

Determination of the volatile flavor components of orange and grapefruit by simultaneous distillation-extraction

Young Shin Hong, Kyong Su Kim *

Department of Food and Nutrition, Chosun University, Gwangju 61452, Korea

연속수증기증류추출법에 의한 오렌지와 자몽의 휘발성 유기화합물 확인

홍영신 · 김경수 *

조선대학교 식품영양학과

Abstract

The volatile flavor components of the fruit pulp and peel of orange (*Citrus sinensis*) and grapefruit (*Citrus paradisi*) were extracted by simultaneous distillation-extraction (SDE) using a solvent mixture of *n*-pentane and diethyl ether (1:1, v/v) and analyzed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The total volatile flavor contents in the pulp and peel of orange were 120.55 and 4,510.81 mg/kg, respectively, while those in the pulp and peel of grapefruit were 195.60 and 4,223.68 mg/kg, respectively. The monoterpene limonene was identified as the major volatile flavor compound in both orange and grapefruit, exhibiting contents of 65.32 and 3,008.10 mg/kg in the pulp and peel of orange, respectively, and 105.00 and 1,870.24 mg/kg in the pulp and peel of grapefruit, respectively. Limonene, sabinene, α -pinene, β -myrcene, linalool, (*Z*)-limonene oxide, and (*E*)-limonene oxide were the main volatile flavor components of both orange and grapefruit. The distinctive component of orange was valencene, while grapefruit contained (*E*)-caryophyllene and nootkatone. δ -3-Carene, α -terpinolene, borneol, citronellyl acetate, piperitone, and β -copaene were detected in orange but not in grapefruit. Conversely, grapefruit contained β -pinene, α -terpinyl acetate, bicyclogermacrene, nootkatol, β -cubebene, and sesquisabinene, while orange did not. Phenylacetaldehyde, camphor, limona ketone and (*Z*)-caryophyllene were identified in the pulp of both fruits, while α -thujene, citronellal, citronellol, α -sinensal, γ -muurolene and germacrene D were detected in the peel of both fresh fruit samples.

Key words : volatile flavor compounds, orange, grapefruit, SDE, GC/MS

서 론

Citrus속 나무는 분류학상으로 운향과(Rutaceae)에 속하는 식물로 즙이 많고 구연산 함량이 높아 특유의 신맛과 향을 가진 열매를 만든다. Citrus속 과일은 세계적으로 가장 중요한 과일작물로 특별한 맛과 영양적 가치를 가지고 있어 생과일, 주스 및 여러 가지 가공 형태로 소비될 뿐만 아니라

향수, 세제, 화장품, 정유 등 다양한 산업분야의 원료로 광범위하게 이용되고 있다(1). Citrus속 과일의 종류는 오렌지(orange), 자몽(grapefruit), 유자(citron), 감귤(mandarine), 레몬(lemon), 라임(lime) 및 금귤(kumquat) 등으로 구분할 수 있다.

오렌지(*Citrus sinensis*)는 미국의 캘리포니아 주와 플로리다 주에서 생산된 오렌지가 국내에서 소비되는 오렌지의 98%를 차지하고 있다. 캘리포니아산 오렌지는 단맛이 강한 navel 품종으로 주로 생과일로 소비되고 있으며, 플로리다산 오렌지는 대부분 주스 및 여러 가지 가공용으로 이용되고 있다(2).

오렌지는 2011년까지 평균 9.5만 톤이 수입되었으나 2012년 한·미 자유무역협정(FTA) 이후 2012년과 2013년에

*Corresponding author. E-mail : kskim@chosun.ac.kr
Phone : 82-62-230-7724, Fax : 82-62-224-8880
Received 3 November 2015; Revised 31 December 2015;
Accepted 20 January 2016.
Copyright © The Korean Society of Food Preservation. All rights reserved.

16.6만 톤 및 14.5만 톤으로 증가하였고, 2014년과 2015년에 9.1만 톤 및 9.7만 톤으로 약간 감소하였다(3). 자몽(*Citrus paradisi* Macf.)은 주로 캐나다, 미국 및 이스라엘에서 생산된 제품이 국내에 수입되고 있으며, 2010년 7,861톤이 수입되었고 2014년에는 7,911톤으로 매년 수입량이 10%씩 증가하였다(4). 오렌지 음료는 영양 및 관능적 특성으로 citrus 속 과일 중 전 세계적으로 가장 인기 있는 과일 음료이며, 독특하고 신선한 맛의 특징은 향기의 구성요소인 esters, aldehydes, ketones, terpenes 및 alcohols 등의 상호 의존적 양적 관계와 복잡한 조합에 의해서 나타난 결과이다(5). Citrus 향미 제품은 주로 과일의 과피에서 추출되는 에센셜 오일을 원료로 주로 이용하는데, 에센셜 오일은 물에 녹지 않기 때문에 추출 및 증류를 이용하여 수용성 성분만을 분리하거나 에센셜 오일을 수증에멀전으로 만들어 음료에 이용하고 있다(6). 따라서 본 연구에서는 오렌지와 자몽의 과육과 과피 각각의 휘발성 향기성분을 분리·동정하였다.

Citrus 에센셜 오일은 2005년 미국 연방 식품의약국(USA Food and Drug Administration)에서 GRAS(Generally Recognized as Safe Substance) 물질로 인정받아 산업적으로 다양한 식품에 이용되고 있으며, 에센셜 오일의 향균 활성은 화학 성분에 따라 달라진다. Citrus 에센셜 오일은 품종과 추출 및 분리 방법에 따라 약 400개 화합물의 복잡한 혼합물이며, 85~99%의 휘발성 성분과 1~15%의 비휘발성 성분이 포함되어 있다(7). 휘발성 성분은 monoterpene hydrocarbons, sesquiterpene hydrocarbons, oxygenated derivatives, aldehydes, ketones, acids, alcohols 및 esters 등이 있으며 특히, limonene은 citrus 에센셜 오일의 주요 화학 성분으로 32~98% 범위에 해당된다(8). H. Mirhosseini(9) 등은 SPME 방법을 이용한 오렌지 음료의 휘발성 화합물에 관한 연구에서 주요 성분은 limonene(94.9%), myrcene(1.2%), ethyl butyrate(1.1%), γ -terpinene(0.41%), linalool(0.36%), 3-carene(0.16%), decanal(0.12%), ethyl acetate(0.1%), 1-octanol(0.06%), geraniol(0.05%) 및 β -pinene(0.04%) 등이 확인되었다고 보고하였다.

Moshonas와 Shaw(10)는 자몽주스에 대해 methylene chloride를 이용한 용매추출법을 이용하여 휘발성 성분을 분석한 결과, 32종의 휘발성 성분을 확인하여 보고하였다. 자몽주스의 주요 휘발성 성분으로는 15종의 alcohols, 6종의 aldehydes, 2종의 ether, acetal, nootkatone 및 2종의 기타 ketones 등으로 보고하였다. 자몽주스의 휘발성 성분을 연속수증기증류추출방법을 이용하여 GC-MS로 확인한 연구에서 58종의 성분이 보고되었는데 limonene의 함량은 적은 양으로 존재하였다(11). 또다른 연구에서 자몽의 에센셜 오일에 carotenoids, coumarins, furanocoumarins, lipids 및 waxes 등 7% 정도의 비휘발성 물질이 함유되어 있음을 확인하였으나 연구에 따라 약간의 차이가 있었다(12).

본 연구에서는 전세계적으로 다소비되고 있는 citrus속

과일 중 오렌지와 자몽에 대해 과육과 과피의 부위별 휘발성 향기성분을 분석하고 휘발성 화합물 조성을 비교하였다. 오렌지와 자몽의 향기특성을 파악하여 두 과일을 이용한 식품 착향료 소재로서의 가능성을 확인하고 또한 응용가공제품 개발을 위한 기초연구자료를 제공하고자 본 연구를 수행하였다.

재료 및 방법

재 료

본 실험에 사용한 시료는 광주지역 농산물 시장에서 미국산 오렌지와 자몽을 구입하여 증류수로 세척한 후 과육과 과피로 분리한 다음 각각 진공으로 포장하여 -70°C의 deep freezer(MDF-U4086S, Sanyo, Tokyo, Japan)에 보관하여 시료로 사용하였다.

