

## 한국산 생강의 휘발성 향기성분

김정숙 · 고무석 · 김영희\* · 김명곤\*\* · 홍재식\*\*

전남대학교 가정교육학과, \*한국인삼연초연구소, \*\*전북대학교 식품공학과

### Volatile Flavor Components of Korean Ginger (*Zingiber officinale* Roscoe)

Jeong-Sook Kim, Moo-Seok Koh, Young-Hoi Kim\*, Myung-Kon Kim\*\* and Jai-Sik Hong\*\*

Department of Home Economics Education, Chonnam National University

\*Korea Ginseng and Tobacco Research Institute

\*\*Department of Food Science and Technology, Chonbuk National University

#### Abstract

The essential oils of the two cultivars of Korean ginger were isolated by simultaneous steam distillation and extraction method. Then the essential oils were fractionated into one hydrocarbon fraction and two oxygenated hydrocarbon fractions by using silica gel column chromatography. The composition of the resulting oils were investigated by GC-MS spectrometry. The volatile oil contents of the two fresh cultivars were 0.32%(wb) and consisted of 68.1% hydrocarbon and 31.9% oxygenated hydrocarbons. Out of 101 characterized compounds, 54 were identified by comparing GC retentions and mass spectral data with authentic samples and 47 were tentatively identified according to mass spectral data only. The major compounds of hydrocarbon fraction were camphene,  $\beta$ -phellandrene, zingiberene,  $\gamma$ -bisabolene,  $\beta$ -sesquiphellandrene, and of oxygenated hydrocarbon fractions were 1,8-cineol, neral, geranial, geranyl acetate, citronellol, geraniol and  $\alpha$ -terpineol+borneol. Comparing the yield and composition of Korean ginger oil with those from other origins reported, Korean ginger oils showed good yields of oil, whilst those contained higher amounts of sesquiterpene hydrocarbons.

Key words : ginger, *Zingiber officinale*, essential oil

## 서 론

열대 아시아가 원산인 생강(*Zingiber officinale* Roscoe)은 생강과에 속하는 다년생 초본 식물로, 그 근경은 특유의 맛과 향기를 지니고 있어 세계적으로 널리 애용되고 있는 기호성이 좋은 향신료의 하나로 생생강(fresh ginger, green ginger), 전생강(preserved ginger, dried ginger), oleoresin, essential oil 등의 형태로 유통되고 있고 식용, 화장품용 또는 약용으로 사용되고 있다.

우리나라에서도 생강은 옛부터 긴요하게 사용되어져 왔는데 김치, 젓갈, 각종 한식요리, 한과류 등에 향신료로 첨가되는 등 그 용도가 다양하며, 또한 약리적 효능 때문에 한방에서도 널리 이용되고 있는 실정이다. 특히 우리나라에서는 국민들의 건강증진과 소화촉진 그리고 건강지향적인 목적으로 소비되는 기호품인 다류에 대한 인식의 변화가 커피만의 선호에서 국산차에 대한 관심으로 서서히 변화되는 추세인데 한국 고유차 중 특히

생강차는 내국인 뿐만 아니라 외국인에게도 독특한 향기와 맛으로 많은 사랑을 받고있다. 이와 같은 이유는 생강에는 주요 향기성분으로 각종 monoterpene류 및 sesquiterpene류와 같은 방향성분들이 다량 함유되어 있고, 생강 특유의 맛성분으로 자극성 맛을 느끼게 해 주는 gingerol, shogaol, zingerone 등이 함유되어 있기 때문이다<sup>(1)</sup>. 생강의 성분에 관한 연구는 지난 20년 동안 활발하게 진행되어 왔는데 Natarajan 등<sup>(2)</sup>은 재배산지에 따른 26종의 생강에 함유된 일반성분들을 비교 검토하였고, 기타 학자들에 의하여 지질성분 조성<sup>(3,4)</sup>, 전분조성<sup>(5)</sup>, 아미노산 조성 등<sup>(6)</sup>에 관해 연구되었으며, Thompson 등<sup>(7)</sup>은 생강 중에 존재하는 단백질 분해효소인 zingibain을 이용한 육연화 효과에 대하여 보고한 바 있다. 한편, 생강의 flavor와 밀접한 관계가 있는 매운맛 성분<sup>(8-10)</sup>과 방향성분<sup>(11-14)</sup>에 관해서도 많은 연구가 수행되어져 왔다. 특히 생강 중에 함유되어 있는 essential oil의 조성은 생강 제품의 품질평가에 중요한 지표가 되고 있는데, Lawrence<sup>(15)</sup>는 생강 중에서 115종의 휘발성 향기성분들을 분리 확인하였고, Salzer<sup>(16)</sup>는 생강 특유 냄새의 주요성분이 neral, geranial, citronellyl acetate라고 하였으며, Bednarczyk 등<sup>(17)</sup>은 특징적인 냄새 성분으로  $\alpha$ -terpineol, neral, geranial,  $\beta$ -sesquiphellandrene,

Corresponding author : Jai-Sik Hong, Department of Food Science and Technology, Chonbuk National University, Dukjin-Dong, Chonju, Chonbuk 560-756, Korea

*ar-curcumene*, *nerolidol*, *cis-β-sesquiphellandrol*, *Mac-leod* 등<sup>(18)</sup>은 *neral*, *geranial*, *bornyl acetate*, *β-zingibere-ne*, *β-eudesmol*, *trans-β-sesquiphellandrol* 등이라고 각각 주장한 바 있다. 또한, 생강은 수확 후 저장기간 동안에 따라서도 essential oil 조성에서 차이를 보이며<sup>(19)</sup>, 건조과정<sup>(20)</sup> 및 재배산지<sup>(18)</sup>에 따라서도 상당한 차이를 보이는 것으로 알려져 있다. 생강은 각 산지에 따라서 세계 각국에서 활발한 연구가 수행되어져 왔지만 아직까지도 국내에서는 생강에 대한 연구가 극히 미미한 실정으로 저자들은 국내산 생강성분에 대한 체계적인 연구의 일환으로서 국내에서 재배되고 있는 품종으로 대표적인 산지인 전북 봉동산과 충남 서산산 생강의 향기성분을 분석 비교함과 아울러 지금까지 발표된 세계 다른 지역에서 생산된 생강들의 essential oil과도 비교 검토하였다.

