

ICP-AES와 SDE, HS-SPME-GC/MS를 이용한 참나물의 무기성분과 향기성분

장경미¹ · 정미숙² · 김미경² · 김건희^{2*}

¹덕성여자대학교 식물자원연구소, ²덕성여자대학교 식품영양학과

Analysis of Mineral and Volatile Flavor Compounds in *Pimpinella brachycarpa* N. by ICP-AES and SDE, HS-SPME-GC/MS

Kyung-Mi Chang¹, Mi-Sook Chung², Mi-Kyung Kim², Gun-Hee Kim^{2*}

¹Plant Resources Research Institute, Duksung Women's University

²Department of Food and Nutrition, Duksung Women's University

Abstract

Mineral and volatile flavor compounds of *Pimpinella brachycarpa* N., a perennial Korean medicinal plant of the Umbelliferae family, were analyzed by inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy (ICP-AES) and simultaneous steam distillation extract (SDE)-gas chromatography mass spectrometry (GC/MS), head space solid phase micro-extraction (HS-SPME)-GC/MS. Mineral contents of the stalks and leaves were compared and the flavor patterns of the fresh and the shady air-dried samples were obtained by the electronic nose (EN) with 6 metal oxide sensors. Principal component analysis (PCA) was carried out using the data obtained from EN. The 1st principal values of the fresh samples have + values and the shady air-dried have - values. The essential oil extracted from the fresh and the shady air-dried by SDE method contain 58 and 31 flavor compounds. When HS-SPME method with CAR/PDMS fiber and PDMS fiber were used, 34 and 21 flavor compounds. The principal volatile components of *Pimpinella brachycarpa* N. were α -selinene, germacrene D, and myrcene.

Key Words : *Pimpinella brachycarpa* N., mineral contents, volatile flavor compounds

1. 서론

산채류는 유용한 무기성분, 식이 섬유, 비타민의 중요한 섭취 급원으로 여겨져 식품영양학적 관점에서 많은 연구가 이루어져 왔다. 우리나라에서 식용하고 있는 산채류에는 어린순을 이용하는 두릅, 고사리, 어린잎을 이용하는 참나물, 취나물, 원추리, 비름, 씀바귀, 뿌리를 이용하는 도라지, 더덕, 만삼, 열매를 이용하는 오미자, 구기자, 당귀, 오가피 등이 있다. 어린잎을 주로 이용하는 참나물(*Pimpinella brachycarpa* N.)은 운향(Umbelliferae)과에 속하는 방향성 다년생 초본식물로 우리나라 전역에 자생하는 식용 임산자원으로 근래에는 재배하기도 하며 민간에서 전초를 지혈, 양정, 대하, 해열, 결풍, 고혈압, 중풍, 폐염, 정혈, 운폐, 신경통 등에 약용으로 쓰이기도 하였다(Sun 2000, Song 등 1997a, Lee 1999b). 또한 참나물은 독특한 맛과 향기로 인해 천연 향신채로서의 가치 뿐만 아니라 최근에는 면역력 강화와 더 나아가 여러 가지 생리활성과 항산화 활성, 항염증 등 약리작용도 보고되는 등 향신료 및 기능성 식품의 소재로 그 이용가치가 매우 크다고 사료

되는 유용한 식물이다(Lee 등 1994, Kim 등 1998, Kim 등 1995, Kil 등 1996, Song 등 1997b).

그러므로 본 연구에서는 독특한 방향과 생리활성 그리고 여러 약리작용을 가진 식용임산자원의 하나인 참나물의 유용한 무기성분과 향기성분을 분석하여 식용 및 약용식물자원으로 널리 보급하는데 연구의 근간이 되고자 하였다. 참나물의 무기성분을 ICP-AES로 분석하고(Allen 등 1997), 전자코(electronic nose)로 향기성분 패턴(Lee 등 2000)을 인식하였다. 식물의 휘발성향기성분을 분석하기 위하여 먼저 SDE법, hydro-distillation, head space 분석법 등으로 목적물질을 분리, 추출한다(Schulz 등 1997). SDE법은 가열 취, 유기용매의 사용, 실험시간이 길게 소요되는 단점이 있어서 최근에 들어서는 유기용매를 사용하지 않고 1 g 이하의 적은 양의 시료도 분석이 가능한 새로운 HS-SPME법으로 보완하고 있다. 그러나 SDE법 역시 다량의 향기물질 추출 시 용이한 장점 때문에 현재에도 많이 사용되고 있으므로 본 연구에서는 SDE법으로 추출된 신선, 음건한 참나물의 향기성분과 SDE법과 HS-

* Corresponding author : Gun-Hee Kim, Department of food and nutrition, Duksung Women's University, 419 Ssangmundong, Dobongku, Seoul 132-714, Korea
Tel : 82-2-901-8496 E-mail : ghkim@duksung.ac.kr

SPME법에 의해 추출된 음건한 참나물의 향기성분을 비교하고, HS-SPME법의 fiber에 따른 차이도 비교 실험하여 GC/MS로 분석, 동정, 확인하였다.

II. 재료 및 방법

1. 실험재료

실험에 사용한 참나물은 경기도 남양주군 별내면에서 재배된 것으로 가락농수산물 공판장(양천구 목동 소재)에서 구입하여 먼지와 오물을 제거하고 잎이 상하지 않도록 향의 오염에 유의하여 흐르는 물로 세척한 후, 증류수로 헹구고 잎과 줄기 표면의 수분을 제거하였다. 실험에 직접 사용될 시료는 녹즙기(Kwangjin Juicer Co. Ltd., Seoul, Korea)로 즙을 짜서 그대로 이용하거나 급속 냉동시켜서 사용하였으며, 분말로 사용할 시료는 위와 같은 조작을 거친 후 바람이 잘 통하는 음지에서 충분히 건조하는 음건건조법으로 하였고 밀봉하여 -30℃의 냉동고에 보관하면서 성분분석과 실험에 이용하였다.

