

H  
573.63  
7 1724 2

碩士學位論文

초임계 이산화탄소에 의한 감귤주스의 가공



食品工學科

左 美 京



1996年 12月

**Supercritical Carbon Dioxide  
Processing of *Citrus Unshiu* Juice**

**Mi-Kyung Jwa**

**(Supervised by professor Sangbin Lim)**



**A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT  
OF THE REQUIREMENTS FOR THE DEGREE OF  
MASTER OF ENGINEERING**

**DEPARTMENT OF FOOD SCIENCE AND ENGINEERING  
GRADUATE SCHOOL  
CHEJU NATIONAL UNIVERSITY**

**1996. 12.**

# 초임계 이산화탄소에 의한 감귤주스의 가공

指導教授 任 尙 彬

左 美 京

이 論文을 工學 碩士學位 論文으로 提出함

1996年 12月



제주대학교 중앙도서관  
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

左美京의 工學碩士學位 論文을 認准함

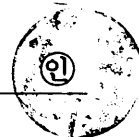
審査委員長 河 璣 桓



委 員 高 榮 煥



委 員 任 尙 彬



濟州大學校 大學院

1996年 12月

# 목 차

|                                      |    |
|--------------------------------------|----|
| Summary .....                        | 1  |
| I. 서 론 .....                         | 3  |
| II. 재료 및 방법 .....                    | 8  |
| 1. 재 료 .....                         | 8  |
| 2. 실험방법 .....                        | 8  |
| 1) 초임계유체 처리 .....                    | 8  |
| 2) Pectinesterase activity .....     | 10 |
| 3) pH .....                          | 10 |
| 4) 가용성고형분(° Brix) .....              | 10 |
| 5) 총산도 .....                         | 11 |
| 6) 아스코르브산 .....                      | 11 |
| 7) 색도 측정 .....                       | 11 |
| 8) 저장성 실험 .....                      | 12 |
| 9) 관능검사 .....                        | 12 |
| III. 결과 및 고찰 .....                   | 13 |
| 1. 온도에 따른 Pectinesterase의 불활성화 ..... | 13 |
| 2. 압력에 따른 Pectinesterase의 불활성화 ..... | 15 |

|   |    |
|---|----|
| 3. 고압하에서 온도에 따른 Pectinesterase의 불활성화 .....                | 17 |
| 4. Pectinesterase 불활성화 주요 요인분석 .....                      | 19 |
| 5. Pectinesterase 불활성화 속도 .....                           | 21 |
| 6. 초임계 이산화탄소 처리가 감귤즙의 pH와 가용성고형분에 미치는 영향 .....            | 22 |
| 7. 초임계 이산화탄소 처리가 감귤즙의 총산과 아스코르브산에 미치는 영향 .....            | 24 |
| 8. 초임계 이산화탄소 처리가 감귤즙의 색도에 미치는 영향 .....                    | 26 |
| 9. 초임계 이산화탄소로 처리한 감귤즙의 4℃ 저장중 Pectinesterase 활성도 변화 ..... | 27 |
| 10. 관능검사 .....  | 28 |
| <br>  |    |
| IV. 요약 .....  | 30 |
| <br>  |    |
| 참 고 문 헌 .....   | 32 |



## Summary

Single strength citrus juice was treated with supercritical carbon dioxide(SC-CO<sub>2</sub>), as an alternative to heat for pectinesterase(PE) inactivation to minimize undesirable changes in flavor, color and ascorbic acid loss caused by current heat treatment, and the effect of temperature(40, 50, 60℃), pressure(138, 276 bar) and process time(5~130 min) on PE activity and quality of citrus juice was determined.

PE in temperature control samples was inactivated by 54% at 40℃ after 130 min, 84% at 50℃ after 60 min and 83% at 60℃ after 30 min treatment compared to that of the original juice. PE inactivation in SC-CO<sub>2</sub> treated samples at 138 bar was 83% at 40℃ after 130 min, 88% at 50℃ after 20 min and 87% at 60℃ after 10 min. Percent PE inactivation due to pressure was higher at low temperature and lower at high temperature. Higher temperature, pressure and longer process time resulted in higher percent PE inactivation. Nonlinearity in the curves of PE inactivation at different temperature and pressures indicated that at least two forms of PE existed in citrus juice with different stabilities.

There was no significant change in the pH, °Brix and total acidity

of citrus juice before and after SC-CO<sub>2</sub> treatment, but brightness was improved. More ascorbic acid was retained during SC-CO<sub>2</sub> treatment of citrus juice than thermal treatment(93℃/0.66 min). During storage of supercritically treated citrus juice at 4℃, activity of PE was reversible. Sensory evaluation showed that color, flavor, taste and overall acceptance of SC-CO<sub>2</sub> treated juice were not significantly different from untreated juice. This process may be used as an alternative to heat for enzyme inactivation in foods and beverages, and offers potentially beneficial processing avenues for citrus juice and other juices, especially in the area of minimally processed products.



# I. 서 론

감귤산업은 제주도의 기간산업으로 농업조수익의 약 76%를 차지하고 있는데 주로 재배되고 있는 품종은 온주밀감(*Citrus unshiu*)이며 그 외에 소량의 잡감류가 생산되고 있다(김, 1994). 온주밀감의 연도별 생산량은 Table 1과 같이 수령의 증가, 재배면적의 증가와 재배기술의 향상으로 1995년에는 615,000M/T으로 생산량이 급격히 증대되었다.

Table 1. Acreage, production and sales income of *Citrus unshiu* in Cheju Island

| Year                                    | '75  | '85  | '90  | '91  | '92  | '93  | '94  | '95  |
|---|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Acreage<br>(10 <sup>3</sup> ha)         | 10.9 | 17.0 | 19.4 | 19.6 | 21.7 | 21.5 | 21.4 | 21.6 |
| Production<br>(10 <sup>3</sup> M/T)     | 81   | 394  | 493  | 556  | 718  | 619  | 549  | 615  |
| Sales<br>income<br>(10 <sup>6</sup> \$) | 18   | 155  | 393  | 531  | 327  | 493  | 690  | 541  |

농협중앙회제주지역본부 (1995)

그런데 제주도에서 생산된 감귤의 소비형태는 한정된 가공기술과 저장성의 결여로 인하여 Table 2와 같이 생과용으로 약 90%가 소비되고 있으며, 가공용으로는 10%가 소비되고 있는데 그 중에서 90%가 주스용으로 이용되고 있다(박 등, 1996).



Table 2. Consumption pattern of *Citrus unshiu*

| Consumption pattern | unit: M/T         |                   |                   |                   |                   |                   |
|---------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
|                     | '90               | '91               | '92               | '93               | '94               | '95               |
| Fresh fruit         | 376,982<br>(77%)  | 482,630<br>(87%)  | 582,461<br>(81%)  | 556,273<br>(89%)  | 518,218<br>(94%)  | 567,543<br>(92%)  |
| Processed fruit     | 115,718<br>(23%)  | 73,720<br>(13%)   | 136,239<br>(19%)  | 68,727<br>(11%)   | 30,727<br>(6%)    | 47,227<br>(8%)    |
| Total               | 492,700<br>(100%) | 556,350<br>(100%) | 718,700<br>(100%) | 619,000<br>(100%) | 548,945<br>(100%) | 614,770<br>(100%) |

농협중앙회제주지역본부 (1995)

감귤주스의 품질을 결정하는 주요 요인 중의 하나는 현탁도이다. 현탁질은 cell wall fragments, oil droplets, chromatophores, hesperidin crystals을 함유하는 입자들의 불균일 혼합물로서 약 25%의 지질, 34%의 단백질, 32%의 펙틴으로 구성되어 있다(Crandall 등, 1983).

펙틴은 세포벽에 이온결합되어 있으며 천연 콜로이드 안정제로서 작용하며, 주스의 점도와 질감(body)을 부여하는 역할을 한다. 착즙한 천연 감귤주스는 다량의 Pectinesterase(PE)를 함유하고 있는데, 이 효소는 citrus 과일에 multiple forms으로 존재하며 그 중 고분자량의 내열성 PE는 citrus fruit의 총 PE 중 5~30%에 불과하지만 주스 침전형성(cloud loss)의 주요 요인으로 작용한다(Hou와 Marshall, 1995b). PE는 펙틴을 디메틸화시켜 pectic acid와 메탄올을 생성하며, 생성된 pectic acid는 칼슘이온들과 같은 2가 이온들과 킬레이트결합을 하여 불용성의 calcium pectate를 형성하여 현탁입자들과 함께 침강되므로써 주스의 현탁도를 소실시킨다(Bruemmer, 1980). 이를 방지하기

위하여 대부분의 경우 주스를 88~93℃에서 40초간 가열하여 PE을 불활성화시키는데, 이 때 필요한 열량은 pH와 펄프의 양에 의하여 좌우된다. 즉, pH가 높고 펄프량이 많으면 더 많은 열량이 요구된다(Versteeg 등, 1980; Owusu-Yaw 등, 1988; Wicker와 Termelli, 1988).

