



Research Article

Comparison of physicochemical properties and flavor content of *yuja* (*Citrus junos*) powders prepared by different homogenization and drying methods

균질처리와 건조방법에 따른 유자 분말의 이화학적 특성과 향기 함량 비교

Seo A Jung¹, Ji-young Yoon², Jun Tae Kim³, Gye Hwa Shin^{1*}

정서아¹ · 윤지영² · 김준태³ · 신계화^{1*}

¹Department of Food and Nutrition, Kunsan National University, Gunsan 54150, Korea

²Jeonju AgroBio-Materials Institute, Jeonju 54810, Korea

³Department of Food and Nutrition, BioNanocomposite Research Center, Kyung Hee University, Seoul 02447, Korea

¹군산대학교 식품생명과학부 식품영양학전공, ²전주농생명소재연구원,

³경희대학교 식품영양학과

Abstract We prepared various types of *yuja* powders from *yuja* juice, fruit, and seed (to maintain the unique *yuja* flavor) by using different homogenization and drying methods and investigated their physicochemical properties. To this end, ultrasonic homogenization and high-pressure homogenization, were carried out to obtain the *yuja* mixtures. These mixtures were subjected to via spray-drying, freeze-drying, and microwave vacuum-drying to obtain spray-dried, freeze-dried, and microwave vacuum-dried *yuja* powders, respectively. The moisture content of the spray-dried *yuja* powder was lower than that of the other two types: however, this powder had the smallest particle size, with the average particle size ranging from 4.11 μm to 15.19 μm . The freeze-dried and microwave vacuum-dried *yuja* powders exhibited irregular amorphous structures, whereas the spray-dried *yuja* powder exhibited a spherical shape, as revealed by scanning electron microscopy analysis. Moreover, the maximum electron-donating ability indicated by the DPPH test was 80% for the microwave vacuum-dried *yuja* powder, and the maximum ABTS radical scavenging ability was 74% for the freeze-dried *yuja* powder. The D-limonene content of the *yuja* powders ranged from 4.67 $\mu\text{g/g}$ to 4.82 $\mu\text{g/g}$, with the maximum amount present in the freeze-dried *yuja* powder treated by ultrasonic homogenization.

Keywords *yuja* powder, homogenization, freeze-drying, spray-drying, microwave vacuum-drying



OPEN ACCESS

Citation: Jung SA, Yoon J, Kim JT, Shin GH. Comparison of physicochemical properties and flavor content of *yuja* (*Citrus junos*) powders prepared by different homogenization and drying methods. Korean J Food Preserv, 29(1), 59-69 (2022)

Received: November 30, 2021

Revised: December 20, 2021

Accepted: December 30, 2021

***Corresponding author**

Gye Hwa Shin

Tel: +82-63-469-4634

E-mail: winnie19@kunsan.ac.kr

Copyright © 2022 The Korean Society of Food Preservation. This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서론

유자(*Citrus junos*)는 우리나라 전남 및 경남 지역의 남해안 일대에서 주로 재배되고 있는

분류학상 운향과 감귤속에 속하는 재배식물로(Lee 등, 1994), 해마다 재배 면적과 생산량이 증가하고 있다(Park과 Jung, 1996). 유자는 특유의 향긋한 향이 있어 차, 음료 및 향료 등에 다양하게 이용되고 있으며(Lee 등, 2010), 유자의 향은 신경을 안정시키고, 쾌감과 식미를 증진시키는 것으로 보고되고 있다(Seo, 2004). 또한, 유자는 레몬보다 3배 많은 비타민 C와 풍부한 유기산을 함유하고 있어 노화와 피로 예방에 효과적이다(Kong과 Kim, 2006).

유자는 수확기가 11월에서 12월로 한정되어 있고(Kim 등, 2009), 열매 자체가 매우 시고 쓴맛이 강하여 생과실로써 활용하기가 쉽지 않다(Lee 등, 2010). 유자는 저장성이 좋지 않아 대부분 수확 즉시 생과나 당절임 형태인 유자차의 원료로 사용되고 있다(Kim 등, 2009). 최근 연구 결과 유자의 건강 기능이 밝혀지면서 유자 소비를 활성화하기 위한 기술 및 상품이 개발되고 있다. 또한, 우리나라의 유자는 일본, 중국계 품종보다 품질이 우수해 이를 가공한 유자차 등은 세계시장에서 경쟁력이 높으며, 유자 현지생산의 증가로 인해 수출이 둔화된 커피, 인삼 등의 품목과 달리, 건강 음료 시장 성장 추세와 함께 수출이 지속적으로 증가하는 추세이다(Kim, 2015). 유자는 과육과 과피를 모두 이용할 수 있는 장점을 갖고 있지만(Lee와 Lee, 2017), 가공시 주로 과피만 활용하고, 과육, 과즙 및 씨는 부산물로 취급되어 폐기되고 있다(Nam 등, 2004). 유자의 저장성을 향상시키고, 다양한 식품들에 적용하기 위해서는 부산물로 취급되는 과육, 과즙, 씨 등의 이용한 건조 유자 분말의 개발이 필요한 상황이다.

유자 고유의 향을 지속적으로 함유할 수 있는 유자 미세분말을 제조하기 위하여, 초음파 균질(ultrasonic homogenization, UH) 및 초고압 균질처리(high pressure homogenization, HPH) 기법을 적용하였다(Walstra, 1983). 이러한 균질화는 고분자 코팅을 통해 형성된 복합체의 크기를 미세하게 하고, 일정 기간 동안 입자의 합일(coalescence)과 집합(aggregation)을 일으키지 않도록 하여, 미세 입자의 안정성에 기여할 수 있다. 또한, 초음파 균질처리와 초고압 균질처리를 통해 형성된 작은 액적들은 비표면적(specific surface area)이 급격하게 증가하면서 물질의 반응속도와 입자들의 안정성을 향상시킬 수 있게 된다(Teramoto 등, 1983).

