

β-Cyclodextrin 중합체와 한외여과 공정을 이용한 감귤류의 쓴맛 성분 제거

우건조 · 하성미

이화여자대학교 식품영양학과

Debittering of Citrus Products Using β-Cyclodextrin Polymer and Ultrafiltration Process

Gun-Jo Woo and Seung-Mi Ha

Department of Foods and Nutrition, Ewha Woman's University

Abstract

β-Cyclodextrin (β-CD) polymers were prepared using epichlorohydrin as a cross linking agent. The polymers were separated into β-CD soluble polymer (β-CD SP) and β-CD insoluble polymer (β-CD ISP) on a 10,000 molecular weight cut-off membrane (YM 10). Optimum separation conditions in the YM 10 were: transmembrane pressure 51.7 kPa, separation temperature 35°C, and volume concentration ratio 10. The flux was 0.025 mL/cm²/min under the optimum conditions. Gel permeation chromatography indicated that β-CD SP and β-CD ISP had a degree of polymerization of 2~8 and over 10, respectively. The formation of an inclusion complex with hydrophobic compounds such as 4-dimethylaminoazobenzene, methyl red, and naringin was compared among β-CD, β-CD SP, and β-CD ISP. The molar absorptivity for the two chromatic compounds was increased and the absorption peak was shifted in the presence of β-CD polymers. Naringin, the principal flavonoid bitter tasting component of citrus fruit, had a low water solubility. The solubility of naringin was increased through the formation of an inclusion complex with β-CD polymers. There was no significant difference in the formation of an inclusion complex between β-CD SP and β-CD ISP. Reduction of the bitter components from citrus products was shown to be possible when employing β-CD SP, while the usage of β-CD monomer has been limited due to the low water solubility.

Key words: ultrafiltration, β-cyclodextrin polymer, inclusion, bitter components, debittering

서 론

감귤류를 원료로한 주스 가공제품에 쓴맛 성분의 과다함유는 소비자의 선호도를 저하시켜 생산업체에 큰 손실을 가져오는 것으로 알려져 있다⁽¹⁾. 감귤류에 존재하는 쓴맛성분은 limonoids와 flavanone neohesperidosides의 화학 구조를 갖고 있으며, limonin과 naringin이 limonoids와 flavone neohesperidosides의 주성분인 것으로 확인된 바 있다⁽²⁾. 국내산 감귤의 과육과 과피에 각각 2.95, 10.77 mg/100 g씩 존재하는 naringin은⁽³⁾ 항균작용 등의 생리활성효과가 있는 것으로 보고되고 있으나 강한 쓴맛으로 인해 최종 감귤류 주스 가공제품의 품질을 저하시키며, 특히 미성숙 감귤

류에는 naringin과 limonin 함량이 높아서 주스 가공에 제한 요소가 되어 왔다^(1,2,4). 이들 고미성 물질들을 제거하거나 감소시키기 위하여 다양한 공정이 제안되어 왔는데, Hernandez 등⁽⁴⁾은 쓴맛 성분 분리 시스템으로 중공사 한외여과막과 소수성의 수지를 이용하여 자몽 주스로부터 naringin과 limonin을 효과적으로 제거하였다. 또한 자몽주스에 과량으로 존재하는 naringin과 limonin의 제거율은 흡착제인 polystyrene divinylbenzene의 교차결합도와 표면적의 증가에 비례하는 것으로 나타났다⁽⁵⁾. 생물공정방법을 이용한 쓴맛 성분 제거 방법으로는 미생물고정 및 효소고정화 방법이 이용되어 왔는데, *Corynebacterium fascians*를 acrylamide gel에 고정화시켜 limonin과 nomilin의 양을 현저히 감소시켰으며⁽⁶⁾, *Penicillium* sp. 유래 naringinase를 cellulose triacetate fiber에 고정화 시켜 naringin과 limonin을 동시에 제거하였다⁽⁹⁾. 한편, 두 고정화 방법에 있어서 주

Corresponding author: Gun-Jo Woo, Department of Foods and Nutrition, Ewha Woman's University, 11-1 Daehyondong, Sodaemun-gu, Seoul 120-750, Korea

