ISSN(Print) : 1738-7248, ISSN(Online) : 2287-7428
Korean J. Food Preserv.
24(3), 394-405 (2017)
https://doi.org/10.11002/kjfp.2017.24.3.394

사단법인 한국식품저장유통학회
The Korean Society of Food Preservation

Comparison of volatile flavor compounds of yuzu, kumquat, lemon and lime

Young Shin Hong[1], Ym Shik Lee[2], Kyong Su Kim[1]*
[1]*Department of Food and Nutrition, Chosun University, Gwangju 61452, Korea*
[2]*Risk Informaton Division, Ministry of Food and Drug Safety, Cheongju 28159, Korea*

유자, 금귤, 레몬 및 라임의 휘발성 향기성분의 비교

홍영신[1] · 이임식[2] · 김경수[1]*
[1]조선대학교 식품영양학과, [2]식품의약품안전처 위해정보과

Abstract

This study was conducted to confirm the usefulness of essential oil components in yuzu and kumquat cultivated in Korea for comparison with those in lemon and lime. The volatile flavor compounds in citrus fruits (yuzu, kumquat, lemon and lime) were extracted for 3 h with 100 mL redistilled n-pentane/diethylether (1:1, v/v) mixture, using a simultaneous steam distillation and extraction apparatus (SDE). The volatile flavor compositions of the samples were analyzed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The aroma compounds analyzed were 104 (3,713.02 mg/kg) in yuzu, 87 (621.71 mg/kg) in kumquat 103 (3,024.69 mg/kg) in lemon and 106 (2,209.16 mg/kg) in lime. Limonene was a major volatile flavor compound in four citrus fruits. The peak area of limonene was 35.03% in yuzu, 63.82% in kumquat, 40.35% in lemon, and 25.06% in lime. In addition to limonene, the major volatile flavor compounds were γ-terpinene, linalool, β-myrcene, (E)-β-farnesene, α-pinene and β-pinene in yuzu, and β-myrcene, α-pinene, (Z)-limonene oxide, (E)-limonene oxide, geranyl acetate and limonen-10-yl acetate in kumquat. Furthermore, γ-terpinene, β-pinene, β-myrcene, geranyl acetate, neryl acetate and (Z)-β-bisabolene in lemon and γ-terpinene, β-pinene, (Z)-β-bisabolene, neral, geranial and neryl acetate in lime were also detected. As a result, it was confirmed that the composition of volatile flavor compounds in four citrus fruits was different. Also, yuzu and kumquat are judged to be worthy of use alternatives for lemon and lime widely used in the fragrance industry.

Key words : volatile flavor compounds, citrus fruits, SDE, GC/MS

서 론

Citrus속 과일은 전 세계 많은 지역에서 수년 동안 생과일 또는 주스 형태로 인간의 식생활에 포함되어 왔으며, 달콤하고 상쾌할 뿐만 아니라 영양적인 가치 때문에 도시 및 농촌 거주자 모두 섭취에 대한 관심이 증가하고 있다(1). Citrus속 과일은 아스코르브산과 엽산 및 식이 섬유 등이 풍부하고 다양한 약리효과와 항괴혈병 기능이 있으며, 주스 산업의 부산물인 과일 껍질의 에센셜 오일은 아로마틱 성질 및 항균 작용으로 제약, 화장품 및 식품 산업의 원료로 사용하기에 안전하다고 알려져 있다(2-4). 한국농촌경제연구원의 식품수급표에 의하면 매년 한국에 공급되고 있는 과일의 양은 약 250만 톤 이상이며, citrus속 과일은 60 만 톤 이상으로 가장 높은 비율을 차지하고 있다(5). 그 중에 유자(yuzu, *Citrus junos Tanaka*), 금귤(kumquat, *C. japonica*), 레몬(lemon, *C. limonum*) 및 라임(lime, *C. aurantifolia*) 등은 껍질째 소비가 되고 있다.

유자의 원산지는 중국의 양자강이며, 중국, 한국 및 일본

*Corresponding author. E-mail : kskim@chosun.ac.kr
Phone : 82-62-230-7724, Fax : 82-62-224-8880
Received 28 February 2017; Revised 21 May 2017; Accepted 7 June 2017.
Copyright ⓒ The Korean Society of Food Preservation. All rights reserved.

등지에서 생산되고 있는 과일로 한국에는 신라시대에 전래되어 제주도, 고흥, 완도, 거창, 강진, 장흥 및 거제 등에서 재배되고 있으며, 약용 및 제수용 식품으로 많이 이용되고 있다. 또한 유자는 차, 음료, 잼, 시럽, 퓌레, 한국 전통 떡에 사용되며, 감기와 기침을 위한 약초로 사용되고 신선한 과일로는 식품에 거의 사용되지 않는다(6). 금귤은 낑깡이라고 많이 불리고 있는데 원산지는 중국으로 동아시아에서 재배되고 있으며, 올리브 열매와 비슷한 크기로 보통 씨를 제외하고 통째로 섭취하는데 껍질은 단맛이 강하고 과육은 톡 쏘는 맛과 신맛을 가진다(7). 종류로는 둥근 모양인 영파금귤(round kumquat, *C. japonica*)과 타원형 모양인 환실금귤(oval kumquat, *C. margarita*) 및 다른 금귤에 비해 크기가 큰 대금귤(large kumquat, *C. obovata*) 등이 있으며, 한국에서는 기온이 따뜻한 남해안 일대와 일조량이 풍부한 제주지역에서 주로 재배되고 있다(8). 레몬은 동남아시아가 원산지로 인도 북동부, 미얀마 및 중국, 미국의 캘리포니아, 이탈리아, 스페인 및 오스트레일리아 등에서 주로 재배되는 과일로 녹색일 때 수확하여 익으면 노란색으로 변한다(9-10). 라임은 인도, 말레이시아 및 미얀마가 원산지이며, 열대·아열대 지방에서 재배되고 있는 과일로 추위에 약하다. 또한 과일의 표면이 매끄럽고 색깔은 녹색을 띤 황색으로 얇은 껍질을 가지고 있으며, 과육은 매우 강한 신맛을 가진다(11). Citrus속 과피에 다량 함유된 플라보노이드는 쓴맛 성분인 헤스페리딘과 나린진이 있으며, 헤스페리딘은 비타민 P의 구성성분으로 혈중 콜레스테롤 농도의 상승억제, 혈압저하, 항산화, 항알레르기, 항암작용 등 생리활성을 나타내는 물질이다(12). 나린진도 헤스페리딘과 마찬가지로 콜레스테롤 함량 감소, 유방암 세포 증식억제, 항산화, 항염증, 항균작용 등 다양한 생리 기능성을 가지고 있다고 보고되었다(13). 이에 따라 생물학적으로 중요한 다른 종류의 활성물질을 섭취하기 위해서는 과일의 껍질도 함께 이용하는 것이 중요하다. 과일의 껍질에는 상업적으로 많이 이용되고 있는 에센셜 오일이 다량 함유되어 있다. 이에 소비자들은 과일의 에센셜 오일에 대해 자세한 정보가 필요하다.

따라서 본 연구는 식품, 음료 및 기타 제품에 사용되는 citrus oil의 성분 조성에 대한 지식을 향상시키기 위해 수행되었다. 유자, 금귤, 레몬 및 라임의 휘발성 향기성분을 비교하여 수입종인 레몬 및 라임에 비하여 한국에서 생산되는 유자와 금귤의 경쟁력을 확인하고 이들의 상업적 가치와 정유성분의 폭 넓은 적용 방향에 대한 중요한 기초자료를 제공하고자 이 연구를 수행하였다.

재료 및 방법

재 료

유자(고흥), 금귤(제주), 레몬(미국) 및 라임(멕시코)은 각각의 휘발성 향기성분 분석을 위해 2015년 12월 광주지역 마트 및 재래시장에서 직접 구입하였다. 본 실험에 사용한 시료들은 생과일 상태에서 불순물을 제거하고 증류수로 세척한 후 -70℃의 deep freezer(MDF-U4086S, Sanyo, Tokyo, Japan)에 보관하여 시료로 사용하였다.

시 약

본 연구에 사용한 모든 시약은 Sigma사(St, Louis, MO, USA)와 Fisher Scientific(Waltham, MA, USA)으로부터 특급시약을 구입하였다. Diethyl ether, n-pentane 등의 유기용매는 HPLC grade를 구입하여, 이를 다시 wire spiral packed double distilling apparatus(Normschliff Geratebau, Wertheim, Germany) 장치로 재증류한 후 휘발성 향기성분을 추출하였다. 물은 순수재증류장치(Millipore Corporation, Bedford, MA, USA)에서 얻은 이온교환수(ultra pure water)를 사용하였다. 무수 Na_2SO_4는 650℃ 회화로에서 하룻저녁 태운 뒤 desiccator에서 방냉하여 유기용매의 탈수에 사용하였다.

