

## 갈변방지제 처리에 따른 슬라이스 유자의 품질 변화

이보배 · 조혜성 · 조윤섭\* · †남승희\*\*

전라남도농업기술원 과수연구소 농업연구사,  
\*전라남도농업기술원 과수연구소 농업연구관, \*\*전남대학교 농업생명과학대학 연구교수

### Quality Change of Sliced Citron (*Citrus junos* Sieb.) according to Browning Inhibitor Treatment

Bo-Bae Lee, Hye-Sung Cho, Youn-sup Cho\* and †Seung-Hee Nam\*\*

Researcher, Fruit Research Institute of Jeollanamdo Agricultural Research and Extension Services, Haenam 59021, Korea

\*Senior Researcher, Fruit Research Institute of Jeollanamdo Agricultural Research and Extension Services, Haenam 59021, Korea

\*\*Research Professor, Dept. of Agricultural Science and Technology, Chonnam National University, Gwangju 61186, Korea

#### Abstract

The purpose of this study was to investigate the qualitative changes of the citron by identifying the type of solution and addition of the solution to prevent the browning reaction of the citron in a way that inhibits the browning of the citron. The browning inhibitor solution was investigated using the individual and mixture, and the results of the degree of browning and chromaticity showed that vitamin C+NaCl+cyclodextrin (CD) had the lowest browning of 0.52. In chromaticity, the  $\Delta E$  values indicate that the higher the value, the greater the change in color, and the lowest value of the vitamin C+NaCl+CD mixture was 47.0, indicating that there was minimal browning compared to other treatment. The active change of the polyphenol oxidase (PPO) in the citron increased enzyme activity as the browning progressed, and the vitamin C+NaCl+CD solution was the lowest at 68.40  $\mu$ /g among the anti-browning solution. Based on these research results, it seems that the CD mixing solution can be used as a citron browning inhibitor.

Key words: citron, polyphenol oxidase (PPO), cyclodextrin, browning inhibitor

#### 서 론

식물 분류학상 유자(*Citrus junos* Sieb.)는 운향과 감귤속에 속하며, 한국, 중국 및 일본 등지에서 재배되고 있는데, 한국 산 유자의 향이 우수한 것으로 알려져 있다(Lee 등 2017). 유자나무는 일반 감귤에 비해 내한성 및 내건성에 강하여 겨울철 온난한 기후에서 재배가 가능하므로 국내의 제주도, 고흥, 거창, 장흥, 완도, 거제 등 주로 남해안 일대에서 재배되어 왔다(Shin 등 2005). 국내에서 유자의 생산량과 재배면적은 해마다 증가하고 있으나, 낮은 저장성과 짧은 수확기간으로 생과실로서의 이용이 어려워, 생산량에 비하여 낮은 소비량을 나타내고 있다(Kang 2006; Lee 등 2010).

유자는 다른 감귤류와는 다르게 과육뿐만 아니라, 과피까지 이용할 수 있는 과실로 유자 특유의 향과 무기질, 구연산

등이 함량이 높아 주로 차, 음료 및 향료로 이용되고 있는데, 특히 성숙과는 과육에 비해 과피의 비율이 높다고 알려져 있다(Shin 등 2005). 유자에는 비타민 A, B, C, 유기산 및 무기질이 많이 함유되어 있으며, 특히 유자의 비타민 C는 레몬보다 3배 많은 양으로 피부미용 및 감기에 효과적이다(Cha 등 1990). 또한 유자에 함유되어 있는 헤스페리딘 및 리모닌 등의 플라보노이드 성분은 항염증, 항산화, 혈압강하, 항알러지 및 라디칼 소거능에 효과적이라고 알려져 있다(Kim 등 2010). 이러한 기능성과 영양을 가진 유자는 건강식품으로서의 가치가 높아 소비를 활성화하고자 하나, 저장성이 낮아 갈변화가 빨리 진행되는 단점 때문에 대부분 생과나 당절임 형태인 유자차의 원료로 사용되고 있다(Kim 등 2014). 과실류의 갈변현상은 polyphenol oxidase(PPO)와 같은 효소에 의한 페놀성 물질의 산화에 의해서 발생되며, 효소적인 갈변을

† Corresponding author: Seung-Hee Nam, Research Professor, Dept. of Agricultural Science and Technology, Chonnam National University, Gwangju 61186, Korea. Tel: +82-62-530-0207, Fax: +82-62-530-0279, E-mail: namsh1000@jnu.ac.kr

막거나 억제하는 것은 식품산업에서 주된 관심사이다(Brecht JK 1995; Tomas-Barberan & Espin 2001). 국내에서는 갈변방지에 관한 연구(Chang 등 2011a; Kim 등 2017)가 지속적으로 이루어지고 있으며, Son 등(1996)의 연구에서는 cysteine, citric acid, vitamin C 등을 조합하여 항갈색화 효과를 조사하였고, Park 등(1998)은 vitamin C, citric acid, allyl isothiocyanate를 절단양파에 0.1~2.0% 농도범위로 처리하여 저장 중의 갈변억제효과에 대해 연구한 바 있다. 또한, Sojo 등(1999)은 cyclodextrin이 갈변억제제로 사용될 수 있다고 보고한 바 있다. 지금까지 많은 과채류를 이용하여 갈변억제효과에 대해 연구한 바 있으나, 유자의 갈변억제와 관련된 연구는 현재 부족한 실정이다. 따라서 본 연구는 가공, 유통 중에 갈변이 심해 품질 저하를 야기하는 유자에 대해 갈변방지제를 이용하여 품질을 향상하기 위한 목적으로 수행하였으며, 다양한 갈변억제제 중에서 갈변억제 효과가 있는 물질을 선정하고, 갈변방지 용액을 처리한 후 유자의 pH, 산도, 갈변도, 색도, polyphenol oxidase 활성 변화 등을 통하여 유자의 품질 특성을 알아보려고 하였다.

## 재료 및 방법

### 1. 실험재료

본 시험에서 사용한 유자(*Citrus junos* Sieb.)는 전라남도농업기술원 과수연구소 완도시험지의 12월에 수확된 재래품종을 사용하였다.

