

더덕뿌리중의 휘발성 향기성분

박준영 · 김영희 · 김근수 · 곽재진

한국인삼연구소

Volatile Flavor Components of *Codonopsis lanceolata* Traut. (Benth. et Hook.)

Joon-Yung Park, Young-Hoi Kim, Kun-Soo Kim and Jae-Jin Kwag

Korea Ginseng and Tobacco Research Institute, Daejeon 302-345, Korea

Abstract

The volatile oil of the root of *Codonopsis lanceolata* Traut. (Benth. et Hook.) was isolated by steam distillation and extraction method and fractionated by silica gel column chromatography. The total volatile oil and each fractions were analyzed by GC, GC-MS and retention indices matching. A total of 50 components were identified in the volatile oil including 16 terpene and terpene alcohols, 13 hydrocarbons, 5 alcohols, 6 aldehyde and ketones, 6 acids, 2 esters and 2 miscellaneous components. The major components were n-hexanal (7.3% of total volatile oil), trans-2-hexenal (24.9%), n-hexanol (19.8%), cis-3-hexen-1-ol (5.6%) and trans-2-hexen-1-ol (29.4%).

서 론

더덕[*Codonopsis lanceolata* Traut. (Benth. et Hook.)]^{1,2)}은 초롱꽃과(Campanulaceae)에 속하는 다년생 초본으로 우리나라를 비롯한 일본, 중국대륙에 분포하며 줄기는 150~250cm쯤 자라고 비대해진 뿌리는 약용 또는 식용으로 널리 이용되는데 한방에서는 거담, 강장, 해독작용 등의 효능이 있는 것으로 알려져 있다^{3,4)}. 이러한 더덕의 내용 성분에 관한 연구로서 Yang 등⁵⁾과 우등⁶⁾은 더덕의 뿌리로부터 stigmasterol, spinasterol 및 echinocystic acid를 분리 동정한 바 있다. 또한 Chung 등^{9,10)}은 squalene과 더덕향기의 본체라 추정되는 polyacetylene계 물질 및 cycloartenol을 분리 동정한 바 있다.

한편 식품학적인 면에서 김¹¹⁾은 자연산과 재배 더덕의 일반성분 및 아미노산조성을 분석 비교하였으며, 박등^{12,13)}은 더덕의 년근별 일반성분, 무기질, 단백질 및 지방질 조성에 대해서 연구 보고하였다. 특히 더덕은 신선한 상태로 식용되기도

하지만 독특한 냄새와 맛을 지니고 있어서 물에 담그거나 구이, 찜 등의 방법으로 자극적인 냄새와 맛을 감소시킨 후 이용되기도 한다.

비록 더덕의 약리성분이나 일반성분에 대해서는 비교적 상세히 연구된 바 있지만 더덕의 향미와 밀접한 관련이 있는 휘발성 성분에 관한 연구는 거의 행해져 있지 않기 때문에 본 연구에서는 휘발성 성분을 분리한 후 GC 및 GC-MS에 의해 그 조성을 분석하여 그 결과를 보고하고자 한다.

재료 및 방법

재 료

더덕의 뿌리는 1989년 3월 대전근교의 농장에서 재배한 3년근을 채취하여 껍질을 벗긴 후 증류수로 세척한 다음 -20°C에 저장하면서 분석 시료로 하였다.

향기성분 분리

시료 200g에 11의 증류수를 가한 후 Waring blender로 3분간 마쇄한 다음 31의 등근 바닥 플라스크에 넣고 Schultz 등의 방법¹⁴⁾에 따라 개량

1989년 10월 16일 수리

Corresponding author: J.Y. Park

형 simultaneous steam distillation and extraction (SDE) 장치를 사용하여 상압하에서 2시간 추출하였다. 이때 추출 용매로서는 재 증류한 n-pentane : diethyl ether(1 : 1, v/v) 60ml를 사용하였으며 냉각수의 온도는 1~3°C를 유지하였다. 추출시료는 무수황산나트륨으로 탈수, 여과한 다음 vigreux컬럼(20cm)을 사용하여 40°C 이하에서 용매를 제거한 후 분석시료로 하였다.

