

가열온도에 따른 영귤 과즙의 성분 변화

김영동 · 이영철 · 오영주* · 강영주**

한국식품개발연구원, *제주한라대학 호텔조리과, **제주대학교 식품공학과

Changes of Components of *Citrus Sudachi* Juice Heated at Various Temperatures

Young-Dong Kim, Young-Chul Lee, Young-Ju Oh* and Yeung-Joo Kang**

Korea Food Research Institute,

*Department of Culinary Arts, Halla College,

**Department of Food Science & Technology, Cheju National University

The study was performed to investigate the changes of components and volatiles in citrus sudachi juice heated at 40, 50, 60, 70, 80 and 90°C. Total acidity, °Brix, pH, organic acids, free amino acids, vitamin C, naringin, hesperidine, neohesperidin and volatiles were analyzed in fresh and heated citrus sudachi juices. The major organic acids were citric, malic and oxalic acids and their total contents were 5.27-5.48%. Citric acid content exceeded 92%, malic and oxalic acids were 3.6 and 3.2% in total organic acids. The organic acids decreased as heating temperature increased, but their decreasing contents were 0.3% of total organic acids. Sixteen kinds of free amino acids presented in citrus sudachi juice. Major free amino acids were alanine, threonine, proline, asparagine, aspartic acid, serine, tyrosine, and tryptophan and minor free amino acids were arginine, valine, glycine, lisolucine, leucine and histidine. Free amino acids contents decreased as heating temperature increased. Vitamin C contents also decreased from 21.3 mg% to 17.3 mg% as heating temperature increased. Naringin, hesperidine and neohesperidin also slightly decreased from 304 mg% to 297.0 mg% as heating temperature increased. In the fresh and heated juices, a total of 50 volatiles were separated, of which 31 were identified. Limonene dominated in volatiles, followed by γ -terpinene, α -phellandrene, myrcene and α -pinene. α -Thujene presented in the fresh juice but did not present in the heated juice above 50°C. However, α -Terpinolene, terpinene-1-ol, β -terpineol, cis- β -terpineol, α -muurolene, bicyclo(3.2.0)hept-6-ene, and mentha-1.4.8-triene did not present in the fresh juice but newly formed in the juice heated at 90°C.

Key words : citrus sudachi juice, vitamin C, organic acid, free amino acid, naringin, volatile

서 론

영귤(*Citrus Sudachi*)은 일본명으로 すだち라 하는 30 g 내외의 작은 귤의 일종이다. 영귤의 가장 큰 특징은 과피가 녹색인 미숙과 상태에서 가장 향이 좋고, 쓴맛이 없으나, 다른 귤과는 달리 완숙과가 되면 향이 소실되므로 靑果의 상태인 미숙과 상태에서 수확하며 신맛이 강한 것이 특징이다^(1,2). 현재 제주도에서는 “감귤 생산조정 및 유통에 관한 조례”를 제정하여 밀감의 생산 조정, 품질검사, 출하조절, 작목전환 등으로 감귤산업을 보호육성하기 위해 자구 노력을 기울이고 있다. 이러한 조례의 일환으로 온주밀감의 생산량을 조정하

기 위해 기존의 온주 밀감 나무에 영귤을 접목하여 다른 품종으로의 작목 전환이 일부 농가에서 시도되고 있다. 국내 영귤의 생산량은 통계가 없어 정확히 알 수 없으나, 약 100 톤 정도로 추정되어 아직 시작 단계라 할 수 있어 국내의 영귤 생산량은 꾸준히 증가할 것으로 예측된다. 일본에서는 영귤 주산지인 徳島縣지역에서 영귤이 매년 1,500톤 정도가 생산되어 이를 이용한 영귤 가공제품이 특산품으로 판매되는데, 자연초, 간장, 영귤과피혼합꿀, 과즙, 고기양념류와 와사비 등 그 제품의 종류가 다양하다⁽³⁾. 영귤에 대한 국외연구는 일본을 중심으로 정유성분^(4,5), 과피의 혈압강하작용⁽⁶⁾, 성분조성^(7,9) 등 다양하게 연구가 진행되었으며, 국내에서는 산지 및 수확시기에 따른 영귤의 성분 특성⁽¹⁰⁾, 영귤 용매 추출물의 항균 효과⁽¹¹⁾, 수확시기에 따른 제주산 감귤류의 유리당, 유기산과 플라보노이드의 변화에 관한 연구⁽¹²⁾가 있을 뿐 가열처리시 성분 변화에 대한 연구는 없는 실정이다. 따라서 본 연구에서는 일본의 徳島縣처럼 제주지역의 관광 특산품

Corresponding author: Young-Dong Kim, Korea Food Research Institute, Mt. 46-1, Baekhyun-dong, Bungdang-ku, Songnam city, Kyonggi-do, 463-420, Republic of Korea
Tel : 82-31-780-9034
Fax : 82-31-780-9264

화를 위해 영굴을 이용한 다양한 가공제품 개발의 일환으로 가열온도에 따른 영굴 과즙의 성분 변화를 조사하여 영굴 가공의 기초 자료로 사용하고자 하였다.

