

旋覆花의揮發性成分에關한研究

鮮于善·金亨燮·卞瑾洙

株式會社 寶藥 技術研究所

초록: 旋覆花의揮發性成分을同定하기 위하여國內產 및中國產을試料로使用하였다.揮發性成分捕集은SDE方法을使用하여乾燥된試料100g중國內產155.3mg中國產101.6mg을얻었다.捕集된揮發性成分을GC 및GC/MS를利用하여hydrocarbon類10, aldehyde類7, alcohol類18, ketone類3, ester類5, acid類13 및miscellaneous compounds 6成分으로모두62成分을同定하였다. 또한, 이들成分을좀더細密히檢討코자silica gel column chromatography에 의해溶出溶媒의極性を變化시킴으로써成分組成을細分하였다. 그結果國內產旋覆花의揮發性成分中炭化水素化合物分劃이16.85%含酸素化合物分劃이83.15%이며,中國產旋覆花는炭化水素化合物分劃이23.46%含酸素化合物分劃이76.53%를含有하고있다(1991년10월21일접수, 1991년11월2일수리).

旋覆花(*Inulae flos*)는金佛草(*Inula britannica* var. *chinensis* REGEL)의꽃으로國內 및中國에서輸入하여漢藥材로利用한다.金佛草는菊花科의多年生草本으로20~70cm정도로곧게자라며,根莖은옆으로뻗으면서繁殖한다.잎은互生하고橢圓形 또는長橢圓形이며, 작은톱니가있고끝이뾰족하다.꽃은7~9월에黃色으로피며果期는8~9월이다.全草를金佛草,根은金佛草根이라하여藥用으로쓴다.全國에分布하여산이나들의濕地에서자란다.旋覆花는7~9월꽃이滿開했을때에採取하여그늘에서말리며, 그대로쓰거나蜜炙 또는微炒하여使用하고,氣味는溫하고鹹,辛,苦하다.藥效로는鎮咳,祛痰,健胃,鎮吐,利水,下氣 등이 있으며,用法은湯煎하거나丸 또는散劑로하여服用한다.漢方에서旋覆花湯,旋覆半夏湯,金佛草散,旋覆代赭湯의處方に使用된다.¹⁻⁵⁾

旋覆花의關한研究는漢藥 및Herbal香으로는使用되고있으나香氣成分에關한研究는거의행하여진例가없었다.本報에서는SDE裝置를使用하여揮發性成分을抽出하고, Capillary GC에 의해旋覆花의揮發性成分을分離시키고, 다시GC/MS에 의해同定한結果를報告하고자한다.

재료 및 방법

材料 및揮發性成分의抽出

本實驗에使用한旋覆花는國內產(1990.忠南금산)

및中國產(1990.輸入品)으로選別乾燥된꽃을使用하였다.乾燥된꽃의性狀은國內產은直徑0.7cm,中國產은直徑1.5cm정도이고色은黃色이다.

各試料의乾燥重量은100g을Likens and Nickerson의裝置를使用하여3時間동안水蒸氣蒸溜連續抽出^{6,7)}(SDE: simultaneous distillation extraction)하고,抽出溶媒로는diethyl ether 100ml를使用하였으며,冷却水의溫度는-2°C를維持하였다.抽出完了한ether층을무수황산나트륨으로하룻밤脱水시키고,35°C수욕상에서rotary vacuum evaporator(EYELA)로ether를溜去하였다. 이때捕集된旋覆花의揮發性成分의量은乾燥된試料100g중國內產15.3mg,中國產101.6mg을얻었다.

捕集分의一部는GC 및GC/MS에 의해揮發性成分의檢索에使用했으며, 나머지捕集分은이들成分을좀더細密히檢討코자SCC(silica gel column chromatography)⁸⁾에 의해溶出溶媒의極性を變化시킴으로써成分組成을細分하는데使用하였다.

