

홍로사과의 향에 영향을 주는 향 성분 분석과 기여도 평가

고진태 · 유영재 · 김만구*
강원대학교 자연과학대학 환경과학과

Analysis and Evaluation of Degrees of Contribution of Aroma Components in Hongro Apples

Jin-Tae Koh, Young-Jae Yu, and Man-Goo Kim*

Department of Environmental Science, Kangwon National University

Abstract In this study, "Hongro" apples for test samples were selected from a market for aroma analysis. Analysis was done after 1 hr, in a forming headspace while maintaining a temperature of 25°C. First, the complex aroma of the apples was assessed by a Direct Sensory Method. Secondly, the complex aroma was analyzed under individual aroma conditions separated by GC/FID/Olfactometry. Finally, aroma component analysis by GC/MS was performed. Degrees of contribution of aroma components were evaluated by an aroma value calculation considering aroma duration time, frequency, and intensity. The contribution rate (%) of the aroma induction component influencing apple aroma was determined by aroma component analysis and aroma contribution degree. As a result, it was found that the top four components were as follows, by contribution rate (%): acetic acid (23%), 1-hexanol (16%), butyl ethanoate (13%), 4-methoxy-2-methylbutane (9%). These four components constitute the complex aroma tested by the direct sensory method, and was largely recognized by the apple aroma test panel. Consequently, it was found that these components are the key factors in apple aroma. If the mechanism of formation of these components can be found, it could have a significant influence on consumers' acceptance of new varieties of apples.

Key words: apple aroma, GC/FID/Olfactometry, aroma value, GC/MS, aroma contribution degree

서 론

우리나라에서 재배되고 생산되는 사과의 품종에는 후지, 쓰가루(아오리), 양광, 조나골드, 화홍, 감홍, 복두, 조홍, 신흥, 추광, 홍로 등이 있으며, 그 중 1988년 보급된 이후 재배면적이 꾸준히 증가하고 있는 사과 홍로는 스퍼어리블레이즈에 스퍼골드데리셔스를 교배하여 개발한 사과 품종으로 껍질은 짙은 홍색에 줄무늬가 있고 조직이 치밀하고 과즙이 많아 맛이 좋으며 속살은 흰색으로 단단하여 먼 거리를 수송할 수 있는 장점이 있다(1). 출하시기 또한 9월 중순경으로 추석과 겹쳐 추석 출하용으로 많이 생산된다.

사과의 휘발성 성분에 대한 연구는 오래 전부터 꾸준히 지속되어 왔다. 휘발성물질로부터 방출되는 향기 물질을 채취하는 데에는 solvent extraction(2,3), solvent-assisted flavor evaporation (SAFE)(4), simultaneous steam distillation-solvent extraction (SDE)(5), vacuum distillation(6), headspace solid phase microextraction(HS-SPME)와 같은 static(7)과 dynamic headspace 방법

(8,9) 등이 있는데, López 등(9)에 의하면 사과의 향을 채취하는 데에는 dynamic headspace 방법이 많이 사용된다고 한다.

사과의 향에 대한 여러 연구들(10-15)을 통해 품종마다 300개 이상의 휘발성 화합물들이 방산되고 있으며, 이 화합물들 중 극소수만이 사과의 향에 영향을 준다는 것도 밝혀졌다. 보고된 것들의 주성분은 esters(78-92%), alcohols(6-10%), aldehydes, ketones, ethers 등 5가지 물질이었다. Mehinagic 등(11)은 사과의 향기를 유발하는 물질은 매우 복잡한 구성을 가진다는 것을 보여주었고, 사과의 향에 가장 큰 영향을 주는 15개의 주요 물질을 찾아내었다. 하지만 여러 연구들을 통해 사과는 품종이나 화학적인 변수(11), 저장방법이나 저장기간(12), 재배환경이나 수확시기(16)에 따라 사과의 향이나 검출되는 물질, 사람이 느끼는 감각과 짙은 달라질 수 있다는 결과가 나왔다. 따라서 품종이나 환경적 조건이 다른 사과에 대한 분석이 필요할 것이다. 또한 향을 평가하고 향기유발물질을 규명하기 위해서는 Kim 등(17)이 제안한 관능측정 방법을 바탕으로 기기분석이 이루어져야 할 것이며, 향 성분을 채취하여 분석하는 것은 volatile organic compounds 채취와는 달리 채취 도중 향 성분이 손실, 변질될 수 있고(18), 농축량에 따라 향기평가요원들이 인지하는 향이 달라질 수 있다.

