

추출 방법을 달리한 대추의 향기 성분 분석

민용규 · 윤향식 · 위재준*

충북대학교 식품공학과, *한국 인삼 담배 연구소

Analysis of Aroma Compounds Extracted from Jujube Fruits with Different Methods

Young-Kyoo Min, Hyang-Sik Yoon and Jae-Joon Ui*

Department of Food Science and Technology, Chungbuk National University

*Korea Ginseng and Tobacco Research Institute Teajon

Abstract

Flavor compounds of jujube fruits were extracted and determined with GC/MS. Purge-trap, simultaneous distillation and extraction(SDE) and headspace methods were applied to extract flavor compounds. Different compounds were identified with different methods. Total 23 compounds were determined and consisted of one alcohol, five aldehydes, nine acids, five esters, two ketones and one alkane. Compounds of high boiling point like fatty acids were isolated efficiently with the SDE but esters of low boiling point were easily isolated with purge-trap method. From the results of sniffing test with headspace method, the aroma of jujube fruits were composed of five odorants functioning as fresh or sweet, jujube sweet or medicinal herb-like, rancid, sweet or fish-like and nutty or bitter odor.

Key words: jujube, flavor compounds, purge-trap, headspace, SDE, sniffing test

서 론

대추(*Zyzyphus jujube*)는 갈매기과에 속하는 낙엽관목으로 중국계(*Zyzyphus jujuba* Miller)와 인도계(*Zyzyphus mauritiana* LAM) 등 2종이 있으며 우리나라에서는 주로 중국계 대추가 재배되고 있다. 해열, 강장, 간기능 보호, 완화제로 양기를 보강하고 위장을 튼튼하게 하는 등의 약리작용이 있어 보신용 약재로 뛰어나며 대추와 쌀을 넣어 발효시켜 만든 약용주로 “청주대추술”이 유명하다(동의학 사전, 1990; 박록담, 1996).

대추의 풍미 성분도 다른 성분에 비해 미량으로 과실과 그 가공품의 품질에 큰 영향을 미치는 것으로 생각되지만, 그에 관한 연구는 “전통천연향료 개발에 관한 연구”에서 수증기 증류한 정유성분을 GC/MS로 분석한 보고가 있을 뿐이다(신국현 등, 1996).

또한 향기 성분은 미량이지만서도 불안정하므로 그 추출방법에 따라 분석결과가 달라질수 있다(Acree와 Teranishi, 1993). 향기성분을 추출하는 방법에는 증류

법, 추출법, 헤드스페이스법, 초임계 추출법, 극초단파 추출법(Microwave Assisted Process) 등이 있으며 최근에는 Likens & Nickerson이 고안한 동시 증류 추출법(Simultaneous Distillation and Extraction)과 purge-trap을 이용한 추출방법이 흔히 사용되고 있다(이동선, 1994).

향기 성분의 분석은 성분을 정성하는 것뿐만 아니라 정성된 화합물이 그 식품의 향에 어느정도 기여하는지를 결정하는 것이다(Acree, 1997). 그러므로 모든 분리된 피크의 관능적인 특성을 평가하기 위해서는 sniffing test를 병행하여야 한다. Sniffing test를 통하여 화합물이 향기 활성을 갖는지 또는 향기 활성이 큰 화합물이 전체향의 특성을 대표할 수 있는지를 알수 있고 나아가서는 제품에 좋은 영향을 미치는 화합물과 좋지 않은 영향을 미치는 화합물을 확인 할수도 있다(Shimoda et al., 1996; 하재호, 1997; Pino et al., 1995; Specht와 Balthes, 1994).

이 연구에서는 대추의 향기성분을 dynamic headspace법과 static headspace법 그리고 SDE 방법으로 추출하여 GC, GC/MS로 정성하였고 sniffing test로 각 화합물의 향기 특성을 분석한 결과를 보고하고자 한다.