건조는 식품의 부패와 변질을 방지하기 위해 수분을 제거하는 방법으로 식품의 저장 및 보관이 쉬운 장점이 있다(Son 등, 2020). 현재 식품산업에서는 다양한 건조방식을 사용하고 있으며, 각 건조방식에 따라 장점과 단점이 있다. 동결건조는 예비 동결을 시킨 후, 진공상태에서 얼음의 형태인 물이 승화되어 건조되는 방법으로, 물이 승화되는 주 건조가 이루어지면, 내부 표면에 흡착된 얼음의 형태인 물이 모세관 현상을 이겨낼 수 있는 가열량과 응축 온도 조절로 부 건조가 이루어진다(Kim, 2016). 동결건조는 상대적으로 낮은 온도에서 건조되기 때문에 맛, 향기 성분, 기능성 성분, 조직 파괴 등의 손실이 다른 건조방법에 비해 적다(King, 1971). 분무건조는 액상의 시료를 뜨거운 매체 속에서 분무하여 건조된 분말 형태의 시료를 얻게 되는 방식(Boatright와 Hettiarachchy, 1995)으로 180-240°C 정도의 고온건조 공기를 통과하면서 입자들이 미립화되어 총 표면적이 증대되면서 물이 급속히 증발을 일으켜 피복 물질이 서로 엉겨 분말화된다(Cho 등, 2000). 분무건조는 건조 시간이 아주 짧고, 용해성과 유동성이 좋은 구상 분말제품을 건조하는 데 적합한 방법이다(Boatright와 Hettiarachchy, 1995). 마이크로웨이브 진공건조 방법은 초기 설치비용이 많이 들지만 공정시간 감소와 품질 우수성 증가 등의 장점을 가지고 있다(Lee와 Kum, 2010). 마이크로파를 이용하여 식품을 건조할 경우 식품 중에 함유된 물 분자나 그 밖의 쌍극자 물질이 마이크로파의 전기장 교류에 따라 회전함으로써 마이크로파 에너지가 순간적으로 열에너지로 변화되는 내부 가열방식으로 활용하므로 건조시간이 대폭적으로 짧아지고 품질손상을 최소화할 수 있는 이점이 있다(Kim 등, 1999).

본 연구에서는 과피뿐만 아니라 부산물로 취급되고 있는 과육, 과즙, 씨 전체를 이용하여, 유자향을 지속할 수 있는 유자 미세분말을 제조하였고, 균질화 방법(초음파 균질과 초고압 균질)과 건조 방식(동결건조, 분무건조, 및 마이크로웨이브 진공건조)에 따른 유자 미세분말의 이화학적 특성, 향산화력, 및 향기성분인 D-limonene의 함량을 비교하였다. 우선, 유자와 분말화기재를 이용하여 유자 복합체를 제조한 후, 초음파 균질처리 또는 초고압 균질처리를 통해 미세복합체로 제조한 후 이를 각각 동결건조, 분무건조, 마이크로웨이브 진공건조의 3가지 다른 건조 방법으로 분말을

제조하였다. 균질처리 방법과 건조 방법의 차이에 따른 유자 분말의 이화학적 특성을 확인하기 위하여 입자크기, 수분함량, 색도, 입자형태를 분석하였고, 항산화 특성을 관찰하기 위하여 α, α -diphenyl- β -picrylhydrazyl(DPPH)와 2,2'-Azino-bis(3-ethyl benzothiazoline-6-sulfonic acid (ABTS) radical 소거능을 비교하였으며, 유자의 주된 향기성분인 D-limonene의 함량 분석은 Gas chromatography(GC)를 이용하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험재료

냉압착한 유자즙은 고려자연(주)(Jeonju, Korea)에서 제공받았으며, 유자는 전남 고흥식품(Goheung, Korea)에서 구입하였다. 말토덱스트린은 ES Food(Gunpo, Korea)에서 구매하였고, 글루시텍스는 삼양사(Seoul, Korea)에서 제공받았다.

2.2. 유자 복합체 제조

유자 복합체(yuja mixture)를 제조하기 위해 우선, 냉압착한 유자즙에 분말화 기재인 말토덱스트린과 글루시텍스를 2:1의 비율로 혼합한 다음 3시간 교반하였다. 과육과 씨를 포함하는 유자 전과는 진공믹서기(HR3752/00, Philip Electronics Ltd, Seoul, Korea)를 이용하여 3분 동안 파쇄한 후, 준비된 위의 유자즙 용액과 혼합해 주었고, 균질처리 전 필터를 이용하여 유자 과육의 큰 섬유질 입자들은 제거해 주었다. 초음파처리는 30분 동안 ultrasonic homogenizer (VCX-750, Sonic & Materials Inc., Sandy Hook, CT, USA)를 이용하여 주파수 20 kHz, 출력 150 W, amplitude 30% 조건으로 온도 상승을 방지하기 위해 ice bath 내에서 진행하였다. 초고압처리는 microfluidizer(MN200803, Micronox Inc, Seongnam, Korea)를 이용하여, 1,000 bar의 압력으로 3 cycle 처리하였다.

2.3. 분무건조

초음파 처리 또는 초고압 처리한 유자 복합체는 분무건조기(B-290, Buchi, Seoul, Korea)를 이용하여 분말화 하였다. 분무건조 조건은 주입 온도 180°C, 방출 온도 100°C

로 하였고, 원료액 투입 속도는 4.5 mL/min로 하였다.

2.4. 동결건조

초음파 처리 또는 초고압 처리한 유자 복합체는 -5°C에서 냉동한 후, 동결건조기(FD8508, IlShin Biobase Co., Ltd, Dongduchen, Korea)를 이용하여 진공압 5×10^{-3} Torr로 유지하며, 48시간 동안 건조하였다.

2.5. 마이크로웨이브 진공건조

초음파 처리 또는 초고압 처리한 유자 복합체는 마이크로웨이브 진공건조기(V1400, Union Tech Co., Ltd., Cheonan, Korea)를 이용하여 적외선 온도 56°C, 진공도를 28 Torr의 조건하에 30분 동안 건조하였다.

2.6. 수분함량 및 색도 측정

유자 분말의 수분함량은 적외선수분측정기(MA100, Sartorius, Seongnam, Korea)를 이용하여 측정하였다. 유자 분말의 색도는 표준색도 $L=94.31$, $a=0.53$, $b=2.25$ 로 보정한 색차계(Ci6X, X-Rite Inc., Michigan, USA)를 이용하여 L^* 값(lightness), a^* 값(redness) 및 b^* 값(yellowness)을 측정하였다.

2.7. 입자 크기 측정

유자 복합체의 평균 입자크기와 분포도(polydispersity, PDI)는 dynamic light scattering 원리를 이용하여 Zetasizer Nono-ZS90(Malvern Instruments, Worcestershire, UK)를 이용하여 분석하였다. 유자 분말(powder)의 평균 입자크기는 레이저 회절 이론을 기반으로 입도분석기(Helos/Rodos & Sucell, Sympatec GmbH, Lower Saxony, Germany)를 이용하여 유동기류 분산방식으로 분말의 입도를 측정하였다. 유자 복합체와 유자 분말 평균 입자크기는 3회 반복 측정하여 평균값으로 나타내었다.

2.8. Scanning electron microscopy(SEM)를 이용한 유자 분말의 입자 형태 관찰

유자 분말의 입자 형태 및 입자표면구조 측정은 전계방출형 주사전자현미경(FE-SEM, SU 8010, Hitachi Co., Matsuda, Japan)을 이용하였다. 우선 유자 분말 시료들을

SEM stage에 올려놓고, 40초 동안 gold ion coating 후, 3.0 kV에서 300배와 500배의 비율로 관찰하였다.

