J East Asian Soc Diet Life
27(6): 676~683 (2017)
http://dx.doi.org/10.17495/easdl.2017.12.27.6.676

구절초 잎의 방향성 정유 성분

김 정 미†

연세대학교대학원 식품영양학과

Flavored Oil Components in the Leaves of *Chrysanthemum zawadskii*

Jeong-Mee Kim†

Dept. of Food & Nutrition, Graduate School of Yonsei University, Seoul 03722, Korea

ABSTRACT

This study was conducted to analyze the flavored oil components in the leaves of *Chrysanthemum zawadskii*. The flavored oil components of *Chrysanthemum zawadskii* were found to contain alkanes, alkenes, alkynes, alcohols, aldehydes, ketones, fatty acid esters and terpenoids. The peak area (%) of bicycloheptan-2-one was highest among the flavored oil components in the leaves. As alkanes were determined terpan, decane, camphene, oxetane, oxtane, hexadecane and as alkenes detected butene, cyclohexene, cycloundecene and octene. Also was detected as alcohols borneol, cadinol, allospatulenol, isopulegol and cyclohexene-1-methanol in its leaves. In addition, the leaves contained the ketones alcanfor (camphor) and β-thujone, as well as the esters bicycloheptenol acetate, bornyl acetate, methylpropyl acetate and sabinyl acetate. Furthermore palmitic acid, methylpropionic acid, methyl butenoic acid ester, bornyl isobutyrate and linoleic acid were found. The terpenoids from the leaves were identified as eudesmene, cardinene, pinene, terpinene, thujanone, caryophyllene and chrysanthenone. Overall the leaves of *Chrysanthemum zawadskii* contained many functional components including alcohols, aldehydes, ketones, carboxilic acids, and terpenoids as flavored oil compounds.

Key words: Flavored oil compounds, *Chrysanthemum zawadskii*, leaves, functional components

서 론

최근 스트레스가 만연한 환경에서 well being이 화두로 떠오르면서 건강에 대한 관심도가 증가함에 따라 기능성 아로마 성분을 함유한 천연 정유의 소비가 늘어나 조미료, 화장품, 의약품 등에서 그 활용도가 높아지고 있다. 식물에서 얻는 정유(essential oil)는 예로부터 종교의식, 의약, 향장품 및 식품첨가용으로 이용되어 왔으며, 정유의 독특한 향기를 활용한 기능성 화장품이나 향기치료제(aromatherapy) 등의 목적으로 정유의 생리기능성에 대한 연구가 이루어지고 있다(Hong CU 2002). 오늘날 천연 정유는 다양한 생리 활성으로 인해 대체의학이라는 새로운 영역에 식물성 천연 정유가 사용됨에 따라 급속한 발달을 보이고 있다. 정유의 효능은 호흡기나 피부를 통하여 체내로 흡수되어 우리 몸의 치유를 도모한다. 즉, 정유 내 화학 성분의 생화학적 특성에 따라 향과 치료 효과가 달라지며, 우울증, 불안, 스트레스, 피로나 통증완화, 수면과 면역력 강화에 영향을 주는 것으로 알려져 있다. 특히 암을 억제하는 성분인 isoprenoid는 tocotrienols와 monoterpene을 함유하는 메발론산 경로로부터 야기되는데, 이는 암의 잠복기간을 늘리고, 전이성을 억제하는 것으로 알려져 있다(Elson CE & Yu SG 1994). 우리 생명체에서는 에너지 생성이나 외부 물질 해독 시 활성산소종(Reactive Oxygen Species; ROS)이 생성되는데, 이 성분이 과다하게 생성되어 체내 항산화시스템 능력을 초과하게 되면, 산화적 스트레스가 유발되어 세포막의 지질 과산화, DNA 손상 등을 일으켜 노화가 촉진되며, 알츠하이머, 심혈관계 질환 등 다양한 질병의 원인이 된다(Kim JH 등 2010; Nunomura A 등 2006; Barbouti A 등 2002). 따라서 식물성 식품에 함유된 천연 항산화 물질을 충분히 섭취하는 것이 체내 항산화시스템 정상화에 도움을 주어 생체 내에서 노화 억제, 동맥경화와 염증, 퇴행성 질환 및 암을 예방하는데 효과적이다(Kim EJ 등 2012; Atoui AK 등 2005; Cai Y 등 2004). 따라서 Terpenoid 성분을 다량 함유한 식물성 정유의 기능적 측면에서 신경계 안정 효과, 항암 효과, 노화 억제 및 피부 병균에 대한 항균력 등 약리적 특성에 관한 연구가 보고됨에 따라 천연 정유의 산업화에 관심이 증폭되고 있다(Jang M 등 2010; Joung YM 등 2007; Moon SH 등 2016). 천연 식물 자원은 독특한 방향 성분과 맛으로 인해 기능성 식품, 화장품 및 향료 산업 분야에서 많

† **Corresponding author :** Jeong-Mee Kim, Tel: +82-2-2123-3570, Fax: +82-2-2123-8661, E-mail: sjmkim93@naver.com

은 기대를 모아서 천연 항산화 성분을 함유한 자생 방향성식물로부터 천연 정유를 추출하여 향료와 향미료 산업화의 가능성도 추진하고 있다(Park JA 2008). 방향성 천연 정유란 천연에 존재하는 향기가 있는 식물로부터 증류, 추출, 압착 등의 분리에 따라 얻은 액상이나 고형상 페스트리상의 방향성 물질을 말하며, 특히 휘발성이 있는 식물 정유가 대표적인 향료이다. 향료는 향기 성분에 대한 화학적, 생리적, 심리적 분야를 포함하므로 대단히 복잡하고 다양하다. 또한 식품 향료는 그 사용량이 미량으로 식품에 존재하며, 고도의 분석 능력이 필수적이므로 그 연구가 쉽지 않은 실정이다.

