Journal of Bio-Environment Control, 18(4):468-474, (2009)

국내 자생 백리향의 추출용매에 따른 페놀함량

백정애* · 백이화 · 장매희
서울여자대학교 원예조경학과

Phenol Contents of Solvent Extraction in Several Domestic Thymus Quinquecostatus Celak

Jungae Baik*, Yi-Hwa Baek, and Maehee Chiang
Dept. of Horticulture, Seoul Women's Univ., Seoul Korea 139-774

Abstract. Thyme leaves of aerial part in 5 domestic species was extracted by several solvens, and chemical composition of extracts was analyzed by GC-MS to determine the effective solvent for phenol compound extracts. Total phenol contents containing thymol and carvacrol according to methanol extracts of Ulleung island, Jeju middle mountain, Kyeonggido, Jeju alpine species, and Gangwondo were 92.21, 84.92, 77.43, 74.16, and 73.51%, while them of ethanol extracts of Gangwondo, Jeju middle mountain, Kyeonggido, Ulleung island, and Jeju alpine species were in the order of and their contents were 93.64, 93.62, 90.74, 89.52, and 72.65%, separately. Hexane extracts of Gangwondo and Ulleung island thyme were almost composed by phenol contents containing thymol for 100 and 95.71%.

Key words : carvacrol, ethanol, hexane, methanol, thymol

서 론

한약재학에서 방부제로 이용되는 식물로 대표적인 백리향(*Thymus quinquecostatus* Celak)은 꿀풀과(Labiatae) 식물로 French, German 백리향(*Thymus vulgaris* L.) oil의 phenol 함량은 25~42%이며 thymol이 주성분이고 carvacrol, *p*-cymen, *l*-borneol, linanool, β-pinene 등이 있고, Spanish oil은 phenol 함량이 50~70% 이나 대부분이 carvacrol인 것이 특징으로 알려져 있다(현대생약학, 1986). 또한 일반적으로 식물의 생육환경은 재배시기나 재배서식지의 자연환경에 의해 생육에 변화가 있으며 식물의 향이나 약용성분 등의 2차대사물질인 성분에 차이가 나타나는 것은 재배작물 등을 통해 이미 여러 차례 보고된바 있으며 백리향과 유사한 생약으로 *Thymus marschallanus*는 geraniol 성분이 대표적이며 계절과 시기에 따라 함량과 성분에 변동이 있다고 알려져 있다(Kang et al., 2008; Schratz et al., 1970). 이 백리향은 유럽 등지에서 오래전부터 민간에서 항균, 진해, 구충, 구풍, 소화불량, 위장염, 기관지염 등 약용으로 사용하였으며 독특한 향기 때문에 식품 및 향료자원으로 널리 이용되었다. 우리나라의 경우 백리향과 섬백리향(*Thymus magnus*)으로 각각 구분하고 있으며 적국 각지에서 서식하고 있는 것으로 알려져 있으며 향기성분은 monoterpene alcohol류인 geraniol과 monoterpene aldehyde류인 citral이 주성분으로 보고된 바 있다(Song et al., 2002). Oh 등(2009)은 제주 백리향 화학성분의 98.8%가 정유이며 그중 *p*-cymen-3ol(50.41%), *p*-cymen-2ol(24.06%), cymen(19.04%)인 것으로 보고하였으며, 김 등(1994)은 백리향과 섬백리향의 정유성분을 비교분석하였으며 이들 백리향의 주성분은 shikimic acid 경로로부터 생성되는 phenylpropene계 화합물인 thymol과 carvacrol으로 알려져 있다(Woo, 1999). 따라서 백리향의 향기성분은 서식지에 따라 크게 차이가 있을 것으로 예상되며 용매로 추출한 성분을 이용한 다양한 항균, 항산화 활성에 관한 연구가 이루어지고 있어 본 연구는 추출용매에 따른 phenols 성분과 휘발성향기물질의 차

*Corresponding author: susi@korea.ac.kr
Received October 22, 2009; Revised October 31, 2009; Accepted November 10, 2009

이를 알아보아 백리향의 방부, 항균, 항산화 활성에 의한 천연방부시장의 수요를 만족시킬만한 유전자원확보의 기초를 마련하고자 본 실험을 수행하였다.

