

# 오렌지 과즙과 자몽과즙음료의 증량(增量)판정과 특징화 기술

Characterings Techniques and Adulteration  
Judgment of orange and grapefruit Juices.

이 성 갑 / 국립안성산업대학교 식품공학과 교수

## I. 서 언

과실쥬스의 대명사가 되고 있는 오렌지쥬스나 자몽쥬스 같은 감귤쥬스 산업은 오랜 역사를 통하여 제조되어 오면서 부정한 제품을 여러가지 방법으로 품질저하가 뒤따르는 증량조작의 취약성이 대두하게 되었다. 일찍부터 설탕과 산을 적당량 쥬스에 직접 첨가하여 회석시키는 것이 일반화 되어있고, 종종 외관을 좋게하기 위하여 색소물질을 첨가하기도 하여 왔다.

이에 대하여 천연쥬스를 판정하기 위한 방법인 Adulteration을 쉽게 검출해 내는 방법으로 원료 과실성분을 지표로 하는데 예로 칼륨, 인과 질소같은 유의성이 많은 성분을 비교하는 것이다. Formol Number도 1972년에 고안되어 지난 세기동안 점진적으로 사용되어 왔다.<sup>15, 23, 73, 115, 125, 180)</sup>

무기질<sup>99)</sup> 니코틴 산<sup>115)</sup> 염소<sup>23)</sup>등의 성분함량도 과실성분 평가에 사용되는 다른 판정법이다. 그러나 천연과실 쥬스 판정에 다양한 지표성분들이 알려지게 되어 증량 혼합조작기술도 이들 요소들에 대한 사용량을 변형시켜 왔다. 지금까지 발전된 분석법과

성분 조성에 대한 지식의 발달은 혼합에 의한 증량 검정과 불분명한 판정과 관련하여 고도의 과학적 접근이 시도되었다.

마춤(Tallor Made)의 혼합증량은 오렌지과실의 설탕, 회분 같이 오렌지쥬스의 무기성분을 조제 모방하기 위하여 무기물과 설탕을 혼합한 혼합 증량법은 특별하게 처방되었다. 아미노산 과립(Tablet)은 아미노산의 알맞는 농도를 감귤쥬스에 보강할 수 있도록 조제되었다.<sup>48)</sup>

또 최근 쥬스증량의 가장 일반적인 형태는 과실 겹질 추출물, 펄프나 부스러기<sup>70)</sup> 같은 과실 부산물의 활용인데 펄프나 부스러기는 쥬스 제조중에 쥬스로 부터 여과 분리된 여과박으로 얻어지며 이는 백색내과피, 심, 겹질조각, 과육소낭의 파편으로 구성된다.<sup>75)</sup>

감귤쥬스의 특성화와 혼합증량에 흥미를 갖고 많은 연구자들이 각 방면으로 분석 조사한 결과는 논문이나 서적으로 보고되었다.<sup>51, 61, 62, 66, 68, 70, 75, 114, 115, 119)</sup>

이 분야 현격한 업적의 연구자들 가운데 Calvarano(이태리), Primo(스페인), Benk(독일), Vandercook(미국), Kefford(호주) 등

이 언급되고 있다.

스페인에서는 산도<sup>102, 103)</sup> 무기물<sup>98, 99)</sup> 당도<sup>3, 4)</sup> 카로틴노이드<sup>97)</sup> 아미노산<sup>5, 8)</sup>과 중화곡선의 특성<sup>101)</sup>에 기초한 평가를 포함한 혼합증량의 검출에 관한 일련의 특별보고서를 출판하였다. 또 다른 미국 연구자들은 푸라바노이드<sup>2, 52, 55)</sup> 카로티노이드<sup>143)</sup> 리모노이드<sup>83)</sup> 지질<sup>96)</sup>과 단백질<sup>30)</sup>같은 과실의 복합적 성분과 쥬스의 특이성에 주목하게 되었다. 특히 감귤과실의 특징과 관련하여 다른 감귤 품종과의 판별에 유익하게 이용될 수 있다. 독일 연구자들도 밀감부산물로 오렌지 쥬스의 혼합증량 유무 판정법을 확인할 수 있음을 확인하였다.

감귤쥬스에 관련된 많은 참고문헌에 의하여 한가지 분명한 것은 천연물의 변형은 성분 그대로 하거나 농축으로 하는 것이다. 이것들은 계절차이, 환경과 생장조건, 품종차이, 성숙도 등을 포함한 많은 요인들에 따라 달라진다. 상업용 쥬스의 성분은 역시 가공과 저장조건에 의존된다. 쥬스 추출 과정에서 쥬스는 추출기의 형식에 따라 껌질의 제거 전이나 또는 후 어느쪽으로 과실로부터 분리 제거된다. 과실로부터 나온 일부 이질물 즉 과편부스러기 또는 펄프 입자들은 쥬스중에 불리하게 나타나 이것은 휘니셔에 제품을 통과시켜 제거하고 큰입자는 원심분리시켜 제거한다. 쥬스에 잔존하는 펄프입자의 크기와 양은 가공방식의 차이에 따라 달라진다. 신선한 쥬스는 보통 효소불활성화를 위해 저온살균하여 동결, 통조림 또는 농축품 중 하나로 저장한다. 영국의 식품 규격(1962 No. 1532)은 SO<sub>2</sub>로 350ppm 이하, Benzoic Acid는 800PPM이하의 첨가를 허용한다. 종종 Single Strength Juice는 저장전에 농축시킨다. 적당히 회석하여 농축쥬스로 제조되는 환원 쥬스는 많은 가공 공정을 통하여 회발성분의 소실, 회석수의 무기물 성분의 부가에 의한 약간의 변화가 있어도 실질적으로 Single Strength Juice와 같은 성분을 갖게 된다. 감귤쥬스의 정의와 관련하여 일부 종류는 각국의 법 규정에 따라 허용된 과실의 품종은 일정하지 않다. 예를 들면 독일에서는 오렌지쥬스 제조에

Mandarin과 Tangerine 과실 모두 사용이 허용되나 미국에서는 만다린 만이 허용되고 탠저린은 사용할 수 없게 되어있다. 영국을 포함한 대부분의 나라에서는 감귤쥬스 정의를 엄격하게 하지 않고 있으며 EEC 법령에 역시 제안되고 있는 것이 사실이다.

과실쥬스에 대한 EEC Draft Regulation (1972)에서 감귤쥬스는 감귤과실의 내과피로부터 독점적으로 분리 생산한 것으로 정의하고 과실품종이나 과실 품목을 규정하지 않고 있다. Codex Alimentarius에서 더 정확한 정의가 제시되고 식물학적 종류와 품종이 명시되고 예를들면 오렌지쥬스는 Citrus Sinensis의 내과피로 제조되고 자몽쥬스는 Citrus Paradisi Macfadyen의 내과피로 제조하여야 한다.

감귤쥬스에 가당은 Codex에서는 50 g /kg 이하의 첨가가 허용되고 EEC에는 100 g / l 가당량이 허용된다.

이 Review에서 오렌지라 함은 Valencia, Washington, Navel, Hamlin, Pineapple Parson Brown 같은 감미 오렌지의 일반 품종을 망라한다. 이스라엘 특히 오렌지쥬스 제조에 일반적으로 사용하는 산미 오렌지인 Shamouti Orange(Citrus Aurantium)도 포함하나 Mandarin Oranges(Citrus Reticulata)는 일반적으로 제외하고 Grapefruit(Citrus Paradisi)은 백육자몽품종인 Duncan(Seedy)과 Marsh(무핵)등이 제한적으로 사용하게 규정되어 있다. 그러나 일부의 경우 백육자몽에 대한 정보나 핑크 또는 적색의 자몽과 육인 Marsh Pink(무핵) 또는 Ruby Red(무핵)등에 관한 정보가 별로 없으나 교재에는 명시되어 있다.

결정적 평가는 쥬스 특성화에 사용되는 다양한 성분의 상대적 수치로서 가능하다. 쥬스 특성화에 대한 현행 분석치의 통계적 중요성은 감귤쥬스의 상세한 분석이라도 I). 분석과정의 표준화 부족 II). 측정시료 당 성분수 제한 III). 세계 생산량과 비교해서 분석시료의 상대적 적은수 IV). 재배지역 상황, 재배방식, 품종, 성숙도 가공공정 등과 같은 시료에 대한 불충분한 자료로 제한받게 된다.

## II. 주스의 화학적 조성 (Chemical Composition of Juices)

오렌지와 자몽주스의 성분치의 평균과 범위는 표 1과 2와 같다. 이 성분에 의한 정보는 포괄적 통계적 처리가 아니어서 도움보다도 더 오인이 가능한데 즉, 무기성분들은 토양 영양물에 크게 의존되나 이것의 중요성은 표 1과 2에서 분명하지 않다. 가장 최근에 연구 조사된 일부 성분들을 상술하면 아래와 같다. 이들 성분의 복합적 특성은 과거 어느 부류에 속하는 물질 총량의 측정분석에 한정하였으나 최근 개량된 분석기술은 더욱 상세한 분석이 가능하게 되었다. 그러나 개개성분들의 정량평가는 아직도 어려운 실정이고 이것은 이 부류내 성분의 상대적 농도를 측정하는 것은 비교적 간단하다. 분석의 이러한 형태는 같은 성분의 상대적 농

도의 측정은 단편적 분석으로 언급되고 있다. 이것은 단지 과실의 다양한 품종뿐만 아니라 역시 다른 종류와 품종도 특징과 특색으로 과실 분석에서 특별한 수치를 갖는다.

### (1) 푸라바노이드(Flavanoids)

Flavanoid는 푸라바노이드 배당체를 많이 결합하여 쓴맛 때문에 감귤부우스에 특징적 향미를 부여한다. 총 푸라바노이드 함량은 325nm의 UV흡광으로 측정한다.

#### (가) 단순푸라보노이드(Simple Flavanoids)

Flavanoids는 3종의 주요한 화합물 Group으로 구성된다. 감귤과실의 푸라보노이드에서 Flavanones (그림 1)은 Flavanones(그림 2)와 Flavon-3-Ols(그림 3)등이 상당히 소량 존재하는데 비하여 대부분을 차지하여 주체가 되고 있다. 감귤과실의 주 Flavanones은 그림 4와 같다.

