

Analysis of the Volatile Flavor Components in Plum (*Prunus salicina*) Irradiated with an Electron Beam

In-Seon Jeong¹, Sun-Im Lee², Dong-Bok Jeon², Young-Sin Hong¹, Jae-Sung Kim¹,
Sung-Hwa Choi¹, Eun-Yeong Nho¹, Ji-Yeon Choi¹,
Byung-Sook Kim³ and Kyong-Su Kim^{1†}

¹Department of Food and Nutrition, Chosun University, Gwangju 501-759, Korea

²Department of International Tea Culture, Chosun University, Gwangju 501-759, Korea

³Department of Food and Nutrition, Jeonbuk Science College, Jeongeup 580-712, Korea

전자선 조사한 자두의 휘발성 유기성분 변화

정인선¹ · 이순임² · 전동복² · 홍영신¹ · 김재성¹ · 최성화¹ · 노은영¹ · 최지연¹ · 김병숙³ · 김경수^{1†}

¹조선대학교 식품영양학과, ²조선대학교 국제차문화학과, ³전북과학대학 호텔조리영양계열

Abstract

The changes in the volatile organic compounds in plum after its electron beam irradiation and storage were determined using the simultaneous distillation extraction method and gas chromatograph-mass spectrometry. There were 44, 46, 45, 47, and 38 volatile compounds in the 0-, 0.25-, 0.5-, 0.75-, and 1 kGy irradiated samples, respectively. Also, the volatile flavor components of the plum that was stored for 30 days were identified as 48, 40, 40, 39, and 40 components. The compositions of the volatile compounds of the control and irradiated samples showed a similarity after the storage. Especially, the more important volatile flavor of the plum was identified as hexanal of the C6 compounds, (E)-2-hexenal and (Z)-3-hexenal. In particular, hexanal, (E)-2-hexenal, and (Z)-3-hexen-1-ol increased in all the doses, where as hexanol and (E)-2-hexen-1-ol decreased. Among the lactone compounds, γ -hexalactone, γ -octalactone, and γ -decalactone were identified during the storage period in the raw samples. Hexanoic acid and 2-hexenoic acid were not identified during the storage of the samples, and 2-methylprole was detected only when the storage samples were irradiated at a dose higher than 0.5kGy. Therefore, it was shown that there was no effect on the variation of the volatile organic component until 1 kGy in the plum was irradiated with an electron beam.

Key words : Plum (*Prunus salicina*), electron beam, GC/MS, volatile compound

서 론

자두는 장미목 장미과 벚나무속에 속하는 핵과로서 아시아, 유럽, 그리고 북미가 원산지이며 전세계적으로 30여종이 있으나, 경제적 재배 가치가 인정되는 것은 3종으로(1) 동양계 자두(*Prunus salicina*), 유럽계 자두(*Prunus domestica*), 그리고 미국자두(*Prunus americana*)이다. 우리나라에서는 'Kelsey' 와 'Soldam' 을 비롯하여 'Fomosa', 'Santa rosa' 등이 주로 재배되고 있다(2).

일반적으로 과실은 수확 후 증산과 호흡작용에 의해 조직의 연화, 전분의 당화 등이 일어나게 되는데 이러한 이유 때문에 중량 감소율의 증가, 부패 등이 발생하여 유통기한이 짧아지는 문제가 발생한다. 자두는 climacteric형의 호흡양상을 가지고 있어 숙성 말기에 호흡률이 급격히 증가하고 에틸렌 생성의 증가와 함께 조직의 연화 등으로 품질 저하가 발생한다(3). 자두 생산량이 많은 중국 등 여러 나라에서 생과 뿐 아니라 통조림이나 건과와 같은 가공 상품으로 상품화하여 부가가치를 높여 과잉생산에 의한 생산자의 피해나 소비축소로 인한 부패위험 등을 최소화 하고 있다. 반면 우리나라의 경우 자두에 대한 소비방안의 다양성 및

[†]Corresponding author. E-mail : kskim@chosun.ac.kr
Phone : 82-62-230-7727, Fax : 82-62-224-8880

저장방법의 개발이 이루어지지 않아 주로 생과의 소비에 의존하는 실정이다(4). 또한 자두과육의 강도가 다른 과일에 비해 비교적 약해 수확 후 즉시 소비하지 않으면 썩는 경우가 많으며 더욱이 수확시기가 장마철과 겹치는 경우가 많아 과실의 손상이 심해 재배농민들의 피해는 커질 수밖에 없다. 따라서 이러한 피해를 최소화하기 위해서는 수확한 자두의 적절한 소비방안 마련과 함께 효과적인 저장방법의 개발이 필요하다. 이러한 이유로 methyl bromide technical options committee (MBTOC)에서는 식품의 안전성을 높이고, 경제적면과 기술의 타당성을 감안하여 식품의 저장기간 연장, 살·멸균, 살충, 건조식품의 물성개선 등에 효과가 탁월한 방사선 조사 기술의 활용을 적극 검토하고 있다(5).

전자선은 고전압 전자빔 가속기(high voltage electron beam accelerator)를 이용하여 조사처리 하는 것으로 전자선은 주로 공업적 목적으로 많이 사용되었으나 살균, 살충 등의 효과가 확인되면서 식품의 전자선 조사에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 전자선은 감마선에 비해 소비자들의 수용도가 높고 고 에너지와 고선량율에 의해 조사처리 시간이 짧고 처리 후 식품의 온도 변화가 거의 없는 장점으로 신선한 과일의 색, 향, 맛 등의 관능적 특성을 유지할 수 있는 특징이 있다(6). 이러한 전자선의 장점은 보건환경적으로 문제를 야기하는 화학처리제와 보존료 등의 대체 방법으로 대두되고 있다(7).

