

어성초 휘발성 정유성분의 동정과 분획물의 향특성 및 항균활성

I. 어성초의 휘발성 정유성분의 동정

강정미 · 차인호 · 이영근* · 류홍수**

부산광역시 보건환경연구원

*밀양산업대학교 식품과학과

**부경대학교 식품생명과학과

Identification of Volatile Essential Oil, and Flavor Characterization and Antibacterial Effect of Fractions from *Houttuynia cordata* Thunb

I. Identification of Volatile Essential Oil Compounds from *Houttuynia cordata* Thunb

Jung-Mi Kang, In-Ho Cha, Young-Kuen Lee*[†] and Hong-Soo Ryu**

Institute of Health and Environment, Pusan 608-104, Korea

*Dept. of Food Science, Miryang National University, Miryang 627-130, Korea

**Dept. of Food and Life Science, Pukyong National University, Pusan 608-737, Korea

Abstract

Since *Houttuynia cordata* is well known as a medicinal herb, due to its antibacterial activity on various microorganisms, present investigation was performed to identify the flavor compounds for volatile essential oil. Volatile essential oil was collected by simultaneous distillation-extraction(SDE), and then the oil components were separated on HP-5 capillary column(25m×0.25mm i.d.) and identified those components by GC-MS. Fifty two compounds were isolated from the volatile essential oil of *Houttuynia cordata* and forty four were positively identified by GC-MS. The volatile compounds were composed mainly of terpenoids(25 classes), aldehydes(7 classes), alcohols(4 classes), ketones(3 classes), acids(1 class) and miscellaneous compounds(4 classes). Of these, the major compounds were β -myrcene, β -ocimene, decanal, 2-undecanone and geranyl propionate.

Key words: *Houttuynia cordata*, volatile essential oil, volatile compounds, GC-MS

서 론

식물체의 휘발성 정유성분은 열매, 꽃, 잎의 표면에 있는 선에 저장되어 있고 이에서 발산되는 향기는 화분수정의 매개체인 벌, 나비를 유인하기도 하지만 식물체에 해를 끼치는 진딧물과 병원성미생물에 대하여 방어적인 역할을 하기도 하며(1), 다른 식물체의 종자나 곰팡이 포자의 발아를 억제한다(2-5).

이와 같은 기능을 가진 식물체의 휘발성분은 식품과 화장품의 관능적 품질 뿐만 아니라 천연보존료의 이용가능성에 대하여 많은 연구가 활발하게 진행되고 있다. 특히 천연물 및 전통적으로 전해오는 한약재에 진행되고 있으며(6-9), 이들 중의 플라보노이드, 알카

로이드 등의 항균활성에 대한 연구가 다수 보고되어 있다(10). 그러나 수많은 화합물들이 혼재된 추출물중 특정성분을 분리하여 검색하여야 하는 어려움으로 인하여 대부분 용매추출물에 한정하여 항균활성이나, 항암활성을 검색하는 실정이다.

학명이 *Houttuynia cordata* Thunb인 어성초(魚腥草)는 삼백초과에 속하며, 다년생 초본으로서 줄기는 가늘고 잎은 심장모양을 한 식물로서 약모밀, 십약, 집채, 중약 등으로도 불리우며 생선 비린내와 같은 독특한 냄새를 발산한다고하여 어성초로 불리어졌다. 어성초는 중국 및 일본이 원산지로서 옛날부터 염증, 해독, 치질, 임질, 요도염, 방광염, 자궁염, 폐염, 기관지염, 무좀, 악창 등에 효능이 있다고 하며(11), decanoyl ace-

[†]To whom all correspondence should be addressed

taldehyde, methyl nonylketone, myrcene, lauric aldehyde, capric acid, codarine, quercitrin, isoquercitrin, reynoutrin 및 hyperin 등의 성분을 함유하고 있는 것으로 증약대사전에 기록되어 있으나 이에 관한 국내에서의 연구보고는 미미한 실정이라서 항균효과 및 특이 약효성분을 검정하지 못하고 있는 실정이다. 따라서 본 연구에서는 어성초의 휘발성 정유성분중 항균성 물질의 검색을 위하여 어성초를 연속추출장치로 추출하고 GC-MS를 이용하여 휘발성 정유성분을 동정하였다.

