

생강 저장 중의 향기성분 변화

김명곤^{1*} · 이병은¹ · 윤세억¹ · 김영희² · 김용규² · 홍재식¹

¹전북대학교 식품공학과, ²한국인삼연초연구소

초록 : 우리나라 생강의 대표적인 산지인 전북 봉동 지역에서 움저장(평균온도 15°C, RH 95%) 한 생강의 저장 기간 및 저장 중 발생한 생강의 싹과 근경 중의 향기성분을 SDE장치를 이용하여 향기 성분을 분리하고 GC 및 GC-MS를 이용하여 분석 검토하였다. 생강 및 저장 생강에 함유되어 있는 essential oil의 조성은 zingiberene, citronellol + β -sesquiphellandrene, β -phellandrene, camphene, geranial, γ -bisabolene, *ar*-curcumene + geranyl acetate, α -pinene, β -gurjunene, limonene, neral 등이 주요 향기 성분 이었고, 생강 근경은 저장 기간이 경과 할수록 sesquiterpene hydrocarbons 및 oxygenated sesquiterpene과 같은 고분자 물질의 조성비는 감소하는 반면 monoterpene hydrocarbons 저분자 성분들의 조성비는 증가하는 경향을 보였다. Zingiberene, citronellol + β -sesquiphellandrene과 같은 sesquiterpene류는 저장 기간이 경과함에 따라 감소 추세를 보였던 반면 camphene, β -phellandrene, citral(neral과 geranial) 등과 같은 monoterpene류는 증가하는 경향을 보였다. 또한 저장후 약 6개월 후 발생한 생강 싹의 향기 성분 조성은 근경과 상당한 차이를 보였는데 생강 싹의 향기 성분들은 생강 근경에 비하여 terpene hydrocarbon류보다 oxygenated terpene류가 많았다. 성분 조성에서는 생강 향기의 발현에 가장 큰 역할을 하는 citral성분(neral과 geranial)은 근경에 비해 적었으나 bornyl acetate, β -gurjunene, *ar*-curcumene + geranyl acetate 등의 함량비가 높아 생강의 부위에 따른 향기 성분 조성 pattern 또한 상당한 차이를 보였다(1993년 12월 7일 접수, 1993년 12월 28일 수리).

열대 아시아가 원산인 생강은 근경 중에 특유의 향기 성분으로 각종 monoterpene류 및 sesquiterpene류와 같은 방향 성분¹⁾과 생강 특유의 자극성 맛 성분인 gingerol, shogaol, zingerone 등²⁻⁴⁾이 함유되어 있어 독특한 풍미를 지닌 기호성 식품 재료이다. 생강은 생강(fresh ginger, green ginger), 건생강(preserved ginger, dried ginger), oleoresin, essential oil 등의 형태로 식용, 화장품용 및 약용으로 이용되고 있는데 우리나라에서도 옛부터 김치, 젓갈, 각종 한식 요리, 한과류, 생강차 등의 중요 재료로 사용되어 왔고 독특한 기호성⁵⁾과 약리효과,⁶⁾ 식욕 증진 및 소화 촉진 효과⁶⁾가 있어 생강 제품은 한국인 뿐만 아니라 세계 각국에서도 널리 애용되고 있다. 생강 중에 함유되어 있는 향기 성분은 거의 대부분이 monoterpene, sesquiterpene, oxygenated monoterpene 및 oxygenated sesquiterpene 등과 같은 terpene류에 기인하는 것으로 알려져 있는데⁷⁻¹⁴⁾ 이들 essential oil의 조성은 생강 제품의 품질 평가에 중요한 지표가 되고

있다. Lawrence¹⁵⁾는 생강 중에서 115종의 휘발성 향기 성분들을 분리 확인한 바 있고, Salzer¹⁶⁾는 생강 특유 냄새의 주요 성분은 neral, geranial, citronellyl acetate라고 보고하였다. Bednarczyk 등¹⁷⁾은 생강의 특징적인 냄새 성분으로 α -terpineol, neral, geranial, β -sesquiphellandrene, *ar*-curcumene, nerolidol, *cis*- β -sesquiphellandrol 등을, Macleod 등¹⁸⁾은 neral, geranial, bornyl acetate, β -zingiberene, β -eudesmol, *trans*- β -sesquiphellandrol 등이라고 각각 주장하였다. 또한 Sakamura¹⁹⁾ 및 菅隆과 阪村²⁰⁾은 일본산 생강의 저장 및 재배 과정 중 essential oil의 성분 변화를 분석한 바 있는데 일본산 생강에는 neral, geraniol, geranial, geranyl acetate 등과 같은 oxygenated monoterpene류가 주요 성분 이었고 저장 중 neral과 geranial 성분 조성이 약 60%로 증가한 반면 geraniol과 geranyl acetate은 현저히 감소하였다고 보고한 바 있다. 따라서 본 연구에서는 각종 향기 성분의 추출 및 분석시 비교적 추출 과정에서 향기의 손실이 적고

