

## 감귤과피 추출물의 항산화 및 항균 효과에 관한 연구

안명수 · 김현정\* · 서미숙  
성신여자대학교 식품영양학과

### A study on the Antioxidative and Antimicrobial Activities of the Citrus *Unshju* peel Extracts

Myung-Soo Ahn, Hyun-Jeung Kim\*, Mi-Sook Seo  
Department of Food and Nutrition, Sungshin Women's University

#### Abstract

Antioxidative and antimicrobial activities were carried out on the Citrus *Unshju* peel solvent extracts in order to discover new functional activities. The amounts of polyphenol in 70% metanol extract (MtEx) was measured as 836.8 mg% in Citrus *Unshju* peel. The EDA (electron donating ability) of 0.01, 0.02 and 0.1% MtEx in Citrus *Unshju* peel were measured as levels of 81.3, 86.0 and 89.6%. The nitrite scavenging effects of Citrus peel were also determined as the levels of 34.4% (pH 1.2) and 19.5% (pH 7.0). The pH of react solution was more acidic, the nitrite scavenging effect was more increased. The order of antioxidatives was shown as TBHQ > BHT > TOC > ChEx > EaEx > EtEx > WaEx > Control in corn germ oil and TBHQ > ChEx > EaEx > BHT > EtEx > WaEx > TOC > Control in canola oil. A number of the extracts were certified to have antimicrobial activities for a small number of micro-organisms, similar gram negative and positive micro-organisms. According to the results above, it was summerized that Citrus *Unshju* peel had the higher total polyphenol, EDA, nitrite scavenging effects and antimicrobial activities. Also isolated extract from ChEx and EaEx had high antioxidative, these effects were very similar to that of  $\alpha$ -tocopherol and BHT. It would be proposed that Citrus peel can become a new natural source for antioxidative agents in future food industry.

Key Words : Citrus *Unshju* peel, EDA (electron donating ability), total polyphenol, antioxidative, antimicrobial activity

## 1. 서 론

과일의 질병 억제 기능은 Vitamin C와 E에 의한 것이 많이 알려졌으나 최근 연구에서는 polyphenol, flavonoids 등의 기능성이 많이 밝혀지고 있어 이런 천연 식품들의 의약품 소재 및 기능성 식품으로의 가능성을 인정받고 있으며 고부가가치 식품으로 이용될 수 있다(You & Hwang 2005). 우리나라에서 이용되는 감귤류는 전체 과실 중 30%를 차지하고 있으며 그 중 20-25%가 가공용으로 소비되고 있으며(Lee 등 1987) 가공공정에서 많은 양의 감귤 과피가 부산물로 발생된다. 감귤류에서 flavonoid류, carotenoid류, coumarin류, phenylpropanoid류, limonoid류 등 지금까지 60여종의 생리활성물질이 밝혀졌으며(Jeong 등 1997; Miyaki 등 1998) Eun 등(1996)은 감귤 과피에 naringin과 hesperidin의 함량이 과육보다 각각 7.82와 32.37 mg 정도 더 높았고 총 식이섬유소 또한 과육부분 보다 과피 부분에서 함량이 더 높은 것으로 보고하였다. 감귤 과피 중의 풍부한 carotenoid, bioflavonoid, terpenes가(Kamiya & Esaki 1971;

Kim 등 1999) 고혈압 예방(Son 등 1992) 혈중 LDL 콜레스테롤 저하작용(Bok 등 1999) 및 HDL 콜레스테롤함량을 높이며 순환계 질환의 예방 및 개선효과(Monfote 1995)등 다양한 생리적 작용이 보고 되고 있다. 또한 Kim 등(2003)은 감귤의 전체, 과피와 과육 부분의 세 가지 감귤시료 중에서 flavonoids, 항산화, vitamins, 식이섬유 함량 모두 감귤 과피 분말에서 가장 높았으며, 노령 흰쥐에서 감귤 시료 중 과피 분말이 항산화능 증진과 체중감소 효과가 있었음을 보고한바있다. Ratty 등(1988)은 감귤류의 flavonoids는 과피에 많이 함유되어 있으며 유지 산패 시에 생성되는 malon-dialdehyde 억제물, Cha 등(2000)은 naringenin과 hesperetin의 지질과산화물 생성과 세포독성을 감소시키는 동시에 세포 증식의 촉진을, You 등(2005) 유자의 용매 추출물이 총 폴리페놀함량과 DPPH ( $\alpha, \alpha$ -diphenyl- $\beta$ -picryl hydrazyl) 소거능을 측정하여 유자의 과육보다 과피에서 높은 항산화효과가 있음을 보고한 바 있다.

본 연구에서는 감귤 가공시 부산물로 생성되는 과피 부분을 이용하여 일반성분을 측정하였으며 동결건조된 감귤

\* Corresponding author : Hyunjung Kim, Dept. of food Nutrition, Sungshin Women's University, 249-1, Dongsun-dong 3ga, sungbukgu, 136-742, Korea  
Tel: 82-2-920-7201 Fax: 82-2-921-4979 E.Mail: anees71@empal.com

과피의 70% 메탄올추출물을 이용하여 총 폴리페놀함량, DPPH 소거능, 아질산염 소거능, 항균효과 등을 측정하고 또한 감귤과피를 극성이 다른 4가지 용매로 순차 분획, 추출하여 옥배유와 채종유에 첨가하여 유지에 대한 항산화효과를 측정하여 감귤 가공 부산물인 감귤 과피의 식품산업에서의 이용도와 천연 항산화 및 항균 물질로서의 유용성에 대하여 연구하였다.

## 11. 재료 및 방법

### 1. 실험재료

본 연구에 사용한 감귤 과피는 제주도 서광농장에서 재배된 것을 2005년12월 말에 채취하여 굵기와 크기가 비슷한 것(50-80 g)을 시료로 사용하였다. 일반성분 실험용 감귤 과피는 채취 후 세절하여 냉장용 polybag에 담아 4℃ 내외의 냉장고(Wideluxe, GR41-2AT, Gold Star)에서 보관하면서 공시하였다. 한편, 추출용 감귤 과피는 채취 후 동결건조하여 분쇄기(Food mixer, Hanil, FM-700W)로 분쇄하고 100mesh채로 내려 사용하였다. 감귤 과피 동결건조분말은 냉동용 polybag에 넣어 4℃ 내외의 냉장고(Wideluxe, GR41-2AT, Gold Star)에서 보관하면서 공시하였다. 감귤과피 추출용 시약과 항산화효과 측정용 시약은 특급시약(Sigma Chemical Co., Japan)을 사용하였으며 유지에 대한 항산화 효과를 측정하기 위해 기질로 사용한 식용유는 롯데삼강(주)에서 생산된 옥배유와 채종유로 항산화제가 첨가되지 않은 제품을 사용하였다.

