



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

2016年 2月  
博士學位論文

# Citrus속 과일의 이화학적 성분 비교연구

朝鮮大學校 大學院  
食品營養學科  
洪 煥 信

# Citrus속 과일의 이화학적 성분 비교연구

A Comparative Study of the Physicochemical Composition of  
Citrus Fruits

2016年 2月 25日

朝鮮大學校 大學院

食品營養學科

洪 煥 信

# Citrus속 과일의 이화학적 성분 비교연구

指導教授 金 敬 洙

이 論文을 博士學位申請 論文으로 提出함

2015年 10月

朝鮮大學校 大學院

食品營養學科

洪 煥 信

洪煥信의 博士學位論文을 認准함

委員長	又松大學校	邊 明 宇	
委員	世界김치研究所	徐 慧 英	
委員	朝鮮大學校	金 福 姬	
委員	朝鮮大學校	李 在 濬	
委員	朝鮮大學校	金 敬 洙	

2015年 12月

朝鮮大學校 大學院

# 목 차

<b>ABSTRACT</b> .....	<b>XI</b>
<b>Part I . Citrus속 과일의 유기 및 무기성분 분석</b> .....	<b>1</b>
<b>제 1 장 서 론</b> .....	<b>2</b>
<b>제 2 장 재료 및 방법</b> .....	<b>9</b>
<b>제 1 절 실험재료 및 기기</b> .....	<b>9</b>
1. 재료 .....	9
2. 시약 및 표준물질 .....	9
3. 장치 및 분석기기 .....	10
<b>제 2 절 유기성분 실험방법</b> .....	<b>12</b>
1. 유기산 분석 .....	12
2. 유리당 분석 .....	14
3. Vitamin C 분석 .....	16
4. Hesperidin 및 naringin 분석 .....	16
<b>제 3 절 무기성분 실험방법</b> .....	<b>19</b>
1. Microwave를 이용한 시료 분해 .....	19
2. 표준용액 제조 .....	21
3. 분석방법의 유효성 검증 .....	21

4. 기기분석조건 .....	22
<b>제 3 장 결과 및 고찰 .....</b>	<b>25</b>
<b>제 1 절 Citrus속 과일의 유기성분 .....</b>	<b>25</b>
1. 분석방법의 유효성 검증 .....	25
2. Citrus속 과일의 유기산 함량 .....	28
3. Citrus속 과일의 유리당 함량 .....	30
4. Citrus속 과일의 Vitamin C 함량 .....	32
5. Citrus속 과일의 hesperidin 및 naringin 함량 .....	34
<b>제 2 절 Citrus속 과일의 무기성분 .....</b>	<b>36</b>
1. 분석방법의 유효성 검증 .....	36
2. Citrus속 과일의 다량 무기성분 함량 .....	40
3. Citrus속 과일의 미량 무기성분 함량 .....	46
4. Citrus속 과일의 위해 중금속 함량 .....	50
5. Citrus속 과일의 무기성분 함량에 따른 품종간 비교 분석 .....	53
<b>제 4 장 요약 .....</b>	<b>59</b>
<b>참고문헌 .....</b>	<b>61</b>
<b>Part II. Citrus속 과일의 휘발성 향기성분 분석 .....</b>	<b>66</b>
<b>제 1 장 서론 .....</b>	<b>67</b>

<b>제 2 장 재료 및 방법</b> .....	<b>70</b>
제 1 절 실험재료 및 기기 .....	70
1. 시료 .....	70
2. 시약 .....	70
3. 분석기기 .....	70
제 2 절 Citrus속 과일의 휘발성 향기성분 추출 및 분석 방법 .....	72
1. 연속수증기증류추출법(SDE)에 의한 휘발성 향기성분의 추출 .....	72
2. 휘발성 향기성분의 분리 및 분석을 위한 기기분석 조건 .....	74
3. 휘발성 향기성분의 확인 및 정량 분석 .....	75
4. <i>n</i> -Alkane의 머무름 지수 .....	78
<b>제 3 장 결과 및 고찰</b> .....	<b>80</b>
제 1 절 Citrus속 과일의 휘발성 향기성분 분석 .....	<b>80</b>
1. 천혜향의 과육 및 과피의 휘발성 향기성분 .....	80
2. 한라봉의 과육 및 과피의 휘발성 향기성분 .....	90
3. 진지향의 과육 및 과피의 휘발성 향기성분 .....	97
4. 황금향의 과육 및 과피의 휘발성 향기성분 .....	104
5. 레드향의 과육 및 과피의 휘발성 향기성분 .....	113
6. 오렌지의 과육 및 과피의 휘발성 향기성분 .....	121
7. 자몽의 과육 및 과피의 휘발성 향기성분 .....	130
8. 금귤, 라임, 레몬 및 유자의 휘발성 향기성분 .....	139
<b>제 4 장 요약</b> .....	<b>152</b>

참고문헌 .....	154
<b>Part III. 전자선조사된 citrus속 과일의 휘발성 향기성분 분석 .....</b>	<b>161</b>
제 1 장 서 론 .....	162
제 2 장 재료 및 방법 .....	168
제 1 절 실험재료 및 기기 .....	168
1. 시료 .....	168
2. 시약 .....	168
3. 분석기기 .....	169
제 2 절 Citrus속 과일의 휘발성 향기성분 분석 .....	169
1. 휘발성 향기성분의 추출 .....	169
2. 휘발성 향기성분의 확인 및 정량 분석 .....	169
제 3 장 결과 및 고찰 .....	170
제 1절 전자선 조사에 의한 citrus속 과일의 휘발성 향기성분의 변화 .....	170
1. 전자선 조사된 오렌지 과육의 휘발성 향기성분의 변화 .....	170
2. 전자선 조사된 오렌지 과피의 휘발성 향기성분의 변화 .....	179
제 4 장 요약 .....	189
참고문헌 .....	190

## 표 목 차

Table 1-1. Imported quantities in each year of citrus fruits .....	5
Table 1-2. Per person per day food consumption in Korea .....	6
Table 1-3. Annual domestic fruit supply .....	7
Table 1-4. Citrus fruits in quantity per year in South Korea .....	8
Table 1-5. HPLC condition for the analysis of organic acids .....	13
Table 1-6. HPLC condition for the analysis of free sugars .....	15
Table 1-7. Operating conditions of HPLC for analysis of hesperidin and naringin ..	18
Table 1-8. ICP-OES operating conditions and measurement parameters .....	23
Table 1-9. ICP-MS operating conditions and measurement parameters .....	24
Table 1-10. Validation data of the analytical method using HPLC for identifi cation and quantification of organic acids .....	27
Table 1-11. Organic acid contents in citrus fruits .....	29
Table 1-12. Free sugar contents in citrus fruits .....	31
Table 1-13. Total vitamin C contents of citrus fruits .....	33
Table 1-14. Phenolic compound of pulp and peel extracts from citrus fruits ..	35
Table 1-15. Accuracy data of the analytical method using ICP-OES and ICP-MS for quantification of elements .....	38

Table 1-16. Sensitivity, precision and accuracy data of the ICP-OES and ICP-MS for quantification of elements .....	39
Table 1-17. Concentrations of analyzed macro minerals in citrus fruit by ICP-OES ..	45
Table 1-18. Concentrations of analyzed micro minerals in citrus fruit by ICP-MS ..	49
Table 1-19. Concentrations of analyzed toxic metals in citrus fruit by ICP-MS ..	52
Table 2-1. GC/MS conditions for identification of volatile components .....	74
Table 2-2. Retention time of n-alkanes for gas chromatographic retention Index ...	79
Table 2-3. Volatile flavor compounds identified in Cheonhyehyang .....	85
Table 2-4. Relative content of functional groups in identified volatile flavor compounds in Cheonhyehyang .....	89
Table 2-5. Comparison of relative concentration by terpenoid groups in Cheonhyehyang .....	89
Table 2-6. Volatile flavor compounds identified in Hallabong .....	93
Table 2-7. Relative content of functional groups in identified volatile flavor compounds in Hallabong .....	96
Table 2-8. Comparison of relative concentration by terpenoid groups in Hallabong .....	96
Table 2-9. Volatile flavor compounds identified in Jinjihyang .....	100
Table 2-10. Relative content of functional groups in identified volatile flavor compounds in Jinjihyang .....	103
Table 2-11. Comparison of relative concentration by terpenoid groups in	

Jinjihyang .....	103
Table 2-12. Volatile flavor compounds identified in Hwanggeumhyang .....	108
Table 2-13. Relative content of functional groups in identified volatile flavor compounds in Hwanggeumhyang .....	112
Table 2-14. Comparison of relative concentration by terpenoid groups in Hwanggeumhyang .....	112
Table 2-15. Volatile flavor compounds identified in Redhyang .....	116
Table 2-16. Relative content of functional groups in identified volatile flavor compounds in Redhyang .....	120
Table 2-17. Comparison of relative concentration by terpenoid groups in Redhyang .....	120
Table 2-18. Volatile flavor compounds identified in orange .....	125
Table 2-19. Relative content of functional groups in identified volatile components in orange .....	129
Table 2-20. Comparison of relative concentration by terpenoid groups in orange .....	129
Table 2-21. Volatile flavor compounds identified in grapefruit .....	134
Table 2-22. Relative content of functional groups in identified volatile components in grapefruit .....	138
Table 2-23. Comparison of relative concentration by terpenoid groups in grapefruit .....	138
Table 2-24. Volatile flavor compounds identified in the whole fruit .....	144

Table 2-25. Relative content of functional groups in identified volatile flavor compounds from the whole fruit .....	149
Table 2-26. Aromatic characterization of identified major volatile components from citrus fruits .....	151
Table 3-1. Quantity of fruit irradiated for phytosanitary measure in 2010 ...	166
Table 3-2. The preservation of electron beam irradiation dose and the effect of fresh fruit .....	167
Table 3-3. Volatile flavor compounds identified in non-irradiated and E-beam irradiated pulp of orange .....	174
Table 3-4. Relative content of functional groups of volatile flavor compounds identified in non-irradiated and E-beam irradiated pulp of orange .....	177
Table 3-5. Comparison of relative concentration by terpenoid groups in non-irradiated and E-beam irradiated pulp of orange .....	178
Table 3-6. Volatile flavor compounds identified in non-irradiated and E-beam irradiated peel of orange .....	183
Table 3-7. Relative content of functional groups of volatile flavor compounds identified in non-irradiated and E-beam irradiated peel of orange .....	187
Table 3-8. Comparison of relative concentration by terpenoid groups in non-irradiated and E-beam irradiated peel of orange .....	188

## 도 목 차

Fig. 1-1. List of citrus fruits selected for study .....	11
Fig. 1-2. The decomposition process by using Microwave .....	20
Fig. 1-3. HPLC chromatograms of organic acid standards .....	25
Fig. 1-4. The standard curve of organic acid by HPLC analysis .....	26
Fig. 1-5. Concentrations of analyzed macro minerals in citrus fruits (pulp base) ....	44
Fig. 1-6. Concentrations of analyzed micro minerals in citrus fruits (pulp base) ..	48
Fig. 1-7. Discrimination analysis by macro minerals on citrus fruits .....	55
Fig. 1-8. Discrimination analysis by micro minerals on citrus fruits .....	56
Fig. 1-9. Discrimination analysis by toxic metals on citrus fruits .....	57
Fig. 1-10. Discrimination analysis by all minerals on citrus fruits .....	58
Fig. 2-1. Diagram of simultaneous distillation and extraction (SDE) apparatus according to Likens and Nickerson .....	73
Fig. 2-2. Analysis of volatile flavor components from citrus fruits .....	77
Fig. 2-3. GC/MS chromatogram of n-alkanes standard mixture .....	78
Fig. 2-4. GC-MS Chromatograms of volatile flavor compounds in pulp and peel of Cheonhyehyang .....	84
Fig. 2-5. GC-MS Chromatograms of volatile flavor compounds in pulp and peel of Hallabong .....	92

Fig. 2-6. GC-MS Chromatograms of volatile flavor compounds in pulp and peel of Jinjihyang .....	99
Fig. 2-7. GC-MS Chromatograms of volatile flavor compounds in pulp and peel of Hwanggeumhyang .....	107
Fig. 2-8. GC-MS Chromatograms of volatile flavor compounds in pulp and peel of Redhyang .....	115
Fig. 2-9. GC-MS Chromatograms of volatile flavor compounds in pulp of orange ..	124
Fig. 2-10. GC-MS Chromatograms of volatile flavor compounds in pulp and peel of grapefruit .....	133
Fig. 2-11. GC-MS Chromatograms of volatile flavor compounds in the whole fruits .....	143
Fig. 2-12. Comparison of relative concentration by terpenoid groups in compounds in the whole fruits .....	150
Fig. 3-1. GC-MS Chromatograms of volatile flavor compounds of non-irradiated and E-beam irradiated pulp of orange .....	173
Fig. 3-2. GC-MS Chromatograms of volatile flavor compounds of non-irradiated and E-beam irradiated peel of orange .....	182

## ABSTRACT

### A Comparative Study of the Physicochemical Composition of Citrus Fruits

Hong, Young Shin

Advisor : Prof. Kim, Kyong-Su, Ph.D.

Department of Food and Nutrition

Graduate School of Chosun University

This study was conducted on major citrus fruits widely consumed in South Korea and in fact worldwide. In this connection, in this study, various mineral content and nutrients contained in the edible part of the citrus fruits were analyzed by using ICP-MS, ICP-OES and HPLC. The volatile flavor components from citrus fruits were extracted by SDE, and analyzed by GC/MS. In addition, among the citrus fruits, orange which depends on imports of large quantities, confirmed the changes of volatile flavor components in fruit pulp and peel irradiated with electron beams at 1, 3 and 5 kGy dose.

#### *I . Analysis of organic and inorganic compounds from Citrus Fruits*

Citric and Malic acids were the highest fruits content of lemon with 4.70% and 1.98%, respectively. The content of succinic acid (0.46%) was the highest in yuzu while grapefruit showed the highest content of tartaric acid as 0.20%. Among all the samples, Redhyang showed the highest content (12.33%) of free sugar. Sucrose was 8.38% in Redhyang, fructose was 3.94% in kumquat, and glucose was detected the highest (2.61%) in orange. The content of vitamin C was

found in the range of 23.64~108.44 mg/kg. The peel of citrus fruits showed high levels of hesperidin and naringin than in pulp.

In most of the number of samples, mineral content(mg/100g) such as Ca, K, P and Mg were found in the ranges of 10.57~75.29, 95.13~270.38, 9.27~47.30 and 8.21~26.42 mg/100g. Ca showed the highest content(mg/100g) 75.29 in yuzu, K (270.38) in lime, P (47.30) in yuzu, Mg (26.42) in yuzu and kumquat (20.99), Na (10.62) in yuzu and Fe (2.51) in orange. The content of Co and Ba were observed the highest in Redhyang, Ni and Ga in kumquat, and Cr and Se in grapefruit.

## II. Volatile flavor profile of major aromatic spices from Citrus Fruits

Components that have been identified in the pulp of various samples were; Cheonhyehyang 63 species (22.95 mg/kg), Hallabong 48 species (22.86 mg/kg), Jinjihyang 33 species (9.12 mg/kg), Hwanggeumhyang 76 species (130.10 mg/kg), Redhyang 60 species (37.21 mg/kg), Orange 96 species (120.55 mg/kg) and 86 species grapefruit (195.60 mg/kg). Limonene was found to be the major flavor component of the citrus fruits with the highest percentage (69.31%) in Hwanggeumhyang pulp while in other citrus fruits, it was detected at a lower range of 31.92%~48.90%. The main flavor components identified in the pulp were; limonene, nonanal, 3-methyl-1-butanol, heptanal, camphene and valencene.

Aroma components were identified in the peel of Cheonhyehyang 104 species (4939.77 mg/kg), Hallabong 97 species (3286.38 mg/kg), Jinjihyang 105 species (3317.56 mg/kg), Hwanggeumhyang 102 species (4293.39 mg/kg), Redhyang 108 (4049.94 mg/kg), Orange 109 species (4510.81 mg/kg) and grapefruits 124 species (4223.68 mg/kg). Limonene was the most common content of peel, showing high peak area for each fruit in the range of 42.57%~66.70%. The main volatile components of the peel detected were; limonene, sabinene,  $\beta$ -myrcene,  $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -pinene, linalool, 4-terpineol,  $\alpha$ -terpineol, (*E*)- $\beta$ -ocimene and  $\gamma$ -terpinene

The volatile component of the 93 species (622.24 mg/kg) of kumquat, 108 (2209.37 mg/kg) of lime, 105 (3024.76 mg/kg) of lemon and 105 (3713.73 mg/kg) of yuzu were analyzed, in which the content of limonene was the most common. The peak areas were 63.53%, 24.90%, 40.37% and 35.00% for kumquat, lime, lemon and yuzu, respectively.

### ***III. Effects of irradiation on volatile flavor profile of major aromatic spices from Citrus Fruits***

The composition of the volatile components of the electron beam irradiated and non-irradiated samples did not show significant differences. However, changes in small amounts were observed. In the electron beam irradiated samples, the specific flavor components were not detected. The content of limonene in non-irradiated samples was identified at 65.31 mg/kg, but the irradiated samples at a dose of 1 kGy showed decreased content of limonene.

Volatile compounds were identified in a total of 109 species (4510.81 mg/kg) of orange peel while only 123 species were studied for electron beam irradiation. The irradiation was increased at a dose of 1, 3 and 5 kGy each 5447.13, 6361.75 and 7054.02 mg/kg. Limonene content increased at a dose of 3 and 5 kGy while  $\beta$ -myrcene,  $\alpha$ -pinene were reduced in all of the irradiated samples.

In this study, the changes of volatile flavor components of fruit pulp, and peel of orange by electron beam irradiation, confirmed that the profile of volatile aroma components is influenced by irradiation only in terms of quantitative changes. The electron beam irradiation dose in the citrus fruits was judged to be appropriate within a maximum 1 kGy.

## Part I

Citrus속 과일의 유기 및 무기성분 분석

*Analysis of Organic and Inorganic Compounds  
from Citrus Fruits*

## 제 1 장 서 론

Citrus(귤나무)속은 분류학상으로 운향과(Rutaceae)에 속하는 식물로 즙이 많고 구연산 함량이 높아 특유의 신맛과 향을 가진 열매이며, 종류는 자몽(grapefruit), 오렌지(orange), 유자(yuzu), 감귤(mandarine), 레몬(lemon), 라임(lime) 및 금귤(kumquat) 등으로 구분할 수 있다. Citrus속 과일은 세계적으로 가장 중요한 과일작물로 특별한 맛과 영양적 가치를 가지고 있어 생과일, 주스 및 여러 가지 가공 형태로 소비될 뿐만 아니라 향수, 세제, 화장품, 정유 등 다양한 산업분야의 원료로 광범위하게 이용되고 있다(1).

Citrus속 과일들의 세계적 수확량은 2013년에 약 1억 3,500만 톤으로 오렌지는 전체의 52.6%, 감귤류는 21.1%, 레몬 및 라임은 11.1% 이며, 자몽은 6.2%, 기타 감귤류는 8.8%의 비율로 생산되었다(2). 자몽(*Citrus paradisi* Macf.)은 주로 캐나다, 미국 및 이스라엘에서 생산된 제품이 국내에 수입되고 있으며, 2010년 7,861톤이 수입되었고 2015년에는 20,813톤으로 매년 수입량이 10%씩 증가하였다(3). 오렌지(*Citrus sinensis*)는 미국의 캘리포니아 주와 플로리다 주에서 생산된 오렌지가 국내에서 소비되는 오렌지의 98%를 차지하고 있다. 캘리포니아산 오렌지는 단맛이 강한 navel 품종으로 주로 생과일로 소비되고 있으며, 플로리다산 오렌지는 비교적 신맛이 강하여 대부분 주스 및 여러 가지 가공용으로 이용되고 있다(4). 오렌지는 2011년까지 평균 10만 톤이 수입되었으나 2012년 한·미 자유무역협정(FTA) 이후 2012년과 2013년에 17.3만 톤 및 15.2만 톤으로 증가하였고, 2014년과 2015년에 9.8만 톤 및 11만 톤으로 약간 감소하였다. 구연산과 vitamin C의 함량이 높아 신맛이 강한 레몬(*Citrus limonum*)은 오스트레일리아, 이탈리아, 스페인 및 미국의 캘리포니아가 주요 원산지이다. 국내 레몬의 수입량은 2010년 5,627톤에서 2014년, 2015년 1.3만 톤 및 1.6만 톤으로 많은 증가를 보였다(Table 1-1)(5). 라임(*Citrus aurantifolia*)은 인도와 미얀마 및 말레이시아가 원산지이며, 추위에 약해 열대·아열대 지방에서 재배되고 있는 과일로 레몬보다 강한 신맛과 단맛을 가지고 있다. 감귤(*Citrus unshiu* Marcov)은 국내에서 약 340여 종이 재배되고 있는데 주로 온주 밀감이며, 국내의 감귤류 생산량은 2012년 69만 톤 2013년 68만 톤으로 주로 제주도에서 생산되고 있다(6). 최근에는 수입과일과의 경쟁력을 높이기 위하여 만감류의 재배가 증가하고 있으며, 만감류의 종류는 천혜향, 한라봉, 진지향, 황금

향, 레드향 등이 있으며, 그 중에서도 천혜향과 한라봉이 가장 많이 재배되고 있는 품종이다. 유자(*Citrus junos* Tanaka)는 한국, 중국 및 일본 등지에서 생산되고 있으며, 그 중 한국산 유자의 품질이 우수하다고 알려져 있고, 고흥, 제주도, 거제, 장흥, 완도 및 강진 등에서 주로 재배되고 있다. 금귤(*Citrus japonica*)의 종류로는 환실 금귤(oval kumquat)과 영과 금귤(round kumquat) 등이 있으며, 남해안 일대와 제주지역에서 재배되고 있다(7).

Citrus속 과일은 항바이러스 작용, 항암, 항염증, 심혈관계 질병의 개선 효과와 예방 및 모세혈관 강화작용 등 다양한 생리활성 물질을 가진다고 알려져 있다(8). Citrus속 과일의 인체 건강에 대한 효과는 phenolic compound류(9), vitamin C(10), carotenoid류(11), terpenoid류(12) 등에 의한 결과이며, 생물학적으로 중요한 활성물질들은 essential oil에 함유되어 있다(13). Citrus속 과일의 껍질에 많이 함유되어 있는 polyphenol 화합물은 플라보노이드류(flavonoid)이며, 대표적으로 쓴맛을 가지고 있는 hesperidin과 naringin이 있다. Hesperidin( $C_{28}H_{34}O_{15}$ )은 flavonoid glycoside로 hesperetin을 아글리콘으로 하여 rhamnose와 glucose가 결합한 형태로 존재하며 비타민 P의 구성성분이다. Hesperidin은 모세혈관 수축작용을 조절하여 혈압을 저하시키고 지방간의 개선효과와 간 종양세포의 증식을 억제하는 작용이 있다고 알려져 있다(14). Naringin( $C_{27}H_{32}O_{14}$ )은 플라본(flavanone)류인 naringenin과 rhamnose와 glucose가 결합된 배당체로 혈액내의 LDL(low density lipoprotein) 콜레스테롤의 함량을 감소시키고 유방암 세포의 증식을 저해하는 작용과 염증예방 및 항균작용이 있다고 보고되었다(15).

인간에게 생리활성 특징을 나타내는 물질은 20가지 이상이 있으며, 그 중 무기성분은 식물과 동물 조직의 연소 후 채로 남아있는 회분의 구성성분이다. 무기성분은 다량 원소와 미량원소로 구분되어진다(16). 다량원소는 칼륨(K), 나트륨(Na), 칼슘(Ca), 마그네슘(Mg), 철(Fe) 및 인(P) 등이 있으며, 인체의 건강을 위해 필수적인 다량원소로 1일에 100 mg 이상이 필요하다(17-19). 칼륨(K)의 95%는 세포 내액에 주로 존재하며 나트륨(Na)과 함께 체내의 삼투압을 조절하고 세포막의 수송과 신경계의 자극 전도, 혈압의 유지 및 산·염기의 평형 유지 등의 다양한 생리적 기능을 가지고 있다(16). 칼슘(Ca)은 인체에 가장 많은 무기질로 치아와 뼈에 주로 존재하고 나머지는 혈액, 근육 및 세포외액 등에 있으며, 혈액응고와 근육 수축 작용에 도움을 준다(20). 마그네슘(Mg)은 신경과 근육의 기능을 유지하며, 에너지가 풍부한 인산화합물의 전환과 관련

된 효소의 활성화 및 II형 당뇨병 예방을 위해 중요한 인슐린 호르몬의 활성화에 필요한 영양소로 생명유지에 중요한 요소이다. 마그네슘(Mg)과 칼슘(Ca)의 섭취비율은 1 : 2로 섭취하는 것이 바람직하다(16, 21). 나트륨(Na)은 주로 세포 외액에 존재하고 삼투압과 산·염기 균형을 유지하며, 아밀라아제와 같은 효소를 활성화 하는데 필요하다(16, 22). 철(Fe)은 혈액내의 산소를 운반하는 헤모글로빈과 근육의 근색소인 미오글로빈의 필수 구성성분이며, DNA 합성과 여러 산화 환원 반응에 참여하고 있다. 또한 인(P) 대사에 중요한 역할을 하고, 다른 무기성분과 함께 뼈 성장에 필수적이며, 세로토닌, 도파민, 노르에피네프린, 에피네프린 등의 신경전달물질의 보조인자로 작용한다(23). 미량 영양소는 일반적으로 인체에 필요한 양이 100 mg/day 이하로 매우 작은 양이며, 인체에 5 g 이하 존재한다. 미량 원소인 망간(Mn), 크롬(Cr), 구리(Cu), 니켈(Ni), 아연(Zn), 루비듐(Rb), 붕소(B), 바륨(Ba) 및 스트론튬(Sr) 등은 식품 분석 평가의 요소로 이용된다(24-25). 인체에 중요한 미량 영양소의 함량에 대해 세계보건기구(WHO)와 식품영양위원회, 의학연구소, 국제아카데미 및 미국 워싱턴 DC에서 보고된 가이드라인 값이 권장되고 있다(16, 26-27). 크롬(Cr), 망간(Mn), 구리(Cu) 및 아연(Zn) 등은 필수적인 미량 원소에 속하며(18), 생물학적 시스템에서 미량 영양소는 금속함유단백질을 형성하기 위해 단백질과 conjugate 결합을 하고, 다른 작은 분자들은 phosphate류, phytate류, polyphenol류 및 chelating compound류를 형성한다. 금속함유단백질의 형성에서 미량 요소의 대부분은 특정 구조를 갖는 효소 시스템의 중요한 부분이며, 유기체의 표적부위에 결합하는 단백질의 수송에 관여한다(17). 구리(Cu), 크롬(Cr) 및 니켈(Ni)은 생물학적 구조의 필수 구성요소이나 생물학적 기능에 필요한 농도 이상에서는 독성이 있을 수 있다(18-19).

잠재적인 독성을 나타내는 미량 원소로는 비소(As), 납(Pb), 카드뮴(Cd) 및 수은(Hg) 등이 있으며, 인듐(In)과 텔루륨(Ti)도 포함된다(24-25). 2001년 세계보건기구 및 식품영양위원회에서는 As(15 µg/kg bw), Pb(7 µg/kg bw), Cd(25 µg/kg bw), Hg(1.6 µg/kg bw)의 잠정주간섭취허용량(PTWD)을 보고하였다(27-28). 독성을 나타내는 미량 원소들은 식품분석에서 매우 중요하게 고려되어야 한다.

2013년 한국농촌경제연구원에서 발표된 국내 1인 1일당 식품 섭취량에 의하면 우리나라 국민의 1일 식품 섭취량은 약 1,800 g이며, 주요 식품 섭취량은 채소류 401.2 g(22.2%), 곡류 380.9 g(21.1%), 음료 및 주류 226.3 g(12.5%), 우유 및 유제품 168.2

g(9.3%), 육류 134.7 g(7.4%)에 이어 과실류가 130.2 g(7.2%)로 높은 섭취율을 나타내고 있다(Table 1-2). 또한 연도별 식품공급량에 따르면 매년 공급되는 과일의 양은 약 2,300톤 정도이며, 그 중에서도 citrus속 과일의 공급량이 20% 이상으로 높은 비율을 차지하고 있다(Table 1-3)(29). 2013년 citrus속 과일의 공급량은 감귤류 500 톤, 오렌지 100 톤, 유자 8톤 및 자몽 7 톤으로 감귤류의 공급량이 가장 많다(Table 1-4). 따라서 과일 중 소비량이 가장 높은 citrus속 과일에 함유되어 있는 성분들 중 유기성분과 다량 무기성분 및 미량 무기성분의 연구가 필요한 실정이다.

이에 따라 본 연구는 국내에서 유통되고 있는 수입과일과 국내생산 과일 중 공급량과 소비량이 가장 많은 citrus속 과일류를 선택하였다. 국내감귤류 중 만감류인 천혜향, 한라봉, 진지향, 황금향, 레드향과 외래 수입종인 오렌지, 자몽, 레몬 및 라임, 기타 citrus속 과일로 금귤과 유자 등에 대해 유기산(organic acid), 유리당(free sugar), vitamin C 등 주요 유기성분 함량을 비교 분석하고, 또한 citrus속 과일의 주요 플라보노이드류(flavonoid) 성분이며 쓴맛 특성을 가지는 hesperidin과 naringin의 함량을 비교 분석하여 citrus속 과일류에 대한 이화학적 특성을 확인하고자 하였다. 또한 다량 및 미량 무기성분 분석을 위해 ICP-MS와 ICP-OES을 이용하였으며, 결과를 바탕으로 citrus속 과일의 무기성분 안정성을 평가하기 위한 기초자료로 활용하고자 하였다.

**Table 1-1. Imported quantities in each year of citrus fruits**

Variety	unit : ton						
	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015
Orange	95,321	130,944	141,961	173,943	152,714	98,371	110,039
Grapefruit	6,352	7,861	9,337	10,452	11,580	19,491	20,813
Lemon	6,087	5,627	7,371	10,630	13,907	13,540	16,321
Others	2,787	4,041	2,845	3,828	4,006	4,312	4,312
<b>Total of citrus fruits</b>	<b>110,547</b>	<b>148,473</b>	<b>161,514</b>	<b>198,853</b>	<b>182,207</b>	<b>135,714</b>	<b>151,485</b>
<b>Total of fruits</b>	<b>654,713</b>	<b>821,102</b>	<b>923,157</b>	<b>1,009,922</b>	<b>964,010</b>	<b>974,514</b>	<b>974,514</b>

Korea Customs Service (2015). 「Import and Export Trade Statistics-Import and Export Performance by item」

**Table 1-2. Per person per day food consumption in Korea**

	unit : g						
<b>Food groups</b>	<b>2007</b>	<b>2008</b>	<b>2009</b>	<b>2010</b>	<b>2011</b>	<b>2012</b>	<b>2013</b>
Cereals	411.58	397.97	381.58	397.52	395.84	402.31	380.93
Vegetables	410.67	422.48	417.82	362.08	423.45	381.45	401.26
Dairy	151.23	144.56	146.03	156.14	162.38	150.39	168.23
Fruits	123.33	128.56	130.61	121.02	127.92	126.60	130.16
Meats	111.96	111.40	118.59	119.29	121.73	125.94	134.75
Root crops	35.34	38.45	37.54	37.92	34.39	32.16	40.59
Sugars	55.53	64.91	65.19	62.25	62.17	61.33	64.99
Soybeans	29.34	26.56	26.70	28.48	27.16	27.44	27.30
Nuts	4.00	3.77	4.20	4.13	4.20	4.82	4.95
Seeds	2.02	1.89	2.22	1.95	2.32	1.97	2.20
Eggs	26.06	25.83	27.50	27.07	27.02	28.35	28.21
Fishes	71.45	66.59	58.34	62.11	56.33	60.28	60.31
Shellfish	43.89	40.39	38.64	38.02	45.22	44.46	39.41
Seaweeds	39.37	43.37	39.52	40.22	43.09	43.51	47.66
Fat & oils	49.86	33.73	36.51	38.04	37.99	60.79	56.87
Alcohols	202.95	208.82	206.61	204.04	221.02	227.19	226.32
<b>Total</b>	<b>1,768.58</b>	<b>1,759.28</b>	<b>1,737.6</b>	<b>1,700.28</b>	<b>1,792.23</b>	<b>1,778.99</b>	<b>1,814.14</b>

Korea Rural Economic Institute (2013). 「Food balance sheet」

**Table 1-3. Annual domestic fruit supply**

	unit : ton						
<b>Fruit</b>	<b>2007</b>	<b>2008</b>	<b>2009</b>	<b>2010</b>	<b>2011</b>	<b>2012</b>	<b>2013</b>
Citrus fruits	523	550	615	537	608	635	615
Apple	302	345	359	335	294	307	383
Pear	330	333	291	212	203	117	195
Grape	230	240	237	223	197	208	200
Other	200	228	308	305	338	339	338
Peach	134	145	152	106	162	177	169
Banana	178	149	94	195	190	199	169
Sweet persimmon	144	148	131	124	148	149	138
Pineapple	36	32	26	28	66	66	68
Plum	53	55	52	52	47	47	46
Kiwifruit	41	36	37	40	45	42	34
<b>Total</b>	<b>2,181</b>	<b>2,281</b>	<b>2,324</b>	<b>2,183</b>	<b>2,324</b>	<b>2,311</b>	<b>2,386</b>

Korea Rural Economic Institute (2013). 「Food balance sheet」

Table 1-4. Citrus fruits in quantity per year in South Korea

Variety	unit : ton						
	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013
Mandarine	468	466	552	451	499	507	500
Orange	51	71	47	72	93	114	100
Yuzu	-	10	12	9	10	8	8
Grapefruit	4	3	4	5	6	6	7
<b>Total</b>	<b>523</b>	<b>550</b>	<b>615</b>	<b>537</b>	<b>608</b>	<b>635</b>	<b>615</b>

Korea Rural Economic Institute (2013). 「Food balance sheet」

## 제 2 장 재료 및 방법

### 제 1 절 실험재료 및 기기

#### 1. 재료

Citrus속 과일의 비휘발성 유기 및 무기성분을 분석하기 위하여 2014년 12월에 광주 지역 채래시장 및 마트에서 천혜향 17종, 한라봉 29종, 황금향 27종, 진지향 6종, 레드향 5종, 오렌지 20종, 자몽 20종, 금귤 5종, 라임 20종, 레몬 12종 및 유자 5종을 구입하여 세척한 후 가식부와 비가식부로 구분하여 가식부만을 선별하여 이물질을 제거하고 분쇄기(M20, IKA, Germany)를 이용하여 20~30 mesh로 조분쇄하여 시료로 사용하였다(Fig. 1-1).

#### 2. 시약 및 표준물질

본 연구에 사용한 모든 시약은 특급시약을 구입하여 사용하였고, 유기용매는 HPLC grade를 사용하였다. 증류수는 Milli-Q ultrapure water purification system(Millipore Co., Boston, MA, USA)에 의해 18.2 MΩ 수준으로 정제된 물을 사용하였다.

각 유기성분의 정성 및 정량분석을 위해 유기산 8종(acetic acid, citric acid, fumaric acid, lactic acid, malic acid, oxalic acid, succinic acid 및 tartaric acid), 유리당 5종(fructose, glucose, sucrose, maltose 및 lactose) 및 vitamin C 정량분석을 위한 표준물질로서 ascorbic acid를 sigma-aldrich사(USA)에서 순도 98% 이상의 표준물질을 구입하여 본 연구에 사용하였다. 또한, flavonoid류인 hesperidin(TCI Co., Tokyo, Japan)과 naringin(Sigma Co., St. Louis, MO, USA)은 95% 순도의 특급시약을 구입하여 이용하였다.

무기성분 분석을 위해 전처리에 사용한 nitric acid 및 hydrogen peroxide(Dong Woo Fine Chem. Co. Ltd., Iksan, Korea)는 모두 EP-S급(electronic grade)을 구입하

여 사용하였다. 회수율 시험을 위해 사용된 시료는 NIST SRM(Standard Reference Materials) 1570a Spinach Leaves를, 표준원액은 Merck(Merck KGaA, Darmstadt, Germany)사 제품을 구입하여 사용하였다.

### 3. 장치 및 분석기기

본 연구에서 유기성분 분석을 위한 시료 전처리는 분쇄기(Mixer, M20, IKA, Germany)와 원심분리기(High speed centrifuge, MF-300, Hanil science industrial, Korea)를 사용하여 실시하였고, 회전식 감압농축기(Rotary vacuum evaporator, Buchi, Switzerland)를 이용하여 용매를 제거한 후 유기산, 유리당 등의 유기성분을 분석하였다.

또한, citrus속 과일류에 대한 유기산, 유리당, vitamin C와 hesperidin과 naringin의 함량 분석은 on-line degasser가 장착된 dual solvent delivery pump와 auto injector, diode array detector(DAD), refractive index detector(RID)로 구성된 HPLC(LC-20A series, shimadzu. Japan)를 이용하였다.

무기성분 분석에는 microwave 분해장치(Aanalytik Jena, Jena, Germany), ICP-OES {Optima 5300DV (Perkin-Elmer SCIEX, Norwalk, USA)}, ICP-MS(ELAN 6100 DRC II, PerkinElmer, USA)를 이용하였다.



Cheonhyehyang



Hallabong



Jinjihyang



Hwanggeumhyang



Redhyang



Kumquat



Lime



Lemon



Yuzu



Orange



Grapefruit

Fig. 1-1. List of citrus fruits selected for study.

## 제 2 절 유기성분 실험방법

### 1. 유기산 분석

#### 가. 유기산 추출

유기산 함량은 Wilson 등(30)의 방법을 응용하여 분석하였다. 시료 2 g에 증류수를 가하여 교반시킨 후 100 mL로 정용한 다음 10분간 초음파 추출하였다. 추출 후 3,000 rpm에서 30분간 원심분리 하였고, 이후 상등액만을 취하여 여과(Whatman No. 2)하였다. 여과액을 0.45  $\mu\text{m}$  membrane filter(Millipore Co, USA)로 재여과하여 HPLC 분석용 시료로 사용하였다.

#### 나. HPLC 분석

유기산 분석을 위하여 HPLC에 Aminex HPx87H (7.8 mm  $\times$  300 mm, 9  $\mu\text{m}$ ) column을 장착하여 0.008 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 를 이동상으로 하여 0.6 mL/min 유속으로 10  $\mu\text{L}$ 를 주입하여 등용리 방법(isocratic elution method)으로 분석하였고 다중멀티검출기(diode array detector, DAD)를 이용하여 파장 210 nm에서 유기산 성분을 확인하였다(Table 1-5). 표준용액은 10~100 mg/L의 범위의 농도로 조제하였으며, 회귀상관계수( $R^2$ )가 0.998 이상으로 표준검량곡선을 작성하여 각 시료에 대한 유기산 함량을 분석하였다.

**Table 1-5. HPLC condition for the analysis of organic acids**

Item	Condition
Instrument	HPLC (LC-20A series Shimadzu, Japan)
Detector	Diode array detector
Wavelength	210 nm
Column	Aminex HPx87H (7.8mm × 300mm, 9 μm)
Moblie phase	0.008 N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Column temp.	50°C
Flow rate	0.6 mL/min
Injection volume	10 μL

## 2. 유리당 분석

### 가. 유리당 추출

균질화된 시료 2 g을 취하여 증류수를 가하여 교반시킨 후 100 mL로 정용한 다음 10분간 초음파 추출하였다. 추출 후 3,000 rpm에서 30분간 원심분리 하였고, 원심 분리한 상등액을 취하여 여과(Whatman No. 2) 후 다시 0.45  $\mu$ m membrane filter(Millipore Co, USA)로 재여과하여 HPLC 분석용 시료로 사용하였다.

### 나. HPLC 분석

유리당을 분리하기 위하여 HPLC (Shimadzu, Japan)에 sugar-D column (6 mm  $\times$  250 mm, COSMOSIL, Japan)을 장착하고 이동상은 80% acetonitrile로 하여 등용리 방법(isocratic elution method)으로 1.0 mL/min의 유속으로 흘려보냈으며, 시료를 10  $\mu$ L 주입하여 굴절률 검출기(refractive index detector, RID)로 분석하였다(Table 1-6). 한편, 총 당 함량(total sugar content)은 glucose, fructose 및 sucrose의 함량을 합하여 계산하였다.

**Table 1-6. HPLC condition for the analysis of free sugars**

<b>Item</b>	<b>Condition</b>
Instrument	HPLC (LC-20A series, Shimadzu, Japan)
Detector	RI Detector
Column	sugar-D column (6 mm × 250 mm, COSMOSIL, Japan)
Mobile phase	80% acetonitrile
Column temp.	30°C
Flow rate	1.0 mL/min
Injection volume	10 µL

### 3. Vitamin C 분석

Vitamin C 분석은 식품공전(31)을 응용하여 과즙 0.1 g에 5% metaphosphoric acid( $\text{HPO}_3$ ) 용액 10 mL를 가해 교반한 후 분석용 시료로 사용하였다.

UV spectrometer를 이용하여 280 nm에서 흡광도를 측정하였으며, 표준물질을 농도 별로 제조하여 비교 정량하였다.

### 4. Hesperidin 및 naringin 분석

#### 가. Hesperidin 및 naringin 추출

유자의 고미와 백탁의 원인으로 알려진 flavonoid 배당체인 hesperidin 및 naringin의 정량은 Fisher 등(32)의 방법에 준하였다. 즉, 시료(과육 2 g/과피 1 g)를 20 mL vial에 취한 후 methanol 15 mL를 가하여 85°C 항온수조에서 2 시간동안 가온 추출 후, 냉각한 추출물을 0.45  $\mu\text{m}$  membrane filter로 여과하여 20 mL mass flask에 정용 후 분석용 시료로 사용하였다.

#### 나. 표준용액 제조

표준용액으로 naringin(>90.0%, TCI, Japan)과 hesperidin(>90.0%, TCI, Japan)을 ethanol에 녹여 각각 10, 25, 50, 75 및 100 mg/kg의 농도로 제조하여 peak 면적을 구하고 회귀방정식을 이용한 검량선을 작성하여 정량하였다.

#### 다. HPLC 분석

Naringin과 Hesperidin 함량은 Wang 등(33)의 방법을 변형하여 HPLC(LC-20A Series, Shimadzu, Japan)로 분석하였으며, column 5C18-PAQ, 4.6 mm I.D.  $\times$  250 mm L. (COSMOSIL, Japan)을 사용하였고, 0.5% acetic acid(99%, Sigma Aldrich,

USA) 이동상 A와 acetonitrile (HPLC grade, Fisher) 이동상 B를 기울기 용리 (gradient elution) 방법으로, 1 mL/min의 유속으로 분석하였으며, 시험용액의 주입량은 10  $\mu$ L이었다. 이동상의 용매 구배는 A:95%, B:5%로 시작하여 10분에 A:90%, B:10%, 20분에 A:84%, B:16%, 40분에 A:80%, B:20%, 50분에 A:50%, B:50%로 하여 55분까지 분석하였으며, diode array detector(DAD)를 사용하여 280 nm에서 측정하였다(Table 1-7).

**Table 1-7. Operating conditions of HPLC for analysis of hesperidin and naringin**

Item	Condition																				
Instrument	HPLC (LC-20A series, Shimadzu, Japan)																				
Detector	Diode array detector (SPD-M20A)																				
Column	5C18-PAQ (4.6 mm I.D. × 250 mm L., COSMOSIL, JPN)																				
Wave length	280 nm																				
Flow rate	1.0 mL/min																				
Injection volume	10 μL																				
	Mobile phase A: 0.5% acetic acid in H <sub>2</sub> O																				
	Mobile phase B: Acetonitrile																				
	Flow condition																				
Solvent	<table border="1"> <thead> <tr> <th rowspan="2">Time (min)</th> <th colspan="2">Mobile phase</th> </tr> <tr> <th>% A</th> <th>% B</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>10</td> <td>95</td> <td>5</td> </tr> <tr> <td>20</td> <td>90</td> <td>10</td> </tr> <tr> <td>40</td> <td>84</td> <td>16</td> </tr> <tr> <td>50</td> <td>80</td> <td>20</td> </tr> <tr> <td>55</td> <td>80</td> <td>20</td> </tr> </tbody> </table>	Time (min)	Mobile phase		% A	% B	10	95	5	20	90	10	40	84	16	50	80	20	55	80	20
	Time (min)		Mobile phase																		
		% A	% B																		
	10	95	5																		
	20	90	10																		
	40	84	16																		
50	80	20																			
55	80	20																			

## 제 3 절 무기성분 실험방법

### 1. Microwave를 이용한 시료 분해

식품은 유기물이 많이 함유되어 있어 미량 분석을 위해서는 유기물을 완전히 분해해야 하며, Microwave digestion은 습식 분해법의 일환으로 closed system을 통한 전처리 효율을 극대화 시키는 방법으로서 무기성분 분석 시료 분해에 많이 사용하고 있다. 이는 신속하고 정확한 분해가 가능하므로 본 연구의 분해 방법으로 택하여 사용하였다.

균질화된 시료 1 g을 Teflon Vessel에 취하고, 분해용액으로 70% HNO<sub>3</sub> 7 mL와 산화제로 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 1 mL를 첨가하여 microwave 분해장치(Aanalytik Jena, Jena, Germany)를 이용하여 분해하였다. 분해를 위한 온도 프로그램은 다음과 같다. 1000 W에서 80°C로 5분, 1000 W에서 50°C로 5분, 1000 W에서 190°C로 15분, 1000 W에서 190°C로 20분간, 그리고 0 W에서 20분간 냉각시켰다(Fig. 1-2). 반응이 끝나고 충분히 냉각 후 초순수로 분해 용기 벽면을 충분히 행구어 내며, 50mL PP Centrifuge Tubes (Corning NY, Mexico)에 옮겨 담고 초순수로 20 g까지 채워 시험용액으로 사용하였다.

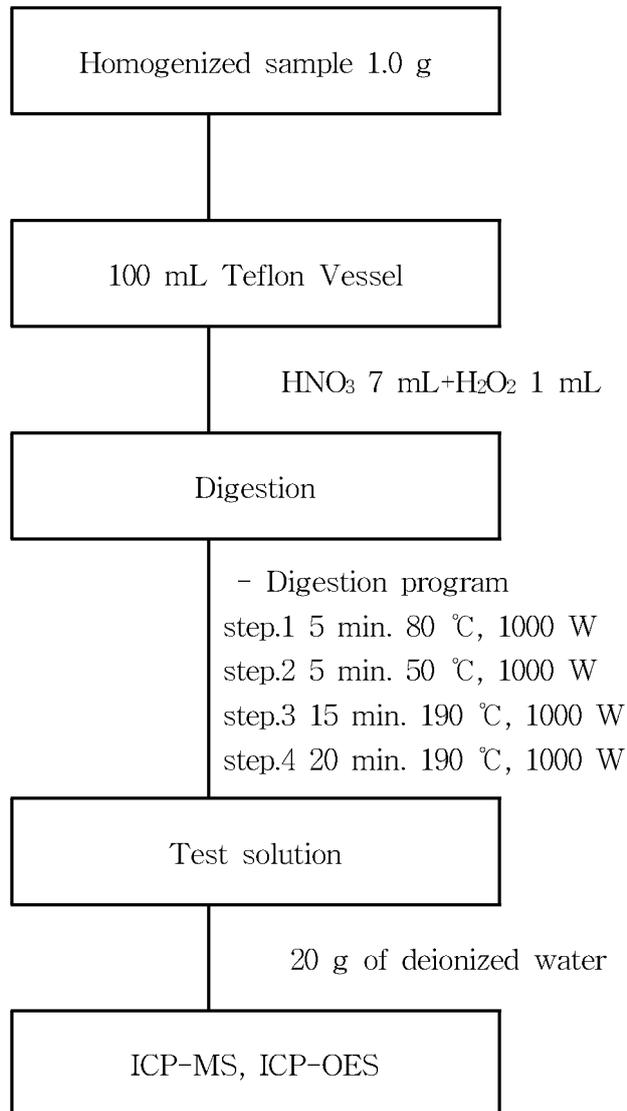


Fig. 1-2. The decomposition process by using Microwave.

## 2. 표준용액 제조

각 원소의 분석을 위해 표준용액 원액을 stock solution으로 제조한 후 사용하였다. 시료 분해용액의 최종 산 농도와 동일한 조건을 유지하기 위해 24.5% HNO<sub>3</sub> 용액을 base 용매로 사용하였고, 1 mg/kg stock solution을 제조하여 이를 0.25, 0.5, 1, 2, 5, 10, 25 µg/kg 농도로 희석하여 표준용액으로 사용하였다.

## 3. 분석방법의 유효성 검증

분석법에는 신뢰성이 있는 결과를 주어야 하며, 분석법의 신뢰성을 예상 및 확인하는 작업이 분석법 검증이다. 시험방법의 유효성 검증은 시험 방법을 통해 얻은 시험결과가 기술적으로 완벽하며 분석 결과를 만족시킬 수 있도록 엄격하게 이루어져야 한다. 사용하는 시험방법에 대한 요구사항을 명확히 이해해야 시험방법의 유효성 확인 연구를 올바르게 할 수 있다. 본 연구에서 사용된 시료전처리 및 분석방법의 유효성 검증을 위한 구성요건은 검출한계(Limit of Detection), 정량한계(Limit of Quantification), 정확성(Accuracy), 정밀성(Precision), 직선성(Linearity)이 있다.

### 가. 검출한계 및 정량한계

시료에 존재하는 분석 대상물질의 존재를 확인할 수 있는 최소농도를 검출한계(Limit of Detection, LOD), 시료에서 분석 대상물질로 정량할 수 있는 최소농도를 정량한계(Limit of Quantification, LOQ)라 한다. 시료를 전처리하여 분석한 후 검출한계는 표준편차의 3.3배에 기울기로 나눈 값이며, 정량한계는 표준편차의 10배에 기울기로 나누어준 값이다.

### 나. 정확성

분석방법의 정확성(accuracy)은 참값(true value)과 측정값(measured value)과의 일

치도를 비교하여 확인하였다. 본 연구에서는 표준물질 SRM(Standard Reference Materials)로는 Trace Elements in NIST(National Institute of Standards and Technology) SRM 1570a spinach leaves를 사용하였다.

#### 다. 정밀성

분석방법의 정밀성(precision)은 반복실험을 통한 일치도를 확인 하는 시험을 진행하였다. 본 연구에서는 동일 농도의 표준액을 10회 분석하여 반복 측정에 편차의 평균값에 대한 비율(CV, %)로 확인 하였다.

#### 라. 직선성

Calibration curve를 이용하여 측정 범위 내에서의 직선성(linearity)을 확인하여 분석하고자 하는 시료의 농도에 해당되는 검량선의 범위가 적당한지 확인하였다. 측정된 결과  $R^2$  값은 0.999 이상으로 우수한 직선성을 보였다.

### 4. 기기분석조건

다량원소 분석은 Table 1-8의 조건으로 ICP-OES{Optima 5300DV (Perkin-Elmer SCIEX, Norwalk, USA)}를 사용하였고, 미량원소 분석은 시료의 matrix 효과를 최소화하기 용이하고 상대적으로 감도 우수한 ICP-MS(ELAN 6100 DRC II, PerkinElmer, USA)를 사용하여 측정하였다(Table 1-9).

**Table 1-8. ICP-OES operating conditions and measurement parameters**

Spectrometer	PerkinElmer Optima 5300 DV (Perkin-Elmer SCIEX, Norwalk, USA)
RF power (kW)	1.4
Nebulizer	SeaSpray
RF generator	27.12 MHz
Argon gas flow (L/min)	Plasma (16), Auxiliary (1.5), Nebulizer (0.94)
Spray chamber	Cyclonic
Plasma viewing	Axial
Processing mode	Area
Read delay (sec)	30
Rinse (sec)	30
Replicates	3
Metal, wavelengths (nm)	S (181.975), Zn (206.200), P (213.617), Fe (238.204), B (249.677), Mn (257.610), Mg (285.213), Ca (317.933), Cu (327.393), Al (396.153), Na (589.592), K (766.490)

**Table 1-9. ICP-MS operating conditions and measurement parameters**

R.F. generator	Free-running type, 40 MHz
RF Power	1400 (W)
Coolant gas flow rate	17.0 L · min <sup>-1</sup>
Auxiliary gas flow rate	2.00 L · min <sup>-1</sup>
Nebulizer gas flow rate	1.05 mL · min <sup>-1</sup>
Sample uptake flow	1.00 mL · min <sup>-1</sup>
Nebulizer	Concentric type
Interface cone	Platinum
Quadrupole chamber	1×10 <sup>-6</sup> torr
Analyte (mass)	Li (7), Be (9), V (51), Cr (52), Mn (55), Co (59), Ni (60), Cu (63), Ga (69), As (75), Se (82), Rb (85), Sr (87), Cd (111), In (115), Cs (133), Ba (138), Tl (205), Pb (206), Bi (209)

## 제 3 장 결과 및 고찰

### 제 1 절 Citrus속 과일의 유기성분

#### 1. 분석방법의 유효성 검증

본 실험에서 분석된 8종의 유기산(Fig. 1-3)의 LOD값은 0.985~4.125 mg/kg이며, LOQ 값은 3.251~13.613 mg/kg 으로 확인 되었으며, 검출된 시료의 농도 범위는 LOQ 이상을 만족하였다. 각각의 표준품의 직선성은 0.9984~0.9999를 보였으며(Fig. 1-4), 시료의 검출값은 검량선 범위 안에 포함되었고 분석결과 값의 정밀성은 0.984~2.142% 로 검출되어 우수함을 확인하였다. 유효성 검증에 대한 결과는 Table 1-10과 같다.

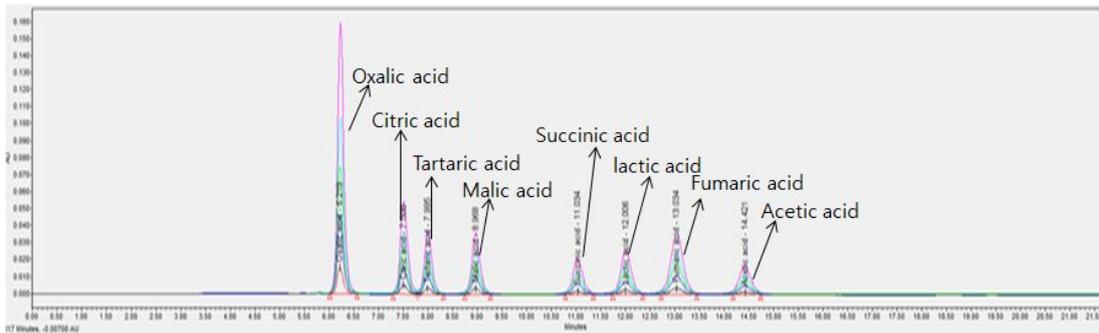


Fig. 1-3. HPLC chromatogram of organic acid standards.

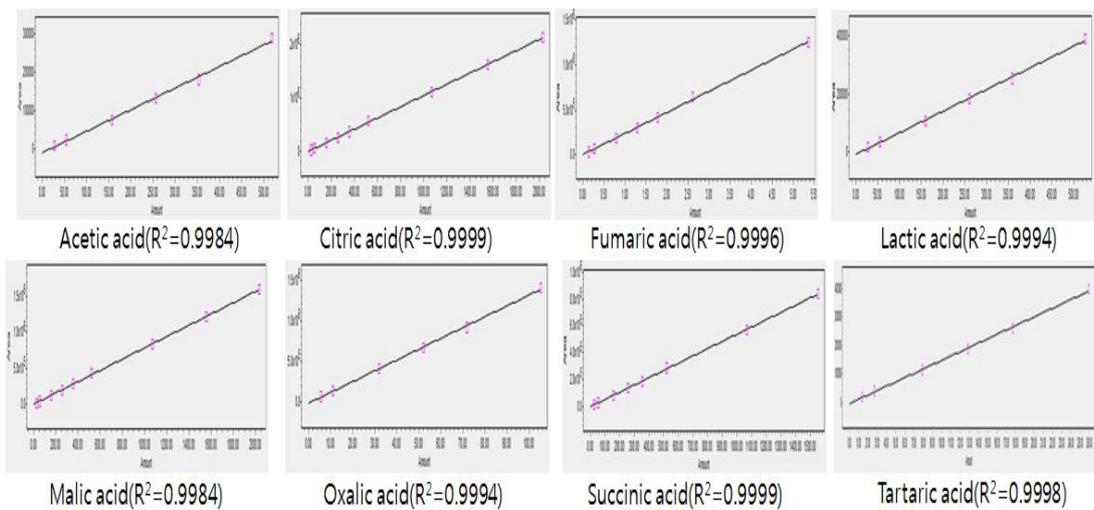


Fig. 1-4. The standard curve of organic acids by HPLC analysis.

Table 1-10. Validation data of the analytical method using HPLC for identification and quantification of organic acids

	LOD (mg/kg)	LOQ (mg/kg)	Linearity (r <sup>2</sup> )	CV <sup>1)</sup> %
Acetic acid	2.142	7.069	0.9984	0.984
Citric acid	3.175	10.478	0.9999	1.112
Fumaric acid	0.985	3.251	0.9996	1.423
Lactic acid	2.965	9.785	0.9994	2.142
Malic acid	3.668	12.104	0.9984	1.954
Oxalic acid	4.125	13.613	0.9994	2.014
Succinic acid	3.336	11.009	0.9999	1.856
Tartaric acid	3.521	11.619	0.9998	2.112

<sup>1)</sup>CV : coefficient of variation (precision)

## 2. Citrus속 과일의 유기산 함량

Citrus속 과일들의 유기산 함량을 HPLC로 분석한 결과를 Table 1-11에 나타내었다. 유기산의 종류는 citric acid, fumaric acid, malic acid, oxalic acid, succinic acid, tartaric acid, acetic acid 및 lactic acid 등 8종을 분석하였으나, fumaric acid와 oxalic acid의 함량은 검출한계 이하로 확인되었으며, acetic acid 및 lactic acid는 검출되지 않았다. 모든 품종의 감귤류에서 가장 많이 함유된 유기산은 citric acid로 나타났다. Citric acid는 카르복실산류의 일종으로 구연산 회로를 형성하는 성분이며, 생물계에 널리 분포되어 있는 화합물로서 동식물의 체액 속에 존재한다. Citric acid의 함량이 가장 높은 과일은 레몬으로 4.70%가 함유되어 있었으며, 다음으로 유자, 라임, 금귤, 진지향, 오렌지, 자몽, 천혜향, 한라봉, 레드향 및 황금향 순으로 동정되었다. 각각의 함량은 4.62%, 4.31%, 1.76%, 1.52%, 1.15%, 1.13%, 0.81%, 0.71%, 0.71% 및 0.44%로 확인되었다. Malic acid는 사과와 포도 등에 많이 함유되어 있는 성분으로 레몬에서 1.98%로 가장 높은 함량을 나타내었다. 다음으로 자몽 0.93%, 진지향 0.89%, 레드향 0.73%, 오렌지 0.72% 및 유자 0.50%로 분석되었다. 송 등(34)의 연구에서 유기산은 수확시기가 늦어지고, 과일이 성숙됨에 따라 함량이 감소하였으며, 하귤과 당유자의 citric acid의 함량은 3.30% 및 3.54%, malic acid는 0.19% 및 0.08%로 보고된 바 있으며, 이는 본 연구와 비교하였을 때 약간의 차이를 보였다.

