

# 초피 정유의 저장 중 향기성분 변화

정미숙

덕성여자대학교 교양교직대학 식품영양학전공

## Compositional Changes in Essential Oil of *Zanthoxylum piperitum* A.P. DC. During Storage

Mi Sook Chung

Department of Foods and Nutrition, College of Liberal Arts, Duksung Women's University

### Abstract

Compositional changes in essential oil of *Zanthoxylum piperitum* A.P. DC. were investigated under six different storage conditions for 3 months. Essential oil from *Zanthoxylum piperitum* was collected by steam distillation method and analyzed by gas chromatography-mass selective detector (GC-MSD). Forty-one volatile compounds, consisting of 12 hydrocarbons, 11 alcohols, 8 aldehydes, 3 oxides, 3 esters, 3 ketones and 1 acid were identified from the fresh essential oil of *Zanthoxylum piperitum*. In essential oils, compositional changes occurred in particularly monoterpene hydrocarbons. Total levels of ketones, esters, oxides and alcohols increased during storage. Moreover, aerobic condition caused decrease in a few constituents during storage even at low temperature.

Key Words : *Zanthoxylum piperitum* A.P. DC., essential oil, compositional change

## I. 서론

초피(*Zanthoxylum piperitum* A.P. DC.)는 운향과(Rutaceae)에 속하는 다년생 식물로 우리나라의 중부 이남에서 자라며 독특한 향기를 지니고 있다. 초피의 열매는 우리나라, 중국 및 일본 등에서 약용식물로 이용하고 있으며 감귤류와 유사한 향기를 지니고 있어서 우리나라에서는 향신료로도 사용하고 있다(Lee 1985).

식물의 향기성분인 정유(essential oil)는 주로 테르펜 화합물로 이루어져 있는데, 이 화합물은 미생물의 세포막을 파괴하여 성장을 억제하므로 식품의 천연보존제로서 가치가 있다(Draughon 2004). 이러한 정유의 항균작용을 이용하여 minimally processed fruits 및 육류 등의 식품 저장수명을 연장하기 위하여 정유를 첨가하는 연구가 진행되어 천연 항균제로서의 가능성이 보고되고 있다(Lanciotti 등 2004; Holley & Patel 2005). 또한 정유의 다양한 항산화 작용 및 항암 작용이 보고되어 있는데, 일반적으로 정유는 공기 중에서 산화되거나 열, 빛, 수분 및 촉매 등에 의하여 중합 및 자리 옮김 반응을 거쳐 쉽게 변질되는 특성이 있다(Sylvestre 등 2005). 향료산업에서 가장 많이 사용되고 있는 감귤류 정유 가운데 레몬 및 유자 정유를 저장하는 동안 hydrocarbons, alcohols 및 esters 등의 변화가 보고되어 있다(Sawamura 등 2004; Njoroge 등 1996). 정유의 향기성분이 변화되면 항산화활성 및 항균활성이 현저하게 감소되는데

Tomaino 등(2005)은 nutmeg 정유를 180℃에서 3분간 열처리 하였을 때 radical-scavenging activity가 감소되었다고 보고 하였다.

우리나라의 대표적인 방향성 식물인 초피의 향기 성분은 Ko & Han(1996), Kim 등(2002), Cho 등(2003) 및 Chung(2005) 등에 의하여 보고되어 있다. 초피 정유의 aroma-active compounds에  $\beta$ -myrcene, octanal, limonene, linalool, citronellal, geraniol 및 geranyl acetate 등이 함유되어 있어 초피 정유의 향기는 citrus-like aroma이며, 젊은 여성들이 '보통' 정도의 선호도를 나타내었다(Chung 2005). 또한 초피 정유의 DPPH radical 소거능 및 *Helicobacter pylori*, *Porphyromonas gingivalis* 및 *Actinobacillus actinomycetemcomitans* 등에 대한 항균활성이 보고되어 있다(Cho 등 2003; Lee 2005).

이와 같은 향기 특성과 생리활성을 지닌 초피 정유를 식품의 향산화제 및 항균제 등으로 활용하기 위하여 초피 정유의 저장 안정성을 실험하였다.

## II. 재료 및 방법

### 1. 정유의 추출

건조한 초피를 blender(HMC-400T, Hanil Electronics, Seoul, Korea)에서 30초간 마쇄한 후, 100g을 취하여 Clavenger-type apparatus(Hanil Labtech Ltd, Incheon,

Korea)를 이용하여 2시간 동안 수증기 증류 하였다. 추출한 정유에 무수황산나트륨을 넣고 수분을 제거 한 후, 여과하여 얻은

초피 정유를 실험에 이용하였다.