관능검사법은 대기 환경의 악취물질 분석법 중의 하나로 평가요원들이 향기를 직접 맡아서 인지한 향기의 강도를 0도에서 5도로 나누어 측정하는 방법이다. 하지만 관능검사만으로는 복합 향기에 영향을 주는 개별향기를 정량적으로 평가하기는 매우 어려울 것이다. GC/FID/Olfactometry(GC/FID/O) 분석법은 olfactometry를 GC에 결합시킨 것으로 인간의 감각활동을 토대로 FID에

*Corresponding author: Man-Goo Kim, Department of Environmental Science, Kangwon National University, Chuncheon, Gangwon 200-701, Korea
Tel: 82-33-250-8576
Fax: 82-33-251-3991
E-mail: mgkim@kangwon.ac.kr
Received June 24, 2009; revised October 5, 2009;
accepted October 6, 2009

서 검출되는 휘발성유기물질들의 향기를 판별하게 해주는 분석 방법이다. GC/FID/O 분석법은 매우 민감한 사람의 후각을 이용하여 분석이 이루어지기 때문에 기기검출기가 검출할 수 없는 매우 낮은 농도의 향기물질에 대해서도 향기의 평가가 가능하다. 또한 관능검사법을 토대로 GC/FID/O 분석을 실시하여, 복합향기에 근접하는 개별향기의 평가가 가능하며, 사과와 향 성분 채취 시 저온농축 시스템의 펌프 전단에 mass flow controller(MFC)를 설치함으로써 일정한 유량으로 일정시간 동안 시료의 헤드스페이스를 직접 채취할 수 있어 향기물질의 손실이나 변질을 막을 수 있고, 시료마다 농축량을 동일하게 할 수 있다.

이 연구는 복합향기를 개별향기로 분리하여 각 개별향기의 정도를 정량적으로 표현하는 새로운 방법을 시도하였다. 복합향기를 완전히 설명할 수 없지만 GC/FID/O를 이용하여 관능검사와 기기분석법으로 얻은 결과를 바탕으로, 1차적으로 복합냄새를 개별냄새로 분리하여 머무름 시간을 확인하고, 2차적으로 머무름 시간을 바탕으로 추가적인 기기분석을 통하여 물질을 확인하는 방법을 선택하여, 현재 우리나라에서 재배되고 유통되는 사과 품종에 대해 헤드스페이스에서 나는 개별향기에 대해 향기 지속시간과 향기의 강도 및 반도를 바탕으로 향기 값을 산출하여 개별향기를 수치적으로 객관화시키고 기여도를 평가하여 사과에 가장 많은 영향을 주는 향과 성분은 무엇인지 알아보았다.

재료 및 방법

시료의 준비

시료는 시중에 유통되고 있는 사과 품종을 구입하여 사용하였다. 향기가 나지 않는 깨끗한 더블 지퍼백(26.8×27.9 cm, Johnson, Thai Griptech Co. Ltd., Bangkok, Thailand)에 구멍을 내어 코크를 연결한 후 초고순도질소(순도: 99.999%)를 이용해 3회 세척하여 사용하였다. 세척한 더블 지퍼백에 사과를 넣고 코크를 통해 더블 지퍼백안의 공기를 모두 제거한 후 초고순도질소(순도: 99.999%)를 700 mL 넣고 밀봉한 뒤 밀폐된 상태로 25°C의 실온에 보관하여 헤드스페이스를 형성시켜 1시간 후에 분석을 시작하였다. 한번 분석한 시료는 재사용하지 않고 폐기처분 하였으며, 분석마다 위와 같은 방법으로 시료를 새로이 만들어 분석하였다. 4명의 향기평가요원으로 관능검사와 GC/FID/O 분석을 실시하였으며, 모든 분석은 3번 반복하여 실시하였다.

향기평가요원의 선정

관능검사와 GC/FID/O 분석을 위한 향기평가요원은 악취공정시험법(19)에 의거하여 선정하였다. Table 1은 악취공정시험방법에 따라 향기평가요원을 선별하기 위하여 사용한 시험용액들이다. 향기평가요원은 향의 강도에 대한 정도를 인식하기 위해 노달 부탄올을 제조하여 향기강도 1-5도에 대하여 교육시켰다. Table 1에 나타낸 4가지의 시약과 증류수, 유동과라핀, 길이 14 cm, 폭 7 mm의 거름종이 5매(3매: 시험액, 2매: 향기가 나지 않는 증

류수와 유동과라핀)를 사용하여, 5매 1조의 거름종이 중 시험액을 묻힌 향기가 나는 거름종이 3매와 향기가 나지 않는 무취의 거름종이 2매를 구별하고, 3종류의 시험액 거름종이의 향기종류를 판별하고 향기강도를 3, 4도로 인지했던 사람 4명을 평가요원으로 선정하였다.

관능검사법

코크를 연결하고 초고순도질소(순도: 99.999%)로 3회 세척한 더블 지퍼백에 사과를 넣고 1시간 동안 보관한 사과시료들을 향기평가요원들이 코크를 열고 더블지퍼백안에서 나오는 향기를 직접 맡아 측정을 하였다. 향기평가요원들이 인지한 향들에 대해 복합향기의 향기특성을 기록하고 인지한 향기강도에 대해 0에서 5도로 구분지어 기록하였다.

