



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

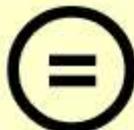
다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

2008年 2月
博士學位論文

향신료 중 주요 향기성분의
거울상이성질체 조성비 분석과
마이크로캡슐 제조에 관한 연구

朝鮮大學校 大學院

食品營養學科

徐 慧 英

2
0
0
8
年

2
月

博
士
學
位
論
文

향
신
료

중

주
요

향
기
성
분
의

산
업
적

활
용
에

관
한

연
구

徐

慧

英

향신료 중 주요 향기성분의
거울상이성질체 조성비 분석과
마이크로캡슐 제조에 관한 연구

Studies on the Enantiodifferentiation and
Microencapsulation of Major Volatile Flavor of Spices

2008年 2月 25日

朝鮮大學校 大學院

食品營養學科

徐 慧 英

향신료 중 주요 향기성분의
거울상이성질체 조성비 분석과
마이크로캡슐 제조에 관한 연구

指導教授 金 敬 洙

이 論文을 博士學位 申請論文으로 提出함.

2007年 10月

朝鮮大學校 大學院

食品營養學科

徐 慧 英

徐慧英의 博士學位論文을 認准함

委員長	朝鮮大學校	인
委員	朝鮮大學校	인
委員	KT&G中央研究院	인
委員	韓國原子力研究院	인
委員	朝鮮大學校	인

2007年 12月

朝鮮大學校 大學院

목 차

<i>ABSTRACT</i>	<i>xvi</i>
<i>Part I</i>	<i>1</i>
제 1 장 서 론	2
제 2 장 재료 및 방법	6
제 1 절 실험재료 및 기기	6
1. 시료	6
2. 시약	6
3. 분석기기	6
제 2 절 휘발성 향기성분의 추출 및 분석조건 수립	8
1. 추출방법에 따른 휘발성 향기성분의 수율 및 특성	8
가. 연속수증기증류추출법	8
나. SPME법	9
2. 추출된 휘발성 향기성분의 분리 및 분석을 위한 최적의 기기분석 조건 수립	10
가. Gas chromatography 분석조건	10
나. Gas chromatograph-Mass spectrometer 분석	10
제 3 절 향신료의 휘발성 향기성분 분석	12

1. 휘발성 향기성분의 추출	12
2. 휘발성 향기성분의 확인 및 정량 분석	12
가. 머무름 지수의 수립	12
나. 휘발성 향기성분의 확인	13
다. 휘발성 향기성분의 정량	13
제 3 장 결과 및 고찰	15
제 1 절 휘발성 향기성분 분석 조건 수립	15
1. 휘발성 향기성분의 분석기기 조건	15
2. n-Alkane의 머무름 지수	15
제 2 절 향신료의 품종별 휘발성 향기성분	18
1. 건마늘의 휘발성 향기성분	18
2. 건생강의 휘발성 향기성분	26
3. 건고추의 휘발성 향기성분	35
4. 건산초의 휘발성 향기성분	42
제 4 장 요약	50
참고문헌	51
<i>Part II</i>	58
제 1 장 서 론	59

제 2 장 재료 및 방법	61
제 1 절 실험재료 및 기기	61
1. 시료	61
2. 시약	61
3. 분석기기	61
제 2 절 키랄성 향기성분의 분석을 위한 MDGC/MS의 분석조건	63
1. 키랄성 화합물의 분리를 위한 최적의 column 선택	63
2. MDGC/MS에 의한 키랄화합물의 분석	63
제 3 장 결과 및 고찰	65
제 1 절 키랄성 향기성분의 분석 조건 수립	65
1. 키랄성 향기성분의 분리를 위한 최적의 column 선택	65
2. 키랄성 향기성분의 분리를 위한 cut time 설정	66
제 2 절 향신료에 함유된 키랄성 향기성분의 이성질체 조성비 분석	67
1. 건마늘에 함유된 키랄성 향기성분의 조성비 분석	67
2. 건생강에 함유된 키랄성 향기성분의 조성비 분석	71
3. 건고추에 함유된 키랄성 향기성분의 조성비 분석	77
4. 산초에 함유된 키랄화합물의 조성비 분석	79
제 4 장 요약	85
참고문헌	86

<i>Part III</i>	91
제 1 장 서 론	92
제 2 장 재료 및 방법	98
제 1 절 실험재료 및 기기	98
1. 재료 및 시약	98
2. 분석기기	99
제 2 절 향기성분의 마이크로캡슐 제조	100
1. 분자포접법에 의한 향기성분의 마이크로캡슐 제조	100
가. Molecular inclusion complex의 조건 설정	100
나. 향기성분의 molecular inclusion complex 제조	100
2. 복합상분리법에 의한 향기성분의 마이크로캡슐 제조	102
가. 복합상분리법 조건 설정	102
나. Coacervation에 의한 향기성분의 마이크로캡슐 제조	103
제 3 절 마이크로캡슐의 특성 분석	104
1. 적외선 분광분석	104
2. 마이크로캡슐의 형태 및 입도 분석	104
3. 마이크로캡슐의 열분석	104
4. 향기성분의 마이크로캡슐 효율	104
가. 분자포접법의 효율	104
나. 복합상분리법의 마이크로캡슐 효율	105
5. 마이크로캡슐의 방출특성 분석	106

제 3 장 결과 및 고찰	107
제 1 절 분자포접법에 의한 마이크로캡슐의 특성	107
1. Flavor/CD complex 형성의 확인	107
2. Flavor/CD complex의 표면형태	110
3. Cyclodextrin complex의 열적특성	110
4. Cyclodextrin complex의 포접효율	116
5. 심물질 종류에 따른 cyclodextrin complex의 특성	117
가. FT-IR 분석	117
나. 표면형태	117
다. 포접효율	121
6. Cyclodextrin complex의 방출특성	121
제 2 절 복합상분리법에 의한 마이크로캡슐의 제조 특성	124
1. FT-IR 분석	124
2. 마이크로캡슐의 형태 및 입도 분석	124
가. 경화제 첨가량에 따른 캡슐의 형태, 입도분포 및 크기	124
나. 계면활성제 첨가유무에 따른 형태, 입도분포 및 크기	130
다. 교반속도에 따른 형태, 입도분포 및 크기	132
라. 심물질 첨가량에 따른 입도분포 및 크기	134
3. 마이크로캡슐의 열적특성	137
4. 향기성분의 마이크로캡슐 효율	141
제 4 장 요약	142
참고문헌	143

표 목 차

Table 1-1. Cultivation area and yield of spices	4
Table 1-2. GC conditions for identification of volatile components	11
Table 1-3. GC/MS conditions for identification of volatile components	11
Table 1-4. Retention time of n-alkanes for gas chromatographic retention index	17
Table 1-5. Volatile components identified from dried garlic	21
Table 1-6. Relative contents of functional groups in identified volatile components from dried garlic	23
Table 1-7. Volatile components identified from dried ginger	29
Table 1-8. Relative contents of functional groups in identified volatile components from dried ginger	33
Table 1-9. Volatile components identified from dried red pepper	38
Table 1-10. Relative contents of functional groups in identified volatile components from dried red pepper	41
Table 1-11. Volatile components identified from dried Chinese pepper	45
Table 1-12. Relative contents of functional groups in identified volatile components from dried Chinese pepper	48
Table 1-13. Relative concentration by terpenoid groups in dried Chinese pepper	49
Table 2-1. Cut time and temperature program for analysis of	

chiral compounds	66
Table 2-2. Chiral compounds identified of dried garlic	69
Table 2-3. Chiral compounds identified of dried ginger	73
Table 2-4. Enantiomeric ratio of chiral compounds in dried ginger	76
Table 2-5. Enantiomeric distribution of chiral compounds from <i>Zanthoxylum schinifolium</i> Siebold & Zucc	83
Table 2-6. Odor properties of the diastereomeric rose oxide	84
Table 3-1. Flavor compounds as core materials	98
Table 3-2. Formulation of inclusion complexes	101
Table 3-3. Conditions of coacervation process	103

도 목 차

Fig. 1-1. Diagram of simultaneous distillation and extraction apparatus according to Likens and Nickerson	8
Fig. 1-2. Procedure of solid phase microextraction	9
Fig. 1-3. Analysis of volatile flavor components from spice	14
Fig. 1-4. GC/MS chromatogram of n-alkane standard mixture	16
Fig. 1-5. GC/MS chromatogram of volatile components in dried garlic	20
Fig. 1-6. Alliinase-catalyzed reaction of cysteine sulfoxides into thiosulfinates, pyruvic acid and ammonia	24
Fig. 1-7. Formation of 3-vinyl-4 <i>H</i> -1,2-dithiin and 2-vinyl-4 <i>H</i> -1,3-dithiin from allicin during GC analysis as postulated by Block and its MS spectra	25
Fig. 1-8. GC/MS chromatogram of volatile components in dried ginger	28
Fig. 1-9. Comparison of relative concentration by terpenoids compound groups	34
Fig. 1-10. GC/MS chromatogram of volatile components in dried red pepper	37
Fig. 1-11. GC/MS chromatogram of volatile components in dried Chinese pepper	44
Fig. 2-1. Schematic diagram of MDGC-MS	62
Fig. 2-2. Preseparation on a non-chiral precolumn and enantioselective MDGC-MS analysis of 2-pentanol in dried garlic	70

Fig. 2-3. Preseparation on a non-chiral precolumn and enantioselective MDGC-MS analysis of selected chiral compounds in dried ginger	74
Fig. 2-4. Preseparation on a non-chiral precolumn and enantioselective MDGC-MS analysis of selected chiral compounds in dried red pepper	78
Fig. 2-5. Preseparation on a non-chiral precolumn and enantioselective MDGC-MS analysis of selected chiral compounds in dried Chinese pepper	81
Fig. 3-1. Various forms of capsules	93
Fig. 3-2. Chemical structures, dimensions and schematic structure of three cyclodextrins	95
Fig. 3-3. Schematic representation of the association-dissolution of the host (cyclodextrin) and guest	95
Fig. 3-4. Three major stages of microcapsulation by coacervation	96
Fig. 3-5. General processing scheme for microcapsule preparation by complex coacervation using gelatin and gum arabic	102
Fig. 3-6. FT-IR spectra of (A) β -ionone, (B) α CD, (C) 1:1 α CD complex, and (D) 1:2 α CD complex	108
Fig. 3-7. FT-IR spectra of (A) β -ionone, (B) β CD, (C) 1:1 β CD complex, and (D) 1:2 β CD complex	109
Fig. 3-8. SEM images of single components and flavor/CD complex	111
Fig. 3-9. DSC thermograms of (A) β -ionone, (B) α CD, (C) 1:1 α CD complex, and (D) 1:2 α CD complex	112
Fig. 3-10. DSC thermograms of (A) β -ionone, (B) β CD, (C) 1:1 β CD complex, and (D) 1:2 β CD complex	113

Fig. 3-11. TGA thermograms of single component and α CD complexes	114
Fig. 3-12. TGA thermograms of single component and α CD complexes	115
Fig. 3-13. FT-IR spectra of (A) (<i>Z</i>)-3-hexenol and (B) its β CD complex	118
Fig. 3-14. FT-IR spectra of (A) (<i>E,Z</i>)-2,6-nonadienal and (B) its β CD complex	119
Fig. 3-15. SEM images of (A) β -ionone/ β CD, (B) (<i>Z</i>)-3-hexenol/ β CD, and (C) (<i>E,Z</i>)-2,6-nonadienal/CD complexes	120
Fig. 3-16. Time courses of flavor retention in flavor/ β -cyclodextrin complex and untreated flavor during storage at 30°C and 60°C	123
Fig. 3-17. FT-IR spectra of core and wall materials and microcapsule	126
Fig. 3-18. Effect of glutaraldehyde's volume on particle distribution	128
Fig. 3-19. Optical micrographs ($\times 1000$) of microcapsules prepared at different hardening agent volume	129
Fig. 3-20. Particle size distribution of microcapsules prepared with emulsifier	131
Fig. 3-21. Optical micrographs ($\times 1000$) of microcapsules prepared with emulsifier	131
Fig. 3-22. Effect of stirring speed on particle distribution	133
Fig. 3-23. Particle size distribution of microcapsules prepared with different flavor weight	135
Fig. 3-24. Optical micrographs ($\times 1000$) of microcapsules prepared with different flavor weight	136
Fig. 3-25. DSC and TGA thermograms of microcapsules according to volume of	

glutaraldehyde	138
Fig. 3-26. DSC and TGA thermograms of microcapsules according to different stirring speed	139
Fig. 3-27. DSC and TGA thermograms of microcapsules according to amount of β -ionone	140

ABSTRACT

Studies on the Enantiodifferentiation and Microencapsulation of Major Volatile Flavor of Spices

Seo, Hye-Young

Advisor : Prof. Kim, Kyong-Su, Ph.D.

Department of Food and Nutrition

Graduate School of Chosun University

This research deal with the isolation and the identification of volatile flavor compounds from Jeonnam province herb materials, screening of chiral flavor compounds from identified volatile flavor compounds exhibited characteristic herb note, and confirmation of finally an enantiomeric composition of chiral flavor compound by MDGC method.

I. Analysis of volatile flavor compounds of spices

- Establishment of the optimal extraction conditions and methods of volatile flavor components from Jeonnam province herb materials
- Fractionation, isolation, purification and concentration of volatile flavor components from Jeonnam province herb materials
- Qualitative and quantitative analysis of volatile flavor components from Jeonnam province herb materials
- Screening of chiral flavor compounds from identified volatile flavor compounds
- Establishment of the optimal conditions for MDGC analysis of enantiomeric composition fo chiral flavor compounds
- Analysis of entiomeric ratio (ee-value) of chiral flavor compounds

II. Analysis of chiral flavor compounds of spices

- To extract the volatile flavor components in Jeonnam province herb materials, simultaneous steam distillation & Extraction (SDE) and solid phase microextraction (SPME) methods were carried out and compared. In these results, the optimal extraction method and analysis condition were established.
- The characteristics of volatile flavor components in Jeonnam province herb materials (onion, Welsh onion, leek, garlic, ginger, red pepper and Chinese pepper) were analyzed and identified.
- To separate of chiral flavor compounds, optimal column were selected and analysis condition were established by MDGC-MS.
- Enantiomeric composition ratio of the chiral compounds (α - and β -pinene, limonene, linalool, nerolidol, terpineol etc.) in Jeonnam province herb materials were analyzed.

III. Study on the Microencapsulation of Green note in Spices

- AHTN was complexed with β -cyclodextrin, methyl (MbCD), and hydroxypropyl (HPbCD) derivatives in the mole ratio 1:1, 1:2, and 1:3 guest:host, and the complexes formed by physical mixing, co-precipitation, kneading, and freeze-drying were analyzed by DSC and FTIR. Percent AHTN included in the complex was also determined by hexane extraction and GC analysis. It was found that no inclusion complex was formed in the physical mixture.
- When co-precipitation method was performed, only βCD could form inclusion complex with AHTN, while the other two derivatives could not. Using 1:2 AHTN: βCD , no free AHTN was left in the complex as evidenced by DSC and FTIR spectrum. In kneading and freeze-drying methods, complexes could be formed with all CDs tested. However, co-precipitation method with 1:2 AHTN: βCD and kneading method with 1:2 AHTN: MbCD provided the highest complex yield with highest amount of AHTN included in the complex.

Part I

향신료의 휘발성 향기성분 분석

Analysis of Volatile Flavor Compounds of Spices

제 1 장 서 론

향신료는 식물의 열매, 종자, 잎, 줄기, 뿌리 등으로 음식에 독특한 맛이나 향기를 주어 음식에 풍미를 주며, 미각, 후각, 시각, 통각 등 여러 감각신경을 자극하여 음식의 맛을 향상시키거나 음식의 향미에 변화를 주어 식욕을 증진시키는 중요한 역할을 한다(1-3). ASTA(American Spice Trade Association)에서는 향신료를 향미성분이 있는 식물의 종자, 열매, 잎, 줄기, 뿌리, 나무껍질, 꽃 등에서 얻어지는 재료라고 정의하고 있다(4). 향신료의 종류는 매우 다양하며 각각의 특징에 따라 이용되는데 매운맛을 내는 향신료는 후추, 고추, 겨자 등이 대표적이고, 향과 맛을 겸한 향신료는 생강, 계피, 산초, 넛맥, 아니스, 마늘, 정향, 올스파이스 등이 있으며, 향기가 강한 향신료로 월계수, 코리안더, 타임, 카다몬, 바실 타임, 로즈마리 등과 색소를 이용하는 향신료는 파프리카, 사프란 등이 있다(5). 이러한 향신료는 고대부터 여러 용도로 사용되어 왔으며, 최근에는 향신료의 약리효과에 대한 성분이 밝혀지면서 기능성식품이나 designer food에의 이용도가 높아지고 있다(2,4).

우리나라 식품산업에서 전통적으로 사용하였고, 현재에도 널리 사용하고 있는 향신료는 양파, 파, 마늘, 생강, 고추, 후추, 산초 등이 있으며, 이 중 마늘은 연간 약 35만 톤이 생산되는 다소비 향신료이다(Table 1-1)(5). 뿐만 아니라 고추 및 생강도 연간 생산량이 각각 16만 톤, 2만 3천 톤(Table 1-1)(5)으로 식탁에서 빼 놓을 수 없는 주요 향신료라고 할 수 있으며, 산초는 예로부터 생선요리 및 추어탕 등에 비린내를 제거하기 위한 향신료로 사용하여 왔다.

마늘(*Allium sativum* L.)은 백합과(Liliaceae)의 파속(*Allium*)에 속하는 다년생 채소로서 많은 양의 유기황을 함유하고 있어 독특한 향미를 지니므로 예부터 우리나라 식생활에서 필수적인 조미료 및 강장식품으로 애용되어 왔다. 최근에는 육가공품, 통조림 등 가공식품의 향신료로도 각광 받고 있으며(6), 배추, 무, 고추에 이어 제 4위의 주요 농산물로 우리나라 국민 1인당 일 년에 7-9 kg의 마늘을 소비하고 있다(7). 마늘의 세포가 파괴될 때 마늘에 함유된 합황아미노산의 일종인 alliin이 allinase에 의해 분해되면서 마늘 특유의 자극성 매운맛 성분인 allicin을 생성하는데 이는 매우 불안정한 화합물로 다시 diallyl disulfide로 분해되며 alliin의 분해과정 중 생성된 pyruvic acid와 서로 작용하여 저급 황화합물 및 carbonyl 화합물을 생성한다(8). 최근 이들 화합물이 혈압 강하 작용, 살충 및 항균작용, 항산화작용, 콜레스

테를 지하작용, 혈액응고 억제, 간보호작용, 면역항진작용, 항암 및 암예방 효과 등의 건강유지에 효과적인 활성을 나타낸다고 보고되면서 건강보조식품 및 의약품의 소재로도 널리 활용되어 소비량이 증가하고 있다(9-21).

생강(*Zingiber officinale* R.)은 생강과(Zingiberaceae)에 속하는 다년생초로서 주요 생산국은 중국으로 특유의 맛과 향기를 지닌 기호성 향신료이며 생생강, 건생, oleoresin, essential oil 등의 형태로 유통되고, 식용, 화장품과 약용으로 다양하게 사용되고 있다. 또한 생강에는 각종 monoterpene류 및 sesquiterpene류와 같은 방향 성분과 생강 특유의 자극성 맛 성분인 gingerfol, shogaol, zingerone 등이 함유되어 높은 기호성과 식욕증진 및 소화촉진 작용을 가지고 있어 세계적으로 널리 애용되고 있다(22,23). 이러한 생강 중에 함유되어 있는 essential oil의 조성은 생강 제품의 품질평가에 중요한 지표가 되며 이러한 조성은 추출 및 가공방법에 따라서도 상당한 차이를 나타낸다.

고추(*Capsicum annuum*)는 가지과(Solanaceae)에 속하는 작물로서 열대지방에서는 다년생, 온대지방에서는 1년생으로 우리나라는 세계 제 7위의 주요 생산국이다(24,25). 고추는 강한 매운 맛과 풍미가 있어 한국 사람의 식단에서 빠지지 않는 향신료 중의 하나로 김치, 고추장 등 여러 음식에 기본 재료로써 많이 소비되고 있다. 고추는 고기나 생선류의 냄새를 중화시키고 그 보존에도 효과가 있을 뿐만 아니라(26) 비타민 A, B₁, B₂ 및 C 등이 함유되어 있다. 특히 다른 향신료에 비해 비타민 C가 많이 함유되어 있는데 이는 항암 효과와 활성산소를 제거하는 항산화 작용, 임파조직 강화, 혈관 강화, 전염병 예방 등의 기능이 있다(27). 또한, 고추의 색소는 면역반응을 증강하고, 항산화, 항암작용을 하며, 매운맛 성분인 capsaicin은 식욕증진 외에 혈행을 좋게 해서 몸을 덥게 하는 효과가 있다. 고추는 수확 후 시간이 경과됨에 따라 품질이 현저하게 떨어지므로 건조시키거나 품질 안정성을 높이기 위하여 가공과정을 거치게 되며, 이렇게 생산된 건고추는 연간 소비량이 1인당 3.5 kg에 달하고 김치 등에서 맛과 색을 내는 부재료로써 국내 향신료 중 식품가공 부원료 및 가정에서 가장 많이 사용되고 있다(28).

산초는 산초나무(*Zanthoxylum schinifolium* S. et. Z.)의 열매로 산초나무는 우리나라, 일본, 중국 등 동북아시아에 널리 자생하고 있는 운향과(Rutaceae) 식물로서 옛날부터 동북아시아에서 가장 오랫동안 사용되어온 전통적인 향신료이다. 과실 및 껍질, 잎 등을 주로 이용하며, 이들 속에는 각종 신미성분, 정유성분 및 유지성분이

함유되어 있어 약용 및 제유용으로도 널리 이용되어 왔다. 또한 산초는 구충제, 진해제, 지사제, 해독살충약, 감기약 등에 이르기까지 그 용도가 다양하다(3, 29).

Table 1-1. Cultivation area and yield of spices

(Unit: ha/t)

Spices		2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007
Garlic	Area	37,118	33,153	33,140	30,237	31,766	28,594	26,986
	Yield	406,385	394,482	378,846	357,824	374,980	331,379	347,546
Ginger	Area	1,926	2,679	1,710	1,662	2,264	1,795	-
	Yield	20,550	29,861	19,188	17,844	28,797	23,073	-
Red pepper	Area	70,736	72,104	57,502	61,894	61,299	53,097	53,097
	Yield	180,120	192,753	132,010	154,962	161,380	116,914	160,398

(National Agricultural Products Quality Management Service, 2007)

이들 향신료는 생것을 그대로 사용하나 수확 후 수분 함량이 높아 저장 중 발아 및 부패 등 품질의 열화가 발생하여 건조시키거나 여러 가지 방법으로 가공하게 된다. 그러나 건조제품의 경우 저장성은 증대되지만 각 향신료 특유의 맛과 향기를 잃기 쉬워 건조제품의 향기특성을 재평가할 필요성이 있다. 더욱이 국민의 식생활의 향상 및 음식문화의 세계화로 향신료의 종류와 형태도 다채로워지고, 향신료의 수요 증가와 변화 욕구에 따라 인공, 즉 합성향료가 출현하게 되어 이들 향신료의 진위판별도 필요하게 되었다.

따라서 본 연구에서는 우리나라 식품산업에서 널리 사용하고 있는 향신료인 건조된 마늘, 생강, 고추 및 산초 중 주요 향기성분의 산업적 활용방안을 마련하기 위하여 각 건조 향신료의 휘발성 향기성분을 분석하여 향기 특성을 파악한 후, 천연향

및 인공향의 판별을 가능하게 하는 키랄성 향기성분의 이성질체 조성비를 분석하고, 주요 향기성분의 안정적 공급을 위한 마이크로캡슐화를 시도하였다.

Part I에서는 건마늘, 건생강, 건고추 및 건산초에 함유된 향기성분의 최적의 추출 방법 및 분석기기 조건을 수립하고 각 향신료의 향기성분을 분석하여 키랄성 향기성분의 탐색 및 마이크로캡슐의 심물질을 선정하기 위한 기초자료로 활용하였다.

제 2 장 재료 및 방법

제 1 절 실험재료 및 기기

1. 시료

주요 향신료로부터 휘발성 향기성분을 분석하기 위하여 마늘, 생강, 건고추, 건산초를 농산물 직거래 시장(광주)에서 직접 구입하였다. 본 실험에 사용한 마늘과 생강은 외피를 제거하고 증류수로 수세 후 -70°C 냉동고에서 24시간 냉동시켜 다음의 조건으로 건조하여 사용하였다. 냉동된 시료를 동결건조기(Labconco 7754500, Labconco, Kansas, USA)의 shell에 넣고 실온($20\sim 25^{\circ}\text{C}$)에서 응축기 온도 -50°C , 압력 10 mTorr의 조건으로 48시간 동결건조하였다. 동결건조 후 시료의 실제온도는 $20\pm 1^{\circ}\text{C}$ 이었다. 산초와 고추는 건제품을 구입하여 사용하였다.

2. 시약

본 연구에 사용한 모든 시약은 특급시약으로 Sigma사(St. Louis, MO, USA)와 Fisher Scientific(USA)사로부터 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 Na_2SO_4 는 650°C 회화로에서 하룻저녁 태운 뒤 desiccator에서 방냉한 후 사용하였다.

3. 분석기기

시료의 전처리를 위하여 Freeze dryer(Labconco 7754500, Labconco, Kansas, USA)를 이용하여 시료를 동결건조 하였다.

휘발성 향기성분의 추출을 위하여 연속수증기증류추출장치(Likens & Nickerson

type simultaneous steam distillation & extraction apparatus, SDE, Normschliff, Wertheim, Germany), SPME fiber holder와 SPME fiber assembly(57330-U & 57300-U, Supelco, Bellefonte, USA)를 사용하였으며, 추출에 의한 유기용매 분획분은 Vigreux column(250 mL, Normschliff, Wertheim, Germany)을 이용하여 용매를 제거하였다.

추출 및 가수분해에 의해 분리된 휘발성 향기성분의 정성 및 정량 분석을 위하여 DB-WAX(60 m × 0.25 mm i.d., 0.25 μm film thickness, J&W, CA, USA) capillary column이 장착된 Hewlett Packard 5890 II Plus gas chromatograph-FID(GC-FID, Hewlett Packard, Wilmington, USA)와 Shimadzu gas chromatograph/mass spectrometer(GC/MS, QP-5000, Shimadzu, Kyoto, Japan)를 이용하였다.

제 2 절 휘발성 향기성분의 추출 및 분석조건 수립

1. 추출방법에 따른 휘발성 향기성분의 수율 및 특성

가. 연속수증기증류추출법

(SDE, simultaneous steam distillation and extraction)

분석 시료 50 g과 Milli Q water 1 L를 혼합하여 Waring blender로 1분간 분쇄한 후 1 N NaOH 용액을 첨가하여 pH 6.5로 조정하고 이를 휘발성 향기성분의 추출용 시료로 사용한다. 휘발성 향기성분의 추출은 Schultz 등(30)의 방법에 따라 개량된 연속수증기증류추출장치(SDE)(31)에서 추출용 시료에 spiral로 충전된 double distilling apparatus로 재증류한 n-pentane:diethylether 혼합용매(1:1, v/v) 200 mL를 사용하여 상압 하에서 2시간 동안 추출하였다. 정량분석을 위해 n-butyl benzene 1 mg을 추출용 시료에 첨가하였다. 향기성분의 유기용매 분획구에 무수 Na₂SO₄를 가하여 수분을 제거한 후, Vigreux column과 질소가스를 이용하여 약 1 mL까지 농축하였다.

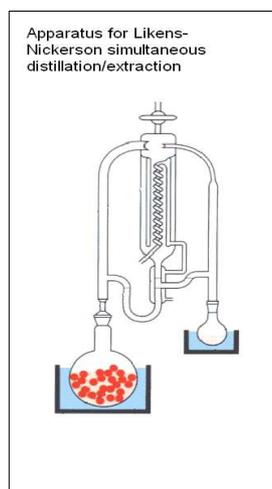


Fig. 1-1. Diagram of simultaneous distillation and extraction (SDE) apparatus according to Likens and Nickerson.

나. SPME(solid phase microextraction)법

SPME방법은 고정상을 입힌 fiber를 사용하여 수용액상의 headspace 부분에서 시료와 fiber사이에 분배에 의해 휘발성 유기화합물을 흡착하고 유기화합물이 흡착된 fiber를 gas chromatography(GC)의 injector에 주입하여 열 탈착시키는 방법이다. 본 연구에서는 휘발성 향기성분 분석에 가장 적합한 fiber로 이용되는 비극성 fiber인 PDMS(Polydimethylsiloxane 100 μm , Supelco) fiber를 Solid phase microextraction holder(5-7330, Supelco)에 장착하고 분석에 앞서 250 $^{\circ}\text{C}$ injector에서 60분 동안 노출시켜 conditioning하였다. 각각의 시료 50 g를 취하여 Waring blender로 분쇄한 다음 내부표준물질인 n-butylbenzene 1 mg를 첨가한 시료 중 10 g을 headspace vial에 취하여 50 \pm 2 $^{\circ}\text{C}$ 로 유지한 후 SPME를 수직으로 세워 30분 동안 시료 내의 휘발성 성분을 fiber에 흡착시켰다. 휘발성 향기성분이 포집된 SPME fiber를 GC injector에 주입하여 3분간 휘발성 성분을 탈착하여 splitless로 분석하였다.

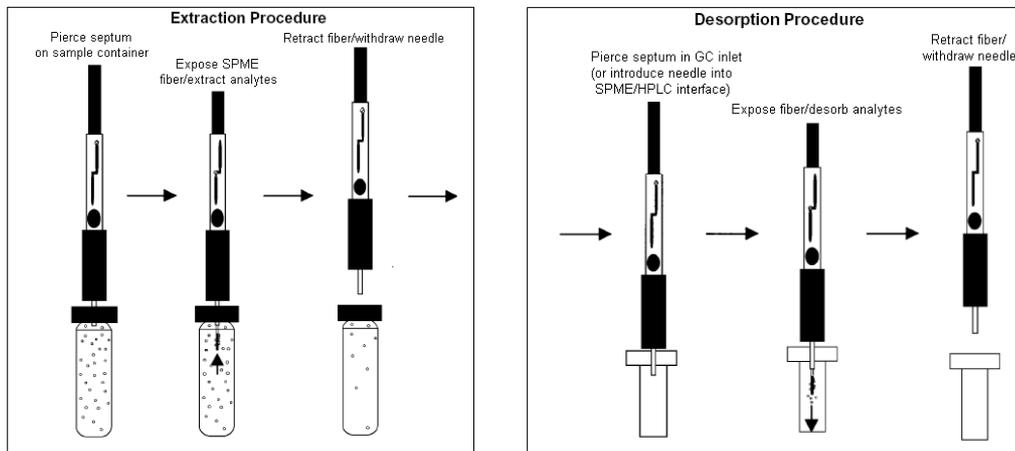


Fig. 1-2. Procedure of solid phase microextraction.

2. 추출된 휘발성 향기성분의 분리 및 분석을 위한 최적의 기기분석 조건 수립

향신료로부터 추출된 향기성분의 분석을 위해서 GC-FID와 GC/MS분석기기의 최적 조건을 수립하였다.

가. Gas chromatography(GC) 분석조건

휘발성 향기성분의 분석조건을 수립하기 위하여 다양한 온도 프로그램과 여러 종류의 capillary column(DB-1, DB-5, Carbowax 20M, DB-WAX)들을 사용하여 분리도를 비교하였으며, 유속을 조절하는 예비실험을 거쳐 다음과 같은 최적의 분석조건을 수립하였다.

향신료로부터 추출, 농축 또는 포집된 향기성분을 GC-FID로 분석하였다. Column은 DB-WAX(60 m × 0.25 mm i.d., 0.25 μm film thickness, J&W, USA)를 사용하였고, 온도 program은 40°C에서 3분간 유지한 다음 2°C/min의 속도로 150°C까지 다시 4°C/min의 속도로 220°C까지 상승시킨 후 5분간 유지하였다. Injector와 detector의 온도는 각각 250°C, 300°C이며, carrier gas는 helium을 사용하여 유속은 1.0 mL/min으로 하였으며 시료는 1 μL를 split ratio 1:20으로 주입하였다(Table 1-2).

나. Gas chromatograph-Mass spectrometer(GC/MS) 분석

질량분석에 사용한 GC/MS는 Shimadzu Gas chromatograph-mass spectrometer QP-5000(Shimadzu, Japan)을 사용하였으며 시료의 ion화는 electron impact ionization(EI)방법으로 행하였다. GC/MS 분석조건은 ionization voltage를 70 eV로 하였고, ion source 온도는 230°C로 하였다. 또한 분석할 분자량의 범위(m/z)는 40 ~ 350으로 설정하였으며, 다른 분석조건들은 GC-FID의 분석조건과 동일한 조건으로 분석하였다(Table 1-3).

Table 1-2. GC conditions for identification of volatile components

GC	Hewlett-Packard 5890 series II Plus
Column	DB-WAX (60 m × 0.25 mm I.D., 0.25 μm film thickness, J&W)
Detector	FID
Carrier gas	He(1.0 mL/min)
Make up gas	N ₂ (30 mL/min)
Temp. program	40°C (3 min)-2°C/min-150°C-4°C/min-220°C (5 min)
Detector temp.	300°C
Injector temp.	250°C
Injection volume	1 μL

Table 1-3. GC/MS conditions for identification of volatile components

GC/MS	Shimadzu GC/MS QP-5000
Column	DB-WAX (60 m × 0.25 mm I.D., 0.25 μm film thickness, J&W)
Carrier gas	Helium (1.0 mL/min)
Temp. program	40°C (3 min)-2°C/min-150°C-4°C/min-220°C (5 min)
Injector	250°C
Ion source and interface temp.	230°C
Ionization	electron impact ionization (EI)
Ionization voltage	70 eV
Mass range(m/z)	40~350
Injection volume	1 μL

제 3 절 향신료의 휘발성 향기성분 분석

1. 휘발성 향기성분의 추출

건마늘, 건생강, 건고추 및 산초를 시료로 하여 추출방법에 따른 휘발성 향기성분의 추출조건 실험에서 선택된 연속수증기증류추출(simultaneous steam distillation and extraction, SDE, Normschliff, Germany) 장치를 이용하여 추출하였다. SPME (solid phase micro-extraction, Supelco, USA) 방법을 시도하였으나 회수율이 낮아 적합하지 않았으며, SPME법은 식물체의 향 특성을 휘발성 성분의 분석을 통해 재현하기는 어려우나 품질관리 등과 같이 빠른 시간 내에 다량의 분석을 필요로 하는데 분리시간이 짧고 방법이 간단하여 적합한 것으로 여겨진다.

2. 휘발성 향기성분의 확인 및 정량 분석

가. 머무름 지수의 수립

머무름 지표의 합리적인 표시법으로써 Kovats(32)가 제안한 머무름 지수(retention index or Kovats index, RI)는 직쇄 알칸을 기준으로 하여 머무름 시간을 등간격으로 표시한 것이다.

머무름 지수는 chromatogram으로부터 용질을 확인하기 위하여 사용된 parameter로서 어떤 한 용질의 머무름 지수는 혼합물의 chromatogram 위에서 그 용질의 머무름 시간의 앞과 뒤에 나타나는 두 개의 직쇄 알칸의 머무름 시간으로부터 구할 수 있다.

$$RI_i = 100 Z + 100 \left\{ \frac{\text{Log } V_{R(i)} - \text{Log } V_{R(Z)}}{\text{Log } V_{R(Z+1)} - \text{Log } V_{R(Z)}} \right\}$$

- RI_i : 화합물 i의 retention index
- $V_{R(i)}, V_{R(Z)}, V_{R(Z+1)}$: 화합물 i, 탄소수가 각각 Z, Z+1인 직쇄 알칸의 각 공간보정 시간($V_{R(Z)} \leq V_{R(Z+1)}$)

정의에 의하면, 직쇄 alkane의 머무름 지수는 column 충전제, 분리온도 및 다른 chromatography 조건과 무관하게 그 화합물에 들어 있는 탄소 수의 100배와 같은 값을 갖는다. 따라서 n-alkane은 어느 분석 column에서도 항상 CH₄(RI=100), C₂H₆(RI=200) ... C_nH_{2n+2}(RI=100n)이라는 표준지표를 나타낸다(30).

머무름 지표를 구하기 위하여 n-alkane 표준물질(C₁₀-C₂₅)를 희석하여 혼합액으로 조제하였다. 조제된 혼합액 1 μL를 확립된 최적 분석조건(Table 2)에서 GC-MS 분석하였다. GC chromatogram에서 확인된 n-alkane 표준물질의 머무름 시간(retention time, RT)을 이용하여 작성된 basic program에 분석된 각 peak의 머무름 시간을 대입하여 각 peak의 RI를 수립하였다.

나. 휘발성 향기성분의 확인

GC/MS에 의해 Total ionization chromatogram(TIC)에 분리된 각 peak의 성분분석은 mass spectrum library(NIST 12, NIST 62, WILEY 139 와 WILEY 7)와 mass spectral data book의 spectrum(33,34)과의 일치 및 GC-FID 분석에 의한 retention index와 문헌상의 retention index(35,36)와의 일치 및 표준물질의 분석 data를 비교하여 확인하였다.

다. 휘발성 향기성분의 정량

동정된 휘발성 향기성분의 상대적 정량을 위하여 내부 표준물질로 첨가한 butylbenzene과 각 화합물의 peak area%를 비교하여 성분들의 함유량을 계산하였다.

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

- A : 각 sample에서 butylbenzene의 peak area
- B : 시료의 양(g)
- C : 각 sample에서 각 성분의 peak area

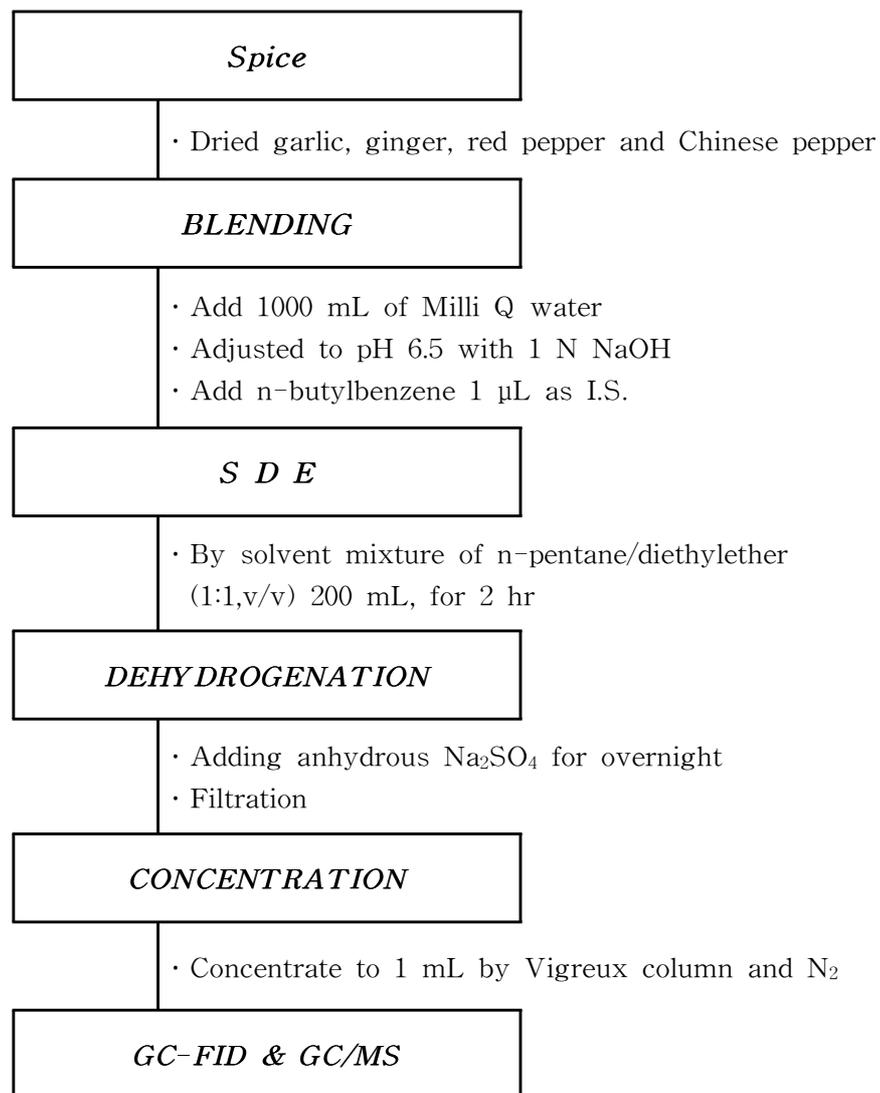


Fig. 1-3. Analysis of volatile flavor components from spice.

제 3 장 결과 및 고찰

제 1 절 휘발성 향기성분 분석 조건 수립

1. 휘발성 향기성분의 분석기기 조건

휘발성 유기성분의 분석조건을 수립하기 위하여 다양한 온도 프로그램과 여러 종류의 capillary column(DB-1, DB-5, Carbowax 20M, DB-WAX)들을 사용하여 분리도를 비교하였으며, 유속을 조절하는 예비실험을 거쳐 다음과 같은 최적의 분석조건을 수립하였다.

GC는 FID가 부착된 Hewlett-Packard series 5890 II Plus를 사용하였으며, column은 DB-WAX(60 m × 0.25 mm i.d., 0.25 μm film thickness, J&W, USA)를 사용하였고, 온도 프로그램은 40°C에서 3분간 유지한 다음 2°C/min의 속도로 150°C까지 다시 4°C/min의 속도로 200°C까지 상승시킨 후 10분간 유지하였다. Injector와 detector의 온도는 각각 250°C, 300°C이며, carrier gas는 helium을 사용하였고 유속은 1.0 mL/min으로 하였으며 시료는 1 μL를 split ratio 1:20로 주입하였다.

