

건생강에 함유된 키랄성 향기성분의 이성질체 조성 분석

서혜영¹ · 노기미¹ · 심성례¹ · 류근영¹ · 한규재² · 라젠드라 게왈리² · 김경수^{1*}

¹조선대학교 식품영양학과

²조선대학교 응용과학과

Analysis of Enantiomeric Composition of Chiral Flavor Components from Dried Ginger (*Zingiber officinale* Roscoe)

Hye-Young Seo¹, Ki-Mi No¹, Seong-Lye Shim¹, Keun-Young Ryu¹,
Kyu Jae Han², Rajendra Gyawali² and Kyong-Su Kim^{1*}

¹Dept. of Food and Nutrition, Chosun University, Gwangju 501-759, Korea

²Dept. of Applied Science, Chosun University, Gwangju 501-759, Korea

Abstract

The volatile compounds of *Zingiber officinale* Roscoe were extracted by simultaneous steam distillation and extraction (SDE) method and identified with gas chromatography/mass spectrometer (GC/MS) analysis. Enantiomeric compositions of chiral compounds were determined by multidimensional gas chromatography/mass spectrometer (MDGC/MS). A total of 57 compounds were identified and quantified, including zingiberene, β -sesquiphellandrene, β -bisabolene, (*E,E*)- α -farnesene and α -curcumene. Among them, zingiberene (38.41%) was found as the predominantly abundant component. α -Pinene and nerolidol in dried ginger were detected by high enantiomeric purity (>96%) for (*S*)-form, and β -pinene was detected only (*R*)-form. The enantiomeric composition of α -terpineol revealed 72.0% for (*R*)-form, and linalool and 4-terpineol showed mixtures of both enantiomers. (*S*)-Enantiomer was the major enantiomer of limonene having enatiomeric excess of 17.2%. Hence the enantiomeric composition of these compounds can be used as parameter for authenticity control of *Zingiber officinale*.

Key words: *Zingiber officinale*, chiral compounds, enantiomeric composition, MDGC

서 론

최근 분석기기의 발달로 천연소재에 존재하는 향의 character 성분 및 impact compound 분석이 가능해지면서, 이들 성분의 추출과 분리에 대한 여러 실험방법 및 조건들이 개선되고 이에 따른 일차적 향 생산에 많은 발전과 더불어 이를 응용한 인공합성향의 개발과 생명공학을 이용한 천연향 생산연구 분야가 주요과제로 다루어져왔다. 그러나 인공합성향은 이들의 합성 시 동반되는 부산물이나, 특히 자연에 전혀 존재하지 않는 이성질체의 생성으로 인하여 이들 성분의 안전성 문제가 제기되고 선진 각국에서는 인공합성향의 식품첨가에 대한 엄격한 규제나 제한을 하고 있어 산업적으로 중요한 향료의 천연향과 인공향의 구별 방법이 요구되고 있다(1,2).

천연향과 인공향의 구별 가능성을 제공하는 방법은 키랄성 유기화합물의 enantiomeric ratio(ee-value) 판별로 이는 생물학적 활성을 평가하는 가장 중요한 요소 중의 하나이다. 천연에서의 키랄성 향기성분은 향 생성의 mechanism에 관

여하는 효소들의 입체특이성 반응에 의해 생성되기 때문에 대부분의 경우 한 형태의 enantiomer만이 존재하거나 각각의 거울상 이성질체들이 특징적인 비율로 혼합되어 존재할 수 있어 인공으로 합성한 향은 자연에서 생성된 천연향과 매우 다른 관능적 상이함을 나타내게 되므로 이성질체의 키랄성 판별은 휘발성 향기성분을 관능적으로 지각하는데 있어서 필수적이다(3,4). 또한 복숭아에서 발견되는 γ -lactone과 δ -lactone은 대부분 한 가지의 enantiomer만이 함유되어 있으므로 휘발성 키랄 화합물들은 천연향의 origin을 증명하기 위해 사용될 수 있다(5-7). 이러한 키랄성 향기성분의 거울상 이성질체의 차이를 판별하기 위해 키랄 고정상이 개발되고 기존의 gas chromatography를 개선한 multidimensional capillary gas chromatograph(MDGC) 기기가 개발되어(8,9) 식물추출물로부터 이미 알려져 있는 특징적인 향 화합물의 키랄성을 평가하는데 연구자들의 관심을 집중시켰으며(10-14), 향기화합물의 chirality evaluation은 위조에 대하여 유용한 indicator가 된다는 것이 증명되었다(15,16).

*Corresponding author. E-mail: kskim@chosun.ac.kr
Phone: 82-62-230-7724, Fax: 82-62-224-8880

현재 유럽약전위원회(European Pharmacopoeia Commission)에서는 linalool과 linalyl acetate의 enantiomeric purity를 유럽약전의 monograph no. 1338 Lavender oil로 채택하기도 하였다(16-18). 이처럼 국외에서는 키랄성 향기성분의 enantiomeric composition 분석에 의한 향신료의 천연향과 인공향 구별을 위한 indicator로써 이용하고 있으나, 국내에서 휘발성분에 관한 연구는 천연 향기성분의 향기조성에 대한 연구보거나 미생물 등을 이용한 천연향 생산에 관한 연구 또는 전자코를 이용한 향기성분 분석에 의한 식품평가 등이 대부분으로 아직 키랄성 향기성분에 대한 연구보고가 매우 미약하다.

