

## 저장조건에 따른 당귀의 정유성분 변화

최성희 · 김혜정  
동의대학교 식품영양학과

### Volatile Flavor Components of *Angelica gigas* Nakai by the Storage Conditions

Sung-Hee Choi and Hye-Jung Kim  
Department of Food Science and Nutrition, Dong-Eui University

#### Abstract

Volatile flavor components of *Angelica gigas* Nakai affected by different storage time and temperature were investigated. The aroma compounds was extracted by a simultaneous distillation and extraction method using a Likens and Nickerson's apparatus. The concentrated extract was analyzed and identified by GC and GC-MS equipped polar and nonpolar column. The yields of volatile concentrates of *Angelica gigas* Nakai by low temperature storage were larger than those by room temperature storage. The GC patterns of the flavor components of both resembled but the peak area of each flavor compounds was little different. Main volatile flavor components of *Angelica gigas* Nakai by using polar column were  $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -pinene, terpineol, farnesol, cadinene, guaiol, isolongifolene and eudesmol etc. Main volatile flavor components of *Angelica gigas* Nakai by using nonpolar column were camphene,  $\beta$ -pinene, elemol, eudesmol etc.

Key words : *Angelica gigas* Nakai, flavor components, storage condition

#### 서 론

당귀(*Angelicae gigas* Nakai)는 미나리과(Umbelliferae)에 속하는 다년생 초본으로 1~2년 생근을 말하며 한 국에서는 이의 뿌리를 가을에 채취하여 건조한 것을 이용하고 있다. 당귀는 굵고 짧은 주근으로부터 여러 개의 가지뿌리로 되어 있으며 위쪽에는 줄기 및 잎의 잔기가 남아 있고 주근의 길이는 3~7 cm, 지름은 2~5 cm이고, 가지 뿌리의 길이는 15~20 cm이다. 그 표면은 옅은 황갈색 또는 흑갈색으로 세로 주름이 많다. 잎은 두 번 3개로 갈라진 겹잎이고 여름철에 작은 꽃이 우산모양으로 가지 끝에 모여 핀다. 꽃은 보라색이고 흰 꽃가루가 묻어서 마치 흰 꽃처럼 보이고, 열매는 타원형이다<sup>(1)</sup>. 당귀는 예로부터 한약재의 중요한 자

원식물로 쓰여져 왔으며 지금까지의 연구들은 주로 그것의 약효에 관한 것이 많다. 화학성분 중에는 참당귀의 건조 근 및 과실에서 분리된 coumarin 유도체<sup>(2,3)</sup>인 decursin, decursinol 등이 약효성분으로 알려져 있고 decursin의 구조이성체로 decursinol angelate<sup>(3)</sup>도 분리 동정되고 있다. 정유성분에 관해서는 국내에서 참당귀<sup>(2)</sup>를 비롯한 *angelica* 속 몇 종류에 관한 연구보고<sup>(4,7)</sup>는 있으나 수율이 낮은 추출법으로 추출하고 정성분석에 그쳤으며 국외에서의 연구도 정유성분 중에서 약효성이 있다고 예상되는 고분자 물질인 ligustilide<sup>(8)</sup>, phthalide<sup>(9,10)</sup>를 중심으로 분석한 것이 대부분이고 GC의 컬럼은 주로 비극성류를 사용했다. 그러나 한국산 당귀의 정유성분에 관한 자세한 연구와 저장방법에 따른 정유성분의 함량변화와 조성에 관한 연구는 거의 없다. 본 연구는 상온과 저온으로 저장기간을 달리하였을 때 정유성분의 함량변화를 조사하고 정유성분을 GC의 극성과 비극성 컬럼으로 분석 비교하여 최근, 국내에서도 관심을 가지고 시행되는 향기요법<sup>(11)</sup>(aromatherapy)이나 방향제(芳香劑) 및 탈취제(脫臭劑) 등의 이용<sup>(12)</sup>에 그 기초자료로 삼고자 한다.

