



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

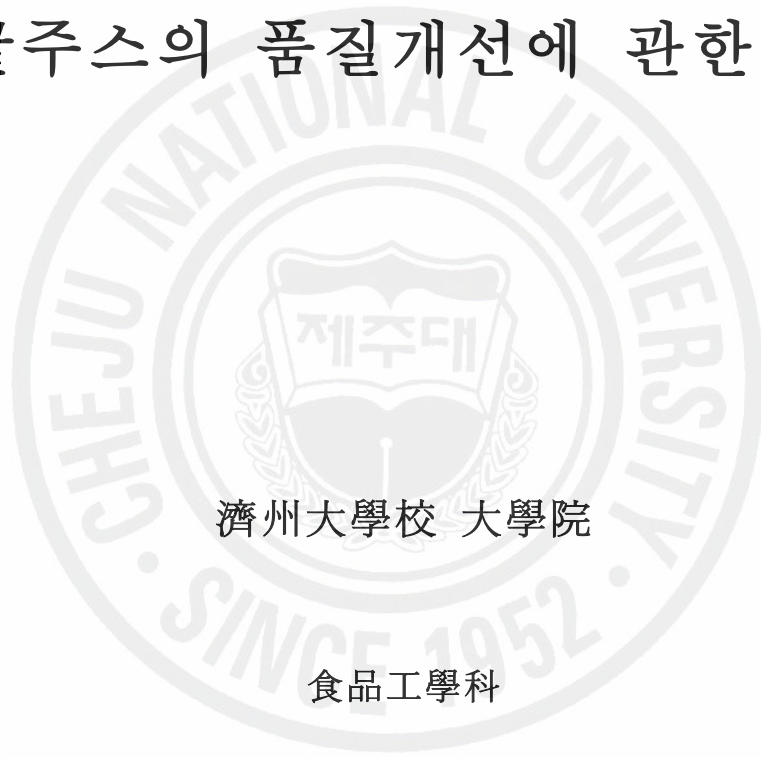
저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

碩士學位論文

Bipolar 막 전기투석에 의한 고산성
감귤주스의 품질개선에 관한 연구



濟州大學校 大學院

食品工學科

梁 玟 豪

2007年 8月

Bipolar 막 전기투석에 의한 고산성 감귤주스의 품질개선에 관한 연구

指導教授 姜 永 周

梁 玟 豪

이 論文을 工學 碩士學位 論文으로 提出함

2007年 8月

梁玟豪의 工學 碩士學位 論文을 認准함

審査委員長 河 璣 桓 (印)

委 員 高 榮 煥 (印)

委 員 姜 永 周 (印)

濟州大學校 大學院

2007年 8月

Study on the Quality Improvement of
High acid Citrus Juices by
Bipolar-Membrane Electrodialysis

Min-Ho Yang

(Supervised by Professor Yeung-Joo Kang)

A thesis submitted in partial fulfillment of the requirements for the
degree of master of engineering

2007. 8.

Department of Food Science and Engineering
GRADUATE SCHOOL
CHEJU NATIONAL UNIVERSITY

목 차

| | |
|---|----|
| Summary | 1 |
| I. 서 론 | 2 |
| II. 재료 및 방법 | 4 |
| 1. 재료 | 4 |
| 2. 실험방법 | 4 |
| 1) 전기투석을 위한 시료의 전처리 | 4 |
| 2) 전기투석 | 4 |
| 3) 이화학적 성분 | 7 |
| 4) 유리당 정량 | 7 |
| 5) 유기산 정량 | 8 |
| 6) 플라보노이드 정량 | 9 |
| 7) 이온 정량 | 9 |
| (1) 이온크로마토그래피에 의한 chloride, phosphate, sulfate 정량 | 9 |
| (2) 원자흡광분광계에 의한 sodium, potassium 정량 | 10 |
| 8) 항산화 실험 | 11 |
| (1) 총 폴리페놀 정량 | 11 |
| (2) 전자공여작용 | 11 |
| (3) 아질산염 소거작용 | 11 |
| 9) 관능검사 | 12 |

| | |
|----------------------------------|----|
| Ⅲ. 결과 및 고찰 | 13 |
| 1. 이화학적 특성 | 13 |
| 2. Bipolar 및 유기산 선택성 막을 이용한 전기투석 | 15 |
| 1) pH | 15 |
| 2) 총산도 | 16 |
| 3) 가용성고형분(°Brix) | 18 |
| 4) 전기전도도 | 19 |
| 5) 당산비, 환원당, 색도 | 20 |
| 3. 유리당, 유기산 및 플라보노이드 | 23 |
| 1) 유리당 | 23 |
| 2) 유기산 | 25 |
| 3) 플라보노이드 | 27 |
| 4. 이온함량 | 29 |
| 5. 항산화 효과 | 32 |
| 1) 총 폴리페놀 | 32 |
| 2) 전자공여작용 | 33 |
| 3) 아질산염 소거작용 | 34 |
| 6. 관능검사 | 38 |
| Ⅳ. 요약 | 40 |
| Ⅴ. 참고문헌 | 42 |

Summary

The high acid juices obtained from *C. natsudaidai*, *C. grandis*, and *C. unshiu* were electrodialed with different membrane cartridges (bipolar and organic acid selective membranes) and electrolytes (K_2SO_4 and Na_2SO_4). There showed a tendency of the pH increase 10.9–25.2% when the samples were treated with electrodialed using bipolar membranes while the result levels remained consistent when organic acid selective membranes were applied. The total acidity level decreased by 44.3–57.2% after electrodialed for 100 minutes with the use of bipolar membranes and more than 15% with organic acid selective membranes. The conductivity rose by 9.7–27.9% with bipolar membranes while its value continued to fall rapidly from 3.2 to 0.9 with organic acid selective membranes when the samples were put through the electrodialed for 100 minutes. The contents of free sugar and flavonoid remained without any significant differences before and after the electrodialed. However, the organic acid levels in the samples were significantly down, raising the ratio of sugar to acidity by 1.4–2.0 times. The level of sodium ion content in the treated juice with electrodialed remained almost unchanged when K_2SO_4 was used as electrolyte, while there were increases by 3.4–7.7 times when Na_2SO_4 used. There showed insignificant level of decreases in cation and anion contents of the electrodialed samples with bipolar membranes. Although antioxidative activities were somewhat lowered, the electrodialed of the *C. grandis* juice showed the highest antioxidative activities in all of the experiments. The use of bipolar membranes gave better sensory quality juice than that of organic acid selective membranes.

I. 서 론

제주지역에서 생산되고 있는 감귤의 품종은 약 90%이상이 온주밀감(*C. unshiu*)으로 생산량의 해거리 현상, 홍수출하로 인하여 해마다 가격의 안정화가 문제시 되고 있다. 또 최근 한미 FTA의 협상 결과로 인하여 오렌지 농축액 관세가 없어지면 감귤 농축액 경쟁력이 상실될 것으로 예상되므로 가공감귤 산업이 어려움에 처할 것으로 판단된다. 따라서 가공용 감귤의 경쟁력 확보를 위해서는 기존의 온주밀감주스 종류의 다변화와 새로운 가공방법을 도입하여 기능성을 강화하고 품질개선에 노력을 기울일 필요성이 있다.

잡감류에 속하는 하밀감(*C. natsudaidai*)과 재래종 감귤인 당유자(*C. grandis*)는 특유의 향기 성분과 기능성 성분이 다량 함유되어 있으나, 산 함량이 매우 높고 pH가 낮기 때문에 일부 다류 가공과 약용으로만 이용되는 정도이다(1). 또 10월 중순에 초기 수확되는 온주밀감은 대부분 가공용으로 사용되고 있으나 역시 성분상 산 함량이 매우 높아 가공소재원료로서 가치가 떨어지고, 다른 자원화를 꾀하기가 힘든 실정이다.

감귤류의 기능성분 중 가장 중요한 flavonoid는 항암, 항염증, 심혈관계 질환 예방 및 치료 등의 기능을 가지고 있는데, 하밀감과 당유자에는 일반 온주밀감에서는 검출되지 않는 다양한 flavonoid류가 존재하며 온주밀감보다 상대적으로 그 함량이 높은 것으로 보고되고 있고(2-6), 온주밀감도 초기수확과일수록 완속과보다 식이섬유 및 flavonoid 함량이 높은 것으로 알려져 있다(7, 8). 또한 감귤류의 항산화작용, 활성산소 제거 및 아질산염 소거작용은 발암물질에 의한 질환의 예방 및 치료에 효과가 있다고 보고되고 있다(9). 따라서 이들 감귤 원료의 단점인 고산성과 저 pH의 원료단점을 개선한다면 새로운 제품 개발 또는 다른 음료와의 혼합원료로 사용 가능하여 향기 성분과 기능성 성분이 우수한 식품가공원료가 될 수 있을 것이다.

Kang 등(10)은 한외여과 시스템과 양·음 이온교환막을 조합한 유기산 선택성 막 cartridge를 가진 전기투석에 의하여 산도 및 당산비의 개선 가능성을 보고하

였다. 또한 이 유기산 선택성 막 cartridge를 사용하여 초기수확온주밀감의 탈산에 대한 연구에서 전극액 Na_2SO_4 를 사용하면 투석 후 주스의 나트륨 함량이 높아진다고 보고하였다(8).

바이폴라 막(bipolar membrane)은 양이온 교환막(cation exchange membrane)과 음이온 교환막(anion exchange membrane)이 하나로 결합된 특수한 형태의 이온교환막이다. Bipolar 막을 도입한 전기투석은 물을 분해하여 수소이온(H^+)과 수산화이온(OH^-)을 생성할 수 있는 공정으로 이 과정에서 생성되는 수산화이온이 투석액에 공급이 되어 최종적으로 원료의 pH가 조정되는 효과를 얻을 수 있으며 막의 특성에 의하여 투석 시료의 양이온, 음이온 통제가 뛰어난 것으로 알려져 있다(11, 12). 유기산 선택적 막을 사용하여 전기 투석을 하였을 시 탈산의 효과는 있으나 pH 상승은 기대하기 어렵고, 전체의 양이온 또는 음이온의 제거로 인하여 천연성이 부족하게 됨에 따라 bipolar 막을 주스의 탈산을 위한 전기투석 공정에 도입을 할 필요성이 있다. 실제로 고산도의 passion fruit 주스에서 bipolar 막으로 전기투석을 하면 주스의 pH가 상승하는 등 좋은 효과가 있다는 보고도 있으나(11, 12) 현재 국내에서 bipolar 막을 주스가공에 이용하려는 연구는 아직 이루어지지 않고 있다.

따라서 본 연구에서는 생리적 기능성이 풍부하지만 낮은 pH와 산 함량이 높아 가공원료로 많이 사용되고 있지 않은 하밀감, 당유자 및 초기수확온주밀감으로 주스를 제조하고 그 품질개선을 위하여, 보통의 이온교환막을 조합하여 만든 유기산 선택성 막 cartridge와 bipolar 막을 도입한 cartridge를 사용하여 전기투석한 공정을 비교 검토하였고, 아울러 전극액의 종류에 따른 유효성분의 변화를 실험하였다.

II. 재료 및 방법

1. 재료

본 실험에 사용한 감귤은 비교적 산도가 높은 잡감류에 속하는 하밀감과 재래종 감귤인 당유자를 2006년도 3월 초에 제주시에 소재한 재래시장에서 구입하여 시료로 사용하였고, 초기수확온주밀감은 2005년도 10월 중순에 수확하여 제주도 지방개발공사 감귤1공장에 입하된 비 상품 감귤 중 산 함량이 높을 것으로 예상되는 청색을 띤 덜 익은 감귤을 선별하여 시료로 사용하였다.

2. 실험방법

1) 전기투석을 위한 시료의 전처리

본 실험에서 분석용 시료로 사용한 하밀감, 당유자 및 초기수확온주밀감은 세제로 2회씩 세척한 후 다시 청수로 세척하였다. 껍질을 벗기지 않은 통 밀감을 자동식 유압착즙기(Model A-30L, Leekun, Korea)로 1회 5 kg씩 3회 연속 총 15 kg을 착즙한 후 85°C에서 15분간 살균하여 동결저장하면서 분석용 시료로 사용하였으며 전기투석 직전에 NO. 2 여과지(5 μ m)로 감압 여과하여 불순물 및 고분자 잔여물을 제거하였다.

2) 전기투석

시료의 처리는 실험실용 전기투석기(MicroAcylyzer- S3, Asahi Chemical Co., Shizuoka, Japan)를 사용하여 실시하였다. 유기산 선택성 막 cartridge는 양·음이온 막 비율이 11:9이며 총 면적이 550 cm^2 로 제작하여 시판되고 있는 cartridge (AC-230-550, Asahi Chemical Co., Shizuoka, Japan)를 사용하였다. Bipolar 막

cartridge는 bipolar 막(BP-1E, NEOSEPTA, ASTOM Corp., Tokyo, Japan)과 음이온 막(AMX, NEOSEPTA, ASTOM Corp., Tokyo, Japan)을 전지로 구입하여 유기산 선택성 막 cartridge와 같은 비율과 면적으로 실험실에서 제작하여 사용하였다. 막 cartridge 및 액의 흐름은 Fig. 1과 같다. 전기투석은 두 가지 막 cartridge를 교체하면서 실온에서 20V로 100분 동안 실시하였고, 전극액은 3% K_2SO_4 와 3% Na_2SO_4 두 가지를 비교하였으며, 폐액은 초순수를 사용하였다. 100분 동안 전기투석을 하면서 5분마다 전도도, pH, 총산도, 가용성 고형분을 측정하였고, 이화학적 성분, 유리당, 유기산, 플라보노이드 및 이온 정량은 투석전 원액과 50분, 100분 전기투석 한 시료로 측정하였으며, 전기투석 후 100분이 경과한 것을 시료로 하여 항산화 작용을 측정하였다.



