

## 연구노트

**볶음처리에 따른 둥굴레 근경의 향기성분 변화**박난영<sup>1</sup> · 정용진<sup>2</sup> · 권중호\*경북대학교 식품공학과, <sup>1</sup>(주)계명푸텍스, <sup>2</sup>계명대학교 식품가공학과**Changes in Flavor Compounds of *Polygonatum odoratum* Root during Roasting**Nan-Young Park<sup>1</sup>, Yong-Jin Jeong<sup>2</sup>, and Joong-Ho Kwon\*

Department of Food Science and Technology, Kyungpook National University

<sup>1</sup>Keimyung Foodex Co., Ltd.<sup>2</sup>Department of Food Science and Technology, Keimyung University

**Abstract** In order to evaluate innate flavor during the roasting process, the components responsible for the aroma of unroasted *Polygonatum odoratum* root and the volatile odor components released during the roasting process were evaluated using the solid phase-microextraction (SPME) headspace method. The raw *P. odoratum* root contained aldehyde, alcohol, hydrocarbon and acid components, which gave it a grass-like smell. 2-Methylpyrazine was not revealed from the roasted *P. odoratum* root at 110°C and 130°C, but was extracted at 150°C. The 2,5-dimethylpyrazine component was the greatest at 130°C. The hexanal component was greater when the root was roasted at 110°C, compared with those at 130°C and 150°C. The production of 2-acetyl-1-pyrroline component was the greatest when it was roasted at 130°C. Quantitative descriptive analysis of *P. odoratum* after roasting revealed a high concentration of 2,5-dimethylpyrazine at 130°C and 150°C, but a low concentration at 110°C. Most of the 2-acetyl-1-pyrroline, which significantly affected its smell, was revealed at 130°C.

**Key words:** SPME, 2-acetyl-1-pyrroline, *Polygonatum odoratum* root, quantitative descriptive analysis

**서 론**

둥굴레(*Polygonatum odoratum* Ohwi)는 백합과에 속하는 다년생 초본으로 근경을 채취하여 말린 것을 둥굴레 또는 황정이라 한다(1). 옛부터 둥굴레 근경은 썹으면 감미가 있고 끈적끈적한 특성을 가지고 있어 근경을 건조 후 볶음 처리하면 구수한 승능 맛의 독특한 풍미가 있는 독특한 전통차로서 옛부터 다양한 방법으로 가공되었다. 이러한 둥굴레 근경에는 점액성 당질, 아미노산, 알카로이드 등이 많이 함유하는 것으로 보고되었으며(2), 혈당강하에도 효과적이라고 보고되었다(3). Lim과 Kim(4)은 둥굴레 근경 추출물의 혈당강하 효과와 Kim과 Lee(5)는 왕둥굴레의 에테르와 에тан올 추출물의 생약학적 연구 결과를 보고하였으며, Kim(6)은 glucose와 threonine을 model 실험으로 둥굴레차의 향기 성분 생성실험을 하였고, Cha(7)는 둥굴레 전분의 물리 화학적인 특성을 연구하였으며, Ryu 등(8)은 둥굴레차의 고품질화를 위한 볶음조건에 관한 연구를 하였다. 그러나 둥굴레차의 제조과정에서 고유의 향기성분의 생성과 변화에 대한 체계적인 연구는 아

직 미비한 실정이다. 식품을 가열함에 따라 Maillard형 반응과 열 및 산화적 분해반응에 의하여 많은 휘발성 향미성분들이 새로 생성되는데 이러한 여러 가지 휘발성 화합물과 그 향미성분의 생성기구의 해명을 위한 많은 연구가 이루어져 왔다. Cocoa bean을 가열처리함에 따른 초코렛 향기의 전구체로서의 당의 변화(9), 쌀보리 맥아를 발아시켜 가열처리함에 따른 향미성분의 특성(10), cocoa bean에 아미노산과 과당을 반응시켜 pyrazine 화합물의 생성을 밝혀낸 Arnaldi 등(11)의 보고, threonine과 sucrose 용액에 도라지를 침지시켜 볶음 처리하여 색상 발현(12) 등의 연구가 있다. 따라서 본 연구에서는 볶음처리에 따른 둥굴레의 향미성분의 변화에 대한 연구의 일환으로 둥굴레 근경의 볶음처리 하지 않았을 때의 고유한 향미성분과 볶음과정 중의 휘발성 향미성분의 생성 및 변화를 분석하였다.

