

韓國產 유자의香氣成分

이현유·김영명·신동화·선봉규*

농수산물유통공사 종합식품연구원, *국제식품

Aroma Components in Korean Citron (*Citrus medica*)

Hyun-Yu Lee, Young-Myung Kim, Dong-Hwa Shin and Bong-Kuo Sun*

Food Research Institute/AFMC, Suwon, *Kuk Je Food Co., Osan

Abstract

Experiments were carried out to study physico-chemical properties of citron and its products (Yu Ja cha). In addition, citron essence oil were analyzed by capillary gas chromatography and the separated components were identified from their retention time and mass spectrum. The physicochemical properties as follows; soluble solid 8.8° Bx, acidity 2.1%, ratio of sugar and acid 4.2. Citron contained sucrose of 0.93%, glucose of 1.0% fructose of 1.17%. The following 28 components were identified in citron. The major volatile constituents of citron was limonene which accounted for 72.4% of total volatiles. Rest of the important compounds were α -pinene, sabinene, myrcene, terpinene, terpinolene, α -copaene, iso-caryophyllene, β -selinene and α -elemene.

서 론

유자(Citron, *Citrus medica*)⁽¹⁾는 감귤류에 속하는 것으로 우리나라에서는 제주를 포함해서 고흥, 거창, 완도, 고성, 장흥, 강진, 남해 등 남해안 일대에만 자생하는 것으로 기후조건은 15°C가 적당하다.

유자에 관한 연구는 정^(2,3)이 일반성분 및 특수성분인 아미노산, 유리당, 유기산등을 시기적으로 변화를 검토한 바 있으며 또한 정⁽⁴⁾은 유자에서 formic acid, acetic acid, propionic acid, n-valeric acid와 같은 nonvolatile acid 및 α -pinene, d-limonene, ρ -cymene의 3가지 aroma성분을 확인하였을 뿐 유자의 향기에 관한 연구는 전무한 상태이다.

유자의 풍미는 당과 산의 함량을 주로하여 혀에 닿는 촉감, 각종염류, 방향성분이 조화되어 복잡하게 구성되어 있어 이들의 함량에 따라 그 맛이 좌우되므로 당산비율 및 향기성분을 확인하는 것은 과실의 효율적인 이용면에 있어서 중요한 인자라 볼 수 있다. 앞에서 언급한 바와 같이 지금까지 일반성분 및 특수성분^(2,3)에 관하여는 대부분 알려져 있으나 향에 관하여는 분리, 추출기술, 분석방법 및 확인방법의 어려움으로 구체적인 연구가 이루어지지 못하였다.

본연구에서는 과실류에서 중요한 향기분석과 이화학적 특성을 분석하여 유자의 이용도 확대에 이바지할 수 있는 결과를 얻었기에 보고한다.

재료 및 방법

공시재료

본 실험에 사용한 유자원료는 고흥지방에서 수확된 것을 -20°C에 동결, 저장하면서 실험에 공시 하였으며 유자차는 시판되고 있는 K사의 제품을 사용하였다.

과피와 과육량

유자전과에 대하여 과피, 과육, 종실로 분리하여 각각 중량의 평균치를 구하고 과실 전중량에 대한 과육 중량, 과피중량, 종실량을 백분율로 나타내었다.

유자 및 유자차의 품질측정

유자 및 유자차의 품질을 파악하기 위하여 일반성분, 산도⁽⁵⁾, 총당⁽⁶⁾, 환원당⁽⁵⁾, 가용성고형분, pH, 비타민 C⁽⁶⁾를 분석하였다.

산도는 0.1N NaOH용액의 소비ml를 구연산으로, 총당 및 환원당은 somogyi법에 의한 포도당으로 환산하였고, 가용성고형분은 굴절당도계(Reichert Co., Abbe mark II, U.S.A.)로, pH는 pH meter(ELI Co., 7050, U.S.A.)로 비타민C는 DNP방법으로 분석하였다.

유자 및 유자차의 유리당

종실을 제거하고 파쇄한 원료 및 유자차를 회석, 추출, 농축, 정용⁽⁶⁾한 후 HPLC(Waters Co., 244, U.

S. A.)로 정량하였으며 칼럼은 carbohydrate analysis column을, 용매는 아세토나이트릴(CH₃CN) : 증류수의 비율을 80 : 20로 혼합하여 사용하였으며, 유속은 분당 2ml, 차트속도는 분당 5mm로 하였다.

지방산 분석

유자씨의 이용성을 조사하기 위하여 유자씨를 유발로 마쇄하여 용매로 추출한후 메칠에스테르화 시켜 14% BF₃/MeOH를 촉매로 사용하여 조제하였다⁽⁷⁾.