본 연구에서는 자두에 전자선의 선량을 각각 달리하여 조사한 후 저장 중 휘발성 유기성분의 변화를 확인함으로써 자두의 전자선 조사에 의한 효과와 관능적 변화를 확인하고자 하였다.

재료 및 방법

재료

본 실험에 사용한 자두(*P. salicina*)는 광주 서구 농산물 유통단지에서 구입하여 과육이 단단하고 신선한 과실만을 선별하여 실험에 사용하였다. 시료의 전자선 조사는 Electron-beam Accelerator(model ELV-4, 2.5 MeV, EB-Tech, Ltd, Korea)를 이용하여 beam current 0.47 mA(0.25 kGy), 1.3 mA(0.5 kGy), 2.96 mA(1 kGy) 및 3.7 mA(3 kGy), Velocity 20 m/min(0.25, 0.5, 1 kGy) 및 10 m/min(3 kGy) 선량률로 조사하였으며 흡수선량이 0.25, 0.5, 0.75 및 1 kGy가 되도록 조사하였다. 이때 흡수선량은 cellulose triacetate(CTA) dosimeter로 확인 후 4°C(상대습도가 85%)로 유지되는 저온 저장고에 보관하여 실험에 사용하였다.

시약

본 연구에 사용한 시약은 모두 특급시약으로 Sigma(USA)사와 Fisher Scientific(USA)사로부터 구입하였으며,

추출 및 chromatography에 사용한 유기용매는 HPLC grade로 구입, wire spiral packed double distilling (Normschliff Geratebau, Germany) 장치로 재증류하여 사용하였다. 물은 순수재증류장치(Millipore corporation, Bedford, USA)에서 증류한 Milli Q water를 사용하였으며, 유기용매의 탈수에 사용된 무수 Na_2SO_4 는 650°C 회화로에서 하룻밤 태운 뒤 desiccator에서 방냉 후 사용하였다.

휘발성 유기성분의 추출 분리

시료 400 g과 Milli Q water 1 L를 혼합하여 Warning blender (Braun, MR 350 CA, Spain)로 분쇄한 후 1 N NaOH 용액을 첨가하여 pH meter로 pH 7.0으로 조정 후 휘발성 유기성분의 추출용 시료로 사용하였다.

휘발성 유기성분의 추출은 Schultz 등(8)의 방법에 따라 개량된 연속수증기증류추출장치(Likens & Nickerson type simultaneous steam distillation & extraction apparatus, SDE, Normschliff, Wertheim, Germany)(9)에서 재증류한 n-pentane 과 diethylether의 혼합용매(1:1, v/v) 200 mL를 사용하여 상압 하에서 3시간 동안 추출하였다. 정량분석을 위해 내부 표준물질로서 n-butylbenzene 1000 ppm 1 mL(in pentane)를 추출용 시료에 첨가하였다. 추출 후, 추출용매에 무수 Na_2SO_4 를 첨가하여 하룻밤 동안 방치하여 수분을 제거하였다.

유기성분의 유기용매 분획분은 Vigreux column (250 mL, Normschliff Geratebau, Germany)을 사용하여 약 2 mL까지 농축한 후 GC용 vial에 옮긴 후 질소가스 기류 하에서 0.5 mL까지 농축하여 GC/MS의 분석시료로 사용하였다.

휘발성 유기성분의 분석

SDE방법으로 추출한 휘발성 유기성분은 HP 6890 GC/MS(Agilent technologies Inc, USA)을 이용하여 정량 분석하였으며, 시료의 ion화는 electron impact ionization (EI) 방법으로 하였다. GC/MS에 의한 기기 분석 조건은 ionization voltage를 70 eV로 하였고, ion source temperature는 230°C로 하였으며, 온도프로그램은 40°C에서 3분간 유지한 다음 2°C/min의 속도로 150°C 까지 다시 4°C/min의 속도로 200°C까지 상승 시킨 후 20분간 유지한 다음 5°C/min의 속도로 230°C까지 승온 시킨 후 5분간 유지하도록 설정하고 분석할 분자량의 범위는 40~350(m/z)로 하였다. Column은 DB-WAX(60 m 0.25 mm id, 0.25 μm film thickness, J&W, CA, USA)을 사용하고, injector와 detector의 온도는 각각 250°C와 230°C이며, carrier gas는 helium을 사용하여 유속은 1.0 mL/min으로 하고 시료는 1 μL 를 주입하여 splitless로 하였다.

휘발성 유기성분의 확인 및 정량

GC/MS에 의해 total ionization chromatogram(TIC)에 분

리된 각 peak의 성분분석은 mass spectrum library (WILEY 139, NIST 62와 NIST 12)와 mass spectral data book의 spectrum(10)과의 일치 및 문헌상의 retention index(11) 및 실험실에서 수립된 retention index와의 일치, 그리고 표준물질의 분석 data를 비교하여 확인하였다. 유기성분 추출 시 내부표준물질로 첨가된 n-butyl benzene과 동정된 각각의 peak area를 이용하여 상대적으로 정량한 후 시료 1 kg에 함유된 휘발성 유기성분을 나타내었다.

결과 및 고찰

자두의 휘발성 유기성분 분석

자두의 휘발성 유기성분을 SDE법으로 추출하여 GC/MS로 분리 동정하여 분석된 TIC는 Fig. 1에 나타내었고, 확인된 휘발성 유기성분은 Table 1에 그리고 관능기별 화합물은 Table 2에 나타내었다.