Table. 1. Analytical data for orange juice

	Mean	Range	No. of samples	Reference
S.G.	1.046			Koch & Hess(1971)
T. sugars(as invert)(%)	1.042	1.040~1.043		Sawyer(1963)
Sucrose(%)	9.04			Koch & Hess(1971)
Glucose(%)	3.66	5.4~10.5		Tressler & Joslyn(1971)
Fructose(%)	3.88	2.6~4.2		Koch & Hess(1971)
Red. sugars(as invert)(%)	2.55	3.72~4.07		Sawyer(1963)
Non-sugar extract(%)	2.65	2.0~3.5		Koch & Hess(1971)
Pentose equivalent (as xylose)(%)	3.49	2.83~4.41		Sawyer(1963)
pH	3.0	2.5~3.5		Koch & Hess(1971)
T. acidity(as citric acid monohydrate)(%)	0.07	0.05~0.10		Sawyer(1963)
Citric acid(as monohydrate)(%)	0.37	0.04~0.19		Benk(1968)
Malic acid(%)	0.28	2.8~4.3		Tressler & Joslyn(1971)
Total solids(%)	11.6	3.4~3.9	101	Koch & Hess(1971)
			4	Money & Christian(1950)
			21*	Clements(1964)
			13	Floyd & Harrell(1969)
				Buffa, de la Gironière & Lemoine(1960)

	Mean	Range	No. of samples	Reference
Soluble solids( % )	11.1	8.2~15.7	103	Money & Christian(1950)
	11.1	10.6~11.8		Sawyer(1963)
	10.6	9.1~13.5	21	Buffa & Bellenot(1962)
Ash( % )	11.2	7.0~13.8	73	Money & Christian(1950)
	0.39	0.35~0.43		Koch & Hess(1971)
	0.30	0.28~0.47	32★	Coffin(1968)
	0.27	0.24~0.33	38	Money & Christian(1950)
Alkalinity of ash( % ) (m/l n acid per 100 g juice)	0.27	0.18~0.38	187	Israeli Advisory Committee (1967)
	4.7	3.5~6.7	23	Morgan(1954)
	4.8	4.3~5.8		Koch & Hess(1971)
Na(mg%)	1.0	0.2~2.5	60	Primo Yufero & Royo-Iranzo (1965)
K(mg%)	1.2	0.4~2.4		Koch & Hess(1971)
	154	98~200	60	Primo <i>et al.</i> (1965)
	187	150~215		Koch & Hess(1971)
Ca(mg%)	14	9~22	60	Primo <i>et al.</i> (1965)
	17	8~24		Koch & Hess(1971)
Mg(mg%)	11	5~15	60	Primo <i>et al.</i> (1965)
	12	3~19		Koch & Hess(1971)
P(mg%)	15	9~21	60	Primo <i>et al.</i> (1965)
	14	7~21	152	Money(1966)
Formol no.(m/l N alk./ 100ml)	1.5	1.25~2.0	5	Benk(1963)
	1.7	1.2~2.1		Sawyer(1963)
	1.6	1.0~2.35	47	Calvarano(1963)
	1.74	1.4~2.0		Koch & Hess(1971)
Chloramine value(m/l N chloramine T/100ml)	19.1	11.9~22.7	6	Rojas & Garcia(1963)
	14.7	11.2~18.7	9	Wagner & Monselise(1963)
Nitrogen (mg%)	103	60~180	60	Money(1966)
	102	69~174	18	Money(1966)
Betaine(mg%)	54.6	31.6~81.6	32★	Coffin(1968)
	72. 8	67.8~77.8		Lewis(1966)
	62			Weits <i>et al.</i> (1971)
	82			Weits <i>et al.</i> (1971)
Ascorbic acid(mg%)	45	41~53		Koch & Hess(1971)
Vit. B <sub>1</sub> (mg%)	0.087	0.05~0.16		Koch & Hess(1971)
Nicotinic acid(mg%)	0.27	0.22~0.41		Sawyer(1963)
	0.14		20	Weits <i>et al.</i> (1971)
	0.29		19	Weits <i>et al.</i> (1971)
Total carotenoids(mg%)	0.328	0.2~0.46		Koch & Hess(1971)
Polyphenolics(absorbance at 325nm)	0.58	0.41~0.84	32★	Coffin(1968)

\* : Reconstituted juices(results expressed on 11.8% soluble solids basis).

★ : Includes sixteen samples reconstituted juices(results expressed on 11.8% soluble solids basis).

Table 2.

Analytical data for grapefruit juice

	Mean	Range	No. of samples	Reference
S.G.		1.028~1.043	3	Roberts & Gassum(1934)
Sucrose(%)	2.2	1.34~3.0	3	Roberts & Gassum(1934)
T.sugars(as invert)(%)	6.33	4.78~8.00	3	Roberts & Gassum(1934)
Red. sugars(as invert)(%)		3.4~10.6		Kefford <i>et al.</i> (1959b)
pH	3.1	3.0~3.2	3	Roberts & Gassum(1934)
		2.8~3.2		Kefford <i>et al.</i> (1959b)
T.acidity(as citric acid monohydrate)(%)	2.2	1.85~2.6	15	Buffla & Bellenot(1962)
	2.3	2.0~2.8	16	Buffa <i>et al.</i> (1960)
	1.6	0.5~2.6	83	Money & Christian(1950)
		0.4~2.9		Kefford <i>et al.</i> (1959b)
Citric acid(as monohydrate)(%)	1.7	1.19~2.10	3	Clements(1964)
Malic acid(%)	0.05	0.04~0.06	3	Clements(1964)
Total solids(%)	11.1	9.0~11.6	16	Buffa <i>et al.</i> (1960)
	9.9	6.6~13.5	83	Money & Christian(1950)
Soluble solids(%)	11.3	9.6~12.9	15	Buffa & Bellenot(1962)
	10.0	7.9~12.6	65	Money & Christian(1950)
		6~13		Kefford <i>et al.</i> (1959b)
Ash	0.27	0.23~0.34	47	Israeli Advisory Committee(1967)
	0.48	0.41~0.54	18	Morgan(1954)
Alkalinity of ash(%) (ml N acid per 100g juice)	5.6	4.6~6.5	18	Morgan(1954)
Na (mg%)	0.6	0.35~0.85 2~24	6	Sherratt & Sinar(1963)
K (mg%)	136	118~160	6	Sherratt & Sinar(1963)
		67~203		Kefford <i>et al.</i> (1959b)
Ca(mg%)	11	8~14	12	Wagner & Monselise(1963)
		5~12		Kefford <i>et al.</i> (1959b)
Mg(mg%)	2	1~4	70	Calvarano & Calvarano(1962)
		5~9		Kefford <i>et al.</i> (1959b)
P(mg%)	10	8~15	70	Calvarano & Calvarano(1962)
	12	9~15	47	Israeli Advisory Committee(1967)
		10~30		Kefford <i>et al.</i> (1959b)
Formol no.(ml N alk./100ml)	2.1			Ludin & Samish(1962)
	2.05	0.9~2.90	9	Dawes(1970)
		8.3~18.8		Benk & Stein(1959)
Chloramine value(ml N chloramine T/100ml)				
Nitrogen(mg%)	52	32~72	15	Money(1966)
	67	50~94	20	Money(1966)
Betaine(mg%)	48			Lewis(1966)
	21	14~28	9	Dawes(1970)
Ascorbic acid(mg %)		25~50		Kefford <i>et al.</i> (1959b)
Polyphenolics(absorbance at 325nm)		0.45~2.15	9	Dawes(1970)

감귤과실에서 Flavaoids는 보통 7번째 위치에 부착된 당 Group으로 된 배당체로서 존재하나 가끔 5번위치에 부착된 것도 있다. 당이 없는 Flavaoids이고 Aglycone, Hesperetin(그림 5)이 결합된 Rutinoside Sugar Unit로 구성된다.

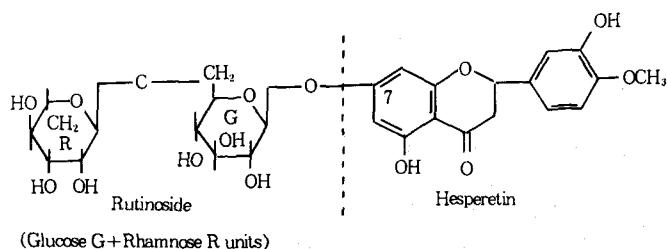


Fig. 5. Hesperidin(Hesperetin-7-rutinoside).

푸라보노이드 배당체의 다른 형태들도 역시 고미를 갖는다. Rutin oside들도 모두 무미화합물이다.

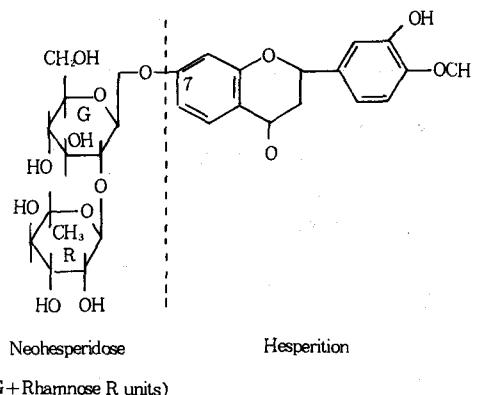


Fig. 7. Neohesperidin  
(Hesperetin-7-neohesperidose).

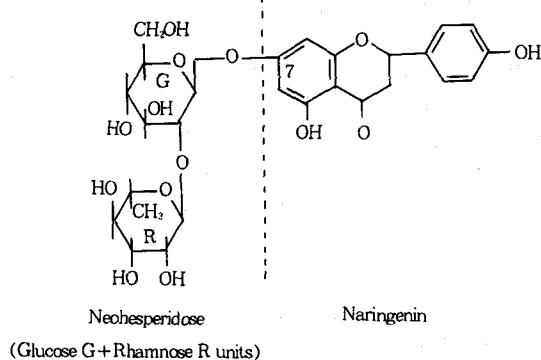


Fig. 6. Naringenin(Naringenin-7-neohesperidose).

Naringenin은 자몽의 주요한 Flavaoid이고 Naringenin(그림 6)인 Aglycone이 결합된 Neohesperidose Sugar Moiety를 함유한다. Neohesperidose는(그림 7) Aglycone Hesperitin에 연결된 당 Group으로 Neohesperidose를 함유하며 오렌지와 자몽중에 들어있다.

어떤 푸라보노이드 사이 고미도 차이 즉 헤스페리디과 네오헤스페리딘은 7번위치에 결합된 Saccharides의 구조차이에 기인된다.<sup>58, 60</sup> Nedhesperidose는 고미의 Flavanoid Neohesperidin에서 분리되나 비록 Neohesperidose의 존재가 쓴맛을 필수적으로 부여하지는 않는다.<sup>70</sup> 더욱이 Neohesperidose와 예

푸라바노이드 배당체의 구조와 맛 사이의 관계는 Horowitz<sup>58, 59</sup>가 연구하였고, 비록 구조를 약간 변화시키면 향미변화가 있고 푸라바노이드의 정확한 특성은 오렌지와 자몽쥬스 특성으로 중요하다. 오렌지와 자몽의 주요 Flavaoid와 감귤과실 중의 푸라바노이드 성분은 표 3과 같다.<sup>70</sup>

감귤 품종의 푸라바노이드 성분은 각 감귤 품종의 특성을 나타내기 때문에 푸라바논 화합물의 상대적 형광 강도를 측정하는 분별시약을 분사한후 TLC에 의하여 과실의 수용성 추출물 중에서 푸라바논을 분리하였다.<sup>2</sup>

Arbitrary value 10은 가장 높은 형광 반점과 동일시료 중에 있는 다른 푸라바논 반점을 표시하고 1에서 10의 눈금을 상대적으로 가장 민감한 반점을 배정한다. 표 4에서 오렌지가 비고미(非苦味) Flavanone Rutinosides의 존재와 고미(苦味) Flavanone Neohesperidose의 불존재에 의한 특징화가 되고 자몽은 고미 Flavanone인 Neohesperidose(주로 Naringenin)의 축적에 기인된다.