재료 및 방법

1. 식물재료

식물재료는 산유화식물원(충북 충주)을 통해 수집된 제주 고산종(해발 1000m 이상), 제주 중간산종(해발 1000m 이하), 강원도 정선 산간종, 울릉도 서식종, 경기도 가평 서식종으로 수집 후 서울여자대학교 포장에 2009년 4월 식재 후 6월에 수확하여 실험에 이용하였다.

용매추출방법으로, 산지별 식물 잎을 각각 10g씩 세절하여 20배량의 95% ethanol, 70% methanol, hexane (Jeong and Lim, 2005; Choi, 2001)에 침지하여 2시간 추출한 후 Whatman No.4(USA)로 여과하였다. 농축을 위해 50°C rotary vaccum evaporator로 감압농축하여 용매를 증발시킨 후 95% ethanol로 회수하고 membrane 0.25μm pore size로 filtering하여 10mL로 정용하였다.

2. 성분분석방법

용매추출시료의 분석은 한국기초과학원에 의뢰하여 GC-Mass(6890 N GC/5973 N Mass, Agilent, USA)를 이용하여 추출한 정유정분은 0.2μL를 주입하였고 injector split ratio 50 : 1, 300°C, carrier gas는 He을 1mL/min 유속으로 하였다. Column은 DB 5-MS (30m * 250μm * 0.25μm)를 사용하였고, 오븐온도는 80°C(5min)-10°C/min-300°C(5min)으로 유지하였으며 interface는 280°C, ion source El. 230°C로 하였다. Analyzer Quadupole, 150°C로 Mass range는 50~800m/z data를 이용하였다.

결과 및 고찰

꿀풀과 백리향의 주요 향기성분은 phenols이 대부분을 차지하는 것으로 알려져 있으며 약용적 가치로서 방부의 기능을 가지고 있으나 백리향의 향성분에 있어서 원산지에 따라 변동이 있는 것으로 알려져 있다 (Schratz et al., 1970). 따라서 추출 용매 methanol. ethanol, hexane으로 추출한 향기성분을 분석 분석하여 비교하였다.

제주 1000m 이상 서식 고산종의 경우 GC profile의 total area에서 1% 이상을 차지하는 것으로 methanol 추출 시 6종의 화합물이 분석되었으며 ethanol은 7종의 화합물, hexane은 12종의 화합물이 분석되었는데 이들의 주성분은 추출용매에 따라 상당한 차이를 보였는데 methanol 추출 시 thymol성분이

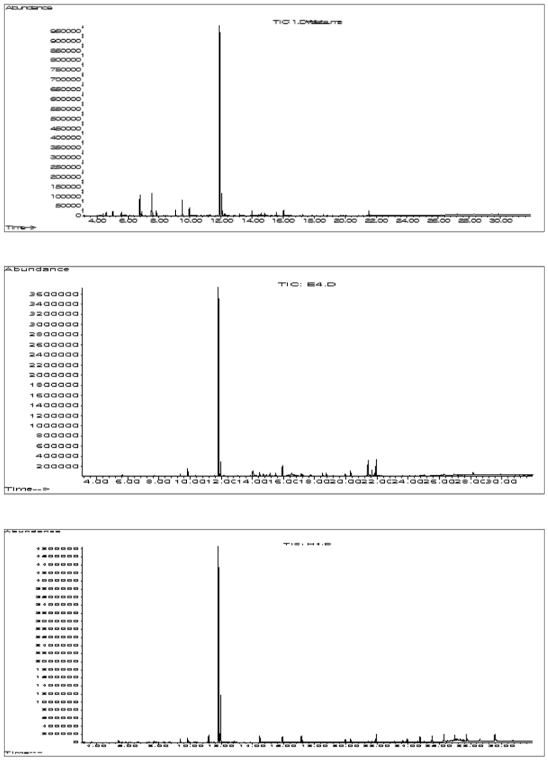

Fig. 1. GC Chromatogram of extract compounds by methanol (upper), ethanol (middle), and hexane (lower) in *Thymus quinquecostatus* originated from Jeju alpine species.

