

추출방법에 따른 후지사과의 휘발성 향기성분 특성

서혜영¹ · 이해창¹ · 김윤숙¹ · 최인욱¹ · 박용곤¹ · 신동빈¹ · 김경수² · 최희돈^{1*}

¹한국식품연구원
²조선대학교 식품영양학과

Characteristics of Volatile Flavor Compounds of Fuji Apples by Different Extraction Methods

Hye Young Seo¹, Hae Chang Lee¹, Yun Sook Kim¹, In Wook Choi¹, Yong Kon Park¹,
Dong Bin Shin¹, Kyong Su Kim², and Hee Don Choi^{1*}

¹Korea Food Research Institute, Gyeonggi 463-746, Korea
²Dept. of Food and Nutrition, Chosun University, Gwangju 501-759, Korea

Abstract

The characteristics of volatile flavor compounds of Fuji apples were compared by different extraction methods for information leading to a natural fragrance development. The volatile flavor components of Fuji apples were extracted using simultaneous steam distillation and extraction (SDE), solvent extraction (SE), and solid-phase microextraction (SPME) methods and then analyzed by gas chromatograph-mass spectrometer. A total of 66, 32 and 54 components were identified in SDE, SE and SPME extracts, respectively. (*E,E*)- α -Farnesene, hexanol, butanol, 2-methyl butanol, hexyl hexanoate, hexyl 2-methyl butanoate, hexyl butanoate, and butyl hexanoate were the major flavor components in the extracts by different methods, but the composition of volatiles in the extracts were different. Alcohols and hydrocarbons were the major functional groups in SDE and SE extract whereas esters and hydrocarbons were the major functional groups in SPME extracts. SPME was the most suitable method for analysis of fresh volatiles from Fuji apples.

Key words: Fuji apple, volatile flavor compounds, SDE, solvent extraction, SPME

서 론

식품에 있어서 향료는 식품의 기호성을 향상시키고, 식품의 가치를 높여 주며 새로운 제품을 개발하는데 있어서 매우 중요한 의미를 가진다. 또한 건강지향, 안전성에 대한 소비자의 관심이 높아져 향료 분야에서 천연향료의 사용이 증가하는 추세이다. 이러한 향료산업은 고부가가치, 기술집약적 산업으로서 식품을 비롯한 향장분야에서 매우 중요한 위치를 차지하고 있으며, 세계 시장규모는 약 95억~100억 달러 정도이고 국내시장은 연간 약 2,000억 원 규모로 매년 증가하고 있다(1). 국내시장에서 향료의 수입규모는 전체의 약 90%를 차지하며 거의 모든 향료가 완제품의 형태로 수입되는 등 외국기술에 전적으로 의존하고 있다. 특히 천연향료의 경우 천연 자원이 부족한 것도 큰 원인이지만 관련 노하우를 전혀 확보하지 못하여 수입에 의존하고 있는 실정이기 때문에 향료소재 개발을 위한 지속적인 노력과 대응책을 강구할 필요성이 있다(2,3).

세계적으로 향료시장에서 과실향료가 가장 큰 비중을 차

지하지만 과실향료에 대한 연구가 매우 부족하고 감귤류에 국한되어 있어 과실향료 개발을 위한 추출 및 소재화 기반 기술 개발에 관한 연구가 크게 부족한 실정이다. 더욱이 FTA 체결 등 농산물 수입 개방 정책에 의해 국내 대부분 과실이 외국산 과실에 대한 경쟁력이 저하되고, 주로 생과용으로 이용되고 있기 때문에 과실을 이용한 고부가가치 제품을 개발하여 국산화할 필요성이 있다. 특히 여러 가지 과실류 중 우리나라에서 많이 생산되는 사과를 다른 과실에 비해 비교적 저장성이 우수하나 수확 후 저장온도, 습도 등의 영향을 받아 상품성이 떨어지게 되므로(4), 저장 사과를 이용한 향료 개발을 통해 고부가가치를 창출할 수 있을 것으로 생각된다.

식품향료의 개발을 위해서는 먼저 휘발성 향기성분의 존재를 정성·정량적으로 분석하여 실제의 식품향기를 충실하게 재현할 수 있도록 하여야 한다. 사과의 향기성분 분석은 거의 90년 동안 연구자들에게 관심이 되어 왔으며, 300종 이상의 휘발성 화합물들이 다양한 품종에서 사과의 향기성분으로 확인되었다(5-7). 그럼에도 불구하고, 소수의 연구만

*Corresponding author. E-mail: chdon@kfri.re.kr
Phone: 82-31-780-9068, Fax: 82-31-780-9876

이 “odor active compound”를 확인하기 위해 시도되었으며 (8,9), 국내에서는 Lee 등(10)이 품종별 사과 휘발성 향기 성분대에 대하여 보고하였고, 그 외에 비교할 만한 자료가 부족한 실정으로 국산 자원에 대한 휘발성 향기성분 분석 결과를 확보할 필요성이 있다. 또한 휘발성 향기성분을 분리하는 방법에 따라 향기특성이 다를 수 있기 때문에 사과의 향기특성을 살릴 수 있는 방법을 모색하기 위해서 추출방법에 따른 사과의 휘발성 향기성분을 분석하여 기초자료를 확보하여야 할 것으로 생각된다.