Corresponding author: Young-Kyoo Min, Department of Food Science and Technology, Chungbuk National University, Chongju 360-763, Korea

재료 및 방법

재료

본 실험에서 사용한 대추는 1996년 12월 경상에서 구입한 건조 대추를 사용하여 -20°C에서 보관 한 것을 사용하였다.

시료의 조제

Headspace의 시료는 대추의 씨를 제거한후 나머지 부위를 1 mm 내외로 세절하여 사용하였으며 SDE 시료는 마쇄기(Kaiser, 우람전기)로 갈아 사용하였다.

Purge-trap 추출과 분석

세절한 대추 5 g을 60°C의 오븐에서 30분간 평형화시킨후 dynamic headspace sampler (Tekma TM LSC 2000)로 80°C에서 10분간 추출하였으며, 유속은 40 mL/min이었다. Tenax trap를 사용하여 160°C에서 4분간 탈착시켰다. 주입은 180°C에서 1분간 실시하였다.

GC-MS 분석 조건은 HP 5890을 사용하여 비극성 컬럼인 Ultra 1 (50 m×0.2 mm×0.33 μm)으로 35°C에서 180°C까지 분당 1°C씩 상승시켰으며, MS 조건은 분당 10°C씩 220°C까지 증가시킨후 10분간 유지하였다. EM voltage는 70 eV로 하였으며 mass range는 33-330 amu이고 library는 Wiley database이었다.

Headspace 추출과 분석

세절한 시료 5 g을 Varian Genesis Headspace 장치를 이용하여 85°C에서 40분간 평형화시킨후 다음과 같은 GC (Varian Star 3400)조건으로 분석하였다. 컬럼은 stabilwax capillary (30 m×0.32 mm×0.25 μm)를 사용하였고, 온도는 40°C에서 2분간 유지한후 분당 10°C로 210°C까지 상승시켰다. 검출기는 flame ionization detector를 사용하였으며, 표준물질은 Merck社와 Sigma aldrich社에서 구입하여 정성에 사용하였다.

SDE 추출과 분석

마쇄된 대추 30 g을 증류수 900 mL와 혼합시킨 뒤 동시증류 추출(SDE)장치를 이용하여 휘발성 향기성분을 추출하였다(Likens과 Nickerson, 1966). 추출용매로는 n-pentane 300 mL을 사용하여 10시간 동안 실시하였다. 추출이 끝난후 감압 농축기(BUCHI RotavaporR-114)로 추출액의 최종 부피가 1 mL 될 때 까지 농축하여 분석 시료로 사용하였으며, GC-MS분석은 HP 5890으로 비극성 컬럼인 SPB-1 (30 m×0.25 mm×0.25 μm)을 사용하였으며, 온도는 40°C에서 15분간

유지한후 분당 4°C로 280°C까지 상승시켰다. MS 조건은 GC와 같은 조건으로 VG Mass lab Fisons (MD-800)을 사용하였고 library는 Wiley and Nist database 이었다.

Sniffing test

SGE internal사의 Olfactory detector (part no. 093500)를 GC (Varian star 3400)의 컬럼 끝에 splitter를 부착하여 사용하였다. 모든 조건은 headspace 장치를 이용한 분석 방법과 동일한 조건하에서 실시하였다. 관능 검사 요원은 몇 개의 표준품으로 sniffing test를 실시하여 향 묘사능력이 우수한 4명을 선발하여 예비실험을 통해 반복훈련을 한후 분석하도록 하였다. 분석결과는 4명의 요원이 각각 3번 반복하여 나온 용어중 공통적인 것으로 묘사하였다(Brunke *et al.*, 1989).