저온농축-GC/FID/Olfactometry

사과의 복합적인 향기를 개별향기로 분리하기 위해 Younglin의 M600D GC와 capillary column(UA-1, 15 m×0.53 mm i.d.×0.5 μm, Frontier Lab, Fukushima, Japan)을 이용하였으며 헬륨을 이동상 가스로 사용하여 분석하였다. Oven 온도는 40°C에서 5분간 머무른 뒤 10°C/min으로 80°C까지 상승시킨다. 15°C/min으로 250°C까지 온도를 상승시켜주고 10분간 유지 후 분석이 종료되게 되어 대략 분석시간은 31분 정도가 소요된다. 저온농축 시스템에 연결된 1차 농축관에 액체질소를 넣은 뒤 저온농축 시스템 펌프의 전단에 설치된 500 mL의 mass flow controller(Sierra Instruments, Inc., Monterey, CA, USA)를 사용하여 50 mL/min으로 10분간 농축을 하였다. Fig. 1은 저온농축-GC/FID/O이다. 중앙에 위치한 것이 GC/FID이며, 좌측에 위치한 것이 odor detection port(ODP)부분으로 향기평가요원이 향기를 맡아 평가하게 된다. 우측 시스템은 시료농축장치인 저온농축장치이며 분석조건은 Table 2와 같다.

저온농축에 연결된 1차 농축관에 10분간 사과의 향을 농축시키고, 농축이 완료되면 끓는 물로 1차 농축관의 탈착이 이루어지고 이와 동시에 액체질소를 이용하여 GC안 2차 농축관에 재농축된다. 2차 농축관 내의 시료는 GC column을 통해 각 물질의 머무름 시간(retention time)에 따라 순차적으로 개별물질로 분리되어 나온다. 불꽃이온화 검출기인 FID(flame ionization detector)와 ODP로 5:1(2.5 mL/min:0.5 mL/min)의 비율로 나누어져 검출이 된다. 이때 향기평가요원들이 GC column으로부터 분리되어 나오는 개별향기를 인지하게 되면 ODP 버튼을 누름으로 향기물질의 향기 지속시간이 컴퓨터에 기록되고 향기평가요원들이 인지한 향기의 질과 향의 강도를 직접 기록하여 분석하였다.



Fig. 1. Photograph of Cryofocusing-GC/FID/Olfactometry.

Table 1. Test solution for selecting panels

Test solution	Concentration (wt%)	Solvent
Acetic acid	1.0	Distilled water
Trimethylamine	0.1	Distilled water
Methyl cyclopentanol	0.32	Paraffin
β-Penylethylalcohol	1.0	Paraffin

Table 2. Analytical conditions of Cryofocusing-GC/FID/Olfactometry

Cryofocusing	Coolant	Liquid N ₂
	1st	Loop (6.35 mm i.d.) sample focusing: 50 mL/min for 10 min
	2nd	Loop (0.80 mm i.d.) for 10 min
Thermal desorption	Temp.	100°C boiling water Transferline temp.: 200°C
	Column	UA-1 (15 m×0.53 mm i.d.×0.5, Frontier Lab)
GC/FID/O	Column flow	3.0 mL/min (FID : ODP = 5 : 1)
	Oven temp.	40°C (5 min)-10°C/min-80°C (0 min)-15°C/min-250°C (10 min)
	Injector temp.	200°C
	FID temp.	250°C
	Olfactometry	Transferline temp.: 100°C
	Assist gas	Air: 300 mL/min, H ₂ : 30 mL/min, make-up: 15 mL/min, He
	Humidified air	100 mL/min

Table 3. Analytical conditions of GC/MS

GC/MS	GCMS-QP2010
Column	DB-1 (60 m×0.25 mm i.d.×0.25, J&W Scientific)
Column flow	1.0 mL/min, He
Oven temp.	40°C (5 min)-10°C/min-80°C (0 min)-15°C/min-250°C (20 min)
Injector temp.	250°C
Ionization	EI (70 eV)
Scan range	35-400 m/z
MS det. temp.	ion source: 200°C interface: 250°C

SPME-GC/MS분석

GC/FID/O를 이용하여 분리된 개별 향기유발 물질들을 확인하기 위해 SPME 화이버에 시료를 농축하여 GC/MS(QP2010, Shimadzu, Kyoto, Japan)로 분석을 실시하였다. SPME 화이버는 CAR/PDMS 75(Supelco Inc., Bellefonte, PA, USA)를 사용하였다. 사과를 밀폐된 곳에 넣은 뒤 25°C 온도 조건에서 1시간 동안 헤드스페이스를 형성시킨 후 SPME 화이버에 시료를 10분간 흡착시키고, GC 주입구에서 250°C의 온도로 20분간 탈착시켜 분석을 실시하였다. SPME-GC/MS의 분석조건은 Table 3과 같다. 휘발성 물질을 분리하기 위해 capillary column(DB-1, 60 m×0.25 mm i.d.×0.25 µm, J&W Scientific, Folsom, CA, USA)을 사용하였고 헬륨을 이동상 가스로 사용하여 분석하였다. 오븐온도의 조건은 40°C에서 5분간 머문 후 10°C/min으로 80°C까지 상승시켜준 뒤 15°C/min으로 250°C까지 상승시켜 20분간 머물게 되어 총 분석 시간은 40분 정도가 소요된다. Ionization energy는 70 eV이고, mass range는 35-400 amu이다. 분석기기마다 검출되는 머무름 시간(retention time)이 서로 다르기 때문에 분리한 피크의 형태와 머무름 시간을 retention index(RI)로 환산하여 GC/FID/O에서 검출한 결과와 비교하여 향기유발 물질들을 정성하였다. 향기유발 물질의 정성을 위한 표준 library는 NIST107, NIST21, Willey7을 사용하였다.