본 연구에서는 다년생 초본식물로 열대아시아 지역이 원산지이며 국내에서는 주로 남부지방에서 재배되고 있는 생강(*Zingiber officinale* Roscoe)에 함유된 키랄성 향기성분의 enantiomeric composition을 평가하고자 하였다. 생강은 독특한 맛과 향을 가지고 있어 오래전부터 우리의 식단뿐만 아니라 전 세계적으로 널리 애용되고 있는 기호성이 우수한 향신료로서, 생생강, 건생강, absolute, oleoresin, essential oil 등의 형태로 유통되고 있고 식용, 약용 또는 화장품용으로 사용되고 있다(19-21). 특히 생강은 저장성이 취약하여 대부분의 유통형태가 건조품으로 국가 간의 교역이 활발히 이루어지고 있어 본 연구에서도 건조된 생강으로부터 휘발성 향기성분을 추출하여 향기특성을 분석하고, 키랄성 휘발성분의 enantiomeric composition을 분석하여 건생강 제품의 진위판별을 위한 기초자료를 제공하고자 하였다.

재료 및 방법

시약

본 연구에 사용한 모든 시약은 특급시약으로 Sigma사(USA)와 Fisher Scientific(USA)사로부터 구입하였으며, 표준물질은 Fluka사(Switzerland)에서 구입하였다. 추출 및 chromatography에 사용한 유기용매는 HPLC grade로 구입하여, 이를 다시 wire spiral packed double distilling (Normschliff Geratebau, Germany) 장치로 재증류한 것을 사용하였다. 물은 순수재증류장치(Millipore corporation, Bedford, USA)에서 얻은 Milli Q water를 사용하였다. 유기용매의 탈수에 사용된 무수 Na₂SO₄는 650°C 회화로에서 하룻저녁 태운 뒤 desiccator에서 방냉한 후 사용하였다.

재료

본 실험에 사용한 생강은 전북 완주군 봉동에서 재배된 것을 구입하여 시료로 사용하였다. 증류수로 수세 후 -70°C 냉동고에서 24시간 냉동시켜 다음의 조건으로 건조하여 사용하였다. 냉동된 시료를 동결건조기(Labconco 7754500, Labconco, Kansas, USA)의 shell에 넣고 실온(20~25°C)에서 응축기 온도 -50°C, 압력 10 mTorr의 조건으로 48시간 동결건조하였다. 동결건조 후 시료의 실제온도는 20±1°C이었다.

휘발성 향기성분의 추출

건조된 생강 20 g에 Milli Q water 1 L를 혼합하여 Waring blender로 1분간 분쇄한 후 1 N NaOH 용액을 첨가하여 pH 6.5로 조정하고 이를 휘발성 유기성분의 추출용 시료로 사용하였다. 휘발성 유기성분의 추출은 Schultz 등(22)의 방법에 따라 개량된 연속수증기증류추출장치(SDE)(23)에서 재증류한 n-pentane과 diethyl ether의 혼합용매(1:1, v/v) 200 mL를 사용하여 상압 하에서 2시간동안 추출하였다. 정량분석을 위해 n-butylbenzene 1 mg을 추출용 시료에 첨가하였다. 추출 후 추출용매에 무수 Na₂SO₄를 첨가하여 하룻밤동안 방치하여 수분을 제거하였다. 휘발성 유기성분의 유기용매 분획본은 Vigreux column을 사용하여 약 2 mL까지 농축하고 GC용 vial에 옮긴 후 질소가스 기류 하에서 약 1 mL까지 농축하여 GC/MS의 분석시료로 하였다.

GC/MS에 의한 휘발성 향기성분의 분석 및 확인

휘발성 향기성분의 정량분석을 위해 GC/MS는 HP Agilent 5973 Network mass spectrometer(Agilent Technologies Inc., CA)가 연결된 HP Agilent 6890 Series gas chromatograph를 사용하였다. 시료의 ion화는 electron impact ionization(EI) 방법으로 행하였으며 ionization voltage와 ion source의 온도는 각각 70 eV와 230°C로 하였다. 또한 분석할 분자량의 범위(m/z)는 38~450으로 설정하였다. Column은 DB-Wax(30 m×0.25 mm id, 0.25 µm film thickness, J&W, USA)를 사용하였고, 온도프로그램은 50°C에서 3분간 유지한 다음 4°C/min의 속도로 220°C까지 상승시켰다. 시료는 1 µL를 split ratio 1:20으로 주입하였다. GC/MS에 의해 total ionization chromatogram(TIC)에 분리된 각 peak의 성분분석은 mass spectrum library(NIST, WILEY)와 mass spectral data book의 spectrum(24,25)과의 일치, lab retention index database와 문헌상의 retention index(26,27)와의 일치 및 표준물질의 분석 data를 비교하여 확인하였다. RI(retention index)는 다음과 같은 식에 의하여 구하였다. 여기서 n은 n-alkane의 탄소수이고 X는 구하고자 하는 peak retention time, Y는 C_n peak의 retention time, Z는 C_{n+1} peak의 retention time이다.