재료 및 방법

재료

어성초(*Houttuynia cordata* Thunb)는 줄기와 잎이 온전한 전초를 부산시 근교 농장에서 1996년 5월 채취한 것을 실험재료로 사용하였다.

휘발성 정유의 포집

휘발성 정유의 포집은 공시재료를 적당히 세절 및 마쇄한 후 400g을 취하여 증류수 1L를 함께 넣고 SDE 연속추출장치를 이용하여 3시간 동안 diethyl ether에 포집하고, 무수황산나트륨으로서 탈수시킨 후 질소기류로 농축하였다.

GC-MS에 의한 정성 및 정량분석

SDE장치로 추출하여 적당히 농축한 휘발성 정유를 GC-MS(HP 5890 GC + HP 5970 MSD)에서 Table 1과 같은 조건으로 분석하였다. 각 화합물의 동정은 Wiley, REVE 및 REVF NBS library와 표준물질을 이용하여

Table 1. GC-MS conditions for analysis of volatile essential oil from *Houttuynia cordata*

Column	: HP-5 crosslinked 5% ph. Me. silicone capillary (25m×0.25mm, film thickness 0.2µm)
Carrier gas	: He, 20ml/min.
Split ratio	: 15 : 1
Temp. program & heated zones	: Initial temp. : 40°C Initial time : 3min. Rate : 5°C/min. Final temp. : 200°C Final time : 5min.
Inj. port temp.	: 250°C
Ionization voltage	: 70eV

다. 분리된 각 화합물의 정량은 각 피크의 면적을 내부표준물질(4-decanol)의 피크면적과 비교하여 아래의 계산식으로 산출하였으며, 이때 response factor를 1로 가정하였다.

휘발성화합물 농도(µg)=

$$\frac{\text{휘발성화합물의 피크면적} \times \text{내부표준물질의 양}(\mu\text{g})}{\text{내부표준물질의 피크면적}}$$

결과 및 고찰

휘발성 정유의 조성

SDE방법을 이용하여 어성초의 휘발성 정유성분을 수집한 후 GC-MS로써 분석한 결과, 분리된 chromatogram은 Fig. 1과 같이 52가지 휘발성 화합물들로 분리되었으며 분리된 각 peak의 mass spectrum을 Wiley library data base 및 표준물질 등을 이용하여 동정한 화합물들은 Table 2에서 보는 바와 같다.

어성초의 주요 휘발성 정유성분은 25종이 검출된

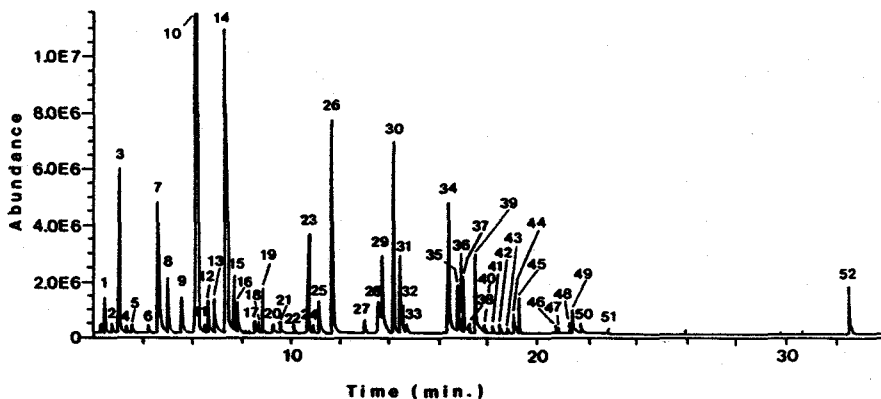


Fig. 1. Total ion chromatogram of the volatile essential oil from *Houttuynia cordata*. Column: HP-5 crosslinked 5% ph. Me. Silicone capillary(25m×0.25mm, film thickness 0.2µm); Temperature: 40~200°C, Programmed at 5°C/min.

