

## 사과의 품종별 휘발성 향기성분

이해정 · 박은령 · 김경수<sup>†</sup>

조선대학교 식품영양학과

## Volatile Flavor Components in Various Varieties of Apple (*Malus pumila* M.)

Hae-Jung Lee, Eun-Ryong Park and Kyong-Su Kim<sup>†</sup>

Dept. of Food and Nutrition, Chosun University, Kwangju 501-759, Korea

### Abstract

This study was investigated to compare the volatile flavor components in fuji, tsugaru, hongro and jonathan (*Malus pumila* M.). In the results of analyzing the volatile flavor components of four varieties apples with GC-FID and GC/MS, 100, 68, 85 and 94 volatiles were identified in fuji, tsugaru, hongro and jonathan apples, respectively. Hexanal, butanol, (E)-2-hexenal, hexanol, 3-methyl-1-butanol, ethyl acetate, ethyl butyrate, butyl acetate, 2-methylbutyl acetate and hexyl acetate were the major flavor components in the four varieties of apple, though there were several differences in composition of volatiles.

**Key words:** apple, fuji, tsugaru, hongro, jonathan, flavor

### 서 론

사과는 장미과 *Malus*속에 속하는 다년생 식물로서 주성분이 탄수화물이고, 단백질과 지방은 비교적 적으며, vitamin C와 무기염류의 함량이 높다(1). 또한 소화변비에 좋고 피부를 아름답게 하는 효과가 있으며 혈압을 내리게 하는 칼륨이 함유되어 있어 고혈압 환자에게 좋은 식품으로 알려져 있다(2). 현재 우리나라에서 주로 재배되고 있는 품종은 후지와 쓰가루로 전체의 77%, 12%를 차지하고 있고, 그 외에 홍옥(조나단), 홍로 등의 품종이 재배되고 있으며 이들은 주로 생과일로 소비되지만, 일부는 주스류, 넷타, 사과주, 잼, 젤리 등의 원료로 이용되고 있다.

사과에 관한 연구로 국내에서는 사과의 일반성분 및 화학성분(3), 저장(4), 가공(5), 독성(6), polyphenol oxidase(7)에 대한 연구 등이 보고되었고, 국외에서는 갈변억제(8), phenol 화합물(9), 품질특성과 변화(10)에 대한 연구 결과를 보고하였다.

향기는 다른 성분에 비하여 미량으로 존재하지만 기호도 및 제품의 품질 평가에 중요한 영향을 미치며 과실의 육종 선택에 있어서도 중요한 역할을 한다. 지금까지 식품중 향기성분에 관한 연구들이 많이 수행되었으며, 우리나라에서 주로 재배되어 생식되는 과실의 향기성분에 관한 연구 또한 시행되어 왔다. 그러나 품종에 따른 휘발성

향기성분의 구성 차이점이 밝혀진 과일은 배(11)와 복숭아(12) 등 소수뿐이며 국내의 주요 품종에 대한 향기성분 연구는 아직 미비한 실정이다.

따라서 본 연구는 국외에서 royal gala와 멜리셔스 등의 사과 품종(13-15)에 대해서만 분석되고 국내에서는 아직 미비한 사과의 품종에 따른 휘발성 향기성분을 규명하고자 하였으며, 이를 통하여 과즙음료 제조시 착즙, 농축과정에서 일어나는 친연향 손실(16)로 인한 과일 고유의 향미특성 감소와 손실을 방지하여 사과 가공제품 개발 및 향기가 좋은 사과 품종을 육종하기 위한 기초자료, 그리고 precursor를 이용한 친연향 개발을 위한 비교 자료로 이용하고자 하였다.

### 재료 및 방법

#### 재료

본 실험에서는 1998년 전남에서 생산된 후지, 쓰가루, 홍로, 홍옥(조나단)을 재료로 하여 이를 중류수로 세척하고 씨와 껌질을 제거하여 사용하였다.

#### 휘발성 향기성분의 추출분리

각 품종별로 씨와 껌질을 제거한 과육 300 g을 Milli Q water 1 L와 혼합하여 blender(MR350CA, Braun, Ger-

<sup>†</sup>To whom all correspondence should be addressed

many)로 분쇄하였다. 이를 1 N NaOH 용액으로 pH 6.5 까지 보정하고, 정량분석을 위해 내부표준물질로서 n-butylbenzene 1 μL를 첨가하여 이를 휘발성 향기성분의 추출용 시료로 사용하였다. 휘발성 향기성분의 추출은 Schultz 등(17)의 방법에 따라 개량된 연속수증기증류추출장치(simultaneous steam distillation and extraction apparatus, SDE, Normschliff Werätebau, Germany)에서 재증류한 n-pentane과 diethylether 혼합용매(1:1, v/v) 200 mL을 사용하여 상압하에서 2시간 동안 추출하였다. 이 추출액에 무수 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 가하여 수분을 제거하였다. 향기성분의 유기용매 분획구는 Vigreux column (Normschliff Werätebau, Germany)을 사용하여 약 2 mL까지 농축하고 GC용 vial에 옮긴 후 질소가스 기류하에서 0.25 mL까지 재농축하여 GC-FID와 GC/MS의 분석시료로 하였다.

### 휘발성 향기성분 분석

SDE 방법으로 추출, 농축된 정유를 gas chromatography (GC)와 gas chromatograph/mass spectrometry(GC/MS)에 의하여 분석하였다. GC는 FID가 부착된 Hewlett-Packard 5890 II Plus(Hewlett Packard, USA)를 사용하였으며, column은 DB-WAX(60 m × 0.25 mm i.d., 0.25 μm film thickness, J&W, USA)를 사용하였고, temperature program은 40°C에서 3분간 유지한 후, 150°C까지 2°C/min 속도로 승온시킨 후 4°C/min으로 200°C까지 승온시켰다. Injector와 detector의 온도는 각각 250°C, 300 °C이며, carrier gas는 helium을 사용하여 유속은 1.0 mL/min으로 하고 시료는 1 μL를 주입하였고 split ratio는 20 : 1로 하였다. GC chromatogram에서 확인된 탄소수 7부터 30까지 n-alkane 표준물질의 머무름 시간을 basic program에 입력하여, integrator로부터 각 화합물의 retention index를 구하여 화합물의 동정에 필요한 자료로 사용하였다.

