

# 동결건조, 상온 건조, 볶음 후 상온 건조가 한라봉(*Citrus sphaerocarpa* Tanka nom. nud.) 과피차의 향기 성분과 당도 및 플라보노이드, 항산화 활성에 미치는 영향

김민경<sup>1†</sup>, 권민주<sup>2†</sup>, 구강모<sup>3\*</sup>

<sup>1</sup>전남대학교 원예학과, 대학원생, <sup>2</sup>전남대학교 원예생명공학과, 학부생, <sup>3</sup>교수

## Effects of Freeze Drying, Room-temperature Drying, and Room-temperature Drying after Roasting on Volatile Compounds Sugar Content, Flavonoids, and Antioxidant Activity of Hallabong (*Citrus sphaerocarpa* Tanka nom. nud.) Peel Tea

Min-Gyeong Kim<sup>1†</sup>, Min-Ju Kwon<sup>2†</sup> and Kang-Mo Ku<sup>3\*</sup>

<sup>1</sup>Graduate Student, Department of Horticulture, Chonnam National University, Gwangju 61186, Korea

<sup>2</sup>Undergraduate Student and <sup>3</sup>Professor, Department of Horticulture Biotechnology, Chonnam National University, Gwangju 61186, Korea

**Abstract** - The effects of freeze-drying (FD), room-temperature drying (RD), and room-temperature drying after roasting (RDAR) on the volatile organic compounds (VOCs), sugar content, flavonoids, and antioxidant activity of Hallabong peel tea were tested. This experiment was conducted to collect a basic information for developing of peel tea. FD samples showed lower total soluble solids and VOCs than other drying treatments. RDAR samples showed a significant difference in VOCs and visual color of FD samples. The reduced VOCs in FD samples was caused by freeze drying treatment; identical VOCs composition of hallabong peel was detected from condensed ice of freeze-drying machine. Metabolomics analysis showed no difference among three drying treatments. In addition, antioxidant activity and total phenolic compounds were not significantly different from three different drying treatments. Thus, RD or RDAR is a suitable drying method for hallabong peel tea rather than FD method in terms of VOCs and economical reasons.

**Key words** - DPPH, Flavonoid, Hallabong, Tea, Volatile components

### 서 언

한라봉(Hallabong, *Citrus sphaerocarpa* Tanka nom. nud.)은 만감류에 속한다. 한라봉은 일본 사가 현 과수육용품종센터에서 청견(*Citrus unshiu* × *Citrus sinensis*)과 폰칸(*Citrus reticulata*)을 교배해 육성한 교잡종 감귤이며, 1991년 제주도농업기술원에서 이를 도입하여 국내 재배가 시작되었다(Lee *et al.*,

2014). 한라봉의 생산량 및 재배면적은 90년대 중반 이후 급증하였으며, 2020년 기준 재배면적은 1,606 ha, 생산량은 39,161 톤으로 만감류 중 가장 많이 재배되는 품종이다(Ko, 2021).

만감류의 과실에서는 플라보노이드를 포함한 carotenoid, coumarin, phenylpropanoid, limonoid 등 지금까지 60여 종의 생리활성 물질이 밝혀졌다(Zhuang *et al.*, 1992). 감귤은 hesperidin과 naringin을 주요 플라보노이드로 갖고 있으며, 각각의 함량은 감귤 100 g 당 과육에서 6.53 mg과 2.95 mg, 과피에서 38.90 mg과 10.77 mg 함유하고 있어 과육보다 과피에 플라보노이드의 함량이 높은 것으로 보고되었다(Eun *et al.*, 1996). 한라봉

\*교신저자: E-mail ku9@jnu.ac.kr

Tel. +82-62-530-2065

†These authors contributed equally to this work.

은 감귤 품종인 온주밀감(*Citrus unshiu*)보다 비타민 C 함량이 높으며, narirutin, hesperidin 등 기능성 플라보노이드의 함량이 많아 식품 소재 활용의 잠재적 가치가 높다(Kim *et al.*, 2006).

‘진피’는 성숙한 귤의 껍질을 건조한 것으로 오래전부터 한약 재료 사용되었다. 껍에는 비타민 C, 구연산이 풍부하게 들어 있으며, 모세혈관을 강화하는 비타민 P, 인, hesperidin 등이 함유되어 있다. 이러한 성분들은 특히 껍질에 더 많이 함유되어 있으며, 비타민 C의 경우 과육보다 껍질에 4배 이상 많이 함유되어 있다. 진피의 약리작용으로는 항알레르기 효과, 지방소화효소의 활성 증가, 자궁 근육 수축의 억제, 모세혈관 강화에 의한 동맥경화 예방 및 고혈압 예방 효과 등이 있으며, 한방에서는 기관지염 등으로 인한 기침, 가래 증상의 치료에 사용된다(Min *et al.*, 2002). 현재 우리나라 과수 생산량 2,500만 톤 중 2.5%에 해당하는 64만 톤은 감귤이 차지하고 있는데 그중 20%인 13만 톤이 가공용으로 소비되고 있고, 가공공정에서 상당한 양의 감귤 과피가 부산물로 발생한다(Ahn *et al.*, 2007).

2017년 891억 달러였던 세계 다(茶)류 시장 규모는 2018년 이후 매년 증가세를 보이며, 2022년에는 1,018억 달러로 2017년 대비 14.3% 성장할 것으로 예상되었다(Korea Agro-Fisheries and Food Trade Corporation, 2019). 현재 한라봉을 비롯한 만감류 과피 가공식품이나 기능성 제품이 나오고 있지만 과피를 이용한 차(茶)에 관한 연구는 활발히 진행되지 않고 있다. 차는 침출 및 음용 방법에 따라 색과 향기 등 품질이 결정된다고 알려졌다(Jang *et al.*, 2006). 기존 연구에선 감귤의 동결건조(freeze-drying), 자연광 건조(sun-drying), 오븐 건조(oven drying, 45~60°C) 등이 생리활성에 미치는 영향을 비교하였는데 동결건조가 자연광 건조나 그늘 건조보다 총 페놀 함량이 높다고 분석했다(Farahmandfar *et al.*, 2020). 또한, 만감류 중 포멜로(*Citrus maxima*)를 이용한 연구에서는 오븐 건조가 동결건조보다 더 높은 총 페놀 함량을 보였으며, 가장 높은 생물 활성 화합물(Bioactive compounds)을 보유했다고 분석했다(Abd Rahman *et al.*, 2018).