## 재료 및 방법

### 재료

본 실험에서 사용한 생강(*Zingiber officinale* Roscoe)은 우리나라의 대표적인 생강산지인 전북 봉동과 충남 서산에서 1989년 10월 중순경에 수확한 것을 산지에서 직접 구입하여 사용하였으며, 시료는 구입 즉시  $-20^{\circ}\text{C}$ 의 냉동실에 보관하면서 분석시료로 하였다.

### 휘발성 성분의 추출

신선한 생강 300g에 2l의 증류수를 가하여 waring blender(300 rpm)로 3분간 마쇄한 다음 3l의 flask에 넣고 Schultz 등<sup>(21)</sup>의 방법에 따라 개량된 SDE(Likens & Nikerson type simultaneous steam distillation and extraction apparatus)를 사용하여 휘발성 성분을 2시간 추출하였다. 추출용매로서는 재증류한 n-pentane : diethylether 혼합액(1 : 1, v/v) 70 ml를 사용하였으며 이때 냉각수의 온도는  $0^{\circ}\text{C}$ 로 유지하였다. 추출완료 후 무수황산나트륨으로 탈수시키고 Vigreux column(30 cm)으로 질소기류하에서 용매를 제거하여 essential oil 1.44 g을 얻었다.

### Silica gel coulmn chromatography(SCC)에 의한 essential oil의 분별

SDE에서 얻어진 essential oil을 Chen 등<sup>(14)</sup>의 방법에 따라 SCC에 의해 탄화수소화합물 분획과 합산소화합물 분획으로 분리하였다. 즉, silica gel(Merck 사제, 70~230 mesh)을 충전한 column( $2 \times 40$  cm ID)을 사용하여 SDE에서 얻어진 essential oil을 column에 주입하고 n-pentane(F-I), n-pentane : diethyl ether(9 : 1, v/v)(F-II), diethyl ether(F-III)를 각각 400 ml씩을 순차적으로 용출시켜 얻어진 액은 vigreux column을 사용하여 질소기류하에서 용매를 제거한 후 분석시료로 하였다.

### 향기성분의 분석

수증기증류 및 SCC에 의해서 얻어진 각 분획은 gas chromatography에 의하여 분석하였다. 이 때 기기는 FID가 부착된 Hewlett-Packard사제, model 5880A와 5880A integrator를 사용하였다. Column은 Supelcowax 10 fused silica capillary column( $30\text{m} \times 0.32$  mm ID)을 사용하였고, column온도는  $50^{\circ}\text{C}$ 에서  $230^{\circ}\text{C}$ 까지  $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$  속도로 승온하였으며 injector 및 detector 온도는  $250^{\circ}\text{C}$ , 질소 유량은  $1.67$  ml/min으로 하고 시료의 주입량은  $0.5$   $\mu\text{l}$ 를 split mode(split ratio=46 : 1)로 하였다. GC-MS는 Varian MAT 212, SSMAT 188 data system을 사용하였고 interface 및 injector 온도는  $250^{\circ}\text{C}$ , ionizing voltage는  $70$  eV로 하였고 GC의 조건은 위와 동일한 column에서 온도를  $60^{\circ}\text{C}$ 에서  $220^{\circ}\text{C}$ 까지  $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 로 승온하면서 분석하였다. 기타의 조건은 GC조건과 동일하였다.

### 성분의 확인

각 성분의 확인은 표준품인 mass spectrum, 문헌상의 mass spectral data<sup>(11,14,22-24)</sup> 및 Kovats index<sup>(25)</sup>의 비교에 의하였다. GC에서 Kovats index 비료를 위한 각 성분의 표준품은 International Flavors and Fragrances (U.S.A), Takasago 및 Hasegawa 향료(Japan)로부터 입수한 표준품 또는 Fluka(Switzerland), Tokyo Kasei 시약(Japan)을 구입하여 사용하였다.

## 결과 및 고찰

세계적으로 가장 널리 이용되고 있는 향신료의 하나인 생강은 충남과 전북지역에서 우리나라 총생산량의 96%가 생산되고 있는데 이들 두 지역에서도 충남 서산과 전북 봉동지역이 우리나라 생강의 대표적인 산지로 알려져 있다. 따라서 이들 두 산지에서 생산된 생강의 향기성분을 분석하기 위하여 천연물로부터 휘발성 성분들을 분석코저할 때 소량의 용매를 필요로 하면서 추출과정에서 향기의 손실이 비교적 적은 장점이 있는 SDE장치를 사용하여 2시간 추출한 결과 서산산과 봉동산의 essential oil의 수율은 각각 320 mg%(2.14%, db)와 323 mg%(2.12%, db)로서 산지에 따라서는 essential oil의 수율에서는 거의 차이를 보이지 않았다.

생강 중의 휘발성 향기성분을 분석코저 SDE에 의하여 추출된 서산산 생강의 essential oil의 조성을 분석한 gas chromatogram은 Fig. 1과 같다. 본 column에 의해서 분리된 peak는 147개로 무수히 많은 성분들이 검출되었는데 과다한 peak수는 GC-MS의 해석을 어렵게 하고 더불어 단일 peak인 경우에도 2개 이상의 화합물들이 똑같이 retention time을 갖는 경우도 있어 이들 성분들을 좀 더 세밀하게 검토코저 SCC에 의해서 용출 용매의 극성을 변화시킴으로써 성분조성을 세분하였다. 즉, 용출용매로서 n-pentane, n-pentane : ether(9 : 1, v/v),

