

발효에 의한 옷나무 수피의 휘발성 유기성분 변화

유근영¹ · 서혜영¹ · 한규재² · 정양모² · 김경수¹ · 홍광준 · 유상하[†]
조선대학교 물리학과, ¹조선대학교 식품영양학과, ²조선대학교 응용과학과

Changes of Volatile Organic Compounds of *Rhus verniciflua* S. Bark by Fermentation

Keun-Young Ryu¹, Hye-Young Seo¹, Kyu-Jai Han², Yang-Mo Jeong²,
Kyong-Su Kim¹, Kwang-Joon Hong and Sang-Ha You[†]

Department of Physics, Chosun University, Gwangju 501-759, Korea

¹Department of Food and Nutrition, Chosun University, Gwangju 501-759, Korea

²Department of Applied Science, Chosun University, Gwangju 501-759, Korea

Abstract

To investigate effects of fermentation on volatile components, we analyzed volatile organic compounds of raw and fermented *Rhus verniciflua* S. bark. A 50% (w/v) sugar solution was used for fermentation. Volatile organic compounds of raw and fermented *Rhus verniciflua* S. were extracted by the simultaneous steam distillation and extraction (SDE) method, with a mixture of n-pentane and diethylether (1:1, v/v) and analyzed by gas chromatograph-mass spectrometer. A total of 51 and 27 volatile organic compounds were detected in raw and fermented samples, respectively, and were mainly alcohols. Compounds such as ethyl acetate, 2-methyl-3-buten-2-ol, 3-methylbutanal, 1-octen-3-ol, 3-methyl-2-butanone, hexanal and pentanal were detected as the primary compounds in the raw sample. The fermented sample showed some different volatile compounds, such as ethanol, ethyl acetate, ethyl lactate and 3-methylbutanol. Thus, a number of volatile organic compounds were synthesized after fermentation of *Rhus verniciflua* S. bark.

Key words : *Rhus verniciflua* S. bark, volatile organic compounds, GC/MS, fermentation

서 론

옷나무(*Rhus verniciflua* Stokes)는 옷나무과(*Anacardiaceae*)에 속하는 낙엽교목으로 자웅이성주이며 중국, 일본 등 온대지방에서 주로 서식하고 있다(1). 옷나무과는 5아과 77속으로 나뉘어지며 세계적으로 약 600종이 존재한다. 그리고 옷나무속에 속하는 식물만 200종이 존재하며 이들 대부분은 온대지방에 분포하지만 일부는 아열대와 열대지방에도 분포한다(2). 한국에 존재하는 옷나무속 식물에는 옷나무(*Rhus verniciflua*), 불나무(*Rhus chinensis*), 검양옷나무(*Rhus succedanea*), 산검양옷나무(*Rhus sylvestris*) 등이 있다(3).

옷나무의 수액을 한방에서는 위장의 소화와 간의 어혈,

심장의 정혈 기능을 돕고, 각종 부인병과 항암 효과가 탁월한 것으로 보고되고 있으며, 구충효과가 있고, 복통, 통경, 변비, 빈혈 등의 치료에 약재로 사용된다(4). 또한 전통적인 민속도로, 닭과 함께 보신용으로 사용되어 왔으며, 최근에는 항균성 폴리우레탄 제조 원료 등 신소재로서 연구되고 있다(5).

옷나무의 주요 유효성분은 수피에 존재하는 urushiol로 강력한 항암작용 및 항산화작용 뿐만 아니라 AIDS환자에서의 면역증강작용을 나타내는 것으로 알려져 있다(6,7). 그러나 urushiol은 단백질과 비 특이적인 결합 및 피부에 대한 격심한 알레르기를 일으키므로 대중화를 위한 의약품 개발에 큰 문제점을 가지고 있다. 이에 반하여 fustin, fisetin, sulferin, butein, garvanzol 등의 flavonoid류와 adenosine의 다수의 물질로 구성된 옷의 목질부는 이러한 알레르기 작용을 전혀 유발하지 않고 다양한 약리작용을 나타내어 기능성

[†]Corresponding author. E-mail : shyou@chosun.ac.kr,
Phone : 82-62-230-6636, Fax : 82-62-224-8880

음료의 재료로 사용되고 있으며 강장, 강정, 암 예방에 효과가 있는 것으로 알려지고 있다(8,9). 이렇듯 옷나무의 비휘발성 유효성분에 대한 많은 연구가 보고 되고 있으나 휘발성 유효성분에 대한 연구는 미비한 실정이다.

이 뿐만 아니라 옷나무를 사료화 하여 소에게 급여한 결과 저장 중 육색이 붉으면서 안정성이 있고 불포화지방산 함량이 높아도 저장 중 지방 산화가 억제되었다는 보고가 있었고(10), 돼지 암컷에도 옷 사료를 급여하여 고기의 육색 및 보수력의 증진과 저장 중 지방 산화 억제효과에 대한 보고가 있었다(11). 또한, 옷 급여 돈육과 물을 첨가하여 제조한 소시지의 저장 중 색깔이 붉게 유지되었고, 지방산화 및 단백질의 부패가 억제되었으며 조직감이 단단하여 품질이 가장 우수한 것으로 보고되는 등 식품가공분야에 활용이 증가하고 있다(12).