2. 무기성분 분석 및 측정

참나물의 잎과 줄기부위를 분리하여 약 1 g 달아 microwave digestion tube에 넣고 미량 무기성분 분해용 HNO₃ 6 mL 와 H₂O₂ 1 mL를 가한 후 microwave digestion system (MLS 1200 MEGA, Milstone, Italy)에서 시료를 용액 화 하였다. Hot plate(100℃)에서 시료를 휘발시켜서 1 mL로 한 후 1% HNO₃으로 희석하여 30 g으로 정량하여서 ICP-AES로 무기성분을 정성, 정량 분석 측정하였다. 시료마다 3번 측정하여 평균값으로 하였으며 기기분석에 사용한 ICP-AES는 Shimadzu사의 ICPS 1000 IV (Shimadzu Co., Japan)이었고, 표준물질은 Accustandard(USA)사 제품을 사용하였으며 분석 조건은 <Table 1>과 같다.

<Table 1> Operating condition for ICP-AES

RF power	1.2 Kw
Torch height	15 mm from inductive coil
Coolant gas rate	14 L/min
Plasma gas rate	1.2 L/min
Carrier gas rate	1.0 L/min
Purge gas rate	3.5 L/min
Optical system	Double grating in Czerny-turner mounting

3. 향기 성분 포집

전자코를 이용하여 향기성분의 패턴을 분석하였으며, 본 실험에 사용된 전자코는 (주) 한빛 Instrument(Seoul, Korea)에서 제조한 odor meter version 2.2로서 센서(sensor)는 6개의 금속산화물 센서(Figaro Engineering Inc., Tokyo, Japan)를 사용하였다(Han 등 2000). 습도

가 센서에 미치는 영향을 최소화하기 위하여 실리카겔을 넣은 유리관(air filter)을 사용하여 외부로부터 유입되는 공기의 습도를 조절하였으며, 325 mL의 시료 병의 테프론 마개는 마개의 냄새가 센서에 영향을 주는 것을 방지하기 위하여 향기성분을 흡착하지 않는 향기분석용 비닐(Polyethylene film, Youngjin, Korea)을 사용하여 테프론 마개를 포장하여 사용하였다.

4. 향기성분의 추출

SDE법과 HS-SPME법으로 추출하였고 SDE법의 경우 신선한 시료와 음건한 시료 두 가지를 비교하였다. 신선한 참나물 150 g을 가로와 세로 약 1 cm 길이로 자른 후 시료로 사용하였고, 음건한 시료는 45 g을 취하여 증류수(정제수, 대한 정제수) 1.5 L를 넣은 후 내부 표준물질(internal standard)로 1-dodecanol (GC grade, Aldrich Chemical Co., St. Louis, MO, USA) 1 µL 첨가하여 diethyl ether (99.9% purity, J. T. Baker Co., St. Louis, MO, USA) 125 mL를 추출 용매로 사용하였다. Likens-Nickerson 연속 수증기 증류 장치의 개량형인 SDE법에 의하여 약 2시간 동안 휘발성 향기성분을 수증기 증류로 추출하였으며, 이 때 효과적인 증류를 위하여 냉동 순환 수조 (D. P. C Co., Ltd., Korea)를 통해서 -1℃의 냉각수를 공급하였다. 추출한 증류물 중 diethyl ether층만을 취하여 무수망초 (sodium sulfate anhydrous; first grade, D.P.C Co., LTD., Korea)를 이용하여 4℃에서 하룻밤 이상 탈수시킨 후 여과지 (Whatman No. 2)로 여과하여 여과액을 40℃의 향온수조에서 회전진공증발농축기 (Eyela, Tokyo Rikakikai Co, LTD., Japan)로 농축한 다음(Schultz 등 1997), 질소 가스로 완전히 용매를 제거한 후 포집하였다. HS-SPME법은 신선한 참나물 70 g에 냄새를 제거한 증류수 70 mL를 넣고 마쇄한 후 slurry 35 g을 취하여 head space glass vial에 넣고 silicon/teflon septum (Supelco)으로 밀봉하였다. Vial을 50℃에서 40분간 방치하여 평형 상태에 도달시켰고, 내부 표준물질은 1-dodecanol (Sigma, St. Louis, MO, USA) 3 µL를 사용하였다. 평형 상태에 도달시킨 시료 vial에 HS-SPME fiber를 1 cm 노출시켜서 40분 동안 향을 추출하였다. Head space향기성분을 추출하기 위하여 HS-SPME법의 fiber는 100 µm polydimethylsiloxane (PDMS) (Supelco)와 85 µm carboxen/polydimethylsiloxane (CAR/PDMS)(Supelco)의 두 종류를 사용하여 비교하였으며, HS-SPME 장비는 Supelco (Bellefonte, PA, USA)에서 구입하였다.

5. 향기성분의 분석

SDE법과 HS-SPME법으로 추출된 향기 성분은 GC/MS를 이용하여 분석, 동정, 확인하였다. SDE법에 의해 추출된 향기성분의 확인은 각 성분의 mass spectra와

Wiley 275 L mass spectral database (Agilent Co., Palo Alto, CA, USA)의 mass spectra 비교하여 확인하였고 GC/MS의 분석조건은 <Table 2>와 같다. C7-C22의 알칸(Aldrich, Milwaukee, USA)을 사용하여 linear retention indices (RI)를 구하였으며(van den Dool & Kratz 1963), 문헌의 자료를 통하여 이를 동정하였다(Kondjoyan & Berdague 1996). MS total ion chromatogram에서 얻어진 peak area의 비율에 근거하여 향기성분을 정량하였다. HS-SPME법에 의해 추출된 향기성분의 확인도 SDE법의 경우와 같은 방법으로 수행하였고 GC/MS 주입을 위하여 200℃ injection port에서 fiber를 노출시켜 1분 동안 탈착하였으며, GC/MS의 분석조건은 <Table 2>와 같다.

