



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](#)

석사학위논문

병골과 금골의 에탄올 침출 중
유용성분의 변화



제주대학교 대학원

농화학과

이 상 협

2007년 2월

병굴과 금굴의 에탄올 침출 중 유용성분의 변화

지도교수 고정삼

이상협

이 논문을 농학 석사학위 논문으로 제출함

2007년 2월

이상협의 농학 석사학위 논문을 인준함

심사위원장 _____인

위 원 _____인

위 원 _____인

제주대학교 대학원

2007년 2월

**Changes of Major Constituents by Soaking of
Kumquats and *Citrus platymamma* with
Ethanol Solution**

Sang-Hyup Lee

(Supervised by professor Jeong-Sam Koh)

**A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF THE
REQUIREMENT FOR THE DEGREE OF MASTER OF AGRICULTURE.**

**DEPARTMENT OF AGRICULTURAL CHEMISTRY
GRADUATE SCHOOL
CHEJU NATIONAL UNIVERSITY**

2007. 2

목 차

Summary	IV
I. 서론	1
II. 재료 및 방법	4
1. 실험 재료	4
2. 주정의 처리	4
3. 금귤 및 병귤의 침출특성 조사	4
1) 병귤 및 금귤의 주정농도에 따른 침출조건	4
2) 금귤의 원료 첨가량에 따른 침출조건	5
3) 병귤과피의 침출조건	5
4. 이화학적 성분분석	5
5. 유리당의 분석	6
6. 비타민 C의 분석	7
7. Flavonoid의 분석	7
8. 총 폴리페놀의 분석	10
9. 항산화 활성 검정	11
III. 결과 및 고찰	12
1. 금귤과 병귤의 주정농도에 따른 침출특성	12
1) pH의 변화	12
2) 색도의 변화	14
3) 가용성고형물의 변화	17
4) 산 함량의 변화	20

5) 유리당의 변화	22
6) 비타민 C의 변화	25
7) Flavonoid의 변화	28
8) 총 폴리페놀의 변화	34
9) 항산화활성의 변화	36
2. 금귤의 원료첨가량에 따른 침출특성	39
1) pH의 변화	39
2) 색도의 변화	39
3) 가용성고형물의 변화	41
4) 산 함량의 변화	41
5) 유리당의 변화	42
6) 비타민 C의 변화	44
7) Flavonoid의 변화	44
8) 총 폴리페놀의 변화	45
9) 항산화활성의 변화	47
3. 병귤 과피의 주정농도에 따른 침출특성	49
1) pH의 변화	49
2) 색도의 변화	50
3) 가용성고형물의 변화	50
4) 산 함량의 변화	51
5) 유리당의 변화	53
6) 비타민 C의 변화	54
7) Flavonoid의 변화	54
8) 총 폴리페놀의 변화	55
9) 항산화활성의 변화	55
IV. 요약	59



Summary

In order to prepare functional food materials of citrus liqueur in jeju *Citrus platymamma* and kumquat, it were investigated changes in major constituents of soaking of ethanol concentration, raw material content, *Citrus platymamma* hot air peel. the results were summarized as follows.

1. Soaking below sample 3kg/10l (30%, w/v) of 30~95% spirit solution for 70 days of *citrus platymamma* and kumquat were investigated. pH was decreased according to lower ethanol concentration and pH was 4.28~5.21, 3.87~5.00, 3.99~5.90 of cutted *citrus platymamma* fruits and kumquat fruits and not cutted kumquat. Color a was decreased according to higher ethanol concentration and color b was increase according to higher ethanol concentration. Extract was increased soaking until 20 days, extract content was 1.41~2.74 (%w/v) with cutted *citrus platymamma* and kumquat, 0.05~1.95 (%w/v) with kumquats. Acid content was 0.08~0.5%(v/v). Fructose and glucose and sucrose were main free sugar, fructose and glucose were increased according to lower ethanol concentration, sucrose was highly ethanol concentration, extracted rapidly within early of soaking. the content of vitamin C was increased according to higher ethanol concentration, most early of soaking was extracted sharply. Flavonoids was increased according to higher ethanol concentration and most early of soaking was extracted sharply. Main flavonoids of *citrus platymamma* were narirutin, hesperidin, nobiletin, 3,5,6,7,8,3'4'-methoxylated flavone, tangeretin, narirutin was highly 312.8~557.5 ug/ml of *citrus platymamma* in 95% ethanol concentration next 3,5,6,7,8,3'4'-methoxylated flavone>nobiletin>tangeretin>hesperidin. Main flavonoids were rutin, hesperidin, neohesperidin, quercitrin, myricetin of kumquat, rutin was highly at 118.3~159.1 ug/ml of cutted kumquat and 15.8~77.2 ug/ml of kumquat in 95% ethanol concentration. Total polyphenol was increased according to higher ethanol concentration, after of soaking 20 days was most

extracted. Total polyphenol was 403.7~543.3 ug/ml with cutted *citrus platymamma*, 270.8~280.2 ug/ml with cutted kumquat of higher of 2 times and cutted kumquat than was higher. Antioxidative activities was increased according to higher ethanol concentration, *citrus platymamma* and kumquat was 38.2~72.2%, 5.4~18.4% with 30~95% ethanol concentration for 70 days. For preparation of liqueur was most condition, it is necessary to soak with 60~95% ethanol concentration for cutted fruits 20~30 days and the original form more than 50 days, and then to blend.

2. 70% spirit solution soaking of raw material contents for 70 days were investigated. Changes in pH and color a were decreased, color b was increased according to higher raw material contents. Extract, acid content, free sugar were increased according to higher with raw material content. Vitamin C was increased according to higher with raw material content, it was not changes for until 10 days soaking. Flavonoid was increased according to higher with raw material content, Early soaking with 70% raw material content was fast increased, 90% raw material content was late of shortly after soaking, it was not changes of pass 10~20 days. Rutin contents was 139.4~291.1 ug/ml with 90% raw material contents, the rest flavonoids contents were largely with 70~90% raw material contents. Changes in total polyphenol was fast soaking in early soaking and that was increased according to higher raw material contents, that was lower most of soaking period under 50% raw material contents, not changes more than 70% raw material contents after 20 days. Antioxidative activities was less effect for raw material contents and soaking period that was necessary to soak with more than 30% raw material contents. Therefore For preparation of liqueur with 70% ethanol concentration, it is necessary to soak of raw material content with 30~70%.

3. Soaking of *Citrus platymamma* peel dried with hot air 500g/10l (5%, w/v) of 30~95% ethanol concentration for 70 days were investigated. Changes in pH was low 5.19~4.80 with 30% ethanol concentration, that was decreased according to lower

ethanol concentration, soaking after 10 days until was fast lower. Color a was decreased and color b was increased according to lower ethanol concentration. Extract was 2.00~2.19 % (w/v) with 30~70% ethanol concentration, that was most lower with 95% ethanol concentration, continuously increased. Acid content was 0.18~0.21 % (v/v) with 30~70% ethanol concentration, 0.13~0.15 % (v/v) with 95% ethanol concentration. Changes of free sugar was increased according to lower of fructose and glucose, sucrose was decreased according to higher of except 95% ethanol concentration. changes in vitamin C was increased according to higher, difference of content was lower of under 50% ethanol concentration. Most flavonoids was fast extracted more than 80% for 3~5 days soaking. Flavonoids was increased according to higher ethanol concentration except to soak 95% ethanol concentration, content in 95% ethanol concentration was most low, content in 70% ethanol concentration was most high. Content in total polyphenol was 628.8~711.2 ug/ml with 30~70% ethanol concentration for 20 days soaking, content was most high with 95% ethanol concentration. Therefore For preparation of liqueur with *citrus platyamma* peel, it is necessary to soak 50~70% ethanol concentration for 20 days to raise at raw material rate, heighten content of major constituents.

I. 서론

인류의 기원과 함께 자연적으로 발생된 술은 여러 지역, 민족, 기후, 풍토에 따라 특색을 지닌 술로 발전하였다. 제주 술의 역사는 1520년 조선 중종 때 김정(金淨)이 쓴 '제주풍토록(濟州風土錄)'에 '쌀은 매우 적어 청주는 귀하고 소주를 쓴다' 고 하여, 술에 대한 구체적인 기록이 처음으로 나오며, 1653년과 1817년 '탐라지(耽羅誌)에 '소주를 많이 마신다' , '오갈피 우슬고주를 마신다' 고 하여 증류식 소주와 약용주류가 일반화되었음을 알 수 있어, 현재 리큐르의 전신이었음을 알 수 있다. 제주 토속 민속주에는 대부분이 가양주 형태로 빚어져 구전 또는 가전비법으로 약 80여종이 전해 왔으나, 일제시대를 겪으며, 대부분이 명맥이 끊어 졌다. 제주의 술은 발효주로 오메기술, 강술, 허벅술, 증류주에는 고소리술, 고구마 소주, 기타 주류에는 당유자 소주, 밀감술, 불래술, 생지황술, 시로미술, 오갈피술 등이 전해지고 있다.¹⁰⁾ 리큐르(liqueur)란 혼성주 즉 여러 종류의 증류주나 알코올에 과일, 약초, 향초, 종자류 등의 추출물이나 당류, 향료, 색소를 가해 제조한 주류를 말하며, 식욕 증진제 또는 칵테일로 응용되었다. 리큐르는 고대 그리스의 히포크라테스(Hippocrates)가 와인에 약초를 첨가하여, 14세기 유럽에 페스트(pest)가 대유행 했을 때는 식물성의 향유나 강장제를 사용한 리큐르가 보물 같은 약이었다고 전해진다. 우리나라의 경우 1991년 이전까지는 현재의 일반증류주 및 리큐르 형태인 주류를 고량주, 인삼주, 기타제제주로 분류하였으나, 주세법을 개정하여 1991년 7월부터는 고량주, 럼, 보드카, 진, 위스키형 기타제제주를 일반증류주, 알코올강화 포도주 및 와인쿨러를 과일주로, 인삼주, 매실주, 오가피주 등은 리큐르로, 미림은 기타주류로 분류하고 있다. 일반적으로 일반증류주와 리큐르는 제조방법상 유사한 점이 많으나, 이들 주류의 구분은 주류 제조과정상 최종 제품의 엑스분이 2도미만인 것은 일반증류주로, 2도 이상인 것은 리큐르로 분류하고 있다. 리큐르는 지역, 기후, 풍토 등과 관련성이 적으며 주정, 당, 물 그리고 각종의 향미료를 혼합하여 별도의 향미를 지닌 술을 만들 수 있기 때문에 모방하기 쉽고 동시에 새로운 독창적인 개발 및 응용범위가 넓으며, 위스키, 브랜디 등 대표적인 양주는 오랜기간 숙성에 의해 향과 맛을 조화시키지만 리큐르는 단기간에 제조할 수 있다는 장점을 지니고 있다.³¹⁾

현재는 음주문화의 다양성과 국제화로 인해 맥주, 포도주, 위스키와 같은 보존성이 높

고 색상이 고운 서양의 술들이 많이 수입되고 있다.¹⁾ 웰빙에 대한 인식이 확산되면서 기능성 식품이 식품산업에서 확고한 자리를 잡으면서 각종 약초와 과실을 침출시켜 제조하는 약용침출주의 소비도 증가하고 있다.²⁾ 제주지역 특산물 중에서 기능성물질을 함유하고 있는 감귤류를 이용한 리큐르 상품을 개발한다면 주류 분야에서 단순한 희석식 소주보다 소비자의 욕구를 충족시켜줄 수 있을 것으로 여겨진다.

감귤재배는 고려자시(高麗事誌)에는 476년 백제 문주왕(文周王) 때 '탐라국으로부터 공물을 받았다'고 하였으며, 그 이후 조선시대에 금귤, 유감, 동정귤, 청귤, 산귤, 감자, 유자, 당유자, 왜귤 등이 주로 재배되었으며, 현재에는 한라봉 등 만감류 재배가 점차 확대되고 있는 실정이다. 제주감귤은 생명산업이라 할 만큼 중요한 산업이며, 총생산량의 16%, 농가소득의 약 51%를 점유하고 있으며, 감귤유통명령 및 품질향상과 생산량 조절로 인한 연간 50~60만톤이 생산되고 있다. 현재 재배되고 있는 품종은 흥진조생과 궁천조생으로 온주밀감의 과잉생산체제라는 구조적인 한계에 직면하게 되었다. 따라서 감귤산업의 안정적인 발전을 위한 새 수요창출이 필요한 시점으로 제주 감귤의 이용기술개발로 새로운 감귤 품종의 다양화 및 산업화가 절실한 실정이다.¹¹⁾

감귤에 많이 함유하고 있는 polyphenol류는 두 개 이상의 벤젠고리에 수산기가 결합된 화학구조를 갖고 있는 성분으로 flavonoid, phenolic acid, coumarins, lignans 등에 속하는 화합물들이다.³⁾ 특히 감귤에서 가장 많이 알려진 flavonoid는 일반적으로 benzo- γ -pyrone 구조에 의해 특징 지워지는 페놀성 화합물이며, flavonols, flavones, flavanones, isoflavones, catechins, 그리고 anthocyanidins 등으로 분류된다.⁴⁾ 현재까지 감귤류에서 약 60여종의 flavonoid가 분리되었으며, 새로운 생리활성 성분이 계속하여 발견되고 있다.⁵⁾ 감귤류에는 rutin, diosmin과 같은 일반적인 flavonoid와 hesperidin, naringin과 같은 감귤류 특유의 flavonoid, 그리고 채소나 과일에서는 보고되지 않은 감귤류 고유의 tangeretin, nobiletin과 같은 flavonoid가 함유되어 있다. 최근 tangeretin이 암세포의 침윤 및 전이방지, 암세포의 자살유도작용(apoptosis), 백혈병 세포의 분화촉진 등에 효과가 있는 것으로 밝혀졌다.⁶⁾ 또한 이들의 기능성에 대한 평가로서 항산화작용, 순환기계통 질병의 예방, 항염증, 항알레르기, 항균, 항바이러스, 지질저하작용, 면역증강작용, 모세혈관 강화작용 등이 보고되었으며,^{7,8)} 특히 감귤껍질 중의 naringin은 항균작용이 있으며, hesperidin은 혈압저하효과가 있음이 보고되었다.^{9,10)}

금귤(Kumquats)은 감귤 속(*Citrus*)과 다른 *Fortunella*속에 해당된다. 여기에는 계란모양

의 oval kumquat(환실 금귤, 장실 금귤, *Fortunella margarita*), round kumquat(영과 금귤, *F. japonica*), large kumquat(*F. crassifolia*, *Fortunella margarita* × *Fortunella japonica*)가 있다. 유사품종으로 limequats에는 eustis, lakeland 품종이 있다.

국내에서는 제주지역과 남해안 일대에서 노지 또는 무가온 하우스 재배로 주로 영과 금귤을 생산하고 있다. 영과 품종은 30×30 mm의 구형으로 13 g 정도이다. 과일 표면은 매끈하고, 유포는 밀생하며 극히 작다. 껍질 색깔은 등황색이며, 성숙할 때의 껍질 두께는 3 mm 내외이다. 양낭(과즙주머니)은 5~8실로 분포되어 있다. 과육은 유연하나, 과즙량은 많지 않으며, 종자 수는 7~8개 이다. 생식용으로 주로 이용되고 있으며, 잼, 액상차, 씨를 빼 금귤시럽, 건조금귤 등으로 가공되기도 한다. 현재 금귤에 대한 보고는 금귤이 N-nitrosodimethylamine의 생성에 미치는 영향,²⁹⁾ 금귤의 휘발성 향기성분³⁰⁾ 등이 보고되고 있다.

병귤(瓶橘, *Citrus platymamma*)은 상록 활엽수로 잎은 계란형이며, 내한성이고 병충해에 강하다. 과일의 형태는 탐라지(耽羅誌)에 '별귤(別橘)의 과일은 계란 정도이고, 담황색이다. 위쪽은 넓고 아래쪽은 좁으며, 병과 같이 매달려 있어 병귤(瓶橘) 혹은 벤줄이라 한다고 기록되어 있다. 잎은 피침형이고, 길이 6 cm 정도이고, 과일의 크기는 토양 비옥도에 따라 다르지만 종경 6~8 cm, 횡경 5~7 cm이고, 무게는 70 g 정도이고, 종자는 30개 이다. 제주재래귤에서 향기가 뛰어나 제주민속주나 감귤액상차의 제조에 첨가하는 경우 품질이 향상된다.¹¹⁾ 현재 병귤에 대한 보고서는 재래감귤에 대한 성분연구 중 병귤에 대한 보고가 있을 뿐, 병귤을 포함한 제주재래귤에 대한 구체적인 연구에 대한 보고서는 미흡한 실정이다.

그리고, 제주감귤이 부가가치 창출 및 이용성 증진으로 새 소득원 발굴과 더불어 품종 다양화에 기여하고, 천연성, 기능성, 차별성 등 웰빙인식의 확산으로 인한 현대인의 소비 패턴에 부응하는 제품개발 및 이용기술에 대한 연구가 필요한 시점에 있다.

따라서, 제주 향토 재래귤인 병귤과 독특한 외형적 특색을 지니며, 제주에서 주로 재배되는 금귤의 새로운 식품소재화를 위하여 감귤 리큐르의 상품생산에 토대가 되는 이화학적 성분 및 생체조절기능을 높일 수 있는 침출특성에 대한 기초적인 연구를 수행함으로써, 제주감귤의 수요확대와 제주의 특색을 지닌 상품의 다양화에 기여하고자 하였다.

II. 재료 및 방법

1. 실험재료

본 실험에 사용된 금귤(kumquat)은 서귀포시 월평동에서 재배되고 있는 영과(*fortunella japonica*) 품종을 2006년 3월에 구입하여 깨끗이 세척한 후 -20℃에서 저장하면서 침출특성을 조사하는데 사용하였다.

병귤(*Citrus platymamma*)은 난지농업연구소 감귤연구센터 포장(서귀포시 신호동)에서 2006년 2월에 수확한 것을, 그리고 병귤 과피는 제주특별자치도 농업기술원 감귤유전자원포장(제주시 애월읍 상귀리)에서 채취하여 열풍건조 한 것을 과피부위를 실험재료로 사용하였다.

2. 주정의 처리

침출용매로 사용된 발효주정은 알코올 함량이 95%로 알코올 향이 매우 강하여서, 탈취제로 활성탄을 1/당 1.3g 비율로 유리용기에 넣어 잘 저어준 다음 뚜껑을 닫고 15~18시간 동안 방치한 후 여과지로 2~3회 반복하여 여과하였다. 침출용매로는 탈취·여과한 주정에 증류수로 30~95%가 되도록 알코올 함량을 조정해 다음 15℃에서 10일 동안 주정과 증류수가 잘 혼합되도록 유리용기에 넣어 밀봉하여 숙성시킨 것을 사용하였다.

3. 금귤 및 병귤의 침출특성조사

1) 금귤과 병귤의 주정농도에 따른 침출조건

활성탄으로 탈취한 95% 발효주정에 증류수를 이용하여 각각 30, 60, 95%로 주정농도가 되도록 조절해 다음 숙성시킨 침출용매와 금귤의 과실을 4등분으로 절단한 것과 원형인 것을 15ℓ 유리용기에 3kg/10ℓ(30%, w/v) 비율로 시료를 첨가하여 뚜껑을 덮고 빛이 들지 않게 차광하여 실온에서 침출하였다. 병귤의 경우는 8등분으로 절단한 것을

침출시료로 사용하였으며, 주정농도 및 침출방법은 금귤과 동등하게 실시하였다. 금귤과 병귤의 경시적인 침출특성을 조사하기 위한 침출액은 5~10일 간격으로 점차 기간을 늘리면서 sampling 한 다음 0.45 μm membrane filter로 여과하였으며, 70일까지 sampling 한 시료를 4°C를 유지하는 냉장고에 보존하면서 성분분석에 사용하였다.

2) 금귤의 원료첨가량에 따른 침출조건

금귤의 과실을 세척 후 절단한 생체시료에 대하여 70% 주정농도로 조절된 것을 침출용매로 사용하여 원료첨가량을 10, 30, 50, 70, 90%(w/v) 비율로 첨가하여 경시적인 침출변화를 조사하였다. 원료첨가량에 따른 침출시료는 5~10일 간격으로 점차 기간을 늘리면서 sampling 한 다음 0.45 μm membrane filter로 여과하였으며, 70일까지 sampling 한 침출시료액을 4°C를 유지하는 냉장고에 보존하면서 성분분석에 사용하였다.

3) 병귤 과피의 주정농도에 따른 침출조건

침출용매로 각각 30%, 50%, 70%, 95% 주정농도가 되도록 증류수를 사용하여 조절된 다음 건조과피 첨가량을 500 g/10 l (5%, w/v)비율로 첨가하여 경시적인 침출변화를 조사하였다. 주정농도에 따른 침출시료는 5~10일 간격으로 sampling 한 다음 0.45 μm membrane filter로 여과한 후, 70일까지 sampling 한 시료를 4°C를 유지하는 냉장고에 보존하면서 성분분석에 사용하였다.

4. 이화학적 특성

금귤과 병귤의 침출기간에 따른 이화학적 특성을 조사하기 위하여 0.45 μm membrane filter로 여과한 후 침출시료액에 대하여 pH는 pH meter(Metrohm 691, Swiss), 색도는 분광색차계(color system JS555m, Japan)로 Hunter L, a, b값을 측정하였으며, 가용성고형물 함량은 여과시킨 침출시료액 10 ml를 중량병에 취하여 105°C에서 증발시켜 남은 증발 잔유물을 측정하였다. 산함량은 침출시료액 5 ml에 증류수를 일정량 가한 후 phenolphthalein을 2~3방울을 첨가하여 0.1N NaOH로 담홍색이 될 때까지 적정한 다음 citric acid로 환산하여 산 함량을 계산하였다.

5. 유리당 분석

주정농도, 원료첨가비율 등 침출처리 및 기간에 따른 유리당의 분석은 각각의 침출시료액을 3차 증류수로 분석농도에 알맞도록 5~20배 희석한 다음 C₁₈ Sep-pak cartridges(waters)를 통과 시킨 후 0.2 μm membranes filter(Millipore, USA)로 여과한 것을 분석용 검액으로 하였다. 분석에 사용된 표준품은 sigma사 제품을 사용하였고, fructose, glucose, sucrose 농도는 0.1~0.5 mg/ml로 조제하여 0.2 μm membranes filter(Millipore, USA)로 여과한 것을 사용하였으며, HPLC 분석조건 및 대표적인 크로마토그램은 Table 1에 나타내었고, 동일조건에서 실시한 표준용액의 검량선을 작성하여 정량하였다.

Table 1. HPLC conditions for free sugars analysis

Parameters	Conditions
Column	Prevail Carbohydrate 5 μm, 4.6×250 mm(Alltech)
Mobile phase	Acetonitrile : water = 75 : 25
Detector	ELSD 2000
Flow rate	1 ml/min
Injection volume	10 μl

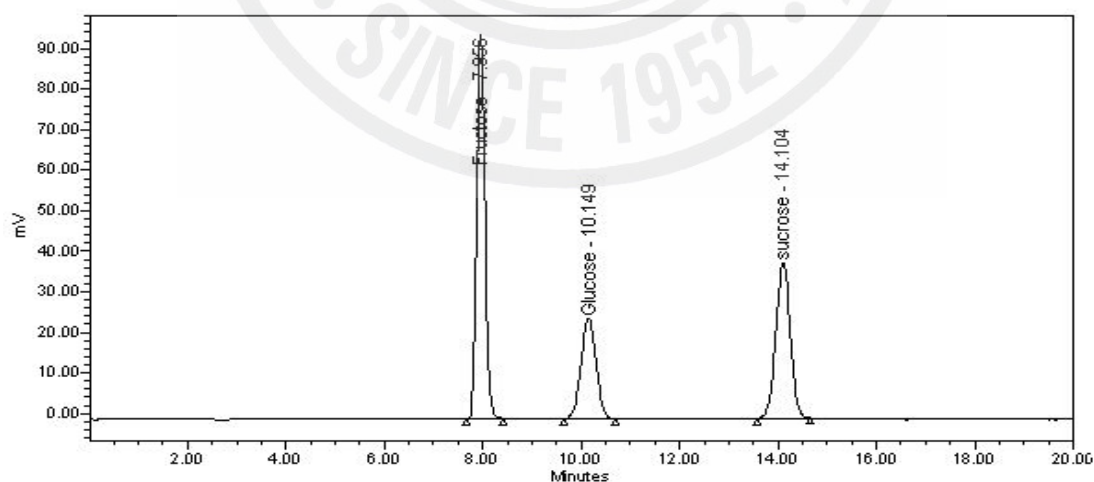


Fig 1. HPLC chromatogram of standard free sugars.