스의 중요한 성분인 구연산 등의 유기산 및 각종 당의 조성에는 변화가 없었다^(8,9). Cyclodextrin (CD)은 6개 (β-CD), 7개 (β-CD) 혹은 8개 (β-CD)의 포도당이 β-1,4 결합으로 이루어진 환상구조로 되어 있다. 환상 구조의 내부는 공동을 형성하고 있는데 이 공동은 수소원자들과 glycoside의 산소원자들이 가교를 형성하고 있으며, 가교의 비결합성 전자쌍은 공동 내부로 향하여 있어 공동 내부의 전자 밀도를 상승시켜 Lewis 염기성을 부여하는 것으로 알려져 있다⁽¹⁰⁾. 이러한 구조적 특성을 갖는 CD의 공동 내부는 비교적 소수성을 갖는 반면 극성이 강한 OH기는 외부로 노출되어 친수성을 띠므로써 다양한 물질들을 공동내에 포접하는 능력을 갖고 있다. 공업적으로 대량생산되고 있는 CD 중 특히 β-CD는 가격도 비교적 저렴하며 소수성 물질을 포접하는 능력이 높아 식품 및 의약품 산업에 다양하게 이용되어 왔다⁽¹¹⁾. 감귤류에 다량 존재하는 쓴맛 물질인 limonin과 naringin은 aromatic ring을 함유하여 β-CD 공동 내부에 잘 포접될 수 있다. Konno 등⁽¹²⁾은 0.5% CD 존재 하에서 naringin과 limonin의 고미가 약 절반으로 감소하는 것으로 보고하였는데 이는 β-CD가 naringin 혹은 limonin과 포접 복합체(inclusion complex)를 형성하였기 때문이다. β-CD 단위체(monomer)는 용해도가 낮아 산업적 이용도가 낮은 반면에 β-CD 중합체(polymer)는 β-CD 고유의 포접능력을 그대로 유지하면서 수용액 상태에서 포접능력이 향상되어지는 것으로 알려져 있다^(13,14). Shaw 등⁽¹⁵⁾은 회분식 및 연속식 β-CD column에서 limonin과 naringin의 제거효과를 보았으며, 이들 고미성분에 대한 β-CD 중합체의 포접형성능이 단위체의 포접능보다 약 10배 증가하는 것으로 나타났다⁽¹³⁾. 또한 β-CD 유동층 공정(fluidized bed process)을 이용한 경우 limonin과 naringin의 농도가 각각 30~59%, 33~48% 감소하는 것으로 나타났다⁽¹⁴⁾. β-CD 중합체는 중합도에 따라 수용성 β-CD 중합체(β-CD soluble polymer, β-CD SP), 불용성 β-CD 중합체(β-CD insoluble polymer, β-CD ISP)와 친수성 β-CD 중합체(β-CD wettable polymer)로 용해도 특성이 변하는 것으로 알려져 있다⁽¹⁶⁾.

본 연구에서는 중합도에 따른 수용성 β-CD 중합체와 불용성 β-CD 중합체의 포접능력을 비교하기 위하여 회분식 한외여과 공정에서 막횡단 압력, 막분리 온도, 용적 농축비를 운용변수로 하여 최적 분리 조건을 구하였다. 중합체의 중합도별 포접능력은 소수성 유기물질들과 감귤류에 고미성 물질인 naringin과의 용해도 및 분광특성의 변화를 측정하여 결정하였다.

재료 및 방법

재료

β-CD (Cydex-P, 순도 99%)는 (주)세원에서 제공받았고 naringin은 Sigma사에서 구입하였다.

수용성 β-CD-epichlorohydrin 중합체 제조

β-CD-epichlorohydrin polymer는 Harada 등⁽¹⁵⁾의 방법을 변용하여 제조하였다. β-CD (0.0105 M) 용액 150 mL와 20% NaOH 40 mL를 섞은 혼합물(60°C) 10.0 g의 epichlorohydrin을 45분에 걸쳐 첨가하였다. 이 반응액을 65°C에서 24시간 유지시킨 후 2.0 N HCl로 중화시켜 반응을 종결시켰다. 미반응된 epichlorohydrin과 과도로 겔화된 중합체는 Whatman GF/D에 통과시켜 제거한 후 제조된 중합체는 중합도에 따라 막분리용 재료로 이용하였다. β-CD 중합체는 감압건조시켜 시료로 하였다.

