

## 액체 이산화탄소 추출법에 의한 생강 (*Zingiber officinale* Roscoe)의 향기성분

김명곤 · 나문수 · 홍재식 · 정순택\*

전북대학교 식품공학과, \*목포대학교 식품공학과

**초록** : 봉동산 생강(*Zingiber officinale* Roscoe)의 정유성분조성을 분석코자 액체 이산화탄소 추출법으로 분리하여 silica gel column chromatography법에 의해 탄화수소 화합물 분획과 합산소 화합물 분획으로 분류한 다음 GC 및 GC-MS로 성분을 검토하였다. 추출물의 수율은 6.96%이었으며, SCC에 의해 분리된 분획의 분석결과 mass spectrum에 의해서 잠정적으로 확인된 58종을 포함하여 102종의 향기성분이 확인되었다. 그중 탄화수소 화합물 분획에서는 zingiberene,  $\beta$ -sesquiphellandrene,  $\gamma$ -bisabolene,  $\gamma$ -cadinene, *ar*-curcumene 등이 주성분이었고, 합산소 화합물 분획에서는 gernal, sesquisabinene hydrate, borneol, zingiberenol 등이 주성분이었다. 총 essential oil의 조성은 zingiberene, citronellol +  $\beta$ -sesquiphellandrene, gernal,  $\gamma$ -bisabolene, *ar*-curcumene + geranyl acetate 등이 주성분으로 sesquiterpene hydrocarbon의 함량이 높게 나타났다(1992년 1월 8일 접수, 1992년 2월 10일 수리).

열대 아시아가 원산인 생강(*Zingiber officinale* Roscoe)은 생강과에 속하는 다년생 초본 식물이다. 그 근경은 특유의 맛과 향기를 지닌 기호성 향신료로서 생생강(fresh ginger, green ginger), 건생강(preserved ginger, dried ginger), oleoresin, essential oil 등의 형태로 유통되고 또 식용, 화장품용과 약용으로 이용되고 있다.

생강은 옛부터 길요하게 김치, 젓갈, 각종 한식요리, 한과류 등에 다양하게 사용되었고 식육증진 및 소화촉진<sup>1)</sup> 효과가 있으며 한국 고유의 생강차는 한국인 뿐만 아니라 외국인에게도 시음되고 있다. 이와 같이 생강이 다양한 용도로 사용되는 이유는 생강에 각종 monoterpene류 및 sesquiterpene류와 같은 방향 성분들이 함유되어 있고, 생강 특유의 자극성 맛 성분인 gingerol, shogaol, zingerone 등이 함유되어 있기 때문이다.<sup>2)</sup>

생강 중에 함유되어 있는 essential oil의 조성은 생강 제품의 품질평가에 중요한 지표가 되고 있는데, Lawrence<sup>3)</sup>는 생강중에서 115종의 휘발성 향기 성분들을 분리 확인하였고, Salzer<sup>4)</sup>는 생강 특유 냄새의 주요성분은 neral, geranial, citronellyl acetate라고 보고한 바 있다. 한편 Bednarczyk 등<sup>5)</sup>은 특징적인 냄새 성분으로  $\alpha$ -terpineol, neral, geranial,  $\beta$ -sesquiphellandrene, *ar*-curcumene, nerolidol, *cis*- $\beta$ -sesquiphellandrol 등, Macleod

등<sup>6)</sup>은 neral geranial, bornyl acetate,  $\beta$ -zingiberene,  $\beta$ -eudesmol, *trans*- $\beta$ -sesquiphellandrol 등 이라고 주장하였다.

생강의 산지별 각국에서 연구가 이루어졌지만 국내에서는 이용 역사는 오래지만 이에 관한 연구는 생강역기스의 국산화 및 산업화를 위한 연구<sup>7)</sup>와 본인들의 봉동산 및 서산산 생강의 향기성분<sup>8)</sup> 비교연구<sup>8)</sup>를 제외하고는 미미한 실정이다.

각종 향기성분의 생산 및 분석에는 수증기 증류법<sup>9)</sup>이 비교적 추출과정에서 향기의 손실이 적기 때문에 시료간에 수치적으로 비교코저할 때 특히 유용하게 이용되나 고온 가열시 열에 민감한 성분들에서 열분해가 일어나는 문제점이 있으며<sup>10,11)</sup> 유기용매추출법들은 경제성은 있으나 용매제거시 상당한 향기손실 및 최종 제품내의 용매 잔류성이 문제점으로 대두된다. 그러나 액체 이산화탄소 추출법<sup>12)</sup>이나 CO<sub>2</sub>를 이용한 초임계추출법 등<sup>13)</sup>은 향기 성분 추출법중 추출시 독성 용매의 잔류성이 없고, 인화성이 없으며, 열에 민감한 향기성분의 변성이 거의 발생하지 않아 앞으로의 향료 생산에 크게 기여할 것으로 생각된다. 따라서 본 연구에서는 액체 이산화탄소 추출법을 이용하여 국내산 생강의 oleoresin 제조시 기호성 평가 자료로 활용될 수 있는 향기성분들을 체계적으로

연구코져 전복 봉동산 생강을 재료로 하여 향기성분을 검토하여 보고하는 바이다.

