

무화과의 성숙도에 따른 유기산, 유리당 및 향기 성분의 변화에 관한 연구

신태선¹ · 박진아² · 정복미¹

¹전남대학교 식품영양과학부

²전남대학교 교육대학원 영양교육전공

Changes in Organic acids, Free Sugars, and Volatile Flavor Compounds in Fig (*Ficus carica* L.) by Maturation Stage

Tai-Sun Shin¹, Jin-A Park², and Bok-Mi Jung¹

¹Division of Food and Nutrition and ²Nutrition Education Major,
Graduate School of Education, Chonnam National University

ABSTRACT This study collected 120 figs, classified them into six degrees of maturity according to hardness values, and analyzed contents of organic acids and free sugars. Volatile compounds in figs were investigated using the solid-phase microextraction method of gas chromatography/mass spectrometry. For measurement of texture, elasticity increased up to stage 4 and decreased again. Cohesiveness and brittleness increased with maturation. Organic acids in figs were mainly composed of citric acid, malic acid, and tartaric acid in the final stage. Fructose and glucose were the major sugar components of figs. Fructose content decreased from stage 1 to stage 4 and then increased significantly. One hundred and nineteen volatile compounds were identified in figs, and classes were 14 acids, 15 alcohols, 23 aldehydes, 10 esters, 33 hydrocarbons, 11 ketones, four aromatics, six miscellaneous, and five terpenes. The dominant volatile components in figs were hexadecanoic acid, hexane, dodecanal, DL-limonene, 2-hexanal, nonanal, and 6-methyl-5-hepten-2-one.

Key words: *Ficus carica* L., organic acid, free sugar, volatile component

서 론

무화과(*Ficus carica* L.)의 원산지는 소아시아의 카리카(Carica) 지방으로 오늘날 세계적인 주요 산지는 미국과 지중해 부근으로 비교적 비가 많고 배수가 잘되는 지역에서 재배되고 있다(1). 우리나라의 주 생산 품종은 보통계 품종(common type fig)인 봉래시(Horaish)와 승정도후인(Masui Dauphine)으로 가을에 수확되며 병충해가 적고 번식도 용이한 다 수확성 과수이나 저장기간이 길지 않는 단점이 있다(2). 무화과는 민간에서 발진 및 궤양, 치질 등에 무화과 유액을 사용해 왔고 소화 촉진, 변비 완화, 주독이나 어독 등에 효과가 있는 것으로 알려져 있으며, 한의학에서는 건과로 하여 청열해독(淸熱解毒) 치료제로 사용되고 있다(3). 무화과는 수분이 많고 유기산 함량이 적으며 단맛이 강하게 느껴지는 과일로 단백질 분해 효소인 ficin이 다량 함유되어 있으며(4,5) 식이섬유, 무기질, 폴리페놀(polyphenol)의 우수한 급원으로서, 특히 칼슘 함량이 매우 높고 지방과 나트륨 함량이 적으며, 콜레스테롤을 저하시키는 피토스테롤(phytos-

terols)인 라노스테롤(lanosterol)과 스티그마스테롤(stigmasterol) 등을 함유하고 있는 건강 과일로 알려져 있다(1). 무화과에 관한 연구로는 무화과나무의 잎, 줄기 및 목질부에 함유된 물질과 향산화 물질이 존재한다는 보고(6-8)와 무화과 과실에 대한 이화학적 성분(2,5,9), 식중독균에 대한 항균 활성(10), ficin의 연육 효과(11), 푸레, 잼 및 와인 제조에 관한 연구(12-14) 등이 보고되었다. 그러나 무화과는 독특한 향을 가지고 있는 과일로 숙성에 따른 향이나 맛에 관한 연구가 거의 없는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 국내산 무화과를 채취하여 성숙 정도에 따른 향미 성분을 측정하고 무화과의 향미 성분에 대한 특징을 확립함으로써 그 이용성을 증대시키기 위한 기초자료를 제시하고자 하였다.

재료 및 방법

시료준비

본 실험에 사용한 무화과는 전남 여수시 감도 무화과농장에서 재배한 것으로 8월에 10그루의 무화과나무에서 무작위로 총 120개를 채취하였다. 본 실험에서는 무화과의 생장기별 특성을 고려하여 외형이 정상적인 것만 선별하여 직접 채취하였다. 성숙도는 texture를 측정하여 견고성의 정도에

Received 4 February 2015; Accepted 19 June 2015

Corresponding author: Bok-Mi Jung, Division of Food and Nutrition, Chonnam National University, Gwangju 500-757, Korea
E-mail: jbm@chonnam.ac.kr, Phone: +82-61-659-7414

따라 6단계로 분류하여 껍질을 제거한 후 과육을 마쇄하고 -85°C에서 동결시킨 후 분석용 시료로 사용하였다.

무화과의 texture 측정

무화과에 대한 texture는 Rheometer(COMPAC-100, SUN Scientific, Co., Ltd., Tokyo, Japan)를 사용하여 측정하였다. 측정 조건에서 test type은 mastication test, distance 6 mm, plunger diameter 15 mm, adaptor type circle, table speed 60 mm/s, load cell(max) 10 kg의 조건으로 무화과 표면을 동일 간격으로 6등분하여 6회 측정하고 평균값을 사용하였다. 성숙도에 따른 무화과의 분류는 무화과를 120개 채취하여 견고성을 측정하고 견고성의 평균값이 유의적으로 차이가 나타나도록 무화과를 6개군으로 분류하였는데 각 군의 무화과 수는 6개씩 선별하였다(Table 1).

유기산 및 유리당 분석 시료 조제

무화과 5 g을 homogenizer(Tissue grinder, IKA, Staufen, Germany)에 넣고 80% ethanol 20 mL를 가하여 균질화시킨 다음 250 mL의 정용플라스크에 옮기고 80% ethanol(v/v) 80 mL를 가한 후 환류냉각기에 연결하였다. 수욕상에서 3시간 동안 환류 추출한 후 6,000 rpm(650×g)으로 30분간 원심분리 하고, 여과지(Whatman No.1, Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA)로 여과하였다. 여액은 rotary evaporator(CCA 1110, EYELA Co., Ltd., Tokyo, Japan)를 이용하여 완전히 ethanol을 휘발시켜 약 1 mL로 농축한 후 증류수를 사용하여 10 mL로 정용하였다. 이 용액 3 mL를 0.45 µm membrane filter로 여과하여 유기산과 유리당의 분석 시료로 사용하였다.

HPLC에 의한 유기산 분석

유기산 분석은 무화과로부터 환류 추출하여 membrane filter로 여과한 시료 용액을 Shimadzu 유기산 분석기를 사용하여 분석하였다. 유기산 분석기의 구성은 Shimadzu LC-20AD pump, CTO-20AC oven, Sil-20AC auto-sampler, CDD-10A detector, CBM-20A system controller, LC Workstation software로 Shimadzu Co.(Kyoto, Japan) 제품을 이용하였다. Column은 ion exchange Shim-pack SPR-102H(7.8×250 mm)를 2개 직렬로 연결하고 Shim-pack SPR-H guard column(7.8×50.0 mm)을 사용하였다. 이동상은 4 mM p-toluenesulfonic acid를 사용하였고 유속은 0.8 mL/min으로 설정하였으며, 시료는 10 µL를 주입하였다. Post-column 방법을 이용하여 유기산을 유도체화한 후 CDD 검출기를 사용하였다. 반응시약으로 4 mM p-toluenesulfonic acid와 100 µM EDTA를 포함하는 16 mM Bis-Tris 용액을 반응시약으로 사용하였다(15). 총 분석시간은 30분이었으며 유기산 표준 물질을 탈 이온화 증류수에 용해시켜 0.1~30 µL/mL 범위의 표준 용액을 조제하여 HPLC 분석을 실시하고 peak area로부터 검량선을 작성하

여 정량하였다.

HPLC에 의한 유리당 분석

무화과의 환원당 분석은 Shimadzu 환원당 분석기를 이용하여 분석하였다. 환원당 분석기의 구성은 Shimadzu LC-20AD pump, CTO-20AC oven, Sil-20AC auto-sampler, RF-10AXL fluorescence detector, CBR-6A chemical reaction box, CBM-20A system controller, LC Workstation software로 Shimadzu Co. 제품을 이용하였다. 환원당 분리는 ion exchange Shim-pack ISA-07(4.0×250 mm) 분석 column과 Shim-pack ISA guard column(4.0×50.0 mm)을 사용하였다. 이동상은 A용액으로 potassium borate(pH 8)와 B용액으로 potassium borate(pH 9)를 사용하였는데 B용매를 0분에서 0%로 시작해 50분에 100%로 증가하여 15분간 100%로 유지하다가 65분 이후에 0%로 감소하여 총 90분의 분석 시간으로 하였다. 이동상 유속은 0.6 mL/min, 반응시약 유속은 0.5 mL/min으로 설정하였고, 시료는 10 µL를 주입하였다. Post-column 방법을 이용하여 환원당을 유도체화한 후 형광 검출기(Ex=320, Em=430)를 사용하여 분석하였다. 반응시약으로 1% arginine과 3% boric acid를 함유하는 용액을 사용하였고 CBR-6A chemical reaction box를 이용하여 150°C로 반응시켜 유도체화하였다(15). 환원당 표준 물질을 탈 이온화 증류수에 용해시켜 0.5~20 µL/mL 범위의 표준 용액을 조제하여 HPLC 분석을 실시하고 peak area로부터 검량선을 작성하여 정량하였다.

