

제주산 감귤류의 숙기에 따른 유리당, 유기산, 헤스페리딘, 나린진, 무기물 함량의 변화

송은영* · 최영훈* · 강경희* · 고정삼
*제주감귤연구소, 제주대학교 원예생명과학부

Free sugar, Organic acid, Hesperidin, Naringin and Inorganic elements Changes of Cheju Citrus Fruits According to Harvest Date

Eun-Young Song*, Young-Hun Choi*, Kyung-Hee Kang* and Jeong-Sam Koh

*Cheju Citrus Research Institute
Faculty of Horticultural and Life Science, Cheju National University

Abstract

Free sugar, organic acid, naringin, hesperidin and inorganic elements change of six varieties of Cheju citrus fruits; *Citrus natsudaikai*, *C. grandis*, *C. platyamma.*, *C. sudachi*, *C. aurantium* and *C. unshiu* Marc. var. *miyagawa* by harvest date were investigated. Changes in free sugar of citrus fruits on the different harvesting stages and varieties showed a little differences. The content of sucrose, glucose and maltose in citrus juice were 44.9~66.0%, 15.7~25.7% and 17.5~30.1%, respectively. As the fruits were matured, free sugar was increased, but organic acid was decreased gradually. The major organic acids from the fruit juice were citric acid, malic acid and oxalic acid. Citric acid content exceeded 90%, oxalic acid ranged less than 3.58% and malic acid ranged 0.98~9.45% in total organic acids. Both naringin and hesperidin content showed markedly high in immature fruits, and in rind compare to fruit juice. Naringin and hesperidin content decreased as peel coloration progressed. It was estimated that fully matured fruits would be useful for making processed products, which lead to less turbidity and less bitterness.

Key words: Citrus fruit, free sugar, organic acid, hesperidin, harvest date

서 론

제주지역이 감귤 재배지역 중 최북단에 위치하고 있어서 기상조건에 의한 품질에 제한요인이 되고 있고, 특히 최근 온주밀감의 과잉생산으로 인한 가격하락 문제로 생산량 조정제와 검사제도의 도입 등 수입 자유화에 대응하고 있다. 따라서 온주밀감의 일부를 대체할 수 있는 잡감류를 생산하고 이를 원료로 한 다양한 가공제품을 생산하는 일에 관심을 기울리고 있다. 한국산 감귤류 성분분석에 관한 연구는 제주산 감귤류의 품종별 화학성분, 당 및 산 함량의 시기적 변화에 대한 연구⁽¹⁾를 시작으로 하여 제주산 감귤류 성분과 그 특성⁽²⁾, 감귤 품종별 이화학적 성분 비교⁽³⁾, 제

주산 감귤 품종별 carotenoid, 색도, UV스펙트럼, 유기산 및 유리당 함량⁽⁴⁾, 헤스페리딘, 나린진의 추출방법⁽⁵⁾을 모색하였고, 감귤류의 가공특성에 관한 연구⁽⁶⁾ 등의 연구보고가 있다. 일부 연구자들에 의해 감귤의 화학적 성분에 관한 연구를 통하여 주요 성분에 대한 분석 자료를 제시하였으나, 품종 및 수확시기에 따른 분석 시료의 차이가 성분 함량에 큰 영향을 주기 때문에 표준이 될 수 있는 감귤시료의 선택과 더불어 이에 대한 영향을 검토할 필요가 있다.

이에 따라 저자 등⁽⁷⁾에 의해 제주산 감귤류의 품종 및 수확시기별 품질에 관여하는 물리화학적 특성에 대하여 보고한 바 있으며, 특히 산 함량이 많은 재래 감귤 및 도입된 감귤류 품종 중에서 장려품종으로 보급되고 있는 6개 품종을 선정하여 수확시기에 따라 생산 농가에서 직접 채취한 후 유리당, 유기산, 무기질, naringin, hesperidin 등을 분석하였으며, 이들이 향미식품

Corresponding author: Jeong-Sam Koh, Faculty of Horticultural and Life Science, Cheju National University, Cheju 690-756, Korea

으로서 이용 가능성을 검토하였다.

재료 및 방법

재료

1996~1997년도산 감귤류 중에서 하귤(*Citrus natsudaidai*)은 서귀포시 토평동에서, 당유자(*C. grandis*), 병귤(*C. platyamma*), 스타치(*C. sudachi*), 지각(*C. aurantium*) 등은 제주시 도련동에서, 궁천조생(*C. unshiu* Marc. var. *miyagawa*)은 제주감귤연구소 시험포장에서 1996년 9월 25일부터 97년 1월 15일까지 15일 간격으로 감귤나무의 동서남북 4방향과 높이에 따라 상하의 2방향에서 중간 크기의 감귤을 각각 2~3개씩 채취하여 분석시료로 사용하였다.