본 연구는 한라봉의 부산물인 과피를 차의 재료로 활용하기 위해 가공 방법으로 동결건조(Freeze Drying; FD), 상온 건조(Room-temperature Drying; RD), 볶음 후 상온 건조(Room-temperature Drying After Roasting; RDAR)의 세 가지 건조 방법을 적용하여 실험하였다. 각 건조방법으로 처리된 한라봉 과피차의 특성을 비교하기 위해 과피의 색도 및 침출차의 가용성 고형물, 향기 성분, 총 페놀 함량, 총 플라보노이드 함량, 항산화 능력과 수용성 일차대사산물을 조사하였다.

## 재료 및 방법

### 실험 재료

본 실험의 재료는 제주특별자치도 서귀포시에 있는 (주)올찬농업회사법인에서 재배한 한라봉(20 kg)을 사용하였다. 총 86개의 건전과를 선별했고, 중과피를 포함한 껍질을 육질과 분리하였다. 이때 과실 한 개의 평균 무게는 222 g이었고, 껍질이 차지하는 비율은 약 20%였다.

### 시료 건조 및 침출차 추출법

침출차 시료 준비를 위해 과육과 과피를 분리한 후 실험에 사용하였다. 과육에서 분리한 과피의 무게는 총 4.2 kg이었고, 1.4 kg씩 동결건조, 상온 건조, 볶음 후 상온 건조를 각각 시행하였다. 동결건조는 액체질소를 사용해 급속 동결한 후 동결건조기(Freeze Dryer with Micro Concentrator, IlshinBioBase, Dongducheon, Republic of Korea)에서 콘덴서 온도는 -80°C, 압력은 5 mTorr의 진공압력으로 동결건조하였다. 상온 건조는 온도 28°C, 습도 24%의 상온에서 3일 동안 건조했으며, 볶음 후 상온 건조는 170~180°C로 달군 프라이팬에 20분 동안 볶아 열을 가한 후 온도 28°C, 습도 24%의 상온에서 2일 동안 추가로 건조하여 남아있는 수분을 제거하였다. 건조된 시료는 분쇄한 후 1.00 mm 체로 거르고(Fig. 1), Park *et al.* (2017)의 방법을 참고하여 2 g씩 티백(PLA Tea bag 5 cm × 6 cm, Beodeurip, Gimpo, Republic of Korea)에 넣은 후 70°C의 100 mL 물에 15분 동안 우려서 침출차 시료로 사용하였다.

### 색도 측정

건조가 끝난 시료는 처리 별로 과피의 색도를 색도계 colorimeter (NR-60CP, 3nh, Shenzhen, China)를 사용하여 CIE  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $h^\circ$ ,  $C^*$ 을 3회씩 측정했다. 측정값은  $L^*$ (명도, lightness),  $a^*$ (적색도, redness),  $b^*$ (황색도, yellowness),  $h^\circ$ (색상 각, hue angle)과  $C^*$ (채도, chroma) 값으로 나타냈다.

### 가용성 고형물 측정

굴절당도계(ATAGO, Saitama, Japan)를 사용하여 준비한 침출차(2 g/100 mL)의 가용성 고형물을 Brix(°) 값으로 나타냈다.

### 향기 성분 분석

향기 성분 분석은 Kolb and Ettre (2006)의 방법을 참고해 headspace 법을 사용하였다. 20 mL의 headspace vial을 사용

