

과채류의 향기성분에 관하여

李 聖 甲

〈國立安城農業專門大學 教授〉

5. 과실의 추숙과 향기

바나나, 서양배 등은 수확 후 일정온도조건에서 추숙시켜야 식용으로서 좋은 향기를 갖게 된다. 추숙에 의한 향기의 생성은 과실의 호흡량이 수확 후 어느 시기에 한개의 peak를 만드는 특성을 갖는데 이 호흡량의 급격한 현상에 의하여 향기성분의 생성이 일어난다.

추숙중 바나나의 속도와 gas chromatogram의 변화를 비교해 보면 속도의 진행에 따라 peak의 크기에 변화가 일어났으며 그림 2에서 미숙과(yellow-green)와 완숙과(full-yellow)를 비교해 보면 후자의 peak No. 9(iso-amyl acetate), 11(amyl acetate), 13(amyl propionate), 15(amyl butylate) 등 바나나 특유의 향기성분의 증가를 볼 수 있다.

전술한 것과 같이 서양배의 향기주체성분은 2,4-decadienic acid의 methyl 및 ethyl ester로서 이의 ester의 생성과 서양배의 속도와는 밀접한 관련이 된다. 서양배의 추숙중 호흡량이 peak에 도달할 때부터 약간 지연되어 2~3일 후에 2,4-decadienic acid의 ester 생성량이 최고가 된다.

또한 서양배의 가식적기가 호흡량의 peak후 수일간이 되며 ester의 양이 많은 시기도 이 수일간과 일치되어 ester량의 변화를 추적하여

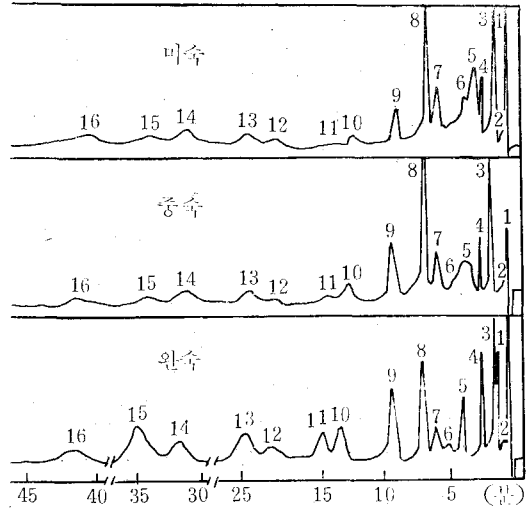


그림 2. 추숙중 바나나 휘발성분의 gas chromatogram

수확의 적기를 판정할 수 있다.

복숭아도 추숙처리하는 과실이며, 추숙은 과실의 속도가 차이가 있으면 추숙의 효과도 상당히 달라진다. 그림 3은 복숭아를 속도별로 수확·추숙시의 gas chromatogram이다.

여기에서 보면 속도가 진행된 과실들은 추숙에 의하여 휘발성 성분의 생성이 많고 미숙과의 수배에 달한다. 따라서 추숙의 조건검토는 중요하며, 거의 추숙조건에 알맞는 수확시

6. 저장과 향기

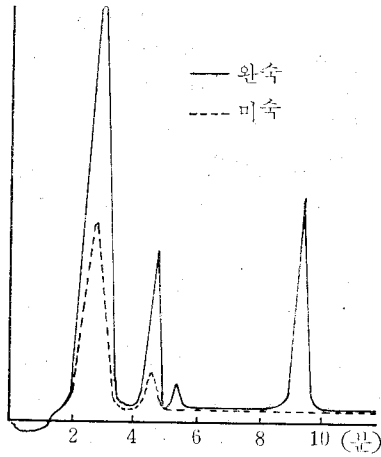


그림 3. 추숙시킨 복숭아(elberta)의 휘발성 성분의 gas chromatogram

기를 판별하는 방법을 확립하는 것은 중요한 일이다.

표 9. 사과(Golden delicious) 저장중의 휘발성분 변화

저장기간(월)	저장 온도 °C				각 온도저장 후 15°C에 추숙		
	3	6	10	15	3°C	6°C	10°C
1	0.7	1.2	3.0	1.9	6.4	6.9	4.9
2	0.4	1.8	1.9	2.6	4.5	2.3	3.5
3	0.3	1.6	2.5	1.4	4.0	2.4	1.7
4	0.2	1.6	1.5	—	4.7	3.1	—

으나 저장온도에 따라서 휘발성 성분의 생성은 크게 변동하는 것을 보여주고 있다. 저장 및 추숙에 의한 휘발성 성분의 변화를 gas chromatogram 상에서 보면 그림 4와 같다.