$$RI = [n + \frac{(\log X - \log Y)}{(\log Z - \log Y)}] \times 100$$

정량을 위하여 향기성분 추출 시 내부표준물질로 첨가된 n-butylbenzene과 동정된 향기성분의 peak area값을 이용하여 시료 1 kg에 함유된 휘발성 향기성분을 상대적으로 정량하였다.

$$\text{Component content (mg/kg)} = \frac{C \times 1000}{A \times B}$$

A: 각 시료에서 internal standard의 peak area

B: 시료의 양 (g)

C: 각 시료에서 각 성분의 peak area

MDGC/MS에 의한 키랄성 향기성분의 분리 및 분석

키랄성 향기성분의 enantiomer 분리를 위해 Fisons MD 800 mass spectrometer(Fisons Instrument, Italy)가 장착된 double-oven MDGC system(oven I, Fisons GC 8169; oven II, Fisons GC 8130)을 사용하였으며, 키랄화합물을 pre-column에서 main column으로 이동시키기 위해 MCSS (moving column stream switching) system을 사용하였다. Preseparation은 DB-Wax(30×0.25 mm id, 0.25 µm film thickness, J&W, USA)를 사용하여 수행하였고, cut time은 FID로 모니터하여 확인하였다. Enantiomer 분리는 Ethyl-Bucci(2,6-diethyl-6-tert-butyl-dimethyl-silyl-β-cyclodextrin/PS 086, 25 m×0.25 mm id, 0.15 µm film thickness)(Mega, Legnano, Italy)로 수행하였다. 각각의 GC와 MS를 연결하는 transfer line은 불활성화된 fused silica capillary(0.5 m×0.25 mm id)를 사용하였고 200°C로 유지하였다. Cut time 설정을 위한 온도 program은 Table 3에 나타내었으며, MS조건은 다음과 같다. Carrier gas는 1.6 mL/min의 유속으로 He를 사용하였고, ion source와 transfer line의 온도는 각각 220°C와 230°C이었으며, ionization voltage는 70 eV로 하였다. MDGC/MS에 의해 total ionization chromatogram(TIC)에 분리된 enantiomer의 분석은 표준물질의 retention time과 mass spectrum을 비교하여 확인하였다. Enantiomeric composition은 TIC로부터 얻어진 peak area로부터 환산하였으며, enantiomeric purity는 ee-value (enantiomeric excess, %)로 나타내었고, 다음과 같이 환산하였다(28).

$$ee \% = \frac{(\text{Major enantiomer} - \text{Minor enantiomer})}{(\text{Major enantiomer} + \text{Minor enantiomer})} \times 100$$

결과 및 고찰

건생강의 향기성분 조성

SDE방법으로 추출한 건생강의 휘발성 향기성분을 GC/MS로 분석하였으며 chromatogram은 Fig. 1에 도식하였다.

GC/MS 분석에 의하여 동정된 휘발성 향기성분의 조성과 함량은 Table 1에 나타내었고, 동정된 휘발성 향기성분의 관능기에 따른 상대적 농도는 Table 2에 나타내었다.

건생강에서 확인된 휘발성 향기성분은 총 57종이었으며, hydrocarbon류가 29종(89.51%)으로 주요 구성성분으로 확인되었다. 그 외 alcohol류 12종(8.39%), ketone류 6종(0.59%), aldehyde류 5종(1.07%), ester류 3종(0.42%), 기타 화합물 2종(0.02%)의 순으로 구성되었다.

주요 휘발성 향기성분은 zingiberene으로 확인된 총 향기성분의 38.41%를 차지하였으며 20,320.1 mg/kg이 함유되어 있었다. 그 다음으로 β-sesquiphellandrene(18.54%)이 주요 성분으로 확인되었으며, β-bisabolene(7.70%), (E,E)-α-farnesene(5.93%) 및 α-curcumene(4.70%)도 건생강의 주요 향기성분이었다. 그 밖에 α-pinene(3.39%), zingiberenol(2.81%) 및 β-phellandrenen(2.60%)이 상당량 함유되어 있었다. 건생강에서 확인된 terpenoid류는 99.81%로 거의 대부분을 차지하였으며, 극미량의 지방족화합물이 확인되었다.

