

생강과 생강나무의 香氣成分組成 比較

문형인* · 이재학**

Volatile Aromatic Components of Ginger(*Zingiber officinalis* Roscoe) Rhizomes and Japanese Spice Bush(*Lindera obtusiloba* BL)

Hyung In Moon* and Jae Hak Lee**

ABSTRACT : The composition and chemical structures of same individual components of essential oils from ginger flavor plants were estimated by gas chromatography and gas chromatography-mass spectrometric analysis with the aid of NBS and Wiley library and RI indice searches.

Through gas chromatography and gas chromatography/mass spectrometry analysis of 43, 41, 32 essential oil components from flowers, leaves and stems from *Lindera obtusiloba*., respectively were identified, among which sabinene, β -myrcene, ℓ -limonene, phelandrene, γ -selinene, α -terpinene, 2,4a,5,6,7,8,9,9a-octahydrobenzocycloheptane, δ -cadinene, γ -terpinene, (Z)-3-hexen-1-ol acetate, γ -elemene, l-boreneol, δ -guaiene, ledene, cis-3-hexanal, elemol, α -chamigrene, β -endesmol, 9-octadecanal, 1-(1,5-diMe-4-hexenyl)-4-Me. benzene were estimated to be major components.

Key words : Essential oils, Steam distillation extraction method, Ginger, Japanese spice bush.

야생식물은 비타민, 무기질 등의 일차대사산물이 풍부하며 이외에 생리적 효능을 지니는 알칼로이드, 배당체, 수지 및 정유 등의 이차대사산물도 지니고 있다. 이 중에서 정유(essential oil)는 식물체를 수증기 증류하여 얻은 휘발성 물질로서 독특한 향기성분을 지니기 때문에 상업적으로 천연 향료 및 식품방향제의 원료로서 매우 중요하며¹⁾, 최근에는 외국산 식물의 국내 도입재배에 의한 향료제조보다는 우리나라에서 자생하는 식물로부터 고유의 향료를 개발하려는 연구가 진행되고 있으며, 이러한 연구의 일환으로, 속과 유채를 비롯한 우리나라 자생식물자원에서 정유를 추출하여 향료로 제조하려는 연구가 활발히 진행되고 있다. 그러므로 정유함유식물자원에 대한 분포조사와

추출방법 개선, 식물정유생산성 연구, 각 식물의 특유의 향기 이용 등 포괄적인 연구가 이루어져야 한다고 본다¹³⁾.

생강나무는 한국, 중국, 일본의 산간지에 분포하는 녹나무과에 속하는 활엽소교목으로 높이는 3m 정도 자라며, 수피는 검은 회색으로 벗겨 냄새를 맡으면 강한 생강냄새가 발산된다. 잎은 호생하는데 난원형 또는 넓은 난형이고 길이는 5~15cm, 폭이 3~13 cm 정도에서 보통 3~5개가 갈라져 있으며 앞면은 녹색이고, 뒷면은 백에 털이 있다. 꽃은 자웅이주로서 잎보다 먼저 노랑꽃이 피며 9개의 수술과 1개의 암술이 있다. 열매는 장과로서 둥글고 직경이 7~8mm 정도 되며, 푸른 색에서 붉은색으로 변하여 9~10월에 검은색으로

* 서울대학교 천연물과학연구소(Natural Product Research Institute, Yeonkundong, Jongrogu, Seoul 110-460, Korea)

