Analysis of Mint Essential Oils from Jeju Island, Korea by Gas Chromatography-mass Spectrometry and Headspace-Gas Chromatography-mass Spectrometry

Ho Bong Hyun · Kyung Hwan Boo · Hye Rim Kang · Somi Kim Cho*

Gas Chromatography-mass Spectrometry와 Headspace-Gas Chromatography-mass Spectrometry를 이용한 제주산 민트 에센셜오일 성분 분석

현호봉 · 부경환 · 강혜림 · 김소미*

Received: 19 January 2015 / Accepted: 25 March 2015 / Published Online: 30 June 2015
© The Korean Society for Applied Biological Chemistry 2015

Abstract Compositions of essential oils extracted from mint herb such as *Mentha piperita*, *Mentha spicata*, and *Mentha × piperita* var. *citrate* produced in Jeju were analyzed using gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) and headspace-GC-MS (HS-GC-MS). By the GC-MS analysis, 13 compounds were tentatively identified in *Mentha piperita*, *Mentha spicata*, and *Mentha × piperita* var. *citrate*, respectively. Peperitenone oxide, carvone, and linalool were detected as major compounds in *Mentha piperita*, in *Mentha spicata*, in *Mentha × piperita* var. *citrate*, respectively, based on the ratio of peak intensity in the total ion chromatogram. The greater number of compounds, including volatile alcohols and acetates were identified by HS-GC-MS than by GC-MS in these all three essential oils. Similar

patterns of composition were detected in both *Mentha spicata* and *Mentha × piperita* var. *citrate* by either one of GC-MS methods. However, in case of *Mentha piperita*, L-(–)-menthol, which was identified as the major compound by HS-GC-MS was detected in dramatically reduced quantity by GC-MS. Interestingly, we found that both linalyl acetate and linalool were identified as the dominant compounds in the essential oil of *Mentha × piperita* var. *citrate*.

Keywords eucalyptus mint · gas chromatography · headspace-gas chromatography · peppermint, spearmint

H. B. Hyun · K. H. Boo · H. R. Kang · S. K. Cho
Faculty of Biotechnology, College of Applied Life Sciences, SARI, Jeju National University, Jeju 690-756, Republic of Korea

K. H. Boo · S. K. Cho
Subtropical Horticulture Research Institute, Jeju National University, Jeju 690-756, Republic of Korea

*Corresponding author (S. K. Cho: somikim@jejunu.ac.kr; phd.kim.somi@gmail.com)

This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Introduction

허브(herb)는 서양에서 주로 향료나 약으로 사용하기 위해 키우는 식물이다. 이러한 허브는 각자 고유의 향을 나타내는 성분을 포함하고 있는데, 이를 휘발성분 혹은 향기성분이라고 한다. 향기성분들 중에서 사람의 감각기관에 유익한 것들은 향수, 화장품, 식품, 향기치료제뿐만 아니라 많은 소비상품에 활용 가치가 높다(Cho 등, 2006). 식물의 향기성분을 많이 포함하는 천연 에센셜오일은 향료로 많이 사용되는데, 최근 생활수준 향상, 건강에 대한 관심 증가, 화학합성 향료의 안전성 문제, 환경문제 등이 서로 맞물려 천연 에센셜오일에 대한 관심이 더욱 증가되고 있다. 특히, 허브 에센셜오일의 경우는 테르펜, 세스퀴테르펜, 디테르펜, 트리테르펜 등의 성분을 포함하고 있으며(Jeon

등, 2013), 강한 항균력, 항산화, 피부 노화방지 및 피부 재생 등 다양한 생리활성 효과가 보고되면서 이를 활용하려는 연구들이 증가하고 있는 상황이다(Kim 등, 2011).

허브 중 박하속(*Mentha* spp.) 식물의 에센셜오일은 상쾌함과 청량감을 주는 향기성분을 과량 함유하고 있고, 오래전부터 민간에서 치료제나 식품첨가물로 많이 사용되어 왔다. 최근에는 이러한 향기성분을 향수나 화장품에도 많이 활용하고 있으며, 방부작용, 살균작용, 해충 기피활성 등이 보고되면서 항균제나 해충기피제 개발에도 많이 활용하고 있다. 국내 박하속 식물은 13여종이 알려져 있고, 해외에는 90종 이상이 알려져 있다. 박하속 식물 중 제주에서 생산되고 있는 대표적인 식물로는 페퍼민트(*Mentha piperita*), 스피아민트(*Mentha spicata*), 오데코롱민트(*Mentha x piperita* var. *citrate*) 등이 있다.

