

스타치의 숙성에 따른 이화학적 성분 변화

임 상 빈* · 좌 미 경**

Physicochemical Properties of *Citrus sudachi* with Ripening

Sang-Bin Lim* and Mi-Kyung Jwa**

ABSTRACT

Field- and house-cultured *Citrus sudachi* were picked in two week's interval from September, and physicochemical properties were measured. Average weight, and ratios of flesh and juice increased, while ratio of peel decreased with the ripening of *sudachi*. Average weight of house-cultured *sudachi* was 25.6~41.5g and that of field-cultured *sudachi* was 16.9~29.1g. pH of juice from *sudachi* increased slightly, and total acidity increased greatly at the beginning of ripening and then decreased. Soluble solid(° Brix) increased sharply at the beginning of ripening and stayed at the same level. Total acidity was low and soluble solid was high in the juice of house-cultured *sudachi* compared with that of field-cultured *sudachi*. Pectinesterase activity of the juice was decreased greatly and turbidity was increased with the ripening. The juice showed green and yellow color. The citric and malic acids were the major organic acids, while the ascorbic, oxalic and fumaric acids were the minor in the juice of *sudachi*. Oxalic, malic and citric acid were high, and ascorbic and fumaric acids were low in field-cultured *sudachi* than in house-cultures *sudachi*.

Key Words : *Citrus sudachi*, physicochemical properties, ripening, pectinesterase

1. 서론

제주산 감귤류 중 스타치는 향기가 좋고 산미가 강하여 향신료로 개발할 가치가 있다[1]. 스타치에는 유기산 외에 유리아미노산, 과당, 비타민 C, 정유, limonene 등이 함유되어 있어서[2-5] 피로회복, 식욕 증진, 감기, 고혈압, 혈관강화, 미용 등에 좋은 효과가

있을 것으로 기대된다. 일본에서 시판되고 있는 스타치초는 스타치의 과육을 착즙기로 착즙한 후 병포장하여 제조하고 있다[6].

이와 같이 감귤로 제조한 스타치초는 초산발효에 의하여 제조한 양조식초와 비교하여 볼 때 초산에 의한 자극적인 향미가 없는 대신에, 청량감을 주는 신맛과 감귤의 향미를 살릴 수 있는 제품으로 활용될 수 있는 장점이 있다. 또한 레몬즙과 같은 방법으로 홍차에 넣어 마시거나 생선회, 기타 향미를 첨가할 필요가 있는 음식을 만들 때 활용할 수 있으므로 제주도의 관광상품으로 개발할 가치가 있다. 현재 음식 요리에 사용되고 있는 레몬은 대부분 수입에 의존하

* 제주대학교 식품공학과, 첨단기술연구소

Department of Food Science and Eng., Research Institute of Advanced Technology, Cheju Nat'l Univ.

** 제주대학교 첨단기술연구소

Research Institute of Advanced Technology, Cheju Nat'l Univ.

고 있으므로 제주산 스타치를 레몬 대용으로 이용한다면 와화를 절약할 수 있는 이점도 있다.

따라서 본 연구는 노지재배 스타치와 하우스재배 스타치를 9월부터 2주 간격으로 채취하여 이화학적 성분을 분석함으로써, 스타치 향신료 조제품 제조를 위한 가공적성의 기초 자료로 활용하는데 그 목적이 있다.

II. 재료 및 방법

2.1. 재료

제주도에서 재배되고 있는 1995년도산 감귤류 중 하우스재배 스타치(*Citrus sudachi* Hort. ex Tanaka)는 서귀포시 토평동에서, 노지재배 스타치는 제주시 화북동에서, 나무의 동서남북 방향으로 4~20개를 채취하여 시료로 사용하였다.

2.2. 실험방법

2.2.1. 과즙제조

성분분석용 시료는 과육이 손상되지 않게 박피한 후 녹즙기를 이용하여 착즙하고 Toyo No. 5A로 여과한 후 시료로 사용하였다.

2.2.2. 스타치의 과육, 과피, 과즙 비율

스타치의 과육, 과피, 과즙 비율은 총중량에 대한 과육량, 과피량, 과즙량의 무게백분율로 나타내었다.