**재료 및 방법****재료 및 볶음조건**

본 실험에 사용한 둥굴레(*Polygonatum odoratum*) 근경은 경남 함양군 지역에서 재배된 것을 채굴하여 수세 후 일정한 크기(2 mm × 2 mm × 2 mm)로 절단한 다음 건조시켜 -20°C 이하의 냉동고에 보관하면서 실험재료로 사용하였다. 둥굴레 근경의 볶음은 온도계가 부착된 밀폐형 glass vessel(300 mL)에 시료 일정량을 넣고 oil bath(OS-180, Advantec Co., Japan) 상에서 볶음을 실시하였다(13). 이때 볶음 용기내의 온도는 ±2°C 범위에서 조절이 가능하게 하였다.

\*Corresponding author: Joong-Ho Kwon, Department of Food Science and Technology, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea

Tel: 82-53-950-5775

Fax: 82-53-950-6772

E-mail: jhkwon@knu.ac.kr

Received August 11, 2006; accepted December 2, 2006

### SPME를 이용한 headspace 향기성분의 포집 및 분석

등굴레 근경의 향기성분의 분석을 위한 향기성분의 포집 방법은 solid phase-microextraction(SPME)을 이용한 headspace 분석법(14)을 사용하였다. 이 때 내부표준물질(internal standard)로 2,4,6-trimethylpyridine(collidine)을 사용하였다. SPME에 의해 얻어진 휘발성 성분은 GC-MS에 주입할 때는 SPME 장치의 플런저를 다시 위로 올려 화이버를 안으로 넣은 다음 GC-MS의 주입구에 꽂아 230°C 정도의 고온으로 5분 동안 열 털착시켜 분석을 실행하였다. 이 때 SPME fiber에 노출되는 시간은 향기성분을 포집한 다음 GC 분석에 의해 얻어진 total peak area에 의해 SPME fiber의 최적 노출온도 및 시간을 분석한 결과 Park 등(13)의 결과에 따라 60°C, 30분에서 실험하였다. 이때 사용된 SPME fiber는 Quach 등(15)의 방법에 준하여 Carbowax/divinylbenzene(CW/DVB, 65 μm coating thickness, Supelco, USA)을 선택하여 실험하였다.

### 향기성분의 분리 및 동정

상기와 같이 포집·분리된 향기성분을 확인하기 위한 gas chromatography(GC, Shimadzu GC-17A) 및 gas chromatography-mass spectrometry(GC-MS, Shimadzu GC-MS QP 5050A) 조건은 GC 분석에 의해 얻어진 chromatogram과 GC-MS에서 얻어진 total ion chromatogram을 상호 비교하기 위하여 표준물질을 사용하였다. 이 때 표준물질은 GC에 주입하여 얻어지는 chromatogram으로부터 각각의 머무름 시간을 구하였다. 또한, 성분의 동정은 동일한 표준물질을 GC-MS에 주입하여 total ion chromatogram으로부터 얻어지는 머무름 시간과 GC에 의한 각 성분의 retention time의 비교, GC-MS 분석에 의해 얻어진 각 성분의 mass spectrum을 computer library searching 및 문헌에 보고된 mass spectrum과의 비교에 의해 동정하였다(16). 그리고 각 성분의 상대적인 함량은 GC에서 각 성분과 내부 표준물질의 detector response를 1.00으로 간주하여 계산하였다(17). GC-MS 분석결과와 GC 화합물의 상호관계는 *n*-alkane류( $C_8$ - $C_{30}$ )의 retention index(RI)를 비교하여 구하였다(17). GC의 분석조건에서 column은 CBP-20(25 m × 0.22 mm × 0.25 μm film thickness)을 사용하였고, carrier gas는  $N_2$ (1 mL/min)를 사용하여 splitless mode로 분석하였으며, detector는 FID로 하였고, column은 50°C에서 10분간 유지시킨 후 220°C 까지 2°C/min으로 승온하여 220°C에서 35분간 유지하였다. Injector 온도와 detector 온도는 각각 190°C와 230°C로 하였다. GC-MS의 분석조건에서 column은 Supelcowax 10(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm film thickness)을 사용하였고, carrier gas는 He(1 mL/min)을 사용하여 splitless mode로 분석하였으며, detector는 EI로 하였고 column, injector와 detector 온도는 GC와 동일한 조건으로 분석하였다.