### 2. 실험방법

#### 1) 감귤과피의 일반성분 분석

생 감귤과피와 동결건조 감귤과피 분말의 수분, 조지방, 조단백질, 조회분 및 조섬유 함량은 A.O.A.C.법(1990)의 상압가열건조법, Soxhlet 추출법, Kjeldahl법, 건식회화법으로 측정하였다. 환원당은 DNS법(Henry 1989)에 의해 glucose량으로 환산하였다.

#### 2) 총 폴리페놀 함량측정

총 폴리페놀 함량은 Folin-Denis방법(Choi 등 1998)을 변형하여 측정하였다. 즉 n-Hexane으로 탈지한 시료 15 g에 70% 메탄올용액 150 mL를 넣어 균질화 시키고 90℃에서 30분간 환류냉각 후 여과하여 남은 잔사에 150 mL의 메탄올을 넣고 다시 균질화, 환류냉각 및 여과의 과정을 3회 반복하여 얻은 여과액 300 mL를 감압농축시켜 150 mL로 정용한 후 11,000 rpm에서 15분간(5℃) 원심분리하여 얻은 상정액을 총 폴리페놀 함량 측정용 시료로 사용하였다. 이 시료 5 mL에 Folin시약(1/3 희석액) 5 mL를 가하고 3분 후 10% sodium carbonate 5 mL를

넣어 30℃에서 1시간 발색시킨 다음 700 nm에서의 흡광도를 측정하였다. 대조구로서는 검액 대신 물을 사용하였고 미리 (+)-catechin을 사용하여 구한 검량곡선으로부터 시료 중의 총 폴리페놀 함량을 측정하였으며 모든 처리는 3회 반복하였다.

#### 3) 전자공여능 측정(Electron donating ability: EDA)

Williams 등(1995)의 방법을 변형하여 측정하였다. 각 시료 1 mL에  $1 \times 10^{-4}$  M DPPH( $\alpha, \alpha$ -diphenyl- $\beta$ -picrylhydrazyl) 용액 2 mL를 넣고 10초간 진탕 후 30분 동안 방치한 다음 525 nm에서 흡광도를 측정하였다. 이때 EDA(%)는  $[1 - (\text{시료첨가구의 흡광도} / \text{무첨가구의 흡광도})] \times 100$ 으로 나타내었다.

#### 4) 아질산염 소거작용 측정

아질산염 소거작용은 Kato 등(1987)의 방법으로 측정하였다. 1 mM NaNO<sub>2</sub> 용액 2 mL에 시료 용액 1 mL를 가하고 1 N HCl로 pH를 7.0과 1.2로 조정한 다음 증류수를 사용하여 반응액을 10 mL로 하였다. 이 액을 37℃에서 1시간 반응시킨 후 각 반응액 1 mL를 취하여 2% 초산용액 5 mL, Griss시약 0.4 mL를 가한 후 진탕하여 실온에서 15분간 방치 후 520 nm에서 흡광도를 측정하여 잔존하는 아질산염을 산출하였다. 대조구는 Griss시약 대신 증류수를 가하여 측정하였다.

$$N(\%) = \left(1 - \frac{A-C}{B}\right) \times 100$$

N : 아질산염 소거율

A : 1 mM NaNO<sub>2</sub>용액에 시료를 첨가하여 1시간 방치시킨 후 흡광도

B : 1 mM NaNO<sub>2</sub>용액의 흡광도

C : 시료자체의 흡광도

#### 5) 감귤과피 추출물의 항산화효과 측정

감귤과피 추출물을 0.02%, 0.1%의 농도로 기질 채종유와 옥배유에 첨가하여 혼합 제조하였으며 기존 항산화제와 항산화력을 비교하기 위하여 TBHQ, BHT과  $\alpha$ -Tocopherol을 0.02%씩 첨가하여 사용하였다. 이와 같이 제조된 시료들은 60±2℃에서 30일간 저장하면서 과산화물가(peroxide value, POV)와 공액 이중산가(controljugated diene value, CDV)의 변화를 측정하였다. POV는 A.O.C.S.(1978) Cd8-53법을 이용하여 meq/kg oil로 나타내었으며 CDV는 A.O.C.S.(1978) Ti La-64법에 따라 UV-VIS Spectrophotometer (Ultrospec 2000, Pharmacia Biotech)를 사용하여 233 nm에서 흡광도를 측정하였다. 추출물의 유지에 대한 상대적 항산화효과(Relative antioxidant effectiveness, RAE)는 Ahn 등(1999)이 사용한 방법에 따라 산출하였다. 기질로 사용

한 옥배유와 채종유의 과산화물가가 100 meq/kg oil에 도달하는 시간(day)을 유도기간(induction period, IP)으로 임의적으로 설정한 다음, control의 유도기간에 대한 각 용매별 추출물이 첨가된 옥배유와 채종유의 유도기간으로부터 다음 식에 의해서 RAE를 산출하였다.

$$RAE = \frac{IS}{IC} \times 100$$

IC : Induction period of control

IS : Induction period of sample incubated with antioxidant

7) 항균효과 측정

감귤과피 추출물의 항균활성 검색은 Ahn 등(1999)이 사용한 paper disc agar diffusion법을 이용하여 사용한 공시균의 활성화배지 및 검색용 평판배지는 Salmonella-Nutrient agar, *E. coli*-Trypticase soy agar, *Listeria monocytogenes* -Brain heart infusion agar, *Staphylococcus aureus*-Nutrient agar, *Bacillus cereus*-Nutrient agar를 사용하였다. 시험용 균액은 공시균들을 각 broth에 접종하여 37℃에서 18시간 배양하고 2회 이상 계대배양하여 활성화 시킨 후 각 공시균들을 각 평판배지에 100 μl씩 도말 접종한 다음, 직경 8 mm의 멸균된 paper disk를 평판 배지의 표면에 놓고 밀착시켰다. 시료 희석액을 40 μl씩 점적하고 37℃에서 24-48시간 배양하여 disk 주위의 clear zone 형성 유무를 확인하였다.