무화과 휘발성 성분의 포집

SPME에 의한 휘발성 성분 분석: 무화과의 향미 성분을 분석하기 전에 적합한 SPME(solid-phase microextraction) resin(Supelco, Bellefonte, PA, USA) 선택을 위한 실험을 하였다. 4종의 SPME resin[polydimethylsiloxane(PDMS)/divinylbenzene(65 µm), polydimethyl siloxane/carboxen(75 µm), PDMS(100 µm), divinylbenzene/carboxen/PDMS(50/30 µm)]을 사용하여 무화과 시료에 대해 분석을 실시하고 가장 많은 휘발 성분을 포집하는 divinylbenzene/carboxen/PDMS resin을 선정하여 무화과의 휘발 성분 분석용 resin으로 사용하였다. 휘발 성분 포집은 무화과 과육을 잘게 다진 후 40 mL vial에 약 2 g을 넣고 -85°C에 동결시킨 후 분석용 시료로 사용하였다. 휘발 성분 포집은 동결된 시료에 20초간 helium gas로 vial 내의 공기를 치환하고 마개로 밀폐하였다. Heating mantle를 이용하여 시료 vial을 가온하고 50°C에 도달할 때 SPME resin-needle을 vial의 headspace에 30분 동안 노출시켜 휘발성 물질을 포집하고, gas chromatography mass spectrometer(GC/MS)의 분석 시료로 사용하였다.

Table 1. Textural characteristics of fig (*Ficus carica* L.) during maturation stage

	Maturation stage					
	1	2	3	4	5	6
Strength (kg/cm ²)	528.8±55.74 ^{a1)2)}	437.5±68.68 ^b	340.0±47.82 ^c	248.3±29.19 ^d	150.0±9.43 ^e	61.1±18.66 ^f
Springiness (kg/cm ²)	11.1±0.68 ^d	33.8±5.28 ^c	69.1±12.28 ^b	93.3±11.58 ^a	84.8±9.66 ^a	21.0±3.11 ^{cd}
Cohesiveness (%)	21.7±1.86 ^c	37.1±5.49 ^b	47.5±8.48 ^b	47.6±4.89 ^b	78.3±9.38 ^a	90.9±12.91 ^a
Gumminess (g)	58.8±3.70 ^c	254.0±39.72 ^a	167.8±22.21 ^b	132.2±22.54 ^b	59.1±4.55 ^c	18.7±2.56 ^d
Brittleness (g)	110.9±14.96 ^{cd}	83.8±23.10 ^d	154.1±27.98 ^c	283.9±29.42 ^b	431.4±57.60 ^a	419.6±53.12 ^a

¹⁾Values are means±SD (n=6).

²⁾Values with different letters in the same row are significantly different at $P<0.05$ by Duncan's multiple range test.

GC/MS 분석방법

휘발 성분의 주입은 240°C의 GC/MS(GSMS-QP2010, Shimadzu Co.) 시료 주입구에서 5분간 탈착하여 휘발 성분을 주입하였으며 splitless mode를 사용하였다. 휘발성 물질의 분리는 ZB-5MS capillary column(30 m×0.25 mm i.d.×0.25 µm film thickness, Phenomenex, Torrance, CA, USA)을 이용하였다. 이동상 기체는 helium으로 유속은 0.8 mL/min, linear velocity는 32.2 cm/min, column pressure를 31.9 kPa로 설정하고, oven 온도는 35°C에서 5분간 머무른 후 200°C까지 4.0°C/min으로 승온하고 50분간 유지시켰다. MS 분석 조건은 capillary direct interface 온도는 200°C, ion source 온도는 200°C, mass range는 40~350 m/z, electron multiplier voltage는 1,000 V, MS ionization voltage는 70 eV 그리고 scan rate는 1/s로 하였다. 향기 성분의 동정은 휘발 성분의 지체시간(retention indices, RI)이 표준물질의 지체시간과 일치하거나 휘발 물질의 mass spectra와 Wiley 8 mass spectral database (Shimadzu Co.)의 mass spectra를 비교하여 물질을 확인하였다. RI는 C₆~C₂₄(n-Paraffins, Sigma-Aldrich Co., Milwaukee, MN, USA)를 이용하여 시료와 동일 조건에서 결정하였다. 휘발성 물질의 함량은 total ion chromatogram(TIC)에서 나타난 각 peak 면적을 1,000,000으로 나누어 표기하였다. 모든 시료는 3회 반복하여 휘발성 물질을 분석하고 평균값으로 나타내었다.

통계처리

모든 실험은 3회 반복하여 평균치로 나타내었으며, 유의성 검증은 SPSS(Statistical Package for Social Sciences, SPSS Inc., Chicago, IL, USA) software package(version 19)를 사용하여 $P<0.05$ 수준에서 Duncan's multiple range test로 유의성을 검증하였다.

결과 및 고찰

무화과의 성숙도에 따른 texture의 특징

과일류의 성숙도에 따른 휘발성 성분의 연구에서 승도복숭아(16,17)는 크기, 색 및 견고성 정도, 사과(18)는 크기, 외관, 과즙의 고형분, 적정산도, 딸기(19)는 색도를 기준으

로 성숙도를 분류하였다. 또한 살구, 복숭아, 배의 숙성도는 과즙의 고형분 함량과 적정산도 비율에 의하여 결정하였다(20). 무화과는 크기, 색도, 적정산도와 성숙도 간에 유의성이 높지 않아 본 연구에서는 무화과의 외관을 고려하여 견고성 정도에 따라 6단계로 분류하였다(Table 1). 복숭아와 배의 경우처럼 성숙도가 증가할수록 견고성이 감소하는 과일도 있지만(16,21) snake fruit의 경우처럼 성숙도가 증가할 때 견고성도 증가하다 최종 성숙 단계에서 견고성이 급격히 떨어지는 과일도 있다(22). 탄력성은 초기에는 낮았다가 성숙될수록 서서히 증가하여 4, 5단계일 때 가장 높게 나타났다가 6단계에서는 다시 감소하였다. 응집력은 성숙될수록 점차 증가하였고, 점착성은 초기에는 낮았다가 2단계에서 유의적으로($P<0.05$) 높아졌으며 3단계부터 서서히 감소되어 성숙될수록 낮아지는 경향을 보였다. 깨짐성은 3단계 이후에는 유의적으로($P<0.05$) 증가하는 경향을 나타내었다.

유기산 조성

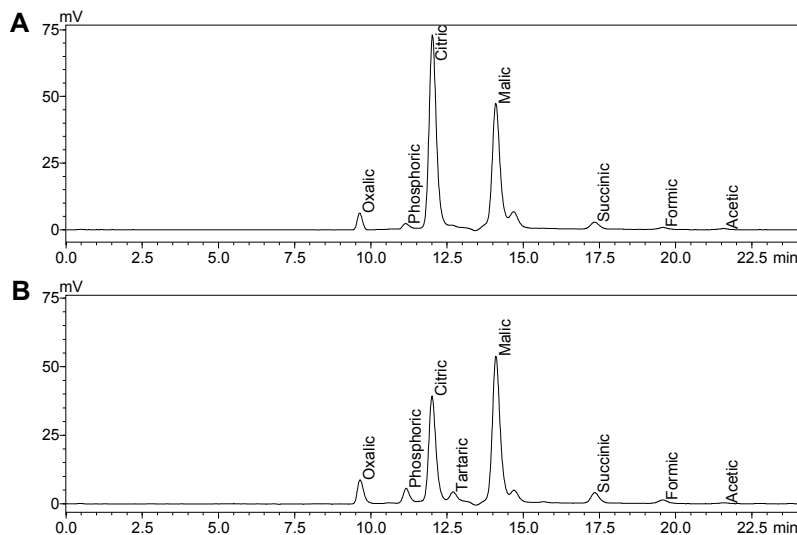
Table 2는 무화과의 성숙도에 따른 유기산 함량을 분석한 결과이다. 또한 Fig. 1은 무화과의 초기와 마지막 단계에 대한 유기산의 HPLC chromatogram을 나타내었다. 무화과의 주된 유기산 성분은 구연산과 사과산이었으며, 주석산의 경우 1, 2, 3단계까지는 검출되지 않았다가 4단계부터 나타나 완숙 단계에 나타나는 주된 유기산임을 알 수 있었다. 성숙도에 따른 변화에서는 구연산의 경우 초기에 비해 4단계에서 최고값을 나타낸 다음 서서히 감소하였고, 사과산은 초기에 비해 3단계에 최고를 나타낸 다음 서서히 감소하였다. 전체적으로 볼 때 무화과의 수산, 구연산, 사과산은 숙성될수록 점차 증가하다가 3, 4단계일 때 최고값을 나타내고 그 후에 감소하는 것으로 나타났다. 반면 인산과 호박산은 성숙도가 증가함에 따라 산 함량이 증가하는 것으로 나타났다. 복숭아(17,23), 딸기(19), 배(21)의 주요 유기산은 구연산과 사과산으로 나타났으며 복숭아와 배에서는 사과산이 구연산보다 많은 함량을 보였으나 딸기는 구연산을 많이 함유하고 있었다. 이들 모두 숙성이 진행될 때 증가하다가 완전히 숙성하는 시점에서는 감소하는 경향을 나타내었다(19,21,23). 호박산은 배가 숙성될 때 초기에는 나타나지 않았지만 숙성도가 증가함에 따라 증가하였는데(21) 무화과에서도 유사한 결과를 보였다. Kim 등(2)은 무화과의

Table 2. Organic acid contents of fig (*Ficus carica* L.) during maturation stage (mg/100 g)

Organic acid	Maturation stage					
	1	2	3	4	5	6
Oxalic acid	14.00±0.41 ^{e1)2)}	14.13±0.34 ^e	25.10±0.48 ^a	21.88±0.63 ^c	18.29±0.36 ^d	23.79±0.58 ^b
Phosphoric acid	10.36±0.23 ^f	13.22±0.26 ^e	20.77±0.44 ^d	41.94±1.32 ^c	48.79±1.31 ^b	52.79±1.16 ^a
Citric acid	480.55±10.87 ^d	412.98±8.86 ^e	652.46±8.28 ^c	925.92±21.11 ^a	713.77±4.77 ^b	281.29±5.55 ^f
Tartaric acid	—	—	31.53±0.87 ^d	196.09±4.47 ^c	224.41±1.77 ^a	212.76±4.51 ^b
Malic acid	205.46±3.22 ^d	307.58±6.19 ^b	559.94±15.99 ^a	298.95±6.75 ^b	257.42±3.77 ^c	267.45±8.57 ^c
Succinic acid	16.65±0.35 ^c	20.85±0.52 ^b	21.53±0.57 ^b	22.67±0.68 ^a	23.68±0.31 ^a	23.41±0.61 ^a
Lactic acid	-308.45±8.57	—	—	—	—	—
Formic acid	2.90±0.06 ^c	2.94±0.07 ^c	5.98±0.15 ^a	2.80±0.07 ^c	2.59±0.02 ^d	5.55±0.08 ^b
Acetic acid	2.83±0.06 ^a	2.44±0.06 ^b	1.91±0.06 ^c	2.20±0.05 ^c	2.12±0.00 ^d	1.93±0.05 ^e
Total	835.72±26.57 ^d	774.14±17.92 ^e	1,287.68±29.53 ^b	1,512.45±32.72 ^a	1,241.07±11.91 ^c	806.98±14.62 ^{de}

¹⁾Values are means±SD (n=6).