Table 2. Concentrations of volatile compounds isolated from *Houttuynia cordata* Thunb

Peak No.	tR (min) ¹⁾	Compounds	Mode of identification ²⁾	Concentration (µg/100g of sample)
1	2.489	Hexanal	A,B	27.1
2	2.816	Furfural	A	9.7
3	3.111	cis-3-Hexenal	A	127.0
4	3.355	3-Hexen-1-ol	A	9.5
5	3.503	Ethylbenzene	A,B	8.5
6	4.296	Nonane	A	7.1
7	4.827	α-Pinene	A,B	93.4
8	5.068	Camphene	A,B	42.4
9	5.689	β-Pinene	A,B	51.6
10	6.281	β-Myrcene	A,B	1359.1
11	6.445	1-Phellandrene	A,B	4.5
12	6.712	α-Terpinene	A,B	27.7
13	7.009	1-Limonene	A,B	41.1
14	7.434	β-Ocimene	A	989.2
15	7.593	trans-Ocimene	A	51.7
16	7.792	γ-Terpinene	A	42.4
17	8.531	δ-3-Carene	A,B	18.8
18	8.778	Nonanal	A,B	15.1
19	8.847	α-Terpinolene	A,B	63.5
20	9.319	Myrcenol	A	7.5
21	9.699	3,3,6,6-Tetramethyl tricyclohexane	A	9.1
22	10.230	Sabinene	A	3.8
23	10.818	4-Methyl-1-(1-methyl ethyl)-3-cyclohexen-1-ol	A	136.7
24	10.973	1-Nonanol	A,B	5.9
25	11.178	1-α-Terpineol	A	65.3
26	11.725	Decanal	A,B	580.0
27	13.083	Geraniol	A,B	17.0
28	13.706	1-Decanal	A,B	14.6
29	13.791	Endobornyl acetate	A	127.6
30	14.181	2-Undecanone	A,B	403.2
31	14.430	1-Hexadecanol	A	54.6
32	14.523	Fenchene	A	14.7
33	14.613	Camphene	A,B	5.8
34	16.494	Geranyl propionate	A	200.9
35	16.802	2-Dodecanone	A	67.2
36	17.013	Decanoic acid	A,B	39.2
37	17.113	Dodecanal	A	58.2
38	17.293	Acetic acid decyl acetate	A	7.7
39	17.475	trans-Caryophyllene	A	97.7
40	17.952	Linalool	A,B	4.9
41	18.252	α-Humulene	A,B	6.4
42	18.543	Unknown		7.3
43	18.871	Farnesol	A,B	13.3
44	19.075	Decanoyl acetaldehyde	A	65.2
45	19.353	Unknown		67.8
46	20.631	Unknown		3.2
47	20.867	Unknown		6.7
48	21.306	Unknown		18.8
49	21.490	Unknown		45.4
50	21.708	Unknown		7.5
51	22.853	Caryophyllene oxide	A	4.3
52	32.639	Unknown		131.6

¹⁾Retention time(min.) based on total ion chromatograph of GC-MS²⁾Compounds identified by GC-MS are designated as A, and by retention index of authentic compounds are designated as B

terpenoid이었으며, 이 중 특히 함량이 많은 것으로서는 β -myrcene, β -ocimene, α -pinene, α -terpinolene, β -pinene, camphene 및 1-limonene 등 14종의 monoterpene과 sesquiterpene인 trans-caryophyllene이었다. 이들 중 β -myrcene과 β -ocimene이 전체 휘발성 정유성분의 약 50% 정도를 차지하였다.

Terpenoid는 썩(12,13), 들깨잎(13), 닳나무 열매(14), 살구(15), 매실(15), 카모밀(16) 및 미나리(17) 등 대부분의 식물체에 대부분 존재하는 것으로 밝혀져 있으며, 식물종류에 따라 다양한 조성을 가지면서 고유의 향기를 발현하는 것으로 알려져 있다. 본 연구에서도 어성초의 휘발성 정유성분 중 다양한 terpenoid 구성성분이 검출되어 어성초의 향에 주로 기여함을 추측할 수 있었다.