지방산분석은 capillary GC(Varian Co., 600, U. S. A.)로 하였으며 칼럼은 ϕ0.2mm SP-2330 25M (Supelco Co., U. S. A.)를 이용 헬륨을 이동상가스로 하고, FID검출기를 이용하였다. 칼럼의 온도는 150°C에서 1분간 유지시키고 180°C까지 분당 3°C씩 승온시켜 분석하였다.

유자의 향기성분

유자의 껍질과 과육을 함께 파쇄한 후 파쇄된 유자 500g에 증류수 1.5l를 넣어 3시간 증류한 후 50ml의 methylene chloride로 4회 추출하여 vacuum evaporator에서 30°C이하로하여 0.2ml까지 농축후 1ml로 정용시켜 capillary GC(Varian Co., 6000, U. S. A.)와 GC/MS(Shimadzu Co., QP1000, Japan)에 주입하였다. GC의 칼럼은 ϕ0.03mm의 BP-10 fused silica capillary 25M를 이용하였고, 칼럼의 온도는 60°C에서 1분간 유지한 후 120°C까지는 분당 4°C씩, 220°C까지는 8°C씩 승온시켜 50분간 작동하였다. 이동상가스는 헬륨을 분당 30ml로 유속 시켰고, injector의 온도는 250°C, FID detector의 온도는 250°C로 하였다. GC/MS의 조건은 GC와 동일하게 하였으며 진공도는 3.5×10⁻⁶ torr, gain은 2.5, mass scale은 10으로 하였고 chartspeed는 분당 1cm, 질량의 범위는 40~300, scan speed는 2초로 하였다. 향기물질의 확인은 표준물질(Roth Co., West Germany)의 머블은 시간과 비교하거나 mass spectrum의 eight peak index⁽⁸⁾와 reference databook⁽⁹⁾을 이용하였다.

결과 및 고찰

유자의 과피 및 과육량

유자를 전과에 대하여 평균중량, 과즙, 과피, 씨 및 과육을 측정된 결과는 Table 1과 같다. 유자의 중량은 146~235g으로 평균 196g이었으며, 과즙은 18.8%로 온주감귤류의 50%에⁽¹⁰⁾에 비하여 훨씬 떨어지는 수율이었다. 씨는 16.3%, 껍질 46.6%, 과육 37.1%로 과피와 씨가 다른 감귤류에 비하여 높으며 정⁽³⁾이 발표한 유자크기 90~155g보다는 큰 과실이었다고 씨의 함유량은 5~16.5%, 과피는 44.1~52.2%와 유사한 결과이었다.

원료 및 유자차의 품질측정

유자원료와 유자차의 이화학적성분을 측정된 결과는 Table 2와 같다. 유자원료의 수분은 84.5%, 가용성고형분은 8.8Bx, 산도 2.1%로 당산비율이 4.2로 신맛이 강하편이다. 보통 감귤류는 가용성고형분 10~11°Bx, 산도 0.8~1.0%로 당산비율이 11~12.5가 보통이다⁽¹¹⁾. 비타민C는 22.6mg%로 감귤류의 40~50mg%보다 다소 낮은편이었는데 장기간 동결저장에 의한 손실로 보여진다⁽¹²⁾. 반면 유자차는 가당한 제품으로 가용성고형분이 45Bx, 산도 0.93%, 총당은 42.6%였다.

원료 및 유자차의 유리당

유리당을 HPLC로 정량한 결과는 Table 3과 같다. 유자에서 확인된 당은 fructose, glucose, sucrose였으며 원료에는 1.17%, 1.01%, 0.93%로 환원당이 전체의 70%를 차지하고 있다. 만다린에 들어있는 당함량을 보면 fructose가 0.9%, glucose 1.4%, sucrose 4.7%로 sucrose가 전체 유리당함량의 67%를 차지하고 있는 것과는 다소 차이를 보여주고 있다⁽¹³⁾. 유자차에는 fructose 4.46%, glucose 5.53%, sucrose 32.07%였는데 이는 차의 특성상 설탕을 첨가하였기 때문으로

Table 1. Properties of citron used for experiments

Weight(g)	Juice(%)	Seed(%)	Peel(%)	Flesh(%)
196	18.8	16.3	46.6	37.1

Table 2. Chemical properties of citron and its product (Yu Ja Cha)

	Mois- ture(%)	Fat (%)	Pro- tein(%)	Ash (%)	Carbohy- drate(%)	Bx	Acid- ity(%)	pH	Total	Reducing sugar	Vitamin (%)
Citron	84.5	0.7	1.6	0.8	12.4	8.8	2.1	3.0	4.6	3.5	22.6
Yujacha	56.3	0.2	0.3	0.7	42.5	45.0	0.9	3.5	42.6	15.4	10.5

Table 3. Contents of free sugars in citron and its product (Yu Ja Cha) (%)

	Fructose	Glucose	Sucrose
Citron	1.17	1.01	0.93
Yu ja cha	4.46	5.53	32.07

보인다.

