

전기투석에 의한 미숙온주밀감 주스의 탈산에 관한 연구

고원준¹ · 양민호 · 강영주*

¹제주도지방개발공사 · 제주대학교 식품생명공학과

Studies on Deacidification of Premature Citrus Juices by Electrodialysis

Won-Joon Ko¹, Min-Ho Yang, and Yeung-Joo Kang*

¹Jeju Provincial Development Corporation

Department of Food Bioengineering, Cheju National University

Abstract Juice obtained from premature citrus fruits was deacidified by electrodialysis (ED), and its physicochemical and functional properties were evaluated. Total acidities decreased from 3.15 (Aug), 1.62 (Sep), and 1.45% (Oct) to 2.37 (Aug), 0.86 (Sep), and 0.74% (Oct) by electrodialysis for 100 min, respectively, whereas °Brix to acid ratio increased, and pH and color remained almost unchanged. Free sugar content of premature citrus juice remained almost unchanged, while organic acid content decreased significantly. Narirutin and hesperidin contents among flavonoids slightly, but not significantly, decreased. K⁺, PO₄²⁻, SO₄²⁻, and Cl⁻ contents decreased by ED, with K⁺ content showing more than 60% decrease, while Na⁺ content increased 2.5-3.5 times. Total polyphenol content and electron-donating ability decreased slightly by ED, while nitrite-scavenging ability remained almost constant. Sensory evaluation indicated juice (Sep) subjected to ED processing to 12°Brix with sugar had the highest preference.

Key words: electrodialysis, deacidification, premature citrus fruit, °Brix to acid ratio

서 론

감귤의 생산량 감소와 품질의 고급화를 위해 미숙(청)과 상태인 8-9월에 약 5-10만톤 정도를 매년 나무에서 따서 폐기하는 수확 적과를 실시하고 있으나 미숙과 대부분이 폐기처분되어 과수원 주변 환경을 오염시키는 요인으로 작용하고 있다.

미숙과에는 완숙과보다 식이섬유 및 flavonoid 함량이 높으며, 감귤류 flavonoids는 항암, 항염증, 심혈관계 질환 예방 및 치료 등의 기능을 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). 따라서 미숙과의 풍부한 생리기능성분들을 이용할 수 있다면 미숙과의 자원화가 가능할 것이다. 하지만 미숙과에서 착즙된 주스는 높은 산 및 낮은 당 함량을 갖고 있다. 감귤주스가 기호성을 갖기 위해서는 당/산비가 12.5(4) 이상이 되어야 하지만 미숙 감귤주스는 당/산비가 1-2로 신맛이 상당히 강하여 풍미 향상을 위해서는 탈산이 필요하다. 감귤주스의 탈산 방법으로 미국 등지에서는 자몽주스에 대하여 이온교환수지를 사용하는 방법(5) 등이 보고되고 있으나 전체의 음이온 또는 양이온의 제거로 인하여 천연성이 부족하고 공정운용비용도 상당히 고가인 것으로 알려져 있다. 전기투석막 이용에 의한 탈산 방법 등도 알려져 있으나 그동안 발전된 막 이용기술에 비하면 상당히 낙후된

방법이다. 또한 온주밀감에 비해서 오렌지인 경우에는 산 함량이 낮은 과일을 원료로 사용하기 때문에 탈산 공정이 거의 필요 없는 실정으로 이에 대한 기술개발이 거의 없는 실정이다.

전기투석방법은 이온 교환 막을 통하여 직류 전위차에 따라 이온을 교환하는 막 공정으로 막의 특성에 따라 여러 식품산업 분야에 응용이 가능하며, 현재 탈염, 발효액 중에서 유기산의 분리 및 식이성 용액의 산성도 조정 등에 이용되고 있다.

최근 Kang 등(6)은 유기산 선택성 전기투석막과 한외여과시스템을 조합하여 산도 및 당/산비의 개선 가능성을 보고하고 있으나, 이 보고는 완숙 온주밀감 농축액에 대한 것으로 미숙온주밀감주스의 전기투석의 영향에 대해서는 좀 더 세밀한 연구가 필요하다.

따라서 본 연구에서는 8, 9, 10월에 제주지역에서 수확 적과하여 폐기되는 감귤 미숙(청)과를 자원화하기 위해 전기투석을 이용하여 착즙액의 과도한 유기산을 제거하고, 이화학적 특성 및 기능적 특성에 대한 전기투석의 영향을 조사하였다.

재료 및 방법

재료

본 실험에 사용한 감귤은 남제주군 표선면 소재 과수원에서 2004년 8월부터 10월까지 1개월 마다 적과에 의하여 발생된 감귤미숙(청)과를 산지에서 직접 수집하여 시료로 사용하였다.

