

## 곰취와 한대리곰취 정유의 화학적 성분

†최 향 숙

경인여자대학교 식품영양과 교수

### Chemical Composition of the Essential Oils from *Ligularia fischeri* and *Ligularia fischeri* var. *spiciformis*

†Hyang-Sook Choi

Professor, Dept. of Food Nutrition, Kyungin Women's University, Incheon 21041, Korea

#### Abstract

This study investigated the volatile flavor composition of essential oils from *Ligularia fischeri* and *Ligularia fischeri* var. *spiciformis*. The essential oils obtained from the plants were analyzed by gas chromatography (GC) and GC-mass spectrometry (GC-MS). 99.63% volatile flavor compounds were identified in the essential oil from the *L. fischeri*. The major compounds were (*E*)-3-hexenol (30.73%), longiverbenone (13.23%), viridiflorol (12.39%),  $\gamma$ -muurolene (7.32%), limonene (6.12%), and caryophyllene ( $\beta$ -4.24%). 99.76% volatile flavor compounds were identified in the essential oil from the *L. fischeri* var. *spiciformis*. The major compounds were ledol (42.81%), (*E*)-15-heptadecenoic acid (33.91%),  $\beta$ -bisabolol (3.23%), viridiflorol (3.08%), and *cis*- $\alpha$ -farnesene (2.60%). Although the two plants are very similar, the chemical composition of the essential oils was significantly different in quality and quantity. In the case of *L. fischeri*., it has high contents of monoterpene and sesquiterpene. (*E*)-3-hexenol, longiverbenone,  $\alpha$ -phellandrene, and  $\alpha$ -myrcene were regarded as the characteristic odorants of *L. fischeri*, but they were not identified in *L. fischeri* var. *spiciformis*. Ledo, (*E*)-15-heptadecenoic acid, and  $\beta$ -bisabolol were regarded as the characteristic odorants of *L. fischeri* var. *spiciformis*, but they were not identified in *L. fischeri*. The ratio of limonene,  $\gamma$ -muurolene and viridiflorol can be used as an indicator to distinguish between these two plants.

Key words: *Ligularia fischeri*, *Ligularia fischeri* var. *spiciformis*, essential oil composition, (*E*)-3-hexenol, longiverbenone, ledol, (*E*)-15-heptadecenoic acid

#### 서 론

산채류는 우리나라 식생활에 매우 중요한 식품소재로 이용되어 왔다. 그 중에서도 국화과 식물은 개미취, 참취, 곰취, 한대리곰취, 수리취 등의 취나물류와 쪽, 쪽부쟁이, 구절초, 민들레, 씀바귀 등 우리나라 식생활에 상당히 중요한 산채류가 포함된다. 이들 산채류는 최근 국민들의 건강에 대한 관심 증가로 소비가 증가됨으로서 농가에서는 새로운 소득 작목으로 중요시되고 있다.

곰취(*Ligularia fischeri*)는 우리나라 전국 각지의 깊은 산 습

지에 자라는 다년초로서 세계적으로는 중국, 러시아, 일본에도 분포되어 있다. 줄기는 곧게 서며 줄기 아래 부분에는 잔털이 있고, 식물의 높이는 50~200 cm이다. 뿌리줄기는 굵고 짧으며, 잔뿌리가 많이 있다. 어린잎은 나물로 먹으며, 성숙한 잎은 찜을 싸 먹거나 묵나물로 먹는다. 한방과 민간에서 잎, 줄기 및 뿌리를 진통, 보익, 진정 등에 약재로 쓴다(Kim TJ 2009). 한대리곰취(*Ligularia fischeri* var. *spiciformis*)는 부전곰취 또는 이삭곰취라고도 불리며, 형태학적인 특징으로는 잎의 뒷면에 은색털이 있어(Korea National Arboretum 2007), 잎의 이면이 녹색인 곰취와 구별된다(Han 등 2010).

† Corresponding author: Hyang-Sook Choi, Professor, Dept. of Food Nutrition, Kyungin Women's University, Incheon 21041, Korea. Tel: +82-32-540-0272, Fax: +82-2-540-0275, E-mail: hschoi@kiwu.ac.kr

곰취는 항돌연변이성 및 유전 독성 억제효과(Ham 등 1998), 저밀도 지단백질의 산화에 대한 항산화 효과, 염증억제, 활성산소 생성 억제, 항암(Bae 등 2009) 등의 효능이 있어서 고부가가치의 기능성 식품과 의약품 개발을 위한 유용한 자원으로 여겨진다(Gyeongsangbukdo Administration Office 2011). 산채류에 관한 연구는 주로 식물체의 추출물에 대한 기능성 성분 분석 연구가 주를 이루고 있으며, 곰취 역시 곰취 종의 내적 품질연구(Baek 등 2015), 곰취 신품종의 수확시기별 생리활성 연구(Suh 등 2015) 등을 포함하여 품질 특성 및 생리활성 연구(Bae 등 2009; Kim 등 2011; Park 등 2015; Nam 등 2017)가 주를 이루고 있으며, 정유 성분에 관한 연구는 비교적 많지 않은 실정이다. 곰취 및 한대리곰취에 대한 연구는 매우 적은 실정으로 Han 등(2010)이 splid-phase micro extraction 방법에 의해 휘발성 향기성분 연구를 수행한 바 있고, Yeon 등(2012)은 정유의 향취 및 향기성분 비교 연구를 한 바 있다.