Corresponding author : Sung-Hee Choi, Department of Food Science and Nutrition, Dongeui University, 24 Gaya-Dong Pusanjin-Ku, Pusan 614-714, Korea  
Tel : 82-51-890-1590  
Fax : 82-51-890-1579  
E-mail : choish@hyomin.dongueui.ac.kr

## 재료 및 방법

### 시료

시료는 1997년 함양에서 수확한 당귀(*Angelica gigas* Nakai)를 저온(1~5°C)과 상온에서 60일간 저장하였다. 정유량 분석에 사용한 시료는 10일 간격으로 6번 취하여 60°C에서 열풍건조하고 분쇄한 것을 사용하고 휘발성 향기성분의 분석에는 상온저장과 저온저장에서 정유량의 함량이 가장 많았던 60일째의 시료를 각각 사용하였다.

### 휘발성 향기 성분 농축물의 제조

휘발성 향기성분의 추출에는 Likens and Nickerson형 동시증류추출장치를 사용하였다. 분쇄한 당귀 시료 각 50g을 취하여 비등수 1l와 내부표준물질(tridecane을 dichloromethane중에 250 ppm 농도로 조제) 2ml를 Likens and Nickerson형 동시증류추출장치의 시료플라스크에 넣고 추출 용제로써 diethyl ether 50ml를 가한 후 3시간 동안 가열 환류 하여 향기성분을 추출하였다. 무수 황산나트륨으로 탈수 후 diethyl ether를 상압에서 증류, 제거한 후 휘발성 향기성분 분석 시료로 사용하였다. 휘발성 성분 농축물의 수율은 용매를 제거한 향기성분 농축물을 GC 분석 직전에 측정하고 GC상의 용매%를 뺀 값을 원시료량의 비율로서 계산하였다.

### 휘발성 향기성분의 분석 및 동정

분석 및 동정은 gas chromatography(GC)와 gas chromatography-mass spectrometry(GC-MS)에 의하였으며 GC는 Shimadzu model GC-17A형을 사용하였다. Column은 CBP20M(50 m×0.22 mm×0.25 μm)을 사용하였으며, column 온도는 60°C에서 220°C까지 2°C/min의 속도로 승온하였다. Carrier gas는 질소를 사용하였으며, 유량은 1.185 ml/min으로 조정하였다. GC-MS는 Shimadzu GC-14A와 Kratos profile HV-3 mass spectrometer가 연결된 것을 사용하였다. Column은 HP-innowax(30 m×0.32 mm×0.25 μm film)를 사용하였으며 carrier gas는 helium을 사용하였고, 온도는 GC의 조건과 동일하게 하였다. MS의 이온화 전압은 70eV

로 하였다. 비극성 column 분석에 있어서 GC는 극성 column 분석시와 같은 형을 사용하였으며 column은 HP-5(50 m×0.32 mm×0.52 μm film)를 사용하였으며, 분석조건은 극성 column 분석시와 동일하게 하였다. GC-MS는 Hewlett Packard 6890 Series와 Hewlett Packard 5973 Mass Selective Detector가 연결된 것을 사용하였다. Column은 GC와 동일한 것을 사용하였다. Carrier gas로 helium을 사용한 것을 제외하고 분석조건은 GC와 동일하게 하였다. GC에 의해 분리된 각 peak성분의 동정은 basic program이 내장된 integrator로부터 각각의 retention indices(RI)를 구해 화합물의 동정에 필요한 자료로 활용하고<sup>(13,14)</sup> 표준물질의 머무름 시간( $t_R$ ) 및 GC-MS분석 결과로 얻은 mass spectral library data와 비교하여 확인하였다.

