

금귤의 휘발성 향기성분

곽재진 · 김도연 · 이근희

한국인삼연구초연구소

Volatile Components of Kumquat(*Fortunella margarita*)

Jae-Jin Kwag, Do-Yeon Kim and Keun-Hoi Lee

Korea Ginseng and Tobacco Research Institute

Abstract

The volatile components were extracted from kumquat(*Fortunella margarita*) by simultaneous steam distillation-extraction method and fractionated on silica gel column. The total volatile oil was eluted off first by n-pentane and eluted again by diethyl ether. The total volatile oil and diethyl ether fraction were analyzed by GC and GC-MS. In the total volatile oil, 10 components were identified, of which major ones were limonene(96.5% of total volatile oil), β -pinene(1.93%) and α -terpineol(0.42%) and then the characteristic aroma of kumquat appeared to be due to limonene. On the other hand diethyl ether fraction, from which 46 components were identified, contained 9 alcohols, 22 terpenes and terpene alcohols, 7 aldehydes and ketones, 7 esters and 1 miscellaneous components. The major components were α -terpineol(31.98% of diethyl ether fraction), β -terpineol(7.37%), geranyl acetate(9.69%) and p-menthadien-9-ol(4.12%).

Key words: kumquat, volatile components

서론

금귤(*Fortunella margarita*)은 운향과(*Rutaceae*)에 속하는 감귤류(*Citrus*)의 일종으로 시중에서는 깽깽으로도 불리우는데 그 과실을 식용으로 이용하며 중국이 원산지로서 알려져 있다. 크기는 올리브 열매보다 약간 작으며 껍질을 벗기지 않고 씨를 제외한 모든 부분을 식용으로 하는데 그 맛은 오렌지 또는 귤과 유사하며 국내에서는 최근들어 시중에 널리 보급되고 있으며 그 외에 과일젤라드나 잼 등의 제조에 널리 이용되고 있다⁽¹⁾.

오렌지, 귤, 레몬, 유자 등과 같은 감귤류는 그 과실을 이용한 주스, 잼, 농축물 등의 가공식품의 보급과 함께 이들로부터 얻어지는 휘발성 향기물질(Essence)의 용도 또한 중요시 되어 왔는데 이들 essence류는 주로 감, 젤리, 사탕, 과자, 빙과류 등의 제조시 향신료로 활용하고 또는 식품에 sauce나 dressing류로 많이 사용되고 있다⁽²⁾. 이같은 감귤류의 향기와 관련이 깊은 휘발성 정유성분에 대한 연구는 지금까지 많은 연구가 수행되어 왔는데 이들 보문들은 Kefford 등⁽³⁾, Ziegler⁽⁴⁾, Shaw⁽⁵⁾, Boelens 등⁽⁶⁾에 의해 총설로서 발표된 바 있으며 국내에서는 김 등⁽⁷⁾이 한국산 밀감(mikan)에 대해서 이 등⁽⁸⁾이 감귤주스(mandarin juice)의 향기성분을 확인한 바 있으나 그

외에 향기성분에 관한 연구는 거의 수행된 바 없다.

금귤의 휘발성 성분에 대한 연구는 1961년 Bernhard 등⁽⁹⁾에 의해 처음 캘리포니아산 금귤에서 22개 성분이 기체크로마토그래피를 이용하여 확인된 이후 Calvarano 등⁽¹⁰⁾이 휘발성 정유성분중 19개 성분을 확인한 바 있으며 그 외 Koyasako 등⁽¹¹⁾이 또한 캘리포니아산 금귤의 휘발성성분을 분석하여 그 중 monoterpene인 limonene이 93%로 휘발성성분의 대부분을 차지하고 그 외에 alcohol류, terpene 및 terpene alcohol류, aldehyde 및 ketone류, ester류가 금귤의 향기성분에 주류를 이루는 것으로 보고한 바 있다.

반면에 국내에서 재배된 금귤의 휘발성성분에 대한 연구는 아직까지 보고된 바 없는데 본 실험에서는 국내산 금귤의 휘발성성분을 분석하였기에 그 결과를 보고하고자 한다.