즉 저온에 저장시킨 후 15°C에 추숙하면 A group 및 D.F(hexyl acetate)는 눈에 띄게 증가되고 있다. 반대로 B(ethyl butylate), C(butyl acetate)는 감소하고 E(butyl butylate)는 좀더 감소하고 있다.

더구나 이와 같은 변화는 품종이나 수확년도에 따라서 다소 차이가 있고 꼭 일정한 경향을 보이지는 않으나 금후 이에 대한 연구를 계속하여 과일·채소의 저장과 향기의 관계를 더 구명하는 것이 요구된다.

일반적으로 과일·채소는 저장함으로서 신선한 좋은 향기를 잃게 된다. 사과의 경우에 저장성이 높은 것이라도 저장중 약간의 향미 열화는 피할 수 없다. 사과를 여러 온도에서 저장할 때의 휘발성 성분의 변화는 표 9와 같다.

즉 휘발성 성분은 저장중 어느 시기에 증가되고 이로부터 점차 감소되며, 저온의 경우는 적다.

더우기 저온에 저장(2주간)시킨 후 15°C의 추숙을 실시하여 3°C에 냉장한 경우 가장 휘발성 성분의 생성이 크고 10°C에 냉장시킨 사과의 추숙효과는 적다.

단 이 표의 결과는 휘발성 성분의 총량면에서 볼 때 향기의 양부와의 관계는 명확치 않

과실가공품 중에는 저장중 향기의 변화가 쉽게 일어나는 것이 많은데 예로 감귤과즙 제품에 감귤과실의 정유를 첨가, 제조하는 경우이다. 정유는 밀감류에 한해 천연의 착향료로서 이용되고 있는데 감귤과피가 원료로 이용된다.

감귤정유의 성분은 전술한 것과 같이 대부분이 탄화수소이다. 따라서 탄화수소의 변화가 향기에 커다란 영향을 끼친다.

orange 정유에 다량 함유된 d-limonene이 산화되면 terpene냄새, 소위 이취가 발생되고 이 때의 생성물은 d-carvone이나 transcarbene oil이다.

lemon정유의 變香은 p-cymene의 생성이 원

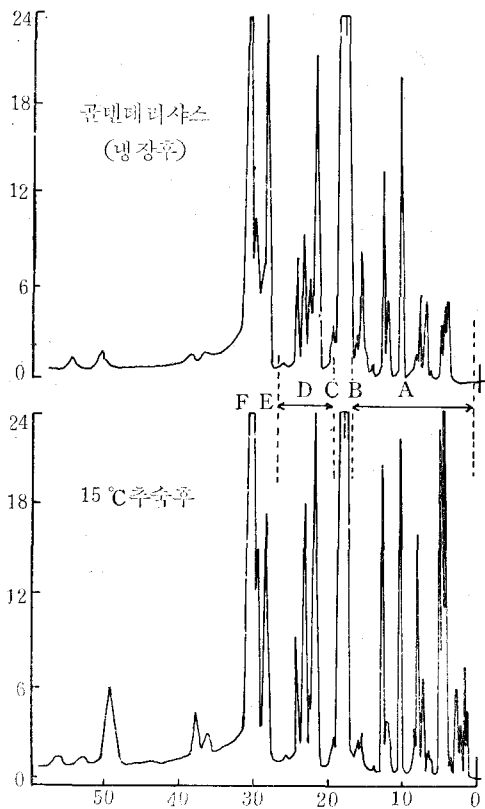


그림 4. 저장한 사과와 *gas chromatogram*

인이 되며 천연적으로 존재하는 γ -terpinen 혹은 citral로 변화되어 p-cymene를 생성하는 것으로 생각된다. 그 하나의 증명으로 lemon정유가 변할 때의 terpinen과 p-cymene의 변화는 저장기간이 길어지면 전자는 점차 감소하고 후자는 반대로 증가한다.

즉 γ -terpinen에서 p-cymene의 생성이 시사된다. 또 과즙제품의 변향은 각종의 합산소화합물의 생성에 의해서도 일어난다.

