

가열 대추향의 초임계유체 추출

김미라 · 민용규 · 윤향식 · 박회정

충북대학교 농과대학 식품공학과

Supercritical Fluid Extraction of Aroma Compounds from Jujube Fruits Heated with Various Temperatures

Mi-Ra Kim, Young-Kyoo Min, Hyang-Sik Yoon and Hee-Joeng Park

Department of Food Science and Technology, Chungbuk National University

Abstract

Aroma compounds from two jujube varieties, *Boeun* and *Hongan*, were extracted with Supercritical Fluid Extraction(SFE) at 40°C, 24.5 MPa for 5 hr after heating at 100°C, 110°C, 120°C, 129°C for 15 min. GC and GC/MS were used to identify the aroma compounds of the extracts. GC-olfactometry was used to characterize the functional properties of the aroma components. Aroma compounds of fresh jujube fruits were composed of acids and hydrocarbons. From sniffing test, constituents of fresh jujube aroma were more identified in *Boeun* than in *Hongan*: the fresh characteristic aroma of *Hongan* was 3-phenyl-2-propenic acid whereas those of *Boeun* were composed of five more compounds in addition to 3-phenyl-2-propenic acid. Aroma components of heated fruits were composed of ketones and N-heterocyclic compounds including pyrazines, furfurals and pyridines, which were thought to be mainly formed during the Maillard reaction by heating. Most of the compounds contributing to the heated jujube aroma were formed in the temperature range of 100°C-120°C, which could be recommended as a commercial heating procedure for jujube processing including jujube wine production.

Key words: jujube fruits, aroma compounds, heating temperature, supercritical fluid extraction, sniffing test

서 론

대추(Rhamnaceae *Zizyphus jujuba*)는 중국계 대추(*Zizyphus jujuba* MILLER)와 인도계 대추(*Zizyphus mauritiana* LAM)등 2종이 재배되고 있으며 우리나라에서 재배되고 있는 대추는 중국계이다(백승언과 민두식, 1969).

대추는 충청북도 보은지방의 대추가 옛부터 유명하였으며 현재는 크기가 작은 토종 대추와 크기가 큰 개량종 대추가 재배되고 있다. 대추는 양기를 보강하고, 이뇨, 강장 등의 효과가 있어 약재로 많이 사용되어 왔으나, 최근에는 대추의 독특한 맛과 향 및 약리작용이 널리 알려지면서 대추차, 대추술, 대추음료 등 일상생활에서 간편하게 복용할 수 있는 제품이 개발되

고 있다.

대추에 관한 연구로는 한국산 대추성분 분석(백광옥 등, 1969), 대추의 건조 저장중 화학 성분변화(이희봉, 1987) 등이 있다. 대추의 향기성분에 관한 연구로는 수증기 증류하여 GC/MS로 24개의 화합물을 정성한 연구(신국현 등, 1996)와 추출방법을 달리하여 향기성분을 분석한 연구(민용규 등, 1999) 등이 있을 뿐 아직 미약한 실정이다. 대추의 풍미성분은 다른 성분에 비해 미량이지만 그 가공품의 품질에 큰 영향을 미친다. 따라서 가열처리시 발생하는 대추의 휘발성 향기 성분 동정은 대추술을 비롯한 대추 이용 식품의 향미 증진에 중요한 기초자료가 될 것이다.

천연원료중의 향기물질 추출은 주로 수증기 증류법, 용매 추출법으로 행해 왔으나 가열로 인한 향기성분의 변화 및 용매 제거시 일부 향기성분 손실 등의 문제가 대두되어 왔다. 초임계유체 추출법은 이런 문제점을 보완한 추출방법이다. 이산화탄소를 이용한 초

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

임계유체 추출은 저온·고압조건에서 이산화탄소의 용해도를 증가시켜 목적하는 시료중의 성분을 추출한 후, 낮은 압력에서 용해도를 저하시켜 추출된 성분을 분리해 내는 방식이다. 용매로 이용하는 이산화탄소 액화가스는 향기성분에 비하여 비점이 낮아 추출물로부터 제거가 용이하므로 원하는 향기성분을 변화 및 손실시키지 않고 얻을 수 있고, 증류법이나 용매 추출법에 비하여 상당히 농축된 향기추출물을 얻을 수 있다 (Schultz와 Randall, 1970).

따라서 이 논문에서는 생대추의 향기성분과 대추술을 제조하는 방법에 따라 수증기로 가열한 대추의 향기성분을 조사하고자, 초임계 유체 추출법으로 추출한 후 GC와 GC/MS로 동정하고, 흡취시험으로 관능적인 향기 특성을 분석한 결과를 보고하고자 한다.

재료 및 방법

재료

대추는 97년 가을에 수확한 보은산 "토종" 대추와 개량종인 "홍안"을 보은군 탄부면의 농가에서 직접 구입하여 52°C에서 18시간동안 열풍 건조한 후, 500 g 씩 분리하여 dry ice로 급속냉동시킨 다음 -20°C에서 보관하면서 시료로 사용하였다.