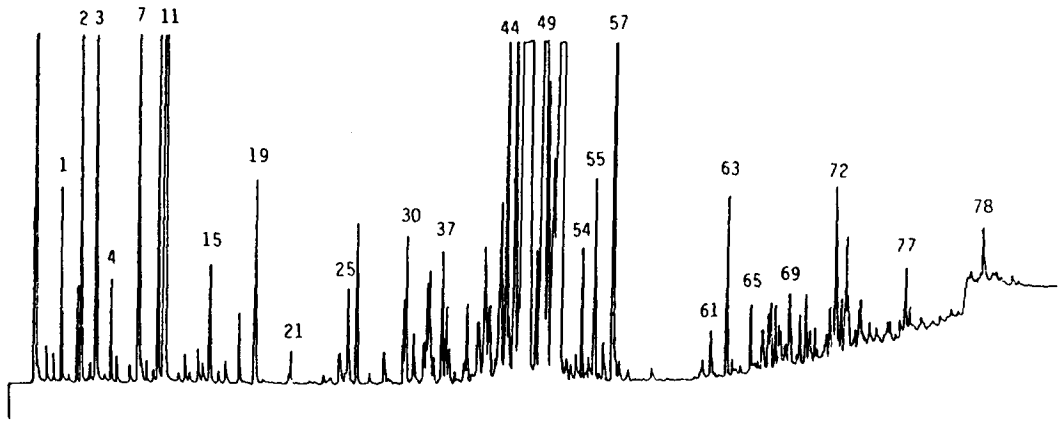


Fig. 1. Gas chromatogram of ginger oil of Seosan cultivar extracted with SDE

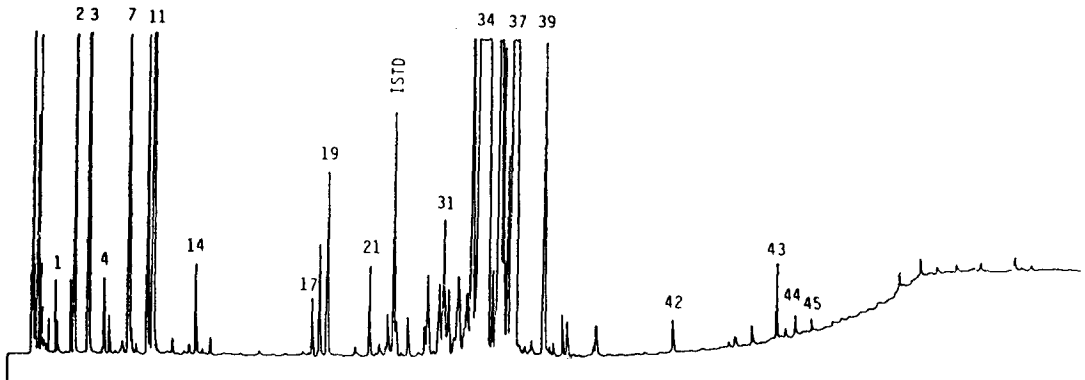


Fig. 2. Gas chromatogram of F-I of ginger oil

ether 등을 사용하여 각각 fraction 1(F-I), fraction 2(F-II), fraction 3(F-III)를 얻었다. Essential oil 1.44g로부터 SCC에 의해 얻어진 F-I, F-II, F-III 분획은 각각 0.951g, 0.311g, 0.135g으로 나타나 탄화수소화합물 분획인 F-I이 68.1%를 차지하고 있었으며, 합산소화합물 분획인 F-II, F-III은 31.9%의 비율을 차지하였다.

F-I 분획

SCC에 의해 분리된 F-I 분획을 GC-MS에 의해 분석한 결과는 Fig. 2 및 Table 1과 같다. Blotting paper를 이용한 F-I의 향기 관능평가 결과 특징적인 생강 냄새를 나타내지는 않았지만 풋내(green)와 자극적인 향신료 냄새(spicy)를 띄었으며, 이들 성분의 GC-MS 분석결과 45개의 탄화수소화합물 성분들이 동정되었다. F-I 분획의 주요성분은 zingiberene(46.11%),  $\beta$ -sesquiphellandrene(13.95%),  $\beta$ -bisabolene(7.38%),  $\beta$ -phellandrene(6.22%),  $\gamma$ -bisabolene(5.8%), camphene(4.46%), *ar*-curcumene(2.48%)로 이들이 대부분을 차지하고 있다.

Peak 15, 16은 mass spectrum상에서 base peak 69,

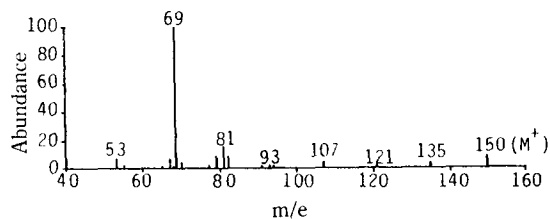
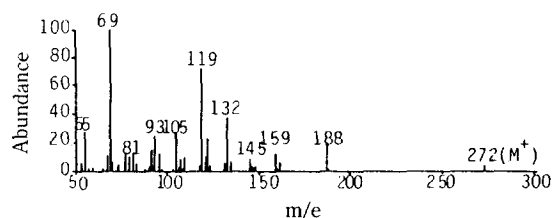
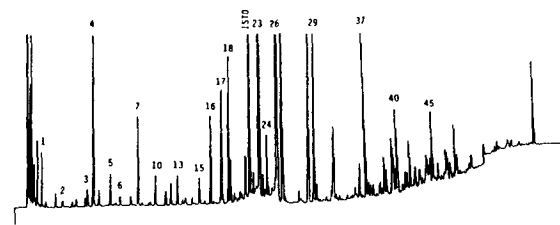
MW 150인 거의 유사한 spectrum(Fig. 3)을 보였는데 이는 문헌상의 data<sup>(14,23)</sup>를 참고하여 undecatriene으로 추정하였다. Chen 등<sup>(14)</sup>은 대만산 생강에서 3개의 undecatriene isomer를 보고한 바 있다. 또한, base peak 69, MW 272인 pentyl curcumene isomer(peak 41, 42, 43)도 3개가 검출되었는데 2중결합의 위치는 확인할 수 없지만 문헌상의 data<sup>(14)</sup>와 비교하여 추정하였다(Fig. 4).

