

碩士學位論文

저 산성 감귤 농축주스 생산을 위한
탈산공정의 개발에 관한 연구



濟州大學校 大學院

食品工學科

高 源 浚

2005年 12月

저 산성 감귤 농축주스 생산을 위한
탈산공정의 개발에 관한 연구

指導教授 姜 永 周

高 源 浚

이 論文을 工學 碩士學位 論文으로 提出함

2005年 12月

高源浚의 工學 碩士學位 論文을 認准함

審査委員長 河 璣 桓 (印)

委 員 高 榮 煥 (印)

委 員 姜 永 周 (印)

濟州大學校 大學院

2005年 12月

**The Study on the Deacidification Process
for Production of Low-acid Concentrated
Citrus Juice**

Won-Joon Ko

(Supervised by Professor Yeung-Joo Kang)



**A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF
THE REQUIREMENTS FOR THE DEGREE OF
MASTER OF ENGINEERING**

**DEPARTMENT OF FOOD SCIENCE AND ENGINEERING
GRADUATE SCHOOL
CHEJU NATIONAL UNIVERSITY**

2005. 12.

목 차

Summary	1
I. 서 론	3
II. 재료 및 방법	6
1. 재료	6
1) 열처리	6
2) 전기투석	6
2. 실험방법	6
1) 열처리를 위한 시료의 전처리	6
2) 전기투석을 위한 시료의 전처리	7
3) 전기투석	7
4) 이화학적 성분	9
5) 유리당 정량	9
6) 유기산 정량	10
7) 플라보노이드 정량	11
8) 이온 정량	12
(1) 이온크로마토그래피에 의한 chloride, phosphate, sulfate 정량	12
(2) 원자흡광분광계에 의한 sodium, potassium 정량	13
9) 향산화 실험	14

(1) 총 폴리페놀 정량	14
(2) 전자공여작용	14
(3) 아질산염 소거작용	15
10) 관능검사	16

III. 결과 및 고찰

1. 이화학적 특성	17
2. 열처리	20
3. 전기투석	26
4. 유리당, 유기산 및 플라보노이드	32
5. 이온함량	36
6. 항산화 효과	39
1) 총 폴리페놀	39
2) 전자공여작용	41
3) 아질산염 소거작용	42
7. 관능검사	44

IV. 요약

V. 참고문헌



Summary

The effects on deacidification of premature citrus fruit picked out and citrus fruits produced at early harvesting season for juice products were examined by heating treatment of raw fruits and electro dialysis of juice. Weight and total acidities were decreased by heating treatment 40 hours at 25°C, 30°C, 35°C, 40°C, but °Brix, pH were increased. Sugar to acid ratio also were increased. Total acidities of premature citrus and citrus fruits for processing were decreased from 3.15(Aug.22), 1.62(Sep.19), 1.45%(Oct.20) to 2.37(Aug.22), 0.86(Sep.19), 0.74%(Oct.20) and 1.25(Oct. 30), 1.24(Nov.5), 0.99(Nov.13), 0.98%(Nov.19) to 0.48(Oct.30), 0.51(Nov.05), 0.37(Nov.13), 0.42% (Nov.19) by electro dialysis for 100min, respectively and °Brix were also slightly decreased, but solid to acid ratio were increased as a result. However, pH and color remained almost unchanged by electro dialysis. Also, free sugar contents of citrus juice had been almost unchanged, but organic acid contents were decreased fairly. Narirutin, hesperidin contents among flavonoids were slightly decreased by electro dialysis, but it was not significantly different. Among measured ion, K^+ , PO_4^{2-} , SO_4^{2-} , Cl^- contents were decreased by electro dialysis, and K^+ contents of premature citrus fruit and citrus fruits for processing were decreased more than 60% and 80%. But, Na^+ contents were increased above 2 times. Total polyphenol contents and electron donating abilities were decreased a little by

electrodialysis but nitrite scavenging abilities had almost not changed. By Acceptability test, citrus juice prepared by electrodialysis for 100min was preferred to original citrus juice. By sensory evaluation test after adjusting the ED processing juice to 12°Brix with sugar, the juice (Sep. 19) was preferred to other juices(Aug.22 and Oct.20).



I. 서 론

제주지역에서는 매년 60만톤 이상의 감귤 생산과 WTO 체제하에서 수입 과일의 다량입하로 인하여 최근 몇 년 동안 가격이 하락되고 있다. 따라서 감귤 생산량의 조절 및 품질고급화를 위해 국내 최초로 감귤 유통명령제를 도입하여 비 상품과(소과, 대과 또는 결점과 등)를 생과 시장에서 격리조치하고, 이를 가공용으로 사용하고 있다. 그러나 출하 초기인 10월 말에서 11월 중순까지 나오는 비 상품과는 산 함량이 높아 농축주스를 만들어도 천연 주스원료로 사용하기가 어렵고, 가당 주스 또는 혼합주스 원료로만 이용될 수 있을 정도이기 때문에 저가로 판매되고 있으며, 이는 농축주스 제조공장에서 수익률을 저하시키는 가장 큰 요인이 되고 있다. 한편, 미숙(청)과 상태인 8~9월에 약 5~10만톤 정도를 매년 나무에서 따서 폐기하는 수상 적과를 실시하고 있으나 미숙과 대부분이 폐기처분되어 과수원 주변 환경을 오염시키는 요인으로 작용하고 있다.

감귤류 flavonoid는 항암, 항염증, 심혈관계 질환 예방 및 치료 등의 기능을 가지고 있는데, 미숙과일수록 완숙과보다 식이섬유 및 flavonoid 함량이 높은 것으로 알려져 있다. 또한 감귤류의 폴리페놀은 전자 공여작용이 높음에 따라 항산화작용, 활성산소 제거 및 아질산염 소거작용으로 발암물질에 의한 질환 예방 및 치료에 효과가 있다고 보고되고 있다(Rhyu 등, 2002; Sohn과 Kim , 1998; Kang 등, 2005). 따라서 미숙과 및 초기 수확 감귤의 생리기능 성분들을 그대로 활용하게 된다면 미숙과 및 초기 수확 감귤을 잠재적인 자원으로 활용이 가능할 것이다. 하지만 미숙과 및 초기 수확 감귤에서 착즙된 주스는 높은 산 및 낮은 당 함량을 갖고 있다. 감귤주스가 기호성을 갖기 위해서는 당/산비가 12.5이상(Park, 1998)이 되어야 하지만 미숙 감귤주스는 당

/산비가 1~2로 신맛이 상당히 강하여 품미 향상을 위해서는 탈산이 필요하며, 초기 수확 감귤은 수확시기와 품종 및 재배 지역에 따라 다르나 당/산비가 8~10정도로 당/산비를 증가시키기 위해서는 가당을 하거나 산을 제거할 필요가 있다.

감귤에서 산을 제거하는 방법으로는 원료과일의 저장온도를 높여서 후숙을 촉진시키는 물리적 방법(백, 1994; 고와 강, 1994)과 이온교환수지 또는 전기투석막 등을 이용하는 화학적 방법(Edwin 등, 2003; Kang과 Rhee, 2002) 등을 들 수 있다. 감귤류는 일정기간 후숙을 시키므로서 품질이 좋아지고(백, 1994), 저장기간이 경과함에 따라 감귤성분 중 산 함량이 감소하여 당산비가 높아진다. 따라서 수확시에 산 함량이 높아 기호도가 떨어지는 감귤도 저장으로 인해 감산효과를 얻을 수 있다. 감귤은 저장기간 중 호흡작용으로 인해 당 및 산이 소비되어 맛이 담백해지므로 저장으로 인하여 과실의 맛을 어느 정도 조절할 수도 있으나(고와 강, 1994), 저장조건을 정확히 판단하여 결정하는 것은 매우 어려운 일이다. 보통 생과의 실용적인 저장온도는 2~5℃ 범위이며, 저장온도에 따른 산 함량의 변화는 온도가 높을수록 급속히 감소하는 것으로 알려져 있다(고와 강, 1994). 그러나 가공용 감귤의 산 함량을 신속하게 낮출 수 있는 열처리조건에 대해서는 보고된 것이 거의 없다.

감귤주스의 탈산 방법으로 미국 등지에서는 자몽주스에 대하여 이온교환수지를 사용하는 방법(Edwin 등, 2003)등이 보고되고 있으나 전체의 음이온 또는 양이온의 제거로 인하여 천연성이 부족하고 공정운용비용도 상당히 고가인 것으로 알려져 있다.

전기투석막을 이용한 방법 등도 알려져 있으나 그동안 발전된 막 이용기술에 비하면 상당히 낙후된 방법이다. 또한 온주밀감에 비해서 오렌지인 경우에는 산 함량이 낮은 과일을 원료로 사용하기 때문에 탈산 공정이 거의 필요 없는 실정으로 이에 대한 기술개발이 거의 없는 실정이다.

전기투석방법은 이온 교환 막을 통하여 직류 전위차에 따라 이온을 교환하는 막 공정으로 막의 특성에 따라 여러 식품산업 분야에 응용이 가능하며, 현재 탈염, 발효액 중에서 유기산의 분리 및 식이성 용액의 산성도 조정 등에 이용되고 있다.

최근 Kang과 Rhee(2002)는 유기산 선택성 전기투석 막과 한외여과 시스템을 조합하여 산도 및 당/산비의 개선 가능성을 보고하고 있으나, 이 보고는 완숙 온주밀감 농축액에 대한 것으로 미숙온주밀감주스와 초기 수확 비 상품 감귤주스의 전기투석의 영향에 대해서는 좀 더 세밀한 연구가 필요하다.

따라서 본 연구에서는 8, 9, 10월에 제주지역에서 수상 적과하여 폐기되는 감귤 미숙(청)과의 자원화와 10월 말~11월 중순에 생산되는 산 함량이 높아 가공용으로 격리 조치되는 초기 수확 비 상품과의 품질 고급화를 위해 열처리 및 전기투석을 이용하여 산을 제거하고, 이화학적 특성 및 기능적 특성에 대한 영향을 조사하였다.



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

II. 재료 및 방법

1. 재료

1) 열처리

본 실험에 사용한 감귤은 2004년도 11월 1일 북제주군 한림읍 금능리에 위치한 제주도지방개발공사 감귤2공장에 입하된 비 상품 감귤 중 청색을 띠는 감귤만을 선별하여 시료로 사용하였다.

2) 전기투석

본 실험에 사용한 감귤은 미숙(청)과와 비 상품 감귤로 미숙(청)과는 남제주군 표선면 가시리 소재 과수원에서 2004년 8월부터 10월까지 1개월 마다 적과에 의하여 발생된 감귤미숙(청)과를 산지에서 직접 수집하였고, 비 상품 감귤은 2004년 10월 말부터 11월 중순까지 1주일 간격으로 남제주군 남원읍 한남리에 위치한 제주도 지방개발공사 감귤1공장에 입하된 비 상품 감귤 중 산함량이 높을 것으로 예상되는 청색을 띠는 감귤만을 선별하여 시료로 사용하였다.

2. 실험방법

1) 열처리를 위한 시료의 전처리

본 실험에서 분석용 시료로 사용한 비 상품 감귤은 세제로 2회씩 세척하고 다시 깨끗한 물로 세척하였다. 그리고 대과, 중과, 소과를 각각 3개씩 하나의

시료군으로 하여 25℃, 30℃, 35℃, 40℃에서 40시간 동안 열처리를 하면서 시간에 따른 중량변화를 측정하고, 껍질을 벗긴 후 착즙하여 pH, 총산함량, 가용성고형분(°Brix), 당/산비를 측정하였다.

2) 전기투석을 위한 시료의 전처리

본 실험에서 분석용 시료로 사용한 미숙과와 비 상품 감귤은 세제로 2회씩 세척한 후 다시 청수로 세척하였다. 그리고 과피와 과육을 함께 자동식 유압 착즙기(Model A-30L, Leekun, Korea)로 1회 5kg씩 총 15kg을 착즙한 후 80℃에서 20분간 살균 후 냉장저장하면서 분석용 시료로 사용하였다.

3) 전기투석

감귤 중에 함유되어 있는 유기산을 제거하기 위하여 총 면적 550cm²인 10쌍의 양이온-음이온 교환막으로 구성되어 있는 cartridge(AC-230-550, Asahi Chemical Co., Shizuoka, Japan)가 장착된 전기투석기(MicroAcylizer-S3, Asahi Chemical Co., Shizuoka, Japan)로 전기투석을 하였다(Fig.1). 전기투석은 실온에서 9V로 100분 동안 실시하였으며, 전극액과 폐액은 3% Na₂SO₄와 초순수를 각각 1L씩 사용하였다. 그리고 100분 동안 전기투석을 하면서 5분마다 감귤착즙액 5ml를 취해서 pH, 전도도, 총산도를 측정하였고, 10분마다 가용성고형분을 측정하였으며, 시료량의 감소에 따른 전기투석의 영향을 최소화하기 위해 항산화작용은 100분 전기투석한 감귤착즙액으로 측정하였다.