휘발성 향기성분을 분리하는 방법으로는 연속수증기증류(simultaneous steam distillation extraction, SDE)법, 용매추출(solvent extraction, SE)법, headspace법, 고체상미세추출(solid-phase microextraction, SPME)법 등(11)이 있는데, 비교적 열에 안정한 시료인 경우에는 SDE법이 많이 이용되고 있고, SPME법은 유기용매를 사용하지 않고 적은 양의 시료를 간단하게 전처리할 수 있어 최근에 많이 사용되고 있다(12-15). 본 연구에서는 국내에서 많이 생산되는 사과 중 주생산 품종인 후지사과를 이용하여 천연향료를 개발하기 위한 기초자료로 활용하고자 향기성분의 추출방법으로 많이 사용되는 SDE법, 용매추출법 및 SPME법에 따라 사과의 향기특성을 비교하였다.

재료 및 방법

재료

본 실험에서는 2007년 경상북도 청송군에서 생산된 후지사과를 재료로 하여 이를 증류수로 세척하고 씨를 제거하여 분쇄한 후 -70°C 에서 저장하면서 실험에 사용하였다.

SDE법에 의한 휘발성 향기성분의 추출

분쇄된 시료 100 g에 Milli Q water 1 L를 혼합하고 정량 분석을 위해 내부표준물질로 n-butylbenzene 1 μL (851.4 μg , Aldrich, St. Louis, MO, USA)를 첨가하여 Schultz 등(16)의 방법에 따라 개량된 연속수증기증류추출장치(Likens & Nickerson type simultaneous steam distillation and extraction apparatus, SDE)에서 재증류한 n-pentane과 diethyl ether 혼합용매(1:1, v/v) 100 mL를 사용하여 상압 하에서 2시간 동안 향기성분을 추출하였다. 이 추출액에 무수 Na_2SO_4 를 가하여 -4°C 에서 하룻밤 방치시켜 탈수시키고 유기용매층은 Vigreux column을 사용하여 약 0.5 mL까지 농축 후 GC/MS 분석시료로 사용하였다.

용매추출법에 의한 휘발성 향기성분의 추출

분쇄된 시료 100 g에 내부표준물질로 n-butylbenzene 1 μL 를 첨가하고 재증류한 n-pentane과 diethyl ether 혼합용매(1:1, v/v) 100 mL를 사용하여 상온에서 추출하였으며, 추출은 3회 반복하여 수행하였다. 이 추출액에 무수 Na_2SO_4 를 가하여 -4°C 에서 하룻밤 방치시켜 탈수시키고, -20°C 로 냉

각하여 침전물을 제거하였다. 유기용매층은 Vigreux column을 사용하여 약 0.5 mL까지 농축 후 GC/MS 분석시료로 사용하였다.

SPME법에 의한 휘발성 향기성분의 추출

분쇄된 시료 100 g을 취하여 내부표준물질로 n-butylbenzene 1 μL 를 첨가한 시료 중 5 g을 headspace용 vial에 취하여 $50 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 로 유지한 후 SPME를 수직으로 세워 30분 동안 시료 내의 휘발성 향기성분을 PDMS/DVB fiber(polydimethylsiloxane/divinylbenzene 65 μm , Supelco, USA)에 흡착시켰다. 휘발성 향기성분이 포집된 SPME fiber를 GC injector에 주입하여 3분간 휘발성분을 탈착하여 splitless mode로 분석하였다.

휘발성 향기성분의 분석

휘발성 향기성분의 정량분석을 위해 GC/MS는 HP 5973 Mass selective detector(Agilent technologies Inc., Chandler, AZ, USA)가 연결된 HP 6890 Series gas chromatograph를 사용하였다. 휘발성 향기성분의 분리를 위해 column은 DB-WAX(60 m \times 0.25 mm i.d., 0.25 μm film thickness, J&W, Folsom, CA, USA)를 사용하였고, oven의 온도는 40°C 에서 3분간 유지한 다음 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 200°C 까지 상승시켰으며, carrier gas의 유속은 1 mL/min(He)로 유지하였다. 분리된 화합물의 이온화는 electron impact ionization(EI) 방법으로 행하였으며 ionization voltage와 ion source의 온도는 각각 70 eV와 230°C 로 설정하였고, 분석할 분자량의 범위는 40~350(m/z)로 설정하였다. GC injector의 온도는 250°C 로 설정하여 SDE 및 용매추출법으로 추출한 향기성분은 1 μL 를 split ratio 1:10으로 주입하였으며, SPME fiber는 3분간 탈착하여 splitless mode로 주입하였다.

휘발성 향기성분의 확인 및 정량

GC/MS에 의해 total ionization chromatogram(TIC)에 분리된 각 peak의 성분 분석은 mass spectrum library(Wiley 275&7N, NBS 75K)와 mass spectral data book의 spectrum과의 일치(17,18), 문헌상의 retention index와의 일치(10,19-21) 및 표준물질의 분석 data를 비교, 확인하였다. 확인된 휘발성 향기성분의 정량은 내부표준물질로 첨가된 n-butylbenzene과 동정된 향기성분의 peak area를 이용하여 시료 1 kg에 함유된 휘발성 향기성분을 상대적으로 정량하였으며, 정량을 위해 사용한 내부표준물질과 동정된 각 화합물의 검출기 내에서의 response factor 등은 고려하지 않았다.

