

옥수수 수염의 휘발성 성분

곽재진 · 이재곤 · 장희진 · 김옥찬

한국인삼연초연구원 화학부

Volatile Components of Cornsilk (*Zea mays* L.)

Jae-Jin Kwag, Jae-Gon Lee, Hee-Jin Jang and Ok-Chan Kim

Div. of Chemistry, Korea Ginseng & Tobacco Research Institute, Taejon 305-345, Korea

Abstract

Volatile components of Cornsilk (*Zea mays* L.) were isolated by purge and trap headspace method and were analyzed by GC and GC/MSD. A total of 44 components were identified in the cornsilk volatile components including 9 alcohols, 7 aldehydes and ketones, 14 terpenes and terpene alcohols, 3 pyrazines, 5 hydrocarbons and 6 miscellaneous components. The major components were 2-propanol(8.08%), pentanol(1.82%), hexanol(2.86%), hexanal (3.68%), heptanal(7.40%), nonanal(7.93%), decanal(2.04%), α -copaene(2.20%), limonene(1.68%), α -selinene(1.03%), β -selinene(1.03%).

Key words : cornsilk, headspace volatiles.

서 론

옥수수는 열대 미주지역이 원산지인 현재는 북미를 비롯한 전세계에서 재배되는 포이플과의 1년생 초본으로 1~3m 크기로 자라며 그 열매를 주로 식용으로 이용하고 그 외 음료 등에 주로 사용되는 고과당, 식용유 등의 제조 원료, 사료용 및 제빵용으로 널리 이용되고 있다¹⁾. 향료로서의 활용도는 그리 높지 않으나 Flora 등²⁾에 의해 붉은 옥수수 향기성분의 조성 및 특징이 보고된 바 있고 옥수수 해충의 유인제로서 휘발성 성분의 역할에 관한 연구가 Buttery 등³⁾에 의해 보고된 바 있으며 그 외 Karahadian 등⁴⁾에 의해 옥수수빵의 headspace 휘발성 성분, Buttery 등⁵⁾에 여러 옥수수 가공품의 휘발성 성분과 관한 연구 결과가 보고된 바 있으며 옥수수유와 아미노산의 가열처리에 의해 생성되는 휘발성 성분⁶⁻⁸⁾에 관한 연구 등 향기성분이 여러 형태로 확인된 바 있다.

옥수수 수염은 옥수수의 열매 부분을 싸고 있는 실 같은 부분으로 옥수수에서 불리우며 특유의 약리효과가 있어 약용으로 널리 이용되는데 주로 신선하고 건조된 상태의 것이 이뇨제 및 당뇨병 치료제로 사용되

고 있다⁹⁾. 그 외에도 옥수수 수염은 식품 등의 향료 및 식품첨가물로도 활용되고 있는데 FEMA(Flavor and Extract Manufacturers Association)¹⁰⁾, FDA(Food and Drug Administration)¹¹⁾에 의해 GRAS(Generally recognized As Safe) 물질로 등재되어 있으며 주로 음료, 빙과류, 사탕, 제빵 등에 이용되는 것으로 알려져 있다¹²⁾. 또한 미국에서는 담배용 향료로도 사용되고 있는 것으로 보고된 바 있는데¹³⁾ 주로 수용성 추출물 형태를 사용하는 것으로 알려져 있으며 달콤하고 풋내가 강하며 약한 견과류의 향 특성을 갖는 것으로 알려져 있다¹⁴⁾.

옥수수 수염의 내용성분에 관한 연구는 지방 2.5%, 휘발성 정유성분 0.12%, gum 3.8%, resin 1.15%, saponin 3.2%, alkaloid 0.05 %의 조성을 갖는 것으로 보고된 바 있으며¹⁵⁾ 옥수수 수염의 향미와 관련이 있는 휘발성 성분에 관해서는 Flath 등¹⁶⁾, Buttery 등¹⁷⁾에 의해 보고된 바 있는데 아직까지 국내산 옥수수 수염의 내용성분 및 특히 휘발성 성분에 관해서는 체계적으로 연구된 바 없다.

본 연구에서는 국내에서 재배된 옥수수 수염의 휘발성 성분을 실온에서 불활성 기체를 휘발시켜 흡착

제에 흡착시킨 후 추출 및 농축 단계를 거치지 않고 바로 GC에 주입시키는 방법인¹⁸⁻¹⁹⁾ purge 와 trap headspace 방법을 이용하여 분리한 후 GC 및 GC/MSD로 확인하고 조성을 분석하였기에 그 결과를 보고하고자 한다.

