

## 금귤과 병귤의 침출 중 유용성분의 변화

이상협 · 양영택<sup>1</sup> · 고정삼<sup>†</sup>  
제주대학교 생명공학부, <sup>1</sup>제주도농업기술원

### Changes of Major Constituents by Soaking of Kumquats and *Citrus platymama* with Ethanol Solution

Sang-Hyup Lee, Young-Taek Yang<sup>1</sup> and Jeong-Sam Koh<sup>†</sup>

Faculty of Biotechnology, Cheju National University, Jeju 690-756, Korea

<sup>1</sup>Jeju Provincial Agricultural Technology Institute, Jeju 690-750, Korea

#### Abstract

In order to prepare liqueur of citrus fruits, changes of major constituents, flavonoid, pH, color changes, and extracts, by soaking 3 kg/6 L kumquats for 1~70 days and 1 kg/3 L *Citrus platymama* for 1~50 days in 30~95% ethanol solution were investigated. 1.5 kg of kumquats, and 1 kg of *Citrus platymama* were soaked in 3 L of 30~95% ethanol solution for 50~70 days. pH and color changed largely by ethanol concentration. Glucose and fructose were more extracted in 60~95% ethanol concentration. Citric acid and malic acid were extracted 10~15 times with kumquats than with *Citrus platymama* in 30% ethanol solution. Ascorbic acid was more extracted in 60% ethanol solution for kumquats, and in 95% ethanol for *Citrus platymama*. The content of ascorbic acid was 3.19~41.91 µg/mL in kumquats, and 21.90~30.12 µg/mL in *Citrus platymama*. 312.82~688.12 µg/mL of rutin were extracted in 95% ethanol solution, 9.32~74.49 µg/mL of neohesperidin were extracted in 60% ethanol as for kumquats. Rutin and neohesperidin were more extracted in 30% ethanol concentration contrary to hesperidin. Hesperidin was extracted 38.93~136.86 µg/mL in 95% ethanol solution.

**Key words** : Kumquats, *Citrus platymama*, liqueur, soaking

#### 서 론

웰빙에 대한 인식이 확산되면서 기능성식품이 식품산업에서 확고한 자리를 잡고 있다. 제주자생의 식물자원 중에서 기능성물질을 함유하고 있는 감귤류를 이용한 리큐르 제조는 주류 분야에서 단순한 희석식 소주보다 소비자의 욕구를 충족시켜줄 수 있을 것으로 여겨진다. 감귤에는 flavonoid, limonoid, coumarin, carotenoid, pentene, monoterpene, 유기산, 비타민, 미네랄 등이 함유되어 있어서 기능성소재로 알맞다고 할 수 있다(1). Flavonoid는 주로 anthocyanidin, flavanol, flavones, catechins 및 flavanones로 구성되어 있으며, 그 구조에 따라 특정 플라보노이드는 항산화활성 및

항균성이 있는 것으로 보고되었다(1-4). 특히 감귤껍질 중의 naringin은 항균작용이 있으며(5), hesperidin은 혈압저하 효과가 있음이 보고되었다(6). 감귤에 많이 들어있는 플라보노이드 배당체로서는 naringin, narinrutin, naringenin 등이다. Hesperidin 배당체인 hesperitin은 오렌지와 온주밀감에 많이 들어있는 flavonoid 계통의 물질이다. 감귤에서 분리한 limonoid는 강력한 항암활성을 가지고 있으며, 화학적으로 유래된 항암효과는 limonoid의 비당질 부분과 관련이 있다고 알려져 있다(1).

금귤(Kumquats)은 감귤속(*Citrus*)과 다른 *Fortunella*속에 해당된다. 병귤은 제주재래귤 중에서 향기가 뛰어나 감귤 액상차의 제조에 참가하는 경우 품질이 향상된다(1). 제주도에서는 감귤생산량은 많으나 감귤을 이용한 가공식품은 아직까지 개발이 미흡한 실정이다. 제주산 탐라오가피의 침출특성에 대한 연구는 일부 이루어졌으나(7), 감귤에 관

<sup>†</sup>Corresponding author. E-mail : jskoh@cheju.ac.kr,  
Phone : 82-64-754-3343, Fax : 82-64-756-3351

련된 연구가 이루어지지 않았다. 따라서 제주지역 특성에 알맞은 감귤침출주를 개발함으로써 지역경제의 활성화에도 도움을 주며, 기능성식품의 개발과 제주지역 감귤에 대한 문제점을 어느 정도 해결해 줄 것이라는 판단에서 이 연구가 이루어졌다.

## 재료 및 방법

### 재료

본 실험에 사용된 시료는 제주도 북제주군 조천읍에서 재배한 영파금귤(*Meiwa kumquat*)을 2004년 3월에 구입하여 깨끗이 세척한 후  $-20^{\circ}\text{C}$ 에서 저장하면서 침출주 제조에 사용하였다. 병귤(*Citrus platymama*)은 제주도 농업기술원 포장(북제주군 애월읍 상귀리)에서 2004년 2월에 수확한 것을 사용하였다.

### 주정의 전처리

침출주 제조에 사용된 주정은 (주)대정화금에서 생산된 발효주정으로서 알코올 함량이 95%로 냄새가 매우 강하고 탁하였다. 주정을 물로 희석하여 50~55%로 조절한 후 탈취제인 활성탄을 1L당 1.3g를 넣어 15~18시간동안 방치 후 110 mm Whatman membrane filter로 2~3회 반복하여 여과하였다. 침출용매로는 여과한 주정에 물을 넣어 알코올 함량을 조정해 다음  $15^{\circ}\text{C}$ 에서 10일 동안 방치한 후 사용하였다.