Key words : Volatile constituents, Ginger oil, *Zingiber officinale*, Storage

*Corresponding author : M.-K. Kim

시료간에 수치적으로 비교하고자 할 때 특히 유용하게 이용되는 수증기 증류법(simultaneous steam distillation and extraction method, SDE)²¹⁾을 이용하여 우리나라에서 가장 많이 유통되고 있는 형태인 생생강을 저장 기간과 재료의 부위에 따라 생강 품질의 중요 지표 자료가 되는 essential oil의 조성 변화를 중점적으로 검토하여 봄으로서 저장 기간에 따른 이들 성분들의 소장 관계와 주요 생강 향기 발현 성분들의 동태를 파악하여 생강의 품질 평가 자료로 활용코자 우리나라 최대 산지인 전북 봉동에서 생산, 옮겨장한 생강을 재료로 이들의 변화 과정을 GC 및 GC-MS를 이용하여 분석 비교하여 보았다.

재료 및 방법

재료

생강(*Zingiber officinale* Roscoe)은 전북 봉동에서 1991년 11월 5일 수확된 황생강(yellow ginger)을 산지에서 직접 구입하였으며, 저장 생강은 산지에서 옮겨장(평균 온도 15°C, RH 95%)한 시료를 구입 즉시 분석 재료로 사용하였다.

향기 성분 농축물의 조제

생강 시료 300 g에 2l의 증류수를 가하여 Waring blender(3000 rpm)로 3분간 마쇄한 후 3l의 flask에 넣고 Schultz 등²²⁾의 방법에 따라 연속 수증기 증류(Likens & Nikerson type simultaneous steam distillation and extraction apparatus, SDE)장치를 사용하여 휘발성 성분을 2시간 추출하였다. 추출 용매로서는 재증류한 n-pentane : diethyl ether혼합액(1 : 1, v/v) 70 ml를 사용하였으며 이때 냉각수의 온도는 0°C로 유지하였다. 추출 완료 후 무수황산나트륨으로 탈수시키고 Vigreux column(30 cm)을 이용하여 45°C 이하에서 용매를 제거하였다.

향기 성분의 분석

얻어진 향기 농축물은 Gas chromatography에 의하여 분석하였다. 이때 사용한 기기는 FID가 부착된 Hewlett-Packard사제 model 5880 A 및 5880 A integrator를 사용하였다. Column은 Supelcowax 10 fused silica capillary column(30 m×0.32 mm ID)을 사용하였고, column 온도는 50°C에서 230°C까지 2°C/min속도로 승온하여 230°C에서 40분간 유지하였으며 injector 및 detector온도는 250°C, 질소 유량은 1.67 ml/min(split ratio=46 : 1)로 하였다. GC-MS는 Hitachi 163 GC에 연결된 Hitachi RMU-6MG MS를 사용하였고 interface 및 injector온도는 250°C, ionizing voltage는 70eV로 하였고 GC의 조

건은 위와 동일한 column에서 온도를 60°C에서 220°C까지 3°C/min으로 승온하면서 분석하였다. 기타의 조건은 GC조건과 동일하였다.

성분의 확인

각 성분은 표준품의 mass spectrum, 문헌상의 mass spectral data^{8,11,23-27)} 및 Kovats index²⁸⁾의 비교에 의하였다. 이때 Kovats retention index는 C₈-C₂₆ n-paraffin mixture(Supelco제, U.S.A.)를 사용하여 구하였고, 각 성분의 표준품은 International Flavors and Fragrances(U.S.A.), Takasago 및 Hasegawa향료 (Japan)로부터 입수한 표준품 또는 Fluka(Switzerland), Tokyo Kasei 시약(Japan)을 구입하여 사용하였다. 확인된 성분들 중 표준품이 없는 것은 문헌상의 mass spectrum의 비교에 의하여 확인 동정하였다.