### III. 결과 및 고찰

#### 1. 감귤과피의 일반성분

실험에 사용된 감귤과피의 일반성분 중 수분, 조지방, 조단백질, 조회분, 조섬유소의 함량을 A.O.A.C.법에 의해 측정된 결과는 <Table 1>과 같았다. 동결건조시료와 생시료의 수분 함량은 각각 69.4와 54.5%였으며, 조지방 함량은 각각 0.7, 4.1%였다. 또 조단백질은 0.2, 0.3%, 조회분 함량은 각각 0.7, 0.8%, 조섬유소는 0.3, 0.5%로 나타났다. 환원당은 동결건조 시료가 6.18%로 생시료 보다 약

<Table 1> Proximate composition of Citrus Unshju peel

Components	Contents(%)	
	Raw material	Freeze dried material
Moisture	69.40 ± 0.80 <sup>1)</sup>	5.45 ± 0.07
Crude fat	0.70 ± 0.05	4.10 ± 0.14
Crude protein	0.20 ± 0.04	0.30 ± 0.06
Crude ash	0.70 ± 0.05	0.80 ± 0.03
Crude fiber	0.30 ± 0.07	0.50 ± 0.09
Reducing sugar	0.93 ± 0.56	6.18 ± 0.08

<sup>1)</sup> Values are Mean ± S.D., n=3

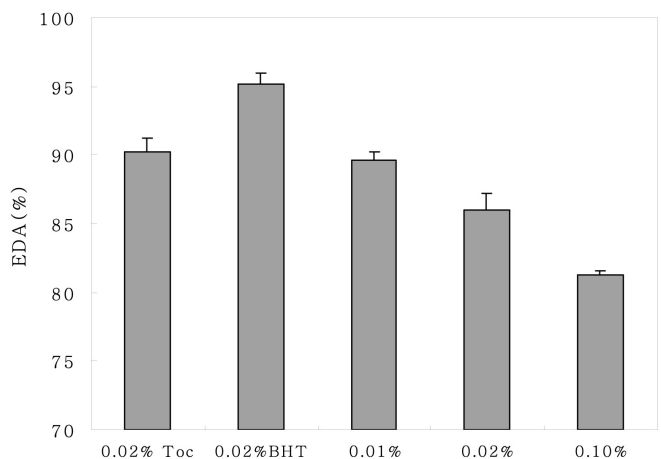
6배 이상 높은 것으로 나타났다.

#### 2. 감귤과피 추출물의 총 폴리페놀 함량

동결건조된 감귤과피 70% 메탄올 추출물의 총 폴리페놀 함량은 836.8 mg%였다. Goinstein 등(2001)의 연구에서 대표적인 감귤류인 오렌지, 레몬 등의 과피에 함유된 총 폴리페놀 함량은 140-200 mg% 정도이었으나 Gorinstein 등은 생과피를 사용하였고 본 실험에서는 동결건조시킨 감귤과피를 사용하였으므로 수분함량을 고려하면 큰 함량의 차이가 아닌 것으로 생각된다. 그러나 You 등(2005)의 연구에서 동결건조된 유자 과피의 총 폴리페놀 함량이 246.5-294.4 mg%인 것에 비교하면 동결 건조 감귤 과피의 총 폴리페놀 함량이 다른 감귤류에 비하여 높음을 알 수 있었다.

#### 3. 감귤과피 추출물의 전자공여능 (Electron donating ability, EDA)

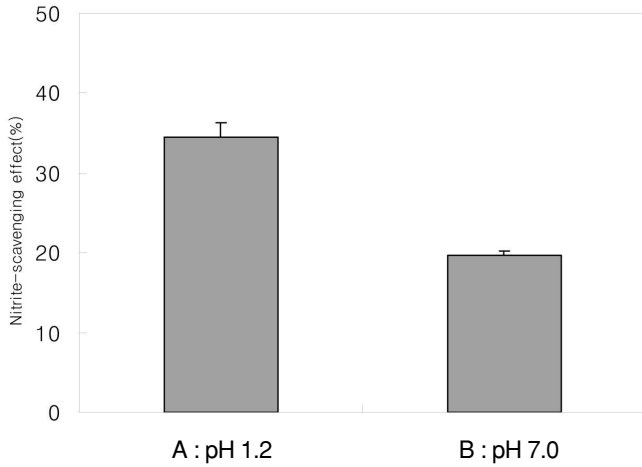
동결건조한 감귤과피 메탄올 추출물의 전자공여능을 측정한 결과는 <Figure 1>과 같았다. 감귤과피 추출물에서 0.1, 0.01, 0.02%의 EDA는 각각 89.6, 86.0, 81.3% 순이었다. 감귤 과피의 EDA는 Lee 등(2005)이 보고한 유자 과피 메탄올 추출물의 EDA값 59.7%보다 높았으며 이는 총 폴리페놀함량과 유사한 경향을 보였다.



<Figure 1> Electron donating ability (%) from 70% methanol extracts of Citrus Unshju peel.

#### 4. 감귤과피 추출물의 아질산염 소거능

감귤과피 메탄올 추출물의 아질산염 소거능은 <Figure 2>와 같았다. 감귤과피 추출물에 대한 아질산염 소거능은 pH 1.2에서 34.4%, pH 7.0에서는 19.5%를 나타내어 산성 영역일수록 소거작용이 유의적으로 증가하였다. Lee 등(2005)의 연구에서 pH 6.0에서 0.1% 유자과피 메탄올 추출물의 아질산염 소거능이 3.4%인 것과 비교하면 감귤과피 추출물의 아질산염 소거능은 매우 높은 것을 알 수 있었다.



<Figure 2> Nitrite scavenging effect of extract from freeze dried *Citrus Unshju* peel.

5. 감귤과피 추출물의 유지에 대한 항산화 효과

1) 과산화물가의 변화

감귤과피 추출물을 0.02, 0.1%의 농도로 첨가한 옥배유와 채종유의 60±2℃에서 30일 저장기간 중 POV의 변화는 <Table 2>와 같았다. 또한 임의로 100 meq/kg oil에 도달하는 기간을 유도기간으로 정하고 control의 유도기간(IP)에 대한 각 추출물이 첨가된 기질유지의 유도기간을 백분율로 나타낸 상대적 항산화 효과(RAE)는 <Table 3>과 같았다.