질량분석에 사용한 GC/MS는 Shimadzu gas chromatography-mass spectrometer QP-5000을 사용하였으며 시료의 ion화는 electron impact ionization(EI)방법으로 행하였다. GC/MS 분석조건은 ionization voltage를 70 eV로 하였고, ion source 온도는 230°C로 하였다. 또한 분석할 분자량의 범위(m/z)는 40-350으로 설정하였다. 다른 분석조건들은 GC-FID의 분석조건과 동일한 조건으로 분석하였다.

2. *n*-Alkane의 머무름 지수

머무름 지수의 수립을 위하여 *n*-alkane 표준물질을 GC/MS로 분석하여 머무름 시간을 구하였다. *n*-Alkane 표준물질 mixture를 DB-WAX capillary column을 이용하여 분석한 chromatogram을 Fig. 1-4에 나타내었고 각각의 탄소수에 해당되는 retention time(Table 1-4)을 RI 수립을 위한 basic program에 입력하여 분리된 각 peak의 RI를 구하였다.

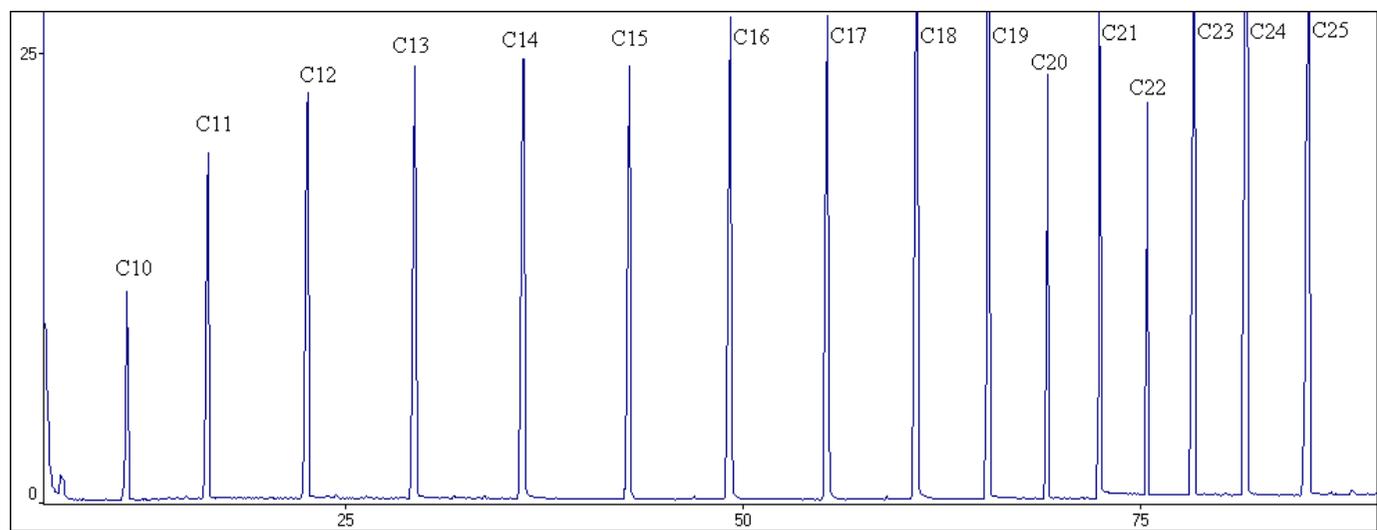


Fig. 1-4. GC/MS chromatogram of n-alkane standard mixture.

Table 1-4. Retention time of n-alkanes for gas chromatographic retention index

<i>n-Alkane</i>	<i>Name</i>	<i>Retention time</i>
C ₁₀ H ₂₂	n-Decane	11.297
C ₁₁ H ₂₄	n-Undecane	16.379
C ₁₂ H ₂₆	n-Dodecane	22.646
C ₁₃ H ₂₈	n-Tridecane	29.418
C ₁₄ H ₃₀	n-Tetradecane	36.233
C ₁₅ H ₃₂	n-Pentadecane	42.708
C ₁₆ H ₃₄	n-Hexadecane	49.27
C ₁₇ H ₃₆	n-Heptadecane	55.369
C ₁₈ H ₃₈	n-Octadecane	60.992
C ₁₉ H ₄₀	n-Nonadecane	65.492
C ₂₀ H ₄₂	n-Eicosane	69.197
C ₂₁ H ₄₄	n-Heneicosane	72.842
C ₂₂ H ₄₆	n-Docosane	75.395
C ₂₃ H ₄₈	n-Tricosane	78.404
C ₂₄ H ₅₀	n-Tetracosane	82.063
C ₂₅ H ₅₂	n-Pentacosane	85.971

제 2 절 향신료의 품종별 휘발성 향기성분

1. 건마늘의 휘발성 향기성분

건마늘로부터 SDE방법으로 휘발성 향기성분을 추출하여 GC/MS로 분석한 결과 chromatogram은 Fig. 1-5에 나타내었고, 동정된 향기성분의 조성과 관능기별 상대적 비율은 Table 1-5와 1-6에 나타내었다.

건마늘(*Allium sativum* L.)에서 분리 동정된 성분은 총 48종으로, 28종의 황화합물이 대부분을 차지하였으며 그 외에 aldehyde류 7종, alcohol류 3종이 확인되었고 ketone류, ester류 및 질소화합물이 각각 2종, acid 1종, 기타 4종의 화합물이 동정되었다. 관능기별로 확인된 총 peak area도 황화합물이 휘발성 향기성분의 대부분(94.25%)을 차지하였으며, 이어서 ester류가 1.94%, 질소화합물이 1.46%, alcohol류가 1.14%, aldehyd류가 0.46%, acid류가 0.2%, ketone류가 0.05% 그리고 기타 0.5%로 나타났다(Table 10, 11). 건마늘의 주요 향기성분은 diallyl disulfide, diallyl trisulfide, 2-butyltetrahy-drothiophene, allyl methyl disulfide, 2-allylthiopropionic acid, 3-vinyl-1,2-4H-dithiin, methyl propyl trisulfide 등이었으며, 대부분을 차지한 화합물은 diallyl disulfide와 diallyl trisulfide로 각각 38.80%, 29.77%를 차지하였다.

휘발성 황화합물들은 *Allium*속의 특징적인 냄새와 맛의 원인이 되는 성분으로 액포에 있는 효소 alliinase와 같은 S-alk(en)yl-L-cysteine sulfoxide lyase가 식물의 분쇄과정에 의해 유리된 무취, 비휘발성의 향 전구물질인 S-alk(en)yl-L-cysteine sulfoxide(ACSOs)류를 pyruvic acid, ammonia 그리고 수많은 alk(en)ylthiosulfinate류 즉, 휘발성 황화합물로 가수분해하여 생성된다(37)(Fig. 1-6). 이러한 thiosulfinate류에 존재하는 alkyl group의 형태에 따라 *Allium*속을 분류하는 방법이 되기도 하며 이러한 화학분류(chemotaxonomy) 정보의 형태는 종들 간의 유의적인 차이점을 나타낸다(38). 따라서 *Allium*속에서 확인되는 휘발성 황화합물(sulfide류)의 alkyl group을 통해서 전구물질의 함량정도를 평가할 수 있다. 마늘에서 확인되는 sulfide류의 주요 alkyl group은 allyl group으로 본 연구에서도 diallyl disulfide와 diallyl trisulfide가 다량 확인되었으며 마늘에는 주로 (+)-S-(2-propenyl)-L-cysteine sulfoxide(ALLYLCSO, alliin)가 함유되어 있고 소량의 (+)-S-methyl-L-cysteine sulfoxide(MCSO, methiin)를 함유한다(37)는 보고와 일치한다. 이와 같은 결과는

Lee 등(39)의 생마늘 중 diallyl disulfide가 44.41%, diallyl trisulfide가 30.17%를 차지하였다는 결과와 유사하였으나 Brondnitz 등(40)이 마늘 추출물 중에는 diallyl disulfide의 함량이 60~66%, diallyl sulfide가 14%로서 마늘추출물의 대부분을 차지한다고 보고한 결과와는 상이하였다. 이는 마늘의 품종, 추출용매, 증류방법 등의 차이에 기인한 것으로 생각된다. 또한, Park 등(41)이 보고한 부추에서는 dimethyl disulfide와 dimethyl trisulfide가 각각 19.47%, 17.38 %로 주요 향기성분으로 확인되었는데, 이는 같은 *Allium*속에서도 특징적인 향기성분을 나타내는 alkyl group이 다르며 중간에 차이점을 나타낸다는 보고를 뒷받침해 주고 있다.

본 연구에서 확인된 sulfide류는 13종이며 cyclopentyl ethyl sulfide, diallyl sulfide 등의 monosulfide가 5종, allyl methyl disulfide, diallyl disulfide 등의 disulfide류가 5종이었으며 trisulfide류는 3종으로 diallyl trisulfide, methyl propyl trisulfide, dimethyl trisulfide이었다. 이러한 sulfide류는 마늘의 특징적인 향기성분을 나타낼 뿐만 아니라 약리효과가 있다고 알려져 있다(42). Diallyl disulfide는 항균작용 및 항암작용이 있으며, diallyl trisulfide는 항균작용 및 항응고, 혈소판 응집 억제 작용이 있는 것으로 보고되어 있다(42-50).

이 외에 GC/MS 분석 중에 allicin으로부터 생성되는 3-vinyl-1,2-4H-dithiin과 2-vinyl-4H-1,3-dithiin이 확인되었으며(37,51)(Fig. 1-7) 함량은 각각 13.21 mg/kg, 5.39 mg/kg으로 2.45:1의 비율을 나타내었다. 이는 allicin 분해과정 중 2분자 thioacrolein이 Diels-Alder 반응하여 형성되는 것으로 2-vinyl-4H-1,3-dithiin이 major로 생성되고 두 화합물 모두 약하지만 항혈전작용이 있으며 2-vinyl-4H-1,3-dithiin은 지질저하작용이 있다고 보고되어 있다(52).

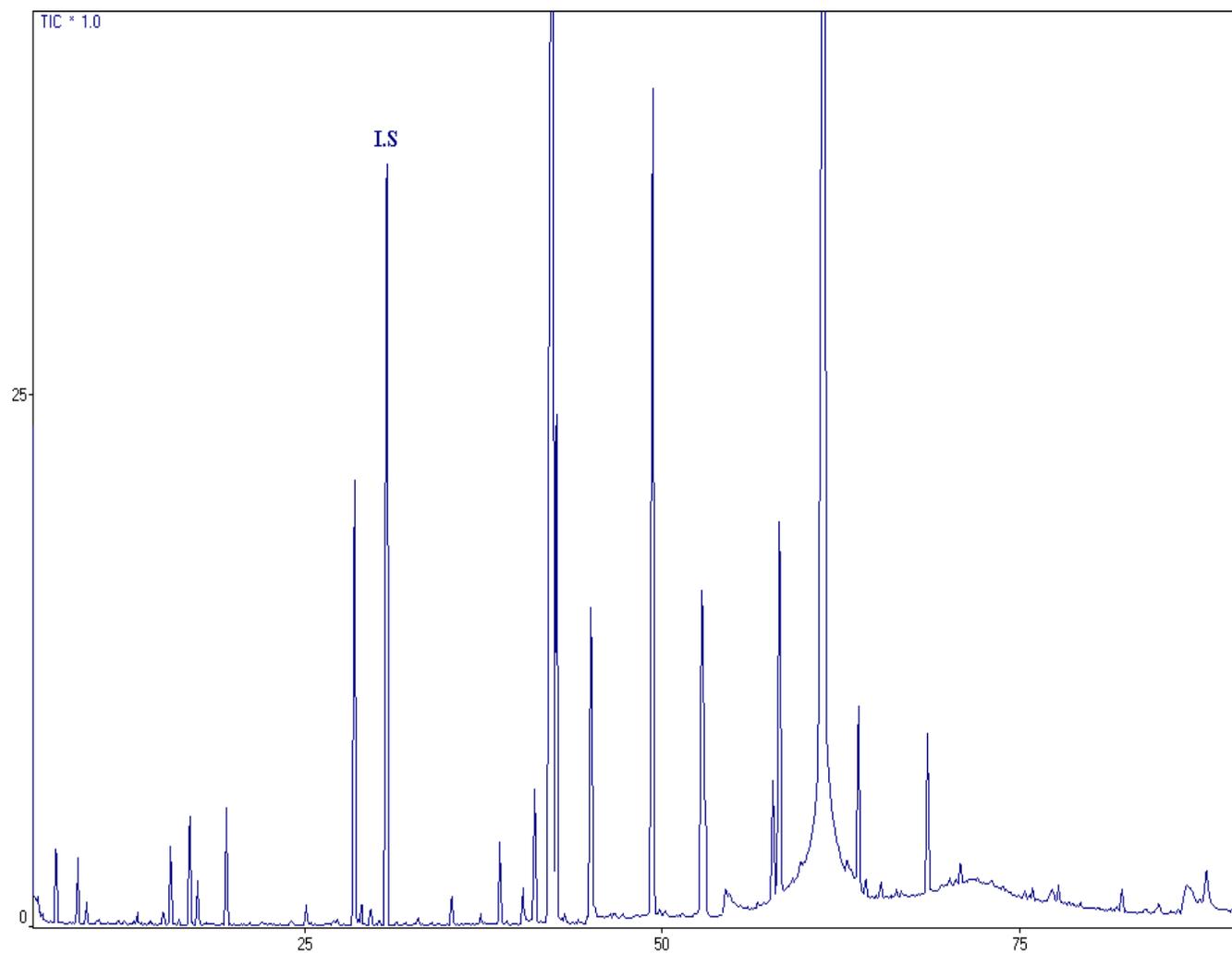


Fig. 1-5. GC/MS chromatogram of volatile components in dried garlic.

Table 1-5. Volatile components identified from dried garlic

No.	RT ¹⁾	RI ²⁾	Compound Name	M.F. ³⁾	M.W. ⁴⁾	Area%	mg/kg
1	6.3	812	Ethyl formate	C ₃ H ₆ O ₂	74	0.58	3.441
2	6.7	831	2-Propenal	C ₃ H ₄ O	56	0.16	0.953
3	7.6	874	Ethyl acetate	C ₄ H ₈ O ₂	88	1.24	7.328
4	7.7	879	1,1-Diethoxyethane	C ₆ H ₁₄ O ₂	118	0.03	0.191
5	9.1	931	Ethanol	C ₂ H ₆ O	46	0.80	4.724
6	9.7	950	Allyl methyl sulfide	C ₄ H ₈ S	88	0.34	1.982
7	10.6	975	2,3-Butanedione	C ₄ H ₆ O ₂	86	0.03	0.161
8	13.3	1039	2-Butenal	C ₄ H ₆ O	70	0.03	0.158
9	14.2	1056	2-Methyl-4-pentenal	C ₆ H ₁₀ O	98	0.01	0.078
10	15.1	1072	Dimethyl disulfide	C ₂ H ₆ S ₂	94	0.11	0.641
11	15.6	1081	Hexanal	C ₆ H ₁₂ O	100	0.18	1.067
12	16.2	1091	2-Methyl-2-butenal	C ₅ H ₈ O	84	0.02	0.127
13	17.0	1104	2,3,3-Trimethyl-1,4-pentadiene	C ₈ H ₁₄	110	0.27	1.619
14	17.1	1107	(<i>E</i>)-Propenyl propyl sulfide	C ₆ H ₁₂ S	116	0.01	0.083
15	17.5	1114	2-Propenol	C ₃ H ₆ O	58	0.26	1.551
16	18.1	1124	2-Pentanol	C ₅ H ₁₂ O	88	0.01	0.055
17	19.5	1147	Diallyl sulfide	C ₆ H ₁₀ S	114	0.76	4.469
18	22.2	1188	3-Ethoxy propanal	C ₅ H ₁₀ O ₂	102	0.02	0.143
19	22.6	1193	Di-1-propenyl sulfide	C ₆ H ₁₀ S	114	0.01	0.059
20	25.1	1232	2-Pentyl furan	C ₉ H ₁₄ O	138	0.10	0.617
21	27.1	1261	2,2'-Bi-1,3-dioxolane	C ₆ H ₁₀ O ₄	146	0.02	0.120
22	27.3	1264	1,3-Dithiane	C ₄ H ₈ S ₂	120	0.03	0.193
23	28.5	1281	Allyl methyl disulfide	C ₄ H ₈ S ₂	120	3.70	21.817
24	28.8	1284	3-Hydroxy-2-butanone	C ₄ H ₈ O ₂	88	0.02	0.115
25	29.0	1287	Methyl 1-propenyl disulfide	C ₄ H ₈ S ₂	120	0.11	0.660

¹⁾Retention time, ²⁾Retention index, ³⁾Molecular formula, ⁴⁾Molecular weight.

Table 1-5. Continued

No.	RT ¹⁾	RI ²⁾	Compound Name	M.F. ³⁾	M.W. ⁴⁾	Area%	mg/kg
26	29.8	1298	3-Methyl pyridine	C ₆ H ₇ N	93	0.03	0.177
I.S. ⁵⁾	30.7	1312	Butylbenzene	C ₁₀ H ₁₄	134	-	-
27	31.4	1322	(<i>E</i>)-2-Heptenal	C ₇ H ₁₂ O	112	0.01	0.045
28	35.3	1379	Dimethyl trisulfide	C ₂ H ₆ S ₃	126	0.19	1.097
29	37.3	1409	2-Ethylthiacyclohexane	C ₇ H ₁₄ S	130	0.03	0.184
30	38.7	1430	(<i>E</i>)-Propenyl propyl disulfide	C ₆ H ₁₂ S ₂	148	0.48	2.841
31	40.2	1454	Acetic acid	C ₂ H ₄ O ₂	60	0.19	1.106
32	41.1	1467	2-Vinyl-1,3-dithiane	C ₆ H ₁₀ S ₂	146	1.17	6.914
33	42.5	1488	Diallyl disulfide	C ₆ H ₁₀ S ₂	146	36.61	216.044
34	42.7	1490	3-Allylthiopropionic acid	C ₆ H ₁₀ S ₂	146	3.09	18.221
35	45.0	1527	N,N-Dimethyl ethanethioamide	C ₄ H ₉ NS	103	1.35	7.956
36	45.3	1532	Methyl propyl trisulfide	C ₄ H ₁₀ S ₃	154	1.45	8.561
37	48.7	1584	Dimethyl sulfoxide	C ₂ H ₆ OS	78	0.05	0.291
38	49.1	1589	2-Allyl-1,3-dioxolane	C ₆ H ₁₀ O ₂	114	0.06	0.362
39	49.4	1594	2-Buthyltetrahydrothiophene	C ₈ H ₁₆ S	144	6.67	39.342
40	50.2	1607	2-Propenyl-1,3-dithiolane	C ₆ H ₁₀ S ₂	146	0.02	0.090
41	51.4	1628	1,2-Dithiacyclopentane	C ₃ H ₆ S ₂	106	0.05	0.296
42	52.8	1649	Cyclopentyl ethyl sulfide	C ₇ H ₁₄ S	130	1.38	8.137
43	57.8	1734	3,5-Diethyl-1,2,4-trithiolane	C ₆ H ₁₂ S ₃	180	0.70	4.151
44	58.0	1739	3-Thiophene-2-carboxaldehyde	C ₆ H ₆ OS	126	0.09	0.544
45	58.2	1743	3-Vinyl-4H-1,2-dithiin	C ₆ H ₈ S ₂	144	2.24	13.212
46	61.5	1802	Diallyl trisulfide	C ₆ H ₁₀ S ₃	178	33.73	199.079
47	63.8	1854	2-Vinyl-4H-1,3-dithiin	C ₆ H ₈ S ₂	144	0.91	5.387
48	68.6	1974	2-Methoxy-5-methylthiophene	C ₆ H ₈ OS	128	0.64	3.770
Total						100.00	590.159

¹⁾Retention time, ²⁾Retention index, ³⁾Molecular formula, ⁴⁾Molecular weight, ⁵⁾Internal Standard.

Table 1-6. Relative contents of functional groups in identified volatile components from dried garlic

Functional Group	No.	Area %
Acids	1	0.20
Alcohols	3	1.14
Aldehydes	7	0.46
Esters	2	1.94
Ketones	2	0.05
N-containing compounds	2	1.46
S-containing compounds	27	94.25
Miscellaneous	4	0.50
Total	48	100

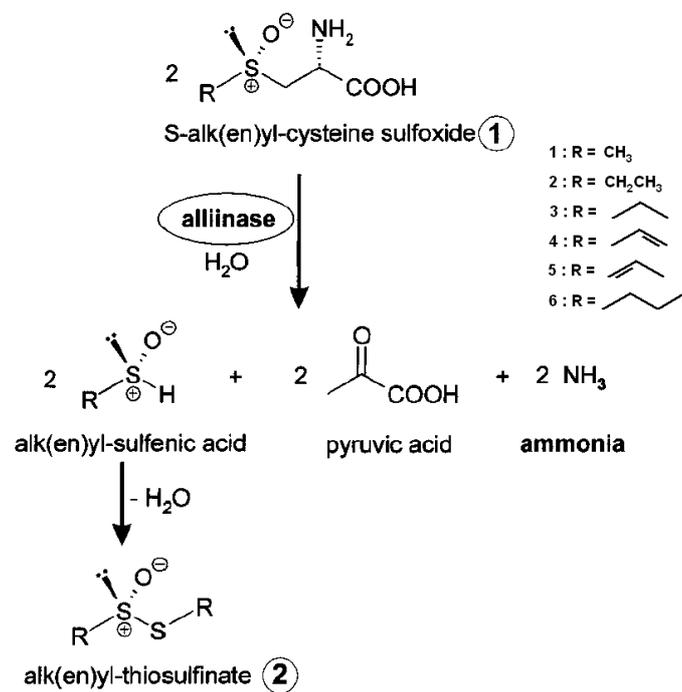


Fig. 1-6. Alliinase-catalyzed reaction of cysteine sulfoxides into thiosulfinates, pyruvic acid and ammonia. R = methyl, ally, propyl.

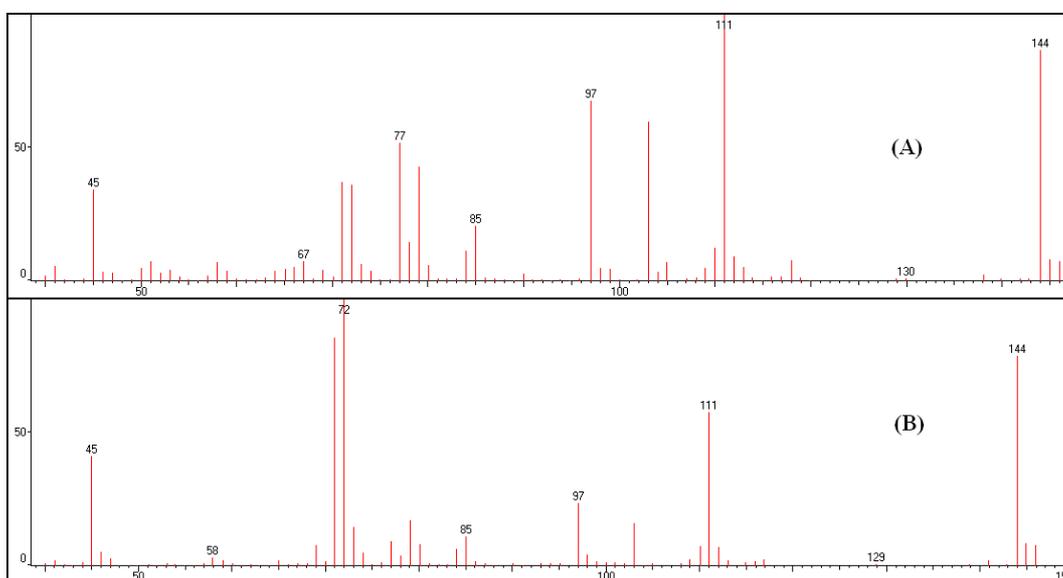
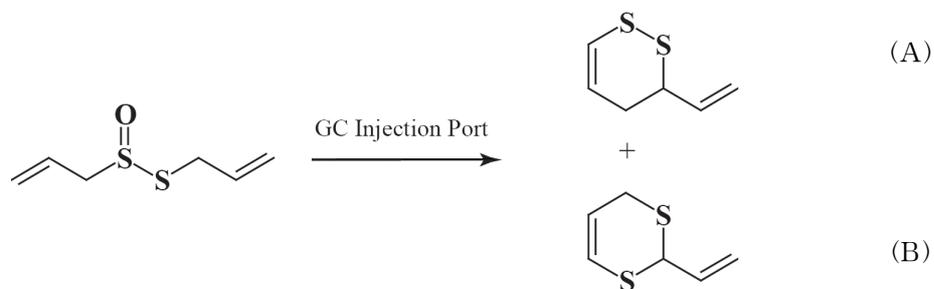


Fig. 1-7. Formation of 3-vinyl-4H-1,2-dithiin (A) and 2-vinyl-4H-1,3-dithiin (B) from allicin during GC analysis as postulated by Block and its MS spectra.

2. 건생강의 휘발성 향기성분

동결 건조된 생강에 함유된 휘발성 향기성분을 SDE방법으로 추출한 후 GC/MS로 분석한 chromatogram을 Fig. 1-8에 도식하였고, 동정한 성분과 이들의 상대적 농도를 Table 1-7에, 확인된 성분들 중 각 관능기 그룹의 상대적 함량을 Table 1-8에 나타내었다.

건생강(*Zingiber officinale* R.)에서 확인된 화합물은 총 83종으로 11,184.9 mg/kg 휘발성 향기성분을 획득하였다. 관능기별로는 hydrocarbon류가 35종으로 가장 많았으며, 그 다음으로는 alcohol류가 24종, aldehyde류 7종, ester류 6종, ketone류 5종과 6종의 기타 화합물들이 확인되었다. 확인된 화합물들의 관능기별 peak area도 hydrocarbon류가 78.14%로 대부분을 차지하여 건생강의 주요 휘발성 향기성분들로 확인되었으며, alcohol류가 10.02%, aldehyde류 9.40%, ester류 1.53%, ketone류 및 기타화합물이 각각 0.31%, 0.60%를 차지하는 것으로 나타났다.

건생강에서 확인된 주요 휘발성 향기성분은 α -zingiberene으로 확인된 총 향기성분의 29.82%를 차지하였으며 3,336.5 mg/kg이 함유되어 있었다. 그 다음으로 β -sesquiphellandrene(10.77%)이 주요 성분으로 확인되었으며, geranial(6.49%), (*Z,E*)- α -farnesene(6.36%), β -phellandrene(6.22%), β -bisabolene(5.85%), camphene(5.50%) 등이었으며, α -curcumene(2.65%), 1,8-cineol(2.16%), α -pinene(2.11%)도 상당량 함유되어 있었다. 건생강에서 확인된 terpenoid류는 98.27%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 주요성분으로 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(53-55). 국내산 생강의 주요 향기성분으로 Kim 등(56) 및 Moon과 Lee(57)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 사용되

어 왔으며, 최근 연구에서 항바이러스성, 항위궤양성 및 피임효과가 확인되었다(58).

건생강에서 동정된 83종 중에는 탄소수 10개로 구성되어 136의 분자량을 갖는 monoterpene과 탄소수 15개이며 분자량 204인 sesquiterpene류와 이들의 유도체인 terpenoid계 화합물 72종이 확인되었다. 이를 관능기별로 분류하면 monoterpene hydrocarbon류는 11종으로 총 향기성분의 17.15%, monoterpene의 유도체는 23종으로 14.94%, sesquiterpene hydrocarbon류는 24종으로 60.99%이며 sesquiterpene 유도체는 14종으로 5.19%를 함유하였다(Fig. 10-9). Monoterpene류 보다는 sesquiterpene류의 함량이 높았으며, Prasad(59) 등의 연구에 따라 생강의 향기는 monoterpene에서 기인되어 생강 향을 더욱 증가 시키며 생강의 휘발성 향기성분의 조성에 높은 영향이 있음을 확인하였다. 이러한 수증기 증류로 얻을 수 있는 oil, 즉 정유성분은 거의 대부분이 monoterpene hydrocarbon류와 sesquiterpene hydrocarbon류 그리고 oxygenated monoterpene류와 oxygenated sesquiterpene류와 같은 terpenoid류에 기인하고 있으며 이들은 생강의 향기성분 및 생강제품의 품질 평가에 중요한 지표가 되고 있다(60,61). 또한 생강의 향기는 특정한 단일 화합물에 의하여 특징화되는 것이 아니라 다양한 terpene류 및 non-terpene류 화합물의 상호작용에 의해서 결정된다.

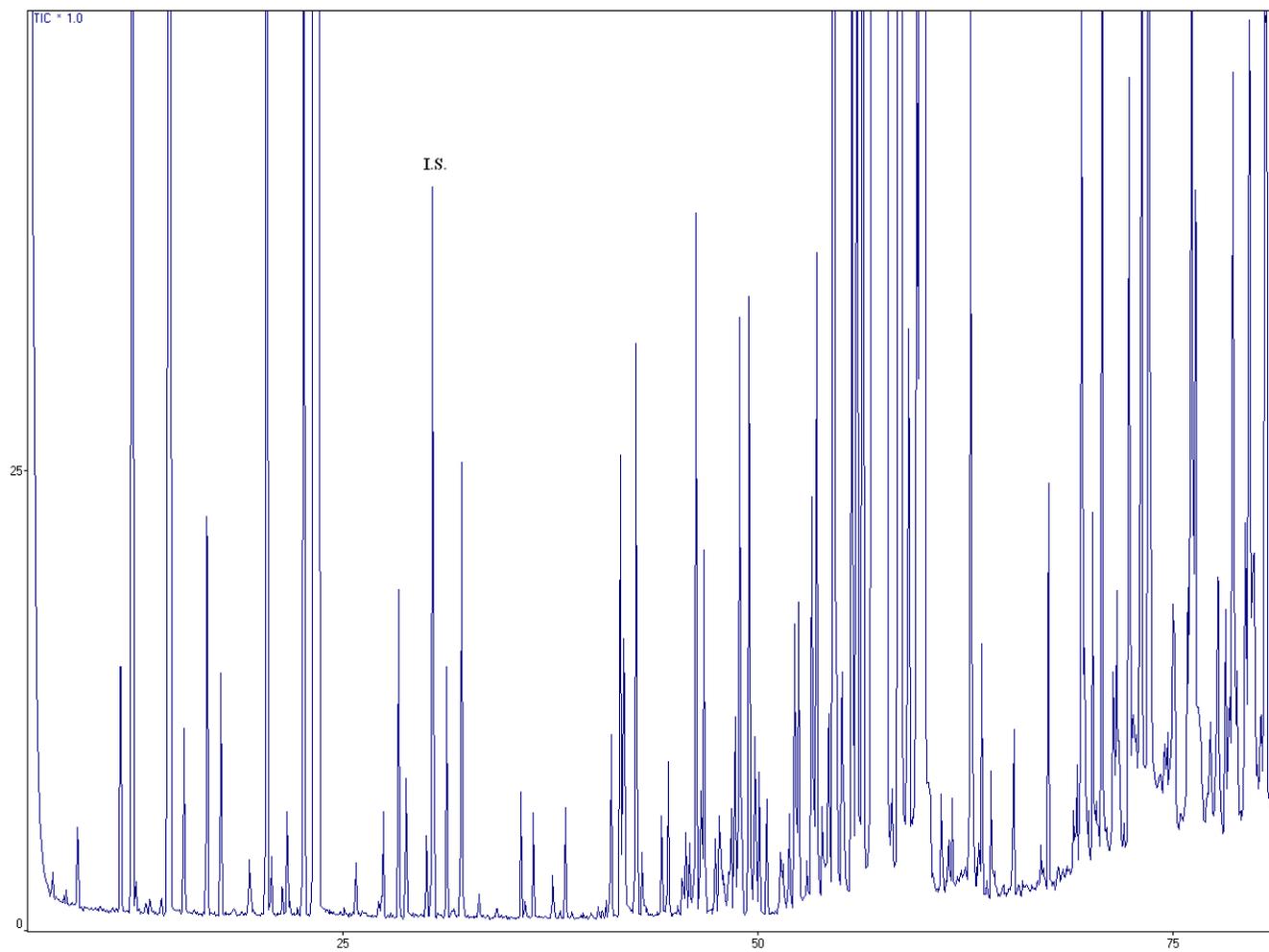


Fig. 1-8. GC/MS chromatogram of volatile flavor components in dried ginger.

Table 1-7. Volatile components identified from dried ginger

No.	RT ¹⁾	RI ²⁾	Compound name	M.F. ³⁾	M.W. ⁴⁾	Area%	mg/kg
1	7.65	874	Ethyl acetate	C ₄ H ₈ O ₂	88	0.05	5.850
2	9.18	931	Ethanol	C ₂ H ₆ O	46	0.42	47.210
3	11.7	1005	Tricyclene	C ₁₀ H ₁₆	136	0.13	15.048
4	12.5	1021	<i>α</i> -Pinene	C ₁₀ H ₁₆	136	2.11	235.766
5	14.7	1065	Camphene	C ₁₀ H ₁₆	136	5.50	615.477
6	15.6	1081	Hexanal	C ₆ H ₁₂ O	100	0.11	11.745
7	17.0	1104	<i>β</i> -Pinene	C ₁₀ H ₁₆	136	0.22	24.359
8	17.8	1119	Sabinene	C ₁₀ H ₁₆	136	0.13	14.449
9	20.6	1164	<i>β</i> -Myrcene	C ₁₀ H ₁₆	136	1.33	148.604
10	20.9	1168	Ocimene	C ₁₀ H ₁₆	136	0.03	2.771
11	21.8	1182	2-Heptanone	C ₇ H ₁₄ O	114	0.05	5.880
12	22.8	1196	Limonene	C ₁₀ H ₁₆	136	1.26	141.140
13	23.5	1207	<i>β</i> -Phellandrene	C ₁₀ H ₁₆	136	6.22	695.818
14	23.7	1210	1,8-Cineol	C ₁₀ H ₁₈ O	154	2.16	241.737
15	27.7	1269	<i>ρ</i> -Cymene	C ₁₀ H ₁₄	134	0.05	5.280
16	28.6	1282	Terpinolene	C ₁₀ H ₁₆	136	0.17	18.712
17	29.1	1288	Octanal	C ₈ H ₁₆ O	128	0.05	5.919
I.S. ⁵⁾	30.7	1311	Butylbenzene	C ₁₀ H ₁₄	134	-	-
18	31.5	1324	2-Heptanol	C ₇ H ₁₆ O	116	0.12	13.710
19	32.4	1338	6-Methyl -5-heptene-2-one	C ₈ H ₁₄ O	126	0.33	36.920
20	36.0	1389	2-Nonanone	C ₉ H ₁₈ O	142	0.06	6.525
21	36.7	1399	3,9-Epoxy- <i>ρ</i> -mentha-1,8-diene	C ₁₀ H ₁₄ O	150	0.02	2.520
22	38.7	1430	(<i>E</i>)-2-Octenal	C ₈ H ₁₄ O	126	0.02	1.760
23	41.4	1471	<i>δ</i> -Elemene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.12	13.869
24	42.0	1480	Citronellal	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.25	27.832
25	42.9	1493	<i>α</i> -Copaene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.3	34.189

¹⁾Retention time, ²⁾Retention index, ³⁾Molecular formula, ⁴⁾Molecular weight, ⁵⁾Internal Standard.

Table 1-7 . Continued

No.	RT ¹⁾	RI ²⁾	Compound name	M.F. ³⁾	M.W. ⁴⁾	Area%	mg/kg
26	44.5	1518	Camphor	C ₁₀ H ₁₆ O	152	0.02	1.632
27	44.9	1524	2-Nonanol	C ₉ H ₂₀ O	144	0.08	8.361
28	45.9	1541	β -Cubebene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.01	1.652
29	46.5	1551	Linalool	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.34	38.289
30	46.8	1555	(<i>Z</i>)-2-Pinanol	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.07	8.004
31	47.0	1558	Bergamotene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.20	22.019
32	48.5	1580	Linalyl acetate	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	196	0.02	2.445
33	48.7	1583	Bornyl acetate	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	196	0.05	5.205
34	48.9	1586	α -Bergamotene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.10	11.530
35	49.2	1590	β -Elemene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.45	50.789
36	49.7	1599	Undecanone	C ₁₁ H ₂₂ O	170	0.45	50.353
37	50.1	1605	4-Terpineol	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.08	9.183
38	50.4	1610	<i>o</i> -Mentha-1,8-dien-3-ol	C ₁₀ H ₁₆ O	152	0.08	9.031
39	50.8	1617	α -Gurjunene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.01	0.608
40	52.2	1640	α -Humulene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.08	8.620
41	52.5	1645	(<i>E</i>)-2-Decenal	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.14	15.277
42	52.7	1649	Caryophyllene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.16	18.296
43	53.5	1662	γ -Caryophyllene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.27	29.779
44	53.8	1666	(<i>E</i>)- β -Farnesene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.40	44.993
45	54.9	1684	(<i>Z</i>)-Citral	C ₁₀ H ₁₆ O	152	2.34	262.077
46	55.3	1691	Valencene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.21	23.670
47	56.0	1701	α -Terpineol	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.48	53.573
48	56.3	1707	Borneol	C ₁₀ H ₁₈ O	154	1.00	112.141
49	56.6	1713	Germacrene D	C ₁₅ H ₂₄	204	1.46	162.936
51	57.5	1730	α -Zingiberene	C ₁₅ H ₂₄	204	29.82	3336.483

¹⁾Retention time, ²⁾Retention index, ³⁾Molecular formula, ⁴⁾Molecular weight.

Table 1-7 . Continued

No.	RT ¹⁾	RI ²⁾	Compound name	M.F. ³⁾	M.W. ⁴⁾	Area%	mg/kg
51	57.8	1736	β -Bisabolene	C ₁₅ H ₂₄	204	5.85	655.007
52	58.0	1739	Geranial	C ₁₅ H ₂₄	204	6.49	726.124
53	58.4	1745	α -Cedrene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.05	5.727
54	58.9	1754	(<i>Z,E</i>)- α -Farnesene	C ₁₅ H ₂₄	204	6.36	711.047
55	59.3	1762	Farnesene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.49	54.533
56	60.2	1778	β -Sesquiphellandrene	C ₁₅ H ₂₄	204	10.77	1205.323
57	60.2	1779	α -Curcumene	C ₁₅ H ₂₂	202	2.65	296.252
58	63.1	1838	Germacrene B	C ₁₅ H ₂₄	204	0.39	44.099
59	63.2	1842	(<i>E</i>)- ρ -2,8-Menthadien-1-ol	C ₁₀ H ₁₆ O	152	0.07	8.133
60	63.8	1853	Nerol	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.09	9.775
61	65.7	1896	δ -Cadinol	C ₁₅ H ₂₆ O	222	0.03	3.886
62	67.7	1951	Isocaryophyllene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.14	15.659
63	69.7	2005	Nerolidol isomer	C ₁₅ H ₂₆ O	222	0.32	35.944
64	69.9	2009	Methyl 10,13-Octadecadiynoate	C ₁₉ H ₃₀ O	290	0.13	14.628
65	71.0	2040	Farnesol	C ₁₅ H ₂₆ O	222	0.57	63.937
66	71.6	2059	1-Acetoxy-3,7-dimethyl-6,11-undecadiene	C ₁₅ H ₂₆ O	222	0.05	5.327
67	71.8	2065	Pathulane	C ₁₅ H ₂₆ O	206	0.11	12.691
68	72.0	2070	Geranyl Isobutyrate	C ₁₄ H ₂₄ O ₂	224	0.01	1.509
69	72.6	2086	Elemol	C ₁₅ H ₂₆ O	222	0.49	54.320
70	73.2	2101	Caryophyllene oxide	C ₁₅ H ₂₆ O	222	0.04	4.008
71	73.4	2107	Nerolidol	C ₁₅ H ₂₆ O	222	0.77	85.959
72	73.8	2119	α -Bisabolol	C ₁₅ H ₂₆ O	222	1.19	132.583
73	75.3	2159	(-)-Isopulegol	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.09	10.120
74	75.5	2163	Thujyl alcohol isomer	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.08	8.462
75	76.4	2189	(<i>E,E</i>)-Farnesylacetone	C ₁₈ H ₃₀ O	262	0.64	71.794

¹⁾Retention Time, ²⁾Retention Index, ³⁾Molecular Formular, ⁴⁾Molecular Weight.