²⁾Values with different letters in the same row are significantly different at $P<0.05$ by Duncan's multiple range test.

**Fig. 1.** HPLC chromatograms of organic acids for maturation stage 1 (A) and 6 (B) of fig.

유기산 조성은 대부분이 구연산과 주석산으로 구성되어 있음을 보고하였는데, 본 연구에서는 구연산과 사과산으로 나타났다 주석산은 완숙된 이후에 나타나 Kim 등(2)의 연구가 두 종의 유기산만 측정하였기 때문에 본 연구와 비교하기는 어려웠다. 주석산은 아보카도, 자두, 라임 및 배 등에 함유되어 있으며(24), 포도에서 성숙도가 높아질수록 함량이 높아지는 유기산으로 포도주 제조 중 석출되는 산이기도 하다(25).

유리당 조성

무화과 성숙도에 따른 유리당의 조성을 분석한 결과는 Table 3에 나타내었으며 Fig. 2는 무화과의 유리당에 대한 HPLC chromatogram이다. 무화과에서 가장 많은 함량을 나타낸 것은 과당이었으며, 다음으로 포도당, 자당 순으로 나타났다. 포도당과 과당의 경우 초기에 최고치를 나타냈으며 완숙될수록 서서히 감소되는 경향을 나타냈다. 반면 자당의 경우 2, 3단계에서 최고를 나타내다가 그 이후에 서서히 감소하는 것으로 나타났다. 배의 숙성기간 중 당 함량의 변화(21)는 본 연구와 유사하게 과당과 포도당이 중간 성숙

단계까지 증가하다가 감소하는 반면 자당은 감소하다가 증가하는 경향을 보였다. 또한 복숭아는 숙성과정 중 과당과 포도당은 감소하는 반면 자당은 증가하는 경향을 보였고(17), 딸기는 과당, 포도당, 자당이 숙성기간 중 증가하는 경향을 나타내고 있어(19) 과일에 따라 숙성 중 유리당의 변화는 다양하게 나타났다. Kim 등(2)은 무화과 과즙의 당 조성이 주로 포도당과 과당으로 이루어져 있다고 하여 본 연구와 일치하였고, 다른 과실에서 흔히 볼 수 있는 자당이 검출되지 않았다고 하였으나 본 실험에서는 자당이 세 번째로 많은 당으로 나타나 본 실험과 다소 차이가 있는 것으로 나타났다.

무화과의 성숙도에 따른 휘발성 성분

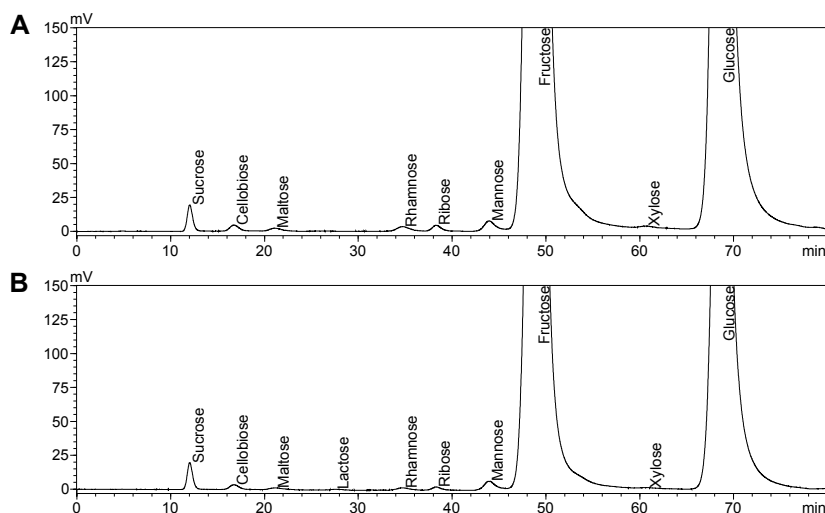
무화과의 성숙도에 따른 휘발 성분은 잘게 다진 과육을 SPME에 의하여 분석하였으며, 예비 실험에서 내부 표준 물질을 사용하여 분석하였으나 반복 시료 간 표준편차가 내부 표준 물질을 사용하지 않은 방법보다 높게 나타나 내부 표준 물질을 사용하지 않았다. 이는 과육에 내부 표준 물질을 균질하게 혼합하는 데 문제가 있는 것으로 판단되었다. 추출된

Table 3. Free sugar contents of fig (*Ficus carica* L.) during maturation stage (mg/100 g)

Free sugar	Maturation stage					
	1	2	3	4	5	6
Sucrose	136.04±2.86 ^{c1)2)}	167.53±4.00 ^a	167.22±5.05 ^a	150.11±3.57 ^b	150.05±1.32 ^b	132.55±2.85 ^c
Cellobiose	1.61±0.04 ^b	1.54±0.03 ^c	1.37±0.04 ^d	1.76±0.04 ^a	1.39±0.01 ^d	1.57±0.03 ^{bc}
Maltose	0.65±0.01 ^a	0.20±0.01 ^b	—	0.12±0.00 ^c	0.02±0.00 ^d	0.01±0.00 ^{de}
Lactose	—	—	0.02±0.00 ^a	0.01±0.00 ^b	0.02±0.00 ^a	0.01±0.00 ^c
Rhamnose	1.36±0.03 ^a	1.34±0.04 ^a	0.98±0.02 ^b	0.93±0.01 ^c	0.87±0.01 ^d	0.98±0.0 ^b
Ribose	1.64±0.04 ^a	1.26±0.03 ^b	0.62±0.02 ^d	0.95±0.03 ^c	0.98±0.01 ^c	1.01±0.02 ^c
Mannose	6.18±0.13 ^a	2.86±0.07 ^c	2.20±0.05 ^e	6.06±0.14 ^a	2.54±0.02 ^d	3.73±0.04 ^b
Fructose	2,295.12±54.37 ^a	2,164.16±65.81 ^b	1,746.16±39.47 ^c	1,516.84±33.10 ^e	1,623.48±22.78 ^d	1,730.76±34.64 ^c
Galactose	—	—	—	—	—	—
Xylose	0.04±0.00 ^d	0.06±0.00 ^b	0.05±0.00 ^c	0.07±0.00 ^a	0.06±0.00 ^b	0.05±0.00 ^c
Glucose	1,699.68±40.91 ^b	1,863.12±22.26 ^a	1,546.44±30.85 ^c	1,371.00±37.19 ^e	1,332.40±33.71 ^e	1,430.80±35.99 ^d
Total	4,142.33±103.81 ^a	4,202.07±81.86 ^a	3,465.05±90.98 ^b	3,047.85±62.80 ^d	3,111.80±21.41 ^d	3,301.48±52.56 ^c

¹⁾Values are means±SD (n=6).

²⁾Values with different letters in the same row are significantly different at $P<0.05$ by Duncan's multiple range test.

**Fig. 2.** HPLC chromatograms of free sugar for maturation stage 1 (A) and 6 (B) of fig.

커피를 1개월간 저장하면서 headspace의 향기 성분을 분석한 연구(26)에서는 내부 표준 물질을 사용하지 않고 8개 구간의 저장기간 시료를 통계분석 하였으며, thyme의 향기 성분을 분석한 연구(27)에서도 내부 표준 물질을 사용하지 않았다. 본 연구에서도 내부 표준 물질을 사용하지 않고 Table 4와 같이 성숙도에 따른 휘발 성분의 변화에 대하여 유의성 검증을 하였다. 무화과에서 확인된 그룹별 화합물을 보면 acid류 14종, alcohol류 15종, aldehyde류 23종, aromatic류 4종, ester류 10종, hydrocarbon류 33종, ketone류 9종, 기타 화합물류는 6종, terpene류는 5종이었으며, 총 119개의 휘발성 성분이 확인되었다.

무화과에서 검출된 14개의 acid류 중 가장 많은 양이 검출된 hexadecanoic acid는 성숙될수록 유의적으로($P<0.05$) 감소하는 것으로 나타났으며, nonanoic acid와 dodecanoic acid를 제외하고는 대부분의 산들이 성숙도가 증가할수록 초기에 비해 감소하는 것으로 나타났다. Hexadecanoic acid는 매실(28)과 muskmelon(29)의 주된 성분이라고 알려져 있으며, muskmelon의 hexadecanoic acid는

저장 중 증가하는 것으로 나타났고 복숭아의 숙성 과정에서도 증가하는 것으로 나타났으나(23) 무화과의 경우는 반대되는 경향을 보였다. 총 유기산의 양은 무화가가 성숙해질수록 증가하다가 감소하는 반면 총 휘발성 지방산의 양은 감소하였다.

Alcohol의 경우 15종이 확인되었으나 양적으로는 다른 휘발 성분에 비해 비교적 적게 나타났으며 이 중에서도 가장 많이 나타난 것은 nonanol이었고, 다음으로 (*Z*)-farnesol, 2-butoxyethanol 순으로 나타났다. 성숙도에 따른 변화에서는 세 성분 모두 초기에는 높았으나 중간 단계에서는 낮아졌다가 마지막 6단계에서는 다시 높아지는 경향을 보였다. 2-Hexenol 성분은 초기에는 낮았으나 성숙도가 높아짐에 따라 유의적으로($P<0.05$) 증가하는 것으로 나타났으며, 딸기에서는 숙성도가 증가할수록 감소하였고(19) 복숭아에서는 증가하다가 감소하는 경향을 보였다(17). 복숭아의 숙성에 따른 nonanol은 muskmelon의 주요 성분으로 알려져 있으며 저장기간에 따라 증가하는 것으로 연구되었는데(29) 무화과에서는 일정한 경향을 보이지 않았다.

