

## 특집 : 식품 향기성분의 연구동향

## 전통 둥굴레의 향기성분과 가열조건의 영향

박난영 · 권중호<sup>†</sup>

경북대학교 식품공학과

Flavor Compounds of *Polygonatum odoratum* Root and the Influence of Processing ConditionsNan-Young Park and Joong-Ho Kwon<sup>†</sup>Department of Food Science and Technology, Kyungpook National University,  
Daegu 702-701, Korea

## 서 론

둥굴레(*Polygonatum odoratum* Ohwi)는 백합과에 속하는 다년생 초본으로 우리나라의 자생 둥굴레속 식물은 16종 2변종의 18종류가 알려져 있으며(1), 근경을 채취하여 말린 것을 둥굴레 또는 황정이라고 한다(2). 옛부터 둥굴레 근경은 한방과 민간에서 자양 강장, 당뇨, 갈증, 영양 불량, 폐결핵 등에 효능이 있다고 보고(3)되어 있으며, 당뇨병 환자의 혈당 강하에는 둥굴레 근경 성분인 polygonaquinone, mucose polysaccharide, hecogenin, diogenin, azetidinepolygonaquinone, azetidine-carboxylic acid, sitosterol, stigmasterol 등이 효과적이라고 보고되었다(4, 5). 또한 둥굴레 근경은 볶음 처리하였을 때 갈색화 반응과 더불어 구수한 숯내맛을 발현하게 되므로 우리 입맛에 맞는 전통차로서 애용되어 왔다(6).

둥굴레의 전통가공품은 구증구포(九蒸九曝) 제품과 볶음차가 주종이며, 대부분 향미를 살린 볶음 둥굴레차가 대중적으로 애용되고 있다. 둥굴레차의 가공방법은 대부분 3년 근을 채취하여 수세 후 일정시간 증자(steaming)한 다음 건조·보관하면서 볶음 처리하여 차를 제조하고 있다. 그러나 증자조건, 볶음온도, 볶음시간 등의 가공조건이 체계화되지 못하여 둥굴레차의 품질은 매우 불균일한 실정이며, 따라서 고품질의 둥굴레차를 제조하기 위해서는 가공조건에 대한 과학적인 검토가 뒷받침되어야 한다.

본 자료에서는 국내산 야생 둥굴레 근경의 가열에 따른 향기성분의 변화를 연구하기 위하여 solid-phase microextraction(SPME)을 이용한 headspace 포집과 향기성분의 분석 및 GC-sniffing에 의한 향기성분의 관능적 특성을 묘사하였다(7). 아울러 전통적 가공방법으로서 증자 여

부에 따른 열처리(볶음) 둥굴레의 향기성분과 관련성분들의 특성을 비교함으로써 둥굴레차의 제조공정 개선에 필요한 자료를 소개하고자 한다.

## 둥굴레의 열처리 및 SPME를 이용한 향기성분 포집

둥굴레 근경의 열(볶음) 처리에 따른 향기성분의 변화를 체계적으로 연구하기 위하여 Fig. 1과 같이 고안·제작된 열처리 볶음 장치를 사용하였다. 즉, 온도계가 부착된 밀폐형 glass vessel(300 mL)에 동결 건조된 시료(2 mm × 2 mm × 2 mmH) 일정량을 넣고 oil bath(OS-180, Advantec Co., Japan) 상에서 실험계획에 따라 여러 조건에서 열처리를 실시하였으며, 열처리 용기내의 온도는 ± 2°C 범위에서 조절이 가능하도록 하였다.

식품을 가열하였을 때는 maillard 반응과 열 및 산화적 분해 반응에 의해 많은 휘발성 향기성분들이 생성되며, 이러한 휘발성 화합물과 그 향기성분의 생성기구에 대해서는 많은 연구가 이루어져 왔다. 먼저 향기성분을 연구하기 위해서는 향기성분을 포집하고 포집된 향기성분을 분석하는 방법이 매우 중요하다. 현재까지 향기성분의 분리 농축에는 head space상의 향기성분을 직접 채취하는 방법(8,9), 상압 또는 감압증류에 의해 향기성분을 분리하는 수증기증류법(10-12), 용매추출농축법, 초임계유체를 이용한 추출법(13), headspace에 있는 향기성분을 직접 분석 기기에 도입하는 dynamic headspace sampling(DHS) 방법(14) 등과 최근에 solid-phase microextraction(SPME)을 이용한 headspace 포집법 등이 효과적으로 활용되고 있다. 특히 SPME 방법의 장점은 유기용매를 사용하지 않고 분석 대상물질을 고정상에 입혀진 화이버(fiber)에

<sup>†</sup>Corresponding author. E-mail: jhkwon@knu.ac.kr  
Phone: 053-950-5775. Fax: 053-950-6772

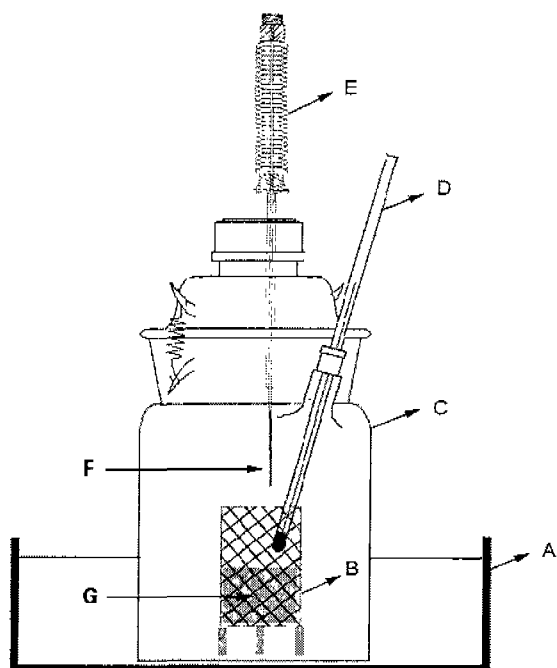


Fig. 1. Diagram of apparatus for the isolation of headspace volatiles from *Polygonatum odoratum* root by SPME fiber during roasting.

A: Oil bath, B: Stainless container, C: Glass bottle, D: Thermometer, E: SPME, F: Fiber, G: Sample.