시료의 전처리

본 실험에서 분석용 시료로 사용한 미숙(청)과는 세제로 2회씩 세척한 후 깨끗한 물로 다시 세척하였다. 그리고 과피와 과육을 함께 자동식 유압착즙기(Model A-30L, Leekun, Korea)로 1회 5

*Corresponding author: Yeung-Joo Kang, Department of Food Bioengineering, Cheju National University, Jeju 690-756, Korea
Tel: 82-64-754-3613

Fax: 82-64-755-3601

E-mail: yjkang@cheju.ac.kr

Received November 30, 2005; accepted January 27, 2006

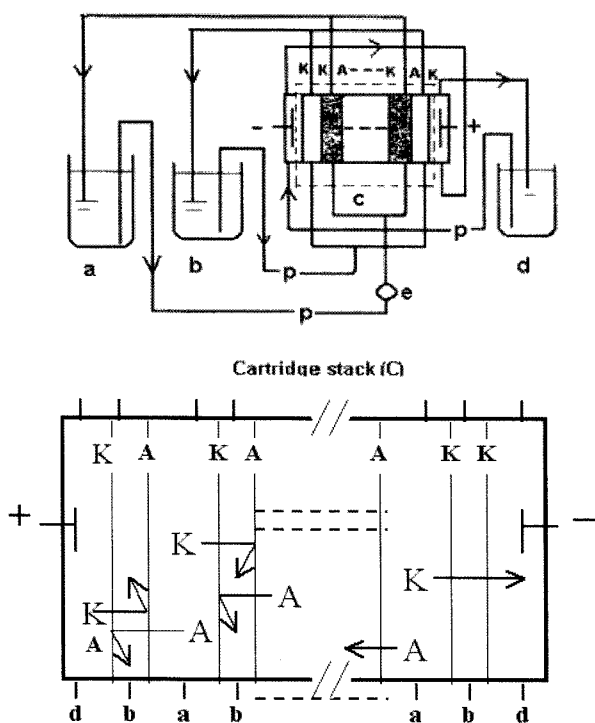


Fig. 1. Process flow sheet and cartridge stack of the electro dialyzer. A: anion and exchange membrane, a: sample juice, b: waste liquid, c: cartridge stack, d: electrolyte liquid, e: conductivity cell, p: pump.

kg씩 총 15 kg을 착즙한 후 80°C에서 20분간 살균하고, 1.5 L씩 동결저장하면서 분석용 시료로 사용하였다.

전기투석

감귤 중에 함유되어 있는 유기산을 제거하기 위하여 총 면적 550 cm²인 10쌍의 양이온-음이온 교환막으로 구성되어 있는 cartridge(AC-230-550, Asahi Chemical Co., Shizuoka, Japan)가 장착된 전기투석기(MicroAcylizer-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, 총산도를 측정하였고, 10분마다 가용성고형분(°Brix)을 측정하였다.

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 실온에서 측정하였으며, °Brix로 나타내었다. 감귤착즙액의 총 산도는 McAl-

lister의 방법(7)으로 측정하였다. 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(8)으로 측정하였다.

유리당 및 유기산

유리당 및 유기산 분석은 Kang 등(6)의 방법에 따라 표준물질로 glucose, fructose, sucrose(Sigma Chemical Co., USA) 및 citric acid, ascorbic acid(Sigma Chemical Co., USA)를 사용하여 HPLC(Spectrasystem, Spectra-Physics Co.)로 분석하였다.

플라보노이드

플라보노이드 분석은 Lee 등(9)의 방법에 따라 표준물질로 narinutin(Extrasynthese, 02100910, France)과, hesperidin 및 neohesperidin(Sigma Chemical Co., USA)을 dimethylsulfoxide/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.)에 의해 분석하였다.

이온

음이온 분석은 chloride(Shannon Co. Clare, Ireland), phosphate(Shannon Co. Clare, Ireland), sulfate(Shannon Co. Clare, Ireland)를 표준물질로 하여 이온크로마토그래피(DX-100, Dionex Inc.)로 분석하였으며, 양이온 분석은 sodium(Shannon Co. Clare, Ireland), potassium(Shannon Co. Clare, Ireland)을 표준물질로 하여 원자흡광광도계(AA-6701, Shimadzu, Japan)로 분석하였다.

항산화작용

총 폴리페놀 함량은 Folin-denis의 방법(10)으로 측정 한 후 (+)catechin으로 환산하였다. 전자공여작용은 감귤착즙액을 millipore filter(0.45 µm)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(11)으로 측정하였다.

관능검사

관능검사는 훈련된 관능요원 10명을 선발하여 미숙감귤착즙액과 전기투석 처리한 미숙감귤착즙액의 색, 향, 맛, 종합적 기호도를 비교하였으며, 100분 전기투석한 미숙감귤착즙액을 가지고 12°Brix로 가당을 한 후 5점 척도법으로 기호성을 조사하였다.

결과 및 고찰

이화학적 특성

적과시기별 미숙 감귤착즙액의 이화학적 성분변화를 Table 1에 나타내었다. 8, 9, 10월 감귤착즙액은 성숙됨에 따라 pH, 가용성

Table 1. Physicochemical properties of premature citrus juices at different picking date

Picking date	pH	°Brix	Total acidity (%)	Sugar/acid ¹⁾	Reducing sugar (%)	Color values		
						L	a	b
Aug. 22	3.12 ± 0.01	7.4 ± 0.07	3.15 ± 0.02	2.35	1.95 ± 0.00	39.90 ± 0.86	-6.87 ± 0.10	15.47 ± 0.59
Sep. 19	3.51 ± 0.01	7.2 ± 0.00	1.62 ± 0.00	4.44	2.64 ± 0.33	39.26 ± 1.50	-5.35 ± 0.06	19.89 ± 1.01
Oct. 20	3.66 ± 0.02	8.5 ± 0.07	1.45 ± 0.00	5.86	2.86 ± 0.15	44.17 ± 0.95	-4.70 ± 0.06	23.63 ± 0.25

¹⁾°Brix/total acidity ratio.