Silica gel column chromatography(SCC)에 의한揮發性成分의分別과GC分析

SDE에서얻어진揮發性物質을Chen 등^{8,9)}의方法에따라SCC에 의해炭化水素化合物分劃과含酸素化合物分劃으로分離하였다. 즉, silica gel(Merck 사제, 70~230 mesh)을充填한glass column에(40cm×1cm ID)注入하고國內產旋覆花의揮發性成分(52.4 mg)에 internal

standard 物質인 n-pentadecane(Takasago; 6.3 mg), Ethyl hexanoate(Takasago; 5.2 mg) 및 Undecanol(Inoue; 3.3 mg)을 添加하여 n-pentane(F-I), n-pentane : diethyl ether (9 : 1, v/v)(F-II), diethyl ether(F-III)를 各各 200 ml/씩을 順次的으로 溶出시키고, 이때 얻어진 液을 35℃水浴上에서 evaporator로 濃縮하여 各 fraction의 比率를 測定하고, GC分析하였다. 이때 使用된 器機는 FID가 附着된 Shimadzu 16A GC이며 分析條件은 FS-WCOT DB-1 30 m×0.25 mm ID capillary column을 裝着하여 column 溫度는 50℃에서 5分間 維持後 3℃/min 條件으로 240℃까지 昇溫하였으며, 檢出器 및 injection port 溫度는 各各 260℃로 調節하여 分析하였다. 運搬氣體로서는 Nitrogen을 0.97 ml/min, split ratio 1 : 51로 調節하여 分析하였으며, 各 fraction의 internal standard 物質을 確認하였다. 또한, 中國產 旋覆花의 揮發性 成分(38.3 mg)에 Internal standard 物質로 同一한 n-pentadecane(5.3 mg), ethyl hexanoate(4.3 mg) 및 undecanol(2.2 mg)을 添加하여 國內產과 同一한 方法으로 溶出하여 實驗하였다.

揮發性 成分의 分析과 同定

SDE에서 얻어진 揮發性 物質은 GC(gas chromatography)에 의하여 分離하고, GC/MS에 의하여 同定하였다. 이때 使用된 器機는 FID가 附着된 Perkin Elmer 8320이며, 分析條件은 PEG 20 M bonded capillary column 25 m×0.25 mm ID(df 0.3 μm)을 裝着하고 column 溫度는 45℃에서 4分間 維持後 3℃/min 條件으로 230℃까지 昇溫하였으며, 檢出器 및 injection port 溫度는 各各 250

℃로 調節하여 分析하였다. 運搬氣體로서는 Helium을 0.94 ml/min, split ratio 1 : 60으로 調節하여 使用하였다. 또한, MS條件으로서 GC column條件은 上記와 같은 GC 條件을 使用하였으며 ionization voltage 20 eV, ion source temp.는 200℃로 調節한 Hitachi M-80-B Mass spectrometer를 使用하였다.

抽出된 成分은 標準物質의 retention time 및 GC/MS에 의한 mass spectrum으로 確認하거나 GC/MS 分析結果로 얻은 mass spectrum을 reference data와 比較하여 確認하였다.

結果 및 考察

漢藥材의 原料로 使用하고 있는 乾燥된 旋覆花의 揮發性 成分을 SDE 方法으로 3時間 동안 捕集한 結果 試料 100g中 國內產 旋覆花는 155.3 mg 中國產은 101.6 mg 얻었으며, 捕集된 成分의 gas chromatogram을 韓國產 旋覆花는 Fig. 1, 中國產 旋覆花는 Fig. 2에 各各 나타내었다. GC/MS 分析을 하여 各各의 peak 成分을 推定하고, 標準物質의 retention time 및 GC/MS에 의한 mass spectrum을 reference data와 比較하여 同定된 結果를 Table 1에 나타내었다.

旋覆花에서 確認된 揮發性 成分은 α-copaene을 包含한 hydrocarbon 類 10種, hexanal을 包含한 aldehyde 類 7種, linalool을 包含한 terpene alcohol과 그 外의 alcohol 類 18種, 6-methylheptane-2-one을 包含한 ketone 類 3種, methyl cinnamate를 包含한 ester 類 5種, caprylic