F-II 분획

SCC에 의해 분리된 F-II 분획을 GC-MS에 의해 분석한 결과는 Fig. 5 및 Table 2와 같다. F-II 분획은 관능평가 결과 3개의 분획 중 가장 생강 냄새에 근접한 화합물의 분획으로 생강냄새(ginger-like), 자극적인 향신료 냄새(spicy, pungent), 향긋한 냄새(floral) 등을 띄고 있었으며, GC-MS 분석결과 45개의 peak로부터 47개의 성분들을 동정하였다. F-II 분획의 주요 화합물들은 geranial(24.13%), neral(13.16%), geranyl acetate(7.40%), 1,8-cineol(6.5%), curcumenyl alcohol(3.16%)로 주

**Table 1. Compounds identified in fraction I**

Peak number	tR	Compound	Identification	Peak area(%)
1	4.47	$\alpha$ -Thujene	MS	0.05
2	6.29	$\alpha$ -Pinene	GC, MS	1.50
3	7.64	Camphene	GC, MS	4.46
4	9.03	$\beta$ -Pinene	GC, MS	0.11
5	9.57	Sabinene	GC, MS	0.06
6	10.79	$\delta$ -3-Carene	GC, MS	0.02
7	11.38	Myrcene	GC, MS	1.04
8	12.13	$\alpha$ -Phellandrene	GC, MS	0.02
9	12.33	$\alpha$ -Terpinene	GC, MS	0.02
10	13.11	Limonene	GC, MS	1.14
11	13.64	$\beta$ -Phellandrene	GC, MS	6.22
12	15.48	$\gamma$ -Terpinene	GC, MS	0.03
13	16.99	$\rho$ -Cymene	GC, MS	0.02
14	17.53	Terpinolene	GC, MS	0.18
15	19.91	Undecatriene	MS	0.04
16	23.48	Undecatriene (isomer)	MS	0.01
17	28.48	$\delta$ -Elemene	MS	0.10
18	29.15	$\alpha$ -Cubebene	MS	0.29
19	29.84	$\alpha$ -Copaene	MS	0.47
20	32.57	Sesquiterpene (MW 204)	MS	0.02
21	33.82	<i>cis</i> - $\alpha$ -Bergamotene	MS	0.22
22	34.89	$\beta$ -Ylangene	MS	0.02
23	35.12	Sabinene hydrate	MS	0.01
24	35.62	$\beta$ -Elemene	MS	0.02
25	36.39	$\beta$ -Caryophyllene	GC, MS	0.08
26	37.06	Aromandendrene	MS	0.01
27	37.06	Selinadiene	MS	0.10
28	37.46	Selina-4(10), 11-diene	GC, MS	0.10
29	39.02	$\gamma$ -Elemene	GC, MS	0.08
30	40.31	Farnesene	MS	0.29
31	40.73	Farnesene (isomer)	MS	0.47
32	42.87	Cadina-4,9-diene	MS	0.25
33	43.31	Gurjunene	MS	1.89
34	44.17	Zingiberene	MS	46.11
35	44.77	$\gamma$ -Bisabolene	MS	5.82
36	45.94	$\beta$ -Bisabolene	GC, MS	7.38
37	47.25	$\beta$ -Sesquiphellandrene	MS	13.95
38	47.37	<i>ar</i> -Curcumene	GC, MS	2.48
39	50.27	Germacrene B	MS	0.76
40	50.72	Calamenene	MS	0.20
41	52.40	Calamenene (isomer)	MS	0.09
42	62.30	Pentyl curcumene	MS	0.08
43	71.81	Pentyl curcumene (isomer)	MS	0.19
44	73.69	Pentyl curcumene (isomer)	MS	0.06
45	75.16	Pentenyl curcumene	MS	0.03

**Fig. 3. Mass spectrum of peak 15 and 16(undecatriene) identified in F-I****Fig. 4. Mass spectrum of peak 41, 42 and 43(pentyl curcumene) identified in F-I****Fig. 5. Gas chromatogram of F-II ginger oil**

된 화합물들은 aldehyde와 ester류 들어있다. 이 중 curcumenyl alcohol은 Chen 등<sup>(14)</sup>에 의해 생강의 liquid CO<sub>2</sub> extract에서 확인된 바 있으며, 같은 생강과에 속하는 아술(*Curcumazedoaria*)에도 많이 함유되어 있는 것으로 보고되어 있다<sup>(29)</sup>. 이 분획에서 약간의 alcohol류들이 검출되었는데 이는 SCC과정 중 F-III 분획의 화합물들이 carryover된 것으로 추측되며, peak 12에서 linalool oxide가 검출된 것은 수증기 증류과정중 linalool이 산화되어 생성되었을 것으로 추정된다.

한편, 생강의 향기성분은 거의 대부분이 terpene류에 기인하는데<sup>(18)</sup> F-II 분획에서 적은 양이지만 각종 aliphatic aldehyde와 ketone체 화합물들인 hexanal(peak 2), octanal(peak 6), decanal(peak 14), 2-heptanone(peak 3), 2-nonanone(peak 10), 2-undecanone(peak 18), tridecanone(peak 28) 등이 검출되었는데 생강의 매운맛의 주성분인 gingerol이나 methyl gingerol 등은 열에 매우 민감하기 때문에 수증기증류과정 중이나 GC분석시 retro-aldol reaction에 의해서 zingerone과 각종 aldehyde 및 ketone류로 분해되는 것으로 알려져 있어<sup>(9,10)</sup> 이들

**Table 2. Compounds identified in fraction II**

Peak number	tR	Compound	Identification	Peak area(%)
1	4.65	Ethanol	GC, MS	0.27
2	8.21	n-Hexanal	GC, MS	0.05
3	12.66	2-Heptanone	GC, MS	0.24
4	13.67	1,8-Cineol	GC, MS	6.56
5	16.52	2-Heptyl acetate	MS	0.36
6	18.25	n-Octanal	GC, MS	0.14
7	21.26	6-Methyl-5-hepten-2-one	MS	1.09
8	23.14	cis-3-Hexenol	GC, MS	0.04
9	23.48	Undecatriene(isomer)	MS	0.04
10	24.25	2-Nonanone	GC, MS	0.40
11	26.04	2-Nonenal	GC, MS	0.40
12	27.05	Nonyl acetate + linalool oxide	GC, MS	0.31
13	28.34	Citronellal	GC, MS	0.40
14	30.92	Decanal	GC, MS	0.97
15	32.14	Camphor	GC, MS	0.39
16	34.06	Linalool	GC, MS	1.16
17	35.81	Bornyl acetate	GC, MS	1.87
18	37.13	2-Undecanone	GC, MS	2.03
19	37.46	Terpinen-4-ol	GC, MS	0.56
20	40.08	Propenyl benzyl ether	MS	0.73
21	41.18	Menthyl acetate	GC, MS	0.09
22	41.72	Citronellyl acetate	GC, MS	0.32
23	42.64	Neral	GC, MS	13.16
24	43.28	Zingiberene	MS	0.94
25	44.77	$\gamma$ -Bisabolene	MS	0.09
26	45.68	Geraniol	GC, MS	24.13
27	46.49	Geranyl acetate	GC, MS	7.40
28	49.34	Tridecanone	GC, MS	0.16
29	51.94	Anethole	GC, MS	2.72
30	52.40	Calamene(isomer)	MS	0.22
31	54.88	BHT	GC, MS	0.17
32	58.55	$\beta$ -Ionone	GC, MS	0.06
33	59.39	Caryophyllene epoxide	MS	0.19
34	59.61	Sesquisabinene hydrate	MS	0.07
35	60.30	Nerolidol + methyl eugenol	GC, MS	0.55
36	61.03	Pentadecanone	MS	0.10
37	61.66	Curcumenyl alcohol	MS	3.16
38	64.09	Sesquisabinene hydrate (isomer)	MS	0.71
39	66.35	Selinene-4-ol	MS	0.85
40	67.26	Zingiberenol	MS	1.48
41	69.59	$\beta$ -10-Cadinol	MS	0.69
42	70.49	Propenyl dimethoxybenzene	MS	0.58
43	71.81	Pentyl curcumene	MS	0.22
44	72.96	Farnesyl aldehyde	GC, MS	0.64
45	73.44	Curcumenyl ester	MS	1.29

