

취반된 흑미의 휘발성 향기 성분

송선주 · 이유석 · 이종욱
전남대학교 식품공학과

Volatile Flavor Components in Cooked Black Rice

Seon-Joo Song, You-Seok Lee and Chong-Ouk Rhee
Department of Food Science and Technology, Chonnam National University

Abstract

Volatile flavor components (VFCs) in cooked black rices (Suwon-415 and Chindo) were studied. The major reactions during cooking, which result in aroma volatiles, are the Maillard reaction between amino acids and reducing sugars, and thermal degradation of lipid. Black rices washed with water were soaked in 1.5 folds water and heated at 110°C in oil bath for 30min. VFCs in cooked black rices were extracted for three hours by SDE and were analyzed by GC and GC/MS. A total of 91, 82 volatiles were identified in Suwon-415 and Chindo black rice, respectively. Suwon-415 was composed of 26 alcohols, 10 aldehydes, 5 acids, 11 esters, 15 ketones, 9 hydrocarbons, 3 furans, 3 nitrogen containing compounds and 9 sulfur containing compounds. Chindo was composed of 28 alcohols, 9 aldehydes, 4 acids, 12 esters, 14 ketones, 5 hydrocarbons, 3 furans, 3 nitrogen containing compounds and 4 sulfur containing compounds.

Key words : cooked black rice, volatile flavor components

서 론

쌀은 인간이 식품으로 이용하는 중요한 곡류 중의 하나로서 특히 우리 나라를 포함한 동남 아시아 지역에서는 대부분 쌀을 주식으로 하고 있다. 사회 발전에 따라 소득 수준이 높아져서 주식에 있어서도 현재 특수미라고 불리는 유색미와 향미가 개발되어 생산되고 있다⁽¹⁾. 흑미의 보라색 색소는 고온과 태양광선에 대해 높은 안정성을 가져 항산화 활성 및 항변이원 효과가 있다고 밝혀졌고 아이스크림, 우유가공에서 식품 소재로 널리 이용되고 있다⁽²⁾. 흑미는 단백질, 지질, 비타민 B₁, B₂, 식이섬유의 함량이 높고 Fe, Zn, Mn을 제외한 대부분의 무기질 함량이 우월한 것으로 나타났다^(3,4)며 현미나 백미에 비해 amylose 함량이 낮아 찰기가 높다고 알려져 있다^(3,4). 백미의 휘발성 향기성분의 연구 보고를 보면 Tsugita 등⁽⁵⁾은 Tenax headspace를 이용하여 휘발성 성분들을 포집하여 GC와 GC/MS

를 이용 동정하였으며 Yazjima 등⁽⁶⁾은 백미밥에서 발생하는 휘발성 향기성분 중 92종을 동정분리 하였고 이 등⁽⁷⁾은 찰쌀밥의 향기성분의 양은 백미보다 높다는 것을 발표하였다. 향미에서는 roasty note로 알려진 2-acetyl-1-pyrroline과 α -pyrrolidone이 향기를 지배하는 것⁽⁸⁻¹⁰⁾으로 알려져 있다. 쌀밥의 향기는 carbonyl 화합물과 아미노산의 Strecker 분해와 지질의 자동산화에 의해 생긴 carbonyl 화합물에 의한 것이다⁽¹¹⁾.

흑미는 밥을 할 때 소량의 첨가로 백미와는 다른 독특한 향이 나와 식미에 영향을 미치고 있는데 지금까지는 그 성분에 대한 연구가 거의 이루어지지 않고 있다. 이 연구는 취반된 흑미로부터 SDE 추출법으로 휘발성 향기성분을 추출하여 분리된 향기성분을 GC와 GC/MS를 이용해서 분석하여 흑미밥의 독특한 식미의 원인이 되는 성분을 알아보고자 하였다.

재료 및 방법

실험재료

본 실험에 사용된 흑미는 시장에서 판매되고 있는 수원415호와 진도를 구입하여 냉장실(4~6°C)에 보관하며 실험에 사용하였다.

Corresponding author : Chong-Ouk Rhee, Department of Food Science and Technology, Chonnam National University, 300 Yongbong-Dong, Kwangju 500-757, Korea
Tel : 82-62-530-2142
Fax : 82-62-530-2149
E-mail : corhee@chonnam.ac.kr

취반

흑미 100 g을 가볍게 3회 세척한 후 2 L 등근 플라스크에 넣고 1.5배(150 g)의 물을 넣어 11시간 실온에서 침지하였다. 110°C oil bath에 플라스크를 넣고 유리마개로 덮어서 30분 동안 취반 한 후 70°C 수조에서 10분간 뜸을 들였다. 밥이 다 된 후에 -40°C로 급냉하여 냉동 저장하였다^(2,12).