Table 1. The major extract compounds and its peak area (%) by methanol in *Thymus quinquecostatus* originated from Jeju alpine species.

No.	Retention time	Compounds	Area (%)
1	6.76	Benzene	11.41
2	7.53	gammma-Terpinene	10.44
3	9.49	Camphor	6.00
4	11.91	Phenol (Thymol)	64.23
5	12.04	Pnenol (Carvacrol)	7.93
6	21.53	Phytol	3.28

*: above 1% of total area

Table 2. The major extract compounds and its peak area (%) by ethanol in *Thymus quinquecostatus* originated from Jeju alpine species.

No.	Retention time	Compounds	Area (%)
1	9.85	Borneol	3.31
2	11.82	Phenol (Thymol)	72.65
3	11.95	Phenol	5.54
4	15.93	Naphthalene	4.02
5	20.30	Hexadecanoic acid	2.14
6	21.43	Phytol	6.49
7	21.94	Ethyl linoleolate	5.86

*: above 1% of total area

Table 3. The major extract compounds and its peak area (%) by hexane in *Thymus quinquecostatus* originated from Jeju alpine species.

No.	Retention time	Compounds	Area (%)
1	11.19	2,4-Dimethylanisole	2.20
2	11.82	Phenol (Thymol)	57.98
3	11.95	Phenol	14.54
4	14.48	Cyclopropane	2.19
5	15.93	alpha-Amorphene	1.73
6	17.14	2-Propenoic acid	1.78
7	21.95	Ethyl linoleolate	2.19
8	24.75	Pentacosane	1.88
9	25.53	Hexacosane	2.37
10	26.28	Heptacosane	3.08
11	27.00	Octacosane	2.45
12	27.75	Heptadecane	3.16
13	29.56	Eicosane	4.46

*: above 1% of total area

64.23%를 보였고, carvacrol은 7.93%을 차지한 반면 ethanol 추출 시에는 thymol성분이 72.65%를 보였고 hexane으로 추출 시 thymol, phenol 은 각각 57.98, 14.54%를 차지하였다(Fig. 1, Table 1, 2, 3).

제주 1000m 이하 중간산종의 경우 GC profile의 total area에서 1% 이상을 차지하는 것으로 methanol 추출 시 5종의 화합물이 분석되었으며 ethanol은 4종의 화합물, hexane은 14종의 화합물이 분석되었는데 이들의 주성분은 추출용매에 따라 상당한 차이를 보였는데 methanol 추출 시 thymol은 19.77, carvacrol은 65.20%를 차지한 반면, ethanol 추출 시에는 thymol 성분이 18.61% phenol은 75.01%, phytol은 약 4.24%를 보였고 hexane으로 추출 시 thymol, phenol 은 각각 14.53, 66.57%를 차지하였다(Fig. 2, Table 4, 5, 6).

