

한약재 찌꺼기로 제조한 한방보드의 휘발성 성분의 방출 특성¹

노 정 관^{2,†}

Emission Properties of Volatile Compounds from Medicine Herb Residues Board¹

JeongKwan Roh^{2,†}

요 약

한약재 찌꺼기로 제조한 한방보드로부터 방출되는 향기성분을 Tenax 튜브에 흡착시킨 후 TD GC/MS에 의해 동정하고, 온도에 따른 방출특성을 검토하였다. 한방보드로부터 방출되는 휘발성 물질로는 88종이 동정되었다. 온도별로는 25℃에서 44종, 35℃에서는 55종, 45℃에서는 65종이 검출되었으며, 온도가 상승함에 따라 화합물의 수와 전체 피크 면적 모두 증가하였으며, 측정된 모든 온도조건에서 검출된 향기성분은 34종이었다. 25℃에서 검출된 향기성분의 93%, 35℃에서는 92%, 45℃에서는 90%가 Hydrocarbon류의 화합물이었으며, 그 외 Ether류가 약 4%, Ketone, Aldehyde, Acid류의 물질이 소량 검출되었다. Hydrocarbons에는 17종, 11%가 monoterpenes이며, 80%, 39종이 sesquiterpenes이었다. monoterpenes에는 limonene이 가장 많이 검출되었으며, sesquiterpene류의 주요 향기 물질로는 α -curcumene, zingiberene, β -elemene, β -selinene, α -amorphene, α -copaene이었다. 특히 ether화합물인 anethole (3.26%) 이 모든 온도에서 비교적 많이 검출되었다. 이상의 결과에서 한약재 찌꺼기로 제조한 한방보드에는 다양한 종류의 향기성분이 다량 포함되어 있으며, 향기성분을 활용한 다양한 제품의 제조에 활용할 수 있을 것으로 생각된다.

ABSTRACT

Medicine herb residues boards were manufactured by using medicine herb residues, and emission properties of volatile compounds from boards were examined under various temperature conditions. The volatile compounds were identified with analysis of TD GC/MS by absorbing their flavor components in Tenax tubes. Total 88 volatile compounds were identified from the board. The number of identified compounds at temperature conditions of 25℃, 35℃, and 45℃ were 44, 55, and 65 kinds, respectively. The number of volatile compounds and the total peak area tended to increase with an increase in the temperature. The number of the flavor components detected in all temperature conditions were 34 kinds. Hydrocarbon compounds showed 93% of the detected flavor compounds at

¹ Date Received May 4, 2016, Date Accepted May 18, 2016

² 경남과학기술대학교 인테리어재료공학과 Department of Interior Materials Engineering, Gyeongnam National University of Science and Technology, Jinju 52725, Republic of Korea

[†] 교신저자(Corresponding author): 노정관(e-mail: arohjk@gntech.ac.kr)

25℃, 92% at 35℃, and 90% at 45℃. Ether compounds accounted for 4% and ketone, aldehyde, and acid-type compounds were detected in a small quantity. The hydrocarbons were composed of 17 kinds of monoterpenes and 39 kinds of sesquiterpenes, which accounted for 11% and 80%, respectively. The most detected compound of monoterpene was limonene, and the major flavor components of sesquiterpenes were α -curcumene, zingiberene, β -elemene, β -selinene, α -amorphene, and α -copaene. Anethole (3.26%) known for ether compounds was detected considerably in all temperature conditions. The results suggest that the manufactured medicine herb residues board include various types of flavor compounds and the flavor compounds might be useful for the manufacture of various products.

Keywords : medicine herb residues board, volatile compound, emission property, limonene, α -curcumene

1. 서 론

인간의 가장 큰 바람의 하나는 건강하게 장수하는 것이다. 그러기 위해 보신이나 치료를 목적으로 당귀, 복령, 황기, 작약, 감초, 천궁, 숙지황, 향부자, 산약, 길경 등과 같은 한약재로 조제한 한약을 복용하거나 건강보조식품으로 각종 음료를 섭취하기 위해 연간 7만 톤 이상의 한약재를 이용하고 있는 것으로 알려져 있다. 그러나 이들 한약재에 포함되어 있는 성분 중 약리성분으로 이용하는 것은 극히 일부분이고 거의 대부분은 폐기물로서 배출된다. 이렇게 배출되는 폐기물의 양은 정확히 파악되지 않으나, 연간 10,000톤 이상으로 추정하며(Joo 등, 2005), 전국의 한의원에서만 매일 최소 30~50톤이 배출되는 것으로 추정하고 있다(Choi, 2010). 여기에 약방과 탕제원 나아가 건강보조식품 및 음료의 추출 잔사를 합하면 상당한 양의 한약재 추출 잔사가 배출 및 폐기되는 것으로 판단된다. 이렇게 배출되는 한약재 추출 잔사는 일부 사료나 퇴비로 이용되거나 최근에는 버섯 배지의 원료로 이용하기 위한 검토가 행해지고 있으나 거의 대부분 쓰레기로 폐기처리 되고 있다. 또 이렇게 폐기되는 한약재에는 여러 가지 기능성 물질이 존재하고 있을 것으로 추정된다. 최근의 한의원은 각각의 병원에서 직접 약제를 탕제하여 제약하는 경우가 줄어들고 전문 탕제원에 의뢰하기 때문에 예전과 같이 한의원의 향기를 느끼기 곤란한 경우가 많다. 많은 사람들이 한약에 대한 향수와 자극은 그 향기 때문이며, 또 많은 사람이 그 향기를 좋아한다. 또한 천연물의 방향성 성분 중에서 테르페노이드는

피로회복, 심신의 진정효과, 항균, 부패나 산화방지, 노화예방 등에 효과적으로 작용하는 것으로 알려져 스트레스 해소나 미용적인 관점에서도 큰 관심을 가지고 있다(Hiruma 등, 2002).