Table 4. Volatile flavor compounds in fig (*Ficus carica* L.) during maturation stage

Compound	RI ¹⁾	Mean area ²⁾					Identification ³⁾
		1	2	3	4	5	
Acids (14)							
Hexanoic acid	888.3	10.21±0.66 ^{ab1)}	4.06±0.53 ^b	0.83±0.15 ^c	0.96±0.10 ^c	0.44±0.05 ^c	MS, RI
Levulinic acid	1054.7	3.31±0.22 ^a	1.52±0.15 ^b	0.07±0.01 ^d	0.10±0.02 ^d	0.75±0.09 ^c	MS, LRI
Heptanoic acid	1074.5	1.74±0.24 ^a	1.61±0.20 ^a	0.76±0.14 ^b	0.92±0.17 ^b	0.83±0.11 ^b	MS, RI
Nonanoic acid	1267.7	3.59±0.53 ^b	2.15±0.22 ^c	1.49±0.27 ^c	1.68±0.31 ^c	3.28±0.44 ^b	MS, RI
Decanoic acid	1364.5	16.69±2.49 ^a	11.70±1.19 ^b	8.34±1.62 ^c	7.22±1.39 ^c	4.32±0.63 ^d	MS, RI
2,6-Dichlorobenzoic acid	1514.2	4.26±0.67 ^a	2.98±0.43 ^b	2.65±0.52 ^b	1.74±0.22 ^c	1.02±0.15 ^{cd}	MS, LRI
Dodecanoic acid	1559.2	12.35±1.07 ^b	7.91±0.75 ^c	7.81±1.55 ^c	4.35±0.55 ^d	9.14±1.22 ^c	MS, RI
Tetradecanoic acid	1711.6	7.16±0.62 ^a	5.97±0.57 ^b	4.30±0.85 ^c	1.81±0.35 ^d	1.49±0.20 ^d	MS, RI
Pentadecanoic acid	1835.5	39.20±6.18 ^a	19.10±1.90 ^{bc}	15.75±3.01 ^c	8.95±1.15 ^d	8.37±1.21 ^d	MS, RI
9-Hexadecenoic acid	1920.0	43.34±3.81 ^a	39.07±5.93 ^a	38.93±7.77 ^a	18.40±3.22 ^b	24.15±3.24 ^b	MS, LRI
Hexadecanoic acid	1947.9	343.30±46.75 ^a	248.67±34.33 ^b	167.66±28.32 ^c	115.90±20.41 ^d	102.04±13.03 ^d	MS, RI
Heptadecanoic acid	2076.2	4.52±0.62 ^a	3.20±0.32 ^b	1.14±0.19 ^d	0.40±0.07 ^e	1.19±0.15 ^d	MS, RI
(Z)-9-Octadecenoic acid	2204.0	14.31±1.96 ^a	13.16±1.94 ^{ab}	7.27±1.26 ^c	4.73±0.61 ^c	6.25±0.79 ^c	MS, LRI
Octadecanoic acid	2252.4	19.25±1.75 ^a	14.51±1.81 ^b	6.57±0.55 ^d	4.12±0.47 ^e	5.54±0.60 ^{de}	MS, LRI
Total		523.23	375.61	263.57	171.28	168.81	167.59
Alcohols (15)							
1-Penten-3-ol	671.4	2.06±0.23 ^b	2.92±0.26 ^a	1.41±0.09 ^c	1.68±0.24 ^c	0.80±0.09 ^d	MS, RI
1,2-Propanediol	727.8	0.66±0.10 ^d	0.83±0.08 ^d	1.99±0.17 ^b	1.53±0.16 ^c	2.13±0.19 ^b	MS, LRI
Pentanol	756.5	0.61±0.06 ^a	0.50±0.06 ^{ab}	0.47±0.07 ^b	0.53±0.05 ^{ab}	0.62±0.07 ^a	MS, RI
2-Pentanol	760.1	0.28±0.02 ^c	0.60±0.06 ^a	0.47±0.03 ^b	0.53±0.06 ^{ab}	0.61±0.08 ^a	MS, RI
3-Methyl-2-butanol	768.1	0.55±0.06 ^a	0.51±0.06 ^{ab}	0.54±0.05 ^a	0.44±0.07 ^{bc}	0.40±0.03 ^c	MS, LRI
2,3-Butanediol	779.5	0.22±0.03 ^c	0.23±0.03 ^{bc}	0.29±0.02 ^{ab}	0.33±0.05 ^a	0.25±0.03 ^{bc}	MS, LRI
2-Hexanol	868.8	0.58±0.09 ^c	0.64±0.09 ^c	1.31±0.18 ^b	1.40±0.15 ^b	1.45±0.16 ^b	MS, RI
2-Butoxyethanol	908.6	9.47±0.95 ^a	6.71±0.86 ^{bc}	4.68±0.30 ^d	5.55±0.75 ^{cd}	6.34±0.58 ^{bc}	MS, LRI
1-Octen-3-ol	979.6	4.47±0.58 ^a	2.93±0.40 ^c	2.73±0.18 ^c	3.45±0.48 ^{bc}	4.10±0.42 ^{ab}	MS, RI
2-Octen-1-ol	1067.6	3.14±0.41 ^a	1.79±0.23 ^c	1.00±0.07 ^d	1.23±0.17 ^d	1.85±0.22 ^c	MS, LRI
Nonanol	1170.1	14.82±1.90 ^a	5.54±0.72 ^d	2.21±0.30 ^c	7.87±0.86 ^c	7.71±0.89 ^c	MS, RI
Decanol	1262.4	3.76±0.36 ^a	2.15±0.12 ^c	0.11±0.02 ^e	0.21±0.02 ^e	0.64±0.07 ^d	MS, RI
Dodecanol	1473.9	2.13±0.21 ^c	2.19±0.28 ^c	2.46±0.37 ^c	2.75±0.38 ^c	3.54±0.30 ^b	MS, RI
(Z)-Farnesol	1818.9	13.64±1.74 ^a	2.14±0.12 ^c	2.17±0.34 ^c	2.21±0.23 ^c	2.29±0.21 ^c	MS, LRI
Hexadecanol	1855.7	2.32±0.21 ^{bc}	2.71±0.21 ^{bc}	2.29±0.20 ^c	2.33±0.26 ^{bc}	2.83±0.33 ^b	MS, RI
Total		58.71	32.39	24.13	32.04	35.56	51.03
Aldehydes (23)							
2-Butenal	639.5	0.28±0.03 ^c	0.17±0.02 ^d	0.28±0.02 ^c	0.29±0.03 ^c	0.80±0.07 ^a	MS, RI
Pentanal	684.7	26.43±2.07 ^a	21.17±1.71 ^b	19.15±3.02 ^b	15.21±2.22 ^c	1.20±0.14 ^d	MS, RI
2-Pentenal	744.9	0.59±0.08 ^c	0.56±0.07 ^c	0.74±0.06 ^c	0.54±0.05 ^c	2.19±0.27 ^a	MS, RI
Hexanal	788.3	27.91±2.17 ^b	25.32±2.09 ^b	40.95±5.58 ^a	42.11±5.50 ^a	45.76±5.89 ^a	MS, RI
2-Hexenal	846.4	60.50±6.99 ^c	86.05±6.99 ^c	129.07±17.65 ^b	152.97±20.38 ^{ab}	107.41±19.02 ^a	MS, LRI
Heptanal	900.8	7.35±0.87 ^a	3.00±0.41 ^{cd}	3.28±0.45 ^{cd}	2.71±0.29 ^d	3.97±0.51 ^{bc}	MS, RI