본 연구에서는 구강구취제거, 숙취해독 및 피로 회복 효과를 가지는 기능성 음료 제조에 사용되는 옷나무의 발효에 의한 알레르기 저감화 방법에 대한 연구의 일환으로 옷나무 수피와 발효 옷나무 수피의 휘발성 유기성분을 비교 분석하여 주요 휘발성 유기성분의 발효 과정 중 변화를 확인하여 구취개선 생리활성 성분 전구물질에 대한 연구의 기초자료로써 활용하고자 하였다.

재료 및 방법

재료

본 실험에서 사용한 옷나무(*Rhus verniciflua* Stokes) 수피는 2005년 8월에 광주인근 야산에서 채취한 옷나무의 나무 줄기 윗부분인 우측에서 박피하여 건조하였으며, 발효 옷나무 수피는 용기를 이용하여 박피한 옷나무 수피를 50% 설탕(Samyang Genex Corp, Korea)용액으로 담근 후 밀봉하여 1년 이상 발효한 것을 실험재료로 사용하였다.

옷나무 수피의 발효

증류수로 깨끗이 세정한 후 건조시킨 옷나무 수피 3 kg을 동일한 조건으로 세척한 용기에 원재료와 증류수에 희석시킨 50% 설탕용액(1:1, w/v) 20 L를 혼합하여 실온에서 1년 동안 방치하여 자연발효 시켰다. 건조된 옷나무 수피의 수분함량(15%)을 고려하여 최종 발효 시 발효액의 용출을 최소로 하였다. 발효된 옷나무 수피를 깨끗이 세척한 포장 용지에 넣어 진공 포장하였으며, 4°C 저온냉장고에 저장 보관하면서 실험에 사용하였다.

휘발성 유기성분의 추출 분리

각각의 시료를 Milli Q water 1 L와 혼합하여 Waring blender(Braun, MR 550 CA, Spain)로 1분간 분쇄한 후 0.1 N NaOH 수용액을 첨가하여 pH meter(Pinnacle 530P, Nova

Analytics Corporation, Woburn, USA)로 측정하면서 pH가 약 6.5가 되도록 조절하였고, 이를 휘발성 유기성분의 추출용 시료로 사용하였다.

휘발성 유기성분의 추출은 Schultz 등(13)의 방법에 따라 개량된 연속수증기증류추출장치(Likens & Nikerson type simultaneous steam distillation and extraction apparatus, SDE)(14)로 상압에서 2시간 동안 추출하였다. 이때 휘발성 유기성분의 추출용매는 재증류한 n-pentane과 diethylether 혼합용매(1:1, v/v) 200 mL를 사용하였으며 정량분석을 위해 n-butylbenzene 1 mg을 내부표준물질로서 준비된 시료에 직접 첨가하였다. SDE 방법으로 추출된 추출용매에 무수 Na₂SO₄를 첨가하여 하룻밤 동안 방치하여 수분을 제거하였고, 추출된 휘발성 유기성분의 유기용매 분획분은 Vigreux column(Normschliff Geratebau, Germany)을 사용하여 약 2 mL까지 농축하고 GC용 vial에 옮긴 후 질소가스 기류 하에서 약 0.5 mL 까지 농축하여 GC/MS의 분석시료로 하였다.

휘발성 유기성분의 분석

SDE 방법으로 추출, 농축된 휘발성 유기성분을 GC/MS에 의하여 분석하였고, 휘발성 유기성분의 질량분석에 사용한 GC/MS 분석기기는 Shimadzu GC/MS QP-5000 (Shimadzu Co., Kyoto, Japan)을 사용하였으며 시료의 ion화는 electron impact ionization(EI)방법으로 행하였다. GC/MS 분석조건은 ionization voltage를 70 eV로 하였고, injector와 ion source의 온도는 250°C, 230°C로 설정 하였다. 온도 프로그램은 40°C에서 3분간 유지한 다음 2°C/min의 속도로 150°C까지 다시 4°C/min의 속도로 200°C까지 상승시킨 후 10분간 유지하도록 하였다. 또한 분석할 분자량의 범위(m/z)는 40-350으로 설정하였고, Column은 DB-Wax(J&W, 60 m × 0.25 mm i.d., 0.25 µm film thickness)을 사용하였다. Carrier gas는 helium을 사용하여 유속은 1.0 mL/min으로 하고 시료는 1 µL를 주입하였고 split ratio는 1:20으로 하였다.

휘발성 유기성분의 확인 및 정량

GC/MS에 의해 total ionization chromatogram(TIC)에 분리된 각 peak의 성분분석은 mass spectrum library(WILEY 139, NIST 62와 NIST 12)와 mass spectral data book의 spectrum(15,16)과의 일치 및 GC-FID 분석에 의한 retention index와 문헌상의 retention index(17,18)와의 일치 그리고 표준물질의 분석 결과를 비교하여 확인하였다.

