

SPME에 의한 꽃향유의 휘발성 향기성분 분석

정미숙 · 이미순*

덕성여자대학교 교양학부, 덕성여자대학교 식품영양학과*

Analysis of Volatile Compounds in *Elsholtzia splendens* by Solid Phase Microextraction

Mi-Sook Chung, Mie-Soon Lee*

Department of General Education, Duksung Women's University

*Department of Food and Nutrition, Duksung Women's University

Abstract

Volatile compounds in *Elsholtzia splendens* were extracted by solid phase microextraction (SPME). Two kinds of SPME fiber, carboxen/polydimethylsiloxane (CAR/PDMS) and polydimethylsiloxane (PDMS) were used to determine the selectivity of the fibers to the different flavor compounds present in the *Elsholtzia splendens*. Identification of volatile compounds was based on the linear retention indices (RI) and the comparison of their mass spectra with those of on-computer library. Thirty compounds were identified in the volatile compounds extracted by CAR/PDMS fiber, including 1 aldehyde, 5 alcohols, 3 hydrocarbons, 17 terpene hydrocarbons, 3 ketones and 1 miscellaneous. And 5 alcohols, 3 hydrocarbons, 18 terpene hydrocarbons, 3 ketones and 2 miscellaneous were identified in PDMS fiber. These results suggested that the selectivity of PDMS fiber was similar to that of CAR/PDMS fiber in *Elsholtzia splendens*. The major volatile compounds were naginataketone and elsholtziaketone in *Elsholtzia splendens*.

Key word : *Elsholtzia splendens*, solid phase microextraction, volatile compounds

1. 서 론

현재 우리나라에는 식용 및 분화용 등으로 외국 의 방향성 식용식물이 도입되어 재배되고 있으나, 우리의 정서 및 미각에 적합한 우리나라 자생의 방향성 식용식물의 개발 및 이용은 미비한 실정이다. 꽃향유(*Elsholtzia splendens*)는 향유, 흰향유, 가는잎향유, 좁향유 및 애기향유 등과 함께 꿀풀과 향유속 식물로 꽃, 잎 및 줄기의 전초에서 독특한 향기가 나는 한국산 방향성 식용식물로 어린잎은 나물 등으로 식용한다¹⁻³⁾. 전초는 발한, 이뇨, 수종, 해열, 지혈 등에 생약으로도 사용되고 있다²⁾.

우리나라에 자생하는 꽃향유는 푸란링함유-모노테

르페노이드계(furano-monoterpenoids)유형의 향유속 식물로 알려져 있으며³⁾, 휘발성 향기성분을 연속 수증기 증류(simultaneous steam distillation and extraction; SDE)법으로 추출하여 분석하였을 때 elsholtziaketone 과 naginataketone이 주요 성분으로 보고되어 있다⁴⁾. 식물의 휘발성 향기성분을 추출할 때 SDE법을 사용하면 가열 취가 생성되는 단점이 있다. 이를 극복하기 위한 방법의 하나로 최근에는 solid phase microextraction (SPME)이 이용되고 있다. SPME법은 흡착에 의하여 headspace에 존재하는 향기를 추출하는 방법으로 분석시간이 빠르고 향기성분 추출에 용매가 사용되지 않고, 추출과정에서 artifact가 생기지 않는 장점⁵⁾이 있다. SPME에 의한 향기성분의 흡착은 fiber의 stationary phase coating 두께에 의하여 영향을 받는다⁶⁾. 따라서 야생식물의 향기 흡착에 적합한 SPME fiber 종류의 선정은 방향성 식용 식물의 향기 연구 분야에서 매우 중요하다고 판단된다.

본 연구에서는 신선한 꽃향유의 향기성분 추출에

Corresponding author: Mi-Sook Chung, Duksung Women's University, 419 Ssangmun-Dong, Tobong-Ku, Seoul 132-714, Korea
Tel : 82-2-901-8590
Fax : 82-2-901-8442
E-mail : mschung@duksung.ac.kr

적합한 SPME fiber를 선정하기 위하여 100 μ m polydimethylsiloxane(PDMS)과 85 μ m carboxen/polydimethylsiloxane(CAR/PDMS)의 2종류 fiber의 휘발성 향기성분 추출 효율을 비교하였다.