결과 및 고찰

생강저장중의 향기성분 변화

세계적으로 가장 널리 애용되고 있는 향신료의 하나인 생강은 충남과 전북 지역에서 우리나라 총 생산량의 96%가 생산되고 있는데 이들 두 지역에서도 전북 봉동 지역이 우리나라 생강의 대표적인 산지로 알려져 있다. 따라서 전북 봉동 지역에서 생산된 생강을 재료로, 우리나라에서 가장 많이 유통되고 있는 형태인 생생강을 저장 기간에 따라 생강 품질의 중요 지표 자료가 되는 essential oil의 조성 변화를 중점적으로 검토하기 위하여 천연물로부터 휘발성 성분들을 분석할 때 소량의 용매를 필요로 하면서 추출 과정에서 향기의 손실이 비교적 적은 장점이 있는 SDE장치²¹⁾를 사용하여 수확 직후의 생강 근경, 1개월 저장 후의 생강 근경, 3개월 저장 후의 생강 근경, 4개월 저장 후의 생강 근경 및 5개월 저장 후 짝을 제거한 생강 근경등을 2시간 추출하고 GC-MS로 분석한 결과는 Table 1과 같고, Fig. 1은 3개월 저장한 생강 근경으로부터 추출한 향기 성분의 gas chromatogram이다.

SDE장치에 의해 추출한 향기 성분중 90개의 성분을 동정하였는데 이들 중 45개의 성분은 표준물질의 GC-MS spectrum과의 비교에 의하여 확인하였으며, 문헌상의 data로부터 잠정적으로 확인된 성분은 45개 성분이었다. 이들 중 5개 성분은 GC pattern상 한 peak에 2가지 성분이 중첩되어 있음을 GC 및 GC-MS로 확인된 것이었다. 생강은 산지에 따라 향기 성분의 조성이 상당한 차이를 보이는데 한국산 생강의 essential oil 조성은 sesquiterpene hydrocarbon, monoterpene hydrocarbon,

Table 1. Volatile compounds of ginger rhizomes during storage in underground pit (15°C, RH 95%)
(Peak area %)

Peak No	RT	Compound	Fresh ginger	Storage period (month)			
				1	3	4	5
1	8.44	α -Pinene	2.03	2.02	1.74	5.13	3.53
2	10.02	Camphene	6.27	6.07	5.71	16.44	11.10
3	11.42	n-Hexanal	—	0.02	0.08	0.04	0.07
4	11.75	β -Pinene	0.16	0.15	0.17	0.41	0.28
5	12.34	Sabinene	0.09	0.09	0.09	0.22	0.07
6	14.28	Myrcene	1.08	1.19	0.84	2.07	1.54
7	14.45	α -Phellandrene	0.01	0.03	0.32	0.74	0.73
8	15.79	2-Heptanone	0.23	0.03	0.06	0.09	0.07
9	16.25	Limonene	1.24	1.33	0.93	2.71	2.27
10	16.82	β -Phellandrene	7.60	8.65	5.37	11.85	11.26
11	17.03	1,8-Cineole	—	0.03	1.88	3.42	3.26
12	20.51	γ -Terpinene + <i>p</i> -cymene	0.02	0.07	0.04	0.10	0.09
13	21.12	Terpinolene	0.18	0.16	0.19	0.37	0.29
14	21.87	Octanal	0.06	0.03	0.06	0.09	0.07
15	22.47	Undecatriene	0.05	0.04	0.05	0.07	0.06
16	23.79	2-Heptanol	0.09	0.09	0.14	0.38	0.33
17	25.08	6-Methyl-8-hepten-2-one	0.12	0.04	0.19	0.15	0.20
18	28.28	2-Nonanone	0.04	0.02	0.02	—	—
19	31.13	Nonyl acetate	0.05	0.04	0.07	0.16	0.11
20	32.69	δ -Elemene	0.12	0.25	0.07	—	—
21	33.51	δ -Cubebene	0.20	0.19	0.20	0.16	0.18
22	34.15	α -Copaene	0.02	0.37	0.57	0.51	0.58
23	36.53	Camphor	0.09	0.11	0.05	0.09	0.09
24	36.80	Sesquiterpene	0.02	—	0.08	0.08	0.08
25	37.20	Nonanol	0.05	0.02	0.05	—	—
26	38.16	<i>cis</i> - α -Bergamotene	0.18	0.01	0.18	0.12	0.14
27	38.36	Linalool	0.22	0.39	0.27	0.39	0.43
28	38.71	β -Ylangene	0.04	0.03	0.06	0.08	0.06
29	40.05	β -Elemene	0.10	0.02	0.10	0.05	0.05
30	40.54	α -Pinene	2.03	2.02	1.74	5.13	3.53
31	41.01	β -Caryophyllene	0.06	0.04	0.05	—	—
32	41.52	2-Undecanone	0.19	0.17	0.16	0.18	0.21
33	42.04	Terpinene-4-ol	0.15	0.10	0.17	0.16	0.19
34	42.32	Selina-4,(10)-11-diene	0.05	0.07	0.08	0.11	0.11
35	43.50	γ -Elemene	0.06	0.05	0.03	—	—
36	43.99	Caryophyllene compd	0.26	0.04	0.28	0.19	0.21
37	44.59	Propenyl benzyl ether	0.11	0.21	0.15	0.11	0.10
38	44.78	Farnesene compd	0.30	0.12	0.28	0.15	0.17
39	45.02	Farnesene compd	0.41	0.08	0.54	0.26	0.30
40	45.79	Menthyl acetate	0.19	0.21	0.33	0.07	0.08
41	46.24	Citronellyl acetate	tr	0.14	0.23	—	0.03
42	46.57	Cadiene compd	0.27	0.33	0.34	0.08	0.14
43	47.12	Neral	0.88	1.50	1.74	1.46	1.76