시료의 전처리

과육이 손상되지 않게 박피한 후 종실을 제거하고 쥬스기(*Sinensis*)를 사용하여 착즙하고 3,000 g에서 10 분 동안 원심분리(VS-5500, Vision)한 후 상등액을 시료로 사용하였다. 제거된 과피는 50°C, 24시간 건조기(KMC-1202D, Vision)에서 건조시킨 후 mortar을 이용 마쇄하여 50 mesh체를 통과시킨 후 시료로 사용하였다.

유기산 분석

착즙하여 3,000 g에서 원심분리한 상등액을 millipore filter (0.45 µm)로 여과한 후 초순수를 사용하여 1,000배 희석하여 분석시료로 하였다. 유기산 분석은 Bio-LC (Dionex, DX-500)를 이용하였고 detector는 ED 40 conductivity를 사용하여 측정하였다⁽¹³⁾. Ionpac[®] ICE-AS6 column을 사용하였으며, 0.5 µL를 주입하고 이동상은 0.4 mM heptafluorobutyric acid로 하여 유속을 0.9 mL/min로 하였다. 표준물질로서는 L-malic, citric, oxalic acid (Sigma, GR)를 20 ppm 농도로 하여 혼합하여 측정하였다.

유리당 분석

착즙하여 원심분리한 상등액을 millipore filter (0.45 µm)로 여과한 후 증류수를 사용하여 1,000배 희석하여 분석시료로 사용하였다. 유리당 분석은 White 방법⁽¹⁴⁾에 준하였으며, Bio-LC (Dionex, DX-500)를 이용하였고 detector는 ED 40 INT amperometry를 사용하였다. Carbopac[™] PA1 column을 사용하였으며, 이동상은 100 mM NaOH로 하였고 시료용액 0.5 µL를 주입하여 유속 0.6 mL/min로 조절하였다. 유리당 정량을 위한 표준물질로서는 fructose, glucose, sucrose (Sigma, GR)

를 초순수로 각각 20 ppm 농도로 희석혼합하여 측정하였다.

Naringin, hesperidin의 측정

감귤과즙의 naringin과 hesperidin의 측정은 Davis법⁽⁸⁾에 의해서 측정하였다. 시험관에 원심분리액 0.1 mL 취해서 99% DEG (diethylene glycol) 5 mL와 4 N-NaOH 0.1 mL를 가한 다음 10분간 방치 후 420 nm에서 naringin의 함량을 측정하였고, hesperidin은 30분간 방치 후 360 nm에서 측정하였다. 검량선은 naringin과 hesperidin (Sigma, GR)의 표준품을 사용하여 측정하였다.

무기성분

시료 1 g을 100 mL 분해용 flask에 넣고 진한 HNO₃ 5 mL를 가한 다음 180~200°C에서 가열 건조시킨 후 냉각하여 분해액(HNO₃:H₂SO₄:HClO₄=10:1:4) 10 mL를 가하여 200°C, 1시간 30분 분해시켰다. 이를 다시 250°C, 1시간 30분 분해시킨 후 냉각하여 뜨거운 증류수를 가해 50 mL mass flask에 정량한 후 여과(No. 2)하여 무기성분 분석시료로 사용하였다. Ca를 비롯한 무기성분의 함량을 atomic absorption analyzer (Varian, U.S.A)로 분석하였다⁽¹⁵⁾.

결과 및 고찰

유기산

감귤류에 대한 유기산 함량의 차이는 품종이나 숙도의 차이에 따라 달라지며, 그 변화양상을 분석하는 일은 기초적 연구로서 필요하다. 제주산 감귤 과즙내에서 검출된 유기산의 종류는 oxalic acid, citric acid, malic acid였고, 과육에서 유래되는 citric acid 함량이 모든 품종에서 높게 나타났으며 궁천조생의 경우 유기산 분석결과는 Fig. 1에서 보는 바와 같다. 수확시기에 따른 품종별 유기산의 함량의 변화는 Table 1에 나타내었다. 감귤 과즙내의 유기산 함량은 citric, malic, oxalic acid 순으로 많았으며 과실이 성숙됨에 따라 전 품종의 총 유기산 함량은 9월 하순~12월 중순까지 궁천조생이 3.19%에서 1.03%로, 9월 하순~1월 중순까지 각각 하귤은 5.54%에서 3.51%로, 당유자는 4.87%에서 2.81%로, 병귤 3.03%에서 1.07%로, 스타치 3.82%에서 3.32%로, 지각 5.32%에서 3.65%로 점차 감소되는 경향이였다. 품종에 따라서 유기산의 성분 함량은 조금씩 차이가 있었으며 모든 품종에 있어서 전체 유기산에 대한 구성비율은 citric acid가 90% 이상으로