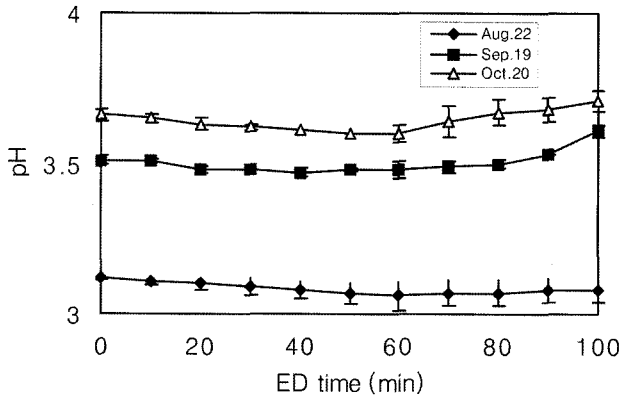


Fig. 2. Changes in pH of premature citrus juices during electro dialysis.

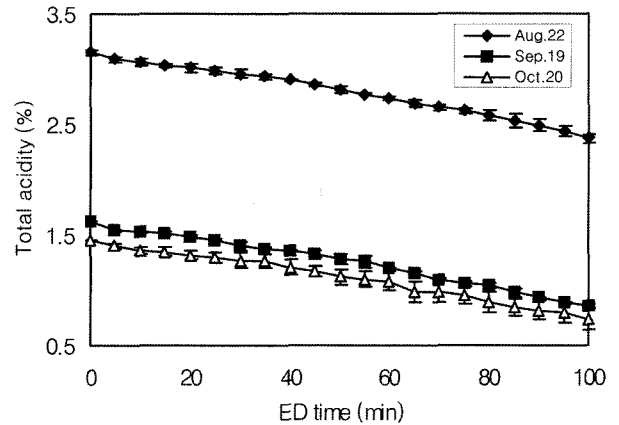


Fig. 3. Changes in total acidities of premature citrus juices during electro dialysis.

고형분, 환원당 함량이 증가하였으며, 총산 함량은 감소하였다. 또한 가용성고형분 함량이 증가하고 총산 함량이 감소하면서 당/산비는 2.35(8월)에서 5.86(10월)으로 약 1.5배 증가하였으며, 색도는 수확시기가 늦어질수록 L, a, b값 모두 증가하여 전체적으로 밝은 색을 띄는 것으로 나타났다. 이는 Kang 등(3)과 Park 등(4)이 미숙감귤의 숙성시기별 성분변화에 대해서 보고한 것과 총산, 당도 및 pH는 일치하였지만 색도는 약간 상이하게 나타났다. Han 등(12)은 제주산 감귤의 당산비는 품종에 따라 큰 차이를 보여 2.2-14.3에 이른다고 하였으며, 일반적으로 소비자가 선호할 수 있는 당산비는 12.5 이상이 되어야 하는 것으로 알려져 있다(4). 그러나 본 실험에서는 8, 9월 미숙과의 경우 과도한 산 함량과 적은 당 함량으로 인하여 그 자체로는 주스로 이용하기가 어렵고, 10월인 경우에도 총산 함량이 1.45%로 1% 이하를 원하는 소비자 기호도보다 상당히 높은 것으로 나타났다.

전기투석

미숙감귤착즙액을 100분동안 전기투석하면서 pH, °Brix, 총산, 전도도의 변화를 측정하였다. 전기투석을 하는 동안 감귤착즙액의 pH 변화는 거의 없거나 약간 증가하는 결과가 나타났다(Fig. 2). 전기투석에 의한 총산의 변화는 Fig. 3에 나타내었다. 8월 미숙감귤착즙액의 총산 함량은 3.15%에서 2.37%로, 9월은 1.62%에서 0.86%로, 10월은 1.45%에서 0.74%로 전기투석에 의해 각각 24.8%, 46.9% 및 49.0%가 감소하였다. 즉, 총산 함량은 성숙이 될 될수록 전기투석에 의한 감소율이 적었으며, 8월 미숙감귤착즙액의 경우에는 100분 전기투석 후에도 총산 함량이 2.37%로 매우 높게 나타나 기호도 측면에서 1% 이하로 떨어뜨리기 위해서는 이온교환막의 면적을 확대하거나, 전기투석 시간을 연장해야 할 것으로 생각된다. 그리고 총산 함량의 감소는 Kang 등(6)이 완숙과 농축액의 희석감귤주스 총산 함량이 전기투석에 의해 감소하였다고 보고한 것과 유사한 결과이다.

전기투석에 의한 °Brix 변화는 Fig. 4에 나타내었다. 100분 전기투석 하는 동안 8월 미숙감귤착즙액의 °Brix는 7.4에서 6.1로, 9월은 7.2에서 6.1로, 10월은 8.5에서 7.4로 전기투석에 의해 각각 17.6%, 15.3%, 12.9% 감소하였다. 이 같은 °Brix의 변화는 Kang 등(6)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 진행되며, 총산 함량의 변화와는 반대로 성숙이 될 될수록 제거정도가 큰 것으로 나타났다. 이러한 °Brix의 감소는 당도 및 기호도를 떨

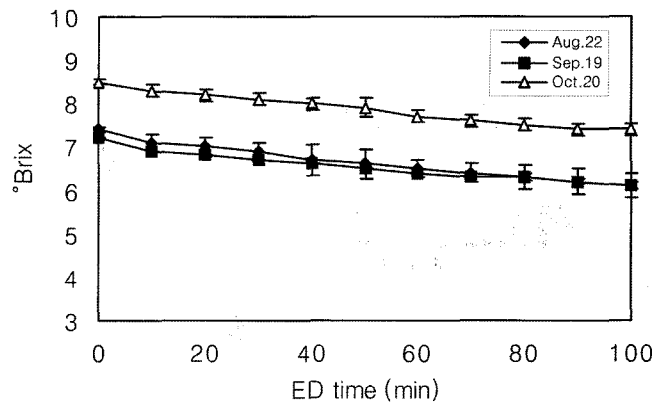


Fig. 4. Changes in °Brix of premature citrus juices during electro dialysis.