II. 재료 및 방법

1. 실험 재료

전라남도 완도에서 꽃향유를 2002년 7월에 채취하여 본 실험의 실험재료로 사용하였다. 꽃향유의 꽃을 깨끗하게 세척한 후 deodorized distilled water로 헹군 다음, 수분을 제거하여 향기성분 분석에 이용하였다.

2. Solid Phase Microextraction에 의한 휘발성 향기성분 추출

꽃향유에서 정유 함량이 가장 높다고 보고된 꽃부위⁴⁾를 실험의 시료로 사용하였다. 신선한 꽃향유의 꽃 40g에 deodorized distilled water 30mL를 넣고 마쇄한 후 slurry 30g을 취하여 50mL headspace glass vial에 넣고 실리콘/테프론 septum(Supelco)으로 밀봉하였다. Vial은 50 $^{\circ}$ C에서 40분간 방치하여 평형상태에 도달시켰으며 내부 표준물질은 dodecanol(Sigma) 3 μ l를 사용하였다. Solid phase microextraction(SPME) 장비는 Supelco(Bellefonte, PA, USA)에서 구입하였다. 평형상태에 도달한 시료 vial에 SPME fiber를 1cm 노출시켜 40분 동안 향을 추출하였다. Headspace volatiles을 추출하기 위하여 SPME의 fiber는 100 μ m polydimethylsiloxane(PDMS)(Supelco)과 85 μ m carboxen/polydimethylsiloxane(CAR/PDMS)(Supelco)의 2종류를 이용하였다. GC/MS 주입을 위하여 200 $^{\circ}$ C의 injection port에서 fiber를 노출시켜 1분 동안 탈착하였다.

3. 향기성분의 GC/MS 분석 및 확인

신선한 꽃향유의 향기성분 분석은 HP6890 series gas chromatograph/5973 mass selective detector(MSD)

Table 1. Conditions of GC/MSD for volatile flavor compounds

GC : Agilent 6890I
Column : HP-5MS (30m \times 0.25mm \times 0.25 μ m)
Splitless
Oven temp : 50 $^{\circ}$ C $\xrightarrow{3^{\circ}$ C/min} 280 $^{\circ}$ C
Injector temp : 250 $^{\circ}$ C
MSD : Agilent 5973N
Interface temp : 250 $^{\circ}$ C
Ionization voltage : 70eV
Carrier gas : He (Flow rate : 0.8ml/min)

(Agilent Co., Palo Alto, CA, USA)를 이용하였다. 기기의 분석조건은 Table 1과 같다. 휘발성 향기성분의 확인은 각 성분의 mass spectra와 Wiley 275.L mass spectral database(Agilent Co., Palo Alto, CA, USA)의 mass spectra를 비교하여 확인하였다. 또한 C7~C22의 알칸(Aldrich, Milwaukee, USA)을 사용하여 linear retention indices(RI)를 구하였으며, 문헌의 자료⁷⁾를 통하여 이를 동정하였다.

III. 결과 및 고찰

신선한 꽃향유의 꽃의 향기성분을 분석하는데 적합한 solid phase microextraction fiber를 선정하기 위하여 두 종류의 fiber에 향을 흡착시켜 GC/MS로 분석하였다(Table 2, 3). CAR/PDMS fiber에 꽃향유의 향기를 흡착하였을 때 aldehyde 1종, alcohols 5종, hydrocarbons 3종, terpene hydrocarbons 17종, ketones 3종 및 miscellaneous 1종의 총 30종이 확인되었으며, 이는 전체 peak 면적의 79.75%를 나타내었다. PDMS fiber를 사용하였을 때는 전체 peak 면적의 92.22%를 차지하는 총 31가지의 향기물질이 확인되었으며, 관능기별로 살펴보면 alcohols 5종, hydrocarbons 3종, terpene hydrocarbons 18종, ketones 3종 및 miscellaneous 2종이었다.

Aldehyde에서는 CAR/PDMS fiber를 사용하였을 때 benzaldehyde가 확인되었으나 PDMS fiber에서는 확인되지 않았다. 저 분자량의 aldehydes는 불쾌한 냄새를 내며 코를 자극하나, 분자량이 증가할수록 기분 좋은 과일 향을 내는데, C8에서 C10 aldehyde는 좋은 꽃향기를 발현하는 것으로 알려져 있다⁸⁾. Benzaldehyde는 체리, 살구 및 복숭아 등에서 달콤한 향기를 내는 물질⁹⁾이므로 꽃향유의 좋은 향에 기여할 것으로 여겨진다.