성분들은 원래 생강 중에는 존재하지 않으나 정유성분의 분리 및 GC분석과정 중에 생성되었을 것으로 추정된다.

**F-III 분획**

SCC에 의해 분리된 F-III 분획을 GC-MS에 의해 분

**Table 3. Compounds identified in fraction III**

Peak number	tR	Compound	Identification	Peak area(%)
1	4.65	Ethanol	GC, MS	3.03
2	19.99	2-Heptanol	GC, MS	1.80
3	24.07	cis-3-Hexen-1-ol	GC, MS	0.19
4	34.06	Linalool	GC, MS	2.81
5	34.89	$\beta$ -Ylangene	MS	0.57
6	42.18	Menthyl acetate	GC, MS	0.13
7	43.28	$\alpha$ -Terpineol + Borneol	GC, MS	18.28
8	47.09	Citronellol	GC, MS	0.57
9	47.78	Myrtenol	MS	0.57
10	48.23	Nerol	GC, MS	0.35
11	51.74	Geraniol	GC, MS	11.82
12	51.94	Anethole	GC, MS	0.26
13	59.61	Sesquisabinene hydrate	MS	1.01
14	60.30	Nerolidol + Methyl eugenol	GC, MS	0.66
15	61.66	Curcumenyl alcohol	MS	0.76
16	63.85	Eugenol	GC, MS	4.52
17	64.09	Sesquisabinene hydrate (isomer)	MS	1.42
18	65.41	Zingiberenol	MS	2.59
19	70.49	Propenyl dimethoxybenzene	MS	0.44
20	70.81	Guaiol	MS	1.20
21	71.19	$\beta$ -Eudesmol	MS	6.38
22	73.44	Curcumenyl ester	MS	1.86
23	78.69	$\beta$ -Sesquiphellandrol	MS	6.64
24	81.26	Oxo-nerolidol	MS	0.51
25	100.58	Coniferyl alcohol	GC, MS	0.76
26	105.99	Zingerone	GC, MS	5.24

석한 결과는 Fig. 6 및 Table 3과 같다. F-III 분획의 관능평가 결과는 약간의 풋내(green), 지방취(fatty), 약한 꽃향기(floral)를 나타내었으며, GC-MS 분석결과 26 peak로부터 28개의 성분을 동정하였다. F-III 분획의 주요성분은  $\alpha$ -terpineol + borneol(18.28%), geraniol(11.82%),  $\beta$ -eudesmol(6.38%), zingerone(5.24%), eugenol(4.5%)로 alcohol류들이 주성분으로 나타났다.

이상의 F-I, F-II, F-III 분획으로부터 총 101개의 성분을 확인하였는데 이들 중 54개의 성분은 표준물질의 GC-MS spectrum과의 비교에 의해서 확인하였으며, 문헌상의 data로부터 잠정적으로 확인된 성분은 47개 성분이었다.

**Essential oil의 조성**

우리나라의 대표적인 생강 산지인 충남 서산과 전북 봉동에서 생산된 생강의 essential oil 조성을 검토한 결과는 Fig. 1, 7 및 Table 4와 같다. Essential oil을 SCC에 의해 F-I, F-II, F-III 분획으로 세분하였을 때는 101개 성분의 동정이 가능하였지만 전체적인 essential oil의 조성을 비교할 경우는 극미량으로 존재하는 성분들은 확인이 어려워 80 peak, 87개의 성분만이 비교가 가능하였다. 한국산 생강의 주요 향기성분은 zingiberene