Table 4. Continued

Compound	RI ¹⁾	Mean area ²⁾						Identification ³⁾
		1	2	3	4	5	6	
Benzenecarbonal	957.5	2.11±0.18 ^c	1.27±0.17 ^c	1.30±0.12 ^c	0.86±0.11 ^c	6.03±0.71 ^b	10.65±1.41 ^a	MS, LRI
(<i>E,Z</i>)-2,4-Heptadienal	995.5	0.40±0.05 ^c	0.62±0.09 ^c	0.70±0.06 ^c	0.80±0.12 ^c	3.22±0.39 ^b	4.74±0.65 ^a	MS, LRI
Octanal	1002.3	75.42±10.77 ^a	45.84±6.30 ^b	35.16±4.83 ^c	33.25±3.39 ^{cd}	23.20±1.64 ^d	31.46±3.79 ^{cd}	MS, RI
(<i>E,E</i>)-2,4-Heptadienal	1009.0	0.49±0.04 ^c	0.39±0.03 ^c	0.49±0.07 ^c	1.22±0.15 ^b	3.01±0.35 ^a	3.36±0.31 ^a	MS, LRI
Benzenecetaldehyde	1041.2	0.82±0.08 ^c	0.68±0.04 ^c	0.90±0.08 ^c	0.55±0.07 ^c	9.30±0.57 ^b	10.03±0.56 ^a	MS, RI
4-Methylbenzaldehyde	1078.6	1.62±0.17 ^{bc}	1.25±0.20 ^{cd}	1.96±0.28 ^b	1.19±0.14 ^d	2.65±0.21 ^a	1.89±0.26 ^b	MS, LRI
Nonanal	1102.1	28.73±2.73 ^c	33.37±5.25 ^c	34.75±4.91 ^c	36.28±4.53 ^c	60.65±11.95 ^a	55.98±8.33 ^b	MS, RI
(<i>E,Z</i>)-2,6-Nonadienal	1151.7	0.80±0.08 ^d	0.74±0.12 ^d	1.12±0.16 ^{cd}	1.29±0.19 ^c	4.56±0.36 ^a	2.84±0.40 ^b	MS, LRI
(<i>E</i>)-2-Nonenal	1157.6	21.17±2.63 ^{cd}	45.00±2.71 ^a	41.19±6.10 ^a	33.20±4.61 ^b	24.39±3.02 ^c	16.64±1.27 ^d	MS, LRI
Decanal	1168.5	20.88±2.47 ^a	18.99±2.65 ^a	5.36±0.74 ^b	6.55±0.95 ^b	7.02±0.59 ^b	6.61±0.83 ^b	MS, RI
Dodecanal	1204.1	126.87±15.86 ^b	153.23±12.74 ^a	136.22±18.89 ^{ab}	41.52±4.78 ^c	41.72±3.53 ^c	54.81±4.33 ^c	MS, RI
Undecanal	1316.1	0.52±0.05 ^{bc}	0.45±0.03 ^{bc}	0.52±0.08 ^{bc}	0.59±0.07 ^b	1.50±0.19 ^a	0.36±0.03 ^c	MS, RI
Dodecanal	1407.4	10.25±0.95 ^a	4.93±0.41 ^c	4.90±0.76 ^c	5.83±0.86 ^c	4.99±0.62 ^c	8.11±0.76 ^b	MS, RI
(<i>E</i>)-2-Dodecenal	1466.9	0.44±0.06 ^c	0.43±0.07 ^c	0.43±0.07 ^c	0.75±0.09 ^b	0.96±0.13 ^a	0.92±0.14 ^a	MS, LRI
Tridecanal	1511.1	0.86±0.08 ^c	1.28±0.08 ^c	2.36±0.37 ^c	3.02±0.45 ^{bc}	12.55±4.65 ^a	6.45±0.52 ^b	MS, LRI
Tetradecanal	1609.6	0.93±0.12 ^c	1.35±0.12 ^c	2.45±0.36 ^c	6.28±0.94 ^b	6.93±2.36 ^a	6.39±0.52 ^b	MS, RI
Pentadecanal	1705.2	2.41±0.30 ^a	1.03±0.06 ^c	1.22±0.19 ^c	1.15±0.18 ^c	1.96±0.14 ^b	2.09±0.12 ^{ab}	MS, LRI
Total		417.78	447.12	464.5	388.16	375.97	353.67	
Aromatics (4)								
Ethylbenzene	853.4	19.98±2.56 ^a	10.43±0.67 ^b	0.49±0.06 ^c	—	—	0.48±0.04 ^c	MS, RI
Cumene	922.1	1.45±0.19 ^a	0.69±0.05 ^b	0.19±0.02 ^c	1.49±0.23 ^a	0.06±0.00 ^c	0.13±0.01 ^c	MS, RI
Cymene	1022.1	10.84±1.40 ^a	5.22±0.72 ^b	1.31±0.16 ^c	1.02±0.10 ^c	0.57±0.08 ^c	0.55±0.07 ^c	MS, LRI
1,2,4,5-Tetramethylbenzene	1112.7	0.64±0.04 ^a	0.23±0.03 ^d	0.23±0.02 ^d	0.15±0.02 ^e	0.55±0.04 ^b	0.40±0.05 ^c	MS, LRI
Total		32.91	16.57	2.22	2.66	1.18	1.56	
Esters (10)								
Ethyl acetate	614.1	15.98±0.92 ^d	20.31±3.17 ^{cd}	56.00±8.15 ^a	32.50±3.66 ^b	25.79±1.84 ^{bc}	15.98±2.20 ^d	MS, RI
Butyl acetate	808.0	0.23±0.02 ^c	46.23±4.00 ^a	14.71±1.40 ^b	0.22±0.04 ^c	0.07±0.01 ^c	0.69±0.07 ^c	MS, RI
Ethyl 2-hydroxypropanoate	881.7	4.95±0.64 ^a	4.66±0.41 ^{ab}	4.14±0.39 ^b	2.41±0.28 ^c	0.62±0.05 ^d	0.70±0.05 ^d	MS
Methyl octanoate	1126.1	0.24±0.02 ^b	1.66±0.26 ^a	0.12±0.01 ^b	1.61±0.25 ^a	0.08±0.01 ^b	0.04±0.01 ^b	MS, LRI
Methyl salicylate	1193.3	11.55±0.17 ^b	14.82±0.06 ^a	5.24±0.07 ^c	2.53±0.02 ^d	1.52±0.07 ^e	0.92±0.08 ^e	MS, LRI
Methyl dodecanoate	1524.0	0.51±0.45 ^c	0.98±0.52 ^b	1.28±0.72 ^a	1.37±0.29 ^a	0.41±0.18 ^c	0.31±0.12 ^c	MS, LRI
Ethyl dodecanoate	1592.0	0.61±0.04 ^b	0.23±0.13 ^d	0.35±0.13 ^{cd}	0.44±0.23 ^c	1.00±0.03 ^a	0.97±0.04 ^a	MS, LRI
Methyl hexadecanoate	1904.1	0.27±0.08 ^d	0.58±0.03 ^d	0.95±0.05 ^c	0.56±0.07 ^d	1.83±0.08 ^b	4.70±0.11 ^a	MS, LRI
Ethyl hexadecanoate	1987.8	1.31±0.04	0.70±0.05	0.48±0.12	0.21±0.10	0.95±0.15	1.01±0.37	MS, LRI
3-Hydroxy-2,2,4-trimethylpentyl isobutanoate	1376.5	0.92±0.13	0.47±0.04	0.64±0.10	0.60±0.10	0.22±0.03	0.82±0.08	MS
Total		36.57	90.64	83.91	42.45	32.49	26.14	

Table 4. Continued

Compound	RI ¹⁾	Mean area ²⁾					Identification ³⁾
		1	2	3	4	5	
Hydrocarbons (33)							
Hexane	601.8	194.26±26.68 ^b	293.17±40.26 ^a	297.23±31.59 ^a	231.14±27.74 ^b	143.25±20.12 ^c	MS, RI
Methylcyclopentane	621.9	0.67±0.06 ^c	1.02±0.14 ^c	0.33±0.04 ^c	0.98±0.10 ^c	25.79±3.35 ^b	MS, LRI
Cyclohexane	649.0	0.36±0.02 ^c	0.73±0.07 ^{ab}	0.28±0.04 ^c	0.81±0.15 ^a	0.63±0.07 ^b	MS, LRI
2,4-Dimethyl-1-heptene	840.3	0.63±0.10 ^c	0.49±0.07 ^c	0.32±0.04 ^c	0.57±0.11 ^c	2.11±0.21 ^b	MS
Nonane	899.5	14.07±2.21 ^a	5.02±0.71 ^b	1.72±0.21 ^c	1.85±0.35 ^c	2.19±0.22 ^c	MS, RI
5-Methylnonane	959.4	1.79±0.28 ^c	0.78±0.11 ^c	1.58±0.18 ^c	1.21±0.12 ^c	3.31±0.50 ^b	MS, LRI
3-Methylnonane	971.3	2.04±0.12 ^a	1.20±0.18 ^c	1.71±0.19 ^b	1.17±0.20 ^c	0.58±0.04 ^d	MS, LRI
Decane	998.9	8.17±1.14 ^b	2.00±0.28 ^d	0.91±0.11 ^d	5.86±0.71 ^c	14.94±1.96 ^a	MS, RI
2,6-Dimethylnonane	1016.4	0.88±0.07 ^c	2.35±0.33 ^b	4.03±0.51 ^a	2.75±0.28 ^b	1.28±0.15 ^c	MS, LRI
3,7-Dimethylnonane	1032.9	1.74±0.11 ^a	0.56±0.09 ^c	0.26±0.03 ^d	0.16±0.02 ^d	0.67±0.08 ^c	MS, LRI
Undecane	1098.2	5.33±0.44 ^a	1.63±0.25 ^c	1.05±0.14 ^d	0.74±0.14 ^d	1.19±0.10 ^{cd}	MS, LRI
9-Methyl-2-decene	1135.5	1.75±0.27 ^a	0.48±0.07 ^b	0.22±0.03 ^c	0.46±0.05 ^b	0.50±0.05 ^b	MS
Dodecane	1198.3	4.35±0.27 ^a	1.15±0.18 ^{bc}	1.23±0.22 ^{bc}	1.36±0.17 ^{bc}	1.46±0.17 ^b	MS
2,3,7-Trimethyl-decane	1212.4	0.41±0.04 ^c	0.45±0.07 ^c	0.84±0.15 ^b	0.36±0.04 ^c	0.93±0.11 ^b	MS
5-Butylnonane	1279.0	7.53±0.47 ^a	2.92±0.46 ^b	1.71±0.23 ^c	1.89±0.32 ^c	2.78±0.21 ^b	MS, LRI
5-Methyl-1-undecene	1293.3	0.16±0.02 ^c	0.44±0.06 ^a	0.25±0.05 ^b	0.15±0.02 ^c	0.51±0.07 ^a	MS, LRI
6-Ethyl-2-methyl-decane	1297.2	1.94±0.12 ^a	0.44±0.05 ^b	0.25±0.05 ^c	0.39±0.04 ^b	0.47±0.05 ^b	MS
Tridecane	1301.6	1.13±0.07 ^a	0.44±0.06 ^c	0.99±0.18 ^a	0.67±0.07 ^b	1.06±0.13 ^a	MS, RI
6-Methyltridecane	1341.0	0.04±0.00 ^d	34.01±3.38 ^a	22.91±4.34 ^b	15.65±2.72 ^c	0.09±0.01 ^d	MS, LRI
7-Methyltridecane	1350.6	0.04±0.01 ^c	— ⁵⁾	0.09±0.02 ^b	—	0.11±0.02 ^a	MS, LRI
5-Methyltridecane	1354.4	0.10±0.01 ^a	10.17±1.03 ^a	9.09±1.64 ^a	5.83±1.08 ^b	0.29±0.04 ^c	MS, LRI
2-Methyltetradecane	1371.9	4.93±0.73 ^a	1.00±0.10 ^c	1.39±0.27 ^{bc}	1.24±0.24 ^c	0.40±0.04 ^c	MS, LRI
Cyclotetradecane	1390.3	0.17±0.03 ^d	0.34±0.05 ^{cd}	0.24±0.05 ^{cd}	0.40±0.05 ^c	1.11±0.13 ^c	MS
Tetradecane	1398.3	2.70±0.23 ^a	2.33±0.22 ^a	2.40±0.47 ^a	1.41±0.18 ^b	1.35±0.20 ^a	MS, LRI
2,6,11-Trimethyl-dodecane	1456.8	2.58±0.23 ^a	1.84±0.17 ^b	1.09±0.22 ^c	1.38±0.27 ^{bc}	1.47±0.20 ^b	MS, RI
2,3,5,8-Tetramethyldecane	1469.5	2.04±0.32 ^a	0.94±0.09 ^d	1.20±0.23 ^{cd}	1.75±0.22 ^{ab}	2.87±0.38 ^a	MS
Hexadecane	1598.2	11.82±1.61 ^a	3.64±0.50 ^b	2.96±0.50 ^b	3.17±0.56 ^b	1.46±0.21 ^{bc}	MS
4-Methylhexadecane	1652.2	2.40±0.33 ^a	1.53±0.16 ^b	0.86±0.15 ^d	0.82±0.14 ^d	3.73±0.46 ^b	MS, RI
2-Methylhexadecane	1657.6	0.34±0.05 ^c	0.26±0.04 ^c	0.45±0.08 ^c	0.82±0.11 ^b	1.08±0.13 ^{cd}	MS, LRI
Heptadecane	1699.4	3.07±0.31 ^b	1.09±0.14 ^d	1.12±0.18 ^d	1.34±0.13 ^d	0.44±0.06 ^c	MS, LRI
2-Methylheptadecane	1746.0	62.46±5.34 ^a	52.15±4.82 ^b	34.47±2.12 ^d	20.08±2.18 ^e	1.85±0.20 ^c	MS, RI
3-Methylheptadecane	1752.4	4.43±0.45 ^a	3.41±0.43 ^b	3.26±0.28 ^b	1.99±0.30 ^c	18.46±2.43 ^e	MS
Octadecane	1799.2	4.64±0.69 ^b	2.52±0.32 ^c	0.63±0.04 ^d	1.13±0.17 ^d	2.01±0.15 ^c	MS
Total		348.97	430.5	397.07	309.53	242.34	MS, LRI
						243.63	