CAR/PDMS 및 PDMS fiber에서는 각 5종의 alcohols이 확인되었다. cis-3-Hexenol은 trans-2-hexenol과 마찬가지로 leaf alcohol로 알려진 물질로 강한 풀내움에 관여한다. 본 실험 결과에서 동정된 1-octen-3-ol, 약한 감귤유의 향을 내는 linalool과 향신료 향에 기여하는 eugenol은 꽃향유의 SDE추출법에서도 확인된 바 있다⁴⁾. 장¹⁰⁾은 향유와 꽃향유에 함유된 eugenol 함량 비교에서 꽃향유에 eugenol이 더 많이 함유되었다고 하였다. 본 실험에서는 CAR/PDMS fiber 사용 시는 전체 peak 면적의 0.31%, PDMS fiber에서는 1.69%가 확인되어 PDMS fiber로 꽃향유의 향을 흡착시켰을 때 eugenol이 더 많이 동정되었다.

Table 2. Volatile flavor compounds in fresh *Elsholtzia splendens* were extracted by solid phase microextraction

Compounds	RI ^{a)}	Peak area (%)		ID ^{d)}
		CAR/ PDMS ^{b)}	PDMS ^{c)}	
Aldehyde				
benzaldehyde	936	0.37	-	MS, RI
Alcohols				
cis-3-hexenol	828	0.46	-	MS, RI
1-octen-3-ol	967	1.20	0.64	MS, RI
linalool	1087	0.78	0.65	MS, RI
borneol	1154	0.03	0.05	MS, RI
eugenol	1340	0.31	1.69	MS, RI
1-dodecanol	1470	I.S. ^{e)}	I.S.	MS, RI
nerolidol	1552	-	0.03	MS, RI
Hydrocarbons				
tetradecane	1399	0.30	0.14	MS
pentadecane	1500	1.69	0.28	MS
hexadecane	1600	1.82	-	MS
heptadecane	1699	-	0.07	MS
Terpene Hydrocarbons				
α -pinene	930	0.05	0.15	MS, RI
camphene	942	0.07	0.35	MS, RI
β -pinene	973	-	0.26	MS, RI
p-cymene	1012	0.03	0.01	MS, RI
limonene	1019	0.07	0.11	MS, RI
naphthalene	1163	0.07	-	MS, RI
δ -elemene	1338	0.10	1.69	MS, RI
α -copaene	1372	0.04	0.03	MS, RI
β -bourbonene	1380	0.04	0.12	MS, RI
β -elemene	1388	0.14	0.16	MS, RI
α -gurjunene	1405	-	0.14	MS, RI
β -caryophyllene	1418	2.73	9.46	MS, RI
α -bergamotene	1431	0.11	0.58	MS, RI
aromadendrene	1436	0.42	1.27	MS, RI
α -humulene	1448	-	2.71	MS, RI
trans- β -farnesene	1446	0.14	-	MS, RI
alloaromadendrene	1456	0.89	-	MS, RI
germacrene D	1470	-	2.49	MS, RI
α -farnesene	1501	0.63	1.69	MS, RI
β -sesquiphellandrene	1516	0.25	0.30	MS
α -sabinene	1517	0.12	0.02	MS, RI
Ketones				
camphor	1131	0.12	0.35	MS, RI
elsholtziaketone	1197	3.51	6.16	MS, R-4 ^{d)}
naginataketone	1322	63.10	60.19	MS, R-4
Miscellaneous				
caryophyllene oxide	1575	0.16	0.33	MS
humulene oxide	1601	-	0.10	MS

^{a)} Retention induces were determined using n-alkanes (C7~C22) as external references

^{b)} 85 μ m carboxen/polydimethylsiloxane (CAR/PDMS) fiber

^{c)} 100 μ m polydimethylsiloxane (PDMS) fiber

^{d)} Tentative identification was performed as follows: MS/RI, mass spectrum was identical with that of Wiley mass spectral database (2001) (Hewlett Packard Co., Palo Alto, USA), and retention index was consistent with that of the literatures (15-16); MS, mass spectrum was consistent with that of Wiley mass spectrum database.

^{e)} Internal standard.

^{f)} Identification based on reference no. 4.