Table 1-7 . Continued

No.	RT ¹⁾	RI ²⁾	Compound name	M.F. ³⁾	M.W. ⁴⁾	Area%	mg/kg
76	76.7	2195	Veridiflorol	C ₁₅ H ₂₆ O	222	0.28	31.458
77	78.1	2226	<i>δ</i> -Nerolidol	C ₁₅ H ₂₆ O	222	0.13	14.443
78	78.6	2237	<i>α</i> -Eudesmol	C ₁₅ H ₂₆ O	222	0.07	8.218
79	79.0	2247	<i>β</i> -Eudesmol	C ₁₅ H ₂₆ O	222	0.40	45.175
80	79.3	2252	Dihydrocarvyl acetate	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	196	0.05	5.918
81	80.0	2268	Ledane	C ₁₅ H ₂₆ O	222	0.55	61.087
82	80.2	2273	Geranyl acetate	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	196	0.07	8.333
83	81.0	2289	Longipinene epoxide	C ₁₅ H ₂₄ O	220	0.94	105.105
Total						100.00	11,184.9

Table 1-8. Relative content of functional groups in identified volatile components from dried ginger

Functional Group	No.	Area%
Alcohols	24	10.02
Aldehydes	7	9.40
Esters	6	0.31
Hydrocarbons	35	78.14
Ketones	5	1.53
Miscellaneous	6	0.60
Total	83	100

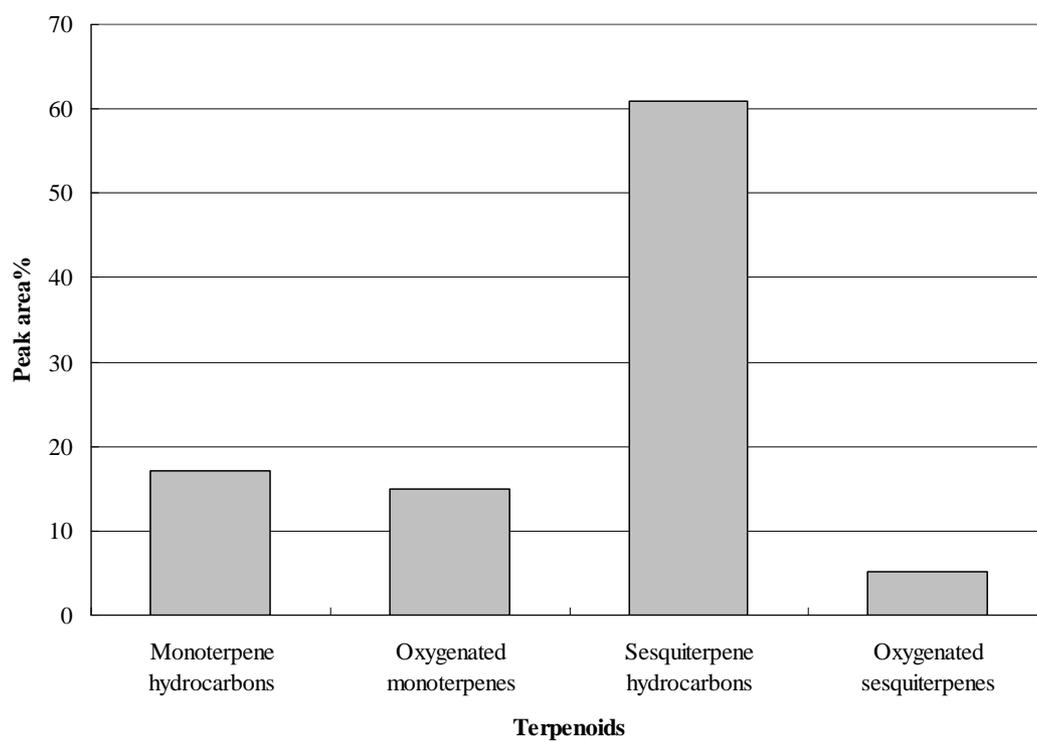


Fig. 1-9. Comparison of relative concentration by terpenoids compound groups.

3. 건고추의 휘발성 향기성분

건고추로부터 SDE방법으로 휘발성 향기성분을 추출하고, GC/MS로 분석하여 얻은 chromatogram은 Fig. 1-10에 나타내었고, 동정된 향기성분의 조성과 상대적 비율은 Table 1-9와 1-10에 나타내었다.

건고추(*Capsicum annuum*)에서 분리 동정된 성분은 총 71종으로, aldehyde류가 18종, ketone류가 15종, alcohol류가 12종, hydrocarbon류가 11종, 질소화합물류와 ester류가 각각 5종, acid류가 2종 및 기타 3종이 확인되었다. 총량은 18.929 mg/kg으로 총 향기성분에 대한 관능기별 비율은 aldehyde류가 34.34%로 많은 부분을 차지하였고, alcohol류가 20.86%, 그리고 ketone류가 18.32%, hydrocarbon류가 13.31%, ester류가 6.31%, 질소화합물류가 3.29%, acid류가 1.94%, 기타 1.53% 순으로 나타났다.

건고추의 주요 휘발성 향기성분은 2-methyl propanal(9.09%), furfural(6.48%), benzaldehyde(5.12%), nerolidol(4.56%), 4-hydroxy- β -ionone(4.26%) 등으로 확인되었으며, *a*-cedrol, linalool, 3-methyl butanal 등도 상당량 확인되어 건고추의 향기에 다양한 화합물이 기여하는 것으로 나타났다.

고추의 휘발성 향기성분 중 가장 많은 함량을 차지한 aldehyde류는 식품 중에서 주로 green, painty, metallic, beany 및 rancid 등과 같은 냄새에 관여하는 것으로 알려져 있다(62). 특히, benzaldehyde는 체리, 살구 및 복숭아 등에서 달콤한 향기를 내는 물질(63)로서 furfural과 같이 가장 높은 함량을 나타내었고, 2-methyl butanal과 3-methyl butanal도 비교적 많은 함량을 차지하였다. 시료의 분쇄과정 중 효소 불활성화 처리를 하지 않았기 때문에 풀냄새(green note)로 특정지어지는 고농도 C₆ lipid peroxidation product류 즉, hexanal과 5-methyl-hexanal등의 생성도 확인되었다(64). 2-Methyl propanal은 건고추에서 함량이 매우 높은 비율을 보이고 있는데 그 관능적 특성은 “특징적인 자극성(또는 매운) 냄새”로서 사과, 담배, 홍차향에도 존재하며 아이스크림, 캔디, 제빵, 음료 등에 사용하는 것으로 조사된 바 있었고 여기서는 고추의 매운 냄새를 유발하는 것으로 판단되었다. Ester류는 5종으로 이 중 ethyl acetate는 과일 에센스, 과즙, liquor, 탄산음료, 과자 등의 향료로 널리 이용되는 과일향으로 알려져 있다(65,66). Furan 화합물로는 2-methyl furan과 2-acetyl furan이 확인되었는데, 이 중 2-methyl furan은 “풀잎냄새”, 또는 “밤냄새”

에 유사하며 대부분 카라멜화 반응으로 생성된다고 보고된 바 있다(48). Terpene류는 ocimene, (*Z*)-caryophyllene, (*E*)-caryophyllene, *α*-cedrene, *α*-zingibirene, *α*-farnesene 등이었다. 이들은 다양한 과일향과 야채에 주요 성분으로 알려져 있는데 이들 중 caryophyllene은 정향과 소나무, 스파이스향으로 묘사되며 화장품이나 합성 향료로 사용되어진다(66). 또한 산화형 terpenoid로서 nerolidol과 linalool이 높은 비율을 차지하였다. 질소화합물류는 총 5종이 검출되었고, 특히 piperidine은 포화 헥테로 고리화합물로서 N-nitropiperidine과 1-[cyano-acetyl]piperidine이 검출되었는데, 이는 pyrine에서 기원한 것으로 여겨진다.

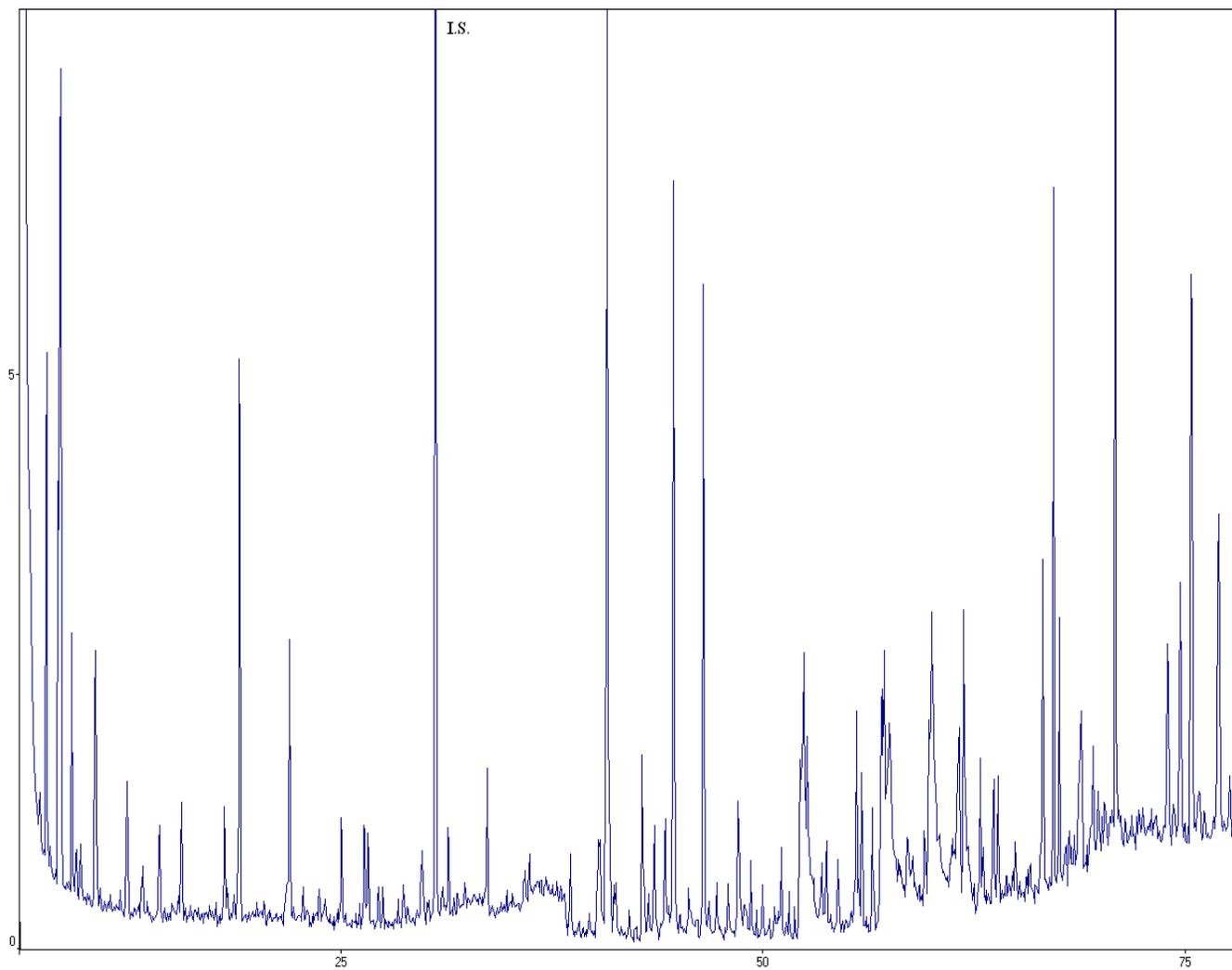


Fig. 1-10. GC/MS chromatogram of volatile flavor components in dried red pepper.

Table 1-9. Volatile components identified in dried red pepper

No.	RT ¹⁾	RI ²⁾	Compound name	M.F. ³⁾	M.W. ⁴⁾	Area%	mg/kg
1	6.1	799	2-Methyl propanal	C ₄ H ₈ O	72	9.09	1.722
2	6.2	809	Ethyl formate	C ₃ H ₆ O ₂	74	1.22	0.229
3	7.6	873	Ethyl acetate	C ₄ H ₈ O ₂	88	2.36	0.446
4	7.8	881	2-Methyl propanoic acid	C ₄ H ₈ O ₂	88	0.20	0.038
5	8.3	902	2-Methyl butanal	C ₅ H ₁₀ O	86	1.71	0.322
6	8.4	906	3-Methyl butanal	C ₅ H ₁₀ O	86	3.54	0.670
7	9.1	930	Ethanol	C ₂ H ₆ O	46	1.18	0.225
8	9.4	938	3-Methyl butanol	C ₅ H ₁₂ O	88	0.20	0.038
9	10.5	971	2,3-Butanedione	C ₄ H ₆ O ₂	86	1.16	0.219
10	10.6	975	Isobutoxyamine	C ₄ H ₁₁ NO	89	0.27	0.051
11	12.4	1019	3-Methyl-2-butenal	C ₅ H ₈ O	84	0.67	0.129
12	14.3	1057	2,3-Pentanedione	C ₅ H ₈ O ₂	100	0.58	0.110
13	15.6	1080	Hexanal	C ₆ H ₁₂ O	100	0.56	0.106
14	18.1	1123	3-Penten-2-one	C ₅ H ₈ O	84	0.490	0.093
15	18.9	1137	1-Methyl pyrrole	C ₅ H ₇ N	81	0.36	0.067
16	22.0	1183	Pyridine	C ₅ H ₅ N	79	1.72	0.326
17	24.1	1215	2-Methyl pentenal	C ₆ H ₁₀ O	98	0.24	0.043
18	25.1	1230	2-Pentyl furan	C ₆ H ₁₄ O	138	0.55	0.103
19	26.4	1251	Ocimene	C ₁₀ H ₁₆	136	0.34	0.076
20	26.6	1254	Pentanol	C ₅ H ₁₂ O	88	0.49	0.094
21	27.3	1262	Dihydro-2-methyl-3[2H]furanone	C ₅ H ₈ O ₂	100	0.27	0.052
22	27.5	1266	Methyl pyrazine	C ₅ H ₆ N ₂	94	0.22	0.043
23	29.9	1298	3-Hepten-2-one	C ₇ H ₁₂ O	112	0.56	0.108
I.S. ⁵⁾	30.6	1309	Butyl benzene	C ₁₀ H ₁₄	134	-	-
24	31.4	1321	(<i>E</i>)-2-Heptenal	C ₇ H ₁₂ O	112	0.56	0.106
25	33.7	1356	2,4-Dimethyl heptane	C ₉ H ₂₀	128	0.64	0.121

¹⁾Retention Time, ²⁾Retention Index, ³⁾Molecular Formular, ⁴⁾Molecular Weight, ⁵⁾Internal Standard.

Table 1-9. Continued

No.	RT ¹⁾	RI ²⁾	Compound name	M.F. ³⁾	M.W. ⁴⁾	Area%	mg/kg
26	35.9	1387	5-Methyl-hexanal	C ₇ H ₁₄ O	114	0.27	0.052
27	38.6	1428	(<i>E</i>)-1-Ethyl-3-Methylcyclopentane	C ₈ H ₁₆	112	0.54	0.095
28	40.3	1454	3-Methyl thiopropanal	C ₄ H ₈ OS	104	0.82	0.155
29	40.4	1456	2-Decanone	C ₁₀ H ₂₀ O	156	0.67	0.126
30	40.8	1462	Furfural	C ₅ H ₄ O ₂	96	6.48	1.225
31	41.0	1465	4,4-Dimethyl-2-cyclohexen-1-one	C ₈ H ₁₂ O	124	0.64	0.121
32	42.9	1492	4-Ethylcyclohexanol	C ₈ H ₁₆ O	128	1.18	0.223
33	43.6	1503	2-Acetyl furan	C ₆ H ₆ O ₂	110	0.73	0.136
34	44.2	1513	2-Octen-2-ol	C ₈ H ₁₆ O	128	0.20	0.038
35	44.8	1522	Benzaldehyde	C ₇ H ₆ O	106	5.12	0.968
36	45.7	1536	(<i>E</i>)-2-Decenal	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.11	0.020
37	46.5	1550	Linalool	C ₁₀ H ₁₈ O	154	3.74	0.707
38	47.3	1562	N-Nitropiperidine	C ₅ H ₁₀ N ₂ O ₂	130	0.05	0.010
39	48.6	1580	2,6-Dimethyl-2-octanol	C ₁₀ H ₂₂ O	158	1.18	0.223
40	51.1	1621	β-Cyclocitral	C ₁₀ H ₁₆ O	152	0.51	0.096
41	52.3	1641	Phenethyl aldehyde	C ₈ H ₈ O	120	0.84	0.160
42	52.5	1644	(<i>Z</i>)-bicyclo[4.3.0]-3-nonen-7-ol	C ₉ H ₁₄ O ₅	138	2.38	0.450
43	52.7	1647	Safranal	C ₁₀ H ₁₄ O	150	1.40	0.264
44	52.9	1651	2-Propyl-2-heptenal	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.13	0.023
45	53.5	1661	Furfuryl alcohol	C ₅ H ₆ O ₂	98	0.45	0.085
46	54.5	1676	3-Butanoyl fruan	C ₈ H ₁₀ O ₂	138	0.25	0.049
47	55.6	1694	(<i>Z</i>)-Caryophyllene	C ₁₅ H ₂₄	204	1.45	0.273
48	55.9	1698	Terpinyl acetate	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	196	1.20	0.226
49	56.7	1714	α-Cedrene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.33	0.064
50	57.1	1721	α-Zingiberene	C ₁₅ H ₂₄	204	2.49	0.470

¹⁾Retention Time, ²⁾Retention Index, ³⁾Molecular Formular, ⁴⁾Molecular Weight.

Table 1-9. Continued

No.	RT ¹⁾	RI ²⁾	Compound name	M.F. ³⁾	M.W. ⁴⁾	Area%	mg/kg
51	57.2	1723	<i>α</i> -Himachalene	C ₁₅ H ₂₄	204	2.78	0.524
52	57.5	1729	<i>α</i> -Cedrol	C ₁₅ H ₂₆ O	222	3.76	0.710
53	57.8	1733	(<i>E</i>)-Caryophyllene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.24	0.046
54	58.6	1749	<i>α</i> -Farnesene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.89	0.167
55	59.9	1772	<i>β</i> -cedrene	C ₁₅ H ₂₄	204	1.40	0.265
56	60.0	1773	<i>α</i> -Curcumene	C ₁₅ H ₂₂	202	2.21	0.423
57	62.0	1811	(<i>E</i>)-2,4-Decadienal	C ₁₀ H ₁₆ O	152	2.02	0.382
58	62.9	1833	1-[Cyanoacetyl]-piperidine	C ₈ H ₁₂ N ₂ O	152	0.94	0.178
59	63.7	1851	Linalyl acetate	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	196	0.76	0.146
60	64.0	1857	Isopulegol acetate	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	196	0.87	0.166
61	66.6	1920	Methyl ester of 3-oxo-nonanoic acid	C ₁₀ H ₁₈ O ₃	186	1.74	0.331
62	67.3	1938	3,5,5-Trimethyl-bicyclo[4.1.0]heptan-2-one	C ₁₀ H ₁₆ O	152	3.38	0.638
63	67.6	1947	<i>β</i> -Ionone	C ₁₃ H ₂₀ O	192	1.05	0.200
64	69.6	2000	<i>β</i> -Ionone epoxide	C ₁₃ H ₂₀ O ₂	208	0.87	0.165
65	70.9	2040	<i>δ</i> -Nerolidol	C ₁₅ H ₂₆ O	222	4.56	0.862
66	71.4	2054	1-Acetoxy- <i>p</i> -menth-3-one	C ₁₂ H ₂₀ O ₃	212	0.18	0.033
67	74.0	2138	Hexahydrofarnesyl acetone	C ₁₈ H ₃₆ O	268	1.14	0.217
68	74.8	2165	Tetradecanol	C ₁₄ H ₃₀ O	214	1.54	0.292
69	75.4	2190	4-Hydroxy- <i>β</i> -ionone	C ₁₃ H ₂₀ O ₂	208	4.26	0.806
70	77.1	2245	4-Hydroxy-3-methyl acetophenone	C ₉ H ₁₀ O ₂	150	2.96	0.561
71	78.8	2301	6,10,14-Trimethyl-2-Pentadecanone	C ₁₈ H ₃₆ O	268	0.11	0.021
Total						100	18.929

Table 1-10. Relative content of functional groups in identified volatile components from dried red pepper

Functional Group	No.	Area%
Acids	2	1.94
Alcohols	12	20.86
Aldehydes	18	34.34
Esters	5	6.41
Hydrocarbons	11	13.31
Ketones	15	18.32
N-containing compounds	5	3.29
Miscellaneous	3	1.53
Total	71	100

4. 건산초의 휘발성 향기성분

건산초로부터 SDE방법으로 휘발성 향기성분을 추출하고 GC/MS로 분석한 결과를 Fig. 1-11에 나타내었고, 확인된 향기성분의 조성과 관능기별 상대적 비율은 Table 1-11과 1-12에 나타내었다.

건산초(*Zanthoxylum schinifolium* S. et. Z.)에서 분리 동정된 휘발성 향기성분은 총 60종으로 aldehyde류 14종, alcohol류와 hydrocarbon류가 각각 12종, ester류와 ketone류가 각각 6종, acid류 4종, 그리고 기타 화합물들이 4종으로 구성되었다. 이들 중 ester류가 50.21%로 대부분을 차지하여 건산초의 휘발성 향기성분의 특성을 나타내었으며, acid류 또한 25.70%로 상당량이 확인되었다. 다수 확인된 aldehyde류는 10.41%, alcohol류와 hydrocarbon류는 각각 5.45 및 4.76%이었고, ketone류는 2.66%, 기타 화합물은 1% 미만으로 나타났다.

건산초의 주요 휘발성 향기성분은 전체의 47.47%를 차지하는 estragole(930.545 mg/kg)이었으며, hexanoic, heptanoic, octanoic 및 nonanoic acid와 같은 지방족 acid류가 27.66%로 건산초의 향기성분을 구성하는 주요 성분으로 확인되었다. 그 밖에 octanal(1.83%), hexanal(1.61%), (*E*)-2-undecenal(1.61%), nonanal(1.46%) 및 2-decenal(1.23%)과 같은 지방족 aldehyde류와 sabinene(1.72%), undecanone(1.50%)이 24-36 mg/kg 범위로 상당량 함유되어 있었다.

건산초의 주요 휘발성 향기성분으로 확인된 estragole(4-methoxyallylbenzene)은 다양한 전통식품과 타라곤(tarragon), 바질(basil), 회향풀(fennel), 팔각(star anise) 및 아니스(anise)와 같은 향신료에 존재하는 *p*-alkylalkoxybenzene류이다(67). 이 성분은 항균 및 항진균 작용을 가지며 특히 *E. coli*, *S. aureus*, *B. subtilis* 및 *V. parahaemolyticus*의 성장을 억제하는 것으로 잘 알려져 있다(68-70). Estragole은 주로 산초 열매에 존재하고 잎에는 minor로 존재하나 열매의 숙성단계에 따라 잎으로 분화하는 것으로 보고되어 있다(71,72). 건산초에서 확인된 상당량의 acid류는 산초 열매의 종실에서 유래된 것으로 본 연구결과는 Lee 등(73)에 의한 연구결과와 동일하였다.

정유성분의 조성은 대상 식물의 특성을 나타내는 가장 중요한 parameter를 제공한다(74). 총 29종의 terpenoid류가 건산초의 휘발성 향기성분으로 확인되었으며, 총 휘발성 향기성분 중 61.17%를 차지하였다. 이 중 대부분이 산화형 monoterpene류이

었으며, estragole과 geranyl acetate(1.96%)가 주요 화합물이었다. Geranyl acetate는 달콤한 장미향을 내는 성분으로 여기에서는 감귤류의 정유의 신선한 향을 보충해 주는 역할을 하므로 산초에 신선함을 줄 것으로 여겨진다(75). Cho 등은(Cho et al., 2003) 산초열매로부터 70%이상의 estragole이 검출되었고, geranyl acetate는 검출되지 않았다고 보고하였으나 Lee 등(73)과 Lee와 Chung(76)은 geranyl acetate를 각각 11.1 및 23.9%로 검출되었다고 보고하였다. 이러한 결과는 열매의 숙성 단계에 따라 estragole이 오히려 분화되는 것(71,72)을 의미하며 Lee 등과 Lee와 Chung이 사용한 산초열매가 Cho 등과 본 연구에서 사용한 산초열매 보다 더 많이 숙성된 열매를 사용한 것으로 판단된다. 산화형 monoterpene류 중 cuminal이 0.13%를 차지하였는데 이 물질은 정유에 1% 이하 함유되었을 때 좋은 warm-spicy향을 내는 물질로 알려져 있다(76). 건산초에서 확인된 monoterpene hydrocarbon류는 sabinene, limonene, β -myrcene, α -pinene 등으로 3.71%로 확인되었으며, sesquiterpene류는 1.14%(hydrocarbon류 0.10%, 산화형 1.04%)이었다. 동정된 정유성분 중 α -pinene은 따뜻한 수지향과 상쾌한 소나무향으로 표현되며, myrcene은 단 껌 냄새를 약하게 풍기고, limonene은 오렌지 과피 오일과 유사한 상큼하고 가벼우면서 단 오렌지 냄새로 sabinene과 함께 향신료로서 유용하게 이용되고 있는 셀러리(celery *Apium graveolens*)의 주요 성분으로도 알려져 있다(77).

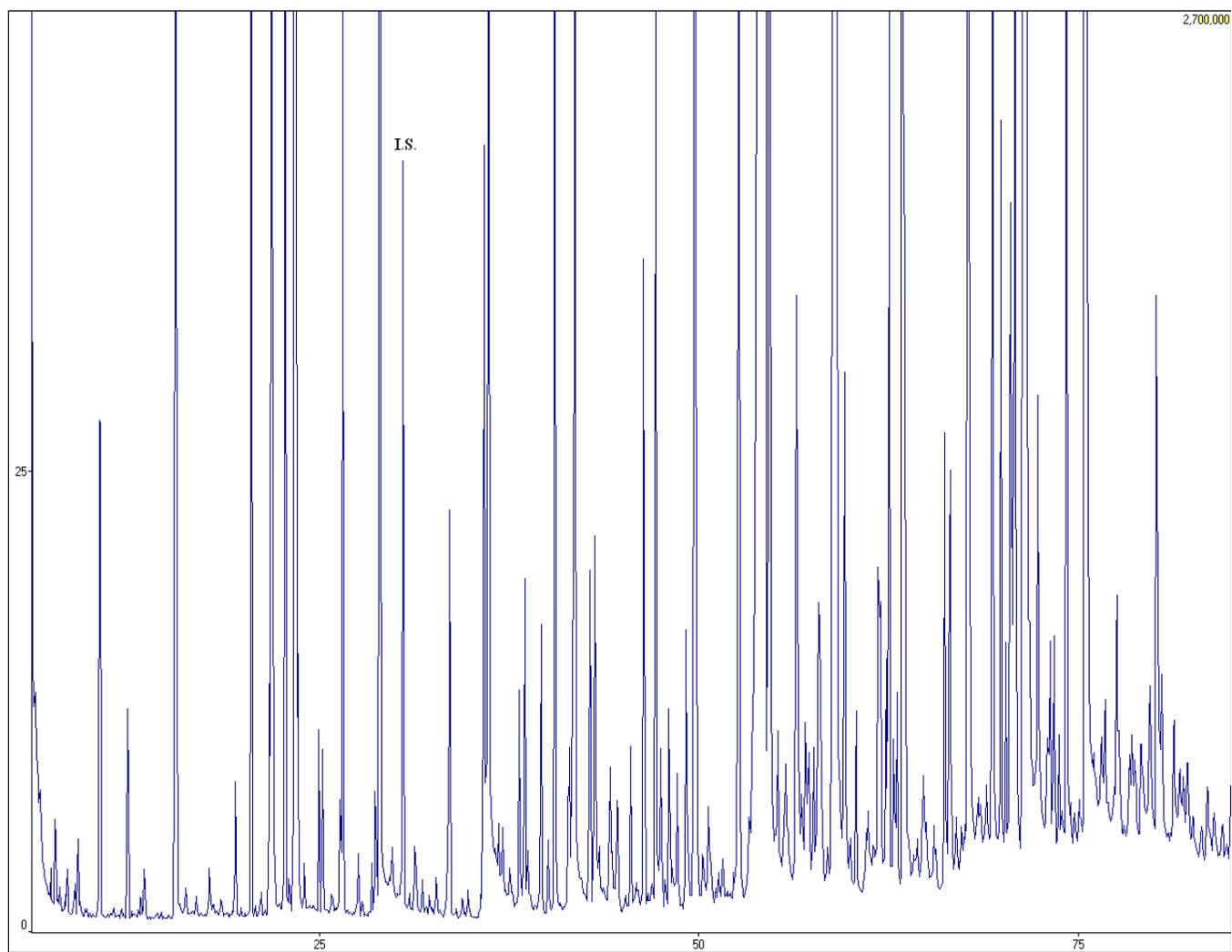


Fig. 1-11. GC/MS chromatogram of volatile flavor components in dried Chinese pepper.

Table 1-11. Volatile compounds identified in dried Chinese pepper

No.	RT ¹⁾	RI ²⁾	Compound name	M.F. ³⁾	M.W. ⁴⁾	Area%	mg/kg
1	7.6	870	Ethyl acetate	C ₄ H ₈ O ₂	88	0.04	0.690
2	8.4	904	3-Methyl-butanal	C ₅ H ₁₀ O	86	0.02	0.377
3	9.1	927	Ethanol	C ₂ H ₆ O	46	0.03	0.647
4	10.5	971	Pentanal	C ₅ H ₁₀ O	86	0.23	4.511
5	12.3	1017	α -Pinene	C ₁₀ H ₁₆	136	0.11	2.163
6	15.5	1078	Hexanal	C ₆ H ₁₂ O	100	1.61	31.479
7	19.4	1145	1-Butanol	C ₄ H ₁₀ O	74	0.08	1.533
8	20.4	1161	β -Myrcene	C ₁₀ H ₁₆	136	0.60	11.810
9	21.7	1179	5-Methyl-2-hexanone	C ₇ H ₁₄ O	114	0.14	2.724
10	21.8	1181	Heptanal	C ₇ H ₁₄ O	114	0.91	17.836
11	22.0	1183	Methyl hexanoate	C ₇ H ₁₄ O ₂	130	0.03	0.677
12	22.7	1193	Limonene	C ₁₀ H ₁₆	136	0.97	18.925
13	22.9	1196	Dodecane	C ₁₂ H ₂₄	168	0.02	0.418
14	23.3	1202	Sabinene	C ₁₀ H ₁₆	136	1.72	33.621
15	23.5	1205	1,8-Cineole	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.20	4.011
16	24.0	1212	2-Hexenal	C ₆ H ₁₀ O	98	0.03	0.541
17	24.9	1227	2-Pentyl-furan	C ₉ H ₁₄ O	138	0.11	2.112
18	26.33	1248	(<i>E</i>)-Ocimene	C ₁₀ H ₁₆	136	0.16	3.225
19	26.5	1251	1-Pentanol	C ₅ H ₁₂ O	88	0.61	11.906
20	27.5	1266	ρ -Cymene	C ₁₀ H ₁₄	134	0.03	0.636
21	28.4	1278	Terpinolene	C ₁₀ H ₁₆	136	0.03	0.682
22	28.6	1281	2-Octanone	C ₈ H ₁₆ O	128	0.08	1.544
23	28.9	1285	Octanal	C ₈ H ₁₆ O	128	1.83	35.898
24	29.8	1296	4-Methyl-1-undecene	C ₁₂ H ₂₄	168	0.03	0.570
I.S. ⁵⁾	30.5	1307	Butylbenzene	C ₁₀ H ₁₄	134	-	-
25	31.3	1319	2-Methyl-1-pentanol	C ₆ H ₁₄ O	102	0.05	0.898

¹⁾Retention Time, ²⁾Retention Index, ³⁾Molecular Formula, ⁴⁾Molecular Weight, ⁵⁾Internal Standard.

Table 1-11. Continued

No.	RT ¹⁾	RI ²⁾	Compound name	M.F. ³⁾	M.W. ⁴⁾	Area%	mg/kg
26	33.4	1351	Rose oxide	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.03	0.599
27	33.5	1354	Hexanol	C ₆ H ₁₄ O	102	0.25	4.989
28	35.8	1386	2-Nonanone	C ₉ H ₁₈ O	142	0.57	11.265
29	36.1	1390	Nonanal	C ₉ H ₁₈ O	142	1.46	28.628
30	37.0	1402	3-Octen-2-one	C ₈ H ₁₄ O	126	0.04	0.807
31	39.6	1443	(<i>Z</i>)-linalool oxide	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	170	0.21	4.185
32	40.5	1457	Heptanol	C ₇ H ₁₆ O	116	0.78	15.019
33	41.6	1474	<i>trans</i> -linalool oxide	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	170	0.12	2.376
34	41.8	1477	Citronellal	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.76	14.920
35	42.8	1491	2-Decanone	C ₁₀ H ₂₀ O	156	0.33	6.455
36	43.1	1496	Decanal	C ₁₀ H ₂₀ O	156	0.31	6.166
37	44.1	1512	Pentyl hexanoate	C ₁₁ H ₂₂ O ₂	186	0.10	2.017
38	45.5	1533	(<i>Z</i>)-2-Nonenal	C ₉ H ₁₆ O	140	0.13	2.455
39	46.3	1547	Linalool	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.44	8.641
40	47.1	1559	Octanol	C ₈ H ₁₈ O	130	0.84	16.421
41	48.0	1572	β -Citronellal	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.15	2.932
42	48.5	1580	β -Elemene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.09	1.739
43	49.7	1597	Undecanone	C ₁₁ H ₂₂ O	170	1.50	29.321
44	52.6	1646	2-Decenal	C ₁₀ H ₁₈ O	154	1.23	24.185
45	54.3	1674	Estragole	C ₁₀ H ₁₂ O	148	47.47	930.545
46	54.6	1678	α -Caryophyllene	C ₁₅ H ₂₄ O	204	0.90	17.657
47	56.4	1708	Farnesol	C ₁₅ H ₂₆ O	222	0.54	10.613
48	58.8	1752	(<i>E</i>)-2-Undecenal	C ₁₁ H ₂₀ O	168	1.61	31.607
49	59.0	1756	Geranyl acetate	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	196	1.96	38.329
50	59.1	1758	δ -Cardinene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.10	1.913

¹⁾Retention Time, ²⁾Retention Index, ³⁾Molecular Formular, ⁴⁾Molecular Weight.

Table 1-11. Continued

No.	RT ¹⁾	RI ²⁾	Compound name	M.F. ³⁾	M.W. ⁴⁾	Area%	mg/kg
51	59.6	1767	Citronellol	C ₁₀ H ₂₀ O	156	0.33	6.460
52	60.3	1779	Cuminal	C ₁₀ H ₁₂ O	148	0.13	2.555
53	62.5	1824	Isoestragole	C ₁₀ H ₁₂ O	148	0.61	12.032
54	63.4	1843	Hexanoic acid	C ₆ H ₁₂ O ₂	116	3.37	66.119
55	63.5	1847	Geraniol	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.60	11.746
56	67.7	1950	Heptanoic acid	C ₇ H ₁₄ O ₂	130	1.97	38.702
57	71.5	2056	Octanoic acid	C ₈ H ₁₆ O ₂	144	9.70	190.180
58	74.2	2145	Spathulenol	C ₁₅ H ₂₄ O	220	0.90	17.651
59	75.4	2190	Nonanoic acid	C ₉ H ₁₈ O ₂	158	10.66	208.951
60	85.1	2459	Aromadendrene epoxide	C ₁₅ H ₂₄ O	220	0.14	2.666
Total						100.00	1960.280

Table 1-12. Relative content of functional groups in identified volatile components from Chinese pepper

Functional Group	No.	Area%
Acids	4	25.70
Alcohols	12	5.45
Aldehydes	14	10.41
Esters	6	50.21
Hydrocarbons	12	4.76
Ketones	6	2.66
Miscellaneous	6	0.81
Total	60	100

Table 1-13. Relative concentration by terpenoid groups in Chinese pepper

Functional group		mg/kg	%Total
Monoterpenes (C ₁₀)	Monoterpene hydrocarbons	72.801	3.71
	Oxygenated monoterpenes	1,104.401	56.32
Sesquiterpenes (C ₁₅)	Sesquiterpene hydrocarbons	1.913	1.04
	Oxygenated sesquiterpenes	20.323	0.10
Total		1,725.8	61.17

제 4 장 요약

본 연구에서는 우리나라 식품산업에서 널리 사용하고 있는 향신료 중 주요 향기 성분의 산업적 활용방안을 마련하기 위한 연구의 일환으로 천연향 및 인공향의 판별을 가능하게 하는 키랄성 향기성분의 이성질체 조성비를 분석을 위해 각 건조 향신료의 휘발성 향기성분을 분석하였다.

향신료의 휘발성 향기성분을 SDE방법으로 추출하고 GC/MS로 분석한 결과, 건마늘에서 분리 동정된 성분은 총 48종으로 주요 향기성분은 diallyl disulfide, diallyl trisulfide, 2-butyl-tetrahydrothiophene, allyl methyl disulfide, 2-allylthiopropionic acid, 3-vinyl-1,2-4H-dithiin, methyl propyl trisulfide 등이었으며, 대부분을 차지한 화합물은 diallyl disulfide와 diallyl trisulfide로 각각 38.80%, 29.77%를 차지하였다. 건생강에서 분리 동정된 향기성분은 총 83종으로 주요 휘발성 향기성분은 α -zingiberene(29.82%), β -sesquiphellandrene(10.77%)이었고, geranial, (*Z,E*)- α -farnesene, β -phellandrene, β -bisabolene, camphene, α -curcumene, 1,8-cineol, α -pinene도 상당량 함유되어 있었다. 건고추에서 분리 동정된 휘발성 향기성분은 총 70종으로 주요 휘발성 향기성분은 2-methyl propanal, furfural, benzaldehyde, nerolidol, 4-hydroxy- β -ionone 등이 4%이상 확인되었으며, α -cedrol, linalool, 3-methyl butanal 등도 상당량 확인되어 건고추의 향기에 다양한 화합물이 기여하는 것으로 나타났다. 건산초의 주요 휘발성 향기성분은 전체의 47.47%를 차지하는 estragole(930.545 mg/kg)이었으며, hexanoic, heptanoic, octanoic 및 nonanoic acid와 같은 지방족 acid류가 27.66%로 건산초의 향기성분을 구성하는 주요 성분으로 확인되었다. 그 밖에 octanal, hexanal, (*E*)-2-undecenal, nonanal, 2-decenal, sabinene, undecanone이 상당량 함유되어 있었다. 결과적으로 건조 향신료의 휘발성 향기성분 조성을 확인하였으며, 거울상 이성질체 조성비 분석을 위한 키랄성 향기성분을 선정하는데 필요한 기초자료를 마련하였다.

참 고 문 헌

1. Noh WS. Spices and Food Industry. J. East Asian Soc. Dietary Life. 12: 424-430 (2002)
2. Geise J. Spices and seasoning blends: A taste for all seasons. Food Technol. 48: 87-98 (1994)
3. Kim JH, Lee YA, Kim YS, Jung HJ, Kwak DJ, JiP WD, Yoon SH. Antimicrobial Activity of Sancho (*Zanthoxylum schinifolium* S. et Z.) on Oral Bacteria. J. Korean Soc. Hygienic Sciences, 6: 41-46 (2000)
4. Pszczola DE. A spice odyssey. Food Technol. 55: 36-44 (2001)
5. National Agricultural Products Quality Management. Agriculture statistical data. Available from: <http://www.naqs.go.kr/statisticsInfo/guide.jsp> Accessed Dec. 24, 2007.
6. Cavallito CJ, Buck JS, Suter CM. Allicin, the antibacterial principle of *Allium squarivum*, II. Determination of the chemical structure. J. Am. Chem. Soc. 66: 1952-1954 (1944)
7. Kim YP, Lee GW, Oh HI. Optimization of extraction conditions for garlic oleoresin and changes in the quality characteristics of oleoresin during storage. Korean J. Food Nutr. 19: 219-226 (2006)
8. Boleans M, de Valois PJ, Wobben HJ, vander Gen A. Volatile flavor compounds from onion. J. Agric. Food Chem. 19: 984-991 (1971)
9. Sivam GP. Protection against *Helicobacter pylori* and other bacterial infections by garlic. J. Nut. 131: 1106-1108 (2001)
10. Tsao SM, Yin MC. In vitro activity of garlic oil and four diallyl sulphides against antibiotic-resistant *Pseudomonas aeruginosa* and *Klebsiella pneumoniae*. J. Antimicrob. Chemother. 47: 665-670 (2001)
11. Avato P, Tursil E, Vitali C, Miccolis V, Candido V. Allylsulfide constituents of garlic volatile oil as antimicrobial agents. Phytomedicine 7: 239-244 (2000)
12. Chen GW, Chung JG, Ho HC, Lin J.G. Effects of the garlic compounds diallyl sulphide and diallyl disulphide on arylamine N-acetyltransferase activity in *Klebsiella pneumoniae*. J Appl. Toxicol. 19: 75-81 (1999)

13. Pinto JF, Rivlin RS. Antiproliferative effects of allium derivatives from garlic. *J. Nutr.* 131: 1058-1060 (2001)
14. Chung JG. Effects of garlic components diallyl sulfide and diallyl disulfide on arylamine N-acetyltransferase activity in human bladder tumor cells. *Drug Chem. Toxicol.* 22: 343-358 (1999)
15. Rahman K. Historical perspective on garlic and cardiovascular disease. *J. Nutr.* 131: 977-97 (2001)
16. Rahman K, Billington D. Dietary supplementation with aged garlic extract inhibits ADP-induced platelet aggregation in humans. *J. Nutr.* 130: 2662-2665 (2000)
17. Chun HJ, Paik JE. Effect of heat treatment of garlic added diet on the blood of spontaneously hypertension rat. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* 26: 103-108 (1997)
18. Borek C. Antioxidant health effects of aged garlic extract. *J. Nutr.* 131: 1010-1015 (2001)
19. Fanelli SL, Castro GD, de Toranzo EG, Castro JA. Mechanisms of the preventive properties of some garlic components in the carbon tetrachloride-promoted oxidative stress. Diallyl sulfide, diallyl disulfide, allyl mercaptan and allyl methyl sulfide. *Res. Commun. Mo. Pathol. Pharmacol.* 102: 163-174 (1998)
20. Shin DB, Seog H.M, Kim J.H, Lee YC. Flavor composition of garlic from different area. *Korean J. Food Sci. Technol.* 31: 293-300 (1999)
21. Kwon SK. Organosulfur compounds from *Allium sativum* and physiological activities. *J. Appl. Pharmacol.* 11: 8-32 (2003)
22. Kim BK, Kwon JH. Effects of irradiation and fumigation on physicochemical properties of red pepper during storage. *Korean J. Food Culture* 19: 491-498 (2004)
23. Connell DW. The pungent principles of ginger and their importance in certain ginger products. *Food Technol. Austral.* 21: 570-575 (1969)
24. Mathew AG, Krishnamurthy N, Nambudiri ES, Lewis YS. Oil of ginger.