통조림 중의 orange주스를 실온에 저장하면 과즙중의 탄화수소가 30% 감소되어 오렌지 향기가 약하게 된다. 이와 반대로 저장하므로써 점차로 증가되는 것은 합산소화합물이다. 그리하여 정유성분을 제거한 오렌지 과즙과 함유한 과즙을 동일조건에 저장해도 서로 유사한 향기의 변화를 보였다. 따라서 과즙 향

기의 변화는 비휘발성 성분간의 반응에도 큰 원인이 있고 다분산에 따른 가수반응의 결과, 예를 들면 단백질, 당, ascorbic acid, 저급지방산에서 methanol, furfural, 유기산 등의 생성이 일어나는데 이들의 영향도 고려된다.

먼저의 합산소화합물이 많으면 carbonyl 화합물은 오렌지 과즙을 냉장할 때 양적으로 특이한 변화를 보인다. 즉 저장 직후의 2~3일 사이에는 carbonyl 화합물은 급속히 증가되고 농도가 최고에 도달하며, 다시 급격하게 감소한 후 완만한 감소를 나타낸다.

이 과정의 향기를 조사해 보면 carbonyl 화합물이 급증하는 시기에 향기의 변화가 일어나 양자는 밀접한 관계를 갖는 것을 알 수 있다. diacetyl 또는 acetoin 같은 carbonyl 화합물은 과즙에 변향을 일으킨다. 원래 이러한 성분은 butter나 miek 같은 낙농품의 향기물질이고 천연과즙에서는 미량함유되어 향기성분과는 관계가 없다.

이러한 성분은 농축과즙의 저장에서 butter 같은 냄새를 내고 다량의 diacetyl이나 acetoin을 함유한 제품이 발견되는 경우도 있다. 이러한 현상은 미생물의 증식에 의해서 이들 화합물이 생성하는 것과 차이가 없다. 새로운 과즙제품에 이러한 냄새가 나면 사용한 원료 과실이 변질오염된 것을 의미하게 된다. 따라서 diacetyl이나 acetoin 함량을 과즙의 품질지표로서 이용하는 방법이 고려된다.

신선한 과즙에 함유된 carbonyl화합물은 과즙에 부드러운 풍미를 부여해주나 2차적으로 생성된 carbonyl화합물은 많을 경우 향기를 나쁘게 함으로 이 화합물의 종류와 양은 과즙의 향기에 미묘한 관계를 갖는다.

일반적으로 식품의 향기에 영향을 주는 저장조건의 하나가 용기의 문제가 있다. 최근 광범위하게 이용되는 포장재로서 plastic film은 대소의 차는 있어도 투기성이 있다. 따라서 이들에 밀봉포장한 제품의 향기는 film을 투과하여 비산되고 공기중의 산소가 침입하게 되어 산화반응을 진행시켜 품질을 저하시키게 된다.

도마도 주스를 polyethylene, celloprane polypropylene, vinylidene chloride(VC), polyester, Al-fo'l 등의 bag에 밀봉살균하여 실온

및 저온(5°C)에 저장하면서 경시적으로 그의 향기를 조사한 결과는 표 10과 같다.

표 10. 필립포장된 도마도 주스의 저장중 향기의 변화

		P.E	C.P	P.P	V.C	P.ES
실온	1 개 월	약간 변향	거의 변화 없음	거의 무변화	무변화	무변화
	2 " "	다른 풀 냄새 강함	향기가 약간 감소	다른 풀 냄새 강함	" "	다른 풀 냄새 강함
	3 " "	거의 냄새 없음	약간 감소	도마도향기 상실	향기 약간 감소	도마도향기 상실
저온 (5°C)	1 개 월	향기 약간 있음	무변화	무변화	무변화	무변화
	2 " "	변향됨	" "	" "	" "	" "
	3 " "	이취생성	향기 약간 감소	향기 약간 감소	거의 변화 없음	향기 약간 감소

cellophane이나 vinylidene chloride film은 가장 향기보존력이 좋고 polypropylene이나 polyester은 장기저장에 적당하고 polyethylene은 향기보존력이 가장 불량하다. aluminium foil bag은 투기성이 없기 때문에 실온 3개월 후에도 향기의 변화는 전혀 없었다.

이들 각종 포장의 도마도 과즙의 휘발성 성분을 ges chromatography로 조사해 보면 변향이 일어난 포장은 분명히 低沸點 성분의 손실이 일어났다.