재료 및 방법

재료

금귤은 제주도에서 재배된 것을 1990년 12월 경에 시중에서 구입하여 씨 부분만을 제거한 후 휘발성성분 분석시료로 하였다.

휘발성성분 분리 및 분석

씨를 제거한 금귤 1 kg에 증류수 1.5 l를 가하여 War-

ning blender로 1분간 마쇄한 후 Schultz 등⁽¹²⁾의 방법에 따라 동시추출장치(simultaneous steam distillation-extraction)를 사용하여 상압하에서 2시간 동안 추출하였다. 이때 추출용매로는 diethyl ether 60 ml를 사용하였고 추출액은 무수 황산나트륨으로 탈수, 여과한 후 35°C 수욕상에서 농축하여 분석시료로 하였으며 미량성분들을 분석하기 위해서 추출된 휘발성 물질을 분획하였다.

휘발성 물질의 분획은 위와 같이 분리된 휘발성성분 200 mg을 silica gel 60(Merck제, Art. 7734) 20g을 충전한 칼럼(20×1 cm)을 사용하여 분획하였다. 용출용매로는 n-pentane과 diethyl ether 각 100 ml를 사용하였으며 세분된 두 분획은 위에서와 같이 탈수, 농축하여 분석시료로 하였다.

분석

Gas chromatography(GC)는 Hewlett-packard 5880A GC 및 5880A integrator를 사용하였다. 칼럼은 Supelco-wax 10(50m×0.25 mm I.D) fused silica capillary를 사용하였고 오븐온도는 전 휘발성 성분의 분석시에는 50°C에서 5분간 머문 후 230°C까지 3°C/min 속도로 승온 후 230°C에서 30분간 유지하였고 silica gel 칼럼에서 분획된 휘발성 물질은 50°C에서 5분간 머문 후 230°C까지 2°C/min의 속도로 승온 후 230°C에서 30분간 유지하였다. 그 외의 GC 조건은 모두 같은 조건으로 하여 주입구 및 검출기(FID) 온도는 250°C로 하였고 운반기체는 질소가스를 사용하였으며 split mode(split ratio=80:1)로 주입하였다.

GC-mass spectrometer(GC-MS)는 Varian 3700 GC에 open split로 연결된 Finnigan MAT 212 MS 및 SS MAT 188 data system을 사용하였다. GC-MS 분석조건으로 Supelcowax 10(30m×0.25 mm I.D) fused silica capillary를 사용하였고 칼럼온도는 50°C에서 230°C까지 3°C/min 속도로 승온하였다. 운반기체인 헬륨의 유속은 1.0 ml로 하였고 GC의 기타 조건은 위와 동일한 조건으로 하였다.

MS의 조건은 ion source 온도는 250°C, ionization voltage(EI) 70 eV, ion source 압력은 1.2×10^{-5} torr로 하였다.

각 성분은 mass spectral data books⁽¹³⁻¹⁵⁾ 및 표준품과의 머무름 시간의 비교에 의해 확인하였고 retention index(RI)⁽¹⁶⁾는 n-paraffin mixture(Supelco제, U.S.A)를 기준으로 하여 구하였다.

결과 및 고찰

감귤 1 kg을 동시추출(SDE)장치를 이용 상압하에서 2시간 추출한 결과 5.2g(0.52%)의 휘발성 정유성분을 얻었으며 추출된 휘발성성분의 gas chromatogram은 Fig. 1과 같고 확인된 성분은 Table 1과 같다.

