

## 시판 목초액의 성분조성

김영희\* · 김삼곤 · 김근수 · 이윤환

한국인삼연초연구원

(2001년 3월 29일 접수, 2001년 8월 21일 수리)

국내에서 농업용으로 시판되고 있는 목초액을 dichloromethane으로 추출한 다음 추출물의 성분조성을 조사하였다. 삼나무 [*Cryptomeria japonica*(L. fil.) D. Don]와 참나무류(*Quercus*)를 원료로 하여 제조된 목초액의 추출물의 수율은 각각 5.8%와 1.8%이었다. 각각의 추출물은 산 및 알칼리 처리에 의해 산성 분획, 페놀성 분획, 중성 분획 및 염기성 분획으로 구분한 다음 GC 및 GC-MS를 사용하여 각 분획의 구성성분을 분석하였다. 산성 분획에서는 26종의 성분을 동정하였고, 2종의 시료에서 공통적으로 acetic acid, propionic acid 및 *n*-butyric acid가 주요 구성성분이었다. 페놀성 분획에서는 32종의 페놀화합물을 동정하였고, 2종의 시료에서 공통적인 주요 구성 성분은 guaiacol, 4-methylguaiacol, phenol, *p*-cresol, *m*-cresol 등이었다. 또한 참나무로 제조한 목초액의 페놀성 분획에서는 syringol과 4-methylsyringol의 함유비율이 각각 8.89%, 1.72%이었으나 삼나무로 제조한 목초액에서는 두 성분의 함유비율이 각각 1.12%, 0.07%이었고, 삼나무로 제조한 목초액의 페놀성 분획에서는 vanillin(3.31%), acetovanillone(3.11) 및 GC-MS에 의해 잠정적으로 확인된 ethylvanillyl ether(7.75%)의 함유 비율이 높은 편이었으나 참나무 목초액에서 이 성분들의 함유비율은 0.1% 이하이었다. 중성 분획에서 동정된 45종의 성분 중에서 2-furfural, 5-methyl-2-furfural, 3-methyl-2-cyclopenten-1-one, 2-methyl-1-cyclopenten-1-one 등이 주요 구성성분이었으며, 이외에도 furan, furfural 및 cyclopentenone 유도체들이 많이 검출되었다.

**Key words:** 목초액, dichloromethane 추출물, GC, GC-MS, 성분조성

### 서 론

목재를 탄화(열분해)시키는 과정에서 발생하는 연기를 냉각시켜 얻어지는 응축물을 일정한기간동안 정치하게 되면 3개 층으로 분리되는데 목초액(wood vinegar)은 보통 위층(경질유)과 아래층(타르)을 분리 제거한 가운데층의 수용액을 말한다. 목초액은 담적갈색 내지는 적갈색을 띠고 특유의 냄새를 지니고 있는데, 구미지역에서는 오래전부터 목초액을 향균, 살균, 보존성 향상, 항산화 효과, 가공식품의 향취개선 등을 목적으로 식품용 첨가제로 사용하여 왔다.<sup>1,3)</sup> 또한 일본에서는 농업 및 환경정화 분야에서 목초액의 활용성에 관한 연구가 수행되어 현재까지 토양살균, 축산분뇨의 탈취, 작물의 해충 기피, 퇴비 발효촉진, 식물생장 및 뿌리생육 촉진효과를 지니고 있음이 밝혀져 있다.<sup>4,6)</sup>

외국에서는 목초액 제조를 위한 원료로서 각종 활엽수와 침엽수의 원목, 제재목, 톱밥, 수피 등이 사용되나<sup>1,5,7)</sup> 국내에서는 주로 참나무류를 사용하고 있으며 일부는 삼나무 등의 침엽수를 사용하여 제조된 목초액이 시판되고 있다. 국내에서 목초액은 원래 목재를 사용하여 목탄(숯)을 제조하는 과정에서 부산물로서 얻어졌으나 최근에는 목초액의 수요증가에 따라 목초액을 제조하는 전문회사들에 의해 생산되고 있다.

목초액의 주요 구성성분은 보통 물이 80~90%를 차지하고 나머지가 유기물인데 유기물 중에서는 산류와 페놀류가 주요성분으로 구성되어 있다. 목재의 주요 구성성분은 cellulose,

hemicellulose, lignin으로서 이들의 조성비율은 목재의 종류에 따라 상당히 다르기 때문에 목초액의 제조에 사용된 원료에 따라 얻어지는 목초액의 품질이나 성분조성이 달라질 뿐 아니라 탄화방법, 탄화온도, 목재 중의 수분함량 등에 따라서도 달라지게 된다.<sup>1,7,11)</sup> 국내의 경우도 최근에 목초액을 스모크 향(smoke flavour)이란 이름으로 식품첨가물로서 사용이 허가되어 있으나 품질을 엄격히 규제하고 있기 때문에 식품첨가물로 활용할 수 있는 수준으로 정제된 목초액의 제조나 그의 활용은 아직까지 보편적이지 못한 편이다. 반면에 농업분야에서는 목초액이 미량요소 복합비료로서 허가되어 비료사용 목적 이외에도 농약의 보조재료, 토양살균, 가축사료 첨가제 등으로 활용되고 있으나 국내에서 제조된 목초액의 성분조성에 대해서는 그다지 알려져 있지 않은 실정이다. 따라서 본 연구에서는 국내에서 농업용으로 시판되고 있는 목초액의 사용효과 규명이나 품질관리에 필요한 기초자료 제공을 목적으로 시판 목초액의 유기성분 함량 및 구성성분의 조성을 분석하고자 하였다.

