

매실의 성숙중 향기 성분과 유기산의 변화

손영아·신승렬*†·김광수**

영남대학교 의료원 영양과, *경산대학교 생명자원공학부, **영남대학교 식품영양학과

Change of Flavor Components and Organic Acids during Maturation of Korean Apricot

Young-A Son, Seung-Ryeul Shin*† and Kwang-Soo Kim**

Department of Dietetic, Yeungnam University Medical Center, Daegu 705-717, Korea

*Faculty of Life Resources Engineering, Kyungsan University, Kyungsan 712-715, Korea

**Department of Food and Nutrition, Yeungnam University, Kyungsan 712-749, Korea

서 론

알칼리성 식품인 매실은 최근 국민소득의 향상과 건강에 대한 관심이 높아짐에 따라 거강식품(1-3)으로 각광을 받으면서 기호도가 높아져 관상용 분재나 가정용 재배에 머물던 것이 90년대에 들어오면서 그 재배면적이 확대되었고 품종에 대한 관심도 높아지게 되었다. 또한 매실류 이용한 매실차, 식초, 절임매실 및 엑기스 등 다양한 가공식품이 개발되어 그 이용이 높아지고 있다(4-8).

식품의 향기성분은 색깔, 맛, 조직감과 함께 식품의 품질평가에 대단히 중요한 요소이며, 특히 소비자들의 소득 증대에 따라 식품의 선택이 고급화되고 있는 추세에 있어서 식품의 일차적인 품질평가의 지표가 되고 있다. 따라서 소비자는 천연의 맛과 향을 이용한 식품을 요구하면 이에 맞추어 식품가공에 있어서는 제품의 독특한 맛과 향이 품질평가의 척도가 되고 소비도 증대된다. 향은 대단히 불안정하기 때문에 식품에 있어서 선호도가 높은 향을 식품가공 및 저장과정을 통하여 최종 섭취할 때까지 유지하는 것은 매우 어려운 것이므로 각 식품의 향을 분석하여 그 성질을 밝히는 것이 식품의 가공 및 저장에 매우 중요한 것 중에 하나이다.

과실의 맛은 과실에 함유된 당류의 당맛과 유기산에 의한 신맛으로 구성되어 있다고 볼수 있다. 과실의 유기산은 구연산, 사과산, 호박산, 주석산 등으로 구성되어 있다. 과실의 유기산은 사과산이 가장 많이 함유되어 있고, 과실중에 유기산의 함량을 보면, 사과의 경우에는 97.2%, 복숭아는 96.2%, 배는 96.2%를 차지하고 있고, 감귤류의 가장 중요한 유기산은 구연산으로 구성되어 있고, 포도의 경우는

주석산이 가장 대표적인 유기산이다(9)

따라서 본 연구는 매실의 성숙중에 향기성분과 유기산의 변화를 조사하고자, 열변성이 일어나기 쉬운 채소나 과일 등의 향기성분의 분리에 유용한 것으로 알려져 있는 흡착에 의한 dynamic headspace sampling 방법으로 향기성분을 추출하여 gas chromatography와 gas-mass chromatography로 분리·동정하였고, 유기산은 gas chromatography로 정량하였다.

재료 및 방법

재료

실험재료는 대구 달성군에서 재배한 재래종 송광매실 (*Prunus mume* SIEB, et Zucc)이며, 개화후 80일 경인 5월 30일, 6월 9일, 6월 19일에 수확한 매실을 사용하였다.

향기성분 추출

향기성분의 추출은 Takeoka 등(10)이 행한 방법에 준하였다. 시료 300 g을 waring blender로 1분간 파쇄한 후 증류용 flask에 넣고 동량의 NaCl 포화용액을 가한 다음 내부 표준물질로 0.02% 1,2-dichloroethane 3 mL를 첨가하여 30°C의 향온소조에서 15분간 정지한 다음 질소를 분당 30 mL를 유입시켜 향기성분 흡착제로 Tenax GC를 충전시킨 trap에 향기성분을 추출·흡착시켰다. Temax GC trap에 흡착된 향기성분은 1.5 mL의 ether로 녹여 탈착하였고, 0°C에서 질소농축기를 이용하여 농축한 것을 gas chromatography 및 gas-mass chromatography의 분석용 시료로 하였다.

