

고미성분 제거를 위한 복합효소처리 후 유자의 이화학적 및 관능적 특성

김용두[†] · 김경제
순천대학교 식품공학과

Physicochemical and Sensory Properties of Yuzu(*Citrus junos*) Treated with Enzyme Complex for Removing Bitter Substance

Yong Doo Kim[†] and Kyung Je Kim

Dept. of Food Science and Technology, Suncheon National University, Suncheon 540-742, Korea

Abstract

To obtain basic data for utilizing Yuzu(*Citrus junos*) as raw materials to industrial products, enzyme treatments conditions for removing bitter substances was investigated. The amount of naringin and hesperidin were 61.94 and 9.98 mg% in Yuzu juice. When 3% Amorepacific enzyme and Japanese naringinase were treated with the juice for 120 minutes, naringin and hesperidin were decreased to 6.85 and 1.11 mg% ; 8.43 and 0.06 mg%, respectively. The changes in Hunter color value of the juice were negligible by enzyme treatments. However, the redness was increased and lightness was decreased by the enzymes. When Yuzu-juice was treated with the enzymes, sensory scores were increased. The optimum amount of Amorepacific for reducing bitter taste was determined to 3%.

Key words : Yuzu(*Citrus junos*), bitter substances, naringin, hesperidin, naringinase

서 론

유자(*Citrus junos*)의 원산지는 중국의 양자강 상류로서 사천성, 호북성, 운남성 및 티베트 등지에 야생하고 있고(1) 우리나라에는 신라시대에 중국에서 전래되어 제주도를 포함하여 남해안에 걸쳐 재배되어 왔다. 유자에 관한 연구로는 유자 가공공장의 제조설비 적정설계 방안(2), 한국산 유자의 향기성분 관한 연구보고(3-5) 등이 있으며, 유자과피와 과즙의 향기성분(6), 유자즙의 정유화합물을 GC로 분석(7), 유자즙의 갈변(8)에 관한 것 등이 보고되어 있다. 한편, 유자는 향기, 비타민 및 무기질 성분 등이 풍부하게 함유되어 있으나 신맛과 유자 고유의 고미가 강하여 생식용으로는 소비되지 못하고 향미를 부여하기 위해서만 요리에 일부 사용되어져 왔다. 따라서 유자의 고미성분을 제거하여 폭넓은 유자 식품개발의 기초를 마련하고자 naringin과 hesperidin을 대상으로 효소분해의 최적 조건을 결정하여 유자에 처리한 후 각 효소들의 분해능과 처리 후 이화학 및 관능적 특성을 조사하고자 한다.

재료 및 방법

실험재료

본 실험에 사용한 유자는 2001년 11월에 전남 고흥군 풍양면에서 수확한 중량 120 g내외의 생과를 구입하여 -20℃에 보관하면서 실험에 사용하였으며, 유자 착즙액은 수확 후 착즙하여 냉동 보관한 것을 전남 고흥군 두원농협에서 구매하였다.

사용시약

본 실험에서 naringin과 hesperidin의 제거효과를 살펴보기 위한 복합효소로 Naringinase는 天野製藥株式會社(Japan)제품을, 탁주용 당화 효소는 Amorepacific Co.(Korea)제품을 사용하였으며 Viscozyme L과 Ultrazyme 100G는 Novo Nordisk Ferment Ltd.(Switzerland)제품을 사용하였다. 추출, 분석 및 chromatography용 시약은 일급 또는 특급 시약을 사용하였다.

효소처리에 따른 유자의 고미성분 제거효과

유자 착즙액 10 g에 Table 1과 같은 조건으로 각각의 복합효소를 처리한 후 40℃ 항온수조에서 2시간동안 반응시키면서 30분 간격으로 naringin과 hesperidin 잔량을 측정하였다. 즉 상기 조건으로 처리한 각 시료구를 취하여 Sepak C₁₈ 카

[†]Corresponding author. E-mail : kyd4218@suncheon.ac.kr,
Phone : 82-61-750-3256, Fax : 82-61-750-3256

트리지로 정제시킨 다음 0.45 μm membrane filter(Millipore Co. USA)로 여과한 여액을 HPLC를 이용하여 분석하였다(9,10). 분석조건은 Table 2와 같으며, 함량은 외부표준법으로 계산하였다.