<Table 2> GC/MS operating condition for volatile components analysis

GC	Agilent 68901
Column	HP-5MS (30 m×0.25 mm×0.25 μm)
Oven temperature	50℃ $\xrightarrow{3\text{℃/min}}$ 280℃
Injection temperature	250℃
MSD	Agilent 5973 N
Interface temperature	250℃
Ionization voltage	70 eV
Carrier gas	He (flow rate : 0.8 mL/min)

III. 결과 및 고찰

1. 무기성분

참나물의 부위 별 무기성분 함량은 줄기와 잎 부위로 나누어 검사하였으며 결과는 <Table 3>에 나타내었다. 잎 부위가 줄기부위보다 무기성분을 다양하게 함유하는 것으로 확인되었으며 줄기부위에서 가장 많이 함유하고 있는 무기성분은 K이었고 P와 Ca 그리고 Mg의 순으로 많았다.

줄기부위 K의 함유량을 다른 채소와 비교해 보면 무청(324 mg), 고구마줄기(345 mg), 달래(379 mg)보다 많

<Table 3> Mineral contents of the *Pimpinella brachycarpa* N. by ICP-AES unit :mg/100g fresh weight

Mineral	Stalk	Leaf
Na	1.18	nd
Mg	15.63	65.12 ²⁾
Al	nd ¹⁾	1.25
P	42.51	141.68
S	6.37	55.12
K	674.93	705.56
Ca	38.02	117.62
Mn	nd	0.55
Fe	nd	2.21
Zn	nd	0.51

¹⁾ nd : not detected

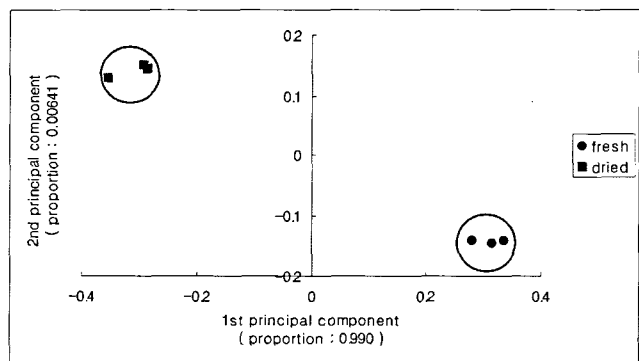
²⁾ Values are the mean of triplicates

았으며, 줄기부위 Ca의 함유량을 보면 콩나물(31 mg), 완두콩(26 mg), 연근(22 mg), 숙주(15 mg), 죽순(14 mg)보다 높았으며, 고구마줄기(82 mg), 고추냉이줄기(63 mg) 보다는 다소 낮은 것으로 조사되었다.

잎 부위가 가장 많이 함유하고 있는 무기성분 역시 K이었으며, P와 Ca순으로 많았는데 P, Ca, Mg의 경우 줄기보다 약 4배 정도 많은 것으로 조사되었다. 잎 부위 Ca 함유량은 Ca 함유량이 높은 식물로 알려진 쑥(119 mg)과 비슷하였고, 부추(34 mg), 동부(28 mg)보다 약 3배 이상 많았고, 지하부위채소인 감자보다 6배 이상이었으며(Chang 등 1999, Chang 등 2000), 완전 채소로 알려진 브로컬리(54 mg) 보다는 약 2배정도 많은 것으로 확인되었다. 그리고, 양배추(36 mg), 콩나물(31 mg), 완두콩(26 mg), 연근(22 mg), 숙주(15 mg), 죽순(14 mg)보다 많았으며, 우엉(56 mg)보다는 줄기 부위에서는 낮았으나 잎 부위에서는 훨씬 많은 양을 함유하고 있는 것이 확인되었다. 일반적으로 모든 채소에 가장 많이 함유된 K의 함량 역시 높았는데 시금치(502 mg), 쑥갓(449 mg), 부추(480 mg) 보다는 많았고 쑥(765 mg)보다는 다소 낮았다. P의 함유량은 등굴레(47 mg), 들깻잎(58 mg), 들 미나리(50 mg), 마늘쭉(64 mg) 보다 2-3배 더 많았으며, 근래에 들어 주목받고 있는 미량 영양성분인 Zn은 앞에서 0.51 mg을 함유하는 것으로 나타났는데 등굴레(0.42 mg), 땅 두릅(0.07 mg), 들 미나리(0.26 mg), 두메부추(0.34 mg)보다는 높았다(영양권장량 2005). 참나물의 잎 부위에서는 Na, 줄기 부위에서는 Zn, Fe, Mn, Al 등이 확인되지 않았는데 그 이유는 아직 확실치 않으며 후속연구에서 지역별, 계절별로 실험하여서 토양, 강수량, 주변 환경과의 관계 등 보충연구가 요망된다. 영양적인 측면에서 우리 인체 내에서의 Ca과 P의 평형은 소화 흡수에 매우 중요한 역할을 하는 것으로 알려져 있는 사실에 비추어 볼 때 Ca과 P의 가장 소화 흡수하기에 좋은 비율인 1 : 1의 함량을 가지고 있는 참나물은 우리에게 매우 소중한 Ca 급원 식품이며, 다른 무기 성분 급원 식품으로도 손색이 없다고 사료된다. 참나물은 전통적으로 어린잎을 주로 식용하여 왔으나 줄기와 잎 부위의 함량이 다르므로 줄기와 잎 부위를 함께 선택하도록 권장하는 것이 우리에게 유용한 미량 성분인 무기성분들을 균형적으로 섭취할 것으로 판단된다.