옥배유의 경우 control은 저장 12일에 과산화물가가 100 meq/kg oil을 넘었으며 tocopherol과 BHT를 첨가한 경우와 다른 추출물들 중 에틸아세테이트추출물(EaEx)과 클로로포름추출물(ChEx) 0.1% 첨가군도 저장 15일에 과산화물가가 100 meq/kg oil을 넘었다. 두 추출물의 경우 0.1% 첨가 시 저장 12일에 93.48, 81.99

<Table 2> Peroxide values of corn germ oils and canola oils containing various concentrations of the *Citrus Unshju* peel extracts and other antioxidants being stored at 60±2℃ for 30 days (meq/kg oil)

Oil	Antioxidant(%)	Stored period(days)							
		0	3	6	9	12	15	18	30
Corn oil	Control	0.99 <sup>a</sup>	22.27 <sup>a</sup>	53.41 <sup>a</sup>	74.86 <sup>a</sup>	117.03 <sup>a</sup>	151.54 <sup>a</sup>	207.40 <sup>a</sup>	329.96 <sup>b</sup>
	TBHQ	0.98 <sup>a</sup>	1.92 <sup>c</sup>	3.28 <sup>k</sup>	5.93 <sup>l</sup>	5.31 <sup>i</sup>	4.55 <sup>j</sup>	9.91 <sup>i</sup>	24.40 <sup>i</sup>
	BHT	0.65 <sup>cd</sup>	4.47 <sup>j</sup>	22.88 <sup>i</sup>	39.60 <sup>i</sup>	86.49 <sup>g</sup>	115.14 <sup>h</sup>	120.56 <sup>h</sup>	287.04 <sup>g</sup>
	Toc	0.66 <sup>c</sup>	16.43 <sup>e</sup>	34.98 <sup>f</sup>	47.27 <sup>f</sup>	90.31 <sup>f</sup>	119.51 <sup>g</sup>	198.52 <sup>b</sup>	374.81 <sup>a</sup>
	EaEx 0.02	0.31 <sup>e</sup>	19.10 <sup>c</sup>	45.86 <sup>b</sup>	65.85 <sup>b</sup>	103.11 <sup>c</sup>	147.85 <sup>b</sup>	167.76 <sup>f</sup>	294.16 <sup>cd</sup>
	EaEx 0.1	0.65 <sup>cd</sup>	8.70 <sup>h</sup>	43.97 <sup>c</sup>	47.38 <sup>f</sup>	93.48 <sup>e</sup>	141.22 <sup>d</sup>	173.71 <sup>e</sup>	282.21 <sup>h</sup>
	ChEx 0.02	0.66 <sup>c</sup>	2.30 <sup>k</sup>	38.49 <sup>e</sup>	57.25 <sup>c</sup>	105.16 <sup>b</sup>	144.70 <sup>c</sup>	173.64 <sup>e</sup>	296.61 <sup>de</sup>
	ChEx 0.1	0.64 <sup>d</sup>	12.20 <sup>g</sup>	33.69 <sup>g</sup>	40.77 <sup>h</sup>	81.99 <sup>h</sup>	112.15 <sup>i</sup>	167.19 <sup>f</sup>	292.39 <sup>ef</sup>
	EtEx 0.02	0.97 <sup>b</sup>	14.03 <sup>f</sup>	35.45 <sup>f</sup>	53.36 <sup>d</sup>	101.00 <sup>d</sup>	134.40 <sup>f</sup>	180.86 <sup>d</sup>	305.30 <sup>c</sup>
	EtEx 0.1	0.98 <sup>ab</sup>	6.97 <sup>i</sup>	40.73 <sup>d</sup>	46.44 <sup>g</sup>	104.92 <sup>b</sup>	136.77 <sup>e</sup>	174.56 <sup>e</sup>	290.59 <sup>fg</sup>
	WaEx 0.02	0.98 <sup>ab</sup>	17.16 <sup>d</sup>	32.98 <sup>h</sup>	51.53 <sup>e</sup>	116.47 <sup>a</sup>	146.82 <sup>b</sup>	186.77 <sup>c</sup>	303.87 <sup>c</sup>
	WaEx 0.1	0.98 <sup>ab</sup>	19.87 <sup>b</sup>	21.68 <sup>j</sup>	53.66 <sup>d</sup>	105.57 <sup>b</sup>	114.76 <sup>h</sup>	149.15 <sup>g</sup>	298.07 <sup>d</sup>
	Canola oil	Control	2.28 <sup>a</sup>	20.21 <sup>a</sup>	42.06 <sup>b</sup>	65.12 <sup>a</sup>	88.42 <sup>a</sup>	125.43 <sup>b</sup>	213.28 <sup>a</sup>
TBHQ		1.63 <sup>de</sup>	1.60 <sup>k</sup>	3.26 <sup>j</sup>	3.26 <sup>i</sup>	3.27 <sup>g</sup>	5.19 <sup>j</sup>	10.96 <sup>j</sup>	23.11 <sup>i</sup>
BHT		1.65 <sup>c</sup>	6.44 <sup>h</sup>	17.08 <sup>i</sup>	45.48 <sup>h</sup>	58.37 <sup>f</sup>	86.39 <sup>e</sup>	140.46 <sup>e</sup>	287.61 <sup>g</sup>
Toc		1.28 <sup>i</sup>	8.38 <sup>g</sup>	34.71 <sup>f</sup>	58.95 <sup>d</sup>	70.89 <sup>e</sup>	97.49 <sup>c</sup>	200.33 <sup>b</sup>	381.29 <sup>a</sup>
EaEx 0.02		1.63 <sup>de</sup>	10.93 <sup>f</sup>	34.16 <sup>g</sup>	61.99 <sup>c</sup>	81.56 <sup>c</sup>	82.42 <sup>f</sup>	170.49 <sup>c</sup>	292.91 <sup>f</sup>
EaEx 0.1		1.61 <sup>f</sup>	3.93 <sup>i</sup>	37.21 <sup>e</sup>	52.60 <sup>f</sup>	71.49 <sup>e</sup>	73.88 <sup>h</sup>	118.39 <sup>h</sup>	267.13 <sup>h</sup>
ChEx 0.02		1.64 <sup>cd</sup>	1.98 <sup>j</sup>	31.63 <sup>h</sup>	54.82 <sup>e</sup>	70.99 <sup>e</sup>	86.61 <sup>e</sup>	123.78 <sup>g</sup>	282.97 <sup>g</sup>
ChEx 0.1		1.64 <sup>cd</sup>	6.19 <sup>h</sup>	31.90 <sup>h</sup>	58.89 <sup>d</sup>	73.44 <sup>d</sup>	76.17 <sup>g</sup>	112.13 <sup>i</sup>	268.05 <sup>h</sup>
EtEx 0.02		1.62 <sup>e</sup>	14.70 <sup>c</sup>	40.35 <sup>c</sup>	63.32 <sup>b</sup>	87.61 <sup>a</sup>	91.95 <sup>d</sup>	133.65 <sup>f</sup>	298.69 <sup>de</sup>
EtEx 0.1		1.30 <sup>g</sup>	14.30 <sup>d</sup>	43.17 <sup>a</sup>	58.75 <sup>d</sup>	86.81 <sup>a</sup>	92.87 <sup>d</sup>	125.55 <sup>g</sup>	302.52 <sup>cd</sup>
WaEx 0.02		1.96 <sup>b</sup>	15.83 <sup>b</sup>	40.79 <sup>c</sup>	54.80 <sup>e</sup>	82.49 <sup>d</sup>	85.92 <sup>e</sup>	170.57 <sup>c</sup>	297.35 <sup>ef</sup>
WaEx 0.1		1.29 <sup>h</sup>	11.49 <sup>e</sup>	39.31 <sup>d</sup>	49.90 <sup>g</sup>	84.51 <sup>b</sup>	133.76 <sup>a</sup>	163.50 <sup>d</sup>	304.31 <sup>c</sup>

