

## 누룩치의 휘발성 향미성분 분석

정미숙 · 이미순\*

덕성여자대학교 교양학부, \*덕성여자대학교 식품영양학과

### Analysis of Volatile Flavor Components of *PleurospERMUM kamtschaticum*

Mi-Sook Chung and Mie-Soon Lee\*

Department of General Education, Duksung Women's University

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

#### Abstract

Volatile flavor components in leaf and petiole of fresh *PleurospERMUM kamtschaticum* H<sub>OFFM</sub> were extracted by SDE (simultaneous steam distillation and extraction) method using diethyl ether as solvent. Essential oils were analyzed by gas chromatography (GC) and combined gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). Identification of volatile flavor components was based on the RI of GC and mass spectrum of GC-MS. A total of 31 components, including 15 hydrocarbons, 4 aldehydes, 1 ketone, 5 alcohols, 2 esters, 3 acids and 1 oxide were identified in the essential oils. (Z)- $\beta$ -Farnesene, (Z, E)- $\alpha$ -farnesene and farnesene were the major volatile flavor components in fresh *PleurospERMUM kamtschaticum*. Volatile flavor patterns of *PleurospERMUM kamtschaticum* were analyzed using electronic nose. Sensor T30/1 and PA2 that were sensitive to alcohols had the highest resistance for fresh *PleurospERMUM kamtschaticum*. Resistance of six metal oxide sensors was decreased in dried sample compared with fresh one.

Key words: *PleurospERMUM kamtschaticum*, volatile flavor components, wild plant, electronic nose

#### I. 서 론

누룩치(*PleurospERMUM kamtschaticum* H<sub>OFFM</sub>)는 깊은 산 양지에서 자라는 산형과의 다년초로서 왜우산나물, 왜우산풀 또는 누리대로 불리워 진다. 누룩치의 연한 엽병은 고추장이나 된장에 찍어서 먹는데 독특한 냄새가 있어 처음 먹는 경우에는 쉽게 받아들여지지 않는다. 신맛, 쓴맛 및 떫은 맛을 지닌 잎을 장아찌로 가공하여 식용하는 누룩치는 강원도 특히 설악산 지역의 유명 산채로 손꼽히고 있다<sup>1,2)</sup>.

누룩치는 표고 810~1,200 m, 경사도 15~32°의 고산 지대 및 낙엽이 오랜동안 퇴적된 비옥한 표토에 자생하고 있다. 누룩치는 군락지가 드물고 한 개의 군락에서 수십개의 개체만 자생하고 있으며, 채취시 누룩치의 지상부를 잘라버려 식물이 고사하므로 자생 누룩치가 계속 사라지고 있다<sup>3)</sup>. 누룩치에는 비타민 A가 풍부하며, 비가열 및 가열 누룩치 추출물은  $\alpha$ -amylase의 활성을 유의적으로 증가시켰으며, casein을 기질로 사용했을 때의 단백질 분해능력도 증가시켰다. 또한 시험

관내 실험에서 현저한 항산화작용 및 항돌연변이원효과가 확인되었다<sup>4)</sup>. 이러한 결과는 누룩치가 소화촉진 효과 및 항암기능이 있다<sup>5)</sup>는 口傳을 뒷받침하고 있다.

강원도 농촌진흥원에서 누룩치를 향토산채로 육성하기 위하여 종자발아율 향상방법<sup>6)</sup>, 연화재배법 개발<sup>7)</sup>, 수확기 단축을 위한 재배기술 개발<sup>8)</sup>, 조직배양에 의한 대량증식 방법<sup>9)</sup>, 저장 및 건조방법이 품질에 미치는 영향<sup>10)</sup> 그리고 가공식품개발<sup>11)</sup>에 대한 연구를 수행하였다. 누룩치를 저온저장하면 신선도가 25일간 유지되며, 색도 및 엽록소의 변화가 적어 감모율이 0.6% 이하로 나타난다. 또한 -30°C에서 22시간 건조시킨 것이 누룩치의 최적 동결건조 방법이었다<sup>10)</sup>. 엑기스 제조시 분말 그리고 신선한 누룩치 모두 75% 에탄올, 6시간 처리한 실험군의 추출수율 및 농축수율이 높았으며, 누룩치술은 45% 발효주정 1 l당 분말 50 g과 꿀 30 g을 혼합하였을 때 관능검사 결과가 가장 양호하였다<sup>11)</sup>.

