

열처리 및 전기투석에 의한 초기수확 밀감의 탈산에 관한 연구

고원준¹ · 양민호 · 강영주[†]

¹제주도지방개발공사, 제주대학교 식품생명공학과

Studies on Deacidification of Citrus Fruit and Juice for Juice Products by Heating Treatment and Electrodialysis

Won-Joon Ko¹, Min-Ho Yang and Yeung-Joo Kang[†]

¹Jeju Provincial Development Corporation, R&D center, Jeju 695-811, Korea
Department of Food Bioengineering, Cheju National University, Jeju 690-756, Korea

Abstract

The effects on deacidification of citrus fruits produced at early harvesting season for juice products were examined by heating treatment of raw fruits and electrodialysis of juice. Weight and total acidities were decreased by heating treatment for 40 hr at 25 °C, 30 °C, 35 °C and 40 °C, but °Brix and pH increased. Sugar to acid ratio also increased. Total acidities were decreased from 1.25 (Oct.30, 2004), 1.24 (Nov.5, 2004), 0.99 (Nov.13, 2004) and 0.98% (Nov.19, 2004) to 0.48 (Oct.30, 2004), 0.51 (Nov.05, 2004), 0.37 (Nov.13, 2004) and 0.42% (Nov.19, 2004) by electrodialysis for 100 min, respectively, and °Brix also slightly decreased, but solid to acid ratio was increased as a result. However, pH and color remained almost unchanged by electrodialysis. Also, free sugar contents of citrus juice little were changed, but organic acid contents were decreased fairly. Narirutin and hesperidin contents among flavonoids were slightly decreased by electrodialysis, but they were not significantly different. K⁺, PO₄²⁻, SO₄²⁻ and Cl⁻ contents were decreased by electrodialysis, and K⁺ contents decreased by more than 80%. However, Na⁺ content was increased by about 2 times. Total polyphenol contents and electron donating abilities were decreased a little by electrodialysis but nitrite scavenging abilities were little changed. By acceptability test, citrus juice prepared by electrodialysis for 100 min was superior to original citrus juice.

Key words : electrodialysis, deacidification, citrus fruit, sugar to acid ratio

서 론

제주지역에서는 매년 60만톤 이상의 감귤 생산과 WTO 체제하에서 수입 과일의 다량입하로 인하여 최근 몇 년 동안 가격이 하락되고 있다. 따라서 감귤 생산량의 감소 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 이

용될 수 있을 정도이기 때문에 저가로 판매되고 있으며, 이는 농축주스 제조공장에서 수익률을 저하시키는 가장 큰 요인이 되고 있다.

미숙과일수록 함량이 높은 감귤류 flavonoids는 항암, 항염증, 심혈관계 질환 예방 및 치료 등의 생리활성을 가지고 있다. 감귤류의 폴리페놀은 전자 공여작용이 높음에 따라 항산화작용, 활성산소 제거 및 아질산염 소거작용으로 발암물질에 의한 질환 예방 및 치료에 효과가 있다고 보고되고 있다(1-3). 하지만 초기 수확 감귤에서 착즙된 주스는 높은 산 및 낮은 당 함량을 갖고 있다. 감귤주스가 기호성을 갖기 위해서는 당/산비가 12.5이상(4)이 되어야 하지만 초기 수확 감귤은 당/산비가 8-10정도로 당/산비를 증가시키기 위해서는 탈산이 필요하다.

감귤의 산을 제거하는 방법으로는 원료과일의 저장온도

[†]Corresponding author. E-mail : yjkang@cheju.ac.kr,
Phone : 82-64-754-3613, Fax : 82-64-755-3601

를 높여서 후숙을 촉진시키는 방법(5,6)과 착즙주스를 이온 교환수지 또는 전기투석막 등을 이용하는 방법(7,8) 등을 들 수 있다. 감귤류는 일정기간 후숙을 시키므로서 품질이 좋아지고(5), 저장기간이 경과함에 따라 감귤성분 중 산 함량이 감소하여 당산비가 높아진다. 따라서 수확시에 산 함량이 높아 기호도가 떨어지는 감귤도 저장으로 인해 감산 효과를 얻을 수 있다. 감귤은 저장기간 중 호흡작용으로 인해 당 및 산이 소비되어 맛이 담백해지므로 저장으로 인하여 과실의 맛을 어느 정도 조절할 수도 있으나(6), 저장 조건을 정확히 판단하여 결정하는 것은 매우 어려운 일이다. 보통 생과의 실용적인 저장온도는 2-5°C 범위이며, 저장 온도에 따른 산 함량의 변화는 온도가 높을수록 급속히 감소하는 것으로 알려져 있다(6). 그러나 가공용 감귤의 산 함량을 신속하게 낮출 수 있는 높은 열처리조건에 대해서는 보고된 것이 거의 없다.

