

향신료의 휘발성 향미성분에 관한 연구

김현위 · 허경택 · 최춘언

오투기식품 연구소

Studies on the Volatile Flavor Components of Spices in Curry

Hyeon-Wee Kim, Kyung-Taek Huh and Chun-Un Choi

Ottogi Food Research Institute, Anyang

Abstract

The volatile components of nutmeg, cumin, cardamon, turmeric, coriander, clove, allspice, cassia, fennel, celery seed and black pepper, having a characteristic spicy aroma and being used as an ingredient of curry powder, were investigated. After steam distillation followed by extraction with diethyl ether: n-pentane(2:1, v/v) mixture, the volatile components were identified by capillary GC and GC/MS. As a result, following major compounds were identified. α -pinene(11.06%), β -pinene(11.17%) and myristicin(19.98%) in nutmeg, cuminaldehyde(37.68%) in cumin, α -terpineol(47.33%) and 1, 8-cineol(20.56%) in cardamon, linalool(61.72%) in coriander, eugenol(63.63%) and eugenol acetate(20.59%) in clove, eugenol(80.12%) and methyl eugenol(10.85%) in allspice, cinnamaldehyde(82.29%) in cassia, anethole(79.92%) in fennel.

Key words: curry, spice, volatile flavor

서 론

향신료는 식물의 과실, 꽃, 껍질, 잎, 뿌리, 줄기 또는 이들 안에 함유되어 있는 물질로서, 식품에 향, 맛, 색을 부여하여 식욕증진의 효과를 높이기 때문에 광범위하게 이용되어 왔다^(1,2). 또한, 식생활의 근대화와 합리화에 따라 단독으로 뿐만 아니라 가공식품의 부원료로 그 사용량도 매년 증가하고 있다.

특히, 향신료는 풍미원으로서 식품의 가치나 매력을 결정하는 중요한 인자가 되고 그 중에서도 각종 향신료를 혼합하여 만드는 "혼합향신료"⁽³⁾로서의 카레가루는 그의 독특한 풍미에 향신료가 중요한 역할을 하므로, 일반적으로 카레가루의 향미료로서 사용되는 향신료 11종을 선정하여 이들의 주요 구성 향기성분을 밝히고자 분석, 확인 실험을 하였던 바 이의 결과를 보고한다.

재료 및 방법

재료

싱가포르 등에서 수입한 육두구(Nutmeg, Kernels

Corresponding author: Hyeon-Wee Kim, Ottogi Food Research Institute, 160, Pyeongchon-dong, Anyang, Kyeonggi-do 430-070

of the fruit of *Myristica fragrans* Houttuyn), 쿠민(Cumin, Ripe fruits of *Cuminum cyminum* L.), 카다몬(Cardamon, Seeds of *Elettaria cardamomum* Maton.) 심황뿌리가루(Turmeric, Dried rhizomes of *Curcuma longa* L.) 고수(Coriander, Fruits of *Coriandrum sativum* L.), 정향(Clove, Unopened buds of *Eugenia caryophyllata* Thunb.), 올스파이스(Allspice, Fruits of *Pimenta dioica* L.), 카시아(Cassia, Bark of *Cinnamomum cassia* Blume), 회향(Fennel, Fruits of *Foeniculum vulgare* Mill.), 셀러리시드(Celery Seed, Fruits of *Apium graveolens* L.), 검정후추(Black pepper, Dried immature berries of *Piper nigrum* L.) 등 주요 향신료⁽⁴⁻⁷⁾ 11종을 선정하여 각각을 분쇄기로 20mesh(0.84mm)가 되도록 분쇄한 다음 시료로 사용하였다.

향기성분의 추출⁽⁸⁾

각 향신료 5g을 상압 수증기증류(steam distillation) 장치로 2시간 증류하여 얻은 溜出液 800ml을 Diethylether : n-Pentane(2 : 1, v/v) 혼합용제 300ml 씩으로 2회 추출하고, 무수황산나트륨을 가해서 하룻밤 탈수시킨 후, 5ml로 농축하여 GC 및 GC/MS에 사용하였다. 각 향신료의 향기성분 절대량을 비교하기 위하

여 내부표준물질로서 n-Hexanol(0.1mg/ml)을 사용하였으며, 각 화합물의 피크면적을 내부표준물질의 피크면적으로 나눈 후 100을 곱한 수치로 산출하였다.

GC 분석

실험에 사용한 GC는 Shimadzu GC-9A 이며, 컬럼은 HiCap-CBP20 fused silica capillary column(25m×0.33mm), 컬럼온도는 70°C에서 230°C까지 3°C/min로 승온하였다. 주입구 및 검출기(FID) 온도는 250°C로 하였고, 운반기체는 헬륨가스를 50ml/min로 하여 split mode(split ratio=1/100)로 주입하였다. 각 향신료 향기성분의 분포 비율 계산은 면적 % 법으로 하였다.

GC/MS 분석

GC/MS는 Shimadzu GC/MS QP-1000A 이었으며, 컬럼은 HiCap-CBP20 fused silica capillary column(25m×0.33mm), 컬럼온도는 70°C(1 min간 유지)에서 230°C(10 min간 유지)까지 4°C/min로 승온하였다. GC의 기타 조건은 위에서와 동일한 조건으로 하였고, GC/MS 조건은 이온화 전압 70eV, 진공도 1.2×10⁻⁶ torr, ion source 온도는 250°C로 하였다.