2.9. DPPH에 의한 전자공여능 측정

유자 분말 1 g을 증류수 10 mL를 가하여 4시간 동안 교반한 후, 용해된 수용액을 이용하여 DPPH에 의한 전자공여능을 측정하였다. DPPH에 의한 전자공여능 측정은 Blois의 방법(1958)에 준하여 변형하여 측정하였다. 각 용해된 유자수용액 100 μ L에 0.2 mM DPPH 900 μ L를 혼합한 후 20분 동안 암소에 방치하였다. 492 nm에서 흡광도를 측정하여 다음 식에 의하여 나타내었고, 이때 활성의 비교를 위하여 positive control로 ascorbic acid를 사용하였다.

$$\text{DPPH 전자공여능(\%)} = \left(1 - \frac{\text{시료첨가구의 흡광도}}{\text{시료무첨가구의 흡광도}}\right) \times 100$$

2.10. ABTS 라디칼 소거능 측정

유자 분말 1 g에 증류수 10 mL를 가하여 4시간 동안 교반한 후, 용해된 수용액을 이용하여 ABTS 라디칼 소거능 측정에 사용하였다. ABTS 라디칼 소거능은 Re 등(1999)의 방법을 이용하여 측정하였다. 7 mM ABTS와 2.4 mM potassium persulfate를 1:1로 혼합한 후 암소에서 24시간 방치하여 라디칼을 유도하였다. 실험 직전에 ABTS 라디칼 용액을 734 nm에서 흡광도가 0.7 정도가 되도록 희석하여 사용하였다. 희석된 ABTS 라디칼 용액 2.7 mL와 유자 분말수용액 0.3 mL를 혼합하여 30분간 반응시킨 후 732 nm에서 흡광도를 측정하였다. 결과 값은 아래의 식에 의해 나타내었다. 이때 활성의 비교를 위하여 positive control로 ascorbic acid를 사용하여 비교하였다.

$$\text{ABTS 라디칼 소거능(\%)} = \left(1 - \frac{\text{시료첨가구의 흡광도}}{\text{시료무첨가구의 흡광도}}\right) \times 100$$

2.11. D-Limonene 함량 분석

유자 분말의 향기 성분인 D-limonene의 검출량은 FID 검출기(flame ionization detector)가 장착된 헤드스페이

스(7697A Headspace sampler, Agilent Technologies, USA)-Gas Chromatograph(7890B GC system, Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA)를 사용하였다. 유자 분말 1 g을 사용하였고, 헤드스페이스용 바이알(volume 20 mL, O.D×H 22.5 mm×75.5 mm), 캡(PTFE/silicone septa 18 mm)은 각각의 규격을 사용하였다.

분리 조건으로는 DB-5MS UI 칼럼(30 m×0.25 i.d.×0.25 μ m film thickness)을 사용하였으며, 오븐 온도는 60-160 $^{\circ}$ C(4 $^{\circ}$ C/min), 160-232 $^{\circ}$ C(6 $^{\circ}$ C/min), 232-248(8 $^{\circ}$ C/min), 마지막 248 $^{\circ}$ C에서 5분 머물렀고, 총 운용시간은 45분이었다. 검체 주입구 온도는 250 $^{\circ}$ C, 검출기 온도는 280 $^{\circ}$ C, 주입모드는 split모드를 사용하여 30:1의 비율로 사용하였으며, 캐리어 가스는 질소를 이용하여 유량 1 mL/min으로 하여 측정하였다.

2.12. 통계처리

본 실험의 모든 분석 결과는 3회 반복으로 실험한 평균 값이며, 각 분석결과에 대한 통계분석은 SPSS 통계프로그램(Statistics Ver. 24.0 IBM, Chicago, IL, USA)을 이용하였고, Duncan's multiple range test를 이용하여 평균치 간의 유의성을 95%(p<0.05) 수준에서 실시하여 각 시료 간의 유의적인 차이를 검증하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 유자 복합체의 입자크기 및 PDI

초음파(UH) 및 초고압(HPH) 처리한 유자 복합체의 평균 입자 크기 및 PDI는 Table 1에 나타내었다. 균질 처리하지 않은 유자 복합체는 평균 입자의 크기가 5.91 \pm 0.10 μ m의 크기로 관찰되었으며, PDI는 0.82로 입자가 다소 고르지 않게 분산되어 있음을 관찰하였다. UH 처리시간을 변화하여 측정한 유자 복합체의 평균 입자 크기는 5분 처리 시 4.69 \pm 0.07 μ m, 15분 처리 시 2.90 \pm 0.07 μ m, 및 30분 처리 시 1.79 \pm 0.05 μ m로 UH 처리시간이 증가함에 따라 입자 크기는 유의적(p<0.05)으로 감소하는 경향을 보였다. 반면 PDI는 5분 처리 시 0.34, 15분 처리 시 0.23, 및 30분 처리 시 0.19로 처리 시간에 따라 감소하는 경향을 보였고, 대조군에 비해서는 UH 처리 후 유의적(p<0.05)으로 감

Table 1. Particle diameter and polydispersity index of *yuja* microcomplex after UH and HPH treatment

Homogenization formulation	Conditions	Size (μm)	PDI
None treatment		5.91 \pm 0.10 ^e	0.82 \pm 0.08 ^c
Ultrasonic homogenization (UH)	Amp 30% / 5 min	4.69 \pm 0.07 ^d	0.34 \pm 0.02 ^b
	Amp 30% / 15 min	2.90 \pm 0.07 ^c	0.23 \pm 0.03 ^a
	Amp 30% / 30 min	1.79 \pm 0.05 ^a	0.19 \pm 0.03 ^a
High pressure homogenization (HPH)	1,000 bar / 1 cycle	2.23 \pm 0.05 ^b	0.22 \pm 0.05 ^a
	1,000 bar / 2 cycle	1.96 \pm 0.02 ^a	0.21 \pm 0.02 ^a
	1,000 bar / 3 cycle	1.90 \pm 0.03 ^a	0.15 \pm 0.11 ^a

^{a-e}Different letters in the same column indicate a significant difference at $p < 0.05$ ($n=3$).

소하였으나 UH 처리시간이 15분 이상에서는 통계적으로 유의적인($p > 0.05$) 감소는 없었다. 하지만 PDI 값이 0.3 이하의 값을 보이면서 입자들이 매우 고르게 분산되어 있음을 관찰하였다.

