J Korean Soc Food Sci Nutr
39(1), 92~98(2010)
한국식품영양과학회지
DOI: 10.3746/jkfn.2010.39.1.092

산지별 유자의 이화학적 특성, 유리당 및 향기성분

이수정[1] · 신정혜[2] · 강민정[2] · 정창호[3] · 주종찬[4] · 성낙주[1†]
[1]경상대학교 식품영양학과 · 농업생명과학연구원, [2](재)남해마늘연구소
[3]경상대학교 응용생명과학부, [4]창신대학 호텔조리제빵과

Physicochemical Properties, Free Sugar and Volatile Compounds of Korean Citrons Cultivated in Different Areas

Soo-Jung Lee[1], Jung-Hye Shin[2], Min-Jung Kang[2], Chang-Ho Jeong[3], Jong-Chan Ju[4], and Nak-Ju Sung[1†]
[1]Dept. of Food Science and Nutrition, Institute of Agriculture and Life Sciences, Gyeongsang National University, Gyeongnam 660-701, Korea
[2]Namhae Garlic Research Institute, Gyeongnam 668-812, Korea
[3]Division of Applied Life Sciences, Gyeongsang National University, Gyeongnam 660-701, Korea
[4]Dept. of Hotel Curinary & Bakery, Changshin College, Gyeongnam 630-520, Korea

Abstract

Physicochemical properties, free sugar and volatile flavor compounds of citrons harvested in different cultivation areas, such as Geoje, Goseong, Goheung, and Namhae, were analyzed and compared. Total weight of citron, ranging from 107.97 g to 154.86 g, was significantly different according to producing area. Weight ratio of flesh to whole citron was higher than one of peel in citron produced from Geoje, Goheung-improved, or Namhae-native. Citron size was the highest in Namhae-native citron, but the color of peel was significantly the higher in Goheung-native and its improved citron. In the peel of citron, hardness of citron produced from Geoje was the strongest (2337.13 cm/kg^2) whereas citron produced from Goseong (1592.38 cm/kg^2) showed the softest hardness. Moisture content was 85.35~87.81 g/100 g and ash was contained below 0.8 g/100 g in flesh of all samples. Although crude fiber content in Geoje ctiron was significantly the lowest in the peel, peel was 1.88~2.60 times higher than flesh. The order of sugar content seemed to be fructose> glucose> sucrose in all citrons, and content of fructose or glucose was higher in peel than flesh. Content of total sugar was 8.44~12.19 g/100 g in citron, and contents of improved citrons from Goheung and Namhae were significantly higher than those of native citrons. In addition, major volatile compounds were dl-limonene (59.52~74.30%) and γ-terpinene (5.60~7.88%) among 15 kinds of volatile compounds identified from citron peel. These results suggested that physicochemical properties and volatile flavor compounds of citrons showed some differences with regard to producing areas.

Key words: citron, physicochemical properties, free sugar, volatile flavor compounds

서 론

유자는 운향과에 속하는 감귤류의 일종으로 청유자, 황유자, 실유자 등이 있으며, 우리나라뿐만 아니라 중국, 일본 등지에서도 생산되는데 한국산 유자의 향이 가장 우수한 것으로 평가되고 있다(1). 우리나라에서는 전남 및 경남 지역의 남해안 일대에서 주로 재배되고 있으며, 그 재배 면적이나 생산량이 해마다 증가되고 있으나(2), 저장성이 낮고 수확기간도 짧으며, 생과실로서 소비가 어렵기 때문에 소비량이 생산량 증가를 따르지 못하는 실정이다. 유자는 자몽, 감귤, 오렌지 및 하귤 등이 과육 위주로 이용하는 것과는 달리 과피까지 이용할 수 있는 장점을 가진 과실로(3,4), 특유의 향과 비타민 C, 카로티노이드, 무기질, 구연산 등의 함량이 높아 다류 소재로 폭넓게 이용되고 있으며(5), 성숙과는 과육에 비해 과피의 비율이 높고 온주밀감에 비해 과즙의 비율이 낮은 편이나, 과피에 주로 함유된 기능성 성분이나 특징적인 향기성분에 의해 차, 음료 및 향료 등의 가공품으로 다양하게 이용되고 있다(6). 특히 유자 과피는 감기나 진해거담 등의 약리적인 효과가 있는 것으로 알려져 있으며(7), 과육에 비해 과피 중 향기성분의 종류 및 함량이 더 높은 것으로 보고되어 있다(8).