감귤쥬스의 푸라바논 배당체의 유리와 확인을 위한 방법은 조사되었다.<sup>38</sup>

자몽쥬스 중의 푸라바노이드 함량은 TLC 법으로 추출한 푸라바논이드액에서 정량하

였다.<sup>55)</sup>

8개월후 수확한 과실중의 푸라바노이드

함량이 계절적으로 감소되는 분석치는 표 5  
와 같다.<sup>56)</sup>

Table 3.

The major flavanoids of orange and grapefruit

Flavanoids in orange	Flavanoids in grapefruit
Hesperidin	Naringin
Naringenin-7-rutinoside	Naringenin-7-rutinoside
Isosakuranetin	Neohesperidin
4- $\beta$ -D glucoside of naringin	Hesperidin
4- $\beta$ -D glucoside of naringenin rutinoside	Poncirin(Isosakuranetin-7-neohesperidose)
Neohesperidin	Isosakuranetin
	4- $\beta$ -D glucoside of naringin
	4- $\beta$ -D glucoside of naringenin rutinoside

이 표에서 자몽중의 다른 푸라바노이드와 Polyphenolics류는 Apigenin, Kaempferol, Di-hydrokaempferol, Eriodictyol, Quercetin과 이들 3'-Methyl Ether과 Isorhamnetin이다.<sup>70)</sup>

자몽 내과피 추출물의 효소분해로 12종의 주요한 폴리페놀을 얻었다.<sup>55)</sup> 한 연구는 미국 텍사스산 자몽쥬스 중의 나린진 함량은 1개월 저장으로 45~66% 감소를 보고하였고 쥬스에는 미숙과의 고미를 갖는 700ppm 보다 많고 또 다른 쥬스는 우수한 향미를 갖는 500ppm보다 적었다. 자몽쥬스 중의 고미 제거는 나린진나제<sup>12)</sup>를 이용하여 나린진을 Prunin으로 효소적 전환법이 효과적이다. 그러나 만약 이 방법이 채용된다면 지표화 합물로 나린진의 유효한 감소를 하는데 유용한 것이다. 자몽중 300~700ppm 나린진 수준이면 자몽쥬스의 특징적 고미로 된다.<sup>27, 71, 72)</sup>

Florida와 캘리포니아산 자몽 펄프중의 나린진은 1,000ppm과 1,500ppm이고 이 함량

의 90% 나린진은 Albedo, Rag과 펄프에 존재하고 쥬스중의 나린진 함량은 수확기중 200~300ppm사이로 다양하다. 자몽의 부위별 나린진 함량은 쥬스 410ppm, Juice sacs 1,400ppm, Section Membrane 12,500ppm, Albedo 21,000ppm, Flavedo 6,000ppm, Core 26,000ppm 등으로 보고하였다.<sup>41)</sup>

펄프중 높은 나린진 함량은 제품의 나린진 함량에 영향하는 자몽의 펄프 사용량이 지배하게 된다. 오렌지의 푸라바노이드 함량은 과즙 추출법에 영향을 받고 헤스페리딘 함량은 350~650ppm으로 보고되고 있다.<sup>9)</sup>

오렌지의 비타민 P함량의 부위별 정도는 쥬스 1,800ppm, Section Membrane 15,000ppm, Albedo 16,000ppm, Flavedo 1,000ppm, Core 45,000ppm이다. 이 성적은 헤스페리딘으로 Eriodictyol Glucoside의 포함으로 약간 높다. 한 보고에 의하면 오렌지쥬스중의 헤스페리딘 함량은 평균 690ppm이고 범위는 500~1,000ppm이다.

Table 4.

Relative fluorescence-intensity of flavanones

	7-Rutinosides				7-Neohesperidosides			
	Nar.	Iso.	Hes.	Nar <sup>4</sup>	Nar.	Iso.	Hes.	Nar <sup>4</sup>
Sweet orange ( <i>Citrus sinensis</i> )	4	2	10	1	—	—	—	—
Grapefruit ( <i>Citrus paradisi</i> )	4	1	Trace	1	10	2	Trace	1

Nar.=Naringenin; Iso.=Isosakuranetin; Hes.=Hesperetin; Nar<sup>4</sup>=Naringenin-4'-glucoside.

Table 5. Seasonal variation in flavanoids in the juice sacs of Texas Ruby Red grapefruit

Flavanoids	Seasonal decline of flavanoid in juice sacs ( $\mu\text{g/g}$ wet weight)
Naringin	1,630~480
Naringenin rutinoside	840~190
Poncirin(Isosakuranetin 7-neohesperidose)	60~ 20
Isosakuranetin rutinoside	25~ 5
Neohesperidin	80~ 25
Hesperidin	45~ 12

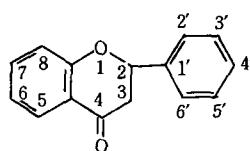


Fig. 1. Flavanones

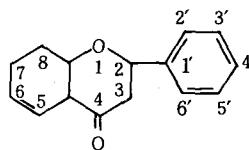


Fig. 2. Flavone.

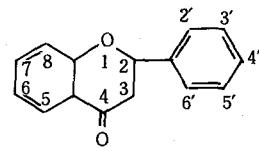


Fig. 3. Flavon-3-ol.

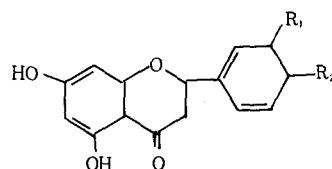


Fig. 4. Major flavanones of citrus fruit. Hesperetin, R<sub>1</sub>=OH, R<sub>2</sub>=OCH<sub>3</sub>, Naringenin, R<sub>1</sub>=H, R<sub>2</sub>=OH. Isosakuranetin, R<sub>1</sub>=H, R<sub>2</sub>=OCH<sub>3</sub>. Eriodictyol, R<sub>1</sub>=OH, R<sub>2</sub>=OH.

#### (나) Permethoxylated Flavanoids

다양한 과실에 광범위하게 분포되고 있는 단순 푸라바노이드 화합물과는 달리 PMF (Permethoxylated Flavanoid)의 화합물은 감귤과실에는 아마도 균일하게 함유한다. 이들

화합물은 Flavedo의 Oil Sac에서 엄어지고 농도는 오렌지쥬스보다 오렌지껍질쥬스 쪽이 50배 더 짙다.<sup>[38]</sup> 표 6은 탠저린 쥬스와 자몽쥬스중의 PMF함량을 표시한 것이다.

Table 6. Permethylated flavanoid(PMF) contents of citrus components and threshold values

	PMF(ppm)				
	Orange peel juice	Orange juice	Tangerine juice	Grapefruit juice	Taste threshold level
Tangeretin	13	0.38	3.50	0	33
Tetra-O-methylscutellarein	32	0.54	0.30	0.05	15
Heptamethoxyflavone	22	0.94	0.45	0.15	28
Nobiletin	91	1.55	5.67	0.35	46
Sinensetin	85	1.26	0.95	0.05	30

오렌지쥬스에 껌질쥬스 10%를 첨가하면 5~15ppm의 PMF이 증가한 것이 인정되었으나 분명한 것은 식미평가로는 구분할 수

없다는 사실이다<sup>138)</sup> 표 7은 푸로리다 오렌지쥬스중의 PMF 함량을 조사한 성적이다.

Table. 7. Permethoxylated flavanoid(PMF) contents(ppm). Analytical data of seasonal mean values

Season No. of seasons	Early 7	Mid 15	Late 15
Tangeretin	0.43 (0.20~0.60)	0.54 (0.20~1.25)	0.39 (0.30~0.50)
Tetra-O-methylscutellarein	0.45 (0.30~0.55)	0.47 (0.25~1.05)	0.57 (0.35~0.80)
Heptamethoxyflavone	0.71 (0.60~0.90)	0.84 (0.40~1.60)	0.75 (0.55~1.25)
Nobiletin	1.26 (1.00~1.50)	1.15 (0.80~1.70)	1.41 (0.95~1.95)
Sinensetin	0.96 (0.80~1.20)	1.04 (0.50~2.05)	1.20 (0.80~1.75)

All results quoted are means obtained over a number of seasons.

Figures underlined are means of the means obtained over a number of seasons.

Figures in brackets are minimum and maximum mean values obtained over a number of seasons.

## (2) Limonoids

Limonin (그림 8)은 감귤과실의 고미를 내는 물질인 Triterpenoid Dilacton이다. 이의 전구물질은 Limonin Monolactone이고 신 감귤쥬스가 파쇄 감귤과육 조직으로 침투시, Monolactone(50ppm 농도로는 고미없는)은 강한 고미의 Limonin화합물로 전환된다.<sup>82)</sup> (2~7ppm에서 고미가, 15~20ppm이면 강한 고미가 남)

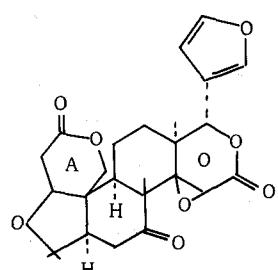


Fig. 8. Limonin showing the A and D lactone rings.

몇종의 오렌지종의 Limonin 함량분석 결과 3ppm이하이고<sup>157)</sup> Monolactone의 숙성중의 소설을 Navel, Shamouti 오렌지쥬스와 껌질에 대하여 보고되었고<sup>47, 117)</sup> 자몽쥬스중에는 조생은 15ppm으로 많고 만생은 3ppm으로 적다.<sup>117)</sup> RAG에 풍부한 Limonin이 있다. 분리와 Limonin의 정량법은 TLC와 Bromine 반응으로 검정할 수 있다.<sup>32)</sup>

## (3) Carotenoids

카로틴노이드는 감귤과와 쥬스의 특징적 색을 나타내는 지용성 색소이다. 이들은 주로 Polyene과 색으로 구분하고 긴사슬의 이중결합의 분자구조를 갖는다. 50종이상의 화합물이 탄화수소, Epoxide, Monol Epoxide, Diol, Diol Monoepoxid, Diol Diepoxide, Polyol, Aldehyde와 Ketone<sup>70)</sup>을 포함한 감귤과실의 카로틴노이드 Fraction에서 분리하였다. 표 8은 오렌지쥬스의 카로티노이드 함량 분석 치이다.

Table. 8.

Carotenoid contents of orange juice

Juice	No. of samples	Total carotenoids (mg%)	$\beta$ -carotene (mg%)	$\beta$ -carotene as % of total carotenoids	Reference
Genuine commercial	Many *	0.328	0.0096	2.79	Koch & Hess(1971)
Ex Florida and California	164	0.32~1.65	0.04~0.09	6.60★	USDA Handbook(1962)
Early Valencia	1	0.68	0.048	7.06	Bernath & Swisher(1969)
Late Navel	1	0.84	0.071	8.45	Bernath & Swisher(1969)
Navel	1	0.70	0.029	4.14	Higby(1963)

\* Many analyses, determined over several years-mean values quoted.

★ Calculated from mid-range values quoted.