## 결과 및 고찰

### 저장 조건에 따른 당귀의 정유함량

저장 직전과 60일간 상온저장한 시료 및 저온저장한 시료를 10일 간격으로 취하여 열풍 건조 후 분쇄하여 휘발성 화합물을 추출, 농축하였다. 저장온도와 저장기간이 당귀의 정유량에 어떤 영향을 미치는지에 대해 실험한 결과를 Table 1에 나타내었다. 저장 10일째는 저온저장(1~5°C)한 당귀 시료와 상온저장한 당귀 시료에 있어서 저장직전에 분석한 정유량과 거의 변화가 없었으며 저온저장과 상온저장한 당귀 시료간에서도 정유량은 별 차이가 없었으나 20일 이후에는 저온저장한 당귀 시료의 정유량이 상온저장한 당귀의 정유량 보다 함량이 많았다. 저장온도와 저장기간을 달리한 당귀의 정유물을 비교한 결과 저온저장한 시료가 상온저장한 시료보다 정유량이 대체로 많았고, 상온저장한 시료는 저장기간이 길어짐에 따라 정유량의 증가가 완만하다가 60일에는 정유량이 비교적 많이 증가하였다. 저온저장한 시료는 저장기간 20일째는 정유량의 현저한 증가추세를 보였으나 60일까지는 유지 혹은 완만한 증가추세를 보였다.

### 휘발성 향기 성분 농축물의 극성 컬럼에 의한 분석

당귀를 상온저장한 시료와 저온저장한 시료(저장 60

Table 1. Changes in contents of volatile flavor of *Angelica gigas* Nakai affected by the storage time and temperature

Storage temperature	Storage time(days)						
	0	10	20	30	40	50	60
Room	122.5	123.4	124.4	131.6	139.7	153.2	190.0
Low(0~5°C)	122.5	121.8	183.0	195.6	196.0	196.2	211.8

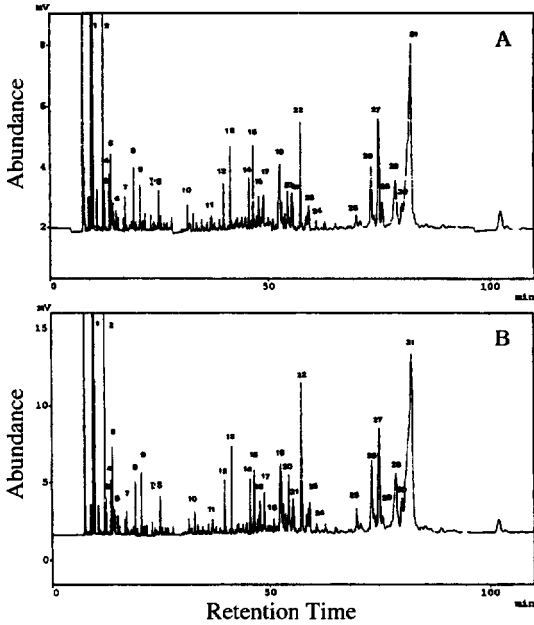


Fig. 1. Gas chromatograms of the volatile flavor from *Angelica gigas* Nakai by different storage temperature (polar column).

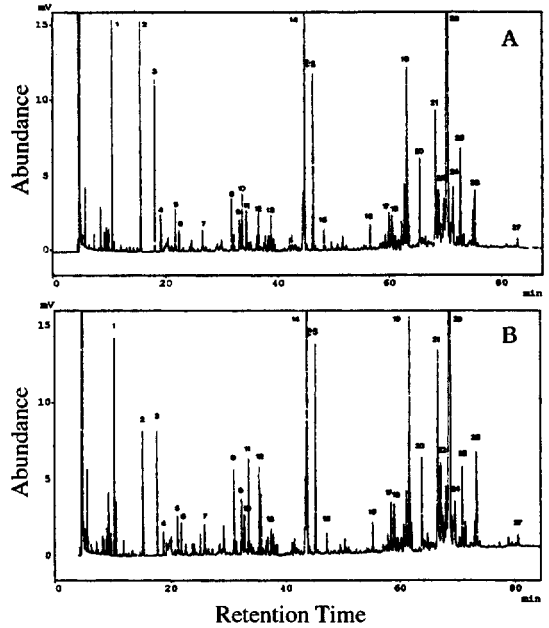


Fig. 2. Gas chromatograms of the volatile flavor from *Angelica gigas* Nakai by different storage temperature (nonpolar column).

