

유자 착즙액의 화학적 특성

이영철 · 김인환 · 정진웅 · 김현구 · 박무현
한국식품개발연구원

Chemical Characteristics of Citron(*Citrus junos*) Juices

Young-Chul Lee, In-Hwan Kim, Jin-Woong Jeong, Hyun-Ku Kim and Moo-Hyun Park
Korea Food Research Institute

Abstract

It was aimed to study the chemical characteristics and volatile compounds of juices extracted by press (PE) and centrifugal extractors (CE). Citrons cut up cross direction were used as samples in PE. Proportion ratio of peel, flesh, and seed of citron were 43.9, 39.4 and 16.7%, respectively. Yield of juice increased with weight to 120g of citron fruit. pH, brix, pulp, oily materials, amino nitrogen and yield of juice extracted by CE were higher than those of juice by PE. Acidity and transmittance of juice extracted by PE were higher than those of juice by CE. Free sugars of citron juice were consisted of fructose, glucose and sucrose. Free sugar contents of juice by CE were twice as much as those of PE. Major volatile compounds of total steam distillation matters of citron juice extracted by PE were *dl*-limonene, γ -terpinene, β -farnesene, sabinene, linalool, β -myrcene and terpinolene, while those by CE were *dl*-limonene, γ -terpinene, sabinene, β -myrcene, α -pinene, linalool and terpinolene. *dl*-Limonene and γ -terpinene consisted of 78~83% of total volatile compounds. *dl*-Limonene of juice by CE increased about 6% that of juice by PE. β -Farnesene were observed trace in juice by CE but presented in 7% in juice by PE. The results would suggested that chemical characteristics and volatile compounds of citron juice seemed to depend on extraction methods.

Key words: chemical characteristic, volatile compound, press extractor, centrifugal extractor

서 론

우리나라의 남부지방에서 과수로 재배하고 있는 운향과 상록관목중의 하나인 유자나무에 열리는 열매(*Citrus junos*)는 타원형으로 지름 4~7 cm이고 길은 울퉁불퉁한 과실로 향기가 좋으나 신맛이 강하여 생식용으로 소비되지 않고, 요리에 향미를 부여하기 위해 일부 사용되기도 하는 과실이다⁽¹⁾. 유자는 수확시기가 11월에서 12월로 한정되어 있고, 저장성이 좋지않아 수확즉시 생과나 당저림 형태인 유자청의 원료로 사용되고 있다. 그러나 최근 생산량이 급증함에 따라 유자청 외의 가공식품 개발이 필요한 실정이다.

유자에 관한 국내의 연구로는 아미노산의 조성⁽²⁾과 유자 재배토양이 유자의 성분에 미치는 영향⁽³⁾, 유자청 제조시 당대체물질로의 솔비톨의 사용⁽⁴⁾, 유자의 향기성분⁽⁵⁾, 유자의 숙성중 색의 변화에 관한 연구⁽⁶⁾가 있다. 그러나 일본의 경우 유자에 관한 연구는 유자주스 제조⁽⁷⁾ 및 갈변에 미치는 인자⁽⁸⁾, 유자의 냉동 및 냉장저장⁽⁹⁾,

유자 착즙액의 저장기술⁽¹⁰⁾, 유자의 limonoid 화합물⁽¹¹⁾과 carotenoid의 조성⁽¹²⁾, flavonoid 화합물의 구조와 고혈압 억제작용⁽¹³⁾ 등 이용과 성분에 관해 폭 넓게 연구되어, 이를 기초로 한 가공제품으로 주스, 식초, 향료, 잼, 양념 등 다양하게 이용되고 있는 실정이다.

국내에서도 최근 유자 생산자 단체나 생산지역 농협을 중심으로 정부의 지원하에 유자주스공장을 설립하고자 하는 움직임이 있어 유자주스제조시 기초자료로 활용하고자 착즙방법에 따른 유자 착즙액의 특성 및 향기성분을 조사하였다.

