

열분석에 의한 생강엑기스의 품질평가

신 애 자
한국식품연구소

Evaluation of Quality of Ginger Oleoresin by Thermal Analysis

Ae-Ja Shin
Korea Advanced Food Research Institute

Abstract

The thermal analysis method has been proposed for the evaluation of the relative qualities of different ginger oleoresin samples and discussed to demonstrate its simple applicability. TGA measurement to compare characteristics of ginger oleoresins give more sensitive indication on the thermal decomposition than that of DSC. The results show that the quality of oleoresin obtained from sliced sun dried ginger is better than that from hot air dried whole ginger.

Key words: ginger oleoresin, thermal analysis, ginger

서 론

생강은 특유의 맛을 띠는 gingerol, shogaol 및 zingerone 그리고 zingiberone 을 비롯한 여러 방향성분이 함유되어 있어 건위제나 발한제의 약효가 있는 것으로 알려져 있다. 그리고 생강의 gingerol 및 이의 유도체가 항산화 효과가 있는 것으로도 보고되고 있다⁽¹⁻⁵⁾. 따라서 생강으로부터 추출 농축된 생강엑기스는 식품업계 뿐만 아니라, 한방약제의 성분으로 널리 이용되고 있다.

생강엑기스의 주요성분은 휘발성 정유(essential oil)와 자극성 맛을 내는 gingerol 이다⁽⁶⁾. 휘발성 정유는 monoterpene, sesquiterpene, sesquiterpene alcohol 그리고 aldehyde, ketone, ester 등으로 구성된 복잡한 성분을 함유하고 있다^(7,8). 그리고 gingerol 은 $C_6H_3(OH)(OCH_3)CH_2CH_2COCH_2CHOH(CH_2)nCH_3$ 의 동족체(homologues)의 혼합물이며, n=4, 6, 8인 형태가 주종을 이루며 엑기스내에는 얼마간의 shogaol, zingerone 그리고 paradol 이 들어있다⁽⁹⁻¹²⁾. 그 외에 몇 가지 지방산, 유리당 및 탄수화물을 포함하고 있다. 이와 같이 생강엑기스의 성분들은 매우 복잡하므로 어느 특정 성분만으로 향미의 관능성을 판정한다는 것은 많은 문제가 있다고 생각된다. 따라서 본 연구에서

는 열분석(Differential Scanning Calorimeter, 즉 DSC와 Thermal Gravity Analyzer, 즉 TGA)으로 생강엑기스의 특성을 정성적으로 규명하는 방법을 제시하고자 한다.

즉 상등급의 수입엑기스를 표준시료로 하여 산지별 및 건조방법이 서로 다른 건강(dry ginger)으로부터 추출하여 얻은 엑기스들을 대상으로 하여 이들을 서로 비교 분석하였다.

재료 및 방법

실험재료

생강엑기스를 추출 분리하기 위하여 사용된 생강은 우리나라 총 생산량의 91%를 차지하고 있는 전라북도 봉동과 충청남도 서산에서 재배된 생강을 대상으로 하였다. 이들 생강들은 공히 1987년 10월 중순경에 수확한 후 굴속에 저장한 것들이며, 본 연구에서 사용한 건강은 저장된 생강들을 동시에 수거하여 열풍에 의한 기계건조와 일광건조의 두 가지 방법에 의하여 건조시킨 시료들이다. 기계건조는 대부분 생강 중에서 재강(생강을 깨면서 떨어져 나온 것이나 조금 상한 것들)으로 이루어진다. 이 때 생강은 절편처럼 자르지 않고, 열풍건조기에 통채로 넣어 건조시킨다. 열풍건조기는 55~65°C의 범위에서 운전되며 주로 밤에 가동한다. 반면에 낮에는 건조기로부터 건조 중인 생강을 꺼내어 밖에서 얇게 펼쳐놓은 상태에서 일광건조시킨다. 이러한 과정을 반복하여

Corresponding author: Ae-Ja Shin, Korea Advanced Food Research Institute, 1002-6, Bangbae-dong, Seocho-ku, Seoul, 137-060, Korea

약 4日 정도면 건조공정이 마감된다. 이와는 다르게 일광건조는 열풍건조 때와 같은 시간에 현장에서 구입하여 깨끗하게 세척한 후 일정두께(약 3~8mm)로 절단하여 낮에는 햇볕에, 그리고 밤에는 방에서 보관하는 반복과정에 의하여 최종 수분함량이 약 10%될 때까지 건조시켰다.