TCA회로의 유기산으로 디카르복시산인 succinic acid의 함량은 유자에서 0.46%로 가장 높은 값을 보였으며, 다음으로 한라봉에서 0.42%로 확인되었다. 레드향과 레몬의 함량은 각각 0.20% 및 0.19%로 비슷한 수준으로 확인되었다. Tartaric acid는 주로 포도와 포도주에 존재하는 주요 산으로 포도주의 맛과 품질에 영향을 미친다. Tartaric acid의 함량은 자몽, 오렌지, 레드향, 한라봉, 천혜향 및 황금향 순으로 확인되었으며, 각각의 함량은 0.20%, 0.19%, 0.19%, 0.12%, 0.11% 및 0.07%로 동정되었고, 진지향, 금귤, 라임, 레몬 및 유자에서는 확인되지 않았다.

Table 1-11. Organic acid contents in citrus fruits

Variety	unit : g/100g					
	Citric acid	Malic acid	Succinic acid	Tartaric acid	Fumaric acid	Oxalic acid
Cheonhyehyang	0.81 ±0.04 <sup>1),b</sup>	0.08 ±0.01 <sup>a</sup>	0.12 ±0.01 <sup>abc</sup>	0.11 ±0.01 <sup>b</sup>	ND <sup>2)</sup>	ND
Hallabong	0.71 ±0.04 <sup>b</sup>	0.27 ±0.02 <sup>b</sup>	0.42 ±0.06 <sup>d</sup>	0.12 ±0.01 <sup>e</sup>	ND	ND
Jinjihyang	1.52 ±0.07 <sup>d</sup>	0.89 ±0.07 <sup>f</sup>	0.05 ±0.05 <sup>a</sup>	ND	ND	ND
Hwanggeumhyang	0.44 ±0.02 <sup>a</sup>	0.23 ±0.02 <sup>b</sup>	0.13 ±0.01 <sup>abc</sup>	0.07 ±0.01 <sup>a</sup>	ND	ND
Redhyang	0.71 ±0.03 <sup>b</sup>	0.73 ±0.06 <sup>e</sup>	0.20 ±0.03 <sup>c</sup>	0.19 ±0.01 <sup>d</sup>	ND	ND
Kumquat	1.76 ±0.08 <sup>e</sup>	0.39 ±0.03 <sup>cd</sup>	0.09 ±0.08 <sup>ab</sup>	ND	ND	ND
Lime	4.31 ±0.18 <sup>f</sup>	0.31 ±0.02 <sup>bc</sup>	0.06 ±0.01 <sup>ab</sup>	ND	ND	ND
Lemon	4.70 ±0.21 <sup>g</sup>	1.98 ±0.18 <sup>g</sup>	0.19 ±0.02 <sup>c</sup>	ND	ND	ND
Yuzu	4.62 ±0.23 <sup>g</sup>	0.50 ±0.07 <sup>d</sup>	0.46 ±0.07 <sup>d</sup>	ND	ND	ND
Orange	1.15 ±0.05 <sup>c</sup>	0.72 ±0.05 <sup>e</sup>	0.14 ±0.02 <sup>bc</sup>	0.19 ±0.01 <sup>d</sup>	ND	ND
Grapefruit	1.13 ±0.05 <sup>c</sup>	0.93 ±0.07 <sup>f</sup>	0.06 ±0.05 <sup>ab</sup>	0.20 ±0.01 <sup>d</sup>	ND	ND

<sup>1)</sup>Values are mean±SD (n=3).

<sup>a-g</sup>Means with different letters in the same column are significantly different at  $P<0.05$  by Duncan's multiple range test.

<sup>2)</sup>ND : Not detected

### 3. Citrus속 과일의 유리당 함량

Citrus속 과일의 과육으로부터 추출하여 얻은 유리당은 총 5종을 분석하였는데 maltose와 lactose는 동정되지 않았으며, fructose, glucose 및 sucrose 3종류가 검출되어 시료별 각각의 함량을 Table 1-12에 나타내었다. 3종의 유리당 각각의 표준품인 fructose, glucose 및 sucrose는 0.999 이상의 직선성을 보였으며, 시료의 검출값은 검량선 범위 안에 포함되었음을 확인하였다. Citrus속 과일 중 금귤, 라임 및 레몬을 제외한 모든 과일에서 유리당 종류별 함량은 sucrose, fructose, glucose 순으로 확인되어 송 등(34)의 연구결과와 유사하였다. 박 등(35)의 연구에서는 감귤류에 sucrose, fructose, glucose, maltose가 검출되었는데 maltose의 함량은 미량이라고 보고하였으나, 본 연구에서는 maltose는 동정되지 않았다. 또한 송 등(34)은 유리당 중에서 sucrose의 함량이 가장 많이 함유되어 있고, fructose와 glucose는 비슷하게 함유되어 있으며, 유리당의 함량은 과일이 성숙할수록 계속 증가한다고 보고하였다. 본 연구에서 Sucrose의 함량은 레드향이 8.38%로 가장 높았으며, 다음으로 천혜향 6.26%, 진지향 5.92%, 황금향 5.86%, 오렌지 4.54%, 한라봉 3.91%, 자몽 2.46%, 유자 2.04%, 금귤 0.43%, 레몬 0.34% 및 라임 0.18%로 확인되었다. Fructose는 금귤에서 3.94%로 가장 많이 함유되어 있었으며, 자몽 2.84%, 오렌지 2.80%, 레드향 2.45%, 천혜향 2.23%, 진지향 2.07%, 한라봉 2.06%, 유자 1.98%, 황금향 1.64%, 레몬 0.44% 및 라임 0.43% 순으로 나타났다. Glucose는 오렌지와 자몽에서 각각 2.61% 및 2.57%로 확인되었고, 유자와 진지향은 1.67%로 동일한 함량이며, 한라봉, 레드향, 천혜향은 각각 1.65%, 1.50%, 1.23%로 분석되었다. 금귤의 glucose 함량은 0.09%로 가장 낮았으며, 레몬, 황금향 및 라임의 함량은 0.73%, 0.61% 및 0.41%로 확인되었다. 유리당의 총 함량은 레드향이 12.33%로 가장 높았으며, 다음으로 오렌지 9.95%, 천혜향 9.72%, 진지향 9.66%, 황금향 8.11%, 자몽 7.87%, 한라봉 7.62%, 유자 5.69%, 금귤 4.46%, 레몬 1.51% 및 라임 1.02% 순으로 확인되었다. 본 연구에서 citrus속 과일의 sucrose, fructose 및 glucose의 각각 함량은 송 등(34)의 연구결과보다 높게 확인되었다.

Table 1-12. Free sugar contents in citrus fruits

Variety	Fructose	Glucose	Sucrose	unit : g/100g	
				Maltose & Lactose	Total
Cheonhyehyang	2.23±0.09 <sup>1),d</sup>	1.23±0.09 <sup>d</sup>	6.26±0.12 <sup>h</sup>	ND <sup>2)</sup>	9.72
Hallabong	2.06±0.08 <sup>cd</sup>	1.65±0.09 <sup>e</sup>	3.91±0.09 <sup>e</sup>	ND	7.62
Jinjihyang	2.07±0.10 <sup>cd</sup>	1.67±0.07 <sup>e</sup>	5.92±0.09 <sup>g</sup>	ND	9.66
Hwanggeumhyang	1.64±0.09 <sup>b</sup>	0.61±0.09 <sup>c</sup>	5.86±0.12 <sup>g</sup>	ND	8.11
Redhyang	2.45±0.05 <sup>e</sup>	1.50±0.02 <sup>e</sup>	8.38±0.08 <sup>j</sup>	ND	12.33
Kumquat	3.94±0.08 <sup>g</sup>	0.09±0.003 <sup>a</sup>	0.43±0.004 <sup>b</sup>	ND	4.46
Lime	0.43±0.01 <sup>a</sup>	0.41±0.01 <sup>b</sup>	0.18±0.01 <sup>a</sup>	ND	1.02
Lemon	0.44±0.01 <sup>a</sup>	0.73±0.01 <sup>c</sup>	0.34±0.01 <sup>b</sup>	ND	1.51
Yuzu	1.98±0.01 <sup>c</sup>	1.67±0.03 <sup>e</sup>	2.04±0.06 <sup>c</sup>	ND	5.69
Orange	2.80±0.25 <sup>f</sup>	2.61±0.27 <sup>f</sup>	4.54±0.15 <sup>f</sup>	ND	9.95
Grapefruit	2.84±0.04 <sup>f</sup>	2.57±0.09 <sup>f</sup>	2.46±0.12 <sup>d</sup>	ND	7.87

<sup>1)</sup>Values are mean±SD (n=3).

<sup>a-j)</sup>Means with different letters in the same column are significantly different at  $P<0.05$  by Duncan's multiple range test.

<sup>2)</sup>ND : Not detected

#### 4. Citrus속 과일의 vitamin C 함량

Citrus속 과일의 과육에서 vitamin C를 추출하여 UV로 확인한 결과를 Table 1-13에 나타내었다. 항산화 작용이 있는 것으로 널리 알려진 비타민 C는 특히 citrus속에 많이 함유되어 있다. 실험결과 vitamin C의 함량은 100 g 당 23.64~108.44 mg으로 분포되어 있었고, 그 중 진지향이 108.44 ± 3.16 mg/100g으로 다른 시료에 비해 유의적으로 가장 높게 확인되었다. 가장 낮은 함량은 레몬이 23.64 mg/100g으로 진지향과 비교하여 약 5배의 차이를 보였고, 진지향 다음으로 레드향 74.89, 자몽 68.99, 천혜향 66.57, 오렌지 62.28, 한라봉 57.87, 유자 54.00, 라임 51.84, 금귤 46.28, 황금향 33.90 및 레몬 23.64 mg/100g 순으로 낮아졌다. 2012년 이 등(36)의 과일껍질의 vitamin C 함량 연구에 따르면 귤 과피와 오렌지 과피가 46.0 및 22.7 mg/100g으로 다른 시료인 키위 25.5 mg/100g, 사과 6.0 mg/100g, 자두 3.0 mg/100g 등 보다는 높거나 비슷한 수치였으나 본 연구결과보다는 낮게 검출되었다. 또한 Deena 등(37)의 Mauritian citrus fruit의 과육에서의 vitamin C 분석결과 금귤 39 mg/100g, 레몬 74.3 mg/100g, 오렌지 63 mg/100g, 자몽 23.6 mg/100g으로 확인되었고, 그 중 레몬의 경우 74.3 mg/100g으로 검출되어 본 연구 결과보다 약 3배 이상 높은 수치로 확인되었다.

Table 1-13. Total vitamin C contents of citrus fruits

Variety	unit : mg/100g	
	Vitamin C	Average weight(g)
Cheonhyehyang	66.57±7.93 <sup>1),def</sup>	127.4
Hallabong	57.87±2.53 <sup>bcd</sup>	226.9
Jinjihyang	108.44±3.16 <sup>g</sup>	167.8
Hwanggeumhyang	33.90±13.13 <sup>ab</sup>	196.1
Redhyang	74.89±13.37 <sup>f</sup>	166.8
Kumquat	46.28±3.85 <sup>bc</sup>	15.6
Lime	51.84±6.01 <sup>bc</sup>	92.5
Lemon	23.64±2.99 <sup>a</sup>	120.1
Yuzu	54.00±15.30 <sup>bcd</sup>	157.5
Orange	62.28±11.60 <sup>bcdde</sup>	231.2
Grapefruit	68.99±3.22 <sup>ef</sup>	287.9

<sup>1)</sup>Values are mean±SD (n=3).

<sup>a-g</sup>Means with different letters in the same column are significantly different at  $P<0.05$  by Duncan's multiple range test.

## 5. Citrus속 과일의 hesperidin 및 naringin 함량

Citrus류는 hesperidin 및 naringin과 같은 플라보노이드성분을 다량 함유하고 있다. 이중 hesperidin은 여러 가지 생리 및 약리작용과 항염증 및 진통제 효과, 구강암 저해 효과를 가지는 것으로 나타나며, naringin은 콜레스테롤 저하능이 있고 항암효과를 가지는 것으로 보고되고 있다(38). 전반적인 citrus속의 과피 추출물에 함유된 페놀성 화합물은 주로 높은 기능성을 가진 hesperidin과 naringin 등의 플라보노이드 계통인 것으로 알려져 있다. 특히, 자몽의 강한 쓴맛은 naringin, naringenin과 같은 성분 때문이며, 껍질에 다량 함유되어 있다고 알려져 있다(39-40).

HPLC를 이용하여 감귤류 중 hesperidin과 naringin 함량을 분석 결과를 Table 1-14에 나타내었다. 모든 감귤류의 과육보다 과피에서 hesperidin과 naringin이 높은 함량을 보이는 것으로 확인되었다.

또한 이들 성분들 각각의 함량을 상대 비교해 본 결과 감귤류 중 가장 쓴맛이 강한 자몽의 과피에서 가장 높은 함량을 보였다. 금귤, 라임, 유자, 오렌지 등은 hesperidin의 함량보다 naringin의 함량이 더 높았으며, 제주 감귤류는 hesperidin과 naringin 모두 낮은 함량을 나타내었다.

Table 1-14. Phenolic compound of pulp and peel extracts from citrus fruits  
 unit : mg/g

Variety	Hesperidin		Naringin	
	Pulp	Peel	Pulp	Peel
Cheonhyehyang	0.06±0.01 <sup>1),d</sup>	0.2±0.02 <sup>a</sup>	ND <sup>2)</sup>	0.02±0.004 <sup>a</sup>
Hallabong	0.02±0.001 <sup>a</sup>	0.05±0.01 <sup>a</sup>	ND	0.01±0.002 <sup>a</sup>
Jinjihyang	0.03±0.002 <sup>ab</sup>	0.06±0.01 <sup>a</sup>	ND	0.02±0.01 <sup>a</sup>
Hwanggeumhyang	0.05±0.01 <sup>cd</sup>	0.07±0.002 <sup>a</sup>	ND	0.02±0.003 <sup>a</sup>
Redhyang	0.04±0.01 <sup>bc</sup>	0.05±0.01 <sup>a</sup>	ND	0.01±0.002 <sup>a</sup>
Kumquat	0.04±0.01 <sup>bc</sup>	10±0.44 <sup>c</sup>	ND	25±0.99 <sup>c</sup>
Lime	0.03±0.003 <sup>ab</sup>	25±0.36 <sup>e</sup>	ND	45±5.87 <sup>d</sup>
Lemon	0.05±0.02 <sup>cd</sup>	17±0.86 <sup>d</sup>	ND	20±1.71 <sup>b</sup>
Yuzu	0.03±0.002 <sup>ab</sup>	0.67±0.02 <sup>a</sup>	ND	0.33±0.04 <sup>a</sup>
Orange	0.05±0.003 <sup>cd</sup>	5±0.93 <sup>b</sup>	ND	25±3.42 <sup>c</sup>
Grapefruit	0.8±0.004 <sup>e</sup>	27±0.80 <sup>f</sup>	ND	50±2.43 <sup>e</sup>

<sup>1)</sup>Values are mean±SD (n=3).

<sup>a-f)</sup>Means with different letters in the same column are significantly different at  $P<0.05$  by Duncan's multiple range test.

<sup>2)</sup>ND : Not detected

## 제 2 절 Citrus속 과일의 무기성분

### 1. 분석방법의 유효성 검증

#### 가. 검출한계 및 정량한계

무기성분 11종 {(칼륨(K), 칼슘(Ca), 인(P), 마그네슘(Mg), 나트륨(Na), 황(S), 철(Fe), 알루미늄(Al), 구리(Cu), 망간(Mn) 및 아연(Zn)} 미량 무기원소 11종 {(리튬(Li), 붕소(B), 바나륨(V), 크롬(Cr), 코발트(Co), 니켈(Ni), 갈륨(Ga), 셀레늄(Se), 루비듐(Rb), 세슘(Cs) 및 바륨(Ba)} 그리고 위해 중금속 5종 {(비소(As), 카드뮴(Cd), 인듐(In), 탈륨(Tl) 및 납(Pb))의 검출한계 및 정량한계를 확인하였다(Table 1-16). 검출한계는 인듐(In) 에서 0.004 ng/g으로 가장 낮은 값을 확인 하였으며, 붕소에서 2.975 ng/g으로 가장 높은 값으로 나타났다. 정량한계의 경우 0.013 ng/g부터 9.817 ng/g으로 확인되었으며, 시료의 검출값은 정량한계 이상 검출되는 농도로 희석하여 분석하였다.

#### 나. 직선성

무기성분 11종 {(칼륨(K), 칼슘(Ca), 인(P), 마그네슘(Mg), 나트륨(Na), 황(S), 철(Fe), 알루미늄(Al), 구리(Cu), 망간(Mn) 및 아연(Zn)} 미량 무기원소 11종 {(리튬(Li), 붕소(B), 바나륨(V), 크롬(Cr), 코발트(Co), 니켈(Ni), 갈륨(Ga), 셀레늄(Se), 루비듐(Rb), 세슘(Cs) 및 바륨(Ba)} 그리고 위해 중금속 5성분 {(비소(As), 카드뮴(Cd), 인듐(In), 탈륨(Tl) 및 납(Pb)) 각각의 직선성을 확인 한 결과 0.9995부터 0.9999 까지 직선성을 보여 분석 구간간의 값이 유효함을 확인 하였다.

#### 다. 정밀성

정밀성은 동일한 시료에 대한 10회 측정값의 변이계수(CV%)로 확인하였다.

주요 무기성분 11종 {칼륨(K), 칼슘(Ca), 인(P), 마그네슘(Mg), 나트륨(Na), 황(S), 철(Fe), 알루미늄(Al), 구리(Cu), 망간(Mn) 및 아연(Zn)}과 미량 무기원소 11종 {(리튬(Li), 붕소(B), 바나륨(V), 크롬(Cr), 코발트(Co), 니켈(Ni), 갈륨(Ga), 셀레늄(Se), 루비듐(Rb), 세슘(Cs) 및 바륨(Ba)} 그리고 위해 중금속 5종 {(비소(As), 카드뮴(Cd), 인듐(In), 탈륨(Tl) 및 납(Pb)} 각각의 정밀성은 1.01%부터 2.98%로 모든 시료가 3% 이내 값으로 확인되어 분석 값의 유효성을 검증하였다.

## 라. 정확성

정확성은 기지량(既知量)을 첨가한 검체의 분석에 의한 회수율로 시험법의 정확도를 재는 척도로 본 연구에서는 Reference Material(NIST-1570a), Spinach Leaves를 통하여 검증 하였다(Table 1-15).

주요 무기성분 11종 {칼륨(K), 칼슘(Ca), 인(P), 마그네슘(Mg), 나트륨(Na), 황(S), 철(Fe), 알루미늄(Al), 구리(Cu), 망간(Mn), 아연(Zn)}과 미량 무기원소 11종 {(리튬(Li), 붕소(B), 바나륨(V), 크롬(Cr), 코발트(Co), 니켈(Ni), 갈륨(Ga), 셀레늄(Se), 루비듐(Rb), 세슘(Cs) 및 바륨(Ba)} 그리고 위해 중금속 5종 {(비소(As), 카드뮴(Cd), 인듐(In), 탈륨(Tl) 및 납(Pb)} 각각의 정확성은 88.6%부터 105.3%로 모든 항목의 정확성이 우수함을 확인 하였다.

Table 1-15. Accuracy data of the analytical method using ICP-OES and ICP-MS for quantification of elements

Element <sup>1)</sup>	NIST value ( $\mu\text{g/g}$ )	Obtained value ( $\mu\text{g/g}$ )	Recovery (%)
Mg	8900 <sup>2)</sup>	9408 $\pm$ 103 <sup>3)</sup>	105.7
P	5180 $\pm$ 110	4965 $\pm$ 51	95.8
Na	18180 $\pm$ 430	17701 $\pm$ 82	97.4
K	29030 $\pm$ 520	27712 $\pm$ 114	95.5
Ca	15270 $\pm$ 410	14823 $\pm$ 36	97.1
Al	310 $\pm$ 11	319 $\pm$ 12	102.9
B	37.6 $\pm$ 1	35.6 $\pm$ 0.3	94.7
Mn	75.9 $\pm$ 1.9	72.7 $\pm$ 0.9	95.8
Ni	2.14 $\pm$ 0.10	2.09 $\pm$ 0.04	97.7
Cu	12.2 $\pm$ 0.6	12.8 $\pm$ 0.3	104.9
Zn	82 $\pm$ 3	81 $\pm$ 0.5	98.8
V	0.57 $\pm$ 0.03	0.53 $\pm$ 0.06	93.0
Co	0.39 $\pm$ 0.05	0.38 $\pm$ 0.07	97.4
Se	0.117 $\pm$ 0.0009	0.118 $\pm$ 0.006	100.9
As	0.068 $\pm$ 0.012	0.066 $\pm$ 0.011	97.1
Cd	2.89 $\pm$ 0.07	2.69 $\pm$ 0.09	93.1
Pb	0.2 <sup>b)</sup>	0.212 $\pm$ 0.05	106.0

<sup>1)</sup> Values obtained by ICP-OES analysis (Mg, P, Na, K, Ca, Al), ICP-MS (B, Mn, Ni, Cu, Zn, V, Co, Se, As, Cd, Pb, U)

<sup>2)</sup> Reference value of constituent element

<sup>3)</sup> Mean $\pm$  Standard deviation (n=6)

Table 1-16. Sensitivity, precision and accuracy data of the ICP-OES and ICP-MS for quantification of elements

Element	LOD (ng/g)	LOQ (ng/g)	Correlation coefficient (r)	Precision (CV%)	Spike Recovery (%)
<b>Macro elements<sup>a</sup></b>					
K	0.165	0.545	0.9999	3.89	104.8
Ca	0.124	0.409	0.9999	1.55	102.9
P	0.135	0.446	0.9999	3.15	96.1
Mg	0.058	0.191	0.9999	2.83	93.3
S	0.185	0.611	0.9996	3.22	91.5
Fe	0.058	0.191	0.9997	4.24	98.9
Al	0.115	0.380	0.9999	3.15	97
Cu	0.120	0.396	0.9999	2.81	95.8
Zn	0.176	0.5808	0.9999	2.37	96.5
Mn	0.051	0.1683	0.9999	2.22	98.1
Na	0.207	0.6831	0.9999	2.19	105.3
<b>Micro elements</b>					
Li	0.029	0.0957	0.9997	2.87	89.6
Ni	0.142	0.4686	0.9995	2.63	93.4
V	0.081	0.2673	0.9999	1.68	92.5
Cr	0.941	3.1053	0.9992	2.11	91.4
Co	0.008	0.0264	0.9999	1.95	96.8
Ga	0.007	0.0231	0.9999	1.49	88.6
Se	0.899	2.9667	0.9995	2.55	104.3
Ba	0.015	0.0495	0.9997	1.79	93.8
Cs	0.009	0.0297	0.9995	2.33	96.7
B	2.975	9.8175	0.9990	2.89	94.2
Rb	0.010	0.033	0.9996	1.38	97.0
<b>Toxic trace elements</b>					
As	0.009	0.0297	0.9999	1.01	103.0
Tl	0.010	0.033	0.9999	2.44	93.7
Cd	0.017	0.0561	0.9998	2.83	98.9
In	0.004	0.0132	0.9995	2.92	98.0
Pb	0.019	0.0627	0.9998	2.98	97.3

<sup>a</sup> Elements spiked at 1000  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . Others were spiked at 100  $\mu\text{g}/\text{kg}$ .

## 2. Citrus속 과일의 다량 무기성분 함량

11종의 citrus속 과일의 다량 무기성분인 칼륨(K), 칼슘(Ca), 인(P), 마그네슘(Mg), 나트륨(Na), 황(S), 철(Fe), 알루미늄(Al), 구리(Cu), 망간(Mn) 및 아연(Zn) 등을 ICP-OES로 분석하였다. 이들의 분석 결과 칼륨(95.13~270.38 mg/100g)이 가장 높은 값을 보였으며, 다음으로 칼슘(10.36~96.10 mg/100g), 인(9.27~47.30 mg/100g), 마그네슘(7.50~26.42 mg/100g), 나트륨(2.47~10.62 mg/100g) 황(2.12~6.95 mg/100g), 철(0.12~2.51 mg/100g), 알루미늄(0.04~0.59 mg/100g), 구리(0.02~0.06 mg/100g), 망간(0.004~0.19 mg/100g) 및 아연(0.05~0.16 mg/100g) 순으로 확인되었다(Table 1-17).

Citrus속 과일의 전체 무기질 함량의 약 60% 이상을 차지하는 칼륨(K)의 주요 생리적 기능은 세포내외의 전위(electric potential)에 영향을 미치는 것과 세포 내 이온 강도를 조절하는 것이며, 나트륨과 상호 작용을 통한 신경계의 자극 전도, 골격근의 수축과 이완 및 혈압의 유지 등의 생리적 기능을 담당한다. 칼륨의 농도가 낮으면 식욕 감퇴, 근육 경련, 발작 등이 일어나고 심장박동이 불규칙해지며 생명이 위협 받게 된다(41). 칼륨은 황금향이 95.13 mg/100g 으로 가장 낮은 값을 보였으며, 라임은 270.38 mg/100g 으로 가장 높은 함량을 확인하였다. 다음으로 유자(197.35 mg/100g) > 레몬(195.96 mg/100g) > 자몽(188.45 mg/100g) > 한라봉(182.27 mg/100g) > 오렌지(147.42 mg/100g) > 진지향(135.12 mg/100g) > 금귤(128.34 mg/100g) > 레드향(103.82 mg/100g) > 천혜향(95.22 mg/100g) 순으로 확인되었다(Fig 1-5).

무기질 함량의 약 15~20%를 차지하고 있는 칼슘(Ca)은 혈액 응고, 근육의 수축과 이완, 심장의 규칙적인 박동, 신경전달 물질의 분비, 효소의 활성화, 백혈구의 식균 작용 및 세포의 분열 등 여러 영양소의 대사 작용에 관여하고 있다. 또한 세포막을 통한 물질이동의 조절인자 역할을 하며, 골밀도뿐만 아니라 체중 조절, 당뇨, 대장암 예방 등에도 역할을 한다. 즉 체중을 줄이기 위해 식이요법을 할 때 칼슘을 1,000mg 전후로 섭취하면 체중 조절 효과가 더 크며, 충분한 칼슘 섭취는 당뇨 및 대장암 발생 위험성이 감소되는 것으로 확인 되고 있다(42). 칼슘의 함량이 가장 높은 과일은 유자로 75.29 mg/100g 으로 다른 시료에 비하여 유의적으로 높게 검출 되었다. 분석된 결과를 보면 유자(75.29 mg/100g) > 금귤(53.88 mg/100g) > 오렌지(37.16 mg/100g) > 자몽(32.83 mg/100g) > 레몬(27.93 mg/100g) > 라임(24.95 mg/100g) > 한라봉(15.35 mg/100g) >

레드향(13.78 mg/100g) > 진지향(12.40 mg/100g) > 황금향(10.36 mg/100g) > 천혜향(10.57 mg/100g) 순으로 확인되었다.

인(P)은 카르복시화효소, FAD, NAD 등의 구성성분으로서 작용하고 있으며, 특히 인산은 생체내에서 아데노신삼인산(ATP), 크레아틴인산 등의 고에너지화합물의 구성성분으로 에너지 대사에 관여하고 있다(43). 인의 함량은 유자(47.30 mg/100g) > 자몽(25.13 mg/100g) > 오렌지(23.04 mg/100g) > 한라봉(22.09 mg/100g) > 라임(19.02 mg/100g) > 레몬(18.08 mg/100g) > 금귤(15.96 mg/100g) > 진지향(13.41 mg/100g) > 천혜향(13.27 mg/100g) > 레드향(13.02 mg/100g) > 황금향(9.27 mg/100g) 순으로 확인되었다.

마그네슘(Mg)은 항 스트레스 무기질로 정신의 흥분을 가라앉히는 작용을 하며, 생화학적 및 생리적 과정에서 중요한 역할을 한다. 300종 이상의 효소체계에서 보조인자(cofactor)로서 작용하며, 특히 탄수화물 대사에 관여하여 에너지 생성 과정에 중요한 역할을 한다(44). 마그네슘은 유자(26.42 mg/100g) > 금귤(20.99 mg/100g) > 한라봉(12.85 mg/100g) > 자몽(12.27 mg/100g) > 오렌지(11.37 mg/100g) > 라임(10.82 mg/100g) > 천혜향(9.24 mg/100g) > 레몬(8.81 mg/100g) > 진지향(8.76 mg/100g) > 레드향(8.21 mg/100g) > 황금향(7.50 mg/100g) 순으로 확인되었다.

나트륨(Na)은 모든 동물에게 필요한 다량원소의 하나이며 생체 내에서는 주로 세포 외 전해질의 성분으로 1가의 양이온( $Na^+$ )으로서 삼투 조절이나 세포내 pH의 조절 등의 항상성 유지나 신경전달에 있어 중요한 역할을 담당한다(45). 나트륨의 함량은 유자에서 10.62 mg/100g 으로 가장 높은 값을 나타내었으며, 다음으로 금귤(7.07 mg/100g) > 레몬(5.32 mg/100g) > 한라봉(5.25 mg/100g) > 라임(4.51 mg/100g) > 레드향(3.77 mg/100g) > 황금향(2.74 mg/100g) > 진지향(2.56 mg/100g) > 천혜향(2.49 mg/100g) > 자몽(2.47 mg/100g) > 오렌지(1.26 mg/100g) 순으로 확인되었다.

황(S)은 식물의 필수다량원소로 메티오닌(methionine), 시스테인(cysteine), 시스틴(cystine) 등의 아미노산을 비롯하여 이로부터 형성된 단백질 및 효소 등과 일부 비타민(thiamine, biotin)의 구성원소이다. 특히 -SH는 생체 안에서 산화·환원 기능을 조절하는 여러 물질의 작용기이다(46). 황의 함량은 금귤과 유자에서 6.95 mg/100g 및 6.93 mg/100g 으로 높은 값을 보였으며, 한라봉을 제외한 다른 과일에서는 큰 차이를 보이지 않았다.

철, 알루미늄, 구리, 망간, 아연의 경우 0.01~0.3 mg/100g 수준에서 검출되었으며, 시료별 유의적 차이는 크지 않았다. Mbogo 등(47)의 연구에서 발렌시아 오렌지의 구리 함량은 0.31 mg/100g, 철 0.12 mg/100g, 아연 0.16 mg/100g, 망간 0.37 mg/100g 으로 보고하였는데, 본 연구에서 약간 낮은 함량으로 검출되었다.

United States Department of Agriculture에서 제공하는 오렌지의 주요 무기성분 함량은 칼륨(181 mg/100g) > 칼슘(40 mg/100g) > 인(14.0 mg/100g) > 마그네슘 (10 mg/100g) 순이며, 본 연구에서 오렌지는 칼륨(147.4 mg/100g) > 칼슘(37.2 mg/100g) > 인(23.0 mg/100g) > 마그네슘 (11.4 mg/100g)으로 유사함을 확인 할 수 있었다. 칼륨의 함량은 다소 낮게 확인되었으나, 이는 분석 시료의 수집 시기 및 성장시 환경의 영향 등으로 사료 된다. 또한 레몬의 주요 무기성분 함량은 칼륨(138 mg/100g) > 칼슘(26.0 mg/100g) > 인(16.0 mg/100g) > 마그네슘 (8.0 mg/100g)의 순으로 보고되었는데, 본 연구 결과와 유사한 수준이었다. 라임의 주요 무기성분 함량은 칼륨(102 mg/100g) > 칼슘(33.0 mg/100g) > 인(18.0 mg/100g) > 마그네슘 (6.0 mg/100g) 순으로 보고되었으나, 본 연구에서 확인된 라임의 주요 무기성분 성분인 칼륨은 270.4 mg/100g으로 2배 이상 높게 확인되었으며, 칼슘(24.9 mg/100g), 인(19.0 mg/100g), 마그네슘 (10.8 mg/100g)은 거의 동일한 수준으로 검출되었다. 자몽의 주요 무기성분 함량은 칼륨(162 mg/100g) > 칼슘(9.0 mg/100g) > 인(15.0 mg/100g) > 마그네슘 (12.0 mg/100g) 순으로 보고되고 있으나, 본 연구에서 확인된 자몽의 주요 무기성분은 칼륨(188.5 mg/100g) > 칼슘(32.8 mg/100g) > 인(25.1 mg/100g) > 마그네슘 (12.3 mg/100g)으로 모두 높게 확인되었다(48).

Wayne A(49)의 연구에 의하면, 오렌지 중 Navel 종의 칼륨 함량은 평균 169 mg/100g (93~232 mg/100g), 칼슘 80.3 mg/100g (35~131 mg/100g), 인 179 mg/100g (110~270 mg/100g), 마그네슘 114.1 mg/100g (82~145 mg/100g) 그리고 Valencia 시료는 칼륨 167.6 mg/100g (777~2345 mg/100g), 칼슘 82.8 mg/100g (46.1~160 mg/100g), 인 183 mg/100g (78~266 mg/100g), 마그네슘 106.6 mg/100g (55.1~170 mg/100g)으로 확인되었으며, 동일종이더라도 편차가 20% 내외로 확인 되었으며, 최소값과 최대값의 차이는 2배에서 4배까지 확인 되었으나 평균값은 본 연구와 유사한 결과 값을 확인 할 수 있었다.

본 연구에서는 제주 감귤류(천혜향, 한라봉, 황금향, 진지향, 레드향)와 외래 수입종(

자몽, 오렌지, 레몬, 라임) 및 유자와 금귤의 다량 무기질을 분석하였다. 오렌지, 레몬, 라임, 자몽 등 외래 수입종의 경우, 미국 및 호주 등 주요 생산지에서 충분한 연구가 진행 되었으나, 제주 감귤류는 아직 연구가 부족한 실정이다. 제주 감귤류에서 칼륨과 칼슘의 함량은 각각 95.1~182.3 mg/100g 및 10.4~15.4 mg/100g으로 확인되었으며, 외래 수입종의 칼륨과 칼슘의 함량은 147.4~270.4 mg/100g 및 24.9~37.2 mg/100g으로 제주 감귤류에서 다소 낮은 수치로 분석되었다. 국내에서 생산되는 유자의 경우는 칼륨, 칼슘, 인, 마그네슘 및 황의 함량이 다른 과일보다 높은 값으로 확인되었다. 이는 생산 지역의 특성이라기 보다는 종에 의한 차이로 사료 된다. 따라서 본 연구결과 국내에서 생산되고 있는 제주 감귤류와 외래 수입종의 차이점을 확인할 수 있었으며, 제주 감귤류의 다량무기질의 기초자료를 마련하였다.

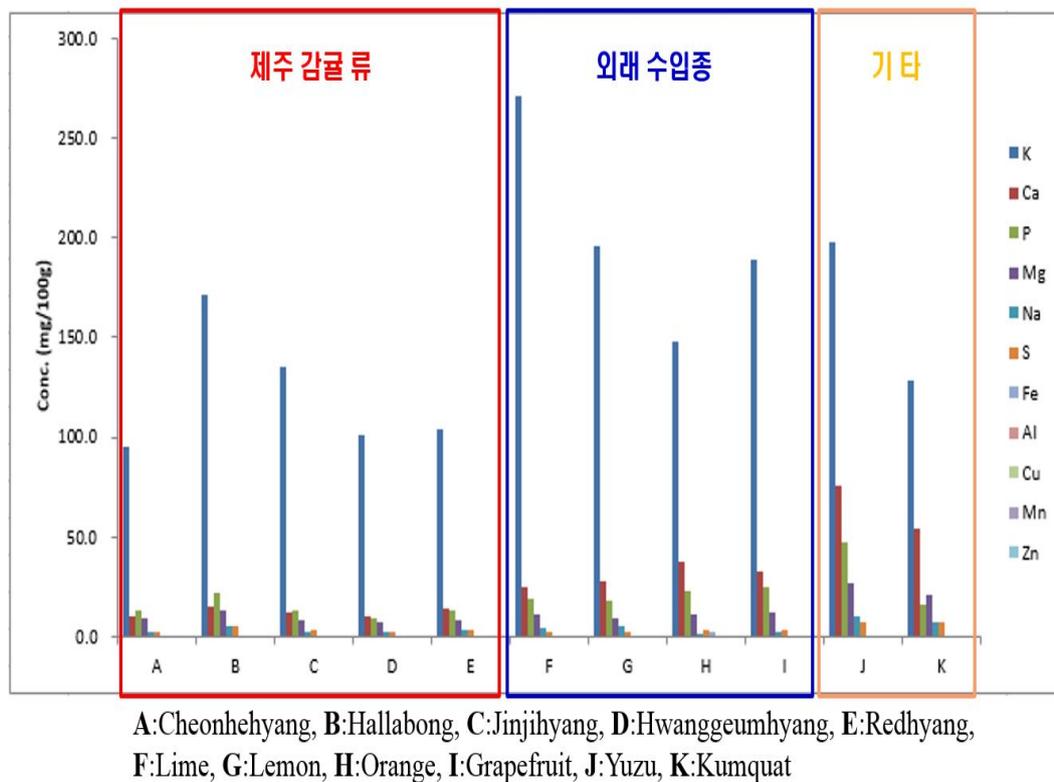


Fig. 1-5. Concentrations of analyzed macro minerals in citrus fruits (pulp base).

**Table 1-17. Concentrations (mg/kg) of analyzed macro minerals in citrus fruit by ICP-OES**

	(mg/100g)										
	Cheonhye hyang	Hallabong	Jinjihyang	Hwanggeum hyang	Redhyang	Kumquat	Lime	Lemon	Yuzu	Orange	Grapefruit
<b>K</b>	95.22±32.62 <sup>1),a</sup>	182.27±64.65 <sup>bc</sup>	135.12±66.40 <sup>abc</sup>	95.13±54.64 <sup>a</sup>	103.82±0.96 <sup>a</sup>	128.34±1.52 <sup>ab</sup>	270.38±60.85 <sup>d</sup>	195.96±38.53 <sup>c</sup>	197.35±71.14 <sup>c</sup>	147.42±39.76 <sup>abc</sup>	188.45±125.64 <sup>bc</sup>
<b>Ca</b>	10.57±2.58 <sup>a</sup>	15.35±3.24 <sup>a</sup>	12.40±2.87 <sup>a</sup>	10.68±3.05 <sup>a</sup>	13.78±0.07 <sup>a</sup>	53.88±0.72 <sup>e</sup>	24.95±5.58 <sup>b</sup>	27.93±5.20 <sup>bc</sup>	75.29±0.74 <sup>f</sup>	37.16±9.87 <sup>d</sup>	32.83±13.85 <sup>cd</sup>
<b>P</b>	13.27±2.06 <sup>b</sup>	22.09±3.27 <sup>de</sup>	13.41±1.67 <sup>b</sup>	9.27±1.46 <sup>a</sup>	13.02±0.06 <sup>b</sup>	15.96±0.10 <sup>bc</sup>	19.02±2.38 <sup>cd</sup>	18.08±2.01 <sup>c</sup>	47.30±0.58 <sup>f</sup>	23.04±3.12 <sup>e</sup>	25.13±8.55 <sup>e</sup>
<b>Mg</b>	9.24±1.24 <sup>b</sup>	12.85±1.79 <sup>d</sup>	8.76±1.60 <sup>a</sup>	7.50±1.21 <sup>a</sup>	8.21±0.07 <sup>a</sup>	20.99±0.10 <sup>e</sup>	10.82±0.93 <sup>c</sup>	8.81±0.92 <sup>a</sup>	26.42±0.08 <sup>f</sup>	11.37±1.39 <sup>cd</sup>	12.27±3.30 <sup>cd</sup>
<b>S</b>	2.85±0.34 <sup>bc</sup>	5.07±0.76 <sup>e</sup>	3.42±0.21 <sup>d</sup>	2.40±0.40 <sup>ab</sup>	3.14±0.02 <sup>cd</sup>	6.95±0.12 <sup>f</sup>	2.73±0.38 <sup>bc</sup>	2.12±0.39 <sup>a</sup>	6.93±0.04 <sup>f</sup>	3.00±0.36 <sup>cd</sup>	2.99±0.92 <sup>cd</sup>
<b>Fe</b>	0.18±0.19 <sup>a</sup>	0.23±0.08 <sup>a</sup>	0.12±0.04 <sup>a</sup>	0.16±0.10 <sup>a</sup>	0.26±0.002 <sup>a</sup>	0.28±0.01 <sup>a</sup>	0.17±0.07 <sup>a</sup>	0.31±0.16 <sup>a</sup>	0.33±0.01 <sup>a</sup>	2.51±2.45 <sup>b</sup>	0.31±0.22 <sup>a</sup>
<b>Al</b>	0.09±0.08 <sup>ab</sup>	0.18±0.15 <sup>bc</sup>	0.09±0.03 <sup>ab</sup>	0.06±0.05 <sup>ab</sup>	0.10±0.004 <sup>ab</sup>	0.04±0.001 <sup>a</sup>	0.24±0.21 <sup>c</sup>	0.09±0.07 <sup>ab</sup>	0.59±0.08 <sup>d</sup>	0.14±0.09 <sup>abc</sup>	0.13±0.10 <sup>abc</sup>
<b>Cu</b>	0.02±0.01 <sup>a</sup>	0.04±0.01 <sup>c</sup>	0.02±0.01 <sup>ab</sup>	0.02±0.01 <sup>a</sup>	0.02±0.003 <sup>a</sup>	0.03±0.004 <sup>bc</sup>	0.04±0.01 <sup>c</sup>	0.04±0.01 <sup>c</sup>	0.06±0.001 <sup>d</sup>	0.06±0.02 <sup>d</sup>	0.06±0.02 <sup>d</sup>
<b>Mn</b>	0.07±0.02 <sup>bc</sup>	0.09±0.05 <sup>c</sup>	0.07±0.02 <sup>bc</sup>	0.06±0.04 <sup>b</sup>	0.09±0.01 <sup>c</sup>	0.19±0.003 <sup>d</sup>	0.02±0.01 <sup>a</sup>	0.004±0.003 <sup>a</sup>	0.07±0.001 <sup>bc</sup>	0.02±0.02 <sup>a</sup>	0.02±0.01 <sup>a</sup>
<b>Na</b>	2.49±1.23 <sup>ab</sup>	5.25±1.66 <sup>c</sup>	2.56±0.92 <sup>ab</sup>	2.74±0.83 <sup>ab</sup>	3.77±0.04 <sup>bc</sup>	7.07±0.06 <sup>d</sup>	4.51±3.29 <sup>c</sup>	5.32±3.04 <sup>c</sup>	10.62±0.17 <sup>e</sup>	1.26±0.71 <sup>a</sup>	2.47±1.11 <sup>ab</sup>
<b>Zn</b>	0.06±0.02 <sup>a</sup>	0.10±0.03 <sup>b</sup>	0.07±0.02 <sup>ab</sup>	0.05±0.02 <sup>a</sup>	0.06±0.002 <sup>a</sup>	0.16±0.02 <sup>c</sup>	0.10±0.05 <sup>b</sup>	0.08±0.02 <sup>ab</sup>	0.16±0.002 <sup>c</sup>	0.07±0.03 <sup>ab</sup>	0.10±0.05 <sup>b</sup>

<sup>1)</sup>Mean ± standard deviation

<sup>a-g</sup>Values with different letters within a column differ significantly ( $p < 0.05$ ).

### 3. Citrus속 과일의 미량 무기성분 함량

11종의 citrus속 과일의 미량 무기성분{(리튬(Li), 붕소(B), 바나륨(V), 크롬(Cr), 코발트(Co), 니켈(Ni), 갈륨(Ga), 셀레늄(Se), 루비듐(Rb), 세슘(Cs) 및 바륨(Ba)}을 ICP-MS로 분석하였다. 이들의 함량은 니켈(38.05~158.67 ug/kg)이 가장 높은 값을 보였으며, 다음으로 바륨(ND~179.91 ug/kg), 크롬(18.31~61.14 ug/kg), 갈륨(1.11~21.77 ug/kg), 리튬(ND~63.55 ug/kg) 코발트(1.97~5.19 ug/kg), 셀레늄(0.81~5.11 ug/kg), 세슘(0.38~5.83 ug/kg), 바나륨(ND~1.23 ug/kg), 붕소(ND~0.70 ug/kg), 루비듐(ND) 순으로 확인되었다(Table 1-18). 미량 무기 성분의 경우, 체내에서 효소의 구성 성분 및 효소 반응 촉진 작용을 하는 등 체내에서 각종 효소 작용 및 대사 작용에 관여하고 있으며, 이에 따라 적정량 섭취가 필요하다(50). 현재 citrus속 과일의 미량 무기성분에 관한 연구는 오렌지, 자몽 등 해외 수입종 뿐만 아니라, 국내 제주 감귤류에서도 연구가 부족한 실정이다.

Citrus속 과일의 니켈(Ni) 함량은 금귤(158.67 ug/kg) > 황금향(92.48 ug/kg) > 레드향(80.45 ug/kg) > 자몽(77.65 ug/kg) > 한라봉(58.67 ug/kg) > 유자(56.25 ug/kg) > 천혜향(54.89 ug/kg) > 오렌지(52.05 ug/kg) > 라임(47.52 ug/kg) > 레몬(46.75 ug/kg) > 진지향(38.05 ug/kg) 순으로 확인되어, 금귤의 니켈 함량이 다른 과일에 비하여 유의적으로 높은 함량을 나타내었다(Fig 1-6). Wayne 등(49)의 연구에서 레몬, 라임, 자몽의 니켈 함량은 각각 10 ug/kg, 20 ug/kg 및 30 ug/kg으로 보고되었으나, 본 연구에서는 모든 과일에서 더 높은 함량이 확인되었다.

크롬(Cr)은 포도당 대사의 항상성 유지에 필요하며, 지방 대사 및 인슐린의 보조 인자로 작용한다(51). 평균 함량은 자몽(61.14 ug/kg) > 오렌지(44.36 ug/kg) > 레몬(28.78 ug/kg) > 유자(27.98 ug/kg) > 라임(27.50 ug/kg) > 한라봉(24.48 ug/kg) > 금귤(23.90 ug/kg) > 천혜향(19.82 ug/kg) > 황금향(19.02 ug/kg) > 진지향(18.85 ug/kg) > 레드향(18.31 ug/kg) 순으로 확인되었다.

바륨(Ba)의 경우 오렌지, 유자, 금귤에서는 검출되지 않았으며, 레드향에서 다른 종에 비하여 다소 높게 검출되었다. 평균 함량은 레드향(179.91 ug/kg) > 자몽(125.96 ug/kg) > 진지향(107.62 ug/kg) > 레몬(106.37 ug/kg) > 천혜향(103.51 ug/kg) > 라임(86.52 ug/kg) > 한라봉(76.39 ug/kg) > 황금향(65.59 ug/kg) > 오렌지(0.00 ug/kg), 유자(0.00 ug/kg), 금귤

(0.00 ug/kg) 순으로 확인되었다. Wayne 등(49)의 연구에서 라임과 레몬은 230 ug/kg 및 190 ug/kg으로 본 연구보다 높은 함량으로 보고되었다.

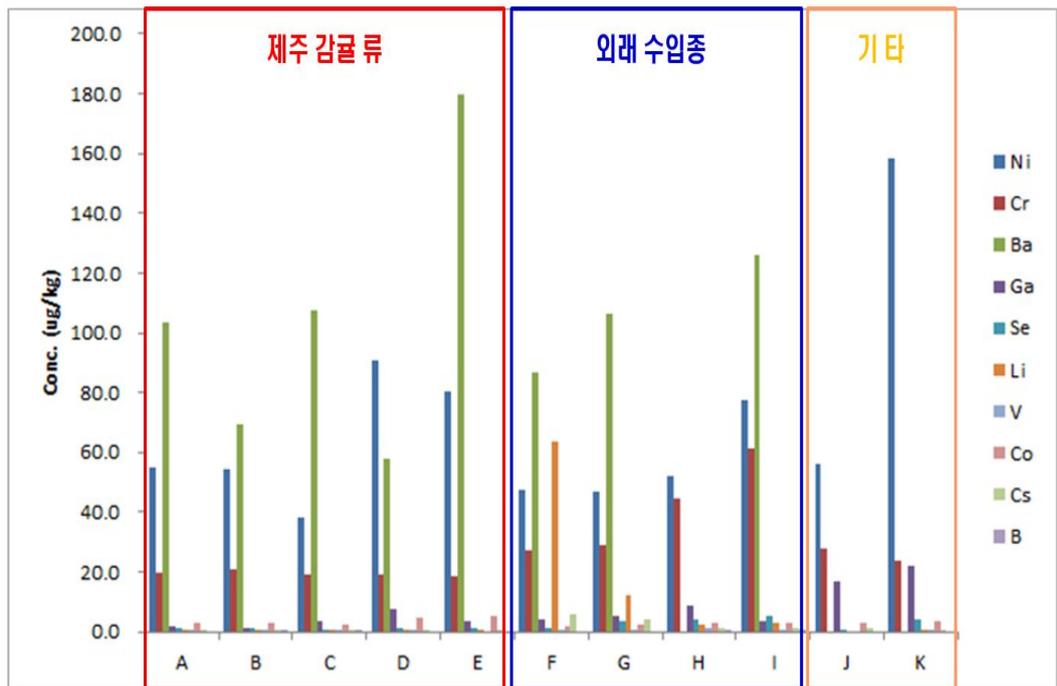
갈륨(Ga)의 경우 유자 및 금귤에서 특이적으로 높은 값이 검출되었으며, 검출 함량은 다음과 같다. 금귤(21.77 ug/kg) > 유자(16.56 ug/kg) > 오렌지(8.83 ug/kg) > 황금향(6.82 ug/kg) > 레몬(5.13 ug/kg) > 라임(3.89 ug/kg) > 레드향(3.43 ug/kg) > 자몽(3.42 ug/kg) > 진지향 (3.33 ug/kg) > 천혜향(1.76 ug/kg) > 한라봉(1.11 ug/kg) 순으로 확인되었다.

코발트(Co)는 레드향(5.19 ug/kg)에서 가장 높은 수치로 검출되었으며, 다음으로 황금향(4.31 ug/kg) > 금귤(3.49 ug/kg) > 한라봉(3.42 ug/kg) > 오렌지(3.14 ug/kg) > 천혜향(3.13 ug/kg) > 자몽(3.01 ug/kg) > 유자(2.91 ug/kg) > 레몬 (2.45 ug/kg) > 진지향(2.23 ug/kg) > 라임(1.97 ug/kg) 순으로 확인되었다.

셀레늄(Se)은 강력한 항산화력을 가진 원소로 활성산소 제거 및 신체 조직의 노화와 변성을 지연시킨다고 알려져 있다(52). 셀레늄은 자몽(5.11 ug/kg)에서 가장 높은 수치로 검출되었으며, 다음으로 오렌지(4.38 ug/kg) > 금귤(4.19 ug/kg) > 레몬(3.26 ug/kg) > 한라봉(1.41 ug/kg) > 천혜향(1.25 ug/kg) > 황금향(1.20 ug/kg) > 라임(1.14 ug/kg) > 레드향 (1.01 ug/kg) > 진지향(0.93 ug/kg) > 유자(0.81 ug/kg) 순으로 확인되었다.

리튬(Li)은 현재 항우울제 치료제로 많은 연구가 진행 되고 있으나, 현재까지 리튬의 정확한 작용기전은 명확히 밝혀지지 않았다(53). 리튬은 라임(63.55 ug/kg)에서 특이적으로 높은 수치로 검출되었으며, 레몬(12.11 ug/kg) > 자몽(3.16 ug/kg) > 오렌지(2.62 ug/kg) > 금귤(0.39 ug/kg) > 한라봉(0.25 ug/kg) > 레드향(0.12 ug/kg) > 진지향(0.10 ug/kg) > 황금향(0.18 ug/kg) > 천혜향(0.03 ug/kg) > 유자(0.00 ug/kg) 순으로 확인되었다.

바나듐(V)은 오렌지(1.23 ug/kg)에서 다른 과일에 비하여 높은 수치로 검출되었으며, > 자몽(0.49 ug/kg) > 라임(0.36 ug/kg) > 금귤(0.14 ug/kg) > 황금향(0.14 ug/kg) > 한라봉(0.09 ug/kg) > 천혜향(0.04 ug/kg) > 레몬(0.02 ug/kg) > 진지향(0.004 ug/kg) > 레드향 (0.00 ug/kg), 유자(0.00 ug/kg) 순으로 확인되었다. 세슘(Cs)은 라임(5.83 ug/kg)과 레몬(4.13 ug/kg)에서 높은 수치로 검출되었으며, 자몽(1.44 ug/kg) > 유자(1.29 ug/kg) > 오렌지(0.96 ug/kg) > 금귤(0.73 ug/kg) > 한라봉(0.67 ug/kg) > 황금향(0.52 ug/kg) > 천혜향(0.50 ug/kg) > 레드향(0.48 ug/kg) > 진지향(0.38 ug/kg) 순으로 확인되었다. 붕소(B)는 자몽과 오렌지 및 한라봉에서 각각 0.70 ug/kg, 0.02 ug/kg 및 0.01 ug/kg으로 미량 확인되었으며, 다른 종에서는 검출되지 않았다. 루비듐(Rb)은 모든 과일에서 확인되지 않았다.



A:Cheonhehyang, B:Hallabong, C:Jinjihyang, D:Hwanggeumhyang, E:Redhyang,  
 F:Lime, G:Lemon, H:Orange, I:Grapefruit, J:Yuzu, K:Kumquat

Fig. 1-6. Concentrations of analyzed micro minerals in citrus fruits (pulp base).

**Table 1-18. Concentrations of analyzed micro minerals in citrus fruit by ICP-MS**

	(µg/kg)										
	Cheonhye hyang	Hallabong	Jinjihyang	Hwanggeum hyang	Redhyang	Kumquat	Lime	Lemon	Yuzu	Orange	Grapefruit
<b>Ni</b>	54.89±31.80 <sup>1),abc</sup>	58.67±34.41 <sup>abc</sup>	38.05±23.52 <sup>a</sup>	92.48±48.94 <sup>d</sup>	80.45±1.21 <sup>cd</sup>	158.67±1.68 <sup>e</sup>	47.52±22.38 <sup>abcd</sup>	46.75±13.38 <sup>bc</sup>	56.25±3.82 <sup>abc</sup>	52.05±13.63 <sup>abc</sup>	77.65±41.36 <sup>abcd</sup>
<b>Cr</b>	19.82±10.30 <sup>a</sup>	24.48±11.04 <sup>a</sup>	18.85±14.31 <sup>a</sup>	19.02±6.91 <sup>a</sup>	18.31±0.43 <sup>a</sup>	23.90±0.65 <sup>a</sup>	27.50±10.24 <sup>a</sup>	28.78±3.49 <sup>a</sup>	27.98±5.55 <sup>a</sup>	44.36±27.91 <sup>b</sup>	61.14±24.51 <sup>c</sup>
<b>Ba</b>	103.51±46.95 <sup>ab</sup>	76.39±52.58 <sup>bc</sup>	107.62±83.89 <sup>ab</sup>	65.59±82.98 <sup>a</sup>	179.91±1.27 <sup>c</sup>	ND	86.52±51.60 <sup>ab</sup>	106.37±82.35 <sup>ab</sup>	ND	ND	125.96±32.01 <sup>b</sup>
<b>Ga</b>	1.76±0.92 <sup>ab</sup>	1.11±1.01 <sup>a</sup>	3.33±2.70 <sup>ab</sup>	6.82±11.05 <sup>bc</sup>	3.43±0.07 <sup>ab</sup>	21.77±1.07 <sup>e</sup>	3.89±5.40 <sup>abc</sup>	5.13±2.64 <sup>abc</sup>	16.56±1.13 <sup>d</sup>	8.83±4.73 <sup>c</sup>	3.42±1.98 <sup>ab</sup>
<b>Se</b>	1.25±0.72 <sup>a</sup>	1.41±0.51 <sup>a</sup>	0.93±0.11 <sup>a</sup>	1.20±0.36 <sup>a</sup>	1.01±0.05 <sup>a</sup>	4.19±0.43 <sup>bc</sup>	1.14±0.45 <sup>a</sup>	3.26±2.74 <sup>b</sup>	0.81±0.07 <sup>a</sup>	4.38±2.02 <sup>bc</sup>	5.11±3.60 <sup>c</sup>
<b>Li</b>	0.03±0.07 <sup>a</sup>	0.25±0.54 <sup>a</sup>	0.10±0.24 <sup>a</sup>	0.18±0.77 <sup>a</sup>	0.12±0.01 <sup>a</sup>	0.39±0.08 <sup>a</sup>	63.55±49.23 <sup>b</sup>	12.11±7.43 <sup>a</sup>	ND	2.62±4.85 <sup>a</sup>	3.16±3.50 <sup>a</sup>
<b>V</b>	0.04±0.11 <sup>a</sup>	0.09±0.15 <sup>a</sup>	0.004±0.01 <sup>a</sup>	0.14±0.45 <sup>a</sup>	ND	0.14±0.01 <sup>a</sup>	0.36±0.97 <sup>a</sup>	0.02±0.07 <sup>a</sup>	ND	1.23±1.05 <sup>b</sup>	0.49±0.84 <sup>a</sup>
<b>Co</b>	3.13±1.65 <sup>ab</sup>	3.42±2.36 <sup>ab</sup>	2.23±0.96 <sup>a</sup>	4.31±2.09 <sup>bc</sup>	5.19±0.15 <sup>c</sup>	3.49±0.08 <sup>ab</sup>	1.97±0.90 <sup>a</sup>	2.45±0.57 <sup>a</sup>	2.91±0.22 <sup>ab</sup>	3.14±1.28 <sup>ab</sup>	3.01±1.52 <sup>ab</sup>
<b>Cs</b>	0.50±0.48 <sup>a</sup>	0.67±0.35 <sup>a</sup>	0.38±0.21 <sup>a</sup>	0.52±0.28 <sup>a</sup>	0.48±0.01 <sup>a</sup>	0.07±0.01 <sup>a</sup>	5.83±4.15 <sup>b</sup>	4.13±3.93 <sup>b</sup>	1.29±0.09 <sup>a</sup>	0.96±1.37 <sup>a</sup>	1.44±1.42 <sup>a</sup>
<b>B</b>	ND <sup>2)</sup>	0.006±0.02 <sup>a</sup>	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.02±0.03 <sup>a</sup>	0.70±2.6 <sup>a</sup>
<b>Rb</b>	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

<sup>1)</sup> Mean ± standard deviation

<sup>a-f</sup> Values with different letters within a column differ significantly ( $p < 0.05$ ).