한약재로 사용되는 목본이나 초본류의 향기성분에 관한 연구로는 당귀, 천궁, 감국, 구절초, 생강나무 등에 관해 검토되었다. 생강나무에서 생강의 향기를 발산하는 주된 성분으로는 phellandrene 및 β -eudesmol이라고 확인하였으며(Moon과 Lee, 1997), 편백잎 추출수 가습시 aromatic compound류(13종, 38%)와 terpenoid류(23종, 33%) 화합물이 다른 화합물류에 비해 높은 비율로 검출된다고 하였다(Lee 등, 2014). 수증기 증류추출에 의해 얻어진 건조 만삼에서 확인된 휘발성 향기성분은 총 80종, 건조 천궁에서 총 37종으로 4-Terpineol (7.26%)이 가장 높은 함량을 나타냈다(Lee, 2002). 참당귀의 휘발성분은 nonane, α -pinene, limonene, β -phellandrene으로 부위에 따른 성분에는 큰 차이가 없으며 잎이 줄기의 약 2배 정도 높았으며 종류도 일당귀가 더 다양하게 검출되었다(Cho 등, 2003). 또한 당귀에서는 eugenol, β -maaliene, β -eudesmol 및 9-tetradecenoic acid를 확인하였으며, 천궁에서는 eugenol, 3-butylphthalide, butylidene phthalide 및 ligustilide를 확인하였다(Choi 등, 2012). 유자의 과피에는 limonene (78.15%), terpinene (10.38%)이 거의 90%였으며(Kang 등, 2006), 오미자나무의 줄기에는 α -pinene (7.46%), β -pinene (30.66%), 1,8-cineole (4.81%) 등의 성분함량이 높았다(Lim 등, 2008). 감국, 국화 및 구절초의 국화과 식물에 대한 주요 향기성분으로는 camphene, 1,8-cin-

eole, benzene, pinocarpone, bicyclo-2,2,1- heptan-2-ol, *trans*-caryophyllene, 3-cyclohexen-1-ol, γ -curcumene, zingiberene, β -bisabolene 등이 검출되었으며(Woo 등, 2008). 천궁, 당귀, 적작약, 숙지황, 황금, 인삼, 감초약제 군에서 우수한 항염증 활성을 나타냈으며, 그 주요 휘발성 향기성분은 eugenol, paeonol, butyl phthalide, β -eudesmol 및 butylidene dihydrophthalide 로 확인되었다(Leem 등, 2011).

본 연구에서는 연간 수만 톤 배출되는 한약재 찌꺼기를 보다 유용하게 이용하기 위해 먼저 한약재 폐기물을 이용하여 실제 한방보드를 제조하고 한방보드의 기능성, 특히 한방보드의 향기 물질을 활용한 제품으로 한방침대를 제조할 경우에 용매 추출물에 의한 향기성분 분석이 아닌 실제 방출되는 향기 성분을 탐색하고 온도에 따른 방출 특성을 검토하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 공시 재료

한방보드 제조를 위한 한약재 찌꺼기는 경남 산청군 소재 본디올(주)로부터 분양받아 사용하였다. 접착제는 업계에서 사용하고 있는 SE0급 요소수지와 폴리메릭이소시아네이트 수지를 분양받아 사용하였다.

2.2. 한방보드 제조

한방보드 제조를 위한 한약재 찌꺼기는 다른 선별 작업 없이 그대로 사용하였다. 한약재 찌꺼기의 건조는 70℃에서 5일~7일 실시 후 100℃에서 24시간 행하였으며, 분쇄 전의 건조 한약재 찌꺼기의 함수율은 3.5%였다.

건조한 한약재 찌꺼기는 knife ring flaker를 사용하여 분쇄하였다. 이때 beater plate와 knife의 간격은 1.6 mm, 1.5 mm × 14 cm의 그리드 스크린을 사용하였다. 이어 분쇄한 한약재 찌꺼기는 4 mesh (4.750 mm), 18 mesh (1.000 mm), 60 mesh (0.249 mm)의 스크린이 장착된 진동체(shaking screen)를 사용하여 분별하였다. 한방보드는 중층에는 4~18 mesh 한약

재 파티클에 이소시아네이트 수지를, 표층에는 18~60 mesh의 한약재 파티클에 요소수지 접착제를 도포하여 성형한 후 190℃에서 7분간 열압하여 제조하였다. 한방보드의 목표비중은 0.9, 사이즈(mm)는 410 × 410 × 13이었다.

