

추출방법에 따른 제주산 애플망고의 휘발성 향기성분 분석

- 연구노트 -

안미란¹ · 김영수² · 이시경²

¹건국대학교 농축대학원 바이오식품공학과

²건국대학교 생명자원식품공학과

Analysis of Volatile Flavor Compounds in Jeju Apple Mango by Using Different Extraction Methods

Mi-Ran An¹, Young-Soo Keum², and Si-Kyung Lee²

¹Department of Biofood Science and Technology, Graduate School of Agriculture and Animal Science and

²Department of Bioresources and Food Science, Konkuk University

ABSTRACT This study was carried out to investigate the physicochemical properties and volatile ingredients of Jeju Apple mango subjected to different extraction methods and GC/MS. The crude protein, fat, and ash contents were 0.22 ± 0.01 , 0.09 ± 0.00 , and $0.27\pm 0.02\%$, respectively, and contents of free sugar increased in the order of sucrose, fructose, and glucose, whereas maltose, lactose, and galactose were not detected. The numbers of volatile flavor compounds obtained by the SE (solvent extraction), SDE (simultaneous steam distillation extraction), and SPME (solid-phase micro-extraction) methods were 51, 59, and 71, respectively. The percentages of extracted volatile flavor compounds in mango were 11.44, 15.68, and 73.54% by the SE, SDE, and SPME methods, respectively. The most abundant compounds found in Jeju Apple mango were terpenes and their derivatives, which accounted for 44.49~94.57% of total volatiles obtained. SPME method was considered to be the most effective extraction method in terms of the numbers of detected compounds and their amounts. δ -3-Carene was identified as the dominant compound in mango, whereas α -phellandrene, γ -terpinene, trans- β -ocimene, α -terpinolene, limonene, α -pinene, and fureneol were the next important compounds.

Key words: Jeju Apple mango, volatile compounds, flavor, GC/MS, SPME

서 론

망고는 세계 30대 주요 작물 중 하나이며 윗나뭇과(Anacardiaceae) 망고속(*Mangifera*)에 속하는 다년생의 열대과수로, 학명은 *Mangifera indica* L.이다(1). 망고는 인도에서 4,000년 전부터 재배되어 귀중하게 여겨졌으며 승려들에 의하여 기원전 4~5세기에 동남아시아로 전래되었다. 10세기 포르투갈인들에 의해서 동아프리카로 전파되었으며 1742년에 서인도제도인 바베이도스에 처음 재식되었다. 이후 1782년 도미니카 공화국에서 자메이카로 그리고 필리핀과 서인도에서 멕시코를 거쳐 미국에 전해졌다. 망고는 기원전부터 인도에서 재배되었으나 원종은 알려져 있지 않다(2). 과일의 여왕이라고 불리는 망고는 세계 과수 생산량 중 오렌지, 바나나, 포도, 사과 다음으로 제5위인 대표적인 아열대 과수로 국내에서도 다양한 소비 형태로 수요량이 점차 증대되고 있다. 우리나라에서는 1993년 최초로 필리핀에서 망

고 수입이 시작되어 2000년 이후 급증하였다. 2006년부터는 1,000톤 이상이 수입되었으며 2007~2008년에는 평균 수입량이 1,725톤(수입액 6,337천 US\$)으로 매년 증가하는 추세이다. 우리나라는 망고 수입량의 대부분을 필리핀, 대만, 태국 등에서 수입하고 있다(3).

시중 유통 중인 망고 품종 중의 하나인 핑크색의 아윈(Irwin)은 애플망고(Apple mango)라고도 불리며, 무게는 대개 300~500 g 정도이다. 애플망고는 형태나 향 그리고 다즙(多汁)이 우수한 특징이 있다. 또한 껍질이 매우 얇은 것이 가장 큰 특징으로 당도가 높고 과육에 섬유질이 전혀 없으며, 강한 향기를 지니고 있다(3). 이는 현재 수입되어 판매되고 있을 뿐만 아니라 국내의 제주도, 여수 등에서도 재배되고 있다.

이처럼 국내에서의 망고에 대한 수요는 점차 증가하고 있지만 국내에서 재배되고 있는 우수한 품종 및 망고에 대한 연구는 아직 부족한 실정이다. 다양한 소비 형태에 맞춰 가공 시에 착즙(搾汁)과 농축 과정에서 일어나는 천연향 고유의 향기성분의 감소와 손실에 대한 연구(4)가 있으나 과일 향료 개발을 목적으로 하는 추출 소재 및 기반기술 개발에 대한 기초적인 연구가 크게 부족한 실정이다. 특히 망고의

Received 2 January 2015; Accepted 3 March 2015

Corresponding author: Si-Kyung Lee, Department of Bioresources and Food Science, Konkuk University, Seoul 143-701, Korea
E-mail: lesikyung@konkuk.ac.kr, Phone: +82-2-450-3759

향기성분에 관한 연구는 전무하다. 또한 국내의 연구는 아직까지 국내에서 재배하여 판매되는 과일의 품종별 휘발성 향기성분(5-7), 배나 사과와 추출방법에 따른 휘발성 향기성분(8,9) 등 국내 주 재배 품종에 국한되어 있을 뿐 국내의 다양한 소비 형태에 맞춰 진행되고 있지는 못하다. 특히 열대과일에 대한 향기성분의 연구는 아직 부족한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 국내에서 재배되고 있는 제주산 애플망고(Irwin)의 이화학적 특성에 대해 조사하였으며, 추출방법을 달리하여 용매추출(solvent extraction, SE)법, 연속수증기증류(simultaneous steam distillation extraction, SDE)법, 고체상미세추출(solid-phase microextraction, SPME)법을 이용하여 애플망고로부터 휘발성 향기성분을 추출하고 이를 분석하여 효율적인 추출방법에 대해 검토하였으며 이를 제품 품질의 기초자료로 활용하고자 하였다.

재료 및 방법

실험재료

본 실험에 사용된 망고는 2013년 7월 제주도 서귀포시에서 생산된 애플망고(품종: Irwin) 원료를 현지에서 직접 수거하였다. 수확 후 7~14일 이내의 망고를 육안검사(10)를 통해 제품을 선택하여 세척 후 씨와 껍질을 제거하고 믹서로 분쇄하여 균질화하였다.