감귤주스 제조과정 중 과즙은 살균기에서 고온단시간 살균법에 의하여 88~93℃에서 40초간 처리되는데 감귤주스를 열처리하는 목적은 현탁도 소실을 일으키는 PE를 불활성시키며, 혼입된 미생물의 살균과 농축공정을 쉽게하기 위한 예비가열 효과를 얻는데 있다(고와 강, 1994; Varsel, 1980). 그런데 이와 같은 가열처리는 감귤주스의 색깔, 향기의 손실 및 변화, 아스코르빈산 등 유효 성분파괴로 인한 품질의 저하를 초래하게 되므로 이를 위하여 효소처리(Baker 와 Bruemmer, 1972; Termote 등, 1977), 현탁제(Crandall 등, 1983), oligogalacturonic acids(Termote 등, 1977), 한외여과(Dziesak, 1989) 및 pH 저하(Owusu-Yaw 등, 1988) 등이 이용되어 왔다. 그런데 첨가물에 의한 안정화 방법은 제품의 형태 및 기호성의 변화 등을 일으키는 문제점을 수반하고 있으며, 또한 소비자들의 안정성에 대한 인식수준의 향상 및 건강육구 증대에 따라 바람직하지 않다. 또한, 양이온 교환수지 또는 염산첨가에 의한 pH 저하 방법은 관능적으로 품질저하를 가져오는 문제점을 안고 있다.

초임계유체 처리기술은 식품산업분야에서 관심을 모으고 있는 신기술의 하나이다. 초임계유체란 기체 고유의 임계점 이상의 압력과 온도에서 기체상과 유사한 확산계수, 점도 등의 전달물성을 가지고, 액체와 비슷한 밀도를 가지는 양면성 상태하의 유체를 말한다. 식품공업에서는 초임계유체로서 탄산가스를 많이 사용하는데 임계온도는 31℃이며, 임계압력은 73 bar이다. 초임계 이산화탄소에 의한 식품의 가공은 통상 상온부근에서 이루어질 수 있기 때문에 식품과 같이

열에 민감한 물질의 처리에 적합하다. 또한 탄산가스는 무독성 물질이기 때문에 최종제품에는 인체에 해로운 불순물이 없고, 탄산가스의 회수와 저장이 용이하며 값싸게 구입할 수 있는 등 많은 장점을 지니고 있다(Lim, 1992).

초임계 이산화탄소가 미생물 또는 효소에 미치는 영향은 크게 두 가지로 이산화탄소에 의한 pH 저하와 고압을 들 수 있다. Kamihira 등(1987)은 *S. cerevisiae*, *E. coli*, *S. aureus*, *A. niger*의 conidia를 203 bar, 35℃의 초임계 이산화탄소에 2시간 동안 노출시켰을 때 살균효과가 있었는데, 이는 이산화탄소에 의한 pH 저하로 효소의 불활성화나 지질과 같은 세포구성물질의 추출에 의한 것이었다. Arreola 등(1994)은 오렌지쥬스의 aerobic total plate count에 대한 초임계 이산화탄소의 영향을 조사한 결과, 330 bar에서 호기성 미생물의 수를 100배 감소시키는데, 35℃에서 1시간, 45℃에서 45분, 60℃에서는 15분이 걸렸다.

감귤쥬스를 초임계 이산화탄소로 처리하면 고압의 이산화탄소가 쥬스에 용해되어 일시적으로 pH를 떨어뜨림으로서 PE가 불활성화될 것으로 기대되며, 쥬스를 고압의 이산화탄소로 처리한 후 감압시키면 이산화탄소는 쥬스로 부터 기체상으로 분리되어 쥬스의 pH는 원래상태로 돌아오게 된다. 또한 초임계 이산화탄소에 의한 효소의 불활성화는 고압효과와 더불어 압력을 감소시킬 때(depressurization) 감귤쥬스에 생기는 전단응력의 복합적인 효과 때문이다(Arreola 등, 1991). 이와 같은 방법은 고압자체에 의한 효소의 불활성화와는 다른데, Taniguchi 등(1987)은 203 bar와 35℃에서 한시간 동안  $\alpha$ -amylase, lipase, catalase 등 9종의 효소를 초임계 이산화탄소로 처리하였을 때, 90% 이상의 효소활성이 유지되었는데 이는 낮은 압력 때문이라고 보고하고 있다. Haas 등(1989)도 오렌지쥬스를 62 bar의 초임계 이산화탄소로 처리하였을 때 PE가 불활성화되지 않았는

데 이는 압력이 불활성화시키기에는 너무 낮기 때문이라고 지적하고 있다. 고압 자체에 의한 효소의 불활성화인 경우 Suzuki와 Taniguchi(1972)는 효소를 완전히 불활성화시키려면 1.013 bar 이상의 정수압이 필요한데, 이는 펩타이드의 3차구조를 이루는 수소결합을 파괴하기 위해서는 매우 높은 압력이 요구되기 때문이라고 보고하였다. 그러나 초임계 이산화탄소로 감귤주스를 처리하면 기존의 감귤주스 제조방법에서 높은 온도 처리에 의하여 유발되는 품질저하 등의 문제점을 해결할 수 있으리라 기대된다.

따라서 본 연구는 종래의 고온 가열 처리 방법 대신 초임계 이산화탄소로 처리하여 처리시간, 온도, 압력과 같은 초임계 이산화탄소의 처리조건들이 감귤주스 중 PE의 불활성화에 미치는 영향과, PE 활성도, pH, 가용성고형분(°Brix), 총산도, 아스코르브산, 색도, 관능적 성질 등 감귤주스의 질에 미치는 영향을 측정하여, 기존의 가열처리 방법과 비교 검토하는데 그 목적에 있다.

## II. 재료 및 방법

### 1. 재 료

제주도에서 생산된 1995년산 감귤류 중 대표적인 품종인 궁천조생(*Citrus unshiu* Marc. var. *okitsu*)을 녹즙기[(주)태훈]로 착즙한 후 40 mesh체를 통과한 주스를 시료로 사용하였다.

### 2. 실험방법



제주대학교 중앙도서관  
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

#### 1) 초임계유체 처리

본 실험에 사용한 초임계유체 처리장치는 본 실험실에서 제작하여 사용하였는데 개략도는 Fig. 1과 같다. 먼저 300ml의 추출조(EV)를 일정한 온도까지 올린 후 100ml 감귤주스를 주입하였다. 탄산가스는 실린더(TK)로부터 check valve(CV)를 거쳐 추출조에 가한 후 고압 피스톤펌프(HPP)에 의하여 가압되었다. 이 때 탄산가스 주입부의 공동화 현상을 방지하기 위하여 -20℃의 냉각조를 설치하여 이산화탄소의 기화를 방지하였다. 압력은 압력계(P)에 의하여 측정되고, 추출조의 온도는 비례형 온도조절기에 의하여 조절( $\pm 1^\circ\text{C}$ )되었으며, 추출조 중앙에 설치된 열전쌍온도계(T)에 의하여

측정되었다. 이와 같이 일정 압력과 온도에서 감귤주스를 고압처리하면서 일정시간마다 추출조 하단의 밸브를 통하여 시료를 취하여 약 5℃의 수조에서 보관하면서 PE 활성 및 감귤주스의 품질에 해당하는 pH, 가용성고형분(° Brix), 총산도, 아스코르브산, 색도, 관능적성질 및 4℃ 저장중 PE 활성도 변화를 측정하였다.

실험의 세 가지 변수는 압력, 온도 및 시간으로서 PE 불활성화는 압력을, 138, 276 bar, 온도는 40, 50, 60℃, 시간은 온도에 따라 5, 10, 20분 간격으로 달리하였다. 주스의 품질측정은 압력은 0, 138, 276 bar, 온도는 40, 50, 60, 93℃, 시간은 압력과 온도에 따라 0.66, 30, 60, 130분으로 달리하였다. 모든 실험은 2~3회 반복 시행하여 평균치로 나타내었다.