** 농촌진흥청 작물시험장(Crop Experiment Station, RDA, Suwon 440-100, Korea)

<'96. 8. 6 接受>

익는다. 민간에서는 생강나무의 작은 가지를 복통, 해열, 거담, 한열청간(寒熱淸肝)에 이용하고 생강나무줄기의 수피를 벗겨서 매달아 놓으므로서 발생하는 향기로서 저장물에 과리와 개미와 같은 곤충의 접근을 막는데 이용하였다고 한다¹³⁾. 익은종자는 등화용, 두발유에 사용하고, 새순은 작설다(雀舌茶)라 하여 차대용으로 쓰인다. 그러나, 생강나무의 성분과 대한 구체적인 연구와 성분의 이용에 관한 체계적인 연구는 극히 미미한 실정이다⁶⁾. 생강은 생강과이며, 열대 아시아가 원산지인 다년초로서 근경은 多肉인塊狀이고 마디가 있으며 가로로 뻗어 있다. 또한 특유¹³⁾의 향미 성분을 가지는 각종 monoterpene류 및 sesquiterpene류와 같은 방향성분⁴⁾과 생강 특유의 자극성 맛 성분인 gingerol, shogaol, zingerone등⁷⁾을 함유하고 있어 독특한 풍미를 지닌 기호성 식품재료로 애용되고 있다. 향기성분에 대한 연구로서 Lawrence등⁵⁾은 수증기증류법과 gas chromatography와 mass spectrometry에 의하여 생강뿌리중에서 115종의 휘발성 향기성분들을 분리 확인한 바 있고, Salzer¹⁰⁾는 생강 특유의 냄새의 중요성분으로 neral, geranial, citronellyl acetate라고 보고하였으며, Bebdnarczylc등¹¹⁾은 생강의 특징적인 냄새의 성분으로 α -terpineol, neral, geranial, β -sesquiphelladrene, arcurcumene, nerolidol, *cis*- β -sesquiphelladrol을, Macleod등⁸⁾은 neral, geranial, vornyl acetate, β -zingiberene, β -eudesmol, *trans*- β -sesquiphellandrol 등이라고 보고하였다.

본 연구에서는 각종 향기성분의 분석시 비교적 추출과정에서 향기성분의 손실이 적고 시료간에 성분을 수치적으로 비교하고자 할 때, 특히 유용하게 이용되는 수증기 증류법(SDE; steam distillation extraction method)⁹⁾에 의하여 추출된 우리나라 자생식물인 생강나무의 정유성분을 gas chromatography와 mass spectrometry로서 생강향기와 비교함으로써 향기 이용의 측면에 있어서 생강나무의 이용가치를 판단하고자 실시하였다.

材料 및 方法

1. 시험재료

본 시험에 사용한 생강나무(*Lindera obtusiloba*)는 1995년 9월 초순부터 10월 중순까지 강원도 오대산과 월악산일대에서 꽃, 잎, 줄기를 채집하여 사용하였으며, 생강뿌리(*Zingiber officinale* Roscoe)는 전라북도 정읍소재 농가에서 1995년 11월에 수확된 황생강(yellow ginger)을 분양받아 사용하였다.

2. 향기성분 농축물의 조제

시료를 잘게 세절한 후 시료 1kg에 증류수 3ℓ를 가하여 5ℓ의 등근 플라스크에 넣고 Schultz¹⁴⁾ 등의 방법에 따라 연속 수증기 증류장치(SDE: Steam distillation extraction method)⁹⁾를 이용하여 휘발성 향기성분을 4시간 동안 추출하였으며, 포집용매로서는 재증류한 diethyl ether (Duck San Chemical Co.)를 사용하였고 냉각수의 온도는 4~6℃를 계속 유지하였다. 포집 완료 후에는 향기성분이 포집된 diethyl ether를 무수 황산나트륨으로 탈수시키고, test tube evaporator(EYELA)를 이용하여 40℃이하에서 용매(diethyl ether)를 제거하여 정유성분만 남게 농축하였다.

3. 향기성분 분석

얻어진 향기성분 농축물은 gas-chromatography에 의하여 분석하였으며, 분석방법으로는 각 식물로부터 추출한 향기성분 농축물을 1~4 μ 씩 column[supelco wax 10(30m \times 0.52mm \times 1.0 μ m)fused silica capillary column]에 주입하고 50℃에서 5분간 유지한 후 110℃에서 3℃/min으로 oven온도를 승온한 다음, 10분간 유지하고 다시 5℃/min으로 220℃까지 승온한 다음 20분간 유지하여 gas-chromatography분석을 실시하였다. 이때 injector 및 detector(FID)온도는 280℃로 하였고, carrier gas는 He을 사용하였으며 이때 유속은 0.5ml/min으로 하였다.