재료 및 방법

실험재료

본 실험에 사용한 영굴은 제주도 서귀포시에서 1998년 9월 20일 수확하여 사용하였다.

영굴 과즙의 제조

실험실에서 제작한 바스켓형 유압식 압착기로 500 kg/cm²의 압력으로 10분간 압착하여 과즙을 얻었다. 압착하여 얻은 영굴 과즙을 가압 여과기(Seitz-Filter-Werke, Theo und Seitz GmbH & Co., Type KD85, Krbuznach, Germany)를 이용하여 T-1000 필터(Seitz depth filter, 평균 입자 크기: 15 µm)로 여과한 후 다시 K-500 필터(Seitz depth filter, 평균 입자 크기: 5 µm)로 여과하여 시료로 사용하였다.

영굴 과즙의 열처리

압착·여과하여 제조한 영굴 과즙을 100 mL 시료병에 80 mL씩 담고 물이 들어 있는 원통형 가열용기(지름: 30 cm, 높이: 50 cm)에 넣어 각각 40, 50, 60, 70, 80 과 90°C에 이르는 시점까지 열처리하여 15초 동안 각 온도에서 유지한 후 흐르는 물에서 냉각하여 상온에서 6시간 온도 평형을 시킨 후 측정 시료로 사용하였다. 대조구로 열처리하지 않은 과즙을 사용하였다. 처음 가열 온도는 15°C였으며, 40, 50, 60, 70, 80 과 90°C에 이르는 시간은 각각 8분 8초, 11분 53초, 15분 59초, 20분 36초, 25분 57초와 32분 57초가 소요되었다.

총산도, °Brix, pH

영굴 과즙 10 g에 증류수 25 mL를 가한 후 0.1 N NaOH 용액으로 pH 8.0이 될 때까지 적정하여 소비된 0.1 N NaOH의 양을 구한 다음 구연산으로 환산하였으며, °Brix는 디지털 당도계(Refractometer PR-100 ATAGO Co. LTD, Japan)로 측정하였다. pH는 영굴 과즙을 25°C의 항온수조내에서 온도를 평형시키면서 pH meter로 측정하였다.

유기산

영굴 과즙을 증류수로 10배 희석한 후 0.45 µm membrane filter로 여과하여 HPLC로 분석하였다⁽¹¹⁾. HPLC는 JASCO사(Tokyo, Japan)의 PU 980 pump와 UV 975 detector, 7725형의 injector로 구성된 제품이었다. 사용한 column은 Aminex® HPX-87H(7.8×300 mm)였으며, detector는 UV 검출기로 210 nm에서 측정하였다. 이동상(mobile phase)은 4 mM sulfuric acid in H₂O였으며, 유속은 0.6 mL/min였다. Injection volume은 20 µL였으며, column temperature는 35°C를 유지하였다. 표준용액으로는 oxalic acid, citric acid, malic acid, formic acid, acetic acid의 혼합용액(Bio-Rad organic acid standard)을 이용하였다.

유리 아미노산

영굴 과즙 1 mL를 vial에 넣고 진공건조 후 phenylisothiocyanate로 유도체화하여 완전 건조 후 1.4 mM NaHAc, 0.1% TEA, 6% CH₃CN, pH 6.3의 용액 200 µL에 녹여 0.45 µm membrane filter를 통과시킨 후 HPLC로 분석하였다⁽¹⁾. 사용한 column은 PicoTag(8.5×300 mm)였으며, photodiode array detector(Waters 990)를 사용하여 254 nm에서 측정하였다. 이동상(mobile phase)은 2가지 용매를 사용하였는데, A용매로는 1.4 mM NaHAc, 0.1% TEA, 6% CH₃CN, pH 6.3을, B용매로는 60% CH₃CN를 사용하여, linear gradient of solvent system으로 B용액을 0~100% 증가시켰다. 이때 유속(flow rate)은 1.0 mL/min이었다. Injector는 Waters 712 WISP를 사용하였다.

비타민 C

영굴 과즙 5 mL를 취하여 5% metaphosphoric acid로 추출한 후 100 mL로 정용한 것을 0.45 µm membrane filter로 여과하여 HPLC로 분석하였다⁽¹⁾. 사용한 column은 NH₂(4.6×250 mm)였으며, detector는 UV 검출기로 240 nm에서 측정하였다. 용매(mobile solvent)는 acetonitrile/50 mM NH₄H₂PO₄ (70:30, v/v)였으며, 유속(flow rate)은 1.0 mL/min였다. Injection volume은 10 µL였으며, column temperature는 40°C를 유지하였다.