시료의 처리

대추 8 g을 취하여 1 mm 내외로 세절하여 가열하였다. 가열은 물과 수증기를 이용하여 간접 가열하였는데, 이때 물의 온도를 60°C, 70°C, 80°C, 90°C, 100°C, 110°C, 120°C, 129°C로 하고, 가열시간을 15분, 30분, 45분, 60분으로 예비실험하여 가열온도와 가열시간을 결정하였다. 60°C, 70°C, 80°C, 90°C의 가열은 상압증탕으로, 100°C, 110°C, 120°C, 129°C의 가열은 고압살균기로 실시하였다. 가열 후에는 상온에서 1시간 정도 방치하여 냉각한 다음에 추출용 시료로 사용하였다.

예비실험 결과, 60~90°C의 온도에서는 생대추의 비린내와 배지냄새, 누룩냄새 등의 부정적인 향이 강했고, 100~129°C의 온도에서는 단내 등의 긍정적인 향이 강했으므로 100~129°C의 온도구간을 설정하여 실험하였다. 가열시간도 길어질수록 60~90°C온도에서는 배지냄새가 증가했고, 100~129°C의 온도에서는 탄내 등의 이취가 생성되었으므로 가열시간은 15분으로 정하였다. 따라서 가열온도는 100~129°C, 가열시간은 15분, 가열은 수증기·고압방식의 조건으로 가열한 대추의 향기성분변화를 조사하였다.

초임계 유체 추출

상기방법에 따라 처리한 대추로부터 초임계유체 추출장치(Supercritical Fluid Extraction, Jasco Co. 880-81. B.P.R)를 사용하여 향기성분을 추출하였다. 추출관은 10 mL용을 사용하였고, 추출온도는 40°C로 고정하였으며 추출압력은 24.5 MPa로 하였다. CO₂는 초고순도 싸이폰가스이었고 2 mL/min의 유속으로 공급하여 5시간동안 연속추출하였으며, pentane으로 포집하고, 질소 gas를 사용하여 1 mL로 농축한 후 이를 GC 및 GC/MS로 분석하였다.

향기 성분의 분석

초임계유체 추출장치로 추출된 향기성분의 분석에는 GC와 GC/MS를 사용하였다. GC(Varian, star 3400)의 column은 EC-5(30 m×0.25 mm), column내 유속은 2 mL/min, detector는 FID이었고, oven 온도는 50°C에서 5분간 유지하다가 3°C/min의 속도로 220°C까지 상승시켰다. GC/MS(Hewlett Packard, GCD G1800B)의 column은 HP-5(30 m×0.25 mm)를 사용하였고, oven 온도는 50°C에서 5분간 유지하다가 280°C까지 3°C/min 속도로 상승시켰다. 이때 electron Impact는 70 eV이었다.

향기특성 관능검사

관능검사는 향미묘사를 위한 기본훈련을 마친 후에 관능검사를 실시하였다. 본실험 조건을 선정하기 위한 관능검사에에는, 온도별로 가열한 대추 20 g을 각각 제시하여 향기를 묘사하도록 하였다. 초임계유체 추출 후의 향기특성 묘사를 위해서는, GC와 같은 조건하에서 GC-olfactometry(SGE international Co. Olfactory Detector 093500)를 이용하여 흡취시험을 실시하여 향기특성을 묘사하도록 하였다.

결과 및 고찰

생대추의 향기 성분

초임계유체 추출법으로 추출한 생대추의 휘발성 향기성분을 GC-MS로 분석한 결과는 Table 1 및 Table 2와 같다. 보은산 대추의 총 휘발성 향기성분은 토종 대추에서는 42가지, 개량종인 홍안에서는 19가지의 화합물이 검출되었다.

토종 대추에서는 acid류 12개(65.51%), alcohol류 3개(3.50%), alkane류 13개(8.10%), alkene류 7개(2.16%), ketone류 2개(0.13%), ester류 3개(4.55%), 그 밖에 2개(0.18%)의 화합물이 확인되었다. 홍안에서는 acid류 7개(59.54%), alcohol류 1개(0.54%), alkane류 6개(1.17%),

Table 1. Changes in volatile aroma compounds of “Boeun” with various heating temperatures (peak area: %)