### 주요 향기성분의 QDA 비교

등굴레를 볶음처리 한 후 나타나는 주요 향기성분을 비교하기 위하여 결과를 quantitative descriptive analysis(QDA)법(18)으로 도시하여 각 조건별 주요 향기성분의 차이를 비교하였다.

### 결과 및 고찰

#### SPME를 이용한 생시료의 향기성분

등굴레 생시료는 SPME를 이용하여 향기성분을 포집하여 GC-MS로 분석한 total ion chromatogram(TIC)으로서 30여 종의 향기성분(Fig. 1)을 동정하였다(Table 1). 등굴레 생시료에서 hexanal, trans-2-hexenal, nonanal, octenal, pentanol, hexanol 등의 aldehyde류와 alcohol류가 많이 검출되었으며, 이는 Kato 등(19)의 연구에

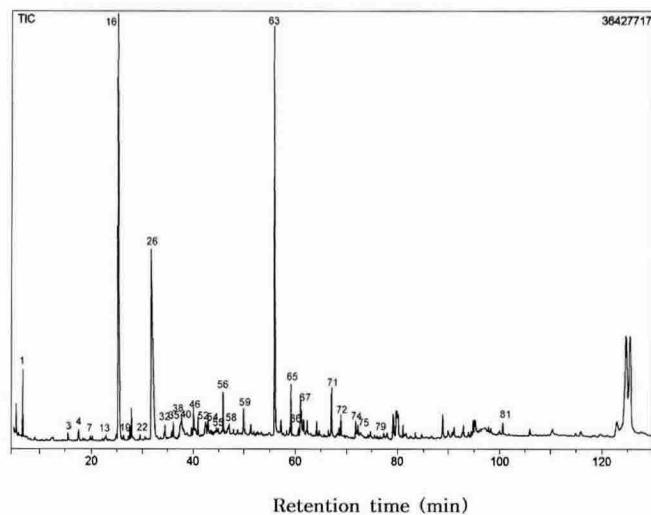


Fig. 1. Gas chromatogram of volatile flavor compounds in raw *Polygonatum odoratum* root.

Table 1. Gas chromatogram of volatile flavor compounds identified from raw *Polygonatum odoratum* root

Peak No.	Flavor Compounds	RI <sup>1)</sup>	Identification <sup>2)</sup>
1	Hexanal	1095	GC-MS
3	2-Pentylfuran	1230	GC-MS
4	1-Pentanol	1257	GC-MS
7	2-Butanone	1285	GC-MS
13	trans-2-Hexenal	1329	GC-MS
16	2,4,6-Trimethylpyridine(ISTD)	1364	GC-MS, RT
19	Nonanal	1389	GC-MS
22	2-Octenal	1422	GC-MS
26	Acetic acid	1457	GC-MS
32	Pentadecane	1500	GC-MS
35	Benzaldehyde	1511	GC-MS
38	1-Hexanol	1522	GC-MS
40	2-Butyl-1-octanol	1537	GC-MS
46	Hexadecane	1600	GC-MS
52	Dihydro-2(3H)-furanone	1620	GC-MS
54	2-Methyl-3-octanone	1655	GC-MS
55	2-Butyl-2-octenal	1661	GC-MS
56	Butanoic acid	1676	GC-MS
58	Heptadecane	1700	GC-MS
59	Pentanoic acid	1744	GC-MS
63	Hexanoic acid	1850	GC-MS
65	Phenol	1910	GC-MS, RT
66	Benzothiazole	1940	GC-MS
67	Heptanoic acid	1958	GC-MS
71	Octanoic acid	2047	GC-MS
72	Nonadecane	1900	GC-MS
74	3-Ethyl-3-hexanamine	2086	GC-MS
75	Nonanoic acid	2090	GC-MS
79	2,3-Dihydro-3,5-dihydroxy-6-methyl-4H-pyran-4-one	2238	GC-MS
81	Unknown	2256	GC-MS

<sup>1)</sup>Retention index on Supelcowax 10 column.

<sup>2)</sup>Identified by comparing GC-MS spectra or GC retention time to those of authentic samples.

