

토마토 향기성분의 동정

孫泰華 · 千成浩 · 崔相源 · 文廣德

경북대학교 농과대학 식품공학과

Identification of Flavor Components in Tomato Fruit

Tae-Hwa Sohn, Sung-Ho Cheon, Sang-Won Choi, Kwang-Deok Moon

Department of Food Science and Technology, College of Agriculture, Kyungpook

National University, Taegu, Korea

Abstract

The volatiles of whole and homogenated tomato fruits collected by the headspace trapping method using Tenax GC and the simultaneous steam distillation method were identified by GC and GC-MS. Among over 100 GC peaks, 10 alcohols, 6 aldehydes, 4 ketones, 3 esters, 1 phenol and 1 acid were identified from whole tomato fruits, whereas 12 alcohols, 6 aldehydes, 5 ketones, 5 esters, 2 phenols, 1 hydrocarbon and 1 acid were identified from homogenated tomato fruits. By simultaneous steam distillation-extraction, 19 alcohols, 13 hydrocarbons, 9 esters, 9 ketones, 8 aldehydes, 2 phenols, 2 lactones, 2 furans, 1 acids and 2 others were identified among over 300 peaks.

서 론

토마토는 세계적으로 포도에 이어 다량 생산되고 있으며 비타민과 무기염의 함량이 높고 당, 유기산 및 독특한 풍미와 색소를 함유하고 있어 생식용 뿐만 아니라 juice, puree, paste 등 가공용으로 널리 이용되고 있다. 그러나 토마토 과실은 수분함량이 높으며 수확 후 현저한 추숙 및 노화 현상의 수반으로 품질과 신선도의 유지가 어려운 과실이다. 따라서 여러 저장수단에 관한 연구^{1,2)}와 저장 중 생리 화학적 변화에 대한 많은 연구가 진행되고 있다.³⁾

과실의 향기성분은 품질을 결정하는 중요한 요소의 하나이다. 토마토의 휘발성 성분에 관한 연구로는 Spenser⁴⁾가 처음으로 휘발성 성분의 추출을 시도하여 Column Chromatography, UN absorption spectrophotometry 및 paper chromatogra-

phy에 의해서 alcohol류, aldehyde류 및 ketone류를 동정하였다. 1955년 GC가 이용되면서 휘발성 성분의 연구가 비약적으로 발전하게 되었고 최근에는 glass capillary column을 이용한 GC-MS 등의 분석기기의 발달과 분리기술의 진보로 미량성분의 동정이 가능하게 되어 현재까지 약 150여종의 향기성분이 보고⁵⁻⁹⁾되고 있다.

본 연구에서는 토마토 과실의 향기성분을 생체 흡착법, 파쇄흡착법 및 연속수증기증류법을 통하여, 분리, 동정한 결과를 보고자 한다.

재료 및 방법

재 료

대구시 동구 저저동 소재 농원에서 농지배한 토마토 품종 "強力美德"를 택하여 외관이 건전한 종과를 시료로 하였다.

향기성분의 추출 및 흡착

생체의 head space 향기성분은 시료 일정량을 생체의 상태로 밀폐된 용기에 넣고 바닥에는 petri

1988년 7월 6일 수리

Corresponding author: T.H. Sohn

dish를 놓았다. 내부 표준물질로서 0.02%(V/V) 1,2-dichloroethane 5ml를 첨가하여 30°C의 항온 수조에서 정치 후 교반하면서 질소를 분당 20ml씩 유입시키고 $\phi 6 \times 120$ mm의 유리관에 500mg의 60~80 mesh Tenax GC (Enka, the Netherland)를 충전시킨 trap에 향기성분을 120분간 흡착시켜서 밀봉하여 -40°C의 deep freezer에 보존하였다.