### 휘발성 향기성분 동정 및 정량

화합물 동정에 사용한 GC/MS는 Shimadzu GC/MS QP-5000(Shimadzu, Japan)을 이용하였으며 시료의 이온화는 electron impact ionization(EI) 방법으로 행하였다. GC/MS 분석조건은 위에서 설명된 것과 같은 column과 분석조건으로 설정하여, ion source temperature는 230°C, ionization voltage를 70 eV 그리고 분석할 분자량의 범위(m/z)는 41 ~ 350으로 하여 분석하였다. 분석된 각각의 휘발성 향기성분은 mass spectrum library(WILEY 139, NIST 12와 NIST 62)와 mass spectral data book(18, 19)의 spectrum과의 일치, GC-FID 분석에 의한 retention index 그리고 문헌상의 retention index(20-22)와의 일치 및 표준물질의 분석 data를 비교, 확인하여 동정하였다. 동

정된 휘발성 향기성분의 상대적 정량은 내부 표준물질로 첨가한 n-butylbenzene과 각 화합물의 peak area%를 비교하여 성분들의 함유량을 계산하였다.

### 결과 및 고찰

#### 사과의 품종별 휘발성 향기성분

후지, 쓰가루, 홍로, 홍옥(조나단)의 휘발성 향기성분은 SDE 방법에 의하여 추출하고 분석한 결과인 total ion chromatogram(TIC)은 Fig. 1~4에 표시하였으며, 동정된 각 성분은 Table 1에 나타내었다.

후지에서 분리, 동정된 100종의 휘발성 향기성분 중 butanol과 hexanol을 포함한 23종의 alcohol류가 46.94%로 가장 높은 함유율을 보였으며, ethyl 2-methylbutyrate를 포함한 40종의 ester류와 hexanal과 (E)-2-hexenal을 포함한 15종의 aldehyde류가 각각 20.57%, 7.4%를 차지하였다. 그밖에 9종의 ketone류, 3종의 acid류, 1종의 ether류와 그 외 9종의 화합물이 각각 1.4%, 1.09%, 0.02%, 1.21%를 나타내었다(Table 2).

Alcohol류로는 butanol, hexanol, 3-methyl-1-butanol, 2-methyl-1-propanol이 각각 15.04%, 12.15%, 12.11%, 2.21%로 많은 부분을 차지하고 있었으며, butanol과 hexanol은 royal gala 사과(13)의 주요 향기성분으로 확인되었다. 다량 확인된 3-methyl-1-butanol과 소량 확인된 acetaldehyde, ethanol, 3-methylbutanal, 2-methylbutanal은 과일내에 있는 측쇄아미노산의 대사에 의해 생성되며, 특히 3-methyl-1-butanol은 leucine으로부터 생성된다(23).

Ester류 중 ethyl butyrate는 4.89%로 가장 많이 함유되어 있으며 향기역치가 1 ppb(14)로 향기특성에 영향을 미치지만, 다른 품종에서는 확인되지 않았다. 2-Methylbutyl acetate, hexyl acetate, butyl acetate, ethyl acetate는 3.05%, 2.47%, 2.39%, 1.55%를 나타내었으며, 이 화합물들 또한 향기역치가 낮으며, royal gala(13)의 중요한 향기성분으로 보고되었다. 2-Methylbutyl acetate는 Rome 형태의 사과에서도 주요 ester 화합물로 확인되었으며 (24), hexyl acetate와 butyl acetate는 골든 델리셔스에서도 확인되었고 수확시기가 늦어질수록 증가하였다(25). SPME에 의한 골든 델리셔스의 향기성분(15) 및 전형적인 사과향(26)을 내는 것으로 보고된 hexyl 2-methylbutyrate는 후지에서 소량 확인되었지만 홍로와 홍옥(조나단)에서는 다량 확인되었다. Ethyl 2-methylbutyrate는 파인애플, 배, 합성 사과주스, apple essence 등의 aroma impact 화합물, 델리셔스, 레드 델리셔스와 granny smith의 주요 향기성분으로 보고되었고(14,27), 사과와 같은 과실향을 낸다. 이 성분은 후지에서 0.56%로 소량 확인되었지만 향기역치가 0.1 ppb(26)로 관능적 향기특성에 기억한다고 볼 수 있으며 다른 품종에서는 확인되지

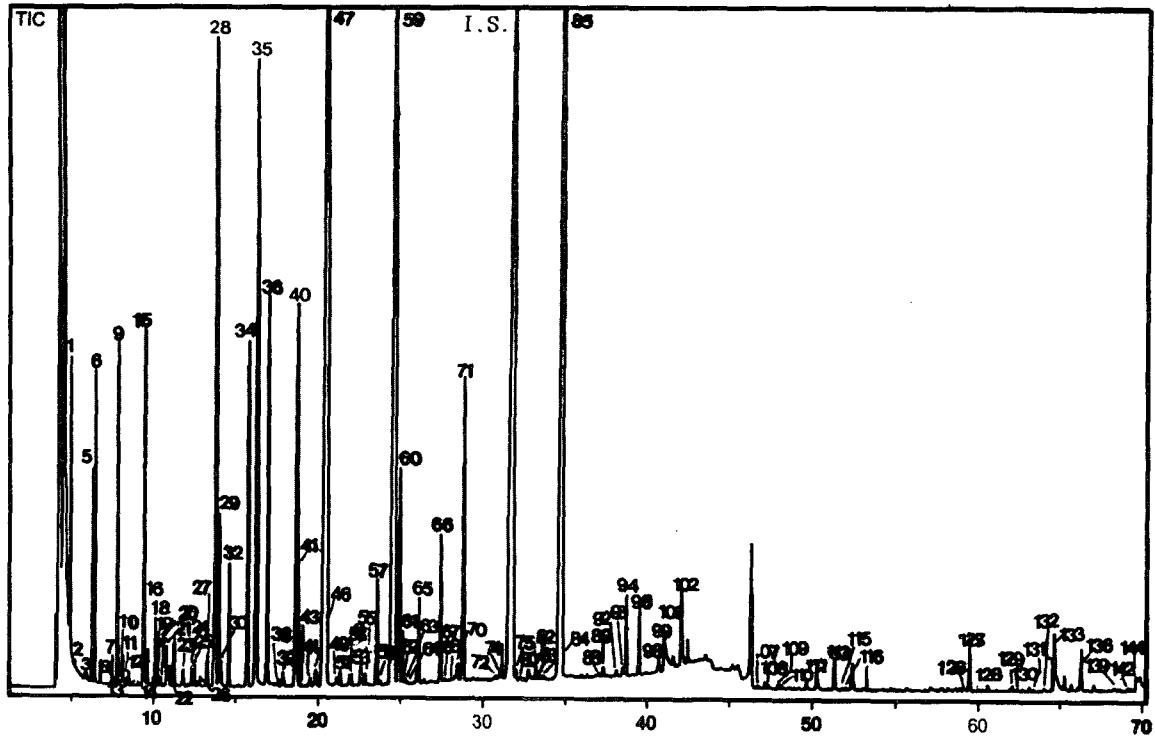


Fig. 1. Chromatogram of volatile flavor components in Fuji apple.