2.3. 향기성분 분석

향기성분 분석에 사용한 한방보드 시료는 제조한 후 10 cm × 10 cm로 절단하여 랩으로 밀봉하여 보관하였다. 향기성분 측정은 20 × 10 × 10 mm로 재단한 시험편을 Thermal Extractor (Gerstel TE, Germany)에서 질소(99.999%)를 carrier gas로 사용하여 25℃에서 유속 39 ml/min으로 Tenax TA Tube에 1 L를 흡착시켜 분석용 시료로 활용하였다. 이어 동일 시험편을 사용하여 순차적으로 35℃에서 1 L를 흡착시켜 분석하고, 이어 동일 시험편을 45℃ 및 다시 25℃에서 측정하여 온도의 변화에 따른 향기 성분의 방출특성을 조사하였다. 포집한 시료의 향기성분은 열탈착식 가스크로마토 질량분석기 (Thermal Desorption System Gas Chromatograph Mass Spectrometer (TD GC/MS))에 의해 분석하였다. GC (Gas Chromatography)는 6890N (Agilent), MSD (Mass Selective Detector)는 5975 (Agilent) 및 TDS (Thermal Desorption System)는 TDS2 (Gerstel)를 사용하였으며, 분석조건은 Table 1과 같다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 한방보드의 한방침대 이용 및 향기 측정

한약재 찌꺼기를 이용한 한방보드의 용도를 모색하는 과정에서 한약재 폐기물이 가진 기능을 활용한 제품으로 가온용 한방침대에의 활용을 고려한 시제품을 제조하였다(Fig. 1). 한방보드를 가온용의 한방침대 등으로 이용할 경우 온도에 따른 휘발성 화합물의 성분을 Tenax TA Tube에 흡착시킨 후 TD GC/MS로 분석한 크로마토그램과 화학구조 그룹별로 분석한 결과는 Fig. 2 및 Table 2와 같다.

Table 1. Analytical conditions of TD GC/MS

Items		Conditions
GC/MSD		
	Split Ratio	10 : 1
	Detector	MSD (5975, Agilent)
	Column	HP-VOC 60.0 m × 320 μm × 1.8 μm
Carrier GAS and Column Flow		He (99.999%), 1 ml/min
Temperature program	Initial Temperature	50℃ (5 min)
	Heating rate	5℃/min, 220℃, (holding 10 min)
	Final Temperature	10℃/min, 250℃, (holding 5 min)
MS Condition	MS Source	230℃
	MS Quad	150℃
	Mode	EI
	Ionization Energy	70 eV
	Detection mode	TIC (scan), m/z: 35 ~ 350
TDS		
Carrier GAS and TDS Flow		He (99.999%), 1 ml/min
Desorption Temperature program	Initial Temperature	30℃ (holding 3 min)
	Final Temperature	60℃/min, 280℃, (holding 5 min)
CIS Temperature program	Initial Temperature	-30℃ (holding 5 min)
	Final Temperature	12℃/min, 280℃, (holding 5 min)
Transfer line Temperature		300℃

한약을 달인 찌꺼기로 한방보드를 제조한 후 한방 보드로부터 방출되는 휘발성 성분을 분석한 결과, 전체 88종이 동정되었다. 25℃에서 검출된 화합물은 44종이었으며, 온도가 상승함에 따라 화합물의 수와 전체 피크 면적 모두 증가하여 35℃에서는 55종, 45℃에서는 65종이었다. 또한 피크면적도 25℃을 기준으로 35℃에서는 1.9배, 45℃에서는 3.3배 증가하였다. 그러나 25℃ → 35℃ → 45℃에서 측정 후 다시 25℃에서 방출되는 향기 성분은 29종이 검출되었으며, 피크면적은 약 51%가 감소되었다. 동정된 화합물의 구성은 25℃에서는 93%, 35℃에서는 92%, 45℃에서는 90%가 Hydrocarbon류의 화합물이었으며, 전 온도에서의 방출량도 약 91%가 Hydrocarbon류의 화합물이었으며, 그 외 Ether류가 약 4%, Ketone, Aldehyde, Acid류의 성분이 소량 검출되었다. 또한

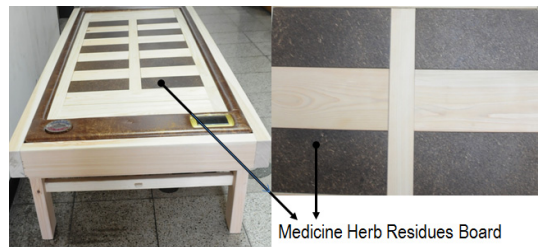


Fig. 1. Medicine herb board bed.

온도가 높아지면 Hydrocarbon류의 피크면적은 증가하나 비율은 감소하는 것으로부터 방출량은 많아 지지만 방출하는 화합물의 구조에는 다소의 변화가 수반되는 것으로 생각된다. 특히 온도가 높아짐에 따라 Ketone화합물의 종류와 방출량이 증가하였다.

