

## 유자과즙의 저장 및 착즙조건에 따른 품질변화

정진웅\* · 박기재 · 정승원 · 김종훈

한국식품개발연구원

**초록** : 유자과즙제품의 개발시 기초자료로의 활용을 목적으로 유자를 마쇄식 및 벨트식으로 착즙조건을 달리하여 착즙한 유자과즙을 5°C 저온저장과 -20°C로 동결저장하면서 저장기간에 따른 품질변화를 살펴 보았다. 벨트식으로 착즙한 유자과즙은 마쇄식에 의해 착즙한 것에 비해 품온강도가 다소 빨랐으며 빙결점은 약 0.8~0.9°C 수준이었다. 저장 유자과즙의 pH 변화는 마쇄식으로 착즙한 과즙은 저장기간의 경과에 따라 급격히 증가하여 저장 6개월째에는 3.2로 증가하였으나 벨트식 착즙 과즙은 저온 및 동결저장 처리구에서 모두 2.6으로 거의 변화가 없었다. 가용성 고형분은 착즙방법에 관계없이 5°C 저장구에 비해 -20°C 동결저장구의 변화 폭이 적었으며, 산도는 마쇄식 착즙 과즙의 감소폭이 다소 높았다. 아미노태질소 및 비타민 C는 저장기간에 따른 감소경향이 뚜렷하여 각각의 잔존율이 전자는 저장초기의 92~82%, 후자는 72~43% 수준이었으며, 색도의 변화중 명도를 나타내는 L값은 저장기간에 따라 전반적으로 미약하게 저하하는 경향을 보였으나 a와 b값은 처리조건에 따라 다소간의 차이를 나타내어 냉동저장구에서는 a의 감소 폭이 컸고, 저온처리구중 마쇄 착즙 과즙의 경우는 a값이 역으로 미약한 증가를 나타내었다. 한편, 저장 6개월후의 아미노산 함량은 함량 감소와 더불어 뚜렷한 조성의 변화를 보였으며, 지방산은 리놀레인산과 리놀렌산이 감소한 반면에 팔미틴산, 스테아린산 및 올레인산은 증가하였다(1995년 2월 6일 접수, 1995년 3월 2일 수리).

### 서 론

감귤류의 일종인 유자(*Citrus junos* Sieb.)는 풍부한 비타민 C와 무기물을 포함하고 있으며, 구연산 함량은 보통 4% 정도로 알려진 알칼리성 과실로서 액즙이 풍부하고 향기가 좋아서 산미료로 요리에 이용되거나 유자청 제조 등에 이용되고 있으나 신맛이 강해 생식용으로는 이용되지 않는다.

유자나무는 일반적인 감귤에 비해 다소의 내한성이 있어 제주를 비롯한 전남, 경남 등의 남해안 일대에서 주로 생산되고 있으며, 유자의 국내 생산현황은 '89년 약 1만톤 정도이던 것이 근년들어 약 1만 5천톤 정도로 추정되고 있으나 가공 이용면에 있어서는 주로 관상용 또는 가정에서 유자차를 만들거나 소규모의 가공공정을 통하여 단순 1차 가공제품인 유자청을 제조하는데 그치고 있는 실정으로 전체 유자 가공량은 매우 미약한 편이다<sup>1,2)</sup>. 그러나 최근 국민식생활 양식의 변화로 건강에 대한 관심이 증대되어 자연식 또는 천연식품의 가공품으로 선호도가 증대되는 경향을 나타내고 있고 UR의 대체품목으로 각광을 받기 시작하면서 유자에 대한 연구와 새로운 가공 및 음용 방법에 관한 연구의 필요성이 대두되고 있다. 그러나 현재까지의 유자에 관한 연구는 일반성분 및 유리당<sup>3)</sup>, 아미노산<sup>4)</sup>, 유자씨의 지질성분에 관한 연구<sup>5)</sup>, 유자숙성중의 색소 및 색조에 관한 연구<sup>6)</sup>와 솔비톨 첨가에 의한 유자청의 품질 향상에 관한 연구<sup>7)</sup> 등이 있을 뿐이며, 감귤류의 과즙은 가공공정이나 저장중에 미생물의 작용 및 과즙성분간의 반

응에 의한 갈변현상에 대한 보고가 다소 있는 반면 유자의 착즙 및 저장중에 일어나는 품질변화에 대한 보고는 국내에서는 전무한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 유자과즙 및 제품개발 시의 기초자료로의 활용을 목적으로 유자과즙을 착즙 및 저장조건을 달리하여 저장기간에 따른 품질변화를 조사한 것을 소개하였다.