유자와 관련한 연구로는 1990년대까지 유자의 이화학적인 성분 분석(9,10) 및 유자 가공에 관한 연구(11,12)가 주로 이루어져 왔으며, 그 이후에 유자의 생리활성(13), 향미성분

†Corresponding author. E-mail: snakju@gnu.ac.kr
Phone: 82-55-751-5975, Fax: 82-55-751-5971

에 관한 연구가 진행되어 왔는데(8,14), 대부분의 연구들이 1~2곳의 특정 지역에서 생산된 유자만을 분석한 결과이며, 유자의 산지별 분석은 Shin 등(15)의 남해, 통영, 고흥 지역의 유자로부터 유기산, 무기물, 아미노산 및 항산화능 등을 비교한 연구가 있을 뿐이며, 산지별 유자의 물리적인 특성을 비교 분석한 자료는 미흡한 실정이다. 따라서 유자의 이화학적인 성분뿐만 아니라 물리적인 특성의 조사가 필요하리라 생각되어 본 연구에서는 우리나라 남해안 지역을 중심으로 산지에 따른 유자의 물리적인 특성, 유리당 및 향기성분을 비교 분석하였다.

재료 및 방법

시료의 수집

유자는 2007년 10~11월경에 경남 거제, 고성 및 남해와 전남 고흥 지역에서 수확된 것으로 산지로부터 직접 구입하였다. 고흥 및 남해산 유자는 재래종과 개량종으로 각각 구분하여 구입하였으며, 그 외 시료는 지역 재래종을 구입하였다. 수집된 유자는 선도가 좋은 것을 취하여 흐르는 물에 2회 씻은 다음 자연 건조시킨 후 물리적 특성을 분석하였으며, 이를 과육과 과피로 분리한 후 각 성분 분석에 사용하였다.

유자의 중량, 크기 및 과피 두께 측정

유자는 산지에 따라 무작위로 20~25개씩 취하여 개별 총중량으로 산출하였으며, 과육, 과피 및 씨를 분리한 후 각각의 중량을 측정하였다. 과실의 크기는 caliper(Mitutoyo Corp., Kanagawa, Japan)로 측정하여 높이와 폭으로 나타내었다. 높이는 과실의 꼭지를 바닥에 놓고 수직으로 길이를 측정하였으며, 과실의 폭은 과실 높이의 중간지점을 기준으로 절단한 후 절단면의 지름을 3곳에서 측정하여 평균값으로 하였다. 과피의 두께는 과실 1개에 대하여 6회 이상 측정하여 평균값으로 나타내었다.

표면색 측정

유자 과피의 표면색은 색차계(Chroma meter, CR 301, Minolta Co., Osaka, Japan)로 15~20개의 시료에 대해 명도(lightness)를 나타내는 L값, 적색도(redness)를 나타내는 a값과 황색도(yellowness)를 나타내는 b값을 측정하였으며, 총 색도는 ΔE값으로 나타내었다(16). 이때 색표준 색판의 L값은 96.02, a값은 0.81, b값이 0.63이었다.

경도 측정

유자 과피의 경도는 texture analyzer(TA-XT2, Stable Micro Systems Ltd., Surrey, UK)로 측정하였다. 경도(hardness) 값은 그래프 중 최고 피크점을 기준으로 하였으며, 각 산지별 유자에 대해 15개씩 3회 측정하여 평균±표준편차로 나타내었다. 분석 조건으로 ϕ 4 cm cutting prove를 사용하였으며, pre-test speed 1.0 mm/s, trigger force 50.0 g, test speed 1.0 mm/s, return speed 1.0 mm/s, test distance 20.0 mm, test cycle 1.0으로 하였다.

일반성분 및 pH 측정

유자의 일반성분은 과육과 과피로 각각 분리하여 수분 함량은 105°C 상압가열 건조법, 회분은 550°C 직접회화법, 조섬유는 AOAC법(17)에 따라 측정하였다. pH는 과육과 과피를 각 10 g씩 취하여 증류수로 균질화하여 100 mL로 정용한 것을 여과하여 pH meter(model 720, Thermo Orion, Waltham, MA, USA)로 측정하였다.

유리당 정량

유자의 유리당은 과육과 과피 각 5 g에 3차 증류수를 가하여 균질화시킨 다음 50 mL로 정용한 후 4,000 rpm에서 10분간 원심분리 시켰다. 상층액을 0.45 μm membrane filter 및 sep-pak C_{18} cartridges에 차례로 통과시킨 것을 Waters 515 series HPLC systems(Waters Co., Milford, CT, USA)로 분석하였다. 이때 HPLC 분석 조건으로 칼럼은 Sugar-pak^{TM} I(6.5×300 mm, Waters Co.)을 사용하였고, 용매는 HPLC용 증류수, 유속은 0.4 mL/min으로 하였다. 유리당 함량은 시료 중의 각 유리당과 동일한 표준물질(Sigma Co., St. Louis, MO, USA)을 이용하여 작성한 검량선으로부터 계산하였다.

향기성분 분석

유자 과피의 향기성분 흡착은 Likens와 Nikerson(18)의 연속증류추출법(simultaneous seam distillation and extraction apparatus; SDE)에 따라 수행하였다. 즉, 시료 플라스크에 마쇄한 유자 100 g과 증류수 300 mL를 혼합하여 넣고 100°C로 유지시키고, 다른 플라스크에는 에테르 100 mL를 넣은 후 40°C로 유지시키면서 2시간 동안 휘발성 성분을 포집한 후 sodium sulfate anhydrous로 탈수시켰다. 2회 반복하여 모은 에테르층을 회전식 진공농축기로 감압 농축하여 GC(Agilent 6890 N, Santa Clara, CA, USA)로 분석하였다.