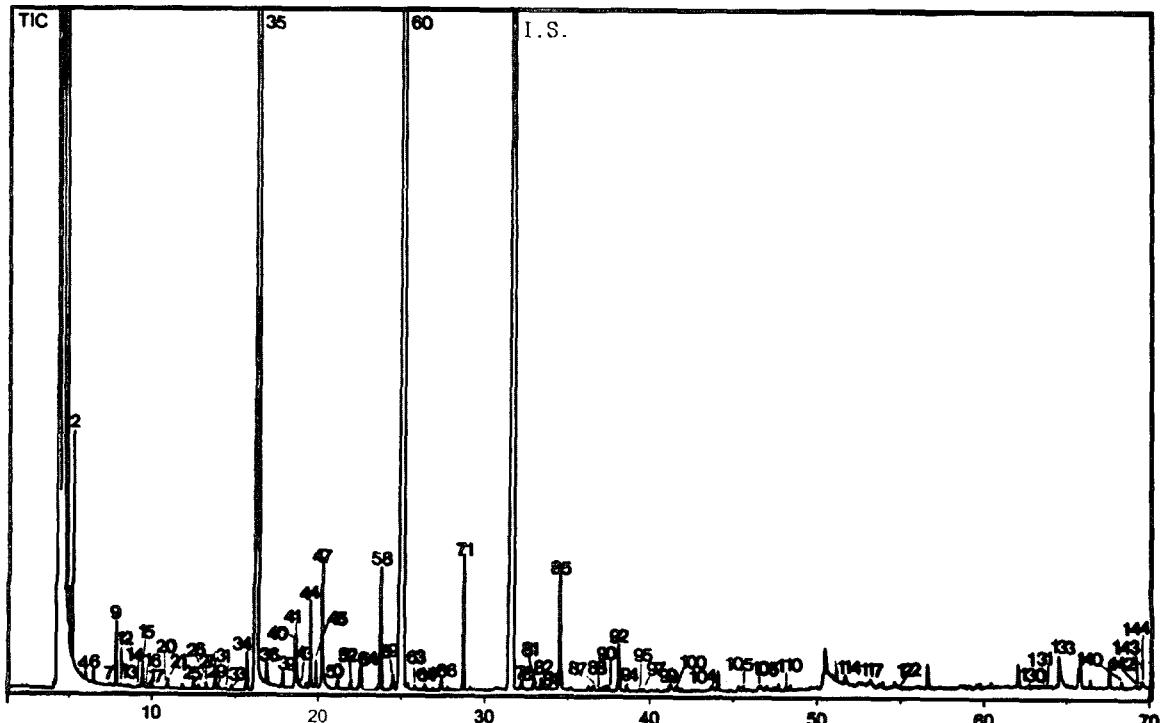


Fig. 2. Chromatogram of volatile flavor components in Tsugaru apple.

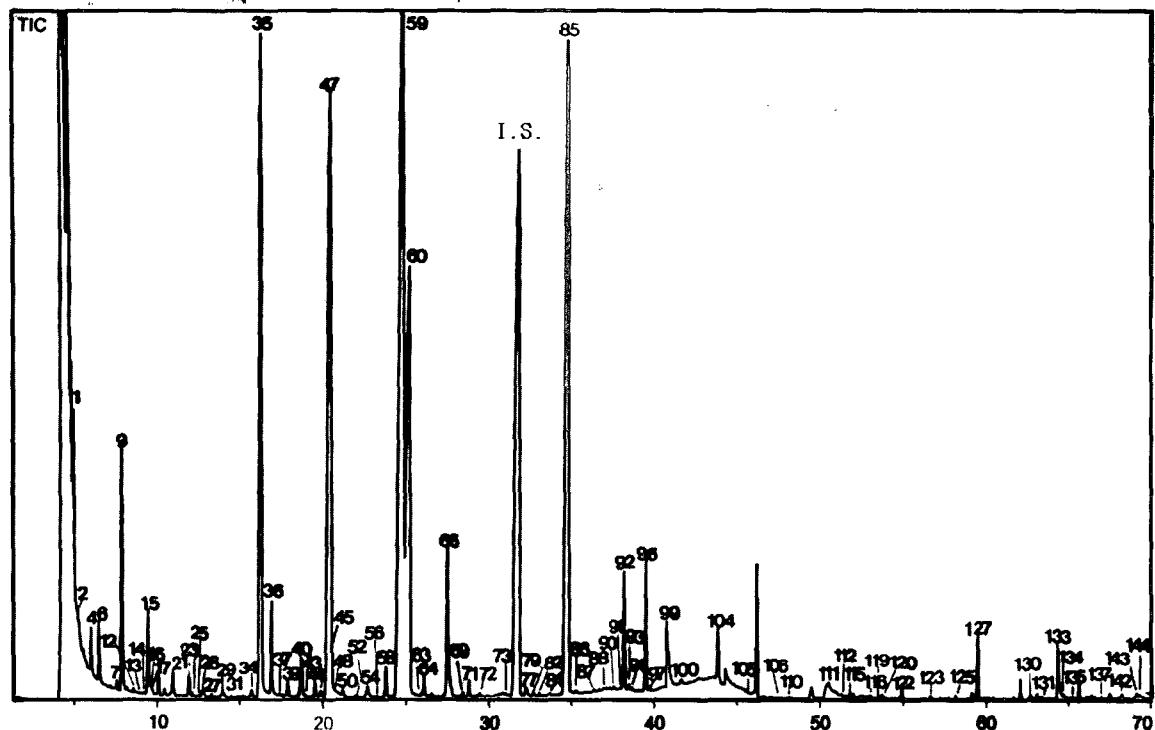


Fig. 3. Chromatogram of volatile flavor components in Hongro apple.