취발성 향기 성분의 분리

밥을 실온에서 해동하여 증류수 1 L와 혼합하고 정량 분석을 위해 n-butyl benzene 1 µL를 내부 표준물질로서 시료에 첨가하였다. 취발성 향기성분의 추출은 Likens-Nickerson형 Simultaneous steam distillation and solvent extraction(SDE) 장치(Normschliff, Wertheim, Germany)로 상압에서 3시간 동안 증류, 추출하였다. 이때 취발성 향기성분의 추출 용매로는 재증류한 n-pentane : diethylether(1 : 1, v/v) 200 mL를 사용하였으며 냉각수의 온도는 4°C로 유지하였다. 추출후 추출용매에 무수 Na₂SO₄를 가하여 4°C에서 하룻밤동안 방치하여 수분을 제거하였다. 추출액을 여과한 후 Vigreux column(250 mL, Normschliff, Wertheim, Germany)을 사용하여 34°C에서 약 2 mL까지 농축하고 GC용 vial에 옮긴 후 약한 질소 가스 기류하에서 약 0.1 mL까지 농축하여 GC와 GC/MS의 분석시료로 하였다.

취발성 향기 성분의 동정

SDE에서 추출한 농축시료는 GC에 의하여 분석하였다. GC는 FID가 부착된 Hewlett-Packard 5890 II Plus를 사용하며, DB-WAX(J&W, 60 m×0.32 mm i.d., 0.25 µm film thickness) capillary column을 이용해서 temperature program은 40°C에서 3분간 유지한 후, 150°C까지 2°C/min, 200°C까지 4°C/min, 250°C까지 10°C/min 로 상승시킨 후 15분간 유지하였다. Injector의 온도는 250°C, FID 검출기의 온도는 300°C로 하여 분석하였고 carrier gas는 헬륨을 사용하여 1.0 mL/min의 유속이 되도록 조절하고 시료는 1 µL를 주입하고 split ratio는 1 : 10으로 하였다. 질량분석에 사용된 GC/MS 분석기기는 Shimadzu GC/MS QP-5000을 사용하며 시료의 이온화는 electron impact ionization(EI) 방법으로 행하였다. GC/MS 분석조건은 ionization voltage를 70eV로 하고, ion source temperature는 230°C로 하였다. 또한 분석할 분자량의 범위(m/z)는 41~450으로 설정하였다. 다른 분석조건들은 GC의 분석조건과 동일한 조건으로 분석하였다. Total ionization chromatogram(TIC)에 분리된 각 peak의 성분분석은 mass

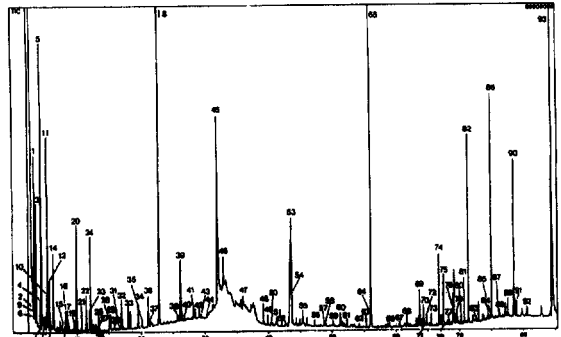


Fig. 1. Total ion chromatogram of volatile flavor components in Suwon-415 by SDE-GC/MS.

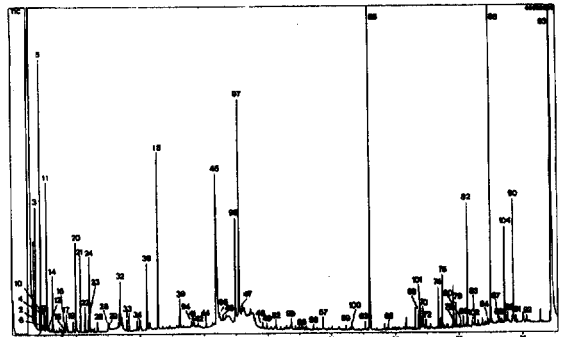


Fig. 2. Total ion chromatogram of volatile flavor components in Chindo by SDE-GC/MS.

spectrum library(WILEY 139와 NIST 62)와 mass spectrum data book^(13,14)의 spectrum과의 일치 및 GC-FID 분석에 의한 retention index와 문헌상의 retention index^(15,16)와의 일치 및 표준물질의 분석 data를 비교하여 확인하였다.

