

감귤착즙박의 화학성분과 플라보노이드

양영택¹ · 김미실¹ · 현관희¹ · 김용철¹ · 고정삼[†]
제주대학교 생명공학부, ¹제주특별자치도농업기술원

Chemical Constituents and Flavonoids in Citrus Pressed Cake

Young-Taek Yang¹, Mi-Sil Kim¹, Kwan-Hee Hyun¹, Yong-Chol Kim¹
and Jeong-Sam Koh[†]

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

¹Jeju Special Self-governing Province Agricultural Research & Extension Services, Jeju 697-701, Korea

Abstract

To search functional biomaterials of citrus pressed cake, the chemical constituents were analyzed. Moisture content of citrus pressed cake varied slightly with sampling time. Moisture, non-nitrogen compounds, crude protein, crude fat, and ash of citrus pressed cake were 82.23%, 16.94%, 1.27%, 2.5%, 0.58% (all w/w) on average, respectively. The chemical composition of citrus pressed cake was more similar to the peel than to the flesh of *Citrus unshiu* var. *miyakawa*. The pH, acid content, and pectin content were 3.57, 0.43% (w/w) and 1.49% (w/w), respectively. The vitamin C content of peel of *Citrus unshiu* var. *miyakawa* was 87.1 mg/100 g, and was higher than the 46.4 mg/100 g of citrus pressed cake. Total carotenoids of citrus pressed cake, and the peel and flesh of *Citrus unshiu* var. *miyakawa*, were 512.2 mg/kg, 2,649.5 mg/kg, and 199.4 mg/kg, respectively. Therefore, citrus pressed cake may be utilized as a natural source of pectin, flavonoids and carotenoids. The major inorganic elements of citrus pressed cake were 201.3 mg/100 g of K, 47.9 mg/100 g of Ca, 19.4 mg/100 g of P, and 17.8 mg/100 g of Mg. The major free sugar contents of citrus pressed cake were 3.05% (w/w) fructose, 2.91% (w/w) glucose, and 4.94% (w/w) sucrose. Total free sugar was 9.91% (w/w), corresponding to 58.5% of the non-nitrogen compounds. The main flavonoids of *Citrus unshiu* were narinutin, hesperidin, and rutin. Neohesperidin and hesperetin were also detected in trace amounts. The major flavonoids of citrus pressed cake were hesperidin and narinutin, and the content of hesperidin was 194.6 mg/100 g.

Key words : citrus pressed cake, chemical constituent, flavonoid, *Citrus unshiu*

서 론

제주감귤산업은 감귤유통조절명령제의 시행과 더불어 품질향상 및 생산량 조정 등의 다각적인 노력에도 불구하고 연간 60만 톤 정도가 생산되고 있다. 이 중에서 10만 톤 이상의 비상품과가 불가피하게 발생되고 있어, 물량조절 기능과 더불어 품질이 떨어진 감귤의 시장 격리를 위하여 감귤가공을 필요로 하고 있다(1). 1994년 이후부터 오렌지 등 감귤의 수입자유화 영향으로 2000년까지 가공비율이 4% 내외였으나, 2000년에 제주도지방개발공사에서 감귤 복합처리 가공공장이 설립되면서 감귤가공산업이 활성화

되어, 2004년에 감귤가공비율이 19.3%에서 2006년에 15.4%로 감소하였으나 아직도 많은 양이 가공처리되고 있다(2). 현재 제주지역에서 감귤가공 규모는 제주도개발공사와 민간기업 2개소에서 연간 10만 톤의 처리능력을 보유하고 있다. 가공부산물인 감귤 착즙박이 가공원료에 대하여 약 50%가 필연적으로 발생됨에 따라 감귤가공부산물의 처리비용을 줄이고, 재생자원으로 활용할 수 있는 이용기술 개발이 요구되고 있다. 감귤 착즙박에 들어있는 기능성 물질로서는 주로 펙틴, 섬유질 등의 식이섬유, 플라보노이드, 카로티노이드 등을 들 수 있다. 따라서 감귤가공공정에서 발생하는 부산물의 유효이용을 위한 기능성물질을 검색하기 위하여 감귤 착즙박 및 가공원료로 주로 이용되는 온주밀감의 부위별 원료특성을 검토하였다.