결과 및 고찰

Purge-trap을 이용한 향기성분

Purge trap으로 포집한 향기성분을 GC-MS로 분석한 결과는 Table 1에 나타내었다. 정성된 피크는 13개였으며 알코올이 1개, 산이 2개, 에스테르 5개, 알데히드 3개, 케톤 화합물이 2개였다. 알코올은 2-propanol만이 검출되었으며 이 성분은 헤이즈 벌꿀(Shimoda *et al.*, 1996)에서도 보고 되었다. 산은 acetic acid와 propanoic acid가 검출되었고, 자극적인 신내를 가진 acetic acid는 사과, 마르멜로(quince), 살구 추출물(Marton과 Macleod, 1990)과 헤이즈 벌꿀(Shimoda *et al.*, 1996) 등 여러 과일에서 확인된 화합물이다. 가장 종류가 다양하며 피크수도 많은 것은 에스테르 화합물이며 propyl acetate, 1-methyl propyl propanoate, sec-butyl propanoate, propyl 3-methyl butyrate, 1-methylethyl hexanoate 등이며 그 중 propyl acetate는 배 향(pear)을 나타낸다. Pome fruits에서 확인된 화합물의 향기 역치 시험 결과 에스테르 화합물의 역치는 0.0001 ppm에서 5 ppm까지로 알코올류나 고급 지방산에 비해 훨씬 낮은 역치값을 나타내었다. 그러므로 흔히 에스테르류가 향기특성에 기여하는 바가 크다고 할수 있을 것이며(Marton과 Macleod, 1990) 대추 또한 유사하리라 생각된다. 알데히드는 hexanal, furfural, benzaldehyde등이 검출되었으며 이중 benzaldehyde와 furfural은 대추의 향기성분으로 보고되었다(신국현 등, 1996). 과일에서 hexanal은 풀내(green, grassy-like)를, furfural은 코코넛(coconut-like)향, benzaldehyde는 알몬드(almond-like)향을 나타내는 성분이다(Marton과 Macleod, 1990;

Table 1. Volatile components of jujube fruits in various analysis conditions

Component	A	B	C
Alcohols	+		
Alkane			+
Aldehyde	+		
Acetaldehyde		+	
Benzaldehyde	+	+	
Furfural	+		
3-methyl-butanol		+	
Acids	+	+	
Propanoic acid	+	+	
Decanoic acid			+
Undecanoic acid			+
Dodecanoic acid			+
14-pentadecanoic acid			+
Tetradecanoic acid			+
Methyl-7-hexadecanoic acid			+
Hexadecanoic acid			+
Esters	+		
1-methyl propyl propanoate	+		
Sec-butyl propanoate	+		
Propyl 3-methyl butyrate	+		
1-methylethyl hexanoate	+		
Ketones	+		
3-hydroxy-2-butanone	+		

A: Purge-trap, B: Headspace C: SDE extract.

Shimoda *et al.*, 1996). 이중 furfural은 살구 푸레와 빅토리아 플럼(*Victoria plum*)으로 만든 잼과 같이 열처리한 과일에서도 확인되고 있으며(Marton과 Macleod, 1990) 대추에서는 건조에 의해 생성되는 것으로 생각된다. 또한 이 화합물은 참기름에서는 좋은 향으로 기

여한다(하재호, 1997). 케톤 화합물로는 버터향을 내는 2,3-butandione과 3-hydroxy-2-butandione이 검출되었다. 사과향을 headspace법으로 분석한 결과 에스테르 화합물이 60-80%에 이른다고 하는데 이는 headspace 방법에 의한 추출시 휘발되기 쉬운 저비점성분이 주를 이루기 때문이다(Marton과 Macleod, 1990).