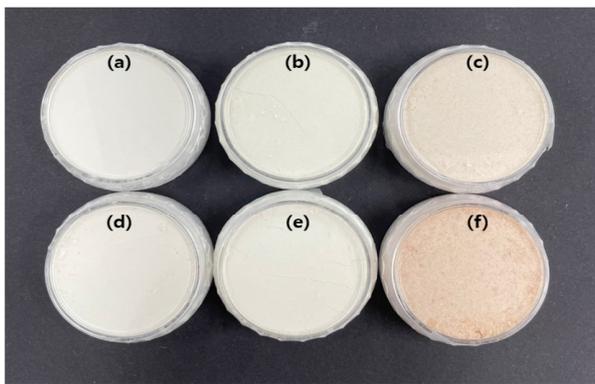
초고압 균질의 경우 1-3회 반복 처리함에 따른 유자 복합체의 평균 입자 크기는 1 cycle 처리 시 2.23 \pm 0.05 μm , 2 cycle 처리 시 1.96 \pm 0.02 μm , 및 3 cycle 처리 시 1.90 \pm 0.03 μm 의 크기로 초고압 처리의 횟수(cycle 수)에 따라 유의적인($p < 0.05$) 감소를 보였다. 하지만 2회 이상에서는 유의적인($p > 0.05$) 변화는 없었다. HPH 처리에 따른 PDI의 변화는 1 cycle 처리 시 0.22, 2 cycle 처리 시 0.21, 및 3 cycle 처리 시 0.15로 HPH cycle이 많아질수록 감소하는 추세를 보이지만 역시 통계적으로는 유의적인($p > 0.05$)

감소는 없었다. 본 연구에서는 UH 30분 처리한 유자 복합체와 HPH 3 cycle 처리한 유자 복합체를 이용하여 각각 분무건조, 동결건조, 및 마이크로웨이브 진공건조하여 분말화 하였다.

3.2. 유자 분말의 수분 함량

UH처리 후 분무건조한 유자 분말을 YJ-US, 초음파처리 후 동결건조한 유자 분말을 YJ-UF, UH처리 후 마이크로웨이브 진공건조한 유자 분말을 YJ-UM, HPH처리 후 분무건조한 유자 분말을 YJ-HS, 초고압처리 후 동결건조한 유자 분말을 YJ-HF, 초고압처리 후 마이크로웨이브 진공건조한 유자 분말을 YJ-HM이라고 하였다. 건조된 유자 분말 시료들을 Fig. 1(A)에 나타내었다.

(A)



(B)

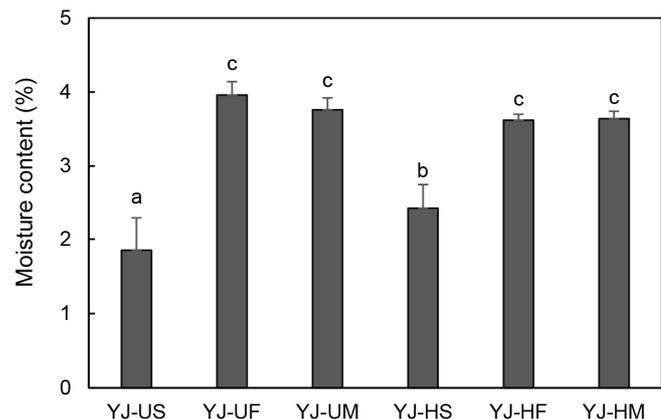


Fig. 1. Photo of *yuja* powder samples (A) of (a) YJ-US, (b) YJ-UF, (c) YJ-UM, (d) YJ-HS, (e) YJ-HF, and (f) YJ-HM, and moisture content of *yuja* powders by homogenization and drying methods (B). ^{a-c}Different letters indicate a significant difference at $p < 0.05$ ($n=3$).

Fig. 1(B)는 유자 분말들의 수분함량을 나타낸 것이다. YJ-UF, YJ-UM, YJ-HF, 및 YJ-HM의 수분함량은 각각 3.96%, 3.76%, 3.62% 및 3.64%였고, YJ-US와 YJ-HS는 각각 1.85%와 2.43%로 분무건조한 유자 분말이 다른 건조 방법에 비해 수분함량이 유의적인($p < 0.05$) 차이로 낮게 나타났다. 동결건조 및 마이크로웨이브 진공건조한 유자 분말들의 수분함량은 3.62-3.96% 사이이지만 균질화 방법 및 건조 방법에 따른 유의적인($p > 0.05$) 차이는 없었다. Park 등(2015)에 따르면 파인애플 착즙액 분무건조 미세캡슐 분말의 수분함량은 3.35-3.75%, 동결건조 분말은 3.02%로 보고하였다. 본 연구의 동결건조 분말은 다른 시료에 비해 비교적 높은 수분 함량임을 알 수 있었고, 분무건조 분말은 기존의 문헌에 나타난 결과에 비해 낮은 수분 함량임을 확인할 수 있었다.

3.3. 유자 분말 입자 크기, 색도 및 입자 형태 관찰

Fig. 2에서 보는 것과 같이 입자 크기의 경우 동결건조한 YJ-UF와 YJ-HF는 각각 $15.19 \mu\text{m}$, $10.61 \mu\text{m}$, 마이크로웨이브 진공건조한 YJ-UM과 YJ-HM은 각각 $14.77 \mu\text{m}$, $13.33 \mu\text{m}$, 분무건조한 YJ-US와 YJ-HS는 각각 $4.11 \mu\text{m}$, $4.27 \mu\text{m}$ 로 나타났다. 건조방법 중 분무건조한 유자 분말의 경우 입자크기가 가장 작았고, 동결건조와 마이크로웨이브 진공건조한 분말은 큰 차이가 없었다. 하지만 초음파(UH) 처리보다 초고압(HPH) 처리한 유자 분말이 유의적으로($p < 0.05$) 작은 입자크기를 보여준다. Kang 등(2002)은 일반적으로 미세캡슐 분말의 입자크기는 1-200 μm 의 범

위로 분포한다고 보고하여 유자 분말 입자크기 범위와 비슷한 경향을 확인하였다. Seo 등(2003)은 분말의 크기가 작으면 큰 입자에 비해 많은 반응표면적을 가지게 되므로 다른 물질과 활발한 접촉이 가능하여 반응 정도, 용해도 및 이화학적 기능성을 기대할 수 있다고 보고하였고, Rosenberg 등(1990)은 입자크기가 작을수록 내부 물질을 포집하는 데 유리하다고 보고하였다.