Gas chromatography와 mass spectrometry의 분석은 질량분석기가 장착된 gas chromatography column[FFAP(50m \times 0.2mm \times 0.33mm

) fused silica capillary column]에 향기성분 농축물을 주입하고 oven온도를 40℃에서 4분간 유지 후 10℃ /min으로 240℃까지 상승시켰다. Injector온도는 200℃, detector온도는 240℃로 하였으며, carrier gas는 He으로 하고, 유속을 0.5 ml /min으로 하였다. EI의 조건은 ionization energy 70eV, source temp 250℃, trap current 300uA로 하였으며, CI조건은 reagent gas를 methane, electron energy 200eV, source temp. 200℃로 하였다.

4. 성분의 확인

각 정유의 표준품을 Carl Roth로부터 구입하여 표준품의 mass spectrum을 성분 확인에 이용하였고, 나머지는 문헌상의 mass spectral data^{2,3,12)}를 이용하거나 NBS library¹⁵⁾를 이용하여 비교하였다.

結果 및 考察

1. 생강나무의 정유수득율 및 부위별 비교

생강나무는 이용의 측면에서 재배 가능성을 파악하고자 할 때 생강나무에서 발생하는 생강향기를 이용하는 부분으로 접근하는 것이 보다 객관적인 방법이 될 수 있을 것이라는 판단하에 생강나무와 생강의 정유성분 수득율을 비교한 결과, 생강나무 꽃 1kg, 잎 1kg, 줄기 1kg으로부터 추출한 정유의 수득율은 각각 0.04%, 0.37%, 0.26%로서 꽃에 비하여 잎과 줄기에서 약 7~9배 정도 많은 정유를 추출할 수 있었고, 생강의 근경 1kg으로부터 SDE장치에 의하여 추출한 정유의 수득율은 약 0.26%정도의 수득율을 보였으므로 생강나무의 정유수득율이 생강보다 1~1.3배 정도 많은 양을 추출할 수 있는 것으로 판단되었다.

생강나무와 생강의 정유성분 화합물의 조성을 파악하기 위하여 gas chromatography 분석을 행한 결과 생강나무의 경우는 꽃, 잎, 줄기에서 각각 60, 80, 83개의 peak가 관찰되었고(그림 1), 생강의 경우는 90개 정도의 peak가 관찰되었다(그림 2). 그 중에서 생강나무에서 발생하는 생강향기의 성분군을 파악하고자 각 식물의 정유성분군에

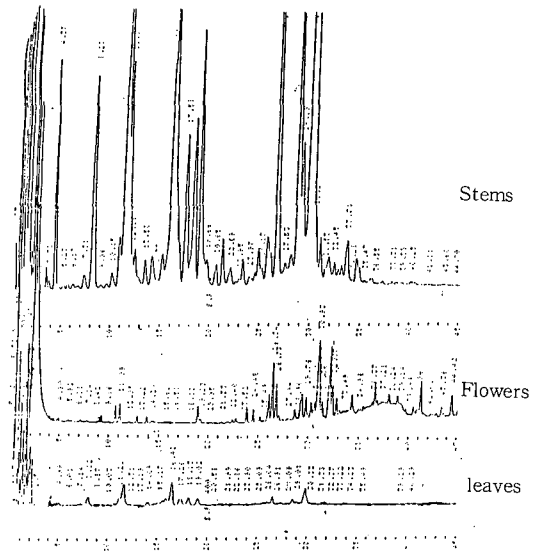


Fig. 1. Gas chromatography of volatile compounds from the flowers, leaves, stems of *Lindera obtusiloba*.

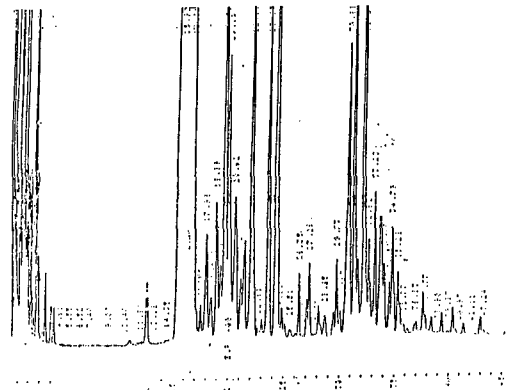


Fig. 2. Gas chromatography of volatile compounds from the *Zingiber officinalis* Roscoe Rhizomes.