감귤주스의 탈산 방법으로 미국 등지에서는 자몽주스에 대하여 이온교환수지를 사용하는 방법(7)과 전기투석막을 이용한 방법 등도 알려져 있으나 기술개발이 미진한 편이다. 전기투석방법은 이온 교환 막을 통하여 직류 전위차에 따라 이온을 교환하는 막 공정으로 막의 특성에 따라 여러 식품산업 분야에 응용이 가능하며, 현재 탈염, 발효액 등에서 유기산의 분리 및 식이성 용액의 산성도 조정 등에 이용되고 있다.

최근 Kang 등(8)은 유기산 선택성 전기투석 막과 한외여과 시스템을 조합하여 산도 및 당/산비의 개선 가능성을 보고하고 있으나, 이 보고는 완숙 온주밀감 농축액에 대한 것으로 초기 수확 비 상품 감귤주스의 전기투석의 영향에 대하여 좀 더 세밀한 연구가 필요하다.

따라서 본 연구에서는 제주지역에서 10월 말-11월 중순에 산 함량이 높아 가공용으로 격리 조치되는 초기수확 비 상품과의 품질 고급화를 위해 열처리 및 전기투석을 이용하여 산을 제거하고, 이화학적 특성 및 기능적 특성에 대한 영향을 조사하였다.

재료 및 방법

재료 및 전처리

본 실험에 사용한 감귤은 2004년도 10월 말부터 11월 중순까지 1주일 간격으로 남제주군 남원읍 한남리에 위치한 제주도 지방개발공사 감귤1공장에 입하된 비 상품 감귤을 시료군으로 하여 25°C, 30°C, 35°C, 40°C 에서 40시간 동안 열처리를 하면서 시간에 따른 중량변화를 측정하고, 껍질을 벗긴 후 착즙하여 pH, 총산함량, 가용성고형분(°Brix), 당/산비를 측정하였고, 전기투석 재료는 과피와 과육을 함께 자동식 유압착즙기 (Model A-30L, Leekum, Korea)로 1회 5 kg씩 총 15 kg을 착즙한 후 80°C에서 20분간 살균 후 냉장저장하면서 분석용 시료로 사용하였다.

전기투석

감귤 중에 함유되어 있는 유기산을 제거하기 위하여 총면적 550cm²인 10쌍의 양이온-음이온 교환막으로 구성되어 있는 cartridge (AC-230-550, Asahi Chemical Co., Shizuoka, Japan)가 장착된 전기투석기 (MicroAcylyzer-S3, Asahi Chemical Co., Shizuoka, Japan)로 전기투석을 하였다(Fig. 1). 전기투석은 실온에서 9V로 100분 동안 실시하였으며, 전극액과 폐액은 3% Na₂SO₄과 초순수를 각각 1 L씩 사용하였다. 그리고 100분 동안 전기투석을 하면서 5분마다 감귤착즙액 5 mL를 취해서 pH, 전도도, 총 산도를 측정하였고, 10분마다 가용성고형분(°Brix)을 측정하였다.

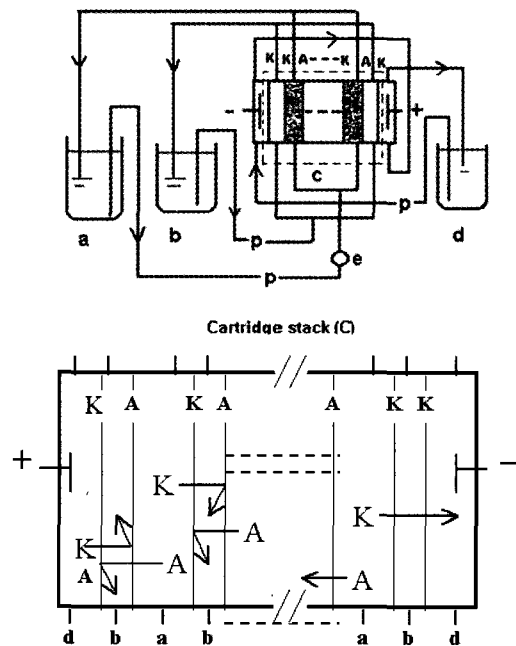


Fig. 1. Process flow sheet and cartridge stack of the electrodyalyzer. A: anion and exchange membrane. K: cation and exchange membrane, a: sample juice, b: waste liquid, c: cartridge stack, d: electrolyte liquid, e: conductivity cell, and p: pump.

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 총산도는 McAllister의 방법(9)으로 측정하였으며, 당산비는 가용성 고형분(°Brix)과 총산 함량의 비율로 나타내었고, 색도는 색차계 (Model TC-1, Tokyo Denshoku Co. Ltd)를 사용하여 L, a, b 값을 측정하였으며, 환원당 함량은 DNS (3,5-dinitrosalicylic acid)법(10)으로 측정하였다.

유리당

유리당 분석은 Kang 등(8)의 방법에 따라 표준물질로

glucose, fructose, sucrose (Sigma Chemical Co., USA)를 사용하였고, Carbohydrate analysis column과 RI detector, 이동상은 85% CH₃CN (v/v)를 사용하여 HPLC (Spectrasystem, Spectra-Physics Co.)로 분석하였다.