<Table 1> Relative compositional changes in *Zanthoxylum piperitum* essential oils under storage condition ZP-1<sup>1)</sup>

Compounds	RI <sup>2)</sup>	Identification <sup>3)</sup>	Relative peak area(% <sup>4)</sup> )						
			0	5℃		20℃		40℃	
				1 mon	3 mon	1 mon	3 mon	1 mon	3 mon
hexanal	799	MS/RI	0.08	0.08	0.07	0.06	0.05	0.05	0.04
heptanal	900	MS	0.07	0.07	0.06	0.06	0.05	0.05	0.04
α-thujene	925	MS/RI	0.06	0.05	0.05	0.05	0.04	0.04	0.03
α-pinene	934	MS/RI	0.18	0.18	0.11	0.10	0.09	0.14	0.08
sabinene	973	MS/RI	0.62	0.60	0.55	0.49	0.37	0.49	0.30
β-myrcene	989	MS/RI	6.50	6.50	6.17	4.83	4.11	4.63	4.51
octanal	1004	MS/RI	0.13	0.13	0.13	0.11	0.11	0.11	0.11
ρ-cymene	1029	MS/RI	-	-	0.04	0.07	0.08	0.12	0.19
limonene	1031	MS/RI	33.01	33.02	32.00	31.13	29.97	30.55	28.39
β-ocimene	1048	MS/RI	0.07	0.05	0.07	0.05	0.04	0.04	0.03
2,6-dimethyl-5-heptenal	1054	MS	0.16	0.14	0.10	0.11	0.09	0.09	0.08
γ-terpinene	1061	MS/RI	0.23	0.19	0.15	0.16	0.10	0.12	0.09
cis-linalool oxide	1070	MS	0.28	0.28	0.26	0.26	0.30	0.30	0.37
α-terpinolene	1091	MS/RI	1.15	1.10	0.85	0.90	0.84	0.81	0.73
linalool	1101	MS/RI	1.64	1.57	1.51	1.41	1.39	1.50	1.10
ρ-menthenol	1123	MS/RI	0.83	0.83	0.87	0.87	0.89	0.94	1.10
cis-limonene oxide	1124	MS	0.02	0.02	0.03	0.04	0.17	0.04	0.19
isopulegol	1142	MS	4.03	4.03	4.08	4.17	4.16	4.20	4.80
citronellal	1153	MS/RI <sup>5)</sup>	6.54	6.50	5.35	6.29	5.44	5.82	5.00
terpinen-4-ol	1182	MS	0.37	0.37	0.32	0.39	0.43	0.48	0.45
cryptone	1189	MS/RI	5.29	5.29	4.00	4.87	5.31	5.72	5.79
α-terpineol	1198	MS/RI	0.57	0.57	0.54	0.56	0.59	0.62	0.67
cis-piperitol	1215	MS/RI	0.37	0.37	0.38	0.39	0.40	0.42	0.39
trans-carveol	1222	MS	0.58	0.58	0.66	0.65	0.71	0.67	0.74
cuminal	1227	MS	1.75	1.75	1.39	0.66	0.60	1.61	1.31
citronellol	1228	MS/RI <sup>5)</sup>	0.74	0.70	0.77	0.74	0.76	0.71	0.77
carvone	1254	MS/RI	0.81	0.81	0.87	0.90	1.09	0.92	1.23
piperitone	1256	MS	0.04	0.04	0.53	0.62	0.80	0.64	0.97
geraniol	1258	MS/RI	3.34	3.30	3.97	3.21	3.31	3.39	3.46
phellandral	1267	MS	4.04	4.00	4.03	4.10	4.01	3.90	3.53
safranal	1273	MS	1.19	1.11	0.86	1.15	0.93	0.91	0.77
ρ-cumic alcohol	1292	MS	1.92	1.92	1.94	1.94	2.01	2.02	2.36
nonanoic acid	1298	MS/RI	0.58	0.63	0.84	0.66	1.20	1.10	1.25
citronellyl acetate	1354	MS/RI <sup>5)</sup>	3.59	3.70	3.84	3.50	3.60	3.85	4.11
geranyl acetate	1383	MS/RI <sup>5)</sup>	11.88	11.88	14.84	12.72	12.63	12.58	13.51
β-caryophyllene	1430	MS/RI	0.26	0.22	0.19	0.10	0.09	0.10	0.08
cumyl acetate	1437	MS	0.06	0.10	0.19	0.08	0.11	0.10	0.18
δ-cadinene	1528	MS/RI	0.20	0.18	0.07	0.18	0.12	0.08	0.06
spathulenol	1601	MS/RI	0.04	0.04	0.03	0.06	0.07	0.06	0.07
caryophyllene oxide	1592	MS/RI	0.47	0.48	0.46	0.53	0.57	0.53	0.59
8-heptadecene	1674	MS	0.30	0.30	0.13	0.17	0.10	0.17	0.14
heptadecane	1700	MS/RI	1.14	1.14	1.11	0.09	0.08	0.08	0.04

