

## 韓國產 Horseradish 뿌리의 휘발성 풍미 성분

김 인 숙 · 이 미 순

덕성여자대학 식품영양학과

### Volatile Compounds Characterizing the Flavor of Korean Horseradish Roots

In-Sook Kim and Mie-Soon Lee Kim

Dept. of Food & Nutrition, Duksung Women's College

= ABSTRACT =

Volatile components of Korean horseradish roots harvested at different dates were prepared by steam distillation.

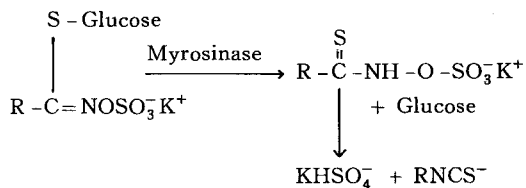
Samples were examined by gas chromatography (GC) and combined gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The major pungent constituent, allyl isothiocyanate was confirmed and tended to increase with delayed harvest time. Pungent principles also included allyl thiocyanate, 2-phenethyl, 2-butyl, 4-pentenyl, benzyl and 3-methylthiopropyl isothiocyanates.

Infrared (IR) spectroscopy study showed that allyl isothiocyanate-thiocyanate interconversion did not occur under the condition of this study.

### 緒 論

Horseradish (*Armoracia rusticana*: 前 *Cochlearia armoracia*) 는 十字花科 (Cruciferae) 에 속하는 多年生 菜蔬이다. 十字花科 식물들중 몇 종류는 aglycone 이 isothiocyanate 인 配糖體를 함유하고 있는데 이 aglycone 은 aliphatic 이거나 aromatic 誘導體일 수 있다. 配糖體의 예로는 horseradish, black mustard 및 양배추의 sinigrin, white mustard 의 sinalbin, 그리고 rape seed의 gluconapin을 들 수 있는데 이러한 配糖體는 植物組織과괴로 인해 다른 部位에 존재하는 효소인 myrosinase와 접촉함으로써 加水分解를 통해 mustard oil을 형성한다<sup>1)</sup>

접수일자 : 1985년 11월 10일



이와 같이 horseradish 뿌리는 효소작용을 받아 mustard oil을 형성함으로써 매운 맛을 내기 때문에 香辛料로 이용되고 있다.<sup>2)</sup>

미국과 유럽에서 栽培된 horseradish의 매운 맛 성분에는 methyl, ethyl, isopropyl, 2-butyl, allyl, 4-pentenyl 및 2-phenethyl isothiocyanates 그리고 allyl thiocyanate가 있으며<sup>3)</sup> 일본에서 재배된 horseradish에는 이밖에도 3-butenyl, phenyl, 3-methylthiopropyl, benzyl isothiocyanates 가 미량 존재한

다고 보고<sup>4)</sup>되었다.

Horseradish뿌리는 品種이나 토양의 성질에 따른 精油 성분들의 변화로 인해 풍미의 質과 매운 맛 정도에 차이를 보이는데 특히 헝거리產 horseradish가 좋은 풍미를 보유하고 있는 것으로 알려져 있다.<sup>3)</sup>

우리나라에는 아직 horseradish뿌리가 지난 香辛料로서의 특성이나 그 매운 맛의 발생기작 및 성분등이 전혀 연구된 바가 없다. 따라서 本 연구는 미국이나 헝거리 및 일본에서 보고된 horseradish뿌리의 매운 맛 성분에 대한 연구를 토대로 韓國產 horseradish의 매운 맛 성분과 그 함량, 그리고 수확시기에 따른 함량 변화를 조사하기 위해 수행되었다.

### 材料 및 方法

본 실험에서는 9월 13일, 10월 13일 및 11월 5일 3회에 걸쳐 水原지방에서 採取한 horseradish 뿌리를 試料로 사용하였다. 먼저 뿌리를 물로 깨끗이 씻어 blender로 마쇄한 다음 효소 반응이 충분히 진행되도록 밀봉한 상태로 30분간 실온에 방치하였다. 방치가 끝난 시료는 大韓藥典<sup>5)</sup>規格的 精油추정장치를 사용하여 5시간 수증기 증류해서 그 揮發性 油의 分劃만을 획득하였다.

