

휘발성 기름함량 정량에 의한 신속하고 간단한 후추의 품질평가 방법

†이 미 숙
대원대학 식품영양과

Simple Rapid Quality Estimation Method in Black and White Pepper Grounds by Determination of Volatile Oil Content

†Mi-Sook Lee

Dept. of Food and Nutrition, Daewon University College, Jecheon 390-702, Korea

Abstract

In this study, we evaluated black pepper seed and white pepper seed for the following compounds: piperine content was determined by HPLC, and volatile oil content was determined via the Soxhlet method in before/after heat-treated samples, and total volatile material contents were determined via the SDE(Linkens-Nikens type simultaneous steam distillation and extraction apparatus) method. As a result, differences were noted in the black and white pepper seeds according to the constituent components, growing district, and whether the species was indigenous to Indonesia or India. We concluded that the differences in taste were attributable to the differences in the volatile material contents in black and white peppers. We also assessed these three determination results, and found that they were directly correlated. The volatile oil contents were determined by the Soxhlet method, which was a rapid, simple, and accurate method. We concluded that this method should prove to be an effective determination method in the quality control of black and white peppers.

Key words: pepper, piperine, Soxhlet method, quality estimation.

서 론

후추(*Piper nigrum* L.)는 열대식물의 일종으로 인도, 말레이시아 등지에서 다량 생산되고 있으며, 산지 및 품종별로 차이는 있으나 일반적으로 1.5~5.0%(v/w)의 휘발성 기름, 1.9~6.0 UV, %(w/w)의 piperine을 함유하고 있는 것으로 알려져 있다(Henry BH 1981). 향신료 중에서도 후추가루, 고춧가루 등은 미생물의 오염이 극심하여 제품의 부패 유기체가 되므로 반드시 살균처리를 행하여야 한다는 주장도 있다(Byun MW 등 1986; Oh MJ 등 2001). 그러나 살균방법의 선택이 어려우며, 증기를 이용한 살균처리가 안전하긴 하지만 고유의 매운 향이 다량 소실되는 등의 문제점을 동반하기도 한다. Koo BS(1999)는 15종의 조미원료를 이용하여 제조한 쇠고기

스프를 실온에서 저장하며 저장기간에 따른 산가 변화를 측정 한 결과 지속적인 증가현상을 보였다고 보고한 바 있다. 이의 원인은 후추의 매운맛 성분인 piperine이 가수분해되어 생성되는 piperic acid가 산도 증가의 원인물질이었으며, 이 산도 증가가 결과적으로 산가 증가의 원인이었다고 밝힌 바 있다. 또한, 후추의 물리화학적 특성분석을 통한 품질평가 방안(Choi CU 등 1991)도 제시된 바 있다. 그 동안 후추의 품질평가와 관련하여 이루어진 연구 동향을 살펴보면 살균 방법(Byun MW 등 1986; Oh MJ 등 2001), 휘발성 기름 및 UV spectrometer(Rhee SK 1974), HPLC(Ko JM 1995)를 이용한 piperine 함량의 정량 및 세균수의 측정(Byun MW 등 1984) 등에 국한되어 왔다. 이러한 다양한 품질평가 방법이 있으나 이는 평가방법이 까다롭고 대부분 전문성을 요구할 뿐만 아니

† Corresponding author: Mi-Sook Lee, Dept. of Food and Nutrition, Daewon University College, Jecheon 390-702, Korea. Tel: +82-43-649-3105, Fax: +82-43-649-3137, E-mail: lms105@mail.daewon.ac.kr

라 기기 분석에 의존하는 관계로 이러한 조건을 충족시키기 어려운 중소기업 등에서는 실질적인 품질평가가 어려운 실정이다. 따라서, 단순한 관능검사(외관, 냄새, 입도 등)에만 의존하여 품질평가가 이뤄지고 있어 좀 더 신속하고 쉬운 분석방법의 확립이 절실히 요구되고 있는 상황이다.