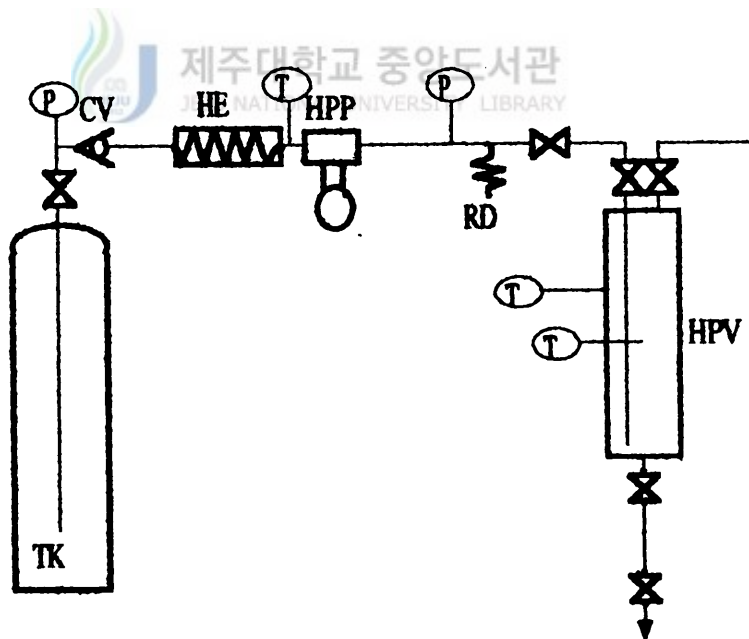


Fig. 1. Schematic diagram of supercritical fluid extraction system.

(CV: check valve, HE: heat exchanger, HPP: high pressure pump, HPV: high pressure vassel, P: pressure gauge, RD: rupture disk, T: temperature indicator, TK: carbon dioxide tank).

## 2) Pectinesterase activity

PE 활성은 Kimball(1991) 방법에 의하여 측정하였다. 즉, 2ml의 시료를 250ml의 비이커에 가하고 여기에 25ml의 0.15M sodium chloride과 1mM sodium azide에 용해한 1% 펙틴 기질용액을 가하였다. 이것을 교반하면서 0.2N NaOH로 pH 7.5까지 맞추었다. 여기에 0.005N NaOH를 0.5ml 가한 후 pH가 7.5까지 되돌아 오는데 걸리는 시간을 측정하여 PE 활성을 계산하였다. 효소활성 단위는 측정조건에서 매분당 1 $\mu$  mole의 carboxyl groups을 유리하는 효소량으로 나타내었다.

$$\text{PE units/ml} = \frac{(\text{ml NaOH})(\text{Normality of NaOH})(1,000)}{(\text{min})(\text{ml sample})}$$

## 3) pH

pH는 pH meter(model 220, Corning, USA)로 상온에서 세번 반복 측정하였다.

## 4) 가용성고형분(° Brix)

가용성고형분(soluble solid, °Brix)은 당도계(Hand refractometer, model N1, range: 0~32%, Atago, Japan)를 이용하여 상온에서 측정하였다.

구연산의 굴절율은 당의 굴절율과 다르므로 총산 함량으로 부터 가용성고형분을 Kimball (1991)의 방법에 따라 보정하였다.

#### 5) 총산도

총산도는 시료 1ml를 9ml 증류수와 혼합한 후 1% phenolphthalein(in 50% isopropyl alcohol) 용액 3방울을 가한 후 0.1N NaOH로 적정하여 다음 식에 의하여 구연산으로 환산하여 나타내었다.

$$\text{Total acidity(wt/vol \%)} = (\text{ml NaOH})(\text{N NaOH})(0.064)(100)$$

#### 6) 아스코르브산



제주대학교 중앙도서관  
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

아스코르브산 함량은 감귤주스 2ml를 취하여 5% metaphosphoric acid로 추출한 후 6,000 rpm에서 원심분리한 상등액을 분석시료로 사용하였으며, hydrazine 비색법(주, 1989)에 준하여 분석하였다.

#### 7) 색도 측정

감귤주스의 색도는 색차계(color and color difference meter, model TC-1, Tokyo Denshoku Co., LTD, Japan)로 측정하여 L(명도), a(적녹도), b(황청도) 값으로 나타내었다.



## 8) 저장성 실험

93℃에서 40초 처리한 시료와, 50℃에서 138 bar로 20분 처리한 시료를 4℃에서 저장하면서 일주일간격으로 PE 활성도를 측정하였다.

## 9) 관능검사

무처리한 감귤주스 원액을 대조구로 하여 93℃에서 40초 처리한 시료와, 50℃에서 138 bar로 20분 처리한 시료를 4℃에서 하룻동안 보관한 후 관능검사요원 25명을 선정하여 주스를 무작위로 제공하여 검사하였다. 관능검사는 순위기호법(김과 이, 1991)으로 평가하였으며, 검사항목은 색, 향, 맛, 종합적선호도로 하였다.



### Ⅲ. 결과 및 고찰

#### 1. 온도에 따른 PE 불활성화

효소를 초임계 이산화탄소로 처리하면 고압효과와 더불어 일시적인 pH 저하와 처리후 압력을 감소시킬 때 생기는 전단응력에 의하여 효소가 불활성화될 수 있다. 이러한 효과를 검토하기 위하여 온주밀감주스를 온도, 압력, 시간을 달리하여 초임계 이산화탄소로 처리한 후 PE 활성도를 측정하였다.

Table 3과 Fig. 2는 대기압하에서 온도를 40, 50, 60℃로 달리하여 감귤주스를 초임계 이산화탄소로 처리하였을 때의 시간에 따른 PE 활성도를 나타내고 있다. 40℃에서 처리하였을 때 0분, 즉 come-up time 직후에는 원래 주스 중의 PE의 15%가 불활성화되었고, 처리시간에 따라 점차 불활성도가 증가하여 130분 후에는 55%가 불활성화되었다. 온도가 증가할 수록 불활성화되는데 소요되는 처리시간이 훨씬 단축되어 50℃에서는 원료 중의 PE의 84%가 불활성화되는데 60분이 걸렸지만, 60℃에서는 10분밖에 소요되지 않았다.

Balaban 등(1991)도 발렌시아 오렌지주스를 열처리하여 PE 불활성도를 측정하였는데 본 실험 결과와 비교하여 볼 때 처리시간에 따른 불활성도가 작은 것으로 보아 온주밀감주스의 PE는 발렌시아 오렌지주스의 PE보다 열저항성이 작은 것으로 추정된다. 한편 60℃에서 처리시간 10분 후에는 84%이상 PE가

불활성화되지 않았는데 나머지 16%의 PE는 열저항성이 큰 형태의 PE로 추정된다. Versteeg 등(1980)은 네이블 오렌지쥬스로부터 3종류의 PE(PE-I, PE-II, PE-III)를 동정하였는데, PE-I 과 PE-II는 전체의 90%을 차지하며 70℃에서 불활성화되었고 PE-III는 전체의 약 5%를 차지하며 90℃에서 23초간 가열하여야 불활성화되었다는 보고와 비교하여 볼 때 온주밀감쥬스의 효소패턴도 오렌지 쥬스와 유사한 것으로 추정된다.

Table 3. Measured PE activity vs process time of *Citrus unshiu* juice with different temperature at atmospheric pressure

| Process time*<br>(min) | Temperature(℃) |       |       |
|------------------------|----------------|-------|-------|
|                        | 40             | 50    | 60    |
| Untreated juice        | 1.530          | 1.648 | 1.446 |
| 0                      | 1.310          | 1.293 | 0.591 |
| 5                      |                |       | 0.295 |
| 10                     | 1.308          | 0.863 | 0.240 |
| 15                     |                |       | 0.240 |
| 20                     | 1.225          | 0.542 | 0.240 |
| 30                     | 1.213          | 0.420 | 0.246 |
| 40                     |                | 0.344 |       |
| 50                     | 1.068          | 0.319 |       |
| 60                     |                | 0.270 |       |
| 70                     | 0.977          |       |       |
| 90                     | 0.892          |       |       |
| 110                    | 0.784          |       |       |
| 130                    | 0.694          |       |       |

\* The time measured starting when the system reaches the specified temperature. All experiments performed in duplicate or triplicate.