유기산

유기산 분석은 Kang 등(8)의 방법에 따라 표준물질로 citric acid, ascorbic acid (Sigma Chemical Co., USA)를 사용하였고, μ -Bondapack C₁₈ column과 UV detector, 이동상은 2% KH₂PO₄ (pH 2.5)를 사용하여 214 nm에서 HPLC (Spectrasystem, Spectra-Physics Co.)로 분석하였다.

플라보노이드

플라보노이드 분석은 Lee 등(11)의 방법에 따라 표준물질로 narirutin (Extrasynthese, 02100910, France)과, hesperidin 및 neohesperidin (Sigma Chemical Co., USA)을 dimethyl-sulfoxide/methanol (1/1, v/v)에 용해하여 표준액으로 사용하였고, methanol과 water/acetic acid (1000/5, v/v)를 용매로 하여 gradient로 HPLC (Spectrasystem, Spectra-Physics Co.) 분석을 하였다.

이온

음이온 분석은 chloride, phosphate, sulfate (Shannon Co., Clare, Ireland)를 표준물질로 하였으며, 감귤착즙액을 millipore filter (0.45 μ m)로 여과한 후 Sep-Pak(C₁₈)으로 처리하고 100배 희석하여 이온크로마토그래피 (DX-100, Dionex Inc)로 분석하였고, 양이온 분석은 sodium, potassium (Shannon Co., Clare, Ireland)을 표준물질로 하였으며, 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)로 분석하였다.

항산화작용

총 폴리페놀 함량은 Folin-Denis의 방법(12)으로 측정된 후 (+)catechin으로 환산하였다. 전자공여작용은 감귤착즙액을 milipore filter (0.45 μ m)로 여과한 후 그 여과액의 α , α -diphenyl- β -picrylhydrazyl (DPPH)에 대한 전자공여 효과로서 Kang 등(3)의 방법으로 측정하였으며, 아질산염 소거작용은 Gray의 방법(13)으로 측정하였다.

관능검사

관능검사는 훈련된 관능요원 10명을 선발하여 감귤착즙원액과 100분 전기투석 처리한 감귤착즙액의 색, 향, 맛, 종합적 기호도를 비교하였다.

결과 및 고찰

원료과일의 열처리

열처리에 의한 중량변화를 측정한 결과 Fig. 2와 같이 약간 불규칙 하였으나 전체적으로 40시간 열처리에 의해 중량이 감소하였다. 평균적으로 24시간 열처리로 인해 10%, 40시간은 20%가 감소하는 것으로 나타났으며, 이는 수분증발로 인해 중량이 감소한 것으로 생각된다. 온도에 따른 차이는 크지 않았으나 35°C보다 40°C로 열처리한 것이 중량감소가 대체적으로 적게 나타났다. 이는 고온에 의한 겹질부분이 급속건조에 의해 표면경화가 일어난 것으로 보이나 앞으로 좀 더 세밀한 검토가 필요하다. 감귤의 휘발성 성분과 수분증발은 이취의 발생원인이 되고(6), 저장 중 습도가 90% 이상이면 부패가 증가하고 낮을 때는 건조하게 되어 감량에 크게 영향을 미치므로 적정 습도를 유지해야 한다고 보고되어 있다(5).

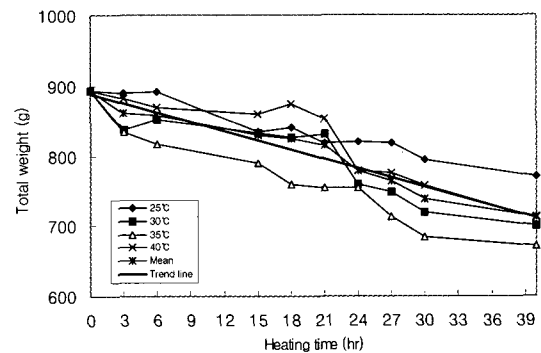


Fig. 2. Changes in total weight of citrus fruits processed at different heating temperatures.

총산 함량도 Fig. 3과 같이 약간 불규칙 하였으나 전체적으로 열처리에 의해 감소하는 추세를 보였다. 온도에 따라 차이는 있었으나 가장 크게 감소한 것은 30°C에서 총산 함량이 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(7), 구연산은 감귤의 저장초기에 호흡기질로 소비되어 그 함량이 감소된다고 보고되어 있다(5).

°Brix와 pH의 변화는 전체적으로 열처리에 의해 약간 증가하는 추세를 보였으며, 평균적으로 °Brix는 7.8%에서 8.4%로 pH는 40시간 열처리를 하는 중 3.89에서 4.40으로 증가하였다(Fig. 4, 5). 장기간 저장을 하면 호흡작용으로 인해 당과 산이 소비된다고 알려지고 있으나(6), 40시간 열처리를 하는 중 °Brix가 증가한 이유는 후숙작용의 촉진

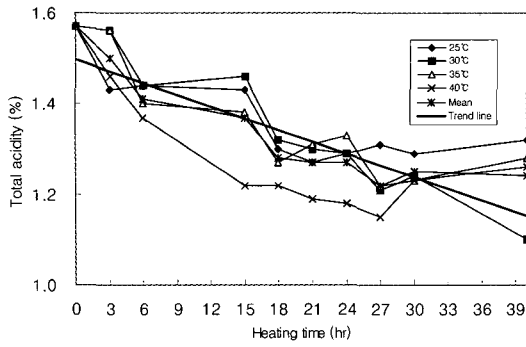


Fig. 3. Changes in total acidities of citrus fruits processed at different heating temperatures.

