

한국산 감귤의 Carotenoid계 색소

황혜정 · 윤광로
중앙대학교 식품공학과

Carotenoid Pigment of *Citrus* Fruits Cultivated in Korea

Hea-Jeng Whang and Kwang-Ro Yoon

Department of Food Science and Technology, Chung-Ang University

Abstract

The carotenoids of 14 Korean *Citrus* were analyzed by HPLC and spectrophotometry. Selected *Citrus* varieties were Satsuma mandarins, Orange, Ponkan, Marumeru and Iyeagam. The amount of carotenoid in peel and juice of *Citrus* is 0.82~10.64 mg% and 0.23~3.38 mg%, respectively. Among the 14 peaks obtained from each samples, α -carotene, β -carotene, lycopene and lutein were identified by the direct comparison with authentics. Eighth peaks were assumed to neoxanthin, violaxanthin, antheraxanthin, lutein-5,6-epoxide, isolutein, cryptox-diepoxide, cryptox-5,6-epoxide and β -cryptoxanthin through reference t_R and two peaks remained unknown.

Key words: HPLC, carotenoid, *citrus* fruit, orange

서 론

*Citrus*속 과일은 독특한 풍미와 색깔 그리고 풍부한 과즙을 지니서 생과일 뿐만 아니라 과즙음료의 재료로 가장 널리 이용되고 있다. 우리나라에서는 주로 mandarin계의 온주 밀감들이 생산되며 적은 량의 오렌지, 하밀감 그리고 유자 등이 재배되고 있다. 이들 대부분 생과일로 소비되고 있으며 극히 한정된 량의 주스, 넥타, 마말레이드 그리고 젤리 등의 가공원료로 이용되고 있다.

*Citrus*속 과일에 널리 분포되어 있는 flavonoid^(1,2)와 limonoid^(3,4) 그리고 carotenoid^(5,6)들의 항암성을 비롯한 생리활성에 대한 최근의 연구결과들은 이 과일들의 기능성식품으로서 그 가치를 재조명하고 있다. 특히 이 과일들이 함유하는 carotenoid들은 그들의 provitamin A⁽⁷⁾로서의 기능, β -carotene을 중심으로 하는 항암능력⁽⁸⁻¹⁰⁾과 면역기능의 향진력^(11,12) 그리고 심장질환에 대한 영향⁽¹³⁾ 등이 알려진 이래 단순한 색소로서의 의미를 벗어나 기능성 성분으로써 주목 받고 있다. 한편 이러한 연구결과들은 *Citrus*속 과일의 carotenoid함량이나 분포도 등에 관한 연구들^(7,14)을 촉진한 바 있다.

우리나라 감귤에 관한 연구는 주로 가공·저장에 관한 것으로 성분에 관한 연구는 단편적인 것들이 몇편 알려져 있을 뿐이다. 양 등⁽¹⁵⁾, 박과 김^(16,17), 한 등⁽¹⁸⁾에 의한 품종별 화학성분 및 당과 산함량의 시기적 변화 등에 관한

연구가 있고, 박 등⁽¹⁹⁾은 감귤의 저장에 관하여 보고한 바 있다. 그리고 장과 서⁽²⁰⁾는 폐과피를 이용하여 펙틴 제조방법을 모색하였으며, 문 등⁽²¹⁾은 폐과피를 이용하여 식초제조를 시도한 바 있다. 김 등⁽²²⁾과 이⁽²³⁾는 한국산 감귤의 향기성분 등의 연구결과가 있으나 carotenoid를 비롯 활성물질과 관련된 연구결과는 전혀 알려진 바 없다.

본 연구는 우리나라 감귤 성분에 관한 체계적인 연구가 부족하므로 우선 carotenoid들에 관한 기초 정보를 확립하고자 시도하였다. 실험은 국내에서 재배되는 *citrus*속 과일 중 14개 품종을 선택하여 각각의 carotenoids색소를 분리하여 HPLC에 의한 분포를 조사하고, 아울러 분광광도법으로 총 carotenoid 함량을 정량하였다.

재료 및 방법

재료

온주밀감들은 조생종과 중생종 그리고 만생종을 품종별로 농촌진흥청 제주시험장으로 부터 분양받았으며, 잡감류는 제주도에 있는 과수원에서 직접 구입하였다 (Table 1).

이들 감귤들은 -20°C에서 저장·보관하면서 과육과 과피를 분리하여 실험재료로 하였다.

시약과 기기

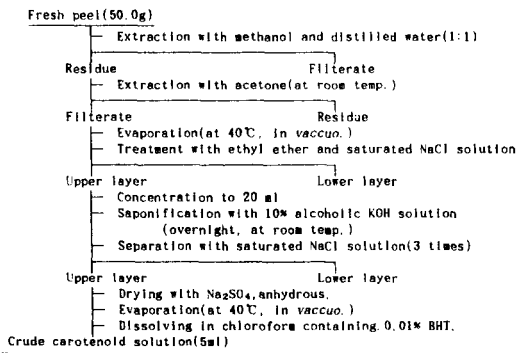
사용한 carotenoid 표품은 lutein(70%, Sigma, U.S.A.), β -apo-8'-carotenal(99%, Fluka, U.S.A.), lycopene(90~95%, Sigma, U.S.A.), α -carotene(98%, Sigma, U.S.A.) 및

Corresponding author: Kwang-Ro Yoon, Department of Food Science and Technology, Chung-Ang University, An-sung, Korea