6. 비타민 C의 분석

병골과 금골의 침출 중 비타민 C 함량은 hydrazine비색법으로 정량하였다.¹²⁾ 여과한 침출액 1 ml에 5% metaphosphoric acid 1 ml를 가한 후 시험관에 0.03% 2,6-dichlorophenol indophenol 용액을 1 ml와 1% thiourea용액 2 ml를 가한 후, 다시 0.2% 2,4-dinitrophenyl hydrazine 용액을 1 ml를 가하였다. 37°C에서 3시간 보온한 후 시험관을 빙수 중에 넣고, 85% 황산 5 ml를 가한 후 흔들어 혼합하여 실온에서 30~40 분간 방치 후 520nm에서 흡광도를 측정하였다. 이때 비타민 C 함량은 L-ascorbic acid(Sigma Chemical Co.)를 표준물질로 하여 3.125~100 µg/ml 농도로 표준곡선을 나타낸 후 계산한 값으로 하였다.

7. Flavonoids 분석

Flavonoids의 함량은 침출액 1 ml에 각각 methanol로 5배 희석한 후 0.2 µm membrane filter(Millipore, USA)로 여과한 것을 HPLC(waters 2690, USA) 분석용 시료로 사용하였다. 표준품은 rutin, narirutin, hesperidin, neohesperidin, diosmin, quercitrin, quercetin, naringenin, hesperitin(Sigma Chemical Co.), myricetin, nobiletin, 3,5,6,7,8,3',4'-methoxylated flavone, tangeretin(The University of Tokyo)으로 하였다. Hesperidin, diosmin, neohesperidin은 Dimethyl sulfoxide(DMSO)을 일정량 넣어 녹였으며, 이외의 제품은 methanol로 용해시켜 정용하였다. 각 표준품에 대한 농도와 최대 흡수파장, 계산식, 상관계수는 Table 3과 같다. 분석조건은 Table 4에서 보는 바와 같이 이동상은 0.1% phosphoric acid와 acetonitrile:methanol(50:50)로 농도기울기를 변화시키면서 분석하였고(Table 5), 표준용액의 chromatogram은 Fig. 2에 나타내었다.

Table 2. HPLC conditions for flavonoids analysis

Parameters	Conditions
Column	Capecell pak C ₁₈ UG120 5 μm 4.6×250mm (Shiseido)
Mobile phase	Solvent A : 0.1% phosphoric acid Solvent B : Acetonitrile/Methanol(50:50)
Detector	996 PDA(waters, USA), UV 270nm
Flow rate	0.9 ml/min
Injection volume	10 μl

Table 3. HPLC gradient condition mobile phase for flavonoids analysis

Time(min)	0.1% phosphoric acid	Acetonitrile : Methanol (50:50)
0	69	31
10	62	38
35	30	70
40	30	70
41	69	31
50	69	31

Table 4. Maximum absorbance, concentration and correlation of standard flavonoids solution

Flavonoids	Maximum absorbance	Concentration range (µg/ml)	Correlation	
			y=ax+b	R ²
Rutin	255	12.5 ~ 100	y=7E-05x+2.066	0.9996
Narirutin	282.8	25 ~ 200	y=0.0003x+0.2617	0.9998
Hesperidin	284	6.25 ~ 50	y=4E-05x+1.8753	0.9973
Diosmin	346.9	12.5 ~ 100	y=8E-05x+3.4189	0.9964
Neohesperidin	284	7.5 ~ 60	y=6E-05x+2.0036	0.9995
Quercitrin	255.6	6.563 ~ 52.5	y=0.0001x+2.2109	0.9986
Myricetin	253.3	5 ~ 40	y=4E-05x+2.1087	0.9973
Quercetin	255.6	5 ~ 40	y=3E-05x+0.4974	0.9982
Naringenin	288.7	5 ~ 40	y=7E-05x+1.3406	0.9966
Hesperitin	287.5	5 ~ 40	y=8E-05x+0.5925	0.9994
Nobiletin	333.8	12.5 ~ 100	y=4E-05x+1.6533	0.9982
MfF ¹⁾	342.2	9.375 ~ 75	y=7E-05x+2.5263	0.9993
Tangeretin	323.1	7.5 ~ 60	y=4E-05x+2.3459	0.9972

¹⁾ 3,5,6,7,8,3'4' methoxylated flavone.

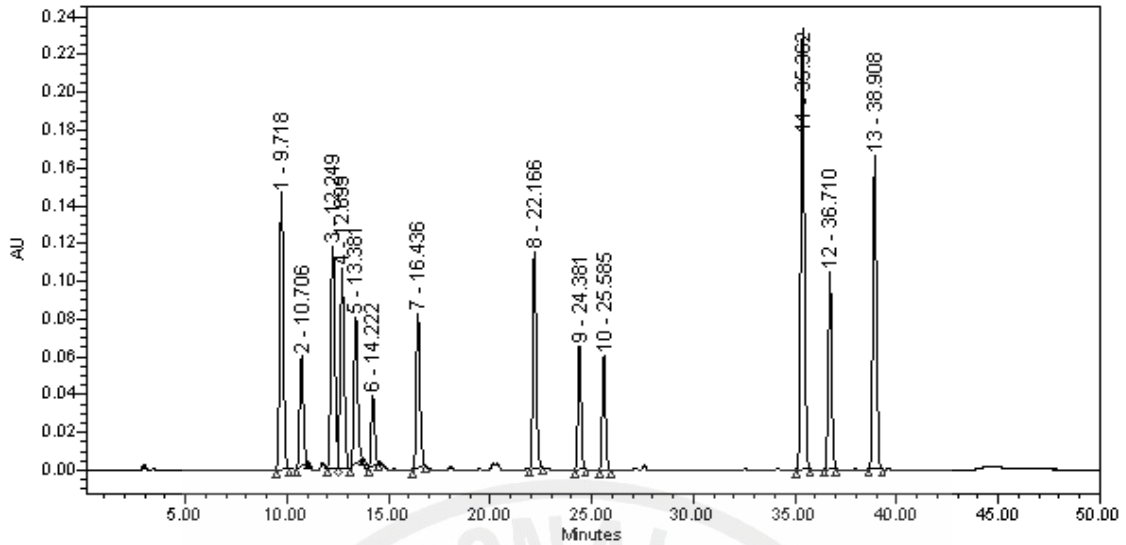


Fig 2. HPLC chromatogram of standard flavonoids solution.

1. Rutin, 2. Narirutin, 3. Hesperidin, 4. Diosmin, 5. Neohesperidin 6. Quercitrin,
7. Myricetin, 8. Quercetin, 9. Naringenin, 10. Hesperitin, 11. Nobiletin,
12. 3,5,6,7,8,3'4' methoxylated flavone, 13. Tangeretin

8) 총 폴리페놀 분석

총 폴리페놀 함량은 Folin-Ciocalteu법¹³⁾으로 측정하였다. 즉, 침출액을 증류수로 5배 희석한 시료 1 ml에 50% Folin-Ciocalteu phenol reagent 1 ml를 넣은 후 10% Na₂CO₃ 1 ml를 가한 후 충분히 혼합한 후 1시간동안 실온에 방치한 다음 UV-spectrophotometer(UV-1600 Shimadzu, Tokyo, Japan)을 이용하여 700nm에서 흡광도를 측정하였다. Gallic acid(Sigma Chemical Co.)를 표준품으로 하여 검량선을 작성한 후 총 폴리페놀 함량을 산출하였다(Fig 3).

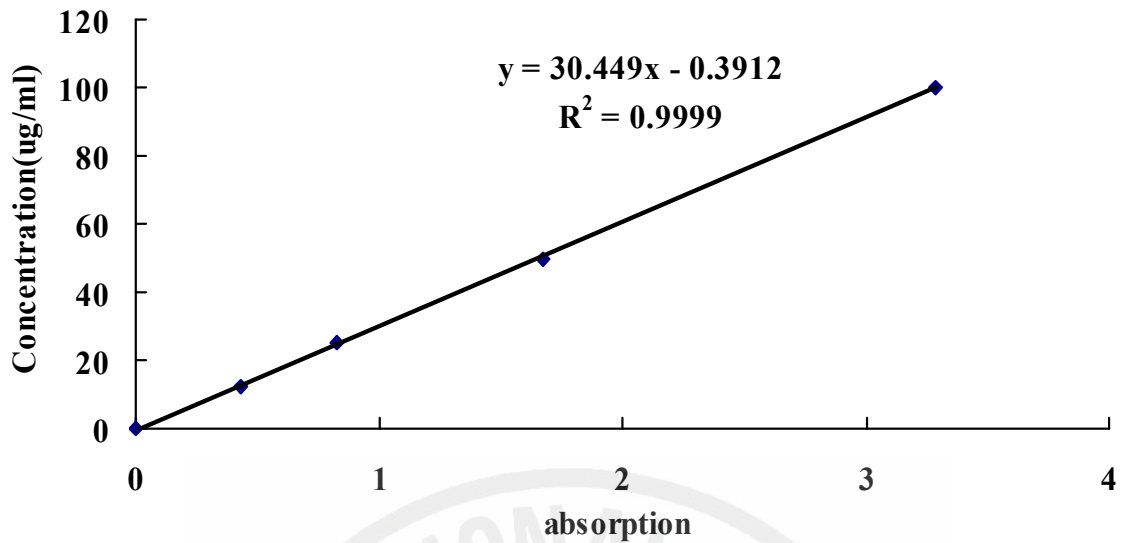


Fig 3. Standard calibration curve of total polyphenol.

9) 항산화 활성의 검정

항산화 활성의 검정방법은 Blis 등의 방법¹⁴⁾을 변형하여 DPPH(1,1-diphenol -2- picl hydrazyl) free radical에 대한 전자공여능(Electron Donating Abilities)을 측정하였다. 시험관에 주정농도 및 원료비율을 달리하여 경시적으로 sampling 한 혼합한 다음 각각의 침출액 0.1 ml에 ethanol 0.9 ml를 혼합한 다음 0.25mM DPPH(in ethanol) 1 ml를 넣은 후 vortex mixer로 10초간 진탕하고 15분간 실온에서 반응시킨 후 분광광도계를 사용하여 잔존하는 DPPH 자유라디칼을 520nm에서 흡광도를 측정하였다. 침출액 무첨가구인 경우는 침출액 대신 0.1 ml ethanol를 가한 것을 대조구로 사용하였다. 항산화효과는 침출액을 첨가하지 않은 구에 대한 침출액을 첨가구의 흡광도 차이를 백분율로 나타내었다.

$$\text{DPPH radical scavenging (\%)} = (A_{\text{control}} - A_{\text{sample}}) / A_{\text{control}} \times 100$$

A_{sample} : 침출액 첨가구의 흡광도

A_{control} : 침출액 무첨가구의 흡광도

Ⅲ. 결과 및 고찰

1. 금귤과 병귤의 주정농도에 따른 침출특성

1) pH의 변화

주정농도를 달리한 병귤의 침출기간 중 pH의 변화는 Fig 4와 같다. 병귤 과실물 절단 하였을때 주정농도 30%에서 4.51~4.28이고, 주정농도 60%에서 4.77~4.61, 주정농도 95%에서는 5.21~5.00으로 주정농도가 낮을수록 pH가 낮았다. pH에 깊게 관여하는 산 함량이 주정농도가 낮을수록 즉 물 비율이 높음에 따라 많이 침출되어 pH가 감소하는 것으로 보였으며, 침출용매인 주정농도도 pH에 영향을 주는 것 같았다. 전체적으로 pH 변화는 침출직후부터 20일까지 점진적으로 감소하는 경향이였으며, 30일을 경과하면서는 변화없이 주정농도에 따라 각각 일정한 값을 나타내었고, 주정농도에 따른 변화양상은 매우 유사하였다.

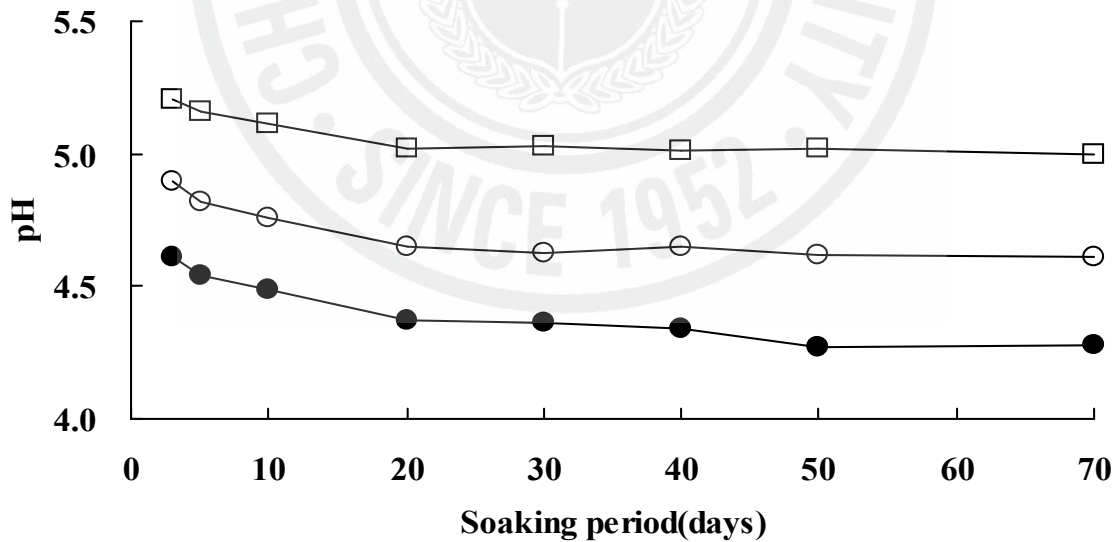


Fig. 4 Changes in pH of extract of cutted *Citrus platymamma* fruits at different ethanol concentration during soaking period.

Ethanol concentration : ●-● 30%, ○-○ 60%, □-□ 95%

금귤 시료의 외형적 특성을 고려하여 리큐르를 제조하는데 시료 전처리 방법으로 절단 하였을 때와 절단하지 않고 금귤 열매가 지니는 이미지를 담은 원형 그대로 사용하였을 때 각각의 침출 중 pH 변화는 Fig. 5와 6에 나타내었다. 금귤의 생과를 4등분으로 절단 한 시료인 경우 침출직후부터 70일까지 각각 주정농도 30%에서의 pH 변화는 4.25~3.87, 주정농도 60%에서 4.51~4.30, 주정농도 95%에서는 5.00~4.68이었으며, 병귤 절단 시료에서와 마찬가지로 주정농도가 낮을수록 pH가 크게 낮아지는 것을 알 수 있었다. 금귤의 생과를 그대로 사용한 원형시료는 Fig. 6과 같이 주정농도 30%는 5.41~3.99, 주정농도 60%는 5.90~4.28, 주정농도 95%는 5.78~4.66 이었고, 침출기간이 길어질수록 pH값이 점점 낮아지는 경향을 보였다. 또한, 침출기간에서는 금귤 절단시료와는 달리 침출 50일까지 꾸준한 pH의 감소를 나타내어 전처리방법에 따라 내용성분들이 침출되는 특성에 차이가 있음을 알 수 있었다. 손바닥선인장 침출주의 경우 0~90일까지 pH의 감소가 많았으며,¹⁾ 매실주제조에서 침출기간이 50~100일에 많은 양의 유기산이 용출되었다는 보고¹⁵⁾와는 달리 본 실험에서는 침출직후부터 30일까지에 pH의 변화가 컸으며, 금귤 과실은 손바닥 선인장 및 매실보다 리큐르 제조시에 pH 감소기간이 짧게 나타나 내용성분들이 용출되는 기간이 빠르다는 특성을 지니고 있었다.

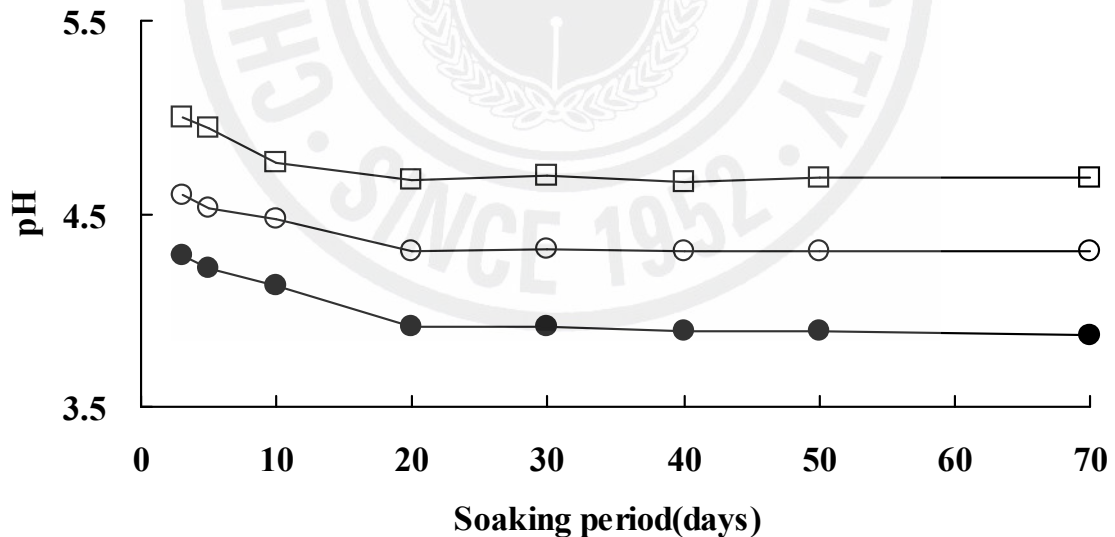


Fig. 5. Changes in pH of extract of cutted kumquat fruits at different ethanol concentration during soaking period.

Ethanol concentration : ●-● 30%, ○-○ 60%, □-□ 95%

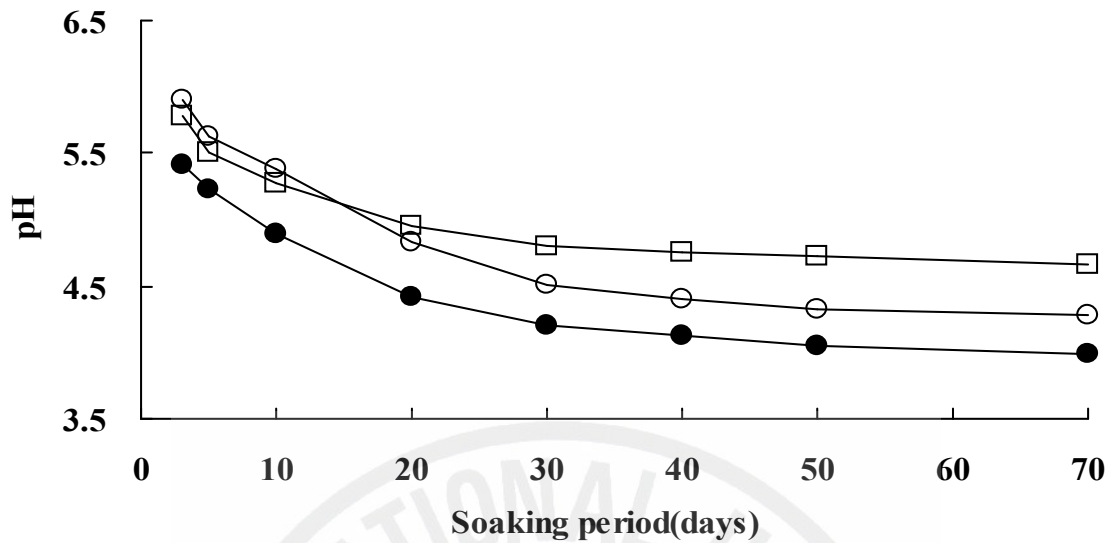


Fig 6. Changes in pH of extract of kumquat at different ethanol concentration during soaking period.

Ethanol concentration : ●-● 30%, ○-○ 60%, □-□ 95%

2) 색도의 변화

감귤의 황색색소의 하나인 carotenoid 성분은 provitamin A로서의 기능, β - carotene 을 중심으로 하는 항암작용과 면역기능의 증강, 그리고 심장질환에 대한 영향 등이 알려진 이래 단순한 색소로서의 의미를 벗어나 기능성 성분으로서 주목을 받고 있다.¹⁶⁾ 주정농도처리를 달리하였을 때, 침출과정에서 병귤 절단시료의 색도변화는 Table 5와 같다. 색도는 L값은 97.28~94.54로 주정농도에 따른 변화는 매우 작았다. a값은 주정농도가 증가할수록 a값이 비례적으로 낮아지는 경향이 있었으며, 주정농도 30%일 때 -4.23~-6.96, 주정농도 60%에서는 -5.24~-8.46, 주정농도 95%는 -9.96~-12.48으로 침출기간보다 주정농도에 의한 영향이 크게 나타났다. b값은 주정농도 30%일 때 10.39~21.50, 주정농도 60%는 12.67~25.32로 주정농도 30%와 60%일 때는 비슷한 값을 보였으며, 주정원액인 95%에서는 28.03~45.82였고, 주정농도가 높을수록 b값이 크게 증가하였다. 침출기간에 따른 변화를 보면 침출 초기인 3~20일 사이에 대부분의 색소성분이 침출되었음을 알 수 있었다. 그 이후에는 거의 변화가 없었으며, 육안으로 관찰하였을 때, 주정농도가

높을수록 더욱 선명한 노란색이 띄었다.

주정농도에 따른 금귤의 절단 및 원형시료의 침출 중 색도변화는 Table 6과 Table 7에 나타내었다. 금귤을 절단하였을 때 병귤 절단 시료와 마찬가지로 L값의 변화는 주정농도 30%와 60%에서는 각각 97.66~97.25, 97.55~96.60로 침출기간 중에 거의 변화가 없었으나, 주정농도 95%인 경우는 97.11~94.44로 좀 더 어두운 색을 띠고 있었다. a값인 경우 주정농도 30%와 60%에서는 -1.71~-3.07로 거의 비슷하였으나, 주정농도 95%에서는 -4.01~-7.64로 주정농도 30% 및 60%보다 초록색에 가까운 색을 띄었다. 색도 b값은 주정농도가 증가할수록 높게 나타났으며, 주정농도 30%일 때는 4.05~6.06, 주정농도 60%는 4.24~8.59, 주정농도 95%는 12.06~36.68로 주 보다 매우 높은 값을 보였다. 침출직 후부터 30일 까지에 급속히 증가하다가 이후에는 큰 변화 없이 각각의 주정농도에 의존하여 일정한 값을 유지하는 경향이었으며, 주정원액에서가 증가폭이 컸다. 금귤을 절단하였을 때 병귤의 변화양상과 유사하게 주정농도가 높을수록 색소성분이 많이 용출되었음을 알 수 있었고, 색소성분이 일정한 값이 보인 30~40일 이상 침출할 필요가 있다고 판단되었다.. 병귤을 절단한 시료와 비교하였을 때, 감귤의 색소를 판단하는 b값이 금귤보다는 병귤에서 높은 값이 측정되었으며, 주정원액에서는 변화양상이 매우 유사하였으나, 주정농도 30%와 60%에서는 금귤이 병귤보다 b값이 상대적으로 낮은 경향을 보였다.