GC 분석에 의해 분리된 각 peak 성분의 동정은 표준물질(19종, Sigma chemical Co, 외)의 머무름 시간 및 GC/MS에 의한 mass spectrum 비교로 하였다. 나머지 동정되지 않은 주요 peak 성분은 GC/MS 분석결과로 얻은 mass spectrum으로부터 NBS(National Bureau of Standard)의 Reference Data⁽⁹⁾ 및 MSDC(Mass Spectrometry Data Center)의 Eight Peak Index⁽¹⁰⁾와 비교하여 확인하였다.

결과 및 고찰

Fig. 1은 표준물질(19종, Sigma chemical Co, 외)들을 혼합하여 얻은 gas chromatogram 이다. 육두구의 향기성분 중에는 α-pinene, β-pinene, sabinene, myrcene, α-terpinene, limonene, γ-terpinene, p-cymene, camphene, α-copaene 같은 terpene 계 탄화수소화합물이 대부분을 차지하였고, 주요 성분은 sabinene(21.68%), Sanford 등⁽¹¹⁾이 저장기간에 따른 육두구 숙성의 지표가 된다고 보고한 myristicin(19.98%), 잣나무향으로 묘사되어지는 α-pinene(11.

06%), β-pinene(11.17%) 등 이었다. 쿠민(Fig. 2)의 주요 성분은 cuminaldehyde(37.68%), 1, 3-p-menthadien-7-al(18.46%), γ-terpinene(10.24%), β-pinene(3.95%), p-cymene(4.20%) 등 이

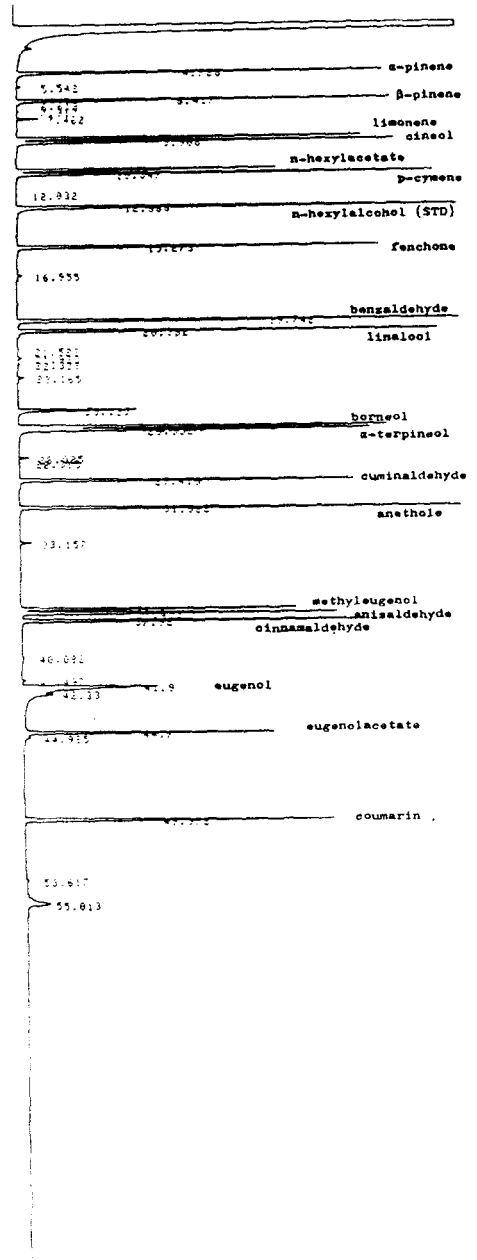


Fig. 1 Gas chromatogram of standard mixture.

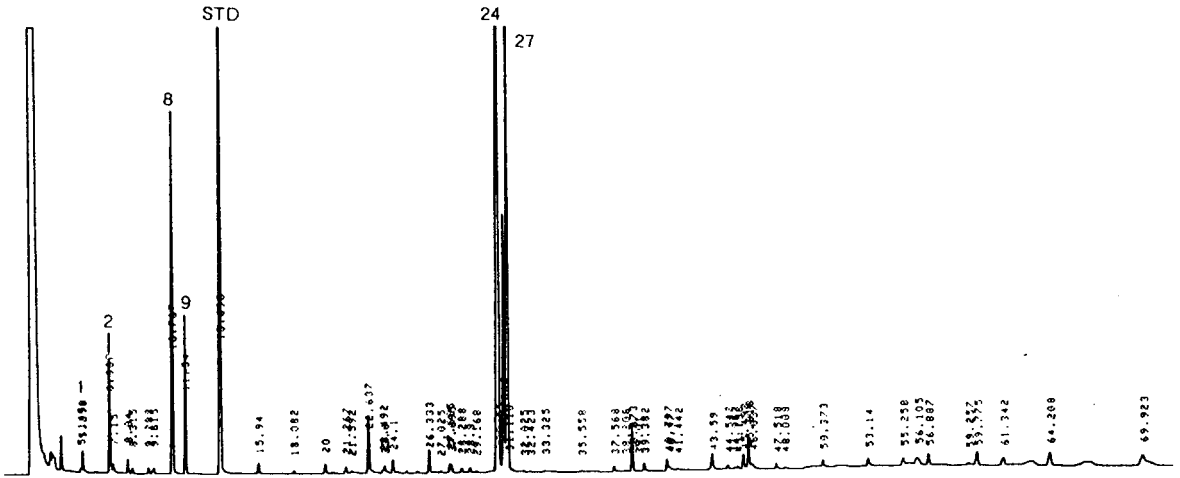


Fig. 2. Gas chromatogram of volatile components from cumin.