결과 및 고찰

취반된 흑미의 취발성 향기 성분

취반된 흑미의 취발성 향기 성분을 SDE 방법으로 추출하여 분석하여 얻은 total ion chromatogram은 Fig. 1과 Fig. 2에 나타내었고, GC/MS를 이용하여 동정한 취발성 향기 성분과 이들의 농도는 Table 1에 나타내었다. 수원 415호에서 동정된 물질 중에서 hexadecanoic acid가 전체 상대 농도에서 10.43%를 차지하였으며, acetic acid(8.41%), 1,2-ethanediol(7.07%), guaiacol(7.05%), ethyl acetate(6.00%)가 분리되었다. 또한 2,3-dihydrobenzofuran(3.37%), ethanol(3.27%), ethyl hexadecanoate(2.82%), methyl 9,12-octadecadienoate(2.67%),

Table 1. Volatile flavor components in cooked black rice

Peak No.	Components	RT ⁽¹⁾	RI ⁽²⁾	MF ⁽³⁾	Peak Area (%)	
					Suwon-415	Chindo
1	Ethylbutylether	3.433	746	C ₆ H ₁₄ O	1.20	0.67
2	Acetone	3.600	758	C ₃ H ₆ O	0.11	0.10
3	Ethyl formate	3.692	765	C ₃ H ₆ O ₂	1.48	1.48
4	Butanal	4.292	810	C ₄ H ₈ O	0.28	0.17
5	Ethyl acetate	4.467	815	C ₃ H ₆ O ₂	5.22	4.93
6	2-Butanone	4.658	820	C ₄ H ₈ O	0.17	0.11
7	2-Methyl-2-propanol	4.783	824	C ₄ H ₁₀ O	0.08	-
8	2-Methylbutanal	4.875	827	C ₅ H ₁₀ O	0.07	0.10
9	3-Methylbutanal	4.958	829	C ₅ H ₁₀ O	0.21	0.22
10	2-Propanol	5.317	839	C ₃ H ₆ O	0.55	0.28
11	Ethanol	5.450	843	C ₂ H ₆ O	2.84	2.38
12	Methyl heptane	5.758	887	C ₈ H ₁₈	0.08	0.08
13	3-Ethyloctane	5.957	915	C ₁₀ H ₂₂	0.06	-
14	2-Pentanone	6.342	965	C ₅ H ₁₀ O	1.36	1.05
15	2-Butanol	8.017	1023	C ₄ H ₁₀ O	0.07	0.08
16	Toluene	8.233	1028	C ₇ H ₈	0.22	0.17
17	Propanol	8.500	1035	C ₃ H ₆ O	0.31	0.29
18	Ethylisopropylether	8.617	1038	C ₄ H ₈ O ₂	0.11	0.08
19	Dimethyl disulfide	9.533	1061	C ₂ H ₆ S ₂	0.13	0.11
20	Hexanal	9.992	1072	C ₆ H ₁₂ O	1.46	1.23
21	2-Methyl-1-propanol	10.692	1090	C ₄ H ₁₀ O	0.32	1.04
22	3-Pentanol	11.475	1107	C ₅ H ₁₂ O	0.56	0.53
23	3-Methylhexanal	11.917	1115	C ₇ H ₁₄ O	0.39	0.17
24	2-Pentanol	12.150	1119	C ₅ H ₁₂ O	0.33	1.11
25	Methylethyl disulfide	12.900	1133	C ₃ H ₈ S ₂	0.11	0.06
26	Butanol	13.367	1141	C ₄ H ₁₀ O	0.24	0.13
27	3-Heptanone	13.467	1143	C ₇ H ₁₄ O	0.06	-
28	2-Heptanone	15.075	1173	C ₇ H ₁₄ O	0.18	0.15
29	Heptanal	15.192	1175	C ₇ H ₁₄ O	0.25	0.11
30	Limonene	15.767	1185	C ₁₀ H ₁₆	0.04	-
31	Diethyl disulfide	16.642	1201	C ₄ H ₁₀ S ₂	0.07	-
32	3-Methyl-1-butanol	16.967	1206	C ₅ H ₁₂ O	0.57	1.15
33	2-Pentylfuran	17.983	1222	C ₉ H ₁₄ O	0.27	0.18
34	Pentanol	19.600	1247	C ₅ H ₁₂ O	0.41	0.20
35	Dimethylhexanone	20.200	1256	C ₈ H ₁₆ O	0.14	-
36	3-hydroxy-2-butanone	21.133	1270	C ₄ H ₈ O ₂	0.49	1.11
37	Octanal	21.467	1276	C ₈ H ₁₆ O	0.10	-
I.S.	n-Butyl benzene	22.883	1296	C ₁₀ H ₁₄	8.86	5.60
38	Methylpentyl disulfide	25.708	1340	C ₆ H ₁₄ S ₂	0.14	-
39	Hexanol	26.237	1363	C ₆ H ₁₄ O	1.55	0.70
40	Dimethyl trisulfide	26.800	1356	C ₂ H ₆ S ₃	0.11	-
41	Nonanal	28.960	1390	C ₉ H ₁₈ O	0.25	0.14
42	3-Octen-2-one	29.177	1392	C ₈ H ₁₄ O	0.07	0.07
43	Ethylpentyl disulfide	29.404	1395	C ₈ H ₁₆ S	0.08	-
44	2-Octenal	30.385	1404	C ₈ H ₁₄ O	0.13	0.11
45	Acetic acid	31.958	1434	C ₂ H ₄ O ₂	7.31	6.54
46	Heptanol	32.942	1449	C ₇ H ₁₆ O	0.59	0.07
47	Benzaldehyde	37.278	1518	C ₇ H ₆ O	0.32	0.21
48	Octanol	39.217	1551	C ₈ H ₁₈ O	0.32	0.08
49	Dimethylsulfoxide	39.883	1562	C ₂ H ₆ S	0.17	0.11
50	α-Isophoron	40.417	1571	C ₉ H ₁₄ O	0.15	-
51	1,2-Propanediol	41.242	1585	C ₃ H ₈ O ₂	0.06	-
52	Pentadecane	41.350	1590	C ₁₅ H ₃₂	0.15	0.15
53	1,2-Ethandiol	43.667	1624	C ₂ H ₆ O ₂	6.15	-
54	Methyl acetate	43.800	1626	C ₃ H ₆ O ₂	0.48	-
55	Nonanol	45.383	1651	C ₉ H ₁₂ O	0.34	0.07