### 재료 및 방법

#### 재 료

생강(*Zingiber officinale* Roscoe)은 전복 봉동에서 1990년 10월 15일 수확된 황생강(yellow ginger)을 산지에서 구입하여 시료를 깨끗하게 세척하여 이물질 제거한 다음 일정한 두께(약 4~6 mm)로 절단하고 최종수분이 12% 이하가 되도록 freeze dryer(Dura-Dry, FTS system Inc.)를 사용하여 24시간동안 건조하였다. 건조된 시료는 45 mesh 이하로 분쇄하여 -20℃의 냉동실에 보관하였다.

#### 액체 이산화탄소 추출(liquid carbon dioxide extraction)

동결 건조 시료 5g을 원통여지에 취하여 액체 이산화탄소 추출기(J & W Scientific, U.S.A.)에 넣고 이산화탄소를 사용하여 650~700 psi의 압력으로 24시간 동안 추출하였다. 이때 응축기의 온도는 propylene glycol 수용액을 사용하여 0℃를, 그리고 외부 온도는 45℃를 유지하였다.

#### Silica gel column chromatography(SCC)에 의한 essential oil의 분획

액체 이산화탄소 추출에 의해서 얻어진 essential oil은 Chen 등<sup>14)</sup>의 방법에 따라 SCC로 탄화수소화합물 분획과 할산소화합물 분획을 순차적으로 분리하였다. 즉 silica gel(Merck 사제, 70~230 mesh)을 충전한 column(2×40 cm ID)을 사용하여 추출된 essential oil을 column에

주입하고 추출용매로 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 용매를 휘발시킨 다음 각 분획은 30℃이하에서 감압농축시켜 소량의 diethyl ether에 용해시킨 후 관능검사 및 분석 시료로 하였다.

#### 향기성분의 분석

액체 이산화탄소 추출 및 SCC에 의해서 얻어진 각 분획은 Gas chromatography(GC)에 의하여 분석하였다. 이때 사용한 기기는 FID가 부착된 Hewlett-Packard사제 model 5880A 및 5880A integrator를 사용하였다. Column은 Supelcowax 10 fused silica capillary column(30 m×0.32 mm ID)을 사용하였고, column 온도는 50℃에서 230℃까지 2℃/min 속도로 승온하여 230℃에서 40분간 유지하였으며 injector 및 detector온도는 250℃, 운반체로 사용된 질소유량은 1.67 ml/min으로 하고 시료의 주입량은 0.5 µl를 split mode(split ratio=46 : 1)로 하였다. GC-MS는 Hitachi 163 GC에 연결된 Hitachi RMU-6MG MS를 사용하였고 interface 및 injector 온도는 250℃, ionizing voltage는 70 eV로 하였고 GC의 조건은 위와 동일한 column에서 온도를 60℃에서 220℃까지 3℃/min으로 승온하면서 분석하였다. 기타의 조건은 GC조건과 동일하였다.

#### 성분의 확인

각 성분은 표준품의 mass spectrum, 문헌상의 mass spectral data<sup>15-19)</sup> 및 Kovats index<sup>20)</sup>의 비교에 의하였다. 이때 Kovats retention index는 C<sub>8</sub>-C<sub>26</sub> n-paraffin mixture (Supelco제, U.S.A.)를 사용하여 구하였고, 각 성분의 표준품은 International Flavors and Fragrances(IFF, U.S.

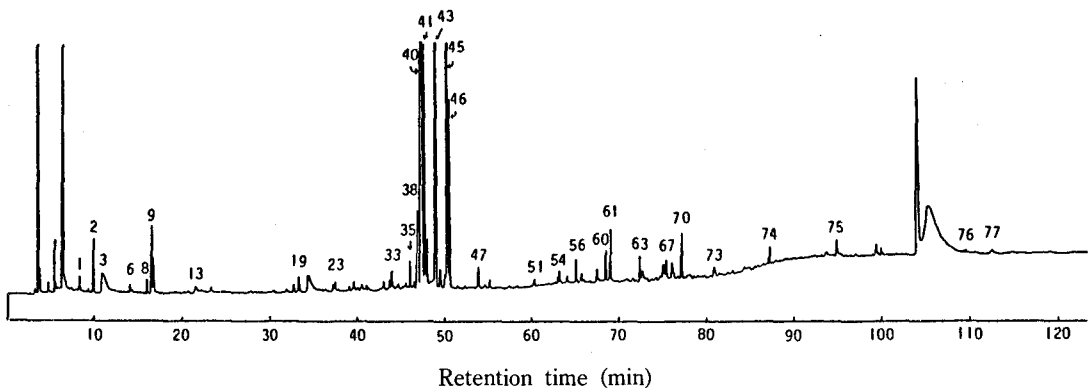


Fig. 1. Gas chromatogram of ginger oil extracted with liquid carbon dioxide.