중합도에 따른 β-CD 중합체의 막분리

회분식 막분리 장치인 stirred cell (Model 8200, Amicon Inc., U.S.A.)에서 차단분자량(molecular weight cut-off; MWCO) 10,000인 YM10 막을 이용하여 중합도가 10이상인 불용성 β-CD 중합체를 Whatman GF/D를 통과한 여액으로부터 분리하였다. YM1 (MWCO=1,000)막을 사용하여 YM10의 여액으로부터 미반응 β-CD와 염을 제거하여 중합도 10 이하의 수용성 β-CD 중합체를 얻었다. 중합체의 분리 공정을 최적화하기 위해 YM10 막에서 막횡단 압력(transmembrane pressure) 34.5 kPa와 51.7 kPa에서 flux를 비교하였고, 막분리 온도를 25°C, 35°C, 50°C로 변화시키면서 flux를 측정하였다. 또한, 용적농축비(volume concentration ratio; VCR)를 2, 2.5, 5, 10으로 하였을 때 flux의 변화와 여액 중의 총 당량을 결정하였다. 막분리 온도, 막횡단 압력, 용적 농축비의 세 운용변수로부터 최적 분리조건을 구하였다.

겔 투과 크로마토그래피

YM10 여액과 YM1 여액 각각 2.0 mL를 Sephadex G-50으로 충전한 C 2.6/100 column (gel bed height=2.6×85 cm)에서 0.1 M phosphate buffer (pH 7.0)를 용리액으로 하여 크로마토그래피 (flow rate=0.5 mL/min)를 행하였다. 중합도를 예측하기 위해 low molecular weight gel filtration calibration kit (Pharmacia)와 β-CD를 이용하여 K_{av} 값을 구하였다. 각 분획들의 β-CD un-

itM은 phenol-sulfuric acid법⁽¹⁶⁾에 따라 간접적으로 K_{av} 값과 비교하여 결정하였다.

포집복합체 형성능

β -CD 중합체의 포집복합체 형성능은 용해도를 측정하여 비교하였다⁽¹⁷⁾. 소수성 유기물질인 4-dimethylaminoazobenzene (1×10^{-3} M), methyl red (2×10^{-3} M)와 2, 4, 6, 8, 10×10^{-3} unitM의 β -CD 중합체(β -CD 단위체는 M)를 20 mL vial에 넣고 acetate buffer (pH 4.1) 10 mL를 첨가하여 평형에 도달할 때까지 30°C에서 24~28시간 유지시켰다. 평형에 이른 용액을 취하여 Spectronic 분광광도계(Milton Roy Co., U.S.A.)로 흡광도를 구하여 용해도를 측정하였다. 감귤의 쓴맛 성분인 naringin은 3×10^{-3} M 용액으로 준비하여 다양한 양의 β -CD와 분획된 중합체를 첨가한 혼합액을 물 증탕(70°C)에서 가열한 후, 10일간 5°C로 유지시켰다. 혼합액을 Toyo No. 5B 여지로 여과하여 여과액 중의 naringin 함량을 측정하였다⁽¹⁴⁾.

β -CD 존재하 스펙트럼 변화

4-Dimethylaminoazobenzene (1×10^{-4} M), methyl red (2×10^{-3} M)에 4×10^{-3} M, 8×10^{-3} M 또는 unitM (중합체)의 β -CD, 수용성 β -CD 중합체, 불용성 β -CD 중합체를 첨가한 후 가시부에서 acetate buffer (pH 4.1)를 사용하여 스펙트럼의 변화를 관찰하였다.

결과 및 고찰

수용성 β -CD 중합체의 막분리

Epichlorohydrin을 cross-linking agent로 하여 수용성 β -CD 중합체를 제조하였으며 반응액 중의 glycidyl group에 의해 물에 팽윤되는 불용성 중합체는 부산물로 회수하였다. Harada 등⁽¹⁵⁾은 과량의 epichlorohydrin을 사용했을 경우에는 불용성의 β -CD 중합체만 생성된다고 보고하였다. 막의 세공(pores)이 일정한 크기로 균일하게 분포되어 있고 막에 fouling 현상이 없으며, 농도 분극(concentration polarization) 현상이 무시될 정도의 이상적인 분리 조건에서는 막세공과 막세관(channels)을 통한 유체의 흐름이 Hagen-Poiseuille의 법칙에 따라 막횡단 압력이 증가할수록 막으로부터 여액의 유출 속도가 증가하는 것으로 알려져 있다⁽¹⁸⁾. YM 형태의 막을 선택한 이유는 막분리시 분리 대상물질과 막간의 상호작용이 가장 적기 때문이었다. 차단분자량이 10,000인 막(YM10)을 사용하였으며 YM10의 최대 허용압력범위(68.9 kPa)내에서 막횡단압력을 변화