유자씨의 성분

한약재로만 쓰이고 있는 유자씨를 식품에 이용할 수 있는지를 알기 위해 성분을 분석하여 본 결과는 Table 4와 같다.

유자씨에는 원료에 비하여 수분이 9.2%로 월등히 적었고, 단백질이 15.5%, 조지방이 34.2%로 지방함량이 높아 식용유로 좋은 자원이 될 것으로 보여 유자씨의 지방산조성을 본 chromatogram과 그 결과는 Fig.1 및 Table 5와 같다. 유자의 씨에서 검출된 지방산은 palmitic, stearic, oleic, linoleic, linolenic acid가 각각 21.6, 3.1, 35.2, 37.6, 2.6%로 palmitic, oleic, linoleic이 전체의 94.4%를 차지하고 있다. 타 식용유에 비하여 palmitic의 함량이 다소 높고 linoleic함량이 낮으나⁽¹²⁾ 지방산조성으로 볼 때 식용유로서의 가능성을 볼 수 있었다.

유자의 향기성분

유자의 정유를 GC에 주입하여 얻어낸 chromatogram은 Fig.2와 같으며 물질확인을 위하여 GC/MS로 분석한 total ion intensity chromatogram은 Fig.3과 같고, 이들로부터 확인된 향기물질들은 Table 6과 같다. 유자의 향기성분은 limonene이 72.4%로 가장 많았는데 이 물질은 향긋한 냄새를 주는 감귤류의 중요

Table 4. Chemical properties of citron seed (%)

Moisture	Fat	Protein	Ash	Carbohydrate
9.2	34.2	15.5	2.4	38.7

Table 5. Fatty acids components of citron seed oil and others

Palmitic	21.6	9.6	10.8	10.4	4.1
Stearic	3.1	4.1	3.2	1.4	1.5
Oleic	35.2	39.0	22.6	23.7	18.4
Linoleic	37.6	47.4	55.7	63.6	17.6
Linolenic	2.6	trace	7.7	0.9	10.1

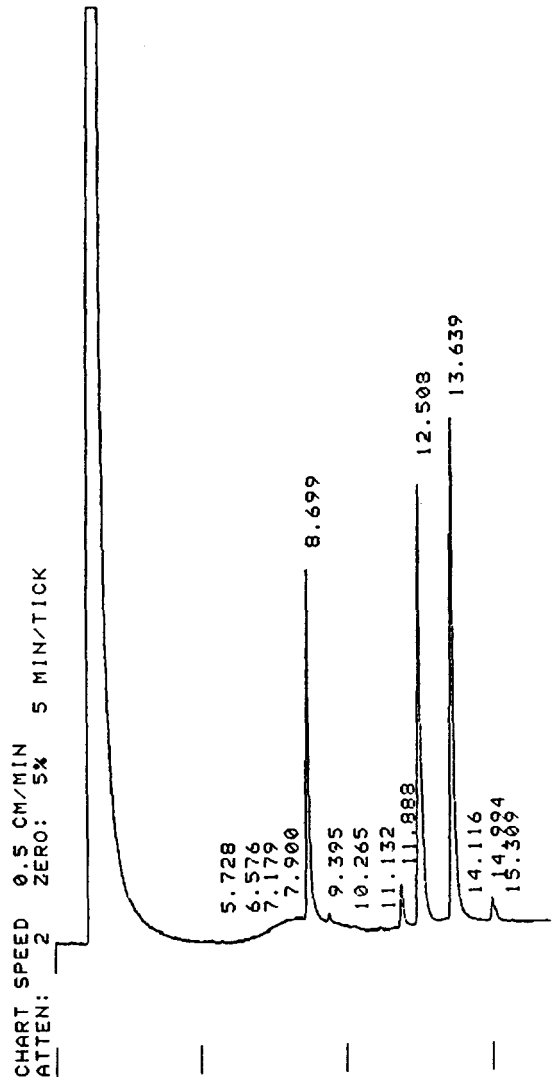


Fig. 1. The GC chromatogram of fatty acids in Citron

한 향기물질로 대부분의 감귤류에 상당량 포함되어 있는데 sweet orange에 83~97%, mandarin에 65~94% 함유되어 있다는 보고와 비슷한 경향이였다.⁽¹³⁾

