

양하의 항산화 효과 및 향기성분

이장원***** · 천상욱** · 한승관*** · 최동근*****† · 류 정*****

*전북대학교 농업과학기술연구소, **광주과학기술원 창업기술지원센터 캐러스, ***전주대학교 EM연구개발단,
****전북대학교 농업생명과학대학 생물자원과학부, *****전북농업기술원 진안속근약초시험장

Effects of Antioxidant and Flavor Components of *Zingiber mioga* Rosc.

Jang Won Lee*****, Sang Uk Chon**, Seung Kwan Han***, Dong Geun Choi*****†, and Jeong Ryu*****

*Research Institute of Agricultural Science and Technology, Chonbuk National University, Chonju, 561-756, Korea

**Callus Co. Ltd., TBI Center, Gwangju Institute of Science and Technology, Gwangju, 500-712, Korea

***The Center for EM R&D, Jeonju University, Chonju, 560-759, Korea

****Division of Biological Resources Science, Collage of Agriculture & Life Science,
Chonbuk National University, Chonju, 561-756, Korea

*****Jinan Medicinal Herbs Experiment Station, Jeollabuk-do ARES, Jinan 567-800, Korea

ABSTRACT : In order to promote utilization of the Yangha (*Zinger mioga* Rosc.) as functional food and natural spices, and its compositions, antioxidative effects, and volatile flavor were examined. Water content of Yangha from raw material was 95.93%, from the dried one 7.63%, and from powder 9.81%, respectively. Crude protein content from the Yangha powder was 11.21%, and contents of crude fat, crude ash and crude fiber were 2.44%, 10.78%, and 14.47%, respectively. Most of compositions from Yangha powder were higher than those from raw and the dried one, except for water content. Antioxidative effect was investigated through Rancimat and DPPH methods. Oxidative stability of Yangha powder was the highest of 4.21AI. Furthermore, the free radical scavenging activity of Yangha powder (76.61%) was higher than that of raw (49.35%) or the dried one (61.78%). Volatile flavor compounds of Yangha was extracted by steam distillation and extraction method. The extracts were analyzed and identified by gas chromatography and GC-MS spectrometry. One hundred twenty two volatile flavor components were identified, and the major component was terpene compounds including α -pinene, β -pinene, β -phellandrene, 1,4-terpineol, and β -terpinene.

Key Words : *Zinger mioga* Rosc., antioxidative effect, volatile flavor components, terpene compounds

서 언

양하 (*Zinger mioga* Rosc.)는 생강과 (Zingiberaceae)에 속하는 다년생 초본으로 한국, 일본, 중국 및 열대아시아가 원산지이고, 우리나라에서는 주로 해발 700 m 이하의 숲속이나 냇가에서 자라며 남해안과 제주도 일대에서 재배되고 있다. 줄기의 높이가 40~100 cm로 근경이 옆으로 뻗어자라며 피침형 또는 긴 타원형의 잎은 2열로 호생한다. 잎과 줄기가 생강과 거의 유사한 형태로 7~8월에 담황색의 꽃이 피며 열매는 난형이다 (Choi & Suh, 1993; Kim, 1998).

거제지방에서 양애갓, 영외갓이라고도 불리우는 양하의 근경에는 zingerene, zingirone, shogaol, β -phellandren 등의 성분이 함유되어 있어 방향, 진통, 건위, 거담 등의 효능이 있고,

여성의 생리불순과 백대하, 안구충혈 및 결막염 등에 사용되고 있다 (Kim, 1998). 일본에서는 민간요법으로 불면증과 구토의 치료제로 사용되기도 한다. 시판되고 있는 것은 양하의 화수(花穗)로 내부에는 개화전의 뇌가 3~12개 정도 존재하는데 초여름이 되면 근경으로부터 윤기나는 홍색의 화수가 자란다 (Hiromo *et al.*, 1982). 일반적으로 화수를 수확하여 생식하거나 튀김, 전, 피클의 재료로 쓰이고 된장이나 고추장에 넣은 장아찌의 용도로 이용하지만, 연백화된 위경을 “양하죽”이라 하여 식용하기도 하며 꽃을 이용하여 염료로 사용하기도 한다.