Table 1. The selected *Citrus* varieties for analysis

Varieties ¹⁾	
<i>Citrus unshiu</i> MARs:	Hungjin(興津早生)
Satsuma mandarin. (温州蜜柑)	early Sambo(三保早生)
	ripe type Kungcheun(宮川早生)
	Ibgan(粒肝早生)
	medium Namgam(南柑20號)
	ripe type Mitaek (米澤温州)
	Kuneung (久能温州)
	Beunjeun (繁田)
	rate Imonju (林温州)
	ripe type
<i>Citrus iyo</i> Hort, ex. T _{ANAKA} :	Iyeagam(宮内伊豫柑)
<i>Citrus obovidea</i> Hort, ex. T _{AKAHASHI} :	Marumeru(金柑子)
<i>Citrus sinensis</i> OSBECK:	Navel orange.
<i>Citrus reticulata</i> BLANCO:	Ponkan mandarin.

¹⁾All varieties were harvested in winter, 1989



Scheme 1. Extraction scheme of carotenoids in *Citrus* peel

β-carotene(97%, E. Merck, Germany)이었고, column 충전제는 Wako gel C-300(Wako, Japan)이었다. 그리고 항산화제로는 butylated hydroxy toluene(BHT, Sigma, U.S.A.)를 사용하였으며, 그 밖의 모든 시약은 HPLC용 또는 특급을 사용하였다.

사용한 기기는 Spectrophotometer(Hitachi U-3200, Japan)와 High performance liquid chromatograph(Gilson system, U.S.A.)이었다.

시료의 전처리

감귤의 carotenoid추출은 Curl⁽²⁴⁾의 방법을 응용하여 과육과 과피를 분리하고 각각 waring blender로 분쇄한 다음 50.0g씩을 취하여 시료로 사용하였다.

과피는 동량의 methanol과 증류수를 혼합하여 두시간 동안 상온에서 교반한 후, 여액을 분리, 제거하였다. 수용성색소가 제거된 과피는 acetone 으로 감귤의 색이 없어질때까지 반복 추출하여 rotary evaporator로 감압,

Table 2. Operating conditions of HPLC for carotenoids

Apparatus	: Gilson 305 system	
Detector	: Gilson 119 UV detector	
Wave length	: 440 nm	
Column	: μBondapak 10 C ₁₈ (double column in series)	
Flow rate	: 1.6 ml/min	
Injection volumn	: 20 μl	
Mobile phase		
A solvent	: 90%(v/v) methanol	
B slovent	: acetone	
Gradient table		
Time(min)	A(%)	B(%)
0	90	10
10	90	10
60	30	70

농축(40°C)하였다. 색소 농축물은 ethyl ether와 포화 NaCl용액 (1 : 1, v/v)에 현탁시켜 진탕하였다. 분리되는 상징액을 취하여 10% KOH/ethanol용액을 첨가하고 질소가스를 충전, 하룻밤 동안 실온의 암소에서 방치, 검화하였다. 이 반응액에 다시 포화 NaCl용액을 가한 후 진탕하여 방치한 다음 분리되는 상징액을 취하여 Na₂SO₄, anhydrous로 건조한 후 rotary evaporator로 감압, 농축(40°C)하였다. 이 색소농축물은 0.01% BHT가 함유된 chloroform 5 ml에 용해하여 일정량으로 하였다(Scheme 1).

과육은 직접 acetone으로 추출하여 과피의 경우와 같이 농축, 검화, 분리하여 얻은 색소농축물을 0.01% BHT가 함유된 chloroform 5 ml에 용해하였다. 이들 색소액들은 290 nm~750 nm 사이에서 absorption scanning을 하였다.

색소액의 부분정제

추출과정에서 얻은 색소액 2 ml를 silica gel column(2 × 10 cm)에 주입하고 pet.ether-methanol-acetone(110 : 2 : 4→40, v/v)을 사용하여 단계적 용리법으로 용출시켰다. 용출하여 얻은 황색색소의 분획을 모아서 rotary evaporator로 감압, 농축(40°C)한 다음 이 색소액을 0.01% BHT가 함유된 chloroform 3 ml에 용해하였다.

이 색소액들에 대하여 absorption scanning(290 nm~750 nm)과 HPLC를 실시하였다.

HPLC

부분정제 된 색소액들을 Takagi⁽²⁵⁾, Noga와 Lenz 등⁽²⁶⁾의 방법을 응용한 조건에서 HPLC하였다. HPLC 분석 조건은 Table 2와 같다.

총 carotenoid의 정량

Umeda 등⁽²⁷⁾의 분광광도법을 응용하여 표준품 β-carotene을 chloroform에 용해한 후 465nm에서 검량곡선을

Table 3. Comparison of spectral absorption maxima of crude carotenoids and purified carotenoids in *Citrus* varieties