†Corresponding author. E-mail: shinsr@kyungsan.ac.kr
Phone: 053-819-1428. Fax: 053-819-1271

Gas chromatography에 의한 향기성분의 분석

향기성분의 분석은 HP-20M fused silica capillary column이 분착된 gas chromatography(Hewlett-packard 5890A)를 사용하였다. 이 분석 조건은 칼럼의 초기온도, 50°C에서분당 5°C 상승시켜 최종온도를 180°C하였으며, 검출기는 FID, 이동상은 질소, 주입구 온도는 200°C, 검출기의 온도는 220°C로 하였다.

Gas-mass chromatography에 의한 향기성분의 분석

향기성분의 분석은 HP-FFAP fused silica capillary column이 분착된 gas-mass chromatography (Hewlett-packard 5890A)를 사용하였다. Gas chromatography의 분석조건은 칼럼의 초기온도, 50°C에서 분당 5°C 상승시켜 최종온도를 180°C하였으며, 검출기는 FID, 이동상은 헬륨, 주입구 온도는 200°C, 검출기의 온도는 220°C로 하였다. Mass 부분의 분석조건은 ionization voltage 70 eV, ion source pressure 1.6×10^{-5} torr, emission current는 1 mA, ionization은 electron impact, ion source temp. 210°C로 하였다. 향기성분의 동정은 표준품과 gas-mass chromatography의 컴퓨터에 내장된 분석자료와 비교하여 행하였다.

유기산 분석

유기산의 분석은 유 등(11)이 행한 방법에 따라 행하였다. 즉, 시료 300 g에 일정량의 증류수를 가한 다음 파쇄하고 1시간 동안 유기산을 추출한 후 여과하여 여액을 얻었다. 그리고 여액에 0.1N NaOH를 가하여 Na염으로 만든 다음 감압농축기에서 농축하고 농축액에 n-butanol 3 mL, 진한 황산 0.3 mL, 무수황산나트륨 2 g을 가하여 비등시켜 butyl ester를 만들고 이것을 gas chromatography의 분석용으로 사용하였다. 이때 gas chromatography의 분석조건은 column은 10% OV-1(stainless steel), column 온도는 80°C에서 분당 10°C 상승하여 240°C로 하였고, 검출기는 FID, 이동상은 질소이었으며, 주입 및 검출기의 온도는 250°C로 하였다.

결과 및 고찰

향기성분의 변화

매실의 성숙에 따른 향기성분을 gas chromatography로 분리한 chromatogram은 Fig. 1, 2, 3과 같았으며, Fig. 4는 gas-mass chromatography로 분리한 결과이고, Table 1, 2, 3은 향기성분을 동정한 결과이다. 매실의 향기성분은 gas와 gas-mass chromatography로 분리 동정한 결과 성숙정도에 따라 차이가 있었지만 약 50여개의 성분을 분리

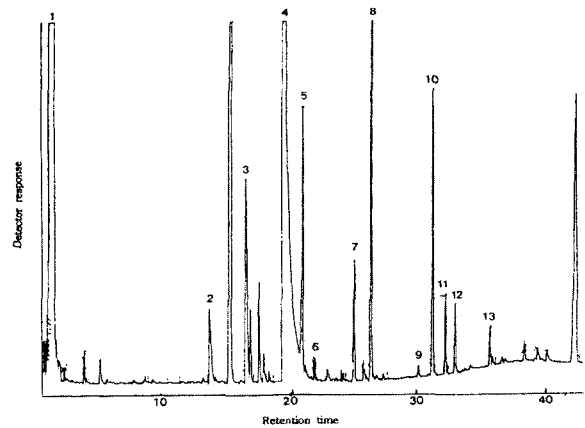


Fig. 1. Chromatograms of flavor components of apricot fruits harvested at 30, May.