향기성분의 분획

분리된 휘발성 향기성분 0.2g을 silica gel 60 (Merck제 Art. 7734) 5g을 충전한 컬럼(20×1.0 cm)을 사용하여 세분하였다. 용출용매로서는 n-pentane과 diethyl ether 각각 100ml를 사용하여 탄화수소 화합물 분획과 할산소화합물 분획으로 나누었으며 용출액은 위에서와 같은 방법으로 탈수, 농축 후 관능검사 및 분석시료로 하였다.

분 석

Gas chromatography(GC)는 Hewlett-Packard (HP) 5880A GC 및 5880A integrator를 사용하였다. 컬럼은 supelcowax 10(60m×0.32mm) fused silica capillary 컬럼을 사용하였고 오븐온도는 50°C에서 230°C까지 2°C/min 속도로 승온하였다. 주입구 및 검출기(FID) 온도는 250°C로 하였고 운반기체는 질소가스를 1.2ml/min로 하여 split mode(split ratio=100 : 1)로 주입하였다.

GC-mass selective detector(MSD)는 HP 5890A와 open split로 연결된 HP 5970B quadrupole MSD를 사용하였다. GC컬럼은 supelcowax 10(30 m×0.25mm) fused silica capillary 컬럼을 사용하였고 오븐온도는 50°C에서 10분간 유지후 240°C까지 2°C/min 속도로 승온하였다.

주입구 온도는 250°C로 하였으며 시료는 split

mode (split ratio=100 : 1)로 주입하였다. MSD의 조건으로 ionization voltage 70eV, electron multiplier energy 1600V, ion source pressure 1.6×10^{-5} torr, ion source temperature는 250°C, 그리고 MSD의 scan range는 10~800amu로 하였다.

성분의 확인

각 성분은 GC-MSD를 사용하여 total ion chromatogram을 구한 후 NBS library 및 MS spectrum handbook¹⁵⁻¹⁷⁾을 이용하여 확인한 다음 표준품을 사용하여 GC에서 retention index(RI)¹⁸⁾를 구하여 비교하였다.

RI측정용 n-alkane mixture(C₈~C₂₆)은 Alltech 제(U.S.A.)를 사용하였고 기타 표준품은 Hasegawa (Japan), Takasago (Japan) 및 International Flavors and Fragrances향료 (U.S.A.)로부터 입수하여 사용하거나 Tokyo Kasei(Japan) 또는 Fluka 제(Switzerland)를 구입 사용하였다.

결과 및 고찰

SDE 방법에 의한 휘발성 성분 분리 결과 시료 3kg으로부터 0.51g의 정유성분을 얻어 그 수율은 약 0.017%이었으며 얻어진 정유성분은 신선한 더덕고유의 풋냄새와 약간의 한약취를 지니고 있었다.

한편 얻어진 정유성분의 gas chromatogram은 Fig. 1과 같고 구조가 확인된 성분은 Table 1과 같다.

Gas chromatogram에서 약 80개의 peak가 검출되었는데 그 중 50개 성분이 확인되었으며 기타 성분은 미량이거나 또는 2개 이상의 성분이 중복되어 정확한 mass spectrum을 얻을 수 없었기 때문에 구조확인이 불가능하였다.

확인된 성분을 기능기별로 나누어 보면 terpene

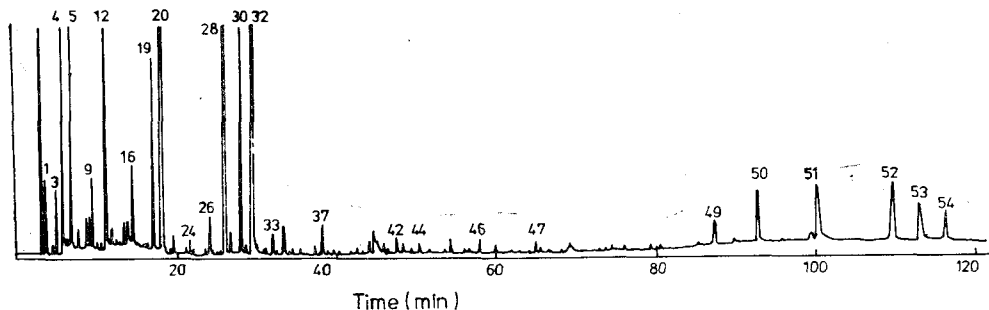


Fig. 1. Gas chromatogram of the volatile oil isolated from *Codonopsis lanceolata*