#### GC 분석

수확시기별로 horseradish 뿌리에서 획득된 精油는 먼저 GC에 의하여 휘발성성분을 분석하였다. 본 실험에 사용된 機器 및 그 作動條件은 다음과 같다.

Instrument : Hewlett-Packard 5840A  
 Detector : Flame Ionization Detector  
 Column : WCOT fused silica capillary column, 25m×0.2mm i.d., coated with Carbowax 20M  
 Column temp : 100℃ for 6 min, programmed 4℃/min to 140℃, then 8℃/min to 210℃  
 Carrier gas flow rate : He, 12cm/sec (linear velocity)  
 Injector temp : 260℃  
 Detector temp : 280℃

#### GC/MS 분석

GC에 나타난 peak의 성분은 GC/MS에 의하여 규명하였다. 본 실험에서 사용된 機器 및 그 作動條件은 다음과 같다.

Instrument : Hewlett-Packard 5985B GC/MS system

#### GC conditions

Column : WCOT fused silica capillary column, 25m×0.2mm i.d., coated with Carbowax 20M

Column temp : 60℃ for 10 min, programmed 5℃/min to 18 min, then 10℃/min to 210℃

Carrier gas flow rate : He, 35cm/sec

Injector temp : 260℃

#### MS conditions

Source temp : 200℃

Electron energy : 70eV

Electronmultiplier : 2000V

#### IR 분석

최종 수확일인 11월 5일에 채취한 시료로부터 수증기 증류법과 Soxhlet 抽出法에 의해 얻은 精油를, 標準品 allyl isothiocyanate 와 동일한 조건으로 Perkin-Elmer 1310 IR spectrometer를 사용하여 분석하였다. 수증기 증류법은 전술한 바와 같으며 Soxhlet 抽出法에서는 시료 20g을 마쇄하여 밀봉한 상태로 20분간 실온에 방치해 효소반응을 진행시킨 후 여기에 sodium sulfate 를 가해 Soxhlet thimble을 넣고 pentane 50 ml 와 ethyl ether 20 ml 을 혼합한 용매로 65℃에서 2시간동안 抽出하였다.

### 結果 및 考察

Horseradish뿌리의 주된 매운 맛 성분을 확인하기 위해 수확 최적기라고 간주되는 11월 5일 채취한 시료의 精油 성분을 분석한 gas chromatogram은 Fig. 1 과 같다.

Fig. 1에 나타난 바와 같이 horseradish의 精油는 주로 7가지 성분으로 이루어져 있으며 9월 13일과 10월 13일에 채취한 시료도 동일한 경향을 보였다.

Table 1은 同一時期에 수확된 horseradish 뿌리의 상대적 성분 함량과 9월 13일의 함량을 기준으로 수확시기에 따른 각 성분의 변화 推移를 gas chromatogram의 상대적 peak면적으로 나타낸 결과이다.

Horseradish의 精油성분중 allyl isothiocyanate로 보여지는 peak 2는 수확시기 (9월, 10월, 11월)에 따라 총 휘발성 성분의 63.6%, 43.8% 및 55.5%를 각각 차지하였고, 2-phenethyl isothiocyanate로 보여

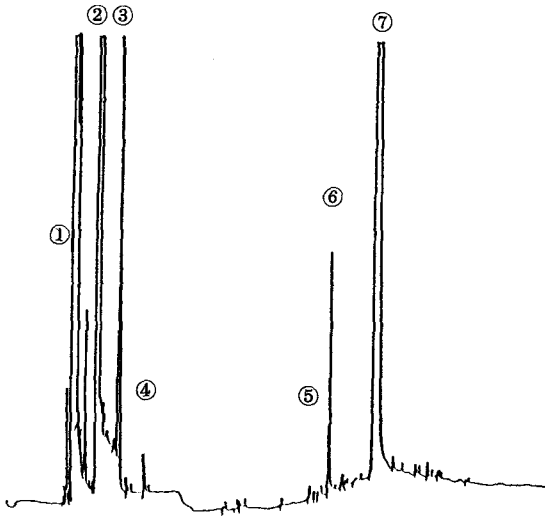


Fig. 1. Gas chromatogram of volatile components from Korean horseradish roots.