Table 4. Continued

Compound	RI ¹⁾	Mean area ²⁾					Identification ³⁾	
		1	2	3	4	5		6
Ketones (9)								
3-Hydroxy-2-butanone	704.3	2.42±0.36 ^a	1.65±0.23 ^b	0.74±0.10 ^c	1.64±0.18 ^b	2.14±0.23 ^a	2.06±0.27 ^{ab}	MS, LRI
Dihydro-2(3H)-furanone	910.9	3.98±0.40 ^a	2.81±0.36 ^b	1.30±0.08 ^c	2.31±0.31 ^b	3.92±0.36 ^a	4.42±0.53 ^a	MS
2,2-Dimethyl-3-hexanone	933.7	5.91±0.76 ^a	4.15±0.57 ^b	0.67±0.04 ^c	0.24±0.03 ^c	0.23±0.02 ^c	0.47±0.06 ^c	MS, LRI
2,3-Octanedione	983.9	0.30±0.04 ^c	1.00±0.13 ^b	0.16±0.01 ^{cd}	0.13±0.02 ^d	0.86±0.10 ^b	1.16±0.15 ^a	MS, LRI
6-Methyl-5-hepten-2-one	986.3	11.13±1.43 ^a	7.00±0.90 ^b	2.67±0.37 ^d	2.31±0.25 ^d	4.84±0.56 ^c	8.16±1.01 ^b	MS, LRI
3-Octen-2-one	1037.9	0.32±0.03 ^b	0.68±0.09 ^b	0.90±0.13 ^b	0.55±0.08 ^b	8.80±0.75 ^a	9.10±1.09 ^a	MS, LRI
2-Methyl-3-octanone	1057.2	7.19±0.92 ^a	3.39±0.20 ^c	1.67±0.26 ^d	4.90±0.52 ^b	4.91±0.46 ^b	4.41±0.27 ^b	MS, LRI
Acetophenone	1063.4	1.47±0.13 ^a	0.86±0.07 ^c	0.55±0.05 ^d	1.04±0.12 ^b	0.46±0.05 ^d	0.10±0.01 ^e	MS, RI
3,5-Octadien-2-one	1070.3	1.12±0.11 ^d	1.94±0.25 ^c	1.64±0.14 ^{cd}	1.99±0.19 ^c	8.43±0.74 ^a	3.02±0.36 ^b	MS, LRI
Total		33.84	23.48	10.3	15.11	34.59	32.9	
Miscellaneous (6)								
p-Xylene	862.4	10.65±0.83 ^a	5.90±0.49 ^b	0.29±0.04 ^c	0.71±0.09 ^c	0.30±0.04 ^c	0.40±0.04 ^c	MS, RI
2-Pentylfuran	990.3	3.46±0.33 ^a	1.63±0.09 ^b	0.52±0.08 ^c	0.11±0.01 ^d	1.33±0.15 ^b	0.77±0.05 ^c	MS, LRI
2,3-Dihydro-4-methyl-1H-indene	1145.5	0.57±0.07 ^{bc}	0.45±0.04 ^{cd}	0.31±0.04 ^d	0.75±0.10 ^b	2.43±0.29 ^a	0.61±0.05 ^{bc}	MS
Benzothiazole	1223.5	1.39±0.16 ^b	0.48±0.07 ^c	0.46±0.06 ^c	0.34±0.04 ^c	1.90±0.25 ^a	0.55±0.07 ^c	MS, LRI
Dibutylformamide	1308.5	9.01±0.79 ^b	3.89±0.53 ^c	2.63±0.24 ^c	3.16±0.42 ^c	7.73±0.91 ^b	14.14±1.87 ^a	MS
Nerylacetone	1453.5	10.51±1.42 ^a	7.62±0.99 ^b	3.68±0.32 ^c	1.65±0.16 ^d	1.29±0.16 ^d	1.91±0.24 ^d	MS
Total		35.59	19.97	7.88	6.72	14.98	18.38	
Terpenes (5)								
α-Thujene	925.5	0.91±0.10 ^a	0.61±0.09 ^b	0.67±0.06 ^b	0.93±0.15 ^a	0.11±0.01 ^c	0.20±0.03 ^c	MS, LRI
α-Pinene	931.1	5.91±0.84 ^a	4.15±0.57 ^b	0.68±0.09 ^c	0.24±0.02 ^c	0.23±0.02 ^c	0.47±0.06 ^c	MS, RI
β-Pinene	973.5	3.61±0.28 ^a	2.24±0.19 ^b	0.47±0.06 ^c	0.44±0.05 ^c	0.53±0.06 ^c	0.53±0.05 ^c	MS, LRI
DL-Limonene	1026.6	133.98±13.82 ^a	68.66±4.11 ^b	16.41±1.50 ^c	12.73±1.60 ^c	10.44±0.64 ^c	13.22±0.73 ^c	MS, RI
Farnesene	1497.7	1.01±0.09 ^a	0.46±0.07 ^c	0.58±0.11 ^{bc}	0.48±0.08 ^{bc}	0.17±0.02 ^d	0.63±0.09 ^b	MS, RI
Total		145.42	76.12	18.81	14.82	11.48	15.05	

¹⁾RI, retention indices determined on the basis of van den Dool and Kratz (58) after injection of a n-alkane series (C6~C24) under the same conditions.

²⁾Values are means (area counts \times 1,000,000) of three analyses (n=3) with mean \pm standard deviation.

³⁾MS, RI was identified with mass spectral data and retention indices (RI) of an authentic compound; MS, LRI was identified with mass spectral data and retention indices of published literatures (59-61); MS was identified with only Wiley 8 (399,383 spectrum) mass spectral data.

⁴⁾Values with different letters in the same row are significantly different at $P<0.05$ by Duncan's multiple range test.

⁵⁾Not detected.

Aldehyde류의 경우 23종 중 가장 많은 양을 나타낸 것은 dodecanal이었으며, 다음으로 2-hexenal, nonanal 순으로 나타났다. Dodecanal 성분은 2단계에 가장 높았다가 점차 감소하는 것으로 나타났는데, 멜론에서도 성숙 단계에 dodecanal과 nonanal이 감소하는 것으로 나타났다(30). 2-Hexenal, nonanal은 초기에 비해 성숙도에 따라 점차 증가하다가 5단계에서 가장 높았으며, 6단계에서는 감소되는 경향을 보였다. 반면 hexanal, (*E,Z*)-2,4-heptadienal, tri-decanal은 성숙될수록 계속 증가되는 경향을 나타냈다. 2-Hexenal은 주로 숙성되지 않은 상태에서 뚜렷한 향기의 원인 물질로 작용한다고 알려져 있고(31), 주로 복숭아(32), 포도(33), 양다래(31), 사과(34), 배(35) 등 거의 모든 과실에서 나타나며 숙성될수록 감소되는 경향을 나타냈다. Hexanal은 green 향의 특성을 지니는 성분(18)으로 초기에 증가하였으나 성숙이 진행되는 동안 일정하게 유지되었는데 사과의 경우 품종에 따라 증가(Golden Delicious), 감소(Braeburn), 증가-감소(부사)의 다양한 경향을 보였다(18). 5단계로 나누어 성숙도에 따른 배의 향기 성분 변화를 관찰한 연구에서는 hexanal이 주요 휘발 성분이었으며 무화과와 유사하게 마지막 5단계에서 감소하였다(21).

Aromatics류는 4종이 검출되었는데 그중 ethylbenzene과 cymene가 가장 많았으며 초기에는 높았다가 성숙 마지막 단계에서는 모두 유의적으로($P<0.05$) 감소되는 경향을 보였다. 레몬오일(36)에서 gasoline-like의 향을 부여하는 cymene은 구아바 과일에서는 완전 성숙 단계에서 나타나는 성분으로 보고하였으나(37) 무화과에서는 감소하였다.