나린진, 헤스페리딘, 네오헤스페리딘 함량

영굴 과즙에 존재하는 나린진, 헤스페리딘, 네오헤스페리딘 함량은 류 등의 방법⁽¹³⁾에 따라 분석하였다. 즉 영굴 과즙에 100배량의 N,N-dimethylformamide를 가하여 90°C에서 3회 반복·추출하였다. 각 추출물을 합하여 12,000×g에서 10분간 원심분리(Sorvall RC 5C Plus, USA)후 상등액을 취하여 0.45 µm membrane filter(Lida Co. kenosha, USA)로 여과하여 RP-HPLC 분석에 사용하였다. 분석용 HPLC는 JASCO사(Tokyo, Japan)의 PU 980 pump와 UV 975 detector, 7725형의 injector로 구성된 제품을 사용하였다. Capcell pak C₁₈ UG120(4.6×250 mm, Shisheido Co. Ltd, Tokyo, Japan) column을 사용하여 시료 5 µL를 주입한 후 이동상 용매로 초기 0.5% acetic acid/water:0.5% acetic acid/MeOH (70:30, v/v)에서 ethanol의 함량을 1.5%/min씩 증가시키면서 각 flavanone glycosides를 분리시켰다. 분석시 유속은 1 mL/min, 온도는 35°C로 UV 280 nm에서 검출하였다.

전자코를 이용한 향기 패턴 분석

열처리에 따른 영굴 과즙의 향기성분을 관능적으로 비교하기 위하여 전자코(chamber: A 8s, sensor: A 32, Aroma scan plc., UK)를 이용하여 분석하였다. 이 때, 시료분석 조건으로 시료의 온도는 25°C, reference humidity는 50% RH로 고정하였으며, block temperature는 30°C로 하였다. 시료의 향은 reference time 40초, sampling time 150초, washing time 200초, 다시 reference time 150초로 하여 측정하였으며, 이때 주입되는 공기의 유속은 분당 250 mL로 하였다.

GC/MS를 이용한 향기 성분의 분석 및 동정

향기 성분의 분석을 위한 향기성분의 포집 방법은 dynamic

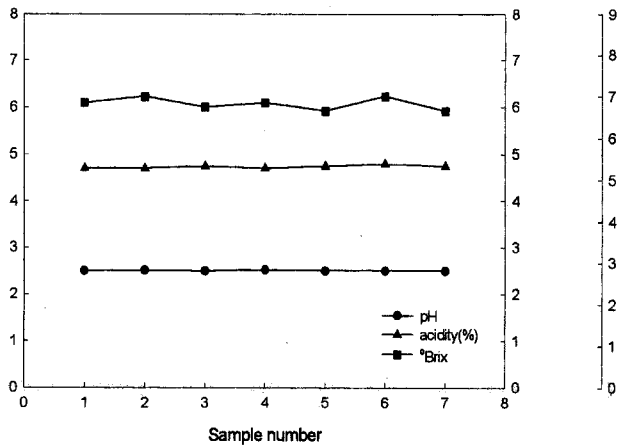


Fig. 1. Changes of pH, acidity and °Brix contents according to heating temperatures
 Sample number 1: control, 2: 40°C, 3: 50°C, 4: 60°C, 5: 70°C, 6: 80°C, 7: 90°C

headspace 분석법을 사용하였다⁽¹⁴⁾. 향기성분의 상대적인 함량을 측정하기 위하여 기체크로마토그래프(5890 Series II plus, Hewlett Packard, USA)-질량검출기(MSD 5972, Hewlett Packard, USA)를 사용하였다. 향기성분을 동정하기 위하여 gas chromatograph-mass spectrometric detector(MSD 5972, Hewlett Packard, USA)를 사용하여 각각의 분리된 성분에 대한 질량 스펙트럼을 얻어 Wiley NBS275 library의 spectrum 과 비교하여 분리된 성분을 동정하였다⁽¹⁵⁾.

결과 및 고찰

pH, 총산도 및 °Brix

열처리에 따른 영귤 과즙의 pH, 총산도 및 °Brix를 측정 한 결과는 Fig. 1에 나타내었다. pH는 시료간에 큰 차이가 없이 평균 2.49로 열처리에 의해 큰 영향을 받지 않는 것으로 나타났으며, 총산도 역시 시료간에 큰 차이가 없이 평균 4.80%로 나타났다. 가용성 고형분의 함량을 나타내는 °Brix도 평균 6.9로 열처리에 따른 유의적 차이를 나타내지 않았다.