< B-A-B¹⁾ type cartridge >

< C-A-C²⁾ type cartridge >

Fig. 1. Process flow sheet and cartridge stack of the electro dialyzer.
B : bipolar membrane, A : anion and anion exchange membrane, C : cation and cation exchange membrane, S : sample juice, W : waste liquid, E : electrolyte

¹⁾Bipolar membrane cartridge

²⁾Organic acid selective membrane cartridge

3) 이화학적 성분

pH는 실온에서 pH meter(IQ-240, Dasol, Korea)를 사용하여 측정하였고, 가용성고형분은 Abbe형 굴절당도계(Nippon Optical Works Co., LTD. No. 501)를 사용하여 측정하였으며, °Brix로 나타내었다. 감귤 착즙액의 총 산도는 McAllister (13)의 방법에 준하여 측정하였다. 즉, 시료 1 ml를 취하여 증류수로 10배 희석하고 1% 페놀프탈레인 용액을 지시약으로 하여 0.1 N NaOH용액으로 적정하여 소비량을 구한 후 다음의 식에 의해 citric acid로 환산하여 계산하였다.

$$\text{Total acidity(v/v,\%)} = \frac{\text{Titration volume(ml)} \times 0.1 \times 0.0064 \times 10 \times 100}{\text{Sample volume(ml)}}$$

당산비는 총산 함량에 대한 가용성 고형분의 비율로 나타내었고, 색도는 색차계(Model TC-1, Tokyo Denshoku Co. Ltd)를 사용하여 L(명도), a(적녹도), b(황청도)를 측정하였으며, 환원당 함량은 DNS(3,5-dinitrosalicylic acid)법(14)으로 다음과 같이 측정하였다. 감귤 착즙액 1 ml를 취하여 증류수로 10배 희석하고, 그 중 1 ml와 DNS시약 1 ml를 차례로 취하고 잘 섞은 후 비등욕에서 15분간 반응하게 한 다음 20℃에서 15분간 냉각하였다. 발색된 반응액에 증류수 3 ml를 넣어 희석한 후 분광광도계(Model UV-1201, Shimadzu, Japan)로 546 nm에서 흡광도를 측정하고, glucose 표준용액 검량선에 의해 환원당 함량을 구하였다.

4) 유리당 정량

감귤 착즙액의 유리당 정량은 Kang 등(10)의 방법에 준하여 다음과 같이 측정하였다. 감귤 착즙액을 millipore filter(0.45 μm)로 여과한 후 Sep-Pak(C₁₈)으로 처리하여 HPLC(Spectrasystem, Spectra-Physics Co.) 주입용 시료로 사용하였고, 표준물질로는 fructose, glucose, sucrose(Sigma Chemical Co., USA)를 초순수에 녹여 표준액으로 하였다. 유리당 분석은 HPLC를 사용하였으며, 운영조건은 Table 1과 같다.

Table 1. HPLC conditions for analysis of free sugars

| Parameters | Conditions |
|--------------------|--------------------------------------|
| Column | Carbohydrate analysis(4.6mm x 250mm) |
| Mobile phase | 85% CH ₃ CN(V/V) |
| Detector | Shodex RI-71 |
| Injection volume | 10 μ l |
| Flow rate | 1.0 ml/min. |
| Column temperature | 20°C |

5) 유기산 정량

감귤 착즙액의 유기산 정량은 Kang 등(10)의 방법에 준하여 다음과 같이 측정하였다. 감귤 착즙액을 millipore filter(0.45 μ m)로 여과한 후 Sep-Pak(C₁₈)으로 처리하여 HPLC(Spectrasystem, Spectra-Physics Co.) 주입용 시료로 사용하였고, 표준물질로는 oxalic acid, malic acid, ascorbic acid, citric acid, succinic acid(Sigma Chemical Co., USA)를 초순수에 녹여 표준액으로 사용하였다. 유기산 분석은 HPLC를 사용하였으며, 운영조건은 Table 2와 같다.

Table 2. HPLC conditions for analysis of organic acid

| Parameters | Conditions |
|---------------------|---|
| Column | μ - Bondapack C ₁₈ (3.9mm x 300mm) |
| Mobile phase | 2% KH ₂ PO ₄ (pH2.5 with H ₃ PO ₄) |
| Detector | Spectrasystem UV 1000 |
| Injection volume | 10 μ l |
| Flow rate | 1.0 ml/min. |
| Detected wavelength | 214 nm |

6) 플라보노이드 정량

감귤 착즙액의 플라보노이드 정량은 Lee 등(15)의 방법에 준하여 다음과 같이 측정하였다. 감귤 착즙액을 millipore filter(0.45 μm)로 여과한 후 HPLC(Spectra system, Spectra-Physics Co.) 주입용 시료로 사용하였고, 표준물질로는 narirutin(Extra synthese, 02100910, Japan), naringin, hesperidin, neohesperidin, diosmin, quercitrin(Sigma Chemical Co., USA)을 dimethylsulfoxide : methanol (1:1)에 용해하여 사용하였다. 측정 파장은 285 nm이며, 이동상은 Table 3에 나타내었다.

Table 3. Mobile phase conditions for analysis of flavonoid

| Time(min.) | Methanol | Water/Acetic acid(1000/5) | Flow rate (ml/min.) |
|------------|----------|---------------------------|------------------------|
| 0 | 15 | 85 | 1.0 |
| 15 | 15 | 85 | 1.0 |
| 20 | 30 | 70 | 1.0 |
| 45 | 60 | 40 | 1.0 |
| 46 | 100 | 0 | 1.0 |
| 52 | 100 | 0 | 1.0 |
| 53 | 15 | 85 | 1.0 |

7) 이온 정량

(1) 이온크로마토그래피에 의한 chloride, phosphate, sulfate 정량

음이온 분석을 위해 chloride, phosphate 그리고 sulfate 표준물질(Shannon Co., Clare, Ireland)를 초순수에 용해하여 10 $\mu\text{g/L}$ 농도로 하여 표준액으로 사용하였다. 시료는 감귤 착즙액을 millipore filter(0.45 μm)로 여과한 후 Sep-Pak(C₁₈)으로 처리하고 100배 희석하여 이온크로마토그래피(DX-100, Dionex Inc.) 주입용 시료로 사용하였으며, 분석조건은 Table 4와 같다.

(2) 원자흡광분광계에 의한 sodium, potassium 정량

양이온 분석을 위해 sodium과 potassium 표준물질(Shannon Co., Clare, Ireland)을 초순수에 용해하여 10 $\mu\text{l/L}$ 농도로 하여 표준액으로 사용하였다. 시료는 감귤 착즙액을 millipore filter(0.45 μm)로 여과한 후 Sep-Pak(C_{18})으로 처리하고 Na^+ 은 10배, K^+ 은 100배 희석하여 원자흡광분광광도계(AA-6701, Shimadzu, Japan) 주입용 시료로 사용하였으며, 분석조건은 Table 5와 같다.

Table 4. Ion chromatograph conditions for analysis of chloride, phosphate and sulfate

| Parameters | Conditions |
|-------------------|---|
| System | DX-100 |
| Analytical column | Dionex IonPac AS144- mm(4x250 mm) |
| Eluent | 3.5 mM Na_2CO_3 + 1 mM NaHCO_3 / 2 L |
| Detector | Conductivity detector |
| Injection volume | 10 μl |
| Flow rate | 1.2 ml/min. |

Table 5. Atomic absorption spectrophotometer conditions for analysis of sodium and potassium

| Parameters | Conditions |
|-------------------|---|
| Detector | Photomultiplier graphite furnace automizer |
| Temperature range | ambient to 2,600 $^{\circ}\text{C}$ |
| Gas consumption | 3.0 l/min. argon |
| Wavelength | Na^+ (589.0 nm), K^+ (766.5 nm) |
| Lamp mode | BGC-SR |

8) 항산화 실험

(1) 총 폴리페놀 정량

총 폴리페놀 함량은 분석방법으로 널리 사용되고 있는 Folin-Denis방법(16)을 약간 변형하여 측정하였다. 감귤 착즙액을 millipore filter(0.45 μm)로 여과한 후 그 여과액(10배 희석액) 1 ml에 50% Folin시약 1 ml를 가하고 3분 후 10% sodium carbonate 1 ml를 넣어 혼합하고 30°C에서 1시간 발색시킨 다음 700 nm에서 흡광도를 측정하여, (+)catechin 표준용액 검량선에 의해 총 폴리페놀 함량을 구하였다.

(2) 전자공여작용

전자공여작용은 감귤 착즙액을 millipore filter(0.45 μm)로 여과한 후 그 여과액의 α , α -diphenyl- β -picrylhydrazyl(DPPH)에 대한 여과액의 환원력을 측정하는 것으로 Kang 등(17)의 방법에 준하여 측정하였다. 즉, 시험관에 각각의 여과액 400 μl 에 4×10^{-4} M DPPH(in ethanol) 800 μl 와 0.1 M phosphate buffer(pH 6.5) 4 ml를 가한 후 vortex mixer로 10초간 진탕하고 10분 방치 후 분광광도계를 사용하여 525 nm에서 흡광도를 측정하였다. 전자공여능(EDA)은 여과액을 첨가하지 않은 구에 대한 여과액 첨가구의 흡광도 차이를 백분율로 나타내었다.

$$\text{EDA}(\%) = [1 - (A - C) / B] \times 100$$

A : 여과액 첨가구의 흡광도

B : 여과액 무첨가구의 흡광도

C : 시료 여과액 자체의 흡광도

(3) 아질산염 소거작용

아질산염 소거작용은 Gray와 Dugan의 방법(18)으로 측정하였다. 감귤 착즙액을 millipore filter(0.45 μm)로 여과한 후 그 여과액 1 ml에 1 mM NaNO_2 용액 2 ml에 가한 후, 0.1 N HCl(pH 1.2)과 0.1 M citrate buffer(pH 3.0, 6.0)을 사용하여 반응용액의 pH를 각각 1.2, 3.0, 6.0으로 조정하고 최종 반응용액의 부피를 10

ml로 하였다. 이 혼합액을 37℃에서 1시간 반응 시킨 후, 이 반응액을 각각 1 ml를 취하여 2% 초산용액 5 ml와 griess 시약(30% 초산으로 각각 조제한 1% sulfanilic acid와 1% naphthylamine을 1:1 비율로 혼합한 것으로 사용 직전 제조) 0.4 ml를 첨가하여 잘 혼합한 다음 실온에서 15분간 방치시킨 후 분광광도계를 사용하여 520 nm에서 흡광도를 측정하여 잔존하는 아질산 양을 산출하였다. 대조구는 griess 시약대신 증류수를 0.4 ml 가하여 상기와 같은 방법으로 실시하고, 각 여과액의 아질산염 소거작용은 여과액을 첨가하지 않은 구에 대한 여과액 첨가구의 흡광도 차이를 백분율로 나타내었다. 이때 값이 큰 것일수록 여과액의 아질산염 분해 작용이 크다는 것을 의미한다.

$$N(\%) = [1 - (A - C) / B] \times 100$$

N : 아질산염 소거율

A : 1 mM NaNO₂ 용액에 시료를 첨가하여 1시간 반응시킨 후의 흡광도

B : 1 mM NaNO₂ 용액에 시료 대신 증류수를 첨가하여 1시간 반응시킨 후의 흡광도

C : 시료 여과액 자체의 흡광도

9) 관능검사

관능검사는 제주대학교 공과대학 식품생명공학과 재학생 중 15명을 관능검사 요원으로 선발하여 실시하였으며, 원 주스, 100분 전기투석 처리한 주스와 각 시료에 설탕으로 12 °Brix되게 가당한 액을 관능검사 시료로 하였다. 색깔, 향미, 맛에 대한 관능검사는 9점 평점법으로, 종합적 기호도는 9점 기호도 척도법으로 2회 반복 검사를 시행하였다. 관능검사 결과는 ANOVA 방법에 의하여 유의성을 검정하였으며 시료 간 차이가 있을 경우에는 다중 비교법(multiple comparison test)으로 Duncan's Multiple Range Test($\alpha < 0.05$)를 실시하여 차이를 검정하였다 (19).

Ⅲ. 결과 및 고찰

1. 이화학적 특성

원료의 이화학적인 특성은 Table 6과 같다. 하밀감, 당유자 및 초기수확온주밀감의 pH는 3.01, 2.87, 2.98로 당유자가 가장 낮았으며, 총산도는 1.93, 2.54, 1.62%로 시료 모두 주스 자체로 높은 산 함량을 보였고, 특히 당유자의 산함량이 가장 높았다. Kim 등(20)이 하밀감, 당유자의 총산도를 3.17, 2.78로 보고한 것과 비교하면, 하밀감의 경우 약 39%, 당유자는 약 9%의 낮은 산 함량을 보였는데 이는 과실의 수확시기의 차이와 수확 후 저장되어 재래시장에서 구입한 과실을 시료로 하였기 때문이라고 판단된다.

전기투석 전 시료의 당산비는 하밀감이 5.65, 초기수확온주밀감이 4.63, 당유자가 3.82 순으로 높았다. Kim 등(20)은 하밀감, 당유자의 당산비를 3.8, 4.2로 보고하고 있어, 하밀감의 경우 본 실험보다 낮은 값을 보였으며, 당유자는 유사한 값을 보였다. Han 등(21)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(22). 따라서 하밀감과 당유자의 경우 산 함량이 높아 생식용으로는 소비자의 기호에 적합하지 않지만, 산 함량을 낮추고 pH를 높이면 향기가 좋은 장점이 있어 온주밀감 주스 제조 시 풍미를 보완 할 수 있는 혼합 원료로 사용가능할 것으로 예상된다.

색도는 초기수확온주밀감의 경우가 가장 밝은 색을 띄었으며, 하밀감의 경우 황청도(b)값이 상대적으로 아주 낮음을 볼 수 있었다. Kim 등(20)은 하밀감 주스의 L, a, b 값을 46.01, -2.71, 22.43으로, 당유자 주스의 L, a, b 값은 41.27, 2.65, 23.71으로 보고하였는데, 본 실험 결과와 많은 차이를 나타내었다. 이는 본 실험에서는 과실의 외피를 제거하지 않은 껍질째로 착즙을 하였기 때문에 과피에 함유된 펙틴 및 현탁성 펄프의 혼탁영향으로 L 값과 b 값이 상대적으로 낮게 나온 것으로 판단된다.