일반성분 분석

제주산 애플망고의 일반성분은 AOAC법(11)에 의하여 분석하였다. 즉 수분 함량은 105°C 상압건조법, 회분 함량은 550°C에서 직접 회화법을 이용하여 분석하였다. 조단백질 함량은 Kjeldahl 질소 정량법, 조지방 함량은 Soxhlet법을 이용하여 분석하였다. 탄수화물은 100에서 조지방, 조단백, 조회분 등을 뺀 값으로 하였다.

유리당 분석

제주산 애플망고를 식품공전(Korean Food Standards Codex)에 따라 HPLC(high performance liquid chromatograph)를 이용하여 분석하였다. 균질된 시료 5 g을 25 mL의 석유에테르로 분산시켰다. 이를 2,000 rpm에서 약 10분간 원심분리(Centrifuge HA-12, Hanil Science Co., Incheon, Korea) 후 석유에테르를 제거하였다. 이를 반복한 후 질소가스를 이용하여 석유에테르를 완전히 증발시켰다. 지방이 제거된 시료에 증류수 25 mL를 가해 실온에서 방냉시킨 후, 0.45 µm membrane filter(Whatman No.2, Whatman Co., Maidstone, UK)로 여과하여 HPLC(Agilent 1200 Series, Agilent Co., Santa Clara, CA, USA)에 mobile phase는 아세토니트릴(ACN)과 증류수를 80:20의 부피 비율로 혼합하여 조제하고, column(Asahipak NH2P-50 4E 4.6 mm×250 mm, Shodex Co., Tokyo, Japan)에 10 µL씩 주입하였다. 용출 용매의 유속은 1.0 mL/min, 검출

은 refractive index(RI) detector(Agilent 1200 Series G1362A, Agilent Co.)를 이용하였다. 시료의 유리당 동정은 표준품 용액의 HPLC 머무름 시간을 확인하였으며, 정량은 peak의 면적으로 산출하였다. 당류 혼합 표준용액은 fructose, glucose, sucrose, maltose 및 galactose(Sigma-Aldrich Co., Deisenhofen, Germany)를 60°C 진공 오븐에서 12시간 건조한 뒤 각각 증류수에 녹여 혼합 제조하여 사용하였다.

통계처리

일반성분 및 유리당 분석 측정은 3회 반복 실시하여 통계처리 SPSS(statistical package for the social sciences) package(Version 2.0, SPSS Inc., Chicago, IL, USA)를 사용하여 분산분석 후 결과를 평균±표준편차로 나타내었다.

용매추출법에 의한 휘발성 향기성분의 추출

분쇄된 시료 100 g을 취하여 내부표준물질로 n-butylbenzene(Sigma-Aldrich Co.) 1 µL를 첨가하고 n-pentane과 diethyl ether 혼합용액(1:1, v/v) 100 mL를 사용하여 상온에서 추출하였으며, 이 추출액에 무수 Na₂SO₄를 가하여 -4°C에서 하룻밤 방치시켜 탈수시키고 침전물을 제거하였다. 유기용매층은 감압 증류하여 1 mL까지 농축한 후 분석을 수행하였다.

SDE법에 의한 휘발성 향기성분의 추출

분쇄된 시료 100 g을 취하여 3차 증류수 1 L를 혼합하고, 내부표준물질로 n-butylbenzene(Sigma-Aldrich Co.) 1 µL를 첨가하여 Schultz 등(12)의 방법에 따라 개량된 연속수증기증류 추출장치(Likens & Nickerson type, SDE)를 이용하여 재증류한 n-pentane과 diethyl ether 혼합용매(1:1, v/v) 100 mL를 사용하여 상압 하에 2시간 동안 향기성분을 추출하고, 이 추출액에 무수 Na₂SO₄를 가하여 -4°C에서 하룻밤 방치시켜 탈수시키고 침전물을 제거하였다. 유기용매층은 감압 증류하여 1 mL까지 농축한 후 분석을 수행하였다.

SPME법에 의한 휘발성 향기성분의 추출

SPME에 의한 휘발성 향기성분의 분석은 Supelco Inc. (Bellefonte, PA, USA)의 polydimethyl siloxane divinylbenzene(PDMS/DVB)으로 된 fiber(65 µm)를 사용하였다. 분석 직전에 SPME fiber는 250°C에서 30분 동안 활성화한 다음 분쇄된 시료 100 g을 취하여 내부표준물질로 n-butylbenzene(Sigma-Aldrich Co.) 1 µL를 첨가한 후 시료 5 g을 교반하고, headspace용 vial에 취하여 45°C에서 20분 가열 유지한 후 SPME를 수직으로 세워 10분 동안 상온에서 방치하여 시료 내의 휘발성 향기성분을 PDMS/DVB fiber에 흡착시켰다.

휘발성 향기성분의 기기 분석

휘발성 향기성분의 정량분석은 기체크로마토그래피/질량분석기(7890 GC/7000 Triple quad GC/MSD, Agilent Co.)를 사용하였다. 즉 column(DB-5ms 0.25 mm×30 m×0.25 µm, Agilent Co.)을 사용했고 온도프로그램은 40°C에서 3분간 유지한 다음 2°C/min의 속도로 200°C까지 상승시켰으며, carrier gas의 유속은 1 mL/min(He)으로 하였다. 분리된 화합물의 이온화는 electron impact ionization(EI) 방법으로 행하였으며, GC/MS 분석은 70 eV의 electron impact mode로 실시하였고 ion source의 온도는 250°C로 하였다. 분석할 분자량의 범위는 33~500(m/z)으로 설정하였다. GC injection의 온도는 230°C로 설정하고 용매추출법, SDE로 추출한 향기성분은 2 µL를 split ratio 1:10으로 주입하였으며, SPME fiber는 3분간 탈착(脫着)하여 split-less mode로 주입하였다.

휘발성 향기성분의 확인 정량

GC/MS에 의해 total ionization chromatogram(TIC)에 분리된 각 peak의 성분 분석은 mass spectrum library(W8NO8. L, Agilent Co.)에 의한 검색 mass spectral data book의 spectrum에 의한 문헌의 질량분석 데이터 검색으로부터 물질을 추정(13)하였고, 확인된 휘발성 향기성분의 정량은 내부표준물질로 첨가된 n-butylbenzene(Sigma-Aldrich Co.)에 대한 각 화합물의 상대적인 peak area(%)로 표시하였다.