<sup>1)</sup> Samples were stored in incubator set at 5℃, 20℃ and 40℃ with cap opened for 3 min once a month during storage.

<sup>2)</sup> Retention indices were determined using n-paraffins C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub> as external references.

<sup>3)</sup> Tentative identification was performed as follows: Mass spectrum (MS) was consistent with that of the Wiley mass spectrum database [2001, Hewlett Packard Co., Palo Alto, USA]; Retention index (RI) was consistent with that found in literature (Kondjoyan & Berdague 1996).

<sup>4)</sup> Average of the relative percentage of the peak area in the MS total ion chromatogram (n=3).

<sup>5)</sup> Identification based on reference (Wijaya et al. 2002).

2. 정유 저장조건

초피 정유의 저장에 따른 향기성분의 변화를 분석하기 위한

방법은 Sawamura 등(2004)의 실험 방법을 변형하여 이용하였다. 정유의 저장동안 미세한 화학물질의 이동을 최소화하기 위하

<Table 2> Relative compositional changes in *Zanthoxylum piperitum* essential oils under storage condition ZP-2<sup>1)</sup>

Compounds	RI <sup>2)</sup>	Identi- fication <sup>3)</sup>	Relative peak area(% <sup>4)</sup> )						
			0	5°C		20°C		40°C	
				1 mon	3 mon	1 mon	3 mon	1 mon	3 mon
hexanal	799	MS/RI	0.08	0.07	0.06	0.04	0.02	0.03	0.02
heptanal	900	MS	0.07	0.06	0.06	0.05	0.02	0.04	0.04
α-thujene	925	MS/RI	0.06	0.05	0.05	0.06	0.04	0.04	0.02
α-pinene	934	MS/RI	0.18	0.16	0.09	0.09	0.06	0.10	0.06
sabinene	973	MS/RI	0.62	0.57	0.49	0.32	0.27	0.30	0.29
β-myrcene	989	MS/RI	6.50	5.32	5.05	3.90	3.27	3.51	3.00
octanal	1004	MS/RI	0.13	0.14	0.12	0.09	0.04	0.08	0.07
ρ-cymene	1029	MS/RI	-	0.04	0.07	0.18	0.22	0.20	0.34
limonene	1031	MS/RI	33.01	32.78	32.01	28.09	27.01	27.96	25.79
β-ocimene	1048	MS/RI	0.07	0.04	0.04	0.04	0.03	0.02	0.02
2,6-dimethyl-5-heptenal	1054	MS	0.16	0.14	0.11	0.10	0.08	0.06	0.06
γ-terpinene	1061	MS/RI	0.23	0.15	0.10	0.10	0.09	0.08	0.05
cis-linalool oxide	1070	MS	0.28	0.30	0.30	0.27	0.32	0.38	0.51
α-terpinolene	1091	MS/RI	1.15	0.89	0.86	0.71	0.71	0.62	0.52
linalool	1101	MS/RI	1.64	1.38	1.00	1.13	1.35	1.04	1.00
ρ-menthenol	1123	MS/RI	0.83	0.91	1.07	0.95	0.98	1.08	1.19
cis-limonene oxide	1124	MS	0.02	0.03	0.04	0.11	0.23	0.23	0.29
isopulegol	1142	MS	4.03	4.18	4.88	4.33	4.97	4.85	5.01
citronellal	1153	MS/RI <sup>5)</sup>	6.54	6.11	5.50	5.56	5.71	4.91	2.94
terpinen-4-ol	1182	MS	0.37	0.42	0.44	0.49	0.76	0.46	0.81
cryptone	1189	MS/RI	5.29	5.37	4.18	6.83	7.91	7.02	7.39
α-terpineol	1198	MS/RI	0.57	0.61	0.66	0.65	0.71	0.77	0.89
cis-piperitol	1215	MS/RI	0.37	0.38	0.39	0.48	0.51	0.54	0.61
trans-carveol	1222	MS	0.58	0.67	0.70	0.87	0.99	0.76	1.57
cuminal	1227	MS	1.75	1.66	1.25	2.21	0.71	1.65	1.65
citronellol	1228	MS/RI <sup>5)</sup>	0.74	0.79	0.90	0.81	0.93	0.83	0.90
carvone	1254	MS/RI	0.81	0.93	0.98	0.97	1.27	0.94	1.40
piperitone	1256	MS	0.04	0.18	0.55	0.66	0.98	0.59	1.25
geraniol	1258	MS/RI	3.34	3.45	3.64	3.78	3.97	4.10	4.44
phellandral	1267	MS	4.04	3.91	3.68	3.47	3.29	3.21	2.81
safranal	1273	MS	1.19	0.97	0.82	0.94	0.79	0.53	0.47
ρ-cumic alcohol	1292	MS	1.92	1.98	2.04	2.07	2.09	2.32	2.81
nonanoic acid	1298	MS/RI	0.58	0.97	1.03	0.92	1.71	1.11	1.70
citronellyl acetate	1354	MS/RI <sup>5)</sup>	3.59	3.91	4.27	3.69	4.01	4.39	4.98
geranyl acetate	1383	MS/RI <sup>5)</sup>	11.88	12.03	14.92	12.74	13.58	14.61	14.07
β-caryophyllene	1430	MS/RI	0.26	0.17	0.10	0.11	0.07	0.08	0.04
cumyl acetate	1437	MS	0.06	0.14	0.19	0.10	0.14	0.10	0.31
δ-cadinene	1528	MS/RI	0.20	0.10	0.07	0.09	0.14	0.04	0.03
spathulenol	1601	MS/RI	0.04	0.06	0.08	0.07	0.11	0.07	0.11
caryophyllene oxide	1592	MS/RI	0.47	0.51	0.59	0.56	0.62	0.69	0.91
8-heptadecene	1674	MS	0.30	0.27	0.18	0.17	0.08	0.14	0.08
heptadecane	1700	MS/RI	1.14	1.10	0.99	0.08	0.07	0.08	0.05