금귤의 생과실을 그대로 이용하는 원형시료의 L값은 주정농도가 증가할수록 높았으며, 침출기간이 경과할수록 약간의 감소가 있었으나, 변화가 작았고, 절단시료보다 약간 밝은 값을 보였다. 색도 a값은 금귤을 절단한 시료의 변화양상과는 달리 침출기간 내내 꾸준히 감소하는 경향이 있었고, 대체로 절단한 시료보다 수치는 낮은 값을 보였으며, 색도 b값인 경우도 주정농도 95%에서 3.44~25.63으로 높은 값을 나타내었으며, 주정농도 30%, 60%에서는 -0.07~3.45, 0.3~5.17였고, 생과실을 그대로 침출하였을 때는 침출직 후부터 70일 까지도 지속적으로 증가하는 경향을 보여 가능한 침출기간을 길게 할 필요가 있었다. 병귤 절단시료, 금귤 절단시료 및 금귤 원형시료를 주정농도를 달리하여 침출하였을 때 주정농도가 높을수록 색소성분이 많이 용출되는 것을 확인 할 수 있었으며, 리큐르 제조시 주정농도를 높일 필요가 있다고 판단되었다.

Table 5. Changes in color of extract of cutted *Citrus platymamma* fruits at different ethanol concentration during soaking period

EtOH	Color	Soaking period (days)							
		3	5	10	20	30	40	50	70
30%	L	96.87	96.03	96.08	95.27	95.33	95.52	95.45	94.54
	a	-4.23	-5.28	-6.07	-6.38	-6.32	-6.26	-6.24	-6.96
	b	10.39	14.18	16.62	18.42	18.18	18.38	18.35	21.50
60%	L	97.28	97.07	96.73	95.73	95.57	96.02	95.92	95.77
	a	-5.24	-6.49	-7.65	-8.01	-8.02	-7.95	-8.30	-8.46
	b	12.67	16.07	20.19	22.77	23.41	23.39	24.79	25.32
95%	L	96.49	95.68	96.17	95.19	94.90	95.28	94.91	94.92
	a	-9.96	-10.89	-11.90	-12.37	-12.29	-11.99	-12.54	-12.48
	b	28.03	31.78	36.94	40.38	41.50	41.59	45.05	45.82

Table 6. Changes in color of extract of cutted kumquat at different ethanol concentration during soaking period.

EtOH	Color	Soaking period (days)							
		3	5	10	20	30	40	50	70
30%	L	97.66	97.72	97.45	97.21	96.99	97.32	97.25	97.43
	a	-1.63	-1.69	-2.03	-1.89	-2.02	-2.17	-2.16	-2.05
	b	4.05	4.19	5.38	5.32	5.64	6.06	6.15	6.27
60%	L	97.55	97.38	97.31	96.60	96.89	97.24	97.04	96.97
	a	-1.71	-2.15	-2.45	-2.39	-2.50	-2.65	-2.88	-3.07
	b	4.24	5.31	6.47	6.84	6.99	7.53	8.19	8.59
95%	L	97.11	96.83	96.08	94.81	95.01	94.93	94.55	94.44
	a	-4.01	-4.78	-6.09	-6.42	-6.38	-6.57	-7.37	-7.64
	b	12.06	15.07	22.06	27.13	27.96	29.50	34.43	36.68

Table 7. Changes in color of extract of kumquat at different ethanol concentration during soaking period.

EtOH	Color	Soaking period (days)							
		3	5	10	20	30	40	50	70
30%	L	98.26	98.26	98.22	97.80	96.67	98.06	98.08	97.80
	a	-0.10	-0.12	0.08	-0.61	-0.69	-0.99	-1.09	-1.30
	b	-0.07	0.30	0.41	1.16	1.47	2.30	2.68	3.45
60%	L	98.16	98.43	98.27	97.77	97.80	98.16	97.93	97.69
	a	-0.20	-0.20	0.03	-0.25	-0.65	-1.15	-1.57	-2.05
	b	0.30	0.29	0.01	0.08	1.05	2.51	3.78	5.17
95%	L	98.16	98.02	97.77	96.47	96.24	96.49	96.35	95.75
	a	-1.49	-2.00	-2.61	-3.90	-4.84	-5.34	-6.14	-6.79
	b	3.44	5.05	7.31	11.82	15.50	17.95	21.64	25.63

3) 가용성 고형물의 변화

병꺽의 생과실을 절단하였을 때 침출하는 동안 가용성고형물 함량의 변화는 Fig 7과 같다. 침출기간 동안 주정농도에 의한 영향은 매우 작았으며, 침출직후부터 20일까지에 가용성고형물 함량이 크게 증가하였으며, 20일 이후에는 변화가 거의 없었다. 주정농도 30%에서 1.57~2.38%(w/v), 주정농도 60%에서 1.45~2.45%(w/v), 주정농도 95%에서는 1.41~2.29%(w/v)로 주정농도에 따른 함량 차이는 보이지 않았으나, 주정원액에서가 조금 낮게 함유하였다.

금꺽을 절단한 시료의 가용성고형물 함량의 변화는 Fig. 8과 같이 병꺽시료와 유사한 변화 양상을 보였고, 침출 후 30일 사이에 변화가 컸으며, 그 이후에는 일정한 값을 유지하는 경향이였다. 병꺽 절단시료보다 금꺽 절단시료에서 가용성고형물 함량이 높았으며, 주정농도 30~95%일 때 1.60~2.74%(w/v)였다.

금꺽 원형시료는 Fig 9에서 보는바와 같이 주정농도 30%에서 0.05~1.85%(w/v), 주정농도 60%에서는 0.02~1.60%(w/v), 주정농도 95%에서는 0.22~1.95%(w/v)로 병꺽 및

금귤의 절단시료와는 변화양상이 침출 중 다르게 나타나 주정원액에서가 가장 높은 함량을 보였으며, 침출기간 내에 지속적으로 증가하는 경향이였다. 병귤 절단시료와 금귤 절단시료의 침출기간 중 전체적인 가용성고형물 함량에 있어서는 큰 차이를 보이지 않았다. 과육에 많이 함유하는 가용성고형물이 침출용매에 녹으면서 침출 후 20~30일에 대부분의 가용성고형물이 용출되었으며, 주정농도에 있어서도 병귤 절단시료와 금귤 절단시료의 함량의 차이는 거의 없었다. 그러나 금귤 과실을 그대로 이용한 원형시료인 경우는 침출기간이 길어질수록 가용성고형물의 증가가 지속적으로 이루어짐을 보여주고 있어 금귤을 절단하지 않고 침출하였을 때는 과육부위에 있는 가용성분이 껍질에 의해 용출이 제한된다고 사료되며, 주정농도가 높을수록 가용성고형물 함량이 높은 것은 껍질에 주로 함유하는 황색색소인 carotenoid 성분이 물보다는 주정에 잘 녹기 때문이라 여겨진다. 리큐르 제조에 있어 가용성고형물 함량을 고려한다면 과실 자체를 침출하는 것보다는 절단하는 것이 제품 수율을 높이는데 효과적이라고 판단되나, 술이 지나는 기호성과 이미지를 고려한다면 이에 대한 관능적 평가와 주정농도를 높이는 것 등 추후 검토가 필요할 것으로 보인다.

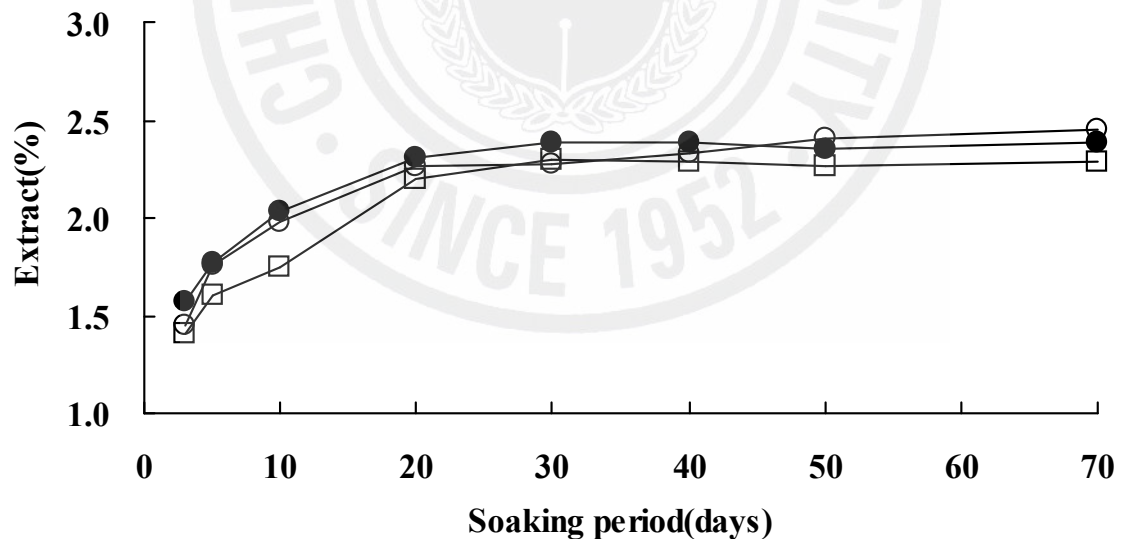


Fig 7. Changes in extract of cutted *Citrus platymamma* fruits at different ethanol concentration during soaking period.

Ethanol concentration : ●-● 30%, ○-○ 60%, □-□ 95%

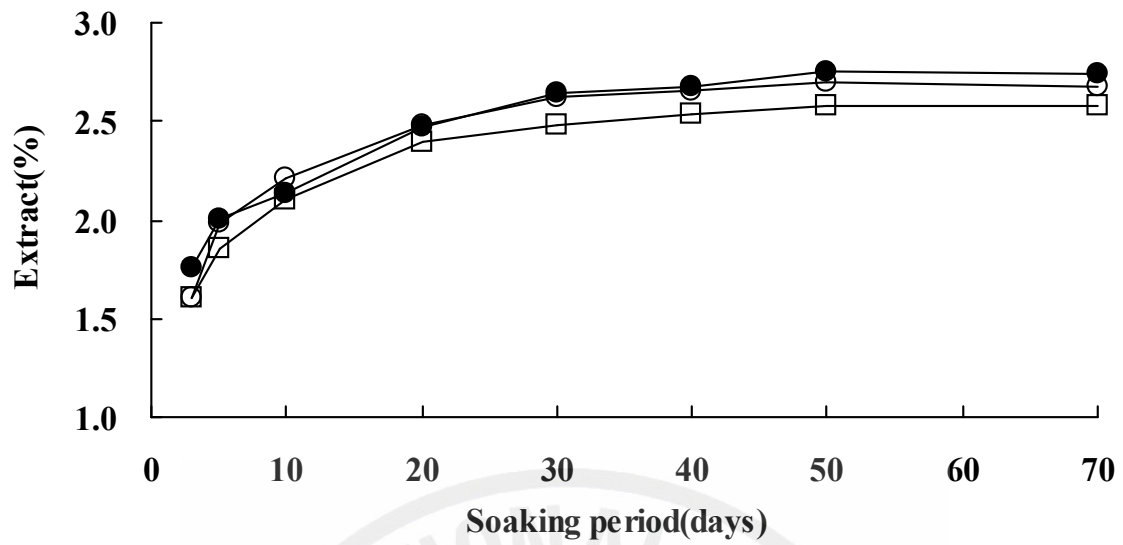


Fig 8. Changes in extract of cutted kumquat fruits at different ethanol concentration during soaking period.

Ethanol concentration : ●-● 30%, ○-○ 60%, □-□ 95%

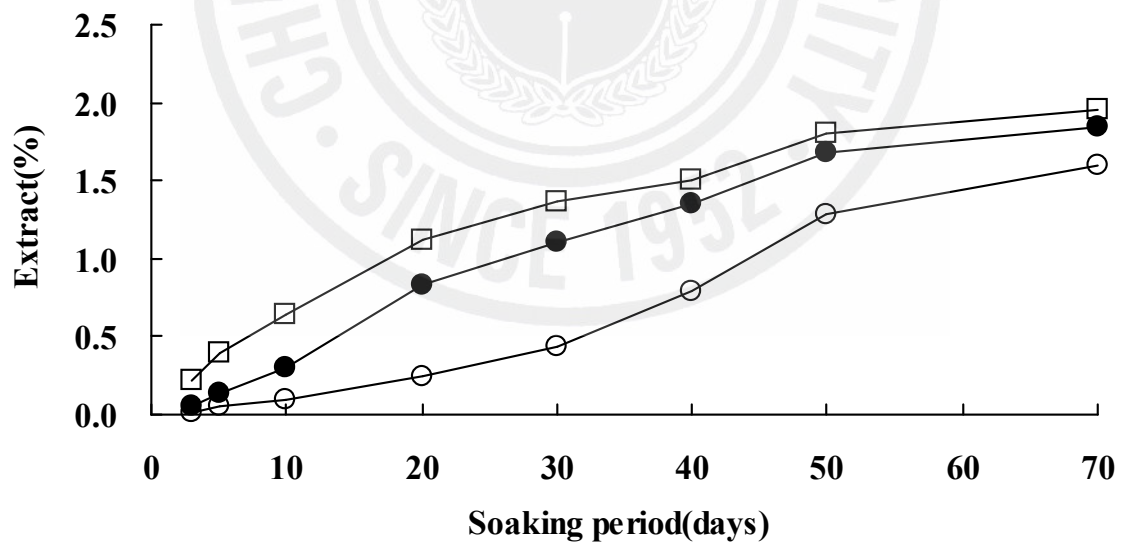


Fig 9. Changes in extract of kumquat at different ethanol concentration during soaking period.

Ethanol concentration : ●-● 30%, ○-○ 60%, □-□ 95%

4) 산함량의 변화

주정농도에 따른 병균 절단시료의 산함량의 변화는 Fig 10과 같다. 침출기간 중 산함량은 주정농도 30~95%에서 0.25~0.50%(v/v)이었으며, 주정농도에 따른 함량의 차이는 적었으나 주정농도가 높은 원액을 이용하였을 때 침출이 비교적 서서히 이루어짐을 보였다. 침출직후부터 20일까지 함량 변화가 매우 컸으며, 주정원액 이외에서는 침출 초기에 산 성분이 많이 용출되는 것으로 보였다. 주정농도를 달리하였을 때 금귤의 절단 및 원형시료의 산함량 변화는 Fig. 11과 Fig. 12에 나타내었다. 금귤 절단시료의 산함량도 병균 절단시료와 마찬가지로 침출직후부터 20일 사이에 대부분이 용출되는 경향이었으며, 침출 30일 이후에는 함량차이가 매우 적었다. 주정농도가 낮을수록 산함량이 높았으며, 주정농도 30%에서는 0.26~0.45%(v/v), 60%에서는 0.28~0.44%(v/v), 95%에서는 0.24~0.37%(v/v)으로 30%와 60%는 함량 및 변화 양상이 매우 유사하였고, 주정원액인 경우는 산함량이 가장 낮았다. 금귤 원형 시료는 Fig. 12에서 보는바와 같이 주정농도에 따른 영향이 매우 적었으며, 침출기간에 따라 산함량이 점차 증가하여 0.08~0.34%(v/v)였다. 병균의 절단 시료, 금귤의 절단 및 원형시료의 산함량을 비교하였을 때, 금귤보다는 병균에서 산함량이 높았으며, 금귤 원형시료보다는 절단시료에서가 침출기간 동안 산함량이 높아 감귤과실의 내용성분을 효과적으로 침출시키는 전처리 방법은 절단하는 것이었다.

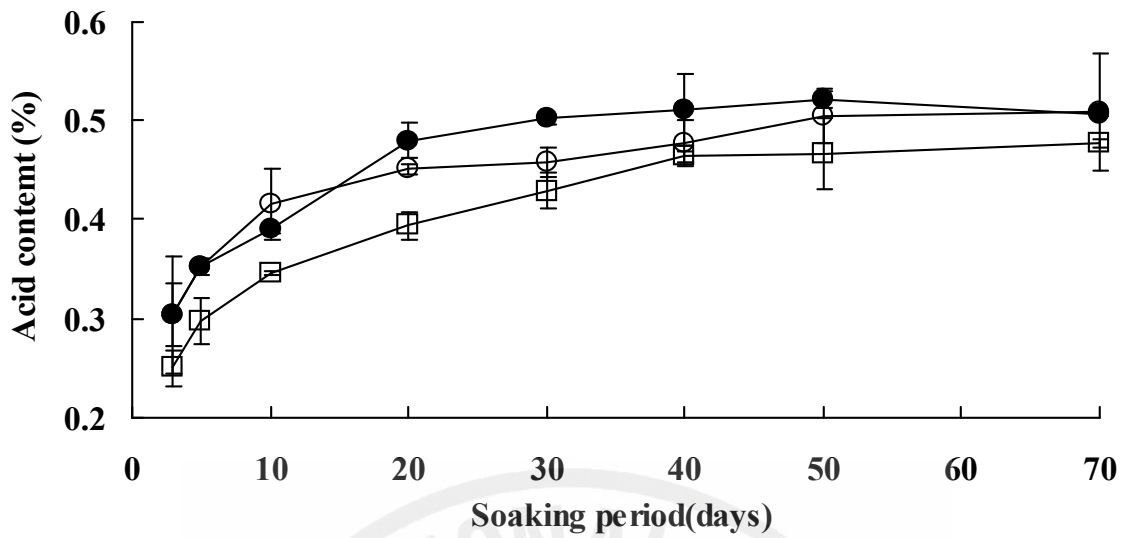


Fig 10. Changes in acid content of extract of cutted *Citrus platymamma* fruits at different ethanol concentration during soaking period.

Ethanol concentration : ●-● 30%, ○-○ 60%, □-□ 95%

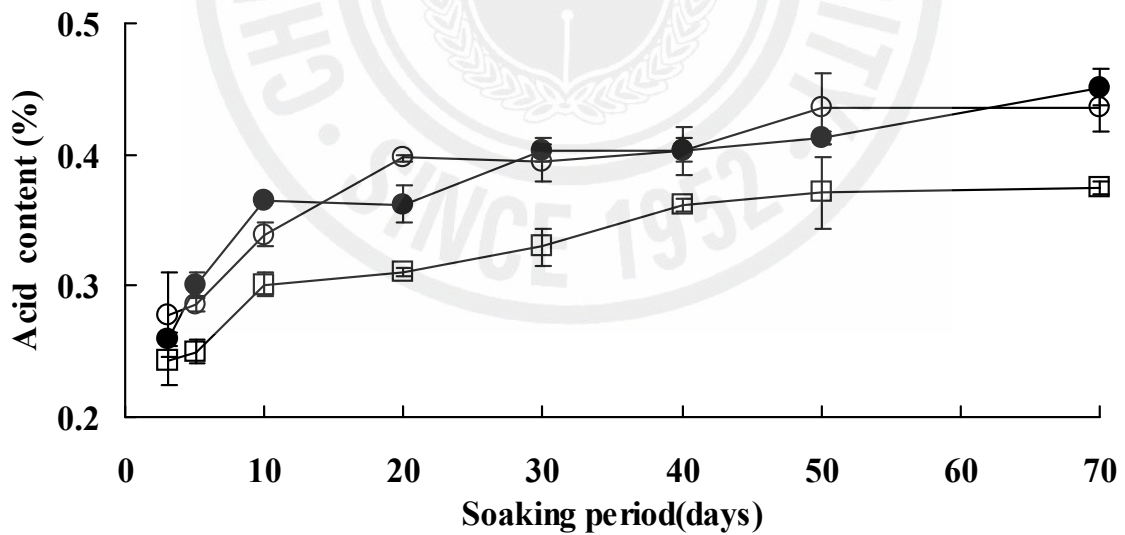


Fig 11. Changes in extract of cutted kumquat fruits at different ethanol concentration during soaking period.

Ethanol concentration : ●-● 30%, ○-○ 60%, □-□ 95%

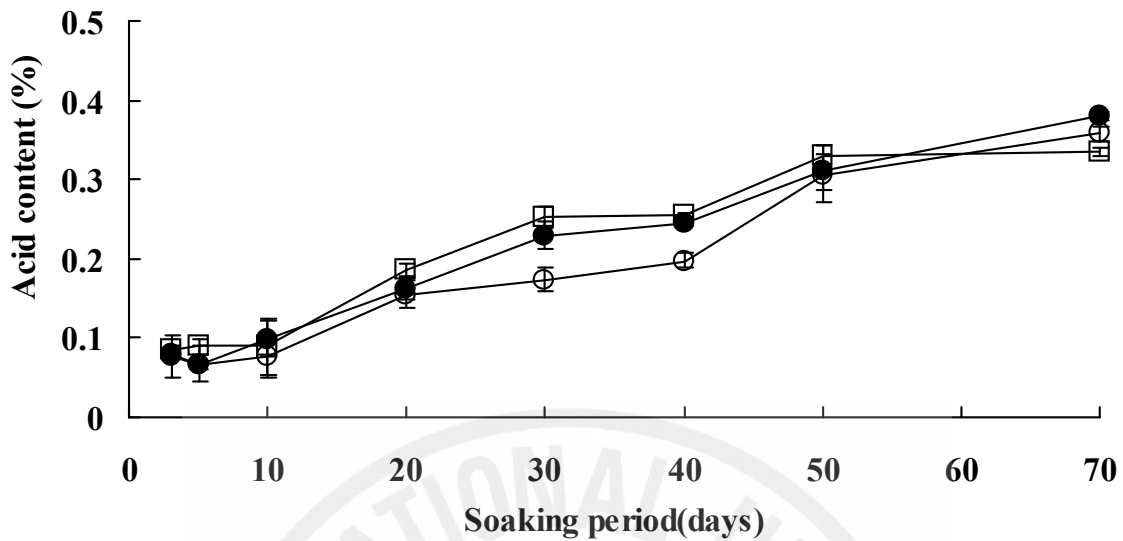


Fig 12. Changes in extract of kumquat at different ethanol concentration during soaking period.

Ethanol concentration : ●-● 30%, ○-○ 60%, □-□ 95%

5) 유리당의 변화

병균 시료의 주요 유리당은 fructose, glucose, sucrose 였으며, 주정농도에 따른 유리당의 변화는 Table 8과 같다. 침출기간동안 fructose 함량은 주정농도 30%에서는 28.8~54.5 mg/100g, 주정농도 60%와 95%에서 14.9~45.1 mg/100g, 14.2~40.5 mg/100g였다. Glucose 함량은 fructose와 같이 주정농도가 낮을수록 함량이 증가하는 경향이였으며, 주정농도 30%에서는 34.4~56.9 mg/100g, 주정농도 60%에서는 29.8~46.6 mg/100g, 주정농도 95%에서는 28.2~41.4 mg/100g였다. Fructose와 glucose는 침출 후 10~20일에 대부분이 침출되었으며, 이후에는 일정한 수준에 머무르는 경향이였다. Fructose보다 glucose 함량이 많았으며, 주정농도가 낮을수록 많이 침출되는 것을 알 수 있었다. Sucrose는 fructose와 glucose보다는 변화양상이 다르게 나타났는데, 주정농도가 높을수록 더 많은 양이 침출되었으며, 주정농도 30%에서는 11.3~38.8 mg/100g, 60%에서는 23.2~40.1 mg/100g, 95%에서는 31.9~46.1 mg/100g였다. Sucrose는 fructose와 glucose

와 유사하게 침출 후 10~20일에 대부분이 침출되었으며, 이후에는 완만한 증가를 보였다.