다양한 합성보존료의 광범위한 사용으로 인하여 품질의 보존성과 경제성은 증가되었으나 독성, 발암성 등에 관한 우려의 목소리가 점차로 커져가고 있는 가운데, 생활의 질적향상

†Corresponding author: (Phone) +82-63-270-2577 (E-mail) choidg61@chonbuk.ac.kr

Received April 9, 2007/ Accepted May 30, 2007

을 추구함에 따라 유지식품의 산화억제는 물론 피부미용효과, 노화억제, 항암작용 등의 생리활성작용을 하는 항산화물질을 천연물로부터 얻고자하는 연구가 활발하게 이루어지고 있다 (Cho *et al.*, 2005; Han *et al.*, 2006; Hwang *et al.*, 2006; Kim *et al.*, 2005). 그러나 양하가 식용, 약용 등의 용도로 사용되어지고 있음에도 불구하고 항산화효과에 대해서는 아직 보고된 바 없다. 따라서, 본 연구는 독특한 향을 가지고 있는 것으로 알려진 양하를 생양하, 건양하 및 분말양하로 구분하여 항산화 효과를 알아보고, 향기성분에 대한 분석을 통하여 향신료 및 기능성식품의 소재로 활용하기 위한 기초연구를 수행하고자 실시하였다.

재료 및 방법

재 료

본 실험에 사용한 양하 (*Zinger mioga* Rosc.)는 전남 광주 어등산 부근에서 채취한 것으로 생양하, 건양하 (60°C, 48 hrs 건조)와 동결건조 후 분말상태로 만든 분말양하로 구분하여 냉동보존 (-20°C)하면서 실험의 재료로 사용하였다.

일반성분의 분석

수분은 105°C 상압가열건조법, 조지방은 Soxhlet법, 조단백은 micro-Kjeldahl법, 조섬유는 H₂SO₄-NaOH분해법, 회분은 건식방법으로 분석하였으며 AOAC (1990) 방법에 준하여 분석하였다.

항산화물질 추출

냉동보존된 생양하 20 g과 건양하 10 g을 0.5 cm 두께로 잘라 추출에 사용하였고 분말양하는 30 mesh로 분쇄하여 10 g을 사용하였으며, 세 가지 시료 공히 70% ethanol (1:10 = w/v)로 상온에서 24시간 동안 3회 반복추출한 후 여과지 (Whatman No. 2)로 여과하였다. 그 후, 회전식 진공 농축기로 35°C의 수욕조에서 감압농축한 다음 동결건조하여 생양하 (Yeild 3.8%), 건양하 (Yeild 4.5%)와 분말양하 (Yeild 9.8%)의 에탄올 추출물을 얻어 시료로 사용하였다.

유지산화 안정도(Rancimat) 분석

Rancimat 743 (Metrohm AG, CH-9101 Herisau, Switzerland)을 이용하여 reaction vessel에 라드 3.0 g과 각각의 시료를 30 mg 첨가한 후 120°C로 조절된 aluminium heating block 상에서 시간당 20 l의 여과된 공기를 주입하여 산화시켰다. 이때 발생하는 휘발성 산화 생성물을 60 ml의 증류수가 들어 있는 absorption vessel에 이행시켜 전기전도도의 변화에 따라 자동적으로 산출된 유도기간으로 항산화정도를 측정하였다 (Laubli & Brutel, 1986). Antioxidative index (AI)는 항산화

침가구의 유도기간/무침가구의 유도기간을 나타내었다.

Free radical 소거활성(항산화 활성) 측정

항산화 활성은 DPPH (1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl)에 전자를 공여하여 자유기를 소거하는 활성을 측정하여 나타내었다. 즉, 4.0 × 10⁻⁴ M DPPH용액 2.4 ml에 추출물을 각각 0.6 ml 첨가한 후 vortex mixer로 10초간 진탕하고 상온에 30분간 방치한 다음 UV/VIS spectrophotometer (Cary 500, Varian, USA)를 사용하여 517 nm에서 흡광도를 측정하여 대조구에 대한 흡광도의 감소비율로서 항산화 활성도를 나타내었다. 이 때, 활성의 비교를 위하여 천연항산화제인 α -tocophelol과 합성항산화제인 butylated hydroxytoluene (BHT)을 사용하였으며 동일한 방법으로 측정하였다.

향기성분의 포집

시료 생양하 200 g과 증류수 1 l를 혼합하여 Waring blender로 분쇄하여 2 l의 등근플라스틱에 옮겨 담은 후 pH 6.5로 조정하여 이를 휘발성 향기성분의 추출용 시료로 사용하였다. 휘발성 향기성분의 추출은 연속증류추출장치 (SDE apparatus)로 상압에서 2시간 동안 추출하였다. 이때 휘발성 향기성분의 추출용매는 재증류한 n-pentane과 diethylether 혼합용매 (1:1, v/v) 200 ml를 사용하였으며 냉각수의 온도는 4°C로 유지하였다. 추출 후 추출용매에 무수황산나트륨을 첨가하여 24시간 동안 방치하여 수분을 제거하였고 정량분석을 위해 n-butylbenzene 1 μ l를 내부표준물질로서 시료에 첨가하였다. 향기성분의 유기용매 분획분은 Vigreux column을 사용하여 약 2 ml까지 농축하고 GC용 vial에 옮긴 후 질소가스 기류하에서 약 0.2 ml까지 농축하여 GC와 GC/MS의 분석시료로 하였다.