휘발성 향기성분의 추출

유자, 금귤, 레몬 및 라임 등 300 g을 껍질째 ultra turrax로 분쇄하여 이온교환수 500 mL를 혼합하여 1 N NaOH 용액으로 pH 7.0으로 조정한 후 이를 휘발성 향기성분의 추출용 시료로 사용하였다. 휘발성 향기성분의 추출을 위하여 Schultz 등(14)의 방법에 따라 개량된 연속수증기증류추출장치(Likens & Nickerson type simultaneous distillation & extraction apparatus, SDE, Normschliff, Wertheim, Germany)(15)에서 n-pentane:diethylether 혼합용매(1:1, v/v) 100 mL를 사용하여 상압하에서 3시간 동안 추출하였다. 정량분석을 위한 내부표준물질로 n-butylbenzene 1 μL를 추출용 시료에 첨가하였다. 추출된 휘발성 향기성분의 유기용매 분획 분은 vigreux column(250 mL, Normschliff Geratebau, Wertheim, Germany)을 이용하여 약 3 mL까지 농축한 다음 GC용 vial에 옮겨 질소가스를 이용하여 약 1 mL까지 농축한 후 GC/MS의 분석시료로 사용하였다.

휘발성 향기성분 분석

Simultaneous distillation extraction(SDE)방법을 이용하여 추출한 후 농축된 휘발성 향기성분은 gas chromatography/mass spectrometry(GC/MS)로 분석하였다. 분석에 사용한 GC/MS는 GCMS-QP2010Plus(Shimadzu, Kyoto, Japan) 기기를 사용하였다. 분리된 휘발성 향기성분의 이온화는 EI(electron impact ionization)방법으로 행하였다. GC/MS 분석조건은 ionization voltage를 70 eV로 하였으며, injector의 온도는 250℃로 하였다. 분석할 분자량의 범위는 40-350(m/z)으로 설정하였으며, column은 DB-5(60 m×0.25 mm i.d., 0.25 μm film thickness, J&W, Santa Clara, California, CA, USA)를 사용하였고, 온도 프로그램은 40℃

에서 3분간 유지한 다음 2℃/min의 속도로 150℃까지 상승시켜 5분간 유지하고, 동일한 속도로 180℃까지 승온시켜 5분간 유지하였다. 다시 4℃/min의 속도로 200℃까지 상승시킨 후 10분간 유지한 다음 5℃/min의 속도로 230℃까지 상승시킨 후 10분간 유지하도록 설정하였다. Carrier gas는 helium을 사용하여 유속은 1.0 mL/min으로 하였으며, 휘발성 향기성분은 1 μL를 split ratio 1:30으로 주입하였다.

휘발성 향기성분의 확인 및 정량

GC/MS에 의해 total ionization chromatogram(TIC)에 분리된 각 peak의 성분 분석은 mass spectrum library(NIST 05, WILEY 7 과 FFNSC 2)와 mass spectral data book의 spectrum(16,17)과의 일치 및 GC/MS 분석에 의한 retention index와 문헌상의 retention index(18,19)와의 일치 및 표준물질의 분석 data를 비교하여 확인하였다. 동정된 휘발성 향기성분의 상대적 정량을 위하여 내부표준물질로 첨가된 n-butyl benzene과 각 휘발성 화합물의 peak area% 비교하여 각 휘발성 화합물의 함유량을 계산하였다.

통계처리

본 실험은 독립적으로 3회 이상 반복 실험을 한 후 평균값을 나타내었으며, 시료들 간의 통계적 유의성 검증을 위해 SPSS(version 21.0, SPSS IBM., Chicago, IL, USA)를 이용하여 $p<0.05$ 수준에서 Duncan's multiple range test를 실시하였다.

결과 및 고찰

유자의 휘발성 향기성분

유자의 휘발성 향기성분을 분석하기 위하여 SDE 방법으로 휘발성 향기성분을 추출한 후 GC/MS로 확인하였다. 동정된 화합물의 chromatogram은 Fig. 1에 도식하였으며, 상대적 농도는 Table 1에 나타내었다. 유자의 휘발성 향기성분은 총 104종으로 함량은 3,713.02 mg/kg이 확인되었다. 관능기별로는 hydrocarbon류가 33종(82.48%)으로 가장 높은 비율을 차지하였으며, 그 다음으로는 alcohol류가 24종(11.54%), ester류 16종(3.78%), aldehyde류 21종(1.23%), oxide류 5종(0.61%) 및 ketone류 5종(0.31%)이 확인되었다. 관능기별 함량은 hydrocarbon류가 3,063.69 mg/kg으로 가장 높았으며, alcohol류 428.64 mg/kg, ester류140.48 mg/kg, aldehyde류 45.88 mg/kg, oxide류 22.85 mg/kg 및 ketone류 11.48 mg/kg 순으로 나타났다(Table 2). 유자에서는 77종의 terpenoid류가 동정되었으며, 함량은 3,523.50 mg/kg으로 전체의 94.88%를 차지하였다. 그 중에서 monoterpene hydrocarbon류는 69.35%(2,575.27 mg/kg), sesquiterpene hydrocarbon류는 9.79%(363.67 mg/kg)로 확인되었으며, oxygenated monoterpene류가 13.05%(484.58 mg/kg), oxygenated sesquiterpene류는 2.69%(99.98 mg/kg)로 확인되었다(Fig. 2).

유자에서 확인된 hydrocarbon류 중 함량이 가장 높은 화합물은 monoterpene인 limonene으로 1,300.68 mg/kg이 동정되었으며, peak area는 35.03%로 분석되었다. Lee 등(8)의 연구에서는 limonene의 함량이 59.52-74.30%로 보고되었으며, Kang 등(20)은 추출방법에 따라 과피에서는 78.15-84.13%, 과육은 21.03%-81.19%로 확인되었다고 보고하였다. 본 연구에서는 유자를 통째로 사용하여 분석한 결과 이들의 연구와 약간의 차이를 보였다고 사료된다.

Limonene 다음으로 확인된 hydrocarbon류는 γ-terpinene (13.46%), β-myrcene(4.56%), (E)-β-farnesene(4.37%), α-pinene(3.80%), β-pinene(3.21%), α-phellandrene(3.09%), (E)-β-ocimene(2.31%) 및 α-terpinolene(2.24%) 순으로 동정되었다.

Limonene은 citrus속 과일의 정유성분에 70% 이상 함유되었으며, 항산화 활성이 높은 물질로 알려져 있다. 또한 위암 및 간암세포에서 암세포 성장 저해 율이 매우 높으며, 유방암 세포의 증식억제 및 항돌연변이 효과 등이 있다고 밝혀졌다(21,22). γ-Terpinene의 함량은 Lee 등(8) 및 Kang 등(20)의 연구에서 limonene 다음으로 많이 함유되었다고 보고하였는데, 본 연구 결과와 유사하여 γ-terpinene은 유자의 특징적인 향기성분임을 확인할 수 있었다. γ-Terpinene은 limonene의 이성화에 의해 생성되는 성분으로 은은한 감귤 향과 상쾌한 풀 향기를 가지며, peppermint, thyme, spearmint 등 다양한 식품향료 조합에 이용되는 화합물이다(23,24). 상쾌한 향을 가지고 있는 β-myrcene의 구조는 γ-terpinene 및 limonene과 달리 벤젠고리를 가지고 있지 않아 항산화효과가 떨어지며, 또한 공기 중에서 불안정하여 향료 산업에서 직접적으로 사용하지 않고 citral, citronellol, citronellal, geraniol, linalool, nerol 및 menthol 등을 제조하기 위한 중간물질로서 매우 핵심적인 화합물이다(25).

Alcohol류 중 가장 높은 비율로 나타난 linalool의 peak area는 7.46%로 함량은 277.17 mg/kg으로 확인되었다. Linalool은 많은 꽃과 향신료 식물에서 발견되는 테르펜 알콜로 꽃향기를 가진다. 이를 바탕으로 방향제, 세제, 샴푸 및 로션을 포함한 향기 제품의 60-80%는 화학 중간체로 사용되며, 벼룩, 초라피 및 바퀴벌레 살충제로도 이용된다(26).