A.) 및 Takasago 향료(Japan)로 부터 입수한 표준품 또는 Fluka(Switzerland), Tokyo Kasei 시약(Japan)을 구입하여 사용하였다. 확인된 성분들중 표준품이 없이 단지 문헌상의 mass spectrum의 비교에 의한 것은 잠정적(tentative)으로 확인된 성분들이다.

**결과 및 고찰**

**휘발성 향기성분**

향기성분을 액체 이산화탄소 추출기로 24시간 추출하여 얻은 생강의 essential oil의 조성을 분석한 gas chromatogram은 Fig.1과 같다.

GC에 의하여 분리된 peak는 147개로 구성되어 있어 생강의 향기는 소수의 화합물들에 의하여 발현되지 않고 여러 화합물들의 조합에 의하여 나타나는 것으로 생각되나 과도한 peak수는 GC-MS의 해석을 어렵게하고 더불어 단일 peak인 경우에도 2개 이상의 화합물들이 똑

같은 retention time을 갖는 경우도 있어 이들 성분들을 좀더 세밀하게 검토코저 SCC에 의해서 용출 용매의 극성을 변화시킴으로써 성분조성을 세분하였다. 즉 용출용매로서 n-pentane, n-pentane : ether(9 : 1, v/v), ether 등을 사용하여 각각 fraction I(F-I), fraction II(F-II), fraction III(F-III)를 얻었다. SCC에 의하여 분리된 essential oil의 fraction은 F-I에서는 탄화수소계 화합물이, F-II에서는 할산소화합물인 aldehyde와 ester 화합물이, F-III에서는 할산소 화합물인 alcohol류가 구분되어 용출되기 때문에 생강의 향기성분들을 세분하여 확인하는 데 효율적인 방법이라 생각된다.<sup>14)</sup>

(1) F-I 분획

F-I 분획을 GC-MS에 의해 분석한 결과는 Fig.2 및 Table 1과 같다.

Blotting paper를 이용한 F-I의 향기 관능 평가 결과 특징적인 생강 냄새를 나타내지는 않았지만 풋내(green)와 자극적인 향신료 냄새(spicy)를 띄었으며, 이들 성분의

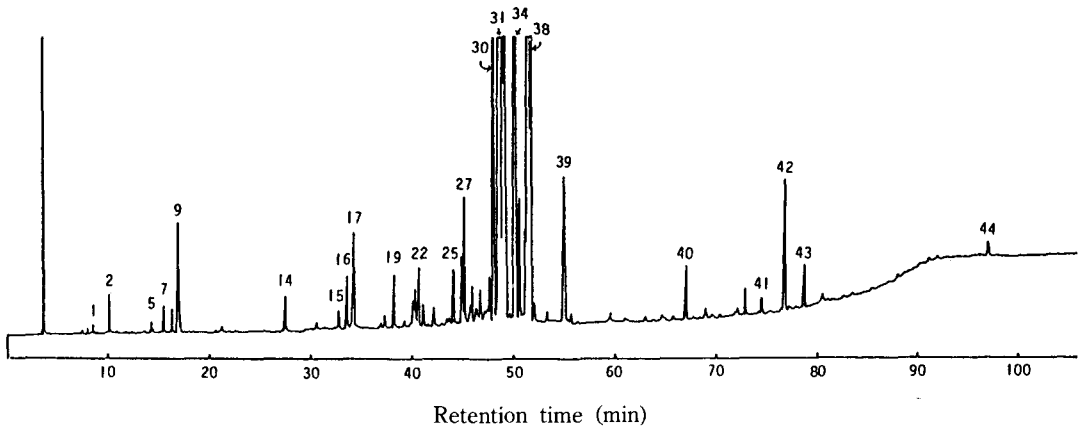


Fig. 2. Gas chromatogram of F-I of ginger oil.

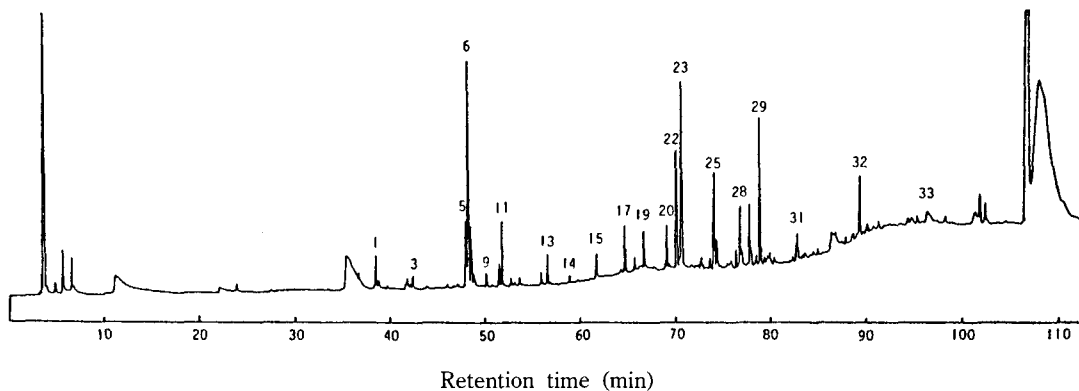


Fig. 3. Gas chromatogram of F-II of ginger oil.