### 재료 및 방법

#### 공시재료

본 실험에 사용한 유자는 1993년 11월, 전남 고흥지방에서 수확한 황색 완속과실을 수확 즉시 착즙한 원액을 5°C로 저온저장하여 운반한 것을 보관하면서 실험에 사용하였다.

#### 시료의 처리 및 저장

실험에 사용된 유자과즙의 전처리는 다음과 같은 방법으로 구분 처리하여 품질변화를 6개월 간 분석 조사하였다.

시료 A : 전과를 세척하여 마른 헝겊으로 잘 닦아 절단한 후 마쇄하여 0.5 mm 착즙용 스크린에 의해 회전수 1,600 rpm으로 회전시켜 착즙한 다음, 100, 80 mesh의 여과망을 통과시켜 얻은 시료를 흰색병에 충전하여 5°C의 저온저장고에 보관하였다.

시료 B : 세척하여 마른 헝겊으로 잘 닦은 전과를 폭 150 mm, 길이 4.5 m의 우레탄 재질의 벨트 (Volta food

찾는말 : 유자과즙, 벨트식 착즙기, 마쇄식 착즙기, 저장  
\*연락처

belts, Model: FMW-4.0, U.S.A.)를 사용하여 착즙하였다. 착즙한 과즙은 100, 80mesh의 진동여과기를 통과시켜 얻은 시료를 흰색병에 충전하여 5°C의 저온저장고에 보관하였다.

시료 C : 시료 B와같이 하여 얻은 과즙을 흰색 PET 용기에 담아 -20°C의 정지공기식 동결법에 의해 동결하여 보관하였다.

**유자과즙의 품질측정**

처리 및 저장조건별 유자과즙의 품질변화를 파악하기 위하여 pH, 색도, 가용성고형분, 산도, 아미노태질소 및 비타민C를 분석하였다. pH는 pH meter(720A, ORION Co., Japan)로, 색도는 색차계(CR-200, Minolta Co., Japan)로, 가용성고형분은 굴절당도계(No.501, N.O.W. Co., Japan)를 이용하여 측정하였으며, 산도는 0.1 N NaOH 용액의 소비ml를 구연산으로<sup>8,9)</sup>, 아미노태 질소는 포르몰태 질소법에 의해<sup>8)</sup>, 비타민C는 HPLC로 측정하였다<sup>10)</sup>. 그리고 동결시료는 15±0.5°C 냉수로 1시간 정도 해동시켜 펄프 및 엡센스 오일을 분리시키기 위해 약 1시간 정도 5°C 냉장고에 보관한 것을 사용하였다.

**지방산 분석**

시료 약 300 mg을 둥근플라스크에 취해 benzene과 NaOH/methanol을 가하여 검화시킨 후 14% BF<sub>3</sub>/MeOH을 사용하여 지방산 메칠에스테르를 얻어 핵산으로 추출하여<sup>4)</sup>, gas chromatography를 이용하여 분석하였다. 즉 GC(Hewlett-Packard 5890)에 φ0.2 mm 25 M SP-2330 capillary column (Supelco Co., U.S.A.)을 장착하고, 주입구와 검출기의 온도는 각각 250°C와 280°C로

하였다. 온도는 150°C에서 1분간 유지시키고 180°C까지 분당 3°C씩 승온시켜 분석하였으며 검출기는 FID (flame ionization detector)를 사용하였고, 이동상가스는 질소를 분당 30 ml로 하였다.

