G1229-0822

최 종
연구보고서

국내산 유자의 가공이용 및 저장성 증대를 위한 기술연구

Development for Processing, Utilization and Storage Technology of Domestic Citrons(*Citrus junos*)

연구기관

한국식품개발연구원

농 림 부

제 출 문

농림부 장관 귀하

본 보고서를 “국내산 유자의 가공이용 및 저장성 증대를 위한 기술개발” 과제의 최종보고서로 제출합니다.

1997. 6. 30.

주관연구기관명 : 한국식품개발연구원
총괄연구책임자 : 정 진 웅
연 구 원 : 이 영 철
" : 김 인 환
" : 김 종 훈
" : 이 경 미

요 약 문

Ⅰ. 제 목

국내산 유자의 가공이용 및 저장성 증대를 위한 기술개발

Ⅱ. 연구개발의 목적 및 중요성

유자의 국내 생산현황은 '89년에 약 1만톤 정도이던 것이 '93년에 이르러 약 1만 5천톤 정도로 추정되고 있으며, 거의 2 3년 내로 일본의 생산량 2만톤을 넘어설 것으로 예상되나 가공 이용면에 있어서는 매우 미흡한 실정이다(전체 가공처리량 : '89년 3.6%, '91년 10% 수준). 뿐만아니라, 국내에 중국산 유자가 대량 유입될 경우에도 종래의 1차 가공만으로는 부가가치가 매우 낮아 국내 유자생산 기반은 크게 위협 당할 것으로 예상된다.

지금까지 유자의 이용은 주로 가정에서 단순히 유자차를 만들거나 또는 소규모 가공공정을 통하여 단순 1차가공제품인 유자절임(차)을 생산하는데 불과하였으나, 고흥에서는 '93년 12월 부터 국내에서는 최초로 유자가공을 위한 쥬스가공공장을 가동 운영하고 있는 바, 원료특성 및 연구인력 부족 등으로 자체 연구개발에는 상당한 애로가 따를 뿐만아니라 지금까지 유자가공에 대한 연구실적도 전무한 관계로 참고자료 조차 구할 수 없는 형편이다.

따라서, 이에 대한 해결방안으로 유자의 부가가치를 높이기 위해 착즙 전의 세척에 의한 잔류농약 제거방안, 유자 생과의 저장문제, 착즙율 향상, 고품질의 다양한 음료개발 및 부산물을 활용한 다양한 제품개발 등을 고려하여 유자 전반에 걸친 연구를 수행하게 되었다.

Ⅲ. 연구개발 내용 및 범위

○ 연차별 연구개발 목표 및 내용

구 분	연구개발 목표	연구개발 내용및 범위
1차 연도 (1995)	ㅇ유자의 가공을 위한 전처리 및 저장조건 기술 확립 ㅇ유자음료 개발을 위한 착즙과즙의 품질 규명	· 수냉각 및 세정겸용 장치의 시험모델 설계 · 냉각 및 호흡특성 조사 · 세척방법에 따른 잔류농약 조사 · 처리조건별에 따른 저장중의 품질변화 · 착즙방법별(밸트식)에 따른 유자과즙의 품질특성
2차 년도 (1996)	ㅇ과피 및 씨의 활용을 위한 소재 개발	· 장기저장을 위한 동결처리시 유자과즙의 품질특성 · '95년산 유자과즙의 품질조사 · 유자과피의 특성조사 및 활용 기술개발 - Oleoresin의 제조조건 설정 - 유자향료 소재개발을 위한 추출방법별 향기성분 조사 · 추출방법별에 따른 유자씨 기름의 품질 특성조사
3차 년도 (1997)	ㅇ유자과즙 및 유자부산물(과피 및 씨)을 이용한 제품개발	· 유자과즙을 이용한 제품개발 -유자식혜, 다용도용 유자원액 등 · 유자과피를 이용한 제품개발 - 비누, Tablet(정제), 목욕용캡슐 등

Ⅳ. 연구개발 결과 및 활용에 대한 건의

본 연구에서는 유자의 전처리에 따른 수냉각특성, 수냉처리에 의한 세척 및 저장효과, 유자 산지별 품질 비교, 밸트식 방법에 의해 착즙한 유자과즙의 저장 및 품질특성, 유자과피 및 씨에 관한 품질특성, 이를 기초로 한 제품개발 가능성 검토 등 국내산 유자의 가공이용 및 저장성 증대를 위한 다양한 연구를 실시하였다. 그 결과를 요약하면 다음과 같다.

냉수냉각에 있어 냉각시간에 대한 무차원화한 온도를 Semi-log로 Plot한 결과, Lag factor는 1.007 1.251 범위로, 냉각속도계수는 0.012 0.075 min.-1(R2= 0.997 0.893)범위로 나타났다. 그리고 저장온도에 따른 처리구별 저장시험 결과, 유자의 중량감소율은 저장온도 15℃에서 저장기간의 경과에 따라 저장 7주후까지는 거의 선형적으로 서서히 증가하여 약 22 23%수준, 저장온도 5℃에서는 저장 8주후에 10 11%의 중량감소율을 보였으며 pH, 산도 및 가용성고형분 함량의 변화는 처리조건 보다 저장온도에 의해 영향을 더 받는 것으로 나타났다. 유자 색택변화는 L값 및 b값은 처리조건에 관계없이 거의 유사한 변화경향을 보이면서 초기치와 그다지 큰 차가 없으나, a값은 모든 처리구에서 저장기간의 경과에 따라 증가하는 추세를 보였으며, 5℃ 수냉처리 시의 호흡량은 무처리한 유자에 비해 약 1/4 정도 낮은 33.74㎎ CO2/㎏·hr로 나타났다. 한편, 유자를 밸트식 착즙법으로 착즙한 유자과즙과 이를 5℃에서 1년간 저장한 유자과즙의 품질특성을 비교 분석한 결과, 후자는 전자에 비하여 수분은 3%정도의 증가를 보인 반면에 soluble soild가 1°brix이상 감소하였고, pH는 2.68에서 2.84로 증가하면서 산도가 5.83에서 5.23으로 감소되었다. 비타민C는 50%이상 감소하였고, 총아미노

산 및 유리아미노산의 함량은 약 20 30%정도의 감소를 보였으나, 그 밖의 일반 성분들과 유리당, 지방산 및 총아미노산 함량의 감소는 0.1 1.0% 정도로 변화 정도가 미미하였다. 그리고, 향기성분을 gas chromatography로 비교 분석한 결과, 분리된 peak의 수는 70여 개인데 반하여 확인할 수 있는 성분은 13개에 불과하였고, 주된 향기성분은 탄화수소류로 limonene, terpinene, terpineol, terpinolene 등이다. 또한, 용매추출법인 dichloromethane방법은 연속식 증류 추출방법인 Likens-Nickerson방법에 비해 휘발성 향기성분의 회수율이 40 70%정도로 떨어지며, 1년간 저장함에 따라서도 향기성분은 약 30 50%정도 감소되고, 미량 함유되어 있던 성분들은 거의 소실되는 것으로 나타났으나, 10% 희석음료로 제조하여 관능검사한 결과 당배합비 및 저장기간에 따른 유의차는 거의 나타나지 않았다.

그리고 유자과즙의 장기저장에 따른 제품개발 시, 기초자료로 활용할 목적으로 유자를 마쇄식 및 밸트식으로 착즙한 유자과즙을 5℃ 저온저장과 -20℃로 동결저장하면서 저장기간에 따른 품질변화를 살펴 본 결과, 밸트식으로 착즙한 유자과즙은 마쇄식에 의해 착즙한 것에 비해 품온강하가 다소 빨랐으며 빙결점은 약 0.8 0.9℃ 수준이었으며, 저장 유자과즙의 pH, 산도, 색도 및 향기성분의 변화는 거의 없고, 가용성고형분은 5℃ 저장구에 비해 저장 3개월째 부터 -20℃동결저장에서 다소 감소하였으며, 아미노태질소 및 비타민 C는 저장기간에 따른 감소경향이 뚜렷하였다. 그리고, 저장 6개월후의 아미노산 함량은 초기치에 비해 약 1/3정도의 함량감소 및 조성의 변화를 보였으며, 지방산은 리놀레인산과 리놀레닌산이 감소한 반면에 팔미틴산, 스테아린산 및 올레인산은 오히려 증가하는 것으로 나타났다.

한편, 착즙과피를 이용한 oleoresin제조조건 설정시험에 있어서는, 동결건조하

여 분쇄한 유자 착즙과피로 부터 oleoresin을 추출할 경우, 추출수율이 높고 향기가 우수한 최적용매를 찾기 위하여 용매별, 혼합 비율별, 추출온도 및 시간별에 따른 oleoresin을 추출시험한 결과, 적정 추출조건은 methanol의 경우, 용매첨가 비율 1:10(w/v), 추출시간 2시간, 추출온도 60℃으로, dichloromethane의 경우는 용매첨가비율 1:10(w/v), 추출시간 4시간, 추출온도 20℃의 조건으로 선정되었다. 선정한 추출조건에 따른 열풍건조 및 동결건조시킨 유자분말의 추출수율은 methanol을 사용했을 경우에는 열풍건조한 시료가, dichloromethane을 사용한 경우에는 동결건조한 시료에서 추출수율이 높게 나타났다. 그리고 유자씨 기름의 추출방법에 따른 유자씨 기름의 품질특성을 살펴보기 위해 Hexane추출법, 압착법 및 Folch법으로 추출한 유자씨 기름의 수율, 산가, 요오드가, 불비누화물, 비누화가 및 굴절율을 분석한 결과, 3가지 방법 중, Folch법으로 추출하였을 경우가 추출수율이 23.4 %로 가장 좋았으며 압착법이 추출수율 7.51%로 가장 낮게 나타났으며, 산가는 Folch법이, 요오드가는 압착법이 가장 높게 나타났으며, 그 밖의 성분은 거의 유사하게 나타났다. 그리고, Silicic acid column chromatography로 분획한 유자씨 기름의 중성지질, 당지질, 인지질의 구성비율은 각각 89.8 97.6%, 1.9 4.9%, 2.5 4.1%로 중성지질이 89%이상이었다.

이와같은 기초 연구를 토대로 유자과즙을 이용하여 유자착즙 원액,유자희석음료, 유자식혜 등의 다양한 음료제품과 부산물인 유자과피를 이용하여 유자청, 유자분말 및 tablet(정제), 그리고 중간 소재인 oleoresin을 제조하여 유자비누, 목욕용 유자캬슐 등의 시제품을 제조하였다.

한편, 본 연구는 국내산 유자의 이용가공 및 저장성 증대를 위한 기술개발의 초기 연구로써, 앞으로도 유자에 대한 잔류농약 및 품질특성 조사는 매년 반복 수행되어야 할 것이며, 본 연구결과에 의해 유자 가공공장 설립 시, 적정제조 설비 설계 방안 및 현재 생산되고 있는 유자음료의 품질개선에 적극 활용할 수 있

어 보다 위생적이고 안정된 제품생산에 이바지 할 것이다. 또한, 국내 유자의 생산 및 가공현황은 1995년 말 현재, 재배면적은 약 5천ha 수준으로 연간 생산량은 약 1만 5천톤 이상으로 추정하고 있으며, 생산량은 매년 10% 이상 증가 추세이나 전체 가공량은 약 50 60% 수준에 미치지 못하는 형편으로, 현재 유자를 가공처리하여 2가지 이상의 가공제품을 제조할 수 있는 농어민 단체는 전남 고흥에 위치한 두원농협 유자가공공장 밖에 없는 실정이다. 따라서, 유자를 대량 수매하여 전처리 및 저장가공할 시설이 매우 부족한 실정이므로 유자의 고부가가치 증대를 위해 전처리 기술의 개선과 복합가공을 위한 다양한 제품개발과 아울러 제조기술 등에 관한 연구와 이를 토대로 대량 가공처리할 수 있는 가공공장을 설립할 수 있도록 정책적인 지원이 마련되어야 할 것이다.

SUMMARY

The purpose of this research was to provide fundamental data for processing of citron.

For this study, the experimental equipment was originally designed and constructed to investigate cooling and cleaning effect of hydrocooling system having immersion unit, flood unit and chilling system. And by using harvested citron were investigated in order to survey the effect of this system on the degree of freshness, cleaning and removal efficiency of pesticide residues and storage by washing. It is also expected to offer the fundamental data for manufacturing of hydrocooling system after this.

The results obtained from this study are summerized as fallows ;

In hydrocooling, as a result of plotting the nondimensionalized lettuce temperature versus cooling time, its cooling rate coefficient was shown to be -0.012min-1 -0.075 min-1(R2=0.997 0.893), ranges of 1.007 1.251 in lag factor. In quality changes during storage, rate of weight loss reached 22 23% after 8 weeks of storage at 15℃, but it was 10 11% at 5℃.The changes of pH, acidity and soluble solid content were more affected by storage temperature than by pretreatment condition. Color value(a value) increased slowly in all sample as the storage time increased. The respiration rate of hydrocooled citron at 5℃ was 33.74 mg·CO2/kg·hr, which is about 25% of those of non-treated citron.

Also, this study was performed to compare the changes in quality between

sample Ⅰ stored at 5℃ for 1 year after extraction and sample Ⅱ immediatly made from raw citrons by the belt-pressing extraction method. Compared with sample Ⅱ, the soluble solid of sample Ⅰ was decreased more than 1 brix, while acidity reduced from 5.83 to 5.23. Although it decreased more than 50% in vitamin C and over 20 30% in amino acid, the changes of the other proximate components, amino nitrogen and free sugar content were very little at the range 0.1 1.0%. The volatile components in citron juice between sample Ⅰ and Ⅱ were analyzed by GC and GC-MS. Sample Ⅰ and Ⅱ showed about 70 peaks of volatile flavor components. However, only 13 components were identified by mass spectrometer. Major volatile flavor components were hydrocarbons such as limonene, terpinene, terpineol, terpinolene and so on. Relative amount of volatile flavor components in citron juice depended on the storage period and extraction methods. The recovery of volatile flavor component of citron juice by dichloromethane method was 40 70% lower than that with Likens-Nickerson method, reduced 3 0 50% after storage for 1 year and the trace component disappeared during storage. The sensory characteristics including color, aroma, taste and overall acceptability by storage for 1 year and sugar recipe were not significantly.

For long-stored of citron juice, Changes of physicochemical properties on citron juice prepared by two different extraction method, rotary-crushing and belt-pressing method were investigated during the storage at 5℃ and -20℃. Temperature depression of citron juice prepared extracted by

belt-pressing method was faster than that of citron juice prepared by rotary-crushing method and its freezing point was 0.8 0.9℃. During the storage, pH, acidity, color value and volatile components were not changed significantly during the same storage time. But, changes of soluble solid content, contents of amino nitrogen and vitamin C were reduced remarkadly after 6 months of storage by the storage temperature than by the extraction method. It was also observed that changes in the content of both amino acid and fatty acid compositions after same storage condition. Especially, In the case of change of fatty acid composition, content of linoleic acid and linolenic acid were reduced after 6 months storage, while palmitic acid, stearic acid and oleic acid were increased.

Oleoresin was produced from freeze-dried citron peel by various solvents, mixing ratio, extraction temperature and time. As results, optimum extraction conditions of oleoresin were selected that solvent mixing ratio was 1:10(v/w), extraction temperature was 2 hours, and extraction time was 60℃ when used methanol, and their dichloromethane were 1:10(v/w), 4 hours and 20℃ respectively. At optimum extraction conditions, the yield of oleoresin were shown that 35.79% at hot-air drying materials, 32.04% at freeze-drying materials when extracted by methanol, but shown 5.86% and 6.16% when used dichloromethane respectively. Also, this study examined fatty acid and chemical composition of citron seed oil extracted by various extraction method(hexane, pressing and folch). The extraction yield was the highest in folch method which was 23.4%, and acidity, iodine value, unsaponifiable matter, saponification value and refractive index were 1.96

0.74%, 101.02 96.98%, 0.55 0.49, 202.61 198.73 and 1.470 respectively. Composition ratios of neutral lipid, glycolipid and phospholipid was detected by silicic acid column chromatography were 89.8 97.6%, 1.9 4.9% and 2.5 4.1, respectively. In addition, On the base of those results, these studies developed the processing technology such as citron juice, the dilute beverage, improvement of quality in citron syrup, jam, instant powder tea, tablet, oleoresin, soap and capsule for bath using the citron.

CONTENTS

Appendix Ⅰ. Major manufacture processing diagrams of citron

Ⅱ. Lay-out of extraction and beverage processing line using citron

Ⅲ. Quality of citron harvested on 1996

목 차

제 6 장 유자를 이용한 개발제품

제 1 장 서 론

유자(*Citrus junos*)는 감귤류의 일종으로 풍부한 비타민 및 무기물을 포함한 알칼리성 건강식품으로, 현재 국내에서는 전남 고흥지역 등 남해안 일대에 주로 생산되고 있으며 특히 최근에 들어 재배 면적이 크게 증가되고 있다. 또한, 유자는 감귤류 중에서는 비교적 내한성이 있으나, 寒氣流가 장기간 정체하는 장소는 부적당하며 지형적으로는 배수가 좋고 토양이 깊은 경사지가 이상적이다.

유자는 원래 중국의 양자강 상류가 원산지로서 사천성, 호북성, 운남성 및 티베트에 걸쳐 야생되고 있으며, 일본에서는 북경방면에서 한반도를 거쳐 전해져 고지현과 덕도현이 주산지로 현재 약 2만톤 정도 생산되고 있는 것으로 소개되고 있다. 우리나라에서의 재래용 유자는 신라 문성왕 2년(840년) 장보고 장군에 의해 중국에서 전래되어 남해안에 걸쳐 관상수로 재배되어 온 것으로 전해지며, 옛부터 향기가 좋아 부잣집의 제수용이나 약용에 한정되어 이용되던 것으로 식용에 이용하기 위한 상품목적의 과실수는 탱자나무에 접목한 묘목을 개발하면서 부터로서, 심은 후 3 4년이면 수확을 시작하여 50여 년 간은 수확이 가능하며 7년생 이상의 나무에서는 그루 당 약 300 500개 정도의 열매를 수확할 수 있다. 국내의 생산현황은 '89년에 약 1만 톤 정도이던 것이, 최근에 들어 약 1만 5천톤 정도로 추정되고 있으며, 몇 년내로 일본의 생산량을 넘어설 것으로 예상되나 그 가공 이용면에서는 매우 미흡한 실정으로 주로 관상용이나 가정에서 단순히 유자차를 만들거나, 혹은 소규모 가공공정을 통하여 단순 1차 가공제품인 유자청을 제조하는 데 그치고 있는 실정으로 전체 유자 가공량은 매우 미약한 실정이다('89년 기준 3.6%). 이와같이 유자의 2차 가공제품이 없는 상황에서 앞으로 과잉생산 될 경우, 처리 문제는 심각할 것으로 예상된다.

그러므로 유자의 소비촉진 및 부가가치의 향상을 위해서 유자의 기호성과 상품성을 높일 수 있는 각종 제품 및 가공기술의 개발, 저장성 향상, 제조설비에 관한 체계적이고 합리적인 공정설계 방안에 관한 연구를 적극적으로 추진해야만 할 것이다. 따라서 본 연구에서는 1994년 부터 가동 중인 전남 고흥지역의 유자 가공공장 운영함에 있어 현장에서 기술적·경험적인 지식이 부족하여 해결하지 못하는 애로사항을 해결함과 아울러 유자와 관련한 가공 및 저장, 제품개발 등의 전반적인 가공이용 방안에 관하여 연구하므로써 유자가공 산업에 이바지하고자 한다.

한편, 문헌에 소개되어 있는 유자의 특성을 살펴보면, 유자는 분류학상으로 보면 운향과(芸香科), 감귤속, 후생감귤아속(後生柑橘亞屬)에 속하며, 후생감귤아속 중에서도 가장 오래된 과수로(김, 1994) 알려져있으며, 선창지(宣昌只)와 밀감류와의 자연 교잡에 의하여 생성된 것으로 추정하고 있다. 유자의 원산지는 중국의 양자강 상류로서 사천(四川), 호북(湖北), 운남(雲南), 감숙성(甘肅省)에서부터 티베트에 걸쳐 야생(野生)하고 있다(김, 1994). 우리나라와 일본에서 유자가 언제부터 재배되기 시작하였는지에 대한 자세한 기록이 없어 정확한 유래는 알 수 없으나 신라 문성왕 2년(840년)에 장보고가 당나라 상인 집에서 유자를 선물로 얻어오다가 풍랑을 만나 남해에 안착할 때 도포자락 속에 있던 유자가 깨어져 그 씨앗이 남해에 전파되었다고 전해지고 있으며, 세종실록 31권에 세종 8년(1426년) 2월 호조(戶曹)의 계시(啓示)로 전라도와 경상도의 연변에 유자와 감자를 각 관서에서 심게 하였고, 손실경차관(損失敬差官)을 보내 재배 가능 여부를 점검하여 호조에 보고토록 한 기록이 있다. 유자가 북경, 한국을 경유하여 일본에 도래된 것으로 추정하고 있는 일본의 기록은 속일본기(續日本紀, 797년), 평안시대(平安時代)의 최고의 의서인 의심방(醫心方, 980년)과 강호시대(江戶時代)의 증정남해포보(增訂南海包普) 등에 나타나 있다(김, 1994). 이러한 일본의 기

록들을 미루어 보아 우리나라에서 유자가 재배되기 시작한 것은 세종실록에 기록된 것보다 훨씬 오래 전부터라고 추정된다.

한편, 우리나라(고흥산)와 일본에서 생산되는 유자의 성상 및 이용 현황, 그리고 특성을 비교하여 보면 Table 1-1과 같다.

일반적으로 숙성된 유자는 황색을 띠고 있으며 평균 크기가 종경 6 8㎝, 횡경 7 9 ㎝, 중량 80 150g 정도로서 과육 내부는 segment막으로 대개 10실로 나뉘며, 씨가 타 과실에 비해 상당히 많아 과실당 20립 전후이다(中西, 1975).

Table 1-1. Comparison of characteristics of Korean and Japanese citrons

Item \ Origin	Korean*	Japanese
Fruit weight (g)	105.8	67.5
Part (%)		
Fruit peel	44.7	39.8
Fruit juice	15.8	15.6
Fruit flesh	26.9	24.6
Fruit seed	12.6	20.0
pH	2.68	2.63
Soluble solid (°Brix)	10.6	9.2
Total acidity(%)	5.8	4.5
Color L	55.2	55.1
a	-2.20	-7.02
b	27.9	21.7

* Citron from Koheung, Korea

또한, 유자는 일반적으로 未熟果, 成熟果로 구별하여 이용되며, 미숙과는 靑柚子로서 약용으로, 성숙과는 10월 하순부터 일부를 착즙하여 쥬스용이나 식초용으로, 과피는 마말레이드, 잼, 장류, 곤약 등에, 그 밖에도 모나카, 양갱 등의 과자 가공품에도 활용할 수 있는 것으로 알려져 있다(中西, 1978). 황색을 띠는 성숙과의 부위별 비율은 크게 flavedo, 油胞, albedo 등의 과피부분이 45%를 차지하며 과즙이 15%, 과육 27%, 종자 13% 정도로 온주밀감에 비해 과즙량은 적은 편이다(中西, 1975).

과즙은 일정시기에 일시적으로 착즙하여 저장 또는 가공하는 것으로 향미료, 산미료로서 독특한 풍미를 지니고 있으며, 과즙 중의 유기산은 citric acid가 주류로서, 다른 감귤류에 비하여 malic acid, succinic acid, lactic acid가 많은 편이다(정 등, 1994). 또한 아미노산은 aspartic acid, glutamic acid, proline, serine, arginine, alanine 등이 전체의 70-80%를 차지하며 비타민 C도 다른 감귤류에 비해 많은 편이다. 특히 유자가 지닌 특징적인 향은 과피 부분에 함유된 방향성의 精油로서, 이는 미세한 長圓形의 유포油胞에 잔존하고 있으며, 유포는 과피조직 1㎠당 약 40개 가량 존재하고 있다(한국식품개발연구원, 1994). 정유에 함유된 화학성분은 탄화수소류와 산소함유 화합물로 대별할 수 있으나 화학적으로 구조가 매우 유사한 군의 화합물로서 α-limonene, ㅿ-terpinene 등이 주종을 이루고 있으며, alcohols, aldehyde, ester류로 된 산소함유 화합물은 8 9%로, 그 중에서도 유자의 주요 방향성분으로 볼 수 있는 linalool, α-terpineol의 비율은 다른 감귤류에 비해 매우 높은 것이 특징이라 할 수 있다(정 등, 1994).

그리고 유자의 효능을 살펴보면, 10월에 성숙한 유자나무의 과실(橙子 및 橙子皮)은 헤스페레딘(hesperidin), 구연산, 사과산, 호박산, 당류, 펙틴 및 비타민 등이 많이 함유되어 있고, 씨(橙子核)에는 지방유, 단백질 및 고미성분인 obaculactone과 nomilin이 함유되어 있어, 예로부터 유자는 달여서 마시면 止嘔惡, 寬

胸膈, 解酒毒, 解魚·蟹毒의 효능이 있는 것으로 알려져 있으며, 유자피는 설탕에 절여 먹으면 化痰, 利膈, 消食, 止嘔하며 魚·蟹毒을 해소하는 효능이 있다고 하며, 유자씨는 淋病, 腰痛 등을 치료한다고 소개되고 있다(圖解鄕藥(生藥)大事典, 1990). 이와같이 독특한 향과 맛을 지닌 유자는 다양한 용도를 지닌 과실로서, 그 이용방안을 강구하면 가공식품이나 약용, 화장품 등 여러 산업분야에 걸쳐 적용할 수 있을 것으로 여겨진다. 그리고, 지금까지 알려져 있는 유자의 향기 성분은 Table 1-2와 같다.

제 2 장 수냉처리에 의한 유자의 냉각특성 및 세척효과

제 1 절 수냉처리에 의한 냉각특성 조사

1. 서 론

Hydrocooling은 일반적으로 냉각매체를 0 3℃의 냉수를 이용하여 통풍식 냉각법과 마찬가지로 전도 및 대류열에 의해 주로 과채류의 열을 제거하는 방법으로써 현재, 일부 품목을 제외하고는 거의 보급되지 않고 연구 보고로써 주로 냉수냉각과 과채류의 품질과의 관계에 관한 것을 일부 소개하고 있을 정도이지만, 열전달계수가 공기에 비하여 매우 크기 때문에 통풍식 냉각보다 냉각속도가 빠르며 소요경비도 비교적 쌀뿐아니라 세척도 겸할 수 있는 등 여러가지 잇점을 지니고 대량 수확하는 미국에서 복숭아, 옥수수, 셀러리, 당근 및 고구마 등을 중심으로 냉각에 활용하고 있다.

본 방식의 보급에 대한 문제점은 주로 처리후 물빼기에 많은 시간이 소요된다는 점, 현재 일반적으로 흔히 사용하고 있는 골판지 포장에 있어 흡습에 의한 포장재의 기계적 강도가 저하한다는 점, 연약한 피냉각물에서는 수압에 의한 손상이 생기기 쉽다는 점, 냉각수의 세균이 오염되거나 부착수에 의해 표피에 흑점이 생긴다는 점 등을 들 수 있다. 그러나 냉수냉각한 청과물은 함수율이 증가하므로 냉각후의 저장이나 수송 중의 조위(시듬)현상을 줄일 수 있다는 장점도 있다.

이와같은 Hydrocooling방식에는 살수식(flood type), 침지식(immersion type), 분무식(spray type),벌크식(bulk type) 및 송풍냉수냉각식(hydro-air cooling type)이 있으며, 살수식은 상부 수조에서 냉각수를 쏟아 붇는 방식이며, 침지식

은 냉각수를 담은 수조에 적히는 방식, 분무식은 0.7 1.05kg/㎠의 가압수를 노즐에 의해 분무 살수하는 방식, 벌크식은 냉각공정의 전반부는 침지식, 후반부는 콘베어로 이용하면서 살수냉각하는 방식이다. 그리고 송풍냉수냉각 방식은 살수냉각과 송풍냉각을 조합한 것으로 살수냉각에 비해 약 1/3정도의 수량이 소요되며 냉각손실도 적다는 장점이 있다. 이러한 방식의 냉각수 냉각은 냉동기를 이용하며, 보통 상업적으로 사용되고 있는 살수식의 적정한 수량은 500 600ℓ/min./m2으로 균일한 살수에 의해 냉수와 피냉각물과의 충분한 접촉에 중점을 두고 있고, 최근에 개발되어 대량처리를 하는 냉수냉각시스템은 침지식과 살수식을 겸용한 것으로 냉각과정의 전반은 피냉각물을 냉수 중에 침지하고 그 다음에 피냉각물을 냉수로 부터 배출시킴과 동시에 상부에서 살수하므로써 충분히 냉각시킨다(Matsuda, 1984).

한편, 냉수냉각에 대한 종래의 연구를 살펴보면 松田(1973)이 옥수수와 당근을 이용하여 살수·침지겸용식 냉각장치와 분사식 냉각장치에 의한 냉수냉각을 소개한 바 있으며, Zahradnik와 Reinhart(1972)가 사과의 예냉을 위해 In-stack hydrocooling기법에 대해 연구하였으며, Bennett(1976)는 복숭아를 대상으로 예냉을 위해 공기 및 수류속도에 의한 냉각속도를 예측하여 냉수냉각과 공기식 예냉을 비교 실험한 바가 있으며, Hackert 등(1987)은 공기식 및 냉수냉각을 이용하여 Brocoli의 냉각속도와 수분손실 함량에 대해 해석한 바가 있으며, Henry 등(1980)은 냉수냉각시 손상조절제를 사용하여 Bell pepper의 저장시험을 하였고, Mohammed와 Sealy(1988)는 수확 직후 수냉처리한 메론과 무처리한 메론을 대상으로 5 30℃ 범위에서 저장한 후 품질변화를 조사한 것 등이 고작으로 냉수냉각 및 수처리에 의한 예냉 연구는 그다지 많은 편은 아니지만, 최근 들어 예냉 cost의 절감 면에서 냉수냉각이 지닌 장점을 재인식되고 있어 문제점 해결을 위한 연구가 활발히 진행되고 있고 있는 추세이다.

따라서 본 연구에서는 이러한 제반사항을 고려하여 냉수냉각 시스템으로 냉각

조, 침지조 및 살수조를 직접 설계제작하여 장치에 대한 성능시험 및 수냉각에 의한 냉각특성 시험을 하므로써 향후 시스템 제작에 필요한 기초자료를 제공하고자 한다.

2. 시험장치의 설계 및 제작

가. 냉수냉각 및 세척 겸용 장치의 설계기준

Hydrocooling의 냉동부하에 관한 보고는 그다지 많지 않으나 미국이나 일본에서의 설계 예를 인용하면 다음과 같다. 일반적으로 냉수의 냉각에는 얼음을 사용하는 예도 많으며, 복숭아의 냉수냉각의 예로 년간 처리량이 375톤 이상의 경우는 기계냉동보다 얼음을 이용하는 편이 경제적인 면에서 좋다고 한다(Iwamoto 등,1984).

