

收穫後 사과果實의香氣成分의分離 및 同定

金聲達 · 小田切敏* · 伊東哲雄*

暁星女子大學校 園藝學科

*岩手大學 農藝化學科

Separation and Identification of Volatile Components of Apple Fruits after Harvest

Sung-Dal Kim, Satoshi Odagiri* and Tetsuo Ito*

Hyosung Womens University, Taegu, Korea

* Iwate University Morioka, Japan

Abstract

The volatile compounds of McIntosh apples were separated and identified at the stage of climacteric maximum. 21 compounds were identified from head space method and classes of that were 13 kinds of esters, 6 of alcohols, an aldehyde and a ketone. From simultaneous steam distillation-extraction method, 37 compounds were identified and classes of that were 20 kinds of esters, 14 of alcohols, 2 of aldehydes and a ketone. Esters were the most abundant flavor component in the both methods and next was alcohols.

서 론

과실의 향기성분은 과실의 품질을 결정하는 주요한 요소의 하나로 인식되고 있다. 최근 이에 대한 연구가 국내외적으로 비교적 활발하며 특히 사과의 향기성분의 조성에 관한 많은 연구가 수행되어 왔다¹⁻¹¹⁾. Power와 Chesnut^{1,2)}는 처음으로 몇 가지 품종의 사과에서 향기성분은 주로 formic acid, acetic acid 및 hexanoic acid의 pentyl ester이며 acetaldehyde, geraniol의 함량이 높고 methyl alcohol과 ethyl alcohol도 미량 함유되어 있다고 보고한 바 있다. Flath 등¹⁰⁾은 Delicious apple의 향기성분은 ethyl, 2-methyl butyrate, hexanal 및 2-hexenal이 기본적인 것이 됨을 지적한 바 있다. Katayama 등¹¹⁾은 ester와 alcohols의 15가지 화합물의 존재를 관찰하였고 또한 Yajima 등¹²⁾은

Jonathan apple로부터 hydrocarbons, alcohols, aldehydes, ketones, esters와 기타 화합물 등 67성분을 동정한 바 있다. 그러나 사과과실로부터 얻어진 향기성분의 조성과 그 함량은 실험에 사용된 품종과 시험방법에 따라 현저하게 달리 나타난다. 따라서 본 실험은 McIntosh 품종을 사용하여 head space법과 수증기 증류법에 의한 이의 향기성분을 분리하고 동정하고자 하였다.

재료 및 방법

공시재료

본 실험에 사용한 사과는 日本 岩手大學 과원에 서 재배되고 있는 McIntosh 품종을 성장 중 호흡량의 측정 결과(Fig. 1) 향기성분의 생성이 가장 많은 시기로 생각되는⁸⁾ climacteric rise maximum 시기인 9월 25일에 시료를 채취하여 공시재료로 하였다.

1989년 2월 15일 수리

Corresponding author : S.D. Kim

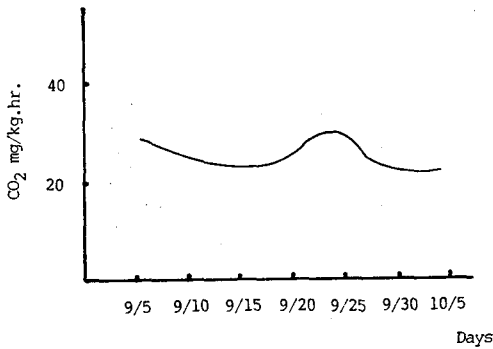


Fig. 1. Changes of carbon dioxide evolution in McIntosh apples during ripening

향기성분의 추출 및 동정

Head space법에 의한 향기성분은 시료 일정량을 마쇄하여 밀폐된 용기에 넣고 30°C 항온수조에 정치시킨 후 질소를 분당 50~60ml씩 2시간 유입시켜 Tenax-GC trap에 흡착시켰다. Tenax-GC에 흡착된 향기물질은 diethyl ether로 녹여 추출하고 0°C 이하에서 질소를 주입하여 농축시킨 것을 GC 및 GC-MS로 동정하였다.

연속수증기 증류법에 의한 향기성분의 추출은 Schultz 등¹³⁾의 방법에 따라 Lickens and Nickerson type simultaneous steam distillation-extraction 장치를 사용하였다. Slice로 절단된 시료 일정량을 flask에 넣고 다른 flask에는 diethyl ether를 넣은 다음 각각 비등점까지 가열한 후 증류액을 냉각시키면서 5시간 추출하였다. 그 후 diethyl ether층을 분리하여 무수황산 나트륨으로 탈수시키고 0°C 이하에서 질소를 주입하여 2ml로 농축하여 이를 GC 및 GC-MS로 동정하였다.