7. 가공과 향기

과실·채소를 가공하려면 박리, 절단, 파쇄, 착즙, 사별, 여과, 가열, 냉각, 발효, 농축, 살균 기타 다종다양한 공정을 거치게 된다. 제품의 향기는 어떠한 공정이라도 크거나 작거나 간에 영향을 받게 되는 것은 분명하며, 그중 대표적인 영향인자에 대하여 알아본다.

가. 가열과 향기

가공에서 특수한 경우를 제외하고는 반드시 가열처리를 행하게 된다. 이것은 생원료중의 효소나 미생물을 파괴시키고 조직을 부드럽게 하는 등 중요한 의미를 가지나 과실·채소는 가열처리로서 가열취 또는 조리취같은 이상한 냄새를 발생하게 된다. 그래서 신선한 향기가

뭉어지고 둔한 향기로 변한다. 가열취의 본체가 무엇인지 생성의 기구는 알 수 없으나 최근에는 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 그리하여 이에 대한 실험으로 가열처리로서 생성되는 향기성분은 각종 carbonyl화합물이나 함유황화합물들이라고 구명하였다.

채소를 30분 boiling시켰을 때 생기는 저비점의 휘발성 성분을 보면 carbonyl화합물이나 함유황화합물의 생성이 현저히 많다. 이와 같이 생성되는 물질의 생성경로를 확인하기 위하여 당, 아미노산을 사용한 model시험을 해 보면 알 수 있다. 표 11에서 각종 아미노산과 당을 섞어 가열하면 각각 특유의 향기물질이 생성된다. 즉 glutanoic acid와 glucose를 pH 6.5에서 100°C로 가열하면 묵은 나무냄새의 향기가 나고 lycine과 glucose의 경우 군고구마냄새를 생성한다.

가열취의 종류는 동일한 아미노산과 당을 사용할 때 가열조건에 의해 차이가 난다. 약한 가열로는 가열취가 생성되지 않아 부드러운 향기는 없으나 강한 가열로는 격렬한 가열취가 생성된다. 이는 아미노산, 당의 반응으로 향기는 발생되는 것을 gas chromatography로 검색해 보면 ethanal, propanal, 2-butanone, 2,3-butanethione 등의 carbonyl화합물은 대부분의 경우 생성되었다. 가열취와 생성물질의 관계중 하나의 문제로 되는 것은 양적인 조성

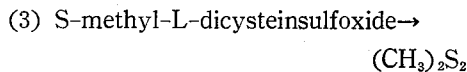
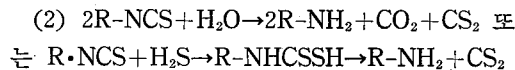
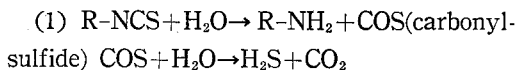
표 11. 당과 아미노산을 가열시킬 때 생성되는 향기

아미노산		glycine	glutamic acid	lycine	methionine
당	glucose	카라멜화된 당	목은 나무냄새	군고구마	삶은 고구마
	fructose	카라멜 냄새	약한 냄새	가열버터	세절 양배추
100°C	maltose	약한 냄새	약한 냄새	습한나무 연소	삶은 양배추
	sucrose	약한 암모니아냄새	카라멜 냄새	섞은 감자	연소된 목재
180°C	glucose	탄 캔디	치킨구이 냄새	튀김감자	양배추
	fructose	육즙냄새	닭똥냄새	튀김감자	강남콩 soup
	maltose	육즙냄새	구운 햄	목은 감자	harsh 와사비
	sucrose	육즙냄새	탄고기	삶은 고기	삶은 양배추

이며 이에 대해서는 그렇게 검토되지 않고 있다. 총 carbonyl양으로서 조사해 보면 예로 fructose와 glycine을 100°C로 가열할 때와 180°C로 가열할 때는 후자의 편이 2.5배 많고 fructose를 phenylalanine과 가열시켰을 때는 fructose와 glycine 경우의 약 1/2이었다.

이상의 실험결과에서 보면 가열에 의하여 생성되는 특유한 향기는 매우 복잡한 조성으로 되어 있고 온도, pH 반응물질의 종류와 농도 등의 인자가 영향을 준다.