위와 같은 건조조건에서 얻어진 시료는 다음과 같이 명칭한다.

- 봉동 기계건강(봉동產 생강을 통채로 기계건조 시킨 것 : dried whole ginger)
- 서산 기계건강(서산產 생강을 통채로 기계건조 시킨 것 : dried whole ginger)
- 봉동 양건강(봉동產 생강을 얇게 절단 후 일광건조 시킨 것 : sliced dried ginger)
- 서산 양건강(서산產 생강을 얇게 절단 후 일광건조 시킨 것 : sliced dried ginger)

본 연구에서 제조된 엑기스와 품질을 비교하기 위하여 미국에서 수입된 품질이 우수한 엑기스를 국내 다류업체로부터 제공받아 시료로 사용하였다.

실험방법

건강(dry ginger)의 분쇄

기계 및 양건강을 경동시장 충남제분소에서 80目を 통과하는 건강분말로 분쇄하여 침출실험에 사용하였다.

추출장치

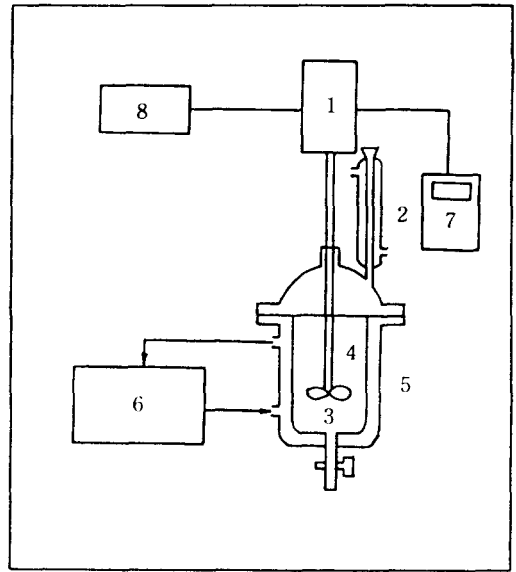
본 연구에서는 기계적 교반 추출장치를 사용하여 ethylalcohol로 추출하였다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 추출기의 외관에 Jacket를 부착하여 추출온도를 일정히 유지시킬 수 있도록 하였으며, 추출시에 증발되는 용매의 손실을 없애기 위하여 추출기 상부에 설치된 응축기에서 증발된 용매가 응축되어 다시 추출기로 환류되도록 하였다. 그리고 온도조절을 위하여 항온조(HAAKE E52)를 추출기의 Jacket에 연결시켜 운전하였다. 추출시의 온도는 20°C로 일정히 하였으며 펄프밀도(pulp density)는 건강 1kg 당 용매 3l를 사용하였다.

종류

여과하여 분리된 추출물에 들어있는 용매는 추출물내의 유효성분이 열분해가 일어나지 않을 온도범위(최고 50°C까지)에서 감압증류에 의하여 분리하였다.

열분석 방법

생강엑기스의 열적변화를 해석하기 위하여 DSC(Differential Scanning Calorimeter, Dupont 9900) 및 TGA(Thermal Gravity Analyzer, Dupont



- 1-Moter
- 2-condenser
- 3-Reactor
- 4-Impeller
- 5-Jacket
- 6-Water Bath
- 7-Torquemeter
- 8-Tacometer

Fig. 1. Mechanical agitated extractor

9900)는 10°C/min 와 5°C/min 의 가열속도로 운전하였다. DSC 사용시에는 Hermatic pan에 시료를 넣은 후 sample encapsulating press를 이용하여 밀봉하였다. 그리고 TGA 운전시에는 질소의 주입량을 50ml/min로 하였다. 그리고 열분석할 시에 온도와 엔탈피값은 Indium(m, p=156, 6°C, Heat of fusion= 28.4 J/g)으로 보정하여 해석하였다.

