

건조방법에 따른 검은비늘버섯의 향기특성

윤향식* · 오은희 · 주선종 · 김기식 · 정은경¹ · 장후봉 · 김숙종

충청북도농업기술원, ¹CJ주식회사 식품안전연구센터

Aroma Characteristics of *Pholiota adiposa* (Geumbongi) with Different Drying Methods

Hyang-Sik Yoon*, Eunhee Oh, Seon-Jong Joo, Ki-Sik Kim, EunKyeong Jeong¹, Who-Bong Chang, and Sook-Jong Kim

Chungcheongbuk-do Agricultural Research and Extension Services

¹Food Safety Research Center, CJ Corp.

Aroma compounds in *Pholiota adiposa* were extracted by simultaneous distillation and extraction (SDE), and 41 compounds were identified by GC-MS, including eleven alcohols, eight aldehydes, four esters, four ketones, nine alkans, and five miscellaneous compounds. Major aroma compounds included hexanal (8.55%), *n*-heptaldehyde (13.02%), 2-pentyl furan (4.82%), benzeneacetaldehyde (3.34%), (E,Z)-2,4-decadienal (3.06%), and hexacosane (5.04%). Drying method was applied to aroma compounds of *Pholiota adiposa* extracted by solid phase microextraction and identified by GC-MS. As hot air-drying temperature increased, peak areas (%) of 2-phenylethanol and benzeneacetaldehyde decreased, whereas those of 2(5H)-furanone (0.16%), 2H-1-benzopyran-2-one (7.63%), 2-acetylpyrrole (5.49%), and 4-phenyl-pyridine (5.61%) increased significantly at 70°C.

Key words: *Pholiota adiposa*, aroma compounds, drying method

서 론

학명은 *Pholiota adiposa*라고 하며 독청 버섯과에 속하는 검은비늘버섯(*Pholiota adiposa*)은 한국, 중국, 일본, 유럽, 북아메리카 일대에 분포하며 씹는 느낌과 맛이 좋은 식용 버섯으로서 소금절임, 병조림 등 그 이용도가 다양하다(1). 검은비늘버섯에 관한 연구로는 재배법 등에 관한 연구(1-3)와 포장재와 저장온도에 따른 저장 효과(4), 검은비늘버섯 첨가에 따른 국수의 품질 특성(5) 등이 있을 뿐이다. 버섯의 향기성분은 미량이지만 식품소재로서의 상품적 가치에 큰 영향을 미치며 저장, 건조 및 가공 중에 향이 손실되거나 생성된다. 이와 같은 버섯의 향에 관한 연구로는 느타리(6), 표고버섯(7), 털목이버섯(8), 송이(9,10), 능이(11,12), 덕다리버섯(13), 양송이(14), 맛버섯(15) 등이 있으며 Maga(16)는 총설로 버섯향의 주요성분과 특징 및 가공중의 변화를 연구하였다. 본 연구에서는 검은비늘버섯의 휘발성 향기성분을 조사하기 위해 simultaneous distillation and extraction(SDE) 방법을 이용하여 추출한 후 GC/MS로 향기성

분을 정성하였으며 건조방법에 따른 향기 패턴은 동결건조 및 열풍건조 후 solid phase microextraction(SPME)로 포집한 후 GC/MS로 정성하였다.

재료 및 방법

재료

재료는 2003년에 충청북도농업기술원에서 인공 재배한 검은비늘버섯으로 품종 등록명은 금봉이버섯이다. -40°C에서 보관하면서 사용하였으며 건조시 시료량은 1kg을 이용하였다. 동결건조는 -40°C에서 예비 동결된 시료를 0.80 Pa에서 16시간 건조하였으며 수분함량은 8.7%, 열풍건조는 50°C(28시간), 60°C(25시간), 70°C(19시간)에서 건조하였으며 수분함량은 각각 9.2%, 11.8%, 7.5%이었다.

SDE 추출

Likens and Nickerson type simultaneous steam distillation-extraction(SDE)(17,18) 장치를 사용하여 상압하에서 추출하였다. 생시료 100 g에 증류수 1L를 2L 증류용 플라스크에 넣고, 50 mL diethyl ether를 포집용 플라스크에 넣은 후 2시간 동안 추출하였다. 추출액은 무수황산나트륨을 넣고 냉동실에서 하룻밤 방치한 후 0.25 mL까지 질소가스 하에서 농축한 후 GC/MS용 시료로 사용하였다.