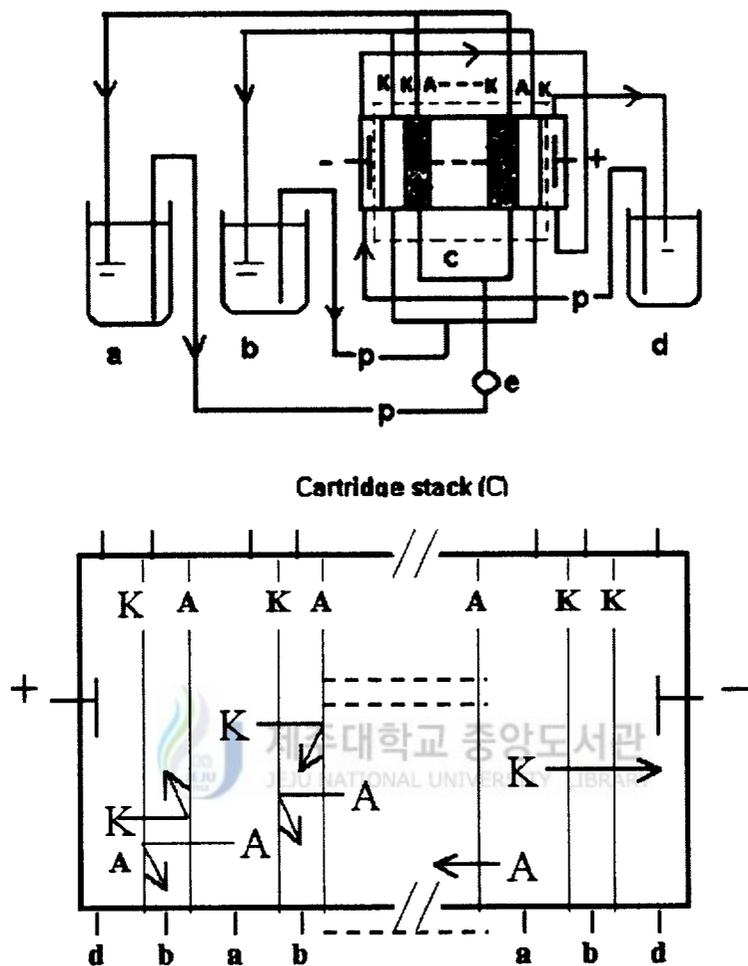


Fig. 1. Process flow sheet and cartridge stack of the electrodedialyzer.

- A: anion and/ exchange membrane
- K: cation and/ exchange membrane
- a: sample juice
- b: waste liquid
- c: cartridge stack
- d: electrolyte liquid
- e: conductivity cell
- p: pump

4) 이화학적 성분

감귤착즙액의 pH는 실온에서 pH meter(IQ-240, Dasol, Korea)를 사용하여 측정하였고, 가용성고형분은 Abbe형 굴절당도계(Nippon Optical Works Co., LTD. No. 501)를 사용하여 측정하였으며, °Brix로 나타내었다. 감귤착즙액의 총 산도는 McAllister (1980)의 방법에 준하여 측정하였다. 즉, 시료 1ml를 취하여 증류수로 10배 희석하고 1% 페놀프탈레인 용액을 지시약으로 하여 0.1N NaOH용액으로 적정하여 소비량을 구한 후 다음의 식에 의해 citric acid로 환산하여 계산하였다.

$$\text{Total acidity(v/v,\%)} = \frac{\text{Titration volume(ml)} \times 0.1 \times 0.0064 \times 10 \times 100}{\text{Sample volume(ml)}}$$

당산비는 가용성 고형분과 총산 함량의 비율로 나타내었고, 색도는 색차계 (Model TC-1, Tokyo Denshoku Co. Ltd)를 사용하여 L(명도), a(적녹도), b(황청도)를 측정하였으며, 환원당 함량은 DNS(3,5-dinitrosalicylic acid)법 (Miller, 1959)으로 다음과 같이 측정하였다. 감귤착즙액 1ml를 취하여 증류수로 10배 희석하였고, 그 중 1ml와 DNS시약 1ml을 차례로 취하고 잘 섞은 후 비등욕에서 15분간 반응하게 한 다음 20℃에서 15분간 냉각하였다. 발색된 반응액에 증류수 3ml를 넣어 희석한 후 분광광도계(Model UV-1201, Shimadzu, Japan) 546nm에서 흡광도를 측정하였고, glucose 표준용액 검량선에 의해 환원당 함량을 구하였다.

5) 유리당 정량

감귤착즙액의 유리당 정량은 Kang과 Rhee(2002)의 방법에 준하여 다음과

같이 측정하였다. 감귤착즙액을 Millipore filter(0.45 μ m)로 여과한 후 Sep-Pak(C₁₈)으로 처리하여 HPLC(Spectrasystem, Spectra-Physics Co.) 주입용 시료로 사용하였고, 표준물질로는 fructose, glucose, sucrose(Sigma Chemical Co., USA)를 초순수에 녹여 표준액으로 하였다. 유리당 분석은 HPLC를 사용하였으며, 운영조건은 Table 1과 같다.

Table 1. HPLC conditions for analysis of free sugars

Column	Carbohydrate analysis(4.6mm x 250mm)
Mobile phase	85% CH ₃ CN(V/V)
Detector	Shodex RI-71
Injection volume	10 μ l
Flow rate	1.0ml/min
Column temperature	20 $^{\circ}$ C

6) 유기산 정량

감귤착즙액의 유기산 정량은 Kang과 Rhee(2002)의 방법에 준하여 다음과 같이 측정하였다. 감귤착즙액을 Millipore filter(0.45 μ m)로 여과한 후 Sep-Pak(C₁₈)으로 처리하여 HPLC(Spectrasystem, Spectra-Physics Co.) 주입용 시료로 사용하였고, 표준물질로는 ascorbic acid와 citric acid(Sigma Chemical Co., USA)를 초순수에 녹여 표준액으로 사용하였다. 유기산 분석은 HPLC를 사용하였으며, 운영조건은 Table 2와 같다.

Table 2. HPLC conditions for analysis of organic acid

Column	μ - Bondapack C ₁₈ (3.9mm x 300mm)
Mobile phase	2% KH ₂ PO ₄ (pH2.5 with H ₃ PO ₄)
Detector	Spectrasystem UV 1000
Injection volume	10 μ l
Flow rate	1.0ml/min
Detected wavelength	214nm

7) 플라보노이드 정량

감귤착즙액의 플라보노이드 정량은 Lee와 Kang(2004)의 방법에 준하여 다음과 같이 측정하였다. 감귤착즙액을 Millipore filter(0.45 μ m)로 여과한 후 HPLC (Spectrasystem, Spectra-Physics Co.) 주입용 시료로 사용하였고, 표준 물질로는 narirutin(Extra synthese, 02100910, France) 및 hesperidin, neohesperidin(Sigma Chemical Co., USA)을 dimethylsulfoxide:methanol(1:1)에 용해하여 50 μ g/ml 농도로 하여 표준액으로 사용하였다. 플라보노이드 분석은 유기산 정량에서와 같은 기기조건으로 285nm에서 측정하였으며, 이동상은 Table 3에 나타내었다.

Table 3. Mobile phase conditions for analysis of flavonoid

Time(min)	Methanol	Water/Acetic acid(1000/5)	Flow rate (ml/min)
0	15	85	1.0
15	15	85	1.0
20	30	70	1.0
45	60	40	1.0
46	100	0	1.0
52	100	0	1.0
53	15	85	1.0

8) 이온 정량

(1) 이온크로마토그래피에 의한 **chloride, phosphate, sulfate** 정량

음이온 분석을 위해 chloride(Shannon Co., Clare, Ireland), phosphate (Shannon Co., Clare, Ireland), sulfate(Shannon Co., Clare, Ireland)를 초순수에 용해하여 $10\mu\text{l}/\text{L}$ 농도로 하여 표준액으로 사용하였다. 시료는 감귤착즙액을 Millipore filter($0.45\mu\text{m}$)로 여과한 후 Sep-Pak(C_{18})으로 처리하고 100배 희석하여 이온크로마토그래피(DX-100, Dionex Inc.) 주입용 시료로 사용하였으며, 분석조건은 Table 4와 같다.

Table 4. Ion chromatograph conditions for analysis of chloride, phosphate and sulfate

System	DX-100
Analytical column	Dionex IonPac AS144-mm(4x250mm)
Eluent	3.5mM Na ₂ CO ₃ + 1mM NaHCO ₃ /2L
Detector	Conductivity detector
Injection volume	10 μ l
Flow rate	1.2ml/min

(2) 원자흡광분광계에 의한 sodium, potassium 정량

양이온 분석을 위해 sodium(Shannon Co., Clare, Ireland), potassium (Shannon Co., Clare, Ireland)을 초순수에 용해하여 10 μ l/L 농도로 하여 표준액으로 사용하였다. 시료는 감귤착즙액을 Millipore filter(0.45 μ m)로 여과한 후 Sep-Pak(C₁₈)으로 처리하고 Na⁺은 10배, K⁺은 100배 희석하여 원자흡광분광광도계(AA-6701, Shimadzu, Japan) 주입용 시료로 사용하였으며, 분석 조건은 Table 5와 같다.

Table 5. Atomic absorption spectrophotometer conditions for analysis of sodium and potassium

Detector	Photomultiplier graphite furnace automizer
Temperature range	ambient to 2,600°C
Gas consumption	3.0ℓ/min. argon
Wavelength	Na ⁺ (589.0nm), K ⁺ (766.5nm)
Lamp mode	BGC-SR

9) 항산화 실험

(1) 총 폴리페놀 정량

총 폴리페놀 함량은 분석방법으로 널리 사용되고 있는 Folin-Denis(AOAC, 1990)방법을 약간 변형하여 측정하였다. 감귤착즙액을 Millipore filter(0.45 μ m)로 여과한 후 그 여과액(10배 희석액) 1ml에 50% Folin시약 1ml를 가하고 3분 후 10% sodium carbonate 1ml를 넣어 혼합하고 30°C에서 1시간 발색시킨 다음 700nm에서 흡광도를 측정하였고, (+)catechin 표준용액 검량선에 의해 총 폴리페놀 함량을 구하였다.

(2) 전자공여작용

감귤착즙액을 Millipore filter(0.45 μ m)로 여과한 후 그 여과액의 α , α -diphenyl- β -picrylhydrazyl(DPPH)에 대한 전자공여작용으로서 여과액의 환원력을 측정하는 것으로 Kang 등(1996)의 방법에 준하여 측정하였다. 시험관에 각각의 여과액 400 μ ℓ 및 4x10⁻⁴M DPPH(in ethanol) 800 μ ℓ, 0.1M-phosphate buffer(pH 6.5) 4ml를 가한 후 vortex mixer로 10초간 진탕하고 10분 방치후 분광광도계를 사용하여 525nm에서 흡광도를 측정하였다.

전자공여능(EDA)은 여과액을 첨가하지 않은 구에 대한 여과액 첨가구의 흡광도 차이를 백분율로 나타내었다.

$$\text{EDA}(\%) = [1 - (A - C) / B] \times 100$$

A: 여과액 첨가구의 흡광도

B: 여과액 무첨가구의 흡광도

C: 시료 여과액 자체의 흡광도

(3) 아질산염 소거작용

아질산염 소거작용은 Gray와 Dugan(1975)의 방법으로 측정하였다. 감귤차즙액을 Millipore filter(0.45 μ m)로 여과한 후 그 여과액 1ml를 1mM-NaNO₂ 용액 2ml에 가한 후, 0.1N-HCl(pH1.2) 및 0.1M-citrate buffer(pH3.0, 6.0)을 사용하여 반응용액의 pH를 각각 1.2, 3.0, 6.0으로 조정하고 최종 반응용액의 부피를 10ml로 하였다. 이 혼합액을 37 $^{\circ}$ C, 1시간 반응 시킨 후, 이 반응액을 각각 1ml를 취하여 2% 초산용액 5ml, griess 시약(30% 초산으로 각각 조제한 1% sulfanilic acid와 1% naphthylamine을 1:1 비율로 혼합한 것으로 사용 직전 제조) 0.4ml를 첨가하여 잘 혼합한 다음 실온에서 15분간 방치시킨 후 분광광도계를 사용하여 520nm에서 흡광도를 측정하여 잔존하는 아질산염을 산출하였다. 대조구는 griess 시약대신 증류수를 0.4ml 가하여 상기와 같은 방법으로 실시하고, 각 여과액의 아질산염 소거작용은 여과액을 첨가하지 않은 구에 대한 여과액 첨가구의 흡광도 차이를 백분율로 나타내었다. 이때 값이 큰 것일수록 여과액의 아질산염 분해작용이 크다는 것을 의미한다.

$$\text{N}(\%) = [1 - (A - C) / B] \times 100$$

N: 아질산염 소거율

A: 1mM- NaNO_2 용액에 시료를 첨가하여 1시간 반응시킨 후의 흡광도

B: 1mM- NaNO_2 용액에 시료 대신 증류수를 첨가하여 1시간 반응시킨 후의 흡광도

C: 시료 여과액 자체의 흡광도

10) 관능검사

관능검사는 훈련된 관능요원 10명을 선발하여 감귤착즙원액과 100분 전기투석 처리한 감귤착즙액의 색, 향, 맛, 종합적 기호도를 비교하였으며, 100분 전기투석한 미숙감귤착즙액을 12°Brix로 가당을 한 후 5점 척도법으로 기호성을 조사하였다.