결과 및 고찰

생강엑기스 회수

봉동과 서산產 생강의 건조조건을 달리했을 때의 추출 효율 결과를 Table 1에 나타내었다. 즉, 건강입자의 크기는 80目を 통과한 것이고, 추출온도는 20°C로 일정하게 하고 추출시간을 3시간으로 하였을 때의 엑기스 회수율을 비교하면 다음과 같다.

서산產의 경우에 양건강으로부터의 엑기스 회수율이 기계건강에 비하여 약 3%, 그리고 봉동產의 경우에는 양건강에서의 회수율이 기계건강에 비하여 약 10%씩 각 증가하였다. 이와 같은 이유는 다음과 같다.

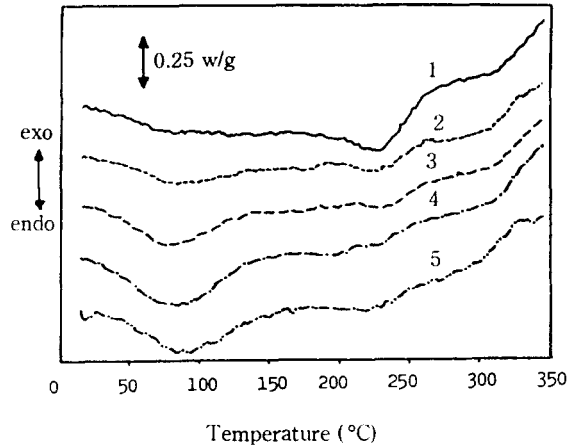
기계건강들은 재강이므로 건조 전부터 유효성분이 적

을 가능성이 있을 뿐만 아니라 열풍건조는 고온(55~60°C)에서 처리되므로 건조 중 엑기스의 유효성분의 손실이 있었을 것으로 생각된다. 그리고 산지별에 따라 추출효율이 다른 것은 품종이나 생강재배조건에 기인하는 것으로 생각된다.

엑기스의 열적특성

본 연구에서 얻은 생강엑기스와 수입엑기스를 대상으로 얻은 DSC와 TGA의 thermogram을 Fig. 2와 3에 나타내었다. 먼저 DSC 결과를 살펴보면 각 시료들의 열적변화들을 쉽게 비교할 수가 있다. 즉 낮은 온도(최고 peak 온도 70~80°C 범위)에서 열분해반응에 의한 흡열량이 가장 많은 것이 봉동産 기계건강으로부터 얻은 엑기스임을 알 수가 있으며 이의 순서는 다음과 같다.

봉동 기계건>서산 기계건> 봉동 양건> 서산 양건> 수입 순이며 반면에 약 200°C에서부터 분해되는 량은 낮은 온도와는 반대 경향을 나타내고 있다. 여기에서 흥미로운 것은 생강의 산지와 건조조건에 따라 특성을 달리 한다는 것이다. 즉 고온에서는 일광건조한 건강에서 얻은 엑기스의 분해량이 많고 저온에서는 이와 반대로 기계건조(화력건조)한 건강에서 분해량이 많은 것을 알 수 있었다. 또한 이와 같은 경향을 온도증가에 따른 무게감량을 정량적으로 알기 위하여 TGA의 분석결과를 Table 2에 나타내었다. TGA의 운전조건은 가열속도는 5°C/min, 온도는 20°C에서 320°C까지이며, 질소주입



1. Imported oleoresin
2. Seosan: Sliced dried ginger
3. Bongdong: Sliced dried ginger
4. Seosan: dried whole ginger
5. Bongdong: dried whole ginger

