

SPME법에 의한 죽초 및 목초액 중의 휘발성 성분 분석*1

문성필*2† · 구창섭*3

Analysis of Volatile Compounds in Bamboo and Wood Crude Vinegars by the Solid-Phase Microextraction(SPME) Method*1

Sung-Phil Mun*2 · Chang-Sub Ku*2

요 약

졸참나무 (*Quercus serrata*), 맹종죽 (*Phyllostachys pubescens*) 및 소나무 (*Pinus densiflora*)로부터 제조한 미정제 초액의 휘발성 성분을 고상(固相) 미량추출(solid phase microextraction: SPME)법을 이용하여 분석하였다. 이들 초액 중의 휘발성화합물 분석을 위하여 극성 (CBP 20) 및 무극성 (CBP 1) 칼람을 사용하였으며, 이로부터 총 264개의 피크를 검출하였다. 이들 성분들 중 주요 화합물은 2-butanone, acetic acid, guaiacol, phenol, 4-ethyl guaiacol, cresol류, 4-ethyl phenol, 그리고 syringol이었다. 무극성 칼람을 사용함에 의하여 7개의 성분, 즉, 1-hydroxy-2-butanone, ethisolid, furfuryl acetate, 1-(2-furanyl)-1-propane, 1,2-dimethoxybenzene, 1,2-dimethoxybenzyl alcohol, phenyl acetate를 새로이 동정할 수 있었다. 이 성분들 중 페놀류가 주성분이었으며, 휘발성 성분의 49~65%를 차지하였다. 죽초액의 경우 페놀류의 비율은 다른 두 목초액보다 낮았다. 그러나 중성화합물류 및 유기산류는 소나무 및 졸참나무로부터 제조한 목초액보다 그 비율이 더 높았다. 따라서 이들 죽초액과 목초액 간의 혼취의 차이는 목초액의 서로 다른 휘발성분의 함유량의 차이에 기인한다고 생각된다.

ABSTRACT

Volatile compounds in three different kinds of crude vinegars obtained from oak (*Quercus serrata*), bamboo (*Phyllostachys pubescens*) and pine (*Pinus densiflora*) species were analyzed by the solid-

* 1 접수 2002년 4월 22일, 채택 2002년 5월 22일

본 논문은 한국목재공학회, 2001년 춘계학술발표회에 발표한 것임.

* 2 전북대학교 농업과학 기술연구소 (농과대학 산림과학부), The Institute of Agricultural Science & Technology Center (Division of Forest Science, College of Agriculture), Chonbuk National University, Jeonju 561-756, Korea

* 3 전북대학교 유기신물질공학과, Department of Advanced Organic Materials Engineering, Chonbuk National University, Jeonju 561-756, Korea

† 주저자(corresponding author) : 문성필(e-mail: msp@moak.chonbuk.ac.kr)

phase microextraction (SPME) method.

A total of 264 peaks were detected on the chromatograms obtained from the polar (CBP 20) and the nonpolar (CBP 1) columns, which were used for analyzing the volatile compounds in these vinegars. The major volatile compounds identified by using the polar column were 2-butanone, acetic acid, guaiacol, phenol, cresols, 4-ethyl guaiacol, 4-ethyl phenol, and syringol. Using the nonpolar column, seven compounds could be identified: 1,2-dimethoxybenzyl alcohol, 1-hydroxy-2-butanone, 1-(2-furanyl)-1-propane, ethisolide, furfuryl acetate, 1,2-dimethoxybenzene, phenyl acetate. The volatile compounds were classified into five groups: phenols, neutral compounds, organic acids, esters and others. **The phenols were** the main component and comprised 49~65% of the volatile compounds of these vinegars. In the case of bamboo vinegar, the proportion of the phenols in the volatile compounds was lower than that of the two wood vinegars. However, the proportions of the neutral compounds and the organic acids were higher than those of the wood vinegars. Therefore, it seems that these differences of the proportions of the volatile **compounds** would make a certain difference of a smoke flavor between the bamboo vinegar and the wood vinegars.