냉수냉각을 위한 냉각조의 냉동능력은 일반적으로 피냉각물의 냉각열, 냉각수의 냉각열, 외부로 부터의 침입열, 모터 및 펌프의 발열 등을 고려하여 산정하여야 한다. 그리고 실제 설계 시에는 부하량의 대부분이 피냉각물 자체의 감열 제거에 필요한 열량으로 추산하여도 좋으며, 열효율은 50%정도에 불과하므로 계산보다 큰 냉동기를 구비하는 것이 제일 중요하다.

한편, 냉수냉각의 효율을 높이기 위해서는

ⅰ) 필요최소한의 물을 사용토록 설계할 것, 즉 펌프의 흡입구에 대한 경사를 미리 설계하여 수공급이 원활히 이송될 수 있는 구조로 할 것

ⅱ) 외부로 부터의 침입열을 막기 위해 충분한 단열을 하여야 할 것

ⅲ) 열전달을 양호하게 하기위해 쇄빙을 넣거나 냉각수 순환을 원활하게 할 것 등을 미리 고려하여야 한다.

또한, 냉수냉각의 효율에 영향을 미치는 주요 요인은

ⅰ) 농산물과 냉각수 간의 온도차

ii) 피냉각물에 접촉되는 냉각수량

iii) 피냉각물과 냉각수의 접촉시간 등이 있으며, 설계 시나 운전 시에는 이러한 점 등을 충분히 고려하여야 할 것이다(Ishibashi 등, 1989).

한편, 실용형 hydrocooler의 설계에 있어서의 설계조건은 일반적으로 0℃의 냉각수를 이용하여 1시간에 1톤의 피냉각물을 20℃에서 5℃까지 냉각하는 능력을 지닌 살수·침지겸용형으로 한다. 그러나 여기서는 시험장치로써 규모를 축소하여 처리할 피냉각물의 중량을 200kg/h로 하고, 피냉각물의 온도는 열량계산상 피냉각물의 대표온도 즉, 질량평균온도로 한다. 그리고 냉각부하를 계산하기 위한 유자의 물성치는 표 2-1과 같다.

표 2-1. 유자의 물성치

평균비중량	γ	(kgf/m³)	955.5
함수량	ω	(%)	85.5
비열	c	(kcal/kg℃)	0.89
열전도도	k	(kcal/mh℃)	0.39
평균 호흡열		(mgCO2/h·kg)	33.74 (5℃)
			113.87 (20℃)

(1) 냉각부하

① 입고품의 냉각열량 : Q1

$$Q1 = c \times G \times (t1 - t2)$$

여기서 c : 비열 (kcal/kg℃)

G : 1시간 당 피냉각물의 수용능력 (kg/h)

t1-t2 : 초기품온과 최종품온의 차 (℃)

Q1 = 0.89×200×(20-5)= 2,670kcal/h

② 피냉각물의 호흡열량 : Q2

냉각 소요시간을 1시간으로 가정하고 Table 2-1에서 20℃와 5℃의 평균 호흡량으로 하면,

Q2 = 16.024kcal/h

③ 외부 침입열량 : Q3

외벽의 구조는 5mm의 철판, 10mm의 방열재, 외측에 5mm의 철판을 이용하였다. 외벽에서의 침입열량은

q1 = K×A1×(to - tw) = 11.52kcal/h

여기서 K는 열통과율 (kcal/㎡h℃)

1/K = 1/h1+δ1/k1+δ2/k2+δ3/k3+1/h2

h1 : 철판과 물사이의 열전달율, 물을 교반할 경우 500kcal/㎡h℃

h2 : 외기와 철판과의 열전달율, 19.5kcal/㎡h℃

k1,k2,k3 : 각각의 열전도율, 0.15, 0.029, 0.15kcal/㎡h℃

δ1,δ2,δ3 : 각각의 두께, 0.05, 0.1, 0.05m

계산 결과 K = 0.24kcal/㎡h℃

A1 : 벽의 면적, 1.2㎡

to,tw : 외기온도와 수온으로 20℃와 0℃

수면에서의 침입열량

q2 = haw×A2×(to - tw) = 96kcal/h

여기서 haw : 물과 공기사이의 열전달율 5kcal/㎡h℃

A2 : 수면노출면적, 0.96㎡

이상과 같이 외부에서의 침입열량은

Q3 = q1 + q2 = 107.52kcal/h

따라서 유자 200kg을 1시간에 냉각할 경우의 총냉각열량

Q = Q1 + Q2 + Q3 = 2793.544kcal/h 이다.

한편, 15℃ 물 200ℓ를 0℃로 냉각한다고 가정할 때,

냉각열 Q = M·C·(T1 -Tma)

여기서 T1 -Tma= (T1 - T2)(1 - Y)

M : 중량 (kg)

C : 비열 (kcal/kg℃)

T1 : 초기품온 (℃)

Tma : Mass average temperature (℃)

T2 : 냉각최종온도 (℃)

Y : 온도비 (Temperature ratio)

그러므로 Q = 200 × 1 × (15 - 0)

= 3,000kcal/h

따라서 냉동기의 선정은 3,000kcal/h (=3.489kW, = 0.9RT)를 처리할 수 있도록 설계하였다.

(2) 피냉각물의 소요시간

피냉각물의 냉각소요시간은 냉각속도에 의해 결정된다. 일반적으로 어떤 물체의 냉각속도는 냉각매체와 그 물체 사이의 열전달율, 접촉면적과 온도차에 의해 좌우된다. 이 중 열전달율은 냉각매체의 종류, 흐름상태, 속도, 시료의 크기 표면상태 등에 따라 다르지만 물의 열전달계수에 대해서는 많은 연구보고가 있다.예를들면, Bakker-Arkema등은 Re수의 0.5승 즉, 유속의 0.5승에 비례한다 (구형의 시료 Re <2,000)고 보고하고 있다. 따라서 냉각수를 유동시킴에 따라 냉각속도는 빨라질수 있으나 거기에는 한계가 있다.

농산물의 냉수냉각속도 및 이와 관련한 열적특성에 대해서는 많은 이론적, 실

험적 보고가 있으나 농산물은 일반적으로 Biot수가 크며, 내부에 온도구배가 생기고, 시간적으로 온도가 변화하기 때문에 열전달율 외에 농산물 내부의 열전도율을 고려하지 않으면 안된다. 냉각속도를 계산에 의해서 구하는 것은 매우 복잡하며 또한 적재상태인 농산물에 있어 실제적으로 적절하지 않으므로 여기서는 Gurney-Lurie선도를 이용한다.

이 선도에서 횡축X, 종축Y, 매개변수 m, n는

$X = k\theta / c\rho R^2$, $Y = t - to / t1 - to$, $m = k/hR$, $n = r/R$

여기서 ρ : 밀도 kg/㎥, θ : 소요시간 h, R : 반경 m, r : 중심에서의 거리 m, t : θ시간 후의 시료의 중심품온 ℃, t1 및 to : 시료의 초기온도 및 냉각수온도 ℃ 이다.

유자의 직경을 70㎜로 보면, 위의 설계조건을 이용하여 Y = 0.25, n = 0, 그리고 h는 k에 비해 상당히 큰 수이므로 m = 0으로 보면 X = 0.32가 된다. 따라서 소요시간 θ = 0.849 (시간) = 50.9 (분)이다. 이것은 냉각수가 개개의 유자 표면을 완전히 덮어서 흐르는 경우이며 실제로는 개체간의 접촉 또는 냉각수의 흐름이 정지할 수도 있으며 또한, m = 0이라는 것도 있을 수 없으므로 이러한 경우를 고려할 시 유자의 소요시간은 약 60분 정도이다.

(3) 냉각수량 (살수냉각의 경우)

살수냉각의 살수량은 기초적 실험결과에서 35.28ℓ/min로 하고, 콘베어의 유효면적을 0.54㎡으로 하면 1㎡당 매분 살수량은 65.33ℓ/min가 된다. 본 장치에서는 손실율을 감안하여 70ℓ/min의 축류펌프로 한다.

펌프의 수동력 Lw, 원동기 동력 Ld는 다음식에 의해 산출된다.

$$Lw = \gamma \cdot M \cdot H / 102 \times 60 \ , \quad \zeta Ld = K \cdot Lw$$

여기서 Lw : 수동력 ㎾, Ld : 원동기 동력 ㎾, H : 揚程, 3m

M : 최대 양수량 ㎥/min, ζ : 총효율 (수력효율, 체적효율, 기계

효율을 포함한 것) 0.65, K : 정수 (V belt) 1.2

따라서 Lw = 0.04kW, Ld = 0.08kW으로 산정하였다.

나. 시험장치의 제작

본 실험에 사용한 세척겸용 냉수냉각장치는 Fig. 2-1과 같이 크게 냉각조, 침지조 및 살수조로 구분하였다.

냉수냉각 장치의 냉각조(L 1,000×W 600×H 900㎜)의 내부에는 3/4inch 동관을 3단으로 장착하고, 벽면은 단열 및 녹을 방지하기 위해 내외부에 SUS304와 아연도철판을, 단열재는 100㎜ 두께의 우레탄으로 구성하였으며, 디지탈형 자동온도조절기 (SAE Digital Equipment, Model; MC311, Italy)를 부착하여 수온을 조절하였다. 피냉각물의 냉각효과 상승을 위해 침지조(L 500×W 500×H 700㎜)바닥면에 1/4Hp Agitator를 부착하고 벽면 상부에는 공기공급 파이프를 장착하여 Air compressor로 부터 2㎏/㎠의 공기로써 상부의 냉각수를 순환하게 하였다. 또한, 냉각수 상부에 부유하는 피냉각물의 침지를 위해 침지조 덮개에 PVC판넬로 누름판 (L 450×W 450×H 50㎜)을 설치하였다.

한편, 살수장치는 예냉과 세정의 효과를 겸하기 위해 1차로 침지에 의한 냉각 및 세척이 완료되었거나 처리 중에 손상이 우려되는 과채류를 세척하기 위해 구상하였으며, 이 장치의 주요 부분은 이송밸트, 분사구의 직경, 물기제거용 송풍기 등이다. 즉, 이송밸트는 관형의 steinless belt(L 1,200×W 200㎜)로 속도조절이 용이하도록 DC motor를 부착하고 이송밸트 위의 피냉각물에 살수가 용이하도록 중앙에 분사(spray)대를 부착하였다. 분사대는 좌우에 2개의 분사가지로 구성되어 있으며, 분사구는 각각 φ0.3, 0.5, 0.8㎜로 이루어져 있고 수시로 교환가능토록 제작하였다. 송풍팬은 세척후의 물기 제거용으로 압력 1 10㎏/㎠범위에서 조절가능토록 이송밸트 끝부분에 장착하였다.

그리고 냉각조로 부터 침지조 및 살수장치로의 원활한 냉각수 공급 및 배수처

리를 위해 pump(1/2Hp, 25φ)를 각각 설치하고, 각 수조의 출입구에 stop valve를 달아 냉각수량을 조절할 수 있도록 하였다.

3. 냉각시뮬레이션을 위한 수치해석 및 프로그램 개발

가. Crank-Nicolson 유한차분법에 의한 냉각특성인자 예측

유한차분법은 크게 explicit method와 implicit method 두 가지로 나누어진다. 전자는 현재의 값을 계산하기 위해 기지의 값만을 이용하는 알고리즘을 사용하고, 후자는 현재의 값을 계산하기 위해 기지의 값 뿐만아니라 미지의 값에 의해 영향을 받는 알고리즘으로서 하나의 연립방정식을 구성하게 되어 이에 대한 풀이가 요구되는 방법이다. 또한 implicit method의 대표적인 방법으로는 Crank-Nicolson scheme과 fully implicit scheme이 있다. explicit scheme은 유한차분법 중에서 가장 간단한 방법이긴 하지만 해의 안정화 조건에 의해 위치 증분을 감소시킴에 따라 시간 증분은 제곱근의 형태로 더 작게하지 않으면 안되는 단점이 있다. 반면에 Crank-Nicolson scheme은 매우 정확한 방법으로 알려져 있으나 시간 증분이 적절하지 않으면 즉, 안정조건을 만족하지 않으면 수치해가 진동을 보일 우려가 있다. fully implicit scheme은 알고리즘의 단순성과 수치해의 안정성 측면에서 만족스러운 방법이지만 시간 증분이 작은 경우에 있어서의 수치해는 Crank-Nicoloson method 만큼 정확하지 못한 단점이 있다(Patankar, 1980).

본 연구에서는 Crank-Nicolson method를 사용하였으며, 구와 긴 실린더에 대한 알고리즘은 각각 다음과 같이 유도되었다.

구형의 경우

ㅇ 가정 : 반경 방향으로만 열전달

ㅇ 지배방정식 : $$\frac{\partial T}{\partial t} = a\left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial T}{\partial r}\right)$$

ㅇ 초기 및 경계조건 : $T(r,0) = To$

$$\left.\frac{\partial T}{\partial r}\right|_{r=0,\ t} = 0$$

$$T(ro, t) = T_\infty$$

ㅇ 알고리즘 :

Node=1,

$(s+3)\ T1,j+1 - 3\ T2,J+1 = (s-3)\ T1,j + 3\ T2,j$

Node=2, 3, ..., N,

$ai\ Ti-1,j+1 - 2\ (1+s)\ Ti,j+1 + ci\ Ti+1,j+1$

$= - ai\ Ti-1,j + 2\ (1-s)\ Ti,j - ci\ Ti+1,j$

Node=N+1,

$TN+1,j+1 = T_\infty$

여기서

$ai = (1 - 1/(i-1))$

$ci = (1 + 1/(i-1))$

$s = (\triangle r)2/(a\ \triangle t)$

긴 실린더형의 경우

ㅇ 가정 : 반경 방향으로만 열전달

ㅇ 지배방정식 : $\frac{\partial T}{\partial t} = a\left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial T}{\partial r}\right)$

ㅇ 초기 및 경계조건 : $T(r,0) = To$

$$\left.\frac{\partial T}{\partial r}\right|_{r=0,\ t} = 0$$

$$T(ro, t) = T_\infty$$

ㅇ 알고리즘 :

Node=1,

$$(s+2)\ T1,j+1 - 2\ T2,J+1 = (s-2)\ T1,j + 2\ T2,j$$

Node=2, 3, ..., N,

$$bi\ Ti-1,j+1 - 2\ (1+s)\ Ti,j+1 + di\ Ti+1,j+1$$

$$= -\ bi\ Ti-1,j + 2\ (1-s)\ Ti,j - di\ Ti+1,j$$

Node=N+1,

$$TN+1,j+1 = T_\infty$$

여기서

$$bi = (1 - 1/(2(i-1)))$$

$$ci = (1 + 1/(2(i-1)))$$

$$s = (\triangle r)2/(a\ \triangle t)$$

본 연구에서는 냉수냉각시의 과채류의 냉각률 및 반냉기를 추정하기 위하여 FORTRAN77을 이용하여 컴퓨터 프로그램을 개발하였으며, 구형 및 실린더형의 과채류에 대한 실행파일은 각각 sphere.exe 및 cylinder.exe으로서 입력자료 및 그에 따른 산출결과는 다음과 같다.

ㅇ 입력자료 :

- 피냉각물의 직경, 밀도, 비열(없어도 됨), 열전도도(없어도 됨)
- 수분함량, 초기온도
- 냉수온도
- 냉각시간
- Crank-Nicolson scheme에서의 시간증분, node수

ㅇ 출력자료 :

- 피냉각물의 초기온도
- 냉수온도
- 주어진 냉각시간 경과 후의 피냉각물의 중심온도
- 피냉각물의 냉각률
- 피냉각물의 반냉기

나. 집중열용량법에 의한 냉각특성인자 예측

피냉각물의 Biot number가 0.1 이하인 경우, 예를 들면 엽채류, 크기가 매우 작은 과채류, 작게 절단된 과채류 등은 집중열용량법을 사용하여 냉각효과를 예측할 수 있다. 구형, 실린더형 및 평판형의 열방정식과 characteristic dimension은 다음과 같이 유도되었다.

구형의 경우

$$T = Tf + (To - Tf)\ \exp\left(-\frac{3h}{\rho C r}t\right)$$

$$L = 2r$$

여기서 T:시간 t일 때 피냉각물의 온도

To:피냉각물의 초기온도

Tf:냉수의 온도

h:대류열전달계수

ρ:피냉각물의 밀도

C:피냉각물의 비열

r:피냉각물의 반경

t:냉각시간

L:characteristic dimension

실린더형의 경우

$$T = Tf + (To - Tf)\ \exp\left(-\frac{2h}{\rho C r}t\right)$$

$$L = 2r$$

판형(leaf)의 경우

$$T = Tf + (To - Tf)\ \exp\left(-\frac{2h}{\rho C th}t\right)$$

$$L = \frac{2th}{\pi}$$

여기서 th:판의 두께

여기서도 FORTRAN77을 이용하여 컴퓨터 프로그램을 개발하였으며, 실행파일은 lump.exe이다. 입력자료 및 산출결과는 다음과 같다.

ㅇ 입력자료 : - 피냉각물 형상의 선택

- 피냉각물의 밀도, 비열(없어도 됨), 수분함량, 초기온도, 직경(엽채류의 경우, 두께)

- 냉수의 온도
- 냉각시간

ㅇ 출력자료 : - 피냉각물의 초기온도
- 냉수온도
- 주어진 냉각시간 경과 후의 피냉각물의 온도
- 피냉각물의 냉각율 및 반냉기

다. 단순한 방법에 의한 냉각특성인자 산출

무차원 온도비, θ ,는 냉각수와 시료 중심사이의 온도차 (T-TC) 와 zero time에서의 온도차(Ti-TC)와의 비이다. 즉,

$\theta = (T-Tc) / (Ti-Tc)$

여기서 Ti = 시료의 초기(zero time) 중심온도 (℃)

Tc = 냉각수온도 (℃)

T = 실제시간에서의 시료 중심온도(℃)

일정 주위조건하에서 일정한 물성치의 시료가 냉각할 때, 시간 (t)에 따른 무차온화한 온도(θ)에 있어서의 정의는

$\theta = j \exp(-C \cdot t)$ 즉, $\ln\theta = -C \cdot t + \ln j$

여기서 j = lag factor, C = 냉각계수 (min-1), t = 시간 (min)

0.5로 무차원온도를 감소하기 위해 요구되는 시간, 즉 반냉시간, Z는 θ=0.5를 대입하므로써 얻어진다.

$Z = [\ln(j/0.5)] / C$

이러한 인자, 즉 냉각계수, 반냉시간, 지연인자는 냉각공정을 평가하는 인자로써 시료의 크기, 형태 및 열물성치와 표면열전달계수의 함수이다.

라. Sphere형 식품에 있어 냉각과정 중의 품온예측

청과물의 품온예측을 위해 Chapman(1960)등은 Fourier냉각법칙을 이용하여 유도한 열전달 해석 방정식은 다음과 같다.

$$\frac{1}{\alpha}\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial T}{\partial r} \quad \text{----------} \quad (1)$$

여기서, α : 열확산율 (㎡/hr), T : 시료의 품온(℃)

ㅇ초기 경계조건은

$$\frac{\partial T}{\partial r}(0, t) = 0$$

표면온도가 일정한 경우,

$$T(\alpha, t) = t_f$$

표면이 대류전열일 경우,

$$-k\frac{\partial T}{\partial r}(a, t) = H_c(T(a, t) - T_f) \quad \text{----------} \quad (2)$$

ㅇ초기조건 : $T(r, 0) = T_0$

(1) Analytical solution

Apaci(1966)등의 해석해를 정리하면 다음과 같다.

ㅇconstant surface temperature $T(a, t) = T_f$

$$\frac{T(r, t) - T_f}{T_0 - T_f} = \frac{2\alpha}{\pi r}\sum_{n=1}^{\infty}(-1)^{n+1}\exp\left(-\frac{n^2\pi^2\alpha t}{\alpha^2}\right)\sin\left(\frac{n\pi r}{\alpha}\right) \quad \text{------} \quad (3)$$

ㅇ convection boundary

$$\frac{T(r,t)-T_f}{T_0-T_f}=2\sum_{n=1}^{\infty}\frac{\sin M_n-M_n\cos M_n}{M_n-\sin M_n\cos M_n}\exp\left(-\frac{M_n^2\alpha t}{\alpha^2}\right)\frac{\sin\left(M_n\frac{r}{\alpha}\right)}{M_n\frac{r}{\alpha}} \quad \text{--- (4)}$$

$$\frac{M_n}{\tan M_n}=1-\frac{h_c\alpha}{k}$$

중심점 (r=0)**에서는**

$$\frac{T-T_f}{T_0-T_f}=2\sum_{n=1}^{\infty}\frac{\sin M_n-M_n\cos M_n}{M_n-\sin M_n\cos M_n}\exp\left(-\frac{M_n^2kt}{c_p\rho\alpha^2}\right) \quad \text{----------(5)}$$

(2) Numerical solution

Keum(1994)**은 청과물의 내부품온을 예측하기 위해 유한차분법을 이용한** explicit **와** Crank-Nicolson**의** implicit method**를 소개하고 이들의 정도를 검증하였다. 이들 수치해를 정리하면 다음과 같다.**

(가) Explicit method

$r_i = (i-1)\Delta r,\ i = 1, 2, 3, \cdots n+1,$

여기서 Δr = *distance step size* (= a/n)

$t_j = (j-1)\Delta t,\ j = 1, 2, 3, \cdots$

여기서 Δt = *time step size*

$T(r_i, t_j) = T_{i \cdot j}$

$$\frac{\partial T}{\partial t}\Big|_{i,j} = \frac{T_{i,j+1} - T_{i,j}}{\Delta t} \quad \text{----------} \quad (6)$$

$$\frac{\partial T}{\partial r}\Big|_{ri,tj} = \frac{T_{i+i,j} - T_{i-i,j}}{2\Delta r} \quad \text{----------} \quad (7)$$

$$\frac{\partial^2 T}{\partial r^2}\Big|_{i,j} = \frac{T_{i+i,j} - 2T_{i,j} + T_{i-i,j}}{2\Delta r^2} \quad \text{----------} \quad (8)$$

(6), (7), (8)**식을** (1)**식에 대입하면**

$$\frac{1}{\alpha}\frac{T_{i,j+1} - T_i}{\Delta t} =$$

$$\frac{T_{i+1,j} - 2T_{i,j} + T_{i-1\cdot j}}{\Delta r^2} + \frac{2}{(i-1)\Delta r}\frac{T_{i+1,j} - T_{i-1\cdot j}}{2\Delta r} \quad \text{----------} \quad (9)$$

(9)**식을** $T_{i,j+1}$**에 대해 정리하면**

$$T_{i,j+1} = \frac{\alpha\,\Delta t}{\Delta r^2}\left[\left(1 - \frac{1}{i-1}\right)T_{i-1,j} + \left(\frac{\Delta r^2}{\alpha\,\Delta t} - 2\right)T_{i,j} + \left(1 + \frac{1}{i-1}\right)T_{i+1,j}\right] \quad -(10)$$

$i = 1, 2, 3, \cdots, n$

중심점 (i=1)**에서** (1)**식을 다음** (11)**식으로 나타낼 수 있으며,**

$$\frac{1}{\alpha}\frac{\partial T}{\partial t} = 3\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} \quad \text{---------- (11)}$$

경계조건은 다음과 같다.

$$\frac{\partial Y}{\partial r}\Big|_{r=0} = 0$$

그리고 점 i=1에 대해 차분식을 적용하고 가상점 i=0로 하여 (11)식에 대입하면,

$$T_{1,j+1} = T_{1,j} + \frac{6\Delta t\alpha}{\Delta r^2}(T_{2,j} - T_{1,j}) \quad \text{---------- (12)}$$

한편, 표면 ($r = a, i = n+1$)에서는 (2)식에 차분식을 적용하여 정리하면

$$T_{n+1,j+1} = \frac{1}{1+\frac{h_c\Delta r}{\kappa}}\left(T_{n,j+1} + \frac{h_c\Delta r}{\kappa}T_f\right) \quad \text{---------- (13)}$$

(나) Crank-Nicolson Implicit method

Fig. 2-3의 점(i, j+1/2)에 대해 차분식을 적용하면

$$\frac{\partial T}{\partial r}\Big|_{i,j+\frac{1}{2}} = \frac{T_{i+1,j} - T_{i,j}}{\Delta t} \quad \text{---------- (14)}$$

$$\frac{\partial T}{\partial t}\Big|_{i,j+\frac{1}{2}} = \frac{1}{2}\left(\frac{T_{i+1,j} - T_{i-1,j}}{2\Delta r} + \frac{T_{i+1,j+1} - T_{i-1,j+1}}{2\Delta r}\right) \text{----- (15)}$$

$$\frac{\partial^2 T}{\partial r^2}\Big|_{i,j+\frac{1}{2}} =$$

$$\frac{1}{2}\left(\frac{T_{i-1,j} - 2T_{i,j} + T_{i+1}}{\Delta r^2} + \frac{T_{i-1,j+1} - 2T_{i,j+1} + T_{i+1,j+1}}{\Delta r^2}\right) \text{----- (16)}$$

(14), (15) 및 (16)식을 (1)식에 대입하여 정리하면

$$\frac{1}{2}\mu\left[1+\frac{1}{i-1}\right]T_{i-1,j+1}-\left[1+\mu\right]T_{i,j+1}+\frac{1}{2}\mu\left[1+\frac{1}{i-1}\right]T_{i+1,j+1}=$$

$$-\frac{1}{2\mu}\left[1-\frac{1}{i-1}\right]T_{i-1,j}-\left[1-\mu\right]T_{i,j}-\frac{1}{2}\mu\left[1+\frac{1}{i-1}\right]T_{i+1,j} \qquad \text{---(17)}$$

$i = 2, 3, 4, \cdots, n$

여기서 $\mu = \frac{\alpha \Delta t}{\Delta r^2}$ **로 두면 중심점** (i=1)**에서 차분식을 적용하여** (4)**식에 대입하면,**

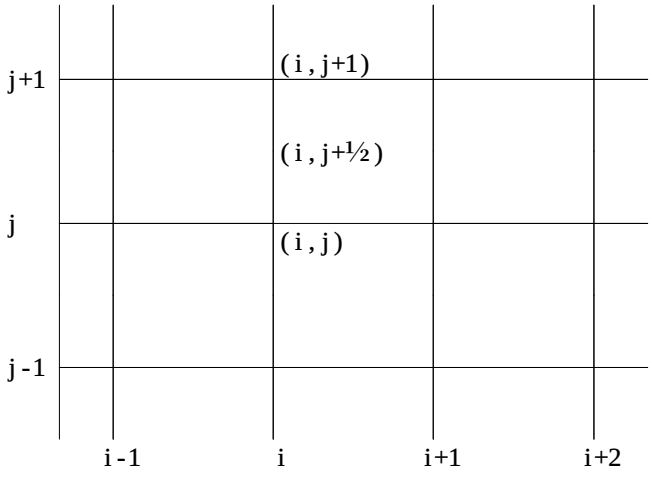


Fig. 2-3. Grids for implicit method

$$(1+3\mu)T_{i,j+1}-3\mu T_{2,j+1}=(1-3\mu)T_{i,j}+3\mu T_{2,j} \qquad \text{---------- (18)}$$

그리고 표면에서는

$$-\left[\frac{k}{\Delta r}+h_c\right]T_{np,j+1}+\frac{k}{\Delta r}T_{np-1,j+1}=-h_cT_f \qquad \text{---------- (19)}$$

4. 결과 및 고찰

가. 제작장치의 냉각시험

전술한 기본설계에 따라 제작한 실험용 냉수냉각장치를 이용하여 유자를 대상으로 침지식 및 살수식에 대한 냉각특성시험을 실시하였다.

본 실험에 앞서 냉각조에서 냉수 제조를 위해 15℃의 지하수 0.20㎥을 냉각하는데 필요한 냉각부하량은 3,000㎉로서 이론적 소요시간이 거의 1시간 정도 걸리는 것으로 예측하였다. 따라서 20℃의 물 0.42㎥를 1.5℃까지 냉각하는 데 필요한 열량은 약 7,770㎉/h이므로 실제 소요시간이 거의 2시간 걸리므로써 설계 시의 열량계산과 거의 일치됨을 확인할 수 있었다.

그러나 침지조 내의 각 층별 수온을 연속 측정한 결과, Fig.2-6에서 보는 바와 같이 냉각조 중간부의 수온은 비교적 균일하게 하강하지만 상부와 하부의 수온은 일정시간 간격으로 급격히 떨어지는 것을 볼 수 있으며, 상하부의 온도차는 약 4 ℃ 정도이고 냉각시간 70분이 경과한 후에 중간부와 하부는 약 1℃정도의 온도차를 보여 주었다. 이와같이 수조 상하부에 따른 온도 차가 크게 나타나는 것은 침지조 상부의 공기층이 수온과는 약 2 3℃정도 온도차가 있는 것에서 기인한 것으로 여겨진다.

한편, 침지식과 정지공기식에 의한 냉각속도를 비교해 보면, Fig. 2-7과 2-8에서 보는 바와같이 표면에서 1.5㎝지점에서의 온도변화를 볼 때, 정지공기식은 195분이 경과 후 3℃에 도달하는 반면에 침지식에서는 75분 후에 도달하므로써 침지식이 정지공기식에 비해 약 2.6배 정도 빠르게 냉각됨을 알 수 있으나 단 시간의 예냉처리 시에는 내부 품온 차가 크다는 것을 볼 수 있다.

한편, Fig. 2-9는 4℃ 냉수 0.15㎥의 침지조에 유자 10㎏을 넣어 크기별에 따른 품온변화를 나타낸 것이다.

나. 냉수처리에 따른 냉각특성

일반적으로 냉각율(cooling rate)을 나타내는데 있어 냉각계수(cooling coefficient)와 온도비(temperature ratio)는 매우 중요하다. 온도비 Y는 냉각조건 동안 일어날 수 있는 전체온도 변화에 대한 어떤 주어잔 시간에서의 미지의 온도 변화를 나타내는 것으로 다음과 같은 식으로 계산되어 진다.

$$Y = (T - To / Ti - To)$$

이와같은 온도비는 냉각계수와 같다. 냉각계수는 피냉각물과 냉각매체 사이의 각 온도차에 따른 냉각시간의 단위변화당 피냉각물의 온도변화를 나타내는 것으로, 대부분의 경우 온도비를 log변환하면 거의 직선으로 나타난다. 이를 Newton식 열전달이나 Zero time에서 일치된 온도비로 나타낼 경우 일반적으로 냉각계수는 다음과 같은 단순화한 식으로 표현할 수 있다.

$$C = Ln Y / \theta$$

따라서 본 실험에서도 cooling rate에 대한 실험 자료를 냉각시간에 대한 무차원화한 시료온도를 semilog를 plot하여 비교하므로써 해석하였다.

먼저 Fig.2-10과 같이, 직경(D)이 6.8㎝인 시료 낱개에 대하여 plot한 그래프의 기울기(slop)를 살펴보면, 냉기온도(Ta) 1.5℃일 때 초기품온(Ti) 23.0℃의 유자를 100분간 측정한 결과, 기울기는 표면에서 -0.006 (R2=0.999), 중심에서는 -0.005 (R2=0.999)로, 그리고 냉수온도(Tc) 2.0℃, 초기품온 23.0℃의 경우 60분간 측정한 결과, 표면이 -0.017 (R2=0.893), 중심 -0.122 (R2=0.993)로 계산되었다.