Fig. 2. Typical DSC thermograms of different oleoresin

량은 50 ml/min으로 하였다. TGA의 thermogram에서 보는 바와 같이 약 190°C 부근을 중심으로 이보다 낮은 온도와 높은 온도 범위에서 두 단계의 열분해가 일어나는 것을 알 수 있다. 낮은 온도(70°C 이하)에서는

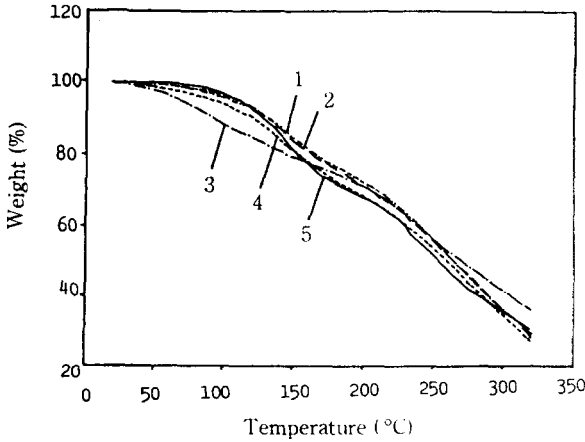
Table 1. Recovery efficiency of oleoresins from different dried ginger

Drying conditions	Seosan		Bongdong	
	Whole ginger (Hot air drying)	Soliced ginger (Sun drying)	Whole ginger (Hot air drying)	Sliced ginger (Sun drying)
Recovery (%)	6.30	6.21	6.48	5.86

Table 2. Loss percentage in weight

Oleoresin temp(°)	Seosan(s) ^{b)}	Bongdong(s)	Seosan(w) ^{c)}	Bongdong(w)	Imported
T.T (°C) ^{a)}	191	188	186	170	186.7
20°C-T.T	30.46	26.35	28.84	24.33	25.10
T.T-250°C	18.12	18.48	17.88	19.44	19.21
total (%)	48.52	44.83	46.72	43.77	44.31
20-100°C	(0.0676)	(0.0654)	(0.1013)	(0.1831)	(0.0812)
125-150°C	(0.3897)	(0.3098)	(0.3096)	(0.1910)	(0.2662)
200-250°C	(0.3281)	(0.3136)	(0.2954)	(0.2858)	(0.3259)

- a) T.T: Transition temperature
- b) s: sliced dried ginger (sun drying)
- c) w: dried whole ginger (hot air drying)
- d) (): weight loss (%/°C)



1. Imported oleoresin
2. Bongdong: Sliced dried ginger
3. Bongdong: dried whole ginger
4. Seosan: dried whole ginger
5. Seosan: sliced dried ginger

Fig. 3. Typical TGA thermograms of different oleoresins

무게감량은 끓는점이 낮은 정유성분과 건조시의 분해생성물로 추측된다(서론 참조). 100~180°C 범위에서 gingerol 이 shogaol로 그리고 약 200°C 부근에서부터 gingerol 이 zingerone 으로 열 분해하는 것이 주요 반응과정일 것으로 판단된다⁽¹⁰⁾.