2.2.3. pH

스타치 과즙의 pH는 실온에서 pH 미터(model 220, Corning Co., USA)를 이용하여 측정하였다.

2.2.4. 당도(° Brix)

스타치 과즙의 당도는 굴절당도계(Hand refractometer, model N1, range: 0~32%, Atago, Japan)를 이용하여 실온에서 측정하였다.

2.2.5. 총산

스타치 과즙의 총산은 과즙 약 1g의 시료에 10 mL

의 증류수를 가한 후 페놀프탈레인 지시약을 가하고 0.005N NaOH 용액으로 적정한 후 다음 식에 의하여 구연산으로 환산하였다[7].

$$\begin{aligned} & \text{Total acidity} \\ & = \frac{\text{mL NaOH} \times \text{Normality of NaOH} \times 0.064}{\text{weight of sample(g)}} \times 100 \end{aligned}$$

2.2.6. 당산비

스타치 과즙의 당산비는 당도와 총산의 비로 나타내었다.

2.2.7. 탁도

스타치 과즙의 탁도는 spectrophotometer(UV-VIS 1201, Shimadzu, Japan)를 이용하여 650nm에서의 흡광도로 나타내었다[7].

2.2.8. 색도

스타치 과즙의 색도는 색차계(color and color difference meter, model TC-1, Tokyo Denshoku Co., Ltd. Japan)를 이용하여 L값(명도), a값(적녹도), b값(황청도)으로 나타내었다.

2.2.9. Pectinesterase(PE) 활성

PE 활성은 Kimball의 방법[7]으로 측정하였다. 즉, 2 mL의 시료를 100 mL의 비이커에 가하고 여기에 25 mL의 0.15M sodium chloride과 1mM sodium azide에 용해한 1% 펙틴 기질용액을 가하였다. 이것을 교반 하면서 0.2N NaOH로 pH 7.5로 조정하였다. 여기에 0.005N NaOH를 0.5 mL 가한 후 pH가 7.5까지 되돌아오는데 걸리는 시간을 측정하여 PE 활성을 계산하였다.

$$\begin{aligned} & \text{PE activity(units/mL)} \\ & = \frac{\text{mL NaOH} \times \text{Normality of NaOH} \times 1,000}{\text{Time} \times \text{mL sample}} \end{aligned}$$

2.2.10. 유기산 정량

스타치 과즙을 6배 희석하여 Sep-Pak(C18)으로 처리한 후 HPLC 주입용 시료로 사용하였는데, 이 때 HPLC의 운영조건은 Table 1과 같았다. 유기산 정량

을 위한 표준품으로 oxalic, malic, ascorbic, citric, fumaric acids는 Sigma 제품(Sigma Chemical Co., USA)을 사용하였다.

Table 1. HPLC condition for analysis of organic acids

Column	μ -Bondapak C-18 (7.8 mm \times 300 mm)
Mobile phase	2% KH ₂ PO ₄ (pH 2.4 with H ₃ PO ₄)
Detector	Waters 484 UV Detector(214 nm)
Injection volume	20 μ L
Flow rate	1.5 mL/min

2.2.11. 유리당 정량

스타치 과즙을 6배 희석하여 Sep-Pak(C18)으로 처리한 후 HPLC 주입용 시료로 사용하였는데 이 때 HPLC의 운영조건은 Table 2와 같았다. 유리당 정량을 위한 표준물질로는 fructose, glucose, sucrose (Sigma Chemical Co., GR)를 사용하였다.

Table 2. HPLC conditions for analysis of free sugars

Column	SUPELCOSIL ILC-NH ₂ (4.6 mm \times 250 mm)
Mobile phase	acetonitrile : water = 85 : 15
Detector	RI(differential refractometer R410)
Injection volume	20 μ L
Flow rate	1.5 mL/min

III. 결과 및 고찰

3.1. 스타치의 숙성에 따른 과중, 과육, 과피, 과즙 무게의 변화

노지재배 스타치와 하우스재배 스타치를 9월 4일부터 2주 간격으로 채취하여 스타치의 숙성에 따른 과중, 과육, 과피, 과즙 무게의 변화를 측정하였다. 노지재배 스타치의 평균 과중(Fig. 1)은 과실이 숙성됨에 따라 증가하였으나, 10월 16일 이후에는 거의 변하지 않았으며 약 29g이었다. 과육 비율은 과실이 숙성됨에 따라 계속적으로 증가하였으며 10월말에는 과실