정량을 위하여 유기성분 추출 시 내부 표준물질로 첨가된 n-butylbenzene과 동정된 유기성분의 peak area을 이용하여 시료 1 kg에 함유된 휘발성 유기성분을 상대적으로 정량하였다.

$$\text{Component content(mg/kg)} = \frac{B}{A \times C} \times 1000$$

A : n-butylbenzene의 peak area

B : 각 성분의 peak area

C : 추출에 사용된 sample의 양(g)

결과 및 고찰

옷나무 수피에서 확인된 휘발성 유기성분

SDE방법으로 추출한 옷나무 수피와 발효 옷나무 수피의 휘발성 유기성분을 GC/MS로 분석한 chromatogram은 Fig. 1에 도식하였으며, 확인된 휘발성 유기성분의 조성과 함량은 Table 1에 나타내었고, 휘발성 유기성분의 관능기에 따른 상대적 농도는 Table 2에 나타내었다. 옷나무 수피의 휘발성 유기성분은 총 51종으로 alcohol류 12종(36.49%), aldehyde류 21종(39.20%), ester류 2종(4.40%), hydrocarbon류 5종(7.41%), ketone류 6종(10.24%) 및 기타 5종(2.31%)이었으며, aldehyde류와 alcohol류가 휘발성 유기성분의 대부분을 차지하였다. 옷나무 수피에서 확인된 주요 휘발성 유기성분은 2-methyl-3-buten-2-ol(2.67 mg/kg), 3-methylbutanal(2.51 mg/kg), 1-octen- 3-ol(2.22 mg/kg) 순으로 확인되었으며 전체 휘발성 유기성분의 33.18%를 차지하였으며, 3-methyl-2-butanone, pentanal, hexanal, ethanol도 옷나무 수피의 주요 휘발성 유기성분으로 확인되었다. 또한 항균활성을 가지는 α -copaene, α -farnesene와 같은 terpenoid류도 극미량 함유되어 있는 것으로 나타났다.

발효 옷나무 수피에서 확인된 휘발성 유기성분

발효 옷나무 수피의 주요 휘발성 유기성분은 총 27종의 휘발성 유기성분을 확인하였으며, acid가 1종(0.12%), alcohol류 11종(75.16%), aldehyde류 1종(0.09%), ester류 9종(23.70%), ketone류 3종(0.65%) 및 기타 2종(0.27%)의 순으로 구성되었다. Alcohol류와 ester류는 각각 75.17, 23.71%를 차지하여 발효 옷나무 수피의 휘발성 유기성분 대부분을 구성하였으며, 이는 각각 ethanol(676.83 mg/kg)과 ethyl lactate(145.49 mg/kg) 및 ethyl acetate(86.15 mg/kg)에 기인하였다. Ethanol은 발효과정 중 당으로부터 생성되는 2차 대사산물이고, ester류는 alcohol을 ester로 전환하는 endogenous esterifying enzyme system에 의해 유래된다(19,20). 특히, ethyl lactate는 탄수화물의 발효과정에 생성된 lactic acid의 ester로, 이러한 lactate ester류 용매는 보통 페인트와 코팅 산업에서 사용되는 용매로 독성이 없고, 100% 생물분해성이며, 재생이 용이하고, 부식성이 없으며, 암을 유발하지 않고, 오존을 고갈시키지 않는 등 많은 장점을 가져 청정용매로 이용되고 있다(21).

Table 1. Volatile components identified in raw and fermented *Rhus verniciflua* Stokes