시 약

본 연구에 사용한 모든 시약은 Sigma(Milwaukee, WI, USA)사에서 구입한 특급시약을 사용하였으며, 휘발성 유기성분의 추출을 위하여 diethyl ether, *n*-pentane 등의 유기용매를 Fisher Scientific(Waltham, MA, USA)에서 구입하여 이를 다시 Wire spiral packed double distilling apparatus(Normschliff Geratebau, Germany)로 재증류하여 사용하였다. 물은 순수재증류장치(Millipore corporation, Bedford, MA, USA)를 이용하여 얻은 Milli Q water를 사용하였다. 무수 Na₂SO₄는 650°C 회화로에서 하룻밤 태우고 desiccator에서 방냉한 후 유기용매의 탈수에 사용하였다.

휘발성 유기화합물의 추출

오렌지 및 자몽의 과육(300 g)과 과피(40 g)를 ultra turrax로 분쇄하여 Milli Q water 500 mL를 혼합하여 1 N NaOH 용액으로 pH 7.0을 맞추었다. 1 M phosphate buffer(pH 7.0)를 이용하여 pH를 7.0으로 고정 한 후 Schultz 등의 방법(13)에 따라 개량된 연속수증기증류추출장치(Likens & Nickerson type simultaneous steam distillation and extraction, SDE, Normschliff, Germany)를 이용하여 *n*-pentane : diethyl ether 혼합용매(1:1, v/v) 100 mL로 상압하에서 3시간 동안 휘발성 화합물을 추출하였다. 정량분석을 위하여 *n*-butylbenzene 0.5 μ L를 내부표준물질로 시료에 첨가하여 사용하였다. 추출 후 추출용매층에 무수 Na₂SO₄를 첨가한 후 냉암소에서 하루 동안 수분을 제거하였다. 휘발성 유기화합물의 유기용매 분획분은 Vigreux column(250 mL, Normschliff Geratebau, Wertheim, Germany)을 이용하여 3 mL로 농축하고 GC용 vial에 옮겨 담아 질소가스 기류하에서 0.5 mL까지 농축하여 GC-MS의 분석시료로 사용하였다.

휘발성 유기화합물 분석

SDE방법으로 추출하여 농축된 휘발성 유기화합물의 분석을 위해서 GC-MS는 QP 2010(Shimadzu, Kyoto, Japan) 기기를 이용하였다. 분리된 유기화합물의 이온화는 EI (electron impact ionization) 방법으로 하였으며, GC-MS 기기분석조건으로 ionization voltage는 70 eV로 하였다. Injector와 detector의 온도는 각각 250°C와 300°C로 하였으며, 분석할 분자량의 범위는 40~350(m/z)으로 설정하였다. Column은 DB-5(60 m×0.25 mm i.d., 0.25 µm film thickness, J&W, Santa Clara, CA, USA)를 사용하였고, GC-MS 분석을 위한 온도 프로그램은 40°C에서 3분간 유지한 후, 150°C까지 2°C/min의 속도로 상승시켜 5분간 유지하고, 동일한 속도로 180°C까지 승온시켜 5분간 유지하였다. 다시 4°C/min의 속도로 200°C까지 상승시킨 후 10분간 유지한 다음 5°C/min의 속도로 230°C까지 상승시킨 후 10분간 유지하도록 설정하였다. Helium을 carrier gas로 사용하였으며 유속은 1.0 mL/min으로 유지하였다. 추출한 휘발성 유기화합물은 1 µL를 split ratio 1:30으로 주입하였다.

휘발성 유기화합물의 확인 및 정량

GC-MS에 의해 TIC(Total ionization chromatogram)에 분리된 각 peak의 성분 분석은 mass spectrum library(NIST 05, WILEY 7 과 FFNSC 2)와 mass spectral data book의 spectrum과의 일치(14)를 확인하였으며, 문헌상의 retention index(15) 및 표준물질의 분석 data를 비교 확인하였다. 동정된 휘발성 화합물의 상대적 정량을 위하여 내부표준물질로 첨가된 *n*-butyl benzene과 각 휘발성 화합물의 peak area% 비교하여 각 휘발성 화합물의 함유량을 계산하였다.

결과 및 고찰

오렌지의 과육 및 과피의 휘발성 향기성분

오렌지(*C. sinensis*)를 과육과 과피를 구분하여 SDE 방법으로 휘발성 향기성분을 추출한 후 GC-MS로 확인한 화합물들의 상대적 농도를 Table 1에 나타내었고, chromatogram은 Fig. 1에 도식하였다. 오렌지에서 확인된 휘발성 화합물은 과육에서 96종 과피는 109종으로 함량은 각각 120.55 mg/kg 및 4,510.81 mg/kg의 향기성분을 확인하였다. 오렌지 과육에서 확인된 휘발성 화합물의 관능기별로는 alcohol류가 21종으로 가장 많았으며, 그 다음으로는 aldehyde류 18종, ester류 19종, hydrocarbon류 19종, ketone류 10종, acid류 3종 및 oxide류 6종이 확인되었다. 관능기별 peak area는 hydrocarbon류가 66.03%로 가장 높아 주요 휘발성 향기 성분들로 확인되었으며, aldehyde류 8.15%, ester류 15.43%, alcohol류 4.59%, acid류 2.30%, ketone류 3.00% 및 oxide류 0.52% 순으로 나타났다.

오렌지 과피의 휘발성 화합물은 관능기별로는 alcohol류가 30종으로 가장 많았으며, 그 다음으로 hydrocarbon류 28종, aldehyde류 18종, ester류 18종, acid류 6종, ketone류 5종 및 oxide류 4종이 확인되었다. 관능기별 peak area는 hydrocarbon류가 89.06%로 가장 높았으며, aldehyde류 3.93%, alcohol류가 3.93%, acid류 1.23%, oxide류 0.89%, ester류 0.69% 및 ketone류 0.30% 순으로 나타났다.

오렌지의 휘발성 향기성분 중 가장 높은 함량으로 확인된 화합물은 limonene으로 과육에서는 54.31%의 peak area를 보였으며, 함량은 65.32 mg/kg으로 동정되었다. 또한 과피에서 확인된 총 향기성분의 66.70%를 차지하였으며, 함량은 3,008.10 mg/kg이 함유되어 있었다.

Limonene은 monoterpene hydrocarbon류로 citrus속 과일의 중요한 향기성분으로 상쾌한 향이 특징이며, mandarin에 65~94% 함유되어 있고, sweet orange에 83~97% 함유되어 있다는 Jeong 등(16)의 연구결과와 다소 차이를 보였다. 오렌지 과육에 limonene 다음으로 많이 함유된 성분은 sesquiterpene hydrocarbon류인 valencene이 9.15 mg/kg으로 확인되었다. Valencene은 발렌시아 오렌지의 주요 향기성분으로 terpene cyclase enzyme(CVS)에 의해 Farnesyl pyrophosphate(FPP)로부터 생합성되며, 자몽의 맛과 향기에 영향을 주는 nootkatone의 전구체이다(17). 오렌지 과피에서 valencene은 35.18 mg/kg으로 과육보다 과피가 약 3.8 배 이상 함량 차이가 나타났다.

오렌지의 휘발성 화합물 중 terpene류는 과육에서 50종, 함량은 85.82 mg/kg이 확인되었으며, 과피에서는 74종, 4,314.82 mg/kg가 함유됨을 확인하였다(Table 3). 과육과 과피 모두 monoterpene hydrocarbon류의 함량이 높았으며, 과육에서는 sesquiterpene hydrocarbon류, 과피에서는 oxygenated monoterpene류의 순서로 함량이 많았다(Fig. 2).