Keywords: SPME, crude vinegar, polar column, nonpolar column, volatile compound

1. 서 론

초액은 솥을 굽는 탄화과정에서 채취되는 부산물로서 훈취가 강한 것이 특징이며, 초산을 주성분으로 하여 2백 수십 종류의 다양한 성분을 함유하고 있다 (Hisasi, 1993; Yasuhara, 1987). 이들은 토양개량제, 매염제원료, 산업폐기물용 탈취제, 농약첨가제, 식물생장촉진제 등으로 널리 이용되고 있으며, 나아가 의약품료로서 위장약 및 피부약 제제 또는 식품첨가제로써 폭넓은 분야에서 주목을 받아오고 있다.

한편, 谷田貝(2001)는 참나무 목초액을 산업용 탈취제로 이용하고자 이들 구성 성분에 대한 분석을 실시하였으며, Yatagai 등(1988)은 소나무, 참나무, 편백 등 5수종으로부터 제조한 목초액에 대해 성분 분석을 실시하여 알코올류 10종, 유기산류 5종, 페놀류 12종 및 중성류 16종을 동정하였다. 또한 阿部 등(1959)은 탄화로에서 발생하는 연기를 냉각하여 얻은 목초액의 페놀 분획에 대한 성분 분석을 실시하여 이로부터 phenol, guaiacol 등 12종의 페놀성 화합물을 동정하였다. 이처럼 초액의 구성 성분에 대한 연구는 일부 보고되어 있다. 그러나 초액의 강한 훈취에 관여하는 휘발성 성분에 대한 연구는 분석의 어려움 등으로 아직 이들 구성 성분에 대한 검토가 미흡한 실정이다.

일반적으로 휘발성 성분을 분석하는 방법으로는 증류, 용매추출, 흡착을 이용한 여러 가지 방법들이 있다. 그러나 증류에 의한 방법이나 용매추출에 의한 방법은 구성성분들의 손실이 많다는 단점이 있다(박, 1991, 1992). 이러한 여러 분석방법들이 갖는 단점을 개선하기 위하여 근래에 개발된 고상 미량추출(solid-phase microextraction: SPME)법은 흡착 섬유에 휘발성 성분을 흡착·농축시켜 극미량 존재하는 성분들까지도 분석할 수 있다는 장점이 있다(박 등, 2000). 따라서 본 연구에서는 SPME법을 도입하여 아직 그 구성성분이 많이 밝혀져 있지 않은 죽초 및 목초액의 휘발성 성분 분석을 행하고자 하였다. 또한, 이들 죽초 및 목초액의 휘발 성분을 구성하는 성분의 경우 극성이 낮은 것과 높은 것이 혼재되어 있을 것으로 생각되어 무극성 및 극성 칼럼 양자를 사용하여 흡착되거나 피크가 겹쳐서 분석이 어려운 화합물까지도 검토하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 공시 재료

경남 진주시 소재 임업연구원 남부 임업시험장의

기계식 전용탄화로(박 등, 1998)에서 2000년 4월에 제조한 졸참나무(*Quercus serrata* T.), 맹종죽(*Phyllostachys pubescens* M. et Z.), 소나무(*Pinus densiflora* S. et Z.)의 미정제 초액을 제공받아 11개월 간 실험실내에서 숙성시킨 후 이를 공시재료로 사용하였다.

2.2. 휘발성 성분의 SPME 섬유 흡착

50 ml 용량의 실리콘 마개가 달린 바이알병에 5 ml 의 3종류 초액을 정확하게 취하여 넣고, 이후 NaCl 1 g을 첨가하였다. 이들 초액의 온도는 $50 \pm 2^\circ\text{C}$ 로 유지하였으며, SPME 흡착장치를 수직으로 찢러 액에 담지 않도록 세운 다음 30분 동안 초액 중의 휘발성 성분을 SPME 섬유(Supelco, 100 μm polymethylsiloxane coating)에 흡착시켰다.