2. 향기성분

전자코를 이용한 휘발성 향기성분 패턴 : 신선한 참나물과 음건한 참나물의 휘발성 향기성분을 전자코로 측정된 결과는 <Figure 1>과 같다. 6개 센서 감응값(sensitivity value)을 multi variate statistical analysis program (MVXAP)을 이용하여 분석한 것으로 신선한 참나물의 경우 제 1주성분 값이 + 값을 나타내었으며 음건한 건조 참나물은 - 값을 나타내어서 신선한 참나물과 건조한



<Figure 1> Principal component analysis (PCA) of sensitivity by EN of the *Pimpinella brachycarpa* N. by different drying status

<Table 4> The volatile flavor compounds of fresh *Pimpinella brachycarpa* N. by SDE-GC/MS

Compounds	RT (sec) ¹⁾	RI ²⁾	Peak area%	ID ⁴⁾
xylene	6.23	900	0.01	MS-RI
α -thujene	8.47	921	0.02	MS-RI
α -pinene	8.72	926	0.31	MS-RI
camphene	9.39	941	0.03	MS-RI
β -pinene	10.98	975	6.69	MS-RI
myrcene	11.81	993	3.08	MS-RI
octanal	12.18	1001	0.09	MS-RI
δ -3-carene	12.46	1005	0.02	MS-RI
α -terpinene	12.72	1011	0.08	MS-RI
p-cymene	13.14	1020	0.29	MS-RI
limonene	13.36	1024	0.71	MS-RI
(Z)-ocimene	13.92	1036	0.02	MS-RI
phenylacetaldehyde	14.18	1041	0.02	MS-RI
(E)- β -ocimene	14.42	1046	0.01	MS-RI
γ -terpinene	15.04	1058	3.60	MS
α -terpinolene	16.27	1083	0.03	MS-RI
linalool	16.97	1097	0.02	MS-RI
nonanal	17.18	1101	0.02	MS-RI
octenyl acetate	17.64	1111	trace	MS
1-ethyl-2,4-dimethyl benzene	17.79	1113	trace	MS
terpinen-4-ol	20.62	1171	0.02	MB-RI
α -terpineol	21.30	1186	0.02	MS-RI
dodecane	21.76	1195	trace	MS
methyl geranate	27.52	1321	0.40	MS
methyl nerate	27.84	1348	trace	MS
δ -elemene	27.98	1332	0.50	MS-RI
α -cubebene	28.46	1343	0.01	MS-RI
α -copaene	29.39	1364	0.01	MS-RI
α -ylangene	29.59	1368	0.01	MS-RI
calarene	29.76	1372	0.02	MS-RI
β -elemene	30.04	1379	0.32	MS-RI
γ -muurolene	31.19	1406	0.17	MS-RI
β -caryophyllene	31.66	1417	4.32	MS-RI
germacrene	31.94	1424	0.18	MS-RI
γ -elemene	32.14	1429	0.22	MS
α -guaiene	32.33	1433	0.45	MS
α -humulene	32.93	1448	1.01	MS-RI
(E)- β -farnesene	33.85	1470	9.67	MS-RI

<Table 4> continued

Compounds	RT (sec) ¹⁾	RI ²⁾	Peak area%	ID ⁴⁾
1-dodecanol	33.94	1472	I.S. ³⁾	MS-RI
δ -cadinene	35.06	1499	trace	MS-RI
α -selinene	35.62	1514	37.89	MS-RI
β -selinene	35.73	1517	0.85	MS-RI
zingiberene	35.83	1519	0.08	MS
7-epi- α -selinene	35.93	1522	0.09	MS
β -himachalene	36.40	1534	1.01	MS
elemol	36.96	1548	0.19	MS-RI
germacrene B	37.18	1554	0.17	MS
nerolidol	37.57	1564	0.81	MS-RI
farnesol	37.84	1571	0.06	MS
caryophyllene oxide	38.13	1578	0.18	MS
ethylphthalate	38.70	1593	0.17	MS
δ -guaiene	40.64	1645	0.14	MS
5-epi-neointermedeol	40.88	1651	0.99	MS
α -bisabolol	41.98	1681	0.34	MS-RI
heptadecane	42.44	1693	trace	MS-RI
aristolene	44.16	1742	0.11	MS
neophytadiene	47.32	1833	0.50	MS
hexadecanoic acid	51.79	1925	0.54	MS-RI
phytol	56.12	1973	0.74	MS-RI

1) R.T. means retention time.

2) Retention indices were determined by using n-alkanes (C₇-C₂₂) as external references.

3) I.S. means an internal standard.

4) Tentative identification index was performed as follows: MS/RI, mass spectra were identical with those of Wiley mass spectral database 92001 (Hewlett Packard Co., Palo Alto, USA), and retention indices were consistent with those of the literature; MS, mass spectrum was consistent with that of Wiley mass spectrum database.

참나물 사이에는 뚜렷한 차이를 보였다. 제 1주성분의 값이 99.0%를 보이므로 제 2주성분에 의한 영향은 거의 없다고 판단되어 제 1주성분 값만으로도 비교가 가능하다고 여겨진다. 이 연구결과는 감식초, 천궁, 꽃향유의 전자코를 이용한 연구(Lee 1999a, Lee 등 2002, Lee 등 2005)와 맥락을 같이 하며 전자코가 복잡한 조성의 향을 잘 감지하여 인지과정을 거쳐 일종의 finger print로서 각종의 향을 구별하는 기능을 잘 반영하는 것이라고 사료된다.