었다. 이는 Varo 등⁽¹²⁾이 보고한 cuminaldehyde(32.0%), 1, 3-p-menthadien-7-al(13.0%), γ -terpinene(14.0%)과는 비슷하였으나, β -pinene(13.6%), p-cymene(17.6%) 보다는 적은 함량이었다. 카다몬(Fig. 3)에서는 α -terpineol(47.33%), 1, 8-cineol(20.56%), borneol(8.58%), linalool(6.75%) 등의 terpene 계 alcohol 화합물이 대부분을 차지하였다. 이는 宮澤 등⁽¹³⁾이 보고한 1, 8-cineol(30.4%) 보다는 적었고, terpinyl acetate(39.6%), borneol(0.6%), linalool(4.1%) 보다는 다소 많았다. 한편, curcumin

이란 노란색소를 함유하여 카레에 특유의 색을 부여하는^(6,7) 심황뿌리가루(Fig. 4)에는 β -bisabolene(6.11%), zingiberene(2.93%), β -caryophyllene(1.58%), camphene(0.72%) 등의 terpene 계 탄화수소 화합물과 sesquiterpene ketone 화합물의 일종인 tumerone 및 다량의 unknown 물질이 함유되어 있었다. 고수에서는 레몬향으로 묘사되어지는 linalool(61.72%)이 대부분을 차지하였고, 정향(Fig. 5)에는 eugenol(63.63%), eugenol acetate(20.59%) 등의 방향족에테르화합물 외에 β -caryophyllene(10.81%), borneol

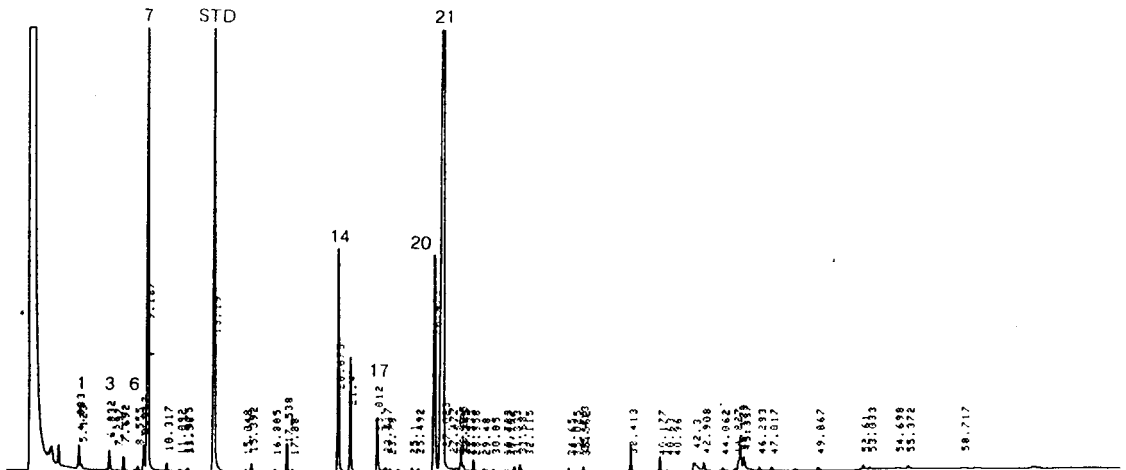


Fig. 3. Gas chromatogram of volatile components from cardamon.

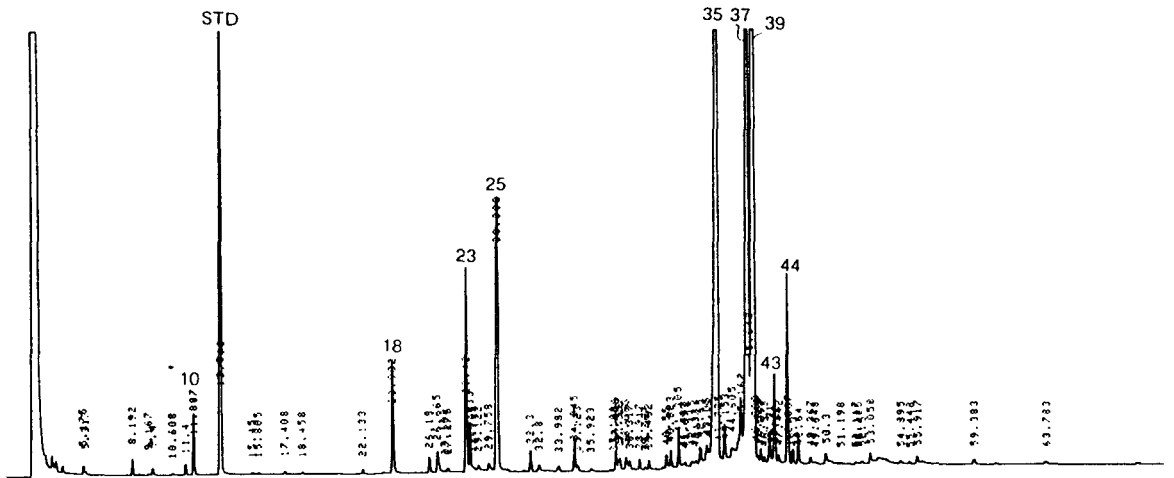


Fig. 4. Gas chromatogram of volatile components from turmeric.

