KOREAN J. POST-HARVEST SCI. TECHNOL. AGRI. PRODUCTS
Vol. 4. No. 2, pp. 181~187

조생온주 밀감의 품종에 따른 Flavonoids 함량 분석에 관한 연구

이창환 · 강영주

제주대학교 식품공학과

HPLC Analysis of Some Flavonoids in Citrus Fruits

Chang-Hwan Lee and Yeung-Joo Kang

Department of Food Science and Technology,
Cheju National University, Cheju

Abstract

New HPLC method was developed for determination of some flavonoids such as naringin, hesperidin, neohesperidin, rutin, quercitrin, naringenin, hesperetin and apigenin and their contents in citrus juice and citrus peel from citrus varieties grown in Cheju. Detection was at 280nm and reverse phase μ-Bondapak C-18 column was used. Water/methanol/acetic acid as the mobile phase was better than water/acetonitrile/acetic acid. Flavonoids were more stable in 20% n,n-dimethylformamide in methanol(20% DMF) than methanol and pH 12 adjusted by 1N-sodium hydroxide solution. Standard flavonoid solutions were injected three times consecutively and the reproduciability was 0.236 to 3.550%. Correlation coefficient of the calibration curve was 0.9946 to 0.9999. The extraction efficiency of hesperidin from citrus peel was evaluated with different extraction method such as reflux, ultra-sonicating method, using three solvents (aqueous solutions with pH12 adjusted by 1N-sodium hydroxide, methanol and 20% DMF), respectively. The reflux for 4 hour in 20% DMF was the most efficient of the tested methods and solvents, and recovery percentage were 78.0~130.0%. Flavonoids were determined in citrus juice. Naringin was 68.2mg/100㎖ in Natsudaidai, Hesperidin were 85.6mg/100㎖ in Sankyool and Neohesperidin was 25.3mg/100㎖ in Dangyooja. Flavonoids were determined in citrus peel. Naringin was 110mg/g in Dangyooja, Hesperidin was 242mg/g in Hungjin and Neohesperidin was 87.9mg/g in Dangyooja.

Key words : citrus, flavonoids, HPLC determination

서 론

제주도의 감귤은 품종도 다양할뿐더러 생산량도 1988년 412,660 M/T에서 1992년 718,700 M/T으로

Corresponding author : Yeung-Joo Kang Dept. Food Sci & Tec. Cheju National University, 1, Ara-Don, Cheju 690-756, Korea

계속 증가 추세에 있다[1]. 이들 감귤류의 주성분으로는 식품학적으로 중요한 당 및 유기산과 생리적으로 중요한 비타민 및 flavonoids가 있다.

Flavonoids 분석법으로는 Davis법, 자외부 흡광광도법, 박층크로마토크라피법, HPLC법, GC법[2] 등이 있으나 HPLC법이 가장 정확한 방법으로 알려지고 있다[3].

지금까지 보고된 flavonoid의 HPLC 분석방법들은 유사한 성질의 그룹별로 분석되고 있으며, naringin, hesperidin, neohesperidin, rutin, quercitrin, naringenin, hesperetin들을 동시에 분석한 방법은 보고된 바 없다. 따라서 본 연구에서는 감귤류 flavonoids중 다량성분으로 존재하면서 식품학적으로 중요한 naringin, hesperidin, neohesperidin과 미량성분인 rutin, quercitrin, naringenin, hesperetin, apigenin 성분들을 HPLC에 의해서 동시에 정량분석할 수 있는 최적조건을 구명하고, 이 방법에 의해서 제주도산 감귤류 주요 품종 11종의 flavonoids를 분석하여 함량을 조사하였다.

재료 및 방법

감귤시료

제주도에서 재배되고 있는 1993-1994년도산 감귤류를 산지에서 채취하여 실험에 사용할 때까지 비닐포장하여 7℃에서 보관하면서 시료로 사용하였다 (Table 1).