한편, 시료의 energy balance로 부터 증발에 의한 열손실과 시료에 있어 온도 구배가 없다고 가정하면 일반적으로 다음과 같은 시간의 함수로서 나타낼 수 있다(ASHRE, 1990).

$$(T - Tc / Ti - Tc) = e^{-hA/mc\ t}$$

여기서 - hA/mc = cooling rate coefficient이며, A는 면적(㎠), h는 열전달계수(W/㎡K), c는 비열(KJ/kg·K)이다.

이 식을 semilog로 plotting한 회기식의 기울기는 냉각속도계수와 거의 일치한다. 그리고 그 밖에의 냉각특성 관련인자인 lag factor, 반냉각시간 등은 Fig. 2-11과 같이 산정하였다. 이와같이 하여 나타낸 시료별 냉각조건별에 따른 냉각특성인자와 상관계수(R2)를 Table 2-2 및 2-3에 나타내었다.

Table 2-2. Cooling parameters and regression coefficients of citron

Condition of sample	J	C	t	R2
PVC container packing (10kg)				
Surface :Ti=17.1±0.1℃, Tc=3.0±0.1℃	1.007	0.028	24.99	0.928
1/2 R :Ti=17.1±0.1℃, Tc=3.0±0.1℃	1.133	0.022	37.18	0.989
Center :Ti=17.1±0.1℃, Tc=3.0±0.1℃	1.251	0.018	50.94	0.997
W=115.0g :Ti=17.1℃, Tc=3.0℃	1.096	0.114	6.88	0.975
W=125.5g :Ti=17.1℃, Tc=3.0℃	1.123	0.091	8.89	0.976
W=135.5g :Ti=17.1℃, Tc=3.0℃	1.116	0.081	9.92	0.971

Ti : Initial temperature (℃)

Tc : Cooling water temperature (℃)

J : Lag factor

C : Cooling coefficients (minute-1)

t : Time to half-cool (min)

R2 : Regression coefficient

W :Individual weight (g)

Table 2-3. Cooling rate coefficient for logarithm of nondimensionalized temperature versus cooling time

Samples	Conditions	Slope1)	R2
D=6.9 (center)	Ti=22.9℃, Tc=2.0℃	-0.012	0.99
(surface)	Ti=23.3℃, Tc=2.0℃	-0.075	0.89
D=6.5 (center)	Ti=20.2℃, Tc=3.0℃	-0.017	0.99
(surface)	Ti=20.2℃, Tc=3.0℃	-0.033	0.92
D=5.5 (center)	Ti=24.7℃, Tc=4.0℃	-0.014	0.99
D=7.0 (center)	Ti=24.1℃, Tc=4.0℃	-0.013	0.99
D=7.5 (center)	Ti=24.1℃, Tc=4.0℃	-0.013	0.97
D=7.9 (center)	Ti=24.3℃, Tc=4.0℃	-0.014	0.99
D=8.0 (center)	Ti=24.2℃, Tc=4.0℃	-0.012	0.99

* Slop equals cooling rate coefficients of Eq.(3) and has units of minute-1

D : Diameter (㎝)

Ti : Initial temperature (℃)

Tc : Cooling medium temperature (℃)

다. 품온예측 모델의 정확도 검토

설정한 예측모델의 정확도를 증명할 수 있는 가장 정확한 방법은 정확한 실험데이타와 비교하는 것이라고 일반적으로 소개되고 있으나, 지금까지는 냉수냉각에 대한 자료가 아직 미흡한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 유자를 대상으로 구형시료의 냉각예측모델을 Fig.2-12와 같이 실제 실험한 데이타와 비교 검토하였다.

Fig. 2-12에서 보는 바와같이 유자 표면에 있어서의 온도차는 30분 경과시, 계산치는 6.26℃, 실제 측정치는 6.30℃로써 약 0.6%, 1시간 경과 후는 각각 4.04℃ , 3.9℃로 약 3.6%의 오차를 보이므로써 상당히 정확도가 높음을 보여 주었다. 그리고 표면에서 1/5R 떨어진 지점에서의 1시간 후의 계산치는 4.53℃, 측정치는 4.80℃로써 약 5.6%를 보여 주었고 중심에서는 각각 5.31℃, 5.80℃로 8.4%의 오차를 보이므로써 표면에서 중심으로 갈수록 오차의 범위는 증가함을 알 수 있었다. 이는 예측 모델 개발시 동일 시료에서의 열물성치는 온도 변화에 관계없이 일정하며 또한, 시료 내부의 열전달은 일정한 열전달계수에 의해 전도되는 것으로 가정을 하고 있기 때문이며, 그 외에도 측정오차 등에 의한 것으로 여겨진다. 그러나 이러한 수준의 오차는 기존의 냉각시간 예측 모델을 제안한 Pham (1986), Cleland & Earle등(1982)이 보고한 공학적 최소오차인 ±10%범위에 훨씬 못미치는 것으로 설정 모델은 매우 정확함을 보여 주었다.

한편, Table 2-4는 본 예측 모델을 이용하여 유자의 크기에 따른 시료 내부의 부위별 계산치와 실제 측정한 온도와의 오차를 나타낸 것이다.

따라서 이와같은 실험결과로 보아 예냉 시 1℃온도를 내리는 데 소요되는 시간은 냉각매체온도, 냉각방법 및 처리조건에 따라 영향을 받으므로 시료의 초기온도 및 두께, 냉수온도, 표면열전달계수 등의 개선으로 비용 절감을 가져올 수 있을 것으로 사료된다.

Table 2-4. Difference between computed and measured temperature for hydro-cooled citrons

Size		Ti	Tc	tc	Bi	Computed			Measured	Difference
W(g)	D(cm)	(℃)	(℃)	(min)		R(I)	T	Tav	T	(%)
115.5 ± 0.5	6.10 ± 0.05	20.2	3.1	60	1.89	0.0000	5.31	4.50	4.70	+11.49
						0.0075	5.21		-	
						0.0150	4.94		-	
						0.0225	4.53		-	
						0.0300	4.04		3.70	+8.42
95.5 ± 0.5	5.50 ± 0.05	24.7	4.0	80	1.73	0.0000	4.83	4.55	4.90	-1.45
						0.0069	4.80		-	
						0.0137	4.70		-	
						0.0206	4.56		-	
						0.0275	4.39		4.50	-2.51
124.3 ± 0.5	7.00 ± 0.05	24.5	4.0	80	2.21	0.0000	6.34	5.45	6.10	+3.79
						0.0088	6.24		-	
						0.0175	5.93		-	
						0.0263	5.48		-	
						0.0350	4.96		5.00	-0.81
130.5 ± 0.5	7.50 ± 0.05	24.2	4.0	80	2.36	0.0000	6.96	5.80	7.00	-0.57
						0.0094	6.82		-	
						0.0188	6.42		-	
						0.0281	5.84		-	
						0.0375	5.15		5.80	-12.62
136.3 ± 0.5	7.90 ± 0.05	24.3	4.0	80	2.49	0.0000	7.54	6.12	7.30	+3.18
						0.0099	7.37		-	
						0.0198	6.88		-	
						0.0296	6.16		6.10	+0.97
						0.0395	5.33		-	
139.0 ± 0.5	8.00 ± 0.05	24.5	4.0	80	2.52	0.0000	7.72	6.22	7.60	+1.55
						0.0100	7.54		-	
						0.0200	7.03		-	
						0.0300	6.27		6.50	-3.67
						0.0400	5.39		-	

제 2 절 수세척에 의한 잔류농약 확인시험

1. 서 론

농약은 농작물의 생산에 막대한 공헌을 하지만 수확 후 식품에 남아 있는 잔류농약이 인체에 해가 되므로써 식품위생법상에서도 큰 문제로 되고 있어 현재 33종류의 농약에 대한 잔류허용기준이 설정되어 있는 실정이다.

그러나 이 잔류허용기준도 농약의 사용 실태에서 보면 일부에 지나지 않기 때문에 가정이나 급식시설 등에서 야채 및 과실의 잔류농약 제거가 문제시 된다. 일반적으로 농약은 종류에 따라서는 가열에 의해서도 분해가 되지 않으므로 과피를 제거하거나 또는 세척을 하므로써 농약의 우려를 예방하고 있다.

잔류농약 제거법에 대해서는 末永 및, 川城 등(1965)은 부엌용세제가 효과 있는 것으로 소개하고 있다. 또한 小野口(1963)도 모델시험으로 세제세정에 의한 양호한 제거 성적을 얻었다고 보고하고 있다. 또한, 후생과학연구(1968)에서도 과채류 등 식품에 잔류하는 농약의 실용적 제거 방법에 관한 연구를 하여 부엌용 세재가 효과있다는 것을 보고하고 있다(出浦, 1972).

한편, 국내 유자 재배에 사용되는 농약을 살펴보면 Table 2-5와 같이 살충제인 메치온유제(methidathion) 등 약 13종으로써 그 중에는 고독성 농약이 5종, 보통독성 농약이 8종이 있으며, 지역적 특성 및 사용 빈도에 따라 약 3 5종 정도가 이용되고 있는 실정이다.

그러나 본 연구에서는 분석방법이 확립되어 있거나 현재 유자 재배농가에서 가장 많이 이용하고 있는 고독성 농약인 메치온유제(methidathion), 오메톤액제(omethoate), 파라치온유제(parathion-ethyl), 아진포수화제(azinphos-methyl)에 대해 기 제작한 세척장치를 이용하여 수세척 후의 농약잔류량을 검토하였다.

Table 2-5. 유자 재배 시에 이용되는 농약

품 목 명	일 반 명	상 표 명	용 도	허용한도	비 고
메치온 유제	methidathion	스푸라사이드	깎지벌레	0.3 PPM	고독성
메카밤 유제	mecarbam	모폭스	살충제	-	고독성
디메토 유제	dimethoate	로고, 록숀	〃	1 PPM	보통독성
벤조메 유제	benzoximate	씨트라존	응애약	-	보통독성
디코폴 유제	dicofol	켈센, 디코폴	〃	1 PPM	〃
살비란 유제	chlorfenson	살비란	〃	-	〃
아미트 유제	amitraz	마이캇트	〃	-	〃
프로지 수화제	propargite	오마이트, 프로지	〃	-	〃
펜부탄 수화제	fenbutatin oxide	토큐, 펜부탄	〃	-	〃
치아스 수화제	hexythiazox	닛쏘란	〃	-	〃
오메톤 액제	omethoate	호리마트	굴나방약	0.2 PPM	고독성
파라치온 유제	parathion	파라치온	잎말이나방	0.3 PPM	고독성
아진포 수화제	Azinphos-methyl	구사치온	살충제	1 PPM	고독성

2. 재료 및 방법

가. 재료

(1) 생과

본 실험에 사용한 유자는 1994년 11월 초, 전남 고흥, 경남 거제 및 제주에서수확하여 서울 가락동 시장으로 운반된 황색 완숙과실을 사용하였다.

(2) 착즙액 및 유자절임

착즙액은 1994년 11월 초, 전남 고흥지방에서 수확한 황색 완숙과실을 수확즉시 현지에서 착즙한 것을, 그리고 유자절임은 착즙한 박을 이용하여 당절임한 것을 시료로 하였다.

(3) 세척제

사용한 세정제는 과채류용 염소계 살균소독제(KIRBYCHLOR Tablet, 반도약품) 및 가정용 과실세척제를 사용하였다. 과채류용 염소계 살균소독제인 KIRBY-CHLOR Tablet은 물 10ℓ 당 1정을 넣고 10분간 방치하여 희석한 것을 세척수로 사용하였으며, 가정용 과실세척제로는 시중에서 판매 중인 자연퐁(LG Co.) ,퐁퐁(LG Co.)을 사용하여 물 1ℓ당 2g, 1g 및 물 1.5ℓ당 1g씩 넣고 5분간 방치하여 희석한 것을 세척수로 사용하였고, 대조구로는 수돗물로 세척한 것을 이용하였다.

나. 세척 및 처리방법

기 제작한 Fig. 2-1과 같은 침지 및 살수겸용 세척장치를 이용하여 시료(‘95년 11월 초, 전남 고흥산) 5kg을 물 12ℓ(수온 15℃)중에 3분간 침지하거나, 또는 침지 후 살수하는 방법으로 세척하였다. 시료별 처리방법은 Table 2-6과 같다.

Table 2-6. Treatment method used in storage test of samples

Sample No.	Treatment method
A	Not pre-treatment
B	1st removal by immersion type washing with water
B-1	2nd removal by immersion type washing with water
C-1	Spraying type washing with water (nozzle ψ0.8mm, air velocity 0kg/㎠)
C-2	〃 (nozzle ψ0.5mm, air velocity 0kg/㎠)
C-3	〃 (nozzle ψ0.8mm, air velocity 3kg/㎠)
C-4	〃 (nozzle ψ0.5mm, air velocity 5kg/㎠)
D-1	Spraying & immersion type washing with KIRBYCHLOR Tablet (nozzle ψ0.8mm, air velocity 5kg/㎠)
D-2	By Spraying & immersion type washing with 0.2% liquid detergent for kitchen (nozzle ψ0.8mm, air velocity 5kg/㎠)
D-3	By Spraying & immersion type washing with 0.1% liquid detergent for kitchen (nozzle ψ0.8mm, air velocity 5kg/㎠)

다. 분석방법

(1) **장치** : Gas chromatograph : NPD(Nitrogen Phosphorus Detector)

(2) **시료 및 시액**

㉠ **용액 : 잔류농약 시험용**

㉡ **물 : 증류수**

㉣ 표준원액 :Ometoate(9.7㎎), Parathion(4.4㎎), Methidathion(2.2㎎), Azinphos-methyl(2.4㎎)을 10㎖ hexane에 녹인다.

(3) 시험 용액의 조제

㉠ 추출

시료 1㎏을 브렌더에 넣고 이에 물 30%를 함유한 아세톤을 100㎖넣어 5분간 균질화한 후 여과보조제를 깔은 흡입여과기로 여과한다. 잔류물은 다시 브렌더에 넣고 물 30%를 함유한 아세톤 50㎖를 넣고 5분간 균질화한 후 위와 같이 되풀이하여 여과한다. 여액을 미리 5% 염화나트륨용액 400㎖를 넣은 분액깔때기에 옮기고, 이에 20% 디클로로메탄함유 벤젠 100㎖를 넣어 1분간 심하게 흔들어 섞은 후 정치하여 디클로로메탄벤젠층을 분액깔대기에 취한다. 물층에 다시 20% 디클로로메탄함유 벤젠을 100㎖ 넣어 위와 같이 되풀이하여 디클로로메탄 벤젠층을 앞의 분액깔대기에 합쳐 물 100㎖로 씻는다. 디클로로메탄벤젠층을 무수황산나트륨 칼럼에 통과시켜 탈수하고 다시 칼럼을 벤젠 2㎖로 씻은 후 이를 40℃ 이하의 수욕상에서 감압하에 날려보내고 잔류물을 헥산 2㎖로 녹인다.

㉡ 정제

안지름 15㎜인 칼럼관에 활성탄:미결정셀루로오즈(1:10)의 혼합물 5g, 다음 무수황산나트륨 약 5g을 각각 벤젠에 현탁시켜 충정한 후 그 상단에 소량의 벤젠이 남을 정도까지 유출시킨다. 이 칼럼에 위의 농축액을 넣고 벤젠 150㎖로 용출한다. 용출액을 40℃이하의 수욕상에서 벤젠을 감압하에 거의 날려보내고 다시 실온에서 질소 가스로 벤젠을 완전히 날려보내고 즉시 잔류물을 1㎖의 아세톤에 녹여 일정량으로 하여 시험용액으로 한다.

(4) 계산법

STD양 : STD Area = X : Peak Area

$$X(mg/100mg) = \frac{STD양 \times Peak\ Area}{STD\ Area} \div Sample\ 양 \times 100$$

(5) 시험조작

GC의 분석조건은 Table 2-7과 같다.

Table 2-7. Conditions of GC for residual pesticides analysis

GC	Hewlett Packard 5890 series Ⅱ
Column	DB-210 capillary column
	(0.32㎜ × 30m, J&W Co., USA)
Injector temp.	250℃
Detector temp.	270℃
Oven temp.	220℃(hold 3min) - 3.0℃/min
	- 230℃(hold 45min.)
Carrier gas	Hellium, 15 psi
Split ratio	1 : 10
Detector	NPD (Nitrogen Phosphorus Detector)
Make-up	He 25㎖/min

3. 결과 및 고찰

국내 유자 재배에 사용되는 농약을 보면, 살충제인 메치온유제(methidathion) 등 약 13종(고독성 5종, 보통독성 8종)이 있으나 지역적 특성 및 사용용도에 따라 약 3 5종 정도 사용되고 있는 실정이나, 본 연구에서는 식품공전에 수록되어 있는 고독성인 메치온유제(methidathion, 스푸라사이드), 오메톤액제(omethoate, 호리마트), 파라치온유제(parathion-ethyl, 파라치온), 아진포수화제(azinphos-methyl, 구사치온)에 대해서만 조사 분석하였다. Fig.2-13은 메치온유제 등 4종에 대한 표준 chromatogram이다.

'94년 11월에 수확한 유자에 대하여 조사한 결과, Table 2-8에서 보는 바와같이 생과에 있어서는 고흥산 유자가 타 지역(거제산 및 제주산)에 비해 양호한 편으로 나타났으나, 잔류 허용범위(식품위생법, 국내산 밀감기준에 준한 것임)수준에는 훨씬 못미치는 실정으로 나타났다. 따라서 생과 자체를 보면 1차 수세척에 의해서는 상당한 량의 농약이 잔존하고 있음을 알 수 있으며 특히, 제주산의 경우는 허용기준치의 10 20배 이상의 수준이다. 이와같이 제주산이 타 지역산 보다 훨씬 높게 나타나는 이유는 열매가 생긴 후 수확시기까지 응애 및 병충해 방지를 위해 농약 사용빈도가 높았거나 또는 지역특성상 감귤 재배에 따른 환경적 2차오염에 의해 기인한 것으로도 추측해 볼 수 있다. 그리고 고흥산 유자를 가공한 유자차와 착즙액의 가공제품에서 보면, 껍질을 원료로 하는 유자청에서는 오메톤액제가 허용기준치보다 약 8.5배, 메치온 유제는 약 5배, 파라치온 유제는 약 8배로 높게 분석되었으나, 아진포수화제는 검출되지 않았다. 착즙액에 있어서는 오메톤 액제의 경우 허용기준치보다 약 5배, 메치온 유제는 약 4배, 파라치온 유제는 허용기준치 이하인 0.22ppm, 아진포수화제는 검출되지 않으므로써 껍질에 비해서는 다소 낮게 잔존하고 있음을 알 수 있었다.

한편, '95년 11월에 수확한 고흥산 유자를 대상으로 Table 2-6과 같이 처리한

시료별 메치온유제 등 4종의 잔류농약을 조사한 chromatogram은 Fig.2-14, 2-15, 2-16 및 2-17과 같다. 먼저, Fig. 2-13의 표준 chromatogram과 비교하여 보면 오메톤 액제 등 4종의 잔류농약 중 오메톤 액제와 아진포 수화제는 확실히 검출되지 않음을 확인할 수 있으나, 메치온 유제는 다소 유사한 시간 대에서 검출되었으나 확인은 하지 못하였다. 본 시험에서는 이를 메치온 유제로 예측하고 고찰해 보면, sample A, 즉 무처리한 유자에서는 메치온 유제(잔류량 :7.2ppm)만을 확인하였고, 그외의 질소-인 계의 유기물질이 다소 검출되었으나 확인할 수 없었다. 그리고 sample B, C-1 및 D-3에서도 마찬가지로 메치온 유제가 각각 5.2ppm, 1.8ppm, 0.7ppm수준으로 검출되었으며, 그 밖의 질소-인 계의 유기물질은 확인하지 못하였으며, 이러한 未知物質 중의 최대 잔류량은 19.7ppm수준으로 나타났다.

이러한 결과로 미루어 볼 때, 유자 세척시에는 침지식 보다는 수압이 높은 살수식이 농약제거에 다소 효과적이며, 반드시 세척 후에는 물기제거를 위한 공정이 필요하다는 것을 알 수 있으며 또한, 잔류농약 제거에는 가정용 세제가 상당히 효과가 있음을 확인할 수 있었다.

따라서 향후에도 유자에 대한 잔류농약시험은 사용농약의 정확한 정보에 의해 시험하여야 할뿐만아니라 정확한 측정방법의 정립을 위해서라도 지속적인 반복시험이 수행되어야 할 것으로 여겨진다.

제 3 절 요 약

본 장에서는 유자의 전처리 기법에 관한 연구로써 냉수냉각 및 세척을 위해 냉각조, 침지조 및 살수조를 직접 설계제작하여 장치에 대한 성능시험, 수냉각에 의한 냉각특성 시험 및 세척에 따른 잔류농약을 검토한 바, 그 결과는 다음과 같다.

1. 기본설계에 따라 제작한 시험용 장치의 냉각조에서 20℃의 물 0.42㎥를 1.5℃까지 냉각하는 데 필요한 열량은 약 7,770㎉/h이므로 실제 소요시간이 거의 2시간 걸리므로써 설계 시의 열량계산과 거의 일치됨을 확인하였다.
2. 냉수냉각에 있어 냉각시간에 대한 무차원화한 온도를 Semi-log로 Plot한 결과, Lag factor는 1.007 1.251 범위로, 냉각속도계수는 0.012 0.075 min.-1 (R2 = 0.997 0.893)범위로 공기냉각 시의 냉각속도계수 0.005min.-1(R2 = 0.999) 보다 크므로써 냉각속도가 빠르다는 것을 알 수 있었다.
3. 球形 시료의 냉각시간에 따른 내부 품온을 예측하기 위해 유한차분법에 의해 개발한 프로그램을 실제 측정치와 비교한 결과, +11.49% -12.62%의 오차범위를 보이므로써 비교적 정확하였다.
4. 본 연구에서는 고독성인 메치온유제(methidathion, 스푸라사이드), 오메톤액제(omethoate, 호리마트), 파라치온유제(parathion-ethyl, 파라치온), 아진포수화제(azinphos-methyl, 구사치온)에 대해 '94년산 유자를 대상으로 수세척 후의 잔류량을 분석한 결과, 생과에 있어서는 고흥산 유자가 타 지역(거제산 및 제주산)에 비해 양호한 편으로 나타났으나, 허용범위(식품위생법, 국내산 밀감기준에 준한 것임)보다 다소 높게 검출되었다.
5. 유자를 가공한 유자청과 착즙액에서 잔류농약 함량에 대해 살펴보면, 껍질을

원료로 하는 유자청에서는 오메톤 액제가 허용기준치보다 약 8.5배, 메치온 유제는 약 5배, 파라치온 유제는 약 8배로 높게 분석되었으나, 아진포수화제는 검출되지 않았다.

6. 또한, 세척시 침지식 보다는 분사식이, 세척후 물기를 제거하는 수단, 그리고 세척시 가정용 세제를 첨가하는 것이 잔류농약 제거에 상당히 효과가 있음을 확인하였다.

Table 2-8. Removal of residual pesticides in citron by washing[a])

(Unit : ㎎/100g)

Pesticides	Samples	Concentration	Tolerance[f])
Omathoate	Fruit Ⅰ[b])	0.040	0.2ppm
	Fruit Ⅱ[c])	0.226	
	Fruit Ⅲ[d])	0.248	
	Juice[e])	0.109	
	Citron-chung	0.174	
Methidathion	Fruit Ⅰ[b])	0.047	0.3ppm
	Fruit Ⅱ[c])	0.195	
	Fruit Ⅲ[d])	0.228	
	Juice[e])	0.126	
	Citron-chung	0.150	
Parathion-ethyl	Fruit Ⅰ[b])	0.039	0.3ppm
	Fruit Ⅱ[c])	0.475	
	Fruit Ⅲ[d])	0.611	
	Juice[e])	0.022	
	Citron-chung	0.257	
Azinphos-methyl	Fruit Ⅰ[b])	0.058	1.0ppm
	Fruit Ⅱ[c])	1.475	
	Fruit Ⅲ[d])	2.342	
	Juice[e])	-	
	Citron-chung	-	

a) Washed by spraying on the conveyer for about 3min.

b) Koheung

c) Keoje

d) Jeju

e) Juice extracted by Belt-pressing type extractor

f) By citrus of Food Sanitation Act

* Juice and Citron-chung was made from Koheung-citron

제 3 장 전처리조건별에 따른 유자의 저장중 품질변화

제 1 절 서 론

냉수냉각은 냉수를 냉각매체로 사용함으로써 피냉각물과의 열전도율이 공기에 비해 크기 때문에 냉각속도가 빠르고, 비교적 기계설비도 단순하며, 운전경비도 적어 예냉경비가 저렴하다는 이점이 있다. 미국에서는 일찍이 아스파라가스, 셀러리 등에 이를 실용화한 바가 있고, 현재는 당근, 셀러리, 옥수수, 복숭아 등의 많은 농산물에 널리 활용되고 있다. 또한, 일본은 냉수냉각에 관한 연구 보고가 다소 있으나 실용화에는 이르지 못하고 있는 실정이다. 이에 대한 연구는 이미 松田(1984)이 옥수수와 당근을 이용하여 살수·침지겸용식 냉각장치와 분사식 냉각장치에 의한 냉수냉각을, Zahradnik와 Reinhart(1972)는 사과의 예냉을 위해 In-stack hydrocooling기법에 대해, Hackert 등(1987)은 공기식 및 냉수냉각을 이용하여 broccoli의 냉각속도와 수분손실 함량에 대해 해석한 바 있고, Henry 등(1980)은 냉수냉각시 손상조절제를 사용하여 bell pepper의 저장시험을, Mohammed와 Sealy(1988)는 수확직후 수냉처리한 메론과 무처리한 메론을 대상으로 5 30℃ 범위에서 저장 후 품질변화를 조사한 것 등이 고작으로 냉수처리에 의한 예냉 연구는 그다지 수행한 바가 없는 형편이다.

따라서 본 연구에서는 냉수냉각장치 제작에 필요한 기초자료를 제공함과 아울러 침지식 냉수냉각에 의한 저장중 유자의 품질변화를 살펴본 결과를 소개하고자 한다.

제 2 절 재료 및 방법

1. 재 료

실험에 사용한 재료는 유자(*Citrus junos*)로써, 유자는 1994년 11월 1일, 전남 고흥군의 재배농가에서 직접 수확하여 15kg용 PVC상자에 담아 운반한 것을 재료로 사용하였다.

2. 전처리 및 저장

본 연구에 사용한 재료의 전처리방법과 저장시험 처리구는 Table 3-1과 같다. 즉, 유자를 실온(약 15℃수준)에서 3일간 방치한 다음 15℃의 수조에서 10분간 침지 후, 다시 실온에서 3일간 방치한 시료(시료 A)와 5℃ 침지조에서 30분간 수냉처리 후 물기를 제거한 것(시료 C)으로 구분하여 10±0.5kg씩 PVC container에 담아 저장하였다. 이와같이 수처리 후의 시료는 무처리한 유자(시료 B)와 함께 각각 5℃ 및 15℃의 저장고에 보관하면서 실험에 사용하였다.

3. 측정 및 시험방법

가. 이화학적 성분분석

중량감소는 초기중량에 대한 감소중량을 백분율로 나타내고, 표면색깔은 색차계(CHROMA Meter, CR-200, Minolta Co., Japan)로 유자의 중간 옆부위, 꼭지 및 밑부분을 각각 5회씩 Hunter L,a,b를 측정하여 산술평균하였다. 그리고 수분함량은 105℃ 상압건조법으로, 산도는 0.1N NaOH용액의 소비㎖를 구연산으로 환산하였으며, 가용성고형물은 굴절당도계(No.501, N.O.W.Co., Japan)로, pH는 pH

meter(720A, ORION Co., Japan)로 각각 측정하였다.

Table 3-1. Treatment methods for the storage test of citron

Sample	Treatment condition
A	Predrying for 3 days at 15℃ → soaking for 10min in water bath of 15℃→ dried for 1 day at 10℃→ storage at 5℃ and 15℃
B	No pre-treatment → storage at 5℃ and 15℃
C	Hydrocooling of 5℃ → removing residual water → storage at 5℃ and 15℃

나. 미생물시험

(1) 시료의 조제

저장된 시료의 포장부위를 70%에탄올로 세척 및 소독한 후 화염 살균한 가위로 포장재를 절단한다. 이 후 미리 무게를 잰 멸균 0.85% 생리식염수에 10g의 시료를 넣어 균질화한다. 균질화된 시료는 사전에 준비한 9㎖의 희석액이 있는 cap tube에 취하여 10배로 희석하여 희석배수를 만든다.

(2) 총균수

희석된 시료를 살균한 피펫으로 1㎖ 취하여 접종한다. 총균수 측정에 사용한 배지는 PCA(Plate Count Agar)이며, 접종한 페트리디쉬에 약 15㎖씩 분주하여 35℃에서 24 48시간 증식 후 생성된 집락을 계수, 희석배수를 감안하여 시료 1g당의 총균수를 구하였다.

다. 호흡속도 측정

Couture 등(1990)의 방법을 이용하여 측정하였다. 즉, 직접 제작한 아크릴 용기에 측정할 시료를 넣고 온도별에 따라 일정시간 경과 후의 포집된 CO_2가스를 GC분석용 주사기를 이용하여 500㎕를 취한 다음, Gas chromatographic(Shimadzu GC- 15A, Japan)을 이용하여 아래와 같은 조건에서 측정하였다.

Column	Carbosieve S-Ⅱ(80 100mesh)
Injector temp.	230℃
Detector temp.	230℃
Oven temp.	35℃(hold 6min) - 32℃/min - 220℃(hold 6min)
Detector	TCD
Carrier gas	He
Injection volumn	0.5 ml

라. 온도측정

유자의 부위별 온도측정은 Hackert 등(1987)의 방법에 따라 냉각과정의 온도변화를 0.3mmΦ copper-constantan 열전대를 사용하여, 자동온도기록계(Data Logger, Model : DIGI-STRIP Ⅲ, USA)로 1분 간격으로 연속 측정하였다.

제 3 절 결과 및 고찰

1. 중량감소의 변화

유자의 처리조건에 따른 저장온도별 중량감소율 변화를 Fig. 3-1에 나타내었다. 먼저, 저장온도 15℃에서 무처리한 유자 B를 비롯한 모든 시료에서 저장 2주째 부터 5%이상의 증가를 보이면서 저장기간의 경과에 따라 저장 8주 후까지 거의 선형적으로 서서히 증가하여 모든 시료에서 약 20% 이상으로 증가하였고, 중량감소율은 예건처리하여 침지한 시료 A가 다소 낮게 나타났으나 타 시료에 비하여 거의 차이는 볼 수 없었다. 그리고 저장온도 5℃에서는 저장 2주째 까지는 시료 A가 5.06%, 시료 B는 5.45%, 시료 C는 6.14%로 비교적 낮은 중량감소율을 보였으나 저장 8주후 부터는 10 12% 수준으로 나타났다. 이와같이 수냉처리한 시료 C에서 중량감소가 큰 이유는 유자표면에 부착되어 있는 잔류물기가 증발하기 때문이다.