어뜨리는 요인이 되기 때문에 가당을 하거나 유기산 제거율을 고려하여 전기투석 시간을 적당한 조건으로 조정해야 할 것으로 생각된다.

Table 2는 각 시료에 대하여 전기투석을 50분 및 100분을 하였을 때 당산비, 환원당, 색도의 변화를 나타낸 표로 당산비가 2.35(8월), 4.44(9월), 5.86(10월)에서 100분 전기투석에 의해 2.57(8월), 7.09(9월), 10.00(10월)로 각각 9.4%, 59.7% 및 70.6%로 증가하였으며, 전기투석을 50분 이상 하였을 때 증가율이 더 크게 나타났다. 그러나 100분 전기투석 후에도 당산비가 12 이상을 원하는 소비자 기호도 보다는 여전히 당산비가 낮기 때문에 탈산주스 그 자체로 이용하기는 어렵지만, 농축액 희석용 또는 가당주스용으로 활용이 가능할 것으로 판단된다. 그리고 환원당은 전기투석에 의해 감소하였으나 유의적 차이는 없었으며, 색도도 거의 변화가 없었다. Kang 등(6)은 완숙과 농축액의 희석감귤주스 당산비가 전기투석에 의해 2.5배 증가하였고, 색도는 거의 변화가 없었다고 보고하였다.

유리당, 유기산 및 플라보노이드

전기투석에 의한 미숙감귤착즙액의 유리당, 유기산 및 플라보노이드의 함량변화를 Table 3에 나타내었다. 성숙됨에 따라 8, 9, 10월 감귤착즙액의 유리당과 ascorbic acid 함량은 증가하였으며, citric acid, 플라보노이드 함량은 감소하였다. 완숙과 주스의 flavonoid 함량은 Lee 등(13)이 흥진조생의 경우 naringin은 검출

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

Picking date	ED time (min)	Sugar/acid ¹⁾	Reducing sugar (%)	Color value		
				L	a	b
Aug.22	0	2.35	1.95 ± 0.00	39.90 ± 0.86	-6.87 ± 0.10	15.47 ± 0.59
	50	2.35	1.80 ± 0.13	40.09 ± 1.18	-6.91 ± 0.05	15.42 ± 1.00
	100	2.57	1.80 ± 0.12	40.10 ± 1.14	-6.98 ± 0.05	15.43 ± 0.84
Sep.19	0	4.44	2.64 ± 0.33	39.26 ± 1.50	-5.35 ± 0.06	19.89 ± 1.01
	50	5.08	2.36 ± 0.09	40.30 ± 0.76	-5.35 ± 0.02	20.59 ± 0.62
	100	7.09	2.38 ± 0.04	39.74 ± 1.17	-5.57 ± 0.06	20.00 ± 0.75
Oct.20	0	5.86	2.86 ± 0.15	44.17 ± 0.95	-4.70 ± 0.06	23.63 ± 0.25
	50	7.05	2.80 ± 0.21	45.20 ± 1.24	-4.51 ± 0.11	24.73 ± 0.52
	100	10.00	2.66 ± 0.29	44.50 ± 0.98	-4.82 ± 0.16	23.90 ± 0.45

¹⁾Brix/Total acidity ratio**Table 3. Free sugar, organic acid and flavonoids contents of premature citrus juices treated for 50 and 100 min by electro dialysis**

Picking date	ED time (min)	Free sugar (%)			Organic acid (%)		Flavonoids (µg/mL)		
		Fructose	Glucose	Sucrose	Citric acid	Ascorbic acid	Narirutin	Hesperidin	Neohesperidin
Aug.22	0	1.13 ± 0.02	1.16 ± 0.06	0.85 ± 0.04	3.16 ± 0.02	0.020 ± 0.00	162.30 ± 36.90	260.90 ± 4.63	4.08 ± 0.08
	50	1.09 ± 0.02	1.13 ± 0.03	0.78 ± 0.02	2.74 ± 0.01	0.017 ± 0.00	160.33 ± 46.90	256.11 ± 0.52	4.35 ± 0.05
	100	1.10 ± 0.02	1.15 ± 0.03	0.79 ± 0.05	2.24 ± 0.00	0.015 ± 0.00	160.23 ± 37.49	254.39 ± 7.50	5.20 ± 3.68
Sep.19	0	1.44 ± 0.04	1.54 ± 0.07	1.75 ± 0.10	1.66 ± 0.02	0.037 ± 0.00	154.44 ± 1.97	249.29 ± 5.23	16.43 ± 8.33
	50	1.39 ± 0.05	1.48 ± 0.07	1.68 ± 0.05	1.27 ± 0.02	0.034 ± 0.00	153.30 ± 2.00	243.96 ± 1.34	9.18 ± 5.57
	100	1.38 ± 0.05	1.47 ± 0.06	1.71 ± 0.07	0.81 ± 0.02	0.032 ± 0.00	153.04 ± 0.13	244.79 ± 3.66	7.66 ± 3.25
Oct.20	0	1.69 ± 0.10	1.69 ± 0.07	2.80 ± 0.10	1.52 ± 0.01	0.060 ± 0.00	132.44 ± 7.06	216.41 ± 6.33	6.64 ± 0.44
	50	1.64 ± 0.09	1.63 ± 0.06	2.71 ± 0.10	1.13 ± 0.06	0.058 ± 0.00	130.24 ± 20.22	211.80 ± 9.30	7.61 ± 5.38
	100	1.60 ± 0.06	1.57 ± 0.06	2.70 ± 0.18	0.69 ± 0.06	0.055 ± 0.00	129.74 ± 2.76	211.50 ± 4.48	9.55 ± 6.46