Compounds	Aroma description	Cooked temperature				
		Uncooked	100°C	110°C	120°C	129°C
Acids		(65.51)	(4.68)	(1.22)	(24.75)	(0.64)
Bezene-propanoic acid	Cooked jujube sweet	-	+	-	0.17	-
Hexanoic acid		+	-	-	+	-
1-amino-cycloheptanoic acid		-	+	-	-	-
Benzoic acid	Cooked jujube caramel	0.15	-	-	+	-
4-hydroxy-3-methoxy-benzoic acid	Cooked jujube sweet	-	1.96	0.88	-	0.47
Decanoic acid	Cooked jujube sweet	5.53	0.64	-	7.16	-
Undecanoic acid		0.23	-	-	0.39	-
Dodecanoic acid	Cooked jujube sweet	12.16	+	-	+	-
Tetradecanoic acid		+	0.24	-	7.44	0.07
Pentadecanoic acid		0.15	-	-	-	-
Hexadecanoic acid	Caramel	29.97	1.46	0.34	7.66	0.10
3-phenyl-2-propenic acid	Uncooked jujube sweet	0.05	-	-	0.47	-
9-hexadecenoic acid		-	-	-	+	-
Octadecanoic acid		+	-	-	1.46	-
(Z)-9-octadecenoic acid		17.27	-	-	+	-
(Z,Z)-9,12-octadecadienoic acid		+	0.38	-	+	-
Alcohols		(3.50)	(1.09)	(0.59)	(14.21)	(-)
2-ethyl-1-hexanol	Uncooked jujube sweet	1.97	-	-	2.87	-
(R)-2-octanol		-	+	-	-	-
1-hexadecanol	Cooked jujube caramel	-	-	-	0.36	-
9,12,15-octadecatrien-1-ol		-	-	-	10.69	-
4-(2,6,6-trimethyl-2-cyclohexen-1-yl)-3,3-butenon-2-ol	Sweet	-	1.09	0.25	-	-
2,6-bis(1,1-dimethylethyl)-4-methyl-phenol	Uncooked jujube sweet	0.15	-	-	-	-
2-methoxy-4-vinyl-phenol	Cooling caramel	-	+	0.34	-	-
2-methoxy-5-vinyl-phenol	Cooling caramel	-	-	-	0.29	-
5,6,7,8-tetra-hydro-2,5-dimethyl-8-(1-methylethyl)-1-naphtalenol		1.38	-	-	-	-
Alkanes		(8.10)	(-)	(-)	(11.78)	(-)
Decane		-	-	-	0.19	-
Undecane	Cooked jujube sweet	-	-	-	0.52	-
5,7-dimethyl-undecane	Uncooked jujube sweet	0.38	-	-	-	-
Dodecane		3.11	-	-	7.18	-
Tridecane	Uncooked jujube sweet	0.73	-	-	1.14	-
Tetradecane	Cooked jujube sweet	0.78	-	-	1.30	-
Pentadecane	Cooked jujube sweet	0.39	-	-	0.59	-
Hexadecane		0.31	-	-	0.41	-
Heptadecane		0.19	-	-	0.19	-
9-methyl-nonadecane		-	-	-	0.13	-
10-methyl-nonadecane	Sweet	0.07	-	-	0.13	-
10-methyl-eicosane	Uncooked jujube sweet	0.21	-	-	-	-
7-hexyl-docosane	Sweet	0.07	-	-	-	-
Tricosane		+	-	-	-	-
Tetracosane		0.75	-	-	-	-
Pentacosane		1.11	-	-	-	-

+: trace.

-: not detected.

Continued on next page.

Table 1. Continued

Compounds	Aroma description	Heating temperature				
		Uncooked	100°C	110°C	120°C	129°C
Alkenes		(2.16)	(-)	(-)	(0.78)	(-)
3-methylene-6-(1-methylethyl)-cyclohexene		+	-	-	-	-
(1-ethylundecyl)-benzene		-	-	-	0.34	-
(1-methyldodecyl)-benzene		0.35	-	-	-	-
(E)-9-octadecene		1.09	-	-	-	-
1-octadecene		0.32	-	-	-	-
1-docosene		0.19	-	-	-	-
2,3-dimethyl-naphthalene	Cooked jujube sweet	-	-	-	0.14	-
3,4-dihydro-4-1,6-dimethyl-(1-methylethyl)-naphthalene		0.07	-	-	0.12	-
2,3,6,7,8,9-hexahydro-4,10-dimethyl-7-(1-methylethyl)-naphthalene	Uncooked jujube sweet	0.14	-	-	0.18	-
Ketones		(0.13)	(73.17)	(19.01)	(34.47)	(27.24)
Oxacyclohexadecan-2-one		0.13	-	-	13.97	-
Oxacycloheptadecan-2-one		+	-	-	20.10	-
2,3-dihydro-3,5-dihydroxy-6-methyl-4H-pyran-4-one	Cooked jujube caramel	-	72.11	16.24	0.40	20.09
2-hydroxy-cyclopentadecanone		-	0.34	-	-	-
3-methyl-2-cyclopenten-2-ol-1-one		-	-	1.05	-	-
1-(1-methylethyl)-5-methylbicyclonon-3-en-2-one		-	0.72	-	-	-
1-D3-methyl-2-pyridone		-	-	0.85	-	-
1-(2-furyl)-2-hydroxyethanone		-	-	0.87	-	-
3,5-dihydroxy-2-methyl-4H-pyran-4-one	Cooked jujube sweet	-	-	-	-	-
Esters		(4.55)	(0.11)	(0.15)	(0.12)	(+)
Methyl-dodecanoate		+	-	-	0.12	-
Methyl-9,12-octadecadienoate	Cooked jujube caramel	0.72	-	-	-	-
Bis(2-ethylhexyl)-1,2-benzendioate		3.83	0.11	-	-	-
Methyl-2-furoate		-	-	+	-	+
2,4,4-trimethylpentyl-1,2-benzendioate		-	-	0.15	-	-
Aldehydes		(-)	(+)	(-)	(0.22)	(47.00)
5-(hydroxymethyl)-furfural	Uncooked jujube sweet, Cooked jujube sweet	-	+	-	0.22	44.53
5,5'-oxy-dimethylene-bisfurfural		-	-	-	-	2.47
Others		(0.18)	(2.68)	(41.35)	(0.31)	(0.25)
Octathiocane		+	-	-	-	-
(1'-propenyl)-thiophene		-	-	-	-	0.12
1-butyl-benzenesulfonamide		-	-	41.35	-	0.13
1,1-dibutyl-methanamide	Cooling caramel	0.18	-	-	-	-
Pyridine		-	2.44	-	-	-
1-D3-methyl-2-pyridine	Caramel	-	+	-	-	-
2-methoxy-5-(2-methylpropyl)-pyrazine		-	0.24	-	-	-
3,6-dihydro-5,6,6-trimethyl-2(1H)-pyrazinone-4-oxide	Cooked jujube caramel	-	+	-	-	-
2-acetylpyrrole		-	-	-	0.31	-
	Known compounds	84.13	81.73	62.37	86.64	75.13
	Unknown compounds	15.87	18.27	37.68	13.36	24.87

+: trace.