식용 산채의 품질을 결정하는 주요 요인으로는 맛과 향기를 들 수 있는데, 향이 강한 정도에 따라 생채로 활용성이 높은지 또는 가공하여 식용하는 것이 더 유용할 지를 결정할 수 있다(Baek 등 2015). 일부의 국화과 식물은 외관으로는 구분이 어려울 정도로 유사성을 지니고 있는데, 대표적인 예로 구절초와 쑥부쟁이(Choi HS 2018), 곰취와 한대리곰취 등을 들 수 있다. 형태학상으로는 구분이 어려운 식물의 경우, 정확한 화학성분간의 차이를 규명함으로써 이들의 화학분류에 활용할 수 있을 것으로 보인다(Choi HS 2018).

따라서 본 연구에서는 곰취와 한대리곰취로부터 추출한 정유의 화학적 성분을 비교 분석하고자 한다. 향기성분은 식품 구매 시 중요한 선정요인이 되므로, 정확한 향기성분 분석을 통해 이 두 식물간의 차이를 규명함으로써 우리나라 산채류의 효과적인 활용을 위한 기초자료를 제시하고자 한다. 고유 산채류의 식품소재로서의 활용도를 촉진하고, 새로운 미각재소로서 이용하기 위해서는 화학적 성분 등에 대한 체계화된 기초자료 조사가 수반되어야 하므로, 본 연구는 새로운 식품소재 개발 및 국민 건강향상 측면에서 유용한 자료를 제공할 것이다.

## 재료 및 방법

### 1. 실험재료

곰취(*Ligularia fischeri*) 및 한대리곰취(*Ligularia fischeri* var. *spiciformis* Makino)는 경상북도 포항시에 위치한 기청산 식물원에서 2013년 5월에 수확하여 잎과 줄기를 시료로 사용하였다. 식물학적 확인을 거친 다음, 통풍이 잘 되는 그늘에서 7일간 자연 건조시킨 후 정유 성분을 추출하였다.

### 2. 정유 성분 추출

자연건조한 곰취 및 한대리곰취의 잎과 줄기로부터 정유 성분을 추출하기 위하여 Choi HS(2012)의 방법에 의해 hydro distillation extraction(HDE) 방법을 적용하였다. 시료를 4시간 동안 Clevenger-type apparatus(Hanil Lab Tech Ltd., Seoul, Korea)를 사용하여 수증기 증류한 후 기름층만을 분리하였다. 이 기름층을 24시간 동안 무수황산나트륨으로 탈수하여 정유만을 분리하였고, GC 및 MS 분석 시까지  $-25^{\circ}\text{C}$ 에 보관하였다.

### 3. GC 및 GC-MS를 활용한 정유 성분 동정

정유 성분 분석을 위해 Agilent 6890N Gas chromatograph(GC)를 사용하였다. 컬럼은 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)을 사용하였고, 컬럼온도는  $70^{\circ}\text{C}$ 에서 2분간 유지한 후  $230^{\circ}\text{C}$ 까지 분당  $2^{\circ}\text{C}$ 씩 승온한 후  $230^{\circ}\text{C}$ 에서 20분 유지하였다. 검출기는 불꽃 이온화 검출기를 사용하였고, GC의 주입구 및 검출기의 온도는  $250^{\circ}\text{C}$ 로 하였다. Carrier gas로 질소를 사용하여 분당 1 mL의 유속을 유지시켰고, linear velocity는 22 cm/sec로 하였다. 정유는 1  $\mu\text{L}$ 를 주입하였고, split ratio는 50 : 1로 하였다. GC-MS 분석에 사용된 GC 및 분석 조건은 위와 동일하였으며, MS는 JMS-600W MS(JEOL Ltd. Tokyo, Japan)를 사용하였다. 기기분석은 3회 시행하여 평균값을 제시하였다.

정유 성분을 확인하기 위해 JEOL mass spectrometer에 연결된 Wiley library 및 NIST Mass Spectral Search Program(ChemSW Inc., NIST Database)의 데이터 시스템에 있는 기준물질과의 mass spectra를 비교하였다.

## 결과 및 고찰

### 1. 곰취의 정유 성분 분석

자연건조시킨 곰취의 잎과 줄기로부터 HDE 방법으로 추출한 정유에서 총 95종의 화합물(99.63%)이 분석되었고, 이 성분들을 컬럼에서 용출되어 나오는 순서로 총 정유량에 대한 상대적인 peak area %로 Table 1에 제시하였다.

곰취 정유에서는 (*E*)-3-hexenol의 함량이 30.73%로 가장 많았고, longiverbenone(13.23%), viridiflorol(12.39%),  $\gamma$ -muurolene(7.32%), limonene(6.12%),  $\beta$ -caryophyllene(4.24%)이 그 뒤를 이었다. 곰취처럼 익히지 않고 씹 채소로 식용하는 산채류에 있어서는 “신선한 풀향기”가 상당히 중요한 품질요소이다. 이러한 신선한 풀향기에 기여하는 성분으로는  $\text{C}_6$ -알코올,  $\text{C}_6$ -알데히드 등  $\text{C}_6$ -화합물들이 중요한 역할을 하는 것으로 알려져 있다(Kim 등 2003). *cis*-3-Hexen-1-ol 또는 (*Z*)-3-hexen-1-ol은 “leaf alcohol”로 알려져 있는데, 이 성분은 풀을 잘랐을 때