No.	RI ¹⁾	Compounds	MF ²⁾	MW ³⁾	mg/kg	
					Raw	Fermented
1	844	2-Methyltetrahydrofuran	C ₅ H ₁₀ O	86	0.08	-
2	849	Butanal	C ₄ H ₈ O	72	0.08	-
3	861	Ethyl acetate	C ₄ H ₈ O ₂	88	0.82	86.15
4	869	1,1-Diethoxy ethane	C ₆ H ₁₄ O ₂	118	-	2.42
5	870	2-Methylfuran	C ₅ H ₆ O	82	0.06	-
6	876	2-Butanone	C ₄ H ₈ O	72	0.17	-
7	891	2-Methylbutanal	C ₅ H ₁₀ O	86	0.30	-
8	896	3-Methylbutanal	C ₅ H ₁₀ O	86	2.51	-
9	924	Ethanol	C ₂ H ₆ O	46	1.10	676.83
10	932	3-Buten-2-one	C ₄ H ₆ O	70	0.03	-
11	942	2,5-Dimethylfuran	C ₆ H ₈ O	96	0.05	-
12	944	1,3-Octadiene	C ₈ H ₁₄	110	0.35	-
13	953	Ethyl propanoate	C ₅ H ₁₀ O ₂	102	-	0.09
14	963	Ethyl isobutyrate	C ₆ H ₁₂ O ₂	116	-	0.09
15	972	3-Methyl-2-butanone	C ₅ H ₁₀ O	86	1.88	-
16	973	2,3-Butanedione	C ₄ H ₆ O ₂	86	-	1.14
17	974	Pentanal	C ₅ H ₁₀ O	86	1.64	-
18	975	2-Pentanone	C ₅ H ₁₀ O	86	-	1.40
19	982	2,4,5-Trimethyl-1,3-dioxolane	C ₆ H ₁₂ O ₂	116	-	0.23
20	991	2-Methylpentanal	C ₆ H ₁₂ O	100	0.07	-
21	1040	Ethyl butyrate	C ₆ H ₁₂ O ₂	116	-	0.11
22	1041	2-Butenal	C ₄ H ₆ O	70	0.16	-
23	1045	Propanol	C ₃ H ₈ O	60	-	2.41
24	1046	2-Methyl-3-buten-2-ol	C ₅ H ₁₀ O	86	2.67	-
25	1060	2,3-Pentanedione	C ₅ H ₈ O ₂	100	0.08	-
26	1083	Hexanal	C ₆ H ₁₂ O	100	1.36	-
27	1096	2-Methyl-1-propanol	C ₄ H ₁₀ O	74	-	16.50
28	1113	3-Pentanol	C ₅ H ₁₂ O	88	0.08	0.38
29	1127	2-Pentanol	C ₅ H ₁₂ O	88	0.41	1.20
30	1130	(E)-2-Pentenal	C ₅ H ₈ O	84	0.06	-
31	1151	Butanol	C ₄ H ₁₀ O	74	0.04	0.25
32	1184	2-Heptanone	C ₇ H ₁₄ O	114	0.08	-
33	1186	Heptanal	C ₇ H ₁₄ O	114	0.15	-
34	1192	2-Methylcyclopentanone	C ₆ H ₁₀ O	98	0.21	-
35	1215	3-Methylbutanol	C ₅ H ₁₂ O	88	-	42.12
36	1219	(E)-2-Hexenal	C ₆ H ₁₀ O	98	0.13	-
37	1234	2-Pentyl furan	C ₉ H ₁₄ O	138	0.15	-
38	1238	Ethyl hexanoate	C ₈ H ₁₆ O ₂	144	-	0.07
39	1258	Pentanol	C ₅ H ₁₂ O	88	-	0.10
40	1266	Isopentyl acetate	C ₇ H ₁₂ O ₂	128	-	0.13

Table 1. Continued

No.	RI ¹⁾	Compounds	MF ²⁾	MW ³⁾	mg/kg	
					Raw	Fermented
41	1287	3-Hydroxy-2-butanone	C ₄ H ₈ O ₂	88	-	3.94
I.S ⁴⁾	1314	<i>Bt</i> -tylbenzene	C ₁₀ H ₁₄	134	-	-
42	1326	(<i>E</i>)-2-Heptenal	C ₇ H ₁₂ O	112	0.04	-
43	1328	3-Methyl-2-buten-1-ol	C ₅ H ₁₀ O	86	0.65	-
44	1333	(<i>E,Z</i>)-2,4-Hexadienal	C ₆ H ₈ O	96	0.36	-
45	1350	(<i>E,E</i>)-2,4-Hexadienal	C ₆ H ₈ O	96	0.36	-
46	1351	Ethyl lactate	C ₅ H ₁₀ O ₃	118	-	145.49
47	1408	1-Octanol	C ₈ H ₁₈ O	130	-	0.16
48	1432	(<i>E</i>)-2-Octenal	C ₈ H ₁₄ O	126	0.15	-
49	1458	1-Octen-3-ol	C ₈ H ₁₆ O	128	2.22	-
50	1462	Acetic acid	C ₂ H ₄ O ₂	60	-	0.93
51	1465	Furfural	C ₅ H ₄ O ₂	96	0.20	1.23
52	1468	(<i>E,E</i>)-2,4-Heptadienal	C ₇ H ₁₀ O	110	0.08	-
53	1495	α -Copaene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.48	-
54	1496	2-Ethylhexanol	C ₈ H ₁₈ O	130	0.08	0.28
55	1525	Benzaldehyde	C ₇ H ₆ O	106	0.12	-
56	1539	(<i>E</i>)-2-Nonenal	C ₉ H ₁₆ O	140	0.33	-
57	1550	Butyl lactate	C ₇ H ₁₄ O ₃	146	0.16	-
58	1622	(<i>E</i>)-2-Octen-1-ol	C ₈ H ₁₆ O	128	0.08	-
59	1645	Phenylethanal	C ₈ H ₈ O	120	0.37	-
60	1666	Furfuryl alcohol	C ₅ H ₆ O ₂	98	0.06	-
61	1681	Dietyl succinate	C ₈ H ₁₄ O ₄	174	-	2.25
62	1704	(<i>E,E</i>)-2,4-Nonadienal	C ₉ H ₁₄ O	138	0.18	-
63	1724	α -Farnesene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.45	-
64	1771	(<i>E,Z</i>)-2,4-Decadienal	C ₁₀ H ₁₆ O	152	0.11	-
65	1922	Benzeneethanol	C ₈ H ₁₀ O	122	-	4.61
66	2036	Tridecanol	C ₁₃ H ₂₈ O	200	0.21	-
67	2088	Safrole	C ₁₀ H ₁₀ O ₂	162	0.17	-
68	2098	Heneicosane	C ₂₁ H ₄₄	296	0.05	-
69	2232	Farnesol	C ₁₅ H ₂₆ O	222	0.52	-
70	2262	Ethyl hexadecanoate	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	284	-	0.53
71	2301	Tricosane	C ₂₃ H ₄₈	324	0.16	-
Total					22.31	991.05

¹⁾Retention index, ²⁾Molecular formula, ³⁾Molecular weight, ⁴⁾Internal standard.