- Flavour Ind. 4: 226-232 (1973)
25. Park SH, Koo HJ, Lim HS, Yoo JH, Hwang SY, Shin EH, Park YH, Lee JH, Cho JS. The physicochemical changes during storage of red pepper powder dried in hot-air by various processing methods. Korean J. Nutr. 21: 876-881 (2003)
 26. Seong KY, Choi GI, Jeong MH, Heo JH, Kim JG, Lee GS. Residues and half-lives of bitertanol and tebuconazole in greenhouse-grown peppers. J. Korean Soc. Appl. Bio. Chem. 47: 113-119 (2004)
 27. Choi SM, Jeon YS, Park KY. Comparison of quality of red pepper powders produced in Korea. Korean J. Food Sci. Technol. 32: 16-22 (2000)
 28. Shim SL, Seo HY, Kim JH, No KM, Yang SH, Park ER, Lee KB, Lee YD, Myoung DH, Kim KS, Gyawali R. Change of the Volatile Organic Compounds from Irradiated Dried-Red Pepper. Korean J. Food Preserv. 12: 372-378 (2005)
 29. Lee JW. Volatile flavor components of Korean sancho fruit and tree (*Zanthoxylum Schinfolium*). Korean J. Food. Nutr. 11: 493-498 (1998)
 30. Schultz TH, Flath RA, Mon TR, Enggling SB, Teranishi R. Isolation of volatile components from a model system. J. Agric. Food Chem. 25: 446-449 (1977)
 31. Nikerson GB, Likens ST. Gas chromatography evidence for the occurrence of hop oil components in beer. J. Chromatogr. 21: 1-5 (1966)
 32. Kovats E. Retention indexes of aliphatic halides, alcohols, aldehydes and ketones. Helv. Chim. Acta. 41: 1915-1932 (1958)
 33. Robert PA. Identification of essential oil components by gas chromatography/mass spectroscopy. Allured Publishing Corporation, IL, USA (1995)
 34. Stehagen E, Abbrahansom S, McLafferty FW, The Wiley/NBS Registry of Mass Spectral Data. John Wiley and Sons, NY, USA (1974)
 35. Davies NW. Gas Chromatographic retention indices of monoterpenes and sesquiterpenes on methyl silicone and Carbowax 20M phases. J. Chromatogr. 503: 1-24 (1990)

36. Sadtler Research Laboratories. The Sadtler Standard Gas chromatography Retention Index Library. Sadtler, PA,USA (1986)
37. Block E. The Organosulfur chemistry of the genus allium/implications for the organic chemistry of sulfur. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 31: 1135-1178 (1992)
38. Freeman GG, Whenham RJ. A Survey of volatile components of some allium species in terms of S-alk(en)yl-lcysteine sulphoxides present in flavour precursors. *J. Sci. Food Agric.* 26: 1869-1886 (1975)
39. Lee JW, Lee JG, Do JH, Sung HS. Comparison of volatile flavor components between fresh and odorless garlic. *Agric. Chem. Biotech.* 40: 451-454 (1997)
40. Brondnitz MH, Pascale JV, Derslice LV. Flavor components of garlic extract. *J. Agric. Food Chem.* 19: 273-275 (1971)
41. Park ER, Jo JO, Kim SM, Lee MY, Kim KS. Volatile Flavor components of leek (*Allium tuberosum* Rottler). *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* 27: 563-567 (1998)
42. Bolenes M, de Valois PJ, Wobben HJ, Van der Gen. Volatile flavor compounds from onion. *J. Agric. Food Chem.* 19: 984-991 (1971)
43. Kwon SK. Organosulfur compounds from *Allium sativum* and physiological activities. *J. Appl. Pharmacol.* 11: 8-32 (2003)
44. Rahman K. Historical perspective on garlic and cardiovascular disease. *J. Nutr.* 131: 977-979 (2001)
45. Rahman K, Billington D. Dietary supplementation with aged garlic extract inhibits ADP-induced platelet aggregation in humans. *J. Nutr.* 130: 2662-2665 (2000)
46. Chun HJ, Paik JE. Effect of heat treatment of garlic added diet on the blood of spontaneously hypertension Rat. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* 26: 103-108 (1997)
47. Fanelli SL, Castro GD, de Toranzo EG, Castro JA. Mechanism of the preventive properties of some garlic components in the carbon tetrachloride-promoted oxidative stress. Diallyl sulfide, diallyl disulfide, allyl mercaptan and

- ally methyl sulfide. Res. Commun. Mo. Pathol. Pharmacol. 102: 163-174 (1998)
48. Shin DB, Seog HM, Kim JH, Lee YC. Flavor composition of garlic from different area. Koran J. Food Sci. Techol. 31: 293-300 (1999)
 49. Ariga T, Osihira S, Tamada T. Platelet aggregation inhibit or in garlic. Lancet. 1: 150-151 (1981)
 50. Augusti KT, Mathew PT. Lipid lowering effect on allicin on long term feeding to normal rats. Experientia. 15: 468-470 (1974)
 51. Block E. The chemistry of garlic and onions. Scientific American 252: 114-119 (1985)
 52. Senhl A, Schliack M, Loser R, Stanislaus F, Wagner H. Inhibition of cholesterol synthesis in vitro by extracts and isolated compounds prepared form garlic and wild garlic. Atherosclerosis 94: 79-85 (1992)
 53. Möllenbeck S, König T, Schreier P, Schwab W, Rajaonarivony J, Ranarivelo L. Chemical composition and analyses of enantiomers of essential oils from Madagascar. Flavour Frag. J. 12: 63-69 (1997)
 54. Singh G, Maurya S, Catalan C, de Lampasona MP. Studies on essential oils. Part 42: chemical, antifungal, antioxidant and sprout suppressant studies on ginger essential oil and its oleoresin. Flavour Frag. J. 20: 1-6 (2005)
 55. Chen CC, Ho CT. Gas chromatographic analysis of volatile components of ginger oil (*Zingiber officinale* Roscoe) extracted with liquid carbon dioxide. J. Agric. Food Chem. 36: 322-328 (1988)
 56. Kim JS, Koh MS, Kim YH, Kim MK, Hong JS. Volatile flavor components of Korean ginger (*Zingiber officinale* Roscoe). Korean J. Food Sci. Technol. 23: 141-149 (1991)
 57. Moon HI, Lee HJ. Volatile aromatic components of ginger (*zingiber officinale* Roscoe) rhizomes and Japanese spice bush (*Lindera obtusiloba* BL). Korean J. Crop Sci. 42: 7-13 (1997)
 58. Millar JG. Rapid and simple isolation of zingiberene from ginger essential oil. J. Nat. Prod. 61: 1025-1026 (1998)

59. Prasad SV, Gholap AS, Prasad T. Effect of γ - irradiation on the volatile oil constituents of fresh ginger (*Zingiber officinale*) rhizome. Canadian Inst. Food Sci. Technol. 30: 41-43 (1997)
60. Connell DW. The chemistry of the essential oil & oleoresin of ginger. Flavour Ind 1: 677-693 (1970)
61. Chen CC, Ho CT. Gas chromatographic analysis of volatile components of ginger oil (*Zingiber officinale* Roscoe) extracted with liquid carbon dioxide. J. Agric. Food Chem. 36: 322-328 (1988)
62. Kim H, Cho WJ, Jung YJ, Lee YM, Jeong EJ, Yoo YJ, Byun MW, Cha YJ. Irradiation-induced volatile compounds in irradiated chicken by P&T method. J. Korean Soc. Food Sci. Nutr. 31: 958-964 (2002)
63. Chung MS, Lee MS. Analysis of volatile compounds in *Elsholtzia splendens* by solid phase microextraction. Korean J. Soc. Food Cookery Sci. 19: 79-82 (2003)
64. Kim YS, Park ER, Kim KS. Volatile components of chestnut (*Castanea crenata* Sieb. et Zucc.) Flower. J. Korean Soc. Food Sci. Nutr. 32: 801-805 (2003)
65. Choi JY, Lee TS. Characteristics of volatile flavor compounds in Kochujang prepared with commercial enzyme during fermentation. J. Korean Soc, Appl. Bio. Chem., 46: 207-213 (2003)
66. Kim YS, Oh HI. Volatile flavor components of traditional and commercial Kochujang. Korean J. Food Sci. Technol. 25: 494-501 (1993)
67. Ruff C, Hör K, Weckerle B, König T, Schreier P. Authenticity assessment of estragole and methyl eugenol by on-line gas chromatography-isotope ratio mass spectrometry. J. Agric. Food Chem. 50: 1028-1031 (2002)
68. Bahk JR, Park SH, Kim JO, Kim SW, Lee SY. The effect of estragole identified and extracts from *Agastache rugosa* O. Kuntze on the fungal growth and metabolism. J. Food Hyg. Safety 12: 63-70 (1997)
69. Wan J, Wilcock A, Coventry MJ. The effect of essential oils of basil on the growth of *Aeromonas hydrophila* and *Pseudomonas fluorescens*. J. Appl.

- Microbiol. 84: 152 - 158 (1998)
70. Shin S, Kang CA. Antifungal activity of the essential oil of *Agastache rugosa* Kuntze and its synergism with ketoconazole. Lett. Appl. Microbiol. 36: 111 - 115 (2003)
 71. Chae YA, Cho MG, Song JS. Identification of chemotypes in traditional aromatic plant resources *Z. schinifolium* Siebold et Zucc. and *Z. piperitum* DC. Korean J. Breeding, 33, 126-132 (2001)
 72. Cho MG, Kim H, Chae YA. Analysis of volatile compounds in leaves and fruits of *Zanthoxylum schinifolium* Siebold et Zucc. & *Zanthoxylum piperitum* DC. by headspace SPME. Korean J. Medicinal Crop Sci. 11, 40-45 (2003)
 73. Lee JG, Jang HJ, Kwag JJ, Kim OC, Lee GH. Analysis of volatile components of Sancho (*Zanthoxylum schinifolium*) by solid phase micro extraction. Korean J. Food Nutr. 12: 119-123 (1999)
 74. Paula, C. S. G. & Manuel, F. F. Organ- and season-dependent variation in the essential oil composition of *Salvia officinalis* L. cultivated at two different sites. J. Agric. Food Chem. 49: 2908-2916 (2001)
 75. Arctander S. Perfume and flavor chemicals. Montclair, NJ, USA (1969)
 76. Lee MS, Chung MS. Analysis of Volatile Flavor Components from *Zanthoxylum schinifolium* and sensory evaluation as natural spice. Korean J. Soc. Food Sci., 16: 216-220 (2000)
 77. Cho MG, Bang JK, Chae YA. Comparison of volatile compounds in plant parts of *Angelica gigas* Nakai and *A. acutiloba* Kitagawa. Korean J. Medicinal Crop Sci. 11: 352-357 (2003)

Part II

향신료 중 키랄성 향기성분의
거울상 이성질체 조성비에 관한 연구

*Study on the Enantiodifferentiation
of Chiral Flavor Compounds of Spices*

제 1 장 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 인공합성 향은 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 관여하는 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 이성질체의 키랄성 화합물의 분석을 위하여 Deans는 GC에서 column의 교체를 처음으로 보고 하였으며(8), 계속된 몇 년 동안의 Schomburg와 연구자들의 연구는(9,10) 현대의 column 교체기술의 발달에 있어서 중요한 역할을 하였다. 이 기술을 바탕으로 천연 기질에서 발생하는 키랄성 향기성분의 거울상 이성질체의 차이를 판별하기 위해 기존의 gas chromatography를 개선한 multidimensional capillary gas chromatograph (MDGC) 기기가 개발되었으며(11,12), MDGC 기기의 개발은 식물 추출물로부터 이미 알려져 있는 특징적인 향 화합물의 키랄성을 평가하는데 연구자들의 관심을 집중시켰다(13-17). Weckerle 등(18)은 cacuts pear(*Opuntia ficus indica*)에 함유된 휘발성 화합물 중 methyl 2-methyl butanoate와 methyl 3-hydroxy butanoate 등 다수의 키랄성 화합물에 대해 MDGC-MS와 HRGC-IRMS 분석기기를 이용하여

enantiomeric ratio을 분석하였으며, 그 외에도 dill과 caraway 열매(19), strawberry(20), Ocimum species와 basil oil(14) 등 키랄성 향기성분의 enantiomeric composition 분석을 위한 많은 연구가 보고되고 있다. 또한 Tamogami 등(17)은 absolute jasmine의 enantiomeric composition 분석에 의해 jasmine 생산국의 구별 가능성을 제시하였고, 이러한 향기화합물의 chirality evaluation은 위조에 대하여 유용한 indicator가 된다는 것이 증명되었다(21,22). 현재 유럽약전위원회(European Pharmacopoeia Commission)에서는 linalool과 linalyl acetate의 enantiomeric purity를 유럽약전의 monograph no. 1338 Lavender oil로 채택하기도 하였다(22-24). 이처럼 국외에서는 키랄성 향기성분의 enantiomeric composition 분석에 관한 연구가 활발히 진행되어 왔으며, 향신료의 천연향과 인공향 구별을 위한 indicator로써 이용하고 있다.

국내에서는 capillary gas chromatography에 의한 alcohol 유도체의 키랄 분리에 대하여 보고(25)하였으며, multidimensional gas chromatography(MDGC) 분석기기에 의한 키랄성 유기화합물의 enantiomeric composition ratio 분석에 관한 이론적 배경이 소개되고(26), 키랄성 향기성분 분석 연구에 대한 연구결과가 보고(27)되었으나 아직 많은 연구가 필요한 실정이다.

본 연구에서는 국내에서 주로 소비되는 향신료인 마늘, 생강, 고추 및 산초에 함유된 키랄성 향기성분의 enantiomeric composition ratio(ee-value)를 평가하고자 하였다. 이러한 향신료는 저장성이 취약하여 대부분의 유통형태가 건조품으로 국가 간의 교역이 활발히 이루어지고 있어 본 연구에서도 건조된 향신료로부터 휘발성 향기성분을 추출하여 향기특성을 분석하고, 키랄성 휘발성분의 이성질체 조성비를 분석하여 건마늘, 건생강, 고춧가루, 산초 제품의 천연향 또는 인공향의 진위여부를 판별할 수 있는 기초자료를 제공하고자 하였다. 또한 이 결과를 이용하여 향신료 및 향신료 가공품의 국내산 및 외국산 원산지 구별을 위한 기초연구로 활용하고자 하였다.

제 2 장 재료 및 방법

제 1 절 실험재료 및 기기

1. 시료

키랄성 향기성분의 이성질체 조성비 분석을 위하여 각 향신료로부터 pentane/diethyl ether를 추출용매로 하여 SDE방법으로 추출하고 Vigreux column으로 농축한 휘발성 향기성분 분획분을 MDGC-MS 분석용 시료로 사용하였다.

2. 시약

본 연구에 사용한 모든 시약은 특급시약으로 Sigma사(St. Louis, MO, USA)와 Fisher Scientific(USA)사로부터 구입하였으며, Enantiomer의 분리를 위한 각 향기성분의 표준물질은 Sigma사와 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.

3. 분석기기

향신료 중 키랄성 향기성분의 enaniodifferentiation의 분석을 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 precolumn에서 main column으로 이동시키기 위해 MCSS(moving column stream switching) system을 사용하였으며, MDGC-MS 모식도는 Fig. 2-1과 같다(28).

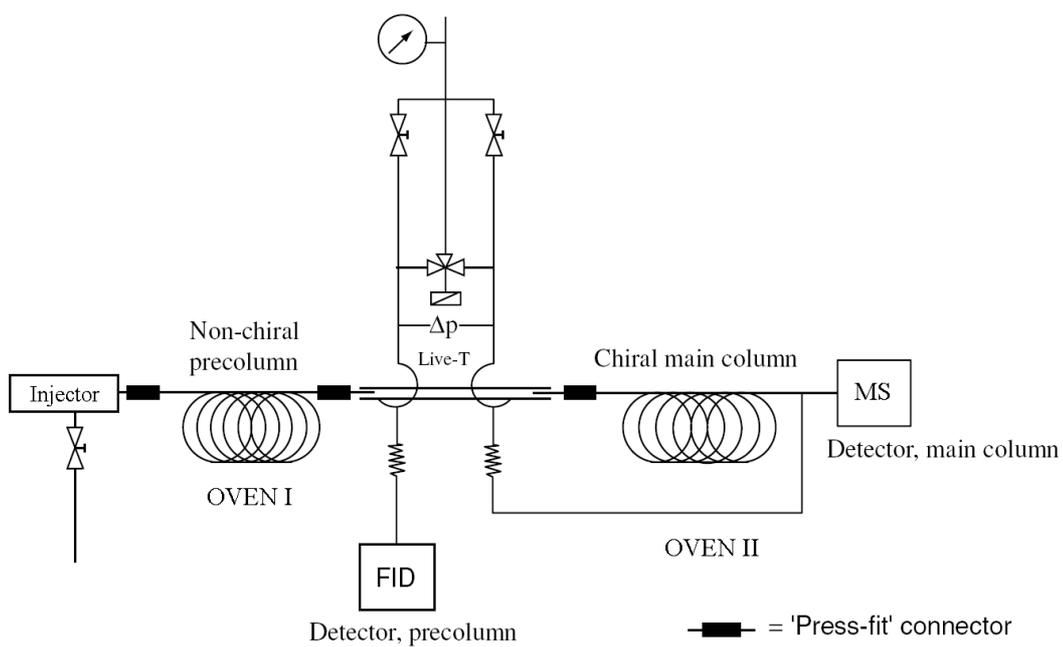


Fig. 2-1. Schematic diagram of MDGC-MS (Kreck et al., 2002).

제 2 절 키랄성 향기성분 분석을 위한 MDGC/MS의 분석조건

각 시료로부터 선택된 indicator의 enantiomeric composition의 분석을 위해 mass spectrometry(MS)가 장착된 multidimensional gas chromatography(MDGC)를 수행하였다.

1. 키랄성 화합물의 분리를 위한 최적의 column 선택

MDGC의 경우 서로 다른 column을 결합시키는 것이 가능하여 극미량 화합물 또한 복잡한 matrix로부터 분리할 수 있다. 서로 다른 극성의 두 가지 column의 응용(ex, first column; nonpolar, second; polar)은 복잡한 혼합물의 탁월한 분리 효과를 나타내며, 첫 번째 column은 가끔 예비분리(preseparation)을 위해 사용되고, 반면에 두 번째 column은 특별한 분리 목적을 위하여 선택된다. 본 연구에서는 예비분리를 위해 극성 column을 사용하였고, 키랄성 향기성분의 분석을 위해 키랄고정상을 사용하였다. 키랄성 향기성분의 분리를 위한 예비분리는 DB-WAX(30×0.25 mm id, 0.25 μm film thickness, J&W, USA)를 사용하여 수행하였고, cut time은 FID로 모니터하여 확인하였다. Enantiomer 분리를 위한 column의 키랄고정상(chiral stationary phase)으로 cyclodextrin유도체를 사용하였으며, 2,6-diethyl-6-*tert*-butyl-dimethyl-silyl-β-cyclodextrin(Ethyl-Bucci)2,3-diacetyl-6-*tert*-butyldimethyl-silyl-β-cyclodextrin(Acetyl-Bucci)(25 m × 0.25 mm id, 0.15 μm film thickness)(Mega, Legnano, Italy)를 사용하여 키랄성 향기성분을 분리하였다.

2. MDGC/MS에 의한 키랄 화합물의 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 precolumn에서 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 Acetyl-Bucci와 Ethyl-Bucci로 수행하였으며, 키랄성 향기성분의 최적 분리를 위해 oven II의 온도조건을 최적화하였다. 각각의 GC와 MS를 연결하는 transfer line은 불활성화된 fused silica capillary(0.5 m×0.25 mm id)를 사용하였고 200°C로 유지하였다. 키랄성 향기성분의 분석을 위한 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(29).

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

제 3 장 결과 및 고찰

제 1 절 키랄성 향기성분의 분석 조건 수립

1. 키랄성 향기성분의 분리를 위한 최적의 *column* 선택

천연 α -cyclodextrin과 formamide의 혼합물로 코팅된 packed column에서 apolar racemic hydrocarbon류인 α - 및 β -pinene의 enantiomer류 분리가 1983년에 Kościelski 등에 의해 증명된 후(30,31), cyclodextrin 유도체(trade name Lipodex)의 deactivated glass 또는 fused-silica capillary column이 개발되어 다양한 분류 화합물의 enantiomer 분리를 위해 응용되어 왔다(32-35).

키랄성 향기성분의 enantiomer 분리를 위한 column의 키랄고정상으로 cyclodextrin유도체를 사용하였으며, 2-pentanol, α - 및 β -pinene, limonene, linalool, (*Z*)- 및 (*E*)-rose oxide 등은 2,6-diethyl-6-tert-butyl-di-methyl-silyl- β -cyclodextrin (Ethyl-Bucci)에서 분리되었고, citronellal은 2,3-diacetyl-6-tert-butyl-di-methyl-silyl- β -cyclodextrin(Acetyl-Bucci)(25 m \times 0.25 mm id, 0.15 μ m film thickness)(Mega, Legnano, Italy)에서 분리되었다.

2. 키랄성 향기성분의 분리를 위한 *cut time* 설정

키랄성 향기성분의 선택성을 높이기 위해 예비분리한 후 키랄 고정상으로 분리하여 확인하였다. 키랄성 향기성분의 분리를 위한 예비분리(preseparation)는 DB-WAX(30 \times 0.25 mm id, 0.25 μ m film thickness, J&W, USA)를 사용하여 수행하였고, cut time은 FID로 모니터하여 확인하였다. 효과적으로 enantiomer를 분리하기 위해서 oven I (precolumn)과 II (main chiral column)에 다양한 온도 program을 설정하여 MDGC를 수행하였으며, 예비분리 oven I의 온도조건과 키랄성 향기성분의 분리를 위한 oven II의 온도조건 및 각 화합물의 cut time은 Table 2-1에 나타내었다.

Table 2-1. Cut time and temperature program for analysis of chiral compounds

Compounds	Cut time (min)	Temperature program	
		Oven I	Oven II
<i>α</i> -Pinene	3.25-4.25	40-220°C (1°C/min)	40°C (20 min)-200°C (1°C/min)
Camphene	4.20-4.75	40-220°C (1°C/min)	40°C (20 min)-200°C (1°C/min)
2-Pentanol	5.00-5.60	40-220°C (1°C/min)	40°C (20 min)-200°C (1°C/min)
<i>β</i> -Pinene	5.20-6.20	40-220°C (1°C/min)	40°C (20 min)-200°C (1°C/min)
Limonene	4.47-5.26	40-220°C (10°C/min)	40°C (20 min)-200°C (2°C/min)
(<i>Z</i>)-Rose oxide	6.25-7.15	60-220°C (5°C/min)	60°C (15 min)-200°C (1°C/min)
(<i>E</i>)-Rose oxide	6.25-7.15	60-220°C (5°C/min)	60°C (15 min)-200°C (1°C/min)
Citronellal	6.24-6.84	60-220°C (10°C/min)	60°C (15 min)-200°C (1°C/min)
Linalool	6.94-7.50	60-220°C (10°C/min)	60°C (15 min)-200°C (1°C/min)
<i>α</i> -Terpineol	8.80-9.30	60-220°C (10°C/min)	60°C (15 min)-200°C (1°C/min)
4-Terpineol	8.18-8.68	80-220°C (5°C/min)	80°C (20 min)-200°C (1°C/min)
<i>β</i> -Elemene	4.96-5.66	80-220°C (10°C/min)	80°C (20 min)-200°C (2°C/min)
Borneol	6.95-7.35	80-220°C (10°C/min)	80°C (20 min)-200°C (1°C/min)
<i>α</i> -Humulene	7.10-7.90	80-220°C (10°C/min)	80°C (20 min)-200°C (2°C/min)
Nerolidol	8.35-8.85	100-220°C (10°C/min)	100°C (20 min)-200°C (1°C/min)

제 2 절 향신료에 함유된 키랄성 향기성분의 이성질체 조성비 분석

1. 건마늘에 함유된 키랄성 향기성분의 조성비 분석

마늘의 원산지에 따른 향기성분의 조성에 특징적인 차이가 있으므로 보다 정확한 origin parameter를 제공하기 위하여 건마늘에서 확인된 키랄성 향기성분의 이성질체 조성비를 분석하였다.

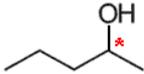
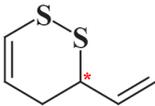
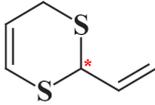
Part I에서 확인된 건마늘의 휘발성 향기성분 조성으로부터 이성질체 조성비를 분석하기 위해 키랄성 화합물을 선별하였다(Table 2-2). 건마늘의 향기성분 중 키랄 중심을 갖는 2-pentanol, 3-vinyl-4H-1,2-dithiin, 2-vinyl-4H-1,3-dithiin이 선정되었다. 마늘과 같은 *Alium*속의 향기특성은 황함유화합물로 키랄 중심을 갖는 화합물이 거의 없으며, 3-vinyl-4H-1,2-dithiin와 2-vinyl-4H-1,3-dithiin과 같은 환형 화합물이 키랄화합물로 확인되나 이들은 GC분석 시 injection port에서 allicin이 분해 재결합하여 생성된 화합물(36)로 특징적인 이성질체 조성비를 기대할 수 없으며, 표준물질의 부재로 이성질체 조성비를 확인할 수 없었다. 따라서 건마늘의 진위판별을 위해 사용가능한 키랄화합물은 2-pentanol로 선정되었다. MDGC/MS를 사용하여 enantiomer를 분리한 chromatogram은 Fig. 2-2에 나타내었으며, 분석 결과 건마늘 중 2-pentanol은 (*R*)-(-)-2-pentanol만이 검출되었고, ee-value는 >99%으로 특징적인 조성비를 확인하였다.

광학적으로 활성인 alkan-2-ol류와 그들의 acetate류는 blackberry, corn, coconut 및 banana와 같은 식품 향기의 key component로 알려져 있으며, enantiomer distribution은 식품들의 origin에 의존한다(37,38). 2-Pentanol은 passion fruit에서도 확인된 향기성분으로 2-pentanol, 2-heptanol, 2-nonanol과 같은 2차 alcohol류는 butanoic acid, hexanoic acid, octanoic acid와 같은 단쇄 지방산과 ester 결합하여 존재하며, passion fruit의 종류에 따라 특징적인 이성질체 조성비를 나타내는 것으로 보고되어 있다(39). Strohm 등(40)은 purple passion fruit에서 2-pentanol의 enantiomeric distribution은 (*R*):(*S*)=14.5~28.3:70.8~85.5로 (*R*)-enantiomer가 우세하였고, yellow passion fruit에서는 (*R*):(*S*)=51.7:48.3으로 거의 비슷한 비율로 존재

하는 것을 확인하여 종간의 차이가 있는 것으로 보고하였다. 키랄성 향기성분은 각각의 배치에 따라 특징적인 향기특성을 나타내게 되는데, (*R*)-2-pentanol은 light, seedy, sharp로 묘사되며, (*S*)-2-pentanol은 heavy, wild berry, ripe, dusty, astringent로 묘사된다(41).

결론적으로 건마늘에 극미량 존재하지만 특징적인 이성질체 조성비를 나타내는 2-pentanol이 건마늘의 origin 및 진위판별을 위한 indicator로써 사용 가능하다고 사료되며, 이로써 건마늘의 키랄성 향기성분의 이성질체 조성비에 대한 데이터를 확보하였다.

Table 2-2. Chiral compounds identified of dried garlic

No.	Compound Name	M.F. ¹⁾	M.W. ²⁾	Structure	Area%	mg/kg
1	2-Pentanol	C ₅ H ₁₂ O	88		0.01	0.055
2	3-Vinyl-4H-1,2-dithiin	C ₆ H ₈ S ₂	144		2.24	13.212
3	2-Vinyl-4H-1,3-dithiin	C ₆ H ₈ S ₂	144		0.91	5.387

¹⁾Molecular Formula, ²⁾Molecular weight,
*Chiral center.

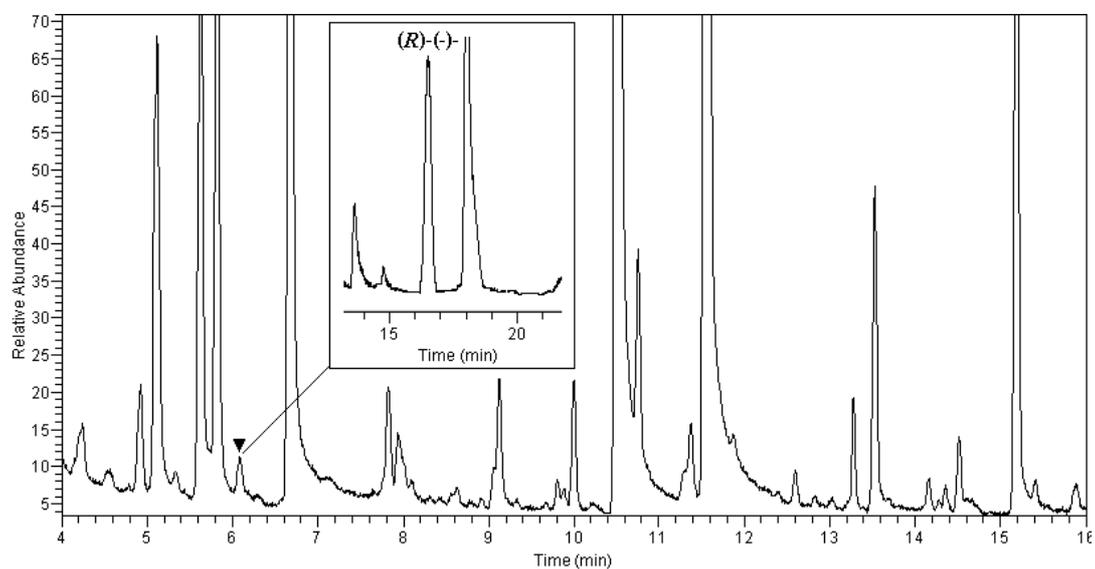


Fig. 2-2. Preseparation on a non-chiral precolumn and enantioselective MDGC-MS analysis of 2-pentanol in dried garlic.

2. 건생강에 함유된 키랄성 향기성분의 조성비 분석

생강의 원산지에 따른 향기성분의 조성에 특징적인 차이가 있음에도 불구하고, 정유의 생산 및 저장 또는 향기성분의 추출방법이나 용매에 따라 조성의 차이를 나타낼 수 있다. 따라서 보다 정확한 origin parameter를 제공하기 위하여 건생강에서 확인된 키랄성 향기성분의 enantiomeric composition을 분석하였다.

Part I에서 확인된 건생강의 휘발성 향기성분 조성에서 키랄 중심을 갖는 키랄화합물은 총 46종으로 이중 MDGC로 분석 가능한 7종을 건생강의 origin 및 진위판별을 위한 indicator로 선정하였다. 건생강에서 선택된 키랄성 향기성분 7종은 α - 및 β -pinene, limonene, linalool, α -terpineol, 4-terpineol 및 nerolidol이었다(Table 2-3)(42). MDGC/MS를 사용하여 enantiomer를 분리한 chromatogram은 Fig. 2-3에 나타내었으며, 각 화합물의 enantiomeric ratio와 enantiomer의 순도를 나타내는 ee-value(%)는 Table 2-4에 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 보고되어 있어 종간의 차이를 확인할 수 있었으나, 같은 생강에서 분석된 결과는 참고할 수 없었다(28).

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 생강 oil에서 특징인 것으로 나타났다(43,44). Limonene의 (*S*)-enantiomer는 turpentine like odor를 가지고 있는 반면에 (*R*)-enantiomer는 orange-type smell과 관련이 있는 것으로 알려져 있다(45).

식물은 대부분 하나의 linalool 이성질체만을 생산하므로 enantiomeric excess는 진위판별(authenticity)를 위한 indicator로서 사용될 수 있다. (*R*)-Form은 basil oil, Japanese pepper에서 우세한 반면에 (*S*)-form은 오렌지, 딸기, 코코아 등에서 지배적이다(46). 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*)-form으

로 각각 32%와 40%로 확인되어 원산지별 차이 또한 확인할 수 있었다(47,48).

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(48). Sesquiterpene alcohol류인 nerolidol은 (*3S*)-nerolidol이 98.3%로 높은 enantiomeric purity로 확인되었다.

결과적으로 본 연구에서 분석된 키랄성 향기성분 모두가 생강의 진위관별을 위한 indicator로서 활용가능하며 특히 높은 enantiomeric purity를 나타낸 α -pinene과 nerolidol의 enantiomeric composition이 유용할 것으로 생각된다.

Table 2-3. Chiral compounds identified of dried ginger

No.	Compounds	Structure	Enantiomer	Odor description ¹⁾
1	<i>α</i> -Pinene		(1 <i>R</i> ,5 <i>R</i>)-(+)- (1 <i>S</i> ,5 <i>S</i>)-(-)-	harsh, terpene-like, minty harsh, terpene-like, coniferous
2	<i>β</i> -Pinene		(1 <i>R</i> ,5 <i>R</i>)-(+)- (1 <i>S</i> ,5 <i>S</i>)-(-)-	(Musty, green, sweet, pine, resin, turpentine, woody)
3	Limonene		(<i>R</i>)-(+)- (<i>S</i>)-(-)-	fresh citrus, orange-like harsh, turpentine-like, lemon note
4	Linalool		(<i>R</i>)-(-)- (<i>S</i>)-(+)-	floral, woody lavender note sweet, floral; odor reminiscent of petitgrain and lavender
5	4-Terpineol		(4 <i>R</i>)-(+)- (4 <i>S</i>)-(-)-	musty musty, dusty
6	<i>α</i> -Terpineol		(<i>R</i>)-(+)- (<i>S</i>)-(-)-	heavy floral typically lilac odor coniferous odor character, tarry, cold pipe like
7	(<i>E</i>)-Nerolidol		(<i>R</i>)-(+)- (<i>S</i>)-(-)-	pleasant, woody, warm, musty slightly sweet, mild, soft, flowery

¹⁾Leffingwell & Associates, USA.

*Chiral center.

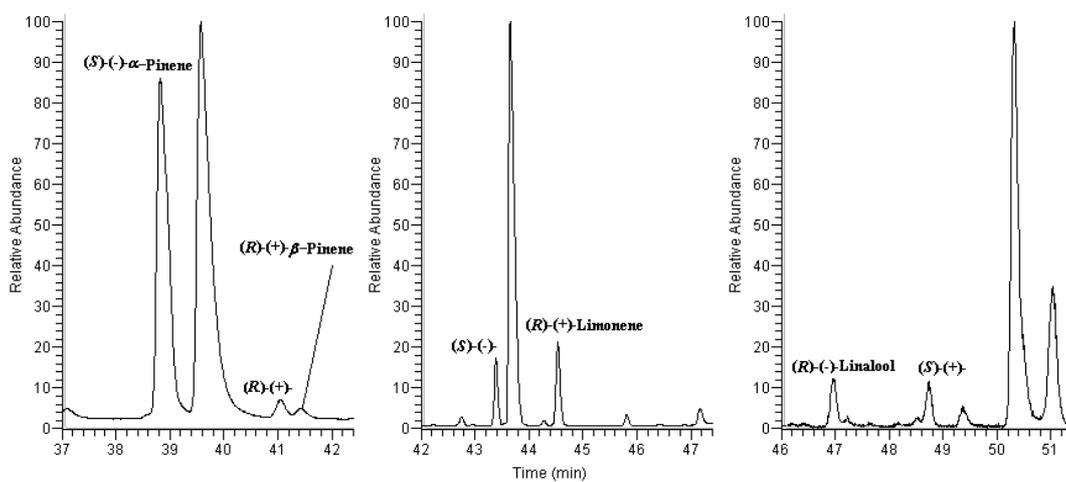
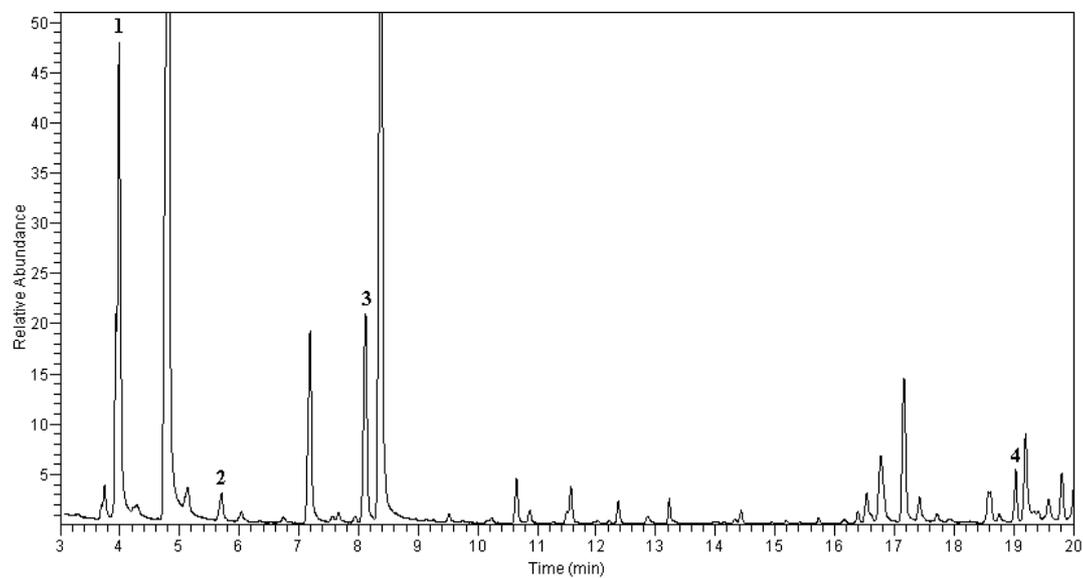


Fig. 2-3. Preseparation on a non-chiral precolumn and enantioselective MDGC-MS analysis of selected chiral compounds in dried ginger; 1. α -pinene, 2. β -pinene, 3. limonene, 4. linalool.

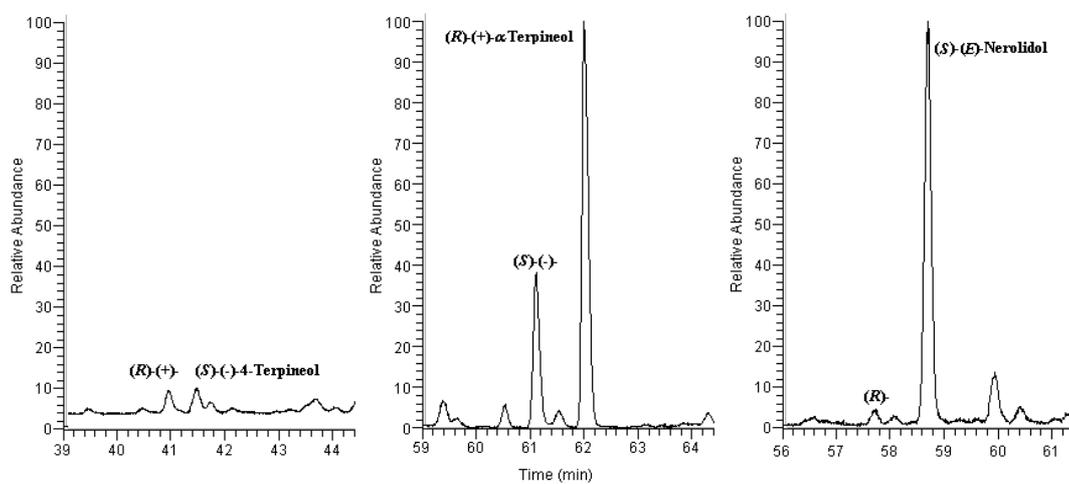
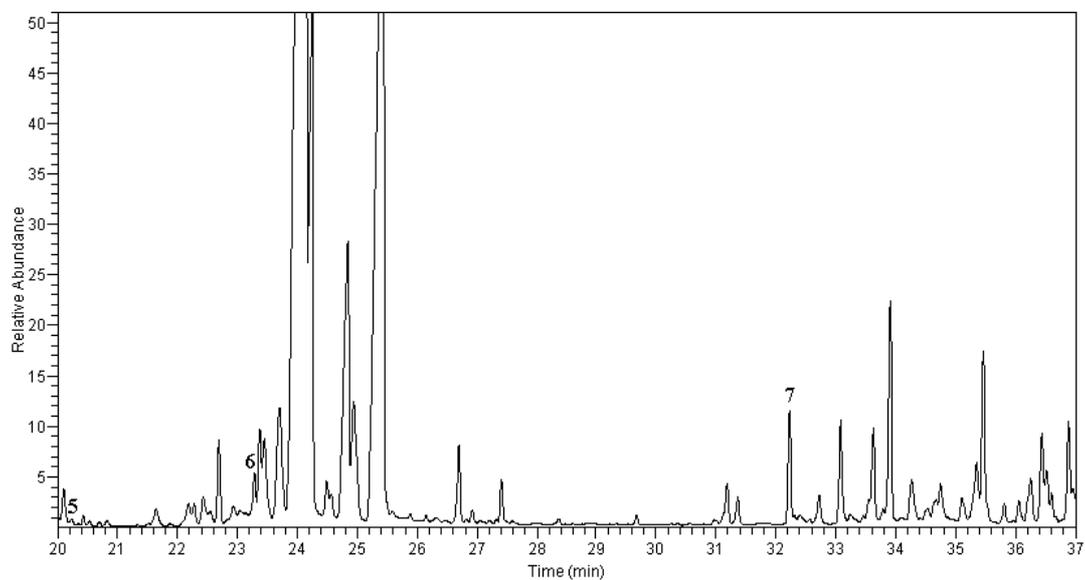


Fig. 2-3. Continued; , 5. 4-terpineol, 6. α -terpineol, 7. (*E*)-nerolidol.