재료 및 방법

재료

본 실험에 사용한 유자는 1993년 11월에 전라남도 고흥지역에서 수확한 중량 100+20g 정도의 것을 구입하여 실험에 사용하였다.

실험방법

유자의 부위별 일반성분 유자 10개를 과육과 껍질 및 씨로 나누어 중량법으로 비율을 구하였으며, 이들 부위별 일반성분은 AOAC법⁽¹⁴⁾으로 측정하였다.

Corresponding author: In-Hwan Kim, Korea Food Research Institute, San 46-1, Baekhyun-dong, bungdang-gu, Sungnam, Kyonggi-do 463-420, Republic of Korea

착즙수율

유자의 중량에 따른 착즙액의 수율을 유자 80g에서 140g까지 10g 단위로 나누어 수율을 측정하였다. 압착식 착즙은 유자 1kg를 횡으로 1/2로 절단하여 절단면이 밑으로 향하게 한 후 유압기(경장자동유압조정기)를 이용하여 300 kg/cm²의 압력으로 압착착즙하였으며, 이압력에 도달하는 시간은 3분이었다. 또한 원심분리식 착즙은 보성과일유서(Model No. BSJB-400) 투입기에 유자 1개씩 총 1kg를 투입하여 마쇄되면서 원심분리되도록 하였다. 수율은 착즙액의 무게에 대한 유자무게의 백분율로 계산하였다.

착즙액 분석

압착식과 원심분리식으로 착즙한 유자착즙액의 pH, °brix, 산도, 투과도, 펄프의 함량, 아미노태질소와 oil성 부상물의 양을 측정하여 착즙방법별 유자착즙액의 특성을 조사하였다⁽¹⁵⁾, pH는 pH meter를 이용하여 측정하였고, °brix는 Refractometer로, 탁도는 680 nm에서 % 투과도를 측정하였다. 펄프의 함량은 10,000G에서 원심분리하여 침전되는 침전물의 양을 과즙에 대한 백분율로 표시하였으며, oil성 부상물의 양은 50 ml 메스실린더에 50 ml 과즙을 취하여 5℃에서 15시간 방치후 분리되는 oil성 부상물을 전체의 용적비로 측정하였다. 산도는 착즙액을 20배 희석하여 20 ml를 취하여 0.1 N NaOH로 적정하여 구연산 함량으로 계산하였고, 아미노태 질소는 Van Slyke법으로 조사하였다⁽¹⁵⁾.

유리당 분석

착즙액을 소형시험관에 2 ml를 취하여 100℃에서 3분간 가열하여 10,000G에서 원심분리한 후 0.45 µm의 membrane filter로 여과한 후 HPLC(Waters Associates, Model 616)로 측정하였다. 이때 HPLC의 컬럼은 Aminex large HPX-87C로 컬럼의 온도를 80℃로 유지하였고, 용매는 탈이온화된 증류수로 유속은 분당 6 ml를 유지하였고, 시료 주입량은 10 L였다.

향기성분 분석

착즙방법별 유자착즙액의 향기성분을 분석하기 위해 Likens-Nickerson장치를 이용한 연속수증기증류추출(simultaneous steam distillation and extraction)법을 사용하였다. 향기성분을 포집하기 위하여 증류수 300 ml를 round flask에 넣고, 여기에 유자착즙액 30 ml를 가하여 n-pentane/diethyl ether 혼합용매 50 ml(2 : 1,

v/v)에 2시간 동안 향기성분을 추출포집하였다. 이 추출액에 무수황산나트륨을 소량 가하여 냉장고에서 1시간 방치하여 탈수시킨 후 질소기류하에서 농축하여 그중 0.2 µl를 정확히 취하여 분석하였다. 사용한 GC는 Hewlett-Packard 5890 Series-II였으며, 사용한 column은 supelcowax 10 fused silica capillary column(id: 2.25 mm, film thickness 0.2 µm)이었다. 이때 injector port와 detector port의 온도는 각각 250℃와 260℃였으며, column의 온도는 60℃에서 1분간 유지한 다음 분당 3℃로 100℃까지 올린 후 1분간 유지 후 다시 분당 7℃씩 240℃까지 올렸다. 운반기체로는 헬륨을 사용하였고, injector port의 압력은 15 psi로 고정하여, injector port에서의 분할비율은 1 : 30으로 조절하였다. Detector로는 FID를 사용하였고, 이때 보충기체로서 헬륨을 분당 30cc를 공급하였다. 향기성분의 동정은 Hewlett-Packard GC-MSD를 이용하여 동정하였는데 검색 program은 Wileyby library를 사용하였다.