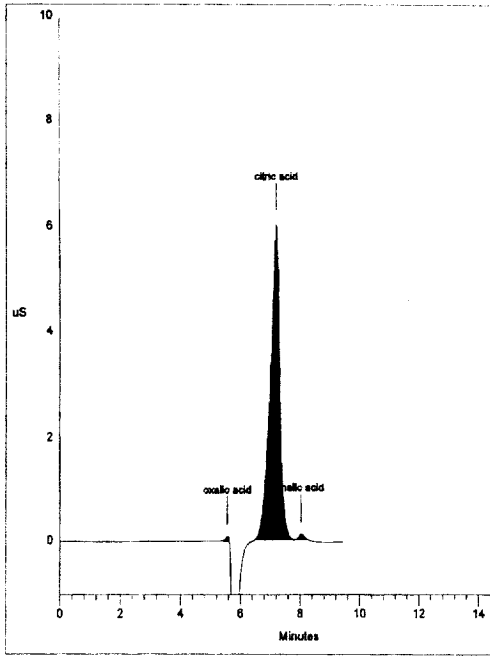


Table 1. Changes in organic acid of citrus fruits according to harvest date and variety (unit: %)

Citrus variety ¹⁾	Harvest date								
	9/24	10/10	10/28	11/11	11/23	12/12	12/27	1/15	
M	Oxalic acid	0.03	0.08	0.02	0.02	0.02	tr	-	-
	Citric acid	3.16	2.07	1.83	1.39	1.23	1.02	-	-
	Malic acid	0.07	0.08	0.07	0.07	0.07	0.01	-	-
	Total	3.19	2.23	1.92	1.48	1.32	1.03		
N	Oxalic acid	0.04	0.05	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02
	Citric acid	5.11	5.01	4.23	4.15	4.19	3.58	3.45	3.30
	Malic acid	0.39	0.32	0.27	0.20	0.16	0.21	0.25	0.19
	Total	5.54	5.38	4.52	4.36	4.36	3.80	3.71	3.51
G	Oxalic acid	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01
	Citric acid	4.39	3.62	2.96	2.92	2.89	2.73	2.68	2.68
	Malic acid	0.46	0.24	0.16	0.16	0.16	0.14	0.14	0.12
	Total	4.87	3.88	3.14	3.10	3.07	2.89	2.84	2.81
P	Oxalic acid	0.03	0.02	0.02	0.01	0.02	0.03	0.02	0.02
	Citric acid	2.80	2.89	2.96	2.32	1.28	1.12	1.07	0.95
	Malic acid	0.20	0.22	0.23	0.13	0.40	0.24	0.15	0.10
	Total	3.03	3.13	3.21	2.46	1.70	1.39	1.24	1.07
S	Oxalic acid	0.06	0.01	0.03	0.04	0.01	0.03	0.03	0.03
	Citric acid	3.55	4.35	3.41	3.04	3.04	2.80	2.69	3.04
	Malic acid	0.21	0.36	0.34	0.30	0.30	0.23	0.21	0.25
	Total	3.82	4.72	3.78	3.38	3.35	3.06	2.93	3.32
A	Oxalic acid	0.06	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
	Citric acid	4.87	4.68	4.66	4.51	4.27	4.24	4.02	3.54
	Malic acid	0.39	0.39	0.38	0.32	0.20	0.09	0.09	0.08
	Total	5.32	5.09	5.06	4.84	4.48	4.34	4.12	3.63

¹⁾M: *Citrus unshiu* Marc. var. *miyagawa*, N: *C. natsudaidai*, G: *C. grandis*, P: *C. platyamma*, S: *C. sudachi*, A: *C. aurantium*.

Fig. 1. Bio-LC chromatogram of organic acid of *Citrus unshiu* Marc var. *miyagawa* juice.

가장 높은 비율을 차지하고 있었고, 그 외로 malic acid가 0.98~9.45% 내외, oxalic acid는 3.58% 이하로 함유되어 있었다.

특히 하갈, 스타치, 지각, 당유자 4품종은 1월 중순까지 citric acid 함량이 3.30%, 2.68%, 3.04%, 3.54%로서 높은 조성을 보였다. 고 등¹⁾은 유기산 종류로 품종에 따라서 citric acid가 75.7~96.2%로서 대부분을 차지하였고, 그외로 malic, oxalic, fumaric acid 순으로 소량 함유되어 있다고 보고한 바 있으나, 이는 분석시료 및 분석조건에 따라 다소 차이가 있음을 알 수 있었다.

유리당

유리당은 glucose, fructose, sucrose의 3종류가 검출되었다. 박 등¹⁾은 감귤류에서 glucose, fructose, sucrose, maltose가 검출되었고 그 중 maltose의 함량은 미량이라고 하였으나, 본 실험에서는 maltose와 xylose가 검출되지 않았으나 이 등²⁾과 김 등³⁾의 결과와 유사하였다. 수확시기에 따른 품종별 유리당의 함량을 Table 2에 나타내었다. 감귤 과즙의 유리당 함량은 sucrose, fructose, glucose 순으로 많았으며 과실이 성숙됨에 따라 모든 품종의 총 유리당의 함량은 9월 하순~12월 중순까지 궁천조생이 3.06%에서 7.72%로, 9월 하순~1월 중순까지 하갈은 2.33%에서 6.35%로, 당유자는