Table 1. Continued

Peak No.	Components	RT ¹⁾	RI ²⁾	MF ³⁾	Peak Area (%)	
					Suwon-415	Chindo
56	Heptadecane	47.258	1681	C ₁₇ H ₃₆	0.13	0.10
57	Azulene	48.717	1705	C ₁₀ H ₈	0.11	0.22
58	Dimethyl tetrasulfide	48.942	1709	C ₂ H ₆ S ₄	0.08	-
59	β-Cadinene	50.142	1731	C ₁₅ H ₂₄	0.11	-
60	Decanol	51.275	1751	C ₁₀ H ₂₂ O	0.25	-
61	Butyrophenone	52.292	1770	C ₁₀ H ₁₂ O	0.15	-
62	Calamemene	54.258	1806	C ₁₅ H ₂₂	0.07	-
63	1-Acetyl-2-pyrrolidone	55.358	1826	C ₆ H ₉ NO ₂	0.04	0.14
64	Hexanoic acid	55.923	1838	C ₆ H ₁₂ O ₂	0.01	-
65	Guaiacol	56.100	1842	C ₇ H ₈ O ₂	0.27	7.55
66	Benzeneethanol	58.967	1898	C ₈ H ₁₀ O	6.57	0.06
67	Benzothiazole	60.592	1935	C ₇ H ₅ NS	0.08	-
68	Nerolidol	61.733	1961	C ₁₅ H ₂₆ O	0.28	-
69	2-Pentadecanone	63.750	2009	C ₁₅ H ₃₀ O	0.70	0.36
70	α-Pyrrolidone	64.383	2026	C ₄ H ₇ NO	0.38	0.41
71	Farnesol	64.675	2034	C ₁₅ H ₂₆ O	0.03	-
72	Ethyl tetradecanoate	64.873	2040	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	0.15	0.13
73	Octanoic acid	65.575	2060	C ₈ H ₁₆ O ₂	0.18	-
74	3,4,5,6tetrahydro 3,6,6trimethyl-2(3H)benzofranone	66.732	2095	C ₁₁ H ₁₆ O ₂	1.25	0.50
75	2-Hexadecanone	67.483	2115	C ₁₆ H ₃₂ O	0.77	0.73
76	2-Pentadecanol	67.608	2119	C ₁₅ H ₃₂ O	0.04	-
77	Pantadecanoate	68.350	2143	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	0.10	-
78	δ-Cadinol	69.433	2178	C ₁₅ H ₂₆ O	0.08	0.08
79	3-Acetylanisole	69.642	2185	C ₉ H ₁₀ O ₂	0.10	0.36
80	Methyl hexadecanoate	70.317	2208	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	0.17	0.13
81	2-Heptadecanone	70.708	2223	C ₁₇ H ₃₄ O	0.63	0.15
82	Ethyl hexadecanoate	71.400	2250	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	2.45	1.68
83	Hexadecyl acetate	72.592	2297	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	0.10	0.07
84	Farnesyl acetone	74.508	2372	C ₁₈ H ₃₀ O	0.13	0.04
85	Hexadecanol	74.875	2387	C ₁₆ H ₃₄ O	0.04	-
86	2,3-Dihydrobenzofuran	75.025	2392	C ₈ H ₈ O	2.93	5.40
87	2-Nonadecanone	76.217	2439	C ₁₉ H ₃₈ O	0.06	0.04
88	2,3-Benzopyrrole	76.333	2444	C ₈ H ₇ N	0.13	0.10
89	Dodecanoic acid	77.617	2494	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	0.29	0.21
90	Methyl 9,12-octadecadienoate	78.592	2527	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	2.32	1.96
91	Methyl 11,14-eicosadienoate	78.967	2540	C ₂₁ H ₃₈ O ₂	0.14	0.15
92	Methyl 9,12,15-octadecatrienoate	80.642	2595	C ₁₉ H ₃₂ O ₂	0.53	0.31
93	Hexadecanoic acid	84.500	2702	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	9.07	17.10
94	2-Octanone	27.995	1374	C ₈ H ₁₆ O	-	0.08
95	1-Hepten-3-ol	32.425	1442	C ₇ H ₁₄ O	-	0.15
96	2-Nonanone	34.958	1481	C ₉ H ₁₈ O	-	1.76
97	Hydroperoxy pentane	35.533	1489	C ₅ H ₁₂ O ₂	-	4.47
98	2-Acetylthiazole	43.717	1625	C ₅ H ₇ NO ₂	-	0.15
99	1-Phenyl-butanone	52.250	1769	C ₁₀ H ₁₂ O	-	0.08
100	Decadienal	53.167	1786	C ₁₀ H ₁₆ O	-	0.10
101	E(5)-Dodecenyyl acetate	64.058	2017	C ₁₄ H ₂₆ O ₂	-	0.42
102	9-Octadecanoic acid	72.067	2276	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	-	0.04
103	Ethyl octadecanoate	76.650	2456	C ₂₀ H ₃₆ O ₂	-	0.06
104	Ethyl 9-octadecenoate	77.192	2478	C ₂₀ H ₃₄ O ₂	-	1.47