향기성분의 분석은 DB-5 칼럼(60 m×0.32 mm i.d.×0.25 μm film thickness)이 장착된 GC에 주입하여 분리하였다. 이때 분석 조건으로 오븐온도는 60~250°C(5°C/min), injector 온도는 260°C로 하였으며, carrier gas인 helium의 유속은 1.0 mL/min, split ratio는 1:30, 검출기는 이온화 검출기(FID)를 사용하였다. GC에서 분리된 향기성분의 동정은 GC-MS(GC Mate II, Jeol, Tokyo, Japan)를 이용하였으며, total ionization chromatogram(TIC)에서 분리된 각 성분은 mass spectrum library(NIST 12, NIST 62, WILEY 139)와 참고문헌상의 retention index(RI) value를 이용하여 동정하였으며, 각 시료의 향기성분은 피크면적을 기준으로 하여 상대적인 비로 나타내었다.

통계처리

반복 실험하여 얻은 결과는 SPSS 12.0 package를 사용하

여 분산분석 하였으며, 결과는 평균±표준편차로 나타내었다. 각 시료의 분석결과에 대한 유의성 검정은 분산분석을 한 후 $p<0.05$ 수준에서 Duncan's multiple test를 실시하였다.

결과 및 고찰

산지별 유자의 물리적 특성

산지별 유자의 물리적 특성으로 과실의 중량, 크기, 표면색 및 경도를 측정하여 Table 1에 나타내었다. 과실의 중량은 총 중량, 과육, 과피 및 씨의 중량을 각각 측정하였는데, 산지별 유자 6종으로부터 과실의 총 중량은 107.97~154.86 g으로 산지에 따라 유의적인 차이를 보였는데, 고흥산 유자는 품종 간에 유의차가 없었으나, 남해산 유자는 재래종과 개량종간에 유의적인 차이가 있었다. 과육 및 과피의 중량은 각각 44.21~70.54 g, 43.62~65.48 g으로 과실 총 중량과 비슷한 경향이었다. 씨의 중량은 산지에 따른 유의차가 없었다. 과실의 총 중량에 대한 과육의 비율은 거제, 고흥 개량종 및 남해 재래종에서 높았는데, 특히 거제산 유자가 47.8%로 가장 높았으며, 고성산 유자가 40.9%로 가장 낮았다. 반면에 고성 및 남해 개량종은 과피의 비율이 더 높았으나 거제산 유자를 제외하면 모든 시료에서 과피의 비율이 총 중량에 대해 40~45% 범위였다. 씨가 차지하는 비율은 10.1~14.0%로 거제산 유자에서 높았고, 남해 재래종에서 가장 낮았다.

산지별 유자의 크기는 직경, 높이, 과형지수(fruit index, Diameter/Height) 및 과피의 두께로 비교하였다. 유자의 직경은 66.54~77.48 mm, 과실의 높이는 56.22~65.78 mm의 범위로 남해 재래종의 크기가 가장 컸으며, 이는 과실의 총 중량과도 일치하였다. 과형지수는 1.17~1.21의 범위로 전체적인 모양은 비슷하였다. 과피의 두께는 4.17~6.29 mm의 범위로 산지에 따라 유의차를 보였으며, 특히 남해 재래종에서 과피가 가장 두꺼운 것으로 나타났는데, 일반적으로 감귤류의 과피가 두꺼우면 섬유질이 많아 생식으로 섭취할 경우 식미가 감소되는 결점이 있으나(19), 유자는 생과일보다 가공품으로 섭취되며, 과피가 주로 이용되므로 과피의 두께와 식미는 상관관계가 적을 것으로 생각된다.

산지별 유자 과피의 색도는 명도(L값), 적색도(a값), 황색도(b값) 및 총 색도(⊿E값)로 나타내었다. L값은 69.85~71.87의 범위로 시료 간에 유의차가 있었으며, a값은 8.51~11.34로 남해 재래종에서 유의적으로 높았으나 그 외 시료에서는 유의차가 없었다. 황색도(b값)는 72.61~77.89의 범위로 고흥산 유자 2종에서 유의적으로 높았으며, 남해 개량종이 가장 낮은 값이었다. 총 색도(⊿E값)는 고흥산 유자에서 유의적으로 높았으며, 거제, 고성 및 남해 재래종간에는 유의차가 없었다. 유자의 표면색은 과피를 함유하는 가공품의 제조 시 시각적인 기호도의 증가에 영향을 줄 수 있는데, 고흥산 유자의 표면색이 통계적인 차이에 의해 타 시료에 비해 밝고 황색도가 높기는 하나, 그 차이는 크지 않았다.

산지별 유자 과피의 경도는 1592.38~2337.13 cm/kg^{2}의 범위로 거제산 유자 과피가 가장 단단하였으며, 고성산 유자 과피가 무른 것으로 나타났다. 고흥 및 남해산 유자는 지역에 따른 차이가 적었으며, 고성 및 남해 재래종은 과피의 경도가 두께와 비례적이었으나 그 외 시료에서는 상관관계가 낮았다.