흡착시켜 GC 주입구에 주입 후 고온으로 탈착하는 방법 이므로 휘발성분을 포집하는 과정에서 향기성분의 손실을 최소화할 수 있다. 일반 headspace법은 강한 휘발성 물질에 선택적인 반면, SPME를 이용한 headspace법은 휘발성이 약한 물질에 대해 더욱 좋은 결과를 얻게 한다 (15-17). 그리고 SPME 방법은 용매추출이나 정제단계 또는 복잡한 purge & trap 장치가 필요하지 않으므로 초기에는 환경분석에 주로 사용되었으나, 최근에는 coffee나 vegetable oil의 버터향(18), 과일음료의 향기성분(19), hop의 정유성분(20), 식품 model계의 pyrazine(21), vodka의 휘발성 성분(22) 등의 분석에 효과적으로 사용되고 있다. 하지만 SPME 방법은 가열온도와 시간, 시료의 양, 농도 및 균일성 등의 실험조건에 매우 민감하여 이에 재현성이 높은 분석을 위해서는 분석조건이 설정이 요구된다.

따라서 본 실험에서는 동글레 근경의 향기성분 포집을 위하여 SPME fiber와 생성된 향기성분 headspace의 평형에 요구되는 온도와 시간의 영향을 검토하였다(Fig. 2). 가열온도 130°C에서 15분간 볶음처리 한 후 25~80°C 범위에서 일정시간 동안 유지하여 향기성분을 포집·비교 분석한 결과, 25°C와 40°C에 비하여 60°C와 80°C에서 향기성분의 peak area가 크게 나타났다. 그리고 80°C에서는 시간별 peak area가 불안정하였으나 60°C에서는 5분 이후부터 매우 안정된 포집효과가 확인되었고 60°C, 5분 이상

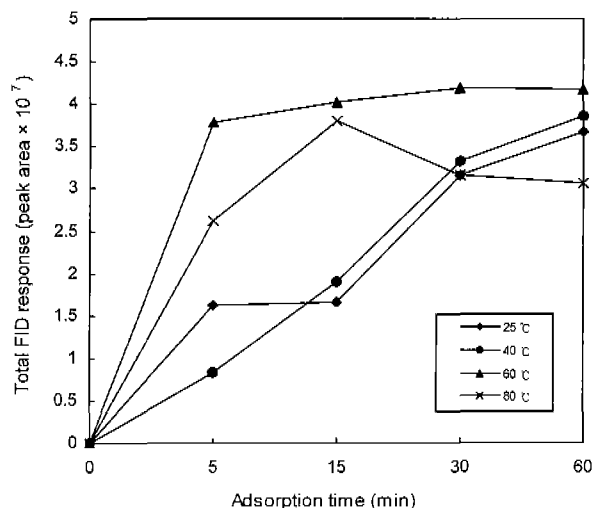


Fig. 2. Effects of temperature and time on the equilibrium of volatile flavor compounds between SPME fiber and headspace of roasted *Polygonatum odoratum* root.

에서는 증가하는 폭이 줄어들어 일정한 평형상태를 나타내었다. 이는 SPME fiber를 낮은 온도에 장시간 노출시키는 것보다는 고온에서 단시간 유지시키는 것이 유용하였다는 결과(23)와 일치하였다. 따라서 평형 온도와 시간은 60°C에서 30분으로 설정하였으며, 이와 같은 결과는 orange juice 향의 SPME 분석조건(23)과 유사하였으나 whey protein 농축액의 분석조건과는 다소 상이하였다(24). 또한, SPME fiber를 반복하여 사용하였을 경우 결과의 재현성 여부를 확인하기 위하여 사용횟수에 따른 GC peak area를 비교한 결과 fiber를 1회 사용하였을 경우 total peak area는  $2.31 \times 10^9$ , 5회는  $2.23 \times 10^9$ , 10회는  $1.95 \times 10^9$ 으로 각각 나타나 SPME fiber의 반복 사용 시 재현성의 고려가 필요하였다.

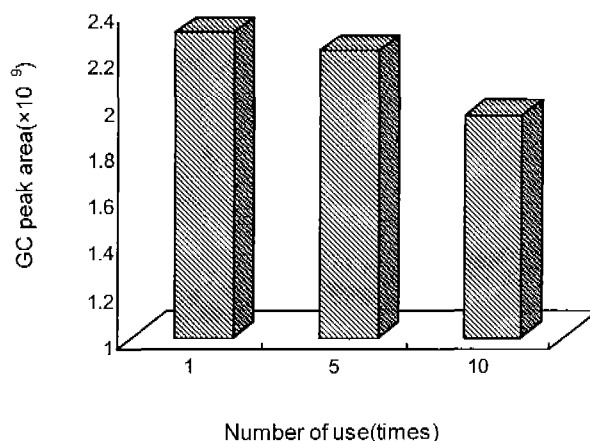


Fig. 3. Volatile flavor compounds of roasted *Polygonatum odoratum* root depending on adsorption steps with Carbowax/divinylbenzene fiber.

### 동굴레 生根莖의 휘발성 성분

생동굴레 근경 시료에 대하여 SPME fiber를 사용하여 휘발성 성분을 포집(60°C, 30분)하고 GC-MS로 분석하였을 때 Fig. 4와 같은 total ion chromatogram(TIC)을 얻었다. 이때 내부 표준물질로는 2,4,6-trimethylpyridine을 사용하였고 분리된 30여종의 휘발성 성분의 동정은 Wiley NBS Library와 표준물질과의 retention time 비교로써 확인하였다(7) (Table 1). 생시료에서는 hexanal, trans-2-hexenal, nonanal, octenal, pentanol, hexanol 등의 aldehyde류와 alcohol류가 주로 확인되었으며, 이들은 대부분 열처리한 동굴레에서는 미량이거나 검출되지 않는 성분들이다. 특히 전체적으로는 hexanoic acid가 가장 높은 피크를 나타내었으며 이는 생시료를 열처리함에 따라 감소하는 것으로 나타났다. 식품에서 이들 aldehyde류는 산화효소에 의해 지방산이 분해됨에 따라 생성되고(24), pentanol은 볶은 보리, 맥아, 호도, 볶은 대두 등에서 주로 발견되는 향미성분으로 다소 자극적이면서 fusel oil을 연상시키는 향을 나타낸다. 생 동굴레 근경에서는 볶음처리

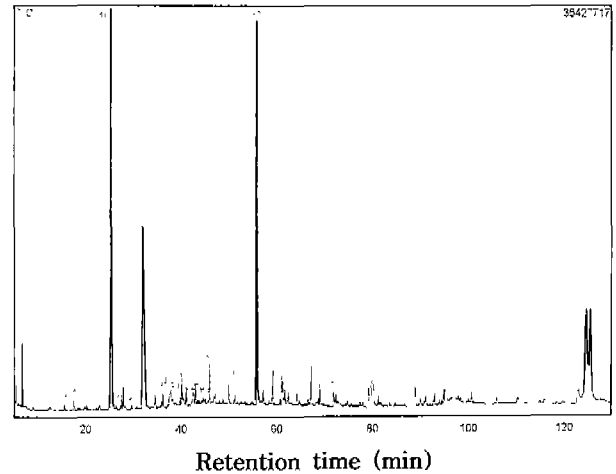


Fig. 4. Gas chromatogram of volatile flavor compounds in raw *Polygonatum odoratum* root.