**Table 1. Essential oil composition of *Ligularia fischeri* and *Ligularia fischeri* var. *spiciformis***

No.	Compound name	Retention time	Relative peak area %	
			<i>L. fischeri</i>	<i>L. fischeri</i> var. <i>spiciformis</i>
1	4-Hydroxy-4-methyl-2-pentanone	3.559	0.25	0.26
2	( <i>E</i> )-2-Butenal	4.052	0.02	-
3	6-Methyl-5-methylene-2-heptanone	4.199	0.13	0.01
4	Acetic acid, hydrazide	4.766	-	0.02
5	$\alpha$ -Pinene	5.352	2.02	0.01
6	$\alpha$ -Phellandrene	6.733	3.49	-
7	$\alpha$ -Myrcene	6.953	3.29	-
8	$\beta$ -Pinene	7.160	0.02	-
9	Decane	7.693	1.24	-
10	3-Carene	8.073	0.06	0.01
11	$\alpha$ -Terpinene	8.227	0.02	0.01
12	3-Methyl-6-(1-menthylethylidene)-cyclohexene	8.307	0.02	-
13	<i>p</i> -Cymene	8.460	0.08	-
14	Limonene	8.580	6.12	0.01
15	( <i>E</i> )-3-Hexenol	8.787	30.73	-
16	Ocimene	9.194	1.51	0.01
17	$\beta$ -Phellandrene	9.800	0.05	0.01
18	Benzene acetaldehyde	10.501	0.10	-
19	3-Methyl-6-(1-methylethylidene)-cyclohexene	11.034	0.17	-
20	2-Ethenyl-1,3,3-trimethyl-cyclohexene	11.368	0.06	-
21	2-Ethenyl-6-methyl-5-hepten-1-ol	11.551	0.04	-
22	Nonanal	11.848	0.04	-
23	<i>p</i> -Menthatriene	12.148	0.03	-
24	3,5,5-Trimethyl-2-cyclopenten-1-one	12.375	0.02	-
25	<i>trans</i> -3-Caren-2-ol	12.595	0.02	-
26	<i>E,E</i> -2,6-Dimethyl-1,3,5,7-octatetraene	12.915	0.04	-
27	$\beta$ -Terpineol	13.155	0.96	0.01
28	3-Terpinen-1-ol	13.375	0.08	-
29	<i>trans</i> -2-Caren-4-ol	14.242	0.03	-
30	Thymol	15.989	0.02	-
31	Terpinen-4-ol	16.322	0.09	0.01
32	Dihydrocarvone	17.029	0.03	-
33	$\alpha$ -Terpineol	17.289	0.03	-
34	Isohydrocarveol	17.343	0.02	-
35	2,4-Nonadienal	17.656	0.03	-
36	<i>cis-p</i> -Mentha-2,8-dien-1-ol	18.063	0.07	-
37	<i>cis</i> -3-Hexenyl isovalerate	19.223	0.03	-
38	Nonanoic acid	21.844	0.02	-
39	$\delta$ -Muurolene	23.471	-	0.01
40	3-Methyl-6-(1-methylethylidene)-cyclohexene	24.725	-	0.01

Table 1. Continued

No.	Compound name	Retention time	Relative peak area %	
			<i>L. fischeri</i>	<i>L. fischeri</i> var. <i>spiciformis</i>
41	$\alpha$ -Cubebene	24.685	0.03	0.02
42	Ethyl undecanoate	25.112	-	0.01
43	Undecanol	25.852	-	0.01
44	$\beta$ -Copaene	27.332	0.02	0.01
45	$\alpha$ -Bourbonene	27.826	0.04	0.01
46	$\beta$ -Elemene	28.246	0.45	0.38
47	$\beta$ -Caryophyllene	30.020	4.24	0.01
48	<i>cis</i> -Muurolo-4(14),5-diene	30.647	0.04	-
49	$\alpha$ -Gurjunene	30.907	0.02	-
50	<i>cis</i> - $\alpha$ -Farnesene	32.054	0.21	2.60
51	[1S-(1 $\alpha$ ,3 $\alpha\alpha$ ,4 $\alpha$ ,7 $\alpha$ ,7 $\alpha\alpha$ )]-octahydro-4-methyl-8-methylene-7-(1-methylethyl)-1,4-methano-1H-indene	31.507	-	0.02
52	$\alpha$ -Caryophyllene	32.194	0.23	0.28
53	5,7-Diethyl-5,6-decadien-3-yne	32.627	0.02	0.02
54	epi-Bicyclosesuiphellandrene	32.654	0.02	0.02
55	Aromadendrene	33.521	0.54	0.03
56	$\gamma$ -Muurolole	33.768	7.32	1.27
57	2-Isopropenyl-4 $\alpha$ ,8-dimethyl-1,2,3,4,4 $\alpha$ ,5,6,7-octahydronaphthalene	33.934	-	0.14
58	$\beta$ -Guaiene	34.141	0.42	-
59	( <i>Z,E</i> )-3,7,11-Trimethyl-1,3,6,10-dodecatetraene	34.368	0.62	-
60	$\zeta$ -Elemene	34.608	0.84	-
61	$\alpha$ -Copaene	34.801	0.09	-
62	Germacrene D	35.168	1.68	-
63	$\alpha$ -Farnesene	35.321	0.08	0.45
64	Methyl laurate	35.668	0.06	-
65	Bicyclogermacrene	35.942	0.27	0.65
66	Ylangene	36.268	0.02	0.20
67	$\alpha$ -Muurolole	36.588	0.90	0.29
68	Nerolidol	37.022	0.33	-
69	exo-2,10-Bornanediol	37.029	-	1.04
70	Caryophyllene alcohol	37.976	0.06	-
71	[s-( <i>Z,Z</i> )]- $\alpha$ , $\alpha$ ,4,8-Tetramethyl-3,7-cyclodecadiene-1-methanol	37.989	-	0.20
72	3,7,11-Trimethyl-3-hydroxy-6,10-dodecadien-1-yl acetate	38.596	-	0.07
73	2,4,4-Trimethyl-3-hydroxymethyl-5 $\alpha$ -(3-methyl-but-2-enyl)-cyclohexene	38.956	-	0.04
74	Hexyl octanoate	39.476	0.31	-
75	1-Hydroxy-1,7-dimethyl-4-isopropyl-2,7-cyclodecadiene	39.489	-	0.26
76	Spathulenol	39.583	0.09	0.60
77	Caryophyllene oxide	39.783	0.73	0.03
78	Farnesene epoxide	40.956	-	0.02
79	Linalyl isobutyrate	41.403	-	0.04

