

한국산 향미와 일반미의 휘발성 성분 비교

이종철[†] · 김영희

한국인삼연초연구원

Comparison of Volatile Flavor Components of Korean Aromatic Rice and Nonaromatic Rice

Jong-Chul Lee[†] and Young-Hoi Kim

Korea Ginseng and Tobacco Research Institute, Taejon 305-345, Korea

Abstract

To compare the composition of volatile flavor components of two different types of rice, the volatile flavor concentrates isolated from brown rices of Hyangnambyeo(aromatic cultivar) and Dongjinbyeo(normal cultivar) were analyzed by gas chromatography and gas chromatography-mass spectrometry. A total of 61 components, including 16 hydrocarbons, 16 aldehydes and ketones, 15 alcohols, 4 acids, and 10 miscellaneous components were identified positively or tentatively. Among them, n-pentanol was the most abundant component in both samples and Hyangnambyeo contained more aldehydes and alcohols than Dongjinbyeo. 2-Acetyl-1-pyrroline which is chiefly responsible for the characteristic odor of aromatic type rice was high in Hyangnambyeo compare to Dongjinbyeo, but these were detected as minor component.

Key words: volatile flavor, rice, 2-acetyl-1-pyrroline

서 론

쌀은 인간이 식품으로 이용하는 중요한 곡류 중의 하나로서 특히 우리나라를 포함한 동남아시아 지역에서는 대부분 쌀을 주식으로 하고 있다. 따라서 쌀의 영양성분이나 품질을 결정하는 인자를 구명하려는 연구는 오래전부터 수행되어 왔으나 쌀이나 쌀밥의 특징적인 향기를 구명하는 연구는 주로 1970년대 이후부터 수행되었다. 현재까지 쌀로부터 200여종 이상의 휘발성 성분이 밝혀져 있는데(1) 종래에는 쌀의 특징적인 향기가 어떤 특정성분에 기인하는 것이 아니고 쌀에 함유된 많은 휘발성 성분들이 복합적으로 균형을 이룸으로써 생성되는 것으로 알려져 왔다. 쌀의 향기성분에 대하여 Endo 등(2), Yajima 등(3)의 연구결과가 보고되었고, 그 이후 많은 연구가 수행되어 쌀밥의 향기는 도정정도(4), 도정후 저장조건(5), 쌀을 취반후 경과시간(6) 및 품종에 따라서도 달라진다는 것이 밝혀졌다(3,7,8). Yajima 등(3)은 일본산 일반미인 Koshihikari와 향미(aromatic rice)간에 향기성분의 조성이 다르다 하였고,

Buttery 등(7)은 양적으로는 미량 함유되어 있으나 쌀을 취반할 때 생성되는 특징적인 향기생성에 중요한 역할을 하는 2-acetyl-1-pyrroline이 일반미보다는 향미에 많이 함유되어 있다고 보고하였다. 그러나 이러한 논문들은 외국산 쌀을 대상으로 이루어진 결과인데 국내에서 육성된 일반미와 향미는 유전적 배경이 다르기 때문에 이들간의 향기성분의 조성이나 함량이 다를 가능성이 매우 크다.

따라서 본 연구에서는 국내에서 육성하여 재배하고 있는 쌀의 향기성분에 관한 연구의 일환으로서 국내 육성품종 중 농가에서 많이 재배되고 있는 일반미 계통인 동진벼와 일반미보다 향기가 강하여 최근에 소비량이 증가하고 있는 향미 계통인 향남벼의 휘발성 향기성분 조성을 분석 비교하였던 바 그 결과를 보고하고자 한다.

재료 및 방법

재료

공시시료는 1998년에 충남농업과학기술원 시험포

[†]To whom all correspondence should be addressed

에서 재배, 수확한 것을 사용하였다. 수확한 벼는 수분이 약 12%가 되도록 햇볕에서 건조하여 현미의 형태로 도정한 다음 60 mesh 이하로 분쇄후 4°C 이하에 저장하면서 실험에 사용하였다. 휘발성 성분확인을 위한 표준품은 Sigma사(St. Louis, MO), Aldrich사(Milwaukee, WI) 또는 외국의 향료회사로부터 입수하여 사용하였으며, 2-acetyl-1-pyrroline의 표준품은 독일의 Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie의 Schieberle 박사로부터 제공받아 사용하였다.