-: not detected.

alkene류 1개(3.82%), ketone류 2개(9.02%), ester류 1개(3.82%), aldehyde류 1개(11.10%)가 확인되었다. 생대추의 주성분은 acids와 hydrocarbons로 나타났는데 이 중에서도 특히 높은 분포를 보인 화합물은 토종 대추에서는 hexadecanoic acid(29.97%), (Z)-9-octadecenoic acid(17.27%), dodecanoic acid(12.16%), decanoic acid(5.53%) 등 이었고, 홍안에서는 hexadecanoic acid(33.02%), dodecanoic acid(26.26%) 및 그 외에 aldehyde류인 (Z)-9,17-octadecadienal(11.10%)의 함량이 높았다.

토종 대추와 홍안에서 공통적으로 확인된 화합물은 14가지이다. Acid류는 hexanoic acid(+, 0.22%), benzoic acid(0.15%, 0.04%), decanoic acid(5.53%, +), dodecanoic acid(12.16%, 26.26%), tetradecanoic acid(+, +), hexadecanoic acid(29.97%, 33.02%), 3-phenyl-2-propenoic acid(0.05%, +) 7종, alcohol류는 2-ethyl-1-hexanol(1.97%, 0.54%) 1종, alkane류는 dodecane(3.11%, 0.10%), tetradecane(0.78%, 0.21%), tricosane(+, 0.44%) 3종, ketone류는 oxacyclohexadecan-2-one(0.13%, 9.02%), oxacycloheptadecan-2-one(+, +) 2종, ester류는 bis(2-ethylhexyl)-1,2-benzenedioate(3.83%, 3.82%) 1종이 공통적으로 확인되었다.

토종 대추와 홍안에서 공통적으로 검출된 화합물 중 hexanoic acid, decanoic acid, dodecanoic acid, tetradecanoic acid는 비교적 비점이 높은 고급 지방산으로 동시증류 추출법으로 추출한 결과와 유사하였다(민용규 등, 1999). 이들 지방산은 관능적으로 신내, 산패취, 약한 밀납향, 기름향 등을 내는 것으로 알려져 있다(Merk Index, 1983). 흡취시험 결과, 토종 대추의 생대추 향기성분은 3-phenyl-2-propenic acid, 2-ethyl-1-hexanol, 2,6-bis(1,1-dimethyl-ethyl)-4-methyl-phenol, 5,7-dimethyl-undecane, tridecane, 10-methyl eicosane 및 2,3,6,7,8,9-hexahydro-4,10-dimethyl-7-(1-methylethyl)-naphthalene 등으로 나타났고, methyl-9,12-octadecadienoate은 생대추에서 검출되지는 않았으나 생대추향을 갖는 화합물로 나타났다. 개량종인 홍안의 생대추 향기성분은 3-phenyl-2-propenic acid로 나타났고, 3,6-dimethyl-undecane과 tridecane도 생대추향을 나타냈으나 생대추에서 검출되지는 않았다. 생대추의 향기 특성 화합물은 개량종인 홍안에서보다 토종에서 더 많이 검출되었다. 생대추의 공통된 향기성분으로 검출된 화합물인 3-phenyl-2-propenic acid는 벌꿀향과 발삼향(balsamic)을 갖는 것으로 알려져 있다(Arctander, 1969).

가열에 의한 대추의 향기 성분 변화

보는 토종대추 : 100°C, 110°C, 120°C, 129°C에서

15분간 수증기로 가열한 토종 대추의 향기성분 변화는 Table 1과 같다. 가열한 토종 대추의 향기성분 변화를 살펴보면, acid류는 생대추중에는 65.51%로 가장 함량이 높았으나 가열 후에는 0.64%~24.75%까지 크게 감소하였고, alcohol류는 120°C로 가열시에만 12.41%까지 증가했고 다른 가열온도에서는 1%내외로 감소하여 일정한 경향을 보이지 않았다. Hydrocarbon류는 주로 120°C로 가열했을 때 정성되었고 ester류는 0.1% 내외로 감소하는 경향을 보였다. Ketone류는 생대추중에는 0.13%로 미량이었으나 가열 후에는 19.01%~73.17% 범위로 크게 증가하였고, aldehyde류는 최고 47%까지 증가하였으며 기타 화합물 역시 최고 41.35%까지 증가하였다.