Table 2. Chemical group of volatile compounds from medicine herb residues board at different temperature

Group	25℃			→ 35℃			→ 45℃			→ 25℃			Total		
	No.	Area ¹⁾	%	No.	Area	%	No.	Area	%	No.	Area	%	No.	Area	%
Alcohols				1	1.9	0.2	2	6.6	0.4				2	8.5	0.25
Aldehydes	3	3.7	0.8	4	6.8	0.7	4	13.2	0.8				4	23.7	0.71
Esters							1	1.5	0.1				1	1.5	0.04
Hydrocarbons	36	464.3	93.3	41	844.9	91.5	44	1479.7	89.6	25	226.2	93.0	60	3015.1	90.91
Ketones	2	6.6	1.3	2	19.9	2.2	6	67.3	4.1	1	4.4	1.8	7	98.1	2.97
Acids	1	2.8	0.6	1	1.1	0.1	2	3.2	0.2				3	7.1	0.22
Ethers	2	20.4	4.1	3	39.3	4.3	4	66.7	4.0	1	9.2	3.8	5	135.5	4.09
N-containing compounds				3	9.6	1.0	2	14.0	0.9	1	1.3	0.5	5	24.9	0.76
Miscellaneous										1	2.1	0.8	1	2.1	0.06
Total	44	497.8	100	55	923.5	100	65	1,652.2	100	29	243.2	100	88	3,316.5	100

1) peak area (× 10⁶)

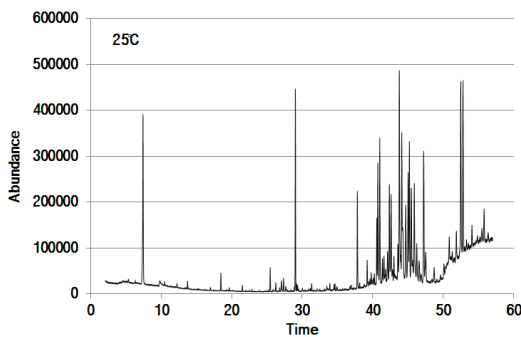


Fig. 2. Gas chromatography of volatile compounds from medicine herb residues board at 25℃.

3.2. 한방보드의 향기 성분

20 × 10 × 10 mm의 한방보드로부터 25℃에서 향기성분을 측정하는 후 동일 시료를 사용하여 35℃, 45℃ 및 다시 25℃에서 각각 방출하는 향기 성분을 Tenax 튜브에 흡착시킨 후 TD GC/MS로 동정한 전체 화합물은 Table 3과 같다. 측정된 모든 온도에서 동정된 향기 성분은 모두 88종이며, Hydrocarbons이 60종으로 가장 많았으며, 이어 Ketones이 7종, Ethers와 함질소 화합물이 각 5종, Aldehydes가 4종, Acids가 3종, 2종의 Alcohols과 각 1종의 Ester와 Miscellaneous

이 검출되었다. 약 91%가 Hydrocarbons이었으며, 그중 11%가 monoterpenes이고 80%가 sesquiterpenes이었다. monoterpene류는 17종이 동정되었으며, limonene 6.45%을 제외하곤 모두 1% 미만이었다. α-pinene (0.89%), β-pinene (0.53%) 및 limonene (6.45%)은 모든 온도에서 검출되었으나 나머지 14종의 monoterpenes은 45℃로 가온된 후 다시 25℃로 낮추어 측정된 향기 성분에서는 검출되지 않았다. 온도가 증가함에 따라 monoterpene의 종류는 11종, 13종 및 15종으로 증가하였으나 각각의 온도에서 방출하는 향기 성분의 피크면적비는 21, 11, 8.5%로 감소하였다. 전체 성분중 약 80%인 sesquiterpene은 25℃에서는 25종, 35℃는 28종, 45℃에서는 27종 그리고 다시 25℃에서는 21종이 동정되었으며, 이들 온도 전체에서는 39종이 동정되었다. 전체 88종의 향기 성분 중 1% 이상인 22종의 향기성분의 피크 면적비는 Fig. 3과 같다. 한약재의 대부분은 수많은 향기성분을 포함하고 있으며, 한약재 찌꺼기에도 강황의 주요 성분으로 살충제나 벌레 기피물질인 α-curcumene이 가장 많은 9.39%였으며, 쑥이나 울금에 포함되어 있는 zingiberene이 6.45%, 탕자나 오렌지유류의 주성분으로 향료의 원료로 사용되는 limonene이 6.45%, 인삼의 향기로 알려진 β-elemene 6.05, 셀러리유의

한약재 찌꺼기로 제조한 한방보드의 휘발성 성분의 방출 특성

Table 3. Compositions of volatile constituents identified from medicine herb residues board at different temperature