Varieties	Peel		Juice	
	Crude carotenoids	Purified carotenoids	Crude carotenoids	Purified carotenoids
Hungjin	476, <u>450</u> , 304	<u>455</u>	<u>460</u> , 435, <u>303</u>	<u>460</u> , 437
Sambo	476, <u>455</u>	<u>452</u> , 431	<u>466</u> , <u>434</u> , 303	<u>458</u> , <u>435</u> , 410
Ibgan	476, <u>449</u> , 304	454, <u>432</u> , 304	<u>461</u> , <u>436</u> , <u>304</u>	<u>459</u> , <u>436</u>
Kungcheun	<u>453</u> , <u>433</u> , 304	<u>453</u> , <u>432</u> , 304	459, <u>436</u> , 304	<u>460</u> , <u>437</u>
Namgam	453, <u>436</u> , 412	455, <u>434</u> , 302	<u>433</u> , 305	<u>436</u>
Beunjeun	477, <u>450</u> , 304	<u>451</u>	<u>452</u> , 304	<u>460</u>
Miteak	480, <u>454</u>	<u>453</u>	460, <u>434</u> , 304	458, <u>435</u> , 302
Kuneung	<u>433</u> , 380, 305	<u>453</u>	<u>434</u> , 304	<u>463</u>
Imonju	470, <u>435</u>	454, <u>436</u>	<u>432</u> , 302	<u>458</u> , 437
Iyeagam	476, <u>449</u> , <u>304</u>	<u>449</u>	432, 407, <u>300</u>	<u>432</u> , 380
Palsak	429, <u>300</u>	455, <u>433</u> , 383	434, 353, <u>304</u>	<u>433</u> , 382
Marumeru	32, 406, <u>304</u>	<u>431</u> , 352	434, <u>409</u> , 376	<u>458</u> , <u>435</u> , 410
Orange	430, 410, <u>315</u>	<u>434</u> , 409	434, <u>409</u> , <u>303</u>	<u>434</u> , 409
Ponkan	476, 451, <u>304</u>	451, <u>432</u> , 382	456, <u>443</u> , 300	459, <u>435</u> , 410

Underlined: spectral absorption maxima

작성하였다. 검량곡선의 기울기는 $y = 0.367x$ (y : β -carotene mg%, x : absorbance)이고, $E^{1\%} = 2660$ 이었다.

추출과정에서 얻은 최종색소액을 465 nm에서 흡광도가 0.2~0.5의 범위가 되도록 chloroform 용액으로 희석한 다음 465 nm에서 흡광도를 측정하여 총 carotenoid 함량을 β -carotene 상당의 mg%로 산출하였다.

결과 및 고찰

색소액의 부분정제

추출된 색소들을 Wako gel C-300(silica gel)관 크로마토그래피하여 얻어낸 색소액을 290 nm와 750 nm 사이에서 visible absorption scanning하여 최대흡수곡선을 조사하였다. 각 품종별 최대흡수파장, λ_{max} 은 컬럼처리하기 전에는 300~460 nm에서 나타난 반면 컬럼처리 후의 λ_{max} 은 430~460 nm에서 나타났다(Table 3).

Fig. 1의 흡수곡선에서 보는 바와 같이 이예감(宮内伊豫柑)과피의 carotenoid분획은 column처리 전에 λ_{max} 은 304 nm이었으나 컬럼처리 후의 λ_{max} 은 449 nm이었으며 carotenoid 표준품들의 λ_{max} 가 453~482 nm이었던 점을 감안할 때 silica gel column처리 후 색소액들이 어느정도 정제되었음을 알 수 있었다.

Curl⁽²⁸⁾은 grapefruit의 carotenoid를 silica gel column을 이용하여 hydrocarbon, monol, diol과 polyol의 혼합체등 3개의 fraction으로 나누었고, Henry와 Curl⁽²⁹⁾은 lemon의 미성숙과실과 성숙과실을 서로 비교하기 위하여 위와 같은 방법으로 3개의 분획을 얻은 후에 몇 단계의 특수 컬럼을 이용하여 35개의 carotenoid를 분리한 바 있으나, 본 실험에서는 이 방법들을 참고하여 소형 컬럼(2×10 cm)을 사용하여 분리시간을 최소화하

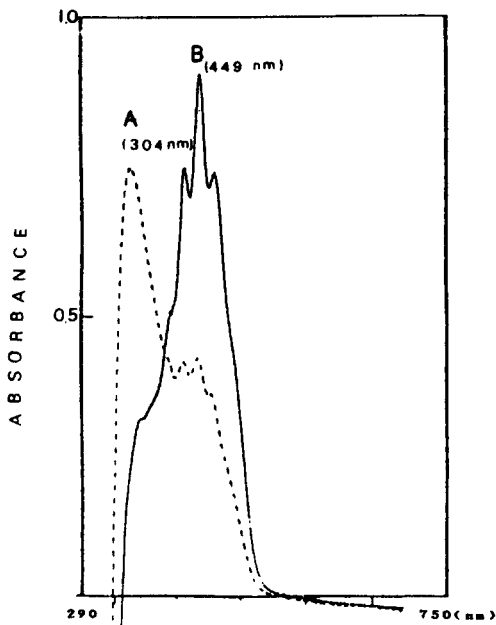


Fig. 1. Visible absorption spectra of a *Citrus*, Ieygam peel carotenoids

A: crude carotenoid, B: purified carotenoid.

였으며, 분당 1.5 ml를 용출시켜서 4시간이내에 색소액들을 분리할 수 있었다.