결과 및 고찰

유자의 부위별 일반성분

중량 100±20g인 유자의 일반성분과 부위별 비율을 Table 1에 나타내었는데, 과육이 39.4%, 과피부분은 43.9%를 차지하였다. 국내산 유자의 과피율은 일본산 유자의 과피율이 43.7%라는 Ohta 등의 결과⁽¹⁵⁾와 유사하여 한국산 유자와 일본산유자의 과피율의 차는 없는 것으로 생각되었다. 유자와 유사한 제주산 온주밀감의 과피율은 24~31%라는 남 등⁽¹⁶⁾의 보고에 비추어 유자는 밀감보다 과피율이 높았다.

착즙수율

유자의 중량에 따른 착즙수율은 Table 2와 같은 데 중량이 80~90g으로 적은 것은 9.8%였으나 중량이 커질수록 증가하여 120g 범위가 가장 높아 15.3%이었다가 121g 이상에서는 낮아졌다. 이러한 수율의 차이는 과육, 껍질, 씨의 중량차 때문인 것으로 생각되었으며, Sawamura 등⁽¹⁷⁾은 유자 1개당 종자수는 유자에 따라 다르나 평균 30개 정도이고, 품종에 따라 즙액 수율이 달라지며, 씨없는 유자의 경우 일반 유자에 비해 착즙수율이 약 2배 정도 높다고 하였다.

유자착즙액의 특성

원심분리식 착즙방법과 압착하는 방법을 이용하여 얻

Table 1. Proximate composition of peel, flesh and seed of citron (unit: %)

| Composition | Moisture | Crude fat | Crude protein | Crude ash | Crude Carbohydrate | Propotion |
|-------------|----------|-----------|---------------|-----------|--------------------|-----------|
| Peel | 80.7 | 0.2 | 1.4 | 0.7 | 17.0 | 43.9 |
| Flesh | 87.8 | 0.1 | 1.3 | 0.9 | 9.9 | 39.4 |
| Seed | 44.2 | 15.4 | 8.7 | 1.5 | 30.2 | 16.7 |

어지는 착즙액의 특성을 Table 3에 나타내었다. 산도와 투과도를 제외한 모든 특성은 압착식보다 원심분리식이 높았으며, 수율은 원심분리식이 압착식보다 1.6배 높으나 펄프와 oil성 부상물의 양은 19배와 11배 많아 원심분리식이 압착식보다 추출되는 펄프나 정유성분 등이 많았다. Ohta 등⁽¹⁵⁾은 벨트식 착즙기와 원심분리식 착즙기로 착즙하는 경우 수율은 각각 18%와 27%로 원심분리식 착즙방법이 수율이 높고, 펄프의 함량도 높다고 보고하

였는데, 본 실험에서도 이와 유사한 경향을 보였다. 또한 이들⁽¹⁵⁾은 착즙방법에 따라 brix와 산도의 차이가 있고, Araki⁽¹⁸⁾는 온주밀감의 과즙적성에서 산과 당함량에 따라 기호도가 달라지며, °brix 10.5~13.5인 경우 0.6~1.0%의 산함량이 적정기호범위라는 보고에 비추어 압착식이 원심분리식보다 산성을 나타내므로 즙액을 이용시 착즙방법에 따라 당과 산첨가량을 달리할 필요가 있을 것으로 생각되었다.