향기성분의 정성 및 정량

연속증류추출장치에 의해 얻어진 향기성분 농축물의 분석은 gas chromatography (GC)와 gas chromatography-mass (GC-MS)로 실시하였다. GC는 Hewlett-Packard 5890 (USA)을 사용하였으며 분석조건으로 FID, column은 Carbowax 20M (J&W, 60 m × 0.25 mm i.d., 0.25 μ m film thickness)를 사용하였고 injector 온도는 250°C, column 온도는 40°C에서 3분간 유지시킨 다음 150°C까지 2°C/min의 속도로 승온한 후 다시 220°C까지 4°C/min의 속도로 승온시키고 220°C에서 10분간 유지하도록 하였다. carrier gas는 helium gas를 사용하였고 유량은 1.0 ml/min, 분석시 split mode (split ratio 1:20)로 1 μ l 주입하였다. 한편, 향기성분의 정성을 위한 GC-MS의 분석에는 Shimadzu (QP-5000, Japan)를 사용하였다. 분석조건으로 컬럼은 DB-WAX (J&W, 60 m × 0.25 mm i.d., 0.25 μ m film thickness), 이온화전압은 70 eV, mass spectrum scan range 41~450 m/z, ion source와 interface 온도는 230°C로 하

있고 온도의 조건은 GC와 동일하게 하였다. GC에 의해 분리된 각 피크 성분의 동정은 GC-MS의 분석 결과로 얻은 mass spectral library data와의 비교 및 Wiley/NBS registry of mass spectra data에 의한 문헌의 검색으로 표준물질의 머무름 시간 (t_R)을 비교하여 확인하였다. 또한, 동정된 휘발성 향기성분의 상대적 정량을 위하여 내부 표준물질로 첨가한 butylbenzene과 각 화합물의 peak area %를 비교하여 성분들의 함유량을 계산하였다.

$$\text{component content (mg/kg)} = \frac{B\% \times 1,000 \text{ (g)}}{A\% \times \text{sample (g)}} \times \text{SG}$$

SG : butylbenzene의 비중 {0.86 (20/20°C)}
 A% : sample 중의 butylbenzene peak area %
 B% : sample 중의 각 성분의 peak area %

통계처리

시료는 각각 3회 측정하고 실험 결과를 통계 처리하여 평균치와 표준편차로 나타내었다. 각 실험군 간의 유의성 검정은 SAS program을 이용하여 5% 수준에서 Duncan's multiple range test를 이용하여 통계 분석하였다.

결과 및 고찰

일반성분

생양하, 건양하 및 분말양하의 일반성분을 분석한 결과는 Table 1과 같다. 양하의 수분함량은 생양하 (Raw) 95.93%, 건양하 (Dried) 7.63%, 및 분말양하 (Powder) 9.81%를 나타내었다. 또한, 조단백 11.21%, 조지방 2.44%, 회분 10.78% 그리고 조섬유 14.47%로 분말양하의 함량이 생양하나 건양하에 비해 높았으며, 분말양하의 조단백, 조지방 함량이 유의적으로 높게 나타났다 ($p < 0.05$). 식품성분표 (Food composition table seventh revision, 2007)에 제시되어 있는 생양하의 일반성분과 비교하였을때 수분, 회분 및 조섬유의 함량은 비슷하였으나 조단백과 회분의 함량은 각각 약 2배와 1.5배의 높은 함량을 나타내었다. 여수 및 제주지역 자생양하의 영양성분을 분석한 Jeong *et al.* (2005)의 결과와 비교하면 여수산 양하보다 수분, 조단백, 조섬유의 함량이 높은 경향을 보였고, 특히

조단백의 경우 약 2배의 함유량을 나타내었으며, 제주산 양하의 경우에 있어서는 수분함량은 유사하였으나 조단백, 회분 및 조섬유의 함량이 높은 경향을 나타내었으며 마찬가지로 조단백의 함량이 약 2배 많았다.

유지산화안정도

양하의 유지 산화 억제 효과를 알아보기 위해 유지산화안정도를 측정하였으며 라드에 양하를 첨가한 후, Rancimat 743을 이용하여 conductivity가 급격하게 증가되는 시점까지를 유도기간으로 계산하여 항산화 정도를 측정한 결과는 Fig. 1과 같다.