### 2. 유자에 대한 갈변 방지제 처리

갈변방지제 개발을 위해 vitamin C, NaCl, sucrose, glucose, cyclodextrin은 Sigma(St. Louis, USA)에서 구입, 혼합하여 이용하였다. 갈변방지제 처리 조건은 무처리군은 정제수에 침지하였고, 처리군에 대한 자세한 비율은 Table 1에 나타내었다.

유자는 스테인레스 칼을 이용하여 1 cm 두께로 슬라이스

한 후 30 g 단위로 계량하였으며, 각각의 갈변 방지제 용액 100 mL에 5분간 침지한 후 흡수지로 수분을 가볍게 제거하고, 10분간 자연 건조한 후 37°C에서 24시간 보관하여 시료로 사용하였다.

### 3. 효소활성 저해력 조사

100 mM의 potassium phosphate buffer(pH 6.5) 50  $\mu$ L와 tyrosinase(50 units/mL) 100  $\mu$ L를 혼합한 후 갈변방지제 50  $\mu$ L를 첨가하여 25°C로 조절된 항온수조에서 15분간 방치하고, 기질로서 4 mM catechin 용액 100  $\mu$ L를 각각 첨가하고, 410 nm의 파장에서 5분간의 변화를 측정하였다. 효소의 활성능은 흡광도의 변화를 관찰한 후 curve의 직선부위로부터 계산하였으며, 효소 저해활성은 흡광도 감소량 %로 나타내었다.

$$\text{Inhibition of PPO activity (\%)} = [1 - (A/B)] \times 100$$

(A: sample의 흡광도, B: blank solution의 흡광도)

### 4. 색도

유자 표면의 색도는 색차계(CR-400m Konica, Minolta, Japan)를 이용하여 측정하였다. 색도는 명도(light)를 나타내는 L값, 적색도(redness)를 나타내는 a값과 황색도(yellowness)를 나타내는 b값을 측정하였으며, 총 색도는  $\Delta E$  값으로 나타내었다.

### 5. pH, 산도, 갈변도

시료 5 g을 25 mL의 증류수를 넣고 마쇄한 후 filter paper (Whatman No.4)로 여과한 용액으로 pH, 산도, 갈변도를 확인하였다. 산도는 시료에 0.1% phenolphthalein 2~3방울을 첨가한 후 0.1 N NaOH 용액으로 적색이 될 때까지 적정하여 NaOH 용액의 소비된 용량(mL)을 구한 다음 구연산으로 환산하였다. 갈변도는 시료를 420 nm의 파장에서 흡광도를 측

Table 1. Anti-browning agent mixing ratio

Anti-browning agents <sup>1)</sup>	Ingredient (%)					
	D.W	Vitamin C	NaCl	Sucrose	Glucose	Cyclodextrin
CON	100	-	-	-	-	-
V-1	99.95	0.05				
V-2	99.0	0.05	1.0	-	-	-
S-1	98.5	0.05	1.0	0.5		
G-1	98.5	0.05	1.0		0.5	
CD-1	98.5	0.05	1.0			0.5

<sup>1)</sup> CON: 100% D.W, V-1: 0.05% vitamin C, V-2: 0.05% vitamin C+1.0% NaCl, S-1: 0.05% vitamin C+1.0% NaCl+0.5% sucrose, G-1: 0.05% vitamin C+1.0% NaCl+0.5% glucose, CD-1: 0.05% vitamin C+1.0% NaCl+0.5% cyclodextrin.

정하였다.

### 6. Polyphenol oxidase(PPO) 활성

Polyphenol oxidase 활성은 선행연구(Arias 등 2007)의 방법을 응용하여 측정하였다. 갈변 방지 처리된 유자 5 g에 50 mM의 potassium phosphate buffer(pH 7.0)를 15 mL 가하여 3분간 균질화(T-20, IKA Königswinte, Germany)한 후 4°C, 10,000 rpm에서 30분 원심분리해서 얻은 상등액을 조효소액으로 사용하였다. 100 mM의 potassium phosphate buffer(pH 7.0) 0.2 mL에 기질 10 mM catechin 용액 0.05 mL를 넣고 조효소액 0.05 mL를 가하여 혼합한 다음 420 nm의 파장에서 5분간 흡광도의 변화를 측정하였다. PPO 활성은 시료 g당 1분당 흡광도 값이 0.001 변하는 것을 1 unit으로 하였다.

### 7. 총 페놀 함량 측정

갈변 방지 처리된 유자 5 g에 ethanol 25 mL를 가한 다음, 마쇄한 후 진탕 추출하여 filter paper(Whatman No.2)로 여과하여 총 페놀 측정 시료로 사용하였다. 총 페놀함량 측정을 위해 시료 30 µL에 증류수 32.5 µL를 가하여 희석한 후 12.5 µL의 Folin-Denies reagent를 넣어 6분간 암소에서 반응시켰다. 이 혼합액에 12.5 µL 7% sodium carbonate와 250 µL 증류수를 넣고 60분간 암소에서 반응 후 760 nm의 파장에서 흡광도를 측정하였다. 검량선은 gallic acid를 이용하여 농도별로 표준곡선을 작성한 후 이로부터 총 페놀성 화합물 함량을 구하였다.

### 8. 총 플라보노이드 함량 측정

갈변 방지 처리된 유자 5 g에 ethanol 25 mL를 가한 다음 마쇄한 후 진탕 추출하여 filter paper(Whatman No.2)로 여과하여 총 플라보노이드 측정 시료로 사용하였다. 총 플라보노이드 함량 측정을 위해 시료 20 µL에 diethylene glycol 200 µL와 20 µL 2 N NaOH를 넣고 37°C에서 30분간 반응시킨 후 420 nm의 파장에서 흡광도를 측정하였다. 검량선은 quercetin을 이용하여 농도별로 표준곡선을 작성한 후, 이로부터 총 플라보노이드성 화합물 함량을 구하였다.