1) Samples were stored in incubator set at 5°C, 20°C and 40°C with cap opened for 3 min everyday during storage.

2) Retention indices were determined using n-paraffins C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub> as external references.

3) Tentative identification was performed as follows: Mass spectrum (MS) was consistent with that of the Wiley mass spectrum database [2001, Hewlett Packard Co., Palo Alto, USA]; Retention index (RI) was consistent with that found in literature (Kondjoyan & Berdague 1996).

4) Average of the relative percentage of the peak area in the MS total ion chromatogram (n=3).

5) Identification based on reference (Wijaya et al. 2002).

여 테프론 inner seal이 내장된 갈색병에 정유 2 mL를 담고 뚜껑으로 밀봉한 후, 온도 및 공기에 의한 정유성분의 변화를 분석하기 위하여 다음과 같은 조건에서 저장 실험을 수행하였다. 저장 온도 5℃, 20℃ 및 40℃(Incubator, EYELA SLI-450ND, Japan)에서 각각 2 set의 정유 시료를 저장하면서, 한 개의 시료는 1달에 1회 3분간 정유 vial의 뚜껑을 열었다가 닫고(ZP-1), 나머지 시료는 매일 1회 3분간 정유 vial의 뚜껑을 열었다가 닫았으며(ZP-2) 신선한 정유, 저장 1 및 3개월에 각 정유의 향기성분을 분석하였다. 이 실험은 3회 반복하였다.

### 3. Gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) 분석

정유는 GC-MS(Agilent 6890 gas chromatograph/5973 mass selective detector, Agilent Co., Palo Alto, CA, USA)로 분석하였다. Microsyringe를 이용하여 정유 1 µL를 HP-5MS column (30 m length × 0.25 mm i.d. × 0.25 µm film thickness, Agilent Co., Palo Alto, CA, USA)에 주입하였으며, 운반 기체는 He를 사용하였고 유속은 1.0 mL/min로 조절하였다. 오븐 온도는 40℃에서 5분 유지한 후 5℃/min으로 승온하여 220℃에서 5분간 유지하였다. Injector와 detector 온도는 각각 200℃ 및 250℃로 하였다. Mass selective detector의 이온화 에너지는 70 eV, scanning mass range는 m/z 33-330으로 하였다.

### 4. 향기성분의 확인

GC-MS에 의해 분리된 각각의 peak 성분의 mass spectra와 Wiley mass spectral data base(Agilent Co., Palo Alto, CA, USA)의 mass spectra를 비교하여 향기 성분을 확인하였다. 또한 C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>의 알칸(Aldrich, Milwaukee, USA)을 사용하여 retention indices(RI)를 구하고(van den Dool & Kratz 1963), 문헌의 자료 등을 통하여 이를 동정하였다(Kondjayan & Berdague 1996).