2.3. 휘발성 성분의 분석

초액 내 함유된 휘발성 성분의 경우 수백 종에 이르므로 단 하나의 칼럼 만으로 모든 성분들을 분리하기에는 어려운 점이 있다. 따라서 극성인 CBP 20과 무극성인 CBP 1 캐피릴리 칼럼을 사용하였다. 또한 SPME 섬유에 흡착된 휘발성 성분은 250°C 로 설정된 주입구에서 2분 동안 탈착시켜 GC 및 GC-MS분석을 실시하였다. CBP 20 캐피릴리 칼럼($0.22 \text{ mm} \times 50 \text{ m}$, film thickness $0.25 \mu\text{m}$)을 이용할 경우의 분석 조건은 GC의 경우 Shimadzu GC-17A를, 오븐 온도는 30°C 에서 220°C 까지 분당 2°C 씩 승온하였으며 이후 220°C 에서 5분간 유지하였다. 주입구 온도는 250°C , 검출기 온도는 230°C , 헬륨의 유속은 2 ml/min 으로 하였으며, split ratio는 10으로 하였다. GC-MS분석에는 Shimadzu QP5050을 사용하였으며 온도 조건은 상기 GC 분석조건과 동일하게 하였다. 그리고 MS측정시의 interface 온도는 230°C 로 설정하였다.

CBP 1 캐피릴리 칼럼($0.22 \text{ mm} \times 25 \text{ m}$, film thickness $0.25 \mu\text{m}$)을 이용할 경우의 분석 조건은 오븐 온도의 경우 30°C 에서 10분간 유지시킨 후 70°C 까지 분당 2°C 씩 승온하였으며 이후 150°C 까지 1°C 씩

승온하였다. 헬륨의 유속은 1 ml/min 으로 하였고, split ratio는 10으로 하였다. GC-MS는 극성 칼럼 분석 시와 동일한 것을 사용하였으며, 오븐 온도는 30°C 에서 10분간 유지시킨 후 80°C 까지 분당 2°C 씩 승온하였으며 이후 160°C 까지 1°C 씩 승온한 후 5분간 유지시켰다. 헬륨의 유속은 1 ml/min 로 하였으며 split ratio는 10으로 하였다. Interface 온도는 230°C 로 상기의 극성 칼럼 사용 시 분석 조건과 동일하게 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 극성 및 무극성 칼럼을 이용한 초액 중의 휘발성 성분

11개월 동안 숙성시킨 죽초 및 목초액 중의 휘발성 성분을 검토하고자 극성 및 무극성 칼럼을 이용하여 분석하였으며, 일부 GC분석 결과를 Fig. 1과 Table 1에 나타내었다. 극성 칼럼을 이용하여 휘발성 성분을 분석한 결과, 휘발성분의 주성분은 주로 phenol, acetic acid, 4-ethyl phenol, 2-butanone, guaiacol, 4-ethyl guaiacol, cresol류, syringol 등으로 이루어져 있었다. 그러나 극성의 차이로 인하여 휘발 성분 중 일부는 칼럼에 흡착되어 분석되지 않았을 가능성이 있어 무극성 칼럼을 이용하여 300°C 까지 분석하였다. 그 결과 대부분의 피크는 150°C 이하에서 검출되었으며, 극성 칼럼을 사용했을 때 검출되지 않았던 1-hydroxy-2-butanone (RT 6.3분), ethisolide (RT 21.8분), furfuryl acetate (RT 25.4분), 1-(2-furanyl)-1-propane (RT 26.6분), phenyl acetate (RT 30.8분), 1,2-dimethoxybenzene (RT 37.9분), 4-hydroxybenzyl alcohol (RT 54.2분)의 7종의 화합물이 검출되었다. 그 이외에도 구조확인이 어려운 4 종류의 화합물이 존재하였다. 이상과 같이 극성 및 무극성 칼럼을 사용하여 이들 초액의 휘발성 성분을 분석한 결과 총 264개의 화합물들을 검출할 수 있었다.

Jodai 등(1989)은 소나무와 산벚나무의 목질부 및 이들의 수피로부터 초액을 제조하여 상업용 연향(煙

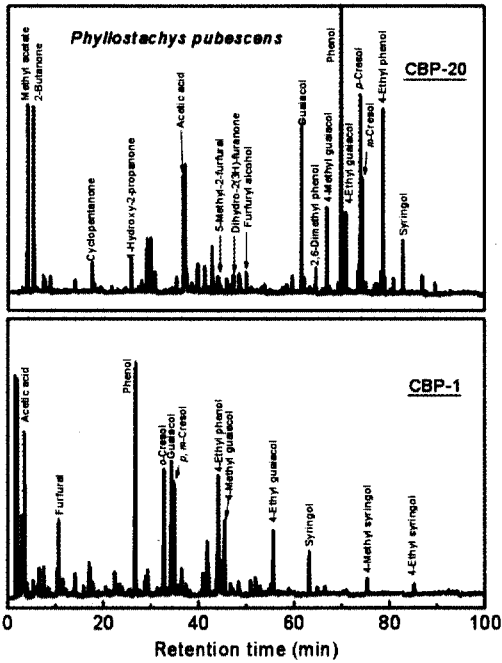


Fig. 1. GC chromatograms of volatile compounds in *Phyllostachys pubescens* vinegar analyzed by polar (CBP 20) and non-polar (CBP 1) capillary columns.