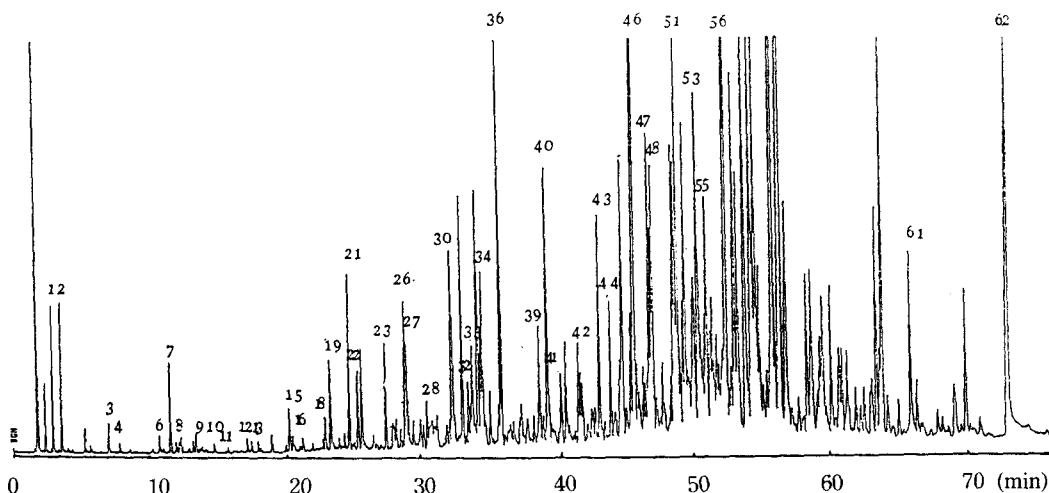


Fig. 1. Gas chromatogram of volatile components of Korean dried Inulae flos obtained by simultaneous steam distillation-extraction.

acid를 포함한 acid 類 13種과 그 외의 構造를 갖는 6種 등 總 62種類의 化合物을 同定하였다. 또한 이들 成分을 좀더 細密히 檢討하고자 SCC에 의해 成分組成을 細分하였다. 그 結果 國內産 旋覆花의 揮發成 成分中 炭化水素化合物 分劃이 16.85% 含酸素化合物 分劃이 83.15%이며, 中國産 旋覆花는 炭化水素化合物 分劃이 23.46% 含酸素化合物 分劃이 76.85%를 含有하여 含酸素化合物의 含量에서 國內産이 中國産에 비해 다소 높은 것으로 나타났다. 香臭面에서는 F-I은 turpentine odor 및 resi-

nous 臭의 特性을 지니고, F-II에서는 旋覆花의 獨特한 꽃 香氣를 갖는 fraction이며, F-III에서는 fatty acid를 主로한 무거운 臭를 지닌 fraction으로 나타났다.

乾燥된 旋覆花의 揮發性 成分에 對한 特徵¹⁰⁾을 살펴보면 hydrocarbon 類에서 lemon-like odor인 limonene과 p-cymene, turpentine odor, woody 혹은 resinous aroma인 β -pinene, 天然에 廣範圍하게 存在하고 있으며 α -, β -, γ -, δ -, ϵ - 등의 異性體를 가지고 있는 δ -cadinen¹⁰⁾ 木香의 精油成分으로 알려진 β -elemene, *Juniperus foeti-*

