

천궁(*Cnidium officinale*)의 향기성분

이재곤, 권영주, 장희진, 김옥찬, 박준영
한국인삼연초연구원 화학부

Studies on the volatile compounds of *Cnidium officinale*

Jae-Gon Lee, Young-Ju Kwon, Hee-Jin Chang, Ok-Chan Kim and Jun-Young Park
Korea Ginseng and Tobacco Research Institute

ABSTRACT : The volatile components were extracted from root of *Cnidium officinale* M. by SDE(Simultaneous steam distillation and extraction) apparatus and analyzed by GC/MS and GC retention index matching. The experimental results revealed the presence of over 22 volatile components. Major components were cnidilide(35.1%), neocnidilide(13.4%), ligustilide(23.2%). The essential oils were separated by silica gel column chromatography(Merck 70-230mesh), and 4 fractions among 12 fractions separated had a good aroma character.

Key word : *Cnidium officinale* M., volatile components, retention index.

서 론

천궁(*Cnidium officinale* M.)은 미나리과에 속하는 다년생 초본으로 중국이 원산지이며 16~17세기에 우리나라에 도입되어 현재 울릉도, 봉화, 인제, 삼척등지에서 연간 약 900t 정도 생산되고 있다. 키는 30~60cm 정도 자라며 8월경에 흰색의 작은 꽃이 핀다. 가을철에 뿌리, 줄기를 캐서 뜨거운 물에 담갔다가 건조시켜 한방에서는 교애궁귀탕(膠艾芎歸湯), 사물탕(四物湯), 궁귀조혈음(芎歸調血飲)등에 주약으로 배합되어 보혈 강장, 빈혈증, 냉증, 월경불순, 진정작용등¹⁾에 널리 쓰이고 있는 생약의 하나이다.

천궁의 기원식물로서 한국에서는 *Conioselinum* sp. (土川芎), 일본에서는 *Cnidium officinale*(日川芎)이라고 石 등²⁾이 보고한 바 있고 이들간의 외부형태의 차이는 있으나 내부형태에는 큰 차이

가 없는 것으로 이 등³⁾이 보고하였다.

천궁의 화학성분에 대한 연구는 Yamagishi 등이 약리기능이 있는 것으로 알려진 phthalide계^{4, 7, 10)} 성분인 ligustilide, butyridenepthalide, butylphthalide, cnidilide, neocnidilide, senkyunolide 등을 분리 및 구조를 확인한 바 있고 Mitsuhashi 등이 recemic mixture계⁹⁾ 화학성분에 대한 구조를 확인했다. 천궁성분의 생리활성 연구는 Ozaki⁶⁾ 등이 senkyunolide, chidilide, ligustilide, mephenesin, CHCl₃ Ext. 등을 마취된 쥐에 투여하여 centrally acting muscle relaxant 효과에 대해 보고한 바 있다. 또한 천궁은 일본에서 주로 활발한 연구가 수행되어져 왔지만 아직까지도 국내에서는 천궁에 대한 연구가 극히 미비한 실정으로 저자들은 천궁성분에 대한 체계적인 연구의 일환으로서 천궁의 정유성분을 분리 및 확인하여 담배향료로서 활용가능성 여부를 검토하고자 하였다.

재료 및 방법

1. 재료

본 실험에서 사용한 천궁(*Cnidium officinale* M.)은 대전소재 한약전재상에서 뿌리를 구입하여 5mm 이하로 절각하여 사용하였다.

2. 휘발성 성분 추출

3ℓ의 flask에 시료 300g과 증류수 2ℓ를 넣고 SDE(Simultaneous steam distillation and extraction) 장치를 사용하여 휘발성 성분을 3시간 추출하였다. 추출용매로서는 n-pentane : diethyl ether 혼합액(1 : 1, v/v) 50ml를 사용하였다. 추출 완료 후 무수황산나트륨으로 탈수시킨 후 30℃에서 감압농축하여 분석용 시료로 사용하였다.

3. 휘발성 성분 분획

Silica gel(Merck, 70~230mesh)을 충전한 column(4×25cm ID)을 사용하여 SDE에서 얻어진 essential oil을 column에 주입하고 용매로 n-hexane, n-hexane-ethylacetate, ethyl acetate 등으로 용출시켜 총 12개의 fraction으로 분획하여 관능조사 및 분석용 시료로 하였다.