할 경우 많이 나타나는 pyrazine류는 거의 나타나지 않았으며, hydrocarbon류나 acid류 등이 대다수를 이루고 있다. 그러나 hexanal, acetic acid, hexanoic acid, phenol,

Table 1. Volatile flavor compounds identified from raw *Polygonatum odoratum* root

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

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

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

2,3-dihydro-3,5-dihydroxy-6-methyl-4H-pyran-4-one 등은 생시료와 볶음시료에서 모두 나타나는 성분이며, 특히 2,3-dihydro-3,5-dihydroxy-6-methyl-4H-pyran-4-one은 등굴레의 caramel 향에 영향을 미칠 것으로 예상된다(7).

### 등굴레의 증자 여부에 따른 품질특성

등굴레 근경의 증자 여부에 따라 등굴레차의 향기성분 특성을 비교하기에 앞서, 먼저 여러 시간에서 증자된 시료를 일정 조건(130°C, 15분)에서 열처리하여 관능검사를 실시한 결과(Table 2), 증자하지 않았을 경우 색상에서 4.25로 가장 높은 관능평점을 나타내었으며, 향 및 전반적 기호도에서도 양호하게 나타났다. 이런 대조구를 증자하였을 때 색상에 대한 관능평점은 30분과 60분에서 높게 나타났으나 향은 120분과 150분에서 높았으며, 전반적 기호도에서는 120분에서 가장 높은 관능적 기호도를 나타내었다(Fig. 5). 따라서 본 연구에서는 향미와 전반적 기호도를 고려하여 등굴레 근경의 증자시간을 120분으로 설정하여 실험하였다. 등굴레 근경의 증자 여부에 따른 품질특성(26)을 검토하기 위하여 시료를 여러 온도조건에서 볶음 처리하여 그 물 추출물의 갈색도(O.D. 420 nm)를 측정된 결과, Fig. 6에 나타난 바와 같이 볶음 온도 200°C에서는 증자처리군에서는 35분에서, 무증자군에서는 15분부터 감소하였다. 볶음 온도 170°C에서는 증자하지 않은 시료에서는 서서히 증가하였고, 증자시료에서는 초기에는 거의 증가하지 않다가 15분부터 급속히 증가하여 35분에서 최고치를 나타내다가 감소하였다. 볶음온도 140°C 및 110°C에서는 볶음시간이 지날수록 갈색도가 계속 증가하는 경향을 보였다. 이는 낮은 온도에서는 갈색색소가 amino-carbonyl 반응에 의해 계속 생성되지만 높은 온도에서는 일정시간 이후에는 불용성 고분자 화합물이 생성됨으로써 갈색추출물의 함량이 감소되는 경향을 보여준다(27).

Table 2. Sensory properties of *Polygonatum odoratum* root tea roasted at 130°C for 15 min after steaming with different times

Sensory parameters	Unroasted	Steaming time (min)				
		30	60	90	120	150
Color	4.25 <sup>1)a2)</sup>	4.00 <sup>a</sup>	4.00 <sup>a</sup>	2.83 <sup>abc</sup>	3.66 <sup>ab</sup>	3.47 <sup>ab</sup>
Aroma	3.75 <sup>ab</sup>	3.83 <sup>a</sup>	3.17 <sup>ab</sup>	3.83 <sup>a</sup>	4.33 <sup>a</sup>	4.33 <sup>a</sup>
Overall acceptability	4.00 <sup>a</sup>	4.00 <sup>a</sup>	4.00 <sup>a</sup>	4.00 <sup>a</sup>	4.33 <sup>a</sup>	4.15 <sup>a</sup>

<sup>1)</sup>Each value represents the mean of the rating by 10 judges using 5-point scales (1: very poor, 2: poor, 3: fair, 4: good, 5: very good).

<sup>a)</sup>Means in the same row with different superscripts are significantly different ( $p < 0.05$ ).

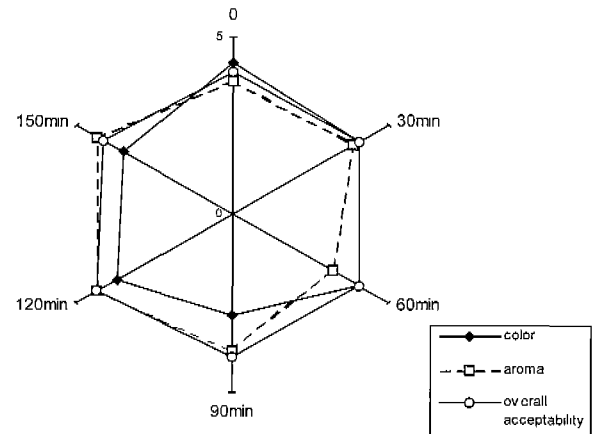


Fig. 5. Q. D. A. profiles of organoleptic properties of *Polygonatum odoratum* root steamed at 100°C for different periods.

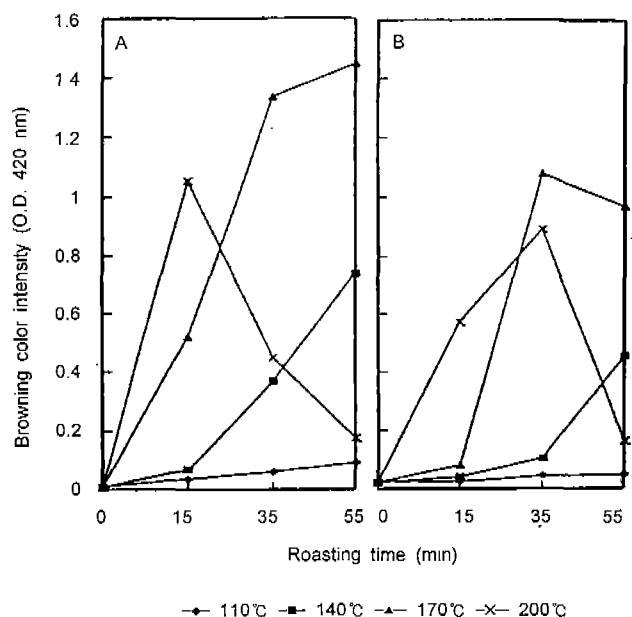


Fig. 6. Changes in browning color intensity of *Polygonatum odoratum* root roasted at different conditions (A: unsteamed, B: steamed).