Acid류중 benzenepropanoic acid, 4-hydroxy-3-methoxy-benzoic acid, decanoic acid, dodecanoic acid 등은 쥘 대추단내로 확인되었고, benzoic acid와 hexadecanoic acid는 카라멜향의 특성을 갖는 것으로 확인되었다. 특히 benzenepropanoic acid, 4-hydroxy-3-methoxy-benzoic acid는 가열 후에만 검출되었다. 장미향을 연상케하는 2-ethyl-1-hexanol(Merk Index, 1983)은 생대추와 120°C로 가열한 대추에서 정성되었고 함량은 120°C로 가열했을 때 증가하였다. 2-Methoxy-4-vinyl-phenol과 4-(2,6,6-trimethyl-2-cyclohexen-1-yl)-3,3-butenon-2-ol은 100°C, 110°C로 가열한 대추에서 검출되었고, 각각 시원한 카라멜향과 단내로 나타났다. 1-Hexadecanol과 2-methyl-5-vinyl-phenol 화합물은 120°C로 가열했을 때 검출된 성분으로 각각 쥘 대추카라멜향과 시원한 카라멜향으로 나타났다. Undecane, tetradecane, pentadecane, 2,3-dimethyl-naphthalene 등은 쥘 대추향으로 나타났고, 대부분 120°C로 가열했을 때 검출되었다.

Ketone류는 합산소 이중화합물로, Maillard 반응에 의해 생성되며 달콤한 카라멜향을 나타낸다(Morton과 Macleod, 1982). 가열에 의해 ketone 화합물은 두드러지게 증가하였으며 가열한 대추 향기 활성을 보였다. 2,3-Dihydro-3,5-dihydroxy-6-methyl-4H-pyran-4-one는 쥘 대추의 카라멜향을 나타냈고, 3,5-dihydroxy-2-methyl-4H-pyran-4-one은 쥘대추의 단내로 나타났다. 3-Methyl-2-cyclopenten-2-ol-1-one은 설탕 탄내의 특성을 갖는 중요한 화합물 중 하나로(Acree와 Teranishi, 1993), 110°C로 가열한 대추에서 확인은 되었으나 향기능은 없었던 것으로 보아, 이 구간이 대추가공에 적당한 온도임을 보여주고 있다.

Aldehyde류중 5-hydroxymethyl-fufural(HMF)는 129°C로 가열했을 때 함량이 최대가 되었고, 대추의 향기특

성을 갖는 것으로 나타났다. HMF 또한 Maillard반응의 중간물질로 hexose의 반응으로부터 생성되며, 약한 카라멜향, 건초향, 담배향을 갖으나 pentose의 반응에서 생성되는 fufural에 비하여 향기는 약하다(Acree와 Teranishi, 1993).

그 밖의 화합물은 대부분이 pyrazine류, pyridine류, pyrrole류, thiazole류 등의 질소화합물이었고, 가열 후에 크게 증가하였다. Pyrazine류, pyrrole류 및 pyridine류는 Maillard 반응이 상당히 진행되었을 때 생성되는 heterocyclic 질소화합물로 볶은향, 빵향(bready) 및 견과향(nutty) 등의 특성을 갖는다(Hodge, 1953). Pyrazine류는 가열취 성분중 가장 주목을 받고 있으며 초콜릿을 비롯하여 코코아, 커피 등의 가열식품에서 분리되고 있다(Morton과 Macleod, 1982). Pyrazine 유도체로는 2-methoxy-5-(2-methylpropyl)-pyrazine이 100°C로 가열했을 때 0.24% 검출되었고, 3,6-dihydro-5,6,6-trimethyl-2(1H)-pyrazinon-4-oxide가 미량으로 쥘 대추향을 나타냈다. Pyrazine류는 반응물인 환원당과 아미노산의 약 0.2%에 생산량이 그치며(Reineccius *et al.*, 1972) 100°C이상의 온도에서 생성되기 시작하여 150°C 온도에서는 일정하지 않았다(Koehler와 Odell, 1970). Pyridine류는 pyrazine류와 같이 전형적인 가열식품의 볶은향으로 알려져 있고(Watanabe와 Sato, 1971), alkylpyridine류는 싱싱한향(green)으로 알려져 있으나(Pittet와 Hruza, 1974), 생성기작은 명확하지 않다. Pyridine 유도체로는 Pyridine과 1-D3-methyl-2-pyridine이 검출되었으며, 1-D3-methyl-2-pyridine은 미량으로 카라멜향을 나타내어 향기활성이 높은 것으로 확인되었다. 그 밖의 이종 질소화합물로 3,6-dihydro-5,6,6-trimethyl-2(1H)-pyrazinone-4-oxide가 검출되었으며 대추카라멜향을 나타냈다.

홍안 : 100°C, 110°C, 120°C, 129°C에서 15분간 수증기로 가열한 홍안의 향기성분 변화는 Table 2와 같다. 가열한 홍안의 향기성분변화를 살펴보면, acid류는 59.54%에서 가열 후에는 7.12%~35.59%까지 감소하여 토종대추와 유사한 결과를 보였다. Aldehyde류는 가열 후에는 전혀 검출되지 않았다. Alcohol류는 0.54%에서 가열 후에는 1.88%~6.11% 범위로 증가하였다. Hydrocarbon류와 ketone류는 각각 4.99%, 9.02%에서 8.34%~27.96%와 0.29%~41.37%로 증가하였고, ester류도 3.82%에서 4.31%~15.60%로 증가하였다. 기타 화합물들은 역시 합질소화합물로 가열한 대추에서만 검출되었다.