유기산

영귤 과즙에는 Table 1에 나타낸 것 처럼 유기산이 oxalic, citric, malic acid가 존재하였으며, 그 중 구연산이 약 5% 정도 존재하였다. 유기산의 종류로는 구연산이 92.8-94.1%로서 대부분을 차지하였고, 그외 malic acid와 oxalic acid 순으로 소량 함유되어 있는 것으로 나타났다. 한편 가열온도가 40°C에서 90°C로 증가할수록 총 유기산의 함량은 약간 감소하는 경향을 보여, 구연산의 경우 가열 전 함량이 5.10%였으나, 90°C로 가열 후 그 함량은 4.90%로 약 0.3%가 감소하였다. 이러한 결과는 감귤류의 숙기에 따른 유기산 함량을 분석하고 등⁽¹⁶⁾의 감귤류의 유기산 함량중 구연산이 75.7-96.2%로 대부분을 차지한다는 보고와 유사하나 이들이 보고한 다른 감귤류에 비하여 구연산 함량은 높은 편에 속하였다. 한 예로 이들⁽¹⁶⁾은 영귤을 시료로 사용하지 않았지만 구연산 함량이 가장 높다고 보고한 잡감류중 하귤(*Citrus natsudaidai*)에 구연산 함량은 1.467%였다. 한편 정 등⁽¹⁰⁾은 영귤의 수확시

Table 1. Changes of organic acid contents according to heating temperatures
 (unit: %)

Temperature (°C)	citric acid	malic acid	oxalic acid	total
control	5.10	0.20	0.18	5.48
50	5.06	0.20	0.19	5.45
70	4.96	0.20	0.11	5.27
90	4.90	0.24	0.13	5.27

Table 2. Changes of free amino acid compositions according to heating temperatures
 (unit: µg/ml)

Amino acid	control	50°C	70°C	90°C
Alanine	421.55	436.89	352.52	362.91
Threonine	288.21	245.54	248.71	237.29
Proline	281.59	270.87	254.86	265.40
Cystein	-	-	-	-
ASX ¹⁾	616.73	674.28	598.83	584.97
GLX ²⁾	276.14	301.10	247.47	240.84
Serine	229.14	178.75	228.76	214.37
Glycine	12.26	21.36	17.76	23.67
Histidine	5.04	-	-	-
Arginine	56.37	54.42	47.34	50.19
Tyrosine	196.58	188.86	129.52	135.04
Valine	16.36	-	-	-
Methionine	-	-	-	-
Isoleucine	11.58	-	-	-
Leucine	10.57	-	-	-
Phenylalanine	-	-	-	-
Tryptophane	123.52	138.10	111.51	119.63
Lysine	-	-	-	-
Total	2545.64	2510.19	2237.28	2234.32

¹⁾asparagine and aspartic acid

²⁾glutamine and glutamic acid

기에 따른 유기산을 분석한 결과, 구연산이 약 90%를 차지 하며, 영귤이 익어감에 따라 그 함량은 감소한다는 보고하였 으며, 이상의 결과는 본 연구의 시료로 사용한 수확시기와 유사한 9월 20일경의 영귤의 구연산 함량은 4.8-5.5% 존재 한다는 보고와 유사하였다.

유리 아미노산

영귤 과즙에 존재하는 유리 아미노산은 Table 2에서 처럼 16종으로 alanine, threonine, proline, asparagine과 aspartic acid, serine, tyrosine, tryptophane이 주요 유리 아미노산이였 다. 한편 arginine, valine, glycine, isoleucine, leucine, histidine 등은 소량 존재하였으며, histidine, isoleucine과 leucine 은 가열하지 않은 영귤 과즙에는 5.04-11.58 µg/mL 존재하였 으나, 50°C 이상 가열한 영귤 과즙에는 존재하지 않았다. 가 열하지 않은 영귤 과즙에는 유리 아미노산이 2545.64 µg/mL 존재하였으나, 90°C로 가열하였을 때 2234.32 µg/mL 존재하 여, 가열함에 따라 유리 아미노산 총량과 개개의 유리 아미 노산 함량은 감소하였다. 정 등⁽¹⁰⁾은 영귤과즙에는 cysteine과 lysine이 없으며, methionine의 경우 과일이 성숙되기 전에는

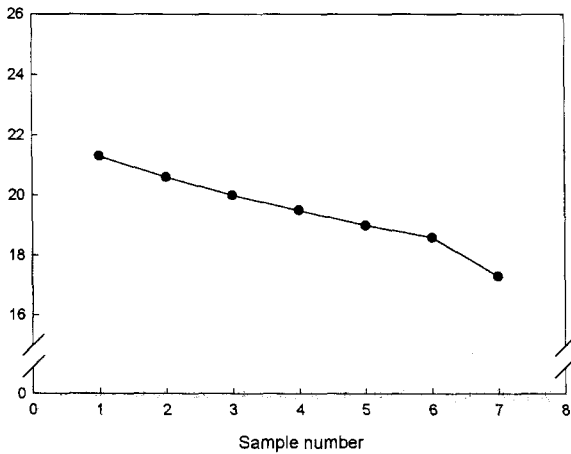


Fig. 2. Changes of vitamin C contents according to heating temperatures
Sample number refer to Fig. 1

없으나, 과일이 익어감에 따라 소량 생성된다고 보고하여, 본 실험에서도 이들 유리 아미노산이 검출되지 않는 점과 유사하였다.