### 재료 및 방법

**재료 및 시약.** 국내에서 미량요소 복합비료로서 시판되고 있는 목초액 중 2종을 1999년 5월경에 제조회사로부터 직접 입수하여 실험에 사용하였다. 시료 중 대승 주식회사 제품은 삼나무 [*Cryptomeria japonica*(L. fil.) D. Don]를 탄화시켜 제조한 것이고, 한국 열탄주식회사 제품은 참나무류(*Quercus* sp.)를 탄화시켜 제조한 것이다. 입수한 시료는 미량의 불순물로 함유되어 있을 수도 있는 경질유와 타르 성분을 제거하기 위하여 시료 300 ml를 취하여 1 l 용량의 분액여두에 넣고 실온에

\*연락처

Phone: 82-42-866-5460; Fax: 82-42-866-5467

E-mail: yhikim@gtr.kgtri.re.kr

서 1주일간 정치하였다. 정치한 시료는 위층과 아래층의 약 50 ml 씩을 제거하고 가운데층만을 취하여 여과지(Whatman No. 1)로 여과후 분석용 시료로 사용하였다. 추출용매로서 사용한 dichloromethane(DCM)은 Merck사(Darmstadt, Germany) 제품을 사용하였고, gas chromatography(GC)에 의해서 각 성분의 머무름 시간 비교를 위한 표준품은 Sigma사(St. Louis, MO, USA)와 Aldrich사(Milwaukee, WI, USA) 제품을 구입하여 사용하였다.

**유기성분 분리.** 여과한 목초액 시료 50 g과 증류수 100 ml를 취하여 500 ml 용량의 분액여두에 넣고 여기에 추출용매인 DCM 150 ml을 가한 다음 분액여두용 진탕기(제이오텍제, RS-1)를 사용하여 실온에서 30분간 추출하였으며, 이 조작을 4회 반복하였다. 이와 같이 얻어진 DCM 추출물은 무수 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>을 가하여 24시간동안 탈수시킨 후 여지를 사용하여 여과하고, 감압 농축기(Büchi제, Rotavapor R-114)를 사용하여 30°C 이하에서 약 10 ml가 될 때까지 농축한 다음 이를 다시 질소기류하에서 용매를 완전히 제거한 후 추출된 유기성분의 무게를 측정하였다. 이외는 별도로 시료 50 g을 사용하여 앞에서와 같은 방법으로 얻어진 DCM 추출물은 산성 분획(acidic fraction), 페놀성 분획(phenolic fraction), 염기성 분획(basic fraction) 및 중성 분획(neutral fraction)으로 구분하기 위하여 Jodai 등의 방법<sup>12)</sup>에 따라 Fig. 1에서와 같이 5% NaHCO<sub>3</sub>, NaOH 및 HCl 수용액을 사용하여 순차적으로 추출(150 ml×3회)하였다. 이어서 NaHCO<sub>3</sub> 추출액과 NaOH 추출액은 10% HCl 수용액을 사용하여 산성(pH 2)으로 조절한 다음 DCM으로 추출하여 산성 분획과 페놀성 분획을 얻었다. HCl 추출액은 2 N NaOH 용액을 사용하여 알칼리(pH 11)로 조절한 다음 DCM으로 추출(200 ml×3회)하여 염기성 분획을 얻었으며, 산성 분획, 페놀성 분획 및 염기성 분획을 분리한 나머지를 중성 분획으로 하였다.

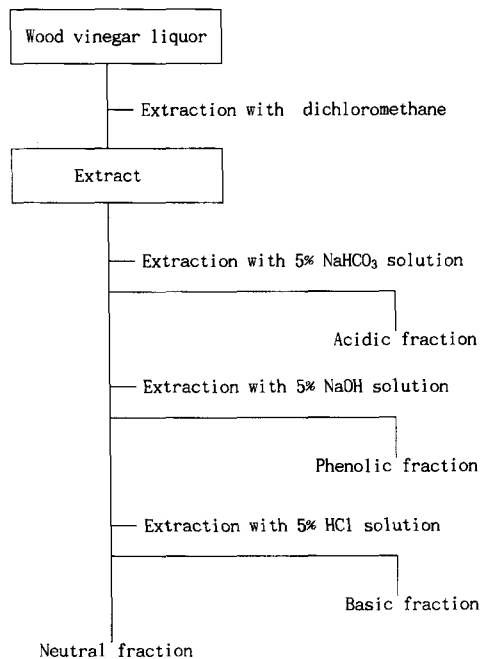


Fig. 1. Separation of acidic, phenolic, neutral and basic fraction from wood vinegar liquor.