재료 및 방법

1. 재 료

본 연구에서 사용한 옥수수 수염은 1998년도에 국내에서 재배된 것을 시중에서 수집하여 향기성분이 휘발되지 않도록 밀봉한 후 저온에서 보관하여 휘발성 성분 분석시료로 하였다.

휘발성 성분을 포집하는 흡착제로는 2,6-diphenyl-*p*-phenylene oxide를 base로 하는 Tenax GC에 graphited carbon이 30% 포함된 미국 Altech제 Tenax GR을 사용하였으며 그 외 시험에 사용한 시약은 특급 시약을 사용하였다.

2. 휘발성 성분의 추출

옥수수 수염 50g을 이 등²⁰⁾이 사용한 headspace 장치와 동일한 것을 사용하여 온도를 50℃로 일정하게 유지시킨 purging column에 넣고 질소기체를 분당 50ml의 유속으로 24시간 동안 불어 넣어 휘발되는 성분을 Tenax GR에 흡착시켜 휘발성 성분 분석시료로 하였다. 이 때 질소 기체의 수분이 시료로 유입되는 것을 방지하기 위해 액체질소 trap을 사용하였고 환류냉각기를 부착하여 Tenax trap에 수분이 흡착되는 것을 방지하였다. 흡착된 휘발성 성분을 탈착시켜 GC/MSD에 주입시키는 장치로는 일본 Japan Analytical Industry사가 제작한 JHS-100A 모델을 사용하였으며 탈착온도는 358℃, 탈착 및 GC에 주입되는 시간은 10초로 하였다.

3. 휘발성 성분의 분석

분리된 휘발성 성분은 미국 Hewlett Packard사 모델 HP5890/5970B GC/MSD를 사용하여 분석하였다. 분석조건은 column은 Innowax(50m×0.2mm i.d) fused silica capillary를 사용하였고 온도는 -30℃에서 3분간 유지한 후 50℃ 까지 분당 10℃로 승온시키고 50℃에서 5분간 유지한 후 220℃까지 2℃/min의 속도로 승온하고 220℃에서 20분간 유지하였다. Injector 및 interface의 온도는 270℃, ionizing voltage는 70eV로 하였고 운반기체로는 helium을 유량 0.8ml/min로 하여 사용하였

다. 각 성분은 GC/MSD에 의해 얻어진 total ion chromatogram에서 각 성분의 mass spectrum을 표준 mass spectrum과 비교하고 표준품과 GC 머무름 시간을 비교하여 확인하였다.

결과 및 고찰

옥수수 수염에서 purge와 trap headspace 장치를 이용하여 분리된 휘발성 성분의 total ion chromatogram을 Fig. 1에 나타내었고 확인된 성분은 Table 1과 같다. Table 1에 나타낸 것처럼 옥수수 수염에서 분리된 휘발성 성분으로부터 표준품과의 mass spectrum 및 GC 머무름 시간의 비교에 의해 44종의 휘발성 성분을 확인하였다. 확인된 성분을 기능기별로 나누어 보면 alcohol 성분들이 9종, aldehyde와 ketone의 carbonyl 화합물이 7종, terpene 관련 화합물이 14종, pyrazine계 화합물이 3종, hydrocarbon 화합물 5종 및 기타 성분이 6종으로 나타났다. Peak의 면적비(%)에 의한 양적인 면을 비교하여 보면 2-propanol(8.08%), pentanol(1.82%), hexanol (2.86%), heptanol(1.26%), nonanol(1.28%) 등의 비점이 낮고 분자량이 작은 alcohol 화합물, alcohol의 산화 생성물인 hexanal (3.68%), heptanal(7.40%), nonanal(7.93%), decanal(2.04%) 등의 aldehyde 화합물, limonene(1.68%), α -copaene(2.20%), β -caryophyllene(1.43%), β -selinene (1.03%), α -selinene(1.03%) 등의 monoterpene 및 sesquiterpene 화합물이 주요 성분으로 확인되었다.