일 된 시료)를 열풍건조후 분쇄하여 정유물을 추출, 농축하였다. 당귀는 천궁보다는 향이 약하나 독특하고 산뜻하다<sup>(15)</sup>. 극성 컬럼이 부착된 GC와 GC-MS로 분석, 동정한 각 시료의 GC chromatograms을 Fig. 1에 나타내고 동정된 결과를 Table 2에 나타내었다. 상온저장한 당귀와 저온저장한 당귀의 향기성분은 동일하였으나, 저온저장한 당귀의 향기성분 화합물의 함량이 대체로 상온저장한 당귀 보다 많았다. 당귀의 주요 향기 성분으로는  $\beta$ -elemene 등의 terpene hydrocarbon류가 많았고, eudesmol 등의 terpene alcohol류, (-)-trans-myrtanyl acetate ester 등이 동정되었다. 당귀의 향기 성분은 셀러리의 향기성분과 일치되는 것이<sup>(16,17)</sup> 많았으며, 일치되는 성분은  $\alpha$ -pinene, camphene, heptanol,  $\beta$ -pinene, (R)-(+)-limonene,  $\alpha$ -terpineol, (-)- $\beta$ -caryophyllene, 2-cyclohexen-1-ol 등이었다. 그 외에도 라일락의 상쾌한 향을 내는 terpineol과 farnesol, 라벤더의 주요 향기성분인 (-)-linalool, 생강의 향기성분인  $\alpha$ -phellandrene 등<sup>(12,16)</sup>이 동정되었다. 또한, (-)- $\beta$ -caryophyllene<sup>(12,16)</sup>은 정향과 소나무의 향기성분으로 당귀의 독특하고 강한 향기에 기여하리라고 생각된다. 동정된 당귀의 향기성분 중 eudesmol이 정유량의 40%이상을 차지하였고, 그 외에 guaial,  $\delta$ -cadiene, farnesol 등의 함량이 현저히 많았다.

휘발성 향기 성분농축물의 비극성 컬럼에 의한 분석

극성 컬럼을 사용한 분석에서 retention time이 늦은 분자량이 큰 뒷부분의 화합물의 peak 수가 적고 명확하지 않아서 극성 컬럼에서와 같은 시료로 정유물을 추출, 농축하여 비극성 컬럼이 부착된 GC와 GC-MS로 분석, 동정하였다. Fig. 2에 각 시료의 GC chromatograms을 나타내고 Table 3에 동정된 결과를 나타내었다. 당귀의 휘발성성분으로는  $\alpha$ -eudesmol 등의 terpene alcohol류  $\alpha$ -pinene, camphene 등의 terpene 계 탄화수소류가 대부분이었다. 특히 eudesmol류는 상온저장에서 전체 정유량의 45%, 저온저장에서 48%를 차지했다. Sesquiterpene alcohol인 eudesmol은 angelica 속 중에서도 당귀 이외에는 강활에서만 동정된 것으로 보고되었다<sup>(6)</sup>.  $\alpha$ -Pinene,  $\beta$ -pinene, 2-cyclohexen-1-ol, terpineol, camphene, cis-limonene oxide,  $\beta$ -selinene, caveol은 셀러리의 주요성분으로 동정된 바 있다<sup>(12)</sup>. 동정된 p-cymene,  $\delta$ -cadinene은 약간의 레몬향을 띤다고 하고  $\alpha$ -phellandrene은 생강의 향기성분으로 알려져 있다.<sup>(16)</sup> 동정된 화합물 중에서 특히 terpene alcohol류는 천궁(*cnidium officinale*)의 방향 성분<sup>(18)</sup>과 일치되는 것이 많았으나 천궁에서 전체 정유량의 대부분을 차지하는 phthalide류는 peak 24의 butilidene phthalide 만 소량 동정되었으며 그 함량도

