

두메부추의 휘발성 향기성분 분석

이미순 · 정미숙*

덕성여자대학교 식품영양학과 · 덕성여자대학교 교양학부

Analysis of Volatile Flavor Components from *Allium senescens*

Mie-Soon Lee, Mi-Sook Chung*

Department of Food and Nutrition, Duksung Women's University

*Department of General Education, Duksung Women's University

Abstracts

To investigate the usefulness of *Allium senescens* as a aromatic edible plant, volatile flavor components and flavor pattern were analyzed. Essential oils of fresh and freeze dried *Allium senescens* were extracted by SDE(simultaneous steam distillation and extraction) method using diethyl ether as solvent. And their volatile flavor components were analyzed by gas chromatography(GC) and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). A total of 46 components, including 11 hydrocarbons, 9 aldehydes, 4 alcohols, 2 esters, 7 acids, 4 ketones and 9 sulfur containing compounds were identified in fresh *Allium senescens*. In freeze dried *Allium senescens*, 8 hydrocarbons, 5 aldehydes, 3 alcohols, 5 esters, 2 acids, 3 ketones and 4 sulfur containing compounds were identified. Volatile flavor patterns of Chinese chive and *Allium senescens* were compared using electronic nose. The score of first principal component was significantly different in *Allium senescens* and Chinese chive.

Key words : *Allium senescens*, volatile flavor components, aromatic edible plant, electronic nose

I. 서 론

백합과의 다년생 초본식물인 두메부추(*Allium senescens* L.)는 인경과 함께 전초를 식용하며^{1,2)}, 한방과 민간에서는 인경을 해독 등의 약재로 사용한다³⁾. 백합과 식물인 부추는 현재 우리 식생활에서 중요한 식품재료로 사용되고 있으나, 두메부추는 드물게 식용되어 희귀식물로 분류되고 있는 실정이다⁴⁾. 국내·외에서 자생식물의 이용기술개발을 위한 연구가 관심의 대상이 되고 있는 시점에서 약리작용을 지닌 방향성 식용식물인 두메부추를 고부가가치 식품소재로 개발하는 연구는 매우 필요하다.

전자코(electronic nose)는 인간의 후각 인지체계를 모방한 패턴 인식 소프트웨어를 이용하여 냄새를 감별하는 장치로 신속하고 편리하며 GC와 같이 향기성분 하나 하나를 분리하여 향을 분석하는 것이 아니라,

인간이 감지하는 것처럼 식품 전체의 향을 감지하는 특성을 가지고 있다. ANN(artificial neural network)을 통하여 향기성분을 정량, 정성분석 및 비교 분석할 수 있는 전자코 시스템은 각종 식품의 향기성분 분석, 과실 등의 신선도 및 등급 결정, 식품의 품질관리 뿐만 아니라 식품의 원산지 확인 등의 여러 분야에 활용이 가능하다. 최근 방향성 식용식물인 누룩치⁵⁾와 섬쑥부쟁이⁶⁾의 휘발성 향기성분 분석에 전자코시스템이 적용된 바가 있으며, 붉은 고추에 irradiation 적용 여부의 확인⁷⁾, 우유의 신선도 예측⁸⁾, 된장의 숙성정도 예측⁹⁾ 및 인삼의 산지 판별¹⁰⁾에도 전자코가 적용되고 있다.

부추의 휘발성 향기성분에 대한 연구는 박 등¹¹⁾이 총 65성분을 확인하여 보고하였으나, 두메부추의 향기성분은 연구된 바가 없다. 본 실험에서는 두메부추를 방향성 식용식물로서의 이용성을 높이기 위한 기초 연구로 GC, GC/MS 및 전자코를 이용하여 휘발성 향기성분을 분석하고자 한다. 신선 및 동결 건조된 두메부추 잎의 휘발성 향기성분을 GC 및 GC-MS로 분석하고, 전자코를 사용하여 두메부추와 부추의 향기성분의 패턴을 비교하였다.