Lee 등(8)의 연구에서 limonene, γ-terpinene, β-farnesene, sabinene, linalool, β-myrcene 및 terpinolene 7종이 유자 전체 향기성분의 92.4%를 차지한다고 보고하였으나, 본 연구에서는 68.47%로 확인되었으며, 이들 성분 이외에 α-pinene, β-pinene, α-phellandrene, (E)-β-ocimene 및 germacrene D 등이 유자의 주요 화합물로 확인되었다. 또한 linalyl acetate, α-funebrene, bicyclogermacrene, β-sesquiphellandrene, 4-vinyl-

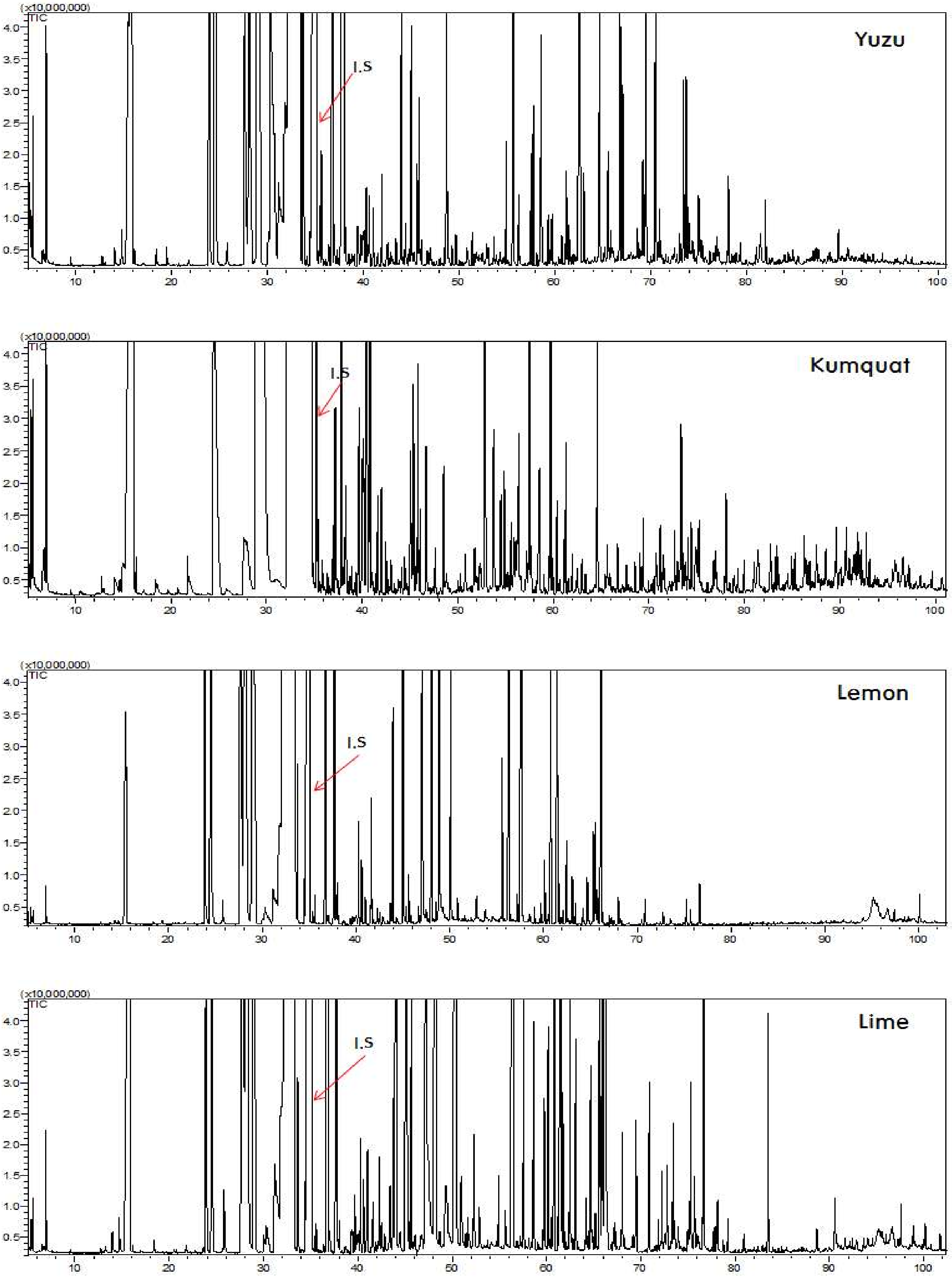

Fig. 1. GC/MS chromatograms of the volatile flavor compounds in yuzu, kumquat, lemon and lime.

I.S., internal standard.(The ionization voltage and temperature of injector and ion source were 70 eV, 230℃ and 250℃ respectively. The mass spectrometer scanned from 40 to 350 m/z. DB-5 capillary column was used for the separation).

Table 1. Volatile flavor compounds identified in yuzu, kumquat, lemon and lime

No	RI[1)]	Compounds name	MF[2)]	MW[3)]	Yuzu		Kumquat		Lemon		Lime	
					Area%	mg/kg	Area%	mg/kg	Area%	mg/kg	Area%	mg/kg
		Hydrocarbons										
1	922	Tricyclene	$C_{10}H_{16}$	136	-	-	-	-	0.00	$0.13^{b4)}$	0.01	0.21^{a}
2	926	α-Thujene	$C_{10}H_{16}$	136	1.50	55.65^{c}	-	-	0.91	27.62^{b}	0.94	20.71^{a}
3	933	α-Pinene	$C_{10}H_{16}$	136	3.80	141.24^{d}	3.25	20.22^{a}	2.86	86.47^{c}	2.78	61.50^{b}
4	950	Camphene	$C_{10}H_{16}$	136	0.06	2.37^{a}	-	-	0.08	2.36^{a}	0.16	3.47^{b}
5	973	Sabinene	$C_{10}H_{16}$	136	1.38	$51.19^{b,c}$	0.89	5.56^{a}	2.65	80.01^{c}	2.45	$54.08^{b,c}$
6	979	β-Pinene	$C_{10}H_{16}$	136	3.21	119.36^{a}	-	-	7.92	239.45^{c}	7.74	171.06^{b}
7	989	β-Myrcene	$C_{10}H_{16}$	136	4.56	169.34^{b}	12.77	79.43^{a}	5.67	171.51^{b}	2.74	60.62^{a}
8	1007	α-Phellandrene	$C_{10}H_{16}$	136	3.09	114.76^{b}	-	-	0.17	5.14^{a}	0.15	3.22^{a}
9	1018	α-Terpinene	$C_{10}H_{16}$	136	0.82	30.47^{b}	-	-	0.42	12.61^{a}	0.71	15.79^{a}
10	1027	p-Cymene	$C_{10}H_{14}$	134	1.24	45.98^{b}	-	-	0.62	18.90a	-	-
11	1030	Limonene	$C_{10}H_{16}$	136	35.03	$1,300.68^{b}$	63.82	397.13^{a}	40.35	$1,221.79^{b}$	25.06	553.58^{a}
12	1049	(*E*)-β-Ocimene	$C_{10}H_{16}$	136	2.31	85.84^{b}	-	-	0.27	8.28^{a}	0.31	6.82^{a}
I.S	1060	Butyl benzene	$C_{10}H_{14}$	134	-	-	-	-	-	-	-	-
13	1068	ɣ-Terpinene	$C_{10}H_{16}$	136	13.46	499.78^{d}	0.16	1.01^{a}	11.57	349.95^{c}	9.64	212.98^{b}
14	1089	α-Terpinolene	$C_{10}H_{166}$	136	2.24	83.36^{d}	0.14	0.85^{a}	1.60	48.40^{c}	1.66	36.64^{b}
15	1115	1,3,8-p-Menthatriene	$C_{10}H_{14}$	134	-	-	0.06	0.39^{b}	0.01	0.24^{a}	0.01	0.26^{a}
16	1337	δ-Elemene	$C_{15}H_{24}$	204	0.25	9.17^{c}	0.24	1.48^{a}	-	-	0.11	2.51^{b}
17	1379	α-Copaene	$C_{15}H_{24}$	204	0.35	12.90^{b}	0.10	0.63^{a}	-	-	-	-
18	1388	β-Bourbonene	$C_{15}H_{24}$	204	-	-	0.03	0.21	-	-	-	-
19	1392	β-Elemene	$C_{15}H_{24}$	204	0.73	27.16^{d}	0.47	2.94^{b}	0.02	0.54^{a}	0.41	9.05^{c}
20	1403	α-Funebrene	$C_{15}H_{24}$	204	0.11	3.97	-	-	-	-	-	-
21	1416	(*Z*)-α-Bergamotene	$C_{15}H_{24}$	204	-	-	-	-	0.15	4.63^{a}	0.38	8.47^{b}
22	1422	α-Santalene	$C_{15}H_{24}$	204	-	-	-	-	0.02	0.55^{a}	0.05	1.15^{b}
23	1425	(*E*)-β-Caryophyllene	$C_{15}H_{24}$	204	0.06	2.33^{a}	0.03	0.18^{a}	1.06	32.19^{b}	2.01	44.38^{c}
24	1432	ɣ-Elemene	$C_{15}H_{24}$	204	0.20	7.56^{c}	0.12	0.74^{a}	-	-	0.07	1.53^{b}
25	1437	(*E*)-α-Bergamotene	$C_{15}H_{24}$	204	-	-	-	-	1.99	60.06^{a}	3.54	78.25^{b}
26	1439	α-Guaiene	$C_{15}H_{24}$	204	0.06	2.13^{b}	0.03	0.21^{a}	-	-	-	-
27	1440	(*E*)-α-Caryophyllene	$C_{15}H_{24}$	204	-	-	-	-	0.08	2.56^{a}	0.23	4.99^{b}
28	1443	Sesquisabinene	$C_{15}H_{24}$	204	0.02	0.70	-	-	-	-	-	-
29	1445	Guaia-6,9-diene	$C_{15}H_{24}$	204	0.02	0.93^{b}	0.09	0.53^{a}	-	-	-	-
30	1452	(*E*)-β-Farnesene	$C_{15}H_{24}$	204	4.37	162.47^{d}	0.02	0.15^{a}	0.19	5.85^{a}	0.51	11.29^{a}
31	1461	α-Humulene	$C_{15}H_{24}$	204	0.20	7.53^{c}	0.08	0.52^{a}	0.17	5.12^{b}	0.45	9.83^{d}
32	1480	ɣ-Curcumene	$C_{15}H_{24}$	204	-	-	-	-	0.04	1.24^{a}	0.09	2.04^{b}
33	1482	α-Curcumene	$C_{15}H_{22}$	202	-	-	-	-	0.01	0.38^{a}	0.04	0.79^{b}
34	1487	Germacrene D	$C_{15}H_{24}$	204	1.22	45.35^{b}	0.82	5.10^{a}	-	-	-	-
35	1488	(*E*)-β-Bergamotene	$C_{15}H_{24}$	204	-	-	-	-	0.13	3.98^{a}	0.50	11.01^{b}
36	1496	β-Selinene	$C_{15}H_{24}$	204	0.05	1.80^{b}	-	-	-	-	0.08	1.79^{a}
37	1498	Valencene	$C_{15}H_{24}$	204	-	-	-	-	0.24	7.38		
38	1502	(*Z*)-α-Bisabolene	$C_{15}H_{24}$	204	-	-	-	-	0.28	8.57^{a}	0.84	18.57^{b}
39	1502	Bicyclogermacrene	$C_{15}H_{24}$	204	0.31	11.35	-	-	-	-	-	-
40	1503	(*E,E*)-α-Farnesene	$C_{15}H_{24}$	204	0.02	0.70^{a}	0.13	0.82^{a}	0.07	1.99^{a}	0.80	17.59^{b}
41	1505	δ-Guaiene	$C_{15}H_{24}$	204	0.06	2.37^{b}	0.04	0.22^{a}	-	-	-	-
42	1511	(*Z*)-β-Bisabolene	$C_{15}H_{24}$	204	-	-	-	-	2.91	88.14^{a}	4.84	107.02^{b}
43	1514	(*Z*)-ɣ-Bisabolene	$C_{15}H_{24}$	204	-	-	-	-	0.03	0.93^{a}	0.07	1.49^{b}
44	1518	ɣ-Cadinene	$C_{15}H_{24}$	204	0.01	0.44	-	-	-	-	-	-
45	1521	δ-Cadinene	$C_{15}H_{24}$	204	0.64	23.84^{b}	0.11	0.70^{a}	0.00	0.12^{a}	0.01	0.26^{a}
46	1526	7-Epi-α-selinene	$C_{15}H_{24}$	204	-	-	-	-	0.02	0.67^{a}	0.05	1.06^{b}
47	1527	β-Sesquiphellandrene	$C_{15}H_{24}$	204	0.38	14.12	-	-	-	-	-	-
48	1529	(*E*)-ɣ-Bisabolene	$C_{15}H_{24}$	204	-	-	-	-	0.01	0.40^{a}	0.05	1.06^{b}
49	1542	(*E*)-α-Bisabolene	$C_{15}H_{24}$	204	-	-	-	-	0.07	2.03^{a}	0.20	4.46^{b}
50	1566	Germacrene B	$C_{15}H_{24}$	204	0.72	26.85^{c}	0.17	1.07^{a}	-	-	0.24	5.30^{b}