이외에 확인된 향기물질은 α -pinene, sabinene, myrcene, terpinene, terpinolen, iso-caryophyllen,

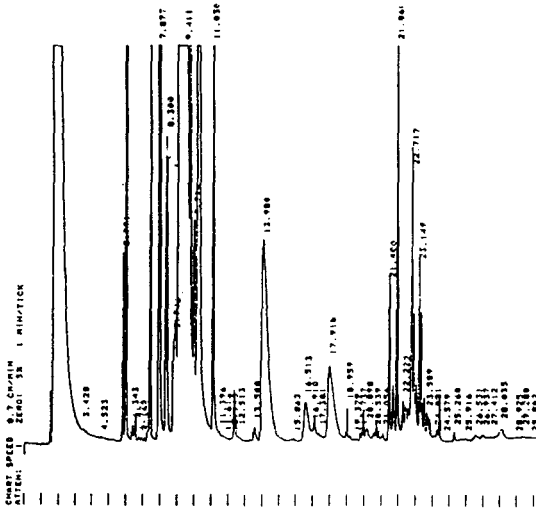


Fig. 2. The GC chromatogram of volatile components in Citron

β -caryophyllen, β -farsen, β -selinene, α -cadinene, α -cadinene, α -elemene, α -cubebene,

α -elemene, calarene, octanal, linalool, p -menth-1-en-8-ol, 1-cyclohexene-4-isopropenyl-3-methylene, 2-4-6-octatriene-2-6-dimethyl, p -menth-4-en-9-ol, terpinol, bicyclohexene-1-ol-4-methyl-isopropenyl, 3-cyclohexene-1-acetaldehyde- α -4-dimethyl, 2-6-octadiene-1-ol-3-7-dimethyl, 2-6-octatriene-4-5-dimethyl, α -copaene 등 28종을 확인할 수 있었다. 이들 물질중 limonene, α -pinene, sabinene, myrcene, terpinene, octanal, terpinolene, linalool, *iso*-caryophyllen, β -caryophyllen, β -farsen의 향이 monoterpene류로 유자의 독특한 향을 내는 것으로 보인다. Mandarin이나 sweet orange의 향기물질과 유사한 조성을 갖고 있으나 myrcene, sabinene, caryophyllen, octanal, terpinolene 등이 많이 함유되어 있는 것이 특징이었다. 감귤류에 비하여 hydrocarbon류가 많으나 alcohol류, aldehyde류가 적은 것도 특징이라 볼 수 있다.

Table 6. Identification of aroma constituents from citron by GC and GC/MS

Compounds	Area (%)	Compounds	Area (%)
<u>Hydrocarbons</u>			
α -Pinene	1.43	Sabinene	0.60
Myrcene	1.93	Limonene	72.41
Terpinene	3.40	Terpinolene	0.79
α -Copaene		<i>iso</i> -Caryophyllene	0.03
β -Caryophyllene	0.23	β -Farnesene	0.67
β -Selinene	0.10	γ -Cadinene	0.49
α -Cadinene	0.19	γ -Elemene	0.24
α -Cubebene	0.18	α -Elemene	0.05
Calarene	0.07		
<u>Alcohols</u>			
Linalool	1.72	p -Menth-1-en-8-ol	
p -Menth-4-en-9-ol		Terpinol	0.67
<u>Aldehyde</u>			
Octanal	9.57		
<u>Miscellaneous</u>			
1-Cyclohexene-4-iso-propenyl-3-methylene			
2,4,6-Octatriene-2, 6-dimethyl			
3-Cyclohexene-1-acetaldehyde-4-dimethyl			
2, 6-Octatriene-10-ol-3, 7-dimethyl			
2, 6-Octatriene-4, 5-dimethyl			
Bicyclohexene-1-ol-4-methyl-iso-propenyl			