볶음 등굴레 추출물의 환원당 함량은 Fig. 7에 나타난 바와 같이 증자처리는 증자하지 않은 군보다 환원당 함량이 적게 나타났으며, 이는 증자과정 중 환원당이 갈변반응에 소모되었기 때문으로 생각된다. 증자처리 하지 않은 군에서는 110°C에서는 완만히 감소하였고 140°C 이상의 볶음온도에서는 볶음시간의 경과로 감소하는 경향이 뚜렷이 나타났다. 또한 증자처리 군에서는 볶음처리 15분까지는 대체로 일정한 함량을 보이다가 고온인 200°C 온도에서는 급격히 감소되었고 110~170°C 온도 범위에서는 증가하는 경향을 보였다. 이는 증자처리 과정 중 갈변반응이 어느 정도 진행되면서(28) 증자하지 않은 군에 비해

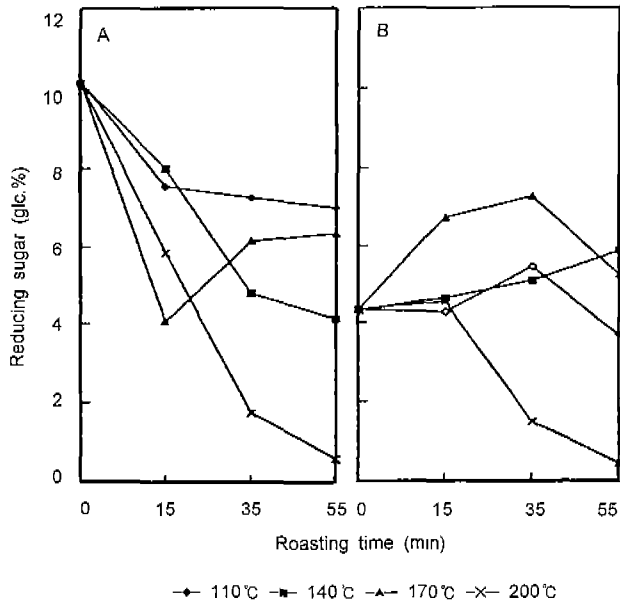


Fig. 7. Changes in reducing sugar content of *Polygonatum odoratum* root roasted at different conditions (A: unsteamed, B: steamed).

유리 환원당이 줄어들었고, 볶음처리 과정에는 증자처리 중 물리적 변화를 일으킨 전분이 가수분해되면서 다시 환원당 함량이 증가되는 것으로 여겨진다. 볶음 동굴레 추출물의 유리 아미노태질소의 함량 변화는 볶음온도 100~200°C 범위에서 시간이 지날수록 아미노태질소 함량은 크게 감소하였으며, 낮은 온도에서는 비교적 서서히 감소됨을 알 수 있었다(Fig. 8). 이상의 유리 아미노태 질소의

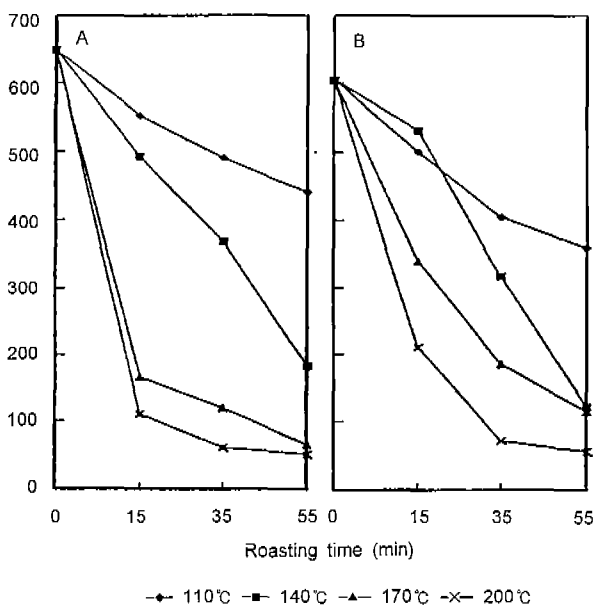


Fig. 8. Changes in free amino-N content of *Polygonatum odoratum* root roasted at different conditions (A: unsteamed, B: steamed).

함량 변화는 amino-carbonyl 결합반응의 진행과 더불어 감소된다는 결과(29)와 유사한 경향을 나타내었다.

동굴레 근경의 볶음 조건에 따른 추출물의 전자공여능의 변화는 증자 여부에 관계없이 거의 유사한 경향을 나타내었으며, 170°C에서는 볶음 시간이 지날수록 전자공여능의 증가가 다소 크게 나타났다. 그리고 200°C에서는 15분이 지난 후부터 전자공여능이 낮게 나타났으며, 이러한 고온에서의 열처리는 식품성분의 불용화에 따른 가용성분의 감소현상을 가져오고 이는 전자공여능 등의 활성을 저하시킨다고 보고된바 있다(30). 또한 동굴레의 증자여부에 따라 여러 조건에서 볶음처리한 동굴레 추출물의 아질산염 소거능을 측정하여 본 결과, 볶음처리 전에는 증자처리 한 시료가 증자처리하지 않은 시료보다 다소 높은 값을 나타내었다. 볶음처리 시간에 따른 변화는 전반적으로 증가되는 경향이었으나 200°C의 고온 볶음조건에서는 15분 이후부터는 그 활성이 감소되었다. 그러나 볶음온도 140~170°C에서는 볶음시간의 증가와 더불어 소거능이 향상됨을 알 수 있다. 이와 같이 증자 또는 볶음처리에 따른 갈변물질의 생성은 향기성분의 생성은 물론 항산화성, 아질산염 소거능 등 다양한 생리활성의 발현과 깊은 관련이 있는 것으로 생각된다(31,32).

#### 증자 여부에 따른 볶음 동굴레의 향기성분 비교

증자(120분)된 시료와 증자하지 않은 시료를 130°C에서 15분간 열처리하여 향기성분을 분석한 결과 GC chromatogram(Fig. 9)은 머무름 시간 5분 경부터 여러 성분들이

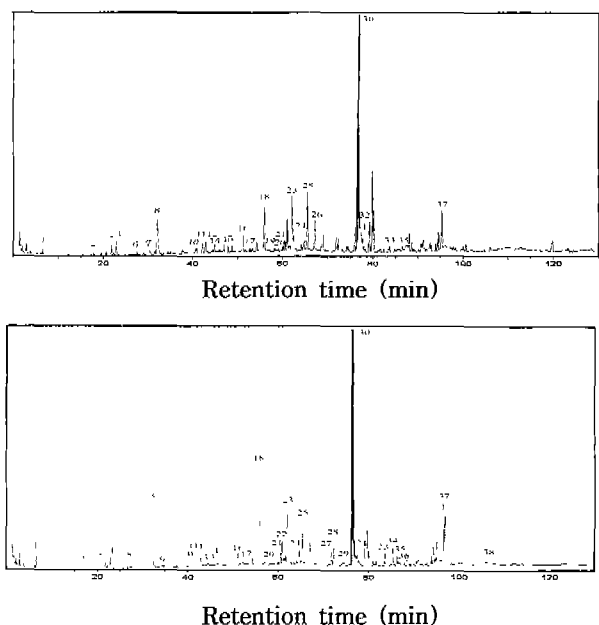


Fig. 9. Gas chromatogram of volatile flavor compounds of *Polygonatum odoratum* root roasted at 130°C for 15 min (left: unsteamed-roasted, right: steamed-roasted).