이와같은 결과를 미루어 볼 때, 일반적으로 상치와 당근과 같은 야채류에 있어서의 중량감소는 저장온도가 낮을수록, 수냉처리를 하므로써 어느 정도 방지할 수 있으나 유자와 같은 과실류에 있어서는 저장온도에 따른 중량감소의 차는 확실히 나타나지만 냉수처리에 의한 효과는 그다지 크게 나타나지 않음을 볼 수 있었다.

2. 수분함량의 변화

일반적으로 원예농산물은 수확시 대략 90 95%의 수분을 함유하여 신선도를 유지하나 수확 후에는 수분의 공급이 차단되고 호흡과 증산작용에 의해 수분이

감소하여 중량감소와 동시에 조위현상이 일어나 최후에는 부패되어 버린다(表 등, 1964). 이러한 이유에서 수냉처리의 효과를 실증하기 위해 무처리한 유자 B와 냉수처리한 유자 A 및 C의 저장중 수분함량 변화를 검토한 결과를 Table 3-2에 나타내었다. 즉, 유자의 수분함량 변화는 저장 5℃에서는 저장 1주후 무처리한 시료 B에서 3%이상의 수분감소를 보였으나 전처리한 시료 A 및 수냉처리한 시료 C는 저장 7주 까지도 약 1 2% 정도로 거의 변화가 없는 것으로 나타났다. 또한 저장 15℃에서는 시료 A 및 B에서는 저장 4주째 3 4% 정도의 수분감소를 보였으나 수냉처리한 시료 C는 감소경향이 거의 없음을 보여 주었다.

이와같은 결과로 볼 때, 시료 A 및 C의 중량감소는 냉수처리에 의한 잔류물기의 증발은 급속히 일어나지만 유자 자체의 수분함량 변화는 무처리한 시료 B에 비하여 다소 낮으며, 더우기 저장온도 5℃에서는 거의 외관적 손상이 없는 것으로 보아 냉수처리의 효과가 있음을 알 수 있었다.

3. 색택의 변화

저장 중 유자표면에 있어서의 색택 변화를 살펴보기 위해 색차계로 측정한 결과를 Fig. 3-2에 나타내었다. 전반적으로 Hunter L 및 b값은 처리조건에 따라 다소간의 차는 있었으나 전반적으로 다소 감소하는 경향을 나타낸 반면, a값은 저장기간의 경과에 따라 증가하는 경향을 보여 주었다. 즉, 밝기를 나타내는 L값은 모든 처리구에서 저장 3주째에 약간 떨어지는 경향을 보였으나 이 중에서도 수냉처리한 시료 C가 비교적 변화율이 낮았으며, 황색의 정도를 나타내는 b값도 무처리한 시료 B는 저장 초기에는 서서히 증가하다가 저장 2주째부터 감소하는 경향을 보였고 예건처리한 시료 A는 초기부터 감소하였으나 수냉처리한 유자 C는 타 시료에 비해 변화속도가 매우 느린 것이 특징적이었다. 그리고 적색을 나타내

는 a값은 모든 처리구에서 저장기간의 경과에 따라 증가하는 추세를 보였으나 수냉처리한 유자 C는 시료 B 및 A에 비해 증가폭이 다소 느리게 나타나 변색의 정도가 타 시료에 비해 느리다는 것을 알 수 있었다.

4. 화학적 품질변화

유자 저장 7주 동안의 pH, 산도 및 가용성고형분의 변화를 Table 3-3에 나타내었다. 먼저 pH의 변화를 살펴보면, 저장 초기 pH값은 처리조건에 관계없이 3.24 3.27수준으로 나타났으며, 5℃ 저장의 경우 무처리한 시료 B에서는 완만한 감소경향을 나타내어 저장 7주후 3.08인 반면에 수냉처리한 시료 C는 저장 6주후 3.24로 거의 변화가 없는 것으로 나타났다. 그리고 15℃ 저장에서는 대체적으로 감소의 폭이 5℃보다는 다소 빠르나 처리조건에 관계없이 모든 처리구에서 유사한 경향으로 감소하였다. 그리고 산도의 변화는 5℃저장에 있어 저장 7주후 A, B, C처리구의 산도가 각각 3.55%, 3.83% 및 3.36%로 나타나 무처리구인 B의 경우가 타 처리구에 비해 약간의 미미한 증가를 보였으나 처리구에 따른 큰 차는 볼 수 없었으며 15℃ 저장의 경우에도 유사한 경향을 보여 주었다.

한편, 과실의 품질에 있어 중요한 인자 중의 하나인 가용성고형분 함량의 변화를 살펴본 결과, 처리구별 초기값은 9.4 9.7°Bx.로, 5℃저장 7주후에는 10.0 10.2°Bx.로 약간의 차이를 보였으나 15℃ 저장에 있어서는 무처리 시료 B가 저장 7주후 12.4°Bx.로 증가한 반면에 수냉처리한 시료 C와 예건처리한 시료 A는 저장 7주후 11.6°Bx.로 시료 B보다 다소 적게 증가한 것으로 나타났다.

이와같은 결과로 볼 때, pH, 산도 및 가용성고형분함량의 변화는 전처리조건보다 저장온도의 영향이 큰 것으로 여겨지며, 특히 유자는 저장중 저온에서는 화학적 변화가 그다지 크지 않으며 저장온도가 높을수록 증가한다는 것을 확인하였

다.

5. 미생물 조사

보통 0℃부근으로의 급격한 온도저하는 대장균, *Psedomonas aeunginosa*, *Salmonella* spp.등 중온균에 대하여 사멸 또는 치사적 효과를 나타내어 완만한 온도저하에 비해 중·저온 균수의 감소에 매우 효과적인 영향을 미칠 수 있는 것으로 알려져 있다(Silliker, 1980). 저장중 처리조건별에 따른 시료의 총균수 변화는 Table 3-4와 같이 수확후 수냉처리를 하지 않은 시료에 비해 처리한 시료군이 낮은 초기미생물수와 저장중 느린 증식속도를 나타내어 예냉이 초기미생물수의 감소와 성장에 억제 효과가 있음을 알 수 있었다. 5℃저장에 있어 수냉처리군의 초기총균수는 9.5 7.5×10¹cfu/g를 나타낸 반면, 무처리군은 1.2×10²cfu/g으로 초기 미생물수에서 다소 차이가 있음을 볼 수 있었고, 저장기간의 경과에 따라서도 크게 증가하지 않는 것으로 나타났다. 또한, 15℃ 저장 시에서도 5℃저장시와 유사한 경향을 나타내어 수냉처리구에서 초기 미생물수의 감소를 나타내었다.

6. 호흡속도

수확 후 과채류의 생리현상은 조직 내의 기존물질의 분해작용, 즉 호흡작용과 증산작용으로 인하여 발아, 발근, 시듦, 후숙, 조직의 연화 또는 경화 등 여러 형태로 품질이 저하된다. 이와 같은 수확 후의 호흡량은 과채류의 종류 및 품종, 숙도, 저장환경조건 등에 따라 차이가 있으나 대체로 생장이 왕성하고 저장력이 약한 것 즉, 식물의 영양체가 바로 수확의 대상이 되는 엽채류의 호흡량은 근채류에 비해 훨씬 크며 과채류는 일반적으로 그 중간 수준으로 보면 된다.

Table 3-5는 유자를 대상으로 저장온도별에 따른 호흡속도를 측정한 것으로, 유자는 비교적 낮은 온도인 10℃범위에서는 5℃에 비하여 약 2.2배, 15℃에서는 약 3.4배, 20℃범위에서는 약 4.1배의 호흡속도를 보여 온도상승에 따른 호흡속도는 증가하였으나 증가경향은 낮은 온도 구간에서 더 크게 나타났다. 이는 양상치 및 표고버섯에 있어 시험한 결과, 양상치의 호흡속도는 0℃에 비해 25℃의 경우 4배 이상 증가하였고 Q10은 저온측에서 온도상승에 따른 호흡속도 증가가 더 크게 나타났다는 보고와 유사하였다. 한편 Fig.3-3은 저장온도 15℃에서의 처리구별에 따른 유자의 호흡속도를 비교한 것으로, 수확후 무처리한 유자의 초기 호흡율은 184.31㎎·CO2/㎏·hr로서 저장 2일째까지는 비교적 높은 값을 유지하다가 3일째부터 급격히 떨어진 반면에 수냉처리한 유자C는 저장 1일째 호흡량이 무처리구의 약 1/2 수준인 103.63㎎·CO2/㎏·hr으로 수냉효과가 호흡억제에 상당한 영향을 미치는 것으로 나타났으며, 이는 5℃ 수냉처리에 의한 낮은 품온으로 인해 자체 호흡속도가 감소했기 때문인 것으로 판단되었다. 그러나 저장기간의 경과에 따라 수냉처리한 유자의 품온 상승과 더불어 저장 3일째에는 73.44㎎·CO2/㎏·hr으로 다소 증가하였으나 타 처리구에 비해 다소 낮은 호흡량으로, 이러한 경향은 지속적으로 낮은 호흡을 하고 있음을 보여 주었다.

이와 같은 결과로 볼 때, 냉수처리에 의한 유자는 저장중 잔류물기에 의해 유자 자체의 수분함량 감소는 무처리한 시료에 비하여 거의 없으며, 더우기 저장온도 5℃에서는 거의 외관적 손상이 없고 또한, 색택변화 및 pH, 산도 및 가용성고형분 함량 등의 화학적 변화가 저장 2개월까지도 거의 나타나지 않는 것으로 보아 냉수처리의 효과가 저장성 증대에 상당한 효과가 있음을 알 수 있었다.

Table 3-5. Respiration rate of samples by storage temperature

Temperature(℃)	Respiration rate (㎎ CO_2/㎏·hr)
5	33.74a
10	74.85b
15	113.87c
20	138.76d

All values are means of triplicate determinations.
a,b,c,d Means with same superscripts are not significantly different ($P<0.05$).

제 4 절 요 약

직접 설계한 냉각조, 침지조 및 살수조를 갖춘 냉수냉각 시스템에서 수냉처리에 의한 농산물의 선도유지 및 저장효과를 살펴보기 위해 유자를 시료로 수확 후의 저장기간별 품질변화를 조사하였다. 그 결과, 저장온도에 따른 처리구별 저장시험에서 처리조건에 따른 중량감소율은 모든 시료에서 저장온도 15℃에서 저장 7주후 까지는 선형적으로 서서히 증가하여 약 22 23%수준을, 저장온도 5℃에서는 저장 8주후에 10 11%의 중량감소율로 저장온도에 따른 중량감소의 차는 확실히 나타나지만 수냉처리의 효과는 그다지 크게 나타나지 않았으며, 수분함량 변화는 무처리구(시료A)에서 5℃저장, 1주후 3%이상의 수분감소를 보였으나 수냉처리구(시료C)에서는 저장 7주 까지도 약 1 2% 정도로 거의 변화가 없는 것으로 나타났다. 그리고 저장 초기 pH 및 산도는 무처리구의 경우, 저장온도에 따라 타 처리구에 비해 미미한 변화를 보였으나 큰 차는 볼 수 없었고, 가용성고형분 함량의 변화는 5℃저장에서는 처리조건에 관계없이 약간의 증가를 보였으나 15℃ 저장에 있어서는 무처리 시료가 저장 7주후 12.4°Bx로 증가한 반면에 수냉처리한 시료와 예건처리한 시료는 저장 7주후 11.6°Bx로 다소 적게 증가하였다. 색택변화도 수냉처리한 유자는 무처리한 유자에 비해 저장기간의 경과에 따라 증감속도가 다소 느리게 나타났으며, 저장중 처리조건별에 따른 총균수의 변화는 수냉처리를 하므로써 초기 미생물 수의 감소와 성장 억제에 효과가 있음을 확인하였다. 또한, 15℃ 저장시 수냉처리한 유자의 호흡량은 무처리한 유자에 비해 약 1/2 정도 낮은 103.63㎎·CO2/㎏·hr로 나타났다.

제 4 장 유자과즙의 저장조건 및 산지별 품질특성 조사

제 1 절 서 론

감귤류의 일종인 유자는 풍부한 비타민 C와 무기물 및 약 4% 정도의 구연산을 함유하는 알카리성 과실로서 액즙이 풍부하고 향기가 좋아서 산미료로 요리에 이용되거나 유자청 제조 등에 이용되고 있으나 신맛이 강해 생식용으로는 이용되지 않는다. 유자는 일반적으로 감귤에 비해 내한성이 있어 우리나라에서는 제주를 비롯한 고흥, 거제 등의 남해안 일대에서 주로 생산되고 있다. 유자의 국내 생산 현황은 1989년도에 약 1만톤 정도였으나 최근 약 1만 5천톤 정도로 추정되고 있으며 가공 이용면에 있어서는 주로 관상용 또는 가정에서 유자차를 만들거나 소규모의 가공공정을 통하여 단순 1차 가공제품인 유자청을 제조하는데 그치고 있는 실정으로 전체 유자 가공량은 매우 미약한 편이다(정 등, 1994; 농림수산부, 1995). 최근 국민 식생활 양식의 변화와 건강에 대한 관심이 증대되어 자연식 또는 천연식품의 가공품으로 선호도가 증대되는 경향을 나타내고 있고 UR의 대처품목으로 각광을 받기 시작하면서 유자에 대한 연구와 새로운 가공 및 음용 방법에 관한 연구의 필요성이 대두되고 있다.

그러나 현재까지 유자에 관한 연구는 일반성분 및 유리당(정, 1974), 아미노산(정, 1972), 유자씨의 지질성분에 관한 연구(小林益男 등, 1985), 유자 숙성중의 색소 및 색조에 관한 연구(近雅代 등, 1987)와 솔비톨 첨가에 의한 유자청의 품질 향상에 관한 연구(차 등, 1990) 등이 있을 뿐이며, 감귤류의 과즙을 이용한 가공공정이나 저장 중에 미생물의 작용 및 과즙 성분간의 반응에 의한 갈변

현상에 대한 보고들이 있는 반면 유자과즙에 대한 국내의 연구는 아직까지 다양하지 못해 착즙방법에 따른 유자과즙의 향기성분에 관한 연구(정 등, 1994), 착즙과즙에 따른 유자과즙의 품질비교(정 등, 1994) 등이 보고되어 있는 실정이다.

따라서 본 연구는 유자과즙과 유자를 이용한 제품개발시 기초자료로써 활용하기 위하여 국내 주된 생산지역인 제주, 고흥, 거제 지방의 유자를 수거한 후, 산지별 유자의 특성을 파악함과 아울러 밸트식 착즙법에 의해 착즙한 유자과즙의 저장성 증대를 위한 수단으로 5℃ 저온저장 및 -20℃ 동결저장 시의 품질특성을 비교 분석하였다.

제 2 절 재료 및 방법

1. 재료

가. 생과

본 실험에 산지별 유자의 특성을 살펴보기 위해 사용한 유자 생과는 1994년 11월, 전남 고흥, 경남 거제, 제주에서 수확한 황색 완숙과실을 수확 즉시 5℃로 저온저장하여 운반한 것을 같은 온도에서 보관하면서 실험에 사용하였다.

나. 착즙액

실험에 사용한 유자 착즙액 중, 1차년도 실험에서는 1994년 11월, 전남 고흥지방에서 수확한 황색 완숙과실을 수확 즉시 현지에서 착즙하여 5℃에서 1년간 저온저장한 원액(착즙액Ⅰ)과 1995년 11월 전남 고흥지방에서 수확한 황색 완숙과실을 수확 즉시 착즙한 것(착즙액 Ⅱ)을, 2차년도 실험에서는 '95년 11월 초에 수확하여 밸트식 압착기로 착즙한 유자과즙을 갈색병에 충진하여 5℃ 저온저장한 것과 흰색 PET용기에 담아 -20℃의 정지공기식 동결법에 의해 동결하여 보관한 것을 시료로 사용하였다.

2. 유자음료의 제조

착즙액 Ⅰ과 Ⅱ를 각각 착즙원액 50g에 물 450g을 가하여 10%로 희석한 후 Table 4-1과 같이 설탕과 고과당의 당첨가비를 달리하여 착즙액 Ⅰ을 원료로 한 과즙음료 3종류와 착즙액 Ⅱ를 원료로 한 과즙음료 3종류 등 모두 6종류의 유자음료를 제조하였다.

Table 4-1. Formula of citron beverage

(unit: g)

Material \ Sample	Ⅰ-A	Ⅰ-B	Ⅰ-C	Ⅱ-A	Ⅱ-B	Ⅱ-C
Citron juice	50	50	50	50	50	50
Water	450	450	450	450	450	450
Sugar	25	50	37.5	25	50	37.5
High fructose	50	25	37.5	50	25	37.5

Ⅰ: Juice stored for 1 year at 5℃ after extraction

Ⅱ: Juice extracted immediately after harvest

3. 유자의 품질측정

가. 일반성분 분석

일반성분은 AOAC방법(1990)에 준하여 수분은 상압가열 건조법, 지방은 Soxhlet법, 단백질은 Micro-Kjeldahl법, 회분은 직접 회화법으로 분석하였고, 총당 및 환원당은 Somogyi변법에 의한 포도당으로 측정하였으며, 가용성 고형분은 굴절당도계(No.501, N.O.W. Co., Japan), 색도는 색차계(No.1856, UC 600-IV, SEI SAKU SHO LTD, Japan)를 이용하여 측정하였다. 그리고 pH는 pH meter(No.220 Corning Co. U.S.A)로, 산도는 0.1N NaOH용액으로 pH 8.0이 될 때까지 적정하여 NaOH용액의 소비된 용량(ml)을 구한 다음 구연산으로 환산하였고, 아미노태 질소는 착즙한 원액과 희석하여 제조한 쥬스에 한하여 포르몰태 질소법(보건사회부, 1992)에 의해 측정하였다.

나. 비타민 C의 측정

비타민 C는 유자의 씨를 제거하고 파쇄한 원료를 희석, 추출, 정용한 후 HPLC(Waters U6K, U.S.A.)로 측정하였는데, 추출용매로는 5% metaphsphoric acid를 사용하였다. HPLC의 분석조건은 Table 4-2와 같다.

Table 4-2. Conditions of HPLC for Vitamin C analysis

Column	YMC-Pack Polyamine Ⅱ(4.6x250mm)
Detector	Ultra violet(UV) 254nm
Mobile phase	Acetonitrile/50mM $NH_4H_2PO_4$
	(70:30 % v/v)
Flow rate	1.0ml/min
AUFS	0.16
Injection volum	20㎕
Column temp.	40℃

다. 유리당 분석

유자의 씨를 제거하고 파쇄한 원료를 희석, 추출, 정용한 후 HPLC(Jasco 851- AS, Japan)로 정량하였으며, 이 때 시료의 추출용매로는 50% ethanol을 사용하였다. HPLC의 분석조건은 Table 4-3과 같다.

Table 4-3. Conditions of HPLC for free sugars analysis

Coloumn	Carbohydrate analysis column
Detector	Refractive index(RI)
Mobile phase	CH_3CN : H_2O(80:20)
Flow rate	1.0㎖/min
Chart speed	0.5㎝/min
Injection volume	10㎕

라. 지방산의 분석

유자의 씨를 제거하고 파쇄한 원료 100g을 methanol:chloroform=1:1로 만든 용매 100ml로 지방을 추출, 농축한 후 benzene과 0.5N-NaOH/methanol을 가하여 검화시킨 후 14% BF_3/methanol을 사용하여 지방산 메틸에스테르를 얻어 hexane으로 추출한 후, gas chromatograph(Varian 3400, U.S.A.)를 이용하여 분석하였다. 표준 물질로는 Oil Reference Standard Aocs No.3(Sigma, U.S.A.)를 이용하였으며 GC의 분석조건은 Table 4-4와 같다.

마. 아미노산 분석

시료 5g을 ampoule에 넣은 후 6N HCl용액 15ml를 가하여 N_2 gas로 30초간 충진 밀봉시킨 후 110℃에서 24시간 가수분해한 다음 냉각하여 증류수 50ml로 정용, 이를 0.45㎛ membrane filter로 여과된 유리아미노산 시료 20㎕를 취하여 각 tube(6x50㎜)에 넣고 50-60㎜ torr가 되게 진공건조(Waters PICO-TAG vacuum workstation, U.S.A.)한 다음, methanol:water:triethylamine(2:2:1)용액 30㎕를

Table 4-4. Conditions of GC for fatty acids analysis

Column	HP20M capillary column
	(25m x 0.32mm x 0.3㎛)
Initial column temp.	160℃
Final column temp.	220℃
Oven temp.	100℃(hold 1min)-
	5℃/min-220℃(hold 15min)
Carrier gas	Hellium, 12psi
Make-up gas	Nitrogen, 30ml/min
Detector	Flame ionization detector(FID)
Injector temp.	230℃
Detector temp.	250℃

첨가하여 2차 건조시켰다. 이것을 유도체 시약(methanol:water:Triethy-amine: phenyl iso-thiocyanate = 7:1:1:1) 30㎕를 가하여 20분간 방치한 후 3차 건조한 다음 methanol 30㎕를 첨가하여 진공 건조하고 유도체화하여 완충용액(Sodium acetate buffer, pH 6.4) 300㎕를 넣어 혼합한 후 10㎕씩 주입하여 HPLC(Jasco PU-980 Pump, HG-980-30 high pressure gradient module, 851-AS autosampler, UV-975 UV/VIS detector, 807-IT integrator, Japan)를 이용하여 분석하였다. 표준 물질로는 amino acid standard H(Pierce, U.S.A.)를 이용하였으며 HPLC의 분석조건은 Table 4-5와 같다.

Table 4-5. Conditions of HPLC for free and total amino acids analysis

Column	Picotag column(Waters, 3.9x150㎜)
Detector	Ultra violet(UV) 254㎚
Mobile phase A	0.14M sodium acetate buffer(pH 6.4)
Mobile phase B	60% acetonitrile
Flow rate	1.0㎖/min.
Column temp.	40℃

4. 향기성분의 분석

유자 착즙액의 향기성분 분석은 Likens-Nickerson 장치를 이용한 연속 수증기 증류 추출법과 용매 추출법인 Dichloromethane 추출법을 이용하여 Table 4-6과 같은 조건에서 분석하였다. 먼저, Likens-Nickerson 추출법에 있어서는 향기성분을 포집하기 위하여 증류수 400㎖를 1ℓ의 round flask에 넣고 여기에 유자 착즙액 50㎖를 가하여 n-pentane/diethyl ether 혼합용매 50㎖(2:1, v/v)로 2시간 동안 향기성분을 추출하였다. 이 추출액에 무수황산 나트륨 2g을 가하고 냉장고에서 12시간 방치하여 탈수한 후, 질소 기류하에서 500㎕로 농축하였다. 그 중 1㎕를 정확히 취하여 gas chromathography(Shimazu QP-1000A, Japan)를 이용 분석하였다. 이 때 injector port와 detector port의 온도는 각각 230℃ 및 250℃로 하였으며, column의 온도는 40℃에서 3분간 유지한 다음 4℃/min씩 230℃까지 승온시켰다. 이동상 가스로는 수소와 공기를 혼합해서 사용하였으며, injector port의 압력은 0.9kg/㎠으로 고정하였고, injector port의 분할비율은 1:50으로 조절하였다. Detector로는 FID를 사용하였으며, 이 때 보충기체로서 헬륨을

35cc/ min씩 공급하였다. GC/MS의 조건은 GC와 동일하게 하였으며 진공도는 3.5 ×10-6 torr, gain은 2.5, mass scale은 10으로 하였고 chart speed는 1㎝/min, 질량의 범위는 40 300, scan speed는 2초로 하였다. 향기성분의 확인은 표준 index물질로서 n-alkanes(Aldrich, USA)의 머무른 시간과 비교하거나 mass spectral data를 이용하였다. 그리고 Dichloromethane 추출법에서는 시료 100g을 dichloromethane 100㎖로 2회 추출한 후 무수황산나트륨 10g을 가하여 4℃에서 12시간 방치한 후 여과하여 감압 농축한 뒤 전자와 동일한 조건으로 분석하였다. 향기물질의 확인은 표준 index물질로서 n-alkanes (Aldrich, USA)의 머무른 시간과 비교하거나 mass spectral data를 이용하였다.

Table 4-6. Operating conditions of GC-MS assay for volatile components in citron juice

GC	
Instrument	Shimadzu QP-1000A, Japan
Injector temperature	230℃
Detector temperature	250℃
Pressure	0.9kg/cm2
Column	HICAP(BP-20 Capillary column: 0.22㎜ i.d.×50m in length) wall coated with polyethylene glycol, film thickness o.25㎛
Carrier gas	H2(0.7), Air(0.6)

Split ratio	1:50
Detector	FID
Oven temperature	40℃(hold 3min)- 4℃/min- 230℃

MS

Instrument	Shimadzu GC-MS QP-1000A, Japan
Ion source temperature	250℃
Ionization Voltage(EI)	70eV
Ion source pressure	3.5×10-6torr
Mass Range	40 300m/e
Scan speed	2 second

5. 관능적 평가 및 통계처리

착즙액 I과 착즙액 II로 당비를 달리하여 만든 6가지 유자음료를 5℃ 상태로 제시하여 색, 향, 맛, 전반적인 기호도를 평가하였다. 관능검사 요원의 구성은 한국식품개발연구원의 연구원 30명을 무작위로 선정하여 5점 기호척도법으로 유자음료의 관능평가를 실시하였다. 그리고 본 실험결과의 유의성 검증은 분산분석 (analysis of variance, ANOVA) 및 Duncan의 multiple range test를 통하여 $p<0.05$에서 유의적인 차이를 검정하였다.

6. 착즙회수율 측정

일정한 중량의 생유자를 정확히 칭량하여 각각의 착즙방법에 따라 착즙한 과즙을 3,000rpm, 10분간 원심분리한 다음, 펄프분 등의 침전물 및 오일 부상물 등을 제거한 최종 과즙을 전체 유자 중량에 대한 백분율로 표시하였다. 그리고 본 실험에 이용한 착즙장치 및 방법은 다음과 같다.

(1) 회전식 마쇄과즙착즙기 : 전과를 세척하여 마른 헝겊으로 잘 닦아 절단한 후 마쇄하여 0.5㎜ 착즙용 스크린에 의해 회전수 1600rpm으로 회전시켜 착즙한 다음, 100mesh의 여과망을 통과시켜 시료로 하였다.

(2) 압착식착즙기 : 전과를 세척하여 마른 헝겊으로 잘 닦아 전과의 밑부분을 4㎝정도의 크기로 +자형으로 잘라 미세한 망사에 싸서 강판 덮개로 압착한 다음, 100mesh의 여과망을 통과시켜 시료로 하였다.

(3) 밸트식착즙기: 세척하여 마른 헝겊으로 잘 닦은 전과를 폭 150㎜, 길이 4.5m의 우레탄 재질의 밸트 (VOLTA FOOD BELTS, Model: FMW-4.0,U.S.A.)를 사용하여 착즙하였다. 착즙한 과즙은 100, 80mesh의 진동여과기를 통과시켜 시료로 사용하였다.

제 3 절 결과 및 고찰

1. 산지별 및 저온저장에 따른 품질특성 비교

가. 일반성분 분석

제주, 거제, 고흥산 생유자와 벨트식 착즙법을 이용한 고흥산 유자 착즙액의 일반성분을 측정한 결과는 Table 4-7과 같다. 산지별 생유자의 일반성분을 측정한 결과는 수분, 지방의 함량은 비슷하나, 단백질과 환원당 및 탄수화물은 고흥산 유자가 높은 함량을 나타내며 회분은 제주산 유자가 가장 낮은 함량을 나타내었다. 착즙액의 일반성분을 측정한 결과는, 1년간 저장하는 동안 지방, 단백질, 회분, 환원당, 탄수화물 등의 성분은 큰 변화를 보이지 않았으나, 수분의 함량은 3% 정도 증가하였으며 단백질의 함량은 0.1%정도의 감소를 나타냈다.

pH, 산도, 가용성 고형분 및 비타민 C를 측정한 결과(Table 4-8), 생유자에서 제주산의 경우 낮은 pH와 높은 산도를 보였으나, 가용성 고형분과 비타민 C는 고흥산이 가장 높은 함량을 나타냈다. 비타민 C와 가용성 고형분은 음료 제조에 있어 중요한 성분으로(한국공업표준협회, 1989) 이 결과로 고흥산이 음료로서 제조하기에 더 좋은 조건을 갖고 있음을 알 수 있다. 당산비(°Brix/acid)는 거제산이 가장 높고 제주산이 가장 낮았는데, 이는 거제산의 당도가 높고 제주산의 당도가 낮기 때문이 아니라 산도의 차이에서 기인함을 알 수 있었다.

착즙액을 사용하여 1년간 저장하면서 실험한 결과, pH는 증가하고, 산도, 가용성 고형분, 비타민 C 및 당산비(°Brix/acid)는 감소 되었는데 특히 비타민 C는 50% 이상 감소되었다. 1년간 저장함에 따라 가용성 고형분의 함량이 낮아지는 것은 수분이 증가됨에 따라 상대적으로 나타나는 결과라 할 수 있겠다.

한편, 생유자의 색도를 측정한 결과(Table 4-9), 밝기를 나타내는 L값과 황색

도를 나타내는 b값 모두 거제산이 가장 높은 수치를 나타냈다. 이는 오일 및 펄프의 함량이 많을수록 L,b값이 높아진다(太田 등, 1983)는 보고로 미루어 볼 때 거제산 유자가 오일 및 펄프의 함량이 높다는 것을 알 수 있었다.

Table 4-9. Color value of raw cirton

Sample	Color	L	a	b
Raw fruit	Keoje	57.0±1.15	-0.500±0.02	30.2±1.74
	Jeju	54.1±2.20	-0.042±0.00	29.6±1.52
	Koheung	55.2±1.30	-2.20 ±0.10	27.9±1.03

Means of three replication ± S.D.

착즙액 및 그 착즙액으로 제조한 희석 과즙음료의 아미노태 질소를 측정한 결과(Table 4-10), 착즙액을 1년간 저장함에 따라 감소를 나타내므로 착즙액 Ⅰ로 희석해서 제조한 Ⅰ-A, B, C가 착즙액 Ⅱ로 희석해서 제조한 Ⅱ-A, B, C보다 낮은 값을 나타내었다.

나. 유리당

유리당을 HPLC로 정량한 결과(Table 4-11), 생유자에서 확인된 당의 종류는 fructose, glucose, sucrose, maltose 4가지로, fructose와 glucose는 고흥산에서 가장 높은 함량을 보였으나, sucrose는 거제산에서 가장 높은 함량을 보였고, maltose는 0.40에서 0.42 사이로 시료간 차이가 없었다. 전체 유리당에 있어 조성비를 보면, 거제산은 sucrose가 41%로 가장 높은 비율을 차지하고 glucose

는 21%로 낮았으나, 고흥산은 fructose가 37%로 높은 비율을 차지하고 sucrose는 20%로 낮은 편이었다. 또한 제주산은 fructose, glucose, sucrose가 각각 35%, 31%, 25%의 비율로 함유되어 있었다. 이는 산지별로 유자의 유리당의 조성비가 조금씩 다르다는 것을 보여주며, mandarin에는 fructose가 0.9%, glucose 1.4%, sucrose 4.7%로 sucrose가 전체 유리당 함량의 67%를 차지하고 있는 것(Shaw, 1979)과는 차이를 보였다. 그리고 착즙액은 고흥산 유자로 만든 것이므로 역시 sucrose의 함량이 적은데 1년간 저장함에 따라 sucrose는 완전히 소실되고 glucose는 0.06% 정도 감소되었으나 fructose는 거의 같은 함량을 보였다.