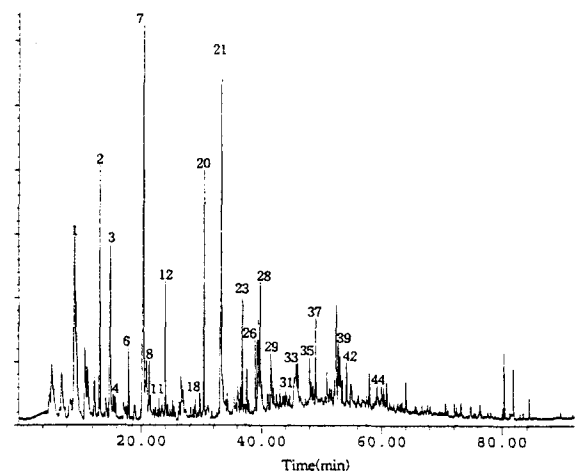


Fig. 1. Total ion chromatogram of volatile components isolated from cornsilk (*Zea mays* L.)

Table 1. Compounds identified from corn silk (*Zea mays* L.) volatiles

Peak ^{a)} No.	Compounds	Peak area (%)
1	2-Propanol	8.08
2	Methyl benzene	3.82
3	Hexanal	3.68
4	β -Pinene	0.42
5	Ethyl benzene	0.24
6	Butanol	1.00
7	Heptanal	7.40
8	Limonene	1.68
9	3-Methyl butanol	1.14
10	4-Methyl pyridine	0.23
11	2-Pentyl furan	0.31
12	Pentanol	1.82
13	Styrene	0.17
14	Methyl pyrazine	0.28
15	Trimethyl benzene	0.33
16	Tridecane	0.58
17	2,5-Dimethyl pyrazine	0.09
18	2,6-Dimethyl pyrazine	0.41
19	6-Methyl-5-hepten-2-one	0.59
20	Hexanol	2.86
21	Nonanal	7.93
22	1-Octen-3-ol	0.30
23	Heptanol	1.26
24	p-Menthone	0.55
25	Furfural	0.19
26	2-Ethyl hexanol	0.93
27	α -Copaene	2.20
28	Decanal	2.04
29	Benzaldehyde	1.29
30	Linalool	0.38
31	5-Methylfurfural	0.18
32	Hexadecane	0.62
33	β -Caryophyllene	1.43
34	Undecanal	0.97
35	l-Menthol	0.72
36	Pulegone	0.35
37	Nonanol	1.28
38	Borneol	0.27
39	β -Selinene	1.03
40	α -Selinene	1.03
41	Citral	0.23
42	Azulene	0.70
43	Cadinene	0.73
44	Ethyl laurate	0.39

^{a)} : Peak numbers refers to Fig. 2

확인된 성분들 중 linoleic acid, linolenic acid 같은 불포화 지방산의 광산화 생성물인²¹⁾ hexanol, hexanal, heptanal 등과 2-propanol, butanol, pe-

ntanol 등의 분자량이 작고 비점이 낮은 alcohol 화합물이 주요 성분으로 확인되었는데 이들은 털 익은 과일, 오이 등에서 발견되는 강한 풋내를 나타내는²²⁻²³⁾ 성분들이며 본 연구에서 분리된 옥수수 수염 향기 성분의 관능적 특성에 가장 크게 영향을 미치는 것으로 생각되는데 Flath 등¹⁶⁾에 의해 감압 증류장치를 이용하여 분리된 휘발성 성분과 Buttery 등¹⁷⁾에 의해 동시추출장치²⁴⁾를 이용하여 분리된 옥수수 수염의 휘발성 성분의 분석 결과에서도 이들 성분이 주요 성분으로 보고된 바 있다. 또한 7.93%의 비교적 높은 조성비로 확인된 nonanal 역시 Buttery 등¹⁷⁾의 연구 결과에서 옥수수 수염의 주요 향기성분으로 확인되었는데 향 특성은 강한 비린내를 나타내며 음료, 빙과류, 제빵 등의 향료 첨가제로서 다양하게 이용되는 성분으로 알려져 있다²³⁾. 반면에 Flath 등¹⁶⁾이 옥수수 수염의 주요 향 특성으로 보고한 earth note를 갖는 성분들 중에서는 1-octen-3-ol 이외에는 확인되지 않았으며 농도 또한 0.30%로 비교적 낮았으나 이 성분은 threshold가 1ppb로 낮아 적은 농도에서도 강한 향 특성을 나타내며 mushroom alcohol로도 불리우는 버섯의 주요 향기성분으로 알려져 있다¹⁴⁾. 생성경로는 Tressel 등²⁵⁾이 linoleic acid가 lipoxigenase의 작용에 의해 9- 또는 13-hydroperoxide로 된 다음 다시 α -ketol이나 γ -ketol을 경유하여 분해되는 것으로 보고한 바 있다.