대조구가 0.91 AI인데 비해 모든 처리구의 AI가 높게 나타나 유의적으로 항산화 효과가 있음을 알 수 있었다. 특히, 그중에서도 분말양하의 AI가 4.21로 생양하의 1.35 AI, 건양하의 2.83 AI 보다 월등히 높아 천연항산화제로서의 가능성을 시사하였다.

DPPH free radical 소거활성

양하의 처리구별 소거활성을 측정한 결과는 Table 2와 같다. 생양하는 49.35%의 항산화 활성을 보였고 건양하 61.78%, 분말양하는 76.61%를 나타내었다. 대조군으로 사용했던 0.01% α -tocopherol과 BHT는 항산화 활성이 각각 92.02%와 94.89%로 유의적으로 높게 나타났고 이보다는 낮으나 양하의 경우 건조방법에 따라 값이 변화하는 것을 확인할 수 있었으

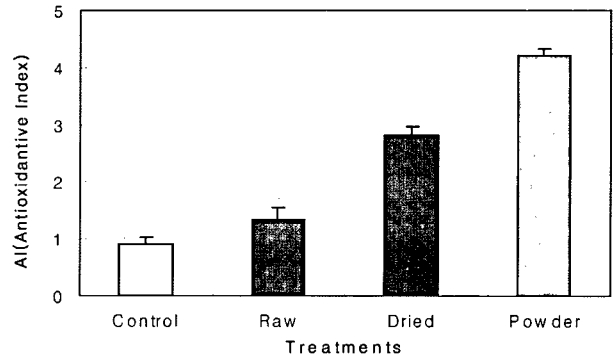


Fig. 1. Antioxidative effects of control, raw, dried and powder *Zingiber mioga* Rosc. in lard. The values are means \pm SD (n = 3).

Table 1. Compositions of *Zingiber mioga* Rosc.

Treatments	Moisture	Crude protein	Crude fat	Crude ash	Crude fiber
Raw	95.93 \pm 0.03 ^{at}	1.18 \pm 0.02 ^c	0.14 \pm 0.04 ^c	1.31 \pm 0.23 ^b	0.75 \pm 0.02 ^b
Dried	7.63 \pm 0.06 ^c	9.06 \pm 0.56 ^b	0.4 \pm 0.02 ^b	10.64 \pm 0.28 ^a	12.38 \pm 0.32 ^a
Powder	9.81 \pm 0.28 ^b	11.21 \pm 0.30 ^a	2.44 \pm 0.32 ^a	10.78 \pm 0.92 ^a	14.47 \pm 0.92 ^a

[†]The values are means \pm SD (n = 3). Values with a common superscript letter within the same column are not significantly different ($p < 0.05$).

Table 2. DPPH (1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl) free radical scavenging activity in variety extracts of *Zingiber mioga* Rosc

Samples	DPPH free radical scavenging activity(%)
Raw	49.35 ± 1.47 ^{et}
Dried	61.78 ± 1.35 ^d
Powder	76.61 ± 1.82 ^c
α-tocopherol	92.02 ± 0.35 ^b
BHT [†]	94.89 ± 0.46 ^a

[†]The values are means ± SD (n = 3). Values with a common superscript letter within the same column are not significantly different (p < 0.05).

[‡]Butylated hydroxytoluene

며 생강의 에탄올 추출물의 항산화 활성이 48.3~84.9%로 나타난 것과 거의 유사한 경향을 보였다 (Bang *et al.*, 2001). 또한, Bang *et al.* (2001)은 생강의 근경으로부터 BHA, BHT 및 α-tocopherol 보다 높은 활성을 나타내는 물질인 6-shogaol과 12-shogaol을 분리하였다. 양하의 경우에 있어서도 항산화작용을 하는 물질의 동정에 관한 계속적인 연구가 필요 하리라 생각된다.

향기성분 분석

소량의 용매로 추출하고 향기의 손실이 비교적 적은 장점이 있는 연속증류추출장치에 의해 얻어진 양하를 GC 및 GC-MS 로 분석 · 동정한 결과는 Table 3과 같다.

Table 3. Volatile components identified in the *Zingiber mioga* Rosc.