생강의 essential oil의 조성은 strain의 분류학적 차이 또는 기후 및 성장조건에 따라 특징적인 차이를 나타내는 것으로 여겨지는데, Madagascar에서 생산된 생강의 oil은 주요 성분으로 31% camphene, 12% γ-terpinene 및 10% geranial을 함유하고, 중국산 생강의 essential oil은 39% α-zingiberene, 17% α-curcumene 및 7% β-sesquiphellandrene을 함유하여 큰 차이를 나타내고 있다(17,29,30). 국내산 생강의 주요 향기성분으로 Kim 등(31) 및 Moon과 Lee(32)는 zingiberene, β-sesquiphellandrene, β-bisabolene, β-phellandrene 및 camphene을 보고하였고, 본 연구결과와도 일치하였으며, 중국산 생강의 essential oil과 주요성분은 같았으나 조성이 상이하였고, Madagascar산 생강의 essential oil과는 특징적인 차이를 나타내었다. 국내산 생강 향기성분의 주요화합물 중 zingiberene은 화장품 및 향료에 널리 사용되어 왔으며, 최근 연구에서 항바이러스성, 항위궤양성 및 피임효과가 확인되었다(33).

건생강에 함유된 키랄성 향기성분의 이성질체 조성

생강의 원산지에 따른 향기성분의 조성에 특징적인 차이

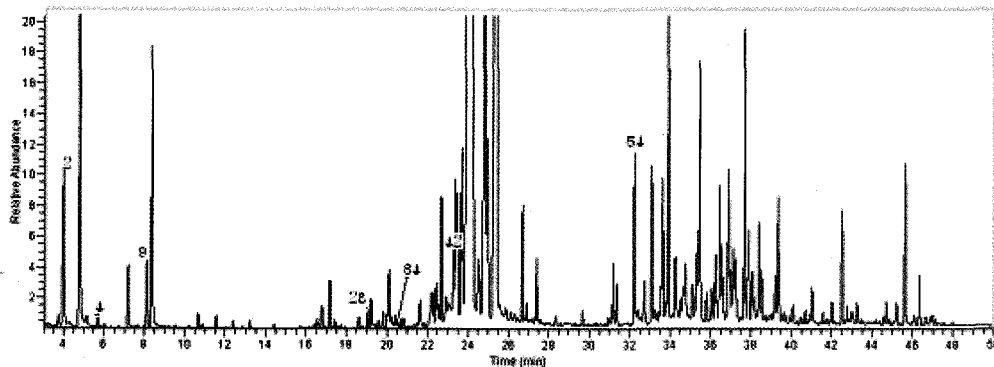


Fig. 1. GC/MS chromatogram of volatile components from dried ginger (*Zingiber officinale* R.).

Table 1. Volatile components identified in dried ginger (*Zingiber officinale* R.)

No.	RT ¹⁾	RI ²⁾	Compound name	mg/kg	Area%
1	3.75	1004	Tricyclene	53.2	0.10
2	3.99	1019	α -Pinene	834.6	1.58
3	4.81	1062	Camphene	1795.4	3.39
4	5.70	1101	β -Pinene	47.4	0.09
5	6.04	1116	Sabinene	17.8	0.03
6	6.75	1144	δ -3-Carene	9.1	0.02
7	7.19	1160	β -Myrcene	329.3	0.62
8	7.66	1177	2-Heptanone	15.9	0.03
9	8.12	1191	Limonene	338.7	0.64
10	8.38	1199	β -Phellandrene	1377.6	2.60
11	9.51	1239	<i>r</i> -Terpinene	10.7	0.02
12	10.23	1263	<i>p</i> -Cymene	10.2	0.02
13	10.87	1282	Octanal	18.1	0.03
IS ³⁾	11.56	1302	<i>Butylbenzene</i>	0.0	0.00
14	12.03	1318	2-Heptanol	3.9	0.01
15	12.22	1324	2-Hexylfuran	3.2	0.01
16	12.38	1330	6-Methyl-5-hepen-2-one	29.4	0.06
17	12.87	1345	2,6-Dimethyl-5-heptenal	12.2	0.02
18	13.97	1379	3-Hexenol	2.1	0.01
19	14.03	1380	2-Nonanone	2.4	0.01
20	15.19	1416	(<i>E</i>)-2-Octenal	3.5	0.01
21	15.74	1435	(<i>Z</i>)-Linalool oxide	6.8	0.01
22	16.16	1448	α -Cubebene	5.7	0.01
23	16.39	1456	2-Octyl acetate	13.5	0.03
24	16.54	1460	δ -Elemene	54.4	0.10
25	17.16	1479	α -Copaene	240.1	0.46
26	17.42	1487	Decanal	37.5	0.07
27	17.72	1496	Camphor	13.0	0.02
28	19.04	1541	Linalool	63.9	0.12
29	19.20	1546	(<i>E</i>)- α -Bergamotene	134.3	0.25
30	19.81	1566	Bornyl acetate	63.0	0.12
31	20.10	1576	β -Elemene	247.4	0.47
32	20.23	1580	(<i>E</i>)- β -Caryophyllene	43.5	0.08
33	20.43	1586	2-Undecanone	49.7	0.09
34	20.53	1589	4-Terpineol	25.6	0.05
35	20.83	1598	α -Gurjunene	48.7	0.09
36	21.64	1628	Alloaromadendrene	152.7	0.29
37	22.18	1647	(<i>Z</i>)- β -Farnesene	210.0	0.40
38	22.29	1651	Citronellyl acetate	142.7	0.27
39	22.43	1655	(<i>E</i>)- β -Farnesene	233.4	0.44
40	22.69	1664	(<i>Z</i>)-Citral	496.4	0.94
41	22.93	1672	γ -Muurolene	139.2	0.26
42	23.29	1685	α -Terpineol	251.8	0.48
43	23.37	1687	Borneol	557.7	1.05
44	23.45	1690	Germacrene D	681.3	1.29
45	24.15	1715	Zingiberene	20320.1	38.41
46	24.25	1719	β -Bisabolene	4072.1	7.70
47	24.84	1741	(<i>E,E</i>)- α -Farnesene	3136.5	5.93
48	25.40	1761	β -Sesquiphellandrene	9810.7	18.54
49	25.44	1763	α -Curcumene	2485.4	4.70
50	26.69	1808	Germacrene B	519.5	0.98
51	27.41	1836	Geraniol	219.4	0.41
52	28.36	1872	δ -Cadinol	44.1	0.08
53	31.37	1990	β -Ionone	200.2	0.38
54	32.23	2026	Nerolidol	719.7	1.36
55	33.09	2062	Elemol	674.3	1.27
56	33.91	2095	Zingiberenol	1484.3	2.81
57	34.27	2111	10-Epi- γ -eudesmol	389.1	0.74
				52902.4	100

