

부추(*Allium tuberosum* Rottler)의 휘발성 향기성분

박은령 · 조정옥 · 김선민* · 이명렬 · 김경수†

조선대학교 식품영양학과

*동신대학교 식품생물공학과

Volatile Flavor Components of Leek(*Allium tuberosum* Rottler)

Eun-Ryong Park, Jung-Ok Jo, Sun-Min Kim*, Myung-Yul Lee and Kyong Su Kim†

Dept. of Food and Nutrition, Chosun University, Kwangju 501-759, Korea

*Dept. of Food and Biotechnology, Dongshin University, Naju 520-714, Korea

Abstract

Volatile flavor components of edible portion of leek(*Allium tuberosum* R.) were extracted by SDE (simultaneous steam distillation and extraction) method using the mixture of n-pentane and diethylether (1 : 1, v/v) as an extract solvent and analyzed by GC-FID and GC/MS. Identification of the volatile flavor components was mostly based on the RI of GC and mass spectrum of GC/MS. A total of sixty-five components from leek extract were classified as 28 sulfur-containing compounds, 12 aldehydes, 9 alcohols, 4 lactones and esters, 3 acids and hydrocarbons, and 2 miscellaneous compounds. The sulfur-containing compounds were predominant in leek extract. Dimethyl disulfide(19.47%) and dimethyl trisulfide(17.38%) were the main compounds and *trans*-1-propenyl methyl disulfide, *trans*-2-hexenal and methyl allyl disulfide were also detected large amounts in leek.

Key words: leek, sulfur-containing compounds, polysulfides

서 론

이른 봄에 인경과 균엽을 식용하는 부추(*Allium tuberosum* Rottler)는 지방에 따라 부초, 솔, 정구지, 줄이라고 불리며(1), 다른 과의 종류에 비해 단백질, 지방, 회분, vitamin A, B₁과 C가 월등히 많다(1-3). 그리고 인경은 약리작용이 있어 전위, 정장, 화상치료에 이용되었으며 민간에서는 이질을 치료하는데 쓰였다고 한다(4,5).

부추는 김치를 담글 때 주재료로 사용되어 부산 및 경남지방의 향토 별미김치로 알려져 있으며(2), 또한 특유성분인 allyl sulfide류가 함유되어 있어 독특한 향미로 인해 김치의 부재료로의 이용 뿐만 아니라 조리시 생선이나 육류의 냄새를 제거하는 등(5) 향신료로서도 많이 사용되고 있다.

최근에 부추가 부재료로서 김치의 속성 및 산폐원인 균으로 알려진 *Pediococcus cerevisiae*와 *Lactobacillus plantarum*에 대하여 현저한 항미생물 활성을 나타낸다

는 연구결과들이 발표되고 있어 김치의 천연보존제 및 산폐억제제로서 부추 추출물의 이용가능성이 시사되고 있는 추세(6-12)이며, 향신료로서의 첨가되는 부추는 김치 발효 후 여러가지 부재료의 맛을 조화시킨다는 연구보고(13)도 있다. 또한 부추의 항미생물활성 뿐만 아니라 백서의 Cd 독성에 대한 방어작용(14) 등 다양한 연구들이 행해지고 있다.

부추 특유의 향미성분이 allyl sulfide류 즉, 합황화합물이라는 보고(4,5)는 여려 차례 있었으며, 김 등(11)은 위와 같은 항미생물활성을 주도하는 성분으로 약간의 극성을 띠는 중성물질이며 200~400 정도 분자량을 갖는 6종의 항미생물 활성물질의 존재를 확인하였다고 보고 하였으나, 아직까지 이러한 항미생물활성과 생리활성이 정확히 어떤 성분에서 기인하는지는 정확히 밝혀져 있지 않은 실정이다. 따라서 본 연구는 향신료 중에서 천연 항미생물활성물질을 규정하고자 하는 연구의 일환으로 부추 추출물을 다양으로 함유되어 있는 성분이 이러한 활성을 나타내리라는 전제하에 부추의 휘발

† To whom all correspondence should be addressed

성 향기성분의 조성을 밝히고자 부추의 휘발성 향기성분을 연속수증기증류추출법(SDE)으로 추출하여 GC와 GC/MS의 분석 시료로 하였다.

재료 및 방법

재료

본 실험에서 사용한 부추는 전남에서 재배된 것을 구입하여 증류수로 수세한 후 수분을 제거하고 식용부위만을 분리하였다.

휘발성 향기성분의 추출

부추 300g을 blender(Braun, MR 350CA)에 직접 갈아 증류수 1L를 혼합하여 휘발성 향기성분 추출용 시료로 사용하였다.

