KOREAN J. SOC. FOOD SCI.
Vol. 11, No. 2, May, 1995

조리에 따른 한국산 짚신나물(Agrimonia Japonica)의 휘발성 풍미 성분의 변화

李惠靜 · 李敬姬* · 具成子**
경기전문대학 식품영양과, *경희호텔경영전문대학 식품영양과, **경희대학교 가정대학 식품영양과

Changes volatile flavor components of Korean Agrimonia Japonica by cooking

Lee Hei Jung, Lee Kyung Hee and Ku Sung Ja
Dept. of Food Nutrition, Kyung-Ki Junior College
**Dept. of Food Nutrition, Kyung-Hee Hotel Managment Junior College*
***Dept. of Food Nutrition, Kyung-Hee University*

Abstract

An attempt was made to determine the effect of the volatile components of edible wild grass by cooking. We collect the volatile components of Agrimonia Japonica by dynamic head space method. Samples were analyzed by gas chromatography-mass spectrometry(GC-MS). Thirty-six components, including 16 hydrocarbons, 7 alcohols, 4 esters, 7 benzoid compounds, 1 aldehyde and 1 ketone were confirmed in raw samples. Also 6 hydrocarbons identified in cooked sample. Alpha-pinene and 3-hexane-ol were regarded as the most abundant components in raw sample. By heating of Japonica, most of the volatile compounds were disappeared, but alpha-pinene was remained abundantly.

I. 서 론

산이나 들에서 자생하고 있는 야생초들은 일반적인 채소류가 지니고 있는 풍미성분 외에도 독특한 맛과 향기 성분을 지니고 있어서 식욕을 돋구어 줄 수 있는 식품이다.

일반적으로 야생초의 향기에 관여하는 성분은 Hydrocarbon과 Alcohol 및 Ester류가 주종을 이루고 있으며 이는 식품 가치를 높혀주는 중요한 성분이므로 묏미나리[1], 참나물[2], 참쑥[3], 씀바귀[4], 비름[4], 들깨잎[4], 차풀[5], 닭의장풀[6] 등 많은 야생초들의 휘발성 풍미 성분에 대한 연구들이 보고되고 있다.

그러나 이들 야생초를 식용하기 위해 가열 조리된 상태에서 휘발되어진 풍미성분의 변화는 조사되고 있지 않으므로 본 연구는 前報[7]에서 조사된 관능 검사의 결과 향기 성분이 풍부한 야생초중 가열시 이들 성분의 변화가 현저한 짚신나물을 선정하여 향기를 이루고 있는 성분과 이 향기성분이 가열시 어떤 변화를 갖게 되는지 검토하고자 한다.

조사 방법은 생시료와 가열시료에 대하여 Dynamic Head Space장치로 분석하였다.

II. 실험 재료 및 방법

1. 시료 및 시료의 조제

1991년 4~5월 사이에 경기도 가평군 일동면 명지산 기슭에서 자생하고 있는 짚신나물의 어린 잎을 채취하여 3회 씻은 후 다시 증류수로 씻어 물기를 제거하고 그 중 50 g을 시료로 사용하였다.

(1) 가열 시료의 조제

Pyrex 냄비에 시료의 5배 중량의 비등수에 시료를 넣고(이온 교환수로 사용하였음) 出雲[8]의 연구를 참고로 하여 1분간 저은 후 1분 더 가열하였다.

2. 실험방법

(1) 향기 성분의 포집 및 분석

향기 성분의 분석을 위한 포집은 Purge trap System (Tekmar, LSC2000, Cincinnati사, 미국)을 이용하여 Dynamic Head Space분석법을 사용하였다. 시료 5 g을 가하여 다음과 같은 조건으로 향기성분을 분석하였다. Mount, Bottom, Valve, Line 등 각 부분의 온도는 120 ℃로 고정하고, 준비온도는 30℃ 이하로 설정하였다. 30 psi의 질소를 60 cc/min 속도로 30분간 Purging하여 TENAX-GC가 들어있는 흡착관에 향기 성분을 흡착시키고 10분간 Dry Purge를 행하였다. Purge 완료 후 Trap내부에 남아있는 비흡착 물질이나 수분을 제거하기 위해 Dry Purge를 1분간 계속한 다음 225℃에서 가열하여 탈착시켰다. 향기 성분의 분리를 위해 Gas Chromatography(GC, Hewlett Packard 5890 Series II)를 행하였다. Capillary column은 DB-5(0.32 mm i.d.×50M in length, wall coated with polyethylene glycol, firm thick-

ness 0.25 micro meter, Scientific Glass Engineering, Australia)를 사용하였다. Injector port와 detector port의 온도는 각각 200℃ 와 250℃ 였으며 column의 온도는 40 ℃ 에서 3분간 유지한 다음 분당 3℃ 단위로 220℃ 까지 올렸다. 운반 기체는 질소를, detector는 FID를 사용하였다.