비타민 C

영귤 과즙에는 비타민 C가 21.3 mg% 존재하였으나 Fig. 2에 나타난 것처럼 가열함에 따라 점차 감소하여 90°C에서는 17.3 mg%가 존재하여 약 18.8%가 파괴되었다. 따라서 비타민 C 함량은 가열온도가 높아질수록 감소하였다. 한편 정등⁽¹⁰⁾은 영귤 과피와 과즙의 비타민 C 함량은 수확기인 10월 3일까지 점진적으로 증가하나, 11월 8일 수확한 것은 급격히 감소한다고 하였으며, 본 실험의 수확시기와 유사한 9월 20일경에 수확한 영귤 주스의 비타민 C 함량은 33.67 mg%라고 보고하여, 본 실험에서 측정된 비타민 C보다 함량이 약 11 mg% 정도가 높게 나타났다. 그러나 제주산 감귤류의 품종 및 수확시기별 품질 특성을 비교한 연구⁽¹²⁾에서, 완숙기 때의 감귤류중 비타민 C 함량은 영귤이 77.5 mg/100 g이며, 궁천조생이 49.9 mg/100 g, 지각 48.2 mg/100 g, 하귤 43.3 mg/100 g, 당유자 43.2 mg/100 g, 병귤 30.2 mg/100 g 순으로 존재한다고 보고하여 다른 감귤류 보다 비타민 C 함량은 적게 나타났다. 그러나 이들⁽¹²⁾은 생산지에 따라 비타민 C 함량이 차이를 보이며, 기온이 낮은 생산지의 과실에서는 과즙중의 비타민 C의 함량은 많으나 과피중의 함량은 적었다고 하였다. 이러한 원인은 기온이 낮은 곳에서는 숙기의 진행이 빠르기 때문에 과피중의 비타민 C의 함량은 많아지나, 따뜻한 곳에서는 과실의 발육이 늦어지므로 과육중의 수분이 희석되어 과즙중의 비타민 C 함량이 적어진다고 하였다⁽¹²⁾.

나린진, 헤스페리딘, 네오헤스페리딘 함량

영귤에 존재하는 나린진, 헤스페리딘, 네오헤스페리딘 함량은 Table 3에 나타난 것 처럼 304 mg%였으며, 이들 3가지 flavanone glycosides중 헤스페리딘 함량이 가장 높았다. 이들은 가열함에 따라 약간 감소하였으나 그 감소량은 7 mg%로 크지 않았다. 품종별 수확시기별 과즙과 과피의 나린진과 헤스페리딘 함량 변화를 보고한 송 등의 보고⁽¹²⁾에서 영귤에는

Table 3. Changes of naringin, hesperidin, and neohesperidin contents according to heating temperature (unit: mg%)

Temperature (°C)	Naringin	Hesperidin	Neo-hesperidin	total
control	94	142	68	304
50	92	141	68	302
70	92	139	66	297
90	92	138	67	297

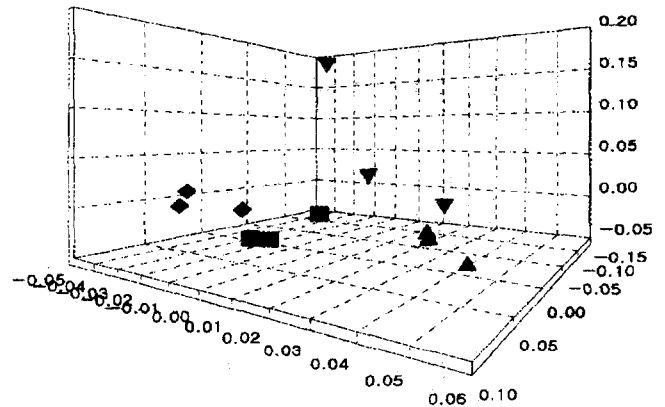


Fig. 3. Three dimensional map of relative reponse pattern obtained from Citrus sudachi juice flavor by Aroma scan (▼ : control, ▲ : 50°C, ■ : 70°C, ◆ : 90°C)

1,926 µg/mL 존재하나 영귤이 익어감에 따라 그 함량은 급격히 감소하여 12월경에는 200-250 µg/mL 정도 존재하며, 헤스페리딘 함량은 9월 중순경 2,644 µg/mL 존재하나 12월경에는 480-350 µg/mL정도 존재한다고 하였다.