지는 peak 7은 31.8%, 51.0% 및 37.6%로 나타났다. 따라서 이 두 성분이 전체 精油 성분의 95% 이상을 차지해서 양적으로 우세한 반면 다른 peak 성분은 극미량 존재함을 알 수 있다 (Table 1).

Allyl- 및 2-phenethyl isothiocyanates가 총 精油 성분의 대부분을 차지하는 경향은 영국 및 헝거리產 horseradish와 헝거리 및 日本產 건조제품에서의 결과<sup>3)</sup>와 비슷하였다.

위에서 보여진 바와 같이 peak 2인 allyl isothiocyanate와 peak 7인 2-phenethyl isothiocyanate는 모두 다량으로 존재하나 sensory evaluation 결과 2-phenethyl isothiocyanate는 매운 맛 특성이 약하다는 보고<sup>7)</sup>와 관련시켜 볼 때 horseradish 뿌리의 매운 맛은 주로 allyl isothiocyanate가 좌우함을 알 수 있다. 동일한 성분의 peak를 수확시기에 따라 비교해 볼 때 10월과 11월에 채취한 경우 9월에 채취한 뿌리보다 함량이 거의 10배 혹은 훨씬 그 이상 증가했다. 주된 매운 맛 성분인 allyl isothiocyanate와 총 精油量을 수확시기별로 조사한 결과는 Fig. 2와 같다.

시료 500g을 수증기 증류해서 얻은 총 精油量은 9월 수확일에서 10월 수확일 사이에 100  $\mu\text{l}$  증가하는데 그쳤으나 10월 수확일에서 11월 수확일 사이에는 500  $\mu\text{l}$  정도 급격히 증가하였다. Allyl isothiocyanate량은 標準品 일정량을 GC에 注入해서 얻은 chromatogram의 peak면적과 시료에서 얻은 peak면적을 비교 환산해서 얻은 수치인데 9월 수확일에서 10월 수확일

Table 1. The percentages and relative increase of each peak area of volatile compounds separated from horseradish roots harvested at different dates.\*

Peak No.** (Retention time, min)	Date of harvest		
	Sept. 13	Oct. 13	Nov. 5
1 ( 4.95 )	0.602 100	0.758 2241	0.936 1733
2 ( 5.96 )	63.67 100	43.829 1226	55.578 973
3 ( 7.15 )	3.068 100	2.966 1721	4.072 1483
4 ( 8.72 )	0.196 100	0.236 2157	0.201 1162
5 ( 19.77 )	0.230 100	0.102 462	0.081 460
6 ( 20.57 )	0.399 100	0.475 2116	1.473 4120
7 ( 23.73 )	31.870 100	51.038 2852	37.607 1316

\* The numbers of upper row are the percentage of each peak area at each harvest date and the ones of lower row the fold of increase in each peak area over those of Sept. 13.

\*\* Peak numbers correspond to Fig. 1.

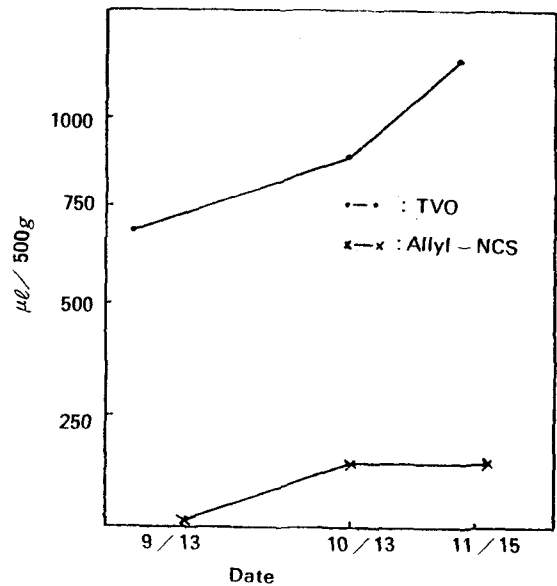
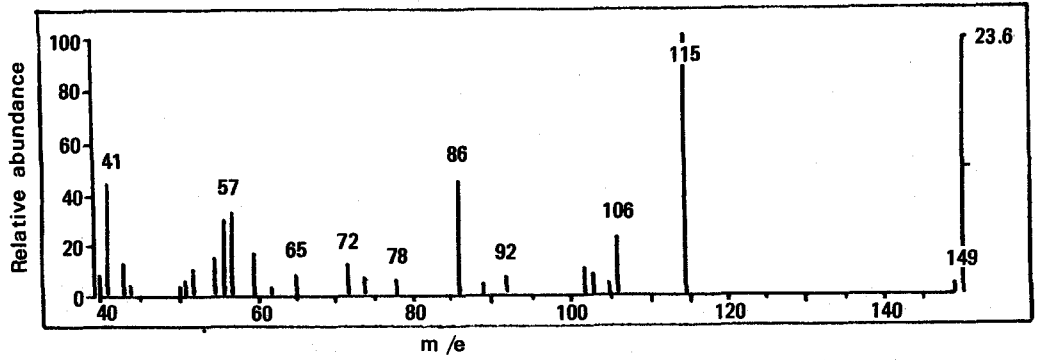