**아미노산 분석**

시료 5 g을 ampoule에 넣은 후 6 N HCl용액 15 ml를 가하여 N<sub>2</sub> gas로 30초간 충전 밀봉시킨 후 110°C에서 24시간 가수분해한 다음 냉각하여 증류수(17 MΩ 이상) 50 ml로 정용, 이를 0.45 μ membrane filter로 여과된 유리아미노산 시료 20 μ를 취하여 각 튜브(6×50 mm)에 넣고 50~60 mm torr가 되게 진공건조(Waters PICO-TAG vacuum workstation)한 다음, methanol : water : triethylamine=2 : 2 : 1 용액 30 μ를 첨가하여 재건조시켰다. 이것을 유도체 시약 (methanol : water : triethylamine : phenyl iso-thiocyanate=7 : 1 : 1 : 1) 30 μ를 가하여 20분간 방치한 후 건조한 다음 methanol 30 μ를 첨가하여 진공건조하여 유도체화하여 완충용액(Sodium acetate buffer, pH 6.4) 300 10ml를 넣어 혼합한 후 10 μ씩 주입하여 HPLC (Waters Associate, U.S.A.)를 이용 분석하였다. 이 때 사용한 column은 picotag column (Waters, 3.9×150 mm)을, 검출기는 UV detector(254 nm)를, mobile phase A는 0.14 M sodium acetate buffer(pH 6.4)를, 그리고 mobile phase B는 60% acetonitrile을 사용하였으며, 유속은 1.0 ml/min., 온도는 40°C로 유지하였다.

**결과 및 고찰**

**유자과즙의 동결시험**

회전식 마쇄 착즙법과 벨트식 착즙법으로 처리한 유자과즙의 온도변화 추이는 Fig. 1과 같다. 착즙한 유자

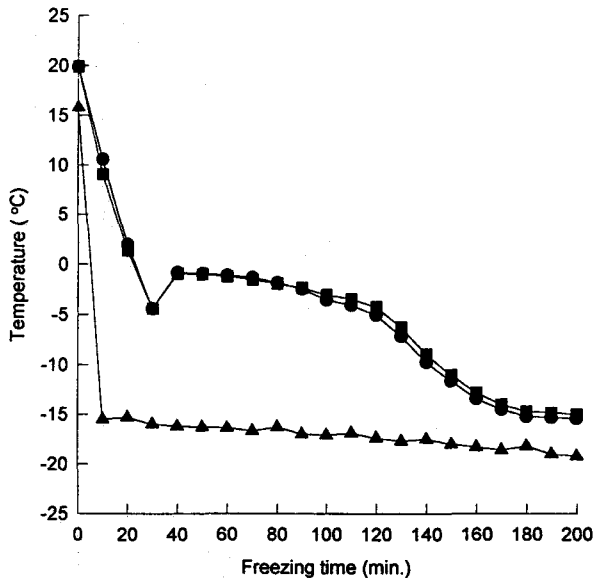


Fig. 1. Time-temperature curve of citron juice. ●—●, juice extracted by rotary-crushing and screening type extractor; ■—■, Juice extracted by belt-pressing type extractor; ▲—▲, Ambient temperature.

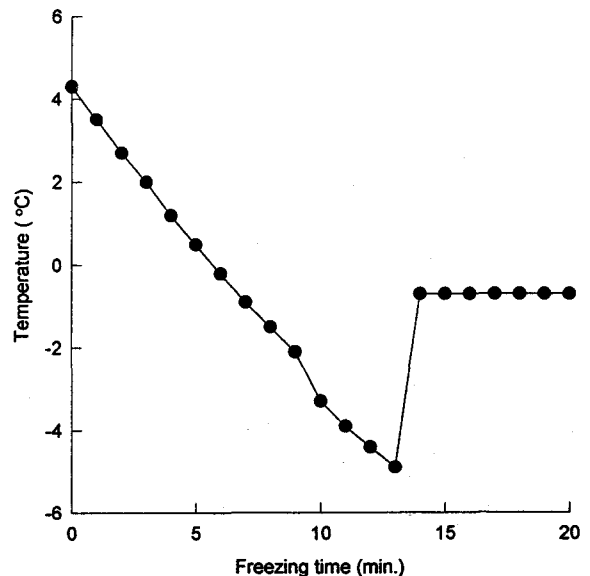


Fig. 2. Freezing point of citron juice by Beckmann method.

Table 1. Properties of citron juice under initial storage conditions.

	Soluble solid(° Bx.)	Acidity (%)	pH	Vit.C (%)	Amino-N (mg%)	Color value		
						L	a	b
Sample A	11.1	3.6	2.4	107.4	36.23	68.38	- 10.15	39.72
Sample B	9.1	6.1	2.5	73.4	30.69	75.13	- 2.12	14.56