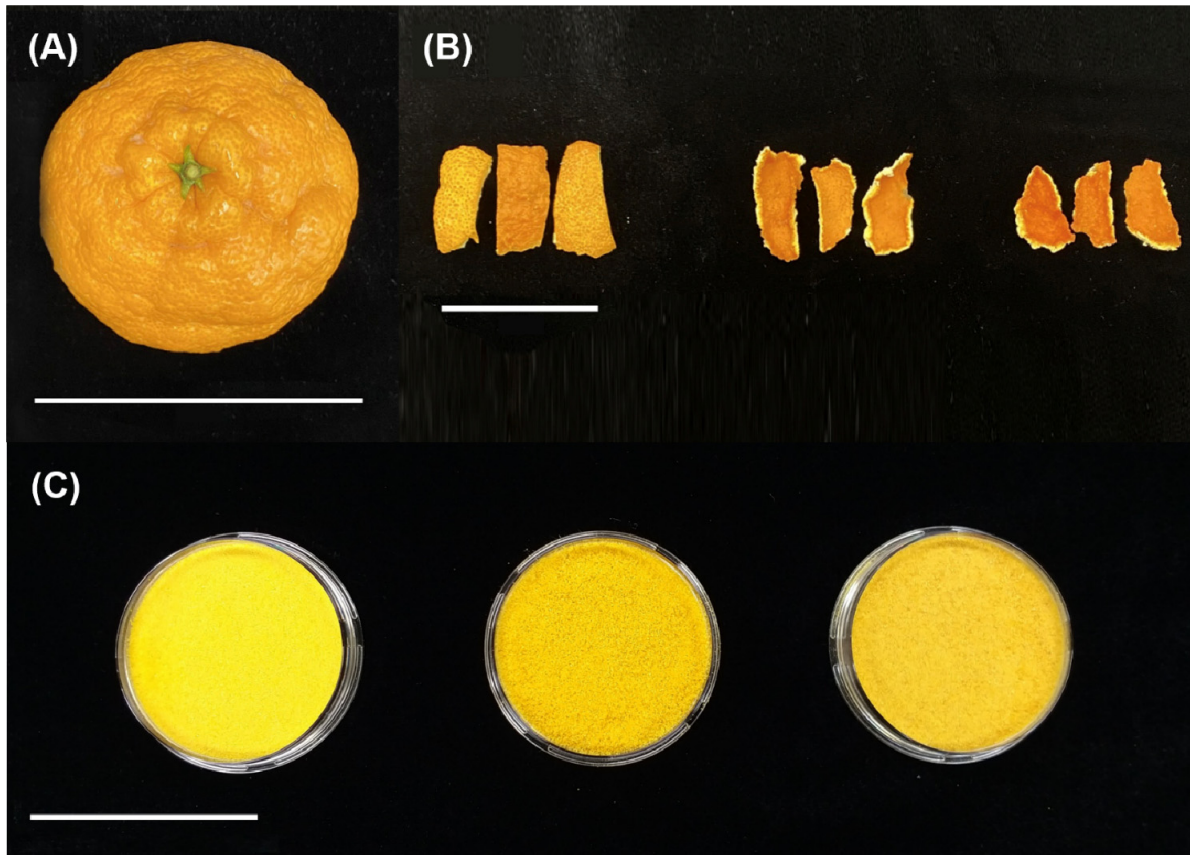


Fig. 1. Hallabong (*Citrus sphaerocarpa* Tanka nom. nud.; (A), representative image of hallabong peel after various drying methods (freeze drying, room-temperature drying, and room-temperature drying after roasting; (B), and freeze powders (C). Scale bars in inset pictures indicate 10, 5, and 5 cm, respectively.

하여 분쇄된 과피 0.5 g에 70°C의 물을 넣어 screw cap으로 밀봉한 후 5 분 동안 기다려 시료의 향기 성분이 vial 내부에서 평형 상태에 도달하도록 하였다. 1 mL 주사기를 사용해 생성된 시료의 향기 성분을 20 mL vial의 상단 기체(0.5 mL)를 수집하여 GC injector에 수동으로 주입한 후 GC-MS (GCMS-QP 2020 NX, Shimadzu, Japan)로 성분 및 반정량(semi-quantitative) 분석하였다. GC-MS의 컬럼은 DB-5MS 컬럼(Agilent Technologies; 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm, CA, USA)이 사용되었다. 컬럼 온도는 35°C에서 1 분간 유지한 후 20°C/min의 속도로 330°C까지 점차 상승시킨 후 4 분간 유지되었다. 주입구와 이온 소스의 온도는 250°C와 300°C로 설정하였다. 이온 검출 범위는 40-500 m/z로 설정하였다. 운반기체인 헬륨의 유량은 1.2 mL/min로 설정하였다.

#### 총 페놀 함량 측정

총 페놀 함량 측정은 Folin-Denis 법을 변형하여 실험에 적

용하였다. 시료는 침출차 1 mL를 동결건조기를 이용하여 하루 동안 건조한 후 증류수 200 μL로 수화하여 준비했다. 96 well plate (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA)에 시료 10 μL과 0.2 N Folin-Denis 시약 100 μL를 넣고 교반하며 3 분간 반응시켰다. 반응 후 7.5% Sodium carbonate 용액 90 μL를 넣고 교반한 후 상온 암실조건에서 60분간 반응시킨 후 micro-plate reader (SpectraMax ABS Plus, Molecular Devices, CA, USA)로 760 nm에서 흡광도를 측정했다. 표준물질로 gallic acid를 사용하여 환산농도를 구했으며, 총 페놀 함량은 시료 1 g 중 mg gallic acid equivalent concentration (GAE)로 나타내었다.

#### 총 플라보노이드 함량 측정

총 플라보노이드 함량 측정은 Davis 등의 방법을 참고했다 (Davis, 1947). 시료는 침출차 1 mL를 동결건조기를 이용해 하루 동안 건조한 후 증류수 200 μL를 넣어 수화하여 준비했다. 96 well plate에 시료 10 μL와 90% diethylene glycol 용액 180

$\mu\text{L}$ 를 혼합한 후 교반기를 사용하여 3분 동안 섞어주었다. 1 N NaOH 용액 10  $\mu\text{L}$ 를 각 well에 넣고 1시간 후 microplate reader로 427 nm에서 흡광도를 측정하였다. 표준물질로 naringin을 사용하여 환산농도를 구했으며, 총 플라보노이드 함량은 시료 1 g 중 mg naringin equivalent concentration (NE)로 나타내었다.

### 항산화 활성 측정

시료는 침출차 1 mL를 동결건조기를 이용해 하루 동안 건조한 후 증류수 200  $\mu\text{L}$ 를 넣어 수화하여 준비했다. DPPH (1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl) 시약은 100% ethanol로 희석하여 517 nm에서 흡광도를 측정했을 때 optical density (OD)를 1로 맞추어 재현성을 확보할 수 있도록 제조하였다. 96 well plate에 시료 10  $\mu\text{L}$ 와 DPPH 시약 190  $\mu\text{L}$ 를 넣고 혼합한 다음 실온에서 30 분간 반응시킨 후 microplate reader로 517 nm에서 흡광도를 측정하였다. 표준물질은 gallic acid의 표준검량곡선을 작성하여 사용했으며, 측정값은 시료 1 g 중 mg gallic acid equivalent concentration (GAE)로 나타내었다.