페퍼민트는 유럽에서 주로 자생하며 향균, 항바이러스, 항산화, 항암 효과를 나타내는 성분들을 함유하고 있는 것으로 잘 알려져 있다. 주요 성분으로는 menthol, menthone, menthyl ester 등이 알려져 있고, 이 식물에서 추출한 에센셜오일은 연간 3,500톤 정도의 큰 소비시장을 형성하고 있는 대표적인 허브오일이다(Krystyna와 Magdalena, 2014). 스피아민트는 주로 미국에서 자생하는 것으로 알려져 있었는데, 최근에는 중국, 인도, 캐나다, 남아프리카 등지에서도 자생하는 것으로 확인되었다. 전통적으로 상처치료, 감기, 해열 등에 사용하여 왔으며, 현재는 치약과 로션 제조에 많이 활용되고 있다(Zhao 등, 2013). 주요 성분으로는 limonene, dihydrocarvone, 1,8-cineole 등이 잘 알려져 있고, 스피아민트 에센셜오일 역시 페퍼민트보다는 적지만 연간 1,500톤 정도의 소비시장을 형성하고 있는 중요한 허브오일 중 하나이다(Kang 등, 2012). 오데코롱민트는 유럽, 아시아, 아프리카 등지에서 주로 자생하지만 고온 건조한 기후에는 약한 특징을 갖고 있다. 오데코롱민트는 아직까지 성분분석이나 활성에 대한 연구가 거의 되어 있지 않고, 단지 전통적으로 진통, 살균, 혈관확장제 등에 사용되어 왔던 것으로 알려져 있다.

에센셜오일의 성분은 동일한 식물이라도 재배 지역의 기후, 품종, 채취 시기 등에 따라 향기 성분의 조성 및 성분비의 차이가 큰 것으로 알려져 있고(Zhao 등, 2013), 또한 분석방법이나 추출방법에 따라 조성 및 성분비가 차이가 난다고 알려져 있다(Kim, 2008; Jiang 등, 2011). 향기성분의 분석에는 gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)가 일반적으로 사용되고 있으며, 휘발성 성분들의 특성을 확인하기 위해서 Headspace-GC-MS를 이용한 연구가 많이 보고되어 있다(Panasyan 등, 2001; Nicholas 등, 2002; Caron 등, 2013). Headspace-GC-MS (HS-GC-MS)는 GC-MS의 등장 초기부터 사용되었으며, 휘발성 유기화합물을 분석하는데 사용되었다. HS-GC-MS는 vial에 존재하는 고체 혹은 액체 시료를 변형시키지 않고 그대로 유지하고, 연결되어있는 GC 컬럼에 비 휘발성 화합물이 주입되지 않으며, 단지 시료에서부터 휘발되어 vial의 Headspace에 존재하는 성분만을 GC 컬럼에 주입하는 특징을 갖고 있다(Caron 등, 2013). 따라서, headspace-GC-MS를 이용하여 에센셜오일의 성분조성을 분석함으로써 에센셜오일의 향기 소재로서의 활용가치를 평가하는 것이 필요하다. 이에 본 연구에서는 제주에서 생산된 민트류 3종, 페퍼민트, 스피아민트, 오데코롱민트 에센셜오일에 대해 일반적인 GC-MS 방법과 휘발성성분을 분석하는 headspace-GC-MS방법을 적용하여 각각의 향기성분을 분석하고 민트 종류별로 에센셜오일의 특성을 확인하고자 하였다.

Materials and Methods

재료. 제주도 서귀포 표선면에 위치한 (주)어반파머스 농장에서 재배, 생산한 페퍼민트(*Mentha piperita*), 스피아민트(*Mentha spicata*), 오데코롱민트(*Mentha x piperita* var. *citrate*)의 줄기와 잎을 2014년 여름에 채취하여 동결건조 한 후 밀봉하여 4°C에 보관하였다가 에센셜오일 추출에 사용하였다.