금귤의 절단 및 원형시료의 유리당의 변화는 Table 9와 Table 10에 나타나었다. 금귤을 절단하였을 때 침출기간 중 fructose와 glucose 함량은 주정농도 30%에서 30.2~49.5, 35.0~55.6 mg/100g, 주정농도 60%에서는 33.0~47.8, 34.3~49.2 mg/100g, 95%에서는 30.0~46.2, 30.6~40.9 mg/100g였다. 금귤을 절단한 경우에 병귤 절단시료와 마찬가지로 주정농도가 낮을수록 함량이 높았으며, 침출 직후부터 20일에 크게 증가하는 경향이었으며, 이후에는 거의 변화가 없었다. Sucrose 함량은 주정농도 30%가 34.7~59.8 mg/100g, 주정농도 60%는 42.1~58.7 mg/100g, 주정농도 95%는 46.7~61.8 mg/100g였다. Sucrose는 주정농도가 높을수록 함량이 높았으며, 10~20일에 많은 양이 침출되었고, 병귤보다는 금귤에서 당 함량이 높게 검출되었다. 병귤 절단시료와 금귤 절단시료인 경우 대부분이 침출 초기인 3~10일 사이에 전체 당 함량 중에 70~85% 정도가 침출되었으며, 과실의 절단으로 인하여 과육과 과피의 당까지 같이 침출되면서 침출 초기에 대부분이 당이 용출되는 것으로 판단된다. 병귤 절단시료인 경우 fructose와 glucose 함량이 sucrose 함량보다 높았으나, 금귤 절단시료인 경우 반대로 fructose와 glucose 함량보다 sucrose 함량이 높게 검출되었다.

금귤을 절단하지 않았을 때도 절단하였을 때와 같이 주정농도가 낮을수록 fructose와 glucose 함량이 높았으며, sucrose 함량은 주정농도가 증가할수록 높은 함량을 나타냈다. Fructose와 glucose 함량은 주정농도 30%일 때 1.20~38.4 mg/100g와 1.10~42.5 mg/100g, 주정농도 60%에서는 7.00~32.9 mg/100g와 1.00~35.9 mg/100g, 주정농도 95%에서는 4.40~34.8 mg/100g와 4.60~36.4 mg/100g였다. 침출기간이 길어질수록 함량의 변화는 지속적으로 증가하였으며, 주정농도가 낮을수록 그 함량이 높았다. Sucrose 함량은 주정농도 30%와 60%에서 3.80~28.6 mg/100, 1.20~30.6 mg/100g, 주정농도 95%에서는 6.70~47.0 mg/100g였다. 주정농도 30%와 60%에서는 침출 초기에는 검출이 되지 않았으며, 주정농도가 높을수록 높은 함량을 보였다. 침출기간 내내 sucrose 함량은 지속적으로 증가를 보였으며, 침출 후 70일 때 28.6~47.0 mg/100g으로 금귤 과피에도 유리당 함량이 높게 함유되었을 것이라 판단되었다.

Table 8. Changes in free sugar of extract of cutted *Citrus platyamma* fruits at different ethanol concentration during soaking period(mg/100g).

Free sugar	EtOH	Soaking period (days)							
		3	5	10	20	30	40	50	70
Fructose	30%	28.8	37.6	39.8	42.7	43.9	49.1	56.4	54.5
	60%	14.9	29.1	31.4	40.9	43.1	41.9	44.8	45.1
	95%	14.2	26.5	28.1	32.1	33.2	35.2	39.4	40.5
Glucose	30%	34.4	41.7	47.6	52.2	50.8	56.8	55.8	56.9
	60%	29.8	34.8	37.8	36.5	39.7	38.3	39.7	46.6
	95%	28.2	31.1	33.4	36.8	37.1	38.8	41.4	39.9
Sucrose	30%	14.1	11.3	29.3	30.9	35.8	38.8	36.6	36.1
	60%	23.2	26.9	27.8	33.2	34.4	32.6	40.2	39.2
	95%	31.9	34.5	34.5	33.2	40.1	42.1	43.6	46.1

Table 9. Changes in free sugar of extract of cutted kumquat fruits different ethanol concentration during soaking period(mg/100g).

Free sugar	EtOH	Soaking period (days)							
		3	5	10	20	30	40	50	70
Fructose	30%	30.2	36.2	41.3	45.7	46.3	46.5	47.7	49.5
	60%	33.0	37.9	36.3	40.2	47.9	45.5	46.1	47.8
	95%	30.0	38.4	40.2	46.3	47.3	46.1	45.3	46.2
Glucose	30%	35.0	43.2	44.8	49.2	49.9	50.6	58.3	55.6
	60%	34.3	35.1	38.7	43.4	42.2	42.7	48.3	49.2
	95%	30.6	30.9	31.6	38.1	35.2	37.1	41.7	40.9
Sucrose	30%	34.7	37.3	46.0	47.8	54.4	58.6	59.1	59.8
	60%	42.1	40.6	46.1	51.1	55.6	55.0	59.9	58.7
	95%	46.7	51.8	52.8	56.7	59.6	56.8	64.3	61.8

Table 10. Changes in free sugar of extract of kumquat different ethanol concentration during soaking period(mg/100g).

Free sugar	EtOH	Soaking period (days)							
		3	5	10	20	30	40	50	70
Fructose	30%	1.2	2.9	12.8	17.5	19.6	22.5	33.1	38.4
	60%	0.7	1.1	1.4	5.3	8.1	12.7	27.0	32.9
	95%	4.4	8.6	10.7	18.9	19.7	21.2	31.1	34.8
Glucose	30%	1.1	3.2	8.2	19.0	21.2	24.5	36.4	42.5
	60%	1.0	1.6	3.4	5.7	8.8	13.9	28.3	35.9
	95%	4.6	8.6	11.4	19.7	20.6	20.9	32.8	36.4
Sucrose	30%	tr	3.8	7.8	15.7	15.9	18.8	26.2	28.6
	60%	tr	tr	1.2	4.1	6.8	11.8	24.2	30.6
	95%	6.7	12.4	21.8	26.5	28.5	39.2	41.6	47.0

tr : trace

6) 비타민 C의 변화

비타민 C는 과채류에 많이 존재하며 천연 항산화제로 알려져 있으며, 생체 내에서 괴혈병, 산화 및 발암을 억제 또는 예방하는 물질로서,^{17,18)} 식품산업에서는 과채류의 가공 및 저장에서 갈변화 억제와 맥주, 와인, 식용유지, 우유 및 유제품 등의 산화억제, 육색소의 고정, dough의 품질향상 등 광범위하게 사용되고 있다¹⁹⁾. 병균을 절단하였을 때, 주정농도에 따른 비타민 C의 변화는 Fig. 13에서와 같이 주정농도 30%에서는 25.1~32.2 µg/ml, 주정농도 60%에서 33.0~43.5 µg/ml로 주정농도 30%와 60%는 큰 차이를 보이지 않았으나, 주정농도 95%에서는 42.4~89.9 µg/ml로 가장 높은 함량을 나타냈다. 침출기간에 있어서는 주정농도 30%와 60%는 변화양상이 매우 유사하였고, 주정농도에 따라 침출 후 20일까지는 증가를 보이다가 20일 이후에는 일정한 값을 유지하는 경향이였다.

금귤을 절단하였을 때 주정농도에 따른 비타민 C의 변화는 Fig. 14와 같이 주정원액으로 40일 동안 침출시켰을 때, 30.1 µg/ml로 가장 높았으며, 병균시료보다 적게 검출되

었다. 주정농도 30%에서는 3.1~15.8 $\mu\text{g/ml}$, 주정농도 60%에서는 3.4~14.2 $\mu\text{g/ml}$ 였다. 금귤 절단시료도 병귤 절단시료와 같이 주정원액에서 가장 높은 함량을 나타내었고, 침출 직후부터 10일째 급격히 증가하는 경향을 보였다. 주정농도 30%일 때 금귤은 32.9 $\mu\text{g/ml}$ 로, 병귤의 15.8 $\mu\text{g/ml}$ 보다 약 2배가량 높게 함유되었다.

주정농도에 따른 금귤 원형시료의 비타민 C 의 변화는 Fig. 15와 같다. 침출기간내내 주정농도가 높을수록 침출기간이 길어질수록 비타민 C 함량이 증가하였으며, 침출기간 동안 주정농도 95%에서 17.3~58.4 $\mu\text{g/ml}$ 였고. 주정농도 30%와 60%에서는 비타민 C 함량은 차이가 거의 없었다.

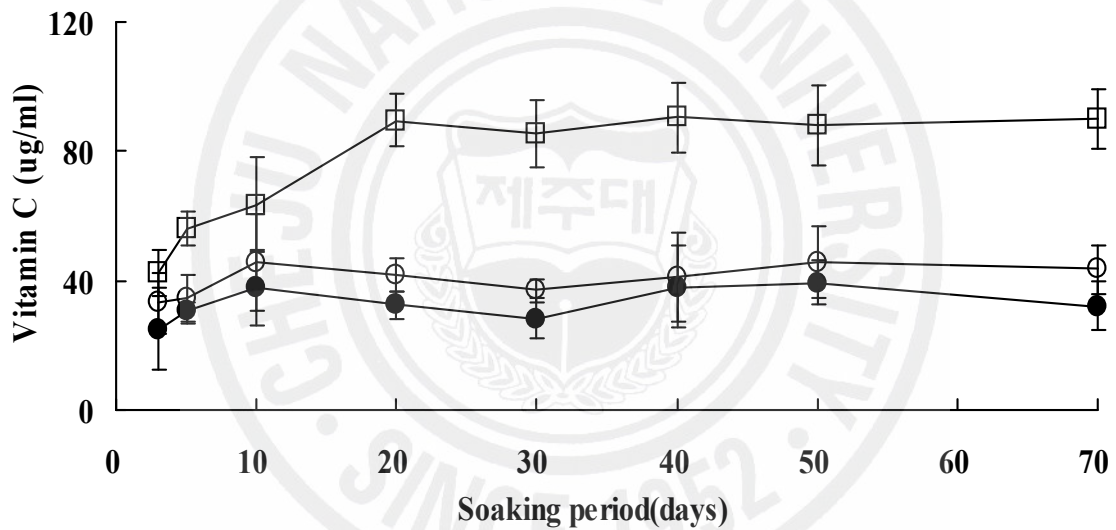


Fig. 13 Changes in ascorbic acid of extract of cutted *Citrus platymamma* fruits at different ethanol concentration during soaking period.

Ethanol concentration : ●-● 30%, ○-○ 60%, □-□ 95%

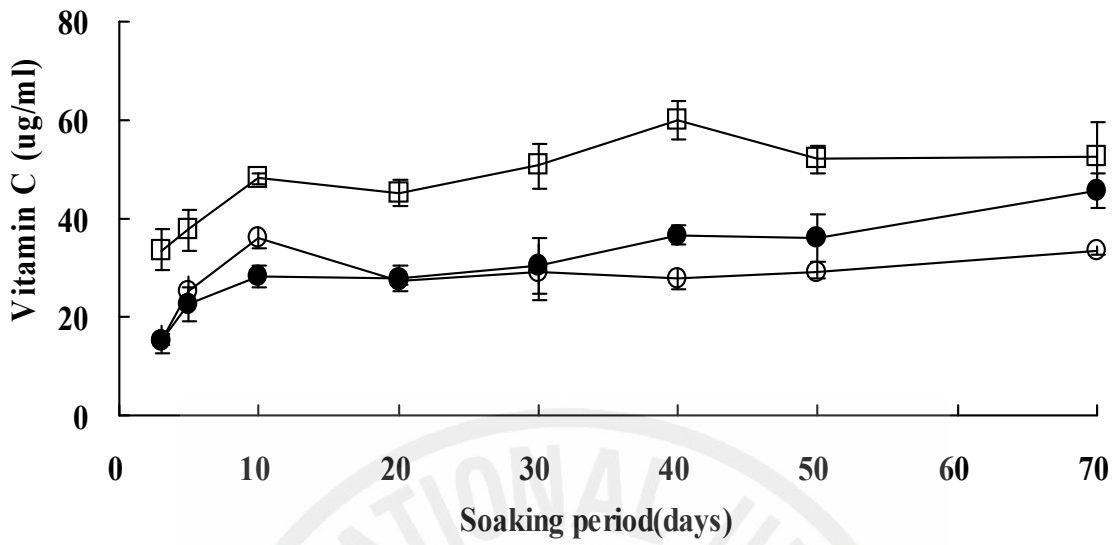


Fig. 14 Changes in ascorbic acid of extract of cutted kumquat fruits at different ethanol concentration during soaking period.

Ethanol concentration : ●-● 30%, ○-○ 60%, □-□ 95%

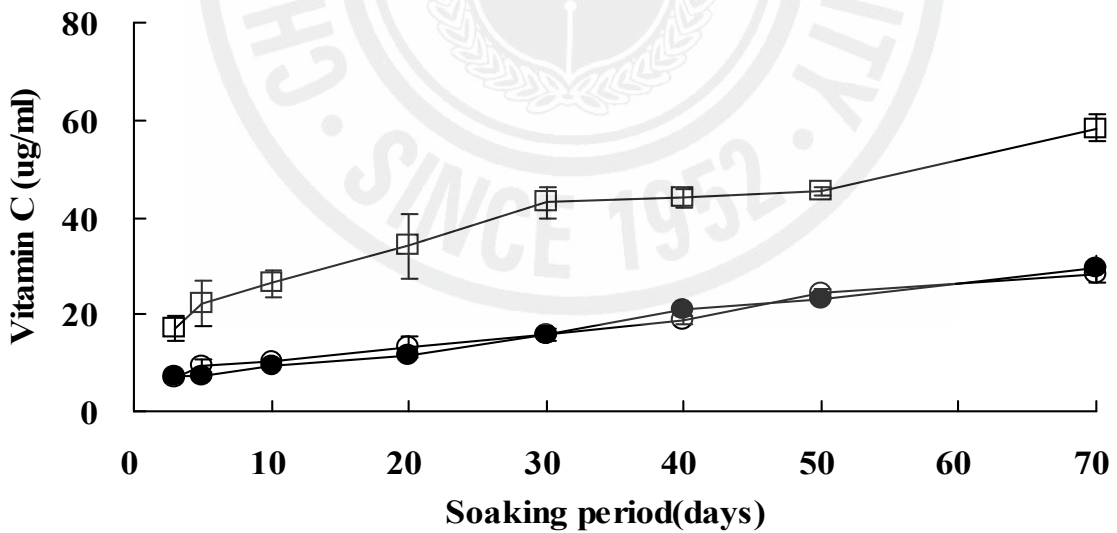


Fig. 15 Changes in ascorbic acid of extract of kumquat different ethanol concentration during soaking period.

Ethanol concentration : ●-● 30%, ○-○ 60%, □-□ 95%

7) Flavonoids의 함량의 변화

병굴의 주요 flavonoids는 narirutin, hesperidin, nobiletin, 3,5,6,7,8,3'4'-methoxylated flavone, tangeretin이었다. 전체적으로 주정농도가 높을수록 flavonoid 함량이 많았으며, 침출 20일까지 증가폭이 크게 나타났으며, 이후에는 함량의 변화가 매우 작았다. 병굴을 절단하여 침출하였을 때 Table 11에서 보는 바와 같이 narirutin 함량이 가장 많았으며, 침출 초기에는 주정농도 95%일 때가 312.8~557.5 µg/ml로 가장 높았다. 침출 20일 후에는 주정농도 30%와 60%에서도 많은 양의 narirutin이 검출되었다. Hesperidin 함량은 주정농도 95%일 때가 65.6~100.7 µg/ml로 가장 높았으며, 주정농도 30%에서는 36.3~63.5 µg/ml, 주정농도 60%에서는 44.8~79.9 µg/ml이었다. Nobiletin의 함량은 침출 초기에는 주정농도가 높을수록 함량이 높았으나, 침출 30일 후에는 주정농도에 상관없이 비슷한 함량을 나타냈다. 주정농도 60%와 95%에서 30일동안 침출하였을 때 126.5, 124.6 µg/ml로 높았고, 주정농도 30%에서는 45.5~119.1 µg/ml였다. 3,5,6,7,8,3'4'-methoxylated flavone은 주정농도 30%에서 77.8~206.6 µg/ml, 주정농도 60%에서 105.5~221.9 µg/ml, 주정농도 95%에서 124.2~222.3 µg/ml로 다른 flavonoid와 마찬가지로 침출 20일까지 그 함량이 증가하다가 그 후에는 함량의 변화가 거의 없었다. Tangeretin인 경우도 주정농도 95%에서 65.2~102.2 µg/ml로 가장 높았으며, 주정농도 30%가 34.6~78.0 µg/ml, 주정농도 60%가 54.0~99.7 µg/ml였다.

금굴의 주요 flavonoids는 병굴과는 달리 rutin, hesperidin, neohesperidin, quercetin, myricetin 이었으며, 금굴을 절단하여 침출하였을 때 주정농도에 따른 flavonoids의 변화는 Table 12와 같았으며, 가장 많이 함유하는 flavonoids는 rutin이었고, 병굴 절단시료와 마찬가지로 침출 초기에 대부분의 flavonoids가 용출되는 경향이였다. Rutin 성분은 주정농도 30%에서 16.2~87.7 µg/ml로 침출기간이 길어질수록 함량이 증가하다가 침출 20일 이후에는 변화가 거의 없었으며, 주정농도 95%에서 118.3~159.1 µg/ml로 가장 높았다. 주정농도에 따라 침출기간 동안에 neohesperidin은 23.5~34.0 µg/ml, myricetin은 27.5~34.0 µg/ml, quercetin은 13.1~21.0 µg/ml, hesperidin은 7.4~9.2 µg/ml을 나타내었으며 주정농도에 따른 함량의 차이가 거의 없었으며, 침출 후 3~5일에 급격하게 빨리 용출되는 경향이였다.

금굴 원형시료인 경우도 Table 13과 같이 동일한 5종의 flavonoids가 검출되었으며, rutin 성분이 주정농도 95%에서 15.8~77.2 µg/ml로 가장 높게 검출되었다. 침출기간이

길어질수록 지속적으로 증가하는 것을 알 수 있었으며, 주정농도 30%와 60%에서는 침출 초기에 대부분의 flavonoids 함량이 매우 적거나 흔적량만 검출되었다. 금귤 절단시료와는 다르게 과실자체를 침출시켰기 때문에 과피부위에 함유하는 flavonoids만이 검출되어진 것으로 보이며, 금귤 절단시료에 비해 약 2배 정도 함량이 낮게 나타났다. 또한 금귤 과육부위에 함유하는 flavonoids가 금귤 절단시료에 녹아있는 반면 금귤 원형시료인 경우는 침출기간이 길어질수록 함량이 증가하는 것으로 보아 금귤 과피에서도 flavonoids 함량이 높을 것으로 사료되었다. 병귤의 절단시료에서는 hesperitin, rutin, 금귤의 절단시료 및 원형시료에서는 narirutin, nobiletin, tangeretin 등이 소량 검출되었으며, retention time이 22분 사이에 알 수 없는 성분이 있어, 이에 대한 물질분리연구가 필요하다고 생각된다.

감귤의 flavonoids는 과실의 숙성단계에 따라 flavonoids의 함량에 많은 차이가 있는 것으로 보고되었으며, 과실의 완숙기에 도달됨에 따라 flavonoids 함량은 급속히 감소하는 것으로 보고되었다.²⁰⁾ 제주재래종 감귤류 미숙과의 naringin, hesperidin, neohesperidin의 함량은 병귤의 주요 flavonoid로서 hesperidin이 검출되었으나,²¹⁾ 본 실험에서는 narirutin, hesperidin, nobiletin, 3,5,6,7,8,3'4'-methoxylated flavone, tangeretin이 병귤의 주요 flavonoids로 그 중에서 narirutin 함량이 가장 높았다. 제주산 감귤류의 주요 flavonoids는 naringin과 hesperidin만이 검출되어, 본 실험과는 약간의 차이를 볼 수 있었다.²²⁾ 금귤과 병귤을 완숙기에 채취한 과실을 침출시료로 이용하였기 때문에 flavonoids 함량이 적게 검출된 것으로 판단되며, 리큐르의 제조에 토대가 되는 침출특성 변화를 조사한 결과에서 과실 그 자체를 침출에 사용하는 것보다 과실을 절단하였을 때, flavonoids 함량이 높았으며, 보다 다양한 flavonoids 성분들을 리큐르에 함유토록 하기 위해서는 단지 한 가지 원료만을 사용하는 것보다는 금귤과 병귤을 혼합하여 리큐르를 제조하는 것이 좋을 것으로 판단되었다.

Table 11. Changes in flavonoids of extract of cutted *Citrus platymamma* fruits different ethanol concentration during soaking period($\mu\text{g}/\text{ml}$)

Flavonoids	EtOH	Soaking period (days)							
		3	5	10	20	30	40	50	70
NR	30%	233.0	263.5	411.1	457.7	486.8	464.9	583.1	559.2
	60%	248.3	339.2	411.0	470.1	501.5	522.5	503.2	533.1
	95%	312.8	385.6	435.7	461.7	486.6	514.2	537.8	557.5
HD	30%	36.3	45.5	55.2	56.9	57.3	54.0	50.9	63.5
	60%	44.8	57.5	64.1	68.8	74.4	77.4	78.1	79.9
	95%	65.6	78.1	85.8	90.5	92.6	96.4	101.3	100.7
NT	30%	45.5	69.8	96.2	104.3	105.7	103.0	98.7	119.1
	60%	61.3	86.4	114.3	118.5	126.5	125.5	127.1	127.9
	95%	72.0	94.6	116.4	122.8	124.6	126.2	129.3	128.1
MF	30%	77.83	120.26	166.49	180.65	183.20	178.4	171.0	206.6
	60%	105.51	149.41	198.24	205.47	219.46	217.8	220.6	221.9
	95%	124.19	163.68	201.86	213.13	216.27	219.1	224.5	222.3
TT	30%	34.6	53.9	69.8	71.6	70.4	68.6	67.3	78.0
	60%	54.0	75.2	94.5	93.9	97.5	97.3	97.3	99.7
	95%	65.2	83.3	96.5	98.2	97.9	101.4	103.3	102.2

NR : Narirutin, HD : Hesperidin, NT : Nobiletin, MF : 3,5,6,7,8,3'4'-methoxylated flavone, TT : Tangeretin

Table 12. Changes in flavonoids of extract of cutted kumquat fruits different ethanol concentration during soaking period($\mu\text{g}/\text{ml}$)

Flavonoids EtOH	Soaking period (days)								
	3	5	10	20	30	40	50	70	
RT	30%	16.2	33.0	46.7	74.5	61.3	48.5	68.1	87.7
	60%	109.7	130.3	142.4	145.0	146.1	128.5	115.4	107.6
	95%	118.3	118.0	159.1	146.3	154.9	150.5	155.7	150.5
HD	30%	6.4	7.8	8.0	8.0	7.9	7.9	8.2	8.7
	60%	7.2	8.1	8.9	9.2	9.4	9.1	9.5	9.6
	95%	6.9	7.9	8.1	8.1	8.0	8.1	8.4	8.7
NH	30%	23.5	23.9	27.2	29.8	31.6	32.6	32.1	32.6
	60%	25.0	29.0	31.0	31.9	33.5	31.4	34.0	32.7
	95%	26.0	25.4	32.3	30.5	32.0	30.8	33.1	31.4
QC	30%	11.1	12.8	14.4	14.3	13.6	13.9	14.4	15.4
	60%	15.0	17.6	19.4	19.8	20.5	19.8	20.8	20.3
	95%	15.7	15.9	20.7	19.4	20.6	20.2	20.9	20.1
MT	30%	27.5	28.2	30.4	31.6	32.4	32.9	32.8	33.1
	60%	28.6	31.2	32.5	32.8	33.7	32.6	34.0	33.2
	95%	28.9	28.8	33.4	31.9	32.9	32.5	33.2	32.6

RT : Rutin, HD : Hesperidin, NH : Neohesperidin, QC : Quercetrin, MT : Myricetin

Table 13. Changes in flavonoids of extract of kumquat different ethanol concentration during soaking period($\mu\text{g}/\text{ml}$)

Flavonoids	EtOH	Soaking period (days)							
		3	5	10	20	30	40	50	70
RT	30%	tr	tr	tr	5.4	8.6	15.1	21.4	33.3
	60%	6.2	6.7	9.3	10.9	17.5	27.0	37.1	45.5
	95%	15.8	22.1	32.3	43.1	56.8	62.6	69.5	77.2
HD	30%	tr	tr	2.9	3.0	3.3	3.3	3.3	3.2
	60%	2.5	3.3	3.2	3.2	3.3	3.0	3.3	3.5
	95%	2.3	3.3	3.3	3.7	3.6	3.7	3.6	3.4
NH	30%	tr	tr	3.0	4.4	8.1	10.0	11.2	13.0
	60%	tr	tr	tr	tr	3.8	6.5	9.7	12.2
	95%	4.1	4.6	6.9	9.4	12.0	13.1	14.7	16.0
QC	30%	tr	tr	tr	3.0	4.6	5.1	5.7	6.1
	60%	tr	tr	tr	tr	3.0	4.6	5.9	7.5
	95%	3.2	3.4	5.2	6.7	8.3	9.0	9.6	10.4
MT	30%	tr	6.6	7.7	8.4	10.1	11.1	11.9	12.9
	60%	6.7	6.9	7.0	7.2	8.1	9.6	11.3	12.7
	95%	7.8	8.6	9.7	10.9	12.6	14.5	14.1	15.2

tr : trace

RT : Rutin, HD : Hesperidin, NH : Neohesperidin, QC : Qurecitrin, MT : Myricetin

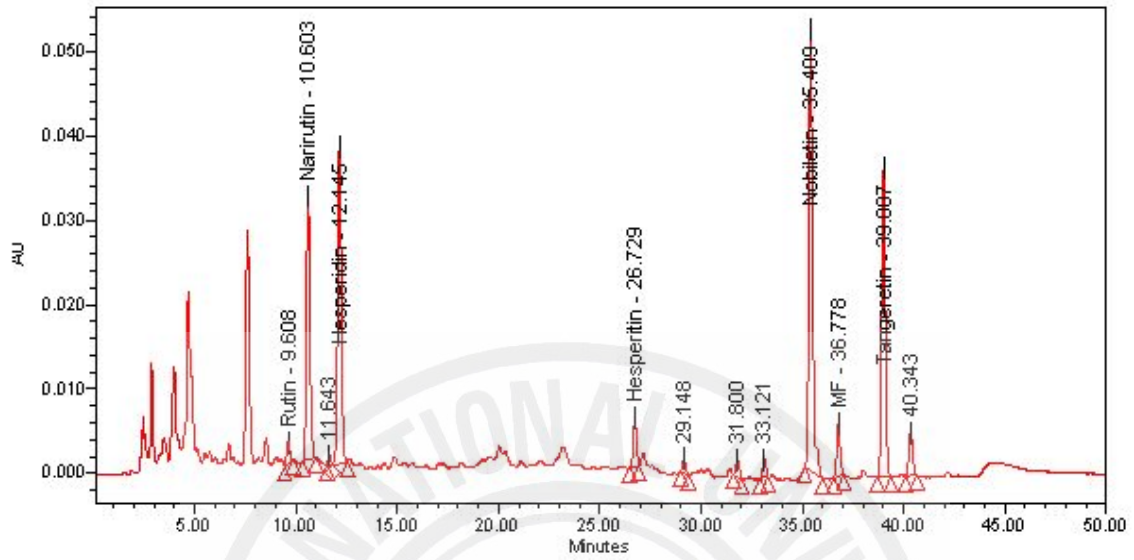


Fig. 16. HPLC chromatogram of flavonoids of *Citrus platyamma*.