Table 1. Continued

No	RI[1)]	Compounds name	MF[2)]	MW[3)]	Yuzu		Kumquat		Lemon		Lime	
					Area%	mg/kg	Area%	mg/kg	Area%	mg/kg	Area%	mg/kg
		Aldehydes										
51	799	Hexanal	$C_6H_{12}O$	100	0.09	3.43^{c}	0.02	0.12^{a}	0.01	0.26^{a}	0.08	1.67^{b}
52	831	Furfural	$C_5H_4O_2$	96	0.00	0.14^{b}	-	-	-	-	0.00	0.10^{a}
53	852	(*E*)-2-Hexenal	$C_6H_{10}O$	98	0.03	1.29^{b}	-	-	0.00	0.05^{a}	0.02	0.50^{a}
54	899	Heptanal	$C_7H_{14}O$	114	0.01	0.38^{b}	0.19	1.15^{c}	0.00	0.14^{a}	0.02	0.34^{b}
55	1004	Octanal	$C_8H_{16}O$	128	0.14	5.24^{c}	-	-	0.03	0.91^{a}	0.07	1.53^{b}
56	1105	Nonanal	$C_9H_{18}O$	142	0.10	3.56^{c}	0.42	2.58^{b}	0.09	2.81^{b}	0.05	1.11^{a}
57	1153	Citronellal	$C_{10}H_{18}O$	154	-	-	-	-	0.30	9.07^{a}	0.09	1.93^{b}
58	1161	Isoneral	$C_{10}H_{16}O$	152	-	-	-	-	0.04	1.08^{a}	0.17	3.71^{b}
59	1180	Isogeranial	$C_{10}H_{16}O$	152	-	-	-	-	0.06	1.81^{a}	0.25	5.53^{b}
60	1194	(*Z*)-4-Decenal	$C_{10}H_{18}O$	154	0.04	1.36	-	-	-	-	-	-
61	1206	Decanal	$C_{10}H_{20}O$	156	0.25	9.11^{c}	0.05	0.32^{a}	0.12	3.59^{b}	0.44	9.68^{c}
62	1240	Neral	$C_{10}H_{16}O$	152	-	-	-	-	1.36	40.99^{a}	4.59	101.48^{b}
63	1261	(*E*)-2-Decenal	$C_{10}H_{18}O$	154	0.07	2.51^{b}	0.01	0.06^{a}	-	-	-	-
64	1267	Geranial	$C_{10}H_{16}O$	152	0.01	0.48^{a}	0.03	0.17^{a}	0.91	27.61^{b}	4.44	98.01^{c}
65	1278	Perillaldehyde	$C_{10}H_{14}O$	150	0.05	1.95^{b}	0.08	0.53^{a}	0.06	1.81^{b}	0.20	4.47^{c}
66	1290	α-Terpinen-7-al	$C_{10}H_{14}O$	150	0.03	1.16	-	-	-	-	-	-
67	1307	Undecanal	$C_{11}H_{22}O$	170	0.07	2.72^{b}	0.83	5.15^{c}	0.10	2.91^{b}	0.09	1.98^{a}
68	1319	(*E,E*)-2,4-Decadienal	$C_{10}H_{16}O$	152	0.06	2.07	-	-	-	-	-	-
69	1410	Dodecanal	$C_{12}H_{24}O$	184	0.12	4.56^{a}	-	-	-	-	0.28	6.29^{b}
70	1449	(*E,Z*)-2,6-Dodecadienal	$C_{12}H_{20}O$	180	0.02	0.63	-	-	-	-	-	-
71	1468	(*E*)-2-Dodecenal	$C_{12}H_{22}O$	182	0.02	0.62	-	-	-	-	-	-
72	1612	Tetradecanal	$C_{14}H_{28}O$	212	0.02	0.90^{b}	-	-	0.00	0.04^{a}	0.13	2.86^{c}
73	1695	β-Sinensal	$C_{15}H_{22}O$	218	0.07	2.63	-	-	-	-	-	-
74	1710	(*E,Z*)-Farnesal	$C_{15}H_{24}O$	220	-	-	-	-	0.00	0.06^{a}	0.04	0.86^{b}
75	1715	Pentadecanal	$C_{15}H_{30}O$	226	-	-	-	-	-	-	0.04	0.94
76	1738	(*E,E*)-Farnesal	$C_{15}H_{24}O$	220	-	-	-	-	0.00	0.13^{a}	0.06	1.25^{b}
77	1816	Hexadecanal	$C_{16}H_{32}O$	240	0.01	0.37^{a}			0.01	0.18^{a}	0.40	8.77^{a}
78	1919	Heptadecanal	$C_{17}H_{34}O$	254	0.02	0.77^{a}	-	-	-	-	0.04	0.90^{b}
79	2021	Octadecanal	$C_{18}H_{36}O$	268	-	-	-	-	-	-	0.02	0.47
		Alcohols										
80	698	2-Pentanol	$C_5H_{12}O$	88	0.01	0.46^{c}	0.01	0.04^{a}	0.00	0.09^{b}	0.00	0.09^{b}
81	786	2,3-Butanediol	$C_4H_{10}O_2$	90	0.04	1.54^{c}	0.13	0.80^{b}	0.01	0.34^{a}	0.04	0.84^{b}
82	854	(*Z*)-3-Hexenol	$C_6H_{12}O$	100	0.01	0.24^{a}	0.05	0.29^{b}	-	-	-	-
83	867	Hexanol	$C_6H_{14}O$	102	0.04	1.34	-	-	-	-	-	-
84	1072	Octanol	$C_8H_{18}O$	130	0.14	5.02^{b}	-	-	0.02	0.73^{a}	-	-
85	1101	Linalool	$C_{10}H_{18}O$	154	7.46	277.17^{c}	0.67	4.16^{a}	1.11	33.65^{b}	1.96	43.34^{b}
86	1123	D-Fenchyl alcohol	$C_{10}H_{18}O$	154	-	-	-	-	-	-	0.06	1.22
87	1124	(*E*)-p-Mentha-2,8-dienol	C10H16O	152			0.50	3.09^{b}	0.02	0.75^{a}	0.04	0.80^{a}
88	1127	(*Z*)-p-Menth-2-en-1-ol	$C_{10}H_{18}O$	154	0.06	2.27^{b}	-	-	0.02	0.72^{a}	0.09	2.06^{b}
89	1164	Teresantalol	$C_{10}H_{16}O$	152	-	-	0.11	0.68	-	-	-	-
90	1176	Borneol	$C_{10}H_{18}O$	154	-	-	0.02	0.11^{a}	-	-	0.17	3.72^{b}
91	1181	Limonen-4-ol	$C_{10}H_{16}O$	152	-	-	0.03	0.17	-	-	-	-
92	1183	4-Terpineol	$C_{10}H_{18}O$	154	0.68	25.11^{c}	0.03	0.20^{a}	0.54	16.22^{b}	2.52	55.61^{d}
93	1189	p-Cymen-8-ol	$C_{10}H_{14}O$	150	-	-	-	-	0.02	0.52^{a}	0.06	1.25^{b}
94	1198	α-Terpineol	$C_{10}H_{18}O$	154	0.64	23.73^{b}	0.46	2.88^{a}	1.08	32.79^{c}	3.09	68.32^{d}
95	1202	(*E*)-Piperitol	$C_{10}H_{18}O$	154	-	-	0.51	3.14^{b}	0.05	1.48^{a}	0.06	1.28^{a}
96	1221	(*E*)-Carveol	$C_{10}H_{16}O$	152	0.04	1.51^{a}	0.42	2.63^{b}	0.05	1.39^{a}	-	-
97	1225	Nerol	$C_{10}H_{18}O$	154	0.04	1.43^{a}	0.01	0.05^{a}	1.34	40.52^{b}	2.50	55.23^{c}
98	1234	(*Z*)-Carveol	$C_{10}H_{16}O$	152	0.01	0.34^{b}	0.11	0.66^{c}	0.01	0.16^{a}	-	-
99	1249	Geraniol	$C_{10}H_{18}O$	154	-	-	0.03	0.16^{a}	1.28	38.73^{b}	-	-
100	1291	Thymol	$C_{10}H_{14}O$	150	-	-	-	-	-	-	0.06	1.32
101	1292	Limonen-10-ol	$C_{10}H_{16}O$	152	0.04	1.64^{b}	0.16	1.00^{a}	-	-	-	-