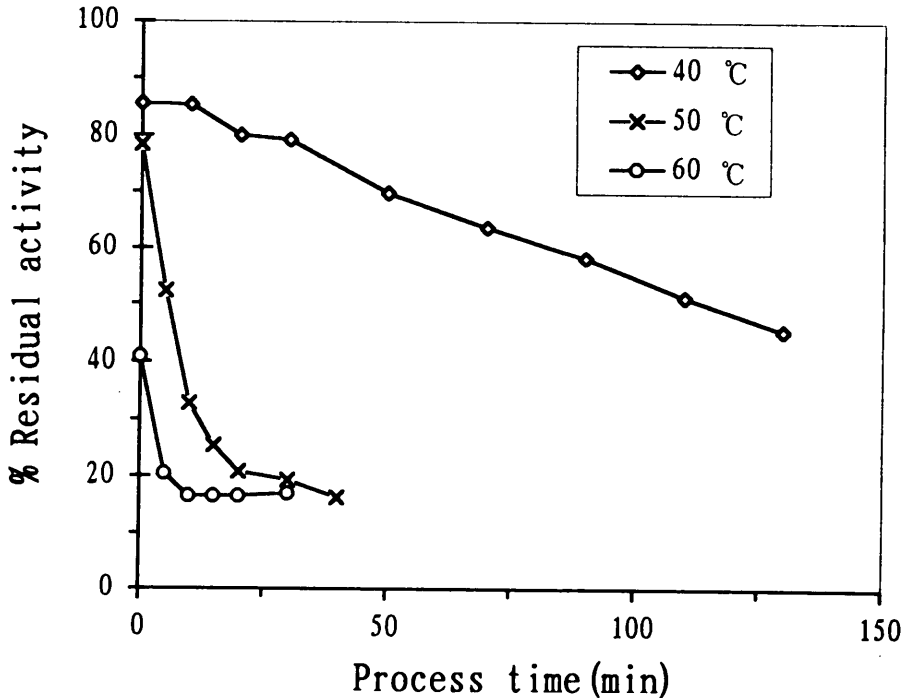


Fig. 2. Percent residual activity of pectinesterase in *Citrus unshiu* juice vs process time with different temperature at atmospheric pressure.

## 2. 압력에 따른 PE의 불활성화

Table 4와 Fig. 3은 압력을 달리하여 감귤주스를 초임계 이산화탄소로 처리하였을 때 시간에 따른 PE 활성을 나타내고 있다. 온도만으로 처리하였을 때는 처리시간에 따라 PE 불활성도가 15~55%인 반면 압력을 138 bar으로 증가시켰을 때는 불활성도가 31~83%로 급격히 증가하여, 온도와 더불어 초임계 이산화탄소로 압력을 증가시켰을 때 PE의 불활성도를 훨씬 높일 수 있었다. Balaban 등(1991)도 발렌시아 오렌지주스를 40, 55, 60°C와 137, 310

bar에서 처리하였을 때 유사한 결과를 얻었는데, 40℃ 상압에서는 120분 후에 4%의 불활성도를 얻은 반면 40℃/310 bar에서는 75%의 불활성도를 얻었다고 보고하였다. 한편 압력을 276 bar으로 2배 증가시켰을 때는 138 bar의 경우와 동일한 PE 불활성도를 보여 더 이상의 압력효과를 기대할 수 없었는데 Balaban 등(1991)도 발렌시아 오렌지쥬스를 60℃에서 137과 310 bar으로 압력을 달리하여 처리한 결과, 처리시간에 따른 불활성도는 거의 유사하였다고 보고하였다.

Table 4. Measured PE activity vs process time of *Citrus unshiu* juice with different pressure at 40℃

| Process time<br>(min) | Pressure(bar) |       |       |
|-----------------------|---------------|-------|-------|
|                       | 0             | 138   | 276   |
| Untreated juice       | 1.530         | 1.510 | 1.552 |
| 0                     | 1.310         | 1.050 | 1.149 |
| 10                    | 1.308         | 0.830 | 0.805 |
| 20                    | 1.225         | 0.732 | 0.732 |
| 30                    | 1.213         | 0.660 | 0.694 |
| 50                    | 1.068         | 0.557 | 0.549 |
| 70                    | 0.977         | 0.504 | 0.441 |
| 90                    | 0.892         | 0.372 | 0.385 |
| 110                   | 0.784         | 0.321 | 0.318 |
| 130                   | 0.694         | 0.268 | 0.288 |

\* The time measured starting when the system reaches the specified temperature and pressure.

All experiments performed in duplicate or triplicate.

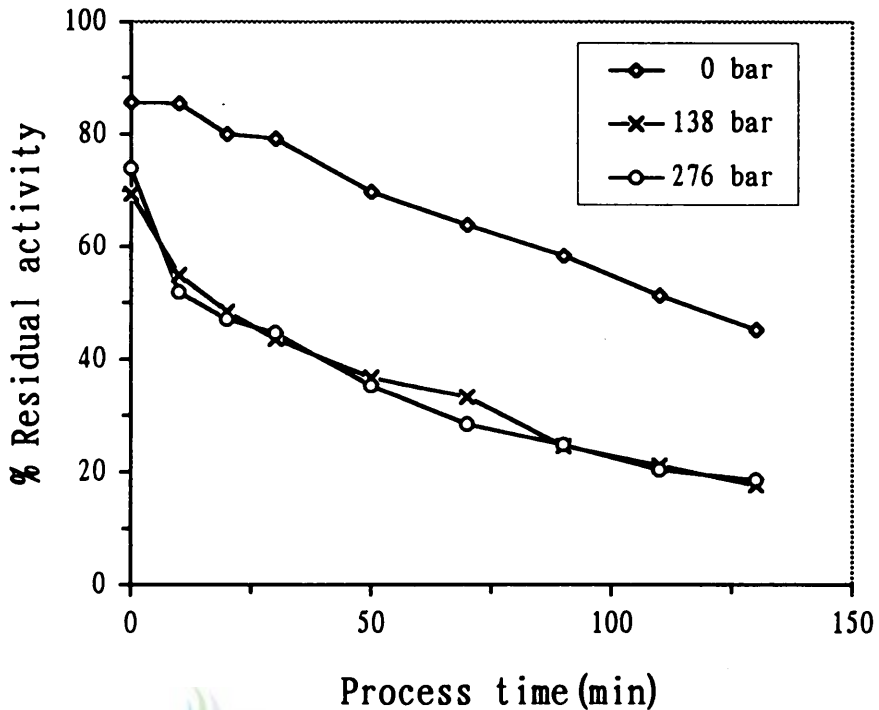


Fig. 3. Percent residual activity of pectinesterase in *Citrus unshiu* juice vs process time with different pressure at 40°C.

### 3. 고압하에서 온도에 따른 PE 불활성화

Table 5와 Fig. 4는 138 bar에서 처리온도를 달리하여 처리하였을 때의 시간에 따른 PE 활성도를 나타내고 있다. 40°C에서는 원료 중의 PE의 83%를 불활성화시키는데 130분이 소요된 반면 50°C에서는 88%가 불활성화되는데, 20분이 60°C에서는 87%가 불활성화되는데 10분 밖에 소요되지 않아 동일압력에서는 온도가 증가할수록 그리고 처리시간이 길어질수록 PE 불활성화도가 급격히 증가함을 알 수 있었다. Balaban 등(1991)도 310 bar에서 온도를 40, 55, 60°C

로 달리하여 발렌시아 오렌지쥬스를 처리한 결과, PE를 90% 불활성시키는데 40 ℃에서는 240분이 소요된 반면, 완전히 불활성화시키는데 55, 60℃에서는 각각 75, 60분이 소요되었다고 보고하였다.

Table 5. Measured PE activity vs process time of *Citrus unshiu* juice with different temperature at 138 bar

| Process time <sup>*</sup><br>(min) | Temperature(℃) |       |       |
|------------------------------------|----------------|-------|-------|
|                                    | 40             | 50    | 60    |
| Untreated juice                    | 1.510          | 1.601 | 1.497 |
| 0                                  | 1.050          | 0.629 | 0.336 |
| 5                                  |                |       | 0.215 |
| 10                                 | 0.830          | 0.299 | 0.208 |
| 15                                 |                |       | 0.208 |
| 20                                 | 0.732          | 0.208 | 0.208 |
| 30                                 | 0.660          | 0.165 | 0.208 |
| 40                                 |                | 0.211 |       |
| 50                                 | 0.557          | 0.195 |       |
| 60                                 |                | 0.220 |       |
| 70                                 | 0.504          |       |       |
| 90                                 | 0.372          |       |       |
| 110                                | 0.321          |       |       |
| 130                                | 0.268          |       |       |

\* The time measured starting when the system reaches the specified temperature.

All experiments performed in duplicate or triplicate.