Table 1. Continued

No.	Compound name	Retention time	Relative peak area %	
			<i>L. fischeri</i>	<i>L. fischeri</i> var. <i>spiciformis</i>
80	Dehydro carveol	41.423	0.03	-
81	Hexadecane	41.623	0.06	-
82	Guaiol	41.637	-	0.34
83	Humulane-1,6-dien-3-ol	42.570	0.70	0.01
84	$\beta$ -Bisabolol	42.610	-	3.23
85	7-epi- $\alpha$ -Selinene	42.890	0.05	0.24
86	Selina-3,7(11)-diene	42.917	-	0.31
87	tau.-Cadinol	43.257	0.05	-
88	tau.-Muurolol	43.404	0.05	-
89	Bicyclo[7,7,0]hexadec-1(9)-ene	43.324	-	0.04
90	Isobornyl acetate	43.417	-	0.02
91	3-Methyl-4-(2,6,6-trimethyl-2-cyclohexen-1-yl)-3- buten-2-ol	43.457	-	0.01
92	4-epi-Cubedol	43.617	-	0.04
93	Memantine	43.904	0.54	1.88
94	$\alpha$ -Cadinol	44.044	0.16	0.09
95	$\beta$ -Eudesmol	44.224	0.03	0.02
96	Selina-6-en-4-ol	44.351	-	0.05
97	Viridiflorol	44.571	12.39	3.08
98	Ledol	44.731	-	42.81
99	(3E,5E,7E)-6-Methyl-8-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexenyl)-3,5,7-octatrien-2-one	44.764	0.08	-
100	Longipinocarvone	44.924	0.05	-
101	4-(3,5-Dimethyl-2-benzofuranyl)-2-butanone	44.931	-	0.02
102	10-epi-c-Eudesmol	45.058	0.03	0.01
103	T-Muurolol	45.084	-	0.01
104	Cubenol	45.618	-	0.01
105	3 $\alpha$ ,4 $\alpha$ -Epoxyuroloan-9(11)-en-10-ol	45.658	-	0.01
106	2-Ethylhexyl benzoate	45.771	0.08	-
107	1-Formyl-2,2-dimethyl-3- <i>trans</i> -(3-methyl-but-2-enyl)-6-methylidene-cyclohexane	45.791	-	0.64
108	Benzyl benzoate	46.105	-	0.01
109	Bornyl benzoate	46.165	-	0.01
110	2,6-Dimethyl-2,4-heptadiene	48.359	0.04	-
111	1,1-Dimethyl-2-(2-methyl-1-propenyl)-cyclopropane	48.399	-	0.20
112	5-Ethyl-5-methyl-3-heptyne	48.832	0.07	-
113	1-Formyl-2,2,6-trimethyl-3-(3-methyl-but-2-enyl)-6-cyclohexene	48.845	-	0.56
114	Thymol	49.092	-	0.03
115	( <i>Z</i> )-3,4,4-Trimethyl-5-oxo-2-hexenoic acid	50.132	-	0.02
116	2-Ethylbutyric acid, 5-methyl-2-methoxyphenyl ester	50.252	-	0.01
117	1,2-Cyclohexane-dicarboxaldehyde	50.292	-	0.01
118	( <i>E</i> )-15-Heptadecenoic acid	51.139	-	33.90
119	Longiverbenone	50.993	13.23	-

Table 1. Continued

No.	Compound name	Retention time	Relative peak area %	
			<i>L. fischeri</i>	<i>L. fischeri</i> var. <i>spiciformis</i>
120	(Z)-Longipinane	51.520	0.03	-
121	<i>p</i> -Hydroethylbenzene	51.713	0.02	-
122	$\alpha$ -Calacorene	52.053	0.02	-
123	3,3,5,5-Tetramethylcyclopentene	52.080	-	0.02
124	3,7,11,15-Tetramethyl-2-hexadecen-1-ol	52.827	0.04	-
125	Phytol	52.953	-	0.05
126	Hexadecanal	53.087	0.28	-
127	3-Cyclopentylpropionic acid, 4-methoxyphenyl ester	53.133	-	2.36
128	2-Methyl-4-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexenyl)butanal	53.327	-	0.02
129	6,10-Dimethyl-2-undecanone	53.367	-	0.06
130	Ceryl alcohol	53.394	0.04	-
131	Methyl-4-(4-hydroxyheptyl)benzoate	53.987	-	0.12
132	Palmitaldehyde	54.187	-	0.17
133	Methyl-9,10-epoxyoctadecanoate	54.307	-	0.06
134	Isophytol	54.360	-	0.08
135	Nonadecane	54.480	-	0.04
136	Unknown	55.774	0.73	-
137	Tetracosenoic acid, 2-[(trimethylsilyloxy]-methyl ester	56.568	-	0.01
138	Hydroxyacetic acid, hydrazide	56.641	-	0.01
139	Ingol 12-acetate	57.088	-	0.01
140	Olean-12-ene	59.002	-	0.02
141	Dibutyl phthalate	59.362	0.02	0.02
142	Hexadecamethyl-heptasiloxane	73.533	0.02	-
143	Hentriacontane	73.713	0.02	-
144	Tetradecamethyl-hexasiloxane	78.641	0.02	-
145	Silicic acid, diethyl bis(trimethylsilyl)ester	79.781	-	0.01
146	Hexadecamethyl-heptasiloxane	83.529	0.05	-
147	Methyl-Z-11-tetradecenoate	85.703	0.01	-
Total		99.63		99.79