만다린과 텐저린쥬스로부터 오렌지쥬스의  
구분에 카로틴니도이드 함량치를 사용할 수  
있다.<sup>57)</sup>

Table. 9. Carotenoid contents of orange, mandarin and tangerine juices

	Orange	Mandarin	Tangerine
Total carotenoids(mg%)	0.328	0.907	1.25
$\beta$ -carotene(mg%)	0.0096	0.026	0.080
Carotene ester(mg%)	0.035	0.326	0.769
$\beta$ -carotene as % of total carotenoids	2.79	2.8	6.6
Carotene ester as % of total carotenoids	11.35	35.5	61.9

카로티노이드 화합물 Group은 총 카로티노이드, 카로틴, 카로틴 에스터로 분류된다.  $\beta$ -Carotene이 10%가 (총)가 되면 오렌지쥬스의 고유특성을 주제된다.<sup>24, 57)</sup> 총 카로틴노이드중의 카로티노이드 에스터 함량은 추출, 컬럼크로마토그라피에 의한 분리, 성분의 동정, 예로 TLC, 흡수 스펙트로 포토메타 등의 과정을 포함한다. 이스라엘산 Citrus Sinensis 3종의 카로티노이드 패턴 조사 결과도 유사하였다.<sup>24)</sup>

#### (4) Volatile oil Compounds

상업적으로 추출한 오렌지와 자몽쥬스중의 휘발성 오일 함량은 0.016~0.075%와 0.008~0.014%로 각각 보고되었다.<sup>90, 106, 116)</sup> 비록 오일이 주로 감귤과피 중에 존재할지라도(Endocarp 중에 흔적 정도의 오일 함유) 상업적으로 제조된 감귤쥬스에서 가공 중 파쇄된 기름샘으로부터 겹질기름이 추출이 되나 이 겹질기름은 쥬스에서 없어진다.

다양한 감귤오일의 성분조성은 대개 유사하고 주요성분은 D-Limonene(약 90~95%)이 다른 탄화수소와 알콜, 산, 에스터, 알데하이드와 캐톤 등이 함께 존재한다.<sup>70)</sup> 성분의 정량의 피크가 겹치기 때문에 어렵고 이는 피크높이가 매우 널리 퍼져 있으며 화합물의 큰수가 함유된다.

#### (a) GLC Profile

GLC에 의한 오렌지<sup>63)</sup>와 자몽오일<sup>64)</sup>의 분석은 각 기름중 적어도 20종 알콜성 화합물의 존재를 보고하고 있다. 오렌지오일중에는 Heptanol, Undecanol, 1-P-Menthene 9-ol이 자몽오일에서는 특유하게 CLS와 Trans Linalool Oxide와 Neralidol 등이 존재한다. 한보고<sup>78)</sup>에서 오렌지와 자몽오일 중의 판별한 물질은 D-Limonene, nonanol, Linalool, Octyl Acetate, Citronellal, Decanal, Nonanal, Decyl Acetate, Citronellol, Geranyl Acetate, Geraniol 등이다. Decanal의 피크 높이의 비율을 제시

하였고 Citronellol은 오렌지오일 0.3 자몽오일 6.1이다.

(나) Linalool Content

Linalool 함량은 오렌지오일 5.3%이고 자몽

오일 0.4%로 이의 비율은 10 : 1이다.<sup>78)</sup>

(다) Aldehyde 함량 오렌지와 자몽 종의 알데히드의 상대적 농도는 GLC로 분석한<sup>121)</sup> 성적은 표 10과 같다.

Table. 10. Quantitative analyses of the major aldehydes in cold-pressed orange and grapefruit oils

Citrus oil	Aldehyde(%)					
	C7	C8	C9	C10	C11	C12
Valencia orange(Calif.)	2.6	38.6	5.4	41.8	1.8	7.9
Navel orange(Calif.)	3.8	26.9	5.5	40.2	2.9	12.1
Temple orange(Florida)	1.5	48.6	2.2	34.1	9.3	4.2
Grapefruit white(Ariz.)	3.4	34.7	6.4	43.4	2.5	7.7
Grapefruit pink(Ariz.)	3.9	16.4	8.8	53.9	6.0	10.9

(라)  $\gamma$ -Terpinene : 오렌지와 자몽종의 감마 텔펜류 함량은 0.1%와 0.5%로 각각 보고되었다.<sup>79)</sup>

(마) Octanal : 바렌샤 오렌지오일의 육탄날은 2.8%가, 자몽오일은 0.6%가 함유된다.

(바) Sesquiterpenes : 오렌지 겹질기름에서 Sesquiterpene 분획의 주성분은 Valencene과 더 적은 범위의  $\beta$ -caryophyllene으로 나타난 Sesquiterpene 분획의 시험으로 알수 있다.<sup>11)</sup>

그후 Methylene Chrolide로 Hamilin 오렌지의 상처없는 겹질을 세척하여 만든 추출물은 5가지 다른 Sesquiterpene과 같이 주로 Valencene(90% 이상)으로 구성된 것을 구명하였다.<sup>10)</sup> 주요한 Sesquiterpene으로 Valencene의 존재는 다른 감귤오일로 부터 오렌지오일을 판별할 수 있다. Valencene과 같은 골격의 Sesquiterpene인 Nootkatone은 자몽오일에서 판정된 독특한 자몽 아로마를 갖는다. 자몽오일의 Nootkatone 함량은 성숙이 진행됨으로써 증가된다 세계 각지에서 재배한 자몽오일 함량은 0.01~1.8%로 다양하고<sup>80)</sup> 그러나 일반 분석치는 0.05~0.07%이다.<sup>79)</sup>

Nootkatone의 소량은 겹질오일로 부터 분리한 자몽과즙에 존재한다. 비록 소량일지라도 오렌지 오일에 발견된다<sup>79)</sup> Sinensal, Sesquiterpene Aldehyde는 오렌지오일에서 유리된다. 그 함량은 냉착즙 오렌지 오일에서는 0.1% 함유하고 이것은 감미성 자극을 전하는 아로마로 오렌지 아로마에 효력을 내는 공헌을 한다.<sup>79)</sup>

(5) Conmarins

Conmarins(그림 9)과 그 관련 화합물 Psoralens(그림 10)은 감귤 겹질오일의 비휘발성 분획이나 감귤쥬스에 존재한다.

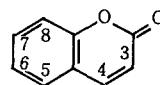


Fig. 9. Coumarin.

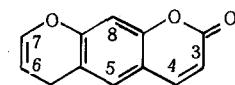


Fig. 10. Psoralen

Coumarin화합물들은 TLC, GC, HPLC나 형광분석에 의하여 주로 분리 동정판정한다. 감귤 과실에서 발견되는 화합물의 목록은 오렌지에서 5종, 자몽에서 13가지 Coumarin 화합물이 확인되었다.<sup>79)</sup> 그리고 Coumarin 화합물 중 (자몽의) Scopoletin(6-Methoxyacoumarin)과 Umbelliferone(7-Hydroxycoumarin)이 내과피 이외 외피의 주요 Coumarin이다.<sup>81)</sup> 또 Coumarin은 배당체와 에스터로 존재한다. 이에 반하여 자몽오일은 역시 소량의 다른 대체 Coumarin과 Psoralens와 같이 주요한 하나의 화합물로서 7-Geranoxy-Courin이다.<sup>122)</sup> 하나의 흥미로운 것은 Coumarin분석이 개개 감귤오일 특징화에 유용하고 그리하여 특징화 쥬스에 있어서 간접적 수치로서 제안되는 것이다.<sup>137)</sup>

(6) Amino Acids

Orange와 자몽쥬스의 아미노산 조성은 표 11과 12와 같다. 이 결과의 유의성은 일찌

기 분석 연구자들이 고도의 과학적 분석법이 여의치 않아서 정확한 평가는 곤란하였다. 초기분석치가 오렌지쥬스의 주아미노산

이 프로라인이었으며 그후 천연쥬스에 100ml당 평균 70~138mg을 보고<sup>[29]</sup>하였고, 자동쥬스의 주아미노산은 아스파틱산이다(표 12).

Table 11. Amino acid analyses of orange juices

Variety	Biondo	Valencia + Navel	Valencia	Shamouti	Unknown	Valencia
Country of origin	Italy	U.S.A.	California	Israel	U.S.A.	U.S.A.
No. of samples	47	27*	20	6	6	3
Amino acids(mg%)	76 (18~103)	126	(126~250)		53 (43~66)	123
Proline						
Arginine	40 13~87	46	(90~150)	45 (44~46)		120 (90~150)
Aspartic acid	48 23~79	22	(32~ 64)	115 (104~125)	36 (15~56)	71 (32~94)
$\gamma$ -amino butyric acid	14 4~31	44	(30~ 73)		18 8~31	30
Serine	16 5~35	13	(14~36)	70 (67~73)	9 (5~13)	15 (4~36)
Glutamic	21 6~42	8	(19~34)	28 (27~29)	10 (7~13)	49 (19~71)
Asparagine	45 11~84	24				
Glycine					2 2~4	2
$\alpha$ -Alanine	14 6~25	7	(19~25)	36 (34~38)	6 (4~8)	17 (13~25)
Lysine		4		10 7~13		
Valine		1		12 (11~13)	1	
Reference	Calvarano (1963)	Vandercook & Price (1972)	Rockland & Underwood (1956)	Coussin & Samish (1968)	Fernandez -Flores et al. (1970)	Rockland (1959)

\* Includes reconstituted juices.

Figures underlined are mean values.

Figures in brackets are range values.

Table 12.