자두로부터 총 11.1 mg/kg의 휘발성 유기성분을 분석하였으며, 동정된 성분은 총 44종으로 관능기에 따른 함량은 acid류가 5종, alcohol류가 17종, aldehyde류가 11종, ester류와 ketone류가 각각 3종 및 1종으로 확인되었으며, hydrocarbon류가 3종 그리고 기타화합물이 4종 순으로 확인되었다. 자두의 향기성분에 기여하는 관능기별로 확인된 성분들의 총 peak area는 ester류가 37.6%로 가장 많은 양을 차지하였으며, alcohol류 29.8%, acid류 12.8%, aldehyde류 11.7%, 기타화합물이 5.0%와 hydrocarbon류 2.5% 및 ketone류 0.4% 순으로 나타났다. 동정된 휘발성 유기성분들 중에서 ester류인 ethyl formate, ethyl acetate가 전체의 0.9 및 3.2 mg/kg로 자두의 휘발성 유기성분의 대부분을 차지하였고, 과일의 향을 내는 주요한 향기성분으로 판단하였다. 또한, hexanal, (E)-2-hexenal, hexanol, (Z)-3-hexen-1-ol 등 C₆ 화합물이 각각 0.5, 0.5, 1.0 및 0.8 mg/kg로 상당량 확인되

었으며, 이 외에 ethanol, 2-pentanol, 2-hexenoic acid 등도 정량되었다.

자두에서 동정된 유기성분 중 hexanal, (E)-2-hexenal, (Z)-3-hexenal, (Z)-3-hexen-1-ol, (E)-3-hexen-1-ol과 같은 C₆ 화합물은 풀냄새(green note)로 특징지어지는 향기성분으로 시료를 분쇄하는 과정 중 세포벽의 파괴로 유리되어 분해·생성된 화합물로 특히, hexanol은 신선한 자두에 가장 중요한 향기성분으로 연구되었다(12). 여러 식물의 잎이나 과일 등 정유성분에 주로 함유되어 있으며 사과·포도(13), 토마토(14), 셀러리(15) 및 녹차(16) 등 거의 모든 과·채소의 향기성분으로 확인된 바 있다. Acid류 중 acetic acid가 1.16 mg/kg으로 동정되었고 hexanoic acid, 2-hexenoic acid 및 nonanoic acid는 각각 0.1, 0.2 및 0.1 mg/kg으로 나타났으며 dodecanoic acid는 미량으로 확인되었다. 그 외 화합물로 alcohol류 중 3-pentanol과 2-pentanol이 0.1과 0.3 mg/kg으로 분석되었고 기타화합물에 pyridine이 0.3 mg/kg 등으로 정량되었다. Benzaldehyde, furfural 등은 Belitz(17)에 의해 과일의 가열 또는 잼을 만드는 과정에 증가 한다고 보고되었으나, 이는 시료의 SDE에 의한 유기성분의 추출과정에서 생성된 것으로 사료된다.

전자선 조사한 자두의 휘발성 유기성분 분석

자두에 0.25, 0.5, 0.75 및 1 kGy의 전자선을 저선량 조사하여 휘발성 유기성분을 연속수증기증류장치(SDE)법으로 추출하여 GC/MS로 분리 동정하였으며, 분석된 chromatogram은 Fig. 1에 나타내었고, 확인된 휘발성 향기성분의 조성과 함량 및 관능기에 따른 상대적 비율은 Table 1 및 Table 2에 나타내었다.

전자선 0.25, 0.5, 0.75 및 1 kGy의 선량으로 조사한 자두의 총 휘발성 유기성분은 5.2, 6.2, 5.5 및 5.0 mg/kg으로 확인되었으며 각각 46, 45, 47 및 38종의 화합물이 동정되었다.

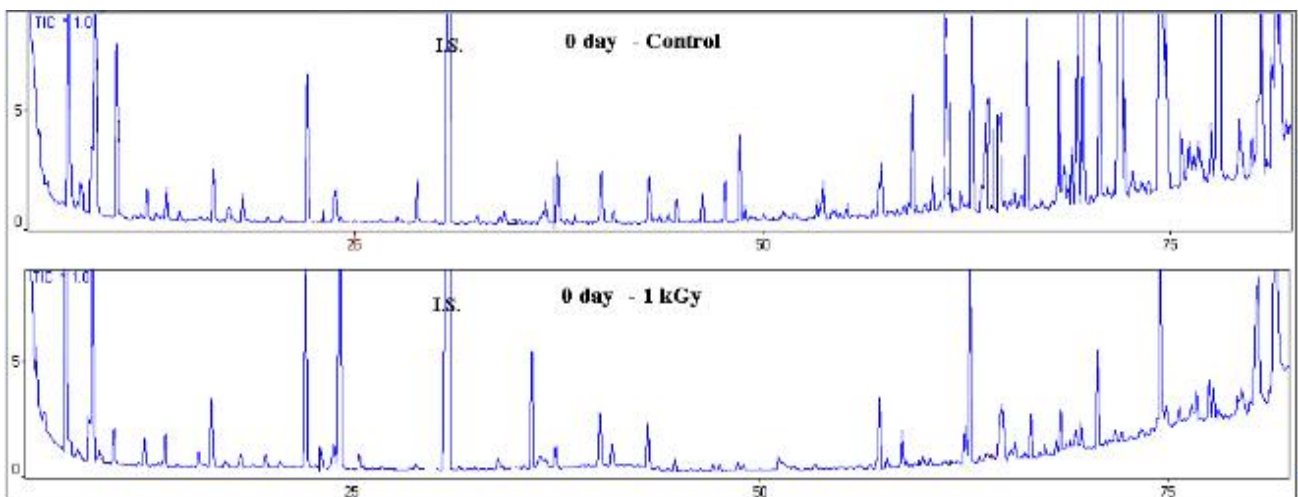


Fig. 1. GC/MS total ion chromatograms of the volatile flavor components in non- and irradiated Plum (*Prunus salicina*) by electron beam.