오렌지에서 확인된 monoterpene hydrocarbon류는 limonene, β -myrcene, α -pinene, α -terpinolene, δ -3-carene, camphene, carvomenthene, γ -terpinene 및 sabinene 등이 분석되었다. 오렌지 과육에서 과피보다 상대적으로 높은 비율로 확인된 휘발성 화합물은 camphene, carvomenthene, γ -terpinene로 나타났으며, β -myrcene(10.89%), δ -3-carene(3.88%), α -pinene(3.16%), sabinene(1.84%) 및 α -terpinolene(0.59%)는 오렌지 과피에서 높은 함량을 보였다. β -myrcene은 10 mg/kg 이하의 농도에서도 citrusy와 sweet-balsamic-herbaceous의 특징을 가지며, γ -terpinene은 오렌지 과피오일의 구성성분으로 약간 bitter-herbaceous 이지만 40 mg/kg 이하 농도에서는 pleasant와 citrusy한 특징이 있다고 보고되었다(18). Sesquiterpene hydrocarbon류는 valencene, 7-epi- α -selinene, selina-4,11-diene, α -bulnesene, α -humulene, α -copaene, (*E*)-caryophyllene, α -selinene 및 (*Z*)-caryophyllene 등이 확인되었다. α -selinene, (*Z*)-caryophyllene는 과육에서만 동정되었고, 과피에서만 확인된 성분은 β -elemene, β

Table 1. Volatile flavor compounds identified in orange and grapefruit

No.	RI ¹⁾	Compound name	MF ²⁾	MW ³⁾	Orange				Grapefruit			
					Pulp		Peel		Pulp		Peel	
					area%	mg/kg	area%	mg/kg	area%	mg/kg	area%	mg/kg
1	552	2,3-Butanedione	C ₄ H ₆ O ₂	86	0.34	0.41	-	-	-	-	-	-
2	560	2-Butanone	C ₄ H ₈ O	72	-	-	-	-	1.20	2.34	0.13	5.62
3	574	Ethyl acetate	C ₄ H ₈ O ₂	88	11.74	14.12	0.36	16.23	8.71	17.02	0.83	35.19
4	592	2-Methyl-1-propanol	C ₄ H ₁₀ O	74	0.23	0.27	-	-	0.06	0.11	-	-
5	629	3-Methyl butanal	C ₅ H ₁₀ O	86	0.04	0.05	-	-	-	-	-	-
6	639	1-Butanol	C ₄ H ₁₀ O	74	0.43	0.52	0.00	0.10	0.16	0.31	0.01	0.27
7	697	2-Pentanol	C ₅ H ₁₂ O	88	0.54	0.65	0.00	0.21	0.77	1.51	0.04	1.49
8	707	Acetoin	C ₄ H ₈ O ₂	88	0.47	0.57	-	-	0.35	0.68	0.00	0.19
9	731	3-Methyl-1-butanol	C ₅ H ₁₂ O	88	0.70	0.84	-	-	-	-	-	-
10	734	2-Methyl-1-butanol	C ₅ H ₁₂ O	88	0.25	0.30	-	-	-	-	-	-
11	771	3-Methyl-2-buten-1-ol	C ₅ H ₁₀ O	86	-	-	0.00	0.10	-	-	-	-
12	790	2,3-Butanediol	C ₄ H ₁₀ O ₂	90	-	-	0.02	0.97	-	-	-	-
13	799	Hexanal	C ₆ H ₁₂ O	100	0.76	0.92	0.09	4.22	0.02	0.04	0.04	1.71
14	833	Furfural	C ₅ H ₄ O ₂	96	-	-	-	-	0.05	0.10	-	-
15	846	Ethyl 2-butenate	C ₆ H ₁₀ O ₂	114	0.13	0.15	-	-	-	-	-	-
16	853	(E)-2-Hexenal	C ₆ H ₁₀ O	98	-	-	0.05	2.27	0.09	0.18	0.03	1.09
17	862	3-Methyl-hexanal	C ₇ H ₁₄ O	114	0.11	0.13	-	-	0.12	0.23	-	-
18	867	Hexanol	C ₆ H ₁₄ O	102	0.01	0.01	-	-	0.03	0.06	-	-
19	876	3-Methylbutyl-acetate	C ₇ H ₁₄ O ₂	130	-	-	-	-	-	-	0.01	0.33
20	878	2-Methylbutyl-acetate	C ₇ H ₁₄ O ₂	130	-	-	-	-	-	-	0.03	1.31
21	889	Heptan-2-one	C ₇ H ₁₄ O	114	0.01	0.01	-	-	-	-	-	-
22	899	Heptanal	C ₇ H ₁₄ O	114	1.00	1.21	-	-	-	-	0.06	2.70
23	925	α -Thujene	C ₁₀ H ₁₆	136	-	-	0.03	1.27	-	-	0.04	1.62
24	932	α -Pinene	C ₁₀ H ₁₆	136	0.48	0.58	3.16	142.48	0.10	0.20	2.54	107.10
25	948	Camphene	C ₁₀ H ₁₆	136	0.14	0.16	0.02	1.03	0.04	0.07	0.05	2.11
26	956	(E)-2-Heptenal	C ₇ H ₁₂ O	112	0.01	0.01	-	-	-	-	-	-
27	962	Benzaldehyde	C ₇ H ₆ O	106	0.03	0.04	-	-	0.02	0.05	-	-
28	972	Sabinene	C ₁₀ H ₁₆	136	0.09	0.11	1.84	82.92	0.02	0.04	1.33	56.03
29	972	β -Pinene	C ₁₀ H ₁₆	136	-	-	-	-	-	-	3.11	131.32
30	983	6-Methyl-5-hepten-2-one	C ₈ H ₁₄ O	126	0.00	0.00	-	-	0.07	0.14	-	-
31	987	β -myrcene	C ₁₀ H ₁₆	136	0.77	0.93	10.89	491.02	0.26	0.50	14.62	617.37
32	1004	Octanal	C ₈ H ₁₆ O	128	0.16	0.20	-	-	0.05	0.09	0.50	21.25
33	1008	δ -3-Carene	C ₁₀ H ₁₆	136	0.13	0.15	3.88	174.83	-	-	-	-
34	1023	Carvomenthene	C ₁₀ H ₁₈	138	0.39	0.47	-	-	-	-	-	-
35	1031	Limonene	C ₁₀ H ₁₆	136	54.31	65.32	66.70	3008.1	53.74	105.00	44.29	1870.24
36	1042	(E)-2-Ethyl hexenoate	C ₈ H ₁₄ O ₂	142	0.56	0.67	-	-	-	-	-	-
37	1045	Phenylacetaldehyde	C ₈ H ₈ O	120	1.53	1.84	-	-	1.62	3.17	-	-
LS	1055	Butylbenzene	C ₁₀ H ₁₄	134	-	-	-	-	-	-	-	-
38	1067	(E)- β -Ocimene	C ₁₀ H ₁₆	136	-	-	0.05	2.44	0.04	0.08	2.04	85.97
39	1067	γ -Terpinene	C ₁₀ H ₁₆	136	0.11	0.14	0.00	0.13	-	-	0.17	7.25
40	1071	Octanol	C ₈ H ₁₈ O	130	0.01	0.01	0.08	3.64	-	-	0.37	15.49
41	1073	(Z)-Linalool oxide	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	170	0.04	0.04	-	-	5.78	11.30	2.29	96.54
42	1075	(Z)-Sabinene hydrate	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.03	0.04	-	-	-	-	-	-
43	1079	(E)-Sabinene hydrate	C ₁₀ H ₁₈ O	154	-	-	0.03	1.49	-	-	-	-
44	1087	(E)-Linalool oxide	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	170	-	-	-	-	3.26	6.37	1.39	58.63
45	1088	α -Terpinolene	C ₁₀ H ₁₆	136	0.31	0.37	0.59	26.39	-	-	-	-
46	1098	Linalool	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.37	0.44	1.80	80.96	2.18	4.26	1.33	55.96
47	1106	Nonanal	C ₉ H ₁₈ O	142	4.12	4.95	0.52	23.56	4.32	8.45	0.86	36.24
48	1111	Heptyl acetate	C ₉ H ₁₈ O ₂	158	-	-	-	-	-	-	0.14	6.11
49	1115	(E)-4,8-dimethyl-Nona-1,3,7-triene	C ₁₁ H ₁₈	150	-	-	0.05	2.13	-	-	-	-

¹⁾Retention index; ²⁾Molecular formula; ³⁾Molecular weight.