되지 않았고 hesperidin은 18.1 mg%라고 보고하였으며, Kim 등 (14)은 naringin이 1.95 mg%, hesperidin이 18.84 mg%라고 보고한 것과 비교해 볼 때 본 실험에서는 상당히 높은 것으로 조사되었다. 따라서 감귤 flavonoids의 기능성은 항알레르기작용, 항염증작용 및 항암작용 등이 보고되고 있으므로, 이러한 미숙감귤주스의 이용은 기호성은 부족하나 기능성 면에서는 좋은 소재가 될 수 있을 것이다. 그리고 온주밀감의 flavonoid는 hesperidin과 naringin이 주성분이라고 보고(1-2,4,15-16)되어 왔으나, 최근에는 온주밀감의 flavonoid 주성분이 narirutin과 hesperidin이라고 보고되고 있다(3,17).

미숙감귤착즙액의 100분 전기투석 결과 유리당은 거의 변화가 없었지만, 유기산 함량은 상당히 감소하였다. 감귤의 유기산 중에서도 함량이 가장 많은 citric acid는 3.16(8월), 1.66(9월), 1.52(10월)에서 전기투석에 의해 2.24(8월), 0.81(9월), 0.69(10월)로 100분 전기투석에 의해 각각 29.2%, 51.2%, 54.6% 감소하였으며, 전기투석을 50분 이상 하였을 때 감소율이 더 큰 것으로 나타났다. 이는 전기투석에 의해 citric acid가 제거되면서 총산함량의 감소에도 영향을 미친 것으로 생각된다. Flavonoids인 narirutin과 hesperidin의 함량은 100분 전기투석에 의해 약간 감소하였지만 유의적 차이는 없었으며, 미량인 neohesperidin은 불규칙하여 전기투석에 의한 영향을 판단할 수가 없었다. Kang 등(6)은 완숙과 농축액의 회석감귤주스를 전기투석한 결과 flavonoids 화합물 중 naringin과 hesperidin함량이 약간 감소하기는 하였지만 유의적 차이는 없었다고 보고하였다.

이온

전기투석에 의한 이온 함량의 변화를 Table 4에 나타내었다. 측정된 이온성분 중 $K^+ > PO_4^{2-} > Cl^- > SO_4^{2-} > Na^+$ 순으로 함유되어 있었고, 성숙됨에 따라 Na^+ , K^+ , PO_4^{2-} 는 감소하는 경향을 보이고, SO_4^{2-} , Cl^- 은 증가하는 경향을 보였다. 이는 감귤과육에서의 무기성분이 $K_2O > N > P_2O_5 > CaO > MgO > SO_4$ 순으로 함유되어 있고, K^+ 함량이 가장 많다고 보고(15,18)된 것과 일치하는 결과이다.

미숙감귤착즙액의 100분 전기투석 결과 K^+ , PO_4^{2-} , SO_4^{2-} , Cl^- 의 함량은 감소하였으며, 그 중에서도 K^+ 이 60% 이상으로 감소율이 가장 컸다. 그리고 K^+ , PO_4^{2-} , SO_4^{2-} 은 50분만 전기투석을 하여도 많이 감소하였으며, Na^+ 함량은 전기투석에 의해 오히려 2.5-3.5배 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 전기전도도는 8월 미숙감귤착즙액이 2에서 1.3으로, 9월은 1.6에서 0.6으로, 10월은 1.5에서 0.1로, 각각 35.0%, 62.5%, 93.3% 감소하였으며, 전기투석 초기에는 천천히 감소하다가 시간이 경과하면서 빠르게 감소하였다(Fig. 5). 그리고 성숙이 될수록 전도도의 감소율이 적고 천천히 감소하는 것으로 조사되었다. Kang 등(6)은 완숙과 농축액 회석감귤주스의 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

Table 4. Ion contents of premature citrus juices treated for 50 and 100 min by electro dialysis (µg/mL)

Picking date	ED time(min)	Sodium	Potassium	Phosphate	Sulfate	Chloride
Aug.22	0	15.83 ± 4.83	969.71 ± 15.93	172.29 ± 15.01	42.26 ± 6.59	77.82 ± 23.69
	50	34.31 ± 0.52	638.64 ± 61.36	132.13 ± 26.64	25.56 ± 0.21	98.07 ± 0.028
	100	41.18 ± 2.04	384.80 ± 9.00	121.26 ± 30.31	32.56 ± 17.74	66.72 ± 49.77
Sep.19	0	7.44 ± 0.07	867.01 ± 32.89	141.06 ± 23.02	39.55 ± 7.67	93.12 ± 13.16
	50	26.38 ± 1.23	451.67 ± 29.74	108.82 ± 4.66	15.61 ± 3.42	88.86 ± 10.93
	100	28.72 ± 1.22	186.93 ± 15.22	63.94 ± 0.43	16.36 ± 1.88	91.68 ± 7.46
Oct.20	0	12.61 ± 4.32	767.95 ± 260.11	137.54 ± 7.11	50.49 ± 12.08	129.19 ± 58.20
	50	30.80 ± 7.93	481.48 ± 56.96	116.13 ± 12.09	21.35 ± 1.91	95.33 ± 11.86
	100	33.49 ± 3.40	182.47 ± 31.81	74.55 ± 13.74	11.65 ± 0.30	81.47 ± 1.96