Table 1. Compounds identified from the volatile oil of *Codonopsis lanceolata*

Peak No ^a	RI ^b	Compounds	Identifi- cation	Peak area (%)	Peak No ^a	RI ^b	Compounds	Identifi- cation	Peak area (%)
1	690	Acetaldehyde	G C, MS	0.3	29	1366	Ester(m/e 70, 61, 56, 67)	MS	+
2	800	Octane	G C, MS	+ ^c	30	1376	cis-3-Hexen-1-ol	G C, MS	5.6
3	812	Acetone	G C, MS	0.2	31	1400	Tetradecane	G C, MS	+
4	878	Ethyl acetate	G C, MS	0.9	32	1415	trans-2-Hexen-1-ol	G C, MS	29.4
5	900	Ethanol	G C, MS	2.7	33	1453	cis-3-Methyl- 1, 3, 5-hexatriene (m/e 79, 94, 81, 43)	MS	+
6	1000	Decane	G C, MS	0.1	34	1500	Pentadecane	G C, MS	+
7	1026	Chloroform	G C, MS	0.1	35	1514	α -Copaene	G C, MS	+
8	1030	α -Pinene	G C, MS	+	36	1524	Gymnomitrene(m/e 93, 95, 108, 43)	MS	+
9	1035	Toluene	G C, MS	0.2	37	1558	β -Chamigrene	MS	0.3
10	1080	Camphene	G C, MS	+	38	1461	Linalool	G C, MS	+
11	1091	n-Hexanal	G C, MS	7.3	39	1600	Hexadecane	G C, MS	+
12	1100	Undecane	G C, MS	+	40	1613	β -Caryophyllene	G C, MS	+
13	1121	β -Pinene	G C, MS	0.1	41	1634	Terpinene-4-ol	G C, MS	0.1
14	1133	1-Penten-3-ol	G C, MS	+	42	1671	α -Terpineol	G C, MS	0.1
15	1156	p-Xylene	G C, MS	0.1	43	1709	Borneol	G C, MS	0.1
16	1178	α -Phellandrene	G C, MS	0.3	44	1754	β -Bisabolene	G C, MS	0.1
17	1200	Dodecane	G C, MS	+	45	1800	Octadecane	G C, MS	+
18	1208	Limonene	G C, MS	+	46	1886	Butylated hydroxy toluene(BHT)	G C, MS	+
19	1213	1, 8-Cineole	G C, MS	1.1	47	2000	Eicosane	G C, MS	+
20	1219	trans-2-Hexenal	G C, MS	24.9	48	2500	Decanoic acid	G C, MS	+
21	1261	γ -Terpinene	G C, MS	+	49	2500	Undecanoic acid	G C, MS	0.1
22	1272	n-Octanal	G C, MS	0.1	50	2500	<Dodecanoic acid	G C, MS	0.5
23	1291	Terpinolene	G C, MS	+	51	2500	<Hexadecanoic acid	G C, MS	0.5
24	1300	Tridecane	G C, MS	0.1	52	2500	<Squalene	G C, MS	0.5
25	1308	Hexyl acetate	G C, MS	+	53	2500	<Octadecanoic acid	G C, MS	0.3
26	1341	Ester(m/e 70, 61, 57, 89)	MS	+	54	2500	<Octadecadienoic acid	G C, MS	0.2
27	1348	6-Methyl-5-hepten -2-one	G C, MS	+					
28	1359	n-Hexanol	G C, MS	19.8					

a : Peak No. refers to Fig. 1.

b : Experimentally determined retention indices.

c : Peak area less than 0.1%.

화합물이 16종, hydrocarbon류가 13종, alcohol류가 5종, aldehyde 및 ketone류가 6종, ester 2종, acid류 6종, 기타 성분으로 추출용매로 사용된 diethyl ether로부터 혼입된 것으로 추정되는 chloroform과 BHT가 확인되었다.