후추의 품질평가는 그 항목의 선정이 상당히 어려운데 우리나라 식품공전(Korea Food Industrial Association 2005)에서는 성상, 수분함량, 위화물, 대장균 및 대장균군을 측정항목으로 설정하고 있었다. 그러나 실제로 이의 품질은 고유의 매콤한 향미에서 결정된다고 볼 수 있다. 이에 후추에서 매운 향미를 부여하는 물질인 piperine 함량과 휘발성 기름 성분의 함량을 품질평가의 기본 항목으로 관리하고 있다. Piperine 함량의 측정은 일반적으로 UV spectrometer에 의하여 이루어지는데(Rhee SK 1974), 그 측정 소요시간이 길고 기기 분석인 관계로 중소기업체들에서는 이의 측정이 쉽지 않은 상황이다. 이에 본 연구에서는 기기 분석이 아닌 간이 측정법에 의하여 단순하고 신속하게 현장에서 후추의 품질평가에 적용할 수 있는 방법을 제시하고자 한다.

재료 및 방법

1. 재료

본 연구에서 사용한 재료는 국내에서 가장 많이 사용하고 있는 인도네시아산과 인도산 흑후추(black pepper, BP, yellow label grade) 및 백후추(white pepper, WP, yellow label grade) 원두를 수입 판매 전문업체인 (주)세가월드 및 (주)카스무역으로부터 구입하여 직접 분쇄-체질하여 시료로 사용하였다.

2. HPLC에 의한 Piperine 함량의 정량

HPLC에 의한 piperine 함량의 정량은 Ko의 방법(Ko JM 1995)에 따라 아래와 같이 실시하였다.

1) 시약

Piperine 표준품은 Sigma사(Lot 121 H 2518), HPLC용 methanol, millipore filter paper(0.45 μ m, PTFE type, 13 mm)는 Millipore사 제품을 사용하였다.

2) 분석기기

분석에 사용한 분석기기는 UV/visible Spectrophotometer 260 (Shimatzu), HPLC(model 600, Waters, USA) 등을 사용하였다.

3) 표준액의 조제

Piperine 표준품 10 mg을 100 ml 메스플라스크에 넣고 MeOH 5 ml를 가하여 녹인 후 MeOH로 100 ml를 채워 혼합한 다음

이 용액 0.7 ml를 정확히 취하여 25 ml 메스플라스크에 취하였다. 여기에 MeOH를 가하여 총량을 25 ml로 한 다음 millipore 여과지로 여과한 후 이 여액을 표준액으로 하였다.

4) 검액의 조제

시료 0.5 g을 100 ml 메스플라스크에 취하고 MeOH 50 ml를 가하여 초음파 진탕기에서 20분간 추출한 다음 MeOH로 채우고 혼합한 다음 여과하였다. 이 여액 1.0 ml를 100 ml 메스플라스크에 취하고 MeOH로 채운 다음 millipore 여과지로 여과한 후 이 여액을 검액으로 하였다.

5) Piperine 함량의 정량

HPLC에 표준액 및 검액을 각각 20 μ l씩 주입하고 Novapack 5 C18 column(15 cm \times 46 mm)을 이용하여 343 nm에 파장을 고정시킨 UV/Visible detector(model 486, Waters, USA)와 연결한 후 MeOH : Water = 70 : 30(v/v) 용매를 0.25 cm/min의 chart speed로 용출시켰다. 표준액과 검액의 piperine 봉우리의 면적 비 Rs 및 Rt를 구하여 아래의 식에 의하여 piperine 성분의 함량을 계산하였다.

$$\text{Piperine 함량(mg)} = \text{표준품의 양(mg)} \times \text{Rt/Rs}$$

3. Soxhlet법에 의한 휘발성 기름 성분 함량의 정량

BPG 및 WPG를 각각 10 g을 취하여 그대로 Soxhlet법(Ko MS 등 2006)에 의하여 diethyl ether를 추출용매로 사용하여 조지방 함량(W₁)을 정량하였다. 이와는 별도로 BPG 및 WPG를 각각 10 g씩 취하여 상압가열건조법(Ko MS 등 2006)에 의하여 건조기 내에서 수분함량을 정량하였다. 정량 후 남은 시료를 원통여과지에 주입하고 위와 동일하게 Soxhlet법에 의하여 조지방 함량(W₂)을 정량하였다. 이로부터 휘발성 기름 성분(Volatile Oil Component, VOC)의 함량은 W₁에서 W₂를 뺀 값으로 하였다.