다. 지방산

생유자 및 착즙액의 지방산을 GC로 검출한 결과(Table 4-12), 생유자와 착즙액에서 가장 높은 비율로 함유되어 있는 것은 linoleic acid였다. 먼저 생유자를 살펴보면 linoleic acid, oleic acid, palmitic acid 의 순으로 높은 비중을 차지하는데, 이 3종류의 지방산이 전체 지방산의 85-90%를 차지하고 있었다. 산지별로 보면 거제산과 고흥산은 그 조성이 거의 같고 제주산의 경우에는 myristic acid, eicosenoic acid, behenic acid 등의 몇가지 검출되지 않는 지방산이 있었다. 착즙액의 지방산은 1년간 저장함에 따라 그 조성에 약간의 변화가 있으나 착즙액 I과 착즙액 II 모두 palmitic acid, oleic acid, linoleic acid, linolenic acid가 95% 정도를 차지하고 있었다.

라. 총아미노산과 유리아미노산

총아미노산과 유리아미노산을 HPLC로 정량한 결과는 Table 4-13 및 4-14와 같다. 먼저, 총아미노산의 함량을 보면 생유자와 착즙액 aspartic acid, glutamic acid, arginine, alanine 및 proline의 5가지 아미노산이 높은 비율로 함유되어

있었는데, 총함량은 제주산이 가장 높았고 고흥산, 거제산의 순이었다. 한편 착즙액은 1년간 저장함에 따라 총아미노산의 함유량이 약 3㎎% 정도밖에 감소하지 않았다.

유리아미노산은 생유자와 착즙액에서 aspartic acid, serine, proline이 높은 비율로 함유되어 있고 총아미노산에는 검출되지 않은 cystine도 2.4-3.1㎎% 함유되어 있었다. 전체적인 유리아미노산의 함유량을 보면 총아미노산에서와는 달리 고흥산이 함유량이 가장 높았고, 제주산, 거제산의 순이었다. 따라서 맛과 밀접한 관련이 있는 총아미노산에 대한 유리아미노산의 비율(유리율)은 고흥산이 가장 높다는 것을 알 수 있었다. 착즙액에 있어서도 총아미노산과는 달리 1년간 저장함에 따라 약 100㎎% 정도의 많은 감소를 나타냈다.

마. 향기성분

착즙액Ⅰ과 착즙액Ⅱ의 향기성분을 Likens-Nickerson 장치를 이용한 연속 수증기 증류 추출법과 dichloromethane 추출법으로 비교분석한 상대적 회수량과 주요 성분들을 Table 4-15에 나타냈다. 추출방법별로 비교할 때 dichloromethane 추출법은 처리 공정은 상대적으로 간편하나 Likens-Nickerson 장치를 이용한 연속 수증기 증류 추출법에 비해 향기성분의 회수효율이 성분에 따라 40 70%정도 낮음을 알 수 있었다. 또한 1년간의 저온저장함에 따라 미량함유되어 있던 성분들은 대부분 소실되며 상당량의 향기성분들이 감소되었는바, 회수효율이 좋은 연속 수증기 증류 추출법과 비교하여 볼 때 약 30 50%정도까지 감소되었다. 착즙액을 GC로 분석한 peak의 수는 약 70여 개 인데, 이중 mass spectrometer로 확인된 성분은 13개였다. 주된 향기성분은 탄화수소류로 limonene, terpinene, terpineol, terpinolene 등이며, alcohol류인 linalool도 함유되어 있었다. 또한

α-pinene과 β-pinene, myrcenol도 검출되었는데 이들은 monoterpene류로서 유자의 독특한 향을 내는 성분들로 보인다. 유자는 mandarin이나 sweet orange의 향기성분과 유사한 조성을 갖고 있으며 다른 감귤류에 비해 탄화수소류가 많고 alcohol류가 적은 것이 특징이다. 이러한 결과로 볼 때, 유자는 타 과실류에 비해 향이 강하고 착즙액이 액체 상태이므로 회수가 양호하지만 dichloromethane에 의한 용매추출은 Likens-Nickerson장치를 이용한 연속 수증기 증류 추출법에 비해 회수율이 상당히 떨어진다는 점과 착즙 과즙을 1년간 저온저장함에 따라 많은 량의 향기성분이 감소되며 미량함유되어 있던 성분들도 대부분 소실됨을 확인할 수 있었다.

Table 4-12. Fatty acids composition of raw fruit and juice of citron

(unit:%)

Fatty acid	Raw fruit			Juice	
	Keoje	Jeju	Koheung	I	II
Capric acid(10:0)	0.7	1.1	1.3	-	2.8
Lauric acid(12:0)	0.4	0.6	0.7	-	1.1
Myristic acid(14:0)	0.3	-	0.3	-	-
Palmitic acid(16:0)	14.7	13.7	16.8	17.8	20.6
Palmitoleic acid(16:1)	1.0	1.2	1.7	2.7	-
Stearic acid(18:0)	2.8	2.5	2.5	-	1.5
Oleic acid(18:1)	22.6	24.1	23.5	21.6	25.2
Linoleic acid(18:2)	37.9	38.3	34.5	39.7	31.6
Linolenic acid(18:3)	14.7	14.4	14.9	18.2	17.2
Arachidic acid(20:0)	1.7	1.6	1.0	-	-
Eicosenoic acid(20:1)	0.4	-	0.3	-	-
Behenic acid(22:0)	1.2	-	1.0	-	-
Lignoceric acid(24:0)	1.6	1.7	1.5	-	-

I : Stored for 1 year at 5℃ after extraction

II : Extracted immediately after harvest

- : Not detected

Table 4-13. Total amino acid contents in raw fruit and juice of citron

(unit: mg%)

	Raw fruit			Juice	
	Keoje	Jeju	Koheung	I	II
Asp	47.14	86.25	79.16	125.27	119.85
Glu	63.26	72.07	62.39	49.94	58.91
Ser	42.62	39.72	37.22	24.87	26.26
Gly	29.76	30.62	25.97	7.16	8.83
His	17.51	9.95	8.19	2.90	4.20
Arg	85.97	82.69	73.99	38.52	32.42
Thr	19.07	24.04	23.44	4.30	5.29
Ala	50.25	56.22	53.62	45.50	41.00
Pro	95.30	128.85	116.18	67.79	92.24
Tyr	23.21	24.50	20.40	9.82	6.56
Val	36.78	41.25	34.89	30.64	9.71
Met	16.14	17.15	14.49	17.63	8.41
Cys	-	-	-	-	-
Ile	30.15	33.62	28.10	7.26	8.96
Leu	50.11	58.72	46.73	8.79	18.18
Phe	44.75	44.84	40.10	6.58	6.61
Lys	42.99	45.04	39.56	6.30	8.71
Total	695.01	798.52	704.41	453.00	456.16

I : Stored for 1 year at 5℃ after extraction

II : Extracted immediately after harvest

- : Not detected

Table 4-14. Free amino acid contents in raw fruit and juice of citron

(unit: mg%)

	Raw fruit			Juice	
	Keoje	Jeju	Koheung	I	II
Asp	26.42	46.84	56.79	62.19	94.03
Glu	16.03	17.84	15.21	21.75	36.43
Ser	67.84	66.29	101.68	43.55	53.55
Gly	14.10	7.80	11.68	0.76	1.72
His	4.73	-	-	3.74	2.67
Arg	14.67	16.07	-	8.86	11.72
Thr	2.41	2.50	0.78	4.42	1.97
Ala	11.84	11.77	18.36	11.31	18.70
Pro	61.43	95.14	103.31	33.93	59.37
Tyr	3.88	3.73	3.78	-	1.37
Val	3.22	2.74	2.52	1.22	1.42
Met	4.10	4.54	4.70	5.97	6.12
Cys	2.41	3.12	2.56	2.72	2.90
Ile	-	5.79	4.36	1.47	1.54
Leu	1.43	1.02	0.70	-	-
Phe	2.04	1.60	2.06	-	-
Lys	5.12	2.46	2.35	5.00	19.07
Total	241.67	278.95	331.84	207.35	313.36

I : Stored for 1 year at 5℃ after extraction

II : Extracted immediately after harvest

- : Not detected

Table 4-15. Relative amount of volatile flavor components in citron juice

Peak No.	Compounds	L*		D**	
		I	II	I	II
1	α-pinene	++	++	+	+
2	β-pinene	++	++	+	+
3	Limonene	++++++	+++++++	++++	+++++
4	β-terpinene	+++	++++	++	+++
5	α-terpinolene	++	+++	+	++
6	Myrcenol	+	+	+	+
7	Linalool	++	+++	+	++
8	P-Menth-3-en-1-ol	++	++	+	+
9	β-terpineol	++	+++	+	++
10	α-terpineol	+++	++++	+	++
11	β-patchoulene	-	+	-	-
12	Patchoulene	-	+	-	+
13	Carvacrol	-	++	-	-

* Likens-Nickerson simlutaneous distillation extraction method

** Dichloromethane extraction method

I : Stored for 1 year at 5℃ after extraction

II : Extracted immediately after harvest

2. 관능평가

유자음료의 희석농도별 기호성을 시험한 결과에 따라 착즙액의 희석농도를 10%로 고정하고, 착즙액 Ⅰ과 착즙액 Ⅱ로 당의 구성비를 달리 첨가하여 유자음료를 제조하였을 때의 색, 향, 맛 및 전반적인 기호도를 5점 기호척도법으로 평가하였다. 관능평가한 결과를 ANOVA 및 Duncun의 multiple range test를 통하여 시료간의 유의성을 검정한 후 Table 4-16에 나타내었다.

색에 있어서는 착즙액Ⅰ과 착즙액Ⅱ로 제조한 것 사이에 유의차를 보였으나 그 외의 향, 맛 및 전반적인 기호도 항목에서는 유의차를 보이지 않았다. 맛과 전반적인 기호도를 볼 때 같은 비율로 당을 가해도 고과당보다 설탕의 첨가량이 많은 시료가 높은 점수를 나타내었으나 유의차는 보이지 않았다. 또한 당 구성비에 따른 시료간의 유의차도 보이지 않았으며, 착즙액Ⅰ로 만든 음료와 착즙액Ⅱ로 만든 음료 사이에도 유의차는 나타나지 않았다.

3. 과즙의 착즙회수율

일정량의 유자 생과를 이용하여 회전식 마쇄과즙착즙기, 압착식착즙기 및 밸트식착즙기로 착즙한 경우의 과즙수율은 Table 4-17과 같다. Table 4-17에서 보는 바와같이 밸트식착즙기에 의한 과즙수율이 12.60%인 것에 반하여 원심식착즙기에서는 24.49%로 약 2배 정도 높은 수율을 나타내었으나 얻어진 과즙은 펄프함량이 상당히 높은 것으로 나타났다. 그래서 여과에 의한 과즙의 분리를 실시하였으나 펄프분의 분리는 불완전하여 정량적인 자료를 얻을 수 없어 원심식이나 압착식은 유자착즙에는 부적합한 것으로 판단되었다. 따라서 유자는 원래 과즙이 적기 때문에 착즙을 효율적으로 하여 과즙수율을 높이는 것은 경제적으로 매우 중요하다. 그러나 이를 위해서는 과즙의 품질이나 기호성 및 용도 등과의 관계에

서 사전에 검토할 필요가 있으며, 또한 과즙의 착즙율 및 품질과 숙도와의 관계에 대해서도 검토하여야 할 것으로 여겨진다.

Table 4-17. Yields of juice extracted by centrifugal, pressing and belt type extractors

Sample	Centrifugal	Pressing	Belt
Whole fruit (kg)	1.96	1.99	5.00
Crude juice (kg)	0.52	0.40	0.65
Finished juice (kg)	0.48	0.38	0.63
Yield (%)	24.49	18.09	12.60

4. 장기저장을 위한 동결처리 시의 품질특성

가. '95년산 유자과즙의 품질조사

'95년산 유자의 품질특성을 살펴보기 위해 '94년도 유자와 비교 분석한 결과(Table 4-7, 4-8), '94년산 유자에 있어 수분함량은 85.3%, 지방함량은 1.08%, 단백질 1.07%, 회분 0.64%, 환원당 2.94%, 탄수화물 9.49%인 반면에 '95년산 유자에 있어서는 수분 83.75%, 지방함량 1.44%, 단백질 0.99%, 회분 0.59%로 수분과 지방함량이 약간 높았으나 그외에는 다소 낮게 나타났다. 그리고 pH, 산도, 가용성 고형분 및 비타민 C를 측정한 결과, '95년산 유자에서 pH 3.17, 가용성고형분 10.5° brix, 비타민C 60.59㎎%로 '94년도 유자에 비해 높은 함량을 나타냈다(Table 4-18, 4-19).

Table 4-18. Proximate components of citron harvested on 1995

	Moisture (%)	Fat (%)	Protein (%)	Ash (%)
Flesh	85.48	1.22	0.95	0.61
Peel	82.58	0.08	1.02	0.42
Seed	48.20	13.80	7.89	1.44

* Means of three replication

나. 동결처리시 유자과즙의 품질특성

본 연구에서는 유자과즙 이용제품의 개발시, 기초자료로의 활용을 목적으로 유자를 마쇄식 및 밸트식으로 착즙조건을 달리하여 착즙한 유자과즙을 5℃ 저온저장과 -20℃로 동결저장하면서 저장기간에 따른 품질변화를 살펴 보았다. 밸트식으로 착즙한 유자과즙은 마쇄식에 의해 착즙한 것에 비해 품온강하가 다소 빨랐으며 빙결점은 약 0.8 0.9℃ 수준이었다(Fig. 4-4,4-5). 저장 유자과즙의 pH변화는 저장 6개월까지 저온 및 동결저장 처리구에서 모두 약 2.6으로 거의 변화가 없었으며(Fig. 4-6), 가용성고형분은 5℃ 저장구에 비해 저장 3개월째 부터 -20℃동결저장에서 다소 감소하였고(Fig. 4-7), 산도는 거의 변화가 없었다(Fig. 4-8). 아미노태질소 및 비타민 C는 저장기간에 따른 감소경향이 뚜렷하여 저장 6개월째의 잔존율이 전자는 저장초기의 92 82%, 후자는 72 43% 수준으로 저장방법에 관계없이 기간경과에 따라 감소하였다(Fig. 4-9, 4-10). 색도 변화에 있어서는 명도를 나타내는 L값이 초기치에 비해 저장 6개월 후에 저장방법에 관계없이 미약하게 저하하는 경향을 보였다(Fig. 4-11). 한편, 저장 6개월후의 아미노산 함량은 초기치에 비해 약 1/3정도의 함량감소와 더불어 뚜렷한 조성의 변화를 보였으나(Table 4-20), 지방산은 리놀레인산과 리놀레닌산이 감소한 반면에 팔미틴산, 스테아린산 및 올레인산은 오히려 증가하는 것으로 나타났다(Fig. 4-12).

한편, 향기성분을 Likens-Nickerson 장치를 이용한 연속 수증기 증류 추출법을 이용하였으며, 이때 추출용매로 n-pentane/diethylether혼합용매 50㎖(2:1, v/v)와 dichloromethane의 2가지를 각각 사용하여 분석한 결과, GC로 분석하여 분리된 peak의 수는 약 80여개 수준이나, 현재 확인된 성분은 Limonene 등 약 30여개에 불과하다. 그리고 동결저장 시의 향기성분 변화도 5℃ 저온저장시와 비교하여 그다지 큰 변화는 없는 것으로 나타났다(Table 4-21).

제 4 절 요 약

우리나라의 주된 유자 생산지역인 제주, 고흥, 거제의 유자를 수거하여 각기 품질특성을 비교하고, 유자음료제조의 가공적성에 적합한 벨트식 방법에 의해 착즙한 유자과즙을 5℃의 저온저장 및 동결저장 후의 저장기간별 품질변화를 살펴본 결과는 다음과 같다.

제주, 고흥, 거제산 유자의 일반성분, pH, 산도, 비타민 C, 유리당, 지방산 및 아미노산을 분석한 결과, 세가지 시료중 고흥산 유자의 품질이 다소 우수하였고, 착즙한 후 1년간 저온저장한 착즙액Ⅰ을 수확 즉시 착즙한 착즙액 Ⅱ와 비교한 결과, 수분은 3%정도의 증가를 보여 soluble soild가 1dBrix 이상 감소하였고, pH가 2.68에서 2.84로 증가하면서 산도는 5.83에서 5.23으로 감소되었다. 비타민 C는 50% 이상 감소하였고, 유리아미노산의 함량도 30% 이상의 감소를 보였으나, 그 밖에 일반성분들과 아미노태질소, 유리당, 지방산 및 총아미노산 함량의 감소는 0.1 1.0% 정도로 매우 적었다. 그리고 유자과즙의 휘발성 향기성분 함량은 추출방법 및 저장 중 변화에 따라 차이를 보여 용매추출법인 dichloromethane방법은 연속식 증류 추출방법인 Likens-Nickerson방법에 비해 휘발성 향기성분의 40 70% 정도가 감소하며, 저장 중 변화에 있어서는 1년간 저장 후 약 30-50% 정도가 감소하는 것으로 나타났으며 미량 함유되어 있던 성분들은 1년 간 저장 후 거의 소실되었다. 착즙액Ⅰ과 착즙액Ⅱ로 유자음료를 제조하여 색, 향, 맛 및 종합적 기호도에 대한 관능평가를 실시한 결과, 색 외의 다른 항목에서는 유의차를 나타내지 않았다. 그리고 유자과즙의 착즙율을 살펴보기 위해 회전식 마쇄과즙착즙기, 압착식착즙기 및 밸트식 착즙기로 착즙한 경우, 밸트식착즙기에 의한 과즙

수율이 12.6%인 것에 반하여 원심식착즙기에서는 24.49%로 약 2배 정도 높은 수율을 나타내었으나, 얻어진 과즙은 펄프함량이 상당히 높아 과즙을 이용한 음료개발에는 부적합한 것으로 판단 되었다.

한편, 유자과즙을 이용한 제품개발시, 기초자료로의 활용을 목적으로 유자를 마쇄식 및 밸트식으로 착즙조건을 달리하여 착즙한 유자과즙을 5℃ 저온저장과 -20℃로 동결저장하면서 저장기간에 따른 품질변화를 살펴 본 결과, 밸트식으로 착즙한 유자과즙은 마쇄식에 의해 착즙한 것에 비해 품온강하가 다소 빨랐으며 빙결점은 약 0.8 0.9℃ 수준이었으며, 저장 유자과즙의 pH, 산도, 색도 및 향기성분의 변화는 거의 없고, 가용성고형분은 5℃ 저장구에 비해 저장 3개월째 부터 -20℃동결저장에서 다소 감소하였으며, 아미노태질소 및 비타민 C는 저장기간에 따른 감소경향이 뚜렷하였다. 그리고, 저장 6개월후의 아미노산 함량은 초기치에 비해 약 1/3정도의 감소 및 조성의 변화를 보였으며, 지방산은 리놀레인산과 리놀레닌산이 감소한 반면에 팔미틴산, 스테아린산 및 올레인산은 오히려 증가하는 것으로 나타났다.

제 5 장 유자 과피 및 씨의 활용을 위한 품질특성 조사

제 1 절 서 론

국내의 유자 재배면적 및 생산량은 과거 5년에 비해, 재배면적은 약 2배 이상인 5,000ha 수준, 생산량은 약 3배 이상인 16,000M/T 수준으로 괄목할만한 성장을 하였으며, 고흥을 중심으로 한 전남 해안지역 일대가 전체 생산량의 2/3이상을 차지하므로써 주요 생산단지로 정착되고 있다. 이에, 최근들어서는 유자의 용도도 생과출하의 유통체재에서 가공용으로 서서히 바뀌어 가고 있으며, 대략 생과출하가 전체 수확량의 40 50% 수준, 가공용이 약 20 30%의 비율을 차지하고 있는 것으로 추정하고 있다. 그러나 지금까지의 가공형태는 대부분이 유자차(절임)를 담거나, 일부 전과를 착즙하여 착즙원액을 가공처리하여 식품의 중간소재로써, 또는 음료제품 등을 소량 생산하는 것이 고작으로 전체 유자가공 제품은 매우 빈약한 실정이다.

따라서, 본 연구에서는 유자의 가공·이용면이 매우 빈약한 형편에서 앞으로 과잉생산되어 폐기처분될 우려가 있는 유자 착즙 후의 과피 및 씨를 이용하여 천연향료 및 착색제 등 다양한 소재 개발을 위한 기초자료를 제공할 목적으로 유자 oleoresin제조기술 및 유자씨의 품질특성을 시험한 것을 소개하고자 한다.

제 2 절 재료 및 방법

1. 유자과피를 이용한 oleoresin의 제조

가. 시료

'95년 11월 초에 수확하여 밸트식 압착기로 착즙한 유자과피에서 씨를 제거한 것을 각각 동결건조 및 열풍건조하였다. 동결건조 시료는 SUR-QUICK FREEZING DRYER(일신Co., 한국)를 사용하여 -55℃에서 48시간, 그리고 열풍건조 시료는 50℃에서 48시간 동안 건조처리하였다. 이와같이 처리한 건조 유자과피를 ball-mill을 이용하여 분쇄한 다음, 80mesh의 체로 거른 것을 시료로 사용하였다.

나. 시험방법

① 용매추출법에 의한 oleoresin의 제조

동결건조하여 ball miller로 분쇄한 유자과피 100g에 5종의 유기용매(hexane, ether, dichloromethane, acetone, methanol)를 1ℓ가하여, 25℃를 유지하는 항온조 내에서 24시간 진탕하면서 추출한 후 여과하였다. 여액에 무수황산소다를 가하여 탈수시킨 후 여과한 다음, 감압농축기로 30℃에서 농축한 것을 oleoresin추출물로 하였으며, 이 때 추출수율은 중량법으로 구하였다.

② Methanol과 dichloromethane의 비율에 따른 oleoresin추출

Oleoresin의 추출수율에 미치는 methanol과 dichloromethane을 각각 1:2(w/v)에서 1:30(w/v)까지 첨가시켜 24시간 추출후 첨가용매량에 따른 수율의 차이를 조사하였다.

③ 추출온도에 따른 oleoresin추출

동결건조한 유자분말 100g에 dichloromethane을 10배량 가한 후, 10℃에서 50℃까지 10℃간격으로 24시간 추출하여 추출수율을 조사하였다. methanol의 경우는 10℃에서 70℃까지 10℃간격으로 추출하였다.

④ 추출시간에 따른 oleoresin추출

동결건조한 유자분말 : methanol(1:10w/v)의 혼합물을 60℃에서 진탕하면서 6시간 동안 추출하였다. 이 때 30분 간격으로 추출수율을 중량법으로 측정하였으며, 또한 dichloromethane의 경우는 20℃에서 동일한 방법으로 24시간 추출하면서 1시간 간격으로 추출수율을 측정하였다.

⑤ Oleoresin의 향기성분 분석

동결건조 및 열풍건조 처리한 유자과피 분말을 dichloromethane과 methanol 10㎖에 각각 녹여 0.5㎕를 정확히 취하여 gas chromatograph(Hewlett-Packard 5890, USA)를 이용하여 분석하였다. 이 때 분석조건은 유자과즙의 향기성분 분석조건과 동일하며, Table 5-1과 같다.

2. 유자씨 기름의 추출

가. 시료

'95년 11월 초에 수확하여 밸트식 압착기로 착즙한 유자과피에서 분리한 씨를 5일 정도 천일건조한 후, 70℃에서 열풍건조시켜 pin-mill로 분쇄한 다음, 60 mesh크기의 체로 거른 것을 시료로 사용하였다.

나. 시험방법

① 유자씨 기름의 추출

유자씨 기름의 추출은 Hexane추출법, 압착법 및 Folch법의 3가지로 추출하였다. 그리고 추출수율은 중량법으로 구하였다.

Table 5-1. Operating conditions of GC for volatile components analysis

Instrument	Hewlett-Packard 5890, USA
Injector temperature	230℃
Detector temperature	250℃
Pressure	0.9kg/cm2
Column	Supelco wax TM 10 Capillary column : 0.32㎜ i.d.×60m in length)
Carrier gas	1.5㎖ He/min.
Split ratio	1:50
Detector	FID
Oven temperature	35℃(hold 5min) - 2℃/min - 220℃ (hold 30min.)

② 유자씨 기름의 품질특성

3가지 방법으로 추출한 유자씨 기름의 품질특성 중 산가, 요오드가, 불비누화물, 비누화가, 굴절율, 지방산 조성을 AOCS방법(1989)에 준하여 분석하였다.

③ Silicic acid column chromatography에 의한 유자씨 기름의 분획

3가지 방법으로 추출한 유자유를 silicic acid column chromatography로 중성지질, 당지질, 인지질의 함량과 지방산 조성을 조사하였다. 즉, silicic acid를 110℃에서 6시간 건조하여 활성화시킨 후 데시케이터에서 방냉하여 사용하였다. 먼저 활성화시킨 silicic acid 50g을 클로로포름 250㎖와 혼합한 후 유리column(직경 2㎝, 높이 40㎝)에 충진하여 일정량의 클로로포름을 흘려 보낸 후에 시료를 전개하였다. 시료 500㎎을 5㎖의 클로로포름에 녹여 column에 주입한

후 클로로포름 800㎖를 2㎖/min의 속도로 흘려 주면서 중성지질을 분획하였다. 클로로포름을 흘린 후, 아세톤 2,800㎖를 2㎖/min의 속도로 흘려 주면서 당지질을 분획하였으며, 마지막으로 methanol 800㎖를 흘려서 인지질을 분획하였다. 이와같이 분획한 중성지질, 당지질, 인지질의 구성비율은 중량법으로 구하였으며, 각 구성지방산의 조성을 조사하였다.

④ 유자씨 기름의 지방산 조성 분석

지방산 분석은 각 시료에 benzene과 0.5N-NaOH/ methanol을 가하여 검화시킨 다음 14% BF3/methanol을 사용하여 지방산 메틸에스테르를 얻어 hexane으로 추출한 후, 이를 gas chromatography(Hewlett Packard 5890, U.S.A.)로 분석하였다. 표준물질로는 Oil Reference Standards AOCS No. 3(Sigma, U.S.A.)를 이용하였으며, 분석조건은 Table 5-2와 같다.

Table 5-2. Operating conditions of GC for fatty acid analysis

Column	HP20M capillary column (25m × 0.32mm × 0.3μm)
Initial column temperature	230℃
Final column temperature	250℃
Oven temperature	100℃(hold 1min) - 3℃/min - 220℃ (hold 15min.)
Carrier gas	hellium, 12psi
Make-up gas	nitrogen, 30㎖/min.
Detector	Flame ionization detector(FID)
Injector temperature	230℃
Detector temperature	250℃

제 3 절 결과 및 고찰

1. 착즙과피를 이용한 Oleoresin제조조건 설정시험

본 연구에서도 기존의 실험방법에 따라, 유자의 부산물인 착즙 후의 과피를 이용한 oleoresin제조공정은 시료를 건조하여 분쇄후 용매로 추출하여 농축하는 공정으로 제조된다고 할 수 있다. 따라서, 사용하는 용매는 시료에 따라 달라지므로 적정용매를 선정하여야 하며, 추출온도 및 시간 등에 의해서도 영향을 받게 되므로 이에 대한 검토가 필요할 것으로 판단되어 기존의 일반적인 제조공정을 기초로 하여 유자 oleoresin제조를 위한 적정조건을 찾는 데 주력하였다.

① 용매에 따른 oleoresin추출수율

동결건조하여 분쇄한 유자 착즙과피로 부터 oleoresin을 추출할 경우, 추출수율이 높고 향기가 우수한 최적용매를 찾기 위하여 60 mesh이하로 분쇄한 유자분말 100g에 hexane, ether, dichloromethane, acetone, methanol 5종의 유기용매를 혼합하여 25℃에서 24시간 진탕추출하였을 때의 추출수율은 Fig. 5-1과 같다. 사용한 5종의 용매중 hexane, ether, dichloromethane의 추출수율은 6.12 6.64%로 큰 차이는 없었으나 acetone은 8.3%, methanol은 26.4%로 높은 추출수율을 나타내었다. 이러한 수율의 차이는 용매간 극성의 차이에서 다소의 영향을 받는 것으로 여겨졌다. 그러나 dichloromethane의 경우는 추출수율은 낮으나 일반적으로 oleoresin을 추출하는 용매로 흔히 사용되며 추출후 향기성분이 좋은 것으로 판단되어 적정추출조건을 위한 추출용매 선정에 있어 추출수율이 가장 높은 methanol과 dichloromethane를 추출용매로 선정하였다. dichloromethane은 낮은 비점과 인화성이 적으며 회수하기가 쉬울 뿐만아니라 향기성분이 풍부하기 때

문에 많은 oleoresin의 생산업체에서 dichloromethane을 흔히 사용한다는 보고가 있다(Kenneth, 1985). 또한, spice내에 존재하는 수분과 추출용매가 혼합되어 비휘발성물질이 추출되기 때문에 물과 혼합되지 않는 dichloromethane과 같은 유기용매가 자주 사용된다는 보고도 있다(Pruth, 1980).

② Dichloromethane과 methanol의 비율에 따른 oleoresin의 추출

Oleoresin의 추출수율에 미치는 첨가용매량의 영향을 조사하기 위하여 추출용매로 선정한 dichloromethane과 methanol을 서로 다른 비율(w/v)로 혼합하여 25℃에서 24시간 진탕하면서 추출하였을 때의 oleoresin 추출수율을 Fig. 5-2에 나타내었다. dichloromethane과 methanol의 경우, 혼합비율이 1:10(w/v)까지는 추출수율이 급격히 증가하였으나 그 이상의 혼합비율에서는 증가량이 극히 완만하였다. 따라서 dichloromethane 및 methanol을 10배량 첨가하여 추출하는 것이 적정하다고 판단하였다.

③ 추출온도에 따른 oleoresin추출

Oleoresin의 추출수율에 미치는 추출온도의 영향을 조사하기 위하여 앞에서 선정된 용매와 혼합비율에 따라, 시료에 10배량의 용매를 첨가하여 10℃에서 90℃까지 10℃간격으로 온도를 상승시키면서 24시간 진탕 추출하였을 때의 oleoresin 추출수율을 Fig. 5-3에 나타내었다. methanol의 경우, 60℃까지의 온도가 상승함에 따라 추출수율이 증가하였으나 dichloromethane의 경우는 20℃까지는 추출수율이 다소 증가하였으나 그 이후, 온도가 상승함에 따라 추출수율의 변화는 거의 일정하게 나타났다.