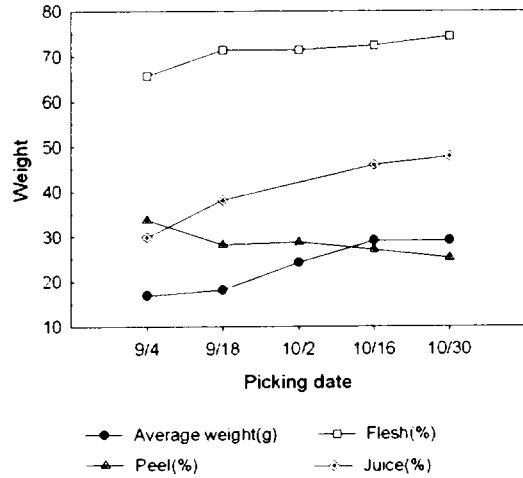


Fig. 1. Changes in average weight(g), and weight percent of flesh, peel and juice with the ripening of field-cultured *sudachi*.

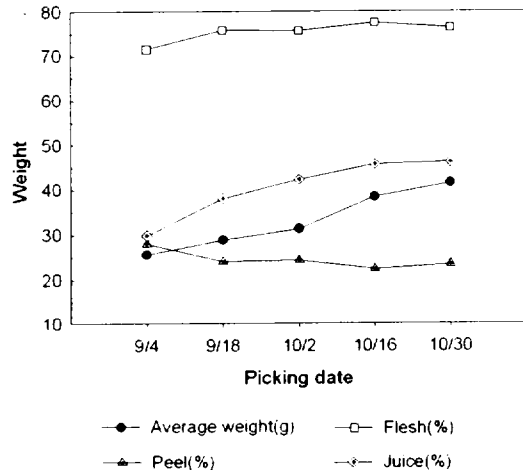


Fig. 2. Changes in average weight(g), and weight percent of flesh, peel and juice with the ripening of house-cultured *sudachi*.

총중량의 74.5%를 차지하였다. 반면 과피 비율은 과실이 숙성됨에 따라 계속적으로 감소하였으며, 10월 말에는 총중량의 약 25%를 차지하였다. 과즙 비율은 과실이 숙성됨에 따라 과육비율의 증가와 더불어 계속 증가하였으며, 10월말에는 과실 총중량의 약 48%를 차지하였다. 하우스재배 스타치의 평균 과중(Fig.

2)은 과실이 숙성됨에 따라 계속적으로 증가 하였으며 25.6~41.5g로, 노지재배 스타치의 평균 과중인 16.9~29.1g에 비하여 약 10g 이상의 높은 중량을 나타내었다. 과육 비율은 과실이 숙성됨에 따라 증가하였으며, 과실 총중량의 71.5~76.4%를 유지 하였다. 반면 과피 비율은 과실이 숙성됨에 따라 계속적으로 감소하였으며, 10월말에는 총중량의 23.4% 를 차지하였다. 10월말의 과실 총중량에 대한 과육과 과피 비율은 노지재배 스타치와 하우스재배 스타치가 유사하였다. 과즙 비율은 과실이 숙성됨에 따라 과육 비율의 증가와 더불어 계속 증가하였으며, 10월말에는 과실 총중량의 약 46%를 차지하였다. 과실 총중량에 대한 과즙 비율도 노지재배 스타치와 하우스재배 스타치가 유사하였다.