식물체의 향기성분을 구성하는 가장 일반적인 성분인 terpene 화합물은 모두 14종이 확인되었는데 이중 limonene, citral, linalool과 같은 monoterpene 화합물은 sweet, fruity, floral 향 특성을 나타내며 β -pinene과 β -caryophyllene, α - 및 β -selinene, cadinene의 sesquiterpene 화합물들은 woody, spicy 향 특성을 가지며 그 외 p-menthone, l-menthol, borneol 등은 camphorous한 향 특성을 나타내는 것으로 알려져 있다.²²⁻²³⁾ 또한 당과 아미노산의 Maillard 반응에 의해 생성되는 것으로 알려진²⁶⁾ methyl pyrazine, 2,5-dimethyl pyrazine, 2,6-dimethyl pyrazine의 pyrazine 화합물이 3종 확인되었는데 이들 pyrazine 화합물 역시 threshold가 낮아 적은 농도에서도 강한 향 특성을 나타내며 구수하고 견과류 등의 향 특성을 발현하는 것으로 알려져 있다²⁷⁾. 당 화합물들의 분해 생성물²⁸⁾ 또한 furfural, 5-methylfurfural의 2종이 확인되었는데 이들 성분은 sweet, caramel 향 특성을 나타내는 것으로 알려져 있다²⁸⁾.

탄화수소 화합물의 경우 Flath 등¹⁶⁾의 연구결과에

서는 모두 7종이 확인되었는데 본 연구에서는 methyl benzene, ethyl benzene, trimethyl benzene의 3종의 방향족 탄화수소 화합물과 tridecane, hexadecane의 2종의 쇠상 탄화수소 화합물이 확인되었으며 이 중 trimethyl benzene은 조합향료 조제시 용매 등의 냄새를 완화시키기 위해 사용되기도 하나 사용량은 아주 낮은 것으로 알려져 있으며²⁾ 그 외 tridecane, hexadecane 등은 약한 비린내를 가지나 옥수수 수염의 향 특성에는 크게 영향을 미치지 않을 것으로 생각된다.

요 약

옥수수 수염에서 purge와 trap headspace 장치를 이용하여 분리된 휘발성 성분으로부터 표준품과의 mass spectrum 및 GC 머무름 시간의 비교에 의해 44종의 휘발성 성분을 확인하였다. 확인된 성분을 기능기별로 나누어 보면 alcohol 성분들이 9종, aldehyde와 ketone의 carbonyl 화합물이 7종, terpene 관련 화합물이 14종, pyrazine계 화합물이 3종, hydrocarbon 화합물 5종 및 기타 성분이 6종으로 나타났다. Peak의 면적비(%)에 의한 양적인 면을 비교하여 2-propanol(8.08%), pentanol(1.82%), hexanol (2.86%), heptanol(1.26%), nonanol(1.28%) 등의 비점이 낮고 분자량이 작은 alcohol 화합물, alcohol의 산화 생성물인 hexanal (3.68%), heptanal(7.40%), nonanal(7.93%), decanal(2.04%) 등의 aldehyde 화합물, limonene(1.68%), α -copaene(2.20%), β -caryophyllene(1.43%), β -selinene (1.03%), α -selinene(1.03%) 등의 terpene 관련 화합물과 methyl pyrazine(0.28%), 2,5-dimethyl pyrazine(0.09%), 2,6-dimethyl pyrazine(0.41%) 등의 pyrazine 화합물 등이 주요 향기성분으로 확인되었다.