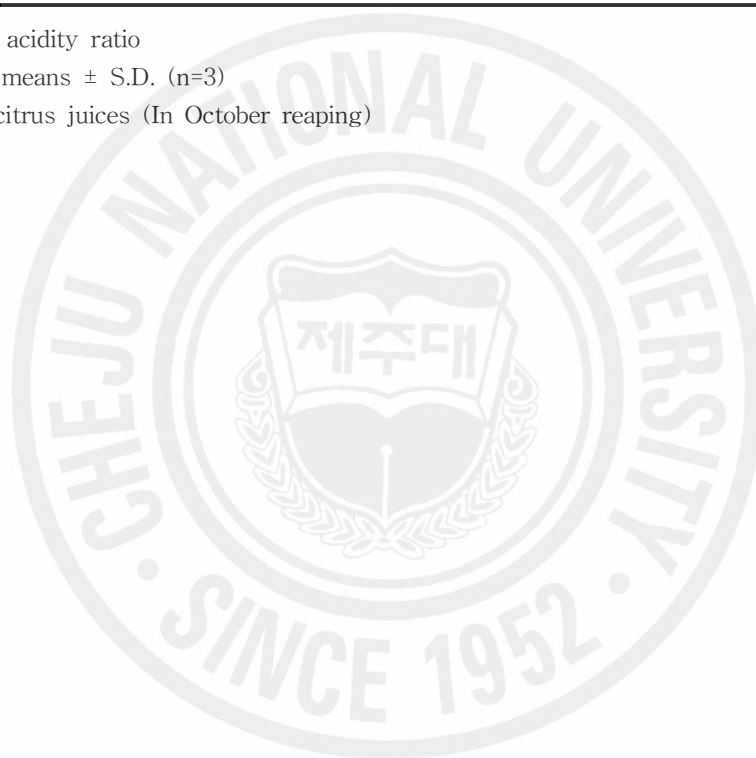
Table 6. Physicochemical properties of citrus juice

| species | pH | °Brix | Total acidity(%) | Sugar /acid ¹⁾ | Reducing sugar(%) | Color value | | |
|--------------------------------|------------------------|-----------|------------------|---------------------------|-------------------|----------------|----------------|----------------|
| | | | | | | L | a | b |
| <i>C. natsudaidai</i> | 3.01±0.0 ²⁾ | 10.9±0.08 | 1.93±0.02 | 5.65 | 4.67±0.21 | 34.36 ±0.73 | -5.07 ±0.17 | 10.75 ±0.38 |
| <i>C. grandis</i> | 2.87±0.03 | 9.7±0.12 | 2.54±0.12 | 3.82 | 4.61±0.26 | 41.32 ±1.04 | -5.69 ±0.04 | 20.21 ±0.87 |
| <i>C. unshiu</i> ³⁾ | 2.98±0.02 | 7.5±0.27 | 1.62±0.03 | 4.63 | 4.02±0.20 | 53.53 ±4.40 | 2.16 ±0.27 | 21.30 ±3.43 |

¹⁾°Brix/Total acidity ratio

²⁾Values are means ± S.D. (n=3)

³⁾Premature citrus juices (In October reaping)



2. Bipolar 및 유기산 선택성 막을 이용한 전기투석

1) pH

하밀감, 당유자, 초기수확온주밀감 주스를 100분 전기투석을 하는 동안의 pH 변화는 Fig. 2와 같다. 처음에는 하밀당, 당유자 그리고 초기수확온주밀감 주스의 pH가 각각 3.01, 2.89, 2.97이었으나 bipolar 막 장착 후 Na_2SO_4 를 전극액으로 100min. 전기투석 후에는 pH 3.64, 3.20, 3.65로 약 20.7, 10.9, 23.1%씩 시료 모두 pH가 점진적으로 증가하는 경향을 보였고, 초기수확온주밀감 주스의 pH가 증가 폭이 가장 높았다. 또 K_2SO_4 를 전극액으로 사용하였을 때는 초기 pH 3.01, 2.86, 2.99에서 전기투석 후에는 pH 3.77, 3.27, 3.55로 시료 모두 pH가 약 25.2, 14.5, 18.6%씩 증가하는 경향을 보였는데, Na_2SO_4 전극액을 사용하여 전기투석을 하였을 때와 거의 유사한 값을 보여 두개의 전극액에 의한 pH의 변화 차이는 없었다.

하밀감을 시료로 하고 전극액 K_2SO_4 로 사용하여 유기산 선택성 막으로 전기투석을 하는 동안의 pH 변화를 보면, 초기 pH 3.03에서 약간 감소하고 다시 증가하여 투석 후 pH 3.10으로 거의 일정한 pH 경향을 보였는데, Ko 등(9)이 보고한 미숙온주밀감 주스를 시료로 하고 유기산 선택성 막을 사용하여 전기투석 후 주스의 pH의 변화가 없는 결과와 거의 유사한 값을 나타내었다. 따라서 유기산 선택성 막을 이용한 전기투석을 할 때 보다, 물 분자를 해리하여 수소이온(H^+)과 수산화이온(OH^-)을 생성할 수 있는 bipolar 막을 도입한 전기투석 공정으로 시료 처리 시, 이 과정에서 생성되는 수산화이온이 투석액에 공급이 되어 점진적으로 원료의 pH가 상승되는 효과를 얻을 수 있었다.

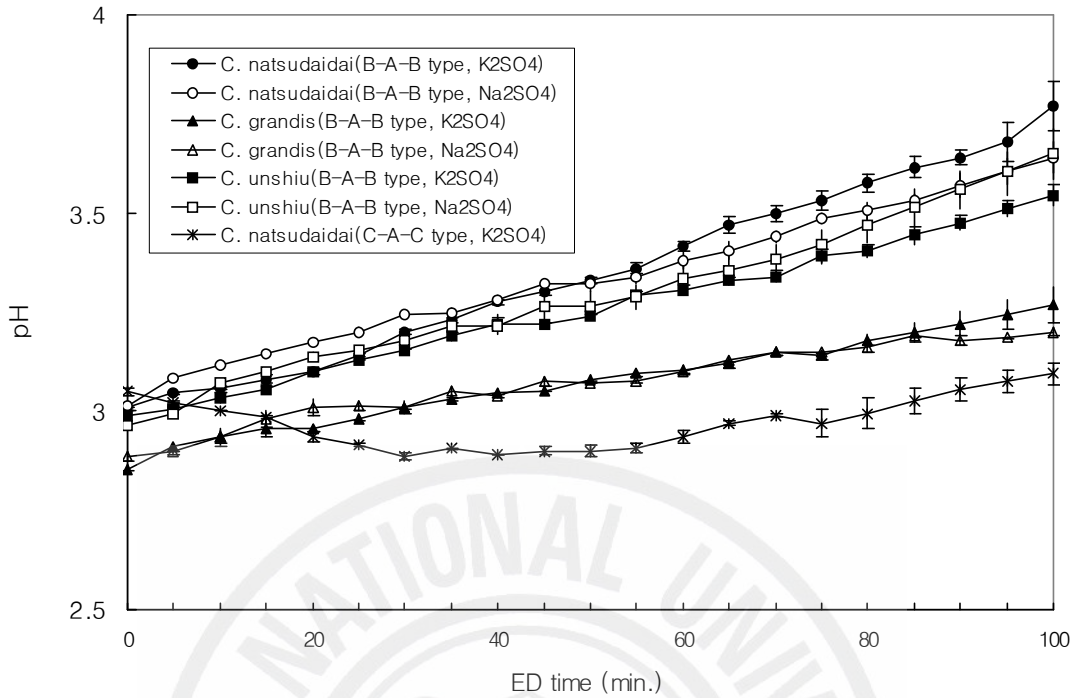


Fig. 2. Changes on pH during electro dialysis. B-A-B type : bipolar membrane cartridge, C-A-C type : organic acid selective membrane cartridge

2) 총산도

전기투석 중 총산도의 변화는 Fig. 3과 같다. Bipolar 막을 도입하여 전기투석을 하는 동안 하밀감, 당유자, 초기수확온주밀감 주스의 총산도는 초기 1.91, 2.51, 1.60%에서 100분 전기투석 후에는 각각 0.91, 1.65, 0.64%로 시료 모두 약 52.4, 34.3, 60.0%씩 급격히 감소하였으며, 이 중 초기수확온주밀감이 가장 많이 감소하였다. pH의 변화와 마찬가지로 두개의 전극액 K_2SO_4 와 Na_2SO_4 를 각각 전기투석에 사용하였을 때 총산도의 차이는 거의 없는 것으로 조사 되었다. 100분 전기투석 후 하밀감 시료의 경우 약 0.83% 이하의 총산도를 보여 기호도 측면에서 적당한 산 함량을 보였고, 초기수확온주밀감의 경우에는 100분 투석 후 0.64%의 산 함량을 보였으며 다소 과도하게 산이 제거가 되어 전기투석 시간을 조절할 필요가 있고, 반대로 당유자인 경우는 총산함량이 1.65%여서 전기투석 시간을 100분 보다 더 연장하여야 할 것으로 판단된다.

하밀감을 시료로 하고 유기산 선택성 막으로 전기투석을 하는 동안 총산도의 변화는 bipolar 막과 초기 30분까지는 차이가 없었으나 30분 이후에는 유기산 선택성 막을 사용하였을 때가 총산도의 감소가 컸고, 100분 전기투석 하는 동안 초기 1.96에서 100분 후 0.58로 약 70.2% 산 함량이 감소하였다. 이 결과를 보면 유기산 선택성 막을 사용하였을 때가 bipolar 막을 도입하여 전기투석을 하였을 때보다 총산함량이 약 15% 더 감소하여, 산을 제거하는 단순 목적으로는 유기산 선택성 막을 사용했을 때가 효과적이라고 판단된다. Ko 등(9)은 10월 수확을 한 초기수확은주밀감으로 100분 전기투석을 하였을 때는 약 49%의 총산도가 감소하였다고 보고한 바 있는데 이는 본 실험에서 보다 약 20% 낮은 값으로, Ko(9) 등이 보고한 실험 조건에서는 투석기기 전압을 9V로 하였고, 본 실험에서는 20V로 전압을 일정하게 유지하며 실험을 한 것이기 때문에 더 큰 총산도의 감소량을 보인 것으로 판단된다.

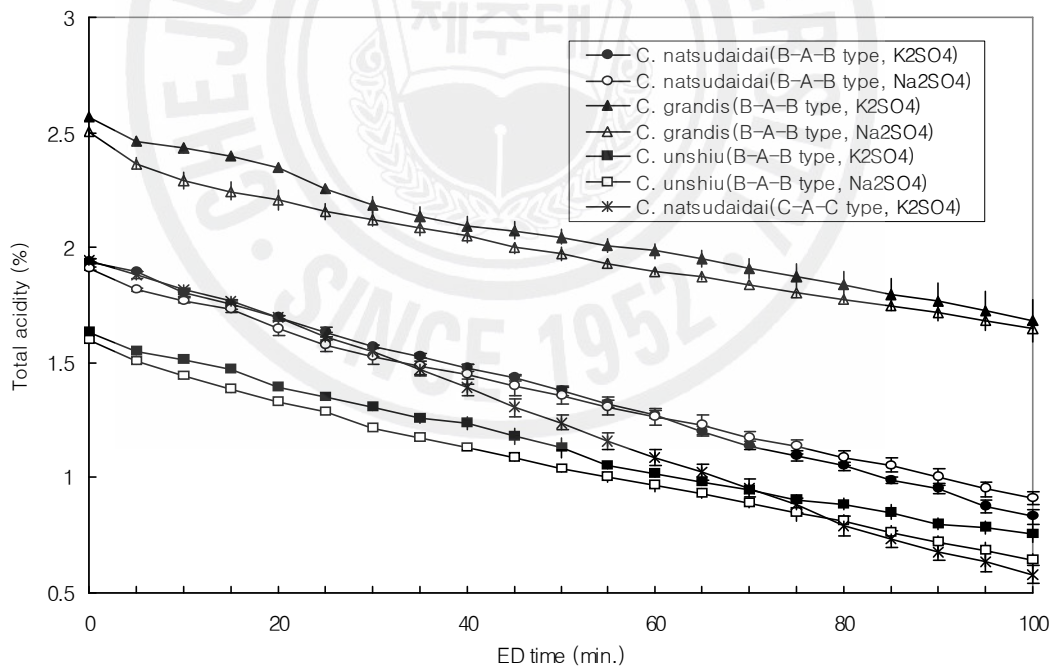


Fig. 3. Changes on total acidity during electro dialysis. B-A-B type : bipolar membrane cartridge, C-A-C type : organic acid selective membrane cartridge

3) 가용성고형분(°Brix)

100분 전기투석 중 가용성고형분의 변화는 Fig. 4와 같다. 전기투석 전 하밀감은 10.9 °Brix, 당유자는 9.7 °Brix, 초기수확온주밀감은 7.5 °Brix를 보였고, 100분 전기투석 후 모든 시료에서 약 9-16%까지 서서히 감소하였다. 하밀감의 경우 bipolar 막으로 100분 전기투석 후 12-13%의 감소 경향을 보였으나 유기산 선택성 막을 사용 하였을 때는 약 16.5%의 감소를 보여, bipolar 막을 사용했을 때가 전기투석 하는 동안 가용성고형분 감소율이 약간 적었다. 이 결과는 전기투석하는 동안 가용성고형분의 감소율이 약 13-17%였다는 Ko 등(8)의 보고와 거의 유사하였다. 한편 Kang 등(10)은 회석감귤 주스의 가용성고형분 함량은 전기투석에 의해 약 7.4% 감소하였다고 보고하고 있다. 이러한 가용성고형분의 감소는 결국 주스의 기호도와 밀접한 관련이 있기 때문에 전기투석 시 총산도의 감소는 크고, 가용성고형분의 감소는 적어지는 최적 조건을 고려해야 할 것으로 생각된다.