에센셜오일 추출. 건조시료 100 g을 Clevenger형 장치에 물과 함께 넣어 가열하고, 증발되는 증기를 수증기 증류법으로 추출하였다. 추출한 에센셜오일은 4°C에 보관하면서 성분분석에 사용하였다.

시약. 에센셜오일 추출 및 샘플 제조에 사용한 유기용매는 Fisher Scientific Korea Ltd.에서 구입한 high-performance liquid chromatography-grade를 사용하였으며, 그 외 시약들은 Sigma Chemical (USA)와 Invitrogen Gibco (USA)에서 구입하여 사용하였다. GC-MS 분석 시 RI값을 구하기 위한 saturated Alkanes standard (C7-C30)는 Supelco (USA)사에서 구입한 제품을 사용하였다.

기체 크로마토그래피-질량(GC-MS) 분석. GC-MS 분석은 Shimadzu 사의 QP-2010 (Japan)를 사용하여 수행하였다. GC-MS의 분석조건은 오븐온도를 40°C에서 2분간 유지하고 분당 5°C 승온하여 200°C에서 1분간 유지시켰고, GC 컬럼은 Rtx-5MS (30 m length, 0.25 µm diameter, 0.25 µm thickness)를 사용하였다. Carrier gas는 헬륨을 사용하였으며 total flow를 1 mL/min으로 분석을 진행하였다. Injector의 온도는 250°C, interface 온도는 280°C로 설정하였다. SCAN mode로 분석을 하였고 40–300 m/z 범위로 분석하였다. GC-MS 분석을 통하여 검출된 피크의 화합물 동정은 Willey 9 library database를 이용하여 수행하였고, library와 유사도가 85% 이상인 화합물만 동정하였다. 동정된 화합물의 성분조성비는 피크의 intensity를 기준으로 전체 피크에서 각 피크가 차지하는 비율을 기반으로 산출하였고, 각 시료에 대한 GC-MS 분석을 3 반복 실시하여 반복실험에서 모두 검출된 화합물만 table에 기입하였다.

HS-GC-MS 분석. HS-GC-MS는 Shimadzu GC-MS에 Headspace Autosampler (TELEDYNE REKMAR HT3)를 연결하여 수행하였다. HS의 기본조건은 오븐 온도 100°C, Transfer line 온도 100°C, 샘플 온도 60°C, 샘플 균형 시간 11 min, injection 시간 1 min으로 설정하여 분석을 수행하였다. 샘플은 GC-MS 분석 시와 동일하게 준비한 후 headspace 전용 vial에 1 mL을 분취하여 분석하였다. 화합물 동정은 GC-MS 분석 시와 동일한 방법으로 Willey 9 library database를 이용하여 수행하였으며, 동정된 화합물의 성분조성비도 GC-MS 분석 시와 동일한 방법으로 산출하였다.

Results and Discussion

GC-MS를 이용한 성분조성 분석. 제주산 민트 허브 3종에서 추출한 에센셜오일의 성분조성을 GC-MS를 이용하여 분석한 대표적인 크로마토그램은 Fig. 1에 나타내었으며, 동정된 화합물의 성분조성비는 Table 1에 나타낸 것과 같다. 페퍼민트의 에센셜오일에서는 terpene 6종, terpene alcohol 1종, terpenoid 2종, terpene ketone 2종, sesquiterpene 2종, 총 13종의 화합물이 확인되었는데, 그 중 함량이 가장 높은 성분은 piperitenone

Fig. 1 Representative GC-MS chromatograms of essential oils. (A) *Mentha piperita*, (B) *Mentha spicata*, (C) *Mentha × piperita* var. *citrate*. Peak numbers are corresponding to the number of identified compounds in Table 1.