### 9. DPPH radical 소거 활성

DPPH(2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl)를 이용한 라디칼 소거능은 Blois MS(1958) 방법을 변형하여 측정하였다. 즉, 갈변 방지 처리된 유자 5 g에 ethanol 25 mL를 가하여 마쇄한 후 진탕 추출하여 filter paper(Whatman No.2)로 여과하여 항산화능 측정 시료로 사용하였다. 일정농도로 희석한 시료 50 µL에 1 mM DPPH(2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl) 용액 250 µL를 가하여 혼합한 다음, 10분간 반응시켜 517 nm의 파장에서 흡

광도를 측정하였다. 항산화능은 시료 첨가구와 무첨가구의 흡광도 차이를 백분율(%)로 나타내었다. Vitamin C eq. 검량선은 ascorbic acid를 이용하여 농도별로 표준곡선을 작성하여 구하였다.

### 10. 통계처리

본 연구에서 얻어진 결과는 SPSS 통계프로그램(Statistical Package for the Social Science, Ver. 23.0 SPSS Inc., Chicago, USA)을 이용하여 평균값과 표준편차를 계산하였다. 시료간의 유의성 검정은 one-way analysis of variance(ANOVA)를 한 후,  $p < 0.05$  수준에서 Duncan's multiple range test를 실시하여 시료간의 유의적인 차이를 비교하였다.

## 결과 및 고찰

### 1. 갈변 방지제 선정을 위한 PPO 저해 활성 측정

갈변 방지제로 알려져 있는 물질 중 식품에 사용 가능한 범위에서 각 물질(vitamin C, NaCl, sucrose, glucose, cyclodextrin) 별 농도(0.01%~2.0%)에 따른 PPO 저해 활성을 catechin 기질을 이용하여 비교한 결과는 Fig. 1, Fig. 2와 같다. 예비 실험에서 단일 물질의 농도별 PPO 활성 저해력을  $IC_{50}$ (50% 효소억제를 보이는 농도)을 통해 조사한 결과, sucrose, glucose는 대부분의 농도에서 PPO 활성 저해력이 없었으며, cyclodextrin은  $IC_{50}$ 이 1%로 0.5%보다 낮은 농도에서는 효소억제력이 없다가 0.5%에서 약간 효소억제력이 증가하는 경향을 보였다. Vitamin C와 NaCl 두 가지 물질은 농도별로 0.01%에서 2.0%까지 점차적으로 효소억제력이 증가하였으며, 특히 vitamin

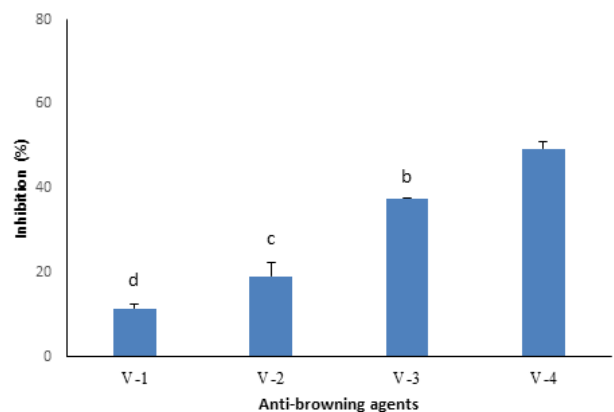
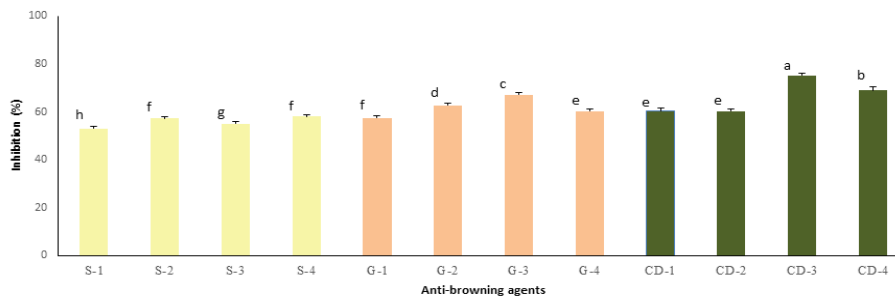


Fig. 1. Measuring PPO activity inhibition according to type and amount of solution used in anti-browning agents<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> V-1: 0.05% vitamin C, V-2: 0.05% vitamin C+0.1% NaCl, V-3: 0.05% vitamin C+0.5% NaCl, V-4: 0.05% vitamin C+1.0% NaCl.



**Fig. 2. Measuring ppo activity inhibition according to type and amount of solution used in anti-browning agents<sup>1)</sup>.** 1) S-1: 0.05% vitamin C+1.0% NaCl+0.1% sucrose, S-2: 0.05% vitamin C+1.0% NaCl+0.2% sucrose, S-3: 0.05% vitamin C+1.0% NaCl+0.5% sucrose, S-4: 0.05% vitamin C+1.0% NaCl+1.0% sucrose, G-1: 0.05% vitamin C+1.0% NaCl+0.1% glucose, G-2: 0.05% vitamin C+1.0% NaCl+0.2% glucose, G-3: 0.05% vitamin C+1.0% NaCl+0.5% glucose, G-4: 0.05% vitamin C+1.0% NaCl+1.0% glucose, CD-1: 0.05% vitamin C+1.0% NaCl+0.1% cyclodextrin, CD-2: 0.05% vitamin C+1.0% NaCl+0.2% cyclodextrin, CD-3: 0.05% vitamin C+1.0% NaCl+0.5% cyclodextrin, CD-4: 0.05% vitamin C+1.0% NaCl+1.0% cyclodextrin.

C는 IC<sub>50</sub>이 0.05%로, 0.1%에서 98.0% 효소억제력을 보였다. NaCl의 경우 0.1% 이하의 농도에서는 효소억제력이 20% 미만이었으나, 0.1%~1.0% 농도에서는 농도 증가에 따라 점차적으로 효소억제력이 증가하는 경향을 보였다. Fig. 1은 vitamin C의 IC<sub>50</sub>인 0.05%로 고정하여 NaCl을 농도별(0.1%, 0.5%, 1.0%)로 첨가하여 최적 PPO 활성 저해력을 보이는 조건을 조사하였다. Fig. 1은 NaCl 시료의 농도가 증가할수록 저해활성이 증가하였으며, 이 결과는 양파, 사과 및 감귤果皮 추출물을 이용해 PPO 활성 저해력(Chang 등 2011a)을 조사한 연구결과와 일치하였다. Fig. 2에서는 Fig. 1에서 vitamin C, NaCl 농도별 혼합물에 sucrose, glucose, β-cyclodextrin를 각각 농도별로 혼합하여 측정하였으며, 그 결과 vitamin C 0.05%, NaCl 1.0%, sucrose 0.5%, glucose 0.5%, β-cyclodextrin 0.5%의 혼합농도가 가장 효과적인 것을 확인하였고, 그 결과를 이용해 유자 갈변 방지에 사용할 물질의 농도를 결정하였다.