분리되기 시작하였다. 두 시료의 chromatogram profile을 비교해 보면 30여 종의 peak가 분리되었고, 전반적인 pattern은 유사하였으나 서로 상이한 peak의 생성과 면적을 확인할 수 있었다. 이상의 분리된 성분들을 동정하고자 GC-MS의 확인과 표준물질과의 retention time을 비교하여 본 결과, Table 3과 같이 38종의 향기관련 성분들이 확인되었다. 이들 주요 peak들을 화학적 특성별로 나누어 보면, 증자 후 볶음 처리한 등굴레는 aldehyde, hydrocarbon 및 ketone류가 8종, alcohol류가 3종, acid류가 8종, pyrazine류가 1종, phenol류가 1종, furanone 및 pyran류

가 4종, 기타 7종으로 나타났고, acetic acid, hexanoic acid, 2-acetylpyrrole 등의 순으로 높은 함량을 보였다. 증자하지 않고 볶은 등굴레는 aldehyde, hydrocarbon 및 ketone류가 7종, alcohol류가 2종, acid류가 5종, pyrazine류가 3종, phenol류가 1종, furanone 및 pyran류가 5종, 기타 6종으로 2,3-dihydro-3,5-dihydroxy-6-methyl-4H-pyran-4-one, acetic acid, 2,5-dimethyl-4-hydroxy-3(2H)-furanone, 2-acetylpyrrole 등이 주요 향기성분으로 나타났다. 이들 향기성분 중 증자 후 볶은 등굴레의 경우 peak area(%)가 acetic acid 8.17%와 hexanoic acid 5.43%로

Table 3. Comparison of volatile flavor compounds identified from unsteamed- roasted (UR) and steamed-roasted (SR) *Polygonatum odoratum* root<sup>1)</sup>

Peak No.	Compounds	RT (min)	Peak area (%)		Identification
			UR	SR	
1	Hexanal	6.73	0.21	0.46	GC-MS
2	Pentanol	17.41	0.18	0.21	GC-MS
3	2,5-Dimethyl pyrazine	21.92	0.43	0.30	GC-MS,RT
4	2-Acetyl-1-pyrroline	23.04	0.58	0.57	GC-MS,RT
5	Nonanal	27.25	-	0.37	GC-MS
6	2,3,5-Trimethylpyrazine	27.70	0.16	- <sup>2)</sup>	GC-MS,RT
7	2,6-Dimethyl-3-ethyl pyrazine	30.60	0.26	-	GC-MS
8	Acetic acid	31.92	2.84	8.17	GC-MS
9	1-Octanol	34.52	-	0.22	GC-MS
10	2-Acetylpyridine	40.84	0.18	0.34	GC-MS,RT
11	Hexadecane	40.99	0.16	0.23	GC-MS
12	Dihydro-2(3H)-furanone	42.29	0.53	0.90	GC-MS
13	Unknown	44.59	-	0.22	GC-MS
14	2-Octenal	45.00	0.25	-	GC-MS
15	Heptadecane	47.10	0.24	0.34	GC-MS
16	5-Methyl-2-heptanol	52.33	0.35	0.43	GC-MS
17	Octadecane	52.88	0.18	0.22	GC-MS
18	Hexanoic acid	56.00	2.00	5.43	GC-MS
19	Nonadecane	58.41	0.16	-	GC-MS
20	Phenol	59.19	0.28	0.24	GC-MS,RT
21	Benzothiazole	60.65	0.16	0.78	GC-MS
22	Heptanoic acid	61.75	-	0.25	GC-MS
23	2-Acetyl pyrrole	62.13	2.35	2.83	GC-MS,RT
24	2-Pyrrolidinone	64.85	0.67	1.14	GC-MS
25	2,5-Dimethyl-4-hydroxy-3(2H)-furanone	65.53	2.57	2.43	GC-MS,RT
26	Octanoic acid	67.23	1.11	-	GC-MS
27	3-Ethyl-3-hexanamine	71.89	-	0.97	GC-MS
28	Nonanoic acid	72.41	0.45	1.28	GC-MS
29	2-Octenoic acid	73.36	-	0.21	GC-MS
30	2,3-Dihydro-3,5-dihydroxy-6-methyl-4H-pyran-4-one	76.85	19.78	19.21	GC-MS
31	2-Ethyl-4-hydroxy-5-methyl-3(2H)-furanone	77.73	0.87	0.31	GC-MS
32	3,5-Dihydroxy-2-methyl-4H-pyran-4-one	77.75	0.27	-	GC-MS
33	3-Methyl-5-propylpyridine	83.84	0.31	0.71	GC-MS
34	Unknown	85.50	-	1.08	GC-MS
35	Dodecanoic acid	86.70	0.21	0.21	GC-MS
36	Unknown	86.71	-	0.22	GC-MS
37	Unknown	97.10	5.09	5.03	GC-MS
38	Hexadecanoic acid	106.20	-	0.38	GC-MS

<sup>1)</sup>Samples were roasted at 130°C for 15 min.

<sup>2)</sup>Not detected.