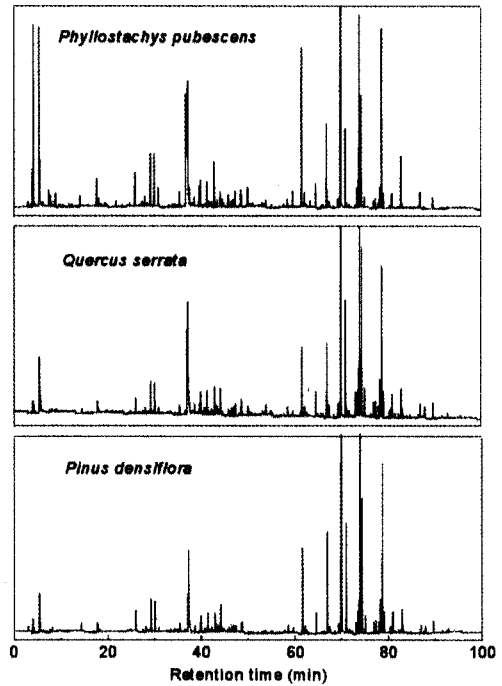


Fig. 2. GC chromatograms of volatile compounds in three different kinds of crude vinegars using a polar (CBP 20) capillary column.

향) 첨가제로써 사용되고 있는 일본 내 시판 hickory (*Carya* spp.)와 중국산 졸참나무 목초액과의 휘발성 성분을 비교하여 보고하였다. Jodai 등은 이들 목초액을 강·약산, 염기성 및 중성부로 분획하였으며 이들 각각에 대한 성분 분석을 실시하였다. 이로부터 유기산류 9종, 페놀류 24종, 지방족 케톤류 14종, 퓨란류 4종 등 총 60종의 휘발성 성분을 검출하였다. 이와 같이 초액 중에 존재하는 극미량의 성분에 대한 연구는 대부분 초액을 추출·분획하여 농축한 후 GC나 GC-MS로 분석하는 것이다. 그러나 이러한 방법은 추출·농축 과정에서 저비점 화합물의 소실이 발생하므로 본 연구에서 검출된 ethanal, methyl formate, propanal, ethyl acetate 등의 저비점의 화합물과 극미량인 화합물들에 대한 동정이 곤란하다는 것을 알 수 있었다. 따라서 본 연구에서 사용한 SPME법은 극미량의 성분을 흡착섬유에 농축하여 고농도로 분석할 수 있을 뿐만 아니라 저비점의 화합물도 섬유에 흡착

시켜 분석함으로써 손실이 적다고 할 수 있다.

3.2. 초액의 종류에 따른 휘발성 성분의 차이

극성 칼럼을 이용하여 초액의 휘발성 성분을 수종별로 분석하였으며 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 또한 이들 성분을 페놀류, 유기산류, 에스테르류, 중성화합물류 및 기타로 나누어 Table 2에 나타내었다.

수종에 관계없이 초액의 휘발성 성분의 주요 화합물은 2-butanone, acetic acid, guaiacol, phenol, 4-ethyl guaiacol, cresol류, 4-ethyl phenol, syringol이었으며 이들 성분이 초액의 대부분을 차지하였다. 그러나 methyl acetate, 2-pentanone, methyl butanoate, pyridine 등의 미량 성분들은 맹종죽에서 얻은 죽초액이 졸참나무와 소나무에서 얻어진 목초액

Table 1. Identified compounds from the volatile compounds of three different kinds of crude vinegars (CBP 20)