각 분획은 무수 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>을 가하여 24시간동안 탈수시킨 후 여과한 다음 감압농축기를 사용하여 30°C 이하에서 약 10 ml가 될 때까지 감압 농축하고 이를 다시 질소기류 하에서 약 3 ml로 농축하여 GC 및 GC-MS 분석용 시료로 하였다.

**분석.** 각 분획의 구성성분은 gas chromatograph 및 gas chromatograph-mass spectrometer(GC-MS)를 사용하여 분석하였다. GC는 미국 Hewlett-Packard(HP)사 모델 5890 II를 사용하였다. 분리관은 Supelcowax 10 fused silica capillary (30 m×0.32 mm i.d.)를 사용하였고, 분리관의 온도는 50°C에서 5분간 유지 후 230°C까지 분당 2°C씩 승온하여 230°C에서 50분간 유지하였다. 주입구와 검출기의 온도는 250°C로 하였고 운반기체는 질소가스(1.0 ml/분)를 사용하여 split mode(split ratio = 56: 1)로 주입하였다. GC-MS는 미국 HP사의 5890 II형 GC와 5970 mass selective detector(MSD)를 사용하였다. 분리관은 Innowax fused silica capillary(50 m×0.20 mm i.d.)를 사용하였으며, 분리관 온도는 40°C에서 5분간 유지후 220°C까지 분당 2°C씩 승온하여 220°C에서 50분간 유지하였다. 주입구와 interface의 온도는 250°C로 하였고 운반기체는 헬륨가스(1.2 ml/분)를 사용하였으며, 이온화 전압은 70 eV로 하였다. 각 성분은 GC-MSD에 의해 mass spectrum을 얻은 후 HP 5970C Chemstation data system에 의한 library의 검색, 문헌상의 mass spectral data와 비교<sup>13-16)</sup> 및 GC에서 표준품과 머무름 시간 비교에 의해 동정하였으며, GC에서 표준품과 머무름 시간을 동시에 비교하지 않고 문헌상의 mass spectral data와 비교만으로 동정된 성분은 잠정적으로 동정된 성분들이다.

### 결과 및 고찰

**유기물질의 수율.** 목초액에서 현재까지 300여종 이상의 성분들이 동정되어 있으나 목초액은 수천 종의 성분으로 구성되어 있을 것으로 예상하고 있다.<sup>1)</sup> 따라서 목초액의 유기용매 추출물을 그대로 GC 및 GC-MS 분석용 시료로 사용할 경우 chromatogram 상에서 많은 peak들이 중첩되어 성분들의 구조 동정이 어렵게 되기 때문에 분석에 사용하기 전에 예비 분획할 필요가 있다. 본 실험에서 삼나무 또는 참나무를 탄화시켜 제조한 2종의 목초액에서 DCM 가용성 유기물질의 수율과 추출물을 산성 분획, 페놀성 분획, 중성 분획 및 염기성 분획으로 나누었을 때 각 분획별 비율을 조사한 결과는 Table 1과 같다. 2종의 목초액중 DCM 가용성 유기물질의 함량은 각각 5.8%와 1.8%이었으며, DCM 추출물을 산성, 페놀성, 중성 및 염기성 분획으로 구분하였을 때 삼나무와 참나무를 탄화시켜 제조한 목초액에서 산성 분획은 각각 35.4%, 25.3%, 페놀성 분

Table 1. Yields of dichloromethane extracts and fractions obtained from commercial wood vinegar liquors

Materials	Dichloromethane extracts (%)	Fractions (%)			
		Acidic	Phenolic	Neutral	Basic
<i>Cryptomeria japonica</i>	5.8	35.4	41.3	19.5	3.8
<i>Quercus</i> sp.	1.8	25.3	47.0	24.8	2.9

Table 2. Compounds identified in acidic fraction separated from dichloromethane extracts of commercial wood vinegar liquors