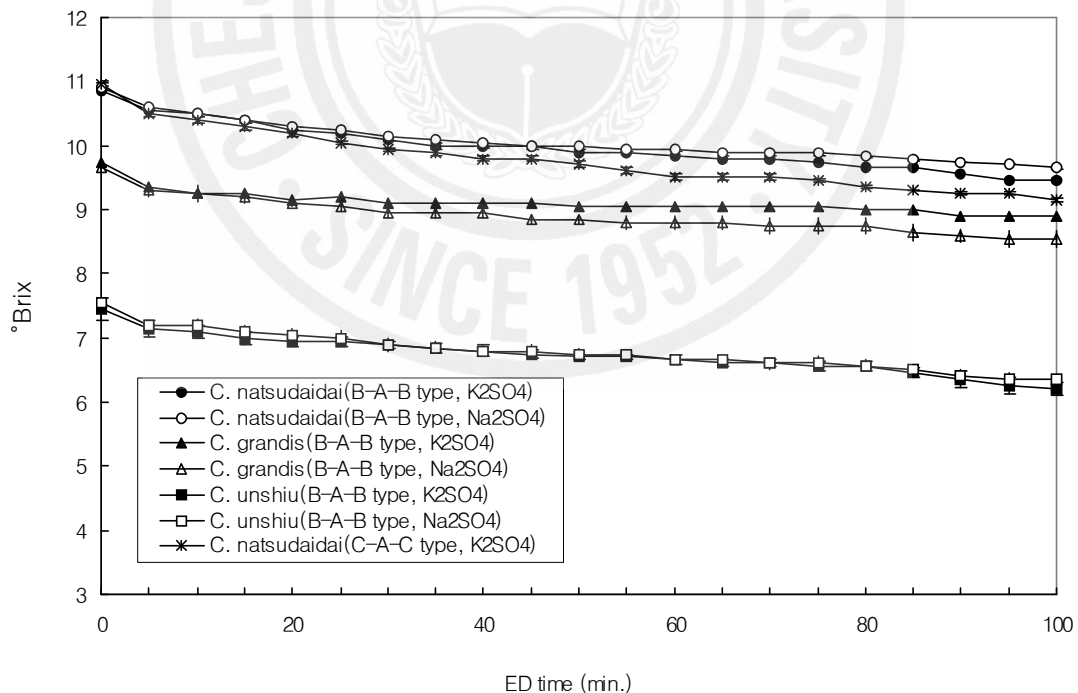


Fig. 4. Changes on °Brix during electrodesis. B-A-B type : bipolar membrane cartridge, C-A-C type : organic acid selective membrane cartridge

4) 전기전도도

100분 전기투석 중 전기전도도의 변화는 Fig. 5와 같다. Bipolar 막을 도입한 전기투석에서는 100분 전기투석을 하는 동안에 모든 시료에서 약 9.7-27.9%까지 전도도가 상승하는 결과를 보였으며 그 중 초기수확온주밀감 시료가 가장 높은 증가율을 보였다. 그러나 유기산 선택성 막을 이용한 전기투석의 경우에는 하밀감 시료로 실험을 하였을 시 전기전도도가 전기투석을 하는 동안에 계속 감소하는 경향을 보여, 100분 후 3.2에서 0.9까지 전도도가 급격히 감소하였다. Ko 등(8)은 10월 초기수확온주밀감시료인 경우 100분 전기투석 후 1.5에서 거의 0까지 떨어진다고 보고하였고, Kang 등(10)의 보고에서도 희석감귤 주스의 전도도가 전기투석 후 2.3에서 85분 후 0으로 감소하였다. Kang 등(12)은 전기투석 후 전도도가 감소하는 원인으로 나트륨 및 칼륨 같이 전도도가 강한 양이온이 해당 시료에서 빠르게 제거됨으로서 전도도가 감소된다고 하였다. 따라서 본 실험에서는 bipolar 막을 도입한 전기투석 과정 중에 투석 시료의 전체적인 이온의 감소가 거의 없을 것이라 예상되며, 또한 전기투석 중 bipolar 막에서 물을 분해하여 수소이온(H^+)과 수산화이온(OH^-)을 생성하여 양극으로 이동함으로써 지속적인 전기력을 유지 또는 향상시키는 것으로 보인다. 이 같은 bipolar 막의 특징으로 인하여 전기투석장치의 간소화 또는 효율적인 공정이 실현 가능하다고 생각된다. Kang 등(23)은 고분자막에 의한 이온전도도는 이온 함량이 고농도 일수록 저농도 보다 높은 전도도 측정값을 나타낸다고 보고한바 있다.

Na_2SO_4 의 전극액을 사용했을 때가 K_2SO_4 전극액을 사용했을 때보다 하밀감, 당유자 시료인 경우 약간 더 큰 전도도를 나타내었는데, 이는 나트륨 이온이 칼륨 이온 보다 전기투석을 하는 동안 이온 교환막에 대한 상대적인 투과 속도가 더 느리기 때문에 최종적으로 Na_2SO_4 의 전극액을 사용하였을 때가 전기투석 후 더 큰 전도도를 보인 것으로 생각된다(24). 하밀감과 당유자가 상대적으로 초기 수확온주밀감보다 큰 전도도를 보였으며 이로서 하밀감, 당유자 주스가 전체적인 이온 함량이 높을 것으로 추측된다.

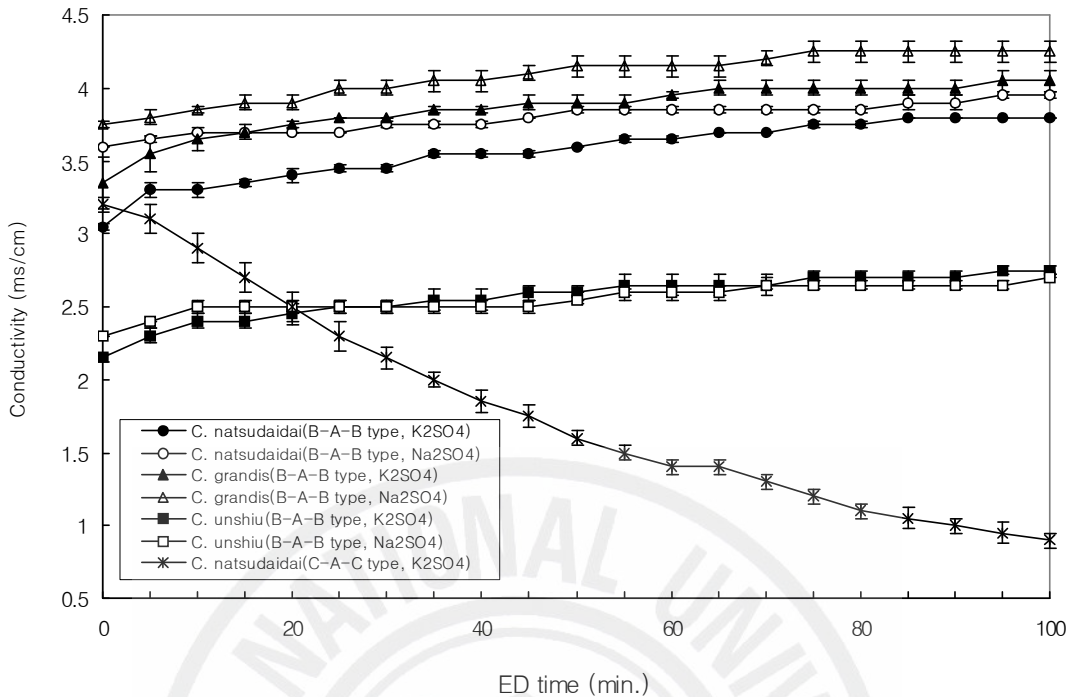


Fig. 5. Changes on conductivity during electro dialysis. B-A-B type : bipolar membrane cartridge, C-A-C type : organic acid selective membrane cartridge

5) 당산비, 환원당, 색도

원액, 50분 및 100분 전기투석 후 시료의 당산비, 환원당, 색도의 변화는 Table 7에 나타내었다. 하밀감의 경우 100분 투석 후 당산비가 11.39를 보여 투석 전보다 약 2배 이상 증가하였으나, 일반감귤 주스로서의 약간 모자란 당산비로 조사되었다. 초기수확은주밀감의 경우도 약 2배 이상 증가 하였으나 10이하의 값을 보여 바로 주스로 사용하기는 어렵고 가당을 하여야 혼합주스용으로 사용 가능할 것으로 판단되었다. Ko 등(8)은 10월말에 수확한 미숙감귤을 시료로 하여 유기산 선택성 막을 장착 후 전기투석을 하였을 때 4.4 에서 10.0으로 당산비가 증가하였다고 보고하여, 본 실험의 결과보다 다소 높은 투석 후 당산비의 증가를 보였는데, 이는 bipolar 막을 사용하여 전기투석을 할 때 보다 유기산 선택성 막을 이용하여 전기투석을 하였을 때 더 많은 유기산이 제거됨으로서 나온 결과라

고 생각된다. 당유자 시료인 경우 100분 전기투석 후 약 1.4배의 당산비가 증가하였으나 다른 시료보다 증가폭이 작고 최종 당산비가 약 5.3 정도여서 기호적인 측면에선 다소 좋지 않음을 볼 수 있어, 전기투석 시간의 연장이나 가당 등의 방법을 통하여 일반 감귤주스에 천연향 또는 기능성 성분 첨가의 목적으로는 사용이 가능할 것으로 판단된다. 전체적으로 K_2SO_4 , Na_2SO_4 두 전극액의 유의적인 차이는 없었으며, 하밀감 시료인 경우 유기산 선택성 막 cartridge 장착 시 당산비가 약 15.8로 bipolar 막을 사용했을 때보다 당산비가 더 높았다. 환원당 함량은 모든 시료에서 전기투석 후 약간 감소하는 경향을 보였으나 유의적인 차이는 없었으며, 색도도 거의 변화가 없었다.

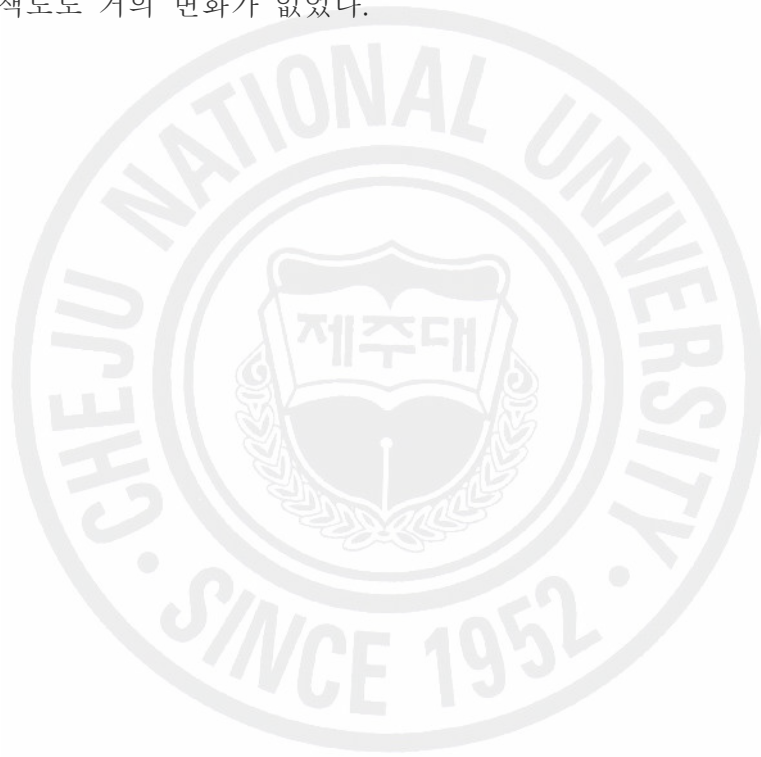


Table 7. Physicochemical properties of citrus juices treated for 50 and 100min. by electro dialysis

| section | ED time (min.) | Sugar /acid ¹⁾ | Reducing sugar(%) | Color value | | |
|--|----------------|---------------------------|-------------------------|-------------|------------|------------|
| | | | | L | a | b |
| <i>C. natsudaïdai</i> (B-A-B ²⁾ , K ₂ SO ₄ ³⁾ | 0 | 5.59 | 4.62±0.26 ⁷⁾ | 34.71±0.26 | -5.05±0.02 | 10.81±0.01 |
| | 50 | 7.20 | 4.52±0.17 | 34.27±0.07 | -5.01±0.04 | 10.77±0.17 |
| | 100 | 11.39 | 4.34±0.05 | 33.08±0.16 | -4.88±0.04 | 9.78±0.05 |
| <i>C. natsudaïdai</i> (B-A-B, Na ₂ SO ₄ ⁴⁾ | 0 | 5.71 | 4.75±0.11 | 34.01±0.87 | -5.09±0.23 | 10.70±0.53 |
| | 50 | 7.35 | 4.57±0.17 | 33.00±1.03 | -4.86±0.19 | 9.87±1.00 |
| | 100 | 10.60 | 4.37±0.31 | 33.84±0.04 | -5.14±0.14 | 10.74±0.18 |
| <i>C. grandis</i> (B-A-B, K ₂ SO ₄) | 0 | 3.80 | 4.58±0.29 | 42.27±0.53 | -5.67±0.04 | 21.05±0.23 |
| | 50 | 4.43 | 4.32±0.23 | 42.13±0.61 | -5.62±0.05 | 20.82±0.41 |
| | 100 | 5.28 | 4.31±0.17 | 41.87±0.72 | -5.62±0.01 | 20.66±0.59 |
| <i>C. grandis</i> (B-A-B, Na ₂ SO ₄) | 0 | 3.85 | 4.63±0.23 | 40.37±0.29 | -5.72±0.02 | 19.37±0.22 |
| | 50 | 4.48 | 4.34±0.05 | 40.43±0.14 | -5.59±0.04 | 19.54±1.30 |
| | 100 | 5.20 | 4.49±0.25 | 40.25±0.45 | -5.67±0.02 | 19.49±0.78 |
| <i>C. unshiu</i> ⁵⁾ (B-A-B, K ₂ SO ₄) | 0 | 4.57 | 3.97±0.21 | 54.43±5.58 | 2.10±0.35 | 20.87±4.09 |
| | 50 | 5.93 | 4.06±0.02 | 57.54±2.48 | 1.94±0.20 | 20.51±3.74 |
| | 100 | 9.21 | 3.93±0.36 | 57.22±1.05 | 2.20±0.14 | 23.12±0.72 |
| <i>C. unshiu</i> (B-A-B, Na ₂ SO ₄) | 0 | 4.72 | 4.06±0.17 | 52.62±2.44 | 2.23±0.09 | 21.74±2.52 |
| | 50 | 6.49 | 4.08±0.16 | 51.77±5.56 | 3.03±0.80 | 19.68±2.34 |
| | 100 | 9.92 | 4.05±0.09 | 53.63±5.70 | 2.03±0.83 | 21.07±1.36 |
| <i>C. natsudaïdai</i> (C-A-C ⁶⁾ , K ₂ SO ₄) | 0 | 5.63 | 4.69±0.35 | 33.17±0.71 | -5.56±0.07 | 10.99±0.38 |
| | 50 | 7.82 | 4.37±0.43 | 33.02±1.02 | -5.66±0.07 | 10.49±0.35 |
| | 100 | 15.78 | 4.41±0.07 | 33.42±0.49 | -5.72±0.01 | 10.64±0.27 |

¹⁾°Brix/Total acidity ratio

²⁾Bipolar membrane cartridge

³⁾K₂SO₄ electrolyte

⁴⁾Na₂SO₄ electrolyte

⁵⁾Premature citrus juices (In October reaping)

⁶⁾Organic acid selective membrane cartridge

⁷⁾Values are means ± S.D. (n=3)

3. 유리당, 유기산 및 플라보노이드

1) 유리당

100분 전기투석 결과 총 유리당은 약 2-3% 약간 감소하였지만 유의적인 차이는 없었다(Table 8). 총 유리당은 하밀감이 약 5.6%로 가장 높은 함량을 보였고, 하밀감, 당유자와 초기수확온주밀감 모두 sucrose, fructose, glucose 순으로 높았으며, 전체 유리당 중 sucrose가 모든 시료에서 약 44.6-47.9%로 가장 높은 함량을 보였다. 이 결과는 하밀감, 당유자 주스의 유리당 함량을 sucrose, fructose, glucose 순으로 높다고 보고한 Song(6)의 실험과 일치하는 결과를 보였다. Kim 등(25)은 하밀감 주스의 유리당 함량을 sucrose 2.92%, glucose 1.47%, fructose 1.45%의 순으로 높다고 보고하고 있고, 당유자 주스의 유리당 함량은 sucrose 3.97%, fructose 1.63%, glucose 1.55%의 순으로 높다고 보고하고 있으며, glucose, fructose의 차이는 실험오차 범위에 있다고 하였는데 본 실험에서도 glucose, fructose의 함량 차이가 거의 없었다. 전기투석 시 사용되어진 K_2SO_4 과 Na_2SO_4 두 전극액에 따른 차이는 없었고, bipolar 막과 유기산 선택성 막의 cartridge로 인한 차이도 없었다.