결과 및 고찰

후지사과로부터 SDE, 용매추출 및 SPME법으로 추출한 휘발성 향기성분을 GC/MS로 분석하였으며, total ion chro-

matogram(TIC)은 Fig. 1에 도식하였다. 각 추출방법에 따라 GC/MS 분석에 의하여 동정된 휘발성 향기성분의 조성 과 함량은 Table 1에 나타내었고, 동정된 휘발성 향기성분의 관능기에 따른 상대적 비율은 Table 2에 나타내었다.

SDE법에 의한 후지사과의 휘발성 향기성분

SDE법으로 추출하여 확인된 후지사과의 휘발성 향기성분은 총 66종이었으며, ester류가 21종으로 다수 확인되었고, alcohol류 16종, aldehyde류 13종, hydrocarbon류와 ketone류 각 4종, acid류 3종 그리고 기타 화합물 5종으로 구성되었다. 가장 높은 비율을 차지한 화합물은 alcohol류로 42.2%이었으며, hydrocarbon류와 ester류가 각각 40.3 및 11.0%로 사과 향기성분을 구성하는 대부분의 화합물이 alcohol류와 hydrocarbon류로 나타났다.

Alcohol류 중 hexanol(2.85 mg/kg), butanol(2.44 mg/kg) 및 2-methyl butanol(1.91 mg/kg)이 각각 13.1, 11.2 및 8.8%로 전체 사과 향기성분의 상당부분을 차지하였으며, ethanol, (*E*)-farnesol, (*E*)-2-hexen-1-ol 등도 1% 이상 확인되었다. 사과 품종에 따라 차이는 있지만 일반적으로 butanol 과 hexanol이 다량 확인되는 것으로 알려져 있으며(22),

butanol은 달콤한 향으로 특징지어지고(7), hexanol은 낮은 향기역가 때문에 가장 잠재적인 alcoholic odorant이지만 apple model mixture에서 사과 향기를 억제하는 부정적인 odor contributor로 나타나 사과의 향기특성에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 보고 있다(23). 2-Methyl butanol은 과일향으로 묘사되며 isoleucine을 전구체로 하여 생성되며, 3-methyl butanol과 달리 사과에 원래 존재하는 향기로 알려져 있다(19,24,25). 3-Methyl butanol은 효모나 곰팡이의 활성화에 의한 leucine 대사산물로 사과주스, 사이다 또는 사과즙류액과 같이 가공된 사과의 특징적인 화합물이다(24, 25).

Hydrocarbon류 중 (*E,E*)- α -farnesene은 SDE법으로 추출한 사과의 휘발성 향기성분의 대부분을 차지한 sesquiterpene으로 39.7%(8.34 mg/kg)로 나타났으며, 그 외에 (*Z,E*)- α -farnesene, limonene 및 β -myrcene도 미량 확인되었다. α -Farnesene은 사과 껍질의 wax층으로부터 방출되는 생리활성의 휘발성분(bioactive volatile)으로서 1960년대에 최초로 보고되었으며(26,27), 2종의 α -farnesene 입체 이성질체가 자연에 존재하는 것으로 보고되어 있으며, (*E,E*)- α -farnesene이 가장 많은 이성질체로 본 연구결과와 동일하였다. (*E,E*)- α -Farnesene은 사과 및 기타 과일의 코팅에서 확인되는 특징적인 green apple odor를 가지는 화합물로 공기 중에 의한 α -farnesene의 산화는 과일을 손상시킬 수 있는 화합물을 생성하여 세포괴사, 즉 부패와 같은 저장장해를 일으키기 때문에 과일 품질 평가를 위한 지표로 활용될 수 있다. 두 이성질체 모두 곤충행동제어물질 또는 곤충신호물질(insect semiochemicals)로 흰개미의 경보페로몬 역할을 하거나 코들링나방(codling moth)과 같은 사과나무 해충에 대한 유인 물질로 작용하는 것으로 보고되어 있다(28,29). 본 연구에서는 씨를 제거한 사과 전체를 사용하였기 때문에 사과껍질에서 유래된 (*E,E*)- α -farnesene이 다량 확인되었으며, 과피를 제거한 Lee 등(10)의 연구에서는 소량 확인된 것을 알 수 있다.

Ester류로는 hexyl hexanoate, hexyl 2-methyl butanoate, hexyl butanoate가 각각 3.35, 3.16 및 1.25%로 ester류의 대부분을 차지하였다. 이들 hexyl ester류는 사과의 특징적인 향기성분으로 Gala사과에서 확인된 것으로 보고되었으며(7), Lee 등(10)도 동일하게 보고하였으나 상대적 비율의 차이가 있어 동일한 품종이라도 생산지에 따라 휘발성 향기성분의 특성이 다르게 나타날 수 있을 것으로 생각된다. 그 외에 butyl butanoate 및 hexanoate, butyl- 및 hexyl octanoate, 3-methylbutyl acetate 등 사과향, 과일향을 내는 다수의 ester류가 확인되었다. 이러한 ester류는 alcohol류, carboxylic acid류 및 acyl CoA류의 산소존형 esterification의 결과로 표피에서 가장 활발히 생성되는 것으로 여겨지며, 저분자 alcohol류를 함유하는 대기에 노출된 사과는 상용하는 alcohol기를 가지는 ester류의 농도가 강화되었다