*Corresponding author: Hyang-Sik Yoon, Chungcheongbuk-do Agricultural Research and Extension Services 383, Koejung, Cheongwon, Chungbuk 363-883, Korea
Tel: 82-43-219-2676
Fax: 82-43-219-2519
E-mail: aroma67@hanmail.net

Table 1. Aromatic compounds of *Pholiota adiposa* mushroom by SDE

R.T. ¹⁾	Compounds	Peak area (%)
Alcohols(11)		
6.74	1-Hexanol	0.76
11.68	1-Octen-3-ol	1.50
12.48	3-Octanol	1.43
16.27	1-Octanol	0.57
17.34	2-Methyl-3-octanol	0.14
21.11	Menthol	0.19
21.98	α,α -Trimethyl-(s)-3-cyclohexene-1-methanol	0.39
22.10	1-(2-butoxyethoxy)-Ethanol	0.31
49.38	1-Heptadecanol	0.94
55.81	1-Eicosanol	0.54
69.11	1-Octadecanol	1.46
Aldehydes(8)		
4.32	Hexanal	8.55
7.97	n-Heptaldehyde	13.02
10.51	2-Heptenal	0.56
14.71	Benzeneacetaldehyde	3.34
15.51	2-Octenal	2.23
17.84	Nonanal	1.43
26.80	(E,Z),2,4-Decadienal	0.51
27.79	(E,E)-2,4-Decadienal	3.06
Esters(4)		
47.62	Isopropyl myristate	1.75
48.98	1,2-Benzenedicarboxylic acid, butyloctylester	0.50
58.20	2-Ethylhexyl p-methoxy cinnamate	0.57
62.6	2-Propenoic acid, (4-methoxyphenyl)-2-ethylhexyl ester	2.87
Ketones(4)		
7.56	2-Heptanone	1.77
12.01	3-Octanone	1.66
33.68	6,10-Dimethyl-5,9-undecadien-2-one	0.29
41.58	2,5-Di-tert-amylquinone	1.70
Alkanes(9)		
43.14	Heptadecane	0.57
50.06	Nonadecane	0.44
53.22	Eicosane	0.36
56.28	Heneicosane	0.60
61.14	Docosane	1.32
62.06	Heptacosane	2.36
65.31	Tetracosane	3.36
69.52	Pentacosane	3.86
75.12	Hexacosane	5.04
Miscellaneous compounds(5)		
12.16	2-Pentyl-furan	4.82
31.51	Junipene	0.92
32.14	Caryophyllene	2.92
38.77	Caryophyllene oxide	0.40
59.22	4-(dimethylamino)-Benzoinic acid	2.58
41		81.59

¹⁾Retention time (min).**Solid phase microextraction(SPME) 추출**

시료는 건조하여 분쇄(80 mesh)한 후 건불 중 2 g을 40 mL vial에 담아 질소(50-60 mL/분)로 5분간 dry purging하였다. SPME fiber는 polydimethylsiloxane(100 μm, Supelco Inc)를 사

용하였다. 향기성분 포집 조건은 80°C 수조 상에서 30분간 활성시켜 SPME로 휘산되는 향기 성분을 흡착시킨 후 GC/MS에서 5분간 탈착하여 분석하였다(19).