Peak No.	RT [†]	Compound Name	Area (%)	mg/kg	Peak No.	RT [†]	Compound Name	Area (%)	mg/kg
2	5.02	Acetaldehyde	0.33	2.92	37	29.38	p-Cymene	1.7	15.15
3	5.23	Cyclohexane	0	0.04	38	29.55	2-Caren-10-al	0.04	0.37
4	6.34	2-Propanone	0.04	0.33	39	30.17	α-Terpinolene	0.31	2.81
5	6.49	Ethyl formate	0.14	1.26	1.S [‡]	32.24	Butylbenzene	0.48	-
6	7.27	Tetrahydrofuran	0	0.04	41	35.18	p-Ethylcumene	0.01	0.08
7	7.86	Ethyl acetate	0.51	4.58	42	35.31	3-Caren-10-al	0.04	0.33
8	8.02	1,1-Diethoxyethane	0.01	0.06	44	36.01	Eucarvone	0.05	0.41
9	8.59	2-Methylbutanal	0.01	0.08	45	36.29	Piperitenone	0.03	0.25
10	8.74	3-Methylbutanal	0.03	0.31	46	37.1	(Z)-2-Isopropylbicyclo 4.3.0 non-3-en-8-one	0.01	0.10
11	9.28	2-Propanol	0.01	0.05				0.01	0.10
12	9.51	Ethanol	0.15	1.35	47	37.83	1,3,5-Tri (methylene)-cycloheptane	0.01	0.09
13	12.26	δ-3-carene	0.05	0.42	48	38.18	Fenchone	0.06	0.56
14	13.43	α-Pinene	6.85	61.06	50	38.93	(E)-3-Caren-2-ol	0.01	0.13
15	13.57	α-Thujene	0.13	1.18	51	39.55	Perillene	0.04	0.33
16	13.9	Methyl benzene	0.01	0.12	52	40.06	1,3,6-Tri (methylene)-cycloheptane	0.02	0.21
17	14.91	β-Fenchene	0.02	0.19	53	40.75	p-α-Dimethyl styrene	0.02	0.22
18	15.33	α-Fenchene	0.31	2.76	54	41.22	3-Thujanone	0.02	0.18
19	15.66	Camphene	0.29	2.57	55	41.42	Acetic acid	0.22	1.92
20	18.72	β-Pinene	16.55	147.64	56	41.98	1-Octen-3-o1	0.01	0.06
21	19.50	Sabinene	7.15	63.78	57	43.3	(Z)-Sabinene hydrate	0.29	2.63
23	21.77	β-Myrcene	0.93	8.28	58	44.94	Fluoroethane	0.08	0.74
24	21.95	α-Phellandrene	1.39	12.41	59	45.09	β-Patchoulene	0.15	1.31
25	22.15	β-Pinene	1.68	14.97	60	46.46	Camphor	0.12	1.05
26	22.73	α-Terpinene	0.02	0.15	62	47.36	UNKNOWN	3.9	34.75
27	24.44	(+)-(4R)-Limonene	1.55	13.83	63	47.52	2-Methoxy pyridine	0.03	0.29
28	25.35	β-Phellandrene	11.67	104.10	64	48.43	Linalool	0.06	0.52
29	26.03	β-Terpinene	14.95	133.40	65	48.81	(E)-Sabinene hydrate	0.22	1.98
31	26.54	3-Undecyne	0.05	0.44	66	49.3	(E)-β-Bergamotene	0.07	0.62
32	26.84	cis-β-Ocimene	0.03	0.31	67	49.69	1-Methyl-4-(methylethyl)-2-cyclohexen-1-ol	0.29	2.56
34	27.71	γ-Terpinene	0.78	6.99	68	49.78	4-Isopropylcyclohexanone	0.17	1.51
35	28.08	trans-β-Ocimene	0.5	4.48	69	50.05	6,6-Dimethyl-2-methylene-bicyclo 3.1.1-heptan-3-one	0.18	1.61
36	28.51	3-Hydroxy-2-butanone	0.01	0.10					