(34.5 kPa, 51.7 kPa)시켰을 때 압력이 증가할수록 flux가 증가하였다(Fig. 1). 막횡단 압력과 용액의 농도가 충분히 낮은 경우에는 막분리 온도의 상승에 따라 flux가 비례적으로 증가하는데⁽¹⁸⁾, 온용온도 25°C, 35°C, 50°C 중 50°C에서 flux가 가장 빠른 것으로 나타났다(Fig. 2). 그러나, 50°C에서는 열적 중합반응이 일어난다는 것으로 알려져 있어⁽¹⁹⁾ 35°C를 최적 분리 온도로 결정하였다. 용적농축비의 증가에 따라 flux에는 큰 변화가 없었으나 용적농축비가 증가할수록 여액에 총당량이 증가하여 VCR 10을 최적 분리 조건으로 하였으며 VCR 10에서 여액 중의 총당량은 3.9 g/L 이었다. 이는 VCR 2에서의 총당량 1.63 g/L 에 비하여 약 2배 이상 증가한 결과로 VCR 2와 10 사이에서 충분한 농축 효과가 있었음을 보여주고 있다. VCR 10에서의 평균 flux는 0.025 mL/cm²/min 로 VCR 2, 2.5, 5에서와 큰 차이가 없었다(Fig. 3). 따라서, 회분식 한외여과공정에서 최적 막분리조건은 막횡단압력 51.7 kPa, 분리온도 35°C, VCR 10인 것으로 나타났다. YM10 막으로 분획하여 농축잔액으로 분자량 10,000 이상인 불용성 중합체와 여액으로 분자량 10,000 이하인 수용성 중합체를 분리하였다. 수용성 β -CD 중합체 속에 존재하는 염과 미반응 물질은 차단분자량 1,000인 YM1 막을 이용하여 제거하였다. β -CD 중합체는 보통 분자량이 10,000~1,000,000 사이에 존재하므로 막분리가 가능하며 투석이나 겔 투과 크로마토그래피를

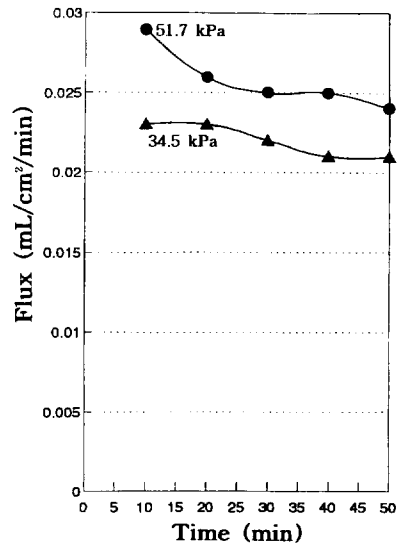


Fig. 1. Effect of transmembrane pressure on flux during ultrafiltration(UF) of β -CD polymer solution in a stirred cell (8200, Amicon). Membrane=YM10.

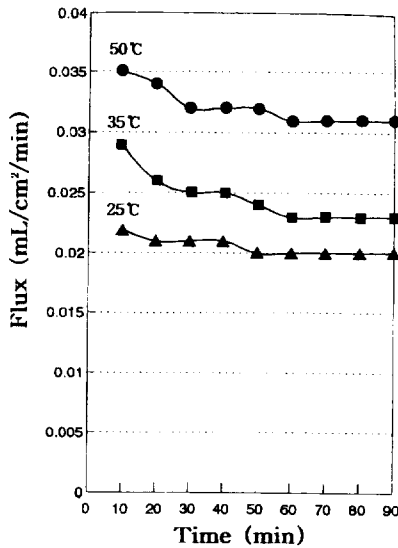


Fig. 2. Effect of temperature on flux during UF of β-CD polymer solution in a stirred cell (8200, Amicon). Membrane=YM10, transmembrane pressure=51.7 kPa.