Carotenoid 종류

Noga와 Lenz⁽²⁶⁾는 일본산 온주밀감 과피의 carotenoid를 RP-C₁₈ column을 두개 연결하고 40분동안 직선

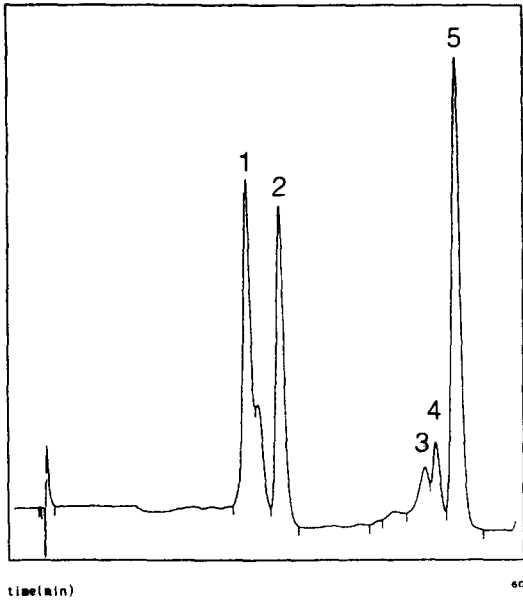


Fig. 2. HPLC chromatogram of authentic carotenoids

Chromatographic condition: double column in series, flow rate 1.6 ml/min, sample volume 20 μ l, linear gradient elution from 100% A to 30% A(A: methanol/distilled water 9:1, v/v, B=acetone) for 60 min after initial stabilization for 10 min.

Peak No. 1: lutein, 2: β -apo-8'-carotenal, 3: lycopene 4: α -carotene, 5: β -carotene.

기울기 용리법으로 20종의 carotenoid를 분리한 바 있다. 이들 조건에 따라 4종의 표준물질과 시료에 대하여 내부표준물질로 β -apo-8'-carotenal을 일정량 주입하여 HPLC를 실시하였다. 표준물질의 t_R 은 각각 lutein 18.1 min, lycopene 34.1 min, α -carotene 36.0 min, β -carotene 36.0 min으로서 Noga와 Lenz⁽²⁶⁾의 실험결과와 일치하였다. 또한 시료에서는 9종의 peak가 확인되었는데 이들 중 5종은 표준품 lutein, lycopene, α -carotene, β -carotene의 t_R 과 β -apo-8'-carotenal을 내부표준물질로 한 비교머무른 시간, α' 이 동일하였다. 나머지 5종은 Noga와 Lenz⁽²⁶⁾가 제시한 t_R 으로 미루어 neoxanthin, violaxanthin, antheraxanthin, cryptox-5,6-epoxide, β -cryptoxanthin으로 추정되나 이들 peak들의 분리능이 좋지않았다.

분리능력을 향상시키기 위하여 용리시작 10분후부터 60분간에 걸쳐 acetone의 비율을 0%에서 70%로 gradation 시켰을 때 14종 이내의 peak들이 분리되었다. 또한 표준품 α -carotene($t_R=53.93$)과 β -carotene($t_R=56.73$)의 경우도 명확하게 구분되었다. 이 수정된 조건에서 β -apo-8'-carotenal을 내부표준물질로 사용하여 표준품의 t_R 과 α' 는 Table 4와 같으며 동일한 조건에서 나타난 각 시료의 peak들을 확인하는데 지표로 사용하였다(Fig. 2).

모든 시료의 HPLC 크로마토그램 중 lutein, lycopene과 α -carotene 그리고 β -carotene은 표준품과 직접 비교 확인하였으며, 표준품이 확보되지 못한 peak들의 확인은 Noga와 Lenz⁽²⁶⁾에 의해서 제시된 carotenoid들의 t_R 과 간접적으로 비교 추정하였고 2종의 peak들은 확인하지

Table 4. Retention times evaluated from HPLC of carotenoid in Citrus Varieties

Peak No.	t_R			α'			Carotenoid
	$\bar{X}^{1)}$	SD	C.V.	\bar{X}	SD	C.V.	
1	19.55	0.43	2.20	0.51	0.04	7.80	neoxanthin ⁴⁾
2	20.67	0.41	1.98	0.55	0.05	9.00	violaxanthin ⁴⁾
3	25.74	0.60	2.33	0.71	0.04	5.60	antheraxanthin ⁴⁾
4	26.48	0.68	2.57	0.74	0.02	2.70	lutein 5,6 epoxide ⁴⁾
5	29.84	0.35	1.17	0.85	0.04	4.70	lutein ³⁾
6	31.45	0.85	2.67	0.90	0.02	2.23	isolutein ⁴⁾
7	33.00	0.96	2.82	0.99	0.05	5.10	cryptox diepoxide ⁴⁾
8	34.00	0.31	0.91	1.00	—	—	β -apo-8'-carotenal ²⁾
9	35.66	0.33	0.91	1.06	0.01	0.94	unknown I
10	38.38	0.37	0.95	1.17	0.01	0.85	unknown II
11	40.80	0.54	1.32	1.23	0.06	4.88	cryptox 5,6 epoxide ⁴⁾
12	44.84	0.40	0.89	1.37	0.07	5.11	β -cryptoxanthin ⁴⁾
13	52.41	0.79	1.50	1.63	0.08	4.91	lycopene ³⁾
14	53.93	0.80	1.48	1.70	0.03	1.76	α -carotene ³⁾
15	56.73	0.62	1.09	1.78	0.04	2.25	β -carotene ³⁾

¹⁾Statistics are based on 28 repetitive injections.

