

잣의 香氣成分에 관한 研究

金容甲 · 鄭奎能 · 石井澤* · 村木繁*

宝樂香料工業(株) 技術研究所 · *日本國 高砂香料工業(株) 東京研究所

Volatile Components of Pinenut

Yong-Kap, Kim, Kyu-Neung Chung, Hirosh Ishi* and Shigeru Muraki*

Research Laboratory, Bolak Perfumery Co., Ltd.

*Tokyo Research Laboratory, Takasago Perfumery Co., Ltd., Japan

Abstract

Volatile components of pinenut were identified. Pinenut was extracted by simultaneous distillation and extraction method after Soxhlet extraction. The odor profile of the extract was very similar to that of pinenut. This extract was then fractionated into four fractions by Preparative TLC. These all fractions were analyzed by a combination of glass capillary gas chromatography (FTD, FID capillary GC) and mass spectrometry. One hundred and nine components, including 26 hydrocarbons, 17 esters, 16 aldehydes, 12 ketones, 31 alcohols, 11 bases, 2 acids and 3 miscellaneous components were identified.

序 論

잣(Pinus koraiensis Sieb et Zucc)은 常綠喬木인 잣나무의 열매로써, 잣나무의 樹皮는 灰褐色 또는 暗褐色이고 꽃은 一家花로써 5월에 피는데 수꽃은 5~6개의 雄花穗가 새 가지 밑에 달리고 암꽃은 2~5개의 雌花穗가 가지 끝에 달리며, 翌年 10월에 열매가 익는다. 莢果는 長卵形 또는 圓筒狀 卵形이고, 5개씩 束生하고 있는 針形의 나뭇잎을 海松葉이라하여 藥用으로도 쓰이며⁽¹⁾, 그 분포는 우리나라 各地 및 日本國의 四國 地方과 本州 中部地方 그리고 中國, 시베리아等地에 分布하고 있다.⁽¹⁾

또한 잣은 옛날부터 嗜好食品으로서 菓子類나 酒類(甘酒)를 비롯한 各種 茶類 그리고 잣죽과 같은 各種 料理等 우리나라의 傳統의인 食品에 使用되어 왔다. 한편 漢方에서는 身體虛弱, 眩氣症, 神經痛, 便秘, 肺結核, 乾咳, 頭暈, 骨痛, 強壯, 補精, 潤肺, 潤腸등의 藥用으로 使用하기도 한다.⁽¹⁾

잣에 관한 研究는 食品加工學的 측면에서 研究報告된 것은 많으나⁽²⁾ 그의 揮發性成分에 관한 研究例는 거의 없다. 本報에서는 capillary GC에 의해 이러한 잣의 香氣成分을 分離시키고, 다시 GC/MS에 의해 同定한 結果를 報告하고자 한다.

材料 및 方法

本 實驗에 使用된 잣은 1984년 10월 경기도 가평지방

에서 새로이 收穫한 잣을 購入하여 病蟲害가 없는 것만 選別하여 脫穀된 種子 125g을 막자사발에 넣어 破碎하고 Soxhlet抽出器로써 500ml의 fresh distilled diethyl ether로 8時間 抽出했다. 이러한 方法으로 1kg의 脫穀된 種子를 8회로 나누어 반복抽出하여 560g의 oily fractions을 얻을 수 있었다. 얻어진 oily fractions은 Likens and Nickerson의 裝置를 使用하여 水蒸氣蒸溜 連續抽出하여 揮發成分을 捕集했다. 加熱還流 1時間半 後, ether抽出液을 芒硝로써 脫水하고 Kuderna-Danish濃縮器로 蒸氣流中에서 ether를 溜去시켜 22mg의 揮發成分을 얻었다. (Yield; 22ppm)

濃縮物 4mg은 GC/MS에 의해 香氣成分의 檢索에 使用했고, 나머지 18mg은 Fig. 1과 같이 n-Pentane + diethylether (9:1, v/v)의 混合展開溶媒를 使用하여 Preparative TLC plate (Merck Silica gel 60 F₂₅₄, precoated, layer thickness 0.5mm) 상에서 展開시킨 뒤 uv-lamp (Manaslu化學工業(株), 日本製品, short wave 2536Å) 네 부분으로 分離하여 各기 모아 各各 15ml씩의 fresh distilled diethylether로 抽出하고 芒硝 處理한 다음 앞서 행한 方法대로 ether를 溜去시켜 얻어진 4 fractions으로 香氣成分을 精査했다. (Fig. 1 참조)