Table 1에 나타난 것처럼 감귤에서 얻어진 휘발성

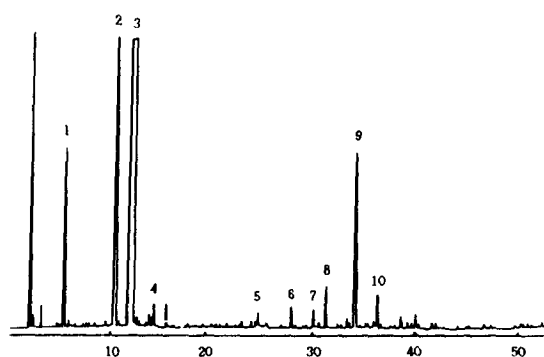


Fig. 1. Gas chromatogram of volatile oil extracted from kumquat

Table 1. Compounds identified from total volatile oils of kumquat

Peak No ¹⁾	Compounds	RI ²⁾	Peak area (%)
1	iso-Propyl-n-propionate	1020	0.42
2	β -Pinene	1165	1.93
3	Limonene	1213	96.5
4	γ -Terpinene	1263	0.24
5	n-Octyl acetate	1483	0.04
6	Linalool	1563	0.05
7	Terpinen-4-ol	1614	0.04
8	β -Terpineol	1646	0.10
9	α -Terpineol	1714	0.42
10	Geranyl acetate	1773	0.07

¹⁾Numbers refers to Fig. 1

²⁾Retention index were calculated by using authentic samples

성분으로부터 문헌상의 mass spectrum 및 표준품과의 머무름시간 비교에 의해 10종의 성분을 확인하였다. 그 중 양적인 면(peak area%)에서 볼 때 monoterpene인 limonene이 96.5%로 대부분을 차지하였는데 이는 Koyasako 등⁽¹¹⁾에 의해 발표된 92.7%와 비교해서는 약간 높게 나타났고 그 외에 mikan(88.4%), mandarin(86~90%), orange(88~90%), yuzu(77~80%) 등 다른 종류의 감귤류에 함유된 limonene 함량과 비교해서도 높은 값을 보였으며⁽¹⁷⁾ 또한 김⁽⁷⁾, 이⁽⁸⁾ 등에 의해 보고된 국내산 밀감(시료중 120 ppm), 감귤(62.6%)과 비교해서도 높은 값을 갖는 것으로 확인되었다. 그 밖의 성분으로는 β -pinene(1.93%), isopropyl-n-propionate(0.42%), α -terpineol(0.42%), β -terpineol(0.10%) 등의 monoterpene 및 monoterpene alcohol류가 확인되었으며 그 외의 성분은 peak area% 0.1 미만의 상대적으로 적은 양이 함유되어 있는 것으로 확인되었다. 추출된 휘발성 정유성분의 관능적 특성 또한 limonene에 의해 발현되는 전형적인 감귤류 특유의 향기가 주류를 이루었다.