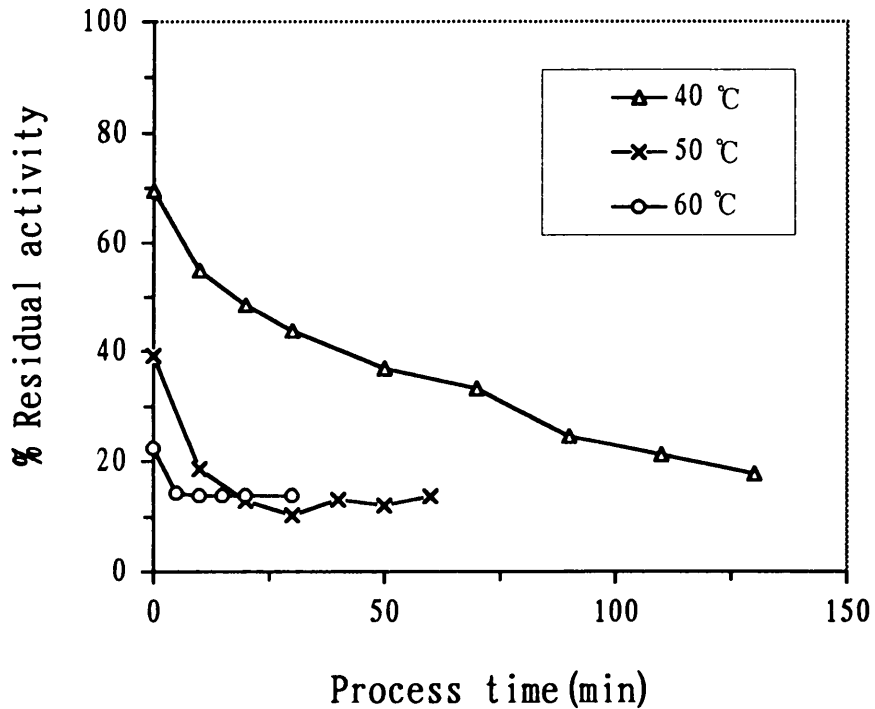


Fig. 4. Percent residual activity of pectinesterase in *Citrus unshiu* juice vs process time with different temperature at 138 bar.

#### 4. PE 불활성화의 주요 요인분석

Table 6은 온도와 처리시간에 따라 PE 불활성화에 미치는 주요 요인을 나타내고 있다. 즉, 40°C에서는 초임계 이산화탄소가 PE 불활성화에 미치는 영향이 큰 반면 50, 60°C에서는 압력보다는 온도가 PE 불활성도에 미치는 영향이 컸다. 처리시간별로 보면 40°C에서는 처리시간에 따라 온도에 의한 불활성도는 증가하였지만 초임계 이산화탄소에 의한 불활성도는 유사하였다. 50°C에서는 40°C와 마찬가지로 처리시간에 따른 온도효과는 증가하였으나 증가폭은 적었으며, 특히 처리시간 초기에 초임계 이산화탄소에 의한 불활성도가 컸다. 한편



60℃에서는 초임계 이산화탄소의 효과는 미미하여 온도가 PE 불활성화의 주요 요인으로 추정되었다. 따라서 PE 불활성화 목적으로는 초임계 이산화탄소를 이용한다면 50℃/138 bar에서 20분간 처리하는 것이 바람직하였다.

Table 6. Effect of temperature and SC-CO<sub>2</sub>(138 bar) on PE inactivation

| Temperature (℃) | Time (min) | % Reduction of PE by only TC | % Reduction of PE by TC and SC |
|-----------------|------------|------------------------------|--------------------------------|
| 40              | 10         | 14.6                         | 45.1                           |
|                 | 20         | 20.0                         | 51.6                           |
|                 | 30         | 20.8                         | 56.3                           |
|                 | 50         | 30.2                         | 63.2                           |
|                 | 70         | 36.2                         | 66.7                           |
|                 | 90         | 41.7                         | 75.4                           |
|                 | 110        | 48.8                         | 78.8                           |
|                 | 130        | 54.7                         | 82.3                           |
| 50              | 10         | 47.7                         | 81.4                           |
|                 | 20         | 67.2                         | 87.1                           |
|                 | 30         | 74.6                         | 89.7                           |
|                 | 40         | 79.2                         | 86.9                           |
|                 | 50         | 80.7                         | 87.9                           |
|                 | 60         | 83.7                         | 86.3                           |
| 60              | 5          | 79.6                         | 85.7                           |
|                 | 10         | 83.5                         | 86.2                           |
|                 | 15         | 83.5                         | 86.2                           |
|                 | 20         | 83.5                         | 86.2                           |
|                 | 30         | 83.0                         | 86.2                           |

All experiments performed in duplicate or triplicate

TC : Temperature control treatment

SC : Supercritical carbon dioxide treatment

## 5. PE 불활성화 속도

압력과 온도에 따른 PE 불활성화 반응속도 상수인  $k$ 값과 이의 역수인  $D$ (decimal reduction time)값을 계산하였다. 40℃/대기압, 40℃/138 bar, 40℃/276 bar, 50℃/대기압에서의 불활성화는  $\ln(N/N_0)$ 와  $t$ (time)에 대한 직선적인 상관관계로부터 1차반응에 따름을 알 수 있었으나, 50℃/138 bar, 60℃/대기압, 60℃/138 bar에서는 직선적인 관계를 보여주지 않는 것으로 보아 1차반응에 따르지 않음을 알 수 있었다. 이와 같이 실험조건에 따라 PE 불활성화 반응형태가 다른 것으로 보아 온주밀감주스에는 열안정성이 다른 2가지 형태 이상의 PE가 존재하는 것으로 추정되며, 오렌지주스의 경우처럼 열안정성이 다른 multiple forms으로 존재하기 때문인 것으로 추정된다(Wicker 와 Temelli, 1988).

한편 1차반응에 따르는 처리조건에 대하여  $D$ 값을 계산한 결과 40℃/대기압하에서는  $D$ 값이 200분인 반면 40℃/138, 276 bar에서는 101분으로 1/2배 감소하였다. 이는 초임계 이산화탄소에 의한 pH 저하에 기인하는데 Wicker 와 Temelli(1988)도 주스의 pH가 감소하면  $D$ 값도 감소한다고 보고하였다. 한편 50℃대기압하에서는  $D$ 값이 39분이었는데 40℃에 비해 1/5배, 40℃/138 bar에 비해 1/2.5배가 작아 이 조건에서는 PE는 압력보다는 온도에 민감한 것으로 드러났다. Balaban 등(1991)은 발렌시아 오렌지주스를 40℃와 55℃에서 처리하였을 때  $D$ 값은 2673분과 141분이라고 보고하였는데 온주밀감주스와 비교하여 볼 때  $D$ 값이 큰 것으로 보아 온주밀감주스 중의 PE는 오렌지주스의 PE에 비하여 열저항성이 작은 것으로 추정된다. Versteeg 등(1980)은 pH 4.0의 네이블 오렌지주스를 90℃로

처리하였을 때 D값은 PE-I, PE-II, PE-III에 대하여 각각 0.09, 0.02, 23초였으며, Wicker와 Temelli(1988)도 발렌시아 오렌지주스를 90℃에서 처리하였을 때 열불안정 PE의 D값은 0.225초, 열안정 PE의 D값은 32초라고 보고하였다.

한편 Owusu-Yaw 등(1988)은 pH에 의하여 PE를 불활성화시키기 위해서는 pH가 2.4이하로 낮아야 한다고 보고하였는데, Balaban 등(1991)에 의하면 35℃/310 bar으로 오렌지주스를 초임계 이산화탄소로 처리하였을 때 pH가 초기에 3.6에서 2.96까지 저하되었다고 보고하였는데, 본 실험 조건(40℃/138, 276 bar)에서는 pH를 측정할 수 없었지만 pH는 이 보다 높다고 추정된다. 따라서 본 실험조건에서의 PE 불활성화 기작을 추정하여 보면 펙틴은 음으로 하전되고, 염기성 단백질인 PE는 양으로 하전되어 효소기질복합체를 형성할 때 free carboxyl group이 필수적인데 초임계 이산화탄소에 의한 낮은 pH에서는 펙틴의  $pK_a$ 가 약 4.0인 점을 고려할 때 free carboxyl group의 해리도가 감소되어 효소의 기질에 대한 친화도가 급격히 감소되어 PE 활성이 저하되는 것으로 추정되었다(Hou와 Marshall, 1995a).