Table 1. Conditions for various enzyme complex treatment

Enzymes	Added amount (%)			
A ¹⁾	0.1	1	3	5
B ²⁾	0.1	1	3	5
C ³⁾	-	-	-	0.025
D ⁴⁾	-	-	-	0.01

¹⁾ A : Naringinase(Japan).

²⁾ B : Amorepacific enzyme.

³⁾ C : Viscozyme.

⁴⁾ D : UltraZyme 100G.

Table 2. The operating conditions of HPLC for naringin and hesperidin

Items	Conditions
Instrument	Waters associate (USA)
Detector	UV 280 nm
Column	Symmetry C ₁₈ , 5 μm (Waters Co., 4.6 \times 250 mm)
Mobile phase	Acetonitrile : Water = 20 : 80
Flow rate	1.0 mL/min
Injection volume	30 μL

색도의 변화

제조사별 효소 처리 후 색도의 변화(11)를 알아보기 위해 유자 착즙액 100 g에 Naringinase와 탁주용 당화 효소를 각각 3% 농도로 처리하여 40°C에서 1시간 동안 반응시켜 색차계(Tokyo Denshoku Co. SP-80, Japan)를 이용하여 5회 반복 측정하였으며 그 평균값을 Hunter's color value의 L값, a값 및 b값으로 나타내었다.

관능검사

Naringinase와 탁주용 당화 효소를 농도별로 각각 처리한 후 120분간 반응시킨 다음 관능적으로 고미제거에 대한 효과와 선호도를 살펴보기 위하여 관능검사를 실시하였다. 대조구와 각각의 처리구를 이용하여 유자즙 15%가 함유된 당도 10 °Brix, 산도 0.45%의 주스를 조제하여 훈련된 관능검사 요원 12명으로 구성하여 제품평가 방법에 따라 5단계 평가를 실시하였다. 즉 아주 맛 좋다 5점, 맛 좋다 4점, 보통 맛이다 3점, 맛이없다 2점, 맛이 형편없다 1점으로 관능검사를 실시하였다.

통계처리

본 연구의 실험결과는 SPSS 프로그램을 이용하여 통계처리 하였다. 분석 방법으로는 평균, 표준편차 및 분산분석을 사용하였고 유의성 검정은 던칸(Duncan)의 다중 범위 검정법으로 실시하였다(12).

결과 및 고찰

효소처리에 따른 유자의 고미성분 제거효과

시판되고 있는 복합효소 4종에 의한 naringin 및 hesperidin의 분해능을 비교한 결과는 Table 3과 Table 4에 각각 나타냈으며, 이들 효소 처리 전후의 HPLC chromatogram은 Fig. 1~3과 같다. naringin의 경우를 살펴보면 시료구 모두 효소제 첨가량이 증가하고 반응시간이 경과함에 따라 점차 그 함량이 감소하는 경향을 보였다. 특히 탁주용 당화 효소의 경우는 5% 첨가구에서 반응전의 초기 대조구 함량이 61.94 mg% 함량이 반응 60분에서 0.99 mg%, 90분에서는 완전히 분해되어 제거되는 것으로 나타났다. 한편 hesperidin의 경우에도 naringin의 경우와 마찬가지로 시료구 모두 효소제 첨가량이 증가하고 반응시간이 경과함에 따라 점차 그 함량이 감소하는 경향을 보였는데 naringinase와 탁주용 당화 효소 두 효소제 모두 5% 첨가구에서 보면 반응시간 30분에 0.51 mg%, 0.57 mg%, 60분에 0.23 mg%, 0.27 mg%로 대부분 분해되었으며, 90분에는 완전히 제거되는 것으로 나타났다. 그러나 Viscozyme L과 Ultrazyme 100G에서는 유자의 naringin과 hesperidin 제거에는 큰 효과가 없었다.