Table 2-4. Enantiomeric ratio of chiral compounds in dried ginger

Compound	Enantiomeric ratio		ee(%) ¹⁾	Peak No.
	<i>R</i>	<i>S</i>		
<i>α</i> -Pinene	3.8	96.2	92.4	1
<i>β</i> -Pinene	>99	<1	>99	2
Limonene	41.4	58.6	17.2	3
Linalool	54.0	46.0	8.0	4
4-Terpineol	46.7	53.3	6.6	5
<i>α</i> -Terpineol	72.0	28.0	44.0	6
(<i>E</i>)-Nerolidol	1.7	98.3	96.6	7

¹⁾Enantiomeric excess

3. 건고추에 함유된 키랄성 향기성분의 조성비 분석

건고추의 진위판별을 위한 정보를 제공하기 위하여 건고추에 함유된 키랄성 향기성분의 이성질체 조성비를 MDGC-MS로 분석한 결과 chromatogram은 Fig. 2-4에 나타내었다. Part I에서 확인된 건고추의 휘발성 향기성분 조성에서 키랄 중심을 갖는 키랄화합물은 총 26종으로 이중 MDGC로 분석 가능하고 고추의 origin 및 진위판별을 위한 정보를 제공할 수 있는 linalool과 nerolidol을 건고추의 키랄성 향기성분으로 선정하였다.

건고추에 함유된 linalool의 거울상이성질체는 혼합물로 존재하였으며, (*S*)-enantiomer가 우세한 ee-value는 8.0%로 10% 미만이었다. 건생강에 함유된 linalool의 ee-value도 8.0%이었으나 우세한 enantiomer는 (*R*)-linalool로 종류에 따라 특징적인 이성질체 조성비를 나타내었다. 식물은 대부분 하나의 linalool 이성질체만을 생산하므로 건고추 중 linalool의 enantiomeric excess는 진위판별(authenticity)을 위한 indicator로서 사용될 수 있다. Linalool의 (*R*)-(-)-enantiomer는 basil oil, Japanese pepper에서 우세한 반면에 (*S*)-(+)-enantiomer는 오렌지, 딸기, 코코아 등에서 지배적으로(46) 각각의 향기특성은 floral, woody lavender note 및 sweet, floral, petitgrain과 lavender를 연상시키는 향기로 묘사되며(42), 이들은 건고추의 향기에 긍정적인 효과를 부여할 것으로 기대된다.

(*E*)-Nerolidol의 이성질체 조성비는 >99%로 (*S*)-enantiomer만이 검출되어 pure한 것으로 확인되었으며, 생강에서와 달리 건고추에서는 nerolidol의 단일 이성질체만이 생성되는 것으로 나타났다. (*E*)-Nerolidol의 (*R*)-(+)-enantiomer는 pleasant, woody, warm, musty로, (*S*)-(-)-enantiomer는 slightly sweet, mild, soft, flowery로 묘사되는 향기화합물로(42) linalool과 마찬가지로 약간 달콤한 향을 느끼게 해주는 향기성분의 배치가 우세하게 나타났다. 결과적으로, 두 키랄화합물은 건고추의 기원을 파악하는데 유용한 지표로 사용될 수 있을 것으로 사료된다.

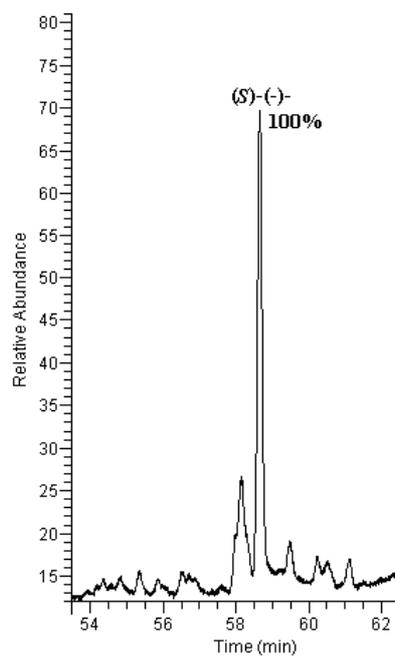
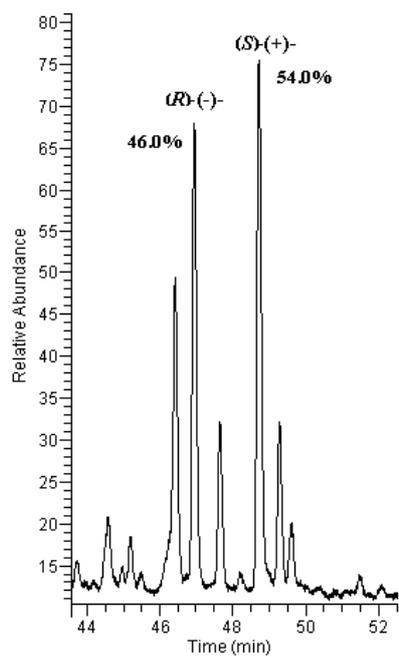
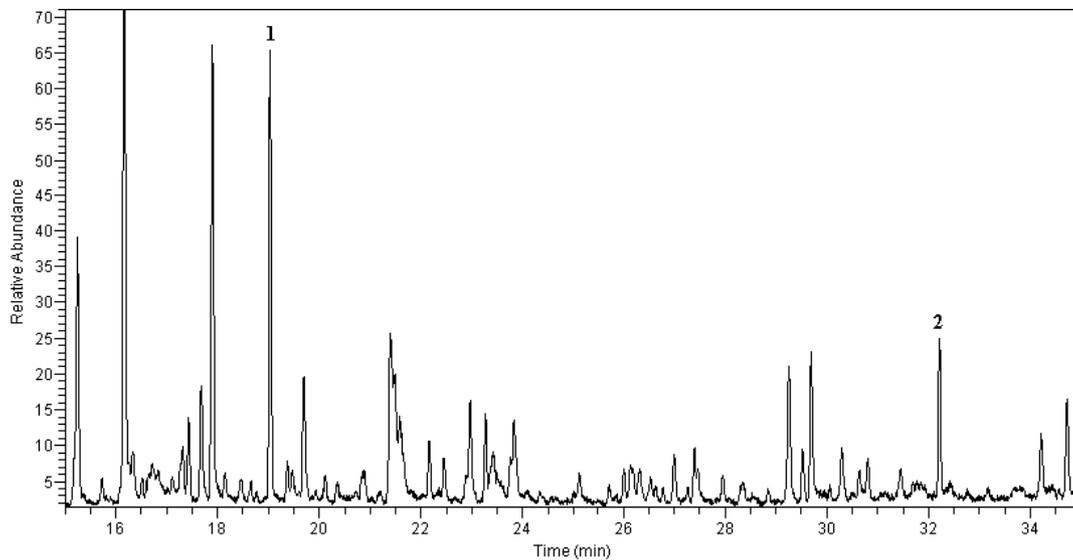


Fig. 2-4. Preseparation on a non-chiral precolumn and enantioselective MDGC-MS analysis of selected chiral compounds in dried red pepper: 1. linalool, 2. nerolidol.

4. 산초에 함유된 키랄성 향기성분의 조성비 분석

진위판별을 위한 정보를 제공하기 위하여 건산초에 함유된 α - 및 β -pinene, limonene, (E)- 및 (Z)-rose oxide, citronellal, linalool 및 nerolidol의 이성질체 조성비를 MDGC-MS로 측정하였다. Rose oxide류와 nerolidol은 다른 화합물의 co-elution 때문에 각각 m/z 139와 161로 검출하였다. 이들 화합물이 MDGC-MS 분석으로 분리된 chromatogram은 Fig. 2-5, 이성질체 조성비는 Table 2-5에 나타내었다.

α - 및 β -pinene은 각각 (S)-form과 (Z)-form으로 순수한 이성질체로 확인되었다. 정유성분의 enantioselective 분석에 관한 연구에서 α -pinene의 순도는 thyme, tea tree 및 eucalyptus oil에서 각각 89-93, 86-91 및 93-99%로 (R)-form이 주요 이성질체였다(28). 또한 이들 정유와 페퍼민트(*Mentha piperita*)에서 β -pinene은 두 이성질체가 혼합물로 확인되었다고 보고하였다(28,49). 결과적으로 산초 정유에서 α - 및 β -pinene의 이성질체 조성은 다른 식물과 비교하여 특징적이었다.

산초에서 limonene의 이성질체 조성비는 83.9%로 (S)-enantiomer가 우세하였다. 그러나 레몬, 자몽 및 오렌지와 같은 과일에서 limonene의 이성질체 비율은 (R)-enantiomer가 우세하여 98% 이상으로 산초에서 limonene의 이성질체 비율을 특이적이었다(43,44). (S)-Limonene은 민트향과 같은 반면에 (Z)-limonene은 오렌지 타입 냄새와 관련이 있다(45).

(E)- 및 (Z)-rose oxide는 흔적 양으로 존재하는 화합물이지만 그들의 이성질체는 SIM mode에서 뚜렷하게 분리되었다. Geranium oil에서는 ($2S,4R$)-(Z)- 및 ($2R,4R$)-(E)-rose oxide가 우세하게 존재하나 자연에는 ($2S,4S$)-(Z)-rose oxide가 풍부하게 존재한다(46,50). 그러나 산초에서는 두 이성질체가 혼합물로 나타났으며, (E)- 및 (Z)-rose oxide의 이성질체 조성비는 주요 이성질체로 각각 (R)- 및 (S)-form으로 19.4, 18.2%이었다. Rose oxide는 입체형태에 따라 특징적인 향기특성을 가지며 ($2S,4R$)-(Z)- 및 ($2S,4S$)-(E)-enantiomer는 장미향으로 묘사되며, ($2R,4S$)-(Z)-와 ($2R,4R$)-(E)-enantiomer는 풀냄새로 묘사된다(51)(Table 2-6).

Citronellal의 이성질체 조성비는 주요 이성질체가 (R)-form으로 22.6%이었다. Citronellal(3,7-dimethyl-6-octanal)은 L 또는 D form으로 존재하는 monoterpene으로 뚜렷한 냄새 특징을 가지며 citronella oil의 주요 성분으로 순수한 이성질체(R ,

91.2%)로 존재한다(50). 이들의 이성질체 조성비는 식물에 따라 약간씩 다르다.

Linalool과 nerolidol은 각각 (*R*)- 및 (*S*)-form의 순수(ee-value>99%)한 이성질체로 확인되었다. 고순도의 linalool은 같은 속인 초피(*Zanthoxylum piperitum* D.C)에서 동일하였다(46). 식물은 대부분 하나의 linalool 이성질체만을 생산하는 것으로 알려져 있어 linalool의 이성질체 조성비는 진위판별을 위한 indicator로 사용할 수 있다. 그러나 산초(*Z. schinifolium*)와 초피(*Z. piperitum*)사이를 구별하는 변수가 될 수는 없다.

결론적으로, 산초의 진위판별을 위한 indicator로 α - 및 β -pinene, limonene, (*E*)- 및 (*Z*)-rose oxide, citronellal 및 (*E*)-nerolidol의 이성질체 조성비가 사용될 수 있다.

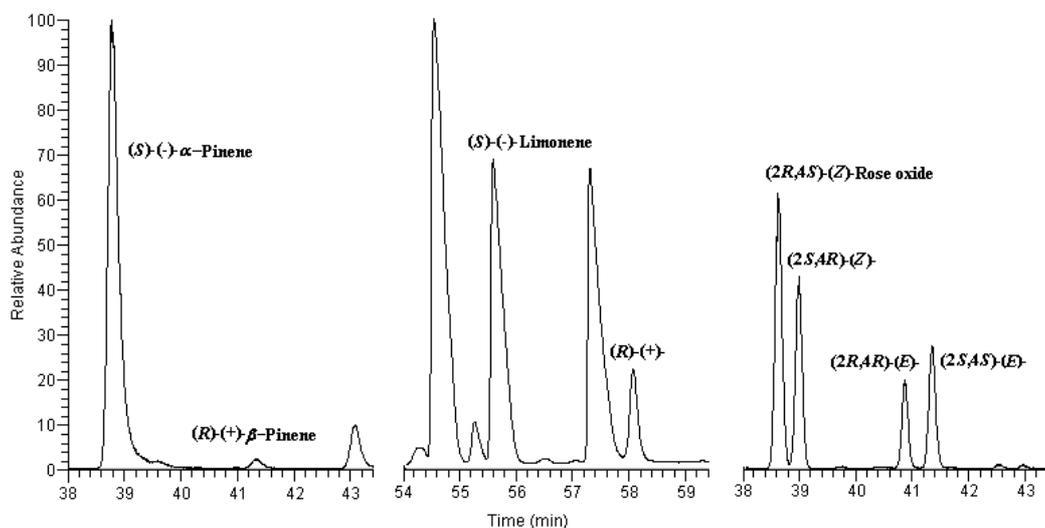
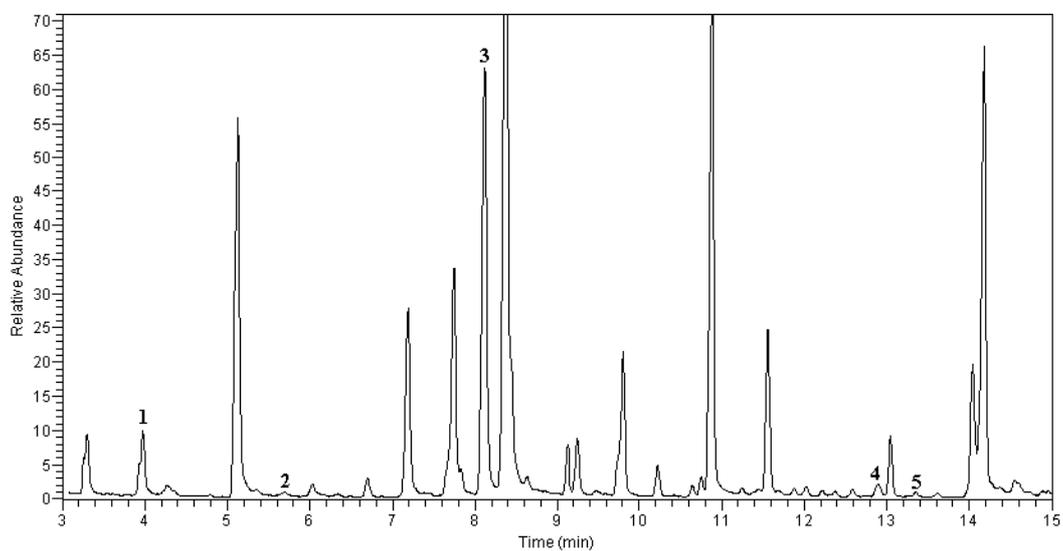


Fig. 2-5. Preseparation on a non-chiral precolumn and enantioselective MDGC-MS analysis of selected chiral compounds in dried Chinese pepper: 1. α -pinene, 2. β -pinene, 3. limonene, 4. (*Z*)-rose oxide, 5. (*E*)-rose oxide.

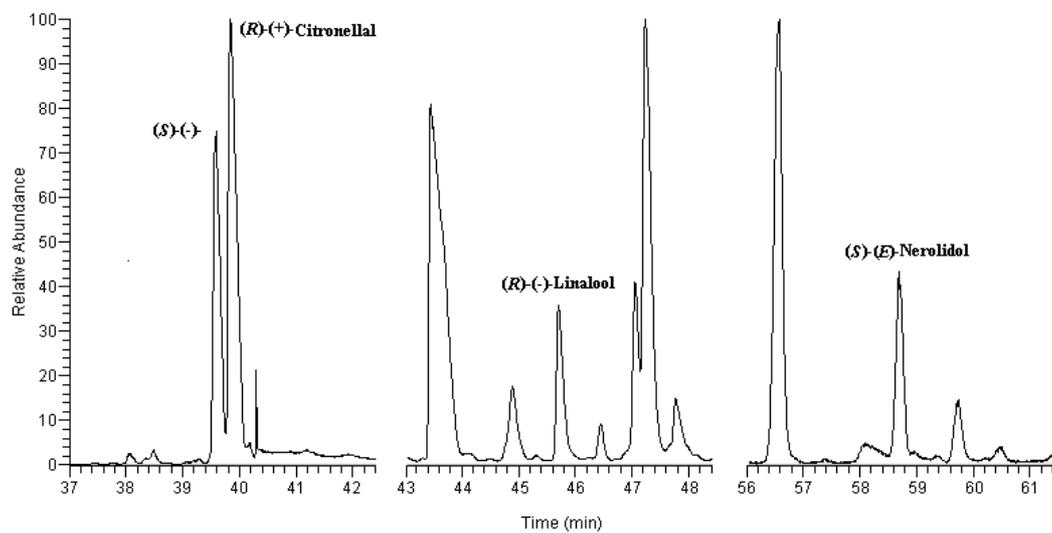
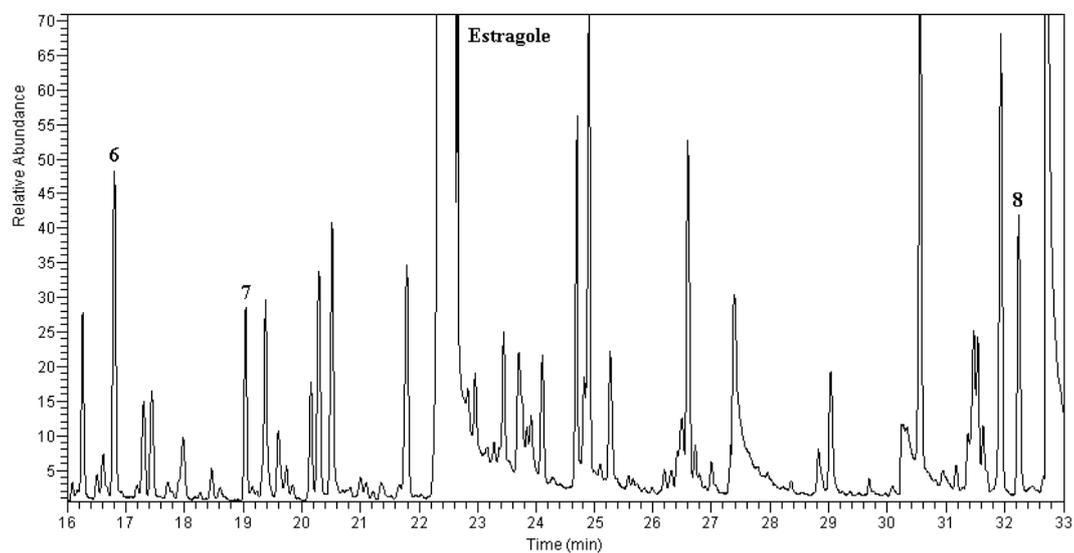


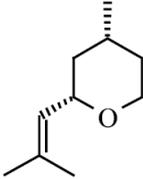
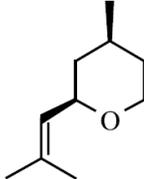
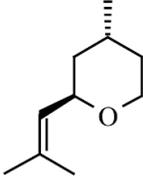
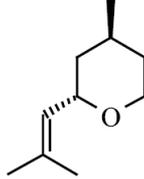
Fig. 2-5. Continued: 6. citronellal, 7. linalool, 8. nerolidol.

Table 2-5. Enantiomeric distribution of chiral compounds from Zanthoxylum schinifolium Siebold & Zucc

Compound	Enantiomeric ratio		ee(%) ^a	Peak No.
	<i>R</i>	<i>S</i>		
α -Pinene	<1	>99	>99	1
β -Pinene	>99	<1	>99	2
Limonene	16.1	83.9	67.8	3
(<i>Z</i>)-Rose oxide	59.1	40.9	18.2	4
(<i>E</i>)-Rose oxide	40.3	59.7	19.4	5
Citronellal	61.3	38.7	22.6	6
Linalool	>99	<1	>99	7
(<i>E</i>)-Nerolidol	<1	>99	>99	8

^aEnantiomeric excess.

Table 2-6. Odor properties of the diastereomeric rose oxide

<i>l</i> -Form	Odor	Threshold (ppb)	<i>d</i> -Form	Odor	Threshold (ppb)
	Floral-Green clean, sharp, metallic light, rose, green	0.5		Herbal-Green-Floral hay, green, earthy heavy	50
	Floral-Green green, herbal (minty), fruity	160		Herbal-Green-Floral fruity, herbal, rose citrus, (bitter peel)	80

(Yamamoto et al., 2002)

제 4 장 요약

향신료로부터 휘발성 향기성분을 분획분리 및 정제 후 향신료의 특징적인 note를 발현하는 휘발성 성분을 분석하여, 이중 chiral flavor compound를 선정하고, multi-dimensional gas chromatograph-mass spectrometry(MDGC-MS)를 이용하여 키랄성 향기성분의 이성질체 조성비를 분석하여 산업적으로 중요한 향료의 "natural"과 "artificial" 구별 가능성을 제시하고자 하였다.

각 시료로부터 선택된 indicator의 enantiomeric composition을 분석하기 위해 mass spectrometry(MS)가 장착된 multidimensional gas chromatography (MDGC)를 수행하였다. 예비분리는 DB-WAX를 사용하여 수행하였고, cut time은 FID로 모니터링하여 확인하였다. Enantiomer 분리를 위한 column은 2,6-diethyl-6-*tert*-butyl-dimethyl-silyl- β -cyclodextrin와 2,3-diacetyl-6-*tert*-butyl-dimethyl-silyl- β -cyclodextrin를 사용하였다.

건마늘에서 선정된 키랄화합물은 2-pentanol이었으며, 모두 순수한 (*R*)-enantiomer(ee-value; 100%)를 함유하는 것으로 확인되었다. 건생강에서 선택된 키랄성 향기성분은 총 7종으로 α - 및 β -pinene, limonene, linalool, α -terpineol, 4-terpineol 및 nerolidol이었다. 이중 높은 enantiomeric purity를 나타낸 α -pinene과 nerolidol의 enantiomeric composition이 유용할 것으로 생각된다. 건고추에 함유된 linalool의 거울상이성질체는 혼합물로 존재하였으며, (*S*)-enantiomer가 우세한 ee-value는 8.0%로 10% 미만이었다. Nerolidol의 이성질체 조성비는 100%로 (*S*)-form만이 검출되어 고순도로 함유되어 있었다. 산초유에 함유된 α - 및 β -pinene, limonene, (*E*)- 및 (*Z*)-rose oxide, citronellal, linalool 및 nerolidol의 이성질체 조성비는 각각 >99, >99, 67.8, 18.2, 19.4, 22.6, >99 및 >99%로 산초의 진위판별을 위한 indicator로 사용될 수 있다. 결론적으로, 향신료(마늘, 생강, 고추, 산초)에 함유된 키랄성 향기성분의 이성질체 조성비를 분석하여 산업적으로 사용된 향신료의 진위판별을 위한 기초자료를 마련하였다.

참 고 문 헌

1. Aromenverordnung i. d. F. des Verordnung zur Neuordnung lebensmittelrechtlicher Kennzeichnungsvorschriften vom 22.12. (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) (1981)
2. Codex Alimentarius. Auslaendische Lebensmittelrecht Behr's Verlag, München, Germany (1993)
3. Werkhoff P, Bretschneider W, Guentert M, Hopp R, Surbrug H. 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, UK. pp. 33-36 (1990)
4. Werkhoff P, Bretschneider W, Brennecke S. Multidimensionale Praeparative kapillar-gaschromatographie in der Aromastoff-Forschung. Gersterl Aktuell, No. 12 (1991)
5. Bernreuther A, Christoph N, Schreier P. Determination of the enantiomeric composition of γ -lactones in complex natural matrices using multidimensional capillary gas chromatography. J Chromatogr. 481: 363-367 (1989)
6. Bernreuther A, Lander V, Huffer M, Schreier P. Enantioselective analysis of dec-2-en-5-olide (massoilactone) from natural sources by multidimensional capillary gas chromatography. Flavour. Fragr. J. 5: 71-73 (1990)
7. Bernreuther A, Bank J, Krammer G, Schreier P. 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 (1991)
8. Deans DR. A new technique for heart cutting in gas chromatography. Chromatographia. 1: 18-22 (1968)
9. Schomburg G, Husmann H, Huebinger E, König WA. Multidimensional capillary gas chromatography-enantiomeric separations of selected cuts using

- chiral second column. J. High Resolut. Chromatogr. 7: 404-410 (1984)
10. Weeke F, Schomburg G. In "Eighth International Symposium on capillary Chromatography" Sandra, P.(ed.), Riva del Garda, Dr. A. H thing- Verlang, Heidelberg, Germany. p.550 (1987)
 11. Tressl R, Engel K-H. In Analysis of Volatiles. Schreier, P., Ed., de Gruyter, Berlin, Germany, pp. 323-343 (1984)
 12. Tressl R, Engel K-H, Albrecht W, Bille-Abdullah H. In Characterization and Measurment of Flavor Compounds. Bills, D.D., Mussinan, C.J., Eds., ACS Symposium Series 289, American Chemical Society, Washington, DC, USA. pp. 43-60 (1985)
 13. Pabst A, Barron D, Semont E, Schreier P. 4-Oxo- β -ionol and linalool glycosides from raspberry fruits. Phytochemistry, 31: 4187-4190 (1992)
 14. Ravid U, Putievsky E, Katzir I, Lewinsohn E. Enantiomeric composition of linalool in the essential oils of Ocimum species and in commercial basil oils. Flavor Fragr. J. 12: 293-296 (1997)
 15. Bouwmeester HJ, Davies JAR, Toxopeus H. Enantiomeric composition of carvone, limonene, and carveols in seeds of dill and annual and biennial caraway varieties. J. Agric. Food Chem. 43: 3057-3064 (1995)
 16. Wang X, Liu Y-S, Nair UB, Armstrong DW. Enantiomeric composition of monoterpenes in conifer resins. Tetrahedron: Asymmetry, 8: 3977-3984 (1997)
 17. Tamogami S, Awano K, Kitahara T. Analysis of the enantiomeric ratios of chiral components in absolute jasmine. Flavor Fragr. J. 16: 161-163 (2001)
 18. Weckerle B, Bastl-Borrmann R, Richling E, Hor K, Ruff C, Schreier P. Cactus pear (*Opuntia ficus indica*) flavor constituents-chiral evaluation (MDGC-MS) and isotope ratio (HRGC-IRMS) analysis. Flavor Fragr. J. 16: 360-363 (2001)
 19. Bouwmeester HJ, Davies JAR, Toxopeus H. Enantiomeric Composition of Carvone, Limonene, and Carveols in Seeds of Dill and Annual and Biennial Caraway Varieties. J. Agric. Food Chem. 43: 3057-3064 (1995)
 20. Kreck M, Scharre A, Bilke S, Mosandl A. Stir bar sorptive extraction

- (SBSE)-enantio-MDGE-MS—a rapid method for the enantioselective analysis of chiral flavor compounds in strawberries. *Eur. Food Res. Technol.* 213: 389-394 (2001)
21. Werkhof P, Brennecke S, Bretschneider W, Gufntert M, Hopp R, Surburg H. 1993. Chiroselective analysis in essential oil, fragrance and flavor research. *Lebensm. Unters. Forsch.* 196: 307-328.
 22. Kreis P, Braunsdorf R, Dietrich A, Hener U, Maas B, Mosandl A. in *Progress In Flavour Precursor Studies*. Schreier P, Winterhalter P, eds. Allured Publishing Corporation, Carol Stream, IL. p 77 (1993)
 23. Möllenbeck S, König T, Schreier P, Schwab W, Rajaonarivony J, Ranarivelo L. Chemical composition and analyses of enantiomers of essential oils from Madagascar. *Flavour Fragr. J.* 12: 63-69 (1997)
 24. European Pharmacopoeia Commission. 2004. PA/PH/Exp. 13A/T (00) 40 DEF monograph no 1338.
 25. Lee SH, Seo YJ, Lee KP. Chiral separation of derivatized racemic alcohols on substituted cyclodextrin stationary phases by capillary gas chromatography, *J. Korean Chemical Soc.* 39: 94-102 (1995)
 26. Kim KS. Multidimensional gas chromatography—A Powerful tool for the analysis of multicomponents mixtures, *J. Food Sci. Nutr.* 1: 127-133 (1996)
 27. Kim KS, Bernreuther A. Enantioselective analysis of chiral flavor compounds from banana (*Musa sapientum* L.) by multidimensional gas chromatography/mass spectrometry. *Food Biotechnol.* 4: 244-248 (1995)
 28. Kreck M, Scharrer A, Bilke S and Mosandl A. Enantioselective analysis of monoterpene compounds in essential oils by stir bar sorptive extraction (SBSE)-enantio-MDGC-MS. *Flavour Fragr. J.* 17: 32-40 (2002)
 29. Schurig V. Terms for the quantitation of a mixture of stereoisomers. *Enantiomer* 1: 139-143 (1996)
 30. Sybliska D, Kościelski, T. β -cyclodextrin as a selective agent for the separation of o-, m- and p-xylene and ethylbenzene mixtures in gas-liquid chromatography. *J. Chromatogr. A.* 261: 357-362 (1983)

31. Kościelski T, Sybilska D, Jurczak J. Separation of α - and β -pinene into enantiomers in gas-liquid chromatography systems via α -cyclodextrin inclusion complexes. *J. Chromatogr. A.* 280: 131-134 (1983)
32. König WA, Enantioselective gas chromatography with modified cyclodextrins, Huthig, Heidelberg, Germany (1992)
33. König WA, Lutz S, Mischnick-Lubbecke P, Brassat B, Wenz G, Cyclodextrins as chiral stationary phases in capillary gas chromatography I. Pentylated α -cyclodextrin. *J. Chromatogr.* 447: 193-197 (1988)
34. König WA, Krebber R, Wenz G. Enantioselective capillary gas chromatography on the basis of host-guest interactions with modified cyclodextrins. *J. High Resolut. Chromatogr.* 12: 641-644 (1989)
35. König WA, Lutz S, Wenz G, E. von der Bey. Cyclodextrins as chiral stationary phases in capillary gas chromatography. Part II: Heptakis(3-O-acetyl-2,6-di-O-pentyl)- β -cyclodextrin. *J. High Resolut. Chromatogr.* 11: 506-509 (1988)
36. Block E. The Organosulfur chemistry of the genus allium/implications for the organic chemistry of sulfur. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 31: 1135-1178 (1992)
37. Engel K.-H. In: Bioflavour 87, Schreier P (ed). Walter de Gruyter, Berlin, Germany. p. 55 (1988)
38. Brenna E, Fuganti C, Serra S. Enantioselective perception of chiral odorants. *Tetrahedron: Asymmetry.* 14: 1 - 42 (2003)
39. Engel KH, Tressl R. Differentiation of yellow and purple passion fruits by investigation of their ester composition. *Chem. Mikrobiol. Technol. Lebensm.* 8: 33-39 (1983)
40. Strohalm H, Dregus M, Wahl A, Engel KH. Enantioselective analysis of secondary alcohols and their esters in purple and yellow passion fruits. *J. Agric. Food Chem.* 55: 10339-10344 (2007)
41. Brenna E, Fuganti C, Serra S. Enantioselective perception of chiral odorants. *Tetrahedron: Asymmetry* 14: 1-42 (2003)

42. Leffingwell & Associates, Chirality & Odour Perception. Available from: <http://www.leffingwell.com/chirality/chirality.htm> Accessed Dec. 29, 2007.
43. Schurig V, Nowotny HP. Separation of enantiomers on diluted permethylated ρ -cyclodextrin by high-resolution gas chromatography. J. Chromatogr. 441: 155-163 (1988)
44. Fietzek C, Hermle T, Rosenstiel W, Schurig V. 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 (2001)
45. Ohloff G. *Riechstoffe und Geruchssinn*. Springer, Berlin, Germany (1990)
46. Bonnländer B, Cappuccio R, Liverani FS, Winterhalter P. Analysis of enantiomeric linalool ratio in green and roasted coffee. Flavour. Frag. J. 21: 637-641 (2006)
47. Möllenbeck S, König T, Schreier P, Schwab W, Rajaonarivony J, Ranarivelo L. Chemical composition and analyses of enantiomers of essential oils from Madagascar. Flavour Frag. J. 12: 63-69 (1997)
48. Nishimura O. 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 Frag. J 16: 13-18 (2001)
49. Ruiz del Castillo ML, Blanch GP, Herraiz M. Natural variability of the enantiomeric composition of bioactive chiral terpenes in *Mentha piperita*. J. Chromatogr. A. 1054: 87 - 93 (2004)
50. Wüst M, Rexroth A, Beck T, Mosandl A. Structure elucidation of cis- and trans-rose oxide ketone and its enantioselective analysis in geranium oils. Flavour Frag. J. 12: 381-386.(1997)
51. Yamamoto T, Matsuda H, Utsumi Y, Hagiwara T, Kanisawa T. Synthesis and odor of optically active rose oxide. Tetrahedron Letters 43: 9077-9080 (2002)

Part III

향신료 중 풀내음의 마이크로캡슐 제조에 관한 연구

*Study on the Microencapsulation
of Green note in Spices*

제 1 장 서 론

식품분야에서 마이크로캡슐화 기술은 향료, 영양성분 등의 불안정한 물질을 빛, 산소, 수분 등의 외부 환경으로부터 보호하여 손실을 줄이고, 반응성이 큰 물질을 격리시키며 독성, 냄새, 맛을 은폐시키거나 고형화시켜 취급을 간편하게 하고, 내용물의 용출속도를 조절하는 등의 목적으로 이용되고 있다(1). 최근에는 식품과 방향제로 이용될 뿐 아니라 질병의 예방에 이용되는 등 그 용도가 다양해졌으며, 방향성분을 오랫동안 유지할 수 있는 방법으로 향기성분의 마이크로캡슐화에 관한 연구가 활발해지고 있다(2).

마이크로캡슐화(micro-encapsulation) 기술은 고체, 액체, 기체상의 물질을 특정 조건하에서 조절된 속도로 내용물을 방출할 수 있도록 어떤 물질이나 조직 내부에 포장하는 기술로 미세한 포장단위를 마이크로캡슐이라 한다. 마이크로캡슐의 크기는 수 μm 에서 수 mm로 다양하며, 모양은 구형이 이상적이나 캡슐화되기 전 원래의 물질구조에 따라 크게 영향을 받는다(Fig. 3-1). 내부에 포집되는 활성물질을 중심물질(core material), internal phase 또는 fill이라고 하며, 중심물질을 감싸는 피복물질을 wall material, shell, carrier 또는 coating이라고 한다(3). 현재 산업적으로 많이 이용되는 마이크로캡슐화 방법은 제조기법에 의해 크게 물리적, 물리화학적, 화학적 방법으로 나눌 수 있으며, 각 방법은 벽물질이나 내부물질의 종류 및 사용범위, 대량 생산의 용이성, 입자의 크기 및 분포조절의 한계 등에 따라 각기 다르게 적용되고 있다. 즉 캡슐을 사용하는 목적이나 내부물질의 용도 및 성질 등에 따라 적절한 제조공정을 선택하거나 입자크기 등을 조절하여 사용되고 있다. 물리적인 방법으로는 압출성형, 분무건조, 분무냉각, 유동상코팅, 원심현탁분리 등의 방법이 있으며 일반적으로 식료품이나 의약품분야에 이용되는데, 각 방법에 맞는 특별한 장치가 필요하고, 제조되는 캡슐의 크기가 다소 크며, 캡슐화 효율이 작은 단점이 있다(4-9). 물리화학적 방법은 용매의 제거, 겔화 또는 액적화 등에 의해 미리 형성된 고분자로부터 shell이 형성되는 방법이며, 용매추출법, 용매증발법, 현탁-가교법, 액적화법, 상분리법, 초임계유체급속팽창법 등이 이에 속한다(5,10-13). 화학적 방법에는 분자포접법, 현탁중합법(분산중합법), 유화중합법, 계면중합법, in-situ 중합법 등이 있으며, 단량체에 녹아있거나 분산되어 있는 core물질의 주위에 고분자 shell을 형성함으로써 마이크로캡슐을 제조하는 방법이다. 마이크로캡슐을 제조하는 화학적

인 방법들은 대부분 미셀(micelle) 이나 단량체방울 등과 같이 공간적으로 제한된 범위 내에서 중합이 진행되면서 캡슐 사이의 응집을 억제할 수 있는 중합법인 유화 중합과 현탁중합에 바탕을 두고 있다(5,6,13,15).

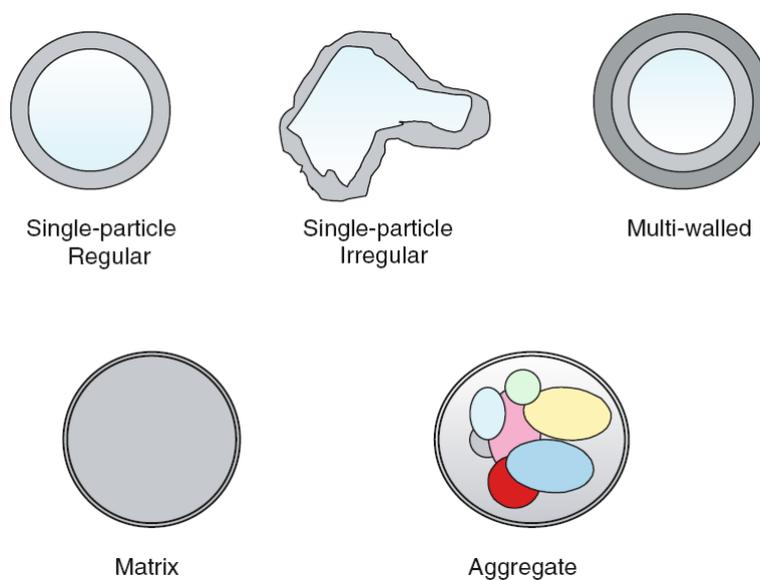


Fig. 3-1. Various forms of capsules (adapted from Gibbs et al., 1999).

이러한 마이크로캡슐의 제조 방법 중에서 향기의 마이크로캡슐 제조에 관한 연구는 주로 분무건조법에 대하여 이루어져 왔으며, 그 밖에 상분리법, 분자포접법, in-situ 중합법 등에 관한 연구가 수행되었고, 심물질로는 레몬오일, 오렌지 오일, 유자모델 향, 티트리 정유, 로즈우드정유, 유칼립투스 정유 등 대부분이 essential oil 을 사용하여 섬유제품, 방향제, 식품 등에 적용하기 위한 연구가 수행되었다(2, 16-23).

여러 가지 향기의 마이크로캡슐화 방법 중에서 분자포접법(molecular inclusion complexation)은 cyclodextrin분자 안에 향기성분을 화학적으로 캡슐화하는 가장 효율적인 방법 중의 하나이다(14). Cyclodextrin류(Fig. 3-2)는 환상구조 내부에 공동을 형성하고 있는데 이 공동은 수소원자들과 glycoside의 산소 원자들이 가교를 형성하고 있으며, 가교의 비결합성 전자쌍은 공동 내부로 향하여 있어 공동 내부의 전자밀도를 상승시켜 Lewis 염기성을 부여하는 것으로 알려져 있다. 이러한 구조적

특성을 갖는 CD의 공동 표면은 OH기가 외부로 노출되어 친수성(hydrophilic)을 띠며 내부는 소수성(hydrophobic)을 띠므로써 여러 가지 휘발성분이나 불안정한 물질들을 포집하여 복합체(complex)를 형성한다(25). 이 복합체의 안정성은 주로 host-guest 간의 입체적인 적합성에 의존하며 이때 Van der Waals force, 수소결합, 전하 이동력 등이 단독 또는 공동으로 작용하고 있다. CD의 공동 내에는 물 분자가 존재하지만 소수적인 환경이기 때문에 에너지 적으로는 매우 불안정한 상태로 있다. 이와 같은 환경 속으로 소수적인 성질을 갖는 guest 분자가 접근하면 에너지의 감소에 따라 내부 표면으로부터 물 분자가 빠져나가고 guest 분자가 포집되어 에너지적으로 안정된 상태가 되며, 이것이 포집화합물 형성의 메커니즘 이라고 생각되고 있다(Fig. 3-3)(4,25). 이와 같이 형성된 cyclodextrin 복합체는 증발, 산소, 빛, 자외선, 열분해와 분자간의 상호작용에 의한 손실로부터 내부물질을 보호하며 식품재료의 가공조건, 유통과 저장을 향상시킬 수 있다(1,26).

물리화학적 방법 중 상분리법에 의하여 마이크로캡슐을 제조하는 방법은 Green 등에 의해 1957년에 제안되었으며, coacervation에 의해 심물질의 적(滴)을 아라비아 고무로 액체상태의 벽을 형성하고 이것을 포르말린 등으로 처리하여 경화시키는 방법이다. Coacervation은 단순 coacervation과 복합 coacervation으로 나눌 수 있다. 단순 coacervation은 젤라틴과 용해도가 다른 비용매성 또는 다른 화합물들을 첨가하는 방법으로 젤라틴 침전이 생기면서 단백질이 풍부한 coacervate를 만든다. 단백질이 풍부한 콜로이드상을 젤라틴용액이 겔화가 일어나는 온도 이상을 유지하면서 액상 젤라틴 콜로이드를 천천히 지방의 표면으로 이동시키며 콜로이드가 완전히 이동하게 되면 젤라틴의 피복물질 내에 향기성분을 싸는 단일 방울로 구성된 마이크로캡슐을 형성하게 되고, 온도를 젤라틴의 겔화가 일어나는 온도이하로 낮추면 피복물질의 경화가 일어난다(Fig. 3-2). 이 공정은 온도, 산, 염기 그리고 희석에 의해 가역적이거나, 쌍전하를 띠고 있는 염들이나 aldehyde를 첨가하면 피복물질이 불용성이 되고 coacervation 공정이 비가역적이 된다(4,5). 복합 coacervation은 이차적인 반대 전하를 띠고 있는 친수성 콜로이드를 사용한다. 단백질의 양전하가 이차적인 음전하를 띠고 있는 gum이나 다른 물질에 의해 중화되며, 복합체를 형성하게 된다. 이 복합체는 단백질이 풍부한 coacervate상을 형성하므로 물에 대한 용해도가 감소한다. 젤라틴과 gum arabic을 이용한 것이 대표적인 복합 coacervation이며, 특히 유의할 것을 gelatin의 등전점이하의 pH에서만 가능하다는 것이다(4,24). 상분리법은

flavor oil을 캡슐화하는데 전형적으로 사용되며, 어유, 영양성분, 비타민류, 보존료, 효소 등을 캡슐화할 수 있다(27-30).