휘발성 향기성분의 추출은 Schultz 등(15)의 방법에 따라 개량된 연속수증기증류추출장치(Likens and Nickerson type simultaneous steam distillation and solvent extraction apparatus, SDE)(16)을 이용하여 상압하에서 2시간 동안 추출하였다. 이때 휘발성 향기성분의 추출용매는 재증류한 n-pentane과 diethylether 혼합용매(1 : 1, v/v) 200ml를 사용하였으며 추출 후 추출용매중에 무수 Na₂SO₄를 가해 하루동안 방치하여 수분을 제거하였다. 정량분석을 위해 1μl의 n-butylbenzene을 내부표준물질로서 부추 생즙에 첨가하였다. 향기성분의 유기용매 분획분은 Vigreux column을 사용하여 약 2ml까지 농축하고 GC용 vial에 옮긴 후 질소가스 기류에서 약 1ml까지 농축하여 GC와 GC/MS의 분석시료로 하였다.

휘발성 향기성분의 분석

SDE 방법으로 추출, 농축된 정유를 GC와 GC/MS에 의하여 분석하였다. GC는 FID가 부착된 Hewlett-Packard 5890 II Plus를 사용하였다. Column은 DB-WAX capillary column(60m × 0.25mm i.d., 0.25μm film thickness, J&W)을 사용하였고, temperature program은 40°C에서 3분간 유지한 후, 150°C까지 2°C/min 속도로, 200°C까지 4°C/min 속도로 승온시켜 5분간 유지하였다. Injector와 detector의 온도는 각각 250°C와 300°C였고, carrier gas는 helium을 사용하여 유속은 1.0ml/min으로 하였으며, 시료주입은 1μl를 split ratio 1 : 20으로 하였다. GC/MS는 Shimadzu GC/MS QP 5000을 이용하였다. GC/MS condition은 위에서 설명된 것과 같은 column과 분석조건을 설정하여, ion source tem-

perature는 250°C, ionization voltage는 70 eV, 그리고 분석할 분자량의 범위(m/z)는 31~400으로 하여 분석하였다.

휘발성 향기성분의 확인

GC/MS의 분석에 의해 total ion chromatogram(TIC)에 분리된 각 peak의 성분분석은 mass spectrum library(Wiley 139와 Nist 62)와 mass spectral data book의 spectrum(17,18)과의 일치 및 전보(19)에서 수립된 retention index 그리고 문헌상의 retention index(20, 21)와의 일치 및 표준물질의 분석 data를 비교하여 확인하였다.

휘발성 향기성분의 정량

정량을 위하여 부추 300g에 internal standard로 첨가된 n-butylbenzene과 각각 동정된 향기성분의 peak area%를 이용하여 부추 1kg에 함유된 휘발성 향기성분을 상대적으로 정량하였다.

$$\text{Component content}(\text{mg/kg of leek}) = \frac{\text{B}\% \times 1000\text{g}}{\text{A}\% \times 300\text{g}} \times \text{SG}$$

SG : n-butylbenzene의 비중(0.860 (20/20°C))

A% : n-butylbenzene의 peak area %

B% : 각 성분의 peak area %

결과 및 고찰

부추에서 확인된 휘발성 향기성분

n-Pentane과 diethylether 혼합용액(1 : 1, v/v)을 추출용매로 사용하여 SDE방법으로 향기성분을 추출하여 농축하였다. 이 정유를 GC로 분석하여 얻은 chromatogram은 Fig. 1에, GC와 GC/MS를 이용하여 동정한 성분과 이들의 상대적 농도는 Table 1에 나타내었다.

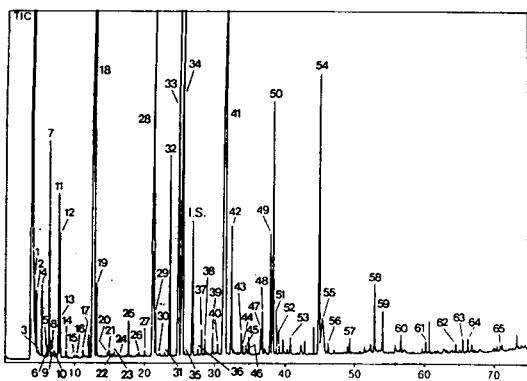
부추에서 분리 동정된 성분은 총 65가지로, 28종의 합황화합물이 동정되어 다수를 차지하였으며, 그 외에 aldehyde류가 12종, alcohol류가 9종, lactone류와 ester류가 각각 4종, acid류와 hydrocarbon류가 각각 3종 그리고 기타 2종이 동정되었다.