울릉도 서식 품종의 경우 GC profile의 total area

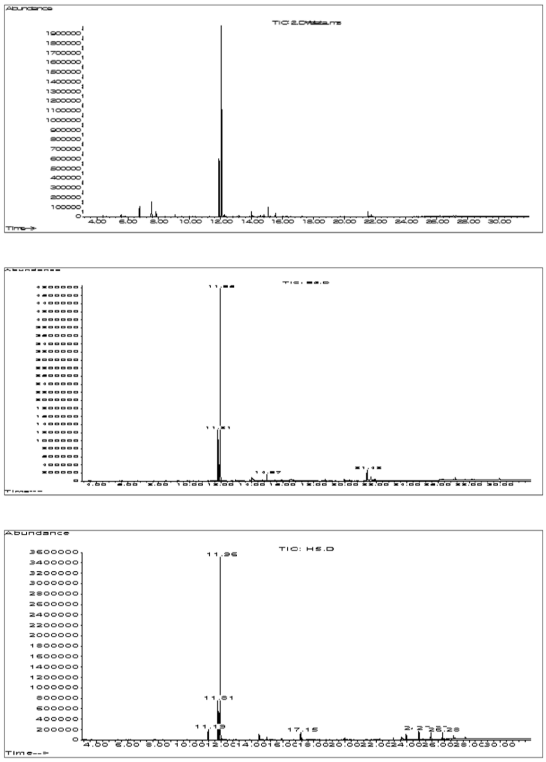

Fig. 2. GC Chromatogram of extract compounds methanol (upper), ethanol (middle), and hexane (lower) in *Thymus quinquecostatus* originated from middle land species in Jeju island.

Table 4. The major extract compounds and its peak area (%) by methanol in *Thymus quinquecostatus* originated from middle land species in Jeju island.

No.	Retention time	Compounds	Area (%)
1	6.76	Benzene	5.47
2	7.53	gamma-Terpinene	6.70
3	11.91	Phenol (Thymol)	19.77
4	12.05	Pnenol (Carvacrol)	65.20
5	15.08	Cyclohexene	2.87

*: above 1% of total area

Table 5. The major extract compounds and its peak area (%) by ethanol in *Thymus quinquecostatus* originated from middle land species in Jeju island.

No.	Retention time	Compounds	Area (%)
1	11.81	Thymol (Phenol)	18.61
2	11.96	Phenol	75.01
3	14.97	Cyclohexen	2.14
4	21.43	Phytol	4.24

*: above 1% of total area

Table 6. The major extract compounds and its peak area (%) by hexane in *Thymus quinquecostatus* originated from middle land species in Jeju island.

No.	Retention time	Compounds	Area (%)
1	11.19	p-Benzoquinone	3.69
2	11.81	Phenol	14.53
3	11.96	Phenol	66.57
4	14.48	1-Dodecanol	2.54
5	17.14	Dodecyl acrylate	2.37
6	24.75	Pentacosane	3.31
7	25.53	Hexacosane	3.68
8	26.28	Heptacosane	3.32

*: above 1% of total area

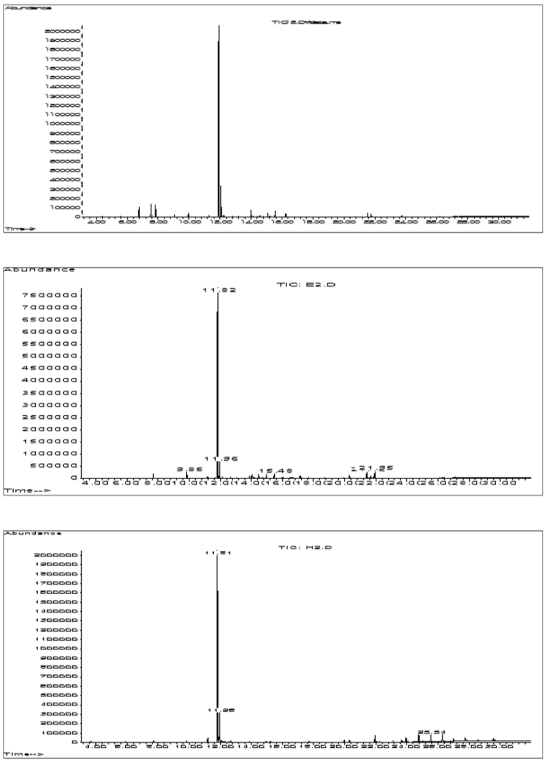

Fig. 3. GC Chromatogram of extract compounds by methanol (upper), ethanol (middle), and hexane (lower) in *Thymus quinquecostatus* originated from Ulleung island.