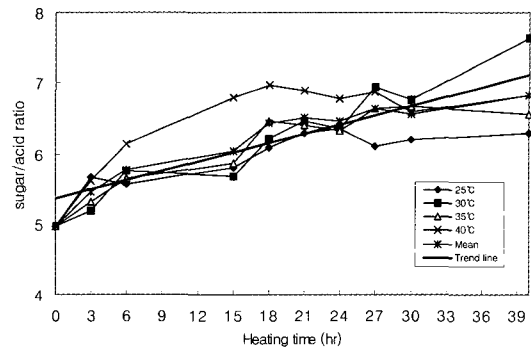


Fig. 6. Changes of soluble solid/total acidity ratio of citrus fruit by heating treatment.

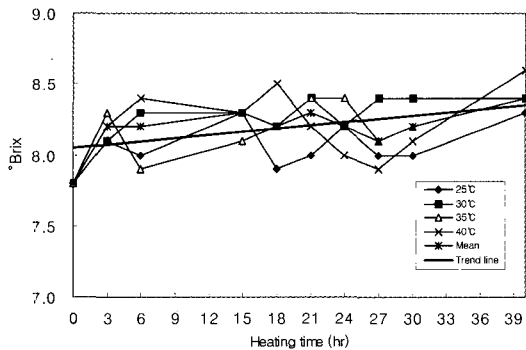


Fig. 4. Changes in soluble solid content of citrus fruits processed at different heating temperatures.

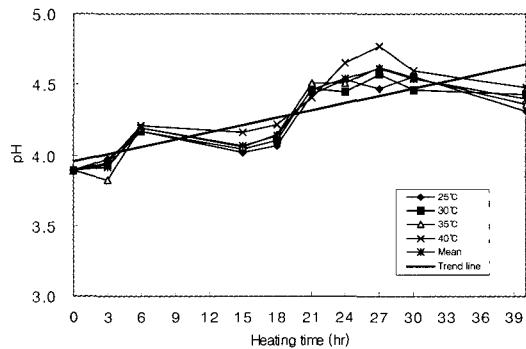


Fig. 5. Changes in pH of citrus fruits processed at different heating temperatures.

으로 인한 당의 증가와 수분증발로 인한 농축때문인 것으로 판단된다. 또한 장기간 상온 저장한 감귤은 3°C로 저장한 감귤보다 pH가 높다고 보고되어 있다(6).

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

도로 조사되었다.

전체적으로 열처리에 의한 수분증발로 평균중량이 20.2%가 감소하였지만, 당산비는 평균 37.4% 증가하였다. 그리고 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 연구결과에 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.

착즙주스의 이화학적 특성

초기수확 비 상품 감귤착즙액의 이화학적 성분변화를 Table 1에 나타내었다. 연구기간 중 비 상품 감귤착즙액은 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. Kang 등(3)과 Koh 등(14)이 미숙감귤 및 일반감귤의 숙성시기별 성분변화에 대해서 보고한 것과 일치하는 결과이다. Han 등(15)은 제주산 감귤의 당산비는 품종에 따라 큰 차이를 보여 2.2-14.3에 이른다 고 하였으며, 일반적으로 소비자가 선호할 수 있는 당산비는 12.5 이상이 되어야 하는 것으로 알려져 있다(4). 그러나 본 실험에서는 당산비가 7.04(Oct.30), 7.50(Nov.05), 9.09(Nov.13), 9.49(Nov.19)로 비교적 높은 산 함량과 적은 당 함량으로 인하여 그 자체로는 주스로 이용하기가 어렵고, Oct.30과 Nov.05일인 경우에는 총산 함량이 1.25%로 1% 이하를 원

Table 1. Physicochemical properties of citrus juice prepared with different harvesting date

Harvesting date	pH	°Brix	Total acidity (%)	Sugar/acid ¹⁾	Reducing sugar (%)	Color value		
						L	a	b
Oct.30	3.53±0.14 ²⁾	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
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⁾Values are means ± S.D. (n=3).

하는 소비자 기호도 보다는 상당히 높은 것으로 나타났다.

착즙주스의 전기투석

비 상품 감귤착즙액을 100분동안 전기투석하면서 pH, °Brix, 총산, 전도도의 변화를 측정하였다. 전기투석을 하는 동안 감귤착즙액의 pH 변화는 거의 없거나 약간 증가하는 결과가 나타났다(Fig.7). 전기투석에 의한 총산의 변화는 Fig. 8에 나타내었다. Oct.30 감귤착즙액의 총산 함량은

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% 및 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 50-70분 정도로 하는 것이 적당할 것으로 판단된다. 그리고 총산함량의 감소는 Kang 등(8)이 완숙과 농축액의 희석감귤주스 총산 함량이 전기투석에 의해 감소하였다고 보고한 것과 유사한 결과이다.