양적인 면(peak area %)에서 볼 때는 peak 11의 n-hexanal이 7.3%, peak 20의 trans-2-hexenal이 24.9%, peak 28의 n-hexanol이 19.8%,

peak 30의 cis-3-hexen-1-ol이 5.6% 그리고 peak 32의 trans-2-hexen-1-ol이 29.4%로서 이들 5개 성분이 전체 성분의 85%를 차지하였으며 이외에 ethanol(2.7%), 1,8-cineole(1.1%), hexadecanoic acid (1.4%)를 제외한 기타 성분들은 1% 이하로 존재하였다.

확인된 성분들의 대부분은 식물체의 향기를 구성하는 보편적인 성분들이나 peak 37은 Fig. 2에

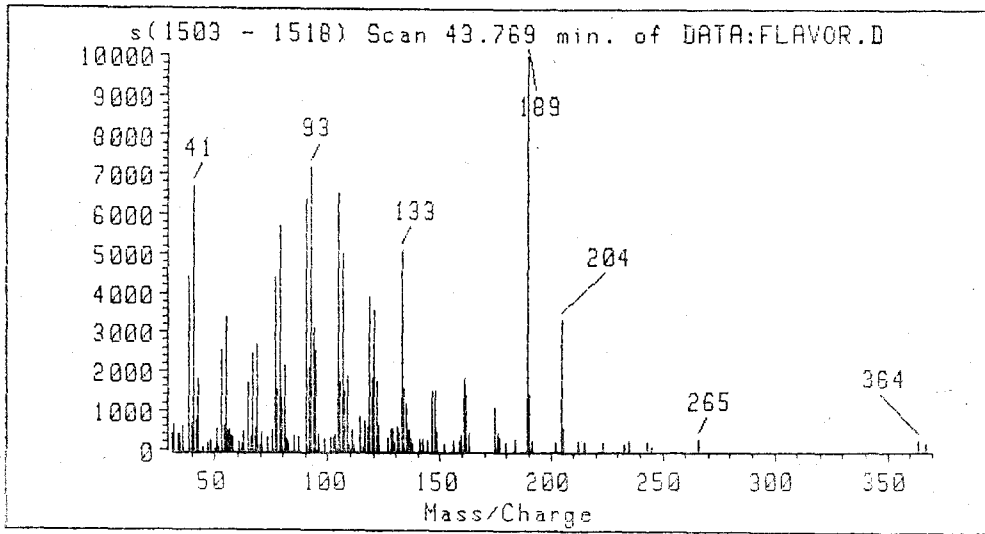


Fig. 2. Mass spectrum of β -chamigrene

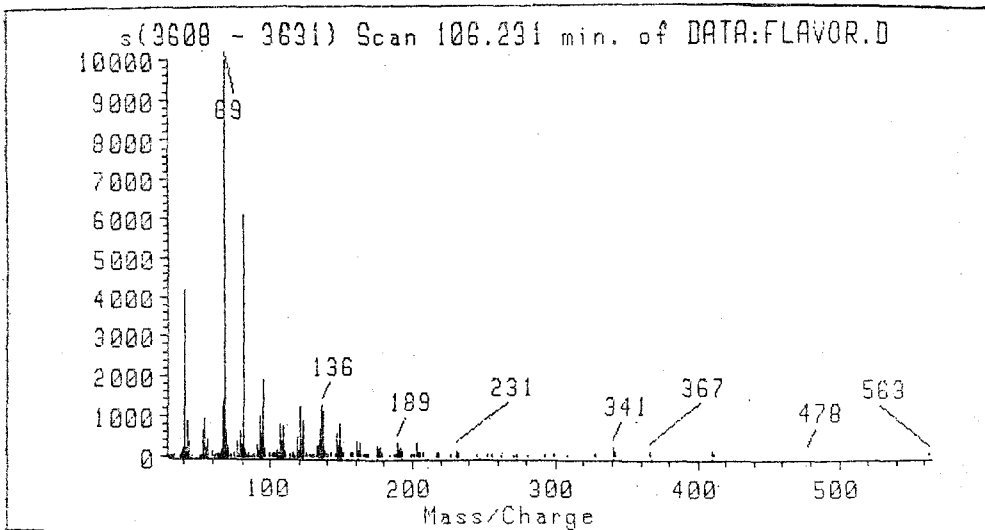


Fig. 3. Mass spectrum of squalene

서와 같이 분자량(M^+)이 204이고 base peak가 189($M^+ - CH_3$)로서 β -chamigrene인 것으로 확인되었으며 이 성분은 *Chanaecypris taiwanensis*의 잎과 오미자의 열매에 존재하는 것이 확인되었으나¹⁹⁾ 그의 향특성에 대해서는 자세히 밝혀져 있지 않다.