방향성 식물로는 초본류로는 꿀풀과의 향유, 백향초, 백리향 및 미나리과의 천궁, 당귀, 고수 등이 있고, 국화과 식물로는 다양한 쑥 종류, 구절초, 취나물류가 있다. 구절초는 국내에서 자생하는 다년생 초본으로 키는 30~60 cm, 전체에 짧은 털이 나 있으며 들국화의 일종이다. 줄기는 자흑색으로 잎은 호상으로 5갈래로 깃 모양을 하고 있다. 꽃은 분홍이나 백색으로 7~9월에 핀다. 구절초의 종류로 포천구절초는 잎이 가장 가늘고 길게 갈라진 것이 특징이고, 낙동구절초와 남구절초의 잎은 넓지만 모양은 조금씩 다르다. 울릉국화는 몸 전체에 광택이 있고 흰색으로 꽃이 핀다(Lee SH & Lee JS 2007; Lee MH 2013). 구절초는 신경통, 중풍치료제나 보혈강장제로 쓰이며, 머리비듬 제거, 두통완화로 베개 속으로 사용하면 머리를 맑게 해준다. 또한 단전을 따뜻하게 하거나 생리 조절, 소화 기능 촉진 등 효능이 있다. 국화과 식물은 약리 효과가 우수하여 식용이나 약용 소재로 사용해 왔다. 국화는 주로 자생하거나 또는 재배하여 채취한 후 건조하여 약재로 사용해 왔다. 본초강목에서는 국화를 장기 복용하면 혈기에 좋고 몸을 가볍게 하여 위장, 혈압, 오장 기능을 도우며, 사지를 고르게 해주고 감기, 두통, 현기증에 효능이 있다고 한다. 구절초는 유방암 세포 성장 억제 효과(An IJ 등 2012), 항비만 활성(Park JA 등 2015), 항산화 효과(Chung HJ & Jeon IS 2011), 생리활성 증진 작용(Han MR 2013), 조골 세포의 기능 증진 효과(Yun JH 등 2011) 등이 있는 것으로 알려져 있다. 국화과 식물에 관한 연구로는 Kim SJ 등(2014)의 한국 자생 국화의 휘발성 향기 성분 연구 및 항염과 면역작용(Cheng W 등 2005), 생리활성 연구(Cho YJ 2014) 등이 있으나, 이들의 향료 자원으로서의 가치나 정유 성분 조성에 대해서는 구체적으로 밝혀져 있지 않다. 따라서 본 연구에서는 구절초 잎의 방향성 정유 성분을 추출하여 그 특성을 분석하고, 항산화 활성을 측정하여 구절초를 약용식물로 활용하는데 기초자료로 제공하고자 하였다.

재료 및 방법

1. 실험 재료

구절초(*Chrysanthemum zawadskii*) 잎은 경기도 포천에서 2016년 6월에 구입하여 냉동고에 보관하면서 추출용 시료로 정유성분 분석 및 항산화 활성 측정용으로 사용하였다.

2. 정유 성분 추출

구절초 잎의 방향성 정유 성분 포집 방법으로는 연속증류추출 장치를 사용하여 상압 하에서 정유 성분을 추출하였다. 연속증류추출 장치는 각종 천연식물 자원이나 식품 등의 방향성 정유 성분을 추출할 때 가장 효과적으로 사용되는 장치이다. 분쇄한 시료 20 g에 증류수 1 L를 동시 추출장치의 시료 플라스크에 넣고 100℃로 2시간 동안 가열하면서 추출하였고, 용매 플라스크에는 50 mL diethyl ether(Wako Pure Chemical, Osaka, Japan)를 가한 후 50℃ water bath 상에서 포집하여 추출하였다. 무수황산나트륨으로 탈수시킨 후 diethyl ether를 상압에서 증류 제거한 농축물을 GC/MS 분석과 항산화 활성 측정용 시료로 사용하였다.

3. GC/MS를 이용한 정유 성분의 분석 및 동정

연속증류로 추출한 구절초 잎의 방향성 정유 성분을 GC/MS로 분리 동정하였다(Table 1). GC-MS 분석 장치는 Multi Purpose Sampler로 HP 7890A(GC)와 HP 5975C Mass selective detector(HP 7890A GC/5975C MSD, MPS 2L-XT SPME System, Agilent Technologies, Wilmington, DE, USA)를 사용하여 분석하였다. 컬럼은 DB-5MS(50 m × 0.2 mm × 0.33 μm, Agilent Technologies, Wilmington, DE, USA)를 사용하였고, 오븐온도는 40℃에서 1분간 유지한 후, 분당 5℃로 250℃까지 상승시켰으며, 250℃에서 15분간 유지시켰다. 주입구와 검출기의 온도는 각각 220℃와 250℃, carrier gas는 헬륨을 사용하였고, 유속은 1 mL/min로 설정하였다. 방향성 정유 성분 동정은 GC/MS 분석을 통하여 각 성분 peak의 RI(retention

Table 1. Instrument and working conditions for preparative gas chromatography

Instrument	GC-MSD-multi purpose sampler
Model	7890A(GC), 5975C(MSD), MPS 2L-XT SPME
Column	DB-5MS capillary column (0.2 mm × 50 m)
Injection temp.	220℃
Detector temp.	250℃
Oven temp.	40℃(1)~250℃(15)
Program rate	5℃/min
Mode	Splitless
Carrier gas	He(1.0 mL/ min)
Detector	MS 5975 C

time)를 비교하였으며, 각 peak의 mass spectra를 Wiley/NBS Registry of Mass Spectral Data Library와 비교하여 동정하였다. 동정된 휘발성 화합물의 정량은 상대적 함량 peak area(%)로 표시하였다.