GC-MS 분석결과 44개의 탄화수소계 화합물 성분들이 동정되었다. 이 분획의 주요성분은 zingiberene(48.36%), β-sequiphellandren(16.47%), γ-bisabolene(8.99%), γ-ca-

dinene(7.96%), *ar*-curcumene(4.88%)이 주요성분이었으며 이외의 성분들도 고루 분포하고 있었다.

(2) F-II 분획

Table 1. Compounds identified in F-I fraction

Peak No.	RT	Compound	Identification	Peak area(%)
1	8.44	α-Pinene <sup>a)</sup>	GC, MS	0.04
2	10.02	Camphene <sup>a)</sup>	GC, MS	0.22
3	11.75	β-Pinene <sup>a)</sup>	GC, MS	t
4	12.34	Sabinene <sup>b)</sup>	GC, MS	t
5	14.21	Myrcene <sup>a)</sup>	GC, MS	0.07
6	14.45	α-Phellandrene <sup>a)</sup>	GC, MS	t
7	15.38	α-Terpinene <sup>a)</sup>	GC, MS	0.20
8	16.17	Limonene <sup>a)</sup>	GC, MS	0.17
9	16.73	β-Phellandrene <sup>b)</sup>	GC, MS	0.78
10	16.93	1,8-Cineol <sup>b)</sup>	GC, MS	0.15
11	20.51	γ-Terpinene <sup>a)</sup> + ρ-Cymene	GC, MS	t
12	21.03	Terinolene <sup>a)</sup>	GC, MS	0.05
13	21.87	Octanal <sup>a)</sup>	GC, MS	t
14	27.32	Undecatriene	MS	0.33
15	32.59	δ-Elemene	MS	0.09
16	33.41	α-Cubebene	MS	0.25
17	34.05	α-Copaene	MS	0.50
18	37.09	Sesquiterpene(MW 204)	MS	0.03
19	38.05	<i>cis</i> -α-Bergamotene	MS	0.25
20	39.90	β-Elemene	MS	0.11
21	40.09	Elemene compd	MS	0.18
22	40.42	n-Hexadecane <sup>a)</sup> (ISTD)	GC, MS	0.31
23	40.88	β-Caryophyllene <sup>a)</sup>	GC, MS	0.11
24	41.90	Selina-4(10), 11-diene <sup>b)</sup>	GC, MS	0.10
25	43.87	Caryophyllene compd	MS	0.25
26	44.65	Farnesene compd	MS	0.29
27	44.89	Farnesene compd isomer	MS	0.55
28	46.43	Cadinene compd	MS	0.23
29	47.40	Cadina-4,9-diene	MS	0.23
30	47.84	β-Gurjunene	MS	2.21
31	48.53	Zingiberene	MS	48.36
32	48.77	γ-Cadinene	MS	7.96
33	48.92	δ-Cadinene	MS	1.20
34	49.96	γ-Bisabolene	MS	8.99
35	50.45	Cadinene compd	MS	0.69
36	51.07	β-Bisabolene <sup>b)</sup>	GC, MS	0.41
37	51.38	β-Sesquiphellandrene	MS	16.47
38	51.59	<i>ar</i> -Curcumene <sup>b)</sup>	MS	16.47
39	54.91	Germacrene B	MS	0.67
40	66.95	Pentyl curcumene	MS	0.25
41	72.82	Pentyl curcumene	MS	0.12
42	76.67	Pentyl curcumene	MS	0.59
43	78.57	Pentenyl curcumene	MS	0.20
44	96.98	Sesquiterpene ester	MS	0.09