Table 3. Continued

Peak No.	RT [†]	Compound Name	Area (%)	mg/kg	Peak No.	RT [†]	Compound Name	Area (%)	mg/kg
70	50.53	3,7-Dimethyl-cis-bicyclo3.3.0 octane	0.05	0.47	110	62.79	Cumic aldehyde	0.59	5.22
					111	63.13	α -4-Thujen-2-yl acetate	0.04	0.34
71	50.95	Bornyl acetate	1.78	15.84	112	63.4	2-Furanyl-3-penten-2-one	0.11	1.02
72	51.07	Copaene	0.01	0.13	113	63.51	Myrtenol	0.35	3.11
73	51.44	α -Bergamotene	0.16	1.383	115	64.12	Phellandrene exoxide	0.11	1.02
74	51.59	β -Elemene	0.07	0.58	119	65.08	2-Acetylcyclopentanone	0.03	0.24
76	52.6	1,4-Terpineol	4.52	40.27	120	65.38	(E)-Carveol	0.22	1.93
77	52.76	β -Germacrane	0.94	8.35	122	65.90	ρ -Cymen-8-ol	0.15	1.37
78	53.1	α -Gurjunene	0.02	0.21	127	67.19	trans- ρ -Menth-2-en-7-ol	0.04	0.39
79	53.26	α -Guaiene	0.01	0.08	137	70.69	Cuminy acetate	0.02	0.18
80	53.39	(Z)-Citral	0.02	0.21	138	70.92	1,5- ρ -Menthadien-7-ol	0.15	1.35
81	53.82	Myrtenal	0.21	1.85	140	71.52	Caryophyllene oxide	0.25	2.23
84	55.32	trans-Myrtenylacetate	0.04	0.33	141	71.82	4-Hydroxy-3,5,6-trimethyl-4-(3-oxo-1-butenyl)-2-cyclohexen-1-ol	0.3	2.68
85	55.86	(E)-Pinocarveol	0.40	3.56					
86	56.1	(Z)- β -Farnesene	0.05	0.46	142	72.15	Ledane	0.06	0.57
88	56.99	Cryptone	4.07	36.29	144	72.92	Pentadecanal	0.06	0.55
89	56.99	Berbenol	0.31	2.77	146	73.30	(E)-Nerolidol	0.02	0.22
90	57.56	Pinocarveyl acetate trans-	0.08	0.70	147	73.53	Widdrol	0.05	0.46
91	57.7	β -Himachalene	0.07	0.64	148	73.72	1,5,5,8-Tetramethyl-12-oxabicyclo 9.1.0-dodeca-3,7-diene	0.19	1.73
92	57.88	Methyl geranate	0.13	1.15	152	74.70	Elemol	0.11	0.99
93	58.28	α -Terpineol	0.4	3.54	158	75.85	Veridiflorol	0.1	0.88
94	58.58	Borneol	0.57	5.06	160	76.20	Agarupsirol	0.23	2.02
95	58.94	Verbenone	0.2	1.75	161	76.35	4-Methyl-5,5-bis(2-methyl-2-propenyl)-2-furanone	0.04	0.36
97	59.6	Phellandral	0.33	2.95				0.04	0.36
98	59.85	β -Biasbolene	0.33	2.97	162	76.47	Biasbolol oxide B	0.05	0.42
99	60.1	Junipene	0.44	3.92	163	76.68	Farnesol	0.09	0.81
100	60.35	Carvone	0.22	1.93	164	77.00	α -Bisabolol	0.5	4.50
101	60.58	α -Zingiberene	0.14	1.24	168	77.69	Juniper camphor	0.04	0.39
103	61.04	(E)-Piperitol	0.06	0.50	170	78.25	Longipinocarvone	0.19	1.69
105	61.67	cis- ρ -Menth-2-en-7-ol	0.04	0.35	172	78.71	Carvacrol	0.04	0.35
107	61.98	γ -Cadinene	0.07	0.66	173	78.99	(E,E)-7,11,15-Trimethyl-3-methylene-hexadeca-1,6,10,14-tetraene	1.5	13.42
108	62.16	β -Sesquiphellandrene	0.07	0.63					
109	62.3	α -Curcumene	0.14	1.23			Total	96.37	859.56

[†] Retention Time

[‡] Internal Standard

양하의 향기성분은 작은 피크의 성분까지 포함하여 120여종 이상의 성분이 검출되었다. 주요성분들을 관능기별로 분류하면 α -pinene, β -pinene β -phellandrene 등 terpene hydrocarbon류 40종, β -germacrane 등 hydrocarbon류 8종, 1,4-terpineol, berbenol, (E)-pinocarveol, linalool 등을 포함한 alcohol류 27종, carvone, cryptone 등 ketone류 16종, phellandral, cumic aldehyde 등 aldehyde 류 10종, ethyl acetate 등 ester류 9종, heterocyclic compound 2종, acetic acid 1종, 기타 9종 등 합계 122종의 화합물을 동정하였다. 이들 성분들의 peak area를 살펴보면 terpene hydrocarbon류 70.42%, alcohol류

9.18%, ketone류 5.43%, ester류 3.11%, aldehyde류 1.66%, hydrocarbon류 1.17%, acid 0.22%, heterocyclic compound류 0.03%, 그리고 기타 5.15%를 포함하여 총 96.37%가 확인되었다. 또한, 주된 향기성분은 β -pinene (147.64 mg/kg), β -terpinene (133.40 mg/kg), β -phellandrene (104.09 mg/kg), sabinene (63.78 mg/kg), α -pinene (61.06 mg/kg)의 terpene계 hydrocarbon류와 terpene계 alcohol류인 1,4-terpineol (40.27 mg/kg)이었다.