결과 및 고찰

구절초 잎의 향유성분은 연속증류장치를 사용하여 추출하였는데, 식물의 꽃, 잎, 줄기, 껍질, 뿌리, 열매, 목재 등을 수증기 증류하면 정유(essential oil) 또는 휘발성유(volatile oil)라 불리는 향유 성분을 얻을 수 있다. 이와 같이 농축된 추출물을 GC-MS system을 이용하여 MSD로부터 mass spectrum의 정유 성분을 동정한 결과, 구절초 잎에서 alkane류, alkene류, alkyne류, alcohol류, aldehyde류, ketone류, fatty acid ester류, terpenoid류 등의 정유성분이 동정되었다. 구절초 잎의 정유 성분 중 가장 많이 함유된 것은 bicycloheptan-2-one으로 총 9.69%였으며, borneol류는 총 8.28% 함유되어 GC peak 면적비로 높은 비율을 차지하여 대표적인 향유 성분으로 검출되었다. Bicycloheptan-2-one은 국화과에 존재하는 성분으로 녹나무를 중요한 원료 식물로 하고 꿀풀과 등에도 존재하는 특이한 냄새를 내는 물질로 청량한 맛을 낸다. 약리 작용으로는 심장에 마취적으로 작용하여 트랜스형은 주로 강심 작용을 하여 의약용으로는 호흡, 혈관, 심장 흥분 및 세포 기능 자극 작용으로 피하, 근육 내에 주사하기도 하는데, 대량 사용하면 간질과 같은 발작이나 심장 호흡 마비를 일으키기도 한다. 국소 자극용으로는 외용으로도 사용한다. Borneol은 천인화과 정유에 널리 분포된 성분으로 캄퍼와 같은 냄새로 자극적인 맛을 내는 무색의 기름으로 실내 향료나 화장품, 의약용품 형태의 향으로 refreshing 효과를 내는 향료 제조에 널리 사용된다. 또한 온화한 국소 자극 작용과 거담작용, 기관지염 치료 효과가 있어서 특히 코감기 시 흡입하거나 내복약으로 사용하기도 하며, 뇌기능의 활성화, 항산화 작용에 의한 노화방지 효과가 있다(Reineccius G 2006).

지방족 탄화수소 유도체로 알칸류는 oxabicyclo octane(terpan)이 7.04%, decane이 4.92 area%로 많이 검출되었고, camphene (bicycloheptane)이 1.32%, oxetane(0.33%), octane(0.15%), cyclohexasiloxane(0.10%), pentadecane과 hexadecane도 소량 함유되어 있었다(Table 2). Terpan(*p*-멘탄, 1,8-diol)은 천인화과 녹나무과의 정유 속에 들어 있으며, 널리 식물계에 분포하는 것으로 캄퍼와 같은 냄새와 자극적인 맛으로 온화한 국소 자극 작용, 기관지 폐렴에 거담작용이 있다. 장뇌향을 내는 camphene은 삼목과의 침엽유로 노송나무과의 가지잎유로 육두구과의 종자나 생강과 식물의 뿌리줄기 중에 함유 되어 있는 무색의 특유한 냄새가 나는 승화성 결정체로서 로즈마리유, 길초유, 시베리아산 소나무유와 레몬이나 오렌지 정유에도 존재하고 쑥 향기 성분에도 중요한 부분을 차지하며, 항산화 효과가 있다(Sell C 2006).

Table 2. Alkanes, alkenes and alkyne in the leaf of *Chrysanthemum zawadskii*

Flavor compounds	RT[1)]	Area %[2)]
2-Oxabicyclo-octane (Terpan)	18.270	7.04
Decane	36.214	4.92
Bicycloheptane (Camphene)	15.200	1.32
Oxetane	36.580	0.33
Cyclohexane	28.873	0.30
Octane	37.095	0.15
Cyclohexasiloxane	25.617	0.10
Cycloheptasiloxane	30.057	0.09
Pentadecane	31.350	0.05
Heptane	42.726	0.05
Hexadecane	45.444	0.02
2-Butene	4.119	1.18
Cyclohexene	19.729	0.70
Cycloundecene	31.179	0.56
Dodecatriene	30.235	0.16
Cycloundecatriene	30.853	0.15
Octene	16.702	0.13
4-Hexadecen-6-yne	33.994	0.55

1) RT: Retention time (min).
2) Area %: Peak area relative to the total peak area %.

알켄 성분으로는 2-butene이 1.18 area%로 가장 많이 함유되었으며, cyclohexene(0.70%), cycloundecene(0.56%) 및 octene도 검출되었다. 알킨 성분으로는 hexadecen-6-yne이 0.55% 함유되었다. Hydrocarbon은 대부분 천연 식물 정유에서 얻어지는 테르펜계 탄화수소로 향기가 약하고 공기에 의해 산화나 변질되기 쉬우므로 탄화수소 자신이 조합 향료로 사용되는 일은 적으나 합성 향료의 원료로 중요한 소재가 된다.

