

착즙방법에 따른 유자과즙의 향기 성분에 관한 연구

정진웅 · 이영철 · 정승원 · 이경미

한국식품개발연구원

Flavour Components of Citron Juice as Affected by the Extraction Method

Jin-Woong Jeong, Young-Chul Lee, Sung-Woon Jung and Kyung-Mee Lee

Korea Food Research Institute

Abstract

The volatile components of citron juice extracted by three methods, which were Rotary-crushing and screening method (method I), Pressing method (method II) and Belt pressing method (method III), were analyzed with GC and GC/MS. Juice extracted by method III had more components of flavor than those by methods I and II. Also, the contents of total volatile components in method III were about 1.36 and 1.59 times than those in methods I and II, respectively. Limonene in juice extracted by method III was predominantly occupied, amount of which was 76.87%. Other important components were terpene hydrocarbons, such as γ -terpinene, α -terpinene and so on.

Key words: volatile components of citron juice, three type extracting methods, GC/MS

서 론

유자(*Citrus junos* Sieb)는 감귤류의 일종으로 풍부한 비타민C 및 무기물을 포함한 알칼리성 과실로서 현재 국내에서 제주, 전남, 경남 등의 남해안 일대에서 주로 생산되고 있으며, 최근 들어 재배면적이 급격히 증가하고 있는 추세이다.

일반적으로 황색을 띠는 성숙과의 부위별 중량비율은 크게 flavedo, 유포, albedo 등의 과피 부분이 45%를 차지하며 과즙이 15%, 과육 27%, 종자 13% 정도로 온 주밀감에 비해 과즙 함량이 적은 편이다¹⁾. 특히, 유자가 지닌 특징적인 향은 과피부분에 함유된 방향성의 정유로서 이는 미세한 장원형의 유포에 잔존하고 있으며, 유포는 과피조직 1cm³당 약 40개 가량 존재하고 있다^{2,3)}. 그런데, 유자는 가공이용면에 있어 매우 미약할 뿐만 아니라 이에 대한 구체적인 연구가 제대로 이루어지지 못하고 있는 형편이다. 유자에 관한 연구로는 정⁴⁾이 일반성분 및 특수성분인 아미노산, 유리당, 유기산등의 시기적 변화를 검토한 바 있으며, 또한 유자과실의 정유성분에 대해서는 지금까지 약간의 보고⁵⁾가 있으나, 과즙에서 향기 성분을 회수하여 동정한 보고는 전혀 없으므로 유자과즙의 이용가공을 위해서는 미량성분에 관해 정밀한 검토가 절실히 요구되고 있다.

따라서 본 연구에서는 유자의 독특한 향기성분을 착

즙방법에 따라 착즙한 과즙에 대하여 그 향기성분을 비교 분석하였다.

재료 및 방법

공시재료

본 실험에 사용한 유자는 1993년 11월, 전라남도 고흥군 내에서 수확한 생과를 저온저장하여 운반한 것을 2~3C로 보관하면서 실험에 사용하였다. 과실의 크기는 종경 52.6 mm, 횡경 65.5 mm, 평균중량은 105.9g이며 과피율은 44.7%의 황색 완숙과실을 시료로 하였다.

착즙장치 및 방법

본 실험에 이용한 착즙기는 회전식 마쇄 과즙착즙기, 압착식 착즙기 및 벨트식 착즙기의 3가지 방법이며 장치의 개요와 운전조건은 다음과 같다.

(1) 회전식 마쇄 과즙착즙기(방법 I): 전과를 세척하여 마른 형질으로 잘 닦아 절단한 후 마쇄하여 0.5 mm 착즙용 스크린에 의해 회전수 1600 rpm으로 회전시켜 착즙한 다음, 100, 80 mesh의 여과망을 통과시켜 시료로 하였다.

(2) 압착식 착즙기(방법 II): 전과를 세척하여 마른 형질으로 잘 닦아 전과의 밑부분을 4 cm 정도의 크기로 +자형으로 잘라 미세한 망사에 싸서 강판 덮개로 압착한 다음, 100, 80 mesh의 여과망을 통과시켜 시료로 하였다.