SDE-GC/MS : 신선한 참나물에서는 65개의 peak 중 58개의 peak가 확인되었으며 <Table 4>, α -selinene(37.89%)로 peak area가 가장 크게 나타났다. α -Selinene, (E)- β -farnesene, β -pinene, β -caryophyllene, myrcene 등이 신선한 참나물의 주요한 향기 성분으로 나타났다. 동정된 성분들 중에는 탄소수 8개인 물질 3종, 탄소수 9개인 물질 1종, 탄소수 10개로 구성된 모노테르펜 탄화수소류 18종, 탄소수가 11개인 물질 2종, 탄소수가 12개인 물질 2종, 탄소수 13개인 물질 3종, 탄소수 14개인 물질 3종, 탄소수 15개로 구성된 세스키테르펜 탄화수소류 22종, 탄소수 16개인 물질 1종, 탄소 17

<Table 5> The volatile flavor compounds of dried *Pimpinella brachycarpa* N. by SDE-GC/MS

Compounds	RT (sec) ¹⁾	RI ²⁾	Peak area %	ID ⁴⁾
octanal	12.17	1000	0.17	MS-RI
δ -3-carene	12.37	1004	0.05	MS-RI
limonene	13.29	1023	0.06	MS-RI
2-ethylhexanol	13.52	1027	0.04	MS
phenylacetaldehyde	14.16	1040	0.03	MS-RI
linalool	16.95	1096	0.03	MS-RI
nonanal	17.16	1101	0.16	MS-RI
terpinen-4-ol	20.56	1170	0.07	MS-RI
p-cymen-8-ol	21.05	1180	0.11	MS-RI
β -cyclocitral	22.60	1212	0.16	MS
α -copaene	29.54	1367	0.06	MS-RI
β -cubebene	30.18	1382	0.11	MS-RI
β -elemene	30.34	1386	6.08	MS-RI
tetradecane	30.71	1394	0.18	MS
β -caryophyllene	31.39	1411	2.13	MS-RI
α -ionone	31.81	1420	0.30	MS-RI
γ -elemene	32.02	1425	0.35	MS
α -humulene	32.79	1444	1.01	MS-RI
(E)- β -farnesene	33.13	1452	3.56	MS-RI
α -muurolene	33.46	1461	0.26	MS-RI
1-dodecanol	33.94	1472	I.S. ³⁾	MS-RI
β -selinene	34.20	1579	8.07	MS-RI
α -selinene	34.63	1491	12.59	MS-RI
(+)-cuparene	34.96	1500	1.65	MS
(E,E)- α -farnesene	35.17	1502	0.39	MS-RI
γ -cardinene	35.31	1505	0.29	MS-RI
myristicin	35.70	1513	1.26	MS
β -himachalene	35.98	1518	0.34	MS
nerolidol	36.22	1523	0.09	MS-RI
farnesol	36.78	1535	0.26	MS
spathulenol	37.81	1556	0.96	MS
caryophyllen oxide	37.99	1559	4.20	MS

¹⁾ R.T. means retention time.

²⁾ Retention indices were determined by using n-alkanes (C₇-C₂₂) as external references.

³⁾ I.S. means an internal standard.

⁴⁾ Tentative identification index was performed as follows: MS/RI, mass spectrum was identical with that of Wiley mass spectral database 92001 (Hewlett Packard Co., Palo Alto, USA), and retention index was consistent with that of the literature; MS, mass spectrum was consistent with that of Wiley mass spectrum database.

개인 물질 1종, 탄소 20개인 물질 2종이 확인되었다. α -Thujene, α -pinene, camphene, β -pinene, myrcene 등이 10.13%, δ -3-carene, α -terpinene, β -cymene, limonene, (Z)-ocimene, (E)- β -ocimene, γ -terpinene, α -terpinolene 등이 4.78%로 모노테르펜 탄화수소가 전체 향기성분의 14.91%, 모노테르펜의 유도체인 linalool 0.02%가 확인되었다. α -Selinene, β -selinene, zingiberene, 7-epi- α -selinene, β -himachalene, germacrene B 등 세스키테르펜 탄화수

<Table 6> Relative constitution by functional group in *Pimpinella brachycarpa* N. by SDE-GC/MS

Functional group	No. of peak		% of Peak area	
	Fresh	Dried	Fresh	Dried
Aldehyde	3	4	0.13	0.48
Alcohol	9	7	3.00	1.52
Ester	4	-	1.07	-
Hydrocarbon	5	1	0.80	0.18
Terpene hydrocarbon	34	17	61.61	38.56
Ketone	1	1	0.11	0.30
Miscellaneous	2	1	10.69	4.20
Total	58	31	77.41	45.24

소류가 전체 향기성분의 약 54.53%이었으며, 유도체인 elemol, nerolidol, farnesol, caryophyllene oxide 등이 1.24%를 나타내었다. 관능기 별로는 알데하이드 3종, 알코올류 9종, 에스테르류 4종, 탄화수소류 5종, 테르펜 탄화수소류 34종, 케톤류 1종, 기타 2종이 확인되었다.

음건한 참나물에서는 33개의 peak 중 31개의 peak가 확인되었으며<Table 5>, α -selinene가 12.59%로 peak area%가 가장 높았다. α -Selinene, β -selinene, β -elemene, caryophyllene oxide 등이 주요한 향기 성분을 이루고 있음이 확인되었다. 탄소수 8개인 물질 3종, 탄소수 9개인 물질 1종, 모노테르펜 탄화수소류 6종, 탄소수 11개인 물질 1종, 탄소수 13개인 물질 3종, 탄소수 14개인 물질 2종, 세스키테르펜 탄화수소류 15종으로 확인되었다. Limonene, linalool, α -copaene, β -cubebene, γ -elemene, α -humulene, β -himachalene, nerolidol, farnesol 등도 음건한 참나물의 향기 성분으로 확인되었다. 관능기별로는 알데하이드 4종, 알코올류 7종, 탄화수소류 1종, 테르펜 탄화수소류 17종, 케톤류 1종, 기타 1종으로 확인되었으며, 신선한 참나물과 비교하여 <Table 6>에 그 결과를 나타내었다. Linalool, β -elemene, γ -elemene, α -humulene, (E)- β -farnesene, β -selinene, α -selinene, β -himachalene, nerolidol, farnesol, (E)- β -farnesene 및 caryophyllene oxide는 신선한 참나물 보다 건조된 참나물에서 peak area가 낮게 나타났다. 음건한 경우 신선할 때 보다 휘발성 향기 성분의 peak수가 적을 뿐만 아니라, peak area %도 낮게 나타나서, 다른 연구(Song 등 1997a) 결과와 유사하게 나타났다. 신선한 참나물에서는 확인되지 않고, 음건한 참나물에서 확인된 성분들은 2-ethylhexanol, p-cymen-8-ol, β -cyclocitral, β -cubebene, tetradecane, (E,E)- α -farnesene, γ -cardinene, α -muurolene, myristicin, spathulenol 등으로 건조 중 향기 성분이 이차적으로 생성된 것이거나 열분해와 효소로 인한 화학변화에 의한 것일 수도 있다(Charles & Simon 1990).