4. 휘발성 성분 분석

수증기 증류 및 silica gel column chromatography에 의해서 얻어진 각 분획은 GC 및 GC/MS에 의하여 분석하였다. 이때 실험에서 사용한 GC는 HP5880A로 column은 DB-WAX(30m X 0.25mm ID)을 사용하였고 온도는 50℃에서 3분간 유지한 후 220℃까지 3℃/min으로 승온하였다. Detector는 FID를 사용하였고 Detector 및 Injector 온도는 230℃로 하였다. 운반기체는 N₂ gas를 사용하였으며 split ratio는 1 : 60으로 하였다. GC/MS은 HP5890/HP5970B 모델을 사용하였으며 온도는 GC 조건과 동일하고 이온화 전압은 70eV 이었다. 이때 각 peak의 mass spectrum과 GC retention index를 비교해 각 성분을 확인하였다.

결과 및 고찰

한국산 천궁의 향기성분을 분석하기 위하여 천연물로 부터 휘발성 성분들을 분석코져 할 때 소

량의 용매로 추출하면서 비교적 향기의 손실이 적은 장점이 있는 SDE장치를 사용하여 3시간 정도 추출한 결과 수율은 0.34%이었고, 관능적 특성은 향 강도가 매우 강하고 celery와 nutty하면서 herbal한 특성을 나타내었다. 천궁 중의 휘발성 향기성분을 분석코져 SDE에 의하여 추출된 정유성분의 조성을 분석한 total ion chromatogram를 Fig 1에 나타내었고, 분리된 peak를 GC retention time과 GC/MS에 의해 분석한 결과를 Table 1에 나타내었다. 이들 성분의 GC/MS 분석결과 22개의 성분을 확인했으며 주요성분은 sabinene(5.82%), γ -terpinene(1.31%), α -terpineol(1.06%), β -selinene(1.76%), 1-(2-hydroxy-5-methylphenyl)-ethanone(4.66%), hexadecanoic acid(2.28%), cnidilide(35.14%), neocnidilide(13.42%), ligustilide

Table 1. Volatile components identified from *Cnidium officinale* oil

Peak No	R.T	Components	Area%
1	9.014	α -Pinene	0.56
2	10.986	β -Pinene	0.43
3	11.180	Sabinene	5.82
4	11.964	β -Myrcene	2.61
5	12.910	α -Terpinene	0.40
6	13.554	Limonene	0.16
7	14.334	β -Phellandrene	0.21
8	15.210	γ -Terpinene	1.31
9	16.363	p-Cymene	0.27
10	16.792	α -Terpinolene	0.18
11	23.088	Phenyl Benzene	0.21
12	33.320	α -Terpineol	1.06
13	35.990	(Z)- β -Farnesene	0.60
14	40.099	β -Selinene	1.76
15	40.275	(-)-A-Selinene	0.34
16	61.514	Tetradecene	0.27
17	64.281	1-(2-hydroxy-5-methylphenyl)ethanone	4.66
18	64.832	Hexadecanoic acid	2.28
19	72.541	Hexadecanol	0.40
20	88.144	Cnidilide	35.14
21	89.973	Neocnidilide	13.42
22	94.152	Linguistilide	23.16