(3) 벨트식 착즙기(방법 III): 세척하여 마른 형질으로 잘 닦은 전과를 폭 150 mm, 길이 4.5m의 우레탄 재질의 벨트(VOLTA FOOD BELTS, Model: FMW-4.0, U.S.A.)

Corresponding author: Jin-Woong Jeong, Korea Food Research Institute, San 46-1 Baekhyun-dong, Boondang-gu, Seongnam 463-420, Korea

를 사용하여 착즙하였다. 착즙한 과즙은 100, 80 mesh의 진동여과기를 통과시켜 시료로 사용하였다.

향기성분 분석

향기성분의 분석을 위한 향기성분의 포집방법은 Likens-Nickerson장치를 이용한 연속 증류 증류 추출법을 사용하였다. 이 장치로 향기성분을 포집하기 위하여 증류수 500 ml를 1l의 round flask에 넣고 여기에 유자 착즙액 50 ml를 가하여 n-pentane/diethyl ether 혼합용매 50 ml(2:1, v/v)로 2시간 동안 향기성분을 추출하였다. 그 다음 이 추출액에 무수황산나트륨을 2g 가하여 냉장고에서 12시간 방치하였다. 이렇게 탈수한 추출액을 질소 기류하에서 500 µ로 농축한 다음 그 중 1 µ를 정확히 취하여 분석하였다. 사용한 Gas chromatograph는 Shimadzu QP-1000A(Japan)이고, capillary column은 강극성의 BP-20(0.2 mm i.d.×40m in length, wall coated with polyethylene glycol, film thickness 0.25 µm)을 사용하였다. 이때 injector port와 detector port의 온도는 각각 230°C 및 250°C였으며 column의 온도는 40°C에서 3분간 유지한 다음 분당 4°C 씩 230°C 까지 올렸다. 이동상 가스로는 수소와 공기를 혼합 사용하였으며 injector port의 압력은 0.9 kg/cm²으로 고정하였고, injector port의 분할비율은 1:50으로 조절하였다. Detector로는 FID를 사용하였으며, 이 때 보충기체로서 헬륨을 분당 35 cc 공급하였다. GC/MS의 조건은 GC와 동일하게 하였으며 진공도는 3.5×10⁻⁶ torr, gain은 2.5, mass scale은 10으로 하였고 chart speed는 분당 1 cm, 질량의 범위는 40~300, scan speed는 2초로 하였다(Table 1). 향기물질의 확인은 표준 index물질로서 n-alkanes(Aldrich, USA)의 머플은 시간과 비교하거나 Mass spectral data^(8,9)

를 이용하였다.

결과 및 고찰

유자과즙의 향기성분

유자과즙의 가장 특징중의 하나인 향기성분에 대하여 회전식 및 압착식에 의해 착즙한 과즙을 GC에 주입하여 얻어낸 Chromatogram을 Fig. 1에 나타내었으며 물질확인을 위하여 벨트식 착즙에 의한 과즙을 GC-MS로 분석한 total ion intensity chromatogram을 Fig. 2에 나타내었다. 그 결과 회전식 마쇄착즙 방법에서는 약 52개의

Table 1. Operating conditions of GC-MS assay of volatile compounds in citron juice

GC	Shimadzu QP-1000A, Japan
Injector Temperature	230°C
Injector Pressure	230°C kg/cm ²
Detector Temperature	230°C
Column	HICAP(BP-20 Capillary Column; 20 mm i.d.×40m in length, wall coated with poly-ethylene glycol, film thickness 0.25 µm
Carrier gas	H ₂ (0.7), Air(0.5)
Split ratio	1:50
Detector	FID
Oven Temperature	40°C (30 min.)→4°C /min.→230°C
MS	Shimadzu GC-MS QP-1000A, Japan
Ion source Temperature	250°C
Ionization Voltage(EI)	70 eV
Ion source Pressure	3.5×10 ⁻⁶ torr
Mass Range	40~300 m/e
Scan Speed	2 second