Table 3. Relative constitution by functional group in fresh *Elsholtzia splendens*

Functional group	No. of peak		% of Peak area	
	CAR/ PDMS	PDMS	CAR/ PDMS	PDMS
aldehyde	1	0	0.37	0
alcohols	5	5	2.78	3.06
hydrocarbons	3	3	3.81	0.49
terpene hydrocarbons	17	18	5.90	21.54
ketones	3	3	66.73	66.70
miscellaneous	1	2	0.16	0.43
total	30	31	79.75	92.22

Hydrocarbons은 CAR/PDMS fiber에서는 peak area의 3.81% 및 PDMS fiber에서 0.49%를 차지하였다. 일반적으로 aliphatic hydrocarbons은 지방의 자동산화 동안 불포화지방산의 분해에 의하여 생성되며, 꽃향유의 향기에는 크게 기여하지 않는다고 판단된다.

Terpene hydrocarbons은 PDMS fiber로 분석하였을 때 전체 peak 면적의 21.54%를 차지하는 18종이 확인되었으나, CAR/PDMS fiber에서는 17종의 5.90%가 확인되었다. β -Caryophyllene은 정향의 향을 내는 물질인데 두 가지 fiber에서 각각 9.46 및 2.73% 확인되었다. α -Pinene, camphene, β -pinene, β -bourbonene, β -caryophyllene, α -bergamotene, α -humulene, germacrene D, α -farnesene 및 α -sabinene의 10종은 손 등⁴⁾의 분석에서도 확인된 바 있다. Table 2에 의하면 CAR/PDMS fiber에서 naphthalene(peak area 0.07%)이 확인되었는데, 이 성분은 chemical, pungent 등으로 표현되는 향기 성분으로 고춧가루¹¹⁾에서도 확인된 성분이다.

꽃향유의 꽃 부위 휘발성 성분에서 가장 많은 peak area를 차지한 물질은 ketones이며, 그 가운데 naginataketone이 CAR/PDMS fiber에서는 63.10%, PDMS fiber에서 60.19%를 나타내었으며, elsholtziaketone은 각각 3.51% 및 6.16%이었다. 그러나 손 등⁴⁾은 꽃향유의 꽃에서 elsholtziaketone(57.65%)이 naginataketones(33.09%)보다 더 많이 함유된 것으로 보고하였다. 이와 같은 두 가지 ketone류의 함량 차이는 추후 연구가 계속되어야 할 부분이라고 여겨진다. Elsholtziaketone은 sharp minty, herbaceous 및 rue-like 향기를 내는 물질⁹⁾이며, 들깨잎에서는 mevalonic acid로부터 생성된 geranyl pyrophosphate가 (Z)-citral을 거쳐 naginataketone이 되고 이 물질이 elsholtziaketone으로 생합성된다^{12,13)}고 알려져 있다. 손 등⁴⁾은 naginataketone 함량이 낮은 꽃향유의 줄기는 정유가 적고, naginataketone 함량이 높은 꽃 부위는 정유가 많이 함유되어 있으므로, 꽃향유에서도

naginataketone이 elsholtziaketone의 전구물질일 가능성이 높다고 하였다. 본 연구 결과에서는 꽃향유의 주요향기 성분인 naginataketone과 elsholtziaketone이 확인되었으며, CAR/PDMS fiber에서는 전구물질인 naginataketone이 elsholtziaketone의 약 18배, PDMS fiber에서는 naginataketone이 elsholtziaketone 보다 약 10배 많이 함유되어 있는 것으로 나타났다.

매우 낮은 농도에서 온화한 민트 향을 내는 camphor가 두 가지 fiber에서 모두 확인되었으며, SDE로 꽃향유의 정유를 추출하였을 때 잎과 줄기에서는 확인되지 않았으나, 꽃 부위에서는 확인되었다⁴⁾. 꽃향유와 같이 꿀풀과 향유속 식물인 향유의 꽃 부위의 향기 성분¹⁴⁾은 rosefuran(43.29%), geranial (12.26%), limonene(8.09%) 및 germacrene D(6.54%)로 꽃향유와는 주요 성분이 매우 다름을 알 수 있다. 또한 꽃향유의 휘발성 향기성분으로 두 가지 fiber에서 caryophyllene oxide가 확인되었으며, PDMS fiber에서 humulene oxide가 확인되었다.