결과 및 고찰

일반성분 분석

망고의 향기성분 화합물의 추출에 사용된 제주산 애플망고의 수분, 조회분, 조지방 및 조단백 등의 일반성분 함량을 분석한 결과는 Table 1과 같다. 제주산 애플망고의 일반성분은 수분 86.17±0.51%, 조회분 0.27±0.02%, 조지방 0.09±0.00%, 조단백 0.22±0.01%, 탄수화물 13.20±0.74%, 열량 54.50±0.85 kcal였다. 국내에서 망고의 일반성분 분석에 관한 자료가 전무하여 제주산 애플망고의 국내 식품영양성분 데이터베이스(14)와 비교(망고, 애플망고, 생 것 기준) 시 데이터베이스에서는 회분, 조지방 함량 및 열량이 각각 0.2%, 0.0%, 49 kcal로 보고되었고, 본 실험 결과 조회

Table 1. Proximate composition of Jeju Apple mango

Composition	Contents (%)
Moisture	86.17±0.51 ¹⁾
Crude ash	0.27±0.02
Crude fat	0.09±0.00
Crude protein	0.22±0.01
Carbohydrate	13.20±0.74
Calorie (kcal)	54.50±0.85

¹⁾Mean values±SD (N=3).

분(0.27±0.02%), 조지방(0.09±0.00%) 및 열량(54.5±0.85 kcal)으로 확인되어 식품영양성분 데이터베이스보다 다소 높게 나타났다. 수분 및 탄수화물 함량의 경우 식품영양성분 데이터베이스에서는 각각 86.1%와 13.2%로 보고되었고 본 실험 결과에서는 86.17±0.51%와 13.20±0.74%로 확인되어 유사한 결과를 보였다. 조단백질(0.5%) 함량은 식품영양성분 데이터베이스보다 낮은 0.22±0.01%로 나타났다. 이는 재배조건이나 기후에 의해 영향을 받는 것으로 생각된다.

애플망고의 유리당 함량 분석

애플망고에 함유된 유리당 함량을 측정된 결과 fructose, sucrose 및 glucose가 검출되었으며 결과는 Table 2와 같다. 제주산 애플망고의 fructose, sucrose 및 glucose의 함량은 각각 8.02±0.06 mg/g, 9.27±0.06 mg/g 및 1.44±0.004 mg/g으로 확인되었으며, galactose와 이당류인 maltose, lactose는 검출되지 않았다. An(15)의 연구에서 동일 품종인 대만산 애플망고(품종: Irwin)의 유리당 함량을 분석한 결과 fructose, sucrose 및 glucose가 각각 4.92±0.1 mg/g, 12.38±0.04 mg/g 및 0.36±0.001 mg/g의 결과를 보여 본 연구의 제주 애플망고와 재배 지역의 차이에 따른 유의적 차이를 보였다. 망고의 지역에 따른 품종 간 성분이나 당의 함량이 보고되어 있지 않으나 Hong 등(16)은 위도의 차이에 따른 재배 지역과 품종 간의 함량 변이 관계를 국내에서 재배되는 검은콩을 이용하여 비교하였다. 이들의 실험에서 콩에 함유된 glucose, sucrose, stachyose 및 total sugars 함량은 품종에 따라 위도별 재배환경이 유전적 요인보다 크게 작용하여 저위도 재배 지역에서 고위도 재배 지역보다 콩의 유리당 함량이 높게 나타나는 양상을 보여 재배 환경에 따른 산지별 차이를 확인할 수 있었다고 하였다.

추출방법에 따른 제주산 애플망고의 휘발성 향기성분 분석

제주산 애플망고를 시료로 사용하여 SE법, SDE법, SPME법으로 추출법을 달리하여 추출한 휘발성 향기성분을 GC/MS로 분석하였으며, 각 TIC의 결과를 Fig. 1에 도식하였다. 각 추출방법에 따라 GC/MS 분석에 의하여 동정된 휘발성 향기성분의 조성은 Table 3과 같고, 동정된 향기성분의 관

Table 2. Comparison of free sugar contents in Jeju Apple mango (unit: mg/g)

Free sugars	Contents
Fructose	8.02±0.06 ¹⁾
Glucose	1.44±0.004
Sucrose	9.27±0.06
Maltose	ND ²⁾
Galactose	ND
Lactose	ND
Total	18.73±0.124

¹⁾Mean values±SD (N=3).

²⁾Not detected.