감귤류는 다른 과실에 비해 과육의 비율이 상당히 낮은데, Kim 등(20)은 감귤류 중 네이블 오렌지가 79.5%로 과육의 비가 가장 높으나, 당유자는 53.9%였다고 하였다. 또한 과피의 비율도 당유자에서 46.1%로 다른 감귤류의 경우 20~40%인 것보다 다소 높았다고 보고한 바 있다. Yang 등(21)은 유자 과피의 중량이 증가하는 것은 기온이 낮아질수록 과피가 두꺼워지기 때문이며, 과피율이 클수록 종실의 비율도 높은 경향을 나타낸다고 보고하였다. 고흥산 유자의 부위별 비교에서 과육은 39.4%, 과피는 43.9%로 과피의 비율이 높은 것으로 보고된 바 있는데(11), 본 연구에서는 오히려 과육의 비율이 다소 높은 것으로 측정되었다. 이는 거제 및 남해 재래종에서도 마찬가지였는데, 1990년대에 비해 최근 유자 재배기술의 발달이나 품종 개량 등에 의한 것으로 추정된다. 특히, 고흥 재래종, 개량종 및 남해 재래종은 과육의 비율이 높을 뿐만 아니라 총 중량에 대한 씨의 비율이 낮아 유자 과육을 이용한 가공품의 제조에 적합하다고 생각된다.

산지별 유자의 수분, 회분, 조섬유 및 pH

산지별 유자의 수분, 회분, 조섬유 및 pH를 과육 및 과피로 분리하여 각각 측정한 결과는 Table 2와 같다. 유자 과육 중 수분은 85.35~87.81 g/100 g 범위였으며, 고흥 개량종을 제외하면 약 87 g/100 g정도였다. 과피의 수분은 과육에 비해 다소 낮은 78.11~80.83 g/100 g으로 산지에 따라 유의차가 있었으나, 고흥 및 남해 개량종에서는 약 78 g/100 g정도였으며, 그 외 시료에서는 약 80 g/100 g정도로 산지에 따른 두드러진 차이는 보이지 않았다. 회분은 과육에서 0.58~0.72 g/100 g, 과피에서 0.63~0.82 g/100 g으로 과피에서 다소간 높았으나 모든 시료에서 1.0 g/100 g 미만이었다. 조섬유는 과육에서 0.91~1.51 g/100 g, 과피에서 2.37~3.05 g/100 g으로 과피는 과육에 비해 약 2배 정도 높은 함량이었다. 거제산 유자에서 조섬유 함량이 가장 낮았으며, 고흥 재래종이 가장 높은 함량이었다. pH는 과육에서 2.76~2.97, 과피는 3.57~3.90으로 모두 산성을 띄었으나 산지에 따른 유의차는 적었다.

고성산 유자의 과육과 과피 중 수분 및 회분 함량은 과육에서 다소 높았던 것으로 보고된 바 있는데(11), 1970년대에 남해안 지역에서 재배된 유자 10종에 대한 성분 분석결과(9), 산지에 따라 함량 차이가 큰 것으로 보고되었는데 본 실험결과와 비교해 볼 때 수분 함량은 비슷하였으며, 회분은 다소 낮은 경향이었다. 또한 섬유질은 11월 말경 수확된 유자의 과육에서 0.34~2.34%, 과피에서 0.47~1.92%로 산지별 함량차가 두드러진 것으로 보고되었는데(9), 이는 본 실