(2) 향기 성분의 동정

Dynamic Head Space법으로 포집한 향기 성분을 확인하기 위해 GC-MS System을 사용하여 분석하였다. GC의 조작 조건은 상기와 같으며 GC에서 Mass Spectrometer(MS)로 시료를 도입키 위한 내부 온도는 200℃ 였다. MS는 Concept II(Kratos Analytical, Manchester, UK) 였고 electron impact(EI) Mode 70 eV에서 이온화 시켰다. 이때 사용한 MS의 조작 조건은 Table 1과 같다. 한편 GC의 검출기로 사용한 FID에서 얻어진 Chromatogram과 MS에서 얻어진 total ion chromatogram을 상호비교하기 위한 표준 물질로써 n-alkane(Aldrich, U.S.A.)를 사용하였다. 본 시료의 향기성분의 양적인 변화를 비교 분석하기 위해 GC 검출기로 사용된 FID response (area count)를 자동적분기(HP 3396A, Hewlett Packard, U.S.A.)로 측정하여 상대적인 값을 나타내었다. 이때 자동적분기의 조작 조건은 Zero=5, Attenuation=5, Chart speed=1.0 cm/min, area rejection=300,000 threshold =5, pick width=0.04로 하였다.

Table 1. Operating conditions of mass spectrometer used for the identification of flavor compounds

1. Instrument: Concept II(Kratos Analytical, Manchester, U.K.)
2. Set up source
   1) Electron Voltage: 70 eV
   2) Resolution: 1000
3. Set up scan
   1) Mass range: 10~300 m/e
   2) Maximum mass: 1000
   3) Heat temperature of detector is set to 8000V
   4) Scan speed: 1 second per decade
   5) Scan using: digital analog calculator (DAC)
4. Data collection
   1) Data collected as: Nominal
   2) Filter: Automatic set to 30 KHZ
   3) Mass defect: 0.5 amu
   4) Accept peaks up to: 3.00 times resolution
   5) Minimum valley depth: 10 mV
5. Acquisition sequence
   1) Delay to first scan: 1 : 51
   2) Maxium running time: 100 : 00
   3) Maxium scan: 10000
6. Data handling system
   1) Computer system: Sun operating system Ver.3.60
   2) Libray: Wileynbs(National Bureau of Standard, Washington, D.C.)
7. Mass standardization reagent
   Perfluorokerosene(BDH limited poole, England, U.K.)

III. 결과 및 고찰

Dynamic Head Space 장치로 짚신나물을 생시료로 분석하고 또한 가열하여 향기성분을 포집한 후 gaschromatography로 분석한 후 GC-MS로 분석하여 Mass Spectrum을 얻어 이를 Wileynbs library로 확인하여 Table 2에 분류하였다.

두가지 시료에서 포집한 향기 성분은 차이가 있어 가열시료에서는 생시료보다 나타난 peak의 수가 적을 뿐만 아니라 그 양도 적어 가열시에 많은 향의 변화를 보임을 알 수 있었다.

성분들을 관능기별로 분류하면 이 야생초에서는 hydrocabon이 수종을 이루는 것으로 나타나서 monoterpene이 8종, sesquiterpene이 8종 확인되었고 alcohol류가 7종, ester류가 4종, aldehyde와 ketone이 각각 1종씩 그리고 benzene 화합물이 7종 확인되어, 생시료에서는 총 36종이, 가열 시료에서는 monoterpene과 sesquiterpene이 각각 3종씩 총 6종이 동정되었다.

상대적인 면적비는 hydrocarbon류가 38.42%, alcohol류가 24.75%, ester류가 8.36%, Aldehyde가 1.26%, Ketone이 1.29% 그리고 Benzene 화합물이 21.12% 이었다.