Fig. 1의 크로마토그램 중에서 0.1%(peak area%) 미

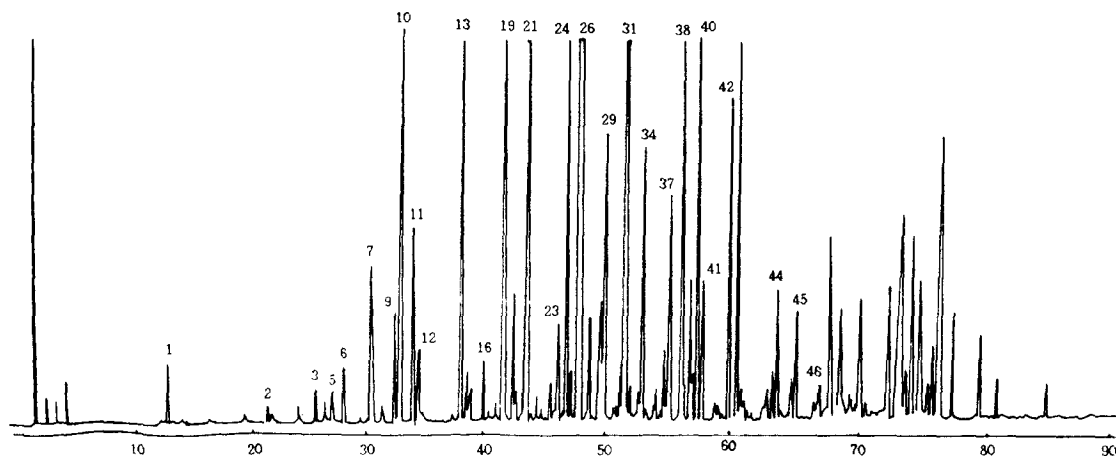


Fig. 2. Gas chromatogram of diethyl ether fraction from volatile oil of kumquat

만의 미량성분을 확인하기 위해서 SDE 장치에 의해 얻어진 휘발성성분을 silica gel 칼럼을 이용 n-pentane 100 ml를 용출시켜 limonene이 대부분을 차지하는 탄화수소화합물 분획을 제거한 후 diethyl ether 100 ml를 용출시켜 얻어진 diethyl ether 분획을 분석하였으며 이들의 gas chromatogram은 Fig. 2와 같고 확인된 성분들은 Table 2와 같다.

ether 분획에서는 Table 1에 나타난 성분중 iso-propyl-n-propionate와 β -pinene, γ -terpinene 등 3개 성분을 제외한 나머지 7개 성분과 함께 모두 46개 성분이 존재하였는데 그 중 39개 성분은 문헌상의 mass spectrum 및 표준품과의 머무름시간 비교에 의해 확인하였고 7개 성분은 문헌상의 mass spectrum과 비교하여 잠정적으로 추정하였다. 확인된 성분을 기능기별로 나누어 보면 alcohol류가 9종, terpene 및 terpene alcohol류가 22종, aldehyde 및 ketone류가 7종, ester류 7종, 기타성분 1종으로 나타났고 양적인 면(peak area%)에서 볼 때는 α -terpineol(31.98%), β -terpineol(7.37%), carveol 관련 물질인 p-menthadien-9-ol(4.12%), terpinen-4-ol(2.89%), linalool(2.84%), Δ -terpineol(2.08%), carveol 1(2.02%) 등 monoterpene alcohol류가 상대적으로 높게 나타났고 그 외 n-octyl acetate(2.44%), geranyl acetate(9.69%), n-undecanol(1.59%) 등이 많이 함유되어 있는 것으로 나타났다.

이들 중 terpene alcohol류인 terpinen-4-ol, α -terpineol, β -terpineol, Δ -terpineol, 1-p-menthen-9-ol의 terpeneol 및 관련 성분들이 전체 ether 분획의 44.7%로 가장 많은 부분을 차지하였는데 이들 성분들은 감귤류나 포도주, 사과 등의 저장 및 숙성중 비산화 산촉매(nono-oxidative, acid catalyzed)반응에 의해 limonene 또는 linalool에서 생성되는 것으로 알려지고 있는데^(18, 21) 이들 성분들은 감귤류의 향기발현시 신선감을 떨어뜨리는 나쁜쪽으로 작용하는 것으로 알려져 있다^(8,21). 또한 carveol

1, carveol 2, perilla alcohol, p-menthadien-9-ol의 4종이 확인된 carveol 이성체들 역시 저장 중에 limonene의 감소와 함께 증가하는 것으로 알려져 있는데⁽¹⁹⁾ 이들은 박하(mint)향 특성을 갖는 것으로 알려져 있다^(22,23). 반면 그 다음으로 많이 함유된 linalool 및 nerol, geraniol 등과 같은 terpene alcohol과 geranyl acetate 등은 대부분 식물체의 향기성분 중에서 꽃(floral) 향기를 발현하는 성분으로 알려져 있으며^(22,24) 또한 전부 9종이 확인된 alcohol류 중에서 n-hexanol, cis-3-hexenol, trans-2-hexenol 등은 시료 마쇄시 지방산인 linoleic acid 및 linolenic acid가 지질 분해효소인 lipoxygenase의 작용에 의해 분해되어 생성되는 성분들로 알려져 있으나⁽²⁵⁾ 그 양은 상대적으로 적게 나타났다. 반면에 alcohol류 중에서 많은 양을 차지한 undecanol, dodecanol 등은 과일류의 향기 성분 중에서 fatty 향기를 발현하는데 기여하는 것으로 알려져 있다^(22,23). 또한 14종이 확인된 aldehyde, ketone 및 ester과 같은 carbonyl 화합물도 감귤류의 향기 발현에 중요한 역할을 하는 것으로 알려져 있는데^(21,26) 이 중 neral, n-decanal 등이 특징적인 citrus 향기를 발현하며 citrus 형태의 조합향료 조제에도 이용되는 것으로 알려져 있다^(23,27).