일반적으로 유자와 같은 식물 내에 함유되어 있는 폴리페놀 화합물의 경우, 산소와의 결합 과정에서 polyphenol oxidase(PPO)에 의해서 퀴논 화합물로 산화된 후에 갈색 색소를 형성하는 것으로 알려져 있다(Kim YA 1998; Hwang 등 2010). 이와 같은 갈변 물질의 생성은 식품에 대한 품질을 저하시키는 요소가 되기 때문에 vitamin C를 첨가하거나, 소금물에 침지할 경우 산소와의 직접적인 접촉을 차단하게 되어 식물체를 이용한 식품의 PPO 활성에 대한 효소억제력이 증가할 수 있는 연구보고(Sapers & Miller 1992; Mondy & Munshi 1993)가 있다. 이와 같은 연구 보고에서 나타난 것과 같이 본 연구에서 유자 슬라이스에 vitamin C 및 NaCl을 첨가한 경우 PPO 활성에 대한 효소억제력이 증가한 것으로 생각된다.

## 2. pH, 총산도, 갈변도 변화

갈변방지제를 처리하여 유자의 pH, 총산도, 갈변도를 측정된 결과를 Table 2에 나타내었다. pH와 총산도는 각각 처리구에 따라 다르게 나타났다. pH의 경우, 각 처리구별로 3.09~3.25 값을 나타냈고, 총산도는 2.96~4.24로 각각 유의적인 차이를 나타내었다. pH 및 산도의 변화는 조직 내 성분이 호흡 등의 현상을 통해 유리 및 분해되어 품질열화를 유발하는 것임을 알 수 있다(Hwang 등 2009). Son 등(2001)의 연구결과에 따르면 갈변억제제는 pH를 저하 또는 금속이온을 chelating 시키거나 효소와 직접 결합하여 PPO 활성을 저해하는 역할로 갈변반응을 억제시킨다고 보고되고 있다.

**Table 2. Variance in pH, acidity and change in browning of citrons according to anti-browning agent treatment**

Anti-browning agents <sup>1)</sup>	pH	Acidity (%)	Optical density (420 nm)
CON	3.21±0.05 <sup>ab2)</sup>	4.24±0.33 <sup>a</sup>	1.36±0.02 <sup>a</sup>
V-1	3.25±0.02 <sup>a</sup>	3.49±0.08 <sup>ab</sup>	0.87±0.01 <sup>b</sup>
V-2	3.09±0.02 <sup>b</sup>	3.69±0.27 <sup>ab</sup>	0.70±0.01 <sup>c</sup>
S-1	3.10±0.01 <sup>b</sup>	3.97±0.06 <sup>a</sup>	0.95±0.02 <sup>b</sup>
G-1	3.19±0.01 <sup>ab</sup>	3.90±0.75 <sup>a</sup>	0.90±0.02 <sup>b</sup>
CD-1	3.15±0.15 <sup>ab</sup>	2.96±0.69 <sup>b</sup>	0.52±0.12 <sup>d</sup>

1) CON: 100% D.W, V-1: 0.05% vitamin C, V-2: 0.05% vitamin C+1.0% NaCl, S-1: 0.05% vitamin C+1.0% NaCl+0.5% sucrose, G-1: 0.05% vitamin C+1.0% NaCl+0.5% glucose, CD-1: 0.05% vitamin C+1.0% NaCl+0.5% cyclodextrin.

2) Means with different letters within the same column are significantly different from each other at  $p < 0.05$  by Duncan's multiple range test.

갈변도는 Control>S-1>G-1>V-1>V-2>CD-1 순으로 높게 나타났으며, 가장 높은 Control의 경우 갈변방지제를 유자에 처리한 경우에 비해 상대적으로 갈변이 보다 진행된 것을 알 수 있었다. 일반적으로 과실의 갈변 현상이 유기되는 원인은 과실에 함유되어 있는 polyphenol oxidase(PPO)의 작용을 받아 산화된 quinone 화합물 또는 그 유도체 형성으로 인한 색소 물질의 축적으로 발생한다(Lurie & Klein 1990; Siddiq 등 1993).

### 3. 색도 변화

유자를 각 갈변방지제에 침지하여 37°C에서 24시간 동안의 색 변화를 관찰한 결과는 Table 3과 같다. 무처리군 유자는 L값이 46.0을 나타낸 반면, 전반적으로 갈변방지제를 처리한 경우 L값이 48.5~53.1로 높았다. 유자의 외관상 가장 큰 문제를 나타내는 갈변 정도를  $\Delta E$ 값으로 나타냈으며, 값이 크게 나타날수록 색 변화가 많이 일어난 것으로 판단할 수 있다.  $\Delta E$ 값의 경우 무처리에서 51.7의 색 변화를 나타낸 반면, CD-1에서 47.0으로 색 변화가 가장 적게 일어난 것을 알 수 있었다. 유자의 외관을 관찰한 결과, 처리하지 않은 경우보다 CD-1의 갈변방지제를 처리한 경우 갈변이 다소 지연되는 것을 알 수 있었다. 이 결과는 민들레와 감국 추출물에 사과를 침지하여 사과의 표면색(Chang 등 2011b), 최소가공 처리한 감자의 저장 중 색도(Hwang 등 2009)를 조사한 결과와도 유사하게 나타났다. Weller 등(1997)은 L값의 변화는 PPO 활성의 증가와 관련이 있으며, PPO는 조직이 노화되거나 저장 시 스트레스를 받으면 매우 용해성이 커지고 활성화된다고 하였다. 또한, 신선절단 딸기 절단면의 갈변지표로 L값을 측정한 연구(Chung & Moon 2012), 사과, 배, 복숭아 색도 연구(Pizzocaro 등 1993; Gorny 등 1999; Dong 등 2000)에서는 갈변 억제제 첨가 시 단용보다는 다른 물질과 혼용의 경우에 L값이 높게 나타나 더욱 효과적인 것으로 확인되었

으며, 이 결과는 본 연구와 유사하였다.