Peak No.	RT (min)	Compounds	Peak area(%)		Identification <sup>a)</sup>
			CJ	QS	
1	27.020	Acetic acid	13.28	12.02	MS, Co-GC
2	32.864	Propionic acid	18.12	24.76	MS, Co-GC
3	35.135	iso-Butyric acid	1.92	2.59	MS, Co-GC
4	38.703	n-Butyric acid	10.03	21.37	MS, Co-GC
5	39.202	2-Acrylic acid	2.76	2.41	MS
6	41.316	iso-Valeric acid	1.23	3.70	MS, Co-GC
7	43.552	cis-2-Butenoic acid	2.13	0.49	MS
8	45.353	Valeric acid	0.99	6.26	MS, Co-GC
9	45.722	3-Butenoic acid	3.40	0.97	MS
10	46.847	2-Methylvaleric acid	1.07	0.22	MS, Co-GC
11	47.379	Crotonic acid	7.52	2.33	MS, Co-GC
12	48.800	3-Methyl-2-butenoic acid	0.40	0.22	MS
13	49.480	3-Methylvaleric acid	1.54	1.48	MS, Co-GC
14	51.663	Caproic acid	1.20	3.17	MS, Co-GC
15	52.136	Angelic acid	2.72	1.35	MS
16	53.223	Tiglic acid	3.33	0.85	MS
17	54.559	2,3-Dimethyl-2-butenoic acid	0.12	0.11	MS
18	55.571	2-Methyl-2-pentenoic acid	- <sup>b)</sup>	0.12	MS
19	55.564	4-Hexenoic acid	-	0.09	MS
20	56.709	n-Heptanoic acid	-	0.13	MS, Co-GC
21	58.491	trans-2-Hexenoic acid	-	0.38	MS, Co-GC
22	59.141	2,4-Pentadienoic acid	0.94	0.72	MS
23	65.388	3-Furoic acid	-	0.27	MS
24	78.411	3-(2-Hydroxyphenyl)-2-propenoic acid	1.33	-	MS
25	80.830	Benzoic acid	3.01	1.78	MS, Co-GC
26	83.690	2-Furoic acid	0.56	-	MS

CJ: *Cryptomeria japonica*; QS: *Quercus* sp.

<sup>a)</sup>MS: Identification based on a comparison of mass spectra; Co-GC: Retention time identical to authentic compound.

<sup>b)</sup>Not detected.

획은 41.3%, 47.0%, 중성 분획은 19.5%, 24.8%이었고, 염기성 분획은 3.8%와 2.9%이었다. 분획별로는 페놀성 분획의 비율이 가장 높았고, 염기성 분획의 비율이 가장 낮았다. 삼나무로 제조한 목초액은 참나무류로 제조한 목초액에 비해 산성 분획과 염기성 분획의 비율이 높은 반면 페놀성 분획과 중성 분획의 비율은 낮았다. 이러한 분획별 비율은 문헌에서 hickory(*Carya* 속 식물), 참나무류 및 소나무류의 목재와 수피를 사용하여 제조한 목초액에서 산성 분획이 57~93%, 페놀성 분획이 6~27%, 중성 분획이 0.2~12%, 염기성 분획이 0.1~5% 범위로 보고된 결과<sup>12)</sup>와 비교했을 때 산성 분획의 비율이 상당히 낮은 편이었다.

**산성 분획의 조성.** 목초액의 DCM 추출물로부터 분리된 산성 분획을 GC 및 GC-MS를 사용하여 성분조성을 분석한 결과는 Table 2와 같다. 2종의 시료에서 26종의 유기산을 동정하였고 공통적으로 많이 함유된 유기산은 acetic acid, propionic acid 및 n-butyric acid로서 이 3종의 휘발성 유기산은 전체 유기산의 약 41.4~58.2%를 차지하였다. 삼나무로 제조한 목초액의 산성 분획에서 3종의 유기산의 함유비율은 propionic acid(18.12%), acetic acid(13.28%), n-butyric acid(10.03%)의 순이었으나 참나무류로 제조한 목초액의 산성 분획에서는 propionic acid(24.76%), n-butyric acid(21.37%), acetic acid(12.02%)의 순이었다. 유기산은 목초액 pH에 직접적으로 영향

을 미치는 성분들로서 이들의 함량이나 조성비 역시 목초액의 제조에 사용된 원료에 따라 많은 차이를 나타낸다. Jodai 등<sup>12)</sup>이 적송 등 5종의 목재를 탄화시켜 제조한 목초액의 산성 분획에서 acetic acid가 17.06~51.02%, propionic acid가 7.21~8.84%, n-butyric acid가 1.93~2.50%를 차지하였다고 보고한 결과와 비교했을 때 본 실험에서 사용한 2종의 목초액은 acetic acid의 비율은 낮고 propionic acid와 n-butyric acid의 비율은 높은 편이다. 또한 Fujimaki 등<sup>17)</sup>이 6종의 목재를 사용하여 제조한 목초액을 사용한 시험결과에서 소나무와 oak의 목재를 탄화시켜 제조한 목초액에서는 acetic acid 비율이 높은 반면 벚나무와 대나무를 탄화시켜 제조한 목초액에서는 propionic acid 비율이 높았다고 보고한 점을 감안할 때 이러한 차이는 목초액 제조에 사용된 재료의 차이에 기인하는 것으로 판단된다. 기타 유기산으로서 삼나무로 제조한 목초액에서는 2-propenoic acid(2.76%), 3-butenic acid(3.40%), trans-2-butenic acid(7.52%), angelic acid(2.72%), tiglic acid(3.33%) 및 benzoic acid(3.01%)의 함유비율이 높았고, 참나무로 제조한 목초액에서는 iso-butyric acid(2.59%), 2-propenoic acid(2.41%), 3-methylbutanoic acid(3.70%), valeric acid(6.26%) 및 caproic acid(3.17%)의 비율이 높았다.