成分의 同定은 MS patterns과 tR로 確認했으며, 含窒素와 含硫黃化合物에 대해서는 FTD, FID capillary GC에 의해 檢索했다. GC의 分析조건은 Perkin Elmer 8320 (FID) 및 Shimadzu GC-7A(FID, FTD)를 使用하여 Uni-sole 400 fused silica capillary column 25m×0.25mmID

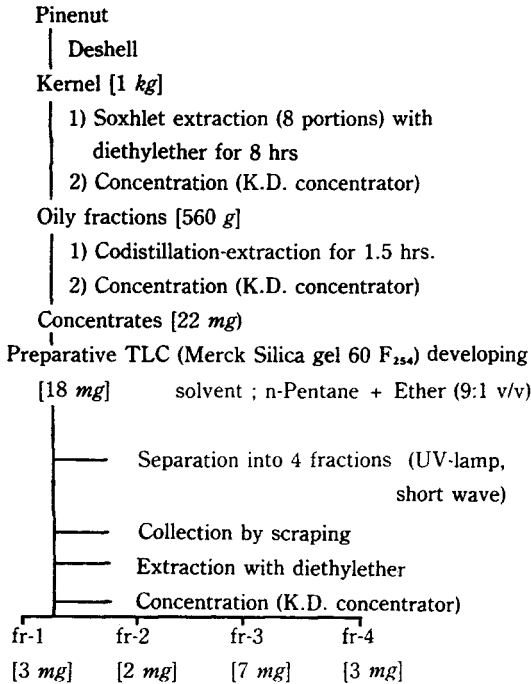


Fig. 1. Extraction and Fractionation of volatile components of pinenut

(日本 Gasukuro工業<株>製)를 裝着하고, column온도는 55°C에서 3분간 유지, 1분당 3°C로 programming, 195°C에서 60분간 유지시킨후 다시 198°C까지 같은 programming rate로 승온시킨뒤 그 온도에서 80분간 유지하였다. 검출기 및 injection port 온도는 각각 240°C로 조절하여 分析하였다.

운반기체로써는 Helium을 0.64ml/min, split ratio 1:100으로 조절하여 使用했다. 또한 MS조건으로써 GC column조건은 上記와 같은 GC조건을 그대로 使用하였고, ionization voltage 20eV, ion source temp는 200°C로 조절한 Hitachi M-80-B Mass Spectrometer를 使用했다.

本 實驗에서는 糖, Amino acid에 의한 Maillard 生成物의 영향을 피하기 위해 잣의 ether抽出物을 얻은 후에 다시 水蒸氣蒸溜 連續抽出法에 의하여 香氣成分을 捕集하여 分析試料로 했다.

結果 및 考察

잣의 香氣成分을 分析한 結果는 Table.1과 같다.

TLC 4 fractions으로 나누어 GC/MS에 의해 精査하여 109成分을 同定하고 Authentic samples에 의해 9成分을 推定했다. 官能基別로 살펴보면 炭水素類 26成分, aldehydes類 16成分, alcohols類 31成分, ketones類 12成

Table 1. Identified compounds in Pinenut

Compound	Peak No	Peak area (%)
Hydrocarbones		
Hexane	1	
α-Pinene	8	22.91
Toluene	11	
Camphene	12	1.34
β-Pinene	14	6.50
Undecane	15	
Δ3-Carene	17	1.19
β-Myrcene	18	0.51
Limonene	22	12.11
Dodecane	26	
p-Cymene	31	0.46
1,2,4-Trimethylbenzene	32	0.19
Tridecane	34	
1,2,3-Trimethylbenzene	37	
Tetradecane	45	
Copaene	54	
iso-Longifolene	59	
Pentadecane	60	2.60
Longifolene	64	1.08
β-Caryophyllene	70	
Naphthalene		
1-Heptadecene	83	0.79
Heptadecane	88	
Octadecane	94	
Nonadecane		
Tricosane		
Aldehydes		
Pentanal	5	0.30
Hexanal	13	2.37
Heptanal	20	
tr-2-Heptenal	35	0.72
Nonanal	41	0.53
tr-2-Octenal		
Benzaldehyde	49	*1.70
Furfural	52	
Campholenic aldehyde	53	
Decanal	55	
tr-2-Octenal	63	
Myrtenal	73	0.68
tr, cis-2,4-Decadienal		
tr, tr-2,4-Decadienal	86	*0.76
tr-2-Undecenal	90	
Pentadecanal	103	