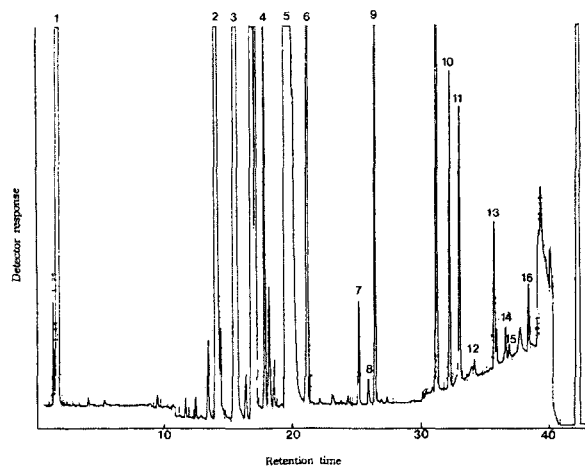


Fig. 2. Chromatograms of flavor components of apricot fruits harvested at 9, June.

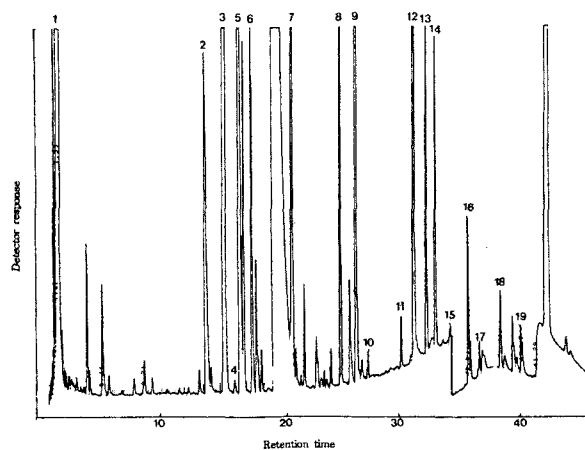


Fig. 3. Chromatograms of flavor components of apricot fruits harvested at 19, June.

할 수 있고 이중 26종의 성분을 동정할 수가 있었다. 확인된 성분은 알콜류가 benzyl alcohol, linalool, 1,6-octadien-

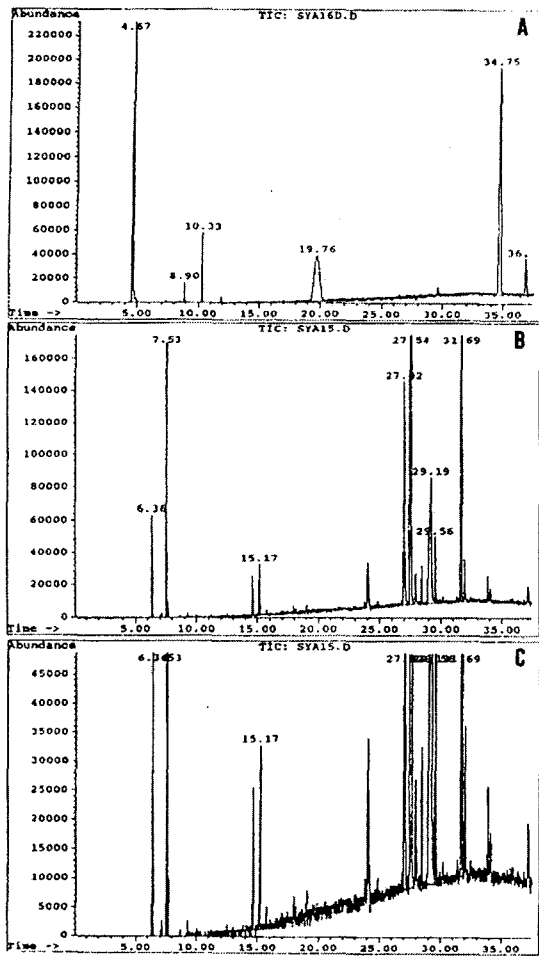


Fig. 4. Ion intensity chromatograms of flavor components of apricot fruits.