부추에서 추출분리된 총 휘발성 향기성분 중에서 용매 peak를 제외한 97.01%에 해당하는 성분이 확인되었으며, 관능기별로 확인된 총 peak area는 합황화합물이 휘발성 향기성분의 대부분 (73.78%)을 차지하였으며, 이어서 aldehyde류가 11.39%, alcohol류가 4.36%, ester류가 2.27%, hydrocarbon류가 1.90%, acid류가

Table 1. Volatile flavor components identified from edible portion of leek by GC and GC/MS

Peak No.	Components	RT ¹⁾	MF ²⁾	RI ³⁾	Peak area (%)	Relative content (mg/kg)
1	Acetaldehyde	4.242	C ₂ H ₄ O	692	0.30	0.387
2	Dimethyl sulfide	4.542	C ₂ H ₆ S	722	0.27	0.349
3	Propanal	4.933	C ₃ H ₆ O	788	0.02	0.026
4	Ethyl formate	5.333	C ₃ H ₆ O ₂	822	0.40	0.516
5	Butanal	6.142	C ₄ H ₈ O	876	0.03	0.039
6	2-Propenethiol	6.267	C ₃ H ₆ S	884	0.01	0.013
7	Ethyl acetate	6.375	C ₄ H ₈ O ₂	890	1.74	2.246
8	3,4-Epoxy-1-butene	6.800	C ₄ H ₆ O	907	0.08	0.103
9	2-Methylbutanal	6.908	C ₅ H ₁₀ O	917	0.02	0.026
10	3-Methylbutanal	7.017	C ₅ H ₁₀ O	929	0.03	0.039
11	Ethanol	7.692	C ₂ H ₆ O	949	1.30	1.678
12	2-Methyl-1,5-hexadiene	7.892	C ₆ H ₈ O	955	0.97	1.252
13	Methyl allyl sulfide	7.967	C ₄ H ₈ S	957	0.22	0.284
14	Isopropylvinyl ether	8.808	C ₅ H ₁₀ O	980	0.06	0.077
15	cis-Methylpropenyl sulfide	10.000	C ₄ H ₈ S	1015	0.02	0.026
16	1-Penten-3-one	10.367	C ₅ H ₈ O	1023	0.01	0.013
17	2-Butenal	11.225	C ₄ H ₆ O	1041	0.06	0.077
18	Dimethyl disulfide	12.767	C ₄ H ₆ S ₂	1083	19.47	25.136
19	Hexanal	13.158	C ₆ H ₁₂ O	1089	0.67	0.865
20	Isopentylmethyl sulfide	14.883	C ₆ H ₁₄ S	1113	0.03	0.039
21	2-Propen-1-ol	14.975	C ₃ H ₆ O	1120	0.06	0.077
22	2-Pentanol	15.492	C ₅ H ₁₂ O	1127	0.02	0.026
23	4-Pentenal	15.667	C ₅ H ₈ O	1130	0.05	0.065
24	Diallyl sulfide	16.367	C ₆ H ₁₀ S	1143	0.02	0.026
25	1-Penten-3-ol	17.708	C ₅ H ₁₀ O	1167	0.36	0.465
26	Pyridine	19.225	C ₅ H ₅ N	1193	0.05	0.065
27	2-Methyl-4-pentenal	20.058	C ₆ H ₁₀ O	1207	0.07	0.090
28	trans-2-Hexenal	21.325	C ₆ H ₁₀ O	1228	9.95	12.846
29	Methylpropyl disulfide	21.592	C ₄ H ₁₀ S ₂	1231	0.46	0.594
30	3-Pentanethiol	22.192	C ₅ H ₁₂ S	1238	0.03	0.039
31	2,4-Dimethylthiophene	22.925	C ₆ H ₈ S	1250	0.04	0.052
32	cis-Propenylmethyl disulfide	23.625	C ₄ H ₈ S ₂	1262	3.01	3.886