결과 및 고찰

사과의 복합향기 측정

Table 4는 향기평가요원 4명을 대상으로 사과의 헤드스페이스 향기를 관능검사법으로 평가한 결과이다. 4명의 향기평가요원 모두 강도 2 이상의 사과 향과 새콤한 향을 맡았으며, 2명의 향기

Table 4. Result of sensory evaluation method in apple

Panelists	Aroma description	Aroma intensity
A	Apple, sweet, sour	2
B	Apple, sour	2
C	Apple, sweet and sour	3
D	Apple, sweet	2

Aroma intensity 0 is none aroma, 1 is aroma threshold, 2 is moderate aroma, 3 is strong aroma, 4 is very strong aroma, 5 is over strong aroma

평가요원이 2도의 달달한 향을 인지하였다. 사과의 향에 여러 가지 복합향기들이 있겠지만 다른 향기들보다 이들 향기는 복합향기 혹은 어떠한 특정개별 물질의 향기로서 사람의 감각기관에서 가장 자극적인 향을 가지며, 사과의 향을 결정짓는 중요한 인자로 작용하였다는 것을 알 수 있었다.

GC/FID/Olfactometry를 이용한 사과의 개별향기 분석

4명의 향기평가요원에 대한 결과는 Fig. 2와 같다. A는 GC의 column으로부터 분리되어 나온 개별물질들이 FID에 의해 검출된 휘발성 유기화합물을 나타낸 것이고, B, C, D, E는 휘발성 유기화합물이 검출될 때 odor detection port를 통해 향기평가요원들이 향기를 감지한 것을 나타낸 것이다. GC/FID/O를 이용해 분리된 향기물질의 향기특징 및 강도, 향기 값을 Table 5에 나타내었다. 검출기기마다 향 성분들이 검출되는 머무름 시간이 약간의 차이가 있기 때문에 GC/MS와 비교하기 위하여 머무름 시간을 RI로 환산하여 나타내었다.

분석시간 31분 동안 총 39개의 휘발성 유기화합물이 FID에 의해 검출되었고 그 중 향기평가요원이 15개의 향기물질을 인지하였다. 초반 FID intensity가 1,000 mV 정도로 높게 검출되었지만 별다른 향기가 검출이 되지 않았던 반면, 후반 낮은 FID intensity임에도 향기가 인지되는 것을 보면 물질이 고농도라 해서 향기가 나는 것은 아니며 자극적인 향기일수록 극히 작은 양으로도 충분히 향기가 나타날 수 있다는 것을 보여준다. 또한 이 중 몇 개의 물질은 검출한계 이하로 FID에 검출이 되지 않았지만 향기평가요원들은 향기를 인지하였는데 사람의 감각기관이 뛰어나다는 것을 알 수 있다.

총 15개의 향기유발물질 중 평가요원 3명 이상이 인지한 향기는 RI 765의 사과향기, RI 858의 사과향기와 캐러멜향기, RI 871의 풀향기, RI 912의 달콤한 향기와 사과향기, RI 976의 사과향기, 캐러멜향기, 시큼 달달한 향기, RI 1204의 지린내와 설탕 타

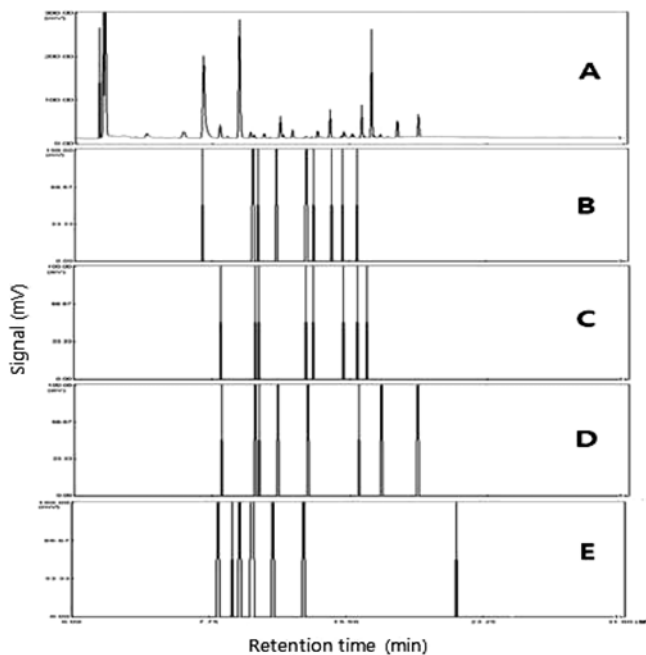


Fig. 2. FID chromatogram and ODP signal. A is FID signal of apple, and ODP signals of each panelist B, C, D and E.