휘발성 성분의 분리

시료로부터 휘발성 성분은 Buttery 등(7)과 Lin 등(9)의 방법에 따라 분리하였다. 즉 5L 용량의 등근바다 플라스크에 시료 100g과 3L의 증류수 및 내부표준물질로서 2-ethyl-1-hexanol 103μg을 함유하는 ethyl ether 용액 5ml를 가한 다음 Likens-Nickerson형 simultaneous steam distillation/solvent extraction(SDE) 장치를 사용하여 2시간 동안 증류, 추출하였으며 이때 추출용매로는 ethyl ether 50ml를 사용하였다. 추출 완료후 유기 용매총만을 취하여 무수 황산나트륨으로 탈수, 여과한 후 45°C 이하에서 Vigreux 칼럼(Brand, Germany)을 사용하여 약 2ml로 농축하였다. 농축액은 다시 질소기류 하에 상온에서 0.3ml까지 농축하여 분석시료로 하였다.

휘발성 성분 분석

Gas chromatography(GC)에는 Hewlett-Packard(HP) 5880A형 gas chromatograph를 사용하였다. 칼럼은 Supelcowax 10 fused silica capillary($30m \times 0.32$ mm, film thickness: $0.25\mu m$)를 사용하였으며, 오븐온도는 40°C에서 10 분간 유지한 다음 230°C까지 분당 3°C 속도로 승온후 230°C에서 50분간 유지하였다. 검출기는 flame ionization detector(FID)를 사용하였으며, 주입구와 검출기 온도는 250°C로 하였다. 운반기체는 질소 가스($1.0ml/min.$)를 사용하여 split mode(split ratio: 28 : 1)로 주입하였다. Gas chromatography(GC)-mass selective detector(MSD)는 HP 5890A와 HP 5970을 사용하였고, 칼럼은 Innowax fused silica capillary($50m \times 0.20mm$, film thickness: $0.25\mu m$)를 사용하였다. GC의 오븐 온도는 40°C에서 5분간 유지한 다음 220°C까지 분당 2°C의 속도로 승온후 220°C에서 40 분간 유지하였다. 주입구와 interface의 온도는 250°C, 운반기체는 헬륨가스($1.2ml/\text{분}$), 이온화 전압은 70 eV로 하였다. 성분의 확인은 GC-MSD를 사용하여 각 성분의 mass spectrum을 얻은 후 HP 5970C Chemstation

data system에 의한 library 검색, 문현상의 mass spectral data(10,11) 및 GC를 사용하여 표준품과 머무름 시간을 비교하여 동정하였으며, 표준품이 없이 문현상의 mass spectral data와 비교하여 동정한 것은 잠정적으로 동정된 성분들이다. 각 성분의 상대적인 함량은 내부표준물질을 기준으로 GC에서 각 성분과 내부표준물질의 detector response를 1.00으로 간주하여 계산하였다

결과 및 고찰

쌀을 취반했을 때 생성되는 향기는 쌀의 품질을 결정하는 중요한 요소 중의 하나로 인식되고 있다. 국내에서 육성되어 재배되고 있는 품종 중 일반미 계통의 동진벼와 향미 계통의 향남벼로부터 SDE법에 의해 휘발성 성분을 분리한 다음 GC로 분석한 결과는 Fig. 1과 같다.

두 시료에서 공통적으로 gas chromatogram에서 100 개 이상의 peak가 검출되는 것으로 보아 쌀의 향기는 많은 성분들로 구성되어 있음을 알 수 있었다. 현미에서 동정된 성분들을 Table 1에서 보면 일반 식물체나 향신료에서와는 달리 terpene 화합물들은 적고 함산소화합물(oxygenated compounds)이면서 휘발성이 비교적 강한 저급 알데히드류, 캐톤류 및 알코올류 등이 많이 검출되었으며, 두 종류의 현미로부터 탄화수소류 16종, 알코올류 15종, 알데히드 및 캐톤류 16종, 산류 4종, 기타 성분 14종 등 61종의 성분을 동정하였다. 탄화

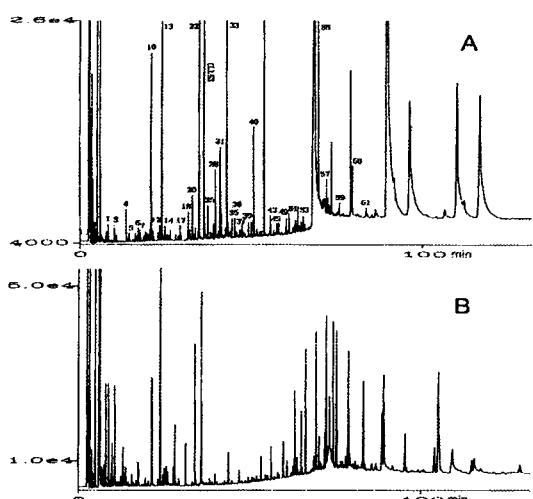


Fig. 1. Gas chromatograms of volatile flavor concentrates isolated from Hyangnambyeo(A) and Dongjinbyeo(B).