## III. 결과 및 고찰

신선한 초피 정유의 향기성분은 총 41가지가 확인되었으며, 이 가운데 hydrocarbon 12종(terpene hydrocarbons 10종), alcohols 11종, aldehydes 8종, oxides 3종, esters 3종, ketones 3종 및 acid 1종이 포함되어 있었다. 확인된 성분의 상대적인 peak 면적은 총 95.13%를 차지하였다. 초피 정유를 저장하면서 한 달에 1회 3분간 정유 vial의 뚜껑을 열었다가 닫아서 공기와 반응시킨 시료(ZP-1)에서 확인된 성분의 상대적인 peak 면적은 <Table 1>과 같다. 저장 온도 5℃에서 1달간 저장하였을 때 확인된 성분의 상대적인 peak 면적은 94.82%, 3달간 저장하였을 때는 94.41%를 차지하였다. 저장온도 20℃에서 1달간 저장하였을 때 89.43%, 3달 저장 시 87.81% 그리고 40℃에서 1달 및 3달 저장하였을 때 각각 90.70% 및 89.65%의 상대적

인 peak 면적을 나타내었다. <Table 2>에는 초피 정유를 저장하면서 하루에 1회 3분 동안 정유 vial의 뚜껑을 열었다가 닫아서 공기와 반응시킨 시료(ZP-2)에서 확인된 성분의 상대적인 peak 면적을 제시하였다. 저장온도 5℃에서 1달간 저장하였을 때 확인된 성분의 상대적인 peak 면적은 93.90%, 3달간 저장하였을 때는 94.55%를 나타내었다. 저장온도 20℃에서 1달간 저장하였을 때 88.88%, 3달 저장 시 90.86% 그리고 40℃에서 1달 및 3달 저장하였을 때 각각 90.56% 및 90.50%의 상대적인 peak 면적을 차지하였다.

초피 정유에 함유된 대부분의 hydrocarbons 특히, monoterpene hydrocarbons 함량은 저장온도에 관계없이 저장기간이 길어질수록 감소하는 경향을 보였다. Limonene은 초피 정유에 가장 많이 함유된 성분으로 확인되었으며, 우리나라 방향성 식물인 소엽의 주요성분으로도 보고된바 있다(Lee & Chung 2003). 신선한 초피 정유에서 limonene은 33.01%의 상대적인 peak 면적을 차지하였으나, ZP-1에서는 저장 3개월 5℃, 20℃ 및 40℃에서 각각 32.00%, 29.97% 및 28.39%로 감소되었다. ZP-2에서는 저장 3개월 5℃, 20℃ 및 40℃에서 각각 32.01%, 27.01% 및 25.79%로 감소되어 ZP-1보다 ZP-2 저장 조건에서 limonene의 감소가 더 크게 나타났다. Sawamura 등(2004)은 lemon 정유를 25℃에서 6개월 저장하였을 때 limonene의 함량이 50% 이상 감소되었다고 하였으며, 일반적으로 monoterpene hydrocarbons의 감소는 산화 및 중합반응에 의한 것으로 알려져 있다. 오렌지 주스를 가공하는 과정에서 limonene이 carvone으로 산화되어 terpene note를 내므로 carvone은 오렌지 주스의 off-flavor로 알려져 있다(Belitz & Grosch 1999). 본 실험에도 limonene은 감소하는 반면 carvone의 상대적인 peak 면적은 신선한 초피 정유에서 0.81%를 차지하였으나 ZP-1과 ZP-2의 저장온도 5℃, 3개월 저장 정유에서 각각 0.87% 및 0.98%이었으며 저장온도 40℃, 3개월 저장 정유에서 각각 1.23% 및 1.40%로 증가되어, 온도 및 공기가 limonene에서 carvone으로의 산화반응을 촉진함을 알 수 있다.

α-Pinene은 정유 저장 동안 현저한 감소를 나타내어, ZP-1에서 20℃, 3개월 저장하였을 때 50% 감소되었고 40℃에서 3개월 저장 하였을 때 약 56%의 감소를 나타내었으며 ZP-2에서 5℃온도, 저장 3개월에는 50% 감소되었다. 이러한 감소는 Sawamura 등(2004)이 보고한 lemon 정유 실험 결과와 일치한다. α-Pinene은 빛에 의해 trans-pinocarveol로 산화되는데(Sawamura 등 2004), 본 실험에서는 trans-pinocarveol이 확인되지 않았다. 초피 정유의 저장 동안 monoterpene hydrocarbons의 감소는 yuzu 정유 및 Thompson navel orange 정유에서도 확인되었다(Njoroge 등 1996; Usai 등 1992).