한편 테르펜계 알코올이 구절초 잎에 다량 함유되어 있었는데, 주요 알코올 성분으로는 exo-isoborneol(3.25%), endo-borneol(3.03%), borneol(2.00%), cadinol(2.38%), allospathulenol(2.05%), cyclohexen-1-methanol(1.32%), cyclohexene-1-ol (0.84%), myrtenol(0.70%), cyclohexene-1-*t*-verbenol(0.61%), thujenol(0.23%), *t*-carveol(0.23%)도 소량 함유되어 있었다(Ta-

Table 3. Alcohols, aldehydes and ketones in the leaves of *Chrysanthemum zawadskii*

Flavor compounds	RT[1)]	Area %[2)]
1,7,7-Trimethyl-exo-Isoborneol	23.100	3.25
Bicyclo[2.2.1]heptane-2-ol (endo-Borneol)	23.237	3.03
2,7,7-Trimethylbicyclo-borneol	23.345	2.00
t-Cadinol	35.556	2.38
(−)-Allospathulenol	34.188	2.05
Trifluoroacetyl-isopulegol	22.819	1.31
3-Cyclohexene-1-methanol	23.683	1.32
δ-Viridiflorol	36.363	0.93
Cyclohexene-1-ol (Terpineol)	23.385	0.84
Bicyclo[3.1.1]hept-2-ene-2-methanol (−)-Myrtenol	23.763	0.70
Trimethyl-3-cyclohexene-1-carbaldehyde(−)-*trans*-Verbenol	21.640	0.61
4-Isopropyl-1-methyl-2-cyclohexen-1-ol (Thujenol)	21.245	0.23
trans-(+)-Carveol	24.215	0.23
3a,6-Methano-3-inden-5-ol	23.443	0.17
4-(1-methylethyl)-benzyl alcohol	27.236	0.05
Cyclohex-1-ene-4-carboxaldehyde	21.514	0.94
3-Cyclohexene-1-carboxaldehyde	21.640	0.88
Isocyclocitral	21.600	0.18
Valerenal	38.268	0.11
cis-Eudesma-6-en-12-al	38.829	0.09
Bicyclo-heptan-2-one (Alcanfor, Camphor)	22.115	9.69
Isopropyl-4-methylbicyclo-hexan-3-one (β-Thujone)	20.788	7.00
Cycloheptanone	22.653	1.22
α-Cyperon (Eudesma-4,11-dien-3-one)	37.988	1.20
Ethanone	26.195	0.43
cis-Isopiperitenone	25.726	0.23
Bicyclohexene-2-one (Umbellolone)	24.547	0.27
Bicyclo-[3.1.1]heptene-2-one (Verbenone)	24.083	0.22
Heptene-6-one (Chrysanthenone)	26.996	0.15
Cycloheptadiene-1-one (Eucarvone)	38.354	0.14

ble 3). 구절초 향의 상큼한 정유 성분인 borneol은 청량하고 약한 장 뇌 향기를 갖는 물질로 화장품이나 파스, 소독살균제의 원료로 사용하기도 한다. 천연 장뇌유에서 제조된 것은 α-형이 일반적이나, 최근에는 합성 장뇌의 환원에 의해 제조된 *d*-, *l*-체가 주류이다. *d*-borneol은 수마트라에서 산출되는 *Dryobalanops aromatica*에 유리 상태로 포함되어 나무를 벌채하여 유출하는 것으로, 여러 가지 정유 중에도 아세트산 에스터로 존재하며, *l*-borneol은 *Blumea balsamifera*(용뇌초)와 길초유에도 분포되어 있다. 한국산 국화의 정유 성분 분석 및 항생제 내성 균주 억제 효과 연구에서는 borneol이 국화과 식물의 주요 성분으로 보고하였다(Park JA 2008; Byun YH 2007). Cyclohexen-1-methanol은 모노테르펜계 알코올로 천인화과에 함유된 것으로, 노송나무과에 존재하는 상쾌한 향기의 정유 성분이다. Verbenol은 감람과 *Boswellia carteri* 수지에 *d*-체가 존재하며, 순수하게 추출되지 않는 것으로, α- pinene의 자동산화나 verbenone의 환원에 의해 2개의 이성체가 생성된다. Cyclohexene-1-ol은 *p*-멘탄 유도체로 *d*-체와 *l*-체 모두 여러 가지 정유 속에 함유되어 있으며, α-, β-, γ-체는 라일락 향의 원료로 사용된다. 천연 중 레몬오일, 오렌지오일, 장뇌유, 솔잎 정유 등에 넓게 분포되어 있고, 쿠민, 클로브 등 스파이스 계의 향기 성분 중에도 포함되어 있다. 또한 산화된 화합물들이 식물 향에 중요한 성분으로 기여하는데, α-체는 과일의 바람직한 향인 반면, 좀약이나 퀴퀴한 곰팡이 냄새가 나는 자극적인 불쾌취로 인지되기도 한다(Lee HS & Nagy S 1996). 이는 일부 과일 주스에서 정유 성분이 분해되어 생기기도 하여 과일 주스의 정유성분의 품질 척도로 제시되기도 한다(Haleva-Toledo E 등 1999). 신선한 풋내음의 hexenol은 leaf alcohol이라고도 불리우며, 두충잎, 녹차, 더덕 등의 주요 휘발 성분으로 보고되었다(Ryu KH 등 2012).