<sup>2)</sup> ND : Not detected

#### 4. Citrus속 과일의 위해 중금속 함량

11종의 citrus속 과일의 위해 중금속(비소(As), 카드뮴(Cd), 인듐(In), 탈륨(Tl) 및 납(Pb))을 ICP-MS로 분석하였다. 현재 citrus속 과일의 위해 중금속 관리 기준은 납 0.2 mg/kg 이하, 카드뮴 0.05 mg/kg 이하로 규정 되어 있으며, 비소, 인듐, 탈륨의 중금속 기준은 설정되어 있지 않다(54).

위해 중금속의 평균함량은 납(0.63~6.86 ug/kg)이 가장 높은 값을 보였으며, 다음으로 비소(0.49~1.63 ug/kg), 카드뮴(0.11~0.43 ug/kg), 탈륨(0.06~0.26 ug/kg), 인듐(0.000~0.000 ug/kg) 순으로 확인되었다(Table 1-19).

비소는 국제 암연구소(IARC)에서는 카드뮴을 ‘발암성 등급 1군(Group 1)’으로 분류하고 있으며 노출원은 비소에 오염된 물과 오염된 토양에서 재배된 농작물 및 어패류 등으로써 주로 구강을 통해 노출된다. 금속 제련업, 살충제 제조업, 목재 운반 및 가공업 등 비소화합물을 취급하는 사업장 근로자의 경우 비소의 주된 노출경로는 호흡기로서 주로 금속 또는 무기비소화합물이 주요 노출원이 된다. 그러나 비소에 특별히 폭로된 적이 없는 일반 주민들에 있어서 비소의 노출원은 비소에 오염된 물과 오염된 토양에서 재배된 농작물 및 어패류 등으로써 주로 구강을 통해 노출된다(55). Citrus속의 경우 오렌지에서 1.63 ug/kg으로 가장 높은 수치가 확인 되었으며, 황금향(1.00 ug/kg) > 한라봉(0.86 ug/kg) > 유자(0.83 ug/kg) > 금귤(0.81 ug/kg) > 천혜향(0.79 ug/kg) > 레몬(0.77 ug/kg) > 진지향(0.71 ug/kg) > 레드향(0.68 ug/kg) > 라임(0.56 ug/kg) > 자몽(0.49 ug/kg) 순으로 검출 되었다.

카드뮴은 국제 암연구소(IARC)에서는 ‘발암성 등급 1군(Group 1)’으로 분류하고 있으며, 미국 환경보호청(EPA)에서도 카드뮴을 “사람에게 암을 일으킬 수 있는 유력한 물질”로 ‘발암성 등급 B1군(Group B1)’으로 분류하고 있다. 카드뮴은 일본에서 골연화증, 신장관 장애, 이타이이타이병 등을 유발한 사례가 있으며, 특히 산화카드뮴은 유력한 발암성 물질로, 전립선암과 신장암을 일으킬 수 있는 것으로 알려져 있다(56). 카드뮴은 레몬에서 0.43 ug/kg으로 가장 높은 수치가 확인 되었으며, 자몽(0.33 ug/kg) > 오렌지(0.29 ug/kg) > 라임(0.19 ug/kg) > 한라봉(0.17 ug/kg) > 황금향(0.16 ug/kg) > 금귤(0.16 ug/kg) > 유자(0.12 ug/kg) > 천혜향(0.12 ug/kg) > 진지향(0.12 ug/kg) > 레드향(0.11 ug/kg) 순으로 검출 되었다.

오염물질 중 납은 1976년에 설립된 GEMS/Food (Global Environment Monitoring System / Food Contamination Monitoring and Assessment Programme)에서 우선순위를 두고 있는 오염물질 중 하나로 연조직에 흡수되고 시간이 지남에 따라 뼈에 축적되며, 반감기는 혈액에서는 30일, 뼈에서는 10~30년이다. 납은 인체 모든 장기에 영향을 주며 특히 혈액, 심혈관, 신장, 호르몬, 위내부, 면역계에 영향을 준다. 특히 중추 신경계(the central nervous system; CNS)에 영향을 주고 뇌발달에 영향을 준다. 납 중독의 증상은 복통, 변비, 메스꺼움, 구토, 거식증 등이 있다. 특히 어린이의 경우 고농도에 단기간 노출되어도 급성 뇌질환이 발병되기 쉽다(57). 납은 자몽(6.858 ug/kg)에서 가장 높은 함량으로 검출 되었으나, 기준치 200 ug/kg 과 비교 하면 약 1/30수준으로 극히 안전한 수준인 것으로 확인 되었다. 납의 함량은 자몽(6.86 ug/kg) > 진지향(5.73 ug/kg) > 레몬(4.98 ug/kg) > 한라봉(3.74 ug/kg) > 황금향(2.89 ug/kg) > 오렌지(2.60 ug/kg) > 라임(2.58 ug/kg) > 천혜향(1.72 ug/kg) > 금귤(1.69 ug/kg) > 레드향(1.22 ug/kg) > 유자(0.63 ug/kg)함량 순으로 검출 되었다.

탈륨은 자몽과 한라봉에서 각각 0.26 ug/kg 과 0.24 ug/kg으로 가장 높은 수치가 확인 되었으며, 레몬(0.12 ug/kg) > 천혜향(0.10 ug/kg) > 금귤(0.08 ug/kg) > 오렌지(0.08 ug/kg) > 유자과육(0.08 ug/kg) > 황금향(0.07 ug/kg) > 라임(0.06 ug/kg) > 진지향(0.06 ug/kg) > 레드향(0.05 ug/kg) 함량 순으로 검출 되었으며, 인덱은 분석한 모든 시료에서 검출되지 않았다.

본 연구결과 citrus속 과일에서 확인된 독성원소인 위해 중금속 함량은 모두 기준치의 1/20 수준으로 검출되어 안전성을 확인할 수 있었다.

**Table 1-19. Concentrations of analyzed toxic metals in citrus fruit by ICP-MS**

	(ug/kg)										
	Cheonhye hyang	Hallabong	Jinjihyang	Hwanggeum hyang	Redhyang	Kumquat	Lime	Lemon	Yuzu	Orange	Grapefruit
<b>As</b>	0.79±0.22 <sup>1),a</sup>	0.86±0.46 <sup>a</sup>	0.71±0.12 <sup>a</sup>	1.00±0.34 <sup>a</sup>	0.68±0.30 <sup>a</sup>	0.81±0.051 <sup>a</sup>	0.56±0.29 <sup>a</sup>	0.77±0.47 <sup>a</sup>	0.83±0.06 <sup>a</sup>	1.63±1.57 <sup>b</sup>	0.49±0.39 <sup>a</sup>
<b>Cd</b>	0.12±0.06 <sup>a</sup>	0.17±0.09 <sup>ab</sup>	0.12±0.06 <sup>a</sup>	0.16±0.17 <sup>ab</sup>	0.11±0.01 <sup>a</sup>	0.16±0.01 <sup>ab</sup>	0.19±0.12 <sup>ab</sup>	0.43±0.26 <sup>c</sup>	0.12±0.01 <sup>a</sup>	0.29±0.30 <sup>bc</sup>	0.33±0.14 <sup>bc</sup>
<b>In</b>	ND <sup>2)</sup>	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
<b>Tl</b>	0.10±0.06 <sup>a</sup>	0.24±0.29 <sup>b</sup>	0.056±0.04 <sup>a</sup>	0.07±0.06 <sup>a</sup>	0.05±0.002 <sup>a</sup>	0.08±0.01 <sup>a</sup>	0.06±0.03 <sup>a</sup>	0.12±0.12 <sup>ab</sup>	0.08±0.01 <sup>a</sup>	0.08±0.09 <sup>a</sup>	0.26±0.23 <sup>b</sup>
<b>Pb</b>	1.72±1.85 <sup>ab</sup>	3.74±2.97 <sup>abcd</sup>	5.73±3.52 <sup>cd</sup>	2.89±2.79 <sup>abc</sup>	1.22±0.25 <sup>a</sup>	1.69±0.08 <sup>ab</sup>	2.58±4.13 <sup>abc</sup>	4.98±4.10 <sup>bcd</sup>	0.63±0.31 <sup>a</sup>	2.60±1.78 <sup>abc</sup>	6.86±6.65 <sup>d</sup>

<sup>1)</sup> Mean ± standard deviation

<sup>a-d)</sup> Values with different letters within a column differ significantly ( $p < 0.05$ ).

<sup>2)</sup> ND : Not detected

## 5. Citrus속 과일의 무기성분 함량에 따른 품종간 비교 분석

총 11종의 Citrus속 과일 제주 감귤류(천혜향 17종, 한라봉 29종, 황금향 27종, 진지향 6종, 레드향 5종) 및 외래 수입종(오렌지 20종, 자몽 20종, 라임 20종, 레몬 12종) 그리고 금귤 5종과 유자 5종을 대상으로 하여 다량 무기성분 11종 {칼륨(K), 칼슘(Ca), 인(P), 마그네슘(Mg), 나트륨(Na), 황(S), 철(Fe), 알루미늄(Al), 구리(Cu), 망간(Mn), 아연(Zn)} 및 미량 무기성분 11종 {(리튬(Li), 붕소(B), 바나륨(V), 크롬(Cr), 코발트(Co), 니켈(Ni), 갈륨(Ga), 셀레늄(Se), 루비듐(Rb), 세슘(Cs) 및 바륨(Ba)} 그리고 위해 중금속 5종 {(비소(As), 카드뮴(Cd), 인듐(In), 탈륨(Tl) 및 납(Pb))을 분석 한 결과 특정 시료의 경우 차이를 보였으나, 전반적으로 큰 차이는 확인되지 않았다.

다량 무기성분의 경우 기본적으로 품종에 깊은 연관이 있으며, 미량 무기성분의 경우 생산 지역, 환경 및 숙성 정도 등에 영향을 받는다(58). 제주 감귤류와 외래 수입종간 무기성분 함량 분석 결과, 주요 무기질인 칼륨, 칼슘, 인, 마그네슘 등의 각각 함량은 품종별 차이는 다소 존재 하였으나, 기본적인 비율은 동일함을 확인 하였다. 그러나 각각의 독립적인 결과를 종합적으로 취합한 결과, 제주 감귤류와 외래 수입종간의 차이가 발생하였으며, 본 연구에서는 이를 통한 판별 분석의 가능성을 확인하였다.

제주 감귤류와 수입종간의 차이를 다량 무기성분으로 판별 분석한 결과 금귤 및 유자의 경우 독립적인 그룹으로 형성됨을 확인하였으며, 오렌지, 라임, 레몬, 자몽이 비슷한 그룹으로 보여졌으며, 한라봉, 레드향, 황금향, 진지향 및 천혜향이 비슷한 그룹으로 형성되었다(Fig 1-7).

미량 무기 성분으로 판별 분석한 결과 라임과 레몬 두 종은 타 그룹에 비하여 다소 유의적 차이가 있음을 확인하였으나, 다른 군의 시료는 시료 간 큰 유의적 차이는 확인 할 수 없었고, 한라봉, 레드향, 황금향, 진지향 및 천혜향과 오렌지와 자몽은 구분됨을 확인 하였다(Fig 1-8).

위해 중금속 성분으로 판별 분석 한 결과 오렌지의 경우 넓은 범위로 분포 되어 있었으나, 천혜향, 한라봉, 금귤 및 레드향 등은 작은 편차로 밀집되어 있음을 확인 하였다(Fig 1-9).

다량 무기성분과 미량 무기성분 그리고 위해 중금속 전체를 종합하여 판별분석

한 결과를 Fig. 1-10에 나타내었다. 다량 무기성분에서 차이를 보였던 4종의 시료 오렌지, 라임, 레몬 및 자몽 등이 더 큰 차이를 보이며 동일 그룹으로 그룹화 되었고, 또한 한라봉, 레드향, 황금향, 진지향 및 천혜향이 다른 한 그룹으로 그룹화 되었으며, 금귤과 유자의 경우 각각 독립적인 그룹이 형성됨을 확인 할 수 있었다.

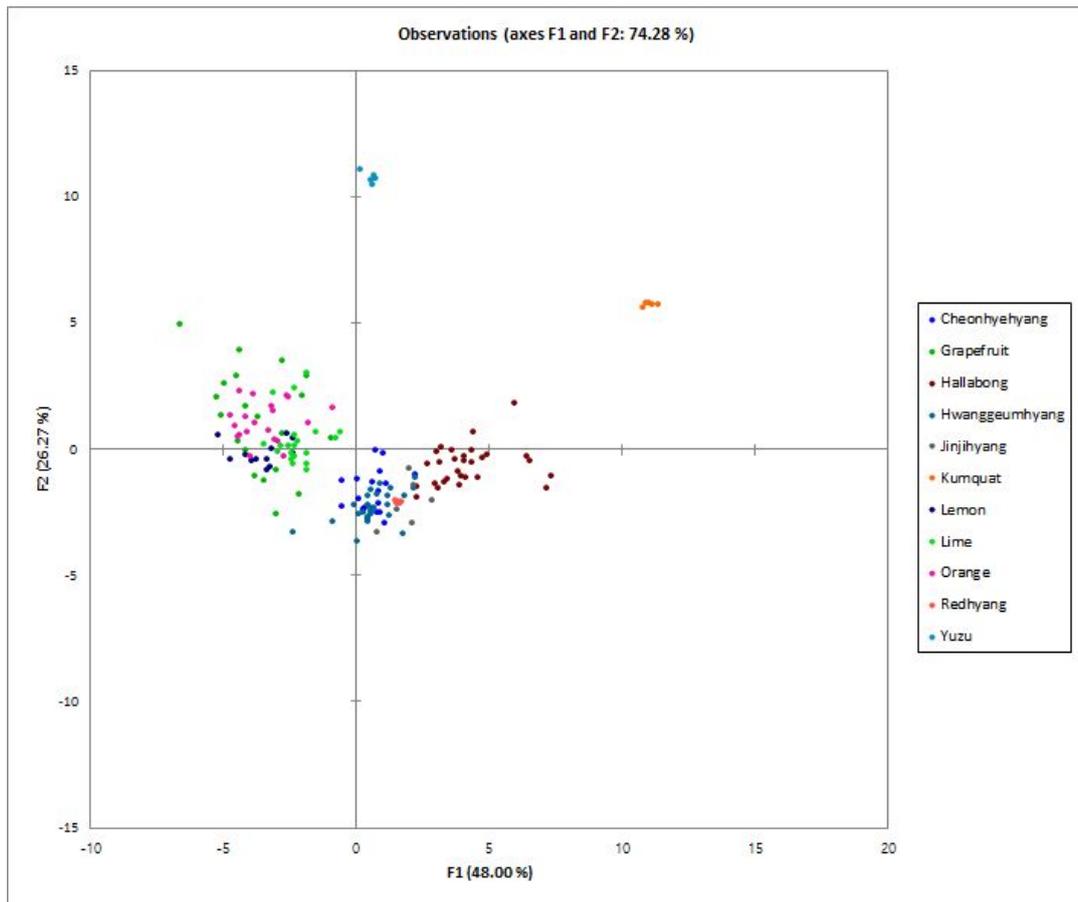


Fig. 1-7 Discrimination analysis by macro minerals on citrus fruits.

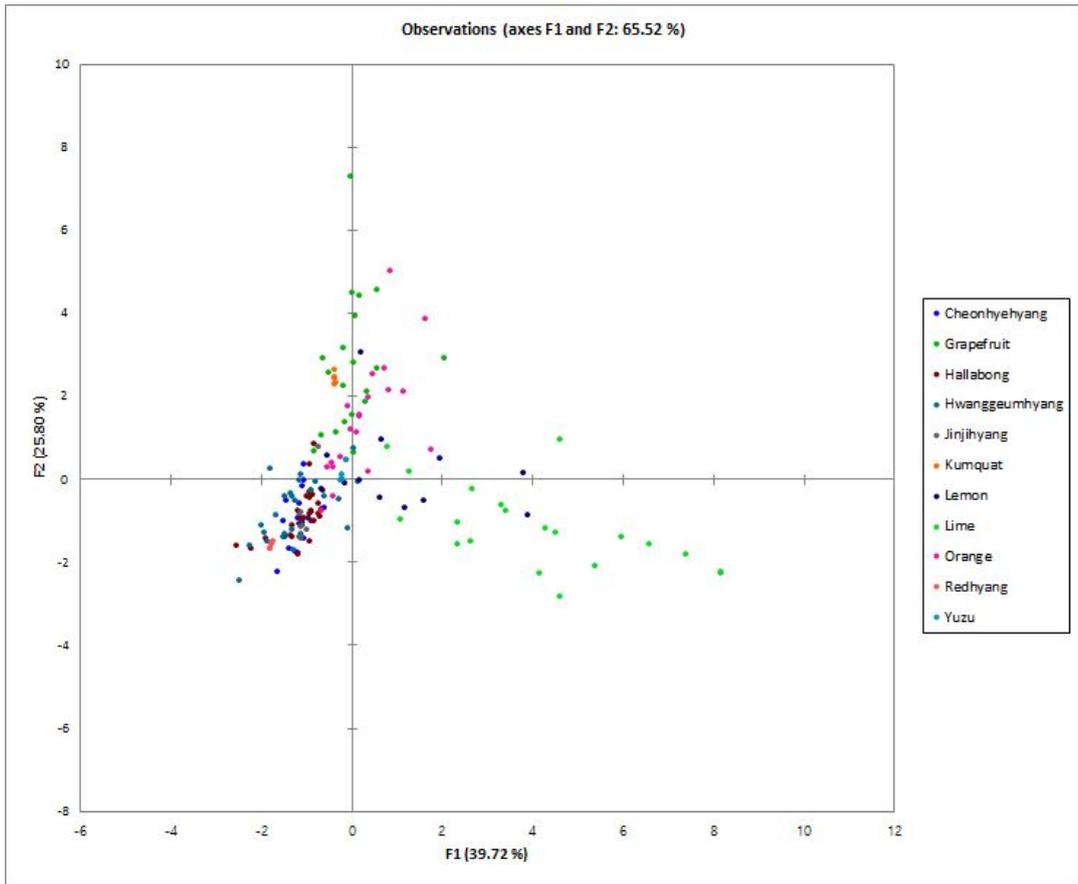


Fig. 1-8. Discrimination analysis by micro minerals on citrus fruits.

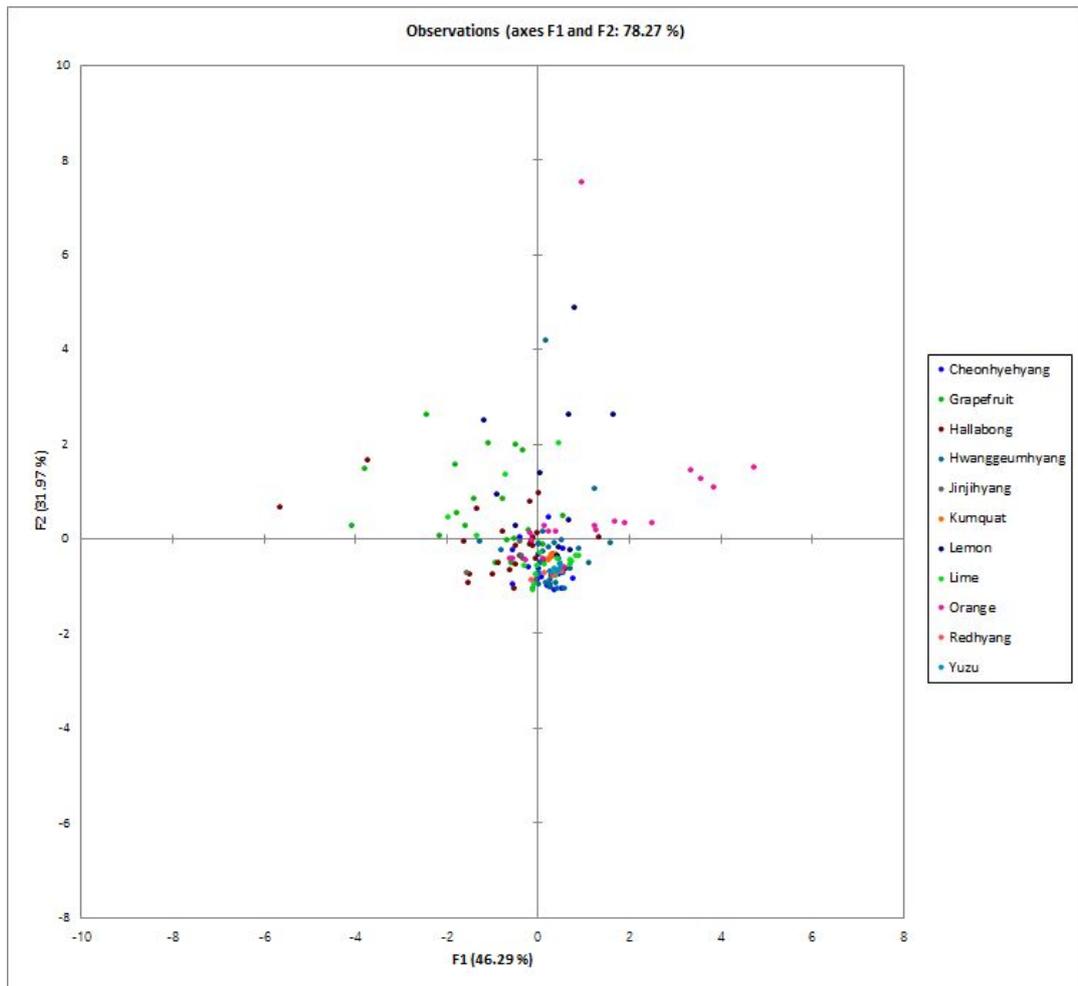


Fig. 1-9. Discrimination analysis by toxic metals on citrus fruits.

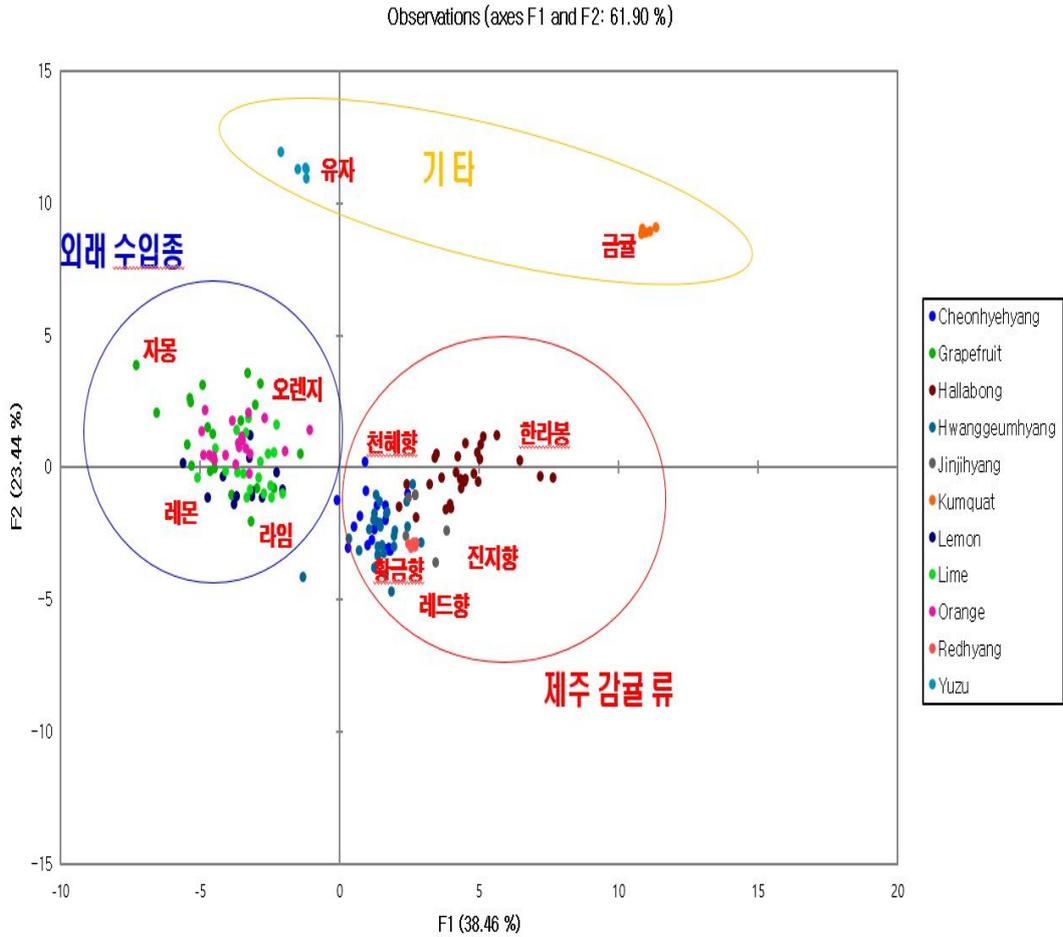


Fig. 1-10. Discrimination analysis by all minerals on citrus fruits.

## 제 4 장 요약

Citrus속 과일 중 천혜향, 한라봉, 황금향, 진지향, 레드향, 오렌지, 자몽, 금귤, 라임, 레몬 및 유자 등 총 11종을 대상으로 하여 유기성분과 무기성분을 분석하였다.

유기산(citric acid, fumaric acid, malic acid, oxalic acid, succinic acid, tartaric acid, acetic acid 및 lactic acid) 8종 분석 결과 citric acid와 malic acid의 함량이 가장 높은 과일은 레몬으로 각각 4.70% 및 1.98%로 확인되었다. Succinic acid의 함량은 유자에서 0.46%로 가장 높았으며, tartaric acid의 함량은 자몽에서 0.20%로 가장 높게 확인되었다.

유리당(fructose, glucose, sucrose maltose 및 lactose) 5종 분석결과 총 함량은 레드향이 12.33%로 시료 중 가장 많은 함유량을 보였다. Sucrose는 레드향이 8.38%, fructose는 금귤이 3.94%, glucose는 오렌지에서 2.61%로 가장 높게 검출되었다. Maltose 및 lactose는 모든 시료에서 검출되지 않았다.

Vitamin C의 함량은 100 g 당 23.64~108.44 mg으로 분포되어 있었고, 그 중 진지향이  $108.44 \pm 3.16$  mg/100g으로 다른 시료에 비해 유의적으로 가장 높게 확인되었다. Hesperidin과 naringin은 과육보다 과피에서 높은 함량을 보였으며, 특히 자몽 과피에서 가장 높게 확인되었다. 금귤, 라임, 유자 및 오렌지 등은 hesperidin의 함량보다 naringin의 함량이 더 높았으며, 제주 감귤류는 hesperidin과 naringin의 함량이 모두 낮았다.

다량 무기성분 11종 {칼륨(K), 칼슘(Ca), 인(P), 마그네슘(Mg), 나트륨(Na), 황(S), 철(Fe), 알루미늄(Al), 구리(Cu), 망간(Mn), 아연(Zn)} 및 미량 무기성분 11종 {(리튬(Li), 붕소(B), 바나륨(V), 크롬(Cr), 코발트(Co), 니켈(Ni), 갈륨(Ga), 셀레늄(Se), 루비듐(Rb), 세슘(Cs) 및 바륨(Ba)} 그리고 위해 중금속 5종 {(비소(As), 카드뮴(Cd), 인듐(In), 탈륨(Tl) 및 납(Pb))을 ICP-OES 와 ICP-MS를 통하여 분석하였다.

다량 무기성분 중 칼륨(95.22~270.38 mg/100g)은 전체 무기질 함량의 약 60%를 차지하여 citrus속 과일의 가장 주요한 무기성분으로 확인되었으며, 라임(270.04 mg/100g)에서 가장 높은 수치로 확인되었다. 다른 주요 무기성분으로는 칼슘(10.57~96.10

mg/100g), 인(9.06~47.30 mg/100g), 마그네슘(7.50~26.42 mg/100g), 나트륨(1.259~12.33 mg/100g), 황(2.12~6.95 mg/100g), 철(0.122~2.51 mg/100g), 알루미늄(0.036~0.59 mg/100g), 구리(0.02~0.06 mg/100g), 망간(0.004~0.19 mg/100g) 및 아연(0.06~0.12 mg/100g) 순으로 확인되었다.

미량 무기성분에서는 니켈(38.05~158.67 ug/kg)이 가장 높은 값을 보였으며, 금귤에서 158.67 mg/kg 으로 가장 높은 수치로 확인되었다. 다음으로 바륨(0.000~179.91 ug/kg), 크롬(18.31~61.14 ug/kg), 갈륨(1.01~24.47 ug/kg), 리튬(0.000~63.55 ug/kg) 코발트(1.97~5.19 ug/kg), 셀레늄(0.813~5.11 ug/kg), 세슘(0.380~5.83 ug/kg), 바나듐(0.000~1.23 ug/kg), 붕소(0.000~0.70 ug/kg) 및 루비듐(0.00~0.00 ug/kg) 순으로 확인되었다. 특이적으로 라임에서 리튬(Li)의 함량이 타 종류에 비하여 매우 높음을 확인하였다.

위해 중금속의 평균함량은 납(0.63~11.30 ug/kg)이 가장 높은 값을 보였으며, 다음으로 비소(0.45~1.63 ug/kg), 카드뮴(0.11~0.43 ug/kg), 탈륨(0.05~0.26 ug/kg) 및 인듐(0.00~0.00 ug/kg) 순으로 확인되었다. 그러나 기준규격의 1/20 수준에도 미치지 않는 미비한 함량으로 확인되었다.

다량 무기성분과 미량 무기성분 그리고 위해 중금속 전체를 종합하여 판별 분석한 결과 다량 무기성분에서 차이를 보였던 4종의 시료 오렌지, 라임, 레몬, 자몽이 더 큰 차이를 보이며 동일 그룹으로 그룹화 하였으며, 또한 한라봉, 레드향, 감귤, 진지향, 천혜향이 다른 한 그룹으로 그룹화 되었다. 금귤과 유자의 경우 각각 독립적으로 그룹화 되었다.

이상의 결과를 종합해보면 유기산, 유리당, vitamin C 및 hesperidin과 naringin의 함량은 품종별로 약간의 차이를 확인하였으며, 다량 무기성분 중 칼륨(K)은 외래 수입종이 대체로 높은 함량을 나타내었고, 미량 무기성분인 바륨(Ba)은 제주 감귤류에서 비교적 높은 값을 보였다. 위해 중금속 함량은 외래 수입종이 대체로 높은 값으로 확인되었으며, 다량 무기성분과 미량 무기성분 및 위해 중금속 함량의 결과 제주 감귤류와 외래 수입종간의 유의적인 차이점을 확인 할 수 있었다.

## 참 고 문 헌

1. Liu Y, Heying E, Tanumihardjo S. (2012). History, global distribution, and nutritional importance of citrus fruits. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food safety*. 11: 530-545.
2. FAO. (2012). Food and Agriculture Organization of United Nations. <https://faostat-at.fao.org/> (accessed May 2015)
3. Korea Customs Service. (2015). Import and Export Trade Statistics-Import and Export Performance by item. <http://www.customs.go.kr/> (Accessed July 2015)
4. Lee YS. (2004). The Status and Prospects of Orange/Grape Industries in the United States. *Journal of Rural Development*. Korea. pp.191-254.
5. FTA. (2015). Item Trade returns of Orange. <http://fta.customs.go.kr> (Accessed July 2015)
6. Korean Statistical Information Service. (2015). <http://kosis.kr> (Accessed May 2015)
7. 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.
8. Joshipura KJ, Hu FB, Manson JE, Stampfer MJ, Rimm EB, Speizer FE. (2001). The effect of fruit and vegetable intake on risk for coronary heart disease. *Ann. Int Med*. 134: 1106-1114.
9. Marchand L. (2002). Cancer preventive effects of flavonoids-a review. *Biomed P harmacother*. 56: 296-301.
10. Halliwell B. (1996). Antioxidants in human health and disease. *Ann Rev Nutr* 16: 33-40.
11. Rao AV, Rao LG. (2007). Carotenoids and human health. *Pharmacol. Res*. 55: 207-216.
12. Wang YC, Chuang YC, Ku YH. (2007). Quantitation of bioactive compounds in Citrus fruits cultivated in Taiwan. *Food Chemistry*. 4: 163-1171.

13. Tranchida PQ, Bonaccorsi I, Dugo P, Mondello L, Dugo G. (2012). Analysis of Citrus essential oils: State of the art and future perspectives. *A review. Flavour and Fragrance Journal* 27: 98-123.
14. Woo DH. (2000). Stabilization to sunlight of natural coloring matter by soluble methyl-hesperidin. *Korean J Food Sci Technol.* 32: 50-55.
15. 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.
16. Belitz HD, Grosch W, Schieberle P, 『Food Chemistry. 4th revised and extended Edn(2009)』 . *Springer Berlin Heidelberg.* pp. 421-425.
17. Gonzáalvez A, Armenta S, Cervera ML, Guardia M. (2008). Elemental composition of seasoning products. *Talanta.* 74: 1085-1095.
18. Fraga CG. (2005). Relevance, essentiality and toxicity of trace elements in human health. *Mol. Aspects Med.* 26: 235-244.
19. Karadas C, Dara K. (2012). Chemometric approach to evaluate trace metal concentrations in some spices and herbs. *Food Chem.* 130: 196-202.
20. Shin MH, Holmes MD, Hankinson SE, Wu K, Colditz GA, Willett WC. (2002). Intake of dairy products, calcium, and vitamin D and risk of breast cancer. *J. Natl. Cancer Inst.* 94: 1301-1311.
21. Huerta MG, Roemmich JN, Kington ML, Bovbjerg VE, Weltman AL, Holmes VF, Patrie JT, Rogol AD, Nadler JL. (2005). Magnesium deficiency is associated with insulin resistance in obese children. *Diabetes Care.* 28: 1175-1181.
22. Anderson JJ. (2004). Minerals. In L. K. Mahan, & S. E. Stump (Eds.). 『Krause's food, nutrition and diet therapy. 11th Edn』 . *Elsevier.* pp. 1321.
23. Achanta K, Aryana KJ, Boeneke CA. (2007). Fat free plain set yogurts fortified with various minerals. *LWT-Food Sci. Technol.* 40: 424-429.
24. Llorent-Martínez EJ, De Códova F, Ruiz-Medina A, Ortega-Barrales P. (2012). Analysis of 20 trace and minor elements in soy and dairy yogurts by ICP-MS.

- Microchem. J.* 1: 23-27.
25. Khan N, Jeong IS, Hwang IM, Kim JS, Choi SH, Nho EY, Choi JY, Park KS, Kim KS. (2014). Analysis of minor and trace elements in milk and yogurts by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS). *Food Chem.* 1: 220-224.
  26. JECFA. (1983). Evaluation of certain food additives and contaminants (Twenty-seventh report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives). WHO Technical Report Series. 696. [http://whqlibdoc.who.int/trs/WHO\\_TRS\\_696.pdf](http://whqlibdoc.who.int/trs/WHO_TRS_696.pdf) (Accessed February 2014)
  27. WHO. (1996). Trace elements in human nutrition and health. Available on line at: [http://whqlibdoc.who.int/publications/1996/9241561734\\_eng\\_fulltext.pdf](http://whqlibdoc.who.int/publications/1996/9241561734_eng_fulltext.pdf) (Accessed February 2014).
  28. FNB. (2005). Dietary Reference Intakes (DRIs). Recommended Intakes for individual elements. Available on line at: <http://ionedc/Activities/Nutrition/SummaryDRIs/~nccl/ia/Files/Activity%20Files/Nutrition/DRIs/New%20Material/5DRI%20Values%20SummaryTables%.pdf> (Retrieved on November 20, 2014).
  29. Korea Rural Economic Institute. (2013). Food Balance sheet.
  30. Wilson AM, Work TM, Bushway AA, Bushway RJ. (1981). HPLC determination of fructose, glucose and sucrose in potatoes. *J food Sci.* 46: 300.
  31. Korea food and drug administration. (2007). Test method in general (Int'l Food code (separate volume).
  32. Fisher JF, Wheaton TA. (1976). A High Pressure Liquid Chromatographic Method for the Resolution and Quantitation of Naringin and Naringenin Tetinoside in Grapefruit Juice. *J Agric Chem.* 24: 899.
  33. Wang YC, Chuang YC, Hsu HW. (2008). The flavonoid, carotenoid and pectin content in peels of citrus cultivated in Taiwan. *Food Chem.* 106: 277-284.
  34. 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.* 2: 306-312.
  35. Park H, Yang CB, Kim ZU, Lee CY. (1968). Studies on the chemical composition

- of citrud fruits in Korea (Ⅲ) (in Korean). *J. Korean Agric. Chem. Soc.* 9: 97.
36. Lee MY, Yoo MS, Whang YJ, Jin YJ, Hong MH, Pyo YH. (2012). Vitamin C, Total Polyphenol, Flavonoid Contents and Antioxidant Capacity of Several Fruit Peels. *Korean J. Food SCI. Technol.* 5: 540-544.
  37. Deena R, Evelyne T, Okezie IA, Emmanuel B, Theeshan B. (2011). Polyphenol composition, vitamin C content and antioxidant capacity of Mauritian citrus fruit pulps. *J Food Research International.* 44: 2088-2099.
  38. Woo DH. (2000). Stabilization to sunlight of natural coloring matter by soluble methyl-hesperidin. *Kor. J. Food Sci. Technol.* 32: 50-55.
  39. Cha JY, Kim SY, Jeong SJ, Cho YS. (1999). Effects of hesperidin and naringenin on lipid concentration in oratic acid treated mice. *J. Korean Life Science.* 9: 389-394.
  40. Wilson CW, Wagner CJ, Shaw PE. (1989). Reduection of bitter components in grape fruit and navel orange juices with  $\beta$ -cyclodextrin polymers or XAD resins in fluidized bed process. *J. Agric. Food Chem.* 37: 14-18.
  41. Slonim AD, Pollack MM. (2006). Potassium. 『Pediatric critical care medicine』, *Lippincott Williams & Wilkins.* p. 812.
  42. Reid IR, Bristow SM, Bolland MJ. (2015). Calcium supplements: benefits and risks. *J. Intern. Med.* 278: 354-368.
  43. Ganrot Zsofia. (2005). Urine processing for efficient nutrient recovery and reuse in agriculture. *Göteborg Sweden: Göteborg University.* p. 150-154.
  44. Romani AM. (2013). Chapter 3. Magnesium in Health and Disease. In Astrid Sigel; Helmut Sigel; Roland K. O. Sigel(Eds), 『Interrelations between Essential Metal Ions and Human Diseases』, *Springer*, pp. 49-79.
  45. Institute of Medicine, United States National Academies(Food and Nutrition Board) (2004). 『Dietary Reference Intakes: Water, Potassium, Sodium, Chloride, and Sulfate』, *The National Academies press*
  46. Banoub Joseph. (2011). Detection of Biological Agents for the Prevention of Bioterrorism. *Dordrecht: Springer.* p. 183.

47. Mbogo GP, Mubofu EB, Othman CC. (2010). Post harvest changes in physico-chemical properties and levels of some inorganic elements in off vine ripened orange (*Citrus sinensis*) fruits cv (Navel and Valencia) of Tanzania. *African Journal of Biotechnology*. 9: 1809-1815.
48. Nutrient data for this listing was provided by USDA SR-21.
49. Wayne A, Simpkins HL, Michael W, Mark H, David G. (2000). Trace elements in Australian orange juice and other products. *Food Chemistry*. 423-433.
50. Anke M, Groppel B, Kronemann H, Grün M. (1984). Nickel an essential element. *IARC Sci. Publ.* 53: 339-65.
51. Bona KR, Di LS, Rhodes NR, McAdory D, Sinha SH, Kern N, Kent J, Strickland J, Wilson A, Beard J, Ramage J, Rasco JF, Vincent JB. (2011). Chromium is not an essential trace element for mammals: effects of a "low-chromium" diet". *Journal Biological Inorganic Chemistry*. 3: 381-90.
52. Kachuee R, Moeini M, Suori M. (2013). The effect of dietary organic and inorganic selenium supplementation on serum Se, Cu, Fe and Zn status during the late pregnancy in Merghoz goats and their kids. *Small Ruminant Research*. 20-27.
53. Schrauzer GN. (2002). Lithium: Occurrence, dietary intakes, nutritional essentiality. *Journal of the American College of Nutrition*. 1: 14-21.
54. KFDA. 2015. *Korea Food Standard Code 2015-78*. Korea Food & Drug Administration, Cheongwon, Korea. p 11.
55. Sabina CG, Kunibert H, Hans UW. (2008). Arsenic and Arsenic Compounds. 『Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry』, Weinheim: Wiley-VCH.
56. Grant CA, Sheppard SC. (2008). Fertilizer impacts on cadmium availability in agricultural soils and crops. *Human and Ecological Risk Assessment*. 2: 210-228.
57. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Information for the Community Lead Toxicity.
58. Adam Drewnowski. (2010). The Nutrient Rich Foods Index helps to identify healthy, affordable foods. *Am J Clin Nutr*. 91: 1095S-1101S.

## Part II

### Citrus속 과일의 휘발성 향기성분 분석

### *Volatile Flavor Profile of Major Aromatic Spices from Citrus Fruits*

## 제 1 장 서 론

Citrus속 과일은 대부분 사람들의 기호를 충족시키는 맛있는 맛과 더불어 독특한 맛이 있기 때문에 수 세기 동안 전 세계 사람들에게 높은 평가를 받고 있으며, 크기와 색상 및 풍미도 넓은 범위로 구별되어진다. 향미에 따른 구분은 강한 신맛과 산뜻한 향을 가지는 라임(*C. aurantifolia*)과 전체적으로 달콤한 맛과 향이 풍부한 스위트 오렌지(*C. sinensis*) 및 매운향과 짙은맛을 함유한 유자(*C. medica*)가 있다. 향미 중에 오렌지 향이 가장 높이 평가되고 있으며 식품과 음료에 광범위하게 이용되어지고 있다. Citrus속 과일 중 레몬향은 탄산음료에 많이 이용되고 있으며, 가정용 청소제품에 향기를 부여하여 레몬향이 나도록 만든다. 자몽과 라임 및 감귤류의 오일은 독특한 향기를 가지고 있지만 향수와 향기제품 등의 매우 작은 범위에서 사용되어진다(1).

향미는 냄새 및 향의 특성을 가진 화학적 화합물로 코의 상부 후각 시스템으로 이송될 정도로 충분한 휘발성을 가지며, 일반적으로 분자량은 300미만인 화합물이다. 식품 속의 향미는 두 종류로 구분되는데, 맛을 내는 화합물과 냄새를 만드는 향기 물질로 나누어진다. 일반적으로 식품에 존재하는 휘발성 향미 화합물은 매우 작지만 다양한 구성 요소를 다수 포함하고 있다. 커피 등 열 공정에 의해 만들어진 식품 및 빵, 맥주, 코코아, 차 등 발효과정을 거친 식품은 800개 이상의 휘발성 화합물이 함유되어 있으며, 다양한 휘발성 화합물이 야채, 과일, 향신료에도 존재한다. 그러나 모든 휘발성 화합물 가운데 제한된 수만이 향기로서 중요한 특성을 가진다. 식품의 향기를 제공하는 화합물은 뿌리 및 줄기의 껍질과 야채와 과일이 숙성되는 동안 생화학적으로 형성된다. 향미 화합물은 식품 서비스 산업에서 소비자들에게 다양한 상품의 매력을 증가시키기 위해 사용되는 향료의 제조 과정에서 매우 중요한 역할을 한다(1-2). 향기 물질로 알려진 화합물들은 냄새 및 맛의 역가보다 더 높은 농도로 식품 속에 존재한다. 냄새를 인식할 수 있는 최저 농도를 냄새의 역가 또는 인식의 역가라고 하며, 샘플의 관능검사에 의해서 결정된다(3).

성숙한 오렌지는 8000-12000개의 작고 도관이 없는 오일선을 가지고 있다(4). 오일선안에 있는 정유(essential oils)는 침용과 압착 등의 다양한 기술을 이용하여 껍질에서 얻게 된다. 오렌지 과피오일은 전 세계적으로 생산되는 주요 오일이며, 주로 음료,

과자, 조미료 등의 식품산업에 널리 이용된다. 오렌지 오일은 상쾌함을 가지고 있고 다른 향 성분들과 혼합 할 수 있으며, 저렴한 비용으로 이용할 수 있어 가정 및 개인위생용품에 사용된다(5).

Sweet orange(*C. sinensis*)는 전 세계적으로 생산되는 주요 citrus 과일로 품종의 범위가 넓고 2000년 이상 재배되어지고 있다. 상업적으로 중요한 품종은 Valencia, Pera, Navel, Hamlin 및 Shamouti이며, 이들의 몇몇 품종들의 주스에서 감각적인 특성이 보고된 바 있다(6).

Sour/Bitter Orange(*C. aurantium*)는 쓴맛의 flavanone류인 naringin 때문에 주스로 사용되는 경우가 드물며, 신맛을 내는 citric acid의 함량이 많다. 모든 citrus 품종은 *C. aurantium*의 휘발성 구성성분과 대부분 유사하다. Maekawa 등은 일본에서 재배된 4가지 sour orange 품종의 과피오일에서 구성성분 18종의 상대적 peak area 값을 보고하였는데 limonene (74-86%) 및 myrcene (1.6-10.9%)와 같은 terpene류가 오일의 대부분을 차지하였다(7). 가장 최근 연구에서는 limonene의 상대적 농도는 90% 이상이고 myrcene은 1-2% 범위에 있다고 보고되었다.  $\beta$ -Pinene과 sabinene의 상대적 비율은 sour orange의 진위여부를 판단할 수 있는 지표로 사용되고 있으며(8), oxygenated terpene류인 citronellal은 sour orange 오일의 판별마커로 이용되고 있다(9). 과일의 성숙은 과피오일의 성분에 중요한 영향을 주며, terpene류는 대부분 미숙한 과일의 오일에 독점적으로 존재한다. 과일의 성숙은 aliphatic aldehyde류와 oxygen-containing terpene류 및 sesquiterpene류의 농도를 증가시킨다.

Nootkatone and  $\alpha$ -selinenone은 미숙한 과일의 과피 오일에서는 검출되지 않았지만 익은 과일의 오일에서는 oxygenated sesquiterpene류의 0.15% 정도 함유되어 있다고 보고되었다(10).

Grapefruit(*C. paradisi*) 주스의 휘발성 성분분석 초기에는 물과 같은 essence와 정유(essence oil)의 농축된 응축수에서 측정하였다. Limonene의 함량은 작은 양으로 존재하였으며, 자몽 오일에는 carotenoids, coumarins, furanocoumarins, lipids 및 waxes 등 7% 정도의 비휘발성 물질을 함유할 수 있으나 연구에 따라 약간의 차이가 있다고 하였다.(11). 전체 휘발성 성분의 94~97% 정도에 해당하는 화합물로 monoterpene hydrocarbons이며, 주로 limonene으로 구성되어 있다. 다른 terpene 화합물로 myrcene이 1~2% 정도 존재하며, 일반적으로 terpene 화합물은 0.5% 미만으로 존재하는 것으

로 알려졌다. 자몽 주스와 과피오일의 휘발성 성분은 정성적인 차이보다는 정량적인 차이이다(12-14).

Lime(*C. aurantifolia*)은 Persian lime과 Mexican 또는 Key lime이라 불리는 두 가지 주요 품종이 있다. Mexican 또는 Key lime 오일은 생산방법에 따라 A형태와 B형태로 구분되어지며, A형태는 바늘표면위에 과피표면을 찌르면서 물로 오일을 세척함으로써 물과 기름이 분리되어 제조된다. B형태는 과일을 분쇄하여 증류시켜서 제조되는데, 이때의 오일은 뜨거운 산성주스와 접촉하고 산 가수분해에 의해서 A형태의 주스보다 alcohols의 함량이 높다(15).

Mandarin(*C. reticulata*)은 제주에서 주로 재배되고 있는 온주밀감으로 쉽게 껍질이 제거되고 밝은 색깔을 가지고 있으며, 상쾌한 감귤 향기와 새콤달콤한 맛을 가지고 있어 신선한 과일로 소비되는 가장 인기있는 감귤이다. 다양한 mandarin 품종 주스의 휘발성 성분의 조성은 오렌지 주스의 휘발성 성분과 비슷하지만 휘발성 물질의 수와 함량은 크게 다르다. 분석기술과 시료준비 절차에 따라 다양한 다른 결과가 보고되고 있다(16-20). Mandarin 과피오일의 향기 특성은 dimethyl anthranilate, thymol,  $\alpha$ -terpinene 및  $\beta$ -pinene의 조합에 의한 것이라고 보고되었다(21). 이와 같이 mandarin의 휘발성 향기성분에 대한 연구는 많이 보고되고 있으나, 수입과일에 대해 경쟁력을 높이기 위해서 개발된 신품종인 만감류(천혜향, 한라봉, 황금향, 레드향 및 진지향)의 휘발성 향기성분에 대한 연구는 미흡한 실정이다.

본 연구는 citrus속 과일류에 존재하는 휘발성 화합물의 구성을 확인하고자 제주 감귤류인 천혜향, 한라봉, 황금향, 레드향 및 진지향과 외래 수입종인 오렌지, 자몽, 레몬 및 라임, 기타 품종으로 유자 및 금귤의 휘발성 향기성분에 대해 분석하였다. 제주 감귤류(천혜향, 한라봉, 황금향, 레드향 및 진지향)와 오렌지 및 자몽은 가식부와 비가식부인 과육과 과피로 분리하였으며, 유자, 레몬, 라임 및 금귤은 전체 가식부로 판단하여 과육과 과피를 분리하지 않고 사용하였다. 향기성분 분석을 위하여 SDE(simultaneous distillation extraction) 방법으로 휘발성 유기화합물을 추출하여 GC/MS로 확인하였다. 이에 따라 동정된 휘발성 향기성분을 기초로 과육과 과피의 향기성분 조성의 차이를 파악하고, 국내 신품종의 휘발성 향기성분 기초연구자료 DB 생산 및 국외 품종간의 비교를 통해 citrus속 과일의 정유성분에 대한 기초자료를 제공하고자 한다.

## 제 2 장 재료 및 방법

### 제 1 절 실험재료 및 기기

#### 1. 시료

Citrus속 과일의 휘발성 향기성분을 분석하기 위하여 제주 감귤류(천혜향, 한라봉, 진지향, 황금향 및 레드향), 오렌지, 자몽, 금귤, 라임, 레몬 및 유자를 2014년 12월에 광주지역 재래시장 및 마트에서 직접 구입하였다. 본 실험에 사용한 시료들은 생과일 상태에서 불순물을 제거하고 증류수로 세척한 후  $-70^{\circ}\text{C}$ 의 deep freezer (MDF-U4086S, Sanyo, Tokyo, Japan)에 보관하였으며, 제주 감귤류와 오렌지 및 자몽은 비가식부인 껍질과 가식부인 과육을 분리하고, 금귤, 라임, 레몬 및 유자는 전체를 시료로 사용하였다.

#### 2. 시약

본 연구에 사용한 모든 시약은 특급시약으로 Sigma사(St, Louis, MO, USA)와 Fisher Scientific (Waltham, Massachusetts, U.S.A)로부터 구입하였다. 휘발성 유기성분 추출을 위하여 diethyl ether, *n*-pentane 등의 유기용매는 HPLC grade 로 구입하여, 이를 다시 wire spiral packed double distilling (Normschliff Geratebau, Wertheim, Germany) 장치로 재증류한 것을 사용하였다. 물은 순수재증류장치(Millpore corporation, Bedford, USA)에서 얻은 Mill Q water를 사용하였다. 유기용매의 탈수에 사용된 무수  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 는  $650^{\circ}\text{C}$  회화로에서 하룻저녁 태운 뒤 desiccator에서 방냉한 후 유기용매의 탈수에 사용하였다.

#### 3. 분석기기

휘발성 향기성분의 추출을 위하여 연속수증기증류추출장치(Likens & Nickerson type simultaneous steam distillation & extraction apparatus, SDE, Normschliff, Wertheim, Germany) 추출에 의한 유기용매 분획분은 Vigreux column(250 mL, Normschliff, Wertheim, Germany)을 이용하여 용매를 제거하였다.

추출 및 가수분해에 의해 분리된 휘발성 향기성분의 정성 및 정량 분석을 위하여 DB-5(60m × 0.25mm i.d., 0.25µm film thickness, J&W, CA, USA) capillary column 이 장착된 Shimadzu gas chromatograph/mass spectrometry(GC/MS, QP-5000, Shimadzu, Kyoto, Japan)를 이용하였다.

## 제 2 절 Citrus속 과일의 휘발성 향기성분 추출 및 분석 방법

### 1. 연속수증기증류추출법(SDE)에 의한 휘발성 향기성분의 추출

#### 가. 휘발성 향기성분의 추출

분석을 위한 시료는 과피 40 g, 과육 200 g으로, Milli Q water 500 mL를 혼합하여 waring blender로 1분간 분쇄한 후 1 N NaOH 용액을 첨가하여 pH 7.0로 조정하고 이를 휘발성 향기성분의 추출용 시료로 사용하였다. 휘발성 향기성분의 추출은 Schultz 등(22)의 방법에 따라 개량된 연속수증기증류추출장치(SDE)(23)에서 추출용 시료에 spiral로 충전된 double distilling apparatus로 재증류한 *n*-pentane:diethylether 혼합용매(1:1, v/v) 100 mL를 사용하여 상압 하에서 3시간 동안 추출하였다(Fig. 2-1). 정량분석을 위해 *n*-butylbenzene 1  $\mu$ L을 추출용 시료에 첨가하였다. 유기성분의 유기용매 분획구에 무수 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 가하여 하룻밤 동안 방치하여 수분을 제거하였다.

#### 나. 추출된 휘발성 향기성분 농축

추출된 휘발성 향기성분의 유기용매 분획분은 Vigreux column을 이용하여 약 2 mL까지 농축한 후 GC용 vial에 옮겨 질소가스를 이용하여 약 1 mL까지 농축하여 GC/MS의 분석시료로 사용하였다.

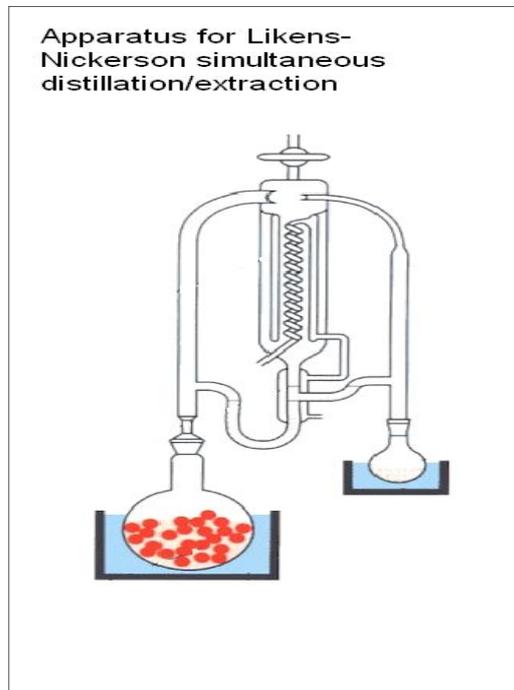


Fig. 2-1. Diagram of simultaneous distillation and extraction (SDE) apparatus according to Likens and Nickerson.

## 2. 휘발성 향기성분의 분리 및 분석을 위한 기기분석 조건

### 가. Gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS)의 분석조건

Citrus속 과일로부터 SDE방법으로 추출, 농축된 향기성분을 GC/MS로 분석하였다. 분석에 사용한 GC/MS는 Shimadzu gas chromatograph/mass spectrometry(QP-2010, Shimadzu, Kyoto, Japan)를 사용하였으며 시료의 ion화는 electron impact ionization (EI)방법으로 행하였다. GC/MS 분석조건은 ionization voltage를 70 eV로 하였고, ion source 온도는 230°C로 하였다. 또한 분석할 분자량의 범위( $m/z$ )는 40~350으로 설정하였으며, Column은 DB-5 (60 m × 0.25 mm i.d., 0.25 μm film thickness, J&W, USA)를 사용하였고, 온도 program은 40°C에서 3분간 유지한 다음 2°C/min의 속도로 150°C까지 다시 4°C/min의 속도로 220°C까지 상승시킨 후 5분간 유지하였다. Injector 와 detector의 온도는 각각 250°C, 300°C이며, carrier gas는 helium을 사용하여 유속은 1.0 mL/min으로 하였으며, 시료는 1 μL를 split ratio 1:30로 주입하였다(Table 2-1).

**Table 2-1. GC/MS conditions for identification of volatile components**

GC/MS	Shimadzu GC/MS QP-5000,
Column	DB-5 (60 m × 0.25 mm i.d., 0.25 μm film thickness, J&W)
Carrier gas	Helium (1.0 mL/min)
Temp. program	40°C(3 min)-2°C/min-150°C-4°C/min-220°C(5 min)
Injector	250°C
Ion source and interface temp.	230°C
Ionization	Electron impact ionization (EI)
Ionization voltage	70 eV
Mass range( $m/z$ )	40~350
Injection volume	1 μL (split ratio 1:30)

### 3. 휘발성 향기성분의 확인 및 정량 분석

#### 가. 머무름 지수의 수립

머무름 지표의 합리적인 표시법으로써 Kovats(24)가 제안한 머무름 지수(retention index or Kovats index, RI)는 직쇄 알칸을 기준으로 하여 머무름 시간을 등간격으로 표시한 것이다.

머무름 지수는 chromatogram으로부터 용질을 확인하기 위하여 사용된 parameter로서 어떤 한 용질의 머무름 지수는 혼합물의 chromatogram 위에서 그 용질의 머무름 시간의 앞과 뒤에 나타나는 두 개의 직쇄 알칸의 머무름 시간으로부터 구할 수 있다.

$$RI_i = 100 Z + 100 \left\{ \frac{\text{Log } V_{R(i)} - \text{Log } V_{R(Z)}}{\text{Log } V_{R(Z+1)} - \text{Log } V_{R(Z)}} \right\}$$

- $RI_i$  : 화합물 i의 retention index
- $V_{R(i)}, V_{R(Z)}, V_{R(Z+1)}$  : 화합물 i, 탄소수가 각각 Z, Z+1인 직쇄 알칸의 각 공간보정 시간( $V_{R(Z)} \leq V_{R(Z+1)}$ )

정의에 의하면, 직쇄 alkane의 머무름 지수는 column 충전제, 분리온도 및 다른 chromatography 조건과 무관하게 그 화합물에 들어 있는 탄소 수의 100배와 같은 값을 갖는다. 따라서 n-alkane은 어느 분석 column에서도 항상  $CH_4(RI=100)$ ,  $C_2H_6(RI=200)$  ...  $C_nH_{2n+2}(RI=100n)$ 이라는 표준지표를 나타낸다(25).