서 상대적으로 0.1%이상 함유하는 주요 향기성분을 정리한 결과 표 1에서 보는 바와 같이 생강나무의 경우는 꽃에서 42개, 잎에서 40개, 줄기에서 31개의 성분이 주요성분으로 확인되었으며, 정유성분 분포는 꽃과 잎의 경우에는 거의 비슷

Table 1. Composition of volatile compounds of *Lindera obtusiloba*

Peak No.	Components	Peak area(%)		
		Flowers	Leaves	Stems
1	Sabinene	2.17	4.16	4.95
2	β -Myrcene	2.06	4.16	4.95
3	l-Phellandrene	1.53	—	—
4	l-Limonene	2.30	2.33	2.93
5	<i>cis</i> -3-Hexanal	3.84	2.93	2.84
6	γ -Terpinene	3.38	5.44	12.87
7	Phellandrene	0.15	1.96	5.25
8	α -Terpinolene	0.58	4.24	0.11
9	(<i>Z</i>)-3-Hexen-1-ol acetate	2.18	3.99	5.25
10	1,3,3-triMe. bicyclo[2,2,1]heptane-2-one	0.20	—	—
11	Camphor	1.34	0.13	1.20
12	<i>trans</i> -caryophyllene	0.19	0.23	—
13	γ -Elemene	1.85	3.13	2.04
14	1- α -Terpineol	1.32	1.42	0.21
15	Dodecanal	1.02	1.03	—
16	α -Copaene	1.02	0.11	—
17	1-p-methen-8-yl acetate	1.27	0.25	—
18	1-Boreneol	5.58	3.79	4.82
19	δ -Guaiene	3.72	1.34	1.84
20	Essigsa-terpinyl ester	1.40	0.43	0.41
21	Myrtanyl acetate	1.59	1.42	1.50
22	Iedene	2.82	5.27	4.94
23	9-Octadecanal	2.95	4.14	0.76
24	3-Me.-6(1-Me. ethyl)-2-cyclohexen-1-one	4.14	1.02	0.10
25	δ -Cadinene	2.07	2.27	1.57
26	1-(1,5-diMe.-4-hexenyl)-4-Me. Benzene	2.07	2.32	1.57
27	α -Chamigrene	1.39	1.42	1.74
28	γ -Selinene	2.90	2.43	2.22
29	<i>trans</i> -Geraniol	0.53	0.52	0.21
30	p-Cymen-8-ol	0.50	0.57	0.12
31	2,6-bis(1,1-diMe. ethyl)-4-methylphenol	0.50	0.17	0.26
32	Elemol	1.49	2.12	3.88
33	Hedycaryol	0.10	0.27	—
34	Globulol	0.16	0.12	—
35	Capnellane-8-one	0.72	0.72	—
36	Veridifloral	0.38	0.42	0.22
37	δ -Selinene	0.39	0.36	—
38	1,2,3,4,4a,5,6,8a-octahydronaphthalene	0.17	0.23	—
39	2,4a,5,6,7,8,9,9a-octahydrobenzocycloheptane	0.37	0.97	3.99
40	Eudesmol	0.37	0.93	0.59
41	Epiglobulol	1.82	1.28	0.12
42	β -Eudesmol	4.75	3.12	3.28

Table 2. Composition of volatile compounds of ginger rhizomes

Peak No.	Components	Peak area (%)
		Ginger: fresh rhizomes
1	α -Pinene	1.03
2	Camphene	5.26
3	β -Myrcene	1.08
4	1-Limonene	1.24
5	Phellandrene	6.60
6	α -Terpinolene	0.18
7	α -Cubebene	0.20
8	Linalool	0.22
9	2-Undecanone	0.19
10	Caryophyllene compound	0.26
11	Methyl acetate	0.19
12	Cadiene compound	0.27
13	Neral	0.88
14	Cadina-4,9-diene	0.19
15	β -Gurjunene	2.95
16	Zingiberene	36.51
17	Geranial	4.53
18	Citronellol β -sesquiphellandrene	10.30
19	ar-Curcumene geranyl acetate	1.67
20	Sesquisabinene hydrate	0.29
21	Curcumenyl alcohol	0.43
22	Pentyl Curcumene	0.19
23	Elemol	0.24
24	Sesquisabiene hydrate	0.58
25	Zingiberenol	1.04
26	Farnesyl aldehyde	0.22
27	Curcumeny ester	0.72
28	β -sesquiphellandrol	0.22
29	Oxonerolidol	0.31
30	Sesquiterpene ester	0.45

한 성분조성분포를 보였으나, 줄기의 경우에는 잎과 꽃에 존재하는 정유성분과는 다른 조성을 보였다. 생강의 경우에는 표 2에서 보는 바와 같이 30개의 성분이 주요 향기성분으로 확인되었다.