유자 분말의 색도는 UH처리와 HPH처리에 따른 결과 값이 크게 차이는 없는 것으로 관찰되었으나, 건조방법에 따른 결과는 차이가 있는 것으로 판단된다(Table 2). 건조온도가 상대적으로 높은 분무건조한 YJ-US와 YJ-HS의 L^* 값은 각각 95.22와 94.16으로 비교적 높게 나타났고, b^* 값은 각각 10.87와 11.78로 낮게 나타났다. 반면에, 건조온도가 낮은 마이크로웨이브 진공건조한 유자 분말의 경우 YJ-UM과 YJ-HM의 L^* 값은 각각 93.21와 92.13으로 비교적 낮은 brightness를 나타냈고, b^* 값은 각각 13.67과 13.05로 높은 yellowness를 나타내었다. 이는 건조과정 중 온도의 영향에 따른 갈변 현상에 기인하는 것으로 판단된다(Chun 등, 1986). 또한, Marshall 등(2005)은 천연색소의 색상은 입자크기가 매우 중요한 역할을 하며, 미세 캡슐화 과정에서 입자크기 감소로 인한 비표면적이 증가하여 L^* 값이 증가한 경향을 나타낸 것으로 사료된다고 보고하였다. 다른 건조방법에 비해 L^* 값이 높게 나타난 것은 YJ-US와 YJ-HS의 입자크기는 비교적 작은 4.11 , $4.27 \mu\text{m}$ 로 나타났기 때문이라고 판단된다. 마이크로웨이브 진공건조한 유자 분말은 분무건조한 유자 분말과 동결건조한 유자 분말보다 L^* 값은

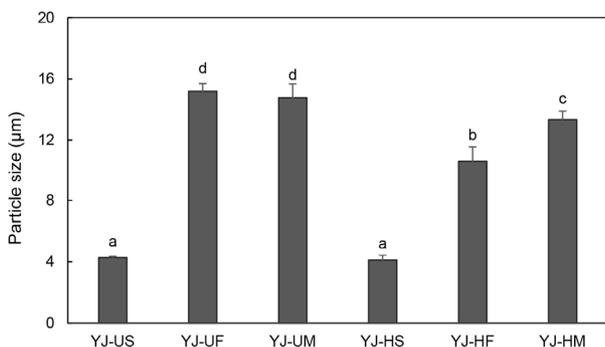


Fig. 2. Particle size of yuja powders by homogenization and drying methods. ^{a-d}Different letters indicate a significant difference at $p < 0.05$ ($n=3$).

Table 2. Color value of yuja powders

Samples	Color values		
	L^*	a^*	b^*
YJ-US	95.22±0.42 ^e	-1.61±0.01 ^c	10.87±0.03 ^a
YJ-UF	94.64±0.24 ^{de}	-2.14±0.01 ^a	12.74±0.08 ^d
YJ-UM	93.21±0.75 ^{bc}	-0.30±0.01 ^e	13.67±0.15 ^f
YJ-HS	94.16±0.88 ^{cd}	-1.62±0.02 ^c	11.78±0.22 ^b
YJ-HF	92.41±1.15 ^{ab}	-2.09±0.02 ^b	12.42±0.17 ^c
YJ-HM	92.13±0.58 ^a	-0.39±0.02 ^c	13.05±0.22 ^g

^{a-f}Different letters in the same column indicate a significant difference at $p < 0.05$ ($n=3$).

낮고, a*값 및 b*값은 높은 경향을 나타내어 더욱 선명한 노란색을 보여주었다.

유자 분말의 입자 표면 구조를 측정된 결과 동결건조 분말과 마이크로웨이브 진공건조 분말은 일정하지 않은 형태를 나타내었으나 분무건조 분말의 경우 전반적으로 구형의 모양으로 관찰되었다(Fig. 3). 초음파처리 시료들, 분무건조, 마이크로웨이브 진공건조한 분말과 동결건조한 분말에서는 입자의 주름진 굴곡을 관찰할 수 없으나 특히 초고압 처리 후 분무건조한 분말에서는 입자표면의 굴곡을 관찰할 수 있었다. Kim 등(2013)은 입자표면의 굴곡이 건조 과정에서 입자들이 수축함에 따른 현상이라고 보고하였다.

3.4. 유자 분말의 항산화 특성

Ancerewicz 등(1998)에 따르면 DPPH는 화학적으로 유도되는 비교적 안정한 radical로서 항산화제, 방향족 아민류 등에 의한 전자 공여에 의해 지질 과산화 연쇄반응에 관여하는 산화성 자유라디칼의 억제 정도를 측정하는 방법이다. 유자 분말의 DPPH radical의 소거능은 초음파 처리 유자분말의 경우 YJ-UM(79.6%), UF(77.2%), YJ-US(65.1%) 순으로 낮은 항산화 활성을 나타내었고, 초고압 처리 유자 분말은 YJ-HS(75.0%), YJ-HM(67.7%), YJ-HF(61.7%)

순으로 유의적인 차이(p<0.05)를 나타내었다(Fig. 4). 유자의 껍질, 과육, 씨의 DPPH radical 소거능이 각각 93.3%, 64.7%, 18.0%라는 보고(Lee, 2017)와 비교하였을 때 유자의 껍질보다는 낮은 항산화활성을 나타냈지만 씨와 과육 보다는 높은 항산화 활성을 가지고 있음을 확인할 수 있었다. 분말의 입자크기가 20에서 100 mesh로 증가함에 따라 DPPH radical 소거능이 증가하며 미세 분말은 물질의

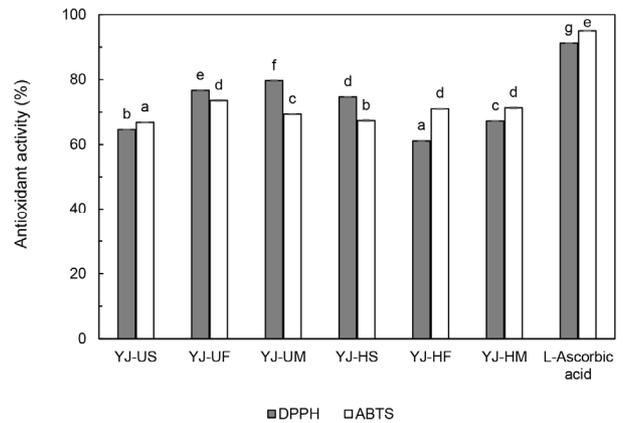


Fig. 4. Antioxidant activity of yuja powders by various homogenization and drying method. ^{a-e}Different letters in the same parameter indicate a significant difference at p<0.05 (n=3).