요 약

금귤의 향기성분을 분석코저 SDE법에 의해 휘발성 정유성분을 분리한 다음 GC 및 GC-MS에 의해 성분을 확인하였다. 확인된 성분은 10개 성분이며 이 중 limonene이 전체 휘발성성분의 96.5%를 차지하였고 분리된 휘발성성분의 향기특성 역시 limonene에 의해 발현되는 향기가 주류를 이루었다. 그 외 β -pinene(1.93%), α -terpineol(0.42%) 등이 확인되었다. limonene을 제외한 미량 성분들을 확인하기 위해서 n-pentane과 diethyl ether 100 ml를 각각 용출시켜 휘발성 정유성분을 세분하였다.

Table 2. Compounds identified from ether fraction of kumquat volatiles

Peak No ¹⁾	Compounds	RI ²⁾	Peak area (%)
1	Limonene	1206	0.25
2	Terpinolene	1326	0.07
3	n-Hexanol	1384	0.14
4	cis-3-hexenol	1395	0.08
5	trans-2-hexenol	1404	0.15
6	Cyclohexanol	1418	0.21
7	Linalool oxide-cis	1449	0.76
8	Dihydromyrcenol	1464	0.08
9	Linalool oxide-trans	1477	0.52
10	n-Octyl acetate	1483	2.44
11	2-Ethyl-1-hexanol	1497	0.84
12	n-Decanal	1506	0.40
13	Linalool	1558	2.84
14	n-Octanol	1567	0.25
15	α -Copaene	1570	0.15
16	Nonyl acetate	1587	0.29
17	Myrcenol	1593	0.05
18	n-Nonanol	1603	0.09
19	Terpinen-4-ol	1611	2.89
20	β -Copaene	1624	0.65
21	β -Terpineol	1642	7.37
22	Caryophyllene	1655	0.15
23	Citronellyl acetate	1682	0.55
24	Δ -Terpineol ³⁾		2.08
25	Murolene ³⁾		0.21
26	α -Terpineol	1710	31.98
27	Neryl acetate	1724	0.58
28	Neral	1739	0.83
29	2-Methyl-5-(1-methylethenyl)-2-cyclohexen-1-one ³⁾		1.44
30	Carvone	1764	0.26
31	Geranyl acetate	1769	9.69
32	Terpinyl-n-propionate	1777	0.17
33	Valencene	1788	0.16
34	Perilla aldehyde	1792	1.33
35	Nerol	1810	0.16
36	1-p-Menthen-9-ol ³⁾		0.42
37	Geraniol	1829	1.23
38	Carveol 1	1845	2.02
39	Geranyl propionate	1857	0.65
40	p-Menthadien-9-ol ³⁾		4.12
41	Carveol 2	1875	0.65
42	n-Undecanol	1912	1.59
43	Aristolen ³⁾		0.20
44	Dodecanol	1980	0.66
45	Perilla alcohol ³⁾		0.49
46	Nerolidol	2045	0.23
	Unidentified		17.63

¹⁾Numbers refers to Fig. 2²⁾Retention index were calculated by using authentic samples³⁾Tentatively identified

이 중 diethyl ether 분획에서 alcohol류 9종, terpene 및 terpene alcohol류 22종, aldehyde 및 ketone류 7종, ester류 7종과 기타 1종의 46개 성분이 확인되었다. 그 중 양적인 면(peak area%)에서 α -terpineol(31.98%), β -terpineol(7.37%), geranyl acetate(9.69%) 및 p-menthadien-9-ol(4.12%) 등이 diethyl ether 분획의 주류를 이루었다.