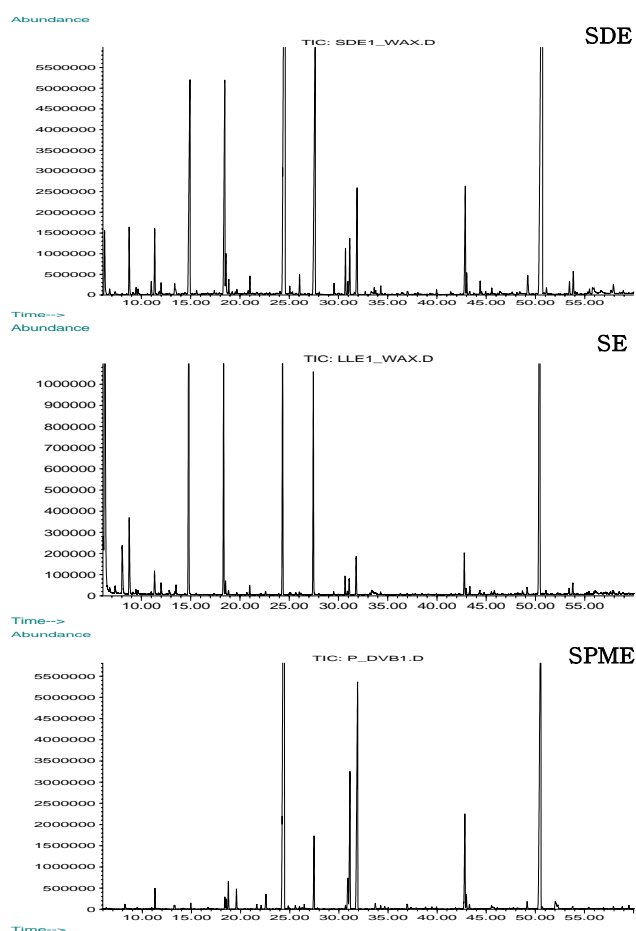


Fig. 1. GC-MS chromatograms of the volatile flavor components in Fuji apples by different extraction methods.

Table 1. Volatile compounds identified in Fuji apples

(Unit: mg/kg)