### 침출주 제조

금귤의 경우 이온수를 이용하여 주정을 각각 30, 60, 95%로 희석한 후 3kg/6L(50%)로, 병귤은 주정을 30, 60, 95%로 희석한 후 1kg/3L(33%)로 침출한 후 실온에서 햇볕이 들지 않는 곳에 보관하였다. 침출기간에 따른 금귤과 병귤의 시료는 5~10일 간격으로 sampling하여  $0.8\ \mu\text{m}$  membrane filter로 여과한 후 사용하였다. 금귤은 70일까지, 그리고 병귤은 50일까지의 시료를 20 mL 용기에 넣어  $4^{\circ}\text{C}$  냉장고에 보존하면서 성분분석에 사용하였다.

### 이화학적 성분

금귤과 병귤의 침출시료를  $0.8\ \mu\text{m}$  membrane filter로 여과한 후 pH는 pH meter(Metrohm 691, Swiss)로, 색도는 분광색차계(color system JS555m, Japan)로 Hunter L, a, b값을 측정하였으며, 가용성고형물 함량은 여과시킨 침출액 20 mL를 칭량병에 취하여  $105^{\circ}\text{C}$ 에서 증발시켜 남은 증발 잔유물을 측정하여 %(w/v)로 표시하였다.

### 유기산 및 유리당, 비타민 C의 분석

유기산 및 유리당 분석은 주정농도 30, 60, 95%로 각각

침출한 침출액을 3차 증류수로 유기산 분석에서는 5배 희석하여 사용하였으며, 유리당 분석에서는 금귤은 10배, 병귤은 20배로 희석한 후  $0.2\ \mu\text{m}$  membrane filter(Millipore, USA)로 여과하여 HPLC 분석용 시료로 사용하였다. 유기산 분석은 HPLC(Waters Alliance 2690, USA)로 column은 Prevail™ organic acid  $3\ \mu\text{m}$ ,  $4.6\times 150\ \text{mm}$ 를 사용하여 mobile phase는 25 mM  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 로 하였다. 유리당 분석은 HPLC(Waters 510, USA)로 column은 Prevail™ carbohydrate  $5\ \mu\text{m}$ ,  $4.6\times 250\ \text{mm}$ 를 사용하여 acetonitrile : water (70:30)로 하였다. 표준품으로 유기산 중에 oxalic acid는  $0.5\sim 5\ \mu\text{g/mL}$ , D(+)-malic acid는  $10\sim 100\ \mu\text{g/mL}$ , citric acid는  $50\sim 500\ \mu\text{g/mL}$ 로 각각 조제하였다. 유리당은 fructose, glucose, sucrose를 각각  $50\sim 300\ \mu\text{g/mL}$ 를 조제하여 standard curve를 작성하였으며, 유기산과 유리당 모두 Sigma Chemical Co.(USA) 제품을 사용하였다. 비타민 C는 유기산 분석과 동일한 조건으로 HPLC를 사용하여 분석하였으며, 표준품으로 ascorbic acid(Sigma Chemical Co.)를  $5\sim 50\ \mu\text{g/mL}$ 로 조제하여 사용하였다

### Flavonoid 분석

Flavonoid의 함량은 주정농도 30, 60, 95%로 각각 침출한 침출액 1 mL에 금귤은 2배, 병귤은 5배로 methanol을 이용하여 희석한 후  $0.2\ \mu\text{m}$  membrane filter(Millipore, USA)로 여과한 것을 HPLC(waters 2690, USA) 분석용 시료로 사용하였다. Rutin, naringin, neohesperidin은  $12.5\sim 100\ \mu\text{g/mL}$ 로, hesperidin은  $6.25\sim 50\ \mu\text{g/mL}$ 로 조제한 후 standard curve를 작성하여 정량하였다. 표준품(Sigma Chemical Co., USA)은 rutin, naringin, hesperidin, neohesperidin을 사용하였다. 분석조건은 Capcell pak C<sub>18</sub> MG  $5\ \mu\text{m}$   $4.6\times 250\ \text{mm}$  (Shiseido) column으로 0.1% phosphoric acid와 acetonitrile/methanol (50:50)의 용매를 사용하여 0~10분에는 69~62%로 10~30분에는 62~30%, 35~36분에 30~69%로 하여 gradient를 조성한 후 분석하였다. 표준품의 chromatogram은 Fig. 1에 나타내었으며, rutin의 검량식은  $y = 0.0001x - 0.7246$ ( $r^2 =$

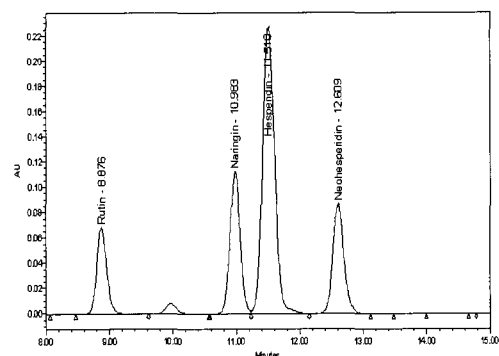


Fig. 1. HPLC chromatogram of standard flavonoid solution.

0.999), naringin은  $y = 8E - 0.5x - 0.8128(r^2=0.999)$ , hesperidin은  $y = 0.005x - 0.3807(r^2=0.999)$ , neohesperidin은  $y = 9E - 0.5x - 0.798(r^2=0.999)$ 였다.

결과 및 고찰

pH의 변화

금귤의 침출 중에 pH의 변화는 Fig. 2와 같다. 금귤 침출주의 pH의 변화는 1~70일까지 각각 주정농도 30%에서는 4.79~3.87, 주정농도 60%에서는 4.98~4.20, 주정농도 95%에서는 5.58~4.45이었다. 수용성 성분인 산 함량이 낮은 주정농도에서 많이 침출되어 주정농도가 낮을수록 pH가 감소하였으며, 이는 주정농도가 증가함에 따라 용매의 극성의 감소로 인한 유기산의 용출이 감소하고 pH의 증가가 일어나는 것으로 여겨진다. 금귤에서는 1일에서 20일까지는 pH가 점점 감소하다가 50일 이후에는 pH의 변화가 거의 없었다.