Table 1. Volatile flavor components identified from brown rice of Hyangnambyeo(aromatic cultivar) and Dongjinbyeo(normal cultivar) varieties ($\mu\text{g}/100\text{g}$)

Peak no	RT(Min)	Compounds	Hyangnambyeo	Dongjinbyeo	Identification
Aldehydes and ketones(16)					
2	9.11	<i>n</i> -pentanal	8.91	5.64	GC-MS, RT
4	13.56	<i>n</i> -hexanal	10.15	3.17	GC-MS, RT
8	20.26	2-heptanone	3.59	-	GC-MS, RT
10	20.69	<i>n</i> -heptanal	25.70	7.19	GC-MS, RT
11	22.65	trans-2-hexenal	2.31	-	GC-MS, RT
14	25.29	2-octanone	2.19	-	GC-MS
16	27.81	trans-2-heptenal	1.81	2.57	GC-MS
18	31.46	<i>n</i> -nonanal	10.15	12.74	GC-MS
20	32.63	trans-2-octenal	18.01	4.00	GC-MS, RT
24	36.58	<i>n</i> -decanal	3.90	-	GC-MS, RT
25	37.14	benzaldehyde	9.95	3.09	GC-MS, RT
26	37.83	trans-2-nonenal	1.92	1.68	GC-MS
29	40.23	trans-2-decenal	2.12	-	GC-MS
35	44.17	2,4-nonadienal	5.89	1.74	GC-MS
37	47.11	trans, cis-2,4-decadienal	3.94	2.18	GC-MS, RT
39	49.81	trans, trans-2,4-decadienal	3.63	9.71	GC-MS
		Total	114.17	53.71	
Alcohols(15)					
7	17.45	<i>n</i> -butanol	4.26	-	GC-MS, RT
13	23.87	<i>n</i> -pentanol	217.75	134.89	GC-MS, RT
17	29.10	<i>n</i> -hexanol	4.08	3.01	GC-MS, RT
19	31.88	trans-2-hexenol	2.56	1.96	GC-MS, RT
21	34.28	<i>n</i> -heptanol	2.24	1.88	GC-MS, RT
22	34.69	1-octen-3-ol	64.69	17.09	GC-MS, RT
27	38.77	linalool	4.10	3.45	GC-MS
28	39.36	<i>n</i> -octanol	19.29	5.00	GC-MS, RT
31	40.89	neomenthol	5.55	2.33	GC-MS
32	41.15	4-terpineol	6.33	1.78	GC-MS
33	42.74	menthol	19.80	11.71	GC-MS, RT
34	43.04	α -terpineol	5.10	6.21	GC-MS
40	50.53	estragole	29.29	16.24	GC-MS, RT
41	52.35	benzyl alcohol	-	1.30	GC-MS, RT
43	55.44	<i>n</i> -dodecanol	8.64	6.03	GC-MS, RT
		Total	393.68	212.88	
Acids(4)					
57	72.18	dodecanoic acid	13.50	3.94	GC-MS, RT
59	75.90	tridecanoic acid	4.78	7.21	GC-MS, RT
60	79.58	tetradecanoic acid	22.38	6.26	GC-MS, RT
61	83.69	pentadecanoic acid	4.17	3.35	GC-MS, RT
		Total	44.83	20.76	
Hydrocarbons(16)					
1	8.15	<i>n</i> -nonane	4.82	5.07	GC-MS, RT
3	9.95	<i>n</i> -decane	5.18	¹¹⁾	GC-MS, RT
5	14.19	<i>n</i> -undecane	4.12	3.94	GC-MS, RT
6	16.89	<i>m</i> -xylene	4.09	-	GC-MS, RT
9	20.51	<i>n</i> -dodecane	3.00	5.00	GC-MS, RT
15	26.25	<i>n</i> -tridecane	2.88	4.01	GC-MS, RT
23	36.26	<i>n</i> -pentadecane	3.90	5.12	GC-MS, RT
30	40.44	<i>n</i> -hexadecane	2.52	9.69	GC-MS, RT
36	44.94	<i>n</i> -heptadecane	5.54	5.54	GC-MS, RT
38	48.93	<i>n</i> -octadecane	4.25	3.48	GC-MS, RT
42	52.75	<i>n</i> -nonadecane	1.78	1.53	GC-MS, RT
44	56.38	<i>n</i> -eicosane	1.72	2.13	GC-MS, RT