RI ¹⁾	Compound name	SDE	SE	SPME	ID
923	Ethanol	1.168±0.392 ²⁾	3.957±0.843	—	MS,RI
945	Diethyl propional	0.034±0.010	0.008±0.001	—	MS,RI
968	2-Pentanone	0.030±0.004	0.026±0.002	—	MS,RI
977	Methyl butanoate	0.004±0.001	—	—	MS,RI
1026	2-Butanol	0.017±0.001	0.010±0.001	—	MS,RI
1034	Ethyl butanoate	0.041±0.012	0.011±0.001	0.011±0.000	MS,RI
1039	Propanol	0.048±0.004	0.019±0.002	—	MS,RI
1039	Methylethyl butanoate	—	—	0.002±0.001	MS,RI
1051	Ethyl 2-methylbutanoate	—	—	0.002±0.000	MS,RI
1070	Butyl acetate	0.020±0.000	0.012±0.002	0.011±0.001	MS,RI
1078	Hexanal	0.350±0.094	0.035±0.010	0.139±0.014	MS,RI
1091	2-Methyl propanol	0.078±0.005	0.027±0.000	—	MS,RI
1117	2-Methylbutyl acetate	—	—	0.021±0.004	MS,RI
1120	3-Methylbutyl acetate	0.046±0.004	0.011±0.000	—	MS,RI
1122	Propyl butanoate	0.032±0.005	—	0.024±0.002	MS,RI
1123	2-Pentanol	—	0.017±0.003	—	MS,RI
1135	Propyl 2-methylbutanoate	—	—	0.008±0.001	MS,RI
1138	Butyl propanoate	—	—	0.004±0.000	MS,RI
1150	Butanol	2.441±0.044	0.714±0.030	0.035±0.002	MS,RI
1157	2-Methylpropyl butanoate	—	—	0.003±0.001	MS,RI
1162	β -Myrcene	0.019±0.004	—	—	MS,RI
1173	2-Methylpropyl 2-methylbutanoate	—	—	0.005±0.000	MS,RI
1181	Heptanal	0.007±0.001	—	—	MS,RI
1192	Limonene	0.023±0.006	—	0.004±0.001	MS,RI
1210	2-Methyl butanol	1.911±0.095	0.353±0.022	0.070±0.005	MS,RI
1212	(<i>E</i>)-2-Hexenal	0.228±0.075	0.027±0.001	0.071±0.001	MS,RI
1217	Butyl butanoate	0.064±0.018	0.008±0.002	0.197±0.006	MS,RI
1229	2-Pentyl furan	0.016±0.001	—	—	MS,RI
1232	Butyl 2-methyl butanoate	0.029±0.003	0.006±0.001	0.143±0.000	MS,RI
1233	Ethyl hexanoate	—	—	0.007±0.001	MS,RI
1254	Pentanol	0.102±0.003	0.016±0.001	0.004±0.001	MS,RI
1264	2-Methylbutyl butyrate	—	—	0.036±0.003	MS,RI
1272	Hexyl acetate	0.011±0.001	—	0.027±0.007	MS,RI
1280	2-Methylbutyl 2-methylbutanoate	0.020±0.005	—	0.130±0.009	MS,RI
1285	Octanal	0.010±0.002	—	—	MS,RI
1309	Butylbenzene	—	—	—	MS,RI
1312	Butyl pentanoate	—	—	0.004±0.000	MS,RI
1314	Pentyl butanoate	—	—	0.023±0.001	MS,RI
1316	Propyl hexanoate	—	—	0.009±0.001	MS,RI
1317	(<i>E</i>)-2-Heptenal	0.042±0.002	—	—	MS,RI
1326	Pentyl 2-methyl butyrate	—	—	0.028±0.004	MS,RI
1334	6-Methyl-5-hepten-2-one	0.113±0.011	—	0.022±0.002	MS,RI
1337	Hexyl propanoate	—	—	0.010±0.003	MS,RI
1341	Hexyl 2-methyl propionate	—	—	0.034±0.002	MS,RI
1360	Hexanol	2.847±0.156	0.273±0.009	0.514±0.042	MS,RI
1366	(<i>Z</i>)-3-Hexen-1-ol	0.013±0.000	—	—	MS,RI
1385	(<i>E</i>)-3-Hexen-1-ol	0.005±0.000	—	—	MS,RI
1389	Nonanal	0.061±0.014	—	0.005±0.001	MS,RI
1396	3-Octanol	—	—	0.004±0.000	MS,RI
1407	(<i>E</i>)-2-Hexen-1-ol	0.271±0.019	0.028±0.002	0.026±0.002	MS,RI
1411	Butyl hexanoate	0.064±0.014	0.010±0.000	0.269±0.016	MS,RI
1415	Hexyl butanoate	0.272±0.080	0.026±0.002	1.177±0.032	MS,RI
1423	(<i>E</i>)-2-Octenal	0.018±0.004	—	—	MS,RI
1428	Hexyl 2-methyl butyrate	0.688±0.110	0.062±0.004	2.393±0.359	MS,RI
1434	Ethyl octanoate	—	—	0.003±0.000	MS,RI
1442	(<i>Z</i>)-Linalool oxide	0.019±0.002	—	0.002±0.001	MS,RI
1452	Acetic acid	0.016±0.004	0.023±0.001	—	MS,RI
1457	Furfural	0.039±0.005	—	—	MS,RI
1458	3-Methylbutyl hexanoate	—	—	0.045±0.007	MS,RI
1468	6-Methyl-5-hepten-2-ol	0.046±0.005	—	0.024±0.002	MS,RI
1470	(<i>E</i>)-Linalool oxide	0.007±0.002	—	—	MS,RI

Table 1. Continued

(Unit: mg/kg)					
RI ¹⁾	Compound name	SDE	SE	SPME	ID
1474	2-Hexenyl butyrate	—	—	0.021±0.005	MS,RI
1511	Pentyl hexanoate	0.029±0.007	—	0.052±0.007	MS,RI
1530	(E)-2-Nonenal	0.011±0.002	—	—	MS,RI
1550	Linalool	0.007±0.001	—	—	MS,RI
1554	Hexyl 2-butenate	0.003±0.001	—	0.016±0.002	MS,RI
1562	Octanol	0.028±0.003	—	0.014±0.001	MS,RI
1585	6-Methyl-3,5-heptadien-2-one	0.017±0.003	—	—	MS,RI
1609	Hexyl hexanoate	0.729±0.130	0.072±0.003	0.753±0.082	MS,RI
1612	Butyl octanoate	0.120±0.014	0.015±0.001	0.102±0.009	MS,RI
1617	Hexyl tiglate	0.028±0.002	—	0.037±0.008	MS,RI
1637	(E)-2-Decenal	0.080±0.016	—	—	MS,RI
1658	3-Methylbutyl octanoate	0.044±0.009	—	0.029±0.014	MS,RI
1660	Estragole	—	—	0.014±0.000	MS,RI
1668	(E)-2-Hexenyl hexanoate	0.011±0.003	—	0.009±0.002	MS,RI
1672	2-Methyl butanoic acid	0.031±0.007	—	—	MS,RI
1722	(Z,E)- α -Farnesene	0.170±0.018	0.013±0.002	0.056±0.013	MS,RI
1750	(E,E)- α -Farnesene	8.638±0.803	1.627±0.085	4.659±0.594	MS,RI
1758	(E,Z)-2,4-Decadienal	0.037±0.006	0.005±0.002	—	MS,RI
1779	<i>r</i> -Cadinene	—	—	0.034±0.010	MS,RI
1800	(E,E)-2,4-Decadienal	0.078±0.013	0.007±0.000	—	MS,RI
1808	Hexyl octanoate	0.148±0.022	0.024±0.001	0.022±0.002	MS,RI
1812	(E)- β -Damascone	0.020±0.001	—	—	MS,RI
1815	Butyl decanoate	0.013±0.001	—	—	MS,RI
1846	Hexanoic acid	0.063±0.009	0.015±0.007	—	MS,RI
1887	Sesquirosefuran	0.077±0.013	—	—	MS
1930	Denrolasin	0.015±0.003	—	—	MS
2039	(Z)-Nerolidol	0.009±0.001	—	—	MS,RI
2354	(E)-Farnesol	0.273±0.012	0.024±0.005	—	MS,RI
Total		21.776±1.178	7.479±1.046	11.365±1.231	

¹⁾Retention index. ²⁾Mean±standard deviation (n=3).