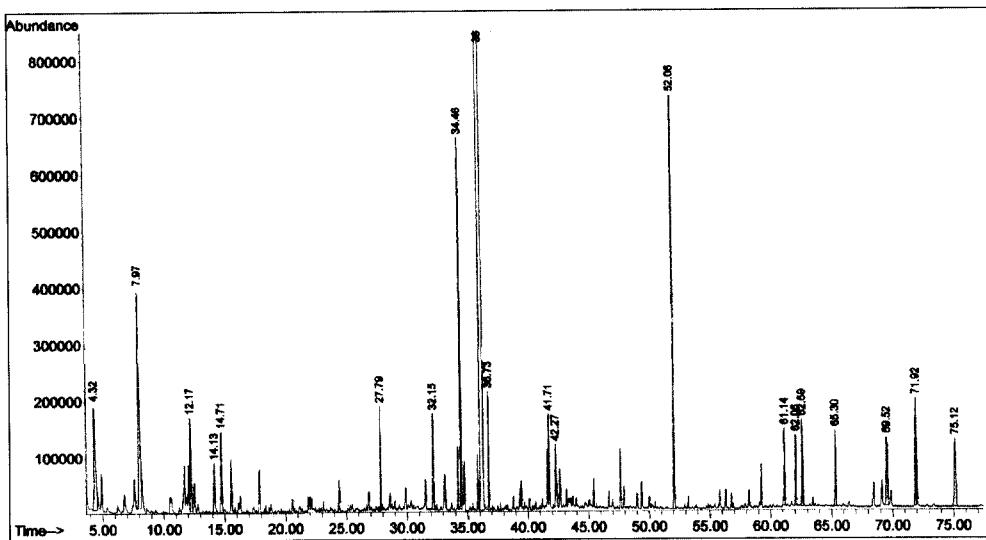


Fig. 1. Total ion chromatogram of *Pholiota adiposa* obtained by GC/MS analysis.

GC/MS 분석

추출된 향기성분은 GC/MS를 이용하여 정성하였다. GC/MS는 Agilent사의 HP-6890N/5973을 이용하였고 컬럼은 HP-5(30 m×0.25 mm×0.25 μm)를 사용하였다. 오븐 온도는 50°C에서 5 분간 유지한 후 분당 3°C로 220°C까지 상승시켰으며 이 온도에서 20분간 유지하였다. 주입구의 온도는 250°C로 하였으며 carrier gas는 헬륨을 사용하였고 컬럼유속은 1 mL/min로 하였다. 화합물의 동정은 GC-MS로 얻은 mass spectrum을 Wiley 275 L data base로 검색하여 동정하였다.

결과 및 고찰

SDE 방법에 의한 향기성분

SDE 방법으로 추출한 후 GC/MS로 정성한 향기 성분의 함량을 Table 1에 나타내고 그 chromatogram을 Fig. 1에 나타내었다. 검은비늘버섯의 향기성분 중 41개의 성분이 GC/MS로 정성되었다. 관능기별로 보면 알콜류 11개(8.23%), 알데하이드류 8개(32.70%), 에스테르류 4개(5.69%), 케톤류 4개(5.42%), 알칸류 9개(17.91%), 기타 5개(11.64%)로 나타났으며 확인된 성분 중 주성분은 hexanal(8.55%), n-heptaldehyde(13.02%), 2-pentyl furan(4.82%), benzeneacetaldehyde(3.34%), (E,Z)-2,4-decadienal(3.06%), hexacosane(5.04%) 등이었다. 또한 1-octen-3-ol(1.50%), 3-octanone(1.66%), 3-octanol(1.43%), 2-octenal(2.23%), 1-octanol(0.57%), 2-methyl-3-octanol(0.14%) 등의 C₈ 화합물이 검출되었으며 이들 화합물의 상대적인 함량은 7.53%로 나타났다. 이와 같은 결과는 버섯의 주요 향기성분은 C₈ 화합물이며 특히 1-octen-3-ol로서 양송이(*Agaricus bisporus*) 78%, 꽈꼬리버섯 (*Cantharellus cibarius*) 66%, 마귀곰보버섯(*Gyromitra esculenta*) 72%, 그물버섯(*Boletus edulis*) 49%, 큰붉은버섯(*Lactarius torminosus*) 90%이었으며(14,16), 송이(*Trichoroma matsutake*) 60%이상(9,10), 능이(*Sarcodon aspratus*)(11) 25%이었다는 결과와는 다르게 나타났으며 덕다리버섯(*Laetiporus sulphureus*)(13) 2.0%와 건조된 텔목이버섯(*Auricularia polytricha*)(8) 1.26%와는 유사하였다. 같은 속인 맷버섯(*Pholiota nameko*)의 주요향기성분으로는 1-octen-3-ol과 octanal이 보고되었으며 동결된 *Pholiota nameko* 자실체의 향기성분 중 75%가 1-octen-3-ol로 나타났다