Table 1. Physicochemical properties of citrons cultivated in different areas

	Geoje	Goseong	Goheung-native	Goheung-improved	Namhae-native	Namhae-improved
Weight (g)						
Whole citron	116.97 ± 4.69^{b}	107.97 ± 3.91^{a}	144.37 ± 5.53^{c}	144.07 ± 6.11^{c}	154.86 ± 6.69^{d}	121.01 ± 13.17^{b}
Flesh (RW %)[1)]	55.95 ± 5.99^{c} (47.8)	44.21 ± 2.12^{a} (40.9)	64.92 ± 2.91^{d} (45.0)	64.81 ± 3.05^{d} (45.0)	70.54 ± 2.75^{e} (45.6)	49.76 ± 5.49^{b} (41.1)
Peel (RW %)	43.62 ± 2.90^{a} (37.3)	47.20 ± 2.54^{a} (43.7)	64.76 ± 6.59^{c} (44.9)	60.25 ± 2.97^{c} (41.8)	65.48 ± 5.60^{c} (42.3)	53.20 ± 7.98^{b} (44.0)
Seed (RW %)	16.40 ± 1.17^{NS}(14.0)	15.02 ± 1.70 (13.9)	15.60 ± 1.20 (10.8)	16.77 ± 1.50 (11.6)	15.57 ± 2.06 (10.1)	15.10 ± 1.93 (12.5)
Size (mm)						
Diameter	66.54 ± 0.40^{a}	68.29 ± 1.08^{ab}	74.71 ± 2.13^{c}	74.70 ± 1.63^{c}	77.48 ± 4.39^{d}	70.03 ± 3.47^{b}
Height	56.22 ± 1.40^{a}	56.70 ± 1.09^{a}	63.65 ± 1.20^{cd}	61.96 ± 1.98^{bc}	65.78 ± 1.63^{d}	59.92 ± 4.00^{b}
Fruit index[2)]	1.18	1.20	1.17	1.21	1.18	1.17
Thickness of peel	4.80 ± 0.24^{bc}	4.17 ± 0.30^{a}	5.10 ± 0.40^{c}	5.52 ± 0.45^{d}	6.29 ± 0.10^{e}	4.69 ± 0.38^{b}
Hunter's color value						
L	71.10 ± 1.63^{bc}	71.06 ± 1.46^{bc}	71.87 ± 1.14^{c}	71.83 ± 1.11^{c}	70.52 ± 1.33^{ab}	69.85 ± 1.49^{a}
a	8.51 ± 2.58^{a}	9.66 ± 2.00^{ab}	9.59 ± 1.13^{a}	8.65 ± 1.73^{ab}	11.34 ± 3.25^{c}	10.53 ± 1.98^{bc}
b	74.44 ± 1.76^{b}	75.50 ± 1.76^{b}	77.89 ± 1.89^{c}	77.50 ± 1.40^{c}	76.19 ± 1.25^{b}	72.61 ± 2.01^{a}
ΔE	103.33 ± 1.92^{b}	104.15 ± 1.91^{b}	106.43 ± 2.01^{c}	106.04 ± 1.60^{c}	103.94 ± 1.40^{b}	101.32 ± 2.27^{a}
Hardness (cm/kg^{2})	2337.13 ± 221.03^{c}	1592.38 ± 150.56^{a}	1793.63 ± 215.01^{ab}	1632.35 ± 182.79^{a}	2023.03 ± 119.57^{bc}	1768.30 ± 349.05^{ab}

[a-e]Values with different superscripts in the same row are significantly different at $p<0.05$.
[1)]RW % (ratio for whole weight) was ratio of the each part to whole citron weight. Values were presented as mean.
[2)]Fruit index=Diameter (mm)/ Height (mm). Values were presented as mean.

Table 2. Proximate composition of citrons cultivated in different areas

Cultivar of citron	Moisture (g/100 g)		Ash (g/100 g)		Crude fiber (g/100 g)		pH	
	Flesh	Peel	Flesh	Peel	Flesh	Peel	Flesh	Peel
Geoje	87.81 ± 0.25^{d}	80.51 ± 0.32^{cd}	0.67 ± 0.02^{bc}	0.82 ± 0.05^{d}	0.91 ± 0.05^{a}	2.37 ± 0.06^{d}	2.82 ± 0.02^{b}	3.59 ± 0.03^{a}
Goseong	87.15 ± 0.02^{b}	80.83 ± 0.20^{d}	0.72 ± 0.01^{d}	0.71 ± 0.02^{bc}	1.42 ± 0.14^{c}	2.76 ± 0.21^{abc}	2.97 ± 0.02^{d}	3.76 ± 0.02^{b}
Goheung-native	87.60 ± 0.21^{cd}	80.23 ± 0.13^{c}	0.65 ± 0.02^{b}	0.71 ± 0.01^{bc}	1.51 ± 0.21^{c}	3.05 ± 0.18^{cd}	2.76 ± 0.01^{a}	3.76 ± 0.03^{b}
Goheung-improved	85.35 ± 0.24^{a}	78.11 ± 0.33^{a}	0.68 ± 0.02^{c}	0.73 ± 0.02^{c}	1.18 ± 0.03^{b}	2.81 ± 0.19^{bc}	2.87 ± 0.02^{c}	3.90 ± 0.03^{d}
Namhae-native	87.79 ± 0.27^{d}	80.07 ± 0.22^{c}	0.58 ± 0.02^{a}	0.63 ± 0.01^{a}	1.16 ± 0.12^{b}	2.55 ± 0.13^{ab}	2.89 ± 0.03^{c}	3.57 ± 0.01^{a}
Namhae-improved	87.37 ± 0.12^{bc}	78.85 ± 0.26^{b}	0.59 ± 0.01^{a}	0.68 ± 0.01^{b}	1.37 ± 0.11^{bc}	2.58 ± 0.19^{a}	2.86 ± 0.01^{c}	3.82 ± 0.02^{c}

[a-d]Values with different superscripts in the same column are significantly different at $p<0.05$.

험결과와 유사하였다. 산지별 유자의 pH는 고흥산 유자 착즙액에서 Lee 등(11)은 2.64~3.56을, Jeong 등(12)은 2.4를 보고하였으며, 완도산 유자에서는 pH 3.3(22)으로 보고된 바 있는데, 본 실험결과에서는 pH 2.76~3.90으로 산지에 따른 차이가 적었다.