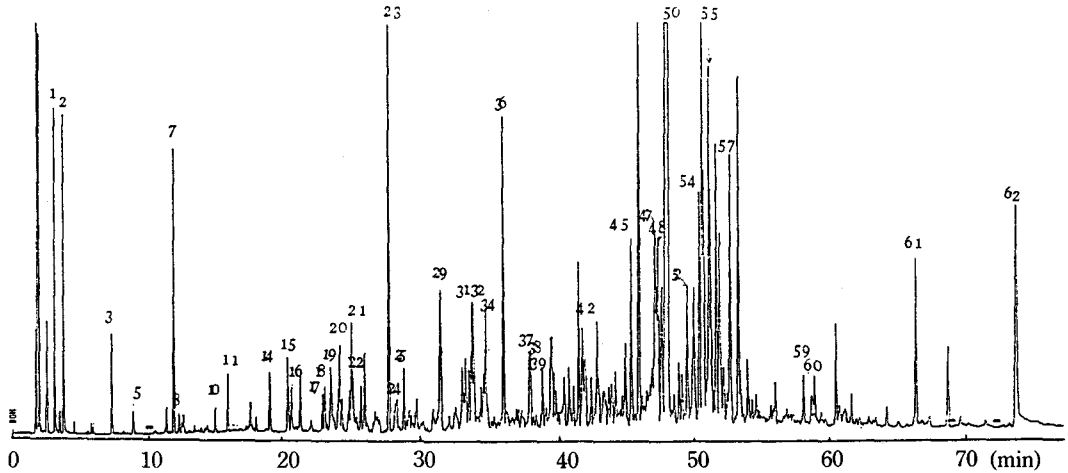


Fig. 2. Gas chromatogram of volatile components of Chinese dried *Inulae flos* obtained by simultaneous steam distillation-extraction.

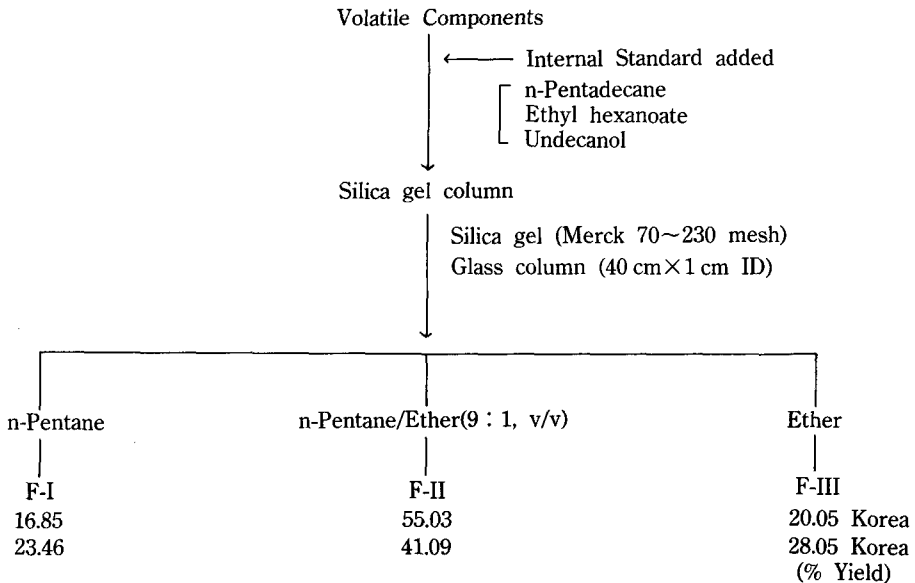


Fig. 3. Silic gel column chromatography (SCC) fractionation of volatile component *Inulae flos*.