Table 1. continued

Peak No	RT	Compound	Fresh ginger	Storage period (month)			
				1	3	4	5
44	47.54	Cadina-4,9-diene	0.19	0.19	0.25	0.09	0.13
45	47.98	β -Gurjunene	2.95	1.49	3.35	1.33	1.33
46	48.10	α -Terpineol+ Borneol	—	1.41	—	1.61	1.88
47	48.66	Zingiberene	36.51	31.15	31.95	19.74	21.14
48	48.92	γ -Bisabolene	0.12	7.58	6.29	3.24	4.08
49	50.13	Geranial	4.53	5.81	9.77	9.07	8.46
50	51.54	Citronellol+ β -Sesquiphellandrene	11.30	11.12	10.68	6.25	7.77
51	51.75	<i>ar</i> -Curcumene+ Geranyl acetate	1.87	3.59	3.29	2.84	2.69
52	52.65	δ -Cadinene	0.03	0.04	0.04	—	0.05
53	53.59	Geraniol	0.02	0.03	0.04	—	—
54	53.88	Cubanol ester	0.04	0.04	0.02	—	—
55	55.07	Germacrene B	0.57	0.65	0.49	0.28	0.37
56	55.85	Calamenene	0.01	0.03	0.07	0.09	0.09
57	56.76	Anethole	0.12	0.05	—	—	—
58	61.45	β -Bisabolol	0.05	0.07	0.11	0.06	0.06
59	64.13	Caryophyllene oxide	0.03	0.05	0.03	—	—
60	64.53	Sesquisabinene hydrate	0.29	0.24	0.23	0.13	0.17
61	65.54	Nerolidol+ Methyl eugenol	0.10	0.02	0.12	0.07	0.09
62	66.49	Curcumenyl alc.	0.43	0.35	0.42	0.22	0.31
63	67.24	Pentyl curcumene	0.20	0.12	0.07	—	0.05
64	68.97	Elemol	0.24	0.15	0.20	0.09	0.13
65	69.33	Pachouli alc.	0.09	0.06	0.05	—	—
66	69.94	Sesquisabinene hydrate	0.58	0.43	0.51	0.26	0.32
67	70.48	Zingiberenol	1.04	0.65	0.86	0.46	0.60
68	71.81	Selinene-4-ol	0.06	0.05	0.03	—	—
69	73.84	Eugenol	0.14	0.49	0.45	0.24	0.33
70	74.09	β -10-Cadinol	0.02	0.03	0.18	0.10	0.11
71	75.63	Propenyl dimethoxy benzene	0.02	0.05	0.07	—	—
72	76.17	Guaiol	0.08	0.17	0.09	0.27	0.06
73	76.31	Elemicin	—	0.05	0.04	—	—
74	76.57	Pentyl curcumene	0.47	0.32	0.14	0.24	0.70
75	76.82	β -Eudesmol	0.31	0.36	0.23	0.09	0.15
76	77.61	Pentyl curcumene	0.31	0.38	0.55	0.20	0.27
77	78.29	Farnesyl aldehyde	0.22	0.18	0.05	—	—
78	78.61	Curcumenyl ester	0.72	0.61	0.72	0.37	0.50
79	79.07	Pentyl curcumene	0.10	0.18	0.05	—	—
80	82.18	Isoeugenol	0.04	0.04	0.04	—	—
81	82.49	β -Sesquiphellandrol	0.22	0.23	0.19	0.08	0.15
82	88.90	Oxonerolidol	0.31	0.33	0.19	0.06	0.09
83	96.69	Sesquiterpene ester	0.45	0.45	0.19	0.08	0.57
84	107.72	Coniferyl alc.	tr	0.04	—	—	—
85	114.89	Zingerone	tr	0.13	0.04	—	0.03

tr; trace

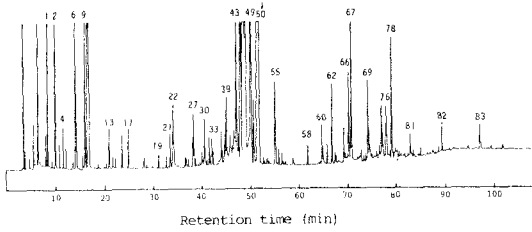


Fig. 1. Gas chromatogram of volatile compounds of ginger rhizomes stored in underground pit (15°C, RH 95%) for 3 months.