Table 1. Continued

No	RI[1)]	Compounds name	MF[2)]	MW[3)]	Yuzu		Kumquat		Lemon		Lime	
					Area%	mg/kg	Area%	mg/kg	Area%	mg/kg	Area%	mg/kg
102	1299	Carvacrol	$C_{10}H_{14}O$	150	-	-	-	-	-	-	0.21	4.73
103	1300	Perilla alcohol	$C_{10}H_{16}O$	152	0.04	1.39^{b}	0.08	0.48^{a}	-	-	-	-
104	1310	4-Vinyl-guaiacol	$C_{9}H_{10}O_{2}$	150	0.04	1.55^{a}	-	-	-	-	-	-
105	1551	α-Elemol	$C_{15}H_{26}O$	222	0.06	2.39^{b}	0.07	0.41^{a}	-	-	-	-
106	1560	(*E*)-Nerolidol	$C_{15}H_{26}O$	222	0.22	8.24^{b}	0.11	0.71^{a}	0.00	0.11^{a}	0.03	0.63^{a}
107	1582	Spathulenol	$C_{15}H_{24}O$	220	0.92	34.07^{b}	0.02	0.14^{a}	0.02	0.48^{a}	0.01	0.16^{a}
108	1595	Viridiflorol	$C_{15}H_{26}O$	222	0.02	0.68^{a}	0.16	1.02^{b}	-	-	-	-
109	1633	ɣ-Eudesmol	$C_{15}H_{26}O$	222	0.44	16.46^{c}	0.08	0.52^{a}	0.00	0.02^{a}	0.24	5.39^{b}
110	1646	T-Muurolol	$C_{15}H_{26}O$	222	0.06	2.08^{b}	0.13	0.81^{a}	-	-	-	-
111	1660	T-Cadinol	$C_{15}H_{26}O$	222	0.18	6.61^{b}	0.16	0.97^{a}	-	-	0.04	0.97^{a}
112	1662	β-Eudesmol	$C_{15}H_{26}O$	222	0.14	5.24^{c}	0.10	0.63^{a}	0.06	1.94^{b}	0.34	7.53^{d}
113	1673	Epi-β-bisabolol	$C_{15}H_{26}O$	222	-	-	-	-	0.04	1.29^{a}	0.17	3.69^{b}
114	1691	α-Bisabolol	$C_{15}H_{26}O$	222	-	-	-	-	0.11	3.19^{a}	0.59	13.13^{b}
115	1714	(*E,E*)-Farnesol	$C_{15}H_{26}O$	222	-	-	0.03	0.22	-	-	-	-
116	1717	Nootkatol	$C_{15}H_{24}O$	220	0.22	8.13^{b}	0.24	1.47^{a}	-	-	0.10	2.12^{a}
		Esters										
117	1074	(*Z*)-Sabinene hydrate	$C_{10}H_{18}O$	154	0.24	8.90^{b}	-	-	0.06	1.81^{a}	0.04	0.93^{a}
118	1103	(*E*)-Sabinene hydrate	$C_{10}H_{18}O$	154	-	-	-	-	0.08	2.41	-	-
119	1113	Heptyl acetate	$C_{9}H_{18}O_{2}$	158	-	-	0.02	0.13	-	-	-	-
120	1159	Camphene hydrate	$C_{10}H_{18}O$	154	-	-	-	-	-	-	0.02	0.36
121	1209	Octyl acetate	$C_{10}H_{20}O_{2}$	172	0.36	13.27^{c}	0.47	2.89^{b}	0.02	0.54^{a}	-	-
122	1230	Thymol methyl ether	$C_{11}H_{16}O$	164	0.01	0.21	-	-	-	-	-	-
123	1249	Linalyl acetate	$C_{12}H_{20}O_{2}$	196	0.70	25.87	-	-	-	-	-	-
124	1286	Bornyl acetate	$C_{12}H_{20}O_{2}$	196	0.07	2.56^{c}	-	-	0.01	0.22^{a}	0.02	0.48^{b}
125	1333	(*Z*)-Carvyl acetate	$C_{12}H_{18}O_{2}$	194	0.01	0.39	-	-	-	-	-	-
126	1348	α-Terpinyl acetate	$C_{12}H_{20}O_{2}$	196	1.67	61.91^{b}	0.16	1.02^{a}	-	-	-	-
127	1348	Citronellyl acetate	$C_{12}H_{22}O_{2}$	198	-	-	-	-	0.39	11.83^{b}	0.09	1.95^{a}
128	1357	Neryl acetate	$C_{12}H_{20}O_{2}$	196	0.14	5.32^{a}	0.21	1.28^{a}	3.29	99.53^{c}	3.81	84.14^{b}
129	1372	α-Terpinyl acetate	$C_{12}H_{20}O_{2}$	196	-	-	-	-	0.07	2.05	-	-
130	1377	Geranyl acetate	$C_{12}H_{20}O_{2}$	196	0.22	8.19^{a}	1.77	11.02^{a}	3.54	107.06^{b}	0.69	15.25^{a}
131	1407	Decyl acetate	$C_{12}H_{24}O_{2}$	200	0.03	1.25^{d}	0.08	0.47^{b}	0.01	0.27^{a}	0.03	0.64^{c}
132	1410	Limonen-10-yl acetate	$C_{12}H_{18}O_{2}$	194	-	-	1.01	6.26^{b}	0.05	1.57^{a}	-	-
133	1420	ρ-Menthen-9-ol acetate	$C_{12}H_{20}O_{2}$	196	0.02	0.79^{a}	0.21	1.33^{b}	-	-	-	-
134	1435	Perillyl acetate	$C_{12}H_{18}O_{2}$	194	0.14	5.31^{b}	0.32	2.01^{a}	-	-	-	-
135	1446	Neryl propionate	$C_{13}H_{22}O_{2}$	210	-	-	-	-	0.03	0.93	-	-
136	1467	Geranyl propanoate	$C_{13}H_{22}O_{2}$	210	-	-	0.04	0.25^{a}	0.05	1.46^{b}	-	-
137	1546	(*Z*)-Sesquisabinene hydrate	$C_{15}H_{26}O$	222	-	-	-	-	0.02	0.53	-	-
138	1556	(*E*)-Sesquisabinene hydrate	$C_{15}H_{26}O$	222	0.02	0.82^{b}	-	-	0.01	0.16^{a}	-	-
139	1606	Dodecyl acetate	$C_{14}H_{28}O_{2}$	228	-	-	-	-	0.00	0.04^{a}	0.05	1.07^{b}
140	1789	α-Eudesmol acetate	$C_{17}H_{28}O_{2}$	264	0.14	5.28	-	-	-	-	-	-
141	1831	Farnesyl acetate	$C_{17}H_{28}O_{2}$	264	-	-	0.02	0.12^{b}	0.00	0.03^{a}	-	-
142	1923	Methyl palmitate	$C_{17}H_{34}O_{2}$	270	0.01	0.41^{c}	-	-	0.01	0.04^{a}	0.01	0.10^{b}
143	2094	Methyl linoleate	$C_{19}H_{34}O_{2}$	294	-	-	0.04	0.25^{b}	-	-	0.01	0.15^{a}
144	2098	Methyl linolenate	$C_{19}H_{32}O_{2}$	292	-	-	0.05	0.29^{b}	0.01	0.16^{a}	0.01	0.28^{b}
145	2148	Ethyl linoleate	$C_{20}H_{36}O_{2}$	308	-	-	0.04	0.23^{a}	0.02	0.63^{c}	0.02	0.39^{b}
146	2160	Ethyl linolenate	$C_{20}H_{34}O_{2}$	306	-	-	0.01	0.04^{a}	0.07	2.18^{c}	0.03	0.73^{b}
147	2166	Ethyl oleate	$C_{20}H_{38}O_{2}$	310	-	-	0.01	0.0^{4}	-	-	-	-
		Ketones										
148	1151	Camphor	$C_{10}H_{16}O$	152	0.03	1.28^{a}	0.21	1.30^{a}	0.05	1.40^{a}	0.07	1.45^{a}
149	1190	Cryptone	$C_{9}H_{14}O$	138	0.13	4.79^{b}	0.10	0.61^{a}	-	-	-	-
150	1246	Carvone	$C_{10}H_{14}O$	150	0.05	1.80^{c}	0.28	1.74^{c}	0.05	1.42^{b}	0.03	0.67^{a}
151	1253	Butyrophenone	$C_{10}H_{12}O$	148	-	-	0.01	0.05	-	-	-	-
152	1257	Piperitone	$C_{10}H_{16}O$	152	0.05	1.91	-	-	0.02	0.47	0.25	5.49