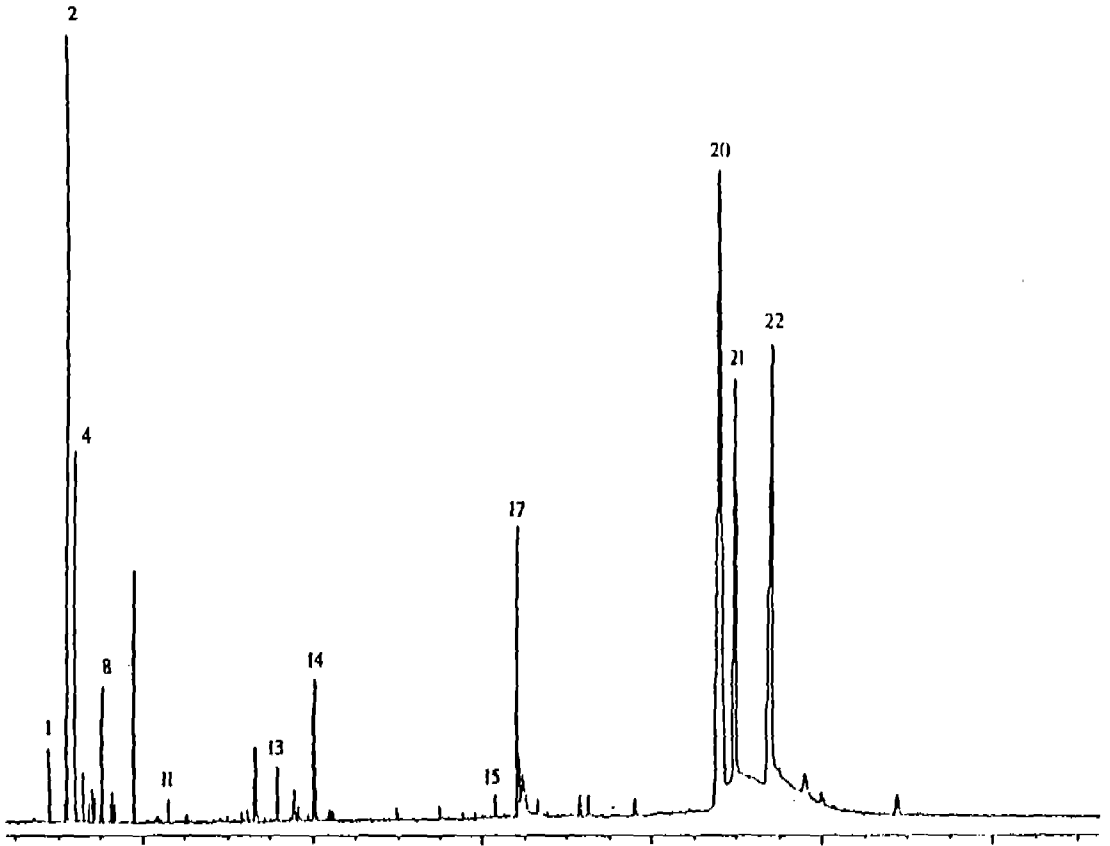


Fig.1. Total ion chromatogram of *Cnidium officinale* oil

(23.16%)로 이들이 대부분을 차지하고 있다. 이중 약리작용이 있는 것으로 밝혀진 phthalide계 성분인 cnidilide, neocnidilide, ligustilide의 Mass spectrum을 Fig 2에 나타내었으며, 이들 성분들을 좀더 세밀하게 검토코저 정유성분을 silica gel column chromatography(SCC)에 의해서 용출 용매의 극성을 변화시킴으로써 성분조성을 12개의 fraction으로 세분하였다. SCC에 의해 분리된 12개의 fraction 중 향 특성이 양호한 4개의 fraction을 GC/MS에 의해 분석한 결과는 Fig 3 및 Table 2와 같다.

분석결과 fraction No.2에서는 monoterpene인 sabinene이 18.7% 함유되어 있고 향 특성은 warm-spicy하면서 매운맛이 느껴지는 성분이며, p-cymene이 11% 정도 함유되어 있어 citrus계 냄새를

띄었다. Fraction No.6에서는 천궁의 주요성분인 ligustilide가 74.8% 함유되어 heavy, warm-herbaceous한 향특성과 lovage root와 celery를 연상케하므로 meat flavor, soup flavor, seasoning, sauce 등에 사용이 권장된다. Fraction No.8에서는 cnidilide(55.2%), neocnidilide(30.65%)가 주성분이며, fraction No.10에서는 sabinene-hydrate(14%), furan methanol(19%), acetylpyrrol(7.7%) 함유되어 sweet caramel-like, chocolate를 연상케하는 성분들이 많이 함유되어 담배, 식품향 등에 권장된다.

Table 1에서와 같이 정유중 약리작용을 갖고 있는 3가지 성분이 72%로 함량이 높으며 향 특성이 sweet, herbal하며 lovage와 같은 냄새를 갖고 있어 천궁의 정유는 기능성 담배향료 및 식품향료로 활용가치가 있는 것으로 판단된다.