의 신선한 풀향기로 널리 알려져 있다. C<sub>6</sub>-알코올, C<sub>6</sub>-알데히드 화합물은 산채류뿐만 아니라, 녹차의 향기특성에도 중요한 영향을 주는 성분이다. 실제로 leaf aldehyde로 불리는 *trans*-hexenal은 1912년 차잎에서 분리되었으며, leaf alcohol로 불리는 *cis*-3-hexenol은 1933년 발효과정 중의 홍차와 녹차 생엽에서 분리 및 확인되었다(Erman WF 1985; Hatanaka A 1993). 이러한 휘발성의 C<sub>6</sub>-화합물들은  $\alpha$ -linolenic acid를 기질로 하여 lipoxigenase의 peroxidation 과정을 통해 생성되는 것으로 알려져 있다(Hatanaka & Harada 1973). 따라서 산채류 및 차잎

의 채취시기가 너무 이를 경우, 이들의 특유한 품질 특성인 “신선한 풀향기”를 생성시키는 lipoxigenase의 활성이 너무 낮아 오히려 향미가 부족한 산채류를 생산할 수 있다고 한다(Kim 등 2003).

Longiverbenone(C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>)은 천연에 존재하는 테르페노이드류로 곰취에서 비교적 다량 함유된 성분이다. 테르페노이드류는 이소프렌(C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>) 단위로 이루어진 탄화수소와 이들로 부터 유도된 알코올, 알데히드, 케톤 등의 화합물을 말하는데, 대부분 식물체의 정유 속에 함유되어 있으며, 모노테르

펜(monoterpene) 및 세스퀴테르펜(sesquiterpene)류가 식물의 향기에 중요하게 기여한다(Kim 등 2005). Longiverbenone은 세스퀴테르펜이며, 이 화합물은 취나물류 중에서 참취, 개미취, 미역취의 정유에서는 확인되지 않은 성분으로 곰취의 특징적인 방향 성분으로 알려져 있다(Choi HS 2012). Rahman & Anwar(2008)의 연구에 따르면 향부자(*Cyperus scariosus*)의 뿌리의 에탄올 추출물에서 분리한 longiverbenone이 항균 효과를 지님을 알 수 있다. Cho & Chiang(2001)은 인진쑥, 황해쑥, 사자발쑥의 정유성분을 분석하고, longiverbenone,  $\beta$ -myrcene, cineole, camphene 등을 포함한 다양한 성분을 규명하였다. 또한 쑥의 정유성분이 갖는 항균활성을 조사함으로써 이들을 유용 약용작물로 개발하여 고기능성 보건의료제 개발 가능성을 제시한 바 있다. 본 연구에서는 곰취의 정유성분 중 longiverbenone이 차지하는 비율이 약 13%로 비교적 높아 기능성 산채류로서의 가능성을 제시한다고 볼 수 있겠다.

Viridiflorol( $C_{15}H_{26}O$ )은 globulol, epiglobulol, himbaccol로도 불리는 세스퀴테르펜 화합물로, *Allophylus edulis* 식물의 주요 성분으로 규명되었으며, 페퍼민트, 오렌지, 스페아민트 등의 식물에서도 포함되어 있는데, 향기가 좋아 다양한 향기 산업에 활용되고 있다(Arctander S 1969). Trevizan 등(2016)은 viridiflorol이 항염증 및 항산화 효과가 있음을 보고하여 생물학적 활성 측면에서 유용한 정유성분임을 제시하였다.  $\gamma$ -Muuroleone 역시 세스퀴테르펜 화합물로, 대표적인 향신료인 울스파이스의 오일 성분으로 규명된 바 있다(Peter KV 2004). 본 연구에서는 이 성분이 곰취에 7.32% 함유된 것으로 확인되었고, 이전의 연구(Han 등 2010)에서는 1.38%(relative content %) 함유된 것으로 보고되었다. 세스퀴테르펜류인  $\beta$ -caryophyllene은 곰취 정유에 4.24% 함유되어 있는 것으로 확인되었는데, 이 화합물은 소나무과 식물을 비롯하여 정향, 클로브, 로즈마리 등 수많은 방향성 식물에 함유된 것으로 보고되었다. 이 화합물은 우리나라 고유 산채류인 머위에서도 확인되었는데(Choi HS 2017), 최근 연구(Kim & Shin 2009; Amiel 등 2012)에 의해 병원성 세균에 대해 항균 및 항염증 효과가 보고되었다. 이 화합물은 일반적으로 isocaryophyllene과 caryophyllene의 혼합물로 식물체에 존재하며, 예전부터 비누, 화장품, 방향제 등의 향기 물질로 사용되어 오고 있다(Arctander 1969). 곰취 정유에서는 모노테르펜 화합물인 limonene의 함량도 비교적 높았는데, 이 성분은 신선한 감귤류의 향기를 부여하는 화합물이다(Arctander S 1969). 본 연구를 통해 곰취의 향기성분으로는 신선한 풀냄새를 부여하는 알코올류와 더불어 세스퀴테르펜 화합물의 함량이 높았으며, 다른 취나물류와 다르게 longiverbenone이 비교적 다량 함유된 것이 특징으로 나타났다.

## 2. 한대리곰취의 정유 성분 분석

자연건조시킨 한대리곰취의 잎과 줄기로부터 HDE 방법으로 추출한 정유에서 총 87종의 화합물(99.79%)이 분석되었고, 이 성분들을 컬럼에서 용출되어 나오는 순서로 총 정유량에 대한 상대적인 peak area %를 Table 1에 제시하였다.