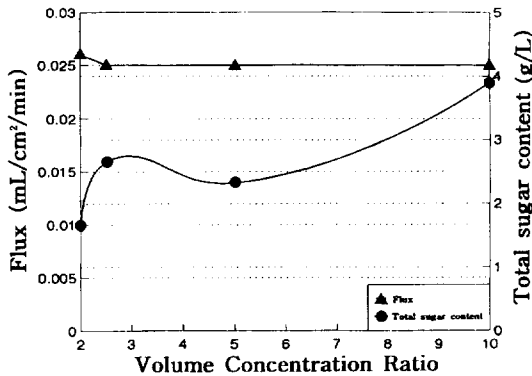


Fig. 3. Effect of volume concentration ratio (VCR) on flux during UF of β-CD polymer solution in a stirred cell (8200, Amicon) and total sugar content in the permeate. Membrane=YM10, transmembrane pressure=51.7 kPa, temperature=35°C.

통한 분리보다 산업적 효율성이 더 큰 것으로 판단된다.

수용성 β-CD 중합체의 겔 투과 크로마토그래피

수용성 β-CD 중합체의 중합정도는 겔 투과 크로마토그래피를 통해 그 분포를 살펴보았다(Fig. 4). 중합도 분포 예측 결과 수용성 β-CD 중합체는 분자량 $2 \times 10^3 \sim 9 \times 10^3$ (중합도 2~8)인 것으로 나타났다. Epichlorohydrin을 cross-linking agent로 사용할 경우 β-CD 중합체는 분자량 20,000까지 수용성으로 존재할 수 있

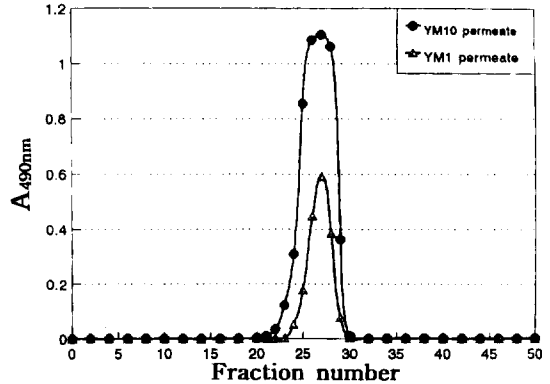


Fig. 4. Elution profile of the YM10 and YM1 permeate from Sephadex G-50 2.6/100 column. Eluent=0.1 M phosphate buffer (pH 7.0), flow rate=0.5 mL/min, each fraction=15 mL.

으나 보통 분자량 3,000~10,000 정도가 수용성 중합체 범위에 드는 것으로 알려져 있으며⁽¹⁰⁾ 겔크로마토그래피를 통과한 YM10 여액과 YM1 여액도 각각 이 범위에 속하는 것으로 나타났다. 따라서, 염과 미반응 물질이 제거된 YM1 여액이나 불용성 β-CD를 제거한 YM10 여액 모두 감귤류 유래 naringin 등의 쓴맛 성분 포집 및 제거에 적합한 것으로 판단된다.

포접복합체 형성

Aromatic ring을 갖고 있는 소수성 유기물질인 4-dimethylaminoazobenzene에 대한 β-CD 단위체, 수용성 β-CD 중합체, 불용성 β-CD 중합체의 포접복합능을 소수성 물질의 용해도 변화를 통해 비교한 결과 β-CD 중합체(수용성 및 비수용성)의 소수성 물질 포집능이 β-CD 단위체의 포집능보다 월등한 것으로 나타났다(Fig. 5). 또다른 소수성 유기물질인 methyl red에 대해서도 β-CD 중합체들이 β-CD 단위체보다 역시 더 우월한 포집 능력을 보여 주었다(Fig. 6). 두 소수성 물질에 대해 불용성 중합체의 경우 수용성 중합체보다 포집능력이 더 강한 것으로 나타났다. 첨가한 β-CD와 β-CD 중합체의 농도에 따른 영향은 대체로 농도 증가에 따라 용해도가 증가하는 것으로 나타났다 (Fig. 5, 6). 각각의 소수성 물질과 β-CD, β-CD 중합체(4×10^{-3} unitM) 첨가에 따른 용해도의 변화를 Table 1에 나타내었다. β-CD 중합체의 종류에 따라 4-dimethylaminoazobenzene에 대해서는 β-CD 단위체보다 4~6배, methyl red에 대해서는 β-CD 중합체 첨가시 용해도가 약 2배까지 증가하였다. 이는 β-CD 중합체의 용해도가 β-CD 단위체의 용해도보다 더 컸다는 기존의 보고^(17,20)