Table 1. (Continued)

Compound	Peak No	Peak area (%)
Alcohols		
Ethanol	3	0.39
2,2-Dimethylpropanol	6	
1-Propanol	9	
1-Butanol	16	0.74
3-Methylbutanol	23	
2-Methylbutanol	24	*1.66
1-Pentanol	29	0.60
2-Heptanol	36	
1-Hexanol	38	3.92
2-Butoxyethanol	43	
1-Octen-3-ol	46	
1-Heptanol	51	
2-Ethylhexanol	56	
Octanol	65	
Fenchol	67	0.42
2-(2-Methoxyethoxy) ethanol	68	
tr-2-Octenol	72	
Menthol	75	0.32
4-Terpineol	77	
Pinocarveol	79	0.68
1-Nonanol	80	
3-Pinene-2-ol	81	
Borneol	82	0.29
α -Terpineol	85	*0.76
Myrtenol	92	0.20
p-Cymen-8-ol	96	
Carveol	98	
1-Undecanol	99	0.12
BHT	100	
p-Menth-4(8)-en-1,2-diol	108	
p-Menth-1-en-6,8-diol	109	
Ketones		
2-Heptanone	19	0.55
3-Octanone	30	0.65
2-Octanone	33	0.28
Thujone	39	*0.96
Fenchone	40	*0.96
Camphor	57	2.09
iso-Pinocamphone	61	
3,6,6-Trimethylbicyclo (3,1,1) heptan-2-one	71	
Dihydrocarvone	78	
Verbenone	84	0.78
Carvone	87	0.50
6, 10, 14-Trimethyl-2-pentadecanone	105	

Table 1. (Continued)

Compound	Peak No	Peak area (%)
Esters		
Ethyl acetate	2	1.46
Hexyl formate	27	
Methyl caprylate	42	
Ethyl caprylate	44	0.47
iso-Bornyl acetate	58	
2-Methylhexyl acrylate	66	
Bornyl acetate	69	0.15
Ethyl caprate	75	
Myrtenyl propionate	91	
Methyl laurate	93	0.26
Ethyl laurate	97	0.60
Methyl myristate	102	
Ethyl myristate	104	
Methyl palmitate	106	
Ethyl palmitate	107	
Methyl oleate	110	
Di-iso-butyl phthalate	111	
Acids		
Acetic	48	*1.70
Hexanoic (Caproic)	95	
Bases		
Pyridine	21	
Pyrazine	+	
Methyl pyrazine	+	
2,5-Dimethyl pyrazine	+	
2,6-Dimethyl pyrazine	+	
Ethyl pyrazine	+	
2,3-Dimethyl pyrazine	+	
2-Ethyl-6-methyl pyrazine	+	
2,3,5-Trimethyl pyrazine	+	
5-Methyl quinoxaline	+	
2-Acetyl thiazol	76	
Miscellaneous		
1,8-Cineol	25	*1.66
2-Pentylfuran	28	0.48
1,2-Epoxy limonene	50	

The compounds are listed in increasing order of retention time and peak numbers correspond to those of Fig. 2. The peak areas are listed only the amounts more than 0.1%.

The asterisk signs denote the area percentages of the overlapped peaks.