Table 8. Free sugar contents of citrus juices treated for 50 and 100min. by electro dialysis

(%)

| section | ED time (min.) | Fructose | Glucose | Sucrose | Total |
|---|----------------|-------------------------|-----------|-----------|------------------|
| <i>C. natsudaoidai</i> (B-A-B ¹⁾ , K ₂ SO ₄ ²⁾ | 0 | 1.53±0.06 ⁶⁾ | 1.40±0.04 | 2.69±0.01 | 5.62±0.04 |
| | 50 | 1.48±0.02 | 1.38±0.01 | 2.70±0.05 | 5.56±0.02 |
| | 100 | 1.45±0.02 | 1.34±0.02 | 2.71±0.00 | 5.50±0.02 |
| <i>C. natsudaoidai</i> (B-A-B, Na ₂ SO ₄ ³⁾ | 0 | 1.55±0.00 | 1.46±0.02 | 2.69±0.03 | 5.70±0.02 |
| | 50 | 1.51±0.08 | 1.40±0.06 | 2.69±0.05 | 5.61±0.06 |
| | 100 | 1.51±0.07 | 1.42±0.04 | 2.70±0.03 | 5.63±0.05 |
| <i>C. grandis</i> (B-A-B, K ₂ SO ₄) | 0 | 1.52±0.03 | 1.38±0.01 | 2.33±0.01 | 5.22±0.02 |
| | 50 | 1.54±0.03 | 1.38±0.06 | 2.35±0.06 | 5.27±0.05 |
| | 100 | 1.51±0.03 | 1.35±0.04 | 2.32±0.02 | 5.18±0.03 |
| <i>C. grandis</i> (B-A-B, Na ₂ SO ₄) | 0 | 1.57±0.05 | 1.34±0.05 | 2.28±0.05 | 5.20±0.05 |
| | 50 | 1.55±0.02 | 1.32±0.00 | 2.29±0.05 | 5.16±0.03 |
| | 100 | 1.55±0.01 | 1.36±0.00 | 2.26±0.06 | 5.18±0.03 |
| <i>C. unshiu</i> ⁴⁾ (B-A-B, K ₂ SO ₄) | 0 | 1.50±0.04 | 1.31±0.03 | 2.28±0.03 | 5.10±0.03 |
| | 50 | 1.49±0.07 | 1.29±0.08 | 2.28±0.04 | 5.06±0.06 |
| | 100 | 1.44±0.06 | 1.23±0.06 | 2.25±0.01 | 4.93±0.04 |
| <i>C. unshiu</i> (B-A-B, Na ₂ SO ₄) | 0 | 1.52±0.01 | 1.31±0.02 | 2.28±0.03 | 5.11±0.02 |
| | 50 | 1.51±0.03 | 1.31±0.03 | 2.29±0.06 | 5.11±0.04 |
| | 100 | 1.47±0.01 | 1.26±0.01 | 2.29±0.04 | 5.02±0.02 |
| <i>C. natsudaoidai</i> (C-A-C ⁵⁾ , K ₂ SO ₄) | 0 | 1.58±0.02 | 1.39±0.05 | 2.65±0.01 | 5.63±0.03 |
| | 50 | 1.63±0.05 | 1.46±0.08 | 2.63±0.02 | 5.72±0.05 |
| | 100 | 1.59±0.01 | 1.40±0.03 | 2.68±0.01 | 5.68±0.02 |

¹⁾Bipolar membrane cartridge

²⁾K₂SO₄ electrolyte

³⁾Na₂SO₄ electrolyte

⁴⁾Premature citrus juices (In October reaping)

⁵⁾Organic acid selective membrane cartridge

⁶⁾Values are means ± S.D. (n=3)

2) 유기산

시료 중 유기산으로는 oxalic acid, malic acid, ascorbic acid, citric acid, succinic acid가 검출되었으며, citric acid가 그 중 약 97-75%로 대부분을 차지하였다(Table 9). Kim 등(25)은 하밀감 주스 시료의 경우 citric acid가 2.41%, malic acid는 0.12%, 당유자의 경우 citric acid는 2.66%, malic acid가 0.16%라고 보고하였고, Koh 등(26)은 하밀감 시료인 경우 citric acid 1.47%, malic acid 0.02% 그리고 oxalic acid가 0.03%로 보고하였다. 유기산의 함량은 감귤 품종의 종류나 숙도의 차이를 그 원인으로 보고 있어 문헌마다 시료의 채취시기와 장소에 따라 조금씩 차이가 있는 것으로 여겨진다.

전기투석 전후의 총 유기산 함량은 상당히 감소하였다. 100분 전기투석 후 유기산 중 citric acid의 감소율이 가장 컸고, malic acid와 ascorbic acid가 비슷한 비율로 감소하였으며 oxalic acid와 succinic acid의 경우 변화가 없거나 약간 감소하는 경향을 보였다. 유기산 선택성 막으로 100분 전기투석을 한 하밀감 시료의 경우 citric acid는 bipolar 막을 장착했을 때보다 약 16% 더 많이 제거됨을 볼 수 있었고, ascorbic acid는 유기산 선택성 막 cartridge로 전기투석 후 약 50% 감소율을 보였으며, bipolar 막 cartridge를 장착하여 전기투석을 하였을 때는 약 30% 감소율을 보였다. 산도가 높은 감귤을 전기투석을 하여 산을 제거한 후 기호성을 높이는 것이 본 실험에서 중요한 사항이나, 감귤 주스에서 중요 물질 중 하나인 ascorbic acid가 bipolar 막을 도입한 cartridge를 사용하였을 때가 상대적으로 적게 감소하는 것으로 보아, bipolar 막을 사용하여 전기 투석을 하였을 때 기능적으로 좀 더 우수한 주스생산이 가능하리라고 생각된다. 전기투석에 중에 사용되어지는 두 전극액 K_2SO_4 , Na_2SO_4 에 인한 유의적인 차이는 없었다.

Table 9. Organic acid contents of citrus juices treated for 50 and 100min. by electrodialysis

| | | | | | | | (%) |
|--|----------------|--------------------------|------------|---------------|-------------|---------------|-------------------|
| section | ED time (min.) | Oxalic acid | Malic acid | Ascorbic acid | Citric acid | Succinic acid | Total |
| <i>C. natsudaidai</i> (B-A-B ¹⁾ , K ₂ SO ₄ ²⁾ | 0 | 0.015±0.00 ⁶⁾ | 0.100±0.01 | 0.028±0.00 | 2.689±0.21 | 0.175±0.01 | 2.892±0.07 |
| | 50 | 0.016±0.00 | 0.088±0.01 | 0.025±0.00 | 1.938±0.11 | 0.170±0.00 | 2.133±0.04 |
| | 100 | 0.015±0.00 | 0.073±0.00 | 0.020±0.00 | 1.247±0.20 | 0.168±0.00 | 1.434±0.07 |
| <i>C. natsudaidai</i> (B-A-B, Na ₂ SO ₄ ³⁾ | 0 | 0.016±0.00 | 0.103±0.00 | 0.026±0.00 | 2.690±0.24 | 0.170±0.01 | 2.886±0.08 |
| | 50 | 0.015±0.00 | 0.085±0.00 | 0.023±0.00 | 1.958±0.21 | 0.156±0.01 | 2.138±0.07 |
| | 100 | 0.014±0.00 | 0.082±0.01 | 0.022±0.00 | 1.401±0.10 | 0.165±0.01 | 1.589±0.04 |
| <i>C. grandis</i> (B-A-B, K ₂ SO ₄) | 0 | 0.017±0.00 | 0.101±0.01 | 0.030±0.00 | 3.254±0.16 | 0.055±0.01 | 3.339±0.06 |
| | 50 | 0.016±0.00 | 0.089±0.00 | 0.026±0.00 | 2.734±0.37 | 0.057±0.02 | 2.817±0.13 |
| | 100 | 0.016±0.00 | 0.081±0.01 | 0.024±0.00 | 2.302±0.57 | 0.052±0.01 | 2.378±0.19 |
| <i>C. grandis</i> (B-A-B, Na ₂ SO ₄) | 0 | 0.016±0.00 | 0.089±0.00 | 0.037±0.00 | 3.363±0.09 | 0.055±0.00 | 3.455±0.03 |
| | 50 | 0.016±0.00 | 0.081±0.00 | 0.032±0.00 | 2.807±0.07 | 0.051±0.00 | 2.889±0.02 |
| | 100 | 0.016±0.00 | 0.066±0.01 | 0.025±0.00 | 2.450±0.02 | 0.048±0.01 | 2.523±0.01 |
| <i>C. unshiu</i> ⁴⁾ (B-A-B, K ₂ SO ₄) | 0 | 0.012±0.00 | 0.165±0.00 | 0.019±0.00 | 2.027±0.03 | 0.624±0.03 | 2.669±0.02 |
| | 50 | 0.011±0.00 | 0.138±0.01 | 0.016±0.00 | 1.506±0.05 | 0.604±0.03 | 2.126±0.03 |
| | 100 | 0.010±0.00 | 0.097±0.01 | 0.015±0.00 | 0.948±0.08 | 0.590±0.03 | 1.553±0.04 |
| <i>C. unshiu</i> (B-A-B, Na ₂ SO ₄) | 0 | 0.011±0.00 | 0.164±0.01 | 0.023±0.00 | 2.050±0.08 | 0.671±0.03 | 2.744±0.04 |
| | 50 | 0.011±0.00 | 0.135±0.01 | 0.019±0.00 | 1.446±0.02 | 0.634±0.04 | 2.099±0.02 |
| | 100 | 0.010±0.00 | 0.099±0.00 | 0.016±0.00 | 0.962±0.08 | 0.594±0.01 | 1.571±0.03 |
| <i>C. natsudaidai</i> (C-A-C ⁵⁾ , K ₂ SO ₄) | 0 | 0.015±0.00 | 0.109±0.00 | 0.025±0.00 | 2.697±0.18 | 0.153±0.00 | 2.872±0.06 |
| | 50 | 0.013±0.00 | 0.081±0.00 | 0.019±0.00 | 1.628±0.06 | 0.142±0.00 | 1.789±0.02 |
| | 100 | 0.012±0.00 | 0.052±0.00 | 0.013±0.00 | 0.806±0.02 | 0.143±0.00 | 0.962±0.01 |

¹⁾Bipolar membrane cartridge

²⁾K₂SO₄ electrolyte

³⁾Na₂SO₄ electrolyte

⁴⁾Premature citrus juices (In October reaping)

⁵⁾Organic acid selective membrane cartridge

⁶⁾Values are means ± S.D. (n=3)

3) 플라보노이드

100분 전기투석을 하는 동안 flavonoids 함량 변화는 Table 10에 표현하였다. 하밀감 투석 전 주스에서는 narirutin 38.77 $\mu\text{g/ml}$, naringin 522.96 $\mu\text{g/ml}$, neohesperidin 159.07 $\mu\text{g/ml}$, diosmin 71.38 $\mu\text{g/ml}$ 이 검출 되었으며, 당유자 주스는 narirutin 52.72 $\mu\text{g/ml}$, naringin 514.75 $\mu\text{g/ml}$, neohesperidin 376.70 $\mu\text{g/ml}$, diosmin 160.91 $\mu\text{g/ml}$, quercitrin 7.51 $\mu\text{g/ml}$ 가 검출되었고, 초기수확온주밀감의 경우 narirutin 88.25 $\mu\text{g/ml}$, hesperidin 185.78 $\mu\text{g/ml}$, diosmin 8.38 $\mu\text{g/ml}$, quercitrin 12.92 $\mu\text{g/ml}$ 이 검출되었다. 하밀감과 당유자에서 naringin 함량이 가장 높았고, 초기수확온주밀감의 경우 hesperidin의 함량이 가장 높았으며, diosmin 함량은 정량이 된 모든 분석시료에서 당유자가 가장 높았다. Lee 등(5)은 하밀감 시료에서 naringin, neohesperidin, quercitrin이 주요 flavonoids라고 보고하였으며, 당유자에서는 naringin, neohesperidin이 검출되었다고 보고하고 있다. Rhyu 등(2)은 10월 말 수확 후 분쇄하여 동결건조한 당유자 시료의 경우 naringin 2.91%, hesperidin이 0.15%, neohesperidin이 1.82% 함유되었다고 하였고, Satoru 등(4)은 하밀감 시료의 경우 naringin, neohesperidin, narirutin 그리고 rhoifolin을 주요 flavonoid로 보고하였다. Ko 등(8)은 10월 수확한 온주밀감 주스에 함유된 flavonoid는 주로 hesperidin과 narirutin이 있고 neohesperidin이 소량 함유되어 있다고 보고하였다. 본 실험에서는 하밀감, 당유자 시료에서 hesperidin이 검출 되지 않고, 초기수확온주밀감에는 neohesperidin 검출되지 않았는데, 기존에 보고된 논문상에는 소량 검출이 되거나 검출되지 않는 것으로 보고되고 있으며 (2, 4, 5, 8), 이는 감귤의 속도에 따라 flavonoids의 조성과 함량이 달라지고 미량 함량 물질의 상대적인 실험조건의 감도 차이에 의하여 검출의 여부가 결정되어지는 것으로 판단된다. 투석 후 flavonoids 감소는 유의적인 차이가 없었으며, 전극액의 차이와 투석막의 차이가 없음을 알 수 있었다. Kang 등(10)과 Ko 등(8)은 감귤주스를 전기투석 한 결과 투석 전후의 flavonoids 함량이 약간 감소하지만 큰 차이가 없다고 보고하였다.