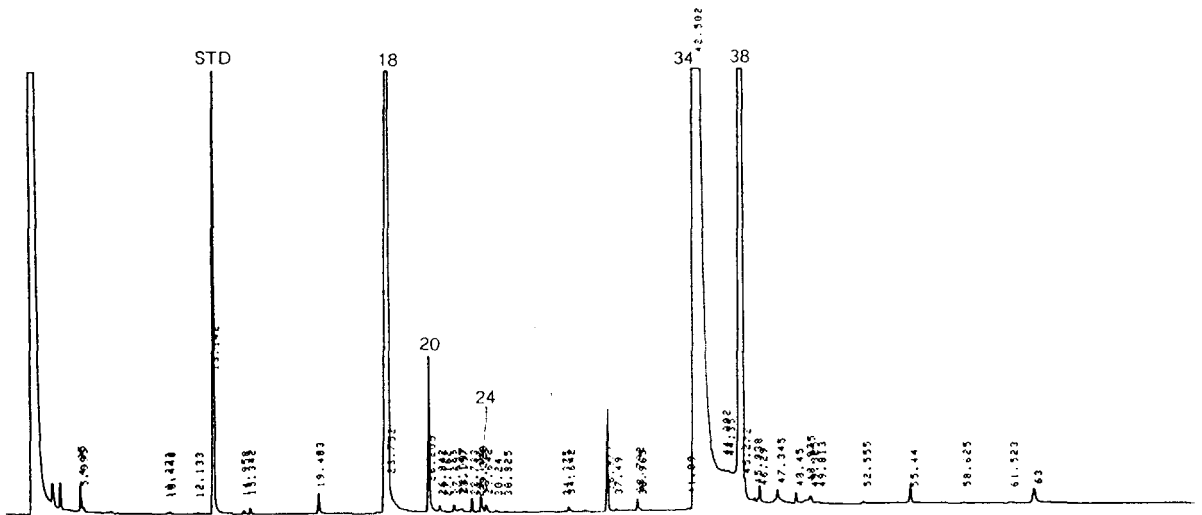


Fig. 5. Gas chromatogram of volatile components from clove.

(1.12%)도 함유되어 있었다. 고수의 경우, Taskinen 등⁽¹⁴⁾이 보고한 linalool(65%)과 비슷하였고, 정향은 出山 등⁽¹⁵⁾이 보고한 eugenol(80.87%), β -caryophyllene(9.12%), eugenol acetate(7.33%)와는 다소 차이가 있었다. 또한, 울스파이스(Fig. 6)에는 정향과 비슷하게 eugenol(80.12%), methyl eugenol(10.85%) 등의 방향족에테르화합물이 대부분이었다. 카시아(Fig. 7)에는 cinnamaldehyde(82.29%)가 주성분 이었고, coumarin(2.09%)도 함유되어 있었다. 회향에는 ane-

thole(79.92%)이 주성분 이었고, fenchone(2.21%)도 함유되어 있었다. 셀러리시드(Fig. 8)에는 limonene(23.44%), β -selinene(7.89%)이 함유되어 있었고, 이외에 다량의 unknown 물질로서 sedanolide 또는 Thomas⁽¹⁶⁾가 보고한 3-butylphthalide 같은 lactone 류로 추정되어지는 화합물이 있었으나, 이에 대한 확인 연구는 더 필요하다고 사료된다. 검정 후추는 β -caryophyllene(38.54%)이 주성분이고, 이외에 α -pinene(4.36%), β -pinene(1.49%), myrcene(4.36%),