산지별 유자의 유리당

유자 과육 및 과피의 유리당 함량을 HPLC로 분석한 결과는 Table 3과 같다. 유자 중 유리당은 fructose, glucose 및 sucrose가 검출되었으며, fructose 및 glucose는 과피에, sucrose는 과육에서 높은 함량을 보였다. 과육에서 유리당은 fructose 및 sucrose의 함량이 비슷하였으며, glucose의 함량이 가장 낮았는데, 고흥 개량종은 다른 시료에 비해 glucose 함량이 유의적으로 높았으며, fructose 함량도 1.78 g/100 g으로 가장 높았다. 과피 중 유리당 함량은 fructose> glucose> sucrose의 순으로 두드러진 함량차를 보였으며, 고흥 및 남해산 유자의 과피 중 fructose 함량은 4.0 g/100 g 이상이었다. 반면에 sucrose는 모든 시료에서 0.3 g/100 g 미만이었으며, 거제산 유자에서는 검출되지 않았다. 유자 중 총 유리당 함량은 8.44~12.19 g/100 g의 범위로 산지에 따라 유의적인 차이를 보였으며, 고흥 및 남해 개량종 유자가 재래종에 비해 다소 높은 함량이었다.

Song 등(23)은 감귤류 중의 유리당 함량을 분석한 결과 glucose, fructose 및 sucrose의 3종이 검출되었으며 과실이 숙성됨에 따라 그 함량이 점차 증가된다고 하였다. 또 남해안 일대에 자생하는 유자로부터 fructose, glucose, sucrose 및 xylose 등 4종의 유리당이 검출되었으며, 과육 중 sucrose의 함량이 가장 높았고 이 또한 숙성됨에 따라 증가되는 것으로 보고되어 있다(9). Lee 등(24)은 유자 착즙액의 유리당 함량이 fructose(1.70%)> glucose(1.01%)> sucrose(0.93%)의 순이었으며, Kim 등(22)은 fructose(1.4~2.2%)> sucrose(0.8~2.1%)> glucose(0~0.5%)의 순으로 총 유리당 함량이 2.2~4.8%의 범위로 유자 착즙액의 유리당은 착즙방법에 따라 유리당 함량에 다소간의 영향을 주는 것으로 보고한 바 있다. 반면에 Kang 등(8)은 유자 과육 및 과피 중 유리당을 분석한 결과 과육 중 총 유리당 함량은 9.80%, 과피는 6.22%로 과육에서 더 높은 함량인 것으로 보고하였는데, 본 실험은 이와 상이한 결과였다. 그러나 본 실험 결과에서 유자의 총 유리당 함량은 상기의 연구 결과보다 월등히 높은 함량으로 정량되었으며, 특히 고흥 및 남해산 유자에서 그 함량이 높았는데, 이들 지역이 유자의 주산지인 것을 고려해 본다면 지역의 기후나 토양 또는 유자의 재배 기술이나 품종 개량 등이 발달된 결과라고 여겨진다.

산지별 유자 과피 중 향기성분

유자 과피의 향기성분을 SDE법으로 추출하여 GC-MS로

Table 3. Contents of free sugar in flesh and peel of citrons cultivated in different areas (g/100 g)

Cultivar of citron	Flesh			Peel			Total
	Fructose	Glucose	Sucrose	Fructose	Glucose	Sucrose	
Geoje	1.01 ± 0.02^{b}	0.54 ± 0.02^{a}	1.24 ± 0.03^{cd}	3.11 ± 0.01^{a}	2.53 ± 0.02^{a}	$-^{1)}$	8.44 ± 0.06^{a}
Goseong	1.10 ± 0.06^{c}	0.71 ± 0.02^{b}	1.22 ± 0.02^{c}	3.76 ± 0.04^{b}	3.32 ± 0.02^{b}	0.25 ± 0.01^{d}	10.36 ± 0.13^{b}
Goheung-native	1.28 ± 0.04^{d}	0.72 ± 0.02^{bc}	1.11 ± 0.02^{b}	4.07 ± 0.03^{c}	3.60 ± 0.02^{d}	0.19 ± 0.02^{c}	10.97 ± 0.04^{c}
Goheung-improved	1.78 ± 0.02^{e}	0.99 ± 0.03^{d}	1.39 ± 0.01^{e}	4.22 ± 0.02^{e}	3.71 ± 0.02^{e}	0.10 ± 0.01^{a}	12.19 ± 0.05^{d}
Namhae-native	0.91 ± 0.02^{a}	0.57 ± 0.01^{a}	0.97 ± 0.02^{a}	4.24 ± 0.01^{e}	3.52 ± 0.01^{c}	0.11 ± 0.02^{ab}	10.31 ± 0.03^{b}
Namhae-improved	1.31 ± 0.04^{d}	0.75 ± 0.01^{c}	1.27 ± 0.02^{d}	4.11 ± 0.01^{d}	3.50 ± 0.02^{c}	0.13 ± 0.01^{b}	11.07 ± 0.03^{c}

[a-e]Values with different superscripts in the same column are significantly different at $p<0.05$.
[1)]Not detected.