Amino acid analyses of grapefruit juices

Variety	Unknown	Unknown (white flesh)	Unknown (pink flesh)	Marsh
Country of origin	Pakistan	U.S.A.	U.S.A.	U.S.A.
No. of sample	1	1	1	1
Amino acids(mg%)				
Proline	6	20	12	59
Arginine				47
Aspartic acid	58	87	72	81
$\gamma$ -amino butyric acid		22	20	19
Serine	22	9	8	15
Glutamic		12	17	22
Asparagine				42
Glycine	14	3	3	2
$\alpha$ -Alanine	8	6	6	9
Lysine		3	3	3
Valine	30	1	1	2
Reference	Elahi & Khan (1971)	Fernandez- Flores <i>et al.</i> (1970)	Fernandez- Flores <i>et al.</i> (1970)	Clements & Leland (1962)

다른 품종의 주스류는 유사한 품질의 아미노산 패턴을 보이며 8가지 품종에 대한 결과<sup>5)</sup> Proline, Hydroxy Proline, Aspartic Acid등이 모든 품종에서 높은 함량을 나타냈고 Valine, Leucine, Threonine은 모두에서 함유하지 않았다. Parson Brown Orange주스는 특별하게 높은 Serine 함량을 가졌고 Shamouti 오렌지는 높은 Serine, Aspartic

Acid를 가지고 있다.<sup>40)</sup>

Valencia, Washington 오렌지의 아미노산 패턴의 정성, 정량분석 차이는 Wedding 등<sup>14)</sup> 등이 연구 보고하였다. 이에 대해 스페인 연구자<sup>8)</sup>들은 여러가지 감귤류의 아미노산 패턴을 TLC법으로 검사한 결과 어떠한 유의적인 차이를 발견하지 못하였고 아미노산 함량의 넓은 차이는 계절차이에서 오는 결

Table 13. Seasonal changes in the amino acids of Valencia orange juice

Date	mg/100ml Juice							
	Proline	Arginine	Aspartic acid	$\gamma$ -Amino butyric acid	Serine	Glutamic acid	Asparagine	$\alpha$ -Alanine
2 Jan.	80	72	42	6	18	12	60	6
19 Jan.	80	60	32	7	11	14	45	4
5 Feb.	90	70	29	7	10	12	43	6
19 Feb.	80	58	21	6	11	8	23	1
6 Mar.	95	62	27	11	11	7	45	Trace
22 Mar.	88	55	25	12	8	5	35	2
7 Apr.	74	65	31	12	14	12	51	11
22 Apr.	15	72	30	28	15	14	42	9

파라 보고 하였고<sup>140)</sup> 캘리포니아 Navel 오렌지의 경우 세린, 아스파라진, 아스파틱산의 분자%는 감소하고 아라닌은 12월에서 5월 시즌 동안 증가되었다.<sup>135)</sup>

Valencia쥬스에서 아스파틱산, 아스파라진의 분자% 증가는 5월에서 10월기간에 관찰되었고 Valencia 오렌지의 아미노산의 계절적 변화는 표 13과 같다. 만약 이 표에서 언급한 계절말기에 Proline 함량이 신속하게 저하되고 늦은 계절 과실이 약간 떨어져 오렌지쥬스 함량계수로서 Proline 함량치가 일반적 현상으로 증명되었다. 아미노산의 상대적 농도의 차이는 재배지와 관련되며 예로 후로리다 과실이 캘리포니아 과실에 비하여 낮은 아스파라진, 세린을 함유하고 높은 γ아미노산 뷰티릭산을 갖는다.<sup>135)</sup> 파키스탄산 신미오렌지는 낮은 Proline 함량(10mg/100ml 쥬스)을 Mosambi 오렌지는 예외적으로 높은 그리신 함량인 115ppm을 함유한다.<sup>45)</sup>

Table 14. Analysis of phosphorus fractions

		mgP/100ml juice			
		Total P	Inorganic P	Lipid P	Ethanol insol. P
Orange Juice (12 samples)	average	19.3	12.6	1.41	3.02
	range	14.8~22.0	8.6~17.5	0.98~1.80	1.57~4.13
Grapefruit juice (5 samples)	average	13.6	9.45	1.08	1.49
	range	10.6~16.5	8.8~11.0	0.87~1.50	0.84~2.21

#### (9) 인지질(Phospholipids)

오렌지와 자몽쥬스에서 구명한<sup>134)</sup> 주요 인지질의 평균함량은 표 15와 같다.

오렌지쥬스에서 분리한 2가지 주요 인지질에서 지방산의 분포는 보고되었고<sup>25)</sup> 일반

#### (7) 단백질

감귤류의 Flavedo, Albedo, Juice Sac Segment Membrane Fraction 별로 얻어진 특징적으로 다른 단백질 패턴을 Disc Electrophoresis로 분리 정량하였다.<sup>34)</sup> 오렌지쥬스와 자몽쥬스에서는 서로 비슷한 패턴을 보였으나 약간의 차이는 보인다. 그러나 한 연구는 다른 감귤 품종사이에 유의적 차이를 Immunoserological 방법으로 구명하였다.<sup>31)</sup>

이 방법은 Immunosera 조제기간이 길어지나 소량정량이 가능하고 높은 선택성이고 이 방법은 쥬스함량의 일정한 측정에 응용할 수 있다.

#### (8) 인의 분포(Phosphorus Distribution)

다양한 인후렉션의 조성을 기초로한 감귤쥬스 특징화의 가능성은 연구되었고<sup>133)</sup> 고유 감귤쥬스의 분석치는 표 14와 같이 특정치를 보인다.

패턴은 대부분의 지질과 유사하여 주로 팔미틱산과 스테아릭산의 경우는 1번위치에 다지방 불포화지방산의 경우 2번 위치에 에스터화가 일어난다.

Table 15. Phospholipids in orange and grapefruit juice

	mg phospholipid/100 ml juice	
	Orange juice	Grapefruit juice
Phosphatidyl-ethanolamine	13	6
Phosphatidyl-choline	14	8
Phosphatidyl-serine	1	0.2
Phosphatidyl-inositol	3	3
Phosphatidic acid	2	0.2

(10) 지질분획에서 장쇄지방산( Long Chain Fatty Acids In Lipid Fraction)

감귤과실의 지질단면조사는 완전한 지질 패턴에 의한 차이점과 특성화는 감귤품종에

따라 다르다. 감귤쥬스의 지질중 C<sub>12</sub>~C<sub>16</sub>이상의 지방산 조성을 정량하였고<sup>95)</sup> 1% 이상의 함량을 갖는 성분들은 표 16과 같다.

Table 16. Major fatty acids in the lipids of citrus juices( % )

Fatty acid	Valencia orange	Marsh grapefruit	Duncan grapefruit
Palmitic(C <sub>16:0</sub> )	20.3	21.3	24.6
Stearic(C <sub>18:0</sub> )	1.2	1.5	1.0
Palmitoleic(C <sub>16:1</sub> )	2.8	1.9	3.4
Oleic(C <sub>18:1</sub> )	26.9	20.8	22.8
Linoleic(C <sub>18:2</sub> )	33.1	35.8	33.5
Linolenic(C <sub>18:3</sub> )	8.2	10.6	7.8

오렌지 몇종에서 Triglyceride 주요 지방산 조성은 표 17과 같다. Sterol Ester, Triglyceride, Monogalactosyl Diglyceride들의 지방산 조성 비교 시험은 각 지질 등급에서 감

귤이 갖는 그 자신 고유한 단면을 보여 주었는데 예로 Temple감귤 Linolenic Acid가 고함량인데 반하여 Valencia는 상대적으로 Linoleic Acid가 함량이 높다.

Table 17. Major fatty acids in the triglycerides of certain varieties of orange( % )

Fatty acid	Hamlin	Valencia	Temple
Palmitic(C <sub>16:0</sub> )	10.5	7.7	8.2
Palmitoleic(C <sub>18:0</sub> )	17.0	7.8	8.5
Oleic(C <sub>18:1</sub> )	33.2	29.9	32.2
Linoleic(C <sub>18:2</sub> )	28.9	35.5	13.0
Linolenic(C <sub>18:3</sub> )	16.4	16.2	34.2

(II) 지질분획에서 장쇄 탄화수소( Long Chain Hydrocarbons In Lipid Fraction)

장쇄 탄화수소 단면은 다른 감귤 품종에서 상당히 유효하다는 것이 증명되고 있다.

Valencia 오렌지와 Duncan 자몽과실의 지질 분획의 주요 탄화수소 함량(2% 이상)은 표 18과 같다.

Table 18. Long Chain hydrocarbons in the lipids of citrus juice( % )

Carbon No.	Valencia orange			Duncan grapefruit		
	N	I	A	N	I	A
22	2.6	—	—	—	—	—
23	17.4	10.1	—	12.5	10.2	—
24	5.9	3.4	7.2	6.2	2.7	6.7
25	14.9	12.8	—	13.5	14.7	2.1
26	—	—	5.6	2.6	—	6.0
27	2.8	3.2	—	4.6	4.4	—

— Indicates less than 2%

N = Normal linear chain hydrocarbon

I = Iso branched hydrocarbon

A = Anteiso branched hydrocarbon

이 성적은 Walker Early, Parson Brown, Hamlin, Washington Navel, Pineapple 등에 대하여 조사한 결과<sup>95)</sup> 같은 것을 확인하였다. 오렌지에서 주요 탄화수소는 C<sub>23</sub>이고 자몽은 C<sub>25</sub>가 주요 탄화수소로 구성된 것은 분명하다.

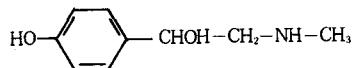


Fig. 11. Synephrine

#### (12) 질소염기(Nitrogen Bases)

감귤쥬스의 Synephrine, Feruloylputrescene, Tyramin, Octapamine은 그림 11~14와 같이 구명하였다.<sup>124)</sup> 이를 화합물들은 여러 연구자들에 의해 잠재 과실 지표성분으로 이를 성분 분석치는 표 19와 같다.

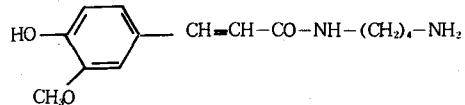


Fig. 12. Feruloylputrescine

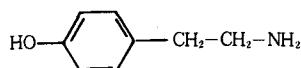


Fig. 13. Tyramine.

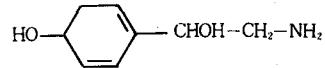


Fig. 14. Octapamine

Table 19. Nitrogen bases in orange and grapefruit juices

No. of samples	Synephrine (mg/l)	Feruloyl putrescine (mg/l)	Tyramine (mg/l)	Octapamine (mg/l)	Reference
Orange juice					
11	15~52	0~82	0~1	0~1	Stewart & Wheaton(1964)
10	12~23				Coffin(1969)
Unknown		4~8			Kefford & Chandler(1970)
Grapefruit juice					
4	0~46	15~41			Stewart & Wheaton(1964)
Unknown	0		0	0	Kefford & Chandler(1970)

한 연구는<sup>37)</sup> GLC에 의한 Fluoroacetyl 유도체 정량분석에 따리 양이온 교환수지로 Synephrine의 유리를 포함하는 Synephrine의 정량에 대하여 상술보고하였다.

### III. 고찰(Discussion)

설탕이나 유기산 첨가 같은 조잡한 증량의 가장 간단한 형의 방법은 일반적으로 비교적 쉽게 검출판정할 수 있다. 가당은 설탕이나 포도당 첨가가 보통이나 이것은 감귤쥬스의 설탕:포도당:과당의 천연비율이 파괴를 가져 오게 된다.