이상과 같은 결과를 통하여 살펴보면, 꽃향유의 향기를 PDMS fiber에 흡착시켰을 때는 총 31종의 성분이 확인되었고, CAR/PDMS fiber를 사용한 경우 30종의 성분이 확인되었다(Table 3). CAR/PDMS fiber와 PDMS fiber를 사용하였을 때 꽃향유의 주요 향기성분인 elsholtziaketone 및 naginataketone을 포함한 ketones은 비슷한 양이 확인되었다. 따라서 우리나라의 방향성 식용식물인 꽃향유의 향기를 SPME법으로 추출하는 데는 CAR/PDMS fiber와 PDMS fiber의 큰 차이는 없는 것으로 판단된다.

IV. 요약 및 결론

한국산 방향성 식용식물인 신선한 꽃향유의 꽃 부위의 향기성분을 SPME로 추출하여 GC/MS로 분석하였다. CAR/PDMS fiber로 향기를 흡착하였을 때 aldehyde 1종, alcohols 5종, hydrocarbons 3종, terpene hydrocarbons 17종, ketones 3종 및 miscellaneous 1종의 총 30종이 확인되었다. PDMS fiber를 사용하였을 때는 총 31종의 향기성분인 alcohols 5종, hydrocarbons 3종, terpene hydrocarbons 18종, ketones 3종 및 miscellaneous 2종이 확인되었다. 또한 꽃향유의 주요 향기성분인 elsholtziaketone 및 naginataketone도 CAR/PDMS 및 PDMS fiber를 사용하였을 때 비슷한 양이 확인되었다. 따라서 꽃향유의 향기성분을 SPME법으로 흡착할 때는 CAR/PDMS fiber와 PDMS fiber의 큰 차이는 없는 것으로 판단된다.

V. 감사의 글

본 연구는 2002년도 덕성여자대학교 자연과학연구소 연구비 지원에 의하여 수행된 것이며 이에 감사드립니다.

VI. 참고문헌

1. Lee, CB : Korean dictionary of plant, Hyangmunsa, Seoul, Korea, p.660, 1999
2. Heo, J : Dongibokam, Namsandang, Seoul, Korea, 1986
3. Song, JS : Chemotaxonomy based on essential oil composition and characteristics of native *Elsholtzia ciliata*(Thunb.) Hylander. Ph. D. thesis, Seoul national university, 2000
4. Sohn, KH, Song, JS, Chae, YA and Kim, KS : The growth and analysis of essential oil of *Elsholtzia splendens* Nakai. J. Kor. Soc. Hort. Sci., 40(2):271, 1999
5. Pawilczyn, J : Solid-phase microextraction, Theory and practice, Wiley-VCH, Inc., New York, 1997
6. Hiroyuki, K, Heather, LL and Janusz, P : Applications of solid-phase microextraction in food analysis. J. Chromatogr. A., 880:35-62, 2000
7. Kondjoyan, N and Berdague JL : A compilation of relative retention indices for the analysis of aromatic compounds, 1996
8. Heath, HB : Flavor Technology. The AVI publishing Co. Inc., Connecticut, USA, 1978
9. Steffen, A, Perfume and flavor chemicals. Montclair. New Jersey. USA, 1969
10. Chang, HJ : Comparative study of the quantity of essential oil in *Elsholtzia ciliata* and *Elsholtzia splendens* by gas chromatography. Kyunghee Univ. Master's degree thesis, 1988
11. Jun, HR and Kim, YS : Comparison of volatile compounds in red pepper (*Capsicum annum* L.) powders from different origins. Food Sci. Biotechnol., 11(3):293-302, 2002
12. Koezuka Y, Honda, G and Tabata M : Genetic control of the chemical composition of volatile oils in *Perilla frutescens*. Phytochemistry, 25:859-863, 1986.
13. Nishizawa, A, Honda, G and Tabata M : Determination of final steps in biosynthesis of essential oil components in *Perilla frutescens*. Planta Medica., 55:251-253, 1989
14. Sohn, KH, Song, JS, Chae, YA and Kim, KS : The growth and essential oil of *Elsholtzia ciliata* (Thunb.) Hylander. J. Kor. Soc. Hort. Sci., 39(6):809, 1998
15. Acree TE. and Arn H. : Flavornet. <http://www.nysaes.cornell.edu/flavornet/>. Cornell University, Geneva, USA, 1997
16. Kondjoyan N. and Berdague JL. : A compilation of relative retention indices for the analysis of aromatic compounds. Laboratoire flaveur, Station de recherches sur la Viande. Clermont-Ferrand, France, 1996

(2002년 12월 30일 접수, 2003년 2월 17일 채택)