Corresponding author: Mie-Soon Lee, Duksung Women's University, 419, Ssangmoon-dong, Dobong-ku, Seoul, 132-714, Korea
Tel: 02-901-8373
Fax: 02-901-8372
E-mail: mslee@center.duksung.ac.kr

II. 재료 및 방법

1. 재료

휘발성 향기성분 분석을 위한 두메부추는 경기도 광릉 국립수목원에서 2000년 5월에 채취하였다. 두메부추와 부추의 향기성분의 차이와 건조에 따른 향기 성분 변화를 확인하기 위하여 신선 및 동결 건조된 시료를 전자코로 분석하였는데 두메부추가 비료를 사용하지 않고 재배된 점을 고려하여 전자코 분석에 사용한 일반부추는 무농약 재배한 것을 구입하였다. 시료의 건조는 두메부추의 잎이 두꺼워 자연건조가 어려우므로 동결건조기로 동결건조하였다.

2. 휘발성 정유성분 추출 및 분석

신선한 두메부추 잎 100g 또는 동결 건조된 시료는 30g과 internal standard(dodecanol) 2 μ l을 종류 플라스크에 넣고, 정제수(대한정제수) 약 1l를 혼합하여 연속증류추출(simultaneous steam distillation and extraction, SDE) 장치로 2시간동안 수증기 증류하였다. 효과적인 증류를 위하여 refrigerated circulated bath를 통하여 0~1°C의 냉각수를 공급하였다. Diethyl ether에 포집된 정유성분에 anhydrous Na₂SO₄를 넣고 탈수시킨 후 여과하였으며, 여과액에 함유된 ether는 회전 농축기 및 질소 가스로 제거시켜 기기분석에 사용할 정유성분을 얻었다. 정유의 GC 및 GC/MS 분석조건은 Table 1과 같다. 정유성분 0.2 μ l를 GC에 주입하여 gas chromatogram을 얻었으며 각 peak를 확인하기 위하여

GC/MS로 분석하였다. Wiley/NBS library¹²⁾와 기타 mass spectral data books에 나타난 mass spectrum¹³⁾을 비교하여 각 peak를 확인하였다. 두메부추의 각 향기 성분의 함량을 계산하기 위하여 다음 식에 의해 내부 표준물질(internal standard)과 각 성분의 면적비에 의하여 계산하였다.

$$\text{ppm} = \frac{\text{Area of each component} \times \text{Amount of internal standard}}{\text{Area of internal standard} \times \text{Amount of sample}/10^6}$$

3. 전자코의 휘발성 성분 분석

본 실험에 사용된 전자코는 (주)한빛 인스트루먼트에서 제조하였으며 TGS825, TGS824, TGS880, TGS822, TGS800 및 TGS813의 6개 metal oxide sensor를 사용하였다. 센서의 이물질 제거 시 전압은 6V, 정상상태의 동작 전압은 5V, 데이터 수집시간은 0.1초, 신선한 공기에 의한 충진 시간은 10초, 센서의 안정화를 위한 시간은 600초, 신선한 공기에 센서를 노출시켰을 때의 분석시간은 10초, 센서가 시료 향과 반응시의 분석시간은 50초로 하여 전자코로 분석하였다. 전자코의 추출조건은 시료 5g, 향추출 온도 50°C, 향추출 시간 5분으로 하였다. 시료 측정 후 투브에 잔류하는 향의 제거를 위해 air pump를 사용하였으며 잔류하는 향의 확인은 전자코로 측정하여 저항값이 ($R_{\text{gas}}/R_{\text{air}}$) 0.99이상 될 때까지 세척하였다. 모든 실험은 5회 반복 실험하였다.

4. 전자코의 주성분 분석

Multivariate Statistical Analysis Program(MVSAP, version 3.1)을 이용하여 주성분 분석을 하였다. 전자코에 내장된 센서 6개에 감지된 휘발성 성분의 감응도($R_{\text{gas}}/R_{\text{air}}$)값을 입력한 후 MVSAP를 이용하여 기여율(proportion), 제1주성분 값, 제2주성분 값을 구하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 휘발성 정유성분의 분석

신선 및 동결 건조된 두메부추 잎을 연속수증기증류추출 장치로 증류하여 얻어진 정유성분을 GC 및 GC-MS로 분석하여 Table 2 및 3과 같은 결과를 얻었다. 신선한 두메부추 잎에서 11종의 hydrocarbons 0.136ppm, 9종의 aldehydes 0.278ppm, 4종의 alcohols 0.025ppm, 2종의 esters 2.328ppm, 7종의 acids 0.545ppm, 4종의 ketones 0.037ppm 및 9종의 sulfur containing compounds 0.117ppm을 확인하였다(Table 4).