Table 2. Identified components of the volatile flavor from *Angelica gigas* Nakai detected by polar column

Peak No.	Compounds	$t_r$ (min)	R.I	Sample*	
				A	B
1	4,5-Dimethyl-nonane	11.05	898	5.45	6.75
2	$\alpha$ -Pinene	13.47	1025	5.42	7.49
3	(+)-3-Carene	13.98	1050	0.28	0.47
4	Camphene	14.69	1071	0.49	0.64
5	$\beta$ -Pinene	15.48	1098	1.82	1.99
6	Heptanol	16.07	1118	0.27	0.37
7	$\alpha$ -Phellandrene	17.95	1200	0.21	0.38
8	(R)-(+)-Limonene	19.73	1232	0.54	0.72
9	Unknown	21.27	1294	0.62	0.54
I.S	n-Tridecane	27.15	1340	1.00	1.00
10	Unknown	31.65	1446	0.22	0.41
11	2-Cyclohexen-1-ol	36.11	1478	0.57	0.69
12	(+)-Cyclosativene	37.07	1492	0.80	0.78
13	(-)-Linalool	39.88	1527	1.39	1.42
14	Unknown	42.56	1551	0.91	0.94
15	(-)- $\beta$ -Caryophyllene	43.23	1581	1.17	1.66
16	(+)-Cycloisotavene	45.20	1646	1.08	1.19
17	Myrtenol	46.92	1650	0.93	0.70
18	cis-Verbenol	50.33	1701	0.19	0.19
19	Terpineol	51.70	1719	3.60	3.92
20	(+)-Valencene	54.00	1773	1.34	0.98
21	(+)-Citronellol	54.88	1785	1.65	1.86
22	(-)-trans-Myrtenyl acetate	58.39	1832	4.05	2.73
23	$\beta$ -Elemene	60.58	1870	0.88	0.78
24	Perilla alcohol	61.83	1875	0.37	0.26
25	$\gamma$ -Muurolene	70.54	2043	0.92	0.51
26	Farnesol	74.06	2103	3.40	2.91
27	$\delta$ -Cadinene	75.35	2124	5.79	6.54
28	Elemol	76.27	2148	0.70	1.42
29	Guaiol	78.80	2239	4.56	4.00
30	Isolongifolene	80.49	2246	8.02	0.73
31	Eudesmol	82.66	2256	26.14	21.05

\*Peak area of each compound/peak area of internal standard (I.S)

적은 편이었다. Butylidene phthalide는 퇴비를 첨가한 비료를 많이 준 당귀에 그 함유량이 많다고 하였다<sup>9)</sup>.

당귀의 휘발성 성분으로는 함유량이 많은 eudesmol, 여러 가지 terpene alcohol류 등이 관여하여 독특하고 상쾌한 당귀의 향에 기여하리라고 생각된다.

저장 방법 면에서 상온저장한 시료와 저온저장한 시료를 비교해보면 당귀의 대부분의 향기성분의 함량은 저온저장한 시료에서 많았다. 그리고 eudesmol은 전체적으로 상온저장 시료와 저온저장 시료 양쪽에서 많았으나 저온 저장한 시료 쪽의 함량이 더 많았다.