²⁾Internal standard

³⁾Identified with directly corresponds to standards

⁴⁾Assumed from t_R value of Noga and Lenz⁽²⁶⁾

Table 5. Composition of *Citrus peel carotenoids*

Composition(%)	(area %)													
	Hungin	Sambo	Ibgan	Kungcheun	Miteak	Namgam	Beunjeun	Kuneng	Imonju	Plasak	Marumeru	Iyeagam	Ponkan	Orange
neoxanthin ²⁾	9.19	27.33	14.60	25.80	25.13	71.00	15.62	20.77	14.70	34.14	18.27	19.10	22.58	21.50
violaxanthin ²⁾	30.10	30.00	36.94	25.00	33.70	20.25	31.53	33.20	37.94	40.67	32.12	34.88	34.86	6.35
antheraxanthin ²⁾	4.50	7.72	5.80	5.95	6.19	9.00	3.48	4.64	5.80	2.68	6.96	9.11	4.18	15.27
lutein 5,6 epoxide ²⁾	12.50	4.50	8.20	4.40	6.19	8.20	5.38	5.21	8.20	0.74	8.69	14.4	4.99	5.83
lutein ¹⁾	11.85	2.00	6.19	2.48	6.00	8.03	3.28	3.40	6.19	2.22	2.05	6.10	6.36	6.96
isolutein ²⁾	—	1.11	1.00	—	0.31	3.90	1.00	1.03	1.00	0.31	1.77	—	—	3.67
cryptox diepoxide ²⁾	0.98	—	—	—	—	0.86	1.60	0.99	—	—	—	—	0.78	0.76
unknown I	9.00	—	—	—	—	2.90	—	—	—	—	—	—	—	6.97
unknown II	—	0.60	—	0.86	0.06	1.47	2.24	0.19	—	1.47	7.38	2.24	—	2.92
cryptox 5,6 epoxide ²⁾	—	5.00	5.44	4.86	4.92	5.00	7.84	7.73	5.44	5.00	—	7.86	4.89	6.26
β -cryptoxanthin ²⁾	19.52	20.76	19.62	21.83	16.70	31.13	21.46	21.86	19.52	31.13	17.92	23.46	21.46	15.20
lycopene ¹⁾	0.74	0.08	0.11	0.06	0.01	0.05	0.89	0.15	0.47	0.05	0.43	—	0.17	0.50
α -carotene ¹⁾	0.26	0.80	0.05	0.08	0.23	0.09	0.04	0.20	0.26	0.12	0.22	0.04	0.14	0.39
β -carotene ¹⁾	1.34	1.40	1.04	1.60	0.63	1.27	0.98	1.60	3.80	4.20	3.57	0.90	1.69	3.47

¹⁾Identified with directly corresponds to authentic carotenoid

²⁾Assumed from t_R value of Noga and Lenz⁽²⁶⁾

Table 6. Composition of *Citrus juice carotenoids*

Composition(%)	(area %)													
	Hungin	Sambo	Ibgan	Kungcheun	Miteak	Namgam	Beunjeun	Kuneng	Imonju	Plasak	Marumeru	Iyeagam	Ponkan	Orange
neoxanthin ²⁾	—	0.37	—	10.20	3.30	—	—	6.11	—	—	9.00	5.70	0.99	11.20
violaxanthin ²⁾	3.58	8.50	16.98	11.09	4.92	15.98	12.34	5.77	9.83	24.35	12.74	8.03	10.30	18.30
antheraxanthin ²⁾	7.18	32.60	14.17	6.97	5.70	10.80	12.00	40.22	8.00	26.17	50.58	46.31	16.69	33.40
lutein 5,6 epoxide ²⁾	—	—	—	4.16	—	6.76	0.06	—	0.74	—	—	—	—	—
lutein ¹⁾	5.63	4.17	9.87	1.85	4.76	10.64	4.60	12.12	5.56	5.54	5.90	9.47	4.30	3.97
isolutein ²⁾	1.53	0.19	—	1.27	1.09	—	1.85	2.08	0.35	3.99	0.72	3.27	1.80	1.39
cryptox diepoxide ²⁾	3.00	—	1.00	0.99	—	—	9.98	—	5.10	—	—	—	1.30	—
unknown I	4.78	—	4.87	—	—	—	5.62	0.40	7.03	5.07	—	—	3.54	—
unknown II	6.66	0.10	1.53	1.27	2.33	7.18	—	—	2.00	3.92	1.94	2.82	4.06	1.03
cryptox 5,6 epoxide ²⁾	7.36	0.38	4.09	4.46	8.23	6.14	11.17	1.09	8.77	5.05	—	3.35	5.17	4.21
β -cryptoxanthin ²⁾	54.30	35.50	45.07	33.83	58.31	33.13	40.46	17.76	45.52	19.82	13.14	20.70	40.13	22.46
lycopene ¹⁾	0.28	0.04	0.36	0.42	0.19	0.06	0.02	0.07	0.02	0.86	—	2.34	3.23	—
α -carotene ¹⁾	0.20	0.77	0.08	0.36	0.12	1.98	0.08	0.08	0.04	0.44	—	0.16	1.09	0.12
β -carotene ¹⁾	7.70	5.10	3.80	8.37	4.20	1.84	2.40	16.80	6.80	3.18	5.98	3.59	11.84	3.55

¹⁾Identified with directly corresponds to authentic carotenoids.

²⁾Assumed from t_R value of Noga and Lenz⁽²⁶⁾.