발효에 따른 옷나무 수피의 휘발성 유기성분 변화

옷나무 수피와 발효 옷나무 수피의 휘발성 유기성분의 변화를 비교하면 옷나무 수피에서 주요 성분으로 분석되었던 2-methyl-3-buten-2-ol, 3-methylbutanal, 1-octen-3-ol, 3-methyl-2-butanone 및 pentanal이 발효 옷나무 수피에서는 검출되지 않았고, ethyl lactate, 3-methylbutanol 및 2-methyl-

Table 2. Relative content of functional groups in identified volatile components from raw and fermented *Rhus verniciflua* S.

Functional group	Raw		Fermented	
	No.	Area(%)	No.	Area(%)
Acids	-	-	1	0.12
Alcohols	12	36.5	11	75.16
Aldehydes	21	39.2	1	0.09
Esters	2	4.4	9	23.70
Hydrocarbons	5	6.7	-	-
Ketones	6	11	3	0.65
Miscellaneous	5	2.3	2	0.27
Total	51	100	27	100

1-propanol이 새로운 주요 성분으로 검출되었다. 그리고 옷나무 수피에서의 함량이 각각 1.10, 0.82 mg/kg 이었던 ethanol과 ethyl acetate의 함량이 86.15, 676.83 mg/kg으로 크게 증가하였다.

2-Methyl-3-buten-2-ol은 옷나무 휘발성 유기성분의 11.98%를 차지하는 제1의 주요 화합물로 확인되었다. Isopentenol이라고도 하는 이 화합물은 oily-herbaceous한 특징으로 lavender에서 그 예를 찾을 수 있으며(22), 또한 과실류인 포도 (Black olympia)에서 미량 확인 되었다(23).

3-Methylbutanal은 토마토에서도 확인되어지는 apple-like odor(24)로서 옷나무 수피에서 전체 휘발성 유기성분의 11.25%(2.15 mg/kg)를 차지한 주요 휘발성 유기성분으로 확인되었으나 발효 옷나무 수피에서는 검출되지 않았다. 이러한 결과는 녹차의 발효과정에서 발효시간이 증가할수록 3-methylbutanal의 함량이 증가한 것으로 보고(25)된 것과는 상이한 결과로, 이는 녹차의 발효와 본 실험에서의 발효 방법의 차이에 의한 결과로 사료된다. 옷나무 수피에서 1.10 mg/kg밖에 함유되지 않았던 ethanol의 함량이 발효 옷나무 수피에서는 676.83 mg/kg의로 함량이 크게 증가하였고, ester류는 전체 함량이 0.98 mg/kg(4.40%)에서 234.91 mg/kg(23.71%)로 증가하였다. 그러나 이들 화합물의 증가와는 달리 ethanol을 제외한 다른 alcohol류는 전체 함량이 31.57에서 6.87%로 감소하였지만 함량은 7.02 mg/kg 에서 68.01 mg/kg으로 증가하였다. 이러한 ethanol의 큰 함량 변화는 당의 첨가에 의해 발생된 것으로 사료된다. 옷나무 수피에서 3-methylbutanal이 주요 화합물로 확인된 것과는 달리 발효 옷나무 수피에서는 3-methylbutanol이 상당량 확인되었으며, 이는 옷나무 수피에서 검출된 3-methylbutanal이 ethanol의 생성과 유사한 과정의 결과에 의해 생성된 것으로 사료된다.