Table 1. Conditions of GC and GC/MS for volatile flavor components

GC condition	
GC : HP 5890 Series II	
Column : INNOWAX(60m×0.32mm×0.5 μ m)	
Split vent : 180ml/min	
2 °C/min	4 °C/min
Oven temp : 85°C	→ 196°C → 240°C
Injector temp : 260°C	
Detector temp : 280°C	
Carrier gas : He(Flow rate : 3ml/min)	
GC/MS Condition	
GC/MS : HP 5973 GC-MSD	
Column : INNOWAX(60m×0.32mm×0.5 μ m)	
Injector temp : 250°C	
Interface temp : 250°C	
Ionization voltage : 70eV	
Carrier gas : He(Flow rate : 0.8ml/min)	

Table 2. Volatile flavor components from fresh *Allium senescens* by SDE

Peak No.	Functional group	Component	t _r (min) ¹⁾	ppm
1	Aldehydes	2-butenal	7.03	0.001
2		2-pentenal	9.78	0.002
3		2-methyl-2-pentenal	9.95	0.018
4		nonylaldehyde	17.96	0.010
5		n-decanal	22.08	0.003
6		E,E,2,4,-dodecadienal	34.14	0.006
7		2,4-dinethyl benzaldehyde	34.58	0.010
8		hexadecanal	37.50	0.142
9		tetradecanal	42.90	0.086
10	Hydrocarbons	limonene	11.10	0.003
11		1-tridecene	15.52	0.003
12		n-tetradecone	17.47	0.006
13		1-tetradecene	19.40	0.006
14		pentadecane	21.39	0.022
15		α-terpinolene	23.57	0.003
16		hexadecane	25.35	0.005
17		octadecane	32.93	0.069
18		cyclododecene	43.55	0.006
19		1-octadecene	48.01	0.004
20		n-eicosane	50.92	0.009
21	Alcohols	ethanol	5.05	0.007
22		1-octanol	24.20	0.006
I.S. ²⁾		dodecanol	38.63	1.000
23		α-eudesmol	45.14	0.008
24		methyl carbitol	49.92	0.004
25	Acids	acetic acid	4.69	0.017
26		propionic acid	34.70	0.060
27		hexadecanoic acid	44.59	0.005
28		lauric acid	50.74	0.010
29		tetradecanoic acid	58.39	0.007
30		pentadecanoic acid	63.86	0.009
31		hexanedioic acid	65.76	0.437
32	Ketones	2-tridecanone	33.82	0.012
33		β-damascone	34.45	0.002
34		β-ionone	38.28	0.004
35		2-pentadecanone	40.13	0.019
36	Esters	lauryl acetate	36.25	0.003
37		bis phthalate	99.76	2.325
38	Sulfur	methyl prophyldisulfide	12.35	0.004
39	containing	thiophene	13.09	0.006
40	compounds	2,5-dimethyl thiophene	13.10	0.006
41		1,2,4-trithiolane	33.32	0.052
42		3,4-dimethyl-1,2,4-trithiolane	34.04	0.032
43		thiocyclobutan-2-ol	16.96	0.003
44		5-methoxythiazole	40.84	0.004
45		2-butylbenzothiazole	59.85	0.006
46		4-methoxy-3-methyl-thioquinoline	55.31	0.004

¹⁾t_r : Retention time²⁾I.S. : Internal standard**Table 3. Volatile flavor components from freeze dried *Allium senescens* by SDE**