는 향기 등 총 6개로 나타났으며, 이 중 관능검사법으로 측정된 사과와 복합향기인 새콤한 향기, 사과향기, 달달한 향기는 RI 765, 858, 912, 976의 총 4개의 물질이 복합향기와 일치하며, 개별향기로 검출되었다.

향 성분 분석

향 성분만을 정성한 결과 사과의 향에 기여하는 물질은 esters, alcohols, acids, ketones, ethers 등으로 나타났다. Table 5에 검출

되는 향 성분들의 머무름 시간이 다르기 때문에 GC/FID/O의 결과 값과 이를 가지고 피크의 형태와 머무름 시간 RI로 환산하여 나타내었다. 가장 많은 비중을 차지하는 물질은 esters와 alcohols로 Dixon과 Hewett(10)이 보고한 연구결과와 유사하였다.

향기평가요원 4명 중 3명 이상이 인지한 향기유발물질로는 사과향기를 내는 similarity 96%의 4-methoxy-2-methylbutane, 사과향기와 캐러멜향기를 내는 similarity 98%의 acetic acid, 풀 향기를 내는 similarity 96%의 1-pentanol, 달달한 향기와 사과향기를 내는 similarity 96%의 butyl ethanoate, 사과, 캐러멜, 시큼 달달한 향기를 내는 similarity 95%의 1-hexanol, 설탕타는 냄새와 지린내가 나는 similarity 93%의 2-methyl-butyl butanoate 등 6개의 물질로 나타났다. 이 중 복합향기와 일치하는 사과, 달콤, 달달한 향을 내는 물질로는 사과향을 내는 similarity 96%의 4-methoxy-2-methylbutane, 사과, 캐러멜향을 내는 similarity 98%의 acetic acid, 달달, 사과향을 내는 similarity 96%의 butyl ethanoate, 사과, 캐러멜, 달달, 달콤한 향을 내는 similarity 95%의 1-hexanol, 고소한 향기와 달콤한 향기를 내는 similarity 92%의 3-buten-2-one 등 5가지의 물질이었다. RI 818의 고소한 냄새를 내는 물질과, RI 1045의 알 수 없는 냄새의 물질은 알려지지 않은 화합물로 나타났다.

Table 5의 references부분에 다른 연구들(10-15)과 비교하여 같은 성분이 검출된 것을 표시하였다. 보고된 성분들에 따르면 aldehydes 화합물이 사과의 향에 영향을 준다고 규명되었지만 향로에서는 검출이 되지 않았다. 이것은 사과의 품종마다 향기유발 물질의 종류나 농도가 달라지는데, 향로에는 aldehydes 화합물들의 농도가 한계 값 이하로 존재해 향기평가요원들이 아무런 냄새를 감지하지 못하였다고 생각된다. 다른 연구들과 보고된 성분을 비교하여 보면 1-butanol, butyl ethanoate, 1-hexanol, butyl propionate, butyl butanoate, 2-methyl-butyl butanoate, hexyl propanoate, butyl hexanoate 화합물 등 8개의 성분들이 4개 이상의 연구에서 보고된 성분들과 일치하였으며, ethyl ethanoate, 1-pentanol 등 2개의 성분은 각각 1개의 연구에서 보고된 성분과 일치

Table 5. Volatile components quantified in apple fruit by GC-MS, and aroma retention time (min), aroma hold time (min), aroma descriptors, aroma value and aroma intensity of emitted from apple fruit by GC/FID/Olfactometry

No.	GC/O RI ¹⁾	GC/MS RI ¹⁾	Component	Aroma retention time (min)	Aroma description	Aroma intensity	SI ⁴⁾	No. of panelists detected	References
1	677	675	Ethyl ethanoate	0.04	Smell	1	95	1	(12)
2	703 ²⁾	726	1-Butanol	0.03	Smell	1	96	1	(10, 12, 14, 15)
3	765	781	4-Methoxy-2-methylbutane	0.07	Apple-like	1	96	3	
4	806	818	NPI ³⁾	0.07	Savory	1		1	
5	825	835	3-Buten-2-one	0.18	Savory, sweet	1	92	1	
6	858	865	Acetic acid	0.13	Apple-like, caramel	1	98	4	
7	871	876	1-Pentanol	0.04	Grass	1	96	3	(14)
8	912 ²⁾	913	Butyl ethanoate	0.10	Sweet, apple-like	1	96	3	(10-15)
9	976	970	1-Hexanol	0.09	Apple-like, caramel, sweet and sour	1	95	4	(10-12, 14, 15)
10	990	983	Butyl propionate	0.05	Plastic-like, fragrant	1	96	2	(10-13, 15)
11	1070	1045	NPI ³⁾	0.05	Smell	1		1	
12	1131	1110	Butyl butanoate	0.04	Stench	1	98	2	(10-15)
13	1204 ²⁾	1190	2-Methyl-butyl butanoate	0.04	Stale, burnt sugar	1	93	3	(10, 11, 14, 15)
14	1249	1238	Hexyl propanoate	0.05	Fusty	1	93	1	(10, 12-15)
15	1313	1308	Butyl hexanoate	0.07	Cinnamon-like	1	94	1	(10, 11, 13-15)

¹⁾Retention Index

²⁾Not detected by FID

³⁾Not positively identified (NPI)