추 출

감귤과피에서 flavonoids의 추출 : 홍진조생온주를 박피하고 껍질을 가지고 15,000rpm에서 15분간 균질화하고 1g을 취하여 1N-NaOH로 pH 12로 조정한 수용액, methanol, 20% DMF를 각각 20㎖씩을 가하여 30분, 1, 4, 6, 8시간 초음파진탕 또는 2, 4, 6, 8시간 수욕상 환류추출하였다. 추출액을 냉각한 후 Whatmann no. 1 여과지로 여과하고 동일한 용매로 세척하여 넣어 25㎖로 하였다. 이 액을 0.45㎛ filter로 여과하여 분석하였다.

쥬스의 전처리 : 시료를 박피한 후 종실을 제거하고 쥬스기(마마전기)를 사용하여 착즙하고 3000rpm에서 10분 동안 원심분리(Hanil Industrial Co. H50A-8)한 후 상층액을 분리하였다. 분리한 상층액을 Whatmann no. 1 여과지로 여과한 후 0.45㎛ filter로 여과하여 HPLC로 즉시 분석하였다.

HPLC 분석법

이동상의 선택 : 이동상의 pH에 따른 flavonoids의 분리효과를 살피기 위하여 50% methanol에 초산을 가하여 각각 pH를 3.5, 4.0, 4.5, 7.0으로 조정하여

Table 1. Sampling regions and scientific name of citrus varieties

Common or Local name		Scientific name*	Sampling regions
Yooja	(YJ)	C. junos SIEB. TANAKA	Hahyo Seogwipo
Iyo	(IY)	C. iyo HORT. ex TANAKA	Hwasun Andeok
Navel Orange	(NO)	C. sinensis OSBECK	Hwasun Andeok
Hungjin	(HJ)	C. unshiu CV. OKISTU	Dosun Seogwipo
Sudachi	(SC)	C. sudachi HORT. ex SHIRAI	Hawon Seogwipo
Meiwa Kumquat	(MK)	Fortunnella crassifolia SWINGLE	Dosun Seogwipo
Sankyool	(SK)	C. nippokoreana TANAKA	Samdalri Songsan
Dangyooja	(DJ)	C. grandis OSBECK	Napup Aewol
Natsudaidai	(ND)	C. natsudaidai HAYATA	Shinyeari Namwon
Kinkôji	(KK)	C. obovoidea HORT. ex TAKAHASHI	Dosun Seogwipo
Sanbôkan	(SB)	C. sulcata HORT. ex TANAKA	Shinyeari Namwon

( ) abbreviations
* 金[4]

이동상으로 하고, 1.5㎖/min 유속으로 표준액을 10㎕ 주입하여 분석하였다. 이 예비실험에서의 결과를 바탕으로 모든 이동상 1000㎖에 초산 5㎖를 첨가하였고, 이동상으로서 acetonitrile/water/acetic acid 및 methanol/water/acetic acid 조성에 대하여 검토하였으며, 이 실험에서 얻은 결과에 따라 Table 2와 같은 HPLC 분석조건을 설정하였다.

매를 선택하였다.

재현성 : 20% DMF에 용해한 표준액 10㎕를 HPLC로 3회 분석하여 재현성을 측정하였다.

검량선 : 20% DMF에 용해한 표준액 5, 10, 20, 40 ㎕를 HPLC로 분석하여 검량선을 작성하였다.

첨가회수율 : 홍진조생온주의 과피를 균질화한 것 1g을 취하여 표준액 10㎖ 및 20% DMF 10㎖를 가하여 수욕상에서 4시간 환류추출하고 Whatmann no. 1 여과지로 여과하고 20% DMF로 세척한 후 25㎖로 정용하였다. 이 액을 0.45㎛ filter로 여과하여 분석하였다[5].