### 4. 총 페놀 변화

식품이나 체내 생체막에 존재하고 있는 지질은 활성산소에 의해 산화되어 식품의 품질변화나 생체노화를 일으키는 것으로 알려져 있는데, 이러한 산화를 방지하기 위하여 천연 항산화제인 페놀성 화합물을 널리 이용하고 있다(Nijveldt 등 2001). 갈변방지제 처리에 따른 유자의 총 페놀 변화를 나타낸 결과는 Table 4와 같다. 총 페놀의 경우 무처리군이 유의적인 차이를 보이며 70.8 mg/100 g으로 가장 높았다. 페놀성 화합물은 식물체에 널리 분포되어 있는 물질로 다양한 구조와 분자량을 가지며, 페놀성 화합물의 phenolic hydroxyl기를 통해 항산화, 항암 및 항균 등의 생리 기능을 가지는 것으로 알려져 있다(Seog 등 2002). 선행연구(Hwang 등 2009; Song 등 2013) 결과에 따르면 총 페놀의 감소 현상은 PPO의 기질로 작용하여 소모된 것으로 보고하고 있지만, 이는 본 연구와 상반되는 결과로, 본 연구에서는 PPO 활성이 가장 높은 무처리군이 총 페놀 함량 또한 높게 나타났고, CD-1은 PPO 활성, 총 페놀 함량이 가장 낮게 나타났다. 대부분의 Cyclodextrin은 페놀이나 플라보노이드 구조를 갖는 루틴, 클로로제닉산, 퀴세틴에 결합하거나(Alvarez-Parrilla 등 2005), 사과, 배, 바나나 등 과실에 함유된 PPO와도 강하게 결합하여 과실의 갈변을 억제한다고 보고되고 있다(Nina 등 1997).

### 5. 플라보노이드 변화

갈변방지제 종류에 따라 유자에 처리한 후 플라보노이드 변화를 Table 4에 나타내었다. 플라보노이드는 식물체에 다양하게 존재하는 색소로서 페놀에 속하는 성분이다. 항산화 능력이 높으며 병원균 억제, 자외선 차단, 항염, 항균, 항바이러스, 지질저하 작용, 항알레르기 등의 효과가 알려져 있다(Lee YS 2007; Lee 등 2011; Lee 등 2012). 플라보노이드 함량은

Table 3. Variance in color values of citrons according to anti-browning agent treatment

Anti-browning agents <sup>1)</sup>	Color values			
	L	a	b	$\Delta E$
CON	46.0±2.79 <sup>c2)</sup>	9.27±2.45 <sup>a</sup>	19.4±2.17 <sup>c</sup>	51.7±2.63 <sup>a</sup>
V-1	48.5±1.23 <sup>bc</sup>	7.09±1.03 <sup>abc</sup>	21.1±1.58 <sup>bc</sup>	49.5±0.97 <sup>abc</sup>
V-2	50.8±1.84 <sup>ab</sup>	5.55±1.32 <sup>bc</sup>	24.2±0.82 <sup>a</sup>	48.5±1.44 <sup>bc</sup>
S-1	51.5±0.43 <sup>ab</sup>	8.43±1.39 <sup>ab</sup>	22.8±0.23 <sup>ab</sup>	47.8±0.28 <sup>c</sup>
G-1	46.8±1.38 <sup>c</sup>	7.70±0.87 <sup>abc</sup>	18.9±1.19 <sup>c</sup>	50.5±0.90 <sup>ab</sup>
CD-1	53.1±2.26 <sup>a</sup>	5.09±1.73 <sup>c</sup>	25.4±1.58 <sup>a</sup>	47.0±1.15 <sup>c</sup>

<sup>1)</sup> CON: 100% D.W, V-1: 0.05% vitamin C, V-2: 0.05% vitamin C+1.0% NaCl, S-1: 0.05% vitamin C+1.0% NaCl+0.5% sucrose, G-1: 0.05% vitamin C+1.0% NaCl+0.5% glucose, CD-1: 0.05% vitamin C+1.0% NaCl+0.5% cyclodextrin.

<sup>2)</sup> Means with different letters within the same column are significantly different from each other at  $p < 0.05$  by Duncan's multiple range test.

**Table 4. Variance in total phenol, flavonoid, and DPPH radical scavenging activities of citrons according to anti-browning agent treatment**

Anti-browning agents <sup>1)</sup>	Total phenolics (mg/100 g)	Total flavonoids (mg/100 g)	DPPH radical scavenging activity	
			(%)	Vit.C eq. (mg/100 g)
Control	70.8±4.14 <sup>a2)</sup>	1350.2±229 <sup>a</sup>	55.2±5.53 <sup>bc</sup>	89.7±9.37 <sup>cd</sup>
V-1	58.4±3.62 <sup>bc</sup>	1141.2±62.0 <sup>ab</sup>	44.5±8.61 <sup>d</sup>	71.7±14.6 <sup>d</sup>
V-2	56.4±3.19 <sup>cd</sup>	924.2±5.00 <sup>b</sup>	55.1±2.62 <sup>bc</sup>	89.6±4.44 <sup>bc</sup>
S-1	65.5±7.16 <sup>ab</sup>	1321.2±50.0 <sup>a</sup>	57.6±1.58 <sup>ab</sup>	93.7±2.68 <sup>ab</sup>
G-1	58.9±6.38 <sup>bc</sup>	978.2±411 <sup>ab</sup>	48.3±0.75 <sup>cd</sup>	78.1±1.27 <sup>cd</sup>
CD-1	48.5±1.12 <sup>d</sup>	572.2±69.0 <sup>c</sup>	65.3±3.24 <sup>a</sup>	106.8±5.49 <sup>a</sup>

<sup>1)</sup> V-1: 0.05% vitamin C, V-2: 0.05% vitamin C+1.0% NaCl, S-1: 0.05% vitamin C+1.0% NaCl+0.5% sucrose, G-1: 0.05% vitamin C+1.0% NaCl+0.5% glucose, CD-1: 0.05% vitamin C+1.0% NaCl+0.5% cyclodextrin.