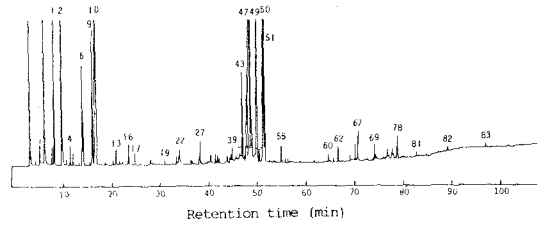


Fig. 2. Gas chromatogram of volatile compounds of shoots of ginger stored in underground pit (15°C, RH 95%) for 5 months.

oxygenated monoterpene, oxygenated sesquiterpene 순으로 나타나 성분 조성은 India산¹⁾ 생강과 유사한 경향이었지만 그밖의 외국산 생강^{1,9,12,18)}에 비해 sesquiterpene hydrocarbon의 비율이 상당히 높았다. 이는 sesquiterpene hydrocarbon 중에서도 zingiberene과 β -sesquiphellandrene의 함유율이 높기 때문이었다. 반면 국내산에 비해 Sri Lanka산¹⁸⁾은 camphene(14%), bisabolene(20~22%), *ar*-curcumene(6~15%) 등의 함유율이 높았다. 생강 냄새에 가장 중요한 역할을 하는 것으로 알려져 있는 citral(neral과 geranial) 성분¹⁶⁾은 수확 직후 총 향기 성분 중 5.41%로 India산¹⁾의 1.4% 보다는 높았지만 기타 지역에서 생산된 생강보다는 약간 낮은 경향이 었다. 생강의 저장 기간이 경과함에 따라 향기 성분의 조성도 상당한 변화가 일어났는데 수확 직후는 sesquiterpene hydrocarbons: oxygenated sesquiterpene: monoterpene hydrocarbons: oxygenated monoterpenes의 조성 비율이 62 : 7 : 10 : 18이었던 것이 수확후 1개월 경과시 57 : 5 : 21 : 11, 3개월 경과시 57 : 4 : 19 : 16, 4개월 경과시 35 : 2 : 41 : 17, 5개월 경과시 39 : 3 : 31 : 17로 저장 기간이 경과할수록 sesquiterpene hydrocarbons 및 oxygenated sesquiterpene과 같은 고분자 물질의 조성비는 감소하는 반면 monoterpene hydrocarbons 저분자 성분들의 조성비는 증가하는 경향을 보였으며 저장 4개월째에는 monoterpene hydrocarbon류의 비율이 약 41%로 가장 높게 분포하였다. 생생강 및 저장 생강에 함유되어 있는 essential oil의 조성은 zingiberene, citronellol + β -sesquiphellandrene, β -phellandrene, camphene, geranial, γ -bisabolene, *ar*-curcumene + geranyl acetate, β -pinene, β -gurjunene, limonene, neral 등이 주요 향기 성분 이었고 생강 근경의 향기 성분들 중 저장 기간이 경과함에 따라 α -pinene, camphene, myrcene, limonene, β -phellandrene, neral, β -gurjunene, zingiberene, γ -bisabolene, geranial, citronellol + β -sesquiphellandrene, *ar*-curcumene + geranyl ace-

tate 등이 상당한 변화를 보였는데 이들 중 비교적 심한 변화를 보였던 성분들로는 camphene, β -phellandrene, zingiberene, citronellol + β -sesquiphellandrene, *ar*-curcumene + geranyl acetate, citral 등으로 zingiberene, citronellol + β -sesquiphellandrene과 같은 sesquiterpene류는 저장 기간이 경과함에 따라 감소 추세를 보였던 반면 camphene, β -phellandrene, citral 등과 같은 monoterpene류는 증가하는 경향을 보였다. 특히 zingiberene, citronellol + β -sesquiphellandrene과 같은 sesquiterpene류는 저장 3개월 이후에 그 감소 폭이 컸던 반면 반대로 camphene, β -phellandrene, citral 등과 같은 monoterpene류의 증가 폭이 3개월 이후 상당히 증가하는 것으로 미루어 이들 monoterpene류의 조성비 증가는 새로운 성분의 생성에 기인하였다기 보다는 생강 향기 성분 중 가장 많은 분포를 보였던 zingiberene(36.51%)이 19.74%로 크게 낮아져 기타 성분들, 특히 monoterpene류의 분포 빈도가 상당히 높아지는 경향이 발생하지 않았나 추측된다. 따라서 우리나라 생강에 함유되어 있는 향기 성분 중 zingiberene의 저장 중 변화 과정은 앞으로도 계속 연구되어야 할 것으로 생각된다. 생강 냄새에 가장 중요한 역할을 하는 것으로 알려져 있는 citral 성분은 수확 직후 5.41%를 보였지만 저장기간이 1개월, 3개월, 4개월, 5개월이 경과함에 따라 7.31%, 11.51%, 10.53%, 10.22%를 보여 생강 저장 중 citral의 점유도가 증가하는 경향을 보였으며, 저장 3개월째 가장 높아 저장 생강은 타 지역의 생강들^{1,9,12)}보다 citral 성분면에서는 오히려 높아 조성면에서는 상당히 양호해 지는 경향을 보였다.