oxide ($28.3 \pm 3.37\%$)로 확인되었다. 그 다음으로는 limonene과 1,8-cineole이 각각 $14.4 \pm 0.06\%$ 와 $11.6 \pm 2.90\%$ 를 차지하는 것으로 확인되었다. 페퍼민트에 주로 존재하는 menthol의 경우는 $12.1 \pm 2.05\%$ 수준인 것으로 확인되었는데, 이란산(3.6%)과 비교했을 때는 상대적으로 함량이 높은 반면, 폴란드산(36.0%)과 비교했을 때는 낮게 나타났다(Yadegarinia 등, 2006; Krystyna와 Magdalena, 2014). 한편, menthol과 유사하게 상쾌한 향을 내는 1,8-cineole의 함량은 제주지역에서 재배되는 페퍼민트에서 상대적으로 높게 나타났다(폴란드산 6.6% , 이란산 0.2%). 이러한 결과로 볼 때 페퍼민트의 menthol이나 1,8-cineole 함량은 재배 지역이나 환경에 따라 함량에 많은 변화를 보이는 것으로 사료되었다. 스피아민트 에센셜오일의 경우는 terpene 5종, terpene alcohol 1종, terpenoid 3종, acetate 1종, sesquiterpene 3종, 총 13종의 화합물이 동정되었다. 동정된 성분 중에서는 carvone와

limonene은 각각 $36.9 \pm 8.53\%$ 와 $21.9 \pm 3.50\%$ 로 비슷한 수준에서 가장 함량이 높은 것으로 확인되었고, 다음은 camphor ($6.0 \pm 1.02\%$), 1,8-cineole ($4.9 \pm 1.99\%$) 순이었다. 이는 브라질산(Scherer 등, 2013) 스피아민트 에센셜오일의 성분조성비와 조금 다른 결과였는데, 브라질산의 경우는 camphor가 67.1% 로 가장 높은 함량을 보였고, 그 다음은 1,8-cineole (14.3%)인 것으로 확인된 바 있다. 따라서 스피아민트 역시 페퍼민트와 마찬가지로 재배 지역이나 생육환경에 따라 에센셜오일의 성분조성비가 많이 달라지는 것으로 확인되었다. 오데코롱민트의 에센셜오일에서는 terpene 5종, terpene alcohol 2종, terpenoid 1종, terpene ketone 2종, acetate 2종, sesquiterpene 1종, 총 13종의 화합물이 확인되었는데, 그 중에서 linalool과 linalyl acetate가 각각 $41.2 \pm 0.69\%$ 와 $37.9 \pm 5.01\%$ 로 대부분을 차지하고 있었다. 현재까지 오데코롱민트의 에센셜오일 성분조성을 분석한 보고

Table 1 Compounds from the mint essential oils identified by GC-MS

No ^{a)}	RT (min)	RI ^{b)}	Compound	Area (%)		
				<i>Mentha piperita</i>	<i>Mentha spicata</i>	<i>Mentha×piperita</i> var. <i>citrate</i>
1	9.46	942	α -Pinene	2.0 $\pm$ 0.23 ^{c)}	1.5 $\pm$ 2.78	-
2	10.663	978	β -Phellandrene	1.6 $\pm$ 0.06	0.8 $\pm$ 0.07	0.1 $\pm$ 0.02
3	10.794	982	β -Pinene	3.1 $\pm$ 0.34	2.0 $\pm$ 0.35	1.3 $\pm$ 0.02
4	11.255	995	β -Myrcene	3.4 $\pm$ 0.47	3.1 $\pm$ 0.23	1.8 $\pm$ 0.38
5	12.485	1034	l-Limonene	14.4 $\pm$ 0.06	21.9 $\pm$ 3.50	1.4 $\pm$ 0.16
6	12.653	1040	1,8-Cineole	11.6 $\pm$ 2.90	4.9 $\pm$ 1.99	0.3 $\pm$ 0.04
7	13.476	1065	γ -Terpinene	0.5 $\pm$ 0.04	-	-
8	14.437	1092	α -Terpinolene	-	-	0.3 $\pm$ 0.01
9	14.836	1104	L-Linalool	-	2.9 $\pm$ 1.26	41.2$\pm$0.69
10	16.297	1151	Camphor	-	6.0 $\pm$ 1.02	-
11	16.558	1159	Isomenthone	7.2 $\pm$ 0.48	-	1.0 $\pm$ 0.02
12	17.194	1178	L-(-)-Menthol	12.1 $\pm$ 2.05	-	-
13	17.237	1179	Isopinocampnone	-	-	1.2 $\pm$ 0.19
14	17.318	1181	4-Terpineol	1.9 $\pm$ 1.12	-	-
15	17.747	1193	p-Menth-1-en-8-ol	-	-	2.3 $\pm$ 1.24
16	19.366	1249	Carvone	-	36.9 $\pm$ 8.53	-
17	19.578	1256	Linalyl acetate	-	2.6 $\pm$ 2.48	37.9$\pm$5.01
18	22.983	1376	Piperitenone oxide	28.3 $\pm$ 3.37	-	-
19	23.216	1382	Geranyl acetate	-	-	2.8 $\pm$ 0.17
20	23.423	1391	β -Bourbonene	-	2.2 $\pm$ 0.40	-
21	23.571	1396	β -Elemene	2.1 $\pm$ 0.67	0.9 $\pm$ 0.12	-
22	24.401	1428	trans-Caryophyllene	1.7 $\pm$ 0.20	3.7 $\pm$ 0.68	3.8 $\pm$ 0.05