**페놀성 분획의 조성.** 목초액에서 분리한 페놀성 분획에서

**Table 3. Compounds identified in phenolic fraction separated from dichloromethane extracts of commercial wood vinegar liquors**

Peak No.	RT (min)	Compounds	Peak area (%)		Identification <sup>a)</sup>
			CJ	QS	
1	53.043	Guaiacol	23.84	20.30	MS, Co-GC
2	53.767	6-Methylguaiacol	0.22	0.37	MS
3	55.774	2,6-Xylenol	0.22	0.97	MS, Co-GC
4	57.381	5-Methylguaiacol	0.12	0.14	MS
5	58.278	4-Methylguaiacol	11.55	9.04	MS, Co-GC
6	60.620	Phenol	28.52	23.87	MS, Co-GC
7	62.058	4-Ethylguaiacol	1.57	3.29	MS, Co-GC
8	63.555	<i>o</i> -Cresol	0.19	0.04	MS, Co-GC
9	64.569	2,4-Xylenol	0.10	1.66	MS, Co-GC
10	64.781	<i>p</i> -Cresol	6.98	5.81	MS, Co-GC
11	65.161	<i>m</i> -Cresol	3.20	8.56	MS, Co-GC
12	65.925	4-Propylguaiacol	0.03	0.25	MS, Co-GC
13	67.809	3-(1-Methylethyl)phenol	0.05	0.25	MS
14	68.150	2,3-Xylenol	0.06	0.81	MS
15	68.924	4-(1-Methylethyl)phenol	0.55	0.36	MS
16	69.188	3,5-Xylenol	0.71	2.22	MS, Co-GC
17	69.721	3-Ethylphenol	0.33	1.04	MS, Co-GC
18	71.818	3,4-Xylenol	0.28	1.43	MS, Co-GC
19	73.632	Eugenol	0.09	0.07	MS, Co-GC
20	74.066	Syringol	1.12	8.89	MS, Co-GC
21	76.750	Vinylguaiacol	0.24	0.10	MS
22	77.705	iso-Eugenol	0.16	<sup>b)</sup>	MS, Co-GC
23	77.924	4-Methylsyringol	0.07	1.72	MS, Co-GC
24	79.730	4-Ethylsyringol	0.21	0.05	MS
25	82.011	4-Propylsyringol	0.05	0.20	MS
26	87.531	Vanillin	3.31	0.06	MS, Co-GC
27	90.671	Acetovanillone	3.11	0.04	MS, Co-GC
28	91.290	Vanillic acid	0.11	0.06	MS
29	102.499	<i>m</i> -Hydroxyacetophenone	0.38	-	MS
30	107.487	4-Hydroxy-3,5-dimethylbenzaldehyde	-	-	MS
31	108.360	4-Hydroxybenzaldehyde	0.11	-	MS
32	109.677	Ethylvanillyl ether	7.75	-	MS

CJ: *Cryptomeria japonica*; QS: *Quercus* sp.

<sup>a)</sup>MS: Identification based on a comparison of mass spectra; Co-GC: Retention time identical to authentic compound.

<sup>b)</sup>Not detected.

확인된 성분들은 Table 3과 같다. 2종의 시료에서 32종의 페놀 화합물을 동정하였으며, 주요 구성성분은 guaiacol과 phenol이었다. 삼나무로 제조한 목초액의 페놀성 분획에서는 guaiacol이 23.84%, phenol이 28.52%이었고, 참나무로 제조한 목초액의 페놀성 분획에서는 guaiacol이 20.30%, phenol이 23.87%로서 두 성분의 함유비율은 참나무보다는 삼나무로 제조한 목초액에서 높았다. 이외에도 4-methylguaiacol, 4-ethylguaiacol, *p*-cresol 및 *m*-cresol도 두 시료에서 공통적으로 함유비율이 높은 편이었으나 vanillin, acetovanillone 및 GC-MS에 의해 잠정적으로 확인된 ethylvanillyl ether는 삼나무로 제조한 목초액에서 함유비율이 높은 반면 syringol, 4-methylsyringol은 참나무로 제조한 목초액에서 높았다.