Peak No.	RT (min)	Compounds	<i>Phyllostachys</i>	<i>Quercus</i>	<i>Pinus</i>
1	3.9	Acetone	0.65	0.40	-
2	4.1	Methyl acetate	2.87	-	-
3	5.3	2-Butanone	4.99	2.55	3.08
4	5.5	Methyl propanoate	1.33	-	1.01
5	7.4	2-Pentanone	0.34	-	-
6	7.8	Methyl butanoate	0.22	-	-
7	14.1	Allyl alcohol	0.27	0.34	-
8	17.7	Cyclopentanone	0.79	0.41	0.42
9	18.1	Pyridine	0.23	-	-
10	25.9	1-Hydroxy-2-propanone	0.97	0.99	0.55
11	36.8	Acetic acid	11.73	6.96	6.48
12	41.3	2,3-Dimethyl-2-cyclopenten-1-one	0.84	0.92	0.91
13	42.3	Propanoic acid	0.19	-	-
14	44.1	5-Methyl-2-furfural	0.56	1.44	1.21
15	44.6	Methyl furoate	0.21	-	-
16	46.5	Hexahydro-3-methylene-2(3H)-benzofuranone	0.23	0.34	0.38
17	47.1	Dihydro-2(3H)-furanone	0.56	-	0.52
18	50.1	Furfuryl alcohol	0.57	-	0.36
19	59.7	3-Methyl-1,2-cyclopentanedione	0.53	0.28	-
20	61.6	Guaiacol	4.84	3.98	2.56
21	62.2	4-Methyl guaiacol	0.54	0.45	0.42
22	64.6	2,6-Dimethyl phenol	0.71	0.97	0.97
23	69.4	1-Indanone	0.27	0.48	0.58
24	69.5	Trimethyl phenols	0.20	0.42	0.52
25	70.0	Phenol	19.28	21.71	19.55
26	71.0	4-Ethyl guaiacol	2.52	5.13	4.43
27	71.1	Acetovanilline	-	-	0.41
28	73.5	2-Ethyl phenol	0.63	0.97	0.88
29	73.8	2,5-Xylenol	0.87	1.55	1.80
30	74.0	<i>p</i> -Cresol	6.00	9.48	7.69
31	74.4	<i>m</i> -Cresol	3.51	6.04	6.61
32	75.1	4-Propyl guaiacol	0.33	0.94	1.19
33	77.0	Ethyl methyl phenols	0.26	0.63	0.69
34	77.4	Dimethyl phenols	0.32	0.60	0.61
35	78.7	4-Ethyl phenol	5.77	8.37	6.37
36	79.1	3-Ethyl phenol	0.51	1.02	1.06
37	80.9	Dimethyl phenols	0.50	1.05	0.98
38	82.9	Syringol	1.63	1.15	1.22
39	83.1	4-Propyl phenol	-	0.41	0.39

Note: The values in the Table are based on the area percentage of the peaks on the GC chromatogram, except for unknown compounds and extremely small peaks (< 0.1%).

Table 2. Composition of the volatile compounds obtained from three different kinds of crude vinegars

Component	<i>Phyllostachys</i>	<i>Quercus</i>	<i>Pinus</i>
Phenols	49.4	58.4	64.9
Organic acids	11.9	6.5	7.0
Esters	4.6	1.0	-
Neutral compounds	11.6	8.0	8.2
Others	22.5	26.2	20.0

Note: Others comprise unknown compounds and extremely small peaks (< 0.1%).

보다 많았다. 이러한 특징은 맹종죽과 졸참나무, 소나무의 조직화학적 차이뿐만 아니라 구성 성분간의 차이에 기인하는 것으로 생각되었다. 또한 이들 초액 중 acetovanilline (RT 71.1분)은 소나무 목초액에서만 검출되어 침엽수 및 활엽수재로부터 제조된 목초액을 구별할 수 있는 중요한 지표성분이 될 수 있을 가능성을 나타내었다.

수중간의 비교에 있어서 맹종죽 죽초액의 경우 acetone, methyl acetate, 2-butanone, methyl propanoate, 2-pentanone 등의 에스테르류와 중성화합물류 및 acetic acid, propanoic acid와 같은 유기산류의 비율이 각각 4.6%, 11.6%, 11.9%로 졸참나무의 1.0%, 8.0%, 6.5%보다 높게 나타났다. 또한 맹종죽 죽초액은 소나무의 중성화합물류 8.2%와 유기산류 7.0%보다도 높게 나타났다. 그러나 목초액의 경우 phenol, trimethyl phenol류, 4-ethyl guaiacol, 4-propyl phenol과 같은 페놀류의 비율이 졸참나무 58.4%, 소나무 64.9%로 맹종죽 49.4% 보다 높게 나타났다.