어성초의 휘발성 정유성분에서 다수 검출된 monoterpene과 sesquiterpene은 생체내에서 초산으로부터 mevalonate경로를 통해 합성된다. 즉 초산으로부터 mevalonic acid를 경유하여 isopentyl pyrophosphate (IPP)가 생성되고, 이들 2분자가 축합되어 geranyl pyrophosphate(GPP)가 되며 이로부터 monoterpene이 생합성된다. 또한 GPP와 IPP가 축합되어 farnesyl pyrophosphate를 생성하고 이를 중간체로하여 sesquiterpene이 생합성된다(5).

Croteau(18)에 의하면 GPP의 pyrophosphate부분이 cyclase에 의하여 allylic 양이온이 형성되고 2가 금속이온에 의해 안정화되며, 입체특이적 syn- 이성화에 의해 3s-linalyl 중간체를 형성한 후 C2-C3 결합이 회전하여 계속적인 이온화와 cyclization에 의해 4s- α -terpenyl ion을 형성하고 치환이 많은 위치에 고리가 형성되어 이중결합이 형성되면 camphene이 되고, 적게 치환된 위치에 결합이 일어나고 양자를 잃으면 pinene이 생성된다고 하였다.

Clove와 cinnamon의 정유성분에서도 검출되어(19) 세균과 곰팡이에 대하여 항균효과가 있는 것으로 알려진 caryophyllene(20)이 α -humulene과 함께 검출된 본 실험결과는 김(21)의 썩에 대한 정유성분 실험결과와 유사하였다.

Terpene alcohol로서는 myrcenol, α -terpineol, geraniol, linalool 및 farnesol이 검출되었으며, 비록 정유성분에서 차지하는 함량은 적지만 이들 성분이 floral, fruity향기를 발현하는데 기여하는 것으로 알려져 있어(15) 어성초의 향기에 적지 않은 역할을 할 것으로 추정되었다.

휘발성 정유성분 중 다른 주요 성분은 hexanal, cis-3-hexenal, nonanal, decanal, dodecanal 등의 aldehyde

들로서, 이들 중 hexanal은 썩(12,13), 매실과 살구(15), 버섯(22)에서도 검출되는 풋냄새(green odor)성분으로 알려져(23)있으나, cis-3-hexenal은 종자발아를 저해시키는 생리활성물질로서(3) 어성초의 종속 보존을 위하여 주변 이종식물의 번식을 저해시키려고 대기중에 발산시키는 휘발성화합물로 추정되었다. 그의 nonanal, decanal 및 dodecanal은 함께 검출된 1-nonanol, 1-decanol 및 1-hexadecanol 등의 alcohol류와 마찬가지로, 본 실험에서 시료의 마쇄와 증류시 어성초의 주지방산인 linoleic acid가 지질산화효소인 lipoxigenase 및 hydroperoxide lyase에 의한 분해산물로 추정되어졌다.

어성초 특유의 비린내 성분으로 알려진 decanoyl acetaldehyde(2)는 본 실험에서 이용한 mass spectrum data base의 미등록 화합물이어서 library research로 확인되지 않아 이의 mass spectrum을 다음과 같이 해석하여 동정하였다.

Decanoyl acetaldehyde의 mass spectrum은 Fig. 2와 같이 base ion peak가 m/e 71이며, m/e 86, 43, 29, 58, 99, 110, 155 등의 ion peak가 감지되었다. 이 물질이 decanoyl acetaldehyde라는 점을 가상하고 연역하여 보면 base ion peak인 m/e 71은 carbonyl기 다음의 alkyl기가 이탈되고 남은 CHO-CH₂-CO⁺(m/e=71)에 의한 것으로 추정되었으며, aldehyde의 분열에서 보편적인 α -cleavage에 의하여 aldehyde 말단의 한개 탄소단위가 개열되어 형성된 HC≡O⁺(m/e=29)의 ion peak, 그리고 β -cleavage에 의한 CH₂=CH-O가 이탈되고 남은 fragment로 m/e 155를 확인할 수 있었다.