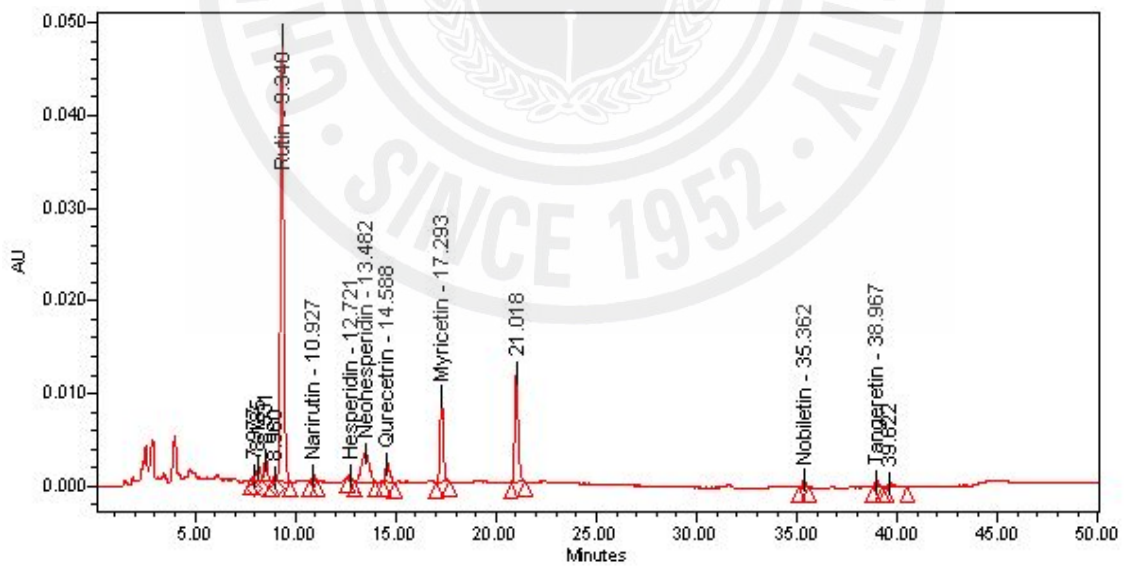


Fig. 17. HPLC chromatogram of flavonoids of kumquat.

8) 총 폴리페놀 함량의 변화

페놀성 물질은 식물계에 널리 분포하는 2차 대사산물의 하나로서 다양한 구조와 분자량을 갖는데, 식물체에 존재하는 다양한 페놀화합물은 수산기를 통한 수소공여와 페놀고리구조의 공명 안정성에 의해 항산화 능력을 나타낸다.²³⁾ 주정농도에 따른 총 폴리페놀 함량의 변화는 Fig. 18, Fig. 19, Fig. 20과 같다. 병균 절단시료의 총 폴리페놀 함량은 주정농도 30%에서는 243.9~429.7 $\mu\text{g/ml}$, 주정농도 60%, 95%는 263.6~436.5, 403.7~543.3 $\mu\text{g/ml}$ 로 주정농도가 높을수록 함량의 높았으며, 침출기간에 있어서는 20일과 70일 사이에 변화가 거의 없는 것으로 보아, 침출 후 20일 까지 폴리페놀성분이 대부분 용출되는 것으로 보였다. 금귤 절단시료의 총 폴리페놀 함량은 주정농도 30%에서 135.8~166.9 $\mu\text{g/ml}$, 주정농도 60%에서는 170.5~179.7 $\mu\text{g/ml}$, 주정농도 95%에서는 270.8~280.2 $\mu\text{g/ml}$ 로 유사한 변화 양상을 나타내었으며, 침출 후 3일을 경과하면서 함량 차이는 매우 적었다. 금귤 과실 자체를 원형 그대로 침출하였을 때 주정농도 30%에서 60.6~145.4 $\mu\text{g/ml}$, 주정농도 60%에서 107.8~135.5 $\mu\text{g/ml}$, 주정농도 95%는 192.6~207.23 $\mu\text{g/ml}$ 였다. 금귤 원형시료인 경우는 주정농도 30%일 때는 침출 70일까지 함량의 변화가 컸으나, 주정농도 60%와 95%는 침출기간이 길어질수록 함량의 변화가 거의 없었다. 병균 및 금귤 절단시료와 마찬가지로 주정농도가 높을수록 함량이 증가하였다. 대체적으로 병균에서가 금귤보다 총 폴리페놀 함량이 많았으며, 금귤 원형보다는 금귤 절단에서 그 함량이 높게 나타나 기능성을 고려하면 리큐르 제조시에 유용성분 함량을 높이는 방법으로 과실자체를 침출시키는 것 보다는 절단 등 시료전처리를 하는 것이 바람직하다고 판단된다.

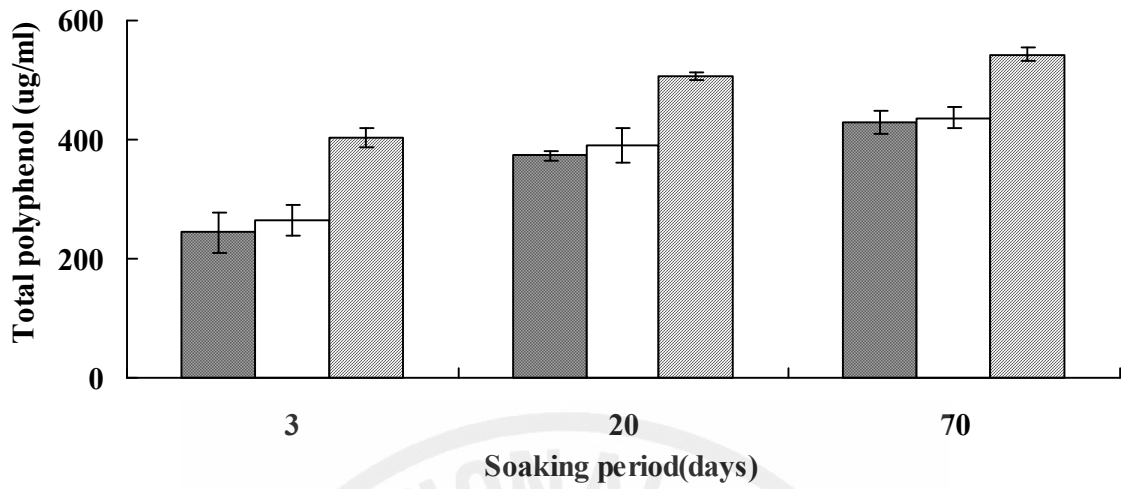


Fig. 18. Changes in total polyphenol of extract of cutted *Citrus platymamma* fruits at different ethanol concentration during soaking period.

Ethanol concentration : ☒ 30%, □ 60%, ▨ 95%

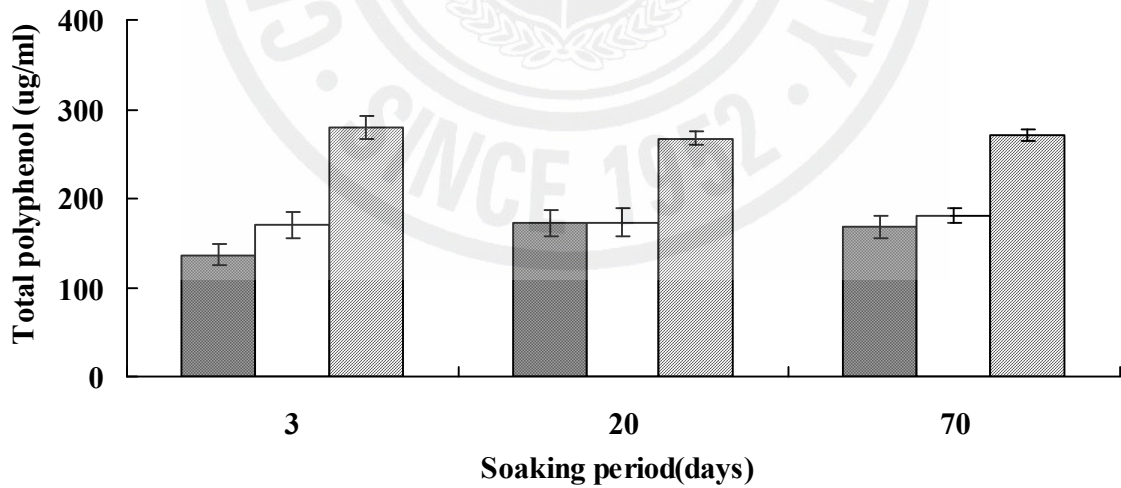


Fig. 19. Changes in total polyphenol of extract of cutted kumquat fruits at different ethanol concentration during soaking period.

Ethanol concentration : ☒ 30%, □ 60%, ▨ 95%

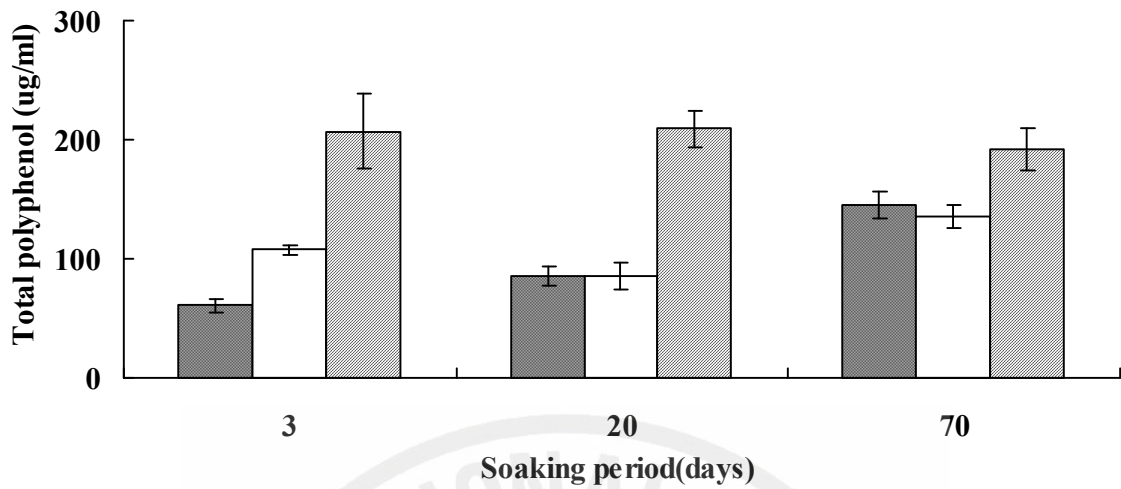


Fig. 20 Changes in total polyphenol of extract of kumquat at different ethanol concentration during soaking period.

Ethanol concentration : ▨ 30%, □ 60%, ▩ 95%

9) 항산화활성의 변화

인체 내의 free radical은 지질, 단백질 등과 결합하여 생체의 노화를 일으키는 물질이며, 이러한 free radical을 제거할 수 있는 천연물에 대한 연구가 끊임없이 이루어지고 있다. 특히 DPPH(1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl) radical 소거법은 항산화물질의 전자공여능으로 인해 방향족 화합물 및 방향족 아민류에 의해 환원되어 자색이 탈색되는 정도를 나타내는 지표로 하여 항산화능을 측정하는 방법이다.²⁴⁾ DPPH에 의한 free radical 소거 활성법으로 주정농도에 따른 침출기간 중 항산화활성의 변화를 Fig. 21, Fig. 22, Fig. 23과 같다. 병균 절단시료는 주정농도 30%, 60%, 95%에서 침출기간동안 37.8~71.2%의 항산화 활성도를 나타내었으며, 침출 후 20일을 경과하면서 항산화활성은 일정 수준을 유지하였다. 금귤 절단시료인 경우는 주정농도 30%에서 5.4~11.38%이고, 주정농도 60%, 95%에서는 11.75~14.27%, 15.9 8~18.42%였다. 주정농도가 증가할수록 항산화 효과가 높았으며, 주정농도 30%에서만 침출 초기에 항산화활성이 낮게 나타나는 경향이었고, 침출기간이 길어질수록 항산화 효과는 증가하였다. 금귤의 생과실 자체를 침출하였을 때, 주정농도 30%에서 0.3~10.4%, 60%에서는 0.5~11.5%로 30%와 60%에서의 항

산화 효과에 차이가 없었으나, 주정농도 95%에서는 4.2~15.8%로 가장 양호한 효과를 나타내었다. 감귤 과피에는 강한 항산화력을 가진 페놀 화합물에 존재하고²⁵⁾, Manthey와 Grohmann은 감귤과피의 주된 페놀 화합물은 flavone glyceride(hesperidin과 naringin)이며, methoxyl기가 많이 붙은 flavone과 같은 수많은 hydroxycinnamate가 존재한다고 하였다.²⁶⁾ 식물체에 존재하는 많은 종류의 페놀 화합물은 인체 내에서 다양한 생리활성을 나타내지만, hydroxycinnamic acid를 비롯한 대부분의 페놀 화합물은 세포벽 다당류, 리그닌 등과 ester결합되어 있거나 중합체로 존재한다고 하였다.^{27,28)} 본 실험에서 항산화활성과 총 폴리페놀성분이 금귤보다는 병귤에서 높게 나타나 총 폴리페놀 함량이 항산화 효과에 기여한다고 사료되며, 과실 그 자체를 침출했을 때보다 과실을 절단함으로써 과피와 과육부위에 함유하는 항산화물질을 용이하게 침출시킴으로서 항산화효과를 더 높일 수 있다고 판단된다.

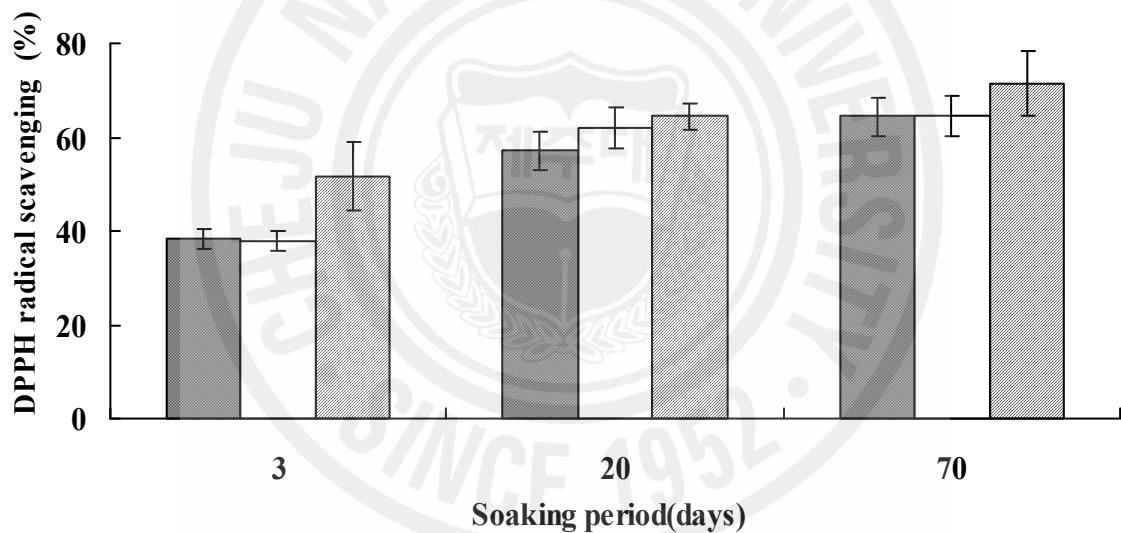


Fig. 21 Changes in DPPH radical scavenging of cutted *Citrus platymanma* fruits at different ethanol concentration during soaking period.

Ethanol concentration : ⊠ 30%, □ 60%, ▨ 95%

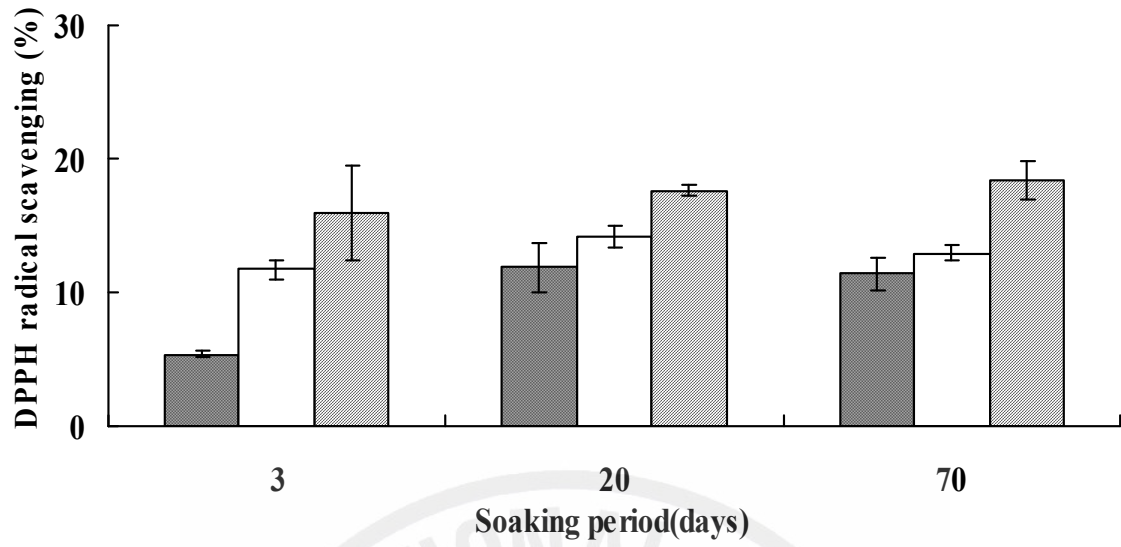


Fig. 22. Changes in DPPH radical scavenging of cutted kumquat fruits at different ethanol concentration during soaking period.

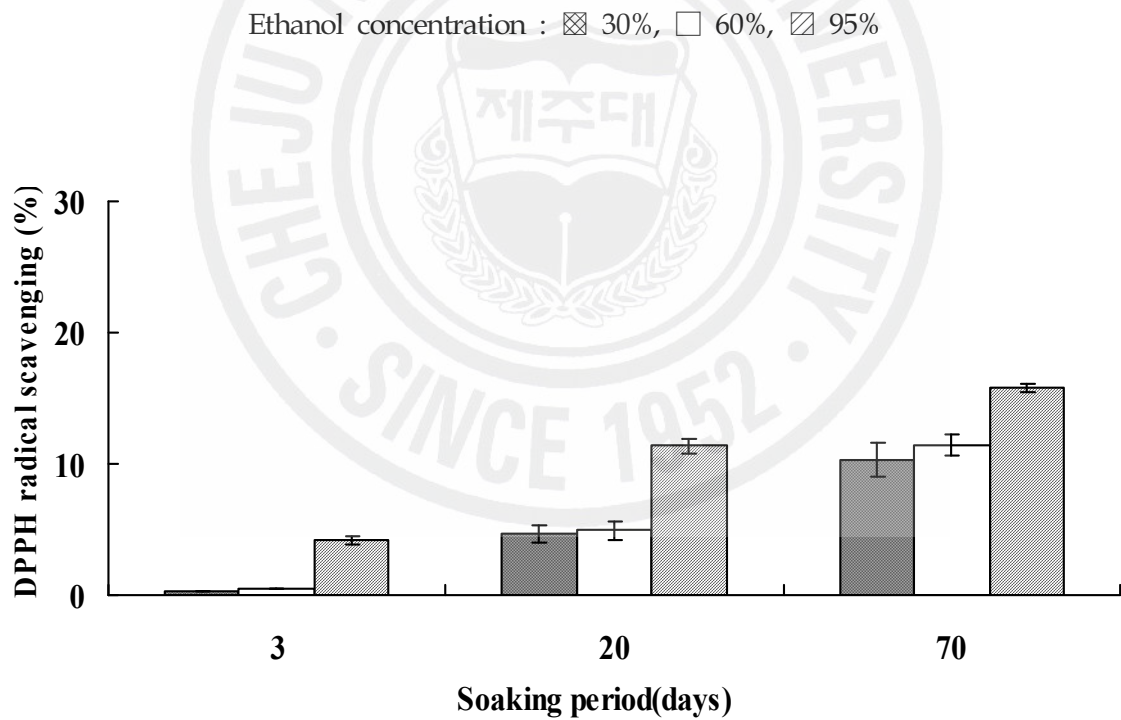


Fig. 23. Changes in DPPH radical scavenging of kumquat at different ethanol concentration during soaking period.

Ethanol concentration : 30%, 60%, 95%

2. 금귤의 원료첨가량에 따른 침출특성

1) pH의 변화

금귤을 절단하여 침출하였을 때, 원료 첨가량에 따른 금귤의 pH의 변화는 Fig. 24와 같다. 주정농도 70%를 기준하여 원료 비율을 10~90%까지 첨가하였을 때, 침출기간이 길어질수록 pH변화는 낮아졌으며, 20일을 경과한 후에는 변화가 거의 없었다. 원료의 첨가량이 많을수록 pH가 비례적으로 낮았으며, 첨가량이 10%인 경우 pH는 4.96~4.53, 30%에서는 4.76~4.38, 50%에서는 4.63~4.24, 70%에서는 4.48~4.16, 90%에서는 4.55~4.10였다.