생시료에서는 탄화수소 화합물의 비율이 높았는데 가장 함량이 많은 성분은 alpha-pinene으로 16.44%이고 다음이 limonene으로 8.47%이고 그리고 trans caryophyllene이 4.22%였다. 휘발성 정유성분으로 식품의 풍미에 관여하는 탄화수소는 mono terpene과 sesquiterpene으로도 분류할 수 있는데 본 시료에서도 mono terpene에 속하는 성분으로는 alpha-pinen, limonene, ociemene, beta-myrecene, 그리고 delta-carene 등으로 이들은 대다수 식물잎의 정유에서 함께 발견된다.

alpha-pinene은 소나무향을 연상시키는 물질로 인공적으로 lemon향을 낼때 이용되고 limonen은 orange, lemon,tangerine과 같은 citrus계통 과일의 주요 향기성분이다[9]. 또한 Ociemene은 물에는 녹지않고 alcohol에 녹으며 산소에 노출되면 쉽게 polymer가 되고 질소 가스하에서는 저정성이 좋으며 이성분의 단맛은 꽃의 향기와 같고 수종의 향수 제품 제작의 starting material이다. 또 이성분은 bay oil과 같이 사용시 효과가 더 좋고 linalool과 pinen에서도 만들어 질 수 있다. myrecene은 미나리의 대표적인 향기성분이며 파슬리와 셀러리에서도 발견된다한다[10].

또한 sesquiterpene 중에는 trans-caryophyllene이 4.22%로 가장 많고 alpha-berganotrene이 3.15% 그리고 beta-bisabolene이 1.30%이며 그 이외에도 alpha-cubebene, alpha-humulene, alpha-elemene, gamma-cadiene, farnescene 그리고 beta-bisabolene이 동정되었는데 caryophyllene은 다소 건조한 느낌을 주는 나무의 향으로 껌의 부향제로도 쓰이며 clove의 줄기와 꽃에 가장 많이

Table 2. Volatile flavor compounds components contents of samples analyzed by gas chromatography
Peak

No.	Flavor Compounds	Raw sample		Functional classification	Boiled sample	
		content (10,000)	peak area (%)		content (10,000)	peak area (%)
1.	Ethanol	6063	4.02	A		
2.	1-pentene-3-ol	3705	2.46	A		
3.	3-pentanone	1937	1.29	K		
4.	Benzene	190	0.13	B		
5.	Methyl benzene	905	0.60	B		
6.	2-penten-1-ol	1903	1.26	A		
7.	Hexanal	6356	4.21	ALD		
8.	2-Hexenol	815	0.54	A		
9.	Benzene, 1,2-dimethyl	14974	9.93	B		
10.	3-Hexene-ol	28335	18.79	A		
11.	Xylene	1346	0.89	B		
12.	Hexanol	1992	1.32	A		
13.	Stylene	124	0.08	B		
14.	alpha-pinene	24792	16.44	T(M)	10577	71.21
15.	2-beta-pinene	3982	2.64	T(M)	354	2.38
16.	2-octene-1-ol	1910	1.27	A		
17.	beta-myrecene	1705	1.13	T(M)		
18.	3-hexen-1-ol,acetate	10407	6.90	E		
19.	Acetic acid hexyl ester	140	0.09	E		
20.	Isoterpinolene	195	0.13	T(M)		
21.	Benzene, 1-methyl-4-(1-methyl)ethyl	190	0.13	B		
22.	Borylene	2125	1.41	T(M)		
23.	Limonene	12771	8.47	T(M)	1294	8.72
24.	Cis Ocimene	1219	0.81	T(M)		
25.	Delta-carene	276	0.18	T(M)		
26.	Butanoic acid 2-methyl, 2-methyl butyl ester	330	0.21	E		
27.	Naphthalene	220	0.15	B		
28.	Cis-3-hexenyl 2-methyl butanoate	128	0.09	E		
29.	Alpha-cubebene	227	0.15	T(M)		
30.	Trans caryophyllene	6368	4.22	T	525	3.53
31.	α-humulene	258	0.17	T(S)		
32.	Alpha-elemene	254	0.17	T(S)		
33.	Gamma-cadienene	114	0.08	T(S)		
34.	Alpha-berganotrene	4748	3.15	T(S)	293	1.97
35.	Farnescene	587	0.39	T(S)	75	0.51
36.	Beta-bisabolene	1961	1.30	T(S)		

A: alcohol, B: Benzoid compounds, K: Ketone, ALD: aldehyde E: Ester, T(M): Monoterpene, T(S): Sesquiterpene

발견되고 자연에는 alpha-caryophyllene과의 혼합물로 존재하며 당근 뿌리와 celery에 함유되었다 한다.

alpha-humulene은 beta-caryophyllene의 isomer로서 호프의 대표적인 풍미성분이며 celery의 정유 성분이기도 하다[11]. bisabolene은 상쾌한 balsam향기와 같고 비누의 안정제로도 쓰인며[12] 또한 gamma-cadiene은 타르와 cumin-thyme의 냄새와 비슷하고 candy-flavor의 안정제로도 쓰인다[12].

