

산지별 유자의 생리활성

신정혜¹ · 이수정² · 강민정¹ · 양승미³ · 성낙주^{1,2*}

¹(재)남해마늘연구소

²경상대학교 식품영양학과 · 농업생명과학연구원

³경상대학교 식품영양학과

Biological Activities of Yuza Grown in Different Areas

Jung-Hye Shin¹, Soo-Jung Lee², Min-Jung Kang¹, Seung-Mi Yang³, and Nak-Ju Sung^{1,2*}

¹Namhae Garlic Research Institute, Gyeongnam 668-812, Korea

²Dept. of Food Science and Nutrition, Institute of Agriculture and Life Science,
Gyeongsang National University, Gyeongnam 660-701, Korea

³Dept. of Food Science and Nutrition, Gyeongsang National University, Gyeongnam 660-701, Korea

Abstract

The biological compounds such as vitamin C, carotenoids, hesperidin and naringin were determined in Yuza grown in Geoje, Goseong, Gohung and Namhae. Also, activities of electron donating, nitrite scavenging and tyrosinase were detected by concentration of water extracts made from Yuza peel. Vitamin C contents of flesh sample were $6.34 \pm 0.12 \sim 10.74 \pm 1.25$ mg/100 g and its contents of peel were 2.17~3.57 times higher than flesh. The carotenoid contents of peel were higher than flesh, and its contents were abundant (over 6.0 mg/100 g) in peel of Yuza grown in Goseong and Namhae-native, while Goheung-native and improved samples were detected below 3.6 mg/100 g. The contents of total phenols were the highest in flesh (11.11 ± 0.10 mg/100 g) and peel (31.76 mg/100 g) of Namhae-improve Yuza. The contents of hesperidin and naringin were about 4.81~7.80, 3.07~4.62 times higher in peel than flesh. Electron donating ability of water extracts made from Yuza peel was $52.78 \pm 1.13 \sim 66.88 \pm 0.53\%$, in over 5 mg/mL; especially, its ability in Namhae sample was significantly high in reaction system added over 5 mg/mL of water extracts. Nitrite scavenging ability in all samples was below 30% in reaction system added 1 mg/mL of water extracts. Inhibition activity of tyrosinase in reaction system added 2.5 mg/mL of water extracts was only observed in Namhae samples, but the other samples were increased in reaction system added over 5 mg/mL of water extracts.

Key words: yuza, electron donating ability, nitrite scavenging ability, tyrosinase inhibition activity

서 론

유자(*Citrus junos* SIEB ex TANAKA)는 운향과, 감귤속, 후생감귤아속에 속하는 상록관목의 열매로 외양은 지름 4~7 cm의 한쪽으로 치우친 구형이며 숙성과 더불어 황색으로 변하는데 외피가 오돌토돌하고 외피와 내부가 잘 분리되며 내부는 육백색이다(1). 성숙과의 부위별 중량 비를 보면 과육이 27%, 과즙이 15%, 종자는 13% 정도이고 과피의 비율은 45% 정도로 다른 감귤과의 과실에 비하여 과즙과 과육의 양이 적고, 종자와 과피의 비율이 높은 편이다(2). 과육은 특유의 신맛을 내는 반면, 과피는 다양한 방향성 물질을 함유하고 있어 향기가 좋아 과육보다는 과피가 주로 식용으로 이용된다(3). 유자 과피는 예로부터 좋은 향기와 선명한 노란색으로 인하여 음료, 차 등으로 이용되어 왔으며 민간에서

는 고미건위제, 진해거담제, 해독제, 감기약, 두통약 등으로 사용되는 등 그 약리효능이 이미 잘 알려져 있다(4).