^{a)}Identified compound Numbers are corresponding to peak numbers in Fig. 1.

^{b)}Retention index were determined using a series of alkanes C₇-C₃₀ as external references.

^{c)}Values are mean $\pm$ SD (n = 3).

가 없어 재배 지역에 따른 성분조성의 차이를 비교할 수는 없었으나, 제주에서 재배된 오데코롱민트의 에센셜오일에는 스트레스 완화제로도 사용되고 있는 linalool과 linalyl acetate가 대부분을 차지하는 것으로 확인되었다. 이 두 가지 성분은 페퍼민트에서는 검출되지 않았으며, 스피아민트에서는 소량 검출되어 오데코롱민트에 특이적으로 과량 함유된 향기성분으로 확인되었다. 따라서, 오데코롱민트는 linalool과 linalyl acetate를 효과적으로 생산할 수 있는 원재로 활용가치가 매우 높다고 사료되었다.

HS-GC-MS를 이용한 성분조성 분석. 제주산 민트 허브 3종에서 추출한 에센셜오일 성분들 중 휘발성이 강한 성분들을 좀더 자세히 확인해 봄으로써 실제 제품에서 느낄 수 있는 향기성분을 예측해 보고자 GC-MS 주입시료를 HS-GC-MS를 이용하여 재분석 하였다. HS-GC-MS로 분석한 대표적인 크로마토그램은 Fig. 2에 나타내었고, 동정된 화합물의 성분조성비는 Table 2에 나타낸 것과 같다. 페퍼민트 에센셜오일의 경우는 GC-MS 분석 시 13종의 화합물이 동정된 것에 대비해서, HS-GC-MS 분석에서는 terpene 1종, terpene alcohol 2종, terpenoid 3종, terpene ketone 1종, acetate 3종, sesquiterpene 1종, 총 11종의 화합물이 동정되었다. GC-MS 분석에 비해서 terpene alcohol 1종, terpenoid 1종, acetate 3종이 추가 검출되었다(linalyl acetate, neryl acetate, geranyl acetate, linalool and carvone). 반면 α -pinene, β -phellandrene, β -pinene, β -myrcene, γ -terpinene, piperitenone oxide, and β -elemene 등은 검출되지 않았다. 페퍼민트 에센셜오일의 성분조성비 역시 GC-MS 분석 시와 차이를