에서 1% 이상을 차지하는 것으로 methanol 추출 시 5종의 화합물이 분석되었으며 ethanol은 6종의 화합물, hexane은 3종의 화합물이 분석되었는데 이들의 주성분은 추출용매에 따라 상당한 차이를 보였는데 methanol 추출 시 thymol은 70.55, carvacrol은 11.66%를 차지한 반면 ethanol 추출 시에는 thymol 성분이 83.18%

Table 7. The major extract compounds and its peak area (%) by methanol in *Thymus quinquecostatus* originated from Ulleung island.

No.	Retention time	Compounds	Area (%)
1	6.76	Benzene	5.68
2	7.53	gamma-Terpinene	6.21
3	7.82	trans-4-Thujanol	5.90
4	11.91	Phenol (Thymol)	70.55
5	12.05	Phenol (Carvacrol)	11.66

*: above 1% of total area

Table 8. The major extract compounds and its peak area (%) by ethanol in *Thymus quinquecostatus* originated from Ulleung island.

No.	Retention time	Compounds	Area (%)
1	9.85	Borneol	2.56
2	11.83	Thymol (Phenol)	83.18
3	11.96	Thymol (Phenol)	6.34
4	15.48	4,7,7-Trimethylbicyclo[3.3.0]oc...	2.13
5	21.43	Phytol	2.69
6	21.95	9,12,15-Octadecatrienoic acid	3.10

*: above 1% of total area

Table 9. The major extract compounds and its peak area (%) by hexane in *Thymus quinquecostatus* originated from Ulleung island.

No.	Retention time	Compounds	Area (%)
1	11.81	Thymol (Phenol)	81.70
2	11.95	Phenol	14.11
3	25.53	Hexacosane	4.19

*: above 1% of total area

phenol은 6.34%, borneol은 약 2.56%를 보였고 hexane으로 추출 시 thymol, phenol은 각각 81.70, 14.11%를 차지하였다(Fig. 3, Table 7, 8, 9).

강원도 서식 품종의 경우 GC profile의 total area에서 1% 이상을 차지하는 것으로 methanol 추출 시 5종의 화합물이 분석되었으며 ethanol은 5종의 화합물, hexane은 1종의 화합물이 분석되었는데 이들의 주성분은 추출용매에 따라 상당한 차이를 보였는데 methanol 추출 시 carvacrol이 73.51%를 차지한 반면, ethanol 추출 시에는 thymol 성분이 3.10% phenol은 90.54%, borneol은 약 1.76%를 보였고 hexane으로 추출 시 phenol만 100%를 차지하였다(Fig. 4, Table 10, 11, 12).