전기투석에 의한 °Brix 변화는 Fig. 9에 나타내었다. 100분 전기투석 하는 동안 Oct.30 감귤착즙액의 °Brix는 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 °Brix의 변화는 Kang 등(8)이 완숙과 농축액의 희석감귤주스 °Brix가 전기투석에 의해 10.8에서 10.0으로 7.4% 감소하였다고 보고한 것보다 약간 높은 감소로 전기투석에 의하여 °Brix 변화도 어느 정도 진행되는 것으로 나타났다. 이러한 °Brix의 감소는 당도 및 기호도를 떨어뜨리는 요인이 되기 때문에 가당을 하거나 유기산 제거율을 고려하여 전기투석 시간을 적당한 조건으로 조정해야 할 것으로 생각된다.

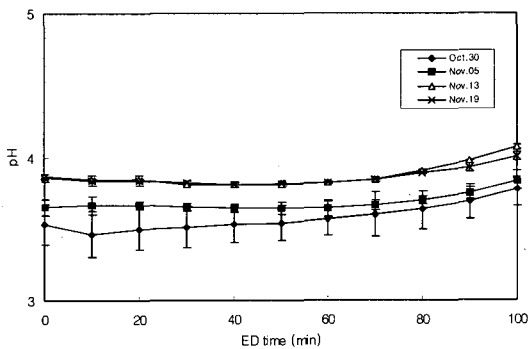


Fig. 7. Changes in pH of citrus juices prepared at different harvesting date during electro dialysis (ED).

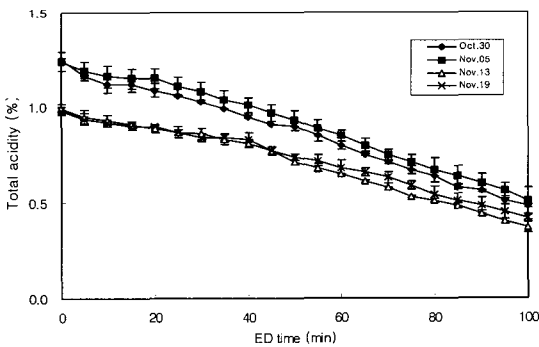


Fig. 8. Changes in total acidities of citrus juices prepared at different harvesting date during electro dialysis (ED).

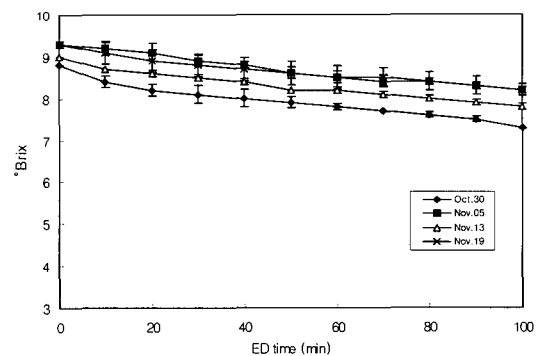


Fig. 9. Changes in °Brix of citrus juices prepared at different harvesting date during electro dialysis (ED).

Table 2. Physicochemical properties of citrus juices treated for 50 and 100 min by electro dialysis (ED)

Harvesting date	ED time (min)	Sugar /acid ¹⁾	Reducing sugar (%)	Color value		
				L	a	b
Oct.30	0	7.04	2.87±0.17 ²⁾	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
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⁾Values are means ± S.D. (n=3).

Table 2는 각 시료에 대하여 50분 및 100분 전기투석을 하였을 때 당산비, 환원당, 색도의 변화를 나타낸 표로 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. 그러나 농축액 회석용이 아닌 자체 주스로 활용하기 위해서는 100분 전기투석 하는 것 보다는 당산비가 12정도가 되고, 산 함량이 0.7-0.8%정도가 되도록 투석 시간을 50-70분 정도로 하는 것이 적당할 것으로 생각된다.

그리고 환원당은 전기투석에 의해 감소하였으나 유의적 차이는 없었으며, 색도도 거의 변화가 없었다. Kang 등(8)은 완숙과 농축액의 회석감귤주스 당산비가 전기투석에 의해 2.5배 증가하였고, 색도는 거의 변화가 없었다고 보고하였다.

착즙주스의 유리당, 유기산 및 플라보노이드 함량

전기투석에 의한 비 상품 감귤착즙액의 유리당, 유기산 및 플라보노이드의 함량변화를 Table 3에 나타내었다. 수확 시기가 늦어지면서 감귤착즙액의 citric acid는 약간 감소하

Table 3. Free sugar, organic acid and flavonoid contents of citrus juices treated for 50 and 100 min by electro dialysis (ED)

Harvesting date	ED time (min)	Free sugar (%)			Organic acid (%)		Flavonoids (µg/mL)		
		Fructose	Glucose	Sucrose	Citric acid	Ascorbic acid	Narirutin	Hesperidin	Neohesperidin
Oct.30	0	1.943±0.23 ¹⁾	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
	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
Nov.05	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
	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
Nov.13	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
	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
Nov.19	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
	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

¹⁾Values are means ± S.D. (n=3).