고유한 시판 오렌지 쥬스의 전화당으로 총당함량은 Sucrose 30.6~56.0% : Glucose 22.6~33.0% : Fructose 18.1~37.2%의 수치를 제시하였고<sup>75)</sup> 신선 오렌지쥬스의 Sucrose : Invert Sugar는 1.3 : 1을 초과하지 않는다고 하였다.<sup>115)</sup>

오렌지쥬스에 구연산과 설탕의 첨가 유무 검출방법은 확립되었고<sup>5, 105)</sup> 이를 방법은 쥬스중의 첨가물이 불순물이 되기 때문에 Amino Acid Pattern이나 또는 Carboxylic Acid Pattern에 의존하는 방법이다. 구연산의 검출을 위한 핵반응 분석법의 용용도 보고 되었으나<sup>120)</sup> 이 경우 높은 방사선이 오염된 지역에 재배한 쥬스중의 분석치가 추정

된다. 이것은 쥬스생산에서 그 전년에 생성된 상대적 많은 량의 C<sub>14</sub>가 후일 쥬스성분으로 합성되는 것과 차이를 가려내는 것이다. 이러한 접근은 단지 학문적 흥미나 그것은 중량검사를 위하여 적합한 분석적 방안으로 가장 높은 관심이 고조된다. 한 흥미있는 연구는 중수소와 수소간의 비율에 기초한 천연쥬스와 제조합한 쥬스의 판정법이다.<sup>26)</sup>

첨가물에 의한 쥬스의 중량은 과실구성분의 농도가 저하되는 원인으로 과즙은 희석된다. 이러한 중량방법은 K, P, N, Formal number 그리고 염소량 같은 과실계수 정량으로 판별할 수 있다. 만약 희석수로 수도물을 사용하면 나트리움과 인산이 높게 나타날 것이다. 비감귤쥬스에 의한 중량은 예로 사과즙 첨가는 사과산 농도증가를 가져오는 것과 같이 어떤 성분 농도의 변화로 검출할 수 있다. 특별한 경우 선별물질이 모호한 중량의 단독 목적으로 쥬스에 첨가된다. 예를 들면 색상의 향상을 위해 사용되는 인공 카로티노이드와 Paprika는 카로티노이드 정량으로 검사할 수 있다.<sup>27)</sup> Formlo량을 증가시키기 위하여 첨가되는 단백분해물의 첨가는 감귤쥬스의 단백분해물에서 Leucine-Isoleucine과  $\gamma$ -Aminobutyric Acid의 비교농도 차이로 검사할 수 있다.<sup>28)</sup> 오렌지쥬스에 첨가한 대두추출물은 아미노산 분석으로 검사한다.<sup>29)</sup>

최근에 중량처리의 가장 일반적이고 저렴한 방법의 하나는 감귤부산물의 추출물을 쥬스에 첨가하는 방법이다. 감귤부산물 추출물은 보통 물이나 당-산혼합액이나 희석쥬스액을 첨가하여 쥬스를 분리한 후에 폐기되는 껌질, 펄프 Rag등을 추출하여 제조된다. 이러한 껌질, 펄프성분을 함유한 추출물은 상대적으로 높은 함량의 Flavanoids, Carotenoids, Pectin, Peel oil과 무기물등을 갖는다. Chloramine Value는 비정상적으로 높고 Formal number는 적고 이는 이를 성분의 총 아미노산 함량은 비슷하여 쥬스중에서 껌질이나 펄프 존재는 검사할 수 있다. 일반적으로 측정성분으로 적은 것은 Permethoxylated Flavanoids로 아마도 껌질함량지수로서 높은 유의성을 갖는다.<sup>30)</sup> 비정상적으로 높은 펜토스함량도 껌질과 펄프의 첨가를 알

수 있다.<sup>31)</sup>

다른 종류의 감귤쥬스의 첨가에 의한 중량과 관련하여 Coumarins와 Synephrine 같은 질소 염기들은 서로 다른 감귤 품종사이에 구별하는 수치로서 이용된다. 다른 단백질 폐틴도 품종별 감귤에 따라서 관찰되었고<sup>32)</sup> 마다린쥬스에서 카로틴노이드 폐틴을 기초로하여 오렌지쥬스로부터 구별하는 것과 같은 예로 믿을 수 있는 Profile 분석기술은 다른 감귤 품종에 의해 특별하게 중량검사와 특징화에 있어서 매우 중요하다.<sup>33)</sup>

Profile 분석법의 큰 장점은(카로테노이드, 푸라본노이드, 장쇄탄화수소, 지방산, 단백질, 아미노산 등의 분석을 포함한) 이를 성분들이 고도로 상호관계를 갖고 그들의 분포 폐틴은 유전조작으로 높은 특성을 갖는 사실을 알수 있다.

중량검정을 위한 평가법에서 중요한 2가지면은 방법이 강하거나 안정성이다. Power는 중량시료의 높은 %의 가능성을 나타낸다. 이 방법은 적은 변이계수를 갖는 과실화합물에 기초로 한 것이 변이계수가 큰 과실계수 화합물에 기초한 것보다도 더욱 강력하다. Safety는 어떠한 평가로 대처할 수 있는 신빙성의 측정으로 정의된다. 예로 과실성분계수를 기초로한 방법은 조절이 쉬워 낮은 안정성이고 이것은 조절이 어려운 것 보다 안정성이 떨어진다. 단면 분석의 독특한 패턴과 성분의 복합성분은 중량을 모호하게 되어 판정을 어렵게 하나 단면 분석에 기초한 해석은 상대적으로 안정하거나 확실하다. 성분의 아무것도 과실지수로서 제시되지 않으면 최대의 힘과 안전과 이상적인 과실지수는 그리쉽게 발견될 수 없다. 매우 넓은 변동은 모든 일반성분과 변이계수가 보통 20%로 보고된다. 이를 성분은 역시 용이하고 조절비가 저렴하여 더욱 특수분석법으로 평가하는데 예로 하나의 가용성 염기인 Betaine의 정량이 권장된다.<sup>34)</sup>

오렌지 쥬스중의 베타인 함량 평균치는 여러 연구자들이 보고한 표 1에서 54.6~82 mg%였다. 일반과실중에서 베타인이 감귤과 실에 균일하여 비감귤쥬스로 감귤쥬스의 중량의 판정이 보장된다. 그러나 약간의 주의점은 시판설탕이 베타인 원료로의 가능성

이다.

세린은 과실지수로서 추천되고<sup>32</sup> 시판오렌지쥬스와 파쇄오렌지를 기초하여 분석하면 평균 38.4mg/100g 쥬스라로 하였다. 겹질, 펄프, 쥬스성분중에서 상당량 존재하는 세린은 오렌지 부산물로 오렌지쥬스의 중량 검사에는 가치가 없다. Nicotinic Acid도 겹사성분으로 제안되고<sup>33</sup> 미량복합성분으로 쥬스에 함유된 푸라보노이드, 카로티노이드, 지질, 기름성분과 아직 미 발견된 성분도 균일하여 적합하다. 과실성분지수로서 기름성분과 관련하여 상황은 쥬스에 오일 첨가가 가공증 손실되는 후레버를 회복하는 사실에 입각하여 약간 복합적이다.

가공감귤 오일의 여러가지 종류는 이러한 목적에 유용하며 이는 쥬스오일, 냉착유나 증류오일로 만든 것은 쥬스 조성과 같이 오일성분은 명확하게 상호관계를 맺기는 어렵다. 쥬스의 오일성분은 역시 채용하는 추출법에 크게 의존하며 한 예로 겹질채로 착유하는 쥬스의 겹질오일 조성은 과실에서 겹질을 벗긴후 쥬스를 추출한 것보다 높은 경

향이다. 그러나 이러한 문제에도 불구하고 오일성분 분석은 신빙성 평가에 유의성이 있음이 증명되고 있다. 그리하여 특징화 쥬스에서 간접 지표치가 되고 있다.

과실 성분이 가공 저장조건의 영향은 단지 제한된 주의점이 있다. 쥬스성분 농도효과는 농축물(수용성 고형물기준 11.8%)로부터 얻은 분석성적은 천연쥬스에서 발견된 정상적 범위이내였고 분석치는 회분, 카리움, 인, 총염소, 수용성고형물, 당류, 산도, 사과산, 총아미노산 베타인과 폴리페놀릭 등을 포함시켰다.<sup>48 49)</sup>

오렌지쥬스와 가공 오렌지쥬스(농축액 회석품)간에 회분, 인, 적정산도, 베탕닌과 폴리페놀의 농도에서 유의적 차이는 없다는 보고도 있다.<sup>36)</sup> 오렌지쥬스의 유리아미노산 함량에 대한 열처리와 저장의 효과는 조사되었고<sup>109)</sup> 가열중의 쥬스중의 아스파틱산, 세린, 구루타민산과 아라닌 함량이 많은 손실을 보였고(표 20) 그리고 가열쥬스를 38°C에서 2개월 저장중에 아미노산 함량의 손실은 더 이상 없었다.

Table. 20

Effect of heat on free amino acids in citrus juices

Juice	Amino acid	Amino acid content of fresh Juice (mg%)	% lose of amino acid on heating	Reference
Orange	$\gamma$ -Aminobutyric acid	64	0*	Rockland & Underwood(undated)
Californian	Aspartic acid	54	20*	Rockland & Underwood(undated)
Valencia	Serine	40	30*	Rockland & Underwood(undated)
	Glutamic acid	26	60*	Rockland & Underwood(undated)
	Alanine	26	60*	Rockland & Underwood(undated)
Vallencia	Cysteine	0.55	25★	Miller & Rockland(1952)
	Glutathione-reduced	7.8	28★	Miller & Rockland(1952)
Grapefruit	Cysteine	0.57	53★	Miller & Rockland(1952)
Marsh	Glutathione-reduced	5.9	3★	Miller & Rockland(1952)

\* Heat treatment, 12 min at 93°C

★ Heat treatment, 15min at 100°C, in sealed enamel-lined cans.

시스틴은 꽤 소실되었고 감귤쥬스의 열처리중에 구루타치온 함량은 감소되었다.<sup>37)</sup>

오렌지와 자몽쥬스의 성분에 대한 방부제 첨가효과에 대한 연구는 없으나 레몬쥬스에

대한 구연산, 총아미노산, 사과산, 폴리페놀에 대하여 얻은 분석치는 보존제(100ppm SO<sub>2</sub>, 1,000ppm Benzoic Acid, 1,000ppm K-Sorbate)도 쥬스의 저장(상온 17주간, 30°C

6주간) 영향이 없다.<sup>132)</sup> 그러나 높은 아미노산 함량은 딸기를 SO<sub>2</sub>(1,750ppm)로 보존할 때 단백질의 분해로 나타나고 아미노산 농도에 대한 SO<sub>2</sub> 효과에 대한 더욱 상세한 연구는 크게 유익할 것으로 생각된다.

과실성분에 관한 저장효과와 관련하여 상온에서 7주간 저장시 통조림 오렌지쥬스의 에센시알 오일이 시험용 과실 품종에 의존하고 원래 농도의 30~60%의 감소치를 보였다.<sup>35)</sup> 이 저장기간중 와싱톤과 네이블 오렌지의 총 푸라보노이드가 35% 감소되고 Valencia & Shamouti 오렌지쥬스의 푸라보노이드 함량은 약간의 변화에 그쳤다.

Formal Number와 Chloramine에 관한 저장효과는 26주간 저장중 1.1~2.8ml N-알카리/100ml의 범위의 수치로 Shamouti 오렌지쥬스의 Formal 수가 변이가 크고 이 기간 Chloramine치(ml N-Chloramine T/100ml)은 12.6~14.0의 약간변화가 있다.<sup>39)</sup>

냉각오렌지쥬스의 지질 구조에 대한 저장중의 변화는 4.4°C나 29.4°C에서 16주동안 저장중 시료의 중성지질은 지방산 특히 인지질의 가수분해 때문에 증가되었다.<sup>39)</sup>

유리지방산은 4.4°C 보관시 쥬스는 3배 증가되고 29.4°C 저장쥬스는 8배 증가된다. 인지질인은 29.4°C에 저장쥬스는 69.6% 감소된데 비하여 Phosphatidyls, -Choline, -Ethanolamine, -Serine, -Inositol등은 46~91% 범위이상 감소된다.