경기도 지역에 서식 품종의 경우 GC profile의

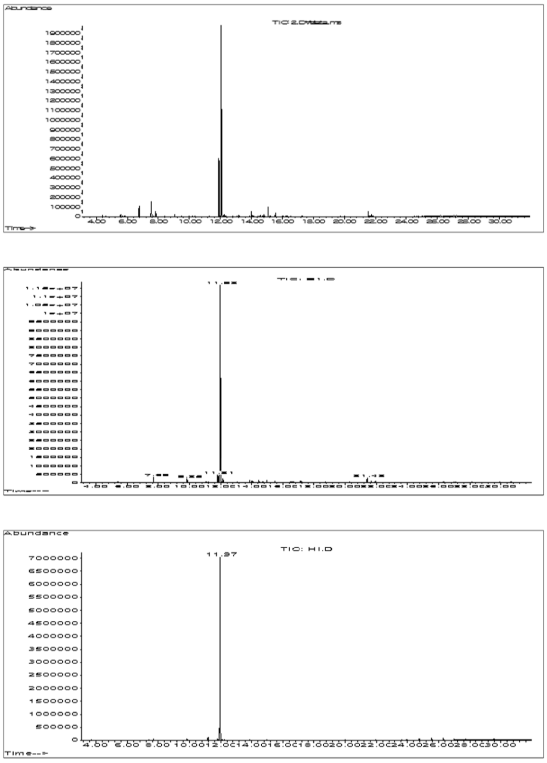

Fig. 4. GC Chromatogram of extract compounds by methanol (upper), ethanol (middle), hexane (lower) in *Thymus quinquecostatus* originated from Jeongseon in Gangwondo.

Table 10. The major extract compounds and its peak area (%) by methanol in *Thymus quinquecostatus* originated from Jeongseon in Gangwondo.

No.	Retention time	Compounds	Area (%)
1	6.76	Benzene	7.46
2	7.53	gamma-Terpinene	9.77
3	7.82	trans-4-Thujanol	7.64
4	12.06	Phenol (Carvacrol)	73.51
5	13.99	Caryophyllene	1.62

*: above 1% of total area

total area에서 1% 이상을 차지하는 것으로 methanol 추출 시 6종의 화합물이 분석되었으며 ethanol은 4종의 화합물, hexane은 5종의 화합물이 분석되었는데 이들의 주성분은 추출용매에 따라 상당한 차이를 보였는데 methanol 추출 시 thymol은 13.11, carvacrol은 64.32%를 차지한 반면, ethanol 추출 시에는 thymol 성분이 14.70% phenol은 76.04%, Phytol은 약 4.35%를 보

Table 11. The major extract compounds and its peak area (%) by ethanol in *Thymus quinquecostatus* originated from Jeongseon in Gangwondo.

No.	Retention time	Compounds	Area (%)
1	7.69	trans-Sabinene hydrate	2.48
2	9.85	Borneol	1.7
3	11.81	Thymol (Phenol)	3.10
4	11.98	Phenol	90.54
5	21.43	Phytol	2.13

*: above 1% of total area

Table 12. The major extract compounds and its peak area (%) by hexane in *Thymus quinquecostatus* originated from Jeongseon in Gangwondo.

No.	Retention time	Compounds	Area (%)
1	11.97	Phenol	100.00

*: above 1% of total area

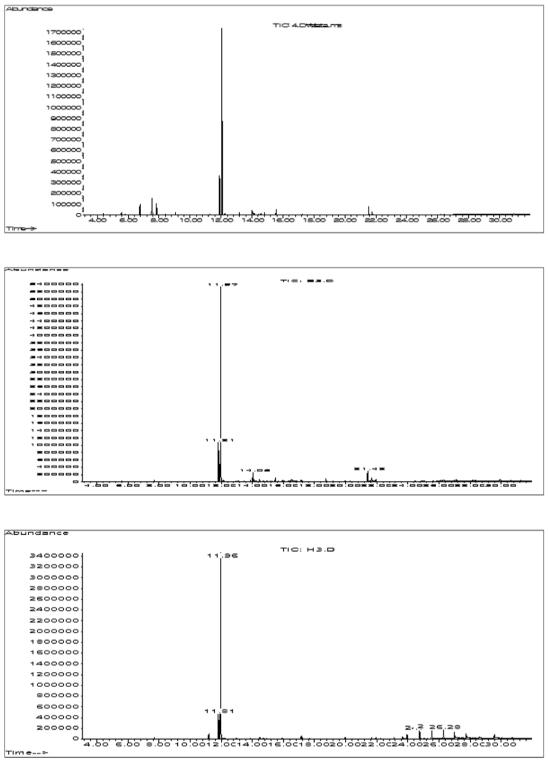

Fig. 5. GC Chromatogram of extract compounds by methanol (upper), ethanol (middle), hexane (lower) in *Thymus quinquecostatus* originated from Gapyeong in Kyeonggido.