한편, 탄소수가 적고 휘발성이 강한 알데히드류로는 cyclohexene-4-carboxaldehyde가 0.94%로 가장 많이 검출되었고, 3-cyclohexene-1-carboxaldehyde는 0.88% 검출되었으며, isocyclocitral(0.18%), valerenal(0.11%), *cis*-eudesma-6-en-12-al(0.09%)이 함유된 것으로 나타났다. 알데히드는 알코올, 에스터류와 함께 합성 향료로 매우 중요한 관능기로써 조합향료의 베이스로도 쓰인다. Valerenal은 국화과 꽃이나 잎의 정유 안에 함유된 성분으로 아밀 알콜의 산화나 옥소 합성으로부터 만들어진다. 이는 침투성이 있는 특유한 향기를 가진 액체로 향료로 사용된다(Reineccius G 2006). 케톤은 알코올, 알데히드, 에스터 등과 함께 대단히 중요한 향료로 본 실험에서 확인된 ketone류로 bicycloheptan-2-one(9.69%)은 alcanfor(6.66%)와 camphor(3.03%)가 함유되어 있었으며, β-thujone(7.00%), cycloheptanone(1.22%), α-cyperon(1.20%), ethanone(0.43%), umbellolone(0.27%), verbenone(0.22%), chrysanthenone(0.15%), eucarvone(0.14%) 등이 검출되었다(Table 3). 장뇌유의 주요 성

분인 camphor는 다량의 정유 중에 포함되어 있으며, 독특한 약냄새가 나며 낮은 농도에서는 청량한 민트 향도 내며, 높은 농도에서는 쓴 약과 같은 느낌을 낸다. 이는 향료 산업에 널리 사용되어, 특히 라벤더의 인공향 제조에 사용된다. *d*-Camphor가 천연산으로 알려져 있고, *d,l*-camphor는 pinene을 원료로 하여 camphene, isoborneol과 borneol을 거쳐서 합성되기도 한다. Thujone은 노송나무과와 꿀풀과의 정유에 함유된 성분으로 멘톨과 같은 특유한 냄새가 난다. 이는 오레가노, 세이지, 쑥 등에 존재하는 케톤 성분으로 오래전부터 향료로 사용되어져 왔으며 독성이 보고된 바 있다. Umbellolone은 장목과 캘리포니아산 월계수 잎의 정유 중에 30~40% 존재하는 무색의 액체로 강렬한 특이한 냄새로 점막을 자극하는 성분이다. Verbenone은 테레빈유 또는 α-pinene 함량이 많은 정유 중에 함유되어 pinene의 자동 산화로 생성되는 것으로 마편초 및 천인화과 정유에 존재하며, 캄퍼나 멘톨과 같은 냄새를 내는 무색의 끈끈한 액체로 공기 중에서 신속히 갈변하여 황색이 된다. Chrysanthenone은 국화과 꽃에 존재하는 무색의 액체로 캄퍼가 혼재해 있으며, 오스트레일리아산 귤과 *Zieria smithii* 정유에 분포된 것과 동일하다. Eucarvone은 말방울초과에 소량 존재하는 모토테르펜계 케톤 성분으로 멘톨과 비슷한 냄새의 액체이다. 유칼리유는 천인화과에 속하는 유칼리속 식물에 매우 많이 함유되어 있는데, 그 품종은 300종 이상이나 되며, 이로부터 추출되는 기름도 각 성분이 현저한 차이가 있다. 대표적인 것이 citriodora유인데, 이는 오스트레일리아, 브라질, 알제리아 등에서 나며, 잎이나 가지를 수증기 증류하여 얻는다(Sell C 2006).

지방산 ester로는 methyl 및 ethyl ester가 대부분 검출되어 구절초 잎의 향유 구성화합물 중 비교적 많이 함유된 것으로 나타났다. 특히 bicycloheptenol acetate(0.63%), bornyl acetate (0.61%)가 비교적 많이 함유되었으며, methyl propyl acetate (0.36%), sabinyl acetate(0.23%), methyl butenoic acid ester (0.15%)도 검출되었다(Table 4). 에스터류는 carbone 산과 알코올로부터 생성되는 종류가 많고 다양하여 향료로 가장 중요한 화합물이다. Methyl acetate는 파인애플 향을 연상시키며 ethyl acetate는 과일 및 꽃잎에서 검출되며, 휘발성이 높아 인지 역치 농도가 낮으며 풀냄새 향으로 항균력이 있다(Koyasako A & Bernhand RA 1983; Callejon RM 등 2008). 천연정유에 존재하는 솔잎과 같은 청량한 향기를 가지고 있는 bornyl acetate, 노송나무과 정유의 주요 성분인 sabinyl acetate 등이 검출되었다. Sabinyl acetate는 버터멜론, 망고, 향쑥에 함유되어 있으며, 설치류의 낙태에 영향을 주는 것으로 보고되었다(Fournier G 등 1993). 지방산으로는 palmitic acid가 0.53%로 가장 많이 함유되었고, methylpropionic acid(0.23%), methylbutenoic acid ester(0.15%), isopropyl-hexadecatrienoate (0.05%), bornyl isobutyrate(0.05%), linoleic acid(0.03%)도 검출되었다. Epoxide류는 caryophyllene oxide(5.45%), hydrocaryophyllene oxide(0.25%), isoaromadendren epoxide(0.20%)가 함유되어 있었다. Caryophyllene oxide는 쑥을 포함한 국화과 식물에 함유된 caryophyllene의 산화물로 테르펜계 탄화수소는 산화된 형태가 더욱 활용도가 높으며, 알데히드, 알코올, 케톤, 에스테르 및 옥사이드 형태가 더욱 풍부한 향기 특성을 발휘한다(Oh MH & Whang HJ 2003).