Table 1. Changes of volatile flavor components identified in control and irradiated Plum (*Prunus salicina*) by electron beam after storage at 4°C for 30 days

(unit : mg/kg)

No	Compound name	R.I ¹⁾	Irradiation (kGy)									
			0		0.25		0.5		0.75		1	
			0 day	30 day	0 day	30 day	0 day	30 day	0 day	30 day	0 day	30 day
1	Octane	737	0.06	0.01	0.05	0.01	0.03	0.01	0.06	0.02	0.09	0.01
2	Ethyl formate	756	0.96	t ³⁾	0.08	0.01	0.09	t	0.11	0.02	0.05	0.01
3	Butanal	796	0.04	-	0.01	t	0.01	t	0.01	t	0.01	t
4	Ethyl acetate	808	3.22	0.98	0.38	0.34	0.43	0.26	0.45	0.38	0.30	0.78
5	Isopropyl acetate	823	-	-	-	-	-	-	-	-	-	t
6	2-Butanone	827	-	t	-	t	-	t	-	t	-	-
7	2-Methyl butanal	851	-	0.01	t	t	0.01	0.01	t	t	-	t
8	3-Methyl butanal	858	-	0.01	t	t	t	0.01	t	t	-	t
9	2-Propanol	889	-	0.06	-	0.07	-	0.02	-	t	-	0.02
10	Ethanol	902	0.30	0.76	0.11	0.94	0.09	0.02	0.16	0.04	0.16	0.18
11	4,5-Dimethyl octane	908	0.17	-	0.04	-	0.04	-	0.03	-	t	-
12	2-Ethyl furan	918	-	-	-	t	-	0.01	-	t	-	t
13	4-Methyl nonane	930	0.04	-	0.01	-	0.02	-	0.01	-	t	-
14	2,3-Butanedione	958	-	0.16	-	0.03	-	0.05	-	0.06	-	0.03
15	Pentanal	963	t	-	0.03	-	0.04	-	0.03	-	0.02	-
16	2-Methyl-3-buten-2-ol	1043	0.02	0.02	0.02	0.03	0.01	t	0.01	0.02	0.03	0.02
17	2,3-Pentanedione	1057	-	t	-	-	-	t	-	-	-	-
18	Hexanal	1081	0.53	t	0.64	0.01	1.21	0.01	0.84	0.09	0.88	0.01
19	2-Methyl-1-Propanol	1094	0.01	0.05	t	0.04	t	0.01	t	t	-	0.04
20	3-Pentanol	1110	0.11	0.01	0.02	t	0.03	t	0.02	t	0.01	t
21	2-Pentanol	1125	0.30	0.02	t	0.01	0.09	0.01	0.08	0.01	0.01	t
22	Heptanal	1136	0.03	-	0.01	-	0.03	-	0.03	-	0.02	-
23	2-Methyl-4-pentanal	1140	0.01	-	0.03	t	0.01	-	0.01	-	0.01	-
24	Butanol	1150	t	t	t	0.01	t	t	t	0.02	0.01	0.01
25	Pyridine	1186	0.30	0.15	0.19	0.16	0.30	0.19	0.20	0.18	0.19	0.14
26	(Z)-3-Hexenal	1199	0.01	0.01	0.02	0.02	0.03	0.02	0.70	0.01	0.02	0.01
27	3-Methyl butanol	1211	-	0.04	-	t	-	t	-	t	-	0.02
28	(E)-2-Hexenal	1216	0.57	t	0.85	0.44	0.98	0.53	0.70	0.01	0.78	0.37
29	Acetic anhydride	1231	0.05	-	0.03	0.01	0.03	t	0.03	0.01	0.02	t
30	Pentanol	1254	0.02	-	0.01	-	0.01	-	0.01	-	0.01	-
31	Cymene	1268	-	0.01	-	0.01	-	t	-	-	-	-
32	Hexyl acetate	1272	-	-	-	-	t	-	t	-	-	-
33	3-Hydroxy-2-butanone	1285	-	0.04	-	t	-	t	-	t	-	t
I.S2)	Buthyl benzene	1313	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
34	(Z)-3-hexenyl acetate	1314	t	-	t	-	0.01	-	0.01	-	0.01	-
35	Hexanol	1359	1.01	0.01	0.78	0.01	0.65	0.01	0.80	0.02	0.60	t
36	(Z)-3-Hexen-1-ol	1388	0.83	0.06	0.59	0.14	0.46	0.08	0.58	0.11	0.55	0.08
37	Nonanal	1391	0.01	-	0.07	-	0.03	-	0.04	-	0.04	-
38	(E,E)-2,4-Hexadienal	1396	t	-	0.03	-	0.02	-	0.02	-	0.01	-