- TBHQ : TBHQ 0.02%
- EaEx : ethyl acetate extract
- EtEx : 70% ethanol extract
- BHT : BHT 0.02%
- ChEx : chloroform extract
- WaEx : water extract
- TOC : α-tocopherol

a-1 : Means in row followed by different superscripts are significantly different at p<0.05 by Duncan's multiple range test.  
 ns : no significant

<Table 3> Induction period (IP) and relative antioxidant effectiveness (RAE) of the corn germ oils and canola oils containing various concentrations of each Citrus *Unshju* peel extract stored at 60±2°C for 30 days

Antioxidant (%)		IP(days)	RAE
Corn oil	Control	10.79	100
	TBHQ	35.53	329
	BHT	13.41	124
	Toc	13.00	120
	EaEx 0.02	11.15	103
	EaEx 0.1	12.92	120
	ChEx 0.02	11.68	108
	ChEx 0.1	12.92	120
	EtEx 0.02	11.81	109
	EtEx 0.1	11.75	109
	WaEx 0.02	11.24	104
	WaEx 0.1	11.68	108
Canola oil	Control	12.94	100
	TBHQ	37.21	288
	BHT	15.76	122
	Toc	15.07	116
	EaEx 0.02	15.60	121
	EaEx 0.1	16.76	130
	ChEx 0.02	16.08	124
	ChEx 0.1	16.99	131
	EtEx 0.02	15.50	120
	EtEx 0.1	15.65	121
	WaEx 0.02	15.50	120
	WaEx 0.1	12.94	100

- TBHQ : TBHQ 0.02%

- BHT : BHT 0.02%

- TOC :  $\alpha$ -tocopherol

- EaEx : ethyl acetate extract

- ChEx : chloroform extract

- EtEx : 70% ethanol extract

- WaEx : water extract

meq/kg oil로 tocopherol첨가군보다 우수하며 BHT첨가군과 유사한 항산화효과를 나타내었다. 한편 에탄올추출물(EtEx)과 물추출물(WaEx)은 0.02% 첨가에서 저장 12일째 유도기간은 각각 11.81, 11.24일이며 RAE는 109, 104이었고 첨가 농도에 따른 IP와 RAE 상승은 미약하며 EaEx와 ChEx와는 다른 경향을 나타내었다. 채종유에서는 저장 15일에도 WaEx 추출물 0.1% 첨가군을 제외한 모든 추출물의 첨가군에서 과산화물 100 meq/kg oil 이하로 우수한 항산화효과를 보였으며 그 중 EaEx과 ChEX은 첨가 농도가 상승함에 따라 항산화효과도 크게 증가되었다. 이때 EaEx과 ChEX의 항산화효과의 정도는 tocopherol 보다 월등히 우수하였으며 BHT첨가군 보다도 우수한 것으로 나타났다.

결과적으로 EaEx와 ChEx 추출물의 항산화효과가 월등히 높았으며 첨가물 농도가 증가함에 따라 그 효과도 증가하는 경향을 나타낸 반면 EtEx과 WaEx은 첨가 농도 증가에 따른 항산화 효과가 증가되지 않았으며 감귤과피 추출물들은 옥배유보다 채종유에서 더 좋은 항산화 효과를 보였다.

## 2) 공액이중산가의 변화

감귤과피 추출물을 0.02, 0.1%의 농도로 첨가한 옥배유와 채종유의 저장기간 중 측정된 공액이중산가(CDV)의 변화는 <Table 4>와 같았다. 옥배유에 각각의 추출물 첨가한 기질의 공액이중산가도 과산화물가와 유사한 경향을 나타내었다.

옥배유 공액이중산가는 저장 15일에 control은 1.54, EaEx과 ChEx 0.1% 첨가군은 저장 15일에 각각 1.21, 1.23으로 tocopherol보다 낮고 BHT와 유사하였다. EtEx와 WaEx의 경우 0.02, 0.1% 첨가한 때 각각 1.48, 1.44로 첨가량에 따른 차이는 거의 없었으며, 18일 이후에는 tocopherol 보다 낮은 공액이중산가를 나타내어 항산화 효과를 보여주었다.

채종유에서 저장 15일에 control의 공액이중산가는 1.05, tocopherol을 첨가한 경우 0.96이고, BHT의 경우 0.88이 되었으나 TBHQ를 첨가한 경우에는 저장 30일에도 0.94에 불과하였다. 감귤과피 추출물중에서는 EaEx를 0.02, 0.1% 첨가한 경우 저장 15일에 공액이중산가가 1.00, 0.93으로 control 및 tocopherol 보다 낮고 BHT와는 유사하였으며 ChEx를 0.02% 첨가 시 공액이중산가는 15일 후에 0.93으로 tocopherol 보다 높은 항산화효과를 보여주었다. EtEx와 WaEx는 저장 초기보다 18일 이후에 control과 tocopherol 보다 낮은 공액이중산가를 보였다.