파쇄 후의 추출장치는 下田¹⁰⁾ 등의 방법에 준하였다. 시료 500g을 Waring blender로 30초간 파쇄하여 증류용 flask에 넣고 동량의 증류수를 가한 후 내부 표준물질로서 0.02%(V/V) 1,2-dichloroethane 5ml를 첨가하여 앞과 같은 방법으로 25분간 흡착시켰다.

연속 증류 증류 및 장치는 Schultz¹¹⁾ 등의 방법에 따라 실시하였다. 시료 10kg을 Waring blender로 30초간 파쇄한 것에 내부 표준물질로서 0.02%(V/V) 1,2-dichloroethane 10ml를 첨가하여 증류용 flask에 넣고 다른 flask에는 diethyl ether 1l를 넣고 각각 비등점까지 가열한 채로 증류액을 냉각시키면서 6시간 동안 동시에 추출하였다. 그리고 향기성분을 포함하고 있는 diethyl ether층만을 분리하여 무수황산나트륨으로 탈수시키고 0°C 이하에서 질소를 주입시키면서 2ml로 농축한 것을 GC 및 GC-MS 분석시료로 사용하였다.

향기성분의 분리, 동정 및 정량

생체흡착법 및 파쇄흡착법으로 얻어진 향기성분은 Simon¹²⁾ 등의 방법에 준하여 1.5ml의 diethyl ether로 용출하여 2분간 격렬히 교반한 후 1,000 rpm에서 1분간 원심분리하고 상등액을 시료로 사용하였다.

휘발성분의 동정은 Shimadzu GC-6A gas chromatograph로 분리한 각 peak를 같은 조건에서 표준휘발성분(동경화성공업제품)의 보지시간과 비교하여 동정하였으며, 병행하여 GC-MS (Varian 3700 GC에 open slit로 연결된 Varian MAT 212 MS와 188 datasystem)로 분석하였다.

휘발성분의 함량은 일정 농도의 표준휘발성분을 시료의 휘발성분 분석조건과 동일한 조건에서 분석하여 내부 및 외부 표준물질에 대한 각각의 response를 구한 다음 시료 중의 해당 향기성분의 peak 면적과 표준향기성분의 peak 면적의 비율에 의해 정량하였다.

연속증류증류에 의해 얻어진 휘발성분을 GC (Hewlett Packard 5880 gas Chromatograph와 5880 A series GC terminal (Level four))를 사용하여 같은 분석조건에서 표준향기성분(동경화성공업제품)의 보지시간과 비교하여 동정하였다.

GC-MS에 의한 휘발성분의 동정은 Varian 3700 GC에 open slit로 연결된 Varian MAT 212 MS와 188 data system을 사용하여 실시하였다. 이때 사용한 GC-MS 분석 조건은 temperature programme

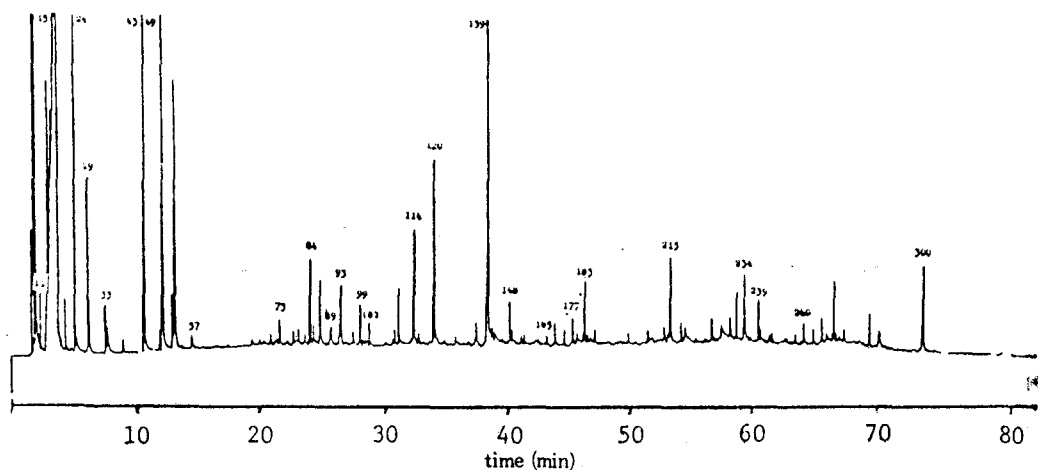


Fig. 1. Gas chromatogram of volatile components of tomato fruits obtained by headspace volatiles collection.