¹⁾Retention index, ²⁾Internal standard, ³⁾Trace

Table 1. Continued

No	Compound name	R.II)	Irradiation (kGy)									
			0		0.25		0.5		0.75		1	
			0 day	30 day	0 day	30 day	0 day	30 day	0 day	30 day	0 day	30 day
39	(E)-2-Hexen-1-ol	1410	0.09	0.06	0.29	0.08	0.15	0.03	0.17	0.07	0.13	0.01
40	Acetic acid	1452	1.16	0.07	0.38	0.08	0.40	0.04	0.39	0.08	0.23	0.03
41	Furfural	1464	0.05	0.01	0.02	0.01	0.06	0.02	0.04	0.01	0.12	0.01
42	3-Phenyl hydroperoxide	1490	0.03	-	t ²⁾	-	t	-	-	-	-	-
43	2-Ethylhexanol	1495	0.07	0.05	0.08	0.03	-	0.03	0.08	0.03	0.06	0.03
44	1-Methylbutyl hydroperoxide	1498	0.16	-	t	-	-	-	-	-	-	-
45	3-Nonen-2-one	1515	-	t	-	-	-	-	-	-	-	-
46	Benzaldehyde	1525	0.02	0.03	0.05	0.01	0.08	0.01	0.02	0.01	0.16	t
47	Linalool	1554	-	0.02	-	-	-	-	-	-	-	-
48	Octanol	1567	t	t	t	t	t	t	0.01	t	0.01	t
49	2-Methylpyrrole	1574	-	-	-	-	-	0.01	-	t	-	t
50	α -Terpineol	1703	-	0.01	-	0.05	-	-	-	-	-	-
51	γ -Hexalactone	1708	-	0.04	-	-	-	-	-	-	-	-
52	Butyrophenone	1803	0.05	0.05	0.08	0.02	0.07	0.03	0.08	0.04	0.08	0.03
53	Hexanoic acid	1840	0.08	-	0.11	-	0.16	-	0.07	-	0.10	-
54	(Z)-Genarylactone	1860	-	0.10	-	-	-	-	-	-	-	-
55	Phenylethyl alcohol	1923	-	-	-	-	-	-	0.01	-	-	-
56	Benzenethanol	1924	-	0.19	-	-	-	-	-	-	-	-
57	γ -Octalactone	1933	-	0.03	-	-	-	-	-	-	-	-
58	β -Ionone	1956	-	0.02	-	-	-	-	-	-	-	-
59	2-Hexenoic acid	1961	0.18	-	0.04	-	0.07	-	0.06	-	0.05	-
60	Dodecanol	1974	0.13	0.03	t	-	t	-	0.01	0.01	t	-
61	2-Methyl-1-phenyl-1-propanol	1979	0.10	0.37	0.04	0.09	0.05	0.11	0.08	0.10	0.06	0.11
62	Propyl tetradecanoate	2038	-	0.07	-	-	-	-	-	-	-	-
63	Nonanoic acid	2154	0.08	-	0.02	-	-	-	0.02	-	-	t
64	Tetradecanol	2167	0.12	0.03	0.13	-	0.01	-	0.02	-	0.03	-
65	γ -Decalactone	2168	-	0.16	-	-	-	-	-	-	-	-
66	Methyl hexadecanoate	2223	-	0.27	-	0.01	-	0.01	-	0.03	-	0.01
67	Ethyl hexadecanoate	2259	-	0.30	-	0.04	-	0.01	-	0.04	-	-
68	2,4-Di-t-butylphenol	2312	0.07	0.52	t	t	t	0.01	0.01	0.01	0.03	t
69	Dodecanoic acid	2483	0.05	0.08	0.01	0.04	0.01	0.02	t	0.03	-	0.03
70	Octadecanol	2580	0.07	-	t	-	0.01	-	0.01	-	-	-
Total			11.07	5.73	5.19	2.91	6.20	2.40	5.59	1.82	5.04	2.20

¹⁾Retention index, ²⁾Trace

관능기별 peak area는 alcohol류의 경우 선량별로 41.3, 27.2, 39.1 및 37.2%로 0.25 kGy에서 가장 높게 나타났으며 aldehyde류는 32.9, 42.2, 33.8 및 42.2%로 0.5 kGy에서 높게 확인되었다. Acid류와 hydrocarbon류 및 기타화합물은 0.5 kGy에서 그리고 ketone류는 0.7 kGy에서 그 함량이 높게 나타났다. Acid류는 총 5종이 동정되었으며 0.25와 0.75

kGy로 조사한 시료에서 acetic acid, hexanoic acid, 2-hexenoic acid, nonanoic acid, dodecanoic acid가 확인되었고, nonanoic acid는 0.5와 1 kGy에서 dodecanoic acid는 1 kGy에서 나타나지 않았다. C₆ 화합물 중 자두의 향기성분으로 중요한 hexanol은 선량별로 0.7, 0.6, 0.8 및 0.6 mg/kg으로 0.75 kGy에서 hexanal과 (E)-2-hexenal은 0.6, 1.2, 0.8

및 0.8 mg/kg 그리고 0.8, 0.9, 0.7 및 0.7 mg/kg으로 0.5 kGy에서 함량이 높게 분석되었다. (Z)-3-hexen-1-ol은 0.6, 0.4, 0.5 및 0.5로 0.25 kGy에서 높게 확인되었으며 선량의존적인 경향은 보이지 않았다. 이는 자두의 향기에 영향을 미치는 화합물로 lipoxygenase의 활성화와 관련이 있다고 보고되었다(19).

비조사 자두와 전자선 조사한 자두의 휘발성 유기성분 비교

자두의 휘발성 유기성분의 분석을 위하여 SDE 추출법과 GC/MS 분석법으로 비조사 자두와 0.25, 0.5, 0.75 및 1 kGy로 조사한 자두의 휘발성 유기성분을 비교하였다. 비 조사 자두와 전자선 조사한 자두의 휘발성 유기성분의 비교는 Table 1에 나타내었으며, 분석된 total ion chromatogram을 Fig. 1에 표시하였고, 관능기별 비교는 Table 2에 나타내었다.