1.75%에서 6.04%로, 병갈은 4.62%에서 7.85%로, 스타치는 3.62%에서 5.02%로, 지각은 1.12%에서 3.40%로 점차 증가되는 경향이였다. 품종에 따라 유리당 함

Table 2. Changes in free sugar of citrus fruits according to harvest date and variety (unit : %)

Citrus variety ¹⁾	Harvest date								
	9/24	10/10	10/28	11/11	11/23	12/12	12/27	1/15	
M	Glucose	0.62	0.65	1.24	1.30	1.31	1.37	-	-
	Fructose	0.65	0.76	1.68	1.76	1.50	1.58	-	-
	Sucrose	1.79	2.74	3.29	4.79	4.97	4.77	-	-
	Total	3.06	4.15	6.21	7.85	7.78	7.72	-	-
N	Glucose	0.53	0.54	1.00	1.03	0.94	1.14	1.16	1.39
	Fructose	0.46	0.51	1.20	1.30	1.00	1.19	1.22	1.41
	Sucrose	1.34	1.87	2.27	2.95	3.06	3.22	3.49	3.55
	Total	2.33	2.92	4.47	5.28	5.00	5.55	5.87	6.35
G	Glucose	0.37	0.50	0.61	0.89	0.92	0.97	1.25	1.36
	Fructose	0.38	0.48	0.76	0.99	1.04	1.04	1.32	1.45
	Sucrose	1.00	1.53	2.02	2.79	2.95	3.09	3.19	3.23
	Total	1.75	2.51	3.39	4.67	4.91	5.10	5.76	6.04
P	Glucose	1.11	1.24	1.29	1.42	1.48	1.46	1.52	1.73
	Fructose	1.14	1.23	1.32	1.58	1.62	1.65	1.71	1.92
	Sucrose	2.37	2.64	2.95	3.70	3.96	4.05	4.17	4.20
	Total	4.62	5.11	5.56	6.72	7.06	7.16	7.40	7.85
S	Glucose	0.81	0.60	0.73	1.03	0.94	1.11	1.11	1.24
	Fructose	0.81	0.61	0.92	1.37	1.16	1.27	1.37	1.46
	Sucrose	2.00	1.25	1.41	2.53	1.92	1.94	2.09	2.32
	Total	3.62	2.46	3.06	4.93	3.48	4.32	4.57	5.02
A	Glucose	0.25	0.36	0.43	0.55	0.58	0.51	0.61	0.82
	Fructose	0.29	0.34	0.39	0.61	0.64	0.65	0.70	0.74
	Sucrose	0.58	0.82	0.96	1.13	1.81	1.84	1.82	1.84
	Total	1.12	1.52	1.78	2.29	3.03	3.00	3.13	3.40

¹⁾Names of citrus variety refer to Table 1.

량은 약간의 차이를 보였으나 모든 품종에 있어서 전체 유리당 중 sucrose가 44.9~66.0%로서 가장 많이 함유되어 있었고, 그 외로 glucose와 fructose가 15.7~25.7%, 17.5~30.1%로서 비슷한 조성을 보였다. 일반적인 감귤 과즙음료의 유리당 함량 비율은 fructose : glucose : sucrose가 1 : 1 : 2의 비율이라고 보고되어 있다. 김 등⁽⁴⁾은 감귤 과즙의 유리당 함량은 sucrose, fructose, glucose 순으로 많았으며 전체 유리당에 대한 조성비는 sucrose 49.2~75.2%, fructose 13.6~23.72%, glucose 11.2~25.0%를 차지한다고 보고하였고, 고 등⁽²⁾은 sucrose는 46.8~64.6%, fructose와 glucose가 각각 18.4~26.9%와 15.2~30.2%라고 보고하였다.

품종 및 시기별 과즙 및 과피의 naringin 함량

수확시기에 따른 품종별 과즙 및 과피의 naringin 함량의 변화는 Fig. 2와 Fig. 3에 나타내었다. 그리고 수확시기에 따른 과피 중의 naringin 함량의 변화에 대한 상관관계는 Table 3에 나타내었다. 과즙내 naringin 함

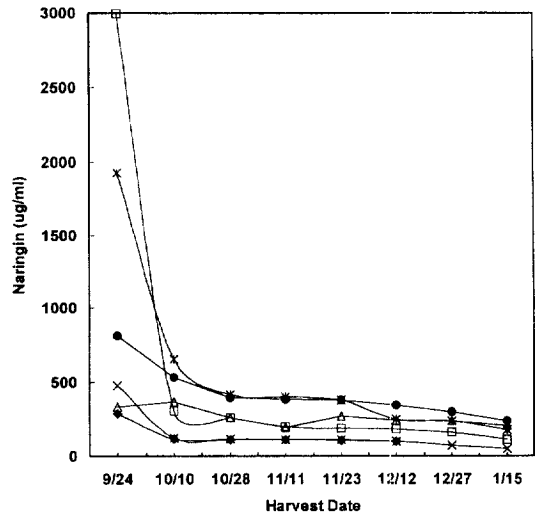


Fig. 2. Changes in naringin of citrus fruit juices according to harvest date and variety. ◆◆: Miyagawa, □□: Natsudaida, ▲▲: grandis, ××: platymamma, *-*: sudachi, ●●: aurantiun.