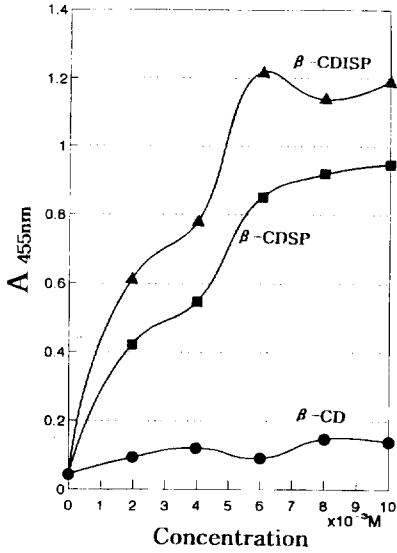


Fig. 5. Effect of β -CD monomer (β -CD), β -CD soluble polymer (β -CD SP), β -CD insoluble polymer (β -CD ISP) concentration on the solubility of 4-dimethylaminoazobenzene. 4-Dimethylaminoazobenzene concentration= 1×10^{-3} M.

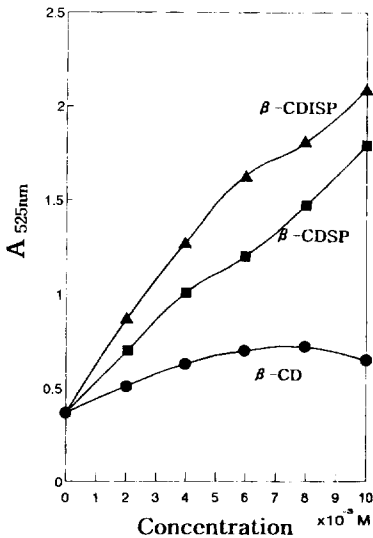


Fig. 6. Effect of β -CD, β -CD SP, β -CD ISP concentration on the solubility of methyl red. Methyl red concentration= 2×10^{-3} M.

와 일치하는 결과이다. 감귤류의 대표적 쓴맛 성분인 naringin의 경우에는 β -CD와 β -CD 중합체의 포집 복합체 형성능을 용해도를 비교하여 결정하였다(Fig. 7). β -CD보다는 β -CD 중합체의 포집능력 효과가 훨씬 컸으며 첨가한 CD의 불농도가 증가할수록 용해도의 차이가 줄어들어 가는 것으로 나타났다. 이는 naringin과의 포

Table 1. Solubility of β -CD, β -CD soluble polymer, and β -CD insoluble polymer complex at 30°C

Substrate	Solubility (S/S ₀) ¹⁾		
	β -CD ²⁾	β -CD SP ³⁾	β -CD ISP ⁴⁾
4-dimethylaminoazobenzene	2.8	12.8	18.1
methyl red	1.7	2.7	3.4

¹⁾S=Solubility in aqueous solutions, S₀ = Solubility in acetate buffer.

²⁾ β -CD= β -CD monomer (4×10^{-3} M).

³⁾ β -CD SP= β -CD soluble polymer (4×10^{-3} unitM).

⁴⁾ β -CD ISP= β -CD insoluble polymer (4×10^{-3} unitM).

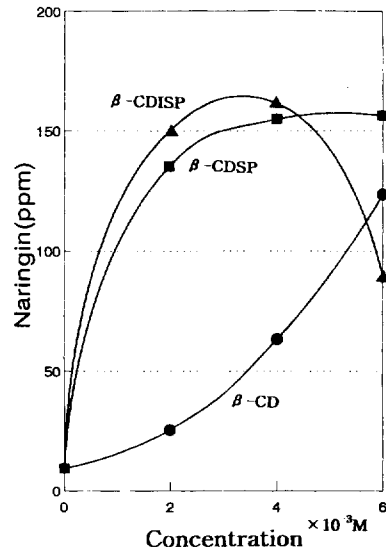


Fig. 7. Effect of β -CD, β -CD SP, β -CD ISP concentration on the solubility of naringin. Naringin concentration= 3×10^{-3} M.