2. 생강나무의 향기성분 조성 비교

생강나무의 경우는 꽃, 잎, 줄기 모두에서 sabinene, β -myrcene, ℓ -limonene, *cis*-3-hexan-

al, γ -elemene, γ -terpinene, (Z)-3-hexen-1-ol acetate, 1-(1,5-diMe-4-hexenyl)-4-mebenzene, 1-borneol, δ -guaiene, ledene, δ -cadinene, elemol, α -chamigrene, γ -selinene, 9-octadecanal, β -eudesmol이 주요 향기성분으로 확인되었으며, 그 외에도 꽃의 경우에 1-phellandrene, 3-Me-6-(1-Me,ethyl)-2-cyclohexen-1-one, epiglobulol의 정유성분이, 잎의 경우는 phellandrene, α -terpinolene이, 줄기의 경우는 phellandrene, 2,4a,5,6,7,8,9,9a-octahydroben-zocycloheptane, α -terpinene이 주요 성분군으로 확인되었다. 생강나무의 꽃과 줄기에서 강한 생강냄새가 발산되고 잎에서는 거의 발산되지 않으므로 줄기와 꽃에서 다른 성분보다 많은 함유량을 가지고 있는 성분을 비교해 본 결과 줄기의 경우에는 특히 γ -terpinene, (Z)-3-hexen-1-ol acetate, phellandrene의 성분이 많이 분포하고, 꽃의 경우는 3-Me-6-(1-Me,ethyl)-2-cyclohexen-1-one, 1-borneol, γ -terpinene, β -eudesmol의 성분이 많이 분포함을 알 수 있었다. 이러한 결과로써 γ -terpinene, (Z)-3-hexen-1-ol acetate, β -eudesmol 1-borneol, 3-Me-6-(1Me,ethyl)-2-cyclohexen-1-one, phellandrene의 향기성분이 생강과 비슷한 향기를 발산하는 기초성분임을 유추할 수 있었다. 특히 phellandrene는 Bebdnarczyk등¹⁾이 생강향기를 발산하는 주요성분이라고 보고한 β -sesquiphelladrene계열이고 β -eudesmol은 Macleod등⁸⁾이 생강향기를 발산하는데 깊이 관여하는 성분이라는 보고와 일치하므로 생강나무에서 생강의 향기를 발생시키는 성분은 β -eudesmol과 phellandrene일 가능성이 높은 것으로 단정지을 수 있었다. 이러한 결과의 신빙성을 얻기 위하여 생강뿌리의 향기성분을 분석하여 비교한 결과 생강의 주요 정유 성분으로는 camphene, phellandrene, β -gurjunnene, zingiberene, citronellol β -sesquiphellandrene, ar-curcumene geramyl acetate, geranial, zingiberenol의 8종이며, 이중에서도 camphene, phellandrene, citronellol, zingiberene, β -sesqui-phellandrene의 5종이 생강의 주된 정유성분임을 확인할 수 있었다. 생강의 주요 향기성분 중에서 Macleod⁸⁾등은 zingi-

berene는 생강향기에 관여하기 보다는 생강의 매운 맛에 관여하는 성분이라는 보고를 하였고, 생강향기식물의 향기성분조성의 비교에서는 α -terpinolene, δ -cadinene, β -myrcene, ℓ -limonene, elemol, *trans*-caryophyllene와 phellandrene계 화합물의 성분이 공통적으로 확인되므로 생강나무에서 생강의 향기를 발산하는 성분은 β -eudesmol과 phellandrene를 포함한 다른 향기성분의 조합에 의하여 생강의 향기를 발산하는 것으로 잠정적으로 결론 지을 수 있었다. 그러나 생강나무에서 생강의 특유의 향기에 관여하는 성분의 존재 가능성을 배제할 수 없으므로 생강나무 향기성분의 조추출물에서의 성분분리와 향기관능실험이 구체적으로 병행되어야 생강나무를 생강과 비슷한 용도의 향신료의 원료 및 건강식품의 원료로 재배시킬 수 있는 가능성을 판단할 수 있겠다.