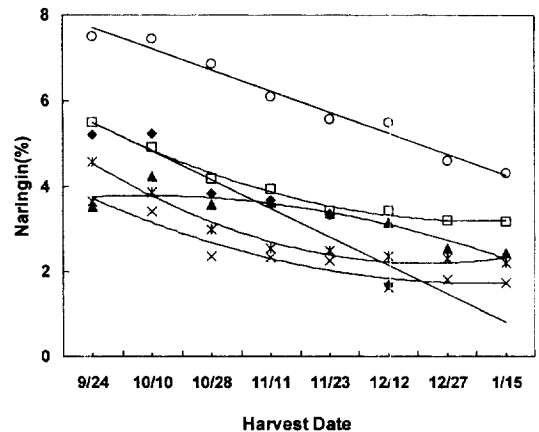


Fig. 3. Changes in naringin of citrus fruit rind according to harvest date and variety. ◆◆: Miyagawa, □□: Natsudaida, ▲▲: grandis, ××: platymamma, *-*: sudachi, ●●: aurantiun.

량은 9월 하순경 하갈이 2,994 µg/mL으로 가장 많이 함유되어 있었고 스타치가 이 시기에 1,926 µg/mL으로 그 다음으로 함유되어 있었으며, 지각 813 µg/mL, 병갈 478 µg/mL, 당유자 330 µg/mL, 궁천조생 289 µg/mL 순으로 각각 함유되어 있어서 9월 하순 이후에는 급격한 감소를 보였다. 과피내 naringin 함량의 변화를 보면 지각은 9월 하순에서 1월 중순까지 7.51%에서 4.31%로, 당유자가 3.52%에서 2.46%로, 스타치가 4.59%에서 2.20%로, 병갈이 3.65%에서 1.74%로, 궁천조

Table 3. Correlation between naringin content and harvest date

Variety	Correlation	
<i>C. unshiu</i> Marc. var. <i>miyagawa</i>	$y = -0.670x + 6.17$	$r = 0.9485$
<i>C. natsudaidai</i> H _{AYATA}	$y = 0.0536x^2 - 0.809x + 6.2546$	$r = 0.9952$
<i>C. grandis</i> OSEECK	$y = -0.0389x^2 + 0.1427x + 3.6629$	$r = 0.9240$
<i>C. platymamma</i> Hort. SWINGLE	$y = 0.0473x^2 - 0.7084x + 4.3873$	$r = 0.9642$
<i>C. sudachi</i>	$y = 0.0738x^2 - 0.7084x + 4.3873$	$r = 0.9881$
<i>C. aurantium</i> LINN	$y = -0.4908x + 8.1975$	$r = 0.9888$

Table 4. Correlation between hesperidin content and harvest date.

Variety	Correlation	
<i>C. unshiu</i> Marc. var. <i>miyagawa</i>	$y = -0.8603x + 10.666$	$r = 0.9693$
<i>C. natsudaidai</i> H _{AYATA}	$y = -0.4375x + 7.65$	$r = 0.9587$
<i>C. grandis</i> OSEECK	$y = 0.0887x^2 - 1.372x + 13.055$	$r = 0.9971$
<i>C. platymamma</i> Hort. SWINGLE	$y = -0.4143x + 8.4343$	$r = 0.9562$
<i>C. sudachi</i>	$y = -1.4189x + 15.816$	$r = 0.9370$
<i>C. aurantium</i> LINN	$y = -0.7801x + 11.159$	$r = 0.9613$

생인 경우 12월 중순까지 5.20%에서 1.68%로 과실이 성숙됨에 따라 점차 감소하였다. 수확시기(x)와 껍질에 함유하는 나린진 함량(y)의 상관관계에서 보는 바와 같이 감귤이 성숙함에 따라 품종별 감소되는 양상은 각각 달리 나타나고 있었으며, 생리활성물질로 이용하는 경우 수확시기에 따른 원료 중 성분함량을 예측하는데 유용하리라 판단된다.

보통 감귤즙의 경우 외피나 내피에 함유된 essential oil이나 배당체의 일종인 naringin이 혼입되거나 가열이나 공기와의 접촉에 의한 향기의 변질에 의해 품질저하가 일어난다. 이들 중 감귤즙의 고미물질로 알려진 naringin은 생육 초기에 생성되어 함량이 증가되다가 성숙기에 자연 분해되는데 대부분은 과실 중의 pectin질과 결합하여 불용성으로 있다가 가열, 냉동 등의 가열처리로 인하여 과즙 중에 용출된다. 용출된 naringin 함량이 30 mg% 이상이면 고미를 느끼게 되는데⁽⁴⁾ 한국산 온주밀감에서 착즙한 즙은 특히 고미가 강하다. 이는 한국산 감귤즙의 주요 품질 저하 요인이나 하귤은 산미와 고미가 강하나 상쾌한 맛과 향이 있어서 온주밀감 즙스와 혼합용으로 검토할 필요가 있으며⁽⁴⁾ 앞으로 naringin 제거방법 등에 관심을 기울려 국산 감귤을 원료로 하는 각종 가공제품의 품질향상에 기여해야 될 것으로 생각된다.