(15). 이는 검은비늘버섯을 구성하는 향기화합물의 패턴이 보고된 다른 버섯과는 다르다는 것을 나타낸다. 또한 검은비늘버섯의 hexanal 함량은 8.6%로 냉동송이버섯 7.7%와 유사하였으며 송이의 시료 상태에 따른 향기성분 분석 결과 생송이(3.2%)에 비해 냉동 보관한 송이(7.7%)의 hexanal 함량이 높은 것으로 나타났다(10). 본 연구에 사용된 버섯도 냉동보관한 시료를 사용함에 따라 hexanal 함량이 다소 높게 나타난 것으로 생각된다. SDE 추출물에서 확인된 화합물 중 butylated hydroxy toluene (BHT)은 상당량 검출되었으나 이 화합물은 용매로 사용된 diethyl ether의 가열에 의해 생성된 것으로 사료되어 향기성분에는 포함시키지 않고 함량비(peak area %)를 계산하였다.

건조방법에 따른 향기성분

건조방법에 따른 검은비늘버섯의 향기성분변화를 조사하기 위해 열풍건조(50, 60, 70°C)와 동결건조하였으며 SPME법을 사용하여 향기성분을 포집한 후 GC/MS로 정성하였다. 건조조건별 정성된 화합물 및 상대적인 함량은 Table 2에 나타내었다. 정성된 화합물을 관능기별로 분류한 결과 열풍건조온도 50°C에서는 알콜류 2개, 알데하이드류 2개, 에스테르 1개, 케톤류 5개, 테르펜류 4개, 알칸류 10개, 기타 2개로 총 23개, 60°C에서는 알콜류 2개, 알데하이드류 3개, 에스테르 1개, 케톤류 2개, 테르펜류 4개, 알칸류 9개, 기타 4개로 총 25개, 70°C에서는 알콜류 1개, 알데하이드류 2개, 에스테르 1개, 케톤류 4개, 테르펜류 1개, 알칸류 3개, 기타 2개로 총 14개 성분이 확인되었다. 동결건조한 버섯의 향기성분은 알콜류 3개, 알데하이드류 3개, 에스테르 1개, 케톤류 3개, 알칸류 8개로 총 18개 성분을 확인하였다. 건조방법에 따른 화합물의 특성을 살펴보면 열풍건조온도 50°C와 60°C는 유사한 패턴을 나타내었으나 70°C에서는 동일한 화합물의 함량비가 감소하거나 검출되지 않았으며 새로운 화합물이 생성되는 것으로 나타났다. 2-phenylethanol과 benzeneacetaldehyde의 함량비는 열풍건조 온도가 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내었으며 2(5H)-furanone(0.16%), 2H-1-benzopyran-2-one(7.63%), 2-acetylpyrrole(5.49%), 4-phenyl-pyridine (5.61%)은 70°C에서 함량이 급격히 증가하거나 생성된 것으로 나타났다. 이 결과는 힘산소 이종화합물인 ketone류가 maillard 반응에 의해 생성되며 가열에 의해 생성량이 증가한다고 보고

Table 2. Changes in major volatile compounds of *Pholiota adiposa* by drying method