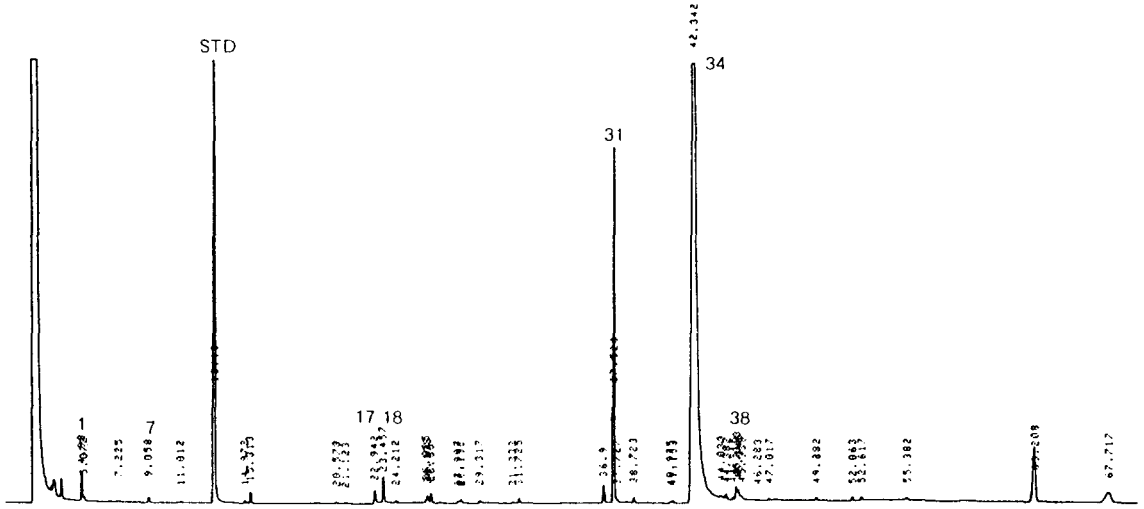


Fig. 6. Gas chromatogram of volatile components from allspice.

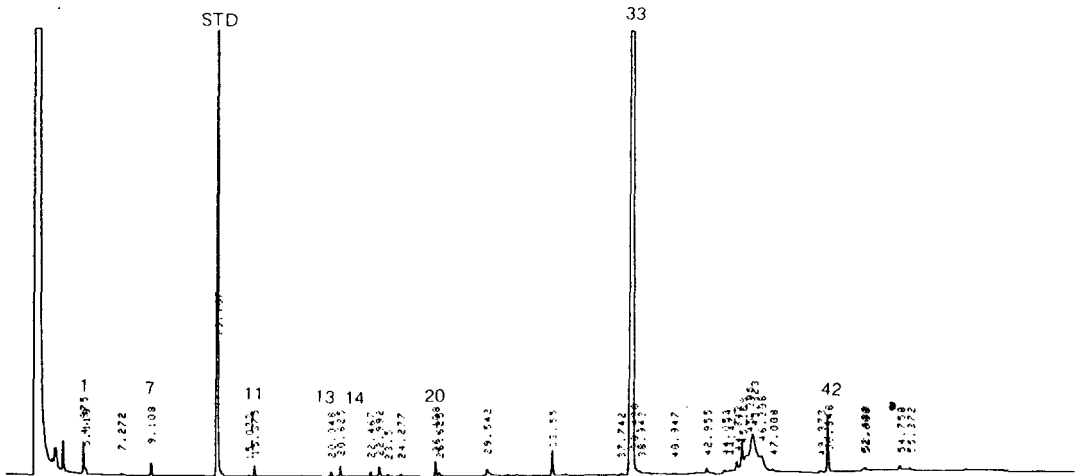


Fig. 7. Gas chromatogram of volatile components from cassia.

limonene(4.87%) 등 terpene 계 탄화수소화합물도 소량 함유되어 있었다. Table 1은 각 향신료들의 휘발성 향기성분의 조성을 면적 %로 나타내었고, 팔호안은 각 향기성분의 절대량을 비교하고자 각 향기성분의 피크 면적을 내부표준물질(n-Hexanol) 피크 면적으로 나눈 후 100을 곱한 수치로 나타낸 결과이다. 육두구와 쿠민의 γ -terpinene 함량비는 각각 3.26%, 10.24%로 쿠민이 더 높았으나, 그 절대량은 42.03, 47.34로 거의 비슷하였다. 또한, 주성분이 거의 비슷한 것으로 나타난 정향

및 울스파이스에 있어서의 eugenol 함량비는 각각 63.63%, 80.12%로 울스파이스가 훨씬 높았으나, 그 절대량은 1698.36, 359.88로 정향에 약 4배 많이 함유되어 있음을 알 수 있었다.

Fig 9는 본 실험에서 GC/MS로 동정한 화합물 중의 하나로, 쿠민, 육두구에 각각 10.24%, 3.26% 존재하는 것으로 밝혀진 γ -terpinene의 mass spectrum이다. base peak가 94 위치에서 그 외의 주요한 fragment ion peak가 92, 77, 43, 122, 137, 79, 41 위치에서 나타