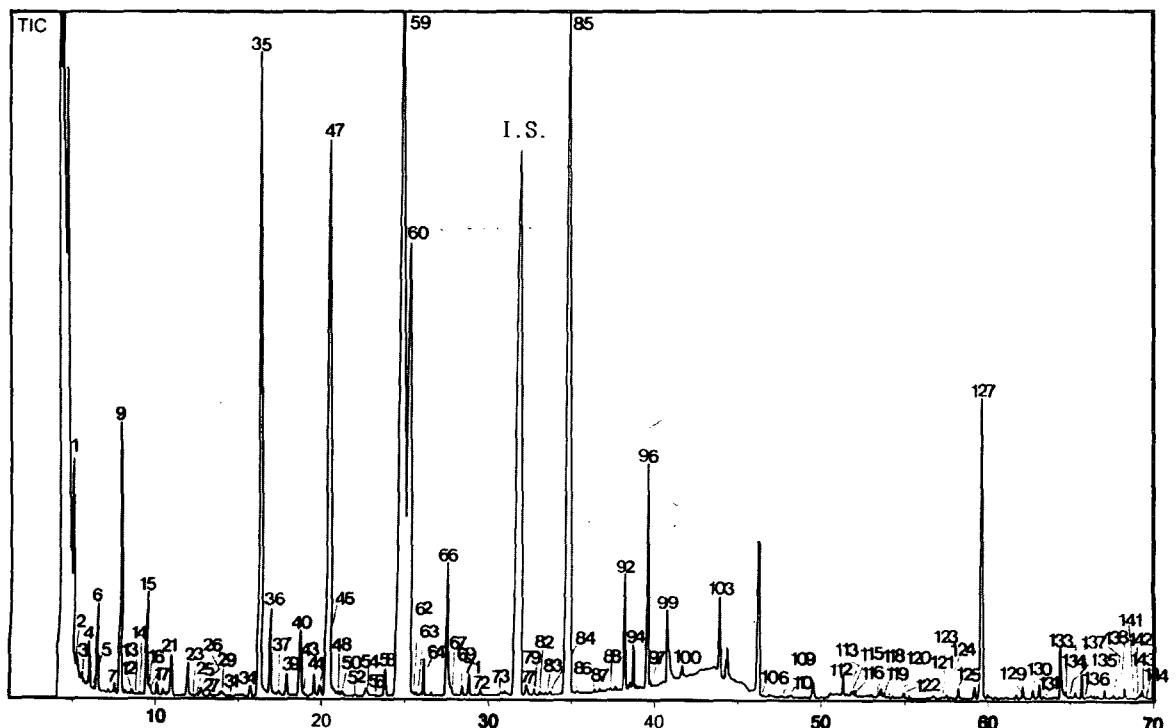


Fig. 4. Chromatogram of volatile flavor components in Jonathan apple.

Table 1. Comparison of relative concentration of the flavor components in four varieties of apple (*Malus pumila* M.)

Peak No.	Components	RT <sup>1)</sup> (min)	RI <sup>2)</sup>	Peak area%			
				Fuji	Tsugaru	Hongro	Jonathan
1	Acetaldehyde	4.942	695	0.46	0.14	0.28	0.31
2	Ethyl isobutyl ether	5.242	723	0.02	0.72	0.01	0.04
3	Propanal	5.883	784	0.04	-	-	0.02
4	Ethyl butyl ether	5.983	793	-	0.03	0.29	0.27
5	2-Propanone	6.292	813	0.71	-	-	0.01
6	Ethyl formate	6.450	821	1.18	0.05	0.48	0.66
7	Butanal	7.525	873	0.11	0.01	0.06	0.04
8	2-Methylpropenal	7.650	878	0.01	-	-	-
9	Ethyl acetate	7.833	886	1.55	0.29	2.43	2.58
10	2-Methylfuran	8.042	895	0.03	-	-	-
11	Methyl propanoate	8.367	906	0.03	-	-	-
12	2-Methylbutanal	8.558	912	0.06	0.01	0.02	0.02
13	3-Methylbutanal	8.700	916	0.02	0.01	0.02	0.02
14	2-Propanol	9.217	930	0.01	0.01	0.01	0.01
15	Ethanol	9.458	936	1.89	0.13	0.73	0.86
16	3-Buten-2-one	9.692	942	0.15	0.01	0.03	0.02
17	2-Ethylfuran	9.958	949	-	0.01	0.01	0.01
18	Ethyl propanoate	10.150	954	0.25	-	-	-
19	Ethyl 2-methylpropanoate	10.483	962	0.03	-	-	-
20	Propyl acetate	10.817	969	0.16	0.02	-	-
21	2-Pentanone	10.950	972	0.12	0.06	0.30	0.40
22	Methyl butyrate	11.275	980	0.60	-	-	-
23	2-Methylpentanal	12.125	997	0.01	-	0.01	0.02
24	Methyl 2-methylbutyrate	12.358	1002	0.10	-	-	-
25	2-Methylpropyl acetate	12.525	1006	0.12	0.04	0.02	0.02
26	4-Pentenal	12.833	1013	0.04	0.02	0.03	0.02
27	2-Butanol	13.308	1022	0.18	0.04	0.02	0.02
28	Ethyl butyrate	13.817	1032	4.89	-	-	-
29	Propanol	14.000	1036	0.93	0.02	0.08	0.03
30	Propyl propanoate	14.158	1039	0.10	-	-	-
31	3-Hexanone	14.517	1046	-	0.01	0.02	0.01
32	Ethyl 2-methylbutyrate	14.617	1048	0.56	-	-	-
33	3-Methyl-2-pentanone	14.808	1051	-	0.03	-	-
34	Butyl acetate	15.742	1068	2.39	0.31	0.09	0.10
35	Hexanal	16.292	1077	4.87	29.94	9.23	7.72
36	2-Methyl-1-propanol	16.950	1088	2.21	0.13	0.86	0.65
37	Diethyl acetal	17.433	1095	-	-	0.01	0.02
38	Ethyl carbonate	17.608	1098	0.03	-	-	-
39	3-Pentanol	17.900	1103	0.09	0.10	0.14	0.18
40	2-Methylbutyl acetate	18.600	1115	3.05	0.01	0.51	0.77
41	2-Pentanol	18.683	1116	-	0.34	-	-
42	Propyl butyrate	18.775	1118	0.42	-	-	-
43	(E)-2-Pentenal	18.942	1121	0.01	0.02	0.02	0.02
44	2-Methyl-4-pentenal	19.542	1131	0.05	0.58	0.16	0.15
45	(Z)-3-Hexenal	19.858	1136	-	0.17	0.07	0.13
46	Propyl 2-methylbutyrate	19.875	1137	0.13	-	-	-
47	Butanol	20.542	1146	15.04	1.06	13.38	9.64
48	3-Heptanone	20.808	1151	-	-	0.01	0.01
49	2-Methylpropyl butyrate	21.133	1155	0.04	-	-	-
50	1-Penten-3-ol	21.150	1156	-	0.05	0.06	0.02
51	3,4-Dimethyl hexanone	21.358	1159	0.08	-	-	-
52	Pentyl acetate	21.992	1168	0.29	0.06	0.02	0.02
53	Cyclopentanone	22.608	1177	0.16	-	-	-
54	Pyridine	22.642	1178	-	0.17	0.14	0.10
55	Methyl hexanoate	22.883	1181	0.06	-	-	-
56	Pentyl propanoate	23.225	1186	-	-	0.01	0.01
57	Limonene	23.592	1190	0.67	-	-	-
58	(Z)-2-Heptenal	23.758	1193	0.04	0.99	0.31	0.26
59	3-Methyl-1-butanol	24.675	1206	12.11	0.16	21.02	18.37
60	(E)-2-Hexenal	24.975	1211	1.65	30.22	9.77	9.01
61	Butyl butyrate	25.150	1214	0.24	-	-	-
62	Hexyl formate	25.325	1216	0.03	-	-	0.03
63	2-Pentylfuran	25.433	1218	0.01	0.02	0.02	0.01
64	Butyl 2-methylbutyrate	26.017	1227	0.02	0.01	0.16	0.22
65	Ethyl hexanoate	26.133	1229	0.51	-	-	-