Esters류는 10종으로 그중 ethyl acetate와 methyl salicylate가 약간 많았는데, ethyl acetate의 경우 성숙 3단계까지는 증가하다가 그 이후부터는 감소하였으며, methyl salicylate는 성숙 2단계까지 증가하다가 이후 감소하는 경향을 나타냈다. 배에서 ethyl acetate와 butyl acetate가 주요한 향기 성분으로 성숙기간 중 유사한 함량을 보였으나(21) 무화과에서는 이들 함량이 초기에 약간 증가하다 감소하였다. Methyl salicylate는 minty, sweet, medicinal 등 다양한 향 특성을 지니는 성분(37)으로 토마토(38), 자두(39), 키위(40), 포도(41) 등 잘 익은 과일과 발효차(42), 식초(43), 포도주(44) 등 발효식품 등에 널리 분포하는 성분으로 알려져 있다.

Hydrocarbons의 경우 33종이 검출되었으며 hydrocarbon 중 가장 많은 양이 검출된 hexane은 초기에 비해 점차 증가하여 3단계에서 최고치를 나타냈다가 다시 감소하는 경향을 보였다. 다음으로 많은 성분이 2-methyl-heptadecane으로 초기에 비해 5단계까지는 유의적으로($P<0.05$) 감소하였다가 6단계에서 다시 증가하였다. 일부 hydrocarbon은 시료의 오염이나 지방산의 자동산화에 기인한다고 하였고(45), 줄기, 잎, 꽃 등의 표피 wax로부터 기인한다고 하였다(46). Hydrocarbons는 다른 휘발성 물질에 비교해 높은 역치(threshold value)를 갖고 있어(47,

48) 무화과를 구성하는 화합물 중 hydrocarbon의 종류가 가장 많이 검출되었으나 향미에 대한 영향은 미미할 것으로 판단된다.

Ketones류는 10종이 확인되었으며 6-methyl-5-hepten-2-one 성분이 가장 많았으며, 초기에 비해 4단계까지는 유의적으로 감소되었다가 그 이후 서서히 증가되는 경향을 나타냈다. 이 휘발성 성분은 사과 주스에서 off-flavor(earthy, spicy, unpleasant)에 기인하는 물질로 알려져 있다(49). 또한 성숙한 사과, 파프리카, 토마토, 수박 등에서 나타나는 lycopene, farnesene, citral 등의 물질이 산화나 분해에 의해서 생성되기도 한다(50). 3-Hydroxy-2-butanone은 milky, buttery 등의 향 특성을 가지며 두유(51), 꿀(52), 버섯(53) 등에서 주요 향미 성분으로 구아바에서는 성숙 초기 단계에 미량이 확인되었는데 성숙한 과일에서는 주요 향미 성분으로 증가하였다(37). 무화과에서 3-hydroxy-2-butanone은 중간 숙성 단계에서 감소하였다가 다시 증가하였다.

기타 성분으로 6종이 검출되었으며, 그중 p-xylene, nerylacetone, dibutylformamide가 약간 많았고, p-xylene과 nerylacetone의 경우 초기에 비해 성숙 단계에서 감소하였으나 3단계 이후부터는 통계적인 유의성이 없었다. Dibutylformamide는 초기에 비해 감소하다가 6단계에는 오히려 초기에 비해 유의적으로($P<0.05$) 증가하는 것으로 나타났다.

Terpene류의 경우 5종이 검출되었으며 DL-limonene이 가장 높게 나타났는데, 초기에 높은 함량이 감소된 후 3단계부터는 감소되지 않고 유지되는 경향을 보였다. 다음으로 α -pinene, β -pinene 순이었으나 양적으로는 많지 않았으며 성숙 단계별 경향은 DL-limonene과 유사한 경향을 나타냈다. 복미, 서인도제도에 분포하는 아세로라는 미숙한 과실에서 limonene이 검출되지 않았으나 성숙 과정에서 검출되었다(54). Limonene은 floral, green, lemon-like 향 특성을 나타내며(55) 감귤류의 중요한 향기 물질로 유자의 과피에 79.78%, sweet orange에 83~97%, mandarin에 65~94% 함유되어 있다는 보고(56,57)가 있으며, 무화과에도 감귤류의 향기 성분이 함유되어 있음을 알 수 있었다.

전체적으로 무화과는 hexadecanoic acid> hexane> dodecanal> DL-limonene 순으로 많이 나타났다. 또한 성숙도에 따라서는 hexadecanoic acid, DL-limonene은 초기에 높았다가 완숙됨에 따라 감소되는 경향을 보였으며, dodecanal, hexane은 초기에 비해 중간 단계에 높아졌다가 완숙 단계에서는 다시 낮아지는 경향을 나타냈다.

요 약

무화과의 성숙도에 따른 유기산과 유리당, 휘발성 향기 성분의 변화를 측정하기 위하여 전남 여수시에 위치한 한 농장에서 무작위로 120개 채취하여 견고성을 모두 측정한 후 견고

성에 따라 6개군으로 무화과를 분류하고 각 군이 유의적 차이가 나도록 무화과를 각 군에 6개씩 선별하였다. 견고성에 따라 6단계로 분류된 무화과의 물성 특성에서 탄력성은 초기에는 낮았다가 4, 5단계일 때 가장 높았으며 6단계에서는 다시 감소되었다. 응집력은 숙성될수록 계속 증가하였고, 접착성은 초기에는 낮았다가 2단계에서 가장 높았고 그 이후부터 서서히 감소되었다. 깨짐성은 3단계 이후에는 유의적으로 증가하는 경향을 나타냈다. 무화과의 주된 유기산 성분은 구연산과 사과산이었으며, 주석산은 초기에는 검출되지 않았다가 완숙 단계에서 나타났다. 수산, 구연산, 사과산은 숙성될수록 점차 증가하다가 중간 단계일 때 최고로 나타났다가 완숙 단계에서는 감소하였다. 반면 인산과 호박산은 성숙도가 증가함에 따라 증가하는 것으로 나타났다. 무화과의 주된 당은 과당과 포도당이었으며, 초기에는 함량이 높았으나 완숙될수록 서서히 감소되는 경향을 나타냈다. 휘발성 향기 성분의 경우 acid류 14종, alcohol류 15종, aldehyde류 23종, aromatic류 4종, ester류 10종, hydrocarbon류 33종, ketone류 9종, 기타 화합물류는 6종, terpene류는 5종이었으며, 총 119개의 휘발 성분이 확인되었다. 가장 주된 성분은 hexadecanoic acid가 가장 높았으며, 다음으로 hexane, dodecanal, DL-limonene 순으로 나타났다. 이 중 hexadecanoic acid, DL-limonene 성분은 초기에 높았다가 완숙됨에 따라 감소되는 경향을 보였으며, dodecanal, hexane은 초기에 비해 중간 단계에 높아졌다가 완숙단계에서는 다시 낮아지는 경향을 나타냈다.

감사의 글

본 논문은 2012년도 전남대학교 학술연구비 지원에 의하여 연구되었음.

REFERENCES

- Vinson JA. 1999. The functional food properties of figs. *Cereal Food World* 44: 82-87.
- Kim SS, Lee CH, Oh SL, Chung DH. 1992. Chemical components in the two cultivars of Korean figs (*Ficus carica* L.). *J Korean Agric Chem Soc* 35: 51-54.
- Shin MK. 1997. *Clinical herbalism*. Younglim Inc., Seoul, Korea. p 419-420.
- Shin SC. 1980. Study on the enzyme of the fig. *Sunchon National Agricultural College J* 17: 524-543.
- Kim KH. 1981. Chemical components of Korean Figs and its storage stability. *Korean J Food Sci Technol* 13: 165-169.
- Kang SK, Chung HJ. 1995. Solvent fractionation of fig leaves and its antimicrobial activity. *Agricultural Chemistry Biotechnology* 38: 289-292.
- Moon CK, Kim YG, Kim MY. 1997. Studies on the bio-activities of the extractives from *Ficus carica*. *J Inst Agric Res Utili* 31: 69-79.
- Ryu SR, Cho H, Jung JS, Jung ST. 1998. The study on the separation, antitumor activity as new substances in fig. *J Applied Chem* 2: 961-964.
- Jeong MR, Kim BS, Lee YE. 2002. Physicochemical characteristics and antioxidative effects of Korean figs (*Ficus carica* L.). *J East Asian Soc Dietary Life* 12: 566-573.
- Jeong MR, Cha JD, Lee YE. 2005. Antibacterial activity of Korean fig (*Ficus carica* L.) against food poisoning bacteria. *Korean J Food Cookery Sci* 21: 84-93.
- Park BH, Park WK. 1994. A study on the manufacturing of fig conserves for beef tenderizing. *J Korean Soc Food Nutr* 23: 1027-1031.
- Chu HN. 2012. Manufacturing and characterization of fig (*Ficus carica* L.) puree and leather. *MS Thesis*. Chonnam National University, Gwangju, Korea. p 90.
- Hou WN, Kim MH. 1998. Processing of low sugar jams from fig pulp treated with pectinesterase. *Korean J Food Sci Technol* 30: 125-131.
- Jeong MR, Cha JD, Yun SI, Han JH, Lee YE. 2005. Manufacturing of wine with Korean figs (*Ficus carica* L.) and quality improvement by adding fig leaves. *J East Asian Soc Dietary Life* 15: 112-118.
- Shin TS, Xue Z, Do YW, Jeong SI, Woo HC, Kim NG. 2011. Chemical properties of sea tangle (*Saccharina japonica*) cultured in the different depths of seawater. *Clean Technology* 17: 395-405.
- Engel KH, Ramming DW, Flath RA, Teranishi R. 1988. Investigation of volatile constituents in nectarines. 2. Changes in aroma composition during nectarine maturation. *J Agric Food Chem* 36: 1003-1006.
- Aubert C, Günata Z, Ambid C, Baumes R. 2003. Changes in physicochemical characteristics and volatile constituents of yellow- and white-fleshed nectarines during maturation and artificial ripening. *J Agric Food Chem* 51: 3083-3091.
- Mehinagic E, Royer G, Symoneaux R, Jourjon F, Prost C. 2006. Characterization of odor-active volatiles in apples: influence of cultivars and maturity stage. *J Agric Food Chem* 54: 2678-2687.
- Ménager I, Jost M, Aubert C. 2004. Changes in physicochemical characteristics and volatile constituents of strawberry (Cv. Cigaline) during maturation. *J Agric Food Chem* 52: 1248-1254.
- Riu-Aumatell M, López-Tamames E, Buxaderas S. 2005. Assessment of the volatile composition of juices of apricot, peach, and pear according to two pectolytic treatments. *J Agric Food Chem* 53: 7837-7843.
- Chen JL, Wu JH, Wang Q, Deng H, Hu XS. 2006. Changes in the volatile compounds and chemical and physical properties of Kuerle fragrant pear (*Pyrus serotina* Reld) during storage. *J Agric Food Chem* 54: 8842-8847.
- Suhardi S, Suzuki M, Yoshida K, Muto T, Fujita A, Watanabe N. 2002. Changes in the volatile compounds and in the chemical and physical properties of snake fruit (*Salacca edulis* Reinw) Cv. Pondoh during maturation. *J Agric Food Chem* 50: 7627-7633.
- Aubert C, Ambid C, Baumes R, Günata Z. 2003. Investigation of bound aroma constituents of yellow-fleshed nectarines (*Prunus persica* L. Cv. Springbright). Changes in bound aroma profile during maturation. *J Agric Food Chem* 51: 6280-6286.
- Wiley RC. 1994. Preservation methods for minimally processed refrigerated fruits and vegetables. In *Minimally Processed Refrigerated Fruits and Vegetables*. Wiley RC, ed. Chapman & Hall, Inc., New York, NY, USA. p 66-134.
- Salinas M, Zalacain A, Pardo F, Alonso GL. 2004. Stir bar sorptive extraction applied to volatile constituents evolution during *Vitis vinifera* ripening. *J Agric Food Chem* 52: 4821-