<sup>2)</sup> Means with different letters within the same column are significantly different from each other at  $p<0.05$  by Duncan's multiple range test.

총 페놀 함량과 유사한 경향을 나타냈으며, 무처리군이 1,350.2 mg/100 g으로 가장 높았고, CD-1이 572.2 mg/100 g으로 가장 낮은 값을 나타내었다. 천연 갈변 억제제 개발을 위한 양파, 사과 및 감귤 과피 추출물의 항산화 및 갈변 저해 효과 연구 (Chang 등 2011a) 결과에서는 양파와 감귤 과피 추출물에 대하여 총 페놀 함량과 총 플라보노이드의 함량이 비슷했고, 각 처리구들의 경향 또한 비슷하게 나타났다. 이 결과는 본 연구결과와도 유사하였다. 특히, cyclodextrin은 환원형 당당류의 결합체로 소수성과 친수성의 양면성의 특성을 갖고 있으므로 polyphenol과 같은 물질의 분자가 결합된 화합물을 형성하므로 갈변물질 생성을 억제하게 된다(Sojo 등 1999). 그러므로 본 연구에 이용한 슬라이스 유자의 경우, 효소적 갈변 억제를 위하여 cyclodextrin을 사용하였을 때 갈변이 억제된 것으로 생각된다(Hicks 등 1996).

## 6. DPPH radical 소거 활성

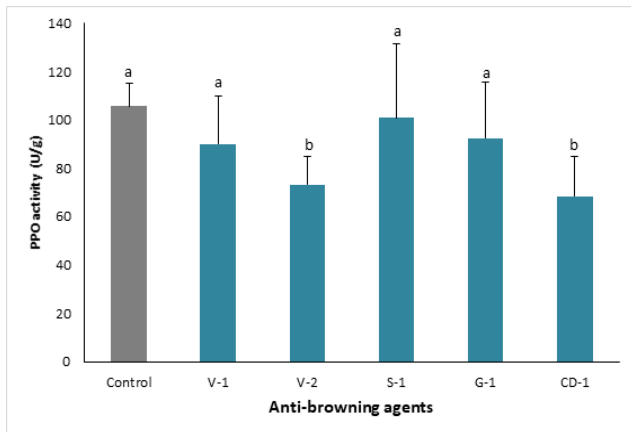
갈변방지제를 처리하여 유자의 DPPH radical 소거 활성을 Table 4에 나타내었다. DPPH는 짙은 자주색을 나타내며, 질소 중심의 안정한 free radical로서 515~520 nm에서 최대 흡수치를 나타낸다. 황 함유 아미노산, vitamin C, 페놀성 화합물 등의 항산화 물질로부터 전자나 수소를 제공받아 DPPH-H로 환원되면서 노란색으로 탈색되며 흡광도가 감소된다(Chung & Jeon 2011). 무처리군 유자는 55.2%, 처리군은 갈변방지제 처리에 따라 44.5~65.3%로 나타났으며 유의적인 차이를 보였다.

CD-1>S-1>Control>V-2>G-1>V-1순으로 높은 DPPH radical 소거 활성을 보였으며, CD-1이 65.3%로 가장 높은 활성을 나타내었다. 식용식물 추출물의 항산화 효과(Kim 등 2006), 천연 갈변저해제로서 황금 추출물의 효소적 갈변 저해효과 (Park 등 2013) 연구에서는 총 페놀 및 플라보노이드 함량이 높으면 항산화능도 우수하다는 결과를 나타냈지만, 이는 본

연구와 다소 차이가 있었다. 본 연구에서 총 페놀과 플라보노이드 함량이 가장 높은 무처리군은 DPPH radical 소거활성이 낮게 나타났고, CD-1 또한 총 페놀, 플라보노이드 함량은 다른 처리군들에 비해 가장 작은 함량을 나타냈지만 DPPH radical 소거활성에서는 가장 높은 함량을 나타냈다. 이 결과는 시료와 갈변방지제 종류 또는 제조 과정에서의 차이로 사료되어진다. 즉, 유자 슬라이스를 갈변방지제 처리 과정에서 항산화 작용에 영향을 미치는 총페놀 및 플라보노이드 성분이 산화 과정에 의하여 소실된 것으로 판단되며, 특히, 슬라이스 유자의 갈변을 억제하기 위하여 첨가한 vitamin C의 경우 산소 및 빛 등에 대하여 산화되는 속도가 빠르므로 DPPH radical 소거 활성에 대한 항산화 효과가 낮게 나타난 것으로 판단되었다. 또한, cyclodextrin의 경우 전분과 관련된 전이효소(cycloamylose glucano transferase)를 작용시켜 포도당이 설탕과 고리 분자 형태를 형성하므로 물에 잘 용해되며, 산 및 알칼리 성분에 대하여 내열성을 나타내고, 열이나 습도에도 강한 특성을 갖고 있으므로 항산화 작용에 효과를 나타낸 것으로 생각된다(Samaniego-Esquerro 등 1991).