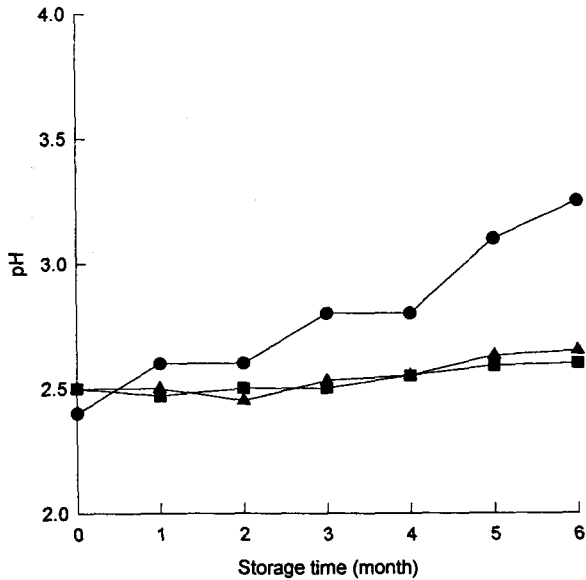


Fig. 3. Changes of pH in citron Juice during storage. ●—●, Juice extracted by rotary-crushing and screening type extractor; ■—■, Juice extracted by belt-pressing type extractor; ▲—▲, Juice frozen at -20°C after extraction by belt-pressing type extractor.

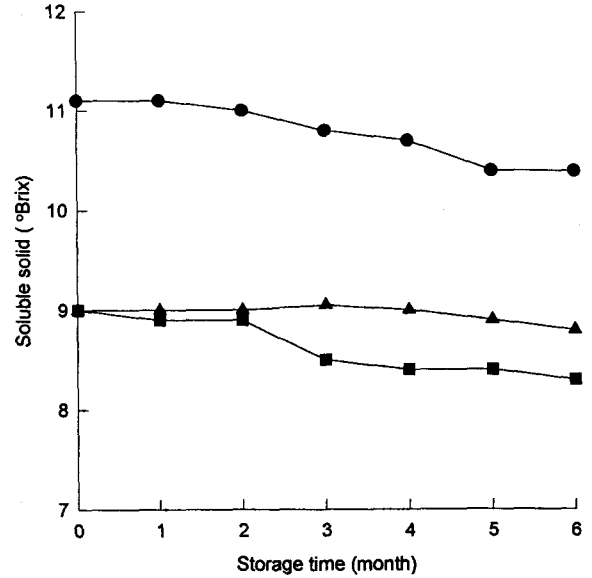


Fig. 4. Changes of soluble solid in citron juice during storage. Refer to the legend of Fig. 3 for the meaning of symbols.

과즙의 품온강하는 벨트식 착즙법에 의해 착즙한 유자과즙이 다소 빨랐으며 이는 착즙시 회전식 마쇄 착즙법에 비해 가용성 고형분, 에센스 오일 및 펄프 등의 고형분 함량이 상대적으로 적을 뿐만아니라 당도도 낮기 때문인 것으로 생각된다.

한편, Fig. 2는 벨트식 착즙법에 의해 착즙한 유자과즙의 과냉각 현상을 측정된 온도곡선으로 착즙한 유자과즙의 빙결점을 Backmann method<sup>11)</sup>에 의해 열평형 온도대를 외삽하여 빙결점을 결정한 결과 약 0.8~0.9°C 수준으로 나타났다.

**저장 및 착즙 조건에 따른 일반 성분변화**

유자는 과피와 과육 부위의 비타민 C 함량, 아미노산 조성 및 함량 등에 있어 차가 있을 뿐만아니라 일반적으로 pH도 과피가 과육에 비해 높고 산도는 과육이, 그리고 비타민 C의 함량은 과피가 상대적으로 높은 것으로 알려져 있다. 따라서 본 실험에서도 착즙방법에 따른 초기 유자과즙의 이화학적 성분의 측정치에 다소간의 차이를 보인 것(Table 1)은 이에 기인한 것으로 생각된다.

유자과즙을 장기간 보관하면 갈변 등을 주체로한 품질변화가 유발되므로 유자착즙액의 이러한 변화를 살펴보기 위해 착즙방법 및 저장조건을 달리하여 6개월간