는 경향을 보였고 유리당, ascorbic acid, 플라보노이드는 일정한 경향을 보이지 않았다. 이는 품종과 생산지역이 다르기 때문인 것으로 판단된다. 완숙과 주스의 flavonoid 함량은 Lee 등(16)이 홍진조생의 경우 naringin은 검출되지 않았고 hesperidin은 18.1 mg%라고 보고하였으며, Kim 등(17)은 naringin이 1.95 mg%, hesperidin이 18.84 mg%라고 보고한 것과 비교해 볼 때, 본 실험에서 함량이 더 많은 것으로 조사되었다. 따라서 감귤의 flavonoids는 항알레르기작용, 항염증작용 및 항암작용 등이 있다고 보고되고 있으므로, 초기 수확 비 상품 감귤의 이용은 기능성 면에서 좋은 소재가 될 수 있을 것이다. 그리고 온주밀감의 flavonoid는 hesperidin과 naringin이 주성분이라고 보고(16-18)되어 왔으나, 최근에는 온주밀감의 flavonoid 주성분이 narirutin과 hesperidin이라고 보고되고 있다(3,19).

비 상품 감귤착즙액의 100분 전기투석 결과 유리당은 약간 감소하였지만 유의적 차이는 없었으며, 유기산 함량은 상당히 감소하였다. 감귤의 유기산 중에서도 함량이 가장 많은 citric acid는 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 투석시간을 총산 함량이 0.7-0.8% 정도가 되고, ascorbic acid와 유리당 함량의 감소를 최대한 줄일

수 있도록 50-70분 정도로 하는 것이 적당할 것으로 생각된다. Flavonoids인 narirutin과 hesperidin의 함량도 약간 감소하였지만 유의적 차이는 없었으며, 미량인 neohesperidin은 불규칙하여 전기투석에 의한 영향을 판단할 수가 없었다. Kang 등(8)은 완숙과 농축액의 희석감귤주스를 전기투석한 결과 flavonoids 화합물 중 naringin과 hesperidin함량이 약간 감소하기는 하였지만 유의적 차이는 없었다고 보고하였다.

착즙주스의 이온함량

전기투석에 의한 이온 함량의 변화를 Table 4에 나타내었다. 측정된 이온성분 중 $K^+ > PO_4^{2-} > Cl^- > SO_4^{2-} > Na^+$ 순으로 함유되어 있었으며, K^+ 함량은 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(18,20)된 것과 일치하는 결과이다.

비 상품 감귤착즙액의 100분 전기투석 결과 K^+ , PO_4^{2-} , SO_4^{2-} , Cl^- 의 함량은 감소하였으며, 그 중에서도 K^+ 이 거의 85%로 감소율이 가장 컸다. 그리고 K^+ , PO_4^{2-} , SO_4^{2-} 은 50분만 전기투석을 하여도 많이 감소하였으며, Na^+ 함량은 전기투석에 의해 오히려 2배 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 Oct.30 감귤착즙액이 0.9에서 0.1로, Nov.05은 1.3에서 0.2로, Nov.13은 1.9에서 0.2로, Nov.19은 1.2에서 0.1로 감소하였으며, 전기투석 초기에는 천천히 감소하다가

Table 4. Ion contents of citrus juices treated for 50 and 100 min by electro dialysis (ED)

Harvesting date	ED time (min)						($\mu\text{g/mL}$)
		Sodium	Potassium	Phosphate	Sulfate	Chloride	
Oct.30	0	11.06 \pm 0.18 ¹⁾	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	

¹⁾Values are means \pm S.D. (n=3).

시간이 경과하면서 빠르게 감소하였다(Fig. 10). Kang 등(8)은 완숙과 농축액 희석감귤주스의 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(21).

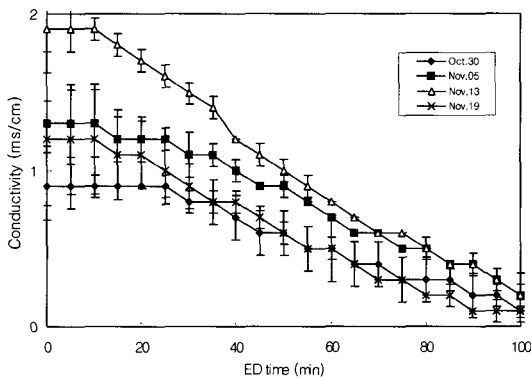


Fig. 10. Changes in conductivities of citrus juices prepared at different harvesting date during electro dialysis (ED).