Ⅲ. 결과 및 고찰

1. 이화학적 특성

수확시기별 미숙감귤착즙액과 비 상품 감귤착즙액의 이화학적 성분변화를 Table 6에 나타내었다. 미숙과인 8, 9, 10월 감귤착즙액은 성숙됨에 따라 pH, 가용성고형분, 환원당 함량이 증가하였으며, 총산 함량은 감소하였다. 또한 가용성고형분 함량이 증가하고 총산 함량이 감소하면서 당/산비는 2.35(Aug.22)에서 5.86(Oct.20)으로 약 2.5배 증가하였으며, 색도는 수확시기가 늦어질수록 L, a, b값 모두 증가하여 전체적으로 밝은 색을 띄는 것으로 나타났다. 이는 Kang 등(2005)과 Park 등(1998)이 미숙감귤의 숙성시기별 성분 변화에 대해서 보고한 것과 당도와 pH는 일치하였지만 색도는 약간 상이하게 나타났다. 색도가 약간 상이하게 나타난 것은 Park 등(1998)이 과육부만을 착즙한 것과 달리 본 실험에서는 과피와 과육부를 함께 착즙했기 때문에 과피의 영향으로 전체적인 색도가 증가한 것으로 생각된다. 비 상품 감귤은 품종과 생산지역이 달랐지만 수확시기가 늦어질수록 pH, 가용성고형분, 환원당 함량이 증가하였으며, 총산 함량은 감소하였다. 또한 가용성고형분 함량이 증가하고 총산 함량이 감소하면서 당/산비는 7.04(Oct.30)에서 9.49(Nov.19)로 35% 증가하였고, 색도는 수확시기에 따른 차이가 거의 없는 것으로 나타났다. Han 등(1970)은 제주산 감귤의 당산비는 품종에 따라 큰 차이를 보여 2.2~14.3에 이른다고 하였으며, 일반적으로 소비자가 선호할 수 있는 당산비는 12.5이상이 되어야 하는 것으로 알려져 있다(Park, 1998). 그러나 본 실험에서는 Aug.22과 Sep.19 미숙과의 경우 산 함량은 높고, 당 함량은 낮아서

그 자체로는 주스로 이용하기가 어렵고, Oct.20인 경우에도 총산함량이 1.45%로 1%이하를 원하는 소비자 기호도보다 상당히 높은 것으로 나타났다. 비 상품 감귤도 당산비가 7.04(Oct.30), 7.50(Nov .05), 9.09 (Nov.13), 9.49(Nov.19)로 비교적 산 함량이 높고, 당 함량은 낮아서 그 자체로는 주스로 이용하기가 어렵고, Oct.30과 Nov.05일인 경우에는 총산 함량이 1.25%로 1%이하를 원하는 소비자 기호도보다 상당히 높은 것으로 나타났다.



Table 6. Physicochemical properties of citrus juice at different harvesting date

Harvesting date	pH	°Brix	Total acidity(%)	Sugar /acid ¹⁾	Reducing sugar(%)	Color value	
						L	a b
Aug.22	3.12±0.01	7.4±0.07	3.15±0.02	2.35	1.95±0.00	39.90±0.86	-6.87±0.10 15.47±0.59
Juice A ²⁾ Sep.19	3.51±0.01	7.2±0.00	1.62±0.00	4.44	2.64±0.33	39.26±1.50	-5.35±0.06 19.89±1.01
Oct.20	3.66±0.02	8.5±0.07	1.45±0.00	5.86	2.86±0.15	44.17±0.95	-4.70±0.06 23.63±0.25
Oct.30	3.53±0.14	8.8±0.00	1.25±0.01	7.04	2.87±0.17	39.16±0.10	-3.84±0.11 21.84±0.21
Nov.05	3.65±0.06	9.3±0.07	1.24±0.05	7.50	2.91±0.18	41.57±0.52	-3.65±0.01 22.95±0.26
Juice B ³⁾ Nov.13	3.87±0.01	9.0±0.00	0.99±0.00	9.09	4.12±0.15	41.32±0.95	-3.76±0.36 22.82±0.96
Nov.19	3.86±0.03	9.3±0.07	0.98±0.02	9.49	4.32±0.52	38.42±0.44	-2.87±0.46 21.58±0.75

¹⁾ °Brix/Total acidity ratio

²⁾ Juice obtained from premature citrus fruits

³⁾ Juice obtained from citrus fruits for processing

2. 열처리

열처리에 의한 중량변화를 측정한 결과 Fig. 2와 같이 약간 불규칙 하였으나 전체적으로 40시간 열처리를 하는 중 중량은 계속 감소하였다. 평균적으로 24시간 열처리를 하였을 때 10%, 40시간은 20%가 감소하는 것으로 나타났다. 이는 수분증발로 인해 중량이 감소한 것으로 생각된다. 온도에 따른 차이는 크지 않았으나 35℃보다 40℃로 열처리한 것이 중량감소가 대체적으로 적게 나타났다. 이는 고온에 의한 껍질부분이 급속건조에 의해 표면경화가 일어난 것으로 보이나 앞으로 좀 더 세밀한 검토가 필요하다. 감귤의 휘발성 성분과 수분증발은 이취의 발생원인이 되고(고와 강, 1994), 저장 중 습도가 90% 이상이면 부패가 증가하고 낮을 때는 건조하게 되어 감량에 크게 영향을 미치므로 적정 습도를 유지해야 한다고 보고되어 있다(백, 1994).

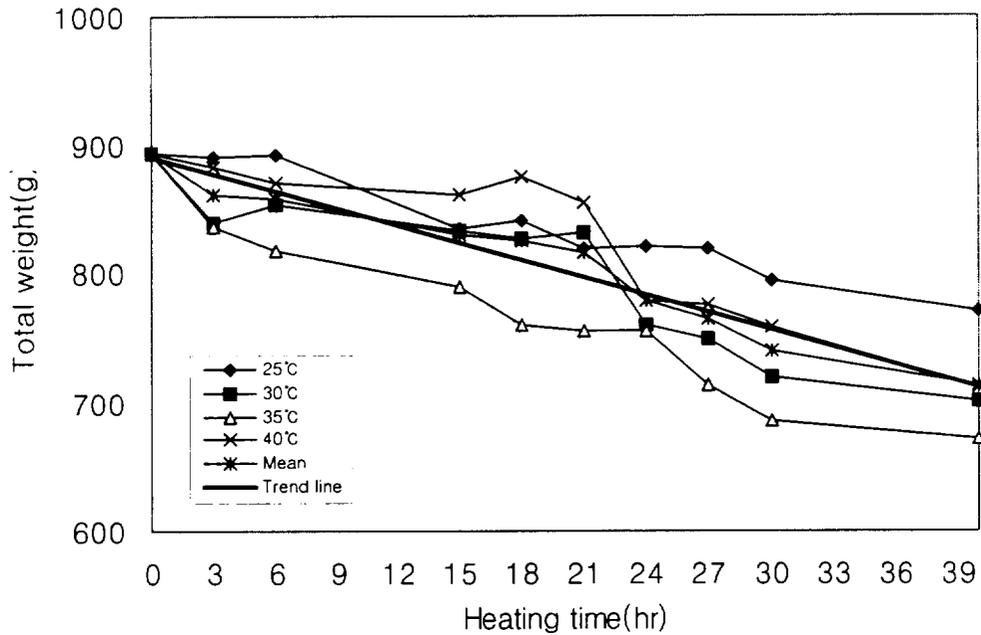


Fig. 2. Changes on total weight of citrus fruits for processing at different heating temperatures.

총산함량도 Fig. 3과 같이 약간 불규칙 하였으나 전체적으로 열처리에 의해 감소하는 추세를 보였다. 온도에 따라 차이는 있었으나 가장 크게 감소한 것은 30°C에서 총산함량이 1.57%에서 1.1%로 약 30% 감소하였고, 평균적으로도 1.57%에서 1.24%로 21% 감소하였다. 그러나 열처리시간이 27시간보다 길어지면서 산 함량이 약간 높아지는 경향을 보였는데, 이는 수분증발로 인한 농축효과 때문인 것으로 판단된다. 감귤에서 저장온도에 따른 산 함량의 변화는 온도가 높을수록 급속히 감소하며(고와 강, 1994), 구연산은 감귤의 저장초기에 호흡기질로 소비되어 그 함량이 감소된다고 보고된 바 있다(백, 1994).

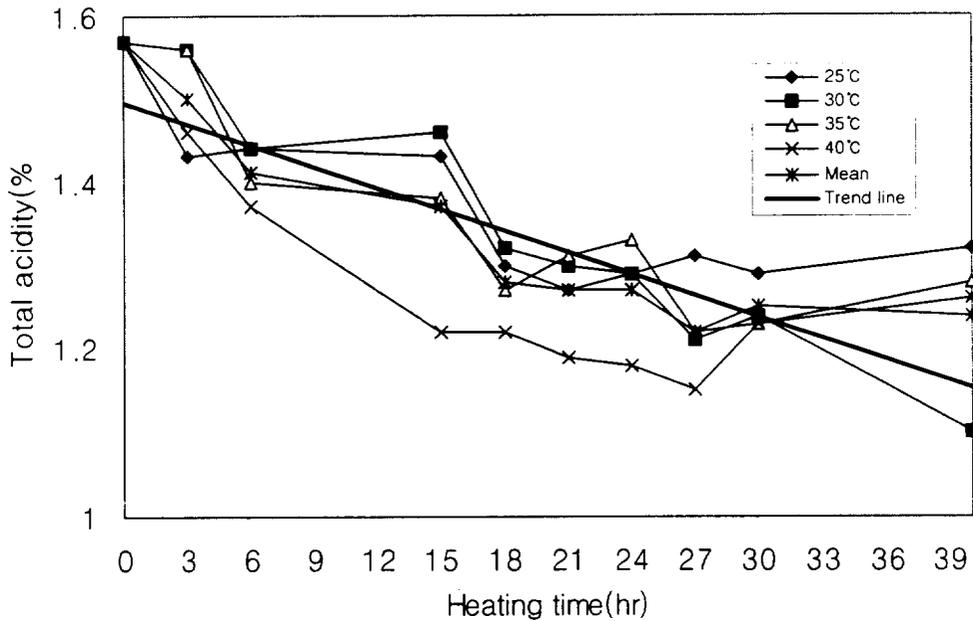


Fig. 3. Changes on total acidities of citrus fruits for processing at different heating temperatures.

가용성고형분 함량과 pH의 변화는 전체적으로 열처리에 의해 약간 증가하는 추세를 보였으며, 평균적으로 가용성고형분은 7.8%에서 8.4%로 pH는 40시간 열처리를 하는 중 3.89에서 4.40으로 증가하였다(Fig. 4 및 Fig. 5). 장기간 저장을 하면 호흡작용으로 인해 당과 산이 소비된다고 알려지고 있으나(고와 강, 1994), 40시간 열처리를 하는 중 가용성고형분 함량이 증가한 이유는 후숙작용의 촉진으로 인한 당의 증가와 수분증발로 인한 농축때문인 것으로 판단된다. 또한 장기간 상온 저장한 감귤은 3°C로 저장한 감귤보다 pH가 높다고 보고되어 있다(고와 강, 1994).