Table 2. Analytical conditions for flavonoids by HPLC

Instrument : Waters Associates HPLC system (Detector Model 486)		
Column : μ-Bondapak C-18 (3.9mm I.D. × 300mm L., 10μm)		
Detector wavelength : 280nm		
Flowrate : 2.0 ㎖/min		
Injection volume : 10 ㎕		
Column Temp. : Room Temp.		
Mobile Phase :	0-15min	H_2O/Methanol/Acetic acid (85/15/0.5)
	15-20min	H_2O/Methanol/Acetic acid (70/30/0.5)
	20-50min	H_2O/Methanol/Acetic acid (40/60/0.5)

표준품의 용해 및 안정성을 위한 용매선정 : 표준용액 조제 후 분석시까지의 안정성을 검토하기 위해서 표준품을 1N-NaOH로 pH 12로 조정한 수용액 40㎖에 용해하고 12.5% meta-phosphoric acid를 가하여 pH 7.6으로 조정한 후 물을 가하여 50㎖로 정용하여 Table 3과 같은 농도로 하였다. 한편, 위와 동일한 표준품을 취하여 각각 methanol, 20% DMF(n,n-dimethylformamide와 methanol을 20:80의 부피비로 혼합)에 용해시켜 Table 1과 같은 농도로 하여 표준액으로 하였다. 이 세가지 표준용액을 냉장저장하면서 0, 4, 24, 60시간 간격으로 Table 2와 같은 조건에서 분석하여 용해가 쉽고 안정성 있는 용

Table 3. Concentration of flavonoids for HPLC analysis

Flavonoids	Abbreviations	Concentration (㎍/㎖)
Naringin	(NG)	74
Hesperidin	(HD)	82
Neohesperidin	(NHD)	76
Rutin	(RT)	184
Quercitrin	(QCT)	116
Naringenin	(NGN)	54
Hesperetin	(HT)	46
Apigenin	(AG)	120

표준품 및 기타시약

HPLC분석에 사용된 표준품으로서 naringin, hesperidin, rutin, quercitrin, naringenin 및 hesperetin은 Tokyo Chemical Ins.(Japan) 제품을, neohesperidin과 apigenin은 Sigma Co. 제품을 사용하였으며, HPLC 분석조건 검토 및 감귤류 flavonoids 분석을 위한 표준품의 농도는 Table 3과 같다. 실험에 사용된 methanol, acetonitrile, water는 HPLC용을 사용하였으며, acetic acid, metaphosphoric acid, n,n-dimethylformamide는 특급을 사용하였다.

결과 및 고찰

Flavonoids의 HPLC 분석조건

이동상의 선택 : pH와 retention time과의 관계로

Table 4. Reproduciability of peak area and retention time in flavonoids analysis

	Peak area		Retention time(min)	
	Mean	RSD(%)	Mean	RSD(%)
Naringin	1197957	0.26	32.14	0.14
Hesperidin	1264464	0.32	33.02	0.11
Neohesperidin	1322857	0.39	34.08	0.12
Rutin	1571250	0.36	34.72	0.13
Quercitrin	1164247	0.24	37.84	0.11
Naringenin	1453688	0.40	40.83	0.09
Hesperetin	1448621	0.54	42.72	0.06

부터 naringenin과 hesperetin은 pH 4.5 이하에서 분리가 시작되어 pH 4.0 이하에서 완전히 분리가 되었는데 이러한 결과는 이온쌍크로마토크라피의 원리에 의해 분리가 촉진된 것으로 추정된다. 다른 성분들은 pH가 낮을수록 머무름시간이 빨라지는 효과는 있었으나 분리에 영향이 없었다. 이동상으로서 acetonitrile/water/acetic acid 보다 methanol/water/ acetic acid 를 사용한 경우에 각 flavonoids 성분들의 분리가 우수하게 나타나 본 실험에서 최적 이동상으로 선택하였으며, 표준액의 chromatogram은 Fig. 1과 같다.

표준품의 용해 및 안정성을 위한 용매선정 : Naringin, hesperidin, neohesperidin, quercitrin, naringenin, hesperetin은 모든 용매에서 시간경과에 따른 함량변화가 95~105% 범위로 안정하였다. Rutin은 methanol과 20% DMF에서 안정하였으나 NaOH수용액에서 불안정하여 증가하다가 감소하는 경향을 보였으며, apigenin은 모든 용매에서 급격히 증가후 감소하는 경향을 보여 매우 불안정하였다. 전체적으로 볼 때 20% DMF, methanol, NaOH수용액의 순서로 안정성이 우수하였으며, NaOH수용액에서는 용해가 용이한 반면에 분해가 쉬워 분해물질로 추정되는 물질이 검출되었다. 이는 알칼리수용액에서 분해한다는 보고[6]와 일치하였다. 따라서 표준용액은 20% DMF에 용해하여 사용하였다.