CAR/PDMS fiber HS-SPME-GC/MS : 신선한 참나물에서 34개의 peak가 확인되었으며<Table 7>,

<Table 7> The volatile flavor compounds of *Pimpinella brachycarpa* N. by HS-SPME with carboxen/ PDMS fiber

Compounds	RT (sec) ¹⁾	RI ²⁾	Peak area %	ID ⁴⁾
(Z)-3-hexenol	4.69	847	1.00	MS-RI
β -pinene	10.08	973	0.42	MS-RI
myrcene	11.04	992	15.50	MS-RI
limonene	12.84	1027	0.54	MS-RI
undecane	16.69	1100	0.04	MS
tridecane	26.33	1300	0.11	MS
α -cubebene	28.42	1347	0.15	MS-RI
α -copaene	29.51	1373	0.11	MS-RI
β -elemene	29.94	1383	3.87	MS-RI
β -cubebene	30.16	1386	0.38	MS-RI
3-dodecanol	30.67	1399	1.38	MS
dodecanal	31.09	1409	11.63	MS-RI
trans-caryophyllene	31.34	1415	1.76	MS-RI
γ -elemene	32.02	1431	8.11	MS
α -guaiene	32.19	1435	0.23	MS
α -humulene	32.76	1448	0.34	MS-RI
(Z)- β -farnesene	33.06	1455	2.87	MS
germacrene D	33.17	1458	1.68	MS-RI
1-dodecanol	33.94	1476	I.S. ³⁾	MS-RI
α -selinene	34.53	1491	4.32	MS-RI
zingiberene	34.71	1495	2.07	MS
pentadecane	34.88	1499	4.55	MS
δ -guaiene	34.99	1502	1.88	MS
(E,E)- α -farnesene	35.21	1507	1.61	MS-RI
7-epi-selinene	35.40	1512	1.45	MS
calamenene	35.71	1520	1.00	MS-RI
β -himachalene	36.00	1527	0.46	MS
germacrene B	36.94	1551	5.63	MS
hexadecane	38.07	1596	2.99	MS
safranal	39.58	1620	2.60	MS-RI
heptadecane	42.38	1696	0.11	MS
octadecane	45.88	1798	1.34	MS
neophytadiene	47.19	1869	0.23	MS
nonadecane	49.22	1899	0.54	MS
icosane	52.41	1999	0.19	MS

1) R.T. means retention time.
 2) Retention indices were determined by using n-alkanes(C₇-C₂₂) as external references.
 3) I.S. means an internal standard.
 4) Tentative identification index was performed as follows: MS/RI, mass spectrum was identical with that of Wiley mass spectral database 92001 (Hewlett Packard Co., Palo Alto, USA), and retention index was consistent with that of the literature; MS, mass spectrum was consistent with that of Wiley mass spectrum database.

myrcene, dodecanal, γ -elemene, germacrene B 순이었다. 그리고 pentadecane, α -selinene, β -elemene 등도 주요 향기성분이었으며 trans-caryophyllene, (Z)- β -farnesene, δ -guaiene, (E,E)- α -farnesene, 7-epi- α -selinene, zingiberene 등도 참나물의 향기 성분으로 확인되었다. 동정된 34가지의 성분들 중에는 탄소수

6개인 물질 1종, 모노테르펜 탄화수소류 4종, 탄소수 11개인 물질 1종, 탄소수 12개인 물질 2종, 탄소수 13개인 물질 3종, 탄소수 14개인 물질 1종, 세스키테르펜 탄화수소류 16종, 탄소수 16, 17, 18, 19개인 물질 각각 1종, 탄소수 20개인 물질 2종으로 확인되었으며, 관능기별로는 알데하이드 2종, 알코올류 2종, 탄화수소류 7종, 테르펜 탄화수소류 23종이었다. CAR/PDMS fiber HS-SPME법에 의한 참나물의 향기 성분 peak area%는 myrcene 15.50%, dodecanal 11.63%, γ -elemene 8.11%, germacrene B 5.63%, pentadecane 4.55%, α -selinene 4.32%, β -elemene 3.87%, hexadecane 2.99%, (Z)- β -farnesene 2.87%, safranal 2.60%, zingiberene 2.07%, germacrene D 1.68%, (E,E)- α -farnesene 1.61%로 확인되었다. 신선한 참나물의 경우 SDE법에서는 α -selinene가 가장 많은 peak area%로 나타났는데 CAR/PDMS를 사용한 SPME법에서는 myrcene가 가장 많이 확인되었다. (Z)-3-Hexenol, tridecane, trans-caryophyllene, (Z)- β -farnesene, safranal 등은 CAR/PDMS fiber SPME법에서만 확인되었다. 확인된 성분 중 알데하이드류에서는 dodecanal이 peak area의 11.63%를 차지하였는데, 이 물질은 매우 신선하고 깨끗한 꽃향기를 낸다. β -pinene은 열분해되어 myrcene가 되는데 SDE법에 의한 음건한 경우에는 확인되지 않았다.