구절초 잎에 함유된 테르펜계 성분으로는 piperitone(1.40%), β-eudesmene(1.16%), α-pinene(0.86%), δ-cardinene(0.87%), *r*-terpinene(0.74%), β-caryophyllene(0.56%), thujanone (0.53%), β-pinene(0.53%)이 함유된 것으로 나타났다(Table 5). 천연물 중 광범위하게 분포하며, 가장 중요한 탄화수소는 테르펜으로 terpenoids나 isoprenoids로도 불리운다(Mann J 등 1995). Piperitone은 벼과의 주요 정유 성분이나 박하유에 존재하는 것으로 박하나 캄퍼와 같은 냄새가 나는 무색의 액체로 향료로 사용되어 합성 멘톨이나 티올의 원료가 되기도 한다. α-Pinene은 녹색의 침엽수 느낌의 소나무 향을 내는데, 그리스와 러시아산 테레빈유의 주성분으로 각종 침엽수 식물의 주

Table 4. Esters, fatty acids, and epoxides in the leaf of *Chrysanthemum zawadskii*

Flavor compounds	R.T.[1)]	Area %[2)]
Bicyclohepten-4-ol, 2,6,6,-trimethyl acetate	24.364	0.63
Bornyl acetate (Bicycloheptan-2-ol, 1,7,7-trimethyl acetate)	26.017	0.61
1-(4-Isopropylphenyl)-2-methylpropyl acetate	39.802	0.36
Sabinyl acetate	25.937	0.23
Tolyl acetate	38.760	0.12
Hexadecanoic acid (Palmitic acid)	41.793	0.53
3-(2-Isopropyl-5-methylphenyl)-2-methylpropionic acid	37.032	0.23
3-Methyl-2-butenoic acid ester	32.340	0.15
i-Propyl 6,9,12-hexadecatrienoate	44.545	0.05
Bornyl isobutyrate	29.542	0.05
Linoleic acid	44.396	0.03
Caryophyllene oxide	34.343	5.45
Hydrocaryophyllene epoxide	37.290	0.25
Isoaromadendrene epoxide	33.765	0.20

1) RT: Retention time (min).
2) Area %: Peak area relative to the total peak area %.

Table 5. Terpenoids and miscellaneous compounds in the leaf of *Chrysanthemum zawadskii*

Volatile compounds	R.T.[1)]	Area %[2)]
Piperitone	25.394	1.40
Eudesma-4(14),11-diene (β-Eudesmene)	36.311	1.16
δ-Cadinene	32.260	0.87
α-Pinene	14.658	0.86
ɣ-Terpinene	18.871	0.74
7-Ethyl-1,4-dimethyl-camazulene	37.690	0.73
β-Caryophyllene	29.943	0.56
3-Thujanone, (1S,4R,5R)-3-isothujone	21.051	0.53
β-Pinene	16.233	0.53
Valencene	35.304	0.48
Salvial-4-en-1-one	34.452	0.45
Chrysanthenone	26.996	0.43
Copaene	28.604	0.31
Menthofuran	40.895	0.30
Ledol	34.709	0.23
cis-Sabinene hydrate	19.340	0.23
Isocaryophyllene	29.456	0.21
cis-Calamenene	32.409	0.21
Alloaromadendrene	30.967	0.19
Trimethyl-dodecatrien-3-ol	33.141	0.14
Menthatriene	30.469	0.14
Nerolidol	33.141	0.14
Eucarvone	38.354	0.14
α-Calacorene	32.941	0.10
Eicosane	42.428	0.07

[1)] RT: Retention time (min).
[2)] Area %: Peak area relative to the total peak area %.

요 향기성분 중 하나로 라임과 올레오진에 함유되어 있는 성분이며, β-pinene은 미나리과의 성숙한 과실에 존재하며, 월계수 과육의 기름, 파슬리 종자유, 장미잎 왁스 등에 함유되어 있고, 통증 조절, 항염증, 항산화, 항균 작용을 한다(Lim SS 등 2008: S0ousa OV 등 2008). Cadinene은 처음에는 후추 나무과에서 분리한 성분으로 노송나무과나 기타 넓게 식물계에 분포하며, 약간 점성을 띄는 액체이다. 세스퀴테르펜은 15개의 탄소 원자를 가진 쇄상 탄소 골격에 수산기 −OH가 결합하여 모노테르펜보다 분자량이 많고 점성이 있으며 3개의 이소프렌 단위를 가진다. 강한 살균, 항균, 항바이러스 작용이 특징인 세스퀴테르펜으로 대표적인 β-caryophyllene은 *Eugenia caryophyllata* 정유의 주성분으로 아프리카의 코파이바유, 프랑스의 라벤더유 속에도 존재하며, 향신료, 백리향 잎에서 참나무향을 내는 성분으로 산초에서는 기분 좋은 달콤한 향을 내며 화장품, allspice, 후추, 클로브유 속에 함유되어 있다. α, β-Caryophyllene의 혼합물로 β-caryophyllene은 2환식 세스퀴테르펜으로 클로브 정유에 다량 함유되어 있고, 계피, 인도산 후추에 함유되어 있다. ε-Caryophyllene은 향신료로 사용되는 백리향 잎에서 참나무 향을 내는 물질이다(Jiang L & Kubota K 2004; Shankaracharya NB 등 1997).