Table 1. Continued

No.	RI ¹⁾	Compound name	MF ²⁾	MW ³⁾	Orange				Grapefruit			
					Pulp		Peel		Pulp		Peel	
					area%	mg/kg	area%	mg/kg	area%	mg/kg	area%	mg/kg
50	1116	1,3,8- ρ -Menthatriene	C ₁₀ H ₁₄	134	-	-	0.03	1.27	-	-	0.09	3.65
51	1122	(<i>E</i>)- <i>p</i> -Mentha-2,8-dienol	C ₁₀ H ₁₆ O	152	0.16	0.19	0.04	1.73	0.08	0.17	0.10	4.12
52	1126	Ethyl 3-hydroxyhexanoate	C ₈ H ₁₆ O ₃	160	1.10	1.32	-	-	-	-	-	-
53	1129	(<i>Z</i>)- <i>p</i> -Menth-2-en-1-ol	C ₁₀ H ₁₈ O	154	-	-	0.01	0.62	0.04	0.08	0.02	0.81
54	1131	Limona ketone	C ₉ H ₁₄ O	138	0.20	0.24	-	-	0.05	0.09	-	-
55	1133	(<i>Z</i>)-Limonene oxide	C ₁₀ H ₁₆ O	152	0.13	0.16	0.38	16.93	0.09	0.19	0.28	11.62
56	1138	(<i>E</i>)-Limonene oxide	C ₁₀ H ₁₆ O	152	0.25	0.30	0.42	19.10	0.03	0.07	0.57	23.91
57	1150	Camphor	C ₁₀ H ₁₆ O	152	1.03	1.24	-	-	0.23	0.44	-	-
58	1153	Citronellal	C ₁₀ H ₁₈ O	154	-	-	0.40	18.20	-	-	0.94	39.83
59	1162	(<i>E</i>)-2-Nonenal	C ₉ H ₁₆ O	140	0.09	0.11	-	-	-	-	-	-
60	1169	(<i>E</i>)- β -Terpineol	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.29	0.35	0.07	3.07	0.06	0.12	0.09	3.64
61	1171	(<i>Z</i>)-Linalool oxide(pyranoid)	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	170	-	-	-	-	0.06	0.12	0.07	3.04
62	1172	1-Nonanol	C ₉ H ₂₀ O	144	-	-	0.01	0.42	-	-	-	-
63	1174	Borneol	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.09	0.11	0.02	0.81	-	-	-	-
64	1175	(<i>E</i>)-Linalool oxide(pyranoid)	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	170	-	-	-	-	0.07	0.13	0.08	3.58
65	1181	4-Terpineol	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.01	0.01	0.22	9.83	0.02	0.05	0.34	14.53
66	1194	Ethyl octanoate	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	172	0.17	0.20	-	-	-	-	0.04	1.81
67	1196	α -Terpineol	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.61	0.73	0.75	33.66	0.24	0.46	0.86	36.16
68	1206	Decanal	C ₁₀ H ₂₀ O	156	0.11	0.13	1.16	52.32	0.05	0.10	0.99	41.71
69	1208	Octyl acetate	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	172	-	-	-	-	0.05	0.10	2.65	111.94
70	1219	(<i>E</i>)-Carveol	C ₁₀ H ₁₆ O	152	0.36	0.44	0.15	6.92	0.11	0.22	0.31	13.26
71	1224	Nerol	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.01	0.02	0.15	6.83	-	-	-	-
72	1225	Citronellol	C ₁₀ H ₂₀ O	156	-	-	0.09	4.26	-	-	0.13	5.68
73	1233	(<i>Z</i>)-Carveol	C ₁₀ H ₁₆ O	152	0.07	0.09	0.03	1.17	-	-	0.04	1.86
74	1238	Neral	C ₁₀ H ₁₆ O	152	0.02	0.02	0.37	16.73	0.02	0.04	0.23	9.74
75	1245	Carvone	C ₁₀ H ₁₄ O	150	0.20	0.24	0.07	3.12	0.02	0.04	0.08	3.35
76	1249	Geraniol	C ₁₀ H ₁₈ O	154	-	-	0.13	6.03	0.76	1.49	0.06	2.63
77	1252	Butyropheneone	C ₁₀ H ₁₂ O	148	0.06	0.07	-	-	0.14	0.28	0.02	0.87
78	1256	Piperitone	C ₁₀ H ₁₆ O	152	-	-	0.01	0.25	-	-	-	-
79	1261	(<i>E</i>)-2-Decenal	C ₁₀ H ₁₈ O	154	-	-	0.02	0.71	-	-	0.02	0.65
80	1267	Geranial	C ₁₀ H ₁₆ O	152	-	-	0.42	18.94	0.05	0.10	0.30	12.68
81	1271	Isopiperitenone	C ₁₀ H ₁₄ O	150	-	-	0.05	2.25	-	-	-	-
82	1271	Decanol	C ₁₀ H ₂₂ O	158	-	-	-	-	-	-	0.06	2.51
83	1277	Perillaldehyde	C ₁₀ H ₁₄ O	150	0.05	0.06	0.11	4.80	0.02	0.04	0.19	8.21
84	1291	Limonen-10-ol	C ₁₀ H ₁₆ O	152	0.11	0.13	0.08	3.70	-	-	0.04	1.79
85	1299	Perilla alcohol	C ₁₀ H ₁₆ O	152	0.20	0.24	0.05	2.36	0.27	0.52	0.12	5.13
86	1306	Undecanal	C ₁₁ H ₂₂ O	170	0.10	0.12	0.26	11.66	0.04	0.08	0.48	20.29
87	1309	4-Vinyl-guaiacol	C ₉ H ₁₀ O ₂	150	-	-	-	-	0.09	0.17	-	-
88	1317	(<i>E,E</i>)-2,4-Decadienal	C ₁₀ H ₁₆ O	152	-	-	0.03	1.39	-	-	0.01	0.22
89	1321	Methyl decanoate	C ₁₁ H ₂₂ O ₂	186	-	-	0.02	0.99	-	-	-	-
90	1331	(<i>E</i>)-Carvyl acetate	C ₁₂ H ₁₈ O ₂	194	-	-	0.01	0.51	-	-	0.14	6.12
91	1347	Citronellyl acetate	C ₁₂ H ₂₂ O ₂	198	-	-	0.05	2.39	-	-	-	-
92	1347	α -Terpinyl acetate	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	196	-	-	-	-	0.06	0.11	0.40	16.93
93	1349	(<i>Z</i>)-Carvyl acetate	C ₁₂ H ₁₈ O ₂	194	-	-	0.00	0.22	-	-	0.06	2.71
94	1353	Neryl acetate	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	196	0.02	0.02	0.05	2.46	0.11	0.21	0.17	7.34
95	1359	Decanoic acid	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	172	-	-	0.05	2.36	-	-	0.06	2.58
96	1375	Geranyl acetate	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	196	0.01	0.01	0.06	2.57	0.02	0.04	0.88	37.25
97	1378	α -Copaene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.02	0.02	0.15	6.65	0.15	0.29	0.73	30.80
98	1384	β -Elemene	C ₁₅ H ₂₄	204	-	-	0.18	7.96	0.08	0.16	0.02	0.88
99	1387	Octyl butyrate	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	200	-	-	-	-	-	-	0.00	0.10

¹⁾Retention index; ²⁾Molecular formula; ³⁾Molecular weight.