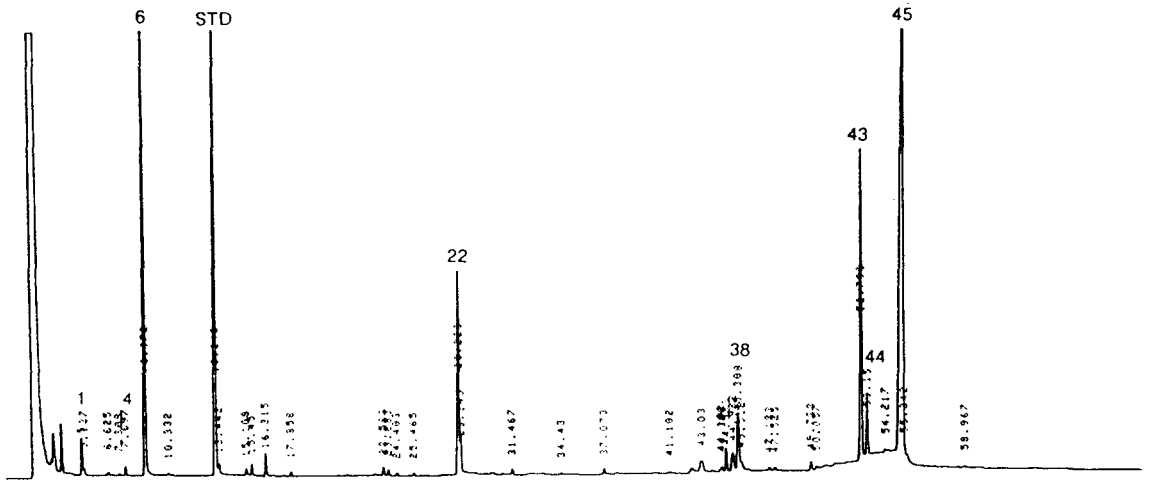


Fig. 8. Gas chromatogram of volatile components from celery seed.

Table 1. Volatile flavor components of spices

Peak No.	Components										Area(%)	
		Nutmeg	Cumin	Cardamon	Turmeric	Coriander	Clove	Allspice	Cassia	Fennel	Celery seed	Black pepper
1	α -Pinene	11.06 (142.67)	0.54 (2.51)	0.81 (4.12)	0.10 (1.17)	2.90 (1.71)	0.14 (3.71)	0.68 (3.07)	0.86 (4.69)	0.79 (2.43)	1.12 (4.92)	4.36 (2.69)
2	β -Pinene	11.17 (144.06)	3.95 (18.25)	-	-	-	-	-	-	-	-	1.49 (0.92)
3	Sabinene*	21.68 (279.70)	-	0.61 (3.10)	-	-	-	-	-	-	-	-
4	Myrcene*	2.60 (33.60)	-	0.40 (2.04)	-	-	-	-	-	-	0.27 (1.20)	4.36 (2.69)
5	α -Terpinene*	1.46 (18.79)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
6	Limonene	4.23 (54.58)	0.18 (0.85)	0.86 (4.36)	-	-	-	-	-	0.40 (1.22)	23.44 (102.67)	4.87 (3.00)
7	1,8-Cineol	2.57 (33.16)	0.28 (1.30)	20.56 (104.67)	0.11 (1.25)	-	-	0.19 (0.85)	0.44 (2.39)	0.33 (1.01)	-	-
8	r-Terpinene*	3.26 (42.03)	10.24 (47.34)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
9	p-Cymene	1.00 (12.93)	4.20 (19.90)	-	0.14 (1.55)	-	-	-	-	-	-	-
10	Camphene*	1.21 (15.64)	-	-	0.72 (8.17)	-	-	-	-	-	-	-
11	Fenchone*	-	-	-	-	-	-	-	0.32 (1.77)	2.21 (6.77)	-	1.27 (0.78)
12	α -Copaene*	1.48 (19.06)	-	0.88 (4.46)	-	-	-	-	-	-	-	-
13	Benzaldehyde	-	-	-	-	3.21 (1.90)	-	-	0.19 (1.01)	-	-	-
14	Linalool	1.86 (24.05)	0.25 (1.18)	6.75 (34.34)	-	61.72 (36.49)	-	-	0.32 (1.76)	-	-	2.18 (1.34)
15	?	-	-	3.45 (17.58)	-	-	-	-	-	-	-	-
16	?	-	1.77 (8.20)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
17	Terpinene-4-ol*	4.56 (58.84)	-	1.77 (8.99)	-	-	-	0.44 (1.99)	-	-	-	-
18	β -Caryophyllene*	-	-	-	1.58 (18.02)	-	10.81 (288.48)	0.80 (3.61)	-	-	-	38.54 (23.75)
19	?	-	-	-	-	-	-	-	-	2.86 (8.75)	-	-
20	Borneol	0.50 (6.42)	-	8.58 (43.65)	0.40 (4.21)	-	1.12 (29.96)	0.29 (1.28)	0.47 (2.55)	-	-	-