Headspace sampler를 이용한 향기성분 및 sniffing test

Table 2는 headspace sampler와 sniffing port를 이용하여 각 피크의 관능적인 향기특성을 묘사한 결과이며 gas chromatogram은 Fig. 1과 같다. 총 14개의 피크가 검출되었으나 정성된 피크는 5개로 알코올이 1개, 산이 1개, 알데히드가 3개이었다. 정성된 화합물의 함량비는 약 75%이었다. 2-propanol이 10.36%, acetaldehyde, 3-methyl-butanol, benzaldehyde가 60%를 차지하였으며 acetic acid가 5.09%를 차지하였다. 이들 화합물중 acetaldehyde가 46.14%로 가장 높은 함량비를 나타내었다. Acetaldehyde는 과일등에서는 세포가 파괴되면서 생성된다고 알려져 있으며 주류에서는 효모의 알코올 발효시에 생성되는 것으로 알려져 있다(Morton과 Macleod, 1990). 대추에서는 분석전처리 과정인 세절에 의해 세포가 파괴되어 생성된 것으로 생각된다. Headspace는 액체 또는 고체 시료가 존재하는 상부공간이며 시료중에 함유된 비점이 낮은 휘발성 성분들이 기체상으로 존재하므로 감각기관에서 느낄수 있는 것과 비슷한 함량비로 이 공간에 존재한다고 할수 있다(이동선, 1994). 그러므로 이러한 headspace 조건하에서 GC/olfactometry를 실시할 때 실제 감각에 의해

Table 2. Odor description of volatile components of jujube at headspace

Peak no	R.T	Result (%)	Compound	Reference odor quality	Panel description
1	1.729	1.84	-		
2	1.957	46.14	Acetaldehyde	Pungent, nauseating	Sweet, fresh
3	2.306	7.53	-		
4	2.374	0.52	-		
5	2.796	10.36	2-propanol		
6	2.929	3.12	-		
7	2.961	2.49	-		Jujube sweet medicinal herb-like
8	3.118	6.07	-		Rancid
9	3.607	11.52	3-methyl-butanol		Sweet, fish-like
10	4.361	0.70	-		
11	5.580	0.57	-		
12	8.042	1.78	-		
13	10.436	5.09	Acetic acid		
14	11.516	2.29	Benzaldehyde	Almond-like	Nutty, bitter

문헌

- 동의학 사전. 1990. 과학백과사전. 종합출판사. p233
- 박륙담, 1996. 한국의 전통 민속주. 효일문화사. pp90-93
- 신국현, 지형준, 조선행, 김재덕, 이용정. 1996. 전통 천연향료개발에 관한 연구 제 2차년도 최종 보고서. 과학기술처. p68
- 이동선. 1994. 분리분석 시료의 전처리 방법과 기술. 식품과 학과 산업 27(4): 34-42
- 하재호. 1997. 참기름의 휘발성 향기성분의 분석. 한국식품과학회지 29(6): 1101-1104
- Acree, T.E. 1997. GC/olfactometry. *Analytical Chemistry New and features* 69: 170A-175A
- Acree, T.E. and R. Teranishi, 1993. Flavor Science, ACS professional reference book. pp137-167
- Brunke, E.T., M. Peter and F.J. Hammerschmidt. 1989. Naranjilla fruit(*Solanum quitoense* Lam.). GC/MS analysis and sensory evaluation using sniffing GC. *J. Agric. Food Chem.* 37: 746-748
- Fisher, N. and T. van Eijk. 1994. Gas chromatography-olfactometry as a tool for measuring flavor-food ingredient interactions in model systems. ACS Symposium series 633: 164-176
- Morton, I.D. and A.J. Macleod. 1990. Food flavors Part C. the flavor of fruits. Elsevier. New York
- Nickerson, G.B. and S.T. Likens. 1966. Gas chromatographic evidence for occurrence of hop oil components. *Beer. J. Chromatogr.* 21: 1-5
- Pino, J.A., A. Rosado., I. Goire and E. Roncal. 1995. Evaluation of flavor characteristic compounds in Dill herb essential oil by sensory analysis and gas chromatography. *J. Agric. Food Chem.* 43: 1307-1309
- Shimoda, M., Y. Wu. and Y. Osajima. 1996. Aroma compounds from aqueous solution of Haze (*Rhus succedanea*) honey determined by adsorptive column chromatography. *J. Agric. Food Chem.* 44: 3913-3918
- Specht, K. and W. Baltes. 1994. Identification of volatile flavor compounds with high aroma values from Shallow-fried beef. *J. Agric. Food Chem.* 42: 2246-2253