유자는 풍부한 비타민 C, 독특한 향, 단맛, 신맛, 씹힘 맛과 더불어 화려한 황금색이 잘 어우러져 건강차로서의 이미지를 가지고 있어 국내에서 유자는 대부분 유자차 제조를 위한 당 절임 형태인 유자청으로 사용되고 있다(5). IMF 이후 수요 급감 및 가격 폭락으로 인해 재배면적이 감소 추세에 있다가 2000년 이후 건강에 대한 관심증대 및 웰빙식품으로서의 이미지 부각으로 인하여 수요가 점차 확대되어 2005년 재배면적 2,237 ha, 19,127톤이며 가격도 상승하였으나 아직까지 유자의 소비는 생산량의 증가에 미치지 못하고 있다(6). 한편, 유자나무는 가시가 많아 과일에 상처 과가 많고, 녹응에 등에 피해를 입을 경우 폐과량이 40% 정도에 이르기도 하며, 수확 시기가 11월에서 12월로 한정되어 있으므로

*Corresponding author. E-mail: snakju@gnu.ac.kr
Phone: 82-55-751-5975, Fax: 82-55-751-5971

저장과정 중 부패과의 발생, 중량감소, 향 손실 등으로 인하여 장기 보관이 힘들다(7). 따라서 유자의 부가가치 향상을 위해서는 적절한 가공 방법의 모색이 불가피한데, 일본의 경우 유자의 용도는 유자 간장용으로 이용이 가장 많고, 유자주스, 잼, 조미료 등으로 이용되며 신선 유자는 요리 장식용, 무침, 수프, 조림 등 향을 내는데 주로 사용되고 목욕탕의 약탕용으로 많이 사용되는 등 다양한 가공품이 제조되고 있다. 현재 국내의 유자 가공품으로는 유자 음료, 유자청, 유자반제품, 주스 등이 주를 이루며 유자과립, 1회용 기능성 유자차 등이 개발되어 있다(6). 유자의 가공과 관련한 국내의 연구로는 초콜릿(8), 된장(9), 요구르트(10), 스펀지케이크(11), 식초(12), 잼(13), 설기떡(14), 소시지(15) 및 아이스크림(16) 제조 시 유자를 분말이나 착즙액 형태로 첨가한 다양한 가공식품의 품질특성 및 기능성에 대한 연구들이 진행되어 있다.

유자를 첨가한 다양한 가공식품에 대한 연구와 더불어, 식품 가공측면에서 유자의 생리활성에 대한 연구를 통한 건강기능성 규명은 유자의 부가가치를 높이는데 기여할 것으로 판단된다. 본 연구에서는 이러한 측면에서 유자의 생리활성을 확인하고자 산지별 유자의 주요 활성성분과 생리활성을 비교분석 하였다.

재료 및 방법

실험재료 및 시료의 제조

유자는 2007년 11월경에 잘 익은 생과를 거제, 고성, 고흥 및 남해에서 직접 구입하였다. 이 중 고흥산과 남해산을 각각 개량종과 재래종을 구분하여 시료를 확보하였다. 수집된 유자는 흐르는 물에 2회 씻은 다음 자연건조 하여 물기를 제거한 다음 과피와 과육을 분리하고 씨를 제거한 다음 분쇄기로 균질화 시킨 것을 분석용 시료로 사용하였다.

유자 과피의 열수추출물의 제조는 과피 만을 분리하여 분쇄한 후 시료 100 g에 5배의 증류수를 가하여 70°C 수욕상에서 3시간 동안 환류냉각하면서 2회 반복 추출하였다. 추출물은 여과 후 동결건조 하였으며, 건조물의 무게를 측정된 다음 -40°C 동결고에 보관해 두고 실험에 사용하였다. 추출수율은 추출 전 유자 시료에 대한 추출물의 완전건조 후 무게 백분율로 계산하였다.

비타민 C 및 총 카로티노이드 정량

유자 과피와 과육의 비타민 C의 함량은 hydrazine 비색법에 따라 정량하였으며, 총 카로티노이드는 시료 2 g에 아세톤을 일정량 가하여 3회 반복 추출한 후 이를 모아 분액여두에 옮긴 다음 hexane 및 증류수를 가하여 진탕한 후 시료 중의 카로티노이드를 hexane 층으로 이행시키고, 이행된 hexane 층을 50 mL가 될 때까지 반복 추출하였다. 추출물을 고루 혼합한 다음 일부를 취해 450 nm에서 시료 무첨가구를

대조로 하여 흡광도를 측정하였다.