[†]Corresponding author. E-mail : jskoh@cheju.ac.kr,
Phone : 82-64-754-3343, Fax : 82-64-756-3351

재료 및 방법

실험재료

감귤 착즙박은 2003년부터 2005년까지 3년간 제주도지 방개발공사 감귤복합처리 가공공장(남원읍 한남리)에서 가공처리 후 발생하는 부산물을 직접 채취한 다음 냉동보관하 거나 동결건조한 시료를 사용하였다. 또한, 제주지역에서 가장 많이 재배되는 대표적인 품종인 궁천조생(*Citrus unshiu Marc. var miyakawa*) 온주밀감을 2004년과 2005년 12월 하순에 제주특별자치도농업기술원 농업연구센터(애 월읍 상귀리)에서 채취하여 껍질과 과육으로 분리한 다음 동결건조하여 분쇄한 시료를 냉장 보관하면서 성분을 분석 하였다.

화학성분

감귤 착즙박 및 온주밀감의 일반성분은 AOAC법(3)에 준하여 수분 함량은 105℃에서 가열건조법으로, 조단백질 은 Kjeldall법으로, 회분은 550℃에서 회화시킨 후 중량법으 로, 조지방은 soxhlet 추출법으로 각각 분석하였다. 산 함량 은 0.1N NaOH 용액으로 적정하여 구연산 함량으로 환산하 였고, pH는 pH meter (Metrohm 691, Swiss)로 측정하였다. 비타민 C는 hydrazine 비색법, 카로티노이드는 분광광도계 법을 이용하였으며, 분광광도계는 HP 8452A (Hewlett Packard, USA)를 사용하였다. 펙틴 성분은 carbazole 비색법 (4)으로 분석하였고, 무기성분은 H₂SO₄와 H₂O₂로 습식 분 해한 다음 정용하여 0.45 µm membrane filter (Millipore, USA)로 여과시킨 다음 ICP 발광분석기 (Optima 5300DV, Perkinelmer, Germany)로 측정하였다.

유리당

유리당의 분석은 동결건조하여 미분쇄 시킨 감귤 착즙박 및 온주밀감의 껍질과 과육 시료를 80% 에탄올로 환류 추출한 다음 정용한 시료액을 3차 증류수로 분석조건에 알맞도록 희석한 다음 Sep-Pak C18 Cartridges (Millipore, USA)를 통과 시킨 후 0.2 µm membrane filter로 여과한 다음 HPLC 분석용 시료로 사용하였다. 유리당 분석은 HPLC (Waters 510, USA)의 column은 Prevail™ carbohydrate 5 µm, 4.6×250 mm(Alltech)를 사용하여 acetonitrile : water (70 : 30)로 flow rate는 0.8 ml/min로 하였다. 표준용액은 fructose, glucose, sucrose를 각각 0.5~5.0 mg/mL를 조제하 여 standard curve를 작성하였으며, 표준품은 모두 Sigma Chemical Co.(USA) 제품을 사용하였다.

플라보노이드

감귤의 플라보노이드 분석은 동결건조하여 미분쇄 시킨 분석용 시료를 80% 메탄올로 3시간 동안 환류 추출한 다음 정용한 시료액을 0.2 µm membrane filter (Millipore, USA)로

여과시킨 것을 HPLC 분석용 시료로 사용하였다. 플라보노 이드의 표준품 (Sigma Chemical Co., USA)인 hesperidin, naringin, rutin, quercetin, hesperetin, naringenin, neohesperidin, narirutin, flavone을 5~50 µg/ml로 조제하였다. HPLC (Waters 2690, USA)의 분석조건은 Hypersil GOLD, 4.6×100 mm (Thermo) column으로 acetonitrile (0.5% CH₃COOH) : water (0.5% CH₃COOH)를 12 : 88부터 16 : 84, 26 : 74, 36 : 64로 각각 gradient를 조성한 후 분석하였다. 동일조건 에서 실시한 표준용액을 이용하여 standard curve를 작성하 여 정량하였다.