천궁(*Cnidium officinale*)의 향기성분

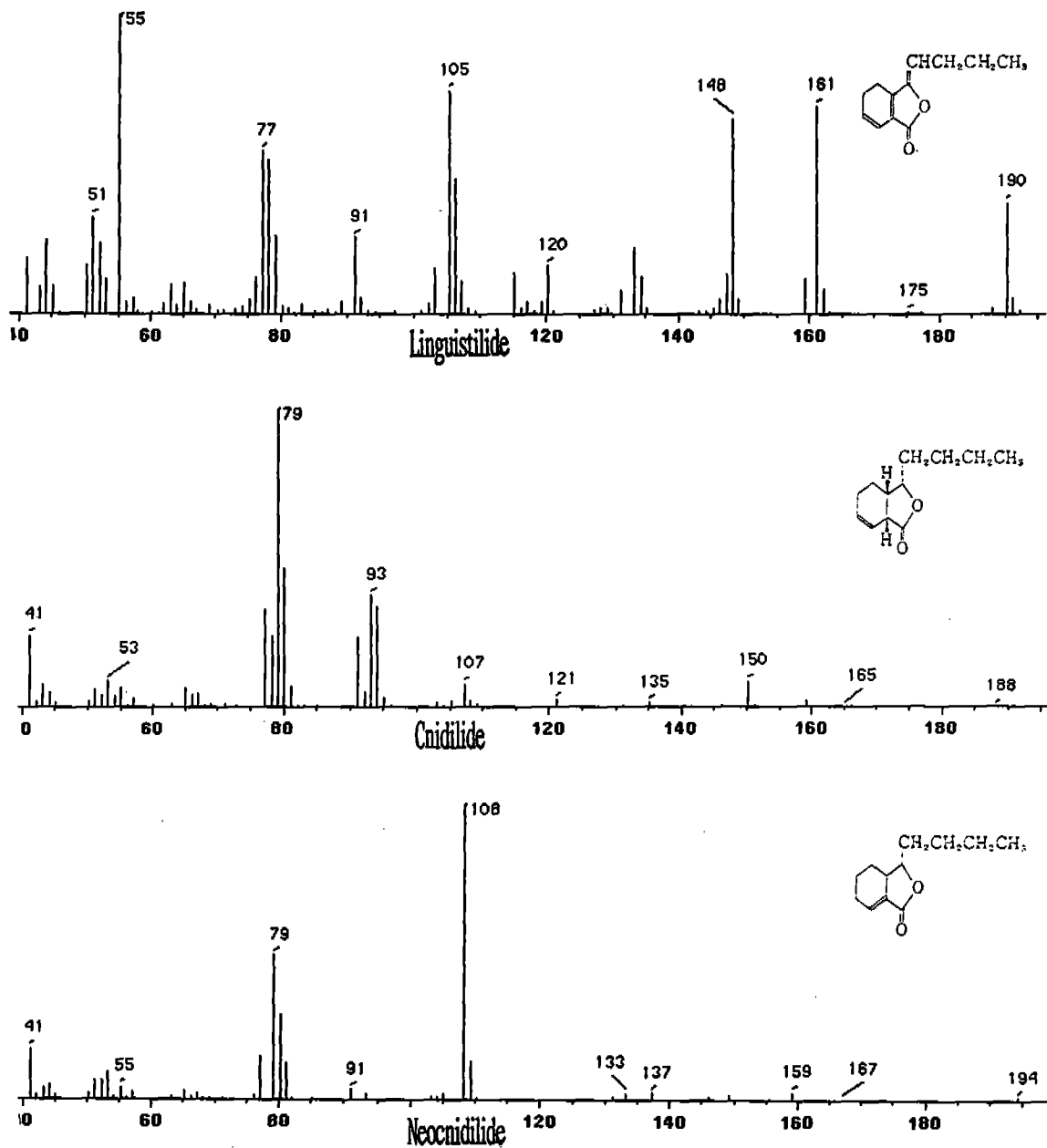


Fig.2. Mass spectra of liguistilide, cnidilide and neocnidilide identified in *Cnidium officinale* oil

Table 2. Volatile components identified from fractions of *Cnidium officinale* oil

	Peak No.	R. T	Components	Area %
Fraction No 2	1	10.610	β - Pinene	3.43
	2	10.828	Sabinene	18.68
	3	11.582	β - Myrcene	7.68
	4	12.483	α - Terpinene	1.05
	5	13.134	Limonene	2.05
	6	13.591	β - Phellandrene	6.25
	7	14.779	γ - Terpinene	9.25
	8	15.905	p- Cymene	10.96
	9	16.317	α - Terpinolene	2.37
	10	31.859	β - Elemene	1.83
	11	35.413	(Z)- β - Farnesene	1.77
	12	38.793	α - Cubebene	1.05
	13	30.499	β - Selinene	7.77
	14	41.812	α - Curcumene	2.10
Fraction No 6	1	94.152	Ligustilide	74.78
Fraction No 8	1	24.640	trans- Sabinene hydrate	0.78
	2	37.785	Terpineol	0.41
	3	45.945	p- Cymen- 8- ol	0.10
	4	57.530	Veridiflorol	0.24
	5	59.609	Spathulenol	0.63
	6	60.905	Tetradecene	0.24
	7	63.526	1- (2- hydroxy- 5- methylphenyl) - ethanone	1.40
	8	87.281	Cnidilide	55.18
	9	88.133	Neocnidilide	30.58
Fraction # 10	1	12.435	α - Terpinene	0.67
	2	29.360	trans Sabinene hydrate	13.98
	3	35.847	2- Furanmethanol	19.04
	4	52.703	Acetyl pyrrole	7.73