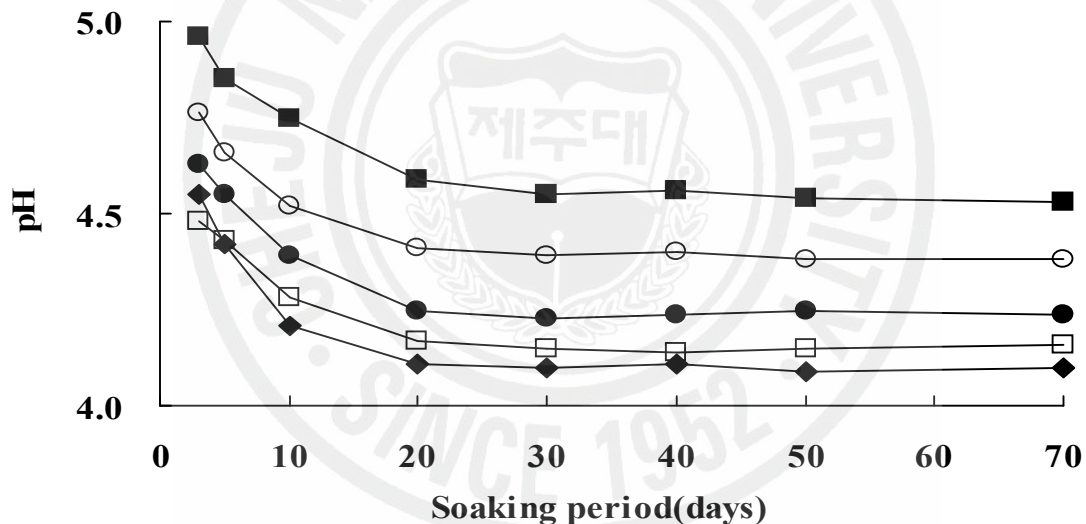


Fig. 24. Changes in pH of extract of cutted kumquat fruits at different raw material contents during soaking period with 70% ethanol.

Raw material contents : ■-■ 10%, ○-○ 30%, ●-● 50%, □-□ 70%, ◆-◆ 90%

2) 색도의 변화

금귤의 원료첨가량에 따른 색도의 변화는 Table 14와 같이, 침출기간내내 L값이 변화

는 적었으며, 원료 첨가량이 많을수록 L값은 점점 낮아지는 경향이였다. 원료비율을 높게하여 침출하였을 때, 침출기간이 길어짐에 따라 L값의 감소하는 경향이 뚜렷하였으나, 원료비율이 낮을수록 침출기간 중 L값이 변화는 매우 적었다. 색도 a값은 원료첨가량 50%일 때가 가장 낮아 -3.23~-4.18였다. 대부분이 침출 초기인 3~10일에 급격한 변화가 있었으나, 원료첨가량 50%는 침출 직후부터 70일까지 큰 차이를 보이지 않았다. 색도 b값은 원료첨가량이 많을수록 높았으며, 원료첨가량이 10%일 때는 지속적인 증가를 보였으나, 첨가량 30%이상에서 침출 20일 이후에는 변화가 매우 적었다. 원료첨가량 10%일 때는 b값이 1.81~7.48이었고, 첨가량이 30~90%에서는 5.46~15.46였다. 원료 비율을 50% 이상 첨가하여 침출 시켰을 때, b값이 빠르게 높아지는 특징이 있었다.

Table 14. Changes in color of extract of cutted kumquat fruits at different raw material contents during soaking with 70% ethanol period

raw material	Color	Soaking period (days)							
		3	5	10	20	30	40	50	70
10%	L	97.88	98.16	98.17	97.36	97.30	97.90	97.84	97.59
	a	-0.86	-0.97	-1.50	-1.64	-2.01	-2.30	-2.80	-2.90
	b	1.81	2.19	3.28	3.92	4.97	5.77	7.24	7.48
30%	L	97.56	97.62	97.55	96.77	96.75	96.92	96.96	97.07
	a	-2.27	-2.70	-2.71	-2.97	-3.39	-3.70	-4.12	-3.94
	b	5.46	6.57	7.22	8.34	9.35	10.40	11.39	10.84
50%	L	97.06	97.64	96.81	96.07	96.01	96.38	96.28	96.30
	a	-3.23	-3.02	-3.51	-3.59	-3.69	-3.74	-4.02	-4.18
	b	8.69	7.66	10.16	11.17	11.39	11.71	12.52	12.84
70%	L	97.08	96.90	96.77	95.61	96.01	96.14	96.00	95.90
	a	-3.36	-3.67	-3.70	-3.77	-3.83	-3.89	-3.95	-4.15
	b	8.69	10.56	11.27	12.58	12.56	13.06	13.34	13.96
90%	L	98.51	96.67	96.30	95.26	95.43	95.73	95.69	95.41
	a	-2.39	-3.80	-4.13	-4.01	-3.96	-4.02	-4.11	-4.07
	b	5.92	11.00	13.05	14.56	14.33	14.88	15.17	15.42

3) 가용성고형물의 변화

원료첨가량이 많을수록 가용성고형물 함량이 높았으며, 원료첨가량이 10%에서는 0.63~0.98 % (w/v)로 침출기간내내 함량의 변화폭이 매우 적었다. 원료첨가량을 50%이상 높혔을 때, 침출직후부터 10일을 경과하는 시점에서 원료비율이 많아질수록 급격히 증가하고 변화폭이 매우 크게 나타났으며, 20일을 경과하면서는 각각의 원료비율에 상의한 일정한 수준을 유지하는 경향이였다. 원료첨가량이 30%, 50%, 70%, 90%일 때 가용성고형물의 함량은 1.65~2.65, 2.14~3.78, 3.31~4.73, 1.98~5.71 % (w/v)였다(Fig. 25).

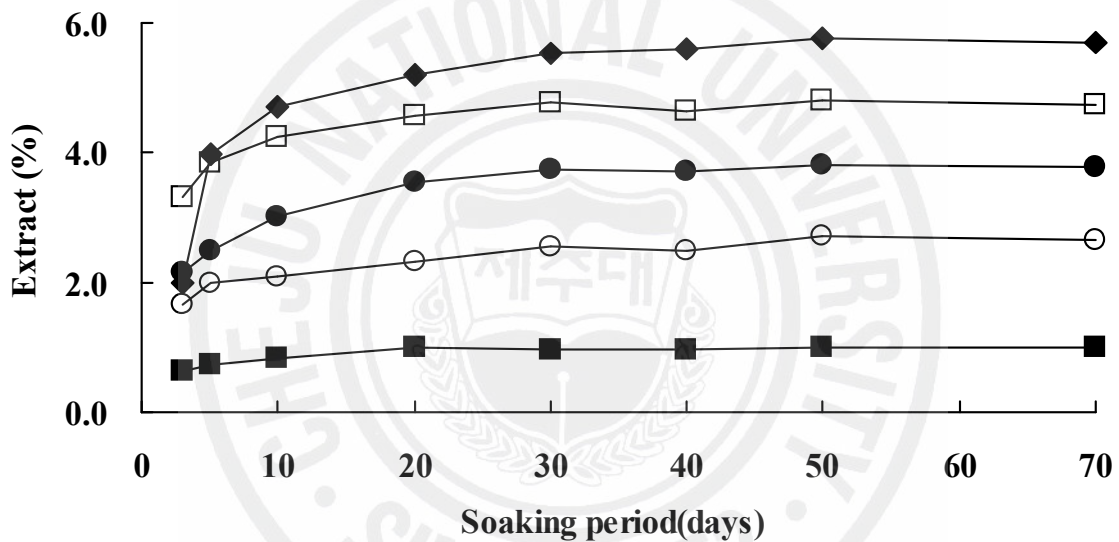


Fig 25. Changes in extract of extract of cutted kumquat fruits at different raw material contents during soaking period with 70% ethanol.

Raw material contents : ■-■ 10%, ○-○ 30%, ●-● 50%, □-□ 70%, ◆-◆ 90%

4) 산함량의 변화

원료 함량에 따른 금귤을 절단하여 주정농도 70%을 침출용매로 사용하여 첨가량을 달리하면서 침출시켰을 때, 산함량의 변화는 Fig. 26과 같다. 과실 함량이 많을수록 산함량이 높았으며, 침출 20일까지 대부분의 산성분이 용출되었으며, 그 이후에는 산함량의 변화가 거의 없었다. 각 원료 함량에 따른 산함량은 10%에서는 0.16~0.26% (v/v),

30%에서는 0.29~0.49%(v/v), 50%에서는 0.31~0.73%(v/v), 70%에서는 0.48~0.89%(v/v), 90%에서는 0.29~0.99%(v/v)였다.

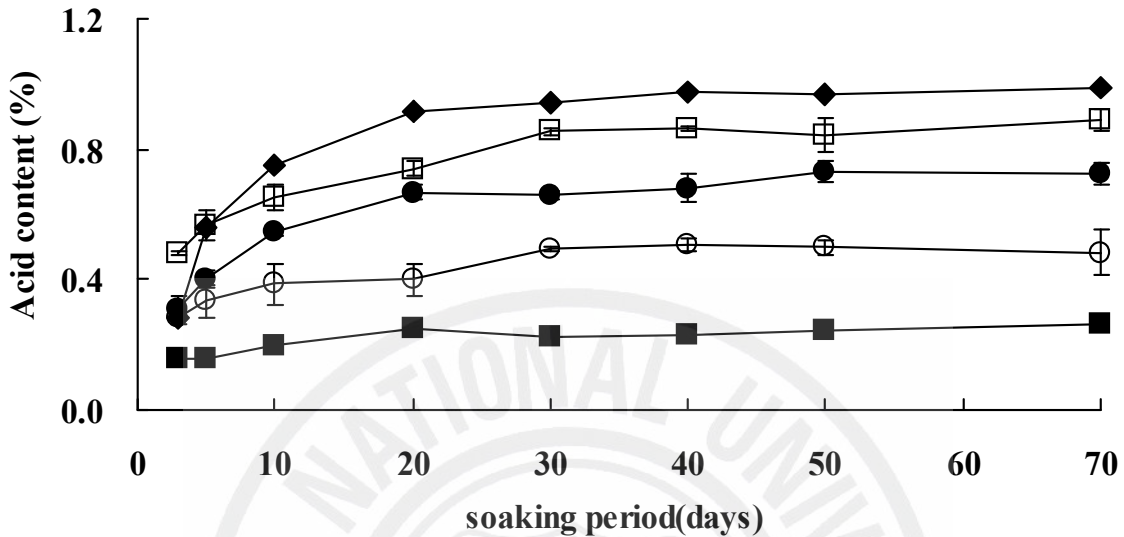


Fig. 26 Changes in acid content of extract of cutted kumquat fruits at different raw material contents during soaking period with 70% ethanol.

Raw material contents : ■-■ 10%, ○-○ 30%, ●-● 50%, □-□ 70%, ◆-◆ 90%

5) 유리당 함량의 변화

금귤의 원료첨가량에 따른 유리당의 변화는 Table 15와 같이 대체로 원료비율이 많아짐에 따라 비례적으로 유리당 함량이 증가하였다.

금귤과실을 4등분으로 절단한 시료에 대하여 70% 주정을 침출용매로 사용하여 원료 비율을 10%와 30% 처리하였을 때 fructose의 함량변화는 각각 11.8~16.6, 35.8~43.3 mg/100g로 침출직후부터 5일까지에 급격하게 증가한 다음 일정수준을 유지하는 경향을 보여주어 원료비율이 낮을수록 침출 변화는 물리적인 특성에 기인하여 빠르게 진행된다고 판단되었다. 원료 비율이 50%, 70%, 90%에서 fructose의 변화는 침출직후부터 20일까지에 함량의 변화가 컸으며, 30일을 경과하면서는 일정한 수준을 유지하는 변화양상을 보였으며, 50%에서는 33.8~65.8 mg/100g, 70%에서 49.8~79.5 mg/100g, 90%에서는 39.6~90.3 mg/100g였다. 원료 첨가량에 따른 glucose의 변화는 fructose와 유사하게 원

료비율이 많을수록 glucose 함량이 증가하였으며, 침출 초기인 3일에서 20일 사이에 대부분의 glucose가 침출되는 경향이었고, 그 후에는 함량의 변화가 거의 없었다. 원료비율을 10%, 30%, 50%, 70%, 90% 첨가하였을 때 침출기간동안 glucose의 함량은 각각 12.2~19.5, 27.9~49.5, 27.4~67.1, 53.4~83.7, 41.2~97.8 mg/100g였다. Sucrose인 경우에도 원료 첨가 비율이 많을수록 함량이 증가하였으며, fructose 및 glucose와 같이 유사하게 변화하는 양상을 보였고, 원료비율을 70%, 90% 첨가하였을 때 각각 85.0~108.2, 71.2~115.9 mg/100g 침출되었다. 전체적으로 유리당의 변화는 원료 첨가량에 따른 영향이 크게 나타났으며, 원료비율이 30% 이하에서는 침출 후 5~10일, 원료비율이 50% 이상까지는 침출 후 10~30일 사이에 일정수준을 유지하는 경향이였다.

Table 15 Changes in free sugar of extract of cutted kumquat fruits at different raw material contents during soaking period with 70% ethanol.(mg/100g).

Free sugar	raw material	Soaking period (days)							
		3	5	10	20	30	40	50	70
Fructose	10%	11.8	12.7	14.3	13.8	14.2	14.6	15.4	16.6
	30%	37.2	38.4	34.8	35.8	37.1	40.7	43.3	44.2
	50%	33.8	47.1	49.6	51.1	58.6	63.9	65.8	63.6
	70%	49.8	62.7	64.6	74.5	77.9	78.0	79.3	79.5
	90%	39.6	67.8	72.6	74.9	79.4	80.6	82.5	90.3
Glucose	10%	12.2	12.6	14.2	14.7	15.3	17.4	19.2	19.5
	30%	27.9	39.6	37.2	41.0	39.6	43.3	46.1	45.9
	50%	27.4	38.7	43.2	54.2	52.7	69.6	71.3	67.1
	70%	53.4	72.8	70.9	72.9	73.9	78.7	86.3	83.7
	90%	41.2	71.4	79.3	78.2	85.8	92.8	95.7	97.8
Sucrose	10%	20.6	19.7	22.1	23.7	19.1	20.3	26.0	24.8
	30%	45.0	50.5	55.2	60.2	61.6	67.4	59.1	58.7
	50%	54.5	62.6	65.3	76.7	79.8	89.7	85.1	91.3
	70%	85.0	96.9	99.6	100.7	106.3	107.7	107.8	108.2
	90%	71.2	82.9	90.4	105.0	107.2	112.8	116.1	115.9

6) 비타민 C 함량의 변화

원료 첨가량을 달리하였을 때 비타민 C 함량의 변화는 Fig. 27에서 보는 것과 같이 원료 비율을 많게 첨가할수록 비례적으로 증가하였으며, 침출 후 10일까지에 대부분 비타민 C가 침출액으로 이행되는 변화 양상을 나타내었고, 이 후에는 원료비율에 의존하여 일정 수준을 함유하는 특성을 보였다. 70% 주정으로 금귤과실을 절단하여 침출하였을 때 침출기간 동안 비타민 C 함량은 원료 첨가량 10%일 때 16.2~25.3 ug/ml, 30%에서는 17.4~37.9 ug/ml, 50%에서는 21.4~45.9 ug/ml, 70%와 90%에서는 21.0~56.6, 18.3~61.9 ug/ml였다.

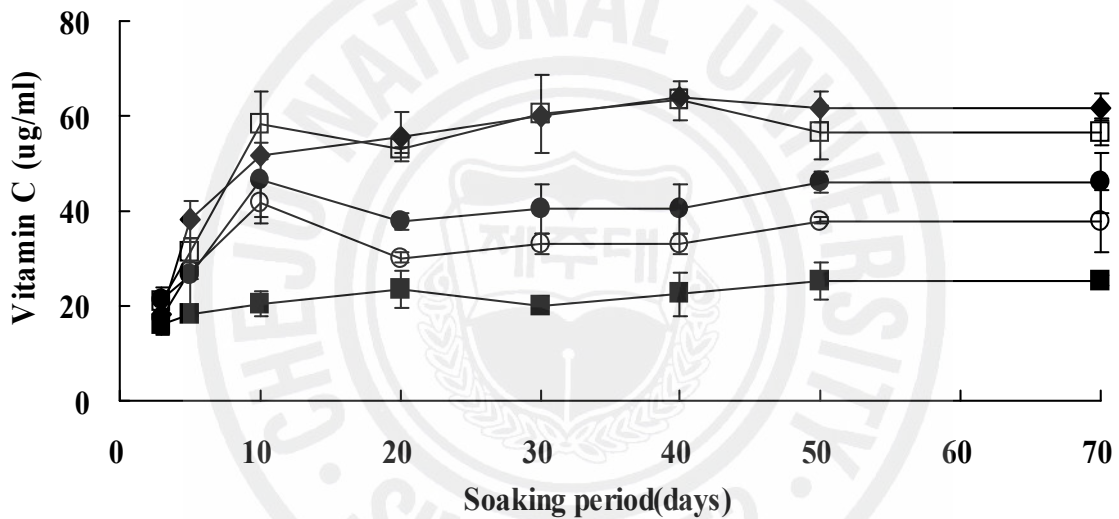


Fig 27. Changes in vitamin C of extract of cutted kumquat fruits at different raw material contents during soaking period with 70% ethanol.

Raw material contents : ■-■ 10%, ○-○ 30%, ●-● 50%, □-□ 70%, ◆-◆ 90%

7) Flavonoids 함량의 변화

금귤의 생과일을 절단한 시료에 대한 주정 70%를 침출용매로 하여 원료비율을 달리하였을 때, flavonoids의 변화는 table 16과 같다. 대체로 원료첨가량이 많을수록 증가하는 경향이며, 원료비율 70%까지는 침출 초기에 급증하여 침출기간동안 일정수준을 유지하였으며, 원료비율 90%에서는 침출 직후에 약간 지연되다가 침출 후 10~20일을 경과하는

시점에서 원료특성에 기인하여 평형을 이루는 변화양상을 보였다. 가장 많이 침출되는 flavonoids는 rutin 이었고, 침출 후 3일에서 5일까지에 원료비율 70%를 첨가하였을 때, 218.5~241.4 ug/ml로 급격한 증가를 보였으며, 침출기간이 길어질수록 원료비율 90%에서 139.4~291.1 ug/ml로 가장 많은 함량을 나타냈다. Hesperidin인 경우 원료 첨가량과 침출기간에 따른 함량의 변화가 거의 없었으며, 원료 첨가량이 10%~90%에서 6.4~9.8. ug/ml가 침출되었다. Neohesperidin은 원료비율이 많을수록 침출되는 함량이 증가하였으며, 원료비율을 70%, 90% 첨가하였을 때, 각각 46.9~55.6, 30.2~65.9 ug/ml였다. Myricetin은 원료 비율 10%, 30%, 50%에서는 큰 차이를 보이지 않았으며, 70%와 90% 일 때는 41.3~46.9, 31.5~53.5 ug/ml로 가장 많이 침출되었으며, 원료비율을 10%에서 70%까지 증가시켰을 때가 빠르게 침출되는 변화양상을 나타내었다. 원료비율 90%를 제외하고는 침출 초기에 대부분의 flavonoids가 침출되는 것으로 보이며, 침출기간에 따른 영향이 적어 원료첨가량을 50~70% 사용하였을 때, flavonoids의 침출기간을 단축하는데 효과적이라 사료되었다.

8) 총 폴리페놀 함량의 변화

원료 첨가량에 따른 총 폴리페놀의 침출기간 동안 경시적인 변화는 fig 28에서 보는 바와 같이, 침출 후 3일에서는 원료비율 50%를 첨가하였을 때 257.9 ug/ml로 가장 빠르게 침출되었으며, 그 이후에는 원료 첨가량이 많을수록 총 폴리페놀 함량이 높게 침출되었다. 원료비율 50% 이하에서는 침출기간 내내 폴리페놀 함량이 변화에 차이가 없었으나, 원료 첨가량 70%와 90%는 침출 초기에는 낮은 함량을 보이다가 20일과 70일에서는 첨가한 원료에 비례적으로 일정수준을 유지하고, 함량의 변화가 없는 것으로 보아, 침출 후 20일을 경과하는 시점에서 대부분의 총 폴리페놀 성분이 침출되는 것으로 보였다.

Table 16 Changes in flavonoids of extract of cutted kumquat fruits at different raw material contents during soaking period with 70% ethanol($\mu\text{g}/\text{ml}$)

Flavonoids	raw material	Soaking period (days)							
		3	5	10	20	30	40	50	70
RT	10%	16.2	33.0	46.7	74.5	61.3	48.5	68.1	87.7
	30%	109.7	130.3	142.4	145.0	146.1	128.5	115.4	107.6
	50%	118.3	117.9	159.1	146.3	154.9	150.5	155.7	150.5
	70%	218.5	241.4	257.6	263.0	259.5	230.8	243.2	237.8
	90%	139.4	236.2	288.1	307.6	295.5	279.5	284.8	291.1
HD	10%	6.4	7.8	8.0	8.0	7.9	8.0	8.2	8.7
	30%	7.2	8.1	7.9	8.2	8.4	8.1	8.4	8.6
	50%	6.9	7.9	8.1	8.1	8.0	8.1	8.4	8.7
	70%	8.2	8.4	8.6	8.8	9.2	9.3	9.5	9.8
	90%	7.6	8.9	8.8	8.8	9.1	9.3	9.6	9.4
NH	10%	23.5	23.9	27.2	29.8	31.6	32.6	32.09	32.6
	30%	24.9	29.0	31.0	31.9	33.5	31.4	34.00	32.7
	50%	25.9	25.5	32.3	30.5	32.0	30.8	33.10	31.4
	70%	46.9	50.4	53.4	54.7	55.1	51.4	55.60	54.8
	90%	30.2	49.2	61.1	64.3	65.5	65.9	65.06	63.2
QC	10%	13.1	13.8	14.4	14.3	12.6	12.9	12.4	12.4
	30%	15.0	17.9	19.4	19.8	20.5	19.8	20.8	20.3
	50%	15.7	15.9	20.7	19.4	20.6	20.2	20.9	20.1
	70%	28.1	28.5	32.2	34.3	35.0	30.2	32.8	32.2
	90%	17.9	28.7	37.6	39.2	40.1	40.0	37.6	39.2
MT	10%	27.5	28.2	30.4	31.6	32.4	32.9	32.8	33.1
	30%	28.6	31.2	32.5	32.8	33.7	32.6	33.9	33.2
	50%	28.9	28.8	33.4	31.9	32.9	32.5	33.2	32.6
	70%	41.3	44.1	46.5	46.7	47.2	44.4	47.4	46.9
	90%	31.5	43.2	50.1	52.3	53.5	53.0	53.2	51.8

RT : Rutin, HD : Hesperidin, NH: Neohesperidin, QC: Quercetrin, MT : Myceritin

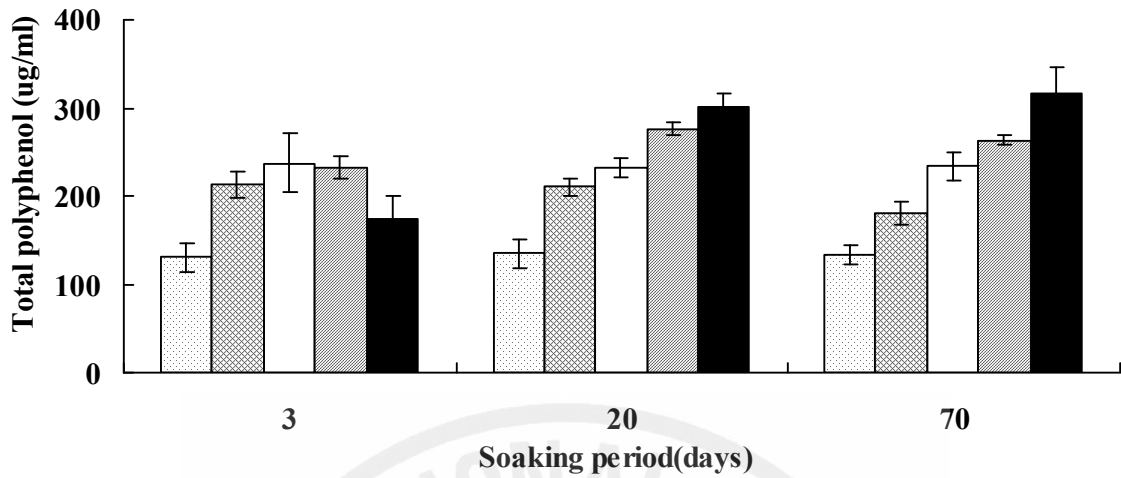


Fig. 28 Changes in total polyphenol of extract of cutted kumquat fruits at different raw material contents during soaking period with 70% ethanol.