Table 1. Continued

No.	RI ¹⁾	Compound name	MF ²⁾	MW ³⁾	Orange				Grapefruit			
					Pulp		Peel		Pulp		Peel	
					area%	mg/kg	area%	mg/kg	area%	mg/kg	area%	mg/kg
100	1391	β -Cubebene	C ₁₅ H ₂₄	204	-	-	-	-	-	-	0.74	31.04
101	1392	Ethyl decanoate	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	200	0.18	0.21	-	-	-	-	-	-
102	1406	Decyl acetate	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	200	-	-	-	-	0.05	0.09	0.16	6.87
103	1408	Dodecanal	C ₁₂ H ₂₄ O	184	-	-	0.24	11.04	-	-	0.34	14.19
104	1408	(Z)-Caryophyllene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.06	0.08	-	-	0.43	0.85	-	-
105	1419	ρ -Menth-1-en-9-ol acetate	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	196	-	-	0.00	0.09	-	-	0.01	0.41
106	1424	(E)-Caryophyllene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.07	0.09	0.13	5.93	7.86	15.36	2.04	85.98
107	1432	Perillyl acetate	C ₁₂ H ₁₈ O ₂	194	0.02	0.03	-	-	0.03	0.05	0.10	4.02
108	1434	β -Copaene	C ₁₅ H ₂₄	204	-	-	0.09	4.24	-	-	-	-
109	1437	Aromadendrene	C ₁₅ H ₂₄	204	-	-	0.01	0.49	-	-	-	-
110	1438	α -Guaiene	C ₁₅ H ₂₄	204	-	-	-	-	-	-	0.04	1.71
111	1446	Geranyl acetone	C ₁₃ H ₂₂ O	194	-	-	-	-	0.05	0.09	-	-
112	1451	(E)- β -Farnesene	C ₁₅ H ₂₄	204	-	-	0.05	2.11	-	-	0.11	4.63
113	1451	α -Humulene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.15	0.18	0.03	1.57	0.66	1.28	0.30	12.72
114	1454	Sesquisabinene	C ₁₅ H ₂₄	204	-	-	-	-	-	-	0.03	1.17
115	1466	(E)-2-Dodecenal	C ₁₂ H ₂₂ O	182	-	-	-	-	-	-	0.02	0.83
116	1477	γ -Muurolene	C ₁₅ H ₂₄	204	-	-	0.01	0.64	-	-	0.03	1.13
117	1485	Germacrene D	C ₁₅ H ₂₄	204	-	-	0.09	4.04	-	-	0.42	17.56
118	1488	Selina-4,11-diene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.44	0.53	0.04	1.67	0.05	0.10	0.08	3.46
119	1497	Valencene	C ₁₅ H ₂₄	204	7.61	9.15	0.78	35.18	0.05	0.10	0.32	13.44
120	1500	α -Selinene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.43	0.52	-	-	-	-	-	-
121	1500	Bicyclogermacrene	C ₁₅ H ₂₄	204	-	-	-	-	0.03	0.06	0.32	13.63
122	1502	(E,E)- α -Farnesene	C ₁₅ H ₂₄	204	-	-	0.03	1.47	-	-	-	-
123	1505	δ -Guaiene	C ₁₅ H ₂₄	204	-	-	0.00	0.09	-	-	0.03	1.34
124	1507	α -Bulnesene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.12	0.15	0.01	0.45	-	-	0.02	0.92
125	1510	Tridecanal	C ₁₃ H ₂₆ O	198	-	-	-	-	0.14	0.27	0.00	0.12
126	1520	δ -Cadinene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.03	0.03	0.18	7.90	0.15	0.29	0.85	36.09
127	1524	7-Epi- α -selinene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.49	0.59	0.04	1.92	0.03	0.06	0.12	5.08
128	1529	Neryl butyrate	C ₁₄ H ₂₄ O ₂	224	-	-	0.00	0.13	-	-	-	-
129	1550	α -Elemol	C ₁₅ H ₂₆ O	222	-	-	0.05	2.46	-	-	0.31	13.20
130	1555	Dodecanoic acid	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	200	-	-	0.01	0.32	-	-	0.01	0.63
131	1560	(E)-Nerolidol	C ₁₅ H ₂₆ O	222	-	-	0.01	0.24	0.06	0.12	0.09	3.88
132	1581	Spathulenol	C ₁₅ H ₂₄ O	220	-	-	0.02	0.68	0.04	0.09	0.08	3.51
133	1588	Caryophyllene oxide	C ₁₅ H ₂₄ O	220	0.03	0.03	0.05	2.10	1.85	3.61	0.09	3.77
134	1590	Ethyl dodecanoate	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	228	0.08	0.10	-	-	-	-	0.01	0.58
135	1604	Dodecyl acetate	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	228	-	-	-	-	0.04	0.07	0.01	0.40
136	1611	Tetradecanal	C ₁₄ H ₂₈ O	212	0.01	0.01	0.01	0.51	-	-	0.04	1.58
137	1615	Humulene epoxide II	C ₁₅ H ₂₄ O	220	0.04	0.05	0.01	0.36	0.16	0.30	0.02	0.68
138	1636	γ -Eudesmol	C ₁₅ H ₂₆ O	222	-	-	0.01	0.34	-	-	0.04	1.50
139	1648	T-Muurolol	C ₁₅ H ₂₆ O	222	-	-	0.01	0.35	-	-	0.04	1.58
140	1650	α -Muurolol	C ₁₅ H ₂₆ O	222	-	-	0.00	0.15	-	-	-	-
141	1659	Valerianol	C ₁₅ H ₂₆ O	222	0.11	0.13	-	-	-	-	-	-
142	1659	T-Cadinol	C ₁₅ H ₂₆ O	222	-	-	0.02	0.85	-	-	0.05	2.07
143	1664	Neo-intermedeol	C ₁₅ H ₂₆ O	222	0.02	0.02	0.01	0.32	-	-	0.03	1.29
144	1671	Intermedeol	C ₁₅ H ₂₆ O	222	0.04	0.05	0.02	1.04	0.14	0.28	0.34	14.36
145	1693	β -Sinensal	C ₁₅ H ₂₂ O	218	0.00	0.00	0.07	3.18	-	-	0.09	3.69
146	1713	Pentadecanal	C ₁₅ H ₃₀ O	226	0.06	0.07	-	-	0.03	0.06	-	-
147	1714	(E,E)-Farnesol	C ₁₅ H ₂₄ O	220	-	-	0.08	3.44	-	-	0.05	2.00
148	1718	Nootkatol	C ₁₅ H ₂₄ O	220	-	-	-	-	-	-	0.05	2.12
149	1736	(E,E)-Farnesal	C ₁₅ H ₂₄ O	220	-	-	0.00	0.16	0.03	0.06	0.02	0.69
150	1749	α -Sinensal	C ₁₅ H ₂₂ O	218	-	-	0.11	5.11	-	-	0.05	2.01

¹⁾Retention index; ²⁾Molecular formula; ³⁾Molecular weight.

Table 1. Continued

No.	RI ¹⁾	Compound name	MF ²⁾	MW ³⁾	Orange				Grapefruit			
					Pulp		Peel		Pulp		Peel	
					area%	mg/kg	area%	mg/kg	area%	mg/kg	area%	mg/kg
151	1756	Tetradecanoic acid	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	228	-	-	-	-	-	-	0.00	0.18
152	1775	Octyl octanoate	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256	-	-	-	-	-	-	0.00	0.16
153	1789	Ethyl myristate	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256	0.03	0.04	-	-	-	-	-	-
154	1809	Nootkatone	C ₁₅ H ₂₂ O	218	0.68	0.82	0.17	7.50	0.58	1.14	2.46	103.94
155	1814	Hexadecanal	C ₁₆ H ₃₂ O	240	0.01	0.01	0.04	1.70	0.03	0.05	0.15	6.36
156	1830	Farnesyl acetate	C ₁₇ H ₂₈ O ₂	264	-	-	-	-	-	-	0.02	0.75
157	1854	Pentadecanoic acid	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	242	-	-	0.00	0.17	-	-	0.02	0.66
158	1901	Methyl palmitoleate	C ₁₇ H ₃₂ O ₂	268	-	-	0.01	0.43	-	-	0.03	1.47
159	1908	Farnesyl acetone	C ₁₈ H ₃₀ O	262	0.01	0.01	0.01	0.34	0.10	0.19	0.04	1.75
160	1922	Methyl palmitate	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	270	0.04	0.05	0.01	0.29	-	-	0.03	1.09
161	1957	Palmitic acid	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	265	1.85	2.23	0.43	19.52	0.76	1.48	0.87	36.89
162	1989	Ethyl palmitate	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	284	0.26	0.32	0.02	0.68	0.10	0.19	0.10	4.12
163	2020	Octadecanal	C ₁₈ H ₃₆ O	268	-	-	0.02	0.83	0.03	0.06	0.08	3.28
164	2089	Methyl linoleate	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	294	0.02	0.03	0.02	0.86	-	-	0.06	2.36
165	2097	Methyl linolenate	C ₁₉ H ₃₂ O ₂	292	0.11	0.14	0.01	0.26	0.11	0.21	0.02	0.99
166	2101	Methyl oleate	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	296	0.04	0.05	0.00	0.17	-	-	0.02	0.74
167	2129	Linoleic acid	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	280	0.08	0.10	0.22	10.01	0.03	0.06	0.21	8.98
168	2135	Oleic acid	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	282	0.37	0.44	0.34	15.39	0.04	0.09	0.31	12.89
169	2156	Ethyl linoleate	C ₂₀ H ₃₆ O ₂	308	0.26	0.32	0.02	1.10	0.14	0.28	0.10	4.24
170	2162	Ethyl linolenate	C ₂₀ H ₃₄ O ₂	306	0.45	0.54	0.01	0.56	0.14	0.27	0.06	2.62
171	2169	Ethyl oleate	C ₂₀ H ₃₈ O ₂	310	0.24	0.28	0.02	1.02	0.10	0.19	0.03	1.24
Total					100	120.55	100	4510.81	100	195.60	100	4223.68

¹⁾Retention index; ²⁾Molecular formula; ³⁾Molecular weight.

-copaene, aromadendrene, (*E*)- β -farnesene, γ -muurolene, germacrene D 및 (*E,E*)- α -farnesene이 동정되었다.