Sakamura¹⁹⁾ 및 菅隆과 阪村²⁰⁾은 일본산 생강의 저장 과정 중 essential oil의 monoterpene류의 분석 결과 한국산 생강의 향기 성분 조성과는 상당한 차이가 있었지만 일본산 생강에는 neral, geraniol, geranial, geranyl acetate 등과 같은 oxygenated monoterpene류가 주요 성분 이었고 저장 중 neral과 geranial 성분 조성이

Table 2. Volatile compounds of ginger shoots stored in underground pit (15°C, RH 95%) for 5 months

Peak No.	RT	Compounds	Identification	Peak area %
1	8.44	α -Pinene	GC, MS	1.96
2	10.02	Camphene	GC, MS	3.54
3	11.42	n-Hexanal	GC, MS	0.04
4	11.75	β -Pinene	GC, MS	0.85
5	12.34	Sabinene	GC, MS	0.10
6	14.28	Myrcene	GC, MS	0.83
7	14.45	α -Phellandrene	GC, MS	0.12
8	15.79	2-Heptanone	GC, MS	—
9	16.25	Limonene	GC, MS	0.85
10	16.82	β -Phellandrene	GC, MS	1.90
11	17.03	1,8-Cineole	GC, MS	1.81
12	20.51	γ -Terpinene + p-cymene	GC, MS	—
13	21.12	Terpinolene	GC, MS	0.16
14	21.87	Octanal	GC, MS	—
15	22.47	Undecatriene	MS	0.14
16	23.79	2-Heptanol	GC, MS	—
17	25.08	6-Methyl-8-hepten-2-one	MS	—
18	28.28	2-Nonanone	GC, MS	—
19	31.13	Nonyl acetate	GC, MS	—
20	32.69	δ -Elemene	MS	0.11
21	33.51	δ -Cubebene	MS	0.35
22	34.15	α -Copaene	MS	0.84
23	36.53	Camphor	GC, MS	—
24	36.80	Sesquiterpene	MS	—
25	37.20	Nonanol	GC, MS	0.14
26	38.16	cis- α -Bergamotene	MS	0.10
27	38.36	Linalool	GC, MS	0.55
28	38.71	β -Ylangene	MS	—
29	40.05	β -Elemene	MS	0.37
30	40.54	Bornyl acetate	GC, MS	9.22
31	41.01	β -Caryophyllene	GC, MS	—
32	41.52	2-Undecanone	GC, MS	—
33	42.04	Terpinene-4-ol	GC, MS	0.10
34	42.32	Selina-4,(10)-11-diene	GC, MS	—
35	43.50	γ -Elemene	GC, MS	—
36	43.99	Caryophyllene compd	MS	0.85
37	44.59	Propenyl benzyl ether	MS	0.08
38	44.78	Farnesene compd	MS	0.22
39	45.02	Farnesene compd	MS	0.45
40	45.79	Menthyl acetate	GC, MS	—
41	46.24	Citronellyl acetate	GC, MS	—
42	46.57	Cadiene compd	MS	0.20