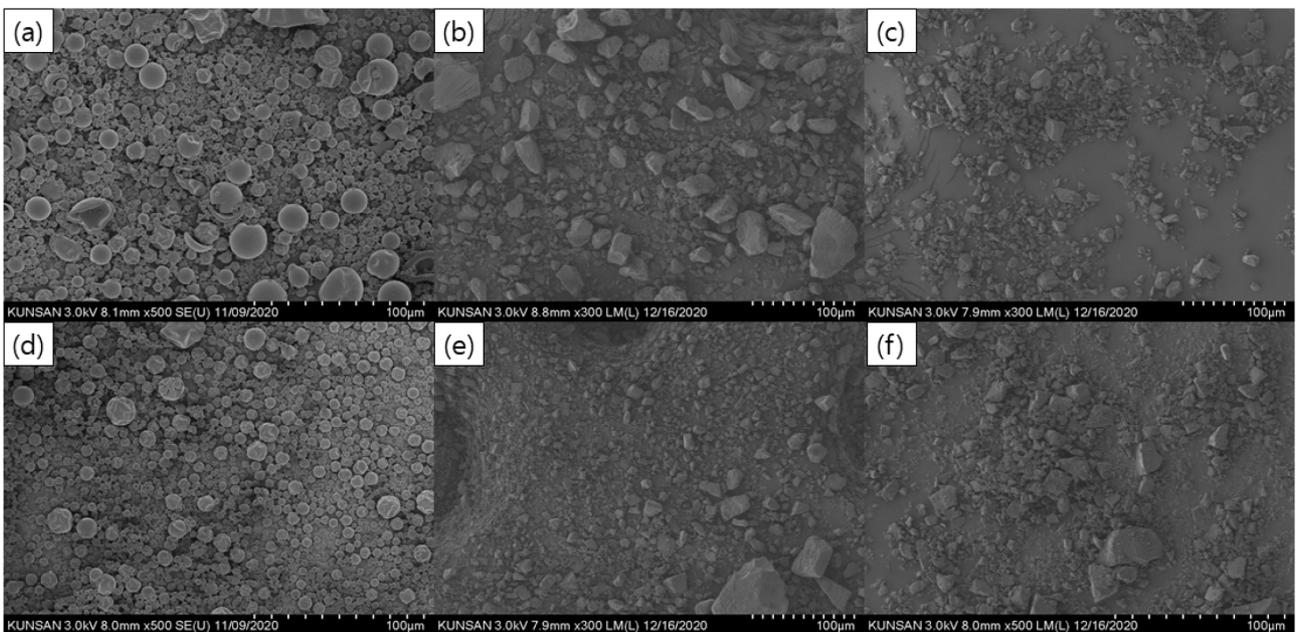


Fig. 3. SEM images of yuja powders: (a) YJ-US, (b) YJ-UF, (c) YJ-UM, (d) YJ-HS, (e) YJ-HF, and (f) YJ-HM.

표면적을 극대화하여 상대적으로 유용물질의 추출이 용이하다는 보고(Choi 등, 2019)와 다소 차이가 나는 결과를 나타냈다. Lee 등(2008)은 유자 과육 추출물의 경우 1 mg/mL 첨가 시 50% 이상의 소거능을 나타냈다고 보고하였다. 본 연구에의 전자공여능은 이전 연구와 비슷한 하거나 더 높은 항산화 활성을 보였다. 분무건조한 유자분말의 경우 YJ-HS가 YJ-US보다 높게 나타난 것은 초고압 처리보다 초음파 처리가 말토덱스트린과 글루시텍스로 코팅된 유자복합체로부터 더 높은 함량의 폴리페놀과 플라보노이드 등을 추출하였지만 높은 건조온도로 인하여 더 높은 함량으로 추출된 항산화 활성을 나타내는 성분이 파괴되었을 것이라고 사료된다.

ABTS radical 소거법은 극성과 비극성 시료의 소거 활성을 모두 측정할 수 있으므로 DPPH radical 소거법보다 적용 범위가 넓다(Re 등, 1999). 또한, DPPH는 free radical, ABTS는 cation 유리기이므로 기질의 특성이 서로 다르다. 추출물의 특성에 따라 자유 라디칼과 cation 유리기와의 결합 정도가 다를 수 있으며, 두 기질과 반응물과의 결합 정도가 상이하어 radical 제거 능력에도 차이가 생기는 것으로 사료된다(Woo 등, 2008). ABTS radical 소거능은 YJ-UF가 73.6%로 YJ-HM(71.3%) 및 YJ-HF(71.0%)와는 유의적인($p > 0.05$) 차이를 나타내지 않았지만 6가지 시료들 중에서는 가장 높은 소거능을 나타내었다(Fig. 4). 또한 YJ-UM(69.3%), YJ-HS(67.4%), 및 YJ-US(66.8%) 순으로 항산화 활성이 낮아졌고, DPPH radical 소거능보다 낮은 활성을 나타내었다. Lee와 Lee (2017)의 유자 과즙 열수 추출물과 에탄올 추출물 항산화 활성은 1,000 ppm의 농도에서 각각 30%와 37%로 보고하였다. 또한, Shin 등(2008)의 유자 과피 열수추출물은 1,000 $\mu\text{g/mL}$ 에서 83%를 나타내었고, radical 소거하는 특정 성분이 과피에 함유되어 있어 과피보다 과즙에서 더 높은 항산화 활성을 나타낸다고 보고하였다. 본 연구의 항산화 활성은 과피 추출물보다는 낮은 항산화 활성을 나타내었으나 과육 추출물보다는 높은 항산화 활성을 나타내었는데 이는 냉압착된 유자즙과 유자를 함께 사용하여 분말을 제조했기 때문으로 추측해볼 수 있다.

Chang과 Kim(2011)은 항산화 활성은 가열처리 했을 경우 비타민C와 같이 열에 약한 항산화물질이 파괴됨으로

써 일반적으로 그 효능이 감소된다고 보고하였다. Hwang과 Nhuan(2014)은 건조 및 추출방법은 항산화 효능에 영향을 주며 동결건조한 아로니아의 항산화 활성이 다른 건조방법인 일광건조와 오븐건조보다 높게 나타났다고 보고하여 건조 온도가 낮을수록 항산화 활성이 높다고 생각할 수 있다. 본 실험의 경우 건조온도가 180°C 부근인 분무건조한 유자 분말의 항산화활성이 가장 낮게 나타났고, 마이크로웨이브 진공건조한 유자 분말, 동결건조한 유자 분말 순으로 항산화 활성이 높은 경향을 보였다. 따라서 항산화 활성에 관여하는 물질이 다양하며, 건조방법에 따라 여러 물질의 변화가 일어난다고 추측되어진다.