한대리곰취 정유에서는 ledol의 함량이 42.81%로 월등히 높게 나타났으며, (*E*)-15-heptadecenoic acid(33.90%),  $\beta$ -bisabolol(3.23%), viridiflorol(3.08%), *cis*- $\alpha$ -farnesene(2.60%)이 그 뒤를 이었다. Ledol은  $C_{15}H_{26}O$ 로 ledum camphor로 더 널리 알려져 있는데, 실제로 이 화합물은 케톤화합물은 아니며, tertiary alcohol이다. 이에 혼동을 피하기 위해 ledol로 이름이 대체되었다(Simonsen & Barton 1961). Ledol은 이중결합을 지닌 ledene으로 쉽게 전환되며, 유헤이나 셀레늄과 가열시에는 cadalene과 azulene류를 생성한다. Steve A(2000)는 ledol이 경련, 마비 등의 신경학적인 문제를 일으킬 수 있는 성분이라고 보고하였다. Evstratova 등(1978)은 진해제로 오랫동안 사용되어온 로즈마리의 정유성분 규명을 시도하였고, 로즈마리 정유의 주요 성분으로 ledol과 palustrol을 보고한 바 있다.

(*E*)-15-heptadecenoic acid( $C_{17}H_{32}O_2$ )는 Srivastava 등(2015)에 의해 연구되었는데, 오랫동안 해열, 해독 및 항염증제로 사용되어온 약용식물인 *Wrightia tinctoria*의 씨앗으로부터 이 성분을 확인하였다. 한대리곰취의 정유에서 확인된  $\beta$ -bisabolol은 여러 천연 화합물의 생합성 중간체로 식물에 존재하는 세스퀴테르펜 알코올류이다. 이 화합물은 무색의 점성이 있는 물질로 levomenol로 불리며, 카모마일(*Matricaria recutita*) 정유의 주요 성분으로 보고된 바 있다. Bisabolol은 약간의 달콤한 꽃향기를 내므로 향기산업에 널리 사용되어 왔고, 피부를 건강하게 하는 성질이 있어 화장품산업에도 이용된다. 또한 항염증 효과와 항균 작용 등을 나타내는 것으로 알려져 있다(Kamatou & Viljoen 2010).  $\alpha$ -Farnesene은 여러 과실에 함유된 정유성분으로 특히 사과 향기성분으로 중요한 세스퀴테르펜 화합물이다. 이 화합물은 식물체에서 곤충을 유인하는 페로몬으로도 널리 알려져 있다(Sobotnik 등 2008).

## 3. 곰취와 한대리곰취의 정유 성분 비교

본 연구는 재배지역에 따른 식물체의 화학적 성분 변이를 최소화하고자 경상북도 포항시에 위치한 기청산 식물원에서 채취한 시료를 사용하였다.

곰취는 넓은 잎을 특징으로 하는 취나물류의 일종으로 전국의 산지나 습윤하고 비옥한 토양에서 자라는 다년생의 국화과 식물이다. 우리나라를 비롯하여 동남아시아 등지에 분포하는데, 우리나라에서는 봄에 어린잎을 채취하여 식용하며, 최근에는 재배도 활발히 이루어지고 있다. 한대리곰취는 곰취와 유사한 형태를 취하고 있으며, 형태학적인 특징으로

는 잎의 뒷면에 은색털이 있다. 이 두 식물은 형태상으로 매우 유사하여 소비자들에게는 구매시 정확한 선별이 어려운 식물이다. 또한 정확한 향기성분에 대한 연구 보고가 적어 소비자들에게 화학적 성분에 대한 정보제공도 미흡한 실정이다. 이에 본 연구에서는 두 산채류로부터 정유성분을 추출하여 휘발성 향기성분을 비교·분석하였다. 외관상으로 유사한 곰취와 한대리곰취로부터 추출한 정유의 화학적 조성은 정성 및 정량적으로 상당한 차이를 보였다. 곰취에서는 95종의 성분이, 한대리곰취에서는 87종의 성분이 확인되었다. 두 산채류로부터 추출한 정유성분의 차이는 (*E*)-3-hexenol, longiverbenone, viridiflorol,  $\gamma$ -muurolene,  $\beta$ -caryophyllene, ledol, (*E*)-15-heptadecenoic acid,  $\beta$ -bisabolol, viridiflorol, *cis*-*a*-farnesene), limonene을 비교할 때 두드러졌다.

곰취의 경우, (*E*)-3-hexenol, longiverbenone의 함량이 상당히 높았는데 한대리곰취에서는 확인되지 않았다.  $\alpha$ -Phellandrene과  $\alpha$ -myrcene도 많은 양은 아니지만, 곰취에서만 확인된 성분이다. Ledol과 (*E*)-15-heptadecenoic acid는 한대리곰취에서 다량 함유된 것으로 나타났으며, 곰취의 정유에서는 확인되지 않았다.  $\beta$ -Bisabolol도 한대리곰취에서만 특징적으로 함유되어져 있었다. Limonene의 경우 곰취 정유에서 월등히 높게 함유되어 있었으며,  $\gamma$ -muurolene과 viridiflorol도 곰취의 정유에 한대리곰취 정유보다 각각 5.7배, 4배 높게 함유되어 있었다. 전반적으로 곰취의 정유성분은 신선한 풀냄새에 기여하는 성분과 향기산업에 활용도가 비교적 높은 모노테르펜류 및 세스퀴테르펜류의 함량이 높았다. 이러한 측면에서 한대리곰취보다 곰취가 향기산업에 활용 시에는 더 활용성이 높을 것으로 보여진다.