항산화 효과

비 상품 감귤착즙액의 총 폴리페놀 함량은 성숙이 덜 될 수록 함량이 높은 것으로 나타났고, 100분 전기투석 의해 Oct.30은 699.15 $\mu\text{g/mL}$ 에서 528.99 $\mu\text{g/mL}$ 로, Nov.05은 655.82 $\mu\text{g/mL}$ 에서 541.97 $\mu\text{g/mL}$ 로, Nov.13은 522.58 $\mu\text{g/mL}$ 에서 389.64 $\mu\text{g/mL}$ 로, Nov.19은 571.23 $\mu\text{g/mL}$ 에서 418.36 $\mu\text{g/mL}$ 로 각각 24.3%, 17.4%, 25.4%, 26.8% 감소하여 수확 시기에 관계없이 감소율이 거의 비슷하였다(Fig. 11). Park 등(4)은 완숙과의 과피, 과육부위를 열수추출한 액의 총 폴리페놀 함량은 과육과 과피가 11.90, 33.84 mg%였다고

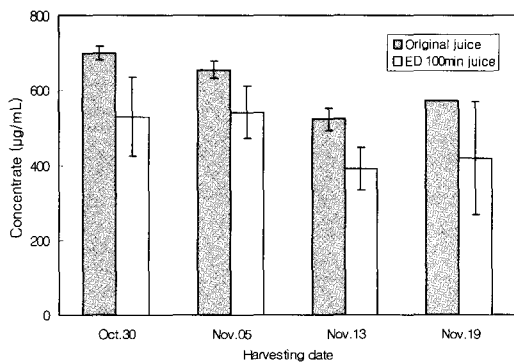


Fig. 11. Changes in total polyphenol contents of citrus juices prepared at different harvesting date by electro dialysis (ED).

보고하였고, Kang 등(3)은 분말보다 착즙액에서 총 폴리페놀 함량이 높고, 시기가 늦어질수록 감소하였다고 보고하였다. 본 실험에서의 총 폴리페놀 함량은 Park 등(4)보다 3배 이상 함량이 높게 나타났는데, 이는 감귤의 품종이 다를 뿐만 아니라 추출이 아닌 착즙액을 가지고 분석시료로 사용했기 때문에 차이가 생긴 것으로 판단된다.

비 상품 감귤착즙액의 전자공여작용과 아질산염 소거효과를 Fig. 12에 나타내었다. 전자공여작용은 수확시기에 따른 차이가 거의 없었고, 100분 전기투석에 의해 Oct.30은 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 전체적으로 50% 정도의 전자공여 효과가 있는 것으로 나타났다. 전자공여작용은 활성 라디칼에 전자를 공여하여 식품 중의 지방질 산화를 억제하는 목적으로 사용되고 있을 뿐만 아니라, 인체 내에서 활성 라디칼에 의한 노화를 억제하는 목적으로 이용되고 있다(22). Park 등(4)은 완숙과의 과피와 과육의 전자공여 효과는 40.6%와 62.0%로 과육이 과피보다 높다고 보고하였으며, 본 실험의 원재료 함량에서도 이와 유사한 결과를 나타내었다.

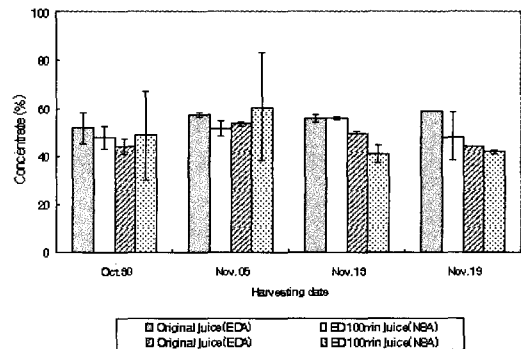


Fig. 12. Changes in electron donating abilities (EDA) and nitrite scavenging abilities (NSA) of citrus juices prepared at different harvesting date by electro dialysis(ED) at pH 1.2.

사람의 위내 pH와 비슷한 pH 1.2에서의 아질산염 소거효과는 100분 전기투석 후에도 거의 변화가 없었다. Park 등(4)은 아질산염이 발암성 니트로사민을 생성하기 때문에 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. 따라서 전자공여능과 아질산염 소거능이 100분 전기투석 후에도 크게 영향이 없는 것으로 볼 때 항산화효과가 높고 생리기능성을 갖는 초기 수확 비 상품 감귤착즙액을 주스 등으로 활용하게 된다면 기능적인 효과를 더 극대화 할 수 있을 것으로 생각된다.

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 5).

Table 5. Sensory evaluation of original citrus juice and juice treated by electro dialysis (ED) for 100 min

Sample	Flavor	Color	Taste	Overall acceptability
Original juice	+ ¹⁾	-	-	-
ED 100 juice	-	+	+	+

¹⁾Hedonic scale (+: good, -: bad).