⁴⁾Similarity Index

하였다. 하지만 4-methoxy-2-methylbutane, 3-buten-2-one, acetic acid 등 3가지 성분은 다른 연구에서는 보고가 되지 않은 화합물로 추가적으로 검출되었다. 이 3가지 성분들을 보면 각각 ether, ketone, acid 화합물로 봉우리가 거의 나타나지 않을 정도로 미량으로 존재하였다. 이 성분들은 다른 연구와는 달리 인간의 후각을 이용한 관능검사법을 바탕으로 하여 향기를 감지한 부분의 머무름 시간과 봉우리를 비교하여 정성을 하였기 때문에 검출이 가능할 수 있었다고 생각되며, 기기분석만으로 향기유발물질을 규명하기란 어려움이 따른다는 것을 알 수 있었다.

향 성분들의 기여도 평가

각각의 향 유발성분들이 복합향기에 얼마나 기여하는지 알아보기 위하여 각 성분들의 기여도 평가를 실시하였다. 향기를 평가함에 있어 각각의 향들이 다르기 때문에 이를 정량적으로 표현하기 위해 GC/FID/O 결과를 바탕으로 향기의 지속시간, 향기 강도, 향기를 인지한 평가요원의 수를 고려하여 향기 값을 계산하였다. GC/FID/O에 의해 분리된 향기가 전체 복합향기에 얼마나 기여하는지 알아보기 위한 ΔT는 향기지속시간으로 분으로 나타내었고, I는 향기 강도로 Kim(20)이 제안한 복합향기와 근접한 수치로 나타내기 위하여 향기 강도를 제공하여 계산하였다.

$$\text{Aroma value} \cong \sum_1^n (\Delta T \times I^2) \quad (1)$$

ΔT: 향기지속시간(분)

I: 향기 강도

n: 향기평가요원의 수

Fig. 3은 GC/FID/O에 의해 검출된 개별향기성분들을 (1)의 식으로 개별향기들을 수치화하여 향기 값을 계산하고, 이 값을 가지고 원형그래프로 나타낸 것이다. Acetic acid가 23%로 향기 기여율이 가장 높았고, 1-hexanol(16%), butyl butanoate(13%), 4-methoxy-2-methylbutane(9%)순으로 향기 성분의 기여율이 나타났다. 이 향 성분들의 향기 값은 모두 0.2 이상으로 검출된 향기 성분들 중 가장 높은 수치를 나타내었다. 향기특징은 사과, 새콤,

달달, 캐러멜 향기로 관능검사법으로 평가한 복합향기의 결과와 일치하고, GC/FID/O로 분석 시 향기평가요원들이 가장 많이 인지한 향이기도 하였다. 하지만 복합향기에서는 나타나지 않았던 RI 876의 풀 향기가 나는 1-pentanol과 RI 1190의 지린내와 설탕 타는 향기가 나는 2-methyl-butyl butanoate는 개별향기로 분리하였을 때 향기평가요원이 3명이 인지하였음에도 향기 값은 작게 나왔다. 개별향기로 분리하였을 때 향기평가요원들의 대부분이 이 향기를 인지하는 하였지만, 방출되는 향의 강도나 농도가 미약하여 복합향기에 많은 기여를 하지 못하였다고 생각된다.

Esters 화합물이 검출된 주된 화합물이었지만 향기를 수치화한 향기 값은 butyl butanoate를 제외한 다른 성분들은 모두 낮은 향기 값을 가졌다. 또한 기여도 평가에서 23%를 차지하는 acetic acid와 13%를 차지하는 butyl butanoate, 9%를 차지하는 4-methoxy-2-methylbutane 등 3가지의 화합물은 복합향기 속에서 높은 기여도를 나타내는 반면 다른 연구에서는 보고되지 않은 화합물이었다. 이 화합물들의 봉우리가 모두 극미량으로 검출되었던 점과, esters 화합물들이 비록 홍로 안에서 검출되는 대부분의 화합물이었지만 기여도 평가 부분에서는 복합향기에 많은 기여를 하지 못하였던 점을 감안하면, 향 성분은 고농도로 존재한다 하여 향기가 강하게 나는 것은 아니며, 자극적인 향기들은 매우 적은 농도에서도 충분히 향기를 유발시킬 수 있어 인간의 후각을 이용한 관능검사법을 바탕으로 향 분석이 이루어져야 한다는 것을 알 수 있었다.

관능검사에 의한 확인 물질

관능검사법을 바탕으로 사과 홍로에 대한 복합향기 확인 후 GC/FID/O를 이용하여 개별향기로 분리하였을 때 같은 향기가 나타나는지 알아보고 이 물질을 GC/MS로 확인하는 방법은 사과에 영향을 주는 향기유발물질의 성분구명과 향기 기여도 평가에 효과적이었다. 향기의 성분마다 향기 농도나 특징, 강도가 다르기 때문에 GC/FID/O를 이용하여 개별물질로 분리하였을 때 향기 지속시간, 빈도수, 향기강도를 이용하여 계산된 향기를 수치화한 향기 값으로 향기유발물질의 객관적인 향기기여도 평가가 가능하였으며, 이를 바탕으로 사과 홍로의 향에 가장 영향을 주는 4가지 물질을 밝혀내었다.