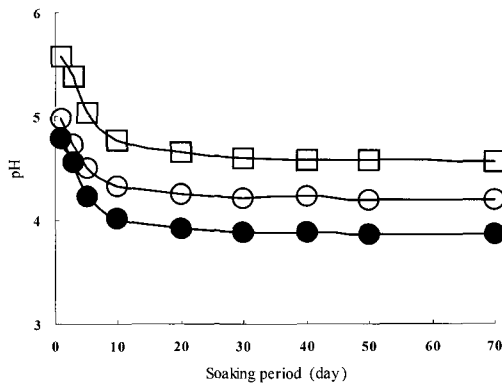


Fig. 2. pH changes in soaking of kumquats with ethanol solution. Ethanol concentration : ●-● 30%, ○-○ 60%, □-□ 95%.

병귤에서는 1~50일까지 각각 주정농도 30%에서는 5.43~4.42, 주정농도 60%에서는 5.26~4.65, 주정농도 95%에서는 5.35~4.95이었으며, 금귤과 마찬가지로 주정농도가 낮을수록 pH가 크게 낮아지는 것을 알 수 있었다(Fig. 3). 손바닥선인장 침출주의 경우 0~90일까지 pH의 감소가 많았으며, 그 이후에는 pH가 증가하는 것으로 보고되었다(8). 매실주의 경우 제조기간이 50일에서 100일 사이에 많은 양의 유기산이 용출되었다고 보고되었으나(9), 본 실험에서는 1일에서 20일 사이에 많은 양의 유기산이 용출되어 pH가 낮아졌다.

색도의 변화

감귤 황색색소의 하나인 carotenoid 성분은 provitamin A로서의 기능, β-carotene을 중심으로 하는 항암능력과 먼

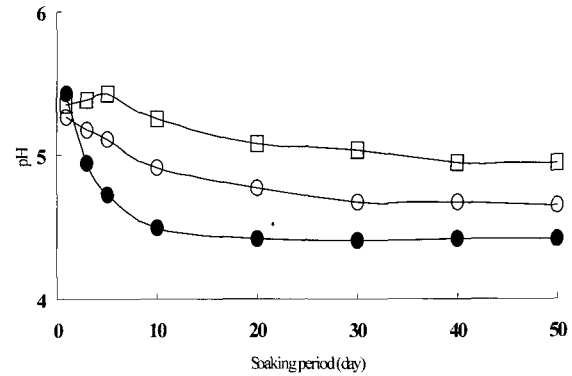


Fig. 3. pH changes in soaking of *Citrus platymamma* with ethanol solution.

Ethanol concentration : ●-● 30%, ○-○ 60%, □-□ 95%.

역기능의 증강, 그리고 심장질환에 대한 영향 등이 알려진 이래 단순한 색소로서의 의미를 벗어나 기능성 성분으로서 주목을 받고 있다(10). 주정을 이용한 침출과정에서 금귤의 색도변화는 Table 1과 같다. 주정농도 30, 60%에서는 L값이 99.77에서 98.16과 98.04로 투명하고 밝은 색깔을 띠었으며, 주정농도 95%에서는 주정농도 30%와 60%에 비해 L값이 70일 후에는 96.82로 낮아졌다. 주정농도가 높을수록 a값이 점점 낮아졌으며 주정농도 30%일 때 -4.02, 주정농도 60%

Table 1. Color changes in soaking of kumquats and *Citrus platymamma* with ethanol solution

Sampling	EtOH	Color	Soaking period (day)						
			1	5	10	20	30	50	70
Kumquats	30%	L	99.77	99.07	98.75	98.59	98.35	98.35	98.16
		a	-0.46	-1.68	-2.48	-2.88	-3.18	-3.75	-4.02
	60%	L	99.97	99.44	98.95	98.61	98.13	98.30	98.04
		a	-0.28	-1.84	-2.86	-3.59	-4.40	-4.57	-5.69
	95%	L	99.82	98.56	97.79	96.93	96.56	96.66	96.82
		b	1.96	15.25	25.05	32.92	36.53	36.99	36.95
<i>Citrus platymamma</i>	30%	L	98.66	96.78	95.84	95.11	94.56	93.48	N
		a	-2.49	-6.10	-7.50	-9.06	-9.89	-10.75	N
	60%	L	99.38	98.48	97.55	96.79	95.98	95.31	N
		a	-2.46	-5.28	-8.07	-9.15	-9.80	-10.29	N
	95%	L	99.61	99.01	98.51	96.68	96.06	95.40	N
		b	7.33	18.79	25.83	45.11	50.55	55.95	N

일 때는 -5.69, 주정농도 95%일 때는 육안으로도 선명한 노란색을 띠었다.

금귤의 색도 b의 변화는 주정농도 30%와 60%에서는 각각 1.40에서 13.44로, 0.87에서 17.65로 침출기간 중에 완만한 증가를 보였으나, 주정농도 95%인 경우는 1일에서 20일 사이에 1.96에서 32.92로 주정농도 30%와 60%에 비해 많은 양의 색소가 용출되었다. 주정농도가 높을수록 색소 성분이 많이 용출되었으며, 50일까지가 침출에 알맞은 기간으로 여겨진다.