Table 1. Continued

Peak no	RT(Min)	Compounds	Hyangnambyeo	Dongjinbyeo	Identification
48	59.86	<i>n</i> -heneicosane	-	-	GC-MS, RT
54	65.86	<i>n</i> -tricosane	3.88	5.58	GC-MS, RT
55	69.05	<i>n</i> -tetracosane	7.37	9.60	GC-MS, RT
58	72.62	<i>n</i> -pentacosane	3.96	-	GC-MS, RT
		Total	59.01	60.69	
Miscellaneous compounds(10)					
12	23.15	2-pentyl furan	4.64	-	GC-MS, RT
45	57.42	p-methoxy benzaldehyde	5.82	6.69	GC-MS
46	57.72	p-anisaldehyde	1.66	2.00	GC-MS
47	57.96	α -pyrrolidone	3.68	2.37	GC-MS, RT
49	60.19	3-tert-butyl-4-methoxyphenol	4.49	5.99	GC-MS
50	62.81	1-(4-methoxyphenyl)ethanone	3.40	1.92	GC-MS
51	62.99	2-(1-methylpropyl)phenol	3.32	5.85	GC-MS
52	64.53	methyl oleate	3.82	0.17	GC-MS
53	65.20	ethyl linoleate	6.23	-	GC-MS
56	71.15	indole	14.84	1.94	GC-MS, RT
		Total	51.90	26.93	

¹⁾Not detected.GC-MS, RT: Identified by comparing of mass spectra and GC retention time to those of authentic samples.
GC-MS: Identified by comparing of mass spectra only.

수소류로서는 paraffin계 탄화수소류가 많이 검출되었는데 *n*-decane, *m*-xylene은 동진벼에서는 검출되지 않고 향남벼에서만 검출되었다. 검출된 전체 탄화수소류의 함량은 동진벼와 향남벼 간에 큰 차이가 없었으며, 탄화수소류 자체는 향을 거의 지니고 있지 않기 때문에 쌀이나 쌀밥의 향기성분 생성에는 그다지 큰 기여를 하지 않는 것으로 판단된다.

한편 알테하드 및 케톤류로서는 16종이 동정되었으며, 두 시료에서 공통적으로 많이 검출된 성분은 *n*-pentanal, *n*-heptanal, *n*-nonanal 등이었다. 두 시료간에 비교했을 때 *trans*, *trans*-2,4-decadienal은 향남벼 보다는 동진벼에서 많이 검출된 반면 *n*-hexanal, *n*-heptanal, *trans*-2-octenal, benzaldehyde, 2,4-nonadienal 등은 동진벼보다 향남벼에서 많이 검출되었다. Endo 등(2)은 쌀밥의 향기 생성과 관련하여 acetone, *n*-butanal, *n*-pentanal, *n*-hexanal 등의 중요성을 강조하였고, Tsugita 등(5)도 headspace법과 SDE법으로 분리한 쌀의 휘발성 성분으로서 *n*-pentanal, *n*-hexanal, *n*-heptanal 및 alkenal의 중요성을 강조하였다. 또한 Butterly 등(12)은 쌀에서 동정된 64종의 성분에 대한 최소 감지량(odor threshold)을 조사한 결과 쌀의 향기발현에 기여도가 높은 성분은 2-acetyl-1-pyrroline, *n*-hexanal, *n*-octanal, *n*-nonanal, *n*-decanal, *trans*-2-nonenal, 4-vinyl guaiacol, 4-vinyl phenol 및 *trans*, *trans*-2,4-decadienal 등이라고 하였으며, 쌀에서 알테하드 및 케톤류는 주로 쌀을 침지하거나 또는 쿠반하는

과정에서 지방산 산화효소에 의해 지방산이 분해되어 생성되는 것으로 보고되어 있다(13).