No	Constituents	RT ¹⁾	MF ²⁾	MW ³⁾	Area, %				
					25℃	→ 35℃	→ 45℃	→ 25℃	Total
Alcohols									
1	furfuryl alcohol	22.02	C ₅ H ₆ O ₂	98				0.13	0.06
2	p-vinylguaiaicol	38.77	C ₉ H ₁₀ O ₂	150		0.21		0.27	0.19
Aldehydes									
3	hexanal	19.68	C ₆ H ₁₂ O	100	0.20	0.12		0.12	0.12
4	furfural	21.52	C ₅ H ₄ O	96	0.33	0.34		0.41	0.35
5	5-methyl furfural	26.83	C ₆ H ₆ O ₂	110		0.11		0.13	0.10
6	nonanal	31.35	C ₉ H ₁₈ O	204	0.22	0.16		0.13	0.14
Ester									
7	methyl acetate	13.84	C ₃ H ₆ O ₂	74				0.09	0.04
Hydrocarbons									
8	benzene	13.76	C ₆ H ₆	78		0.21			0.06
9	toluene	18.48	C ₇ H ₈	92	0.27	0.22		0.08	0.18
10	α -pinene	25.47	C ₁₀ H ₁₆	136	2.48	0.80		0.47	0.89
11	camphene	26.26	C ₁₀ H ₁₆	136	1.32	0.46		0.26	0.45
12	β -myrcene	27.10	C ₁₀ H ₁₆	136	0.76	0.40		0.29	0.37
13	β -pinene	27.37	C ₁₀ H ₁₆	136	1.31	0.50		0.32	0.49
14	p-cimene	28.90	C ₁₀ H ₁₄	134	0.23	0.13		0.10	0.12
15	limonene	29.04	C ₁₀ H ₁₆	136	12.05	6.41		4.72	6.85
16	β -phellandrene	29.22	C ₁₀ H ₁₆	136	0.60			0.19	0.18
17	sabinene	29.23	C ₁₀ H ₁₆	136		0.28			0.08
18	δ -3-carene	31.17	C ₁₀ H ₁₆	136				0.10	0.05
19	ethylcyclopentane	32.15	C ₇ H ₁₄	98				0.18	0.09
20	trans-3-nonene	32.51	C ₉ H ₁₈	126				0.14	0.07
21	γ -terpinene	34.54	C ₁₀ H ₁₆	136	0.65	0.51		0.48	0.48
22	3,3-Dimethyl-2-methylenenorbornane	34.91	C ₁₀ H ₁₈	136		0.13			0.04
23	(-)- α -pinene	34.91	C ₁₀ H ₁₆	136				0.18	0.09
24	tridecane	36.96	C ₁₃ H ₂₈	184				0.11	0.06
25	δ -elemene	39.22	C ₁₅ H ₂₄	204	1.63	1.25		0.97	1.09
26	camphene	39.45	C ₁₀ H ₁₆	136		0.18		0.18	0.14
27	α -cubebene	39.63	C ₁₅ H ₂₄	204	0.43	0.36		0.33	0.33
28	3-carene	39.79	C ₁₀ H ₁₆	136	0.31	0.54		0.57	0.48
29	trans- δ -5, 8-iridadiene	40.09	C ₁₀ H ₁₈	136				0.27	0.13
30	1-Isopropenyl-2-methyl-3-methylenecyclopentane	40.10	C ₁₅ H ₂₄	204		0.43			0.12
31	bicyclogermacrene	40.10	C ₁₅ H ₂₄	204	0.59				0.09
32	α -guaiene	40.23	C ₁₅ H ₂₄	204				0.40	0.20
33	(-)-aristolene	40.23	C ₁₅ H ₂₄	204					0.13
34	(-)- α -selinene	40.24	C ₁₅ H ₂₄	204		0.46			0.13
35	ylangene	40.59	C ₁₅ H ₂₄	204	3.25	2.66		2.08	2.59
36	α -copaene	40.74	C ₁₅ H ₂₄	204	6.90	5.75		4.55	5.51
37	β -elemene	41.01	C ₁₅ H ₂₄	204	6.60	6.43		5.63	6.27
38	6S-2,3,8,8-tetramethyltricyclo[5.2.2.0(1,6)]undec-2-ene	41.38	C ₁₅ H ₂₄	204	1.30	1.10		1.02	1.03
39	isocomene	41.61	C ₁₅ H ₂₄	204	1.82	1.46		1.28	1.35
40	5,5,9-trimethyl-3-methylene-2,3,5,6,7,8,9,9a-octahydro-1H-benzocycloheptene	41.74	C ₁₅ H ₂₄	204	0.33	0.28			0.13
41	ι -gurjunene	41.74	C ₁₅ H ₂₄	204				0.30	0.15
42	(-)- α -santalene	41.84	C ₁₅ H ₂₄	204	0.57	0.60		0.64	0.57
43	α -gurjunene	42.10	C ₁₅ H ₂₄	204				0.48	5.78
44	(-)-cyperene	42.11	C ₁₅ H ₂₄	204	2.18	2.10		1.96	1.89
45	germacrene B	42.37	C ₁₅ H ₂₄	204	4.07				4.62
46	γ -elemene	42.37	C ₁₅ H ₂₄	204		4.41		4.07	3.26
47	caryophyllene	42.61	C ₁₅ H ₂₄	204	5.43	4.96		4.40	5.00