¹⁾RT: Retention time.²⁾RI: Retention index on DB-wax.³⁾MF: Molecule formula.

hexanol(1.78%), ethyl formate(1.70%), hexanal(1.68%), 2-pentanone(1.56%)이 동정되어 이러한 성분들이 수인

415호의 주요 향기 성분으로 나타났다.

진도에서 분리·동정된 물질 중에서 hexadecanoic acid

가 전체 상대 농도에서 24.35%를 차지하였으며, guaiacol (7.55%), acetic acid(6.54%), 2,3-dihydrobenzofuran (5.40%), hydroperoxy pentane(4.47%), ethyl acetate (4.93%)가 분리 되었고 methyl 9,12-octadecadienoate (1.96%), 2-nonanone(1.76%), ethyl hexadecanoate (1.68%), ethyl formate(1.48%), ethyl 9-octadecenoate (1.47%), hexanal(1.23%), 3-hydroxy-2-butanone(1.11%), 2-pentanone(1.05%), 3-methyl-1-butanol(1.15%)이 동정되어 이러한 성분들이 진도 흑미의 주요 성분으로 나타났다. 이들 중 수원415호에서는 alcohol류가 전체 향기 성분의 25.66%로 가장 많은 부분을 차지 하였고, 진도에서는 hexadecanoic acid가 24.34% 분리됨을 비롯해 acid류가 전체 향기 성분의 31.14%를 차지해 이들이 주요 성분인 것으로 생각되었다. 그러나 hexadecanoic acid와 같은 고급 지방산류는 역가(threshold odor)가 높아 향기 발현에는 큰 영향을 미치지 않고 텍스처형성에 작용하는 것으로 알려져 있다⁽¹⁷⁾. 향미에서 특이하게 발견되었던 α -pyrrolidone⁽¹⁰⁾는 수원 415호에서 0.44%, 진도에서 0.41%를 나타내었고, 1-acetyl-2-pyrrolidone는 미량으로 각각 0.05%, 0.14%를 나타내었다.

Aldehyde 화합물 중 hexanal이 다른 성분에 비해 많은 양이 동정되었는데 수원 415호에서 3.99%가 분리되었다. 조리된 쇠고기의 휘발성 향기 성분으로 알려진 3-methyl-1-butanol⁽¹⁸⁾은 미량 분리 되었지만 역가가 0.2 ppb로 매우 낮아 취반된 흑미의 향기에 큰 영향을 미칠 것으로 생각된다. Hexanol은 수원 415호, 진도에서 각각 1.78%, 0.70%로, 수원415호에서 많은 양이 검출되었고 guaiacol은 수원415호와 진도에서 각각 7.05%, 7.55%로 비슷한 양이 검출되었다.