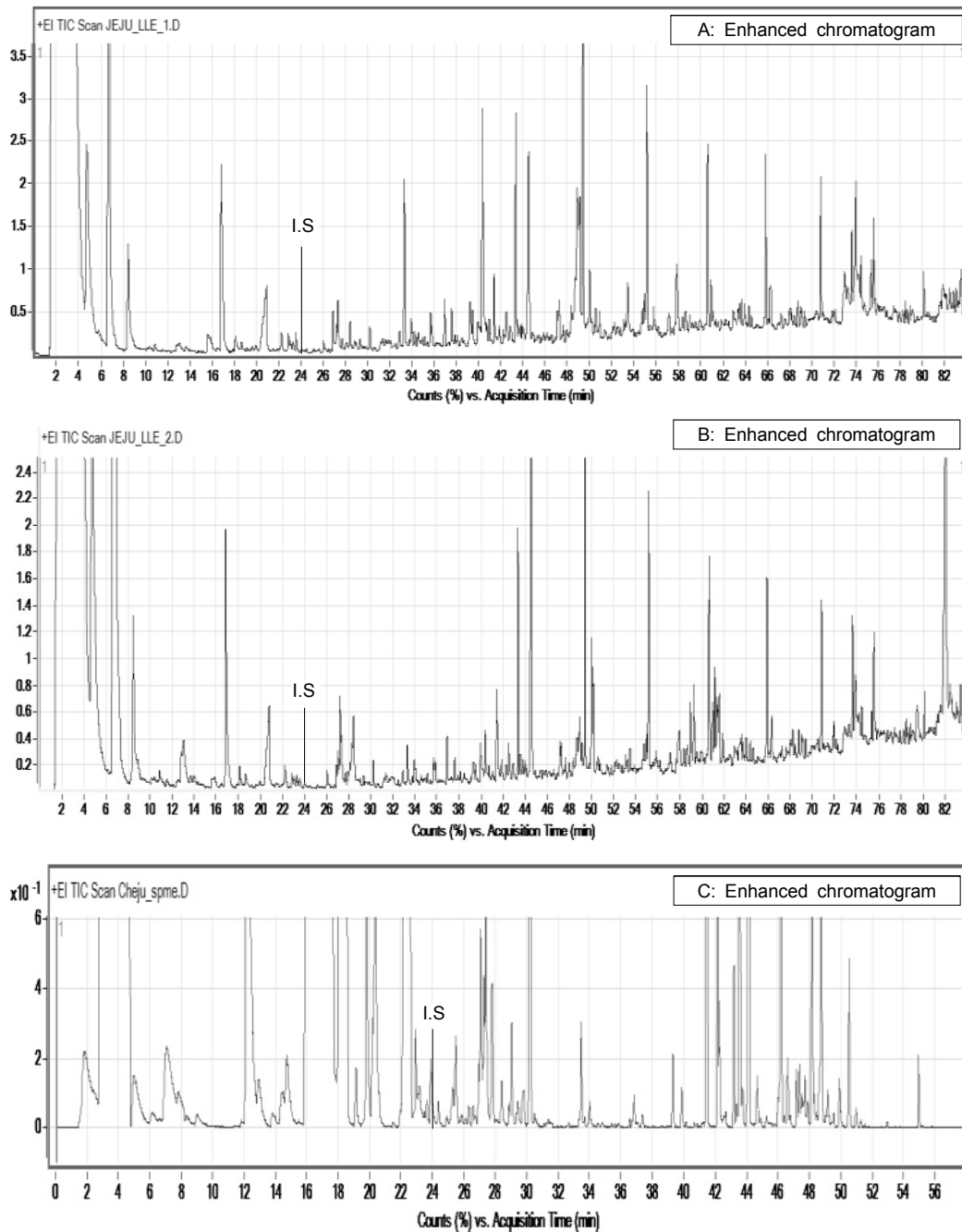


Fig. 1. GC/MS chromatograms of the volatile compounds in Jeju Apple mango extracted by solvent extraction (A), simultaneous distillation extraction (B) and solid-phase micro-extraction (C).

능기에 따른 상대적 비율은 Table 4에 나타내었다.

SE법으로 추출하여 확인된 제주산 애플망고의 휘발성 향기성분의 종류는 총 51종이었으며, 테르펜류와 그 유도체가 23종(44.49%), ester류가 9종(19.06%), aldehyde류는 5종(1.05%), acid류와 ketone류가 각각 3종(24.21%, 4.02%)의 함유량을 보였고 alcohol류와 lactone류는 각각 2종(2.27%, 2.19%) 그리고 기타 화합물이 4종(2.71%)으로 구성되었다. 동정된 화합물의 종류는 테르펜류와 그 유도체, ester류, aldehyde류, acid류와 ketone류, alcohol류와

lactone류 순으로 구성되었으나 함유량의 결과에서는 테르펜류와 그 유도체, acid류, ester류, ketone류, alcohol류, lactone류, aldehyde류로 높게 나타나 동정된 화합물의 종류와 함유량의 차이를 확인할 수 있었다. 주요 테르펜류와 그 유도체로는 δ -3-carene(2.17%), γ -terpinene(0.78%), pentadecane(0.30%), ester류에서는 ethyl butanoate(1.36%), isoamyl lactate(0.27%) 등이 확인되었다.

한편 SDE법으로 추출하였을 때 확인된 제주산 애플망고의 휘발성 향기성분으로 총 59종이 동정되었다. 확인된 화

Table 3. Volatile compounds in Jeju Apple mango extraction identified by GC/MS (unit: area%)

No.	Compounds	RT ¹⁾ (min)	Methods		
			SE ²⁾	SDE ³⁾	SPME ⁴⁾
1	Nitrosomethane	1.472	0.14	0.29	— ⁵⁾
2	Glyceric acid	1.560	2.35	1.41	—
3	Dimethylamine	2.192	—	—	0.21
4	Ethyl acetate	3.525	0.07	0.14	—
5	Butanol	4.567	—	0.53	—
6	Methyl benzene	5.016	0.37	0.75	0.04
7	Acetoin	5.925	—	0.03	—
8	Ethyl 2-methylpropanoate	6.097	—	—	0.01
9	Ethyl butanoate	6.619	1.36	4.17	0.11
10	Isoamyl lactate	8.487	0.27	0.14	—
11	Hexanoic acid	9.500	0.26	—	—
12	Octanoic acid	9.533	—	0.30	—
13	α -Pinene	12.421	—	0.35	0.97
14	Camphene	12.967	—	—	0.02
15	cis-3-Methylcyclohexanol	13.770	—	—	0.03
16	Trimethylsilyl 2-methylbenzoate	14.423	—	—	0.02
17	β -Pinene	16.010	—	—	2.71
18	α -Phellandrene	16.625	0.01	0.25	0.80
19	δ -3-Carene	17.077	2.17	3.92	31.39
20	γ -Terpinene	17.177	0.78	0.04	15.49
21	α -Terpinene	17.522	0.14	—	0.71
22	cis,trans- α -Farnesene	18.031	—	—	0.17
23	Sylvestrene	18.225	—	—	3.87
24	trans- β -Ocimene	20.290	0.22	0.13	0.23
25	Decamethyltetrasiloxane	21.817	—	—	0.02
26	α -Terpinolene	22.348	0.04	0.24	9.54
27	17-Octadecynoic acid	22.893	—	—	0.01
28	Nonanal	23.596	0.01	0.01	0.04
29	Decanal	23.847	0.01	—	0.02
I.S ⁶⁾	n-Butylbenzene	24.029	*	*	*
30	Limonene	24.857	0.04	0.23	1.04
31	Neoolloocimene	25.272	—	0.05	0.02
32	Methyl glutarate	26.088	—	0.01	—
33	trans,cis-2,6-Nonadienal	26.890	0.04	0.01	0.02
34	cis-3-Hexen-1-ol	27.022	—	0.01	0.26
35	Phenylacetaldehyde	27.229	—	—	0.11
36	Undecanal	27.361	0.05	—	0.19
37	Decamethylcyclopentasiloxane	27.756	—	—	1.70
38	Nonanol	28.371	—	—	0.03
39	Methyl tolyl ketone	29.018	—	—	0.03
40	<i>p</i> -Cymene	29.369	—	—	0.03
41	Hexyl butyrate	29.777	—	—	0.04
42	Dodecane	30.179	0.02	0.10	—
43	Ethyl caprylate	30.222	—	—	0.31
44	Phenethyl alcohol	31.744	0.03	0.14	—
45	5-(Hydroxymethyl)furfural	32.628	—	—	0.19
46	Carvone	32.883	0.02	—	0.06
47	3-Nonen-2-one	33.260	0.16	—	—
48	Ethyl 2-octenoate	33.435	—	—	0.03
49	δ -Undecanolactone	33.924	0.04	0.02	0.01
50	Dodecamethylpentasiloxane	34.087	—	—	0.01
51	2-Ethyl-2-hexenal	34.326	—	—	0.01
52	Nonanoyl chloride	35.882	—	0.02	—
53	Ethyl nonanoate	36.798	—	—	0.01
54	2-Methyl dodecane	36.905	0.04	0.03	—
55	3-Terpinolone	37.344	—	—	0.01
56	2,3,5,6-Tetramethylphenol	37.558	0.03	—	—
57	2,7-Dimethyltetralin	37.602	—	0.01	—
58	trans,trans-2,4-Decadien-1-al	37.858	—	—	0.02
59	2-Butyloxycarbonyloxy-1,1,10-trimethyl-6,9-epidioxydecalin	39.233	0.04	—	—
60	4-Hydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)furanone	39.302	0.09	0.11	0.35