이러한 결과에서 옥배유와 채종유의 공액이중산가에 대한 감귤과피의 각 용매별 추출물의 항산화 효과는 과산화물가와 유사하게 EaEx와 ChEx에서 높은 항산화효과를 보였다. 이들의 효과는 TBHQ 보다는 낮고 tocopherol보다는 높으며 BHT와는 거의 유사하거나 좀 더 높았으며 이들 효과는 추출물의 첨가 농도의 증가에 따라 상승됨을 알 수 있었다.

## 6. 항균효과 측정

감귤과피 추출물을 0.1, 0.5 및 1% 농도별로 Salmonella typhimurium, E. coli, Listeria monocytogenes, Staphylococcus aureus 및 Bacillus cereus에 paper disc agar diffusion법으로 항균성을 측정된 결과 <Table 5>에서 보는 것과 같았다. Escheria. coli와 Bacillus cereus 균주만이 0.1%농도만을 제외한 모든 첨가군에서 우수한 항균력을 보여주었고 각각 추출물의 농도가 상승함에 따라 항균효과도 상승하였다. 감귤과피 추출물은 그램 양성, 음성균주에서 고른 항균력을 나타내어 천연 항균소재로서의 기능성을 확인할 수 있었다.

## 7. 통계처리

모든 실험결과는 SAS Packaga(Statistical Analysis System, version 8.1, SAS Institute INC.)를 이용하

<Table 4> Conjugated dienoic acid values (%) of corn germ oils and canola oils containing various concentrations of Citrus *Unshju* peel extracts and other antioxidants being stored at 60 ± 2°C for 30 days (%)

		Stored period(days)							
	Antioxidant(%)	0	3	6	9	12	15	18	30
Corn oil	Control	0.26 <sup>a</sup>	0.42 <sup>a</sup>	0.99 <sup>a</sup>	1.04 <sup>a</sup>	1.28 <sup>a</sup>	1.54 <sup>a</sup>	1.80 <sup>b</sup>	3.87 <sup>b</sup>
	TBHQ	0.26 <sup>a</sup>	0.26 <sup>i</sup>	0.27 <sup>k</sup>	0.27 <sup>l</sup>	0.26 <sup>l</sup>	0.28 <sup>i</sup>	0.29 <sup>j</sup>	1.53 <sup>k</sup>
	BHT	0.24 <sup>b</sup>	0.29 <sup>h</sup>	0.43 <sup>j</sup>	0.68 <sup>j</sup>	0.96 <sup>k</sup>	1.25 <sup>g</sup>	1.46 <sup>i</sup>	3.21 <sup>h</sup>
	Toc	0.24 <sup>b</sup>	0.39 <sup>d</sup>	0.58 <sup>h</sup>	0.81 <sup>g</sup>	1.01 <sup>i</sup>	1.29 <sup>f</sup>	1.83 <sup>a</sup>	5.01 <sup>a</sup>
	EaEx 0.02	0.23 <sup>b</sup>	0.42 <sup>a</sup>	0.68 <sup>c</sup>	1.01 <sup>b</sup>	1.24 <sup>c</sup>	1.54 <sup>a</sup>	1.74 <sup>d</sup>	3.56 <sup>e</sup>
	EaEx 0.1	0.24 <sup>b</sup>	0.33 <sup>f</sup>	0.63 <sup>e</sup>	0.59 <sup>k</sup>	1.07 <sup>i</sup>	1.32 <sup>e</sup>	1.48 <sup>h</sup>	3.02 <sup>i</sup>
	ChEx 0.02	0.26 <sup>a</sup>	0.36 <sup>d</sup>	0.58 <sup>h</sup>	0.90 <sup>e</sup>	1.18 <sup>d</sup>	1.53 <sup>a</sup>	1.78 <sup>c</sup>	3.83 <sup>c</sup>
	ChEx 0.1	0.26 <sup>a</sup>	0.26 <sup>i</sup>	0.54 <sup>i</sup>	0.73 <sup>i</sup>	1.08 <sup>h</sup>	1.23 <sup>h</sup>	1.55 <sup>g</sup>	3.16 <sup>i</sup>
	EtEx 0.02	0.26 <sup>a</sup>	0.35 <sup>e</sup>	0.65 <sup>d</sup>	0.92 <sup>d</sup>	1.14 <sup>c</sup>	1.48 <sup>c</sup>	1.80 <sup>b</sup>	3.80 <sup>d</sup>
	EtEx 0.1	0.23 <sup>b</sup>	0.30 <sup>g</sup>	0.60 <sup>g</sup>	0.85 <sup>f</sup>	1.13 <sup>f</sup>	1.44 <sup>d</sup>	1.67 <sup>c</sup>	3.34 <sup>g</sup>
	WaEx 0.02	0.23 <sup>b</sup>	0.40 <sup>b</sup>	0.90 <sup>b</sup>	1.00 <sup>c</sup>	1.27 <sup>b</sup>	1.53 <sup>a</sup>	1.80 <sup>b</sup>	3.87 <sup>b</sup>
	WaEx 0.1	0.24 <sup>b</sup>	0.25 <sup>i</sup>	0.61 <sup>f</sup>	0.78 <sup>h</sup>	1.12 <sup>g</sup>	1.49 <sup>b</sup>	1.57 <sup>f</sup>	3.35 <sup>f</sup>
Canola oil	Control	0.29 <sup>cd</sup>	0.56 <sup>a</sup>	0.57 <sup>a</sup>	0.69 <sup>a</sup>	0.83 <sup>b</sup>	1.05 <sup>c</sup>	1.80 <sup>c</sup>	3.85 <sup>b</sup>
	TBHQ	0.33 <sup>a</sup>	0.31 <sup>h</sup>	0.31 <sup>g</sup>	0.32 <sup>h</sup>	0.31 <sup>h</sup>	0.32 <sup>i</sup>	0.29 <sup>j</sup>	0.94 <sup>i</sup>
	BHT	0.30 <sup>b</sup>	0.43 <sup>c</sup>	0.43 <sup>c</sup>	0.59 <sup>d</sup>	0.67 <sup>g</sup>	0.88 <sup>i</sup>	1.46 <sup>h</sup>	2.43 <sup>i</sup>
	Toc	0.30 <sup>b</sup>	0.38 <sup>d</sup>	0.52 <sup>b</sup>	0.67 <sup>b</sup>	0.76 <sup>f</sup>	0.96 <sup>g</sup>	1.93 <sup>a</sup>	4.86 <sup>a</sup>
	EaEx 0.02	0.28 <sup>d</sup>	0.52 <sup>b</sup>	0.33 <sup>f</sup>	0.69 <sup>a</sup>	0.80 <sup>d</sup>	1.00 <sup>e</sup>	1.67 <sup>e</sup>	2.84 <sup>c</sup>
	EaEx 0.1	0.30 <sup>bc</sup>	0.36 <sup>e</sup>	0.52 <sup>b</sup>	0.65 <sup>c</sup>	0.99 <sup>a</sup>	0.93 <sup>h</sup>	1.51 <sup>g</sup>	2.53 <sup>h</sup>
	ChEx 0.02	0.30 <sup>bc</sup>	0.38 <sup>d</sup>	0.51 <sup>bc</sup>	0.69 <sup>a</sup>	0.82 <sup>bc</sup>	0.93 <sup>h</sup>	1.80 <sup>c</sup>	2.69 <sup>e</sup>
	ChEx 0.1	0.31 <sup>b</sup>	0.32 <sup>g</sup>	0.48 <sup>d</sup>	0.48 <sup>g</sup>	0.79 <sup>e</sup>	0.97 <sup>f</sup>	1.55 <sup>f</sup>	2.69 <sup>e</sup>
	EtEx 0.02	0.30 <sup>b</sup>	0.38 <sup>d</sup>	0.57 <sup>c</sup>	0.51 <sup>e</sup>	0.83 <sup>b</sup>	1.08 <sup>b</sup>	1.76 <sup>d</sup>	2.70 <sup>e</sup>
	EtEx 0.1	0.29 <sup>cd</sup>	0.34 <sup>f</sup>	0.48 <sup>d</sup>	0.67 <sup>b</sup>	0.81 <sup>c</sup>	1.04 <sup>d</sup>	1.77 <sup>d</sup>	2.65 <sup>f</sup>
	WaEx 0.02	0.30 <sup>bc</sup>	0.38 <sup>d</sup>	0.51 <sup>bc</sup>	0.69 <sup>a</sup>	0.83 <sup>b</sup>	1.34 <sup>a</sup>	1.84 <sup>b</sup>	2.59 <sup>g</sup>
	WaEx 0.1	0.29 <sup>cd</sup>	0.36 <sup>e</sup>	0.50 <sup>c</sup>	0.50 <sup>f</sup>	0.82 <sup>bc</sup>	1.00 <sup>e</sup>	1.77 <sup>d</sup>	2.78 <sup>d</sup>