현재 우리나라 국민은 식생활 수준의 향상, 식생활의 서구화 및 만성퇴행성 질환의 증가 등으로 향신료

와 식이성 섬유질에 대한 많은 관심을 가지고 있다. 이에 발맞추어 우리나라에 자생하고 있는 야생식용식물을 자원식물 및 향신료 등으로 개발하기 위한 연구가 진행되고 있다. 야생식용식물 가운데 산형과에 속하는 참나물은 향신료로 사용하기 위한 연구가 일부되어 있는데 주요 향기성분으로 isobutanal,  $\beta$ -myrcene, trans-caryophyllene, trans- $\beta$ -farnesene 및  $\alpha$ -selinene이 주목되고 있다<sup>12)</sup>. 또한 건조 참나물은 쇠고기와 돼지고기의 누린내를 감소시켰으며, 그 효과는 후추와 유사하였다<sup>13)</sup>.

일반적으로 식품의 향미분석에는 GC-MS가 주로 이용되어 왔으나 최근에는 사람의 코처럼 미묘하고 복잡한 향기와 냄새성분을 감지할 수 있는 보다 객관적이고 자동화된 기기에 대한 필요 욕구가 커져 사람의 후각인지체계를 모방한 전자코(electronic nose)가 개발되었다<sup>14)</sup>. 본 실험에서는 전자코를 이용하여 신선한 누룩치와 건조된 누룩치의 향기성분의 패턴을 비교하고 GC-MS에 의하여 신선한 누룩치의 휘발성 향미성분을 분석하여 우리나라의 고유한 방향성 식용식물 개발에 기초자료를 제공하고자 한다.

## II. 재료 및 방법

### 1. 재료

강원도 홍천군 내면 광원리 방태산의 해발 1000 m에서 자생하는 누룩치를 1998년 5월에 채취하여 본 실험의 재료로 사용하였다. 휘발성 향미성분을 분석하는 동안 누룩치는 4°C의 냉장고에서 신선하게 보관하였다. 전자코 분석에 사용된 건조시료는 통풍이 잘 되는 음지에서 자연건조시킨 누룩치를 이용하였다.

### 2. 휘발성 향미성분 추출

누룩치의 식용부위인 신선한 잎과 엽병을 약 1 cm 길이로 자른 후, 세절된 누룩치 200 g에 증류수 1l를 첨가하여 연속수증기증류추출(simultaneous steam distillation and extraction, SDE) 장치에 넣고 2시간 동안 수증기 증류하였다. 생성된 정유성분은 diethyl ether 120 ml에 포집하고 무수황산나트륨으로 탈수 여과한 후 여과물을 40°C 이하의 수욕상에서 회전 농축기로 농축하여 ether를 제거한 다음 GC 및 GC/MS의 분석 시료로 이용하였다.

### 3. 정유성분의 분석

누룩치의 정유성분은 GC 및 GC/MS를 사용하여 분리·확인하였으며 그 분석조건은 Table 1과 같다. 정

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

GC condition	
GC: HP 5890 Series II	
Column: INNOWAX (60 m × 0.32 mm × 0.5 μm)	
Flow rate: 3 ml/min	
Split vent: 180 ml/min	
Oven temp: 70°C $\xrightarrow{3^\circ\text{C}/\text{min}}$ 170°C $\xrightarrow{5^\circ\text{C}/\text{min}}$ 240°C	
Injector temp: 260°C	
Detector temp: 280°C	
Carrier gas: He	
Injection volume: 0.2 μl	
GC/MS Condition	
GC/MS: HP 5890 Series II/HP 5970	
Column: FFAP (50 m × 0.2 mm × 0.3 μm)	
Flow rate: 0.8 ml/min	
Injector temp: 250°C	
Interface temp: 250°C	
Ionization voltage: 70 eV	
Carrier gas: He	