이상의 결과를 토대로 곰취 정유의 가장 특징적인 terpenoid marker 성분은 (*E*)-3-hexenol, longiverbenone라고 할 수 있으며,  $\alpha$ -phellandrene과  $\alpha$ -myrcene 역시 중요한 특징적 성분으로 볼 수 있겠다. 한대리곰취의 경우에는 ledol과 (*E*)-15-heptadecenoic acid가 가장 주요한 terpenoid maker로 보여지며,  $\beta$ -bisabolol 역시 유력한 terpenoid maker로 보여졌다. 또한 Limonene,  $\gamma$ -muurolene과 viridiflorol의 함유 비율도 두 산채류를 구분하는 기준으로 활용될 수 있겠다. Choi HS(2012)는 일반인이 혼동하기 쉬운 취나물류를 terpenoid 분석을 통해 향기 지표물질을 제시하였고, 이를 통해 개미취, 곰취, 미역취 및 참취의 새로운 분류 가능성을 제시한 바 있다. 이처럼 식물의 분류는 형태학적인 기준 하에 이루어지지만, 외관상 유사한 경우 그 식물을 구성하는 정유 속 테르펜 화합물의 정량·정성 분석이 식물의 화학분류에 유용한 방법이 될 수 있다. 본 연구를 통해 제시된 결과를 활용하여 정유성분의 화학적 성분을 지표로 하여 외관상 유사한 곰취와 한대리곰취를 분류할 수 있을 것으로 본다.

## 요약 및 결론

곰취와 한대리곰취는 국화과에 속하는 외관상 매우 유사한 산채류이다. 이에 본 연구에서는 두 식물로부터 정유성분을 추출하여 휘발성 향기성분을 분석함으로써 곰취와 한대리곰취의 향기 특성의 차이를 분석하고자 하였다. 곰취 정유에서는 총 95종의 화합물(99.63%)이 확인되었고, (*E*)-3-hexenol의 함량이 30.73%로 가장 많았으며, longiverbenone(13.23%), viridiflorol(12.39%),  $\gamma$ -muurolene(7.32%), limonene(6.12%),  $\beta$ -caryophyllene(4.24%)이 그 뒤를 이었다. 한대리곰취 정유에서는 총 87종의 화합물(99.79%)이 분석되었고, ledol의 함량이 42.81%로 월등히 높게 나타났으며, (*E*)-15-heptadecenoic acid(33.91%),  $\beta$ -bisabolol(3.23%), viridiflorol(3.08%), *cis*-*a*-farnesene(2.60%)이 그 뒤를 이었다. 외관상으로 유사한 곰취와 한대리곰취로부터 추출한 정유의 화학적 조성은 정성 및 정량적으로 상당한 차이를 보였다. 두드러진 특징은 (*E*)-hexenol, longiverbenone,  $\alpha$ -phellandrene과  $\alpha$ -myrcene은 곰취에서만 확인된 성분이며, ledol, (*E*)-15-heptadecenoic acid,  $\beta$ -bisabolol은 한대리곰취에서만 함유된 것으로 나타났다. 곰취 정유의 가장 특징적인 terpenoid marker 성분은 (*E*)-3-hexenol, longiverbenone라고 할 수 있으며,  $\alpha$ -phellandrene과  $\alpha$ -myrcene 역시 중요한 특징적 향기성분으로 볼 수 있다. 한대리곰취의 경우에는 ledol과 (*E*)-15-heptadecenoic acid가 가장 주요한 terpenoid maker로 보여지며,  $\beta$ -bisabolol역시 유력한 terpenoid maker로 보여졌다. 또한 limonene,  $\gamma$ -muurolene과 viridiflorol의 함유 비율도 이 두 산채류를 구분하는 기준으로 활용될 수 있겠다. 곰취의 경우, 향기산업에 유용한 모노테르펜 및 세스퀴테르펜 화합물의 함유량이 한대리곰취보다 높아 두 산채류를 향기산업에 활용 시에는 곰취가 더 활용성이 높을 것으로 나타났다.

## 감사의 글

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

## References

- 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. Evid Based Complement Alternat Med 2012:872394