결과 및 고찰

일반성분

제주지역에서는 비상품 감귤을 원료로 감귤 농축액과 주스제품을 생산하며, 가공원료의 50% 정도가 가공부산물 로 배출된다. 원료특성을 비교하기 위하여 감귤 착즙박과 완숙기에 채취한 궁천조생을 껍질과 과육 부위로 분리하여 일반성분, 이화학적 특성, 유리당, 무기성분, 주요 유용성분 등을 분석하였다(Table 1). 감귤 착즙박의 수분 함량은 77~ 85%로 채취시기에 따라 약간의 차이는 있었으나 평균 82.23%로, 많은 수분을 함유하고 있어 부산물 처리 및 바이 오매스로 활용하는데 어려움이 있음을 알 수 있었다. 궁천 조생의 껍질과 과육 부위에 함유하는 수분 함량은 각각 74.37%, 87.12%였으며, 농축액과 주스를 제조하는 과정에 서 발생하는 감귤 착즙박은 가공원료인 온주밀감의 껍질과 과육의 수분 함량과 밀접한 상관관계를 나타내었다. 당질, 펙틴, 식이섬유, 플라보노이드 등으로 구성되는 무질소화 합물인 경우는 감귤 착즙박에 16.94%, 껍질에 22.65%, 과육 에 11.72%로 수분을 제외한 가용성고형물 함량에서 가장 큰 비중을 차지하고 있어, 기능성물질의 자원화를 위한 소 재로 활용 가치가 크다고 판단되었다. 무질소화합물과 수 분 함량을 비교할 때 감귤 착즙박은 대부분이 껍질 부위와 착즙하는 공정에서 수반되는 과육 부위의 펄프질로 구성됨 을 알 수 있었다. 온주밀감에서 조단백질, 회분, 조지방의 함량은 껍질 부위가 과육보다 높게 함유하는 특성을 보였으 며, 껍질 부위에서 조지방 함량이 특이하게 높은 것은 껍질

Table 1. Proximate constituents of citrus pressed cake and citrus fruits

		Moisture	Crude protein	Crude fat	Ash	Non-nitrogen compound
Pressed cake		82.23	1.27	0.25	0.58	16.94
Citrus fruit	Peel	74.37	1.78	0.42	0.78	22.65
	Flesh	87.12	0.71	0.13	0.32	11.72

(wet basis, %)

에 함유하는 카로티노이드와 정유 성분 때문으로 여겨졌다. 감귤 착즙박의 성분조성은 과육보다 껍질 부위의 특성과 유사한 경향이였다.

화학성분 및 무기성분

감귤 착즙박과 온주밀감의 화학성분 및 무기성분의 함량은 각각 Table 2와 Table 3에 나타내었다. 감귤 착즙박의 pH와 산 함량은 각각 3.57, 0.43%였다. 산 함량에서는 껍질보다 과육 부위에서가 높았다. 비타민 C 함량은 온주밀감 껍질 부위에 87.1 mg/100 g로 가장 높았으며, 감귤 착즙박에는 46.4 mg/100 g로 껍질과 과육의 평균적인 값을 보였다. 현재 산업적으로 이용되는 β-carotene의 대부분은 화학 합성품이며, carotenoids 성분이 항산화작용(5)과 항암활성(6) 등 생리활성이 알려져, 최근에 건강과 웰빙에 대한 관심이 높아짐에 따라 기능성 소재로서 천연 카로티노이드 자원을 개발하고자 하는 연구가 이루어지고 있다. 총카로티노이드 함량은 감귤 착즙박과 온주밀감의 껍질 및 과육에 각각 512.2 mg/kg, 2,649.5 mg/kg, 199.4 mg/kg으로 과육보다는 껍질에 대부분 들어있었다.