**Table 2. Volatile flavor compounds identified from roasted *Polygonatum odoratum* root at three different temperatures**

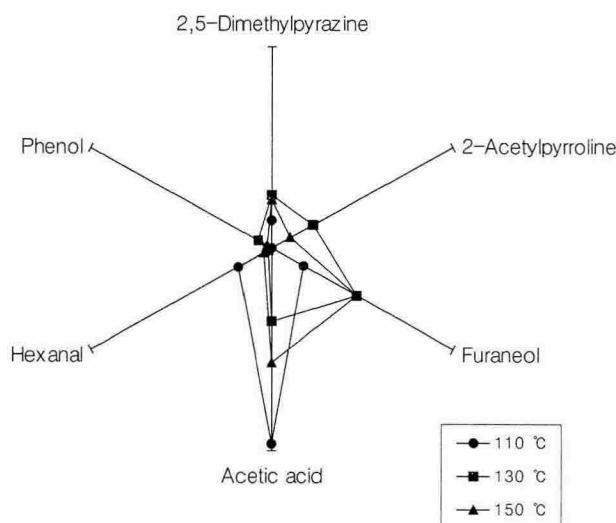
Compounds	RI <sup>1)</sup>	Peak area (%)		
		110°C <sup>2)</sup>	130°C	150°C
Hexanal	1075	1.61	0.21	0.38
2-Pentylfuran	1233	0.71	- <sup>3)</sup>	-
2-Methylpyrazine	1266	-	-	0.90
2,5-Dimethyl pyrazine	1316	1.18	2.24	2.06
2,6-Dimethyl pyrazine	1323	-	-	0.69
2-Acetyl-1-pyrroline	1337	-	1.92	0.89
1-Hexanol	1357	0.38	-	-
2-Ethyl-6-methylpyrazine	1379	-	-	0.34
2-Ethyl-5-methylpyrazine	1384	-	-	0.28
2,3,5-Trimethylpyrazine	1396	-	0.99	0.57
2,6-Dimethyl-3-ethylpyrazine	1436	1.62	1.00	0.76
1-Octen-3-ol	1449	1.26	-	-
Acetic acid	1453	8.22	3.07	4.82
Pentadecane	1500	-	1.07	0.30
2-Acetyl furan	1488	-	-	0.33
2,6-Dimethyl-3-isobutyl pyrazine	1504	-	-	0.65
5-Methyl-2-fufural	1564	-	-	2.79
2-Acetyl pyridine	1589	-	0.57	0.50
Dihydro-2(3H)-furanone	1608	-	0.44	2.80
2,5-Dimethyl-3-(3-methylbutyl)-pyrazine	1626	-	-	0.35
Furfuryl alcohol	1634	-	-	0.33
2-Acetyl-3-methylpyrazine	1645	-	0.27	-
Hexanoic acid	1851	7.47	1.61	0.27
Phenol	1916	-	0.64	0.22
Benzothiazole	1946	-	0.98	0.78
Heptanoic acid	1958	0.40	-	-
2-Acetylpyrrole	1975	1.78	1.89	5.32
2-Pyrrolidinone	2015	-	0.52	1.92
2,5-Dimethyl-4-hydroxy-3(2H)-furanone	2022	1.51	4.03	3.99
Octanoic acid	2040	2.37	0.81	0.44
2-Formyl-1-methylpyrrole	2057	-	-	2.15
3-Ethyl-3-hexanamine	2087	-	-	2.31
Nonanoic acid	2090	-	1.12	-
2,3-Dihydro-3,5-dihydroxy-6-methyl-4H-pyran-4-one	2238	14.023	1.75	23.90
3,5-Dihydroxy-2-methyl-4H-pyran-4-one	2248	1.14	0.88	0.77

<sup>1)</sup>Retention index on Supelcowax 10 column.

<sup>2)</sup>Samples were roasted for 15 min.

<sup>3)</sup>Not detected.