증가하지 않고 볶은 동굴레의 2.84% 및 2.00%에 비해 월등히 높게 나타났다. 또한, 증가하지 않고 볶은 동굴레의 경우 2,3-dihydro-3,5-dihydroxy-6-methyl-4H-pyran-4-one의 카라멜 향과 함께 acetic acid와 hexanoic acid의 sour 향이 거의 느끼지 않음을 알 수 있었다. 또한, 증가하지 않고 볶은 동굴레는 2,3,5-trimethylpyrazine, 2,6-dimethyl-3-ethylpyrazine 등의 pyrazine류가 증가 후 볶은 동굴레 보다 많이 생성되는 특징을 보였다. 이들 pyrazine류는 가열처리 식품에서 강렬하고 특징적인 향미의 주성분으로(33), pyrazine류는 식품 중의 아미노산과 단백질이 당과의 반응에 의해 생성되며 반응온도, 시간과 당의 종류 등에 따라 그 생성량도 달라지게 된다(34). 또한 증가 후 볶은 동굴레보다 증가하지 않고 볶은 동굴레에서는 2,3-dihydro-3,5-dihydroxy-6-methyl-4H-pyran-4-one, 2,5-dimethyl-4-hydroxy-3-(2H)-furanone, 2-acetyl-1-pyrroline(2-AP) 등이 높은 함량을 나타내어 동굴레차의 단 냄새와 구수한 냄새에 큰 영향을 미칠 것으로 생각된다(35). 이상의 2-AP는 팝콘 향으로서 쌀밥의 key compound이며 극미량으로도 쌀밥의 향기에 매우 큰 영향을 미치게 된다(36). 또한 2-AP는 물에서의 odor threshold가 0.1 ppb이고, 공기 중에서는 0.02 ppb의 극미량으로도 강한 향기를 지니고 있다고 알려져 있다. 이들 몇 가지 주 화합물은 동굴레의 향기성분 및 생성모델 연구(37)에서는 확인되지 않았으나 본 연구(7)의 SPME-headspace법을 이용한 향기성분 분석에서는 확인이 가능하였으며, 이는 동굴레차의 주 향기성분(key compound)로서의 역할이 기대된다. 이상의 결과에서 볼 때 전통 동굴레차 제조시 사전 증자 여부는 제품의 향기성분 생성에 상당한 영향을 미치는 것으로 확인되었다.

## 동굴레 향기성분의 관능적 묘사

### 생시료 향기성분의 관능적 특성

SPME를 이용하여 생동굴레의 향기성분을 포집하여 GC-olfactometry(GC/O)에 의해 향기성분의 관능적 특성을 묘사하고 동굴레의 주 향기성분을 확인하였다. 전반적으로 sniffing 초기에는 green, fruity 등의 풋내가 나타났고, 이들은 aldehyde, furan, alcohol 등에 기인한 것으로 생각된다(Table 4). 이후 sniffing 중기에는 단내, 고소한 향, 풋내 등이 복합적으로 약하게 나타났다. 이들은 acid류와 thiazole류에 기인하는 것으로서, 특히 benzothiazole은 nutty향을 지니고 있어 고소한 향의 발현에 영향을 미친 것으로 추정되었다. 또한 hexanoic acid와 acetic acid는 주된 peak 성분으로 나타나 sour, sweaty한 향기에 기여할 것으로 생각된다. Sniffing 후기에는 신내, 마른나무 냄새

와 청국장과 같은 불쾌취 등이 나타났으며, 이중 신내와 청국장 같은 불쾌취는 주로 heptanoic acid, octanoic acid, nonanoic acid 등의 acid류에 기인하는 것으로 판단된다(7).

### 볶음시료 향기성분의 관능적 특성

이상의 증자와 향기성분에 대한 실험결과를 바탕으로 본 실험에서는 증가하지 않고 130°C에서 15분간 열처리(볶음)한 동굴레 시료에 대하여 생시료와 동일조건에서 GC/O를 실시하였다(7). Sniffing 초기에는 공통적으로 hexanal에 기인하는 green, fruity 등의 풋내가 아주 약하게 나타났고, 이런 지방족 aldehyde류는 odor threshold가 낮은 것으로 알려져 있다. 이후로 2-methylpyrazine, 2,5-dimethylpyrazine, 2,6-dimethylpyrazine의 nutty향과 2-AP에서의 popcorn향과 같은 고소한 향, 즉 동굴레 고유의 향이 강하게 나타났다. 일반적으로 식물체의 향기는 수십 또는 수백 개의 휘발성 성분들이 복합되어 생성된다. 그러나 그 중 한 두 가지의 성분이 그 식품의 고유한 향을 결정하게 되는 경우도 있으며, 이 때 이런 화합물을 key compound 또는 character-impact compound(38)라고 말한다. 본 연구에서 볶음 처리한 동굴레의 고유의 향을 내는 key compound는 sniffing 결과에서의 동굴레 고유의 향 특성과 GC의 peak를 확인한 결과 2-acetyl-1-pyrroline(2-AP)으로 추정되었다. 특히, 2-AP의 경우 odor threshold가 0.1 ppb(36)로 매우 낮아서 chromatogram 상의 peak 크기에 비해 향이 매우 강하게 나타났다. 또한, Yoon(39)에 의하면 2-methylpyrazine은 팝콘향 및 탄내에 기여하며, 2,5-dimethylpyrazine은 고소한 향을 나타내면서 참기름의 경우 2,5-dimethylpyrazine과 2-methylpyrazine의 함량비에 따라 관능적 특성인 고소한 향이 좌우된다고 하였다. 그러나 2-methylpyrazine은 odor threshold가 60,000 ppb로 2,5-dimethylpyrazine의 1,700 ppb에 비해 매우 높고 peak area(%)도 미량으로 동굴레의 향에 크게 관여하지는 못할 것으로 판단된다. 그 이후로는 acetic acid, hexanoic acid, octanoic acid의 sour, sweaty 향이 복합적으로 나타났다. 그리고 RI 2022인 2,5-dimethyl-4-hydroxy-3(2H)-furanone(furaneol)에서는 caramel-like의 향이 나타났으며, 2,3-dihydro-3,5-dihydroxy-6-methyl-4H-pyran-4-one의 caramel과 같은 향과 더불어 부드러운 느낌의 향이 sniffing 후기에 연속적으로 나타났다. 이상의 결과에서 볼 때 동굴레차의 향기성분은 시료의 증자 여부에 의해서도 영향을 받을 뿐 아니라 볶음처리 온도 및 시간의 영향을 크게 받는 것으로 나타났으며, 본 연구에서 최적화 조건으로 얻어진 동굴레차 시료는 현행 시판 제품들과 향에 대한 품질이 비교 연구될 것이다.