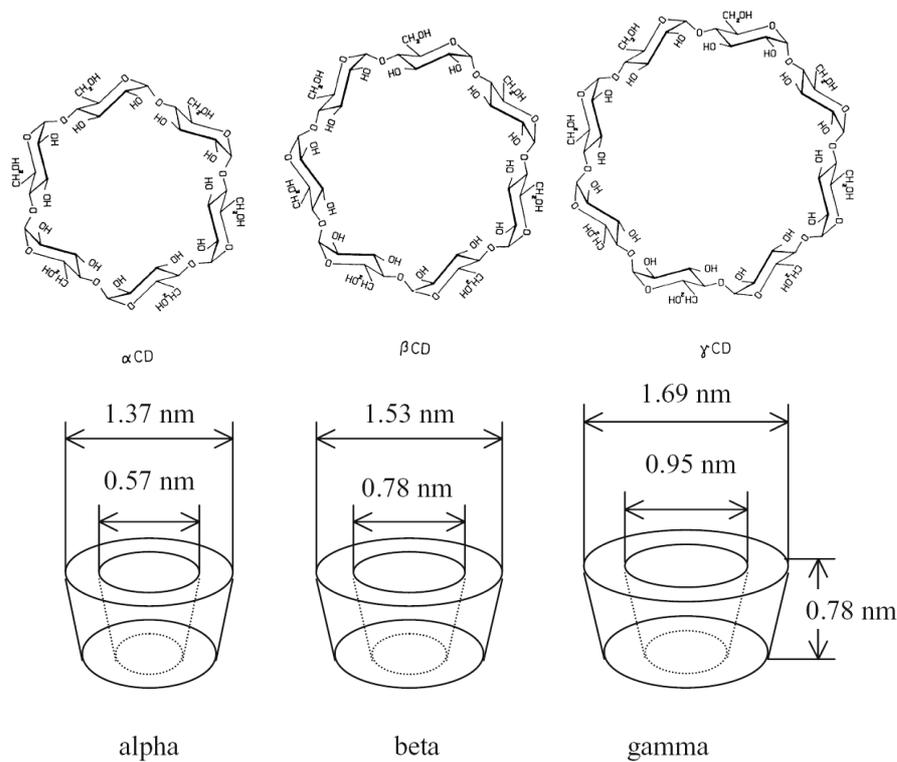


Fig. 3-2. Chemical structures, dimensions and schematic structure of three cyclodextrins (adapted from Reineccius, 1994; Hedges et al., 1995).

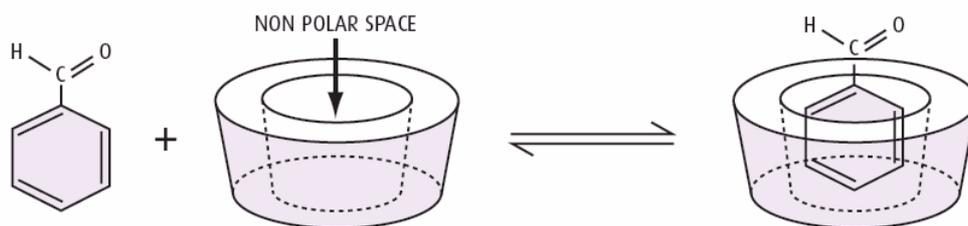


Fig. 3-3. Schematic representation of the association-dissociation of the host (cyclodextrin) and guest (benzaldehyde).

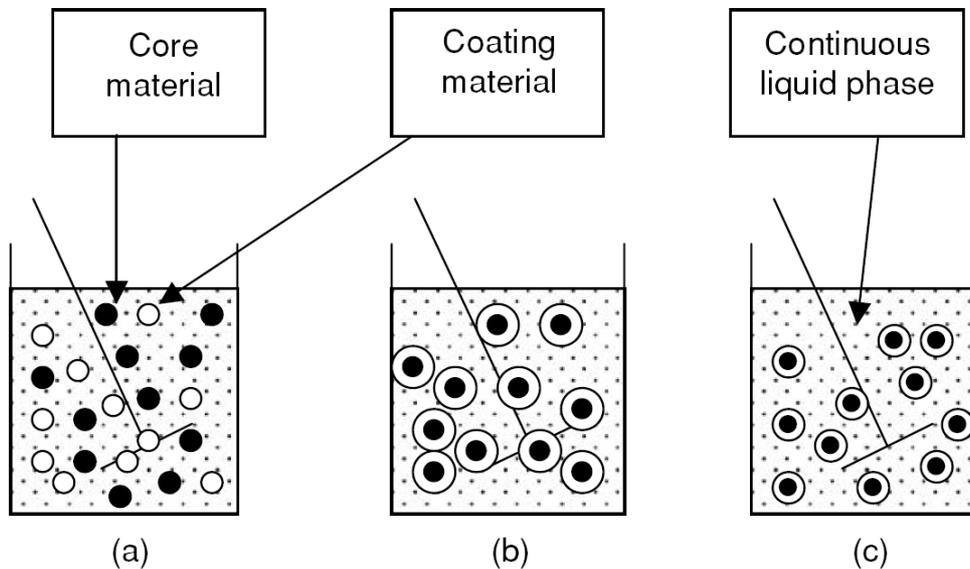


Fig. 3-4. Three major stages of microcapsulation by coacervation (adapted from Shay, 1994): (a) formation of the three immiscible phases; (b) deposition of the coating material around the core material; and (c) solid microcapsule formation through shrinkage and solidification.

본 연구에서는 향기성분의 마이크로캡슐을 제조하는데 효율적인 방법으로 알려진 cyclodextrin류를 이용한 분자포접법과 gelatin과 arabic gum을 이용한 복합상분리법을 사용하여 향신료 중 주요 향기성분의 마이크로캡슐을 제조하고자 하였다. 이러한 방법들을 활용한 향기캡슐의 제조에 관한 연구가 다수 보고되었으나 대부분이 향유를 심물질로하여 연구되어 있고, 단일 향기성분을 심물질로 한 연구가 일부 수행되었으나 향기특성이 주로 limonene, linalool 등 citrus향으로 대표되는 mono-terpene류에 집중되어 있다. 따라서 본 연구에서는 leaf, green note 등으로 대표되는 β -ionone, (*Z*)-3-hexenol, (*E,Z*)-2,6-nonadienal을 심물질로 선정하였다. β -ionone은 norisoprenoid류로 seaweed, violet, flower, raspberry, spice와 같은 향기로 묘사되며 carotenoid가 전구체로 고추, 파프리카, 생강, 산초 등의 향신료에 존재하는 향기성분이다(9,31-33). (*Z*)-3-Hexenol과 (*E,Z*)-2,6-nonadienal은 lipoxigenase에 의해 linoleic acid와 linolenic acid와 같은 불포화 지방산으로부터 생성되는 화합물로 (*Z*)-3-hexenol은 green note로 대표되며 (*E,Z*)-2,6-nonadienal은 오이의 전형적인 향기성분으로 향신료 및 향신채소에 신선한 향기에 기여하고 있다(34,35). 이러한 향기성분을 캡슐화하여 보존성을 확보한다면 가열처리제품에서 신선함을 부여하거나 상쾌한 향기를 주는 방향제로서 활용가능할 것으로 기대된다.

본 연구에서는 향신료의 향기성분 중 green note로 묘사되는 화합물을 선정하여

분자포집법과 복합상분리법으로 풀내음이 나는 향기캡슐의 제조 가능성을 검토하고자 하였으며, 벽물질의 종류, 유화제 첨가유무, 경화제 첨가량, 교반속도 등을 변경하여 제조된 캡슐의 특성을 파악하여 향기성분의 마이크로캡슐 제조를 위한 최적의 조건을 설정하였다.

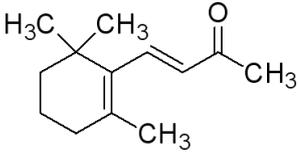
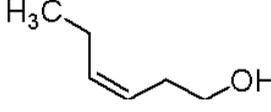
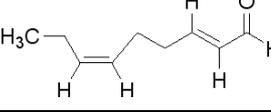
제 2 장 재료 및 방법

제 1 절 실험재료 및 기기

1. 재료 및 시약

본 연구에서 마이크로캡슐의 방향물질로 사용된 β -ionone, (*Z*)-3-hexenol 및 (*E,Z*)-2,6-nonadienal은 Aldrich사(Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA)로부터 구입하여 사용하였다. 마이크로캡슐을 제조하는데 사용된 벽물질인 α - 및 β -cyclo-dextrin, gelatin 및 arabic gum과 경화제인 glutaraldehyde는 Wako사(Wako Pure Chemical Industrials, Ltd., Japan)에서 구입하여 사용하였다. 유화제인 Tween 20(polyoxyethylene sorbitan monolaurate, HLB 16.7)은 Junsei사(Junsei Chemical Co., Ltd., Japan)에서 구입하였으며, 추출 및 chromatography에 사용한 유기용매는 HPLC grade로 구입하여, 이를 다시 wire spiral packed double distilling (Norm-schliff Geratebau, Germany) 장치로 재증류한 것을 사용하였다. 물은 순수재증류장치(Millipore corporation, Bedford, USA)에서 얻은 Milli Q water를 사용하였다.

Table 3-1. Flavor compounds as core materials

Compound name	Structure	Threshold ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Percepts
β -Ionone		0.007	seaweed, violet, flower, raspberry
(<i>Z</i>)-3-Hexenol		70	grass (green note)
(<i>E,Z</i>)-2,6-Nonadienal		0.01	cucumber, wax, green

2. 분석기기

제조된 마이크로캡슐의 분말화를 위하여 freeze dryer(Labconco 7754500, Labconco, Kansas, USA)를 이용하여 동결건조 하였다. 제조된 마이크로캡슐의 벽 물질의 형성여부는 FT-IR spectrophotometer(Bruker IFS-85, Germany)를 사용하여 확인하였으며, 제조된 마이크로캡슐의 열적특성은 시차주사열량계(differential scanning calorimeter, DSC; TA-2010, TA Instruments, Delaware, USA)와 열중량 분석기(thermogravimetric analysis, TGA; TA 2050, TA Instruments, Delaware, USA)로 확인하였다. 마이크로캡슐의 크기와 형태는 입도분포측정기(Particle size analyzer, ELS-8000, Otsuka Electronics, Osaka, Japan), 광학현미경(Optical Microscopy; ECLIPSE 55i, Nikon Corporation, Tokyo, Japan)과 주사전자현미경(Scanning Electron Microscopy; JSM 840-A, JEOL Ltd., Tokyo, Japan)을 사용하여 확인하였다.

마이크로캡슐로부터 추출 및 분리된 휘발성 향기성분의 정성 및 정량 분석을 위하여 DB-WAX(60 m × 0.25 mm i.d., 0.25 μm film thickness, J&W, CA, USA) capillary column이 장착된 Shimadzu gas chromatograph/mass spectrometer (GC/MS, QP-5000, Shimadzu, Kyoto, Japan)를 이용하였다.

제 2 절 향기성분의 마이크로캡슐 제조

1. 분자포접법에 의한 향기성분의 마이크로캡슐 제조

가. *Molecular inclusion complex* 제조 조건 설정

분자포접법을 수행하는 방법은 3가지의 다른 방법이 있는데(25,26), 주로 cyclodextrin과 향기성분을 수용액이나 에탄올과 같은 용매를 사용하여 용해시킨 후 공침(co-precipitation)하여 제조한다. 다음으로는 cyclodextrin 용액에 수증기 상태의 향기성분을 통과시키거나, 마지막으로 10-40%의 수분을 포함하는 반죽 상태의 cyclodextrin과 향기성분을 혼합하는 방법이 있다. 이 방법은 주로 용매를 많이 사용하며, 물의 양이 초과되는 것을 피할 수 있다. 따라서 탈수하는데 필요한 에너지가 절약된다(37).

본 연구에서는 주로 사용되는 precipitation 방법(38)을 이용하여 β -ionone의 complex powder를 준비하였다. 일정량의 CD류를 50°C로 유지된 ethanol:water(1:2) 100 mL에 용해시키고 β -ionone:CD의 적절한 mole ratio를 주기 위해 ethanol에 녹인 β -ionone(1:1, w/w)을 추가하였다. Heater를 끄고 4시간 동안 magnetic stirring (자기교반)한 다음 최종 용액을 4°C cold chamber에서 12시간 동안 보관하였다. 침전된 cyclodextrin complex를 진공여과하고 ethanol:water(1:2) 50 mL로 2회 세척하여 회수한 후 40°C에서 24시간 건조시켰다. 분말은 건조 상태를 유지하도록 desiccator에 보관하였다.

나. 향기성분의 *molecular inclusion complex* 제조

설정된 조건으로 precipitation방법에 의해 각 향기성분의 cyclodextrin complex를 준비하여 실험에 사용하였다(Table 3-2).

Table 3-2. Formulation of inclusion complexes

Component	Nominal mol. wt.	Amount	Added
		g	mol
α -Cyclodextrin	972	10	0.103
β -Cyclodextrin	1134	10	0.088
β -Ionone (96%)	192.4	1.8 - 4.0	0.090 - 0.20
(<i>Z</i>)-3-Hexenol	100.2	0.9	0.090
(<i>E,Z</i>)-2,6-Nonadienal	138.2	1.24	0.090

2. 복합상분리법에 의한 향기성분의 마이크로캡슐 제조

가. 복합상분리법 조건 설정

3%(w/v) 젤라틴 수용액 50 mL에 계면활성제 Tween 20 1 g을 넣어 충분히 녹인 후 flavor를 각각 1, 2, 3 g을 첨가하여 11000, 13000 및 16000 rpm의 교반속도로 5분 동안 유화 분산시켰다(Table 3-3). 여기에 3%(w/v)의 아라비아고무 수용액 50 mL를 넣어 같은 속도로 5분 동안 교반한 후 10% acetic acid를 사용하여 pH를 4.2로 조절하였다. 5°C로 온도를 낮추고, 경화제로서 25% glutaraldehyde를 2, 4 및 6 mL씩 첨가하여 500 rpm에서 20분간 교반하여 마이크로캡슐을 제조하였다(Fig. 3-5). 제조된 슬러리 상태의 마이크로캡슐은 동결건조기를 이용하여 온도 -70°C에서 12시간 동안 동결시킨 후 온도 -50°C의 진공상태에서 완전 건조하여 분말화하였다.

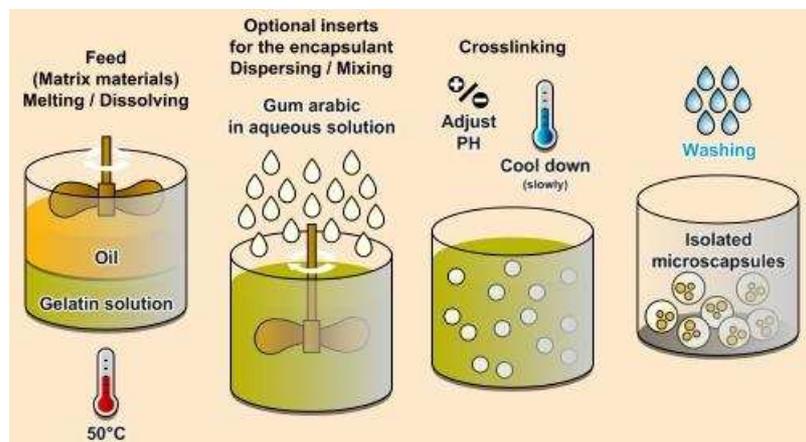


Fig. 3-5. General processing scheme for microcapsule preparation by complex coacervation using gelatin and gum arabic.

나. *Coacervation*에 의한 향기성분의 마이크로캡슐 제조

설정된 *coacervation* 조건으로 green note의 마이크로캡슐을 제조하였다. 마이크로캡슐의 크기를 감소시키기 위해 계면활성제 Tween 20을 1 g 첨가하고, 교반속도는 11,000 rpm, 경화제는 4 mL를 첨가하여 마이크로캡슐을 제조하였다. 제조된 마이크로캡슐은 동결 건조하여 실험에 사용하였다.

Table 3-3. Conditions of coacervation process

	β -Ionone (g)	Stirring speed (rpm)	Tween 20 (g)	25% Glutaraldehyde (mL)
C β -1	1.0470	11,000	-	2
C β -2	1.0588	11,000	-	4
C β -3	1.0293	11,000	-	6
C β -4	1.0102	11,000	1.0345	4
C β -5	1.0160	13,000	1.0449	4
C β -6	1.0210	16,000	1.0220	4
C β -7	2.0394	11,000	1.0058	4
C β -8	3.0153	11,000	1.0101	4

제 3 절 마이크로캡슐의 특성 분석

1. 적외선 분광분석

Coacervate 생성여부와 화학적 조성을 확인하기 위하여 flavor, 벽물질 및 제조된 마이크로캡슐을 각각 KBr 분말에 섞어 pellet을 만든 후 적외선분광분석기(Bruker IFS-85, Germany)로 측정하였다.

2. 마이크로캡슐의 형태 및 입도 분석

제조된 마이크로캡슐의 형태 및 크기를 분석하기 위하여 광학현미경(Optical Microscopy; ECLIPSE 55i, Nikon Corporation, Tokyo, Japan)과 주사전자현미경(Scanning Electron Microscopy; JEOL JSM 840-A, Tokyo, Japan)를 사용하여 표면을 관찰하였다. 또한 마이크로캡슐의 평균입자크기 및 분포를 조사하기 위하여 입도분포측정기(Particle size analyzer; ELS-8000, Otsuka Electronics, Osaka, Japan)를 이용하였다. 관찰을 위하여 슬러리 상태의 마이크로캡슐을 적당한 농도로 물에 잘 분산시킨 후 실험에 사용하였다.

3. 마이크로캡슐의 열분석

마이크로캡슐의 열적특성은 시차주사열량계(DSC; TA-2010, Delaware, TA Instrument, USA)를 사용하여 30 ~ 270°C 범위에서 10°C/min의 속도로 승온하면서 측정하였다. 또한 열중량분석기(TGA; TA-2050, TA Instrument, Delaware, USA)를 사용하여 30 ~ 500°C 온도범위에서 20°C/min의 속도로 승온시키면서 중량의 변화를 관찰하면서 마이크로캡슐의 분해온도 및 flavor의 비율을 확인하였다.

4. 향기성분의 마이크로캡슐 효율

가. 분자포집법의 효율

(1) 마이크로캡슐 중 향기성분의 추출

Flavor/CD complex로부터 향기성분을 추출하기 위하여 Peck와 Hornbuckle(38) 및 Chittiteeranon 등(39)의 방법을 변형하여 사용하였다. 50 mL 시험관에 분말 100 mg을 채취하여 30 mL의 증류수로 용해한 후, hexane 4 mL를 넣고 내부표준물질로 n-butylbenzene(10 mg/mL) 1 mL를 첨가하여 1 분간 초음파추출하였다. 추출 후 2,500 rpm에서 5분간 원심분리하여 상층액을 분리하고 수층은 hexane으로 다시 추출하여 최종용액을 10 mL로 한 후 GC/MS로 분석하였다.

(2) 마이크로캡슐 중 향기성분의 정량 분석

추출된 향기성분은 gas chromatograph/mass spectrometer(GC/MS, QP-5000, Shimadzu, Kyoto, Japan)를 이용하여 분석하였다. Column은 DB-WAX(60 m × 0.25 mm i.d., 0.25 μm film thickness, J&W, USA)를 사용하였고, 온도 program은 80°C에서 2분간 유지한 다음 30°C/min의 속도로 230°C까지 상승시킨 후 8분간 유지하였다. Injector와 detector의 온도는 각각 250°C, 230°C이며, carrier gas는 helium을 사용하여 유속은 1.0 mL/min으로 하였으며 시료는 1 μL를 split ratio 1:20으로 주입하였다.

나. 복합상분리법의 마이크로캡슐 효율

각 방법으로 제조된 마이크로캡슐의 캡슐화 효율(encapsulation efficiency)은 Chang 등(40)의 방법에 따라 시행하였다. 마이크로캡슐 중의 향기성분을 120°C에서 3시간 동안 완전히 휘발시킨 후 마이크로캡슐의 무게를 측정하여 다음과 같이 계산하였다.

$$\text{Encapsulation efficiency (\%)} = (W_m - W_0) / W_m \times 100$$

- W_m : 방출 전 캡슐의 무게
- W_0 : 방출 후 캡슐의 무게

5. 마이크로캡슐의 방출특성 분석

마이크로캡슐의 방출특성은 Flavor/CD complex를 사용하여 확인하였다. 60℃와 80℃ oven에서 캡슐화되지 않은 flavor와 캡슐화된 분말을 각각 저장하여 2주 동안 green note와 캡슐화 분말에서의 향기 유지정도를 측정하였다. 각각의 온도에서 매일 100 μ L의 향유와 0.2 g의 분말을 각각 채취하여 저장일수에 따른 향의 유지 변화를 측정하였다. 향유와 캡슐화된 분말에서 향의 유지 정도는 초기 향의 함량에 대한 비율(19,41)로 나타내었다.

제 4 장 결과 및 고찰

제 1 절 분자포접법에 의한 마이크로캡슐의 특성

1. Flavor/CD complex 형성의 확인

정해진 조건에 따라 향기복합체가 형성되었는지 확인하기 위하여 FT-IR로 측정하였으며, β -ionone과 cyclodextrin류, 조건별로 제조된 cyclodextrin complex의 IR spectrum은 Fig. 3-6과 3-7에 나타내었다.

Fig. 3-6은 α -cyclodextrin(이하 α CD), β -ionone 및 β -ionone을 포접한 α CD complex의 FT-IR 결과를 나타낸 것이다. β -Ionone의 특징적인 peak인 ketone C=O 신축진동이 1673 cm^{-1} 부근에서 확인되었고, α CD의 spectrum에서는 OH결합이 1643 cm^{-1} 에서 확인되었다(39). α CD: β -ionone의 mole ratio 1:1의 향기복합체에서는 유리 β -ionone의 ketone C=O의 신축진동 peak가 1674 cm^{-1} 부근에서 확인되었으나, 1:2의 향기복합체에서는 확인되지 않았으며, -OH결합의 특이적인 peak가 1653 cm^{-1} 로 shift되어 나타났다. 이는 향기복합체가 형성될 때 β -ionone의 전기적 환경이 변화된 것을 의미하는 것으로 Chittiteeranon 등(39)도 이와 같은 결과를 보고하였으며, Mura 등(42)은 복합체의 제조방법에 따라 특징적인 peak가 더 높은 진동수로 shift된다고 보고하여 본 연구결과를 뒷받침하고 있다. 결과적으로 α CD에 의한 분자포접법의 경우 심물질과의 mole ratio는 α CD: β -ionone = 1:2가 적합할 것으로 생각된다. 그러나 일반적으로 cyclodextrin 복합체의 구성은 향기성분의 분자량에 의존하며 cyclodextrin 1분자가 1분자의 향기성분을 포접하는 것으로 알려져 있다(25). Fig. 3-7은 β -cyclodextrin(이하 β CD), β -ionone 및 β -ionone을 포접한 β CD complex의 FT-IR spectrum이다. β CD의 OH결합은 1649 cm^{-1} 부근에서 나타났으며, β CD: β -ionone의 mole ratio 1:1의 향기복합체에서는 shift된 OH결합의 peak를 1654 cm^{-1} 에서 확인하였으나, 1:2의 향기복합체에서는 1672 cm^{-1} 부근에서 유리 β -ionone에서 유래되는 ketone C=O의 peak가 확인되었다. 결과적으로 β CD에 의한 분자포접법의 경우 심물질과의 mole ratio는 1:1이 적합할 것으로 사료된다.

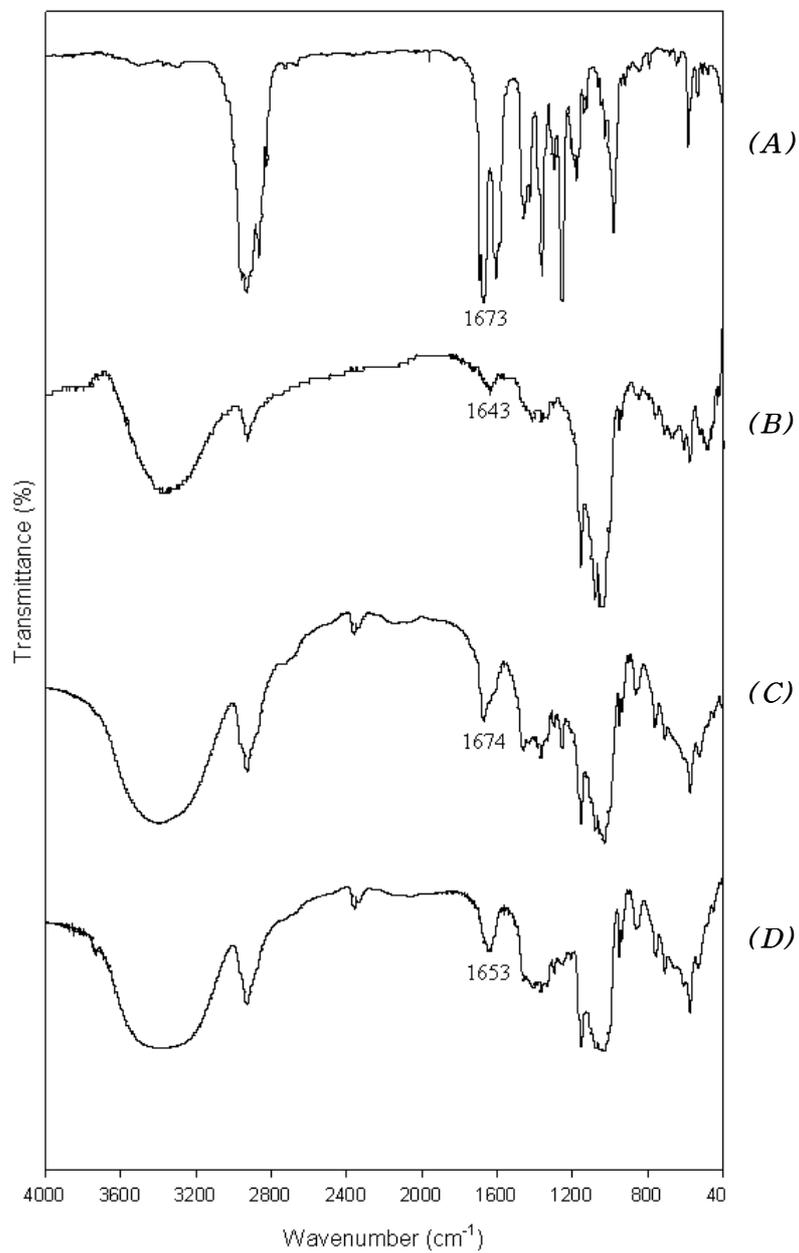


Fig. 3-6. FT-IR spectra of (A) β -ionone, (B) α CD, (C) 1:1 α CD complex, and (D) 1:2 α CD complex.

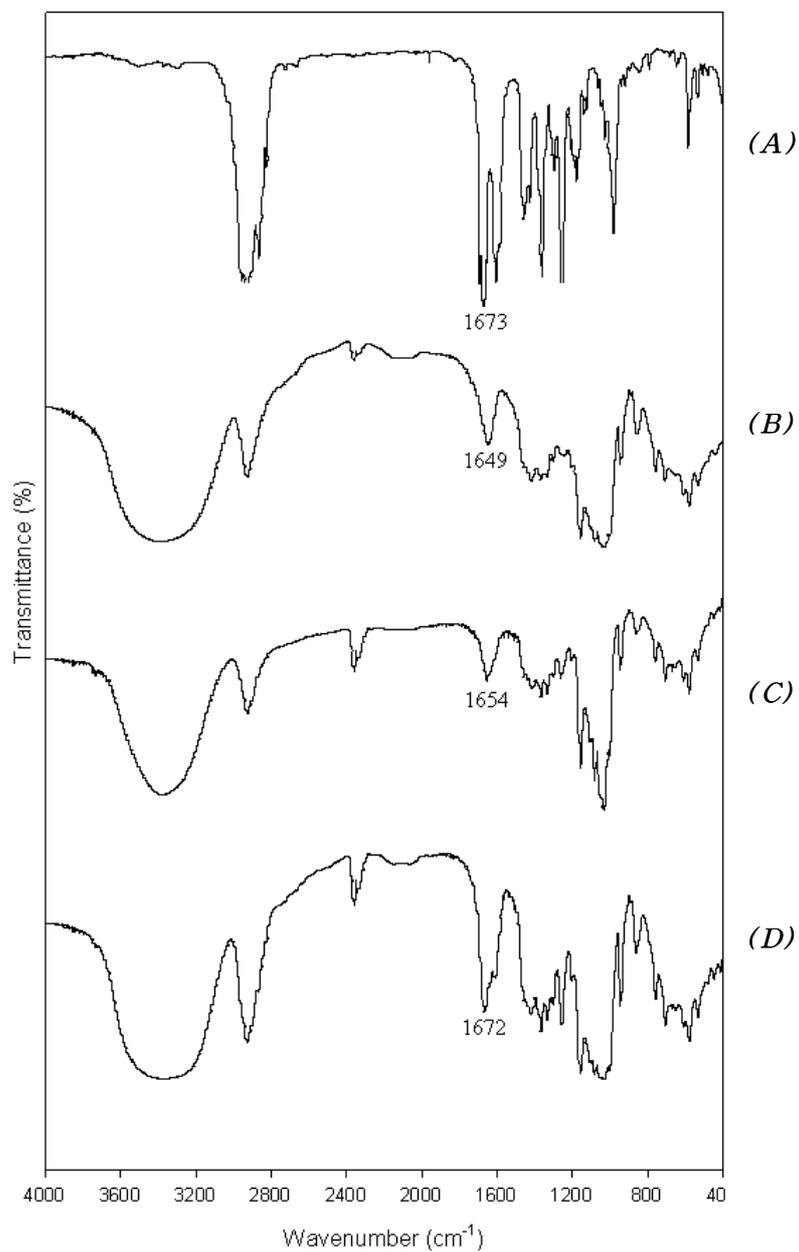


Fig. 3-7. FT-IR spectra of (A) β -ionone, (B) β -CD, (C) 1:1 β -CD complex, and (D) 1:2 β -CD complex.

2. Flavor/CD complex의 표면형태

Flavor/CD complex의 표면형태를 주사전자현미경(SEM)으로 측정하여 확인하였으며 결과는 Fig. 3-8과 같다. Flavor/CD complex는 모두 판형으로 겹겹이 쌓인 형태의 결정으로 확인되었으며, α CD: β -ionone의 mole ratio 1:1 complex와 β CD: β -ionone 1:2 complex의 경우 불규칙한 형태로 나타났다. 반면에 α CD: β -ionone 1:2 및 β CD: β -ionone 1:1 complex는 균일한 크기로 나타나 FT-IR결과와 동일하게 향기복합체 제조에 적합한 조건으로 확인되었다.

3. Cyclodextrin complex의 열적 특성

시차주사열량계(differential scanning calorimeter, DSC)는 고체상에 있는 guest-CD system의 정확한 물리화학적 특성을 확인하기 위하여 첫 번째로 선택되는 분석 도구이며 단일성분, 그들의 물리적 혼합물 및 다양한 표준 방법(예를 들면, 공침, 반죽 등)에 따라 제조된 포접화합물의 열적 특성을 확인하는 신속한 예비정성 분석법으로써 일반적으로 사용된다(43). 따라서 본 연구에서도 제조된 향기복합체의 열적특성을 확인하기 위하여 시차주사열량계를 사용하여 흡열피크를 확인하였으며, 열중량분석기를 이용하여 온도 상승에 따른 중량감소율을 측정하였다.

순수한 β -ionone은 178.2°C에서 흡열피크(endothermic peak)가 나타났고, α CD는 144.2°C, β CD는 105.7°C에서 흡열피크가 확인되었다(Fig. 3-9와 3-10). 각각의 향기복합체의 DSC thermogram에서 β -ionone의 특징적인 흡열피크는 확인되지 않았으며 각 CD류의 고유한 흡열피크가 shift되어 나타났다. 이는 CD류와 β -ionone 사이의 상호작용의 결과로서 나타난 것이며, 포접화합물을 형성함으로써 고체상태에서 강한 상호작용을 나타내는 결과(42)로 결합의 세기는 흡열피크가 broad하고, 감소된 형태를 나타내는 1:1 β CD complex가 가장 강한 것으로 확인되었다. 결과적으로 cyclodextrin에 의한 분접포접법을 사용하여 β -ionone의 향기복합체를 제조할 경우 β CD가 효율적이며, 심물질과 벽물질의 비율은 mole ratio 1:1이 적합한 것을 확인하였다.

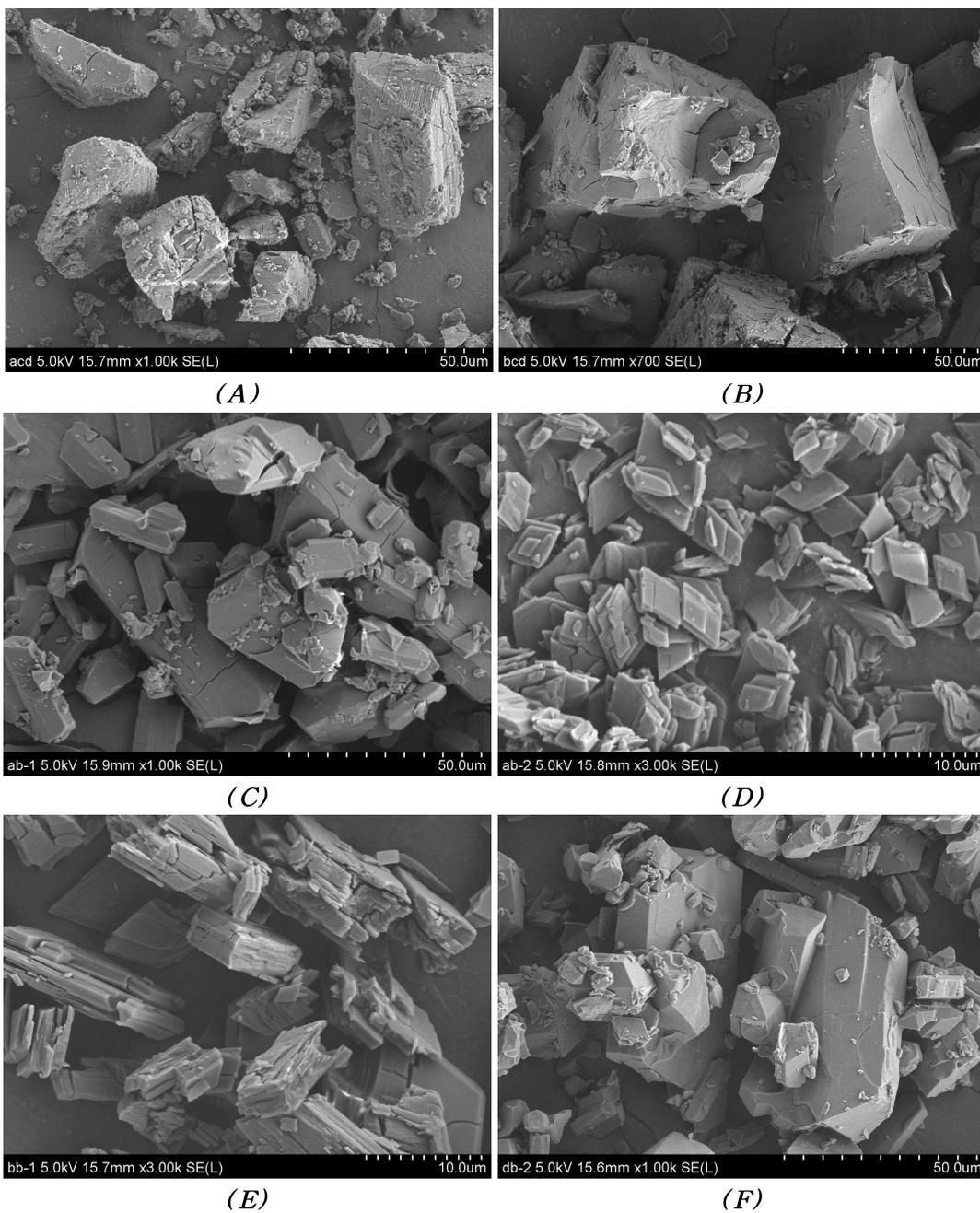


Fig. 3-8. SEM images of single components and flavor/CD complex; (A) α CD, (B) β CD, (C) 1:1 α CD complex, (D) 1:2 α CD complex, (E) 1:1 β CD complex, and (F) 1:2 β CD complex.

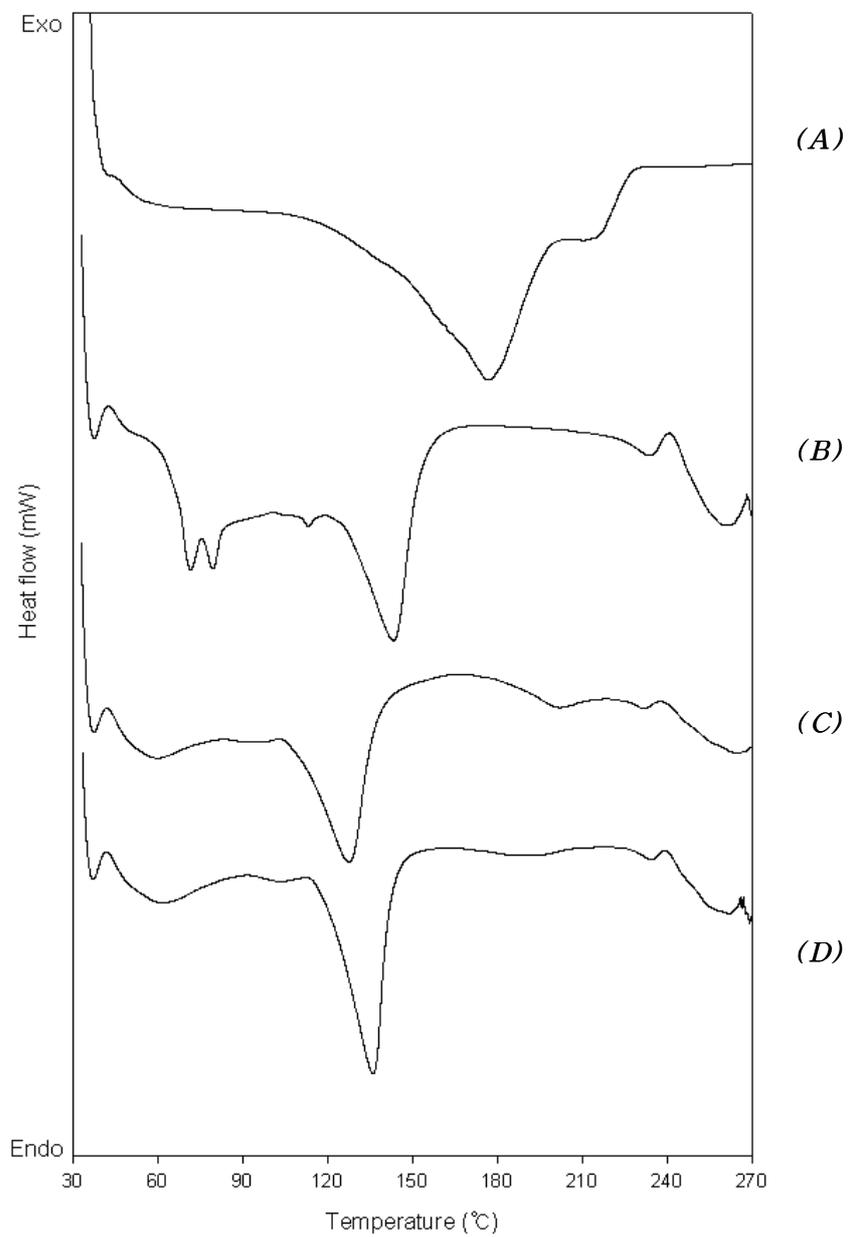


Fig. 3-9. DSC thermograms of (A) β -ionone, (B) α CD, (C) 1:1 α CD complex, and (D) 1:2 α CD complex.