또한 peak 52는 Fig. 3에서와 같이 분자량이 410이고 base peak가 69($M^+ - (CH_2)_2C=CH-CH_2$)로서 mass spectrum 및 표준품과 머무름시간 비교

에 의해 squalene인 것으로 확인되었으며 이 성분은 Chung 등²⁰⁾에 의해서 더덕의 뿌리에서 확인된 바 있다.

한편 더덕의 정유성분을 silica gel column chromatography에 의해 2개 분획으로 분리한 다음 각 분획에 대하여 관능에 의해 향특성을 조사한 결과 탄화수소화합물이 용출되는 n-pentane 분획은 향기도 약하고 더덕 고유의 냄새와는 상이하였다. 반면에 할산소화합물이 용출되는 diethyl ether

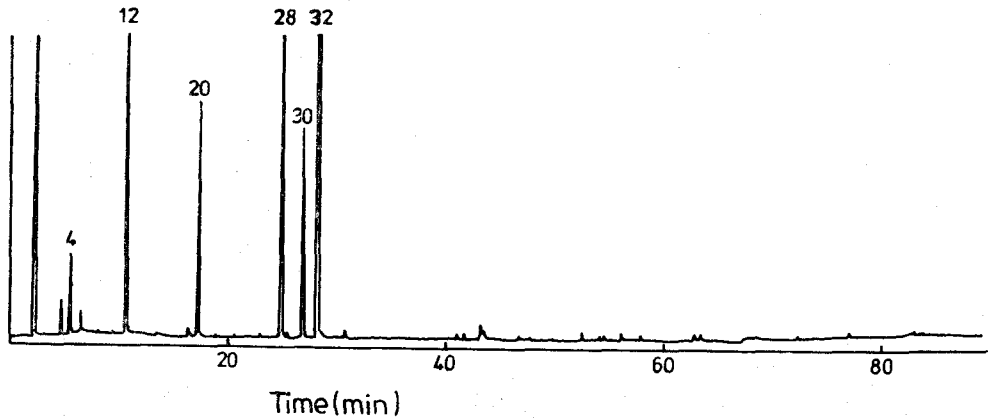


Fig. 4. Gas chromatogram of diethyl ether fraction containing oxygenated compounds. Peak No. refers to Fig. 1.

분획에서는 더덕 고유의 냄새와 유사한 풋냄새가 특징적으로 강하였으며 이 분획에 대한 gas chromatogram은 Fig. 4와 같다.

이 분획에서 역시 n-hexanal, trans-2-hexenal, n-hexanol, cis-3-hexen-1-ol 및 trans-2-hexen-1-ol이 주성분이었다. 이러한 C₆ 화합물들은 과일이나 채소 및 기타 식물체에서 풋냄새(green, grassy odor)를 발현하는 주원인 물질들로서^{21,22)} 식물체를 마쇄시 식물체에 존재하는 불포화 지방산인 linoleic acid와 linolenic acid가 lipoxygenase와 hydroperoxide lyase의 작용에 의해 산화되어 생성되는 것으로 알려져 있으며^{23,24)} 같은 초롱꽃과에 속하는 도라지 뿌리의 향기에 있어서도 역시 이러한 C₆ 화합물들이 중요한 역할을 하는 것으로 보고되어 있다.²⁵⁾

한편 박 등¹⁹⁾이 더덕의 지방산 조성을 조사한 결과 linoleic acid와 linolenic acid가 주요지방산이라고 보고한 점을 감안할 때 이러한 불포화 지방산을 산화시켜 C₆ 화합물을 생성하는 효소들의 존재가능성을 배제할 수 없으며, 저자들은 이와 관련된 효소들에 대한 연구를 계속 중에 있다.