알코올류로서는 두 시료에서 공통적으로 *n*-pentanol이 가장 많이 검출되었으며, 이외에도 1-octen-3-ol, menthol, estragole 등이 많이 검출되었다. *n*-Pentanol은 다소 자극적이면서 fusel oil을 연상시키는 향을 지니고 있고, 1-octen-3-ol은 식용버섯에 많이 함유되어 있으면서 버섯 특유의 향기성분 생성에 중요한 역할을 하며, estragole은 향신료인 anise나 fennel을 연상시키는 향기를 지니고 있다(14).

두 시료를 비교했을 때 알코올류중 동진벼에서 특이하게 많이 검출되는 성분은 없었으나 1-octen-3-ol, *n*-octanol, menthol은 향남벼에서 많이 검출되었다. 또한 기타 성분으로서 10종의 성분이 동정되었다. Yajima 등(3)은 일본산 일반미인 Koshihikari와 향미의 휘발성 향기성분 비교연구에서 특징적인 결과로서 α -pyrrolidone은 향미에서만 특이하게 검출되고 indole은 Koshihikari보다는 향미에 많이 함유되어 있는 것이 특징이라고 보고하였다. 본 실험에서 α -pyrrolidone은 동진벼와 향남벼에서 공통적으로 검출되었으며, indole은 동진벼보다는 향남벼에서 양적으로 많이 검출되었다.

한편 Butterly 등(7)은 세계 각지에서 수집한 향미의 휘발성 향기성분에 대한 분석결과 향미 특유의 향기 생성에 결정적으로 기여하는 성분은 2-acetyl-1-pyrroline임을 밝힌 바 있다. 이 성분은 일반미보다는 향미에, 그리고 정백미보다는 현미에 많이 함유되어 있으

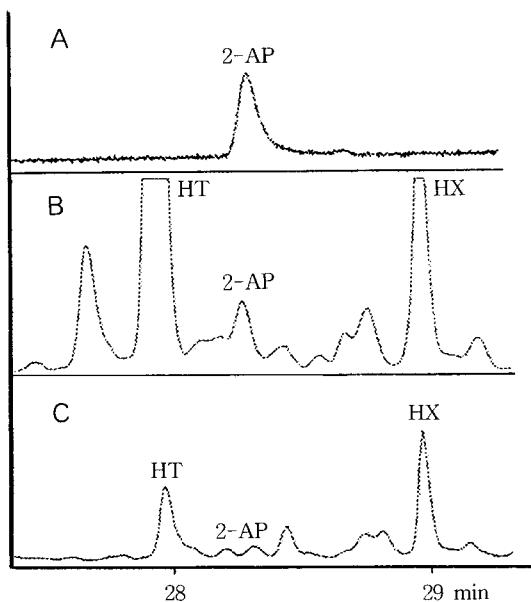


Fig. 2. Gas chromatograms of authentic 2-acetyl-1-pyrroline(A), Hyangnambyeo(B) and Dongjinbyeo(C).

Marked peaks are 2-acetyl-1-pyrroline(2-AP), trans-2-heptenal(HT), and n-hexanol(HX).

며, 향기는 popcorn-like(7) 또는 cracker-like aroma (15)로 표현되는데 향 특성이 향미 특유의 냄새와 매우 유사하고, 물에서 최소 감지량이 0.1 ppb로서 극히 미량이지만 강한 향기를 지니고 있다(12). 본 실험에서 향남벼에서 분리한 휘발성 성분을 GC-MS로 분석한 결과 표준품인 2-acetyl-1-pyrroline과 mass spectrum 이 일치하고 GC 분석결과에서도 Fig. 2에서 보는 바와 같이 표준품과 머무름 시간이 일치하는 peak가 검출되었다. GC에서 이 성분의 peak 크기가 동진벼보다는 향남벼에서 큰 경향이나 다른 성분들에 비해 농도가 매우 낮은 편이었다.

이와같이 2-acetyl-1-pyrroline의 함량은 벼의 품종은 물론 동일 품종이라도 재배지역에 따라 차이가 있고 (16), 특히 벼의 표피층에 많이 함유되어 있어 도정정도에 따라 함량 차이가 큰 것으로 알려져 있기 때문에(1) 앞으로 이에 대한 추가연구가 수행되어야 할 것으로 판단된다.