유지방과 코코넛 기름에서 얻어지며 종종 단내로 묘사되는 hexanoic acid와 주로 딸기류에 함유된 benzoic

acid는 생대추와 100°C가열 대추에서만 나타났다(Merk Index, 1983). Decanoic acid는 쥘 대추단내로 나타났다. 9-Hexadecenoic acid, 9,12-octadecadienoic acid는 가열한 대추에서만 정성되었다. 장미향을 연상케하는 2-ethyl-1-hexanol(Merk Index, 1983)은 생대추와 가열 대추 모두에서 정성되었고, 그 상대적인 함량은 가열 온도가 높아질수록 증가하였으며 대추의 단내에 기여하는 것으로 사료된다.

Hydrocarbon류는 토종 대추에서와는 달리 100°C~129°C의 온도 범위에서 고루 검출되었고, 가열후에 화합물수가 급격히 증가하였다. 4,8-Dimethyl-undecane, tetradecane, pentadecane, hexadecane, 8-methyl-heptadecane, 10-methyl-eicosane, 1,3-dimethyl-naphtalene, 1,2,3,4-tetrahydro-2-naphtalene 등이 쥘대추 단내로 나타났고, 6-ethyl-undecane은 약간 탄 카라멜향, 2,3,5-trimethyl-naphtalene은 쥘대추 카라멜향으로 나타났다.

Ketone류는 토종 대추에서와 마찬가지로 홍안에서도 가열 후에 증가하였으나, 증가폭이 토종대추보다 작아 Maillard 반응이 토종대추 가열시에 더 활발하게 일어나는 것으로 예측된다. 3,4-Dihydro-8-hydro-3-methyl-1H-2-benzopyran-1-one은 쥘대추 단내로 나타났다. 환원당과 아미노산 또는 단백질이 반응하는 Maillard 반응은 아미노산의 종류에 따라 향기특성이 달라지며 동일한 아미노산이라도 가열온도에 따라 달라진다. 100~150°C 범위에서 glucose와 반응하여 카라멜향을 내는 아미노산으로는 alanine, glutamic acid, glycine 등이 있다(Godshall, 1997). 달콤한 장미향을 연상케하는 6,10-dimethyl-5,9-undecandien-2-one의 경우는 110°C로 가열한 대추에서만 정성되어 쥘대추의 단내에 기여한다고 생각된다. 그 밖의 화합물 가운데 5-acetyl-2,3-dihydro-1H-pyrrolizine과 ethyl dodecanoate 또한 쥘대추향으로 확인되었다. 가열한 홍안에서는 HMF 등의 aldehyde류, pyrazine류 및 pyridine류 등의 화합물이 검출되지 않았다. Pyrazine류는 120°C 온도에서 24시간 정도 가열할 때 최대에 이르며, 환원당과 아미노산의 반응비에 따라서 생성량이 달라진다(Koehler와 Odell, 1970). 열에 당분해 기작은 hexose와 pentose의 탈수 과정이 관여하며, flavour가 형성되기 위해서는 2-3회의 탈수과정을 거치게 된다. 촉매없는 탈수반응은 상당히 높은 온도가 요구되나, 촉매로써 질소 화합물이 존재할 때는 반응온도는 낮아지고, 반응속도는 증가한다. 즉 질소없이 일어나는 반응은 카라멜화이고, 질소와 함께 일어나는 반응이 Maillard 반응이다(Acree와 Teranishi, 1993). Cellulose는 100°C의 온도에서 분해되기도 하나, 보통 카라멜화는 150°C에서 500°C 범위에서

Table 2. Changes in volatile aroma compounds of “Hongan” with various heating temperatures (peak area: %)