Oxygenated monoterpene류는 camphor, α -terpineol, linalool, (*E*)-carveol, (*E*)- β -terpineol, (*E*)-limonene oxide, (*Z*)-limonene oxide, carvone, limona ketone 및 perilla alcohol 등이 확인되었다. Camphor, limona ketone, (*Z*)-linalool oxide, (*Z*)-sabinene hydrate은 과육에서만 확인되었으며, citronellal, citronellol, geraniol, geranial, (*E*)-carvyl acetate, citronellyl acetate, (*E*)-sabinene hydrate, piperitone, isopiperitenone은 과피에서만 확인되었다. Citrusy note와 floral-woody한 특성을 가진 linalool은 오렌지의 여러 가지 휘발성 화합물과 조화를 이루어 오렌지의 맛에 긍정적인 효과를 기여한다고 알려져 있다(19). Oxygenated sesquiterpene 류는 nootkatone, valerianol, humulene epoxide II, caryophyllene oxide, α -sinensal, intermedeol, β -sinensal 및 (*E,E*)-farnesol 등이 확인되었는데, nootkatone은 자몽의 특징적인 휘발성 화합물로 astringent, pungent, aromatic, musty한 특성을 가지며, 오렌지 과육에서 0.68%, 과피에서 0.17%의 peak area를 나타내었다. Valerianol은 과육에만 함유되어 있었고 α -sinensal, T-cadinol, (*E*)-nerolidol, α -elemol, spathulenol, γ -eudesmol, T-muurolol 및 (*E,E*)-farnesol은 과피에서만 확인되었다. 오렌지 과피보다 과육에 더 많이 함유된 화합물은 ester류인 ethyl 3-hydroxyhexanoate, ethyl (*E*)-2-hexenoate, ethyl

octanoate, ethyl decanoate, ethyl linolenate, ethyl linoleate, ethyl palmitate 및 ethyl oleate 등이 확인되었다.

Ethyl 3-hydroxy-hexanoate는 오렌지 주스의 주요 휘발성 화합물로 오렌지 제품에 바람직한 맛을 기여하며, 오렌지가 성숙 할 수록 증가하는데(20) 본 연구에서는 오렌지 과육에서만 1.10%(1.32 mg/kg)로 확인되었다.

자몽의 과육 및 과피의 휘발성 향기성분

오렌지(*C. sinensis*)와 동일한 방법으로 자몽(*C. paradisi* Macf.)의 휘발성 향기성분을 추출하여 GC-MS로 확인한 결과를 Table 1과 Fig. 1에 나타내었다. 자몽에서 확인된 휘발성 향기성분은 과육에서 총 85종으로 195.60 mg/kg이며, 과피는 124종으로 함량은 4,223.68 mg/kg으로 확인되었다.

자몽의 과육에서 확인된 휘발성 향기성분은 관능기별로 aldehyde류 18종으로 가장 많았으며, 그 다음으로는 alcohol류가 17종, hydrocarbon류 16종, ester류 13종, ketone류 10종, acid류 3종 및 oxide류 8종이 확인되었다. 관능기별 peak area는 hydrocarbon류 63.69%로 가장 높아 주요 휘발성 향기성분들로 확인되었으며, oxide류 11.30%, ester류 9.64%, aldehyde류 6.74%, alcohol류 5.12%, ketone류 2.77% 및 acid류 0.83% 순으로 나타났다.

자몽 과피의 휘발성 향기성분은 관능기별로 ester류가

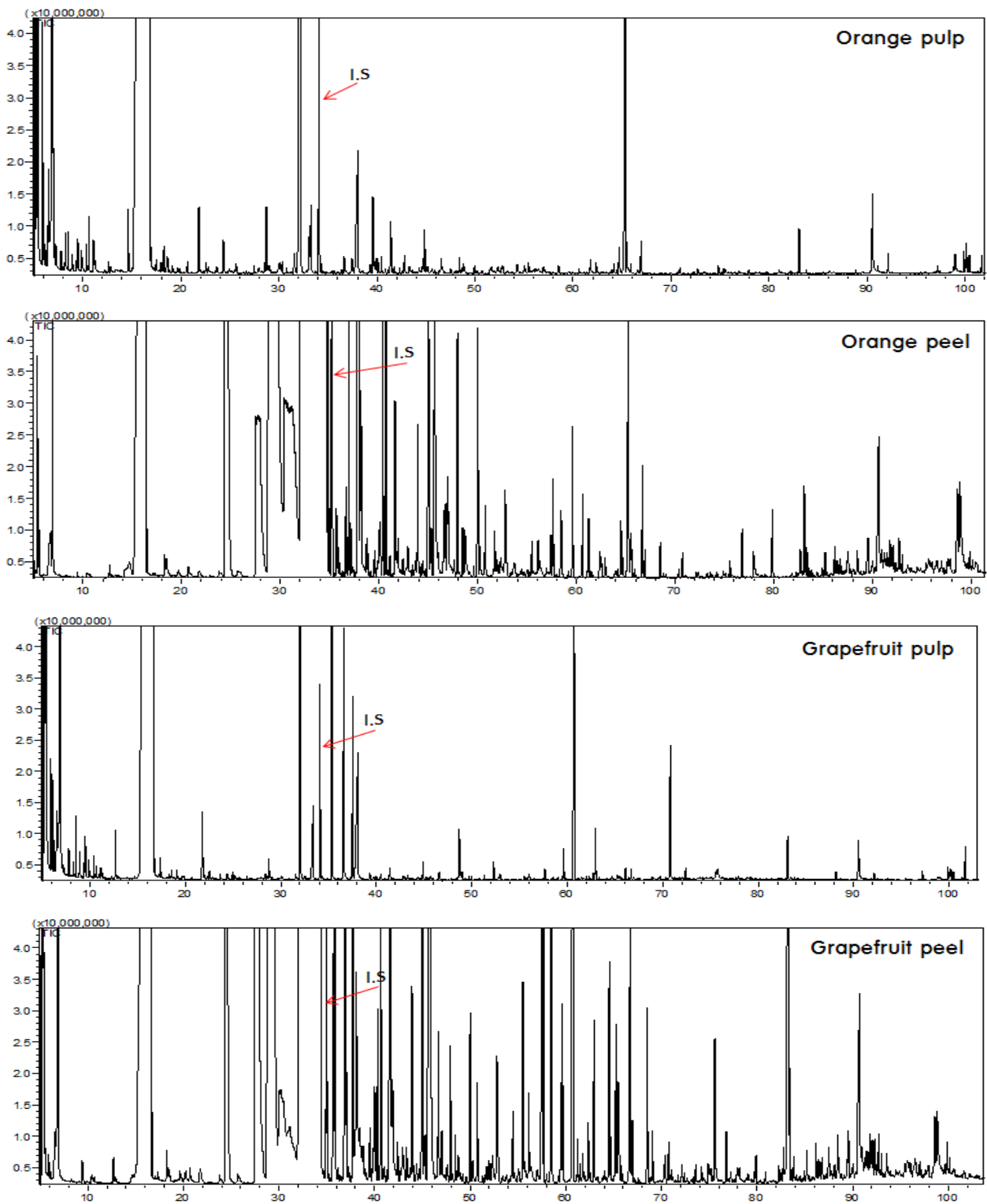


Fig. 1. GC-MS chromatograms of the volatile flavor compounds in orange and grapefruit.

28종으로 가장 많았으며, 그 다음으로는 hydrocarbon류 27종, alcohol류 26종, aldehyde류 22종, acid류 7종, ketone류 6종 및 oxide류 8종이 분석되었다. 관능기별 peak area는 hydrocarbon류가 74.46%으로 가장 높았으며, ester류

6.14%, aldehyde류 5.43%, alcohol류가 4.99%, oxide류 4.78%, ketone류 2.74% 및 acid류 1.49% 순으로 확인되었다.

자몽의 휘발성 향기성분 중 가장 높은 함량으로 확인된 화합물은 limonene으로 과육에서는 53.74%의 peak area을

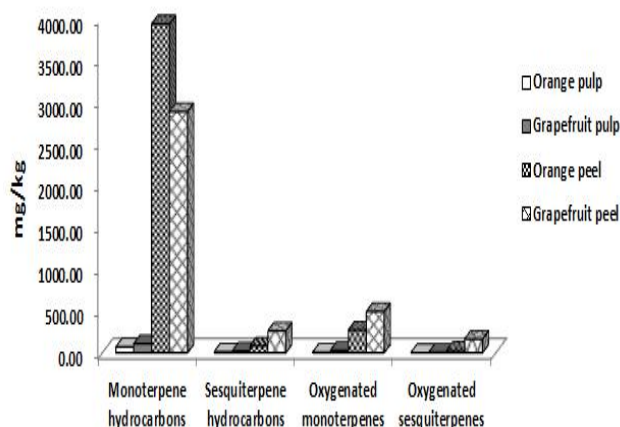


Fig. 2. Comparison of the relative concentrations of terpenoids in orange and grapefruit.