Kurobayashi *et al.* (1991)은 신선한 양하의 어린 화초를 이용하여 150여종 이상의 향기성분을 분석·동정하였으며 주요 향기성분은 hydrocarbon류는 β -phellandrene, β -elemene,

β -pinene 그리고 oxygenated compound는 (2)-3-hexenol, linalool, pinocarveol, pentadecanal, indole이라고 보고하였는데 본 실험과 약간 상이한 결과를 얻었으나 terpene계 hydrocarbon류가 주요 향기성분임에는 일치하였다.

Lee *et al.* (2006)의 추출방법에 따른 솔잎의 휘발성분 조성 비교에 관한 연구에서 추출방법에 따라서 약간의 차이는 있으나 α -pinene, β -pinene, β -phellandrene, α -terpinolene 및 β -caryophellene이 주요 향기성분임을 밝혔으며 이 가운데에서도 α -pinene의 함량이 가장 많았음을 보고하였다. α -pinene, β -pinene, sabinene과 terpineol은 향신료 및 방향성 건위제로 사용되는 육두구(nutmeg)의 주요 향기성분으로, α -pinene, β -pinene, β -phellandrene, camphene, limonene 및 myrcene 등은 *Angelica*속인 한국산 강활의 향기성분임이 보고 되었는데 이는 양하의 주요 성분과 비교적 일치한다 (Kim *et al.*, 1989; Chi & Kim, 1993). 또한, 한국산 생강의 주요 향기성분에 관한 연구를 수행한 Kim *et al.* (1991)은 탄화수소화합물 분획에서 camphene, β -phellandrene, zingiberene, γ -bisabolene, β -bisabolene, β -sesquiphellandrene이 주성분이며 이들 중 생강 향기의 독특한 특성을 나타내는 성분중의 하나인 zingiberene의 peak area가 29.23~36.51%임을 밝히며 있는데 본 연구에서 α -zingiberene의 함량은 이보다 낮은 0.14%가 함유되어 있었다.

휘발성 정유성분으로 terpene계 hydrocarbon류중 방향성이 높은 monoterpene ($C_{10}H_{16}$)계 화합물은 탄소수 10개로, α -pinene과 β -pinene은 잣나무향, limonene과 terpinene은 레몬향, myrcene은 향긋한 향, sabinene과 phellandrene은 매운향을 가지고 있으며 탄소수가 너무 많거나 적으면 향이 강하지 않다고 하며, alcohol류에 있어서는 terpineol은 좋지 않은 향을, linalool은 가벼운 레몬향을 내는 특성이 있다고 한다 (Ferneroli, 1975). 양하의 향기성분은 이와 같이 다양한 향의 복합적 작용에 의해 독특한 향을 내는 것으로 사료되며 본 실험에서는 Kurobayashi *et al.* (1991)이 양하의 그린취로 동정한 상추, 당근, bellpepper와 같은 야채의 향기가 나는 2-sec-butyl-3-methoxypyrazine, 2-isopropyl-3-methoxypyrazine 및 2-isopropyl-3-methoxypyrazine이 검출되지 않은 것으로 보아 생태적 그리고 생리적 발육상태에 따라 향기성분의 차이가 있음을 확인할 수 있었다.

한편, Wei *et al.* (2006)은 양하를 재배하는 농민들에게서 피부염이 발생하는 것을 발견하고 양하의 주요 휘발성분인 α -pinene, β -pinene과 R-(+)-limonene에 대하여 acute dermal irritation assay와 Guinea-Pig Maximization test (GPMT)를 실시하여 각 방향성분의 독성에 관하여 연구한 결과 R-(+)-limonene이 가장 중요한 알레르기 유발물질이라고 보고하였다. R-(+)-limonene은 감귤류의 정유성분으로 caraway, dill, cellyary 등의 주요성분이며 solvent, 살충제, 방향제로 이용되

도 한다. 본 실험에서도 다량은 아니지만 (+)-(4R)-Limonene이 1.55% 검출되었다. 앞으로 양하의 향기성분을 이용하여 향신료 및 기능성식품소재로 이용하고자 할때 향기성분의 분석 및 동정도 중요하지만 독성에 관한 연구가 병행되는 안정성검토가 필요할 것으로 생각된다.

적 요

양하 (*Zinger mioga* Rosc.)를 이용하여 기능성 식품소재로 개발하기 위한 기초적 연구를 수행하였다. 일반성분 분석 결과, 수분함량은 생양하 95.3%, 건양하 7.63% 및 분말양하 9.81%이었다. 분말양하가 조단백 11.21%, 조지방 2.44%, 회분 10.78% 그리고 조섬유 14.47%로 생양하와 건양하보다 함량이 높았다. 양하의 항산화효과는 Rancimat와 DPPH free radical scavenging activity를 측정하였다. 유지산화안정도 실험의 결과 분말양하가 4.21 AI로 대조구에 비해 4.6배의 항산화효과가 있었고, DPPH free radical scavenging activity를 측정한 결과 분말양하의 값이 76.61%로 생양하 49.35%, 건양하 61.78%에 비해 항산화 활성이 높게 나타났다. 또한, 양하의 휘발성 향기성분을 SDE 방법으로 추출하여 GC와 GC-MS로 분석·동정한 결과 총 122종의 성분이 동정되었으며, 주요향기성분은 테르펜류인 α -pinene, β -pinene β -phellandrene, 1,4-terpineol, β -terpinene 등 이었다.