Table 1. Volatile components identified from dried Inulae flos

Peak ^{a)} No.	Components	Korean		Chinese	
		Peak area%	mg/100g	Peak area%	mg/100g
	Hydrocarbons				b)
4	β-Pinene	0.03	0.04	—	—
7	Limonene	0.23	0.35	0.99	1.01
10	p-Cymene	0.02	0.04	0.12	0.13
21	α-Copaene	0.49	0.76	0.51	0.52
26	α-Bergamotene	0.47	0.72	—	—
27	β-Elementene	0.32	0.49	—	—
33	Germacrene D	0.15	0.23	—	—
34	α-Murolene	0.55	0.85	0.57	0.57
36	δ-Cadinene	1.31	2.03	1.58	1.60
39	Calamenene	0.53	0.82	0.36	0.37
	Aldehydes				
3	Hexanal	0.08	0.13	0.39	0.40
11	Octanal	—	—	0.26	0.26
12	tr-2-Hexenal	0.05	0.07	—	—
16	Nonanal	0.05	0.08	0.28	0.28
19	Furfural	0.36	0.55	0.43	0.87
22	Benzaldehyde	0.26	0.41	0.22	0.22
46	Cinnamaldehyde	3.93	6.10	—	—
	Alcohols				
2	Ethanol	0.28	0.44	0.97	0.98
14	Hexanol	—	—	0.36	0.37
15	cis-3-Hexenol	0.15	0.23	0.41	0.42
23	Linalool	0.32	0.49	2.14	1.28
29	Menthol	—	—	1.14	1.16
31	α-Terpineol	—	—	0.62	0.63
32	Borneol	0.24	0.37	0.70	0.71
37	Nerol	—	—	0.39	0.39
38	tr, tr-2, 4-Decadienol	—	—	0.38	0.38
41	Benzyl alcohol	0.32	0.49	—	—
42	Phenethyl alcohol	0.40	0.63	0.64	0.65
45	Methyl eugenol	—	—	1.10	1.12
49	Methyl isoeugenol	0.30	0.46	—	—
50	Viridiflorol	—	—	22.88	23.25
51	Spathulenol	1.44	2.23	—	—
54	Thymol	—	—	1.26	1.28
55	T-Cadinol	0.87	1.35	1.94	1.97
57	α-Cadinol	—	—	1.61	1.63
	Ketones				
9	6-Methylheptan-2-one	0.05	0.07	—	—
13	6-Methyl-5-hepten-2-one	0.05	0.07	0.16	0.17
52	6, 10, 14-Trimethylpentadecan-2-one	—	—	0.85	0.87
	Esters				
1	Ethyl acetate	0.21	0.32	1.03	1.05
5	iso-Amyl acetate	—	—	0.13	0.13
25	Bornyl acetate	—	—	0.30	0.31
48	Methyl cinnamate	0.89	1.38	0.94	0.96
59	Methyl stearate	—	—	0.35	0.36
	Acids				
18	Acetic acid	0.20	0.30	0.24	0.24
24	iso-Butyric acid	—	—	0.18	0.19
28	Butyric acid	0.11	0.17	—	—
30	iso-Valeric acid	0.98	1.52	—	—
35	Valeric acid	0.20	0.31	—	—
40	Caproic acid	0.98	1.52	—	—
43	2-Ethylhexanoic acid	0.86	1.33	—	—
47	Caprylic acid	1.01	3.19	1.17	1.19
53	Nonanoic acid	1.61	2.51	—	—
56	Capric acid	2.57	3.40	—	—
60	Lauric acid	—	—	0.28	0.28
61	Myristic acid	0.92	1.42	0.96	0.98
62	Palmitic acid	2.91	4.83	2.30	2.33
	Miscellaneous				
6	Pyridine	0.05	0.08	—	—
8	1, 8-Cineole	0.04	0.06	0.11	0.11
17	cis-Linalool-3, 6-oxide	—	—	0.37	0.38
20	tr-Linalool-3, 6-oxide	—	—	0.37	0.38
44	Caryophyllene oxide	0.49	0.77	—	—
58	β-Asarone	5.56	8.64	—	—
	Total volatile com.		155.30		101.60

^{a)} Peak numbers correspond to the numbers in Fig. 1 and Fig. 2.

^{b)} Not detected.

dissima willd의 精油成分으로 알려진 calamenene 및 *Sindora willichii* benth의 精油成分인 copaene(papina oil)이 特色을 이루었다. Aldehyde 類에서는 bitter almond oil, peach kernel oil, 梅花 等に 存在하는 benzaldehyde는 化粧香 및 과일香 調合에 使用한다. 桂皮油(75~90%), 桂皮油, 꽃의 精油成分으로 알려진 cinnamaldehyde,¹²⁾ green 香 系統의 hexanal, coffee香 및 woody 系統의 furfural 成分이 特色을 이루었으며, trans-2-hexanal같은 C₆ aldehyde은 脂肪質의 分解 産物이며,¹³⁾ 신선한 잎을 破碎할때 不飽和 脂肪酸에서 脂肪 分解 酵素와 酸化 分解酵素에 의해 生成된 것으로 알려져 있다.^{14,15)} Alcohol 類에서는 lilac odor인 α-terpineol은 香水 및 化粧品 香料 調合에 使用하여 rose-like odor로 clary sage oil 等に 存在하는 nerol, 이 成分은 rose 香 및 食香으로 ice cream, candy, chewing gum 香 調合에 使用된다. Borneol은 龍腦菊, 吉草根의 精油成分으로 알려져 있으며, 이러한 terpene alcohol 類는 大部分 꽃 香氣를 띠는 化合物로 알려진 것으로 爽快한 香氣를 지니고 있다. Benzylalcohol, phenethyl alcohol¹¹⁾은 芳香族 alco-