머무름 지표를 구하기 위하여 n-alkane 표준물질( $C_7-C_{30}$ )을 희석하여 혼합액으로 조제하였다. 조제된 혼합액 1  $\mu L$ 를 확립된 최적 분석조건(Table 2-1)에서 GC-MS 분석하였다. GC chromatogram에서 확인된 n-alkane 표준물질의 머무름 시간(retention time, RT)을 이용하여 작성된 basic program에 분석된 각 peak의 머무름 시간을 대입하여 각 peak의 RI를 수립하였다.

## 나. 휘발성 향기성분의 확인

GC/MS에 의해 Total Ionization Chromatogram (TIC)에 분리된 각 peak의 성분분석은 mass spectrum library (NIST 05, WILEY 7 과 FFNSC 2)와 mass spectral data book의 spectrum(26-27)과의 일치 및 GC/MS 분석에 의한 retention index와 문헌상의 retention index(28-29)와의 일치 및 표준물질의 분석 data를 비교하여 확인하였다.

## 다. 휘발성 향기성분의 정량

동정된 휘발성 향기성분의 상대적 정량을 위하여 내부표준물질로 첨가한 *n*-butylbenzene 과 각 화합물의 peak area%를 비교하여 성분들의 함유량을 계산하였다.

$$\text{Component content (mg/kg of samples)} = \frac{C \times 1000}{A \times B}$$

- A : 각 sample에서 butylbenzene의 peak area
- B : 시료의 양(g)
- C : 각 sample에서 각 성분의 peak area

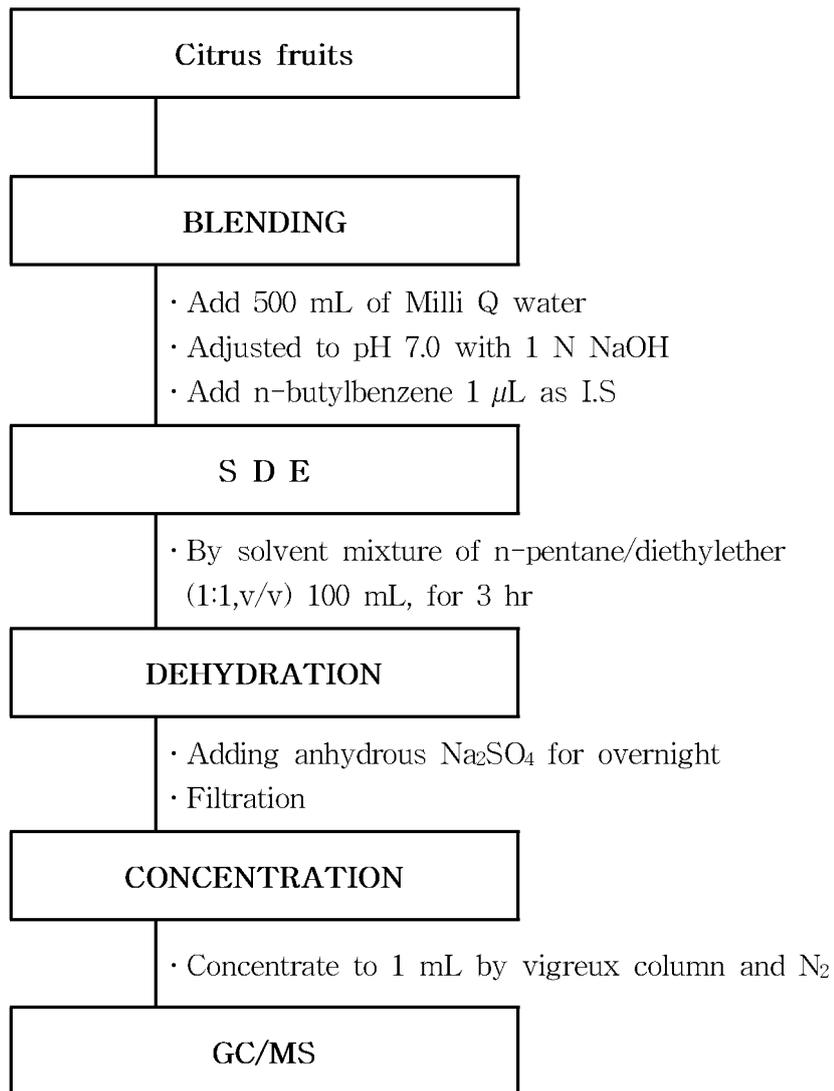


Fig. 2-2. Analysis of volatile flavor components from citrus fruits.

#### 4. *n*-Alkane의 머무름 지수

머무름 지수의 수립을 위하여 *n*-alkane (C<sub>7</sub>~C<sub>30</sub>) 표준물질을 GC/MS로 분석하여 머무름 시간을 구하였다. *n*-Alkane 표준물질 mixture를 DB-5 capillary column을 이용하여 분석한 chromatogram을 Fig. 2-3에 나타내었고 각각의 탄소수에 해당되는 retention time을 Table 2-2에 나타내었다.

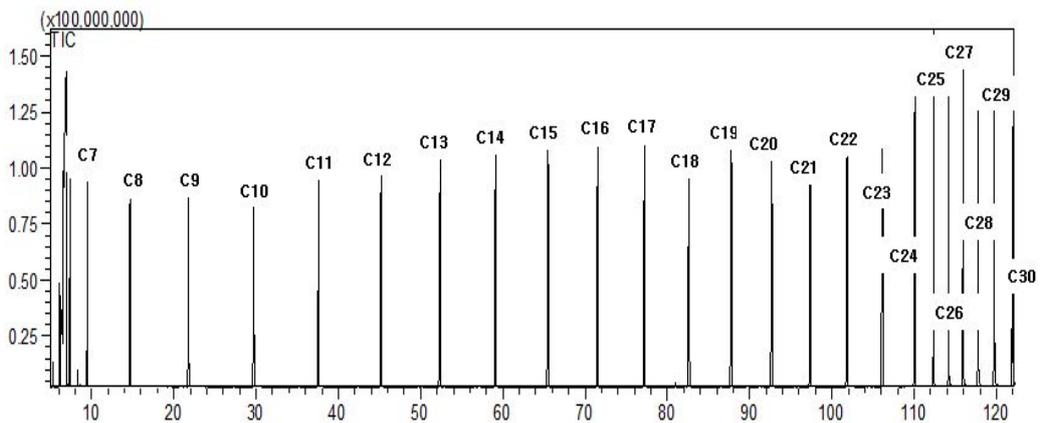


Fig. 2-3. GC/MS chromatogram of *n*-alkanes standard mixture.

Table 2-2. Retention time of *n*-alkanes for gas chromatographic retention index

<i>n</i> -Alkane	Name	Retention time(min)
C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	n-Heptane	9.487
C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	n-Octane	14.674
C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	n-Nonane	21.801
C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	n-Decane	29.716
C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	n-Undecane	37.620
C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	n-Dodecane	45.198
C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	n-Tridecane	52.363
C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	n-Tetradecane	59.118
C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	n-Pentadecane	65.489
C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	n-Hexadecane	71.509
C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	n-Heptadecane	77.213
C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	n-Octadecane	82.625
C <sub>19</sub> H <sub>40</sub>	n-Nonadecane	87.775
C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	n-Eicosane	92.683
C <sub>21</sub> H <sub>44</sub>	n-Heneicosane	97.365
C <sub>22</sub> H <sub>46</sub>	n-Docosane	101.842
C <sub>23</sub> H <sub>48</sub>	n-Tricosane	106.134
C <sub>24</sub> H <sub>50</sub>	n-Tetracosane	110.060
C <sub>25</sub> H <sub>52</sub>	n-Pentacosane	112.373
C <sub>26</sub> H <sub>54</sub>	n-Hexacosane	114.197
C <sub>27</sub> H <sub>56</sub>	n-Heptacosane	115.960
C <sub>28</sub> H <sub>58</sub>	n-Octacosane	117.775
C <sub>29</sub> H <sub>60</sub>	n-Nonacosane	119.737
C <sub>30</sub> H <sub>62</sub>	n-Triacontane	121.963

## 제 3 장 결과 및 고찰

### 제 1 절 Citrus속 과일의 휘발성 향기성분 분석

#### 1. 천혜향의 과육 및 과피의 휘발성 향기성분

천혜향은 오렌지와 귤을 교접한 품종으로 당도가 높고 향이 좋은 citrus속 과일이다. 천혜향을 과육과 과피로 구별하여 휘발성 향기성분을 SDE 방법으로 추출하여 GC/MS로 확인한 화합물들의 chromatogram을 Fig. 2-5에 도식하였고, area% 및 함량을 Table 2-3에 나타내었다. 천혜향에서 확인된 휘발성 화합물은 과육에서 총 64종으로 함량은 22.95 mg/kg이었으며, 과피는 104종으로 4939.77 mg/kg으로 확인되었다. 천혜향 과육에서 확인된 휘발성 화합물의 관능기별 결과는 alcohol류 16종, aldehyde류 15종, hydrocarbon류 12종, ester류 9종, ketone류 6종, acid류 3종과 oxide류 2종이 확인되었다. 관능기 종류에 따른 peak area는 hydrocarbon류가 55.65%로 가장 높았으며, aldehyde류 18.23%, alcohol류 14.38%, acid류 6.31%, ketone류 2.89%, ester류 2.26%, oxide류 0.28% 순으로 나타났다(Table 2-4).

천혜향 과피의 휘발성 화합물은 관능기별로는 aldehyde류와 hydrocarbon류가 각각 25종으로 동정되었고, 그 다음으로 alcohol류 24종, ester류 15종, acid류 6종, ketone류 5종 및 oxide류 4종 순으로 확인되었다. 관능기별 상대적 peak area는 hydrocarbon류가 61.04%로 가장 높았으며, alcohol류가 18.94%, aldehyde류 11.55%, oxide류 2.70%, ester류 2.46%, acid류 2.35% 및 ketone류 0.94% 순으로 정량되었다.

천혜향의 과육에서 가장 높은 함량으로 확인된 휘발성 향기성분은 limonene으로 상대적 peak area는 48.90%이며, 함량은 11.22 mg/kg으로 분석되었다. 과피 또한 limonene이 42.57%로 가장 높은 peak area를 보였으며, 함량은 2102.93 mg/kg으로 동정되었다. Limonene( $C_{10}H_{16}$ )은 단환식 monoterpene hydrocarbon류로 2개의 이소프렌 단위로 구성되어 있고, 상쾌한 향이 특징이다. 또한 감귤 특유의 향기성분으로 향암효과와 중추신경 흥분을 진정시킨다고 알려져 있으며, 인체에 무독하여 비누, 향수, 방향제 등의 화장품과 여러 가지 식품에 사용되고 있다(30-31). Moshonas와 Shaw(32)의

15종의 mandarin 주스 성분의 연구에서 limonene의 값이 19~226  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 으로 보고 하였는데, 천혜향 과육에서는 11.22  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 으로 확인되었다. 이러한 함량의 차이는 품종이 다르기 때문이라고 판단된다.

천혜향 과육에 limonene 이외에 다량 확인된 성분은 nonanal 12.82%(2.94 mg/kg), 3-methyl-1-butanol 5.09%(1.17 mg/kg), 2-pentanol 4.41%(1.01 mg/kg), heptanal 3.87%(0.89 mg/kg), camphene 3.54%(3.54 mg/kg), valencene 1.23%(0.28 mg/kg) 등으로 확인되었으며, 과피에서는 sabinene 6.61%(326.45 mg/kg), linalool 5.17%(255.24 mg/kg), decanal 3.73%(184.32 mg/kg), limonene-10-ol 3.01%(148.88 mg/kg), 4-terpineol 2.65%(130.67 mg/kg),  $\beta$ -myrcene 2.58%(127.57 mg/kg),  $\beta$ -pinene 2.32%(114.62 mg/kg) 등 순으로 분석되었다. 강(33)의 연구에서는 미숙과 천혜향 에센셜 오일에 linalool과 4-terpineol 및 sabinene의 함량을 각각 7.21, 6.47 및 2.99%로 보고하였는데 천혜향 과피에서는 sabinene의 함량이 더 높게 확인되었다.

천혜향 과육에서 확인된 terpenoid류는 29종으로 전체의 58.92%를 차지하였으며, 함량은 13.52 mg/kg으로 monoterpene hydrocarbon류가 54.21%(12.44 mg/kg), oxygenated monoterpene류가 3.17%(0.73 mg/kg)로 확인되었다. 과피에서는 67종의 terpenoid류가 확인되었으며 전체 향기성분의 86.19%로 4257.41 mg/kg이 함유된 것으로 나타났다. 이중 monoterpene hydrocarbon류가 59.36%(2932.01 mg/kg)로 가장 많았으며, 다음으로 oxygenated monoterpene류가 24.28%(1199.60 mg/kg)를 차지하였다(Table 2-5).

천혜향 과육에서 확인된 monoterpene( $\text{C}_{10}$ ) hydrocarbon류는 limonene,  $\alpha$ -pinene, camphene, sabinene,  $\beta$ -pinene,  $\beta$ -myrcene,  $\alpha$ -terpinene 등이 동정되었는데, camphene은 pungent한 특성을 가지며  $\alpha$ -terpinene은 과육에만 함유된 성분이다. Pinene은 pine oil (송유)에서 발견된 bicyclic monoterpene으로 숲의 향기로 알려져 있으며,  $\alpha$ -pinene 및  $\beta$ -pinene 형태의 구조 이성질체를 가진다.  $\alpha$ -Pinene은 pine oil에 다량 존재하는 반면  $\beta$ -pinene은 매우 적은 양이 존재한다고 알려져 있으나(34), 천혜향 과육에서는 비슷한 함량으로 분석되었다. Sesquiterpene( $\text{C}_{15}$ ) hydrocarbon류는 ( $E$ )- $\beta$ -farnesene, seychellene, valencene,  $\alpha$ -selinene, 7-epi- $\alpha$ -selinene 등이 분석되었는데 이 중 seychellene, 7-epi- $\alpha$ -selinene,  $\alpha$ -selinene은 과육에서만 확인된 향기성분이다. Oxygenated monoterpene류는 ( $Z$ )-linalool oxide, linalool, ( $E$ )- $p$ -Mentha-2,8-dienol, ( $Z$ )- $p$ -Mentha-2,8-dien-1-ol, limona ketone, ( $Z$ )- $\beta$ -Terpineol, ( $E$ )- $\beta$ -Terpineol, limonen-4-ol, 4-terpin

eol,  $\alpha$ -terpineol, (*E*)-carveol, (*Z*)-carveol, carvone, limonen-10-ol, geranyl acetone 등이 확인되었는데 (*Z*)-linalool oxide, limona ketone, limonen-4-ol, (*Z*)- $\beta$ -Terpineol 및 (*Z*)- $\rho$ -Mentha-2,8-dien-1-ol은 과육에만 함유된 휘발성 화합물이다. Oxygenated sesquiterpene류는 valerianol, 2-ethylhexyl-salicylate, nootkatone이 확인되었다.

천혜향 과피에 함유되어 있는 monoterpene hydrocarbon류 중 주요 향기성분으로는 limonene 이 외에 sabinene,  $\beta$ -myrcene,  $\beta$ -pinene,  $\alpha$ -pinene, (*E*)- $\beta$ -ocimene,  $\gamma$ -terpinene 및  $\alpha$ -terpinolene 순으로 확인되었다. Sabinene은 달콤한 향이 특징으로 향기의 강도가 높게 평가되었고, (*E*)- $\beta$ -ocimene은 꽃향기 및 달콤한 향을 나타내는 것으로 보고되었다(35).  $\beta$ -Myrcene은 향긋한 향으로 sweet-balsamic-herbaceous한 특성을 가지고 있다(36). Sesquiterpene hydrocarbon류는  $\beta$ -elemene의 함량이 가장 높았으며, 그 외에 (*E*)- $\beta$ -farnesene, (*E,E*)- $\alpha$ -farnesene, valencene, sesquisabinene,  $\alpha$ -humulene,  $\delta$ -cadinene, 및  $\beta$ -sesquiphellandrene 등 순으로 확인되었다.  $\beta$ -Elemene은 종양 세포 성장을 억제하는 천연 항암제로 작용하며, 산화적 손상에 대해 세포를 보호하는 항산화 활성이 있다고 알려져 있다(37-38). Oxygenated monoterpene류 중 가장 많은 함량을 나타낸 향기성분은 floral과 lemon-like한 특성을 가지는 linalool 이었으며, 그 밖의 다른 화합물로는 limonen-10-ol, 4-terpineol, (*E*)-carveol, (*E*)-limonene oxide,  $\alpha$ -terpineol, (*E*)- $\beta$ -terpineol, (*Z*)-carveol, (*Z*)-limonene oxide, carvone, citronellal, perilla alcohol, citronellol, geranial 및 geraniol 등 순으로 확인되었다. 4-Terpineol은 그람 음성과 양성 박테리아에 대해 항균활성을 나타내며, 흑색종 세포의 성장을 억제하고 고혈압의 완화 및 체내 염증 유발인자의 생성을 억제하는 등 약리적 효과를 가진다고 보고되었다(39-41). Oxygenated sesquiterpene류는  $\beta$ -sinensal,  $\alpha$ -sinensal, spathulenol, nootkatone, caryophyllene oxide, (*E*)-nerolidol, humulene epoxide II, neo-intermedeol 및 T-muurolol 등 순으로 분석되었다.

천혜향에서 분석된 aliphatic 화합물 중 과육에만 함유되어 있는 향기성분은 3-methylbutanal, 2-methylbutanal, 3-methyl-1-butanol, 2-methyl-1-butanol, 3-methylhexanal, benzaldehyde, 1-phenyl-1-butanol 및 4-vinyl-guaiacol 등이며, 과피에서는 butanone, ethyl acetate, (*E*)-2-heptene, (*E*)-2-hexenal, (*Z*)-3-hexen-1-ol, ethylbenzene 및 methyl salicylate 등이 확인되었다.

Camphor, limona ketone, (*Z*)-linalool oxide, (*Z*)-sabinene hydrate는 과육에서만

확인되었으며, citronellal, citronellol, neral, geraniol, geranial,  $\rho$ -menth-1-en-9-ol, perilla alcohol, neryl acetate, (*E*)-carvyl acetate, citronellyl acetate,  $\beta$ -sinensal,  $\alpha$ -sinensal, (*E,E*)- $\alpha$ -farnesene 과피에서만 확인된 성분이다. Nootkatone은 자몽의 특징적인 휘발성 화합물로 astringent, pungent, aromatic, musty한 특성을 가지며, 천혜향 과육에서 0.68%, 과피에서 0.17%의 peak area를 나타내었다. Valerianol은 과육에만 함유되어 있었고  $\alpha$ -sinensal, T-cadinol, (*E*)-nerolidol,  $\alpha$ -elemol, spathulenol,  $\gamma$ -eudesmol, T-muurolol, (*E,E*)-farnesol은 과피에서만 확인되었다. 천혜향 과피보다 과육에 더 많이 함유된 화합물은 ester류인 ethyl 3-hydroxyhexanoate, ethyl (*E*)-2-hexanoate, ethyl octanoate, ethyl decanoate, ethyl-dodecanoate, ethyl linolenate, ethyl linoleate, ethyl palmitate 및 ethyl oleate 등으로 확인되었다.

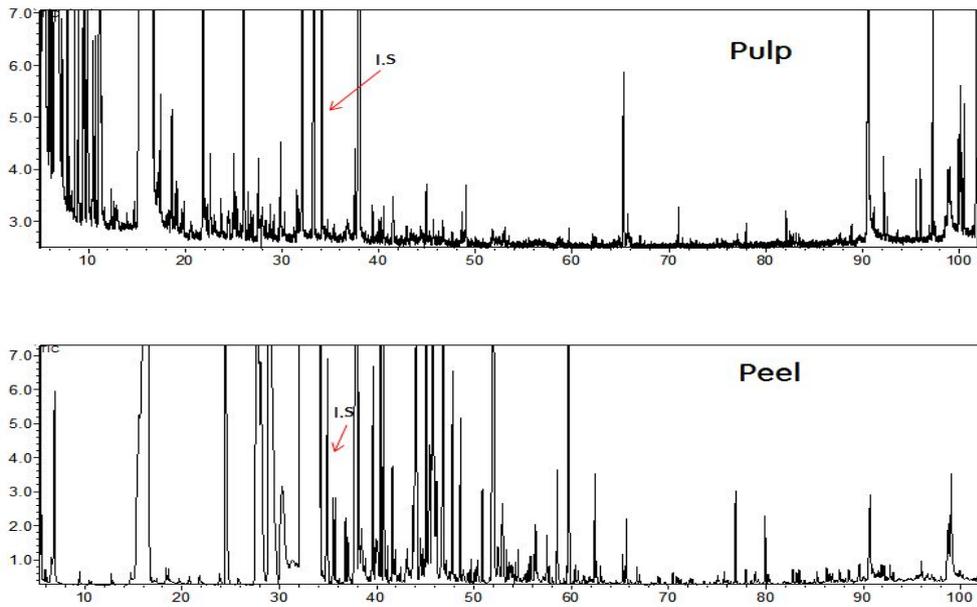


Fig. 2-4. GC-MS Chromatograms of volatile flavor compounds in pulp and peel of Cheonhyehyang.

Table 2-3. Volatile flavor compounds identified in Cheonhyehyang

No	RI <sup>1)</sup>	Compounds name	MF <sup>2)</sup>	MW <sup>3)</sup>	Pulp		Peel	
					Area%	mg/kg	Area%	mg/kg
1	561	Butanone	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	72	-	-	0.15	7.27
2	575	Ethyl acetate	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	88	-	-	0.86	42.45
3	631	3-Methyl butanal	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	86	0.23	0.05	-	-
4	644	2-Methyl butanal	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	86	0.07	0.02	-	-
5	698	2-Pentanol	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O	88	4.41	1.01	0.05	2.26
6	705	(E)-2-Heptene	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	98	-	-	0.00	0.12
7	707	Acetoin	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	88	2.19	0.50	0.00	0.16
8	731	3-Methyl-1-butanol	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O	88	5.09	1.17	-	-
9	735	2-Methyl-1-butanol	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O	88	1.98	0.45	-	-
10	800	Hexanal	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	100	0.15	0.04	0.10	4.91
11	854	(E)-2-Hexenal,	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O	98	-	-	0.06	3.14
12	856	(Z)-3-Hexen-1-ol	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	100	-	-	0.01	0.73
13	859	Ethyl-benzene	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	106	-	-	0.01	0.72
14	861	3-Methyl hexanal	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O	114	0.23	0.05	-	-
15	900	Heptanal	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O	114	3.87	0.89	0.02	1.18
16	925	$\alpha$ -Thujene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	-	-	0.08	3.91
17	933	$\alpha$ -Pinene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	0.14	0.03	2.30	113.68
18	950	Camphene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	3.54	0.81	0.06	2.88
19	962	Benzaldehyde	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O	106	0.18	0.04	-	-
20	972	Sabinene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	0.49	0.11	6.61	326.45
21	978	$\beta$ -Pinene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	0.14	0.03	2.32	114.62
22	988	Myrcene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	0.17	0.04	2.58	127.57
23	1001	$\alpha$ -Terpinene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	0.83	0.19	-	-
24	1007	Octanal	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O	128	-	-	1.90	93.92
25	1030	Limonene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	48.9	11.22	42.57	2102.93
26	1057	(E)- $\beta$ -Ocimene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	-	-	1.70	84.06
<b>I.S</b>	<b>1064</b>	<b>Butyl-Benzene</b>	<b>C<sub>10</sub>H<sub>14</sub></b>	<b>134</b>	-	-	-	-
27	1066	$\gamma$ -Terpinene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	-	-	0.75	37.05
28	1071	(Z)-Linalool oxide	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	170	0.14	0.03	-	-
29	1073	1-Octanol	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O	130	-	-	0.30	14.85
30	1076	(Z)-Sabinene hydrate	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	-	-	0.30	14.60
31	1089	$\alpha$ -Terpinolene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	-	-	0.25	12.19
32	1099	Linalool	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	0.61	0.14	5.17	255.24
33	1106	Nonanal	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O	142	12.82	2.94	0.69	34.01
34	1116	1,3,8- <i>p</i> -Menthatriene	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	134	-	-	0.13	6.66
35	1123	(E)- <i>p</i> -Mentha-2,8-dienol	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	0.24	0.05	1.12	55.50
36	1129	(Z)- <i>p</i> -Menth-2-en-1-ol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	-	-	0.17	8.25
37	1132	Limona ketone	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O	138	0.13	0.03	-	-
38	1134	(Z)-Limonene oxide	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	0.14	0.03	0.94	46.46

<sup>1)</sup> RI= Retention index, <sup>2)</sup> MF= Molecular formula, <sup>3)</sup> MW= Molecular weight

**Table 2-3. Continued**

No	RI <sup>1)</sup>	Compounds name	MF <sup>2)</sup>	MW <sup>3)</sup>	Pulp		Peel	
					Area%	mg/kg	Area%	mg/kg
39	1138	( <i>Z</i> )- <i>p</i> -Mentha-2,8-dien-1-ol	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	0.31	0.07	-	-
40	1141	( <i>E</i> )-Limonene oxide	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	-	-	1.69	83.55
41	1151	( <i>Z</i> )- $\beta$ -Terpineol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	0.50	0.11	-	-
42	1153	Citronellal	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	-	-	0.61	30.29
43	1169	( <i>E</i> )- $\beta$ -Terpineol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	0.17	0.04	0.11	5.61
44	1173	1-Nonanol	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub> O	144	-	-	0.21	10.16
45	1180	Limonen-4-ol	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	0.03	0.01	-	-
46	1180	1- <i>p</i> -Menthen-9-al	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	-	-	0.40	19.68
47	1183	4-Terpineol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	0.03	0.01	2.65	130.67
48	1191	( <i>E</i> )-Isocarveol	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	-	-	0.32	15.90
49	1194	Methyl salicylate	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	152	-	-	0.18	8.80
50	1196	$\alpha$ -Terpineol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	0.40	0.09	1.64	81.09
51	1206	Decanal	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O	156	0.20	0.05	3.73	184.32
52	1220	( <i>E</i> )-Carveol	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	0.19	0.04	2.26	111.41
53	1227	Citronellol	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O	156	-	-	0.11	5.43
54	1233	( <i>Z</i> )-Carveol	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	0.09	0.02	1.05	51.94
55	1240	Neral	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	-	-	0.05	2.46
56	1246	Carvone	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	150	0.06	0.01	0.72	35.68
57	1248	1-Phenyl-1-butanol	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	150	0.17	0.04	-	-
58	1252	Geraniol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	-	-	0.11	5.29
59	1253	Butyrophenone	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O	148	0.36	0.08	0.02	1.21
60	1263	( <i>E</i> )-2-Decenal	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	-	-	0.09	4.50
61	1268	Geranial	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	-	-	0.06	3.19
62	1272	Decanol	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> O	158	-	-	0.16	7.86
63	1279	Perillaldehyde	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	150	-	-	0.37	18.31
64	1289	$\alpha$ -Terpinen-7-al	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	150	-	-	0.04	1.90
65	1292	Limonen-10-ol	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	0.09	0.02	3.01	148.88
66	1301	<i>p</i> -Menth-1-en-9-ol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	-	-	0.16	7.90
67	1302	Perilla alcohol	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	-	-	0.22	10.85
68	1307	Undecanal	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> O	170	0.05	0.01	0.60	29.62
69	1310	4-Vinyl-guaiacol	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	150	0.08	0.02	-	-
70	1319	( <i>E,E</i> )-2,4-Decadienal	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	-	-	0.10	4.91
71	1324	Myrtenyl acetate	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	194	-	-	0.07	3.56
72	1332	( <i>E</i> )-Carvyl acetate	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	194	-	-	0.15	7.53
73	1348	Citronellyl acetate	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	198	-	-	0.09	4.31
74	1357	Neryl acetate	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	196	-	-	0.12	5.74
75	1359	( <i>Z</i> )-Carvyl acetate	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	194	-	-	0.25	12.41
76	1362	Decanoic acid	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	172	-	-	0.07	3.60
77	1376	Geranyl acetate	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	196	-	-	0.20	9.71
78	1379	$\alpha$ -Copaene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	-	-	0.07	3.64

<sup>1)</sup> RI= Retention index, <sup>2)</sup> MF= Molecular formula, <sup>3)</sup> MW= Molecular weight

Table 2-3. Continued

No	RI <sup>1)</sup>	Compounds name	MF <sup>2)</sup>	MW <sup>3)</sup>	Pulp		Peel	
					Area%	mg/kg	Area%	mg/kg
79	1392	$\beta$ -Elemene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	-	-	0.45	22.17
80	1403	$\alpha$ -Funebrene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	-	-	0.03	1.42
81	1406	Decyl acetate	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	200	0.01	0.00	0.06	3.20
82	1409	Dodecanal	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O	184	0.09	0.02	1.88	93.02
83	1420	$\rho$ -Menth-1-en-9-ol acetate	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	196	-	-	0.09	4.27
84	1425	( <i>E</i> )- $\beta$ -Caryophyllene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	-	-	0.06	3.10
85	1434	Perillyl acetate	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	194	-	-	0.04	1.99
86	1447	Geranyl acetone	C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> O	194	0.08	0.02	-	-
87	1448	( <i>E,Z</i> )-2,6-Dodecadienal	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O	180	-	-	0.04	1.97
88	1450	( <i>E</i> )- $\beta$ -Farnesene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.04	0.01	0.38	18.83
89	1452	Seychellene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.04	0.01	-	-
90	1455	Sesquisabinene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	-	-	0.10	4.75
91	1461	$\alpha$ -Humulene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	-	-	0.09	4.47
92	1467	( <i>E</i> )-2-Dodecenal	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O	182	-	-	0.03	1.57
93	1486	Germacrene D	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	-	-	0.02	0.86
94	1497	Valencene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	1.23	0.28	0.11	5.61
95	1501	$\alpha$ -Selinene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.05	0.01	-	-
96	1503	( <i>E,E</i> )- $\alpha$ -Farnesene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	-	-	0.24	12.02
97	1510	Tridecanal	C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> O	198	0.03	0.01	0.03	1.43
98	1521	$\delta$ -Cadinene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	-	-	0.07	3.55
99	1525	7-Epi- $\alpha$ -selinene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.09	0.02	-	-
100	1526	$\beta$ -Sesquiphellandrene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	-	-	0.04	2.12
101	1551	$\alpha$ -Elemol	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	-	-	0.01	0.43
102	1557	Dodecanoic acid	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	200	-	-	0.05	2.31
103	1560	( <i>E</i> )-Nerolidol	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	-	-	0.03	1.67
104	1582	Spathulenol	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	220	-	-	0.05	2.54
105	1588	Caryophyllene oxide	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	220	-	-	0.04	2.17
106	1591	Ethyl-dodecanoate	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	228	0.24	0.06	0.03	1.67
107	1605	Dodecyl acetate	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	228	-	-	0.01	0.61
108	1612	Tetradecanal	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O	212	0.05	0.01	0.04	2.16
109	1617	Humulene epoxide II	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	220	-	-	0.02	1.17
110	1649	T-Muurolol	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	-	-	0.01	0.44
111	1660	Valerianol	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	0.03	0.01	-	-
112	1665	Neo-intermedeol	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	-	-	0.02	0.92
113	1695	$\beta$ -Sinensal	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O	218	-	-	0.35	17.51
114	1710	( <i>E,Z</i> )-2,6-Farnesal	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	220	-	-	0.01	0.33
115	1714	Pentadecanal	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O	226	0.14	0.03	-	-
116	1737	( <i>E,E</i> )-Farnesal	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	220	-	-	0.03	1.50
117	1750	$\alpha$ -Sinensal	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O	218	-	-	0.25	12.27
118	1756	Tetradecanoic acid	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	228	-	-	0.05	2.37

<sup>1)</sup> RI= Retention index, <sup>2)</sup> MF= Molecular formula, <sup>3)</sup> MW= Molecular weight

**Table 2-3. Continued**

No	RI <sup>1)</sup>	Compounds name	MF <sup>2)</sup>	MW <sup>3)</sup>	Pulp		Peel	
					Area%	mg/kg	Area%	mg/kg
119	1791	Ethyl-tetradecanoate	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	256	0.22	0.05	-	-
120	1804	2-Ethylhexyl-salicylate	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub>	250	0.09	0.02	-	-
121	1810	Nootkatone	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O	218	0.07	0.02	0.05	2.33
122	1816	Hexadecanal	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O	240	0.07	0.02	0.05	2.51
123	1923	Methyl palmitate	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	270	0.11	0.03	-	-
124	1957	Palmitic acid	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	256	4.81	1.10	0.74	36.59
125	1991	Ethyl palmitate	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	284	0.56	0.13	-	-
126	2090	Methyl linoleate	C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	294	0.06	0.01	0.02	0.88
127	2132	Linoleic acid	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	280	0.67	0.15	0.50	24.73
128	2138	Oleic acid	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	282	0.82	0.19	0.94	46.64
129	2158	Ethyl linoleate	C <sub>20</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	308	0.52	0.12	-	-
130	2164	Ethyl linolenate	C <sub>20</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	306	0.47	0.11	-	-
<b>Total</b>					<b>100</b>	<b>22.95</b>	<b>100</b>	<b>4939.77</b>

<sup>1)</sup> RI= Retention index, <sup>2)</sup> MF= Molecular formula, <sup>3)</sup> MW= Molecular weight

Table 2-4. Relative content of functional groups in identified volatile flavor compounds in Cheonhyehyang

Functional group	Pulp			Peel		
	NO.	Area%	mg/kg	NO.	Area%	mg/kg
Alcohols	16	14.38	3.30	24	18.94	935.79
Aldehydes	15	18.23	4.19	25	11.55	884.72
Esters	9	2.26	0.52	15	2.46	121.76
Hydrocarbons	12	55.65	12.77	25	61.04	2701.26
Ketones	6	2.89	0.66	5	0.94	46.65
Oxides	2	0.28	0.06	4	2.70	133.35
Acids	3	6.31	1.45	6	2.35	116.24
Total	63	100	22.95	104	100	4,939.77

Table 2-5. Comparison of relative concentration by terpenoid groups in Cheonhyehyang

Terpenoids	Pulp			Peel		
	NO.	Area%	mg/kg	NO.	Area%	mg/kg
Monoterpene hydrocarbons	7	54.21	12.44	11	59.36	2932.01
Sesquiterpene hydrocarbons	5	1.44	0.33	12	1.67	82.52
Oxygenated monoterpenes	15	3.17	0.73	32	24.28	1199.60
Oxygenated sesquiterpenes	2	0.10	0.02	12	0.88	43.28
Total	29	58.92	13.52	67	86.19	4,257.41

## 2. 한라봉의 과육 및 과피의 휘발성 향기성분

청견과 온주밀감류를 교접하여 만든 만감류인 한라봉을 과육과 과피로 분리하여 SDE 방법으로 휘발성 향기성분을 추출하여 GC/MS로 확인하였다. 이들 화합물의 chromatogram은 Fig. 2-6에 도식하였으며, 상대적 농도를 Table 2-6에 나타내었다. 한라봉에서 확인된 휘발성 향기성분은 과육에서 48종 과피는 97종으로 함량은 각각 22.86 및 3286.38 mg/kg으로 동정되었다. 한라봉 과육에서 확인된 휘발성 향기성분은 관능기별로는 alcohol류가 13종으로 가장 많았으며, 다음으로 aldehyde류 12종, hydrocarbon류 10종, ester류 6종, ketone류 4종 및 acid류 3종 순으로 확인되었다. 관능기별 peak area는 aldehyde류 43.13%로 가장 높아 주요 휘발성 향기성분들로 확인되었으며, alcohol류가 10.85%, hydrocarbon류 35.58%, acid류 5.54%, ketone류 4.33%, ester류 0.56%순으로 나타났다(Table 2-7).

한라봉 과피의 휘발성 향기성분은 관능기별로는 hydrocarbon류가 29종으로 가장 많았으며, 다음으로는 alcohol류와 aldehyde류가 각각 23종 및 22종으로 동정되었고, ester류 9종, acid류 6종, ketone류 5종과 oxide류 3종이 확인되었다. 관능기별 peak area는 hydrocarbon류가 82.43%로 가장 높았으며, aldehyde류 8.18%, alcohol류가 3.92%, ester류 2.55%, oxide류 1.03%, ketone류 0.95% 및 acid류 0.94% 순으로 나타났다.

한라봉 과육의 휘발성 향기성분 중 가장 높은 함량으로 확인된 화합물은 nonanal로 32.11%의 peak area를 보였으며, 함량은 7.34 mg/kg으로 동정되었다. 다음으로 limonene이 7.30 mg/kg(31.92%)으로 확인되었으며, heptanal 2.19 mg/kg(9.58%), 2-pentanol 1.92 mg/kg(8.41%), acetoin 0.81 mg/kg(3.56%) 및 valencene 0.58 mg/kg(2.55%) 순으로 분석되었다. 한라봉 과피의 주요 휘발성 향기성분은 limonene으로 peak area가 62.18%로 함량은 2043.67 mg/kg이 함유되어 있었다. 다음으로  $\beta$ -myrcene 185.79 mg/kg(5.65%), sabinene 133.59 mg/kg(4.06%), decanal 118.59 mg/kg(3.61%),  $\alpha$ -pinene 81.68 mg/kg(2.49%), (*E,E*)- $\alpha$ -farnesene 78.84 mg/kg(2.40%),  $\beta$ -pinene 63.18 mg/kg(1.92%), valencene 47.72 mg/kg(1.45%), ethyl acetate 41.53 mg/kg(1.26%) 및 nonanal 39.60 mg/kg(1.21%)순으로 확인되었다.

한라봉의 휘발성 화합물 중 terpene류는 과육에서 19종으로 전체 peak area의 36.29%로 8.3 mg/kg이 확인되었으며, 과피에서는 66종으로 전체 향기성분의 90.15%를

차지하여 2962.37 mg/kg의 함량을 나타내었다(Table 2-8). 과육은 monoterpene hydrocarbon류(32.04%), sesquiterpene hydrocarbon류(3.53%), oxygenated monoterpene류(0.46%), oxygenated sesquiterpene류 순으로 나타났다. 과피는 monoterpene hydrocarbon류(77.29%)의 함량이 높았으며, 그 다음으로 oxygenated monoterpene류(6.65%)가 차지하였다.

한라봉에서 확인된 monoterpene hydrocarbon류는 limonene,  $\beta$ -myrcene, sabinene,  $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -pinene,  $\alpha$ -terpinolene,  $\delta$ -3-carene, camphene, (*E*)- $\beta$ -ocimene,  $\gamma$ -terpinene 및  $\alpha$ -thujene 등이 분석되었다. 과피에서만 확인된 화합물로 sabinene,  $\beta$ -pinene,  $\alpha$ -thujene, (*E*)- $\beta$ -ocimene,  $\gamma$ -terpinene 및  $\alpha$ -terpinolene 등으로 동정되었다.

Sesquiterpene hydrocarbon류는  $\delta$ -elemene,  $\alpha$ -copaene, (*E*)- $\beta$ -caryophyllene,  $\gamma$ -elemene, aromadendrene, (*E*)- $\beta$ -farnesene, sesquisabinene,  $\alpha$ -humulene,  $\gamma$ -gurjunene, germacrene D,  $\beta$ -chamigrene,  $\beta$ -selinene, valencene,  $\delta$ -guaiene 및 7-epi- $\alpha$ -selinene 및 등이 확인되었으며, aromadendrene,  $\beta$ -selinene,  $\delta$ -guaiene 및 7-epi- $\alpha$ -selinene은 과육에만 함유되어 있었다.

Oxygenated monoterpene류는 linalool, (*E*)-*p*-mentha-2,8-dienol, (*Z*)-*p*-menth-2-en-1-ol, (*Z*)-Limonene oxide, (*Z*)-*p*-mentha-2,8-dienol, (*Z*)- $\beta$ -terpineol, citronellal, (*E*)- $\beta$ -terpineol, 4-terpineol,  $\alpha$ -terpineol, (*E*)-carveol 및 (*Z*)-carveol 등이 확인되었다. 과육에서는 (*E*)-*p*-mentha-2,8-dienol, (*Z*)-*p*-mentha-2,8-dienol, (*Z*)- $\beta$ -terpineol,  $\alpha$ -terpineol, (*E*)-carveol, (*Z*)-carveol 및 geranyl acetone 등 7종의 oxygenated monoterpene류가 확인되었다. Oxygenated sesquiterpene류는  $\alpha$ -elemol, (*E*)-nerolidol, spathulenol, humulene epoxide II,  $\gamma$ -eudesmol, valerianol, T-cadinol,  $\alpha$ -sinensal 및 nootkatone 등이 확인되었는데 과육에는 valerianol과 nootkatone만이 함유되어 있었다.

강(33)은 한라봉 에센셜 오일에서 sabinene,  $\beta$ -myrcene 및  $\alpha$ -farnesene의 함량을 각각 1.13, 1.39% 및 0.24%로 보고하였으며, 유(42)는 한라봉에서 (*Z*)- $\beta$ -ocimene, valencene,  $\alpha$ -farnesene의 함량은 많고 sabinene과 isothujol 및  $\delta$ -elemene은 적은양이 함유되어 있다고 보고하였다. 본 연구에서는 한라봉 과피에서 sabinene,  $\beta$ -myrcene 및  $\alpha$ -farnesene의 상대적 비율이 강(33)의 연구결과 보다 높았고 (*Z*)- $\beta$ -ocimene 및 isothujol은 확인되지 않았으며, (*E*)- $\beta$ -ocimene과  $\delta$ -elemene이 과피에서만 낮은 비율로 동정되었고, valencene은 과육과 과피에서 각각 2.55 및 1.45%로 확인되었다.

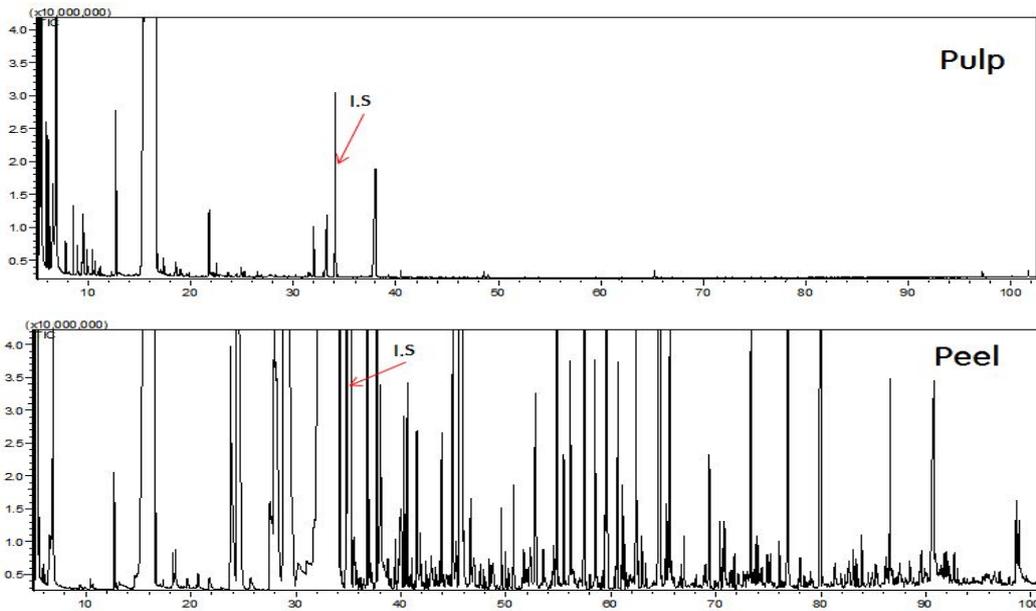


Fig. 2-5. GC-MS Chromatograms of volatile flavor compounds in pulp and peel of Hallabong.

Table 2-6. Volatile flavor compounds identified in Hallabong

No	RI <sup>1)</sup>	Compounds name	MF <sup>2)</sup>	MW <sup>3)</sup>	Pulp		Peel	
					Area%	mg/kg	Area%	mg/kg
1	561	Butanone	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	72	-	-	0.20	6.67
2	576	Ethyl acetate	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	88	-	-	1.26	41.53
3	699	2-Pentanol	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O	88	8.41	1.92	0.01	0.39
4	708	Acetoin	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	88	3.56	0.81	0.01	0.24
5	733	3-Methyl-1-butanol	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O	88	0.73	0.17	-	-
6	737	2-Methyl-1-butanol	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O	88	0.10	0.02	-	-
7	766	1-Pentanol	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O	88	0.27	0.06	-	-
8	799	Hexanal	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	100	0.06	0.01	0.01	0.25
9	851	(E)-2-Hexenal	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O	98	-	-	0.12	4.03
10	855	(Z)-3-Hexen-1-ol	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	100	-	-	0.02	0.71
11	861	3-Methyl hexanal	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O	114	0.56	0.13	-	-
12	900	Heptanal	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O	114	9.58	2.19	0.10	3.33
13	926	$\alpha$ -Thujene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	-	-	0.04	1.39
14	934	$\alpha$ -Pinene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	0.03	0.01	2.49	81.68
15	950	Camphene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	0.06	0.01	0.07	2.31
16	963	Benzaldehyde	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> O	106	0.21	0.05	-	-
17	973	Sabinene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	-	-	4.06	133.59
18	990	$\beta$ -Pinene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	-	-	1.92	63.18
19	991	$\beta$ -Myrcene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	0.04	0.01	5.65	185.79
20	1005	Octanal	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O	128	-	-	0.08	2.53
21	1030	Limonene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	31.92	7.3	62.18	2043.67
22	1056	(E)- $\beta$ -Ocimene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	-	-	0.42	13.91
<b>I.S</b>	<b>1057</b>	<b>Butyl-Benzene</b>	<b>C<sub>10</sub>H<sub>14</sub></b>	<b>134</b>	-	-	-	-
23	1066	$\gamma$ -Terpinene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	-	-	0.23	7.41
24	1072	1-Octanol	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O	130	-	-	0.09	2.94
25	1075	(Z)-Sabinene hydrate	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	-	-	0.05	1.75
26	1089	$\alpha$ -Terpinolene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	-	-	0.09	2.84
27	1101	Linalool	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	-	-	0.87	28.53
28	1106	Nonanal	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O	142	32.11	7.34	1.21	39.60
29	1115	1,3,8- <i>p</i> -Menthatriene	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	134	-	-	0.13	4.43
30	1124	(E)- <i>p</i> -Mentha-2,8-dienol	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	0.10	0.02	0.12	3.78
31	1131	(Z)- <i>p</i> -Menth-2-en-1-ol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	-	-	0.38	12.41
32	1136	(Z)-Limonene oxide	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	-	-	0.40	13.00
33	1138	(Z)- <i>p</i> -Mentha-2,8-dienol	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	0.07	0.02	-	-
34	1140	(E)-Limonene oxide	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	-	-	0.61	19.99
35	1151	(Z)- $\beta$ -Terpineol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	0.03	0.01	-	-
36	1153	Citronellal	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	-	-	0.64	20.99
37	1171	(E)- $\beta$ -Terpineol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	-	-	0.15	4.83
38	1176	Borneol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	-	-	0.06	1.85

<sup>1)</sup> RI= Retention index, <sup>2)</sup> MF= Molecular formula, <sup>3)</sup> MW= Molecular weight

Table 2-6. Continued

No	RI <sup>1)</sup>	Compounds name	MF <sup>2)</sup>	MW <sup>3)</sup>	Pulp		Peel	
					Area%	mg/kg	Area%	mg/kg
39	1184	4-Terpineol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	-	-	0.21	6.94
40	1197	<i>α</i> -Terpineol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	0.05	0.01	0.35	11.58
41	1207	Decanal	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O	156	0.08	0.02	3.61	118.59
42	1221	( <i>E</i> )-Carveol	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	0.10	0.02	0.28	9.07
43	1227	Citronellol	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O	156	-	-	0.71	23.49
44	1234	( <i>Z</i> )-Carveol	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	0.05	0.01	0.06	1.83
45	1240	Neral	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	-	-	0.02	0.60
46	1247	Carvone	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	150	-	-	0.06	1.94
47	1248	1-Phenyl-1-butanol	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	150	0.54	0.12	-	-
48	1252	Geraniol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	-	-	0.09	2.90
49	1254	Butyrophenone	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O	148	0.54	0.12	0.01	0.46
50	1262	( <i>E</i> )-2-Decenal	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	-	-	0.11	3.72
51	1268	Geranial	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	-	-	0.05	1.66
52	1272	Decanol	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> O	158	-	-	0.06	1.91
53	1279	Perillaldehyde	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	150	-	-	0.17	5.68
54	1292	Limonen-10-ol	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	-	-	0.06	1.99
55	1301	<i>p</i> -Menth-1-en-9-ol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	-	-	0.14	4.44
56	1308	Undecanal	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> O	170	0.03	0.01	0.70	23.05
57	1310	4-Vinyl-guaiacol	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	150	0.31	0.07	-	-
58	1319	( <i>E,E</i> )-2,4-Decadienal	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	-	-	0.11	3.61
59	1323	Myrtenyl acetate	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	194	-	-	0.03	0.91
60	1337	<i>δ</i> -Elemene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	-	-	0.09	2.79
61	1348	Citronellyl acetate	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	198	-	-	0.78	25.49
62	1357	Neryl acetate	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	196	-	-	0.32	10.62
63	1363	Decanoic acid	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	172	-	-	0.15	4.82
64	1376	Geranyl acetate	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	196	-	-	0.05	1.48
65	1380	<i>α</i> -Copaene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	-	-	0.09	2.81
66	1392	<i>β</i> -Elemene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	-	-	0.18	5.77
67	1407	Decyl acetate	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	200	-	-	0.04	1.24
68	1409	Dodecanal	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O	184	0.05	0.01	0.94	30.97
69	1420	<i>p</i> -Menth-1-en-9-ol acetate	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	196	-	-	0.02	0.62
70	1425	( <i>E</i> )- <i>β</i> -Caryophyllene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	-	-	0.05	1.79
71	1432	<i>γ</i> -Elemene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	-	-	0.05	1.59
72	1447	Geranyl acetone	C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> O	194	0.06	0.01	-	-
73	1448	( <i>E,Z</i> )-2,6-Dodecadienal	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O	180	-	-	0.05	1.79
74	1453	Aromadendrene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.16	0.04	-	-
75	1453	( <i>E</i> )- <i>β</i> -Farnesene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	-	-	0.07	2.33
76	1455	Sesquisabinene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	-	-	0.03	0.86
77	1461	<i>α</i> -Humulene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	-	-	0.06	2.00
78	1467	( <i>E</i> )-2-Dodecenal	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O	182	-	-	0.03	0.89
79	1481	<i>γ</i> -Gurjunene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	-	-	0.02	0.66

<sup>1)</sup> RI= Retention index, <sup>2)</sup> MF= Molecular formula, <sup>3)</sup> MW= Molecular weight

Table 2-6. Continued

No	RI <sup>1)</sup>	Compounds name	MF <sup>2)</sup>	MW <sup>3)</sup>	Pulp		Peel	
					Area%	mg/kg	Area%	mg/kg
80	1486	Germacrene D	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	-	-	0.16	5.32
81	1489	$\beta$ -Chamigrene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	-	-	0.12	3.90
82	1490	$\beta$ -Selinene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.15	0.03	-	-
83	1498	Valencene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	2.55	0.58	1.45	47.72
84	1502	$\alpha$ -Selinene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.15	0.03	0.12	3.82
85	1505	$\delta$ -Guaiene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.36	0.08	-	-
86	1505	( <i>E,E</i> )- $\alpha$ -Farnesene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	-	-	2.40	78.84
87	1508	$\alpha$ -Bulnesene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	-	-	0.03	0.95
88	1511	Tridecanal	C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> O	198	0.05	0.01	0.02	0.62
89	1522	$\delta$ -Cadinene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	-	-	0.13	4.12
90	1526	7-Epi- $\alpha$ -selinene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.17	0.04	-	-
91	1526	$\beta$ -Sesquiphellandrene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	-	-	0.09	2.95
92	1552	$\alpha$ -Elemol	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	-	-	0.05	1.65
93	1557	Dodecanoic acid	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	200	-	-	0.03	0.89
94	1561	( <i>E</i> )-Nerolidol	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	-	-	0.07	2.33
95	1566	Germacrene B	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	-	-	0.02	0.55
96	1583	Spathulenol	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	220	-	-	0.07	2.43
97	1592	Ethyl-dodecanoate	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	228	0.04	0.01	-	-
98	1605	Dodecyl acetate	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	228	-	-	0.00	0.13
99	1613	Tetradecanal	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O	212	0.07	0.02	0.05	1.54
100	1615	Humulene epoxide II	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	220	-	-	0.03	1.01
101	1633	$\gamma$ -Eudesmol	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	-	-	0.05	1.70
102	1649	T-Muurolol	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	-	-	0.01	0.30
103	1660	Valerianol	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	0.09	0.02	-	-
104	1661	T-Cadinol	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	-	-	0.03	0.87
105	1710	( <i>E,Z</i> )-2,6-Farnesal	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	220	-	-	0.01	0.31
106	1715	Pentadecanal	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O	226	0.24	0.06	-	-
107	1737	( <i>E,E</i> )-Farnesal	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	220	-	-	0.02	0.51
108	1751	$\alpha$ -Sinensal	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O	218	-	-	0.06	2.01
109	1756	Tetradecanoic acid	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	228	-	-	0.01	0.24
110	1811	Nootkatone	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O	218	0.17	0.04	0.67	21.91
111	1816	Hexadecanal	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O	240	0.08	0.02	0.07	2.41
112	1924	Methyl palmitate	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	270	0.09	0.02	-	-
113	1958	Palmitic acid	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	256	3.99	0.91	0.43	14.20
114	1991	Ethyl palmitate	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	284	0.14	0.03	-	-
115	2091	Methyl linoleate	C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	294	0.05	0.01	-	-
116	2129	Linoleic acid	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	280	0.65	0.15	0.14	4.66
117	2139	Oleic acid	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	282	0.91	0.21	0.18	6.06
118	2158	Ethyl linoleate	C <sub>20</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	308	0.02	0.00	-	-
119	2162	Ethyl linolenate	C <sub>20</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	306	0.23	0.05	-	-
<b>Total</b>					<b>100</b>	<b>22.86</b>	<b>100</b>	<b>3286.38</b>

<sup>1)</sup> RI= Retention index, <sup>2)</sup> MF= Molecular formula, <sup>3)</sup> MW= Molecular weight

Table 2-7. Relative content of functional groups in identified volatile flavor compounds in Hallabong

Functional group	Pulp			Peel		
	NO.	Area%	mg/kg	NO.	Area%	mg/kg
Alcohols	13	10.85	2.48	23	3.92	128.89
Aldehydes	13	43.13	9.86	23	8.18	268.69
Esters	6	0.56	0.13	9	2.55	83.76
Hydrocarbons	10	35.58	8.13	29	82.43	2708.96
Ketones	4	4.33	0.99	5	0.95	31.21
Oxides	0	0.00	0.00	3	1.03	34.00
Acids	3	5.54	1.27	6	0.94	30.87
Total	48	100	22.86	97	100	3,286.38

Table 2-8. Comparison of relative concentration by terpenoid groups in Hallabong

Terpenoids	Pulp			Peel		
	NO.	Area%	mg/kg	NO.	Area%	mg/kg
Monoterpene hydrocarbons	4	32.04	7.33	11	77.29	2540.20
Sesquiterpene hydrocarbons	6	3.53	0.81	18	5.14	168.76
Oxygenated monoterpenes	7	0.46	0.10	26	6.65	218.39
Oxygenated sesquiterpenes	2	0.26	0.06	11	1.07	35.02
Total	19	36.29	8.3	66	90.15	2,962.37

### 3. 진지향의 과육 및 과피의 휘발성 향기성분

진지향은 청견과 홍진 조생감귤을 교접한 신품종으로 모양은 귤과 유사하지만 감귤과는 전혀 다른 맛이 나는 만감류이다. 진지향의 과육과 과피를 분리하여 SDE 방법으로 휘발성 향기성분을 추출한 후 GC/MS로 확인한 화합물들의 상대적 농도를 Table 2-9에 나타내었고, chromatogram은 Fig. 2-7에 도식하였다. 진지향에서 확인된 휘발성 화합물은 과육에서 33종 과피는 105종으로 함량은 각각 9.12 및 3317.56 mg/kg으로 과육의 향기성분 함량은 매우 적은 양이었다. 진지향 과육에서 확인된 휘발성 화합물의 관능기별로는 alcohol류, aldehyde류 및 hydrocarbon류는 각각 7종, 7종 및 6종이 확인되었으며, ester류 5종, ketone류 5종, oxide류 2종 및 acid류 1종이 분석되었다. 관능기별 peak area는 hydrocarbon류 44.08%, alcohol류 29.53%, ketone류 12.63%, aldehyde류 10.80%, oxide류 2.26%, ester류 0.63% 및 acid류 0.07% 순으로 나타났다(Table 2-10).

진지향 과피의 휘발성 화합물은 관능기별로는 hydrocarbon류가 35종으로 가장 많았으며, 그 다음으로는 aldehyde류 25종, alcohol류 22종, ester류 9종, acid류 6종, ketone류 6종 및 oxide류 2종이 확인되었다. 관능기별 peak area는 hydrocarbon류가 81.10%로 가장 높았으며, aldehyde류 8.88%, alcohol류가 3.95%, ester류 3.32%, acid류 1.66%, oxide류 0.73% 및 ketone류 0.36% 순으로 나타났다.

진지향 과육의 주요 휘발성 향기성분은 limonene이 39.38%(3.59 mg/kg)의 peak area로 가장 높은 함량을 보였으며, 다음으로 2-pentanol 24.73%(2.25 mg/kg), nonanal 6.84%(0.62 mg/kg), acetoin 9.73%(0.89 mg/kg), (*Z*)-limonene oxide 2.09%(0.19 mg/kg), 3-methyl-1-butanol 1.91%(0.17 mg/kg) 및 3-methylhexanal 1.60%(0.15 mg/kg) 등 순으로 확인되었다. 3-Methyl-1-butanol, 2-methyl-1-butanol, 3-methylhexanal,  $\beta$ -phorone, isophorone, 1-phenyl-1-butanol은 과육에서만 동정된 화합물이다. 과피에서 확인된 주요 휘발성 향기성분은 limonene 51.99%(1724.75 mg/kg),  $\beta$ -myrcene 7.14%(236.85 mg/kg),  $\gamma$ -terpinene 4.00%(132.61 mg/kg),  $\alpha$ -pinene 3.70%(122.79 mg/kg), germacrene D 3.17%(105.18 mg/kg),  $\beta$ -pinene 2.22%(73.61 mg/kg) 및 decanal 2.00%(66.22 mg/kg) 등 순으로 나타났다.