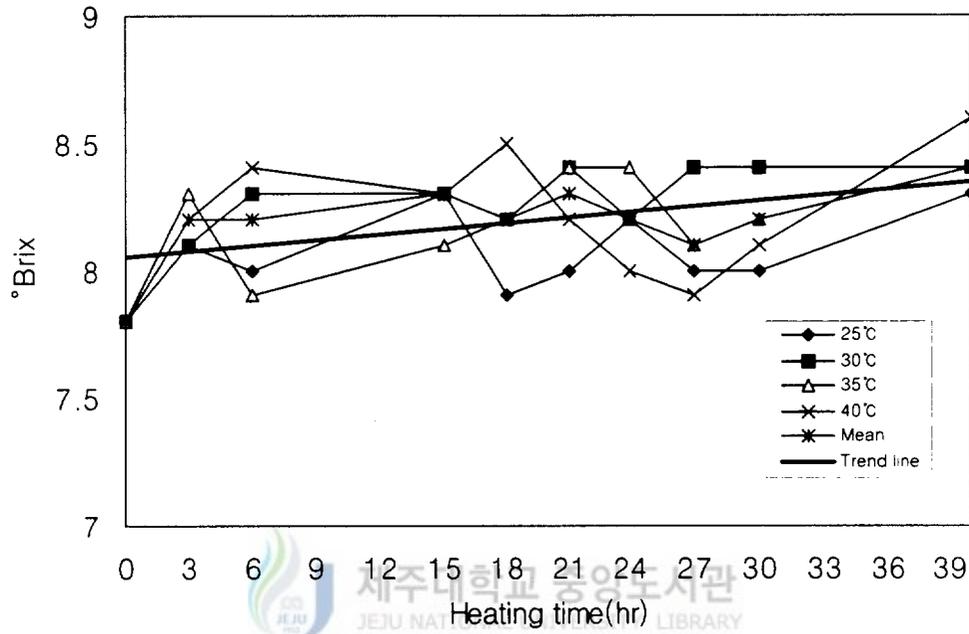


Fig. 4. Changes on soluble solid content of citrus fruits for processing at different heating temperatures.

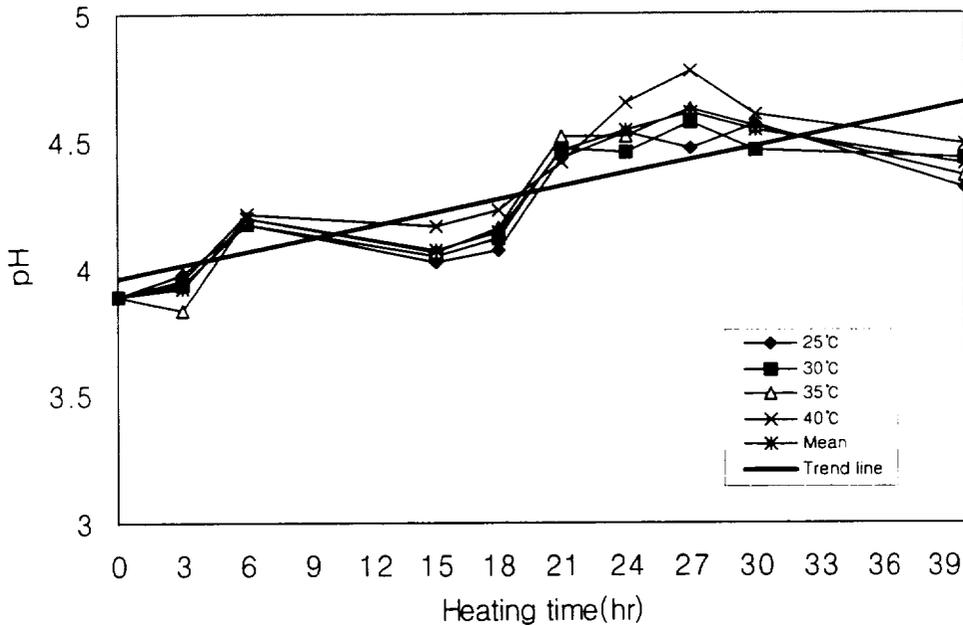


Fig. 5. Changes on pH of citrus fruits for processing at different heating temperatures.

열처리에 의한 당산비의 변화는 Fig. 6과 같이 전체적으로 열처리에 의해 약간 증가하는 추세를 보였다. 온도별로는 30°C에서 총산함량이 감소하고 가용성고형분 함량이 증가하면서 당산비가 4.97에서 7.64로 53.7%가 증가하여 가장 적당한 온도로 조사되었다.

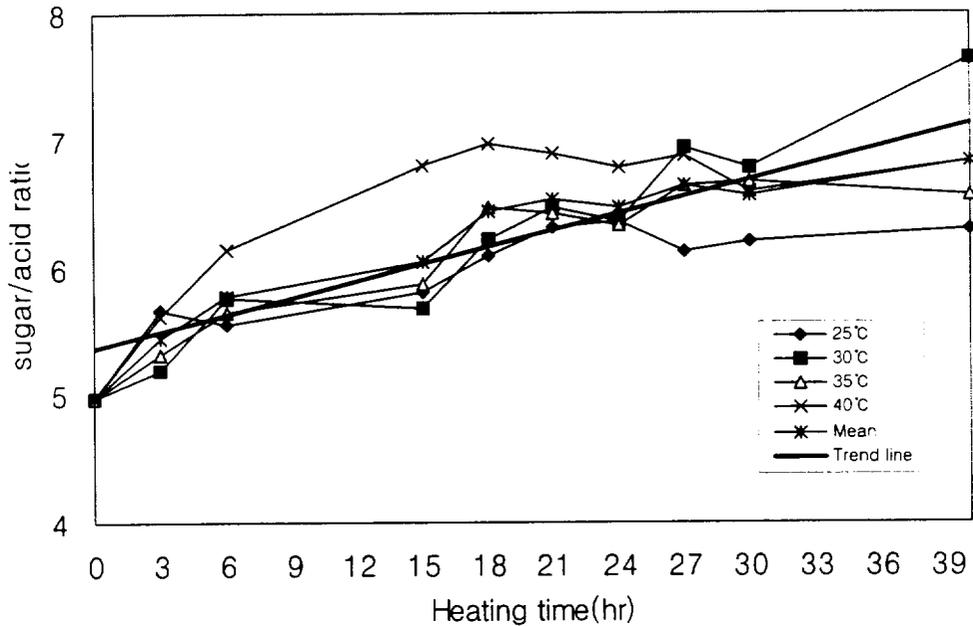


Fig. 6. Changes of soluble solid/total acidities ratio of citrus fruit by heating treatment.

전체적으로 열처리에 의한 수분증발로 평균중량이 20.2%가 감소하였지만, 당산비는 평균 37.4% 증가하였다. 이 연구에서 처리온도에 따른 차이가 크지 않고 불규칙한 이유는 가공공장에 입하되는 다양한 시료 중에서 비교적 덜 성숙된 과일의 선별과 품종, 크기 등의 다양성 때문인 것으로 생각된다. 이는 다양한 과일을 취급하는 공장의 입장에서는 불가피한 것으로 생각되며 연구 결과에 대하여 평균적인 실험결과를 적용하는 것이 적당할 것으로 생각된다. 따라서 산 함량이 높은 감귤의 열처리에 의한 감산효과는 20~30% 정도이며, 처리온도와 시간은 30°C 및 24시간 전후가 적당할 것으로 판단된다. 또한

비 상품감귤의 탈산을 위하여 짧은 시간 열처리를 하기 위해서는 습도를 적절히 조절하여 수분증발로 인한 중량감소도 방지해야 할 것으로 생각된다.

3. 전기투석

감귤착즙액을 100분동안 전기투석하면서 pH, 가용성고형분, 총산, 전도도의 변화를 측정하였다. 전기투석을 하는 동안 감귤착즙액의 pH는 미숙과 및 비상품 감귤 모두 변화가 거의 없거나 약간 증가하는 결과를 나타내었다 (Fig.7). Kang과 Rhee(2002)는 완숙과 농축액의 회석감귤주스가 전기투석에 의해 pH가 4.25에서 3.80으로 감소하였다고 보고하였으나, 본 실험에서는 100분 전기투석 하는 동안 미숙과는 3.12(Aug.22), 3.51(Sep.19), 3.66(Oct.20)에서 3.08(Aug.22), 3.61 (Sep.19), 3.71 (Oct.20)로, 비 상품 감귤은 3.53 (Oct.30), 3.65(Nov.05), 3.87(Nov. 13), 3.86 (Nov.19)에서 투석이 진행됨에 따라 pH가 3.78(Oct.30), 3.84(Nov.05), 4.07(Nov.13), 4.01 (Nov.19)로 약간 증가하여 다른 경향을 나타내었다.

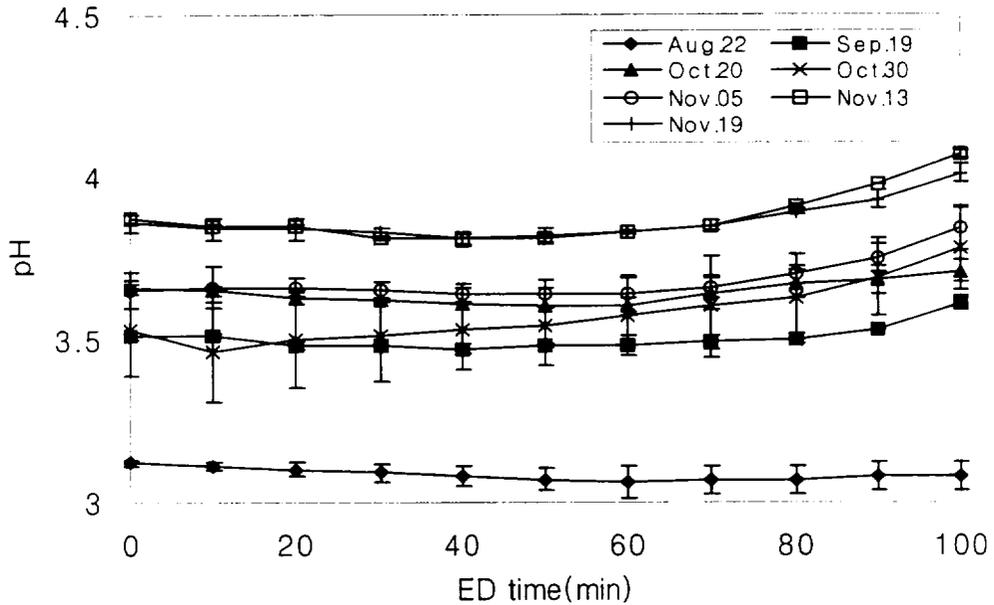


Fig. 7. Changes on pH of citrus juices prepared with different harvesting date during electro dialysis.

전기투석에 의한 총산의 변화는 Fig. 8에 나타내었다. 미숙과의 총산 함량은 Aug.22이 3.15%에서 2.37%로, Sep.19은 1.62%에서 0.86%로, Oct.20은 1.45%에서 0.74%로 전기투석에 의해 각각 24.8%, 46.9%, 49.0% 감소하였다. 즉, 성숙이 덜 될수록 전기투석에 의한 감소율은 적었으며, Aug.22 미숙감귤착즙액의 경우에는 100분 전기투석 후에도 총산 함량이 2.37%로 매우 높게 나타나 기호도 측면에서 1% 이하로 떨어뜨리기 위해서는 이온교환막의 면적을 확대하거나, 전기투석 시간을 연장해야 할 것으로 생각된다. 비 상품 감귤은 Oct.30이 1.25%에서 0.48%로, Nov.05은 1.24%에서 0.51%로, Nov.13은 0.99%에서 0.37%로, Nov.19은 0.98%에서 0.42%로 전기투석에 의해 각각 61.6%,

58.9%, 62.6%, 57.1% 감소하여 50%이상 탈산이 가능한 것으로 조사되었다. 그러나 100분 전기투석을 했을 경우 총산 함량이 0.5%이하로 과도하게 제거되어 산 함량이 매우 낮기 때문에 0.7~0.8%정도의 산 함량이 되도록 전기투석 시간을 조절하는 것이 적당할 것으로 판단된다. 그리고 총산 함량의 감소는 Kang과 Rhee(2002)가 완숙과 농축액의 회석감귤주스 총산 함량이 전기투석에 의해 감소하였다고 보고한 것과 유사한 결과이다.