그의 m/e 43은 methyl 말단에서 개열된 propyl carbonium ion(m/e=43)으로 추정되었으며, m/e 86은, 3개 이상의 탄소원자로 구성된 alkyl기를 가진 ketone에서도 가능한 McLafferty rearrangement(24)에 의하여 이 fragment의 형성 과정을 Fig. 3과 같이 추정하였다.

이상과 같이 이 물질을 분자량이 198인 decanoyl acetaldehyde로 동정하였으나, aldehyde에서 특징적인 수소원자 하나만 이탈된 m/e 197의 ion peak 및 분자 ion peak가 감지되지 않은 점으로 보아 차후의 검토사항으로 남았다.

Decanoyl acetaldehyde는 어성초의 비린내 성분이지만 증류시 쉽게 산화분해되어 myrcene, 2-undecanone (methyl nonyl ketone) 등으로 전환된다(11)고 하여, 본 실험에서 다량 검출된 2-undecanone은 생초의 decanoyl acetaldehyde의 분해생성물이지만, 다른 식물체에서 보고된 예를 찾기 어려울 뿐만 아니라 증류 추출한 휘발성 정유성분에서도 특이한 비린내가 강하게 감

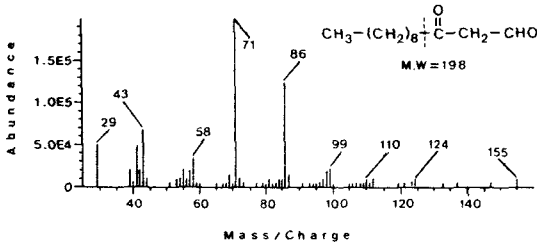


Fig. 2. Mass spectrum and proposed formula of the molecule presumed as decanoyl acetaldehyde.

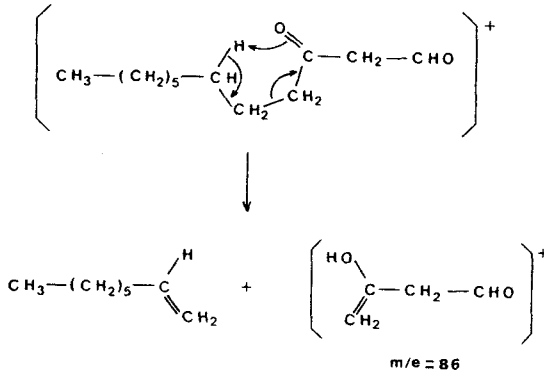


Fig. 3. Proposed mechanism for the formation of fragment ion (m/e=86) from molecular ion of decanoyl acetaldehyde (m/e=198) by McLafferty rearrangement.

지된 점으로 보아 이 성분도 어성초 특유의 비린 냄새에 많은 기여를 할 것으로 추정되었다.

요 약

민간요법에서 각종 질병치료에 사용되고 있는 어성초의 항균활성 물질을 규명하기 위한 목적으로 연속증류추출장치를 이용하여 포집한 휘발성 정유를 GC-MS로 각 성분을 분리 동정했다. 그 결과 어성초의 휘발성 정유는 GC column에서 52종의 화합물로 분리되었으며, 이중 44종의 화합물이 GC-MS에서 동정되었다. 밝혀진 화합물들은 terpene류 25종, aldehyde류 7종, alcohol류 4종, ketone류 3종 및 기타 5종이며, 이들 중 주요 화합물은 β-myrcene, β-ocimene, decanal, 2-undecanone 및 geranyl propionate이었다.