4. Piperine 함량과 휘발성 기름 성분 함량의 상관관계 규명

BPG 및 WPG를 산지별로 각 2종씩 선택하여 이들에 함유되어 있는 piperine 함량과 휘발성 기름 성분 함량을 각각 3회씩 측정하고 얻어진 데이터는 SPSS 통계 프로그램(version 10.0)을 이용하여 분석하였으며, 처리의 결과는 평균 표준편차로써 나타내어 상관관계를 설정하였다.

5. 총 휘발성 물질 함량의 분석

향미유 시료로부터 정유 성분의 추출과정에서 전처리하는 Schultz 등(Enggling SB 등 1977)의 방법에 따라 시료 각 500

g에 증류수 3 l를 가하여 waring blender(Sunmi Technol., Co., 300 rpm)로 2분간 3회에 걸쳐 마쇄한 다음 5 l 플라스크에 넣고 개량된 SDE(Linkens-Nikens type simultaneous steam distillation and extraction apparatus)를 사용하여 2시간 동안 휘발성분을 추출하였다. 추출용매로는 n-pentane(glass-distilled n-pentane): diethyl ether(1:1, v/v) 100 ml를 사용하였으며, 냉각수의 온도는 0°C를 계속 유지하였다. 이 때, 냉각수의 온도 조절은 수욕 중에 laboratory cooler(Advantec, LC-250H, Japan)를 장치하여 0°C를 유지하였으며, 전기 모터를 이용하여 순환 냉각수로 연속 사용하였다. 추출완료 후 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 로 탈수시키고 spinning band distillation apparatus(Kontes Co., Vineland, New Jersey)를 이용하여 농축시킨 다음 vigreux column(300 mm)으로 질소기류 하에서 잔여용매를 제거하고 정유 성분을 얻어 정량하였다.

6. 통계적 분석

본 연구에서 얻어진 데이터는 각각 3회 반복실험한 후 상호간의 편차는 그 범위를 별도로 표시한 후 SPSS 통계프로그램(version 10)을 이용하여 분석하였다. 그 처리결과는 평균표준편차로써 나타내었다.

결과 및 고찰

1. 후추 원두의 Piperine 함량

흑후추 및 백후추 원두를 직접 분쇄하여 이에 함유되어 있는 piperine 함량을 HPLC로 측정된 결과는 Table 1에 나타낸 바와 같다. 동일한 원두에서도 흑후추, 백후추 및 인도네시아-인도의 산지에 따라 그 함량은 큰 차이를 나타내었다. 즉, 흑후추의 경우 인도네시아산은 6.32%, 인도산은 5.87%였으며, 백후추는 상대적으로 흑후추에 비하여 그 함량이 낮아 인도네시아산은 4.12%, 인도산은 4.36%였다. 이러한 결과는 HPLC를 이용하여 흑후추 분말에서 piperine 함량을 측정된 결과 그 함량은 $4.79 \pm 0.86\%$ 수준이었다고 보고한 Ko(Ko JM 1995)의 결과와는 차이가 있었다. 이는 본 연구에서는 직접 원두를 대상으로 실험한 결과인데 비하여 Ko(Ko JM 1995)는 분말을 대상으로 측정하였기 때문에 일부 성분이 소실된 때 따른 편차인 것으로 판단된다. 이러한 수준은 일반적으로 알려져 있는 5~9%(Enggling SB 등 1977)와 일부 차이가 있는 결과인데, 이는 상호간에 측정된 시료의 차이에 따른 현상인 것으로 보인다. 즉, 후추 분말에서 측정된 결과와 원두 자체에서 측정된 결과가 차이를 보이는 것으로 분말의 경우 분쇄-보관 과정에서 일부의 냄새 성분이 소실됨에 따른 현상인 것으로 판단된다. 또한, 산지가 동일한 경우에도 흑후추와 백후추에 함유된 piperine 함량이 큰 차이를 보이는 것은 흑후추와 백후

Table 1. Piperine content in black and white pepper grounds by HPLC(%)

	Black pepper ground		White pepper ground	
	Indonesia	India	Indonesia	India
Piperine content	$6.32 \pm 0.37^{1)}$	5.87 ± 0.52	4.12 ± 0.83	4.36 ± 0.61

¹⁾ Values are mean \pm SE, n=3.