④ 추출시간에 따른 oleoresin추출

용매혼합비율 1:10(w/v), 추출시간 24시간, 추출온도 dichloromethane의 경우 20℃, methanol의 경우 60℃의 조건에서 추출하면서 시간별로 추출하였을 때의 추출수율 변화를 Fig. 5-4에 나타내었다. methanol의 경우, 추출시간 2시간까지는 추출율이 증가하였으나 그 이후에는 추출율이 거의 일정하게 나타났다. 그리고 dichloromethane의 경우, 추출시간 4시간 까지 추출율이 약간 증가하였으나 4시간 이후에는 추출율 증가가 거의 미미한 경향으로 나타났다. 따라서 dichloromethane와 methanol의 경우, 추출 1시간 내에 대부분의 oleoresin이 추출되며 그 이후에는 추출율이 높지 않은 것을 볼 수 있었다.

⑤ 적정추출조건에서의 oleoresin 수율 및 향기성분

지금까지 언급한 결과에 따라 선정된 적정추출조건은 methanol의 경우, 용매첨가비율 1:10 (w/v), 추출시간 2시간, 추출온도 60℃으로, dichloromethane의 경우는 용매첨가비율 1:10(w/v), 추출시간 4시간, 추출온도 20℃의 조건으로 선정되었다. 이와같이 선정한 추출조건에서 열풍건조 및 동결건조시킨 유자분말을 추출하였을 때의 추출수율은 Table 5-3에서 보는 바와같이 methanol을 사용했을 경우에는 열풍건조한 시료가, dichloromethane을 사용한 경우에는 동결건조한 시료에서 추출수율이 높게 나타났다.

한편, 유자 oleoresin의 특징 중의 하나인 향기성분을 과피의 전처리 방법에 따른 차이를 조사하기 위하여 동결 및 열풍건조 처리 시료를 dichloromethane 및 methanol로 추출한 다음 GC 및 GC-MS를 이용하여 분석한 결과를 Fig.5-5 및 5-6에 나타내었다. Fig.에서 보는 바와같이 methanol로 추출한 경우가 dichloro-methane으로 추출한 것보다 peak 분리는 다소 많으나, total peak area는 적게 나타났으며, 동결건조 시료가 열풍건조한 것 보다 거의 2배 차이를 보였다. 그리

Table 5-3. Yield of oleoresin from citron peel by optimun extraction condition

(Unit : %)

	Dichloromethane	Methanol
Freeze drying	6.16	32.04
Hot air drying	5.86	35.79

* Extraction Temperature : Dichloromethane ; 20℃,
Methanol ; 60℃
Extraction Time : Dichloromethane ; 4 hr.,
Methanol ; 2 hr.
Solvent ratio = 1:10(w/v)

고, 본 실험에서 확인된 추출방법별, 동결처리 시료의 유자 oleoresin 주요 향기성분의 상대비는 Table 5-4에서 보는 바와같다. 유자 oleoresin의 주요성분은 terpinene계 탄화수소인 limonene 및 γ-terpinene으로 이 들이 전체의 약 85% 수준으로 가장 많았으며, 이 물질은 향긋한 냄새를 주는 감귤류의 주요 향기물질로 대부분의 감귤류에 상당량 포함되어 있는 것으로 sweet orange에 83 97%, mandrain에 65 94% 함유되어 있다는 보고와 비슷한 경향이었다. 그 외에 확인된 향기물질은 α-pinene, myrcene, terpinolene, β-farnesene 및 δ-elemene과 같은 hydrocarbon류와 alcohol류인 linalool이며, 확인되지 않은 물질의 peak area는 처리방법에 따라 다소 차이는 있으나 2 3% 수준으로 나타났다.

이러한 탄화수소류 중 α-pinene, terpinolene, β-myrcene 및 γ-elemene의 상대비는 열풍건조 처리시, 동결건조 처리시 보다 훨씬 감소하였으나 상대적으로

limonene만이 상대적으로 높게 나타났다. alcohol류인 linalool의 비율도 동결건조 처리에서 높게 나타났다. 반면에, methanol추출의 경우는 dichloromethane으로 추출한 경우와 비교하여 볼 때, 유자 oleoresin의 주요성분인 limonene 및 terpinene이 소량 검토되었다. 이러한 결과로 미루어 보아 추출방법및 전처리 조건에 따라 향기성분의 함량이 달라짐을 알 수 있으며, 따라서, 동결건조 처리한 시료를 이용하여 dichloromethane으로 추출하는 경우가 유자의 향기성분 함량이 가장 많고 양호한 것으로 볼 때, 과피를 이용하여 oleoresin을 제조할 경우에 있어 가장 적절한 방법이라 여겨진다. 아울러, 이 등(1987)의 보고에 따르면 유자에 대해 다수의 미량성분이 동정되어 있으나 향기성분을 회수한 보고가 없으므로 이러한 미량성분에 대한 검토를 계속 진행하여야 할 것으로 사려된다.

2. 유자씨 기름의 활용을 위한 중간소재 개발시험

유자씨 기름의 추출방법은 일반적으로 hexane을 사용하는 용제추출법, expeller와 같은 압착기를 사용하는 압착법 등이 현장에서 널리 활용되고 있으며, 이에 대한 제조공정은 실용화되고 있다. 또한, Folch법은 실험실에서 전지질을 추출할 때 사용하는 일반적인 방법이다. 이와같은 3가지 방법으로 추출하여 추출유의 특성을 비교하는 것은 추후 실용화를 위한 중요한 자료라 할 수 있으며, 특히, 이와같은 3가지 방법으로 추출한 유자씨 기름의 품질특성과 지방산 조성을 조사하는 것은 탈검, 탈산, 탈색 및 탈취와 같은 정제공정을 검토하는 데 중요한 자료로 활용될 수 있을 것으로 판단되어 연구를 수행하였다.

① 추출방법에 따른 유자씨 기름의 품질특성

Hexane추출법, 압착법 및 Folch법으로 추출한 유자씨 기름의 수율, 산가, 요오드가, 불비누화물, 비누화가 및 굴절율은 Table 5-6과 같다. 3가지 방법 중, Folch법으로 추출하였을 경우가 추출수율이 23.4%로 가장 좋았으며 압착법이 추출수율 7.51%로 가장 낮게 나타났다. 이는 Folch법으로 추출한 유자씨 기름에서는 지질성분외의 성분이 존재하기 때문으로 여겨지며, 압착법의 경우는 추출유의 일부가 건조한 유자씨의 섬유소 등에 흡착하였기 때문으로 추정되었다. 그리고 산가는 Folch법이, 요오드가는 압착법이 가장 높게 나타났으며, 그 밖의 성분은 거의 유사하게 나타났다.

② Silicic acid column chromatography에 의한 유자씨 기름의 중성지질, 당지질, 인지질 분획 (Table 5-7).

Silicic acid column chromatography로 분획한 유자씨 기름의 중성지질, 당지질, 인지질의 구성비율은 각각 89.8 97.6%, 1.9 4.9%, 2.5 4.1%로 중

성지질이 89%이상이었다. 중성지질의 경우, 추출방법에 따라 구성 지방산의 차이는 그다지 크지 않았으나 20%이상을 차지하는 주요 지방산은 palmitic, oleic과 linoleic이었으며, oleic과 linolenic acid가 구성 지방산의 약 70%를 차지하였다.

당지질의 경우, 주요 지방산은 추출방법에 따라 다소 차이는 있으나 Folch법에서는 palmitic과 linoleic이 주로 차지하며 그 중 linoleic acid가 거의 절반을 차지하였으나 hexane추출법에 있어서는 linoleic acid가 16.3%로 비교적 낮은 반면에 palmitic acid가 약 39%로 높게 나타났다. 압착법에 있어서는 주요 지방산의 구성은 중성지질과 유사하게 palmitic, oleic linoleic으로 나타났다.

인지질의 경우, folch법에서는 linoleic acid가 50%정도를 차지하지만 hexane 추출법에 있어서는17.83%로 비교적 낮은 반면에 palmitic acid가 약 59.0%로 높게 나타났으며, 압착법에 있어서는 palmitic이 47.6%로 비교적 높게 나타나 추출방법에 따라 다소 차이가 있음을 볼 수 있었다. 그리고 Folch법의 경우, 주요 지방산은 palmitic과 linoleic acid였으며 haxane추출법에서는 palmitic acid가, 압착법에 있어서는 palmitic과 linoleic acid가 주요 지방산으로 나타났다. 이와 같이 전반적으로 볼 때, 중성지질보다 복합지질인 인지질과 당지질에는 불포화지방산의 일종인 linoleic acid함량이 많았으며, 중성지질 중 linoleic acid함량이 16 36%로 비교적 높아 유자씨 기름의 산화에 있어서는 비교적 불안정할 것으로 사료되었다.

제 4 절 요 약

동결건조하여 분쇄한 유자 착즙과피로 부터 oleoresin을 추출할 경우, 추출수율이 높고 향기가 우수한 최적용매를 찾기 위하여 용매별, 혼합 비율별, 추출온도 및 시간별에 따른 oleoresin을 추출시험한 결과, 적정추출조건은 methanol의 경우, 용매첨가비율 1:10 (w/v), 추출시간 2시간, 추출온도 60℃으로, dichloromethane의 경우는 용매첨가비율 1:10(w/v), 추출시간 4시간, 추출온도 20℃의 조건으로 선정되었다. 선정한 추출조건에 따른 열풍건조 및 동결건조시킨 유자분말의 추출수율은 methanol을 사용했을 경우에는 열풍건조한 시료가, dichloromethane을 사용한 경우에는 동결건조한 시료에서 추출수율이 높게 나타났다.

그리고 유자씨 기름의 추출방법에 따른 유자씨 기름의 품질특성을 살펴보기 위하여 Hexane추출법, 압착법 및 Folch법으로 추출한 유자씨 기름의 수율, 산가, 요오드가, 불비누화물, 비누화가 및 굴절율을 분석한 결과, 3가지 방법 중 Folch법으로 추출하였을 경우가 추출수율이 23.4%로 가장 좋았으며, 압착법이 추출수율 7.51%로 가장 낮게 나타났으며, 산가는 Folch법이, 요오드가는 압착법이 가장 높게 나타났으며, 그 밖의 성분은 거의 유사하게 나타났다. 그리고, Silicic acid column chromatography로 분획한 유자씨 기름의 중성지질, 당지질, 인지질의 구성비율은 각각 89.8 97.6%, 1.9 4.9%, 2.5 4.1%로 중성지질이 89%이상이었다.

제 6장 유자를 이용한 개발제품

제 1 절 서 론

국내 유자의 생산 및 가공현황은 1995년 말 현재, 재배면적은 약 5천ha 수준, 연간 생산량은 약 1만 5천톤 이상으로 추정하고 있으며, 생산량은 매년 10% 이상 증가 추세이다. 그러나 유자 가공 및 이용면에 있어서는 주로 가정에서 유자차를 담거나 또는 관상용으로 이용되며, 최근들어 생산자단체나 소규모 영세업체에서 단순가공을 통한 유자차 생산에 그치고 있는 실정이며, 현재 유자를 가공처리하여 2가지 이상의 가공제품을 제조할 수 있는 농어민 단체는 전남 고흥에 위치한 두원농협 유자가공공장 밖에 없는 실정이다.

【두원농협 유자가공공장의 현황】

ㅇ공장규모 :

- 건평 : 143.5평(473.6㎡)
- 1일 유자처리 능력 : 약 12톤 (년간 처리량: 약 700톤, 60일 기준)

ㅇ준공일 : '94년 5월 1일

ㅇ가공시설 투자비 : 약 6억원 규모

ㅇ유자수매 및 가공판매실적 :

- '95년도 : 2백 2십톤(약 3억) 수매⇒ 9억 2천만원 판매

ㅇ생산가공품목 : 유자원액, 유자음료(2종), 유자차, 유자쨈 등

【현재까지 한식연의 기술지원 실적】

ㅇ'93. 6. '94. 6. : 유자가공기술 및 가공설비 적정설계 방안에 관한 연구로 현지에 가공공장을 설립하여 유자 가공제품의 생산

을 위한 과즙의 장기저장, 유자음료 및 유자차를 생산할 수 있도록 현지지도를 하였음.

ㅇ '94. 5. '94. 11. : 유자음료 및 쨈 제조기술에 대한 기술지원 실시.

ㅇ그밖에 유자의 고부가가치 증대를 위해 전처리 기술의 개선과 복합가공을 위한 다양한 제품개발 및 제조기술 등의 연구결과를 전수하였음.

이와같이 국내 유자 가공산업의 문제점은 향후 과잉생산될 우려가 있을 뿐만아니라 전체 가공량도 약 50% 수준에 미치지 못하는 형편으로 상당한 량이 폐기 처분될 우려가 있으나, 일부 생산자단체나 소규모 영세업체에서 단순가공을 통한 유자차 생산에 그치고 있는 실정으로 유자가공제품이 극히 한정되어 있으며 또한, 유자를 대량 수매하여 전처리 및 가공 처리할 시설이 매우 부족한 상태이다. 따라서 유자의 고부가가치 증대를 위해 전처리 기술의 개선과 복합가공을 위한 다양한 제품개발 및 제조기술 등에 관한 연구와 이를 토대로 대량 가공처리할 수 있는 가공공장을 설립할 수 있도록 정책적인 지원이 마련되어야 할 것으로 사료된다. 이와 관련하여 본 연구에서는 유자의 가공 이용 증진의 일환으로 제품화할 수 있는 유자가공품 및 지금까지 조사된 국내외 자료를 종합 정리하여 소개하고자 한다.

제 2 절 유자의 가공 및 이용 현황

유자를 이용면에서 구분하면 5월경의 花柚에서 11월 경의 黃柚子에 걸친 靑果的利用法과 황유자를 직접 착즙가공하는 착즙액 중심의 工場的利用法으로 분류할 수있다. 과즙의 착즙시기는 일시적으로 집중되므로 즉시 이용되지 않는 과피 및 과육 등을 총합적으로 유효하게 활용하려면 이것을 신속히 1차 처리하여 저장하거나, 2차 제품용 소재로 이용할 수 있도록 용도에 맞게 처리하는 것이 중요하다. 그림 6-1은 유자의 총합적 이용을 위한 처리방안을 나타낸 것이다.

				1차 처리	2차 처리
				상온저장	果汁酢, 조미국물,
			과 즙	건조저장	소-스, 드레싱,
				저온저장	쥬스, 넥타, 장류,
	花 柚			냉동저장	佃煮, 두부, 곤약,잼,
柚子	實柚子	靑果的			마멀레이드,
	靑 柚	利用法		염지저장	스프, 양갱,
				건조저장	모나카, 전병,
	黃柚子→	加工的	과 피	罐詰貯藏	카스텔라, 糖菓,
		利用法		저온저장	어육연제품,후리카케,
				냉동저장	유자차, 한약,
					펙틴, 과자용착향제,
				罐詰貯藏	분말조미료,
			과육·종자	저온저장	향신료
				냉동저장	

그림 6-1. 유자의 총합적 이용 방안

한편, 일본에 있어서의 유자 가공이용 현황은 일반적으로 미숙과, 성숙과로 구별하여 이용되며, 미숙과는 青柚子로서 약용으로, 성숙과는 10월 하순부터 일부를 착즙하여 쥬스용이나 식초용으로, 과피는 마멜레이드, 잼, 장류, 곤약 등에, 그 밖에도 모나카, 양갱 등의 과자 가공품에도 활용할 수 있는 것으로, 현재 일본에서 시판 중인 주요 유자 가공제품은 아래에 나타낸 바와 같다.

표 6-1. 일본에서 시판 중인 유자가공제품 현황

제 품 명	개 요
유자농축액	유자 전과를 착즙한 원액에 꿀 및 당류를 첨가한 제품
유자쥬스	착즙 원액을 10%로 희석하여 당류를 첨가한 제품
유자식초	원액을 자연발효한 건강 향신료
유자분말차	원액과 당류를 혼합하여 과립화한 제품
유자잼	유자박에 설탕, 구연산, 펙틴을 첨가하여 가공한 제품
유자젤리	유자즙에 설탕, 구연산, 펙틴을 첨가하여 가공한 제품
유자된장	일본장류(미소)에 유자액을 첨가하여 가공한 제품
유자캔디	캔디에 유자향을 첨가하여 제조한 제품
유자모찌	모찌에 유자원액을 첨가한 제품
유자센베이	센베이에 유자향을 첨가한 제품

그 밖에도 유자의 독특한 향과 맛을 지닌 유자는 폭넓은 용도를 지닌 과실이기 때문에 그 이용방안을 강구하면 가공식품이나 약용, 화장품 등 여러 산업분야에 걸쳐 적용할 수 있을 것으로 여겨진다.

1. 과즙의 이용

청과물로 출하되는 것 이외에는 대부분 착즙하여 쥬스 또는 식초용으로 이용하며,착즙방법은 산지에서 적합한 착즙방법에 의한 착즙기를 고안하여 직접 全果 착즙을 한다.

가. 건조분말화

새로운 용도를 위해 동결진공 건조법에 의한 과즙의 분말화를 시도한 것으로, 동결진공 건조법에 의한 것은 spray-dry법에 의한 것과 비교하여 색, 풍미 등을 잃지 않고 건조할 수 있어 소재로서의 특성을 그대로 유지할 수 있으므로 유자와 같이 방향성분을 다량으로 함유하거나, 열에 의해 변화가 쉬운 것의 건조에는 가장 이상적인 방법이다. 한 예로, 과즙의 부형재로서는 풍미의 흡착태가 높고 산성에도 低粘度로 용해하는 효소 변성 덱스트린을 첨가하여 동결진공 건조한 결과를 표 6-2에 나타내었다.

표 6-2. 유자과즙의 동결진공건조 시험결과

과즙량 (g)	덱스트린 (g)	건조온도 (℃)	건조시간 (hr)	건조과즙 (g)	비 중 (g/㎖)	표피면적 (m^2/g)
400	8	20	5.5	52	1.524	0.71
400	8	30	4.5	52	1.524	0.71
400	8	40	3.5	52	1.524	0.71

이 분말에 加水하여 액체과즙으로 복원시킨 경우, 산도는 6.2%, 굴절당도 11.2%,탁도 0.38, 색도 L 35.0, a -4.4, b 10.3으로 초기과즙에 비하면 색택은 약간 저하하는 정도이나 향미는 매우 양호하며 환원성 비타민C의 잔존량도 높은 것으로 나타났으며, 이를 2軸 延伸 폴리프로필렌/알루미箔/中密度폴리에틸렌 75μ의 積層필림에 포장하면 방습효과도 높아 분말 조미료로서의 용도로 개발할 여지가 있는 것으로 소개하고 있다(中西, 1975).

나. 逆浸透法에 의한 농축기술

지금까지 상관습적으로 업무용 유자는 보통 1.8ℓ용기로 유통되고 있으나 생산량 증가에 따라 용기 증가 및 소모가 우려되면서 부터 농축과즙의 개발에 의한 수송성 개선, 대형용기의 저장법에 대한 검토가 제기되었다.

과즙류의 농축법으로서는 일반적으로 가열식 진공농축법이 이용되어 왔으나, 휘발성 방향성분을 지니고 있는 과즙에 있어서는 자연의 풍미를 파괴하지 않고 선도를 유지시킨다는 점에서 보면 반드시 만족할 수 있는 방법으로는 볼 수 없으며, 특히 유자와 같이 가열처리하므로써 민감하게 영향을 받을 수 있는 과즙에 있어서는 더욱 더 문제가 될 것이다. 따라서 용액중의 물질을 농축 또는 분리, 정제하는 방법으로 무가열 농축법인 역침투법이 주목을 끌고 있다.

이 원리는 압력을 구동력으로 하여 반투성에 의해 물과 용질을 분리하는 것으로, 이 방법에 의하면 증발공정이 없으므로 cooking flavor가 생기지 않아 휘발성분의 손실이 적어 독특한 향을 보존시킬 수 있어 품질향상에 이바지 할 수 있는 잇점이 있다.

2. 과피의 이용

과피의 화학적인 이용가치로서는 첫째로 精油의 이용으로 이에관한 향기성분은 이미 보고되어 있으며(中西, 1975), 그 외에도 펙틴, 카르티노이드, 비타민, 당류 등도 이용가치가 높지만 여기서는 과피 자체를 직접 가공하므로써 부가가치를 높이는 이용법에 대해 살펴본다.

저장방법은 어떠한 식품에 이용할 것 인지에 따라 결정되어지나, 절임용을 목적으로 할 경우는 염장법으로 20% 식염에 절이면 1년간 저장이 가능하며, 물로서 탈염할 경우, 흡수되므로써 생과피 중량의 123%로 증가됨과 동시에 脫苦味되므로 특별한 脫苦味 처리공정을 필요로 하지 않게 된다.

그리고 용기에 넣어서 저장할 경우는 주로 잼, 마멜레이드 용으로 검토되고 있으며, 페이스트화 한 것의 성상은 표 6-3에 나타난 바와 같고, 향도 비교적 양호한 것으로 보고하고 있다(中西, 1978).

표 6-3. 유자 과피 페이스트의 성상

수 분 (%)	pH	색 도			점 도(cp)		
		L	a	b	6rpm	12rpm	30rpm
93	3.8	55.6	4.7	26.5	17,400	11,300	6,120

착즙 후의 과피는 부패하기 쉬우므로 식염을 3%정도 첨가하여 폴리에틸렌網에 넣어 5℃ 전후에 저장하면 10일 정도는 유지 가능하며, 장기 저장의 경우는 -20

℃이하로 동결하면 향미도 안정되므로 이용 시에는 적절히 해동하여 불용성 naringin을 可溶化시킨 다음 脫苦味 처리를 한다. 이를 페이스트화 하여 제과용 소재로도 이용할 수 있다.

한편, 탈수에 의한 경량화로 저장성 및 수송성을 높이기 위해 건조기에 의한 과피의 건조 및 분말화를 검토한 결과, 순환식 열풍건조기 (온도 50 60℃, 풍속 4㎧, 풍압 40㎜WG)를 이용하면 약 5시간 정도에 수분 13.5%를 함유한 상태로 건조가 되어 표피자체는 수축하지만 중량비로는 생과피의 20% 상태에 이른다.

건조중에 albedo部가 붉은 분홍색으로 착색되는데, 이는 아스콜빈산이 산화되어 dehydroascorbic acid를 생성하므로 α-아미노산과 분해를 일으켜서 발색되는 것으로 보고 있으며, 이는 매우 불안정하여 저장 중에 분해해서 갈변된다.

이를 물에 침적하면 약 10시간 만에 생과피의 90%까지 복원되므로 일본에서는 佃煮原料로 많이 이용되고 있다. 열풍건조 과피분말의 색택과 환원성 비타민C의 함유율은 표 6-4와 같다.

표 6-4. 유자 과피 건조분말의 색도 및 비타민

	색도			비타민C
	L	a	b	(㎎%)
동결진공건조	83.8	-2.5	30.1	401.84
열 풍 건 조	68.3	5.2	29.5	222.74

그리고 동결진공 건조법에 의한 건조과피는 수축도 적고 색택, 향미도 양호하므로, 과즙분말과 마찬가지로 2차 가공용 소재로서 흥미가 있다.

처리방법은 생과피를 용도에 맞게 slice하여 苦味를 제거한 후, 품온을 40℃이하로 유지시키면서 수분함량 5% 이하로 건조하면 생과피 중량의 10%정도인 건조과피를 얻을 수 있다. 이는 과즙에 비해 糖·酸함량이 적으므로 吸濕性이 적고, albedo부는 빙결정의 승화에 의해 氣孔상태로 되므로써 加水하면 비교적 빠르게 신선한 상태로 복원할 수 있다. 또한, 분말 시에는 주로 분쇄기를 이용하므로 분쇄방법에 따라서는 높은 열이 가해져 초기에 향기성분을 많이 함유하고 있어도 분말화 공정을 거치면서 향이 감소하거나 달라질 수 있으므로 주의를 요한다.

3. 생과의 저장기술

일반적으로 完熟果 및 浮皮果는 저장성이 낮아 12월 말까지 밖에 저장할 수 없기 때문에, 현재 일본에서는 장기 저장용 유자는 80 100g 전후의 5 7할 정도 착색한 미숙과나 浮皮狀態에 돌입하지 않은 양호한 것을 수확하여 저장한다.

보통 일반 저장고에서는 5 7℃, 습도 80 85%로 관리하여 12월 말까지 저장이 가능하며, 3 5℃의 저온저장의 경우는 습도 85 90%가 적당하다. 또한, 저장 시에는 18kg들이 PVC용기에 담아 1 2단으로 쌓고 5㎝정도의 간격을 두어 通氣性을 좋게 하여 보관한다. 그리고, 생리적 장해로 볼 수 있는 갈색 수패병이나 저장 중의 꼭지 떨어짐이나 軸腐病을 방지하기 위해서도 저장 시의 온·습도 및 환기관리에 주의하여야 하며, 완숙과 및 부피과는 가능한 저장을 피하고, 수확 즉시 착즙하여 용기에 담아 저온저장 또는 동결보관하는 것이 바람직한 것으로 소개되고 있다. 이러한 특성을 지닌 유자의 이용법 및 용도개발을 요약하여 보면 그림 6-2와 같다.

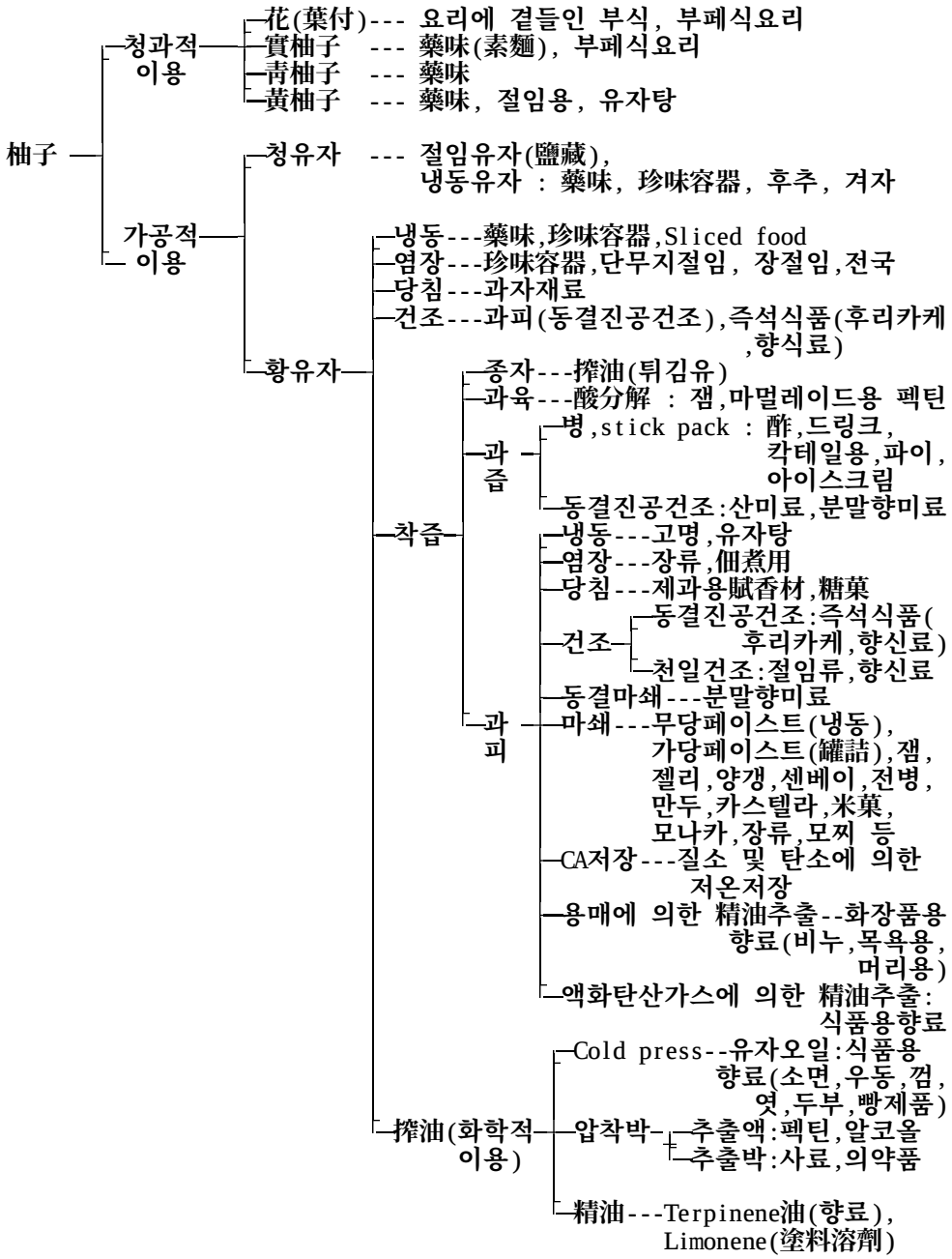


그림 6-2. 유자의 이용법과 용도개발 방안의 개요

4. 유자가공에 따른 기대효과

최근 들어 재배면적이 급격히 증가되고 있는 유자는 UR대처 품목으로, 국내에서 몇 안되는 세계적인 품목으로 볼 수 있다. 따라서 정부에서 현재 추진중인 산지 농수산물 가공육성 방안에 적합한 품목으로 향후, 과잉출하에 대비하여 가공을 통한 물량 확보와 일시 출하에 따른 가격폭락을 완화시키므로써 수급조절을 꾀할 수 있을 뿐만아니라 가공산업에 농어민 또는 농어민 단체의 노동과 자본 참여를 확대하여 가공으로 인한 부가가치를 환원시킬 수 있어 궁극적으로 농어가 소득증대에 직·간접적으로 기여할 수 있을 것으로 사려된다. 아울러, 유자의 가공이용도 증진을 위해 다양한 제품개발과 복합적 공정설계 방안이 강구되어 지므로써 지금까지의 단순가공 실태를 벗어남과 동시에 유자 그 자체를 직접 이용할 수 있으므로 imitation flavor를 이용하지 않은 우수한 2차 가공제품을 조제할 수 있으며, 지금까지 폐기하던 착즙부산물을 총합적으로 활용하므로써 부가가치를 높일 수 있다. 뿐만아니라 예로부터 전해온 유자의 약효성과 독특한 향과 맛으로 식품산업 전반에 걸쳐 유자 소재를 첨가한 다양한 제품개발에 크게 기여할 수 있을 것이다. 또한, 지금까지 알려진 바에 따라 저장성이 약한 유자 과실을 장기간 보관하므로써 출하시기를 적절히 조정할 수 있어 가격형성이 유리할 뿐만 아니라 가공용 원료를 지속적으로 공급할 수 있어 수입대체의 효과를 가져오며 또한, 기존에는 폐기하던 착즙부산물도 감소되므로써 이에 소요되던 인력 및 제경비의 절감과 환경오염의 사례를 줄일 수 있다. 특히, 다양한 제품개발에 따른 원료 소재로서의 부가가치는 생과 그대로 판매할 때 보다는 매우 큰 것으로 판단되며 이에 대한 수익성 추정은 그림 6-3과 같다.