Conditions: column; 10% PEG 20M on Chromosorb W, 3.0mm x 3m glass, temperature program; 60°C-(3°C/min)-195°C (30min), detector; F.I.D.

Table 1. Volatile components obtained by headspace volatile collection of whole and homogenated tomato

Peak no.	Components	Means of identification	Method		Peak no.	Components	Means of identification	Method	
			A	B				A	B
3	Methyl formate	GC	—	—	45	n-Hexanol	GC	—	—
6	Ethyl formate	GC	—	—	47	n-Heptanol	GC, MS	—	—
8	Methyl acetate	GC	—	—	50	n-Decanal	GC	—	—
13	Ethyl acetate	GC, MS	—	—	54	Acetic acid	GC, MS	—	—
20	Ethanol	GC	—	—	56	Furfural	GC, MS	—	—
22	3-Pentanone	MS	—	—	57	Ethyl caproate	GC	—	—
23	n-Propanol	GC, MS	—	—	59	Benzaldehyde	GC, MS	—	—
26	n-Hexanone	GC	—	—	61	Linalool	GC	—	—
31	n-Butanol	GC	—	—	62	trans, trans-2, -4- Decadienal	GC	—	—
36	trans-2-Hexanal	GC	—	—	64	n-Octanol	GC, MS	—	—
38	Isoamyl alcohol	GC	—	—	66	Guaiacol	GC	—	—
39	n-Pentanol	GC, MS	—	—	67	Benzyl alcohol	GC	—	—
40	Isobutyl alcohol	GC, MS	—	—	69	Phenylacetaldehyde	GC, MS	—	—
41	2-Methyl-1-butanol	GC	—	—	72	Naphthalene	GC, MS	—	—
42	Cyclohexanone	GC	—	—	75	β -Ionone	GC, MS	—	—
44	2-Heptanone	GC	—	—	83	Eugenol	GC, MS	—	—

GC : component identified by GC, MS: component identified by GC-MS

Method A : component obtained from whole tomato, Method B : component obtained from homogeated tomato