Table 1. Continued

No	RI[1)]	Compounds name	MF[2)]	MW[3)]	Yuzu		Kumquat		Lemon		Lime	
					Area%	mg/kg	Area%	mg/kg	Area%	mg/kg	Area%	mg/kg
153	1729	Herniarin	$C_{10}H_8O_3$	176	-	-	-	-	-	-	0.02	0.50
154	1739	Oplopanone	$C_{15}H_{26}O_2$	238	0.05	1.70[b]	0.06	0.35[a]	-	-	-	-
155	1811	Nootkatone	$C_{15}H_{22}O$	218	-	-	-	-	0.00	0.08[a]	0.01	0.28[b]
156	1980	Citropten	$C_{11}H_{10}O_4$	206	-	-	-	-	-	-	0.02	0.54
		Oxides										
157	1077	(*Z*)-Linalooloxide	$C_{10}H_{18}O_2$	170	-	-	0.07	0.42	-	-	-	-
158	1079	(*E*)-Linalooloxide	$C_{10}H_{18}O_2$	170	-	-	0.03	0.21	-	-	-	-
159	1135	(*Z*)-Limoneneoxide	$C_{10}H_{16}O$	152	0.16	6.09[b4)]	2.42	15.06[c]	0.24	7.14[b]	0.18	3.96[a]
160	1139	(*E*)-Limoneneoxide	$C_{10}H_{16}O$	152	0.16	5.88[b]	1.78	11.05[c]	0.16	4.95[b]	0.15	3.31[a]
161	1145	4,8-Epoxy-p-menth-1-ene	$C_{10}H_{16}O$	152	0.14	5.20[b]	-	-	0.07	2.25[a]	0.24	5.23[b]
162	1320	p-Mentha-2,8-diene-1-hydroperoxide	$C_{10}H_{16}O_2$	168	-	-	0.53	3.31[b]	0.07	2.12[a]	-	-
163	1332	p-Mentha-1,8-dien-4-hydroperoxide	$C_{10}H_{16}O_2$	168	-	-	0.25	1.53	-	-	-	-
164	1587	Caryophyllene oxide	$C_{15}H_{24}O$	220	0.11	4.16[c]	0.10	0.64[a]	0.08	2.41[b]	0.36	8.04[d]
165	1617	Humulene epoxide II	$C_{15}H_{24}O$	220	0.04	1.52[c]	0.03	0.20[a]	0.01	0.24[a]	0.03	0.58[b]
		Total			100	3,713.02	100	621.71	100	3,024.69	100	2,209.16

[1)]RI, Retention index.
[2)]MF, Molecular formula,
[3)]MW, Molecular weight.
[4)a-d]Means with the different letters are significantly different ($p<0.05$) by Duncan's multiple range test.

Table 2. Relative contents of the functional groups in the volatile compounds detected in yuzu, kumquat, lemon and lime

Functional groups	Yuzu			Kumquat			Lemon			Lime		
	NO.	Area%	mg/kg	NO.	Area%	mg/kg	NO.	Area%	mg/kg	NO.	Area%	mg/kg
Alcohols	24	11.54	428.64	27	4.43	27.44	20	5.78	175.12	22	12.38	273.43
Aldehydes	21	1.23	45.88	8	1.63	10.08	17	3.09	93.45	22	11.52	254.38
Esters	16	3.78	140.48	16	4.46	27.63	21	7.74	233.45	14	4.83	106.47
Hydrocarbons	33	82.48	3,063.69	22	83.57	520.09	35	82.59	2,500.19	38	69.93	1,544.83
Ketones	5	0.31	11.48	6	0.66	4.05	4	0.12	3.37	6	0.40	8.93
Oxides	5	0.61	22.85	8	5.21	32.42	6	0.63	19.11	4	0.96	21.12
Total	104	100	3,713.02	87	100	621.71	103	100	3,024.69	106	100	2,209.16

guaiacol, α-eudesmol acetate 및 β-sinensal 등은 유자에서만 확인된 화합물이다.

금귤의 휘발성 향기성분

금귤의 휘발성 향기성분을 SDE 방법을 이용하여 추출한 후 GC/MS로 확인한 결과는 Fig. 1 및 Table 1과 같다. 금귤의 휘발성 향기성분은 총 87종이며, 함량은 621.71 mg/kg으로 확인되었다. 금귤에서 검출된 화합물의 조성은 hydrocarbon류가 22종(83.57%)으로 가장 높은 peak area을 보였으며, 그 다음으로는 oxide류 8종(5.21%), ester류 16종(4.46%), alcohol류 27종(4.43%), aldehyde류 8종(1.63%) 및 ketone류 6종(0.66%)이 확인되었다. 금귤에서 확인된 terpenoid류는 68종으로 전체의 92.26%를 차지하였으며, 함량은 574.12 mg/kg으로 monoterpene hydrocarbon류가 75.83%(471.87 mg/kg), oxygenated monoterpene류가 12.62%(78.53 mg/kg)로 확인되었다. Sesquiterpene hydrocarbon류는 2.49%(15.50 mg/kg), oxygenated sesquiterpene류는 1.32%(8.22 mg/kg)로 확인되었다(Fig. 2). 금귤의 주요 휘발성 향기성분은 hydrocarbon류는 limonene(63.53%), β-myrcene(12.77%), α-pinene(3.25%), sabinene(0.89%), germacrene D(0.82%) 및 β-elemene(0.47%) 등 순으로 나타났으며, oxide류는 (Z)-limonene oxide(2.42%), (E)-limonene oxide(1.78%), geranyl acetate (1.77%) 등으로 확인되었다. Alcohol류는 linalool(0.67%), (E)-piperitol(0.51%), (E)-ρ-mentha-2,8-dienol (0.50%), α-terpineol(0.46%) 및 (E)-carveol(0.42%) 등 순으로 분석되었다. Kwang 등(27)의 연구에서 limonene의 peak area를 96.5%로 보고하였는데 본 연구와 많은 차이가 있음을 알 수 있었다. β-Myrcene는 금귤에서 두 번째로 많이 확인된 성분으로 월계수 잎에 다량 함유되어 있는 물질이며, 10 ppm 이하 농도일 때는 달콤하면서 온후한 발사믹향을 내는데 높은 농도에서는 자극적인 쓴맛을 가진다. 또한 냄새를 가리기 위한 masking 효과와 소화를 촉진시켜주는

역할을 한다고 보고된 바 있다(28,29). 금귤에서만 동정된 휘발성 향기성분은 (Z)-linalool oxide(0.07%), (E)-linalool oxide(0.03%), heptyl acetate(0.02%), teresantalol(0.11%), limonen-4-ol(0.03%), butyrophenone(0.01%), ρ-mentha-1,8-dien-4-hydroperoxide(0.25%), β-bourbonene(0.03%) 및 (E,E)-farnesol(0.03%) 등으로 동정되었다.

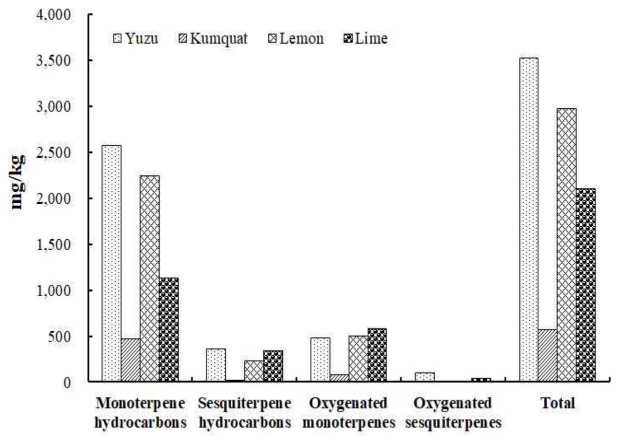

Fig. 2. Comparison of relative concentration by terpenoid groups in compounds in yuzu, kumquat, lemon and lime.