유자 생과 (**가격**:3,000**원**/**kg**)

구 분	착즙 과즙	껍 질	과 육	씨
수 율(%)	17	40	30	13
물 량(g/kg)	170	400	300	130
생산가능제품	유자쥬스 (희석, 천연)	유자청 유자분말	잼 마멜레이드	화장품,비누 튀김유 등의 소재
예 상 (안)	10% 희석음료, 170㎖ 10캔을 제조할 수 있음	가당 50%첨가, 유자청 400g을 제조할 수 있음	가당 50%첨가, 잼300g을 제조 할 수 있음	오일30g 을 제조 할 수 있음
예 상 수 익	8,000 **원**	6,500 **원**	1,800 **원**	130 **원**
제 품 가 격	170㎖(캔) : 800원	1,200g(병) :8,000원	500g(병) :3,000원	수매가격 :1,000원/kg

그림 6-3. 유자 생과 1kg를 가공이용할 경우의 예상 수익

제 3 절 유자를 이용한 가공제품 현황

1. 유자원액

ㅇ유자를 착즙하여 원심분리한 원액으로 가공식품 전반에 활용할 수 있는 중간 소재제품

ㅇ생과를 착즙한 원액에 꿀, 올리고당 등의 당류를 첨가한 제품으로, 가정이나 레스트랑에서 적당량의 물에 직접 타서 음용하거나, 칵테일용으로 널리 활용할 수 있음.

2. 희석음료

ㅇ착즙원액을 10%이상으로 희석 제조하여 캔 또는 병포장으로 제품화한 것.

3. 혼합음료

ㅇ오렌지 또는 야채농축액을 혼합, 희석하여 포장한 건강음료

4. 유자차(청)

ㅇ생과에서 원액을 착즙한 껍질을 활용하는 것으로, 이를 세절하여 설탕, 비타민 등을 첨가한 액상용 제품으로 갈변 방지 및 장기보관이 양호함.

5. 유자분말차

ㅇ원액 또는 동결건조 과피를 분쇄하여 당류와 혼합, 건조시켜 분말화한 제품으로 저장성 및 색택, 풍미가 양호한 간편식.

6. 유자쨈 및 마멜레이드

ㅇ착즙한 유자박 또는 냉동냉장한 과피를 분쇄하여 설탕, 구연산, 펙틴 등을 첨가하여 가공한 제품

7. 유자당과

ㅇ유자 껍질을 일정한 크기로 절단하여 당류에 침지, 건조한 것으로 간이식 또는 안주용으로 대체 가능한 제품.

8. 유자식초

ㅇ원액을 자연발효한 건강 향식료로써 횟감용 식초로 대체 가능한 제품으로, 생선의 비린내를 제거하는 특징이 있음

9. 횟감용소스

ㅇ간장, 식초 및 와사비를 유자원액과 적정 혼합 제조한 것으로 생선의 비린내를 제거하는 특징이 있음

10. Oleoresin 제조 : 유자과피를 활용한 유자 향료소재 개발

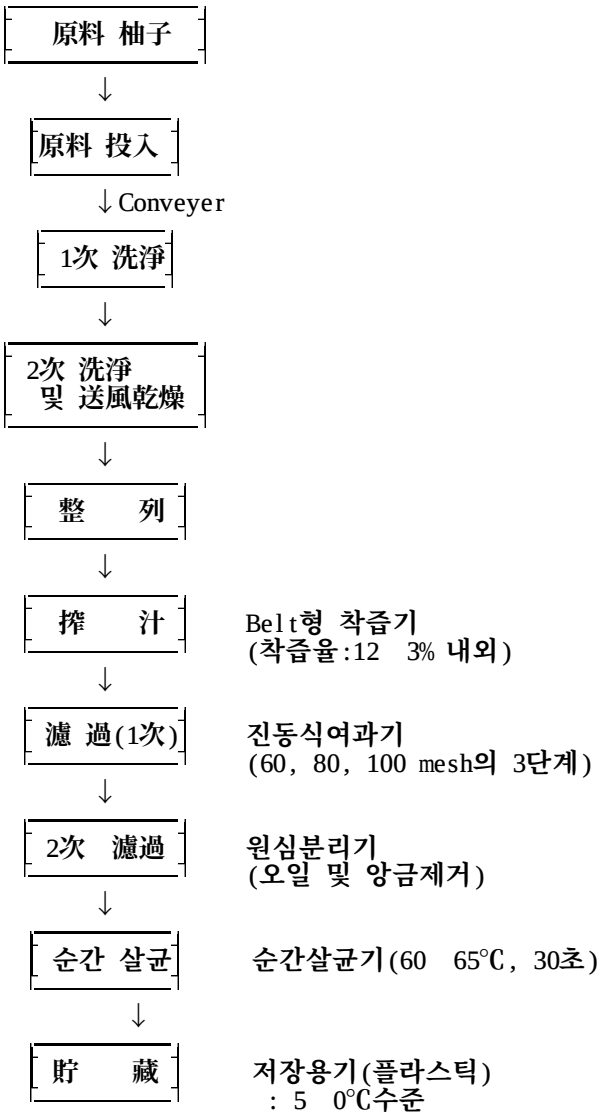
ㅇ유자비누, 유자향수, 유자 목욕용 분말가루, 유자기름 등에 활용할 수 있는 중간소제

11. 유자술

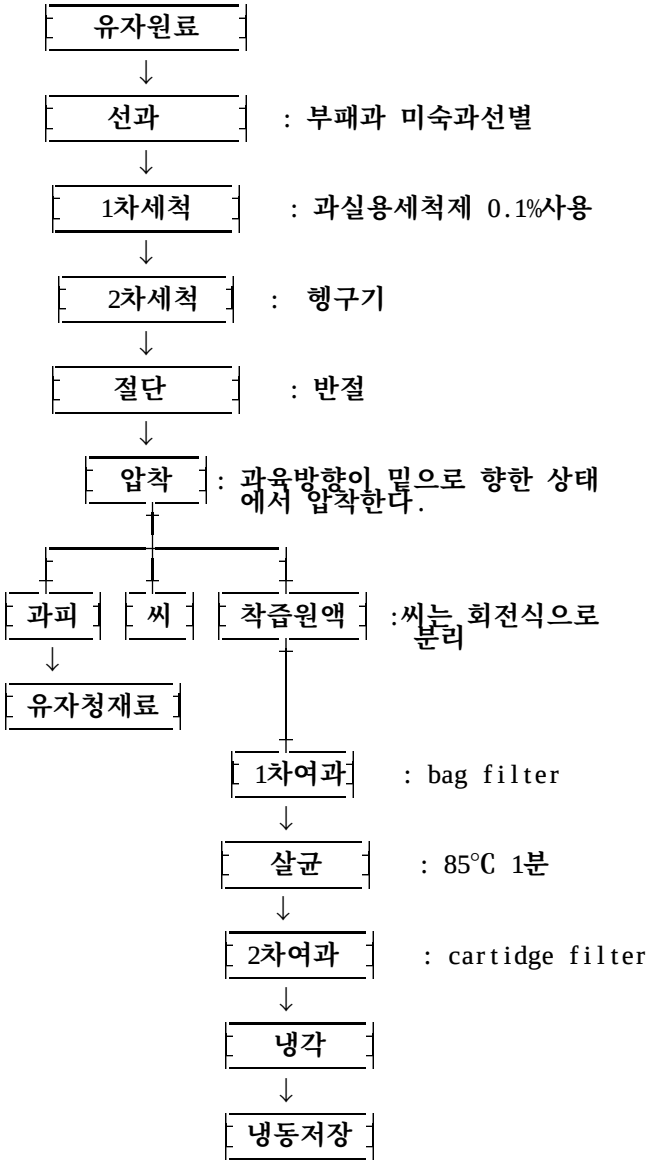
ㅇ유자원액 또는 유자향을 첨가하여 제조한 것으로 음용시 향이 좋고, 숙취에도 효과가 있는 특징이 있음.

부록 Ⅰ. 유자 가공제품의 주요 제조공정

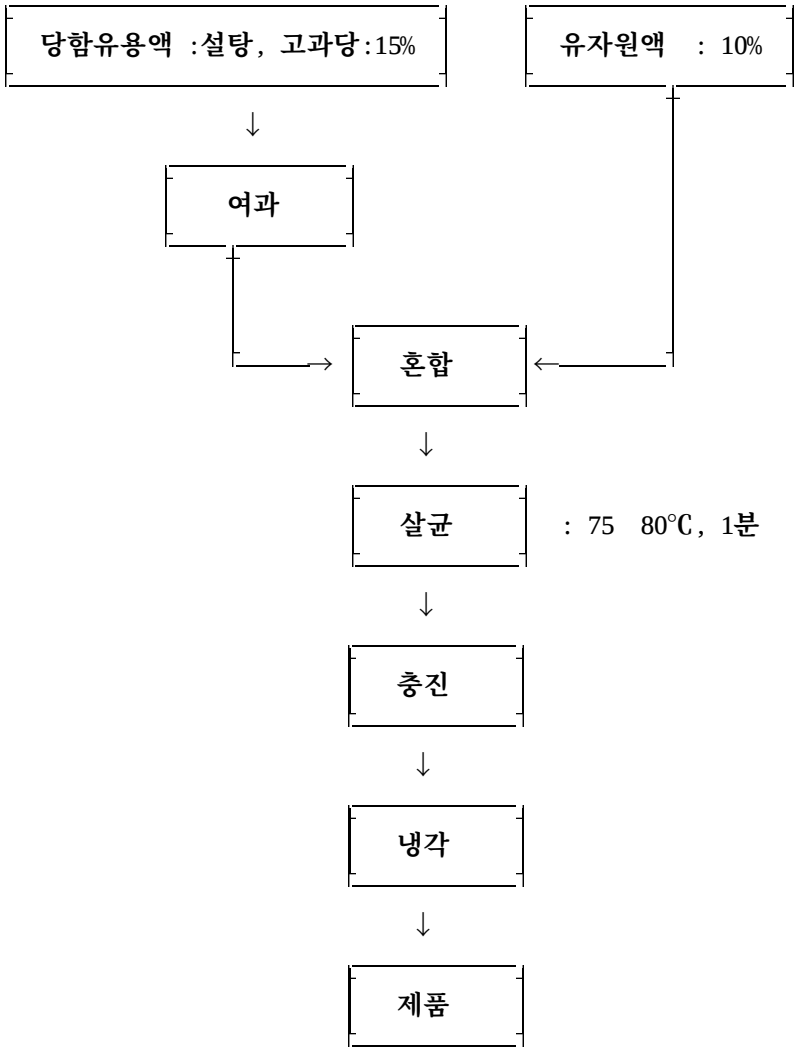
1. 유자원액 제조공정



2. 유자원액 제조공정


유자원료
선과
: 부패과 미숙과선별
1차세척
: 과실용세척제 0.1%사용
2차세척
: 헹구기
절단
: 반절
압착
: 과육방향이 밑으로 향한 상태에서 압착한다.
과피
씨
착즙원액
:씨는 회전식으로 분리
유자청재료
1차여과
: bag filter
살균
: 85℃ 1분
2차여과
: cartidge filter
냉각
냉동저장

3. 희석쥬스 제조공정



《 희석음료 적정 배합비율 》

* 제조방법 : 10% 이상의 유자과즙에 당을 첨가(고과당 10%이하, 백설탕 5% 이하, 꿀 1%이하)하여 40 45℃정도에서 용해시켜 캔 충진, 살균 후 냉각시켜 포장한다.

* 배합비율

제 품 명	성분 배합	비율	비 고
유자과즙 음료	유자원액	10.00%	주원료
	고과당(55%용)	8.62%	첨가물
	백설탕	5.17%	첨가물
	정제수	76.21%	
		100 %	

《 혼합음료 적정 배합비율 》

* 제조방법(Ⅰ) : 10%의 압착과즙 및 10%의 감귤농축원액에 10%의 당(고과당 : 백설탕 = 3:7)과 0.4%정도의 비타민C를 첨가하여 균질, 탈기, 충진한 다음, 가열살균후 냉각시켜 포장한다.

* 제조방법(Ⅱ) : 10%의 압착과즙 및 10%의 감귤농축원액에 야채 추출물(파슬리: 셀러리=1:1, 명신화성)을 1:1로 혼합한 다음, 10%의 당(고과당:백설탕 = 3:7)과 0.4%정도의 비타민C를 첨가하여 균질, 탈기, 충진한 다음, 가열살균후 냉각시켜 포장한다.

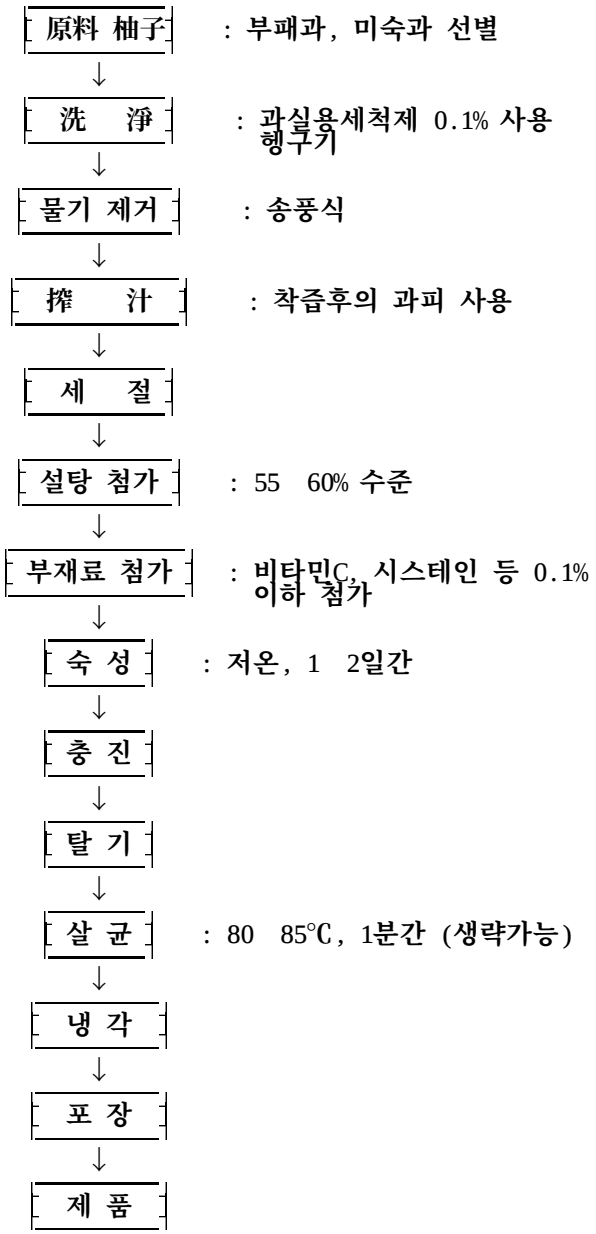
* 배합비율(Ⅰ)

제 품 명	성분 배합	비율	비 고
유자과즙 혼합음료	10% 유자원액 10% 감귤농축원액 고과당(55%용) 백설탕 비타민C 정제수	6 % 4 % 3 % 7 % 0.4 % 79.6 %	주원료 주원료 부원료 부원료 첨가물
		100 %	

* 배합비율(Ⅱ)

제 품 명	성분 배합	비율	비 고
유자과즙 혼합음료	10% 유자원액 10% 감귤농축원액 야채추출물 고과당(55%용) 백설탕 비타민C 정제수	6 % 4 % 10 % 3 % 7 % 0.4 % 69.6 %	주원료 주원료 부원료 부원료 부원료 첨가물
		100 %	

4. 유자차(절임) 제조공정


原料 柚子
: 부패과, 미숙과 선별
洗 淨
: 과실용세척제 0.1% 사용 후 행구기
물기 제거
: 송풍식
搾 汁
: 착즙후의 과피 사용
세 절
설탕 첨가
: 55 60% 수준
부재료 첨가
: 비타민C, 시스테인 등 0.1% 이하 첨가
숙 성
: 저온, 1 2일간
충 진
탈 기
살 균
: 80 85℃, 1분간 (생략가능)
냉 각
포 장
제 품

※ 유자차(절임) 품질개선에 대한 건

1. 당 농도 설정 : 유자청(차)은 설탕 50%이상 (실험 결과로는 55 60% 이내가 적합 함)을 첨가하는 것이 좋음.

2. 갈변화 억제 방안

ㅇ탈기처리 : 유자청(차)을 진공처리하면 병내의 잔존공기가 제거되므로써 갈변화를 방지할 수 있음

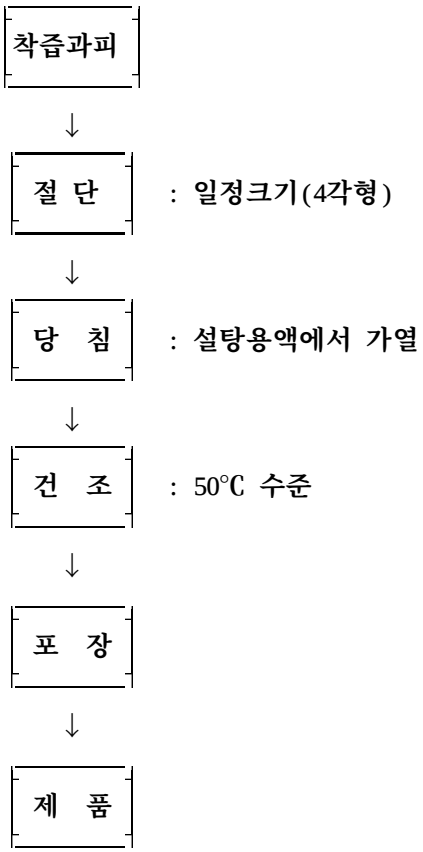
ㅇ시스테인(Cysteine) 또는 비타민 C를 탈기처리와 동시에 첨가하면 갈변화를 방지할 수 있음

3. 요약

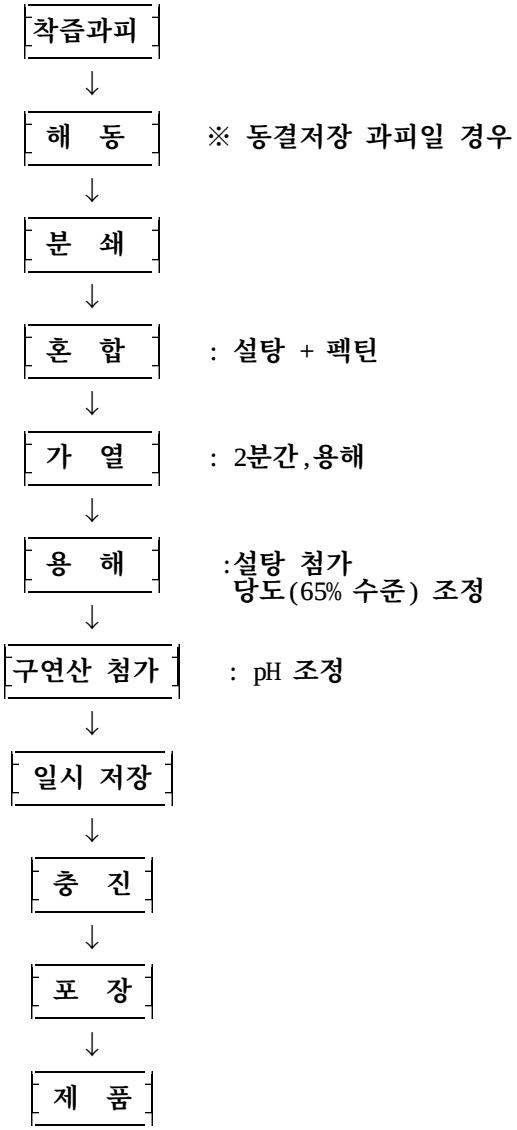
ㅇ유자청(차) 제조방법은 기존대로 하고, 단지 갈변화를 방지하기 위해 탈기처리(진공방식)와 동시에 비타민 C 또는 시스테인 0.1%를 첨가할 것.

ㅇ아울러, 기간 경과에 따라 포장용기에 흘러 넘치는 것을 방지하기 위해서도 탈기가 필요하며, 적정량을 충진할 것.

5. 유자당과 제조공정



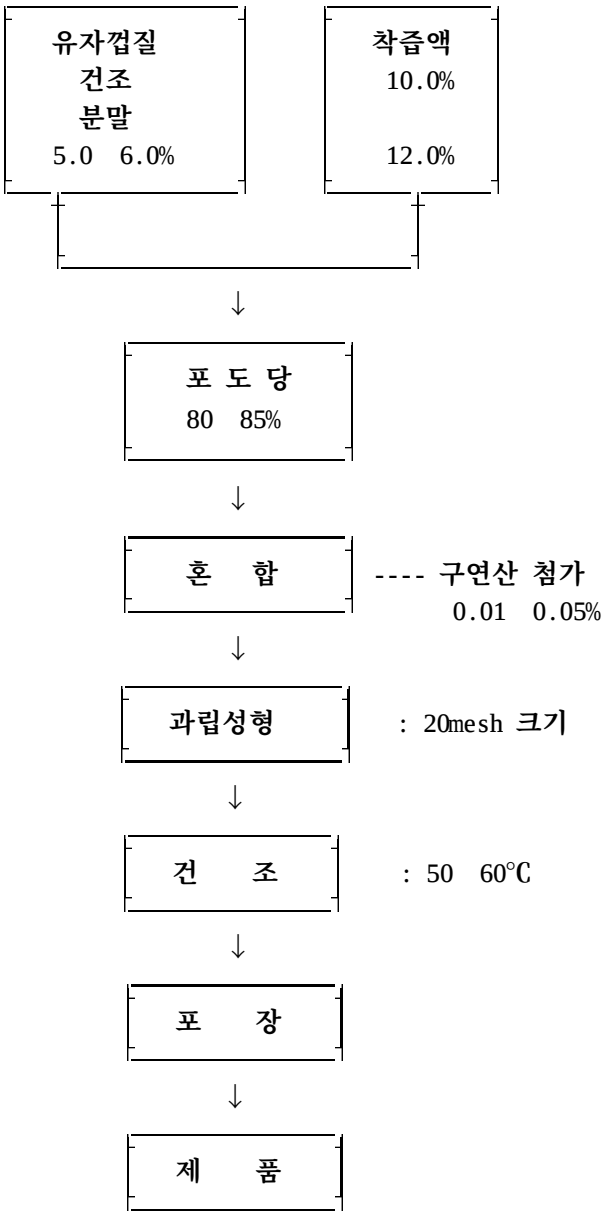
6. 유자쨈 제조공정


착즙과피
해 동
※ 동결저장 과피일 경우
분 쇄
혼 합
: 설탕 + 펙틴
가 열
: 2분간,용해
용 해
:설탕 첨가
당도(65% 수준) 조정
구연산 첨가
: pH 조정
일시 저장
충 진
포 장
제 품

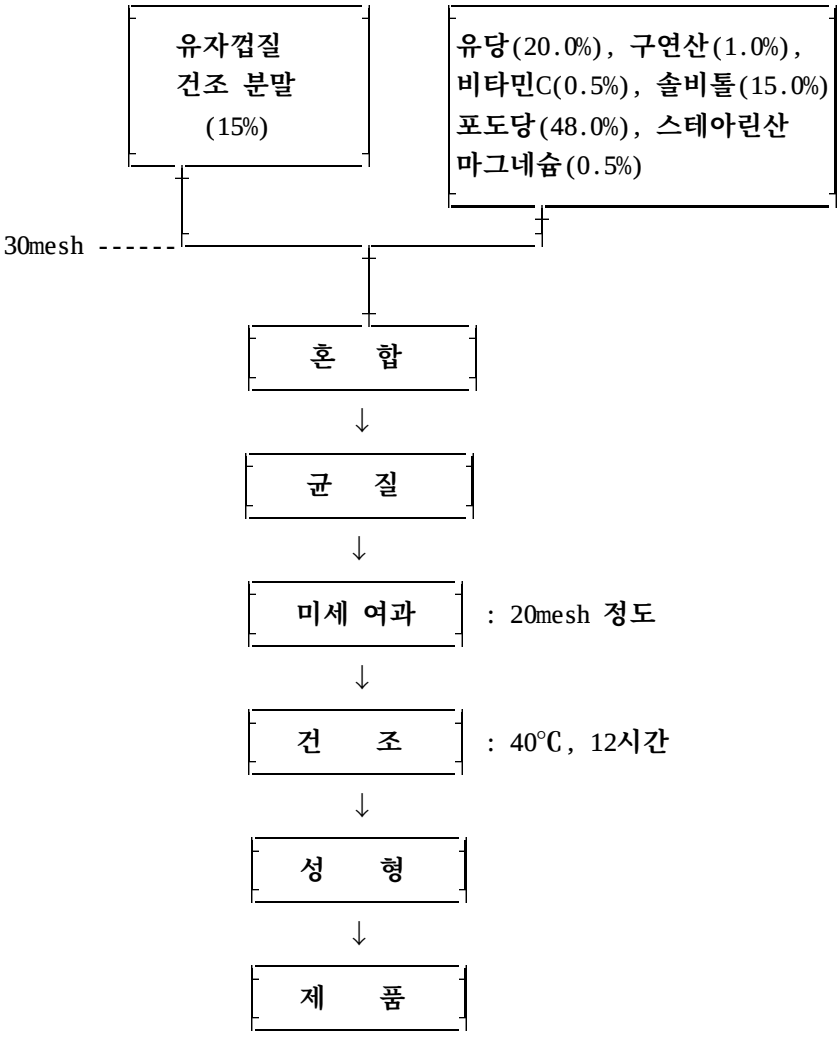
《 적정 배합비율 》

제 품 명	성분 배합	비율	비 고
유자쨈	유자	40 %	주원료
	백설탕	58 %	부원료
	펙틴	1.5%	첨가물
	구연산	0.5%	첨가물
		100 %	

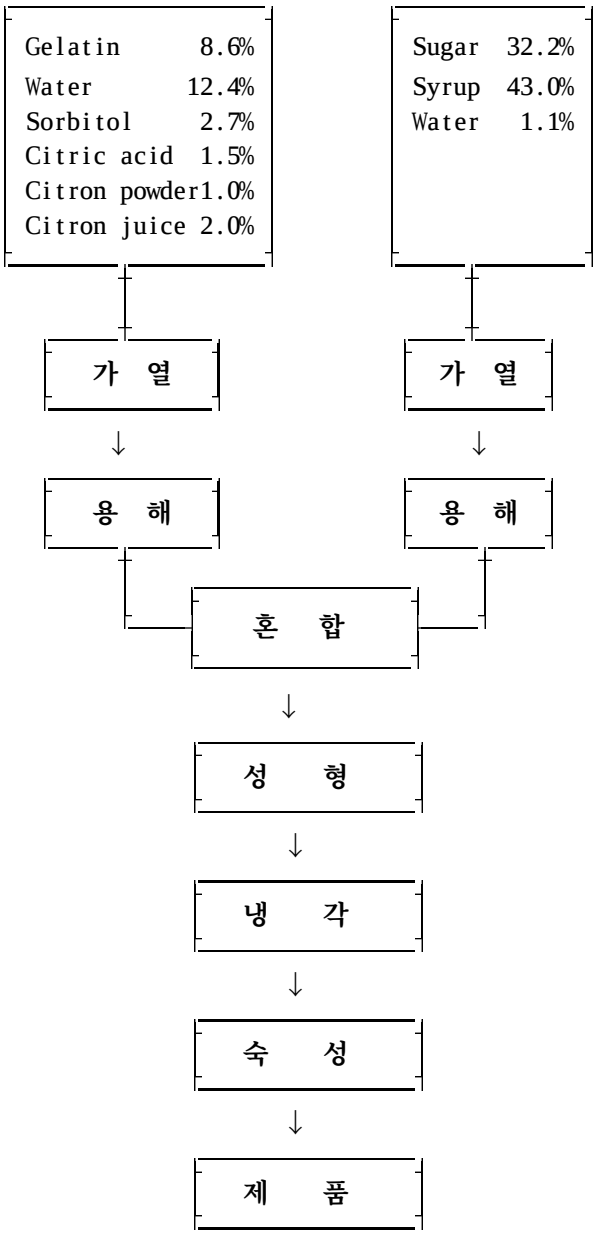
7. 과립차 제조공정


유자껍질
건조
분말
5.0 6.0%
착즙액
10.0%
12.0%
포 도 당
80 85%
혼 합
---- 구연산 첨가
0.01 0.05%
과립성형
: 20mesh 크기
건 조
: 50 60℃
포 장
제 품