요 약

국내에서 육성된 일반미 계통인 동진벼와 향미 계통인 향남벼의 휘발성 향기성분 조성을 비교할 목적으로 수증기 증류법(SDE)법에 의해 두 품종의 현미로부터

휘발성 향기성분을 분리한 다음 GC-MS 및 GC에서 표준품과 머무름 시간 비교에 의해 성분을 동정하였다. 두 종의 시료에서 16종의 탄화수소류, 16종의 알데하이드 및 케톤류, 15종의 알코올류, 4종의 산류 및 기타성분 10종을 포함하여 61종의 성분을 동정하였다. 동정된 성분 중 양적으로 가장 많이 검출된 것은 *n*-pentanol 이었고, 두 품종간에 차이를 보인 것은 주로 저급 알데하이드류와 알코올류로서 특히 *trans, trans*-2,4-decadienal 은 향남벼보다 동진벼에서 많이 검출되었으나 *n*-hexanal, *n*-heptanal, *trans*-2-octenal, benzaldehyde, 1-octen-3-ol, *n*-octanol 등은 동진벼보다 향남벼에서 많이 검출되었다. 향미 특유의 향기생성에 중요한 역할을 하는 것으로 알려진 2-acetyl-1-pyrroline은 GC peak의 크기로 볼 때 동진벼보다 향남벼에서 많이 검출되었으나 양적으로는 두 품종 모두 매우 낮은 값이었다.

문 헌

1. Fushimi, T. and Ishitani, T.: Scented rice and its aroma compounds. *Koryo*, **183**, 73-80(1994)
2. Endo, I., Chibuku, S. and Tano, T.: Measurement of volatile carbonyl compounds in the vapor of cooked rice. *J. Japanese Soc. Food Sci. Technol.*, **24**, 142-146 (1977)
3. Yajima, I., Yanai, T., Nakamura, M., Skakibara, H. and Hayashi, K.: Volatile flavor components of cooked kaorimai(Scented rice, *O. sativa japonica*). *Agric. Biol. Chem.*, **43**, 2425-2429(1979)
4. Tsugita, T., Kurata, T. and Kato, H.: Volatile components after cooking rice milled to different degrees. *Agric. Biol. Chem.*, **44**, 835-840(1980)
5. Tsugita, T., Ohta, T. and Kato, H.: Cooking flavor and texture of rice stored under different conditions. *Agric. Biol. Chem.*, **47**, 543-549(1983)
6. Lee, B. Y., Son, J. R., Ushio, M., Keiji, K. and Akio, M.: Changes of volatile components of cooked rice during storage at 70°C. *Korean J. Food Sci. Technol.*, **23**, 610-613(1991)
7. Butterly, R. G., Ling, L. C., Juliano, B. O. and Turnbaugh, J. G.: Cooked rice aroma and 2-acetyl-1-pyrroline. *J. Agric. Food Chem.*, **31**, 823-826(1983)
8. Paule, C. M. and Powers, J. J.: Sensory and chemical examination of aromatic and nonaromatic rices. *J. Food Sci.*, **54**, 343-346(1989)
9. Lin, C. F., Hsieh, T. C.-Y. and Hoff, B. J.: Identification and quantification of the "popcorn-like" aroma in Louisiana aromatic Della rice(*Oryza sativa* L.). *J. Food Sci.*, **55**, 1466-1467(1990)
10. Jennings, W. and Shibamoto, T.: *Qualitative analysis of flavor and fragrance volatiles by glass capillary gas chromatography*. Academic Press, New York(1980)
11. Wiley/National Bureau of Standards(NBS): *Registry of mass spectral data*. Wiley Science, N.Y., USA (1989)

12. Butterly, R. G., Turnbaugh, J. G. and Ling, L. C. : Contribution of volatiles to rice aroma. *J. Agric. Food Chem.*, **36**, 1006-1009(1988)
13. 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)
14. Arctander, S. : *Perfume and flavor chemicals*. Det Hoffensbergske Etablissement. Copenhagen, Denmark (1969)
15. De Kimpe, N. G., Stevens, C. V. and Keppens, M. A. : Synthesis of 2-Acetyl-1-pyrroline, the principal rice flavor component. *J. Agric. Food Chem.*, **41**, 1458-1461 (1993)
16. Sharp, R. N. : Quality evaluation of milled aromatic rice from India, Thailand and the United States. *J. Food Sci.*, **51**, 634-636(1986)

(1999년 1월 27일 접수)