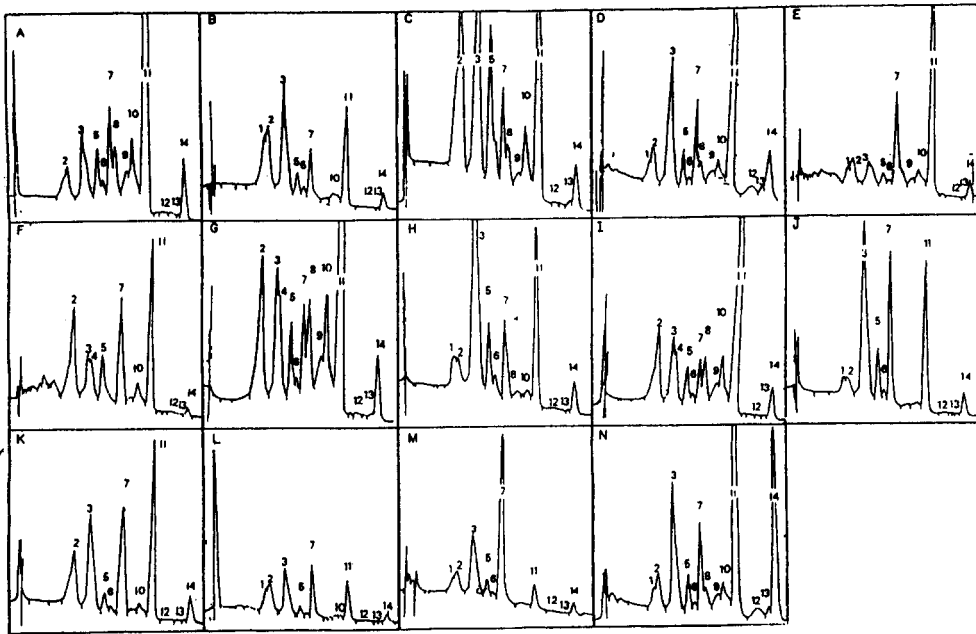


Fig. 3. Chromatograms of Citrus juice carotenoids Numbering of peaks corresponds to that in Table 4

A: Hungjin, B: Sambo, C: Irgan, D: Kungcheun, E: Miteak, F: Namgam, G: Beunjeun, H: Kuneung, I: Imonju, K: Orange, L: Palsak, M: Marumeru, N: Ponkan

못하였다(Table 4).

품종별 carotenoid 조성함량은 peak 면적%로 나타냈으며, 각 크로마토그램의 양상은 서로 비슷하게 나타났다(Table 5, 6, Fig. 3).

총 carotenoid(100%)에 대한 개별 carotenoid들의 조성함량 %는 평균적으로 과육의 경우 온주밀감은 neoxanthin 15%, violaxanthin 30%, antheraxanthin 7%, lutein 5,6 epoxide 7%, lutein 6%, isolutein 1%, crytox 5,6 epoxide 6%, β -cryptoxanthin 20%, β -carotene 1%이었으며, lycopene, α -carotene, cryptox diepoxide는 미량 존재하였고, 잠감류에서는 neoxanthin 22%, violaxanthin 32%, antheraxanthin 7%, lutein 5,6 epoxide 6%, lutein 4%, crytox 5,6 epoxide 6%, β -cryptoxanthin 20%, β -carotene 3%이었으며, isolutein, lycopene, α -carotene, cyptox diepoxide는 미량 존재하였다. 또한 과육의 경우 온주밀감류는 violaxanthin 10%, antheraxanthin 10%, lutein 7%, crytox 5,6 epoxide 8%, β -cryptoxanthin 35%, β -carotene 7%이었으며, neoxanthin, lutein 5,6 epoxide, isolutein, lycopene, α -carotene, cryptox diepoxide는 미량 존재하였다. 잠감류에서는 neoxanthin 6%, violaxanthin 12%, antheraxanthin 33%, lutein 5%, crytox 5,6 epoxide 5%, isolutein 2%, β -cryptoxanthin 20%, β -carotene 5%이었으며, lutein 5,6 epoxide, lycopene, α -carotene, cryptox diepoxide는 미량 존재하였다. 온주밀감계와 잠감류의 경우 품종별로 carotenoid종류나 조성함량비의 패턴에 두드러진 차이가 없었으나, β -caro-

tene 조성함량비율을 과육과 과피를 비교하여 보면 과육의 경우가 현저하게 높았으며 그외에 carotenoid는 큰 차이가 없었다.

총 carotenoid 함량

분광광도법으로 총 carotenoid의 함량을 확인하였으며 표준물질로 사용한 β -carotene의 흡광계수는 chloroform에서 $E^{1\%} = 2660(\lambda_{max} 465 \text{ nm})$ 으로서 Umeda 등⁽²⁷⁾의 $E^{1\%} = 2500(\text{in petroleum ether, } 451 \text{ nm})$, Ivan⁽³⁰⁾의 $E^{1\%} = 2505(\text{in n-hexane, } 441 \text{ nm})$ 와는 약간의 차이가 있으나 표준품 β -carotene의 순도, 용매조건, 측정과장 등에 따른 차이로 사료된다.

실험은 다섯번 반복하여 평균값으로 나타내었고, 이때의 표준편차는 0.01~0.54이었으며 변동계수는 0.73~9.38이었다.