t : Trace

<sup>a)</sup> : Purchased from Fluka or Tokyo Kasei

<sup>b)</sup> : Purchased from IFF or Takasago company

Table 2. Compounds identified in F-II fraction

Peak No.	RT	Compound	Identification	Peak area(%)
1	8.66	n-Hexanal <sup>a)</sup>	GC, MS	0.16
2	21.87	Octanal <sup>a)</sup>	GC, MS	t
3	23.69	Heptanal <sup>a)</sup>	GC, MS	t
4	33.92	Citronellal <sup>a)</sup>	GC, MS	0.17
5	36.67	Camphor <sup>a)</sup>	GC, MS	0.11
6	38.26	Linalool <sup>a)</sup>	GC, MS	0.68
7	39.59	Limonene epoxide	MS	0.07
8	40.05	Limonene epoxide	MS	0.04
9	40.30	Bornyl acetate <sup>a)</sup>	GC, MS	0.16
10	40.61	2-Undecanone <sup>a)</sup>	GC, MS	0.07
11	41.42	2-Bornyl acetate <sup>a)</sup>	GC, MS	1.05
12	41.93	Terpinene-4-ol <sup>b)</sup>	GC, MS	0.36
13	44.48	Propenyl benzyl ether	MS	0.65
14	45.86	Citronellyl acetate <sup>b)</sup>	GC, MS	0.07
15	47.00	Neral <sup>b)</sup>	GC, MS	6.46
16	48.31	Zingiberene	MS	0.07
17	50.13	Geranial <sup>b)</sup>	GC, MS	50.96
18	50.84	Geranyl acetate <sup>a)</sup>	GC, MS	0.29
19	51.54	<i>α</i> -Curcumene <sup>b)</sup>	GC, MS	0.65
20	53.88	2-Tridecanone <sup>b)</sup>	GC, MS	0.14
21	55.72	Geraniol <sup>a)</sup>	GC, MS	0.09
22	57.03	Anethole <sup>a)</sup>	GC, MS	0.27
23	58.78	Calamenene compd	MS	0.07
24	59.56	BHT <sup>a)</sup>	GC, MS	0.09
25	63.64	$\beta$ -Ionone compd	MS	0.02
26	64.01	Caryophyllene oxide <sup>b)</sup>	GC, MS	0.25
27	64.62	Sesquisabinene hydrate	MS	0.61
28	65.41	Methyl eugenol <sup>b)</sup>	GC, MS	0.99
29	66.38	Curcumenyl alcohol	MS	4.95
30	69.63	Sesquisabinene hydrate	MS	0.32
31	70.15	Zingiberenol	MS	0.81
32	70.35	Selinene-4-ol	MS	1.06
33	73.79	Eugenol <sup>a)</sup>	GC, MS	0.07
34	74.10	$\beta$ -10-Cadinol	MS	0.88
35	75.49	Propenyl dimethoxy benzene	MS	0.86
36	77.04	Sesquiterpene ester	MS	0.23
37	77.32	Farnesyl aldehyde <sup>b)</sup>	1.40	
38	78.49	Curcumenyl ester	MS	5.94
39	81.16	Isoeugenol	MS	0.36
40	82.20	Curcumenyl ester	MS	1.94
41	89.68	Oxonerolidol	MS	0.29
42	90.60	Sesquiterpene ester	MS	0.50
43	90.81	Bisabolene ester	MS	0.36
44	96.54	Sesquiterpene ester	MS	6.64
45	89.65	Geranyl ester	MS	0.92
46	100.10	Citronellyl ester	MS	0.43

t : Trace

<sup>a)</sup> : Purchased from Fluka or Tokyo Kasei<sup>b)</sup> : Purchased from IFF or Takasago Flavor company

Table 3. Compounds identified in F-III fraction

Peak No.	RT	Compound	Identification	Peak area(%)
1	38.23	Linalool <sup>a)</sup>	GC, MS	0.81
2	41.59	Sabinene hydrate	MS	0.17
3	42.17	Terpinene-4-ol <sup>b)</sup>	GC, MS	0.32
4	45.12	1-Nonanol <sup>a)</sup>	GC, MS	0.06
5	47.74	$\alpha$ -Terpineol <sup>a)</sup>	GC, MS	1.79
6	47.94	Borneol <sup>a)</sup>	GC, MS	6.17
7	48.25	Zingiberene	MS	1.99
8	48.60	$\gamma$ -Bisabolene	MS	0.37
9	50.13	Geranial <sup>b)</sup>	GC, MS	0.65
10	51.22	$\beta$ -Sesquiphellandrene	MS	0.69
11	51.53	Citronellol <sup>b)</sup>	GC, MS	1.79
12	55.69	Myrtenol	MS	0.32
13	56.28	Geraniol <sup>a)</sup>	GC, MS	0.81
14	58.54	Anethole <sup>a)</sup>	GC, MS	0.18
15	61.45	$\beta$ -Bisabolol	MS	0.74
16	63.96	Caryophyllene oxide	MS	0.10
17	64.38	Sesquisabinene hydrate	MS	1.40
18	65.38	Methyl eugenol + Nerolidol <sup>a)</sup>	GC, MS	0.47
19	66.34	Curcumenyl alcohol	MS	1.03
20	68.77	Elemol	MS	1.36
21	69.03	Pachouli alcohol	MS	0.14
22	69.77	Sesquisabinene hydrate	MS	3.40
23	70.31	Zingiberenol	MS	5.69
24	72.29	Selinene-4-ol	MS	0.30
25	73.67	Eugenol <sup>a)</sup>	GC, MS	2.76
26	73.91	$\beta$ -10-Cadinol	MS	0.84
27	75.94	Guaiol	MS	0.57
28	76.38	$\beta$ -Eudesmol	MS	2.01
29	78.49	Curcumenyl ester	MS	4.14
30	82.17	Isoeugenol	MS	0.42
31	82.30	$\beta$ -Sesquiphellandrol	MS	0.84
32	88.72	Oxo-nerolidol	MS	2.01
33	95.75	Sesquiterpene ester	MS	0.41
34	107.72	Coniferyl alcohol <sup>a)</sup>	GC, MS	t
35	114.89	Zingerone <sup>a)</sup>	GC, MS	t