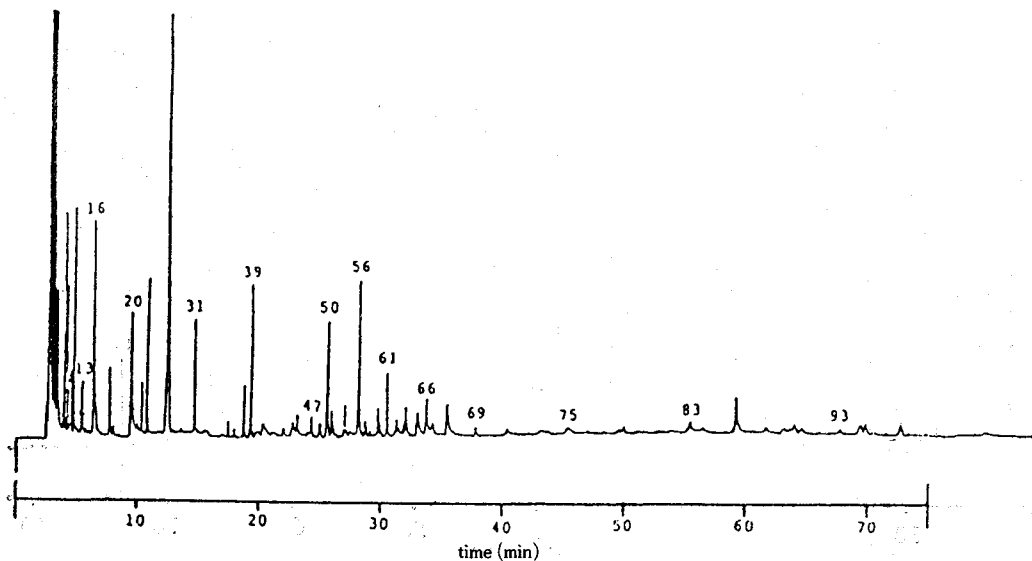


Fig. 2. Gas chromatogram of volatile components of tomato fruits obtained by simultaneous steam distillation extraction.

Conditions: column; SE-54 capillary, 0.25mm×30m glass, temperature program; 30°C (5min)-(3°C/min)-250°C (30min), detector; F.I.D.

Table 2. Volatile components obtained by simultaneous steam distillation extraction of tomato fruits

Peak no.	Componeats	Means of identification	Peak no.	Componeats	Means of identification
1	Methyl formate	GC	60	2-Heptanone	GC
3	Methyl acetate	GC	62	Henzyl alcohol	GC
4	2-Propanol	GC	66	4-Methyl-cyclohexene	MS
5	Ethanol	GC	67	Benzaldehyde	GC, MS
6	Ethyl formate	GC	70	n-Heptanol	GC
7	2,3-Dimethyl butane	MS	73	2-Pentyl furan	MS
8	n-Propanol	GC, MS	88	n-Pentylidenethaneamine	MS
9	3-Methyl-2-butanone	MS	89	Phenylacetaldehyde	GC, MS
10	2-Butanol, Acetic acid	GC, MS	92	2,5-Dimethyl-3-hexene	GC, MS
11	Ethyl acetate	GC, MS	93	n-Octanol	GC, MS
12	2-Methyl-1-propanol	MS	94	P-Cresol	GC
13	Isobutanol, Pentanal	GC, MS	95	2-Methyl-1-pentene	MS
15	n-Butanol	GC	96	Guaiacol	GC
24	3-Hydroxy-2-butanone	GC, MS	97	2-Methyl-2-heptene-6-one	GC, MS
25	n-Propyl acetate	GC	99	Linalool	GC
28	2-Pentene	MS	100	Benzyl hydrazine	MS
29	Isoamyl alcohol	GC, MS	102	2-Phenyethylalcohol	GC
30	Dimethyl disulfide 2-Hexanone	GC	104	Ethyl-n-caproate	GC
31	4-Methyl-1-hexene	MS	107	2-Butanol	GC, MS
32	1-Pentene	MS	108	2-Nonenal	GC, MS
33	n-Pentanol	GC, MS	111	1-Methyl-1,4-cyclohexadiene	MS
34	Ethyl cyclopropane	MS	114	Benzyl acetate	GC, MS
35	Cyclopentanol	MS	116	Terpineol	GC
43	Furfural	GC, MS	117	P-Cymene	GC
45	2-Furan carboxaldehyde	MS	120	Naphthalene	GC, MS
46	3-Ethyl-1-pentene	MS	126	2,3-Dihydrobenzofuran	MS
47	Anisyl acetone	GC	141	2-Methyl-2,4-heptndiene-6-one	MS
48	Furfuryl alcohol	GC, MS	148	Isoeugenol	GC, MS
49	cis-3-Hexene-1-01	GC, MS	149	Phenylethylacetate	GC
52	1,5-Hexadiene	GC, MS	177	β -Ionone	GC, MS
53	n-Hexanol	GC, MS	183	2,6-Dimethyl-tetrabutyl cresol	GC, MS
58	Cyclohexanone	GC	263	Pentadecanoic acid methyl ester	MS

GC : Component identified by gas chromatography

MS : Component identified by gas chromatography-mass apectrometry

만 다르게 하여 각각의 휘발성분에 대한 GC chromatogram과 5MS spectrum을 비교, 동정하였다.