레몬의 휘발성 향기성분

레몬의 휘발성 향기성분은 SDE 방법을 이용하여 추출한 후 GC/MS로 분석하였다. 동정된 휘발성 향기성분의 상대적 농도는 Table 1에 나타내었으며, chromatogram은 Fig. 1에 도식하였다. 레몬의 휘발성 향기성분은 총 103종으로 함량은 3,024.69 mg/kg이 확인되었다. 관능기별로는 hydrocarbon류가 35종(82.59%)으로 가장 높은 비율을 차지하였으며, 그 다음으로는 alcohol류가 20종(5.78%), ester류 21종(7.74%), aldehyde류 17종(3.09%), oxide류 6종(0.63%) 및 ketone류 4종(0.12%)이 확인되었다. 관능기별 함량은 hydrocarbon류가 2,500.19 mg/kg으로 가장 높았으며, ester류 233.45 mg/kg, alcohol류 175.12 mg/kg, aldehyde류 93.45 mg/kg, oxide류 19.11 mg/kg 및 ketone류 3.37 mg/kg 순으로 나타났다(Table 2).

레몬의 주요 휘발성 향기성분은 hydrocarbon류인 limonene의 함량은 1,221.79 mg/kg으로 가장 많이 함유되어 았으며, peak area는 40.35%로 확인되었다. Hydrocarbon류는 ɣ-terpinene(11.57%), β-pinene(7.92%), β-myrcene(5.67%), (Z)-β-bisabolene(2.91%), α-pinene(2.86%), sabinene (2.65%), (E)-β-bergamotene(1.99%), (E)-β-caryophyllene(1.06%) 등 순으로 나타났다. Alcohol류는 nerol(1.34%), geraniol(1.28%), linalool(1.11%) 및 α-terpineol(1.08%) 등 순이며, aldehyde류는 neral(1.36%), geranial(0.91%) 및 citronellal(0.3%)이 확인되었다. Eater류는 geranyl acetate (3.54%) 및 neryl acetate (3.29%) 등으로 동정되었다.

Laura 등(30)은 레몬 정유의 주요 향기성분으로 limonene (59.10%), ɣ-terpinene(9.66%), β-pinene(5.20%), β-bisabolene (3.61%) 및 geranial(2.11%) 등을 보고하였는데, 비록 함량의 차이는 있지만 본 연구에서도 레몬의 주요 향기성분으로 확인할 수 있었다.

Lemon 오일에 가장 많이 함유된 limonene은 가볍고 색깔은 투명하고 휘발성이 강한 특징을 가진다. 또한 집중력을 높여주며, 방부작용과 흥분작용이 있다. 다량 사용과 함께 피부에 심한 마찰을 주면 발적 현상과 염증이 유발 될 수 있다. Nerol, geraniol은 장미향이 특징이며 항균, 항염 및 면역강화 작용이 있으며, 효능이 부드러워 가장 안전하다. Neral, geranial 및 citronellal 등은 과일 향을 가지며, 낮은 농도로 희석하여 사용하였을 때 항염, 해열 및 진정작용의 효과가 가장 높다. Geranyl acetate 및 neryl acetate 등은 강한 과일 향을 가지며, 독성이 없어 인체에 무해하며, 긴장완화 및 신경안정 작용이 있으며, β-pinene은 레몬 오일에 부드러운 그린 향을 부여한다(31).

레몬 오일의 품질에 중요한 영향을 주는 요소는 monoterpenic ester류와 aldehyde류 및 alcohol류 등이다. p-Cymene, p-menthadiene-8-ols 및 p-menthen-1,8-diols 및 carvone은 레몬 오일의 품질을 저하시키는 원인이 되기도 한다(32). Methyl jasmonate는 두 가지 이성체 형태로 존재하는데 레몬 오일에서는 드물게 확인되며, 신선한 레몬 향을 나타낸다고 보고되고 있으나, 본 연구에서는 확인되지 않았다(33). 레몬에서만 확인된 휘발성 향기성분은 (E)-Sabinene hydrate(0.08%), neryl propionate(0.03%), valencene(0.24%) 및 (Z)-sesquisabinene hydrate(0.02%) 등으로 동정되었다.

라임의 휘발성 향기성분

라임의 휘발성 향기성분을 SDE 방법으로 추출한 후 GC/MS로 확인하였다. 동정된 화합물의 chromatogram은 Fig. 1에 도식하였으며, 상대적 농도는 Table 1에 나타내었다. 라임의 휘발성 향기성분은 총 106종, 함량은 2,209.16 mg/kg으로 확인되었다. 관능기별로는 hydrocarbon류가 38종(69.93%)으로 가장 높은 비율을 차지하였으며, 다음으로는 alcohol류가 22종(12.38%), aldehyde류 22종(11.52%), ester류 14종(4.83%), oxide류 4종(0.96%) 및 ketone류 6종(0.40%) 순으로 확인되었다. 관능기별 함량은 hydrocarbon류가 1,544.83 mg/kg으로 가장 높았으며, alcohol류 273.43 mg/kg, aldehyde류 254.38 mg/kg, ester류 106.47 mg/kg, oxide류 21.12 mg/kg 및 ketone류 8.93 mg/kg 으로 나타났다(Table 2).

라임에서 가장 많이 확인된 휘발성 향기성분은 hydrocarbon류인 limonene으로 함량은 553.58 mg/kg이었으며, peak area는 25.06%로 분석되었다. Lee(34)의 연구에서는 라임 오일에 limonene이 31.82%로 함유되어 있다고 보고하였다.

Hydrocarbon류 중 limonene 다음으로 ɣ-terpinene(9.64%),

β-pinene(7.74%), (Z)-β-bisabolene(4.84%), (E)-β-bergamotene (3.54%), α-pinene(2.78%), β-myrcene(2.74%), sabinene(2.45%), (E)-β-caryophyllene(2.01%) 및 α-terpinolene(1.66%) 등 순으로 분석되었다. β-Pinene은 레몬과 비슷한 수준으로 다량 함유되어 있었으며, 향료산업에서 매우 중요한 화합물이다. 또한 열에 의해 분해되면 myrcene이 생성된다(29).

Aldehyde류 중 neral(4.59%) 및 geranial(4.44%)의 함량이 각각 101.48 mg/kg 및 98.01 mg/kg으로 분석되었는데, 유자, 금귤 및 레몬에 비해 매우 높은 비율로 확인되었다. Alcohol류는 α-terpineol(3.09%), 4-terpineol(2.52%), nerol(2.50%) 및 linalool(1.96%) 등 순으로 확인되었으며, geraniol은 동정되지 않았다. Ester류는 neryl acetate(3.81%) 및 geranyl acetate(0.69%) 등이 확인되었다.

Carvacrol (0,21%), thymol(0.06%), D-fenchyl alcohol (0.06%), camphene hydrate(0.02%), herniarin(0.02%) 및 citropten(0.02%)은 라임에서만 확인된 성분이다. Carvacrol은 맵고 따뜻한 냄새 특징을 가지며, 박하 속 식물인 오레가노 에센셜 오일에 존재한다. Thymol과 carvacrol은 thyme 오일의 주성분으로 천연 항균제 작용이 있는데, 이 화합물들이 함께 사용되었을 때 미생물에 대한 살균효과가 강해진다고 보고되었다(35).

Citropten은 레몬, 라임 및 베르가 못의 오일에서 발견된 화합물로 본 연구에서는 0.54 mg/kg으로 확인되었다. Bisabolene은 hernandulcin을 포함한 천연 감미료 등을 생합성 하는 과정에서의 중간 생성물이며, β-bisabolene은 발사믹향의 특징을 가지며, 유럽에서는 식품 첨가제로 승인되고 있다(36). (Z)-α-Bisabolene, (Z)-β-bisabolene, (Z)-γ-bisabolene, (E)-γ-bisabolene, (E)-α-bisabolene, epi-β-bisabolol 및 α-bisabolol은 라임과 레몬에서만 공통적으로 동정된 향기성분이며, 이들 화합물의 함량은 모두 레몬 보다는 라임에서 높게 확인되었다. 또한 라임과 레몬에서만 동정된 휘발성 향기성분은 tricyclene, (Z)-α-bergamotene, α-santalene, (E)-α-caryophyllene, (E)-α-bergamotene, γ-curcumene, α-curcumene, (E)-β-bergamotene, 7-epi-α-selinene, citronellal, isoneral, isogeranial, (E,Z)-2,6-farnesal, (E,E)-2,6-farnesal, p-cymen-8-ol, citronellyl acetate, dodecyl acetate 및 nootkatone 등이 확인되었다.