였고 hexane으로 추출 시 thymol 성분이 75.95%, phenol은 10.42%, phytol이 5.07%를 차지하였다(Fig.

Table 13. The major extract compounds and its peak area (%) by methanol in *Thymus quinquecostatus* originated from Gapyeong in Kyeonggido.

No.	Retention time	Compounds	Area (%)
1	6.76	Benzene	5.96
2	7.53	gamma-Terpinene	7.79
3	7.82	trans-4-Thujanol	5.53
4	11.91	Phenol (Thymol)	13.11
5	12.05	Pnenol (Carvacrol)	64.32
6	21.53	Phytol	3.28

*: above 1% of total area

Table 14. The major extract compounds and its peak area (%) by ethanol in *Thymus quinquecostatus* originated from Gapyeong in Kyeonggido.

No.	Retention time	Compounds	Area (%)
1	11.81	Thymol(Phenol)	14.70
2	11.96	Phenol	76.04
3	14.05	1,4-dimethoxy-2,6-dimethylbenzene	4.91
4	21.43	Phytol	4.35

*: above 1% of total area

Table 15. The major extract compounds and its peak area (%) by hexane in *Thymus quinquecostatus* originated from Gapyeong in Kyeonggido.

No.	Retention time	Compounds	Area (%)
1	11.81	Phenol	10.42
2	11.96	Thymol (Phenol)	75.95
3	24.76	Pentacosane	3.89
4	25.53	Hexacosane	4.67
5	26.28	Heptacosane	5.07

*: above 1% of total area

5, Table 13, 14, 15).

우리나라에서 자생하고 있는 백리향의 성분을 분석 시 약38종의 성분이 확인되었는데 그중 thymol (39.8%), camphor(5.9%), bornyl acetate(4.0%)가 주성분이었고, 섬백리향에서는 thymol(54.7%), carvacrol (3.2%) 등이 주성분으로 보고 되었다(김 등, 1994). 본 실험의 경우 유기용매에 따른 정유의 성분은 제주도 해발 1000m 이상의 고산종은 total area에서 1% 이상을 차지하는 주성분은 methanol 추출 시 6종의 화합물, ethanol은 7종의 화합물, hexane은 12종의 화합물이 분석되었고, 제주도 서식 해발 1000m 이하 중간산종은 methanol 추출 시 5종의 화합물, ethanol은 4종의 화합물, hexane은 14종의 화합물이 분석되었으며, 강원종은 methanol 추출 시 5종의 화합물, ethanol은 5종의 화합물, hexane은 1종의 화합물이 분석되었고, 경기종은 methanol 추출 시 6종의 화합물, ethanol은 4종의 화합물, hexane은 5종의 화합물이 분석되었고, 울릉종은 methanol 추출 시 5종의 화합물, ethanol은 6종의 화합물, hexane은 3종의 화합물이 분석되었다. 또한 thymol과 carvacrol을 포함한 phenol 함량을 비교해보면 추출용매에 따라 달리 나타난다. 즉 제주고산종, 경기종은 ethanol 추출 시 그 함량이 높아 72.65, 95.09%로 높게 나타났으며, 그다음으로 hexane, methanol 추출 순으로 나타났다. 제주중간종의 경우도 유사하게 ethanol 추출 시 97.86%로 월등히 함량이 높게 나타나 phenol계 물질을 얻고자 할 경우 ethanol 추출이 유리하다고 판단된다. 그 다음 methanol, hexane 순으로 나타났다. 그 양은 84.97, 81.10%로 유사하였다. 반면 울릉종과 강원종은 hexane 추출 시 각각 95.81%, 100.00%로 월등히 상대적 추출함량이 높게 나타났고 그다음으로 ethanol 추출의 경우 92.00%로 높게 나타났다.