3.2. 스타치의 숙성에 따른 과즙의 pH, 총산도, 당도의 변화

노지재배 스타치와 하우스재배 스타치의 숙성에 따른 과즙의 pH, 총산도, 당도의 변화를 측정하였다. 노지재배 스타치 과즙의 pH(Fig. 3)는 과실이 숙성됨에 따라 다소 증가하여 2.64~2.90을 나타내었다. 총산도는 숙성 초기에 2.82%에서 4.52%로 급격히 증가하였다가 과실의 숙성에 따라 감소하는 경향을 보였으며, 10월말에는 3.61%를 나타내었다. 당도는 숙성 초기에 급격히 증가하였으며, 그 수준을 유지하였다. 당산비는 총산과 당도의 변화에 따라 1.61~1.97을 나타내었으며, 10월말에는 증가하여 가장 높은 값을 나타내었다. 하우스재배 스타치 과즙의 pH(Fig. 4)는 과실이 숙성됨에 따라 다소 증가하여 2.66~2.88을 나타내었으며, 노지재배 스타치 과즙의 pH와 유사한 경향을 나타내었다. 총산도는 숙성 초기에 3.05%에서 3.81%로 증가하였다가 과실의 숙성에 따라 감소하는 경향을 보였으며, 변화 양상은 노지재배 스타치의 과즙과 유사하였으나, 그 값은 노지재배 스타치보다 낮은 경향을 보였다. 당도는 과실의 숙성에 따라 계속적으로 증가하는 경향을 보였으며, 그 값은 노지재배 스타치보다 높았다. 당산비는 과실의 숙성에 따라 계속적으로 증가하여 10월말에는 2.22를 나타내었으며, 노지재배 스타치의 1.97보다 높은 값을

나타내었다. 이와 같은 결과를 종합하여 볼 때 하우스재배 스타치는 노지재배 스타치 보다 산 함량은 낮고 당 함량은 높아 결과적으로 높은 당산비를 나타내었다.

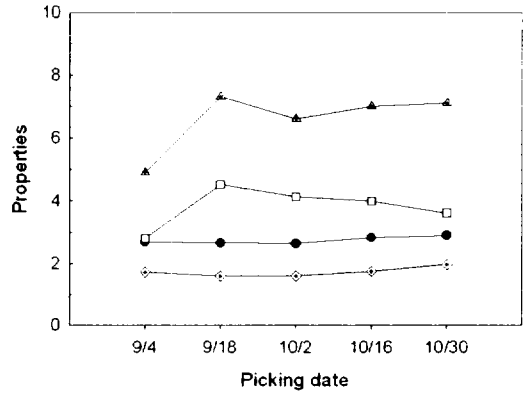


Fig. 3. Changes in pH, total acidity, °Brix, °Brix/Acid ratio of juice with the ripening of field-cultured *sudachi*.

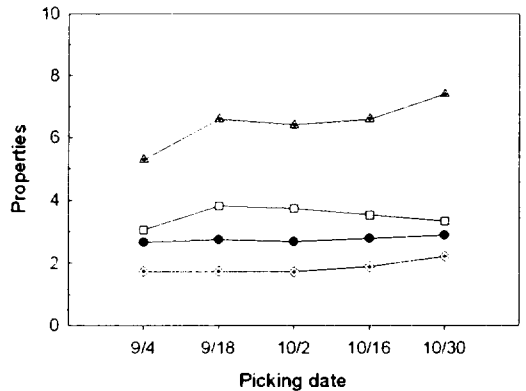


Fig. 4. Changes in pH, total acidity, °Brix, °Brix/Acid ratio of juice with the ripening of house-cultured *sudachi*.

3.3. 스타치의 숙성에 따른 과즙의 PE 활성 변화

노지재배 스타치와 하우스재배 스타치의 숙성에 따른 과즙의 PE 활성 변화를 측정하였다(Fig. 5). 노지재배 스타치 과즙의 PE 활성은 과실이 숙성됨에 따라 급격히 감소하였으며, 10월말에는 0.22 units/mL

로 숙성 초기의 0.69 units/mL에 비하여 3.1배 감소하였다. 하우스재배 스타치 과즙의 PE 활성도 과실이 숙성됨에 따라 급격히 감소하였으며, 숙성 초기에는 노지재배 스타치보다 높은 값을 나타내었으나, 숙성 후반기에는 낮은 값을 나타내었으며, 10월 말에는 거의 유사한 값을 나타내었다.