## 요 약

당귀의 정유물을 Nickerson 동시 증류 추출법으로 추출하여, 저장온도와 기간에 따른 정유량의 변화를 비교하였고, 저장 60일째의 각 시료의 휘발성 성분을 GC 및 GC-MS법으로 분석, 동정하였다. 당귀의 정유함량

을 비교한 결과 저장 10일째는 저온저장(1~5°C)과 상온저장한 당귀는 저장직전에 분석한 당귀의 정유량과 거의 차이가 없었으나 20일 이후에는 저온저장한 당귀 시료의 정유량이 상온저장한 당귀의 정유량보다 함량이 많았다. 상온저장한 시료는 저장기간이 길어짐에 따라 정유량의 증가가 완만하다가 60일에는 정유량이 증가하였다. 저온 저장한 시료는 저장기간 20일째는 정유량의 현저한 증가추세를 보였으나 60일까지는 유지 혹은 완만한 증가추세를 보였다. 당귀의 휘발성 성분을 분석한 결과 당귀의 주요 향기성분으로 극성 컬럼에서는  $\beta$ -elemene 등의 terpene hydrocarbon류, eudesmol 등의 terpene alcohol류, (-)-trans-myrtanyl acetate ester 등이 동정되었다. 비극성 컬럼에서는 camphene 등의 terpene hydrocarbon류,  $\alpha$ -eudesmol 등의 terpene alcohol류, butylidene phthalide 등이 동정되었다. 특히 eudesmol류는 상온저장에서 전체 정유량의 45%, 저온저장에서 48%를 차지했다. 당귀의 휘발성

**Table 3. Identified components of the volatile flavor from *Angelica gigas* Nakai detected by nonpolar column**

Peak No.	Compounds	t <sub>R</sub> (min)	R.I.	Sample*	
				A	B
1	α-Pinene	10.47	797	0.59	0.55
2	Camphene	15.47	897	0.79	0.41
3	β-Pinene	18.01	934	0.67	0.43
4	δ-Carene	19.08	944	0.17	0.10
5	p-Cymene	21.60	972	0.18	0.15
6	3-Cyclohexen-1-ol	22.32	989	0.09	0.12
7	α-Phellandrene	26.43	1027	0.10	0.13
8	1-Terpineol	31.64	1116	0.27	0.37
9	α-Campholene aldehyde	33.00	1135	0.18	0.25
10	Verbenol	33.49	1141	0.32	0.21
11	cis-Limonene oxide	34.24	1157	0.21	0.41
12	Benzenmethanol	36.46	1178	0.21	0.43
13	trans-Carveol	38.65	1201	0.19	0.13
14	Unknown	44.77	1295	1.45	2.06
I.S	n-Tridecane	46.28	1310	1.00	1.00
15	α-Farnesene	48.28	1377	0.12	0.10
16	β-Selinene	56.56	1431	0.16	0.16
17	δ-Cadinene	59.86	1478	0.25	0.28
18	β-Eudesmol	60.42	1490	0.29	0.45
19	Elemol	63.20	1534	1.16	1.30
20	(+)-Spathulenol	65.42	1542	0.56	0.51
21	10-epi-γ-Eudesmol	68.32	1567	0.95	1.22
22	Valencene	68.82	1605	0.49	0.63
23	α-Eudesmol	70.44	1619	6.56	7.65
24	Butylidene phthalide	71.40	1639	0.42	0.29
25	Isolongifolene	72.72	1662	0.75	0.48
26	Sesquiterpene alcohol	75.17	1682	0.42	0.55
27	Psoralen	82.75	1717	0.09	0.08

\*Peak area of each compound/peak area of internal standard (I.S)

A: *Angelica gigas* Nakai(room temperature)

B: *Angelica gigas* Nakai (low temperature)

성분으로 극성과 비극성 컬럼에서 함량이 많은 eudesmol과 terpene alcohol류 등은 독특하고 상쾌한 당귀의 향에 기여하리라고 생각된다. 저장 방법 면에서 상온저장한 시료와 저온 저장한 시료를 비교해보면 당귀의 대부분의 향기성분의 함량은 저온저장한 시료에서 많았다. 그리고 eudesmol은 전체적으로 상온저장 시료와 저온저장 시료 양쪽에서 많았으나 저온저장한 시료 쪽의 함량이 더 많았다.

### 감사의 글

이 논문은 1999년도 동의대학교 자체 학술연구조성비의 지원을 받아 작성되었으므로 이에 감사드립니다.