Table 2. Comparison of relative peak area% of functional groups identified in Fuji apples by different extraction methods

Functional groups	SDE		SE		SPME	
	No.	Area%	No.	Area%	No.	Area%
Acids	3	0.50	2	0.50	—	—
Alcohols	16	42.22	11	72.71	8	6.08
Aldehydes	13	4.53	5	1.09	3	1.90
Esters	21	11.00	11	3.41	36	49.86
Hydrocarbons	4	40.32	2	21.93	4	41.83
Ketones	4	0.82	1	0.35	1	0.19
Miscellaneous	5	0.61	—	—	2	0.15
Total	66	100	32	100	54	100

고 보고되어 있다(7).

사과에서 확인되는 직쇄 혹은 가지달린 aldehyde류는 일반적으로 상응하는 alcohol과 함께 확인된다(22). 본 연구에서도 hexanal과 (E)-2-hexenal이 각각 1.6 및 1.0%로 aldehyde류 중 많은 부분을 차지하였으며, 그 함량은 각각 0.35 및 0.28 mg/kg으로 미량이지만 향기역가는 각각 15, 17 mL/L로 상당히 낮아 후지사과에서 청사과향, 과일향을 나타내는데 기여하고 있는 것으로 생각된다. 후지 사과에서 확인된 C₆ 화합물들은 “풀내음(green note)”으로 대표되며 사과 분쇄 시 세포벽 파괴로 인하여 linoleic 또는 linolenic acid가 유리되어 lipoxygenase와 hydroperoxide lyase에 의

해 분해 생성되는 화합물이다(30).

후지사과로부터 SDE법으로 추출된 휘발성 향기성분의 함량은 21.78 mg/kg이었으며, 주요 향기성분은 (E,E)- α -farnesene, butanol, hexanol, 2-methyl butanol, hexyl hexanoate, hexyl 2-methyl butanoate, butyl hexanoate 등으로 확인되었다.

용매추출법에 의한 후지사과의 휘발성 향기성분

용매추출법은 가열하지 않은 상태에서 휘발성 향기성분을 회수할 수 있는 장점이 있으나 지질이나 alcohol을 함유한 식품에 적용할 때는 용매선택에 문제가 발생할 수 있다(11). 본 연구에서는 SDE법과 동일한 용매를 사용하여 시료와 용

매를 직접 접촉하게 하여 휘발성 향기성분을 추출하였으며, 추출한 후지사과의 휘발성 향기성분으로 총 32종을 동정하였다. 확인된 화합물은 alcohol류와 ester류가 각 11종, aldehyde류 5종, acid류와 hydrocarbon류가 각 2종, ketone 1종 순이었으며, ethanol(3.96 mg/kg)이 52.9%로 alcohol류의 대부분을 차지하였고, SDE법에 의해 추출된 향기성분 중 가장 많은 부분을 차지하였던 (*E,E*)-*α*-farnesene은 21.8%(1.63 mg/kg)로 낮은 함량을 나타내었다. 그 외에 SDE법으로 추출한 휘발성 향기성분의 특성과 유사하게 butanol 9.6%, 2-methyl butanol 4.7%, hexanol 3.7% 순으로 확인되어 SDE법과 동일하게 alcohol류와 hydrocarbon류가 주요 관능기로 나타났다. 또한 전형적인 사과향기 특성을 나타내는 hexyl hexanoate, hexyl 2-methyl butanoate 및 hexyl butanoate도 함량은 낮았으나 SDE법과 동일한 비율로 확인되었다. SDE법에서 확인된 화합물 중 극미량 존재하는 화합물은 용매추출법으로 추출되지 않았으며, ethanol 함량을 제외한 특징적인 사과향기성분의 관능기별 함량비도 유사한 것으로 나타났다. 후지사과로부터 용매추출법에 의해 추출된 향기성분의 함량은 7.48 mg/kg으로 SDE법보다 추출효율이 낮은 것으로 나타났으며, 이는 여과과정에서의 손실에 기인하는 것으로 생각된다. 용매추출법에 의한 향기화합물의 회수는 사용되는 용매, 추출기술 그리고 추출시간 및 온도에 따라 다르게 나타날 수 있기 때문에(11) 추출과정에 세심한 주의를 기울여야 할 것으로 사료된다.