품종 및 시기별 과즙 및 과피의 hesperidin 함량

감귤 통조림 제조시 특유하게 나타나는 syrup의 백탁 현상 때문에 상품 가치를 저하시키는 주요 원인이므로 알려진 hesperidin의 함량의 변화는 Fig. 4와 Fig. 5에 나타내었다. 본 실험결과 수확시기에 따른 과즙내

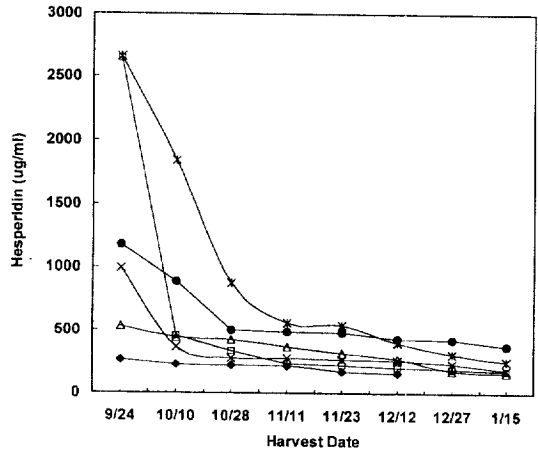


Fig. 4. Changes in hesperidin of citrus fruit juices according to harvest date and variety. ◆◆: Miyagawa, □□: Natsudaida, ▲▲: grandis, ××: platymamma, *-*: sudachi, ●●: aurantium

hesperidin의 함량은 9월 중순경 스타치, 하귤 두 품종은 각각 2,644 µg/mL, 2,657 µg/mL으로 가장 많이 함유되어 있었고, 지각 1,178 µg/mL, 병귤 997 µg/mL, 당유자 534 µg/mL, 궁천조생 269 µg/mL 순으로 각각 함유되어 있었다. 9월 중순 이후 급격히 감소되어 10월 중순에서 1월 중순까지 스타치인 경우 1,837 µg/mL에서 256 µg/mL로, 지각이 887 µg/mL에서 372 µg/mL으로, 병귤이 370 µg/mL에서 185 µg/mL으로 당유자가 442 µg/mL에서 167 µg/mL으로, 궁천조생이 227 µg/mL에서 161 µg/mL으로 감소하는 경향이였다.

과피내 hesperidin의 함량이 과즙내 hesperidin의 함량에 비해 월등히 많이 함유되어 있으며 과피내 he-

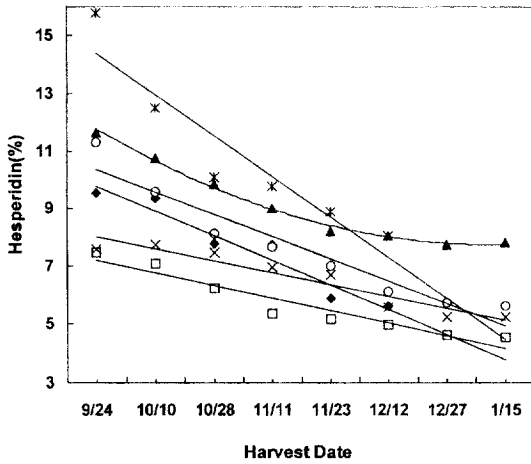


Fig. 5. Changes in hesperidin of citrus fruit rind according to harvest date and variety. ◆—◆: Miyagawa, □—□: Natsudaida, ▲—▲: grandis, ×—× platymamma, *—*: sudachi, ●—●: aurantium

speridin의 함량은 9월 하순에서 1월 중순까지 스타치가 15.76%에서 8.72%로, 당유자가 11.66에서 7.82%으로, 지각이 11.28%에서 5.62 %으로, 병굴이 7.60%에서 5.25%로, 궁천조생인 경우 12월 중순까지 9.55%에서 5.61%으로 과실이 성숙됨에 따라 점차 감소하였다.

荒木⁽¹¹⁾에 의하면 hesperidin은 온주밀감의 주요한 flavonoid로 온주밀감의 총 hesperidin의 함량은 100 mg % 전후라고 보고하였으며, 또한 伊福 및 前田⁽¹²⁾는 일본 온주밀감의 in-line착즙시 조생온주가 98 mg%, 온주밀감이 103~109 mg%이었고 chopper pulper방식에서는 조생온주가 115 mg%, 온주밀감이 114~125 mg%로 보고하였다. 김 등⁽¹³⁾은 홍진조생이 108 mg%, 스타치가 167 mg%, 하귤은 168 mg%, 당유자는 260 mg%로 홍진조생을 원료로 한 가공품 제조시에는 혼탁도는 낮을 것으로 예상되고 당유자의 혼탁도는 높을 것으로 보고하였다. syrup의 백탁 현상은 과육 중에 천연으로 존재하는 flavanone배당체 일종인 hesperidin이 일부는 과즙에 녹아있지만 대부분이 pulp질에 결합되어 불용성 형태로 되어 있다가 가공 중 가열처리로 인해 불용성 hesperidin이 가용성으로 변하여 백색, 무미의 침상 결정이 되기 때문이다.

