 더운 달인 8월의 평균기온 외에 쑥을 수확한 달인 10월과 수확전달인 9월의 평균기온을 참고로 제시하였다.

Table 2에서 보이는 바와 같이, 쑥에서 추출한 정유의 절반 정도를 4개의 monoterpene류와 4개의 sesquiterpene류가 차지하고 있고, 총 함량(w/w%)은 2010~2014년까지 각각 44.96%, 58.03%, 58.35%, 51.76%를 나타내었다. 이 중 camphor, dehydrocarveol의 함량은 일관성 있는 감소 추세를, thujone, aromadendrene oxide의 함량은 일관성 있는 증가 추세를 보였다. Fig

1에서 보이는 바와 같이 쑥 정유의 주요 성분인 β -caryophyllene의 함량은 수확시기에 따라 유의적인 변화를 보였으며, 2012

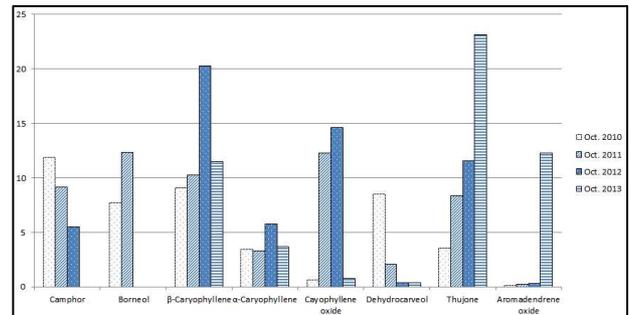


Fig. 1. Quantitative changes of major terpenoids from *Artemisia princeps* var. *orientalis* (Pampan) Hara by harvesting time.

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 raingauge above the ground.

Table 4. Climate information of Pohang

	2009	2010	2011	2012	2013	2014
Ave. temp. ¹⁾	14.8	14.6	14.3	14.1	14.9	14.6
Max. temp. ²⁾	33.6	35.7	35.1	36.8	37.6	36.0
Min. temp. ³⁾	- 8.8	- 7.4	- 12.7	- 11.5	- 12.3	- 8.3
Jan. ⁴⁾	1.8	1.8	- 1.6	2.2	0.9	3.4
Aug. ⁵⁾	24.8	27.9	25.8	26.6	28.8	23.9
Sep. ⁶⁾	22.0	22.9	22.5	21.5	22.6	21.9
Oct. ⁷⁾	18.0	17.3	16.5	16.8	17.7	16.9
DH ⁸⁾	189.2	188.5	182.8	186.6	204.4	192.6
Precipitation ⁹⁾	73.8	77.3	90.8	111.1	75.5	111.5
RH ¹⁰⁾	63.3	64.55	63.3	64.6	60.0	64.5

¹⁾ Average temperature.

²⁾ The maximum temperature.

³⁾ The minimum temperature.

⁴⁾ The average temperature of January.

⁵⁾ The average temperature of August.

⁶⁾ The average temperature of September.

⁷⁾ The average temperature of October.

⁸⁾ Daylight hours.

⁹⁾ The amount of rainfall.

¹⁰⁾ Relative humidity.

년도에 수확된 시료에서 유의적으로 높은 함량을 보였다. α -Caryophyllene과 caryophyllene oxide의 함량도 β -caryophyllene의 경우와 마찬가지로 2012년도에 수확된 시료에서 유의적으로 높게 나타났다. Camphor의 함량은 2010년도에, borneol의 함량은 2011년도에 가장 높게 보여졌다.

쑥 정유 주요 화합물의 정량적 조사 결과, thujone, aromadendrene oxide 함량의 현저한 증가 및 camphor, dehydrocarveol 함량의 현저한 감소가 가장 두드러진 특징이라고 볼 수 있다. 2014년도 10월에 수확한 쑥의 정유에서 thujone과 aromadendrene oxide 두 화합물이 차지하는 비율은 약 35%로, 2010년도의 4.67%에 비해 약 7.5배 정도 증가하였다. 또한 2010년도 10월에 수확한 쑥의 정유에서 camphor, dehydrocarveol 두 화합물이 차지하는 비율은 약 20%로, 2014년도의 0.35%에 비해 약 57배 정도 감소하였다. 이 결과에 기초한다면 쑥의 정유에서 thujone과 aromadendrene oxide 두 화합물의 함량은 증가할 것으로 예측된다. 즉, thujone 및 aromadendrene oxide 함량의 증가와 camphor 및 dehydrocarveol 함량의 감소가 두드러진 특징으로 분석되며, 이 화합물들을 수확 년도에 따른 쑥 정유의 화학적 성분 변화의 지표물질로 제시할 수 있다고 생각된다.