이 총설은 차이가 많은 제조법이나 특징화나 중량판정 등에 대하여 설명하고 있다. 개개접근은 그 장점과 제한점을 가지나 실제증량의 여러 수단과 관련된 쥬스성분에 있어서의 천연변이는 단순한 성분보다 매개변수에 대한 어떤 평가를 할 수 있는 수치를 분명하게 지시할 수 있다. 최근에 많은 연구자들은 성분수의 상호관련에 기초한 통계적 평가를 수행하였다. 한예로 오렌지쥬스가 다른 시료사이에서 아미노산, 베타인, 폴리페놀, 희분, 인의 존재가 광범위한 차이일지라도 이들을 택한 조성에 대한 유의적 상관관계다.<sup>36)</sup>

이것에 기초하여 아미노산과들 또는 더 많은 다른 성분과의 관계에서 많은 희귀문

제가 대두된다. 결론은 이 형태의 접근은 특성화 오렌지쥬스에 유익하다. 계산된 오렌지쥬스조성으로 니코틴산과 이노시톨 간의 관계도 제시하고 있다.<sup>79)</sup> 더욱 최근에 오렌지와 자몽쥬스의 무기인과 에타놀 가용 인산 함량 사이에 상관관계가 인정되고<sup>133)</sup> 특정화 오렌지쥬스에 있어서 아미노산 분석치는 총 아미노산과 감마아미노 뷰티릭산간, 구연산과 세린간, 구연산과 아스파틱산과 아스파라진 사이에 유의적 상관관계를 확인하였다. 더욱이 이를 상관은 다른 계절산 오렌지와 다른 자리학적 위치에서 재배된 오렌지로 쥬스를 조제하는데 유효하다. 대부분의 연구자들은 데타의 통계처리는 회기분석에 의존한데 반하여 레몬쥬스의 중량 유무 검출로 X<sup>2</sup>-분포테스트가 회기 분석보다도 더욱 효과적이다(증량된 쥬스의 높은 % 검출에)<sup>77)</sup>

이들 연구자들은 두가지 방법에 있어서 분석데이터의 통계학적 비교법을 수행하였는데 (1) Parameters Preferred에서 다중회기 분석이 높은 상관이 있고 (2) 낮은 상관의 X<sup>2</sup> 분포를 기본으로 발전시킨 테스트가 선호된다. 적게 증량한 시료로서 레몬쥬스에서 얻은 회기분석으로 얻은 결과가 X<sup>2</sup> 분포테스트보다도 적었다. X<sup>2</sup>분포테스트의 4가지 (구연산, 총아미노산, l-사과산, 총포리페놀)가 가장 높은 상관을 가지며 (총고형물, 구연산, Mg, K등 적은 상관보다) 증량시료의 검사법의 효력에서는 약하다. X<sup>2</sup> 분포테스트에서 4가지 최소상관을 사용할 때 검사가 가장 효력이 있을지라도 이들 4가지 파라메타들은 저렴성분과 증량의 모호성이 용이하게 되기 때문에 적어지는 것으로 된다. 사용한 성분치를 4최소 상관 아미노산의 첨가검사로 조사하기는 더욱 어렵다. 비록 이 방법이 4최소상관에 기초한 것보다도 적은 효력을 가지는데 이들 다양한 물질로 쉽게 조절할 수 있기 때문에 안전하다.

오렌지와 자몽쥬스 양자를 상세하게 고찰하였고 많은 이외의 연구자들은 자몽보다 오렌지쥬스에 대하여 보고하였다. 오렌지쥬스의 증량검출이 많은 유의점이 있더라도 자몽쥬스의 증량검사와 관련된 보고는 없다.

## 참 고 문 헌

1. Albach, R.F. (1965) *Proc. 1965. Conf. Citrus Chemistry and Utilization*, Winter Haven, Florida, 13 October 1965. U.S. Dep. Agric. ARS 72-51, September 1966, pp. 5~9.
2. Albach, R.F. & Redman, G.H. (1969) *Proc. 1969 Conf. Citrus Chemistry and Utilization*. U.S. Dep. Agric. ARS 72-79, March 1970, pp. 8~11.
3. Alberola, J., Casas, A. & Primo, E. (1967) *Rev. Agroquim, Technol. Alimentos*, 7, 476.
4. Alberola, J., Casas, A. & Primo, E. (1968) *Rev. Agroquim, Technol. Alimentos*, 8, 127.
5. Alberola, J. & Primo, E. (1969) *J. Chromatogr. Sci.* 7, 56.
6. Alvarez, B.M. (1967) *Analyst, Lond.* 92, 176.
7. Anon. (1972) *Gordian*, 72, 15.
8. Aranda, A., Casas, A. & Royo Iranzo, J. (1969) *Rev. Agroquim, Technol. Alimentos*, 9, 586.
9. Atkins, C.D. & Rouse, A.H. (1953) *Proc. Fla St. hort. Soc.* 66, 289.
10. Attaway, J.A. & Oberbacher, M.F. (1968) *J. Fd Sci.* 33, 287.
11. Attaway, J.A., Pieringer, A.P. & Barabas, L.J. (1966) *Phytochemistry*, 5, 1273.
12. Attaway, J.A., Pieringer, A.P. & Barabas, L.J. (1967) *Phytochemistry*, 6, 25.
13. Attaway, J.A., Pieringer, A.P. & Bushling, B.S. (1968) *Phytochemistry*, 7, 1695.
14. Beavens, E.A., Maier, V.P. & MacLeod, W.D. (1965) *Proc. 1965 Conf. Citrus Chemistry and Utilization*, Winter Haven, Florida, 13 October 1965. U.S. Dep. Agric. ARS 72-51. September 1966, pp. 10~11.
15. Benk, E. (1963) *Riechstoffe u. Aromen*, 13, 18.
16. Rhee, Seongkap (1987) *Journal of Food Industry* 88, 89(69~75)
17. Rhee, Seongkap (1985) *Journal of Food Industry* 78, 79, 80(34~40)
18. Rhee, Seongkap (1984) *Journal of P. Engineers* 17(3) 66~74
19. Rhee, Seongkap (1988) *Journal of Food Industry* 92, 93, 94(70~76)
20. Benk, E. (1964) via Kunkar, A. (1964) *Conserve Deriv. Agrum.*, 13. 3.
21. Benk, E. (1968) *Dt. LebensmittelRdsch.* 64, 146.
22. Benk, E. (1969) *Riechst. Aromen Körperpflegen*, 19, 55
23. Benk, E. & Steon, H. (1959) *Fruchtsaft-Ind.* 4, 154.
24. Bernath, P. & Swisher, H.E. (1969) *Fd Technol., Champagn*, 23, 815.
25. Braddock, R.J. (1972) *J. Fd Sci.* 37, 387.
26. Bricout, J. & Mouaze, Y. (1971) *Fruits, Paris*, 26, 775.
27. Buffa, A. & Bellenot, P. (1962) *Fruits, Paris*, 17, 465
28. Buffa, A., De la Gironiere, H. & Lemoine, J.P. (1960) *Fruits, Paris*, 15, 401
29. Calvarano, I. (1963) *Essenze*, 33, 22
30. Calvarano, I. & Calvarano, M. (1962) *Essenze*, 32, 171.
31. Cantagalli, P., Forconi, V., Gagnoni, G. & Pieri, J. (1972) *J. Sci. Fd Agric.* 23, 905.
32. Chandler, B.V. & Kefford, J.F. (1969) Unpublished data. Food Preserv. Res. Lab. C. S.I.R.O., Ryde, N.S.W., Australia.
33. Clements, R.L. (1964) *J. Fd Sci.* 29, 276.
34. Clements, R.L. (1966) *Phytochemistry*, 5, 243.
35. Clements, R.L. & Leland, H.V. (1962) *J. Fd Sci.* 27, 20.
36. Coffin, D.E. (1968) *J. Ass. off. agric. Chem.* 51, 1199.
37. Coffin, D.E. (1969) *J. Ass. off. agric. Chem.* 52, 1044.
38. Coffin, D.E. (1971) *J. agric. Fd. Chem.* 19, 513.
39. Coussin, B.R. & Samish, Z. (1966) *Fd*

- Technol., Champaign*, 20, 347.
40. Coussin, B.R. & Samish, Z. (1968) *J. Fd Sci*, 32, 196.
  41. Davis, W.B. (1947) *Analyt. Chem.* 19, 476
  42. Dawes, S.N. (1970) *New Zealand J. Sci* 13, 452.
  43. Di Giacomo, A., Rispoli, G. & Aversa, M. A (1968) *Industria Conserve*, 43, 123.
  44. EEC Draft Regulation for Fruit Juice 1972 (see Document R/428/72(AGRI III)), dated 13 March 1972.
  45. Elahi, M. & Khan, N. (1971) *J. agric. Fd Chem.* 19, 260.
  46. Fernandez-Flores, E., Kline, D.A. & Johnson, A.R. (1970) *J. Ass. off. agric. Chem.* 53, 1203.
  47. Flavian, S. & Levi, A. (1970) *J. Fd Technol.* 5, 193.
  48. Floyd, K.M. & Harrell, J.E. (1969) *J. Ass. off. agric. Chem.* 52, 1047.
  49. Floyd, K.M. & Rogers, G.R. (1969) *J. agric. Fd Chem.* 17, 1119.
  50. Goodall, H. (1969) *The Composition of Fruits*. Scientific and Technical Surveys. No. 59. B.F.M.I.R.A., Leatherhead, Surrey.
  51. Goodall, H. & Scholty. J. (1972) *The Analysis of Strawberries*. Research Report No. 183. B.F.M.I.R.A., Leatherhead, Surrey (confidential publication).
  52. Goren, R. (1965) *Proc. Am. Soc. hort. Sci.* 86, 280.
  53. Gross, J. (1972) *Phytochemistry*, 11, 303
  54. Gross, J. & Lifshitz, A. (1970) *Lebensm-Wiss U. Technol.* 3, 52.
  55. Hagen, R.E., Dunlap, W.J., Mizelle, J.W., Wender, S.H., Lime, B.J., Albach, R.F. & Griffiths, F.P. (1965) *Analyt. Biochem.*, 12, 472.
  56. Hagen, R.E., Dunlap, W.J. & Wender, S. H. (1966) *J. Fd Sci.* 31, 542.
  57. Higby, W.K. (1963) *Fd Technol., Champaign*, 17, 331.
  58. Horowitz, R.m. (1964) *Relations between the taste and structure of some phenolic glycosides*. In : *Biochemistry of Phenolic Compounds* (Ed. by J.B. Harbone), pp. 545~571. Academic Press, New York.
  59. Horowitz, R.M. & Gentili, B. (1969a) *J. agric. Fd Chem.* 17, 696.
  60. Horowitz, R.M. & Gentili, B. (1969b) *Proc. 1969 Conf. Citrus Chemistry and Utilization*. U.S. Dep. Agric. ARS 72-79, March 1970. pp. 19~20.
  61. Hulme, A.C. (1971a) (Ed.) *The Biochemistry of Fruits and Their Products*, Vol. 1. Academic Press, London.
  62. Hulme, A.C. (1971b) (Ed.) *The Biochemistry of Fruits and Their Products*, Vol. 2. Academic Press, London.
  63. Hunter, G.L.K. & Moshonas, M.G. (1965) *Analyt. Chem.* 37, 378.
  64. Hunter, G.L.K. & Moshonas, M.G. (1966) *J. Fd Sci.* 31, 167.
  65. Israeli Advisory Committee (1967) *J. Ass. Public Analysis*, 5, 68.
  66. Kefferd, J.F. (1959a) *Adv. Fd Res.* 9, 285.
  67. Kefferd, J.F. (1959b) Burdick, E.M. (1961), Lewis, W.M. (1966), Hulme, B. et al. (1965) via Dawes, S.N. (1970) *N.Z.Jl Sci.* 13, 452.
  68. Kefferd, J.F. (1969) *Fd Preserv. Q.* 29, 65.
  69. Kefferd, J.F. (1970) *Fruit Wid Mkt Grow.* 71, 14.
  70. Kefferd, J.F. & Chandler, B.V. (1970) *The Chemical Constituents of Citrus Fruits, Supplement 2 to Adv. Fd Res.* Academic Press, New York and London.
  71. Kesterson, J.W. & Hendrickson, R. (1952) *Proc. Fla St. hort. Soc.* 65, 223.
  72. Kesterson, J.W. & Hendrickson, R. (1953) *Tech. Bull. Fla. Agric. Expt Stn*, No. 511.
  73. Koch, J & Haase-Sajek, E. (1965a) *Dt. Lebensmitt Rdsch.* 61, 199.
  74. Koch, J. & Haase-Sajek, E. (1965b) *Z. Lebensmittelunters u-Forsch.* 126, 260.
  75. Koch, J. & Hess, D. (1971) *Dt. Lebensmitt Rdsch.* 67, 185.
  76. Lewts, W.M. (1966). *J. Sci, Fd Agric.* 17, 316.
  77. Lifshitz, A, Stepak, Y. & Brown, M. B.