병귤의 색도 중에 L값은 주정농도 30%에서는 98.66에서 93.48로, 주정농도 60%에서는 99.38에서 95.31로, 주정농도 95%에서는 99.61에서 95.40으로 금귤과는 반대로 주정농도가 낮았을 때 L값이 더 감소하였다. a값은 50일간 침출하였을 때가 주정농도 95%에서 -12.86으로 주정농도 30%와 60%일 때 -10.75, -10.29보다 낮았다. 황색을 나타내는 b값은 주정농도 30%에서는 43.34, 주정농도 60%에서는 39.24, 주정농도 95%에서는 55.95로 금귤에 비해 병귤에서 황색 색소의 용출이 많은 것을 알 수 있었고, 금귤보다 병귤이 더 좋은 향기와 색깔을 나타내는 것을 관능검사를 통해 알 수 있었다(Table 1).

**가용성고형물의 변화**

금귤의 가용성고형물은 Fig. 4와 같이 5~10일 사이의 침출기간에 큰 폭으로 증가하였다. 이후 30일까지는 완만한 증가를 보이다가 거의 일정한 값을 나타내었다. 주정농도 30~95%에서 0.790~4.666(w/v%)으로, 주정농도 60%로 3일 침출에서 다른 주정농도보다 많은 양의 가용성고형물을 나타내었다. 병귤의 가용성고형물 함량의 변화는 Fig. 5와 같다. 금귤과 같이 5~10일 사이에서 많이 증가하였으나, 그 이후에는 완만히 증가하였다. 주정농도 30%에서 많은 양이 용출되었고, 50일까지 서서히 증가함을 알 수 있었다. 금귤에 비해 전체적으로 가용성고형물 함량은 낮

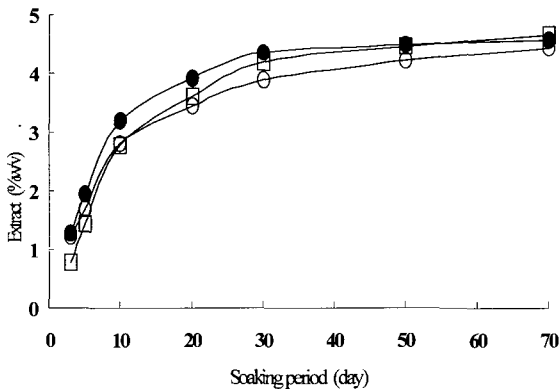


Fig. 4. Extract changes in soaking of kumquats with ethanol solution.

Ethanol concentration : ●-● 30%, ○-○ 60%, □-□ 95%.

았고, 주정농도 30~95%에서 0.537~2.809(w/v%)였다. 제주산 금귤이 18.3 °Brix인데 비하여 병귤은 13.0 °Brix로 (11), 병귤보다는 금귤에서 더 많은 가용성고형물이 추출되는 것을 알 수 있었다.

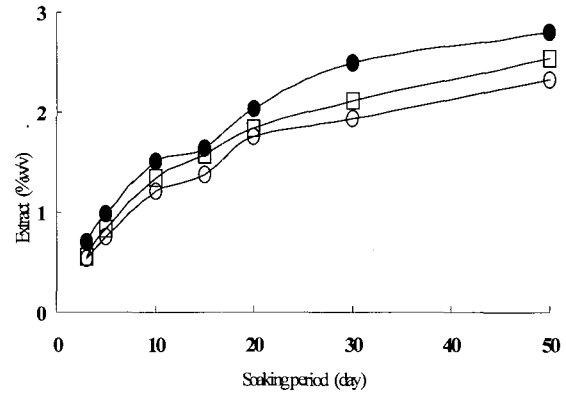


Fig. 5. Extract changes in soaking of *Citrus platyamma* with ethanol solution.

Ethanol concentration : ●-● 30%, ○-○ 60%, □-□ 95%.

**유리당 함량의 변화**

금귤의 유리당 함량의 변화는 Table 2와 같다. 주정농도 30%에서는 fructose가 3.75에서 10.01 mg/mL로 많아졌으며, 주정농도 60%에서는 2.19에서 13.53 mg/mL로 많아졌다. Glucose 함량의 변화는 fructose와 같이 주정농도가 높을수록 많은 양이 용해되어 침출되는 것을 알 수 있었으며, 주정농도 30%에서는 4.17에서 11.07 mg/mL로, 주정농도 60%에서는 2.35에서 13.12 mg/mL로, 그리고 주정농도 95%에서는 6.00에서 16.51 mg/mL로 많아졌다. Fructose와 glucose는 20일까지는 증가 폭이 컸으나 그 후에는 완만한 증가를 보였다. Glucose보다 fructose가 조금 많았으며, 주정농도가 높을수록 fructose나 glucose가 많이 침출되는 것을 알 수 있었다. Sucrose는 주정농도가 낮을수록 더 많은 양이 침출되었으며, 주정농도 30%에서는 4.82에서 18.79 mg/mL로, 60%에서는 3.13에서 16.33 mg/mL로, 95%에서는 4.11에서 11.80 mg/mL로 변화하였다. Sucrose는 fructose와 glucose와 같이 20일까지는 급속한 증가를 보이다가 20일 이후에는 주정농도 30%, 60%에서는 완만한 증가를 보이는 반면 주정농도 95%에서는 변화가 거의 없었다.