Table 3. Continued

No.	Compounds	RT (min)	Methods		
			SE	SDE	SPME
61	α -Cubebene	39.873	—	—	0.01
62	2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol diisobutyrate	39.986	—	0.02	—
63	2-Hydroxy-1,1,10-trimethyl-6,9-epidioxydecalin	40.331	—	0.03	—
64	2-Ethyl-3-hydroxyhexyl-2-methylpropanoate	41.360	0.07	0.06	—
65	α -Copaene	41.422	0.01	—	0.28
66	Ethyl trans-4-decenoate	42.113	—	—	0.05
67	1,5-Dimethyltetralin	42.239	—	0.03	—
68	3,4,5,6,7,8-hexahydro-2-oxo 4a(2H)-Naphthalenecarboxylic acid	42.263	—	—	0.01
69	2,4-Difluoro-n-methylaniline	42.960	—	—	0.04
70	Ethyl caprate	43.154	0.02	—	0.04
71	Tetradecane	43.311	0.18	0.12	—
72	(S)-3,7,11-Trimethyldodeca-1,6,10-trien-3-yl formate	43.324	—	—	0.01
73	α -Gurjunene	43.537	—	—	0.38
74	β -Cadinene	43.744	—	0.03	0.01
75	4-Ethenyl-4,8,8-trimethyl-2-methylene bicyclo[5.2.0]nonane	44.039	—	—	0.89
76	2,4,7,9-Tetramethyl-5-decyne-4,7-diol	44.447	0.23	0.25	—
77	β -Caryophyllene	46.122	0.23	0.14	0.41
78	Aromadendrene	46.585	—	—	0.02
79	Longifolene	46.593	—	—	0.02
80	α -Guaiene	47.321	—	—	0.04
81	α -Ferulene	47.169	—	—	0.01
82	δ -Cadinol	47.684	—	—	0.01
83	Isoledene	47.809	—	—	0.01
84	Germacrene D	47.866	—	—	0.02
85	β -Selinene	48.149	0.01	—	0.08
86	β -Ionone	48.338	0.21	0.01	—
87	Ledene	48.729	—	—	0.09
88	δ -Tetradecalactone	48.877	0.21	—	—
89	Oleic acid	49.078	0.16	0.05	—
90	α -Muurolene	49.152	—	—	0.01
91	γ -Heptalactone	49.165	—	—	0.01
92	tert-Dodecyl disulfide	49.166	—	0.22	—
93	Pentadecane	49.398	0.30	0.01	—
94	γ -Cadinene	49.868	—	—	0.07
95	Butylated hydroxytoluene	50.019	0.04	0.07	0.03
96	Hexadecane	55.152	0.01	0.14	—
97	Heptatriacotanol	55.748	—	0.01	—
98	Chlorooctadecane	57.919	0.07	0.01	—
99	Heptadecene-7,10-dione	58.337	—	0.01	—
100	11-Decyldocosane	58.641	—	0.02	—
101	2,6-Diisopropyl-naphthalene	58.973	—	0.04	—
102	Hexadecamethylcyclooctasiloxane	59.747	—	—	0.01
103	Eicosane	60.642	0.13	0.05	—
104	Pristane	60.944	0.06	0.04	—
105	tert-Hexadecyl mercaptan	61.897	—	0.02	—
106	2-Hexadecoxyethanol	64.326	—	0.01	—
107	Ethyl myristate	65.623	—	0.07	0.01
108	Octadecane	65.851	0.13	0.10	—
109	Squalane	66.302	0.06	—	—
110	11-Octadecenal	68.750	0.01	—	—
111	Pentacosane	70.858	0.11	0.07	—
112	Butyl 2-(8-methyl-nonyl)phthalate	73.581	—	0.07	—
113	Butyl phthalate	73.606	0.07	—	—
114	Ascorbyl dipalmitate	73.958	0.21	0.05	—
115	Ethyl palmitate	75.388	0.06	0.02	—
116	9-cis-Oleamide	82.021	—	0.43	—
Total			11.44	15.68	73.54

¹⁾RT: retention time. ²⁾SE: solvent extraction. ³⁾SDE: simultaneous steam distillation extraction.

⁴⁾SPME: solid-phase micro-extraction. ⁵⁾Not detected. ⁶⁾I.S: internal standard.