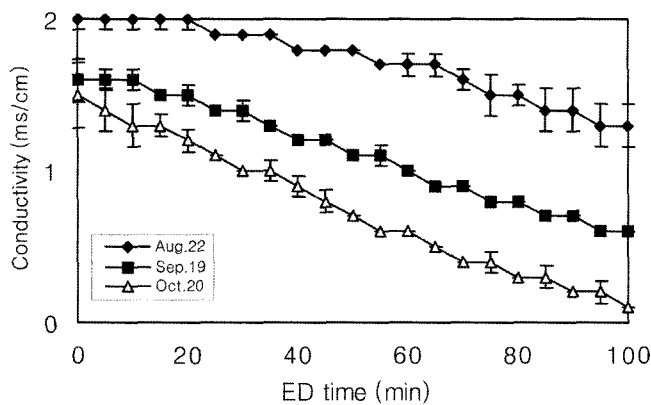


Fig. 5. Changes in conductivities of premature citrus juices during electro dialysis.

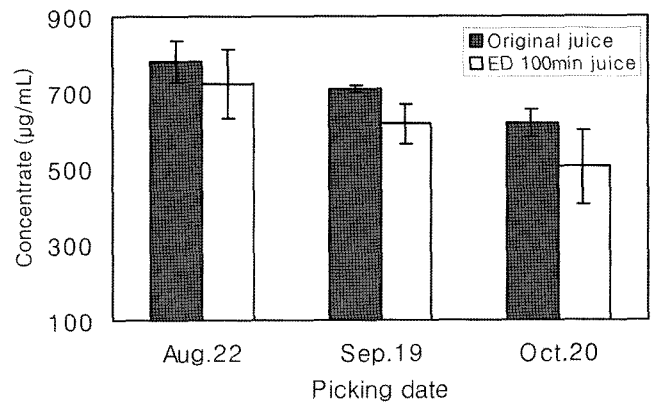


Fig. 6. Changes in total polyphenol contents of premature citrus juices by electro dialysis.

이온교환막에 대한 상대적 투과율이 citric acid 이온은 0.21-0.32 이고, Na⁺, K⁺의 1과 1.59보다 투과속도가 더 느리기 때문인 것으로 생각된다(20).

항산화효과

미숙감귤착즙액의 총 폴리페놀 함량은 성숙이 덜 될수록 함량이 높은 것으로 나타났고, 100분 전기투석에 의해 8월은 782.21 µg/mL에서 722.64 µg/mL로, 9월은 708.93 µg/mL에서 616.91 µg/mL로, 10월은 617.24 µg/mL에서 503.66 µg/mL로 각각 7.6, 13.0, 18.4% 감소하였으며, 성숙이 덜 될수록 전기투석에 의한 감소가 적은 것으로 나타났다(Fig. 6). Park 등(4)은 미숙과의 과피, 과육 부위를 열수추출한 액의 총 폴리페놀 함량이 과육과 과피가 15.78, 37.59 mg%였다고 보고하였고, Kang 등(3)은 분말보다 착즙액에서 총 폴리페놀 함량이 높고, 8-10월 감귤착즙액의 총 폴리페놀 함량이 78.2-70.9 m%로 시기가 늦어질수록 감소하였다고 보고하였다. 본 실험에서의 총 폴리페놀 함량은 Kang 등(3)과 유사하였지만 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.

미숙감귤착즙액의 전자공여작용은 수확시기에 따른 차이가 거의 없었고, 100분 전기투석에 의해 8월은 61.64%에서 54.71%로, 9월은 55.64%에서 49.59%로, 10월은 59.3%에서 55.98%로 약간 감소하였지만 전체적으로 50% 이상의 전자공여 효과가 있는 것으로 나타났다(Fig. 7). 전자공여 작용은 활성 라디칼에 전자를 공여하여 식품 중의 지방질 산화를 억제하는 목적으로 사용되고 있을 뿐만 아니라, 인체 내에서 활성라디칼에 의한 노화를 억제하

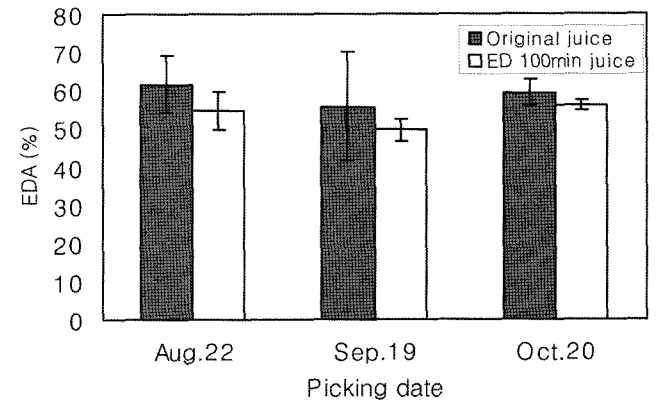


Fig. 7. Changes in electron donating abilities (EDA) of premature citrus juices by electro dialysis.