t : Trace

a) : Purchased from Fluka or Kasei

b) : Purchased from IFF or Takasago company

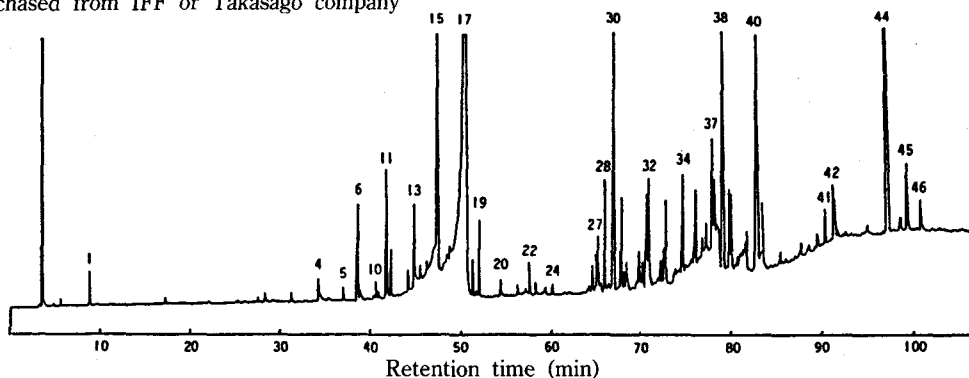


Fig. 4. Gas chromatogram of F-III of ginger oil.

F-II 분획을 GC-MS에 의해 분석한 결과는 Fig. 3 및 Table 2와 같다.

F-II 분획은 관능 평가 결과 3개의 분획중 가장 생강 냄새에 근접한 화합물의 분획으로 생강냄새(ginger-like), 자극적인 향신료 냄새(spicy, pungent), 향긋한 냄새(floral) 등을 띄고 있었으며, GC-MS 분석 결과 35개의 성분들을 동정하였다. 이 분획의 주요 성분들은 geranial

(22.65%), sequisabinene hydrate(3.40%), neral(2.87%), curcumenyl ester(2.64%), curcumenyl alcohol(2.20%) 등으로 aldehyde와 ester류들이 주를 이루었다. 또한 이 분획에서 약간의 alcohol류들이 검출되었는데 이는 SCC 과정에서 F-III 분획의 화합물들이 carryover된 것으로 추측된다.

한편 생강의 향기성분은 대부분이 terpene류에 기인

Table 4. Composition of volatile of ginger extract by liquid carbon dioxide extraction

Peak No.	Compound	Peak area %	Peak No.	Compound	Peak area %
1	$\alpha$ -Pinene	0.19	41	$\gamma$ -Bisabolene	5.88
2	Camphene	0.77	42	Cadinene compd	1.04
3	n-Hexanal	1.18	43	Geranial	10.90
4	$\beta$ -Pinene	0.02	44	$\beta$ -Bisabolene	0.51
5	Sabinene	t	45	Citronellol + $\beta$ -Sesquiphellandrene	11.97
6	Myrcene	0.14	46	<i>ar</i> -Curcumene +	3.94
7	$\alpha$ -Phellandrene	t	47	Geranyl acetate	
8	Limonene	0.23	48	Germacrene B	0.44
9	$\beta$ -Phellandrene	1.15	49	Calamenene compd	t
10	1,8-Cineole	0.65	50	Geraniol	0.16
11	$\gamma$ -Terpinene + $\rho$ -Cymene	t	51	Anethole	t
12	Terpinolene	t	52	$\beta$ -Bisabolol	0.44
13	Octanal	0.28	53	Caryophyllene oxide	0.03
14	Undecatriene	t	54	$\beta$ -Ionone compd	0.28
15	2-Heptanal	0.08	55	Sesquisabinene hydrate	0.55
16	$\delta$ -Elemene	t	56	Nerolidol + Methyl eugenol	0.15
17	$\delta$ -Cubebene	0.19	57	Curcumenyl alc.	0.46
18	Linalool oxide	t	58	Pentyl curcumene	0.18
19	$\alpha$ -Copaene	0.46	59	Elemol	0.31
20	Camphor	t	60	Pachouli alc.	0.07
21	Sesquiterpene (MW 204)	t	61	Sesquisabinene hydrate	0.66
22	<i>cis</i> - $\alpha$ -Bergamotene	0.18	62	Zingiberenol	1.15
23	Linalool	0.20	63	Selinen-4-ol	t
24	$\beta$ -Elemene	t	64	Eugenol	0.54
25	Bornyl acetate	0.30	65	$\beta$ -10-Cadinol	0.23
26	$\beta$ -Caryophyllene	t	66	Guaiol	0.07
27	2-Undecanone	0.17	67	Pentyl curcumene	0.34
28	Terpinene-4-ol	0.13	68	$\beta$ -Eudesmol	0.53
29	Selina-4,(10)-11-diene	t	69	Pentyl curcumene	0.47
30	Caryophyllene compd	0.23	70	Farnesyl aldehyde	t
31	Propenyl benzyl ether	t	71	Curcumenyl ester	1.11
32	Farnesene compd	0.08	72	Pentenyl curcumene	t
33	Farnesene compd	0.44	73	Isoeugenol	t
34	Citronellyl acetate	0.13	74	$\beta$ -Sesquiphellandrol	0.25
35	Cadinene compd	0.12	75	Oxonerolidol	0.37
36	Neral	0.59	76	Sesquiterpene ester	0.51
37	Cadina-4,9-diene	t	77	Coniferyl alc.	0.12
38	$\beta$ -Gurjunene	1.92		Zingerone	0.12
39	$\alpha$ -Terpineol + Borneol	1.12			
40	Zingiberene	35.83			