21	α -Terpineol	0.29 (3.68)	-	47.33 (240.88)	-	-	-	-	-	-	-	
22	β -Selinene*	-	-	-	-	-	-	-	-	7.89 (34.55)	-	
23	Zingiberene*	-	-	-	2.93 (33.41)	-	-	-	-	-	-	
24	Cuminaldehyde	-	37.68 (174.13)	-	-	1.72 (1.02)	0.12 (3.30)	-	-	-	-	
25	β -Bisabolene*	-	-	-	6.11 (69.62)	-	-	-	-	-	-	
26	?	-	8.07 (37.28)	-	-	-	-	-	-	-	-	
27	1,3-p-Menthadien -7-al*	-	18.46 (85.31)	-	-	-	-	-	-	-	-	
28	trans-Anthole	-	-	-	-	-	-	-	-	79.92 (244.65)	-	
29	Safrole*	3.56 (45.93)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
30	?	-	-	-	-	5.14 (3.04)	-	-	-	-	-	
31	Methyl eugenol	0.57 (7.30)	-	-	-	-	-	10.85 (47.62)	-	-	-	
32	Anisaldehyde	-	1.54 (7.12)	-	-	-	-	-	-	1.91 (5.83)	-	
33	Cinnamaldehyde	-	-	-	-	-	-	-	82.29 (449.27)	-	-	
34	Eugenol	0.54 (6.92)	-	0.95 (4.86)	-	-	63.63 (1698.36)	80.12 (359.88)	-	-	-	
35	?	-	-	-	25.97 (295.89)	-	-	-	-	-	-	
36	?	-	-	-	2.04 (23.22)	-	-	-	-	-	-	
37	?	-	-	-	18.89 (215.22)	-	-	-	-	-	-	
38	Eugenol acetate	-	1.22 (5.62)	1.29 (6.58)	-	3.49 (2.06)	20.59 (549.52)	0.43 (1.95)	1.58 (8.62)	1.09 (3.35)	3.06 (13.39)	4.3 (2.67)
39	Tumerone*	-	-	-	26.53 (302.28)	-	-	-	-	-	-	
40	?	-	-	-	-	-	-	-	-	-	7.45 (4.59)	
41	Myristicin	19.98 (257.76)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
42	Coumarin	-	-	-	-	-	-	-	2.09 (11.09)	-	-	
43	?	-	-	-	1.30 (14.83)	-	-	-	-	-	12.14 (53.16)	
44	?	-	-	-	2.75 (31.37)	-	-	-	-	-	2.13 (9.34)	
45	?	-	-	-	-	-	-	-	-	-	42.29 (185.22)	
46	?	-	-	-	-	-	-	-	3.25 (9.95)	-	-	
47	?	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3.50 (2.16)	
48	?	-	-	-	-	-	-	3.19 (14.35)	-	4.32 (13.22)	7.76 (4.78)	
49	?	-	-	-	-	-	-	1.21 (5.45)	-	-	-	
50	?	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5.20 (3.20)	
51	?	-	-	-	-	17.25 (10.20)	-	-	-	-	-	
	Others	6.42 (82.82)	11.62 (53.70)	5.76 (29.32)	10.43 (118.82)	4.57 (2.70)	3.59 (95.83)	1.80 (8.09)	11.44 (62.46)	2.92 (8.94)	7.66 (33.55)	14.68 (9.05)
	Total	100 (1289.98)	100 (462.15)	100 (508.98)	100 (1139.26)	100 (59.12)	100 (2669.24)	100 (449.20)	100 (545.96)	100 (306.13)	100 (438.00)	100 (61.6)

Values are average of duplication.

The peak number refers to Fig. 2-Fig. 8.

(): GC peak area of each compound × 100 / GC peak area of internal standard (n-Hexanol).

-: Not detected. ?: Unknown compound.

Each component was identified by comparison of mass spectrum and retention time of authentic standard.

*: Tentatively identified.

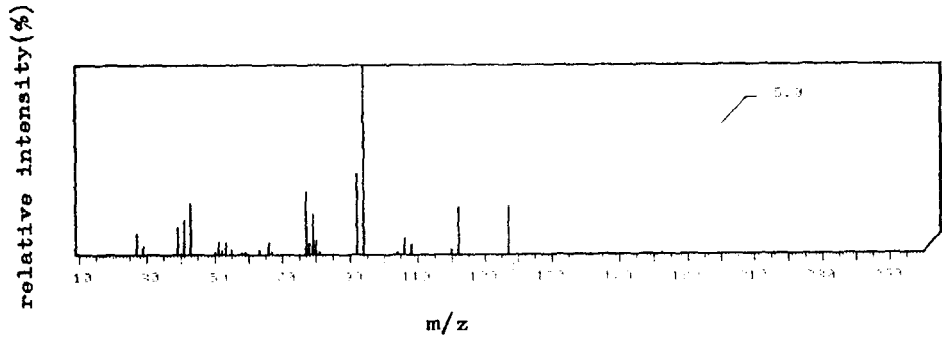
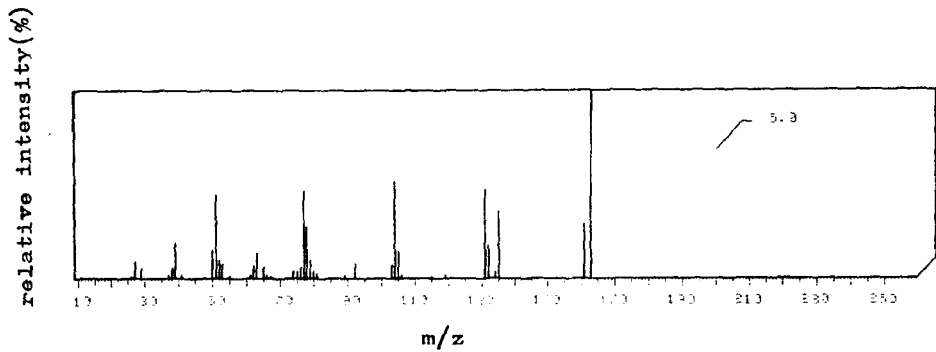
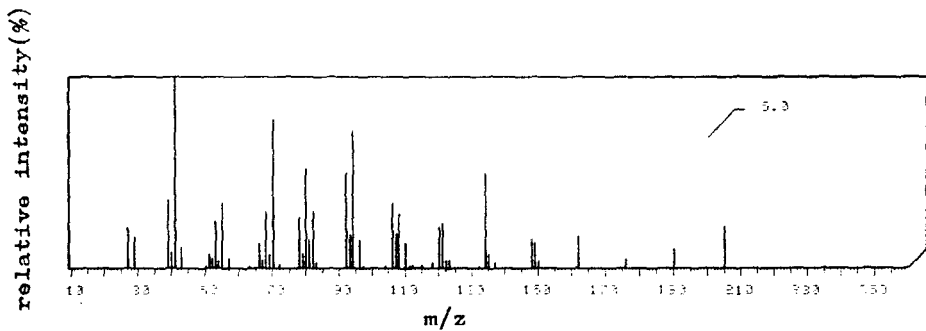
Fig. 9. Mass spectrum of γ -terpinene.