Table 4. Odor description of volatile flavor compounds from raw *Polygonatum odoratum* root by sniffing GC

Peak No.	Compound	RI <sup>1)</sup>	Odor description <sup>2)</sup>
1	Hexanal	1095	green, fruity, cut grass
3	2-Pentylfuran	1230	fruity, green
4	1-Pentanol	1257	green, painty
7	2-Butanone	1285	
13	2-Propenal	1329	green, grassy
16	2,4,6-Trimethylpyridine	1364	
19	Nonanal	1389	green, soapy
22	2-Octenal	1422	green
26	Acetic acid	1457	sour
32	Pentadecane	1494	
35	Benzaldehyde	1511	green, grassy
38	1-Hexanol	1522	resinous
40	2-Butyl-1-octanol	1537	
46	Hexadecane	1595	
52	Dihydro-2(3H)-furanone	1620	
54	2-Methyl-3-octanone	1655	
55	2-Butyl-2-octenal	1661	
56	Butanoic acid	1676	
58	Heptadecane	1695	
59	Pentanoic acid	1744	
63	Hexanoic acid	1850	sweaty
65	Phenol	1910	sweaty, sour
66	Benzothiazole	1940	smoke, phenolic
67	Heptanoic acid	1958	earthy, nutty
71	Octanoic acid	2047	fruity, acidic, green
72	Nonadecane	2056	sour, sweaty
74	3-Ethyl-3-hexanamine	2086	sour, sweaty
75	Nonanoic acid	2090	
79	2,3-Dihydro-3,5-dihydroxy-6-methyl-4H-pyran-4-one	2238	cheese
81	Unknown	2256	caramel, maltol-like

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

<sup>2)</sup>Odor description as perceived by panelists during GC/O.

## 결 론

고품질 등굴레차 제조에 필요한 향기성분에 관한 연구를 수행하면서 현행 제조공정인 증자처리(steaming)가 향기성분 생성에 미치는 영향을 검토하였다. 또한 등굴레 생근경과 볶음처리 후 시료의 향기성분 특성을 SPME-headspace 방법과 GC-olfactometry에 의해 분석하여 관능적 묘사와 주 향기성분을 확인하였다. 등굴레 근경의 볶음 전 증자처리는 전반적으로 수용성 성분 고형물, 환원당 및 아미노태질소 함량을 감소시켰으며, 볶음 처리는 갈색도와 고형물 함량을 증가시켰으나 높은 온도(200°C)에서는 수용성 성분이 크게 감소되었다. 등굴레차 추출물의 전자공여능과 아질산염 소거능은 볶음 온도 및 시간에 따라 다소 증가하는 경향이거나 증자 여부에 따른 차이는 없었다. 또한 열처리(130°C, 15분)된 등굴레의 향기성분은 증자 여부에 관계없이 유사한 패턴이었으나 무증자 시료

가 양호하였다. 열처리하지 않은 생등굴레의 전반적인 향기특성은 풋내가 주류를 이루며 GC/O에 의한 sniffing 초기에는 green, fruity 등의 풋내가 나타났고, sniffing 중기에는 단내, 고소한 향과 풋내가 복합적으로 약하게 나타났다. 그리고 sniffing 후기에는 신내, 마른나무 냄새, 청국장 냄새 등이 나타났다. 열처리된 등굴레의 경우에는 sniffing 초기에 약한 풋내, 이후로 nutty향과 2-acetyl-1-pyrroline(2-AP)의 popcorn 향과 같은 고소한 등굴레 향이 강하게 나타났다. 그 이후로 sour, sweaty 향이 복합적으로 나타났으며 caramel과 같은 향과 더불어 부드러운 느낌의 향이 sniffing 후기에 연속적으로 나타났다. 본 연구에서 sniffing 전반부의 2-AP는 등굴레 향을 특징짓는 key compound로 예상되며, 우수한 향 품질의 등굴레차를 제조하기 위해서는 볶음 온도 및 시간의 선택과 유통제품의 포장 등이 중요하게 고려되어야 할 것이다.

Table 5. Odor description of volatile flavor compounds from unsteamed-roasted *Polygonatum odoratum* root by sniffing GC<sup>1)</sup>

RI <sup>2)</sup>	Odor description <sup>3)</sup>	Compound
1075	green, fruity	Hexanal
1233	fruity, green	2-Pentylfuran
1266	popcorn, peanut-like	2-Methylpyrazine
1316	nutty, earthy	2,5-Dimethyl pyrazine
1323	nutty	2,6-Dimethyl pyrazine
1337	popcorn, nutty	2-Acetyl-1-pyrroline
1357	resinous	1-Hexanol
1379	musty, rancid, nutty	2-Ethyl-6-methylpyrazine
1384	fruity, sickly, raw green	2-Ethyl-5-methylpyrazine
1396	roasted	2,3,5-Trimethylpyrazine
1436	roasted	2,6-Dimethyl-3-ethylpyrazine
1449	mushroom	1-Octen-3-ol
1453	sour	Acetic acid
1488		Pentadecane
1488	fruit, green	2-Acetylfuran
1504		2,6-Dimethyl-3-isobutyl pyrazine
1564		5-Methyl-2-fufural
1589	popcorn	2-Acetyl pyridine
1608		Dihydro-2(3H)-furanone
1626	potato	2,5-Dimethyl-3-(3-methylbutyl)-pyrazine
1634	burnt	Furfuryl alcohol
1645		2-Acetyl-3-methylpyrazine
1851	sweaty	Hexanoic acid
1916	fruity, acidic, green	Phenol
1946	smoke	Benzothiazole
1958	earthy, nutty	Heptanoic acid
1975	breadly, walnut	2-Acetylpyrrole
2015	alkaline, raw egg	2-Pyrrolidinone
2022	caramel	2,5-Dimethyl-4-hydroxy-3(2H)-furanone
2040	sweaty	Octanoic acid
2057		2-Formyl-1-methylpyrrole
2087		3-Ethyl-3-hexanamine
2090	cheese	Nonanoic acid
2238	caramel	2,3-Dihydro-3,5-dihydroxy-6-methyl-4H-pyran-4-one
2248	maltol-like	3,5-Dihydroxy-2-methyl-4H-pyran-4-one

<sup>1)</sup>Samples were roasted for 130°C, 15 min.<sup>2-3)</sup>Symbols are same as Table 4.

## 참 고 문 헌

- 고경식 : 한국식품검색도감. 아카데미서적, p. 234-236 (1991)
- 김태정 : 한국의 산야초. 국일문화사, p.190 (1994)
- Ann, D.G. : *Restorative of Korea*. Yeollin Chakdle, Seoul, Korea, p.307-312 (1993)
- Klein, B.K., Moss, S., Davis, M.D. and DeMets, D.L. : Retionparthy in young-onset diabetic patients. *Diabetes Care*, **8**, 311-315 (1995)
- Lim, S.J. and Kim, K.K. : Hypoglycemic effect of *Polygonatum odoratum* var. *Pluriflorum olwi* extract in streptozotocin-induced diabetic rats. *Kor. J. Nutr.*, **28**, 727-735 (1995)
- Park, N.Y., Jeong, Y.J., Lee, G.D. and Kwon, J.H. : Monitoring of Maillard reaction characteristics under various roasting conditions of *Polygonatum odoratum* root. *J. Korean Soc. Food Sci.*, **29**, 647-654 (2000)
- Park, N.Y. : Dynamic changes in flavor-related components of *Polygonatum odoratum* root as affected by steaming and roasting. *Ph.D. Thesis*, Kyungpook National University, Korea (2001)
- Shimoda, M. and Shibamoto, T. : Isolation and identification of headsapcevolatiles from brewed coffee with an on-column GC-MS method. *J. Agric. Food Chem.*, **38**, 802-806 (1990)
- Lee, S.R., Macku, C. and Shibamoto, T. : Isolation and identification of headspace volatiles formed in heated butter. *J. Agric. Food Chem.*, **39**, 1972-1975 (1991)
- Au-Yeung, C.Y. and MacLeod, A.J. : A comparison of efficiency of the Likens and Nikerson extractor for aqueous, lipid/aqueous, and lipid samples. *J. Agric. Food Chem.*, **29**, 502-505 (1981)
- MacLeod, G. and Coppock, B.M. : A comparison of chemical composition of boiled and roasted aromas of