### 일차대사산물 분석

시료의 일차대사산물은 GC-MS (GCMS-QP 2020 NX, Shimadzu, Japan)를 사용하여 분석하였다. GC-MS의 컬럼은 DB-5MS 컬럼(Agilent Technologies, CA, USA; 30 m  $\times$  0.25 mm  $\times$  0.25  $\mu\text{m}$ )이 사용되었다. 컬럼 온도는 80°C에서 2 분간 유지한 후 15°C/min의 속도로 330°C까지 점차 상승시킨 다음 5 분간 유지하였다. 시료 주입량은 3  $\mu\text{L}$ 였으며, 주입구 온도는 250°C, split ratio는 300으로 설정했다. 운반기체는 헬륨을 사용했고, 유속은 분당 1.2 mL였다. 한라봉 과피차 시료는 차 50  $\mu\text{L}$ 를 내부표준품인 ribitol (10 mg/mL) 1.5  $\mu\text{L}$ 와 함께 1.5 mL 원심분리용 튜브에 넣고 동결건조기가 연결된 원심분리기로 12 시간 동안 건조했다. 유도체화를 위해 methylamine hydrochloride (40 mg/mL in pyridine) 50  $\mu\text{L}$ 를 넣은 후 37°C의 교반기에서 90 분간 800 rpm으로 교반하며 반응시켰다. 그 후 MSTFA (N-methyl-N-trimethylsilyl-trifluoroacetamide + 1% trimethylchlorosilane) 80  $\mu\text{L}$ 를 넣은 후 50°C에서 20 분간 800 rpm으로 교반하여 유도체화하였다.

### 통계처리

실험 결과는 3회 반복 실험 후 평균  $\pm$  표준편차로 나타내었고, Graph Pad (Prism 9, San Diego, CA, USA)를 이용하여 분산분석과 Tukey's test ( $p < 0.05$ )를 실시했다. 일차대사산물 분

석 결과는 GC-MS Solution 프로그램에서 mzXML로 전환한 후 XCMS 패키지를 이용하여 정렬하였으며, 내부표준품을 이용한 정규화 및 auto-scaling 이후 PCA (Principal component analysis)를 MetaboAnalyst (www.metaboanalyst.ca)에서 실시하였다(Song and Ku, 2021).

## 결 과

### 색도

건조 방법에 따른 한라봉 과피 분말의 색도를 측정한 결과, 명도를 나타내는  $L^*$  값은 건조 방법에 따라 모두 유의한 차이를 보였다(Table 1). 동결건조 시료가 다른 시료보다  $L^*$  값이 유의하게 높았으며, 다음으로 상온 건조, 볶음 후 상온 건조 순으로 차이를 보였다. 이는 동결건조 처리가 효소적 및 비효소적 갈변 반응을 억제하였기 때문으로 생각된다(Krokida and Maroulis, 2000). 적색도를 나타내는  $a^*$  값은 처리에 따른 유의한 차이가 나타나지 않았으며, 황색도를 나타내는  $b^*$ , 색상 각을 나타내는  $h^\circ$ 와 채도를 나타내는  $C^*$  값은 볶음 후 상온 건조 시료가 유의하게 가장 낮았다. 다른 연구에서도 건조 온도가 증가할수록 황색도가 감소하는 것을 볼 수 있었는데, 이는 과피를 건조하는 과정에서 온도가 높을수록 수분함량이 감소함과 동시에 과피 고형분이 갈변화 되어 과피 자체의 황색도가 낮게 나타난 것으로 사료된다(Lee and Yoon, 2003).

### 가용성 고형분

가용성 고형분은 동결건조가  $0.1 \pm 0.0^\circ$  Brix, 상온 건조가  $0.2 \pm 0.1^\circ$  Brix, 그리고 볶음 후 상온 건조가  $0.3 \pm 0.1^\circ$  Brix의 값을 나타냈다(Table 2). 세 처리구 모두 유의한 차이를 나타내지 않았으며, 도출된 값을 볼 때 세 처리구 모두 단맛이 강하지 않은 것으로 판단된다. 따라서, 한라봉 과피차 개발 시 단맛을 첨가하는 방법에 대해 고려해 보아야 할 것이다.

### 향기 성분

분석된 향기 성분들은 상대적으로 피크 면적이 큰 주요 향기 성분으로, 구별성이 커서 처리 간 고유 향기 성분이라 판단할 수 있는 성분을 선택하였다(Kim *et al.*, 2022). 한라봉 과피차에 함유된 주요 향기 성분은 alpha-pinene, sabinene, beta-myrcene, d-limonene으로 확인되었다(Table 3). D-limonene은 오렌지 (*Citrus sinensis*)의 향기 성분의 90~97%에 해당한다고 보고가 되어있다(Chen *et al.*, 2014). 가장 높은 비율을 차지하는 d-

Table 1. Surface color values of (*Citrus unshiu* × *sinensis*) × *C. reticulata* peel in relation to drying methods

Drying methods	Color value				
	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$h^\circ$	$C^*$
FD	58.83±1.97 <sup>z</sup>	24.92±2.22 <sup>z</sup>	53.66±1.94 <sup>z</sup>	59.20±1.92 <sup>z</sup>	65.09±2.15 <sup>z</sup>
RD (28°C)	49.17±1.15 <sup>y</sup>	23.79±0.49 <sup>z</sup>	52.15±2.30 <sup>z</sup>	57.86±2.83 <sup>z</sup>	65.66±1.41 <sup>z</sup>
RDAR (28°C)	41.67±0.98 <sup>x</sup>	24.07±1.43 <sup>z</sup>	44.90±2.38 <sup>y</sup>	51.04±2.48 <sup>y</sup>	61.84±1.62 <sup>y</sup>

$L^*$  (lightness),  $a^*$  (redness),  $b^*$  (yellowness),  $h^\circ$  (hue angle) and  $C^*$  (chroma).

<sup>z</sup>, <sup>y</sup>, <sup>x</sup>Different letters among treatment are significantly different at  $p < 0.05$  by Tukey's HSD test.

Table 2. the soluble solid content of hot water leachate from teabags containing (*Citrus unshiu* × *sinensis*) × *C. reticulata* peel in relation to drying methods

Drying methods	Soluble solids (°Brix)
FD	0.1±0.0
RD (28°C)	0.2±0.1
RDAR (28°C)	0.3±0.1

Table 3. Identification of fragrance ingredient extracted from ice frozen in the cooling condenser inside the freeze dryer

No.	Compound	RT (min)	Characteristic ion ( $m/z$ )	Identification <sup>z</sup>
1	alpha-Pinene	2.783	53, 77, <b>93</b> <sup>y</sup> , 121, 136	NIST
2	Sabinene	2.977	53, 77, <b>93</b> , 121, 136	NIST
3	beta-Myrcene	3.023	53, 69, <b>93</b> , 121, 136	NIST
4	D-Limonene	3.267	53, <b>68</b> , 93, 121, 136	NIST

<sup>z</sup>Metabolites were identified using the library of the National Institute of Standards and Technology (NIST).