Compounds	Aroma description	Heating temperature				
		Uncooked	100°C	110°C	120°C	129°C
Acids		(59.54)	(35.59)	(7.12)	(33.13)	(13.62)
Hexanoic acid		0.22	–	–	–	–
Benzoic acid		0.04	0.48	–	–	–
Decanoic acid	Cooked jujube sweet	+	2.20	–	–	3.03
Dodecanoic acid		26.26	6.39	5.49	5.32	–
Tetradecanoic acid		+	–	0.71	1.82	3.23
Hexadecanoic acid		33.02	4.10	+	3.86	6.84
3-phenyl-2-propenoic acid	Uncooked jujube sweet	+	–	0.31	0.33	0.52
9-hexadecenoic acid		–	6.78	+	5.47	–
Octadecanoic acid		–	0.08	–	–	–
(Z,Z)-9,12-octadecadienoic acid		–	15.56	0.61	16.33	+
Alcohols		(0.54)	(1.88)	(6.11)	(2.99)	(3.43)
2-ethyl-1-hexanol		0.54	1.88	0.73	1.51	2.77
5,6,7,8-tetrahydro-2,5-dimethyl-8-(1-methylethyl)-1-naphthalenol		–	–	–	–	0.66
3,7,11,15-tetramethylethyl-6,10,14-hexadecatrien-1-ol		–	–	5.38	1.48	–
Alkanes		(1.17)	(11.93)	(13.97)	(15.25)	(5.75)
Decane		–	–	–	0.45	–
2-methyl-decane		–	1.24	4.45	–	–
2,6,7-trimethyl-decane		–	–	0.13	0.19	–
Undecane		0.04	0.49	0.21	0.64	0.61
3,6-dimethyl-undecane	Uncooked jujube sweet	–	0.04	–	–	–
4,8-dimethyl-undecane	Cooked jujube sweet	–	–	–	0.13	–
6-ethyl-undecane	Lightly burnt caramel	–	–	–	0.13	–
Dodecane		0.10	0.52	0.45	0.80	0.74
Tridecane	Uncooked jujube sweet	–	1.06	0.83	1.21	1.17
Tetradecane	Cooked jujube caramel	0.21	1.17	1.18	1.19	1.17
Pentadecane	cooked jujube sweet	–	1.11	1.30	0.87	0.67
Hexadecane	Cooked jujube sweet	–	1.01	1.72	0.83	0.59
Cyclohexadecane		–	1.88	0.60	5.80	–
2,6,10,14-tetramethyl-hexadecane		–	0.35	0.50	–	–
Heptadecane		–	1.22	1.48	0.94	0.47
8-methyl-heptadecane	Cooked jujube sweet	–	0.09	–	–	–
Octadecane		+	1.20	+	0.53	0.33
Nonadecane		–	–	0.61	0.42	+
10-methyl-nonadecane		–	–	0.51	–	–
Eicosane		–	–	–	0.33	–
10-methyl-eicosane	Cooked jujube sweet	–	0.28	–	–	–
Tricosane		0.44	0.27	–	0.79	–
Heptacosane		0.38	–	–	–	–

+: trace.

–: not detected.

continued on next page.

Table 2. Continued

Compounds	Aroma description	Heating temperature				
		Uncooked	100°C	110°C	120°C	129°C
Alkenes		(3.82)	(12.74)	(13.99)	(9.70)	(2.59)
1-heptadecene		-	-	9.66	-	-
1-octadecene		-	7.28	-	5.80	-
(E)-5-octadecene		-	-	-	-	-
(E)-5-eicosene		3.82	2.82	4.17	2.58	1.24
1-docosene		-	0.09	-	-	-
2,6,10,15,19,23-hexamethyl-2,6,10,14,18,22-tetracosahexaene		-	2.55	-	-	0.26
2,7-dimethyl-naphthalene		-	-	-	0.11	-
1,3-dimethyl-naphthalene	Cooked jujube sweet	-	-	-	0.16	-
2,3,5-trimethyl-naphthalene	Cooked jujube caramel	-	-	-	0.09	-
1,2,3,4-tetrahydro-2-naphthalene	Cooked jujube sweet	-	-	0.16	0.10	-
(1-methyldodecyl)-benzene		-	-	-	0.79	0.49
(1-propyldecyl)-benzene		-	-	-	-	0.24
(1-ethylundecyl)-benzene		-	-	-	-	0.36
(1-propylheptadecyl)-benzene		-	-	-	0.07	-
Ketones		(9.02)	(0.29)	(5.30)	(6.25)	(41.37)
Oxacyclotetradecan-2,11-dione		-	-	-	6.25	-
Oxacyclohexadecan-2-one		9.02	-	5.08	-	15.29
Oxacyclohexadecan-2-one		+	-	-	-	25.80
2,3-dihydro-3,5,4H-pyran-4-one		-	-	-	-	0.28
3,4-dihydro-8-hydroxy-3-methyl-1H-2-Benzopyran-1-one	Cooked jujube sweet			-	0.29	-
6,10-dimethyl-5,9-undecadien-2-one	Sweet	-	-	0.22	-	-
Esters		(3.82)	(15.60)	(15.59)	(6.39)	(4.31)
Hexadecyl octanoate		-	-	0.11	0.56	0.30
Dibutyl-1,2-benzenedioate		-	7.42	14.18	-	-
Bis(2-ethylhexyl)-1,2-benzenedioate		3.82	5.06	-	5.62	3.28
Ethyl dodecanoate	Cooked jujube sweet	-	0.24	-	0.21	+
1-methylethyl-tetradecanoate		-	1.74	0.22	-	-
Methyl-9-hexadecenoate		-	-	-	-	0.24
Ethyl-9-hexadecanoate		-	0.11	-	-	-
Ethyl-9,12-ocatadecedienoate		-	1.03	1.08	-	0.49
Aldehydes		(11.10)	(-)	(-)	(-)	(-)
(Z)-9,17-octadecadienal	Cooling sweet	11.10	-	-	-	-
Others		(-)	(7.94)	(1.14)	(6.18)	(0.59)
Hecadecanamide		-	0.68	0.52	-	-
(Z)-9-octadecenamide		-	0.81	0.39	0.90	0.32
dibutylamine	Fresh fruit sweet	-	6.45	0.23	2.17	-
1-butyl-1-benzenesulfonamide		-	-	-	3.11	+
5-acetyl-2,3-dihydro-1H-pyrrolizine	Cooked jujube sweet	-	-	-	-	0.27
Known compounds		89.01	85.97	63.22	79.89	71.66
Unknown compounds		10.99	14.03	36.78	20.11	28.34

+: trace.