Table 3. To be Continued

No	Constituents	RT ¹⁾	MF ²⁾	MW ³⁾	Area, %				Total
					25 °C	→ 35 °C	→ 45 °C	→ 25 °C	
47	pentadecane	43.01	C ₁₅ H ₃₂	212		0.75	1.11	0.87	0.83
48	otadecane	43.02	C ₁₈ H ₃₈	255	0.52				0.08
49	valencene	43.15	C ₁₅ H ₂₄	204		0.15	0.45		0.27
50	α -curcumene	43.78	C ₁₅ H ₂₂	202	7.91	9.63	9.47	10.93	9.39
51	E,E- α -farnesene	43.98	C ₁₅ H ₂₄	204	0.50	0.88	1.26	0.99	1.02
52	zingiberene	44.13	C ₁₅ H ₂₄	204	4.64	6.20	7.03	7.19	6.45
53	γ -cadinene	44.24	C ₁₅ H ₂₄	204	2.70	1.24	3.42		2.45
54	α -muurolene	44.26	C ₁₅ H ₂₄	204		3.13			0.87
55	β -bisabolene	44.69	C ₁₅ H ₂₄	204	3.13	3.89	4.44	4.24	4.07
56	α -amorphene	45.04	C ₁₅ H ₂₄	204	3.93	4.94	6.47	5.93	5.62
57	β -selinene	45.21	C ₁₅ H ₂₄	204	4.95	5.81	5.67	6.70	5.67
58	β -sesquiphellandrene	45.48	C ₁₅ H ₂₄	204	3.23				0.48
59	β -farnesene	45.49	C ₁₅ H ₂₄	204		4.38	1.65	4.75	2.39
60	(+)-endo-6-methyl-2-methylene-6-(4-methyl-3-pentenyl)bicyclo[3.1.1]heptane	45.49	C ₁₅ H ₂₄	204			4.88		2.43
61	valencen	45.65	C ₁₅ H ₂₄	204	0.97				0.15
62	germacrene D	45.66	C ₁₅ H ₂₄	204				0.75	0.06
63	γ -muurolene	45.67	C ₁₅ H ₂₄	204		1.07			0.30
64	δ -cadinene	45.90	C ₁₅ H ₂₄	204	3.73	4.71	5.21	5.12	4.84
65	cis-calamenene	46.26	C ₁₅ H ₂₂	202	1.28	1.68	1.78	1.95	1.69
66	α -elemene	46.59	C ₁₅ H ₂₄	204				1.56	0.11
67	(+)-aomadendrene	46.61	C ₁₅ H ₂₄	204	0.70				0.10
Ketones									
68	acetylfuran	24.74	C ₆ H ₆ O ₂	110			0.08		0.04
69	butyrolactone	25.18	C ₄ H ₆ O ₂	86			0.10		0.05
70	2,3-dihydro-3,5-dihydroxy-6-methyl-4H-pyran-4-one	33.52	C ₆ H ₈ O ₄	144			0.19		0.10
71	camphor	33.92	C ₁₀ H ₁₆ O	152	0.62	0.33	0.21		0.29
72	valerophenone	40.02	C ₁₁ H ₁₄ O	162			0.28		0.14
73	paeonol	43.57	C ₉ H ₁₀ O ₃	166		1.82	3.22	1.83	2.25
74	apocynin	43.59	C ₉ H ₁₀ O ₃	166	0.70				0.10
Acids									
75	2-ethyl-hexanoic acid	31.01	C ₈ H ₁₆ O ₂	144			0.11		0.06
76	retardex	33.16	C ₇ H ₆ O ₂	122		0.12	0.08		0.08
77	2,4,6-trimethyl-benzoic acid	42.83	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	164	0.55				0.08
Ethers									
78	eucalyptol	29.36	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.66	0.27	0.17		0.26
79	esdragole	35.01	C ₁₀ H ₁₂ O	148			0.09		0.05
80	anethole	37.83	C ₁₀ H ₁₂ O	148	3.45	3.80	3.59		3.36
81	anisole	37.83	C ₇ H ₈ O	108				3.77	0.28
82	safrole	38.16	C ₁₀ H ₁₀ O ₂	162		0.18	0.19		0.14
N-containing compounds									
83	2-acetylpyrrole	30.41	C ₆ H ₇ NO	109			0.11		0.06
84	6,7-difluoro-1,4-dihydro-4-oxo-3-Quinolinecarboxylic acid	39.80	C ₁₀ H ₅ F ₂ NO ₃	225				0.53	0.04
85	1-Hydroxy-4-methoxy-3,3-dimethyl-1,3-dihydro-2H-indol-2-one	39.94	C ₁₁ H ₁₃ NO ₃	207		0.13			0.04
86	N-benzhydrylidene-1-(2,4,6-trimethylphenyl)ethylamine N-oxide	42.83	C ₂₄ H ₂₅ NO	343		0.54	0.74		0.52
87	2-butyl-4,5,6,7-tetrahydro-1H-Isoindole-1,3(2H)-dione	46.85	C ₁₂ H ₁₇ NO ₂	204		0.37			0.10
Miscellaneous									
88	bis(trimethylsiloxy)methylsilane	41.84	C ₇ H ₂₂ O ₂ Si ₃	223				0.84	0.06

¹⁾ Retention time (min), ²⁾ Molecular formula, ³⁾ Molecular weight.