Table 10. Flavonoids contents of citrus juices treated for 50 and 100min. by electrodialysis

($\mu\text{g}/\text{ml}$)

| section | ED time (min.) | Narirutin | Naringin | Hesperidin | Neohesperidin | Diosmin | Quercitrin |
|--|----------------|--------------------------|--------------|--------------------|---------------|--------------|------------|
| <i>C. natsudaidai</i> (B-A-B ¹⁾ , K ₂ SO ₄ ²⁾ | 0 | 38.77±1.58 ⁶⁾ | 522.96±3.92 | N.D. ⁷⁾ | 159.07±7.24 | 71.38±4.84 | N.D. |
| | 50 | 37.74±2.17 | 498.50±12.96 | N.D. | 163.85±25.62 | 66.01±2.33 | N.D. |
| | 100 | 32.20±1.21 | 482.98±3.91 | N.D. | 159.36±14.93 | 67.83±0.24 | N.D. |
| <i>C. natsudaidai</i> (B-A-B, Na ₂ SO ₄ ³⁾ | 0 | 37.88±1.24 | 558.01±38.24 | N.D. | 164.86±3.30 | 81.30±4.74 | N.D. |
| | 50 | 34.58±1.36 | 523.01±27.33 | N.D. | 148.34±0.87 | 75.84±4.55 | N.D. |
| | 100 | 35.56±0.75 | 534.09±0.29 | N.D. | 147.84±0.08 | 77.71±0.56 | N.D. |
| <i>C. grandis</i> (B-A-B, K ₂ SO ₄) | 0 | 52.72±7.24 | 514.75±27.19 | N.D. | 376.70±23.73 | 160.91±11.97 | 7.51±0.80 |
| | 50 | 49.73±4.79 | 495.09±8.02 | N.D. | 360.70±8.86 | 151.27±10.52 | 6.98±0.41 |
| | 100 | 47.91±1.77 | 494.59±4.68 | N.D. | 362.97±5.63 | 152.01±4.00 | 7.34±0.20 |
| <i>C. grandis</i> (B-A-B, Na ₂ SO ₄) | 0 | 50.83±4.65 | 506.32±37.45 | N.D. | 362.00±15.41 | 149.85±3.42 | 8.34±0.05 |
| | 50 | 52.72±2.86 | 513.17±1.58 | N.D. | 353.57±23.86 | 140.22±3.08 | 8.44±0.09 |
| | 100 | 52.55±3.19 | 494.87±7.56 | N.D. | 366.33±7.52 | 133.87±0.26 | 7.95±0.16 |
| <i>C. unshiu</i> ⁴⁾ (B-A-B, K ₂ SO ₄) | 0 | 88.25±3.03 | N.D. | 185.78±20.04 | N.D. | 8.38±1.06 | 12.92±1.67 |
| | 50 | 76.28±1.64 | N.D. | 169.80±12.83 | N.D. | 6.81±1.31 | 11.71±1.57 |
| | 100 | 72.41±2.74 | N.D. | 165.18±15.84 | N.D. | 6.38±0.29 | 10.86±1.75 |
| <i>C. unshiu</i> (B-A-B, Na ₂ SO ₄) | 0 | 90.84±2.95 | N.D. | 193.27±12.17 | N.D. | 7.53±0.30 | 13.61±0.23 |
| | 50 | 92.96±8.53 | N.D. | 197.44±10.66 | N.D. | 8.26±0.11 | 13.90±1.06 |
| | 100 | 90.52±6.18 | N.D. | 200.94±14.95 | N.D. | 8.24±0.33 | 13.64±0.19 |
| <i>C. natsudaidai</i> (C-A-C ⁵⁾ , K ₂ SO ₄) | 0 | 36.90±2.56 | 514.83±7.67 | N.D. | 154.58±9.03 | 68.72±3.54 | N.D. |
| | 50 | 37.38±1.89 | 518.07±4.16 | N.D. | 154.23±16.02 | 71.81±7.34 | N.D. |
| | 100 | 36.63±2.14 | 506.25±1.87 | N.D. | 152.51±14.49 | 68.70±3.53 | N.D. |

¹⁾Bipolar membrane cartridge

²⁾K₂SO₄ electrolyte

³⁾Na₂SO₄ electrolyte

⁴⁾Premature citrus juices(In October reaping)

⁵⁾Organic acid selective membrane cartridge

⁶⁾Values are means \pm S.D. (n=3)

⁷⁾Not Detected

4. 이온함량

전기투석을 하는 동안 이온함량의 변화는 Table 11에 나타내었다. 하밀감과 초기수확온주밀감의 경우 potassium, phosphate, chloride, sulfate, sodium 이온 순으로, 당유자의 경우 phosphate, potassium, chloride, sulfate, sodium 순으로 높은 함량을 보였고, 상대적으로 당유자에서 높은 이온 함량을 보였다. 하밀감 시료에서 1191.2 $\mu\text{g/ml}$ 로 시료에 함유된 이온 성분 중 가장 많은 함량을 보였는데, Song 등(1)도 하밀감의 무기성분 중 칼륨 함량이 과피내 1.59%, 과즙내 0.28%로 가장 많이 함유되어 있다고 보고한바 있다. 당유자는 phosphate 이온이 2174.3 $\mu\text{g/ml}$ 으로 가장 높은 함량을 보였으며, 초기수확온주밀감은 칼륨 함량이 929.1 $\mu\text{g/ml}$, phosphate는 557.2 $\mu\text{g/ml}$ 의 함량을 보였다.

100분 전기투석을 하는 동안, 나트륨의 이온 함량은 K_2SO_4 를 전극액을 사용했을 때는 약 1.2-1.3배의 증가를 보였으나, Na_2SO_4 를 전극액으로 사용 했을 때 하밀감의 경우 약 3.4배, 당유자의 경우 약 6.2배, 초기수확온주밀감의 경우는 약 7.7배가 증가되어 Na_2SO_4 를 전극액으로 사용 했을 때 나트륨 양이온의 함량이 급격히 증가함을 볼 수 있었다. Ko 등(8)이 전기투석공정에서 사용되는 전극액 Na_2SO_4 는 미량이지만 투석과정 중 투석액으로 이동하는 경향이 있어 나트륨 이온의 함량이 높아진다고 보고한 것과 같은 결과라고 판단된다. 하밀감 주스를 시료로 하여 유기산 선택성 막으로 전기 투석을 했을 때가 bipolar 막을 사용 했을 때 보다 투석 후 potassium, phosphate, sulfate의 이온 감소가 상당히 컸으며, 특히 칼륨의 경우 유기산 선택성 막 사용 시 약 91.1% 이상의 감소율을 보였다. Ko 등(8)도 유기산 선택성 막으로 감귤주스 전기투석 중 칼륨 이온 함량이 약 60-85% 감소하였다고 보고하고 있다. 칼륨은 과잉의 식염 섭취로 인해 유발된 고혈압에 대한 보호기능이 있는 것으로 알려져 있고(27), kemper(28)는 칼륨 섭취량을 증가시키도록 쌀과 과일을 주로 한 식사가 고혈압 환자의 치료에 효과적임을 보고하였다. 또한 과잉의 나트륨 섭취는 혈압을 상승시켜 고혈압을 유발하며 또한 심혈관의 알도스테론 과잉 분비로 울혈성 심부전, 심장발작을 초래할 수 있고(29) 위암발생의 증가와도 관련이 있는 것으로 보고되고 있다(30). 따라서 전기투석 시 일반적으로 사용되는 전극액 Na_2SO_4 을 K_2SO_4 로 대체가능하고, 유

기산 선택성 막 대신 이온통제능력이 뛰어난 bipolar 막으로 교체하여 감귤 주스를 전기투석 한다면 투석 후 원료소재에 우수한 천연성을 부여할 수 있고 제품의 품질 고급화 및 안전성이 뛰어난 투석 주스를 기대할 수 있을 것으로 판단된다.



Table 11. Ion contents of citrus juices treated for 50 and 100min. by electro dialysis

($\mu\text{g}/\text{ml}$)

| section | ED time (min.) | Sodium | Potassium | Phosphate | Sulfate | Chloride |
|--|----------------|--------------------------|---------------|----------------|-------------|-------------|
| <i>C. natsudaikai</i> (B-A-B ¹⁾ , K ₂ SO ₄ ²⁾ | 0 | 19.43±0.97 ⁶⁾ | 1191.20±6.93 | 161.50±23.18 | 52.88±11.02 | 100.88±6.99 |
| | 50 | 23.85±3.23 | 1283.41±68.15 | 161.37±10.37 | 46.03±7.22 | 83.48±1.90 |
| | 100 | 23.93±2.67 | 1056.70±26.48 | 133.16±23.08 | 52.68±2.11 | 71.70±2.81 |
| <i>C. natsudaikai</i> (B-A-B, Na ₂ SO ₄ ³⁾ | 0 | 19.71±0.98 | 1129.05±98.52 | 161.47±30.19 | 55.58±10.82 | 98.33±1.94 |
| | 50 | 57.27±1.16 | 1080.22±28.97 | 177.68±9.51 | 59.96±5.28 | 72.50±1.42 |
| | 100 | 67.87±1.18 | 956.93±20.95 | 145.85±25.07 | 58.59±2.42 | 72.60±6.12 |
| <i>C. grandis</i> (B-A-B, K ₂ SO ₄) | 0 | 11.95±0.01 | 1159.58±42.45 | 2174.30±30.92 | 71.38±14.03 | 123.58±6.71 |
| | 50 | 12.58±0.39 | 1260.28±15.89 | 2154.39±46.39 | 70.54±11.97 | 99.80±1.17 |
| | 100 | 14.36±2.06 | 1232.79±98.21 | 2246.20±90.47 | 78.98±10.07 | 85.30±9.87 |
| <i>C. grandis</i> (B-A-B, Na ₂ SO ₄) | 0 | 9.75±0.79 | 1078.27±52.10 | 2236.31±68.60 | 69.94±10.01 | 133.55±9.98 |
| | 50 | 34.73±6.12 | 998.75±33.80 | 2379.76±110.51 | 73.51±13.24 | 107.42±3.38 |
| | 100 | 60.12±5.36 | 991.98±52.73 | 2081.20±35.80 | 74.48±5.11 | 96.12±1.50 |
| <i>C. unshiu</i> ⁴⁾ (B-A-B, K ₂ SO ₄) | 0 | 11.65±1.03 | 929.13±48.36 | 557.24±85.81 | 27.29±0.75 | 53.59±2.30 |
| | 50 | 14.04±2.53 | 907.94±14.25 | 486.56±16.94 | 28.58±0.25 | 41.72±4.47 |
| | 100 | 14.71±3.06 | 919.62±38.79 | 397.74±14.10 | 29.89±1.57 | 44.73±8.11 |
| <i>C. unshiu</i> (B-A-B, Na ₂ SO ₄) | 0 | 9.40±1.04 | 952.26±5.84 | 514.14±54.31 | 27.55±0.49 | 58.98±1.90 |
| | 50 | 51.83±5.06 | 913.63±24.22 | 351.76±18.16 | 30.43±4.10 | 54.57±11.12 |
| | 100 | 72.28±1.13 | 894.24±33.18 | 395.30±27.07 | 32.20±6.74 | 47.47±0.26 |
| <i>C. natsudaikai</i> (C-A-C ⁵⁾ , K ₂ SO ₄) | 0 | 15.59±1.00 | 1144.86±45.87 | 164.14±3.20 | 60.37±11.48 | 105.73±5.35 |
| | 50 | 16.65±0.89 | 526.79±34.42 | 97.81±2.47 | 48.45±6.08 | 79.13±13.04 |
| | 100 | 18.34±0.82 | 102.26±16.55 | 63.56±2.06 | 44.95±2.05 | 73.73±1.98 |

¹⁾Bipolar membrane cartridge

²⁾K₂SO₄ electrolyte

³⁾Na₂SO₄ electrolyte

⁴⁾Premature citrus juices(In October reaping)

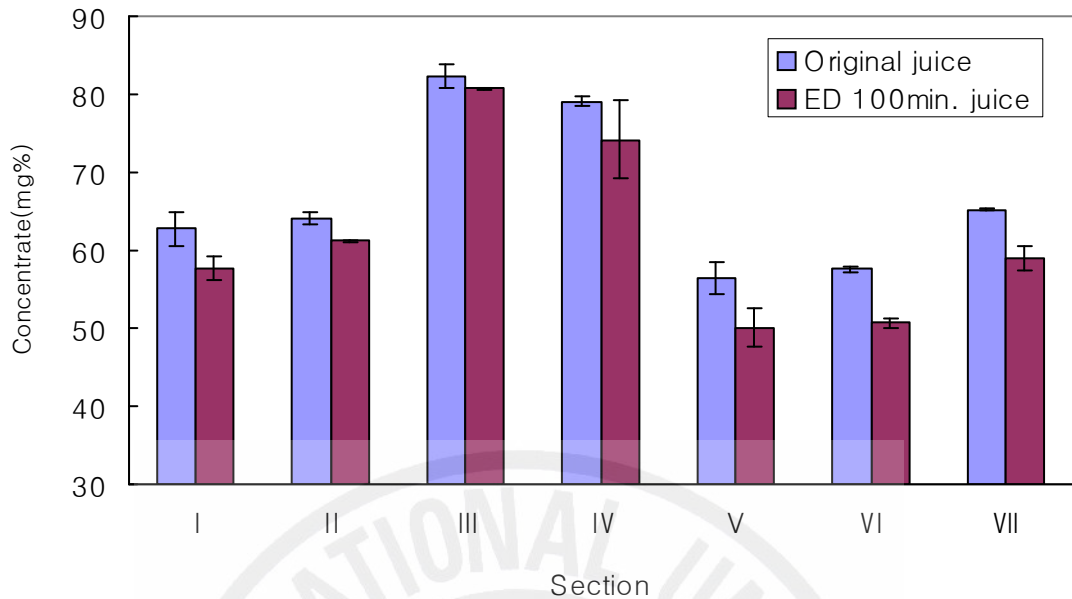
⁵⁾Organic acid selective membrane cartridge

⁶⁾Values are means \pm S.D. (n=3)

5. 항산화 효과

1) 총 폴리페놀

전기투석 전후의 총 폴리페놀은 Fig. 6에 나타내었다. 총 폴리페놀 함량은 당유자가 약 82.21 mg%, 하밀감 62.72 mg%, 초기수확온주밀감 56.44 mg% 순으로 당유자가 초기수확온주밀감보다 약 46% 높은 폴리페놀 함량을 보였다. Bipolar 막을 사용하여 전기투석 하였을 때 폴리페놀 함량은 후 투석전보다 하밀감에서는 약 4.5-8.0%, 당유자는 1.9-6.1% 그리고 초기수확온주밀감은 11.2-12.1% 감소하는 등 모든 시료에서 총 폴리페놀 함량이 감소하는 경향을 보였으며, 그 중 초기수확온주밀감의 감소가 가장 컸다. Ko 등(8)은 10월 말 수확한 온주밀감 주스를 유기산 선택성 막을 이용하여 100분 전기투석 후 총 폴리페놀의 함량을 실험하여 초기 61.69 mg%에서 50.36 mg%로 약 18.4% 감소한다고 보고하고 있어 본 실험의 결과보다 약간 더 큰 감소를 보였다. K_2SO_4 와 Na_2SO_4 두 전극액을 사용하였을 때 투석전후의 총 폴리페놀 함량 차이는 없었고, bipolar 막과 유기산 선택성 막을 사용한 차이도 거의 없음을 알 수 있었다.