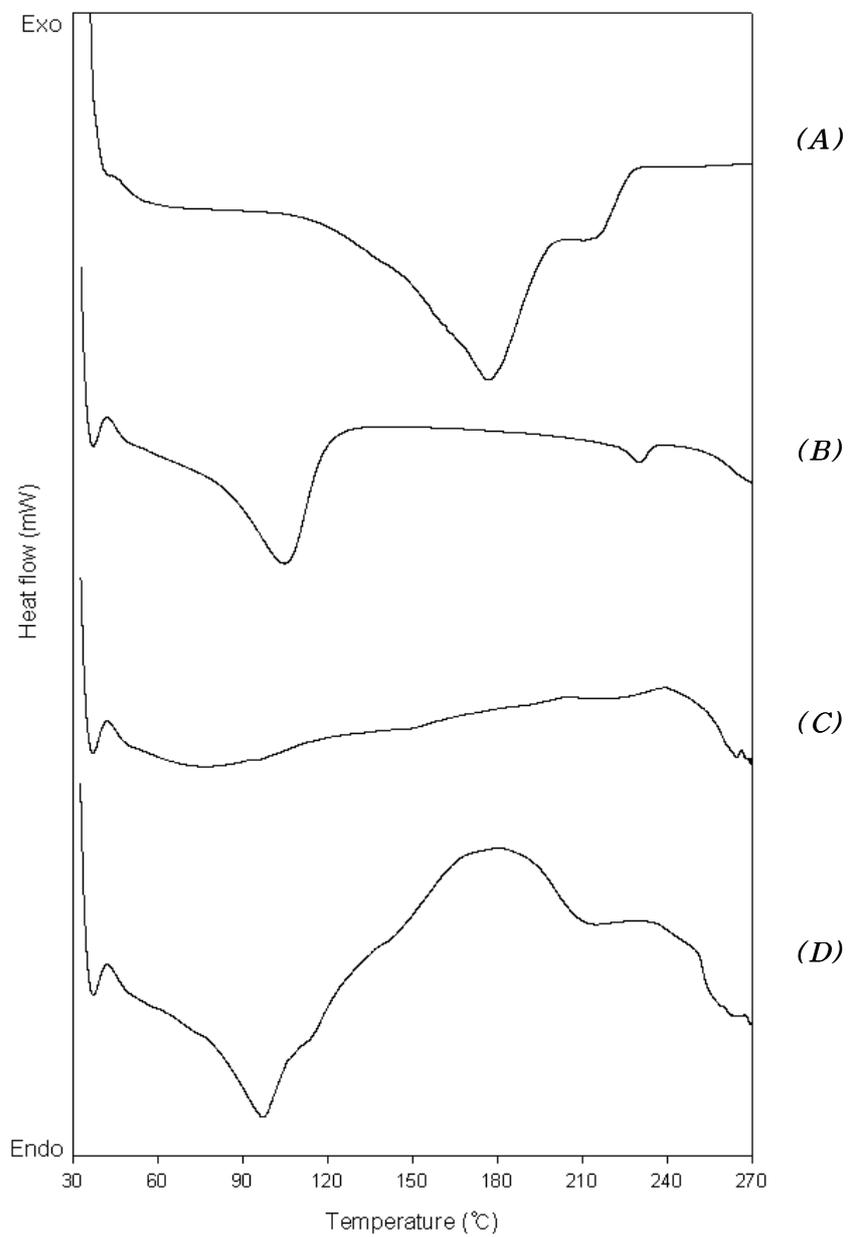


Fig. 3-10. DSC thermograms of (A) β -ionone, (B) β CD, (C) 1:1 β CD complex, and (D) 1:2 β CD complex.

TGA는 온도상승에 따른 물질의 질량감소를 나타내며 향기복합체의 열중량 분석 결과는 Fig. 3-11 및 12와 같다. 온도가 상승함에 따라 향기복합체의 중량감소를 확인할 수 있었으며, 초기의 감량은 향기성분의 휘발에 의한 것으로 여겨진다(44). 본 연구에서 제조된 향기복합체의 향기성분 함량은 제조 조건에 따라서 12.7 ~ 24.8%로 확인되었으며, 1:2 β CD complex의 경우 향기성분의 휘발이 급격하게 나타난 것은 β CD의 표면에 잔류한 향기성분이 많기 때문으로 생각된다. 280°C 부근에서의 급격한 중량감소는 CD류의 분해에 의한 중량감소로 판단된다.

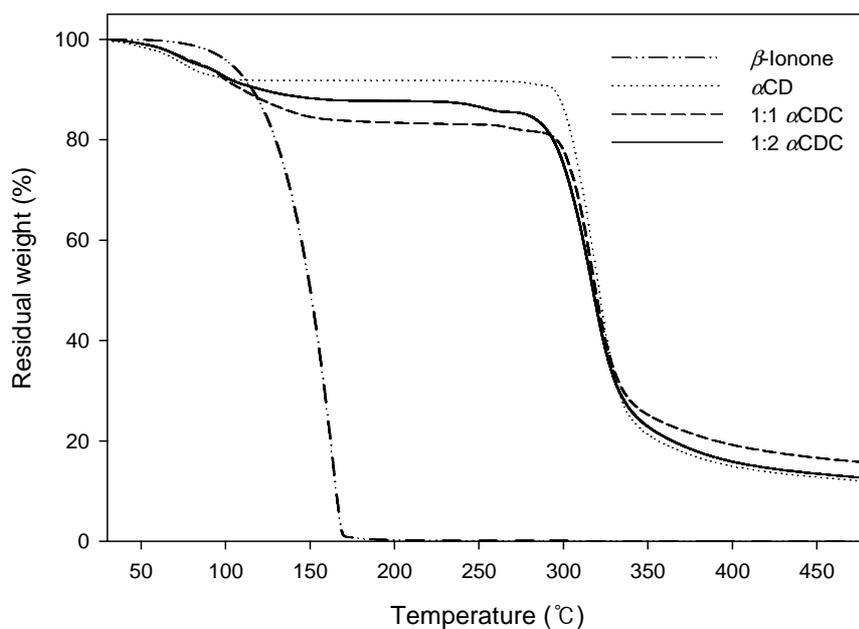


Fig. 3-11. TGA thermograms of single component and α CD complexes.

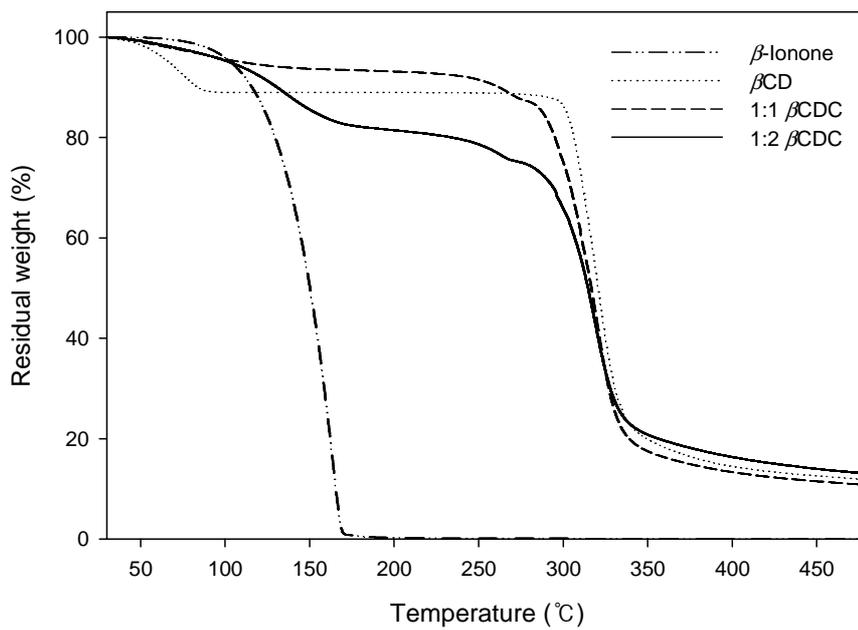


Fig. 3-12. TGA thermograms of single component and α CD complexes.

4. *Flavor/CD complex*의 포집 효율

CD 종류 및 향기성분과 CD의 mole ratio에 따른 향기복합체의 포집효율을 확인하기 위하여 향기복합체로부터 용매추출법으로 향기성분을 추출하여 GC/MS로 분석하였다.

5. 심물질 종류에 따른 *cyclodextrin complex*의 특성

가. FT-IR 분석

심물질의 종류에 따라 향기복합체가 정상적으로 형성되었는지 확인하기 위하여 FT-IR로 측정하였으며, (*Z*)-3-hexenol과 (*E,Z*)-2,6-nonadienal을 심물질로한 β CD complex의 IR spectrum을 Fig. 3-13과 3-14에 나타내었다.

(*Z*)-3-Hexenol의 IR spectrum상에서 확인되는 특징적인 peak는 1655 cm^{-1} 부근에서 확인되었으며, (*Z*)-3-hexenol의 향기복합체에서도 1653 cm^{-1} 부근에서 peak가 확인되었다(Fig. 3-12). 향기복합체에서 확인된 peak의 진동수는 향기성분보다 낮고, β -ionone의 향기복합체에서 확인되는 것과 같이 CD류보다 높은 진동수에서 OH결합이 확인되어 향기복합체가 형성된 것을 확인하였다.

(*E,Z*)-2,6-Nonadienal의 특징적인 peak인 aldehyde C=O 신축진동이 1695 cm^{-1} 부근에서 확인되었으며, 본 향기성분의 복합체에서는 OH결합으로 판단되는 peak가 1658 cm^{-1} 에서 확인되었고, aldehyde C=O 신축진동이 1691 cm^{-1} 에서 확인되었다(Fig. 3-13). 향기복합체에서 심물질의 특징적인 peak가 확인되어 유리상태의 향기성분이 존재하는 것을 확인하였다.

결과적으로, β -ionone 뿐만 아니라 green note로 대표되는 (*Z*)-3-hexenol 및 (*E,Z*)-2,6-nonadienal도 β CD에 포접되어 복합체를 형성할 수 있는 가능성을 확인하였으며, 향기성분이 최적으로 포접될 수 있는 조건을 설정한다면, 향기특성상 가열식품에 신선함을 부여할 수 있는 부재료로 활용가능 할 것으로 사료된다.

나. 표면형태

향기성분의 종류에 따라 제조된 flavor/ β CD complex의 표면형태를 주사전자현미경(SEM)으로 측정하여 확인하였으며 결과는 Fig. 3-15와 같다. β -Ionone/CD complex와 동일하게 모두 판형의 결정으로 확인되었으며, (*Z*)-3-hexenol과 (*E,Z*)-2,6-nonadienal의 CD complex는 β -ionone의 CD complex보다 부드러운 표면형태를 나타내었다. 향기복합체 모두 잔류물이 없는 깨끗한 표면을 유지하고 있었으며, 결과적으로 향기성분의 종류에 따른 향기성분 복합체의 표면형태는 차이가 없었다.

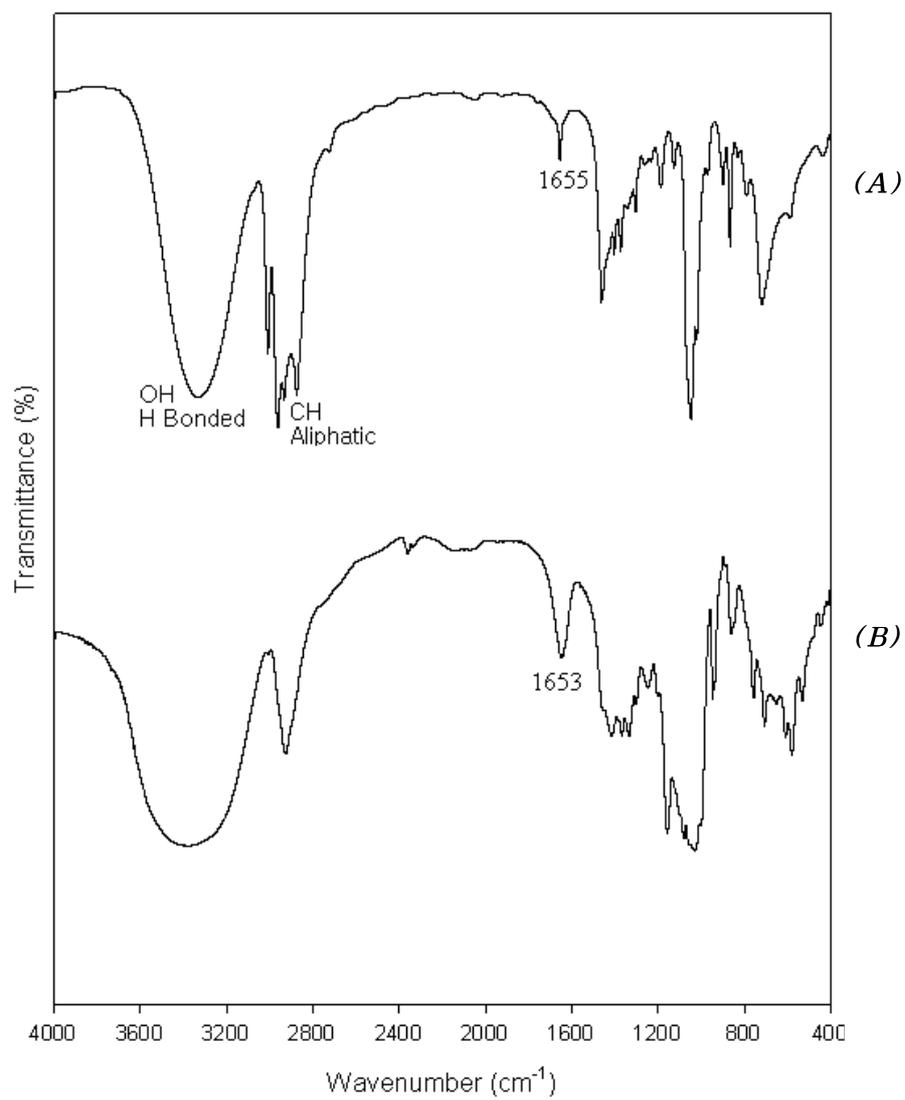


Fig. 3-13. FT-IR spectra of (A) (Z)-3-hexenol and (B) its βCD complex.

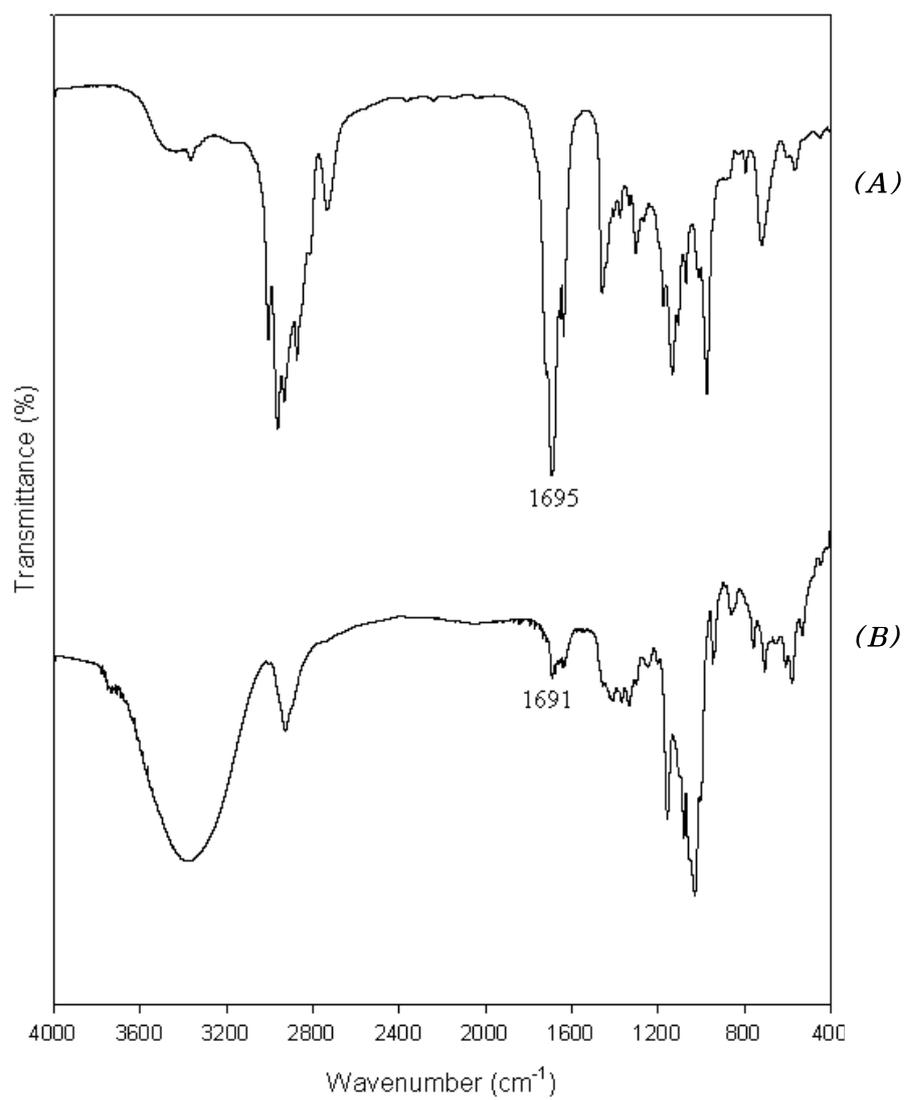


Fig. 3-14. FT-IR spectra of (A) (E,Z)-2,6-nonadienal and (B) its β CD complex.

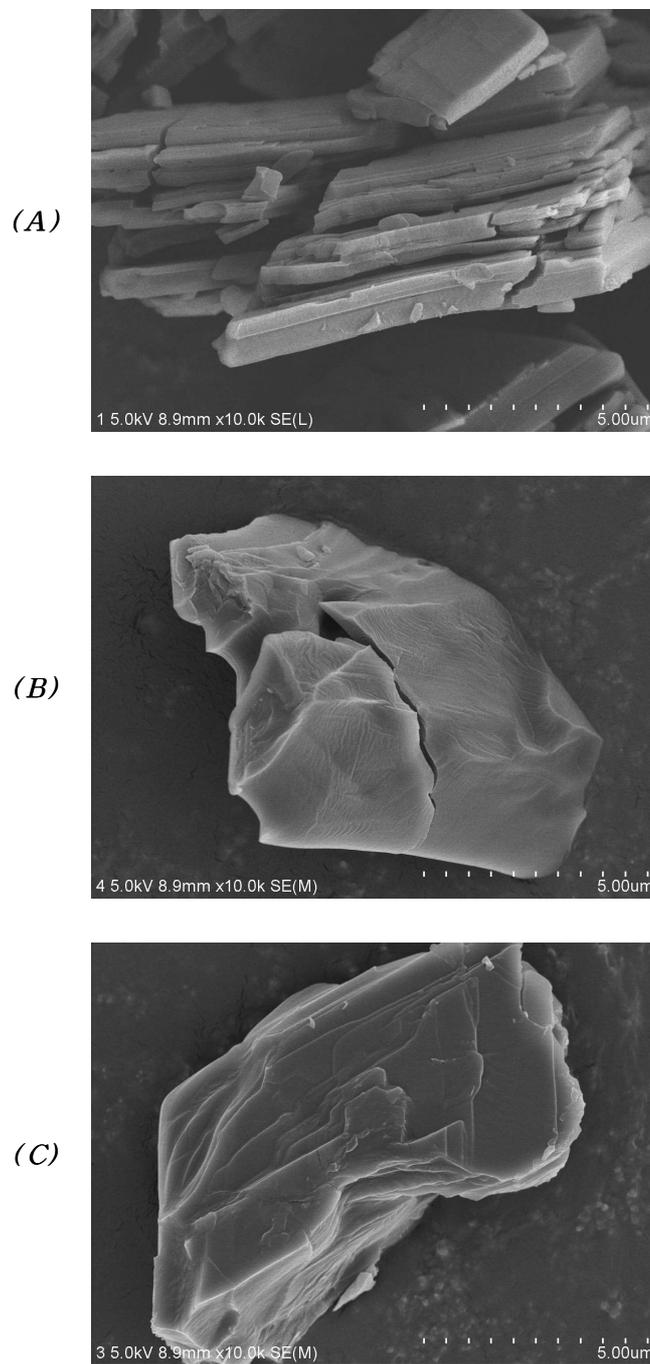


Fig. 3-15. SEM images of (A) β -ionone/ β CD, (B) (Z)-3-hexenol/ β CD, and (C) (E,Z)-2,6-nonadienal/CD complexes.

다. 포접효율

분자포접법에 의한 향기성분의 캡슐효율(encapsulation)은 향기복합체로부터 β -ionone을 용매로 추출한 후 GC/MS로 분석하였다. 캡슐화과정 중에 β -ionone의 산화생성물(5,6-epoxy- β -ionone)을 확인하였으며, 두 화합물의 합을 포접된 향기성분의 총량으로 환산하였다. 분석결과, CD류에 포접된 향기성분의 양은 분말 g당 mole ratio 1:1 α CD complex에는 27.97 mg, 1:2 α CD complex에는 13.177 mg, 1:1 β CD complex에는 73.367 mg, 1:2 β CD complex에서는 125.74 mg이었다. 캡슐효율은 각각 13.97, 3.29, 40.57 및 36.32%로 향기성분과 β CD의 mole ratio가 1:1일때 가장 효율적인 캡슐화가 가능한 것으로 나타났다.

6. Cyclodextrin complex의 방출특성

온도에 따른 향기복합체의 방출특성을 파악하기 위하여 30°C와 60°C에 저장하면서 방출량을 측정하였으며, 대조구로 β -ionone과 (Z)-3-hexenol 원액을 동시에 저장하여 비교하였다. β -Cyclodextrin의 캡슐화 능력 때문에 제조된 향기복합체로부터 풀내음 향의 방출을 가속시키기 위하여 60°C로 설정하였다.

이중 α -CD에 비해 결합대상이 광범위하고, γ -CD에 비해 구조적 안정성이 높으며 일반적으로 분자량이 80-250인 향기성분을 포접할 수 있는 β -CD(25)는 flavors, colors, vitamins 등을 미세캡슐하기 위한 coating material로 가장 적절하고 널리 사용되고 있으며(25), 매우 강한 향을 가진 중심물질과 복합체를 형성함으로써 drying 공정 중의 향미손실을 최소화시킬 수 있다(44). Szente와 Szejtli(45)는 cyclodextrin을 이용하여 혼합 커피향을 캡슐화 하였을 때, 커피향의 휘발성이 현저히 감소하고 저장 중 향기의 손실이 거의 없다고 보고하였다. 그러나 분말 상태에서는 커피향을 느낄 수 없는 단점이 있다. CD에 의한 복합체는 안정하기 때문에 식품재료의 가공조건, 유통과 저장을 향상시키며, 특히 β -CD는 향기성분과의 결합에 효과적이므로 식품산업에서 널리 응용되고 있다(4).

일반적으로 cyclodextrin 복합체의 구성은 향기성분의 분자량에 의존하며 cyclodextrin 1분자가 1분자의 향기성분을 포접하므로 투입량은 향기성분들의 평균 분자량에 따라 조절해야 한다(44). 이러한 방법으로 형성된 복합체는 매우 안정하여

200℃ 이상에서도 안정하지만 수화에 의해서(예를 들면, 입속에서) 향기물질이 방출된다(4).

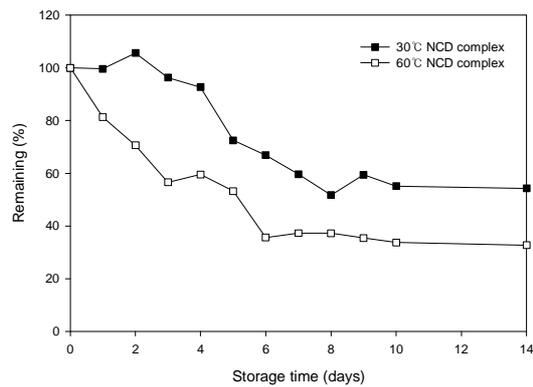
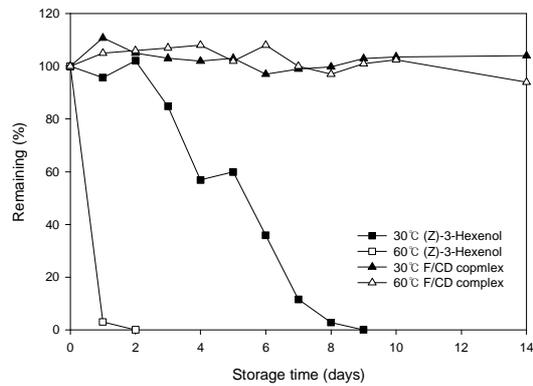
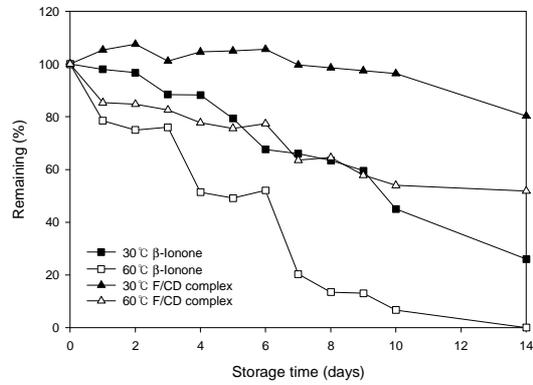


Fig. 3-16. Time courses of flavor retention in flavor/ β -cyclodextrin complex and untreated flavor during storage at 30°C and 60°C.

제 2 절 복합상분리법에 의한 마이크로캡슐의 제조 특성

1. FT-IR 분석

제조된 마이크로캡슐의 벽물질 형성을 확인하기 위하여 FT-IR을 측정하였다. β -Ionone, 젤라틴, 아라비아고무 및 조건별로 제조된 마이크로캡슐의 FT-IR 측정 결과를 Fig. 3-17에 나타내었다. 모든 마이크로캡슐에서 1560 cm^{-1} 부근에서 $-\text{NH}_3^+$ 의 변형에 의한 흡수대가 나타나 단백질로 구성된 젤라틴의 peak를 확인할 수 있었으며, 1460 cm^{-1} 부근에서 아라비아고무의 COO^- 흡수대를 나타내었다(19). 또한 심물질로 사용된 β -ionone의 특성피크인 ketone C=O의 신축진동 peak를 1670 cm^{-1} 에서 확인할 수 있어 제조된 마이크로캡슐은 젤라틴이 아라비아고무와 정전기적 인력에 의해 다가이온 복합체를 형성하면서 β -ionone을 심물질로하는 마이크로캡슐이 제조되었음을 확인하였다.

2. 마이크로캡슐의 형태 및 입도 분석

마이크로캡슐의 제조 시 캡슐의 크기 및 입도분포에 영향을 미치는 인자로는 계면활성제, 경화제, 심물질의 양, 교반속도 등을 들 수 있다(46). 따라서 본 연구에서는 안정되고 균일한 입도분포를 갖는 β -ionone의 마이크로캡슐 제조를 위하여 캡슐의 형태 및 입도분포에 영향을 미치는 인자를 검토하였다.

가. 경화제 첨가량에 따른 캡슐의 형태, 입도분포 및 크기

젤라틴과 아라비아고무를 벽물질로하여 제조된 마이크로캡슐은 습기에 민감하므로 경화처리는 복합상분리법에 의한 마이크로캡슐의 주요한 공정 중의 하나이다. 따라서 경화조건의 변화에 따라 마이크로캡슐의 특성이 변할 수 있으므로 경화제 첨가량에 따른 마이크로캡슐의 특성을 확인하고자 하였다. Fig. 3-18은 β -ionone을 심물질로하여 동일한 제조 조건(교반속도 11,000 rpm, 심물질 1 g)으로 경화제 첨가량에 따라 제조된 마이크로캡슐의 입도분포를 나타낸 것이다. 경화제 첨가량이 2 mL

에서 6 mL로 증가함에 따라서 입도분포의 범위가 좁아지는 것을 볼 수 있으며, 이는 마이크로캡슐의 크기가 균일해진다는 것을 나타낸다. 경화제 첨가량에 따라 제조된 마이크로캡슐의 평균입자 크기는 경화제 첨가량이 2, 4, 6 mL일 때 각각 3.36, 2.13 및 1.43 μm 로 경화제의 첨가량이 증가함에 따라서 평균입자크기는 선형 ($r^2=0.976$)으로 감소하는 것으로 나타났다.

Fig. 3-18은 동일 조건에서 경화제 첨가량에 따라 제조된 β -ionone 마이크로캡슐의 형태를 광학현미경으로 관찰한 결과이다. 경화제의 첨가량과 상관없이 캡슐형태는 환진한 구형으로 확인되었으며, 입도분포 결과와 마찬가지로 경화제 첨가량이 2 mL일 때 캡슐의 크기가 불균일한 것을 알 수 있다.

결과적으로 경화제 첨가량이 복합상분리법에 의한 향기캡슐의 제조 시 마이크로캡슐의 크기에 영향을 미치는 것을 확인하였으며, 균일한 크기의 마이크로캡슐을 제조하기 위해서는 충분한 양의 경화제가 필요한 것으로 생각된다.

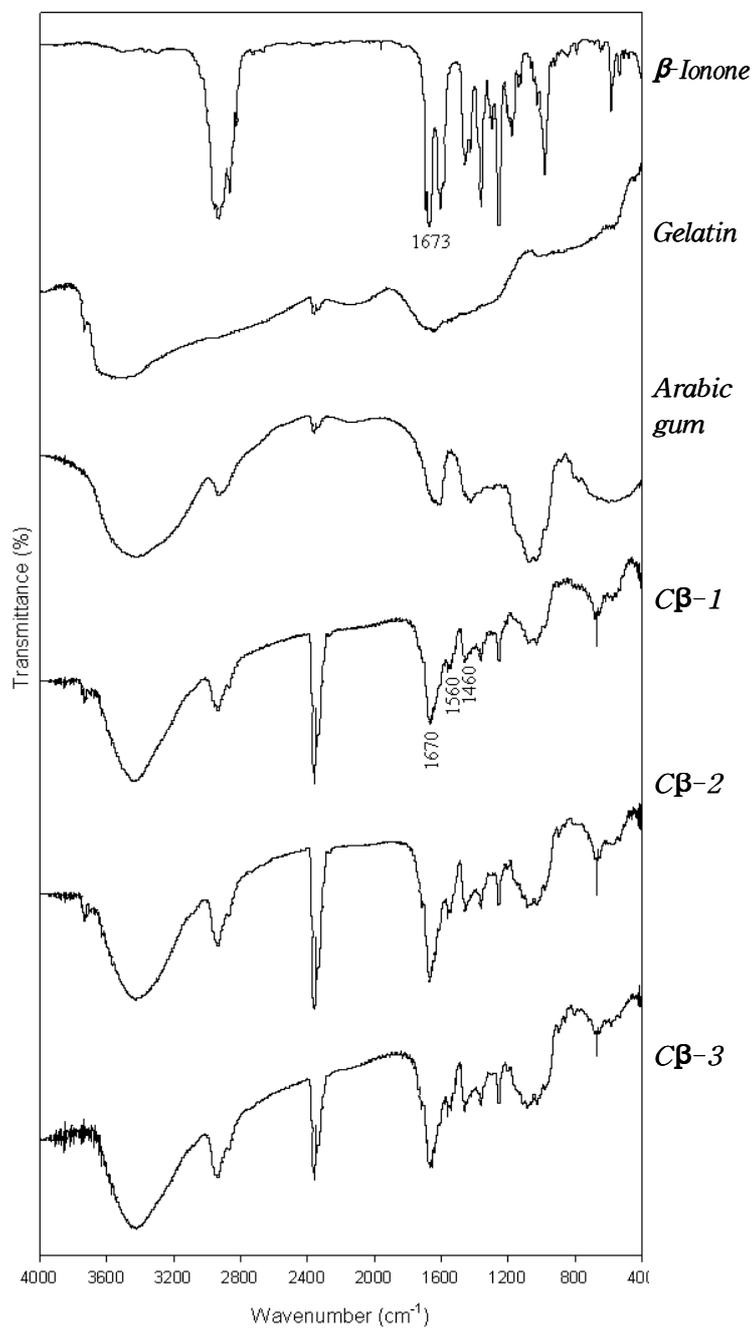


Fig. 3-17. FT-IR spectra of core and wall materials and microcapsule (Cβ-1 ~ 8; refer to Table 3-3).

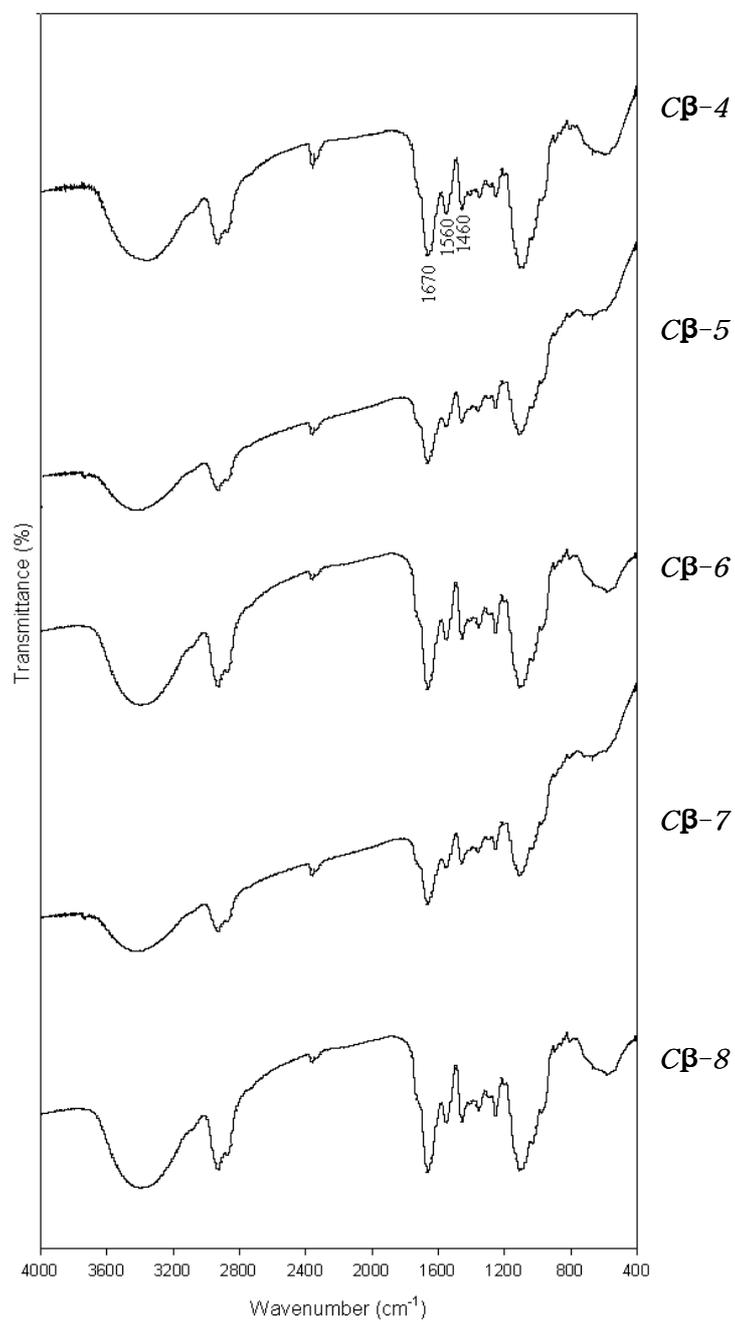


Fig. 3-17. Continued.

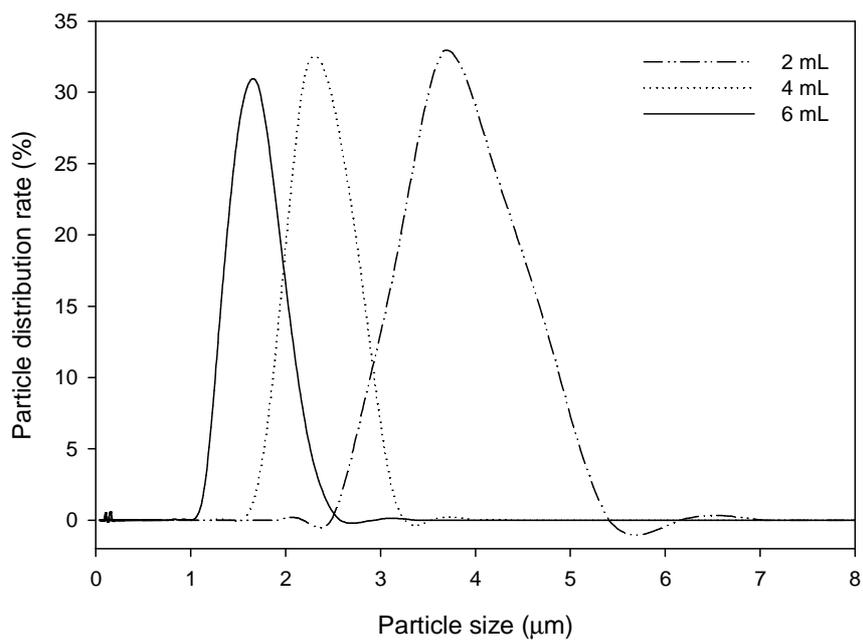


Fig. 3-18. Effect of glutaraldehyde's volume on particle distribution.

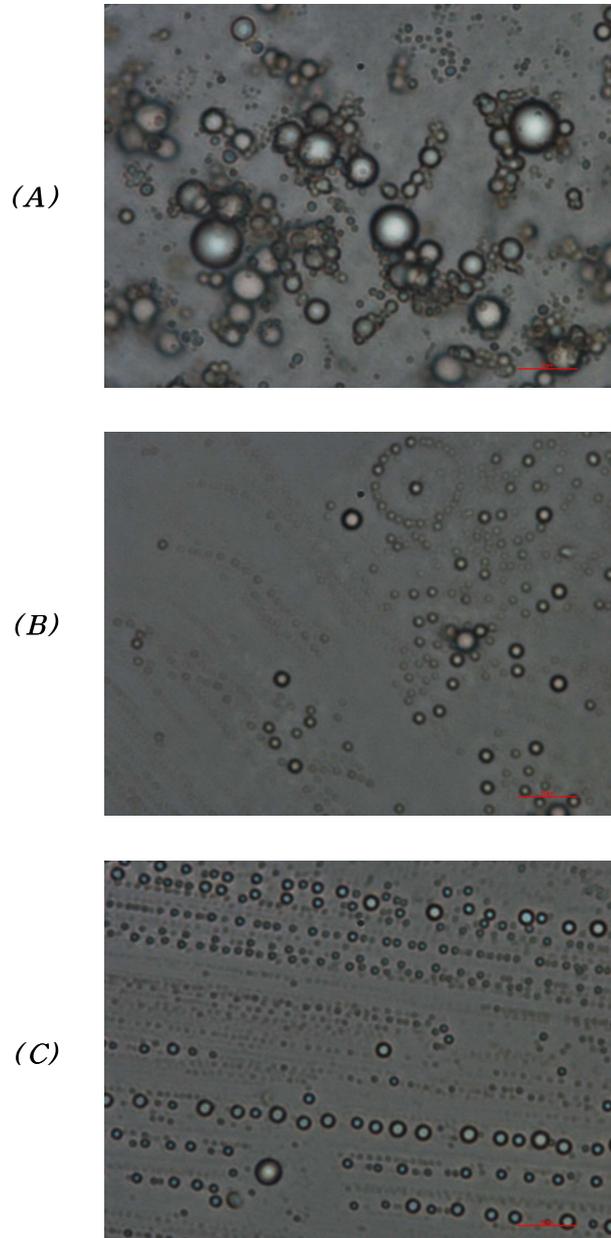


Fig. 3-19. Optical micrographs ($\times 1000$) of microcapsules prepared at different hardening agent volume; (A) 2 mL, (B) 4 mL, (C) 6 mL.

나. 계면활성제 첨가유무에 따른 형태, 입도분포 및 크기

계면활성제는 두 액상의 계면장력을 낮추어 미세방울 파괴에 대한 저항을 감소시키고 미세방울 유착에 대한 저항을 증가시켜 입자크기를 감소시키는 것으로 보고되어 있다(47). 따라서 본 연구에서는 향기성분의 마이크로캡슐 제조 시 계면활성제 첨가유무에 따라 향기캡슐의 입도분포 및 크기가 실제로 어떻게 변하는지 관찰하고자 하였다.

계면활성제는 심물질을 투입하기 전 젤라틴용액과 잘 혼합하여 사용하였으며, 계면활성제 첨가유무에 따라 제조된 마이크로캡슐의 입도분포는 Fig. 3-20와 같다. 계면활성제를 첨가하지 않고 제조한 β -ionone 마이크로캡슐의 평균 입자크기는 2.13 μm 이었으며, 계면활성제를 첨가한 마이크로캡슐의 평균 입자크기는 0.60 μm 로 첨가하지 않았을 때 보다 1/3정도 크기가 감소하는 것을 확인하였다. 또한 입자의 크기도 균일한 분포를 나타내어 계면활성제가 복합상분리법에 의해 제조되는 마이크로캡슐의 크기에 상당한 영향을 미치는 것으로 확인되었다. Shin 등(46)도 마이크로캡슐의 제조 시 계면활성제를 첨가한 경우가 첨가하지 않은 경우 보다 약 10배 정도 작은 평균입자를 확인하였다고 보고하여 본 연구 결과와 유사하였다.

Fig. 3-21은 계면활성제 첨가유무에 따라 제조된 마이크로캡슐의 형태를 광학현미경으로 관찰한 것으로 완전한 구형으로 제조되는 것을 확인하였으며, 계면활성제를 첨가한 경우 캡슐의 입자가 균일하게 나타났다.

따라서 복합상분리법에 의한 향기캡슐의 제조에 있어서 계면활성제의 사용으로 평균입자 크기를 감소시킬 수 있으며, 크기가 균일한 마이크로 또는 나노캡슐의 제조가 가능할 것으로 생각된다.