- TBHQ : TBHQ 0.02%                      - BHT : BHT 0.02%                      - TOC : α-tocopherol  
 - EaEx : ethyl acetate extract              - ChEx : chloroform extract  
 - EtEx : 70% ethanol extract              - WaEx : water extract

a-l : Means in row followed by different superscripts are significantly different at p<0.05 by Duncan's multiple range test.  
 ns : no significant

<Table 5> Antimicrobial activities of Citrus *Unshju* peel extracts 0.1, 0.5, 1% on several microorganism

Microorganism	Extracts	0.1%	0.5%	1%
Salmonella typhimurium (-)		+++	+++	+++
Escheria. coli (-)		++	+++	+++
Staphylococcus aureus (+)		+++	+++	+++
Bacillus cereus (+)		++	+++	+++

-- : no inhibition(- 8mm)  
 + : slight inhibition(8-9mm)  
 ++ : moderate inhibition(10-11mm)  
 +++ : heavy inhibition(12mm -)  
 (-) : Gram negative microorganism  
 (+) : Gram positive microorganism

여 분산분석과 다범위검정(Duncan's Multiple range test)를 통하여 각 시료간의 유의성을 p<0.05 수준에서 검정하였다.

#### IV. 요약

본 연구 결과 동결건조된 감귤과피 70% 메탄올 추출물의 총 폴리페놀 함량은 836.8 mg%였으며 감귤과피 추출물 0.01, 0.02와 0.1%의 EDA는 각각 89.6, 86, 81.3%로 높았으며 아질산염 소거능은 pH 1.2에서 34.4%, pH 7.0에서 19.5%를 나타내어 산성 영역에서 높은 소거작용을 보였다. 또한 이들 추출물의 항산화효과는 옥배유의 경우 TBHQ > BHT > TOC > ChEx > EaEx > EtEx > WaEx > Control 순이었고, 채종유의 경우 TBHQ > ChEx > EaEx > BHT > EtEx > WaEx > TOC > Control 순이었다. 두 유지모두에서 에틸아세이트추출물(EaEx)과 클로로포름추출물(ChEx)이 에탄올추출물(EtEx)과 물추출물(WaEx) 보다 항산화 효과가 높았으며 첨가농도가 증가함에 따라 항산화 효과도 증가하는 경향을 보였다. 그리고 감귤과피의 각 용매별 추출물의 공액이중산가도 에틸아세테이트추출물(EaEx)과 클로로포름추출물(ChEx)이 높았으며 이들의 항산화 효과는 TBHQ보다는 낮았으나 BHT,

tocopherol과 비교하였을 때 거의 유사하거나 좀 더 높은 경향을 보였다.

한편 감귤과피 추출물은 우수한 항균력을 보여주었고 농도가 상승함에 따라 항균효과도 상승하였으며 이 효과는 그램 양성, 음성균주에서 고르게 나타나 천연 항균소재로서의 이용가능성을 확인하였다. 이상의 결과에서 감귤 과피는 총 폴리페놀 함량과 전자공여능 활성이 높아 항산화효과와 항균효과가 우수하게 나타나 감귤 과피의 기능성 이용도가 매우 높을 것으로 생각되며 감귤 가공 후 생기는 부산물들의 식품산업에서의 유용성도 높을 것으로 사료된다.

## 감사의 글

본 연구는 성신여자대학교 2006년 학술연구조성비 사업지원에 의해 수행된 것으로 이에 감사드립니다.