Table 1. Continued

Peak No.	Components	RT <sup>1)</sup> (min)	RI <sup>2)</sup>	Peak area %			
				Fuji	Tsugaru	Hongro	Jonathan
66	Pentanol	27.450	1249	0.87	0.11	1.67	1.31
67	Ethyl hexyl acetal	27.725	1253	0.02	-	-	0.01
68	Pentyl 2-methylpropanoate	28.342	1261	0.02	-	-	-
69	3,3-Diemthyl-2-hexanone	28.417	1262	-	-	0.03	0.06
70	<i>o</i> -Cymene	28.492	1263	0.10	-	-	-
71	Hexyl acetate	28.858	1269	2.47	0.95	0.14	0.17
72	2-Methylbutyl-2-methylbutyrate	29.458	1277	0.01	-	0.02	0.03
73	3-Heptanol	30.758	1294	-	-	0.02	0.02
74	Cyclopentanol	31.083	1298	0.09	-	-	-
I.S. <sup>3)</sup>	<i>n</i> -Butylbenzene	31.858	1310	13.11	25.82	13.93	14.01
75	Propyl hexanoate	32.025	1313	0.05	-	-	-
76	(E)-2-Heptenal	32.142	1314	-	0.08	-	-
77	4-Methyl-3-heptanone	32.258	1316	-	-	0.11	0.11
78	(Z)-3-Hexenyl acetate	32.483	1320	0.02	-	-	-
79	Pentyl 3-methylbutyrate	32.708	1323	-	-	0.03	0.04
80	1-Hydroxy-3-methyl-2-butanone	32.783	1324	0.07	-	-	-
81	(E)-2-Hexenyl acetate	32.983	1327	-	0.10	-	-
82	6-Methyl-5-hepten-2-one	33.158	1330	0.08	0.01	0.02	0.02
83	Hexyl propanoate	33.433	1334	0.03	-	-	0.02
84	Hexyl 2-methylpropanoate	33.700	1338	0.02	0.01	0.01	0.03
85	Hexanol	34.833	1355	12.15	1.09	12.82	13.51
86	(Z)-3-Hexen-1-ol	35.317	1361	-	-	0.02	0.01
87	(E)-3-Hexen-1-ol	36.642	1380	-	0.04	0.01	0.02
88	Nonanal	37.092	1386	0.01	0.01	0.02	0.02
89	3-Octanol	37.375	1390	0.08	-	-	-
90	(E,E)-2,4-Hexadienal	37.575	1392	-	0.01	0.03	-
91	2-Butoxyethanol	37.825	1396	-	-	0.01	-
92	(E)-2-Hexen-1-ol	38.167	1400	0.04	0.41	0.99	0.91
93	Butyl hexanoate	38.542	1407	0.06	-	0.04	0.06
94	Hexyl butyrate	38.750	1410	0.48	0.04	0.02	0.27
95	(E)-2-Octenal	39.458	1422	-	0.01	-	-
96	Hexyl 2-methylbutyrate	39.533	1423	0.39	-	1.07	1.98
97	2,5-Dimethyl 2-hexanol	39.633	1425	-	0.01	0.02	0.03
98	Linalool oxide	40.692	1442	0.11	-	-	-
99	Acetic acid	41.033	1448	0.48	0.02	0.89	0.87
100	Furfural	41.558	1456	-	0.03	0.06	0.10
101	Heptanol	41.600	1457	0.12	-	-	-
102	6-Methyl-5-hepten-2-ol	42.092	1465	0.57	-	-	-
103	2-Ethyl-1-hexanol	43.700	1489	-	-	0.63	0.61
104	2-Octen-1-ol	43.742	1490	-	0.04	-	-
105	Benzaldehyde	45.625	1519	-	0.05	0.01	-
106	(E)-2-Nonenal	46.592	1533	-	0.03	0.02	0.01
107	Butyl-(E)-2-hexenoate	46.758	1536	0.01	-	-	-
108	Linalool	47.375	1545	0.02	-	-	-
109	Hexyl 2-butenoate	47.975	1554	0.02	-	-	0.01
110	Octanol	48.158	1557	0.02	0.01	0.02	0.01
111	1,2-Propanediol	50.300	1587	0.11	-	0.17	-
112	Hexyl hexanoate	51.342	1602	0.17	-	0.01	0.12
113	Butyl octanoate	51.558	1606	-	-	-	0.02
114	4-Methyl benzaldehyde	51.708	1608	-	0.10	-	-
115	(Z)-6-Nonenol	51.875	1611	0.01	-	0.01	0.03
116	Hexyl tiglate	52.025	1614	0.01	-	0.03	0.04
117	Phenylacetaldehyde	53.217	1634	-	0.03	-	-
118	<i>α</i> -Himachalene	53.483	1638	-	-	-	0.01
119	1-Nonen-4-ol	53.583	1640	-	-	0.01	0.05
120	Acetophenone	53.775	1643	-	-	0.03	0.02
121	3-Methylbutyl octanoate	54.308	1652	-	-	0.02	0.01
122	<i>o</i> -Allylanisole	54.950	1662	0.01	0.01	0.08	0.04
123	Butyl 3-hydroxybutanoate	57.267	1699	-	-	0.02	0.02
124	<i>β</i> -Himachalene	57.767	1708	-	-	-	0.02
125	(Z,E)- <i>α</i> -Farnesene	58.192	1716	0.01	-	0.02	0.06
126	Hexyl-(E)-2-hexenoate	58.908	1730	0.01	-	-	-
127	(E,E)- <i>α</i> -Farnesene	59.500	1741	0.25	-	0.48	3.00
128	<i>β</i> -Citronellol	60.625	1762	0.03	-	-	-
129	Butyrophenone	62.117	1790	0.02	-	-	0.08