껍질에 존재하는 정유성분은 주스의 풍미에 필수적이거나 과량 존재하게 되면 이취를 생성하기 때문에 미국에서는 정유성분 제거기(deoiler)로 주스에 존재하는 정유성분을 제거하기도 한다⁽¹⁹⁾. 따라서 착즙액을 이용한 유자주스제조시 펄프나 oil성 부상물이 많이 추출되는 원심분리식은 압착식보다 부적당한 가공방법으로 생각되었다. 착즙방법별 유자착즙액의 유리당은 Table 4에 나타낸 것 처럼 포도당, 과당, 설탕으로 원심분리식 착즙액이 압착식 착즙액 보다 약 2배 높았으며, 유리당중 설탕의 함량은 압착식의 경우 16.8%였으나 원심분리식의

Table 2. Yield of juice per citron weight

| Fruit weight(g) | Juice yield(%) |
|-----------------|------------------------|
| 80~ 90 | 9.8± 0.7 ¹⁾ |
| 91~100 | 11.4± 1.0 |
| 101~110 | 13.4± 1.4 |
| 111~120 | 15.5± 1.7 |
| 121~130 | 14.5± 1.7 |
| 131~140 | 14.9± 1.8 |

¹⁾Standard deviation of six replication

Table 3. Chemical characteristics of citron juice extracted by press orcentrifugal extractor

| Extractor | pH | °Brix | Acidity (%) | %T ¹⁾ | Pulp (%) | Oily ²⁾ eaterial (%) | Amino nitrogen (mg%) | Juic yield (%) |
|-------------|--------------------|-------|-------------|------------------|----------|---------------------------------|----------------------|----------------|
| Press | 2.64 ³⁾ | 9.6 | 7.1 | 20.0 | 2.0 | 4.0 | 49.5 | 18.6 |
| Centrifugal | 3.56 | 11.5 | 1.8 | 15.5 | 37.5 | 45.2 | 67.7 | 30.1 |

¹⁾% transmittance at 680 nm

²⁾The amount of oily material separated after 15 hr at 5°C

³⁾Means of three replication

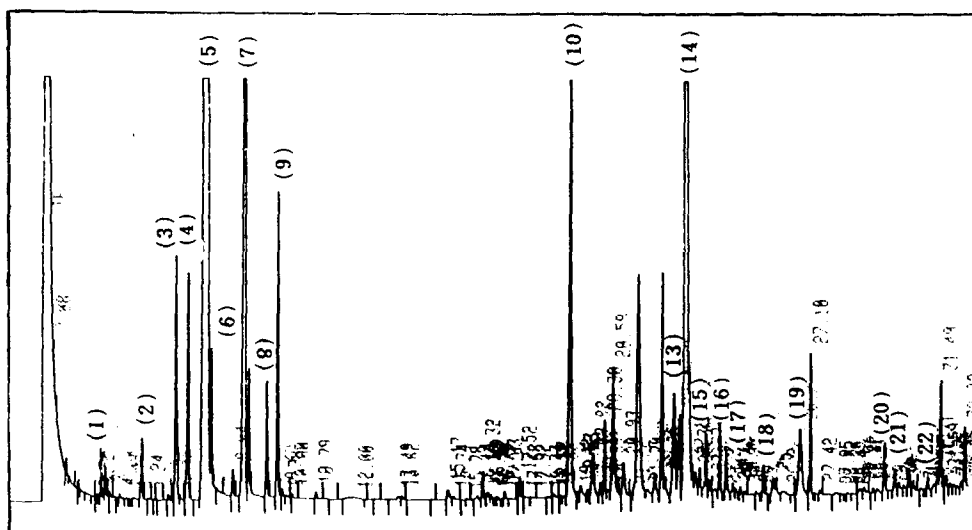


Fig. 1. Gas chromatogram of volatile compounds of citron juice extracted by pressex tractor

(1) α-pinene, (2) β-pinene, (3) β-myrcene, (4) phellandrene, (5) *dl*-limonene, (6) sabinene, (7) γ-terpinene, (8) trans-ocimene, (9) terpinolene, (10) linalool, (11) caryophyllene, (12) α-terpineol, (13) γ-elemene, (14) β-farnesene, (15) ledene, (16) β-cubebene, (17) γ-terpineol, (18) ∇-cadinene, (19) trans-geraniol, (20) cycloelemene, (21) globulol, (22) junipene