하는데<sup>20)</sup> F-II분획에서 적은 양이지만 각종 지방족 aldehyde와 ketone체 화합물들인 n-hexanal(peak 1), octanal(peak 2), heptanal(peak 3), 2-undecanone(peak 7), tridecanone(peak 17) 등이 검출되었는데 이는 생강의 매운맛 주성분인 gingerol이나 methyl gingerol 등은 열에 민감하여 retro-aldol reaction에 의해서 zingerone과 각종 aldehyde 및 ketone류로 분해되는 것으로<sup>10,21,22)</sup> 알려져 있어 이들 성분들은 원래 생강중에는 존재하지 않으나 GC분석 과정에서 생성되었을 것으로 추정된다.

### (3) F-III 분획

F-III분획을 GC-MS에 의해 분석한 결과는 Fig. 4 및 Table 3과 같다.

F-III분획의 관능평가 결과는 약간이 풋내(green), 지방취(fatty), 약한 꽃향기(floral)를 나타내었으며, GC-MS분석 결과 34 peak로부터 28개의 성분을 동정하였다.

F-III 분획의 주요성분은 borneol(6.17%), zingiberenol(5.69%), curcumenyl ester(4.14%), eugenol(2.76%),  $\beta$ -eudesmol(2.01%)과 oxo-nerolidol(2.01%)로 alcohol류들이 주요 성분이었으며 여타의 성분들 또한 고루 검출되었다. 한편 이 분획에서 sesquiterpene hydrocarbon류인 zingiberene과  $\beta$ -sesquiphellandrene이 검출되었는데 Terhune 등<sup>23)</sup>은 zingiberenol이 열에 민감하여 GC분석중 zingiberene 혹은  $\beta$ -sesquiphellandrene으로 변환된다고 보고한 바 있어 상당량의 zingiberenol이 zingiberene과  $\beta$ -sesquiphellandrene으로 변환되어 이들이 검출된 것으로 생각된다. 이상의 F-I, F-II, F-III분획으로 부터 총 102개의 성분을 확인하였고 이들 중 44개의 성분은 표준물질의 GC-MS spectrum과의 비교 확인하였으며, 문헌상의 data로부터 잠정적으로 확인된 성분은 58개 성분이었다.

### 휘발성 향기성분의 조성

액체 이산화탄소 추출물중의 essential oil 조성을 검토한 Gas chromatogram은 Fig. 1과 같으며, 이들 성분들의 조성을 종합한 결과는 Table 4와 같다.

액체 이산화탄소 추출법으로 추출된 essential oil의 조성은 hydrocarbons 1.71%, monoterpene hydrocarbons 4.88%, oxygenated monoterpenes 14.72%, sesquiterpene hydrocarbons 62.41%, oxygenated sesquiterpenes 6.30% 등으로 거의 대부분이 terpene류에 의해 생강의 향기가 발현됨을 보여주고 있는데 이중에서도 특히 sesquiterpene류가 62.41%로 가장 높은 분포를 보였다. 그러나 시료에 직접 용매가 침투하여 향미물질을 추출하는 액체 이산화탄소 추출시 휘발성 향기성분인 essen-

tial oil 이외에도 비휘발성 물질들이 동시에 추출되기 때문<sup>12)</sup>에 GC 분석시 이들 물질에 의한 시료의 회석효과에 의하여 전체적인 chromatogram에서 비교적 적은 peak로 감지되고 있으며, 특히 미량으로 존재하는 많은 향기성분들이 detect되지 못하는 경우가 발생한다. 본 실험에서도 essential oil를 SCC에 의하여 3개의 fraction으로 구분하였을 때는 총 102개의 성분이 생강내에 존재하고 있음을 확인하였지만 추출물을 곧바로 GC-MS로 분석하게 되면 총 77개 peak로부터 82개의 성분만이 확인이 가능하였다. 액체 이산화탄소로 추출한 생강의 향기성분의 조성은 zingiberene(35.83%), citronellol +  $\beta$ -sesquiphellandrene(11.97%), geranial(10.90%),  $\gamma$ -bisabolene(5.88%), *ar*-curcumene + geranyl acetate(3.94%) 등의 순으로 이들이 주요 성분이었다.