유성분 0.2 μl를 GC에 주입하여 gas chromatogram을 얻었으며 각 peak를 확인하기 위하여 GC/MS를 분석하였다. Wiley/NBS library<sup>15)</sup>와 기타 mass spectral data books에 나타난 mass spectrum<sup>16)</sup>과의 비교 및 표준품의 GC에서 retention index<sup>17)</sup>를 비교하여 각 peak를 확인하였다.

### 4. 전자코의 분석

프랑스 Alpha-MOS사의 전자코를 사용하였으며 Sampling chamber 720의 120 ml sample vial에 신선한 시료 10 g 또는 건조시료 2 g을 넣고 50°C에서 300초 동안 headspace법으로 향미성분을 발생시켰다. Injection time은 15초였으며 acquisition time 200초 동안 분석하였다. 사용된 metal oxide sensor는 6가지로 탄화수소계에 민감한 P10/1과 P10/2, 알코올류와 같은 극성화합물에 민감한 T30/1과 PA2, 알데히드류에 민감한 P40/1, 천연방향물에 민감한 T70/2 sensor이었다.

## III. 결과 및 고찰

### 1. GC/MS에 의한 휘발성 향미성분

강원도 방태산에서 채집한 누룩치의 잎과 엽병 2.2 kg에서 추출한 정유의 수득율은 0.064%이었다. 신선한 누룩치의 휘발성 향미성분 gas chromatogram은 Fig. 1과 같으며, 31개의 peak가 확인되었다(Table 2). 확인된 성분은 탄화수소류가 15종으로 전체 peak area의 64.98%를 차지하였고, 알데히드류가 4종으로 9.54%,