는 목적으로 이용되고 있다(21). Park 등(4)은 미숙과의 과피와 과육의 전자공여 효과가 47.8%와 64.1%로 과육이 과피보다 높았고, Kang 등(3)은 감귤착즙액의 전자공여 효과가 55.6-61.6%였다고 보고하였으며, 본 실험의 원재료 함량에서도 이와 유사한 결과를 나타내었다.

사람의 위내 pH와 비슷한 pH 1.2에서의 아질산염 소거효과를 Fig. 8에 나타내었다. 발암성 인자인 아질산염 소거효과는 전기투석에 의해 8월은 52.48%에서 53.62%로, 9월은 48.76%에서 48.09%로, 10월은 51.12%에서 43.68%로 10월의 경우는 약간 감소하였으나 전체적으로 거의 변화가 없었다. Park 등(4)은 아질산염이 발암성 니트로사민을 생성하기 때문에 아질산염을 효과적

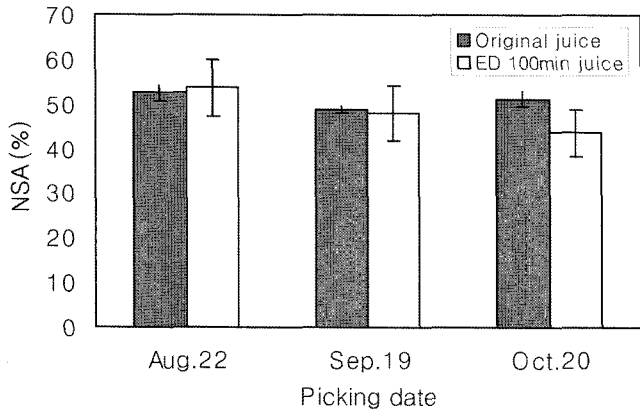


Fig. 8. Changes in nitrite scavenging abilities (NSA) of premature citrus juices by electro dialysis at pH 1.2.

Table 5. Sensory evaluation of original premature citrus juice and juice prepared by electro dialysis for 100 min

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

Hedonic scale (+: good, -: bad).

Table 6. Sensory evaluation of premature citrus juices adjusted to 12°Brix with sugar after electro dialysis for 100 min

Parameters	Aug.22	Sep.19	Oct.20
Flavor	2.0 ± 0.47	3.0 ± 0.39	3.5 ± 0.53
Color	2.0 ± 0.24	3.0 ± 0.46	4.0 ± 0.25
Taste	1.5 ± 0.16	4.0 ± 0.25	3.0 ± 0.39
Overall acceptability	2.0 ± 0.24	4.0 ± 0.00	3.5 ± 0.53

Hedonic scale (1: very bad, 2: bad, 3: moderate, 4: good, 5: very good).

으로 제거하여 분해시킨다면 발암성을 줄일 수 있을 것이라고 하였으며, pH 1.2, 3.0, 6.0 중 pH 1.2에서 아질산염 소거효과가 가장 크다고 보고하였고, Kang 등(3)은 8-10월 감귤착즙액의 아질산염 소거효과가 48.8-52.5%였다고 보고하였으며, 본 실험의 원재료 함량에서도 이와 유사한 결과를 나타내었다. 따라서 전자공여능과 아질산염 소거능이 100분 전기투석 후에도 크게 영향이 없는 것으로 볼 때 항산화효과가 높고 생리기능성을 갖는 미숙 감귤착즙액을 주스 등으로 활용하게 된다면 기능적인 효과를 더 극대화 할 수 있을 것으로 생각된다.

관능검사

미숙감귤착즙원액과 100분 전기투석한 미숙감귤착즙액을 가지고 향, 색, 맛, 종합적 기호도에 대해 기호도검사를 실시한 결과 100분 전기투석한 미숙감귤착즙액이 전기투석하지 않은 착즙액보다 향은 덜 하였지만 전체적인 종합적 기호도는 더 좋은 것으로 조사되었다(Table 5).

Table 6은 100분 전기투석한 미숙감귤착즙액을 가지고 12°Brix로 가당을 한 후 5점 척도법으로 기호성을 조사한 결과로, 성숙됨에 따라 색과 향의 기호도는 증가하였지만 맛과 종합적 기호도에서는 9월 미숙감귤착즙액이 가장 좋은 것으로 조사되었다. 8월 미숙감귤착즙액은 전기투석에 의하여 감소되었지만 잔여 유

기산 때문에 신맛이 너무 강하여 기호성이 떨어진 것으로 조사되었다. 따라서 기호성을 높이기 위해서는 전기투석 시간을 100분 이상으로 하거나 이온교환막의 면적을 크게 하여 산 함량을 더 줄여야 할 것으로 생각된다. 10월 미숙감귤착즙액은 오히려 산 함량이 적어서 약간 맛있는 맛을 나타냈지만 농축액 희석용으로 활용하거나 가당을 한다면 기호성을 높일 수 있을 것으로 생각된다. 8, 9, 10월 중 종합적 기호도가 가장 좋은 9월 미숙감귤착즙액은 시원하면서 상큼한 맛을 나타내어 주스 그 자체로도 활용이 가능할 것으로 판단되며, 가당을 한다면 기호성을 높일 수 있을 것으로 생각된다.