쌀에서 향기 성분이 발생되는 경로는 아미노산의 Strecker 분해와 지질의 자동산화에 의해 short chain carbonyl 화합물과 산에 의해 향기가 생성되고^(11,19), 가열하는 동안의 휘발성 향기 성분의 생성은 Maillard 반응과 지질의 열분해 반응에 의한 것^(17,18)으로 알려져 있다. Yajima 등⁽⁶⁾은 밥의 중요 향기 성분으로 알려진 aldehyde는 지질의 산화에 의해, ketone은 지방산의 β -oxidation에 의해 생성된다고 보고 하였다. Aldehyde 류와 alcohol 류의 주성분인 hexanal, hexanol과 같은 C₆ 화합물은 green note로 불포화 지방산의 전구체로부터 lipoxigenase(LOX)에 의한 가수분해를 통해 생성된다고 알려져 있다⁽²⁰⁾. 김 등⁽²⁾은 쌀을 수확, 이동, 저장하는 동안 쌀 세포막이 파괴되면서 중성지방이 lipase에 의해 가수분해되어 유리지방산이 증가하게 되고 이렇게 생성된 유리지방산은 LOX의 작용과 연속된 자동

산화와 분해에 의해 hydroperoxide를 거쳐 저분자의 휘발성 물질로 전환하게 된다고 보고 하였다. 특히 LOX는 terminal 이중 결합에 작용을 하는데 유리지방산 뿐만 아니라 methyl ester에도 영향을 미친다고 알려져 있다⁽²⁰⁾. 흑미에는 다른 쌀에 비해 linoleic acid의 함량이 많으며⁽³⁾, 이것이 LOX에 의해 13-linolated hydroperoxide로 전환되어 hexanal이 생성되어 쌀의 냄새에 영향을 미치게 된다고 보고되어 있다⁽²⁾.

식품을 가열하였을 때 caramel 반응에서와 비슷한 달콤한 냄새가 생성되는데 이러한 향기의 대부분이 furan 유도체로 알려져 있으며 이것은 개별적으로는 좋은 향기에 속하지 않으나 다른 성분들과 혼합되어 독특한 향기를 나타낸다고 알려져 있다⁽²¹⁾. 각 시료에서 많은 양의 2,3-dihydrobenzofuran이 검출되었고, 백미보다 향미에 더 많이 함유된 것으로 알려진 2,3-benzopyrrol⁽⁹⁾은 미량으로 검출되었다. 1-acetyl-2-pyrrolidone과 향미에서도 분리되었던 α -pyrrolidone⁽¹⁰⁾은 미량 검출되었지만, 백미에서 2-acetyl-1-pyrroline의 역할과 같이 흑미의 향에 많은 영향을 미칠 것으로 생각된다. 또한 ester 화합물 중 모든 시료에서 다량 동정된 ethyl acetate와 ethyl formate는 단맛과 강렬한 맛을 연상시키는 성분으로 사과나 배와 같은 과일이나 증류주의 주요 향기 성분으로 알려져 있고⁽²²⁾, 고추장의 주요 향기 성분으로도 밝혀져 있다⁽²³⁾. Ethyl acetate는 수원415호와 진도에서 각각 6.00%, 4.93%를 나타내었고 ethyl formate는 1.70%, 1.48%를 나타내었다.

황화합물은 미량이지만 수원415호에서 많은 종류와 양이 동정되었다. Sulfide 화합물 중 dimethyl sulfide는 옥수수에서 중요한 향기 성분으로 알려져 있다⁽²⁴⁾. 특히 이들은 methionine의 분해에 의해 생성되는데 산화된 지질이 있을 때 methionine은 methionine sulfoxide로 쉽게 산화되어 dimethyl sulfide가 되고 매우 낮은 농도에서도 향기가 나타난다고 알려져 있다⁽²⁵⁾.

본 연구에서 동정된 aldehyde 류는 역가가 hexanal 4.5 ppb, heptanal 3 ppb, 3-methylbutanal 0.2 ppb, 2-methylbutanal 3 ppb, nonanal 1 ppb로 매우 낮고, 2-pentyl furan도 6 ppb로 낮다고 보고되어 있다⁽²⁴⁾. 천 연물의 향기는 수십 또는 수백개의 휘발성 성분들이 복합적으로 작용하여 발현한다고 알려져 있으므로⁽¹⁷⁾ 역가가 낮은 aldehyde류, ketone류와 alcohol류 등의 휘발성 성분들이 복합적으로 작용하여 특징적인 차이를 나타낸다고 생각된다. 이러한 차이들은 흑미 시료의 특성 차이에 의한 것도 있는데 진도는 찰벼로 알려져 있어서 이러한 찰벼의 경우 방향성 성분의 조성 및 변화에 영향을 주는 또 다른 요인이 존재 할 것으로 추

Table 2. Comparison of relative concentration by functional groups in Suwon-415 and Chindo black rice (mg/kg)

Functional group	Suwon-415	Chindo
Acids	18.821	47.822
Alcohols	24.907	25.201
Aldehydes	3.873	3.916
Esters	14.676	19.396
Hydrocarbons	1.087	7.970
Ketones	7.078	10.980
Furans	4.785	9.337
Sulfur containing compounds	1.087	0.660
Nitrogen containing compounds	0.621	0.998
Total	79.944	126.282

정되고 있다⁽¹⁰⁾.