이밖에도 valencene(0.48%), salvialen-1-one(0.45%), chrysanthenone-2-pinene(0.43%), menthofuran(0.30%), sabinene hydrate(0.23%), isocaryophyllene(0.21%), calamenene(0.21%), nerolidol(0.14%), eicosane(0.07%)이 함유되어 있었다(Table 5). Menthofuran은 서양박하로 꿀풀과 정유로 박하유 중에 함유되어 있으며, 특히 꽃부분에 많이 분포되어 있다. Sabinene은 노송나무과 잎의 정유 성분으로 후추과 과실의 정유(쿠베르유 꽃), 카르다모유(실론산), 마조란유 등에 존재하며, *l*-형은 *Xanthoxylum budringa*의 종자의 정유 속에, *dl*-형은 귤의 방향성분과 쿠베르유에 함유되어 있다. Calamenene은 토란과 *Acorus calamus* L. 뿌리의 정유 속에 다른 세스퀴테르펜과 함께 섞여 있다. Nerolidol은 네롤리유 콩과 정유 중에 존재하는 것으로 페루 발삼 중에 함유된 페루비올과 동일한 성분이다. 네롤리유는 귤과 *Citrus bigaradia* Risso의 신선한 꽃을 수증기 증류하여 얻는데, 이는 남프랑스를 주산지로 하여 이태리, 스페인, 아프리카 등에서 산출된다. Eicosane은 월계수 과육의 기름, 파슬리 종자 기름으로 장미잎 왁스 등에 함유되어 있다(Reineccius G 2006).

구절초 잎의 정유 성분으로는 alcanfor(camphor), borneol, terpan, thujone, decane, camphene, eudesmene, camazulene, cadinene, pinene 등이 검출되었다. 산국과 감국의 정유 성분 조성을 비교한 연구 결과(Hong CU 2002)에서도 주요 구성 성분이 camphor, chrysanthenol, α-thujone, 1,8-cineol, camphene으로 보고하여 본 연구 결과와 일치하였다. Choi HS & Kim GH(2011)의 감국 꽃의 정유 성분 분석에서도 camphor가 가장 많이 함유되었고, borneol, endo-bornyl acetate, verbenol, amorphene, phellandrene, α-terpinene, 1,8-cineole, ɣ- terpinene 등이 검출된 것으로 보고하였다.

요약 및 결론

본 연구는 천연식물자원인 구절초(*Chrysanthemum zawad-*

skii) 잎의 방향성 정유 성분을 분석하기 위하여 구절초 잎 추출액의 향유 성분을 연속증류 추출 장치로 포집하여 GC-MSD로 분석 동정한 결과, 구절초 잎의 주요 향유 성분은 hydrocarbon류로 검증되어 alcohol, aldehyde, ketone, fatty acid ester, alkane, alkene, alkyne, terpenoids류 등이 동정되었다. 향유 성분의 면적 비율(peak area %)이 가장 높은 것은 bicycloheptane- 2-one으로 구절초 잎의 주된 향유 성분으로 나타났다. 알칸 성분으로는 terpan, decane 함량이 비교적 많았으며, camphene, oxetane, octane, hexadecane 등이 검출되었다. 또한 알켄류로는 butene, cyclohexene, undecene, octene 등이 검출되었다. 알콜 성분으로는 borneol류의 함량이 가장 높았으며, cadinol, allospatulenol, isopulegol, cyclohexene-1-methanol 등이 함유되어 있었다. 케톤류는 alcanfor(camphor), β-thujone의 함유 비율이 높았다. 에스터류는 bicycloheptenol acetate, bornyl acetate, methylpropyl acetate, sabinyl acetate 및 지방산으로는 palmitate, methylpropionate, methyl butenoic acid ester, bornyl isobutyrate 및 linoleic acid가 함유되어 있었다. 한편, terpene계 탄화수소로는 eudesmene, pinene, terpinene, cadinene, thujanone, caryophyllene, chrysanthenone도 검출되었다.

이와 같이 구절초 잎에는 여러 가지 알코올, 알데히드, 케톤, 유기산 및 테르펜 등 다양한 방향성 정유 성분이 함유되어 있으므로 그 기능성이 주목되는 바이다.

REFERENCES

Atoui AK, Mansouri A, Boskow G, Kefalas P (2005) Tea and herbal infusions: Their antioxidant activity and phenolic propolis. Food Chem 89(1): 27-36.

Amiel E, Ofir R, Dudi N, Soloway E, Rabinsky T, Rachmilevitch S (2012) β-Caryophyllene, a compound isolated from the biblical balm of gilead (*Commiphora gileadensis*) is a selective apoptosis inducer for tumor cell lines. Evidence-Based Complement Alternat. Med 2012: 1-8.

An IJ, Kwon JK, Lee JS, Park HS (2012) Induction of apoptosis in human cancer cells with compositae extracts. J Korean Soc Food Sci Nutr 41(5): 584-590.

Byun YH (2007) Analysis of essential oils from *Chrysanthemum* spp. and *Artemisia* spp. in Korea and study on inhibitory effects against antibiotics-resistant strains. MS Thesis, Duksung University, Seoul. pp 18-23.

Cai Y, Luo Q, Sun M, Corke H (2004) Antioxidant activity and phenolic compounds of 112 traditional Chinese medicinal plants associated with anticancer. Life Sciences 74(12): 2157-2184.

Callejon RM, Morales ML, Troncoso AM, Silva Ferreira AC (2008) Targeting key aromatic substances on the typical aroma of sherry vinegar. J Agric Food Chem 56: 6631-6639.

Cheng W, Li J, Yon T, Hu C (2005) Anti-inflammatory and immunomodulatory activities of the extracts from the inflorescence of *Chrysanthemum indicum Linne*. J Ethnopharmacology 101: 334-337.

Cho YJ (2014) Biological activity of extracts from *Chrysanthemum indicum* Linne by ultrafine grinding. J Korean Soc Food Sci Nutr 43(1): 110-117.

Choi HS, Kim GH (2011) Volatile flavor composition of *Gamguk*(*Chrysanthemum indicum*) flower essential oils. Food Sci Biotechnol 20(2): 319-325.