저장하여 성분변화를 살펴보았다. 저장기간에 따른 pH의 변화는 Fig. 3에서와 같이 시료 A는 저장 초기부터 증가하는 경향을 보이는 반면에 시료 B 및 C는 저장 2개월 까지 저장 초기값인 2.5에서 그다지 변화가 없었으나 저장 2개월 후부터는 저장기간의 경과에 따라 시료 A는 급격히 증가하여 저장 6개월 쯤에는 3.25를 나타내었고 시료 B와 C는 2.6으로 시료 A에 비해 거의 변화를 보이지 않았다. 또한 유자과즙의 가용성 고형분 함량은 Fig. 4에 나타난 바와 같이 5°C 저장에서는 착즙방법에 관계없이 저장 2개월까지는 변화를 보이지 않았으며, 저장 6개월 후에는 시료 A는 11.1° Brix에서 10.4° Brix로, 시료 B는 9.0° Brix에서 8.4° Brix로 다소의 감소를 나타내었으나 동결처리구인 시료 C는 초기 9.0° Brix에서 8.8° Brix로 거의 변화가 없었다. 그리고 산도의 변화는 Fig. 5와 같이 pH의 변화와 유사하게 시료 B와 C는 저장기간이 경과할 수록 미미한 감소경향을 보였으나 시료 A에서는 저장 초기 3.6%에서 저장 6개월후 3.2%로 다소 큰 변화를 보였다.

이러한 결과로 볼 때, 착즙방법에 따른 유자과즙의 품질변화는 pH, 산도 및 가용성고형분 등으로 쉽게 살펴볼 수 있으나 동일 착즙방법에 의해 처리된 유자과즙의 저장에 있어서의 pH, 가용성 고형분 및 산도는 실험상 다소의 오차를 감안하더라도 저장기간 동안 그다지 큰 변화는 없는 것으로 나타났다.

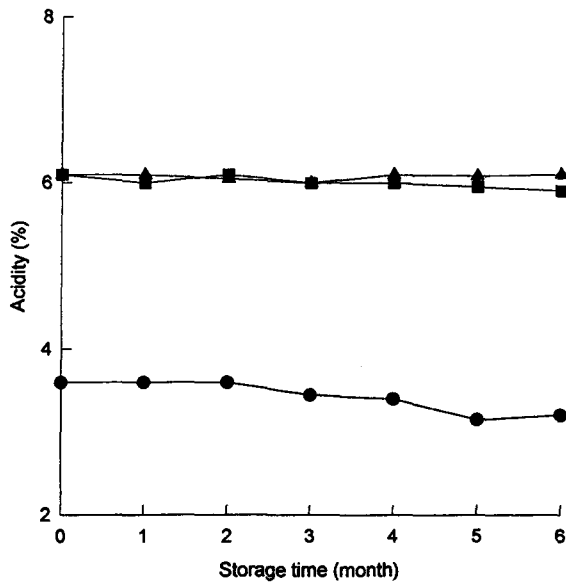


Fig. 5. Changes of acidity in citron juice during storage. Refer to the legend of Fig. 3 for the meaning of symbols.

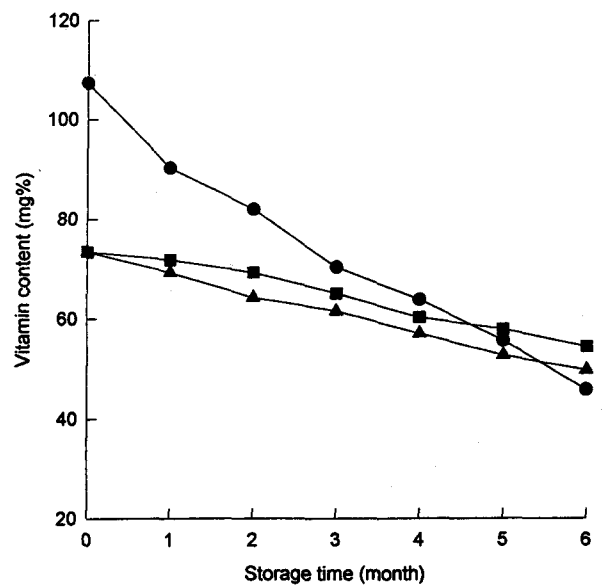


Fig. 7. Changes of vitamin C content in citron juice during storage. Refer to the legend of Fig. 3 for the meaning of symbols.