LITERATURE CITED

- AOAC (1990) Official methods of analysis. 15th ed., Association of Official Analytical Chemists, Washington DC.
- Bang MH, Song JC, Kim LS, Hur HS, Back NI (2001) Isolation of natural antioxidants from root of *Zingiber officinale* R. J. Korean Soc. Agric. Chem. Biotechnol. 44(3):202-205.
- Chi HJ, Kim HS (1993) Studies on essential oils of plants of angelica genus in korea (IV)-Essencial oils of *Angelicae koreanae* Radix.-Kor. J. Pharmacogn. 24(2):111-115.
- Cho YH, Lee BC, Kim JH, Pyo HB, Zhang YH, Park HD (2005) Effect of *Artemisia anomala* S. Moore on antioxidant activity and melanogenesis. Kor. J. Pharmacogn. 36(4):273-277.
- Choi SK, Suh YN (1993) Study on the clonal multiplication of *Zingiber mioga* ROSC through *in vitro* culture of shoot apex. 1. Effects of basal media and growth regulators on plant regeneration and growth of plantlet. J. Korean Soc. Medical. 1:38-42.
- Ferneroli G (1975) Handbook of Flavor Ingredients 2. CRC press.
- Food composition table seventh revision (2007) Rural Resources Developmente Institute, Rural Development Administration. p. 143.
- Han SH, Woo NRY, Lee SD, Kim MH (2006) Antioxidative and antibacterial activities of endemic plants extracts in Korea. Korean J. Medicinal Crop. Sci. 14(1):49-55.
- Hiromo. I, Mori H, Kato K, Hosaka S, Aiso S (1982)

- Carcinogenicity examination of inflorescence of *Zingiber mioga* Roscoe. *Cancer Lett.* 12:203-208.
- Hwang EJ, Lee SY, Kwon SJ, Park MH, Boo HO** (2006) Antioxidative, antimicrobial and cytotoxic activities of *Fagopyrum esculentum* Möench extract in germinated seeds. *Korean J. Medicinal Crop. Sci.* 14(1):1-7.
- Jeong GS, Im SI, Jung BM** (2005) Comparison of nutritional constituents of native Yangha (*Zingiber mioga*) in Yeosu and Cheju area. *Korean J. Food Sci. Technol.* 37(5):713-716.
- Kim HW, Huh KT, Choi CU** (1989) Changes in the Volatile Flavor Components of Nutmeg (*Myristica fragrans* Houuttuyn) during Aging. *Korean J. Food Sci. Technol.* 21(6):760-765.
- Kim JS, Koh MS, Kim YH, Kim MK, Hong JS** (1991) Volatile flavor components of korean ginger (*Zingiber officinale* Roscoe). *Korean J. Food Sci. Technol.* 23(2):141-149.
- Kim MJ, Kwon YS, Yu CY** (2005) Antioxidative compounds in extracts of *Eleutherococcus senticosus* Max. plantlets. *Korean J. Medicinal Crop. Sci.* 13(4):194-198.
- Kim TS** (1998) Natural plant of Korea. Seoul National University Publishing Dep., Seoul. Korea. p. 223.
- Kurobayashi, Y, Sakakibara H, Yanai T, Yajima I, Hayashi K** (1991) Volatile flavor compounds of myoga (*Zingiber mioga*). *Agri. Biol. Chem.*, 55(6):1655-1657.
- Laubli MW, Brutel PA** (1986) Determination of the oxidative stability of fats and oils: Comparison between the active oxygen method (AOCS Cd 12-57) and the rancimat method. *JAOCS.* 63:792-796.
- Lee JG, Lee CG, Back S, Kwon YJ, Jang HJ, Kwag JJ, Rhee MS, Lee GH** (2006) Determination of aroma components in *Pinus densiflora* (pine needles) studied by using different extraction methods. *Korean J. Food and Nutr.* 29(2):161-168.
- Wei Q, Harada K, Ohmori S, Minamoto K, Wei C, Ueda A** (2006) Toxicity study of the volatile constituents of mioga utilizing acute dermal irritation assays and the guinea-pig maximizing test. *Journal of Occup Health.* 48:480-486.