요 약

본 연구는 한국에서 재배된 유자와 금귤을 수입되는 레몬 및 라임과 비교하였을 때 정유성분의 유용적 가치를 확인하고자 하였다. 유자, 금귤, 레몬 및 라임의 휘발성 향기성분 분석을 위하여 재증류한 n-pentane/diethylether(1:1, v/v) 혼합용매 100 mL를 사용하여 SDE 방법으로 3시간동안 휘발성 화합물을 추출한 후 GC/MS로 확인하였다. 유자, 금귤, 레몬 및 라임에서는 각각 104종(3,713.02 mg/kg), 87종(621.71 mg/kg), 103종(3,024.69 mg/kg) 및 106종(2,209.16 mg/kg)의 향기성분이 동정되었다. 4종의 Citrus속 과일의 주요 휘발성 향기성분은 limonene으로 확인되었으며, peak area는 각각 유자 35.03%, 금귤 63.82%, 레몬 40.35% 및 라임 25.06%로 나타났다. Limonene 이외에 유자의 주요 휘발성 향기성분은 γ-terpinene, linalool, β-myrcene, (E)-β-farnesene, α-pinene 및 β-pinene 등이며, 금귤에서는 β-myrcene, α-pinene, (Z)-limonene oxide, (E)-limonene oxide, geranyl acetate 및 limonen-10-yl acetate 등 순으로 동정되었다. 레몬의 주요 향기성분은 γ-terpinene, β-pinene, β-myrcene, geranyl acetate, neryl acetate 및 (Z)-β-bisabolene 등 순이며, 라임은 γ-terpinene, β-pinene, (Z)-β-bisabolene, neral, geranial 및 neryl acetate 등 순으로 나타났다. 본 연구 결과 4종류 과일의 특징적인 향기성분이 동정되었으며, 휘발성 향기성분 조성비의 차이를 확인할 수 있었다. 또한 국내산 유자 및 금귤은 향료산업에서 널리 사용되는 레몬과 라임의 대체제로 충분한 활용가치가 있다고 사료된다.

감사의 글

이 논문은 2016년 한국연구재단 지역대학 우수과학자 지원사업(2016RIDIA3B03934419)에 의하여 연구되었으며, 이에 깊이 감사드립니다.

References

1. Okwu DE, Emenike IN (2006) Evaluation of the phytonutrients and vitamins content of citrus fruits. Int J Mol Med Adv Sci, 2, 1-6
2. Rapisarda P, Tomaino A, Lo Cascio RL, Bonina F, De Pasquale A, Saija A (1999) Antioxidant effectiveness as influenced by phenolic content of fresh orange juice. J Agric Food Chem, 47, 4718-4723
3. Cristani M, D'Arrigo M, Mandalari G, Castelli F, Sarpietro MG, Micieli D, Venuti V, Bisignano G, Saija A, Trombetta D (2007) Interaction of four monoterpenes contained in essential oils with model membranes: implications for their antibacterial activity. J Agric Food Chem, 55, 6300-6308
4. Viuda-Martos M, Ruiz-Navajas Y, Fernandez-Lopez J, Perez-Alvarez JA (2007) Antifungal activities of thyme, clove and oregano essential oils. J Food Saf, 27, 91-101
5. KREI, Annual food supply (2014) http://www.krei.re.kr/web/www/23 (accessed on February 2017)

6. Lan-Phi NT, Shimamura T, Ukeda H, Sawamura M (2009) Chemical and aroma profiles of yuzu (*Citrus junos*) peel oils of different cultivars. Food Chem, 115, 1042-1047
7. Dowell P, Bailey A (1980) The book of ingredients. Penquin Books Ltd, london, UK, P 103
8. Lee SJ, Shin JH, Kang MJ, Jeong CH, Ju JC, Sung NJ (2010) Physicochemical properties, free sugar and volatile compounds of Korean citrons cultivated in different areas. J Korean Soc Food Sci Nutr, 39, 92-98
9. Kirbaslar SI, Boz I, Kirbaslar FG (2006) Composition of Turkish lemon and grapefruit peel oils. J Essent Oil Res, 18, 525-543
10. AL-Jabri NN, Hossain MA (2014) Comparative chemical composition and antimicrobial activity study of essential oils from two imported lemon fruits samples against pathogenic bacteria. Beni-Suef Univ J Basic Appl Sci, 3, 247-253
11. Councid of Scientific and Industry Research (1995) The Wealth of India: A dictionary of indian raw materials and industrial products. CSIR, New Delhi, India, p 13, 351
12. Woo DH (2000) Stabilization to sunlight of natural coloring matter by soluble methyl-hesperidin. Korean J Food Sci Technol, 32, 50-55
13. Chae SC, Kho EG, Choi SH, Ryu GC (2008) Protective effect naringin on carbon tetrachloride induced hepatic injury in mice. J Environ Toxicol, 23, 325-335
14. Correa M, Tapanes R, Pino J (1985) Analysis of cuban grapefruit peel oil. Acta Aliment, 14, 303-308
15. Pino JA, Acevedo A, Rabelo J, Gonzalez C, Escandon J (1999) Chemical composition of distilled grapefruit oil. J Essent Oil Res, 11, 75-76
16. Seo HY, No KM, Shim SL, Ryu KY, Han KJ, Gyawali R, Kim KS (2006) Analysis of enantiomeric composition of chiral flavor components from dried ginger (*Zingiber officinale* roscoe). J Korean Soc Food Sci Nutr, 35, 874-880
17. Schreier P (1986) Biogeneration of Plant Aromas. In: Developments in Food Flavours, Birch GG, Lindley MG (Editor), Elsevier Applied Science, New York, NY, USA p 89-106
18. Furuta T, Yoshii H, Kobayashi T, Nishitarumi T, Yasunishi A (1994) Powdery encapsulation of d-limonene by kneading time with mixed powders of β-cyclodextrin and maltodextrin at low water content. Biosci Biotechnol Biochem, 58, 847-850
19. Sadtler Research Laboratories (1986) The sadtler standard gas chromatography retention index library. Sadtler Research Laboratories, Philadelphia, PA, USA
20. Kang SK, Jang MJ, Kim YD (2006) A study on the flavor constituents of the citron (*Citrus junos*), Korean J Food Preserv, 13, 204-210
21. Elegbede JA, Elson CE, Tanner MA, Qureishi A, Gould MN (1986) Regression of rat primary mammary tumors following dietary d-Limonene. J Natl Cancer Inst, 76, 323-325
22. Lee KH, Yoon WH (2007) Effects of protein-bound polysacharide isolated from *Acanthopananx senticosus* in reducing the toxic effects of cisplatin. Kor J Pharmacogn, 38, 152-156
23. Park YJ, Chang HC (2000) Bioconversion of citron essential oil by co-culture of E. coli EC3, EC4, and EC6. Korean J Human Ecol, 4, 79-92
24. Choi HS, Song HS, Ukeda H, Sawamura M (2000) Radical-scavenging activities of citrus essential oils and their components: Detection using 1,1-diphenyl-2-picryl hydrazyl. J Agric Food Chem, 48, 4156-4161
25. Behr A, Johnen L (2009) Myrcene as a natural base chemical in sustainable chemistry: A critical review. ChemSusChem, 2, 1072-1095
26. Furia TE, Bellanca N (1975) Fenaroli's Handbook of Flavor Ingredients. 2nd ed, CRC Press, Cleveland, OH, USA, p 283-285
27. Kwag JJ, Kim DY, Lee KH (1992) Volatile components of kumquat (*Fortunella margarita*). Korean J Food Sci Technol, 24, 423-427
28. Arctander S (1960) Perfume and flavor materials of natural origin. Elizabeth, NJ, USA, p 736
29. Boelens MH, Jimenez R (1989) The chemical composition of some mediterranean citrus oils. J Essent Oil Res, 1, 151-159
30. Espina L, Somolinos M, Loran S, Conchello P, Garcia D, Pagan R (2011) Chemical comp osition of commercial citrus fruit essential oils and evaluation of their antimicrobial activity acting alone or in combined processes. Food Cont, 22, 896-902
31. Lee, HY, Leem MH, Kim CS (2003) An analysis on essential oil of tea tree and lemon by GC. J Korea Soc Beauty Art, 4, 287-301
32. Schieberle P, Grosch W (1988) Identification of potent flavor compounds formed in an aqueous lemon oil/citric acid emulsion. J Agric Food Chem, 36, 797-800
33. Nishida R, Acree TE (1984) Isolation and characterization

of methyl epijasmonate from lemon (*Citrus limon Burm*). J Agric Food Chem, 32, 1001-1003
34. Lee SE (2011) Effect of volatile fragrance components of *Citrus aurantiifolia* and *Eugenia caryophylla* on electroencephalogram. Ph D Thesis, Kangwon National University, Korea, p 19-21
35. Palaniappan K, Holley RA (2010) Use of natural antimicrobials to increase antibiotic susceptibility of drug resistant bacteria. Int J Food Microbiol, 140, 164-168
36. Yasni S, Imaizumi K, Sin K, Sugano M, Nonaka G, Sidik (1994) Identification of an active principle in essential oils and hexane-soluble fractions of *Curcuma xanthorrhiza* Roxb. showing triglyceride-lowering action in rats. Food Chem Toxicol, 32, 273-278