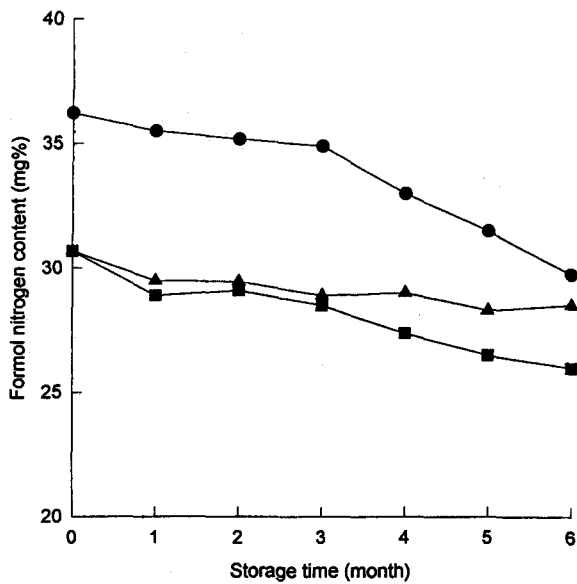


Fig. 6. Changes of formol nitrogen content in citron juice during storage. Refer to the legend of Fig. 3 for the meaning of symbols.

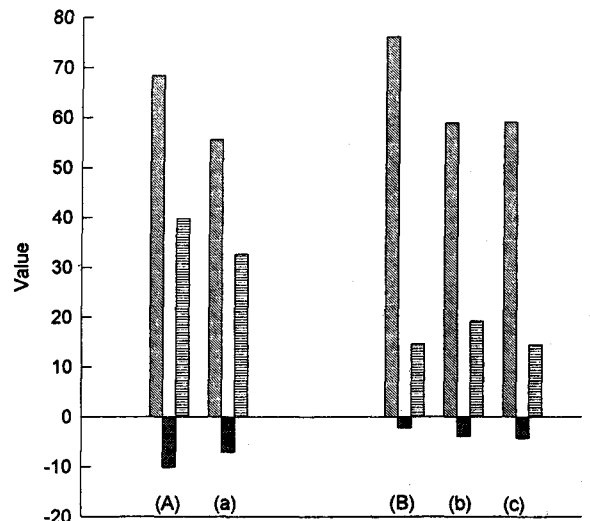


Fig. 8. Changes of L, a and b values in citron juice during storage. (A) Initial values of juice extracted by rotary-crushing and screening type extractor; (a) Values of (A) after 6 months of storage; (B) Initial values of juice extracted by belt-pressing type extractor; (b) Values of (B) after 6 months of storage; (c) Values of (B) after 6 months of storage at  $-20^{\circ}\text{C}$ .  $\blacksquare$ , L value;  $\blacksquare$ , a value;  $\square$ , b value.

**아미노태질소와 비타민 C 함량의 변화**

아미노태 질소와 비타민 C는 저장기간중 감소하는 경향이 뚜렷하여 각각의 잔존율은 저장초기에 비해 전자는 92~82%, 후자는 74~43% 수준까지 감소하였다 (Fig. 6, 7). 일반적으로 과일이나 야채류 중에 존재하는 아스콜빈산은 산화 및 갈변방지의 역할을 담당하며, 저장중 비타민 C의 감속속도는 저장온도에 크게 영향을 받는 것으로 알려져 있다. 비타민 C의 분해는 산성조건 하에서 3-deoxy-L-petosone의 형성과 더불어 furfural로 분해되며 이들은 저장시 혐기적 조건하에서 분해되는 것으로 생각되고 있다<sup>12)</sup>. 비타민 C의 감소추세는 Fig.

7에서 보는 바와같이 시료 A는 저장초기부터 감소하기 시작하여 6개월후에는 초기치의 약 57%, 그리고 시료 B와 C는 26~34% 정도가 감소하였으며 저장온도가 낮은 수록 비교적 완만한 감속속도를 나타내었다. 가장 감소율이 높았던 시료 A에서는 초기부터 급격히 감소하여 2개월 후에는 초기치의 약 24%, 4개월 후에는 약 40%가 소실되어 저장온도 및 착즙조건이 비타민 C의 보존에 크게 영향을 미침을 알 수 있었다. 일반적으로 과채류의 냉동품은 저온에 저장할 수록 비타민 C의