요 약

제주지역에서 8, 9, 10월에 수상 적과하여 폐기되는 감귤 미숙(청)과를 자원화하기 위해 전기투석을 이용하여 착즙주스의 과도한 유기산을 제거하고, 이화학적 특성 및 기능적 특성에 대한 전기투석의 영향을 조사하였다. 착즙주스의 100분 전기투석 결과 총 산도는 3.15(8월), 1.62(9월), 1.45%(10월)에서 2.37(8월), 0.86(9월), 0.74%(10월)로 감소하였으며, °Brix도 약간 감소하였으나 결과적으로 당산비는 각각 9.4%, 59.7%, 70.6% 증가하였다. 그러나 pH, 환원당 및 색도는 거의 변화가 없었다. 착즙액의 유리당은 거의 변화가 없었지만, 유기산 함량은 상당히 감소하였다. Flavonoids인 naringin, hesperidin의 함량도 전기투석에 의해 약간 감소하였지만 유의적 차이는 없었다. 측정된 이온성분 중 K⁺, PO₄²⁻, SO₄²⁻, Cl⁻의 함량은 전기투석에 의해 감소하였으며, 그 중에서도 K⁺이 60% 이상으로 감소율이 가장 컸다. 그러나 Na⁺함량만은 2.5-3.5배 증가하였다. 총 폴리페놀 및 전자공여 작용은 전기투석에 의해 각각 감소하였으나, 아질산염 소거효과는 거의 변화가 없었다. 미숙감귤착즙원액과 100분 전기투석한 미숙감귤착즙액을 가지고 색, 향, 맛, 종합적기호도에 대해 관능검사를 실시한 결과 100분 전기투석한 미숙감귤착즙액이 종합적 기호도가 더 좋은 것으로 조사되었고, 100분 전기투석한 미숙감귤착즙액을 가지고 12°Brix로 가당을 한 후 기호성을 조사한 결과 산 함량이 적당한 9월 미숙감귤착즙액이 가장 좋은 것으로 조사되었다.

감사의 글

이 논문은 2004년도 아열대생물산업 및 친환경농업생명산업 인력양성사업(NURI사업)단의 지원에 의해 이루어진 연구결과로, 이에 감사드립니다.

문 헌

- Rhyu MR, Kim EY, Bae IY, Park YK. Contents of neohesperidin, naringin and hesperidin in premature Korean citrus fruits. J. Korean Soc. Food Sci. 34: 132-135 (2002)
- Sohn JS, Kim MK. Effects of hesperidin and naringin on antioxidative capacity in the rat. Korean Nutr. Soc. 31: 687-696 (1998)
- Kang YJ, Yang MH, Ko WJ, Park SR, Lee BG. 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 (2005)
- Park YK, Kim HM, Cha HS, Seog HM, Park MH, Choi YU. Product development of processed mandarin with premature fruits. Korea Food Research Institute, I 1315-0965 (1998)
- Edwin V, Jenny R, Manuel D, Jacqueline S, Françoise P, Gerald P, Fabrice V, Max R. Comparison of different methods for decalcification of clarified passion fruit juice. J. Food Eng. 59: 361-367 (2003)

6. Kang YJ, Rhee KC. Deacidification of mandarin orange juice by electrodialysis combined with ultrafiltration. *Nutraceuticals Food* 7: 411-416 (2002)
7. McAllister JW. Methods for determining the quality of citrus juice. pp. 291-300. In: *Citrus Nutrition and Quality*. Nagy S, Attaway JA (eds). American Chemical Society, Washington, DC, USA (1980)
8. Miller GL. Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar. *Anal. Chem.* 31: 426-428 (1959)
9. Lee CH, Kang YJ. Processing of whole fruit powder prepared with mandarin orange and establishment of self-standards for quality control. Annual Report, Department of Food Bioengineering, Cheju National University, Cheju, Korea (2004)
10. AOAC. Official Method of Analysis of AOAC Intl. 15th ed. Method 914-915. Association of Official Analytical Chemists. Arlington, VA, USA (1990)
11. Gray J, Dugan JR. Inhibition of N-nitrosamine formation in model system. *J. Food Sci.* 40: 981-985 (1975)
12. Han HR, Kim HL, Kang SS. Studies on the changes of acid and sugar content of citrus varieties at different growing stages in Cheju-do. *J. Korean Soc. Hort. Sci.* 7: 35-40 (1970)
13. Lee CH, Kang YJ. HPLC analysis of some flavonoids in citrus fruits. *Korean J. Postharvest Sci. Technol.* 4: 181-187 (1997)
14. Kim SM, Kang YJ. Changes in the constituents of citrus juice by ultrafiltration. *Korean J. Postharvest Sci. Technol.* 8: 442-448 (2001)
15. Song EY, Choi YH, Kang KH, Koh JS. 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 (1998)
16. Eun JB, Jung YM, Woo GJ. Identification and determination of dietary fibers and flavonoids in pulp and peel of Korean tangerine. *J. Korean Soc. Food Sci.* 28: 371-377 (1996)
17. Satoru K, Yasuhiko T, Eriko K, Kazunori O, Masamichi Y. Quantitation of flavonoid constituents in citrus fruit. *J. Agric. Food Chem.* 47: 3565-3571 (1999)
18. Yang CB, Park H, Kim ZU. Studies on the chemical composition of citrus fruits in Korea (I). *J. Korean Agric. Chem. Soc.* 8: 29-37 (1967)
19. Koh JS, Kim SH. Physicochemical properties and chemical compositions of citrus fruits produced in Cheju. *Agric. Chem. Biotechnol.* 38: 541-545 (1995)
20. Asahi Chemical. Technical Data Collection for Acylizer. Asahi Chemical Co., Shizuoka, Japan. p. 6 (1998)
21. Choi JH, Oh SK. Studies on the anti-aging action of Korean ginseng. *Korean J. Food Sci. Technol.* 17: 506-515 (1985)