Table 1. Continued

Peak No.	Components	RT <sup>1)</sup> (min)	RI <sup>2)</sup>	Peak area %			
				Fuji	Tsugaru	Hongro	Jonathan
130	(E,E)-2,4-Decadienal	62.733	1801	0.02	0.02	0.03	0.05
131	β-Damascenone	63.408	1817	0.01	0.01	0.01	0.01
132	Geraniol	64.483	1843	0.05	-	-	-
133	Hexanoic acid	64.667	1847	0.49	0.31	0.58	0.46
134	Geranyl acetone	64.742	1849	-	-	0.01	0.04
135	3-Methylbutyl decanoate	65.042	1856	-	-	0.01	0.01
136	Farnesol	66.308	1885	0.25	-	-	0.01
137	4-Phenyl-3-buten-2-one	67.642	1920	-	-	0.03	0.03
138	Denderalasin	67.992	1930	-	-	-	0.01
139	Ethyl 3-hydroxydecanoate	68.350	1939	0.02	-	-	-
140	β-Ionone	68.352	1940	-	0.04	-	-
141	Benzothizole	69.108	1962	-	-	-	0.01
142	Tridecanol	69.192	1964	0.01	0.03	0.02	0.02
143	1-Phenyl 2-methylpropanol	69.358	1969	-	0.02	0.03	0.05
144	2-Hexenoic acid	69.667	1977	0.12	0.06	0.01	0.01

<sup>1)</sup>Retention time.<sup>2)</sup>Retention index.<sup>3)</sup>Internal standard.

않았다. 후지에서 확인된 ester류 화합물은 다른 품종에 비교하여 많은 종류, 그리고 높은 함량을 나타내었다.

Aldehyde류 중 hexanal은 4.87%, 그리고 (E)-2-hexenal은 1.65%로 다양 함유되어 있었으며 향기역치 또한 5 ppb, 17 ppb로 낮으며, royal gala(13)와 멜리셔스(14)에 다양 함유되어 있는 hexanol, hexanal, (E)-2-hexenal과 더불어 소량 확인된 (E)-2-hexen-1-ol은 green note를 내는 C<sub>6</sub> 화합물로서 사과 분쇄시 세포벽 파괴로 인하여 불포화 지방산인 linoleic acid 또는 linolenic acid가 유리되어 lipoxygenase와 hydroperoxide lyase에 의해 분해, 생성된다(28).

후지의 주요 향기성분으로 butanol, hexanol, 3-methyl-1-butanol, hexanal, ethyl butyrate, 2-methylbutyl acetate, (E)-2-hexenal이 확인되었으며, 멜리셔스와 골든 멜리셔스, royal gala 사과의 향기성분들과 유사한 결과를 보였다.

쓰가루에서 분리, 동정된 휘발성 향기성분은 총 68종으로, hexanal과 (E)-2-hexenal을 포함하여 21종의 aldehyde류가 62.48%로 가장 높은 함량을 차지하였으며, hexanol과 butanol을 포함한 19종의 alcohol류, hexyl acetate를 포함한 12종의 ester류가 각각 3.8%, 1.89%를 나타내었다. 그밖에 ketone류 7종, acid류 3종, ether류 2종, 그 외 4종이 0.17%, 0.39%, 0.75%, 0.21%의 함량으로 확인되었다(Table 2).

주요 향기성분으로 (E)-2-hexenal과 hexanal이 각각 30.22%, 29.94%로 높은 함량을 차지하였으며 이들 화합물이 쓰가루의 주요 향기특성을 나타내며, 그 외에도 hexanol, butanol, (Z)-2-heptenal, hexyl acetate가 동정되었다. 쓰가루에서 (E)-2-hexenal과 hexanal과 같이 다양 함유된 성분 외에 (E)-2-hexen-1-ol, (Z)-3-hexenal, (E)-

Table 2. Relative concentration by functional groups of volatile flavor components in four varieties of apple (*Malus pumila* M.) (Peak area %)

Functional group	Fuji	Tsugaru	Hongro	Jonathan
Alcohols	46.88	3.8	52.75	46.39
Aldehydes	7.40	62.48	20.15	17.92
Esters	20.57	1.89	5.14	7.24
Ethers	0.02	0.75	0.3	0.31
Acids	1.09	0.39	1.48	1.34
Ketones	1.4	0.17	0.6	0.82
The others	1.21	0.21	0.76	3.3
Total	78.57	69.69	81.18	77.32

3-hexen-1-ol 또한 green note를 내는 C<sub>6</sub> 화합물로서 소량 확인되었다.

홍로에서 분리 동정된 향기성분은 총 85종으로, alcohol류 24종, ester류 20종, aldehyde류 18종, ketone류 11종, acid류 3종, ether류 2종 및 그 외 7종이 동정되었다. 관능기별로 확인된 성분들의 총 peak area는 alcohol류 52.75%, aldehyde류 20.15%, ester류 5.14%, acid류 1.48%, ketone류 0.6%, ether류 0.3%, 그 외 0.76%를 나타내었다 (Table 2).

Aldehyde류 중 (E)-2-hexenal과 hexanal이 9.77%, 9.23%로 높은 함량을 나타내었지만, 쓰가루에서 확인된 함량에 비교하면 소량 확인되었으며, ester류 중 ethyl acetate와 hexyl 2-methylbutyrate가 2.43%, 1.07%로 확인되었고 그 외 2-methylbutyl acetate도 소량 확인되었다. Alcohol류 중 측쇄아미노산 대사 즉, 과일내 leucine 대사에 의해 생성된 3-methyl-1-butanol이 21.02%로 가장 높은 함량을 나타내었으며, butanol과 hexanol 또한 13.38%, 12.82%로 다양 함유되어 있으며, 그 외 pentanol과 (E)-2-hexen-1-ol도 확인되었다.