Fig. 2. The amounts of total volatile oils (TVO) and allyl isothiocyanate in horseradish roots harvested at different dates.

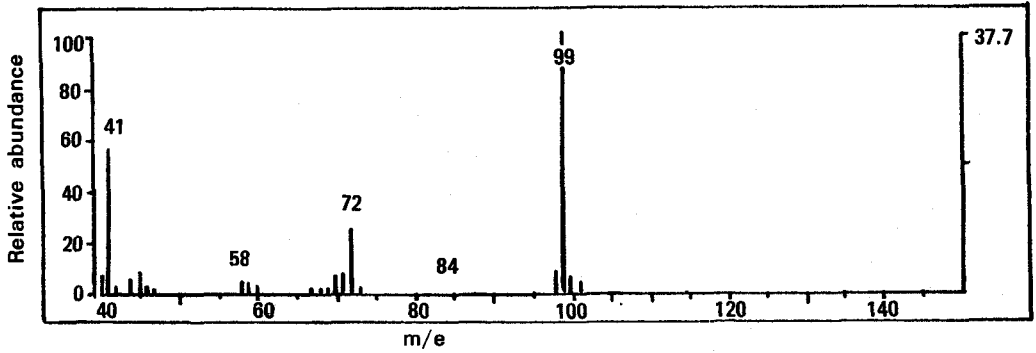
Fig. 3. Mass spectra of volatile components.

Peak 1. 2-butyl isothiocyanate



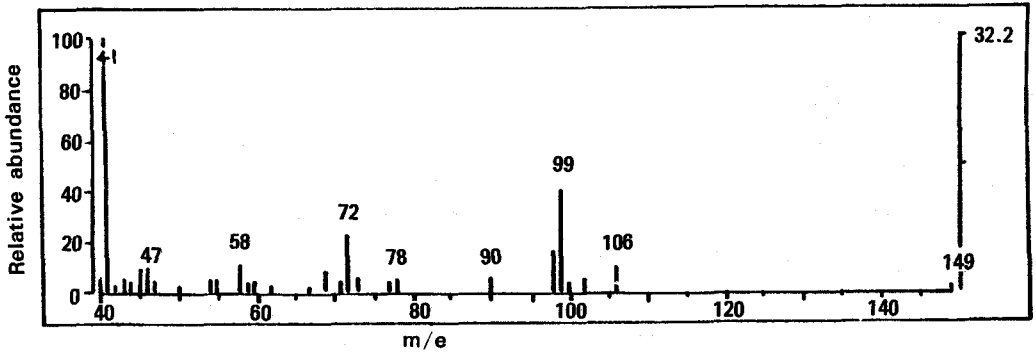
$M^+$ ; 115, m/e; 86  $\Rightarrow$   $(CH_3CH-NCS)^+$ , 57  $\Rightarrow$   $(C_4H_9)^+$ , 41  $\Rightarrow$   $(C_3H_5)^+$

Peak 2. Allyl isothiocyanate



$M^+$ ; 99, m/e; 72  $\Rightarrow$   $(CH_2NCS)^+$ , 41  $\Rightarrow$   $(C_3H_5)^+$