각 품종별 함량은 다소 차이가 있으나 과육에서는 0.23~3.38 mg%, 과피에서는 0.82~10.64 mg%이었다(Table 8). 이것은 valencia orange의 과육과 과피에서 2.4 mg%, 9.8 mg%⁽³¹⁾, Mayer lemon의 과육과 과피에서 0.24 mg%, 0.56 mg%⁽³²⁾, 일본산 온주밀감 과육에서 1.94~2.88 mg%⁽³³⁾, 기타 감귤의 과육에서 0.43~2.23 mg%⁽³³⁾로 보고한 연구결과와 비슷하였다.

온주밀감(溫主蜜柑)의 경우 과피에는 평균 7.0 mg%의 carotenoid 색소가 함유되어 있었고 과육의 경우는 1.5 mg%이었다. 과피는 삼보(三保早生)가 10.6 mg%로 과육은 입간(粒肝早生)이 2.8 mg%로 함량이 가장 높았고,

Table 7. Total carotenoid contents of *Citrus* varieties (mg/100g, wet basis)

Varieties	Peel		Juices	
	$\bar{X} \pm SD^1$	C.V.	$\bar{X} \pm SD$	C.V.
Hungjin	5.72 ± 0.47 ^{bc2)}	8.22	2.23 ± 0.17 ^c	7.62
Sambo	10.64 ± 0.84 ^b	7.89	1.37 ± 0.01 ^b	0.73
Ibgan	4.62 ± 0.34 ^c	7.36	2.83 ± 0.22 ^b	7.77
Kungcheun	6.36 ± 0.56 ^{dc}	8.80	2.26 ± 0.31 ^c	1.37
Miteak	6.03 ± 0.15 ^{dc}	2.49	0.77 ± 0.06 ^f	7.79
Namgam	9.40 ± 0.50 ^b	5.32	0.75 ± 0.07 ^{ke}	9.33
Beunjeun	5.79 ± 0.54 ^{dc}	9.38	1.28 ± 0.05 ^e	3.91
Kuneung	5.53 ± 0.15 ^{dk}	2.89	0.93 ± 0.02 ^f	2.15
Imonju	5.59 ± 0.02 ^{dc}	0.36	1.66 ± 0.05 ^d	3.01
Iyeagam	6.63 ± 0.52 ^{dc}	7.84	0.41 ± 0.04 ^{gh}	0.10
Palsak	0.82 ± 0.02 ^f	2.44	0.23 ± 0.01 ^h	4.23
Orange	5.70 ± 0.43 ^{dc}	7.54	0.74 ± 0.05 ^{ke}	6.76
Marumeru	1.52 ± 0.11 ^f	7.43	0.41 ± 0.04 ^{gh}	9.76
Ponkan	6.97 ± 0.06 ^c	0.86	3.38 ± 0.21 ^a	6.21

¹⁾Statistics are based on 5 repetitive measurements

²⁾Means with the same lettered superscripts in a column's are significantly different at the 1% level by Duncan's multiple range test(DMRT)

함량이 가장 낮은 품종은 과피에서는 입간(粒肝厚生)으로 4.6 mg%이었고 과육은 남감(南柑20號)이 0.8 mg%이었다. 잠감류(雜柑類)에서는 평균적으로 과피와 과육이 각각 4 mg%, 0.74 mg%이었으며 폰칸(ponkan)이 과육과 과피에서 3.4 mg, 6.9 mg%으로 높았고 팔삭(八朔)의 과육과 과피가 0.8 mg%, 0.2 mg%으로 제일 낮았다. 전반적으로 과육보다는 과피에서 그 함량이 약 6 mg% 정도 크며 온주밀감이 잠감류보다 과육과 과피가 각각 약 1.5 mg%, 4.0 mg% 정도 더 높았다. 과피의 총 carotenoid 함량은 평균 7 mg%으로 Rosenberg 등³⁴⁾이 천연색소 자원으로 제시한 Valencia orange의 37 mg%에 비하여 매우 낮으나 이는 품종과 풍토 그리고 기상조건 등에 따른 차이로 사료된다.

요 약

총 carotenoid 함량을 β -carotene 상당의 mg%로 산출하였을 때 감귤 14종의 과육과 과피의 함량은 각각 0.23~3.38 mg%, 0.82~10.64 mg%이었고 평균치는 과육과 과피에서 각각 1.5 mg%, 7 mg%이었다. HPLC에서 14종의 peak를 분리하였으며 이들 peak중 lutein, lycopene, α -carotene, β -carotene은 표준품과 직접 비교 확인하였고, neoxanthin, violaxanthin, antheraxanthin, lutein-5,6-epoxide, isolutein, cryptox-diepoxide, cryptox-5, 6-epoxide, β -cryptoxanthin 등은 다른 문헌상의 t_R 과 비교 추정하였다. 개별 carotenoid 함량비를 HPLC chromatogram의 peak 면적%로 비교하였던 바, 품종간의 차이는 뚜렷하지 않았다.