## 6. 초임계 이산화탄소 처리가 감귤주스의 pH와 °Brix에 미치는 영향

Table 7은 감귤주스를 온도를 달리하여 처리하였을 때와 온도 및 초임계 이산화탄소에 의한 압력을 달리하여 처리하였을 때의 pH와 °Brix 변화를 보여주고 있다. 감귤주스의 pH는 처리온도와 압력에 관계없이 처리전, 후 거의 유사하였다. 이는 감귤주스를 초임계 이산화탄소로 처리하면 주스의 pH는

이산화탄소에 의하여 탄산이 형성되므로 일시적으로 감소하지만 감압시켰을 때는 주스로 부터 탄산가스가 기체상으로 분리되어 주스의 원래 pH로 되돌아오기 때문이다. Balaban 등 (1991)은 pH가 3.6인 오렌지주스를 35℃/310 bar으로 처리하였을 때 pH가 2.96까지 감소하였고, pH가 3.8인 주스를 40℃/270 bar으로 처리하였을 때 pH가 3.1까지 감소하였지만 감압후 원래 pH로 되돌아 왔다고 보고하였다. 한편 93℃/40초 처리한 감귤주스의 pH는 3.33에서 3.41로 0.08이 증가하였다.

Table 7. Effects of SC-CO<sub>2</sub> treatment on pH and °Brix of *Citrus unshiu* juice

| Temperature<br>(°C) | Pressure<br>(bar) | Time<br>(min) | pH        |          | °Brix     |          |
|---------------------|-------------------|---------------|-----------|----------|-----------|----------|
|                     |                   |               | Untreated | Treated* | Untreated | Treated* |
| 40                  | --                | 130           | 3.40      | 3.43     | 13.56     | 13.56    |
| 40                  | 138               | 130           | 3.42      | 3.41     | 13.46     | 13.57    |
| 40                  | 276               | 130           | 3.38      | 3.42     | 13.46     | 13.57    |
| 50                  | --                | 60            | 3.41      | 3.44     | 13.46     | 13.41    |
| 50                  | 138               | 60            | 3.41      | 3.45     | 13.46     | 13.46    |
| 60                  | --                | 60            | 3.40      | 3.42     | 13.57     | 13.35    |
| 60                  | 276               | 30            | 3.40      | 3.42     | 13.57     | 13.57    |
| 93                  | --                | 0.66          | 3.33      | 3.41     | 13.96     | 14.17    |

\* Treated by temperature or/and pressure

가용성 고형분도 모든 조건에서 처리전, 후 거의 유사하였는데, 현행 감귤주스의 제조공정인 93℃/40초 처리구와 비교하여 볼 때 초임계 이산화탄소에 의한 처리공정은 감귤주스의 pH와 °Brix에 영향을 미치지 않았다. Arreola 등(1991)도 발렌시아 오렌지주스를 35~60℃에서 69~344bar으로 처리하여 pH와 °Brix를 측정한 결과 처리전과 거의 동일하였다고 보고하였다.

## 7. 초임계 이산화탄소 처리가 감귤주스의 총산과 아스코르브산에 미치는 영향

Table 8은 감귤주스를 온도를 달리하여 처리하였을 때와 온도 및 초임계 이산화탄소에 의한 압력을 달리하여 처리하였을 때의 총산과 아스코르브산의 변화를 보여주고 있다. 총산은 처리조건에 따라 다소 증가하거나 감소하였다. 한편 Kimball(1987)은 네이블 오렌지주스로 부터 쓴맛 성분인 limonin을 제거하기 위하여 30~60℃에서 207~414 bar으로 처리하였을 때의 총산 함량을 측정한 결과 처리전, 후 거의 변화가 없었다고 보고하였으며, Arreola 등(1994)도 파인애플 오렌지주스를 35℃/58 bar/30분과 40℃/58 bar/60분에서 처리하였을 때 총산함량에 있어서 거의 변화가 없었다고 보고하였다. 한편 Kimball(1991)은 오렌지주스를 높은 온도에서 가열할 때 주스 중에 존재하는 유기산의 촉매작용으로 pectin의 가수분해를 촉진시키므로서 pectic acid의 형성에 의하여 총산함량이 다소 증가할 수 있다고 보고하였다.

Table 8. Effects of SC-CO<sub>2</sub> treatment on total acidity and ascorbic acid of *Citrus unshiu* juice

| Temperature<br>(°C) | Pressure<br>(bar) | Time<br>(min) | Total acidity(wt/vol %) |          | Ascorbic acid(mg/100g) |          |
|---------------------|-------------------|---------------|-------------------------|----------|------------------------|----------|
|                     |                   |               | Untreated               | Treated* | Untreated              | Treated* |
| 40                  | --                | 130           | 1.31                    | 1.32     | 42.1                   | 41.6     |
| 40                  | 138               | 130           | 1.32                    | 1.34     | 42.1                   | 41.3     |
| 40                  | 276               | 130           | 1.31                    | 1.33     | 42.2                   | 42.2     |
| 50                  | --                | 60            | 1.32                    | 1.32     | 42.7                   | 41.8     |
| 50                  | 138               | 60            | 1.32                    | 1.32     | 42.7                   | 41.0     |
| 60                  | --                | 60            | 1.38                    | 1.30     | 43.1                   | 40.5     |
| 60                  | 276               | 30            | 1.38                    | 1.35     | 43.1                   | 42.0     |
| 93                  | --                | 0.66          | 1.32                    | 1.37     | 44.1                   | 38.8     |

\* Treated by temperature or/and pressure

아스코르브산 함량은 처리전에 비하여 초임계 이산화탄소로 처리한 후에도 거의 변화가 없었으나 93°C/40초 처리한 경우는 12%의 손실이 있었는데, 이는 초임계 이산화탄소로 감귤주스를 처리한 경우는 이산화탄소에 의하여 주스 중에 용해되어 있는 산소가 치환되었고, 또한 40~60°C의 비교적 낮은 온도로 처리한 결과인 반면 93°C와 같이 높은 온도에서는 용존산소에 의한 아스코르브산의 산화에 의한 손실이거나(Trammell 등, 1986) 또는 Table7에서와 같이 감귤주스를 초임계 이산화탄소로 처리하였을 때와는 달리 93°C/40초로 처리하였을 때는 pH가 3.33에서 3.41로 0.08 증가한 것으로 보아 보다 산성용액에서는 용액중에 존재하는 수소이온들이 아스코르브산의 파괴를 촉진시키기 때문인 것으로 추정된다(Huelin 등, 1971). Arreola 등(1991)도

발렌시아 오렌지주스를 70 bar에서 340 bar의 압력에서 초임계 이산화탄소로 처리하였을 때 초기값의 71%에서 98%까지 아스코르브산이 유지되었다고 보고하였다. 따라서 초임계 이산화탄소로 감귤주스를 처리하면 높은 온도에서 처리한 경우에 비하여 아스코르브산의 손실을 방지할 수 있을 것으로 추정된다.

## 8. 초임계 이산화탄소 처리가 감귤주스의 색도에 미치는 영향

Table 9는 감귤주스를 온도를 달리하여 처리하였을 때와 온도 및 초임계 이산화탄소에 의한 압력을 달리하여 처리하였을 때의 L(명도, lightness), a(적녹도, redness), b(황청도, yellowness) 값을 보여주고 있다.



Table 9. Effects of SC-CO<sub>2</sub> treatment on color of *Citrus unshiu* juice

| Temperature<br>(°C) | Pressure<br>(bar) | Time<br>(min) | Untreated |       |       | Treated* |      |       |
|---------------------|-------------------|---------------|-----------|-------|-------|----------|------|-------|
|                     |                   |               | L         | a     | b     | L        | a    | b     |
| 40                  | --                | 130           | 41.59     | 10.67 | 24.31 | 41.40    | 9.67 | 24.07 |
| 40                  | 138               | 130           | 40.80     | 9.51  | 23.73 | 41.74    | 8.69 | 24.86 |
| 40                  | 276               | 130           | 40.97     | 9.37  | 23.89 | 41.55    | 8.42 | 24.82 |
| 50                  | --                | 60            | 41.06     | 9.49  | 23.83 | 41.54    | 9.38 | 24.14 |
| 50                  | 138               | 60            | 41.06     | 9.49  | 23.83 | 41.62    | 7.92 | 24.79 |
| 60                  | --                | 30            | 41.18     | 9.62  | 23.82 | 41.55    | 9.40 | 23.98 |
| 60                  | 138               | 30            | 41.18     | 9.62  | 23.82 | 42.07    | 8.27 | 25.09 |
| 93                  | --                | 0.66          | 42.34     | 10.32 | 24.92 | 43.16    | 9.72 | 25.15 |

\* Treated by temperature or/and pressure

모든 조건에서 처리전보다 처리후에 감귤주스의 L과 b값은 증가하였지만 a값은 감소하였다. 초임계 이산화탄소로 처리하였을 때는 온도만으로 처리했을 때보다 감귤주스의 L과 b값이 증가하고 a값은 감소하였는데, 이는 감귤주스가 초임계 이산화탄소의 처리에 의하여 색도가 더 밝아졌음을 의미한다. Arreola 등(1994)은 발렌시아 오렌지주스를 초임계 이산화탄소로 처리하였을 때 처리전에 비하여 L값은 증가하였고 a값은 감소하였지만 b값의 변화는 적었으며, 파인에플 오렌지주스를

+ 초임계 이산화탄소로 처리하였을 때도 동일한 경향을 보였다.