Peak 3. Allyl thiocyanate



$M^+$ ; 99, m/e; 72  $\Rightarrow$   $(CH_2SCN)^+$ , 58  $\Rightarrow$   $(SCN)^+$ , 41  $\Rightarrow$   $(C_3H_5)^+$

사이에는 11.83  $\mu\text{l}$ 에서 136.17  $\mu\text{l}$ 로 10배 이상 급격히 증가하였으나 10월 수확일에서 11월 수확일 사이에는 약간 증가하여 총精油量과는 동일한 증가 패턴을 보이지 않았다(Fig. 2).

이러한 사실은 다른微量 성분들이 후기 기간중 많이 생성된 때문으로 推定되며 allyl isothiocyanate와 배후 풍미에 영향을 미치는 미량 성분들이 충분히 생성된 11월 이후가 韓國產 horseradish 뿌리의 최적 수확기로 추정된다.

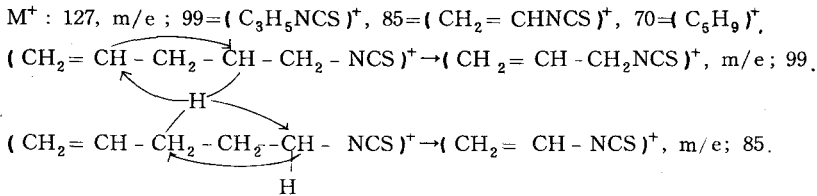
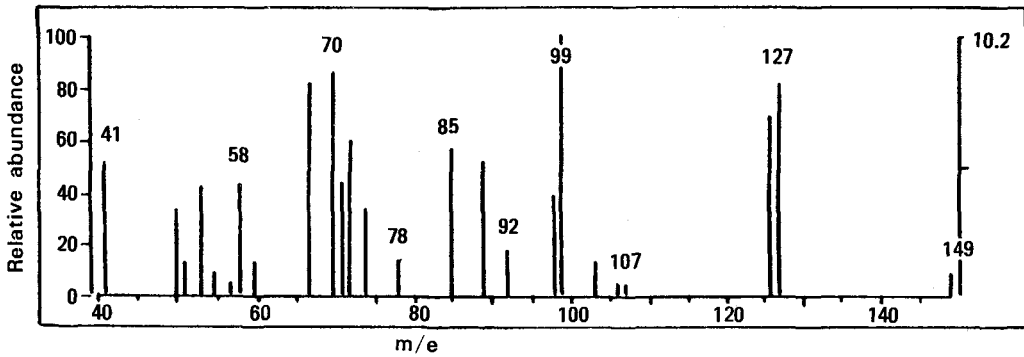
Fig. 3은 GC에서 나타난 7가지 peak에 해당하는 성분이 무엇인지를 규명하기 위해 retention time 순서에 따라 MS분석을 실시한 결과이다.

Peak 1.  $M^+$ 는  $m/e$  115에서 나타났다.  $m/e$  86에 해당하는 ion은  $[\text{CH}_3\text{CHNCS}]^+$ 로 强度가 크고,  $m/e$  57은  $[\text{C}_4\text{H}_8]^+$ ,  $m/e$  41은  $[\text{C}_3\text{H}_5]^+$ 이며  $m/e$  72에 해당되는  $[\text{CH}_2\text{NCS}]^+$ 는 强度가 작았다. 본 spectrum은 Kjær 등<sup>6)</sup>의 보고와 일치하였으므로 peak 1은 2-butyl isothiocyanate로 推定된다.