따라서 모든 초액의 혼취는 중성화합물·유기산류·페놀류가 혼합되어 발생하지만 죽초액은 중성화합물류와 유기산류가, 그리고 목초액의 경우 페놀류가 각각의 초액의 독특한 혼취에 더 많은 영향을 미친다는 것을 알 수 있었다.

4. 결 론

맹종죽, 졸참나무 및 소나무재의 목초액 중 휘발성

성분을 SPME법으로 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

극성 칼럼과 무극성 칼럼을 사용하여 이들 3종류의 초액으로부터 총 264개의 휘발성 화합물을 검출하였으며 이들 성분의 주요 화합물은 수중에 관계없이 2-butanone, acetic acid, guaiacol, phenol, 4-ethyl guaiacol, cresol류, 4-ethyl phenol, syringol이었다. 그리고 무극성 칼럼을 사용함에 의하여 7개의 성분, 즉, 1-hydroxy-2-butanone, ethisolid, furfuryl acetate, 1-(2-furyl)-1-propane, 1,2-dimethoxybenzene, 1,2-dimethoxybenzyl alcohol, phenyl acetate를 새로이 동정할 수 있었다. 3종류의 초액에 있어서 페놀류가 차지하는 비율은 전체 휘발성 성분의 49~65%로 주성분을 이루고 있었다. 졸참나무 및 소나무 목초액의 휘발성 성분에 있어서 페놀류의 비율은 각각 64.9%와 58.4%이었으나, 죽초액의 경우 49.4%로 이들 목초액보다 페놀류의 비율이 10~15% 낮았다. 그러나 중성화합물류 및 유기산류의 비율이 높았다. 따라서 이들 죽초액과 목초액간의 혼취의 차이는 목초액의 서로 다른 휘발성분의 함유량의 차이에 기인한다고 생각된다.

사 사

목초액 및 죽초액을 제공해주신 임업연구원 남부 임업시험장의 박상범 박사님과 권수덕 선생님께 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. 박난영, 서지형, 김영희, 권중호. 2000. Solid-Phase Microextraction(SPME)을 이용한 등굴레차의 증자여부에 따른 향기성분 특성 비교. 한국식품과학회지 32(3): 507~512.
2. 박상범, 권수덕. 1998. 대나무 신용도 개발: 대나무숯 제조용 탄화로 개발 및 제탄스케줄 구명. 산림과학논문집 59: 17~24.
3. 박승국. 1991. 향 연구란 무엇이며 어떻게 하는 것인가?: 제 1부 식품향 연구란 무엇이며 어떻게 하는 것인가?. 식품과학산업 24(4): 88~94.

4. 박승국. 1992. 향 연구란 무엇이며 어떻게 하는 것인가?: 제2부 정밀 분석적인 향의 연구방법. *식품과학산업* 25(1): 48~64.
5. 谷田貝光克. 2001. 목초액의 성분과 용도: 목초액의 특성과 이용기술개발. *숲과 목초액* 3: 8~11.
6. 阿部房子, 岸本定吉. 1959. すみがま木酢液のフェノール成分. *木材學會誌* 5(2): 41~44.
7. Hisasi, Y. 1993. Promoting effect of wood vinegar compounds on the mycelial growth of two Basidiomycete. *Trans. Myco. Soc. Japan*. pp. 141~151.
8. Jodai, S., S. Yano and T. Uehara. 1989. Components of Wood Vinegar Liquors and Their Smoke Flavors. *Mokuzai Gakkaishi* 35(6): 555~563.
9. Yasuhara, A. 1987. Volatile Compounds in Pyrolygneous Liquids from Karamatu and Chisima-sasa. *Agric. Bio. Chem.* 51(11): 3049~3060.
10. Yatagai, M., G. Unrinin and T. Ohira. 1988. By-Products of Wood Carbonization IV: Components of wood vinegars. *Mokuzai Gakkaishi* 34(2): 184~188.