Raw material contents : ■ 10%, ▨ 30%, □ 50%, ▩ 70%, ■ 90%

9) 항산화활성의 변화

금귤의 생과실을 절단한 시료에 대하여 70% 주정으로 원료 첨가량을 70일 동안 침출시켰을 때, 항산화 활성의 변화는 fig 29에 나타내었다. 대체로 항산화활성의 변화는 원료첨가량 및 침출기간에 대한 영향이 매우 적게 나타남을 보여주고 있어, 리큐르 제조 시 원료비율을 많게 하는 것보다는 일정비율 내에서 사용하는 것이 바람직하였고, 침출기간은 증가할수록 좋을 것이라 판단되었다. 항산화 효과는 원료 첨가량을 30%, 50%, 70% 일 때가 10% 및 90% 보다 우수한 효과를 보였으며, 원료 비율이 30%, 50%, 70% 일 때 각각 항산화 활성은 15.6%, 17.0%, 17.3%였다. 침출기간에 있어서는 침출 후 70일 때에 약간의 감소가 있었으나, 전체적으로 침출초기나 침출 후기에서는 차이가 거의 없어, 원료 비율을 50~70%를 첨가하여 침출하는 것이 항산화 효과를 일정수준으로 유지시키는 것이라 판단되었다.

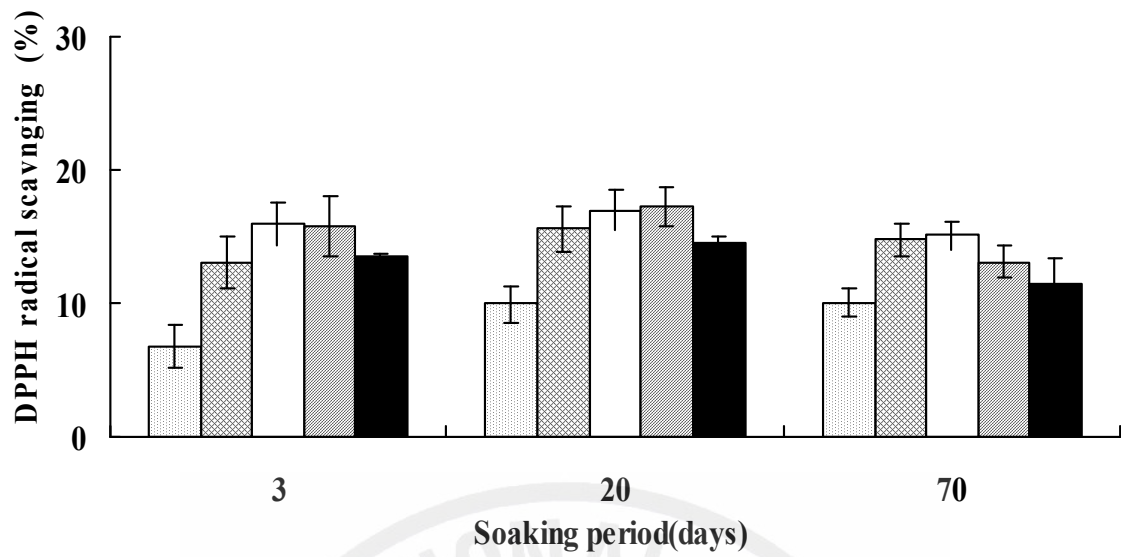


Fig 29. Changes in DPPH radical of extract of cutted kumquat fruits at different raw material contents during soaking period with 70% ethanol.

Raw material contents : 10%, 30%, 50%, 70%, 90%

3. 병골 과피의 주정농도에 따른 침출특성

1) pH의 변화

감귤껍질을 원료로 사용하였을 때, 침출특성 변화를 검토하고자 건조시킨 병골과피를 5% 수준으로 첨가하여 주정농도에 따른 침출기간 동안 경시적인 pH 변화는 Fig. 30과 같다. 전체적으로 침출 후 10일까지 급격하게 pH가 감소하는 경향을 보였으며, 20일을 경과하면서 각각의 주정농도에 따라 일정한 수준을 유지하였다. 생과실 전체를 침출하였을 때는 과육에 함유하는 유기산등이 pH에 영향을 주어 pH 값이 낮게 나타났으나, 감귤껍질만을 침출원료로 사용하였을 때는 pH 값이 높고 주정원액에서가 주정 30%와 70% 보다 낮은 값을 나타내어 과실전체를 침출하였을 때와는 다른 양상을 보였으며, 껍질에는 비교적 산함량이 낮다고 판단되었다. 침출기간 중 주정농도에 따른 pH의 변화는 주정농도 30%에서는 5.19~4.80, 50%에서는 5.42~5.19, 70%에서는 5.57~5.37, 95%에서는 5.46~4.97이었다.

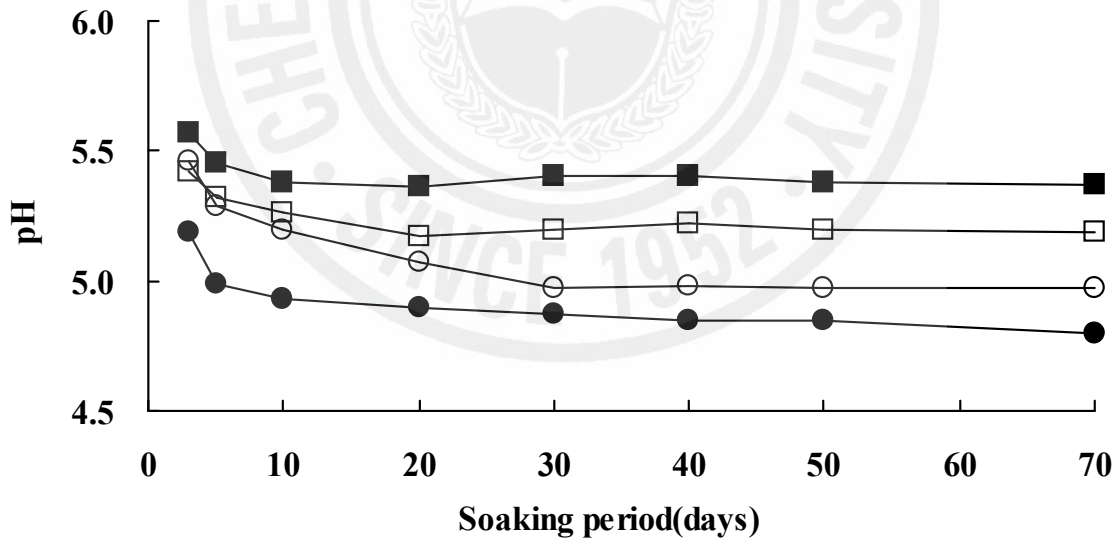


Fig. 30. Changes in pH of extract of *Citrus platymamma* peel dried with hot air at different ethanol concentration during soaking

Ethanol concentration : ●-● 30%, □-□ 50%, ■-■ 70%, ○-○ 95%

2) 색도의 변화

주정농도에 따른 병균 건조과피의 침출기간 중 색도의 변화는 Table 17과 같다. 색도 L값은 대체로 주정농도 및 침출기간에 따른 차이는 크지 않았으며, 침출기간이 길어질수록 약간의 감소 경향을 보였다. 주정농도 95%에서는 95.49에서 90.89로 서서히 L값이 낮아졌으며, 주정원액 이외의 처리에서는 93.52~92.31로 큰 변화 없이 침출 초기에 L값이 약간 높았다. 색도 a값은 주정농도 95%에서는 -15.15~-12.01로 침출 기간이 길어질수록 점차 증가하는 경향이었으며, 주정원액 이외의 처리구에서는 침출기간 내내 변화가 거의 없었다. 대체로 색도 a값은 주정농도가 증가할수록 낮은 값을 나타내었으며, 침출기간 보다는 주정농도에 의한 영향이 큼을 알 수 있었다. 색도 b값은 주정농도가 증가할수록 높은 경향이었으며, 주정농도 50% 이하 처리에서는 침출기간 동안 변화가 매우 작았으나, 70% 이상에서는 침출기간이 길어질수록 주정농도가 높을수록 증가폭이 크게 나타났다. 주정농도 30%와 50%에서는 각각 38.05~39.33, 41.38~43.83으로 b값의 변화폭이 매우 적었고, 주정농도 70%에서는 40.77~51.84, 주정농도 95%에서는 51.19~109.90이었다. 따라서 리큐르 제조시 카로테노이드등 감귤과피가 지니는 성분들이 침출을 많게 하기 위해서는 주정농도를 70% 이상 높이는 것이 필요하였다.

3) 가용성고형물 함량의 변화

병균의 건조과피를 침출원료로 사용하였을 때, 침출기간 동안 가용성고형물의 변화는 Fig. 31과 같다. 주정농도 30~70%로 건조과피 5%(w/v)를 첨가하여 70일 동안 침출하였을 때, 가용성고형물의 함량은 2.00~2.19%(w/v)를 유지하고 있어, 침출기간 및 주정농도에 의한 영향이 매우 적게 나타났으며, 이러한 결과에서 침출초기에 대부분이 가용성분들이 빠르게 용출됨을 알 수 있었다. 주정농도 95%에서는 0.76~1.60%(w/v)로 침출기간이 길어질수록 가용성고형물 함량이 지속적으로 증가하는 경향이었으며, 침출 후 30일을 경과하면서 일정수준을 유지하며 가용성고형물 함량이 가장 낮게 나타나 침출용매로 주정원액만 사용하는 것 보다는 일정비율 물을 혼합할 필요가 있었다.

4) 산함량의 변화

주정농도에 따른 병귤 건조과피의 산 함량의 변화는 Fig. 32와 같다. 주정농도 30%, 50%, 70%에서는 산함량의 차이가 거의 없이 0.182~0.205%(v/v) 였으며 주정원액에서는 0.125~0.154%(v/v)로 다른 처리구에 비해 낮은 산함량을 나타내었다. 침출기간에 있어서는 침출 초기의 산함량이 침출 후기에서도 거의 변화가 없어, 침출 초기단계에서 대부분의 유기산이 침출되는 것으로 판단되었으며, 주정원액만을 이용하는 것보다는 내용 성분들을 많이 침출하기 위해서 물을 일정비율 혼합하여 침출시키는 것이 효과적이라 판단되었다.

Table 17 .Changes in color of extract of *Citrus platymamma* peel dried with hot air at different ethanol concentration during soaking.

EtOH	Color	Soaking period (days)							
		3	5	10	20	30	40	50	70
30%	L	93.52	92.26	92.21	91.78	91.95	92.77	92.69	92.66
	a	-8.65	-8.99	-8.96	-8.48	-8.60	-8.72	-8.74	-8.84
	b	38.05	40.53	43.76	39.49	39.07	38.99	39.39	39.33
50%	L	92.52	92.53	92.44	92.11	92.12	92.66	92.67	92.69
	a	-8.77	-9.03	-8.96	-8.76	-8.91	-9.03	-9.06	-9.16
	b	41.38	43.54	43.76	42.72	42.65	42.63	43.32	43.83
70%	L	93.24	93.44	93.27	92.62	92.64	93.04	92.56	92.31
	a	-9.66	-10.22	-10.35	-10.16	-10.35	-10.44	-10.33	-10.12
	b	40.77	43.81	45.88	47.13	48.33	48.92	51.01	51.84
95%	L	95.49	95.12	93.82	91.48	91.03	91.19	90.87	90.89
	a	-15.15	-16.51	-16.72	-14.27	-12.99	-12.63	-12.13	-12.01
	b	51.19	63.42	81.67	100.50	105.75	107.27	109.11	109.50

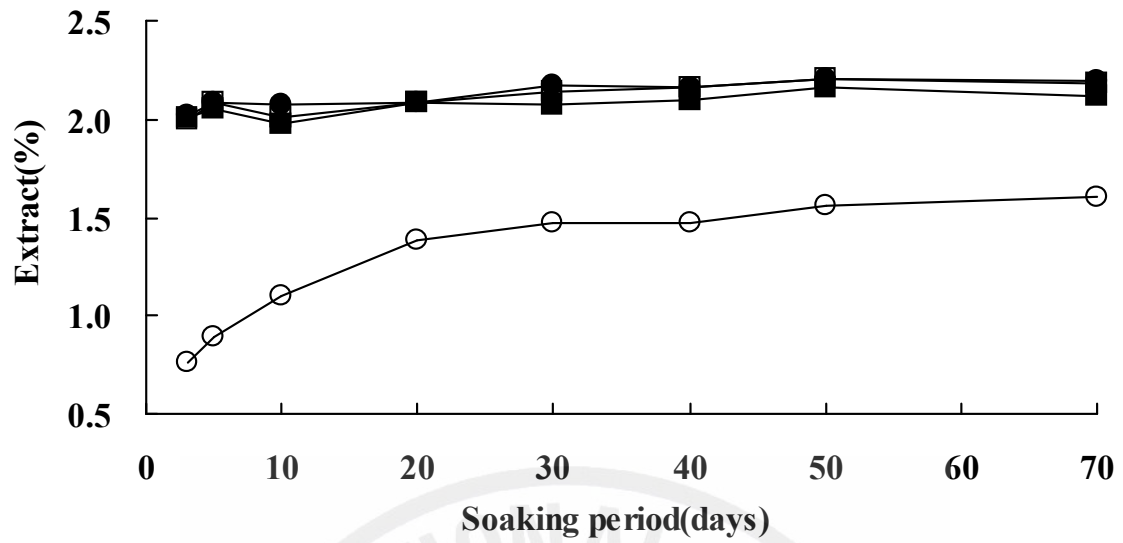


Fig. 31. Changes in extract of *Citrus platymamma* peel dried with hot air at different ethanol concentration during soaking

Ethanol concentration : ●-● 30%, □-□ 50%, ■-■ 70%, ○-○ 95%

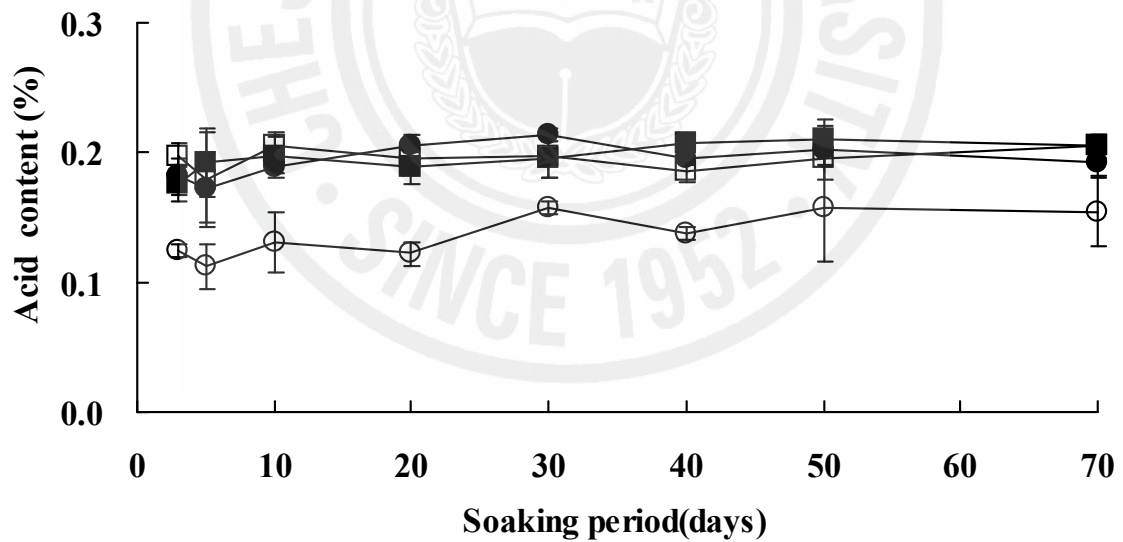


Fig. 32. Changes in acid content of extract of *Citrus platymamma* peel dried with hot air at different ethanol concentration during soaking

Ethanol concentration : ●-● 30%, □-□ 50%, ■-■ 70%, ○-○ 95%

5) 유리당 함량의 변화

주정농도를 달리하여 병골건조과피를 침출시켰을 때, 경시적인 유리당의 변화는 Table 18과 같다. 유리당의 함량 변화는 대체적으로 주정농도가 낮을수록 많이 침출되는 경향이었으나, fructose 및 glucose에서와 sucrose의 변화양상에는 큰 차이를 나타내었다. 주정농도 30%에서 침출기간 동안에 fructose는 23.9~49.9 mg/100g, glucose는 37.7~54.9 mg/100g가 침출되었으며, 주정농도가 낮을수록 그 함량이 높았고, 침출 후 20일을 경과 하면서는 함량변화에 차이가 없는 것으로 보였다. 그러나 sucrose인 경우는 병골 절단시료와는 반대로 침출 초기에서는 주정농도가 낮을수록 함량이 높았으나, 주정농도 30~70%에서는 침출기간이 길어질수록 sucrose 함량이 점점 낮아졌으며, 주정농도 95%에서는 침출기간이 길어질수록 함량이 지속적으로 증가하는 변화양상을 보여주고 있어, 침출기간 중 sucrose 성분이 주정농도에 따른 영향에 대하여서는 추가적인 검토가 필요하였다.

Table 18 Changes in free sugar of extract of *Citrus platymamma* peel dried with hot air different ethanol concentration during soaking (mg/100g)

Free sugar	EtOH	Soaking period (days)							
		3	5	10	20	30	40	50	70
Fructose	30%	23.9	36.9	37.4	39.9	41.7	43.9	49.9	49.0
	50%	20.7	35.4	37.8	38.7	39.9	42.0	45.7	45.7
	70%	22.5	36.9	36.7	38.8	39.7	42.4	45.1	43.5
	95%	10.6	15.6	22.9	31.3	36.7	35.6	36.7	37.2
Glucose	30%	37.7	49.6	50.9	51.4	52.6	53.1	53.7	54.9
	50%	33.0	45.1	48.7	47.4	47.3	49.5	53.1	52.2
	70%	37.0	38.1	47.2	46.0	44.9	48.2	44.5	45.7
	95%	14.1	28.3	27.1	30.7	33.1	36.3	38.9	39.5
Sucrose	30%	17.8	1.34	12.2	9.0	7.8	4.4	4.2	3.6
	50%	16.7	1.44	11.6	11.5	8.6	8.5	8.6	8.5
	70%	14.8	1.53	14.3	11.3	9.3	9.8	9.2	9.1
	95%	4.2	5.1	6.6	6.7	7.9	8.5	8.3	9.5

6) 비타민 C 함량의 변화

주정농도에 따른 비타민 C의 변화는 Fig. 33과 같이, 침출 후 10~20일까지에 급격히 증가하는 것으로 보아 대부분이 비타민 C 성분이 이 기간에 용출된다고 판단되었으며, 주정농도가 높을수록 함량이 높았다. 주정농도 70%일 때 71.7~111.9 $\mu\text{g/ml}$, 주정원액에서 27.5~120.7 $\mu\text{g/ml}$ 로 주정 70%와 95%는 함량에 차이가 거의 없이 매우 유사한 변화 양상을 보였다. 반면, 주정농도 30%와 50%에서는 각각 23.9~54.1, 30.4~55.7 $\mu\text{g/ml}$ 로 주정농도 70% 이상 처리한 것에 비해 낮은 함량을 보였으며, 주정 50% 이하 처리에서 비타민 C 성분이 함량차이는 매우 적었다.

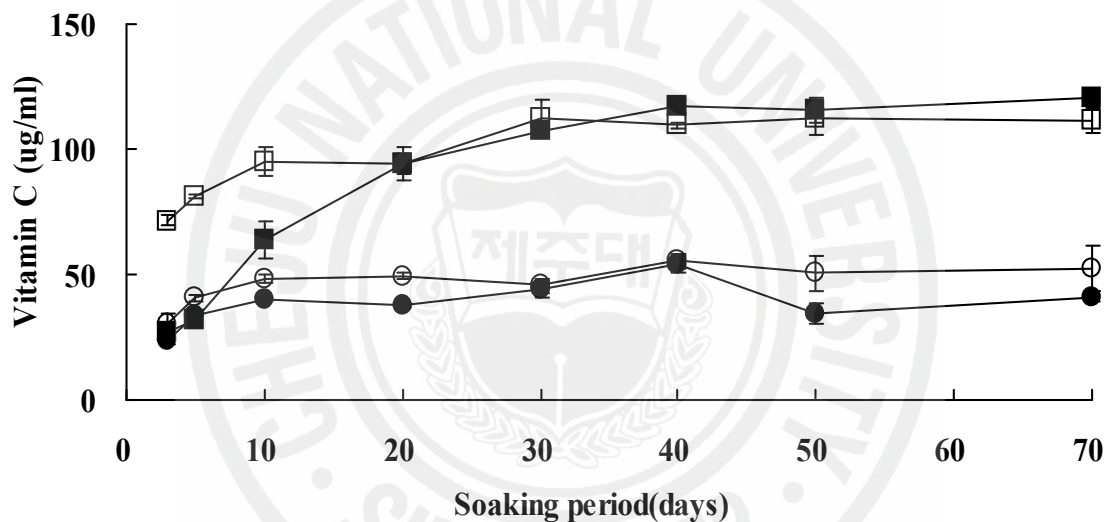


Fig. 33. Changes in ascorbic acid of extract of *Citrus platymamma* peel dried with hot air different ethanol concentration during soaking

Ethanol concentration : ●-● 30%, □-□ 50%, ■-■ 70%, ○-○ 95%

7) Flavonoids 함량의 변화

병귤 과피의 주요 flavonoids는 병귤 과실에서와 같이 5종으로 Table 19에서 보는 바와 같다. 5종의 flavonoids 중 narirutin 함량이 주정 70% 처리에서 266.5~359.4 $\mu\text{g/ml}$ 로 가장 높게 침출되었으며, 다음으로 nobiletin, tangeretin, 3,5,6,7,8,3'4'-methoxylated

flavone, hesperidin 순이었다. 대부분의 flavonoids 성분은 침출 후 3~5일을 경과하는 시점에서 80% 이상 침출액으로 빠르게 용출되는 경향이었으며, 주정원액 처리 이외에는 침출 20일 이후에 함량의 변화가 거의 없었다. 주정농도 95%는 침출 50일까지 flavonoids 함량이 증가하는 경향을 나타내었다. 병굴 과피를 침출원료로 사용하여 주정농도를 달리 처리하였을 때, 대체로 주정원액 처리구 이외에서는 주정농도가 높을수록 증가하는 경향이었으며, 각각의 flavonoids 성분은 주정원액인 경우에 가장 낮은 함량을 나타낸 반면 주정농도 70%에서가 가장 많은 함량을 보였다. 병굴 과피시료를 사용하였을 때, 전체 과실을 이용한 절단시료보다 전반적인 flavonoids 함량이 낮게 함유하였으나, nobiletin과 tangeretin은 병굴 과피에서가 약 2배 많게 침출되었다. 병굴 과피를 이용하여 리큐르 제조시에 flavonoids 함량을 많게하는 방법은 주정농도를 50~70%되게 침출용매를 조절하여 10~20일 동안 침출시키는 것이라 판단되었으며, 껍질만 이용하는 것보다 과육을 혼용하는 즉 과실 전체를 활용하는 것은 flavonoids의 함량을 높이는 데 효과적이라 사료되었다.