The plus signs denote the tentative identification by comparison with the retention times on FTD/FID GC

分, esters類 17成分, 酸類 2成分, 塩基 11成分, 기타 3成分이었다. 그중 소나무과 植物의 枝葉松과 樹脂의 精油成分으로서 많이 들어있는⁽²⁾ α -pinene, β -pinene, camphor, borneol, α -terpineol등이 잣 열매에도 共通으로 많이 含有되어 있었다. (Fig. 2 참조)

한편 잣 열매에 비교적 많이 含有되어 있는 것으로 나타난 verbenone, pinocarveol, myrtenal, carvone, fenchone, thujone, menthol등은 精油中에도 상당량 含有되어 있는 成分들이다. 또한 campholenic aldehyde는 α -pinene epoxide에 의해 合成되는 香料物質으로써 잣 열매에 存在하는 것으로 나타난 것은 α -pinene의 酸化로 生成된 것으로 생각된다.⁽⁴⁾

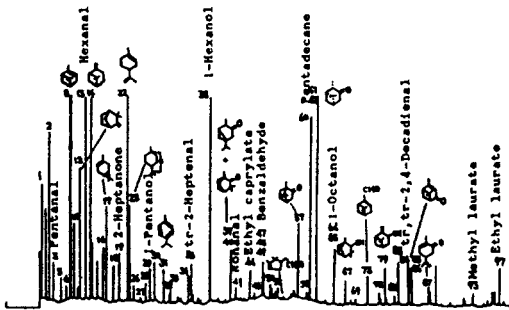


Fig. 2. Main volatile components of pinenut
 25m × 0.25mm ID Unisole 400 fused silica capillary column [Helium carrier gas at 0.64 ml/min, split ratio 1:100] Temperatures: 55°C (3 min)-195°C (60 min)-198°C (80 min), 3°C/min, Injection port 240°C, Detector 240°C

Table 2. Fatty Acid Composition of Lipid from Pinenut⁽⁵⁾

ACID	%	ACID	%
14:0	t	18:2 5, 9	1.87
15:0	t	(n-6)	46.70
16:0	4.94	18:3 5, 9, 12	15.04
16:1 (n-9)	t	(n-3)	0.14
(n-7)	0.10	18:4 5, 9, 12, 15	t
16:2 (n-6)	t	20:0	0.30
17:0	0.04	20:1 (n-9)	1.01
16:3 (n-3)	t	20:2 5, 11	0.08
18:0	1.98	(n-6)	0.47
18:1 (n-9)	26.29	20:3 5, 11, 14	0.79
(n-7)	0.17	others	0.21
saturated		7.26	
monoenoic		27.57	
polyenoic		47.31	
5-olefinic		17.78	

연구 보고된 자료에 의하면⁽⁵⁾ 잣의 脂肪含量은 56%이고 다시 그의 구성 脂肪酸를 分析해 보면 不飽和脂肪酸의 含量이 높다고 한다. (Table. 2 참조)

이와함께 금번 分析된 잣의 香氣成分中 炭素數 6以上の 脂肪族 化合物群(alcohols 6, aldehydes 11, methyl ketones 3, esters 10, 計 30成分)이 含有되어 있었다. (Table. 1 참조)

잣 열매는 生食 以外에 菓子の 香味特性을 증진시켜 주는 要素로써도 重要하다.⁽⁶⁾ 특히 生食의 경우, 잣 자체의 獨特한 textures와는 달리 거의 느끼기 힘든 약한 特徵的인 香을 지니고 있다. TLC에 의해서 分離한 4개 fractions의 官能評價 結果는 각 fractions 고유의 香氣를 지니고 있으면서도 잣 열매를 想起시키기엔 충분한 냄새를 나타내는데는 그들 각 fractions이 重要한 役割을 각각 하고 있는 것으로 생각되었다. 입에 넣었을때 森林을 생각나게 하는 약한 香(Green note)과 씹을때 느껴지는 肉味感은 terpenes類와 dienals類를 主體로 한 脂肪族 化合物群이 貢獻하는 것으로 推定되며,^(6,7) 이로인해 nuts 特有의 香(Nutty note)을 느낄 수 있었다. nuts類의 香氣成分으로써 pyridine, 2-acetylthiazole, benzaldehyde等⁽⁸⁾을 同定하기 위하여 FID/FTD capillary GC로써 同時 檢出했다. 이 結果 authentic samples에 의해서 9종류의 alkyl pyrazines群을 確認했다. (Fig. 3 참조)