Table 3. Change in content of naringin in Yuzu-juice with various enzyme complex (mg%)

Enzymes	Added amount (%)	Reaction time(min)				
		0	30	60	90	120
A ¹⁾	0.1	61.94	45.28	15.75	14.05	12.92
	1.0	61.94	42.33	14.56	10.93	9.73
	3.0	61.94	37.15	9.97	9.44	8.43
	5.0	61.94	30.16	8.12	7.34	6.39
	0.1	61.94	33.62	29.12	27.63	24.82
B ²⁾	1.0	61.94	12.41	8.03	7.53	7.28
	3.0	61.94	8.03	7.35	7.07	6.85
	5.0	61.94	2.75	0.99	0.00	0.00
C ³⁾	0.025	61.94	-	-	-	41.92
D ⁴⁾	0.01	61.94	-	-	-	41.02

¹⁾ A : Naringinase(Japan).

²⁾ B : Amorepacific enzyme.

³⁾ C : Viscozyme.

⁴⁾ D : UltraZyme 100G.

Table 4. Change in content of hesperidin of Yuzu-juice with various enzyme complex (mg%)

Enzymes	Added amount (%)	Reaction time(min)				
		0	30	60	90	120
A ¹⁾	0.1	9.98	9.85	6.51	6.51	6.51
	1.0	9.98	3.52	3.15	1.49	1.31
	3.0	9.98	0.62	0.62	0.12	0.06
	5.0	9.98	0.51	0.23	0.00	0.00
B ²⁾	0.1	9.98	9.98	9.94	9.47	9.42
	1.0	9.98	8.99	8.42	8.06	8.04
	3.0	9.98	1.55	1.26	1.15	1.11
C ³⁾	5.0	9.98	0.57	0.27	0.00	0.00
	0.025	9.98	-	-	-	0.76
D ⁴⁾	0.01	9.98	-	-	-	4.80

- ¹⁾ A : Naringinase(Japan).
- ²⁾ B : Amorepacific enzyme.
- ³⁾ C : Viscozyme.
- ⁴⁾ D : UltraZyme 100G.

도가 증가하였으며 3% 처리구 이상에서는 큰 차이를 보이지 않았다. 이와 같은 결과로 보면 naringin과 hesperidin이 분해되어 그 함량이 적은 시료구가 기호도가 좋게 평가된 것으로 생각되며, 관능적인 면에서 보면 효소의 최적 첨가량은 3% 내외가 바람직한 것으로 사료된다.

Table 5. Changes in Hunter value of Yuzu-juice was reacted by enzymes

	L ¹⁾	a	b
Control	32.58±0.35 ^{dj)}	-3.08±0.07 ^c	10.32±0.03 ^c
Naringinase(Japan)	30.53±0.34 ^c	-2.83±0.03 ^b	11.04±0.03 ^b
Amorepacific enzyme	37.48±0.30 ^a	-1.53±0.03 ^a	13.64±0.05 ^a

- ¹⁾ L : lightness, a : redness/greenness, b : yellowness/blueness.
- ²⁾ Mean±SD (n=5).
- ³⁾ Means with the different letters in the same column are significantly different(p<0.05) by Duncan's multiple range test.

Table 6. Sensory evaluation of Yuzu-juice was reacted by enzymes

Enzymes	Control	Added amount(%)			
		0.1	1.0	3.0	5.0
A ¹⁾	2.4±0.54 ^{dj)}	3.4±0.54 ^c	3.6±0.54 ^{bc}	4.2±0.44 ^{ab}	4.4±0.54 ^a
B ¹⁾	2.4±0.54 ^c	3.2±0.44 ^b	3.8±0.44 ^{ab}	4.3±0.44 ^a	4.3±0.44 ^a

- ¹⁾ A : Naringinase(Japan), B : Amorepacific enzyme.
- ²⁾ Mean±SD.
- ³⁾ Means with the different letter in the same row are significantly different(p<0.05) by Duncan's multiple rang test.