- 4827.
26. Pérez-Martínez M, Sopelana P, de Peña MP, Cid C. 2008. Changes in volatile compounds and overall aroma profile during storage of coffee brews at 4 and 25°C. *J Agric Food Chem* 56: 3145-3154.
27. Sotomayor JA, Martínez RM, García AJ, Jordán MJ. 2004. *Thymus zygis* subsp. *gracilis*: watering level effect on phyto-mass production and essential oil quality. *J Agric Food Chem* 52: 5418-5424.
28. Kwon YJ, Kim YH, Kwag JJ, Kim KS, Yang KK. 1990. Volatile components of apricot (*Prunus armeniaca* var. *ansu* Max.) and Japanese apricot (*Prunus mume* Sieb. et Zucc.). *J Korean Agric Chem Soc* 33: 319-324.
29. Youn AR, Noh BS, Kim BS, Kwon KH, Kim JH, Kim SH, Choi DJ, Cha HS. 2011. Analysis of aroma patterns in muskmelon at different storage temperatures using a mass spectrometry-based electronic nose. *Korean J Food Sci Technol* 43: 419-425.
30. Shalit M, Katzir N, Tadmor Y, Larkov O, Burger Y, Shalekhet F, Lastochkin E, Ravid U, Amar O, Edelstein M, Karchi Z, Lewinsohn E. 2001. Acetyl-coA: alcohol acetyl-transferase activity and aroma formation in ripening melon fruits. *J Agric Food Chem* 49: 749-799.
31. Kim JM, Ko YS. 1997. Effects of post-harvest storage period on the flavor components of Korean kiwifruit (*Actinidia deliciosa* Planch.). *Korean J Food Sci Technol* 29: 623-625.
32. Park ER, Jo JO, Kim KS. 1999. Volatile flavor components in various varieties of peach (*Prunus persica* L.) cultivated in Korea. *Korean J Postharvest Sci Technol* 6: 206-215.
33. Park ER, Kim KS. 2000. Volatile flavor components in various varieties of grape (*Vitis vinifera* L.). *Korean J Postharvest Sci Technol* 7: 366-372.
34. Lee HJ, Park ER, Kim KS. 2000. Volatile flavor components in various varieties of apple (*Malus pumila* M.). *J Korean Soc Food Sci Nutr* 29: 597-605.
35. Park ER, Choi JH, Kim KS. 2002. Volatile flavor components from traditional cultivars of pear (*Pyrus pyrifolia* N.). *Korean J Food Sci Technol* 34: 180-185.
36. Schieberle P, Grosch W. 1988. Identification of potent flavor compounds formed in an aqueous lemon oil/citric acid emulsion. *J Agric Food Chem* 36: 797-800.
37. Soares FD, Pereira T, Marques MOM, Monteiro AR. 2007. Volatile and non-volatile chemical composition of the white guava fruit (*Psidium guajava*) at different stages of maturity. *Food Chem* 100: 15-21.
38. Buttery RG, Ling LC, Light DM. 1987. Tomato leaf volatile aroma components. *J Agric Food Chem* 35: 1039-1042.
39. Gomez E, Ledbetter CA, Hartsell PL. 1993. Volatile compounds in apricot, plum, and their interspecific hybrids. *J Agric Food Chem* 41: 1669-1676.
40. Takeoka GR, Guntert M, Flath RA, Wurz RE, Jennings W. 1986. Volatile constituents of kiwi fruit (*Actinidia chinensis* Planch.). *J Agric Food Chem* 34: 576-578.
41. Dourtoglou VG, Yannovits NG, Tychopoulos VG, Vamvakias MM. 1994. Effect of storage under carbon dioxide atmosphere on the volatile, amino acid, and pigment constituents in red grape (*Vitis vinifera* L. var. Agiorgitiko). *J Agric Food Chem* 42: 338-344.
42. Kawakami M, Ganguly SN, Banerjee J, Kobayashi A. 1995. Aroma composition of oolong tea and black tea by brewed extraction method and characterizing compounds of darjeeling tea aroma. *J Agric Food Chem* 43: 200-207.
43. Callejón RM, Morales ML, Troncoso AM, Silva Ferreira AC. 2008. Targeting key aromatic substances on the typical aroma of sherry vinegar. *J Agric Food Chem* 56: 6631-6639.
44. Koundouras S, Marinos V, Gkoulioti A, Kotseridis Y, van Leeuwen C. 2006. Influence of vineyard location and vine water status on fruit maturation of nonirrigated cv. Agiorgitiko (*Vitis vinifera* L.). Effects on wine phenolic and aroma components. *J Agric Food Chem* 54: 5077-5086.
45. Dirinck P, Van Opstaele F, Vandendriessche F. 1997. Flavour differences between northern and southern European cured hams. *Food Chem* 59: 511-521.
46. Kolattukudy PE. 1980. Cutin, suberin, and waxes. In *The Biochemistry of Plants*. Stumpf PK, Conn EE, eds. Academic Press, New York, NY, USA. Vol 4, p 85-116.
47. Devos M, Patte F, Pouault P, Laffort P, Van Gemert L. 1990. *Standardized human olfactory thresholds*. Information Press Ltd., Oxford, UK. p 40-45.
48. Hsieh TCY, Williams SS, Vejaphan W, Meyers SP. 1989. Characterization of volatile components of menhaden fish (*Brevoortia tyrannus*) oil. *J Am Oil Chem Soc* 66: 114-117.
49. Hashizume M, Gordon MH, Mottram DS. 2007. Light-induced off-flavor development in cloudy apple juice. *J Agric Food Chem* 55: 9177-9182.
50. Beaulieu JC, Lea JM. 2006. Characterization and semiquantitative analysis of volatiles in seedless watermelon varieties using solid-phase microextraction. *J Agric Food Chem* 54: 7789-7793.
51. Lozano PR, Drake M, Benitez D, Cadwallader KR. 2007. Instrumental and sensory characterization of heat-induced odorants in aseptically packaged soy milk. *J Agric Food Chem* 55: 3018-3026.
52. Castro-Vázquez L, Díaz-Maroto MC, Pérez-Coello MS. 2006. Volatile composition and contribution to the aroma of spanish honeydew honeys. Identification of a new chemical marker. *J Agric Food Chem* 54: 4809-4813.
53. Cho IH, Choi HK, Kim YS. 2006. Difference in the volatile composition of pine-mushrooms (*Tricholoma matsutake* Sing.) according to their grades. *J Agric Food Chem* 54: 4820-4825.
54. Vendramini AL, Trugo LC. 2000. Chemical composition of acerola fruit (*Malpighia puniceifolia* L.) at three stages of maturity. *Food Chem* 71: 195-198.
55. Minh Tu NT, Onishi Y, Choi HS, Kondo Y, Bassore SM, Ukeda H, Sawamura M. 2002. Characteristic odor components of *Citrus sphaerocarpa* Tanaka (Kabosu) cold-pressed peel oil. *J Agric Food Chem* 50: 2908-2913.
56. Lam LKT, Zhang J, Hasegawa S. 1994. Citrus limonoid reduction of chemically induced tumorigenesis. *Food Tech* 48: 104-108.
57. Kang SK, Jang MJ, Kim YD. 2006. A study on the flavor constituents of the citron (*Citrus junos*). *Korean J Food Preserv* 13: 204-210.
58. van den Dool H, Kratz PD. 1963. A generalization of the retention index system including linear temperature programmed gas liquid partition chromatography. *J Chromatogr* 11: 463-471.
59. Mass Spectrometry Data Centre. 1974. *Eight peak index of mass spectra*. 2nd ed. Mass Spectrometry Data Centre, Aldermaston, UK.
60. Jennings W, Shibamoto T. 1980. *Qualitative analysis of flavor and fragrance volatiles by glass capillary gas chromatography*. Academic Press, New York, NY, USA.
61. Sadler Research Laboratories. 1985. *The Sadler standard gas chromatography retention index library*. Division of Bio-Rad Laboratories, Inc., Philadelphia, PA, USA. Vol 1-4.