Chung HJ, Jeon IS (2011) Antioxidant activities of methanol extracts from different parts of *Chrysanthemum zawadskii*. Korean J Food Preserv 18(5): 739-745.

Elson CE, Yu SG (1994) The chemoprevention of cancer by mevalonate derived constituents of fruits and vegetables. J Nutr 124: 607-614.

Fournier G, Pages N, Cosperec I (1993) Contribution to the study of *Salvia lavandulifolia* essential oil: Potential toxicity attributable to sabinyl acetate. Planta Med 59: 96-97.

Haleva-Toledo E, Naim N, Zehavi U, Rouseff RL (1999) Formation of α-terpineol in citrus juices, models, and buffer solutions. J Food Sci 64: 838-841.

Han MR (2013) The study on the physiological activities of the compositae three species extracts. Ph D Dissertation Daegu Hanny University, Daegu, pp 1-123.

Hong CU (2002) Essential oil composition of *Chrysanthemum boreale* and *C. indicum*. J Appl Biol Chem 45(2):108-113.

Jang M, Seo J, Lee JH, Chung MS, Kim KH (2010) Antibacterial action against food-borne pathogens by the volatile flavor of essential oil from *Chrysanthemum morifololium* flower. Korean J Food Nutr 23(2): 154-161.

Jiang L, Kubota K (2004) Differences in the volatile components and their odor characteristics of green and ripe fruits and dried pericarp of Japanese pepper (*Xanthoxylum piperitum* DC.). J Agric Food Chem 52: 4197-4203.

Kim EJ, Choi JY, Yu MR, Kim MY, Lee SH, Lee BH (2012) Total polyphenols, total flavonoid contents and antioxidant activity of Korean natural and medicinal plants. Korean J Food Sci Technol 44(3): 337-342.

Kim JH, Jeong GH, Shim KH (2010) Antioxidative and anticancer activities of various solvent from the leaf of *Camellia japonica* L. Korean J Food Preserv 17(2): 267-274.

Kim SJ, Ha TJ, Kim KS (2014) Classification of volatile compounds in 15 Taxa of Korean native *Chrysanthemum* species. Korean J Plant Res (Symposium) 14(9): 135.

Koyasako A, Bernhand RA (1983) Volatile constituents of the essential oil of kumquat. J Food Sci 48(6): 1807-1812.

Lee HS, Nagy S (1996) Chemical degradative indicators to monitor the quality of processed and stored citrus products. In: Chemical makers for processed and stored foods. chapter 9, ACS symposium, series 631. American Chemical Society, Washington, DC, USA. pp 86-106.

Lee MH (2013) The most flavorful flower from the heaven, our *Chrysanthemum zawadskii*. Gardenin 7(11): 76-77.

Lee SH, Lee JS (2007) Production and characteristics of antidandruffy compound from *Chrysanthemum zawadskii* Herbich var. *iatilobum* Kitajura. Korean J Microbial Biotechnol 35(3): 220-225.

Lim SS, Lee YS, Man S, Chung KH, Lee SH, Shin KH (2008) GC/MS analysis of volatile constituents from native *Schizandra chinensis*. Kor J Hort Sci Technol 26(4): 476-483.

Mann J, Davidson RS, Habbs JB, Banthorpe DV, Harborne JB (1995) Natural products- their chemistry and biological significance. Longman Scientific & Technical, NY pp 292-363.

Moon SH, Protiva RD, Eun JB (2016) Polyphenol compounds of tea and their physiological effects. J Korean Soc Tea 22 (3): 75-82.

Nunomura A, Casterllani RJ, Zhu X, Smith MA (2006) Involvement of oxidative stress in Alzheimer disease. J Neuropathol Exp Neur 65(7): 631-641.

Oh MH, Whang HJ (2003) Chemical composition of several herb plants. Korean J Food Sci Technol 35(1): 1-6.

Park JA (2008) Isolation and characterization of volatile organic compounds and fragrant constituents in herb medicine, *Argelica gigantis* Radix. MS Thesis Ulsan University, Ulsan. pp 1-58.

Park JA, Jin KS, Kwon HJ, Kim BW (2015) Antiobesity activity of *Chrysanthemum zawadskii* methanol extract. J Life Sci 25(3): 299-306.

Reineccius G (2006) Flavor Chemistry and Technology, 2nd ed. Boca Raton: CRC Press, LTD, London, N.Y. pp 1-263.

Ryu KH, Lee HJ, Park SK (2012) Studies on the effect of low winter temperature and harvest times on the volatile aroma compounds in green teas. Korean J Food Sci Technol 44: 383-389

Sell C (2006) The Chemistry of Fragrances: From Perfumer to Consumer. 2nd ed. Cambridge, UK, Royal Society of Chemistry. pp 51-137.

Shankaracharya NB, Jaganmohan RL, Pura NJ, Nagalakshmi S (1997) Characterization of chemical constituents of Indian long pepper(*Piper longum* L.). J Food Sci Technol 34(1): 73-75.

Sousa OV, Silverio MS, Del-Vechio-Vieira G, Matheus FC, Yamamoto CH, Alves MS (2008) Antinociceptive and anti-inflammatory effects of the essential oil from *Eremanthuserythropappus* leaves. J Pham Pharmacol 60(6): 771- 777.

Yun JH, Hwang ES, Kim GH (2011) Effects of *Chrysanthemum indicum* L. extract on the growth and differentiation of osteoblastic MC 3T3-E1 cells. J Korean Soc Food Sci Nutr 40(10): 1384-1390.

Date Received Oct. 13, 2017
Date Revised Dec. 7, 2017
Date Accepted Dec. 12, 2017