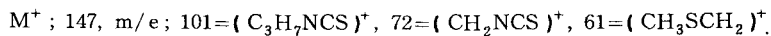
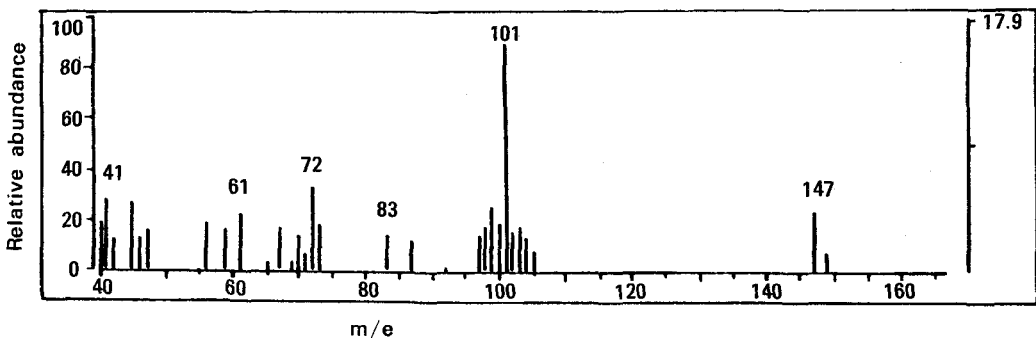
Peak 2.  $M^+$ 는 99에서 나타났으며  $m/e$  72는  $[\text{CH}_2\text{NCS}]^+$ ,  $m/e$  41은  $[\text{C}_3\text{H}_5]^+$ 로서 안정된 fragment ion이었다. 본 결과는 Gilbert 및 Nusten<sup>3)</sup>의 보고와 일치하였으므로 peak 2는 allyl isothiocyanate로 추정된다.

Peak 3.  $M^+$ 는 99에서,  $m/e$  72 및 58은 각각  $[\text{C}$

Peak 4. 4-pentenyl isothiocyanate



Peak 5. 3-methylthiopropyl isothiocyanate



$\text{H}_2\text{SCN}^+$ ,  $[\text{SCN}]^+$ 으로 나타났으며 41은  $[\text{C}_3\text{H}_5]^+$ 로서 유난히 強度가 컸다. Gilbert 및 Nusten<sup>3)</sup>의 보고를 기초로 peak 3은 allyl thiocyanate임을 추정할 수 있다.

Peak 4.  $\text{M}^+$ 는 127에서 나타났다. m/e 99는  $[\text{C}_3\text{H}_5\text{NCS}]^+$ 이고 m/e 85는 5각형 구조가 勵起되어 수소가 2개 이동함으로써 분열이 일어나 형성된것으로  $[\text{CH}_2=\text{CH}-\text{NCS}]$ 이며, m/e 41은  $[\text{C}_3\text{H}_5]$ 로 Kjær<sup>6)</sup>등의 보고와 일치하였다. 따라서 peak 4는 4-pentenyl isothiocyanate임을 추정할 수 있다.

Peak 5.  $\text{M}^+$ 는 147에서, m/e 101, 72 및 61은 각각  $[\text{C}_4\text{H}_7\text{NCS}]^+$ ,  $[\text{CH}_2\text{NCS}]^+$ ,  $[\text{CH}_3\text{SCH}_2]^+$ 로서 Kojima등<sup>4)</sup>의 보고와 일치하였으므로 peak 5는 3-

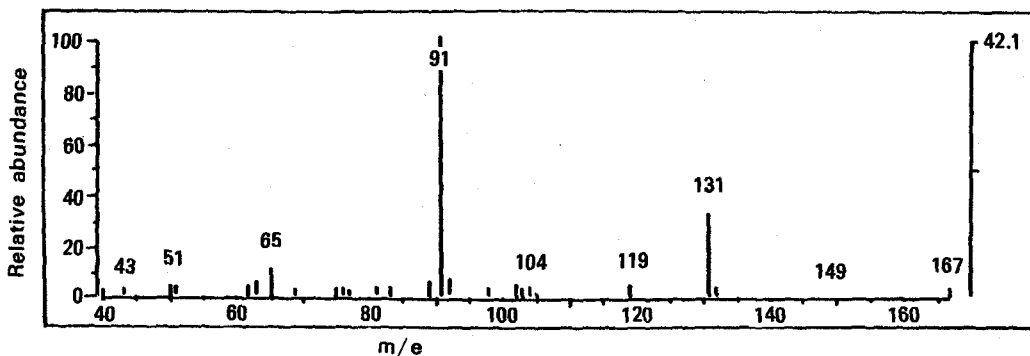
methylthiopropyl isothiocyanate로 추정된다.