PDMS fiber HS-SPME-GC/MS : 신선한 참나물에서 21개의 peak가 확인되었으며<Table 8>, germacrene D, γ -elemene, β -cubebene, dodecanal, β -elemene, myrcene, β -farnesene, (E,E)- α -farnesene 순이었고 pentadecane, β -pinene, δ -guaiene, (Z,E)- α -farnesene, β -himachalene, limonene, α -guaiene, δ -cadinene, α -copaene 등이었다. 동정된 21가지의 성분들 중에는 탄소수 10개인 물질 3종, 탄소수 11개인 물질 1종, 탄소수 12개인 물질 2종, 탄소수 13개인 물질 2종, 탄소수 14개인 물질 1종, 세스키테르펜 탄화수소류 12종이 확인되었다. 관능기 별로는 알데하이드 1종, 알코올류 1종, 탄화수소류 2종, 테르펜 탄화수소류 17종이 확인되었으며, CAR/PDMS fiber를 사용한 경우와 비교하였다(Table 9). PDMS fiber SPME법에 의한 향기성분 peak area%는 germacrene D가 16.84%로 가장 많았고, γ -elemene 7.25%, β -cubebene 4.40%, β -elemene 2.74%, myrcene 2.45%, β -farnesene 1.90%, (E,E)- α -farnesene 1.20%, pentadecane 1.02%, β -pinene 0.88%, δ -guaiene 0.79%, (Z,E)- α -farnesene 0.72%로 확인되었다. SDE법은 α -selinene(37.89%)가 가장 많은 peak area %였는데 CAR/PDMS fiber SPME법은 myrcene(15.50%)가 가장 많았으며, PDMS fiber SPME법에서는 germacrene D(16.84%)로 가장 많았다. β -Farnesene, germacrene D는 SPME법에서만 확인되

<Table 8> The volatile flavor compounds of *Pimpinella brachycarpa* N. by HS-SPME with PDMS fiber

Compounds	RT (sec) ¹⁾	RI ²⁾	Peak area %	ID ⁴⁾
β -pinene	10.21	966	0.88	MS-RI
myrcene	11.12	981	2.45	MS-RI
limonene	12.90	1013	0.34	MS-RI
undecane	16.72	1089	0.06	MS
α -cubebene	28.42	1342	0.03	MS-RI
α -ylangene	29.35	1364	0.01	MS-RI
α -copaene	29.53	1368	0.11	MS-RI
β -elemene	30.12	1382	2.74	MS-RI
3-dodecanol	30.77	1397	0.37	MS
dodecanal	31.21	1407	3.49	MS-RI
β -cubebene	31.44	1413	4.40	MS-RI
γ -elemene	32.21	1430	7.25	MS
α -guaiene	32.31	1433	0.23	MS
β -farnesene	33.20	1453	1.90	MS-RI
germacrene D	34.12	1475	16.84	MS-RI
1-dodecanol	34.24	1478	I.S. ³⁾	MS-RI
(Z,E)- α -farnesene	34.85	1492	0.72	MS-RI
pentadecane	35.04	1497	1.02	MS
δ -guaiene	35.12	1498	0.79	MS
(E,E)- α -farnesene	35.37	1504	1.20	MS-RI
δ -cadinene	35.84	1517	0.23	MS-RI
β -himachalene	36.11	1525	0.68	MS

¹⁾ R.T. means a retention time.

²⁾ Retention indices were determined by using n-alkanes(C₇-C₂₂) as external references.

³⁾ I.S. means an Internal Standard.

⁴⁾ Tentative identification index was performed as follows: MS/RI, mass spectrum was identical with that of Wiley mass spectral database 92001(Hewlett Packard Co., Palo Alto, USA), and retention index was consistent with that of the literature; MS, mass spectrum was consistent with that of Wiley mass spectral database.

<Table 9> Relative constitution by functional group in fresh *Pimpinella brachycarpa* N.

Functional group	No. of peak		% of Peak area	
	CAR/PDMS	PDMS	CAR/PDMS	PDMS
Aldehyde	2	1	14.23	3.49
Alcohol	2	1	2.38	0.37
Hydrocarbon	7	2	10.01	1.06
Terpene hydrocarbon	23	17	58.93	39.59
Total	34	21	85.55	44.52

었으며, safranal은 CAR/PDMS fiber SPME법에서만 (Z,E)- α -farnesene는 PDMS fiber 사용시에만 확인되었다. 휘발성 향기성분을 추출하기 위해 다량의 향기물질 추출 시 용이한 장점 때문에 많이 사용해 왔고 현재에도 주로 이용되는 SDE법이 가지고 있는 가열취, 유기용매사용, 긴 실험시간 소요 등의 단점을 보완하기 위해 최근에 이용되고 있는 HS-SPME법을 비교 실험한 결과 SDE법의 경우에서 더 많은 향기성분의 peak 종류와 양이 확인되었

다. 그리고 같은 추출방법의 경우에도 음건한 참나물 보다 신선한 참나물에서 더 많은 향기성분들이 확인되었다. HS-SPME법의 경우 fiber에 따른 향기성분의 차이를 비교 실험한 결과 CAR/PDMS fiber를 사용했을 때 PDMS fiber를 사용한 경우 보다 많은 향기성분의 peak 종류와 양이 확인되었다. 결론적으로 추출 방법과 시료 상태 그리고 fiber의 종류 등 여러 가지 요인들 모두가 향기성분 추출에 다양하게 영향을 줄 수 있다고 사료되며 SDE법과 HS-SPME법의 장점을 최대화하고 단점들은 최소화시켜서 향기성분이 오염되거나 변질되지 않고 순수 천연물 상태로 얻을 수 있는 개량되고 발전된 추출 방법에 대한 연구가 절실하다고 판단된다.