문 헌

- Dowell, P. and Bailey, A.: *The book of ingredients*, Dordling Kindersley Limited, London, p.103(1980)
- Buchel, J.A.: Flavoring with citrus oils. *Perfumer and Flavorist.*, 14(1), 22(1989)
- Kefford, J.F. and Chandler, B.V.: *The chemical constituents of citrus fruits*, Academic Press, New York, p.1 (1970)
- Ziegler, E.: The examination of citrus oils. *The Flavor Industry.*, Nov., 647(1971)
- Shaw, P.E.: Review of quantitative analysis of citrus essential oils. *J. Agric. Food Chem.*, 27, 246(1979)
- Boelens, M.H.: A critical review on the chemical composition of citrus oils. *Perfumer and Flavorist.*, 16(2), 17(1991)
- 김 호, 조도현, 박연희, 이춘영, 이양희 : 밀감즙스 향기 성분의 정량. *한국농화학회지*, 23, 106(1980)
- 이현유, 허우덕, 신동화, 정동호 : 한국산 감귤즙스의 향기성분. *한국식품과학회지*, 19, 346(1987)
- Bernhard, R.A. and Scrubis, B.: The isolation and examination of the essential oil of the kumquat. *J. Chromatog.*, 5, 137(1961)
- Calvarano, I., Leuzzi, U. and Digiaco, A.: Ricerche Sulla Composizione der Kumquats. *Olii Essenziali Sui Deriv. Agrum.*, 2, 74(1973)
- Koyasako, A. and Bernhard, R.A.: Volatile constituents of the essential oil of kumquat. *J. Food. Sci.*, 48, 1807 (1983)
- Schultz, T.H., Flath, R.A., Mon, T.R., Eggling, S.B. and Teranishi, R.: Isolation of volatile components from a model system. *J. Agric. Food Chem.*, 25, 446(1977)
- Heller, S.R. and Milne, G.W.A.: *EPA/NIH mass spectral data base*, U.S. Department of Commerce, Washington, D.C., (1978)
- Stehagen, E., Abrahamsson, S. and McLafferty, F.W.: *Registry of mass spectral data*, John Wiley and Sons, New York, (1974)
- Jennings, W. and Shibamoto, T.: *Qualitative analysis of flavor and fragrance volatiles by glass capillary gas chromatography*, Academic Press, New York, (1980)
- Kovat, E.: Gas chromatographic characterization of organic substances in the retention index system. *Advan. Chromatog.*, 1, 229(1965)
- Lawrence, B.M.: Progress in essential oils. *Perfumer and Flavorist.*, 12(4), 58(1987)
- Rapp, A. and Guntert, M.: Changes in aroma substances during the storage of white wines in bottles. In *The shelf life of foods and beverages*. Charalambous, G. (ed), Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam,

- p.141(1986)
19. Fischbock, G., Keller, R. and Pfannhauser, W.: Capillary GC-FTIR- and GC-MS studies of citrus flavor decomposition processes. In *Frontiers of flavor*, Charalambous, G.(ed), Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, p.147(1988)
 20. Swaine, R.L. and Swaine, R.L. Jr.: Citrus oils; processing, technology and applications. *Perfumer and Flavorist.*, 13(6), 2(1988)
 21. Durr, P. and Schobinger, U.: The contribution of some volatiles to the sensory quality of apple and orange juice odour. In *Flavor' 81*, Schreier, P. (ed), Walter de Gruyter, Berlin, p.179(1981)
 22. Furia, T.E. and Bellanca, N.: *Fenaroli's handbook of flavor ingredients.*, 2nd ed., CRC Press, Cleveland, p.84 (1975)
 23. Arctander, S.: *Perfume and flavor chemicals*, The author, Montclair, (1969)
 24. Clark, G.S.: A profile an aroma chemical; Linalool. *Perfumer and Flavorist.*, 13(5), 49(1988)
 25. 권영주, 김영희, 박재진, 김근수, 양광규 : 살구와 매실의 휘발성 향기성분. *한국농화학회지*, 33, 319(1990)
 26. Moshonas, M.G.: Analysis of carbonyl flavor constituents from grapefruit oil. *J. Agric. Food Chem.*, 19, 769(1971)
 27. Vidal, A.: New comprehensive training method for perfumery and flavoring. *Perfumer and flavorist.*, 14 (2), 25(1989)
-
- (1992년 5월 18일 접수)