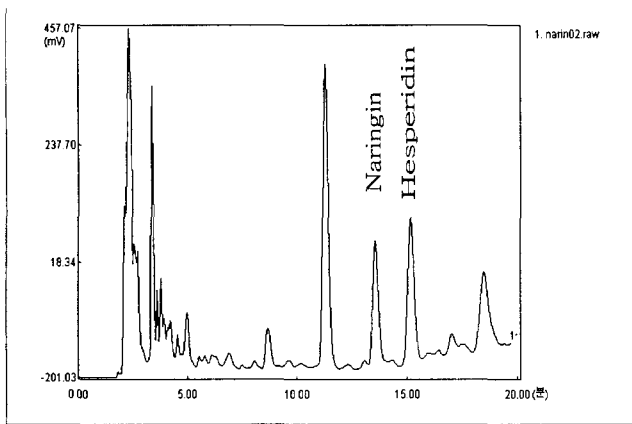


Fig. 1. The HPLC chromatogram of naringin and hesperidin of Yuzu-juice.

색도의 변화

유자 착즙액에 복합효소 처리 후 Hunter value를 측정 한 결과(13)는 Table 5와 같다. 즉 명도(L값)과 황색도(b값)는 탁주용 당화효소를 처리한 시료가 가장 높게 나타났고, 적색도/녹색도(a값)는 효소 처리구 모두 대조구보다 높게 나타났다.

관능검사

시판되고 있는 두 회사의 복합 효소를 농도별로 첨가하고 90분 동안 처리한 후 실제 관능적으로 고미제거에 대한 효과와 선호도를 조사한 결과는 Table 6과 같다. 두 제조사별 복합효소를 처리한 시료구가 대조구에 비하여 전체적으로 선호도가 높았고, 제품에 따라 다소 차이는 있었으나 유의적인 차이는 없었다. 또한 효소처리량이 증가할 수록 기호

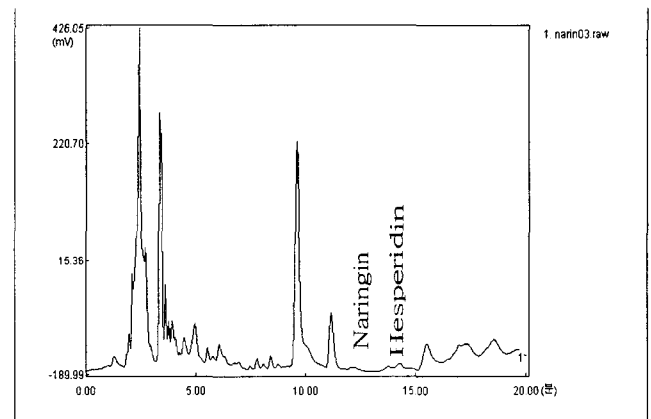


Fig. 2. The HPLC chromatogram of naringin and hesperidin treated Yuzu-juice with Naringinase(Japan) at 40°C for 90 min.

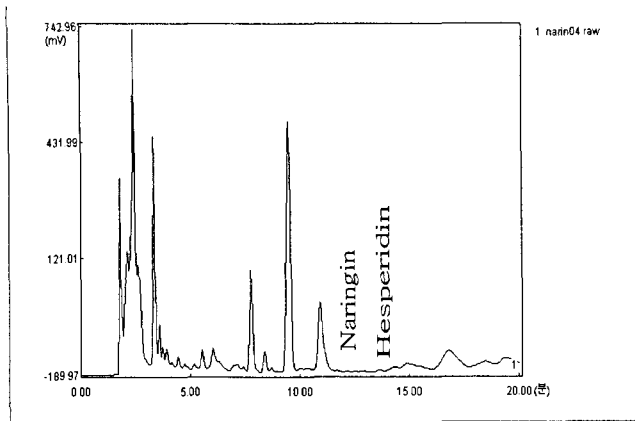


Fig. 3. The HPLC chromatogram of naringin and hesperidin treated Yuzu-juice with enzyme(Amorepacific, Korea) at 40 °C for 90 min.