A: apricot fruits harvested at 30, May, B: apricot fruits harvested at 9, June, C: apricot fruits harvested at 9, June.

Table 1. Flavor components of apricot fruits harvested at 30, May

Peak NO. ^a	Components	Retention time	Peak area (%)
1	1,2-Dichloroethane ^b	1.87	54.41
2	Pyridine	14.03	0.17
3	Chloroform	16.84	0.34
4	n-Hexanal	19.77	0.92
5	Butyl alcohol	21.29	0.51
6	2-Hexenal	22.24	0.03
7	3,6-Dimethyl-1,5-heptadiene	25.30	0.25
8	Benzaldehyde	26.61	0.62
9	Linalool	30.29	0.05
10	Sulfinyl bis-methane	31.42	0.58
11	Benzyl alcohol	32.42	0.07
12	2,6-Bis(1,1-dimethylethyl)-4-methyl-phenol	33.18	0.11
13	Acetic acid	35.91	0.09

^aThe peak numbers correspond to the numbers in Fig. 1.

^bInternal standard.

Table 2. Flavor components of apricot fruits harvested at 9, June

Peak NO. ^a	Components	Retention time	Peak area (%)
1	1,2-Dichloroethane ^b	1.75	41.41
2	Pyridine	14.03	1.47
3	Cyclohexene	15.67	1.87
4	Propanoic acid-ethyl ester	17.89	1.23
5	Butanoic acid-hexyl ester	19.72	2.38
6	Butyl alcohol	21.29	0.94
7	1,6-Octadien-3-ol	25.30	0.05
8	α -Ionone	26.05	0.01
9	Benzaldehyde	26.57	0.78
10	Benzyl alcohol	32.43	0.69
11	Propanedioic acid-diethyl ester	33.19	0.60
12	Butanedioic acid-diethyl ester	34.16	0.01
13	Acetic acid	35.91	1.04
14	Benzaldehyde propylene glycol acetal	36.08	0.64
15	Benzenemethanol	36.81	0.58
16	1,2,3-Propanetriol, triacetate	38.60	0.88

^aThe peak numbers correspond to the numbers in Fig. 2.

^bInternal standard.

Table 3. Flavor components of apricot fruits harvested at 19, June

Peak NO. ^a	Components	Retention time	Peak area (%)
1	1,2-Dichloroethane ^b	1.85	51.48
2	Pyridine	14.02	1.87
3	Cyclohexene	15.70	2.52
4	Pentanal	16.47	0.03
5	Chloroform	16.83	1.96
6	1-Butanol	17.87	1.03
7	Butyl alcohol	21.29	2.54
8	Benzaldehyde	25.29	1.38
9	1,4-Dimethyl-benzene	26.59	3.00
10	Sulfinyl bis-methane	27.52	0.08
11	β -Ionone	30.29	0.41
12	2-Iodo-hexane	31.42	1.96
13	Benzyl alcohol	32.42	0.89
14	2,6-Bis(1,1-dimethylethyl)-4-methylphenol	33.18	0.53
15	Butanedioic acid-diethyl ester	34.36	0.02
16	Acetic acid	35.91	0.10
17	Benzenemethanol	36.82	0.04
18	1,2,3-Propanetriol, triacetate	38.59	0.01
19	γ -Dodecalactone	40.30	0.04

^aThe peak numbers correspond to the numbers in Fig. 3.

^bInternal standard.

3-ol, n-hexanol 등 10종, aldehyde류가 2-hexenal, benzaldehyde, n-hexanal 등 3종, acid류가 butanedioic acid, acetic acid, 2종, 2-iodo-hexane 등 hydrocarbon류가 5종, butanedioic acid-diethyl ester를 포함한 ester류가 3종, β -ionone을 포함한 ketone류가 3종 그리고 기타 성분이 2종

이었다.