SPME법에 의한 후지사과의 휘발성 향기성분

SPME법으로 추출한 후지사과의 휘발성 향기성분으로 총 54종이 동정되었으며 ester류가 46종으로 전체의 49.9%를 차지하여 주요 휘발성 향기성분으로 확인되었다. 그 외에 alcohol류 8종(6.1%), hydrocarbon류 4종(41.8%), aldehyde류 3종(1.9%), ketone 1종 및 기타화합물 2종이 확인되었다. SPME법에 의해 추출된 후지사과의 주요 휘발성 향기성분은 SDE법 및 용매추출법과 마찬가지로 사과껍질에 존재하는 (*E,E*)-*α*-farnesene이었으며 4.66 mg/kg이 확인되어 전체의 41.0%를 차지하였다. SPME법에 의해서 가장 많은 수의 ester류가 확인되었으며, hexyl 2-methyl butanoate와 hexyl butanoate가 각각 2.39 및 1.28 mg/kg으로 상당량 확인되어 주요 향기성분으로 나타났다. Hexyl hexanoate, butyl hexanoate도 SDE법이나 용매추출법보다 높게 확인되었으며, butyl butanoate, butyl 2-methylbutanoate, 2-methyl butyl 2-methylbutanoate 등의 butyl ester류가 상당량 확인되었다. 또한 SDE법과 용매추출법에서 확인되지 않았던 향기성분으로서 파인애플, 배, 합성 사과주스, apple essence 등의 impact compound(16)인 ethyl 2-methylbutanoate도 확인되었다. 이러한 ester류는 과일에서 방출되는 휘발성 향기성분의 분석에서 특징적으로 대표되는 화합물들로 다양한 품종에서 ester류는 활성탄에 의해 탈착된 경우 78~92%

를 차지하고, 상층부에서는 81~96%를 나타내었으나 동일 시료의 증류물에서는 11~33%밖에 되지 않는다고 하였다(7). 본 연구결과에서도 SDE법 및 용매추출법에서 10% 내외를 차지하던 ester류가 SPME법을 사용하여 headspace의 향기성분을 분석하였을 때 50%를 나타내는 것으로 확인되었다. SPME법에서 다수 확인된 짧은 사슬의 ester류가 SDE법에서 확인되지 않은 이유는 전처리과정에서 ester류의 가수분해가 발생하였을 것으로 생각되며, 일부 연구자들 또한 효소적 가수분해가 발생할 수 있기 때문에 ester류의 함량이 낮을 수 있다고 제안하여(7) 본 연구결과를 뒷받침하고 있는 것으로 생각된다.

추출방법에 따른 후지사과의 휘발성 향기성분

SDE, 용매추출 및 SPME법에 따라 추출된 후지사과의 휘발성 향기성분을 분석한 결과 각각 총 21.776 ± 1.178 , 7.479 ± 1.046 및 11.365 ± 1.231 mg/kg이 추출되었으며, 주요 휘발성 향기성분으로 분석된 화합물의 조성은 유사하였다. Butanol, hexanol, 2-methyl butanol 등 alcohol류의 추출은 SDE법(42.22%)이나 용매추출법(72.71%)이 더 적합하였고, hexyl 2-methyl butanoate, hexyl butanoate, butyl butanoate, butyl 2-methylbutanoate, ethyl 2-methylbutanoate 등의 ester류와 같은 사과의 특징적인 향기성분을 확인하기 위해서는 SPME법(49.86%)이 적합할 것으로 사료된다. 결론적으로 SPME법은 향료의 휘발성 향기성분 특성을 파악하는데 유용한 방법으로 신선한 사과의 향기특성을 살리기 위해서는 SPME법과 동일한 향기조성을 나타낼 수 있는 추출방법이 필요할 것으로 생각된다.

요 약

본 연구에서는 후지사과를 이용하여 천연향료를 개발하기 위한 기초자료로 활용하고자 추출방법에 따른 사과의 향기성분 특성을 비교하였다. SDE, 용매추출 및 SPME법으로 확인된 휘발성 향기성분은 각각 총 66, 32 및 54종이었으며, 주요 휘발성 향기성분으로는 (*E,E*)-*α*-farnesene, butanol, hexanol, 2-methyl butanol, hexyl hexanoate, hexyl 2-methyl butanoate, hexyl butanoate 등으로 사과의 특징적인 향기성분을 확인하였다. SDE법과 용매추출법에 의해 추출된 향기성분의 주요 화합물은 alcohol류와 hydrocarbon류로 나타났고, SPME법에 의해 추출된 향기성분의 주요 화합물은 ester류와 hydrocarbon류로 상이하게 나타났다. 각 방법에 따라 추출된 휘발성 향기성분의 함량은 21.78, 7.48 및 11.67 mg/kg으로 SDE법에 의해 가장 많은 향기성분이 추출되었으나 신선한 사과의 향기특성을 살리기 위해서는 SPME법과 동일한 향기조성을 나타낼 수 있는 추출방법이 필요할 것으로 생각된다.