의하면 이들 aldehyde류는 식품에서 지방산 산화효소에 의해 지방산이 분해되어 생성되는 것으로 보고하였다. Pentanol은 볶은 보리, 맥아, 호도, 볶은 대두 등에서 주로 발견되는 향미성분으로, 다소 자극적이면서 fusel oil을 연상시키는 향을 나타내며 본 연구의 둥굴레 생시료에서도 발견되었다. 전반적으로 hexanoic acid가 많은 함량을 나타내었으며, pyrazine류는 거의 나타나지 않았으며 hydrocarbon 류나 acid 류 등이 대다수를 이루고 있다. 그러나 hexanal, acetic acid, hexanoic acid, phenol과 2,3-dihydro-3,5-dihydroxy-6-methyl-4H-pyran-4-one 등은 생시료와 볶음시료 (Table 2)에서 모두 나타났으며, 특히 2,3-dihydro-3,5-dihydroxy-6-

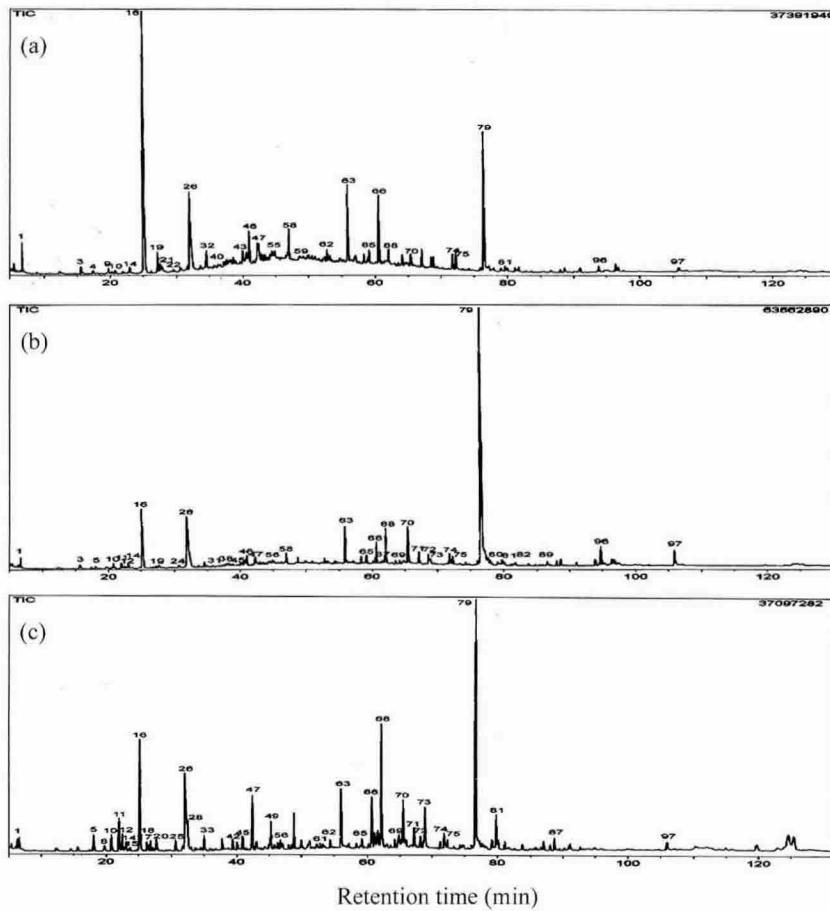


**Fig. 2. Quantitative descriptive analysis profiles of major flavor compounds of *Polygonatum odoratum* root roasted at different temperatures for 15 min.**

methyl-4H-pyran-4-one은 둥굴레의 caramel 향에 영향을 미칠 것으로 예상되었다.