총 페놀 및 플라보노이드 정량

총 페놀 함량은 Folin-Denis법(17)에 따라 각 추출물 1 mL에 Folin-Ciocalteu 시약 및 10% Na_2CO_3 용액을 각 1 mL씩 차례로 가한 다음 실온에서 1시간 정치한 후 700 nm에서 흡광도를 측정하였다. Caffeic acid(Sigma Co., St. Louis, USA)를 사용하여 얻은 표준검량선으로부터 총 페놀 함량을 산출하였다.

총 플라보노이드는 Moreno 등(18)의 방법에 따라 추출물 0.5 mL에 10% aluminum nitrate 0.1 mL, 1 M potassium acetate 0.1 mL 및 ethanol 4.3 mL를 차례로 가하여 혼합하고 실온에서 40분간 정치한 다음 415 nm에서 흡광도를 측정하였다. Quercetin(Sigma Co.)을 표준물질로 하여 얻은 표준검량선으로부터 추출물의 총 플라보노이드 함량을 계산하였다.

Hesperidin 및 naringin 정량

유자 과육 및 과피의 hesperidin 및 naringin 함량은 Davis 변법(19)에 따라 수행하였다. 시료 10 g에 증류수 및 메탄올을 각각 30 mL를 가하여 90°C 수욕상에서 30분간 가온한 후 냉각하여 100 mL로 정용하였다. 이를 여과하여 일정량을 취한 후 90% diethylene glycol 용액 10 mL 및 1 N-NaOH 1 mL를 차례로 가하여 30°C에서 1시간 가온한 후 420 nm에서 흡광도를 측정하였다. 시료 중 함량은 표준물질인 hesperidin 및 naringin(Sigma)을 사용하여 표준검량곡선을 작성하여 산출하였다.

DPPH에 대한 전자공여능의 측정

전자공여 작용은 Blois(20)의 방법을 변형하여 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl(DPPH)에 대한 전자공여 효과를 측정하였다. 즉 에탄올에 5 mg/100 mL 농도로 제조한 DPPH 용액 2 mL에 농도를 조절한 시료 추출물 1 mL를 넣어 혼합한 다음 실온에서 20분간 반응시킨 후 525 nm에서 흡광도를 측정하였다. 전자공여능은 시료첨가구와 무첨가구의 흡광도 비로 나타내었다.

Nitrite 소거능 측정

Nitrite 소거능은 Kato 등(21)과 Kim 등(22)의 방법에 따라 1 mM NaNO_2 용액 1 mL에 각 시료 1 mL를 가하고 0.1 N HCl과 0.2 M 구연산 완충액으로 각각 pH 2.5로 보정한 다음 완충액을 가하여 총 부피를 10 mL로 하였다. 이 용액을 37°C에서 1시간 반응시킨 후 각 반응액 1 mL를 취하여 2% 초산용액 3 mL와 30% 초산용액으로 용해한 Griess reagent(1% sulfanilic acid:1% naphthylamine=1:1) 0.4 mL를 차례로 가한 후 진탕 혼합하여 실온에서 15분간 방치한 다음 520 nm에서 흡광도를 측정하였다. 대조구는 Griess reagent 대신 증류수를 가하여 측정하였으며, nitrite 소거능은 $100 - [(\text{시료 첨가구의 흡광도} / \text{무첨가구의 흡광도}) \times 100]$

으로 나타내었다.

Tyrosinase 활성 저해능 측정

Tyrosinase 활성 저해능 측정은 tyrosinase의 작용 결과 생성되는 DOPA chrome을 비색법에 의해 측정하는 Yagi 등(23) 및 Jeon 등(24)의 방법에 따라 측정하였다. 즉, pH 6.5의 0.2 M potassium phosphate buffer 2.3 mL에 2 mM L-tyrosine 용액 0.4 mL, 시료액 0.2 mL 및 tyrosinase(220 unit/mL, Sigma Co.) 0.1 mL를 차례로 가한 다음 37°C에서 30분간 반응시킨 후 470 nm에서 흡광도(S_{OD})를 측정하였다. 효소액 대신에 증류수를 넣고 측정한 흡광도(B_{OD}) 및 시료액 대신에 증류수를 첨가하여 측정한 흡광도(C_{OD})를 이용하여 다음의 식에 따라 tyrosinase 저해능을 측정하였다.

$$\text{Inhibition effect (\%)} = 1 - \frac{S_{OD} - B_{OD}}{C_{OD}} \times 100$$

통계처리

반복 실험하여 얻은 결과는 SPSS 12.0 package를 사용하여 분산분석 하였으며, 결과는 평균±표준편차로 나타내었다. 각 실험군에 대한 유의성 검정은 분산분석을 한 후 p<0.05 수준에서 Duncan's multiple test를 실시하였다.