채소류의 가열취는 유황화합물이 큰 역할을 미치는데 양배추의 가열취는 iso-thiocyanide(R. NC)나 s-methyl-L-cysteinsulfoxide 등의 합유황화합물의 분해생성물이라는 것이 거의 확인되었다. 이 가열취의 본체는 H₂S, CS₂ 및 dimethylsulfide, carbonylsulfide 등도 고려되며 이들 생성정도는 다음과 같이 가정된다.



양파·무우 등의 가열에 의한 냄새의 주체도 합유황화합물이라고 추정된다. 과일류의 가열취는 먼저 carbonyl화합물의 영향이 큰 것으로 알고 있으나 상세한 것은 아직 불명이다. 따라서 여기서는 가열에 의한 향기의 변화는 gas chromatogram에서 연혁해석할 수 있다.

사과·과즙을 가열시킬 때의 휘발성 성분의

변화를 신선과즙과 비교하면 신선과즙의 미량 성분은 가열로서 현저하게 감소되거나 또는 소실되었고 다량성분도 꽤 감소되며 감소정도에도 차이가 있다. 또한 딸기를 쪄서 가공할 때나 도마도 과즙을 가열 처리할 때도 역시 사과와 비슷한 결과를 낸다.

이와 같이 가열시킬 때의 휘발성분 감소비율은 성분에 따라 다르며 각각 성분의 비점, 수용액 가열시의 공존성분간의 영향, 물에 대한 친화성 등의 차이도 고려된다.

한 연구 예로 휘발성분이 용액중에 존재할 때 그 성분이 외부로 휘산하는 정도는 그 용액의 종류, 공존하는 다른 용질, 그 성분 용매중의 농도 등에 의해 좌우되고 ethanol은 수용액의 경우 기름중에 있는 것보다 훨씬 휘산량이 크고 반대로 heptane은 물에 존재할 때 휘발량이 크다.

또 2-heptan의 수용액에 다른 용질을 가하여 2-heptanone 휘발산량을 보면 몇개의 물질은 거의 휘발산량을 억제하는 작용을 갖는데 이때 2-heptanone의 농도를 내리면 다른 물질에 미치는 영향은 일단 커지게 된다.

나. 산화와 향기

가열에 의해서도 산화가 일어나며 파쇄하던가 사별 등의 처리를 하여도 향기성분은 다량의 공기와 접촉하게 되어 격렬한 산화를 이르게 된다. 과일·채소의 성분이 산화되면 각종의 carbonyl화합물이나 유기산이 생기고 향기는 급속히 나빠진다. 예를 들면 딸기를 믹

서로 파쇄할 때 그 주위의 공기 일부 또는 대부분을 질소로 치환하면 질소의 치환량이 커지면 2-hexanol에서 2-hexenal로의 산화가 억제된다.

2-hexenal이라는 carbonyl화합물은 제품에 좋지 않은 향기를 부여하는 것도 있다. 이와 같은 알콜의 산화는 산소의 존재로 급속히 일어나며 알콜류를 많이 함유한 사과 등의 가공에는 ascorbic acid의 첨가, 질소 gas의 이용 등 간단히 변색방지를 할 수 있고 향기의 변화방지도도 유효한 방법이 된다.

다. 발효와 향기

사과 과즙으로 사과주를 양조하는 과정의 향기성분의 조성변화를 추적해 보면 우선 방법으로 사과즙이 발효를 개시하여 몇 시간 뒤에 그의 휘발성 성분을 조사해 보면 먼저 저비점성분, acetaldehyde, propionaldehyde, methyl formate, ethyl formate 등 중 2~3개의

성분이 소실되고 그 대신 高沸點의 ester가 몇 가지 생성된다. 그후 12시간까지는 거의 변화가 없다. 그러나 48시간을 경과하면 발효는 최고도에 달하고 산의 생성이 왕성하게 일어나며 高沸點部에는 3~4개의 새로운 ester가 생성된다.

알콜발효에서 ethanol의 양은 급격히 증가되고 향기는 알콜냄새가 강해지고 ester류의 방향도 가미되어 사과주 특유의 향기가 형성된다.

발효가 최고에 달하면 최초로 소실된 저비점부의 성분이 재차 출현된다. 이들은 과즙중에 존재되는 것이 아니고 발효과정에 있어서 재생되는 것들이다. 발효가 종료에 가깝게 되면 여러 가지의 변화가 일어나 도중에서 생긴 ester나 산의 상당량은 소진되고 특히 비점이 높은 유도체나 이성체로 생각되는 성분으로 된다.