#### SPME를 이용한 볶음시료의 향기성분

동굴레를 증자하지 않고 110, 130 및 150°C에서 각각 15분간 볶음 처리하여 동굴레로부터 SPME로 headspace를 포집한 다음 GC에 의해 향기성분을 비교한 결과(Table 2), 2-methylpyrazine은 110와 130°C에서는 발현되지 않았으며 150°C에서 발현된 것으로 나타나 탄내에 기여한다는 Yoon(20)의 연구와 유사한 경향을 나타내었다. 또한, 2,5-dimethylpyrazine은 130°C에서 가장 함량이 높은 것으로 나타났으며 130°C에서 15분간 처리한 경우 둥굴레차에서 느껴지는 향이 다른 조건에서 보다 매우 강하게 나타났다. Benzothiazole과 같은 thiazole류는 Maillard형의 반응이나 열처리한 식품에서 발견되는 성분으로 coffee와 meat flavor에서 동정되었으며, earthy, nutty한 향을 지니고 있다. 또한, 단순한 chain의 alcohol은 odor threshold가 대단히 높기 때문에 관능적으로 큰 영향을 미치지 않으며, 이를 대부분은 불포화지방산의 산화물인 hydroperoxide의 분해로 생성되고 또 일부는 carbonyl compounds의 환원에 의해 형성된다(10)고 하였다. Hexanal은 110°C에서 볶음 처리한 경우 130와 150°C에서 볶음 처리한 경우보다 peak 함량이 높게 나타났고, 2-acetyl-1-pyrroline은 130와 150°C에 비하여 110°C가 상대적으로 낮은 함량을 나타냈으며 130°C에서 가장 높게 나타났다. 2,3-Dihydro-3,5-dihydroxy-6-methyl-4H-pyran-4-one이 110°C에서는 아주 약한 강도로 나타났으며 130°C에서 다소 높게 나타났다. 둥굴레를 각 온도(110-150°C)별로 볶음처리 한 후 주요 향기성분의 변화는 Fig. 2에 나타낸 바와 같이 정량적 묘사 시험 방법(quantitative descriptive analysis)으로 peak area를 나타내었으며, 2,5-dimethylpyrazine은 130°C와 150°C에서 높은 값을 나타내었고 110°C에서는 낮게 나타났다. 이는 2,5-dimethyl-4-hydroxy-3(2H)-furanone(furaneol)의 경우도 유사하게 나타났으며, Schieberle(21)은 팝콘, 빵 등의 휘발성 성분과 관련해서 furaneol의 형성은 6탄당을 함유한 열처리 식품에서 항상 존재한다고 하였으며 수용액상보다는 건조 상태에서 열처리할 때 많이 존재한다고 보고하여 본 연구와 유사한 경향을 나타내었다. 2-Acetyl-1-pyrroline은 130°C에서 가장 높게 나타났고 다음으로 150°C로 나타났으며



**Fig. 3. Volatile flavor compounds identified from roasted *Polygonatum odoratum* root at three different temperatures. (a) 110°C, (b) 130°C, (c) 150°C.**

110°C에서는 매우 낮게 나타났다. 이 성분은 odor threshold가 공기중에서 0.02 ppb이고 수용액상에서는 0.1 ppb로서 향 강도가 매우 강하기 때문에(22) 둥굴레의 경우 미량으로도 향기발현에 큰 영향을 미칠 것으로 추정되었다(23). 또한, hexanal은 110°C에서 높게 나타났으며 130와 150°C에서는 낮게 나타났다. Acetic acid는 110°C에서 가장 높게 나타났으며 150, 130°C 순으로 나타났다. 특히, acetic acid의 peak area가 크게 나타났으나 odor threshold가 500 ppm으로 다른 향기성분에 비해 높기 때문에 둥굴레의 향기발현에 미치는 영향은 그다지 크지 않을 것으로 추정된다.

## 요 약

볶음공정을 거치는 둥굴레의 고유한 향미 생성과정의 연구의 일환으로 볶음처리 하지 않았을 때의 고유한 향기성분과 볶음과정의 휘발성 향기성분을 SPME headspace 방법에 의해 분석하였다. 볶음처리하지 않은 둥굴레 근경은 aldehyde, alcohol, hydrocarbon과 acid류가 많이 나타났으며 향기특성은 전반적으로 풋내가 나타났다. 볶음 처리한 둥굴레는 2-methylpyrazine이 110와 130°C에서는 발현되지 않았으며 150°C에서 발현되었으며 2,5-dimethylpyrazine은 130°C에서 가장 함량이 높은 것으로 나타났다. Hexanal은 110°C에서 볶음 처리한 경우 130와 150°C에서 볶음 처리한 경우보다 높게 나타났고, 2-acetyl-1-pyrroline은 130°C에서 가장 높게 나타났다. 둥굴레를 볶음처리 한 후 주요 정량적 묘사시험방법에서 2,5-dimethylpyrazine은 130와 150°C에서 높은 값을

나타내었고 110°C에서는 낮게 나타났다. 130°C에서 가장 높게 나타난 2-acetyl-1-pyrroline은 미량으로도 향기발현에 큰 영향을 미치는 것으로 나타났다.