보였으며, 함량은 105.00 mg/kg으로 동정되었다. 또한 과피에서 확인된 총 향기성분의 44.29%를 차지하였으며, 1,870.24 mg/kg이 함유되어 있었다. 자몽 과육에 limonene 다음으로 많이 함유된 성분은 sesquiterpene hydrocarbon류인 (*E*)-caryophyllene(7.86%)이 15.36 mg/kg으로 확인되었고, 과피에서 (*E*)-caryophyllene(2.04%)은 85.98 mg/kg으로 과육보다 많은 함량이 확인되었다. Nootkatone은 자몽의

특징적인 향기 성분으로 자몽 과피의 오일 성분이고, 자몽 주스의 고유한 구성 요소로 보고된(21) 화합물로 자몽의 과육에서 0.58%(1.14 mg/kg), 과피에서 2.46%(103.94 mg/kg)로 확인되었다.

자몽의 휘발성 향기성분 중 terpene류는 과육에서 50종으로 전체 peak area의 80.37%(157.03 mg/kg)로 확인되었으며, 과피에서는 74종으로 전체 향기성분의 89.95%(3,798.11 mg/kg)를 차지하였다(Table 3). 과육과 과피 모두 monoterpene hydrocarbon류의 함량이 각각 105.90 및 2,882.66 mg/kg으로 가장 높았으며, 그 다음으로 oxygenated monoterpene류의 함량이 26.80 및 491.09 mg/kg으로 확인되었다(Fig. 2).

자몽에서 확인된 monoterpene hydrocarbon류 중 과육에서는 limonene, β -myrcene, α -pinene, camphene, (*E*)- β -ocimene 및 sabinene 순으로 확인되었으며, 과피에서는 limonene, β -myrcene, β -pinene, α -pinene, (*E*)- β -ocimene, sabinene 및 γ -terpinene 순으로 나타났다. Sesquiterpene hydrocarbon류는 중 과육에서는 (*E*)-caryophyllene의 함량이 가장 높았으며, 다음으로 α -humulene, (*Z*)-caryophyllene, δ -cadinene, β -copaene, β -elemene, valencene 및 selina-4,11-diene 등 순으로 확인되었다. 과피에서는 (*E*)-caryophyllene, δ -cadinene, β -cubebene, α -copaene, germacrene D, bicyclogermacrene, valencene 및 α -humulene 등 순으로 확인

Table 2. Relative contents of the functional groups in the volatile compounds detected in orange and grapefruit

Functional group	Orange						Grapefruit					
	Pulp			Peel			Pulp			Peel		
	No.	Area%	mg/kg	No.	Area%	mg/kg	No.	Area%	mg/kg	No.	Area%	mg/kg
Alcohols	21	4.59	5.55	30	3.93	177.28	17	5.12	10.01	26	4.99	210.85
Aldehydes	18	8.15	9.86	18	3.93	177.32	18	6.74	13.17	22	5.43	229.07
Esters	19	15.43	18.60	18	0.69	30.96	13	9.64	18.84	28	6.14	259.21
Hydrocarbons	19	66.03	79.55	28	89.06	4016.31	16	63.69	124.46	27	74.46	3144.24
Ketones	10	3.00	3.61	5	0.30	13.45	10	2.77	5.42	6	2.74	115.73
Oxides	6	0.52	0.62	4	0.89	39.98	8	11.30	22.09	8	4.78	201.77
Acids	3	2.30	2.76	6	1.23	55.52	3	0.83	1.62	7	1.49	62.80
Total	96	100	120.55	109	100	4510.81	85	100	195.60	124	100	4223.68

Table 3. Comparison of the relative concentrations of terpenoids in orange and grapefruit

Terpenoids	Orange						Grapefruit					
	Pulp			Peel			Pulp			Peel		
	No.	Area%	mg/kg	No.	Area%	mg/kg	No.	Area%	mg/kg	No.	Area%	mg/kg
Monoterpene hydrocarbons	9	56.63	68.23	11	87.19	3931.87	6	54.20	105.90	10	68.27	2882.66
Sesquiterpene hydrocarbons	10	9.39	11.32	16	1.83	82.30	10	9.49	18.55	17	6.19	261.57
Oxygenated monoterpenes	23	4.28	5.15	30	6.03	272.02	26	13.72	26.80	29	11.63	491.09
Oxygenated sesquiterpenes	8	0.93	1.12	17	0.63	28.63	8	2.96	5.78	18	3.86	162.79
Total	50	71.23	85.82	74	95.68	4314.82	50	80.37	157.03	74	89.95	3798.11

되었다.

Oxygenated monoterpene류는 (*Z*)-Linalool oxide, (*E*)-Linalool oxide, linalool, geraniol, neryl acetate, perilla alcohol, *a*-terpineol, camphor 및 (*E*)-carveol 등이 확인되었다. Camphor, limona ketone, geranyl acetone은 과육에서만 확인되었으며, citronellal, citronellol, (*Z*)-carveol, (*E*)-carvyl acetate, (*Z*)-carvyl acetate은 과피에서만 존재하는 것으로 나타났다. Oxygenated sesquiterpene류 중 과육에서는 caryophyllene oxide(1.85%)의 함량이 가장 높았으며, 다음으로 nootkatone, humulene epoxide II, *a*-copaene, intermedeol, farnesyl acetone 및 (*E*)-nerolidol 등 순으로 확인되었다. 과피에서는 nootkatone, intermedeol, *a*-elemol, caryophyllene oxide, (*E*)-nerolidol, β -sinensal, (*E,E*)-farnesol 및 *a*-sinensal 등 순으로 함유되어 있었다. Shaw 등(22)은 신선한 자몽 주스의 향기성분으로 1- ρ -menthene-8-thiol을 보고하였고, Wilson 등(23)은 자몽과피 오일의 limonene 함량이 94~97%이며, myrcene은 1~2% 정도 함유되어 있다고 하였으나, 본 연구에서는 1- ρ -menthene-8-thiol은 동정되지 않았고, limonene의 상대적 비율은 44.29%로 낮았으며, myrcene은 14.62%로 높게 확인되었다.

오렌지 및 자몽의 휘발성 향기성분 비교

오렌지와 자몽의 휘발성 향기성분을 과육과 과피로 분리하여 휘발성 성분을 분석한 결과 작용기별 area%를 비교하였을 때 오렌지 과육보다 자몽과육에 많은 함량을 나타낸 것은 alcohol류, oxide류 이었으며, aldehyde류, ester류, hydrocarbon류, ketone류 및 acid류는 오렌지 과육이 자몽과육보다 높은 함량을 보였다. 오렌지 과피에서 자몽과피보다 높은 함량을 보인 화합물은 hydrocarbon류로 확인되었으며, aldehyde류, alcohol류, ester류, ketone류, oxide류 및 acid류는 자몽과피에서 오렌지과피보다 더 높게 확인되었다(Table 2). Aldehyde류 중 octanal과 decanal의 상대적 비율은 0.2~2.2%로 오렌지의 주요 향기성분으로 보고되었으나, Alexander 등(24)의 연구에서는 오히려 nonanal의 함량이 2.4%로 더 많이 확인되어 본 연구와 일치한 결과로서 nonanal의 함량이 octanal과 decanal보다 더 높게 동정되었다.

Terpenoid 화합물의 함량은 오렌지의 과육보다 자몽과육에서 더 높게 확인되었으며, 과피에서는 자몽의 과피보다 오렌지 과피의 함량이 높았다(Table 3). Monoterpene hydrocarbon류인 limonene의 함량이 오렌지 과육은 65.32 mg/kg이며, 자몽과육은 105.00 mg/kg으로 많은 차이를 나타내었다. 또한 *a*-pinene, camphene, sabinene, β -myrcene의 함량은 오렌지 과육이 자몽과육보다 높았다. Carvomenthene은 오렌지 과육에서만, *a*-terpinolene 오렌지 과육과 과피에서 확인되었으나 자몽에서는 확인되지 않았다. β -Pinene은 자몽과피에서만 확인된 화합물이며, *a*-thujene 및 1,3,8- ρ

-menthatriene은 오렌지와 자몽의 과피에만 함유되어 있었다. Sabinene은 오렌지 과피가 자몽과피보다 높은 함량을 보였고, (*E*)- β -ocimene은 자몽과피가 오렌지과피보다 20배 이상 더 많이 함유됨을 확인하였다.