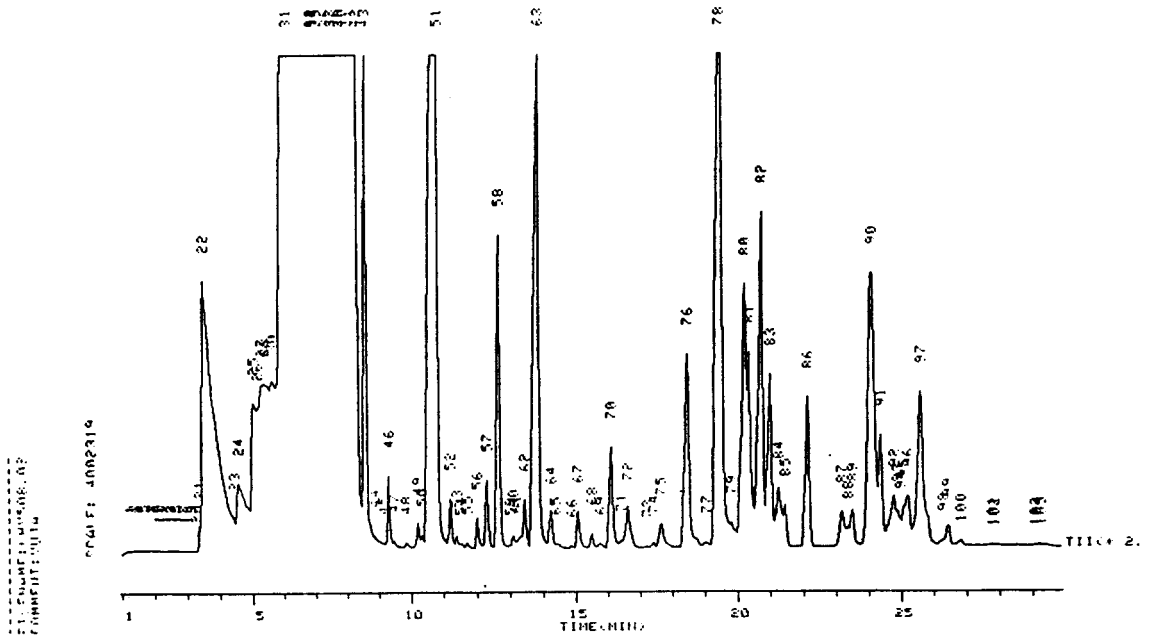


Fig. 3. GC/MS total ion intensity chromatogram of volatile components in Citron

요 약

유자의 이용성 확대를 위하여 유자원료와 유자차의 이화학적 특성, 향기성분 및 유자씨의 지방산조성을 분석하였다. 유자의 평균중량은 196g으로 이중 과즙이 18.8%, 씨 16.3%, 껍질 46.6%이고 과육이 28.3%였다. 유자원료의 당도는 8.8°Bx, 산도 2.1%로 당산비율은 4.2이었고 유자차는 당도 45°Bx, 산도 0.9%였다.

유자에는 fructose, glucose, sucrose가 각각 1, 17%, 1.01%, 0.93% 함유되어 있으며 유자차에는 4, 46%, 5.53%, 3.27%였다.

유자씨의 성분은 조지방 34.2%, 조단백 15.5% 함유되어 있고, 지방산은 palmitic acid 21.6%, stearic 3.1%, oleic 35.2%, linoleic 37.6%, linolenic이 2.6%였다. 유자의 향기성분은 limonene이 72.4%로 가장 많았으며 탄화수소류 17종, 알코올류 4종, 알데하이드 1종, 기타 6종을 포함 28종을 확인하였다.

문 헌

1. Kefford, J.F., Chandler, B.V.: *The Chemical constituents of citrus fruits*, Academic press, New York,

U.S.A., P. 2 (1970)

2. 정지현 : 한국농화학회지, 15(2), 169(1972)
 3. 정지현 : 한국농화학회지, 15(2), 175(1972)
 4. 정지현 : 한국농화학회지, 17(1), 63(1974)
 5. 정동효, 장현기 : 식품분석, 진로연구소(1979)
 6. 오상룡, 이현유, 석호문, 남영중 : 식연사업보고서, 10, 농어촌개발공사 식품연구소(1982)
 7. 농어촌개발공사 식품연구소 : 식품연구소 분석법, 1(1982)
 8. Mass Spectrometry Data Center: *Eight Peak Index of Mass Spectra* (1983)
 9. Heller, S.R., Milne, G.W.A., Gevantman, L.H.: *EPA/NIH Mass Spectral Data Base* (1983)
 10. 이현유, 신동화 : 식연사업보고서, 12, 농어촌개발공사 종합식품연구원(1985)
 11. 이현유, 남영중, 오상룡, 석호문, 김영수 : 농수산부위탁연구보고서, 농어촌개발공사 종합식품연구원(1984)
 12. 황경수, 허우덕, 남영중, 민병용 : 한국농화학회지, 26(3), 157(1983)
 13. Shaw, P.E.: *J. Agr. Food Chem.*, 27, 246 (1979)

(1987년 3월 31일 접수)