전자코에 의한 향기 성분의 비교

열처리한 영귤 과즙의 향기성분을 관능적으로 비교해 보기 위하여 전자코를 이용하여 분석한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 향의 측정과 동시에 시간별 sensor signal이 측정되고 sensor 전체에 대한 각 sensor들의 변화량(%dR/R)을 얻은 후 이를 관능평가 결과를 나타내는데 종종 쓰이는 '주요성분 분석(principal component analysis: PCA)'으로 plot하면 2차원 그래프나 Fig. 3과 같은 3차원 지도로 data를 해석할 수 있다. 이는 그래프상의 거리와 방향이 근접성에 따라 시료의 aroma의 차이를 판단하는 것으로 같은 방향과 가까운 거리에 있는 점들은 서로 유사한 aroma를 가지고 있고 반대로 서로 다른 방향과 멀리 떨어져 있는 점들은 유사성이 없는 aroma로 나타나는 것이다. 영귤 여과액을 각 온도별(control, 50°C, 70°C, 90°C)로 열처리하여 향기를 분석하여 PCA map으로 나타낸 결과 50°C와 70°C 열처리 시료는 서로 같은 평면에 있어 같은 패턴의 방향을 가진 시료로 grouping할 수 있었던 반면 control 및 90°C와는 서로 다른 방향과 먼 거리를 유지함으로써 서로 다른 패턴의 방향을 가진 시료로 grouping할 수 있었다.

GC/MS에 의한 향기성분의 분석 및 동정

영귤 과즙 향기의 개별성분 분석을 위해 GC/MS로 분석한 결과를 Table 4에 나타내었다. Total peak area로 볼 때 가장

Table 4. Changes of volatile components of the *citrus sudachi* juice heated at 0, 50, 70 and 90°C

pk#	R.T	Compounds	Area count x 10000				Identified references No.
			Heating temperature(°C)				
			0	50	70	90	
1	3.29	unidentified	3062	2882	2935	3110	
2	3.43	unidentified	4012	3960	4083	6018	
3	3.63	unidentified	2495	2589	2181	2199	
4	4.4	acetic acid, ethyl ester	19283	18885	18805	18033	
5	9.57	unidentified	2142	2297	1871	1710	
6	10.67	unidentified	649	723	562	0	
7	16.26	α -thujene	1270	0	0	0	4, 15
8	16.71	α -pinene	25525	20924	16789	1890	4, 5, 15, 16
9	17.53	camphene	3291	2517	1859	1517	4, 5, 15, 16
10	19.31	β -pinene	6196	4122	1676	0	4, 5, 15, 16
11	20.28	myrcene	36490	31740	27312	21641	4, 5, 15, 16
12	21.18	α -phellandrene	58765	51155	47697	45225	4, 5, 15,
13	22.35	unidentified	40707	38381	17428	0	
14	23.32	limonene	493062	411315	380049	276793	4, 5, 15, 16
15	24.12	trans- β -ocimene	12458	11237	9612	7444	5
16	24.94	γ -terpinene	88231	78487	71514	71223	4, 5, 15, 16
17	25.42	bicyclo(3.2.0)hept-6-ene	0	0	0	1316	
18	26.24	α -terpinene	0	758	822	1825	
19	26.54	terpinolene	25277	21793	19972	20843	4, 5, 15
20	27.16	α -terpinolene	0	0	0	1127	
21	27.17	linalool	3649	3943	3505	0	15, 16
22	27.39	Nonanal	838	862	728	735	4, 5, 15
23	27.96	unidentified	674	804	916	1605	
24	29.27	terpinene-1-ol	0	0	0	643	
25	29.42	unidentified	1542	1374	1376	1379	
26	29.52	mentha-1,4,8-triene	0	0	0	888	
27	29.94	β -terpineol	0	0	0	7804	
28	30.64	unidentified	1488	1222	1207	1246	
29	30.68	unidentified	1011	949	0	0	
30	31.12	cis- β -terpineol	0	0	0	418	
31	32.39	unidentified	1775	1644	1506	2040	
32	32.72	α -terpineol	3094	2391	2159	18425	4
33	33.57	decanal	3092	2924	2595	2723	5
34	35.58	unidentified	831	647	611	735	
35	35.88	unidentified	6477	6225	5620	6004	
36	37.68	phellandral	1021	0	781	5821	
37	41.3	δ -elemene	618	444	0	0	4, 5, 15
38	44.34	β -elemene	2863	1923	1707	1101	4, 5, 15
39	45.85	trans-caryophyllene	1239	897	932	844	15
40	47.7	α -humulene	6163	4282	4492	3722	5
41	48.81	unidentified	3563	3592	3615	6695	
42	49.08	α -muurolene	0	0	0	727	
43	49.43	δ -guainene	7165	5001	4599	2750	4, 15,
44	49.65	unidentified	3394	2366	2504	2526	
45	49.9	unidentified	9528	6340	5564	3102	
46	50.37	α -farnesene	1914	1143	1238	960	4, 15
47	51.24	δ -cadinene	1567	1024	1089	928	4, 5
48	51.92	unidentified	2301	1564	1502	546	
49	52	unidentified	998	778	864	1818	
50	52.23	unidentified	2603	2091	2089	942	