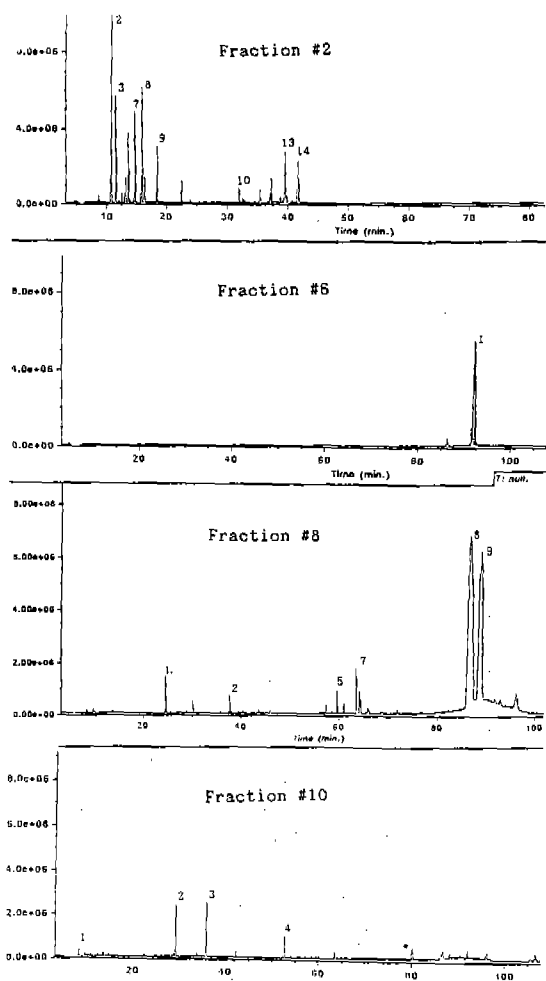


Fig.3. Total ion chromatogram of fractions 2,6,8, and 10 of *Cnidium officinale* oil

결 론

천궁을 SDE(Simultaneous steam distillation and extraction)장치를 이용하여 추출하고 GC/MS 및 GC retention index를 비교하여 22개의 성분을 확인하였다. 이 중 약리작용이 있는 것으로 밝혀진

phthalide계 성분인 cnidilide, neocnidilide, ligustilide가 전체성분의 72%를 차지하였다. 천궁의 정유선분 6g을 실리카겔(Merck, 70~230mesh) 충전관(4×25cm)에 주입하고 용매로 n-hexane, n-hexane-ethyl acetate, ethyl acetate등으로 용출시켜 총 12개의 fraction으로 분획하여 이 중에서 향 특성이 양호한 4개의 fraction을 선택하여 성분분석 및 관능조사를 하였다. Fraction #6에서는 천궁의 주성분인 ligustilide가 74.8% 함유되어 있고 fraction #8에서는 cnidilide(55.2%), neocnidilide(30.7%)등이 주성분이었다.

정유중 약리작용을 갖고 있는 3가지 성분이 72%로 함량이 높으며 향 특징이 sweet, herbal하며 lovage와 같은 냄새를 갖고 있어 기능성 담배향료 및 식품향료등의 용도개발로 활용가치가 좋은 식물로 판단된다.

참 고 문 헌

1. 許浚. 東醫寶鑑, 南山堂 p.965 (1986)
2. 石貴德 등. 日藥誌, 94, 1246, (1974)
3. 李叔妍. 三育大學 論文集, 12, 407 (1980)
4. Yamagishi T. and Kaneshima H. 日藥誌, 97(3) 237~243 (1977)
5. Yamagishi T. Pharm. Tech. Japan 2, NO.2 (1986)
6. Ozaki Y. and Sekita S. 日藥誌, 109(6) 402~406 (1989)
7. Fuzita M. and Kobayashi M. Chem. Pharm. Bull. 35(4) 1427~1433 (1987)
8. 李叔妍 등 生藥學會誌, 21(1), 69~73 (1966)
9. Fuzita M. and Kobayashi M. Chem. Pharm. Bull. 32(9) 3770~3773 (1984)
10. Stahl E. and Mitsuhashi H. Chem. Pharm. Bull. 15(10) 1606~1608 (1967)
11. Tanaka K. Yakugaku Zasshi 91, 1098 (1971)
12. Mitsuhashi H. Tetrahedron 20, 1971 (1964)