나타냈는데, GC-MS에서는 전체 에센셜오일의 12.1 $\pm$ 2.05%를 차지하는 것으로 확인된 menthol이 HS-MS-GC 분석에서는 31.4 $\pm$ 4.66%로 가장 많은 비중을 차지하는 것으로 확인되었다. 반면 GC-MS분석에서 가장 높은 비중(28.3 $\pm$ 3.37%)을 차지하는 것으로 확인된 piperitenone oxide는 검출되지 않았다. 스피아민트 에센셜오일의 경우는 terpene 1종, terpene alcohol 1종, terpenoid 3종, terpene ketone 1종, sesquiterpene 1종, 총 7종의 화합물이 동정되었다. GC-MS분석 결과와 비교하여 terpenoid 1종, terpene ketone 1종이 추가 동정되었다(menthol, piperitenone oxide). 반면 α -pinene, β -phellandrene, β -pinene, β -myrcene, 1,8-cineole, linalyl acetate, β -bourbonene, β -elemene 등은 검출되지 않았다. 스피아민트 에센셜오일은 GC-MS 결과에서 주요화합물로 나타난 carvone과 limonene 중 HS-GC-MS에서는 carvone만 주요화합물로 나타났다(55.6 $\pm$ 4.39%). 특히 carvone은 다른 민트의 에센셜오일에서는 미량만 검출되어 제주산 민트 허브 3종 중 스피아민트에 특이적으로 많이 함유되어 있는 성분인 것으로 확인되었다. 오데코롱민트 에센셜오일의 경우는 terpene 2종, terpene alcohol 2종, terpenoid 1종, terpene ketone 1종, acetate 3종, sesquiterpene 2종, 총 11종의 화합물이 동정되었다. HS-GC-MS에서는 GC-MS와 달리 terpene 1종, terpene alcohol 1종, terpenoid 1종, acetate 1종, sesquiterpene 1종(berbenone, 4-terpineol, carvone, neryl acetate, and trans- β -farnesene)이 추가로 동정된 반면 α -pinene, β -phellandrene, β -pinene, l-limonene, 1,8-cineole, α -terpinolene, isopinocampnone, and p-menth-1-en-8-ol 등은 검출되지 않았다. 오데코롱민트의 주

Fig. 2 Representative HS-GC-MS chromatograms of essential oils. (A) *Mentha piperita*, (B) *Mentha spicata*, (C) *Mentha* × *piperita* var. *citrate*. Peak numbers are corresponding to the number of identified compounds in Table 2.

요화합물은 linalyl acetate과 linalool로 확인되었는데($40.5 \pm 3.43\%$, $27.8 \pm 5.87\%$), GC-MS 결과와 비교 시 linalool의 함량이 상대적으로 낮게 나타났지만 두 화합물이 차지하는 비율은 여전히 60% 정도로 높았다. 따라서, 오테코롱민트 에센셜오일에는 다른 민트 에센셜오일과는 달리 linalool과 linalyl acetate을 주 화합물로 함유하고 있음이 확인되어 천연향 소재로서의 가치가 매우 높아 보였다.

이상의 결과에서 GC-MS와 HS-GC-MS 분석 결과를 비교해 보았을 때 동정된 화합물의 수와 성분의 조성비에 차이가 있는 것으로 나타났는데 이는 에센셜오일을 구성하는 각 화합물의 휘발특성에 기인한 것으로 사료된다. 높은 온도에서 시료를 기화시켜 에센셜오일의 전반적인 성분을 분석하는 GC-MS의 경우에는 상대적으로 고온에서 기화가 잘 되는 특정 성분이 고농도로 동정될 것이며, HS-GC-MS로 분석하였을 때에는 상대적으

로 저온에서 휘발성이 강한 alcohol류나 acetate 계통의 화합물들이 주 화합물로 동정될 수 있다. 실제로 본 연구에서는, GC-MS로 분석 시보다 HS-GC-MS 분석 시에 더 많은 종류의 화합물이 동정되었는데 이는 GC-MS 분석 시에는 특정화합물의 함량이 높아 저농도의 화합물이 동일피크에 묻혀버려서 동정이 되지 않았던 반면, HS-GC-MS에서는 상대적으로 낮은 온도(60°C)에서 휘발되는 화합물들만 vial의 headspace 공간으로 포집되고 GC컬럼 내로 주입되었기 때문에 동정된 성분들의 전체적인 함량은 GC-MS 분석에 비해 낮아졌지만 분리도는 상대적으로 증가한 데서 기인한 것으로 사료된다. 따라서, 에센셜오일을 향장품이나 생활용품 개발에 활용하기 위해서는 휘발성이 강한 성분들을 중심으로 조성비를 확인하는 것이 필요하므로, GC-MS 분석과 함께 HS-GC-MS 분석도 병행할 필요가 있다고 사료된다. 본 연구에서는 HS-GC-MS 분석 시 시료 추출온도를