진지향의 휘발성 화합물 중 terpene류는 과육에서 13종으로 전체 peak area의

48.52%로 4.33 mg/kg이 확인되었으며, 과피에서는 72종으로 전체 향기성분의 91.42%를 차지하여 3032.65 mg/kg의 함량을 나타내었다(Table 2-11). 과육과 과피 모두 monoterpene hydrocarbon류의 함량이 높았으며, 그 다음으로 과육에서는 oxygenated monoterpene류 과피에서는 sesquiterpene hydrocarbon류의 함량이 많았다. 진지향에서 확인된 monoterpene hydrocarbon류는 limonene,  $\beta$ -myrcene,  $\gamma$ -terpinene,  $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -pinene,  $\alpha$ -thujene, (*E*)- $\beta$ -ocimene,  $\alpha$ -terpinolene, sabinene, camphene,  $p$ -cymene 및  $\beta$ -phorone 등이 분석되었다. 과육에서 더 높은 비율로 확인된 화합물은 camphene이며,  $\beta$ -phorone은 과육에만 함유된 성분이다.  $\alpha$ -Thujene, sabinene,  $\beta$ -pinene,  $\alpha$ -phellandrene,  $\alpha$ -terpinene,  $p$ -cymene, (*E*)- $\beta$ -ocimene 및  $\alpha$ -terpinolene은 과피에서만 동정된 향기성분이다.  $\alpha$ -Terpinolene은 woody type으로 감미로운 향긋한 솔향, 달콤한 파인애플 및 minty-camphoraceous 특징을 가진다(43). Sesquiterpene hydrocarbon류는 valencene, 7-epi- $\alpha$ -selinene,  $\delta$ -elemene,  $\alpha$ -copaene,  $\beta$ -elemene,  $\alpha$ -funebrene,  $\beta$ -ylangene 및 (*E*)- $\beta$ -caryophyllene등이 확인되었는데, 과육에서는 valencene과 7-epi- $\alpha$ -selinene만이 함유되어 있었다.

Oxygenated monoterpene류는 linalool, (*E*)- $p$ -Mentha-2,8-dienol, (*Z*)- $p$ -Menth-2-en-1-ol, (*Z*)-limonene oxide, (*E*)-limonene oxide, camphor, 4-terpineol,  $\alpha$ -terpineol, (*E*)-carveol, (*Z*)-carveol 및 geraniol 등이 확인되었다. (*Z*)-limonene oxide, (*E*)-limonene oxide,  $\alpha$ -terpineol, (*E*)-carveol, (*Z*)-carveol, geraniol은 과육과 과피 모두 함유되어 있었으며, camphor는 0.45%(0.04 mg/kg)로 과육에서만 동정되었다. Oxygenated sesquiterpene류는  $\alpha$ -elemol, spathulenol, viridiflorol,  $\gamma$ -eudesmol, T-cadinol,  $\beta$ -sinensal, (*Z,E*)- $\alpha$ -bergamotol, (*E,E*)-farnesal, oplopanone,  $\alpha$ -sinensal 및 nootkatone 등이 분석되었는데, 이들은 모두 과피에서 확인된 휘발성 향기성분이다.

$\beta$ -Ylangene,  $\alpha$ -phellandrene,  $\alpha$ -terpinene,  $p$ -cymene,  $\alpha$ -guaiene, guaia-6,9-diene 및  $\beta$ -selinene 등은 천혜향과 한라봉 과피에서는 동정되지 않은 성분으로 진지향 과피에서 확인되었으며, 또한 진지향 과육에서 동정된  $\beta$ -phorone,  $\gamma$ -terpinene, isophorone, (*E*)-limonene oxide 및 camphor 등은 천혜향과 한라봉 과육에서는 확인되지 않았다.

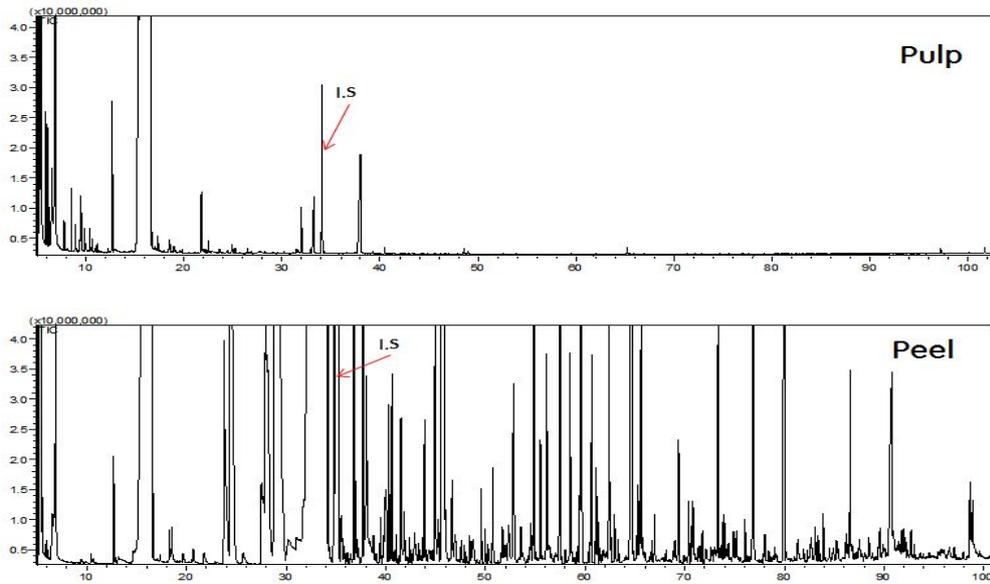


Fig. 2-6. GC-MS Chromatograms of volatile flavor compounds in pulp and peel of Jinjihyang.

Table 2-9. Volatile flavor compounds identified in Jinjihyang

No	RI <sup>1)</sup>	Compounds name	MF <sup>2)</sup>	MW <sup>3)</sup>	Pulp		Peel	
					Area%	mg/kg	Area%	mg/kg
1	560	Butanone	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	72	-	-	0.15	5.04
2	574	3-Hydroxy butanal	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	88	-	-	0.97	32.12
3	697	2-Pentanol	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O	88	24.73	2.25	0.01	0.20
4	707	Acetoin	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	88	9.73	0.89	0.00	0.12
5	732	3-Methyl-1-butanol	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O	88	1.91	0.17	-	-
6	735	2-Methyl-1-butanol	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O	88	0.27	0.03	-	-
7	771	3-methyl-2-Butenol	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	86	-	-	0.01	0.47
8	799	Hexanal	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	100	0.32	0.03	0.04	1.31
9	854	(E)-2-Hexenal	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O	98	-	-	0.11	3.74
10	860	3-Methyl hexanal	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O	114	1.60	0.15	-	-
11	899	Heptanal	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O	114	1.47	0.13	0.06	1.97
12	925	$\alpha$ -Thujene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	-	-	1.06	35.02
13	933	$\alpha$ -Pinene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	1.53	0.14	3.70	122.79
14	949	Camphene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	0.19	0.02	0.07	2.20
15	961	Benzaldehyde	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O	106	0.44	0.04	-	-
16	972	Sabinene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	-	-	0.57	18.92
17	977	$\beta$ -Pinene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	-	-	2.22	73.61
18	987	$\beta$ -Myrcene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	0.18	0.02	7.14	236.85
19	1006	$\alpha$ -Phellandrene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	-	-	0.19	6.18
20	1017	$\alpha$ -Terpinene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	-	-	0.04	1.33
21	1020	<i>p</i> -Cymene	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	134	-	-	0.02	0.73
22	1029	Limonene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	39.38	3.59	51.99	1724.75
23	1041	$\beta$ -Phorone	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O	138	0.99	0.09	-	-
24	1047	(E)- $\beta$ -Ocimene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	-	-	1.15	38.12
<b>I.S</b>	<b>1055</b>	<b>Butyl-Benzene</b>	<b>C<sub>10</sub>H<sub>14</sub></b>	<b>134</b>	-	-	-	-
25	1058	$\gamma$ -Terpinene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	0.45	0.04	4.00	132.61
26	1073	Octanol	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O	130	-	-	0.12	4.13
27	1076	(Z)-Sabinenehydrate	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	-	-	0.04	1.35
28	1090	$\alpha$ -Terpinolene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	-	-	1.22	40.52
29	1101	Linalool	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	-	-	0.74	24.62
30	1105	Nonanal	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O	142	6.84	0.62	0.90	29.95
31	1115	1,3,8- <i>p</i> -Menthatriene	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	134	-	-	0.08	2.52
32	1122	Isophorone	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O	138	0.64	0.06	-	-
33	1124	(E)- <i>p</i> -Mentha-2,8-dienol	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	-	-	0.13	4.36
34	1128	(Z)- <i>p</i> -Menth-2-en-1-ol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	-	-	0.02	0.61
35	1136	(Z)-Limonene oxide	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	2.09	0.19	0.30	9.79
36	1140	(E)-Limonene oxide	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	0.17	0.02	0.43	14.38
37	1150	Camphor	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	0.45	0.04	-	-
38	1152	Citronellal	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	-	-	0.41	13.77

<sup>1)</sup> RI= Retention index, <sup>2)</sup> MF= Molecular formula, <sup>3)</sup> MW= Molecular weight

**Table 2-9. Continued**

No	RI <sup>1)</sup>	Compounds name	MF <sup>2)</sup>	MW <sup>3)</sup>	Pulp		Peel	
					Area%	mg/kg	Area%	mg/kg
39	1160	( <i>E</i> )-2-Nonenal	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> O	140	-	-	0.02	0.61
40	1167	Isoborneol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	-	-	0.02	0.81
41	1170	( <i>E</i> )- $\beta$ -Terpineol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	-	-	0.16	5.18
42	1175	Borneol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	-	-	0.05	1.79
43	1183	4-Terpineol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	-	-	0.28	9.40
44	1196	$\alpha$ -Terpineol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	0.38	0.03	1.00	33.10
45	1206	Decanal	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O	156	-	-	2.00	66.22
46	1208	Octyl acetate	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	172	-	-	1.00	33.27
47	1219	( <i>E</i> )-Carveol	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	0.22	0.02	0.25	8.30
48	1233	( <i>Z</i> )-Carveol	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	0.13	0.01	0.06	2.06
49	1238	Neral	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	-	-	0.04	1.27
50	1245	Carvone	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	150	-	-	0.06	1.89
51	1247	1-Phenyl-1-butanol	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	150	1.89	0.17	-	-
52	1249	Geraniol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	-	-	0.05	1.62
53	1252	Butyrophenone	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O	148	0.81	0.07	0.01	0.31
54	1261	( <i>E</i> )-2-Decenal	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	-	-	0.14	4.78
55	1267	Geranial	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	-	-	0.08	2.51
56	1271	Decanol	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> O	158	-	-	0.06	2.01
57	1278	Perillaldehyde	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	150	-	-	0.21	6.96
58	1291	Limonen-10-ol	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	-	-	0.09	3.15
59	1307	Undecanal	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> O	170	-	-	0.65	21.56
60	1318	( <i>E,E</i> )-2,4-Decadienal	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	-	-	0.08	2.69
61	1337	$\delta$ -Elemene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	-	-	0.85	28.29
62	1347	Citronellylacetate	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	198	-	-	0.26	8.66
63	1356	Neryl acetate	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	196	-	-	0.43	14.38
64	1361	Decanoic acid	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	172	-	-	0.05	1.81
65	1364	( <i>E</i> )-2-Undecenal	C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	168	-	-	0.04	1.23
66	1376	Geranyl acetate	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	196	-	-	0.73	24.13
67	1378	$\alpha$ -Copaene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	-	-	0.02	0.60
68	1391	$\beta$ -Elemene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	-	-	0.45	15.00
69	1402	$\alpha$ -Funebrene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	-	-	0.04	1.23
70	1407	Decyl acetate	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	200	-	-	0.64	21.13
71	1409	Dodecanal	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O	184	-	-	0.59	19.69
72	1419	$\rho$ -Menth-1-en-9-ol acetate	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	196	-	-	0.02	0.82
73	1422	$\beta$ -Ylangene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	-	-	0.05	1.58
74	1425	( <i>E</i> )- $\beta$ -Caryophyllene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	-	-	0.42	14.09
75	1431	$\gamma$ -Elemene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	-	-	0.19	6.20
76	1434	Perillyl acetate	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	194	-	-	0.13	4.36
77	1438	$\alpha$ -Guaiene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	-	-	0.04	1.38
78	1444	Guaia-6,9-diene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	-	-	0.02	0.66
79	1447	( <i>E,Z</i> )-2,6-Dodecadienal	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O	180	-	-	0.05	1.64

<sup>1)</sup> RI= Retention index, <sup>2)</sup> MF= Molecular formula, <sup>3)</sup> MW= Molecular weight

**Table 2-9. Continued**

No	RI <sup>1)</sup>	Compounds name	MF <sup>2)</sup>	MW <sup>3)</sup>	Pulp		Peel	
					Area%	mg/kg	Area%	mg/kg
80	1452	( <i>E</i> )- $\beta$ -Farnesene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	-	-	0.63	20.92
81	1454	Sesquisabinene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	-	-	0.09	2.89
82	1460	$\alpha$ -Humulene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	-	-	0.12	4.12
83	1467	( <i>E</i> )-2-Dodecenal	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O	182	-	-	0.06	1.83
84	1488	Germacrene D	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	-	-	3.17	105.18
85	1490	$\beta$ -Selinene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	-	-	0.03	0.97
86	1496	Valencene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	2.20	0.20	0.19	6.46
87	1500	Bicyclogermacrene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	-	-	0.14	4.81
88	1503	( <i>E,E</i> )- $\alpha$ -Farnesene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	-	-	0.73	24.30
89	1510	Tridecanal	C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> O	198	-	-	0.02	0.76
90	1516	$\gamma$ -Cadinene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	-	-	0.02	0.54
91	1520	$\delta$ -Cadinene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	-	-	0.06	2.10
92	1524	7-Epi- $\alpha$ -selinene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.16	0.01	-	-
93	1525	$\beta$ -Sesquiphellandrene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	-	-	0.12	4.03
94	1551	$\alpha$ -Elemol	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	-	-	0.02	0.51
95	1556	Dodecanoic acid	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	200	-	-	0.04	1.23
96	1565	Germacrene B	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	-	-	0.27	8.94
97	1582	Spathulenol	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	220	-	-	0.13	4.45
98	1590	Ethyl-dodecanoate	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	228	0.10	0.01	-	-
99	1600	Viridiflorol	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	-	-	0.04	1.36
100	1605	Dodecyl acetate	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	228	-	-	0.06	1.96
101	1612	Tetradecanal	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O	212	-	-	0.07	2.18
102	1633	$\gamma$ -Eudesmol	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	-	-	0.57	18.85
103	1660	T-Cadinol	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	-	-	0.10	3.45
104	1694	$\beta$ -Sinensal	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O	218	-	-	0.75	24.94
105	1713	Pentadecanal	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O	226	0.12	0.01	0.01	0.22
106	1727	( <i>Z,E</i> )- $\alpha$ -Bergamotol	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	220	-	-	0.02	0.55
107	1737	( <i>E,E</i> )-Farnesal	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	220	-	-	0.02	0.66
108	1739	Oplopanone	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub>	238	-	-	0.02	0.56
109	1751	$\alpha$ -Sinensal	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O	218	-	-	1.52	50.28
110	1755	Tetradecanoic acid	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	228	-	-	0.04	1.23
111	1810	Nootkatone	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O	218	-	-	0.12	4.09
112	1815	Hexadecanal	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O	240	-	-	0.06	1.84
113	1922	Methyl palmitate	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	270	0.06	0.01	-	-
114	1961	Palmitic acid	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	265	-	-	0.97	32.15
115	1990	Ethyl palmitate	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	284	0.10	0.01	-	-
116	2129	Linoleic acid	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	280	0.07	0.01	0.29	9.64
117	2134	Oleic acid	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	282	-	-	0.28	9.14
118	2160	Ethyl linoleate	C <sub>20</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	308	0.17	0.02	-	-
119	2169	Ethyl linolenate	C <sub>20</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	306	0.19	0.02	-	-
<b>Total</b>					<b>100</b>	<b>9.12</b>	<b>100</b>	<b>3317.56</b>

<sup>1)</sup> RI= Retention index, <sup>2)</sup> MF= Molecular formula, <sup>3)</sup> MW= Molecular weight

Table 2-10. Relative content of functional groups in identified volatile flavor compounds in Jinjihyang

Functional group	Pulp			Peel		
	NO.	Area%	mg/kg	NO.	Area%	mg/kg
Alcohols	7	29.53	2.69	22	3.95	130.97
Aldehydes	7	10.80	0.98	25	8.88	294.73
Esters	5	0.63	0.06	9	3.32	110.05
Hydrocarbons	6	44.08	4.02	35	81.10	2690.42
Ketones	5	12.63	1.15	6	0.36	12.01
Oxides	2	2.26	0.21	2	0.73	24.17
Acids	1	0.07	0.01	6	1.66	55.20
Total	33	100	9.12	105	100	3,317.56

Table 2-11. Comparison of relative concentration by terpenoid groups in Jinjihyang

Terpenoids	Pulp			Peel		
	NO.	Area%	mg/kg	NO.	Area%	mg/kg
Monoterpene hydrocarbons	5	42.72	3.81	14	73.44	2436.16
Sesquiterpene hydrocarbons	2	2.36	0.21	21	7.66	254.26
Oxygenated monoterpenes	6	3.44	0.31	26	7.01	232.54
Oxygenated sesquiterpenes	0	0.00	0.00	11	3.31	109.69
Total	13	48.52	4.33	72	91.42	3,032.65

#### 4. 황금향의 과육 및 과피의 휘발성 향기성분

황금향은 한라봉과 천혜향을 교접한 품종으로 신맛이 적고 당도가 높은 만감류이다. 황금향의 과육과 과피를 분리하여 SDE 방법을 이용하여 휘발성 향기성분을 추출한 후 GC/MS로 확인한 화합물들의 상대적 농도를 Table 2-12에 나타내었고, chromatogram은 Fig. 2-8에 도식하였다. 황금향에서 확인된 휘발성 화합물은 과육에서 76종 과피는 102종으로 함량은 각각 130.10 및 4293.39 mg/kg의 향기성분을 획득하였다. 황금향 과육에서 확인된 휘발성 화합물의 관능기별로는 alcohol류가 20종으로 가장 많았으며, 그 다음으로는 aldehyde류 16종, hydrocarbon류 15종, ester류 11종, ketone류 8종, acid류 3종 및 oxide류 3종이 확인되었다. 관능기별 peak area는 hydrocarbon류가 73.95%로 가장 높아 주요 휘발성 향기성분들로 확인되었으며, aldehyde류 9.42%, alcohol류가 6.84%, acid류 4.60%, ketone류 3.38%, ester류 1.45% 및 oxide류 0.36% 순으로 나타났다(Table 2-13).

황금향 과피의 휘발성 화합물은 관능기별로는 hydrocarbon류가 29종으로 가장 많았으며, 그 다음으로는 alcohol류가 25종 aldehyde류 22종, ester류 13종, acid류 6종, ketone류 4종 및 oxide류 4종이 확인되었다. 관능기별 peak area는 hydrocarbon류가 79.79%로 가장 높았으며, aldehyde류 7.88%, alcohol류가 6.18%, ester류 2.57%, ketone류 1.69%, oxide류 1.27% 및 acid류 0.61% 순으로 나타났다.

황금향의 휘발성 향기성분 중 가장 높은 함량으로 확인된 화합물은 limonene으로 과육에서는 69.31%의 peak area를 보였으며, 함량은 90.95 mg/kg으로 동정되었다. 또한 과피에서는 확인된 총 향기성분의 50.21%를 차지하였으며 2155.68 mg/kg이 함유되어 있었다. 황금향 과육에 limonene 다음으로 많이 함유된 성분은 nonanal 6.38%(8.30 mg/kg)로 확인되었으며, heptanal 2.01%(2.62 mg/kg), valencene 1.60%(2.08 mg/kg), camphor 1.22%(1.59 mg/kg), 2-pentanol 1.21%(1.57 mg/kg) 및 acetoin 0.92%(1.20 mg/kg) 순으로 분석되었다. 과피에서는 limonene 이외에  $\beta$ -myrcene 10.63%(456.27 mg/kg),  $\beta$ -pinene 3.52%(150.99 mg/kg), (*E*)- $\beta$ -farnesene 3.09%(132.84 mg/kg),  $\alpha$ -pinene 3.04%(130.35 mg/kg), valencene 2.81%(120.61 mg/kg) 및 linalool 2.14%(92.01 mg/kg) 등으로 확인되었다.

황금향의 휘발성 화합물 중 terpene류는 과육에서 45종으로 전체 peak area의 81.50

%로 106.03 mg/kg이 확인되었으며, 과피에서는 71종으로 전체 향기성분의 94.82%를 차지하여 4070.95 mg/kg의 함량을 나타내었다(Table 2-14). 과육과 과피 모두 monoterpene hydrocarbon류의 함량이 높았으며, 그 다음으로 과육에서는 oxygenated monoterpene류 과피에서는 sesquiterpene hydrocarbon류의 함량이 많았다.

황금향에서 확인된 monoterpene hydrocarbon류는 *α*-thujene, *α*-pinene, camphene, sabinene, *β*-pinene, *p*-Menth-3-ene, *β*-myrcene, *p*-Menth-1-ene, limonene, (*E*)-*β*-ocimene, *γ*-terpinene, *α*-terpinolene, *p*-cymenene 및 1,3,8-*p*-menthatriene 등이 분석되었다. *p*-Menth-3-ene 및 *p*-menth-1-ene은 황금향 과육에서만 확인된 화합물이며, *p*-cymenene은 황금향 과피에만 함유된 성분이다. Sesquiterpene hydrocarbon류는 *δ*-elemene, *α*-copaene, *β*-cubebene, *α*-funebrene, (*E*)-*β*-caryophyllene, *γ*-elemene, (*E*)-*β*-farnesene, *α*-humulene, *γ*-gurjunene, germacrene D, selina-4,11-diene, valencene, *α*-selinene, bicyclgermacrene, (*E,E*)-*α*-farnesene, *α*-bulnesene, *δ*-cadinene, 7-epi-*α*-selinene 및 *β*-sesquiphellandrene 등이 확인되었으며, *α*-selinene 및 7-epi-*α*-selinene은 과육에만 함유된 성분이었다.

Oxygenated monoterpene류는 (*Z*)-linalool oxide, (*Z*)-sabinene hydrate, linalool, *β*-thujone, (*E*)-*p*-Mentha-2,8-dienol, (*Z*)-*p*-Menth-2-en-1-ol, limona ketone, (*Z*)-limonene oxide, (*Z*)-*p*-Mentha-2,8-dienol, (*E*)-limonene oxide, camphor, citronellal, (*E*)-*β*-terpineol, limonen-4-ol, 4-terpineol, *α*-terpineol, (*E*)-carveol, nerol, citronellol, (*Z*)-carveol, neral, carvone, geraniol, geranial, perillaldehyde, limonen-10-ol 및 perilla alcohol 등이 확인되었다. (*Z*)-limonene oxide, limona ketone, (*Z*)-*p*-Mentha-2,8-dienol, camphor, limonen-4-ol, nerol, geraniol, perilla alcohol은 과육에서만 확인되었는데, limona ketone 및 limonen-4-ol은 천혜향 과육에도 함유되어 있었다. Nerol 및 geraniol은 황금향 과육에서만 확인된 향기성분이다. (*Z*)-sabinene hydrate, *β*-thujone, (*Z*)-*p*-Menth-2-en-1-ol, (*E*)-limonene oxide, citronellal, citronellol 및 neral은 과피에서만 확인된 성분이며, *β*-thujone은 제주 감귤류 중 황금향 과피에만 함유되어 있었다.

Oxygenated sesquiterpene류는 *α*-elemol, (*E*)-nerolidol, spathulenol, caryophyllene oxide, humulene epoxide II, *γ*-eudesmol, T-muurolol, valerianol, T-cadinol, neo-intermedeol, intermedeol, *β*-sinensal, (*E,Z*)-2,6-Farnesal, (*E,Z*)-2,6-Farnesol, (*E,E*)

-farnesal,  $\alpha$ -sinensal, nootkatone 등이 확인되었는데, valerianol은 과육에서 발견되었던 화합물이다. Intermedeol은 황금향과 레드향 과육에서 확인된 성분이고  $\beta$ -sinensal은 제주 감귤류 중 황금향 과육에서만 확인되었다. 황금향 과피보다 과육에 더 많이 함유된 화합물은 ester류인 ethyl dodecanoate, ethyl tetradecanoate, methyl palmitate, ethyl palmitate, methyl linoleate, ethyl linoleate, ethyl linolenate 및 ethyl oleate 등으로 확인되었다.

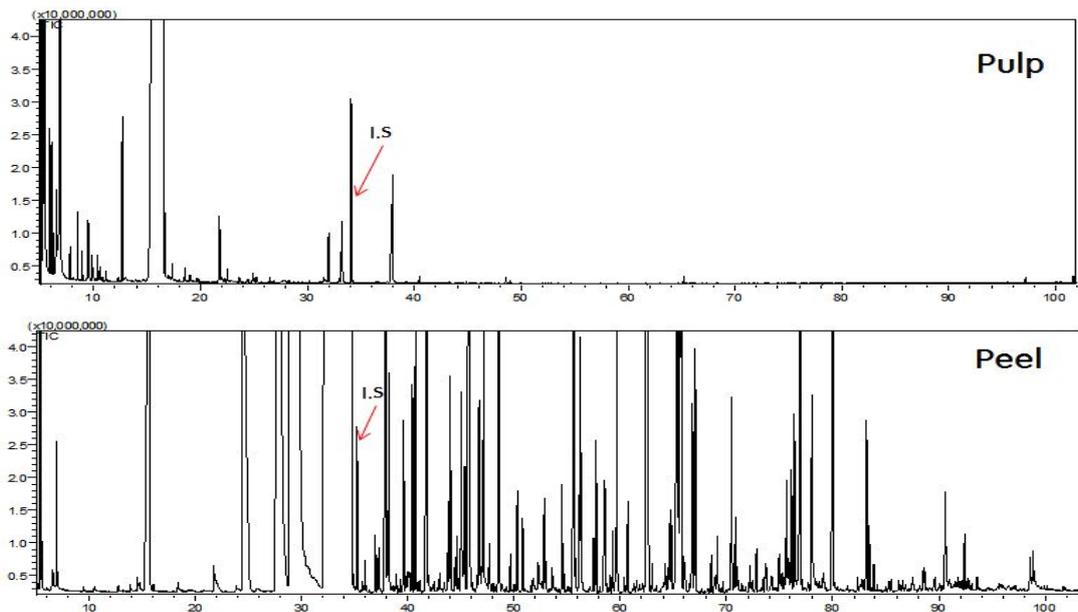


Fig. 2-7. GC-MS Chromatograms of volatile flavor compounds in pulp and peel of Hwanggeumhyang.

Table 2-12. Volatile flavor compounds identified in Hwanggeumhyang

No	RI <sup>1)</sup>	Compounds name	MF <sup>2)</sup>	MW <sup>3)</sup>	Pulp		Peel	
					Area%	mg/kg	Area%	mg/kg
1	576	Ethyl acetate	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	88	-	-	0.22	9.49
2	630	3-Methyl butanal	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	86	0.07	0.09	-	-
3	643	2-Methyl butanal	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	86	0.04	0.05	-	-
4	698	2-Pentanol	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O	88	1.21	1.57	0.01	0.32
5	708	Acetoin	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	88	0.92	1.20	-	-
6	732	3-Methyl-1-butanol	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O	88	0.89	1.15	-	-
7	735	2-Methyl-1-butanol	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O	88	0.32	0.41	-	-
8	771	3-Methyl-2-Buten-1-ol	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	86	-	-	0.00	0.15
9	792	2,3-Butanediol	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	90	-	-	0.04	1.52
10	800	Hexanal	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	100	0.02	0.02	0.02	1.07
11	851	(E)-2-Hexenal	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O	98	-	-	0.03	1.13
12	863	3-Methyl hexanal	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O	114	0.16	0.21	-	-
13	899	Heptanal	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O	114	2.01	2.62	0.12	5.32
14	925	$\alpha$ -Thujene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	-	-	0.01	0.59
15	933	$\alpha$ -Pinene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	0.34	0.44	3.04	130.35
16	950	Camphene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	-	-	0.00	0.20
17	962	Benzaldehyde	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O	106	0.13	0.17	-	-
18	972	Sabinene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	0.15	0.19	1.44	61.85
19	976	$\beta$ -Pinene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	0.08	0.10	3.52	150.99
20	984	6-Methyl-5-hepten-2-one	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O	126	0.01	0.01	-	-
21	986	<i>p</i> -Menth-3-ene	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub>	138	0.20	0.26	-	-
22	988	Myrcene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	0.74	0.96	10.63	456.27
23	1011	Octanal	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O	128	-	-	0.01	0.36
24	1024	<i>p</i> -Menth-1-ene	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub>	138	0.52	0.67	-	-
25	1031	Limonene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	69.31	90.95	50.21	2155.68
26	1065	(E)- $\beta$ -Ocimene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	-	-	0.01	0.31
<b>LS</b>	<b>1069</b>	<b>Butyl-benzene</b>	<b>C<sub>10</sub>H<sub>14</sub></b>	<b>134</b>	-	-	-	-
27	1070	$\gamma$ -Terpinene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	-	-	0.15	6.31
28	1071	(Z)-Linalool oxide	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	170	0.04	0.05	-	-
29	1075	1-Octanol	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O	130	-	-	0.01	0.60
30	1079	(Z)-Sabinene hydrate	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	-	-	0.05	2.01
31	1091	$\alpha$ -Terpinolene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	-	-	0.09	3.83
32	1095	$\rho$ -Cymenene	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>	132	-	-	0.08	3.43
33	1099	Linalool	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	0.54	0.71	2.14	92.01
34	1106	Nonanal	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O	142	6.38	8.30	0.40	17.38
35	1117	1,3,8- <i>p</i> -Menthatriene	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	134	-	-	0.03	1.43
36	1122	$\beta$ -Thujone	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	-	-	0.02	0.92
37	1123	(E)- <i>p</i> -Mentha-2,8-dienol	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	0.66	0.86	0.29	12.66
38	1129	(Z)- <i>p</i> -Mentha-2-en-1-ol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	-	-	0.03	1.14

<sup>1)</sup> RI= Retention index, <sup>2)</sup> MF= Molecular formula, <sup>3)</sup> MW= Molecular weight

Table 2-12. Continued

No	RI <sup>1)</sup>	Compounds name	MF <sup>2)</sup>	MW <sup>3)</sup>	Pulp		Peel	
					Area%	mg/kg	Area%	mg/kg
39	1132	Limona ketone	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O	138	0.25	0.32	-	-
40	1134	(Z)-Limonene oxide	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	0.31	0.40	0.33	14.09
41	1138	(Z)- $\rho$ -Mentha-2,8-dienol	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	0.66	0.86	-	-
42	1141	(E)-Limonene oxide	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	-	-	0.74	31.82
43	1151	Camphor	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	1.22	1.59	-	-
44	1154	Citronellal	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	-	-	1.16	49.67
45	1169	(E)- $\beta$ -Terpineol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	0.36	0.47	0.04	1.86
46	1180	Limonen-4-ol	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	0.13	0.17	-	-
47	1182	4-Terpineol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	0.02	0.03	0.35	14.82
48	1196	$\alpha$ -Terpineol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	0.90	1.18	0.39	16.88
49	1206	Decanal	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O	156	0.17	0.22	2.39	102.52
50	1220	(E)-Carveol	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	0.35	0.45	0.39	16.82
51	1225	Nerol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	0.03	0.05	-	-
52	1227	Citronellol	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O	156	-	-	0.65	27.78
53	1233	(Z)-Carveol	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	0.07	0.09	0.10	4.41
54	1239	Neral	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	-	-	0.02	0.79
55	1246	Carvone	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	150	0.63	0.82	1.34	57.54
56	1251	Geraniol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	0.21	0.27	-	-
57	1253	Butyrophenone	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O	148	0.17	0.22	0.00	0.15
58	1262	(E)-2-Decenal	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	-	-	0.06	2.63
59	1267	Geranial	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	0.12	0.16	0.02	0.75
60	1278	Perillaldehyde	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	150	0.07	0.09	0.14	5.97
61	1291	Limonen-10-ol	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	0.11	0.15	0.04	1.63
62	1300	Perilla alcohol	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	0.15	0.20	-	-
63	1307	Undecanal	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> O	170	0.10	0.13	0.19	8.12
64	1309	4-Vinyl-guaiacol	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	150	0.14	0.18	0.06	2.53
65	1318	(E,E)-2,4-Decadienal	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	-	-	0.05	2.07
66	1330	(E)-Carvyl acetate	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	194	0.15	0.19	0.19	8.03
67	1334	$\delta$ -Elemene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	-	-	0.03	1.40
68	1347	Citronellyl acetate	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	198	0.25	0.32	1.11	47.48
69	1357	Neryl acetate	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	196	0.03	0.04	0.47	20.06
70	1359	(Z)-Carvyl acetate	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	194	-	-	0.29	12.26
71	1376	Geranyl acetate	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	196	-	-	0.09	4.02
72	1379	$\alpha$ -Copaene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.03	0.04	0.26	11.24
73	1391	$\beta$ -Cubebene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	-	-	0.38	16.47
74	1403	$\alpha$ -Funebrene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	-	-	0.11	4.57
75	1407	Decyl acetate	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	200	-	-	0.08	3.43
76	1409	Dodecanal	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O	184	0.01	0.02	0.53	22.89
77	1420	$\rho$ -Menth-1-en-9-ol acetate	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	196	-	-	0.03	1.14
78	1425	(E)- $\beta$ -Caryophyllene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.02	0.02	0.17	7.10
79	1432	$\gamma$ -Elemene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	-	-	0.01	0.30

<sup>1)</sup> RI= Retention index, <sup>2)</sup> MF= Molecular formula, <sup>3)</sup> MW= Molecular weight

Table 2-12. Continued

No	RI <sup>1)</sup>	Compounds name	MF <sup>2)</sup>	MW <sup>3)</sup>	Pulp		Peel	
					Area%	mg/kg	Area%	mg/kg
80	1434	Perillyl acetate	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	194	-	-	0.02	0.84
81	1446	Geranyl acetone	C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> O	194	0.02	0.03	-	-
82	1447	( <i>E,Z</i> )-2,6-Dodecadienal	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O	180	-	-	0.03	1.48
83	1452	( <i>E</i> )- $\beta$ -Farnesene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.17	0.22	3.09	132.84
84	1461	$\alpha$ -Humulene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	-	-	0.06	2.59
85	1467	( <i>E</i> )-2-Dodecenal	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O	182	-	-	0.02	0.97
86	1481	$\gamma$ -Gurjunene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	-	-	0.07	2.80
87	1486	Germacrene D	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	-	-	0.15	6.33
88	1489	Selina-4,11-diene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	-	-	0.18	7.92
89	1497	Valencene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	1.60	2.08	2.81	120.61
90	1501	$\alpha$ -Selinene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.05	0.07	-	-
91	1502	Bicyclogermacrene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	-	-	0.64	27.32
92	1503	( <i>E,E</i> )- $\alpha$ -Farnesene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.01	0.01	1.70	73.07
93	1508	$\alpha$ -Bulnesene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.02	0.03	0.12	5.07
94	1522	$\delta$ -Cadinene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	-	-	0.36	15.52
95	1525	7-Epi- $\alpha$ -selinene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.13	0.17	-	-
96	1526	$\beta$ -Sesquiphellandrene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	-	-	0.45	19.26
97	1551	$\alpha$ -Elemol	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	-	-	0.07	2.85
98	1557	Dodecanoic acid	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	200	-	-	0.05	2.16
99	1560	( <i>E</i> )-Nerolidol	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	0.01	0.01	0.11	4.90
100	1583	Spathulenol	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	220	-	-	0.40	17.17
101	1588	Caryophyllene oxide	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	220	0.01	0.02	0.17	7.29
102	1591	Ethyl-dodecanoate	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	228	0.04	0.05	-	-
103	1605	Dodecyl acetate	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	228	-	-	0.01	0.46
104	1612	Tetradecanal	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O	212	0.02	0.02	0.05	2.27
105	1617	Humulene epoxide II	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	220	-	-	0.04	1.51
106	1633	$\gamma$ -Eudesmol	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	-	-	0.03	1.12
107	1649	T-Muurolol	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	-	-	0.06	2.36
108	1659	Valerianol	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	0.04	0.05	-	-
109	1661	T-Cadinol	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	-	-	0.09	3.99
110	1665	Neo-intermedeol	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	-	-	0.04	1.78
111	1672	Intermedeol	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	0.01	0.01	0.22	9.52
112	1676	Tetradecanol	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub> O	214	-	-	0.08	3.62
113	1693	$\beta$ -Sinensal	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O	218	0.01	0.01	1.10	47.23
114	1710	( <i>E,Z</i> )-2,6-Farnesal	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	220	-	-	0.03	1.20
115	1714	Pentadecanal	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O	226	0.08	0.10	-	-
116	1715	( <i>E,E</i> )-2,6-Farnesol	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	-	-	0.53	22.93
117	1735	( <i>E,E</i> )-Farnesal	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	220	-	-	0.06	2.49
118	1752	$\alpha$ -Sinensal	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O	218	-	-	1.34	57.49
119	1755	Tetradecanoic acid	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	228	-	-	0.02	1.00

<sup>1)</sup> RI= Retention index, <sup>2)</sup> MF= Molecular formula, <sup>3)</sup> MW= Molecular weight

**Table 2-12. Continued**

No	RI <sup>1)</sup>	Compounds name	MF <sup>2)</sup>	MW <sup>3)</sup>	Pulp		Peel	
					Area%	mg/kg	Area%	mg/kg
120	1790	Ethyl-myristate	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	256	0.02	0.03	-	-
121	1810	Nootkatone	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O	218	0.17	0.22	0.33	14.07
122	1816	Hexadecanal	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O	240	0.03	0.03	0.11	4.52
123	1923	Methyl palmitate	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	270	0.04	0.05	-	-
124	1958	Palmitic acid	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	256	3.15	4.09	0.29	12.27
125	1990	Ethyl palmitate	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	284	0.17	0.22	-	-
126	2090	Methyl linoleate	C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	294	0.01	0.02	-	-
127	2128	Linoleic acid	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	280	0.46	0.60	0.08	3.47
128	2134	Oleic acid	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	282	1.00	1.30	0.10	4.40
129	2157	Ethyl linoleate	C <sub>20</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	308	0.16	0.20	0.01	0.60
130	2164	Ethyl linolenate	C <sub>20</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	306	0.28	0.36	0.01	0.46
131	2170	Ethyl oleate	C <sub>20</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>	310	0.30	0.40	-	-
<b>Total</b>					<b>100</b>	<b>130.10</b>	<b>100</b>	<b>4293.39</b>

<sup>1)</sup> RI= Retention index, <sup>2)</sup> MF= Molecular formula, <sup>3)</sup> MW= Molecular weight

Table 2-13. Relative content of functional groups in identified volatile flavor compounds in Hwanggeumhyang

Functional group	Pulp			Peel		
	NO.	Area%	mg/kg	NO.	Area%	mg/kg
Alcohols	20	6.84	8.90	25	6.18	265.37
Aldehydes	16	39.39	51.24	22	7.88	338.33
Esters	11	1.45	1.88	13	2.57	110.28
Hydrocarbons	15	43.98	57.22	29	79.79	3425.66
Ketones	8	3.38	4.40	4	1.69	72.68
Oxides	3	0.36	0.47	4	1.27	54.70
Acids	3	4.60	5.99	5	0.61	26.36
Total	76	100	130.10	102	100	4,293.39

Table 2-14. Comparison of relative concentration by terpenoid groups in Hwanggeumhyang

Terpenoids	Pulp			Peel		
	NO.	Area%	mg/kg	NO.	Area%	mg/kg
Monoterpene hydrocarbons	7	71.92	93.57	12	69.21	2971.24
Sesquiterpene hydrocarbons	8	2.03	2.64	17	10.58	454.42
Oxygenated monoterpenes	24	7.30	9.49	26	10.42	447.38
Oxygenated sesquiterpenes	6	0.25	0.33	16	4.61	197.91
Total	45	81.5	106.03	71	94.82	4,070.95

## 5. 레드향의 과육 및 과피의 휘발성 향기성분

레드향은 한라봉과 온주밀감류인 서지향을 교접하여 만든 신품종으로 껍질이 얇고 과즙이 많은 만감류이다. 레드향의 과육과 과피를 구분하여 SDE 방법으로 휘발성 향기성분을 분리하여 GC/MS로 확인하였다. 이들 화합물의 상대적 농도를 Table 2-15에 나타내었고, chromatogram은 Fig. 2-9에 도식하였다. 레드향에서 확인된 휘발성 화합물은 과육에서 60종 과피는 108종으로 함량은 각각 37.21 및 4049.94 mg/kg의 향기성분을 확인하였다. 레드향 과육에서 확인된 휘발성 향기성분은 관능기별로는 aldehyde류와 hydrocarbon류가 각각 14종씩 동정되었으며, 그 다음으로는 alcohol류 12종, ketone류 9종, ester류 7종, acid류 3종 및 oxide류 1종이 확인되었다. 관능기별 peak area는 hydrocarbon류 48.00%로 가장 높아 주요 휘발성 향기성분들로 확인되었으며, aldehyde류가 30.79%, alcohol류가 8.33%, ketone류 7.37%, acid류 4.34%, ester류 1.12% 및 oxide류 0.05% 순으로 나타났다(Table 2-16).

레드향 과피의 휘발성 화합물은 관능기별로는 hydrocarbon류가 36종으로 가장 많았으며, 그 다음으로는 alcohol류 27종, aldehyde류 24종, ester류 10종, acid류 5종, ketone류 4종과 oxide류 4종이 확인되었다. 관능기별 peak area는 hydrocarbon류가 75.67%로 가장 높았으며, aldehyde류 13.20%, alcohol류가 8.57%, acid류 0.85%, ester류 0.66%, oxide류 0.64% 및 ketone류 0.41% 순으로 나타났다.

레드향 과육의 주요 휘발성 향기성분은 limonene 37.3%(13.88 mg/kg), nonanal 20.97%(7.80 mg/kg), heptanal 7.85%(2.92 mg/kg), valencene 7.36%(2.74 mg/kg), 2-pentanol 5.18%(1.93 mg/kg), acetoin 3.40%(1.26 mg/kg) 등 순으로 확인되었다.

레드향 과피의 주요 휘발성 향기성분은 limonene 51.38%(2099.09 mg/kg),  $\beta$ -myrcene 7.23%(292.61 mg/kg), linalool 4.81%(194.94 mg/kg), decanal 4.32%(174.89 mg/kg),  $\alpha$ -pinene 4.23%(171.34 mg/kg),  $\alpha$ -sinensal 3.13%(126.93 mg/kg),  $\beta$ -pinene 2.48%(100.55 mg/kg), citronellal 1.97%(79.68 mg/kg),  $\alpha$ -phellandrene 1.91%(77.27 mg/kg), octanal 1.45%(58.70 mg/kg) 및  $\alpha$ -thujene 1.23%(49.98 mg/kg) 등 순으로 확인되었다.

레드향의 휘발성 화합물 중 terpene류는 과육에서 27종으로 전체 peak area의 50.80%로 18.91 mg/kg이 확인되었으며, 과피에서는 77종으로 전체 향기성분의 90.52%를 차지하여 3665.62 mg/kg의 함량을 나타내었다(Table 2-17). 과육과 과피 모두 monoterp

ene hydrocarbon류가 차지하는 비율이 가장 높았다. 그 다음으로 과육에서는 sesquiterpene hydrocarbon류, 과피에서는 oxygenated monoterpene류의 함량이 많았다.

레드향에서 확인된 monoterpene hydrocarbon류는 limonene,  $\alpha$ -thujene,  $\alpha$ -pinene, camphene, sabinene,  $\beta$ -pinene,  $\beta$ -myrcene,  $\alpha$ -phellandrene,  $\alpha$ -terpinene,  $\rho$ -cymene,  $\beta$ -phorone, ( $E$ )- $\beta$ -ocimene,  $\gamma$ -terpinene,  $\alpha$ -terpinolene, 1,3,8- $\rho$ -menthatriene 및 isophorone 등이 분석되었다. 과육에서는  $\beta$ -phorone만이 확인되었고 과피에서는  $\alpha$ -thujene, camphene, sabinene,  $\beta$ -pinene,  $\beta$ -myrcene,  $\alpha$ -phellandrene,  $\alpha$ -terpinene 및 ( $E$ )- $\beta$ -ocimene이 확인되었다.

Sesquiterpene hydrocarbon류는 bicycloelemene,  $\delta$ -elemene,  $\alpha$ -cubebene,  $\alpha$ -copaene,  $\beta$ -elemene, ( $E$ )- $\beta$ -caryophyllene,  $\gamma$ -elemene,  $\alpha$ -guaiene, ( $E$ )- $\beta$ -farnesene,  $\alpha$ -humulene,  $\gamma$ -gurjunene, germacrene D,  $\beta$ -selinene, valencene,  $\alpha$ -selinene, bicyclogermacrene, ( $E,E$ )- $\alpha$ -farnesene,  $\alpha$ -bulnesene,  $\gamma$ -cadinene,  $\delta$ -cadinene 및 7-epi- $\alpha$ -selinene 등이 확인되었다.  $\alpha$ -Selinene은 과육에서만 확인된 성분이며, bicycloelemene,  $\alpha$ -cubebene, 7-epi- $\alpha$ -selinene은 제주 감귤류 중 레드향 과피에서만 확인된 향기성분이다.

Oxygenated monoterpene류 중 ( $Z$ )-linalool oxide, isophorone, ( $Z$ )- $p$ -Mentha-2,8-dienol, oxophorone, camphor 및 safranal은 과육에서만 동정된 휘발성 향기성분이며, ( $Z$ )-sabinene hydrate, ( $E$ )- $p$ -Mentha-2,8-dienol, ( $Z$ )- $p$ -Mentha-2-en-1-ol, ( $E$ )-limonene oxide, citronellal, ( $E$ )- $\beta$ -terpineol,  $\rho$ -cymen-8-ol, citronellol, ( $Z$ )-carveol, neral, carvone, geranial, perillaldehyde, bornyl acetate, limonen-10-ol 및 carvacrol 등은 과피에서 확인된 향기성분이다. Oxygenated sesquiterpene류는  $\alpha$ -elemol, ( $E$ )-nerolidol, spathulenol, caryophyllene oxide, viridiflorol, humulene epoxide II,  $\gamma$ -eudesmol, T-muurolol, valerianol, T-cadinol, intermedeol, ( $E,Z$ )-2,6-farnesal, ( $Z,E$ )- $\alpha$ -bergamotol, ( $E,E$ )-farnesal, oplopanone,  $\alpha$ -sinensal 및 nootkatone 등이 확인되었는데, 과육에는 valerianol, intermedeol, nootkatone만이 함유되어 있었다. 레드향 과피보다 과육에 더 많이 함유된 화합물은 ester류인 ethyl-dodecanoate, methyl palmitate, ethyl palmitate, methyl linoleate, ethyl linoleate, ethyl linolenate 및 ethyl oleate 등으로 확인되었다.

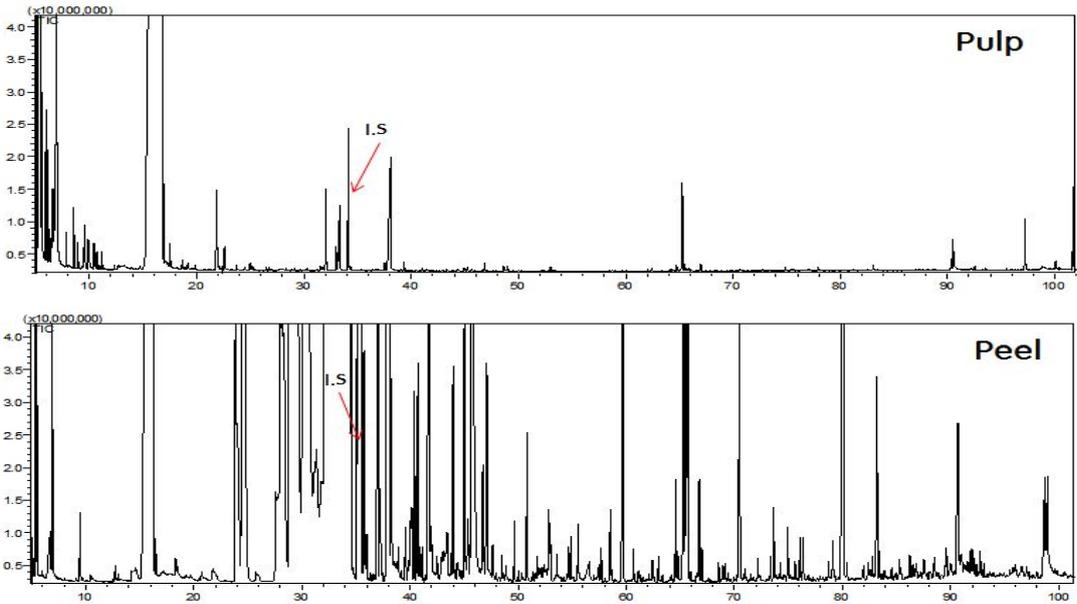


Fig. 2-8. GC-MS Chromatograms of volatile flavor compounds in pulp and peel of Redhyang.

Table 2-15. Volatile flavor compounds identified in Redhyang

No	RI <sup>1)</sup>	Compounds name	MF <sup>2)</sup>	MW <sup>3)</sup>	Pulp		Peel	
					Area%	mg/kg	Area%	mg/kg
1	576	Ethyl acetate	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	88	-	-	0.44	17.94
2	630	3-Methyl butanal	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	86	0.13	0.05	0.00	0.09
3	698	2-Pentanol	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O	88	5.18	1.93	0.08	3.27
4	705	(E)-2-Heptene	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	98	-	-	0.00	0.14
5	707	Acetoin	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	88	3.40	1.26	-	-
6	732	3-Methyl-1-butanol	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O	88	0.93	0.35	-	-
7	736	2-Methyl-1-butanol	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O	88	0.04	0.02	-	-
8	772	3-Methyl-2-buten-1-ol	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	86	-	-	0.00	0.19
9	792	2,3-Butanediol	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	90	-	-	0.02	0.84
10	799	Hexanal	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	100	0.31	0.11	0.05	2.00
11	853	(E)-2-Hexenal,	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O	98	-	-	0.02	1.01
12	861	3-Methyl hexanal	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O	114	0.20	0.08	-	-
13	899	Heptanal	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O	114	7.85	2.92	0.07	2.93
14	925	$\alpha$ -Thujene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	-	-	1.23	49.98
15	934	$\alpha$ -Pinene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	0.12	0.04	4.23	171.34
16	950	Camphene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	-	-	0.05	2.02
17	962	Benzaldehyde	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O	106	0.28	0.10	-	-
18	973	Sabinene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	-	-	0.44	17.74
19	978	$\beta$ -Pinene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	-	-	2.48	100.55
20	988	Myrcene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	0.09	0.03	7.23	292.61
21	1006	Octanal	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O	128	-	-	1.45	58.70
22	1009	$\alpha$ -Phellandrene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	-	-	1.91	77.27
23	1020	$\alpha$ -Terpinene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	-	-	0.45	18.30
24	1025	$\rho$ -Cymene	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	134	0.31	0.12	0.06	2.43
25	1029	Limonene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	37.3	13.88	51.38	2099.09
26	1042	$\beta$ -Phorone	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O	138	1.69	0.63	-	-
27	1046	(E)- $\beta$ -Ocimene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	-	-	0.46	18.58
<b>I.S</b>	<b>1055</b>	<b>Butyl-Benzene</b>	<b>C<sub>10</sub>H<sub>14</sub></b>	<b>134</b>	-	-	-	-
28	1059	$\gamma$ -Terpinene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	0.27	0.10	0.68	27.63
29	1071	(Z)-Linalool oxide	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	170	0.05	0.02	-	-
30	1076	1-Octanol	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O	130	-	-	0.25	10.03
31	1079	(Z)-Sabinene hydrate	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	-	-	0.05	2.01
32	1092	$\alpha$ -Terpinolene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	-	-	1.22	49.48
33	1099	Linalool	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	0.57	0.21	4.81	194.94
34	1106	Nonanal	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O	142	20.97	7.80	0.32	12.85
35	1117	1,3,8- <i>p</i> -Menthatriene	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	134	-	-	0.07	2.66
36	1122	Isophorone	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O	138	0.71	0.26	-	-
37	1126	(E)- <i>p</i> -Mentha-2,8-dienol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	-	-	0.11	4.37
38	1129	(Z)- <i>p</i> -Menth-2-en-1-ol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	-	-	0.03	1.25

<sup>1)</sup> RI= Retention index, <sup>2)</sup> MF= Molecular formula, <sup>3)</sup> MW= Molecular weight

Table 2-15. Continued

No	RI <sup>1)</sup>	Compounds name	MF <sup>2)</sup>	MW <sup>3)</sup>	Pulp		Peel	
					Area%	mg/kg	Area%	mg/kg
39	1137	(Z)-Limonene oxide	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	-	-	0.26	10.34
40	1138	(Z)- $\rho$ -Mentha-2,8-dienol	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	0.07	0.03	-	-
41	1141	(E)-Limonene oxide	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	-	-	0.36	14.64
42	1145	Oxophorone	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	152	0.15	0.06	-	-
43	1151	Camphor	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	0.17	0.06	-	-
44	1155	Citronellal	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	-	-	1.97	79.68
45	1170	(E)- $\beta$ -Terpineol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	-	-	0.09	3.80
46	1182	4-Terpineol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	0.06	0.02	0.32	12.77
47	1189	$p$ -Cymen-8-ol	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	150	-	-	0.06	2.45
48	1196	$\alpha$ -Terpineol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	0.29	0.11	0.95	38.52
49	1200	Safranal	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	150	0.32	0.12	-	-
50	1206	Decanal	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O	156	0.11	0.04	4.32	174.89
51	1220	(E)-Carveol	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	0.04	0.02	0.24	9.54
52	1226	Citronellol	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O	156	-	-	0.44	17.83
53	1234	(Z)-Carveol	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	-	-	0.07	2.94
54	1239	Neral	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	-	-	0.02	0.66
55	1246	Carvone	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	150	-	-	0.04	1.71
56	1248	1-Phenyl-1-butanol	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	150	0.41	0.15	-	-
57	1253	Butyrophenone	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O	148	0.41	0.15	0.01	0.30
58	1262	(E)-2-Decenal	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	-	-	0.09	3.44
59	1268	Geranial	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	-	-	0.02	0.76
60	1278	Perillaldehyde	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	150	-	-	0.23	9.40
61	1286	Bornyl acetate	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	196	-	-	0.02	0.64
62	1292	Limonen-10-ol	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	-	-	0.05	2.09
63	1297	Carvacrol	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	150	-	-	0.02	0.95
64	1307	Undecanal	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> O	170	0.05	0.02	0.20	8.27
65	1310	4-Vinyl-guaiacol	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	150	0.35	0.13	0.05	2.10
66	1318	(E,E)-2,4-Decadienal	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	-	-	0.05	1.85
67	1334	Bicycloelemene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	-	-	0.06	2.26
68	1337	$\delta$ -Elemene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	-	-	0.06	2.59
69	1347	Citronellyl acetate	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	198	-	-	0.08	3.36
70	1349	$\alpha$ -Cubebene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	-	-	0.01	0.47
71	1356	Neryl acetate	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	196	-	-	0.00	0.17
72	1362	Decanoic acid	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	172	-	-	0.09	3.51
73	1376	Geranyl acetate	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	196	-	-	0.03	1.09
74	1379	$\alpha$ -Copaene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	-	-	0.05	2.11
75	1392	$\beta$ -Elemene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	-	-	0.13	5.19
76	1409	Dodecanal	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O	184	0.07	0.03	1.03	41.74
77	1420	$\rho$ -Menth-1-en-9-ol acetate	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	196	-	-	0.00	0.14
78	1425	(E)- $\beta$ -Caryophyllene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.06	0.02	0.05	2.02

<sup>1)</sup> RI= Retention index, <sup>2)</sup> MF= Molecular formula, <sup>3)</sup> MW= Molecular weight

Table 2-15. Continued

No	RI <sup>1)</sup>	Compounds name	MF <sup>2)</sup>	MW <sup>3)</sup>	Pulp		Peel	
					Area%	mg/kg	Area%	mg/kg
79	1432	$\gamma$ -Elemene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	-	-	0.02	0.81
80	1434	Perillyl acetate	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	194	-	-	0.01	0.46
81	1438	$\alpha$ -Guaiene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	-	-	0.01	0.48
82	1446	Geranyl acetone	C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> O	194	0.15	0.06	-	-
83	1447	( <i>E,Z</i> )-2,6-Dodecadienal	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O	180	-	-	0.02	0.61
84	1452	( <i>E</i> )- $\beta$ -Farnesene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.25	0.09	0.04	1.67
85	1461	$\alpha$ -Humulene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	-	-	0.04	1.77
86	1467	( <i>E</i> )-2-Dodecenal	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O	182	-	-	0.02	0.65
87	1480	$\gamma$ -Gurjunene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.19	0.07	0.01	0.48
88	1485	Germacrene D	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.08	0.03	0.15	6.21
89	1489	$\beta$ -Selinene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.68	0.25	0.05	2.20
90	1497	Valencene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	7.36	2.74	0.79	32.01
91	1501	$\alpha$ -Selinene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.49	0.18	-	-
92	1501	Bicyclogermacrene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	-	-	0.66	26.84
93	1504	( <i>E,E</i> )- $\alpha$ -Farnesene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	-	-	0.92	37.22
94	1508	$\alpha$ -Bulnesene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.17	0.06	0.02	0.65
95	1510	Tridecanal	C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> O	198	0.07	0.03	0.00	0.19
96	1517	$\gamma$ -Cadinene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	-	-	0.01	0.53
97	1521	$\delta$ -Cadinene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	-	-	0.16	6.60
98	1525	7-Epi- $\alpha$ -selinene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.63	0.24	0.05	2.00
99	1551	$\alpha$ -Elemol	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	-	-	0.03	1.25
100	1557	Dodecanoic acid	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	200	-	-	0.04	1.48
101	1561	( <i>E</i> )-Nerolidol	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	-	-	0.04	1.42
102	1565	Germacrene B	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	-	-	0.02	0.74
103	1583	Spathulenol	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	220	-	-	0.62	25.14
104	1591	Ethyl-dodecanoate	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	228	0.09	0.03	-	-
105	1592	Caryophyllene oxide	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	220	-	-	0.02	0.73
106	1601	Viridiflorol	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	-	-	0.01	0.58
107	1605	Dodecyl acetate	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	228	-	-	0.01	0.41
108	1612	Tetradecanal	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O	212	0.09	0.03	0.04	1.61
109	1619	Humulene epoxide II	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	220	-	-	0.01	0.21
110	1632	$\gamma$ -Eudesmol	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	-	-	0.04	1.57
111	1649	T-Muurolol	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	-	-	0.03	1.27
112	1660	Valerianol	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	0.28	0.10	-	-
113	1660	T-Cadinol	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	-	-	0.09	3.80
114	1672	Intermedeol	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	0.10	0.04	0.04	1.65
115	1709	( <i>E,Z</i> )-2,6-Farnesal	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	220	-	-	0.01	0.40
116	1714	Pentadecanal	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O	226	0.25	0.09	0.01	0.60
117	1728	( <i>Z,E</i> )- $\alpha$ -Bergamotol	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	220	-	-	0.04	1.51
118	1735	( <i>E,E</i> )-Farnesal	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	220	-	-	0.09	3.55
119	1739	Oplopanone	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub>	238	-	-	0.01	0.35

<sup>1)</sup> RI= Retention index, <sup>2)</sup> MF= Molecular formula, <sup>3)</sup> MW= Molecular weight

**Table 2-15. Continued**

No	RI <sup>1)</sup>	Compounds name	MF <sup>2)</sup>	MW <sup>3)</sup>	Pulp		Peel	
					Area%	mg/kg	Area%	mg/kg
120	1754	$\alpha$ -Sinensal	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O	218	-	-	3.13	126.93
121	1809	Nootkatone	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O	218	0.56	0.21	0.35	14.19
122	1816	Hexadecanal	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O	240	0.09	0.03	0.04	1.73
123	1909	Farnesyl acetone	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	262	0.12	0.05	-	-
124	1923	Methyl palmitate	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	270	0.10	0.04	-	-
125	1957	Palmitic acid	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	256	3.26	1.21	-	-
126	1991	Ethyl palmitate	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	284	0.14	0.05	-	-
127	2090	Methyl linoleate	C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	294	0.04	0.01	0.01	0.34
128	2131	Linoleic acid	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	280	0.48	0.18	0.30	12.08
129	2136	Oleic acid	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	282	0.61	0.23	0.34	13.97
130	2157	Ethyl linoleate	C <sub>20</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	308	0.05	0.02	-	-
131	2161	Ethyl linolenate	C <sub>20</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	306	0.53	0.20	-	-
132	2170	Ethyl oleate	C <sub>20</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>	310	0.18	0.07	-	-
					<b>100</b>	<b>37.21</b>	<b>100</b>	<b>4049.94</b>

<sup>1)</sup> RI= Retention index, <sup>2)</sup> MF= Molecular formula, <sup>3)</sup> MW= Molecular weight

Table 2-16. Relative content of functional groups in identified volatile flavor compounds in Redhyang

Functional group	Pulp			Peel		
	NO.	Area%	mg/kg	NO.	Area%	mg/kg
Alcohols	12	8.33	3.10	27	8.57	347.17
Aldehydes	14	30.79	11.45	24	13.20	534.57
Esters	7	1.12	0.42	10	0.66	26.57
Hydrocarbons	14	48.00	17.86	36	75.67	3064.68
Ketones	9	7.37	2.74	4	0.41	16.56
Oxides	1	0.05	0.02	4	0.64	25.92
Acids	3	4.34	1.62	5	0.85	34.47
Total	60	100	37.21	108	100	4,049.94

Table 2-17. Comparison of relative concentration by terpenoid groups in Redhyang

Terpenoids	Pulp			Peel		
	NO.	Area%	mg/kg	NO.	Area%	mg/kg
Monoterpene hydrocarbons	5	38.08	14.17	14	72.34	2929.69
Sesquiterpene hydrocarbons	9	9.92	3.69	21	3.33	134.84
Oxygenated monoterpenes	9	1.74	0.65	26	10.29	416.54
Oxygenated sesquiterpenes	4	1.06	0.40	16	4.56	184.55
Total	27	50.80	18.91	77	90.52	3,665.62

## 6. 오렌지의 과육 및 과피의 휘발성 향기성분

오렌지(*C. sinensis*)의 과육과 과피를 분리하여 SDE 방법을 이용하여 휘발성 향기성분을 추출한 후 GC/MS로 확인한 화합물들의 상대적 농도를 Table 2-18에 나타내었고, chromatogram은 Fig. 2-10에 도식하였다. 오렌지에서 확인된 휘발성 화합물은 과육에서 96종 과피는 109종으로 함량은 각각 120.56 및 4510.81 mg/kg으로 동정되었다. 오렌지 과육에서 확인된 휘발성 화합물은 관능기별로는 alcohol류가 21종으로 가장 많았으며, 그 다음으로는 ester류 19종, hydrocarbon류 19종, aldehyde류 18종, ketone류 10종, acid류 3종 및 oxide류 6종 순으로 확인되었다. 관능기별 peak area는 hydrocarbon류가 66.03%로 가장 높아 오렌지 과육의 주요 휘발성 향기성분들로 확인되었으며, ester류 15.43%, aldehyde류 8.15%, alcohol류가 4.59%, acid류 2.30%, ketone류 3.00% 및 oxide류 0.52% 순으로 나타났다(Table 2-19).