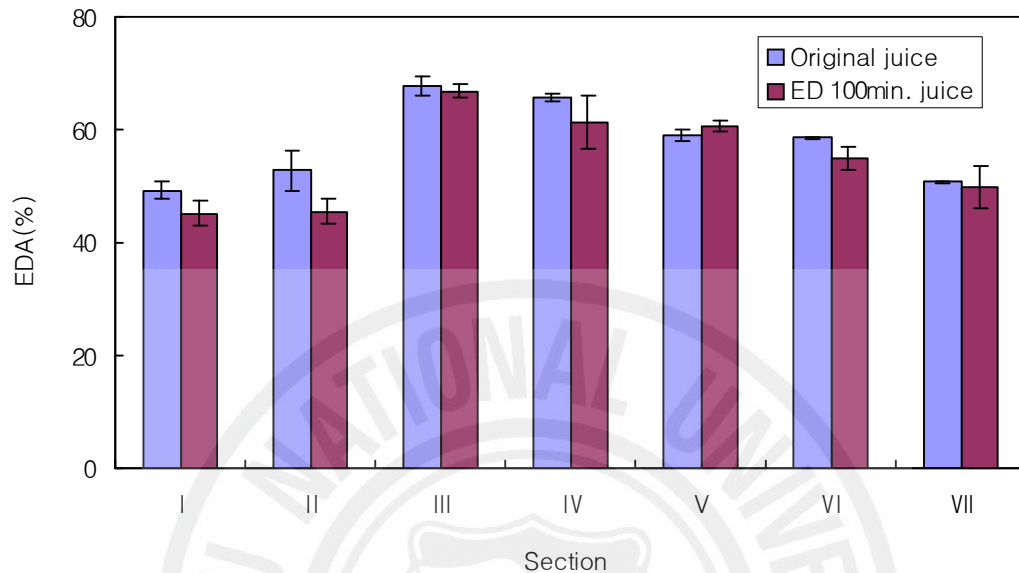
- I : *C. natsudaidai* (B-A-B type, K_2SO_4) II : *C. natsudaidai* (B-A-B type, Na_2SO_4)
 III : *C. grandis* (B-A-B type, K_2SO_4) IV : *C. grandis* (B-A-B type, Na_2SO_4)
 V : *C. unshiu* (B-A-B type, K_2SO_4) VI : *C. unshiu* (B-A-B type, Na_2SO_4)
 VII : *C. natsudaidai* (C-A-C type, K_2SO_4)

Fig. 6. Total polyphenol contents of citrus juices by electrodialysis.
 B-A-B type : bipolar membrane cartridge, C-A-C type : organic acid selective membrane cartridge

2) 전자공여작용

전자공여작용은 당유자가 약 67.8%, 초기수확온주밀감이 약 58.6%, 하밀감이 52.8%의 순으로 당유자 주스가 가장 전자공여능이 높았으며, 전기투석 전후 하밀감이 약 8.1-13.0%, 당유자는 투석 후 약 1.3-6.6% 씩 약간 감소하였으나 초기수확온주밀감은 -2.8-6.3%로 변함이 없거나 크게 감소하지 않았다(Fig. 7). 또한 모든 시료에서 Na_2SO_4 전극액 사용하여 전기 투석을 할 때가 K_2SO_4 전극액을 사용할 때보다 다소 전자공여효과가 감소하는 경향이 컸다. Ko 등(8)은 10월 말 수확한 온주밀감 주스의 전자공여능을 59.3%로 보고하였고, 유기산 선택성 막을 이용한 전기투석 100분 후 약 5.93% 감소하였다고 보고하였으며, Kang 등(7)은 온주밀감 착즙액의 전자공여효과가 55.6-61.6%였다고 보고하였다. 전자공여 작용

은 활성 라디칼에 전자를 공여하여 식품 중의 지방질 산화를 억제할 뿐만 아니라, 인체 내에서 활성라디칼에 의한 노화도 억제한다고 보고되고 있다(31).



I : *C. natsudaikai* (B-A-B type, K_2SO_4) II : *C. natsudaikai* (B-A-B type, Na_2SO_4)
 III : *C. grandis* (B-A-B type, K_2SO_4) IV : *C. grandis* (B-A-B type, Na_2SO_4)
 V : *C. unshiu* (B-A-B type, K_2SO_4) VI : *C. unshiu* (B-A-B type, Na_2SO_4)
 VII : *C. natsudaikai* (C-A-C type, K_2SO_4)

Fig. 7. Electron donating abilities of citrus juices by electro dialysis.
 B-A-B type : bipolar membrane cartridge, C-A-C type : organic acid selective membrane cartridge

3) 아질산염 소거작용

아질산염 소거능을 pH별로 조사한 결과를 Table 12에 나타내었고, 사람의 위 내 pH와 비슷한 pH 1.2에서 전기투석 전후의 아질산염 소거효과를 Fig. 13에 나타내었다. 당유자 주스는 pH 1.2에서의 약 81.9%의 아질산염 소거능을 보여 시료 중 가장 높았으며, 하밀감은 72.1%, 초기수확온주밀감이 45.8% 순으로 아질산염 소거능을 보였다. Bipolar 막을 사용하여 100분 전기투석을 한 결과 투석 전보다 하밀감 시료인 경우 약 0.9-13.7% 아질산염 소거능이 감소하였고, 당유자

시료는 1.5-5.5%, 초기수확온주밀감은 8.1-10.7%의 감소를 보였다. pH 3.0에서는 아질산염 소거능이 모든 시료에서 28.9-48.6%을 보여 pH 1.2일 때보다 약 40% 더 감소하는 경향을 보였고, pH 6.0에서는 상대적으로 가장 낮은 아질산염 소거능을 보였다. Park 등(22)은 아질산염은 발암성 니트로사민을 생성하므로 아질산염을 효과적으로 제거하여 분해시킨다면 발암성을 줄일 수 있을 것이라고 하였으며, pH 1.2, 3.0, 6.0 중 pH 1.2에서 아질산염 소거효과가 가장 크다고 보고하였다. Ko 등(8)은 10월말 수확한 온주밀감 주스의 아질산염 소거능을 약 51.1%라고 보고하고 있고, Kang 등(7)은 8~10월 수확한 감귤착즙액의 아질산염 소거효과가 48.8~52.5%였다고 보고하였는데, 본 실험에서도 초기수확온주밀감 시료의 아질산염 소거능은 위와 유사한 결과였다. 전기투석에 사용한 K_2SO_4 , Na_2SO_4 두 전극액에 의한 아질산염 소거능의 차이는 없었고, bipolar 막과 유기산 선택성 막의 전기투석 cartridge에 의한 차이도 없음을 알 수 있었다.

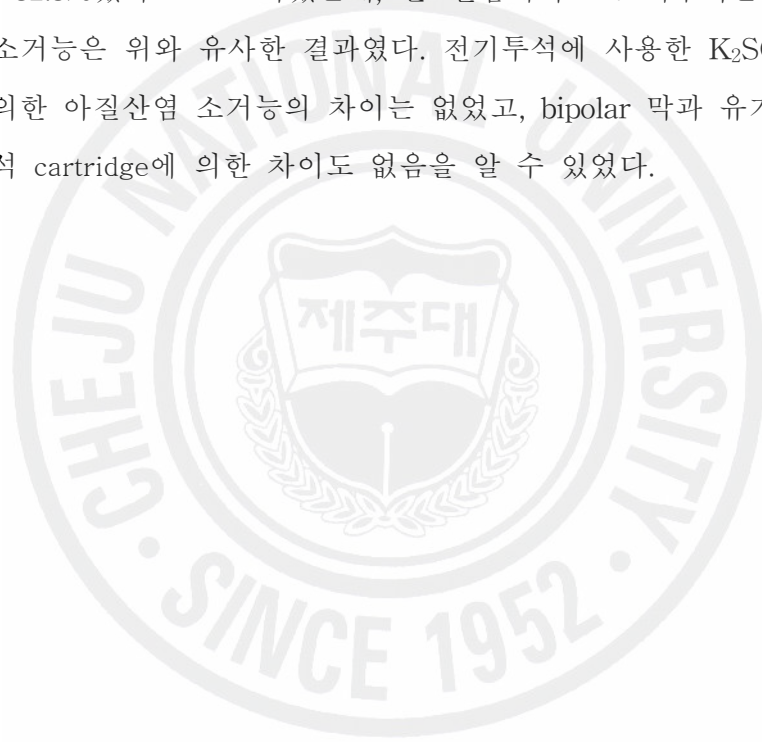


Table 12. Nitrite scavenging abilities of citrus juices at different pH (%)

| section | ED time (min.) | pH | | |
|--|-------------------|--------------------------|------------|------------|
| | | 1.2 | 3.0 | 6.0 |
| <i>C. natsudaidai</i> (B-A-B ¹⁾ , K ₂ SO ₄ ²⁾ | 0 | 72.06±6.05 ⁶⁾ | 39.90±0.14 | 24.09±1.00 |
| | 100 | 62.21±4.39 | 33.88±1.41 | 14.03±4.21 |
| <i>C. natsudaidai</i> (B-A-B, Na ₂ SO ₄ ³⁾ | 0 | 57.21±9.55 | 40.53±2.09 | 21.52±6.99 |
| | 100 | 61.95±4.53 | 35.86±1.83 | 13.88±4.23 |
| <i>C. grandis</i> (B-A-B, K ₂ SO ₄) | 0 | 81.89±0.38 | 48.56±0.96 | 23.82±2.38 |
| | 100 | 78.74±1.51 | 42.83±0.43 | 17.39±7.93 |
| <i>C. grandis</i> (B-A-B, Na ₂ SO ₄) | 0 | 78.51±1.87 | 46.90±0.21 | 27.40±1.01 |
| | 100 | 74.17±0.24 | 43.11±0.34 | 21.36±1.10 |
| <i>C. unshiu</i> ⁴⁾ (B-A-B, K ₂ SO ₄) | 0 | 45.81±0.91 | 28.91±2.89 | 21.72±0.90 |
| | 100 | 40.92±3.11 | 25.10±0.97 | 11.13±1.93 |
| <i>C. unshiu</i> (B-A-B, Na ₂ SO ₄) | 0 | 48.20±2.00 | 30.87±1.73 | 20.39±0.45 |
| | 100 | 44.28±0.33 | 24.24±1.83 | 10.81±1.66 |
| <i>C. natsudaidai</i> (C-A-C ⁵⁾ , K ₂ SO ₄) | 0 | 73.24±5.11 | 38.75±1.16 | 25.70±0.84 |
| | 100 | 68.29±5.80 | 32.71±1.54 | 16.98±3.41 |

¹⁾Bipolar membrane cartridge

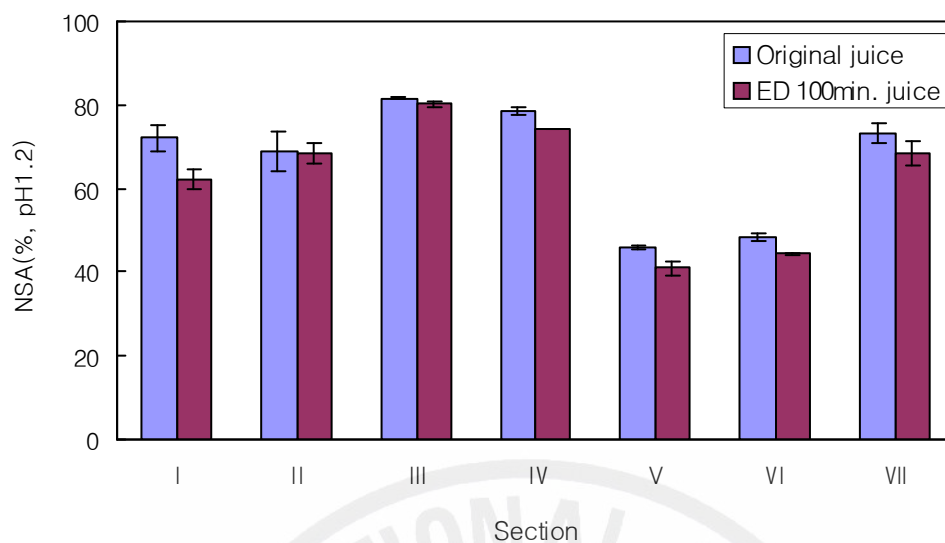
²⁾K₂SO₄ electrolyte

³⁾Na₂SO₄ electrolyte

⁴⁾Premature citrus juices(In October reaping)

⁵⁾Organic acid selective membrane cartridge

⁶⁾Values are means ± S.D. (n=3)



- I : *C. natsudaoidai* (B-A-B type, K_2SO_4) II : *C. natsudaoidai* (B-A-B type, Na_2SO_4)
 III : *C. grandis* (B-A-B type, K_2SO_4) IV : *C. grandis* (B-A-B type, Na_2SO_4)
 V : *C. unshiu* (B-A-B type, K_2SO_4) VI : *C. unshiu* (B-A-B type, Na_2SO_4)
 VII : *C. natsudaoidai* (C-A-C type, K_2SO_4)

Fig. 8. Nitrite scavenging abilities of citrus juices by electro dialysis.
 B-A-B type : bipolar membrane cartridge, C-A-C type : organic acid selective membrane cartridge

6. 관능검사

하밀감, 당유자, 초기수확온주밀감의 착즙주스 원액과 100분 전기투석 액의 관능적 특성에 대한 결과는 Table 12에 나타내었다. 또한 앞의 시료에 12 °Brix로 가당한 액을 관능검사 시료로 하여 비교검사를 하였으며 색깔, 향미, 맛에 대한 관능검사는 9점 평점법으로, 종합적 기호도는 9점 기호도 척도법으로 검사를 실행하였다.

색은 모든 시료에서 투석 막에 상관없이 전기투석 전후 유의적인 차이가 없었으며, 당유자 주스가 가장 선호하는 오렌지 주스 색을 띤다고 조사되었고, 초기수확온주밀감은 전기투석 전 시료 착즙과정과 전처리 여과과정에서 불투명 입자들이 제거가 됨에 따라 투명주스와 비슷한 혼탁도를 띄어 상대적으로 낮은 선호도를 보였다. 향기성분은 투석 후 약간 감소하는 경향이 있으나 유의적인 차이가 없음을 보였다($p < 0.05$). 시료 중 하밀감 주스가 가장 향이 좋은 것으로 나타으며, 맛과 종합적기호도는 모든 시료에서 전기투석 후 평가치가 높아짐을 볼 수 있고, 하밀감을 시료인 경우 유기산 선택성 막을 사용하였을 때보다 bipolar 막을 사용할 때가 더 좋음이 나타났으며, 유기산 선택성 막으로 전기투석을 하였을 때는 약품처리를 한 듯한 맛이 있었으나 bipolar 막을 사용하여 전기투석을 처리한 주스는 고산성 원료에서 산미(酸味)만을 감소시킨 신선한 맛을 보였다. 앞의 시료에 12 °Brix로 가당하였을 때가 모든 시료에서 맛과 종합적기호도가 더 좋아짐을 볼 수 있었다. 당유자 시료인 경우 100분 전기 투석 후에도 유기산 함량이 많아 종합적기호도가 약간 떨어지는 경향이 보였고 이러한 기호성을 높이기 위해서는 전기투석 시간을 늘리거나 이온교환막의 면적을 크게 하여 산 함량을 더 줄여야 할 것으로 판단된다. 따라서 고산성의 감귤 주스를 bipolar 막을 사용하여 전기투석 후 산함량을 낮추고, 당산비의 조절과 감미의 향상을 위해 적당한 당을 첨가하면 우수한 향기와 기능성성분을 함유하고 천연성을 그대로 유지한 투석 주스 및 원료소재의 개발이 가능하리라고 판단된다.