수원 415호와 진도 흑미의 향기 성분 조성 비교

시료에서 동정된 휘발성 향기 성분의 정량을 위하여 내부 표준물질로 첨가한 n-butyl benzene과 각 화합물의 peak area의 %를 비교하여 성분들의 함유량을 계산하였으며, 관능기별로 그 함유량을 비교한 결과는 Table 2와 같다. 그 성분의 총량은 수원415호가 76.944 mg/kg, 진도는 126.282 mg/kg으로 진도에서 많은 양이 분리되었다. 관능기 별로는 acid 류가 수원 415호에서는 18.821 mg/kg, 진도에서는 47.822 mg/kg으로 시료 간 함량차가 가장 컸으며 hydrocarbon 류도 수원415호와 진도에서 각각 1.087 mg/kg, 7.970 mg/kg이 동정되어 큰 함량차이를 보였다. 그러나 이 두 관능기는 향기 성분에 큰 영향을 미치지 않는 것이므로 두 시료의 향기의 차이에는 큰 영향을 미치지 않는 것으로 생각된다. 그 외 aldehyde, ketone이나 ester등과 같은 화합물의 차이에 의해 각각 독특한 향기에 영향을 미치고 있는 것으로 생각되었다.

요 약

현재 재배되고 있는 흑미 중 수원 415호와 진도를 n-pentane과 diethylether 혼합용액(1:1, v/v)을 추출용매로 사용하여 SDE 방법으로, 취반된 흑미로부터 휘발성 향기 성분을 추출하였다. 이 향기 추출물을 정제 농축하여 GC와 GC/MS로 분석한 후 GC 분석에 의한 RI 및 GC/MS 분석에 의한 mass spectrum을 표준물질의 분석 자료와 비교, 확인함으로써 휘발성 향기 성분을 동정하였고, 내부 표준물질을 이용하여 이들 성분을 정량하였다. 수원415호와 진도에서 각각 91, 82종

의 화합물이 분리되었다. 수원415호에서는 alcohol류 26종, ketone류 15종, ester류 11종, aldehyde류 10종, hydrocarbon류 9종, acid류 5종, 황화합물 9종, 질소화합물 3종, furan 화합물 3종이었고 동정된 물질 중에서 hexadecanoic acid, acetic acid, 1,2-ethanediol, guaiacol, ethyl acetate, 2,3-dihydrobenzofuran, ethanol, ethyl hexadecanoate, methyl 9,12-octadecadienoate, hexanol, ethyl formate, hexanal, 2-pentanone이 수원 415호 흑미의 주요한 성분으로 확인되었다.

진도 흑미에서 분리 동정된 성분으로는 alcohol류 28종, ketone류 14종, ester류 12종, aldehyde류 9종, hydrocarbon류 5종, acid류 4종, 황화합물 4종, 질소화합물 3종, furan 화합물 3종이었고, hexadecanoic acid, guaiacol, acetic acid, 2,3-dihydrobenzofuran, hydroperoxy pentane, ethyl acetate, methyl 9,12-octadecadienoate, 2-nonanone, ethyl hexadecanoate, ethyl formate, ethyl 9-octadecenoate, hexanol, 2-pentanone, 3-methyl-1-butanol이 동정되어 이러한 성분들이 진도 흑미의 주요한 성분으로 확인되었다. 미량이지만 향기의 발현에 영향을 미칠 것으로 생각하는 1-acetyl-2-pyrrolidone과 α -pyrrolidone이 동정되었다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 지정 목포대학교 식품산업 기술 연구센터(RRC-FRC)의 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다. 또한 실험을 수행하는데 많은 도움을 주신 조선대학교 김경수 교수님께 감사드립니다.