1-Octen-3-ol은 옷나무 수피에서 전체 함량의 9.95%(2.22 mg/kg)를 차지하는 주요 화합물로 확인되었다. 이 화합물

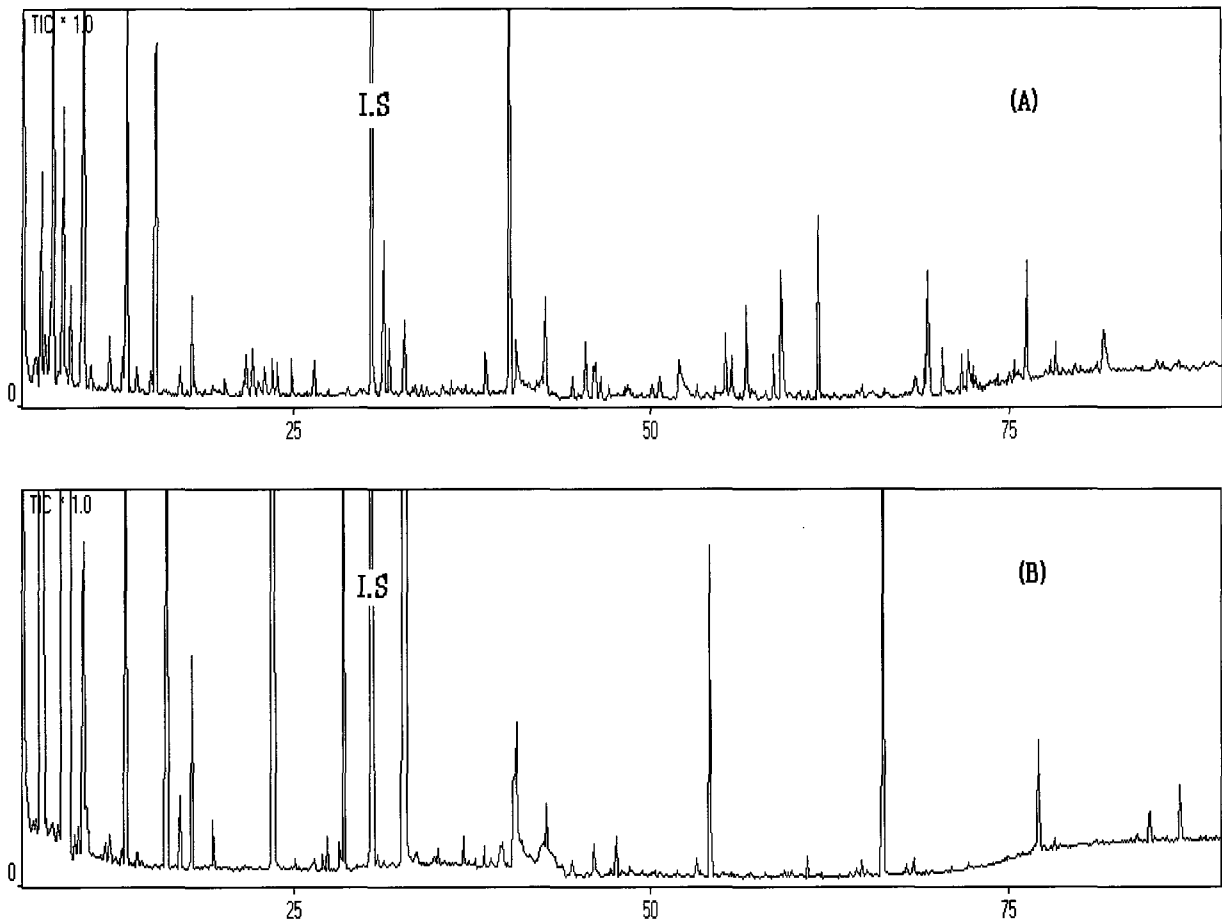


Fig. 1. GC/MS total ion chromatograms of volatile organic components in raw(A) and fermented(B) *Rhus verniciflua* Stokes.

은 버섯 특히, 송이의 주요 휘발성 유기성분으로 보고되었다. 버섯에서는 자실체 내에 존재하는 불포화 지방산인 linoleic acid가 lipoxygenase와 hydroperoxide lyase의 작용에 의해 분해되어 생성된다(26,27). Choi와 Cha(28)의 옷나무의 지방산조성에 관한 연구에서 총 지방산 함량 중 linoleic acid의 함량이 57.6%이었고, Chung 등(29)의 연구에서는 35.69%로 보고된 결과로 볼 때, 본 연구에서도 옷나무 수피에 함유된 linoleic acid에 의해 유래된 것으로 사료된다.

Ethyl acetate는 0.82 mg/kg 에서 86.15 mg/kg으로 증가하였다. ester류의 증가는 alcohol을 ester로 전환하는 endogenous esterifying enzyme system에 의해 많은 양의 ethanol에서 유래된 화합물로 Suwanagul과 Richardson이 보고한 butanol과 hexanol에 의한 butyl acetate와 hexyl acetate의 생성에서도 그 예를 찾을 수 있다(19,20,30).

또한, 풀내음(green note)으로 특징지어지는 고농도의 C₆ lipid peroxidation products 즉, hexanal, hexanol, (E)-2-hexenal, (Z)-3-hexenal의 생성이 확인되었다(20,31). 그러나 옷나무 수피에서는 확인된 hexanal은 발효 옷나무 수피 중에서는 동정되지 않았다.

Furfural과 같은 당의 비효소적 갈변으로부터 생성된 고농도의 furan관련 화합물이 소량 동정되었다. 본 실험에서 동정된 3-hydroxy-2-butanone, furfural 등과 같은 burnt odor (탄냄새)를 제공하는 일부화합물들은 휘발성 유기성분 추출 시 증류 동안에 가열에 의해 생성된 것으로 사료된다.

두 시료를 관능기별로 분류하여 볼 때, 분석된 성분들 중 옷나무 수피에서는 aldehyde류, alcohol류가 주요 화합물로, 발효 옷나무 수피에서는 alcohol류, ester류가 휘발성 유기성분의 조성에 기여하는 것으로 나타났다. 이러한 총량의 차이는 발효에 의한 여러 고분자량의 화합물들이 alcoholysis와 esterification 그리고 methylation등의 과정을 거쳐서 ethanol과 ester류 등과 같은 화합물로 변화되어 휘발성 유기성분의 증가를 가져온 결과로 보여진다.