이상의 결과를 종합해 보면 백리향이 shikimic acid 경로를 거쳐 생성되는 thymol, phenol, carvacrol이 주성분이라고 발표한 것과 비슷한 결과를 보였다(Oh 등, 2009). 그러나 Song 등(2002)이 SPME법과 SDE 법으로 추출하여 분석한 백리향의 향기성분에 나타난 주요 화합물인 trans-geraniol, citral 성분은 분석되지 않아 차이를 보였다. 이상의 결과를 통해 볼 때 백리향의 주성분이 thymol과 carvacrol 성분의 phenol을 이용한 방부제(현대생약학, 1986) 및 항균활성, 항산화 활성물질을 얻기 위한 추출용매는 백리향의 서식종에 따라 달리하는 것이 더욱 효과적인 방법이 될 것으로 생각되며 지속적으로 각 서식지별 phenol 성분의 절대 함량에 대한 연구가 이루어져서 국내 백리향의 체계적인 육종 및 품종개발에 대한 기본 자료로서의 이용가치를 확대해 가는 것이 바람직 할 것으로 생각한다.

적 요

지역별 백리향 지상부 잎의 phenols 성분의 효과적인 추출을 알아보기 위해 추출용매를 달리하여 추출하고, GC-MS로 분석한 결과thymol과 carvacrol을 포함

한 phenol함량이 methanol 추출 시 울릉도, 제주 중간산지, 경기도, 제주도 고산지, 강원도 종이 각각 92.21, 84.92, 77.43, 74.16, 73.51%로 추출되었으며, ethanol 추출 시 전체 추출 성분 중 강원도, 제주도 중간산종, 경기도, 울릉도, 제주고산종이 각각 93.64, 93.62, 90.74, 89.52, 72.65% 순으로 나타났다. Hexane을 용매로 추출하였을 때에는 강원도와 울릉도 서식의 백리향은 거의 100, 95.71%의 phenol만 추출되었다.

주제어 : 메탄올, 에탄올, 카바크롤, 티몰, 헥산

사 사

이 논문은 2008년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(KRF-2008-313-F00032).

인 용 문 헌

1. Choi, H.R. 2001. Antimicrobial and antioxidative activities of Korean and western herbs. Seoul Women's Univ. Master thesis.
2. Han, D.Y. 1986. Pharmacognosy. Hakjangsa, pp. 42-44.
3. Jeong, J.H. and H.B. Lim. 2005. The chemical composition and biological activities of volatile flavor components of *Elsholtzia splendens*. Analitical Science & Technology 18:500-510.
4. Kang, B.H. 2008. A pictorial book of korean herb medicine resources. 2008. GeoBook, pp. 230-233.
5. Kang, H.M., I.I. Choi, and I.S. Kim. 2008. Effect of cultural regions or methods on postharvest physiological characteristics and qualities of paprika fruits. Journal of Bio-Environment Control 17:325-329.
6. Kim, Y.H., J.C. Lee, and Y.H. Choi. 1994. Essential oils of *Thymus quinquecostatus* Celacov. and *Thymus magnus* Nakai. Korean J. Medicinal Cropsci. 2:234-240.
7. Oh, T.H., S.S. Kim, W.J. Yoon, J.Y. Kim, E.J. Yang, N.H. Lee, and C.G. Hyun. 2009. Chemical composition and biological activities of Jeju *Thymus quinquecostatus* essential oils against Propionibacterium species inducing acne. J. Gen. Appl. Microbiol. 55:63-68.
8. Song, Y.E., C.S. Ku, S.P. Mun, D.H. Kim, J.S. Ryu, J.S. Choi, and Y.G. Choi. 2002. Volatile aroma compounds and their characteristics of Labiatae by solid - phase microextraction (SPME). Korean J. Medicinal Cropsci. 10:120-125.
9. Woo, W.S. 1999. Method of medicinal chemistry & natural products. Snubook, p. 64.