문 헌

1. Suzuki, Y., Ise, K., Li, C., Honda, I., Iwai, Y. and Matsukura, U. Volatile components in stored rice [*Oryza sativa* (L.)] of varieties with and without lipoxygenase-3 in seeds. J. Agric. Food Chem. 47: 1119-1124 (1999)
2. Kim, D.W., Eun, J.B. and Rhee, C.O. Cooking conditions and textural changes of cooked rice added with black rice. Korean J. Food Sci. Technol. 30: 562-568 (1998)
3. Ha, T.Y., Park, S.H., Lee, C.H. and Lee, S.H. Chemical composition of pigmented rice varieties. Korean J. Food Sci. Technol. 31: 336-341 (1999)
4. Ha, T.Y., Park, S.H., Lee, S.H. and Kim, D.C. Gelatinization properties of pigmented rice varieties. Korean J. Food Sci. Technol. 31: 564-567 (1999)
5. Tsugita, T., Kurata, T. and Kato, H. Volatile components after cooking rice milled to different degrees.

- Agric. Biol. Chem. 44: 835-840 (1980)
6. Yajima, I., Yanai, T., Nakamura, M., Sakakibara, H. and Habu, T. Volatile flavor components of cooked rice. *Agric. Biol. Chem.* 42: 1229-1234 (1978)
 7. Lee, B.Y. and Son, J.R. Change of volatile flavor components after cooking of rice. *Korean J. Food Sci. Technol.* 23: 610-613 (1991)
 8. Grosch, W. and Schieberle, P. Flavor of cereal products -A review. *Cereal Chem.* 74: 91-97 (1997)
 9. Lee, J.C. and Kim, Y.H. Comparison of volatile flavor components of Korean aromatic rice and nonaromatic rice. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* 28: 299-304 (1999)
 10. Moon, H.I., Lee, J.H. and Lee, D.J. Analysis of volatile flavour components in aromatic rices using electronic nose system. *Korean J. Crop Sci.* 41: 672-677 (1996)
 11. Karahadian, C. and Johnson, K.A. Analysis of head-space volatiles and sensory characteristics of fresh corn tortillas made from fresh masa dough and spray-dried masa flour. *J. Agric. Food Chem.* 41: 791-799 (1995)
 12. Kim, Y.H., Lee, H.D. and Lee, C.H. Studies on the physicochemical factors influencing the optimum amount of added water for cooking in the preparation of Korean cooked rice. *Korean J. Food Sci. Technol.* 28: 644-649 (1996)
 13. Robert, P.A. Identification of essential oil component gas chromatography/Mass spectroscopy. Allured Publishing Co., U.S.A. (1995)
 14. Stehagen, E., Abbrahansom, S. and McLafferty, F.W. The Wiley/NBS Registry of mass spectral data. John Wiley and Sons, N.Y. (1974)
 15. Davies, N.W. Gas chromatographic retention indices of monoterpenes and sesquiterpenes on methyl silicone and carbowax 20M phases. *J. Chromato.* 503: 1-24 (1990)
 16. Sadtler Research Laboratories. The Sadtler standard gas chromatography retention index library. Sadtler, U.S.A. (1986)
 17. Han, O.K., Cho, C.H. and Chae, J.C. Identification and evaluation of flavor components and their difference among wheat varieties. *Korean J. Breed.* 30: 273-282 (1998)
 18. Burroni, L.V., Grosso, N.R. and Guzman, C.A. Principal volatile components of raw, roasted and fried Argentinean peanut flavors. *J. Agric. Food Chem.* 45: 3190-3192 (1997)
 19. Maga, J.A. Cereal volatiles-A review. *Cereal Chem.* 26: 175-178 (1978)
 20. Kim, J.H., Kim, K.R., Kim, J.J. and Oh, C.H. Comparative sampling procedures for the volatile flavor components of *codonopsis lanceolata*. *Korean J. Food Sci. Technol.* 24: 171-176 (1992)
 21. Kim, J.K., Hawer, W.D., Ha, J.H., Moon, K.D. and Chung, S.K. Changes of volatile flavor components on roasting conditions in *cassia tora* seeds. *Korean J. Food Sci. Technol.* 27: 736-741 (1995)
 22. George, A.B. Fenaroli's handbook of flavor ingredient, 3rd ed., Vol. I, II, CRC Press Inc, U.S.A. (1995)
 23. Choi, J.Y., Lee, T.S. and Noh, B.S. Characteristics of volatile flavor compounds in improved *kochujang* prepared with glutinous rice koji during fermentation. *Korean J. Food Sci. Technol.* 31: 1221-1226 (1999)
 24. Yu, T.H. and Ho, C.T. Volatile compounds generated from thermal reaction of methionine and methionine sulfoxide with or without glucose. *J. Agric. Food Chem.* 43: 1641-1646 (1995)
 25. Buttery, R.G. and Ling, L.C. Volatile flavor components of corn tortillas and related products. *J. Agric. Food Chem.* 43: 1878-1882 (1995)

(2000년 6월 22일 접수)