높은 비율을 차지하는 성분은 hydrocarbon류인 limonene이었으며, 이외에도 γ -terpinene, α -phellandrene, myrcene, α -pinene, terpinolene, trans- β -ocimene이 높은 비율을 차지하였다. 영귤의 향은 limonene을 중심으로한 monoterpeneoid hydrocarbon류 등 100여성분이 존재한다고 알려져 있으나 본 연구에서는 50여개의 peak중 30여종을 동정하였으며, 이들 성분의 대부분은 영귤에 존재한다고 보고된 성분이었다^(4,5,17,18). Yang 등⁽¹⁷⁾은 5종의 향산 감귤류의 과피 정유 성분을 비교한 연구에서 limonene이 가장 많고, 그 다음으로 γ -terpinene, myrcene, α -farnesene, α -phellandrene 순으로 많다고 보고하였으며, 본 연구에서도 limonene이 가장 많고, γ -terpinene, α -phellandrene, myrcene 등이 주요 향기 구성 성분으로 나타나 이들의 연구결과와 일부 일치하였다. 영귤 과즙의 향기성분들은 열처리에 따라 대부분 감소하는 경향을 나타내었고, α -thujene는 가열하기 전 과즙에는 존재하였으나, 50°C 이상 가열한 과즙에는 존재하지 않았다. 주요 향기성분인 limonene은 50°C로 가열시 17%, 70°C로 가열시 23%, 90°C로 가열시 45%가 감소하였으며, γ -terpinene은 50°C 가열시 11%, 70°C 가열시 19%, 90°C 가열시 20%가 감소하였다. 또한, α -phellandrene은 50°C 가열시 13%, 70°C 가열시 19%, 90°C 가열시 23%가 감소하였으며 myrcene은 50°C 가열시 13%, 70°C 가열시 25%, 90°C 가열시 42%가 감소하였고 α -pinene은 50°C 가열시 19%, 70°C 가열시 35%, 90°C 가열시 93%가 감소하였다. trans- β -ocimene은 50°C 가열시 10%, 70°C 가열시 23%, 90°C 가열시 41%가 감소하였다. 반면, α -terpinolene, terpinene-1-ol, β -terpineol, cis- β -terpineol, α -muurolene, bicyclo(3.2.0)hept-6-ene, mentha-1.4.8-triene 등은 가열하지 않은 원액과 70°C까지 존재하지 않았으나, 90°C 가열시에 새로 생성되었다. 영귤 과즙의 향기 성분은 전체적으로 열처리에 따라 감소한 결과를 나타냈는데 total peak area로 볼 때 control에 비해 50°C 가열시 15% 감소, 70°C 가열시 25%, 90°C 가열시 38%가 감소하였다. 신선한 감귤 주스와 80°C로 가열한 감귤주스의 향기성분을 연구한 Araki 등⁽¹⁸⁾은 mandarin주스인 경우 α -pinene, 4-terpineol, α -terpineol, cis-p-mentha-1(7),8-dien-2-ol 등 약 10여종의 향기성분이 감소하며, β -terpineol과 β -damascenone 등은 새로 생성된다고 하였다. 본 연구에서도 Araki 등⁽¹⁸⁾이 보고처럼 β -terpineol은 90°C 가열시 새로 생성되었으며, terpineol과 유사한 물질들인 α -terpinolene, terpinene-1-ol, β -terpineol, cis- β -terpineol 등이 새로 생성되었다. 따라서 이와 같은 결과를 전자코로 분석한 결과와 비교하여 보면, GC상에서 열처리에 따라 total peak area가 감소한 것처럼 전자코상의 PCA 상에서도 다른 패턴을 가진 것으로 나타나 서로 연관성 있는 결과를 보였다.

요 약

본 연구에서는 가열온도에 따른 영귤 과즙의 성분 변화를 조사하여 영귤 가공의 기초 자료로 사용하고자 총산도, °Brix, pH, 유기산, 유리 아미노산, 비타민 C, 나린진, 헤스페리딘, 네오헤스페리딘 함량, 향기 성분을 분석하였다. 영귤 과즙에는 유기산이 oxalic, citric, malic acid가 존재하였으며, citric acid가 92.8-94.1%로서 대부분을 차지하였고, 그외 malic acid

와 oxalic acid 순으로 소량 함유되어 있는 것으로 나타났다. 가열온도가 40°C에서 90°C로 증가할수록 총 유기산의 함량은 약간 감소하는 경향을 보여, 가열 전에 비하여 90°C로 가열 후 약 0.3%가 감소하였다. 영귤 과즙에 존재하는 유리 아미노산은 alanine, threonine, proline, asparagine과 aspartic acid, serine, tyrosine, tryptophane이 주요 유리 아미노산이었다. Arginine, valine, glycine, isoleucine, leucine, histidine 등은 소량 존재하였다. 가열함에 따라 유리 아미노산 총량과 개개의 유리 아미노산 함량은 감소하였다. 영귤 과즙에는 비타민 C가 21.3 mg% 존재하였으나, 가열함에 따라 점차 감소하여 90°C에서는 17.3 mg%가 존재하였다. 영귤 과즙에 존재하는 나린진, 헤스페리딘, 네오헤스페리딘 함량은 304 mg%였으며, 가열함에 따라 297.0 mg%로 약간 감소하였다. 영귤 과즙 향기 성분 중 limonene이 가장 많고, γ -terpinene, α -phellandrene, myrcene, α -pinene 등이 주요 향기 구성 성분으로 나타났다. α -Thujene는 가열하기 전 과즙에는 존재하였으나, 50°C 이상 가열한 과즙에는 존재하지 않았다. 반면, α -terpinolene, terpinene-1-ol, β -terpineol, cis- β -terpineol, α -muurolene, bicyclo(3.2.0)hept-6-ene, mentha-1.4.8-triene 등은 가열하지 않은 원액과 70°C까지 존재하지 않았으나, 90°C 가열시에 새로 생성되었다.