Table 2. Chemical constituents of citrus pressed cake and citrus fruits

Physicochemical constituents		(wet basis, %)				
	pH	Acid content (%)	Vitamin C (mg/100 g)	Carotenoid (mg/kg)	Pectin (%)	
Pressed cake	3.57	0.43	46.4	515.2	1.49	
Citrus fruit	Peel	4.83	0.28	87.1	2,649.5	2.37
	Flesh	3.29	0.92	23.4	199.4	0.37

Table 3. Inorganic elements of citrus pressed cake and citrus fruits

Inorganic elements	(wet basis, %)										
	mg/100 g					mg/kg					
	P	K	Ca	Mg	Na	Fe	Zn	Mn	Cu	B	
Pressed cake	19.4	201.3	47.9	17.8	8.2	2.8	1.1	1.5	0.6	2.6	
Citrus fruit	Peel	35.2	406.7	41.2	26.4	10.7	4.0	2.1	1.7	0.8	2.5
	Flesh	7.6	164.3	50.4	8.2	4.7	1.5	0.7	1.1	0.4	2.4

감귤류의 껍질에 다량 함유되어 있는 펙틴은 잼, 젤리 등의 제조 등에 겔형성 능력, 점도의 증가, 유화안정성이 있어 식품산업에 널리 이용되며, 혈중 콜레스테롤 감소(7)와 장내 유용세균의 증식(8), 혈중 항체의 양 증가(9) 등 성인병 질환을 예방할 수 있는 약리효과가 보고됨에 따라 다이어트 및 의약품 소재로서 개발 가능성이 기대되고 있다. 감귤에 들어있는 펙틴은 감귤착즙박에서 1.49%, 껍질에 2.37%, 과육에 0.37%로 껍질에 가장 많았으며, 착즙박은

과피와 과육의 혼합된 함량을 보였다. 은 등(10)의 감귤에 존재하는 펙틴의 종류별 함량은 껍질보다 과육에 많다고 보고한 것과는 차이가 있었다. 리그닌, 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스 등 총식이섬유는 신선물 기준으로 껍질에 5.86%, 과육에 2.27% 함유하여 감귤 착즙박은 펙틴 및 식이섬유의 소재로 이용가치가 높다고 판단되었다. Table 3에서 보는 바와 같이 무기성분의 함량은 대체로 껍질 부위에 가장 많이 들어 있었으며, 감귤 착즙박은 껍질과 과육의 중간 정도였다. 감귤 착즙박에 다량 함유하는 주요 무기성분은 칼륨 201.3 mg/100 g, 칼슘 mg/100 g, 인산 19.4 mg/100 g, 마그네슘 17.8 mg/100 g이었고, 이 외에 우리 몸에서 부족하기 쉬운 철 성분도 2.8 mg/kg이 들어 있었다.

유리당

감귤 착즙박에 함유하는 주요 유리당은 fructose, glucose, sucrose였다 (Table 4). Fructose와 glucose은 감귤껍질에서 착즙박 및 과육 부위보다 높게 함유하였으며, sucrose는 시료에 따른 함량 차이를 보이지 않았다. 감귤껍질에는 fructose, glucose, sucrose의 함량은 3.67~3.93%로 매우 비슷한 함량을 나타내었고, 과육에서는 sucrose가 fructose와 glucose보다 약 2배 높게 함유하고 있었다. 감귤 착즙박의 유리당 함량은 각각 fructose 3.06%, glucose 2.91%, sucrose 3.94%였다. 감귤 착즙박인 경우에 총 유리당은 9.91%로 무질소화합물의 전체 함량에 대하여 58.5% 비율을 차지하였다.

Table 4. Free sugar of citrus pressed cake and citrus fruits

(wet basis, %)				
Free sugar	Fructose	Glucose	Sucrose	
Pressed cake	3.06	2.91	3.94	
Citrus fruit	Peel	3.67	3.76	3.93
	Flesh	1.74	1.83	3.97

플라보노이드

감귤류로부터 현재까지 약 60종의 플라보노이드가 분리되었고, 새로운 생리활성물질이 계속적으로 발견되고 있다. 차 등(11)은 감귤류 유래의 플라보노이드는 혈중 콜레스테롤 및 중성지질 억제작용에 의한 혈관계 질환 개선효과, 간질환 개선효과, 암세포 증식억제에 의한 항암작용, 노화 및 질병의 원인의 되는 생체 내에 지질의 과산화를 억제하는 항산화작용 등 건강에 관련된 다양한 생리기능 활성을 확인하여 보고하였다. 감귤 착즙박의 대표적인 플라보노이드의 대표적인 HPLC 크로마토그램은 Fig. 1과 같으며, 감귤착즙박과 온주밀감의 대표적인 품종인 궁천조생의 부위에 따른 주요 플라보노이드 성분의 조성과 함량을 Table 5에 나타내었다. 제주지역에서 주로 재배되는 만다린계 온주밀감에서 유래된 가공부산물인 감귤착즙박의 주요 플라