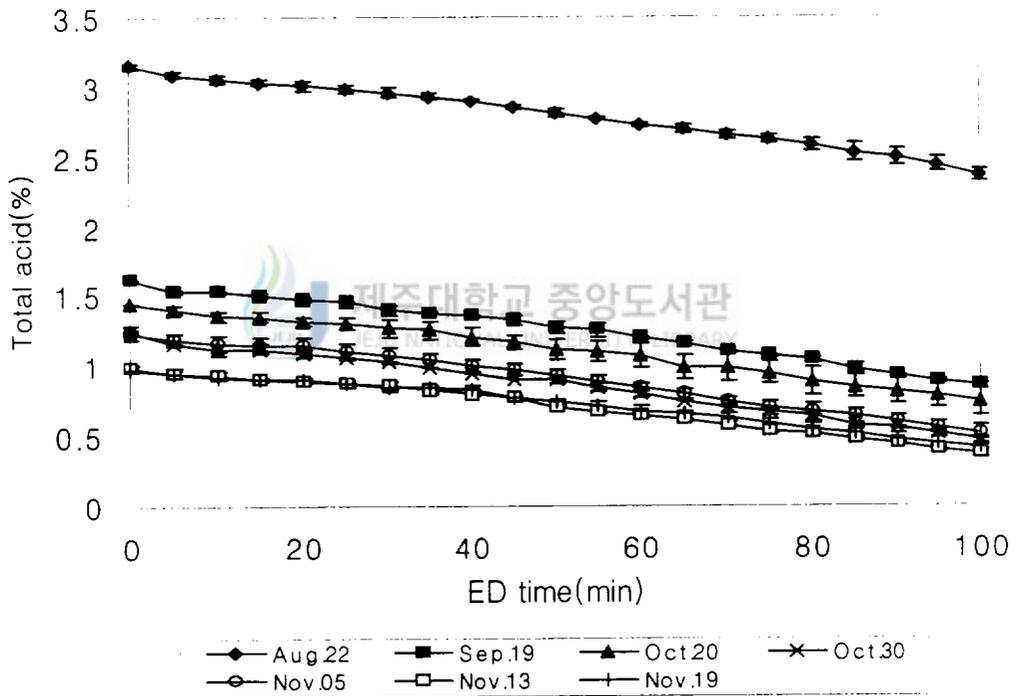


Fig. 8. Changes on total acidities of citrus juices prepared with different harvesting date during electro dialysis.

전기투석에 의한 가용성고형분의 변화는 Fig. 9에 나타내었다. 미숙과는 100분 전기투석 하는 동안 Aug.22이 7.4에서 6.1°Brix로, Sep.19은 7.2에서 6.1°Brix로, Oct.20은 8.5에서 7.4°Brix로 전기투석에 의해 각각 17.6%, 15.3%,

12.9% 감소하였으며, 미숙과일수록 제거정도가 큰 것으로 나타났다. 비 상품 감귤은 Oct.30이 8.8에서 7.3으로, Nov.05은 9.3에서 8.2로, Nov.13은 9.0에서 7.8로, Nov.19은 9.3에서 8.2로 전기투석에 의해 각각 17.0%, 11.8%, 13.3%, 11.8% 감소하였다. 이 같은 가용성고형분의 변화는 Kang과 Rhee(2002)가 완숙과 농축액의 희석감귤주스의 가용성고형분 함량이 전기투석에 의해 10.8에서 10.0으로 7.4% 감소하였다고 보고한 것보다 약간 높은 감소로 전기투석에 의하여 당 제거도 어느 정도 진행되는 것으로 나타났다. 이러한 가용성고형분의 감소는 당도 및 기호도를 떨어뜨리는 요인이 되기 때문에 가당을 하거나 유기산 제거율을 고려하여 전기투석 시간을 적당한 조건으로 조정해야 할 것으로 생각된다.

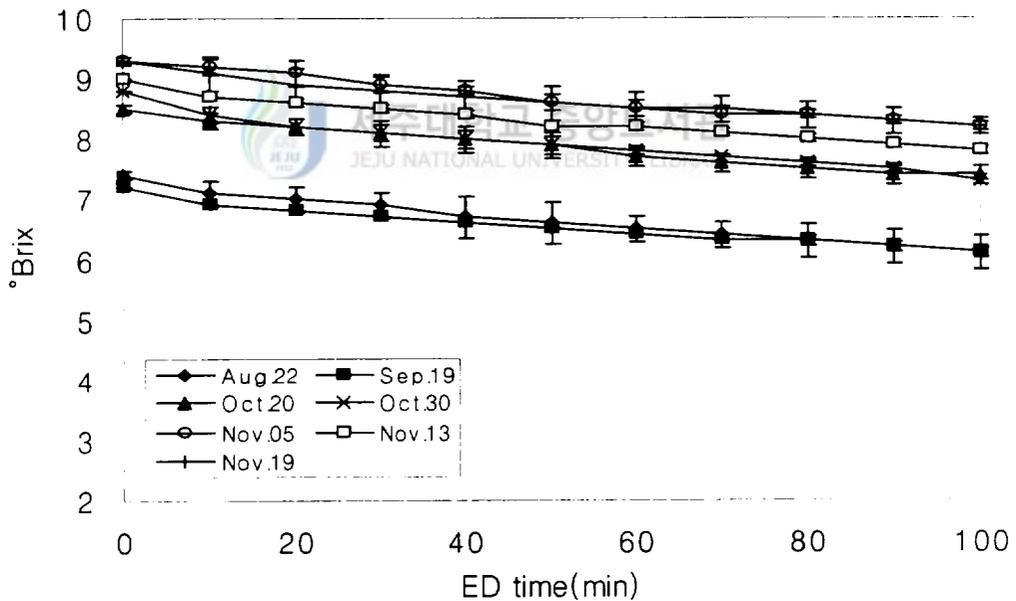


Fig. 9. Changes on soluble solid content of citrus juices prepared with different harvesting date during electro dialysis.

Table 7은 각 시료에 대하여 50분 및 100분 전기투석을 하였을 때 당산비, 환원당, 색도의 변화를 나타낸 표로 미숙과는 당산비가 2.35(Aug.22), 4.44(Sep.19), 5.86(Oct.20)에서 100분 전기투석에 의해 2.57(Aug.22), 7.09(Sep.19), 10.00 (Oct.20)로 각각 9.4%, 59.7%, 70.6% 증가하였다. 그러나 100분 전기투석 후에도 당산비가 12이상을 원하는 소비자기호도 보다는 여전히 당산비가 낮기 때문에 탈산주스 그 자체로 이용하기는 어렵겠지만, 농축액 희석용 또는 가당 주스용으로 활용이 가능할 것으로 판단된다. 비 상품 감귤은 당산비가 7.04(Oct.30), 7.50 (Nov.05), 9.09 (Nov.13), 9.49(Nov.19)에서 100분 전기투석에 의해 15.21 (Oct.30), 16.08(Nov.05), 21.08(Nov.13), 19.52(Nov.19)로 당산비가 2배 이상 증가하였으며, 전기투석을 50분 이상 하였을 때 증가율이 훨씬 크게 나타났다. 따라서 농축액 희석용이 아닌 자체 주스로 활용하기 위해서는 100분 전기투석 하는 것 보다는 당산비가 12정도가 되고, 산 함량이 0.7~0.8%정도가 되도록 투석시간을 조절하는 것이 적당할 것으로 생각된다. 환원당 함량은 미숙과와 비 상품 감귤 모두 전기투석에 의해 감소하였으나 큰 차이는 없었으며, 색도도 거의 변화가 없었다. Kang과 Rhee(2002)는 희석감귤주스의 당산비가 전기투석에 의해 2.5배 증가하였고, 색도는 거의 변화가 없었다고 보고하였다.

Table 7. Physicochemical properties of citrus juices treated for 50 and 100min by electro dialysis

Harvesting date	ED time (min)	Sugar /acid ¹⁾	Reducing sugar(%)	Color value		
				L	a	b
Aug.22	0	2.35	1.95±0.00	39.90±0.86	-6.87±0.10	15.47±0.59
	50	2.35	1.80±0.13	40.09±1.18	-6.91±0.05	15.42±1.00
	100	2.57	1.80±0.12	40.10±1.14	-6.98±0.05	15.43±0.84
Juice A ²⁾ Sep.19	0	4.44	2.64±0.33	39.26±1.50	-5.35±0.06	19.89±1.01
	50	5.08	2.36±0.09	40.30±0.76	-5.35±0.02	20.59±0.62
	100	7.09	2.38±0.04	39.74±1.17	-5.57±0.06	20.00±0.75
Oct.20	0	5.86	2.86±0.15	44.17±0.95	-4.70±0.06	23.63±0.25
	50	7.05	2.80±0.21	45.20±1.24	-4.51±0.11	24.73±0.52
	100	10.00	2.66±0.29	44.50±0.98	-4.82±0.16	23.90±0.45
Oct.30	0	7.04	2.87±0.17	39.16±0.10	-3.84±0.11	21.84±0.21
	50	8.78	2.69±0.11	39.68±0.31	-3.68±0.06	22.39±0.28
	100	15.21	2.68±0.09	39.16±0.42	-3.86±0.05	21.85±0.41
Juice B ³⁾ Nov.05	0	7.50	2.91±0.18	41.57±0.52	-3.65±0.01	22.95±0.26
	50	9.25	2.81±0.08	41.68±0.75	-3.66±0.11	23.11±0.57
	100	16.08	2.83±0.16	41.34±0.38	-3.83±0.11	22.69±0.21
Nov.13	0	9.09	4.12±0.15	41.32±0.95	-3.76±0.36	22.82±0.96
	50	11.55	3.58±0.04	40.92±0.94	-3.89±0.25	22.51±0.99
	100	21.08	3.76±0.02	40.72±0.82	-4.03±0.30	22.27±0.88
Nov.19	0	9.49	4.32±0.52	38.42±0.44	-2.87±0.46	21.58±0.75
	50	11.62	3.97±0.45	38.03±0.23	-2.79±0.22	21.51±0.08
	100	19.52	3.88±0.17	37.92±0.42	-2.83±0.16	21.41±0.09

¹⁾ °Brix/Total acidity ratio

²⁾ Juice obtained from premature citrus fruits

³⁾ Juice obtained from citrus fruits for processing

4. 유리당, 유기산 및 플라보노이드

전기투석에 의한 감귤착즙액의 유리당, 유기산 및 플라보노이드의 함량변화를 Table 8에 나타내었다. 미숙과는 성숙됨에 따라 유리당과 ascorbic acid 함량은 증가하였으며, citric acid, 플라보노이드 함량은 감소하였다. 비 상품과는 수확시기가 늦어지면서 감귤착즙액의 citric acid는 약간 감소하는 경향을 보였고 유리당, ascorbic acid, 플라보노이드는 일정한 경향을 보이지 않았다. 이는 품종과 생산지역이 다르기 때문인 것으로 판단된다. 완숙과 주스의 flavonoid 함량은 Lee와 Kang(1997)이 홍진조생의 경우 naringin은 검출되지 않았고 hesperidin은 18.1mg%라고 보고하였으며, Kim과 Kang(2001)은 naringin이 1.95mg%, hesperidin이 18.84mg%라고 보고하였는데, 본 실험에서는 hesperidin의 경우 13~28%, narirutin은 5~8배 더 많은 것으로 조사되었다. 감귤 flavonoids의 기능성은 항알레르기작용, 항염증작용 및 항암작용 등이 보고되고 있으므로, 이러한 미숙과 및 초기 수확 비 상품 감귤주스의 이용은 기호성은 부족하나 기능성 면에서는 좋은 소재가 될 수 있을 것이다. 한편, 온주밀감의 flavonoid는 hesperidin과 naringin이 주성분이라고 보고(Rhyu 등, 2002; Sohn과 Kim, 1998; Park 등, 1998; Song 등, 1998; Eun 등, 1996)되어 왔으나, 최근에는 온주밀감의 flavonoid 주성분이 narirutin과 hesperidin이라고 보고되고 있다(Kang 등, 2005; Satoru 등, 1999).

감귤착즙액의 100분 전기투석 결과 미숙과와 비 상품 감귤 모두 유리당은 약간 감소하였지만 큰 차이는 없었으며, 유기산 함량은 상당히 감소하였다. 감귤의 유기산 중에서도 함량이 가장 많은 citric acid는 미숙과가 3.164(Aug. 22), 1.662(Sep.19), 1.516(Oct.20)에서 전기투석에 의해 2.241(Aug.22),

0.811(Sep. 19), 0.689(Oct.20)로 100분 전기투석에 의해 각각 29.2%, 51.2%, 54.6% 감소하였으며, 비 상품과는 1.355 (Oct.30), 1.334(Nov.05), 1.005(Nov.13), 0.907(Nov.19)에서 100분 전기투석에 의해 0.425(Oct.30), 0.357(Nov.05), 0.286(Nov.13), 0.325(Nov.19)로 100분 전기투석에 의해 각각 68.6%, 73.2%, 71.5%, 64.2% 감소하였으며, 전기투석을 50분 이상 하였을 때 감소율이 더 큰 것으로 나타났다. 이는 전기투석에 의해 citric acid를 제거함으로써 총산함량의 감소에도 영향을 미친 것으로 생각된다. 그러나 전기투석은 유리당의 감소에도 영향을 미치기 때문에 비 상품과의 경우 투석시간을 총산 함량이 0.7~0.8%정도가 되고, ascorbic acid와 유리당 함량의 감소를 최대한 줄일 수 있도록 투석시간을 조절하는 것이 적당할 것으로 생각된다. Flavonoids인 narirutin과 hesperidin의 함량도 약간 감소하였지만 큰 차이는 없었으며, 미량인 neohesperidin은 불규칙하여 전기투석에 의한 영향을 판단할 수가 없었다. Kang과 Rhee(2002)는 완숙과 농축액의 희석감귤주스를 전기투석한 결과 flavonoids 화합물 중 naringin과 hesperidin함량이 약간 감소하기는 하였지만 큰 차이는 없었다고 보고하였다.