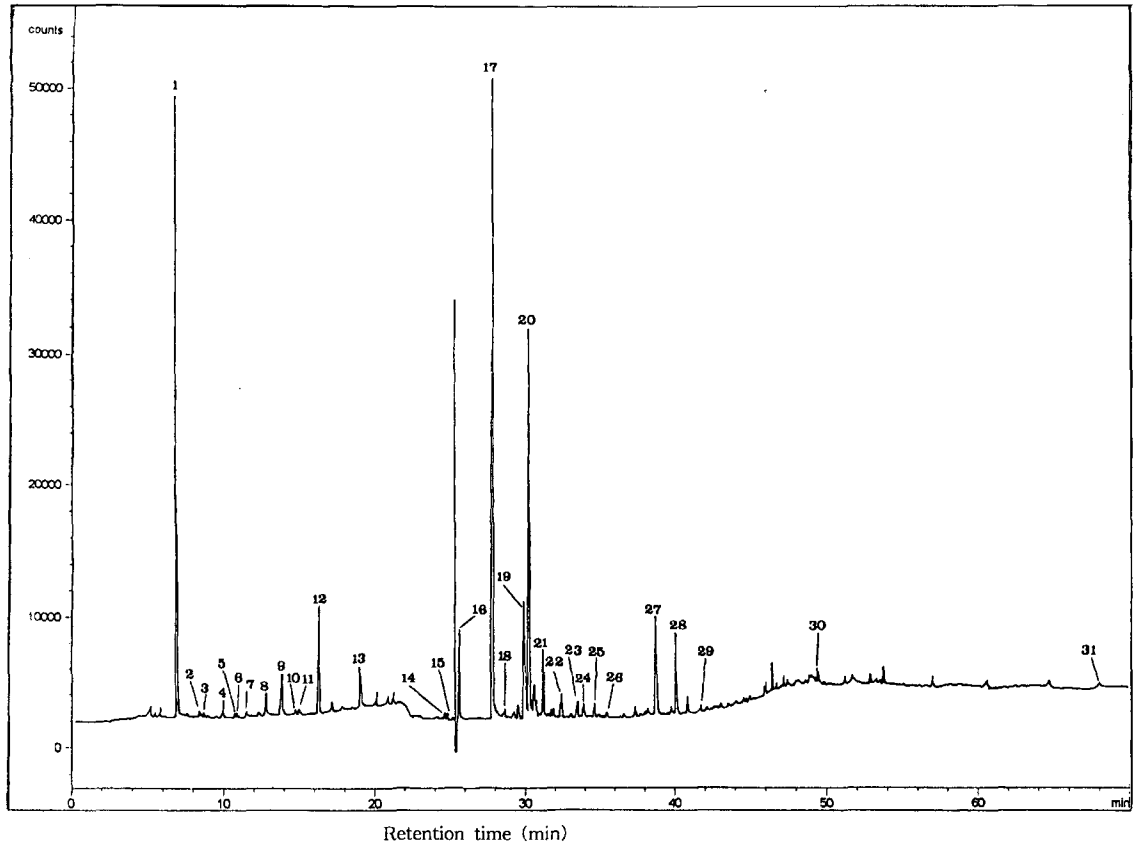


Fig. 1. Gas chromatogram of volatile flavor components from fresh *Pleurospermum kamschaticum*.

케톤류가 1종으로 0.16%, 알코올류가 5종으로 7.65%, 에스테르류가 2종으로 2.06%, 산류가 3종으로 2.0% 및 옥사이드 1종으로 2.75%이었다. 식물체 향미성분에 중요한 기여를 하는 monoterpenes으로는 myrcene, limonene, cis-ocimene 및 trans-ocimene이 누룩치에서 확인되었다. 정유의 higher-boiling fraction에서 확인되는 sesquiterpenes은 3개의 isoprene units이 모여 형성된 물질<sup>18)</sup>로 누룩치에서는  $\alpha$ -bergamotene,  $\beta$ -elemene,  $\beta$ -caryophyllene, (Z)- $\beta$ -farnesene,  $\alpha$ -humulene, (Z, E)- $\alpha$ -farnesene, farnesene, (-)-AR-curcumene, cuparene, nerolidol 및 caryophyllene oxide의 11종이 함유되어 있었다.

누룩치의 휘발성 향미 성분중 탄화수소류에서 가장 많은 peak area %를 차지한 물질은 (Z)- $\beta$ -farnesene으로 23.62%이었고, (Z, E)- $\alpha$ -farnesene 16.37%, C<sub>11</sub>-hydrocarbon 13.86%, caryophyllene 3.54% 및 farnesene 3.03%의 순서로 함유되어 있었다. 특히 3가지의 farnesene이 총 43.02%의 peak area를 차지하였다.  $\beta$ -Farnesene은 누룩치와 같은 산형과 산채류인 신선한 참나물에서

peak area 5.61%, 음건한 참나물 17.74% 및 증자 후 음건한 참나물에서 21.77%가 확인되어 참나물의 주요한 휘발성 풍미성분으로 확인되었다<sup>12)</sup>. Farnesene은 2,6,10-trimethyl-2,6,9,11-dodecatetraene으로 운후하며, 부드러운 물질로 알려져 있으며 acetic anhydride와 nerolidol을 열처리하여 대량생산하고 있다<sup>19)</sup>. 천연에는  $\beta$ -Caryophyllene과 humulene으로 알려져 있는  $\alpha$ -caryophyllene이 동시에 발견되고 있다.  $\beta$ -Caryophyllene은 강한 나무냄새와 향료냄새를 가지는 물질로 chewing gum에 향기성분으로 첨가하며, 정향의 잎·줄기 정유와 계피 잎 정유에서 대량으로 분리하고 있다<sup>19)</sup>.

알데히드류에서는 dodecanal이 peak area의 8.56%를 차지하였는데 이 물질은 매우 신선하고 깨끗한 꽃 향기를 낸다. 또한 오이 풍미에서 천연 알데히드의 주요 성분으로 알려진 trans-2-hexenal이 소량 함유되어 있었는데 이 물질은 자극적인 채소향을 지니므로 누룩치의 자극적이고 강한 향미에 기여할 것으로 사료된다.