Monoterpene hydrocarbons에서 예외적으로 신선한 초피 정유에 함유되지 않았던 p-cymene은 정유를 저장하면서 생성된 artifact로 확인되었고, 시간이 지나면서 그 함량이 점차 증

가하는 경향을 보였다.  $\rho$ -Cymene은  $\alpha$ -terpinene 및  $\gamma$ -terpinene의 dehydrogenation과 rearrangement에 의하여 생성될 수 있으며, limonene의 double bond rearrangement와 hydrogenation에 의해서도 생성될 수 있다고 알려져 있다 (Njoroge 등 1996). 이와 일치하는 결과로 본 실험에서도  $\gamma$ -terpinene 및 limonene의 함량이 저장기간이 증가함에 따라 점차 감소하였다.  $\rho$ -Cymene은 citrus oil의 주요한 off-flavor로 알려져 있으며, yuzu 및 lemon 정유에서도 저장기간이 길어짐에 따라 그 함량이 증가하는 경향을 보였다(Sawamura 등 2004; Njoroge 등 1996). 초피 정유 저장조건 ZP-1의 5°C 저장 1개월 시료에서는  $\rho$ -cymene이 확인되지 않았으므로 초피 정유를 식품에 이용할 때, 저온에서 단기간 저장하여  $\rho$ -cymene의 생성을 막는 것이 바람직하다고 판단된다.

Monoterpene alcohols의 대부분은 초피 정유의 저장 동안 증가 추세를 보였다. 특히 terpinen-4-ol과 trans-carveol이 현저하게 증가하였으며, 이러한 증가는 일부 monoterpene hydrocarbons의 분해와 관련이 있다. Dieckmann & Palamand(1974)에 따르면 myrcene이 자동산화 되어 linalool, geraniol 및 nerol을 형성할 수 있다고 하였는데, 본 실험에서는 저장기간이 길어짐에 따라 myrcene은 감소하면서 geraniol은 다소 증가하는 경향을 보였으며, ZP-1보다 ZP-2에서 그 증가가 뚜렷하였다. 그러나 linalool은 감소하는 경향을 보였다. Linalool은 공기 중에서 linalool oxide로 산화될 수 있는데, 이러한 산화는 초피 정유에서 온도가 높을수록, 저장기간이 길어질수록 많이 나타났으며 ZP-1과 ZP-2의 40°C에서 3개월간 저장하였을 때 linalool oxide의 상대적인 peak 면적이 각각 0.37% 및 0.51%로 ZP-2에서 더 높았다.

초피 정유의 저장 동안  $\alpha$ -terpineol은 증가하고 limonene은 감소하였는데, 이는 limonene의 산화분해에 의하여  $\alpha$ -terpineol이 생성된다는 Dieckmann & Palamand(1974)의 보고와 일치한다. Njoroge 등(1996)은 yuzu 정유의 artifact 화합물의 하나로 spatulenol을 보고하면서 bicyclogermacrene이 공기 중에서 산화되어 생성될 수 있다고 하였다. 그러나 본 실험에서는 신선한 초피 정유에서 미량의 spatulenol이 확인되었으므로 artifact는 아니며, ZP-1 및 ZP-2에서 온도가 높아지고 저장기간이 길어짐에 따라 spatulenol 함량은 증가하였다.

초피 정유의 aldehydes 함량은 저장동안 감소되었으며, 특히 초피의 aroma-active compounds로 보고된 octanal, citronellal 및 cuminal의 상대적인 peak 면적은 신선한 정유에서 8.42%를 나타내었으나 ZP-1 및 ZP-2의 40°C에서 3개월간 저장한 시료에서는 각각 약 24% 및 45%의 감소가 나타났다. Silva 등(2004)은 citronellal이 cyclization되어서 isopulegol을 생성한다고 보고하였는데, 본 실험에서도 저장기간이 길어질수록 citronellal은 감소되면서 isopulegol이 증가하는 결과를 보였다. 레몬 정유에서도 저장 기간이 길어질수록 aliphatic aldehyde인 octanal의 함량이 현저히 감소되었다고 보고된 바 있다(Sawamura 등 2004).