Peak 6.  $\text{M}^+$ 는 149에서 나타나고 m/e 91은  $[\text{C}_7\text{H}_7]^+$ 로 認知되어 Kojima등<sup>4)</sup>의 보고와 일치하였으므로 peak 6은 benzyl isothiocyanate로 추정된다.

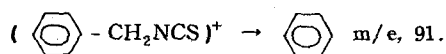
Peak 7.  $\text{M}^+$ 는 163에서 나타났다. m/e 105는  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2]^+$ 로 認知되었으며 m/e 91에  $[\text{C}_7\text{H}_7]^+$ 이 강한 peak로 나타나 Gilbert 및 Nusten<sup>3)</sup>의 보고와 일치하였으므로 peak 7은 2-phenethyl isothiocyanate로 추정된다.

이들 韓國產 horseradish 뿌리에서 감별된 精油 성분은 유럽產<sup>3)</sup> 또는 日本產<sup>4)</sup> horseradish 성분과 비교할 때 量的 分布는 다르지만 모두 그 存在가 확인된 종류였다.

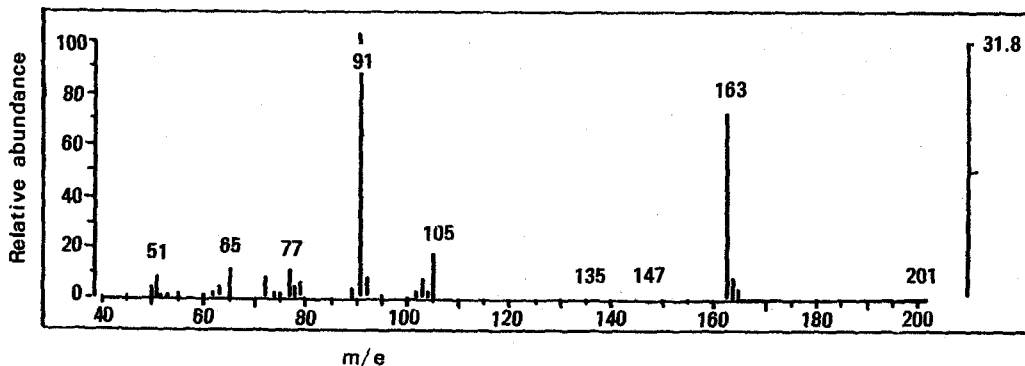
Peak 6. Benzyl isothiocyanate



$\text{M}^+$ ; 149, m/e; 91 =  $(\text{C}_7\text{H}_7)^+$ .



Peak 7. Phenethyl isothiocyanate



$\text{M}^+$ ; 163, m/e; 105 =  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2)^+$ , 91 =  $(\text{C}_7\text{H}_7)^+$ .

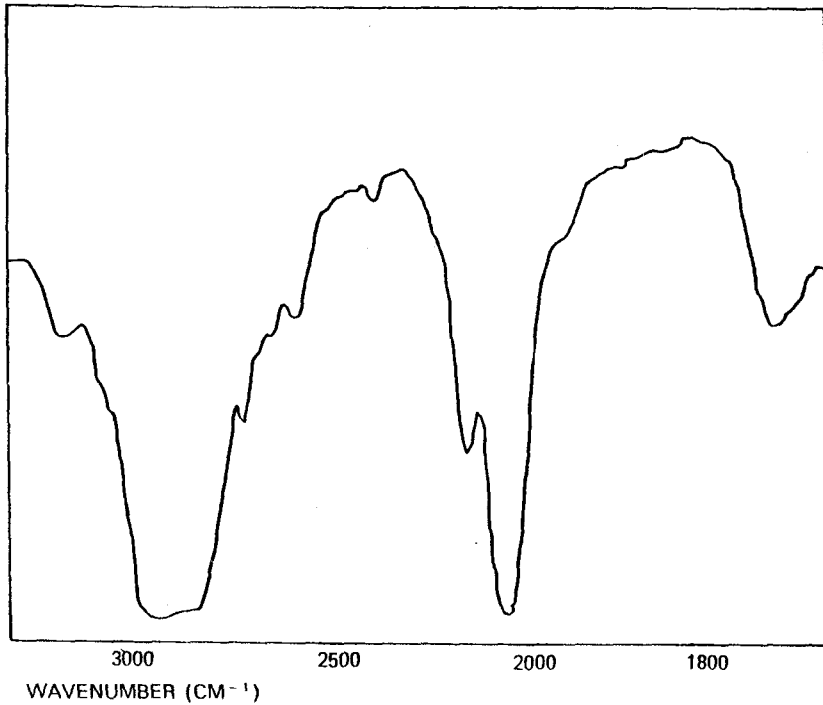


Fig. 4. IR spectrum of volatile oils from horseradish roots.