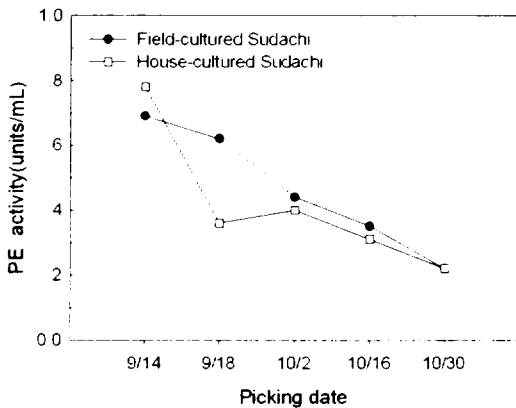


Fig. 5. Changes in PE activity of juice with the ripening of field- and house-cultured sudachi.

3.4. 스타치의 숙성에 따른 과즙의 탁도와 색도 변화

노지재배 스타치와 하우스재배 스타치의 숙성에 따른 과즙의 탁도와 색도 변화를 측정하였다(Table 3). 노지재배 스타치 과즙의 탁도는 과실이 숙성됨에 따라 증가하는 경향을 나타내었다. 그러나 하우스재배 스타치 과즙의 탁도는 증가와 감소를 반복하였으며, 10월말에는 높은 값을 나타내었으나 노지재배 스타치 과즙의 탁도보다는 약 반 정도의 낮은 값을 나타내었다. 노지재배 스타치 과즙의 명도(L값)는 과실이 숙성됨에 따라 계속 감소하여 과즙이 혼탁해지는 양상을 보였는데, 이는 탁도가 증가되는 양상과 유사하였다. 적색도(a값)는 적색보다는 녹색을 띠었으며, 황청도(b값)는 청색보다는 황색을 띠는 경향을 나타내었으며 과실이 숙성됨에 따라 그 값도 서서히 증가하였다. 하우스재배 스타치 과즙의 색도도 노지재배 스타치의 색도와 유사한 경향을 나타내었다.

Table 3. Changes in turbidity and color of juice with the ripening of field- and house-cultured sudachi

Picking date	Turbidity	Color		
		L	a	b
Field-cultured Sudachi				
9. 4	-	31.92	-4.14	1.40
9. 18	0.69	31.77	-4.93	3.71
10. 2	1.59	27.51	-4.48	2.92
10. 16	2.35	25.03	-4.33	3.25
10. 30	2.19	29.82	-4.93	6.06
House-cultured Sudachi				
9. 4	1.20	32.64	-4.25	3.13
9. 18	0.39	34.74	-4.52	4.39
10. 2	0.81	31.71	-4.24	3.58
10. 16	0.66	31.89	-4.34	4.42
10. 30	1.05	26.80	-5.23	6.84

3.5. 스타치의 숙성에 따른 과즙의 유기산 및 유리당 변화

노지재배 스타치와 하우스재배 스타치의 숙성에 따른 과즙의 유기산의 변화를 측정하였다(Table 4).

Table 4. Changes in organic acids(wt%) of juice with the ripening of field- and house-cultured sudachi

Picking date	Oxalic	Malic	Ascorbic	Citric	Fumaric	Total
Field-cultured Sudachi						
9. 4	0.022	0.365	0.022	2.92	0.00030	3.33
9. 18	0.030	0.781	0.065	5.09	0.00047	5.97
10. 2	0.049	0.968	0.072	5.22	0.00034	6.30
10. 16	0.031	0.794	0.066	4.94	0.00042	5.84
10. 30	0.059	0.731	0.125	5.16	0.00036	6.07
House-cultured Sudachi						
9. 4	0.017	0.309	0.026	3.14	0.00040	3.70
9. 18	0.028	0.504	0.066	4.58	0.00058	5.43
10. 2	0.033	0.677	0.075	4.87	0.00040	5.65
10. 16	0.025	0.704	0.073	4.83	0.00042	5.64
10. 30	0.036	0.574	0.152	4.93	0.00046	5.69

스타치 과즙의 주요 유기산은 구연산과 사과산이었고, 그 외 아스코르빈산, 옥살산, 푸마르산이 소량 함유되어 있었다. 구연산과 사과산 함량은 숙성 초기에 급격히 증가하여 그 수준을 유지하였지만, 아스코르빈산, 옥살산, 푸마르산은 과실이 숙성됨에 따라 그 함량이 증가하였기 때문에 상대적으로 유기산 중 구연산이 차지하는 비중이 점차 감소하였다. 노지재배 스타치는 하우스재배 스타치보다 옥살산, 사과산, 구연산 함량이 높아 결국 총 유기산 함량이 높은 경향을 나타내었으나, 아스코르빈산과 푸마르산 함량은 낮았다.