문 헌

1. Hildebrand, D. F., Brown, G. C., Jackson, D. M. and Hamiltonkemp, T. R. : Effects of some leaf-emitted volatile compounds on aphid population increase. *J. Chem. Ecol.*, **19**, 1875(1933)
2. Gardner, H. W., Dornbos, D. L. and Desjardins, A. E. : Hexanal, *trans*-2-hexenal and *trans*-2-nonenal inhibit soybean, *Glycine arnx*, seed germination. *J. Agric.*

- Food Chem.*, **38**, 1316(1990)
3. Hamilton-kemp, T. R., Loughrin, J. H, Archbold, D. D., Andersen, R. A. and Hildebrand, D. F. : Inhibition of pollen germination by volatile compounds including 2-hexenal and 3-hexenal. *J. Agric. Food Chem.*, **39**, 952(1991)
4. Hamilton-kemp, T. R., McCracken, Jr. C. T., Loughrin, J. H., Andersen, R. A. and Hildebrand, D. F. : Effects of some natural volatile compounds on the pathogenic fungi *Alternaria alternata* and *Botrytis cinerea*. *J. Chem. Ecol.*, **18**, 1083(1992)
5. Charlwood, B. V. and Charlwood, K. A. : Monoterpenoids. In "*Methods in plant biochemistry*" Dey, P. M. and Harborne, J. B. (eds.), Vol. 7, Academic Press, London, p.43(1991)
6. Bae, K. H. and Byun, J. H. : Screening of leaves of higher plants for antibacterial action. *Kor. J. Pharmacogn.*, **18**, 1(1987)
7. 남상해, 양민석 : 산국 추출물의 항균력. *한국농화학회지*, **38**, 269(1995)
8. 박종철, 유영범, 이종호, 김남재 : 한국산 식물 식품의 화학 성분 및 생리활성(4). *한국영양식량학회지*, **23**, 116(1994)
9. 박옥연, 장동석, 조학래 : 한약재 추출물의 항균효과 검색. *한국영양식량학회지*, **21**, 91(1992)
10. Schultz, T. P., Boldin, W. D., Fisher, T. H., Nicholas, D. D., McMurtrey, K. D. and Pobanz, K. : Structure-fungicidal properties of some 3- and 4-hydroxylated stilbenes and bibenzyl analogues. *Phytochemistry*, **31**, 3801(1992)
11. 문관심 : 약초의 성분과 이용. 일월서각, p.127(1994)
12. 김영숙, 이종호, 김무남, 이원구, 김정옥 : 생숙과 뒤음쑥차의 향기성분. *한국영양식량학회지*, **23**, 261(1994)
13. 임선옥, 서영호, 이영근, 백남인 : 들깨(*Perilla frutescens*)와 쑥(*Artemisia asiatics*)으로부터 휘발성 타감작용성분의 분리. *한국농화학회지*, **37**, 115(1994)
14. 윤숙자, 변명우, 장명숙 : 닥나무 열매의 휘발성 향기성분과 지방산 조성에 관한 연구. *한국영양식량학회지*, **23**, 130(1994)
15. 박종철, 유영범, 이종호, 김남재 : 한국산 식물 식품의 화학 성분 및 생리활성(4). *한국영양식량학회지*, **23**, 116(1994)
16. 김용태, 박준영, 김옥찬, 장희진, 김영희, 나도영 : 한국산 카모밀의 향기성분. *한국농화학회지*, **35**, 122(1992)
17. 송근섭, 권용주 : 미나리(*Oenanthe stolonifera* DC.)의 향기성분. *한국영양식량학회지*, **19**, 311(1990)
18. Croteau, R. : Biosynthesis of cyclic monoterpenes. In *Biogenesis of Aromas* ACS, Washington, D.C., p.134(1986)
19. Nagy, J. C. : Volatile oils and antibiosis of artemisia. *ph. D. thesis*, Colorado State Univ.(1966)
20. Farrell, K. T. : Spices, condiments, and seasonings. In "*Spices and culinary herbs*" Farrell, K. T.(ed.), AVI Publishing, New York, p.25(1985)
21. 김지미 : 쑥의 향미성분에 관한 연구. 부산대학교 박사학위논문(1984)
22. 이종원, 이재곤, 도재호, 성현순 : 한국산 털복이버섯의 휘발성 향기성분. *한국농화학회지*, **38**, 546(1995)
23. Maga, J. A. : Mushroom flavor. *J. Agric. Food Chem.*, **29**, 989(1981)
24. McLafferty, F. W. : Interpretation of mass spectra. 2nd., W.A. Benjamin, Inc., Reading, Mass(1973)