재현성 : 20% DMF에 용해한 표준액 10㎕를 3회 분석한 결과는 Table 4와 같다.

Table 4에서와 같이 peak area의 상대표준편차(RSD)는 0.24~0.54% 범위로 나타났으며, 머무름시간의 상대표준편차는 0.06~0.14% 범위로서 양호한 결과를 나타내었다. Rouseff[7]는 peak area의 상대표준편차가 naringin 0.47~1.06%, neohesperidin 0.40~1.27%의 범위이고 머무름시간의 상대표준편차가 naringin 0.27~1.08%, neohesperidin 0.034~0.92%의 범위라고 보고하였는데, 본 실험에서는 peak area의 상대표준편차가 naringin 0.26%, neohesperidin 0.39%이었고 머무름시간의 상대표준편차가 naringin 0.14%, neohesperidin 0.12%로 나타나 재현성이 우수하였다.

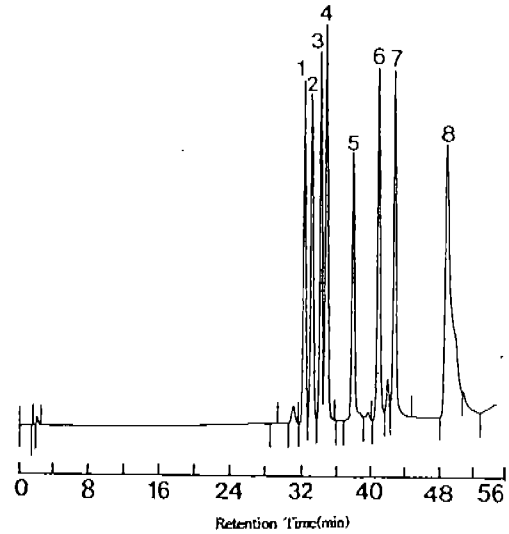

Fig. 1. HPLC chromatogram of flavonoids.
1: Naringin, 2: Hesperidin, 3: Neohesperidin
4: Rutin, 5: Quercitrin, 6: Naringenin
7: Hesperetin, 8: Apigenin

검량선 : 검량선의 상관계수(R)는 0.9969~0.9999 범위로서 Rouseff[7]가 보고한 0.999와 비슷한 결과를 나타내었다.

감귤과피에서 flavonoids의 추출 : 초음파진탕 보다는 수욕상 환류추출이 우수하였으며, 추출용매로서는 1N-NaOH로 pH 12로 조정한 수용액보다는 methanol이 우수하였고 methanol보다는 20% DMF가 우수하였다. Methanol에서는 6시간 환류추출한 경우에 추출효율이 가장 우수하여 원 등[8]의 보고와 일치하였으나, 20% DMF에서 4시간 환류추출한 경우가 추출효율이 더 우수하였기 때문에 본 실험에서는 20% DMF에서 4시간 추출한 결과를 선택하였다.

첨가회수율 : 회수율은 78.0~130.0%이었으며, quercitrin을 제외하면 회수율이 85.0~110.0%범위로 우수하였다. Quercitrin의 경우 회수율이 130.0%로 높게 나타난 것은 머무름시간이 quercitrin과 유사한 물질이 검출된 것으로 보인다. 堀川 등[9]은 온주밀감 쥬스에서 회수율이 hesperidin 102.4~105.8%, hesperetin 96.3~98.1%로 보고하였으며, Rouseff[7]는 오렌지 쥬스에서의 회수율이 naringin 97~102%, neohesperidin 93~98%로 보고하였는데, 본 실험에서 회수율이 naringin 85.7%, hesperidin 91.1%, neohesperidin 94.4% 및 hesperetin 107.8%로 저조한 이유는 실험방법상의 차이로서 가열하는 과정중에 분해가 된 것으로 추정된다.