사과주의 휘발성 성분을 사과즙과 비교해

표 12. 사과주 발효과정중 생성과 소실되는 성분

소 실 되 는 성 분	생 성 되 는 성 분
propionaldehyde	iso-butyl acetate
ethyl formate	n-propyl n-butyric acid
iso-butyl propionate	n-methyl valerate
caproaldehyde	iso-butyl n-butyric acid
sec-pentanol의 이성체	iso-amyl n-valeric acid
methyl capronate	ethyl capronate
act-pentanol	iso-butyric acid
2-hexenal	iso-valeric acid
	n-valeric acid
	etc.

보면 성분조성에 어느 정도 차이는 보이나 소실된 성분과 생성된 성분은 다음 표 12와 같다.

이상에서 알 수 있드시 사과주에 발효과정에는 알콜, carbonyl 화합물의 일부가 소실되고 ester나 산이 다수 생성된다. 발효중의 향기성분의 변화는 복잡한 것으로 과실주, 김치류 등의 향기형성과의 관계로서 조사해 보면 여러가지 흥미있는 사실을 알 수 있을 것이다.

8. 맺음말

식품, 특히 과실·채소 향기의 본체는 너무나 복잡다양하고 또 미량성분의 생성소실로서 향기를 생성하기 때문에 이의 규명을 위한 많은 연구가 과거부터 활발하게 진행되어 왔으나 아직까지 일부 식품에만 연구되어 초보단계를 면하지 못하고 있다. 본고에서는 지금까

지 과실·채소의 향기에 대한 연구결과를 정리 종합하여 설명하였다.

생체의 과실이나 채소는 향기와 신선미 같은 기호성 때문에 우리가 즐겨 찾는 식품이다. 이들 식품의 정확한 향기성분 물질의 파악이나 또는 이들을 저장 또는 가공할 때의 향기성분 변화 등의 구명은 올바른 과실·채소의 이용에 무엇보다 필요한 것으로 판단된다.

현재보다 더 이상적이고 효과적인 분석방법이 개발되어 이들 향기성분의 본체 파악이 속속 이루어지도록 더욱 많은 연구가 요청된다. 이 원고가 이 분야에 관심있는 분들에게 다소의 도움이 되었으면 한다.

참고 문헌

1. 이성갑, 1972. Flavor Precursors in foods, M.

sc thesis in food technology of the university of Mysore

2. Emilly L. Wick, 1965. Food Tech 19, 145.

3. T.A. Rohar 1970 Food Tech 24, 1217.

4. S. Akabori 1931. J. Chem. Soc. Japan 52, 606.

5. E.H. Hamann 1971. Encyclopedia of chemical technology 9, Fritzsche brother, Inc. New York N.Y.

6. Carson, J.F. and F.F. Wang 1961. J. Org. Chem. 26, 4997.

7. Spare, C.G. and A.I. Virtanen 1961. Acta. Chem. Scand 15, 1280.

8. 緒方邦安, 1968. 園藝食品の加工と利用, 養賢堂.

9. 片山儋, 식량 10(1967), 22(1982).

10. 이성갑, 1984. 기술사 17(3) 66.

보건사회부 고시 제87-11호

식품 등의 규격 및 기준중 개정

식품위생법 제7조 제1항의 규정에 의한 식품 등의 규격 및 기준중 다음과 같이 개정 고시한다.

1987. 3. 16

보건사회부장관

식품 등의 규격 및 기준

식품 등의 규격 및 기준 제3. 식품일반에 대한 규격 및 기준중 7. 유·유제품, 식육 및 식육제품의 성분 및 보존 등에 관한 일반규격 및 기준의 나. 유당분해우유 다음에 조제우유, 버터유분말을 추가하며, 제4. 식품별규격 및 기준중 130. 조제우유 다음에 버터유분말을 다음과 같이 신설한다.

131. 버터유분말

버터유분말이라 함은 버터제조시에 지방을 제거하고 남은 버터유를 건조분말처리한 것을 말한다.

가. 규격

(1) 색상: 고유의 색깔과 향미를 가지고 이 미·이취가 없어야 한다.

(2) 수분(%): 5.0이하

(3) 유고형분(%): 95.0이상

(4) 세균수: 1g당 40,000이하

(5) 대장균군: 음성이어야 한다,

나. 시험방법

80. 전지분유에 따라 시험한다.

부 칙

이 고시는 고시한 날로부터 시행한다.