실험에 사용한 GC 및 GC-MS의 조건은 다음과 같다.

GC,

Instrument : Hitachi 063 gas chromatograph
 Column : PEG 20M-FS-WCOT 30m×0.25 mm
 Column Temp. : 50°C(4min.)-5°C/min.-230°C(8min.)
 Injection and detection Temp. : 220°C

GC-MS,

Instrument : Hitachi GC-MS NUR-6M
 Ionization Voltage : 70eV
 Carrier : He

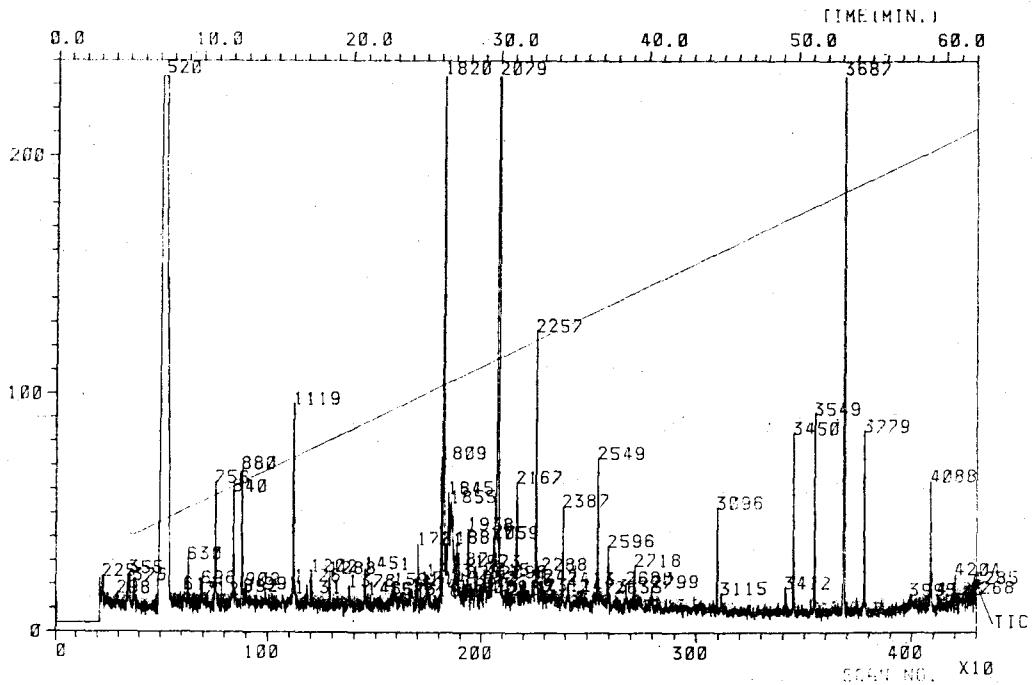


Fig. 2. Chromatogram of head space volatile concentrate from McIntosh apples

Table 1. Volatile compounds identified from apple by head space method

Mass scan No.	Compounds	Mass scan No.	Compounds
630	Methyl acetate	1973	Amyl alcohol
696	Ethyl acetate	2079	Hexyl acetate
756	Propyl acetate	2167	Propyl butyrate
840	Isobutyl acetate	2257	Isopentyl acetate
880	Ethanol	2387	Hexyl propionate
1119	Methyl butyrate	2549	Butyl propionate
1288	Propyl propionate	2718	Isopentyl caproate
1451	Hexanal	3096	1-Pentanol
1721	3-Heptanone	3450	Pentyl butyrate
1820	Butyl butyrate	3549	trans-2-Hexanol
1938	2-Propanol		

결과 및 고찰

Head space법에 의해 얻어진 McIntosh apple의 향기성분의 chromatographic pattern은 Fig. 2와 같으며 이들의 동정결과는 Table 1과 같다.