### ■ 참고문헌

- Ahn MS, Kim HJ. 1999. A study on the antioxidative and antimicrobial of activities of the Applemint solvents extracts. Sungshin women's university J. Lining Culture Research, 15:33-51
- A.O.A.C. 1990. Official methods of analysis, 15thed., Association of official analytical chemists Society, Washington D.C.
- A.O.C.S. 1978. Official and tentative methods, Official and 3thed, American oil chemists Society Illinoides
- Bok SH, Lee SH, Park YB, Bae KH, Son KH, Jeong TS, Choi MS. 1999. Plasma and hepatic cholesterol and hepatic activities of 3-hydroxy-3-methylglutaryl CoA reductase and acyl CoA: Cholesterol transferase are lower in rat fed Citrus peel extract on a mixture of citrus bioflavonoids. J. Nutr., 129:1182-1185
- Braddock RJ, Crandall PG. 1981. Carbohydrate fiber from orange albedo. J. Food Sci., 46:650-655
- Baddock RJ. 1983. Utilization of citrus juice vesicle and peel fiber. Food Tech., 12:85-87
- Cha JY, Kim HJ, Kim SG, Lee YJ, Jo YS. 2000. Effects of Citrus Flavonoids on the Lipid peroxidation Contents. Korea J. Post-Harvest Sci. Technol, 7: 211-217
- Chen YT, Zheng RL, Jia ZL, Ju Y. 1990. Flavonoides as superoxide scavengers and antioxidants. Free Radical Boilmed, 9:19-21
- Chung SK, Kim SH, Choi YH, Song EY, and Kim SH. 2002. Status of Citrus fruit production and view of utilization in Cheju. Food Industry and Nutrition, 5:42-52
- Eun JB, Jung YM, Woo GJ. 1996. Identification and Determination of Dietary Fibers and Flavonoids in Pulp and Peel of Korean Tangerine. KOREAN J. Food Sci. Technol, 28:371-377
- Francis AR, Shetty TK, Bhatta Charya RK. 1989. Nodulating effect of plant flavonoids on the mutagenicity of N-methyl-N-nitro-N-nitrosoguanidine carcinogenesis, 10:1953-1955
- Goinstein S, Martin-Belloso O, Park YS, Haruenkit R, Lojek A, Ciz M, Caspi A, Libman I, Trakhtenberg S. 2001. Composition of some biochemical characteristic of different citrus fruit. Food Chem., 74:309-315
- Guengerich EP, Kim DM. 1990. In vitro inhibition of dihydropyridine oxidation and aflatoxin B1 activation in human liver micro somes by naringenin and other flavonoides. Carcinogenesis II, 2275-2279
- Henry RJ, and Saini HS. 1987. Characterization of cereal sugars and oligosaccharides. Cereal Chem., 66:362
- Isabelle M, Gerard L, Pascale C, Odies S, Nicde P, Pierre B, Pierre C, Tosiame C. 1993. Antioxidant and iron-chelating activities of the flavonoids catechin, quercetin and diosmetin on iron-loaded rat hepatocyte culture. Biochem pharmacol, 45:13-19
- Jeong WS, Park SW, Park SW, Chung SK. 1997. The antioxidative activity of Korean Citrus Unshiu peels. Food Biotechnol, 6:292-296
- Kamiya S, Esaki S. 1971. Recent advances in the chemistry of the citrus flavonoids. Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi, 18:38-48
- Kato H, Lee IE, Chuyen NV, Kim SB, Hayase F. 1987. Inhibition of nitro samine formation by nondialyzable melanoidins. Agric. Biol. Chem., 51:133-138
- Kawaguchi K, Mizuno T, Aida K, Uchino K. 1997. Hesperidin as an inhibitor of lipases from porcine pancreas and pseudomonas. Biosci Biotechnol. Biochem, 61:102-104
- Kim YD, Kim YJ, Oh SW, Kong YJ, Lee YC. 1999. Antimicrobial activity of solvent extracts from citrus sudachi Juice and peel. KOREAN J. Food Sci. Technol, 31:1613-1618
- Lee HY, Seog HM, Nam YJ, Chung DH. 1987. Physico-chemical properties of korean mandarin(Citrus reticula) orange juice Korean J. Food Sci. Technol., 19:338-345
- Lee SJ, Choi SY, Shin JH, Seo JG, Yim HC, Seoung NJ. 2005. The Electron Donating Ability, Nitrite Scavenging Ability and NDMA Formation Effect of Solvent Extracts from Yuza. J. Fd. Hyg. Safety, 20:237-243
- Miyake T, Yamamoto K, Tsujihara N, Osawa T. 1998. Protective effect of lemon flavonoids on oxidative stress in diabetic rats. Lipids, 32:689-695
- Monfote MT, Trovato A, Kirjavanine S, Forestieri AM, Galati EML, Curto RB. 1995. Biological effects of hesperidin a citrus flavonoid hypolipidemic activity on experimental

- hypercholesterolemia in rat. *Farmacologia*, 50:595-599
- Mouly PPM, Arzouyan CG, Gaydou EM, Estienne JM, 1994. Bifferentiation of citrus juices by factorial discriminant analysis using liquid chromatograph of flavanone glycosides. *J. Agric. Food Chem.*, 42:70-79
- Ratty AK, Das NP. 1988. Effect of flavonoids on nonenzymic lipid peroxidation structure activity relationship. *Biochem. Med. Metabol Biol.*, 39:69-79
- Rousff RL, Martin SF, Youtsey CO. 1987. Quantitative survey of narirutin naringin hesperidin and neohesperidin in citrus. *J. Agric. Food Chem.*, 35:1027-1030
- Sohn JS, Kim MK. 1998. Effect of hesperidin and naringin on antioxidative capacity in the rat. *Korean Nutr. Soc.*, 31:687-696
- Son HS, Kim HS, Kwon TB, Ju JS. 1992. Isolation, purification and hypotensive effects of bioflavonoids in *Citrus sinensis*. *J. Korean Soc. Food Nutr.*, 21:136-142
- You JM, Park JB, Seoung KS, Kim DY, Hwang IK. 2005. Antioxidant Activities and anticancer Effects of YUZA. *Food Science and Industry*, 38(4): 72-77
- Williams BW, Cuvelier ME, Berest C. 1995. Use of tree radical method to evaluate antioxidant. *Lebensm-Wiss-U-Technol.*, 28:25-30

---

(2007년 7월 2일 접수, 2007년 8월 17일 채택)