문 헌

1. Lee, K.M. Quality characteristics of korean citrus sudachi influenced by harvest time(in Korean). Ph.D. Thesis. Duksung Womans' University. Korea(1999)
2. Kitagawa, H., Kawada, K. and Tarutani, T. Effects of temperature, packaging and curing on the storage of sudachi(in Japanese). J. Japan. Soc. Hort. Sci. 51(3): 350(1982)
3. Gawaguchi R. Development of special products from *citrus sudachi*(in Japanese). New Food Industry. 31(1): 34-41(1989)
4. Sugisawa, H., Yang, R.H., Kawabata, C. and Tamura, H. Volatile constituents in the peel oil of sudachi(*citrus sudachi*). Agric. Biol. Chem. 53(6): 1721-1723(1989)
5. Njoroge, S.M., Ukeda, H., Kusunose, H. and Sawamura, M. Japanese sour citrus fruits. Part III. Volatile constituents of sudachi and mochyuzu oils. Flavour and Fragrance Journal. 10: 341-347(1995)
6. Kumamoto, H. Matsubara, Y., Iizuka, Y., Okamoto, K. and Yokoi, K. Structure and hypotensive effect of flavonoid glycosides in sudachi peelings. Agric. Biol. Chem. 49(9): 2797-2798(1985)
7. Sawamura, M. and Kusunose, H. Studies on organic acids and sugars of sour oranges(in Japanese). Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi. 26(11): 503-507(1979)
8. Ozaki, Y., Miyake, M., Maeda, H., Bennett, R.D., Herman, Z., Fong, C.H. and Hasegawa, S. Ichangensin glucoside in citrus junos, *citrus sudachi* and *citrus sphaerocarpa*. Phytochem. 30(8): 2659-2661(1991)
9. Horie T. and Nakayama, M. Flavones from *citrus sudachi*. Phytochem. 20: 337-338(1981)
10. Jeong, S.W., Lee, K.M., Jeong, J.W., Lee, Y.C., Lee, M.S. and Um, S.S. Physicochemical properties of korean *citrus sudachi* fruit by harvesting time and region(in Korean). Korean J. Food Sci. Technol. 31(6): 1503-1510(1999)
11. Kim, Y.D., Kim, Y.J., Oh, S.W., Kang, Y.J. and Lee, Y.C. Antimicrobial activities of solvent extracts from *citrus sudachi* juice and peel(in Korean). Korean J. Food Sci. Technol. 31(6): 1613-1618(1999)
12. Song, E.Y., Choi, Y.H., Kang, K.H. and Koh, J.S. Quality characteristics of citrus fruits according to the harvest date and vari-

- ety(in Korean). *Agricultural Chem. Biotechnol.* 40(5): 416-421(1997)
13. Lee, H.S., Kim E.Y., Lee, K.O., Kang, S.G. and Ryu, M.R. Flavonoid contents of korean citrus peels according to harvest date. p. 2-50. In: *Proceedings of the union symposium on foods*. The Korean Society of Food Science and Technology, Seoul, Korea (2000)
14. William, L., Budde, S.G., Lias, S., Heller, R. and Milne, G.W.A. NBS/EPA data. Base of evaluated electron ionization mass. Ithaca. New York(1988)
15. William, L., Budde, S.G., Lias, S., Heller, R. and Milne, G.W.A. *The Wiely/NBS registry of mass spectral data*. Vol. 1, 2, 7(1988)
16. Koh, J.S. and Kim, S.H. Physicochemical properties and chemical compositions of citrus fruit produced in Cheju(in Korean). *Agricultural Chem. Biotechnol.* 38(6): 541-545(1995)
17. Yang, R., Sugisawa, H., Nakatani, H., Tamura, H. and Takagi, N. Comparision of odor quality in peel oils of acid citrus(in Japanese). *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi.* 39(1): 16-24(1992)
18. Araki, C., Ito, O. and Sakakibara, H. Changes of volatile compounds in sweet orange juices by heating(in Japanese). *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi.* 39(6): 477-482(1992)

(2001년 3월 24일 접수)