Head space법에 의해서는 약 80~90개의 화합물이 검출되었으나 GC-MS에 의해 동정된 것은 21개 성분이었다. 이들 성분을 분류해 보면 esters

13종, alcohols 6종, aldehyde 1종 및 ketone 1종이었다. 이들 중 가장 주된 성분은 ester였으며 이러한 결과는 Shim⁸⁾, Kakiuchi 등¹¹⁾과 동일한 경향이었으며 이는 실험한 McIntosh apple 뿐만 아니라 거의 모든 품종의 사과에서 가장 중요한 향기성분은 ester임은 이미 여러 연구에서 확인된 바 있다. Esters 중에는 acetates가 6종으로 가장 많았고 butyrates 4종, propionates 3종의 순이었다. 비교적 peak가 높게 나타난 것으로서는 hexyl

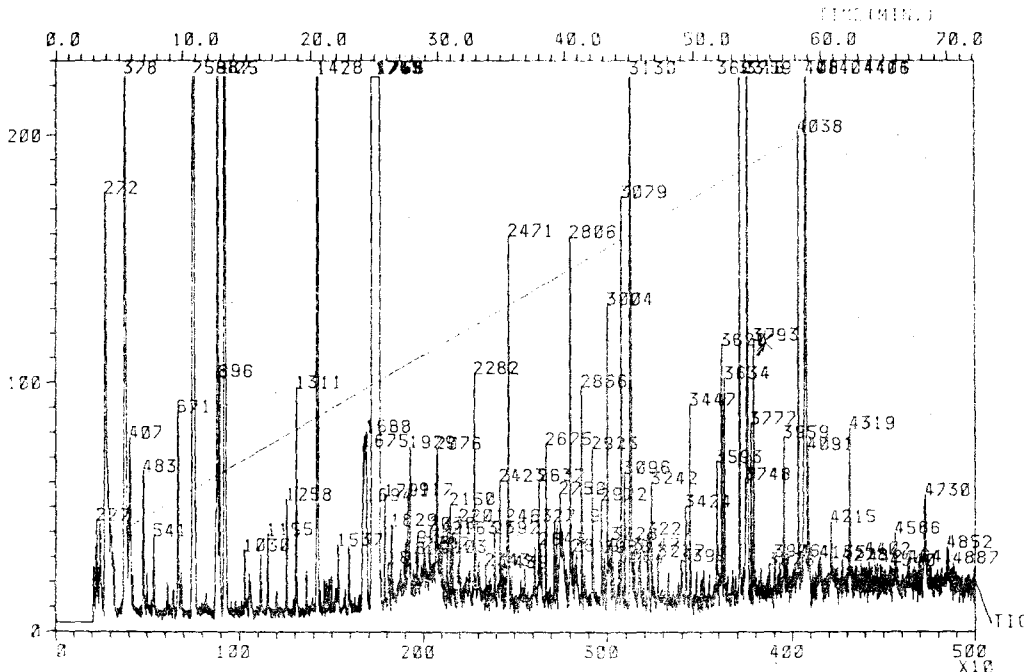


Fig. 3. Chromatogram of simultaneous steam distillation-extraction concentrate from McIntosh apples

acetate, butyl butyrate, isopentyl acetate 및 methyl butyrate 등이었다.

Climacteric rise maximum 시기의 McIntosh apple, 향기성분을 연속수증기 증류법으로 추출, 분리 및 동정한 결과는 Fig. 3, Table 2와 같다.

연속수증기 증류법에 의해서는 약 200여개 이상의 peak가 검출되었으나 GC-MS에 의해 동정된 성분은 37성분에 불과하였다. 이들을 분류하면 esters 20종, alcohols 14종, aldehydes 2종 및 ketone 1종이었으며, head space법의 경우와 마찬가지로 ester가 가장 많았으나 alcohol이 14종으

로 앞의 경우보다는 훨씬 많은 성분이 동정되었다. 연속수증기 증류법에 의해서는 head space법보다 16성분의 동정이 더욱 많이 되었으나 가열에 의한 산화 등의 변화에 의해 특유한 향기성분이 생성될 수 있어 그 조성이 훨씬 복잡하게 된다.

이들 향기성분들은 대부분 심⁸⁾ Kakiuchi 등¹¹⁾, Yajima 등¹²⁾ 및 Gudio 등¹³⁾에 의하여 동정된 성분들이었으나 역시 사과 품종에 따라 그 함량과 조성에 있어서 비교적 차이가 현저함을 알 수 있다.