결과 및 고찰

유자의 비타민 C 및 카로티노이드 함량

유자 과육 및 과피 중의 비타민 C 함량을 측정한 결과는 Table 1과 같다. 과육 중 비타민 C의 함량은 6.14±0.11~10.74±1.25 mg/100 g이었으며, 과피 중 함량은 19.38±0.47~30.21±0.02 mg/100 g으로 과피의 비타민 C 함량이 훨씬 높았다. 과육의 비타민 C 함량은 남해 개량종에서 가장 낮았는데, 고성산 유자의 함량도 이와 유사한 범위였다. 고흥 개량종은 과육 중 비타민 C 함량이 가장 높았으며, 이는 고흥 재래종보다도 유의적으로 높은 함량이었다. 과피에서는 고성 유자만 19.38±0.47 mg/100 g이었으며, 그 외의 시료에서는 20 mg/100 g 이상의 함량을 보였으나, Jung 등(25)이 보고한 유자 중 비타민 C 함량이 73.4 mg/100 g이라고 한 보고에 비해서는 적은 함량이었다. 이처럼 산지 또는 연구자에 따라 유자 중의 비타민 C 함량에 차이가 있는 것은 과실류

중의 비타민 C 함량은 착즙과정, 품종, 수확시기, 재배지, 유통과정 등에 의한 영향이 크기 때문에(26) 각각의 분석된 유자의 재배조건, 저장 및 전처리 조건 등이 서로 상이하기 때문에 판단된다.

과실류 및 야채류에 존재하는 비타민 C는 공존하는 아질산염을 급속하게 소거함으로써 발암성 nitrosamine의 생성 억제 효능을 나타내는 것으로 밝혀져 있으며(27), 항산화 효능을 지니고 있어 대표적인 천연 항산화제로 이용되고 있다.

유자 과육 및 과피 중 카로티노이드 함량을 측정한 결과 과육 중 카로티노이드 함량은 0.14±0.04~0.37±0.04 mg/100 g, 과피 중 함량은 3.35±0.04~6.18±0.04 mg/100 g의 범위로 과육에 비해 과피에서 약 13.40~44.14배 정도 더 높은 함량이었으며, 산지에 따라 유의적인 차이가 있었다. 남해 재래종의 경우 과피의 카로티노이드 함량은 6.18±0.04 mg/100 g으로 분석된 시료 중 가장 높은 함량이었으나 과육에서는 오히려 0.14±0.04 mg/100 g으로 가장 낮은 함량이었다.

우리나라에서 생산되는 감귤류의 카로티노이드 함량은 과육에서 0.23~3.38 mg/100 g, 과피에서 0.82~10.64 mg/100 g이며, 온주밀감의 경우 평균 함량이 과육은 1.5 mg/100 g, 과피는 7.0 mg/100 g인 것으로 보고되어져 있는데(28), 본 실험 결과 유자의 카로티노이드 함량도 이와 비슷하였다. 식물류 중에 분포되어 있는 카로티노이드는 항암활성을 지니며 이들이 provitamin A로서의 기능(29), β-carotene을 중심으로 하는 항암작용(30), 건강 증진 효과(31) 등이 알려져 단순 색소로서의 의미보다 기능성 성분으로서의 가치가 주목되고 있다.