병귤의 유리당은 금귤과 같이 fructose, glucose, sucrose가 주요 당이었다. 병귤을 침출하는 과정에서도 금귤과 같이 fructose는 주정농도 30%에서는 2.22에서 6.89 mg/mL로 주정농도가 높을수록 침출량이 많았다. 주정농도 60%에서의 fructose 함량은 1.43에서 7.34 mg/mL로, 95%에서는 1.51에서 9.83 mg/mL로 많아졌다. 주정농도 30~60%에서는 침출량이 완만한 증가를 보이는 반면 주정농도 95%에서는 20일까지는 빠른 증가를 보이다가 20일 이후에는 완만한

**Table 2. Carbohydrate changes in soaking of kumquats and *Citrus platymamma* with ethanol solution**

Sampling	Free sugar	EtOH	Soaking period (day)							
			(mg/mL)							
			3	5	10	20	30	40	50	70
Kumquats	Fructose	30%	3.75	4.70	6.40	7.88	8.91	9.40	9.46	10.01
		60%	2.19	4.19	7.55	10.08	11.37	11.70	12.10	13.53
		95%	5.98	7.64	9.69	12.82	13.25	13.87	14.17	15.30
	Glucose	30%	4.17	5.42	7.08	8.79	9.86	10.34	10.55	11.07
		60%	2.35	4.56	8.47	11.01	12.59	12.90	12.74	13.12
		95%	6.00	6.92	10.68	13.78	14.47	15.03	15.42	16.51
	Sucrose	30%	4.82	7.96	12.11	14.33	16.25	17.04	17.73	18.79
		60%	3.13	5.59	9.65	12.18	13.76	14.12	15.95	16.33
		95%	4.11	6.82	10.27	11.97	11.63	11.62	11.57	11.80
<i>Citrus platymamma</i>	Fructose	30%	2.22	3.12	3.64	4.96	5.67	6.94	6.89	N <sup>1)</sup>
		60%	1.43	2.19	3.30	4.68	6.57	8.70	7.34	N
		95%	1.51	2.36	4.57	6.38	8.70	9.63	9.83	N
	Glucose	30%	2.57	3.53	3.92	5.30	5.99	6.84	7.26	N
		60%	1.63	2.48	3.76	5.14	7.03	7.25	7.65	N
		95%	1.67	2.55	5.19	7.00	9.35	10.34	10.46	N
	Sucrose	30%	0.37	0.51	2.21	3.63	4.40	5.68	5.84	N
		60%	0.39	0.76	1.42	2.10	3.40	3.59	3.75	N
		95%	0.75	1.23	1.27	1.31	1.34	1.39	1.63	N

<sup>1)</sup>N : Not detected.

증가를 보였다. Glucose는 fructose와 마찬가지로 주정농도 95%일 때가 1.67에서 10.46 mg/mL로 다른 주정농도에 비해 많이 검출되었으며, 주정농도 30%일 때는 2.57에서 7.26 mg/mL로, 60%일 때는 1.63에서 7.65 mg/mL로 낮은 주정농도보다는 높은 주정농도에서 glucose 함량이 많았다. 침출개시 5일까지는 주정농도 30%일 때가 높았으나, 5일 이후에는 주정농도 95%일 때가 높게 나타났다. Sucrose는 fructose와 glucose와는 반대로 주정농도가 낮을수록 sucrose 함량이 높게 검출되었다.

전체적으로 병귤보다 금귤에서 당 함량이 높았으며, fructose와 glucose는 금귤이 4~5 mg/mL 정도 높았으나, sucrose는 금귤이 병귤에 비해 3~5배 정도 높았다. 리큐르 제조에 있어서 금귤에는 당 함량이 많기 때문에 금귤의 양을 알맞게 사용하여 침출한 다음 블렌딩할 때 첨가물의 양을 조절할 필요가 있을 것으로 판단된다.

**유기산 함량의 변화**

금귤과 병귤의 유기산은 oxalic, malic, citric acid가 대표적인 유기산이었으며, citric acid가 가장 많은 양을 차지하고 있었다(Table 3). 금귤은 주정농도가 낮을수록 유기산이 많이 검출되었다. 금귤의 경우 malic acid는

**Table 3. Organic acid changes in soaking of kumquats and *Citrus platymamma* with ethanol solution**

Sampling	Organic acid	EtOH	Soaking period (day)							
			(mg/mL)							
			3	5	10	20	30	40	50	70
Kumquats	Oxalic	30%	trace	0.004	0.007	0.008	0.008	0.009	0.009	0.010
		60%	0.001	0.002	0.004	0.005	0.006	0.007	0.006	0.008
		95%	0.001	0.002	0.003	0.003	0.004	0.004	0.004	0.005
	Malic	30%	0.052	0.081	0.084	0.094	0.094	0.099	0.093	0.099
		60%	0.042	0.050	0.075	0.073	0.085	0.083	0.078	0.086
		95%	0.034	0.043	0.056	0.061	0.063	0.064	0.061	0.065
	Citric	30%	0.168	0.469	1.070	1.213	1.457	1.557	1.580	1.536
		60%	0.058	0.243	0.755	0.891	1.135	1.166	1.170	1.249
		95%	0.424	0.361	0.409	0.373	0.512	0.572	0.532	0.593
<i>Citrus platymamma</i>	Oxalic	30%	0.001	0.002	0.004	0.004	0.005	0.006	0.006	N <sup>1)</sup>
		60%	trace	0.001	0.001	0.002	0.003	0.003	0.003	N
		95%	trace	trace	0.001	0.001	0.001	0.002	0.002	N
	Malic	30%	0.045	0.040	0.038	0.046	0.053	0.054	0.055	N
		60%	0.027	0.031	0.034	0.038	0.043	0.040	0.039	N
		95%	0.022	0.027	0.029	0.035	0.036	0.038	0.039	N
	Citric	30%	0.067	0.142	0.209	0.340	0.438	0.459	0.509	N
		60%	0.046	0.139	0.207	0.423	0.426	0.475	0.466	N
		95%	0.162	0.375	0.486	0.523	0.574	0.575	0.583	N

<sup>1)</sup>N : Not detected.