## 9. 초임계 이산화탄소로 처리한 감귤주스의 4℃ 저장중 PE 활성화도 변화



Table 10은 93℃/40초와 초임계 이산화탄소로 50℃/138 bar에서 20분 처리한 감귤주스를 4℃에서 저장하는 동안 PE 활성화도 변화를 보여주고 있다. 93℃/40초와 50℃/138 bar/20분 처리한 감귤주스는 원액에 비하여 처리한 후 PE 활성화도가 각각 12.5%와 10.3%만이 잔존하였다. 4℃에서 저장 중 93℃/40초 처리한 감귤주스의 PE 활성화도는 서서히 감소하였다. 반면 초임계 이산화탄소로 처리한 감귤주스의 PE 활성화도는 약간 증가하였다가 감소하는 경향을 보였다.

Arreola 등(1991)도 발렌시아 오렌지주스를 45℃/290 bar/2hr와 50℃/29 bar/4hr에서 초임계 이산화탄소로 처리하여 4.4℃에서 저장 중 PE 활성화도를 측정된 결과 저장기간에 따라 가역적인 변화를 보였지만 현탁도는 안정되어, 오렌지주스의 현탁안정도는 PE 불활성도 뿐만 아니라 초임계 이산화탄소에 의한 처리공정 중 고압에서 저압으로 감압시 생기는 전단응력에 의한 pectin의 변성에



기인한다고 보고하였다.

Table 10. Changes in PE activity of supercritically treated *Citrus unshiu* juice during storage at 4℃

| Storage<br>(days) | PE activity(units/ml) |                  |
|-------------------|-----------------------|------------------|
|                   | 94℃/40sec             | 50℃/138bar/20min |
| 0                 | 0.163                 | 0.134            |
| 7                 | 0.102                 | 0.141            |
| 14                | 0.103                 | 0.146            |
| 21                | 0.049                 | 0.134            |



## 10. 관능검사

Table 11은 감귤주스 원액, 93℃/40초, 50℃/138 bar/20분 처리한 주스에 대한 관능검사 결과이다. 관능검사요원 25명을 대상으로 순위기호검사법으로 색, 향, 맛, 종합적선호도에 대하여 관능검사를 실시한 결과 색, 향에 있어서는 감귤주스 원액이 초임계 이산화탄소로 처리한 감귤주스에 비하여 기호도가 높았지만 맛과 종합적인 선호도에 있어서는 초임계 이산화탄소로 처리한 감귤주스는 감귤주스 원액과 유사하여 초임계 이산화탄소 처리가 감귤주스의 관능적 성질에 나쁜 영향을 미치지 않음을 알 수 있었다. 한편 93℃/40초로 처리한 감귤주스는 모든 관능적 특성에 있어서 기호도가 낮았는데 이는 Table 8에서와 같이 감귤주스를 93℃/40초로 처리하였을 때

아스코르브산이 12% 손실된 것으로 보아 고온에서 처리하는 동안 이취나 이미가 생성되었기 때문인 것으로 추정된다. 왜냐하면 감귤주스에서 아스코르브산이 분해되면 비효소적 갈변화 생성물인 furfural이 생성되며 이물질 자체는 이취나 이미지를 내지 않지만 생성량에 비례하여 이취나 이미가 생성되기 때문이다(Trammell 등, 1986).

Table 11. Total sensory scores on quality attributes

| Treatment        | Color | Flavor | Taste | Overall acceptance |
|------------------|-------|--------|-------|--------------------|
| Untreated        | 43    | 46     | 47    | 48                 |
| 93℃/40sec        | 55    | 52     | 54    | 52                 |
| 50℃/138bar/20min | 52    | 52     | 49    | 50                 |

Lower scores indicate more preference.

이와 같은 결과를 종합하여 볼 때 고온 가열처리 대신 저온에서 초임제 이산화탄소로 감귤주스를 처리하면 현탁도 손실의 원인이 되는 PE를 불활성화시키므로써, 열처리에 의하여 발생하는 감귤주스의 색깔, 향기의 손실 및 변화, 아스코르브산 파괴 등 품질저하를 방지하여 감귤주스가 가지고 있는 본래 고유의 맛과 영양가를 유지하는 감귤주스의 제조가 가능할 것으로 판단된다.

## IV. 요약

종래의 가열처리 방법에서 발생하는 감귤주스의 향기, 색 및 성분파괴 등 품질저하를 방지할 목적으로 감귤주스를 가열하는 대신 초임계 이산화탄소로 처리하여 처리시간, 온도, 압력 등 초임계 이산화탄소의 처리조건들이 감귤주스 중 PE의 불활성화 및 감귤주스의 품질에 해당하는 pH, 가용성고형분(° Brix), 총산도, 아스코르브산, 색도, 관능적 성질 등에 미치는 영향을 측정하였다. 40℃에서 온도만으로 감귤주스를 처리하였을 때는 처리시간에 따라 PE 불활성도가 15~55%인 반면 압력을 138 bar로 증가시켰을 때는 불활성도가 31~83%로 증가하였다. 138 bar에서 40℃로 처리하였을 때 원료 중의 PE의 83%를 불활성화시키는데 130분이 소요된 반면 50℃로는 88%가 불활성화되는데 20분이, 60℃로는 87%가 불활성화되는데 10분 밖에 소요되지 않았다. 40℃에서는 초임계 이산화탄소가 PE 불활성화에 미치는 영향이 큰 반면 50, 60℃에서는 압력보다는 온도의 영향이 컸다. 따라서 PE 불활성화 목적으로는 초임계 이산화탄소를 이용한다면 바람직한 처리조건은 50℃/138 bar에서 20분이었다. 압력과 온도에 따른 PE 불활성화 반응속도 상수인  $k$ 값과 이의 역수인  $D$ (decimal reduction time)값을 계산한 결과 처리조건에 따라 PE 불활성화 반응형태가 다른 것으로 보아 온주밀감주스에는 열안정성이 다른 2가지 형태 이상의 PE가 존재하는 것으로 추정되었다.

감귤주스의 pH, 가용성고형분, 총산도는 초임계 이산화탄소 처리온도와 압력에 관계없이 처리전, 후 거의 유사하였다. 아스코르브산 함량은 초임계

이산화탄소 처리전, 후 거의 변화가 없었으나 93℃/40초 처리한 경우는 12%가 감소되었다. 감귤주스의 색도는 초임계 이산화탄소로 처리하였을 때가 온도만으로 처리하였을 때 보다 L과 b값이 증가하였고 a값은 감소하였다. 4℃에서 저장 중 93℃/40초 처리한 감귤주스의 PE 활성도는 서서히 감소한 반면 초임계 이산화탄소로 처리한 감귤주스의 PE 활성도는 가역적이었다. 순위기호검사법으로 색, 향, 맛, 종합적선호도에 대하여 관능검사를 실시한 결과 초임계 이산화탄소 처리가 감귤주스의 관능적 성질에 나쁜 영향을 미치지 않았다

## 참 고 문 헌

Arreola, A.E., Balaban, M.O., Marshall, M.R., Peplow, A.J., Wei, C.I. and Cornell, J.A. 1991. Supercritical carbon dioxide effects on some quality attributes of single strength orange juice. *J. Food Sci.*, **56**(4), 1030-1033.

Arreola, A.E., Balaban, M.O., Marshall, M.R., Wei, C.I., Peplow, A.J. and Cornell, J.A., 1994. Supercritical carbon dioxide processing of orange juice: Effects on pectinesterase, microbiology and quality attributes. In "*Supercritical Fluid Processing of Food and Biomaterials*" (ed. Rizvi, S.S.H) Chapman & Hall, New York, pp. 133-153.

Baker, R.A. and Bruemmer, J.H., 1972. Pectinase stabilization of orange juice cloud. *J. Agric. Food. Chem.*, **20**, 1169.

Balaban, M. O, Arreola, A. G., Marshall, M., Peplow, A., Wei, C. I. and Cornell, J., 1991. Inactivation of PE in orange juice by SC-CO<sub>2</sub>. *J. Food Sci.*, **56**(3), 743-746.