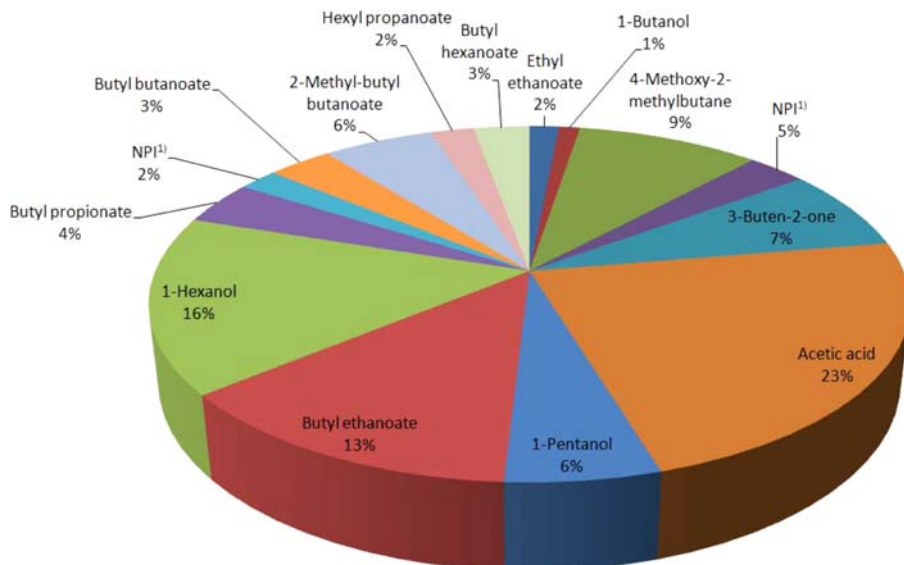


Fig. 3. Pie chart of aroma contribution rate of each component of apple. ¹⁾Not positively identified (NPI).

Esters 화합물이 총 15개의 성분 중 7개의 성분으로 다량으로 존재하였지만 향기 값을 바탕으로 한 기여도 평가부분에서는 acetic acid(23%), 1-hexanol(16%), butyl ethanoate(13%), 2-methyl-butyl butanoate(9%) 등으로 단 1개의 ester 화합물만이 복합향기에 기여를 하였는데, 이것은 향 성분이 고농도로 존재한다 하여 복합향기에 많은 기여를 하는 것은 아니라는 것을 보여주었다. 또한 이 4가지 성분들 중 1-hexanol 단 한 개의 성분만이 다른 연구에서 규명이 되었으며, 다른 3개의 성분들은 규명되지 않은 화합물이었다. 이 성분들의 봉우리가 거의 나타나지 않을 정도로 미량으로 존재한 점을 감안한다면 이 성분들은 관능검사법을 바탕으로 향 성분분석이 이루어졌기 때문에 검출이 가능할 수 있었고, 향 성분들은 극미량에서도 충분히 향기를 유발할 수 있다는 것을 보여주었다. 따라서 FID나 MS 같은 기기검출기만으로는 향 유발물질을 규명하기에는 어려움이 따르며, Kim 등(17)이 제안한 관능검사법을 바탕으로 한 기기분석으로 향 성분분석이 이루어져야 한다는 것을 알 수 있었다.

기여율이 가장 높았던 4가지의 성분들은 acetic acid(23%), 1-hexanol(16%), butyl ethanoate(13%), 2-methyl-butyl butanoate(9%) 성분들로 모두 사과향이나 달콤한 향 같은 복합향기와 정확히 일치하는 향기였으며, 개별향기로 분리 시 향기평가요원들이 가장 많이 인지한 향 성분들이기도 하였다. 따라서 이 4가지 성분들이 복합향기에 가장 많이 기여하는 화합물이라 생각된다. 이 화합물의 발생 메커니즘을 파악하게 된다면 사과의 품종향상에 있어 중요한 작용을 할 것이며, 소비자의 구매만족도를 높이는데도 충분한 역할을 할 것이다. 또한 관능검사법을 바탕으로 한 기기분석법과 이를 이용하여 향기를 수치화하여 나타난 향기 값은 향 성분들의 객관적인 평가와 기여도 평가에 효과적이었으며, 다른 과일이나 식품의 향기유발물질과 기여도를 평가하는 데에도 적용이 가능할 것으로 기대된다.