알코올류에서 peak area가 3% 이상 되는 향미 성분

**Table 2. Volatile flavor components from fresh *Pleurosperrum kamtschaticum***

Compound	Peak no.	Peak area (%)	MF	FW
<b>Hydrocarbons</b>				
C <sub>11</sub> -hydrocarbon	1	13.86	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	158
Myrcene	2	0.12	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136
Limonene	4	0.12	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136
cis-Ocimene	6	0.16	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136
trans-Ocimene	7	0.14	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136
C <sub>13</sub> -hydrocarbon	8	1.48	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	184
α-Bergamotene	14	0.28	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204
β-Elementene	15	0.23	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204
β-Caryophyllene	16	3.54	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204
(Z)-β-Farnesene	17	23.62	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204
α-Humulene	18	0.34	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204
(Z, E)-α-Farnesene	20	16.37	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204
Farnesene	21	3.03	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204
(-)-AR-Curcumene	22	1.00	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub>	202
Cuparene	24	0.69	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub>	202
<b>Aldehydes</b>				
2-Ethyl Crotonic aldehyde	3	0.12	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O	98
trans-2-Hexenal	5	0.11	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O	98
Dodecanal	19	8.56	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O	184
Dodecanal diethyl acetal	23	0.75	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	258
<b>Ketone</b>				
6-Methyl-5-hepten-2-one	10	0.16	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O	126
<b>Alcohols</b>				
Hexanol	11	0.17	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O	102
cis-3-Hexenol	12	3.24	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	100
Undecanol	26	0.10	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub> O	172
Dodecanol	27	3.88	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> O	186
Nerolidol	29	0.26	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222
<b>Esters</b>				
cis-3-Hexenyl acetate	9	1.47	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	142
Ethyl laurate	25	0.59	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	228
<b>Acids</b>				
Acetic acid	13	1.36	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	60
Lauric acid	30	0.52	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	200
Palmitic acid	31	0.12	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	256
<b>Oxide</b>				
Caryophyllene oxide	28	2.75	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	220

MF: Molecular Formula

FW: Formula weight

으로 cis-3-hexenol과 dodecanol이 있었으며, acyclic sesquiterpene인 nerolidol도 미량 함유되었다. 에스테르류에는 강한 풀향미를 지닌 cis-3-hexenyl acetate가

포함되어 있었다. 자극적인 신냄새를 내는 acetic acid가 누룩치에서 확인되었는데, 이는 누룩치를 처음 씹었을 때 느낄수 있는 강한 신맛에 기여할 것으로 여겨진다.

## 2. 전자코에 의한 향미성분 패턴

Headspace에 의해 형성된 누룩치의 휘발성 향미성분의 패턴은 전자코에 내장된 6가지의 metal oxide sensor가 감지하여 나타내는 저항(resistance)으로 표현된다. 즉 향미성분이 증가되면 해당 sensor의 저항이 커진다.

신선한 누룩치에서는 알코올류와 같은 극성화합물을 민감하게 감지하는 T30/1과 PA2 sensor의 저항이 가장 높게 나타났으며 알데히드류에 민감한 P40/1 sensor와 식품의 휘발성 성분 중 알코올류에 민감한 T70/2 sensor가 뒤를 이어 비교적 높은 저항값을 보였다. 탄화수소류에 민감한 P10/1 및 P10/2 sensor가 가장 낮은 저항을 나타내었다(Table 3, Fig. 2). 즉, 신선한 누룩치를 headspace 방법으로 휘발성 향미성분을 포집하여 전자코로 분석한 결과 알코올류와 같은 극성화합물이 가장 많이 감지되었으며 알데히드류 그리고 탄화수소류의 순서로 감지되었다. 누룩치의 향미성분을 GC/MS로 분석하였을때는 확인된 peak 가운데 탄화수소류가 가장 많았고 알데히드류 그리고 알코올류 등의 순서로 나타났다. 이와같이 전자코와 GC/MS에 의한 분석결과가 일치하지 않는 이유는 정유성분의 추출방법이 동일하지 않았고, GC chromatogram에 나타난 peak가 모두 확인되지 않았기 때문으로 여겨진다. 또한 전자코의 sensor를 더 늘린다면 보다 정밀한 결과를 얻을 수 있을 것으로 사료된다.