Table 4. Volatile flavor compounds in peel of citrons cultivated in different areas (peak area %)

No.	Volatile compound	Cultivar of citron					
		Geoje	Goseong	Goheung-native	Goheung-improved	Namhae-native	Namhae-improved
1	α-Thujene	0.26	0.21	0.25	0.19	0.17	0.20
2	α-Pinene	1.25	1.13	1.23	0.95	1.00	1.01
3	β-Myrcene	0.64	0.57	0.59	0.48	0.43	0.50
4	1-Phellandrene	1.60	1.63	1.72	1.37	1.37	1.34
5	α-Terpinene	0.44	0.50	0.49	0.37	0.41	0.38
6	dl-Limonene	70.47	72.46	74.30	59.84	60.03	59.52
7	trans-Ocimene	0.22	0.23	0.20	0.15	0.21	0.17
8	γ-Terpinene	7.88	7.72	7.53	5.60	6.06	6.03
9	α-Terpinolene	0.53	0.55	0.52	0.41	0.43	0.39
10	Linalool	2.47	2.75	2.08	2.24	1.57	1.51
11	Δ-Elemene	0.29	0.38	0.29	0.29	0.25	0.24
12	1-Terpineol	0.45	0.49	0.41	0.45	0.58	0.37
13	γ-Elemene	0.20	0.14	0.15	0.13	0.12	0.12
14	(Z)-β-Farnesene	0.48	0.37	0.44	0.34	0.38	0.37
15	Globulol	0.50	0.41	0.47	0.44	0.33	0.38

분석한 결과는 Table 4에 나타내었다. 총 57종의 향기성분이 분리되었는데, 극미량인 성분을 제외한 15종을 GC-MS spectrum과 retention index 분석에 의해 동정하였다. 동정된 성분은 전체성분에 대한 상대적인 피크의 면적비로 나타내었다.

유자 중 향기성분은 dl-limonene의 함량이 가장 높았는데, 이는 전체 향기성분 중 59.52~74.30%였으며, 거제, 고성 및 고흥 재래종에서 70% 이상을 차지하였다. 다음으로 γ-terpinene으로 5.60~7.88%였으며, dl-limonene의 분포와 같은 경향이었다. Linalool은 1.51~2.75%의 범위로 남해산 유자 2종을 제외한 시료에서 2.0% 이상이었다. 다음으로 1-phellandrene과 α-pinene은 0.95~1.72%이었으며, 그 외 α-thujene, β-myrcene, α-terpinene, trans-ocimene, α-terpinolene, Δ-elemene, 1-terpineol, γ-elemene, (Z)-β-farnesene, globulol 등이 동정되었으나 이들의 함량은 모두 0.7% 미만에 불과하였다.

유자의 향기성분 분석에서 Jeong 등(14)은 terpinene계 탄화수소인 limonene 및 γ-terpinene이 전체의 87%로 가장 많은 부분을 차지하는 것으로 보고하였으며, 이들은 감귤류 특유의 향긋함을 내는 물질로 sweet orange에는 83~97%, 만다린에는 65~94%정도 함유되어 있는 것으로 보고되어 있다(24). 또한 dl-limonene, γ-terpinene, β-farnesene, sabinene, linalool, β-myrcene 및 terpinolene의 7종이 유자 착즙액의 주요 향기성분으로 전체의 약 92.4%를 차지한다고 한 보고도 있는데(11), 본 실험에서도 상기의 보고와 유사한 경향으로 terpene계 탄화수소류, alcohol류, hydrocarbone류 등이 주류를 이루었으며, limonene 및 γ-terpinene 이외의 성분은 산지에 따른 대차를 보이지 않았다.

요 약

산지별 유자의 이화학적인 특성, 유리당 및 향기성분 등을 비교한 결과 과실의 총 중량은 107.97~154.86 g으로 산지에 따라 유의적인 차이를 보였으며, 과실의 총 중량에 대한 과육의 비율은 거제, 고흥 개량종 및 남해 재래종에서 과피보다 높았다. 산지별 유자의 크기는 남해 재래종이 가장 컸으며, 산지별 유자 과피의 색도는 고흥산 유자에서 유의적으로 높았다. 산지별 유자 과피의 경도는 거제산 유자의 과피가 가장 단단하였으며(2337.13 cm/kg^2), 고성산 유자 과피가 가장 무른 것으로 나타났다(1592.38 cm/kg^2). 유자 과육 중 수분은 85.35~87.81 g/100 g, 회분은 0.8 g/100 g 미만이었다. 거제산 유자의 조섬유 함량이 과피 중 가장 유의적으로 낮았음에도 불구하고, 과피가 과육에 비해 1.88~2.60배 높은 함량을 나타내었다. 유자 중 유리당은 fructose, glucose 및 sucrose의 순으로 검출되었으며, fructose와 glucose에서 과피가 과육에 비해 함량이 높았다. 유자의 총 유리당 함량은 8.44~12.19 g/100 g의 범위였으며, 고흥 및 남해 개량종이 재래종에 비해 유의적으로 높은 함량이었다. 한편, 유자의 과피로부터 동정된 향기성분 15종에서, dl-limonene의 함량이 전체 향기성분 중 59.52~74.30%로 가장 높았으며, 다음으로 γ-terpinene(5.60~7.88%)이었다.