Table 2. continued

Peak No.	RT	Compounds	Identification	Peak area %
43	47.12	Neral	GC, MS	0.56
44	47.54	Cadina-4,9-diene	MS	0.26
45	47.98	β -Gurjunene	MS	3.53
46	48.10	α -Terpineol + Borneol	GC, MS	—
47	48.66	Zingiberene	MS	16.37
48	48.92	γ -Bisabolene	MS	3.65
49	50.13	Geranial	GC, MS	6.32
50	51.54	Citronellol + β -Sesquiphellandrene	GC, MS	7.81
51	51.75	ar-Curcumene + Geranyl acetate	GC, MS	6.65
52	52.65	δ -Cadinene	MS	2.66
53	53.59	Geraniol	GC, MS	—
54	53.88	Cubenol ester	MS	—
55	55.07	Germacrene B	MS	0.64
56	55.85	Calamenene	MS	1.58
57	56.76	Anethole	GC, MS	—
58	61.45	β -Bisabolol	GC, MS	0.18
59	64.13	Caryophyllene oxide	MS	0.55
60	64.53	Sesquisabinene hydrate	MS	0.29
61	65.54	Nerolidol + Methyl eugenol	GC, MS	0.16
62	66.49	Curcumenyl alc.	MS	0.98
63	67.24	Pentyl curcumene	MS	0.40
64	68.97	Elemol	MS	0.30
65	69.33	Pachouli alc.	MS	—
66	69.94	Sesquisabinene hydrate	MS	0.53
67	70.48	Zingiberenol	MS	0.86
68	71.81	Selinene-4-ol	MS	—
69	73.84	Eugenol	GC, MS	0.45
70	74.09	β -10-Cadinol	MS	0.30
71	75.63	Propenyl dimethoxy benzene	MS	—
72	76.17	Guaiol	MS	—
73	76.31	Elemicin	MS	—
74	76.57	Pentyl curcumene	MS	—
75	76.82	β -Eudesmol	MS	0.65
76	77.61	Pentyl curcumene	MS	0.04
77	78.29	Farnesyl aldehyde	MS	—
78	78.61	Curcumenyl ester	MS	0.64
79	79.07	Pentyl curcumene	MS	—
80	82.18	Isoeugenol	MS	—
81	82.49	β -Sesquiphellandrol	MS	0.62
82	88.90	Oxonerolidol	MS	0.13
83	96.69	Sesquiterpene ester	MS	1.87
84	107.72	Coniferyl alc.	GC, MS	—
85	114.89	Zingerone	GC, MS	0.20

약 60%로 증가한 반면 geraniol과 geranyl acetate은 상당히 감소하였다고 보고한 바 있다. 그러나 essential oil의 수율이 0.049~0.137%(wb)로 국내산 생강의 수율 0.32%(wb)²⁹⁾보다 현저히 적어 실제적인 citral 함량은 오히려 적거나 비슷한 수준이었을 것으로 추측된다.

생강 싹(shoot)의 향기 성분 조성

생강 저장 중 4개월이 경과하면 생강 근경에서 연노랑색의 싹(shoot)이 발생하기 시작하는데 5개월째 생강 근경에서 발생한 싹을 채취하여 향기 성분을 SDE장치로 추출하고 essential oil의 조성을 GC 및 GC-MS로 분석한 결과는 Fig. 2와 같고 그 결과를 Table 2로 나타내었다. 생강 싹으로부터 분리한 향기 성분 조성 중 약 74%가 확인되었으며 나머지의 약 26%에 해당하는 향기 성분은 확인되지 못하였는데 이는 생강 근경과 생강 싹의 향기 성분 조성이 상당한 차이를 보이기 때문이며 생강 싹에 함유되어 있는 미동정 향기 성분에 관한 연구 또한 향후 계속되어야 할 것으로 사료된다. 동정 확인된 생강 싹의 향기 성분들의 sesquiterpene hydrocarbons: oxygenated sesquiterpene: monoterpene hydrocarbons: oxygenated monoterpenes 조성 비율은 44 : 8 : 19 : 13으로 생강 근경에 비하여 oxygenated terpene류가 terpene hydrocarbon류 보다 많았다. 또한 성분 조성을 살펴보면 생강 향기의 발전에 가장 큰 역할을 하는 citral 성분(neral과 geranial)은 6.88%(0.56%와 6.32%)로 생강 근경에 비해 적었으나 생강 근경에서는 비교적 적게 분포하고 있는 bornyl acetate, β -gurjunene, *ar*-curcumene + geranyl acetate 등의 함량비가 높아 생강의 부위에 따른 향기 성분 조성 pattern 또한 상당한 차이를 보였으며 관능적 평가에서도 생강 근경과 생강 싹은 상당한 향기의 차이를 나타내었다.

참 고 문 헌

1. Lawrence, B. M.: Perfumer & Flavorist, 13 : 69 (1988)
2. Chen, C. C., Kuo, M. C., Wu, C. M. and Ho. C. T.: J. Agric. Food Chem., 34 : 477(1981)
3. Kano, Y., Saito, K. I., Sakurai, T., Kanemaki, S., Tanabe, M. and Yasuda, M.: Shoyakugaku Zasshi, 40 : 333(1986)
4. Masada, Y., Inoue, T., Hashimoto, K., Fujioka M. and Uchino, C.: Yakugaku Zasshi, 94 : 735(1974)
5. 신애자: 한국식품공업협회 식품연구소 보고서(1988)