초피 정유에서 citronellyl acetate, geranyl acetate 및 cuminyl acetate와 같은 esters가 확인되었으며 온도가 증가하고 및 저장 기간이 길어짐에 따라 그 함량이 증가하였으나, geranyl acetate 함량은 저장 조건에 따라 불규칙하게 나타났다. Yuzu 정유에서는 저장기간에 관계없이 geranyl acetate의 함량이 일정하였다고 보고하였다(Njoroge 등 1996). 초피 정유에서 확인된 3가지 oxides인 linalool oxide, limonene oxide 및 caryophyllene oxide의 함량도 증가하였는데, 이들 향기성분은 linalool, limonene 및 caryophyllene이 각각 산화하여 생성되는 물질이다. 초피 정유 ZP-1보다 ZP-2에서 oxides 함량이 높게 나타나, 공기에 의하여 oxides 생성이 촉진됨을 알 수 있다. 확인된 ketones 가운데 cryptone과 piperitone은 초피 향기의 aroma-active compounds로 보고되어 있는데(Chung 2005) 저장기간 동안 그 함량이 증가 경향을 보였다. 또한 nonanoic acid는 신선한 정유에서 상대적인 peak 면적이 0.58%였으며, ZP-1 및 ZP-2의 40°C에서 3개월간 저장한 시료에서는 각각 1.25% 및 1.70%를 나타내어 현저한 증가를 보였다.

초피 정유의 저장온도가 높고 저장기간이 증가됨에 따라 확인된 향기 성분의 총 상대적 peak 면적은 감소되었으며, 저장 동안 형성되는  $\rho$ -cymene이외의 artifact는 본 실험에서 확인하지 못하였다. 초피 정유를 식품에서 향산화제 및 향균제 등으로 활용하기 위하여 차후의 연구에서는 초피 정유를 저장하였을 때 감소되는 향기성분 뿐만 아니라 새롭게 생성되는 artifact를 명확하게 규명하여야 할 것으로 판단된다.

#### IV. 요약 및 결론

초피 정유를 온도를 달리하여 저장하면서 한 달에 1회 3분간 및 1일 1회 3분간 정유 vial의 뚜껑을 열었다가 닫아서 공기와 반응시키면서 각 시료의 향기성분의 변화를 1개월 및 3개월에 분석하였다. 신선한 초피 정유의 향기성분은 총 41가지가 확인되었으며, 이 가운데 hydrocarbons 12종(terpene hydrocarbons 10종), alcohols 11종, aldehydes 8종, oxides 3종, esters 3종, ketones 3종 및 acid 1종이 포함되어 있었다.

초피 정유에 함유된 대부분의 hydrocarbons 특히, limonene,  $\alpha$ -pinene과 같은 monoterpene hydrocarbons 함량은 저장 온도에 관계없이 저장기간이 길어질수록 감소하는 경향을 보였다. 그러나  $\rho$ -cymene은 정유를 저장하면서 생성된 artifact로 확인되었고, 시간이 지나면서 그 함량이 점차 증가하는 경향을 보였다. Monoterpene alcohols의 대부분은 초피 정유의 저장 동안 증가 추세를 보였다. 특히  $\alpha$ -terpineol, trans-carveol, spatulenol 및 geraniol은 증가하였으며, 이러한 증가는 일부 monoterpene hydrocarbons의 분해와 관련이 있다. 향기성분 중 aldehydes는 저장기간이 길어짐에 따라 감소되었으며, 특히 초피의 aroma-active compounds로 보고된 octanal, citronellal 및 cuminal의 감소가 뚜렷하였다. Acid와 oxides, esters 및 ketones의 대부분은 저장기간이 늘어남에 따라 증가

경향을 나타내었다.

이상과 같은 결과를 살펴보면, 초피 정유의 저장기간이 길어질수록, 저장온도가 높아질수록 그리고 공기에 많이 노출 될수록 향기 성분의 변화가 크게 나타나는 것을 알 수 있다. 독특한 향기, 항균활성 및 항산화활성을 가지고 있는 초피 정유의 저장에 의한 성분 변화는 향기의 바람직하지 못한 변화뿐만 아니라 생리활성의 감소를 가져올 수 있다. 따라서 초피 정유의 이용 시, 저온에 저장하면서 공기에 노출을 최소화 하는 것이 바람직하다고 볼 수 있다.

## 감사의 글

본 연구는 2005년도 덕성여자대학교 연구비지원으로 이루어졌습니다.