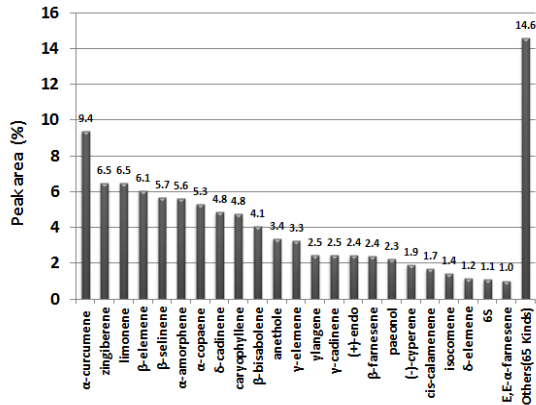


Fig. 3. Volatile constituents from medicine herb board (1% and over).

(+)-endo-(+)-endo-6-methyl-2-methylene-6-(4-methyl-3-pentenyl)bicyclo[3.1.1]heptane,
6S: 6S-2,3,8,8-tetramethyltricyclo[5.2.2.0(1,6)]undec-2-ene.

주성분인 β -selinene이 5.67%, 바질 잎이나 삼백초에서 나타나는 α -amorphene이 5.62% α -copaene 5.31, δ -cadinene 4.84, caryophyllene 4.75, β -bisabolene 4.07, anethole 3.36, γ -elemene 3.26, ylangene 2.46, γ -cadinene 2.45, (+)-endo-6-methyl-2-methylene-6-(4-methyl-3-pentenyl)bicyclo[3.1.1]heptane 2.43, β -farnesene 2.39, paeonol 2.25, (-)-cyperene 1.89, cis-calamenene 1.69, isocomene 1.42, δ -elemene 1.15, 6S-2,3,8,8-tetramethyltricyclo[5.2.2.0(1,6)]undec-2-ene 1.08, E,E- α -farnesene 1.02%였다. 검출량이 많은 상위 22종 중에서 대회향유나 아니스유에 대량으로 존재하며 목련유 중에도 포함되어 있으며 특유의 강한 향기와 단맛으로 인해 과자나 음료 등의 향료로 사용되는 Ether인 anethole 이외는 모두 Hydrocarbon화합물이며, monoterpene인 limonene을 제외하곤 모두 sesquiterpene이었다.

측정한 3 온도조건에서 모두 검출된 성분은 19종으로 모두 hydrocarbon이며, toluene을 제외하고는 모두 Terpenoid류로 3종의 monoterpene (α -pinene (0.89%), β -pinene (0.53%), limonene (6.45%))과 15종의 sesquiterpene (α -curcumene 9.39%, zingiberene 6.45%, β -elemene 6.05%, β -selinene 5.67%, α -amorphene 5.62%, α -copaene 5.31%, δ -cadinene

4.84%, caryophyllene 4.75%, β -bisabolene 4.07%, ylangene 2.46%, cis-calamenene 1.69%, isocomene 1.42% δ -elemene 1.15% 6S-2,3,8,8-tetramethyltricyclo[5.2.2.0(1,6)]undec-2-ene 1.08% 및 E,E- α -farnesene 1.02%)였다.

Alcohol류 화합물은 25℃에서는 검출되지 않았으나 35℃에서 p-vinylguaiacol이 45℃에서는 p-vinylguaiacol과 furfuryl alcohol이 동정되었으나 그 양은 매우 적었다.

Aldehyde류로는 hexanal, furfural, 5-methyl furfural, nonanal이 검출되었으나 그 양은 아주 미미하였으며, 45℃까지 가온한 후 25℃에서 다시 측정하였을 때는 전혀 검출되지 않았다. Ketone류로는 7종 (2.97%)이 검출되었으며, camphor는 25, 35, 45℃ 모두에서 동정되었으나, apocynin는 25℃에서만, acetylfuran, butyrolactone, 2,3-dihydro-3,5-dihydroxy-6-methyl-4H-pyran-4-on, valerophenone는 45℃에서만, paeonol은 35℃와 45℃에서만 동정되었다. Acid류로는 2-ethyl-hexanoic acid, retardex, 2,4,6-trimethyl-benzoic acid의 3종이 검출되었으나 양은 매우 적었다. Ether류는 4.09%로 hydrocarbon 다음으로 많이 검출되었으며, 대부분 강한 향을 가지고 있다. 특히 과자 등의 향료로 사용되는 anethole (3.26%)은 모든 온도에서 검출되었으며 그 양도 비교적 많았으며, 그 외 eucalyptol, esdragole, anisole, safrole은 각각 0.3% 미만으로 매우 적었다.

4. 결론

한약재를 탕제한 후 폐기되는 찌꺼기를 효율적으로 이용하기 위해 한방보드를 제조하여, 한방보드를 한방침대로 이용할 때 방출하는 향기성분의 동정과 온도에 따른 방출 특성을 검토하였다.

한방보드로부터 방출되는 휘발성 물질로는 88종이 동정되었다. 온도별로는 25℃에서 44종, 35℃에서는 55종, 45℃에서는 65종이 검출되었으며, 온도가 상승함에 따라 화합물의 수와 전체 피크 면적 모두 증가하였다. 그러나 25℃ → 35℃ → 45℃에서 측정 후 다시 25℃에서 방출되는 향기성분은 29종이

검출되었으며, 피크면적은 약 51%가 감소되었다. 검출된 화합물의 구성은 25℃에서는 93%, 35℃에서는 92%, 45℃에서는 90%가 Hydrocarbon류의 화합물이었으며, 그 외 Ether류가 약 4%, Ketone, Aldehyde, Acid류의 물질이 소량 검출되었다. 또한 온도가 높아지면 Hydrocarbon류의 피크면적은 증가하나 조성 비율은 감소하였으며, 특히 온도가 높아짐에 따라 Ketone화합물의 수와 방출량이 증가하였다.