오렌지 과피의 휘발성 화합물은 관능기별로는 alcohol류가 30종으로 가장 많았으며, 그 다음으로는 hydrocarbon류 28종, aldehyde류 18종, ester류 18종, acid류 7종, ketone류 5종과 oxide류 4종이 확인되었다. 관능기별 peak area는 hydrocarbon류가 89.06%로 가장 높았으며, alcohol류가 3.93%, aldehyde류 3.93%, acid류 1.23%, oxide류 0.89%, ester류 0.69% 및 ketone류 0.30% 순으로 나타났다.

오렌지의 휘발성 향기성분 중 가장 높은 함량으로 확인된 화합물은 limonene으로 과육의 peak area는 54.31%를 보였으며, 함량은 65.32 mg/kg으로 동정되었다. 또한 과피에서 확인된 전체 향기성분의 66.70%에 해당하였으며, 함량 3008.10 mg/kg이 함유되어 있었다. Limonene은 monoterpene hydrocarbon류에 속하며 citrus속 과일의 중요한 향기성분으로 상쾌한 향을 나타내며, mandarin에 65~94% 함유되어 있고, sweet orange에 83~97% 함유되어 있다는 정 등(44)의 연구결과와 약간의 차이를 보였다. 오렌지 과육에 limonene 다음으로 많이 함유된 성분은 sesquiterpene hydrocarbon류인 valencene 이 7.59%(9.15 mg/kg)으로 확인되었다. Valencene은 발렌시아 오렌지에서 주로 확인되었고 terpene cyclase enzyme(CVS)에 의해 farnesyl pyrophosphate(FPP)로부터 생합성되며, 자몽의 맛과 향기에 영향을 주는 nootkatone의 전구체이다(45). 오렌지 과피에서 valencene은 35.18 mg/kg으로 과육보다 많은 함량이 확인되었지만 0.78%의 peak area로 과육의 7.61%에 비해 상대적으로 낮았다.

오렌지의 휘발성 화합물 중 terpene류는 과육에서 50종으로 전체 peak area의 71.23%로 85.82 mg/kg이 확인되었으며, 과피에서는 74종으로 전체 향기성분의 95.68%를 차지하여 4314.82 mg/kg의 함량을 나타내었다(Table 2-20). 과육과 과피 모두 monoterpene hydrocarbon류의 peak area가 각각 56.63% 및 87.19%로 높은 비율로 함유되어 있었으며, 그 다음으로 과육에서는 sesquiterpene hydrocarbon류, 과피에서는 oxygenated monoterpene류의 함량이 많았다.

오렌지에서 확인된 monoterpene hydrocarbon류는 limonene,  $\beta$ -myrcene,  $\alpha$ -pinene,  $\alpha$ -terpinolene,  $\delta$ -3-carene, camphene, carvomenthene,  $\gamma$ -terpinene 및 sabinene 등이 분석되었다. 과육에서 더 높은 비율로 확인된 화합물은 camphene, carvomenthene,  $\gamma$ -terpinene이며, 과피에서 높은 화합물은  $\beta$ -myrcene(10.89%),  $\delta$ -3-carene(3.88%),  $\alpha$ -pinene(3.16%), sabinene(1.84%) 및  $\alpha$ -terpinolene(0.59%)으로 나타났다.  $\beta$ -myrcene은 10ppm 이하의 농도에서도 citrusy와 sweet-balsamic-herbaceous의 특징을 가지며,  $\gamma$ -terpinene은 오렌지 과피오일의 구성성분으로 약간 bitter-herbaceous 이지만 40ppm 이하 농도에서는 pleasant와 citrusy한 특징이 있다고 보고되었다(46). Sesquiterpene hydrocarbon류는 valencene, 7-epi- $\alpha$ -selinene, selina-4,11-diene,  $\alpha$ -bulnesene,  $\alpha$ -humulene,  $\alpha$ -copaene, (*E*)-caryophyllene,  $\alpha$ -selinene, (*Z*)-caryophyllene 등이 확인되었다. 과육에만 함유된 성분은  $\alpha$ -selinene, (*Z*)-caryophyllene이며, 과피에서만 확인된 성분은  $\beta$ -elemene,  $\beta$ -copaene, aromadendrene, (*E*)- $\beta$ -farnesene,  $\gamma$ -muurolene, germacrene D, (*E,E*)- $\alpha$ -farnesene이 동정되었다.

Oxygenated monoterpene류는 camphor,  $\alpha$ -terpineol, linalool, (*E*)-carveol, (*E*)- $\beta$ -terpineol, (*E*)-limonene oxide, (*Z*)-limonene oxide, carvone, limona ketone, perilla alcohol 등이 확인되었다. camphor, limona ketone, (*Z*)-linalool oxide, (*Z*)-sabinene hydrate는 과육에서만 확인되었으며, citronellal, citronellol, geraniol, geranial, (*E*)-carvyl acetate, citronellyl acetate, (*E*)-sabinene hydrate, piperitone, isopiperitenone은 과피에서만 확인된 성분이다. 희미한 citrusy note와 floral-woody한 특성을 가진 linalool은 오렌지의 여러 가지 휘발성 화합물과 조화를 이루어 오렌지의 맛에 긍정적인 효과를 기여한다(47).  $\alpha$ -Terpineol은 일반적으로 오렌지 맛에 부정적인 영향을 미치는데 오렌지 주스를 만들 때 가열을 할수록 생성량이 증가한다고 하였다(48-49). Citronellol과 geraniol은 floral rosy한 특성이지만 citronellol은 수용액 상태에서는 geraniol 보다 더

쓴맛을 가진다(50). Oxygenated sesquiterpene류는 nootkatone, valerianol, humulene epoxide II, caryophyllene oxide,  $\alpha$ -sinensal, intermedeol,  $\beta$ -sinensal, (*E,E*)-Farnesol 등이 확인되었는데, nootkatone은 자몽의 특징적인 휘발성 화합물로 astringent, pungent, aromatic, musty한 특성을 가지며, 오렌지 과육에서 0.68%, 과피에서 0.17%의 peak area를 나타내었다. Valerianol은 과육에만 함유되어 있었고  $\alpha$ -sinensal, T-cadinol, (*E*)-nerolidol,  $\alpha$ -elemol, spathulenol,  $\gamma$ -eudesmol, T-muurolol, (*E,E*)-farnesol은 과피에서만 확인되었다. 오렌지 과피보다 과육에 더 많이 함유된 화합물은 ester류인 ethyl 3-hydroxyhexanoate, ethyl (*E*)-2-hexenoate, ethyl octanoate, ethyl decanoate, ethyl-dodecanoate, ethyl linolenate, ethyl linoleate, ethyl palmitate 및 ethyl oleate 등으로 확인되었다. Ethyl 3-hydroxy-hexanoate는 오렌지 주스의 주요 휘발성 화합물로 오렌지 제품에 바람직한 맛을 기여하며, 오렌지가 성숙 할수록 증가하는데(51), 본 연구에서는 오렌지 과육에서만 1.10%(1.32 mg/kg)로 확인되었다. Orange 주스의 휘발성 성분 에 대한 연구가 Schreier(52), Duerr와 Schobinger(53) 및 Nisperos-Carriedo와 Shaw(54)에 의해서 수행되었으며, Nisperos-Carriedo와 Shaw 및 Moshonas와 Shaw(55)는 (*E*)-2-hexenal이 낮은 수준에서 과일 주스 맛에 긍정적인 기여를 한다고 보고하였으나, 본 연구에서는 오렌지 과피에서만 2.27 mg/kg으로 확인되었다.

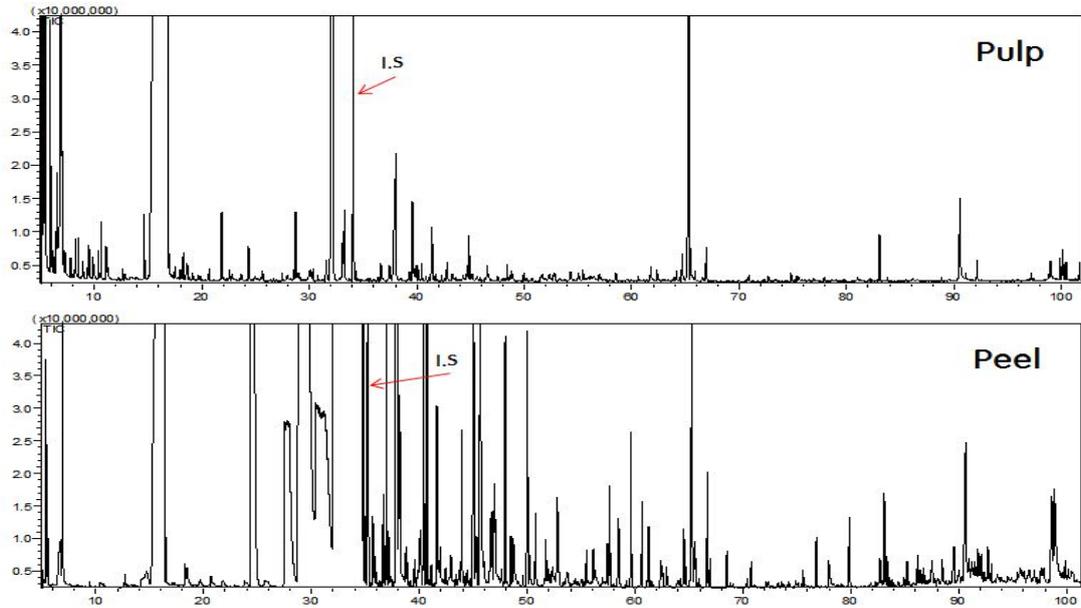


Fig. 2-9. GC-MS Chromatograms of volatile flavor compounds in pulp of orange.

Table 2-18. Volatile flavor compounds identified in orange

NO	RI <sup>1)</sup>	Compounds name	MF <sup>2)</sup>	MW <sup>3)</sup>	Pulp		Peel	
					Area%	mg/kg	Area%	mg/kg
1	552	2,3-Butanedione	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	86	0.34	0.41	-	-
2	574	Ethyl acetate	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	88	11.74	14.12	0.36	16.23
3	592	2-Methyl-1-propanol	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	74	0.23	0.27	-	-
4	629	3-Methylbutanal	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	86	0.04	0.05	-	-
5	639	1-Butanol	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	74	0.43	0.52	0.00	0.10
6	697	2-Pentanol	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O	88	0.54	0.65	0.00	0.21
7	707	Acetoin	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	88	0.47	0.57	-	-
8	731	3-Methyl-1-butanol	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O	88	0.70	0.84	-	-
9	734	2-Methyl-1-butanol	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O	88	0.25	0.30	-	-
10	771	3-Methyl-2-buten-1-ol	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	86	-	-	0.00	0.10
11	790	2,3-Butanediol	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	90	-	-	0.02	0.97
12	799	Hexanal	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	100	0.76	0.92	0.09	4.22
13	846	Ethyl 2-butenate	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	114	0.13	0.15	-	-
14	853	(E)-2-Hexenal	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O	98	-	-	0.05	2.27
15	862	3-Methyl-hexanal	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O	114	0.11	0.13	-	-
16	867	Hexanol	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O	102	0.01	0.01	-	-
17	889	Heptan-2-one	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O	114	0.01	0.01	-	-
18	899	Heptanal	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O	114	1.00	1.21	-	-
19	925	$\alpha$ -Thujene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	-	-	0.03	1.27
20	932	$\alpha$ -Pinene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	0.48	0.58	3.16	142.48
21	948	Camphene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	0.14	0.16	0.02	1.03
22	956	(E)-2-Heptenal	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O	112	0.01	0.01	-	-
23	962	Benzaldehyde	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O	106	0.03	0.04	-	-
24	972	Sabinene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	0.09	0.11	1.84	82.92
25	983	6-Methyl-5-hepten-2-one	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O	126	0.00	0.00	-	-
26	987	$\beta$ -myrcene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	0.77	0.93	10.89	491.02
27	1004	Octanal	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O	128	0.16	0.20	-	-
28	1008	$\delta$ -3-Carene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	0.13	0.15	3.88	174.83
29	1023	Carvomenthene	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub>	138	0.39	0.47	-	-
30	1031	Limonene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	54.31	65.32	66.70	3008.1
31	1042	(E)-2-Ethyl hexenoate	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	142	0.56	0.67	-	-
32	1045	Phenylacetaldehyde	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O	120	1.53	1.84	-	-
<b>1.S</b>	<b>1055</b>	<b>Butylbenzene</b>	<b>C<sub>10</sub>H<sub>14</sub></b>	<b>134</b>	-	-	-	-
33	1067	(E)- $\beta$ -Ocimene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	-	-	0.05	2.44
34	1067	$\gamma$ -Terpinene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	0.11	0.14	0.00	0.13
35	1071	Octanol	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O	130	0.01	0.01	0.08	3.64
36	1073	(Z)-Linalool oxide	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	170	0.04	0.04	-	-
37	1075	(Z)-Sabinene hydrate	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	0.03	0.04	-	-
38	1079	(E)-Sabinene hydrate	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	-	-	0.03	1.49
39	1088	$\alpha$ -Terpinolene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	0.31	0.37	0.59	26.39

<sup>1)</sup> RI= Retention index, <sup>2)</sup> MF= Molecular formula, <sup>3)</sup> MW= Molecular weight

Table 2-18. Continued

No	RI <sup>1)</sup>	Compounds name	MF <sup>2)</sup>	MW <sup>3)</sup>	Pulp		Peel	
					Area%	mg/kg	Area%	mg/kg
40	1098	Linalool	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	0.37	0.44	1.80	80.96
41	1106	Nonanal	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O	142	4.12	4.95	0.52	23.56
42	1115	(E)-4,8-dimethyl-Nona-1,3,7-triene	C <sub>11</sub> H <sub>18</sub>	150	-	-	0.05	2.13
43	1116	1,3,8- <i>p</i> -Menthatriene	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	134	-	-	0.03	1.27
44	1122	(E)- <i>p</i> -Mentha-2,8-dienol	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	0.16	0.19	0.04	1.73
45	1126	Ethyl 3-hydroxyhexanoate	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>	160	1.10	1.32	-	-
46	1129	(Z)- <i>p</i> -Menth-2-en-1-ol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	-	-	0.01	0.62
47	1131	Limona ketone	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O	138	0.20	0.24	-	-
48	1133	(Z)-Limonene oxide	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	0.13	0.16	0.38	16.93
49	1138	(E)-Limonene oxide	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	0.25	0.30	0.42	19.10
50	1150	Camphor	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	1.03	1.24	-	-
51	1153	Citronellal	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	-	-	0.40	18.20
52	1162	(E)-2-Nonenal	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> O	140	0.09	0.11	-	-
53	1169	(E)- $\beta$ -Terpineol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	0.29	0.35	0.07	3.07
54	1172	1-Nonanol	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub> O	144	-	-	0.01	0.42
55	1174	Borneol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	0.09	0.11	0.02	0.81
56	1181	4-Terpineol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	0.01	0.01	0.22	9.83
57	1194	Ethyl octanoate	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	172	0.17	0.20	-	-
58	1196	$\alpha$ -Terpineol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	0.61	0.73	0.75	33.66
59	1206	Decanal	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O	156	0.11	0.13	1.16	52.32
60	1219	(E)-Carveol	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	0.36	0.44	0.15	6.92
61	1224	Nerol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	0.01	0.02	0.15	6.83
62	1225	Citronellol	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O	156	-	-	0.09	4.26
63	1233	(Z)-Carveol	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	0.07	0.09	0.03	1.17
64	1238	Neral	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	0.02	0.02	0.37	16.73
65	1245	Carvone	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	150	0.20	0.24	0.07	3.12
66	1249	Geraniol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	-	-	0.13	6.03
67	1252	Butyrophenone	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O	148	0.06	0.07	-	-
68	1256	Piperitone	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	-	-	0.01	0.25
69	1261	(E)-2-Decenal	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	-	-	0.02	0.71
70	1267	Geranial	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	-	-	0.42	18.94
71	1271	Isopiperitenone	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	150	-	-	0.05	2.25
72	1277	Perillaldehyde	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	150	0.05	0.06	0.11	4.80
73	1291	Limonen-10-ol	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	0.11	0.13	0.08	3.70
74	1299	Perilla alcohol	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	0.20	0.24	0.05	2.36
75	1306	Undecanal	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> O	170	0.10	0.12	0.26	11.66
76	1317	(E,E)-2,4-Decadienal	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	-	-	0.03	1.39
77	1321	Methyl decanoate	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	186	-	-	0.02	0.99
78	1331	(E)-Carvyl acetate	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	194	-	-	0.01	0.51
79	1347	Citronellyl acetate	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	198	-	-	0.05	2.39

<sup>1)</sup> RI= Retention index, <sup>2)</sup> MF= Molecular formula, <sup>3)</sup> MW= Molecular weight

Table 2-18. Continued

No	RI <sup>1)</sup>	Compounds name	MF <sup>2)</sup>	MW <sup>3)</sup>	Pulp		Peel	
					Area%	mg/kg	Area%	mg/kg
80	1349	(Z)-Carvyl acetate	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	194	-	-	0.00	0.22
81	1353	Neryl acetate	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	196	0.02	0.02	0.05	2.46
82	1359	Decanoic acid	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	172	-	-	0.05	2.36
83	1375	Geranyl acetate	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	196	0.01	0.01	0.06	2.57
84	1378	$\alpha$ -Copaene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.02	0.02	0.15	6.65
85	1384	$\beta$ -Elemene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	-	-	0.18	7.96
86	1392	Ethyl decanoate	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	200	0.18	0.21	-	-
87	1408	Dodecanal	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O	184	-	-	0.24	11.04
88	1408	(Z)-Caryophyllene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.06	0.08	-	-
89	1419	$\rho$ -Menth-1-en-9-ol acetate	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	196	-	-	0.00	0.09
90	1424	(E)-Caryophyllene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.07	0.09	0.13	5.93
91	1432	Perillyl acetate	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	194	0.02	0.03	-	-
92	1434	$\beta$ -Copaene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	-	-	0.09	4.24
93	1437	Aromadendrene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	-	-	0.01	0.49
94	1451	(E)- $\beta$ -Farnesene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	-	-	0.05	2.11
95	1451	$\alpha$ -Humulene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.15	0.18	0.03	1.57
96	1477	$\gamma$ -Muurolene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	-	-	0.01	0.64
97	1485	Germacrene D	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	-	-	0.09	4.04
98	1488	Selina-4,11-diene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.44	0.53	0.04	1.67
99	1497	Valencene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	7.61	9.15	0.78	35.18
100	1500	$\alpha$ -Selinene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.43	0.52	-	-
101	1502	(E,E)- $\alpha$ -Farnesene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	-	-	0.03	1.47
102	1505	$\delta$ -Guaiene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	-	-	0.00	0.09
103	1507	$\alpha$ -Bulnesene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.12	0.15	0.01	0.45
104	1520	$\delta$ -Cadinene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.03	0.03	0.18	7.90
105	1524	7-Epi- $\alpha$ -selinene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.49	0.59	0.04	1.92
106	1529	Neryl butyrate	C <sub>14</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	224	-	-	0.00	0.13
107	1550	$\alpha$ -Elemol	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	-	-	0.05	2.46
108	1555	Dodecanoic acid	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	200	-	-	0.01	0.32
109	1560	(E)-Nerolidol	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	-	-	0.01	0.24
110	1581	Spathulenol	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	220	-	-	0.02	0.68
111	1588	Caryophyllene oxide	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	220	0.03	0.03	0.05	2.10
112	1590	Ethyl-dodecanoate	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	228	0.08	0.10	-	-
113	1611	Tetradecanal	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O	212	0.01	0.01	0.01	0.51
114	1615	Humulene epoxide II	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	220	0.04	0.05	0.01	0.36
115	1636	$\gamma$ -Eudesmol	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	-	-	0.01	0.34
116	1648	T-Muurolol	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	-	-	0.01	0.35
117	1650	$\alpha$ -Muurolol	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	-	-	0.00	0.15
118	1659	Valerianol	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	0.11	0.13	-	-
119	1659	T-Cadinol	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	-	-	0.02	0.85

<sup>1)</sup> RI= Retention index, <sup>2)</sup> MF= Molecular formula, <sup>3)</sup> MW= Molecular weight

Table 2-18. Continued

No	RI <sup>1)</sup>	Compounds name	MF <sup>2)</sup>	MW <sup>3)</sup>	Pulp		Peel	
					Area%	mg/kg	Area%	mg/kg
120	1664	Neo-intermedeol	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	0.02	0.02	0.01	0.32
121	1671	Intermedeol	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	0.04	0.05	0.02	1.04
124	1693	$\beta$ -Sinensal	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O	218	0.00	0.00	0.07	3.18
125	1713	Pentadecanal	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O	226	0.06	0.07	-	-
126	1714	( <i>E,E</i> )-Farnesol	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	220	-	-	0.08	3.44
127	1736	( <i>E,E</i> )-Farnesal	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	220	-	-	0.00	0.16
128	1749	$\alpha$ -Sinensal	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O	218	-	-	0.11	5.11
129	1789	Ethyl myristate	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	256	0.03	0.04	-	-
130	1809	Nootkatone	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O	218	0.68	0.82	0.17	7.50
131	1814	Hexadecanal	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O	240	0.01	0.01	0.04	1.70
132	1854	Pentadecanoic acid	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	242	-	-	0.00	0.17
133	1901	Methyl palmitoleate	C <sub>17</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	268	-	-	0.01	0.43
134	1908	Farnesyl acetone	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O	262	0.01	0.01	0.01	0.34
135	1922	Methyl palmitate	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	270	0.04	0.05	0.01	0.29
136	1957	Palmitic acid	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	265	1.85	2.23	0.43	19.52
137	1989	Ethyl palmitate	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	284	0.26	0.32	0.02	0.68
138	2020	Octadecanal	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O	268	-	-	0.02	0.83
139	2089	Methyl linoleate	C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	294	0.02	0.03	0.02	0.86
140	2097	Methyl linolenate	C <sub>19</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	292	0.11	0.14	0.01	0.26
141	2101	Methyl oleate	C <sub>19</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	296	0.04	0.05	0.00	0.17
142	2129	Linoleic acid	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	280	0.08	0.10	0.22	10.01
143	2135	Oleic acid	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	282	0.37	0.44	0.34	15.39
144	2156	Ethyl linoleate	C <sub>20</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	308	0.26	0.32	0.02	1.10
145	2162	Ethyl linolenate	C <sub>20</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	306	0.45	0.54	0.01	0.56
146	2169	Ethyl oleate	C <sub>20</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>	310	0.24	0.28	0.02	1.02
Total					100	120.55	100	4510.81

<sup>1)</sup> RI= Retention index, <sup>2)</sup> MF= Molecular formula, <sup>3)</sup> MW= Molecular weight

Table 2-19. Relative content of functional groups in identified volatile components in orange

Functional group	Pulp			Peel		
	NO.	Area%	mg/kg	NO.	Area%	mg/kg
Alcohols	21	4.59	5.55	30	3.93	177.28
Aldehydes	18	8.15	9.86	18	3.93	177.32
Esters	19	15.43	18.60	18	0.69	30.96
Hydrocarbons	19	66.03	79.55	28	89.06	4016.31
Ketones	10	3.00	3.61	5	0.30	13.45
Oxides	6	0.52	0.62	4	0.89	39.98
Acids	3	2.30	2.76	6	1.23	55.52
Total	96	100	120.55	109	100	4,510.81

Table 2-20. Comparison of relative concentration by terpenoid groups in orange

Terpenoids	Pulp			Peel		
	NO.	Area%	mg/kg	NO.	Area%	mg/kg
Monoterpene hydrocarbons	9	56.63	68.23	11	87.19	3931.87
Sesquiterpene hydrocarbons	10	9.39	11.32	16	1.83	82.30
Oxygenated monoterpenes	23	4.28	5.15	30	6.03	272.02
Oxygenated sesquiterpenes	8	0.93	1.12	17	0.63	28.63
Total	50	71.23	85.82	74	95.68	4,314.82

## 7. 자몽의 과육 및 과피의 휘발성 향기성분

자몽(*C. paradisi*)의 과육과 과피를 분리한 후 SDE 방법을 이용하여 휘발성 향기성분을 추출하여 GC/MS로 확인한 결과를 Table 2-21과 Fig. 2-11에 나타내었다. 자몽에서 확인된 휘발성 향기성분은 과육에서 총 86종으로 195.60mg/kg이며, 과피는 124종으로 함량은 4223.68 mg/kg으로 확인되었다.

자몽의 과육에서 확인된 휘발성 향기성분은 관능기별로 aldehyde류 18종으로 가장 많았으며, 그 다음으로는 alcohol류가 17종, hydrocarbon류 16종, ester류 14종, ketone류 10종, acid류 3종과 oxide류 8종이 확인되었다. 관능기별 peak area는 hydrocarbon류 62.68%로 가장 높아 주요 휘발성 향기성분들로 확인되었으며, oxide류 11.30%, ester류 10.65%, aldehyde류 6.74%, alcohol류 5.12%, ketone류 2.77% 및 acid류 0.83% 순으로 나타났다(Table 2-22).

자몽 과피의 휘발성 향기성분은 관능기별로 ester류가 28종으로 가장 많았으며, 그 다음으로는 hydrocarbon류 27종, alcohol류 26종, aldehyde류 22종, acid류 7종, ketone류 6종과 oxide류 8종이 확인되었다. 관능기별 peak area는 hydrocarbon류가 74.46%로 가장 높았으며, ester류 6.14%, aldehyde류 5.43%, alcohol류가 4.99%, oxide류 4.78%, acid류 1.49% 및 ketone류 2.74%순으로 나타났다.

자몽은 특징적인 향기와 달콤한 신맛과 약간 쓴맛의 조합으로 독특한 맛을 가지고 있다. 자몽의 휘발성 향기성분 중 가장 높은 함량으로 확인된 화합물은 limonene으로 과육에서는 9.25%의 peak area를 보였으며, 함량은 18.07 mg/kg으로 동정되었다. 또한 과피에서 확인된 총 향기성분의 40.26%를 차지하였으며 1699.94 mg/kg이 함유되어 있었다. 자몽 과육에 limonene 다음으로 많이 함유된 성분은 sesquiterpene hydrocarbon류인 (*E*)-caryophyllene(7.86%)이 15.36 mg/kg으로 확인되었다. (*E*)-Caryophyllene은 강한 나무 냄새의 woody와 spicy한 향을 가지며, 향을 오랫동안 지속시켜주는 고착제 역할을 한다(56). 자몽 과피에서 (*E*)-caryophyllene(2.04%)은 85.98 mg/kg으로 과육보다 많은 함량이 확인되었지만 peak area는 낮았다. Nootkatone은 자몽의 특징적인 향기로 자몽의 과피 오일 성분으로 약한 향을 가진 오일에서는 낮은 함량으로 확인되었으며, 자몽 주스의 고유한 구성 요소로 보고된(56) 화합물로 자몽의 과육에서 0.58% (1.14 mg/kg), 과피에서 2.46%(103.94 mg/kg)로 확인되었다.

자몽의 휘발성 향기성분 중 terpene류는 과육에서 50종으로 전체 peak area의 79.36%(155.06 mg/kg)로 확인되었으며, 과피에서는 74종으로 전체 향기성분의 89.95%(3798.11 mg/kg)를 차지하였다(Table 2-23). 과육은 monoterpene hydrocarbon류의 함량이 103.93 mg/kg으로 대부분을 차지하였고, oxygenated monoterpene류 및 sesquiterpene hydrocarbon류의 함량이 각각 26.80 mg/kg 및 18.55 mg/kg으로 동정되었다. 과피는 monoterpene hydrocarbon류의 함량이 2882.66 mg/kg으로 peak area는 68.27%를 차지하였다. 다음으로 oxygenated monoterpene류(491.09 mg/kg), sesquiterpene hydrocarbon류(261.57 mg/kg) 순으로 확인되었다.

유(42)는  $\alpha$ -pinene, sabinene, (*Z*)- $\beta$ -ocimene 및  $\beta$ -caryophyllene의 함량을 3.62, 4.89, 9.16 및 1.89%로 보고하였으나 본 연구와는 약간의 차이를 확인 할 수 있었다.

자몽에서 확인된 monoterpene hydrocarbon류 중 과육에서는 limonene(52.73%),  $\beta$ -myrcene(0.26%),  $\alpha$ -pinene(0.1%), camphene(0.04%), (*E*)- $\beta$ -Ocimene(0.04%) 및 sabinene(0.02%) 순으로 확인되었으며, 과피에서는 limonene(44.29%),  $\beta$ -myrcene(14.62%),  $\beta$ -pinene(3.11%),  $\alpha$ -pinene(2.54%), (*E*)- $\beta$ -ocimene(2.04%), sabinene(1.33%),  $\gamma$ -terpineol(0.17%), camphene(0.05%) 및  $\alpha$ -thujene(0.04%) 순으로 나타났다. Sesquiterpene hydrocarbon류 중 과육에서는 (*E*)-caryophyllene(7.86%)의 함량이 가장 높았으며, 다음으로  $\alpha$ -humulene(0.66%), (*Z*)-caryophyllene(0.43%),  $\delta$ -cadinene(0.15%),  $\beta$ -copaene(0.15%),  $\beta$ -elemene(0.08%), valencene(0.05%), selina-4,11-diene(0.05%), 7-epi- $\alpha$ -selinene(0.03%), bicyclogermacrene(0.03%) 순으로 확인되었다. 과피에서는 (*E*)-caryophyllene(2.04%),  $\delta$ -cadinene(0.85%),  $\beta$ -cubebene(0.74%),  $\alpha$ -copaene(0.73%), germacrene D(0.42%), bicyclogermacrene(0.32%), valencene(0.32%),  $\alpha$ -humulene(0.30%), 7-epi- $\alpha$ -selinene(0.12%), (*E*)- $\beta$ -farnesene(0.11%), selina-4,11-diene(0.08%),  $\alpha$ -guaiene(0.04%),  $\delta$ -guaiene(0.03%),  $\gamma$ -muurolene(0.03%), sesquisabinene(0.03%),  $\alpha$ -bulnesene(0.02%) 및  $\beta$ -elemene(0.02%) 순으로 확인되었다.

Oxygenated monoterpene류는 (*Z*)-Linalool oxide, (*E*)-Linalool oxide, linalool, geraniol, neryl acetate, perilla alcohol,  $\alpha$ -terpineol, camphor, (*E*)-carveol, (*E*)- $\beta$ -terpinol, (*E*)-limonene oxide, (*Z*)-limonene oxide, carvone, limona ketone 등이 확인되었다. Camphor, limona ketone, geranyl acetone은 과육에서만 확인되었으며, citronellal, citronellol, (*Z*)-carveol, (*E*)-carvyl acetate, (*Z*)-carvyl acetate은 과피에서만 확인된

성분이다. Oxygenated sesquiterpene류 중 과육에서는 caryophyllene oxide(1.85%)의 함량이 가장 높았으며, 다음으로 nootkatone(0.58%), humulene epoxide II(0.16%),  $\alpha$ -copaene(0.15%), intermedeol(0.14%), farnesyl acetone(0.10%), (*E*)-nerolidol(0.06%) 등 순으로 확인되었다. 과피에서는 nootkatone(2.46%), intermedeol(0.34%),  $\alpha$ -elemol(0.31%), caryophyllene oxide(0.09%), (*E*)-nerolidol(0.09%),  $\beta$ -sinensal(0.09%), (*E,E*)-farnesol(0.05%),  $\alpha$ -sinensal(0.05%),  $\gamma$ -eudesmol(0.04%), T-muurolol(0.04%) 등 순으로 함유되어 있었다. 자몽의 과피보다 과육에서 더 높은 area%을 나타낸 화합물은 linalool, (*Z*)-linalool oxide, (*E*)-linalool oxide, geraniol, caryophyllene oxide, (*E*)-caryophyllene, 2-butanone, acetoin, ethyl acetate, nonanal, phenylacetaldehyde 및 1-butanol 등이 확인되었다.

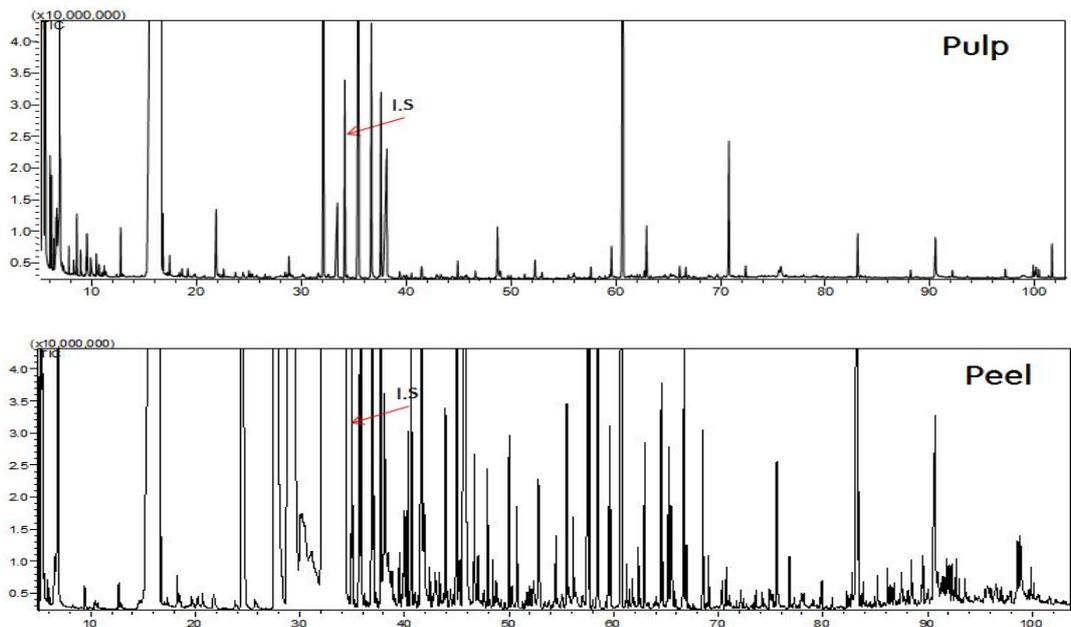


Fig. 2-10. GC-MS Chromatograms of volatile flavor compounds in pulp and peel of grapefruit.

Table 2-21. Volatile flavor compounds identified in grapefruit

NO	RI <sup>1)</sup>	Compound name	MF <sup>2)</sup>	MW <sup>3)</sup>	Pulp		Peel	
					Area%	mg/kg	Area%	mg/kg
1	560	2-Butanone	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	72	1.20	2.34	0.13	5.62
2	574	Ethyl acetate	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	88	8.71	17.02	0.83	35.19
3	592	2-Methyl-1-propanol	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	74	0.06	0.11	-	-
4	639	1-Butanol	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	74	0.16	0.31	0.01	0.27
5	697	2-Pentanol	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O	88	0.77	1.51	0.04	1.49
6	707	Acetoin	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	88	0.35	0.68	0.00	0.19
7	799	Hexanal	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	100	0.02	0.04	0.04	1.71
8	833	Furfural	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	96	0.05	0.10	-	-
9	853	(E)-2-Hexenal,	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O	98	0.09	0.18	0.03	1.09
10	862	3-Methyl-hexanal	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O	114	0.12	0.23	-	-
11	867	Hexanol	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O	102	0.03	0.06	-	-
12	876	Isoamyl acetate	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	130	-	-	0.01	0.33
13	878	2-Methylbutyl-acetate	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	130	-	-	0.03	1.31
14	899	Heptanal	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O	114	-	-	0.06	2.70
15	900	1,1-Ethanediol, diacetate	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	146	1.01	1.97	-	-
16	925	$\alpha$ -Thujene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	-	-	0.04	1.62
17	932	$\alpha$ -Pinene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	0.10	0.20	2.54	107.10
18	948	Camphene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	0.04	0.07	0.05	2.11
19	962	Benzaldehyde	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O	106	0.02	0.05	-	-
20	972	Sabinene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	0.02	0.04	1.33	56.03
21	972	$\beta$ -Pinene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	-	-	3.11	131.32
22	983	6-Methyl-5-hepten-2-one	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O	126	0.07	0.14	-	-
23	987	$\beta$ -myrcene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	0.26	0.50	14.62	617.37
24	1004	Octanal	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O	128	0.05	0.09	0.50	21.25
25	1031	Limonene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	52.73	103.03	44.29	1870.24
26	1045	Phenylacetaldehyde	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O	120	1.62	3.17	-	-
<b>I.S</b>	<b>1055</b>	<b>Butylbenzene</b>	<b>C<sub>10</sub>H<sub>14</sub></b>	<b>134</b>	-	-	-	-
27	1067	(E)- $\beta$ -Ocimene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	0.04	0.08	2.04	85.97
28	1067	$\gamma$ -Terpinene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	-	-	0.17	7.25
29	1071	Octanol	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O	130	-	-	0.37	15.49
30	1073	(Z)-Linalool oxide	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	170	5.78	11.30	2.29	96.54
31	1087	(E)-Linalool oxide	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	170	3.26	6.37	1.39	58.63
32	1098	Linalool	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	2.18	4.26	1.33	55.96
33	1106	Nonanal	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O	142	4.32	8.45	0.86	36.24
34	1111	Heptyl acetate	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	158	-	-	0.14	6.11
35	1116	1,3,8- $\rho$ -Menthatriene	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	134	-	-	0.09	3.65
36	1122	(E)- $p$ -Mentha-2,8-dienol	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	0.08	0.17	0.10	4.12
37	1129	(Z)- $p$ -Menth-2-en-1-ol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	0.04	0.08	0.02	0.81
38	1131	Limona ketone	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O	138	0.05	0.09	-	-
39	1133	(Z)-Limonene oxide	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	0.09	0.19	0.28	11.62

<sup>1)</sup> RI= Retention index, <sup>2)</sup> MF= Molecular formula, <sup>3)</sup> MW= Molecular weight

Table 2-21. Continued

No	RI <sup>1)</sup>	Compounds name	MF <sup>2)</sup>	MW <sup>3)</sup>	Pulp		Peel	
					Area%	mg/kg	Area%	mg/kg
40	1138	( <i>E</i> )-Limonene oxide	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	0.03	0.07	0.57	23.91
41	1150	Camphor	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	0.23	0.44	-	-
42	1153	Citronellal	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	-	-	0.94	39.83
43	1169	( <i>E</i> )- $\beta$ -Terpineol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	0.06	0.12	0.09	3.64
44	1171	( <i>Z</i> )-Linalool oxide(pyranoid)	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	170	0.06	0.12	0.07	3.04
45	1175	( <i>E</i> )-Linalool oxide(pyranoid)	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	170	0.07	0.13	0.08	3.58
46	1181	4-Terpineol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	0.02	0.05	0.34	14.53
47	1194	Ethyl octanoate	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	172	-	-	0.04	1.81
48	1196	$\alpha$ -Terpineol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	0.24	0.46	0.86	36.16
49	1206	Decanal	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O	156	0.05	0.10	0.99	41.71
50	1208	Octyl acetate	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	172	0.05	0.10	2.65	111.94
51	1219	( <i>E</i> )-Carveol	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	0.11	0.22	0.31	13.26
52	1225	Citronellol	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O	156	-	-	0.13	5.68
53	1233	( <i>Z</i> )-Carveol	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	-	-	0.04	1.86
54	1238	Neral	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	0.02	0.04	0.23	9.74
55	1245	Carvone	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	150	0.02	0.04	0.08	3.35
56	1249	Geraniol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	0.76	1.49	0.06	2.63
57	1252	Butyrophenone	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O	148	0.14	0.28	0.02	0.87
58	1261	( <i>E</i> )-2-Decenal	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	-	-	0.02	0.65
59	1267	Geranial	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	0.05	0.10	0.30	12.68
60	1271	Decanol	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> O	158	-	-	0.06	2.51
61	1277	Perillaldehyde	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	150	0.02	0.04	0.19	8.21
62	1291	Limonen-10-ol	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	-	-	0.04	1.79
63	1299	Perilla alcohol	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	0.27	0.52	0.12	5.13
64	1306	Undecanal	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> O	170	0.04	0.08	0.48	20.29
65	1309	4-Vinyl-guaiacol	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	150	0.09	0.17	-	-
66	1317	( <i>E,E</i> )-2,4-Decadienal	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	-	-	0.01	0.22
67	1331	( <i>E</i> )-Carvyl acetate	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	194	-	-	0.14	6.12
68	1347	$\alpha$ -Terpinyl acetate	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	196	0.06	0.11	0.40	16.93
69	1349	( <i>Z</i> )-Carvyl acetate	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	194	-	-	0.06	2.71
70	1353	Neryl acetate	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	196	0.11	0.21	0.17	7.34
71	1359	Decanoic acid	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	172	-	-	0.06	2.58
72	1375	Geranyl acetate	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	196	0.02	0.04	0.88	37.25
73	1378	$\alpha$ -Copaene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.15	0.29	0.73	30.80
74	1384	$\beta$ -Elemene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.08	0.16	0.02	0.88
75	1387	Octyl butyrate	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	200	-	-	0.00	0.10
76	1391	$\beta$ -Cubebene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	-	-	0.74	31.04
77	1406	Decyl acetate	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	200	0.05	0.09	0.16	6.87
78	1408	Dodecanal	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O	184	-	-	0.34	14.19
79	1408	( <i>Z</i> )-Caryophyllene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.43	0.85	-	-

<sup>1)</sup> RI= Retention index, <sup>2)</sup> MF= Molecular formula, <sup>3)</sup> MW= Molecular weight

Table 2-21. Continued

No	RI <sup>1)</sup>	Compounds name	MF <sup>2)</sup>	MW <sup>3)</sup>	Pulp		Peel	
					Area%	mg/kg	Area%	mg/kg
80	1419	<i>p</i> -Menth-1-en-9-ol acetate	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	196	-	-	0.01	0.41
81	1424	( <i>E</i> )-Caryophyllene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	7.86	15.36	2.04	85.98
82	1432	Perillyl acetate	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	194	0.03	0.05	0.10	4.02
83	1438	<i>α</i> -Guaiene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	-	-	0.04	1.71
84	1446	Geranyl acetone	C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> O	194	0.05	0.09	-	-
85	1451	( <i>E</i> )- <i>β</i> -Farnesene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	-	-	0.11	4.63
86	1451	<i>α</i> -Humulene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.66	1.28	0.30	12.72
87	1454	Sesquisabinene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	-	-	0.03	1.17
88	1466	( <i>E</i> )-2-Dodecenal	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O	182	-	-	0.02	0.83
89	1477	<i>γ</i> -Muuroolene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	-	-	0.03	1.13
90	1485	Germacrene D	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	-	-	0.42	17.56
91	1488	Selina-4,11-diene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.05	0.10	0.08	3.46
92	1497	Valencene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.05	0.10	0.32	13.44
93	1500	Bicyclogermacrene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.03	0.06	0.32	13.63
94	1505	<i>δ</i> -Guaiene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	-	-	0.03	1.34
95	1507	<i>α</i> -Bulnesene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	-	-	0.02	0.92
96	1510	Tridecanal	C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> O	198	0.14	0.27	0.00	0.12
97	1520	<i>δ</i> -Cadinene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.15	0.29	0.85	36.09
98	1524	7-Epi- <i>α</i> -selinene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.03	0.06	0.12	5.08
99	1550	<i>α</i> -Elemol	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	-	-	0.31	13.20
100	1555	Dodecanoic acid	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	200	-	-	0.01	0.63
101	1560	( <i>E</i> )-Nerolidol	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	0.06	0.12	0.09	3.88
102	1581	Spathulenol	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	220	0.04	0.09	0.08	3.51
103	1588	Caryophyllene oxide	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	220	1.85	3.61	0.09	3.77
104	1590	Ethyl-dodecanoate	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	228	-	-	0.01	0.58
105	1604	Dodecyl acetate	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	228	0.04	0.07	0.01	0.40
106	1611	Tetradecanal	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O	212	-	-	0.04	1.58
107	1615	Humulene epoxide II	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	220	0.16	0.30	0.02	0.68
108	1636	<i>γ</i> -Eudesmol	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	-	-	0.04	1.50
109	1648	T-Muurolol	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	-	-	0.04	1.58
110	1659	T-Cadinol	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	-	-	0.05	2.07
111	1664	Neo-intermedeol	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	-	-	0.03	1.29
112	1671	Intermedeol	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	0.14	0.28	0.34	14.36
113	1693	<i>β</i> -Sinensal	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O	218	-	-	0.09	3.69
114	1713	Pentadecanal	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O	226	0.03	0.06	-	-
115	1714	( <i>E,E</i> )-Farnesol	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	220	-	-	0.05	2.00
116	1718	Nootkatol	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	220	-	-	0.05	2.12
117	1736	( <i>E,E</i> )-Farnesal	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	220	0.03	0.06	0.02	0.69
118	1749	<i>α</i> -Sinensal	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O	218	-	-	0.05	2.01
119	1756	Tetradecanoic acid	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	228	-	-	0.00	0.18

<sup>1)</sup> RI= Retention index, <sup>2)</sup> MF= Molecular formula, <sup>3)</sup> MW= Molecular weight

**Table 2-21. Continued**

No	RI <sup>1)</sup>	Compounds name	MF <sup>2)</sup>	MW <sup>3)</sup>	Pulp		Peel		
					Area%	mg/kg	Area%	mg/kg	
120	1775	Octyl-octanoate	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	256	-	-	0.00	0.16	
121	1809	Nootkatone	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O	218	0.58	1.14	2.46	103.94	
122	1814	Hexadecanal	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O	240	0.03	0.05	0.15	6.36	
123	1830	Farnesyl acetate	C <sub>17</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	264	-	-	0.02	0.75	
124	1854	Pentadecanoic acid	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	242	-	-	0.02	0.66	
125	1901	Methyl palmitoleate	C <sub>17</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	268	-	-	0.03	1.47	
126	1908	Farnesyl acetone	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> O	262	0.10	0.19	0.04	1.75	
127	1922	Methyl palmitate	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	270	-	-	0.03	1.09	
128	1957	Palmitic acid	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	265	0.76	1.48	0.87	36.89	
129	1989	Ethyl palmitate	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	284	0.10	0.19	0.10	4.12	
130	2020	Octadecanal	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O	268	0.03	0.06	0.08	3.28	
131	2089	Methyl linoleate	C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	294	-	-	0.06	2.36	
132	2097	Methyl linolenate	C <sub>19</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	292	0.11	0.21	0.02	0.99	
133	2101	Methyl oleate	C <sub>19</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	296	-	-	0.02	0.74	
134	2129	Linoleic acid	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	280	0.03	0.06	0.21	8.98	
135	2135	Oleic acid	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	282	0.04	0.09	0.31	12.89	
136	2156	Ethyl linoleate	C <sub>20</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	308	0.14	0.28	0.10	4.24	
137	2162	Ethyl linolenate	C <sub>20</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	306	0.14	0.27	0.06	2.62	
138	2169	Ethyl oleate	C <sub>20</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>	310	0.10	0.19	0.03	1.24	
Total						100	195.60	100	4223.68

<sup>1)</sup> RI= Retention index, <sup>2)</sup> MF= Molecular formula, <sup>3)</sup> MW= Molecular weight

Table 2-22. Relative content of functional groups in identified volatile components in grapefruit

Functional groups	Pulp			Peel		
	NO.	Area%	mg/kg	NO.	Area%	mg/kg
Alcohols	17	5.12	10.01	26	4.99	210.85
Aldehydes	18	6.74	13.17	22	5.43	229.07
Esters	14	10.65	20.81	28	6.14	259.21
Hydrocarbons	16	62.68	122.49	27	74.46	3144.24
Ketones	10	2.77	5.42	6	2.74	115.73
Oxides	8	11.30	22.09	8	4.78	201.77
Acids	3	0.83	1.62	7	1.49	62.80
Total	86	100	195.60	124	100	4223.68

Table 2-23. Comparison of relative concentration by terpenoid groups in grapefruit

Terpenoids	Pulp			Peel		
	NO.	Area%	mg/kg	NO.	Area%	mg/kg
Monoterpene hydrocarbons	6	53.19	103.93	10	68.27	2882.66
Sesquiterpene hydrocarbons	10	9.49	18.55	17	6.19	261.57
Oxygenated monoterpenes	26	13.72	26.80	29	11.63	491.09
Oxygenated sesquiterpenes	8	2.96	5.78	18	3.86	162.79
Total	50	79.36	155.06	74	89.95	3,798.11

## 8. 금귤, 라임, 레몬 및 유자의 휘발성 향기성분

금귤, 라임, 레몬 및 유자는 가식부가 전체이므로 과피와 과육을 구분하지 않고 모두 시료로 사용하여 분석한 후 화합물의 상대적 농도는 Table 2-24에 나타내었고, chromatogram은 Fig. 2-12에 도식하였다. 금귤, 라임, 레몬 및 유자는 각각 90종, 108종, 105종 그리고 105종으로 확인되었으며, 함량은 각각 622.24, 2209.37, 3024.76 및 3713.73 mg/kg으로 분석되었다. 금귤에서 확인된 휘발성 화합물은 관능기별로 alcohol류가 27종으로 가장 많았으며, 그 다음으로는 hydrocarbon류 22종, ester류 16종, aldehyde류 8종, oxide류 8종, ketone류 6종, acid류 3종이 확인되었다. 관능기별 peak area는 hydrocarbon류가 83.29%으로 가장 높아 주요 휘발성 향기성분들로 확인되었으며, oxide류 5.21% ester류 4.50%, alcohol류가 4.41%, aldehyde류 1.62%, ketone류 0.67% 및 acid류 0.29% 순으로 나타났다(Table 2-25).

라임의 휘발성 화합물은 관능기별로 hydrocarbon류 38종으로 가장 많았으며, 그 다음으로는 aldehyde류 22종, alcohol류가 22종, ester류 14종, ketone류 6종, oxide류 4종 및 acid류 2종이 확인되었다. 관능기별 peak area는 hydrocarbon류가 70.00%로 가장 높았으며, aldehyde류 11.51%, alcohol류 12.38%, ester류 4.83%, oxide류 0.72%, ketone류 0.40% 및 acid류 0.16% 순으로 나타났다(Table 2-25).

레몬의 휘발성 화합물은 관능기별로는 hydrocarbon류 35종으로 가장 많았으며, 그 다음으로는 ester류 21종, alcohol류가 20종, aldehyde류 17종, oxide류 6종, ketone류 4종 및 acid류 2종이 확인되었다. 관능기별 peak area는 hydrocarbon류가 82.64%로 가장 높았으며, ester류 7.72%, alcohol류 5.79%, aldehyde류 3.09%, oxide류 0.63%, ketone류 0.11% 및 acid류 0.02% 순으로 나타났다(Table 2-25).

유자의 휘발성 화합물은 관능기별로 hydrocarbon류 33종으로 가장 많았으며, 그 다음으로는 alcohol류가 24종, aldehyde류 21종, ester류 16종, oxide류 5종, ketone류 5종 및 acid류 1종이 확인되었다. 관능기별 peak area는 hydrocarbon류가 82.47%으로 가장 높았으며, alcohol류 11.54%, ester류 3.80%, aldehyde류 1.23%, oxide류 0.62%, ketone류 0.31% 및 acid류 0.03% 순으로 나타났다(Table 2-25).

금귤의 휘발성 화합물 중 terpene류는 68종으로 전체 peak area의 97.23%로 함량은 605.00 mg/kg이 확인되었으며, 라임은 82종으로 97.96%(2164.27 mg/kg), 레몬은 84종

으로 99.46%(3008.39 mg/kg), 유자는 77종으로 98.21%(3647.22 mg/kg)로 나타났다. 금귤, 라임, 레몬 및 유자 모두 monoterpene hydrocarbon류의 함량이 높았으며, 그 다음으로 oxygenated monoterpene류, sesquiterpene hydrocarbon류, oxygenated sesquiterpene류 순으로 확인되었다(Table 2-25).

금귤, 라임, 레몬 및 유자에서 확인된 monoterpene hydrocarbon류 중 limonene의 함량이 가장 많았는데, 금귤은 63.53%(395.3 mg/kg), 라임 24.90%(550.11 mg/kg), 레몬 40.37%(1221.13 mg/kg), 유자 35.00%(1299.65 mg/kg)로 동정되었다(Table 2-26). 광등(57)의 연구에서는 금귤에 limonene의 peak area는 96.5%로 보고되었는데 본 연구와 많은 차이가 있었다. 이 등(58)은 라임의 정유 성분은 limonene이 31.82%로 보고하였으나 본 연구에서는 더 낮은 함량으로 확인되었다.

Limonene 이외에 금귤에서 확인된 휘발성 향기성분은  $\beta$ -myrcene(12.77%),  $\alpha$ -pinene(3.25%), (*Z*)-limonene oxide(2.42%), (*E*)-limonene oxide(1.78%), geranyl acetate(1.77%), limonen-10-ylacetate(1.01%), sabinene(0.89%), undecanal(0.83%), germacrene D(0.82%), linalool(0.67%), (*E*)-piperitol(0.51%) 등 순으로 분석되었다.

라임은  $\gamma$ -terpinene(9.64%),  $\beta$ -pinene(7.74%), (*Z*)- $\beta$ -bisabolene(4.84%), neral(4.59%), geranial(4.44%), neryl acetate(3.81%), (*E*)- $\beta$ -bergamotene(3.54%),  $\alpha$ -terpineol(3.09%),  $\alpha$ -pinene(2.78%),  $\beta$ -myrcene(2.74%), 4-terpineol(2.52%), nerol(2.50%), sabinene(2.45%), (*E*)- $\beta$ -caryophyllene(2.01%) 등 순으로 확인되었다.