Fig. 10. Mass spectrum of safrole.

Fig. 11. Mass spectrum of β -caryophyllene.

나 NBS의 Reference Data 및 MSDC의 Eight Peak Index와 비교결과, 분자량 136의 γ -terpinene으로 동정되었다. Fig. 10은 육두구에 3.56% 존재하는 것으로 밝혀진 safrole의 mass spectrum이다. 이 화합물은 sassafras에 약 75% 함유되어 있고 sassafras 특유의 향을 내어 향료 원료로 사용되는 화합물이라고 한다⁽¹⁷⁾.

Fig. 11은 일종의 sesquiterpene 화합물로서 정향의 精油에 주로 함유되어 있고, 비누제조용 향료로 쓰여지는⁽¹⁷⁾ β -caryophyllene의 mass spectrum이다.

요 약

카레가루 원료로 쓰이면서 독특한 풍미를 내는 육두구

(nutmeg), 쿠민(cumin), 카다몬(cardamon), 심황뿌리가루(turmeric), 고수(coriander), 정향(clove), 올스파이스(allspice), 카시아(cassia), 회향(fennel), 셀러리시드(celery seed), 검정후추(black pepper) 등 향신료 11종을 상압 수증기 증류하여 얻은 유출액으로부터 Diethyl ether : n-Pentane(2 : 1, v/v)으로 향미성분을 추출한 후, capillary GC와 GC/MS를 이용하여 그 주요 성분들을 동정하였다. 육두구는 α -pinene(11.06%), β -pinene(11.17%), myristicin(19.98%), 쿠민은 cuminaldehyde(37.68%), 카다몬은 α -terpineol(47.33%), 1,8-cineol(20.56%), 고수는 linalool(61.72%), 정향은 eugenol(63.63%), eugenol acetate(20.59%), 올스파이스는 eugenol(80.12%), methyl eugenol(10.85%), 카시아는 cinnamaldehyde(82.29%), 회향은 anethole(79.92%) 등이 주성분이었다.

문헌

1. 藤卷正生, 三浦洋, 大塚謙一, 河端俊治, 木村進 編集 : 香辛料. 食料工業, 恒星社厚生閣, p.1135~1145(1985)
2. 岩井和夫 : 香辛料 研究の現象と展望. 日本農藝化學會 荻田基金補助による 研究小集會 要旨集(1987)
3. 柴田書店出版部 編 : カレー, 柴田書店, 東京, 初版, p. 45(1985)
4. 外山章部 編 : 食品加工用 天然物便覽, 食品と科學社, 大阪市(1972)
5. Henry B. Heath : *Source Book of Flavors*, Avi Publishing Co. Westport(1981)
6. 山崎春榮 : 스파이스入門, 日本食糧新聞社, 東京(1983)
7. J.W. Purseglove, E.G. Brown, C. L. Green and S.R. J. Robbins : *Spices*, Longman, London and New York, Vol. 1~2(1981)
8. 永島俊部, 小泉辛道, 山田正敏, 柳田藤治 : 市販カレー 缶詰の香氣成分について. 日本食品工業學會誌, 33(8), 561(1986)
9. Heller, S.R., Milne, G.W.A. and Gevantman, L.H. : EPA/NIH Mass Spectral Data Base, U.S. Department of Commerce, Washington, D.C. (1983)
10. Mass Spectrometry Data Center : Eight Peak Index of Mass Spectra(1983)
11. K. Jean Sanford and D.E. Heinz : Effect of storage on the volatile composition of nutmeg. *Phytochemistry*, 10, 1245(1971)
12. P.T. Varo and D.E. Heinz : Volatile components of cumin seed oil. *J. Agr. Food Chem.*, 18(2), 234(1970)
13. 宮澤三雄, 龜岡弘 : カルダモン 種子の精油と揮發性成分. 油化學(日本), 24(1), 22(1975)
14. Jyrki Taskinen and Lalli Nykänen : Volatile constituents obtained by the extraction with alcohol-water mixture and by steam distillation of coriander fruit. *Acta Chemica Scandinavica*, B 29, 425(1975)
15. 出山武, 堀口貞次郎 : 丁子(*Eugenica Caryophyllata* Thunberg) の精油成分に関する研究. 藥學雜誌(日本), 91(12), 1383(1971)
16. Thomas H. Parliment : A new technique for GLC sample preparation using a Novel extraction device. *Perfumer & Flavorist*, 11(1), 1(1986)
17. W. A. Poucher : *The raw materials of perfumery. Perfumes, Cosmetics & Soaps*, Chapman and Hall, London, Vol. 1, p.330(1981)

(1988년 10월 17일 접수)