Peak No.	Functional group	Component	t _r (min) ¹⁾	ppm
1	Aldehydes	acetaldehyde	3.68	0.048
2		propanal	4.06	0.186
3		2-methyl-2-pentenal	9.98	0.187
4		nonyl aldehyde	17.98	0.063
5		trans-2,4-decadienal	34.16	0.014
6	Hydrocarbons	ethane	3.47	1.116
7		1-tridecene	15.54	0.010
8		2-methyl-6-oxo-2,4-heptadiene	16.27	0.033
9		tetradecane	17.48	0.012
10		1-methoxy-4(1-2-propenyl)-benzene	34.85	0.008
11		2-cyclopene	36.28	0.021
12		7-tert-butyl-4-methyl-5-nitrobenzene	37.16	0.023
13		benzene	40.64	0.134
14	Alcohols	ethanol	5.07	0.016
15		linalool	23.60	0.046
I.S. ²⁾		dodecanol	38.54	1.000
16		eugenol	43.88	0.032
17	Acids	acetic acid	20.00	0.038
18		propionic acid	23.42	0.031
19	Ketones	methyl nonyl ketone	25.95	0.012
20		2-tridecanone	33.83	0.137
21		β-ionone	38.27	0.014
22	Esters	ethyl formate	4.24	0.207
23		cis-3-hexenyl valerate	21.52	0.016
24		isobutyl salicylate	37.81	0.014
25		cis-3-hexenyl benzoate	40.05	0.058
26		diphtalate	99.03	0.425
27	Sulfur	2,3-bis(dimethylamino)1,4,2,3-dithil-diborinane	33.44	0.010
28	containing	3-thiophene carboxylic acid trimethyl silly ester	17.65	0.012
29	compounds	d-propyl trisulfide	29.22	0.009
30		N,N-dimethylmethane-sulfonamide	39.76	0.008

¹⁾t_r : Retention time²⁾I.S. : Internal standard

Table 4. Relative concentration by functional groups in *Allium senescens*

Functional group	Fresh		Freeze dried	
	Counts of peak	Relative concentration (ppm)	Counts of peak	Relative concentration (ppm)
Aldehydes	9	0.278	5	0.498
Hydrocarbons	11	0.136	8	1.357
Alcohols	4	0.025	3	0.094
Acids	7	0.545	2	0.069
Ketones	4	0.037	3	0.163
Esters	2	2.328	5	0.720
S-containing compounds	9	0.117	4	0.039
Total	46	3.466	30	2.940

신선한 두메부추 잎의 정유에는 esters가 가장 많이 함유된 성분으로 나타났다. 일반적으로 정유성분에는 isoprene이 2개 이상 결합되어 만들어진 terpenoids가 풍부하게 함유되어 있어서 식물체의 휘발성 향기성분은 주로 monoterpenes ($C_{10}H_{16}$)과 sesquiterpenes ($C_{15}H_{24}$)에 의하는데¹⁴⁾, 두메부추 잎에서는 monoterpane hydrocarbons인 limonene, terpinolene과 sesquiterpene alcohol인 α -eudesmol만이 확인되었다. Limonene은 신선한 오렌지 및 citrus 계통 과실의 주요 향기성분이며 terpinolene은 sweet, pine-like 향을 내고 α -eudesmol은 sweet, cool한 맛을 내는 물질¹⁵⁾로 알려져 있다. *Allium*속 식물의 향기는 함황화합물에 의하여 species에 따라서 allyl, methyl, propyl 및 1-propenyl group이 결합된 sulfoxides가 다르게 함유되어 있다^{16,17)}. 신선한 두메부추에서는 methyl propyldisulfide, thiophene, 2,5-dimethyl thiophene, 1,2,4-trithiolane, 3,4-dimethyl-1,2,4-trithiolane, thiocyclobutan-2-ol, 5-methoxythiazole, 2-butylbenzothiazole 및 4-methoxy-3-methylthioquinoline와 같은 함황화합물이 확인되었다. 이 가운데 2,5-dimethyl thiophene는 blanched shallot에서도 확인된 성분으로 nonvolatile flavor precursor의 열분해로 생성된 물질로 추정하고 있다¹⁷⁾.

동결 건조한 두메부추 잎에서는 8종의 hydrocarbons 1.357ppm, 5종의 aldehydes 0.498ppm, 3종의 alcohols 0.094ppm, 5종의 esters 0.720ppm, 2종의 acids 0.069 ppm, 3종의 ketones 0.163ppm 및 4종의 sulfur containing compounds 0.039ppm을 포함하여 총 30종의 향기성분이 확인되었다(Table 4). 동결 건조한 두메부추 잎의 정유에 가장 많이 함유된 성분은 hydrocarbons으로 나타났다. Terpene으로는 monoterpane alcohols인