목초액에 함유된 페놀화합물은 주로 목재의 구성성분인 lignin이 열분해되어 생성되는데, 목재 중의 lignin은 phenylpropane unit를 기본골격으로 하여 여기에 *p*-hydroxy phenyl unit, guaiacyl unit 및 syringyl unit가 결합된 형태의 구조를 이루고

있다.<sup>1,20-22)</sup> 또한 lignin 중의 guaiacyl unit와 syringyl unit의 구성비율은 목재의 종류에 따라 다르며, 특히 연재(softwood)에 속하는 침엽수계 목재 중의 lignin에는 guaiacyl unit의 비율이 높고, 경재(hardwood)에 속하는 활엽수계 목재 중의 lignin에는 syringyl unit의 비율이 높다는 것이 알려져 있다.<sup>1,20-22)</sup> 따라서 침엽수계 목재를 탄화시켜 제조한 목초액에서는 guaiacol 유도체의 함유비율이 높고, 활엽수계 목재를 탄화시켜 제조한 목초액에서는 syringol 유도체의 함유비율이 높은 것으로 보고되어 있다.<sup>1,17-21)</sup> 본 실험에서 guaiacol과 그의 유도체인 4-methylguaiacol은 침엽수인 삼나무로 제조한 목초액에서 함유비율이 높았고, syringol과 4-methylsyringol은 활엽수인 참나무로 제조한 목초액에서 함유비율이 높은 것도 두 수종간에 guaiacyl unit와 syringyl unit 비율의 차이에 기인하는 것으로 사료된다. 이외에도 삼나무로 제조한 목초액은 참나무로 제조한 목초액에 비해 vanillin, acetovanillon 및 GC-MS에 의해 잠정적으로 동정된 ethylvanillyl ether의 함유 비율이 특징적으로 높았다.

Table 4. Compounds identified in neutral fraction separated from dichloromethane extracts of commercial wood vinegar liquors

Peak No.	RT (min)	Compounds	Peak area(%)		Identification <sup>a)</sup>
			CJ	QS	
1	14.066	Cyclopentanone	1.24	1.07	MS
2	14.316	<i>cis</i> -2-Pentenal	0.17	0.14	MS
3	18.922	Acetoin	0.17	0.08	MS, Co-GC
4	19.178	Cyclohexanone	<sup>b)</sup>	0.16	MS, Co-GC
5	21.608	2-Ethylfuran	0.16	0.19	MS, Co-GC
6	21.947	3,5-Dimethyl-2-cyclopentenone	0.35	0.33	MS
7	22.986	2-Cyclopenten-1-one	0.99	1.01	MS
8	23.822	2-Methyl-1-cyclopenten-1-one	6.11	5.59	MS
9	26.046	4-Hydroxy-2-butanone	0.05	0.11	MS, Co-GC
10	27.195	3-Furfural	0.17	0.53	MS
11	27.765	2-Cyclohexen-1-one	0.66	0.67	MS
12	28.480	2,3-Dimethyl-2-cyclopenten-1-one	1.12	1.09	MS
13	29.616	2-Furfural	11.61	12.29	MS, Co-GC
14	30.663	3-Methyl-2,4-pentanedione	2.02	1.86	MS
15	32.102	2-Acetylfuran	5.78	5.52	MS, Co-GC
16	32.722	2 <i>H</i> -Pyran-2-one	0.09	0.09	MS
17	33.117	3-Methyl-2-cyclopenten-1-one	10.81	10.37	MS
18	33.725	Furfuryl acetate	0.44	0.40	MS, Co-GC
19	34.307	2,3-Dimethyl-2-cyclopenten-1-one	9.28	9.05	MS
20	35.032	2,3,4-Trimethyl-2-cyclopenten-1-one	1.22	1.13	MS
21	36.089	1-Cyclohexene-1-methanol	0.95	0.93	MS
22	36.424	5-Methyl-2-furfural	7.07	6.88	MS, Co-GC
23	37.081	2-Furyl ethyl ketone	0.19	0.56	MS, Co-GC
24	38.905	Ethenylmethylene cyclopropane	1.06	0.97	MS
25	39.165	2-Acetyl-5-methylfuran	1.58	1.45	MS, Co-GC
26	39.742	3-Ethylcyclopenten-1-one	2.57	2.56	MS
27	41.496	Furfuryl alcohol	0.24	0.96	MS, Co-GC
28	42.257	2,3-Dihydro-2,5-dimethylfuran	0.34	0.34	MS
29	44.984	3,4-Dimethyl-2 <i>H</i> -pyran-2-one	0.59	0.36	MS
30	45.336	3-Methyl-2(5 <i>H</i> )-furanone	1.79	1.65	MS
31	48.927	3,5-Dimethylcyclopentane-1,2-dione	0.27	0.22	MS, Co-GC
32	50.077	3,4-Dimethoxytoluene	0.48	0.56	MS
33	51.341	Cyclotene	1.14	1.17	MS, Co-GC
34	52.516	5-Methyl-2(5 <i>H</i> )-furanone	0.52	0.15	MS
35	53.515	1,4-Dimethoxybenzene	0.16	0.12	MS, Co-GC
36	54.004	Benzyl alcohol	0.14	0.47	MS, Co-GC
37	58.490	2,5-Dimethoxytoluene	0.61	1.06	MS
38	59.030	2-Acetylpyrrole	0.39	0.36	MS, Co-GC
49	60.355	2,3-Dihydro-3-methyl-1 <i>H</i> -inden-1-one	0.57	0.64	MS
40	61.431	1-Indanone	1.64	1.67	MS, Co-GC
41	68.784	Syringaldehyde	0.11	0.19	MS, Co-GC
42	77.775	2,3-Dihydrobenzofuran	0.24	0.05	MS
43	78.811	1(3 <i>H</i> )-iso-Benzofuranone	0.09	0.05	MS