## 문 헌

1. Kim TJ. Wild grass of Korea. Gukil munwhasa Co., Seoul, Korea. pp. 190 (1994)
2. Rural Development Administration National Crop Experiment Station. Classification of Korean medicinal plant resources, Korea. pp. 243-244 (1990)
3. Klein R, Klein BE, Moss SE, Davis MD, DeMets DL. Retinopathy in young-onset diabetic patients. Diabetes Care 8: 311-315 (1985)
4. Lim SJ, Kim KK. Hypoglycemic effect of *Polygonatum odoratum* var. *Pluriflorum ohwi* extract in streptozotocin-induced diabetic rats. Korean J. Nutr. 28: 727-739 (1995)
5. Kim JK, Lee YJ. Pharmacognostical studies on the rhizome of *Polygonatum robustum* nakai. Korean J. Pharmacog. 11: 69-74 (1980)
6. Kim KH. Volatile flavor components and formation model system of dunggule (*Polygonatum* sp.) tea and chicory (*Cichorium intybus* L.) tea. MS thesis, Dongeui University, Busan, Korea (1998)
7. Cha WS. Physico-chemical properties of *Polygonatum* starch. MS thesis, Chosun University, Gwangju, Korea (1980)
8. Ryu KC, Chung HW, Kim KT, Kwon JH. Optimization of roasting conditions for high-quality *Polygonatum odoratum* tea. Korean J. Food Sci. Technol. 29: 776-783 (1997)
9. Rohan TA, Stewart T. The precursors of chocolate aroma,

- changes in the sugars during the roasting of cocoa beans. *J. Food Sci.* 31: 206-209 (1966)
10. Seog HM. The effects of the roasting temperature on the formation of volatile compounds in the malted naked barley. PhD thesis, Chung-Ang University, Seoul, Korea (1987)
11. Arnold A, Arnoldi C, Bald O, Griffini A. Flavor components in the Maillard reaction of different amino acids with fructose in cocoa butter-water. Qualitative and quantitative analysis of pyrazines. *J. Agr. Food Chem.* 36: 988-992 (1988)
12. Lee GD, Jeong YJ, Park NY, Kwon JH. Monitoring for the color formation of a Doraji tea by soaking of threonine and sucrose solution and roasting. *Korean J. Food Sci. Technol.* 31: 938-944 (1999)
13. Park NY, Seo JH, Kim YH, Kwon JH. Comparison of flavor compounds in steamed- and nonsteamed-roasted *Polygonatum odoratum* roots by solid-phase microextraction. *Korean J. Food Sci. Technol.* 32: 507-512 (2000)
14. Penton Z. Flavor volatiles in a fruit beverage with automated SPME. *Food Test. Anal.* 2: 16-18 (1996)
15. Quach ML, Chen XD, Stevenson RJ. Headspace sampling of whey protein concentrate solutions using solid-phase microextraction. *Food Res. Int.* 31: 371-379 (1999)
16. Wiley/National Bureau of Standards (NBS). Registry of mass spectral data. Wiley Science, New York, NY, USA (1989)
17. Elmore JS, Mottram DS, Enser M, Wood JD. Effect of the polyunsaturated fatty acid composition of beer muscle on the profile of aroma volatiles. *J. Agr. Food Chem.* 47: 1619-1625 (1999)
18. Kim WJ, Sung HS. Effect of temperature and sugar addition on the flavor of ginseng tea. *Korean J. Food Sci. Technol.* 17: 304-310 (1985)
19. Kato H, Ohta T, Tsugita T, Hosaka Y. Effect of parboiling on texture and flavor components of cooked rice. *J. Agr. Food Chem.* 31: 818-823 (1983)
20. Yoon HN. Sensory characterization of roasted sesame seed oils using gas chromatographic data. *Korean J. Food Sci. Technol.* 28: 298-304 (1996)
21. Schieberle P. Formation of furaneol in heat-processed foods. pp. 164-174 In: Flavor precursors. Thermal and enzymatic conversions: Teranishi R, Takeoka G, Guntert M. (ed). ACS symposium series 490: American Chemical Society. Washington DC, USA (1992)
22. Buttery RG, Stern DJ, Ling LC. Studies on flavor volatiles of some sweet corn products. *J. Agr. Food Chem.* 42: 791-795 (1994)
23. Lee JC, Kim YH. Comparison of volatile flavor components of Korean aromatic rice and nonaromatic rice. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* 28: 299-304 (1999)