추의 제조방법 및 성분 차이에 따른 현상의 일부인 것으로 판단된다. 즉, 흑후추는 열매가 익기 시작할 때 홍색의 열매를 채취하여 끓는 물에 잠깐 담갔다가 햇볕에 말린 것으로 매우 매운 특성을 갖는다. 반면, 백후추는 열매가 완전히 익은 다음 채취하여 자루에 넣어 소금물이나 석탄수 또는 흐르는 물에 7~10일간 담갔다가 꺼내어 햇볕에서 말린 다음 마찰하여 열매껍질을 제거하고 건조하여 가루로 만들어 사용한다. 따라서, 그 향기가 흑후추와 같이 강하지 않은 것이 상품으로 인정되고 있다(Hong & Lee 2003).

2. Soxhlet법 및 SDE법을 이용하여 측정된 후추 원두 중 휘발성 물질 함량

흑후추 및 백후추 원두를 직접 분쇄하여 이에 함유되어 있는 휘발성 기름 성분 함량을 Soxhlet법으로 측정된 결과는 Table 2에 나타낸 바와 같다. 즉, 흑후추는 인도네시아산 1.53%, 인도산 1.38%였으며, 백후추는 인도네시아산 1.13%, 인도산은 1.21%였다. 이는 105°C의 건조기 내에서 수분을 완전히 제거하는 과정에서 휘발된 기름 성분의 함량으로 건조 전후의 후추 분말은 큰 차이를 보였다. 즉, 건조 전 후추 분말에서는 고유의 후추 향이 강한 반면 건조 후 후추 분말에서는 후추 고유의 향을 거의 느낄 수 없는 수준이었다. 따라서, 이 함량이 후추 분말의 관능적 품질평가에 큰 영향을 미치는 것으로 판단할 수 있었다. 또한, SDE(Linkens-Nikens type simultaneous steam distillation and extraction apparatus)법을 이용한 총 휘발성 물질 함량 측정 결과는 Table 3에 나타낸 바와 같다. 즉, 흑후추는 인도네시아산 2.45%, 인도산 2.12%였으며, 백후추는 인도네시아산 1.79%, 인도산은 1.90%였다.

이러한 결과는 Table 2에서 나타낸 휘발성 기름 성분 함량

Table 2. Volatile oil content in black and white pepper grounds by Soxhlet method(%)

	Black pepper ground		White pepper ground	
	Indonesia	India	Indonesia	India
Volatile oil content	$1.53 \pm 0.12^{1)}$	1.38 ± 0.22	1.13 ± 0.09	1.21 ± 0.10

¹⁾ Values are mean \pm SE, n=3.

Table 3. Total volatile materials content in black and white pepper grounds by SDE¹⁾ method(%)

	Black pepper ground		White pepper ground	
	Indonesia	India	Indonesia	India
Total volatile materials content	2.45±0.51 ²⁾	2.12±0.37	1.79±0.43	1.90±0.45

¹⁾ SDE: Linkens-Nikens type simultaneous steam distillation and extraction apparatus, ²⁾ Values are mean±SE, n=3.

측정 결과에 비하여 약 50% 수준이 증가한 수치로 거의 비례하는 상관관계를 갖는 것으로 나타났다.

이와 함께 건조에 의하여 수분 및 휘발성 기름 성분을 제거한 후추를 직접 먹어 본 결과 고유의 매운 맛을 제외한 특별한 냄새는 느낄 수 없었다. 그러나 휘발성 기름 성분을 제거하지 않은 시료를 먹을 때는 자극적인 고유의 매운 향과 함께 매운 맛이 강화됨을 알 수 있었다. 따라서, 후추의 향미는 일반적으로 맛보다는 향에 의하여 좌우되며, 우리가 이 고유의 향을 맛으로 착각하는 것으로 판단되었다.

일반적으로 후추의 냄새 성분은 piperine 5~9%, chavicine 6%, 휘발성 기름 성분 1.5% 내외 및 정유 성분 6~7%로 구성되어 있다. 이들 휘발성 기름 성분 및 정유 성분은 탄화수소의 혼합물로 이는 70~80%의 monoterpenes와 20~30%의 sesquiterpenes로 이루어져 있는 것으로 알려지고 있다(Kenneth T 1985).