-: not detected.

서 이루어지는 것으로 알려져 있다(Fagerson, 1969). 본 실험의 가열온도구간은 카라멜화가 일어나기에는 비교적 낮은 온도이므로 Maillard 반응이 주로 관여하는 것으로 판단된다. 이는 기타 화합물로 질소화합물들이 발견되는 것으로 확인할 수 있으며, 가열 대추의 질소화합물의 변화를 조사함으로써 가열취 생성 기작을 정확히 밝힐 수 있을 것이다.

대추의 향기성분 중에는, 함량이 적어 GC/MS로 정량되지는 않았지만 향기 활성이 강한 미량성분들이 동정되었다. 이상의 향기 활성 성분들은 주로 100°C~120°C 범위의 온도로 가열했을 때 많이 검출되었다. 따라서, 대추 가공품 제조시 가열온도는 100~120°C구간이 적당한 것으로 사료된다.

결 론

가열처리에 의한 대추의 향기성분 변화를 알아보기 위하여, 보은산 대추 2종-토종대추와 개량대추인 흥안을 100°C, 110°C, 120°C 및 129°C에서 15분간 수증기로 가열한 다음, 초임계 유체 추출법으로 40°C, 24.5 MPa 압력에서, 5시간 동안 향기성분을 추출하여 GC와 GC/MS로 향기성분을 동정하고, GC-olfactometry로 향기성분의 특성을 분석한 결과는 다음과 같다.

생대추의 향기성분 중에는 acid류(약 60%)와 hydrocarbon류(약 10%미만)의 함량이 높았다. 흡취시험결과 신선한 대추의 주된 향기활성 성분으로, 흥안에서는 3-phenyl-2-propanoic acid가 검출되었고, 토종 대추에서는 이외에 5가지 화합물이 더 검출되었다. 가열한 대추에서는 acid류와 hydrocarbon류의 함량은 감소하였고, ketone류를 비롯하여 pyrazine류, furfural류 및 pyridine류 등의 질소화합물이 다량 검출되었다. 이 성분들은 Maillard 반응에 의해 생성되는 물질로, 흡취시험결과 가열 대추향으로 확인되었다. 그 외에 다른 성분들도 가열 대추향에 복합적으로 영향을 미치는 것을 알 수 있었다. 이와 같이 가열 대추향에 영향을 주는 여러가지 성분들을 고려할 때, 대추가공시에 적합한 상업적인 가열온도 범위는 100°C~120°C라 할 수 있을 것이다.

감사의 글

이 연구는 1997년도 국가선도기술개발사업비의 지

원을 받아 추진한 전통주의 보존성 증진연구결과의 일부를 충북대학교 연구보조비를 지원받아 완결한 연구결과로 연구비를 지원하여 주신 과학 기술처 및 충북대학교에 감사드립니다.

문 헌

- 민용규, 윤향식, 위재준. 1999. 추출방법을 달리한 대추의 향기성분분석. *산업식품공학* 3(1): 35-39
- 백승연, 민두식. 1969. 우량 대추나무의 선발 증식 및 가공 시험. 문교부 연구보고서
- 백광옥, 이상영, 한대성. 1969. 한국산 대추 성분에 관한 연구. 강원대학논문집 3권
- 신국현, 지형준, 조선행, 김재덕, 이용정. 1996. 전통 천연향료개발에 관한 연구. 제 2 차년도 최종보고서. 과학기술처 이회봉. 1987. 대추의 건조 저장중 화학성분변화에 관한 연구. 충남대학교 박사학위논문
- Acree, T.E. and R. Teranishi. 1993. *Flavor Science*. American Chemical Society, Whashington, DC
- Arctander, S. 1969. *Perfume and Flavor Chemicals*. Montclar, NJ
- Fagerson, I.S. 1969. Thermal degradation of carbohydrates. *J. Agric. Food Chem.* 17(4): 747-750
- Godshall, M.A. 1997. How carbohydrates influence food flavor. *Food Technology* 51(1): 63-66
- Hodge, J.E. 1953. Chemistry of browning reactions in model system. *J. Agric. Food Chem.* 1(15): 928-943
- Koehler, P.E. and G.V. Odell. 1970. Factors affecting the formation of pyrazine compounds in sugar-amine reactions. *J. Agric. Food Chem.* 18(5): 895-898
- Morton, I.D. and A.J. Macleod. 1982. *Food Flavours*. Elsevier Press
- Pittet, A.O. and D.E. Hruza. 1974. Comparative study of flavour properties of thiazole derivatives. *J. Agric. Food Chem.* 22(2): 264-269
- Reineccius, G.A., Keeney, P.G. and W. Weisberger. 1972. Factors affecting the concentration of pyrazines in cocoa beans. *J. Agric. Food Chem.* 20(1): 202-206
- Schultz, W.G. and M.J. Randall. 1970. Liquid carbon dioxide for selective aroma extraction. *Food Technology* 24(12): 94-98
- Watanabe, K. and Sato, Y. 1971. Some alkyl-substrated pyrazines and pyridines in flavour components of shal-low fried beef. *J. Agric. Food Chem.* 19(5): 1017-1019
- Windholz, M. 1983. *The Merck Index*. Merck & Co. Inc.