<sup>y</sup>Bold is the label of base peak.

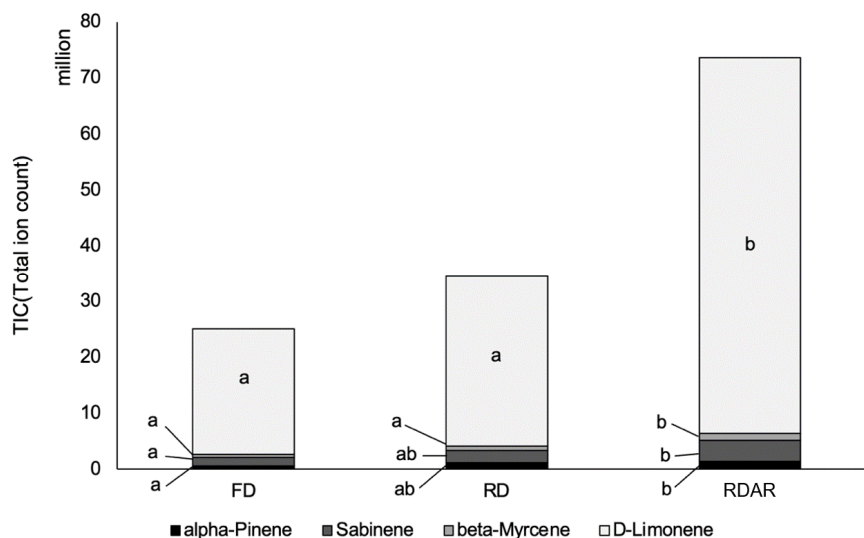


Fig. 2. Volatile compounds of (*Citrus unshiu* × *sinensis*) × *C. reticulata* peel after various drying methods including freeze drying (FD), room-temperature drying (RD), and room-temperature drying after roasting (RDAR). Different letters among treatments within the same volatile compound are significantly different at  $p < 0.05$  by Tukey's HSD test.

limonene은 볶음 후 상온 건조에서 6천 7백만 total ion count (TIC)로 유의하게 가장 높은 값을 나타냈으며, 동결건조의 경우 2천 2백만 TIC로 가장 낮은 값을 보였다(Fig. 2). 동결건조 시료의 제작 후, 시료에서 승화된 수증기를 포집하여 응결시키는 냉각 콘덴서의 얼음을 녹여 향기 성분을 분석하였다. 그 결과 축적된 얼음에서 d-limonene이 검출되었고(Fig. 3), 이를 통하여 시료의 건조 과정 중 방향성이 강한 d-limonene이 동결 건조기의 냉각 콘덴서에 수증기와 함께 축적되며 유실된 것으로 판단하였다. Lee and Yoon (2003)의 연구에서는 감귤을 열풍건조기를 사용하여 온도(50, 60, 70, 80, 90°C) 및 시간(8, 12, 16, 20, 24 hr)을 달리하며 건조하였는데, 건조온도 및 건조 시간에 따른 향의 관능 변화는 건조온도 63~76°C, 건조 시간 13~18 시간의 범위에서 선호도가 가장 높았고, 그 범위를 벗어날수록 감소하

는 것으로 나타났다. 본 연구에선 향의 선호도를 고려하지 않은 채 진행되었지만 고온에서 단기간 건조하거나 저온에서 장기간 건조하는 것보다 온도와 시간을 적절히 조절해야 향이 보존되어 관능적으로 선호도가 높아질 것으로 생각된다.

**총 페놀, 총 플라보노이드 함량**

총 페놀 함량은 시료 1 g 중 mg gallic acid equivalent concentration (GAE)로 나타내었다. 건조 방법에 따른 한라봉 과피의 페놀 함량은 동결건조는 2.26 mg GAE/g, 상온 건조는 2.60 mg GAE/g이었으며, 볶음 후 상온 건조는 2.25 mg GAE/g로 상온 건조, 볶음 후 상온 건조, 동결건조 순으로 높은 값을 나타냈으나 세 처리구 사이에서 유의한 차이는 나타나지 않았다(Fig. 4).

총 플라보노이드 함량은 시료 1 g 중 mg naringin equivalent

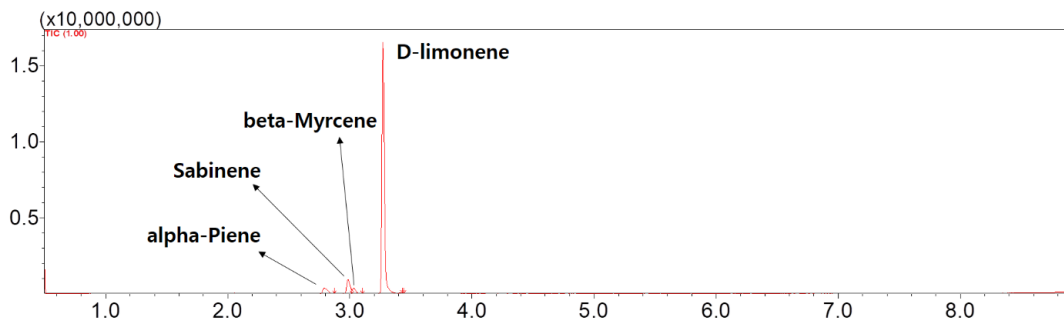


Fig. 3. D-limonene fragrance ingredient extracted from ice frozen in the cooling condenser inside the freeze dryer. It shows that d-limonene, a fragrance component of hallabong rinds with strong aromaticity, was lost by mixing with the water vapor of the sample during the freeze-drying process.