3.5. 유자 분말의 D-limonene 함량 분석

유자향의 주요 성분인 D-limonene은 1-Methyl-4-(1-methylethenyl)cyclohexene이라고 하며, 분자식은 $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ 으로 향긋한 냄새를 주는 감귤류의 중요한 향기성분으로 대부분의 감귤류에 상당량 포함되어 있다(Kim, 2003). 탄소수수가 너무 많거나 적으면 강한 향을 내지 못하고, 탄소수가 8-15개 정도이면 향기를 많이 내며 사슬화합물이 고리화합물보다 강하고, 불포화도가 많을수록 향을 많이 휘발할 수 있다고 한다(Kefford, 1960). 따라서 탄소수 10개, 분자량 136.24인 D-limonene은 강한 향을 내는 유자향의 대표 물질이기 때문에 지표물질로 설정하였다. D-Limonene 표준물질로 GC를 이용하여 표준 검량 곡선을 작성한 다음 유자 분말을 분석하여 peak 면적으로서 결과를 산출하였다. 유자 분말들의 D-limonene 함량은 YJ-US는 4.668 $\mu\text{g/g}$, YJ-UM는 4.665 $\mu\text{g/g}$, YJ-HS는 4.667 $\mu\text{g/g}$, 및 YJ-HM는 4.675 $\mu\text{g/g}$ 로 D-limonene의 함량은 다소 차이가 없었으나, 동결 건조한 유자 분말인 YJ-UF와 YJ-HF가 각각 4.823 $\mu\text{g/g}$ 과 4.750 $\mu\text{g/g}$ 으로 다른 건조방법에 비해 D-limonene을 많이 함유하고 있었다(Fig. 5). D-Limonene은 끓는점이 175.5-176.5°C이며, 무색의 유상(油狀) 액체로 향료의 원료로 사용된다. 공기 및 빛에 의해 잘 산화되는 물질이기 때문에 진공의 상태에서 낮은 온도로 건조되는 동결 건조 방법이 D-limonene을 비교적 많이 함유하고 있는 것으로 사료된다. Hong 등(2017)은 simultaneous distillation extraction(SDE) 방법으로 유자의 휘발성 향기성분을 추출하여 gas chromatography/

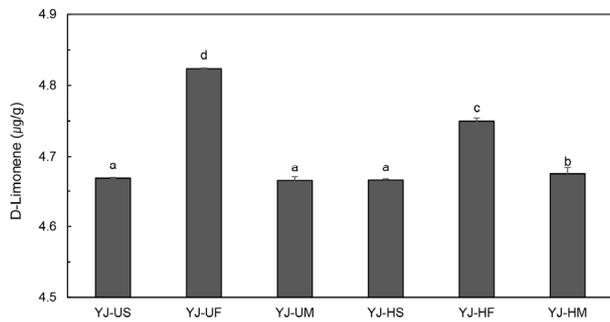


Fig. 5. D-Limonene content of yuja powders using GC analysis. ^{a-d}Different letters indicate a significant difference at $p(0.05)$ ($n=3$).

mass spectrometry(GC/MS)로 분석한 Limonene의 함량이 1,301 mg/kg이라고 보고하였다. 본 연구의 Limonene 함량에 비해 상당히 많은 양의 Limonene이 동정된 이유는 가공 과정 중 Limonene 손실과 농축하는 방식인 SDE 방법을 사용하여 분석에 이용되었기 때문이라고 사료된다.

4. 요약

유자의 과육, 과피, 씨를 이용하여, 유자 고유의 향을 지속적으로 유지할 수 있는 유자 분말을 제조하였다. UH 및 HPH를 이용하여 유자 복합체를 제조하였고, 이를 각각 분무건조, 동결건조, 및 마이크로웨이브 진공건조를 통해 향미 특성이 증진된 유자 분말을 제조하였다. 유자 분말의 이화학적 특성과 항산화효과 및 향기성분을 분석한 결과 다음과 같다. YJ-UF, YJ-UM, YJ-HM, YJ-HF의 수분함량은 각각 3.96%, 3.76%, 3.64%, 3.62%였고, YJ-HS와 YJ-US는 각각 2.43%와 1.85%로 분무건조한 유자 분말이 다른 건조방법에 비해 수분함량이 다소 낮게 나타났다. 유자 미세분말 입자의 크기는 YJ-UF, YJ-UM, YJ-HM, YJ-HF가 각각 15.19 μm , 14.77 μm , 13.33 μm , 및 10.61 μm 로 관찰되었으며, YJ-HS와 YJ-US가 4.27 μm 와 4.11 μm 로 분무건조한 유자 분말이 다른 건조방법에 비해 입자크기가 다소 작게 나타났다. 분무건조한 유자 분말은 미세한 주름이 있는 구형 형태인 것을 SEM으로 관찰하였다. 색도는 건조 온도가 비교적 높으며 입자 크기가 작은 분무건조 유자 분말의 L^* 값이 다른 유자 분말에 비해 높았고, 건조온도가

비교적 낮으며 입자 크기가 큰 동결건조 유자 분말은 a^* 값이 비교적 높았다. 마이크로웨이브 진공건조한 유자 분말의 L^* 값은 낮았으며, a^* , b^* 값은 높게 나타나 비교적 선명한 노란색을 보여주었다. 항산화 활성 측면에서 DPPH에 의한 전자공여능은 YJ-UM이 80%, YJ-UF가 77%로 비교적 높게 나타났고, ABTS 라디칼 소거능은 Y-UF가 74%, Y-HF와 Y-HM이 71%로 비교적 높게 나타났다. 유자의 대표적 향기성분인 D-limonene의 함량 분석결과 YJ-UF, YJ-HF가 4.82 $\mu\text{g/g}$, 4.75 $\mu\text{g/g}$ 으로 다른 건조방법에 비해 비교적 높은 함량을 보였다.

감사의 글

본 논문은 “지역특화산업육성+(R&D)-지역스타기업육성사업(과제번호: S2891972)”의 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

Conflict of interests

The authors declare no potential conflicts of interest.

Author contributions

Conceptualization: Jung SA, Shin GH. Data curation: Jung SA. Formal analysis: Jung SA, Yoon JY, Shin GH. Methodology: Jung SA. Validation: Jung SA, Shin GH. Writing - original draft: Jung SA. Writing - review & editing: Kim JT, Shin GH.

Ethics approval

This article does not require IRB/IACUC approval because there are no human and animal participants.

ORCID

Seo A Jung (First author)