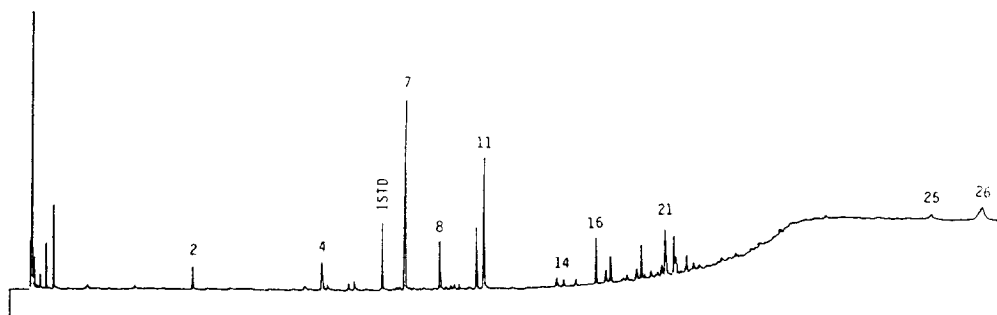


Fig. 6. Gas chromatogram of F-III of ginger oil

Table 4. Comparative chemical composition of ginger oils

Peak number	Compound	Peak area(%)	
		Seosan cultivar	Bongdong cultivar
1	$\alpha$ -Thujene	0.16	0.05
2	$\alpha$ -Pinene	1.94	2.03
3	Camphene	6.04	6.27
4	$\beta$ -Pinene	0.17	0.16
5	Sabinene	0.04	0.09
6	$\delta$ -3-Carene	0.02	0.02
7	Myrcene	1.24	1.08
8	$\alpha$ -Phellandrene	0.04	0.01
9	2-Heptanone	0.04	0.23
10	Limonene	1.51	1.24
11	$\beta$ -Phellandrene + 1,8-Cineol	8.93	7.60
12	$\gamma$ -Terpinene	0.06	0.02
13	2-Heptyl acetate	0.07	0.02
14	$p$ -Cymene	0.04	0.02
15	Terpinolene	0.13	0.18
16	n-Octanal	0.04	0.06
17	Undecatriene	0.05	0.05
18	2-Heptanol	0.13	0.09
19	6-Methyl-5-hepten-2-one	0.40	0.12
20	cis-3-Hexen-1-ol	0.02	tr
21	2-Nonanone	0.08	0.04
22	Nonyl acetate	0.02	0.05
23	Citronellal	tr	tr
24	$\delta$ -Elemene	0.08	0.12
25	$\alpha$ -Cubebene	0.25	0.20
26	Decanal	0.03	0.02
27	Camphor	tr	tr
28	2-Nonanol	tr	0.05
29	$\alpha$ -cis-Bergamotene	0.20	0.18
30	Linalool	0.33	0.22
31	n-Octanol	0.15	tr
32	$\beta$ -Ylangene	tr	0.04
33	Sabinene hydrate	tr	0.03
34	$\beta$ -Elemene	0.11	0.10
35	Bornyl acetate	0.25	0.05
36	$\beta$ -Caryophyllene	0.77	0.06
37	2-Undecanone	0.35	0.19
38	Selinadiene	0.19	0.15
39	Terpinen-4-ol	0.07	0.05
40	$\gamma$ -Elemene	0.06	0.06

Table 4. continued

41	Menthyl acetate	0.29	0.19
42	Citronellyl acetate	tr	tr
43	Cadinene	0.79	0.27
44	Neral	1.10	0.88
45	Cadina-4,9-diene	0.22	0.19
46	Borneol + $\beta$ -Gurjunene + $\alpha$ -Terpineol	2.08	2.95
47	Zingiberene	29.23	36.51
48	$\gamma$ -Bisabolene	4.96	4.36
49	Geranial	3.39	4.53
50	$\beta$ -Bisabolene	3.65	2.53
51	Geranyl acetate	0.91	0.48
52	Citronellol + $\beta$ -Sesquiphellandrene	11.51	11.30
53	ar-Curcumene	2.95	1.87
54	2-Tridecanone	0.21	0.02
55	Germacrene B	0.54	0.57
56	Calamenene	0.02	0.01
57	Geraniol	2.77	0.12
58	Anethole	0.09	0.08
59	Farnesene	0.05	tr
60	Sesquisabinene hydrate	0.05	0.29
61	Nerolidol + $\beta$ -Ionone + Methyl eugenol	0.13	0.10
62	Pentadecanone	tr	0.04
63	Curcumenyl alcohol	0.40	0.43
64	Pentyl curcumene	0.05	0.20
65	Elemol	0.18	0.24
66	Patchouli alcohol	0.02	0.09
67	Zingiberenol	1.17	1.04
68	Selinene-4-ol	0.17	0.06
69	eugenol	0.24	0.14
70	$\beta$ -10-Cadinol	0.13	0.02
71	Guaiol	0.13	0.08
72	$\beta$ -Eudesmol	0.54	0.47
73	Pentyl curcumene (isomer)	0.37	0.31
74	Farnesyl aldehyde	0.10	0.22
75	Pentyl curcumene (isomer)	0.05	0.10
76	Pentyl curcumene (isomer)	0.07	0.04
77	$\beta$ -Sesquiphellandrol	0.20	0.22
78	Oxo-nerolidol	0.09	0.31
79	Coniferyl alcohol	0.02	tr
80	Gingerone	tr	tr

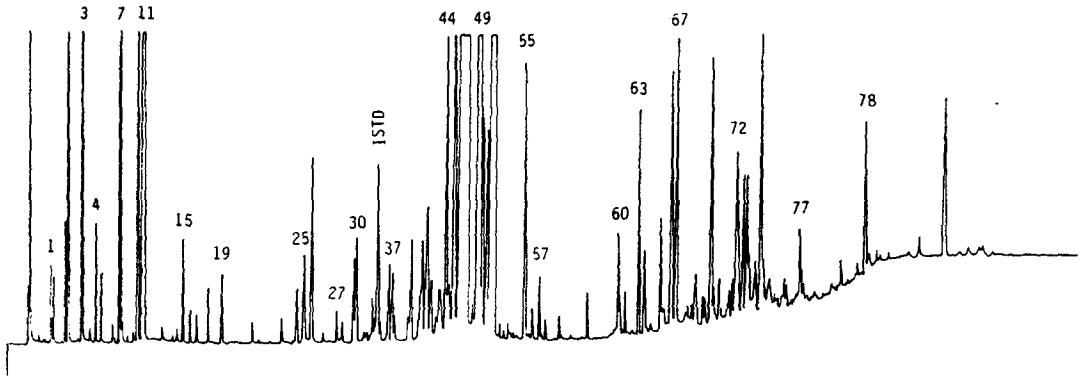


Fig. 7. Gas chromatogram of ginger oil of Bongdong cultivar extracted with SDE

Table 5. Approximate relative abundances of some classes of aroma compounds and of specific important volatile constituents of Korean ginger and of ginger from some other countries