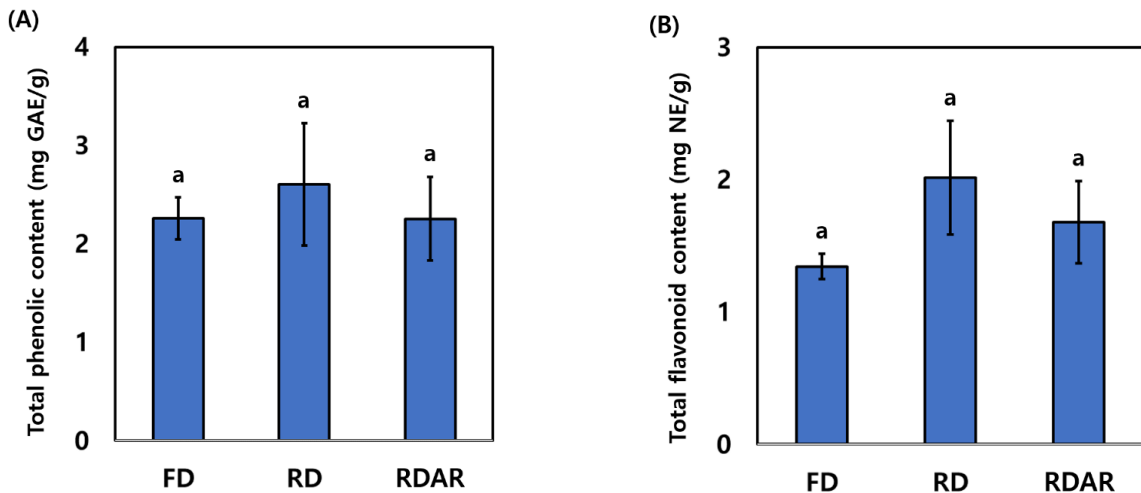


Fig. 4. Difference of total phenolic (A) and total flavonoid (B) of (*Citrus unshiu* × *sinensis*) × *C. reticulata* peel in relation to freeze-drying (FD), room-temperature drying (RD), and room-temperature drying after roasting (RDAR) methods. Different letters among treatments are significantly different at p < 0.05 by Tukey’s HSD test.



concentration (NE)로 나타내었다. 총 플라보노이드 함량은 동결건조는 1.34 mg NE/g, 상온 건조는 2.01 mg NE/g, 볶음 후 상온 건조는 1.68 mg NE/g으로 상온 건조, 볶음 후 상온 건조, 동결건조 순으로 높은 값을 나타냈으나 세 처리구 사이에서 유의한 차

이는 나타나지 않았다. 따라서 한라봉 과피의 건조 방법은 침출차의 총 페놀과 총 플라보노이드 함량에 큰 영향을 주지 않았다.

### DPPH 항산화 활성

항산화 활성은 시료 1 g 중 mg gallic acid equivalent concentration (GAE)로 계산하였으며, 동결건조 4.74 mg GAE/g, 상온 건조 4.33 mg GAE/g, 볶음 후 상온 건조 4.00 mg GAE/g로 나타났다. 동결건조, 상온 건조, 볶음 후 상온 건조 순으로 높게 관찰되었으나 세 처리구 사이에서 유의한 차이는 나타나지 않았다(Fig. 5).

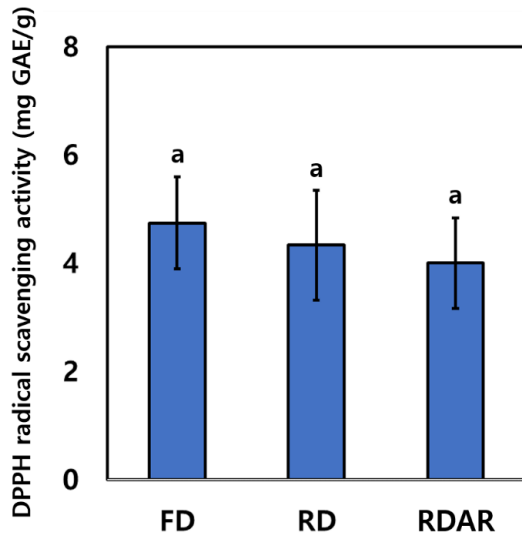


Fig. 5. Difference in DPPH radical scavenging activity of (*Citrus unshiu* × *sinensis*) × *C. reticulata* peel in relation to freeze-drying (FD), room-temperature drying (RD), and room-temperature drying after roasting (RDAR) methods. Different letters among treatments are significantly different at  $p < 0.05$  by Tukey's HSD test.

### 일차대사산물 분석

한라봉 과피의 가공 처리에 따른 물질대사의 변화를 PCA (Principal Component Analysis)로 분석하였다. Fig. 6A는 동결건조, 상온 건조, 볶음 후 상온 건조 처리를 한 한라봉 과피차의 PCA 분석 Scores Plot 결과이며, (B)는 세 집단의 차이를 설명하는 물질 중 VIP (Variable Importance in the Projection) 값이 높고 통계적으로 유의한 것을 정리한 결과이다. PC1이 전체 대사체의 56.1%를 설명하고, PC2는 18.1%를 설명한다. Fig. 6(A) 그래프에 따르면 각 처리 별 시료의 성분들은 유의한 군집화를 보이지 않는다. 따라서 동결건조, 상온 건조, 볶음 후 상온 건조 등의 처리는 한라봉 과피차의 성분에 유의한 차이를 만들지 않는다.