Table 8. Free sugar, organic acid and flavonoids contents of citrus juices treated for 50 and 100min by electro dialysis

Harvesting date	ED time (min)	Free sugar(%)			Organic acid(%)		Flavonoids($\mu\text{g}/\text{ml}$)		
		Fructose	Glucose	Sucrose	Citric acid	Ascorbic acid	Narirutin	Hesperidin	Neohesperidin
Aug.22	0	1.133 \pm 0.02	1.157 \pm 0.06	0.846 \pm 0.04	3.164 \pm 0.02	0.020 \pm 0.00	162.30 \pm 36.90	260.90 \pm 4.63	4.08 \pm 0.08
	50	1.092 \pm 0.02	1.131 \pm 0.03	0.784 \pm 0.02	2.741 \pm 0.01	0.017 \pm 0.00	160.33 \pm 46.90	256.11 \pm 0.52	4.35 \pm 0.05
	100	1.102 \pm 0.02	1.151 \pm 0.03	0.789 \pm 0.05	2.241 \pm 0.00	0.015 \pm 0.00	160.23 \pm 37.49	254.39 \pm 7.50	5.20 \pm 3.68
Sep.19	0	1.439 \pm 0.04	1.536 \pm 0.07	1.748 \pm 0.10	1.662 \pm 0.02	0.037 \pm 0.00	154.44 \pm 1.97	249.29 \pm 5.23	16.43 \pm 8.33
	50	1.388 \pm 0.05	1.481 \pm 0.07	1.680 \pm 0.05	1.272 \pm 0.02	0.034 \pm 0.00	153.30 \pm 2.00	243.96 \pm 1.34	9.18 \pm 0.57
	100	1.382 \pm 0.05	1.473 \pm 0.06	1.711 \pm 0.07	0.811 \pm 0.02	0.032 \pm 0.00	153.04 \pm 0.13	244.79 \pm 3.66	7.66 \pm 3.25
Oct.20	0	1.685 \pm 0.10	1.689 \pm 0.07	2.802 \pm 0.10	1.516 \pm 0.01	0.060 \pm 0.00	132.44 \pm 7.06	216.41 \pm 6.33	6.64 \pm 0.44
	50	1.636 \pm 0.09	1.629 \pm 0.06	2.707 \pm 0.10	1.125 \pm 0.06	0.058 \pm 0.00	130.24 \pm 20.22	211.80 \pm 9.30	7.61 \pm 5.38
	100	1.599 \pm 0.06	1.569 \pm 0.06	2.703 \pm 0.18	0.689 \pm 0.06	0.055 \pm 0.00	129.74 \pm 2.76	211.50 \pm 4.48	9.55 \pm 6.46

continued

0	1.943±0.23	1.932±0.35	3.225±0.09	1.355±0.05	0.060±0.00	121.20±0.86	211.59±8.95	2.91±2.06	
Oct.30	50	1.716±0.01	1.642±0.00	3.103±0.04	0.930±0.01	0.055±0.00	115.74±1.26	203.73±1.58	5.88±2.54
	100	1.705±0.01	1.615±0.01	3.134±0.00	0.425±0.09	0.052±0.00	116.59±9.23	205.09±1.17	5.84±2.46
	0	2.161±0.02	2.195±0.05	2.988±0.00	1.334±0.05	0.067±0.00	109.74±0.19	219.55±6.68	8.99±6.36
Nov.05	50	2.087±0.04	2.143±0.09	2.922±0.04	0.723±0.05	0.061±0.00	100.51±0.76	208.25±1.56	6.71±3.38
	100	2.046±0.02	2.064±0.01	2.979±0.17	0.357±0.03	0.057±0.00	102.50±12.26	207.27±2.14	0.00±0.00
	0	1.672±0.04	1.614±0.04	3.467±0.10	1.005±0.03	0.054±0.00	114.04±2.04	215.03±4.10	5.40±1.68
Nov.13	50	1.659±0.07	1.639±0.06	3.425±0.10	0.671±0.02	0.051±0.00	105.20±3.39	198.84±2.23	10.12±7.16
	100	1.58±0.04	1.455±0.13	3.402±0.10	0.286±0.02	0.047±0.00	102.95±4.15	204.62±4.80	7.81±5.91
	0	1.698±0.06	1.612±0.03	3.969±0.13	0.907±0.00	0.059±0.00	107.62±9.70	218.50±2.24	6.28±0.40
Nov.19	50	1.698±0.11	1.597±0.02	3.837±0.12	0.631±0.02	0.056±0.00	99.01±18.19	209.50±9.93	2.62±0.14
	100	1.664±0.11	1.548±0.05	3.887±0.12	0.325±0.02	0.055±0.00	96.53±14.16	207.27±5.87	3.50±0.24

5. 이온함량

전기투석에 의한 이온함량의 변화를 Table 9에 나타내었다. 측정된 이온성분 중 미숙과와 비 상품 감귤 모두 $K^+ > PO_4^{2-} > Cl^- > SO_4^{2-} > Na^+$ 순으로 함유되어 있었으며, K^+ 함량이 다른 이온에 비해 월등히 많았다. 이는 감귤과육에서의 무기성분은 $K_2O > N > P_2O_5 > CaO > MgO > SO_4$ 순으로 함유되어 있고, K^+ 함량이 가장 많다고 보고(Song 등, 1998; Yang 등, 1967)된 것과 일치하는 결과이다. 감귤착즙액의 100분 전기투석 결과 미숙과와 비 상품 감귤 모두 K^+ , PO_4^{2-} , SO_4^{2-} , Cl^- 함량이 감소하였으며, 그 중에서도 K^+ 함량이 미숙과는 60%, 비 상품 감귤은 85% 감소하여 가장 컸다. K^+ 의 감소율이 미숙과가 비 상품 감귤보다 20%정도 적게 나타났는데, 이는 미숙과에 많이 함유되어 있는 폴리페놀화합물 등의 성분들이 전기투석에 방해물질로 영향을 미친 것으로 판단된다. 그리고 K^+ , PO_4^{2-} , SO_4^{2-} 은 50분만 전기투석을 하여도 많이 감소하였으며, Na^+ 함량은 전기투석에 의해 오히려 2~3배 정도 증가하였는데 이는 전기투석을 하는 동안 전극액으로 사용한 3% Na_2SO_4 의 Na^+ 이온이 전기투석 과정에서 막을 통해 추가되어 영향을 미친 것으로 생각된다. 전기투석에 의해 이온 함량이 감소하면서 전기전도도도 미숙과는 Aug.22이 2에서 1.3으로, Sep.19은 1.6에서 0.6으로, Oct.20은 1.5에서 0.1로 전기투석에 의해 각각 35.0%, 62.5%, 93.3% 감소하였으며, 전기투석 초기에는 천천히 감소하다가 시간이 경과하면서 빠르게 감소하였다(Fig. 10). 그리고 성숙이 덜 될수록 전도도의 감소율이 적고 천천히 감소하는 것으로 조사되었다. 비 상품 감귤은 Oct.30 이 0.9에서 0.1로, Nov.05은 1.3에서 0.2로, Nov.13은 1.9에서 0.2로, Nov.19은 1.2에서 0.1로 감소하였으며, 미숙과와 마찬가지로 전기투석 초

기에는 천천히 감소하다가 시간이 경과하면서 빠르게 감소하였다. Kang과 Rhee(2002)는 완숙과 농축액 회석감귤주스의 전도도가 전기투석에 의해 2.3에서 85분 후 0으로 감소하였으며, Na^+ 및 K^+ 같이 전도도가 강한 양이온이 빠르게 제거됨으로써 전도도가 감소된다고 하였으나, 본 연구에서는 K^+ 는 급속히 감소하였고, Na^+ 는 증가하는 것으로 조사되었다. 이는 전기투석을 하는 동안 이온교환막에 대한 상대적 투과율이 citric acid 이온은 0.21~0.32이고, Na^+ , K^+ 의 1과 1.59보다 투과속도가 더 느리기 때문인 것으로 생각된다 (Asahi, 1998).



Table 9. Ion contents of citrus juices treated for 50 and 100min by electrodialysis ($\mu\text{g}/\text{ml}$)

Harvesting date	ED time (min)	Sodium	Potassium	Phosphate	Sulfate	Chloride
Aug.22	0	15.83 \pm 4.83	969.71 \pm 15.93	172.29 \pm 15.01	42.26 \pm 6.59	77.82 \pm 23.69
	50	34.31 \pm 0.52	638.64 \pm 61.36	132.13 \pm 26.64	25.56 \pm 0.21	98.07 \pm 0.028
	100	41.18 \pm 2.04	384.80 \pm 9.00	121.26 \pm 30.31	32.56 \pm 17.74	66.72 \pm 49.77
Sep.19	0	7.44 \pm 0.07	867.01 \pm 32.89	141.06 \pm 23.02	39.55 \pm 7.67	93.12 \pm 13.16
	50	26.38 \pm 1.23	451.67 \pm 29.74	108.82 \pm 4.66	15.61 \pm 3.42	88.86 \pm 10.93
	100	28.72 \pm 1.22	186.93 \pm 15.22	63.94 \pm 0.43	16.36 \pm 1.88	91.68 \pm 7.46
Oct.20	0	12.61 \pm 4.32	767.95 \pm 260.11	137.54 \pm 7.11	50.49 \pm 12.08	129.19 \pm 58.20
	50	30.80 \pm 7.93	481.48 \pm 56.96	116.13 \pm 12.09	21.35 \pm 1.91	95.33 \pm 11.86
	100	33.49 \pm 3.40	182.47 \pm 31.81	74.55 \pm 13.74	11.65 \pm 0.30	81.47 \pm 1.96
Oct.30	0	11.06 \pm 0.18	932.57 \pm 34.68	169.22 \pm 15.82	65.97 \pm 0.04	103.90 \pm 1.83
	50	40.26 \pm 7.38	454.82 \pm 39.41	103.10 \pm 17.52	22.24 \pm 3.95	113.15 \pm 19.20
	100	28.61 \pm 4.00	148.88 \pm 9.96	51.53 \pm 15.16	12.80 \pm 2.12	107.24 \pm 43.07
Nov.05	0	9.93 \pm 0.87	922.07 \pm 43.89	199.64 \pm 11.65	62.95 \pm 3.74	105.84 \pm 8.08
	50	28.74 \pm 0.66	460.56 \pm 2.74	108.24 \pm 5.04	20.96 \pm 3.43	90.73 \pm 6.24
	100	22.00 \pm 0.08	141.87 \pm 8.26	67.42 \pm 4.50	13.46 \pm 1.11	93.10 \pm 15.08
Nov.13	0	12.77 \pm 0.49	1047.32 \pm 33.59	206.08 \pm 0.32	68.26 \pm 5.40	92.99 \pm 1.46
	50	23.81 \pm 2.83	566.21 \pm 149.67	157.80 \pm 11.32	26.68 \pm 7.89	55.40 \pm 51.69
	100	20.89 \pm 1.75	155.04 \pm 68.03	77.65 \pm 8.70	15.70 \pm 0.07	90.59 \pm 21.45
Nov.19	0	13.10 \pm 0.92	1008.89 \pm 24.31	220.93 \pm 18.91	69.65 \pm 6.40	111.20 \pm 24.49
	50	25.45 \pm 1.22	484.06 \pm 27.58	151.05 \pm 2.67	21.42 \pm 2.88	91.43 \pm 5.44
	100	20.25 \pm 2.14	146.01 \pm 18.92	91.75 \pm 5.45	17.58 \pm 46.58	106.85 \pm 0.37