Alcohol류로는 3-hexene-ol이 18.79%로 가장 많고 그 다음이 ethanol이 4.02% 그리고는 1-pentene-3-ol이 2.46 % 순으로 많았다. 3-hexene-ol은 leaf alcohol이라 하며 진초록색 잎사귀의 냄새가 강하다 한다[13].

가열시료에서는 hydrocarbon류가 88.32%로 가장 많고 그다음으로 많은 것은 alpha-pinene으로 71.21%가 함유되었고 그 다음이 limonene으로 8.72% 였고 그리고 trans-caryophyllene은 3.53%가 되었는데 이들은 가열에 의해 현저한 변화를 보였다. 즉 alpha-pinene은 247920 000에서 105770000으로 57% 감소하였고 limonene의 경우는 127718000에서 12940000으로 98%의 감소를 보였고 trans-caryophyllene 의 경우에는 63680000에서 5250000으로 91% 감소하였고 alpha-berganotrene은 47 480000에서 2930000으로 93% 감소를 보였고 farnesene

만은 580000에서 750000으로 21% 증가를 보였다. 이들 성분들은 야채나 과일 냄새를 생성하는 terpene류로서 이런 향기 성분의 상대적 함량의 감소는 일부향기 성분들의 소실 뿐만 아니라 확인되지 못한 성분들이 새롭게 형성되면서 이들이 차지하는 양이 상대적으로 많아지는 경우인데 이 시료에서는 함량의 감소가 많이 일어난 것이다. 따라서 이 시료의 경우 가열 처리에 의해서는 풀비린내 등의 역겨움을 주는 3-hexenal 등의 냄새는 소실되었음이 확인되었고 채소나 과실 또 celery 등에 탄화수소류인 pinene 잔존율이 높고 많은 farnesene이 증가하는 등 탄화수소류가 동정되므로 가열에 의한 섭취의 기호도를 높일 수 있는 방법으로 입증될 수 있겠으나 좀 더 다양한 처리에 따른 연구가 지속적되어야 할 것이다.

IV. 요 약

짚신나물의 생시료와 가열시료의 휘발성 풍미성분을 분석하기 위해 dynamic head space 방법으로 정유 성분을 분리한 다음 GC 및 GC-MS를 이용하여 성분을 확인하였다. 생시료에서는 탄화수소류 16종, 알콜류가 7종, 에스터류가 4종, 알데히드와 케톤이 각각 1종씩 그리고 벤젠 화합물이 7종 확인되었다. 가열된 시료에서는 탄화수소류만이 6종이 확인되었다.

참고문헌

1. 정미숙, 묏미나리의 휘발성풍미성분 분석, 덕성여자대학교대학원, 석사논문 (1987).
2. 최봉희, 한국산 참나물의 정유성분 분석, 덕성여자대학교대학원,석사논문 (1987).
3. 최경숙 외 5인, 참쑥의 방향성분, 한국식품과학회지, 20 (6), 774-779 (1988).
4. 김미경, 씀바귀, 비름, 개비름, 이고들빼기 및 들깨잎의 휘발성 풍미성분, 덕성여자대학교대학원, 석사논문 (1989).
5. 최향숙, 차풀의 성분 및 이용, 덕성여자대학교대학원, 석사논문 (1989).
6. 정은주, 달개비의 성분 및 이용, 덕성여자대학교대학원, 석사논문 (1991).
7. 이혜정외 2인, 7종 야생초의 식용화를 위한 조리방법에 관한 연구, 한국조리과학회지, 10(3), (1994).
8. 出雲性子 외 2 인, Changes in the elution of Mineral Elements on Fresh Vegetables and Fruits by Soaking Treatment, 일본조리과학회지, 14(3), (1981).
9. 이미순, 최향숙, 참마의 휘발성 풍미성분, 한국식품과학회지, 26(1), 68-73 (1994).
10. 이미순, 한국산 맑은 대쑥의 휘발성 풍미성분, 한국식품과학회지, 3(2), 207-210 (1988).
11. Steffen Arctander, Perfume and Flavor Chemicals, I, II, Monclair, N.Y.(U.S.A.) (1980).
12. 이미순, 최향숙, 메꽃의 식용부위별 휘발성 풍미성분, 한국식품과학회지, 26(4), 359-364 (1994).
13. 김영숙 외 4 인, 생쑥과 덖음 쑥차의 향기성분, 한국식량학회지, 23(2), 261-267 (1994).