문헌

1. Korea Institute of Science and Technology Information. 2006. 향료산업에 새바람을 일으키는 유전자 기술. *Techno Leaders' Digest* 115: 5-6.
2. Korea Customs Service. 2008. Trade statistical data. Available from <http://www.customs.go.kr>
3. Cha YJ, Cho WJ, Jeong EJ. 2006. Comparison of volatile flavor compounds in commercial crab-like flavorants by analyzing methods. *J Life Sci* 16: 1243-1249.
4. Lee SA, Park HW, Kim SH, Park JD, Kim YH. 2007. Hot water treatment and modified atmosphere packaging affect the freshness extension of 'Fuji' apples. *Korean J Food Preserv* 14: 42-46.
5. Power FB, Chestnut VK. 1920. The odorous constituents of apples. Emanation of acetaldehyde from the ripe fruit. *J Am Chem Soc* 42: 1509-1526.
6. Flath RA, Black DR, Guadagni DG, Mcfadden WH, Schultz TH. 1967. Identification of organoleptic evaluation of compounds in delicious apple essence. *J Agric Food Chem* 15: 29-35.
7. Dixon J, Hewett EW. 2000. Factors affecting apple aroma/flavour volatile concentration: A review. *NZ J Crop Hortic Sci* 28: 155-173.
8. Duerr P. 1979. Development of an odour profile to describe apple juice essences. *Lebensm Wiss Technol* 12: 23-26.
9. Cunningham DG, Acree TE, Barnard N, Butts RM, Braell PA. 1986. Charm analysis of apple volatiles. *Food Chem* 19: 137-147.
10. Lee HJ, Park ER, Kim KS. 2000. Volatile flavor components in various varieties of apple (*Malus pumila* M.). *J Korean Soc Food Sci Nutr* 29: 597-605.
11. Reineccius GA. 2007. Flavour-isolation techniques. In *Flavours and Fragrances: Chemistry, Bioprocessing and Sustainability*. Berger RG, ed. Springer-Verlag, Heidelberg. p 409-414.
12. Yun KS, Hong JH, Choi YH. 2006. Characteristics of *Elsholtzia splendens* extracts on simultaneous steam distillation extraction conditions. *Korean J Food Preserv* 13: 623-628.
13. Lee JG, Jang HJ, Kwag JJ, Lee DW. 2000. Comparison of the volatile components of Korean ginger (*Zingiber officinale* Roscoe) by different extraction methods. *Korean J Food Nutr* 13: 66-70.
14. Arthur CL, Killam LM, Buchholz KD, Pawliszyn J, Berg JR. 1992. Automation and optimization of solid-phase microextraction. *Anal Chem* 64: 1960-1966.
15. Louch D, Motlagh S, Pawliszyn J. 1992. Liquid-coated fused silica fibers. *Anal Chem* 64: 1187-1199.
16. Schultz TH, Flath RA, Mon TR, Eggling SB, Teranishi R. 1977. Isolation of volatile components from a model system. *J Agric Food Chem* 25: 446-449.
17. Robert PA. 1995. *Identification of essential oil components by gas chromatography/mass spectroscopy*. Allured Publishing Corporation, IL, USA.
18. Stehagen E, Abrahamsom S, McLafferty FW. 1974. *The Wiley/NBS Registry of Mass Spectral Data*. John Wiley and Sons, NY, USA.
19. Davies NW. 1990. Gas chromatographic retention indices of monoterpenes and sesquiterpenes on methyl silicone and Carbowax 20M phases. *J Chromatogr* 503: 1-24.
20. Sadtler Research Laboratories. 1986. *The Sadtler standard gas chromatography retention index library*. Sadtler, Philadelphia, PA, USA.
21. Komthong P, Hayakawa S, Katoh T, Igura N, Shimoda M. 2006. Determination of potent odorants in apple by head-space gas dilution analysis. *Lebensm Wiss Technol* 39: 472-478.
22. Paillard NMM. 1990. The flavour of apples, pears and quinces. In *Food Flavours. Part C. The Flavour of Fruits*. Morton ID, Macleod AJ, eds. Elsevier, Amsterdam, Netherlands. p 1-13.
23. Bult JHF, Schifferstein HNJ, Roozen JP, Boronat ED, Voragen AGJ, Kroeze JHA. 2002. Sensory evaluation of character impact components in an apple model mixture. *Chem Sense* 27: 485-494.
24. Schumacher K, Asche S, Heil M, Mittelstädt F, Dietrich H, Mosandl A. 1998. Methyl-branched flavor compounds in fresh and processed apples. *J Agric Food Chem* 46: 4496-4500.
25. Kühne J, Hener U, Jung J, Münch A, Dietrich H, Patz CD, Mosandl A. 2007. Zur Qualitätsbewertung von Apfelsaft: 3-Methylbutanol, 2-methylbutanol und ethanol und Kenngrößen. *Dtsch Lebensmitt Rundsch* 103: 247-255.
26. Murray KE, Huelin FE. 1964. Occurrence of farnesene in the natural coating of apples. *Nature* 204: 80.
27. Huelin FE, Murray KE. 1966. α -Farnesene in the natural coating of apples. *Nature* 210: 1260-1261.
28. Šobotník J, Hanus R, Kalinová B, Piskorski R, Cvačka J, Bourguignon T, Roisin Y. 2008. (*E,E*)- α -Farnesene, an alarm pheromone of the termite *Prorhinotermes canalifrons*. *J Chem Ecol* 34: 478-486.
29. Hern A, Dorn S. 1999. Sexual dimorphism in the olfactory orientation of adult *Cydia pomonella* in response to α -farnesene. *Entomol Exp Appl* 92: 63-72.
30. Olias JM, Perez AG, Rios JJ, Sanz LC. 1993. Aroma of virgin olive oil biogenesis of the "green" odor notes. *J Agric Food Chem* 41: 2368-2373.

(2008년 11월 12일 접수; 2008년 11월 27일 채택)