김 등<sup>8)</sup>은 수증기증류 장치를 이용한 한국산 생강의 essential oil의 조성이 봉동산과 서산산에서 각각 zingiberene 36.51%와 29.23%, citronellol +  $\beta$ -sesquiphellandrene 11.51%와 11.30%,  $\beta$ -phellandrene + 1,8-cineol 8.93%와 7.60%, camphene 6.04%와 6.27%, geranial 4.53%와 3.39%,  $\gamma$ -bisabolene 4.96%와 4.36%, borneol +  $\beta$ -gurjunene +  $\alpha$ -terpineol 2.95%와 2.08%, geraniol 2.12%와

2.77%,  $\alpha$ -pinene 2.03%와 1.94%, *ar*-curcumene 1.87%와 2.9% 등으로 두 재배산지에 따른 뚜렷한 조성 차이는 없었다고 보고한 바 있는데 본 연구에서는 생강 특유 냄새의 주요 발현 물질이 citral(neral과 geranial)의 조성이 11.49%로 SDE 장치에 의한 수증기증류법의 5.41%<sup>8)</sup>보다 높았던 반면  $\beta$ -phellandrene + 1,8-cineol, camphene, geraniol과  $\alpha$ -pinene 등의 조성이 약간 낮게 나타났다. 이는 추출 용매에 대한 이들 성분들의 용해도 차이에 의하지 않았나 생각된다. 그러나 추출물의 수율면에서는 상당한 차이를 보이는데 SDE추출시<sup>8)</sup> 2.12~2.14%를 보인 반면 본 실험에서는 6.96%로 월등히 높게 나타났는데 이는 휘발성 물질 이외의 상당량의 비휘발성 물질들도 같이 추출되었기 때문인 것으로 생각된다.

## 참 고 문 헌

1. Yamahara, J., Huang, Q., Li, Y., Xu, L. and Fujimura, H. : Chem. Pharm. Bull., 38 : 430(1990)
2. Connell, D.W. : Flavour Industry, 1 : 677(1970)
3. Lawrence, B.M. : Recent studies on the oil of *Zingiber officinale* Roscoe. Paper Presented at IXth International Essential Oil Congress, Singapore, March(1983)



4. Salzer, U.J. : Int. Flavours Food Addit., 6 : 206 (1975)
5. Bednarczyk, A. and Kramer, A. : Chem. Senses Flav., 1 : 377(1975)
6. Macleod, A.J. and Pieris, N.M. : Phytochemistry, 23 : 353(1984)
7. 신애자 : 한국식품공업협회 식품연구소 보고서, (1988)
8. 김정숙, 고무식, 김영희, 김명곤, 홍재식 : 한국식품과학회지, 23 : 141(1991)
9. Teranishi, R. : 香科, 147 : 21(1985)
10. Chen, C.C. and Ho, C.T. : J. Chromatogr., 387 : 499 (1987)
11. Connell, D.W. and Mclachlan, R. : J. Chromatogr., 67 : 29(1972)
12. Moyler, D.A. : Perfumer & Flavorist, 9 : 109(1984)
13. 이준식 : 식품과학, 20 : 11(1987)
14. Chen, C.C. and Ho, C.T. : J. Agric. Food Chem., 36 : 322(1988)
15. Smith, R.M. and Robinson, J.M. : Phytochemistry, 20 : 203(1981)
16. Connell, D.W. and Jordan, R.A. : J. Sci. Food Agric., 22 : 93(1971)
17. EPA/NIH : EPA/NIH mass spectral data base. U.S. Department of Commerce, Washington D.C.(1978)
18. Moore, R.E., Pettus, J.A. Jr. and Mistysyn, J. : J. Org. Chem., 39 : 2201(1974)
19. Bednarczyk, A., Galetto, W.G. and Kramer, A. : J. Agric. Food Chem., 23 : 499(1975)
20. Kovats, E. : Helv. Chim. Acta., 41 : 1915(1958)
21. Chen, C.C., Rosen, R.T. and Ho, C.T. : J. Chromatogr., 360 : 163(1986)
22. Chen, C.C., Kuo, M.C., Wu, C.M. and Ho, C.T. : J. Agric. Food Chem., 34 : 477(1981)
23. Terhune, S.J., Hogg, J.W., Bromstein, A.C. and Lawrence, B.M. : Can. J. Chem., 53 : 3285(1975)

#### **Volatile flavor components of Korean ginger(*Zingiber officinale* Roscoe) extracted with liquid carbon dioxide**

Myung-Kon Kim, Mun-Su Na, Jai-Sik Hong and Soon-Taek Jung\*(Department of Food Science and Technology, Chonbuk National University, Chonju 560-756, Korea, \*Department of Food Engineering, Mokpo National University, Chonnam 530-830, Korea)

**Abstract** : The essential oil of Korean ginger(*Zingiber officinale* Roscoe) was isolated by liquid carbon dioxide extraction method and fractionated into one hydrocarbon fraction and two oxygenated hydrocarbon fractions by using silica gel column chromatography. The compositions of the resulting oils were investigated by GC and GC-MS spectrometry. Out of 102 identified compounds, 44 were identified by comparing GC retention time and mass spectral data with authentic samples and 58 were tentatively identified according to mass spectral data only. The major compounds of hydrocarbon fraction were zingiberene,  $\beta$ -sesquiphellandrene,  $\gamma$ -bisabolene,  $\gamma$ -cardinene, *ar*-curcumene, and those of oxygenated hydrocarbon fractions were geranal, sesquisabinene hydrate, borneol and zingiberenol. The major compounds of ginger oil were zingiberene, citronellol +  $\beta$ -sesquiphellandrene, geranial,  $\gamma$ -bisabolene and *ar*-curcumene + geranyl acetate, and ginger oil contained higher amounts of sesquiterpene hydrocarbons. The yield of extract was 6.96%.