요 약

제주지역에서 가공용으로 생산되는 비 상품 밀감의 출하 초기 과일의 탈산을 위하여 원료 과일의 열처리 및 착즙주스의 전기투석 효과를 검토하였다. 열처리인 경우 25°C, 30°C, 35°C, 40°C에서 40시간 열처리를 한 결과 평균중량은 20.2% 감소하였지만, 당산비는 평균 37.4% 증가하였다. 그리고 열처리에 의한 감산효과는 20-30% 정도이며, 처리온도와 시간은 30°C 및 24시간 전후가 적당한 것으로 조사되었다. 착즙주스의 100분 전기투석 결과 총산도는 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 감소하였으며, °Brix도 약간 감소하였으나 결과적으로 당산비는 2배 이상 증가하였다. 그러나 pH, 색도는 거의 변화가 없었다. 착즙액의 유리당은 거의 변화가 없었지만, 유기산 함량은 상당히 감소하였다. Flavonoids인 narinutin, hesperidin의 함량도 전기투석에 의해 약간 감소하였지만 유의적 차이는 없었다. 측정된 이온성분 중 K⁺, PO₄²⁻, SO₄²⁻, Cl⁻ 함량은 전기투석에 의해 감소하였으며, 그 중에서도 K⁺이 80% 이상으로 감소율이 가장 컸다. 그러나 Na⁺함량만은 2배 정도 증가하였다. 총폴리페놀 및 전자공여 작용은 전기투석에 의해 각각 감소하였으나, 아질산염 소거효과는 거의 변화가 없었다. 감귤착즙액을 100분 전기투석한 후 기호성을 조사한 결과 감귤착즙원액보다 전기투석한 감귤착즙액이 기호성이 더 좋은 것으로 조사되었다.

감사의 글

이 논문은 산업자원부 지원 지역산업기술개발사업 중

제주지역 기능성식품사업단에서 지원된 연구비에 의하여 수행된 연구결과의 일부로서, 이에 감사드립니다.

참고문헌

- Rhyu, M.R., Kim, E.Y., Bae, I.Y. and Park, Y.K. (2002) Contents of neohesperidin, naringin and hesperidin in premature Korean citrus fruits. *J. Korean Soc. Food Sci.*, 34, 132-135
- Sohn, J.S. and Kim, M.K. (1998) Effects of hesperidin and naringin on antioxidative capacity in the rat. *Korean Nutr. Soc.*, 31, 687-696
- Kang, Y.J., Yang, M.H., Ko, W.J., Park, S.R. and Lee, B.G. (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, 783-788
- Park, Y.K., Kim, H.M., Cha, H.S., Seog, H.M., Park, M.H. and Choi, Y.U. (1998) Product development of processed mandarin with premature fruits. *Korea Food Research Institute*, I 1315-0965, 115
- 백자훈 (1994) 과실생리학(감귤). 광문당. p.185-204
- 고정삼, 강영주 (1994) 제주농업과 감귤가공산업. 광일문화사. p.146-158
- Edwin, V., Jenny, R., Manuel, D., Jacqueline, S., Françoise, P., Gérald, P., Fabrice, V. and Max, R. (2003) Comparison of different methods for deacidification of clarified passion fruit juice. *J. Food Eng.*, 59, 361-367
- Kang, Y.J. and Rhee, K.C. (2002) Deacidification of mandarin orange juice by electro dialysis combined with ultrafiltration. *Nutraceuticals & Food.*, 7, 411-416
- 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, 291-300
- Miller, G.L. (1959) Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar. *Anal. Chem.*, 31, 426-428
- Lee, C.H. and Kang, Y.J. (2004) Annual research report on "Processing of whole fruit powder prepared with mandarin and establishment of self-standards for quality control". Department of Food Bioengineering, Cheju National University., p 8
- AOAC (1990) Official methods of analysis. 15th ed. Association of Official Analytical Chemists. Washington D. C. USA., p.914-915

13. Gray, J. and Dugan, J.R. (1975) Inhibition of N-nitrosamine formation in model system. *J. Food Sci.*, 40, 981-985
14. Koh, J.S., Yang, S.H., Yang, Y.T. and Jwa, C.S. (1998) Physicochemical properties of early cultivar of satsuma mandarin sampled at different harvested dates in cheju. *Agric. Chem. Biotechnol.*, 41, 141-146
15. Han, H.R., Kim, H.L. and Kang, S.S. (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
16. Lee, C.H. and Kang, Y.J. (1997) HPLC analysis of some flavonoids in citrus fruits. *Korean J. Postharvest Sci. Technol.*, 4, 181-187
17. Kim, S.M. and Kang, Y.J. (2001) Changes in the constituents of citrus juice by ultrafiltration. *Korean J. Postharvest Sci. Technol.*, 8, 442-448
18. Song, E.Y., Choi, 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. *J. Korean Soc. Food Sci.*, 30, 306-312
19. Satoru, K., Yasuhiko, T., Eriko, K., Kazunori, O. and Masamichi, Y. (1999) Quantitation of flavonoid constituents in citrus fruit. *J. Agric. Food Chem.*, 47, 3565-3571
20. Yang, C.B., Park, H. and Kim, Z.U. (1967) Studies on the chemical composition of citrus fruits in Korea(I) (in Korean). *J. Korean Agric. Chem. Soc.*, 8, 29-37
21. Asahi Chemical (1998) Technical data collection for Acylizer. Asahi Chemical Co., Shizuoka. Japan., p 6
22. Choi, J.H. and Oh, S.K. (1985) Studies on the anti-aging action of korean ginseng. *Korean J. Food Sci. Technol.*, 17, 506-515

(접수 2006년 1월 2일, 채택 2006년 3월 31일)