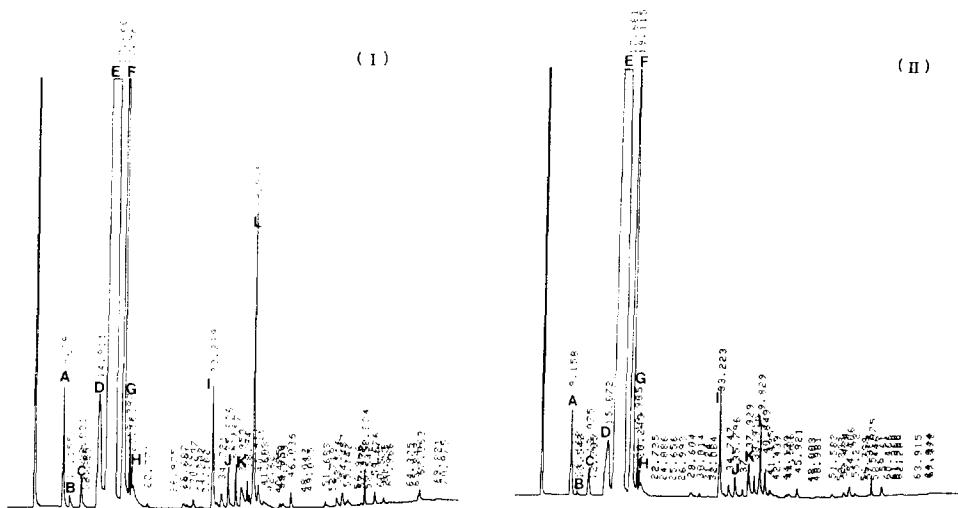


Fig. 1. Gas chromatogram of the aroma concentrate from citron juice extracted by rotary-crushing (I) and pressing type extractor (II)