CJ: *Cryptomeria japonica*; QS: *Quercus* sp.

<sup>a)</sup>MS: Identification based on a comparison of mass spectra; Co-GC: Retention time identical to authentic compound.

<sup>b)</sup>Not detected.

한편 페놀화합물들은 자극(pungent)과 그을음 냄새(smoky aroma)를 지니고 있는데, 특히 phenol 및 guaiacol 유도체는 강한 자극과 cresol 냄새를 지니고 있어 식품 첨가용 목초액에서 이러한 성분들의 함량이 높으면 품질을 악화시키는 요인으로 작용하는 반면 syringol 및 그의 유도체들은 guaiacol 유도체들 보다는 자극이 약하면서 은은한 그을음 냄새를 지니고 있다.<sup>1,12)</sup> 또한 목초액이 지니는 향균, 향미생물 효과는 주로 산류와 페

놀화합물들에 기인하는데 산류와 페놀화합물이 혼합하여 존재하게 되면 시너지 효과를 나타내는 것으로 알려져 있다.<sup>2)</sup>

**중성분획의 조성.** 중성분획에서는 Table 4에서 보는 바와 같이 43개 성분을 동정하였다. 이 분획의 경우 산성 분획이나 페놀성 분획에서와 같이 특징적으로 많이 존재하는 성분은 없었으나 2-furfural(11.61~12.29%), 3-methyl-2-cyclopenten-1-one(10.31~10.87%), 2,3-dimethyl-2-cyclopenten-1-one(9.05~9.28%),

2-methyl-1-cyclopenten-1-one(5.59~6.11%) 및 5-methyl-2-methyl-furfural(6.88~7.07%)의 함유비율이 높았다. 특히 증성 분획에서 검출되는 furan, furanone, pyran 및 cyclopentenone 유도체들은 주로 목재의 구성성분인 cellulose, hemicellulose가 분해되는 과정에서 중간생성물로서 생성되는 glucose와 pentosan류가 열분해되어 생성된 성분들로서 탄 냄새(burnt odor) 또는 설탕 태운 냄새(burnt sugar-like odor)를 지니고 있기 때문에 이러한 성분들 중에는 식품용 향료로서 사용되고 있는 성분들이 많다.<sup>14,23)</sup>

한편 목초액의 염기성 분획에서는 구수한 냄새를 지니는 각종 pyrazine 화합물들이 존재하는 것으로 보고되어 있으나<sup>7)</sup> 본 실험에서는 목초액의 DCM 추출물 중에서 차지하는 비율이 낮고 GC 및 GC-MS 분석결과에서 수많은 성분들이 복합되어 구조동정이 어려웠다.

### 감사의 글

본 연구는 농림부 농림특정연구과제의 연구비 지원에 의하여 수행된 결과의 일부이며, 연구비 지원에 감사드립니다.