요 약

이 연구에서는 사과 향로의 향 성분들을 분석하고 기여도를 평가하였다. 사과는 시중에서 유통 중인 향로를 선택하여 헤드스페이스를 형성시킨 후 25°C에서 1시간 보관하여 분석을 실시하였다. 향기의 분석은 먼저 관능검사법으로 사과의 복합향기를 측정하고, GC/FID/Olfactometry를 사용하여 개별향기로 분리하였을 때 복합향기의 향기가 검출되는지 확인한 뒤 GC/MS를 이용하여 향기성분을 분석하였다. 향기성분의 기여도는 향기를 수치화하기 위하여 향기지속 시간과 향기강도를 고려하여 향기 값을 계산하여 평가하였다. 향기성분의 분석과 기여도 평가를 통하여 사과의 향에 영향을 주는 향기유발성분의 기여율(%)을 구할 수 있었다. 그 결과 기여율(%)이 가장 높게 나타난 물질은 acetic acid(23%), 1-hexanol(16%), butyl ethanoate(13%), 2-methyl-butyl butanoate(9%) 등 4개의 물질로 나타났다. 이 물질은 관능검사법으로 평가한 복합향기와도 일치하며 향기평가요원들이 가장 많이 인지한 향기이기도 하다. 이것으로 이 물질이 사과의 향을 결정짓는 중요한 인자로 작용한다는 것을 알 수 있었다. 이 물질의 생성 메커니즘을 파악하게 된다면 새로운 사과의 품종 개발에 있어 중요한 영향을 미칠 것이며 소비자의 구매만족도를 향상시킬 수 있을 것이다.

감사의 글

이 연구는 BK21 웰빙환경 사업팀의 지원으로 수행되었습니다. 이에 감사드립니다.

문 헌

- Kim JK, Seo HH. Causes of tree vigor weakening and occurrence of deformed fruit in "Hongro" apple trees. *Korean J. Hort. Sci. Technol.* 25: 408-412 (2007)
- Wong NP, Parks OW. Simple technique for extracting flavor compounds from fatty foods. *J. Dairy Sci.* 51: 1768-1769 (1968)
- Singleton VL. An extraction technique for recovery of flavors, pigments, and other constituents from wines and other aqueous solutions. *Am. J. Enol. Viticult.* 12: 1-8 (1961)
- Xu Y, Fan W, Qian MC. Characterization of aroma compounds in apple cider using solvent-assisted flavor evaporation and headspace solid-phase microextraction. *J. Agr. Food Chem.* 55: 3051-3057 (2007)
- Madruga MS, Elmore JS, Dodson AT, Mottram DS. Volatile flavour profile of goat meat extracted by three widely used techniques. *Food Chem.* 115: 1081-1087 (2009)
- Forss D, Holloway G. Recovery of volatile compounds from butter oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 44: 572-575 (1967)
- Maetzl L, Sanz C, Andueza S, Paz De Pena M, Bello J, Cid C. Characterization of espresso coffee aroma by static headspace GC-MS and sensory flavor profile. *J. Agr. Food Chem.* 49: 5437-5444 (2001)
- Elmore JS, Erbahadir MA, Mottram DS. Comparison of dynamic headspace concentration on tenax with solid phase microextraction for the analysis of aroma volatiles. *J. Agr. Food Chem.* 45: 2638-2641 (1997)
- López ML, Lavilla MT, Riba M, Vendrell M. Comparison of volatile compounds in two seasons in apples: Golden Delicious and Granny Smith. *J. Food Quality* 21: 155-166 (1998)
- Dixon J, Hewett EW. Factors affecting apple aroma/flavour volatile concentration: A review. *New Zeal. J. Crop Hort. Sci.* 28: 155-173 (2000)
- Mehinagic E, Royer G, Symoneaux R, Jourjon F, Prost C. Characterization of odor-active volatiles in apples: influence of cultivars and maturity stage. *J. Agr. Food Chem.* 54: 2678-2687 (2006)
- López ML, Lavilla MT, Recasens I, Graell J, Vendrell M. Changes in aroma quality of 'Golden Delicious' apples after storage at different oxygen and carbon dioxide concentrations. *J. Sci. Food Agr.* 80: 311-324 (2000)
- Pudil F, Viden I, Velišková J, Davidek J. The volatile components of an industrial apple aroma concentrate. *Z. Lebensm. Unters. For.* 177: 181-185 (1983)
- Girard B, Lau OL. Effect of maturity and storage on quality and volatile production of 'Jonagold' apples. *Can. J. Food Sci. Tech.* 28: 465-471 (1995)
- Lurie S, Pre-Aymard C, Ravid U, Larkov O, Fallik, E. Effect of 1-methylcyclopropene on volatile emission and aroma in cv. Anna apples. *J. Agr. Food Chem.* 50: 4251-4256 (2002)
- Hwang YS. After the apple harvest management and storage technologies for export. Vol. 195, pp. 48-68. IN: Korea Agricultural Trade Information. Korea Agro-Fisheries Trade Corporation, Seoul, Korea (2005)
- Kim MG, Jung YR, Park JJ, Seo YM, Yoon IG. Evaluation method of odor-active compounds combine sensory method with instrumental analysis. *Korean J. Odor Res. Eng.* 1: 31-38 (2002)
- Kim KH. A study on identification of odor active compounds emitted from an automobile air-conditioner evaporator. MS thesis, Kangwon National University, Gangwon, Korea (2007)
- National Institute of Environmental Research. Standard method of odor compounds. Available from: <http://www.nier.go.kr> Accessed Nov. 25, 2009.
- Kim SH. A study on identification and quantitation of individual odors forming a complex odor. MS thesis, Kangwon National University, Gangwon, Korea (2008)