3. 후추 원두에서 Piperine 함량과 휘발성 기름 성분 함량간의 상관관계

후추 원두에서 HPLC로 측정한 piperine 함량과 Soxhlet법으로 측정한 휘발성 기름 성분 함량간의 상관관계를 Fig. 1에서 나타내었다. 즉, 흑후추-백후추 및 인도네시아산-인도산에

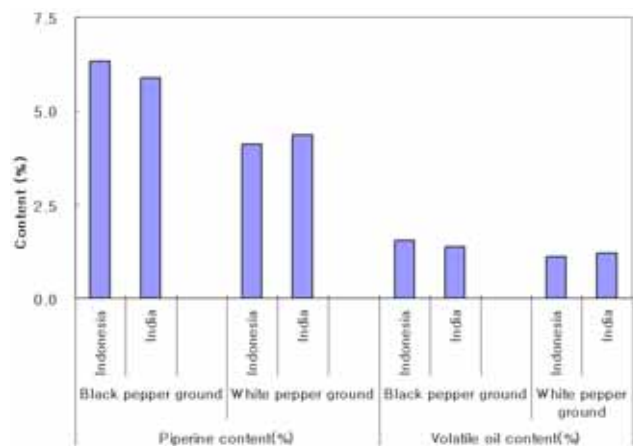


Fig. 1. Relationship between piperine content and volatile oil content in black and white pepper ground samples.

상관없이 두 항목 아이에는 거의 비례적으로 일치하는 경향을 나타내고 있다. 이로부터 후추 원두 및 후추 분말의 품질 평가를 위한 항목 중 HPLC를 이용한 piperine 함량의 측정 고가의 기기를 이용한 기기 분석임과 동시에 일정 수준의 측정기술이 필요하여 중소기업 등에서는 현실적으로 이의 측정에 한계가 있다. 하지만 Soxhlet법에 의한 휘발성 기름 성분 함량의 측정은 상대적으로 단순하고 고가의 장비를 요구하는 실험이 아닌 관계로 누구나 쉽고 간편하게 측정이 가능하다는 장점을 갖고 있다. 이에 생산현장 등에서 품질관리를 위한 신속하고 간편한 품질평가 항목의 하나로 Soxhlet법에 의한 휘발성 기름 성분 함량 측정법을 권장할 수 있는 것으로 판단된다.

이상에서 살펴 본 바와 같이 후추 원두의 산지에 따른 품질 차이와 함께 흑후추와 백후추의 품질 차이는 기존의 보고 자료(Kenneth T 1985)에서도 쉽게 찾아 볼 수 있다. 이를 Table 4에 요약해 보았다. 즉, 일반성분에서 수분, 탄수화물 및 조섬유 등의 함량은 흑후추가 높은 반면, 열량 및 조단백, 조지방, 조회분 함량은 백후추가 높다. 이러한 현상은 미네랄, 비타민 함량에서도 그 성분에 따라 유사한 경향을 나타내고 있는데, 이는 후추 원두의 걸쭉질 제거 여부에 따른 현상

Table 4. Approximate composition of black pepper seed and white pepper seed¹⁾

Component	Black pepper	White pepper
Food energy(kcal)	255	533
Major component		
Moisture(%)	10.5	6.8
Crude protein(%)	11.0	18.0
Crude fat(less piperine, %)	3.3	44.7
Total carbohydrate	64.8	23.7
Crude fiber	13.1	6.3
Crude ash	4.3	6.8
Mineral		
Calcium(mg/100 g)	437	1,448
Iron(mg/100 g)	29	9
Magnesium(mg/100 g)	194	331
Phosphorus(mg/100 g)	173	848
Potassium(mg/100 g)	1,259	700
Sodium(mg/100 g)	44	21
Zinc(mg/100 g)	1	10
Vitamin		
Niacin(mg/100 g)	1	Insignificant
Vitamin A(IU)	190	Insignificant
The others vitamins(IU)	Insignificant	Insignificant

인 것으로 판단된다.