Bruemmer, J. H., 1980. Relationship of citrus enzymes to juice

quilty. In "Citrus Nutrition and Quality"(ed. Nagy, S. and J. A. Attaway). Chap. 8, Am. Chem. Soc. Washington, DC, Symp. Series, p. 143.

Crandall, P.G., Matthews, R.F. and Baker, R.A., 1983. Citrus beverage clouding agents-review and status. *Food Technol.*, **37**(12), 106-109.

Dziezak, I.D., 1989. New process concentrates juices, preserving "fresh notes". *Food Technol.*, **43**(10), 148.

Haas, G.J., Prescott, H.E., Dudley, E., Dik, R., Hintlian, C. and Keane, L., 1989. Inactivation of microorganisms by carbon dioxide under pressure. *J. Food Safety*, **9**, 253.

Hou, W.N. and Marshall, M.R., 1995 a. Valencia 오렌지로부터 분리 정제한 비내열성 및 내열성 Pectinesterase의 성질. *한국식품과학회지*, **27**(5), 666-672.

Hou, W.N. and Marshall, M.R., 1995 b. Valencia 오렌지에서 내열성 및 비내열성 Pectinesterase 분리 정제. *한국식품과학회지*, **27**(5), 673-679.

Huelin, F.E., Coggiola, I.M., Sidhu, G.S. and Kennet, B.H., 1971.

The anaerobic decomposition of ascorbic acid in the pH range of foods and in more acid solutions. *J.Sci. Food. Agric.*, **22**, 540.

주현규, 1989. 식품분석법. 유림문화사, pp. 355-359.

Kamihira, M., Taniguchi, M. and Kobayashi, T., 1987. Sterilization of Microorganisms with supercritical carbon dioxide. *Agric. Biol. Chem.*, **51**(2), 407.

김광옥, 이영춘, 1991. 식품의 관능검사, 학연사, pp. 166-188.

Kimball, D., 1991. Citrus Processing. AVI, New York, pp. 117-125.

Kimball, D.A., 1987. Debittering of citrus juices using supercritical CO<sub>2</sub>. *J. Food Sci.*, **52**(2), 481-482.

김병주, 1994. 제주산 감귤류의 가공적성에 관한 연구. 제주대학교 석사학위논문, pp. 3-5.

고정삼, 강영주, 1994. 제주농업과 감귤가공산업. 광일문화사, p.159

Lim, S., 1992. Performance characteristics of a continuous supercritical dioxide separation system coupled with adsorption. Ph.D. thesis.

Cornell University, Ithaca, New York.

농협중앙회제주지역본부, 1995, '95년산 감귤유통처리 실태분석, pp. 61-66.

Owusu-Yaw, J., Marshall, M.R., Koburger, J.A. and Wei, C.I., 1988. Low pH inactivation of pectinesterase in single strength juice. *J. Food Sci.*, 53(2), 504-507.

박용곤, 강운한, 치환수, 김홍만, 석호문, 1996. 밀감가공부산물에서 추출한 펙틴의 특성. *한국식품영양과학회지*, 25(4), 659-664.

Suzuki, K. and Taniguchi, Y., 1972. Effect of pressure on biopolymers and model systems. In " *The Effects of Pressure on Organisms*"(ed. Society for Exp. Biology). Academic Press Inc. Publishers, NY.

Taniguchi, M., Kamihira, M. and Kobayashi, T., 1987. Effects of treatment with supercritical carbon dioxide on enzyme activity. *Agric. Biol. Chem.*, 51(2), 593-594.

Termote, F., Rombouts, F.M. and Pilnik, W., 1977. Stabilization of cloud in pectinesterase active orange juice by pectic acid hydrolysates. *J. Food Biochem.*, 1, 15.



Trammell, D.J., Dalsis, D.E. and Malone, C.T., 1986. Effects of oxygen on taste, ascorbic acid loss and browning for HTST-pasteurized, single strength orange juice. *J. Food Sci.*, **51**, 1021.

Varsel, C., 1980. Citrus juice processing as related to quality and nutrition In *Citrus Nutrition and Quality*, Nagy, S. and Attaway, J.A.(eds), *ACS Symp. Series*, No. 143, ACS, Washington, D.C.

Versteeg, C., Rombouts, F.M., Spaansen, C.H. and Pilnik, W., 1980. Thermostability and orange juice cloud destabilizing properties of multiple pectinesterase from orange. *J. Food Sci.*, **45**, 969-978.

Wicker, L. and Temelli, F., 1988. Heat inactivation of pectinesterase in orange juice pulp. *J. Food Sci.*, **53**(1), 162-165.

## 감사의 글

2년동안의 이곳에서 보냈던 시간들이 겨울의 입김속에 쌓여가고 있습니다.  
저를 이렇게 설 수 있게해 주신 많은 분들의 따뜻한 보살핌에 감사의 말씀을 전합니다.

먼저 부족한 저를 언제나 따뜻한 보살핌과 사랑으로 지도해주신 주신 임상빈 교수님께 깊은 감사를 드립니다. 논문이 나오기 까지 시종 지도와 격려를 아끼지 않으신 하진환 교수님, 고영환 교수님께도 깊은 감사드립니다. 늘 깊은 관심과 조언을 아끼지 않으신 송대진 교수님, 김재하 교수님, 강영주 교수님, 김수현 교수님께도 감사의 말을 전합니다.

용기를 주신 오명철 선생님과 대학원 선배님께도 감사드리며 항상 힘들어 할 때 도움을 주신 김인순 선생님, 친구 경희에게도 감사드립니다.  
오늘이 있기까지 헌신적 희생으로 보살피 주신 할머니, 부모님, 동생에게 작은 결실을 바칩니다.

# 연구 실적 목록

## 1. 학술대회 발표논문 실적

1. 임상빈, 좌미경, 강영주, 허인옥, 1995. 제주산 고산성 감귤류의 식초가공적성 추출. 한국식품과학회 제55차 학술발표회 초록집, p. 33.
2. 임상빈, 좌미경, 1995, 초임계이산화탄소에 의한 당근중의 베타카로틴 추출. 한국식품과학회 제54차 학술발표회 초록집, p. 41.
3. 임상빈, 좌미경, 고정삼, 1996. 초임계이산화탄소에 의한 감귤중 pectinesterase의 불활성화. 한국식품과학회 제56차 학술발표회 초록집, p. 57
4. 임상빈, 좌미경, 1996. Blanching 조건이 당근주스의 품질에 미치는 영향. 한국영양식량학회 제39차 학술발표회 초록집, p. 60.
5. 임상빈, 좌미경, 강순배, 1996. 초임계이산화탄소에 의한 어류조직중 유기염소계농약의 추출수율. 한국영양식량학회 제39차 학술발표회 초록집, p. 61.
6. 임상빈, 좌미경, 고영환, 유익중, 1996. 난황으로부터 콜레스테롤 제거를 위한 초임계유체 추출법의 응용. 한국식품과학회 제57차 학술발표회초록집, p. 22.
7. 임상빈, 좌미경, 곽해수, 1996. 초임계이산화탄소에 의한 유지방의 이단계 추출. 한국축산식품학회 추계 학술발표회 초록집, p. 108.

## 2. 학회지 게재논문

1. 임상빈, 좌미경, 1995. 초임계이산화탄소에 의한 당근중의 베타카로텐 추출. 한국식품과학회지, 27(3). 414-419.
2. 임상빈, 좌미경, 송대진, 고정삼, 1995. 초피추출물의 수율및 항균활성. 산업기술연구소논문집, 6. 1-6.
3. 임상빈, 좌미경, 강순배, 1996. 초임계이산화탄소에 의한 어류조직중 유기염소계 농약의 추출수율. 한국식품과학회지, 28(3). 475-481
4. 임상빈, 좌미경, 1996. 초임계이산화탄소에 의한 유기염소계 잔류농약의 포집 효율. 산업기술연구소논문집, 7(1). 22-28.
5. 좌미경, 임상빈, 고정삼, 1996. 초임계이산화탄소에 의한 감귤주스 중 pectinesterase의 불활성화. 한국식품과학회지, 28(4). 790-795.
6. 좌미경,임상빈,양영택, 고정삼, 1996. 초임계이산화탄소 처리가 감귤주스의 품질에 미치는 영향. 한국과학회지, 28(4). 750-755.
7. 임상빈, 좌미경, 1996. Blanching 조건이 당근주스의 품질에 미치는 영향. 한국식품영양과학회지, 24(4). 680-686.
8. 임상빈, 좌미경, 고영환, 유익중, 1996. 초임계 이산화탄소에 의한 난황분 중의 콜레스테롤 추출. 한국식품과학회지, 29(1). 투고중.