집 복합체 형성에서 β -CD 중합체가 1:1의 stoichiometry를 따르기보다는 근접한 β -CD 작용기와의 상호작용으로 β -CD보다 더 빨리 naringin과의 용해 평형에 도달하였기 때문이다. Naringin은 용해도가 극히 작아 β -CD에서는 결정을 형성하였으나, β -CD 수용성 및 불용성 두 중합체에서는 어느 경우에서도 naringin의 결정을 관찰할 수 없어 naringin의 용해도가 중합체와 공존시 증가함을 알 수 있었다(photograph not presented here).

한편, β -CD는 색소물질들과 반응하면 색소물질의 분광 특성에 영향을 준다고 알려져 있다⁽¹⁰⁾. 4-Dimethylaminoazobenzene에 β -CD, 수용성 β -CD 중합체, 불용성 β -CD 중합체를 첨가하였을 때 β -CD 종류에 관계없이 몰흡광계수가 증가하고 흡수 극대 파장이 455 nm로부터 30-33 nm씩 줄어들어 가는 것으로 나타났다. 특

히 불용성 β-CD 중합체의 첨가 효과가 β-CD 혹은 수용성 β-CD 중합체보다 컸으며 첨가 물농도를 4×10^3 unitM 에서 8×10^3 unitM로 증가시켰을 경우 물흡광 계수가 β-CD 단위체를 제외하고 약 2배까지 증가하였다. Methyl red의 경우에서도 4-dimethylaminoazobenzene와 비슷한 경향을 보여주었는데, β-CD, 수용성 β-CD 중합체, 불용성 β-CD 중합체의 첨가에 의해 물흡광계수가 증가하고(1.3~1.6배) 흡수 극대 파장(525 nm)은 약 3~4 nm 줄어들었다. 이는 두 색소물질의 chroman ring이 β-CD 중합체의 공동 내로 포접되었음을 의미한다.

β-CD 중합체의 포접복합체 형성능이 소수성 유기물질 및 감귤류 유래 쓴맛 성분에 대해 β-CD 단위체보다 큰 것으로 나타났으며, 한외여과를 통하여 분리한 수용성 β-CD 중합체를 생물반응기내에서 운용하면 감귤류 가공제품에 존재하는 쓴맛 성분 제거 공정의 개발이 가능하다고 판단된다.

요 약

Epichlorohydrin을 이용하여 β-CD 중합체를 제조한 후 차단분자량 10,000인 막(YM 10)을 이용하여 수용성 β-CD 중합체와 불용성 β-CD 중합체를 분리하였다. 최적분리 조건은 막횡단압력 51.7 kPa, 운용 온도 35°C, 용적농축비 10이었으며, 이때의 flux는 0.025 mL/cm²/min 이었다. 겔 투과 크로마토그래피 결과 수용성 중합체의 중합도는 2~8, 불용성 중합체는 10 이상으로 나타났으며, 이들 β-CD 중합체와 소수성 물질들과의 포접 형성능을 비교하였다. 색소물질인 4-dimethylaminoazobenzene과 methyl red를 이용하여 β-CD와 β-CD 중합체와의 포접 능력을 측정하였다. 포접 복합체 형성 여부를 간접적으로 알 수 있는 분광학적 변화를 측정한 결과 두 색소물질 흡광도의 강도가 증가하였으며 최대 흡광도 위치가 변하였다. 감귤류의 주된 flavonoid이며 쓴맛물질인 naringin은 물에 대한 용해도가 낮으나 β-CD 중합체와 포접복합체를 형성함으로써 수용성이 증가하였다. β-CD 단위체보다는 β-CD 중합체의 포접능력이 훨씬 강하였으며, 중합도별 포접능력에 있어 불용성 β-CD 중합체와 수용성 β-CD 중합체간에 큰 차이는 나타나지 않았다. β-CD 단위체는 용해도가 극히 낮아 쓴맛 물질 제거 이용에 있어 제한이 있는 반면, 수용성 β-CD 중합체는 용해도가 높아 감귤류 등으로부터 쓴맛 성분을 감소시키는 공정에의 이용 가능성이 높은 것으로 나타났다.

감사의 글

본 연구는 1994년도 이화여자대학교 연구비의 지원으로 수행된 연구결과로서 이에 감사드립니다.