주정농도 60%일 때 0.042~0.086 mg/mL, 95%일 때 0.034~0.065 mg/mL가 검출되었다. 유기산은 pH에 가장 큰 영향을 미치며, pH의 결과에서도 주정농도 30%일 때가 가장 낮은 pH를 나타냈다. 감귤에 가장 많은 비중을 차지하는 citric acid가 유기산 함량을 좌우하는 것을 알 수 있었다. 금귤의 citric acid 함량은 주정농도 30%일 때 0.168~1.536 mg/mL로 주정농도 60~95%일 때 보다 많은 함량을 나타냈다. 수용성 성분인 유기산은 물에 잘 녹는 성질이 있어, 주정농도가 낮을수록 유기산 함량이 증가하는 것을 알 수 있었다. Malic acid는 10일까지는 많은 양이 침출되었으나, 그 후에는 거의 일정하였다. Citric acid는 30일까지는 증가를 보이다가 그 후에는 거의 일정한 것으로 보아 금귤인 경우는 30일까지 거의 모든 유기산이 침출되는 것으로 판단된다. 병귤의 유기산도 금귤과 마찬가지로 주정농도가 낮을수록 더 많았다. Malic acid는 주정농도 30%일 때 0.045 mg/mL로 주정농도가 낮을수록 많았다(Table 3).

제주산 감귤의 수확시기에 따른 유기산 함량은 citric acid가 2.80~0.95%, malic acid가 0.2~0.1%로 약 10배 정도의 차이를 나타내는 것으로 알려져 있는데, 본 실험에서도 비슷한 결과를 얻을 수 있었다(12). Oxalic acid는 금귤과 병귤로부터 침출되는 양이 매우 적으며, 병귤의 경우 주정농도

30%일 때 미량에서 0.010 mg/mL로 주정농도가 낮을수록 높게 검출되었다. 총 유기산 중에서 금귤은 93%, 병귤은 89%가 citric acid로 나타났다.

**비타민 C 함량의 변화**

침출기간에 따른 금귤의 비타민 C 함량의 변화는 Fig. 6과 같다. 주정농도 30%에서는 2.80~32.91 µg/mL였으며, 주정농도 60%에서 3.19~41.49 µg/mL로 가장 많았다. 비타민 C는 수용성물질로 에탄올보다는 물에 녹는 성질을 가지고 있으나, 금귤에 함유되어 있는 수분으로 주정농도가 낮아지면서 비타민 C 함량이 점차 감소하는 경향이 있었다. 주정농도 95%에서는 1.37~39.86 µg/mL였다. 10일까지는 완만한 증가를 보이다가 20일 이후부터 급속한 증가를 보였으며, 40일 이후에는 거의 일정하였다. 병귤의 비타민 C 함량의 변화는 Fig. 7과 같다. 병귤에서의 비타민 C 함량은 금귤보다 적게 검출되었으며, 주정농도 95%일 때 50일에서 30.12 µg/mL로 가장 높게 나타났다. 주정농도 30%에서는 3.12~15.84 µg/mL, 주정농도 60%에서는 3.35~14.20 µg/mL로 나타났다. 금귤과는 달리 주정농도 95%에서 가장 높은 양이 검출되었으며, 경시적인 변화보다는 거의 일정한 침출효과를 보였다. 주정농도 30%일 때 금귤은 32.91 µg/mL로, 병귤의 15.84 µg/mL보다 약 2배의 함량 차이를 나타내었다.

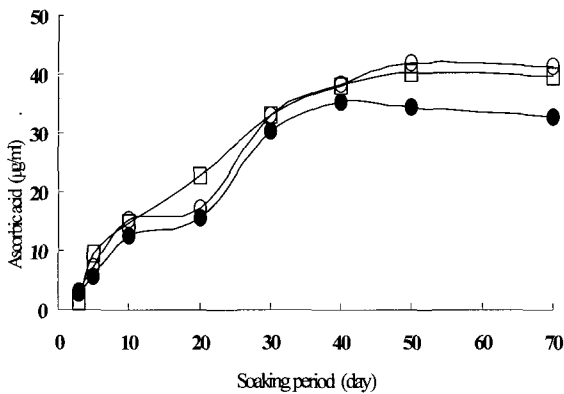


Fig. 6. Ascorbic acid changes in soaking of kumquats with ethanol solution.

Ethanol concentration : ●● 30%, ○○ 60%, □□ 95%.

**Flavonoid 함량의 변화**

감귤 껍질 중에 함유된 flavonoid에는 주로 naringin과 hesperidin이 들어있으며, 이들의 함량은 품종과 수확시기에 따라서 차이가 있다. Naringin은 쓴맛을 내므로 감귤의 품질을 떨어뜨리는 원인이 되며, hesperidin은 과육에 함유된 물에 난용성 물질이다. Hesperidin은 비타민 P의 효과가 있어서 모세혈관의 침투성을 조절 할 수 있는 기능을 갖고 있으며, naringin은 암예방 효과 또는 항암물질로 알려져

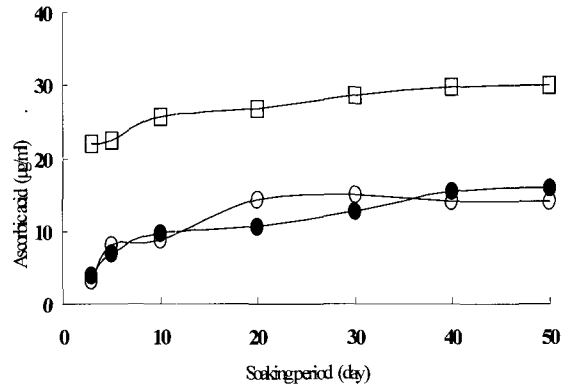


Fig. 7. Ascorbic acid changes in soaking of *Citrus platymamma* with ethanol solution.

Ethanol concentration : ●● 30%, ○○ 60%, □□ 95%.