Compound	Korean		Sri Lankan <sup>(18)</sup>		Indian <sup>(26)</sup>	Japanese <sup>(27)</sup>	Australian <sup>(12)</sup>	Chinese <sup>(28)</sup>
	Seosan fresh	Bongdong fresh	Sida fresh	Chinese fresh	fresh	fresh	fresh	dried
Monoterpene hydrocarbons	20.28	18.75	27.1	30.3	19.7	3.6	NR	7.5
Oxygenated monoterpenes	11.28	9.58	16.7	29.6	8.4	70.9	4~30	43.1
Sesquiterpene hydrocarbons	56.12	60.12	41.7	29.8	61.8	20.1	38~58	31.9
Oxygenated sesquiterpenes	3.31	3.57	10.4	4.8	2.9	1.2	NR	5.0
$\alpha$ -Terpineol	2.08 <sup>a)</sup>	2.95 <sup>a)</sup>	trace	trace	0.1	1.3	NR	5.6
Neral	1.10	0.88	4.9	10.1	0.5	9.7	1~10	NR
Geranial	3.39	4.53	4.1	7.7	0.9	20.0	3~20	9.9
Bornyl acetate	0.25	0.05	4.0	7.6	tr	NR	NR	0.4
Citronellyl acetate	trace	trace	trace	trace	0.4	NR	NR	0.3
$\beta$ -Sesquiphellandrene	11.51 <sup>b)</sup>	11.30 <sup>b)</sup>	0.3	0.2	9.0	3.5	7~11	0.4
<i>ar</i> -Curcumene	2.95 <sup>c)</sup>	1.87 <sup>c)</sup>	14.5	5.7	8.0	1.9	6~10	0.2
$\beta$ -Zingiberene	29.23	36.51	1.2	0.4	30.0	11.1	20~28	21.8
Nerolidol	0.13 <sup>d)</sup>	0.10 <sup>d)</sup>	0.6	0.7	0.8	0.3	NR	0.7
$\beta$ -Eudesmol	0.54	0.47	5.4	1.0	0.6	NR	NR	0.8
$\beta$ -Sesquiphellandrol	0.20	0.22	1.2	1.0	0.4	0.9	NR	NR
Yields of essential oil (%, db)	2.14 (0.32 wb)	2.12 (0.32 wb)	2.8	1.8	NR	0.137 (%, wb)	NR	0.58

<sup>a)</sup>Include borneol and  $\beta$ -gurjunene, <sup>b)</sup>includes citronellol, <sup>c)</sup>includes nerol, <sup>d)</sup>includes  $\beta$ -ionone and methyl eugenol, NR : not reported, db : dry basis, wb : wet basis

(29.23%, 36.51%), citronellol +  $\beta$ -sesquiphellandrene (11.30%, 11.51%),  $\beta$ -phellandrene + 1,8-cineol (7.60%, 8.93%), camphene (6.27%, 6.04%), geranial (4.53%, 3.39%),  $\gamma$ -bisabolene (4.36%, 4.96%) 등으로 두 재배 지역에 따른 뚜렷한 차이점은 발견할 수 없었으나, 생강 특유 냄새의 주요 원인 성분으로 알려져 있는 citral (neral과 geranial) 함량에서 neral은 봉동산 보다 서산산이 약간 많은 반면 geranial은 서산산에서 보다 봉동산에서 약간 높게 나타났다.

국내산 생강과 지금까지 보고된 각 나라에서 생산된 생강의 향기성분 조성을 비교한 결과는 Table 5와 같다. 생강 중에는 essential oil이 0.8~4.4% 함유되어 있는

것으로 알려져 있는데<sup>(1)</sup> 국내산 생강의 essential oil의 수율은 봉동산이 2.12% (0.323%, wb/wet basis), 서산산이 2.14% (0.320%, wb)로 수율에서는 우수환편에 속하고 있는데 Sri Lanka산<sup>(18)</sup>과는 비슷한 수준이었지만 특히 일본산(0.137%, wb)<sup>(27)</sup>과 중국산(0.58%, db)<sup>(28)</sup>에 비해서 월등히 높은 면을 보였다.

또한, 생강은 산지에 따라 향기성분의 조성이 상당한 차이를 보이는데 한국산 생강의 essential oil 조성은 sesquiterpene hydrocarbon > monoterpene hydrocarbon > oxygenated monoterpene > oxygenated sesquiterpene 순으로 나타나 성분조성은 India산 생강<sup>(26)</sup>과 유사한 경향이었지만 그 밖의 외국산 생강에 비해 sesquiterpene

hydrocarbon의 비율이 상당히 높았다. 이는 sesquiterpene hydrocarbon 중에서도 zingiberene의 함유율(29.23%와 36.51%)이 높기 때문이었는데 상대적으로 국내산에 비해 Sri Lanka산<sup>(18)</sup>은 camphene(14%), bisabolene(20~22%), *ar-curcumene*(6~15%) 등의 점유도가 높았으며, 특히 일본산<sup>(27)</sup>은 monoterpene인 geranial(20%)과 geraniol(16.1%)이 특징적으로 높았기 때문이다. 생강에 특징적인 향기를 부여하는데 중요한 성분들로 알려진 11개의 성분<sup>(16,18)</sup> 중에서도 특히 citral(neral과 geranial)은 생강 냄새에 가장 중요한 역할을 하는 것으로 알려져 있는데<sup>(16)</sup> 국내산 생강의 citral 함유율은 4.5%와 5.4%로 India산<sup>(26)</sup>의 1.4% 보다는 높았지만 그 밖의 지역에서 생산된 생강보다는 상당히 낮은 점유율을 보이고 있다. 특히, 일본산의 경우<sup>(27)</sup>는 citral 함유율이 전체 향기성분의 약 30%로 가장 높게 나타나 일본산 생강의 향은 생강 특유의 자극적인 향신료 냄새(spicy)라기 보다는 오히려 lemon 향(citrus-like)에 가까울 것으로 여겨진다. 그러나 일본산은 향기성분의 조성이 아주 우수하다고 할 수 있으나 essential oil의 수율은(0.049~0.137%, wb)<sup>(19,27)</sup>로 국내산 생강의 수율 0.32%(wb)보다 적어 실제적인 citral 성분의 함량에서는 그러한 차이는 보이지 않을 것으로 사료된다.

## 요 약

국내에서 소비되고 있는 대표적인 향신료 중의 하나인 생강의 essential oil 조성을 분석코저 SDE 방법에 의해서 분리하여 silica gel column chromatography에 의해 탄화수소 화합물 분획과 함산소화합물 분획으로 분리한 다음 GC 및 GC-MS에 의해 성분을 확인하였다. 신선한 생강의 essential oil의 수율은 0.32%로서 탄화수소화합물 분획이 68.1%, 함산소화합물 분획이 31.9%를 차지하였으며, mass spectrum에 의해서 잠정적으로 확인된 47종을 포함하여 101종의 성분이 확인되었다. 그 중 탄화수소화합물 분획에서는 camphene,  $\beta$ -phellandrene, zingiberene,  $\gamma$ -bisabolene,  $\beta$ -bisabolene,  $\beta$ -sesquiphellandrene이 주성분이었으며, 함산소화합물 분획에서는 1,8-cineol, neral, geranyl acetate, citronellol, geranial,  $\alpha$ -terpineol + borneol 등이 주성분이었다. 외국산 생강의 essential oil의 조성결과 비교한 결과 국내산 생강은 essential oil의 수율은 높은 편이나 sesquiterpene hydrocarbon의 함량이 높은 경향을 보였다.