linalool이 확인되었는데 linalool은 rosy, sweet 내용에 기여하는 성분이다¹⁵⁾. Alcohols에서 확인된 eugenol은 sweet, deep-floral 향을 내며, yuzu(*Citrus junos* Sieb. ex Tanaka)껍질에서 확인된 성분으로 yuzu-like 향을 내는 물질이라고 알려져 있다¹⁸⁾. 함황화합물로는 2,3-bis(dimethylamino)1,4,2,3-dithil-diborinane, 3-thiophene carboxylic acid trimethyl silylester, d-propyl trisulfide 및 N,N-dimethylmethanesulfonamide의 4종이 확인되었다. 박 등¹¹⁾은 부추의 휘발성 향기성분을 SDE로 추출한 후 분석한 결과, 함황화합물이 28종 확인되었으며, 관능기별로 확인된 총 peak area는 함황화합물이 휘발성 향기성분의 73.78%를 차지한다고 보고하였다. 식물의 향기 성분은 품종, 재배방법 및 재배지 뿐만 아니라 향기성분의 추출방법에 따라서 큰 차이가 있으나 두메부추가 *Allium*속의 식물이므로 함황화합물이 많을 것으로 예상된다. 그러나 관능기별로 확인된 함황화합물의 상대적 농도가 신선한 시료의 경우 3.38%, 동결 건조된 시료에서는 1.33%를 차지하였다. 이와 같이 함황화합물의 수가 적고 상대적 농도가 낮은 이유로는 첫째, GC chromatogram에 나타난 peaks 가운데 미확인된 peaks가 있었으며 둘째, 부추와는 달리 두메부추에서 확인된 소량의 함황화합물들이 character impact compound로 작용하여 두메부추의 고유한 휘발성 향기성분에 기여할 가능성 등을 들 수 있다. 따라서 두메부추의 휘발성 향기성분을 더 자세하게 규명하기 위한 추후 연구가 수행되어야 하겠다.

2. 전자코에 의한 향기성분 패턴

사람이 감지하는 것처럼 식품 전체의 향을 감지하는 특성을 가지고 있는 전자코를 이용하여¹⁹⁾ 두메부추와 부추의 향기성분의 패턴을 비교하기 위하여 6가지 metal oxide sensor를 부착한 전자코로 두메부추와 부추의 향기 패턴의 차이와 진조에 따른 향기 패턴 변화를 분석하였다. Fig. 1에 제시된 바와 같이 제1주성분 값의 기여율이 0.987을 나타내어 제1주성분이 두메부추와 부추를 총괄하는 정보로 사용될 수 있음을 알 수 있다. 신선한 두메부추는 제1주성분값이 0.5부근에 집중된 분포를 보이고, 신선한 부추는 -0.5부근에 분포되어 있어 신선한 두메부추와 신선한 부추의 휘발성 향기성분 패턴이 다름을 알 수 있었다. 동결 건조된 시료의 경우, 두메부추는 제1주성분 값 0을 중심으로 -쪽에 분포되어 있고, 부추는 +부근에 분포되어 있어 전자코로 동결 건조된 시료의 휘발성 향기성분 패턴도 구분할 수 있었다. 따라서 두메부추와 부추의 휘발성 향기성분이 다르며, 동결 건조된 두 가지

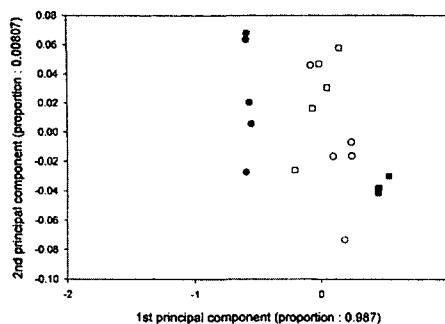


Fig. 1. Principal component analysis of sensitivity by electronic nose in *Allium senescens* and Chinese chive (●; fresh Chinese chive, ○; freeze dried Chinese chive, ■; fresh *Allium senescens*, □; freeze dried *Allium senescens*)

시료의 향기 성분도 차이가 있음을 확인하였다.