관심을 끌고 있다(1). 금귤과 병귤 중의 주요 flavonoid는 rutin, naringin, hesperidin, neohesperidin으로 나타났다 (Table 4). 금귤의 경우 rutin 함량이 가장 많았으며, 주정농도 95%에서 312.82~688.12 µg/mL로 가장 높았다. Naringin 함량은 주정농도 60%에서 0.47~1.33 µg/mL로 가장 높았으며, 주정농도 95%에서는 0.24~0.89 µg/mL, 주정농도 30%에서는 0.29~0.43 µg/mL이었다. Hesperidin의 함량은 주정농도 60%에서 0.16~1.80 µg/mL로 가장 높았으며, neohesperidin의 함량은 주정농도 30%와 60%에서 14.70~68.02 µg/mL, 9.32~74.49 µg/mL로 높은 함량을 나타냈다. 전체적으로 flavonoid 함량의 변화는 주정농도 60%일 때가 가장 높은 함량을 보였으며, 침출 초기인 5일에서 20일 사이에 많은 증가를 나타냈고, 그 후에는 거의 함량의 변화가 없었다(Table 4).

감귤의 flavonoid는 과실이 성숙함에 따라 flavonoid의 함량에 많은 차이를 보이는 것으로 보고되었으며, 과실이 완전히 성숙했을 때는 flavonoid 함량은 급속히 감소하는 것으로 보고되었다(13). 병귤의 flavonoid는 금귤과 같이 rutin, naringin, hesperidin, neohesperidin이 검출되었으며, 주정농도 30%에서는 rutin과 neohesperidin 함량이 높게 나타났다. 주정농도 60, 95%에서는 hesperidin 함량이 높게 나타났다. 주정농도 30%에서는 rutin 함량이 22.89~182.02 µg/mL로 주정농도 60%에서의 4.09~17.62 µg/mL, 주정농도 95%에서의 4.05~15.59 µg/mL보다 높게 나타났다. Naringin과 hesperidin 함량은 주정농도 95%에서 naringin은 1.10~7.53 µg/mL, hesperidin은 38.93~141.16 µg/mL로 주정농도가 높을수록 naringin과 hesperidin 함량이 높게 나타났다. 병귤의 neohesperidin의 함량은 주정농도 30%에서 27.66~237.01 µg/mL로 다른 주정농도에 비해 높게 나타났다. 병귤의 flavonoid 함량 변화는 침출 후 40일까지는 일정한 증가를 보이다가 그 후에는 거의 변화가 없는 것으로 보아 침출 40일에 대부분의 flavonoid가 용출되는 것으로

**Table 4. Flavonoid changes in soaking of kumquats and *Citrus platyamamma* with ethanol solution**

Sampling	Flavonoid EtOH	Soaking period (day)							
		3	5	10	20	30	40	50	70
Kumquats	30%	6.33	41.08	189.32	269.76	355.76	450.80	465.43	463.99
	60%	51.79	101.98	191.33	254.68	319.16	367.01	399.25	397.03
	95%	312.82	328.13	452.24	505.83	563.74	594.72	623.75	668.12
	30%	0.29	0.30	0.31	0.33	0.34	0.37	0.38	0.43
	60%	0.47	0.55	0.72	0.87	1.02	1.05	1.16	1.33
	95%	0.24	0.36	0.51	0.70	0.82	0.89	0.85	0.86
	30%	0.31	0.46	0.70	0.81	0.89	1.07	1.08	1.23
	60%	0.16	0.49	0.79	0.98	1.23	1.35	1.45	1.80
	95%	0.58	0.67	0.92	1.08	1.21	1.32	1.38	1.48
	30%	14.7	26.36	42.62	52.17	56.46	66.71	66.84	68.02
	60%	9.32	25.86	42.69	54.21	62.40	68.56	73.54	74.49
	95%	16.48	31.87	45.04	51.32	57.06	60.58	63.46	69.37
<i>Citrus platyamamma</i>	30%	22.89	55.62	85.87	140.28	163.00	182.02	180.01	N
	60%	4.09	5.95	9.78	11.71	14.28	15.44	17.62	N
	95%	4.05	6.01	7.06	7.56	7.67	10.49	15.59	N
	30%	0.20	0.24	0.47	1.04	1.46	1.43	1.41	N
	60%	1.51	2.67	3.88	4.89	4.77	5.17	4.76	N
	95%	1.10	2.38	3.90	5.29	5.60	6.81	7.53	N
	30%	4.86	5.38	6.29	7.65	7.38	7.46	7.70	N
	60%	25.01	39.74	60.40	66.24	87.55	87.08	86.9	N
	95%	38.93	71.73	106.58	130.48	129.65	141.16	136.86	N
	30%	27.66	64.09	103.00	169.52	190.39	205.68	237.01	N
	60%	0.50	2.41	4.69	5.61	5.17	5.32	5.57	N
	95%	0.88	2.39	5.52	6.19	7.28	8.48	8.74	N

\*N : Not detected , RT : rutin, NGI : naringin, HD : hesperidin, NHD : neohesperidin.

보이고, 일반적으로 감귤은 성숙한 후에는 flavonoid 함량이 점차 감소하는 경향이 있으며(12), 금귤과 병귤의 경우도 완전히 성숙한 과실을 이용하여 침출하였기 때문에 전체 flavonoid 함량이 적게 검출되는 것으로 판단된다.

제주재래감귤의 미숙과에서는 naringin, hesperidin, neohesperidin 등이라고 보고되었으나(14), 본 실험에서 사용된 금귤과 병귤에서의 주요 flavonoid는 rutin과 hesperidin으로 약간의 차이를 알 수 있었다. 이는 완숙과를 사용하여 침출하였기 때문으로 미숙과일 때에 비하여 총 flavonoid 함량이 낮고, 쓴맛을 나타내는 naringin 함량이 감소되었음을 알 수 있었다. 감귤리큐르를 제조하는 데는 외관과 기호성이 맞아야 하기 때문에, 이를 위하여 향기가 좋은 병귤을 30~60% 주정도로 침출하여 블렌딩한 다음에 금귤을 첨가하는 방법이 외관을 향상시킨 감귤주로서 특색을 나타낼

수 있을 것으로 판단된다. 감귤류의 산업적 이용에 있어서는 원료 확보가 연중 이루어져야 하지만, 수확시기가 한정되어 있어서 조업에 문제가 생길 수 있다. 수확시기에 대량으로 침출하여 숙성하는 방법을 생각할 수 있으나, 껍질을 건조하거나 냉동에 의해 보관하면서 필요에 따라 처리하는 방법은 추후 검토할 사항이다.