### 문헌

1. Ko, K.S. and Kim, Y.S. An illustrated book of the Korean flora, Academy Publishing Co, Korea, p.433-434 (1991)
2. Chi, H.J. and Kim, H.S. Studies on essential oils of plants of *Angelica* genus in Korea(I) essential oils of *Angelica gigantis* radix. Kor. J. Pharmacogn. 19: 239-247 (1988)
3. Ryu, K.S., Hong, N.D., Kim, N.J. and Kong, Y.Y. Studies on the coumarin constituents of the root of *Angelica gigas* Nakai. Isolation of decursinol angelate and assay of decursinol angelate and decursin. Kor. J. Pharmacogn. 21: 64-68 (1990)
4. Chi, H.J. and Kim, H.S. Studies on essential oils of plants of *Angelica* genus in Korea(II) essential oils of *Angelica tenuissima*. Kor. J. Pharmacogn. 20: 13-20 (1989)
5. Chi, H.J. and Kim, H.S. Studies on essential oils of plants of *Angelica* genus in Korea(III) essential oils of *Angelica dahuricae* radix. Kor. J. Pharmacogn. 21: 121-125 (1990)
6. Chi, H.J. and Kim, H.S. Studies on essential oils of plants of *Angelica* genus in Korea(IV) essential oils of *Angelica koreana* radix. Kor. J. Pharmacogn. 24: 111-115 (1993)
7. Chi, H.J. and Kim, H.S. Studies on essential oils of

- plants of *Angelica genus* in Korea(V) essential oils of *Angelica decursiva*. Kor. J. Pharmacogn. 24: 192-196 (1993)
8. Sekizaki, H., Agata, I. and Kimura, K. Studies on the variation of ligustilide content for cultivating process of *Angelica acutiloba var. acutiloba* kitagawa. Shoyakugaku Zasshi. 38(4): 361-362 (1984)
  9. Lay, H.L., Lin, W.Y., Motota, Y., Tamai, F. and Tanabe, T. Studies on the production and the improvement in quality of *Angelica acutiloba* Kitagawa(1) Effects of manurial elements on the plant growth and yield, extract contents, ligustilide and butylidene phthalide contents of *Angelicae radix*. Shoyakugaku Zasshi. 46(4): 321-327 (1992)
  10. Noro, Y., Hisata, Y., Okuda, K., Kawamura, T., Ishikawa, I., Sakai, E. and Tanaka, T. Pharmacognostical studies of *Angelicae radix*(1) phthalide content of wild *angelica* strains. Shoyakugaku Zasshi. 43(1): 55-58 (1989)
  11. Roger, J. l'aromatherapie exactement. In encyclopedie de l'utilisation therapeutique des huiles essentielles, Neuvelles editions, Paris, France (1996)
  12. Hujimaki, M. Goryonoziten Asakurasouten, Japan p.151-151 (1982)
  13. Choi, S. H. The aroma components of commercial green tea picked in August. Kor. J. Life Science 5: 20-24 (1995)
  14. Kim, K.S., Lee, H.J and Kim, S.M. Volatile flavor components in watermelon and oriental melon. Kor, J. Food Sci. Technol. 31: 322-328 (1999)
  15. Shin, M. K. Imsangbonchohak. younglimsa., Korea p.530-532 (1989)
  16. Akahoshi, G. Koryonogakkak. Taenippondosyo, Tokyo, Japan p.299-300 (1983)
  17. Wassenhove, F.V., Dirinck, P.J., Schamp, N.M., and Vulsteke, G.A. Effect of nitrogen fertilizers on celery volatiles. J. Agric. Food Chem. 38 : 220-226 (1990)
  18. Lee, J.G., Kwon, Y.J., Chang, H.J., Kim, O.C. and Park, J.Y. Studies on the volatile compounds of *cnidium officinale*. J. Kor. Society Tobacco Sci. 16: 20-25 (1994)

---

(2000년 1월 7일 접수)