레몬은  $\gamma$ -terpinene(11.57%),  $\beta$ -pinene(7.92%),  $\beta$ -myrcene(5.67%), geranyl acetate(3.54%), neryl acetate(3.29%), (*Z*)- $\beta$ -bisabolene(2.91%),  $\alpha$ -pinene(2.86%), sabinene(2.65%), (*E*)- $\beta$ -bergamotene(1.99%),  $\alpha$ -terpinolene(1.60%), neral(1.36%), nerol(1.34%),  $\alpha$ -terpineol(1.08%), (*E*)- $\beta$ -caryophyllene(1.06%) 및 geranial(0.91%) 등 순으로 확인되었다. Laura 등(59)의 연구에서 레몬 정유의 주요 향기성분으로 limonene,  $\gamma$ -terpinene,  $\beta$ -pinene,  $\beta$ -bisabolene 및 geranial 등의 함량이 각각 59.10, 9.66, 5.20, 3.61 및 2.11%로 보고되었는데, 본 연구에서도 유사한 경향을 확인할 수 있었다.

유자는  $\gamma$ -terpinene(13.46%), linalool(7.46%),  $\beta$ -myrcene(4.56%), (*E*)- $\beta$ -farnesene(4.37%),  $\alpha$ -pinene(3.80%),  $\beta$ -pinene(3.21%),  $\alpha$ -terpinolene(2.24%),  $\alpha$ -phellandrene(3.09%), (*E*)- $\beta$ -ocimene(2.31%),  $\alpha$ -terpinyl acetate(1.67%),  $\alpha$ -thujene(1.50%), sabinene(1.38%),  $p$ -cymene(1.24%), germacrene D(1.22%) 및 spathulenol(0.92%) 등 순으로 나타났다.  $\gamma$

-Terpinene은 라임, 레몬 및 유자에서 limonene 다음으로 많이 함유된 성분으로 상쾌한 풀향기와 감귤향이 은은한 refreshingly herbaceous-citrus 특징을 가지며, limonene의 이성화에 의해서 생성되고, thyme, peppermint, spearmint 등 식품향료 조합에 사용되고 있다(60).  $\beta$ -Myrcene은 금귤에서 다량 함유된 성분으로 10 ppm이하의 농도에서는 달콤하고 온후한 발사믹향이 나는데 고농도일때는 자극적이면서 쓴맛을 가지며, 월계수 잎에 상당량 함유되어 있고 냄새를 감추기 위한 masking 및 소화촉진에 중요한 역할을 한다고 보고되고 있다(47,61).  $\beta$ -Pinene은 라임과 레몬에서 비슷한 수준으로 다량 함유되어 있는 성분으로 소나무 향의 특징을 가지고 있으며, 향료산업에서 매우 중요한 화합물로 열에의해서 분해되면 myrcene이 생성된다(61).

Lemon(*C. lemon*) 오일은 limonene(70%이상)의 함량이 상대적으로 현저하게 낮은 수준이며,  $\alpha$ -pinene(1~2%),  $\beta$ -pinene(6~13%), sabinene(1~2%) 및  $\gamma$ -terpinene(8~10%)은 높은 수준을 나타낸다(10).  $\beta$ -Pinene의 높은 농도는 레몬 오일의 green peely 향을 불어 넣어주며, aliphatic 및 monoterpenic aldehyde류와 ester류 및 alcohol류의 농도는 오일의 품질에 결정적으로 중요한 요소이다. 레몬 오일은 불안정하여 부적절한 보관으로 품질을 나빠지게 할 수 있으며, *p*-cymene, carvone, *p*-menthadiene-8-ols 및 *p*-menthen-1,8-diols와 같은 성분은 품질이 저하된 제품 생산을 초래한다(62-64). 레몬오일에서 드물게 확인된 methyl jasmonate는 두 가지 이성체 형태로 존재하며, 신선한 레몬향에 기여한다고 보고되었으나, 본 연구에서는 확인되지 않았다(65).

(*Z*)-linalool oxide(0.07%), (*E*)-linalool oxide(0.03%), heptyl acetate(0.02%), teresantolol(0.11%), limonen-4-ol(0.03%), butyrophenone(0.01%), *p*-mentha-1,8-dien-4-hydroperoxide(0.25%),  $\beta$ -bourbonene(0.03%) 및 (*E,E*)-farnesol(0.03%)은 금귤에서만 확인되었다. D-Fenchyl alcohol(0.06%), camphene hydrate(0.02%), thymol(0.06%), carvacrol(0.21%), herniarin(0.02%) 및 citropten(0.02%)은 라임에만 함유된 휘발성 향기성분으로 확인되었다. Carvacrol은 박하 속의 식품인 오레가노의 에센셜 오일에 존재하며, 맵고, 따뜻한 냄새의 특성을 가진다. Thymol과 carvacrol은 thyme 오일의 주성분으로 두 화합물이 함께 사용될 때 미생물에 대한 살균효과가 강해지는 천연 향균제로 보고되었다(66). Herniarin은 coumarin유도체이며, citropten은 라임, 레몬 및 베르가못의 에센셜 오일에서 발견된 화합물로 본 연구에서는 라임에 0.54 mg/kg으로 확인되었다. (*E*)-Sabinene hydrate(0.08%), neryl propionate(0.03%), valencene(0.24%) 및 (*Z*)-sesquisabin

ene hydrate(0.02%)은 레몬에서만 확인되었다. Hexanol(0.04%), linalyl acetate(0.70%), 4-vinyl-guaiacol(0.04%), (*E,E*)-2,4-decadienal(0.06%),  $\alpha$ -funebrene(0.11%), sesquisabinene(0.02%), (*E,Z*)-2,6-dodecadienal(0.02%), (*E*)-2-dodecenal(0.02%), bicyclogermacrene(0.31%),  $\beta$ -sesquiphellandrene(0.38%),  $\beta$ -sinensal(0.07%) 및  $\alpha$ -eudesmol acetate(0.14%)는 유자에서만 동정된 화합물이다.

(*Z*)- $\alpha$ -Bisabolene, (*Z*)- $\beta$ -bisabolene, (*Z*)- $\gamma$ -bisabolene, (*E*)- $\gamma$ -bisabolene, (*E*)- $\alpha$ -bisabolene, epi- $\beta$ -bisabolol 및  $\alpha$ -bisabolol은 라임과 레몬에서만 공통적으로 확인된 화합물이며, bisabolene은 hernandulcin을 포함한 천연 감미료 등을 생합성 하는 과정의 중간 생성물이다(67).  $\beta$ -Bisabolene은 발사믹 냄새의 특징을 가지고 있으며, 유럽에서 식품 첨가제로 승인되었다(68). 또한 라임과 레몬에서만 동정된 특징적인 휘발성 향기 성분은 tricyclene, citronellal, isoneral, isogeranial, *p*-cymen-8-ol, neral, citronellyl acetate, (*Z*)- $\alpha$ -bergamotene,  $\alpha$ -santalene, (*E*)- $\alpha$ -bergamotene, (*E*)- $\alpha$ -caryophyllene,  $\gamma$ -curcumene,  $\alpha$ -curcumene, (*E*)- $\beta$ -bergamotene, 7-epi- $\alpha$ -selinene, dodecyl acetate, (*E,Z*)-2,6-farnesal, (*E,E*)-2,6-farnesal 및 nootkatone 등이 확인되었다. (*Z*)-3-Hexenol, cryptone, (*E*)-2-decenal, limonen-10-ol,  $\alpha$ -copaene, *p*-menth-1-en-9-ol acetate, perillyl acetate,  $\alpha$ -guaiene, guaia-6,9-diene, germacrene D,  $\delta$ -guaiene, viridiflorol, T-muurool ol 및 oplopanone 등은 금귤과 유자에서만 확인된 화합물이다.

박(69)의 연구에서 유자의 특징적인 향기성분은 limonene(67.20%),  $\gamma$ -terpinene(8.38%),  $\beta$ -myrcene(4.20%),  $\alpha$ -terpineol(3.38%),  $\alpha$ -pinene(2.46%),  $\alpha$ -terpinolene(1.43%), linalool(1.32%) 및 *p*-cymene(1.20%) 등 순으로 보고하였으나, 본 연구에서는 limonene의 상대적 비율이 35.00%로 매우 낮았으며,  $\gamma$ -terpinene과 linalool은 다소 높게 확인되었다. 또한  $\beta$ -myrcene,  $\alpha$ -pinene,  $\alpha$ -terpinolene 성분 이외에 (*E*)- $\beta$ -farnesene,  $\beta$ -pinene,  $\alpha$ -phellandrene 및 (*E*)- $\beta$ -ocimene 등이 유자의 주요 화합물로 확인되었다.

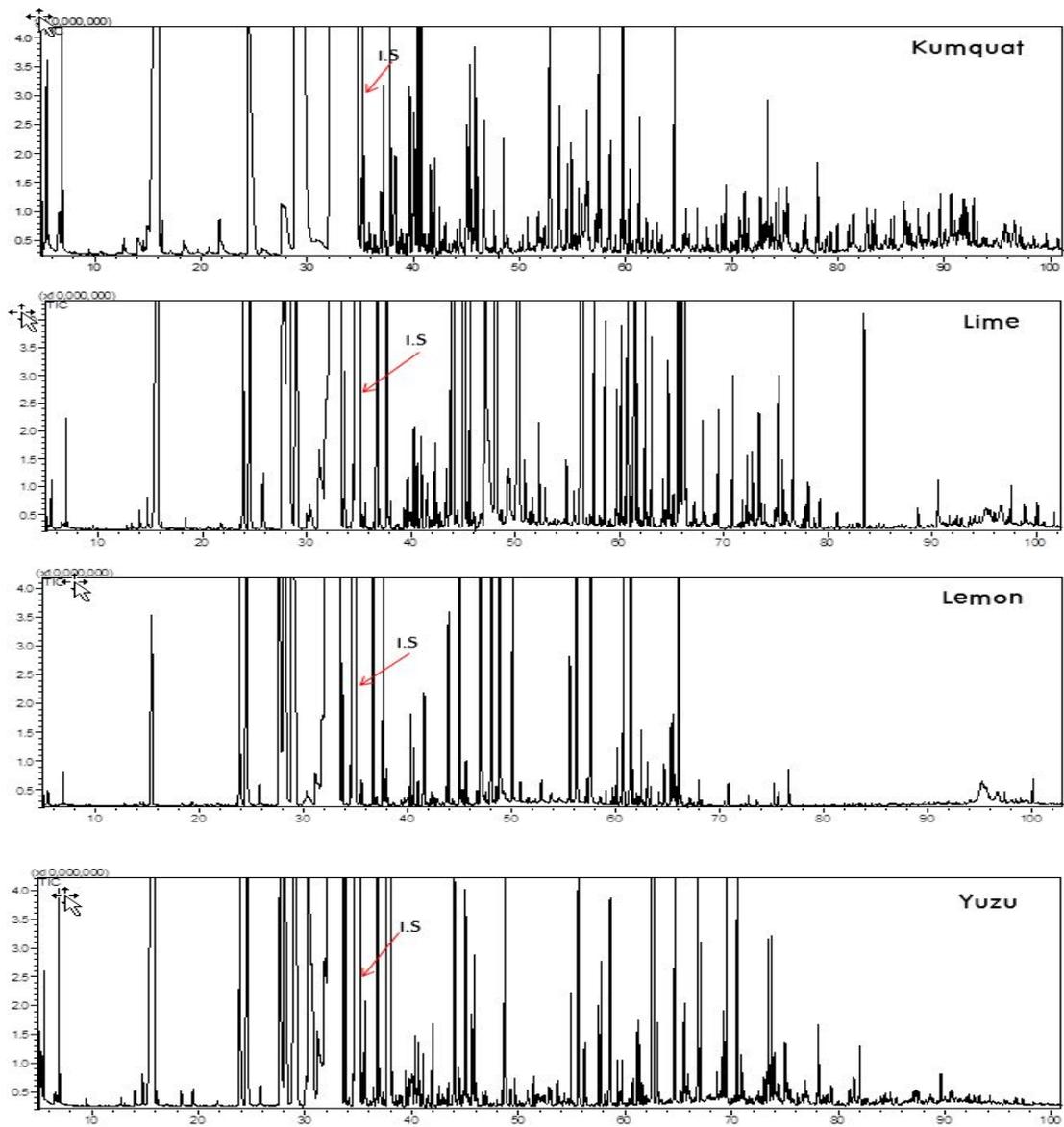


Fig. 2-11. GC-MS Chromatograms of volatile flavor compounds in the whole fruits.

Table 2-24. Volatile flavor compounds identified in the whole fruits

No	RI <sup>1)</sup>	Compounds name	MF <sup>2)</sup>	MW <sup>3)</sup>	Relative contents (mg/kg)			
					Kumquat	Lime	Lemon	Yuzu
1	698	2-Pentanol	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O	88	0.04	0.09	0.09	0.46
2	786	2,3-Butanediol	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	90	0.80	0.84	0.34	1.54
3	799	Hexanal	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	100	0.12	1.67	0.26	3.43
4	831	Furfural	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	96	-	0.10	-	0.14
5	852	(E)-2-Hexenal	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O	98	-	0.50	0.05	1.29
6	854	(Z)-3-Hexenol	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	100	0.29	-	-	0.24
7	867	Hexanol	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O	102	-	-	-	1.34
8	899	Heptanal	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O	114	1.15	0.34	0.14	0.38
9	922	Tricyclene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	-	0.21	0.13	-
10	926	<i>α</i> -Thujene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	-	20.71	27.62	55.65
11	933	<i>α</i> -Pinene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	20.22	61.50	86.47	141.24
12	950	Camphene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	-	3.47	2.36	2.37
13	973	Sabinene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	5.56	54.08	80.01	51.19
14	979	<i>β</i> -Pinene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	-	171.06	239.45	119.36
15	989	<i>β</i> -Myrcene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	79.43	60.62	171.51	169.34
16	1004	Octanal	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O	128	-	1.53	0.91	5.24
17	1007	<i>α</i> -Phellandrene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	-	3.22	5.14	114.76
18	1018	<i>α</i> -Terpinene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	-	15.79	12.61	30.47
19	1027	<i>p</i> -Cymene	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	134	-	-	18.90	45.98
20	1030	Limonene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	395.3	550.11	1221.13	1299.65
21	1049	(E)- <i>β</i> -Ocimene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	-	6.82	8.28	85.84
<b>I.S</b>	<b>1060</b>	<b>Butyl benzene</b>	<b>C<sub>10</sub>H<sub>14</sub></b>	<b>134</b>	-	-	-	-
22	1068	<i>γ</i> -Terpinene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	1.01	212.98	349.95	499.78
23	1072	Octanol	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O	130	-	-	0.73	5.02
24	1074	(Z)-Sabinenehydrate	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	-	0.93	1.81	8.90
25	1077	(Z)-Linalool oxide	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	170	0.42	-	-	-
26	1079	(E)-Linalool oxide	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	170	0.21	-	-	-
27	1089	<i>α</i> -Terpinolene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	0.85	36.64	48.40	83.36
28	1101	Linalool	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	4.16	43.34	33.65	277.17
29	1103	(E)-Sabinene hydrate	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	-	-	2.41	-
30	1105	Nonanal	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O	142	2.58	1.11	2.81	3.56
31	1113	Heptyl acetate	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	158	0.13	-	-	-
32	1115	1,3,8- <i>p</i> -Menthatriene	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	134	0.39	0.26	0.24	-
33	1123	D-Fenchyl alcohol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	-	1.22	-	-
34	1124	(E)- <i>p</i> -Mentha-2,8-dienol	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	3.09	0.80	0.75	-
35	1127	(Z)- <i>p</i> -Menth-2-en-1-ol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	-	2.06	0.72	2.27
36	1135	(Z)-Limonene oxide	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	15.06	3.96	7.14	6.09
37	1139	(E)-Limonene oxide	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	11.05	3.31	4.95	5.88
38	1145	4,8-Epoxy- <i>p</i> -menth-1-ene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	-	5.23	2.25	5.20

<sup>1)</sup> RI= Retention index, <sup>2)</sup> MF= Molecular formula, <sup>3)</sup> MW= Molecular weight

**Table 2-24. Continued**

No	RI <sup>1)</sup>	Compounds name	MF <sup>2)</sup>	MW <sup>3)</sup>	Relative contents (mg/kg)			
					Kumquat	Lime	Lemon	Yuzu
39	1151	Camphor	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	1.30	1.45	1.40	1.28
40	1153	Citronellal	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	-	1.93	9.07	-
41	1159	Camphene hydrate	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	-	0.36	-	-
42	1161	Isoneral	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	-	3.71	1.08	-
43	1164	Teresantalol	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	0.68	-	-	-
44	1176	Borneol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	0.11	3.72	-	-
45	1180	Isogeranial	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	-	5.53	1.81	-
46	1181	Limonen-4-ol	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	0.17	-	-	-
47	1183	4-Terpineol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	0.20	55.61	16.22	25.11
48	1189	<i>p</i> -Cymen-8-ol	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	150	-	1.25	0.52	-
49	1190	Cryptone	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O	138	0.61	-	-	4.79
50	1194	( <i>Z</i> )-4-Decenal	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	-	-	-	1.36
51	1198	<i>α</i> -Terpineol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	2.88	68.32	32.79	23.73
52	1202	( <i>E</i> )-Piperitol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	3.14	1.28	1.48	-
53	1206	Decanal	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O	156	0.32	9.68	3.59	9.11
54	1209	Octyl acetate	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	172	2.89	-	0.54	13.27
55	1221	( <i>E</i> )-Carveol	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	2.63	-	1.39	1.51
56	1225	Nerol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	0.05	55.23	40.52	1.43
57	1230	Thymol methyl ether	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> O	164	-	-	-	0.21
58	1234	( <i>Z</i> )-Carveol	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	0.66	-	0.16	0.34
59	1240	Neral	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	-	101.48	40.99	-
60	1246	Carvone	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	150	1.74	0.67	1.42	1.80
61	1249	Geraniol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	0.16	-	38.73	-
62	1249	Linalyl acetate	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	196	-	-	-	25.87
63	1253	Butyrophenone	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O	148	0.05	-	-	-
64	1257	Piperitone	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	-	5.49	0.47	1.91
65	1261	( <i>E</i> )-2-Decenal	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	0.06	-	-	2.51
66	1267	Geranial	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	0.17	98.01	27.61	0.48
67	1278	Perillaldehyde	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	150	0.53	4.47	1.81	1.95
68	1286	Bornyl acetate	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	196	-	0.48	0.22	2.56
69	1290	<i>α</i> -Terpinen-7-al	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	150	-	-	-	1.16
70	1291	Thymol	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	150	-	1.32	-	-
71	1292	Limonen-10-ol	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	1.00	-	-	1.64
72	1299	Carvacrol	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	150	-	4.73	-	-
73	1300	Perilla alcohol	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	0.48	-	-	1.39
74	1307	Undecanal	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> O	170	5.15	1.98	2.91	2.72
75	1310	4-Vinyl-guaiacol	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	150	-	-	-	1.55
76	1319	( <i>E,E</i> )-2,4-Decadienal	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	-	-	-	2.07
77	1320	<i>p</i> -Mentha-2,8-diene-1-hydroperoxide	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	168	3.31	-	2.12	-
78	1332	<i>p</i> -Mentha-1,8-dien-4-hydroperoxide	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	168	1.53	-	-	-

<sup>1)</sup> RI= Retention index, <sup>2)</sup> MF= Molecular formula, <sup>3)</sup> MW= Molecular weight

Table 2-24. Continued

No	RI <sup>1)</sup>	Compounds name	MF <sup>2)</sup>	MW <sup>3)</sup>	Relative contents (mg/kg)			
					Kumquat	Lime	Lemon	Yuzu
79	1333	(Z)-Carvyl Acetate	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	194	-	-	-	0.39
80	1337	δ-Elemene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	1.48	2.51	-	9.17
81	1348	α-Terpinyl acetate	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	196	1.02	-	-	61.91
82	1348	Citronellyl acetate	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	198	-	1.95	11.83	-
83	1357	Neryl acetate	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	196	1.28	84.14	99.53	5.32
84	1372	α-Terpinyl acetate	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	196	-	-	2.05	-
85	1377	Geranyl acetate	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	196	11.02	15.25	107.06	8.19
86	1379	α-Copaene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.63	-	-	12.90
87	1388	β-Bourbonene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.21	-	-	-
88	1392	β-Elemene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	2.94	9.05	0.54	27.16
89	1403	α-Funebrene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	-	-	-	3.97
90	1407	Decyl acetate	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	200	0.47	0.64	0.27	1.25
91	1410	Limonen-10-ylacetate	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	194	6.26	-	1.57	-
92	1410	Dodecanal	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O	184	-	6.29	-	4.56
93	1416	(Z)-α-Bergamotene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	-	8.47	4.63	-
94	1420	ρ-Menth-1-en-9-ol acetate	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	196	1.33	-	-	0.79
95	1422	α-Santalene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	-	1.15	0.55	-
96	1425	(E)-β-Caryophyllene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.18	44.38	32.19	2.33
97	1432	γ-Elemene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.74	1.53	-	7.56
98	1435	Perillyl acetate	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	194	2.01	-	-	5.31
99	1437	(E)-α-Bergamotene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	-	78.25	60.06	-
100	1439	α-Guaiene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.21	-	-	2.13
101	1440	(E)-α-Caryophyllene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	-	4.99	2.56	-
102	1443	Sesquisabinene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	-	-	-	0.70
103	1445	Guaia-6,9-diene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.53	-	-	0.93
104	1446	Neryl propionate	C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	210	-	-	0.93	-
105	1449	(E,Z)-2,6-Dodecadienal	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O	180	-	-	-	0.63
106	1452	(E)-β-Farnesene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.15	11.29	5.85	162.47
107	1461	α-Humulene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.52	9.83	5.12	7.53
108	1467	Geranyl propanoate	C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	210	0.25	-	1.46	-
109	1468	(E)-2-Dodecenal	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O	182	-	-	-	0.62
110	1480	γ-Curcumene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	-	2.04	1.24	-
111	1482	α-Curcumene	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub>	202	-	0.79	0.38	-
112	1487	Germacrene D	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	5.10	-	-	45.35
113	1488	(E)-β-Bergamotene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	-	11.01	3.98	-
114	1496	β-Selinene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	-	1.79	-	1.80
115	1498	Valencene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	-	-	7.38	-
116	1502	(Z)-α-Bisabolene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	-	18.57	8.57	-
117	1502	Bicyclogermacrene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	-	-	-	11.35
118	1503	(E,E)-α-Farnesene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.82	17.59	1.99	0.70

<sup>1)</sup> RI= Retention index, <sup>2)</sup> MF= Molecular formula, <sup>3)</sup> MW= Molecular weight

Table 2-24. Continued

No	RI <sup>1)</sup>	Compounds name	MF <sup>2)</sup>	MW <sup>3)</sup>	Relative contents (mg/kg)			
					Kumquat	Lime	Lemon	Yuzu
119	1505	$\delta$ -Guaiene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.22	-	-	2.37
120	1511	(Z)- $\beta$ -Bisabolene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	-	107.02	88.14	-
121	1514	(Z)- $\gamma$ -Bisabolene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	-	1.49	0.93	-
122	1518	$\gamma$ -Cadinene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	-	-	-	0.44
123	1521	$\delta$ -Cadinene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.70	0.26	0.12	23.84
124	1526	7-Epi- $\alpha$ -selinene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	-	1.06	0.67	-
125	1527	$\beta$ -Sesquiphellandrene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	-	-	-	14.12
126	1529	(E)- $\gamma$ -Bisabolene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	-	1.06	0.40	-
127	1542	(E)- $\alpha$ -Bisabolene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	-	4.46	2.03	-
128	1546	(Z)-Sesquisabinenehydrate	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	-	-	0.53	-
129	1551	$\alpha$ -Elemol	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	0.41	-	-	2.39
130	1556	(E)-Sesquisabinene hydrate	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	-	-	0.16	0.82
131	1560	(E)-Nerolidol	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	0.71	0.63	0.11	8.24
132	1566	Germacrene B	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	1.07	5.30	-	26.85
133	1582	Spathulenol	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	220	0.14	0.16	0.48	34.07
134	1587	Caryophyllene oxide	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	220	0.64	8.04	2.41	4.16
135	1595	Viridiflorol	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	1.02	-	-	0.68
136	1606	Dodecyl acetate	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	228	-	1.07	0.04	-
137	1612	Tetradecanal	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O	212	-	2.86	0.04	0.90
138	1617	Humulene epoxide II	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	220	0.20	0.58	0.24	1.52
139	1633	$\gamma$ -Eudesmol	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	0.52	5.39	0.02	16.46
140	1646	T-Muurolol	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	0.81	-	-	2.08
141	1660	T-Cadinol	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	0.97	0.97	-	6.61
142	1662	$\beta$ -Eudesmol	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	0.63	7.53	1.94	5.24
143	1673	Epi- $\beta$ -bisabolol	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	-	3.69	1.29	-
144	1691	$\alpha$ -Bisabolol	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	-	13.13	3.19	-
145	1695	$\beta$ -Sinensal	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O	218	-	-	-	2.63
146	1710	(E,Z)-Farnesal	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	220	-	0.86	0.06	-
147	1714	(E,E)-Farnesol	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	0.22	-	-	-
148	1715	Pentadecanal	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O	226	-	0.94	-	-
149	1717	Nootkatol	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	220	1.47	2.12	-	8.13
150	1729	Herniarin	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	176	-	0.50	-	-
151	1738	(E,E)-Farnesal	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	220	-	1.25	0.13	-
152	1739	Oplopanone	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub>	238	0.35	-	-	1.70
153	1789	$\alpha$ -Eudesmol acetate	C <sub>17</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	264	-	-	-	5.28
154	1811	Nootkatone	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O	218	-	0.28	0.08	-
155	1816	Hexadecanal	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O	240	-	8.77	0.18	0.37
156	1831	Farnesyl acetate	C <sub>17</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	264	0.12	-	0.03	-
157	1919	Heptadecanal	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O	254	-	0.90	-	0.77
158	1923	Methyl palmitate	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	270	-	0.09	0.04	0.41

<sup>1)</sup> RI= Retention index, <sup>2)</sup> MF= Molecular formula, <sup>3)</sup> MW= Molecular weight

**Table 2-24. Continued**

No	RI <sup>1)</sup>	Compounds name	MF <sup>2)</sup>	MW <sup>3)</sup>	Relative contents (mg/kg)			
					Kumquat	Lime	Lemon	Yuzu
159	1957	Palmitic acid	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	265	1.45	3.23	0.18	1.03
160	1980	Citropten	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	206	-	0.54	-	-
161	2021	Octadecanal	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O	268	-	0.47	-	-
162	2094	Methyl linoleate	C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	294	0.25	0.15	-	-
163	2098	Methyl linolenate	C <sub>19</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	292	0.29	0.28	0.12	-
164	2125	Linoleic acid	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	280	0.29	0.24	0.48	-
165	2133	Oleic acid	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	282	0.09	-	-	-
166	2148	Ethyl linoleate	C <sub>20</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>	308	0.23	0.39	0.63	-
167	2160	Ethyl linolenate	C <sub>20</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	306	0.03	0.73	2.18	-
168	2166	Ethyl oleate	C <sub>20</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>	310	0.04	-	-	-
<b>Total</b>					<b>622.24</b>	<b>2209.37</b>	<b>3024.76</b>	<b>3713.73</b>

<sup>1)</sup> RI= Retention index, <sup>2)</sup> MF= Molecular formula, <sup>3)</sup> MW= Molecular weight

Table 2-25. Relative content of functional groups in identified volatile flavor compounds from the whole fruits

Functional groups	Kumquat			Lime			Lemon			Yuzu		
	NO.	Area%	mg/kg	NO.	Area%	mg/kg	NO.	Area%	mg/kg	NO.	Area%	mg/kg
Alcohols	27	4.41	27.45	22	12.38	273.45	20	5.79	175.14	24	11.54	428.61
Aldehydes	8	1.62	10.08	22	11.51	254.37	17	3.09	93.47	21	1.23	45.89
Esters	16	4.50	28.03	14	4.83	106.68	21	7.72	233.50	16	3.80	141.21
Hydrocarbons	22	83.29	518.25	38	70.00	1546.59	35	82.64	2499.51	33	82.47	3062.66
Ketones	6	0.67	4.17	6	0.40	8.93	4	0.11	3.37	5	0.31	11.48
Oxides	8	5.21	32.42	4	0.72	15.88	6	0.63	19.10	5	0.62	22.86
Acids	3	0.29	1.83	2	0.16	3.47	2	0.02	0.67	1	0.03	1.03
<b>Total</b>	<b>90</b>	<b>100</b>	<b>622.24</b>	<b>108</b>	<b>100</b>	<b>2,209.37</b>	<b>105</b>	<b>100</b>	<b>3,024.76</b>	<b>105</b>	<b>100</b>	<b>3,713.73</b>

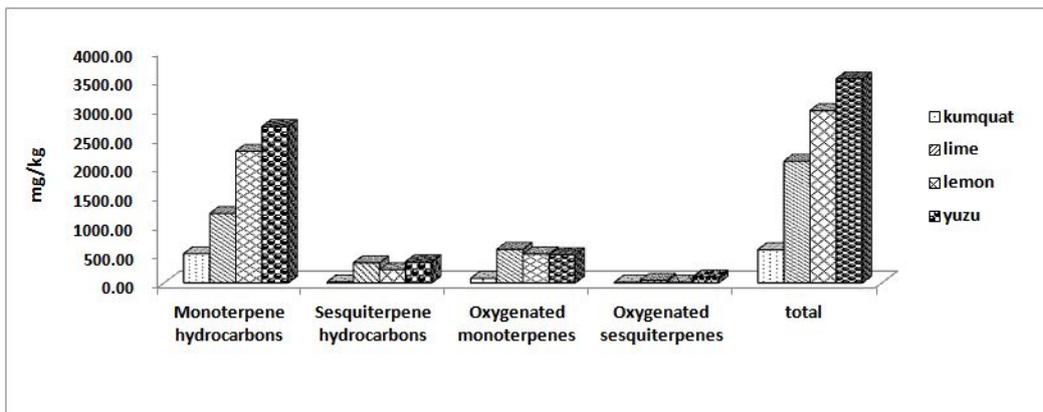
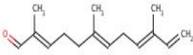
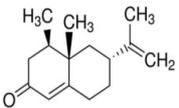
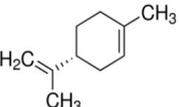
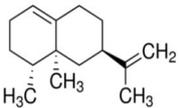
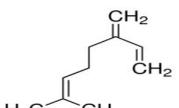
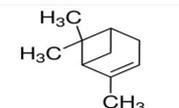
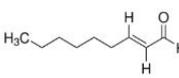


Fig. 2-12. Comparison of relative concentration by terpenoid groups in compounds in the whole fruits.

Table 2-26. Aromatic characterization of identified major volatile components from citrus fruits

Compounds	Chemical structure	Odour descriptor	Odor threshold ( $\mu\text{g/L}$ , water)	Aroma value
$\alpha$ -Sinensal		Citrus, sweet, fresh, waxy	0.05	$4.0 \times 10^4 \sim 2.5 \times 10^6$
Decanal	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}_2\text{CHO}$	Stewed, green, waxy, floral	0.1	$1.9 \times 10^2 \sim 1.8 \times 10^6$
Nootkatone		Sweet, citrusy	0.8~1	$1.8 \times 10^2 \sim 1.1 \times 10^6$
Limonene		Citrus-like, fruity, green	10	$7.1 \times 10^1 \sim 2.7 \times 10^5$
Valencene		Citrus, woody	1	$1.0 \times 10^2 \sim 1.2 \times 10^5$
$\beta$ -Myrcene		Musty, geranium, lemon	14	$7.0 \times 10^{-1} \sim 4.4 \times 10^4$
Nonanal	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{CHO}$	Citrus, soapy	1	$6.2 \times 10^2 \sim 3.9 \times 10^4$
$\alpha$ -Pinene		Pine, green, woody, citrus	5	$9.7 \times 10^{-1} \sim 2.3 \times 10^4$
( <i>E</i> )-2-Nonenal		Cucumber-talloy	0.08	$1.3 \times 10^3 \sim 7.5 \times 10^3$

## 제 4 장 요약

경제가 발전함에 따라 생활수준이 향상되어 식생활의 변화가 매우 다양하게 일어나고 있으며, 성인병의 발생률도 증가하고 있어 건강에 유익한 생리활성 물질에 대한 관심이 높아감에 따라 과일의 소비량의 많아지고 있다. 이와 관련하여 본 연구에서는 과일 중 소비량이 가장 많은 citrus속 과일의 휘발성 향기성분을 SDE방법으로 추출하고 GC/MS로 확인하고자 하였다. 휘발성 향기성분을 추출하기 위해서 새롭게 교집된 제주 감귤류인 천혜향, 한라봉, 진지향, 황금향, 레드향 및 오렌지와 자몽 등은 가식부와 비가식부로 구분하기 위하여 과육과 과피로 분리하였으며, 라임, 레몬, 유자 및 금귤은 전체 가식부로서 이용하였다.

과육에서 동정된 성분은 천혜향 63종(22.95 mg/kg), 한라봉 48종(22.86 mg/kg), 진지향 33종(9.12 mg/kg), 황금향 76종(130.10 mg/kg), 레드향 60종(37.21 mg/kg), 오렌지 96종(120.55 mg/kg) 및 자몽 86종(195.60 mg/kg)으로 확인되었다. Citrus속 과일의 주요 향기성분인 limonene은 황금향 과육에서만 69.31%로 가장 높았으며, 다른 감귤류는 31.92%~48.90%로 낮은 값으로 검출되었다. 과육에서 확인된 주요 향기성분은 limonene, nonanal, 3-methyl-1-butanol, 2-pentanol, heptanal, camphene, acetoin, (*Z*)-limonene oxide, valencene, camphor 및 3-methylhexanal 등이 함유되어 있었다.

과피에서 동정된 향기성분은 천혜향 104종(4939.77 mg/kg), 한라봉 97종(3286.38 mg/kg), 진지향 105종(3317.56 mg/kg), 황금향 102종(4293.39 mg/kg), 레드향 108종(4049.94 mg/kg), 오렌지 109종(4510.81 mg/kg) 및 자몽 124종(4223.68 mg/kg)으로 확인되었다. 과피에서는 limonene의 함량이 가장 많았으며, 과일별 peak area는 42.57%~66.70%로 나타났다. 과피의 주요 향기성분은 limonene, sabinene,  $\beta$ -myrcene,  $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -pinene, linalool, 4-terpineol,  $\alpha$ -terpineol, (*E*)- $\beta$ -ocimene,  $\gamma$ -terpinene 및 camphene 등이 확인되었다.

금귤, 라임, 레몬 및 유자에서는 각각 90종(622.24 mg/kg), 108종(2209.37 mg/kg), 105종(3024.76 mg/kg), 105종(3713.73 mg/kg)의 향기성분이 동정되었으며, limonene의 함량이 가장 많았는데, 금귤 63.53%, 라임 24.90%, 레몬 40.37%, 유자 35.00%의 peak area를 나타내었다. Limonene 이외에 금귤에서 확인된 휘발성 향기성분은  $\beta$ -myrcene,  $\alpha$ -pinene, (*Z*)-limonene oxide, (*E*)-limonene oxide, geranyl acetate 및 limonen-10-yl

acetate 등 순이며, 라임은  $\gamma$ -terpinene,  $\beta$ -pinene, (*Z*)- $\beta$ -bisabolene, neral, geranial 및 neryl acetate 등 순으로 확인되었다. 레몬은  $\gamma$ -terpinene,  $\beta$ -pinene,  $\beta$ -myrcene, geranyl acetate, neryl acetate 및 (*Z*)- $\beta$ -bisabolene 등 순이며, 유자는  $\gamma$ -terpinene, linalool,  $\beta$ -myrcene, (*E*)- $\beta$ -farnesene,  $\alpha$ -pinene 및  $\beta$ -pinene 등 순으로 나타났다.

결과적으로 citrus속 과일의 총 휘발성 향기성분은 과피가 과육보다 약 40배이상 많은 함량을 보였으며, limonene의 상대적 비율은 과피에서 더 높게 확인되었다. 또한 과육과 과피의 특징적인 휘발성 향기성분이 동정되었으며, 향기성분 조성비의 차이점을 확인 할 수 있었다.

## 참 고 문 헌

1. Berger RG. (2006). 『Flavours and fragrances, Chemistry, Bioprocessing and Sustainability』 . Springer Science & Business Media, 117:119
2. Fahlbusch KG, Hammerschmidt FJ, Panten J, Pickenhagen W, Schatkowski D, Bauer K, Garbe D, Surburg H. (2003). "Flavors and fragrances", 『Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, vol. 14, 6th edn』 . John Willey & Sons, Inc. p. 103.
3. Plotto A, Margaríia CA, Goodner KL, Baldwin EA. (2008). Odour and flavour thresholds for key aroma components in an orange juice matrix: esters and miscellaneous compounds. *Flav. Frag. J.* 23 (6): 398-406.
4. Knight TG, Klieber A, Sedgley M. (2001). The Relationship Between Oil Gland and Fruit Development in Washington Navel Orange (*Citrus sinensis* L. Osbeck). *Annals of Botany* 88: 1039-1047.
5. Buccellato F. (2000). Citrus oils in perfumery and cosmetic products. *Perfumer and Flavorist* 25: 59-63.
6. Fellers P. (1985). In: Pattee H (ed) 『Evaluation of Quality of Fruits and Vegetables』 AVI, Westport. p 83.
7. Maekawa K, Kodama M, Kushii M, Mitamura M (1967). Essential oils of some orange peels. *Agricultural and Biological Chemistry.* 31: 373-377.
8. Calvarano I. (1966). Contributo all'indagine analitica strumentale dell'essenza di arancio amaro. *Essenze, Derivati Agrumari* 36: 5-25.
9. Di Giacomo A, Rispoli G, Tracuzzi ML. (1964). Indagine sulla composizione dell'essenza di arancio amaro e sui metodi atti a determinarne la genuinita. *Essenze, Derivati Agrumari* 34: 3-16.
10. Boelens MH, Jimenez R (1989). The chemical composition of the peel oils from unripe and ripe fruits of bitter orange, *Citrus aurantium* L. ssp. *amara* engl. *Flavour and Fragrance Journal* 4: 139-142.
11. Dugo G, Cotroneo A, Verzera A, Bonaccorsi I. (2002). In: Dugo G, Di Gaicomo

- A (eds), Composition of the volatile fraction of cold-pressed citrus peel oils. *Citrus: The Genus Citrus*, vol 26. Taylor & Francis, London. p 201.
12. Wilson CW III, Shaw PE (1980). Glass capillary gas chromatography for quantitative determination of volatile constituents in cold-pressed grapefruit oil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 28: 919-922.
  13. Correria M, Tapanes R, Pino J. (1985). Analysis of cuban grapefruit peel oil. *Acta Alimentaria* 14: 303-347.
  14. Pino JA, Acevedo A, Rabelo J, Gonzalez C, Escandon J. (1999). Chemical composition of distilled grapefruit oil. *Journal of Essential Oil Research* 11: 75-76.
  15. Clark BC, Chamblee TS. (1992). In: Charalambous G (ed), 『Off-Flavors in Foods and Beverages』, *Developments in Food Science*, vol 28. Elsevier, Amsterdam. p 229.
  16. Kaneko K, Katayama O. (1980). Studies on volatiles from satsuma mandarin juice 1. difference of volatile components among each part of mandarin citrus unshiu cultivar satsuma fruit. *National Food Research Institute* 36: 44-50.
  17. Shimoda M, Osajima Y. (1981). *Journal of the Agricultural Chemical Society of Japan* 55: 319.
  18. Ohta H, Yoshida K, Hyakudome K, Aoyagi H, Okabe M, Susukida W. (1983). Effects of headspace, pasteurization condition and storage temperature on quality of canned satsuma mandarin juice during storage. *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi*. 30: 200-208.
  19. Araki C, Sakakibara H. (1991). Changes in the volatile flavor compounds by heating satsuma mandarin(*Citrus unshiu* Marcov.) juice. *Agricultural and Biological Chemistry* 55: 1421-1423.
  20. Moshonas MG, Shaw PE. (1996). Volatile Components of Calamondin Peel Oil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 44: 1105-1107.
  21. Wilson CW, Shaw PE. (1981). Analysis of cold-pressed grapefruit oil by glass capillary gas chromatography. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 29: 494-496.

22. Schultz TH, Flath RA, Mon TR, Eggling SB, Teranishi R. (1977). Isolation of volatile components from a model system. *J Science of Food and Agriculture*. 25: 446-449.
23. Nickerson GB, Likens ST. (1996). Gas Chromatography Evidence for the occurrence of hop oil components in beer. *J. Chromatogr.* 21: 1-5.
24. Kovats ES. (1958). Gas-chromatographische Charakterisierung organischer Verbindungen. Teil 1: Retentionsindices aliphatischer Halogenide, Alkohole, Aldehyde und Ketone. *Helv. Chim. Acta.* 41: 1915-1932.
25. Schultz TH, Flath RA, Mon TR, Enggling SB, Teranishi R. (1977). Isolation of volatile components from a model system. *J. Agric Food Chem.* 25: 446-449.
26. 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.
27. Schreier P. (1986). Biogenesis of Plant Aromas. (ed.) Birch, G.G., Lindley, M.G., 『Developments in Food Flavours』, London & New York : Elsevier Applied Science. pp. 89-106.
28. Furuta T, Yoshii H, Kobayashi T, Nishitarumi T, Yasunishi A. (1994). Powdery encapsulation of d-limonene by kneading time with mixed powders of  $\beta$ -cyclodextrin at low water content. *Biosci Biotechnolo Biochem.* 58: 847-850.
29. Ohloff G. (1990). 『Riechstoffe und Geruchssinn』, Springer
30. Langer RS, Wise DL. (1984). 『Medical applications of controlled release』, CRC Press. Florida, USA. pp. 2-12.
31. Rosen HB, Chang J, Wnek GE, Linhardt RJ, Langer R. (1983). Bioerodible polyanhydrides for controlled drug delivery. *Biomaterials.* 4: 131-133.
32. Moshonas MG, Shaw PE. (1997). Quantitation of Volatile Constituents in Mandarin Juices and Its Use for Comparison with Orange Juices by Multivariate Analysis. *Journal of Agricultural and Food Chemistry.* 45: 3968-3972.
33. Kang MA. (2012). Analysis of Free Sugars, Organic Acids and Flavonoids in Shiranuhi and Setoka Citrus Fruits, and Bioactivity of Essential Oil. Major in e

- education of chemistry graduate school of education Jeju national University. 29-31.
34. Al-Saidan SM, Krishnaiah YS, Chandrasekhar DV, Lalla JK, Rama B, Jayaram B, Bhaskar P. (2004). Formulation of an HPMC gel drug reservoir system with ethanol-water as a solvent system and limonene as a penetration enhancer for enhancing in vitro transdermal delivery of nicorandil. *Skin Pharmacol. Physi.* 17: 310-320.
  35. Song HS, Sawamura M, Ito T, Ido A, Ukeda H. (2000). Quantitative determination and characteristic flavour of Daidai (*Citrus aurantium L. var. Cyathifera Y. Tanaka*) peel oil. *Flavour Fragr.* 5: 323-328.
  36. Akahoshi G. (1983). 『Kouryonokagaku (in Japanese)』, *Dainihontosyo. Tokyo, Japan.* pp. 148-315.
  37. Chen J, Duan W, Bai R, Yao H, Shang J, Xu J. (2014). Design, synthesis and antioxidant activity evaluation of novel beta-elemene derivatives. *Bioorganic & medicinal chemistry letters.* 24: 3407-3411.
  38. Li X, Wang G, Zhao J, Ding H, Cunningham C, Chen F, Flynn DC, Reed E, Li QQ. (2005). Antiproliferative effect of beta-elemene in chemoresistant ovarian carcinoma cells is mediated through arrest of the cell cycle at the G2-M phase *Cell Mol Life Sci.* 62(7-8): 894-904.
  39. Calcabrini A, Stringaro A, Toccaceli L, Meschini S, Marra M, Colone M, Salvatore G, Mondello F, Aracia G, Molinari A. (2004). Terpinen-4-ol, the main component of *Melaleuca alternifolia* (tea tree) oil inhibits the *in vitro* growth of human melanoma cells. *J. Invest. Dermatol.* 122: 349-360.
  40. Hart PH, Brand C, Carson CF, Riley TV, Prager RH, Finlay-Jones JJ. (2000). Terpinen-4-ol, the main component of the essential oil of *Melaleuca alternifolia* (tea tree oil), suppresses inflammatory mediator production by activated human monocytes. *Inflamm. Res.* 49: 619-626.
  41. Carson CF, Riley TV. (1995). Antimicrobial activity of the major components of the essential oil of *Melaluca alternifolia*. *J. Appl. Bacteriol.* 78: 264-269.

42. Yoo ZW.(2003). Comparative analyses of the flavors from Hallabong (*Citrus sph aeorcarpa*) with lemon, orange and grapefruit by SPTE and HS-SPME combined with GC-MS. Department of chemistry graduate school Seoul Women's University. 9-29.
43. Choi SH. (2008). Volatile aroma components of hibiscus herb tea. *J. Kor Tea Soc.* 14: 195-204.
44. Jeong JW, Lee YC, Lee KM, Kim IH, Lee MS. (1998). Manufacture Condition of Oleoresin using Citron Peel. *Korean J Food Sci Technol.* 30: 139-145.
45. Furusawa Mai, Toshihiro Hashimoto, Yoshiaki Noma, Yoshinori Asakawa (2005). Highly Efficient Production of Nootkatone, the Grapefruit Aroma from Valencene, by Biotransformation. *Chem Pharm Bull.* 53: 1513-1514.
46. Nisperos-Carriedo MO, Shaw PE. (1990). Comparison of volatile flavor components in fresh and processed orange juices. *J Agricultural and Food Chemistry.* 38: 1048-1052.
47. Steffen Arctander. (1994). 『Perfume and Flavor Materials of Natural Origin』, Elizabeth. N.J (USA)
48. Kefford JF, Chandler BV. (1970). The chemical constituents of citrus fruits. *Academic Press.* p 94.
49. Shaw PE. (1991). Fruit II. In: Maarse, H. (Ed.). Volatile Compounds in Food and Beverages. Marcel Dekker, New York. p 305.
50. Arctander S. (1969). Perfume and flavor chemicals (Aroma Chemicals). *Montclair, New Jersey.* 2: 2348.
51. Shaw PE, Moshonas MG. (1997). Quantification of volatile constituent in orange juice drinks and its use for comparison with pure juices by multivariate analysis. *Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie.* 30: 497-501.
52. Schreier P, Drawert F, Heindze I. (1979). Chemie Mikrobiologie Technologie der Lebensmittel 6: 71.
53. Duerr P, Schobinger U. (1981). In: Schreier P (ed) 『Flavour 81』, Springer, Berlin Heidelberg New York.

54. Nisperos-Carriedo MO, Shaw PE. (1990). Comparison of volatile flavor components in fresh and processed orange juices. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 38: 1048.
55. Moshonas MG, Shaw PE. (1986). Analysis of Volatile Flavor Constituents from Grapefruit Essence. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 40: 100.
56. Park SA. (2011). The nutritional components and volatile flavor compounds of olive flounder(*Paralichthys olivaceus*) fed diets supplemented with yuja(citrus junos sieb ex tanaka). Department of nutrition education graduate school of education Chonnam National University. 28-35.
57. Kwang JJ, Kim DY, Lee KH. (1992). Volatile components of kumquat(*Fortunella margarita*). *Korean J. Food Sci Technol*. 24, 5: 423-427.
58. Lee SE. (2011). Effect of volatile fragrance components of citrus aurantiifolia and Eugenia caryophylla on electroencephalogram. Department of agricultural chemistry graduate school *Kangwon National University*. 19-21.
59. Laura E, María S, Susana L, Pilar C, Diego G, Rafael P. (2011). Chemical composition of commercial citrus fruit essential oils and evaluation of their antimicrobial activity acting alone or in combined processes. *Food Control*. 22: 896-902.
60. Park YJ, Chang HC. (2000). Bioconversion of citron essential oil by co-culture of *E. coli* EC3, EC4, and EC6. *Korean J. of Human Ecology*. 4: 79-92.
61. Boelens MH, Jimenez R. (1989). The chemical composition of some Mediterranean citrus oils. *Journal of Essential Oil Research*. 1: 151-159.
62. Clark BC, Powell CC, Radford T. (1977). The acid catalyzed cyclization of citral. *Tetrahedron*. 33: 2187-2191.
63. Kimura K, Nishimura H, Iwata I, Mizutani J. (1983). Deterioration mechanism of lemon flavor. Formation mechanism of off-odor substances arising from citral. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 31: 801-804.
64. Schieberle P, Grosch W. (1988). Identification of potent flavor compounds formed in an aqueous lemon oil/citric acid emulsion. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 36: 797-800.

65. Nishida R, Acree TE. (1984). Isolation and characterization of methyl epijasmonate from lemon(*Citrus limon Burm*). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 32: 1001-1003.
66. Palaniappan Kavitha, Holley RA. (2010). Use of natural antimicrobials to increase antibiotic susceptibility of drug resistant bacteria. *International Journal of Food Microbiology*. 140: 164-168.
67. Ahmed AA, Jakupovic J, Abou El-Ellea MA, Seif El-Din AA, Hussein NS. (1993). Two new bisabolanes from *Matricaria aurea*. *Natural Products Letters*. 3: 277-281.
68. Yasni S, K Imaizumi, K Sin, M Sugano, Sidik GN. (1994). Identification of an active principle in essential oils and hexane-soluble fractions of *Curcuma xanthorrhiza* Roxb. showing triglyceride-lowering action in rats. *Food and Chemical Toxicology*. 32(3): 273-278.
69. Park SI. (2010). Identification of characteristic aroma-active compounds from yuzu. Department of food engineering graduate school Dankook University. 13-16.

## Part III

전자선 조사된 Citrus속 과일의 휘발성 향기성분 분석

*Effects of Irradiation on Volatile Flavor Profile of  
Major Aromatic Spices from Citrus Fruits*

## 제 1 장 서 론

Citrus속 과일은 vitamin C, 카로티노이드 및 플라본 등의 생리 활성 물질을 포함하고 있어 영양적 가치가 높지만 *Penicillium digitatum* 및 *Penicillium italicum* *Geotrichum candidum*과 같은 미생물이나 해충에 대한 감염력이 높다(1). 한미 FTA 체결 이후 오렌지와 자몽 등 과일의 수입량이 증가하였으며, 과일에 미생물과 해충의 감염력을 감소시키고 저장성을 높이기 위한 화학적 방법으로 에틸렌 옥사이드(Ethylene oxide, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O), 메틸브로마이드(Methyl bromide, CH<sub>3</sub>Br) 및 시안화수소(Hydrogen cyanide, HCN)를 이용한 훈증제 처리가 이루어지고 있으나 과일에 화학성분의 잔류와 유해 물질의 생성으로 여러 가지 문제점들이 야기되고 있다. 에틸렌 옥사이드는 1991년 유럽 연합(European Union)에서 사용이 금지되었고, 메틸브로마이드는 1992년 몬트리올 의정서(Montreal Protocol)에서 성층권의 오존(Ozone)층을 파괴하는 물질로 지정되어 선진국에서는 2005년에 완전히 사용금지 되었으며, 개발도상국가에서 2015년까지 단계적으로 사용량을 감소시키면서 그 이후 식물검역 용도 외에는 사용을 전면 중지하기로 하였다(2). 물리적 방법으로 controlled atmosphere(CA)처리, modified atmosphere(MA), 저온처리, 열처리, 자외선 조사 및 microwave 처리 등 다양한 살균처리가 이루어지고 있다. CA처리는 이산화탄소(CO<sub>2</sub>)의 농도를 대기중보다 높게 설정하여 호흡을 억제하는 방법으로 시설비가 많이 들고 과일의 유통 중의 신선도 유지가 큰 단점이다. MA처리는 low density polyethylene(LDPE) film과 바이오 세라믹스를 약 7% 혼합한 바이오 폴리에틸렌필름을 포장재로 이용하여 과일이 저장 중 호흡에 의해 발생하는 CO<sub>2</sub> 의 농도를 자연적으로 높여 포장내에 O<sub>2</sub> 농도는 감소하고 CO<sub>2</sub> 의 농도가 증가되어 호흡작용이 억제되며 높은 습도가 유지되어 증산작용이 억제된다.

열처리의 종류는 온수에 침지시켜 처리하는 온탕침지와 90% 이상의 상대습도를 필요로 하는 증열처리 및 건조상태의 건열처리로 구분할 수 있는데, 열처리 방법은 고온에 의해 식품내의 일반성분과 영양소의 손실이 초래될 수 있다(3). 이와 같이 화학적 및 물리적 처리방법에 의해 발생하는 문제점들의 해결방안으로 방사선 조사 기술이 대두되고 있다. 세계무역기구(World Trade Organization)에서는 1986년 유엔환경보호위

원회(United Nations Environment Programme)에서 사용을 제한한 에틸렌 옥사이드와 메틸브로마이드 및 시안화수소 등 화학 훈증제를 대체할 수 있는 방사선 조사기술을 제안하고 있으며, 과일 및 야채류 등 농산물의 검역을 주관하는 국제식물검역위원회(International Plant Protection Convention)에서 방사선 조사 기술을 이용하여 해충류 검역관리 지침서를 발간하여 각국에 배포한 후 이를 기준으로하여 국가의 규정을 재정비 하도록 요구하였다(4).

방사선 조사 기술은 농산물의 발아억제, 살충, 살균 및 저장기간의 연장과 과채류의 숙도 조절용으로 이용되고 있다. 육류의 기생충 감염에 대한 문제를 해결하기 위해서 1921년 미국에서 최초로 제안하여 1950년부터 본격적으로 여러 가지 식품에 적용되고 있다(5). 방사선 조사 기술의 가장 큰 장점은 식품을 완전히 포장한 후에 처리할 수 있기 때문에 해충이나 미생물에 의한 2차적 오염이 없는 제품 생산이 가능하며, 방사선 조사시 식품내부의 온도상승이 없어 식품의 품질과 성분 등의 변화가 없기 때문에 냉장 및 냉동식품에도 이용 가능하다는 점이다(6). 식품에 사용되는 방사선 조사선원(radiation sources)의 종류는  $^{60}\text{Co}$ 을 이용한 감마선, 전자가속기를 이용한 전자선(10 MeV 이하) 및 기계적으로 발생하는 X선(5 MeV 이하) 등이 있는데, 국제연합식량농업기구(Food and Agriculture Organization of the United Nations), 국제원자력기구(International Atomic Energy Agency), 세계보건기구(World Health Organization) 및 국제식품규격위원회(Codex Alimentarius Commission) 등에서 식품의 살균방법으로 안전성이 공인되었다(7-8). 현재 방사선 조사 기술은 경제성과 건전성이 인정되어 우리나라를 포함하여 56여개국에서 250여종의 식품에 최대 10 kGy까지 조사선량이 허용되고 있다(9). 감마선( $\gamma$ -ray)은 파장이 아주 짧고 물질을 투과하는 힘이 강해 식품을 포장한 상태에서 조사가 가능하지만 오랜 조사 처리시간으로 에너지의 효율성이 낮으며, 방사성동위원소에 대한 소비자의 불안감이 발생한다. 반면 전자선(E-beam)은 투과력이 낮지만 처리시간이 짧고 다량의 식품들을 연속처리가 가능하고 전기적으로 발생되기 때문에 방사능(radioactivity)이 없어 소비자의 수용도가 높으며, 조사선량의 조절이 쉽다는 장점 때문에 미국 등 선진국에서 전자선을 이용한 식품이 증가하고 있다(10). 국내에서도 2012년 7월까지의 감마선만 허용되었으나, 식품의약품안전처에서 2012년 7월 개정하여 고시한 제 2012-48호 '식품의 기준 및 규격' 개정안에 전자선 조사가 추가적으로 허용되었다(11).

방사선 조사가 허용된 주요 식품류는 근채류, 향신료, 과일 및 야채류, 곡류, 수산물, 가금류 및 건조야채 등이 있다. 특히 과일류는 수출입시 숙도지연과 저장기간을 연장하고 유해 미생물이나 곤충의 반입을 차단하기 위해 11개국에서 1~4 kGy 선량으로 방사선 조사가 허용되어 있으나 국내에서는 과일류에 대한 방사선 조사는 허가되어 있지 않다(9). 과일류에 방사선 조사가 허용된 국가 중 미국은 수출입 농산물의 검역 관리를 위해서 캘리포니아, 플로리다 및 하와이에서 방사선 조사를 실시하였으며, 신선 과일류에 대해 0.15~0.4 kGy의 선량으로 조사하였다(Table 3-1).

전자선을 이용하여 과일 저장 방법의 연구 중 L. Fernando와 Luis 등(12)은 수확한 망고에 1~3.1 kGy의 선량으로 전자선을 조사한 후 18일의 저장기간 동안 항산화성분의 변화를 확인하였다. 이에 따르면 과일의 항산화 활성은 차이가 없었으며, 1.0 kGy의 선량으로 조사하였을 때는 망고의 숙도가 지연 되었고 1.5 kGy 이상의 선량에서는 조직의 손상이 일어났다. Deng(13)등의 연구에서는 과일의 종류에 따라 조사선량을 다르게 하였다. 망고, 룡간, 딸기, 파파야는 1.0 kGy 이상의 선량으로 바나나, 오렌지, 리치, 파인애플, 딸론, 체리 및 사과는 0.3~1.0 kGy 선량으로 배, 포도, 레몬, 복숭아, 자두 및 올리브는 1 kGy 전후의 선량으로 조사하여 저장효과를 확인하였다. Maria 등(14)은 블루베리에 1.0~3.2 kGy 선량으로 전자선을 조사하여 블루베리 주스의 pH, 수분활성도, 밀도, 산가 및 수분함량은 영향을 받지않으며, 저장에 가장 효과적인 선량은 1.0~1.6 kGy라고 확인하였다(Table 3-2). 위와 같이 국외에서 전자선을 포함한 방사선을 이용하여 과일의 저장성을 높이는 연구가 다양하게 이루어지고 있다.