수증기 증류법과 Soxhlet 추출법에 의해 얻어진 精油와 標準品 allyl isothiocyanate를 IR spectrometer에 의해 분석한 결과는 Fig. 4에 나타난 바와 같이 모두  $2091\text{cm}^{-1}$ 와  $2066\text{cm}^{-1}$ 에서 peaks를 보여 allyl isothiocyanate가 존재함을 확인할 수 있었다. 그러나  $2050\text{cm}^{-1}$ 에서는 peak를 확인할 수 없었으므로 allyl thiocyanate가 존재하지 않는 것 같다. 온도가  $90^\circ\text{C}$  이상일 때 allyl isothiocyanate - thiocyanate 전환이 있다는 보고<sup>4)</sup>와 비교해 볼 때 두가지 精油 획득방법이 모두  $90^\circ\text{C}$  이하의 열을 받았기 때문에 allyl isothiocyanate - thiocyanate 간 열전환이 일어나지 않는다고 생각된다. 그러나 이 점은 후에 더욱 규명되어야 할 것이다.

### 結 論

상기한 시기에 수확한 韓國產 horseradish 뿌리의 휘발성 풍미 성분을 수증기 증류법으로 추출해서 GC와 GC-MS조합에 의하여 분석하였다.

주 매운 맛 성분은 수확시기가 늦어짐에 따라 증가하는 경향을 나타내었다. 매운 맛 성분으로는 또한 allyl thiocyanate, 2-phenethyl, 2-butyl, 4-pentenyl,

benzyl 및 3-methylthiopropyl isothiocyanates가 확인되었다. 풍미발달과 관련시켜 볼 때 韓國產 horseradish 뿌리의 최적수확기는 11월 이후로 간주된다.

IR spectrum을 조사한 바 본 실험에서 allyl isothiocyanate - thiocyanate 상호 熱轉換은 발생하지 않은 것으로 보인다.

機器分析에 도움을 주신 생약연구소의 한병훈 博士님과 박정일 선생님, 그리고 試料 採取에 도움을 주신 한국 SB Spice Center의 김영선 과장님께 감사드립니다.

### REFERENCES

- 1) Eskin, N.A.M.: *Sulfur compounds: Biogenesis*. In N.A.M. Eskin, *Plant Pigments, Flavors and Textures*. Academic Press, New York, p. 45 - 64, 1981.
- 2) Sahasrabudhe, H.R. and Mullin, W.J.: *Dehydration of horseradish roots*. *J. Food Sci.* 45: 1441, 1980.

- 3) Gilbert, J. and Nusten, A.E.: *Volatile constituents of horseradish roots. J. Sci. Food Agric.* 23: 527-539, 1972.
- 4) Kojima, M., Uchida, M. and Akahori, Y.: *Studies on the volatile components of Wasabia japonica, Brassica juncea and Cochlearia armoracia by gas chromatography-mass spectrometry. I. Determination of low mass volatile components. Yakugaku Zasshi* 93: 453-459, 1973.
- 5) 한국약학대학 협의회 약전분과회 : 대한약전해설(제 4 개정판) 문성사. 1: 1088, 1984.
- 6) Kjær, A., Ohnihi, M., Wilson, J.M., and Djerrassi, C.: *Mass spectra of isothiocyanates. Acta Chem. Scand.* 17: 2143-2154, 1963.
- 7) Ina, K., Sano, A., Nobukuni, M., and Kishima, I.: *Volatile components of wasabi (Wasabi japonica) and horseradish (Cochlearia armoracia). Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi.* 28: 365-370, 1981.