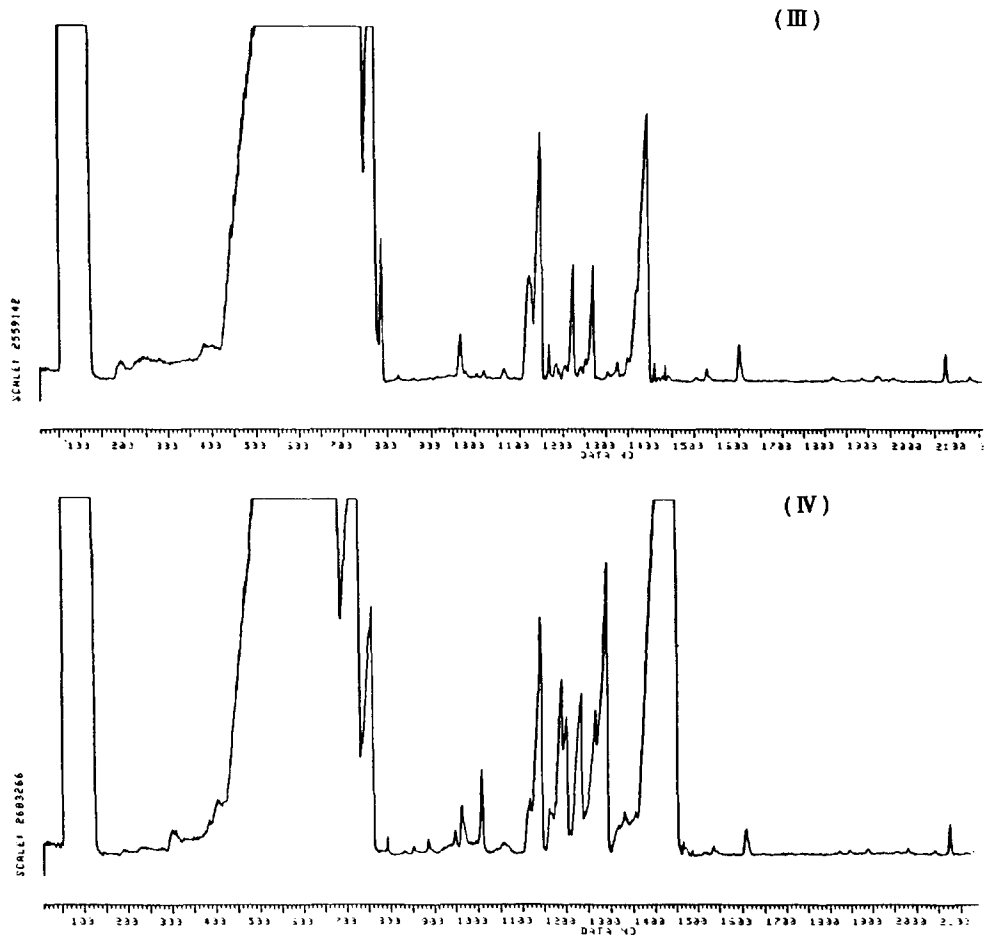


Fig. 2. GC/MS total ion chromatogram of volatile components in citron juice treated by Belt-press type (III) and juice stored at -20°C after extracted by Belt-press type extractor (IV)

peak가 분리되었고, 압착식 착즙방법에서는 약 50개, 벨트식 착즙방법의 시료에서는 약 74개의 peak가 분리되었으며, total peak area도 벨트식에서 980,367로 가장 많아 회전식 마쇄 착즙법의 약 1.36배, 압착식의 약 1.59 배 순으로 나타났다. 그리고 본 실험에서 확인된 착즙 방법별 유자과즙의 주요 향기성분 12종류의 상대비는 Table 1에서 보는 바와 같다. 유자과즙의 주요성분은 terpinene계 탄화수소인 limonene 및 γ -terpinene으로 이들이 전체의 약 87%로 가장 많았으며, 이 물질은 향긋한 냄새를 주는 감귤류의 주요 향기물질로 대부분의 감귤류에 상당량 포함되어 있는 것으로 sweet orange에 83~97%, mandrain에 65~94% 함유되어 있다는 보고와 비슷한 경향이었던⁷⁾. 그 외에 확인된 향기물질인 α -terpinene, α -pinene, myrcene, p-cymene, β -pinene, terpinolene, β -farnesene 및 γ -elemene과 같은 hydrocarbon류와 alcohol류인 linalool 및 α -terpineol을 합치면 회전식

마쇄 착즙법에서는 전체의 96.35%, 압착식에서는 97.43%, 벨트식에서는 96.71%를 각각 차지하였고, 확인되지 않은 물질의 peak area는 착즙방법에 따라 다소 차이는 있으나 2.57~3.65% 수준으로 나타났다(Table 1).

이러한 탄화수소류 중 limonene, α -pinene, p-cymene, terpinolene, myrcene 및 γ -elemene의 상대비는 벨트식 과즙에서 회전식 마쇄착즙법이나 압착식보다 높았으나 β -pinene, α -terpinene 및 γ -terpinene에서는 상대적으로 낮게 나타났다. 또한 alcohol류인 linalool의 비율도 벨트식에서 높게 나타났다. 반면에 벨트식에서 착즙한 과즙을 -20°C 에서 동결처리하여 2개월 후에 분석한 결과, limonene 및 γ -Terpinene이 59.47%로 이는 동결처리의 87.36% 보다 약 32%가 감소하였으며 그 외의 성분도 대부분 감소하는 데 반하여 α -terpinene, terpinolene 및 alcohol류인 α -terpineol은 상대적으로 급격히 증가함을 볼 수 있었다. 이러한 결과로 미루어 보아 착

Table 2. Relative amount of major peaks in citron juice extracted by three different extractors