건조된 누룩치의 향미성분 패턴은 신선한 시료와 동일한 패턴을 보이고 있으나 6가지 sensor 모두에서 저항치가 낮게 나타났다. Fig. 3에 제시된 diagram에서 신선한 누룩치보다 건조된 누룩치의 향미성분이 감소되었음을 쉽게 확인할 수 있다. 이와 같은 결과는 식물을 건조시키면 향미가 많이 소실되는 일반적인 이론과 일치하고 있다.

**Table 3. Maximum resistance of electronic nose using metal oxide sensors**

Used sensor <sup>1)</sup>		T30/1	P10/1	P10/2	P40/1	T70/2	PA2
Maximum Resistance	Fresh	0.652812	0.204254	0.181821	0.475624	0.468291	0.597223
	Dried	0.500328	0.185497	0.165161	0.411528	0.433531	0.455167

<sup>1)</sup>T30/1, PA2 sensor sensitive to polar compound & alcohol.

P10/1, P10/2 sensor sensitive to hydrocarbon.

P40/1 sensor sensitive to aldehyde.

T70/2 sensor sensitive to natural aroma.

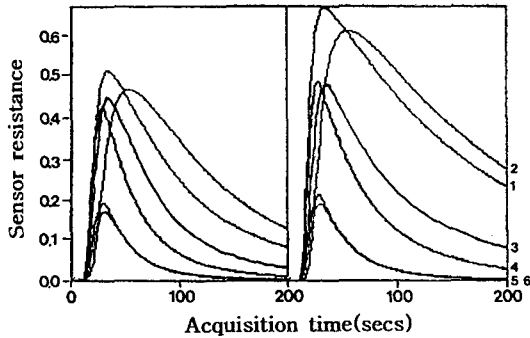


Fig. 2. Resistance by electronic nose for fresh *Pleurospermum kamtschaticum* (right) and dried *Pleurospermum kamtschaticum* (left). (1; sensor T30/1, 2; sensor PA2, 3; sensor P40/1, 4; sensor T70/2, 5; sensor P10/1, 6; sensor P10/2).

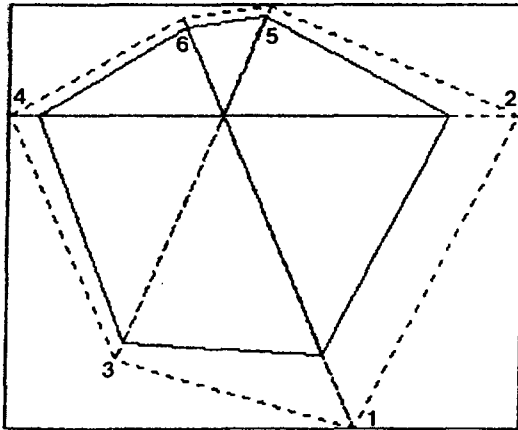


Fig. 3. Diagram of resistance by electronic nose for fresh and dried *Pleurospermum kamtschaticum* (1; sensor T30/1, 2; sensor PA2, 3; sensor P40/1, 4; sensor T70/2, 5; sensor P10/1, 6; sensor P10/2 : — dried, ..... fresh).