Table 4. Comparison of relative contents of volatile compounds identified in Jeju Apple mango extraction and their classification by functional groups

Functional groups	SE ¹⁾		SDE ²⁾		SPME ³⁾	
	Sorts ⁴⁾	Area% ⁵⁾	Sorts	Area%	Sorts	Area%
Acids	3	24.21	3	11.22	1	0.01
Alcohols	2	2.27	6	6.06	3	0.44
Aldehydes	5	1.05	2	0.13	6	0.53
Esters	9	19.06	12	33.29	11	0.90
Ketones	3	4.02	3	0.96	2	0.52
Lactones	2	2.19	2	0.19	2	0.03
Terpenes and derivatives	23	44.49	21	43.62	37	94.57
Others	4	2.71	10	4.53	9	3.01
Total	51	100	59	100	71	100

¹⁾SE: solvent extraction. ²⁾SDE: simultaneous steam distillation extraction. ³⁾SPME: solid-phase micro-extraction.

⁴⁾The number of identified compounds. ⁵⁾The content of the identified compounds.

합물은 테르펜류와 그 유도체가 21종(43.62%), ester류가 12종(33.29%), alcohol류가 6종(6.06%), acid류와 ketone류가 각각 3종(11.22%, 0.96%), aldehyde류와 lactone류가 각각 2종(0.13%, 0.96%)의 순서로 확인되었다. 동정된 화합물의 종류로는 테르펜류와 그 유도체, ester류, alcohol류, acid류와 ketone류, aldehyde류와 lactone류의 순으로 많았으나, 함량에서는 테르펜류와 그 유도체, ester류, acid류, alcohol류, ketone류, lactone류, aldehyde류가 높게 나타나 동정된 화합물의 품목과 그 함유량에서 차이를 보였다.

SE법과 SDE법 모두 테르펜류와 그 유도체를 제외하고 ester류에서 여러 종류의 화합물이 확인되었다. 두 방법의 주요 차이점으로는 SE법으로 추출 시에 acid류 함량이 높게 나타났고, SDE법은 ester류에서 화합물의 함량이 높게 나타났다. 또한 SDE법으로 추출하였을 때 SE법에서는 검출되지 않은 butanol, acetoin, α -pinene, δ -cadinene, neo-alloocimene 등의 화합물이 검출되었고 ester류 중 ethyl butanoate의 함량이 4.17%로 높게 나타나는 특징을 보였다. 이상의 실험에서 관능기별 동정된 화합물의 종류는 SE법에서 51종, SDE법에서 59종으로 SE법보다 많은 종류의 화합물이 확인되었다. 또한 SDE법에서는 미량으로 존재하는 화합물인 acetoin, cis-3-hexen-1-ol, methyl glutarate, β -cadinene 등이 검출되었다. 이는 SDE법보다 SE법에 의한 추출방법이 휘발성 화합물의 회수에 사용되는 용매, 추출기술 그리고 추출시간 및 온도에 영향을 받아 낮게 나타나는 것에 기인하는 것으로 생각된다(17).

그러나 SPME법으로 추출한 제주산 애플망고의 휘발성 향기성분은 총 71종으로 가장 많이 동정되었다. 이 가운데 테르펜류와 그 유도체가 37종으로 가장 많았고, ester류가 11종, aldehyde류가 6종, alcohol류가 3종, ketone류와 lactone류가 각각 2종, acid류가 1종 그리고 기타 화합물이 9종으로 구성되었다. 테르펜류와 그 유도체가 함유량에서 94.57%로 대부분을 차지하였으나 acid류, alcohol류, aldehyde류, ester류, ketone류, lactone류는 각각 0.01%, 0.44%, 0.53%, 0.90%, 0.52%, 0.03%로 나타나 SE법이나

SDE법에 비해 다소 낮은 함량을 확인할 수 있었다. 또한 SPME법에서는 SE법, SDE법에서 검출되지 않은 camphene, β -pinene, cis,trans- α -farnesene, phenylacetaldehyde, ethyl caprylate, 5-(hydroxy methyl) furfural, α -gurjunene, γ -cadinene, germacrene D 등의 화합물이 검출되었고, δ -3-carene(31.39%), γ -terpinene(15.46%), α -terpinolene(9.54%), sylvestrene(3.87%), β -pinene(2.71%) 등이 SPME법에 의해 다량 검출되었다.

이상의 실험에서 추출방법을 달리하여 SE법, SDE법 및 SPME법에 따라 추출된 제주산 애플망고의 휘발성 향기성분이 각각 총 11.44%, 15.68% 및 73.54%가 추출되어 추출 효율에서도 SPME법의 효율이 가장 높았으며, 세 방법 모두에서 테르펜류와 그 유도체의 종류 및 함유량이 가장 높게 동정되었다. 이상의 결과에서 주요 휘발성 향기성분으로 분석된 화합물의 조성비는 SE법과 SDE법이 유사하였고, SPME법에서 추출된 휘발성 향기성분의 주요 화합물 구성 성분 및 그 함유량에서 많은 차이를 보여 다른 두 방법보다 매우 효율적인 것으로 생각된다.

Park(8)은 배의 향기성분에 관한 연구에서 추출방법에 따른 동정된 화합물을 분석한 결과 SDE법의 추출에서는 테르펜류 및 그 유도체가 동정되지 않았으나 LLEP(liquid-liquid extraction and perforation)법에서는 (E)-caryophyllen, β -longipinene, γ -muurolene, β -gurjunene, α -selinene, δ -cadinene 등의 테르펜류와 그 유도체가 동정되었고, 함유율에서도 큰 비중(13.08%)을 차지하였다고 하였다. 이와 같은 결과를 바탕으로 SDE법은 테르펜류 및 그 유도체의 추출에 효과적이지 않은 방법으로 생각되며, 본 실험의 결과에서도 SPME법에 비해 추출 효율이 낮게 나타나는 특징을 보였다.

δ -3-Carene은 달콤한 망고의 꽃과 잎 같은 향기(18) 화합물로 망고의 향기성분 중 가장 중요한 역할을 하는 화합물로 본 실험에서 SE법과 SDE법으로는 2.17% 및 3.92%가 검출되었으나 SPME법으로는 31.39%로 가장 높게 검출되었다. 또한 추출방법 모두에서 확인된 화합물은 ethyl buta-

noate, α -phellandrene, γ -terpinene, trans- β -ocimene, α -terpinolene, limonene 등으로 총 14종이 확인되었다. 또한 기존의 망고 향기성분에 관한 연구(19,20)에서 주요 화합물로 알려진 δ -3-carene, limonene, trans- β -ocimene, α -terpinolene, α -phellandrene, α -pinene 등의 성분을 확인할 수 있었고, β -myrcene은 제주산 애플망고에서 동정되지 않는 특징을 보였다. 이상의 실험 결과 테르펜류와 그 유도체가 망고 향기성분의 대부분을 차지하며 그중 monoterpene 및 sesquiterpene hydrocarbon류가 망고의 주 화합물로 확인되었다.