## 7. PPO 활성 변화

Fig. 3은 갈변에 관여하는 효소인 PPO 함량 변화를 나타낸 것이다. 무처리군의 PPO 활성이 105 U/g으로 나타난 것에 비해 CD-1 조성물에 유자 침지 시 약 45% 효소활성이 저해된 것으로 나타났다. 이러한 PPO 활성은 효소적 갈변반응의 지표로, 효소활성의 감소는 갈변반응이 적게 일어남을 시사하며, 이는 본 연구에서 갈변도의 변화결과와 일치하였다. 또한, Kim & Bae(2002)의 사과 농축액에 대한 갈변억제제 처리 효과의 연구결과와도 유사한 경향을 나타내었다. Kee & Park(2000)의 연구에서는 물에 침지한 건조양파의 갈변 억제율은 16%, cyclodextrin은 24%로 나타났고, Sojo 등(1999)은



**Fig. 3. Variance in ppo activity of citrons according to anti-browning agent<sup>1)</sup> treatment.** <sup>1)</sup> V-1: 0.05% vitamin C, V-2: 0.05% vitamin C+1.0% NaCl, S-1: 0.05% vitamin C+1.0% NaCl+0.5% sucrose, G-1: 0.05% vitamin C+1.0% NaCl+0.5% glucose, CD-1: 0.05% vitamin C+1.0% NaCl+0.5% cyclodextrin.

cyclodextrin이 갈변을 억제할 뿐만 아니라, 갈변을 촉진하는 이중적인 효과를 나타낸다고 보고한 바도 있다. Cyclodextrin은 환원형 소당류로서 내부는 소수성이고, 외부는 친수성인 원통형 모양으로 내부에 동공이 있고, 이 부분에 polyphenol 등의 분자가 포접화합물을 형성하여 갈변을 억제하는 것으로 보고되어 있다. Hicks 등(1996)은 박피 세절한 신선한 과일, 야채쥬스의 효소적 갈변을 억제하기 위해  $\beta$ -cyclodextrin을 처리한 결과 갈변이 억제된다고 하였다. 이 결과로 CD-1이 갈변방지제로서 가장 효과적일 것으로 판단되었다.

## 요약 및 결론

유자의 갈변방지를 억제하기 위하여 vitamin C, NaCl, sucrose, glucose, cyclodextrin으로 갈변방지제를 제조해 PPO 저해 활성과 색도, DPPH radical 소거능, 총 페놀 함량 등을 조사하였다. PPO 활성은 CD-1 갈변방지제가 가장 낮게 나타났고, 이는 갈변이 다른 처리구에 비해 지연되고 있음을 알 수 있었다. 각 갈변방지제에 대하여 유자를 침지해 색도를 조사한 결과, CD-1에서 가장 높은 L값과 낮은  $\Delta E$ 값을 보여 색 변화가 적게 일어났음을 알 수 있었고, 본 연구를 통하여 갈변방지제로 CD-1(0.05% vitamin C+1.0% NaCl+0.5% CD) 사용이 효과적일 것으로 사료된다.

## 감사의 글

본 연구는 2018~2020년도 농촌진흥청의 농축산물 수출확

대장요인 해소기술개발-수출 신선 농축산물 안정공급 장애요인 해소 기술 개발 사업과제인 「유자 수출용 가공기술과 가공제품 개발(PJ0138262020)」 연구비에 의하여 수행된 결과의 일부로, 이에 깊은 감사를 드립니다.

## References

- Alvarez-Parrilla E, De La Rosa LA, Torres-Rivas F, Rodrigo-Garcia J, González-Aguilar GA. 2005. Complexation of apple antioxidants: Chlorogenic acid, quercetin and rutin by  $\beta$ -cyclodextrin. *J Incl Phenom Macrocycl Chem* 53:121-129
- Arias E, González J, Oria R, Lopez-Buesa P. 2007. Ascorbic acid and 4-hexylresorcinol effects on pear PPO and PPO catalyzed browning reaction. *J Food Sci* 72:C422-C429
- Blois MS. 1958. Antioxidant determination by the use of a stable free radical. *Nature* 26:1199-1200
- Brecht JK. 1995. Physiology of lightly processed fruits and vegetables. *HortScience* 30:18-22
- Cha YJ, Lee SM, Ahn BJ, Song NS, Jeon SJ. 1990. Substitution effect of sorbitol for sugar on the quality and storage stability of *Yujacheong*. *Korean J Soc Food Sci Nutr* 19: 13-20
- Chang MS, An S, Jeong MC, Kim D, Kim GH. 2011a. Effects of antioxidative activities and antibrowning of extracts from onion, apple and mandarin orange peel as natural antibrowning agents. *Korean J Food Nutr* 24:406-413
- Chang MS, Park M, Jeong MC, Kim D, Kim GH. 2011b. Antioxidative and antibrowning effects of *Taraxacum platycarpum* and *Chrysanthemum indicum* extracts as natural antibrowning agents. *Korean J Preserv* 18:584-589
- Chung HJ, Jeon IS. 2011. Antioxidative activities of methanol extracts from different parts of *Chrysanthemum zawadskii*. *Korean J Food Preserv* 18:739-745
- Chung HS, Moon KD. 2012. Effect of browning inhibitors on quality property of fresh-cut strawberries. *Korean J Food Preserv* 19:26-30
- Dong X, Wrolstad RE, Sugar D. 2000. Extending shelf life of fresh-cut pears. *J Food Sci* 65:181-186
- Gorny JR, Hess-Pierce B, Kader AA. 1999. Quality changes in fresh-cut peach and nectarine slices as affected by cultivar, storage atmosphere and chemical treatments. *J Food Sci* 64:429-432
- Hicks KB, Haines RM, Tong CBS, Sapers GM, EL-Atawy Y,