과즙의 유리당 함량을 분석한 결과 과실의 숙성에 따라 과당과 포도당 함량은 조금씩 증가하였으나 자당 함량은 큰 폭으로 증가하였다.

V. 결론

노지재배 스타치와 하우스재배 스타치를 9월부터 2주 간격으로 채취하여 이화학적 성분을 분석하였다. 스타치의 평균 과중, 과실과 과즙 비율은 과실이 숙성됨에 따라 증가하였으나, 과피 비율은 감소하였다. 하우스재배 스타치의 평균 과중은 25.6~41.5g로 노지재배 스타치의 16.9~29.1g에 비하여 약 10g 이상의 높은 값을 나타내었다. 스타치 과즙의 pH는 과실이 숙성됨에 따라 다소 증가하였으며, 총산도는 숙성 초기에 급격히 증가하였다가 과실의 숙성에 따라 감소하는 경향을 보였다. 당도는 숙성 초기에 급격히 증가하였고, 당산비는 10월말에 가장 높은 값을 나타내었다. 하우스재배 스타치 과즙의 총산도는 과실의 숙성에 따라 변화 양상은 노지재배 스타치의 과즙과 유사하였으나, 그 값은 낮은 경향을 보였으며, 당도와 당산비는 노지재배 스타치보다 높았다. 스타치 과즙의 PE 활성은 과실이 숙성됨에 따라 급격히 감소하였다. 스타치 과즙의 탁도는 과실이 숙성됨에 따라 증가하는 경향을 나타내었다. 스타치 과즙의 명도는 과실이 숙성됨에 따라 계속 감소하여 과즙이 혼탁해지는 양상을 보였으며, 녹색과 황색을 띠는 경향을 나타내었다. 스타치 과즙의 주요 유기산은 구연산과

사과산이었고, 그 외 아스코르빈산, 옥살산, 푸마르산이 소량 함유되어 있었다. 구연산과 사과산 함량은 숙성 초기에 급격히 증가하여 그 수준을 유지하였지만, 아스코르빈산, 옥살산, 푸마르산은 과실이 숙성됨에 따라 그 함량이 증가하였기 때문에 상대적으로 유기산 중 구연산이 차지하는 비중이 점차 감소하였다. 노지재배 스타치는 하우스재배 스타치 보다 옥살산, 사과산, 구연산 함량이 높았으나, 아스코르빈산과 푸마르산 함량은 낮았다.

감사의 글

본 연구는 중소기업청에서 시행한 산·학·연 공동 기술개발 지역컨소시엄사업의 기술개발사업결과의 일부이며, 연구비 지원에 감사드립니다.

참고문헌

- 1) 김병주, 1994. 제주산 감귤류의 가공적성에 관한 연구. 제주대학교 석사학위논문
- 2) 송은영, 최영훈, 강경희, 고정삼, 1998. 제주산 감귤류의 숙기에 따른 유리당, 유기산, 헤스페리딘, 나린진, 무기질 함량의 변화. 한국식품과학회지, 30권 2호, pp.306-312.
- 3) 정승원, 이경미, 정진웅, 이영철, 이미순, 엄선섭, 1999. 국내산 영귤의 산지 및 수확시기에 따른 성분특성. 한국식품과학회지, 31권 6호 pp.1503-1510.
- 4) 김영동, 김유진, 오세욱, 강영주, 이영철, 1999. 영귤 과즙과 과피용매 추출물의 항균 효과. 한국식품과학회지, 31권 6호, pp.1613-1618.
- 5) 김영동, 이영철, 오영주, 강영주, 2001. 가열온도에 따른 영귤 과즙의 성분 변화. 한국식품과학회지, 33권 2호 pp.238-244.
- 6) 고정삼, 강영주, 1998. 감귤가공, 제주대학교 출판부, 제주, p.248.
- 7) Kimball, D., 1999. Citrus Processing. An Aspen Pub., Maryland, p.191(1991)