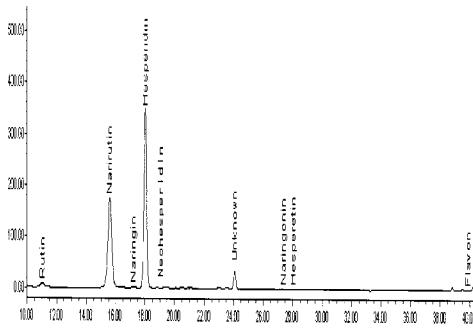


Fig. 1. HPLC chromatogram of flavonoids in citrus pressed cake.rutin

보노이드 성분은 Fig. 1에 보는 바와 같이 naringutin, hesperidin, 이었다. 이 외에도 neohesperidin, hesperetin이 매우 낮게 검출되었고, 대부분이 배당체 형태로 존재하고 있었다. 또한, Table 5에는 나타내지 않았으나 naringin, naringenin, flavone 등이 흔적량 검출되었으며, quercetin으로 추정되는 미확인 플라보노이드가 일정 비율을 차지하고 있음을 알 수 있었다.

Table 5. Flavonoids of citrus pressed cake and citrus fruits (wet basis, mg/100 g)

Flavonoids	Rutin	Narirutin	Hesperidin	Neohesperidin	Hesperetin	
Pressed cake	6.9	170.1	194.6	0.7	0.3	
Citrus fruits	Peel	13.6	241.8	285.2	3.6	1.1
	Flesh	1.3	73.5	124.6	trace	trace

*Naringin, quercetin, naringenin and flavone were trace in pressed cake and citrus fruits.

감귤 농축액을 제조할 때 필연적으로 발생하는 가공부산물인 감귤 착즙박에서 가장 큰 비중을 차지하는 플라보노이드는 hesperidin과 narirutin이었다. hesperidin이 194.6 mg/100 g으로 가장 많이 함유하였고, narirutin은 170.1 mg/100 g, quercetin으로 추정되는 플라보노이드가 28.7 mg/100 g이었다. 그리고 궁천조생의 껍질 부위에는 100 g에 hesperidin, narirutin, rutin, neohesperidin 함량이 각각 285.2, 241.8, 13.6, 3.6 mg이었다. 과육 부위에서는 hesperidin, narirutin, rutin 함량이 각각 124.5, 73.6, 1.3 mg으로 껍질 부위가 과육 부위보다 플라보노이드 함량이 매우 높았고, 플라보노이드 종류도 껍질 부위에 보다 다양하게 존재하였다. 그리고 은 등(10)은 한국산 조생종 감귤의 과육과 껍질에 존재하는 중요 플라보노이드는 hesperidin과 naringin이라 보고한 것과는 달리 본 연구에서는 naringin은 흔적량만 검출되었다. 함량에서도 큰 차이를 나타냈으며, hesperidin과 narirutin이 주된 플라보노이드의 성분조성을 보였다. 또한, 궁천조생에서 quercetin으로 추정되는 플라보

노이드는 껍질에 39.1 mg/100 g, 과육에 18.7 mg/100 g을 함유하였다. 감귤 착즙박의 플라보노이드 함량은 온주밀감의 껍질과 과육 부위의 혼합한 형태로 나타났으며, 껍질의 특성을 보다 많이 지니고 있었다. 따라서 감귤 착즙박의 자원화를 위한 기능성식품 또는 건강보조식품 등의 소재로서 플라보노이드의 개발은 hesperidin과 narirutin을 산업화 소재로 활용할 가치가 있다고 판단되었다.