- Arctander S. 1969. Perfume and Flavor Chemicals. Allured Publishing Corporation Montclair
- Bae JH, Yu SO, Kim YM, Chon SU, Kim BW, Heo BG. 2009. Physiological activity of methanol extracts from *Ligularia fischeri* and their hyperplasia inhibition activity of cancer cell. *J Bio-Environ Control* 18:67-73
- Baek JP, Mele MA, Choi IL, Yoon HS, Kim YS, Park WG, Kwon MC, Kang HM. 2015. Comparison of internal quality and volatile aromatic compounds in several *Ligularia* spp. *Prot Hortic Plant Fac* 24:21-26
- Cho YH, Chiang MH. 2001. Essential oil composition and antibacterial activity of *Artemisia capillaries*, *Artemisia argyi*, and *Artemisia princeps*. *J Korean Soc Int Agric* 13:313-320
- Choi HS. 2012. A comparison of volatile flavor characteristics of chwi-namuls by terpenoid analysis. *Korean J Food Nutr* 25:930-940
- Choi HS. 2017. Analyses of the chemical composition of *Petasites japonicus* (S. et Z.) Maxim essential oil and comparison of the major compounds by crop year. *Korean J Food Nutr* 30:156-165
- Choi HS. 2018. Analyses of the volatile flavor composition of essential oils from *Chrysanthemum zawadskii* var. *latilobum* Kitamura and *Aster yomena* Makino. *Korean J Food Nutr* 31:378-387
- Erman WF. 1985. An Encyclopedic Handbook: Chemistry of the Monoterpenes. pp.34-126. Dekker
- Evstratova RI, Kabanov VS, Krylova IL, Prokosheva LI. 1978. Content of essential oil and of ledol in leaves of marsh rosemary (*Ledum palustre* L.) during different phases of vegetation. *Pharmaceut Chem J* 12:1468-1473
- Gyeongsangbuk-do Administration Office. 2011. Wild Edible Plant in Gyeongsangbuk-do. p.164. Korea
- Ham SS, Lee SY, Oh DH, Jung SW, Kim SH, Jeong CK, Kang IJ. 1998. Cytotoxicity of *Ligularia fischeri* extracts. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 27:987-992
- Han SS, Sa JY, Lee KC. 2010. A comparison the volatile aroma compounds between *Ligularia fischeri* and *Ligularia fischeri* var. *spiciformis* leaves. *J Forest Sci* 26:209-217
- Hatanaka A, Harada T. 1973. Formation of *cis*-3-hexenal, *trans*-2-hexenal and *cis*-3-hexenol in macerated *Thea sinensis* leaves. *Phytochemistry* 12:2341-2346
- Hatanaka A. 1993. The biogenesis of green odour by green leaves. *Phytochemistry* 34:1201-1218
- Kamatou GPP, Viljoen AM. 2010. A review of the application and pharmacological properties of  $\alpha$ -bisabolol and  $\alpha$ -bisabolol-rich oils. *J Am Oil Chem Soc* 87:1-7
- Kim DH, An BJ, Kim SG, Park TS, Park GH, Son JH. 2011. Anti-inflammatory effect of *Ligularia fischeri*, *Solidago virgaurea* and *Aruncus dioicus* complex extracts in raw 264.7 cells. *J Life Sci* 21:678-683
- Kim HJ, Ryu SK, Roh JC, Lee SJ, Park SK. 2003. Changes in lipoxygenase activity and volatile compounds of fresh tea leaves during early growing season. *J Korean Soc Agric Biol Chem* 46:23-27
- Kim HY, Shin TS. 2009. Volatile flavor compounds of olive flounder (*Paralichthys olivaceus*) fed diets supplemented with Yuza (*Citrus junos* Sieb ex Tanaka). *Korean J Fish Aquat Sci* 42:224-231
- Kim KH, Kim JG, Chae KS, Heo YH. 2005. Biochemistry for Life Science. pp.259-261. Jigu Publishing Co
- Kim TJ. 2009. Wilds Flowers and Resources Plants in Korea. Vol. 5, p.68. Seoul National University Publisher
- Korea National Arboretum. 2007. Korean Plant Names Index. p.295. Korea National Arboretum
- Nam HS, Jung JW, Kim DW, Ha HC. 2017. Antioxidant and anti-inflammatory activities of hot water extracts of *Ligularia fischeri*. *Korean J Food Preserv* 24:834-841
- Park YM, Kim HS, Kim TW, Kim TH, Park YJ. 2015. Optimized controlled atmosphere regimen for storage of fresh Fischer's *Ligularia* (*Ligularia fischeri* Turcz.) leaves. 2015. *Korean J Hortic Sci Technol* 33:375-382
- Peter KV. 2004. Hand Book of Herbs and Spices. Vol 2. p.127. Woodhead Publishing Ltd & CRC Press
- Rahman MS, Anwar MN. 2008. Antibacterial and cytotoxic activity of longiverbenone isolated from the rhizome of *Cyperus scariosu*. *Bangladesh J Microbial* 25:82-84
- Simonsen SJ, Barton DHR. 1961. The Terpenes: The Sesquiterpenes, Diterpenes and Their Derivatives. Vol 3. pp.172-174. Cambridge University Press
- Sobotnik J, Hanus R, Kalinova B, Piskorski R, Cvacka J, Bourguignon T, Roisin Y. 2008. (*E,E*)- $\alpha$ -farnesene, an alarm pheromone of the termite *Prorhinotermes canalifrons*. *J Chem Ecol* 34:478-486
- Srivastava R, Mukerjee A, Verma A. 2015. GC-MS analysis of phytochemicals in, pet ether fraction of *Wrightia tinctoria* see. *Pharmacogn J* 7:249-253
- Steve A. 2000. Herbs of the northern shaman: A guide to mind-altering plants of the northern hemisphere. p.110. Loompanics

Unlimited

- Suh JT, Choi EY, Yoo DL, Kim KD, Lee JN, Hong SY, Kim SJ, Nam JH, Han HM, Kim MJ. 2015. Comparative study of biological activities at different harvesting times and new varieties for highland culture of Gom-chwi. *Korean J Plant Res* 28:391-399
- Trevizan LNF, Nascimento KFD, Santos JA, Kassuya CAL, Cardoso CAL, Vieira MDC, Moreira FMF, Croda J, Formagio ASN. 2016. Anti-inflammatory, antioxidant and anti-*Mycobacterium tuberculosis* activity of viridiflorol: The major constituent of *Allophylus edulis* (A. St.-Hil., A. Juss. & Cambess.) Radlk. *J Ethnopharmacol* 192:510-515
- Yeon BR, Cho HM, Yun MS, Jhoo JW, Jung JW, Park YH, Kim SM. 2012. Comparison of fragrance and chemical composition of essential oils in Gom-chewi (*Ligularia fischeri*) and Handaeri Gom-chewi (*Ligularia fischeri* var. *spicifolmis*). *J Korean Soc Food Sci Nutr* 41:1758-1763

Received 27 March, 2019

Revised 18 June, 2019

Accepted 11 July, 2019