문 헌

- Middleton, E.J. and Kandaswami, C.: Potential health promoting properties of citrus flavonoids. *Food Technol.*, 10, 115 (1994)
- Bracke, M.E., Bruyneel, E.A., Vermeulen, S.J., Vemmekens, Krist'l, Marck, V.V. and Mareel, M.M.: Citrus flavonoid effect on tumor invasion and metastasis. *Food Technol.*, 10, 121 (1994)
- Miller, E.G., Gonzales-Sanders, A.P., Couvillion, A.M., Binnie, W.H., Hasegawa, S. and Luke, K.T.L.: Citrus limonoids as inhibitors of pral carcinogenesis. *Food Technol.*, 10, 110 (1994)
- Lam, L.K.T., Zhang, J. and Hasegawa, S.: Citrus limonoid reduction of chemically induced tumorigenesis. *Food Technol.*, 10, 104 (1994)
- Rouseff, R.L. and Nogy, S.: Health and nutritional benefits of citrus fruit components. *Food Technol.*, 10, 125 (1994)
- Stewart, I. : Color as related to quality in citrus. In *Citrus Nutrition and Quality*, Nagy, S. and Attaway, J.(ed.), *Am. Chem. Soc.*, p.129 (1980)
- Stewart, I.: Provitamin A and carotenoid content of citrus juices. *J. Agric. Food Chem.*, 25, 1132 (1977)
- Burton, G.W. and Ingold, G.W.: β -carotene An unusual type of lipid antioxidant. *Science*, 224, 56 (1984)
- Krinsky, N.I. and Deneke, S.M.: Interaction of oxygen and oxy-radicals with carotenoids. *J. Nat. Cancer Inst.*, 69, 205 (1982)
- Peto, R., Doll, R., Buckley, I.D. and Sporn, M.B.: Can dietary beta-carotene materially reduce human cancer rates. *Nature*, 290, 201 (1981)
- Bendich, A.: Crotenoids, In *Chemistry and Biology*, Krinsky, N.Y., Mathews-Roth, M.M., Taylor, R.F.(ed.), New York, p.323 (1990)
- Mathews-Roth, M.M.: Recent progress in the medical applications of carotenoids. *Pure Appl. Chem.*, 63, 147 (1991)
- Gerster, H.: Potential role of β -carotene in the prevention of caroliouvascular disease. *Int. J. Vit. Nutri. Res.*, 16, 277 (1991)
- Rouseff, R.L., Sadler, G.D., Putnam, T.J. and Davis, J.E.: Determination of β -carotene and other hydrocarbon carotenoids in red grapefruit cultivars. *J. Agric. Food. Chem.*, 40, 47 (1992)
- 이현유 : 한국산 감귤주스의 풍미성분. 중앙대학교대학원 박사학위논문 (1986)
- 박 훈, 양차범, 김재욱, 이춘명 : 한국산 감귤류의 화학성분에 관한 연구(III). 한국농화학회지, 9, 97 (1968)
- 양차범, 박 훈, 김재욱 : 한국산 감귤류의 화학성분에 관한 연구(I). 한국농화학회지, 8, 29 (1967)
- 한해룡, 김한림, 강순선 : 제주산 감귤의 산 및 당함량의 시기별 변화에 관한 연구. 한국원예학회지, 7, 35 (1970)
- 박 훈, 김영변 : 한국산 감귤류의 화학성분에 관한 연구 (I). 한국농화학회지, 9, 41 (1967)
- 장호남, 서종화 : 한국산 감귤과피의 효율적 이용에 관한 연구(I). 한국식품과학회지, 9, 25 (1977)
- 문수재, 손경희, 윤 선, 이명해, 이명희 : 한국산 감귤류 페도피내의 펙틴 함량과 펙틴의 특성에 관한 연구. 한국식품과학회지, 14, 63 (1982)

22. 김 훈, 조도현, 박현희, 이춘영, 이양희: 밀감즙스향기 성분의 정량. *한국농화학회지*, 23, 106 (1980)
23. 정지훈: 한국산 유자의 화학적 성분에 관한 연구. *한국농화학회지*, 17, 63 (1974)
24. Curl, A.L.: Polyoxigen carotenoids of Valencia orange juice. *Agri. Food Chem.*, 2, 685 (1954)
25. Takagi, S.: Determination of green leaf carotenoids by HPLC. *Agric. Biol. Chem.*, 49, 121 (1985)
26. Noga, G. and Lenz, F.: Separation of *Citrus* carotenoid by reverse phase high performance liquid chromatography. *Chromatographia*, 17, 139 (1983)
27. Umeda, K., Tanaka, Y. and Ohira, K.: Carotenoid pattern of *Citrus Unshiu* flesh analysis of orange juice(I). *Nippon Shokuhui Kogyo Gakkaishi*, 18, 13 (1971)
28. Curl, A.L.: On the structure of "Hydroxy- α -carotene" from orange juice. *Food Res.*, 21, 689 (1956)
29. Henry, Y. and Curl, E.V.: Comparison of carotenoids of mature green and yellow lemon. *J. Food Sci.*, 32, 42 (1967)
30. Ivan, S.: Provitamin A and carotenoid content of orange juice. *J. Agr. Food Chem.*, 25, 1132 (1977)
31. Curl, A.L. and Bailey, G.F.: The state of combination of the carotenoid of Valencia orange juice. *Food Res.*, 20, 371 (1956)
32. Curl, A.L.: The carotenoid of Mayer lemons. *J. Food Sci.*, 26, 171 (1961)
33. Umeda, K., Tanaka, Y. and Ohira, K.: Carotenoid pattern of *citrus unshiu* flesh analysis of orange juice (VII). *Nippon Shokuhui Kogyo Gakkaishi*, 18, 13 (1971)
34. Rosenberg, M., Mannheim, C.H. and Kopelman, I.J.: Purification of *citrus* peel pigment prepare by gel permeation chromatography. *Lebensm. Wis. U-technol.*, 17, 288 (1983)

(1995년 8월 22일 접수)