Table 12. Sensory evaluation of original citrus juice and juice prepared by electrodialysis for 100min

| | section | | Color | Flavor | Taste | Overall acceptability |
|--------------------------------|-------------------------------------|----|------------------------|------------------------|-------------------------|-------------------------|
| <i>C. natsudaidai</i> | Original juice | I | 4.18±1.85 ^a | 7.18±1.03 ^a | 1.70±0.78 ^a | 2.82±1.11 ^a |
| | | II | 4.10±0.85 ^a | 7.36±1.07 ^a | 2.18±0.94 ^{ab} | 3.53±0.96 ^{ab} |
| | ED 100 juice (B-A-B ¹⁾) | I | 4.22±1.34 ^a | 7.27±1.05 ^a | 4.64±1.07 ^d | 5.64±1.15 ^d |
| | | II | 4.45±1.23 ^a | 7.45±0.89 ^a | 7.10±0.74 ^{ef} | 7.65±0.66 ^{ef} |
| | ED 100 juice (C-A-C ²⁾) | I | 4.27±1.05 ^a | 7.27±0.45 ^a | 3.18±1.03 ^c | 4.18±1.44 ^{bc} |
| | | II | 4.36±1.67 ^a | 7.27±1.29 ^a | 6.42±1.03 ^e | 7.09±0.67 ^e |
| <i>C. grandis</i> | Original juice | I | 5.73±1.05 ^a | 6.45±1.56 ^a | 1.27±0.45 ^a | 1.82±0.83 ^a |
| | | II | 5.46±1.07 ^a | 6.36±0.64 ^a | 2.46±0.88 ^b | 2.83±0.62 ^b |
| | ED 100 juice (B-A-B) | I | 5.62±1.40 ^a | 6.27±0.75 ^a | 2.91±1.24 ^b | 3.27±1.05 ^b |
| | | II | 5.55±1.37 ^a | 6.62±1.11 ^a | 4.82±1.27 ^c | 5.45±1.44 ^c |
| <i>C. unshiu</i> ³⁾ | Original juice | I | 3.36±1.15 ^a | 6.09±0.79 ^a | 2.73±1.35 ^a | 3.45±1.37 ^a |
| | | II | 3.28±1.03 ^a | 5.83±0.62 ^a | 5.45±1.56 ^c | 5.64±1.23 ^c |
| | ED 100 juice (B-A-B) | I | 3.45±0.99 ^a | 6.00±1.21 ^a | 4.00±1.15 ^b | 4.45±0.99 ^b |
| | | II | 3.38±1.27 ^a | 5.91±1.08 ^a | 7.82±1.19 ^d | 7.36±0.64 ^d |

¹⁾Bipolar membrane cartridge

²⁾Organic acid selective membrane cartridge

³⁾Premature citrus juices(In October reaping)

⁴⁾Values are means ± S.D. (n=3)

I : unsweetened juice

II : sweetened juice by 12 °Brix

a-f : Means with the same letters are not significantly different (p<0.05)

IV. 요약

하밀감, 당유자, 초기수확온주밀감 주스를 시료로 하여 bipolar 막 및 전극액 K_2SO_4 와 Na_2SO_4 를 사용한 전기투석을 실시하여 품질변화를 조사하였고, 막 성능 비교를 위하여 하밀감 시료에 대하여서는 유기산 선택성 막과 비교분석하였다.

하밀감, 당유자, 초기수확온주밀감 주스를 100분 전기투석을 하는 동안의 pH는 각각 3.01, 2.89, 2.97에서 bipolar 막인 경우에는 pH 3.64, 3.20, 3.65로 약 20.7, 10.9, 23.1%씩 시료 모두 pH가 점진적으로 증가하는 경향을 보였고 유기산 선택성 막인 경우에는 거의 일정하게 변화가 없었다. 총산도는 유기산 선택성 막을 사용하여 전기투석 후 하밀감 시료인 경우 약 70.0% 감소하였고, bipolar 막은 약 57.2% 감소하였으며, 초기수확온주밀감이 약 60.0%까지 감소하였다. 가용성고형분은 모든 시료에서 약 9-16%가 서서히 감소하였다. 전기전도도의 변화는 유기산 선택성 막을 이용한 경우에는 3.2에서 0.9까지 급격히 감소하였으나, bipolar 막은 오히려 모든 시료에서 약 9.7-27.9%까지 상승하는 결과를 보였다. 초기수확온주밀감보다 당유자와 하밀감이 큰 전기전도도를 보였으며, K_2SO_4 전극액을 사용했을 때보다 Na_2SO_4 의 전극액을 사용했을 때가 당유자, 하밀감 시료인 경우 약간 더 큰 전도도를 나타내었다. 당산비가 하밀감, 초기수확온주밀감의 경우 투석 전 보다 약 2배 이상 증가하였고, 환원당 함량은 모든 시료에서 전기투석 후 약간 감소하는 경향을 보였으나 큰 차이는 없었으며, 색도도 거의 변화가 없었다. 100분 전기투석 결과 총 유리당은 약 2-3% 정도 감소하였지만 투석전과 큰 차이는 없었고, 투석막과 전극액에 의한 차이가 없었다. 유기산 함량은 상당히 감소하였으며, 그 중 citric acid의 감소율이 가장 컸고, oxalic acid와 succinic acid의 경우 감소가 거의 되지 않았다. Ascorbic acid는 유기산 선택성 막으로 전기투석 후 약 50% 감소율을 보였으며, bipolar 막을 장착하여 전기투석을 하였을 때는 약 30% 감소율을 보였다. Flavonoids 함량은 하밀감 주스의 경우 naringin 522.96, neohesperidin 159.07, diosmin 71.38, narirutin 38.77 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 이 검출되었고,

당유자 주스는 naringin 514.75, neohesperidin 376.70, diosmin 160.91, narirutin 52.72, quercitrin 7.51 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 가 검출되었으며, 초기수확온주밀감의 경우 hesperidin 185.78, narirutin 88.25, quercitrin 12.92, diosmin 8.38 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 이 검출되었다. 투석 후 flavonoids 감소는 거의 없었으며, 투석막과 전극액에 의한 차이가 없었다. 100분 전기투석을 하는 동안에 나트륨의 이온 함량이 K_2SO_4 를 전극액을 사용했을 때는 약 1.2-1.3배의 증가를 보였으나, Na_2SO_4 를 전극액으로 사용했을 시 하밀감의 경우 약 3.4배, 당유자의 경우 6.2배, 초기수확온주밀감의 경우는 7.7배가 증가되었고, bipolar 막을 사용하여 전기투석을 하였을 때 시료의 양이온, 음이온의 감소가 거의 없었으나, 유기산 선택성 막은 칼륨 이온의 경우 약 91.1% 감소하였다. 총 폴리페놀 함량, 전자공여 작용 및 아질산염 소거효과는 전기투석에 의해 각각 약간 감소하였고, 투석 막에 의한 차이는 없었으며, K_2SO_4 전극액을 사용하였을 때보다 Na_2SO_4 전극액 사용하였을 때가 전자공여효과가 더 감소하는 경향을 보였다. 관능검사 결과 bipolar 막을 사용하고 가당을 하였을 때가 맛과 종합적기호도에서 평점이 높았다.

V. 참고문헌

1. 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. *Korean J. Food Sci. Technol.* 30(2): 306-312 (1998)
2. Rhyu MR, Kim EY, Bae IY, Park YK. Contents of neohesperidin, naringin and hesperidin in premature Korean citrus fruits. *Korean J. Food Sci. Technol.* 34(1): 132-135 (2002)
3. Kim YC, Koh KS, Koh JS. Changes of flavonoids in the peel of jeju native citrus fruits during maturation. *Food Sci. Biotechnol.* 10(5): 483-487 (2001)
4. 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)
5. Lee CH, Kang YJ. HPLC analysis of some flavonoids in citrus fruits. *Korean J. Post-harvest Sci. Technol.* 4(2): 181-187 (1997)
6. Song EY. Quality characteristics of citrus fruits according to harvest date and variety. Department of agriculture graduate school cheju national university. (1997)
7. 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(5): 783-788 (2005)
8. Ko WJ, Yang MH, Kang YJ. Studies on deacidification of premature

- citrus juices by electrodialysis. *Korean J. Food Sci. Technol.* 38(2): 202-208 (2006)
9. Kim JW, Jeon YJ, Lee JH, Lee SC. Effect of far-infrared irradiation and heat treatment on the antioxidant activity of extracts from citrus pomaces. *J. Korean Soc. Appl. Biol. Chem.* 49(1): 60-64 (2006)
 10. Kang YJ, Rhee KC. Deacidification of mandarin orange juice by electrodialysis combined with ultrafiltration. *Nutraceuticals & Food.* 7: 411-416 (2002)
 11. Edwin V, Jenny R, Manuel D, Jacqueline S, Francoise P, Gerald P, Fabrice V, Max R. Comparison of different methods for deacidification of clarified passion fruit juice. *Journal of Food Engineering.* 59: 361-367 (2003)
 12. Edwin V, Jenny R, Manuel D, Jacqueline S, Roger S, Gerald P. Deacidification of clarified passion fruit juice using different configurations of electrodialysis. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology.* 78: 918-925 (2003)
 13. McAllister JW. Methods for determining the quality of citrus juice. In "Citrus Nutrition and Quality"(ed. Nagy, S. and J. A. Attaway). ACS Sym. Ser. 143: 291-300 (1980)
 14. Miller GL. Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar. *Anal. Chem.* 31: 426-428 (1959)
 15. Lee CH, Kang YJ. Annual report on "Processing of whole fruit powder prepared with mandarin orange and establishment of self-standards for quality control". Department of Food Bio Science and Engineering Cheju National University. p. 8 (2004)
 16. AOAC. Official methods of analysis. 15th ed. Association of Official

- Analytical Chemists. Washington D. C. USA. pp. 914-915 (1990)
17. Kang YH, Park YK, Lee GD. The nitrite scavenging activities and electron donating ability of phenolic compounds. Korean J. Food Sci. Technol. 28: 232-239 (1996)
 18. Gray J, Dugan JR. Inhibition of N-nitrosamine formation in model system. J. Food Sci. 40: 981-985 (1975)
 19. Kim KT, Kim SS, Hong HD, Ha SD, Lee YC. Quality changes and pasteurization effects of citrus fruit juice by high voltage pulsed electric fields (PEF) treatment. Korean J. Food Sci. Technol. 35(4): 635-641 (2003)
 20. Kim BJ, Kim HS, Kang YJ. Comparison of physico-chemical components on citrus varieties. Korean J. Post-harvest Sci. Technol. 2(2): 259-268 (1995)
 21. 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. Kor. Soc. Hort. Sci. 7: 35-40 (1970)
 22. Park YK, Kim HM, Cha HS, Seog HM, Park MH, Choi YU. Product development processed with premature mandarin fruits. Korea food research institute. I 1315-0965. 115 (1998)
 23. Kang MH, Chai HN, Yang WK. Relationship on ionic conductivity and ionic permeability through polymer membrane. Applied Chemistry. 6(1): 328-331 (2002)
 24. Asahi Chemical. Technical data collection for Acylizer. Asahi Chemical Co. Shizuoka. Japan. p. 6 (1998)
 25. Kim BJ, Kim HS, Koh JS, Kang YJ. Carotenoid, color value, UV spectrum, organic acid and free sugar contents citrus varieties

- produced in cheju. *Korean J. Post-harvest Sci. Technol.* 3(1): 23-32 (1996)
26. Koh JS, Kim SH. Properties and chemical compositions of citrus fruits produced in cheju. *Agricultural Chemistry and Biotechnology.* 38(6): 541-545 (1995)
27. Tannen RL. Effects of potassium on blood pressure control. *Ann. Int. Med.* 98: 773-780 (1983)
28. Kempner W. Treatment of hypertensive vascular disease with rice diet. *Am. J. Med.* 4: 545-577 (1948)
29. Takeda Y, Yoneda T, Demura M, Furukawa K, Miyamori I, Mabuchi H. Effects of high sodium intake on cardiovascular aldosterone synthesis in stroke-prone spontaneously hypertensive rats. *J. Hypertens.* 19(3): 635-639 (2001)
30. Ngoan LT, Mizoue T, Fujino Y, Tokui N, Yoshimura T, Yamakawa H. Dietary factors and stomach cancer mortality. *Br. J. Cancer* 87(1): 37-42 (2002)
31. Choi JH, Oh SK, Studies on the anti-aging action of Korean ginseng. *Korean J. Food Sci. Technol.*, 17(6): 506-515 (1985)

감사의 글

먼저 이 논문이 완성되기까지 부족한 저에게 끝없는 지도와 보살핌을 아끼지 않으신 강영주 교수님께 진심으로 감사드립니다.

언제나 큰 가르침을 주신 송대진 교수님, 김수현 교수님, 하진환 교수님, 고영환 교수님, 임상빈 교수님께도 감사의 마음을 전합니다.

또한 연구를 하는데 있어서 많은 힘이 되어주신 김성철 선배님, 이창환 선배님, 허윤희 선배님께 깊은 감사를 드리며, 저와 같은 대학원과정을 같이한 선배님에게도 고마움을 전합니다.

가장 날 믿어준 경훈이, 형님 노릇도 못하는데 잘 따라준 재용이, 오빠 호칭을 처음 듣게 해준 혜숙, 민정, 성희와 식품가공학실험실 식구들, 식품생명공학과와 인연을 맺은 모든 이에게 감사의 마음을 전합니다. 또한, 못난 막내를 위해 눈치만 보았던 예쁜 두 누님께도 고맙다는 말씀 올립니다.

마지막으로 세상의 따뜻함을 일깨워준 평생 반려자 미리와, 항상 저를 믿고 뒤에서 묵묵히 응원해 주신 양가 부모님에게 이 논문을 바칩니다.