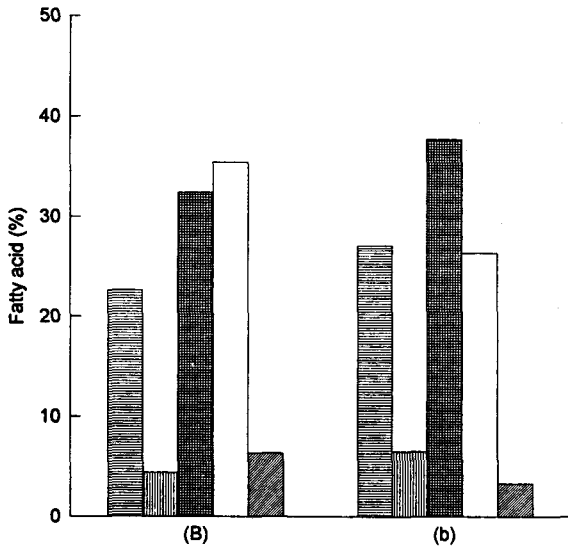


Fig. 9. Changes of fatty acids composition in citron juice during storage. (B) Initial values of juice extracted by belt-pressing type extractor; (b) Values of (B) after 6 months of storage. ▨, Palmitic acid; ▩, Stearic acid; ▤, Oleic acid; □, Linoleic acid; ▧, Linolenic acid.

잔존율이 높은 것으로 알려져 있으나 본 실험의 결과에서는 저온처리구(시료 B)가 6개월 후에 74.1%, 냉동처리구(시료 C)가 62.4%의 잔존율을 나타내어 저온처리구가 오히려 높게 나타났다. 이는 명확치는 않으나 해동 중의 온도상승으로 인한 급격한 소실이 일시에 일어났기 때문인 것으로 추측된다.

**색도의 변화**

저장중 유자과즙의 품질변화 지표로서 색도변화를 살펴보기 위해 색차계로 표면색도를 측정된 결과는 Fig. 8과 같이 초기값이 시료 A는 L 68.38, a -10.16, b 39.72로, 시료 B는 L 75.13, a -2.21, b 14.56으로 각각 나타났다. 전반적으로 명도를 나타내는 L값은 저장기간의 경과에 따라 저하하였으며, a와 b값은 처리조건에 따라 다소간의 차이를 나타내었다. 즉, 황색의 정도를 표시하는 b값은 Fig. 8에서와 같이 시료 B에서는 저온저장에 비해 냉동저장구에서는 황색의 소실이 거의 없었으나 적색을 나타내는 a값은 저온저장구보다는 감소폭이 컸다. 반면 시료 A에서는 저장 1개월 쯤부터 변화를 보여 저장 6개월째에는 뚜렷한 감소를 보였으나 a값은 역으로 증가됨을 나타내어 미약한 갈변 혹은 퇴색이 일어났음을 시사하여 저장온도와 착즙방법이 유자착즙액의 색도 변화에 큰 영향을 미친다는 것을 알 수 있었고, 이러한 변화는 주로 아미노카르보닐 반응에 의한 것으로 여겨지며 그외에 과즙중에 함유되어 있는 미생물, 용존산소, 유기산, 당 등과도 상호관련성을 지니는 것으로 추정되었다.

**지방산과 아미노산의 변화**

저장중에 일어나는 지방산과 아미노산의 변화를 살

Table 2. Changes of free amino acid contents in citron juice during storage at 5°C (unit: mg%, wet basis)

	Initial value	After 6 months
Asp	9.41	9.01
Glu	2.61	2.53
Ser	1.08	0.96
Gly	0.51	0.34
His	0.58	0.76
Arg	2.49	1.88
Thr	ND*	ND*
Ala	1.12	0.87
Pro	3.91	2.63
Tyr	1.22	0.42
Val	0.31	0.33
Met	ND*	ND*
Cys	ND*	ND*
Ile	0.14	0.16
Leu	0.24	0.24
Phe	0.10	0.10
Cys	0.25	0.25
Total	32.42	20.48

ND\*, Not detected

Table 3. Changes of total amino acid contents in citron juice during storage at 5°C (unit: mg%, wet basis)

	Initial value	After 6 months
Asp	1077.18	845.29
Glu	432.74	323.76
Ser	403.16	303.72
Gly	140.81	114.62
His	74.93	63.59
Arg	100.90	113.07
Thr	335.81	253.14
Ala	171.46	133.03
Pro	530.19	413.48
Tyr	87.87	69.99
Val	59.57	47.74
Met	63.23	30.57
Cys	52.74	38.25
Ile	18.54	14.88
Leu	31.73	23.74
Phe	23.23	26.69
Cys	9.40	6.20
Total	3613.49	2821.76

펴보기 위해 시료 B를 저장 6개월 후에 분석한 결과는 Fig. 9 및 Table 2,3과 같았다. 지방산의 경우 Fig. 9에서와 같이 저장 초기에는 팔미틴산 22.6%, 스테아린산 4.4%, 올레인산 32.4%, 리놀레인산 35.4%, 리놀레닌산 6.3%로 나타났으며, 저장 6개월 후에는 저장초기에 비해 팔미틴산은 19.9%, 스테아린산은 47.7%, 올레인산은 16.4%의 증가를 보인 반면 리놀레인산과 리놀레닌산은 각기 25.7%와 47.6%의 큰 감소를 보였다.