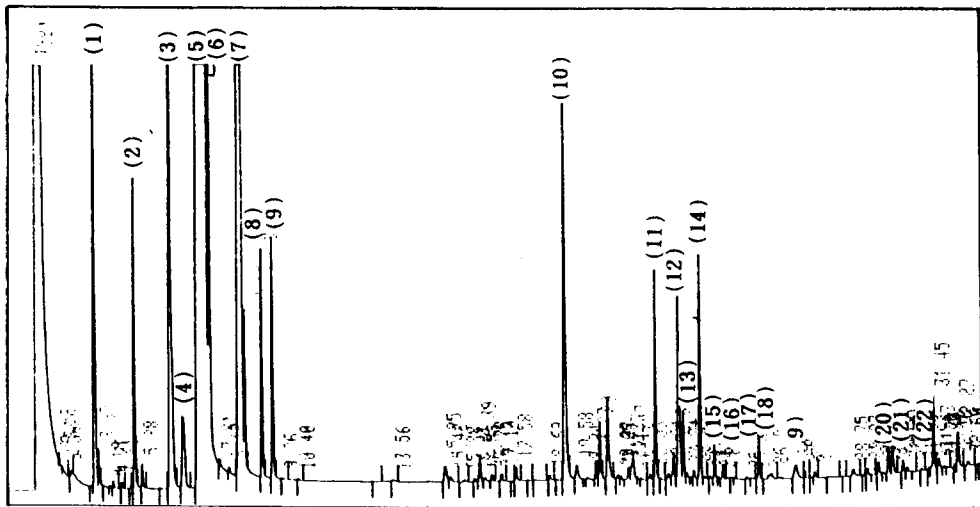


Fig. 2. Gas chromatogram of volatile compounds¹⁾ of citron juice extracted by centrifugal extractor
¹⁾See foot note of Fig. 1

Table 4. Contents of free sugar¹⁾ in citron juice extracted by pressor centrifugal extractor (unit: %)

| extractors | Fructose | Glucose | Sucrose | Total |
|-------------|---------------------------|-------------|-------------|-------------|
| Press | 1.37 ± 0.21 ²⁾ | 1.45 ± 0.29 | 0.57 ± 0.12 | 3.39 ± 0.20 |
| Centrifugal | 1.90 ± 0.30 | 1.89 ± 0.11 | 2.63 ± 0.29 | 6.42 ± 0.35 |

¹⁾Free sugar were determined by HPLC using Aminex large HPX-87C column

²⁾means and standard deviation of three replicatio

경우 40.9%로 높게 차지하였다. 남 등⁽¹⁶⁾은 밀감의 부위별 유리당 함량과 조성에서 펄프부위가 albedo나 flavedo 보다 1.6~2.0배 높으며, 펄프의 주요 유리당은 설탕으로 52%를 차지한다고 하였다. 따라서 Table 3에 나타낸 펄프의 양에서 원심분리식이 압착식보다 19배 높은 것으로 보아 원심분리식 착즙방법의 경우 껍질과 펄프에 존재하는 유리당이 착즙시 즙액과 같이 용출되는 것으로 생각되었다.

향기성분

착즙방법별 향기성분을 Fig. 1, Fig. 2와 Table 5에 나타낸 것 처럼 압착식 착즙액의 경우 총수증기증류물중 주요향기성분은 *dl*-limonene, γ -terpinene, β -farnesene, sabinene, linalool, β -myrcene, terpinolene의 7종으로 이들이 전체의 92.4%를 차지하였고, 원심분리식 착즙액의 경우 주요향기성분은 *dl*-limonene, γ -terpinene, sabinene, β -myrcene, α -pinene, linalool, terpinolene의 7종으로 93.9%를 차지하였다. 일본산 유자 착즙액의 향기성분중 1%가 넘는 것은 *dl*-limonene, γ -terpinene, β -myrcene, α -pinene, linalool이라는 보고⁽¹⁵⁾와 유사하였으나, sabinene은 일본산 유자의 주요향기성분이 아니었다.