IV. 요약

참나물의 잎과 줄기부위에서 가장 많이 함유하고 있는 무기 성분은 K, P, Ca, Mg 순이었으며 잎 부위가 줄기부위보다 Ca, P, Mg함유량이 약 4배 정도 많았다. 전자코를 이용한 휘발성 향기성분 패턴은 신선한 참나물의 경우 제1 주성분 값이 +값을, 음건한 건조 참나물은 - 값을 나타내어서 신선한 참나물과 건조한 참나물 사이에는 뚜렷한 차이를 보였고 건조방법에 따른 시료간의 구별이 가능하였다. SDE법에 의해 신선한 참나물은 aldehydes 3종, alcohols 9종, ester 4종, hydrocarbons 5종, terpen hydrocarbons 34종, ketone 1종, 기타 2종의 총 58 종이 확인되었고, 음건한 참나물은 aldehydes 4종, alcohols 7종, hydrocarbon 1종, terpen hydrocarbons 17종, ketone 1종, 기타 1종의 총 31종이 확인되었다. SDE법에 의한 신선, 음건한 참나물 모두 α -selinene(37.89%, 12.59%)가 가장 많이 확인되었는데 신선할 때보다 음건한 경우 휘발성향기성분의 peak수와 peak area%가 적었다. CAR/PDMS fiber HS-SPME법에 의해 34종이 확인되었는데 aldehydes 2종, alcohols 2종, hydrocarbons 7종, terpen hydrocarbons 23종이며 myrcene(15.50%)가 가장 많이 확인되었다. PDMS fiber HS-SPME법에 의해 aldehydes 1종, alcohols 1종, hydrocarbons 2종, terpen hydrocarbons 17종으로 총 21종이 확인되었고 germacrene D(16.84%)가 가장 많았다. SDE법에 의한 경우가 SPME법보다 향기성분의 종류와 양이 많았고 HS-SPME법의 경우 CAR/PDMS fiber가 PDMS fiber 보다 더 많은 종류의 향기가 확인되었다.

감사의 글

이 논문은 2005년 정부(교육인적자원부)의 재원으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아 수행된 연구(KRF-2005-005-J13001)이며 이미순교수님께 감사드립니다.

■ 참고문헌

- Allen LB, Sitonen PH, Thompson Jr. HC. 1997. Methods for the determination of arsenic, cadmium, copper, lead, and tin in sucrose, corn syrups, and high-fructose corn syrups by ICP-AES. *J. Agric. Food Chem.*, 45: 162-165
- Chang KM, Lee MS. 1999. A study on mineral contents of the underground vegetables harvested in different times. *Korean J. Soc. Food Sci.*, 15(5): 545-550
- Chang KM, Lee MS. 2000. Mineral contents of the underground vegetables produced in different regions of Korea. *Korean J. Soc. Food Sci.*, 16(5): 425-430
- Charles DJ, Simon JE. 1990. Comparison of extraction methods for the rapid determination of essential oil contents and composition of basil. *J. Am. Soc. Hort. Sci.*, 115: 458-462
- Dietary References Intakes for Koreans. 2005.
- Van den Dool H, Kratz PD. 1963. A generalization of the retention system including linear temperature programmed gas liquid chromatography. *J. Chromatogr.*, 11: 463-471
- Han KY, Ha JS, Chang PS, Oh SS, Noh PS. 2000. Measurement of stability of the microcapsulated DHA by the electronic nose. *Food Sci. Biotechnol.*, 9(6): 358
- Kim HG, Kim YE, Do JR, Lee YC, Lee BY. 1995. Anti oxidative activity and physiological activity of some korean medicinal plants. *Korean J. Food Sci. Technol.*, 27(1): 80-85
- Kim SK, Lee SC, Kang DK, Chung SH, Lee SP. 1998. Essential oil contents and composition of aromatic constituents in some plants. *Plant Res. Soc. Kor.*, 11(3): 279-282
- Kil YC, Kim SW, Kim JD, Lee SY. 1996. Anti oxidant effect of wild plants extracts. *Food Ind. Nutri.*, 1(2): 76-77
- Kondjoyan N, Berdague JL. 1996. A complication of relative retention for the analysis of aromatic compounds. *Laboratoire flaveur, de recherches sur la Viande. Clermont-Ferrand, France*
- Lee BY, Yuk JS, Oh SR, Lee HK. 2000. Aroma pattern analysis of various extracts of agastache rugosa O. kunteze by electronic nose. *Korean J. Food Sci. Technol.*, 32(1): 9-16
- Lee BY. 1999a. Application of electronic nose for aroma analysis of persimmon vinegar concentrates. *Korean J. Food Sci. Technol.*, 31(2): 314-321
- Lee CB. 1999b. *Korean Dictionary of Plant*. Hyangmunsa, Seoul, Korea. 650
- Lee HJ, Lee KH, Ku SJ. 1994. Analysis of nutritional composition of the 7 kinds of edible wild grasses. *Korean J. Soc. Food Sci.*, 13(5): 363-369
- Lee JH, Choi HS, Chung MS, Lee MS. 2002. Volatile flavor components and free radical scavenging activity of *Cnidium officinale*. *Korean J. Food Sci. Technol.*, 34(2): 330-338
- Lee SY, Chung Ms, Kim MK, Baek HH, Lee MS. 2005. Volatile compounds of *Elsoltzia splendens*. *Korean J. Sci. Technol.*, 37(3): 339-334
- Schulz TH, Flayh RA, Mon TR, Eggling SB, Teranishi R. 1997. Isolation of volatile components from a model system. *J. Agric. Food Chem.*, 25: 446-452
- Song HS, Choi HS, Lee MS. 1997a. Analysis of volatile flavor components of *Pimpinella brachycarpa*. *Korean J. Soc. Food Sci.*, 13(5): 627-631
- Song HS, Choi HS, Lee MS. 1997b. Usefulness of *Pimpinella brachycarpa* as natural spice by sensory analysis. *Korean J. Soc. Food Sci.*, 13(5): 669-673
- Sun BY. 2000. The plants of the *Umbelliferae* family distributed in Korea. *Korean J. Plant Taxon*, 30(2): 93-104

(2007년 1월 5일 접수, 2007년 1월 30일 채택)