유리아미노산 및 총아미노산의 함량도 5°C 저온저장에서 크게 감소하였으며 유리아미노산의 경우 저장초기 함량의 36.8%가 감소하였으며 이중 글라이신, 알지닌, 알라닌, 프롤린 및 티로신 등의 감소폭이 큰 것으로 나타났다. 그리고 총아미노산의 경우 아스파틴산, 글루탐산, 세린, 글라이신, 히스티딘, 메사이오닌 등이 크게 감소하였으며, 저장초기 함량의 21.9%가 감소한 것으로 나타났다.

### 참 고 문 헌

1. 한국식품개발연구원 (1994) 유자가공 공장의 제조설비 적정설계 방안.
2. 농림수산부 (1989) '87 과수 실태조사.
3. 정지훈 (1974) 한국산 유자의 화학적 성분에 관한 연구. 한국농화학회지 **17**, 63-80.
4. 정지훈 (1972) 유자중 Amino acids에 관한 연구. 한국농화학회지 **15**, 175-180.
5. 小林益男, 伊藤眞吾, 露木榮男 (1985) ユズ, ユユウ, スダチの種子中の總脂質および中性脂質. 日本食品工業學會誌 **32**, 85-91.
6. 近雅代, 棒葉良之助 (1987) ユズ, レモン果皮の色調とカロチノイド組成の季節適變化. 日食工誌 **34**, 28-34.
7. 차용준, 이상민, 안병주, 송능숙, 전수진 (1990) 솔비톨의 당 대체효과에 의한 유자청의 품질 안정성에 관한 연구. 한국식량영양학회지 **19**, 13-20.
8. 한국산업규격 (1989) 과실음료 (KS H 2110) 한국산업표준협회.
9. 식품공전 (1992) 식품공업협회.
10. 이현유, 김영명, 신동화, 선봉규 (1987) 한국산 유자의 향기성분. 한국식품과학회지 **19**, 361-365.
11. Henningson, R. W. (1967) Thermistor cryoscopy in the food industry. *Food Technol* **21**, 132-135.
12. Zhong-Fu L., S. Masayoshi and Y. Hiroaki (1989) Effect of oxygen on the browning and formation of furfural in yuzu Juice. *Agric. Biol. Chem.* **53**, 1979-1981.

### Changes in Quality of Citron Juice by Storage and Extraction Conditions

Jin-Woong Jeong, Kee-Jai Park, Sung-Won Jung, Jong-Hoon Kim (*Korea Food Research Institute, San 46-1, Baekhyundong, Boondang-gu, Seongnam 463-420, Republic of Korea*)

**Abstract:** Changes of physicochemical properties of citron juice prepared by two different extraction methods, rotary-crushing and belt-pressing method, were investigated during the storage at 5°C and -20°C. Temperature drop of citron juice extracted by belt-pressing method was faster than that of citron juice prepared by rotary-crushing method and its freezing point was 0.8~0.9°C. During the storage, pH of stored citron juice with rotary-crushing method was increased up to 3.5 after 6 months storage while that of citron juice extracted by belt-pressing method was not changed significantly during the same storage time. Acidity of rotary-crushed citron juice was reduced a little more than that of belt-pressed citron juice during the storage. However, changes of soluble solid content were influenced largely by the storage temperature than by the extraction method. Contents of formol nitrogen and vitamin C were reduced remarkably in all of stored citron juice and 92~82% of formol nitrogen and 74~43% of vitamin C were remained after 6 months of storage. Among the changes of color value, L values were reduced in the whole stored citron juice and a and b value had a different change pattern respectively according to the extraction and storage temperature. Changes in the content of both amino acid and fatty acid compositions was also observed after same storage period. Especially, in the case of change of fatty acid composition, content of linoleic acid and linolenic acid were reduced after 6 months storage, while those of palmitic acid, stearic acid and oleic acid were increased.

\*Corresponding author