- Irwin PL, Seib PA. 1996. Inhibition of enzymatic browning in fresh fruit and vegetable juices by soluble and insoluble forms of  $\beta$ -cyclodextrin alone or in combination with phosphates. *J Agric Food Chem* 44:2591-2594
- Hwang TY, Jang JH, Moon KD. 2009. Quality changes in fresh-cut potato (*Solanum tuberosum* var. Romano) after low-temperature blanching and treatment with anti-browning agents. *Korean J Food Preserv* 16:499-505
- Hwang TY, Sohn KH, Lim JH, Moon KD. 2010. Antibrowning effects of licorice (*Glycyrrhiza glabra*) extracts on chopped garlic. *Korean J Food Preserv* 17:160-164
- Kang SK, Jang MJ, Kim YD. 2006. A study on the flavor constituents of the citron (*Citrus junos*). *Korean J Food Preserv* 13:204-210
- Kee HJ, Park YK. 2000. Effects of antibrowning agents on the quality and browning of dried onions. *Korean J Food Sci Technol* 32:979-984
- Kim DS, Kim DH, Oh MJ, Lee KG, Kook MC, Park CS. 2010. Antiaging and whitening activities of ethanol extract of yuza (*Citrus junos* Sieb ex Tanaka) by-product. *J Soc Cosmet Sci Korea* 36:137-143
- Kim HW, Bae SK. 2002. The effect of antibrowning agents on enzymatic reaction in apple concentrate. *Korean J Food Sci Technol* 34:454-458
- Kim KB, Yoo KH, Park HY, Jeong JM. 2006. Anti-oxidative activities of commercial edible plant extracts distributed in Korea. *J Korean Soc Appl Biol Chem* 49:328-333
- Kim KM, Lee JE, Kim JS, Choi SY, Jang YE. 2014. Quality characteristics of mayonnaise with varied amounts of yuzu juice added during the storage period. *Korean J Food Preserv* 21:799-807
- Kim MY, Zhang CY, Lee JJ, Huang Y. 2017. Study on commercialization of ready-to-eat pear products by development of anti-browning agents. *Korean J Food Nutr* 30:139-147
- Kim YA. 1998. Effects of antibrowning agents on the browning reaction of enzymatic garlic hydrolyzate. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 27:201-206
- Lee JE, Kim KM, Kim JS, Kim GC, Choi SY, Kim SB. 2017. Chemical compositions and antioxidant activities depending on cultivation methods and various parts of yuza. *Korean J Food Preserv* 24:802-812
- Lee JH, Park AR, Choi DW, Kim JD, Kim JC, Ahn JH, Lee HY, Choe M, Choi KP, Shin IC, Park HJ. 2011. Analysis of chemical compositions and electron-donating ability of 4 Korean wild *Sannamuls*. *Korean J Med Crop Sci* 19:111-116
- Lee SJ, Shin JH, Kang MJ, Jeong CH, Ju JC, Sung NJ. 2010. Physicochemical properties, free sugar and volatile compounds of Korean citrons cultivated in different areas. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 39:92-98
- Lee YM, Bae JH, Kim JB, Kim SY, Chung MN, Park MY, Ko JS, Song J, Kim JH. 2012. Changes in the physiological activities of four sweet potato varieties by cooking condition. *Korean J Nutr* 45:12-19
- Lee YS. 2007. Antioxidative and physiological activity of extracts of *Angelica dahurica* leaves. *Korean J Food Preserv* 14:78-86
- Lurie S, Klein JD. 1990. Heat treatment of ripening apples: Differential effects on physiology and biochemistry. *Physiol Plant* 78:181-186
- Mondy NI, Munshi CB. 1993. Effect of maturity and storage on ascorbic acid and tyrosine concentrations and enzymatic discoloration of potatoes. *J Agric Food Chem* 41:1868-1871
- Nijveldt RJ, van Nood E, van Hoorn DE, Boelens PG, van Norren K, van Leeuwen PA. 2001. Flavonoids: a review of probable mechanisms of action and potential applications. *Am J Clin Nutr* 74:418-425
- Nina F, Laurence M, Catherine B, Jacques N. 1997. Comparison of  $\beta$ -cyclodextrin effect on polyphenol oxidation catalyzed by purified polyphenol oxidase from different sources. *J Agric Food Chem* 45:2442-2446
- Park MJ, Chang MS, Jeong MC, Kim GH. 2013. *Scutellaria baicalensis* extracts as natural inhibitors of food browning. *Korean J Soc Food Sci Nutr* 42:792-799
- Park WP, Cho SH, Lee DS. 1998. Screening of antibrowning agents for minimally processed vegetables. *Korean J Food Sci Technol* 30:278-282
- Pizzocaro F, Torreggiani D, Gilardi G. 1993. Inhibition of apple polyphenoloxidase (PPO) by ascorbic acid, citric acid and sodium chloride. *J Food Process Preserv* 17:21-30
- Samaniego-Esquerria CM, Boag IF, Robertson GL. 1991. Kinetics of quality deterioration in dried onions and green beans as a function of temperature and water activity. *Lebensm Wiss Technol* 24:53-57
- Sapers GM, Miller RL. 1992. Enzymatic browning control in potato with ascorbic acid-2-phosphates. *J Food Sci* 57:1132-1135
- Seog HM, Seo MS, Kim SR, Park YK, Lee YT. 2002. Characteristics of barley polyphenol extract (BPE) separated from pearling by-products. *Korean J Food Sci Technol* 34:775-779



- Shin JH, Lee JY, Ju JC, Lee SJ, Cho HS, Sung NJ. 2005. Chemical properties and nitrite scavenging ability of citron (*Citrus junos*). *J Korean Soc Food Sci Nutr* 34:496-502
- Siddiq M, Cash JN, Sinha NK, Akhter P. 1993. Characterization and inhibition of polyphenol oxidase from pear (*Pyrus communis* L. cv. Boso and Red). *J Food Biochem* 17:327-337
- Sojo MM, Nuñez-Delicado E, García-Carmona F, Sánchez-Ferrer A. 1999. Cyclodextrins as activator and inhibitor of latent banana pulp polyphenol oxidase. *J Agric Food Chem* 47:518-523
- Son JY, Son HS, Cho WD. 1996. Effects of some antibrowning agent on onion juice concentrate. *J Korea Soc Food Nutr* 25:529-534
- Son SM, Moon KD, Lee CY. 2001. Inhibitory effects of various antibrowning agents on apple slices. *Food Chem* 73:23-30
- Song HJ, Kwon OY, Kang BH, Hur SS, Lee DS, Lee SH, Kang IK, Lee JM. 2013. Change in quality attributes of fresh-cut potatoes with heat and browning inhibitor treatment during storage. *Korean J Food Preserv* 20:386-393
- Tomas-Barberan FA, Espin JC. 2001. Phenolic compounds and related enzymes as determinants of quality in fruits and vegetables. *J Sci Food Agric* 81:853-876
- Weller A, Sims CA, Matthews RF, Bates RP, Brecht JK. 1997. Browning susceptibility and changes in composition during storage of carambola slices. *J Food Sci* 62:256-260

---

Received 22 April, 2020  
Revised 05 August, 2020  
Accepted 12 August, 2020