문 헌

1. Fellers, P.J., Carter, R.D. and de Jager, G.: Influence of limonin on consumer preference of processed grapefruit juice. *J. Food Sci.*, **52**, 741 (1987)
2. Rouseff, R.L.: *Bitterness in Foods and Beverages*. Elsevier Science Publishing Co. Inc., New York (1990)
3. 은종방, 정영민, 우건조: 감귤과육 및 과피의 식이 섬유와 플라보노이드 검색 및 정량. *한국식품과학회지*, **28**, 371 (1996)
4. Hernandez, E., Couture, R., Rouseff, R., Chen, C.S. and Barros, S.: Evaluation of ultrafiltration and adsorption to debitter grapefruit juice and grapefruit pulp wash. *J. Food Sci.*, **57**, 664 (1992)
5. Berry, R.E. and Tatum, J.H.: Bitterness and immature flavor in grapefruit: Analyses and improvement of quality. *J. Food Sci.*, **51**, 1368 (1986)
6. Ozaki, Y., Ayano, S., Miyake, M., Maeda, H., Ifuku, Y. and Hasegawa, S.: Limonoid glucosides in juices of Satsuma Mandarin (*Citrus unshiu* Marc.). *Biosci. Biotech. Biochem.*, **56**, 836 (1992)
7. Manlan, M., Matthews, R.F., Rouseff, R.L., Littell, R.C., Marshall, M.R., Moye, H.A. and Teixeira, A.A.: Evaluation of the properties of polystyrene divinylbenzene adsorbents for debittering grapefruit juice. *J. Food Sci.*, **55**, 440 (1990)
8. Hasegawa, S., Vandercook, C.E., Choi, G.Y., Herman, Z. and Ou, P.: Limonoid debittering of citrus juice sera by immobilized cells of *Corynebacterium fascians*. *J. Food Sci.*, **50**, 330 (1985)
9. Tsen, H.Y. and Yu, G.K.: Limonin and naringin removal from grapefruit juice with naringinase entrapped in cellulose triacetate fibers. *J. Food Sci.*, **56**, 31 (1991)
10. Szejtli, J.: *Cyclodextrin Technology*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands (1988)
11. Konno, A., Misaki, M., Toda, J., Wada, T. and Yasumatsu, K.: Bitterness reduction of naringin and limonin by β-cyclodextrin. *Agric. Biol. Chem.*, **46**, 2203 (1982)
12. Shaw, P.E. and Wilson, C.W.III: Debittering citrus juices with β-cyclodextrin polymer. *J. Food Sci.*, **48**, 646 (1983)
13. Shaw, P.E. and Buslig B.S.: Selective removal of bitter compounds from grapefruit juice and from aqueous solution with cyclodextrin polymers and with Amberlite XAD-4. *J. Agric. Food Chem.*, **34**, 837 (1986)
14. Wagner, C.J.Jr., Wilson, C.W.III and Shaw, P.E.: Reduction of grapefruit bitter components in a fluidized β-cyclodextrin polymer bed. *J. Food Sci.*, **53**, 516 (1988)
15. Harada, A., Furue, M. and Nozakura, S.: Inclusion of aromatic compounds by a β-cyclodextrin-epichlorohydrin polymer. *Polym. J.*, **13**, 777 (1981)

16. Dubois, M., Gilles, K.A., Hamilton, J.K., Rebers, P.A. and Smith, F.: Calorimetric method for determination of sugars and related substances. *Anal. Chem.*, **28**, 350 (1956)
 17. Harada, A., Furue, M. and Nozakura, S.: Cyclodextrin-containing polymers. 2. Cooperative effects in catalysis and binding. *Macromolecules*, **9**, 705 (1976)
 18. Cheryan, M.: *Ultrafiltration Handbook*. Technomic Publishing Co., Lancaster, PA (1986)
 19. Harada, A., Furue, M. and Nozakura, S.: Cyclodextrin-containing polymers. 1. Preparation of polymers. *Macromolecules*, **9**, 701 (1976)
 20. Furue, M., Harada, A. and Nozakura, S.: Preparation of cyclodextrin-containing polymers and their catalysis in ester-hydrolysis. *Polym. Lett. Edit.*, **13**, 357 (1975)
-
- (1997년 2월 13일 접수)