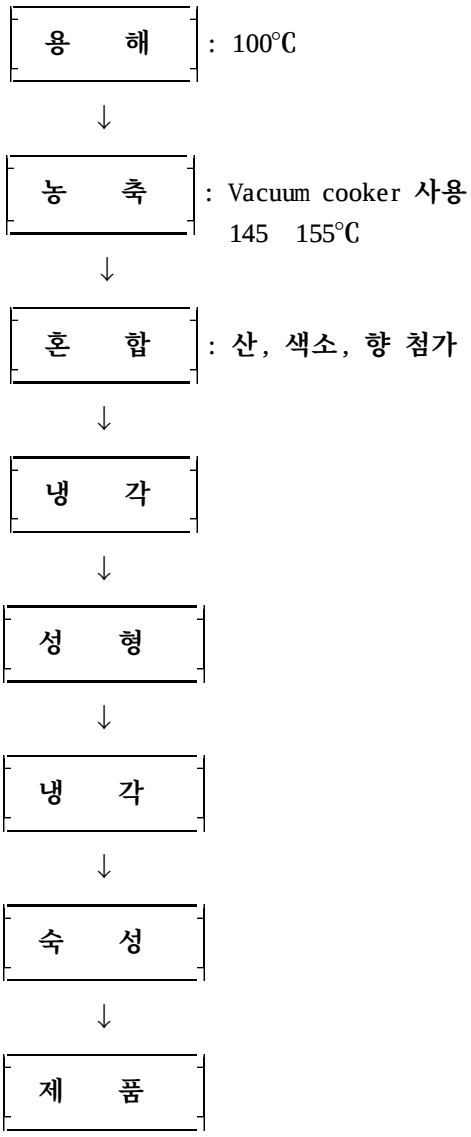
8. 유자과피 분말 정제 제조법



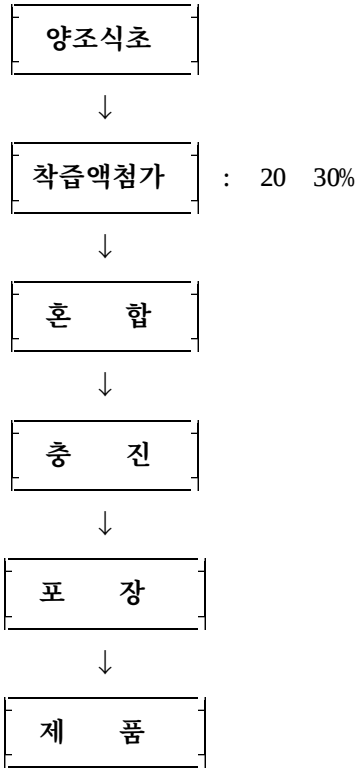
9. Gummy gelly 제조공정



10. 캔듸 제조공정

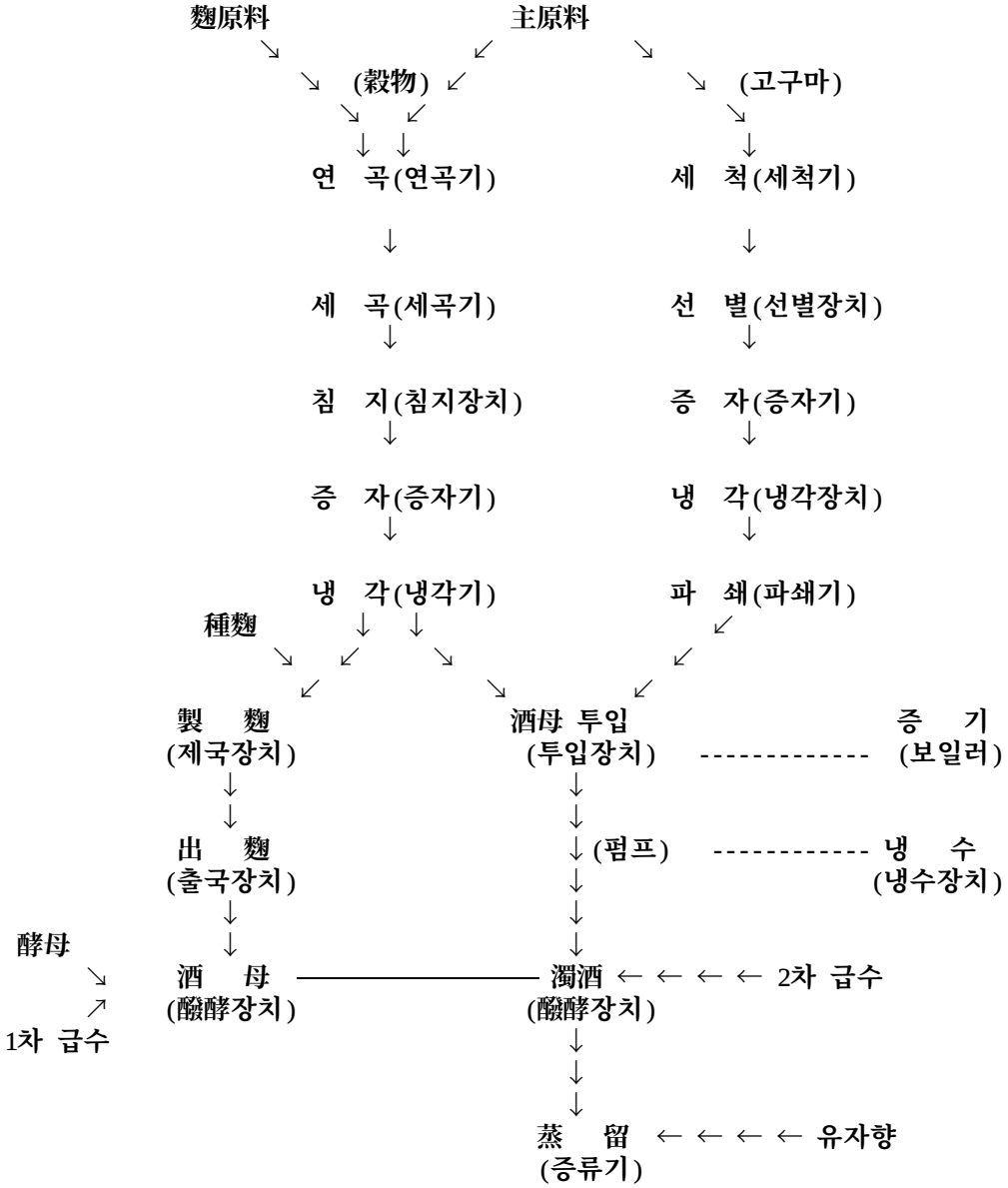


11. 유자식초(혼합) 제조공정

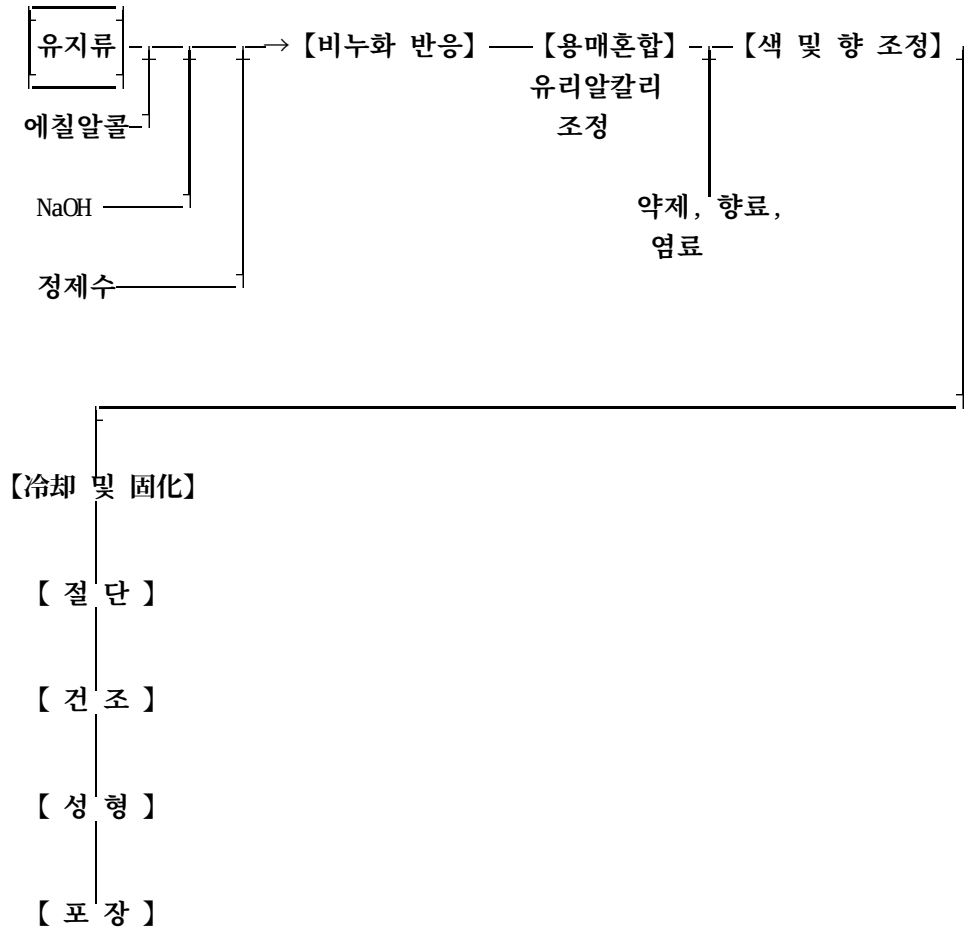


※ 유자식초 : 청유자 및 7 10월 사이의 낙과 등을 이용할 시에는 착즙액으로만 제조 가능

12. 유자酒 제조공정


麴原料
主原料
(穀物)
(고구마)
연 곡(연곡기)
세 척(세척기)
세 곡(세곡기)
선 별(선별장치)
침 지(침지장치)
증 자(증자기)
증 자(증자기)
냉 각(냉각장치)
냉 각(냉각기)
파 쇄(파쇄기)
種麴
製 麴
(제국장치)
酒母 투입
(투입장치)
증 기
(보일러)
出 麴
(출국장치)
(펌프)
냉 수
(냉수장치)
酵母
酒 母
(醱酵장치)
濁酒
(醱酵장치)
2차 급수
1차 급수
蒸 留
(증류기)
유자향

13. 유자비누 제조공정



※ 비누의 제조

牛脂 60%, 야자유 20%, 대두유 20%를 혼합한 유지 1kg을 충분히 보온을 한 5ℓ 법랑제 beaker에 취하여 내용물을 충분히 교반할 수 있는 교반기 및 온도계를 부친다. 조절이 가능한, 한 전열기 상에서 교반하면서 서서히 가열하여 균일하게 섞는다. 미리 측정한 배합유의 비누값으로부터 비누화에 요하는 NaOH를 다음 식

에 의하여 산출한다.

$$\text{유지 1kg에 대하여 필요한 NaOH의 kg수} = SV \times \frac{40}{56} \times \frac{1}{1000}$$ 주1)

필요량의 NaOH보다 5% 과잉량을 취하여 이것을 세 개의 beaker에 등분하여 취하고 각각 약 10o Be', 20o Be', 30o Be' 의 수용액으로 만든다. 융해한 유지에 먼저 10o Be' NaOH용액을 서서히 첨가한다. 유지와 NaOH액이 충분히 유화상태로 되면서 비누화가 시작되어 점점 점조하게 되면 서서히 온도를 올려서 70 80℃로 한다. 만약 유화상태가 유지되지 않을 때는 다시 소량의 물을 가하고 격렬하게 교반하여 균일한 emulsion으로 한다. 내용의 일부를 취하여 1% phenolphtaleine alcohol용액을 지시약으로 유리 알칼리를 검사하여 유리 알칼리가 남아 있는 동안에 20o Be' NaOH용액을 서서히 가하여 다시 온도를 상승시켜 90 100℃로 하고 그 다음에 30o Be'의 NaOH용액을 서서히 첨가한다. 이 사이는 약 1시간을 요한다. 더욱 교반을 계속하면 내용물은 투명도가 증가하여 물엿 모양으로 된다. 비누화의 종점은 비누화물을 적당한 기구로 떠 올릴 때 냉각되어 불투명한 응고물로 되는가에 의하여 판정한다. 이것을 비누교(膠)라고 하며 교반을 중지하여 용기의 전체를 끓는 water bath 또는 정온기에 넣어서 하루밤 숙성을 행한다. 숙성을 끝낸 비누교에 냉포화식염수 100g을 가하여 늘어 붙지 않도록 주의하면서 다시 전열기 상에서 끓을 때까지 가열하고 약 400g의 포화식염수를 충분히 교반하면서 서서히 첨가한다. 전해질 농도 즉, NaCl 및 잔존 NaOH를 합한 농도가 한계로 되면 비누는 수용액 상에서 완전히 분리된다. 만일 비누가 완전히 분리되지 않고 실이 엉킨 모양의 중간층이 다량 생성될 때는 다시 NaCl액을 추가한다. 마침내 비누가 불투명한 액상으로 되고 분리한 수층이 투명하게 되면 교반을 중지하고 용기를 100℃의 항온기 중에서 1 2시간 방치한다. siphon을 사용하여 하부 수층 및 중간층을 제거한다주2).

양질의 비누를 얻으려면 이 조작을 2회 반복하여 완전히 glycerin을 제거한다. 염석이 끝난 비누교는 따뜻할 때 적당한 용기에 옮겨 방냉하여 절단한다.

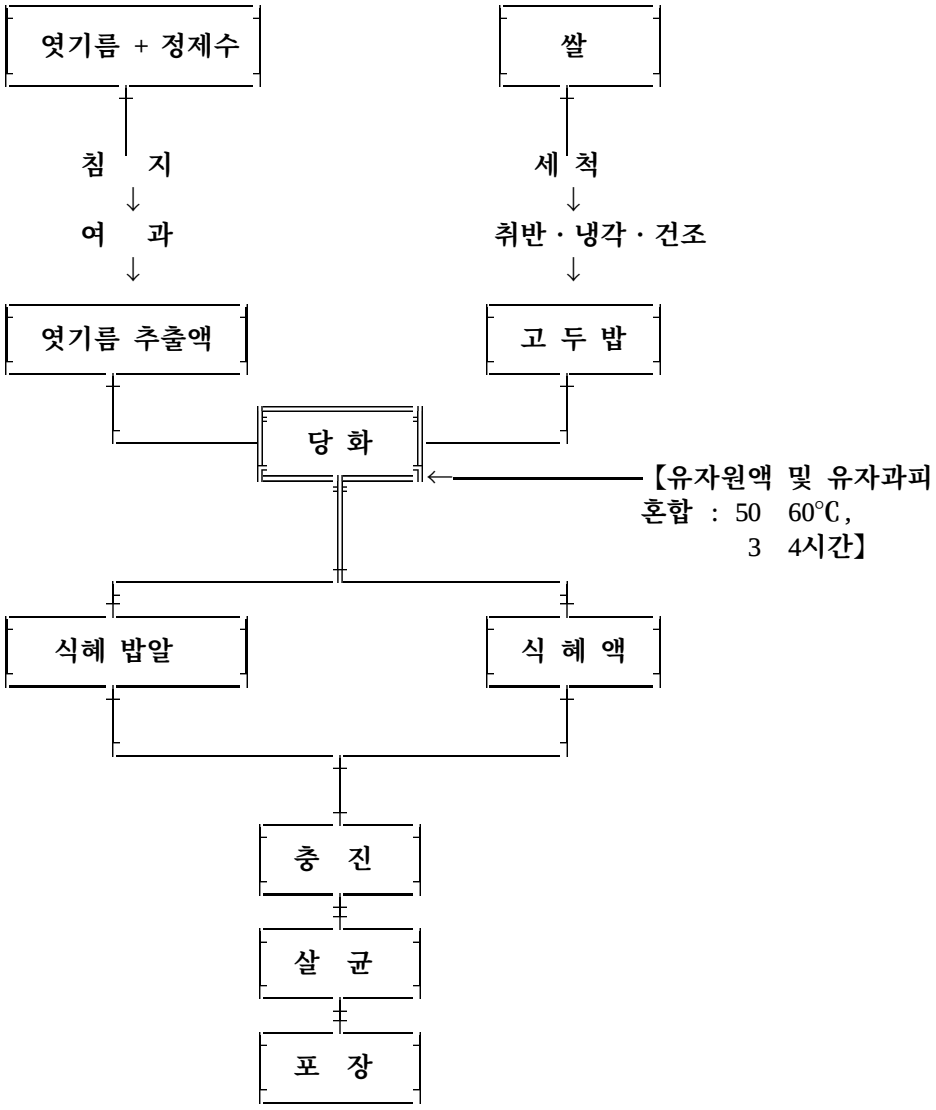
주1) 염석을 할 경우는 일반적으로 과잉의 알칼리를 사용하지만, 염석을 행하지 않을 경우는 비누화 당량만을 사용한다.

주2) 이 수층 폐액을 중화 농축한 후 진공증류에 의하여 glycerin을 회수할 수 있다.

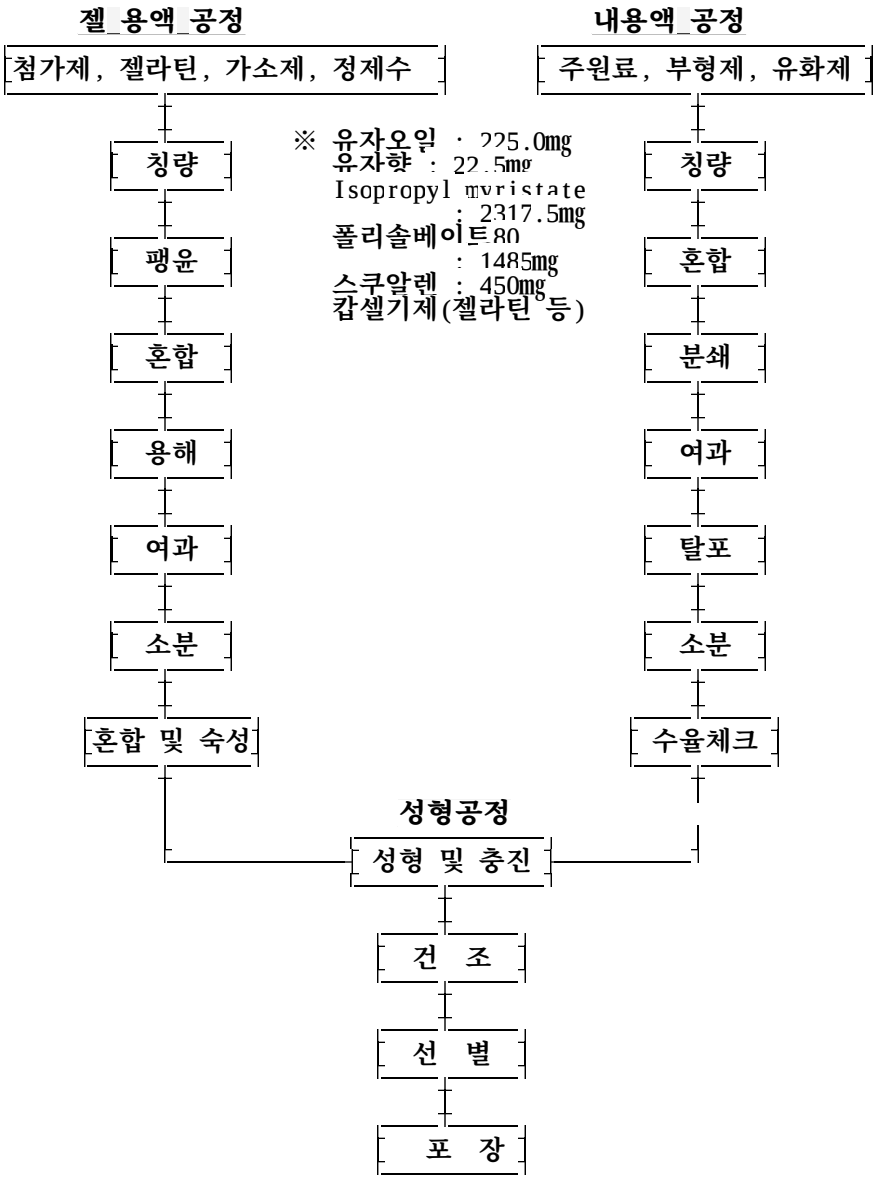
【유자비누 성분표】

성 분	소지 대비(%)	중 량(kg)
비누소지(soap chip base)		150
올리브유	0.2	
스쿠알렌	0.3	
살구씨 기름	0.1	
토코페롤	0.4	
알로에	0.02	
글리세린	0.8	
키토산	0.2	
Perfume	0.33	
유자분말(동결건조)	1.1	
유자올레오리진	0.33	
기타	0.55	0.83

14. 유자식혜 제조공정


엿기름 + 정제수
쌀
침 지
세 척
여 과
취반 · 냉각 · 건조
엿기름 추출액
고 두 밥
당 화
【유자원액 및 유자과피
혼합 : 50 60℃,
3 4시간】
식혜 밥알
식 혜 액
충 진
살 균
포 장

15. 목욕용 캡슐 제조공정



* 1캅셀 : 4900mg(내용물 : 4500mg)

부록 Ⅱ. 유자원액 착즙 및 음료라인 LAY-OUT

부록 Ⅲ. '96년산 유자의 품질 자료

Table 1. Chemical properties of raw citron

Moisture (%)	Fat (%)	Protein (%)	Ash (%)	pH	Acidity (%)	Soluble solid (°Brix)	Vit C (mg%)	Brix/acid ratio
84.08	1.19	1.37	0.54	3.58	1.68	9.9	78.2	5.89

Table 2. Free sugar content of raw citron

Fructose	Glucose	Sucrose	Maltose
2.60	2.59	0.69	0.49

Table 3. Fatty acids composition of raw citron

(unit:%)

Myristic acid(14:0)	0.85
Palmitic acid(16:0)	22.21
Palmitoleic acid(16:1)	1.69
Margaric acid(17:0)	0.86
Stearic acid(18:0)	2.77
Oleic acid(18:1)	17.02
Linoleic acid(18:2)	30.32
Linolenic acid(18:3)	20.45
Arachidic acid(20:0)	0.64
Behenic acid(22:0)	1.18
Lignoceric acid(24:0)	1.61

Table 4. Total and free amino acid content of raw citron

(unit: mg%)

	Free	Total
Asp	39.0	140.1
Glu	24.5	86.7
Ser	16.0	29.1
Gly	4.1	24.2
His	4.7	25.2
Arg	24.0	44.3
Thr	2.3	24.8
Ala	8.2	47.4
Pro	64.4	96.1
Tyr	4.6	19.5
Val	1.7	30.6
Met	1.3	17.4
Cys	7.6	19.6
Ile	ND*	30.2
Leu	4.6	41.1
Phe	ND*	18.7
Lys	1.4	35.0
Total	208.4	730.0

ND* : Not detected

참 고 문 헌

1. 공업진흥청 : KS H 2110(과실음료). 한국공업표준협회, 서울, p.4 (1995)
2. 김의부 : 유자재배기술. 오성출판사. (1994)
3. 남영중, 석호문, 박용곤, 하재호 : 밀감 가공부산물로부터 식품소재의 분리 이용기술에 관한 연구. 한국식품개발연구원, E1047-0067.(1989)
4. 농림수산부 : 1994년도 과수 실태조사. (1995)
5. 박도양 : 식용색채학. 이우인쇄사. (1980)
6. 박승국 : 향 연구란 무엇이며 어떻게 하는 것인가. *식품과학과 산업*, 12(3), (1991)
7. 박효근 등 : 채소수출산업육성연구. 연구보고서, 서울대학교. (1991)
8. 보건사회부 : 식품공전. 한국식품공업협회. (1992)
9. 서울대학교 농업개발연구소: 청과물 종합 유통시설의 현대화를 위한 기술개발 및 보급방안. 농림수산부, p.76(1992)
10. 이서래, 신효선 : 최신식품화학. 신광출판사. (1994)
11. 이영춘, 김광옥 : 식품의 관능검사. 학연사. (1991)
12. 이현유, 김영명, 신동화, 선봉규 : 한국산 유자의 향기성분. *한국식품과학회지*, 19(4), 361 (1987)
13. 이영철, 정진웅 등 : 유자 착즙액의 화학적 특성. *한국식품과학회지*, 26(5), 552 (1994)
14. 정지흔 : 한국산 유자의 화학적 성분에 관한 연구. *한국농화학회지*, 17, 63 (1974)
15. 정지흔 : 유자중 Amino acids에 관한 연구. *한국농화학회지*, 15, 175 (1972)

16. 정진웅, 권동진, 황진봉, 조용진 : 착즙방법에 따른 유자 과즙의 품질비교. *한국식품과학회지*, 26(6), 704 (1994)
17. 정진웅, 이영철, 김종훈, 이경미 : 착즙방법에 따른 유자과즙의 향기성분에 관한 연구. *한국식품과학회지*, 26(6), 709 (1994)
18. 정진웅, 김병삼, 김의웅, 남궁배, 박기재 : 침지식 냉수냉각에 의한 상치의 저장중 품질변화. *한국식품과학회지*, 27(4), 537 (1995)
19. 조용진, 고학균 : 고추의 범용 건조모형 개발에 관한 연구. *한국농업기계학회지*, 16(1), 60(1991)
20. 차용준, 이상민, 안병주, 송능숙, 전수진 : 솔비톨의 당 대체효과에 의한 유자청의 품질안정성에 관한 연구. *한국식량영양학회지*, 19(1), 13 (1990)
21. 太田英明, 殿原慶三, 辛野憲二 : ユズ果汁の搾汁と品質特性に及ぼす搾汁機の影響. *日本食品工業學會誌*, 30(11), 629 (1983)
22. 小林益男, 伊藤眞吾, 露木榮男 : ユズ, ユユウ, スダチの種子中の總脂質および中性脂質. *日本食品工業學會誌*, 32, 85 (1985)
23. 近雅代, 棒葉良之助 : ユズ, レモン果皮の色調とカロチノイド組成の季節適變化. *日本食品工業學會誌*, 34, 28 (1987)
24. 山嶋裕三, 上東治 , 中西正昭 : 昭和63年産ゆず果汁の品質. *高知工試報告*, 20,46 (1989)
25. 山嶋裕三, 久武陸夫:平成元年産ゆず果汁の品質. *高知工試報告*, 21, 44(1990)
26. 李忠富, 澤村正義, 失野廣章 : ユズ果汁の 褐變に 對する 種ク關連化合物の相乘效果に ついて. *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi*, 37(12), (1990)
27. 中西正昭 : 柚子栽培の現況と利用加工について. *New Food Industry*, 17, 5 (1975)
28. 中西正昭 : ゆずの用途あれこれ. *New Food Industry*, 20, 1 (1978)

29. 出浦 浩 : 野菜に殘留する農藥の除去に關する研究. *食衛誌*, 13(1), 63(1972)

30. 吉田精作, 村田 弘, 今井田雅示 : *Nippon Nogeikagaku Kaishi*, 66(6), 1007 (1992)

31. American Society of Heating, Refrigeration and Air-Conditioning Engineers : Refrigeration-System and Application. *ASHRAE*, p.11.1 (1990)

32. ACAC : *Cfficial Metheds of Analysis*. 14th ed., Association of Cfficial Analytical Chemists, Washington. D.C., (1990)

33. ACCS : *Cfficial Methods and Recommended Fractices*. 4th ed.,American Oil Chemist's Society, Ce 1-62 (1989)

34. Araki,C. :Characteristics of satsuma madarine for juice processing. *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi*, 39, 555(1992)

35. Bennett, A. H. and Wells, J. M. : Hydraircooling-A new precooling method with special application for waxed peaches. *J. Amer. Soc. Hort. Sci.*, 101, 428 (1976)

36. Chesness, J. L. and Hendershott, C. H. : The freezing point of certain vegetable leaves. *Trans. ASAE*, 15, 479(1972)

37. Cleland, A. C. & R. L. Earle : Freezing time prediction for foods a simplified procedure. *Int. J. Refrig.*, 5(3), 134 (1982)

38. Couture, R. and Makhlouf, J. : Production of CC2 after gamma irradiation of strawberry fruit. *J. Food Qual.*, 385, 13 (1990)

39. Deman, J.M. : Food Chemistry. AVI Pub, (1980)

40. Ferziger, J. H. : Numerical methods for engineering application. John Wiley & Sons, New York, 270 (1981)

41. Hackert, J. M., Morey, R. V. and Thompson, D. R. : Precooling of fresh

market broccoli. *Trans. ASAE*, 30, 1489 (1987)

42. Henry, F. E., Wells, J. M. and Dow, A. T. : The effect of certain pre-cooling and storage conditions on the quality of bell peppers. *Proc. Fla. State Hort. Soc.*, 98, 314(1980)
43. Henningson, R. W.: Thermistor cryoscopy in the food industry. *Food Tech-nol.*, 21, 132 (1967)
44. Hong-Fu L., Masayoshi,S. and Hiroaki,Y. : Effect of oxygen on the browning and formation of furfural in Yuzu Juice. *Agric. Biol. Chem.*, 53(7), (1989)
45. Heldman, D. R. and R. P. Singh. : Food process engineering. 2nd ed., AVI Publishing Company, Inc., Westport. (1981)
46. Hallstrom, B., C. Skjoldebrand and C.Tragardh : Heat transfer and food products. Elsevier Applied Science, London. (1988)
47. Holman, J. P. : Heat transfer. 5th ed., McGraw-Hill. (1981)
48. Ibrahim D., Mustafa Y., Mahmut L. and Huseyin G. : Process Parameters for hydrocooling apricots, plums and peaches. *Int. J. of Fd. Sci. & Technol.*, 27(3), 347 (1992)
49. Ishibashi,S., Shiga,T. and Tanaka,S.: Fundamental Concept and Procedure of cooling. *Refrigeration*, 64, 13(1989)
50. Iwamoto, M. and Kawano, S. : Hydrocooling of fruits and vegetables. *Refrigeration*, 59(677), 45 (1984)
51. Kader, A. A.: Postharvest Technology of Horticultural Crops. University of California, 93(1992)
52. Kenneth, T. Farrell : Spice, condiments & seasonings. AVI Pub., New

York, p.260 (1985)

53. Kawano, S., Onodera, T, Hayakawa, A. and Iwamoto, M. : Precooling and cold storage of chestnut. *J. Japan Soc. Hort. Sci.*, 53(2), 194(1984)
54. Matsuda, K. : Hydrocooling methods of sweet corn and carrot. *Refrigeration*, 59(677), 63 (1984)
55. Mohammed, M. and Sealy, L. : Hydrocooling and post-harvest quality in melongene. *Trop. Agric.*(Trinidad), 65, 161(1988)
56. Meyer, L. H. : Food Chemistry, AVI Pub. (1978)
57. Miles, C.A., G.V. Beek and C.H. Veerkamp.:Calculation of thermophysical properties of foods. In Physical properties of foods, Applied Science Publishers, London. 269 (1983)
58. Mohsenin, N.N.: Thermal properties of foods and agricultural materials. Gordon and breach, Science Publishers, Inc., NewYork. (1980)
59. Nelson P.E. and Tressler D.K. : Fruit and Vegetable Juice Processing Technology. AVI Pub., Westport, 56(1980)
60. Nesvadba, P. : Methods for the measurement of thermal conductivity and diffusivity of foodstuffs. *J.of Food Engineering*, 1, 93 (1982)
61. Parsons, R. A., F. G. Mitchell and G. Mayer. : Forced air cooling of palletized fresh fruit. *Trans. of the ASAE*, 15(4), 729 (1972)
62. Patankar, S. V. : Numerical heat transfer and fluid flow. Hemisphere Publishing Corporation, Washington, 197 (1980)
63. Pham, Q.T. : Simplified equation for predicting the freezing time of foodstuffs. *J.of Fd. Tech.*, 21, 209 (1986)
64. Pruth, J. S. : Spice & condiment - Chemistry, Microbiology, Technology.

Academic Press, New York, p.235 (1980)

65. Ranade M. S. and Narayankhedkar K. G. : Thermal characteristics of fruits and vegetables as applied to hydrocooling. *Refrigeration Sci. & Technol.*, 1, 455 (1982)

66. Sawamura, M., Kuroiwa, N., Kyriyama, T. and Kusunose,H.: Characteristics of yuzu and seedless yuzu fruits. *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi*, 33, 773 (1986)

67. Silliker, J. H., Elliott, R. P., Baird-Parker, A. C., Bryam, F. L., Christian, J. H. B., Clark, D. S., Olson, J. C. and Roberts. T. A. : Microbial ecology of foods, Vol. I , Academic press, New York. p.5(1980)

68. Vagenas, G.K. et al.:Predictive equations for thermophysical properties of plant foods. In Engineering and Food(Vol.1),ed. by W.E.L. Spiess and H. Schubert, Elsevier Applied Science, London. 399 (1989)

69. Willian, L.Budde, S.G. Lias, S.R. Heller and Milne G.W.A.: NBS/EPA Data Base of Evaluated Electron Ionization Mass Spectra, Ithaca, New York. (1988)

70. Willian, L. Budde, S.G.Lias, S.R.Heller and Milne G.W.A. :The Wiley/NBS Registry of Mass Spectral Data, Vol.1,2,7.(1988)

71. Willian, W. C. : Lipid Analysis, 2nd ed., Pergamon Press, p.51 (1982)

72. Zahradnik, J.W. and Reinhart, L.E. : In-Stack hydrocooling for apples. *Trans. ASAE*, 15, 141(1972)

73. Zuritz, C. A., S. C. McCoy and S. K. Sastry : Convective heat transfer coefficients for irregular particles immersed in non-Newtonian fluid during tube flow. *J.of Food Engin.*, 11, 159 (1990)

주 의

1. 이 보고서는 농림부에서 시행한 농림수산특정연구사업의 연구보고서 입니다.

2. 이 보고서 내용을 발표할 때에는 반드시 농림부에서 시행한 농림수산특정연구사업의 연구결과임을 밝혀야 합니다.

3. 국가과학기술 기밀유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 아니됩니다.

최종_보고서

1994년도 농림수산특정연구사업에 의하여 완료한 “국내산 유자의 가공 이용 및 저장성 증대를 위한 기술개발”에 관한 연구의 최종보고서를 별첨과 같이 제출합니다.

첨 부 : 1. 최종보고서 8부

2. 최종보고서 디스켓 1매

1997. 6. 30.

주관연구기관 : 한국식품개발연구원

총괄연구책임자 : 정 진 웅(인)

주관연구기관장 : 김 태 수 (직인)

농림부장관 귀하