Table 2 Compounds from the mint essential oils identified by HS-GC-MS

No ^{a)}	RT (min)	RI ^{b)}	Compound	Area (%)		
				Mentha piperita	Mentha spicata	Mentha×piperita var. citrate
1	11.349	997	β-Myrcene	-	-	1.6±0.77
2	12.567	1037	l-Limonene	2.6±1.08 ^{c)}	0.9±0.34	-
3	12.657	1040	1,8-Cineole	4.6±2.47	-	-
4	14.873	1105	L-Linalool	2.1±0.59	3.3±0.80	27.9±5.87
5	16.34	1152	Camphor	-	3.6±1.15	-
6	16.601	1160	Isomenthone	12.8±3.69	-	0.9±0.23
7	17.224	1179	L-(-)-Menthol	31.4±4.66	0.8±0.16	-
8	17.341	1182	4-Terpineol	3.4±0.58	-	1.6±0.25
9	18.351	1213	Berbenone	-	-	0.3±0.14
10	19.366	1249	Carvone	2.3±1.24	55.6±4.39	6.3±5.29
11	19.56	1255	Linalyl acetate	3.9±1.81	-	40.5±3.43
12	22.665	1364	Neryl acetate	2.8±0.64	-	3.3±1.49
13	22.921	1373	Piperitenone oxide	-	11.8±5.50	-
14	23.251	1382	Geranyl acetate	4.7±3.67	1.4±0.52	3.6±1.25
15	24.394	1428	trans-Caryophyllene	5.4±0.34	5.5±1.18	5.6±0.75
16	25.172	1458	trans-β-Farnesene	-	-	0.5±0.22

^{a)}Identified compound Numbers are corresponding to peak numbers in Fig. 2.

^{b)}Retention index were determined using a series of alkanes C₇-C₃₀ as external references.

^{c)}Values are mean ± SD (n = 3).

60°C로 설정하여 분석하였지만 상온이나 체온에 가까운 온도를 시료 추출온도로 설정하여 분석한다면 실제 제품에서 느낄 수 있는 향기성분의 조성을 예측할 수 있을 것으로 판단된다.

결론적으로 제주에서 생산한 페퍼민트, 스피아민트와 더불어 오데코롱민트의 에센셜오일 성분을 GC-MS와 HS-GC-MS를 이용하여 분석 해 본 결과, 페퍼민트와 스피아민트는 다른 지역에서 생산된 민트 허브의 에센셜오일 성분조성과 많은 차이를 보이는 것을 확인할 수 있었다. 이는 민트 허브의 재배지역이나 생육환경이 에센셜오일 성분조성에 큰 영향을 미친다는 것을 시사하는 결과였다. 따라서 민트 허브를 에센셜오일 원재로 활용함에 있어서는 생산지별 성분조성을 재분석할 필요가 있다고 판단되었다. 오데코롱민트의 에센셜오일 성분은 본 연구에서 처음 분석한 것인데, 다른 민트 허브와 달리 linalool과 linalyl acetate를 주 성분으로 함유하고 있음을 확인하여, 이 두 성분을 소재로 한 제품개발의 원재로 활용가치가 높음을 알 수 있었다. 특히, 이 두 성분은 휘발성이 높고, 스트레스 완화효과 등도 보고된 바 있어, 오데코롱민트 에센셜오일은 향수나 향기치료제 등의 개발에 활용가치가 높을 것으로 예상된다. 분석방법에 따라 에센셜오일의 성분조성비가 달라지는 것으로 나타나, GC-MS 분석과 함께 HS-GC-MS 분석을 병행할 필요성을 확인하였는데, 실제 개발제품에서 느낄 수 있는 향기성분의 조성을 예측하기 위해서는 HS-GC-MS 분석이 필요하다는 결론을 얻을 수 있었다.

초 록

제주에서 생산된 페퍼민트, 스피아민트, 오데코롱민트 3종으로부터 추출한 에센셜오일의 성분을 기체 크로마토그래피-질량분석기(GC-MS)와 headspace-GC-MS (HS-GC-MS)를 이용하여 분석하였다. GC-MS 분석결과 페퍼민트, 스피아민트, 오데코롱

민트 각각에서 13종의 성분이 동정되었다. 전체 이온 크로마토그램의 피크 intensity를 기초로 보았을 때, 페퍼민트에서는 peperitenone oxide, 스피아민트에서는 carvone과 limonene, 오데코롱민트에서는 linalool이 주 화합물로 동정되었다. HS-GC-MS 분석에서는 GC-MS와 비교하였을 때 alcohol과 acetate와 같은 휘발성이 강한 성분이 많이 검출되었고, 검출되는 성분의 수도 증가하였다. 하지만 스피아민트와 오데코롱민트의 주 화합물은 GC-MS에서 검출된 것과 같았고, 페퍼민트에서만 GC-MS에서 낮은 함량을 보였던 menthol이 주요화합물로 동정되었다. 흥미롭게도, 오데코롱민트 에센셜 오일에서 linalyl acetate와 linalool의 함량이 탁월하게 높음을 확인했다.