33	Methyl allyl disulfide	24.908	C ₄ H ₈ S ₂	1285	8.04	10.380
34	trans-Propenylmethyl disulfide	25.483	C ₄ H ₈ S ₂	1294	10.11	13.052
35	3-Hydroxy-2-butaneone	25.758	C ₄ H ₈ O ₂	1300	0.05	0.065
I.S.	n-Butylbenzene	26.883	C ₁₀ H ₁₄	1310	2.22	-
36	cis-3-Hexenyl acetate	27.633	C ₈ H ₁₄ O ₂	1322	0.07	0.090
37	2-Hepten-1-ol	28.175	C ₇ H ₁₄ O	1331	0.28	0.361
38	Pantolactone	28.658	C ₆ H ₁₀ O ₃	1336	0.17	0.219
39	2,4-Dimethyl-3-heptanol	29.758	C ₉ H ₂₀ O	1359	0.26	0.336
40	Hexanol	30.452	C ₆ H ₁₄ O	1370	0.10	0.129
41	Dimethyl trisulfide	31.575	C ₂ H ₆ S ₃	1389	17.38	22.438
42	cis-3-Hexen-1-ol	32.425	C ₆ H ₁₂ O	1396	1.74	2.246
43	cis-2-Hexen-1-ol	33.858	C ₆ H ₁₂ O	1417	0.24	0.310
44	4-Ethyl-2-hexynal	34.092	C ₈ H ₁₂ O	1421	0.10	0.129
45	Dipropyl disulfide	34.542	C ₆ H ₁₄ S ₂	1428	0.10	0.129
46	Methylpentyl disulfide	34.658	C ₆ H ₁₄ S ₂	1430	0.05	0.065
47	Acetic acid	36.583	C ₂ H ₄ O ₂	1456	0.37	0.478
48	3-Ethyl-1,2-dithi-4-ene	36.858	C ₆ H ₁₀ S ₂	1460	0.48	0.620
49	Diallyl disulfide	37.983	C ₆ H ₁₀ S ₂	1479	1.52	1.962
50	3-Ethyl-1,2-dithi-5-ene	38.392	C ₆ H ₁₀ S ₂	1487	4.09	5.281
51	cis-3-Hexenyl-3-methyl butanoate	38.833	C ₁₁ H ₂₀ O ₂	1492	0.06	0.077
52	trans,trans-2,4-Heptadienal	39.283	C ₇ H ₁₀ O	1502	0.09	0.116
53	Methylpropyl trisulfide	40.825	C ₄ H ₁₀ S ₃	1514	0.20	0.258
54	Methyl-cis-1-propenyl trisulfide	44.958	C ₄ H ₈ S ₃	1597	5.15	6.649
55	Methyl-trans-1-propenyl trisulfide	45.358	C ₄ H ₈ S ₃	1601	1.80	2.324
56	Dimethyl sulfoxide	46.208	C ₂ H ₆ OS	1610	0.17	0.219
57	Methylmethylthiomethyl disulfide	49.300	C ₃ H ₈ S ₃	1666	0.18	0.232
58	1-Nonyne	52.867	C ₉ H ₁₆	1721	0.85	1.097
59	Dimethyl tetrasulfide	54.025	C ₂ H ₆ S ₄	1741	0.54	0.697
60	Diallyl trisulfide	56.658	C ₆ H ₁₀ S ₃	1795	0.20	0.258
61	Hexanoic acid	60.208	C ₆ H ₁₂ O ₂	1866	0.14	0.181
62	β-Ionone	64.542	C ₁₃ H ₂₀ O	1952	0.09	0.116
63	2-Hexenoic acid	65.542	C ₆ H ₁₀ O ₂	1968	0.15	0.194
64	S-Methylmethyl thiosulfonate	66.258	C ₂ H ₆ O ₂ S ₂	2007	0.13	0.168
65	4,4'-Dithiodibutyric acid	70.950	C ₈ H ₁₄ O ₄ S ₂	2102	0.06	0.077
	Total				97.01	122.375