Table 4에서 보이는 바와 같이, 본 연구에 사용된 시료의 채취지역인 포항의 평균기온은 2009년 이후 점차 감소하다가 2013년 차차 증가하는 것으로 나타났다. 연 중 최고기온은 2011년도가 35.1°C로 2010년도에 비해 약간 감소하였으나, 전반적으로 증가하는 추세로 보여졌고, 최저기온은 점차 감소 추세를 보이다가 2014년도에 높아진 것으로 나타났다. 따라서 해가 지날수록 2013년도까지는 최고기온과 최저기온의 차이가 점차 커지는 것으로 분석되었다. 즉, 2009년도에는 연 중 최고기온과 최저기온의 차이가 42.4°C에서 2010년도에는 43.1°C, 2011년도에는 47.8°C, 2012년도에는 48.3°C, 2013년도에는 49.9°C로 점차 증가하였고, 2014년도에는 44.3°C로 감소하였다. 우리나라에서 가장 추운 달인 1월의 평균기온과 가장 더운 달인 8월의 평균기온은 일관성 있는 변화는 보이지 않았다. 가장 두드러진 기상변화는 해가 지날수록 최고기온과 최저기온의 차이가 커지고 있다는 점과 2013년도의 강수량이 감소하기는 하였으나 전반적으로 강수량이 현저히 증가하고 있다는 점이다. 이상에서 언급한 기상 변화가 식물의 성장 및 화학적 성분변화에 영향을 미칠 것으로 생각되며, 차후의 지속적인 연구를 통해 기후변화와 식물의 테르펜 화합물 생성 메커니즘 규명 연구가 수행된다면 국내 자생식물의 품질 관리 및 식물의 화학성분 변화를 예측하기 위한 데이터 베이스 구축에 기여할 것으로 생각된다.

요약 및 결론

쑥 정유의 테르펜 함량을 분석하고, 수확 년도에 따른 주요 정유화합물의 변화 추이를 조사하기 위해 HDE 방법으로 정유성분을 추출하여 GC 및 GC-MS로 분석한 결과, 2010년도에 채취한 시료에서는 99종(95.68%), 2011년, 2012년, 2013년도에 수확한 시료에서는 각각 83종(80.01%), 84종(97.28%), 89종(99.36%)의 화합물이 확인되었다. 쑥 정유에는 monoterpene 및 sesquiterpene 화합물의 함량이 상당히 높았는데, 이는 주로 camphor, borneol, thujone, dehydrocarveol, α -caryophyllene, β -caryophyllene, aromadendrene oxide, caryophyllene oxide이었다. 2010년 10월에 채취한 쑥 정유에서는 camphor의 함량이 11.90%로 가장 높았으며, β -caryophyllene(9.11%), dehydrocarveol(8.51%), borneol(7.72%), α -bisabolene epoxide(5.41%) 순이었다. 2011년 10월에 채취한 쑥의 정유에서는 borneol(12.36%)의 함량이 높았으며, caryophyllene oxide(12.29%), β -caryophyllene(10.24%), camphor(9.13%), thujone(8.40%) 순이었다. 2012년 채취한 쑥의 정유에서는 β -caryophyllene의 함량이 20.25%로 월등히 높은 함량을 보였고, 다음으로 caryophyllene oxide(14.63%), thujone(11.55%), α -caryophyllene(5.77%), camphor(5.49%)의 순이었다. 2013년 채취한 쑥의 정유에서는 thujone(23.11%)의 함량이 상당히 높게 나타났고, aromadendrene oxide(12.30%), β -caryophyllene(11.48%), β -cubebene(5.52%), verbenol(3.80%) 순이었다. 쑥 정유성분의 주요 화합물에 대한 정량적 조사 결과, 해가 지날수록 thujone, aromadendrene oxide 함량의 현저히 증가한 반면, camphor, dehydrocarveol 함량이 유의적으로 감소한 것이 가장 두드러진 특징이라고 볼 수 있어 수확시기에 따른 쑥의 화학적 성분 변화에 대한 지표물질로 제시할 수 있다고 생각된다. 수확 년도에 따른 식물 테르펜 화합물의 정성 및 정량적 변화 연구를 지속적으로 수행됨으로써 기후변화로 인한 국내 식물자원의 품질 지표확립에 기여할 것이다.