### 참고문헌

- Tóth, L. and Potthast, K. (1984) Chemical aspects of the smoking of meat and meat products. *Adv. Food Research* **29**, 87-158.
- Pszczola, D. E. (1995) Tour highlights production and uses of smoke-based flavors. *Food Technol.* **49**, 70-74.
- Guillén, M. D. and Manzanos, M. J. (1996) Study of the components of an aqueous smoke flavoring by means of Fourier transform infrared spectroscopy and gas chromatography with mass spectrometry and flame ionization detectors. *Adv. Food Sci.(CTML)* **18**, 121-127.
- Guillén, M. D. and Ibargoitia, M. L. (1998) New components with potential antioxidant and organoleptic properties, detected for the first time in liquid smoke flavoring preparations. *J. Agric. Food Chem.* **46**, 1276-1285.
- Yatagai, M., Unrinin, G. and Sugiura, G. (1986) By-products of wood carbonization. Tars from mangrove, sugi ogalite, wheat straw and chishima-sasa. *Mokuzai Gakkaishi* **32**, 467-471.
- Sugiura, G. (1972) In *Mokuzai Kokyo Handbook*. Forestry and Forest Res. Inst.(ed). Maruzen, Tokyo, p. 930.
- Maga, J. A. and Chen, Z. (1985) Pyrazine composition of wood smoke as influenced by wood source and smoke generation variables. *Flavour Fragr. J.* **1**, 37-42.
- Alén, R., Kuoppala, E. and Oesch, P. (1996) Formation of the main degradation compound groups from wood and its components during pyrolysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **36**, 137-148.
- Moldoveanu, S. C. (1998) In *Analytical Pyrolysis of Natural Organic Polymers*(1st ed.). Elsevier, Amsterdam. p. 238.
- Guillén, M. D. and Ibargoitia, M. L. (1999) Relationship between the maximum temperature reached in the smoke generation processes from *Vitis vinifera* L. shoot sawdust and composition of the aqueous smoke flavoring preparations obtained. *J. Agric. Food Chem.* **44**, 1302-1307.
- Guillén, M. D. and Ibargoitia, M. L.(1999) Influence of the moisture content on the composition of the liquid smoke produced in the pyrolysis process of *Fagus sylvatica* L. wood. *J. Agric. Food Chem.* **47**, 4126-4136.
- Jodai, S., Yano, S. and Uehara, T. (1989) Components of wood vinegar liquors and their smoke flavors. *Mokuzai Gakkaishi* **35**, 555-563.
- Wiley/National Bureau Standards(NBS) (1989) In *Registry of mass spectral data*. Wiley Science, New York.
- Kim, K., Kurata, T. and Fujimaki, M. (1974) Identification of flavor constituents in carbonyl, non-carbonyl neutral and basic fractions of aqueous smoke condensates. *Agri. Biol. Chem.* **38**, 53-63.
- Ralph, J. and Hatfield, R. D. (1991) Pyrolysis-GC-MS characterization of forage materials. *J. Agric. Food Chem.* **38**, 1426-1437.
- Guillén, M. D., Manzanos, M. J. and Zabala, L. (1995) Study of a commercial smoke flavoring by means of gas chromatography/mass spectrometry and Fourier transform infrared spectroscopy. *J. Agric. Food Chem.* **43**, 463-468.
- Fujimaki, M., Kim, K. and Kurata, T. (1974) Analysis and comparison of flavor constituent in aqueous smoke condensates from various woods. *Agri. Biol. Chem.* **38**, 45-52.
- Yatagai, M., Takahashi, T. and Sakita, M. N. (1986) By-products of wood carbonization II. Wood tars from the trees of Brazil. *Mokuzai Gakkaishi* **32**, 626-631.
- Edye, L. A. and Richards, G. N. (1991) Analysis of condensates from wood smoke: Components derived from polysaccharides and lignins *Environ. Sci. Technol.* **25**, 1133-1137.
- Rodrigues, J., Meier, D., Faix, O. and Pereira, H. (1999) Determination of tree to tree variation in syringyl/guaiacyl ratio of *Eucalyptus globulus* wood lignin by analytical pyrolysis *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* **48**, 121-128.
- Izumi, A. and Kuroda, K. (1997) Pyrolysis-mass spectrometry analysis of dehydrogenation lignin polymers with various syringyl/guaiacyl ratios. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **11**, 1709-1715.
- Camarero, S., Bocchini, P., Galletti, G. C. and Martinez, A. T. (1999) Pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry analysis of phenolic and etherified units in natural and industrial lignins. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **13**, 630-636.
- Sakuma, H., Munakata, S. and Sugawara, S. (1981) Volatile products of cellulose pyrolysis. *Agri. Biol. Chem.* **45**, 443-451.

---

**Composition of Constituents of Commercial Wood Vinegar Liquor in Korea**

Young-Hoi Kim\*, Sam-Kon Kim, Kun-Soo Kim and Yun-Hwan Lee (*Korea Ginseng & Tobacco Research Institute, Taejon 305-345, Korea*)

**Abstract:** Two commercial wood vinegar liquors prepared from *Cryptomeria japonica* and *Quercus* sp., which are used as a mineral fertilizer in Korea, were extracted using dichloromethane as a solvent, respectively. The extracts were separated into acidic, phenolic, neutral and basic fraction by acid or alkali treatment, and the compositions of each fraction were analyzed by means of GC and GC-MS. A total of 103 compounds including 26 acids, 32 phenols and 45 neutral compounds were identified. The major components were acetic, propionic and *n*-butyric acid, representing of 41~58% of the acidic fraction, guaiacol, 4-methylguaiacol and phenol, representing of 53.2~63.9% of the phenolic fraction, and furfural, 3-methyl-2-cyclopenten-2-one, 2,3-dimethyl-2-cyclopenten-1-one and 5-methyl-2-furfural in the neutral fraction. In addition to these compounds, phenolic fraction in dichloromethane extract from wood vinegar liquor of *C. japonica* included large amounts of vanillin, acetovanillone and tentatively identified ethylvanillyl ether while that of *Quercus* sp. included some amounts of syringol and 4-methylsyringol.

---

Key words: wood vinegar liquor, dichloromethane extract, GC, GC-MS, components

\*Corresponding author