제주산 감귤류의 flavonids 함량

감귤쥬스 및 감귤과피 중의 flavonoids를 분석한 HPLC chromatograms은 Fig. 2에 나타내었으며, flavonoids의 함량은 Table 5에 나타내었다.

감귤쥬스 중의 naringin 함량은 하귤 68.2mg/100 mℓ이었으며, 이예감, 네블, 홍진에서는 검출되지 않았

Table 5. Composition of flavonoids in citrus juice and citrus peel

Citrus varieties**		Flavonoids*						
		NG	HD	NHD	RT	QCT	NGN	HT
Juice (mg/100mℓ)	YU	8.02	9.03	4.28	ND	ND	ND	ND
	IY	ND	6.60	ND	ND	ND	ND	ND
	NO	ND	10.4	ND	0.52	ND	ND	ND
	HJ	ND	18.1	ND	1.81	0.53	ND	ND
	SC	7.89	7.49	5.04	ND	ND	0.08	ND
	MK	ND	2.67	ND	ND	0.53	ND	ND
	SK	ND	85.6	ND	ND	ND	ND	ND
	DJ	42.5	ND	25.3	ND	ND	ND	ND
	ND	68.2	ND	15.7	ND	ND	ND	ND
	KK	30.2	1.13	10.5	ND	ND	ND	ND
	SB	ND	17.9	ND	ND	ND	ND	ND
Peel (mg/g,dry basis)	YU	16.9	28.3	19.3	ND	ND	ND	ND
	IY	ND	116	ND	ND	1.24	ND	ND
	NO	ND	112	ND	ND	ND	2.67	ND
	HJ	ND	242	ND	ND	ND	ND	ND
	SC	16.3	55.9	42.9	ND	ND	ND	ND
	MK	ND	2.98	1.47	ND	ND	ND	ND
	SK	ND	129	ND	ND	ND	ND	ND
	DJ	100	ND	87.9	ND	ND	0.29	0.28
	ND	110	ND	34.4	ND	1.42	0.20	0.30
	KK	58.5	6.22	35.1	ND	ND	0.53	0.44
	SB	ND	164.8	ND	1.08	ND	ND	ND

* See Table 3 for the names of flavonoids.
** See Table 1 for the names of citrus varieties.
ND: Not detected

다. 이 결과는 natsdaidai에서 50mg/100g이라는 보고[10]와 비슷하였으며, 이예감과 네블에서[10], 온주밀감에서[9, 11] naringin이 검출되지 않았다는 보고와 일치하였다.

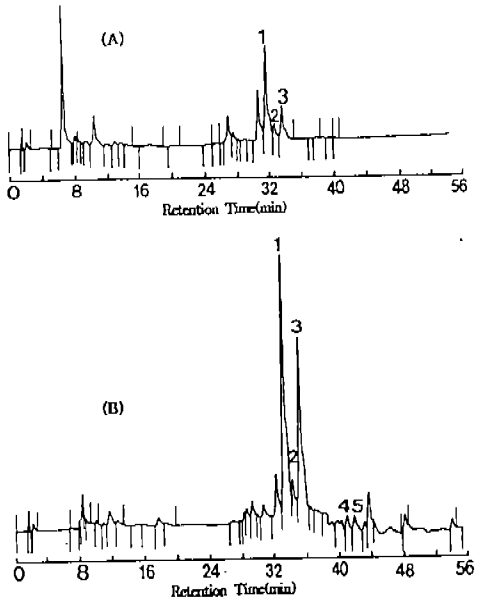

Fig. 2. HPLC chromatograms of juice(A) and peel(B) of Kinkôji.
1: Naringin, 2: Hesperidin, 3: Neohesperidin
4: Naringenin, 5: Hesperetin