감사의 글

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

References

- Al-Massarani SM. 2014. Phytochemical and biological properties of sesquiterpene constituents from the marine red seaweed *Laurencia*: A review. *Nat Prod Chem Res* 2:147
- Amiel E, Ofir R, Dudai N, Soloway E, Rabinsky T, Rachmilevitch S. 2012. β -Caryophyllene, a compound isolated from the biblical balm of gilead (*Commiphora gileadensis*),

- is a selective apoptosis inducer for tumor cell lines. *Evidence-Based Complement Alternat Med* 2012:1-8
- Arctander S. 1969. Perfume and Flavor Chemicals. Published by Author. NJ, USA
- Cho YH, Chiang MH. 2001. Essential oil composition and antibacterial activity of *Artemisia capillaris*, *Artemisia argyi*, and *Artemisia princeps*. *Korean J Intl Agri* 13:313-320
- Choi BB, Lee HJ, Bang SK. 2005. Studies on the volatile flavor components and biochemical characterization of *Artemisia princeps* and *A. argyi*. *Korean J Food & Nutr* 18:334-340
- Choi HS. 2005. Characteristic odor component of kumquat (*Fortunella japonica* Swingle) peel oil. *J Agric Food Chem* 53:1642-1647
- Choi HS. 2014. The quantitative changes of major compounds from *Aster koraiensis* Nakai essential oil by harvesting time. *Korean J Food & Nutr* 27:194-292
- Chung HS, Lee BG, Sim ST, Lee JG. 1989. Effect of essential oil from *Artemisia* on microorganism growth. *Kor J Dietary Cul* 4:417-424
- 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
- Gould MN. 1997. Cancer chemoprevention and therapy by monoterpenes. *Environ Health Perspect* 105:977-979
- Heath HB. 1986. Flavor Chemistry and Technology. pp. 2-157. Macmillan Publishers Ltd. London, England
- Hwang BG. 1982. Principle of Disease and Natural Medicinal-Food. p.38. Dong-A. Seoul, Korea
- 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 MJ, Park MH, Jeong MK, Yeo JD, Cho WI, Chang PS, Chung JH, Lee JH. 2010. Radical scavenging activity and *in vitro* antiobesity ability in 3T3-L1 preadipocyte cells of *Artemisia princeps* Pampan extract. *Food Sci Biotechnol* 19:535-540
- Kwon MC, Kim CH, Kim HS, Lee Sh, Chio GP, Park UY, You SG, Lee HY. 2007. Optimal extract condition for the enhancement of anticancer activities of *Artemisia princeps* Pampan. *Korean J Medicinal Crop Sci* 15:223-240
- Lee GD, Kim JS, Bae JO, Yoon HS. 1992. Antioxidative effectiveness of water extract and ether extract in wormwood (*Artemisia montana* Pampan). *Korean J Food Nutrition* 21:17-22
- Lee SD, Park HH, Kim DW, Bang BH. 2000. Bioactive constituents and utilities of *Artemisia* sp. as medicinal herb and foodstuff. *Korean J Food Nutr* 12:490-505
- Lee TB. 2006. Coloured Flora of Korea. p. 374. Hyangmunsa. Seoul, Korea
- Nam SM, Ham SS, Kim SJ, Oh DH, Kang IJ, Lee SY, Chung CK. 1998. Effects of *Artemisia iwayomogi* Kitamura ethanol extracts on lowering serum and liver lipids in rats. *J Kor Soc Food Sci Nutr* 27:338-343
- Oh MH, Whang HJ. 2003. Chemical composition of several herb plants. *Korean J Food Sci Technol* 35:1-6
- 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
- Park MH, Kim MJ, Cho WI, Chang PS, Lee JH. 2011. Volatile changes in beverages and encapsulated powders containing an *Artemisia* extract during production and storage. *Korea J Food Sci Technol* 43:271-276
- Yum KW, Jeong HJ, Kim JH. 2008. The influence of the growth season on the antimicrobial and antioxidative activity in *Artemisia princeps* var. *orientalis*. *Ind Crop Prod* 27:69-74
- Zhang S, Won YK, Ong CN, Shen HM. 2005. Anti-cancer potential of sesquiterpene lactones: Bioactivity and molecular mechanisms. *Curr Med Chem Anticancer Agents* 5:239-249

Received 22 June, 2015

Revised 22 July, 2015

Accepted 30 July, 2015