요 약

유자 착즙액에 naringinase와 탁주용 당화 효소 3% 처리 결과 naringin과 hesperidin의 함량이 61.94 mg%, 9.98 mg%에서 각각 8.43 mg%, 0.06 mg%와 6.85 mg%, 1.11 mg% 감소하였다. Hunter value를 측정된 결과 적색도(a값)와 명도(L값)는 탁주용 당화 효소가 가장 높았다. 복합 효소 처리후 실제 관능적으로 고미제거에 대한 효과와 선호도를 조사한 결과는 각 제조사별 복합효소를 처리한 시료구가 대조구보다 전체적으로 선호도가 높았고, naringin의 함량이 적을수록 기호도는 증가하였다. 효소의 최적 첨가량은 3% 내외가 바람직한 것으로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 2001년도 농림기술개발사업의 연구비에 의하여 수행된 결과의 일부이며, 이에 깊이 감사드립니다.

참고문헌

1. 정진웅 (1997) 국내산 유자의 가공 이용 및 저장성 증대를 위한 기술개발. 농림기술센터

2. 박재복 (1994) 유자 가공공장의 제조설비 적정설계 방안. 한국식품개발연구원보고서 I, 1128-0461
3. Lee, H.Y., Kim, Y.M., Shin, D.H. and Sun, B.K. (1987) Aroma components in Korean Citron(*Citrus medica*). Korean J. Food Sci. Technol., 19, 361-365
4. Lee, H.Y., Hawer, W.D., Shin, D.H. and Chung, D.H. (1987) Analysis of the aroma constituents of Korean mandarin(*Citrus reticula*) and orange juice by capillary GC and GC/MS. Korean J. Food Sci. Technol., 19, 346-354
5. Lee, Y.C., Kim, I.H., Jeong, J.W., Kim, H.K. and Park, M.H. (1994) Chemical characteristics of Citron (*Citrus junos*) juices. Korean J. Food Sci. Technol., 26, 552-556
6. Yamasaki, Y. and Hisatake, M. (1994) Establishment of quality evaluation for Yuzu juice and Yuzu products(Part 1) Study on the aromatic compounds of Yuzu (*Citrus junos*) peel and juice. 高知縣センター工業技術研究報告, 25, 133-136
7. Ohta, H. and Osajima, Y. (1983) Glass capillary gas chromatographic analysis of oil components extracted from (*Citrus junos*) juice, Journal of Chromatography, 268, 336-340
8. Zhong, F.L., Masayoshi, S. and Hirozo, K. (1989) Role of furfural and 5-Hydroxymethylfural in browning of Yuzu juice. Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi, 36, 127-131
9. Tajima, K., Tanaka, S., Yamaguchi, T. and Fujita, M. (1990) Analysis of green and yellow Yuzu peel oils(*Citrus junos* Tanaka). Novel aldehyde components with remarkably low odor thresholds, J. Agric. Food Chem., 38, 1544-1548
10. Rhyu, M.R., Kim, E.Y., Bae, I.Y. and Park, Y.K. (2002) Contents of naringin, hesperidin and neohesperidin in premature Korea citrus fruits. Korean J. Food Sci. Technol., 34, 132-135
11. Ayala, F., Echavarri, J.F. and Negueruela, A.I. (1999) A new simplified method for measuring the color of wine. III. All wines Brandies. Am. J. Enol. Vitic., 50, 359-363
12. 원태연, 정성원 (2001) 통계조사분석. 자유아카데미, 서울, p.243-275
13. Masayo, K. and Ryonosuke, S. (1987) Seasonal change in color and carotenoid composition of Yuzu(*Citrus junos* Tanasa) and Lisbon lemon(*Citrus limon* Burm. f.) peel. Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi, 34, 28-32