문 헌

1. Guide & directory for Agro-Food export in Korea. 2007. Ministry of Agriculture and Forestry. Korea Agro-Fisheries Trade Corporation. p 408-418.
2. Park YS, Jung ST. 1996. Effects of storage and temperature and preheating on the shelf life of yuza during storage. *J Kor Soc Hort Sci* 37: 285-291.
3. Kim YD, Kim KJ. 2004. Optimum condition for removing bitter substance of yuzu (*Citrus junos*) by enzyme treatment. *Korean J Food Preserv* 11: 53-56.
4. Yoo KM, Park JB, Seoung KS, Kim DY, Hwang IK. 2005. Antioxidant activities and anticancer effects of yuza (*Citrus junos*). *Food Sci Indus* 38: 72-77.
5. Ji EJ, Yoo KM, Park JB, Hwang IK. 2008. Preparation of citron peel tea containing yuza (*Citrus junos* Seib ex TANAKA) and its antioxidant characteristics. *Korean J Food Cookery Sci* 24: 460-465.
6. Jeong JW, Lee YC, Lee KM, Kim IH, Lee MS. 1998. Manufacture condition of oleoresin using citron peel. *Food Sci Technol* 30: 139-145.
7. Nanba T. 1980. *The crude drugs in Japan, China and the neighbouring countries*. Hoikusha Publishing Co., Osaka, Japan. p 261-268.
8. Kang SK, Kang MJ, Kim YD. 2006. A study on the flavor constituents of the citron (*Citrus junos*). *Korean J Food Preserv* 13: 204-210.
9. Jung JH. 1974. Studies on the chemical compositions of *Citrus junos* in Korea. *J Korean Agric Chem Soc* 17: 63-80.
10. Lee HY, Seog HM, Nam YJ, Chung DH. 1987. Physicochemical properties of Korean mandarin orange juices. *Korean J Food Sci Technol* 19: 338-345.
11. Lee YC, Kim IH, Jeong JW, Kim HK, Park MH. 1994. Chemical characteristics of citron (*Citrus junos*) juices. *Korean J Food Sci Technol* 26: 552-556.
12. Jeong JW, Kwon DJ, Hwang JB, Jo YJ. 1994. Influence of the extraction method on quality of citron juice. *Korean J Food Sci Technol* 26: 704-708.
13. Yoo KM, Hwang IK. 2004. *In vitro* effect of yuza (*Citrus junos* SIEB ex TANAKA) extracts on proliferation of human prostate cancer cells and antioxidant activity. *Korean J Food Sci Technol* 36: 339-344.
14. Jeong JW, Lee YC, Jung SW, Lee KM. 1994. Flavor components of citron juice as affected by the extraction method. *Korean J Food Sci Technol* 26: 709-712.
15. Shin JH, Lee JY, Ju JC, Lee SJ, Cho HS, Sung NJ. 2005. Chemical properties and nitrite scavenging ability of citron (*Citrus junos*). *J Korean Soc Food Sci Nutr* 34: 496-502.
16. Kim YA. 2005. Effects of *Lycium chinense* powders on the quality characteristics of yellow layer cake. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 34: 403-407.
17. AOAC. 2000. *Official Methods of Analysis*. 17th ed. Horwitz W, ed. AOAC International, Maryland, USA.
18. Likens ST, Nikerson GB. 1964. Detection of certain hop oil constituents in brewing products. *Proc Am Soc Brew Chem* 5: 13-17.

19. Koh JS, Kim SH. 1995. Physicochemical and chemical compositions of citrus fruits produced in Cheju. *Agric Chem Biotech* 38: 541-545.
20. Kim BJ, Kim HS, Kang YJ. 1995. Comparison of physicochemical components on citrus varieties. *Korean J Post-Harvest Sci Technol Agri products* 2: 259-268.
21. Yang CB, Park H, Kim ZU. 1967. Studies on the chemical composition of citrus fruits in Korea (Ⅰ)-The chemical composition of main varieties. *J Korean Soc Agric Chem Biotechnol* 8: 29-37.
22. Kim MJ, Lee KA, Park KJ, Kang HM, Kim KS. 2003. Physicochemical properties and formulation of citrus juice extracted with different methods. *Korean J Environ Biol* 21: 31-35.
23. Song EY, Choi YH, Kang KH, Koh JS. 1998. Free sugar, organic acid, hesperidin, naringin and inorganic elements changes of Cheju citrus fruits according to harvest date. *Korean J Food Sci Technol* 30: 306-312.
24. Lee HY, Kim YM, Shin DH, Sun BK. 1987. Aroma components in Korean citron (*Citrus medica*). *Korean J Food Sci Technol* 19: 361-365.

(2009년 9월 10일 접수; 2009년 10월 5일 채택)