비조사 자두와 각각의 선량으로 전자선 조사한 자두의 총 휘발성 향기성분의 함량은 비조사 자두 11.5 mg/kg과 0.25, 0.5, 0.75 및 1 kGy에서는 5.2, 6.2, 5.5 및 5.0 mg/kg으로 확인되었다. 관능기별 peak area는 aldehyde의 경우 비조사 시료는 11.7% 이었으나 조사한 시료는 선량별로 32.9, 42.2, 33.8 및 42.2%를 나타내어 조사한 시료에서 함량이 증가하였고 특히, 0.5 kGy에서 높게 나타났다. Acid류는 모든 선량에서 비조사 시료에 비해 감소하였고 alcohol류는 0.5 kGy를 제외하고 모두 증가하였다. Ester류는 비조사 시료 37.6%에서 선량별로 9.2, 9.2, 10.7 및 7.3%로 상당량 감소하였다. Ketone류는 table 2에서와 같이 모든 선량에서 증가하였고 hydrocarbon류와 기타화합물의 경우 0.5 kGy를 제외하고 모두 감소함을 확인하였다. 과실의 주요 향기성분 중 ester류인 ethyl formate와 ethyl acetate는 비조사 시료에 비해 전자선 조사한 시료에서 table 1에 나타난바와 같이 감소하

Table 2. Relative content of functional groups in volatile flavor components identified in non- and irradiated Plum (*Prunus salicina*) by electron beam after 30 days of storage

(Relative area %)

Functional groups	Irradiation (kGy)									
	0		0.25		0.5		0.75		1	
	0	30	0	30	0	30	0	30	0	30
Acids	12.92	2.86	9.85	3.44	10.72	3.84	9.49	6.55	6.51	2.88
Alcohols	29.81	41.23	41.39	53.93	27.21	21.42	39.11	31.13	37.24	25.27
Aldehydes	11.74	2.40	32.91	18.88	42.28	37.24	33.81	19.32	42.26	19.93
Esters	37.62	35.19	9.22	14.55	9.24	17.87	10.76	26.93	7.33	40.46
Ketones	0.49	14.21	1.58	2.49	1.36	5.67	1.65	6.28	1.69	3.55
Hydrocarbons	2.54	0.60	1.23	0.93	3.73	0.84	1.23	1.25	1.05	0.87
Miscellaneous	5.01	3.51	4.11	6.12	5.77	13.43	4.38	8.96	4.14	7.53
Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

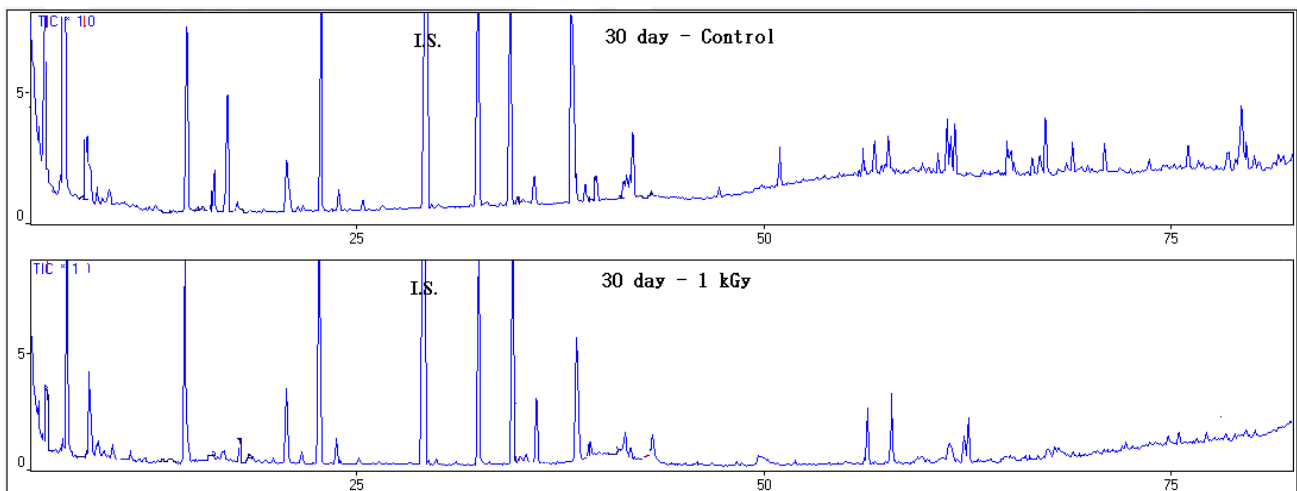


Fig. 2. GC/MS total ion chromatograms of the volatile flavor components in non- and irradiated Plum (*Prunus salicina*) by electron beam after storage at 4°C for 30 days.

였고 hexanal과 (E)-2-hexenal 그리고 (E)-2-hexen-1-ol은 조사 후 모든 선량에서 증가하였으나 hexanol의 경우 조사한 후 모든 선량에서 감소하였고 그 함량은 선량 의존적이지 않았다. Furfural의 경우 비조사 시료에 비해 조사 후 1 kGy를 제외한 선량에서 감소하였으며 benzaldehyde는 조사 후 증가하였다. Acid류 중 0.25와 0.75 kGy로 조사한 시료에서는 acetic acid, hexanoic acid, 2-hexenoic acid, nonanoic acid, dodecanoic acid가 확인 되었으며, 0.5 kGy로 조사 한 시료에서는 nonanoic acid가 나타나지 않았다. 1 kGy로 조사한 시료에서는 acetic acid, hexanoic acid, 2-hexenoic acid 등 3종만 동정 되었으며 acid류의 함유율은 비조사 시료에 비해 조사 후 대다수의 선량에서 감소하는 경향을 보였다. 이는 자두의 climacteric 형으로 호흡이 왕성해 수확 후 저장성이 약해 품질저하가 심한 과일로 휘발성 유기성분에 영향을 미치는 것으로 보인다.