¹⁾Retention time. ²⁾Retention index. ³⁾Internal standard.

Table 2. Relative content of functional groups in identified volatile components from dried ginger (*Zingiber officinale* R.)

Functional groups	No.	mg/kg	Relative area%
Alcohols	12	4,435.9	8.39
Aldehydes	5	567.7	1.07
Esters	3	219.2	0.42
Ketones	6	310.6	0.59
Hydrocarbons	29	47,359.0	89.51
Miscellaneous	2	10.0	0.02
Total	57	52,902.4	100

가 있음에도 불구하고, 정유의 생산 및 저장 또는 향기성분의 추출방법이나 용매에 따라 조성의 차이를 나타낼 수 있다(17,29). 따라서 보다 정확한 origin parameter를 제공하기 위하여 건생강에서 확인된 키랄성 향기성분의 enantiomeric composition을 분석하였다.

건생강에서 선택된 키랄성 향기성분은 총 7종으로 α - 및 β -pinene, limonene, linalool, α -terpineol, 4-terpineol 및 nerolidol이었다. MDGC/MS를 사용하여 enantiomer를 분리한 chromatogram은 Fig. 2에 나타내었으며, 각 화합물의 enantiomeric ratio와 enantiomer의 순도를 나타내는 ee-value(%)는 Table 3에 나타내었다.

α - 및 β -pinene은 고순도의 enantiomer를 함유하는 것으로 나타났으며, α -pinene은 (*S*)-enantiomer가 우세하게 나타났고, β -pinene은 (*R*)-enantiomer만이 확인되었다. Thyme, tea tree 및 eucalyptus oil에서 α -pinene은 (*R*)-enantiomer가 우세하게 나타나고 β -pinene은 두 enantiomer가 혼합되어 존재한다고 보고되어있어 종간의 차이를 확인할 수 있었으나, 같은 생강에서 분석된 결과는 참고할 수 없었다(34).

Limonene은 (*R*)- 및 (*S*)-form이 혼합된 상태로 존재하였으며 ee-value는 17.2%로 나타났다. 레몬, 포도 및 오렌지와 같은 과일에서 limonene의 enantiomeric ratio는 (*R*)-enantiomer로서 98% 이상의 비율을 차지하여, limonene의 enantiomeric composition 또한 생강의 essential oil에서 특징인 것으로 나타났다(35,36). Limonene의 (*S*)-enantiomer는 turpentine like odor를 가지고 있는 반면에 (*R*)-enantiomer는 orange-type smell과 관련이 있는 것으로 알려져 있다(37).

식물은 대부분 하나의 linalool 이성질체만을 생산하므로 enantiomeric excess는 진위판별(authenticity)을 위한 indicator로서 사용될 수 있다. (*R*)-Form은 basil oil, Japanese pepper에서 우세한 반면에 (*S*)-form은 오렌지, 딸기, 코코아 등에서 지배적이다(38). 이와 달리 건생강에서는 (*R*)-enantiomer가 약간 우세한 상태로 ee-value가 8.0%였으며, 두 이성질체가 혼합되어 있는 것으로 확인되었다. 일본산 및 Madagascar산 생강에서 확인된 linalool의 ee(%)는 우세한 이성질체는 (*R*)-form으로 각각 32%와 40%로 확인되어 원산지별 차이 또한 확인할 수 있었다(17,39).