摘 要

생강나무의 향기성분 조성을 분석해 본 결과는 다음과 같다.

1. GC상에서 생강나무는 꽃, 잎, 줄기 각각 60, 80, 83개의 peak가 관찰되었으며, 주요 성분군은 생강나무의 경우는 꽃의 경우는 sabinene, β -myrcene, l-limonene, *cis*-3-hexanal, γ -terpinene, (Z)-3-hexen-1-ol acetate, γ -elemene, 1-borneol, δ -guaiene, ledene, δ -cadinene, elemol, 9-octadecanal, 1-(1,5-diMe-4-hexenyl)-4-mebenzene, α -chamigrene, γ -selinene, β -endesmol, 1-phellandrene, 3-Me-6-(1-Me, ethyl)-2-cyclohexen-1-one, epiglobulol의 성분이, 잎의 경우는 phellandrene, α -terpinolene, sabinene, β -myrcene, ℓ -limonene, *cis*-3-hexanal, γ -terpinene, (Z)-3-hexen-1-ol acetate, γ -elemene, 1-borneol, δ -guaiene, ledene, δ -cadinene, elemol, 9-octadecanal, γ -selinene, α -chamigrene, 1-(1,5-diMe-4-hexenyl)-4-mebenzene, β -endesmol의 성분이, 줄기의 경우는 sabinene, β -myrcene, ℓ -limonene, phell-

andrene, α -terpinene, ledene, 1-borneol, γ -terpinene, 2,4a,5,6,7,8,9,9a-octahydrobenzocycloheptane, elemol, γ -selinene, *cis*-3-hexanal, (Z)-3-hexen-1-ol acetate, γ -elemene, δ -guaiene, δ -cadinene, 9-octadecanal, 1-(1,5-diMe-4-hexenyl)-4-mebenzene, β -endesmol, α -chamigrene의 향기성분이 주요 성분군으로 확인되었다.

2. 생강나무에서 생강의 향기를 발산하는 성분으로는 β -myrcene, α -terpinolene, phellandrene, ℓ -limonene, β -eudesmol, δ -cadinene, elemol, *trans*-caryophyllene으로 동정되었으며 그 중에서도 phellandrene, β -eudesmol이 주된 역할을 하는 성분으로 확인하였다.

LITERATURE CITED

1. Bendnarczyk A and A Kramer. 1975. Chem. senses Flav., 1:377.
2. Chen C.C and C.T Ho. 1988. J. Agric Food Chem., 36:322.
3. EPA/NIH. 1978. EPA/NIH mass spectral data base, V.S. Department of commerce, Washington, D.C.
4. Lawrence B.M. 1988. Perfumer & Flavorist, 13:69.
5. _____. 1983. Paper presented at IXth Internatational Essential oil congress, Singapore, March,
6. 이정식, 윤평섭. 1996. 자생식물학, 서일, p422-423.
7. Masada Y, T Inove, K Hashimoto, M Fujioka and Uchino. 1974. Yakugaku Zasshi, 94:735.
8. Macleod A.J and N.M Pieris. 1984. Phytochemistry, 23:353.
9. Meyer-Warnod B. 1984. Perfumer & Flavorist. 9:93.
10. Salzer U.J. 1975. Int. Flavours Food Addit., 6:206.

11. Shultz T.H, R.A Flath, T.R Mon, S.B Enggling and R Terauishi. 1977. J. Agric. Food Chem., 25:446.
12. Smith R.M and J.M Robinson ; 1981. Phytochemistry, 20:203.
13. 신숙희. 1987. 향신천연물질자원. 제1회 유용 천연물질개발 심포지움. 한국산 천연물자원. 한국생약학회 편집 p8.
14. 우원식. 1986. 천연물화학연구법. 민음사. p127-128.
15. The Wiley /NBS Registry of Mass Spectral data.