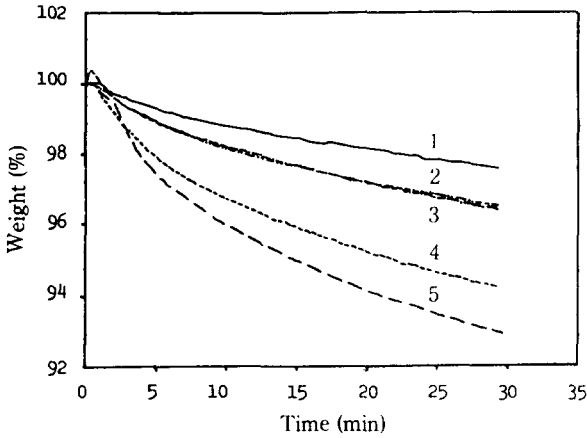
위 결과로부터 건조조건에 따른 무게감량 %가 매우 다르다는 것이 주목할 만하다. 즉, 상온 ~100°C 범위에서는 양건강엑기스에 비해 기계건강엑기스의 무게감량 %가 매우 높은 것이 특징이라 하겠다. 특히 봉동産의 경우 기계건강엑기스의 감량 %가 양건강보다 2.7배나 크다. 같은 방법으로 전체 온도구간에서의 산지별 및 건조조건에 따른 차이점을 정량적으로 비교하였다. 그리고 상등급의 수입엑기스의 온도에 따른 무게감량 %는 우리나라 양건강엑기스와 유사함을 알 수 있었다. 예측컨대 기계건강의 경우는 양건강에 비하여 품질이 떨어질 것으로 판단된다. 그리고 두 단계의 열분해 영역을 나누어 단계별의 감량된 무게 %를 전이온도(transition temperature)를 중심으로 요약하여 Table 2에 나타내었다. 여기에서 전이온도라 함은 첫 단계, 열분해가 끝나고 두번째, 열분해가 시작되는 온도를 의미한다. 첫 단계 열분해(상온~전이온도) 구간에서는 양건강의 엑기스의 무게감량이 기계건강에 비하여 약 4~5%가 많고 두번째 단계에서는 거의 유사함을 보여주고 있으나, 수

입엑기스와 비교하면, 구간당의 무게감량으로는 특성변화의 경향을 이해하기가 어렵다고 생각되나, 전체적인 thermogram 을 보면 상등급의 수입엑기스와 유사한 것이 무엇인가를 간단히 그리고 명확하게 판단할 수 있다는 것을 알 수 있다. DSC(Fig. 2 참조)에서는 기계건강보다는 양건강에서 추출된 엑기스와 유사한 thermogram 을 보여주고 있고, TGA(Fig. 3 참조)에서는 양건강 중에서 봉동 양건강에서 추출된 엑기스와 수입엑기스가 전 온도구간에서 보다 유사한 형태의 thermogram 을 보여주고 있음을 명백히 알 수 있다. 이와 같은 엑기스의 열적특성이 엑기스의 성분에 의존될 것이므로 생강 엑기스의 품질을 평가하는데 매우 유용하게 적용시킬 수 있는 판정기준이라 생각된다.

이와 같은 해석방법의 건전성을 입증하는 연구결과를 신⁽¹³⁾이 보고한 바 있다. 즉, 본 연구에서 사용한 엑기스를 대상으로 생강차를 제조하고 동결건조 후 실시한 관능검사 결과에서 생강차의 품질과 기호도 순위에서 수입 엑기스와 가장 유사한 제품이 봉동(양건강)엑기스로부터 제조된 생강차임을 밝혔다. 그러므로 열분석에 의한 생강엑기스의 품질평가의 신뢰도는 매우 높을 것으로 판단될 뿐 아니라, 신속하게 그리고 경제적으로 평가할 수 있다는 것이 큰 장점이라 할 수 있겠다. 이와 같은 열분석 방법의 건전성을 신⁽¹³⁾의 보고에서는 확인할 수 있다. 즉, 생강엑기스로부터 순수하게 분리된 gingerol 을 열 분석한 결과 약 70°C에서 열분해 반응이 시작하여 200~250°C 사이에서 대부분의 gingerol 이 zingerone 으로 분해가 일어남을 밝힌 바 있다.

건조와 엑기스의 특성변화

생강차 제조시 열풍건조 조건은 대체로 약 60°C에서 30분간 건조하고 있다. 이와 같은 건조조건에서 엑기스들의 특성변화를 TGA 에 의하여 무게손실이 얼마나 되는가를 측정하여 Fig. 4에 나타내었다. 측정조건은 60°C 항온상태에서 질소가스를 50°C/min의 속도로 보내면서 TGA thermogram 을 얻었다. 30분 후의 무게감량 %는 Fig. 4에서 보는 바와 같이 양건강에 비하여 기계건강의 무게손실이 크고 특히 봉동 기계건강의 엑기스는 무려 7.08%나 된다. 그리고 봉동 양건강과 수입엑기스의 무게감량은 약 3.6%로 공히 같은 값을 가지고 있다. 따라서, 생강차 제조시 열풍건조는 절대적으로 피해야 할 것이며, 감압건조시에도 마찬가지로 끓는점이 낮은 유효성분의 손실을 막을 수는 없다. 그러므로 동결건조를 포함하여 생강차 제조시 사용되는 엑기스의 특성을 고려하여 건조방법이 선정되어야 한다고 생각된다.