IV. 요약

자생 누룩치의 휘발성 향미성분을 연속수증기증류 장치로 추출한 후 GC, GC/MS로 분석하여 31개의 휘발성 향미성분이 확인되었는데, 탄화수소류가 15종으로 전체 peak area의 64.98%를 차지하였고 알데히드류 4종 9.54%, 케톤류 1종 0.16%, 알코올류 5종 7.65%, 에스테르류 2종 2.06%, 산류 3종 2.0% 및 옥사이드류 1종 2.75%로 이루어져 있었다. 탄화수소류 중 monoterpenes은 peak area 0.54% 및 sesquiterpenes은 52.11%를 차지하였다. 누룩치의 주요 휘발성 향미성분은 sesquiterpenes인 (Z)-β-farnesene, (Z, E)-α-farnesene 및

farnesene으로 사료된다. Headspace법에 의하여 신선한 누룩치의 휘발성 향미성분을 포집하여 전자코로 분석한 결과, 알코올류와 같은 극성화합물이 가장 많이 감지되었고 알데히드류, 탄화수소류 순서로 감지되었다. 또한 건조된 누룩치는 신선한 시료와 유사한 향미성분 패턴을 보였으나, 각 sensor의 저항치가 현저히 낮아 건조된 시료의 휘발성 향미성분이 비교적 적음을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 1998년도 덕성여자대학교 자연과학연구소 연구비 지원에 의하여 수행된 것이며 이에 감사를 드립니다.

참고문헌

1. 이우철: 원색한국기준식물도감. 아카데미서적, p. 261 (1996).
2. 이창복: 대한식물도감. 향문사, p. 583 (1985).
3. 김종화, 홍정기, 홍대기, 방순배, 유기역: 누룩치의 특산 채소화를 위한 연구 1. 재배화를 위한 생태적 특성과 재배환경. 농업과학논문집, 38: 31 (1996).
4. 한중수: 누룩치의 유효성분 및 생리활성효과에 관한 연구. 강원대학교 석사학위논문 (1997).
5. 강지훈, 한중수, 홍정기: 강원특산채소 개발연구, 누룩치의 대량번식방법 구명시험. 강원도 농촌진흥원 시험연구보고서, 277 (1996).
6. 방순배, 최병곤: 지역특화작목 개발연구, 누룩치의 대량번식방법 구명시험. 강원도 농촌진흥원 시험연구보고서, 726 (1997).
7. 방순배, 모영문, 최병곤: 지역특화작목 개발연구, 산마늘, 누룩치의 연화재배법 개발연구. 강원도 농촌진흥원 시험연구보고서, 728 (1997).
8. 최병곤, 방순배, 권순배: 지역특화작목 개발연구, 산마늘, 누룩치의 수확기 단축을 위한 재배기술 개발연구. 강원도 농촌진흥원 시험연구보고서, 732 (1997).
9. 최성진, 모영문: 지역특화작목 개발연구, 산마늘, 누룩치의 조직배양에 의한 대량증식방법 구명연구. 강원도 농촌진흥원 시험연구보고서, 737 (1997).
10. 김시창, 박영학: 지역특화작목 개발연구, 산마늘, 누룩치의 저장방법이 품질에 미치는 영향. 강원도 농촌진흥원 시험연구보고서, 741 (1997).
11. 박영학, 김시창: 지역특화작목 개발연구, 산마늘, 누룩치의 가공식품 개발에 관한 연구. 강원도 농촌진흥원 시험연구보고서, 746 (1997).
12. 송희순, 최향숙, 이미순: 참나물의 휘발성 향기성분 분석. 한국조리과학회지, 13(5): 674 (1997).
13. 송희순, 최향숙, 이미순: 관능검사를 통한 참나물의

- 향신료로서의 유용성. 한국조리과학회지, **13**(5): 669 (1997).
14. 김성란: 전자코(Electronic Nose)에 의한 식품의 향미 분석. 식품과학과 산업, **30**(4): 126 (1997).
  15. Wiley, J.: The Wiley/NBS Registry of mass spectral data. A Wiley Interscience Pub, (1988).
  16. Robert, P.A.: Identification of essential oil components by gas chromatography/mass spectroscopy. Allured Publishing Corporation, USA (1995).
  17. Sadtler: Sadtler Research Laboratories, The Sadtler standard gas chromatography retention index library, USA (1986).
  18. Ikan, R.: Natural products - A laboratory guide. Academic press, Inc. (1991).
  19. Arctander, S.: Perfume and flavor chemicals. Montclair, N. J., USA (1969).
- 
- (1998년 11월 9일 접수)