Hydrocarbon에는 17종, 11%가 monoterpenes이고 80%, 39종이 sesquiterpenes이었다. monoterpenes에는 limonene 6.45%을 제외하곤 모두 1% 미만이었으며 α -pinene (0.89%), β -pinene (0.53%), limonene (6.45%)은 모든 온도에서 검출되었으나 나머지 14종의 monoterpenes은 45℃로 가온된 후 25℃에서 측정된 향기 성분에는 검출되지 않았다. sesquiterpene의 주요 향기 성분으로는 α -curcumene 9.39%, zingiberene 6.45%, β -elemene 6.05%, β -selinene 5.67%, α -amorphene 5.62%, α -copaene 5.31%였다. 특히 ether화합물인 anethole (3.26%)이 모든 온도에서 비교적 많이 검출되었다.

이상의 결과에서 한약재 찌꺼기로 제조한 한방보드에는 다양한 종류의 향기성분이 다량 포함되어 있으며, 향기성분을 활용한 다양한 제품의 제조에 활용할 수 있을 것으로 생각된다.

사 사

이 논문은 2014년도 경남과학기술대학교 기성회 연구비 지원에 의하여 연구되었음.

REFERENCES

- Caldefied-Chezet, F., Zet, M., Guerry, J., Chalchat, C., Fusiller, M. 2004. Anti-inflammatory effects of *Melaleuca alternifolia* essential oil on human polymorphonuclear neutrophils and monocytes. *Free radical research* 38: 805-811.
- Cho, M.G., Bang, J.K., Chae, Y.A. 2003. Comparison of volatile compounds in plant parts of *Angelica gigas* Nakai and *A. acutiloba* Kitagawa. *Korean journal crop science* 11(5): 352-357.
- Choi, S.K. 2010. Effect of medicinal herbs remnant used as fertilizer on major agronomic characteristics and yield of *agastache rugosa*. *Korean journal of plant resources* 23(2): 138-144.
- Choi, S.W., Kim, E.O., Leem, H.H., Kim, J.K. 2012. Anti-inflammatory effects of volatile flavor extracts from *Cnidium officinale* and *Angelica gigas*. *Journal korean society food science nutrition* 41(8): 1057-1065.
- Hiruma-Lima, C.A., Gracioso, J.S., Bighetti, E.J.B., Grassi-Kassisse, D., Nunes, D.S., Souza-Brito, A.R.M., 2002. Effect of essential oil obtained from *Croton cajucara* Benth. on gastric ulcer healing and protective factors of the gastric mucosa, *Phytomedicine* 9: 523-529.
- Joo, G.J., Kim, Y.M., Woo, C.J., Lee, O.S., Kim, J.W., So, J.H., Kwak, Y.Y., Lee, J.J., Kim, J.H., Rhee, I.K. 2005. Development of microbial inoculant using by-product of oriental herbal medicine. *Journal of society applied biological chemistry* 48(3): 201-206.
- Kang, S.K., Jang, M.J., Kim, Y.D., 2006. A study on the flavor constituents of the citron (*Citrus junos*). *Korean journal food preservation*. 13(2): 204-210.
- Lee, M. Park, S.B., Lee, S.M., Lee, H.Y., Kil, D.H. 2014. Emission characteristics of volatile organic compounds by humidifier with using Hinoki cypress extracts. *Journal korean wood science technology* 42(6): 747-757.
- Lee, M.S. 2002. Development of food processing techniques for industrial application of aromatic edible forest resources. *Report of Korea forest service*: 10-28.
- Leem, H.H., Kim, E.O., Seo, M.J., Choi, S.W. 2011. Anti-inflammatory effects of volatile flavor ex-

- tract from herbal medicinal prescriptions including *Cnidium officinale* Makino and *Angelica gigas* Nakai J. Journal of the society of cosmetic scientists of Korea 37(3): 199-210.
- Lim, S.S., Lee, Y.S., Han, S., Chung, K.H., Lee, S.H., Shin, K.H. 2008. GC/MS analyses of volatile constituents from native *Schizandra chinensis*. Korean journal horticultural science technology 26(4): 476-483.
- Moon, H.I., Lee, J.H. 1997. Volatile aromatic components of Ginger (*Zingiber officinalis* Roscoe) Rhizomes and Japanese spice bush (*Lindera obtusiloba* BL). Korean journal crop science 42(1): 7-13.
- Woo, K.S., Yu, J.S., Hwang, I.G., Lee, Y.R. Lee, C.H. Yoon, H.S. Lee, J.S., Jeong, H.S. 2008. Antioxidative activity of volatile compounds in flower of *Chrysanthemum indicum*, *C. morifolium*, and *C. zawadskii*. Journal of the Korean society of food science and nutrition 37(6): 805-809.