감귤쥬스 중의 hesperidin 함량은 산귤에서 85.6mg/100㎖로 다른 품종에 비하여 가장 높게 나타났으며, 홍진 18.1mg/100㎖, 유자, 이예감, 네블 및 수다찌는 6~10mg/100㎖ 범위이었다. 이 결과와 온주밀감 쥬스에서 hesperidin 함량을 47~71mg/100㎖로 보고한 것[12]과 차이가 큰 것은 분석방법(인도페놀법)상의 차이이며, hesperidin 함량을 네블오렌지 쥬스 34~58mg/100g, 이예감쥬스 26~51mg/100g, 수다찌쥬스 3~7mg/100g, 유자 쥬스 11~17mg/100g으로 보고[13]한 것과 차이가 있는 것은 쥬스분석시에 小川 등[13]은 여과과정 이전에 NaOH로 flavonoids를 용해시킨 과정상의 차이로 생각된다. 또 온주밀감 쥬스에서 hesperidin 함량을 73.5mg/100㎖로 보고한 것[9]보다 함량이 낮은 것은 본 실험에서 쥬스를 여과하여 직접 분석하였지만, 增川 등[9]은 쥬스를 NaOH수용액으로 추출하여 분석하였기 때문인 것으로 추정된다. 한편 감귤쥬스 중의 hesperidin 함량을 홍진 26mg/100㎖로 보고한 것[14]과 함량이 가장 비슷하였는데 이는 쥬스를 여과하여 HPLC로 분석한 점이 동일하기 때문인 것으로 생각된다. 감귤쥬스 중의 neohesperidin 함량은 당유자에서 25.3mg/100㎖로서 가장 높았고, 이예감, 네블, 홍진, 금감, 산귤 및 삼보감에서는 검출되지 않았다.

감귤쥬스 중의 rutin은 홍진조생온주와 네블오렌지에서 0.52~1.81mg/100㎖로서, 오렌지 쥬스에서 rutin 함량을 0.3~1.22mg/1ℓ로 보고[15]한 결과와 비슷하였다.

감귤피 중의 naringin 함량은 하귤에서 110mg/g, 당유자에서 100mg/g이 검출되어 다른 품종보다 높게 나타났다. 이 결과는 Natsdaidai의 감귤피 중 naringin의 함량이 567mg/100g이라는 보고[10]보다 naringin의 함량이 매우 높게 나타났는데 이는 건조물 기준으로 함량을 계산하였기 때문이다. 감귤피 중의 hesperidin 함량은 홍진에서 242mg/g으로 유자, 금감 및 금귤자보다 함량이 높게 나타났으며, 이예감, 네블, 산귤 및 삼보감은 112~165mg/g 범위를 보여 함량이 높은 편이었다. 增川 등[9]은 시판되는 온주밀감 과피의 hesperidin 함량을 1341~2174mg/ 100g으로 보고하였는데, 이 실험에서 hesperidin의 함량이 매우 높게 나타난 것은 추출방법상의 차이와 건조물 기준으로 함량을 계산하였기 때문이다.

감귤피 중의 neohesperidin 함량은 당유자에서 87.9mg/g으로서 다른 품종보다 함량이 높았고, 이예감, 네블, 홍진, 산귤 및 삼보감에서는 검출되지 않았다.

전체적으로 볼 때 감귤피중 naringin, hesperidin 및 neohesperidin의 함량이 모든 품종에서 90% 이상을 나타내었으며, 세가지 성분만을 살펴볼 때 이예감, 네블, 홍진, 금감, 산귤 및 삼보감에서는 hesperidin이, 유자, 수다찌, 및 금귤자는 naringin, hesperidin, neohesperidin이, 당유자 및 하귤은 naringin과 neohesperidin이 주종을 이루었다.

요 약

본 연구에서는 8종의 flavonoids(naringin, hesperidin, neohesperidin, rutin, quercitrin, naringenin, hesperetin, apigenin)에 대하여 HPLC에 의한 동시 분석방법을 찾아내고, 제주도산 감귤류 주요품종 10종의 flavonoids를 분석하여 품종별로 그 함량을 조사하였기에 결과를 보고하고자 한다.