8) 총 폴리페놀의 변화

병굴 과피를 침출 원료로 사용하였을 때, 주정농도에 따른 총 폴리페놀 함량의 변화는 Fig. 34와 같다. 70% 주정을 침출용매로 사용하여 20일 동안 침출시켰을 때, 711.2 μ g/ml로 가장 많이 함유하였으며, 주정농도 30%, 50%는 각각 628.9, 628.8 μ g/ml였다. 주정농도 95%인 경우는 침출기간이 길어질수록 함량이 증가하였으며, 주정농도 30%, 50%, 70%에서는 침출 중 함량이 변화가 거의 없는 것으로 보아 침출 초기에 폴리페놀 성분이 빠르게 침출된다고 사료되었다. 병굴 과피의 경우 nobiletin, tangeretin과 같은 flavonoid가 많이 함유하여 폴리페놀 함량이 높게 나타난 것으로 판단되며, flavonoid의 변화에서와 같이 주정원액에서가 가장 낮은 함량을 보여주고 있어 침출용매로 주정원액에 일정비율 물을 혼합하여 사용하는 것이 효과적이라 판단되었다.

9) 항산화활성의 변화

주정농도를 달리한 각각의 침출용매에 건조시킨 병굴 과피를 5%(w/v) 첨가하여 70일

동안 침출시켰을 때, 항산화 활성의 변화는 Fig. 35에 나타내었다. 침출기간 동안에 항산화 활성은 주정농도 30%, 50%, 70%에서 74.89~82.16%이었으며, 주정원액에서는 19.09~47.05%로 침출 중 지속적으로 높아지는 경향을 보였다. 주정원액을 침출용매로 이용하였을 때를 제외하고는 주정농도 및 침출기간 동안 항산화 활성의 변화에는 차이 없이 높은 항산화 효과를 유지하였으며, 주정원액에서는 낮은 항산화 효과를 보여 병균과피를 침출시키는 용매로는 주정에 물을 혼용하여 사용하는 것이 항산화 효과를 높일 수 있다고 판단되었다.



Table 19. Changes in flavonoid of extract of *Citrus platymamma* peel dried with hot air different ethanol concentration during soaking ($\mu\text{g/ml}$)

Flavonoids	EtOH	Soaking period (days)							
		3	5	10	20	30	40	50	70
NR	30%	238.6	260.6	303.5	319.6	322.0	337.2	329.9	339.7
	50%	261.7	294.6	329.5	353.9	350.6	360.2	346.8	329.0
	70%	266.5	292.7	326.2	329.7	349.4	344.5	359.4	331.4
	95%	99.3	131.6	174.3	220.8	256.3	255.3	279.2	277.7
HD	30%	52.8	57.5	66.3	61.0	60.6	59.7	61.7	61.3
	50%	64.6	71.6	82.0	78.4	79.6	80.4	83.0	81.9
	70%	70.9	79.1	87.3	84.5	88.9	87.3	95.8	92.5
	95%	27.3	33.4	43.5	53.4	62.1	61.7	66.9	66.7
NT	30%	185.9	208.8	248.6	243.3	242.6	248.7	249.8	254.9
	50%	204.5	227.8	259.5	251.4	261.1	264.4	266.4	263.8
	70%	209.2	230.2	257.3	250.5	261.1	255.0	279.9	287.0
	95%	84.6	108.4	150.0	206.1	237.8	240.9	259.3	259.1
MF	30%	61.5	67.1	78.8	76.5	76.6	75.8	78.7	79.2
	50%	65.4	71.5	80.8	76.9	79.1	80.2	80.6	79.4
	70%	66.8	73.1	80.3	77.2	80.0	79.0	84.4	83.5
	95%	26.2	34.7	44.9	61.3	72.8	72.0	79.2	79.5
TT	30%	98.7	108.9	128.5	126.0	125.0	126.8	130.0	133.3
	50%	121.7	134.2	152.5	147.5	152.4	154.9	153.8	153.8
	70%	124.8	138.6	153.2	148.4	155.1	151.9	164.0	158.4
	95%	53.4	66.2	88.8	122.7	145.6	146.9	160.8	155.8

NR : Narirutin, HD : Hesperidin, NT : Nobiletin, MF : 3,5,6,7,8,3'4'-methoxylated flavone, TT : Tangeretin

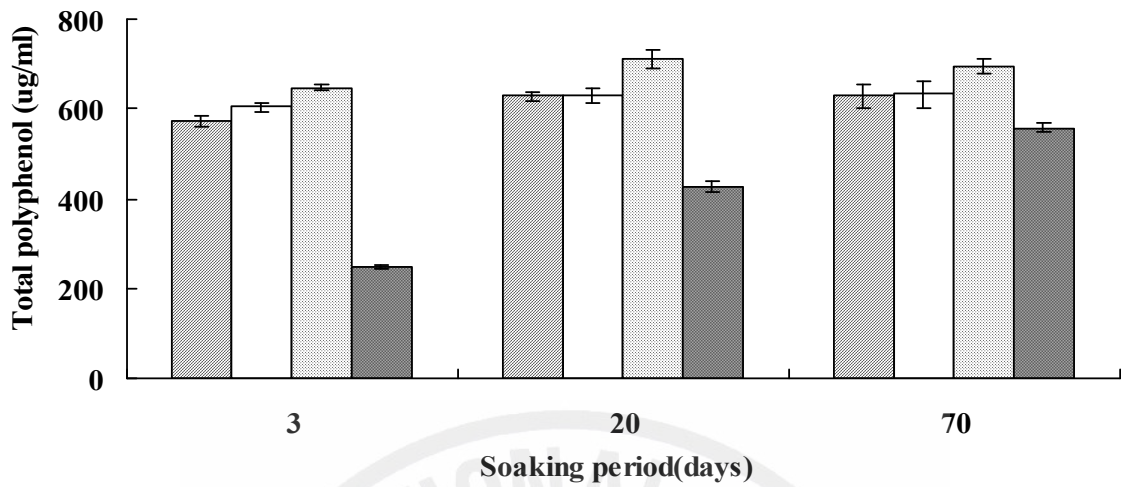


Fig. 34. Changes in total polyphenol of extract of *Citrus platymamma* peel dried with hot air different ethanol concentration during soaking

Ethanol concentration : ▨ 30%, □ 50%, ▩ 70%, ⊞ 95%

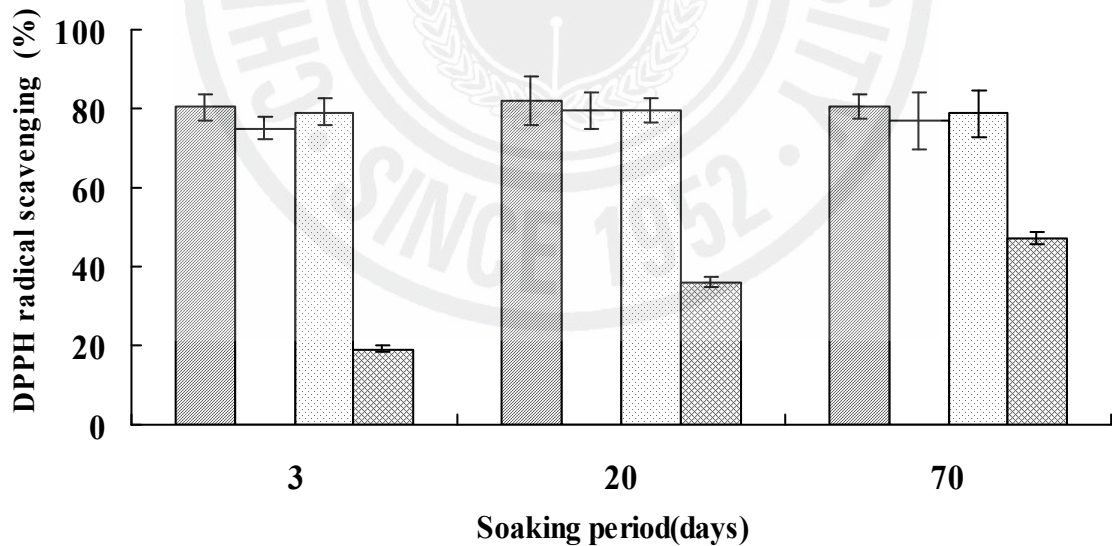


Fig. 35. Changes in DPPH radical of extract of *Citrus platymamma* peel dried with hot air different ethanol concentration during soaking

Ethanol concentration : ▨ 30%, □ 50%, ▩ 70%, ⊞ 95%

IV. 요약

제주 병골과 금골을 식품소재로 활용하여 감귤리큐르의 제조에 토대가 되는 침출특성을 조사하기 위하여 주정농도 및 원료첨가량에 따른 이화학적 성분과 유용성분의 경시적 변화에 대한 분석결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 주정농도를 30~95%로 조절한 다음 시료전처리 방법을 달리한 병골 및 금골의 생과실을 각각 3 kg/10 l(30%, w/v) 비율로 첨가하여 후 70일간 침출시키면서 경시적인 변화를 조사하였다. 침출액의 pH 변화는 주정농도가 낮을수록 감소하였으며, 침출직후부터 20일까지 급격하게 변화하는 경향이였다. pH는 병골 및 금골의 절단시료에서 각각 4.28~5.21, 3.87~5.00이었고, 금골을 절단하지 않은 원형시료는 3.99~5.90으로 침출기간이 길어질수록 지속적으로 pH가 낮아졌다. 색도는 주정농도가 높을수록 a값이 낮아지고, b값은 증가하였으며, L값은 주정농도에 따른 병골과 금골의 변화가 거의 없었다. 가용성고형물의 변화는 주정농도에 의한 영향은 매우 적었으며, 침출직후부터 20일까지 크게 증가하였고, 침출 후 20일을 경과하면서 함량 차이는 적었다. 가용성고형물 함량은 병골과 금골의 절단시료에서 1.41~2.74(%w/v)으로 큰 차이가 없었고, 금골 원형시료는 0.05~1.95(%w/v)로 금골의 절단시료보다 낮았다. 산함량은 0.08~0.5%(v/v)로 주정농도에 따른 영향은 주지 않았으며, 주정원액에서 가장 높았다. 주요 유리당은 fructose, glucose, sucrose 였으며, fuctose와 glucose는 주정농도가 낮을수록, sucrose는 주정농도가 높을수록 함량이 높았으며, 대부분 침출초기에 급격하게 용출되는 경향이였다. 비타민 C 함량은 주정농도가 높을수록 증가하는 경향이였고, 대부분 침출 후 20일에 일정 수준을 유지하였다. Flavonoids의 변화는 전체적으로 주정농도가 증가할수록 많이 침출되었으며, 침출 후 20일까지 증가폭이 크게 나타났다. 병골의 주요 flavonoids는 narirutin, hesperidin, nobiletin, 3,5,6,7,8,3'4'-methoxylated flavone, tangeretin이었고, narirutin 함량이 주정농도 95%에서 312.8~557.5 µg/ml로 가장 높았으며, 그 다음으로 3,5,6,7,8,3'4'-methoxylated flavone, nobiletin, tangeretin, hesperidin 순으로 함량이 많았다. 금골 시료에는 rutin, hesperidin, neohesperidin, quercitrin, myricetin이 주요 flavonoids였으며, rutin 함량이 주정농도 95%에서 금골 절단시료가 118.3~159.1 µg/ml,

금귤 원형시료가 15.8~77.2 µg/ml 로 가장 높았다. 총 폴리페놀 함량의 변화는 주정농도가 높을수록 증가하였으며, 대부분 침출 후 20일에 용출되는 경향이였다. 병귤 절단시료는 403.7~543.3 µg/ml로 금귤 절단시료의 270.8~280.2 µg/ml보다 2배 정도 높은 함량을 보였으며, 금귤을 절단하였을 때가 원형 그 자체를 이용하였을 때보다 함량이 높았다. 항산화 효과는 주정농도가 증가할수록 우수한 효과를 보였고, 침출기간에 따른 차이는 크지 않았다. 병귤시료를 30~95% 주정으로 70일간 침출하였을 때, 38.2~72.2%로 높았으며, 금귤시료는 5.4~18.4%로 항산화활성이 병귤보다 낮게 나타났다. 따라서, 병귤과 금귤과실을 이용하여 리큐르를 제조하기 위해서는 주정농도를 60%이상에서 절단시료는 20~30일, 원형시료는 50일 이상 침출시킨 다음 숙성하여 블렌딩하는 것이 효과적이라고 판단되었다.

2. 주정농도를 70%를 침출용매로 하여 금귤의 원료첨가량에 따른 침출특성을 조사한 결과 원료 비율을 많이 할수록 pH의 변화는 감소하였고, 색도 a값은 낮아졌으며, b값은 증가하는 경향이였다. 과실 첨가량이 많을수록 가용성고형물, 산함량, 유리당의 함량은 증가하였으며, 대부분 침출 후 20일을 경과하는 시점에서 각각의 원료비율에 상응한 일정수준을 유지하는 경향이였다. 비타민 C는 원료비율을 많이 첨가할수록 비례적으로 증가하였으며, 침출 후 10일까지에 침출액으로 이행되는 변화양상을 보였다. Flavonoids는 원료첨가량이 많을수록 증가하는 경향이며, 원료비율 70%까지는 침출초기에 급증하였으며, 90% 첨가하였을 때는 침출 직후 약간 지연되었으며, 10~20일을 경과하는 시점에서 일정수준을 유지하는 변화양상을 보였다. Rutin이 원료비율 90%에서 139.4~291.1 ug/ml로 가장 높았으며, 나머지 flavonoids는 원료비율 70~90%에서 높은 flavonoids 함량이 검출되었다. 총 폴리페놀의 변화는 침출 초기에 빠르게 침출되는 경향으로 원료비율이 많을수록 증가하였으며, 원료첨가량 50%이하에서는 침출기간내내 함량의 차이가 적었으나, 70% 이상에서는 20일 이후에 일정함량을 유지하였다. 항산화효과는 원료 첨가량 및 침출기간에 대한 영향이 매우 적게 나타났으며, 원료비율을 30%이상 첨가할 필요가 있었다. 따라서, 금귤을 절단하여 리큐르를 제조하기 위한 원료비율은 70% 주정으로 침출시킬 때, 30~70%를 첨가하는 것이 효과적이라 사료되었다.

3. 병귤 건조과피의 침출특성은 주정농도를 30~95%로 조절한 다음 병귤의 건조과피를

각각 500 g/10 l(5%, w/v)비율로 첨가하여 70일간 침출특성을 조사한 결과, pH는 주정농도 30%에서 5.19~4.80으로 가장 낮았으며, 주정농도가 낮을수록 감소하는 경향이었고, 침출 후 10일까지 급격하게 낮아졌다. 색도는 주정농도가 높을수록 a값이 낮아지고, b값이 증가하였으며, 가용성고형물 함량은 주정농도 30~70%에서 2.00~2.19%(w/v)로 차이가 매우 적었으며, 주정원액에서 가장 낮은 함량을 보였고, 지속적으로 증가하는 경향이였다. 산함량은 주정농도 30~70%에서 0.18~0.21%(v/v)로 차이가 거의 없었으며, 주정농도 95%는 0.13~0.15%(v/v)였다. 유리당의 변화는 fructose와 glucose에서 주정농도 낮을수록 높았으며, sucrose에서 주정원액 처리구 이외에서는 침출기간이 길어질수록 함량이 낮아졌다. 비타민 C의 변화는 주정농도가 높을수록 증가하는 경향이였으며, 주정 50%이하에서는 함량차이가 적었다. 대부분의 flavonoids는 침출 후 3~5일에 80% 이상 침출액으로 빠르게 용출되는 경향이였다. 주정원액으로 침출하였을 때를 제외하고는 주정농도가 높을수록 증가하였고, 주정원액에서 가장 낮았으며, 주정농도 70%에서는 가장 많은 함량을 보였다. 총 폴리페놀 함량은 침출 20일 때 주정농도 30~70%에서 628.8~711.2 µg/ml였으며, 주정원액에서 가장 높은 함량을 나타내었다. 따라서, 병굴과피를 리큐르 제조 원료로 사용하였을 때, 원료이용율을 높이고, 유용성분의 함량을 많게하는 판단으로 주정농도 50~70%에서 20일 동안 침출시키는 것이 효과적이라 판단되었다.

V. 참고문헌

1. Bae, I. Y., Woo, J. M., Yoon, E. J., Kim, S. M., Lee, H. G. and Yang, C. B. (2002) The development of Korea traditional wine using the fruit of *Opuntia ficus-indica* var. *boten*, II. Characteristics of liquors. *J. Korean Soc. Agri. Chem. and Biotechnol.*, **45**, 59-65.
2. Min, Y. K., Jeong, H. S. (1995) Manufacture of some Korea medicinal herb liquors by soaking. *Korean J. Food Sci, Technol.*, **27**, 201-215.
3. Laura, B. (1998) Polyphenols: Chemistry, dietary sources, metabolism and nutritional significance provides a nice overview of the nutritional significance of flavonoids as well as other types of food polyphenols. The lead review article in *Nutrition Reviews*. **56**, 317-333.
4. Catherine, F., Odile, T., Christine, M., Claudine, M., Augustin, S., Francoise, R., Christian, R. (2000) Bioavailability of the flavanone naringenin and its glycosides in rats. *Am. J. Physiol. Gastrointest. Liver physiol.* **279**, G1148-G1154.
5. Mouly P. P. M., Arzouyan C. G., Gaydou E. M, Estienne J. M. (1994) Differentiation of citrus juices by factorial discriminant analysis using liquid chromatography of flavanone glycosides. *J. Agric. Food Chem.* **42**, 70-79.
6. Cha, J. Y., Kim, S. Y., Jeong, S. J. and Cho, J. S. (1999) Effects of hesperitin and naringenin on lipid concentration in orotic acid treated mice. *Korean J. Life Science.* **9**, 389-394.
7. Sohn, J. S. and Kim, M. K. (1998) Effect of hesperidin and naringin on antioxidative capacity in the rat. *Korean Nutr. Soc.* **31**, 687-696.
8. Kawa, K., Hiznno T., Aida K., Uchino K. (1997) Hesperidin as an inhibitor of lipases from porcine pancreas and *Pseudomonas*. *Biosci, Biotechnol. Biochem.* **61**, 102-104.
9. Son, H. S., Kim, H. S., Kwon., T. B. and Ju, J. S. (1992) Isolation, purification and hypotensive effect of bioflavonoids in *Citrus sinensis*. *J. Korean Soc. Food Nutr.* **21**,

136-142.

10. Koh, J. S. (2003) Alcoholic beverages of Jeju. Jeju-Munhwasa, Korea.
11. Koh, J. S. (2001) Citrus Industry, Jeju-Munhwasa, Korea.
12. Park, Y. J., Kang, K. H., Kim, J. I., Park, O. J., Lee, M. S., Jang, M. D. (1995) Changes of vitamin C and superoxide dismutase(SOD)-like activity of persimmon leaf tea by processing method and extraction condition. *Korean J. Food Sci. Technol.* **27**, 281-285.
13. Subramaniam, K. N., Padmanaban, G., Sarma, P. S. (1965) Folin-Ciocalteu reagent for the estimation of siderochromes. *Anal. Biochem.* **12**, 106-112.
14. Blois, M. S. (1958) Antioxidant activity determination by the use of a stable free radical. *Nature.* **181**, 1190-1200.
15. Shim, K. H., Sung, N. K. and Choi, J. S. (1998) Changes in major constituent during preparation of apricot wine. *J. Inst. Agr. Res. Util.*, **22**, 139-147.
16. Kim, B. J., Kim, H. S., Koh, J. S. and Kang, Y. J. (1996) Carotenoid, color, value, UV spectrum, organic acid and free sugar contents of citrus varieties produced in Cheju. *Korean J. Post-Harvest Sci. Technol. Agri. Products.* **3**, 23-32.
17. Steven, R. T., Vernon, R. Y. and Micheal, C. A. (1985) Vitamins and minerals, In 'Food Chemistry' 7th ed., Fennema, O. R.(ed.), Marcel Dekker, New york, pp. 477-544.
18. Liao, M. L. and Seib, R. A. (1987) Selected reaction of L-ascorbic acid related to foods. *Food Technol.*, **41**, 104-107.
19. Kurata, T. and Fujimaki, M. (1967) Formation of 3-keto-4-deoxypentose and 3-hydroxy-2-pyrone by the degradation of dehydro-L-ascorbic acid. *Agric. Biol. Chem.* **31**, 170-176.
20. Song, E. Y., Chol, Y. H., Kang, K. H. and Koh, J. S. (1998) Free sugar, organic acid, hesperidin, naringin and inorganic elements changes of Cheju citrus fruits according to harvest date. *Korean J. Food Sci. Technol.* **30**, 306-312.
21. Rhyu, M. R., Kim, E. Y., Bae, I. Y., Park, Y. K. (2002) Contents of naringin, hesperidin and neohesperidin in premature Korea citrus fruits. *Korean J. Food Sci.*

- Technol.*, **34**, 132-135.
22. Kim, Y. C., Koh, K. S. and Koh, J. S. (2001) Changes of flavonoids in Jeju native citrus fruits during maturation. *Food Sci. Biotechnol.*, **10**, 483-487.
 23. Shahidi F, Wanasundara P. K. (1992) Phenolic antioxidant. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* **32**, 67-103.
 24. Chio, C. S., Song, E. S., Kim, J. S., Kang, M. H. (2003) Antioxidative activities of *Castanea Crenata Flos.* methanol extract. *Korean J. Food Sci. Technol.* **35**, 1216-1220.
 25. Bocco A,, Cuvelier M, E, Richard H,, Berset C. (1998) Antioxidant activity and phenolic composition of citrus peel and seed extracts. *J. Agric. Food Chem.* **46**, 2123-2129.
 26. Manthey J. A, Grohmann K. (2001) Phenolic in citrus peel by-products. Concentration of hydroxycinnamates and polymethoxylated flavone in citrus peel molasses. *J. Agric. Food Chem.* **49**, 3268-3273.
 27. Herrmann K. (1989) Occurrence and content of hydroxy-cinnamic and hydroxybenzoic acid compounds in foods. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* **28**, 315-347.
 28. Niwa. Y, Miyachi, Y. (1986) Antioxidant action of natural health products and Chinese herbs. *Inflammation.* **10**, 79-91.
 29. Lee, S. J., Shin, J. H., Sung, N. J (2002) Effect of kumquat in N-Nitrosodimethylamine formation. *J Food. Hyg. Safety.* 17(4), 201-205
 30. Kwag, J. J., Kim, D. Y., Lee, K. H (1992) Volatile components of kumquat(*fortunella margarita*). *Korean. J. Food. Sci technol.* 24(5). 423-427
 31. Research Institute of National Tex Service (1995) In textbook of alcoholic beverage-making, Seoul.

Ⅵ. 감사의 글

본 논문이 완성되기까지 아낌없는 지도와 격려를 해주신 고정삼 교수님께 진심으로 감사드리며, 바쁘신 가운데 심사를 하여 주신 현해남 교수님과 강영주 교수님과 대학원 과정에서 많은 도움을 주신 강순선 교수님, 유장걸 교수님, 류기중 교수님, 김찬식 교수님, 이효연 교수님, 김소미 교수님께 감사의 마음을 전합니다.

그리고, 실험 하는데 있어서 많은 도움을 주신 농업기술원 양영택 선배님과 옆에서 같이 실험을 도와준 임자훈 선배에게도 감사를 드리며, 저와 같은 대학원과정을 한 대학원 동기들과 선배님들께 고마움을 전합니다.

식품생물공학 연구실 선배님들과 실험 하는데 옆에서 많이 도와준 연구실 후배 조성원, 김종현, 정희찬에게 고맙다는 말을 전합니다.

끝으로 대학원 생활을 하면서 아낌없는 지원과 격려를 해주신 부모님께 이 논문을 바칩니다.