Compound	Peak area (%)			
	I	II	III	IV
α -Pinene	1.08	1.09	1.34	0.30
β -Pinene	0.14	0.14	0.08	0.02
Myrcene	0.31	0.31	0.52	0.35
α -Terpinene	2.67	2.70	2.32	2.60
Limonene	76.00	76.86	76.87	47.58
γ -Terpinene	10.52	10.63	10.49	11.89
p-Cymene	0.31	0.31	0.52	0.32
Terpinolene	0.41	0.42	0.79	2.76
Linalool	1.37	1.39	1.64	0.02
β -Farnesene	0.47	0.47	0.35	0.92
γ -Elemene	0.45	0.46	0.72	1.92
α -Terpineol	2.62	2.65	1.07	18.98
Unknow peak area	3.65	2.57	3.29	12.34
Total peak area	723,456	616,441	980,367	390,765

I: extracted by rotary-crushing and screening type extractor

II: extracted by pressing type extractor

III: extracted by belt-press type extractor

IV: stored -20°C after extracted by belt-press type extractor

즙방법 및 저장처리 조건에 따라 향기성분의 함량이 달라짐을 알 수 있으며, 아울러 벨트식 착즙방법의 경우 유자과즙의 향기성분 함량이 가장 많은 것으로 볼때 과즙을 이용가공하는 주스류 및 기타 가공품에 있어 적절한 착즙법이라 여겨진다.

한편, 이 등¹⁷⁾의 보고에 따르면 유자 생과에 대해 다수의 미량성분이 동정되어 있으나 과즙에서 향기성분을 회수한 보고가 없으므로 이러한 미량성분에 대한 검토를 계속 진행하고 있다.

요 약

유자과즙 이용성 확대 방안의 일환으로 착즙방식에

따른 유자과즙의 향기성분을 비교 분석하기 위해 회전식 마쇄착즙, 압착식 및 벨트식 착즙방법을 사용하여 유자과즙을 착즙하였으며 이들 시료를 GC/MS로 향기성분을 분석한 결과, 벨트식 착즙방법에서 보다 많은 향기성분 peak가 확인되었고, 향기성분에 대한 회수함량도 벨트식에서 가장 많아 회전식 마쇄 착즙방식의 약 1.36배, 압착식의 약 1.59배 정도로 나타났다. 그 조성은 주로 limonene이 76.87%로 가장 높고, 그 외에 γ -terpinene 및 α -terpinene과 같은 탄화수소류가 주종을 이루고 있으며, linalool의 비율도 타 착즙방식에 비하여 벨트식 착즙방식이 높게 나타났다.

문 헌

1. 한국식품개발연구원: 유자가공 공장의 제조설비 적정설계 방안(1994)
2. 中西正昭: 柚子栽培の現況と利用加工について. *New Food Industry*, 17(5), 39(1975)
3. 中西正昭: 柚子の用途あれこれ. *New Food Industry*, 20(1), 32(1978)
4. 鄭址妍: 유자의 화학적 성분과 유자원 토양의 이화학적 성질에 관한 연구. *한국농화학회지*, 15(2), 169(1972)
5. 鄭址妍: 유자중 Amino Acids에 관한 연구. *한국농화학회지*, 15(2), 175(1972)
6. 鄭址妍: 한국산 유자의 화학적 성분에 관한 연구. *한국농화학회지*, 17(1), 63(1972)
7. 이현유, 김영명, 신동화, 신봉규: 한국산 유자의 향기성분. *한국식품과학회지*, 19(4), 361(1987)
8. William, L., Budde, S.G., Lias, S.R., Heller and Milne, G.W.A.: NBS/EPA Data Base of Evaluated Electron Ionization Mass Spectra, Ithaca, New York(1988)
9. William, L., Budde, S.G., Lias, S.R., Heller and Milne, G.W.A.: The Wiley/NBS Registry of Mass Spectral Data. Vol.1, 7(1988)
10. 山崎裕三, 上東治彦, 中西正昭: 昭和63年産柚子果汁の品質. *高知工試報告*, 20, 46(1989)
11. 山崎裕三, 久武隆夫: 平成元年産柚子果汁の品質. *高知工試報告*, 21, 44(1990)

(1994년 7월 21일 접수)