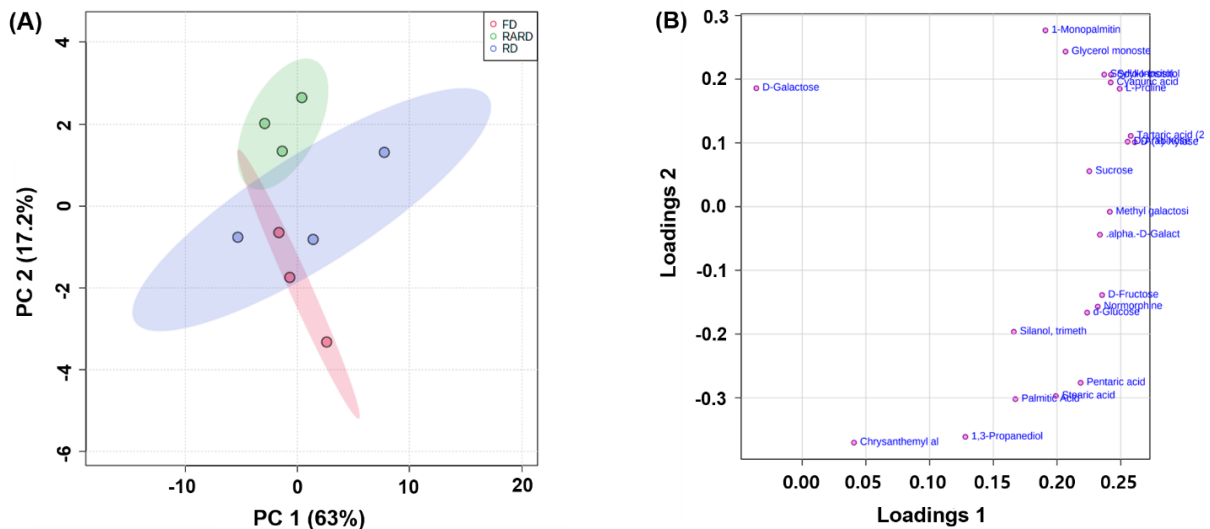


Fig. 6. Principal component analysis (PCA) scores plot (A) and loading plot (B) showing non-significantly different metabolites of freeze-drying (FD), room-temperature drying (RD), and room-temperature drying after roasting (RDAR).

## 고 찰

이번 실험에서는 동결건조, 상온 건조, 볶음 후 상온 건조 세 가지 건조 방법이 한라봉 과피의 생리 성분에 미치는 영향을 비교하였다. 색도는 동결건조의 명도( $L^*$ )가 유의하게 높았고 황색도( $b^*$ ), 색상 각( $h^\circ$ )과 채도( $C^*$ )는 모두 볶음 후 상온 건조가 유의하게 낮았다. 가용성 고형분은 세 처리구 모두 유의한 차이를 나타내지 않았다. 향기 성분의 90~97%를 차지하는 d-limonene은 볶음 후 상온 건조에서 유의하게 높게 검출되었다. 총 페놀 함량, 총 플라보노이드 함량, DPPH 항산화능 모두 세 처리 구에서 유의한 차이가 나타나지 않았다. 수용성 일차대사 산물의 대사체 변화를 PCA 분석 결과 건조 처리 별로 95% 수준에서 군집화가 이루어지지 않았고, 이를 통해 처리 간의 차이가 없음을 알 수 있었다. 이상의 결과를 통해 한라봉 과피의 볶음 후 상온 건조 가공 처리가 과피차 제작 시 차의 향미를 증진시킬 수 있는 건조 방법이라 여겨진다.

시트러스(Citrus) 에센셜 오일은 품종과 추출 및 분리 방법에 따라 약 400개의 화합물이 혼합된 복잡한 혼합물로 85~99%의 휘발성 성분과 1~15%의 비휘발성 성분이 포함되어 있다(Fisher and Phillips, 2008). 그중에서도 limonene은 시트러스 에센셜 오일의 주요 휘발성 화학 성분으로, 전체 오일 성분의 32~98% 범위를 차지한다(Svoboda and Greenaway, 2003). 이러한 limonene은 l-limonene과 d-limonene, 그리고 라세미 혼합물인 dipentene으로 존재한다. 상업용으로 사용되는 d-limonene의 순도는 약 90~98%이며, 기분 좋은 레몬과 같은 향기가 나 향수나 비누, 음식, 음료, 껌 등의 맛과 향의 첨가제로 널리 사용된다(Falk Filipsson *et al.*, 1998). Yang *et al.* (2021)의 연구에 따르면 녹차와 홍차에 시트러스 향을 가진 감귤류 과피를 첨가했을 때 공통적으로 구수한 향이 감소하며 달콤한 향은 증가하는 경향이 보였으며, 박하향과 꽃 향이 증가하고 시트러스 향이 현저하게 증가했다. 가용성 고형분이 적어 단맛이 부족한 한라봉 과피차를 다른 차와 블렌딩하여 맛과 향을 조화롭게 향상시키고, 기능성까지 갖춘 차를 만들 수 있을 것이다. 한라봉 과피차 시료는 식품 지퍼백에 담아 이중으로 포장하여 4°C에서 보관되었지만, 시간의 경과에 따라 시료의 향이 손실되었다. 향미를 중요시하는 차의 특징을 고려하여 한라봉 과피차의 향을 오래 보존하기 위해 진공포장 또는 질소 포장 등 충전재를 활용하거나 방습성이 좋고 열로 밀봉하기 용이한 플라스틱 비닐이나 특수 은박지 등 다양한 포장재를 활용한 포장이 필요하다고 사료된다(Lee, 2015). 이 연구는 한라봉 부산물의 효율적인 활용과 국내 다류의 다양성을 강화하는 기초자료로 이용될 수 있을 것이다.