### 요 약

제주산 감귤류를 리큐르 소재로 활용하기 위하여 금귤은 3 kg/6 L, 병귤은 1 kg/3 L의 비율로 주정농도 30~95%에서 금귤은 1~70일, 병귤은 1~50일간 침출하여 유용성분인 flavonoid의 이행을 HPLC로 분석하였으며 pH, 색도, 고형물 함량의 변화 등을 측정하였다. 주정농도에 따라 pH의 변화는 차이가 많았으며, 색깔의 변화도 컸다. 일반적으로 주정농도 30%와 95%에서 glucose와 fructose는 높은 주정농도에서, sucrose는 낮은 주정농도에서 침출하는 경우에 높은 함량을 나타냈다. 유기산은 malic acid와 citric acid로서 침출하는 주정농도가 낮을수록 높게 나타났으며, 병귤보다 금귤에서 10~15배 정도 높았다. 비타민 C의 함량은 병귤보다 금귤에서 높게 나타났으며 금귤은 주정농도 60%, 병귤은 주정농도 95%에서 침출하는 경우에 높게 나타났다. 금귤은 침출하는 주정농도 60%에서 3.19~41.91 µg/mL, 병귤은 주정농도 95%에서 21.90~30.12 µg/mL로 나타났다. 금귤에서의 flavonoid는 rutin과 neohesperidin 함량이 많았으며, 주정농도 95%에서 rutin은 312.82~688.12 µg/mL, 주정농도 60%에서 neohesperidin은 9.32~74.49 µg/mL로 높은 함량을 나타냈다. 병귤의 경우 주정농도 30%에서 rutin, neohesperidin 함량이 높게 나타났으나, 주정농도가 높을수록 hesperidin 함량이 높았고, rutin, neshesperidin 함량이 낮게 나타났다. 주정농도 95%에서 침출된 hesperidin 함량은 38.93~141.16 µg/mL로 나타났다.

### 감사의 글

본 연구는 2004년도 KISTEP의 연구비 지원에 의해 이루어진 연구결과와 일부로서 이에 감사드립니다.

### 참고문헌

1. Koh, J.S. (2001) Citrus Industry, Jeju-Munhwa, Korea. p.163-172.
2. Lam, L.K.T., Zhang, J. and Hasegawa, S. (1994) Citrus limonoidin reduction of chemically induced tumorigenesis.

- Food Technol., 48, 104-109
3. Miller, E.G., Gonzales-Sanders, A.P., Conuillion, A.M., Binnie, W.H., Hasegawa, S. and Lam L.K.T. (1994) Citrus limonoids as inhibitors of oral carcinogenesis. Food Technol., 48, 110
  4. Han, S.S. and You, I.J. (1988) Studies on antimicrobial activities and safety of natural naringin in Korea. Kor. J. Mycol., 16, 33-40
  5. Son, H.S., Kim, H.S., Kwon., T.B. and Ju, J.S. (1992) Isolation, purification and hypotensive effect of bioflavonoids in *Citrus sinensis*. J. Korean Soc. Food Nutr., 21, 136-142
  6. Koh, J.S. (2003) Alcoholic beverages of Jeju. p.131-138, Jeju-Munhwa, Korea.
  7. Lim, J.H., Lee, S.H., Jun, B.S., Yang, Y.T. and Koh, J.S. (2005) Changes in major constituents by soaking of *Acanthopanax koreanum* with spirit solution. J. Korean Soc. Appl. Biol. Chem., 48, 166-172
  8. Bae, I.Y., Woo, J.M., Yoon, E.J., Kim, S.M., Lee, H.G. and Yang, C.B. (2002) The development of Korea traditional wine using the fruit of *Opuntia ficus-indica* var. boten, II. Characteristics of liquors. J. Korean Soc. Agri. Chem. Biotechnol., 45, 59-65
  9. Shim, K.H., Sung, N.K. and Choi, J.S. (1998) Changes in major constituent during preparation of apricot wine. J. Inst. Agr. Res. Util., 22, 139-147
  10. Kim, B.J., Kim, H.S., Koh, J.S. and Kang, Y.J. (1996) Carotenoid, color, value, UV spectrum, organic acid and free sugar contents of citrus varieties produced in Cheju. Korean J. Post-Harvest Sci. Technol. Agri. Products, 3, 23-32
  11. Koh, J.S., Yang, Y.T. and Kim, Y.C. (1996) Processing of citrus-tea and its characteristics. Korean J. Post-Harvest Sci. Technol., Agri. Products, 3, 7-13
  12. Song, E.Y., Chol, Y.H., Kang, K.H. and Koh, J.S. (1998) Free sugar, organic acid, hesperidin, naringin and inorganic elements changes of Cheju citrus fruits according to harvest date. Korean J. Food Sci. Technol., 30, 306-312
  13. Kim, Y.C., Koh, K.S. and Koh, J.S. (2001) Changes of flavonoids in Jeju native citrus fruits during maturation. Food Sci. Biotechnol., 10, 483-487
  14. Rhyu, M.R., Kim, E.Y., Bae, I.Y. and Park, Y.K. (2002) Contents of naringin, hesperidin and neohesperidin in premature Korea citrus fruits. Korean J. Food Sci. Technol., 34, 132-135

---

(접수 2006년 3월 6일, 채택 2006년 5월 31일)