품종별 과즙 및 과피의 무기질 함량

과피 및 과즙내의 무기성분을 분석한 결과는 Table 5와 같다. 검출된 무기성분 중 K 함량이 과피내 1.30~1.62%, 과즙내에서 0.28~0.37%로 가장 많이 함유되어 있었고, 그 다음이 N, Ca, Mg 순으로 많았고 Fe, Mn,

Table 5. Inorganic elements content of rind and juice among citrus varieties

Citrus variety ¹⁾	(%)				(µg/mg)			
	T-N	K	Ca	Mg	Fe	Mn	Zn	Cu
M	0.71	1.62	0.38	0.10	52.7	10.99	5.97	3.60
	(0.04)	(0.30)	(0.04)	(0.03)	(70.6)	(0.83)	(3.51)	(1.08)
N	0.98	1.59	0.83	0.16	69.6	8.40	6.19	4.90
	(0.06)	(0.28)	(0.05)	(0.03)	(55.6)	(0.61)	(5.23)	(1.05)
G	1.00	1.62	0.49	0.17	60.2	6.94	8.97	4.83
	(0.06)	(0.30)	(0.05)	(0.03)	(54.3)	(0.97)	(5.70)	(1.59)
P	0.95	1.46	0.43	0.08	55.5	4.01	4.24	4.04
	(0.07)	(0.36)	(0.04)	(0.02)	(62.5)	(0.42)	(5.37)	(0.79)
S	0.92	1.30	0.43	0.10	57.0	9.77	7.09	5.06
	(0.10)	(0.37)	(0.05)	(0.03)	(56.0)	(1.06)	(4.20)	(1.06)
A	0.81	1.43	0.59	0.16	76.7	5.11	7.42	5.42
	(0.08)	(0.37)	(0.08)	(0.03)	(90.1)	(0.72)	(5.84)	(1.20)

¹⁾Names of citrus varieties refer to Table 1.

²⁾Dried rind.

³⁾() Inorganic element content in juice.

Zn, Cu 등은 미량으로 검출되었다. 검출된 무기성분 중 K는 궁천조생, 당유자, 하귤, 병굴, 지각, 스타치의 순으로 높았으나 다른 무기성분들은 품종간 차이가 거의 없는 편이었다. 양 등⁽¹⁴⁾은 과실 각 부위의 무기성분 함량은 과육에서 K₂O>N>P₂O₅>CaO>MgO>SO₄ 순으로 함유되었고, 특히 과피에는 K 함량이 가장 높았으며 외국산에 비하여 국내산은 K성분이 적고 Ca와 Mg의 함량이 높다고 보고하였다.

이와 같이 수확시기 및 품종에 따라 유리당, 유기산, 헤스페리딘, 나린진 등의 감귤성분은 가변적으로 변화하기 때문에 감귤류의 이용목적에 따라 알맞는 수확시기를 결정하는 일뿐만 아니라 성분함량의 표준을 정하는 일도 수확시기에 따른 분석시료의 조건을 명시하는 일이 중요하다고 판단된다. 조생온주와 같이 생식용으로 이용되는 감귤의 경우는 기호성을 고려하여 당 함량을 높이고 산 함량을 줄일 수 있도록 가능한 수확시기를 늦추어 완숙과를 수확하는 일이 좋을 것으로 판단된다. 그리고 향미식품으로서 가공을 목적으로 하는 스타치는 껍질이 착색되기 이전에 수확하며, 액상차로 이용되는 당유자, 지각 등은 완전 착색되는 시기에 수확하여 이용하는 방안이 바람직하다. 헤스페리딘과 나린진을 생약 소재로 이용하려는 시도가 이루어지고 있어서 열매따기(적과)에서 얻어지는 미숙과나 감귤의 비대가 이루어진 착색 초기에 수확하여 가공처리하는 일이 필요할 것으로 보인다. 또한, 수확시기에 따른 상관관계식을 이용한다면 원료 중의 헤스페리딘과 나린진 함량을 예측할 수 있어서 산업

적 활용에 도움을 줄 수 있을 뿐만 아니라 가공원료로서 감귤수확 후 저장하는 경우에도 이들 성분의 변화를 최소화할 수 있는 저온저장 기술개발이 필요할 것으로 여겨진다.