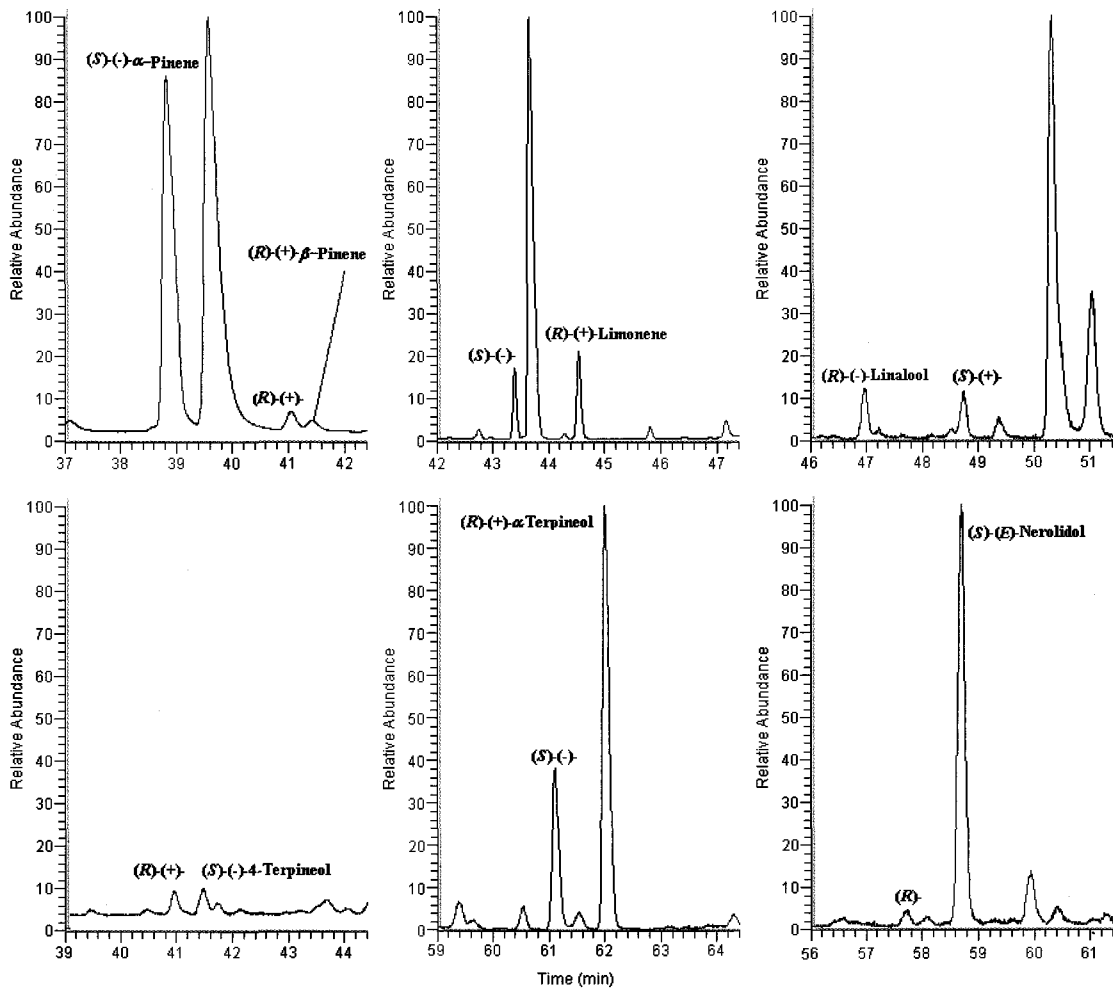


Fig. 2. MDGC/MS chromatograms of selected chiral compounds in dried ginger (*Zingiber officinale* R.).

Table 3. Enantiomeric distribution of chiral compounds from dried ginger (*Zingiber officinale* R.)

Compound	Cut time (min)	Temperature program		Enantiomeric ratio		ee (%)
		Oven I	Oven II	R	S	
α-Pinene	3.25~4.25	40~220°C (1°C/min)	40°C (20 min)~200°C (1°C/min)	3.8	96.2	92.4
β-Pinene	5.20~6.20	40~220°C (1°C/min)	40°C (20 min)~200°C (1°C/min)	100	0	100
Limonene	4.47~5.26	40~220°C (10°C/min)	40°C (20 min)~200°C (2°C/min)	41.4	58.6	17.2
Linalool	6.94~7.50	60~220°C (10°C/min)	60°C (15 min)~200°C (1°C/min)	54.0	46.0	8.0
α-Terpineol	8.80~9.30	60~220°C (10°C/min)	60°C (15 min)~200°C (1°C/min)	72.0	28.0	44.0
4-Terpineol	8.18~8.68	80~220°C (5°C/min)	80°C (20 min)~200°C (1°C/min)	46.7	53.3	6.6
Nerolidol	8.35~8.85	100~220°C (10°C/min)	100°C (20 min)~200°C (1°C/min)	1.7	98.3	96.6

α-Terpineol은 (R)-enantiomer가 우세하게 확인되어 enantiomeric excess는 44%였으며, 4-terpineol은 두 이성질체가 거의 절반씩 혼합된 것으로 확인되었다. 일본산 생강에서는 4-terpineol의 (R)-enantiomer가 우세하게 나타나 ee(%)는 42로 국내산 생강과 상이한 결과를 나타내었다 (39). Sesquiterpene alcohol류인 nerolidol은 (3S)-nerolidol이 98.3%로 높은 enantiomeric purity로 확인되었다.