IV. 요약

신선 및 동결 건조된 두메부추 잎을 연속수증기 증류추출 장치로 증류하여 얻어진 정유성분을 GC 및 GC-MS로 분석하여 신선한 시료에서 11종의 hydrocarbons 0.136ppm, 9종의 aldehydes 0.278ppm, 4종의 alcohols 0.025ppm, 2종의 esters 2.328ppm, 7종의 acids 0.545ppm, 4종의 ketones 0.037ppm 및 9종의 sulfur containing compounds 0.117ppm의 총 46종의 성분을 확인하였다. 동결 건조한 두메부추 잎에서는 8종의 hydrocarbons 1.357ppm, 5종의 aldehydes 0.498ppm, 3종의 alcohols 0.094ppm, 5종의 esters 0.720ppm, 2종의 acids 0.069ppm, 3종의 ketones 0.163ppm 및 4종의 sulfur containing compounds 0.039ppm을 포함하여 총 30종의 향기성분이 확인되었다.

전자코의 분석 결과, 제1주성분 값의 기여율이 0.987을 나타내어 제1주성분이 두메부추와 부추를 총괄하는 정보로 사용될 수 있음을 알 수 있다. 신선한 두메부추는 제1주성분 값이 0.5부근에 집중된 분포를 보이고, 신선한 부추는 -0.5부근에 분포되어 있어 신선한 두메부추와 신선한 부추의 휘발성 향기성분 패턴이 다름을 알 수 있었다. 또한 동결 건조된 시료의 경우, 두메부추는 제1주성분 값 0을 중심으로 -쪽에 분포되어 있고, 부추는 +부근에 분포되어 있어 동결 건조된 시료의 휘발성 향기성분 패턴도 차이가 있었다.

감사의 글

본 연구는 1999년도 덕성여자대학교 자연과학연구

소 연구비 지원에 의하여 수행된 것이며 이에 감사를 드립니다.

참고문헌

1. 김태정 : 한국의 자원식물V. 서울대학교 출판부, 150, 1998
2. 이창복 : 대한식물도감. 항문사, 659, 1980
3. 임용규, 박석근, 류종원, 사동민, 이미순, 임규옥 : 자원식물학. 도서출판 서일, 290, 1996
4. 국립수목원 : 회귀 및 멸종 위기 식물 도감. 산림청 국립수목원, 37, 1997
5. 정미숙, 이미순 : 누룩치의 휘발성 향미성분 분석. 한국조리과학회지, 14(5):541, 1998
6. 이미순, 정미숙 : 섬쑥부쟁이의 휘발성 향미성분 분석. 한국조리과학회지, 14(5):547, 1998
7. Kim, J.H. and Noh, B.S. : Detection of irradiation treatment for red pepper by an electronic nose using conducting polymer sensors. *Food Sci. Biotechnol.*, 8(3):207, 1999
8. 양영민, 노봉수, 홍형기 : 휴대용 전자코를 이용한 우유의 신선도 예측. 산업식품공학, 3(1):45, 1999
9. 노봉수, 양영민, 이택수, 홍형기, 권철한, 성영권 : 휴대용 전자코에 의한 된장의 속성정도 예측. 한국식품과학회지, 30(2):356, 1998
10. 노봉수, 고재원, 김상용 : 인삼의 산지판별을 위한 전자코의 conducting polymer 센서와 metal oxide 센서의 이용. 서울여자대학교 자연과학연구논문집, 9: 1997
11. 박은령, 조정옥, 김선민, 이명렬, 김경수 : 부추(*Allium tuberosum* Rottler)의 휘발성 향기성분. 한국식품영양과학회지, 27(4):563, 1998
12. Wiley, J. and Sons : The Wiley/NBS Registry of mass spectral data. A Wiley Interscience Pub., 1988
13. Robert, P.A. : Identification of essential oil components by gas chromatography/mass spectroscopy. Allured publishing corporation, USA, 1995
14. Ikan, R. : Natural products-A laboratory guide. Academic press, Inc., 1991
15. Arctander, S. : Perfume and flavor chemicals. Montclair, N.J., USA, 1969
16. Hisara, K. and Takemasa, M. : Spice Science and Technology. Marcel Dekker, Inc., 10, 1998
17. Risch, S.J. and Ho, C.T. : Spices, flavor chemistry and antioxidant properties. American chemical society, 53, 1997
18. Song, H.S. : Studies on aroma and functional properties of citrus essential oils. Ehime Univ., Japan, Thesis for degree of Doctor, 2000
19. Ashimia, T. : Aroma discrimination by pattern recognition analysis of responses from semiconductor gas sensor array. *J of agricultural and food chemistry* 39(4):752, 1991

(2001년 1월 8일 접수)