Table 5. Volatile compounds in citron juice extracted by two extractors (unit: peak area %)

| Volatiles | Press | Centrifugal | Peak No. ¹⁾ |
|---------------------|-------|-------------|------------------------|
| α -pinene | 0.81 | 1.79 | (1) |
| β -pinene | 0.52 | 0.78 | (2) |
| β -myrcene | 1.70 | 2.21 | (3) |
| phellandrene | 0.94 | 0.40 | (4) |
| <i>dl</i> -limonene | 65.13 | 72.46 | (5) |
| sabinene | 1.80 | 2.82 | (6) |
| γ -terpinene | 13.30 | 11.91 | (7) |
| trans-ocimene | 0.35 | 0.41 | (8) |
| terpinolene | 1.70 | 1.25 | (9) |
| linalool | 1.90 | 1.43 | (10) |
| caryophyllene | 0.68 | 0.31 | (11) |
| α -terpineol | 0.54 | 0.50 | (12) |
| γ -elemene | 0.51 | 0.71 | (13) |
| β -farnesene | 6.89 | 0.56 | (14) |
| ledene | 0.17 | 0.12 | (15) |
| β -cubebene | 0.05 | 0.03 | (16) |
| γ -terpineol | 0.02 | 0.01 | (17) |
| Δ -cadinene | 0.05 | 0.01 | (18) |
| trans-geraniol | 0.06 | 0.05 | (19) |
| cycloelemene | 0.03 | 0.02 | (20) |
| globulol | 0.01 | 0.02 | (21) |
| junipene | 0.03 | 0.01 | (22) |

¹⁾See foot note of Fig. 1

또한 Sawamura 등⁽¹⁷⁾은 유자의 냉압착식 정유성분의 주요 휘발성분 중 *dl*-limonene과 γ -terpinene이 전체 정유성분 중 64.9~75.3%를 차지하는 주요성분이며, 1% 이상인 성분은 *dl*-limonene, γ -terpinene, β -myrcene, linalool, α -pinene, bicycloelomene라는 보고와 유사하였다. 국내산 유자과즙의 주요향기성분은 terpene계 탄화

수소인 *dl*-limonene과 γ -terpinene으로 이 2가지 성분은 78~83%를 차지하여 Ohta 등⁽¹⁵⁾이 유자즙의 향기성분 중 *dl*-limonene과 γ -terpinene이 각각 77.5~80.0%와 8.3~9.5%를 차지하는 주요향기성분이라는 보고와 유사하였다. 착즙방법별 향기성분중 차이가 심한 것은 *dl*-limonene과 β -farnesene으로 *dl*-limonene은 원심분리식 착즙액이 압착식 착즙액보다 약 6% 정도 높았으나, β -farnesene은 원심분리식의 경우 소량 존재하나 압착식의 경우 약 7% 정도 존재하였다. 이상의 결과로 착즙방법에 따라 유자의 pH, 산도, %T, 펄프함량, oily material, 아미노태 질소와 유리당같은 화학성분과 향기성분의 차이가 있으므로 착즙방법에 따라 가공조건도 조금씩 달리 할 필요가 있을 것으로 생각되었다.