결과적으로 본 연구에서 분석된 키랄성 향기성분 모두가 생강의 진위판별을 위한 indicator로서 활용가능하며 특히 높은 enantiomeric purity를 나타낸 α-pinene과 nerolidol의

enantiomeric composition이 유용할 것으로 생각된다.

요 약

건생강 제품의 진위판별을 위한 기초자료를 제공하기 위하여 건조된 생강으로부터 휘발성 향기성분을 추출하여 향기특성을 분석하고, MDGC/MS에 의해 키랄성 휘발성분의 enantiomeric composition을 분석하였다. 건생강에서 총 57종을 동정하였으며 주요 휘발성 향기성분은 zingiberene, β-sesquiphellandrene, β-bisabolene, (E,E)-α-farnesene 및 α

-curcumene이었다. 건생강에 함유된 키랄성 향기성분 중에서 enantiomeric composition을 측정하기 위해 선택된 키랄 화합물 중 α -pinene 및 nerolidol은 높은 enantiomeric purity(>96%)로 검출되었으며, β -pinene은 (*R*)-enantiomer만이 검출되어 특이적이었다. α -Terpineol은 (*R*)-enantiomer가 72%로 높게 나타났으며 linalool과 4-terpineol은 두 이성질체가 혼합된 것으로 나타났다. Limonene의 enantiomeric excess(ee, %)는 17.2%로 (*S*)-enantiomer가 주요 이성질체이었다. 따라서 이러한 키랄성 향기성분의 enantiomeric composition은 건생강의 진위평가를 위한 변수로 사용될 수 있을 것으로 생각된다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 기초과학연구사업(R05-2004-000-10457-0)으로 수행되었으며, 그 지원에 감사드립니다.