- (1971) *J. Ass. off. agric. Chem.* 54, 1266.
78. Lifshitz, A., Stepak, Y. & Elroy, I. (1969) *P. & E.O.R.* April/May, 157~165.
79. Lisle, D.B. (1965) *Proc. Soc. Analyt. Chem.* 2, 123.
80. Ludin, A. & Samish, Z. (1962) *Fruits, Paris*, 17, 497.
81. Macleod, W.D. (1966) *California Citrograph* 1966, 51, 120, via Maier, V.P. *Proc. 1st Int. Citrus symposium* 1969, Vol, 1, pp.235~243.
82. Maier, V.P.. (1969) *Compositional studies of citrus, significance in processing, identification and flavour. Proc. 1st Int. Citrus Symposium*, vol. 1.
83. Maier, V.M. & Dreyer, D.L. (1965) *J. Fd Sci*, 30, 874.
84. Maier, V.M. & Metzler, D.M. (1967) *Phytochemistry*, 6, 1127.
85. Maleki, M & Sarkissian, S. (1967) *J. Sci, Fd Agric.* 18, 501
86. Maurer, R.H., Burdick, E.M. & Waibel, C. W. (1950) *Rio Grande Valley Hort, Inst. Proc.* 4, 147, via *Chemistry and Technology of Citrus, Citrus Products and By-products.* U.S. Dep. Agric. Agriculture Handbook No. 98.
87. Miller, J.M. & Rockland, L.B. (1952) *Arch. Biochem. Biophys.* 40, 416.
88. Money, R.W. (1966) *J. Ass. Public Analysts*, 4, 41.
89. Money, R.W. & Christian, W.A. (1950) *J. Sci Fd Agric.* 1, 8.
90. Morgan, D.A., Veldhuis, M.K., Eskew, R. K. & Phillips, G.W.M. (1953) *Fd Technol., Champaign*, 7, 332.
91. Morgan, R.H. (1954) *Food*, 23, 286.
92. Morgan, R.H. (1966) *J. Ass. Public Analysts*, 4, 73 ; Amended by *J. Ass. Public Analysts*, 5, 60.
93. Nagy, S. & Nordby, H.E. (1970) *J. agric. Fd Chem.* 18, 593.
94. Nagy, S. & Nordby, H.E. (1971a) *Differentiation of closely related cultivars through lipid profiles.* In : *Abstracts of Pa-* pers 1971 *Conf. Citrus Chemistry Utilization*, Winter Haven, Florida. U.S. Dep. Agric.
95. Nagy, S. & Nordby, H.E. (1971b) *Phytochemistry*, 10, 2763.
96. Nordby, H.E. & Nagy, S. (1969) *Phytochemistry*, 8, 2027.
97. Primo, E. & Mallent, D. (1966) *Rev. Agroquim. Technol. Alimentos*, 6, 215.
98. Primo, E. & Royo, J. (1965a) *Rev. Agroquim. Technol. Alimentos*, 5, 216.
99. Primo, E. & Royo, J. (1965b) *Rev. Agroquim. Technol. Alimentos*, 5, 471.
100. Primo, E. & Royo, J. (1967) *Rev. Agroquim. Technol. Alimentos*, 7, 364.
101. Primo, E. & Royo, J. (1968) *Rev. Agroquim. Technol. Alimentos*, 8, 352.
102. Promo, E., Sanchez, J. & Alberola, J. (1963) *Rev. Agroquim. Technol. Alimentos*, 3, 349.
103. Primo, E., Sanchez, J. & Alberola, J. (1965) *Rev. Agroquim. Technol. Alimentos*, 5, 121.
104. Primo Yufera, E. & Royo-Iranzo, J. (1965) *Rep. 6th Int. Fruit Juice Cong.*, Vienna, 383.
105. Rhee, Seongkap (1989) *Journal of Food Industry* 101(36~48) 102(28~48).
106. Rice, R.G., Keller, G.J. & Beavens, E.A. (1952) *Fd Technol., Champaign*, 6, 35.
107. Roberts, J.A. & Gassum, L.W. (1934) *Ind. Engng Chem. analyt. Edn*, 29, 574, via Tressler, D.K. & Joslyn, M.A. (1971) *Fruit and Vegetable Juice Processing Technology.* Avi Publishing Co., Westport, Connecticut.
108. Rockland, L.B (1959) *Fd Res.* 24, 160.
109. Rockland, L.B. & Underwood, J.C. (undated) via *Chemistry and Technology of Citrus, Citrus Products and By-products.* U.S. Dep. Agric. Agriculture Handbook, No. 98, p.4.
110. Rockland, L.B. & Underwood, J.C. (1956) *Analyt. Chem.* 28, 1679.
111. Rogers, G.R. (1970) *J. Ass. off. agric.*

- Chem.* 53, 568.
112. Rojas, M.D. & Garcia, O.R. (1963) *Ann. Bromatol.* 15, 81.
  113. Safina, G. & Trifiro, E. (1953) *Conserve Deriv. agrun.* 2, 12.
  114. Sardi, J.G. & Retamar, J.A. (1972) *Essenze Deriv. Agrum.* 42, 154.
  115. Sawyer, R. (1963) *J. Sci. Fd Agric.* 14, 302.
  116. Scott, W.C. (1941) *J. Ass. off. agric. Chem.* 24, 165.
  117. Scott, W.C. (1970) *Proc. Fla St. hort. Soc.* 83, 270.
  118. Sherratt, J.G. & Sinar, R. (1963) *J. Ass. Public Analysts*, 1, 18.
  119. Sinclair, W.B. (1961) (Ed.) *The Orange*. University of California, Berkeley, California.
  120. Stanley, W.L. (1965) *Inter Fruchtsaftkon-gress Luzern*.
  121. Stanley, W.L., Ikeda, R.M., Vannler, S.H. & Rolle, L.A. (1961) *J. Fd Sci.* 26, 43.
  122. Stanley, W.L. & Vannier, S.H. (1967), *Phytochemistry*, 6, 585.
  123. Statutory Instruments (1962) No. 1532. *Food and Drugs. Composition and Labelling. The Preservatives in Food Regulations*.
  124. Stewart, I. & Wheaton, T.A. (1964) *Proc. Fla. St. hort Sci.* 77, 318.
  125. Tillmans, D. & Kiongen, D. (1927) *Z. Unters. Lebensmittel*, 53, 131.
  126. Ting, S.V. (undated) In : *The Biochemistry of Fruits and Their Products*, Vol. 2 (Ed. by A.C. Hulme), p. 121. Academic Press, London.
  127. Ting, S.V. (1958) *J. agric. Fd Chem.* 6, 546.
  128. Ting, S.V. & Attaway, J.A. (1971) *Citrus fruits*. In : *The Biochemistry of Fruits and Their Products*, Vol. 2(Ed. by A.C. Hulme), p. 107. Academic Press, London.
  129. Ting, S.V. & Deszyck, E.J. (1960) *Proc. Fla St. Hort. Soc.* 73, 252, via *Chem. Abstr.* 56, 1815e.
  130. Tressler, D.K. & Joslyn, M.A. (1971) *Fruit and Vegetable Juice Processing Technology*. Avi Publishing Co., Westport, Connecticut.
  131. U.S.D.A. Handbook (1962) *Chemistry and Technology of Citrus, Citrus Products and By-products*. U.S. Dep. Agric. Agriculture Handbook No. 98.
  132. Vandercook, C.E. & Guerrero, H.C. (1968) *J. A. off. agric. Chem.* 51, 6.
  133. Vandercook, C.E. & Guerrero, H.C. (1969) *J. agric. Fd Chem.* 17, 626.
  134. Vandercook, C.E., Guerrero, H.C. & Price, R.L. (1970) *J. agric. Fd Chem.* 18, 905.
  135. Vandercook, C.E. & Price, R.L. (1972) *J. Fd Sci.* 37, 384.
  136. Vandercook, C.E., Rolle, L.A. & Ikeda, R.M. (1963) *J. Ass. off. agric. Chem.* 46, 353.
  137. Vannler, S.H. & Stanley, W.L. (1958), *J. Ass. off. agric. Chem.* 41, 432.
  138. Veldhuis, M.K., Swift, L.J. & Scott, W.C. (1970) *J. agric. Fd Chem.* 18, 590.
  139. Wagner, D. & Monselise, J.J. (1963) *Israell J. Technol.* 1, 35.
  140. Wedding, R.T. & Horspool, R.P. (1955) *Citrus Leaves*. 34, 12. via (1971) *The Biochemistry of Fruits and Their Products*, Vol. 2(Ed. by A.C. Hulme), P. 119. Academic Press, London.
  141. Wedding, R.T. & Sinclair, W.B. (1954) *Bot Gaz.* 116, 183.
  142. Weits, J., ten Brocke, R., Goddijn, J.P., Gorin, N. & Schütz, G.P. (1971) *Z. Lebensmittelunters. u-Forsch.* 145, 335.
  143. Yokoyama, H. & White, M.J. (1967) *J. agric. Fd Chem.* 15, 693.
  144. Mears RG & A.J. Shenton(1973) *J. Food technol* 8. 357~389