요 약

유자즙제조시 기초자료로 활용하고자 착즙방법에 따른 유자 착즙액의 특성 및 향기성분을 조사하였다. 부위별 비율은 과육이 39.4%, 과피부분은 43.9%, 종자는 16.7%를 차지하였다. 유자의 중량에 따른 착즙액의 수율은 120g까지 증가하였으나 121g 이상에서는 증가하지 않았다. 원심분리식 착즙방법과 유자를 횡으로 1/2로 절단하여 압착하는 방법을 이용하여 얻어지는 착즙액의 특성중 산도와 투과도는 원심분리식보다 압착식이 높았으며, pH, Brix, 펄프, oil부상물, 아미노태질소와 수율은 원심분리식이 압착식보다 높았다. 유자착즙액의 유리당은 포도당, 과당, 설탕으로 원심분리식 착즙액이 압착식 착즙액 보다 유리당 함량이 약 2배 높았다. 압착식 착즙액의 경우 총수증기 증류물중 주요향기성분은 *dl*-limonene, γ -terpinene, β -farnesene, sabinene, linalool, β -myrcene, terpinolene이었고, 원심분리식 착즙액의 경우 *dl*-limonene, γ -terpinene, sabinene, β -myrcene, α -pinene, linalool, terpinolene이었다. 이중 *dl*-Limonene과 γ -terpinene이 전체 향기성분의 73~83%를 차지하였다. *dl*-Limonene은 원심분리식이 압착식보다 약 6% 정도 높았으나, β -farnesene은 원심분리식 착즙액에는 소량 존재하나 압착식 착즙액에는 약 7% 존재하였다. 따라서 착즙방법에 따라 유자의 화학성분 및 주요향기성분이 차이가 있음을 알 수 있었다.

문 헌

1. 동아원색대백과사전: 동아출판사, 22권 p.435(1980)

2. 정지훈: 유자의 amino acids에 관한 연구. 한국농화학회지, 15, 175(1972)
3. 정지훈: 유자의 화학적 성분과 유자원토양의 이화학적 성질에 관한 연구. 한국농화학회지, 15, 169(1972)
4. 차용준, 이상민, 안병주, 송능숙, 전수진: 솔비톨의 당 대체효과에 의한 유자청의 품질안정성에 관한 연구. 한국식량영양학회지, 19, 13(1990)
5. 이현유, 김영명, 신동화, 신봉규: 한국산 유자의 향기성분. 한국식품과학회지, 19, 361(1987)
6. 정지훈: 한국산 유자의 화학적 성분에 관한 연구. 한국농화학회지, 17, 63(1974)
7. Nakanishi, M.: On the quality of Yuzu juice produced in Kochi prefecture. 高知工試報告 16, 54(1985)
8. Li, Z.F., Sawamura, M. and Kusunose, H.: Role of furfural and 5-hydroxyfurfural in browning of yuzu juice. Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi, 36, 127(1989)
9. 中西正昭: 食品の 冷凍, 冷蔵に 關する 研究. 高知工試報告 20, 34(1989)
10. 中西正昭, 久武陸夫: Yuzuの利用に關する 研究. 高知工試報告 5, 97(1974)
11. Hashinaga, F., Herman, Z. and Hasegawa, S.: Limonoids in seeds of yuzu. Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi, 37, 380(1990)
12. Kon, M. and Shimba, R.: Seasonal Changes in color and carotenoid composition of yuzu and Lisbon lemon peel. Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi, 34, 28(1987)
13. Kumamoto, H., Matsubara, Y., Ilzuka, Y., Okamoto, K. and Yokoi, K.: Structure and hypotensive effect of flavonoid glycosides in yuzu peelings. Nippon Nogeikagaku Kaishi, 59 683(1985)
14. A.O.A.C.: Official Methods of Analysis. 13th ed., Association of Official Analytical Chemists, Washington D. C., p. 1048(1985)
15. Ohta, H., Tonohara, K., Kohno, K. and Ifuku, Y.: Influence of several types of juice extractors on yield and quality characteristics of yuzu juice. Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi, 30, 629(1983)
16. 남영중, 석호문, 박용근, 하재호: 말감가공부산물로 부터 식품소재의 분리, 이용기술에 관한 연구. 한국식품개발연구원 E 1047-0067(1989)
17. Sawamura, M., Kuroiwa, N., Kuriyama, T. and Kusunose, H.: Characteristics of yuzu and seedless yuzu fruits. Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi, 33, 773(1986)
18. Araki, C.: Characteristics of satsuma madarine for juice processing. Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi, 39, 555(1992)
19. Nelson P.E. and Tressler D.K.: Fruit and Vegetable Juice Processing Technology. AVI Pub., Westport, p. 56(1980)

(1994년 5월 23일 접수)