매실의 향기성분에 관한 연구는 Kameoka 등(12) 매실의 향기성분은 benzaldehyde, benyl alcohol, 5-methyl-2-furfural, 2,3-dimethyl maleic anhydride 등 이라고 하였고, 권 등(13)은 매실의 휘발성 성분은 총 72종의 성분으로 구성되어 있고 이들 중 alcohol 류가 10종, terpene과 terpene alcohol 류가 14종, aldehyde와 ketone류가 9종으로 구성되어 있으며, 향기성분은 bezaldehyde가 62.4%, benyl alcohol이 3.9%, terpinen-4-ol이 3.9%로 많이 함유하고 있다고 보고하였다. Chen 등(14)은 매실의 과일향은 linalool에 의한 것이라고 보고하였고, Takeoke 등(15)은 ketone 류의 γ -dodecalactone이 과일향을 발현한다고 하였다.

매실 성숙에 따른 향기성분의 변화는 5월 30일 수확한 매실의 경우는 30여종이 분리되었고, 이중 13종을 동정할 수 있었고, 6월 9일과 6월 19일에 수확한 매실은 50여종의 성분을 분리할 수 있었고 각각 16종과 19종을 동정할 수 있었다. 매실이 성숙함에 따라 향기성분의 수가 증가하고 그 함량도 증가하는 경향이였다. 성숙함에 따라 성숙초기에는 검출되지 않는 propanoic acid-ethyl ester, butanoic acid ethyl ester 등 ester류, benyl alcohol, 1,6-octdien-3-ol 등 alcohol류가 생성될 뿐 만아니라 향기성분의 구조도 복잡하여지는 경향이였다.

유기산의 변화

매실의 숙도별 비휘발성 및 휘발성 유기산의 조성을 분석한 결과는 Table 4와 같았다. 매실의 비휘발성 유기산의 조성은 succinic, fumaric, oxalic, malic, tartaric 및 citric acid이었다. 5월 30일 수확한 매실의 비휘발성 유기산은 malic acid와 oxalic acid의 함량이 높았고, 6월 9일 이후에 수확한 매실은 malic acid와 citric acid의 함량이 높았다. 성숙중에 비휘발성 유기산의 변화를 보면, citric acid의 함량이 증가한 반면에 대부분의 유기산은 감소하는 경향

이었다. 특히 citric acid는 5월 30일 수확시에는 79.5 mg/100 g-fr.wt.에서 6월 9일 수확에는 556.5 mg/100 g-fr.wt.으로 현저히 증가하였고, succinic acid와 oxalic acid는 뚜렷이 감소하였다. 매실의 휘발성 유기산은 formic acid와 butyric acid이었으며, butyric acid의 함량이 formic acid보다 많았다. 그리고 매실의 성숙중에 formic acid함량은 감소하고 butyric acid의 함량은 증가하는 경향이였다. 총 유기산의 함량은 매실 성숙에 현저히 감소하는 경향이였다.

최 등(16)은 매실의 유기산은 oxalic, malic, tartaric α -ketoglutaric 및 citric acid 등 다섯 종류이며, malic acid와 citric acid의 함량이 높았다고 보고하였다. Souty 등(17)도 매실의 주요 유기산은 malic acid와 citric acid이라고 보고하였고, Koo 등(18)은 한국산 매실이 일본 매실에 비해 유기산의 함량이 높았다고 보고하였다.

요 약

매실의 향기성분은 50여종 중 알콜류가 benyl alcohol, linalool, 1,6-octadien-3-ol, n-hexanol 등 10종, aldehyde 류가 2-hexenal, benzaldehyde, n-hexanal 등 3종, acid류가 butanedionic acid, acetic acid, 2종, 2-iodo-hexane 등 hydrocarbon류가 5종, butanedioic acid-diethyl ester를 포함한 ester류가 3종, β -ionone을 포함한 ketone류가 3종 그리고 기타 성분이 2종이었다. 매실이 성숙함에 따라 향기성분의 수가 증가하고 그 함량도 증가하는 경향이였다. 매실의 비휘발성 유기산의 조성은 succinic, fumaric, oxalic, malic, tartaric 및 citric acid이었다. 매실의 비휘발성 유기산은 성숙 초기에는 malic acid와 oxalic acid의 함량이 높았고, 성숙중기이후에는 malic acid와 citric acid의 함량이 높았다. Citric acid의 함량이 증가한 반면에 대부분의 유기산은 감소하는 경향이였다. 휘발성 유기산은 성숙 중에 formic acid함량은 감소하고 butyric acid의 함량은 증가하는 경향이였다. 총 유기산의 함량은 매실 성숙에 현저히 감소하는 경향이였다.