비조사 자두와 전자선 조사한 자두의 저장 중 휘발성 유기성분 비교

자두의 휘발성 유기성분의 분석을 위하여 SDE 추출법과 GC/MS 분석법으로 비조사 자두와 0.25, 0.5, 0.75 및 1 kGy로 조사한 자두의 저장 중 휘발성 유기성분을 비교하였다. 비 조사 자두와 30일 저장 후의 휘발성 유기성분의 비교는 Table 1에 나타내었으며, 관능기별 저장 전후의 비교는 Table 2에 나타내었다.

비조사 자두의 저장 전과 후의 총 휘발성 향기성분의 함량은 각각 11.1 mg/kg에서 5.7 mg/kg으로 상당량 감소하였고, 자두의 주요 향기성분인 aldehyde류의 주요 화합물인 hexanal과 (E)-2-hexenal의 저장 전 4.7, 5.1 mg/kg에서 저장 후 0.1과 0.1 mg/kg으로 크게 감소함을 보였다. Acid류와 ester류, hydrocarbon 류 그리고 기타화합물은 저장 후 각각 12.9, 37.6, 2.5 및 5.0 에서 2.8, 35.1, 0.6 및 3.5%로 감소하였고, alcohol류는 29.8%에서 41.2%로 ketone류는 0.4%에서 14.2%로 저장 후 증가함을 확인하였다. 전자선 조사 후 저장 동안 관능기별 자두의 휘발성 유기성분은 alcohol류는 0.25 kGy에서 증가를 보였으며, 나머지 선량에서는 모두 감소하였다. Aldehyde류는 조사 직후 확인된 함량보다 30일 저장기간 후 모든 선량에서 감소하였고, table 2에서와 같이 ester류는 조사 후 저장시료에서 각각 9.2, 9.2, 10.7 및 7.3%에서 14.5, 17.8, 26.9 및 40.4%로 증가하여 E. Fallik 등(19)과 비슷한 경향을 보였다. Ketone류 역시 1.5, 1.3, 1.6 및 1.6%에서 2.4, 5.6, 6.2 및 3.5%로 모든 선량에서 증가하였으며, hydrocarbon류는 0.75 kGy에서 감소함을 확인하였다. 기타 화합물 중 주로 가열에 의해 발생하는 furan류와 pyrrole(20)류인 2-ethylfuran과 2-methylpyrrole이 저장 후 동정 되었으며, 특히 2-methylpyrrole은 0.5 kGy 선량 이상으로 전자선 조사한 시료의 저장기간에만 확인 되어 저장기간 동안 과일의 숙성과 다른 물리·화학적인 작용에

다른 것으로 사료되었다. 이는 조사 후 저장기간이 자두의 휘발성 향기성분에 영향을 미치는 것으로 판단되었으며 조사선량과 상관관계는 없었다. 자두의 향기성분 중 lactone류는 γ -hexalactone, γ -octalactone 및 γ -decalactone으로 비조사 시료의 저장기간에만 확인하였다. 김 등(21)과 심 등(22)의 연구에서는 주요 향기성분의 변화는 전자선 조사에 의한 영향이 아닌 후숙에 의한 생육의 지연 또는 정지로 인한 것으로 확인되어 본 연구 결과와 유사하였다. 이 등(23)의 연구에선 살구와 참다래에서 저선량 전자선 조사는 과육의 조직을 연화시켜 저장 기간 및 품질 개선에 의한 효과는 관찰되지 않았지만 미생물학적 안정성을 가져오며, 이화학적 품질을 유지 시키는 것으로 확인되어 적절 선량의 전자선 조사는 과일의 신선도 및 위생학적 안정성 유지에 유효함을 확인하였다.

따라서 자두에서의 1 kGy이하의 저선량 전자선 조사는 자두의 주요한 휘발성 향기성분의 유지함과 동시에 비조사 자두와 관능적 차이는 크지 않아 국내 자두의 적정선량 전자선 조사는 저장기간의 연장 및 유통의 확대, 위생학적 안정과 보건 환경적으로 유용할 것으로 판단된다.

요 약

본 연구는 전자선 조사된 자두의 저장기간에 따른 휘발성 유기화합물의 변화를 확인하기 위하여 SDE 방법으로 추출하고 GC/MS로 분석하였다. 비조사 자두와 0.25, 0.5, 0.75 및 1 kGy로 전자선 조사된 자두의 휘발성 화합물을 동정한 결과 각각 44, 46, 45, 47 및 38종으로 동정되었다. 30일 저장기간 후 자두의 휘발성 화합물은 선량별로 각각 48, 40, 40, 39 및 40종이 확인되어 저장기간에 따른 유기성분의 조성은 유사하였으며 선량에 따른 유의적 차이는 없었다. 자두의 주된 휘발성 유기성분은 C₆ 구조의 hexanal과 (E)-2-hexenal, (Z)-3-hexenal, (E)-2-hexen-1-ol 및 (Z)-3-hexen-1-ol로 hexanal, (E)-2-hexenal 및 (Z)-3-hexen-1-ol은 조사 시 모든 선량에서 증가하였으며 hexanol, (E)-2-hexen-1-ol은 감소함을 확인하였다. lactone류 중 저장기간 동안 비조사 시료에서 γ -hexalactone, γ -octalactone 및 γ -decalactone가 확인 되었다. 비조사 및 전자선 조사된 자두의 저장기간 동안 휘발성 유기성분의 감소함을 확인하였고, hexanoic acid와 2-hexenoic acid는 확인되지 않았으며 2-methylpyrrole은 0.5 kGy 이상 조사한 시료에서 확인되었다. 따라서 자두의 1 kGy까지의 저선량 전자선 조사는 휘발성 유기성분의 변화에 영향을 미치지 않는 것으로 사료되며 자두의 저장기간 연장을 위하여 유용한 선량임을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 농림수산식품부 농림수산식품기술기획평가