Oxygenated monoterpene류 중 borneol, nerol, citronellyl acetate, piperitone, isopiperitenone 및 (*Z*)-sabinene hydrate는 오렌지에서만 확인된 성분으로 (*Z*)-sabinene hydrate는 과육에서, piperitone 및 isopiperitenone은 과피에서 확인되었다. (*Z*)-Linalool oxide와 (*E*)-linalool oxide는 자몽에서는 다량 확인되었으나 오렌지에서는 매우 적은양이 함유되어 있었다. Limona ketone 및 camphor는 과육에서만 확인된 성분이며, citronellol, citronellal 및 (*E*)-carvyl acetate는 과피에만 함유되어 있었다. Oxygenated sesquiterpene류 중 *a*-elemol, γ -eudesmol, T-muurolool, T-cadinol, (*E,E*)-farnesol 및 *a*-sinensal은 과피에서만 확인되었다. Intermedeol, nootkatone, caryophyllene oxide 및 humulene epoxide II는 오렌지보다 자몽에 더 많이 함유되어 있는 성분들이다. Sesquiterpene hydrocarbon류 중 (*E*)-caryophyllene의 함량은 자몽에 다량 함유되어 있는데, 특히 과육의 area% 비율이 높았다. *a*-Humulene, germacrene D, δ -cadinene등은 자몽에서 높은 함량을 나타내었으며, valencene은 오렌지에 다량 확인되었고, β -copaene, aromadendrene, *a*-selinene 및 (*E,E*)-*a*-farnesene은 오렌지에서만 확인된 성분이다. Sesquiterpene hydrocarbon류, oxygenated monoterpene류, sesquiterpene hydrocarbon류의 함량은 자몽이 오렌지보다 높았다. Ester류인 phenylacetaldehyde 및 ethyl acetate는 과육에 다량 함유되고, limonene, β -myrcene, *a*-pinene, sabinene은 오렌지 및 자몽의 과피에 다량 함유되었음을 알 수 있었다.

결과적으로 오렌지와 자몽의 주요 휘발성 향기성분은 monoterpene hydrocarbon류인 limonene, terpinene, terpinolene 및 pinene 등 휘발성 화합물로서 방향성이 우수한 것으로 나타났으며, cadinene 및 germacrene D 등의 sesquiterpene은 방향성이 낮은 것으로 보고되고 있다(25).

요 약

오렌지와 자몽의 휘발성 향기성분을 분석하기 위하여 과육과 과피로 분리하여 각각 SDE 방법으로 휘발성 성분을 추출한 후 GC-MS로 확인하였다. 오렌지의 과육 및 과피의 휘발성 향기성분은 각각 120.55 및 4,510.81 mg/kg이며, 자몽의 과육과 과피는 195.60 및 4,223.68 mg/kg으로 확인되었다. 오렌지와 자몽의 휘발성 향기성분 중 가장 높은 함량으로 확인된 성분은 monoterpene류인 limonene으로 과육은 65.32 및 105.00 mg/kg으로 과피는 3,008.10 및 1,870.24 mg/kg으로 정량되었다. Limonene, sabinene, *a*-pinene, β -myrcene, linalool, (*Z*)-limonene oxide, (*E*)-limonene oxide

등은 오렌지와 자몽의 공통적인 주요 향기로 확인되었다. 오렌지의 특징적인 향기성분은 valencene이며, 자몽은 (*E*)-caryophyllene 및 nootkatone으로 확인되었다. δ -3-Carene, α -terpinolene, borneol, citronellyl acetate, piperitone 및 β -copaene 등은 오렌지에서만 확인된 화합물이며, β -pinene, α -terpinyl acetate, bicyclogermacrene, nootkatol, β -cubebene 및 sesquibabinene는 자몽에서만 확인되었다. Phenylacetaldehyde, camphor, limonene, (*Z*)-caryophyllene은 과육에서 확인되었으며, α -thujene, citronellal, citronellol, α -sinensal, γ -muurolene, germacrene D 등은 과피에서만 확인된 성분이다. 본 연구결과 오렌지 및 자몽의 과육과 과피의 휘발성 향기성분 함량과 조성의 차이를 확인할 수 있었다.

References

- Liu Y, Heying E, Tanumihardjo, S (2012) History, global distribution, and nutritional importance of citrus fruits. *Comprehensive reviews in Food Science and Food safety*, 11, 530-545
- Lee YS (2004) The Status and prospects of orange/grape industries in the united states. *J Rural Develop*, 191-254
- FTA (2015) Item Trade returns of Orange. <http://fta.customs.go.kr>
- KCS (2015) Korea Customs Service Import-Export Trade Statistic, <http://www.customs.go.kr/kcsweb/user.tdf?a=user.r>
- Nisperos-Carriedo MO, Shaw PE (1990) Volatile flavor components of fresh and processed orange juices. *Food Technol*, 44, 134-139
- Tan CT, Wu HJ (1988) Stability of beverage flavor emulsions. *Perfum Flavorist*, 13, 23-41
- Fisher K, Phillips C (2008) Potential antimicrobial uses of essential oils in food: is citrus the answer. *J Food Sci Technol*, 19, 156-164
- Svoboda KP, Greenaway RI (2003) Lemon scented plants. *Int J Aromather*, 13, 23-32
- Mirhosseini H, Salmah Y, Nazimah SAH, Tan CP (2007) Solid-phase microextraction for headspace analysis of key volatile compounds in orange beverage emulsion. *Food Chem*, 105, 1659-1670
- Moshonas MG, Shaw PE (1971) Analysis of volatile flavor constituents from grapefruit essence. *J Agric Food Chem*, 19, 119-120
- Nunez AJ, Maarse H, Bemelmans JMH (1985) Volatile flavour components of grapefruit juice (*Citrus paradisi* Macfadyen). *J Sci Food Agric*, 36, 757-763
- Dugo G, Cotroneo A, Verzera A, Bonaccorsi I (2002) In: Dugo G, Di Gaicomo A (Ed.). *Citrus: The Genus Citrus*, USA, p 201
- Schultz TH, Flath RA, Mon TR, Egging SB, Teranishi R (1977) Isolation of volatile components from a model system. *J Sci Food Agric*, 25, 446-449
- Davies NW (1990) Gas chromatographic retention indices of monoterpenes and sesquiterpenes on methyl silicone and Carbowax 20M phases. *J Chromato*, 503, 1-24
- Sadtler Research Laboratories (1986) The sadtler standard gas chromatography retention index library. Sadtler, USA
- Jeong JW, Lee YC, Lee KM, Kim IH, Lee MS (1998) Manufacture Condition of Oleoresin using Citron Peel. *Korean J Food Sci Technol*, 30, 139-145
- Furusawa Mai, Toshihiro Hashimoto, Yoshiaki Noma, Yoshinori Asakawa (2005) "Highly Efficient Production of Nootkatone, the Grapefruit Aroma from Valencene, by Biotransformation". *Chem Pharm Bull*, 53, 1513-1514
- Nisperos-Carriedo MO, Shaw PE (1990) Comparison of volatile flavor components in fresh and processed orange juices. *J Agric Food Chem*, 38, 1048-1052
- Arctander S (1969) *Perfume and flavor chemicals (Aroma Chemicals)*. S. Arctander, Montclair, New Jersey, p 2348-2354
- Shaw PE, Moshonas MG (1997) Quantification of volatile constituent in orange juice drinks and its use for comparison with pure juices by multivariate analysis. *Lebensmittel-Wissenschaft und Technol*, 30, 497-501
- Erdtman H, Hirose Y (1962) The chemistry of natural order cupressales. 46: The structure of nootkatone. *Acta Chem Scand*, 16, 1311-1314
- Shaw PE, Ammons JM, Braman RS (1980) Volatile sulfur compounds in fresh orange and grapefruit juices: identification, quantitation, and possible importance to juice flavor. *J Agric Food Chem*, 28, 778-781
- Wilson CW, Shaw PE (1981) Analysis of cold-pressed grapefruit oil by glass capillary gas chromatography. *J Agric Food Chem*, 29, 494
- Alexander J, Macleod GM, Subramanian G (1988) Volatile aroma constituents of orange. *Phytochemistry*, 7, 2185-2188
- Lee HY, Hawer WD, Shin DH, Chung DH (1987) Analysis of the aroma constituents of korean mandarin (*Citrus reticula*) and orange juices by capillary GC and GC/MS. *Korean J Food Sci Technol*, 4, 346-354