홍로의 주요 향기성분으로 3-methyl-1-butanol, butanol, hexanol, (*E*)-2-hexenal, hexanal, ethyl acetate, hexyl 2-methylbutyrate, pentanol, (*E*)-2-hexen-1-ol가 확인되었다.

홍옥(조나단)에서 분리 동정된 향기성분은 총 94종으로, alcohol류 23종, ester류 24종, aldehyde류 17종, ketone류 13종, acid류 3종, ether류 2종, 그 외 12종이 동정되었다. 관능기별로 확인된 성분들의 총 peak area는 alcohol류 46.39%, aldehyde류 17.92%, ester류 7.24%, acid류 1.34%, ketone류 0.82%, ether류 0.31% 그 외 3.3%를 차지하였다(Table 2).

Alcohol류 중 3-methyl-1-butanol, hexanol과 butanol은 18.37%, 13.53%, 9.64%로 확인되었으며, hexanol의 함량은 홍로와 비교하여 다소 높은 함량을 나타내었으며, 그 외 pentanol, (*E*)-2-hexen-1-ol도 확인되었다. Aldehyde류 중 (*E*)-2-hexenal과 hexanal이 각각 9.01%, 7.72%로 홍로의 함량보다 다소 낮게 확인되었으며, ester류 중 ethyl acetate와 hexyl 2-methylbutyrate가 2.58%, 1.98% 확인되었고, 소량의 2-methylbutyl acetate도 동정되었으며, 홍로보다 높은 함량을 차지하였다. 그밖에 (*E,E*)- $\alpha$ -farnesene이 3%를 나타내었는데, 이는 SPME에 의한 골든 델리셔스의 향기성분 분석시 다량 확인된 성분이다(15).

홍옥(조나단)의 주요 향기성분으로 3-methyl-1-butanol, butanol, hexanol, (*E*)-2-hexenal, hexanal, ethyl acetate, hexyl 2-methylbutyrate, pentanol, (*E*)-2-hexen-1-ol, (*E,E*)- $\alpha$ -farnesene이 확인되었으며, 홍로와 비슷한 향기성분 함량비율을 나타내었다.

사과의 green note를 내는 hexanal, (*E*)-2-hexenal, hexanol, butanol, 3-methyl-1-butanol은 품종별로 조성비율이 다르게 다량으로 확인되었으며 사과의 향기에 기여할 뿐만 아니라 그 외 ester류 화합물뿐만 아니라 소량 발견된 화합물들도 사과의 향기에 전체적으로 영향을 미치리라 사료된다.

### 휘발성 향기성분의 정량 비교

사과의 품종별로 분리 동정된 휘발성 성분을 내부 표준물질로 첨가한 n-butylbenzene과 각 화합물의 peak area%를 비교하여 정량한 결과, 향기성분의 총량은 후지 17.18 mg/kg, 쓰가루 7.74 mg/kg, 홍로 16.71 mg/kg, 홍옥(조나단) 15.81 mg/kg이 함유되어 있었다.

모든 품종에서 다량으로 동정된 hexanal은 쓰가루에 3.325 mg/kg, 홍로에 1.899 mg/kg, 홍옥(조나단)에 1.578 mg/kg, 후지에 1.066 mg/kg이 함유되어 있다. Butanol은 후지에 3.287 mg/kg, 홍로에 2.753 mg/kg, 홍옥(조나단)에 1.971 mg/kg, 쓰가루에 0.118 mg/kg 함유되어 있다. (*E*)-2-Hexenal은 쓰가루에 3.355 mg/kg, 홍로에 2.010 mg/kg, 홍옥(조나단)에 1.842 mg/kg, 후지에 0.361 mg/

kg으로 후지에 가장 소량 함유되어 있다. 3-Methyl-1-butanol은 홍로에 4.326 mg/kg으로 가장 많이 함유되어 있으며, 홍옥(조나단)에 3.757 mg/kg, 후지에 2.647 mg/kg 함유되어 있고 쓰가루에 0.018 mg/kg으로 가장 소량 함유되어 있다. Hexanol의 경우에는 홍옥(조나단)에 2.767 mg/kg, 홍로에 2.639 mg/kg, 후지에 2.656 mg/kg으로 비슷하게 함유되어 있지만 쓰가루에 0.121 mg/kg으로 매우 소량 함유되어 있다. 그 외의 성분들을 살펴보면 ethyl acetate가 1.068 mg/kg으로 후지에서만 확인되었고, butyl acetate와 2-methylbutyl acetate, hexyl acetate는 다른 품종에 비하여 후지에서 0.522 mg/kg, 0.668 mg/kg, 0.540 mg/kg으로 다량 확인되었으며, 홍옥(조나단)에서 0.614 mg/kg으로 다량 확인된 (*E,E*)- $\alpha$ -farnesene는 쓰가루에서는 확인되지 않았다.

### 요 약

사과의 휘발성 향기성분을 분석하기 위해 국내에서 생산되는 후지, 쓰가루, 홍로, 홍옥(조나단) 등 4가지 품종의 휘발성 향기성분을 SDE 방법으로 추출하고, GC-FID와 GC/MS로 분석, 동정하였다. 후지, 쓰가루, 홍로, 홍옥(조나단)에서 각각 100종, 68종, 85종, 94종의 화합물이 동정되었으며, alcohol류, aldehyde류, ester류가 사과의 전체적 향기에 영향을 미치는 것으로 여겨진다. 주요 휘발성 향기성분으로 hexanal, butanol, (*E*)-2-hexenal, 3-methyl-1-butanol, hexanol이 모든 품종에서 확인되었으며, 그 외 품종별로 약간의 차이는 있지만 ethyl acetate, ethyl butyrate, 2-methylbutyl acetate, hexyl 2-methylbutyrate, hexyl acetate, (*E,E*)- $\alpha$ -farnesene도 다량 함유되어 있었다. 사과 품종별로 분리, 동정된 휘발성 향기성분을 정량한 결과, 후지 17.18 mg/kg, 쓰가루 7.74 mg/kg, 홍로 16.71 mg/kg, 홍옥(조나단) 15.81 mg/kg이 함유되어 있었다.