HPLC 검출파장은 280nm가 우수하였고, μ-Bondapak C-18 역상 칼람 및 50%-methanol을 사용하였다. 이동상으로 water/acetonitrile/acetic acid보다는 water/methanol/acetic acid의 분리능력이 우수하였다. 표준품을 용해하는데 사용한 용매는 20% DMF(n,n-dimethylformamide와 methanol을 20:80 부피비로 혼합)가 methanol 및 NaOH 수용액보다 시간 경과에 따른 함량변화가 작았다. 표준액을 3회 분석한 상대표준편차(RSD)는 0.236%~3.550%범위이었고, 검량선의 상관계수(R)는 0.9946~0.9999범위이었다. 감귤피에서 flavonoids의 추출효율은 20%DMF의 경우가 methanol 및 NaOH 수용액보다 좋았으며, 수욕상 환류추출이 초음파진탕 추출보다 우수하였고, 첨가회수율은 78.0~130.0% 범위를 나타내었다.

감귤쥬스의 flavonoids 함량은 하귤에서 naringin이 68.2mg/100㎖, 산귤에서 hesperidin이 85.6mg/100㎖, 당유자에서 neohesperidin이 25.3mg/100㎖이었다. 감귤피의 flavonoids 함량은 하귤에서 naringin이 110mg/g, 홍진에서 hesperidin이 242mg/g, 당유자에서 neohesperidin이 87.9mg/g이었다.

참 고 문 헌

1. 제주도: 제주통계년보. p.96(1993)
2. Casteele, K.V., Pooter, H.D. and Van Summre C.F.: Gas chromatograpic separation and analysis of trimethylsilyl derivatives of some naturally occurring non-volitile phenolic compounds and related substances. J. chromatogr., 121, 49-63(1976)
3. Ting, S.V., Rouseff, R.L.: Citrus fruits and their products. Marcel Dekker, New York, p.109(1986)
4. 金漢鏞: 濟州 在來 柑橘(Citrus spp.)의 分類와 有用形質 및 遺傳標識에 關한 硏究. 全南大學校 博士學位論文(1988)
5. 李昌煥 : HPLC에 의한 柑橘類 flavonoids 分析法에 關한 硏究. 濟州大學校 碩士學位 論文(1994).
6. Horowitz, R.M. and Gentili, B.: Taste and structure in phenolic glycosides. J. Agric. Food Chem., 17(4), 696-700(1969)
7. Rouseff, R.L.: Liquid chromatographic determination of naringin and neohesperidin as a detector of grapefruit juice in orange juice. J. Assoc. Off. Anal. Chem., 7(4), 798-802(1988)
8. 원도희, 이송득, 조정희, 강신정, 노희원, 정기숙, 황영식: 진피, 횡실 및 그 함유제제의 분석법. 국립보건원보, 23, 561-569(1986)
9. 増川健二, 小松廣由, 藤村紀夫, 福山 司, 福島正範, 石川 勉: 高速液體 クロマトグラフィホーによる溫州ミカン中のヘスペリジン及びその酵素分解物の定量. 日本食品工業學會誌, 32(12), 864-869(1985)
10. 福谷敬三, 宮本 等: 柑橘果實の 苦味物質の 含量と時期別變化. 日本食品工業學會誌, 30, 642-649(1983)
11. 이현유, 석호문, 남영중, 정동효: 한국산 감귤쥬스의 이화학적 성상. 한국식품과학회지, 19, 338-345(1987)
12. 飯野久榮, 太田英明, 渡邊敦夫, 大谷敏郎, 木村 進: 溫州ミカン用試作搾汁機によるミカン果汁の品質. 日本食品工業學會誌, 29(5), 283-289(1982)
13. 小川浩史, 福久一馬, 福本治次, 福谷敬三: 溫州ミカン透明果汁の製造に關わるヘスペリジンの變動. 日本食品工業學會誌, 37(3), 214-219(1990)
14. 이종욱, 신두호, 윤인화, 한판주: 한국산 감귤류의 가공특성에 관한 연구. 한국농화학회지, 32(1), 28-31(1979)
15. Simon, B.F., Perez-Ilzarbe, J., Hernandez, T., Gomez-cordoves, C. and Estrella, I.: Importance of phenolic compounds for the characterization of fruit juices. J. Agric. Food. Chem., 40(9), 1531-1535(1992)

(1997년 8월 8일 접수)