요 약

대표적인 제주산 감귤류인 하귤, 당유자, 병귤, 스타치, 지각, 궁천조생, 6품종을 수확시기에 따라 유리당, 유기산, 헤스페리딘, 나린진, 무기물을 각각 분석하였다. 수확시기별 유리당의 함량에는 조금씩 차이를 보였으나 모든 품종에 있어서 과즙내 유리당 중에서 sucrose가 44.9~66.0%로 가장 많이 함유되어 있었고 glucose와 fructose는 15.7~25.7%, 17.5~30.1%로 서로 비슷하게 함유되어 있었다. 유리당의 함량은 성숙함에 따라 계속적으로 증가하는 경향을 보였다. 유기산 함량은 감귤이 성숙됨에 따라 점차적으로 감소되며, 이는 산 함량의 변화와 비슷한 경향을 보였다. 감귤과즙에서 검출된 주요한 유기산은 citric acid, malic acid, oxalic acid였으며 전체 유기산 중에 citric acid가 90% 이상으로 대부분을 차지하고 있었고, 그 외로 malic acid가 0.98~9.45% 내외로 함유되어 있었고 oxalic acid가 3.58% 이하로 미량 함유되어 있었다. 품종별 과즙과 과피내의 flavonoid계 성분인 naringin과 hesperidin의 함량을 분석한 결과 이 두 성분은 과피 중에서 월등히 많이 함유되어 있었고 미숙과일 때 그 함량이 높았으나 착색이 진행됨에 따라 점차적으로 감소하는 경향을 보였다. 감귤을 이용한 가공품 제조시에는 완숙과를 사용해야 가공품의 혼탁과 쓴맛이 적을 것으로 예상되었다.

감사의 글

이 논문은 1997년도 교육부 학술연구조성비(농업과학)에 의해 수행된 연구결과의 일부로서, 이에 감사드립니다.

문 헌

1. Yang, C.B., Park, H. and Kim, Z.U.: Studies on the chemical composition of citrud fruits in Korea (I) (in

- Korean). *J. Korean Agric. Chem. Soc.*, **8**, 29 (1967)
2. Koh, J.S. and Kim, S.H.: Physicochemical properties and chemical compositions of citrus fruits produced in Cheju (in Korean). *Agric. Chem., Biotechnol.*, **38**(6), 541 (1995)
3. Kim, B.J., Kim, H.S. and Kang, Y.J.: Comparison of physico-chemical components on citrus varieties (in Korean). *J. Post-harvest Sci. Technol. Agric. Products*, **2**(2), 259 (1995)
4. Kim, B.J., Kim, H.S. Koh, J.S. and Kang, Y.J.: Carotenoids, color value, UV spectrum, organic acid and free sugar contents of citrus varieties produced in Cheju (in Korean). *J. Post-harvest Sci. Technol. Agric. Products*, **3**(1), 23 (1996)
5. Chang, H.N., Nam, K.E. and Hur, J.H.: Studies on the utilization of Korean citrus peel waste (II), contents of pectin, hesperidin and naringin (in Korean). *Korean J. Food Sci. Technol.*, **9**(4) 251 (1977)
6. Rhee, C.O., Shin, D.H., Yoon, I.H. and Han, P.J.: Studies on the processing quality of Korean citrus fruits (in Korean). *J. Korean Agric. Chem. Soc.*, **22**(1), 28 (1979)
7. Park, H., Yang, C.B., Kim, Z.U. and Lee, C.Y.: Studies on the chemical composition of citrud fruits in Korea (III) (in Korean). *J. Korean Agric. Chem. Soc.*, **9**, 97 (1968)
8. Ting, S.V., Rouseff, R.L., Dougherty, M.H. and Attaway, J.A.: Determination of some methoxylated flavones in citrus juices by high performance liquid chromatography, *J. Food Sci.*, **44**, 69 (1986)
9. Lee, H.Y., Seog, H.M., Nam, Y.J. and Chung, D.H.: Physico-chemical properties of Korean mandarin orange juices (in Korean). *Korean J. Food Sci. Technol.*, **19**(4), 338 (1987)
10. 高橋慧: 果實日本, **25**, 44 (1970)
11. Araki, C.: Characteristics of Satsuma Mandarin for Juice Processing with Special Reference to Relation between Chemical Composition and Juice Quality (II) (in Japanese). *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi*, **39**(6), 555 (1992)
12. Ifuku, Y. and Maeda, H.: The difference in qualities between juices of Citrus unshiu processed by in-line extractor and by chopper pulper juice extractor (in Japanese). *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi*, **22**(5), 211 (1975)
13. Nisperos-Carriedo, M.O., Buslig, B.S. and Shaw, P.E.: Simultaneous detection of dehydroascorbic, ascorbic and some organic acids in fruits and vegetables by HPLC, *J. Agric. Food Chem.*, **40**(7), 1127 (1992)
14. White, D.R., and Widmer, W.W.: Application of high-performance anion-exchange chromatography with pulsed amperometric detection to sugar analysis in citrus juice, *J. Agri. Food Chem.*, **38**, 1918 (1990)
15. Seo, J.S. and Jeong, E.J.: A study on mineral content in processed foods (in Korean). *J. Korean Soc. Food Nutr.*, **5**(2), 104 (1992)

(1998년 1월 26일 접수)