SPME법에서 높은 함량이 검출된 γ -terpinene(15.46%)은 감귤류 계통의 그린망고의 상쾌한 향기성분을 나타내는 화합물로 Khieo Sawoei 품종과 green Thai mango의 껍질과 펄프의 휘발성 향기성분에 영향을 주는 화합물로 보고되었다(21).

Malundo 등(22)은 플로리다산 망고 품종(Tommy Atkins, Keitt, Kent)에 대한 향기성분에 대한 연구에서 테르펜류를 중요한 휘발성 물질로 간주하였으며, ester류, aldehyde류, ketone류는 소량 또는 전혀 발견되지 않은 수준의 화합물로 보고하였다. 특히 α -pinene의 농도 및 향기는 질적인 측면에 영향을 주는 망고의 주요한 화합물로 플로리다산 망고 Keitt(0.11 ppm), Kent(0.10 ppm) 품종에 비해 Tommy Atkins(2.84 ppm) 품종에서 약 28배의 높은 함량 차이를 보였다고 하였다. MacLeod와 Snyder(23)는 플로리다에서 재배된 Tommy Atkins, Keitt 두 품종의 향기성분 중 Keitt 품종의 경우 δ -3-carene은 76.4%, α -pinene은 1.3%의 함량이 확인된 반면, Tommy Atkins 품종은 δ -3-carene이 60.2%, α -pinene은 22.2%를 보여 α -pinene의 함량이 두 품종을 비교할 수 있는 특징적인 화합물임을 보고하였다. 또한 망고의 향기성분은 다른 과일의 향기성분에 비하여 품종에 따라 화합물의 종류 및 함유량에서 일정하지 않고 다양한 특징을 나타낸다고 보고하였다. 본 실험 결과에서 α -pinene은 SDE법과 SPME법에서 각각 0.35%와 0.97%로 확인되어 제주산 애플망고의 향기성분의 질적인 측면에서 영향을 주는 화합물로 확인되었다. 제주산 애플망고에서 동정되지 않은 β -myrcene은 Alphonso 품종의 정량적 주요 화합물 중 하나로 복숭아, 사과야의 향기성분에도 영향을 미치는 화합물로 보고(24,25)하였고, β -myrcene과 함께 trans- β -ocimene은 설익은 망고의 신선한 녹색 향기성분을 나타내는 주요 화합물로 보고하였다(26).

또한 Wilson 등(27)의 플로리다산 망고 품종에 대한 연구에서 일부 망고의 품종에서 확인되는 lactone류와 furaneol (4-hydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)furanone)이 발견되지 않았다고 하였으나 본 실험 결과에서는 lactone류 3종(δ -undecanolactone, γ -heptalactone, δ -tetradecalactone)과 furaneol이 제주산 애플망고에서 SPME법으로 추출 시 모두 동정되어 플로리다산 품종과의 차이를 확인할 수 있었다.

한편 Pino 등(28)은 망고 품종에 따른 향기성분으로 동정

된 화합물 중 trans,cis-2,6-nonadienal(0.27±0.21 ppm)이 메론 향기성분 중 오이의 특징적 향기성분을 나타내는 화합물로 보고하였으며 이 trans,cis-2,6-nonadienal의 상대적 냄새 역치(odor intensities)는 0.5~1.0 ppb로 미량으로도 특유의 향기성분을 나타낼 수 있어 망고의 품종을 판단하는 데 주요하게 기여할 수 있는 화합물로 보고하였다. 이들의 연구(28)에서 동정된 화합물 중 β -ionone(0.06±0.06 ppm), γ -octalactone(0.05±0.03 ppm) 및 methyl anthranilate(0.01±0.01 ppm)가 동정되었다. 그러나 상대적 냄새 역치가 각각 0.07 ppb, 7 ppb 및 3 ppb로 보고하여, 상대적 냄새 역치 값에 의해 향기성분에 큰 영향을 주는 화합물로 γ -octalactone, trans,cis-2,6-nonadienal, methyl anthranilate 및 β -ionone의 순으로 망고의 품종에 따른 향기에 기여한다고 하였다. 이는 화합물의 함량만으로 향기성분을 판단할 수 있는 것이 아닌 미량 확인된 화합물 중에도 상대적 역치 값의 정도에 따라 향기성분에 중요한 영향을 주는 것을 알 수 있었다. 이상의 결과에서 확인된 바와 같이 높은 함량을 가진 화합물이 전반적인 향기성분에 영향을 미치는 것뿐만 아니라 망고 특유의 향기성분을 구분하는 데 있어 미량 확인된 화합물도 중요한 역할을 하고 있는 결과를 알 수 있었다. 이상의 실험에서 SE법이나 SDE법에 비해 SPME 추출법으로 미량의 화합물까지 추출하여 동정할 수 있었으며, 추출 조건이 망고의 향기성분의 검출에 영향을 미치는 것을 확인할 수 있었다.

요 약

본 연구는 국내에서 재배되고 있는 제주산 애플망고의 이화학적 특성을 조사하였으며, 추출법으로 SE법, SDE법 및 SPME법을 이용하여 제주산 애플망고 시료로부터 휘발성 향기성분을 추출 분석하여 효율적인 추출방법에 대해 비교하였다. 제주산 망고의 조단백질이 0.22±0.01, 조지방 0.09±0.00, 회분이 0.27±0.02%였으며, 유리당 함량은 sucrose, fructose, glucose의 순으로 높았고 maltose, lactose, galactose는 검출되지 않았다. 추출법을 달리하여 SE법, SDE법 및 SPME법에서 확인된 휘발성 향기성분은 각각 51종, 59종 및 71종이었으며, 추출된 망고의 휘발성 향기성분을 분석한 결과 각 방법에 따라 11.44%, 15.68% 및 73.54%가 추출되었고 확인된 화합물의 종류 및 추출량에서 SPME법이 효율적인 것으로 나타났다. 주요 휘발성 향기성분으로는 테르펜류와 그 유도체가 44.49~94.57%로 확인되어 망고의 향기성분을 판단하는 중요한 화합물의 조성임을 확인할 수 있었으며, 추출방법에 따라 관능기별 차이가 나타남을 확인하였다. 망고의 주 향기성분인 δ -3-carene의 경우 각 추출방법에서 높은 함유량을 보였으며 α -phellandrene, γ -terpinene, trans- β -ocimene, α -terpinolene, limonene, α -pinene, furaneol 등은 망고의 특징적인 향기성분으로 확인되었으며 SPME법으로 추출 시에 가장 높았다.