## 문 헌

- Connell, D.W. : The chemistry of the essential oil and oleoresin of ginger (*Zingiber officinale* Roscoe). *Flavour Industry*, 1, 677(1970)
- Natarajan, C.P., Padma Bai, R., Krohnamurthy, M.N., Raghavan, B., Shankaracharya, N.B., Kuppaswamy, S., Govindarajan, G.V.S. and Lewis, Y.S. : Chemical composition of ginger varieties and dehydration studies on ginger. *J. Food Sci. Technol. (India)*, 9, 120(1972)
- Salzer, U.J. : Uber die Fettsaurezusammensetzung der Lipoideeiniger Gewurze. *Fette Seifen Anstrich*, 77, 446(1975)
- Singh, I.P., Jogi, B.S., Dua, H.S. and Gupta, M.L. : Tentative identification of various components and fatty acids of ginger lipids. *Indian J. Agric. Sci.*, 45, 545(1975)
- Reyes, F.G.R., D'Appolonia, B.L., Ciacco, C.F. and Montgomery, M.W. : Characterization of starch from ginger root (*Zingiber officinale*). *Starch*, 34, 40(1982)
- Takahashi, M., Osawa, K., Sato, T. and Ueda, J. : Components of amino acids of *Zingiber officinale* Roscoe. *Ann. Rep. Tohoku Coll. Pharm.*, 29, 75(1982)
- Thompson, E.H., Wolf, I.D. and Allen, C.E. : Ginger rhizome : a new source of proteolytic enzyme. *J. Food Sci.*, 38, 652(1973)
- Masada, Y., Inoue, T., Hashimoto, K., Fujika, M. and Uchino, C. : Studis on the constituents of ginger (*Zingiber officinale* Roscoe) by GC-MS. *Yakugaku Zasshi*, 94, 735(1974)
- Chen, C.C., Rosen, R.T. and Ho, C.T. : Chromatographic analyses of gingerol compounds in ginger (*Zingiber officinale* Roscoe) extracted by liquid carbon dioxide. *J. Chromatog.*, 360, 163(1986)
- Chen, C.C., Kuo, M.C., Wu, C.M. and Ho, C.T. : Pungent compounds of ginger (*Zingiber officinale* Roscoe) extracted by liquid carbon dioxide. *J. Agric. Food Chem.*, 34, 477(1981)
- Smith, R.M. and Robinson, J.M. : The essential oil of ginger from Fiji. *Phytochemistry*, 20, 203(1981)
- Connell, D.W. and Jordan, R.A. : Composition and distinctive volatile flavour characteristics of essential oil from Australian-grown ginger (*Zingiber officinale*). *J. Sci. Food Agric.*, 22, 93(1971)
- Kami, T., Nakayama, M. and Hayashi, S. : Volatile constituents of *Zingiber officinale*. *Phytochemistry*, 11, 3377(1972)
- Chen, C.C. and Ho, C.T. : Gas chromatographic analysis of volatile components of ginger oil (*Zingiber officinale* Roscoe) extracted with liquid carbon dioxide. *J. Agric. Food Chem.*, 36, 322(1988)
- Lawrence, B.M. : Recent studies on the oil of *Zingiber officinale* Roscoe. Paper Presented at IXth International Essential Oil Congress, Singapore, March(1983)
- Salzer, U.J. : Analytical evaluation of seasoning extracts(oleoresins) and essential oils from seasoning II. *Int. Flavours Food Addit.*, 6, 206(1975)
- Bednarczyk, A. and Kramer, A. : Identification and evaluation on the flavor significant components of ginger essential oil. *Chem. Senses. Flav.*, 1, 377(1975)
- Macleod, A.J. and Pieris, N.W. : Volatile aroma constituents of Sri Lankan ginger. *Phytochemistry*, 23, 353(1984)
- Sakamura, F. and Hayashi, S. : Constituents of essential oil from rhizome of *Zingiber officinale* Roscoe. *J. Agric. Chem. Soc. Japan*, 52, 207(1978)
- Ekundayo, O., Laakso, I. and Hiltunen, R. : Composi-



- tion of ginger (*Zingiber officinale* Roscoe) volatile oils from Nigeria. *Flavour Frag. J.*, 85(1988)
21. Schultz, T.H., Flath, R.A., Mon, T.R., Enggling, S.B. and Teranishi, R. : Isolation of volatile components from a model system. *J. Agric. Food Chem.*, 25, 446 (1977)
  22. EPA/NIH : EPA/NIH mass spectral data base. U.S. Department of Commerce, Washington, D.C.(1978)
  23. Moore, R.E., Pettus, J.A. Jr. and Mistysyn, J. : Odoriferous C<sub>11</sub> hydrocarbons from Hawaiian *Dictyopteris*. *J. Org. Chem.*, 39, 2201(1974)
  24. Bednarczyk, A., Galetto, W.G. and Kramer, A. : *cis*- and *trans*- $\beta$ -sesquiphellandrol, Two new sesquiterpene alcohols from oil of ginger (*Zingiber officinale* Roscoe). *J. Agric. Food Chem.*, 23, 499(1975)
  25. Kovats, E. : Gas-chromatographie charackterisierung organisher verbindungen. *Helv. Chim. Acta*, 206, 1915 (1958)
  26. Lawrence, B.M. : Progress in essential oils. *Perfumer & Flavorist*, 13, 69(1988)
  27. Sakamura, F. : Changes in volatile constituents of *Zingiber officinale* rhizomes during storage and cultivation. *Phytochemistry*, 26, 2207(1987)
  28. Miyazawa, M. and Kameoka, H. : Volatile flavor components of ZINGIBERIS RHIZOMA (*Zingiber officinale* Roscoe). *Agric. Biol. Chem.*, 52, 2961(1988)
  29. Shiobara, Y., Asakawa, Y., Kodama, M., Yasuda, K. and Takemoto, T. : Curcumenone, curcumanolide A and curcumanolide B, three sesquiterpenoides from *Curcuma zedoaria*. *Phytochemistry*, 24, 2629(1985)
- 
- (1990년 10월 10일 접수)