결 과

생체흡착법에 의해 향기성분을 GC 및 GC-MS

로 분리, 동정한 결과는 Fig. 1 및 Table 5에서 보는 바와 같이 80여종 이상의 peaks가 확인되었으며 그 중 alcohols 10종, aldehydes 6종, estes 3종, Ketones 4종, phenol 1종, acid 1종으로 총 25종을 동정하였다.

파쇄흡착법으로 추출한 향기성분을 GC 및 GC-

MS로 분리, 동정한 결과는 Fig. 1과 Table 1에서 보는 바와 같이 100여종 이상의 peak가 확인되었으며 그 중 alcohols 12종, aldehydes 6종, Ketones 5종, esters 5종, phenols 2종, hydrocarbon 1종, acid 1종으로 총 32종을 동정하였다.

연속수증기증류법으로 추출된 향기성분을 GC 및 GC-MS로 분리, 동정한 결과 Fig. 2와 Table 2에서 보는 바와 같이 300여종 이상이 분리되었으며 그 중 alcohols 19종, hydrocarbons 13종, esters 9종, Ketones 2종, furans 2종, acid 1종, others 2종으로 총 67종을 동정하였다. 한편, 추출된 향기 성분 중에는 n-butanol, furfural, cis-3-hexene-1-ol, 3-hydroxy-2-butanonl, n-hexanol 및 ethanol 등의 함량이 많았다.

고 찰

식물조직에서 생성되는 휘발성물질은 세포내 여러 물질의 대사작용에 의해 생성되며 이들 중 여러 화합물은 에너지 생성대사 과정의 산물로 알려져 있다. 따라서 이들 대사생성물의 동정은 이들의 생합성 경로와 이들 화합물이 조직대사에 어떻게 영향을 미치는가를 연구하는데 도움이 될 것이다.^{5, 13, 14)}

Tomato 과실의 향기의 본체는 너무는 복잡, 다양하고 또 미량성분의 생성, 소실로서 향기를 생성하기 때문에 그 측정이나 규명이 매우 곤란하다 그러나 Spenser¹⁾에 의해 최초로 향기성분의 성질이 조사되었고 동시에 주된 향기성분들은 alcohol, carbonyl화합물 및 불포화화합물이란 것을 알게 되었다.

본 연구에서 추출, 동정한 토마토 과실의 향기 물질은 alcohol류, aldehyde류, ester류 및 ketone류가 대부분을 차지하고 있으며 이는 여러 연구자들에 의해 보고되었다. 그리고 trans-2-hexenol, n-hexanol, trans, trans-2.4-decadienal, cis-3-hexene-1-01 및 β-ionone 등은 토마토 과실의 꽃내음 성분으로 중요하며, methyl formate, methyl acetate 등의 ester성분은 성숙 토마토의 향기성분으로, dimethyl disulfide, 2-hexanone은 가열취로서, 2-pentyl furan, 2,3-dihydroben-zofuran은 토마토 juice의 향기물질로, 2-methyl-2-heptene-6-one은 신선한 토마토 향기물질로 각각 여러 보고⁵⁻⁹⁾로 미루어 알 수 있었으며, 특히 지금까지 GC 및 MS로 동정되지 않았던 향기물질이 21종 검

출되었다.