REFERENCES

- Seok RC. 2007. *Humans and food*. Korea University Press, Seoul, Korea. p 8, 109.
- Go SC, Park YC, Gang SH, Gang JH, Gang SG, Lee SS. 2010. Mango cultivation technology in 2010. Jeju Special Self-Governing Province Agricultural Research and Extension Services, Jeju, Korea. p 12-162.
- Park JK, An KW, Ahn YS. 2010. *Mango*. Chonnam National University Press, Gwangju, Korea. p 7-24.
- Sandu KS, Bhatia BS. 1985. Physico-chemical changes during preparation of fruit juice concentrate. *J Food Sci Technol* 22: 202-206.
- 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.
- Lee HC, Seo HY, Shin DB, Park YK, Kim YS, Ji JR, Choi HD. 2009. Supercritical fluid extraction of volatile components from strawberry. *Korean J Food Sci Technol* 41: 615-621.
- Park ER, Jo JO, Kim KS. 1999. Volatile flavor components in various varieties of peach (*Prunus persica* L.) cultivated in Korea. *Korean J Postharvest Sci Technol* 6: 206-215.
- Park ER. 2003. Study on flavor components in pear (*Pyrus pyrifolia* N.). *PhD Dissertation*. Chosun University, Gwangju, Korea.
- Seo HY, Lee HC, Kim YS, Choi IW, Park YK, Shin DB, Kim KS, Choi HD. 2008. Characteristics of volatile flavor compounds of Fuji apples by different extraction methods. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 37: 1651-1621.
- Kader AA. 2008. Fresh-cut mangos as value-added product (literature review and interviews). <http://ucanr.edu/datastore/Files/608-653.pdf>.
- AOAC. 1995. *Official methods of analysis of AOAC Intl*. 16th ed. Association of Official Analytical Chemists, Arlington, VA, USA. Method 920.39, 955.04, 942.05, 934.01.
- Schultz TH, Flath RA, Mon TR, Egging SB, Teranishi R. 1997. Isolation of volatile components from a model system. *J Agric Food Chem* 25: 446-449.
- Park MS, Park JH, Oh DH. 2011. Quality and volatile-flavor compound characteristics of *Hypsizigus marmoreus*. *Korean J Food Preserv* 18: 552-558.
- Korean Food Standards Codex. 2013. Ministry of Food and Drug Safety, Seoul, Korea. Available from: <http://www.foodnara.go.kr/kisna/index.do> (accessed Sep 2013).
- An MR. 2014. Analysis of volatile compounds in mango (*Mangifera indica* L.) using different extraction methods. *MS Thesis*. Konkuk University, Seoul, Korea.
- Hong SB, Lee SJ, Kim YH, Hwang YS, Yoon KH, Lee SI, Nam MY, Song LE, Baek IY, Kim HK, Choung MG. 2010. Variation of protein, oil, fatty acid, and sugar contents in black soybean cultivars according to different latitudes. *Korean J Environ Agric* 29: 120-128.
- Reineccius GA. 2007. Flavour-isolation techniques. In *Flavours and Fragrances: Chemistry, Bioprocessing and Sustainability*. Berger RG, ed. Springer Verlag, Berlin, Germany. p 409-414.
- Laohakunjit N, Uthairatakij A, Kerdchoecuen O, Chatpaisarn A, Photchanachai S. 2005. Identification of changes in volatile compound in γ -irradiated mango during storage. International Symposium of "New Frontier of Irradiated Food and Non-food Products". KMUTT, Bangkok, Thailand. p 10-18.
- Zhu J, Park KC, Baker TC. 2003. Identification of odors from overripe mango that attract vinegar flies, *Drosophila melanogaster*. *J Chem Ecol* 29: 899-909.
- Lebrun M, Plotto A, Goodner K, Ducamp MN, Baldwin E. 2008. Discrimination of mango fruit maturity by volatiles using the electronic nose and gas chromatography. *Postharvest Biol Technol* 48: 122-131.
- Tamura H, Boonbumrung S, Yoshizawa T, Varayanond W. 2001. The volatile constituents in the peel and pulp of a green Thai mango, Khieo Sawoei cultivar (*Mangifera indica* L.). *Food Sci Technol Res* 7: 72-77.
- Malundo TMM, Baldwin EA, Moshonas MG, Baker RA, Shewfelt RL. 1997. Method for the rapid headspace analysis of mango (*Mangifera indica* L.) homogenate volatile constituents and factors affecting quantitative results. *J Agric Food Chem* 45: 2187-2194.
- MacLeod AJ, Snyder CH. 1985. Volatile components two cultivars of mango from Florida. *J Agric Food Chem* 33: 380-384.
- Engel KH, Tressl R. 1983. Studies on the volatile components of two mango varieties. *J Agric Food Chem* 31: 796-801.
- Koulbaly A, Sakho M, Crouzet J. 1992. Variability of free and bound volatile terpenic compounds in mango. *Lebensm Wiss Technol* 25: 374-379.
- Gholap AS, Bandyopadhyay C. 1977. Characterisation of green aroma of raw mango (*Mangifera indica* L.). *J Sci Food Agric* 28: 885-888.
- Wilson III CW, Shaw PE, Knight Jr RJ. 1990. Importance of some lactones and 2,5-dimethyl-4-hydroxy-3(2H)-furanone to mango (*Mangifera indica* L.) aroma. *J Agric Food Chem* 38: 1556-1559.
- Pino JA, Mesa J, Muñoz Y, Martí MP, Marbot R. 2005. Volatile components from mango (*Mangifera indica* L.) cultivars. *J Agric Food Chem* 53: 2213-2223.