### ■ 참고문헌

- Belitz HD, Grosch W. 1999. Food Chemistry. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany. pp 322-323
- Cho EJ, Yokozawa T, Rhyu DY, Kim SC, Shibahara N, Park JC. 2003. Study on the inhibitory effects of Korean medicinal plants and their main compounds on the 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl radical. *Phytomedicine* 10: 544-551
- Cho MG, Kim H, Chae YA. 2003. Analysis of volatile compounds in leaves and fruits of *Zanthoxylum schinifolium* Siebold et Zucc. & *Zanthoxylum piperitum* DC. by headspace SPME. *Korean J. Med. Crop Sci.*, 11(1): 40-45
- Chung MS. 2005. Volatile compounds of *Zanthoxylum piperitum* A.P. DC. *Food Sci. Biotechnol.*, 14(4): 529-532
- Dieckmann RH, Palamand SR. 1974. Autoxidation of some constituents of hops. The monoterpene hydrocarbon, myrcene. *J. Agric. Food Chem.*, 22: 498-503
- van den Dool H, Kratz PD. 1963. A generalisation of the retention system including linear temperature programmed gas-liquid chromatography. *J. Chromatogr.*, 11: 463-471
- Draughon FA. 2004. Use of botanicals as biopreservatives in foods. *Food Tech.*, 58: 20-28
- Holley RA, Patel D. 2005. Improvement in shelf-life and safety of perishable foods by plant essential oils and smoke antimicrobials. *Food Microbiology*, 22: 273-292
- Kim TH, Kim TH, Shin JH, Yu EJ, Kim YS, Lee HJ. 2002. Characteristics of aroma-active compounds in the pectin-elicited suspension culture of *Zanthoxylum piperitum* (prickly ash). *Biotechnol. Lett.*, 24: 551-556
- Ko YS, Han HJ. 1996. Chemical constituents Korean chopi (*Zanthoxylum piperitum*) and sancho (*Zanthoxylum schinifolium*). *Korean J. Food Technol.*, 28(1): 19-27
- Kondjoyan N, Berdague JL. 1996. A Compilation of relative retention for the analysis of aromatic compounds. Laboratoire flaveur, de recherches sur la Viande. Clermont-Ferrand, France
- Lanciotti R, Gianotti A, Patrignani F, Belletti N, Guerzoni ME, Gardini F. 2004. Use of natural aroma compounds to improve shelf-life and safety of minimally processed fruits. *Trends in Food Science & Technology*, 15: 201-208
- Lee CB. 1985. Korean Dictionary of Plant. Hyangmunsa, Seoul, Korea. p 502
- Lee JS. 2005. Inhibition of pathogenic bacteria by acidic polysaccharide and essential oil from *Camellia sinensis*. Masters degree thesis. Duksung Women's University. pp 37-39
- Lee MS, Chung MS. 2003. Analysis of volatile compounds in *Perilla frutescens* var. *acuta* by solid phase microextraction. *Korean J. Food Culture*, 18(1): 69-74
- Njoroge SM, Ukeda H, Sawamura M. 1996. Changes in the volatile composition of yuzu (*Citrus junos* Tanaka) cold-pressed oil during storage. *J. Agric. Food Chem.*, 44(2): 550-556
- Sawamura M, Son US, Choi HS, Kim MSL, Phi NTL, Fears M, Kumagai C. 2004. Compositional changes in commercial lemon essential oil for aromatherapy. *Int. J. Aromather.*, 14: 27-36
- Silva KA, Robles-Dutenhefner PA, Sousa EMB, Kozhevnikova EF, Gusevskaya EV. 2004. Cyclization of (+)-citronellal to (-)-isopulegol catalyzed by  $H_3PW_{12}O_{40}/SiO_2$ . *Catal. Commun.*, 5: 425-429
- Sylvestre M, Pichette A, Longtin A, Nagau F, Legault J. 2005. Essential oil analysis and anticancer activity of leaf essential oil of *Croton flavens* L. from Guadeloupe. *J. of Ethnopharmacology*, 103: 99-102
- Tomaino A, Cimino F, Zimbalatti V, Venuti V, Sulfaro V, De Pasquale A, Saija A. 2005. Influence of heating on antioxidant activity and the chemical composition of some spice essential oils. *Food chemistry*, 89: 549-554
- Usai M, Arras G, Fronteddu F. 1992. Effects of cold storage on essential oils of peel of Thompson navel orange. *J. Agric. Food Chem.*, 40: 271-275
- Wijaya CH, Hadiprodjo IT, Apriyantono A. 2002. Identification of volatile compounds and key aroma compounds of andaliman fruit (*Zanthoxylum acanthopodium* DC). *Food Sci. Biotechnol.*, 11: 680-683