## 적 요

본 연구는 한라봉의 부산물인 과피를 차의 재료로 활용하기 위해 동결건조, 상온 건조, 볶음 후 상온 건조의 세 가지 건조 방법이 한라봉 과피의 생리 성분에 미치는 영향을 비교하였다. 색도는 동결건조한 한라봉 과피의 명도( $L^*$ )가 유의하게 높았고 황색도( $b^*$ ), 색상 각( $h^\circ$ )과 채도( $C^*$ )는 볶음 후 상온 건조가 유의하게 낮았다. 가용성 고형분은 세 처리구 모두 유의한 차이를 나타내지 않았다. 향기 성분인 휘발성 유기화합물의 90~97%를 차지하는 d-limonene은 볶음 후 상온 건조에서 유의하게 높게 검출되었다. 동결건조는 다른 건조처리보다 휘발성 유기화합물의 함량이 낮았는데, 이는 동결건조과정에서 향기성분의 손실이 일어났기 때문이며 동결건조기 내부에 응축된 얼음에서 한라봉 과피와 동일한 향기성분이 검출되었다. 총 페놀 함량, 총 플라보노이드 함량, DPPH 항산화능 모두 세 처리구에서 유의한 차이가 나타나지 않았다. 수용성 일차대사 산물의 대사체 변화를 PCA 분석 결과 건조 처리 별로 95% 수준에서 차별화된 군집화가 이루어지지 않았고, 이를 통해 처리 간의 차이가 없음을 알 수 있었다. 이상의 결과를 통해 볶음 후 상온 건조 가공 처리가 한라봉 과피차 전처리에 적절한 가공 방법이라고 여겨진다.

## Conflicts of Interest

The authors declare that they have no conflict of interest.

## References

- Abd Rahman, N.F., R. Shamsudin, A. Ismail, N.N.A.K. Shah and J. Varith. 2018. Effects of drying methods on total phenolic contents and antioxidant capacity of the pomelo (*Citrus grandis* (L.) Osbeck) peels. *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.* 50:217-225.
- Ahn, M.S., M.S. Seo and H.J. Kim. 2007. A study on the antioxidative and antimicrobial activities of the citrus unshju peel extracts. *J. Korean Soc. Food Cult.* 22(4):454-461.
- Chen, Y., J. Wu, Y. Xu, M. Fu and G. Xiao. 2014. Effect of second cooling on the chemical components of essential oils from orange peel (*Citrus sinensis*). *J. Agr. Food Chem.* 62 (35):8786-8790.
- Davis, W. 1947. Determination of flavanones in citrus fruits. *Anal. Chem.* 19(7):476-478.



- Eun, J.B., Y.M. Jung and G.J. Woo. 1996. Identification and determination of dietary fibers and flavonoids in pulp and peel of korean tangerine (*Citrus aurantium* var.). Korean J. Food Sci. Technol. 28(2):371-377.
- Falk Filipsson, A., J. Bard, S. Karlsson and W.H. Organization. 1998. Limonene. World Health Organization. International Organization.
- Farahmandfar, R., B. Tirgarian, B. Dehghan and A. Nemati. 2020. Comparison of different drying methods on bitter orange (*Citrus aurantium* L.) peel waste: changes in physical (density and color) and essential oil (yield, composition, antioxidant and antibacterial) properties of powders. J. Food Meas. Charact. 14(2):862-875.
- Fisher, K. and C. Phillips. 2008. Potential antimicrobial uses of essential oils in food: is citrus the answer? Trends Food Sci. Technol. 19(3):156-164.
- Jang, M.J., H.J. Ha, S.R. Yoon, J.E. Noh and J.H. Kwon. 2006. Prediction of optimal leaching conditions for green tea. J. Korean Soc. Food Sci. Nutr. 35(6):747-753.
- Kim, H.S., S.H. Lee and J.S. Koh. 2006. Physicochemical properties of hallabong tangor (*Citrus kiyomi* × *ponkan*) cultivated with heating. Korean J. Food Preserv. 13(5):611-615.
- Kim, Y.J., M.S. Ahn, S.Y. Lee, P.M. Park, H.R. An and P.H. Park. 2022. Fragrance pattern and volatile components according to floral organs in Cymbidium. Korean J. Plant Res. 35(2):362-371.
- Ko, Y.K. 2021. 2020 Citrus Distribution Analysis Data Collection. Jeju Special Self-governing Province Citrus Marketing and Shipping Association, Jeju, Korea.
- Kolb, B. and L.S. Ettre. 2006. Static Headspace-gas Chromatography: Theory and Practice. John Wiley & Sons, NJ (USA).
- Korea Agro-Fisheries and Food Trade Corporation. 2019. 2018 processed food segmentation market status: Tea market. Korea Agro-Fisheries and Food Trade, Naju, Korea.
- Krokida, M. and Z. Maroulis. 2000. Quality changes during drying of food materials. Drying Technol. Agr. Food Sci. 4(2):61-68.
- Lee, C.W., M.B. Kim, Y.J. Oh and S.B. Lim. 2014. Physicochemical properties of citrus hallabong granules. J. Korean Soc. Food Sci. Nutr. 43(4):537-543.
- Lee, G. and S. Yoon. 2003. Monitoring of quality properties with drying of citrus. Korean J. Food Preserv. 10:470-475.
- Lee, J.S. 2015. Korean tea packaging design development research. Asso. Int. Tea Cult. 30:1-20 (in Korean).
- Min, S., H. Park and H. Oh. 2002. A study on the properties of hot water extracts of Korean dried tangerine peel and development of beverage by using it. Korean J. Soc. Food Cookery Sci. 18(1):51-56.
- Park, H.S., H.J. Lee, K.S. Youn, D.S. Kim, H.S. Kim, Y.G. Lee, J.H. Seong and H.S. Chung. 2017. Quality comparison of hot-water leachate from teabags containing *Citrus junos* peels dried using different methods. Korean J. Food Preserv. 24(8):1088-1093.
- Song, H.J. and K.M. Ku. 2021. Optimization of allylisothiocyanate sanitizing concentration for inactivation of salmonella typhimurium on lettuce based on its phenotypic and metabolome changes. Food Chem. 364:130438.
- Svoboda, K. and R. Greenaway. 2003. Lemon scented plants. Int. J. Aromatherapy 13(1):23-32.
- Yang, D.H., S.H. Choi and S.K. Hyun. 2021. Volatile fragrance ingredient of blended tea with added citrus peel. J. Korea Tea 27:49-59 (in Korean).
- Zhuang, X., Y. Lu and G. Yang. 1992. Extraction and determination of flavonoid in ginkgo. Chinese Herbal Medic. 23: 122-124.

(Received 14 March 2022 ; Revised 13 April 2022 ; Accepted 13 April 2022)