원에 의해 이루어진 것임

참고문헌

1. 농촌진흥청 (2001) 표준영농교본-111 (개정판) p. 13
2. Cho MA (2009) Respiration Characteristics of Plums Cultivated in Korea according to Cultivar and Ripening Stage. *Kor J Hort Sci Technol*, 27 (SUPPL.II) October p. 106
3. Abdi N, Holford W, B McGlasson, Y mizrahi (1997) Ripening behavior and reponses in four cultivars of japanese type plums. *Postharvest Biol Technol*, 12, 21-34
4. Jung JG, Yu Y, Kim SK, Lee HR, Choi JU, Lee SH, Ahn H, Chung SK (2006) Quality and nutrition Labeling Study of Domestic Fruit (Plum). *Kor J Food Preserv*, 6, 669-674
5. UNEP (1998) Montreal Protocol on Substances That Deplete The Ozone layer; Methyl Bromide Technical Options Committee - 1998 Assessment of Alternatives to Methyl Bromide. p 185-201
6. Delincée H (1998) Detection of food treated with ionizing radiation. *Trends in Food Sci Technol*, 9, 73-82
7. Ballinger WE, WB Nesbitt (1984) Quality of Euvitis hybrid bunch grape after low temperature storage with sulfur dioxide generator. *J Amer Soc Hort Sci*, 109, 831-834
8. Schultz TH, Flath RA, Mon TR, Enggling SB, Teranishi R (1977) Isolation of Volatile Components from a Model System. *J Agric Food Chem*, 25, 446-449
9. Nickerson GB, Likens ST (1966) Gas Chromatography Evidence for the Occurrence of Hop Oil Components in Beer. *J Chromatogr*, 21, 1-5
10. Davies NW (1990) Gas chromatographic retention indices of monoterpenes and sesquiterpenes on methyl silicone and Carbowax 20M phases. *J Chromatography*, 503, 1-24
11. Sadtler Research Laboratories (1986) The sadtler standard gas chromatography retention index library. Sadtler, USA
12. Robert PA (1995) Identification of essential oil components by gas chromatography/mass spectroscopy. Allured Publishing Corporation, Illinois, USA. p. 463-471
13. Drawert F, Heima W, Emberger R, Tressl R (1966) Biogenesis of aroma compounds in plants and fruit. II. Enzymatic formation of 2-hexen-1-al, hexanal and their precursors. *Liebigs Ann Chem*, 694, 200-208
14. Kazenica ST, Hall RM (1970) Flavor chemistry of tomato volatiles. *J Food Sci*, 35, 519-530
15. Tang J, Zhang Y, Hartman T. Rosen RT. Ho CT (1990) Free and glycosidically bound volatile compounds in fresh celery(*Apium graveolens L.*). *J Agric Food Chem*, 38, 1937-1940
16. Hatanaka TK, Sekiya J. Inouje S (1982) Solubilization and properties of the enzyme cleaving 13-L-hydroperoxylinoleic acid in tea leaves. *Phytochem*, 21, 13-17
17. Belitz HD, Grosch W, Schieberle P (2004) Food chemistry. Berlin, Germany, Springer-Verlag. p. 203-225
18. Crouzet J, Etievant P, Bayonove C (1990) Stoned fruit : Apricot, plum, peach, cherry. In I. D. Morton & A.J. Macleod (Eds.), Food flavours. Part C. The flavour of fruits. Elsevier Science Publishers BV, Amsterdam, Netherlands, p 43-91
19. Fallik E, Archbold DD, Hamilton-Kemp TR, Loughrin JH, Collins RW (1997) Heat treatment temporarily inhibits aroma volatile compound emission from golden delicious apples. *J Agric Food Chem*, 45, 4038-4041
20. Kim JK (2001) Flavors of processed food on heating. *Food Industry and Nutrition*, 6, 20-26
21. Kim W, Shim SL, Ryu KY, Jun SN, Chan HJ, Seo HY, Song HP, Kim KS (2008) Effect of Electron-Beam Irradiation on Flavor Components in Pear (*Pyrus pyrifolia cv. Niitaka*). *J Kor Soc Food Sci Nutr*, 2, 195-202
22. Shim SL. No KM. Kim KS. Song KD (2010) Effect of electron beam irradiation on volatile organic compounds of *Vitis labrusca L.* *J Food Preserv*, 1, 151-159
23. Lee JO, Lee SA, Kim MS, Hwang HR, Kim KH, Chun JP, Yook HS (2008) The Effect of Low-dose Electron Beam Irradiation on Quality Characteristics of Stored Apricots. *J Kor Soc Food Sci*, 7, 934-941

(접수 2012년 1월 18일 수정 2012년 2월 22일 채택 2012년 3월 30일)