파쇄흡착법으로 분리된 향기성분 중에는 생체흡착법에서 볼 수 없었던 저비점물질(methyl formate, ethyl)과 고비점물질(naphthalene, β-ionone, eugenol) 및 iso-butyl alcohol, 3-heptanol 등이 검출되었다. 한편 연속수증기증류법에서는 앞의 두가지 방법으로 추출된 향기성분 외에 hydrocarbons 12종, alcohols 8종, aldehydes 5종, ketones 5종, esters 4종, furans, lactone 및 others 각 2종으로 모두 40종의 성분이 더 검출되었으나 꽃내음의 주성분인 transs-2-hexenol, trans, trans-2.4-decadienol 및 n-decanol과 3-pentanone, 2-methyl-1-butanol 등은 거의 검출되지 않았다. 이러한 결과는 토마토 과실에서 동정해낼 수 있는 최대한의 향기성분을 조사하기 위해 완속과를 이용한 연속수증기증류법과 생식, 가공용으로 쓰이는 적숙과를 이용한 생체 및 파쇄흡착법의 차이에 기인된 것으로 생각된다. 그리고 연속수증기증류법은 추출용매를 비점까지 가열시키므로 토마토 고유의 향기성분 외에도 가열 중 산화 등에 의하여 특유한 향기가 생성될 수 있으며 그 조성 또한 매우 복잡하다.

초 록

토마토 과실의 향기성분을 생체흡착법, 파쇄흡착법 및 연속 수증기증류법으로 추출하고 GC와 GC-MS에 의해 동정하였다. 생체흡착법으로 추출한 향기성분은 80여 종 이상이 분리되었고 그 중 alcohols 10종, aldehydes 6종, ester 3종, ketones 4종, phenol 1종, acid 1종으로 총 25종을 동정하였다. 파쇄흡착법으로 추출한 향기성분은 100여종 이상이 분리되었고 그 중 alcohols 12종, aldehydes 6종, Ketones 5종, esters 5종, phenols 2종, hydrocarbon 1종, acid 1종으로 총 32종이 동정되었다. 연속수증기증류법으로는 향기성분 300여종 이상을 분리하였고 그 중 alcohols 19종, ester 9종, hydrocarbons 13종, aldehydes 8종, Ketones 9종, phenols 2종, lactones 2종, furans 2종, acid 1종, others 2종으로 총 67종이 동정되었다. 연속수증기증류법에 의해 동정한 성분 중 아직까지 MS에 의해 동정되지 않은 성분들은 hydrocarbons 11종, aldehydes, Ketones 및 other 각각 2종, alcohol, ester, lacton 및 furfural 각각 1종으로 총 21종이었다.

참 고 문 헌

1. Craft, C.C. and Heinze, P.H.: Proc. Amer. Soc. Hort. Sci., 64 : 343 (1954)
2. 本多靖, 石黒修, 沼口寛次 : 日本園藝學雜誌, 40(1) : 64 (1971)
3. Kattan, A.A.: Proc. Amer. Soc. Hort. Sci., 70 : 379 (1957)
4. Spencer, M.S.: J. Agric. Food Chem., 2(22): 1113 (1954)
5. Bidmead, D.S. and Welti, D.: Research, 13: 295 (1960)
6. Gasco, L., Barrera, R. and Cruz, F.J.: Chromatogr. Sci., 7(4) : 228 (1969)
7. Hurst, R.E.: Analyst, 99 : 302 (1974)
8. Issenberg, P.: Food Technol., 23(11) : 1435 (1969)
9. Tsugita, T., Imai, T., Doi, Y., Kurata, T. and Kato, H.: Agric. Biol. Chem., 43(6) : 1351 (1979)
10. 下田満哉, 山崎一夫, 箴鳥豊 : 日本農化學會誌 54(4) : 271 (1980)
11. Schultz, T., Flath, R.A., Mon, T.R., Egging, S.B. and Teranishi, R.J. Agric. Food Chem., 25(3) : 446 (1977)
12. Simon, P.W., Lindsay, R.C. and Peterson, C.E.: J. Agric Food Chem., 28 : 549 (1980)
13. Pyne, A.W. and Wich, E.L.: J. Food Sci., 30 : 192 (1965)
14. Fidler, J.C. and North, C.J.: J. Hort. Sci., 43 : 421 (1968)