각 시료에서 분석된 휘발성 유기성분의 총량은 옷나무 수피와 발효 옷나무 수피에서 각각 22.31, 991.05 mg/kg이었으며, 관능기별 함량은 옷나무 수피에서 aldehyde류 8.76, alcohol류 8.12, ester류 0.98, hydrocarbon류 1.49, ketone류 2.45 그리고 기타 0.51 mg/kg 등으로 확인되었고, 발효 옷나무 수피에서는 aldehyde류 1.23, alcohol류 744.84, acid류

0.93, ester류 234.91, ketone류 119.57 그리고 기타 2.42 mg/kg이었다. 발효에 의한 여러 고분자량의 화합물들이 alcoholysis와 esterification 등의 과정을 거쳐서 ethanol과 ester류 등과 같은 화합물로 변화된 것에 기인하여 주요 휘발성 유기성분의 관능기별 특성은 alcohol류와 aldehyde류에서 alcohol류와 ester류로 변화되는 것을 확인하였다.

결론적으로 발효 후 다량의 휘발성 유기성분을 회수할 수 있었으며, 발효 옷나무의 휘발성 유기성분 분석은 약 68.3%의 ethanol을 함유하는 자연소독제로 발효액의 살균력을 간접적으로 확인할 수 있었다. 그리고 청정용매로 사용되는 ethyl lactate를 상당량 함유하여 간이 친환경용제로 써도 활용 가능할 것으로 생각된다.

요 약

천연 약재식물인 옷나무 수피와 그 발효 옷나무 수피의 휘발성 유기성분을 SDE방법으로 추출하고 GC/MS로 분석하여 각각 51종, 27종의 휘발성 유기성분을 확인하였다. 옷나무 수피의 주요 휘발성 유기성분으로는 2-methyl-3-buten-2-ol, 3-methylbutanal, 1-octen-3-ol, 3-methyl-2-butanone, pentanal, hexanal, ethyl lactate, ethanol 등이 주요 성분으로 전체 성분의 68%를 차지하였으며, 발효 옷나무 수피의 주요 휘발성 유기성분으로는 ethanol이 전체 성분의 68.29%로 나타났고, ethyl lactate, ethyl acetate, 3-methylbutanol 등을 포함한 화합물들이 주요 성분으로 전체의 96%를 차지하였다. 옷나무 수피에서 전체 함량의 1.10 mg/kg를 차지한 ethanol이 발효 옷나무에서는 676.83 mg/kg까지 증가하였다. Ethanol을 제외한 다른 alcohol류는 31.57%에서 6.87%로 감소하였으며, ester류는 4.4%에서 23.71%로 증가하였다. 이러한 변화는 발효과정 중의 중간 대사산물에 의해서 생성된 것으로 사료되고, alcohol류와 aldehyde류의 감소 그리고 ester류의 상대적 농도의 증가로 다른 화합물들의 화학적 변화에 의한 유도화를 추측할 수 있었다. 결과적으로, 옷나무 수피가 발효 옷나무 수피로 발효되는 과정에서 많은 화학적 성분의 변화가 확인 되었다.

감사의 글

본 연구는 교육인적자원부 NURI사업(첨단치의공인력 사업단, 04-바-C-03) 국고 보조금으로 수행된 과제입니다.

참고문헌

1. Kim, T.J. (1996) Resources Plant of Korea, Publishing Department of Seoul University, Seoul, p.294

2. Fernald, M.L. (1950) Gray's Manual of Botany 8th ed., American Book Company, New York, p.976-979

3. Chung, J.M. (1995) Phytogeographical distribution and characteristic of Korean-native Anacardiaceae. J. Oriental Bot. Res., 8, 165-173

4. Na, C.S., Choi, B.R., Choo, D.W., Choi, W.I., Kim, J.B., Kim, H.C., Park, Y.I. and Dong, M.S. (2005) Effect of flavonoid fractions extracted from *Rhus verniciflua* Stokes on the reproductive parameters in SD male rats. J. Toxicol. Pub. Health, 21, 309-318

5. Koh, S.H. and Kim, S.B. (2004) Physical properties of polyurethane insole prepared with urushiol. Appl. Chem., 8, 25-28

6. Miller, W.C., Thielman, N.M., Swai, N., Cegielski, J.P., Shao, J., Ting, D., Mlalasi, J., Manyenga, D. and Lallinger, G.J. (1996) Delayed-type hypersensitivity testing in Tanzanian adults with HIV infection. J. Acq. Immune Defic. Synd. Human Retrovir., 12, 303-308

7. Kwak, E.J., Jo, I.J., Sung, K.S. and Ha, T.Y. (2005) Effect of hot water extracts of roasted *Rhus verniciflua* Stokes on antioxidant activity and cytotoxicity. J. Korean Soc. Food Sci. Nutr., 34, 784-789