- heated beef. *J. Agric. Food Chem.*, **25**, 113-118 (1977)
12. Kawakam, M. and Kobayashi, A. : Volatile constituents green mate and roastedmate. *J. Agric. Food Chem.*, **39**, 1275-1279 (1991)
13. Schultz, W.C. and Randall, J.M. : Liquid carbon dioxide for selective aroma extraction. *Food Technol.*, **24**, 94-98 (1970)
14. Uraivan, T. and Thomas, C.Y. : Analysis of volatile flavor components insteamed Rangia clam by dynamic headspace sampling and simultaneous distillation and extraction. *J. Food Sci.*, **56**, 327-331 (1991)
15. Arthur, C.L. and Pawliszyn, J. : Solid-phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers. *Anal. Chem.*, **62**, 2145-2148 (1990)
16. Arthur, C.L., Killam, L.M., Buchholz, K.D. and Pawliszyn, J. : Automation and optimization of solid-phase microextraction. *Anal. Chem.*, **64**, 1960-1966 (1992)
17. Zhang, Z. and Pawliszyn, J. : Headspace solid-phase microextraction. *Anal. Chem.*, **65**, 1843-1852 (1993)
18. Yang, X. and Peppard, T. : Solid-phase microextraction for flavor analysis. *J. Agric. Food Chem.*, **42**, 1925-1930 (1994)
19. Penton, Z. : Flavor volatiles in a fruit beverage with automated SPME. *Food Test. Anal.*, June, 16-18 (1996)
20. Field, J.A., Nickerson, G., James, D.D. and Heider, C. : Determination of essential oils in hops by headspace solid-phase microextraction. *J. Agric. Food Chem.*, **44**, 1768-1772 (1996)
21. Ibanez, E. and Bernhard, R.A. : Solid-phase microextraction (SPME) of pyrazines in model reaction systems. *J. Sci. Food Agric.*, **72**, 91-96 (1996)
22. Ng, L.K., Hupe, M., Harnois, J. and Moccia, D. : Characterization of commercial vodkas by solid-phase microextraction and gas chromatography/mass spectrometry analysis. *J. Sci. Food Agric.*, **70**, 380-388 (1996)
23. Jia, M., Zhang, Q.H. and Min, D.B. : Optimization of solid-phase microextraction analysis for headspace flavor compounds of orange juice. *J. Agric. Food Chem.*, **46**, 2744-2747 (1988)
24. Quach, M.L., Chen, X.D. and Stevenson, R.J. : Headspace sampling of whey protein concentrate solutions using solid-phase microextraction. *Food Research International*, **31**, 371-379 (1999)
25. Kato, H., Ohta, T., Tsugita, T. and Hosaka, Y. : Effect of parboiling on texture and flavor components of cooked rice. *J. Agric. Food Chem.*, **31**, 818-823 (1983)
26. Kwon, J.H., Lim, C.H., Ryu, K.C., Chung, H.W. and Lee, G.D. : Effect of steaming prior to roasting of *Polygonatum odoratum* root on its water solubles and browning. *Korean J. Postharvest Sci. Technol. Agric. Products*, **4**, 155-162 (1997)
27. 박명환, 김교창, 김중승 : 볶음처리에 의한 인삼의 이화학적 특성변화. *고려인삼학회지*, **17**, 228-231 (1993)
28. 윤석권, 김우정 : 보리의 볶음조건이 보리차의 품질 및 수율에 미치는 영향. *한국식품과학회지*, **21**, 575-582 (1989)
29. 김동연, 이종욱, 신수철 : 고추의 건조 및 분쇄방법에 따른 변색. *한국농화학회지*, **25**, 1-7 (1992)
30. 김상달, 도재호, 오훈일 : 고려인삼 갈변물질의 항산화 효과. *한국농화학회지*, **24**, 161-167 (1981)
31. Kato, H., Lee, I.E., Chuyen, N.V., Kim, S.B. and Hayase, F. : Inhibitory effect of nitrosamine formation by nondialyzable melanoidins. *Agric. Biol. Chem.*, **51**, 1333 (1987)
32. 최홍식, 이창용 : Melanoidin의 항산화성 및 항돌연변이원성. *한국영양과학회지*, **22**, 246-252 (1993)
33. Hayase, F. and Kato, H. : Volatile components formed by thermal degradation of nondialyzable melanoidins prepared from sugar-amino acid reaction systems. *Agric. Biol. Chem.*, **39**, 1143-1148 (1975)
34. Shibamoto, T. and Bernhard, R. A. : Effect of time, temperature and reactant ratio on pyrazine formation in model system. *J. Agric. Food Chem.*, **24**, 847-852 (1976)
35. Shu, C.K., Mookherjee, B.D. and Ho, C.T. : Volatile components of the thermal degradation of 2,5-dimethyl-4-hydroxy-3(2H)-furanone. *J. Agric. Food Chem.*, **33**, 448-450 (1985)
36. Lee, J.C. and Kim, Y.H. : Comparison of volatile flavor components of Korean aromatic rice and nonaromatic rice. *J. Kor. Soc. Food Sci. Nutr.*, **28**, 299-304 (1999)
37. Kim, K.H. : Volatile flavor components and formation model system of dunggule (*Polygonatum* sp.) tea and chicory (*Cichorium intybus* L.) tea. *M.S. Thesis*, Dong-eui University, Korea (1998)
38. Schieberle, P. : New developments in methods for analysis of volatile compounds and their precursors. In *Characterization of Food*, Gaonkar, A.G. (ed.), Elsevier-Science, Washington, DC., p.403-431 (1995)
39. Yoon, H.N. : Sensory characterization of roasted sesame seed oils using gas chromatographic data. *Kor. J. Food Sci. Technol.*, **28**, 298-304 (1996)