R.T. ¹⁾	Compounds	Hot air drying			Freeze drying
		50°C	60°C	70°C	
		Peak area (%)			
Alcohols(3)					
12.51	3-Octanol	-	-	-	0.51
14.16	Cineole	0.34	0.89	-	1.68
18.25	2-Phenylethanol	7.31	1.65	0.77	0.78
Aldehydes(4)					
10.69	Benzaldehyde	-	-	-	0.09
14.87	Benzeneacetaldehyde	3.28	2.19	2.10	0.46
17.85	Nonanal	-	2.59	-	0.35
35.15	5-Methyl-2-phenyl-2-hexenal	2.29	1.99	5.83	-
Ester(1)					
39.44	Propanoic acid, 2-methyl,1-(1,1-dimethylethyl)-2-methyl-1,3-propanediylester	12.04	11.66	11.70	7.64
Ketones(5)					
8.61	2(5H)-Furanone	-	-	0.16	-
12.06	3-Octanone	-	-	-	3.02
20.20	5-Methyl-2-(1-methylethyl)-,trans-cyclohexanone	1.02	1.04	0.87	0.68
26.99	2-Undecanone	3.66	1.84	2.28	1.16
32.80	2H-1-benzopyran-2-one	-	-	7.63	-
Terpenes(4)					
14.06	Limonene	0.27	0.35	-	-
31.52	Junipene	12.57	8.96	12.42	-
31.76	α -Gurjunene	2.18	2.80	-	-
32.16	Trans-caryophyllene	2.00	2.28	-	-
Alkans(15)					
26.37	Heptadecane	-	-	-	4.31
28.38	3-Methyl-hexadecane	-	-	-	5.20
24.75	Nonadecane	-	3.06	-	-
28.75	Docosane	-	-	-	15.57
28.91	Heneicosane	-	-	-	3.64
31.09	5-Octadecene	1.40	-	-	-
31.43	Teteradecane	1.47	-	-	-
33.36	Nonyl-cyclopentane	3.31	2.35	2.65	-
35.54	Pentadecane	1.60	1.89	-	-
38.04	Octacosane	0.26	3.02	5.27	1.20
41.30	Tetratriacontane	2.55	3.65	4.01	1.11
41.43	1-Cyclopentyl-undecane	2.91	3.64	-	2.64
43.14	Heptadecane	3.68	2.83	-	-
46.67	Octadecane	5.02	1.49	-	0.43
53.22	Eicosane	1.00	0.37	-	-
Miscellaneous compounds(4)					
12.23	2-Pentyl-furan	-	0.85	-	-
15.99	2-Acetylpyrrole	0.84	0.68	5.49	-
16.29	3,4-Dihydro-6-methyl-2H-pyran	1.43	0.72	-	-
33.86	4-Phenyl-pyridine	-	2.25	5.61	-
Total	36	72.43(23)	65.04(25)	66.79(14)	50.47(18)

¹⁾Retention time (min).

되었으며(20), pyrrole류와 pyridine류는 maillard 반응에 의해 생성되는 heterocyclic 질소화합물로 가열처리한 식품의 향기성분이라는 보고와도 일치하였다(21,22). 2-Pentyl furan은 Table 1의 검은비늘버섯의 주요 향기성분 중 하나로 건조정도가 상대적으로 낮아 수분함량이 높은 60°C에서만 검출된 것으로 생각된다.

동결건조한 버섯은 알코올류와 알데히드류 및 알칸류가 주요 향기성분으로 열풍건조한 시료와는 다른 패턴을 나타내었다. 이는 동결건조시 생버섯 고유의 향기성분은 감소하고 새로운 화합물의 생성은 없었기 때문으로 생각된다. C₈ 화합물인 3-octanone, 3-octanol은 미량 검출되었으며 이들 화합물은 열풍건

조한 시료에서는 확인되지 않았다. 이는 상대적인 함량이 낮은 C₈ 화합물이 열풍건조에 의해 손실되었기 때문이라 생각된다. 이와 같은 결과는 건조 중 1-octen-3-ol의 함량이 높게는 90% 까지 손실된다는 보고와도 관계가 있는 것으로 생각된다(10).

요 약

검은비늘버섯(*Pholiota adiposa*)의 향기성분을 조사하기 위해 생버섯을 SDE로 추출하여 농축한 후 GC/MS로 정성하였다. GC/MS로 정성된 화합물은 총 41종이었으며 관능기별로 보면 알콜류 11개(8.23%), 알데하이드류 8개(32.70%), 에스테르류 4 개(5.69%), 케톤류 4개(5.42%), 알칸류 9개(17.91%), 기타 5개(11.64%)화합물로 구성되었다. 함량이 높은 화합물로는 hexanal (8.55%), n-heptaldehyde(13.02%), 2-pentyl furan(4.82%), benzeneacetaldehyde(3.34%), (E,Z)-2,4-decadienal(3.06%)과 hexacosane (5.04%)이었다. 건조방법에 따른 향기성분은 SPME로 추출하여 GC/MS로 분석하였으며 열풍건조시 건조온도가 증가함에 따라 2-phenylethanol, benzeneacetaldehyde 함량은 감소하였으며 70°C에서는 2(5H)-furanone(0.16%), 2H-1-benzopyran-2-one(7.63%), 2-acetylpyrrole(5.49%), 4-phenyl-pyridine(5.61%)이 높게 나타났다.