후추와 유사하게 음식의 조리 및 섭취 과정에서 흔히 사용하는 겨자의 경우도 독특한 매운 향미 특성이 중요한 인자인데, Kim 등(Kim KY 등 1990)은 겨자 분말에서 기름 성분을 완전히 제거한 후 역으로 겨자유와 물을 분무하여 최종적으로 기름함량 15.8% 및 수분함량 5.7%를 갖는 겨자 분말을 조제하여 최대의 매운맛을 갖는 겨자 분말을 얻을 수 있었다고 보고한 바 있다. 후추에서도 이러한 방법을 동원하여 품질을 향상시키는 방안을 강구해 볼 수 있으나, 위에서 살펴 본 바와 같이 후추에 함유되어 있는 기름 성분 중 향을 발휘하는 휘발성 기름 성분은 열처리에 의하여 쉽게 휘발되는 특성을 갖고 있어 적용이 어려운 것으로 판단된다.

요 약

흑후추와 백후추 원두에서 HPLC에 의한 piperine 함량, 가열처리 전후의 시료에 대한 Soxhlet법을 이용한 휘발성 기름 성분 함량, SDE(Linkens-Nikens type simultaneous steam distillation and extraction apparatus)법을 이용한 총 휘발성 물질 함량 등을 측정하였다. 그 결과, 흑후추와 백후추의 구성성분 차이, 인도네시아와 인도의 산지 기후조건 및 품종 차이 등에 따른 편차는 인정되었으나 전체적으로 일정한 범위 내에서 차이를 나타내었다. 후추에서 맛의 차이는 맛 성분의 차이보다는 휘발성 물질의 함량 차이가 큰 영향을 미쳐 냄새를 일반적으로 맛으로 착각하는 경향이 있는 것으로 판단된다. 이로 부터 상호간의 측정결과를 비교평가해 본 결과 일정 수준의 비례적 관계를 갖는 것으로 나타나 현장의 품질관리 등에서 간편하고 신속하게 결과를 측정할 수 있는 Soxhlet법에 의한 휘발성 기름 성분 함량 측정법을 후추의 중요한 품질평가 방법의 하나로 활용할 수 있을 것으로 기대되는 결과를 얻었다.

참고문헌

Byun MW, Cho HO, Kwon JH, Kim YJ. 1986. Effects of ethylene oxide fumigation and gamma irradiation on the quality of ground red and black peppers. *Korean J Food Sci*

Technol 18:283-287

Byun MW, Cho HO, Kwon JH, Lee MK. 1984. Effect of irradiation on the sterilization of black pepper powder. *Korean J Food Sci Technol* 16:319-321

Choi CU, Park WK, Yoon JH. 1991. Studies on quality evaluation of pepper(*Piper nigrum* L.). *Korean J Food Sci Technol* 23:15-18

Enggling SB, Flath RA, Mon TR, Schultz TH, Teranishi R. 1977. Isolation of volatile components from a model system. *J Agric Food Chem* 25:446-451

Henry BH. 1981. Source Book of Flavors. Westport, Connecticut, pp.254-258, AVI Publishing Co.

Hong SH, Lee YE. 2003. Herb Food Raw-Materials, Seoul, Korea, pp.123-124, Kyomun Publishing Co.

Kenneth T. 1985. Spices, Condiments, and Seasonings. Westport, Connecticut, pp.178-185, AVI Publishing Co.

Kim KY, Koo BS, Lee KB. 1990. Quality improvement of mustard powder and renewable of mustard oil. *Collection of Learned Papers of Seoil Junior College*. 8:69-77

Ko JM. 1995. A study on quantitative method of piperine in pure ground black pepper. *J Food Hyg Safety* 10:169-174

Ko MS, Lee KB, Yang JB. 2006. Easy Food Analysis, Seoul, Korea, pp.138-165, Yooan Publishing Co.

Koo BS. 1999. Effect of treating amount of pepper ground on the acid value in beef soup. *J Korean Soc Ind Food Technol* 3:77-80

Korea Food Industrial Association. 2005. Food Codex, p.417

Oh MJ, Yang JS, Yi SD. 2001. Detection capability by change of amylograph characteristics of irradiated black pepper. *Korean J Food Sci Technol* 33:195-199

Rhee SK. 1974. A new method of colorimetric determination of piperine using *p*-nitrophenyl diazonium fluoborate in pepper (*Piper nigrum* L.). *Korean J Food Sci Technol* 6:56-60

(2009년 7월 8일 접수; 2009년 8월 13일 채택)