¹⁾RT: retention time, ²⁾MF: molecule formula, ³⁾RI: retention index



서 확인된 성분은 총 65종으로, 28종의 함황화합물과 aldehyde류 12종, alcohol류 9종, lactone류와 ester류가 각각 4종, acid류와 hydrocarbon류가 각각 3종 그리고 기타 2종이 동정되었다. 동정된 성분들 중에서 함황화합물이 전체 상대농도의 73.78%로 휘발성 향기성분의 대부분을 차지하였으며, dimethyl disulfide(19.47%), dimethyl trisulfide(17.38%), *trans*-1-propenyl methyl disulfide, *trans*-2-hexenal 그리고 methyl allyl disulfide가 다량 동정되어 부추의 휘발성 향기성분의 주성분으로 여겨졌다.

감사의 글

본 연구는 농림기술관리센터의 연구비 지원에 의한 일부의 결과로서 연구비 지원에 감사드립니다.

문 헌

1. 이창복 : 대한식물도감. 향문사, p.204(1993)
2. 이경임, 이숙희, 한지숙, 박건영 : 부산·경남지역의 향토별 미김치 종류와 특성. 한국영양식량학회지, 24, 734 (1995)
3. 한국영양학회 : 한국인 영양권장량(제 6차 개정판)(1995)
4. 한국자원식물연구소 : 한국식물대보감. 제일출판사, p.508 (1980)
5. 장지현 : 건강음식으로서의 김치의 효능. 김치과학과 산업, 2, 5(1993)
6. 박연희, 권정주, 조도현, 김수일 : 김치에서 분리한 철산균의 미생물 생육저해. 한국농화학회지, 26, 35(1986)
7. 박연희, 조도현 : 김치에서 분리한 *Pediococcus*의 미생물 생육저해. 한국농화학회지, 9, 207(1986)
8. 정성달 : 부추추출물이 유산발효에 미치는 영향에 관한 연구. 대구대학교대학원 석사학위논문(1989)
9. 김선재, 박근형 : 식품성 김치재료추출물의 항미생물 활성. 한국식품과학회지, 27, 216(1995)
10. 김선재, 박근형 : 부추추출물의 김치발효 지원 및 관련미생물 증식억제. 한국식품과학회지, 27, 813(1995)
11. 김선재, 박근형 : 부추의 항미생물 활성물질. 한국식품과학회지, 28, 604(1996)
12. Lee, K. I., Jung, K. O., Rhee, S. H., Suh, M. J. and Park, K. Y. : A study on leek(*Allium odorum*) kimchi-changes in chemical, microbial and sensory properties and antimutagenicity of leek kimchi during fermentation-. *J. Food Sci. Nutr.*, 1, 23(1996)
13. Jang, K. S., Kim, M. J., Oh, Y. A., Kim, I. D., No, H. K. and Kim, S. D. : Effects of various sub-ingre-

dients on sensory quality of Korean cabbage kimchi. *J. Korean Soc. Food Nutr.*, 20, 233(1991)

14. 안령미 : 부추(*Allium odorum* L.)가 카드뮴 독성 훈증의 혈청 테스토스테론과 고환에 미치는 영향. 동덕여대 동덕논총, 21, 333(1991)
15. Schultz, T. H., Flath, R. A., Mon, T. R., Enggeling, S. B. and Teranishi, R. : Isolation of volatile components from a model system. *J. Agric. Food Chem.*, 25, 446 (1977)
16. Nikerson, G. B. and Likens, S. T. : Gas chromatography evidence for the occurrence of hop oil components in beer. *J. Chromatography*, 21, 1(1966)
17. Robert, P. A. : *Identification of essential oil components by gas chromatography/mass spectroscopy*. Allured Publishing Corporation, USA(1995)
18. Stehagen, E., Abbrahamsson, S. and Malafferty, F. W. : *The Wiley/NBS Registry of Mass Spectral Data*. John Wiley and Sons, N.Y.(1974)
19. 박은령, 이해정, 이명렬, 김경수 : 신선초의 식용부위별 향기성분. 한국식품과학회지, 29, 641(1997)
20. Davies, N. W. : Gas chromatographic retention indices of monoterpenes and sesquiterpenes on methyl silicone and carbowax 20M phases. *J. Chromatography*, 503, 1(1990)
21. Sadtler Research Laboratories : *The Sadtler Standard Gas chromatography Retention Index Library*. Sadtler, USA(1986)
22. Block, E., Naganathan, S., Putman, D. and Zhao, S. H. : Allium chemistry : HPLC analysis of thiosulfinate from onion, garlic, wild garlic(Ramsoms), leek, scallion, shallot, elephant(Great-Headed) garlic, chive and Chinese chive. Uniquely high allyl to methyl ratios in some garlic samples. *J. Agric. Food Chem.*, 40, 2418 (1992)
23. Block, E., Putman, D. and Zhao, S. H. : Allium chemistry: GC-MS analysis of thiosulfinate and related compounds from onion, leek, scallion, shallot, chive and Chinese chive. *J. Agric. Food Chem.*, 40, 2431(1992)
24. Block, E. : The Organosulfur Chemistry of the Genus *Allium*-Implications for the Organic Chemistry of Sulfur. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 31, 1135(1992)
25. Harold, W. G. : *Flavor chemistry of lipid foods*. The American Oil Chemists' Society, USA, p.98(1989)
26. Stone, E. J., Hall, R. M. and Kazeniac, S. J. : Formation of aldehydes and alcohols in tomato fruit from U-¹⁴C-labelled linolinic and linoleic acids. *J. Food Sci.*, 40, 1138(1975)
27. You, W. C., Blot, W. J., Chang, Y. S., Ershow, A., Yang, Z. T., An, Q., Henderson, B. E., Fraumeni, J. F. Jr. and Wang, T. G. : Allium vegetables and reduced risk of stomach cancer. *J. Natl. Cancer Inst.*, 81, 162 (1989)