문헌

1. Aromenverordnung i. d. F. des Verordnung zur Neuordnung lebensmittel-rechtlicher Kennzeichnung svorschriften vom 22.12. 1981 (BGBl. I. S. 1652, 1676), der 1. Aend V vom 10.5.1983 (BGBl. I. S. 602) und der ZV erd V vom 10.7.1984 (BGBl. I. S. 897).
2. Codex Alimentarius. 1993. Auslaendische Lebensmittelrecht Behr's Verlag, Muenchen.
3. Werkhoff P, Bretschneider W, Guentert M, Hopp R, Surbrug H. 1990. Chiral analysis in flavor and essential oil chemistry. Part B. Direct enantiomer resolution of trans- α -ionone and trans- α -damascone by inclusion gas chromatography. In *Flavor Science and Technology*. Bessiere Y, Thomas AF, eds. Wiley, London. p 33-36.
4. Werkhoff P, Bretschneider W, Brennecke S. 1991. Multidimensionale Praeparative kapillar-gaschromatographie in der Aromastoff-Forschung. *Gersterl Aktuell*, No. 12.
5. Bernreuther A, Christoph N, Schreier P. 1989. Cetermination of the enantiomeric composition of γ -lactones in complex natural matrices using multidimensional capillary gas chromatography. *J Chromatogr* 481: 363-367.
6. Bernreuther A, Lander V, Huffer M, Schreier P. 1990. Enantioselective analysis of dec-2-en-5-olide (massoilactone) from natural sources by multidimensional capillary gas chromatography. *Flavour Fragr J* 5: 71-73.
7. Bernreuther A, Bank J, Krammer G, Schreier P. 1991. Multidimensional gas chromatography/mass spectrometry: A powerful tool for the direct chiral evaluation of aroma compounds in plant tissues. I. 5-alkanolides in fruits. *Phytochem Anal* 2: 43-46.
8. Tressl R, Engel KH. 1984. *Analysis of Volatiles, Methods and Application*. Schreier P, ed. de Gruyter, Berlin, Germany. p 323-343.
9. Tressl R, Engel KH, Albrecht W, Bille-Abdullah H. 1985. *Characterization and Measurement of Flavor Compounds*. Bills DD, Mussinan CJ, eds. ACS Symposium Series 289, American Chemical Society, Washington, DC. p 43-60.
10. Pabst A, Barron D, Semont E, Schreier P. 1992. 4-Oxo- β -ionol and linalool glycosides from raspberry fruits. *Phytochemistry* 31: 4187-4190.
11. Ravid U, Putievsky E, Katzir I, Lewinsohn E. 1997. Enantiomeric composition of linalol in the essential oils of *Ocimum* species and in commercial basil oils. *Flavor Fragr J* 12: 293-296.
12. Bouwmeester HJ, Davies JAR, Toxopeus H. 1995. Enantiomeric composition of carvone, limonene, and carveols in seeds of dill and annual and biennial Caraway varieties. *J Agric Food Chem* 43: 3057-3064.
13. Wang X, Liu YS, Nair UB, Armstrong DW. 1997. Enantiomeric composition of monoterpenes in conifer resins. *Tetrahedron Asymmetry* 8: 3977-3984.
14. Tamogami S, Awano K, Kitahara T. 2001. Analysis of the enantiomeric ratios of chiral components in absolute jasmine. *Flavor Fragr J* 16: 161-163.
15. Werkhof P, Brennecke S, Bretschneider W, Gufntert M, Hopp R, Surbrug H. 1993. Chiroscopic analysis in essential oil, fragrance and flavor research. *Lebensm Unters Forsch* 196: 307-328.
16. Kreis P, Braunsdorf R, Dietrich A, Hener U, Maas B, Mosandl A. 1993. *Progress in Flavour Precursor Studies*. Schreier P, Winterhalter P, eds. Allured Publishing Corporation, Carol Stream, IL. p 77.
17. Möllenbeck S, König T, Schreier P, Schwab W, Rajaonarivony J, Ranarivelo L. 1997. Chemical composition and analyses of enantiomers of essential oils from Madagascar. *Flavour and Fragrance J* 12: 63-69.
18. European Pharmacopoeia Commission. 2004. PA/PH/Exp. 13A/T (00) 40 DEF monograph no 1338.
19. Connell DW. 1969. The pungent principles of ginger and their importance incertain ginger products. *Food Technol Austral* 21: 570-575.
20. Lee CB. 1979. *Illustrated Flora of Korea*. Hyangmoon Publish Co, Seoul, Korea.
21. Leung A. 1980. *Encyclopdia of common natural ingredients*. John Wiley & Sons, NY, USA. p 270-274.
22. Schultz TH, Flath RA, Mon TR, Enggling SB, Teranishi R. 1977. Isolation of volatile components from a model system. *J Agric Food Chem* 25: 446-449.
23. Nickerson GB, Likens ST. 1966. Gas chromatography evidence for the occurrence of hop oil components in beer. *J Chromatogr* 21: 1-5.
24. Robert PA. 1995. *Identification of essential oil components by gas chromatography/mass spectroscopy*. Allured Publishing Corporation, IL, USA.
25. Stehagen E, Abbrahansom S, Mclafferty FW. 1974. *The Wiley/NBS registry of mass spectral data*. John Wiley and Sons, NY, USA.
26. Davies NW. 1990. Gas chromatographic retention indices of monoterpenes and sesquiterpenes on methyl silicone and carbowax 20M phases. *J Chromatogr* 503: 1-24.
27. Laboratories SR. 1986. *The Sadtler standard gas chromatography retention index library*. Sadtler, PA, USA.
28. Schurig V. 1996. Terms for the quantitation of a mixture of stereoisomers. *Enantiomer* 1: 139-143.
29. Singh G, Maurya S, Catalan C, de Lampasona MP. 2005. Studies on essential oils. Part 42: chemical, antifungal, antioxidant and sprout suppressant studies on ginger essential oil and its oleoresin. *Flavour Fragr J* 20: 1-6.
30. Chen CC, Ho CT. 1988. Gas chromatographic analysis of volatile components of ginger oil (*Zingiber officinale* Roscoe) extracted with liquid carbon dioxide. *J Agric Food Chem* 36: 322-328.
31. 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: 141-149.

32. Moon HI, Lee HJ. 1997. Volatile aromatic components of ginger (*Zingiber officinale* Roscoe) rhizomes and Japanese spice bush (*Lindera obtusiloba* BL). *Korean J Crop Sci* 42: 7-13.
33. Millar JG. 1998. Rapid and simple isolation of zingiberene from ginger essential oil. *J Nat Prod* 61: 1025-1026.
34. Kreck M, Scharrer A, Bilke S, Mosandl A. 2002. Enantioselective analysis of monoterpene compounds in essential oils by stir bar sorptive extraction (SBSE) - enantio-MDGC-MS. *Flavour Fragr J* 17: 32-40.
35. Schurig V, Nowotny HP. 1988. Separation of enantiomers on diluted permethylated β -cyclodextrin by high-resolution gas chromatography. *J Chromatogr* 441: 155-163.
36. Fietzek C, Hermle T, Rosenstiel W, Schurig V. 2001. Chiral discrimination of limonene by use of β -cyclodextrin-coated quartz-crystal-microbalances (QCMs) and data evaluation by artificial neuronal networks *Fresenius J Anal Chem* 371: 58-63.
37. Ohloff G. 1990. *Riechstoffe und Geruchssinn*. Springer, Berlin.
38. Bonnländer B, Cappuccio R, Liverani FS, Winterhalter P. 2006. Analysis of enantiomeric linalool ratio in green and roasted coffee. *Flavour Fragr J* 21: 637-641.
39. Nishimura O. 2001. Enantiomer separation of the characteristic odorants in Japanese fresh rhizomes of *Zingiber officinale* Roscoe (ginger) using multidimensional GC system and confirmation of the odour character of each enantiomer by GC-olfactometry. *Flavour Fragr J* 16: 13-18.

(2006년 6월 8일 접수; 2006년 8월 4일 채택)