6. Yamahara, J., Huang, Q., Li, Y., Xu, L. and Fujimura, H.: Chem. Pharm. Bull., 38 : 430(1990)
7. Connell, D. W.: Flavour Industry, 1 : 677(1970)
8. Smith, R. M. and Robinson, J. M.: Phytochemistry, 20 : 203(1981)
9. Connell, D. W. and Jordan R. A.: J. Sci. Food Agric., 22 : 93(1971)
10. Kami, T., Nakayama, M. and Hayashi, S.: Phytochemistry, 11 : 3377(1972)
11. Chen, C. C. and Ho, C. T.: J. Agric. Food Chem., 36 : 322(1988)
12. Miyazawa, M. and Kameoka, H.: Agric. Biol. Chem., 52 : 2961(1988)
13. Sakamura, F. and Hayashi, S.: J. Agric. Chem. Soc. Japan, 52 : 207(1978)
14. Ekundayo, O., Laakso, I. and Hiltunen, R.: Flavour Frag. J., 85(1988).
15. Lawrence, B. M.: Paper Presented at IXth International Essential Oil Congress, Singapore, March (1983)
16. Salzer, U. J.: Int. Flavours Food Addit., 6 : 206 (1975)
17. Bednarczyk, A. and Kramer, A.: Chem. Senses Flav., 1 : 377(1975)
18. Macleod, A. J. and Pieris, N. M.: Phytochemistry, 23 : 353(1984)
19. Sakamura, F.: Phytochemistry, 26 : 2207(1987)
20. 菅隆幸, 阪村倭貴子: 香料, 156 : 65(1987)
21. Meyer-Warnod, B.: Perfumer & Flavorist, 9 : 93 (1984)
22. Schultz, T. H., Flath, R. A., Mon, T. R., Enggling, S. B. and Teranishi, R.: J. Agric. Food Chem., 25 : 446(1977)
23. EPA/NIH: EPA/NIH mass spectral data base. U. S. Department of Commerce, Washington D. C. (1978)
24. Moore, R. E., Pettus, J. A., Jr. and Mistysyn, J.: J. Org. Chem., 39 : 2201(1974)
25. Bednarczyk, A., Galetto, W. G. and Kramer, A.: J. Agric. Food Chem., 23 : 499(1975)
26. Shiobara, Y., Asakawa, Y., Kodama, M., Yasuda, K. and Takemoto, T.: Phytochemistry, 24 : 2629(1985)
27. Terhune, S. J., Hogg, J. W., Bromstein, A. C. and Lawrence, B. M.: Can. J. Chem., 53 : 3285(1975)
28. Kovats, E.: Helv. Chim. Acta, 41 : 1915(1958)
29. 김정숙, 고무석, 김영희, 김명근, 홍재식: 한국식품과학회지, 23 : 141(1991)

Changes in Volatile Constituents of *Zingiber officinale* Roscoe Rhizomes During Storage

Myung-Kon Kim^{1*}, Byung-Eun Lee¹, Se-Eok Yun¹, Jai-Sik Hong¹, Young-Hoi Kim² and Young-Kyu Kim² (¹Department of Food Science and Technology, Chonbuk National University, Chonju 560-756, Korea, ²Korea Ginseng & Tobacco Research Institute, Taejeon 305-345, Korea)

Abstract : This study was carried out to investigate the changes in volatile constituents concerning with the flavor of the green ginger (*Zingiber officinale* Roscoe) during storage in underground pit (15°C, RH 95%). And the constituents of essential oil of etiolated shoots formed on the mother rhizomes during the five months storage in the dark under same conditions were compared with those of mother rhizomes. The essential oils of Korean domestic ginger (Bong-dong cultivar) were isolated by simultaneous steam distillation and extraction method (SDE). Then the compositions of the essential oils were analysed by GC and GC-MS spectrometry. The major compounds of essential oil from the fresh rhizomes were zingiberene, citronellol+ β -sesquiphellandrene, β -phellandrene, camphene, geranial, γ -bisabolene, *ar*-curcumene+geranyl acetate, α -pinene, β -gurjunene, limonene and neral. The content of monoterpene hydrocarbons increased with a concomitant lowering in the amounts of sesquiterpene hydrocarbons and oxygenated sesquiterpenes during storage of rhizomes although contents of the oxygenated monoterpenes changed little or slightly during the storage. During the storage the content of such monoterpenes as camphene, β -phellandrene and citral (neral and geranial) increased whereas the content of such sesquiterpenes as zingiberene and citronellol+ β -sesquiphellandrene decreased. The composition of shoot oil differed from that of mother rhizome oil in having higher content of terpene hydrocarbons and also in the higher content of bornyl acetate, β -gurjunene and *ar*-curcumene+geranyl acetate and lower in citral (neral and geranial).