8. Park, H.J., Kwon, S.H., Kim, G.T., Lee, K.T., Choi, J.H., Choi, J.W. and Park, K.Y. (2000) Physicochemical and biological characteristics of flavonoids isolated from the heartwoods of *Rhus verniciflua*. Korean J. Pharmacogn., 31, 345-350

9. Kim, I.W., Shin, D.H. and Baek, N.I. (1999) Identification of antioxidative component from ethanol extract of *Rhus verniciflua* Stokes. Korean J. Food Sci Technol., 31, 1654-1660

10. Lee, S.K., Kim, Y.S., Song, Y.H. and Liang, C.Y. (2004) Effect of dietary *Rhus verniciflua* Stokes supplementation of Hanwoo (Korea cattle) steers beef during refrigerated storage. 50th Int. Cong. Meat Sci. Technol. (ICoMST), Helsinki, Finland, Congress Proceeding., p.91

11. Kim, D.W. (2005) Effect of dietary *Rhus verniciflua* Stokes supplementetation on the quality of pork. MS. thesis, Kangwon National University, Korea.

12. Lee, S.K., Kang, S.M., Kim, Y.S. and Kang, C.G (2005) Quality comparison of emulsion-type sausages made from *Rhus verniciflua* Stokes fed pork and extract. Korean J. Food Sci. Ani. Resour., 25, 210-217

13. Schultz, T.H., Flath, R.A., Mon, T.R., Enggling, S.B. and Teranishi, R. (1977) Isolation of volatile components from a model system. J. Agric. Food Chem., 25, 446-449

14. Nikerson, G.B. and Likens, S.T. (1966) Gas

- chromatography evidence for the occurrence of hop oil components in beer. *J. Chromatogr.*, 21, 1-5
15. Robert, P.A. (1995) Identification of essential oil components by gas chromatography/mass spectroscopy. Allured Publishing Corp., USA
 16. Stehagen, E., Abrahamsson, S. and Malafferty, F.W. (1974) *The Wiley / NBS Registry of Mass Spectral Data*, John Wiley and Sons, N.Y.
 17. Davies, N.W. (1990) Gas chromatographic retention indices of monoterpenes and sesquiterpenes on methyl silicone and Carbowax 20M phases. *J. Chromatogr.*, 503, 1-24
 18. Sadtler Research Laboratories. (1986) The sadtler standard gas chromatography retention index library. Sadtler, U.S.A.
 19. Suwanagul, A. and Richardson, D.G. (1998) Identification of headspace volatile compounds from different pear (*Pyrus communis* L.) varieties, *Acta. Hort.*, 475, 605-623
 20. Olias J.M., Perez, A.G., Rois, J.J. and Sanz, L.C. (1993) Aroma of virgin olive oil: Biogenesis of the "green" odor notes. *J. Sci. Food Agric.*, 70, 506-508
 - 21 http://www.chemsoc.org/ExemplarChem/entries/2004/bristol_vickery/green_solvents.htm
 22. Arctander, S. (1969) *Perfume and flavor chemicals (III)*. Allured Publishing Co, Montclair, N.J., p.68
 23. Park, E.R. and Kim, K.S. (2000) Volatile flavor components in varieties of grape (*Vitis vinifera* L.). *Korean J. Postharvest Sci. Technol.*, 7, 366-372
 24. Speirs, J., Lee, E., Holt, K., Kim, Y.D., Scott, N.S., Loveys, B. and Schuch, W. (1998) Genetic manipulation of alcohol dehydrogenase levels in ripening tomato fruit affects the balance of some flavor aldehydes and alcohol. *Plant Physiol.*, 117, 1047-1058
 25. Choi, O.J., Rhee, H.J. and Kim, K.S. (2003) The sensory characteristics of Korean wild teas according to the degree of fermentation. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.*, 32, 1011-1020
 26. Wurzenberger, M. and Grosch, W., (1982) The enzymic oxidative breakdown of linoleic acid in mushrooms (*Psalliota bispora*). *Z. Lebensm. Unters. Forsch.*, 175, 186-190
 27. Loch-Bonazzi, C.L., Wolff, E. (1994) Characterization of flavor properties of the cultivated mushroom (*Agaricus bisporus*) and the influence of drying process. *Lebensm. Wiss. Technol.*, 24, 386-389
 28. Choi, J.H. and Cha, W.S. (1986) Study on the fatty acid composition of *Rhus verniciflua* Stokes. *Collected papers of Sangju Agricultural Junior Colleges, Korea.*, 24, 119-122
 29. Chung, J.M., Kim, S.S., Moon, C.K. and Shin, G.G. (1998) Taxonomical study by the major fatty acid of *Genus Rhus* (Anacardiaceae) in Korea. *Korean J. Plant Res.*, 11, 202-209
 30. Snachez, G. (2001) Selective recovery of flavor compounds from fermentation CO₂, *MBAA T. Q.*, 38, 235-241
 31. Harold, W.G. (1989) *Flavor chemistry of lipid foods*. The American Oil Chemists' Society, Illinois, U.S.A., p.98-112

(접수 2007년 3월 7일, 채택 2007년 5월 18일)