### 감사의 글

이 논문은 1998년 조선대학교 교내학술연구비지원에 수행된 연구결과이며, 이에 감사드립니다.

### 문 헌

1. Kim, J.H., Kim, J.C., Ko, K.C., Park, Y.B., Kim, K.L. and Lee, J.C. : *Fruit tree and horticulture*. Hyangmunsa, Seoul, p.23 (1993)
2. Yu, T.J. : *Sikpumbogam*. Munundang, Seoul, p.166 (1989)
3. Kim, T.R., Whang, H.J. and Yoon, K.R. : Mineral contents of Korean apples and apple juices (in Korean). *Korean J. Food Sci. Technol.*, 28, 90-98 (1996)
4. Kweon, H.J., Kim, H.Y., Ryu, O.H. and Park, Y.M. : Effects of CA procedures and storage factors on the quality

- and the incidence of physiological disorders of 'fuji' apples. *J. Korean Soc. Hort. Sci.*, **39**, 35-39 (1998)
5. Youn, K.W. and Choi, Y.H. : Mass transfer characteristics during the osmotic dehydration process of apples (in Korean). *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.*, **25**, 824-830 (1996)
  6. Cho, W.I., Choi, Y.B. and Moon, T.W. : Determination of patulin in commercial apple juice in Korean by high performance liquid chromatography (in Korean). *Korean J. Food Sci. Technol.*, **29**, 412-416 (1997)
  7. Kim, D.M., Kim, K.H., Smith, N.L. and Lee, C.Y. : Changes in flesh color and PPO activity by apple cultivars. *Foods and Biotechnol.*, **4**, 222-225 (1995)
  8. Molnar-Perl, I. and Friedman, M. : Inhibition of browning by sulfur amino acids; 3. apples and potatoes. *J. Agric. Food Chem.*, **38**, 1652-1656 (1990)
  9. Amiot, M.J., Tacchini, M., Aubert, S. and Nicolas, J. : Phenolic composition and browning susceptibility of various apple cultivars at maturity. *J. Food Sci.*, **57**, 958-962 (1992)
  10. Kim, D.M., Smith, N.L. and Lee, C.Y. : Quality of minimally processed apple slices from selected cultivars. *J. Food Sci.*, **58**, 1115-1117 (1993)
  11. Lee, H.J., Park, E.R., Kim, S.M., Kim, K.Y., Lee, M.Y. and Kim, K.S. : Volatile flavor components in various varieties of pear (*Pyrus pyrifolia* N.). *Korean J. Food Sci. Technol.*, **30**, 1006-1011 (1998)
  12. Park, E.R., Jo, J.O. and Kim, K.S. : Volatile flavor components in various varieties of peach (*Prunus persica* L.) cultivated in Korea. *Korean J. Postharvest Sci. Technol.*, **6**, 206-215 (1999)
  13. Young, H., Gilbert, J.M., Murray, S.H. and Ball, R.D. : Casual effects of aroma compounds on royal gala apple flavours. *J. Sci. Food Agric.*, **71**, 329-336 (1996)
  14. Flath, R.A., Black, D.R., Guadagni, D.G., McFadden, W.H. and Schulta, T.H. : Identification and organoleptic evaluation of compounds in delicious apple essence. *J. Agric. Food Chem.*, **15**, 29-35 (1967)
  15. Song, J., Gardner, B.D., Holland, J.F. and Beaudry, R.M. : Rapid analysis of volatile flavor compounds in apple fruit using SPME and GC/Time-of-Flight mass spectrometry. *J. Agric. Food Chem.*, **45**, 1801-1807 (1997)
  16. Sandu, K.S., Bhatia, B.S. and Shulka, F.C. : Physico-chemical changes during preparation of fruit juice concentrate. *J. Food Sci. Technol.*, **22**, 202-206 (1985)
  17. Schultz, T.H., Flath, R.A., Mon, T.R., Enggling, S.B. and Teranishi, R. : Isolation of volatile components from a model system. *J. Agric. Food Chem.*, **25**, 446-449 (1977)
  18. Robert, P.A. : *Identification of essential oil components by gas chromatography/Mass spectroscopy*. Allured Publishing Co., USA (1995)
  19. Stehagen, E., Abbrahansom, S. and McLafferty, F.W. : *The Wiley/NBS Registry of mass spectral data*. John Wiley and Sons, N.Y. (1974)
  20. Davies, N.W. : Gas chromatographic retention indices of monoterpenes and sesquiterpenes on methyl silicone and Carbowax 20M phases. *J. Chromatography*, **503**, 1-24 (1990)
  21. Sadtler Research Laboratories : *The Sadtler standard gas chromatography retention index library*. Sadtler, USA (1986)
  22. van den Dool, H. and Kratz, P.D.A. : A generalization of the retention index system including system including linear temperature programmed gas liquid partition chromatography. *J. Chromatography*, **11**, 463-471 (1963)
  23. Myers, M.J., Issenberg, P.I. and Wick, E.L. : L-Leucine as precursor of isoamyl alcohol and isoamyl acetate; Volatile aroma constituents of banana fruit discs. *Phytochem.*, **9**, 1693-1695 (1970)
  24. Fellman, J.K., Mattheis, J.P., Patterson, M.E., Mattinson, D.S. and Bostick, B.C. : Study of ester biosynthesis in relation to harvest maturity and controlled-atmosphere storage of apples (*Malus domestica* Borth.). In *CA '93 Proceedings 6th international controlled atmosphere Research Conference*, Northeast Regional Agricultural Engineering Service Cooperative Extension. Ithaca, NY, Vol. 2, p.500-507 (1993)
  25. Willaert, G.A., Dirinck, P.J., De Pooter, 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**, 809-813 (1983)
  26. Paillard, N.M.M. : Biosynthesis of volatile products of the apple; Formation of alcohols and esters from fatty acids. *Phytochem.*, **18**, 1165-1171 (1979)
  27. Rowan, D.D., Lane, H.P., Allen, J.M., Fielder, S. and Hunt, M.B. : Biosynthesis of 2-methylbutyl, 2-methyl-2-butenyl and 2-methylbutanoate esters in red delicious and granny smith apples using deuterium-labeled substrates. *J. Agric. Food Chem.*, **44**, 3276-3285 (1996)
  28. Olias, J.M., Perez, A.G., Rios, J.J. and Sanz, L.C. : Aroma of virgin olive oil biogenesis of the "green" odor notes. *J. Agric. Food Chem.*, **41**, 2368-2373 (1993)

(2000년 6월 28일 접수)