Keywords 가스크로마토그래피 · 스피아민트 · 오데코롱민트 · 페퍼민트 · Headspace-가스크로마토그래피

감사의 글 본 연구는 교육부의 재원으로 지원을 받아 수행된 산학협력 선도대학(LINC) 육성사업의 연구결과입니다.

References

- Caron L, Deslauriers A, Mshvildadze V, and Pichette A (2013) Volatile compounds in the foliage of balsam fir analyzed by static headspace gas chromatography (HS-GC): An example of the spruce budworm defoliation effect in the boreal forest of Quebec, Canada. *Microchem J* **110**, 587–90.
- Cho YS, Cho IH, Park HJ, and Chun HK (2006) Analysis of Fragrance Volatiles of Korean *Rose Hybrid* using Gas Chromatography-Mass Spectrometry. *Agric Chem Biotechnol* **49**, 180–5.
- Jeon DH, Moon JY, Hyun HB, and Cho SK (2013) Composition analysis and Antioxidant Activities of the Essential oil and the Hydrosol Extracted from *Rosmarinus officinalis* L. and *Lavandula angustifolia* Mill. Produced in Jeju. *J Appl Biol Chem* **56**, 141–6.
- Jiang MH, Yang L, Zhu L, Piao JH, and Jiang JG (2011) Comparative GC/

- MS Analysis of Essential Oils Extracted by 3 Methods from the Bud of *Citrus aurantium* L. var. *amara* Engl. *J Food Sci* **76**, 1219–25.
- Kang YM, Park DJ, Song HJ, Ma HS, Karigar C, and Choi MS (2012) Comparative Analysis of Terpenoids in *in vitro* Culture Media of Metabolically Engineered Transgenic and Wild Type Spearmint (*Mentha spicata* L.). *Korea J Medicinal Crop Sci* **20**, 301–7.
- Kim JH, Kim MJ, Choi SK, Bae SH, An SK, and Yoon YM (2011) Antioxidant and Antimicrobial Effects of Lemon and Eucalyptus Essential oils. *J Soc Cosmet Scientists Korea* **37**, 303–8.
- Kim S (2008) Composition and Cell Cytotoxicity of Essential Oil from *Caryopteris incana* Miq. in Korea. *J. Korean Soc Appl Biol Chem* **51**, 238–44
- Krystyna SW and Magdalena W (2014) Preparative separation of menthol and pulegone from peppermint oil (*Mentha piperita* L.) by high-performance counter-current chromatography. *Phytochem Lett* **10**, 94–8.
- Panasyan AG, Mamikonyan GV, Torosyan M, Gabrielyan ES, Mkhitarian SA, Tirakyan MR et al. (2001) Determination of the Composition of Volatiles in Cognac (Brandy) by Headspace Gas Chromatography-Mass Spectrometry. *J Anal Chem* **56**, 1078–85.
- Scherer R, Lemos MF, Lemos MF, Martinelli GC, Martins JDL, and Silva AG (2013) Antioxidant and antibacterial activities and composition of Brazilian spearmint (*Mentha spicata* L.). *Ind Crop Prod* **50**, 408–13.
- Yadegarinia D, Gachkar L, Rezaei MB, Taghizadeh M, Astanch SA, and Rasooli I (2006) Biochemical activities of Iranian *Mentha piperita* L. and *Myrtus communis* L. essential oils. *Phytochem Lett* **67**, 1249–55.
- Zhao D, Xu YW, Yang GL, Husaini AM, and Wu W (2013) Variation of essential oil of *Mentha haplocalyx* Briq. and *Mentha spicata* L. from China. *Ind Crop Prod* **42**, 251–60.