문 헌

- Lee SS, Kim MH, Chang HB, Shin CS, Lee MW. *Pholiota adiposa* and its related species collected from the wild forestry. Korean J. Mycol. 26: 574-582 (1998)
- Arita I, Teratani A, Shione Y. The optimal and critical temperatures for growth of *Pholiota adiposa*. Rept. Tottori Mycol. Inst. 18: 107-113 (1980)
- Lee SS, Lee JW, Cho NS. Cultivation of *Pholiota adiposa* by use of sawdusts and agricultural by-product substrates. Mokchae Konghak 30: 72-78 (2002)
- Kim KS, Joo SJ, Yoon HS, Kim MA, Park SG, Kang TS. Effects on storage with various films and storage temperature of *Pholiota adiposa*. Korean J. Food Preser. 10: 284-287 (2003)
- Kim KS, Joo SJ, Yoon HS, Hong JS, Kim ES, Park SG, Kang TS. Quality characteristics on noodle added with *Pholiota adiposa* mushroom powder. Korean J. Food Preser. 10: 187-191 (2003)
- Hong JS, Lee JY, Kim YH, Kim MK, Jung GT, Lee KR. Studies on the volatile aroma components of Korean *Pleurotus ostreatus*. Korean J. Mycol. 14: 31-36 (1986)
- Hong JS, Lee KR, Kim YH, Kim DH, Kim MK, Kim YS, Yeo

- KY. Volatile flavor compounds of Korean shiitake mushroom (*Lentinus edodes*). Korean J. Food Sci. Technol. 20: 606-612 (1988)
- Lee JW, Lee JG, Sung HS. Volatile flavor components of Korean *Auricularia polytricha* (Mont.) sacc. Mushroom. Agric. Chem. Biotechnol. 38: 546-548 (1995)
- Cho DH, Lee KJ, Han SH. Aroma characteristics of *Tricholoma matsutake* mushrooms collected from eleven major sites in Korea. J. Korean For. Soc. 88: 490-497 (1999)
- Ku KH, Cho MH, Park WS. Characteristics of quality and volatile flavor compounds in raw and frozen pine-mushroom (*Tricholoma matsutake*). Korean J. Food Sci. Technol. 34: 625-630 (2002)
- Jeong OJ, Yoon HS, Min YK. Aroma characteristics of Neungee (*Sarcodon aspratus*). Korean J. Food Sci. Technol. 33: 307-312 (2001)
- Min YK, Jeong OJ, Park JE, Jeong HS. Changes in aroma characteristics of Neungee (*Sarcodon aspratus*) during drying method. Korean J. Food Sci. Technol. 34: 780-786 (2002)
- Rapier S, Konska G, Guillot J, Andary C, Bessiere JM. Volatile composition of *Laetiporus sulphureus*. Cryptogamie. Mycol. 21: 67-72 (2000)
- MacLeod AJ, Panchasara SD. Volatile aroma components, particularly glucosinolate products, of cooked edible mushroom (*Agaricus bisporus*) and cooked dried mushroom. Phytochemistry 22: 705-709 (1983)
- Kalbarczyk J, Widenska A. The effect of lyophilization the aroma compounds in the fruit bodies of edible mushrooms. Available from: <http://ejpau.media.pl/series/volume3/issue2/engineering/article04.html>. Accessed Nov. 3, 2000.
- Maga JA. Mushroom flavor. J. Agric. Food Chem. 29: 1-4 (1981)
- Nikerson GB, Likens ST. Gas chromatographic evidence for occurrence of hop oil components in beer. J. Chromatogr. 21: 1-5 (1996)
- Schultz TH, Flath RA, Richard MT, Eggling SB, Teranishi R. Isolation of volatile components from a model system. J. Agric. Food Chem. 25: 440-446 (1977)
- Holt RU. Mechanisms effecting analysis of volatile flavor components by solid-phase microextraction and gas chromatography. J. Chromatogr. A 937: 107-114 (2001)
- Kim MR, Min YK, Yoon HS, Park HJ. Supercritical fluid extraction of aroma compounds from jujube fruits heated with various temperatures. Food Eng. Prog. 3: 205-213 (1999)
- Hodge JE. Chemistry of browning reactions in model system. J. Agric. Food Chem. 1: 928-943 (1953)
- Picardi SM, Issenberg P. Investigation of some volatile constituents of mushrooms (*Agaricus bisporus*); Changes which occur during heating. J. Agric. Food Chem. 21: 959-962 (1973)

(2004년 1월 26일 접수; 2004년 7월 22일 채택)