참 고 문 헌

1. 이창복. 1982. 대한식물도감. 향문사, p 450.
2. 안학수. 1982. 한국농식물자원명감. 일조각, p 94.
3. 농업대백과사전 편집위원회. 1973. 과수원에대사전. 왕성출판사, p 776.
4. 조한형. 1981. 매실의 건강법. 민을출판사, p 98.
5. 서화중, 이명렬, 정두례. 1990. 매실추출물이 흰쥐의 위액분비 및 사염화탄소로 유발시킨 가토의 간장장애에 미치는 영향. 한국영양식량학회지, 19(1), 21.
6. Tamio Maitani, Sadao Uchiyama, Yukio Saito. 1985.

Table 4. Change in organic acid contents of apricot fruits during maturation (mg/100 g-fr. wt.)

Organic acids	Days of harvest		
	30, May	9, June	19, June
Succinic acid	142.4	44.5	8.9
Fumaric acid	142.4	98.8	52.8
Oxalic acid	451.3	237.5	123.5
Malic acid	1,055.7	714.0	591.6
Tartaric acid	51.3	34.2	22.8
Citric acid	79.5	556.5	572.4
Formic acid	12.8	9.6	4.6
Butyric acid	67.0	70.4	75.2
Total	2,002.4	1,765.5	1,451.8

- Determination of cyanogenic compounds in "Health Foods" made of Ume (J. Apricot). 衛生試驗所報告, 103, 123.
7. 김의부. 1992. 매실재배. 오성출판사, p 21.
 8. 能勢征子, 平田一郎. 1988. 民間云承藥梅内エキスの腸炎ヒフリオに關する抗菌作用及ひその有機酸組成. 食衛誌. 29(6), 402.
 9. 김동훈. 1998. 식품화학, 탐구당(서울), p 136.
 10. Takeoka GR, Flath RA, Guentert M, Jennings W. 1988. Vacuum steam distillation versus headspace sampling. *J Agric Food Chem* 36: 553.
 11. 유재아, 이해성, 이해수. 1984. 재료의 종류에 따른 김치의 유기산 및 휘발성 향미성분의 변화. 한국식품과학회지, 16(2): 169.
 12. Kameoka H, Tsujino H, Yabuno K, Inoue H. 1981. Constituents of steam volatile oils from umezuke and umeboshi. *Nippon Nogeikagaku Kaishi* 55: 1233.
 13. 권영주, 김영희, 곽재진, 김근수, 양광규. 1990. 살구와 매실의 휘발성 향기성분. 한국농화학회지, 33(4): 319.
 14. Chen CC, Kuo MC, Liu SE, Wu CM. 1986. Volatile components of salted and pickled prunes (*Prunus mume* Sieb. et Zucc.). *J Agric Food Chem* 34: 140.
 15. Takeoka GR, Flath RA, Mon TR, Teranishi R, Guentert M. 1990. Volatile constituents of apricot (*Prunus armeniaca*). *J Agric Food Chem* 38: 471.
 16. 최진상. 1988. 매실의 성숙 및 매실주 제조중 주요성분의 변화. 경산대학교대학원 석사학위논문.
 17. Souty M, Breuils L, Reich M, Roggi A. 1976. The acidity of apricots. *Fruits* 31(12): 775.
 18. Koo KH, Yu CJ, Kim JK, Song JB. 1976. Studies on the varieties of apricots in Korea. Research reports of the office of rural development. *Horticulture Agri-Engineering* 18: 61.