Table 2. Volatile compounds identified from apple by simultaneous steam distillation-extraction method

Mass scan No.	Compounds	Mass scan No.	Compounds
407	Acetaldehyde	2076	9-Heptadecanol
625	Methyl acetate	2106	Hexyl acetate
671	Ethyl acetate	2201	Propyl butyrate
758	Propyl acetate	2282	Isopentyl acetate
885	Butanol	2392	Pentyl butyrate
896	Ethanol	2423	Hexyl propionate
1030	1-Heptanol	2471	1-Hexanol
1060	1-Propanol	2550	Butyl propionate
1155	Methyl butyrate	2640	1-Hexenol
1258	1-Propanol	2675	3-Octanol
1311	Propyl propionate	2750	Isobutyl caproate
1365	2-Methyl butyl acetate	2806	1-Heptanol
1428	Hexanal	2972	Hexyl butyrate
1537	Butyl acetate	3096	Hexyl-2-methyl butyrate
1590	Amyl acetate	3242	1-Pentanol
1675	2-Methyl buthyl alcohol	3424	Linalool
1799	3-Heptanone	3447	Pentyl butyrate
1829	Butyl butyrate	3777	Hexyl hexanoate
1976	Amyl alcohol		

초 록

McIntosh apple을 climacteric maximum 시기인 9월 25일에 채취하여 향기성분을 추출, 분리 및 동정한 결과 head space법에 의한 향기성분은 esters 13종, alcohols 6종, aldehyde 및 ketone

각 1종으로 총 21종을 동정하였다. 연속수증기 증류법에 의해 동정된 향기성분은 esters 20종, alcohols 14종, aldehydes 2종 및 ketone 1종으로 총 37종을 동정하여 head space법보다 16종을 더 동정할 수 있었다. 두 방법에 의해 동정된 향기성분 중 모두 ester가 가장 많아 사과에서 가장 중요한 향기성분이었으며 다음이 alcohol이었다.

참고 문헌

1. Power, F.B. and Chesnut, V.K.: The odorous constituents of apples. Estimation of acet-aldehyde from the ripe fruit, *J. Amer. Chem. Soc.*, 42 : 1509(1920)
2. Power, F.B. and Chesnut, V.K.: The odorous constituents of apples. II. Evidence of the presence of geraniol, *J. Amer. Chem. Soc.*, 44 : 2938(1922)
3. White, J.W. Jr.: Composition of a volatile fraction of apples, *Food Res.*, 15 : 68(1950)
4. Meigh, D.F.: Volatile compounds produced by apples, I. Aldehydes and Ketones, *J. Sci. Food Agr.*, 7 : 396(1956)
5. Meigh, D.F. : Volatile compounds produced by apples. II. Alcohols and esters, *J. Sci. Food Agr.*, 8 : 313(1957)
6. Brown, D.S., Buchaman, J.R. and Hicks, J.R.: Volatiles from apples as related to variety, season, maturity and storage, *Hilgardia*, 39(2) : 37(1968)
7. Sapers, G.M.: Volatile composition of McIntosh apple juice as a function of maturity and ripeness indices, *J. Food Sci.*, 42 : 44 (1977)
8. 섬기환 : 사과저장 중 향기 및 지질성분의 변화, 경북대학교 박사학위논문(1983)
9. Lidster, P.D., Light-food, H.J. and Mcrae, K.B.: Production and regeneration of principal volatiles in apples stored in modified atmosphere and air, *J. Food Sci.*, 48 : 400 (1983)
10. Flath, R.A., Black, D.R., Guadagni, D.G., Mefadden, W.H. and Schultz, T.H.: Identification and organoleptic evaluation of compounds in Delicious apple, *J. Agric. Food Chem.*, 15 : 29(1967).
11. Katayama, O., Watanabe, A. and Yamato I.: The aroma components in fruits and vegetables, part I. Apple Volatiles, *J. Japan Soc. Food Sci. Technol.*, 13 : 416 (1966).
12. Yajima, I., Yanai, T., Nakamura, M., Sakakibara, H. and Hayashi, K.: Volatile flavor components of 'Kogyoku' apple, *Agric. Biol. Chem.*, 48 : 849(1984)
13. Schultz, T., Flath, R.A., Mon, T.R., Egging, S.B. and Teranishi, R.: Isolation of volatile components from a model system, *J. Agric. Food Chem.*, 25(3) : 446(1977)
14. Kakiuchi, K., Moriguchi, S., Fukuda, H., Ichimura, N., Kato, Y. and Banba, Y.: Composition of volatile compounds of apple fruits in relation to cultivar, *J. Japan Soc. Hort. Sci.*, 55(3) : 280(1986)
15. Guido, W.A., Dirink, P.J., DePooter, H.L. and Schamp, N.N.: Objective measurement of aroma quality of golden delicious apples as a function of controlled atmosphere storage time, *J. Agric. Food Chem.*, 31 : 809 (1983)