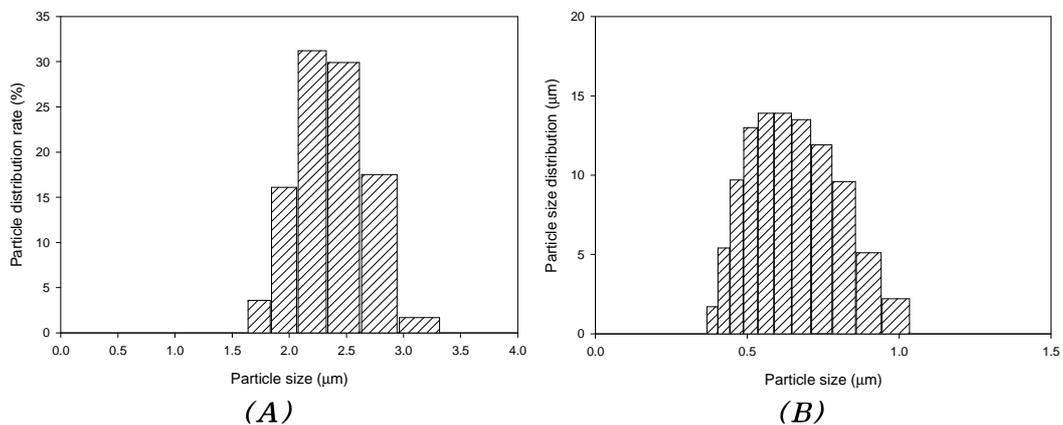


Fig. 3-20. Particle size distribution of microcapsules prepared with emulsifier; (A) non, (B) Tween 20 (1 g).

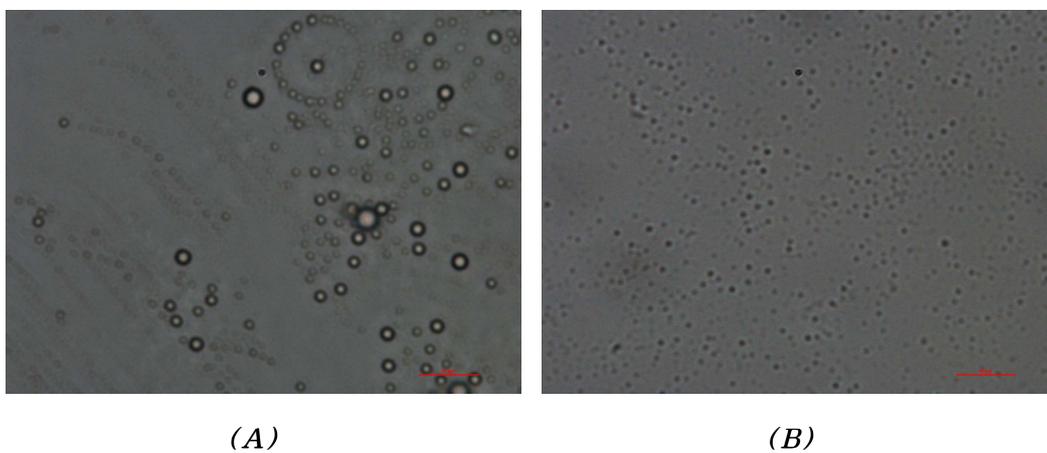


Fig. 3-21. Optical micrographs ($\times 1000$) of microcapsules prepared with emulsifier; (A) non, (B) Tween 20 (1 g).

다. 교반속도에 따른 형태, 입도분포 및 크기

교반속도에 따른 마이크로캡슐의 입도분포 및 크기를 파악하기 위하여 입도분석기를 이용하여 분석하였으며, 결과는 Fig. 3-22과 같다. 교반속도가 11,000 rpm에서 16,000 rpm으로 증가함에 따라 중심축이 우측으로 이동하는 것을 확인할 수 있으며, 입도분포의 범위도 넓어지는 것으로 볼 때 캡슐의 크기가 교반속도 증가에 따라 불균일해지는 것으로 나타났다. 평균입자 크기는 11,000 rpm에서 0.60 μm , 13,000 rpm에서 0.64 μm , 16,000 rpm에서는 0.74 μm 로 증가하였다. 일반적으로 분산 시에 교반속도가 느리면 분산되는 입자의 크기가 커지고, 마이크로캡슐의 평균 입자크기도 증가하며, 반대로 교반속도가 증가하면 분산된 입자의 크기도 작아지고 생성되는 마이크로캡슐의 크기도 작아진다고 알려져 있다(48,49). 그러나 본 연구에서는 교반속도가 증가함에 따라 캡슐의 평균입자 크기가 선형($y = 0.00003x + 0.2811$, $r^2=0.984$)으로 증가하는 것을 확인하였다. 이렇게 교반속도가 증가함에 따라 입도분포가 불균일해지고 평균 입자크기가 증가하는 이유는 교반속도가 임계값 이상으로 증가되면서 분산되어 있던 입자들의 충돌회수가 많아 재결합되기 때문으로 생각되며, 유화시간이 증가함에 따라 캡슐의 크기가 증가되었다는 연구결과(20)와 동일한 원인에 의한 것으로 사료된다. 결과적으로 복합상분리법에 의한 향기캡슐의 제조에 있어서 입도분포가 균일한 캡슐을 제조하기 위한 교반속도는 11,000 rpm이 적합할 것으로 생각된다.

동일한 조건에서 교반속도에 따라 제조된 향기 마이크로캡슐의 형태를 광학현미경으로 관찰하였으며, 모두 구형으로 제조된 것을 확인하였다.

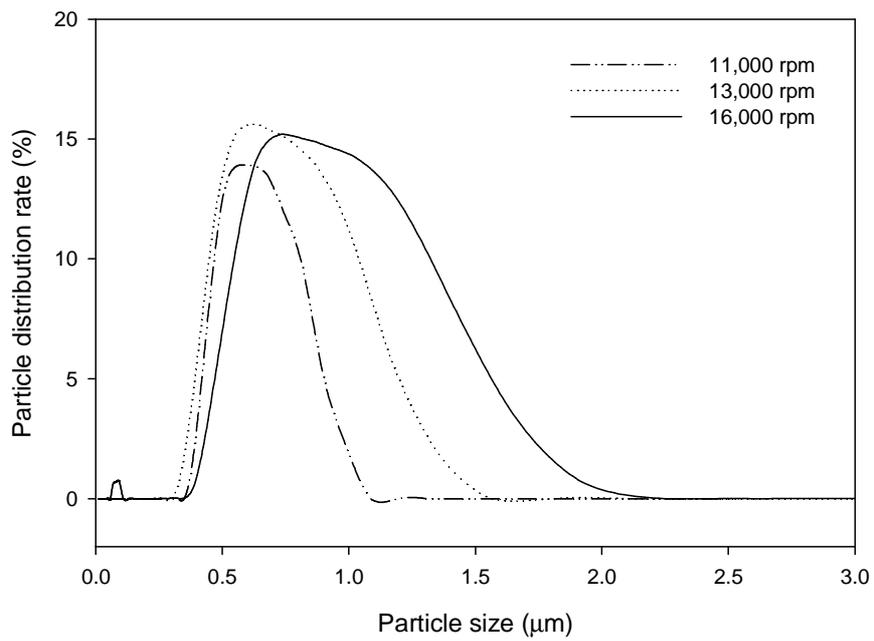


Fig. 3-22. Effect of stirring speed on particle distribution.

라. 심물질 첨가량에 따른 입도분포 및 크기

심물질의 양이 마이크로캡슐의 크기에 미치는 영향을 확인하기 위하여 동일한 조건에서 심물질의 양을 조절하여 제조된 마이크로캡슐의 입도분포 및 크기를 분석하여 Fig. 3-23에 나타내었다. 심물질의 양이 1 g인 경우 캡슐의 평균 입자크기는 0.60 μm 이었으며, 정규분포에 가까운 입도분포를 보여 마이크로캡슐이 균일하게 제조된 것을 확인하였다. 심물질의 양을 2배로 하여 제조한 캡슐의 평균 입자크기는 약간 증가하여 0.67 μm 이었으며 입도분포의 범위가 좁아 더 균일하게 제조된 것으로 나타났다. 심물질의 양을 3배로 하여 제조된 마이크로캡슐의 평균 입자크기는 0.64 μm 로 마찬가지로 1 g으로 제조한 캡슐의 평균 입자크기 보다 약간 증가한 것으로 나타났으나 심물질의 양에 따른 상관관계는 확인되지 않았다. 심물질의 양이 많은 경우 입도분포가 넓은 범위로 나타나며 입자의 크기가 다소 큰 것으로 나타났다. Shin 등(46)도 심물질의 양을 2배로 증가시켜 제조한 마이크로캡슐의 입자가 약간 증가하였으며, 심물질을 4배로 하여 제조한 캡슐의 경우 10배 이상 입자크기가 증가하였다고 보고하여 본 연구 결과와 일치하였다.

Fig. 3-24에는 동일한 조건에서 심물질의 양을 증가시켜 제조된 향기 마이크로캡슐의 형태를 광학현미경으로 측정된 결과를 나타내었다. 조건에 따라 제조된 마이크로캡슐은 모두 구형으로 나타났으며, 심물질이 증가함에 따라 입자의 크기가 커지는 것을 확인할 수 있다.

결과적으로 심물질의 양이 증가함에 따라 캡슐의 평균 입자크기도 증가하는 것을 확인하였다.

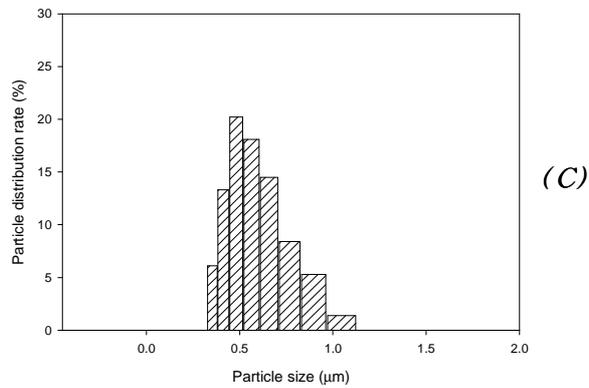
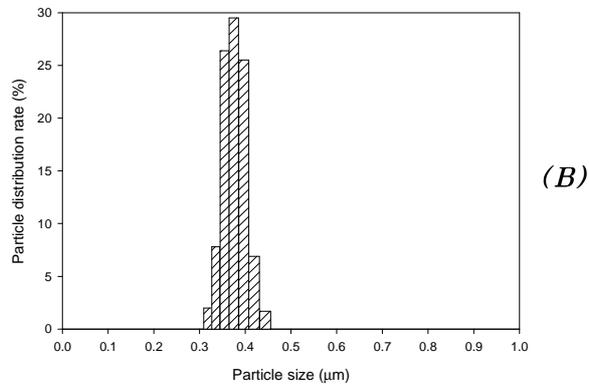
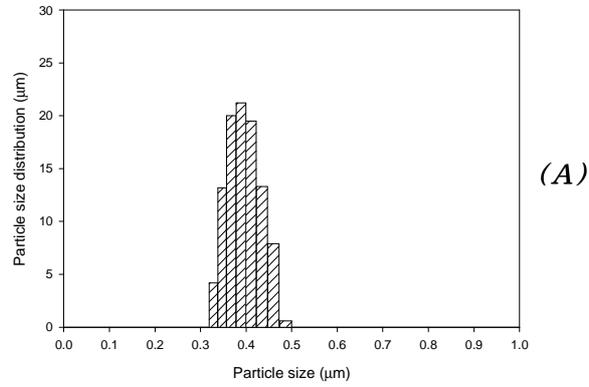


Fig. 3-23. Particle size distribution of microcapsules prepared with different flavor weight; (A) 1 g, (B) 2 g, (C) 3 g.

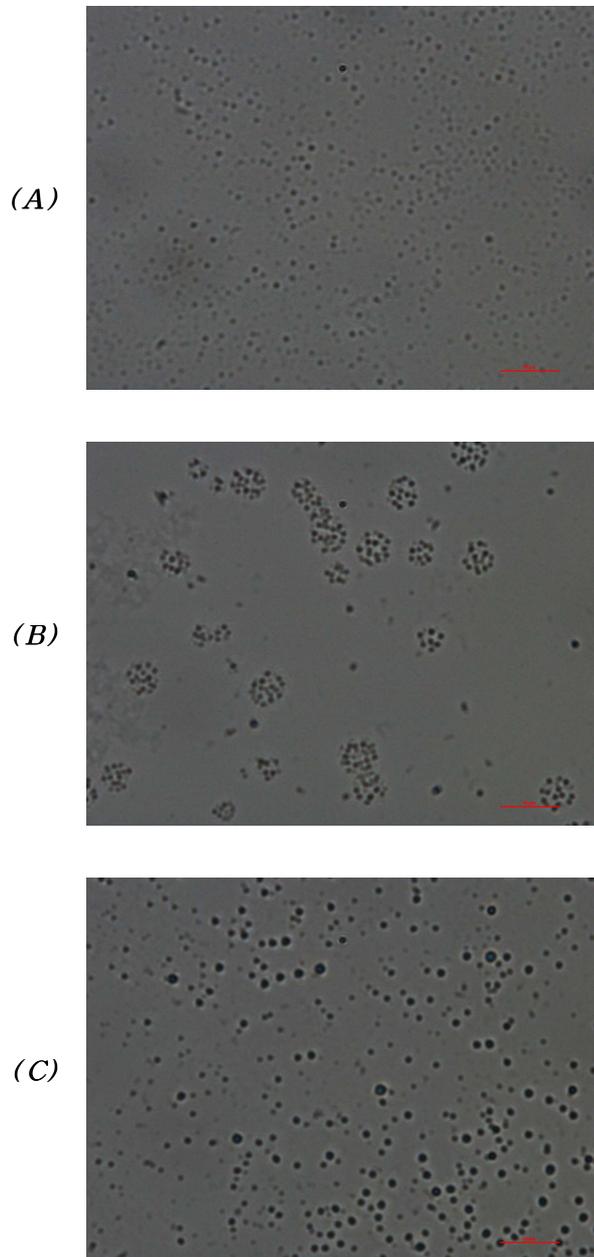


Fig. 3-24. Optical micrographs ($\times 1000$) of microcapsules prepared with different flavor weight; (A) 1 g, (B) 2 g, (C) 3 g.

3. 마이크로캡슐의 열적특성

조건별로 제조된 마이크로캡슐의 열적특성을 확인하기 위한 DSC 측정 결과 및 온도상승에 따른 중량감소율을 나타내는 TGA분석 결과를 Fig. 3-25~27에 나타내었다.

경화제 첨가량에 따라 제조된 마이크로캡슐의 DSC 측정 결과, 2 mL를 첨가한 경우는 80°C 부근에서 1차 피크, 182°C에서 2차 피크를 나타내었다(Fig. 3-25). 경화제를 4 mL를 첨가한 경우 1차 피크는 73°C 부근에서, 2차 피크는 182°C 부근에서 확인되었고, 6 mL를 첨가한 경우 1차 피크는 69°C 부근에서, 2차 피크는 183°C 부근에서 나타났다. 1차 피크는 캡슐 벽면의 파괴에 의하여 심물질의 방출에 의한 것이며, 2차 피크는 캡슐 벽물질의 단백질이 분해되면서 나타나는 것으로 생각된다(19,20). 그러나 Kim과 Song(19,20)는 단백질 분해에 의한 2차 흡열피크를 225°C 부근에서 확인하여 본 연구결과와 다소 차이가 있는 것으로 나타났으나 계면활성제를 첨가하여 제조한 마이크로캡슐에서는 유사한 결과를 확인하였다. 경화제의 양이 증가함에 따라 1,2차 피크의 온도는 유사하였으며, 6 mL로 첨가된 캡슐에서 열량값이 상당히 증가하는 것으로 나타났다. Kim과 Song(20)도 유사한 결과를 확인하였으며, 경화제 양이 과량 투입됨에 따라 캡슐의 재응집 및 캡슐표면의 두께가 증가하여 나타난 결과라고 보고하였다. 교반속도에 따라 제조된 마이크로캡슐의 DSC 측정 결과, 교반속도와 상관없이 1차 피크는 78°C 부근에서 나타났으며, 2차 피크도 220 ~ 228°C 부근에서 유사하게 나타났다(Fig. 3-26). 교반속도에 따라 제조된 마이크로캡슐의 열적특성은 유사한 것으로 확인되었다. 심물질의 양에 따라 제조한 마이크로캡슐의 DSC 측정 결과는 Fig. 3-27와 같으며 1, 2차 흡열피크는 각각 78, 222°C 부근에서 나타났다. 교반속도와 마찬가지로 심물질의 양에 따른 열적특성의 차이는 확인되지 않았다.

각 조건별로 제조된 마이크로캡슐의 열중량분석 결과(Fig. 3-25~27), 향기성분의 방출에 의한 1차 중량 감소율은 7.3 ~ 25.5%로 나타났으며, 경화제와 심물질의 양이 증가함에 따라 중량감소는 더 크게 나타났다. 240°C 부근에서 벽물질의 분해에 의한 중량감소를 확인하였다.

결과적으로 복합상분리법에 의해 제조된 향기캡슐은 80°C 이상에서 급격한 향기성분의 방출을 나타내므로 80°C 이하에서는 안정할 것으로 생각된다.

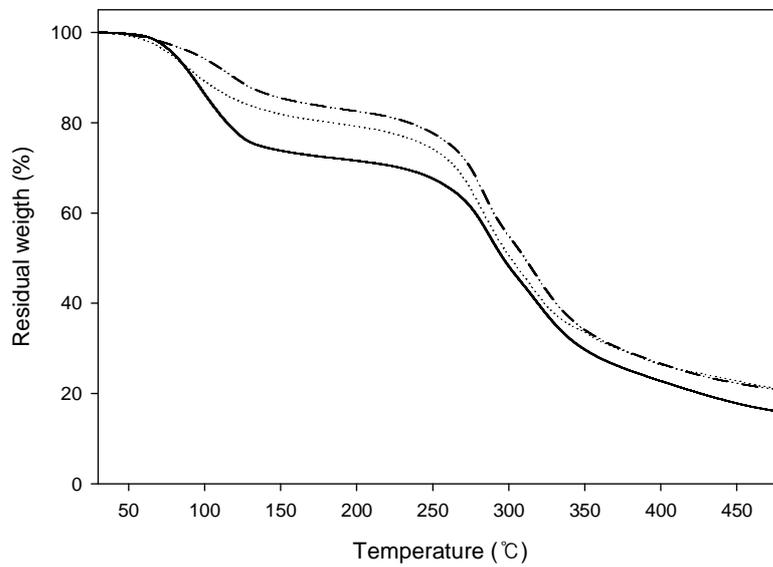
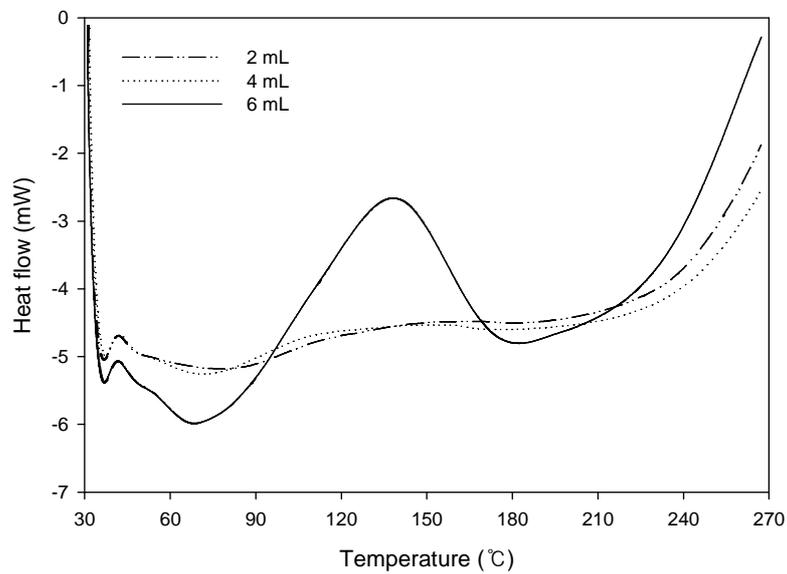


Fig. 3-25. DSC and TGA thermograms of microcapsules according to volume of glutaraldehyde.

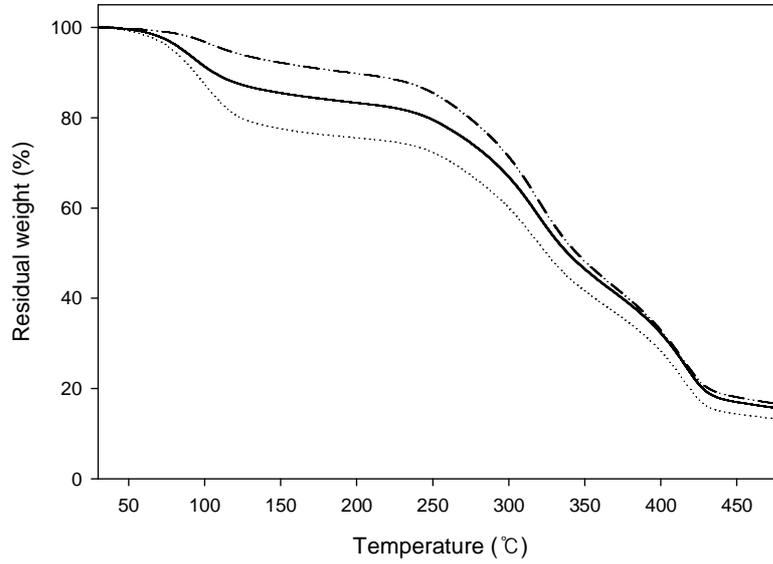
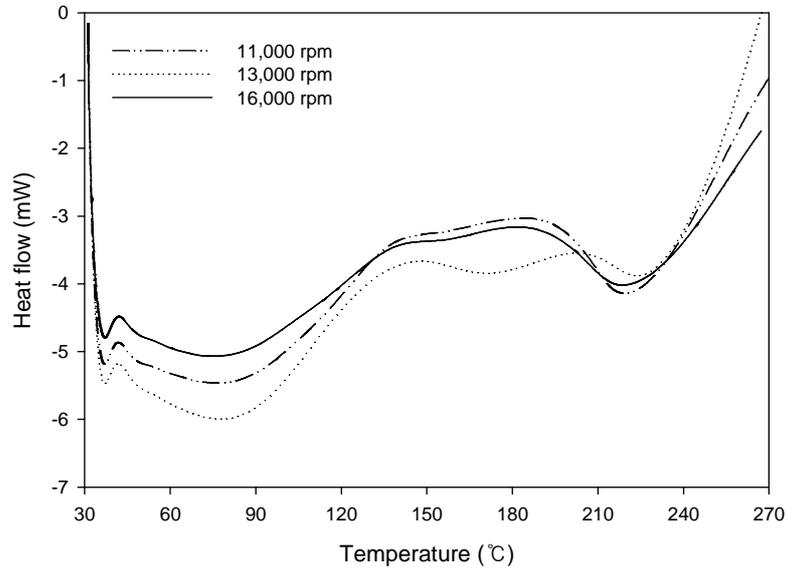


Fig. 3-26. DSC and TGA thermograms of microcapsules according to different stirring speed.

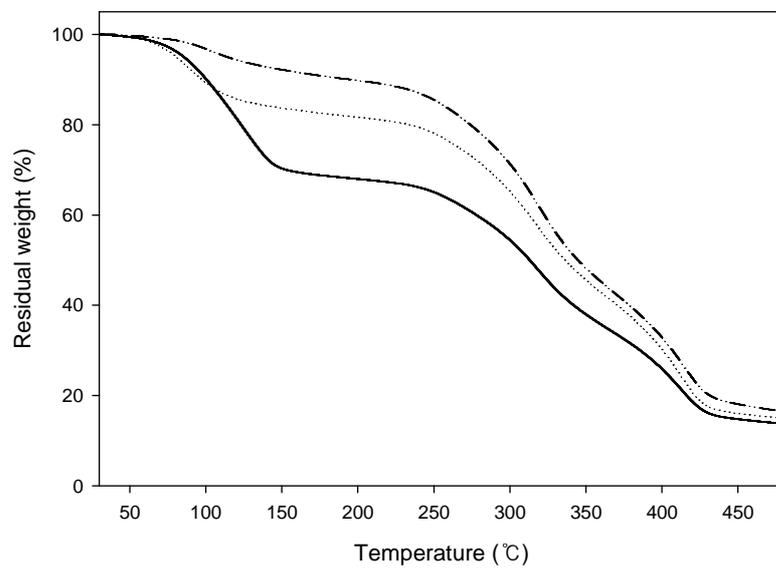
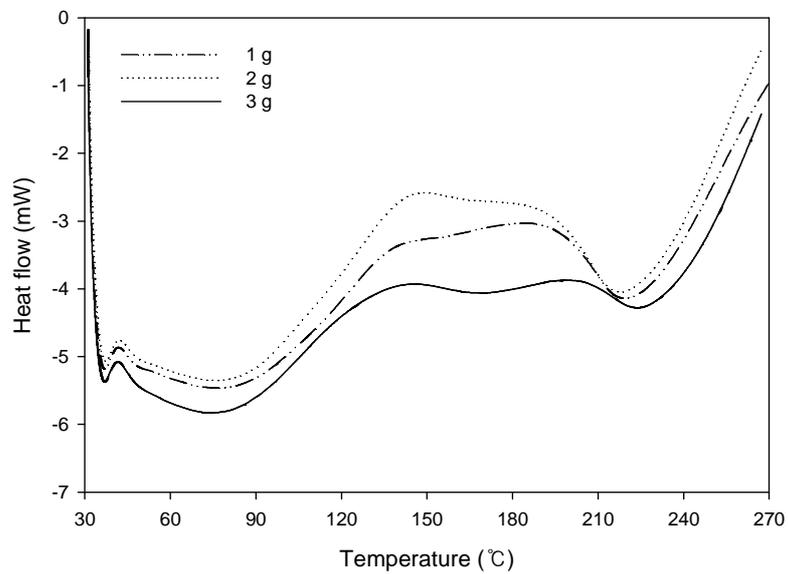


Fig. 3-27. DSC and TGA thermograms of microcapsules according to amount of β -ionone.

4. 향기성분의 마이크로캡슐 효율

각각의 조건별로 제조된 마이크로캡슐의 캡슐효율 측정 결과, C β -1은 20.92 \pm 0.07%, C β -2은 14.81 \pm 0.08%, C β -3은 23.08 \pm 0.03%, C β -4는 34.76 \pm 0.03%, C β -5는 21.13 \pm 0.06%, C β -6은 18.82 \pm 0.05%, C β -7은 20.72 \pm 0.03%, C β -8은 23.05 \pm 0.03%이었다. 복합상분리법에 의해 제조된 마이크로캡슐은 전체의 18.9~34.7%의 향기성분을 포함하고 있는 것으로 확인되었다. 경화제 첨가량, 심물질의 양에 따른 캡슐효율의 상관성은 없었으며, 교반속도가 증가할수록 캡슐화되는 심물질의 양은 감소하는 것으로 나타났다.

제 4 장 요약

본 연구에서는 향신료의 향기성분 중 green note로 묘사되는 화합물을 선정하여 분자포접법과 복합상분리법으로 풀내음이 나는 향기캡슐의 제조 가능성을 검토하고자 하였으며, 벽물질의 종류, 유화제 첨가유무, 경화제 첨가량, 교반속도 등을 변경하여 제조된 캡슐의 특성을 파악하여 향기성분의 마이크로캡슐 제조를 위한 최적의 조건을 설정하였다.

분자포접법에 의한 풀내음의 마이크로캡슐을 제조하기 위하여 β -ionone을 심물질로 하여 CD종류 및 향기성분과의 mole ratio에 따른 제조 특성을 확인하였다. FT-IR 결과, β CD에 의한 분자포접법이 효율적인 것으로 확인되었으며, mole ratio는 1:1이 적합한 것으로 나타났다. 이와 같은 조건으로 향기성분에 따른 캡슐제조 가능성 및 방출 특성을 확인하였으며, 향기복합체를 형성한 경우 향 유지율이 높았으며, (*Z*)-3-hexenol이 안정적으로 β CD와 상호결합하여 있는 것으로 나타났다. 결과적으로 분자포접법에 의한 풀내음의 캡슐제조 가능성을 확인하였으며, (*Z*)-3-hexenol은 60°C에서도 안정적으로 함유되어 있어, 온도가 높은 식품에도 활용 가능할 것으로 기대된다.

풀내음의 복합상분리법에 의한 향기캡슐을 제조하기 위하여 경화제 첨가량, 계면활성제 첨가유무, 교반속도 및 심물질의 양을 조절하여 특성을 확인하였다. FT-IR 결과 모든 조건에서 정상적으로 캡슐이 제조된 것을 확인하였으며, 제조된 마이크로캡슐의 크기 및 입도분포는 경화제 첨가량이 증가할수록 캡슐의 크기가 감소하고 균일하게 제조되는 것으로 나타났다. 마이크로캡슐의 제조 시 계면활성제를 첨가하면 캡슐의 크기가 3배 정도 감소하여 목적에 따라 캡슐크기가 조절 가능할 것으로 생각된다. 교반속도가 증가할수록 캡슐구의 잦은 접촉에 따른 응집현상이 나타나 캡슐크기가 증가하였으며, 심물질의 양이 증가할수록 캡슐의 크기도 증가하였다. DSC와 TGA에 의한 열분석결과 80°C 이하에서는 안정한 것으로 나타났다. 결과적으로 복합상분리법에 의한 풀내음의 향기캡슐 제조 가능성을 확인하였으며, 목적에 따른 캡슐제조방법을 제시할 수 있을 것으로 생각된다.

참 고 문 헌

1. Gibbs BF, Kermasha S, Alli I, Mulligan CN. Encapsulation in the food industry: a review. *Int. J. Food Sci. Nutr.* 50: 213-224 (1999)
2. Cho YH, Shin DS, Park JY. A study on wall materials for flavor encapsulation. *Korean J. Food Sci. Technol.* 31: 1563-1569 (1999)
3. Risch SJ, Reineccius GA. Flavor encapsulation. ACS symposium series No 370, American Chemical Society, Washington D.C., USA (1988)
4. Cho YH, Shin DS, Park JY. Microencapsulation technique in Food Industry. *Food Sci. Ind.* 30: 98-111 (1997)
5. Risch SJ, Reineccius GA. Encapsulation and controlled release of food ingredients. ACS symposium series No 590. American Chemical Society, Washington D.C., USA (1995)
6. Scher HB, Rodson M, Lee M. Microencapsulation of pesticides by interfacial polymerization utilizing isocyanate or aminoplast chemistry. *Pesticide Science* 54: 394-400 (1998)
7. Cremer DR, Eichner K. Formation of volatile compounds during heating of spice paprika (*Capsicum annuum*) powder. *J Agric. Food Chem.* 48: 2454-2460 (2000)
9. Sparks RE. Method for coating particles or liquid droplets. U.S. Patent 4,675, 140 (1987)
10. Ribeiro Dos Santos I, Richard J, Pech B, Thies C, Benoit JP. Microencapsulation of protein articles within lipids using a novel supercritical fluid process. *Int. J. Pharm.* 242: 69-78 (2002)
11. Arshady R. Microspheres and microcapsules: A survey of manufacturing techniques. Part I: Suspension cross-linking. *Polym. Eng. Sci.* 29: 1746-1758 (1989)
12. Poncelet D, Lencki R, Beaulieu C, Halle JP, Neufeld RJ, Fournier A. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 37: 39-? (1992)
13. Poncelet D, Babak V, Dulieu C, Picot A. ? *Colloids Surf.* 155: 171- ? (1999)

14. Hedges AR, Shieh WJ, Sikorski CT. Use of cyclodextrins for encapsulation in the use and treatment of food products. In Encapsulation and controlled release of food ingredients.. ACS symposium series No 590. Risch SJ, Reineccius GA, Eds.; American Chemical Society. Washington D.C: 61-71 (1995)
15. Chang PS, Ha JS, Roh HJ, Choi JH. Optimization of conditions for the microencapsulation of α -tocopherol and its storage stability. Korean J. Food Sci. Technol. 32: 843-850 (2000)
16. You BJ, Lim YS. Encapsulation of pine agaric (*Tricholoma matsutake*) flavor with alginates. J. Korean Fish. Soc. 35: 231-236 (2002)
17. Cho YH, Shin DS, Park JY. Optimization of emulsification and spray drying process for the microencapsulaton of flavor compounds. Korean J. Food Sci. Technol. 32: 132-139 (2000)
18. Varavinit S, Chaokasem N, Shobsngob S. Studies of flavor encapsulation by agents produced from modified sago and tapioca starches. Starch. 53: 281-287 (2001)
19. Kim HR, Song WS. Devlopment of microcapsules containing Eucalyptus oil by complex coacervation. 39: 563-567 (2002)
19. Seo HJ, Kim KH. Controllable release characteristics and stability of citron model flavor encapsulated in β -cyclodextrin. Food Eng. Prog. 8: 119-129 (2004)
20. Kim HR, Song WS. The influence of Jelly strength and hardening agent on microcapsules by complex coacervation. J. Korean Soc. Chlothing. Textiles. 27: 1172-1177 (2003)
21. Baranauskiene R, Venskutonis PR, Dewettinck K, Verhe R. Properties of oregano (*Origanum vulgare* L.), citronella (*Cymbopogon nardus* G.) and majoram (*Majorana hortensis* L.) flavors encapsulated into milk protein-based matrices. Food Research International 39: 413-425 (2006)
22. Kanakdande D, Bhoslae R, Singhal RS. Stability of cumin oleoresin microencapsulated in different combination of gum arabic, maltodextrin and

- modified starch. *Carbohydrate Polymer* 67: 536–541 (2007)
23. Maji TK, Bruah I, Hussain MR. Microencapsulation of Zanthoxylum limonella oil (ZLO) in glutaraldehyde cross linked gelatin for mosquito repellent application. *Bioresource Technology* 98: 840–844 (2007)
 24. Shahidi FS, Han XQ. Encapsulation of food ingredients. *Crit. Rev. Food Sci.* 33: 501–547 (1993)
 25. Pagington JS. β -Cyclodextrin: The success of molecular inclusion. *Chemistry in Britain*. May 455–458 (1987)
 26. Lee CM, Lee KY, Choi CN, Kim DW, Lee IY. Encapsulation of β -cyclodextrin including DHA using curdlan. *Korean J. Biotechnol. Bioeng.* 17: 54–48 (2002)
 27. Korus J. Microencapsulation of flavours in starch matrix by coacervation method. *Polish J. Food Nutr. Sci.* 10: 17–23 (2001)
 28. Korus, J., Tomasik, P., & Lii, C. Y. (2003). Microcapsules from starch granules. *Journal of Microencapsulation*, 20, 47 - 6.
 29. Soper JC. Utilization of coacervated flavors. *ACS-Symposium-Series*; No. 590, 104–112 (1995)
 30. Junyaprasert VB, Mitrevej A, Sinchaipanid N, Boonme P, Wurster DE. Effect of process variables on the microencapsulation of vitamin A palmitate by gelatin-acacia coacervation. *Drug Development and Industrial Pharmacy*, 27: 561 - 566 (2001)
 31. Shim SL, Seo HY, Kim JH, No KM, Yang SH, Park ER, Lee KB, Lee YD, Myoung DH, Kim KS, Gyawali R. Change of the Volatile Organic Compounds from Irradiated Dried-Red Pepper. *Korean J. Food Preserv.* 12: 372–378 (2005)
 32. Mahattanatawee K, Rouseff R, Valim MF, Naim M. Identification and aroma impact of norisoprenoids in orange juice. *J. Agric. Food Chem.* 53: 393–397 (2005)
 33. Seo HY, No KM, Shim SL, Ryu KY, Han KJ, Gyawali R, Kim KS. Analysis of enantiomeric composition of chiral flavor components from dried ginger

- (Zingiber officinale Roscoe) J Korean Soc. Food Sci. Nutr. 35: 874–880 (2006)
34. Schreier P. Biogeneration of Plant Aromas. In Developments in Food Flavours, Birch, G.G. and Lindley, M.G. e.d., London & New York : Elsevier Applied Science, 1986, pp.89~106.
 36. Furuta T, Yoshii H, Kobayashi T, Nishitarumi T, Yasunishi A. Powdery encapsulation of d-limonene by kneading time with mixed powders of β -cyclodextrin at low water content. Biosci. Biotechnol. Biochem. 58: 847–850 (1994)
 36. Ohloff G. Riechstoffe und Geruchssinn. Springer, Berlin, Germany (1990)
 37. Bhandari BR, D'Arcy BR, Paukka I. Encapsulation of lemon oil by paste method using β -cyclodextrin: Encapsulation efficiency and profile of oil volatiles. J. Agric. Food Chem. 47: 5194–5197 (1999)
 38. Reineccius, G.A. Flavor manufacturing. Part II. Flavor encapsulation. In Source Book of Flavors, Heath, H.B. (ed.). Chapman & Hall, New York, Chapter 11, pp. 605 - 625 (1994)
 38. Peck AM, Hornbuckle KC. Synthetic musk fragrances in Lake Michigan. Environ. Sci. Technol. 38: 367 - 372 (2004)
 39. Chittiteeranon P, Soontaros S, Pongsawasdi P. Preparation and characterization of inclusion complexes containing fixolide, a synthetic musk fragrance and cyclodextrins. J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem. 57:69-73
 40. Chang CP, Leung TK, Lin SM, Hsueh CC. Release properties on gelatin-gum arabic microcapsules containing camphor oil with added polystyrene. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 50: 136-140 (2006)
 41. Shiga H, Yoshii H, Nishiyama T, Furuta T, Forssele P, Poutanen K, Linko P. Flavor encapsulation and release characteristics of spray-dried powder by the blended encapsulant of cyclodextrin and gum arabic. Dry. Technol. 19: 1385-1395 (2001)
 42. Mura P, Faucci MT, Parrini PL, Furlanetto S, Pinzauti S. Influence of the preparation method on the physicochemical properties of ketofen-cyclodextrin binary systems. Int. J. Pharm. 179: 117-128 (1999)

43. Gibbs BF, Kermasha S, Alli I, Mulligan CN. Encapsulation in the food industry: a review. *Int. J. Food Sci. Nutr.* 50: 213-224 (1999)
44. Hong KJ, Park SM. Development of new fibers related sensitivity and comfortability; Preparation of melamine microcapsules containing fragrant oil and the their application. *J. Korea Soc. Dyers. Finishers.* 8: 76-83 (1996)
44. Donald EP. Production and potential food application of cyclodextrins. *Food Technol.* 42: 96-100 (1988)
45. Szente L, Szejtli J. Molecular encapsulation of natural and synthetic coffee flavor with β -cyclodextrin. *J. Food Sci.* 51: 1024-1027 (1986)
46. Shin YS, Son KH, Cho EK. Development of thermoregulating textile materials with microencapsulated phase change materials (I); Preparation and characterization of microcapsules by coacervation. *J Korean Fiber Soc.* 39: 224-232 (2002)
47. Jeon GS. Microencapsulation of fragrance by interfacial polymerization. Master Thesis, Ghungbuk National University (1998)
48. Arshady R. Microsphere and Microcapsules: A survey of manufacturing techniques, Part I: Suspension and cross-linking. *Polym. Eng. Sci.* 29: 1746-1758 (1989)
49. Arshady R, George MH. Suspension, dispersion, and interfacial polycondensation: A methodological survey. *Polym. Eng. Sci.* 33: 865-876 (1993)

감사의 글

지금까지 유형무형으로 도움을 주신 고마운 분들에게 감사의 글을 전합니다.

학문의 길로 이끌어 주시어 한결같은 사랑으로 지도해 주시고 훌륭한 가르침으로 이 자리에 있게 하여 주신 김경수 지도교수님께 머리 숙여 깊이 감사드립니다. 바쁘신 가운데에서도 지도하여 주시고 정성스레 논문을 심사하여 주신 서화중 교수님, 먼 길 마다하지 않으시고 귀중한 시간을 내어 조언해 주시고 마지막까지 신경을 써 주신 이문수 박사님, 변명우 박사님께 깊은 감사를 드립니다. 그리고, 각별한 관심으로 지도해 주신 이명렬 교수님께 감사드리며, 항상 신경 써 주시는 노희경 교수님, 장해춘 교수님, 김복희 교수님, 이소정 교수님께도 깊은 감사를 드립니다.

제 2의 가족처럼 언제나 함께 한 식품분석실 식구들에게 고마움을 전합니다. 멀리서도 항상 걱정하시고 격려해 주시는 홍철희 교수님, 지금은 출가 중이지만 언제나 실험실 걱정에 여념이 없을 은령언니, 피곤함 속에서도 주말이면 우리의 일용할 양식을 챙겨주던 고마운 정민언니, 도움을 아끼지 않으시는 농관원의 정양모 실장님, 최근영 선생님과 이성우 선생님, 정말 먼 곳에서 오셔서 격려를 해주신 김관수 선생님, 힘든 상황 속에서도 제게 더 힘을 주고 격려를 아끼지 않는 현과언니, 연변에서 오셔서 공부하느라 고생이 많은 고춘길 선생님, 이 논문이 완성되기까지 가장 고생을 많이 하고 든든한 친구가 되어준 사랑하는 준형이, 앞으로 같이 더 많이 고생할 우리 이쁜 후배들 성례, 숙영이와 유미에게 그리고 우리 실험실 식구는 아니지만 함께 해준 근영이와 정길이, 같은 마음으로 위로가 되고 힘이 되어준 동기 장미에게 고마움을 전합니다.

힘들고 지칠 때 위로해 주고 격려를 아끼지 않는 친구들에게 고마움을 전하며 그 외 도움을 주신 많은 분들에게 감사의 인사를 드립니다.

누나의 학업을 무사히 마칠 수 있도록 지켜준 정균이와 항상 응원해주고 보고 싶어도 잘 참아준 우리 막내 혜란이에게 고마움을 전하며, 항상 격려해주시고 저의 든든한 후원자가 되어주시는 친지분들에게도 감사의 마음을 전합니다. 그리고 이 자리에 있도록 힘든 상황에서도 딸의 뒷바라지에 혼신을 다하시고 아낌없는 사랑으로 돌봐주시고 격려해 주신 부모님께 학위의 영광과 함께 이 논문을 바칩니다.

2007년 12월

서혜영