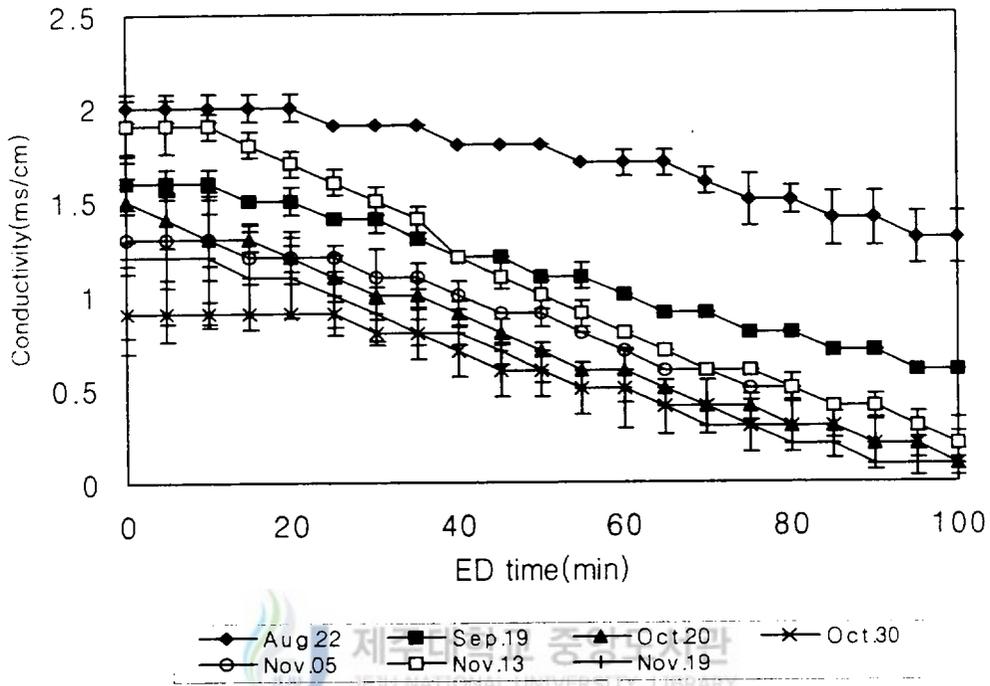


Fig. 10. Changes on conductivities of citrus juices prepared with different harvesting date during electro dialysis.

6. 항산화 효과

1) 총 폴리페놀

감귤착즙액의 총 폴리페놀 함량은 미숙과와 비 상품 감귤 모두 성숙이 덜 될수록 함량이 높은 것으로 나타났고, 100분 전기투석 의해 미숙과는 Aug.22 이 $782.21\mu\text{g/ml}$ 에서 $722.64\mu\text{g/ml}$ 로, Sep.19은 $708.93\mu\text{g/ml}$ 에서 $616.91\mu\text{g/ml}$ 로, Oct.20은 $617.24\mu\text{g/ml}$ 에서 $503.66\mu\text{g/ml}$ 로 각각 7.6%, 13%, 18.4% 감소하여,

성숙이 덜 될수록 전기투석에 의한 감소가 적은 것으로 나타났으며, 비 상품 감귤은 Oct.30이 699.15 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 에서 528.99 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 로, Nov.05은 655.82 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 에서 541.97 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 로, Nov.13은 522.58 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 에서 389.64 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 로, Nov.19은 571.23 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 에서 418.36 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 로 각각 24.3%, 17.4%, 25.4%, 26.8% 감소하여 수확시기에 관계없이 감소율이 거의 비슷하였다(Fig. 11). 각종 페놀성화합물은 니트로화 반응의 저해제로 관여하거나 항산화제로 작용하는 것으로 알려져 있으며 (Kang 등, 1996), Park 등(1998)은 미숙과의 과피, 과육부위를 열수추출한 액의 총 폴리페놀 함량은 과육과 과피가 15.78, 37.59mg%였다고 보고하였고, Kang 등(2005)은 분말보다 착즙액에서 총 폴리페놀 함량이 높고, 8~10월 감귤착즙액의 총 폴리페놀 함량이 78.2~70.9m%로 시기가 늦어질수록 감소하였다고 보고하였다. 본 실험에서는 미숙과 및 비 상품 감귤 모두 원재료의 총 폴리페놀 함량이 Kang 등(2005)과 유사하였지만 Park 등(1998)보다 3배 이상 함량이 높게 나타났는데, 이는 감귤의 품종이 다를 뿐만 아니라 추출이 아닌 착즙액을 가지고 분석시료로 사용했기 때문에 차이가 생긴 것으로 판단된다.

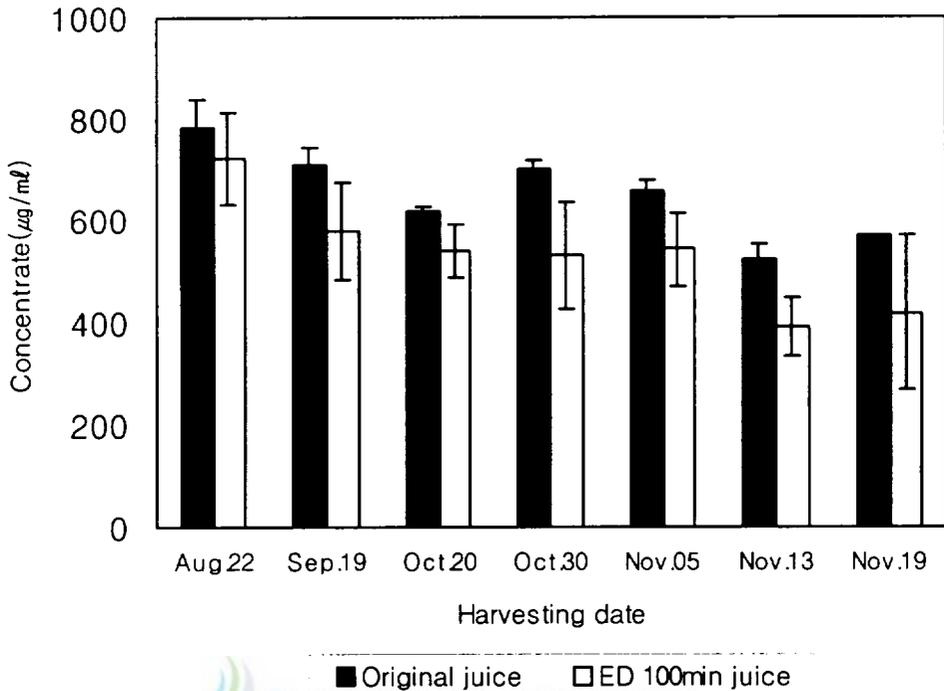


Fig. 11. Changes on total polyphenol contents of citrus juices prepared with different harvesting date by electro dialysis.

2) 전자공여작용

감귤착즙액의 전자공여작용은 수확시기에 따른 차이가 거의 없었고, 100분 전기투석에 의해 미숙과는 Aug.22이 61.64%에서 54.71%로, Sep.19은 55.64%에서 49.59%로, Oct.20은 59.3%에서 55.98%로 감소하였고, 비 상품 감귤은 Oct.30이 52.1%에서 48.03%로, Nov.05은 57.51%에서 51.61%로, Nov.13은 55.77%에서 55.92%로, Nov.19은 59.15%에서 48.12%로 약간 감소하였지만 미숙과와 비 상품 감귤 모두 50% 정도의 전자공여 효과가 있는 것으로 나타났다(Fig. 12). 전자공여 작용은 활성 라디칼에 전자를 공여하여 식품 중의 지방질 산화를 억제할 뿐만 아니라, 인체 내에서 활성라디칼에 의한 노화도 억

제한다(Choi와 Oh, 1985). Park 등(1998)은 미숙과의 과피와 과육의 전자공여 효과는 47.8%와 64.1%로 과육이 과피보다 높았고, Kang 등(2005)은 감귤착즙액의 전자공여효과가 55.6-61.6%였다고 보고하였으며, 본 실험의 원재료 함량에서도 미숙과와 비 상품 감귤 모두 이와 유사한 결과를 나타내었다.

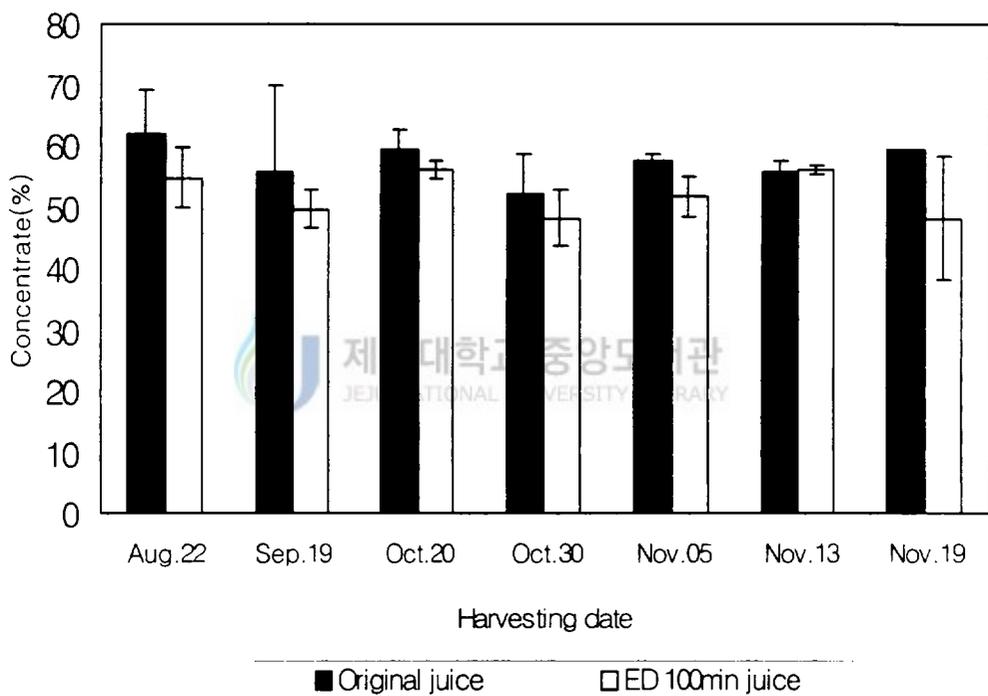


Fig. 12. Changes on electron donating abilities of citrus juices prepared with different harvesting date by electro dialysis.

3) 아질산염 소거작용

발암성 인자인 아질산염의 제거효과를 pH별로 조사한 결과를 Table 10에 나타내었고, 사람의 위내 pH와 비슷한 pH 1.2에서의 아질산염 소거효과를

Fig. 13에 나타내었다. 아질산염 소거효과는 미숙과 및 비 상품 감귤 모두 수확시기에 따른 차이가 거의 없었고, pH별로는 pH 1.2에서 가장 높았다. 100분 전기투석 한 결과 pH 1.2에서 감귤착즙액의 아질산염 소거효과는 거의 변화가 없었다. Park 등(1998)은 아질산염은 발암성 니트로사민을 생성하므로 아질산염을 효과적으로 제거하여 분해시킨다면 발암성을 줄일 수 있을 것이라고 하였으며, pH 1.2, 3.0, 6.0 중 pH 1.2에서 아질산염 소거효과가 가장 크다고 보고하였다. Kang 등(2005)은 8~10월 감귤착즙액의 아질산염 소거효과가 48.8~52.5%였다고 보고하였으며, 본 실험의 원재료 함량에서도 이와 유사한 결과를 나타내었다. 따라서 전자공여작용과 아질산염 소거작용이 100분 전기투석 후에도 크게 영향이 없는 것으로 볼 때 항산화효과가 높고 생리가능성을 갖는 미숙과 및 비 상품 감귤을 주스 등으로 활용하게 된다면 기능적인 효과를 더 극대화 할 수 있을 것으로 생각된다.