1. Seosan: Sliced dried ginger
2. Bondong: Sliced dried ginger
3. Imported oleoresin
4. Seosan: dried whole ginger
5. Bondong: dried whole ginger

Fig. 4. Typical TGA thermograms of different oleoresins at 60°C isothermal condition

TGA 방법은 최적 건조조건을 결정하는데에 편리한 지표로 이용될 수 있다고 사료된다.

여기에서 봉동 양건강엑기스와 수입엑기스의 TGA thermogram 형태가 완전히 같다고 하는 것에 유의하여야 할 것이다.

즉, 앞에서 DSC와 TGA 분석에서 언급된 바와 같이 수입엑기스와 봉동 양건강엑기스의 특성이 같음이 다시 확인된 셈이다.

요 약

본 연구에서 생강엑기스의 특성을 비교하기 위한 TGA 측정은 DSC 보다 더욱 세밀한 열분해 정보를 제공하므로 서로 다른 생강엑기스 시료들의 품질들을 상대 평가하는 데에는 TGA 법이 매우 유용한 것으로 판단된다.

문 헌

1. Fujio, H., Hiyoshi, A. and Suminoe, K.: Prevention of

lipid oxidation in freeze-dried foods III. Antioxidative effects of species and vegetables. *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi*, **16**(6), 241(1969)

2. Connell, D.W.: The chemistry of the essential oil and oleoresin of ginger(*Zingiber Officinale* Roscoe). *Flavour Industry*, **1**, 677(1970)

3. Chang, S.S., Matijasevic, B.D., Hsieh, O.A.L. and Huang, C.L.: Natural antioxidants from rosemary and sage. *J. Food Sci.*, **42**(4), 1102(1977)

4. 이인경, 안승요 : Gingerol 의 산화방지효과. *한국식품과학회지*, **17**(2), 55(1985)

5. Lee, Y.B., Kim, Y.S. and Ashmore, C.R.: Antioxidant property in Ginger Rhizome and its application to meat products. *J. Food Sci.*, **51**(1), 20(1986)

6. Connell, D.W. and Sutherland, M.D.: A reexamination of gingerol, shogaol and zingerone, the pungent principles of ginger. *Aust. J. Chem.*, **22**, 1033(1969)

7. Guenther, E.: *The essential oils*. Vol. 5 D Van Nostrand Co., Inc., N.Y., p. 106

8. Masada, Y., Inoue, T., Hashimoto, K., Fujioka, M. and Uchino, C.: Studies on the constituents of ginger by GC/MS. *International Congress Food Sci. Tech. Abst.*, Madrid, **1a**, 84(1974)

9. Connell, D.W.: The pungent principles of ginger and their importance in certain ginger products. *Food Technol. in Aust.*, **21**, 570(1969)

10. Connell, D.W.: Natural pungent compounds III. The paradols and associated compounds. *Aust. J. Chem.*, **23**, 369(1970)

11. Connell, D.W. and McLachlan, R.: Natural pungent compounds IV. Examination of the gingerols, shogaols, paradols and gas chromatography. *J. Chromatog.*, **67**, 29(1972)

12. Narasimhan, S. and Covindarajan, V.S.: Evaluation of species and oleoresin VI. Pungency of ginger components, gingerols, shogaols and quality. *J. Food Technol.*, **13**, 31(1978)

13. 신애자 : 생강엑기스의 제조에 관한 연구. *한국식품공업협회 식품연구소* (1987)

(1989년 8월 23일 접수)