초 록

더덕뿌리의 향기성분을 분석코저 SDE법에 의해 휘발성경유성분을 분리한 다음 GC 및 GC-MS에 의해 성분을 확인한 결과 terpene 및 terpene alcohol류 16종, hydrocarbon류 13종, alcohol류 5종, aldehyde 및 ketone류 6종, acid류 6종,

ester류 2종 및 기타 2종 등 총 50개 성분이 확인되었다. 그중 n-hexanal(7.3%), trans-2-hexenal (24.9%), n-hexanol(19.8%), cis-3-hexen-1-ol (5.6%) 및 trans-2-hexen-1-ol(29.4%)이 전체 성분의 85.0%를 차지하였으며, 관능평가에 있어서도 이와 같은 5종의 C₆ 화합물들이 더덕의 특징적인 향기와 밀접한 관련이 있는 것으로 추정되었다.

참 고 문 헌

1. 송주택, 박만규, 김용철 : 한국자원식물총람, p.720, 국책문화사(1974)
2. 김종현, 정명현 : 생약학회지 6(1) : 43(1975)
3. 이상인 : 본초학, p.129, 수서원(1981)
4. 강삼식, 윤혜숙, 장일무 : 천연물과학, p.311, 서울대학교출판부(1988)
5. Yang, H.S., Choi, S.S., Han, B.H., Kang, S.S. and Woo, W.S.: J. Pharm. Soc. Korea, 19 : 209(1975)
6. 우원식, 강삼식, 한병훈, 양한석 : 제24회 대한약학회 학술보고초록, p.10(1975)
7. Han, B.H., Kang, S.S. and Woo, W.S.: J. Pharm. Soc. Korea, 20(3) : 145(1976)
8. 장영경, 김상열, 한병훈 : 약학회지, 30(1) : 65(1986)
9. Chung, B.S. and Im, D.S.: Program the 25th Annual Convention of the Pharmaceutical Society of Korea, p.26(1976)

10. Chung, B.S. and Lah, D.S.: *J. Pharmacog.*, 8(2) : 49(1977)
11. 김혜자 : 한국식품과학회지, 17(1) : 22(1985)
12. 박부덕, 박용곤, 최광수 : 한국식품과학회지, 14(3) : 274(1985)
13. 박부덕, 박용곤, 최광수 : 한국식품과학회지, 14(3) : 280(1985)
14. Schultz, T.H., Flath, R.A., Mon, T.R., Enggling, S.B. and Teranishi, R.: *J. Agric. Food Chem.*, 25(3) : 446(1977)
15. Heller, S.R. and Milne, G.W.A.: *EPA/NIH Mass Spectral Data Base*, U.S. Department of Commerce, Washington D.C. (1978)
16. Jenning, W. and Shibamoto, T.: *Qualitative Analysis of Flavor and Fragrance Volatiles by Glass Capillary Gas Chromatography* Academic Press, New York (1980)
17. Stenhagen, E., Abrahamsson, S. and McLafferty, F.W.: *Registry of Mass Spectral Data*, John Wiley & Sons, New York(1974)
18. Kovats, E.: *Helv. Chim. Acta*, 206 : 1915 (1958)
19. Ohta, Y. and Hirose, Y.: *Tetrahedron Letters*, 20 : 2483(1968)
20. Tressl, R., Engel, K.-H., Kossa, M. and Koppler, H.: *J. Agric. Food Chem.*, 31(4) : 892(1983)
21. Tressl, R., Bahri, D. and Engel, K.-H.: *ACS Symp. Ser.*, 170 : 213(1984).
22. Macleod, A.J. and Pikk, H.E.: *J. Agric. Food Chem.*, 27(3) : 469(1979)
23. Hatanaka, A.: *Koryo*, 117 : 23(1977)
24. Galliard, J. and Phillips, D.R.: *Biochim. Biophys. Acta*, 431 : 278(1976)
25. Chung, T.Y., Kim, J.L., Hayase, F. and Kato, H.: *J. Korean Soc. Food Nutr.*, 16(2) : 136(1987)