Table 10. Nitrite scavenging abilities of citrus juices at different pH

Harvesting date	pH		
	pH1.2	pH3.0	pH6.0
Aug.22	52.48	34.54	7.78
Sep.19	48.76	28.18	8.05
Oct.20	51.12	31.34	0
Oct.30	44.07	30.17	6.78
Nov.05	53.61	36.02	0
Nov.13	49.96	31.74	0
Nov.19	44.45	26.97	0

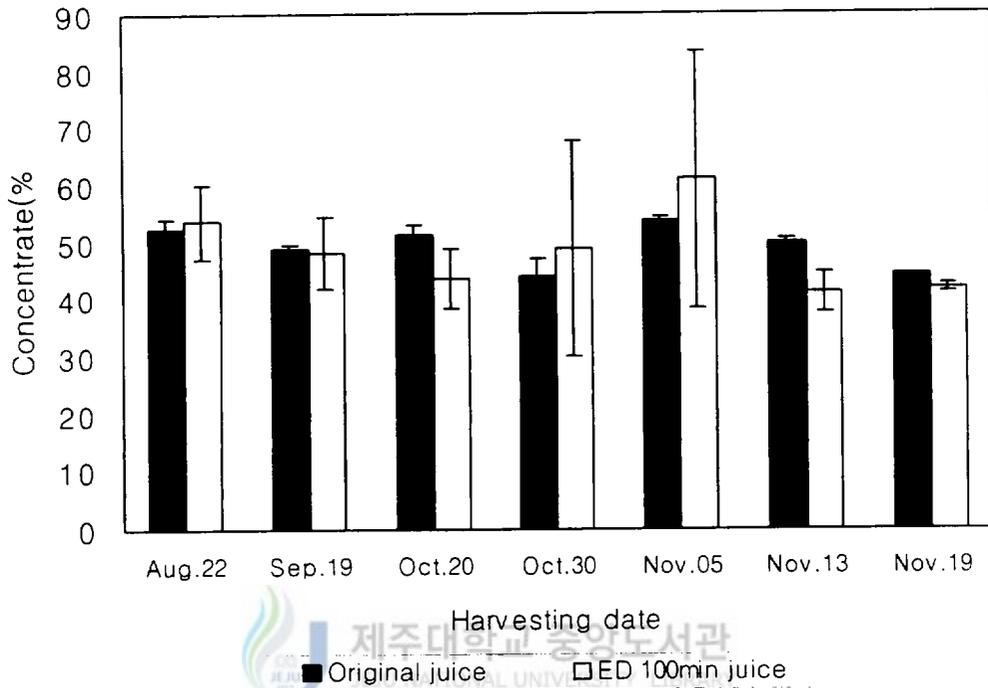


Fig. 13. Changes on nitrite scavenging abilities of citrus juices prepared with different harvesting date by electro dialysis at pH 1.2.

7. 관능검사

감귤착즙원액과 100분 전기투석한 감귤착즙액을 가지고 향, 색, 맛, 종합적 기호도에 대해 기호도검사를 실시한 결과 100분 전기투석한 감귤착즙액이 향은 덜 하였지만 전체적인 종합적 기호도는 더 좋은 것으로 조사되었다(Table 11).

Table 12는 100분 전기투석한 미숙감귤착즙액을 가지고 12°Brix로 가당을 한 후 5점 척도법으로 기호성을 조사한 결과로, 성숙됨에 따라 색과 향의 기호도는 증가하였다. 맛과 종합적 기호도에서는 Sep.19 미숙감귤착즙액이 가장 좋은 것으로 조사되었다. Aug.22 미숙감귤착즙액은 전기투석에 의하여 감소하였으나 잔여 유기산 때문에 신맛이 너무 강하여 기호성이 떨어진 것으로 조사되었다. 따라서 기호성을 높이기 위해서는 전기투석 시간을 100분 이상으로 하거나 이온교환막의 면적을 크게 하여 산 함량을 더 줄여야 할 것으로 생각된다. Oct.20 미숙감귤착즙액은 오히려 산 함량이 적어서 약간 밋밋한 맛을 나타냈지만 농축액 희석용으로 활용하거나 가당을 더 한다면 기호성을 높일 수 있을 것으로 생각된다. 8, 9, 10월 중 종합적기호도가 가장 좋은 Sep.19 미숙감귤착즙액은 시원하면서 상큼한 맛을 나타내어 주스 그 자체로도 활용이 가능할 것으로 판단되며, 가당을 한다면 기호성을 높일 수 있을 것으로 생각된다.



Table 11. Sensory evaluation of original citrus juice and juice prepared by electro dialysis for 100min

Sample	Flavor	Color	Taste	Overall acceptability
Original juice	+	-	-	-
ED 100 juice	-	+	+	+

Hedonic scale (+: good, -: bad)

Table 12. Sensory evaluation of premature citrus juices adjusted to 12°Brix with sugar after electro dialysis for 100min

Parameters	Aug.22	Sep.19	Oct.20
Flavor	2.0	3.0	3.5
Color	2.0	3.0	4.0
Taste	1.5	4.0	3.0
Overall acceptability	2.0	4.0	3.5

Hedonic scale (1: very bad, 2: bad, 3: moderate, 4: good, 5: very good)



IV. 요약

제주지역에서 8, 9, 10월에 수상 적과하여 폐기되는 미숙온주밀감과 가공용으로 생산되는 비 상품 밀감의 출하 초기 과일의 탈산을 위하여 원료 과일의 열처리 및 착즙주스의 전기투석 효과를 검토하였다. 열처리인 경우 25℃, 30℃, 35℃, 40℃에서 40시간 열처리를 한 결과 평균중량은 20.2% 감소하였지만, 당산비는 평균 37.4% 증가하였다. 그리고 열처리에 의한 감산효과는 20~30% 정도이며, 처리온도와 시간은 30℃ 및 24시간 전후가 적당한 것으로 조사되었다. 착즙주스의 100분 전기투석 결과 총 산도는 미숙과가 3.15(Aug.22), 1.62(Sep.19), 1.45%(Oct.20)에서 2.37(Aug.22), 0.86(Sep.19), 0.74%(Oct.20)로 감소하였으며, 비 상품 감귤은 1.25(Oct.30), 1.24(Nov.05), 0.99(Nov.13), 및 0.98%(Nov.19)에서 0.48(Oct.30), 0.51(Nov.05), 0.37(Nov.13), 0.42%(Nov.19)로 각각 감소하였다. 그리고 가용성고형분도 약간 감소하였으나 결과적으로 당산비는 미숙과인 경우 각각 9.4%, 59.7%, 70.6% 증가하였고, 비 상품 감귤은 2배 이상 증가하였다. 그러나 pH, 환원당 및 색도는 거의 변화가 없었다. 착즙주스의 유리당은 거의 변화가 없었지만, 유기산 함량은 상당히 감소하였다. Flavonoids인 narirutin, hesperidin의 함량도 전기투석에 의해 약간 감소하였지만 큰 차이는 없었다. 측정된 이온성분 중 K^+ , PO_4^{2-} , SO_4^{2-} , Cl^- 함량은 전기투석에 의해 감소하였으며, 그 중에서도 K^+ 이 미숙과는 60%, 비 상품 감귤은 80% 이상으로 감소율이 가장 컸다. 그러나 Na^+ 함량만은 2배 이상 증가하였다. 총 폴리페놀 및 전자공여 작용은 전기투석에 의해 각각 감소하였으나, 아질산염 소거효과는 거의 변화가 없었다. 감귤착즙원액과 100분 전기투석한 감귤착즙주스를 가지고 향, 색, 맛, 종합적 기호도에 대해 관능검사를 실시한 결과 100분 전기투석한 감귤착즙주스가 향

은 덜 하였지만 전체적인 종합적기호도는 더 좋은 것으로 조사되었고, 100분 전기투석한 미숙감귤착즙주스를 가지고 12°Brix로 가당을 한 후 5점 척도법으로 기호성을 조사한 결과 산 함량이 적당한 Sep.19 미숙감귤착즙액이 가장 좋은 것으로 조사되었다.



V. 참고 문헌

AOAC. 1990, Official methods of analysis. 15th ed. Association of Official Analytical Chemists. Washington D. C. USA., pp. 914~915.

Asahi Chemical. 1998, Technical data collection for Acylizer. Asahi Chemical Co., Shizuoka. Japan., p. 6.

백자훈, 1994, 과실생리학(감귤). 광문당, pp. 185~204.

Choi, J. H. and S. K. Oh, 1985, Studies on the anti-aging action of Korean ginseng. *Korean J. Food Sci. Technol.*, 17(6), 506~515.

Edwin, V., R Jenny., D. Manuel., S. Jacqueline., P. Françoise., P. Gérald., V. Fabrice, and R. Max, 2003, Comparison of different methods for deacidification of clarified passion fruit juice. *J. Food Eng.*, 59, 361~367.

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. *J. Korean Soc. Food Sci.*, 28(2), 371~377.

Gray, J. and J. R. Dugan, 1975, Inhibition of N-nitrosamine formation in model system. *J. Food Sci.*, 40, 981~985.

Han, H. R., H. L. Kim, and S. S. Kang, 1970, Studies on the changes of acid and sugar content of citrus varieties at different growing stages in Cheju-do. *J. Kor. Soc. Hort. Sci.*, 7, 35~40.

Kang, Y. H., Y. K. Park, and G. D. Lee, 1996, The nitrite scavenging activities and electron donating ability of phenolic compounds. *J. Korean Soc. Food Sci.*, 28, 232~239.

Kang, Y. J. and K. C. Rhee, 2002, Deacidification of mandarin orange juice by electrodialysis combined with ultrafiltration. *Nutraceuticals & Food.*, 7, 411~416.

Kang, Y. J., M. H. Yang., W. J. Ko., S. R. Park, and B. G. Lee, 2005, Studies on the major components and antioxidative properties of whole fruit powder and juice prepared from premature mandarin orange. *Korean J. Food Sci. Technol.*, 37(5), 783~788.

Kim, S. M. and Y. J. Kang, 2001, Changes in the constituents of citrus juice by ultrafiltration. *Korean J. Postharvest Sci. Technol.*, 8(4), 442~448

고정삼, 강영주, 1994, 제주농업과 감귤가공산업. 광일문화사, pp. 146~158.

Lee, C. H. and Y. J. Kang, 2004, Annual report on "Processing of whole fruit powder prepared with mandarin orange and establishment of self-standards for quality control". Department of Food Bio Science and

Engineering, Cheju National University., p. 8.

Lee, C. H. and Y. J. Kang, 1997, HPLC analysis of some flavonoids in citrus fruits. *Korean J. Postharvest Sci. Technol.*, 4(2), 181~187.

McAllister, J. W, 1980, Methods for determining the quality of citrus juice. In "Citrus Nutrition and Quality"(ed. Nagy, S. and J. A. Attaway). ACS Sym. Ser., 143, pp. 291~300.

Miller, G. L, 1959, Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar. *Anal. Chem.*, 31, 426~428.

Park, Y. K., H. M. Kim., H. S. Cha., H. M. Seog., M. H. Park, and Y. U. Choi, 1998, Product development processed with premature mandarin fruits. Korea food research institute, I 1315-0965, 115.

Rhyu, M. R., E. Y. Kim., I. Y. Bae, and Y. K. Park, 2002, Contents of neohesperidin, naringin and hesperidin in premature Korean citrus fruits. *J. Korean Soc. Food Sci.*, 34(1), 132~135.

Satoru, K., T. Yasuhiko., K. Eriko., O. Kazunori, and Y. Masamichi, 1999, Quantitation of flavonoid constituents in citrus fruit. *J. Agric. Food Chem.*, 47, 3565~3571.

Sohn, J. S. and M. K. Kim, 1998, Effects of hesperidin and naringin on

antioxidative capacity in the rat. *Korean Nutr. Soc.*, 31, 687~696.

Song, E. Y., Y. H. Choi., K. H. Kang, and J. S. Koh, 1998, Free sugar, organic acid, hesperidin, naringin and inorganic elements changes of cheju citrus fruits according to harvest date. *J. Korean Soc. Food Sci.*, 30(2), 306~312.

Yang, C. B., H. Park, and Z. U. Kim, 1967, Studies on the chemical composition of citrus fruits in Korea(I) (in Korean). *J. Korean Agric. Chem. Soc.*, 8, 29~37.



감사의 글

오늘이 있기까지 항상 부족한 저를 이끌어주시고 아낌없는 사랑으로 지도해주신 강영주 지도교수님께 진심으로 깊은 감사를 드립니다. 그리고 바쁘신 가운데에도 미흡한 논문을 세심하고 자상하게 다듬어 주신 하진환 교수님, 고영환 교수님께도 깊은 감사를 드리며, 대학원 과정 동안 많은 조언과 따뜻한 격려를 해 주신 송대진 교수님, 김수현 교수님, 임상빈 교수님께도 감사드립니다.

본 연구를 수행하는 과정에 있어 많은 충고를 해주신 허윤희 선생님, 항상 옆에서 많은 도움이 되어준 양민호 선생님께 감사드리며, 조교선생님, 식품공학과 대학원 동료를 비롯한 대학원 선·후배님들과 식품가공실험실 여러분들께도 감사를 드립니다. 또한 항상 곁에서 응원을 아끼지 않았던 누나, 매형, 동생 혁준이에게도 감사를 드리며, 친구들과 후배들에게도 고마움을 전하고 싶습니다. 그리고 제주도지방개발공사 고계추 사장님을 비롯한 임·직원들과 고경수 연구소장님, 연구소 직원들에게도 감사드립니다.

이 연구를 수행할 수 있게 해준 아열대생물산업 및 친환경농업생명산업 인력양성사업(NURI사업)단에도 감사드립니다.

끝으로 항상 뒤에서 끊임없는 사랑과 격려로 언제나 큰 힘이 되어주신 아버지, 어머니께 이 논문을 바칩니다.