hol 類로 rose, 綠茶, lilac의 香氣를 지니고 있다. 또한, 國內産에 存在하는 saphathulenol은 *Eucalytus spathulata* var. *grandiflora*의 枝葉油로 알려져 있으며, 中國産에 多量으로 存在하는 viridiflorol은 異名으로 ledol이라고도 하며 mersh tea의 葉 및 *Saphacele praviflora* L.의 葉油로 알려졌다. Ketone 類 및 ester 類는 大部分 green, fruity, fatty로 表現되는 化合物로 旋覆花의 特有香에 寄與하며, balsamic notes인 methyl cinnamate가 注目된다.¹⁰⁾ Acid 類에서는 大部分이 fatty acid 類로써 國內産이 中國産에 비해 含量이 다소 높았으며, 주로 C₁₀, C₁₂, C₁₄, C₁₆의 構造를 갖는 脂肪酸이 大部分이다. 그 外의 成分으로서 國內産의 *Asarum arifolium*, *A. europaeum*의 精油成分으로 알려진 β-Asarone이 特色을 이룬다.

감사의 말

本 研究를 위해 協調해주신 高砂香科(日本) 東京 研究所 分析室 佐藤三郎께 深甚한 謝意를 表합니다.

참 고 문 헌

1. 金在佶：原色天然藥物大辭典, 上券, p. 52(1984)
2. 大井次三郎：標準原色圖鑑全集 9, 植物 I, p. 24 (1971)
3. 相賀徹夫：中藥大辭典, 1券, p. 550(1985)
4. 相賀徹夫：中藥大辭典, 3券, p. 1541(1985)
5. 鄭台鉉：韓國植物圖鑑, 下卷, p. 710(1974)
6. Godefroot, M., Sandra, P. and Verzele, M. : J. Chromatogr., 203 : 325(1981)
7. Schultz, T.H., Flath, R.A., Mon, T.R., Eggging, S.B. and Teranishi, R. : J. Agric. Food Chem., 25 : 466 (1977)
8. Chen, C.C. and Ho, C.T. : J. Agric. Food Chem., 36 : 322(1988)
9. 김정숙, 고무현, 김영희, 김명근, 홍재석 : 韓國食品科學會誌, 23 : 141(1991)
10. 奧田治：香科化學總覽, 第2券, Vol. 2, 388-1457(昭和55年)
11. 藤券正生：香科辭典, 朝倉書店, p. 352(1982)
12. Givovanni Fenaroli : Fenarolis Handbook of Flavor Ingredients, Vol. 2, p. 3-563(1975)
13. Tressl, R., Bahri, D. and Engel, K.H. : ACS Symp. Ser., 170 : 213(1981)
14. Galliard, T. and Philips, D.R. : Biochim. Biophys. Acta, 431 : 278(1976)
15. Seiya, J., Kamiuchi, H. and Hatanaka, A. : Plants & Cell Physiol., 23 : 631(1982)

Studies on the volatile components of Inulae flos(*Inula britannica* var. *chinensis* REGEL)

Sun Sun-Woo, Hyung-Sub Kim and Keun-Soo Byun(Technical Research Laboratory, Bolak Co. Ltd., Kyungki-do 445-930, Korea)

Abstract : The volatile components of Korean and Chinese Inulae flos were identified. It is made of dried Inulae flos from the components were collected by simultaneous steam distillation extract method. Those were analyzed by combined gas chromatography(GC) and gas chromatography-mass spectrometry(GC/MS). Sixty two components, including 10 hydrocarbons, 7 aldehydes, 18 alcohols, 3 ketones, 5 esters, 13 acids and 6 miscellaneous components were identified. Volatile components in Inulae flos were fractionated into one hydrocarbon fraction and two oxygenated hydrocarbon fractions by using silica gel column chromatography. The volatile components consisted of 16.85% hydrocarbon and 83.15% oxygenated hydrocarbons in Korean Inulae flos, 23.46% hydrocarbon and 76.53% oxygenated hydrocarbons in Chinese Inulae flos.