<https://orcid.org/0000-0002-4136-5829>

Ji-young Yoon

<https://orcid.org/0000-0001-5994-2797>

Jun Tae Kim

<https://orcid.org/0000-0001-6722-1789>

Gye Hwa Shin (Corresponding author)
<https://orcid.org/0000-0002-1891-9053>

References

- Ancerewicz J, Migliavacca E, Carrupt PA, Testa B, Bree F, Zini R, Tillement JP, Labidalle S, Guyot D, Chauvet-Monges AM, Crevat A, Le Ridant A. Structure-property relationships of trimetazidine derivatives and model compounds as potential antioxidants. *Free Radic Biol Med*, 25, 113-120 (1998)
- Blois MS. Antioxidant determinations by the use of a stable free radical. *Nature*, 181, 1199-1200 (1958)
- Boatright WL, Hettiarachchy NS. Spray-dried soy protein isolate solubility, gelling characteristics, and extractable protein as affected by antioxidants. *J Food Sci*, 60, 806-809 (1995)
- Chang Y, Kim J. Effects of pretreatment and drying methods on the quality and physiological activities of garlic powder. *J Korean Soc Food Sci Nutr*, 40, 1680-1687 (2011)
- Cho YH, Shin DS, Park JY. Optimization of emulsification and spray drying process for the microencapsulation of flavor compounds. *Korean J Food Sci Technol*, 32, 132-139 (2000)
- Choi HJ, Ra JS, Chung SK, Lee SH. Analysis of quality characteristics for food ingredients using fine powder of Jeju citrus. *Korean J Food Preserv*, 26, 365-369 (2019)
- Chun YH, Kim CK, Kim WJ. Effect of temperature, pH and sugars in kinetic property of Maillard reaction. *Korean J Food Sci Technol*, 18, 55-60 (1986)
- Hong YS, Lee YS, Kim KS. Comparison of volatile flavor compounds of yuzu, kumquat, lemon and lime. *Korean J Food Preserv*, 24, 394-405 (2017)
- Hwang ES, Nhuan DT. Antioxidant contents and antioxidant activities of hot-water extracts of Aronia (*Aronia melanocarpa*) with different drying methods. *Korean J Food Sci Technol*, 46, 303-308 (2014)
- Jeong JW, Kwon DJ, Hwang JB, Jo YJ. Influence of the extraction method on quality of citron juice. *Korean J Food Sci Technol*, 26, 704-708 (1994)
- Kang YC, Choi KK, Kim KH, Kim HK. Microencapsulation of *Aster scaber* and *Aster glehni* by spray drying. *Korean J Food Preserv*, 9, 212-220 (2002)
- Kefford JF. The chemical constituents of citrus fruits. *Adv Food Res*, 9, 285-372 (1960)
- Kim SS, Kim SY, Noh BS, Chang KS. Microwave vacuum drying of germinated colored rice as an enzymic health food. *Korean J Food Sci Technol*, 31, 619-624 (1999)
- Kim EA. Flavor characteristics of volatile compounds extracted from citron peel by various methods. MS Thesis, Ajou University, Korea, p 1-52 (2003)
- Kim HE. Analysis of Chinese consumers' preference for Korean citron tea. MS Thesis, Seoul National University, Korea, p 1-83 (2015)
- Kim HY, Kim E, Kim DH, Oh MJ, Shin TS. The nutritional components of olive flounder (*Paralichthys olivaceus*) fed diets with Yuza (*Citrus junos* Sieb ex Tanaka). *Kor J Fish Aquat Sci*, 42, 215-223 (2009)
- Kim JW, Park IK, Yoon KS. Phytochemical compounds and quality characteristics of spray-dried powders with the blanching condition and selected forming agents from pressed extracts of *Ligularia fischeri* leaves. *Korean J Food Preserv*, 20, 659-667 (2013)
- Kim MJ. A study on DOBAK-glues fabricated by using vacuum freeze drying method. MS Thesis, Hanseo University, Korea, p 1-59 (2016)
- King CJ. Freeze Drying of Foods. CRC Press, Cleveland, OH, USA, p 9-86 (1971)
- Kim HY, Kong HJ. Preparation and quality characteristics of sugar cookies using citron powder. *Korean J Food Cookery Sci*, 23,

- 712-719 (2006)
- Lee J, Kum JS. Effect of microwave treatment on Korean ginseng. *Korean J Food Nutr*, 23, 405-410 (2010)
- Lee SA. Quality characteristics of Yuza Pyun added different ratio of tagatose. MS Thesis, Sookmyung Women's University, Korea, p 1-68 (2017)
- Lee SH, Lee MS. The study of physiological and antimicrobial activities on the *Citrus junos* extracts with its textures and skin. *J Korea Acad Industr Coop Soc*, 18, 67-74 (2017)
- Lee SJ, Shin JH, Kang MJ, Jeong CH, Ju JC, Sung NJ. Physicochemical properties, free sugar and volatile compounds of Korean citrons cultivated in different areas. *J Korean Soc Food Sci Nutr*, 39, 92-98 (2010)
- Lee YC, Kim IH, Jeong JW, Kim HK, Park MH. Chemical characteristics of citron (*Citrus junos*) juices. *Korean J Food Sci Technol*. 26, 552-556 (1994)
- Lee YJ, Kim SI, Han YS. Antioxidant activity and quality characteristics of yogurt added Yuza (*Citrus junos* Sieb ex Tanaka) extract. *Korean J Food Nutr*, 21, 135-142 (2008)
- Marshall LJR, Williams JR, Almond MJ, Atkinson SDM, Cook SR, Matthews W, Mortimore JL. Analysis of ochres from clearwell caves: The role of particle size in determining colour. *Spectrochim Acta Part A*, 61, 233-241 (2005)
- Nam HW, Hyun YH, Pyun JW. A study on the optimum ratio of starch and dilution factors of Yuza extract in preparation of Yuza pyun. *J East Asian Soc Dietary Life*, 14, 591-597 (2004)
- Park HM, Chae HY, Hong JH. Physicochemical properties and protease activities of microencapsulated pineapple juice powders by spray drying process. *Korean J Food Preserv*, 22, 84-90 (2015)
- Park YS, Jung ST. Effects of storage temperature and preheating on the shelf life of yuza during storage. *J Korean Soc Hort Sci*, 37, 285-291 (1996)
- Re R, Pellegrini N, Proteggente A, Pannala A, Yang M, Rice-Evans C. Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. *Free Radic Biol Med*, 26, 1231-1237 (1999)
- Rosenberg M, Kopelman IJ, Talmon Y. Factors affecting retention in spray-drying microencapsulation of volatile materials. *J Agric Food Chem*, 38, 1288-1294 (1990)
- Seo CH, Lee JW, Do JH, Kim NM, Yang JW, Chang KS. Quality characteristics of Korean red ginseng powder with different milling methods. *J Korean Soc Food Sci Nutr*, 32, 370-374 (2003)
- Seo HJ. Molecular encapsulation and controllable release characteristics of citron model flavor. MS Thesis, Ajou University, Korea, p 1-68 (2004)
- Shin JH, Lee JY, Ju JC, Lee SJ, Cho HS, Sung NJ. Chemical properties and nitrite scavenging ability of citron (*Citrus junos*). *J Korean Soc Food Sci Nutr*, 34, 496-502 (2005)
- Son HK, Jeong YH, Ha JH. Effects of freeze and hot-air drying methods on contents of physicochemical components and antioxidant activities of *Eruca sativa* mill. *J Korean Soc Food Sci Nutr*, 49, 759-767 (2020)
- Teramoto M, Takihana H, Shibutani M, Yuasa T, Hara N. Extraction of phenol and cresol by liquid surfactant membrane. *Sep Sci Technol*, 18, 397-419 (1983)
- Walstra P. Formation of emulsion. In: *Encyclopedia of Emulsion Technology*, Becher P. (Editor), Marcel Dekker, New York, USA, p 65-67 (1983)
- Woo JH, Jeong HS, Yu JS, Chang YD, Lee CH. Antioxidant effect of extracts obtained from four *Aster* species native to Korea. *Korean J Plant Res*, 21, 52-59 (2008)