국내에 과일류의 총수입량은 2013년과 2014년에 각각 약 96만 톤 및 97만 톤이었으며, citrus속에 속하는 과일류의 수입량은 2013년에 약 20 만톤이고 2014년에는 약 15만 톤으로 수입과일 중 많은 비율에 해당한다. 2012년 한미 FTA 체결 이후 미국산 오렌지, 자몽 및 레몬의 수입이 다량 증가하였으며, 국내의 과일류 생산량 중 가장 많은 과일은 감귤류이다(15). 이와 같이 국내 과일 시장에서 citrus속 과일류가 차지하는 비율이 높기 때문에 해충과 미생물에 대한 안전 관리 방안이 필요하다. 최근에 미국산 오렌지에서 Navel Orangeworm(*Amyelois transitella*)이 검출되었으며, 오렌지에 메틸브로마이드 사용 비율이 높아 방사선 조사 기술을 이용한 위생관리가 이루어지고 있어 수출입 과일에 대한 검역체계 수립이 시급한 실정이다(16). 국내에서 citrus속 과일류의 저장방법 중 방사선을 이용한 연구에서 Kyung 등(17)은 오렌지의 품질과 관능적

특성의 변화를 최소화하기 위해 감마선의 적정 선량은 0.4~0.6 kGy으로 보고하였다. Huang 등(18)은 방사선 조사된 수입 오렌지의 안정성을 평가하기 위하여 유전독성학적 안전성 평가를 실시하였는데 0.5, 1.0 kGy의 선량으로 감마선 조사된 오렌지는 유전독성이 없다고 보고하였다. Cho 등(19)은 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 및 1.0 kGy의 선량으로 전자선을 조사하여 오렌지의 저온 저장 중 품질 특성에 관한 연구에서 1 kGy 이하의 선량에서는 오렌지의 이화학적 특성에 큰 영향은 없으나 0.8 kGy 이상의 선량에서는 전자선 조사에 의해 관능적 품질 특성에 좋지 않은 영향을 주기 때문에 0.6 kGy 이하의 선량으로 조사할 때 품질변화를 최소화한다고 보고되었다.

이에 본 연구는 과일 중 소비량이 많은 citrus속 과일류인 오렌지를 과육과 과피로 구분하여 전자선을 조사한 후 SDE 방법으로 휘발성 향기성분을 분리하여 GC/MS로 확인하고, 전자선 조사 후 휘발성 향기성분의 변화를 확인한 결과를 바탕으로 전자선 조사된 오렌지의 안전성을 평가하는 기초자료로 활용하고자 한다.

Table 3-1. Quantity of fruit irradiated for phytosanitary measure in 2010

Country	Fruit	unit : ton
		Volume
Australia	Mango, litchi	493
Hawaii	Papaya, longan, dragon fruit, rambutan, sweet potato, Mango mangosteen	5,734
Thailand	Mangosteen, litchi, rambutan, longan	951
India	Mango	100
Mexico	Guava, sweet lime, Manzano pepper, mango, grape fruit	10,318
Vietnam	Dragon fruit	850
<b>Total</b>		<b>18,500</b>

Source: (Kume and Todoriki, 2013)

**Table 3-2. The preservation of electron beam irradiation dose and the effect of fresh fruit**

<b>Fruit name</b>	<b>Effect</b>	<b>Dose</b>
Sweet cherry	No effect on soluble substances, acidity and flavor	0.15~0.90 kGy
	Brightness is variable low on surface, and red is increased	>0.3 kGy
Strawberry	Soluble pectin decreases slightly	0.1~2 kGy
	The hardness decreased with increasing radiation dose	
Cantaloupe	It can be stored 12 days at 10°C	1.0 kGy~1.5 kGy
Melon	Respiratory rate is more stable	1.0 kGy
	It can be stored 20 days at 3°C	
	No effect on hardness at 1°C for 3days	
Green berry	The hardness decreased when the dose is above the 0.75 kGy for 7 days	0.25, 0.15, 0.75, 1 kGy
Mango	Can be stored 21 days at 12°C	1.0 kGy
	Flesh will be soften at the high dose	1.5 kGy, 3.1 kGy

BRYAN BB, BRUCEAW, CHARLESA SMS, et al Effects of Low-dose Electron Beam Irradiation on Respiration.

## 제 2 장 재료 및 방법

### 제 1 절 실험재료 및 기기

#### 1. 시료

##### 가. 시료준비

오렌지를 농산물 직거래 시장(광주)에서 2014년 12월에 직접 구입하여 불순물을 제거하기 위하여 증류수로 세척한 후 과육과 과피로 분리하였다. 전자선 조사를 위하여 Polyethylene (PE) 재질의 포장재로 진공포장하여 전자선 조사 후 시료로 사용하였다. 이를 비조사 대조시료와 함께  $-70^{\circ}\text{C}$ 의 deep freezer (MDF-U4086S, Sanyo, Tokyo, Japan)에 보관하여 실험에 사용하였다.

##### 나. 전자선 조사

전자선 조사는 원자력연구소 내 전자선 조사시설 electron-beam accelerator(Model ELV-4, 2.5 MeV, EB-Tech., Ltd., Daejeon, Korea)를 이용하여 velocity 5-10m/min의 선량률로 총 흡수선량이 1, 3, 그리고 5 kGy가 되도록 조사하였다. 이때의 흡수선량은 cellulose triacetate (CTA) dosimeter로 확인하였다.

#### 2. 시약

Part II에서 설명한 바와 같이 본 연구에 사용 된 모든 시약은 동일하게 사용하였다.(제 2장 제 1절 시약)

### 3. 분석기기

Part II에서 설명한 바와 같이 같은 분석 장치를 사용하였다.(제 2장 제 1절 분석기기)

## 제 2 절 Citrus속 과일의 휘발성 향기성분 분석

### 1. 휘발성 향기성분의 추출

Part II에서 언급 한 바와 같이 동일한 방법 및 분석 장치를 사용하였다.(제 2장 제 2절 휘발성 향기성분의 추출)

### 2. 휘발성 향기성분의 확인 및 정량 분석

Part II에서 언급 한 바와 같이 동일한 방법으로 머무름지수를 수립하여 휘발성 향기성분을 확인 및 정량하였다.(제 2장 제 2절 휘발성 향기성분의 확인 및 정량 분석)

## 제 3 장 결과 및 고찰

### 제 1 절 전자선 조사에 의한 citrus속 과일의 휘발성 향기성분의 변화

#### 1. 전자선 조사된 오렌지 과육의 휘발성 향기성분의 변화

전자선 조사된 오렌지(*C. sinensis*) 과육으로부터 휘발성 향기성분을 SDE 방법으로 추출하고 GC/MS로 분리·확인한 화합물들의 상대적 농도를 Table 3-3에 나타내었고, chromatogram은 Fig. 3-1에 도식하였다. 오렌지 과육에서 확인된 휘발성 화합물은 비조사된 오렌지 과육에서는 120.55 mg/kg, 1 kGy 선량으로 조사시 66.86 mg/kg이 동정되었으며, 3 kGy 및 5 kGy에서는 각각 82.68 및 102.81 mg/kg으로 확인되었다. 비조사 시료의 휘발성 향기성분은 총 96종으로 alcohol류가 21종으로 가장 많았으며, 그 다음으로는 ester류 20종, hydrocarbon류 19종, aldehyde류 18종, ketone류 10종, acid류 3종과 oxide류 5종이 확인되었다. 관능기별 peak area는 hydrocarbon류가 66.03%로 가장 높아 주요 휘발성 향기성분들로 확인되었으며, ester류 15.46%, aldehyde류 8.15%, alcohol류가 4.60%, acid류 2.29%, ketone류 3.00% 및 oxide류 0.48% 순으로 나타났다 (Table 3-4).

오렌지 과육에 특징적으로 존재하는 주요 휘발성 향기성분으로는 limonene, ethyl acetate, valencene, nonanal, palmitic acid, phenylacetaldehyde, ethyl 3-hydroxyhexanoate, camphor, heptanal,  $\beta$ -myrcene,  $\alpha$ -terpineol, hexanal 및  $\alpha$ -pinene 등이 확인되었다. 1, 3 및 5 kGy의 선량으로 전자선 조사된 오렌지 과육의 휘발성 향기성분 조성은 대조군과 비교하여 비슷한 수준이었다.

1 kGy의 선량으로 조사된 오렌지 과육에서 확인된 휘발성 향기성분은 총 94 종으로 limonene의 함량이 20.33 mg/kg으로 가장 많았고, ethyl acetate, nonanal, valencene, phenylacetaldehyde, ethyl linolenate, methyl linolenate, ethyl 3-hydroxyhexanoate, furfural, hexanal 및 nootkatone 등 순으로 확인되었다. 관능기별 peak area는

hydrocarbon류가 35.01%로 가장 높게 확인되었으며, 다음으로 acid류가 33.29%, ester류 17.84%, aldehy de류 9.47%, alcohol류 2.41%, ketone류 1.44% 및 oxide류 0.53% 순으로 나타났다. 비조사 시료의 hydrocarbon류 함량은 79.55 mg/kg으로 확인되었는데 1 kGy로 조사된 시료에서 23.41 mg/kg으로 동정되었다. 이는 limonene의 함량이 비조사 시료에서 65.31 mg/kg으로 동정되었으나 1 kGy 선량으로 조사된 시료에서는 20.33 mg/kg으로 분석되었기 때문이다.

3 kGy로 조사된 오렌지 과육에서 limonene, palmitic acid, ethyl acetate, valencene, nonanal, 2-pentanol, ethyl linolenate, phenylacetaldehyde, (*E*)-limonene oxide, ethyl 3-hydroxyhexanoate, ethyl linoleate 등의 함량이 높게 확인되었으며, limonone은 50.60 mg/kg 확인되어 비조사구 시료의 함량과 큰 차이는 없었다.

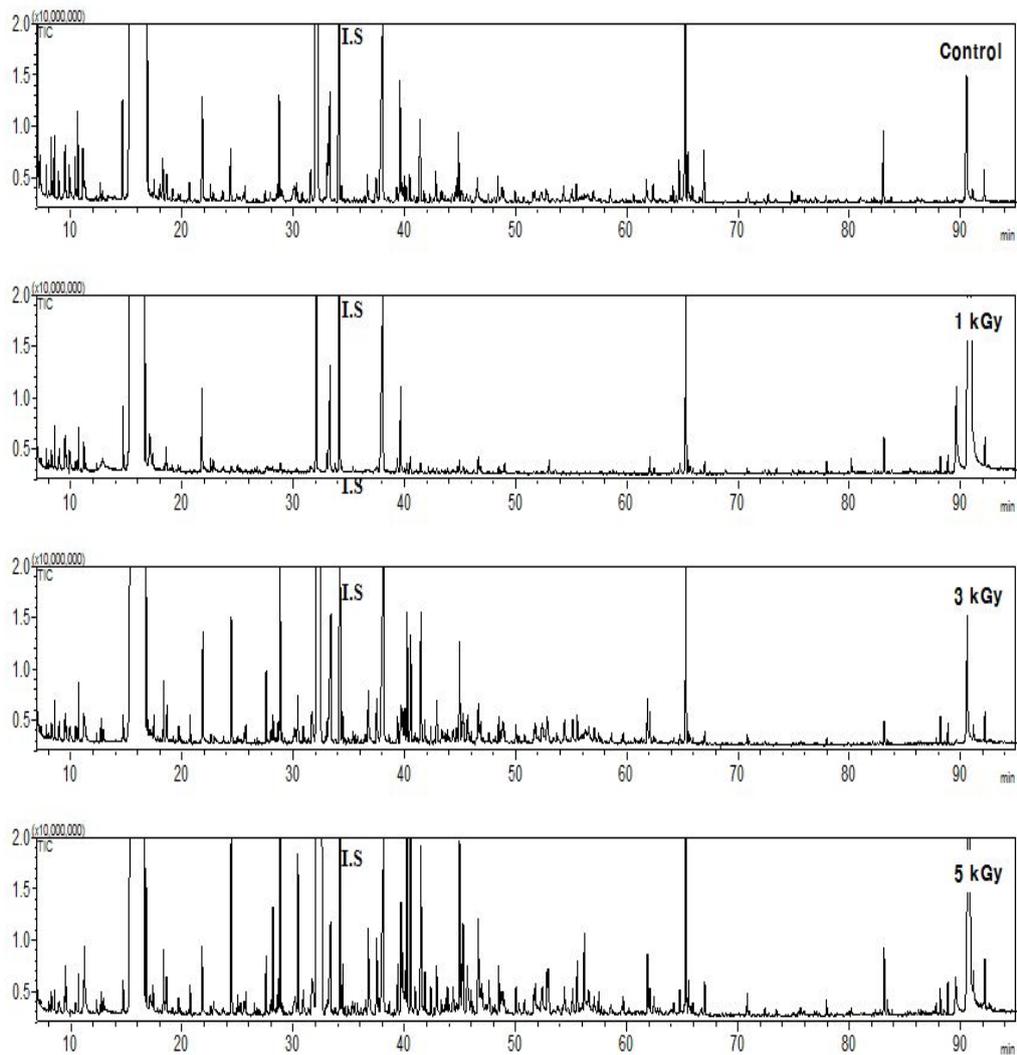
5 kGy 선량으로 조사된 오렌지 과육의 휘발성 향기성분 함량은 limonene, ethyl acetate, nonanal, phenylacetaldehyde,  $\beta$ -myrcene, valencene, palmitic acid, ethyl linolenate, camphor, heptanal,  $\alpha$ -pinene, (*Z*)-limonene oxide 및 (*E*)-limonene oxide 등 순으로 분석되었다. limonene, nonanal, phenylacetaldehyde, camphor의 함량은 비조사 시료와 비슷하였다. Ethyl acetate는 비조사구에 비해 약 1/2 수준으로 감소하였다.  $\alpha$ -Pinene, (*Z*)-limonene oxide 및 (*E*)-limonene oxide의 함량은 비조사구보다 높았으며,  $\beta$ -myrcene은 비조사구보다 다소 증가하였다.

비조사구에서 terpenoid 화합물 중 monoterpene hydrocarbon류의 area%는 56.63% 함량은 68.23 mg/kg으로 가장 높은 비율이었으며, sesquiterpene hydrocarbon류(9.39%), oxygenated monoterpene류(4.27%), oxygenated sesquiterpene류(0.93%) 순으로 확인되었다. 1 kGy 선량으로 조사된 오렌지 과육에서도 monoterpene hydrocarbon류(37.74%), sesquiterpene hydrocarbon류(3.80%), oxygenated monoterpene류(1.83%), oxygenated sesquiterpene류(0.90%) 순으로 분석되었다. 3 kGy 선량에서는 monoterpene hydrocarbon류(68.77%), oxygenated monoterpene류(3.14%), sesquiterpene hydrocarbon류(3.09%), oxygenated sesquiterpene류(0.84%) 순으로 확인되었고, 5 kGy로 조사된 시료에서는 monoterpene hydrocarbon류(78.02%), oxygenated monoterpene류(6.57%), sesquiterpene hydrocarbon류(2.04%), oxygenated sesquiterpene류(0.50%) 순으로 확인되었다.

오렌지 과육의 특징적인 향기성분 중 limonene의 함량은 1 kGy 선량에서 가장 낮았으며, 3 및 5 kGy 선량에서는 유사한 수준으로 확인되었다. 또한 valencene의 함량은

비조사 시료에 비해 조사시료에서 낮은 함량을 보였으며, 5kGy 선량에서 가장 적은 함량을 나타내었다. Camphor의 함량은 1 및 3 kGy 선량에서는 감소하였지만 5 kGy 선량에서는 비조사구와 비슷한 수준으로 확인되었다.

전자선 조사된 오렌지 과육과 대조구인 비조사구와의 휘발성 향기성분의 조성은 큰 차이가 없었고 약간의 함량 변화가 나타났으나 유의적인 차이는 확인 할 수 없었으며, 조사된 시료에서 특이적인 향기성분은 검출되지 않았다. 이에 따라 오렌지 과육의 위생화 목적을 위하여 전자선의 이용 가능성과 전자선 조사시 적정 조사선량을 선택할 수 있을 것으로 판단된다.



**Fig. 3-1. GC-MS Chromatograms of volatile flavor compounds of non-irradiated and E-beam irradiated pulp of orange.**

**Table 3-3. Volatile flavor compounds identified in non-irradiated and E-beam irradiated pulp of orange**

No	RI <sup>1)</sup>	Compounds name	MF <sup>2)</sup>	MW <sup>3)</sup>	Relative contents (mg/kg)			
					0 kGy	1 kGy	3 kGy	5 kGy
1	552	2,3-Butanedione	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	86	0.41	-	-	-
2	574	Ethyl acetate	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	88	14.12	7.52	6.29	6.73
3	592	2-Methyl-1-propanol	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	74	0.27	0.04	0.03	0.04
4	629	3-Methyl butanal	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	86	0.05	0.04	0.03	0.03
5	639	1-Butanol	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	74	0.52	0.13	0.05	0.11
6	699	2-Pentanol	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O	88	0.65	0.33	1.56	0.26
7	707	Acetoin	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	88	0.57	0.21	0.06	0.15
8	731	3-Methyl-1-butanol	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O	88	0.84	0.21	0.12	0.47
9	734	2-Methyl-1-butanol	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O	88	0.30	0.09	0.03	0.02
10	799	Hexanal	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	100	0.92	0.44	0.31	0.20
11	831	Furfural	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	96	-	0.53	0.52	0.39
12	846	Ethyl 2-butenolate	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	114	0.15	0.02	0.01	0.01
13	859	3-Methyl hexanal	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O	114	0.13	0.01	0.30	0.01
14	867	Hexanol	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O	102	0.01	0.04	0.11	0.02
15	885	Heptan-2-one	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O	114	0.01	0.03	-	-
16	900	Heptanal	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O	114	1.21	0.04	0.06	0.96
17	932	$\alpha$ -Pinene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	0.58	0.09	0.02	0.89
18	948	Camphene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	0.16	0.01	0.02	0.14
19	956	(E)-2-Heptenal	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O	112	0.01	0.03	0.46	0.02
20	962	Benzaldehyde	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O	106	0.04	0.04	0.03	0.04
21	972	Sabinene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	0.11	0.07	0.02	0.47
22	983	6-Methyl-5-hepten-2-one	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O	126	0.00	0.01	0.01	0.01
23	987	$\beta$ -Myrcene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	0.93	0.14	0.05	1.82
24	1002	Octanal	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O	128	0.20	0.01	0.03	0.19
25	1006	$\delta$ -3-Carene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	0.15	0.01	0.02	0.33
26	1023	Carvomenthene	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub>	138	0.47	0.08	0.14	0.45
27	1030	Limonene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	65.31	20.33	50.60	66.09
28	1041	Ethyl (E)-2-hexenoate	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	142	0.67	0.14	0.04	0.04
29	1044	Phenylacetaldehyde	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O	120	1.84	1.50	1.01	1.86
<b>I.S</b>	<b>1055</b>	<b>Butylbenzene</b>	<b>C<sub>10</sub>H<sub>14</sub></b>	<b>134</b>	-	-	-	-
30	1058	$\gamma$ -Terpinene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	0.14	0.09	0.14	0.16
31	1070	Octanol	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O	130	0.01	0.01	0.03	0.02
32	1071	(Z)-Linalool oxide	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	170	0.04	0.03	0.08	0.09
33	1074	(Z)-Sabinene hydrate	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	0.04	0.01	0.02	0.05
34	1084	(E)-Linalool oxide	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	170	-	0.01	0.02	0.00
35	1088	$\alpha$ -Terpinolene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	0.37	0.04	0.01	0.49
36	1098	Linalool	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	0.44	0.05	0.10	0.37
37	1103	Nonanal	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O	142	4.95	3.45	2.08	4.15

<sup>1)</sup> RI= Retention index, <sup>2)</sup> MF= Molecular formula, <sup>3)</sup> MW= Molecular weight

**Table 3-3. Continued**

No	RI <sup>1)</sup>	Compounds name	MF <sup>2)</sup>	MW <sup>3)</sup>	Relative contents (mg/kg)			
					0 kGy	1 kGy	3 kGy	5 kGy
38	1122	( <i>E</i> )- <i>p</i> -Mentha-2,8-dienol	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	0.19	0.15	0.09	0.26
39	1126	Ethyl 3-hydroxy hexanoate	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>	160	1.32	0.72	0.83	0.39
40	1131	Limona ketone	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O	138	0.24	0.03	0.01	0.21
41	1133	( <i>Z</i> )-Limonene oxide	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	0.16	0.07	0.45	0.87
42	1138	( <i>E</i> )-Limonene oxide	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	0.30	0.16	0.87	0.82
43	1150	Camphor	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	1.24	0.13	0.09	1.30
44	1160	( <i>E</i> )-2-Nonenal	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> O	140	0.11	0.04	0.02	0.01
45	1169	( <i>E</i> )- $\beta$ -Terpineol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	0.35	0.04	0.04	0.36
46	1174	Borneol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	0.11	0.01	0.02	0.10
47	1181	4-Terpineol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	0.01	0.05	0.02	0.10
48	1194	Ethyl octanoate	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	172	0.20	0.04	0.04	0.02
49	1196	$\alpha$ -Terpineol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	0.73	0.09	0.26	0.78
50	1206	Decanal	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O	156	0.13	0.02	0.06	0.31
51	1219	( <i>E</i> )-Carveol	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	0.44	0.19	0.18	0.46
52	1224	Nerol	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	154	0.02	0.07	0.02	0.20
53	1233	( <i>Z</i> )-Carveol	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	0.09	0.02	0.03	0.09
54	1238	Neral	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	0.02	0.02	0.03	0.04
55	1245	Carvone	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	150	0.24	0.04	0.09	0.18
56	1252	Butyrophenone	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O	148	0.07	0.07	0.09	0.08
57	1277	Perillaldehyde	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	150	0.06	0.01	0.01	0.06
58	1289	Limonen-10-ol	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	0.13	0.01	0.11	0.21
59	1299	Perilla alcohol	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	0.24	-	-	-
60	1307	Undecanal	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> O	170	0.12	0.01	0.03	0.15
61	1353	Neryl acetate	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	196	0.02	0.01	0.01	0.11
62	1375	Geranyl acetate	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	196	0.01	0.00	0.05	0.09
63	1378	$\alpha$ -Copaene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.02	0.01	0.03	0.04
64	1392	Ethyl decanoate	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	200	0.21	0.04	-	-
65	1408	( <i>Z</i> )-Caryophyllene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.08	0.01	0.01	0.10
66	1424	( <i>E</i> )-Caryophyllene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.09	0.01	0.01	0.04
67	1432	Perillyl acetate	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	194	0.03	-	-	-
68	1451	$\alpha$ -Humulene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.18	0.07	0.06	0.05
69	1488	Selina-4,11-diene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.53	0.08	0.07	0.07
70	1497	Valencene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	9.15	2.12	2.18	1.67
71	1500	$\alpha$ -Selinene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.52	0.09	0.07	0.08
72	1507	$\alpha$ -Bulnesene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.15	0.03	0.03	0.03
73	1520	$\delta$ -Cadinene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.03	0.12	0.10	0.01
74	1524	7-Epi- $\alpha$ -selinene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.59	-	-	-
75	1588	Caryophyllene oxide	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	220	0.03	0.04	0.05	0.06
76	1590	Ethyl-dodecanoate	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	228	0.10	0.01	0.02	0.01
77	1611	Tetradecanal	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O	212	0.01	0.01	0.01	0.01
78	1615	Humulene epoxide II	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	220	0.05	0.04	0.17	0.03

<sup>1)</sup> RI= Retention index, <sup>2)</sup> MF= Molecular formula, <sup>3)</sup> MW= Molecular weight

Table 3-3. Continued

No	RI <sup>1)</sup>	Compounds name	MF <sup>2)</sup>	MW <sup>3)</sup>	Relative contents (mg/kg)			
					0 kGy	1 kGy	3 kGy	5 kGy
79	1659	Valerianol	C <sub>15</sub> H <sub>25</sub> O	222	0.13	0.05	0.04	0.01
81	1664	Neo-intermedeol	C <sub>15</sub> H <sub>25</sub> O	222	0.02	0.01	0.01	0.01
82	1671	Intermedeol	C <sub>15</sub> H <sub>25</sub> O	222	0.05	0.01	0.01	0.02
83	1693	$\beta$ -Sinensal	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O	218	0.00	0.01	0.02	0.01
84	1713	Pentadecanal	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O	226	0.07	0.11	0.07	0.05
85	1789	Ethyl myristate	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	256	0.04	0.01	0.02	0.02
86	1809	Nootkatone	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O	218	0.82	0.31	0.38	0.19
87	1814	Hexadecanal	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O	240	0.01	0.01	0.05	0.04
88	1908	Farnesyl acetone	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> O	262	0.01	0.13	0.02	0.19
89	1922	Methyl palmitate	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	270	0.05	0.13	0.12	0.14
90	1957	Palmitic acid	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	265	2.23	17.59	6.79	1.64
91	1989	Ethyl palmitate	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	284	0.32	0.22	0.19	0.20
92	2089	Methyl linoleate	C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	294	0.03	0.27	0.26	0.32
93	2097	Methyl linolenate	C <sub>19</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	292	0.14	0.83	0.82	0.68
94	2101	Methyl oleate	C <sub>19</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	296	0.05	0.19	0.13	0.16
95	2127	Linoleic acid	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	280	0.10	1.78	0.30	0.05
96	2134	Oleic acid	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	282	0.44	2.89	0.54	0.20
97	2156	Ethyl linoleate	C <sub>20</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	308	0.32	0.75	0.75	0.78
98	2162	Ethyl linolenate	C <sub>20</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	306	0.54	1.01	1.12	1.34
99	2169	Ethyl oleate	C <sub>20</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>	310	0.28	0.01	0.37	0.29
Total					120.55	66.86	82.68	102.81

<sup>1)</sup> RI= Retention index, <sup>2)</sup> MF= Molecular formula, <sup>3)</sup> MW= Molecular weight

Table 3-4. Relative content of functional groups of volatile flavor compounds identified in non-irradiated and E-beam irradiated pulp of orange

Functional group	Control			1 kGy			3 kGy			5 kGy		
	NO	Area%	mg/kg	NO	Area%	mg/kg	NO	Area%	mg/kg	NO	Area%	mg/kg
Alcohols	21	4.60	5.55	20	2.41	1.61	20	3.45	2.85	20	3.79	3.90
Aldehydes	18	8.15	9.86	19	9.47	6.34	18	6.20	5.13	19	8.28	8.52
Esters	20	15.46	18.63	19	17.84	11.93	18	13.42	11.10	18	11.07	11.38
Hydrocarbons	19	66.03	79.55	18	35.01	23.41	18	64.80	53.57	18	70.95	72.94
Ketones	10	3.00	3.61	9	1.44	0.96	8	0.92	0.76	8	2.25	2.31
Oxides	5	0.48	0.58	6	0.53	0.35	6	1.98	1.64	6	1.82	1.87
Acids	3	2.29	2.76	3	33.29	22.26	3	9.23	7.63	3	1.84	1.89
Total	96	100	120.55	94	100	66.86	92	100	82.68	92	100	102.81

Table 3-5. Comparison of relative concentration by terpenoid groups in non-irradiated and E-beam irradiated pulp of orange

Functional group	Control			1 kGy			3 kGy			5 kGy		
	NO	Area%	mg/kg	NO	Area%	mg/kg	NO	Area%	mg/kg	NO	Area%	mg/kg
Monoterpene hydrocarbons	9	56.63	68.23	9	37.74	25.22	9	68.77	56.86	9	78.02	80.21
Sesquiterpene hydrocarbons	10	9.39	11.32	9	3.80	2.54	9	3.09	2.55	9	2.04	2.09
Oxygenated monoterpenes	23	4.27	5.15	22	1.83	1.22	22	3.14	2.59	22	6.57	6.75
Oxygenated sesquiterpenes	8	0.93	1.12	8	0.90	0.60	8	0.84	0.69	8	0.50	0.51
Total	50	71.22	85.82	48	44.27	29.58	48	75.84	62.69	48	87.13	89.56

## 2. 전자선 조사된 오렌지 과피의 휘발성 향기성분의 변화

전자선 조사된 오렌지(*C. sinensis*) 과피에서 휘발성 향기성분을 SDE 방법으로 추출한 후 GC/MS로 분석한 화합물들의 chromatogram을 Fig. 3-2에 도식하였으며, 휘발성 향기성분의 조성과 상대적 농도 및 함량을 Table 3-5에 나타내었다. 동정된 휘발성 향기성분의 관능기별 area%와 함량을 Table 3-6에 나타내었고, terpenoid 화합물을 Table 3-7에 나타내었다.

비조사된 오렌지 과피에서 동정된 휘발성 화합물은 총 109종(4510.81 mg/kg)으로 alcohol류가 30종으로 가장 많았으며, hydrocarbon류 28종, aldehyde류 18종, ester류 18종, acid류 6종, ketone류 5종 및 oxide류 4종으로 확인되었다. 관능기별 peak area는 hydrocarbon류가 89.06%으로 가장 높아 주요 휘발성 향기성분들로 확인되었으며, aldehyde류 3.93%, alcohol류 3.93%, acid류 1.23%, oxide류 0.85%, ester류 0.72% 및 ketone류 0.30% 순으로 나타났다. 오렌지 과피의 주요 휘발성 향기성분 함량은 limonene,  $\beta$ -myrcene,  $\delta$ -3-carene,  $\alpha$ -pinene, sabinene, linalool, decanal, valencene,  $\alpha$ -terpineol,  $\alpha$ -terpinolene, nonanal, palmitic acid, (*E*)-limonene oxide, geranial, citronellal, (*Z*)-limonene oxide, neral 및 ethyl acetate 등 순으로 확인되었다. 전자선 조사된 오렌지 과피와 비조사구의 휘발성 향기성분 조성은 비슷하였으며, 동정된 화합물의 총 함량은 조사선량에 따라 증가하였다. 관능기별 변화를 비교할 때 hydrocarbon류의 area%는 1, 3 kGy 선량에서 감소하였으며, 5 kGy에서 증가하였고, Alcohol류와 ketone류 및 acid류는 1, 3 kGy 선량에서 증가하였다가 5 kGy 선량에서 감소하였다. Aldehyde류 및 oxide류는 1, 3, 5 kGy 선량에서 감소하였고 ester류는 모든 선량에서 증가하였으며, 특히 1, 3 kGy 선량에서 많은 증가를 보였다.

Terpenoid 화합물의 함량은 비조사구와 조사된 시료 모두에서 monoterpene hydrocarbon류, oxygenated monoterpene류, sesquiterpene hydrocarbon류, oxygenated sesquiterpene류 순으로 분석되었다. Monoterpene hydrocarbon류 중 limonene의 함량은 1 kGy 선량에서만 약간 감소하였고 3 및 5 kGy에서 다소 증가하는 경향을 보여, 5 kGy 선량에서 5776.28 mg/kg으로 가장 높게 검출되었다.  $\beta$ -Myrcene은 비조사구에서 전자선 조사된 오렌지 과피보다 높은 함량으로 동정되었다.  $\delta$ -3-Carene은 3 kGy 선량에서 가장 많은 감소를 보였으며, 1 kGy 선량에서 246.67 mg/kg으로 가장 높은 함량을 나

타내었다.  $\alpha$ -Pinene의 함량은 비조사구에서 142.48 mg/kg으로 전자선 조사된 시료보다 많은 함량이 확인되었다. Sabinene 및 (*E*)- $\beta$ -ocimene의 함량은 1 kGy 선량에서 각각 223.45 및 9.41 mg/kg으로 가장 높게 동정되었으며, 전자선 조사된 모든 시료에서 비조사구에 비해 증가함을 확인하였다.  $\gamma$ -Terpinene의 함량은 조사된 시료에서 모두 증가하였고 1 kGy 선량에서 18.85 mg/kg으로 가장 높게 동정되었으며,  $\alpha$ -terpinolene의 함량은 3 kGy 선량에서 40.45 mg/kg으로 많은 증가를 보였다.

Oxygenated monoterpene류 중 linalool,  $\alpha$ -terpineol, (*E*)-limonene oxide, citronellal, 4-terpineol, (*E*)-carveol, (*Z*)-carveol, nerol 및 geraniol이 주요 화합물로 확인되었는데, 이들은 1, 3 kGy 선량으로 조사된 시료에서는 증가하였다가 5 kGy 선량에서 많은 감소를 보였다. Citronellol은 과피에만 함유된 성분으로 비조사구에서는 4.26 mg/kg으로 동정되었고 3 kGy 선량으로 조사된 시료에서는 20.51 mg/kg으로 가장 높은 함량을 보였다가 5 kGy에서 3.99 mg/kg으로 많은 감소를 나타냈다. Butyrophenone은 조사된 시료에서만 검출되었고, piperitone은 1 kGy 선량에서는 확인되지 않았으며, perillalcohol의 함량은 조사선량이 증가할수록 많은 증가를 보였다. (*E*)-carvyl acetate, citronellyl acetate, neryl acetate, geranyl acetate의 함량은 5 kGy 선량에서 가장 낮은 함량으로 동정되었다.

Sesquiterpene hydrocarbon류 중 valencene,  $\alpha$ -copaene,  $\beta$ -copaene, (*E*)- $\beta$ -farnesene, selina-4,11-diene 및  $\delta$ -cadinene은 전자선 조사시 큰 변화는 없었으며, 5 kGy 선량에서 비조사구보다 감소하여 가장 낮은 함량으로 나타났다. Germacrene D와  $\beta$ -elemene의 함량은 조사시료에서 감소하였고, (*E*)-caryophyllene 및 7-epi- $\alpha$ -selinene은 조사시 증가하여 1 및 3 kGy 선량에서는 비슷한 수준이었으나 5 kGy에서 가장 낮은 함량으로 확인되었다.

Oxygenated sesquiterpene류 중 nootkatone 함량은 모든 선량에서 감소하였는데 5 kGy에서 가장 낮았으며, caryophyllene oxide,  $\beta$ -eudesmol 및 intermedeol의 함량은 1, 3 kGy 선량에서는 증가하였으나, 5 kGy 선량에서는 비조사구보다 감소하였다.  $\alpha$ -Sinensal은 선량이 증가할수록 함량이 증가하였으며, 5 kGy에서는 감소하였다.  $\beta$ -Sinensal은 1 kGy 선량에서 8.87 mg/kg으로 가장 높게 검출되었고 3 및 5 kGy에서는 감소하였다.

전자선 조사된 오렌지 과피의 휘발성 향기성분 함량은 비조사구와 비교시 5 kGy 선

량에서 monoterpene hydrocarbon류의 증가를 보였으며, sesquiterpene hydrocarbon류, oxygenated monoterpene류 및 oxygenated sesquiterpene류의 함량은 감소를 나타냈다.

이와 같이 비조사시료와 조사시료의 휘발성 향기성분은 관능기별 구성이 유사하였으며, 함량에 있어서도 유의적인 변화를 확인할 수 없었다. 또한 조사된 오렌지 과피에서 특이적인 향기성분은 생성되지 않아 전자선 조사시 안정성에 대한 근거자료로 활용될 수 있을 것으로 판단된다.

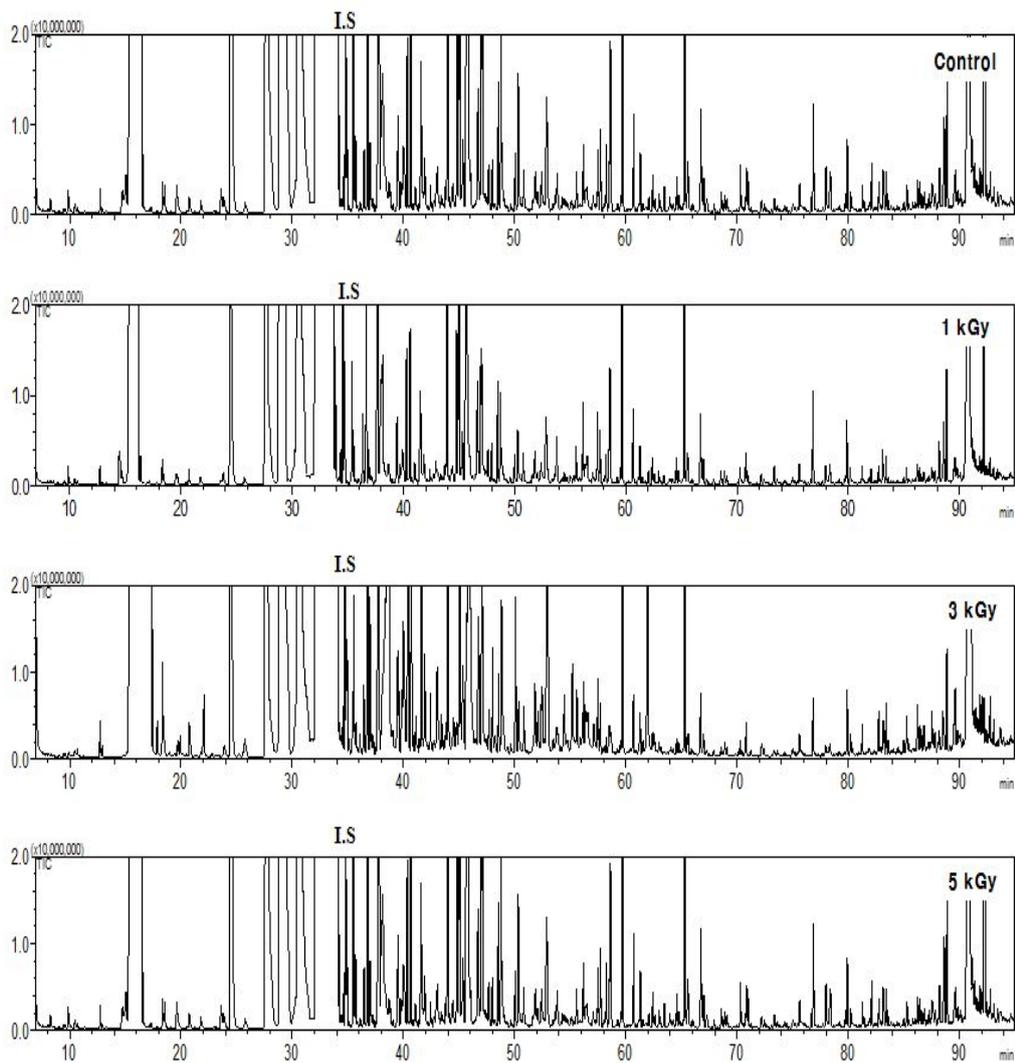


Fig. 3-2. GC-MS Chromatograms of volatile flavor compounds of non-irradiated and E-beam irradiated peel of orange.

**Table 3-6. Volatile flavor compounds identified in non-irradiated and E-beam irradiated peel of orange**

No	RI <sup>1)</sup>	Compounds name	MF <sup>2)</sup>	MW <sup>3)</sup>	Relative contents (mg/kg)			
					0 kGy	1 kGy	3 kGy	5 kGy
1	575	Ethyl acetate	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	88	16.23	29.05	32.25	9.84
2	641	1-Butanol	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	74	0.10	1.21	0.64	0.08
3	697	2-Pentanol	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O	88	0.21	0.26	0.26	0.14
4	707	Acetoin	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	88	-	2.60	2.65	0.71
5	771	3-methyl-2-Butenol	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	86	0.10	-	-	-
6	790	2,3-Butanediol	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	90	0.97	1.50	8.63	0.85
7	800	Hexanal	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	100	4.22	3.50	2.20	0.42
8	851	(E)-2-Hexenal	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O	98	2.27	2.92	1.43	1.37
9	868	Hexanol	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O	102	-	4.56	1.90	0.68
10	925	$\alpha$ -Thujene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	1.27	2.98	2.70	1.63
11	933	$\alpha$ -Pinene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	142.48	126.57	116.37	82.61
12	949	Camphene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	1.03	2.37	1.68	0.49
13	973	Sabinene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	82.92	223.45	187.40	140.17
14	989	Myrcene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	491.02	398.16	448.60	257.35
15	1009	$\delta$ -3-Carene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	174.83	152.48	235.43	84.85
16	1030	Limonene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	3088.10	2840.79	3568.77	6072.51
17	1046	(E)- $\beta$ -Ocimene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	2.44	9.41	8.32	3.81
<b>I.S</b>	<b>1055</b>	<b>Butylbenzene</b>	<b>C<sub>10</sub>H<sub>14</sub></b>	<b>134</b>	-	-	-	-
18	1059	$\gamma$ -Terpinene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	0.13	12.59	13.89	3.49
19	1070	1-Octanol	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O	130	3.64	24.35	15.07	2.02
20	1071	(E)-Sabinene hydrate	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	1.49	5.73	4.67	1.60
21	1086	$\alpha$ -Terpinolene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	26.39	25.50	40.45	13.34
22	1099	Linalool	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	80.96	117.37	103.39	31.45
23	1104	Nonanal	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O	142	23.56	43.01	54.33	2.65
24	1113	(E)-4,8-dimethyl-Nona-1,3,7-triene	C <sub>11</sub> H <sub>18</sub>	150	2.13	3.10	3.00	0.64
25	1114	1,3,8- $\rho$ -Menthatriene	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	134	1.27	2.40	2.95	2.19
26	1123	(E)- $p$ -Mentha-2,8-dienol	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	1.73	13.00	14.95	4.33
27	1127	(Z)- $p$ -Menth-2-en-1-ol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	0.62	2.19	2.53	0.52
28	1134	(Z)-Limonene oxide	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	16.93	13.59	16.32	0.40
29	1138	(E)-Limonene oxide	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	19.10	20.95	22.82	2.61
30	1151	Citronellal	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	18.20	19.78	21.80	3.25
31	1170	(E)- $\beta$ -Terpineol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	3.07	2.24	4.01	1.07
32	1171	1-Nonanol	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub> O	144	0.42	7.75	3.43	0.19
33	1173	Borneol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	0.81	1.05	1.64	0.07
34	1183	4-Terpineol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	9.83	32.09	45.62	9.18
35	1195	Ethyl-octanoate	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	172	-	18.51	18.48	3.45
36	1197	$\alpha$ -Terpineol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	33.66	51.03	51.89	11.35
37	1206	Decanal	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O	156	52.32	108.06	105.01	28.62
38	1220	(E)-Carveol	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	6.92	13.83	21.26	1.85

<sup>1)</sup> RI= Retention index, <sup>2)</sup> MF= Molecular formula, <sup>3)</sup> MW= Molecular weight

Table 3-6. Continued

No	RI <sup>1)</sup>	Compounds name	MF <sup>2)</sup>	MW <sup>3)</sup>	Relative contents (mg/kg)			
					0 kGy	1 kGy	3 kGy	5 kGy
39	1224	Nerol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	6.83	19.55	15.78	3.29
40	1226	Citronellol	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O	156	4.26	20.01	20.51	3.99
41	1233	(Z)-Carveol	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	1.17	3.66	6.05	0.99
42	1238	Neral	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	16.73	4.36	5.27	2.34
43	1246	Carvone	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	150	3.12	10.71	13.04	1.77
44	1249	Geraniol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	6.03	20.10	16.81	1.75
45	1253	Butyrophenone	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O	148	-	0.17	1.88	0.29
46	1256	Piperitone	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	0.25	0.34	1.18	0.09
47	1261	(E)-2-Decenal	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	0.71	0.66	1.10	0.08
48	1267	Geranial	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	18.94	4.64	4.01	2.94
49	1271	Isopiperitenone	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	150	2.25	13.29	10.26	1.29
50	1278	Perillaldehyde	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	150	4.80	3.52	4.76	1.03
51	1291	Limonen-10-ol	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	3.70	2.87	2.95	3.17
52	1300	Perilla alcohol	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	2.36	5.12	6.61	10.64
53	1306	Undecanal	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> O	170	11.66	18.87	18.85	1.10
54	1317	(E,E)-2,4-Decadienal	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	1.39	1.20	1.19	0.18
55	1321	Methyl decanoate	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	186	0.99	5.21	8.74	0.98
56	1331	(E)-Carvyl acetate	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	194	0.51	0.71	2.00	0.47
57	1347	Citronellyl acetate	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	198	2.39	3.07	4.94	0.65
58	1349	(Z)-Carvyl acetate	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	194	0.22	-	-	-
59	1356	Neryl acetate	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	196	2.46	5.17	10.48	1.36
60	1359	Decanoic acid	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	172	2.36	3.12	8.37	6.15
61	1375	Geranyl acetate	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	196	2.57	4.81	9.08	0.89
62	1379	$\alpha$ -Copaene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	6.65	6.90	6.88	1.46
63	1387	Octyl butyrate	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	200	-	5.63	3.59	0.47
64	1390	$\beta$ -Elemene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	7.96	4.89	3.40	3.22
65	1392	Ethyl decanoate	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	200	-	21.14	20.91	3.99
66	1406	Decyl acetate	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	200	-	1.16	1.80	2.88
67	1408	Dodecanal	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O	184	11.04	23.05	25.77	5.78
68	1418	$\rho$ -Menth-1-en-9-ol acetate	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub>	196	0.09	0.24	0.44	1.04
69	1424	(E)-Caryophyllene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	5.93	8.30	9.38	2.36
70	1434	$\beta$ -Copaene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	4.24	5.25	4.89	1.16
71	1437	Aromadendrene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.49	0.84	1.01	1.14
72	1451	(E)- $\beta$ -Farnesene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	2.11	3.28	3.31	0.77
73	1460	$\alpha$ -Humulene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	1.57	1.73	1.79	0.38
74	1477	$\gamma$ -Murolene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.64	0.40	0.68	0.07
75	1485	Germacrene D	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	4.04	2.60	3.20	1.01
76	1488	Selina-4,11-diene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	1.67	1.34	1.91	0.51
77	1491	Ethyl undecanoate	C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub>	214	-	0.27	0.48	0.42
78	1497	Valencene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	35.18	32.62	36.49	11.27

<sup>1)</sup> RI= Retention index, <sup>2)</sup> MF= Molecular formula, <sup>3)</sup> MW= Molecular weight

Table 3-6. Continued

No	RI <sup>1)</sup>	Compounds name	MF <sup>2)</sup>	MW <sup>3)</sup>	Relative contents (mg/kg)			
					0 kGy	1 kGy	3 kGy	5 kGy
81	1502	( <i>E,E</i> )- $\alpha$ -Farnesene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	1.47	6.74	2.83	0.92
82	1505	$\delta$ -Guaiene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.09	-	-	-
83	1507	$\alpha$ -Bulnesene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.45	0.46	0.80	0.13
84	1520	$\delta$ -Cadinene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	7.90	10.42	10.76	2.07
85	1524	7-Epi- $\alpha$ -selinene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	1.92	3.14	3.54	0.92
86	1529	Neryl butyrate	C <sub>14</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	224	0.13	1.39	0.98	0.06
87	1550	$\alpha$ -Elemol	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	2.46	1.63	1.62	0.39
88	1553	Geranyl butyrate	C <sub>14</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	224	-	0.83	0.64	0.05
89	1555	Dodecanoic acid	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	200	0.32	1.30	2.10	0.70
90	1560	( <i>E</i> )-Nerolidol	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	0.24	0.93	1.20	0.16
91	1580	Octyl hexanoate	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	228	-	3.81	2.15	0.42
92	1581	Spathulenol	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	220	0.68	0.47	0.58	0.40
93	1588	Caryophyllene oxide	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	220	2.10	4.13	4.72	0.74
94	1591	Ethyl-dodecanoate	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	228	-	3.13	1.61	0.06
95	1611	Tetradecanal	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O	212	0.51	1.27	1.61	0.14
96	1616	Humulene epoxide II	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	220	0.36	0.72	1.00	0.07
97	1636	$\gamma$ -Eudesmol	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	0.34	0.61	0.81	0.41
98	1648	T-Muurolol	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	0.35	0.35	0.36	0.06
99	1650	$\alpha$ -Muurolol	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	0.15	0.30	0.26	0.04
100	1659	$\beta$ -Eudesmol	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	0.85	1.44	1.54	0.17
101	1664	Neo-intermedeol	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	0.32	0.51	0.50	0.07
102	1672	Intermedeol	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	1.04	2.63	2.33	0.58
103	1681	$\beta$ -Sinensal	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O	218	3.18	8.87	0.24	1.96
104	1714	( <i>E,E</i> )-Farnesol	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	220	3.44	5.08	3.43	0.12
105	1722	Neryl hexanoate	C <sub>16</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	252	-	5.10	4.06	0.37
106	1736	( <i>E,E</i> )-Farnesal	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	220	0.16	0.38	0.62	0.07
107	1747	Geranyl hexanoate	C <sub>16</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	252	-	1.59	1.07	0.09
108	1749	$\alpha$ -Sinensal	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O	218	5.11	6.68	8.17	1.75
109	1755	Tetradecanoic acid	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	228	-	1.76	2.21	2.01
110	1775	Octyl octanoate	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	256	-	2.03	2.07	0.57
111	1790	Ethyl myristate	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	256	-	3.38	1.76	0.12
112	1809	Nootkatone	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O	218	7.50	3.80	6.11	0.94
113	1815	Hexadecanal	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O	240	1.70	3.00	3.19	0.20
114	1852	Pentadecanoic acid	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	242	0.17	0.29	0.69	0.44
115	1901	Methyl palmitoleate	C <sub>17</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	268	0.43	1.21	1.88	0.24
116	1908	Farnesyl acetone	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> O	262	0.34	4.09	5.80	0.60
117	1922	Methyl palmitate	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	270	0.29	13.61	13.21	3.75
118	1957	Palmitic acid	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	265	19.52	99.62	171.71	16.98
119	1991	Ethyl palmitate	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	284	0.68	59.14	29.36	3.48
120	2020	Octadecanal	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O	268	0.83	0.93	1.20	0.14

<sup>1)</sup> RI= Retention index, <sup>2)</sup> MF= Molecular formula, <sup>3)</sup> MW= Molecular weight

Table 3-6. Continued

No	RI <sup>1)</sup>	Compounds name	MF <sup>2)</sup>	MW <sup>3)</sup>	Relative contents (mg/kg)			
					0 kGy	1 kGy	3 kGy	5 kGy
121	2091	Methyl linoleate	C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	294	0.86	47.16	63.68	28.78
122	2097	Methyl linolenate	C <sub>19</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	292	0.26	44.93	65.00	29.21
123	2101	Methyl oleate	C <sub>19</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	296	0.17	4.72	7.17	3.14
124	2128	Linoleic acid	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	280	10.01	16.39	54.86	3.74
125	2134	Oleic acid	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	282	15.39	21.98	52.61	10.96
126	2157	Ethyl linoleate	C <sub>20</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	308	1.10	209.87	153.82	32.07
127	2163	Ethyl linolenate	C <sub>20</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	306	0.56	188.13	155.65	31.40
128	2170	Ethyl oleate	C <sub>20</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>	310	1.02	28.27	16.37	2.88
<b>Total</b>					<b>4510.81</b>	<b>5447.13</b>	<b>6361.75</b>	<b>7054.02</b>

<sup>1)</sup> RI= Retention index, <sup>2)</sup> MF= Molecular formula, <sup>3)</sup> MW= Molecular weight

Table 3-7. Relative content of functional groups of volatile flavor compounds identified in non-irradiated and E-beam irradiated peel of orange

Functional group	Control			1 kGy			3 kGy			5 kGy		
	NO	Area%	mg/kg									
Alcohols	30	3.93	177.28	30	6.57	357.70	30	5.60	356.54	30	1.28	90.03
Aldehydes	18	3.93	177.32	18	4.68	254.70	18	4.10	260.75	18	0.77	54.03
Esters	18	0.72	32.45	30	13.20	719.01	30	10.03	638.33	30	2.34	164.72
Hydrocarbons	28	89.06	4016.31	27	71.39	3888.74	27	74.20	4720.44	27	94.85	6690.45
Ketones	5	0.30	13.45	7	0.64	35.00	7	0.64	40.92	7	0.08	5.69
Oxides	4	0.85	38.49	4	0.72	39.38	4	0.71	44.86	4	0.05	3.82
Acids	6	1.23	55.52	7	2.80	152.60	7	4.71	299.91	7	0.64	45.28
<b>Total</b>	<b>109</b>	<b>100</b>	<b>4510.81</b>	<b>123</b>	<b>100</b>	<b>5447.13</b>	<b>123</b>	<b>100</b>	<b>6361.75</b>	<b>123</b>	<b>100</b>	<b>7054.02</b>

Table 3-8. Comparison of relative concentration by terpenoid groups in non-irradiated and E-beam irradiated peel of orange

Functional group	Control			1 kGy			3 kGy			5 kGy		
	NO	Area%	mg/kg	NO	Area%	mg/kg	NO	Area%	mg/kg	NO	Area%	mg/kg
Monoterpene hydrocarbons	12	87.21	3934.00	12	69.76	3799.82	12	72.77	4629.57	12	94.46	6663.07
Sesquiterpene hydrocarbons	16	1.82	82.30	15	1.63	88.92	15	1.43	90.88	15	0.39	27.38
Oxygenated monoterpenes	31	6.03	272.11	33	7.78	423.92	33	7.10	451.80	33	1.50	105.95
Oxygenated sesquiterpenes	17	0.63	28.63	17	0.78	42.62	17	0.62	39.28	17	0.12	8.55
Total	76	95.69	4,317.04	77	79.95	4,355.28	77	81.92	5,211.53	77	96.47	6,804.95

## 제 4 장 요약

자유무역협정(Free Trade Agreement) 체결에 의하여 국가간의 식품 교역이 증진되면서 검역관리의 효과적인 방법으로 방사선 기술이 확대되고 있다. 이에 따라 소비자에게 수용도가 높은 전자선을 citrus속 과일 중 많은 양을 수입에 의존하고 있는 오렌지에 1, 3 및 5 kGy 선량으로 전자선을 조사하여 과육과 과피의 휘발성 향기성분의 변화를 확인하여 오렌지의 위생화 방법으로 전자선의 이용 가능성을 확인하고자 하였다.

오렌지 과육의 특징적인 휘발성 향기성분의 함량은 limonene, ethyl acetate, valencene, nonanal, palmitic acid, phenyl acetaldehyde 등 순으로 확인되었다. 전자선 조사된 시료와 비조사구의 휘발성 향기성분의 조성은 큰 차이가 없었으나 약간의 함량 변화가 나타났으며, 조사된 시료에서는 특이적인 향기성분은 검출되지 않았다. 오렌지의 주요 향기 성분인 limonene의 함량은 비조사 시료에서 65.31 mg/kg으로 동정되었고, 1 kGy 선량에서 20.33 mg/kg으로 감소하였다가 3, 5 kGy 선량에서 다시 50.60 및 66.09 mg/kg으로 증가하는 경향을 확인하였다.

오렌지 과피에서 동정된 휘발성 화합물은 총 109종(4510.81 mg/kg) 이며, 조사된 모든 시료는 1, 3 및 5 kGy로 선량이 증가함에 따라 각각 5447.13, 6361.75 및 7054.02 mg/kg으로 증가하였다. 오렌지 과피의 주요 휘발성 향기성분은 과육과 마찬가지로 limonene이 가장 높은 함량으로 확인되었고,  $\beta$ -myrcene,  $\delta$ -3-carene,  $\alpha$ -pinene, sabinene, linalool, decanal, valencene 등 순으로 확인되었다. 과피에서의 limonene의 함량은 비조사 시료에서 3088.10 mg/kg으로 확인되었고 1 kGy에서 2840.79 mg/kg으로 감소하였다가 3, 5 kGy에서 3568.77, 6072.51 mg/kg으로 다시 증가하였다.  $\beta$ -myrcene,  $\alpha$ -pinene, sabinene, linalool, decanal 및 valencene은 조사된 시료에서 모두 감소하였으나 유의적인 차이는 없었다.

본 연구에서는 전자선 조사된 오렌지의 과육 및 과피의 휘발성 향기성분 변화를 분석함으로써 전자선 조사에 의한 휘발성 향기성분의 조성은 변화가 없었으며, 정량적인 변화만 약간 나타났다. 이에 따라 오렌지의 저장을 위한 위생화 방법으로 전자선 조사가 가능할 것으로 판단된다.

## 참 고 문 헌

1. McDonald H, Arpaia ML, Caporaso F, Obenland D, Were L, Rakovski C, Prakash A (2013). Effect of gamma irradiation treatment at phytosanitary dose levels on the quality of 'Lane Late' navel oranges. *Postharvest Biology and Technology* 86: 91-99.
2. Fields PG, White NDG (2002). Alternatives to methyl bromide treatment for stored -product and quarantine insects. *Annu Rev Entomol* 4: 331-359.
3. USDA. 2009. Treatment manual ([www.aphis.usda.gov/import\\_export/plants/manuals/06/07/2009](http://www.aphis.usda.gov/import_export/plants/manuals/06/07/2009)).
4. WHO (1981). Wholesomeness of irradiated food. Report of a Joint FAO/IAEA/WHO expert committee of the wholesomeness of irradiated food", *Technical Report Series*. p 659-682.
5. Oh KN, Lee SY (2004). Effects of gamma irradiation on the functional and structural characteristics of soy protein isolates. *Korean J Soc Food Cookery Sci* 20: 256-264.
6. Kim JK, Jo C, Kim HJ, Lee JW, Hwang HJ, Byun MW (2005). Micro-biological safety of minimally processed white radish in modified atmosphere packaging combined with irradiation treatment. *Korean J. Food Sci. Technol* 37: 11-14.
7. Jongen Y, Abs M, Genin F, Nguyen A, Capdevila JM, Defrise D (1993). The Rhodotron, a new 10 MeV, 100 kW, cw metric wave electron accelerator. *Nucl Instrum Methods Phys Res, Sect B* 79: 865-870.
8. Lee MK, Lee MH, Kwon JH (1998). Sterilizing effect of electron beam on ginseng powders", *Korean J Food Sci Technol*. 30: 1362-1366.
9. IAEA (2009). International atomic energy agency homepage. [www.iaea.org/icgfi](http://www.iaea.org/icgfi) (2015.10.)
10. Delincée H (1998). Detection of food treated with ionizing radiation. *Trends Food Sci Technol* 9: 73-82.
11. KFDA (2012). Korea Food Standard Code 2012-48. *Korea Food & Drug Administration*. p 2-3.

12. L. Fernando reyes, Luis cisneros-zevallos (2007). Electron-beam ionizing radiation stress effects on mango fruit (*Mangifera indica* L.) antioxidant constituents before and during postharvest storage. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 55(15): 6132-6139.
13. Deng Yu, Ke Xianwen (2010). The Application of Electron Beam Irradiation on Fruits Preservation", *Scientific Research*. pp 364-368.
14. Maria A, Moreno M, Elena CP, Carmen Gomes, Paulo F, Da Silva, Rosana G. Moreira (2007). Quality of electron beam irradiation of blueberries (*Vaccinium corymbosum* L.) at medium dose levels (1.0 - 3.2 kGy). *ScienceDirect*. pp 1123-1132.
15. KATI (2001). Korea agricultural trade information homepage. [www.iaea.org/icgfi](http://www.iaea.org/icgfi).
16. Hong KJ, Hong SW, Ryu CS, Lee YH (2012). Navel orangeworm (Lepidoptera: Pyralidae) intercepted on fresh oranges from the USA at the Korean port of entry. *Kor J Appl Entomol.* 51: 295-297.
17. Kyung EJ, Kim KH, Yook HS (2014). Quality characteristics of gamma irradiated -imported orange during storage. *Korean J Food & Nutr.* 27: 31-42.
18. Huang YH, Jung DW, Kang IJ (2014). Genotoxicological Safety Evaluation of Imported Oranges Irradiated with Ionizing Energy. *J Korean Soc Food Sci Nutr.* 43: 909-915.
19. Cho YJ, Kim KH, Yook HS (2015). Quality Characteristics of Low-Dose Electron Beam Irradiated-Imported Navel Orange during Storage at Low Temperature (3°C). *J Korean Soc Food Sci Nutr.* 44: 128-136.