참고문헌

- 정보섭, 신민교 : 도해 향약(생약) 대사전(식물편), 영림사, p.233~235(1990).
- Flora, L.F. and Wiley, R.C. : Sweet corn aroma, chemical components and relative importance in the overall flavor response, *J. Food Sci.*, **39**, 770~773(1974).
- Buttery, R.G., Ling, L.C. and Chan, B.G. : Volatiles of corn kernels and husks: Possible corn ear worm attractants, *J. Agric. Food Chem.*, **26**, 866~869(1978).
- Karahadian, C. and Johnson, K.A. : Analysis of headspace volatiles and sensory characteristics of fresh corn tortillas made from fresh masa dough and spray-dried masa flour, *J. Agric. Food Chem.*, **41**, 791~799(1993).
- Buttery, R.G., Stern, D.J. and Ling L.C. : Studies on flavor volatiles of some sweet corn products, *J. Agric. Food Chem.*, **42**, 791~795(1994).
- Macku, C. and Shibamoto, T. : Headspace volatile compounds formed from heated corn oil and corn oil with glycine, *J. Agric. Food Chem.*, **39**, 1265~1269(1991).
- Macku, C. and Shibamoto, T. : Volatile sulfur-containing compounds generated from the thermal interaction of corn oil and cysteine, *J. Agric. Food Chem.*, **39**, 1987~1989(1991).
- Macku, C. and Shibamoto, T. : Volatile antioxidants produced from heated corn oil/glycine model system, *J. Agric. Food Chem.*, **39**, 1990~1993(1991).
- Lust, J. : The herb book, Bantam Books, Inc., p. 238~239(1974)
- Allured's. : Allured's flavor and fragrance materials-1999, Allured Publishing Corp., IL., p.91(1999).
- U.S. FDA Center for Food Safety and Applied Nutrition. : EAFUS: A Food Additive Database, FDA CFSAN., USA., Doc. Num. 2982(1999).
- Furia, T.E. and Bellanca, N. : Fenaloli's Handbook of Flavor ingredients, 2nd ed., CRC Press, Inc., Cleveland, Vol. 1, p.335(1975).
- TR Staff : Safe: Cig. flavorings not a risk, says independent panel, *Tobacco Reporter.*, July, 32~39(1994).
- Leffingwell, J.C. : Flavor-Base: GRAS Natural flavoring materials report, Leffingwell & Associates, USA, FEMA No. 2335(1997).
- Foster, S. and Leung, A.Y. : Encyclopedia of common natural ingredients, 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., N.Y., p.195~196(1996).
- Flath, R.A., Forrey, R.R., John, J.O. and Chan, B.G. : Volatile components of Corn silk(*Zea mays* L.): Possible *Heliothis zea*(Boddie) attractant, *J. Agric. Food Chem.*, **26**, 1290~1293(1978).
- Buttery, R.G., Ling L.C. and Teranishi, R. : Volatile of Corn tassels: Possible Corn ear worm attractants, *J. Agric. Food Chem.*, **28**, 771~774(1980).
- Werkhoff, P. and Bretschneider, W. : Dynamic headspace gas chromatography: Concentration of volatile components after thermal desorption by intermediate cryofocusing in a cold trap, *J. Chromatogr.*, **405**, 87~98(1987).
- Nunez, A.J. and Maarse, H. : Headspace methods for volatile components of grapefruit, *J. Chromatographia.*, **21**, 44~48(1986).

20. 이재곤, 권영주, 장희진, 박재진, 김옥찬, 최영현 : Purge와 Trap Headspace Sampler를 이용한 녹차의 휘발성 성분, *한국식품영양학회지*, 10, 25~30(1997).
21. Kim, Y.H., Kwag, J.J., Kwon, Y.J. and Yang, K. K. : Influence of isolation method on the composition of apricot (*Prunus armeniaca* var. *ansu* Max.) flavor, *J. Food Sci. Technol.*, 22, 543~548(1990).
22. Arctander, S. : Perfume and flavor chemicals, The Author, Montclair, (1969).
23. Furia, T.E. and Bellanca, N. : Fenaloli's Handbook of Flavor ingredients, 2nd ed., CRC Press, Inc., Cleveland, Vol. 2, (1975).
24. Nicherson, G.B. and Likens, S.T. : Gas chromatographic evidence for the occurrence of hop oil components in beer, *J. Chromatogr.*, 21, 1~5(1966).
25. Tressl, R., Bahri, D. and Enzel, K.H. : Lipid oxidation in fruits and vegetables, *ACS Symp. Ser.*, 170, 213(1984).
26. Koehler, P.E., Mason, M.E. and Newell, J.A. : Formation of pyrazine compounds in sugar-amino acid model system, *J. Agric. Food Chem.*, 17, 393~396(1969).
27. Shibamoto, T. : Odor threshold of some pyrazines, *J. Food Sci.*, 51, 1098~1099(1986).
28. Schlotbaur, W.S., Arrendale, R.F. and Chortyk, O.T. : The rapid pyrolytic characterization of tobacco leaf carbohydrate material, *Beitr. Tabakforsch. Int.*, 13, 74~80(1985).
29. Fagerson, I.S. : Thermal degradation of carbohydrate-A review, *J. Agric. Food Chem.*, 17, 747~750(1969).

(1999년 8월 23일 접수)