요 약

감귤착즙박의 자원화를 위하여 감귤 착즙박과 완숙기에 수확한 궁천조생의 유용성분 등을 분석하였다. 채취시기에 따라 감귤착즙박의 성분 함량은 다소 차이는 있었으나, 평균적으로 수분 82.23%, 무질소화합물 16.94%, 조단백질 1.27%, 조지방 2.5%, 조회분 0.58%였다. 일반성분은 온주밀감의 과육보다 껍질 부위의 특성과 비슷한 경향이였다. 감귤 착즙박의 pH는 3.57, 산 함량은 0.43%, 펙틴 1.49% 그리고 비타민 C는 온주밀감의 껍질 부위가 87.1 mg/100 g로 가장 높았으며, 감귤 착즙박에는 46.4 mg/100 g을 함유하였다. 총카로티노이드 함량은 감귤 착즙박, 온주밀감의 껍질 및 과육에 각각 512.2 mg/kg, 2,649.5 mg/kg, 199.4 mg/kg으로 과육보다는 껍질에 많이 분포하였으며, 감귤 착즙박은 펙틴 및 카로티노이드의 소재원으로 이용가치가 높다고 판단되었다. 감귤 착즙박에 주요 무기성분은 칼륨 201.3 mg/100 g, 칼슘 47.9 mg/100 g, 인산 19.4 mg/100 g, 마그네슘 17.8 mg/100 g이었다. 감귤 착즙박의 주요 유리당은 fructose 3.06%, glucose 2.91%, sucrose 3.94%였으며, 총 유리당은 9.91%로 무질소화합물의 58.5%였다. 온주밀감의 주요 플라보노이드 성분은 대부분 배당체 형태로 존재하며 주로 narirutin, hesperidin, rutin이었으며, 이 외로 neohesperidin, hesperetin이 검출되었다. 감귤 착즙박에서 가장 큰 비중을 차지하는 플라보노이드는 hesperidin과 narirutin이었으며, hesperidin이 194.6 mg/100 g으로 가장 많이 함유하고 있었다.

참고문헌

1. Koh, J.S. (2001) Citrus industry, Jeju-Munhwa, p. 344-347
2. Nonghyup, Jeju District Center (2007) Analysis of citrus distribution and marketing, p. 66
3. A.O.A.C. (1995) Official methods of analysis. 16th ed., Association of official analytical chemists, Washington, D.C., Chapter 4, p 7,18, Chapter 37 p 4-7
4. Taylor, K.A. and Buchanan-Smith, J.G. (1991) A

- colorimetric method for the quantitation of uronic acids and a specific assay for galacturonic acid. *Anal. Biochem.*, 201, p. 371-377
5. Burton, G.W. and Ingold, K.U. (1985) β -Carotene : unusual type of lipid antioxidant. *Science*, 224, p. 569-572
6. Nishino, H., Tokuda, H., Satomi, Y., Masuda, M., Bu, P., Onozuka, M., Yamaguchi, S., Okuda, Y., Takayasu, J., Tsuruta, J., Okuda, M., Ichiishi, E., Murakoshi, M., Kato, T., Misawa, N., Narisawa, T., Takasuka, N. and Yano, M. (1999) Cancer prevention by carotenoids. *Pure Appl. Chem.*, 71, p. 2273-22785.
7. Kay, R.M. and Truswell, A.S. (1977) Effect of citrus pectin on blood lipids and fecal steroid excretion in man. *Am. J. Clin. Nutr.*, 30, p. 171-175
8. Vargo, D., Doyle, R., Floch, M.H. (1985) Colonic bacterial flora and serum cholesterol, alterations induced by dietary citrus pectin. 80, p. 361-364
9. Lim, B.O., Yamada, K. (1997) Dietary fibers modulate indices of intestinal immune function in rats. *J. Nutr.*, 127, p. 663-667
10. Eun, J.B., Jung, Y.M. and Woo, G.J. (1996) Identification and determination of dietary fibers and flavonoid in pulp and peel of Korea tangerine (*Citrus aurantium* var.) *Korean J. Food Sci. Technol.*, 28, p. 371-377
11. Cha, J.Y. and Cho, Y.S. (2001) Biofunctional activities of citrus flavonoids. *J. Korean Soc. Agric. Chem. Biotechnol.*, 44, 122-128

(접수 2007년 10월 26일, 채택 2008년 1월 18일)