이들 化合物의 存在 level은 pyridine含量 0.1ppm의 약 1/50~1/100로써 閾値에 훨씬 미치지 못하는 값이지만⁽⁹⁾ pyridine, 2-acetylthiazole等이 nuts香氣를 enhancing시키고 있다고 생각된다.⁽⁷⁾⁽⁹⁾

또한 almond, hazelnut, cashew, brazilnut, pecannut, walnut과 더불어 代表的으로 많이 研究報告되고 있는 peanut의 香氣成分은 지금까지 약 300여종으로 同定確認

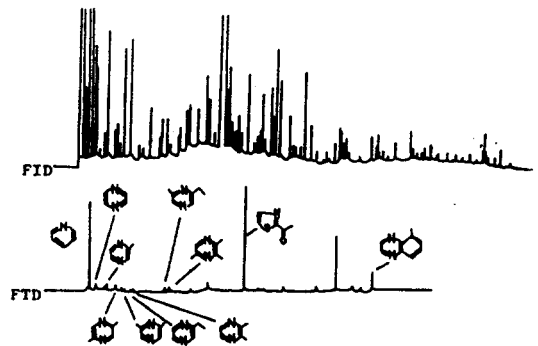


Fig. 3. FID/FTD Gas chromatogram of volatile components of pinenut
 Instrument: SHIMADZU GC-7A FTD-8, FTD 10×8, FID 10×4, Column: Unisole 400 fused silica column 0.25mm×25m, 65°C (4 min)-195°C, p.r. 3°C/min

되고 있으며⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾ 여기에도 Nutty note를 代表하는 pyrazines類, 미량들어 있으나 nuts의 豆·穀類를 연상시키는 thiazoles, oxazols類, Sweet note에 關無하는 furans類와 lactones類, Fatty note를 香味全體에 부여하고 있는 carboxylic acids類, 그리고 Peanuty note에 微妙한 역할을 하는 carbonyl化合物等이 특히 關與하고 있었다.

그리고 nuts類에 共通적으로 含有되어 있는 pyrazines의 種類와 生成비율은 含有 아미노산의 種類와 量에 영향을 받는 것으로 생각되고 있다.⁽¹²⁾

要 約

잣의 香氣成分을 抽出하는데 우선 Maillard生成物의 영향을 피하기 위하여 Soxhlet裝置에 의한 抽出後, 水蒸氣蒸溜 連續抽出法에 의해 抽出했다.

이 추출물은 다시 Preparative TLC에 의해 4部分으로 나누고, 이 모든 fractions를 FID/FTD capillary GC로 同時 檢出하고, GC/MS에 의해 109成分을 同定했다. 官能基別로 보면 炭化水素 26成分, aldehydes類 16成分, alcohols類 31成分, ketones類 12成分, esters類 17成分, 酸類 2成分, 塩基 11成分, 기타 3成分이었다.

文 獻

1. 金在信: 原色 天然藥物大事典, 下卷, p. 283(1984)
2. 松延皓: 食品工業, 14(18), 18(1971)
3. Iloff, P.M., Jr. and Mirov, N.T.: *J. Am. Pharm. Asspc.*, XLV(2), 77 (1956)
4. 奥田治: 香料化學總覽, 第2版, vol. 2, p. 763, (昭和55年)
5. Torutakagi and Yutaka itabashi: *Lipids*, 17(10), 716 (1982)
6. 渡邊長男, 鈴木繁明, 岩尾裕之, 小原哲二郎編: 製菓事典, 朝倉書店, 東京, p. 160, (1981)
7. Clark, R.G. and Nursten, H.E.: *Intern. Flavours Food Addit.*, 8, 197 (1977)
8. Land, D.G. and Nursten, H.E.: *Progress in Flavour Research*, Applied Science Publishers Ltd., London, p. 348 (1979)
9. Seifert, R.M. et al: *J. Agr. Food Chem.* 18, 246 (1970)
10. Buckholz, L.L. Jr., Daun, H., and Stier, E.: *J. Food. Sci.*, 45(3), 547 (1980)
11. Chang, S.S., Ho, C.T., Lee, M.M.: *J. Food Sci.*, 47 (1), 127 (1981)
12. Koehler, P.E., Mason, M., Newell, J.A.: *J. Agr. Food Chem.*, 17 (2), 393 (1969)

(1985년 2월 18일 접수)