총 페놀 및 플라보노이드의 함량

산지별 유자 과육과 과피 중의 총 페놀과 플라보노이드 함량을 분석한 결과는 Table 2와 같다. 총 페놀의 함량은 과육에서는 남해 개량종에서 11.11±0.10 mg/100 g으로 유의적으로 높은 함량이었으며 다음으로 거제산 유자에서 10.07±0.20 mg/100 g으로 정량되었고, 이외 시료에서는 10 mg/100 g 이하로 정량되었다. 과피 중의 총 페놀 함량은 과육에 비하여 2.86~4.15배 더 높게 정량되었는데 남해 개량종 및 재래종과 거제산 유자에서 31.38±0.09~31.76±0.30 mg/100 g으로 유의적인 차이 없이 높은 함량이었고

Table 1. Contents of vitamin C and carotenoids in flesh and peel of Yuza grown in different areas (mg/100 g)

Cultured area	Vitamin C		Carotenoids	
	Flesh	Peel	Flesh	Peel
Geoje	10.17±1.05 ^d	22.11±1.79 ^c	0.22±0.01 ^{bc}	4.89±0.02 ^c
Goseong	6.34±0.12 ^{ab}	19.38±0.47 ^a	0.33±0.06 ^d	6.01±0.04 ^e
Goheung-native	9.43±0.26 ^c	28.94±0.45 ^c	0.19±0.01 ^{ab}	3.59±0.05 ^b
Goheung-improve	10.74±1.25 ^e	30.21±0.02 ^f	0.25±0.01 ^c	3.35±0.04 ^a
Namhae-native	7.59±0.64 ^b	24.03±0.14 ^d	0.14±0.04 ^a	6.18±0.04 ^f
Namhae-improve	6.14±0.11 ^a	21.91±0.29 ^b	0.37±0.04 ^d	5.44±0.04 ^d

All values are mean±SD (n=5).

^{a-f}Means with different superscripts in the same column are significantly different at p<0.05 by Duncan's multiple range test.

Table 2. Contents of total phenol and flavonoid in flesh and peel of Yuza grown in different areas (mg/100 g)

Cultured area	Total phenol		Flavonoid	
	Flesh	Peel	Flesh	Peel
Geoje	10.07±0.20 ^e	31.38±0.09 ^d	2.27±0.09 ^{ab}	10.99±0.58 ^{bcd}
Goseong	6.42±0.19 ^a	26.67±0.27 ^a	2.93±0.07 ^{bc}	10.63±0.11 ^{bc}
Goheung-native	8.95±0.16 ^c	27.46±0.04 ^b	1.95±0.04 ^a	9.67±0.80 ^a
Goheung-improve	8.60±0.10 ^b	29.61±0.03 ^c	3.21±0.37 ^c	11.87±0.60 ^d
Namhae-native	9.26±0.08 ^d	31.64±0.02 ^d	2.86±0.04 ^{bc}	10.84±0.13 ^{bc}
Namhae-improve	11.11±0.10 ^f	31.76±0.30 ^d	3.93±0.12 ^d	11.03±0.37 ^{bcd}

All values are mean±SD (n=5).

^{a-f}Means with different superscripts in the same column are significantly different at p<0.05 by Duncan's multiple range test.

Table 3. Hesperidin and naringin contents in flesh and peel of Yuza grown in different areas (mg/100 g)

Cultured area	Hesperidin		Naringin	
	Flesh	Peel	Flesh	Peel
Geoje	11.00±0.05 ^c	85.76±3.72 ^e	9.73±0.02 ^e	44.96±1.75 ^f
Goseong	9.41±0.11 ^a	45.30±1.18 ^a	9.34±0.03 ^c	28.69±0.85 ^a
Goheung-native	10.77±0.04 ^d	72.48±1.91 ^{cd}	9.62±0.02 ^d	38.70±0.90 ^d
Goheung-improve	11.24±0.17 ^f	74.41±1.17 ^d	9.84±0.08 ^f	41.19±3.22 ^e
Namhae-native	9.88±0.17 ^b	69.92±2.74 ^c	9.20±0.01 ^b	37.48±1.29 ^c
Namhae-improve	10.18±0.06 ^c	60.09±3.11 ^b	8.97±0.05 ^a	32.86±1.46 ^b

All values are mean±SD (n=5).

^{a-f}Means with different superscripts in the same column are significantly different at p<0.05 by Duncan's multiple range test.

고성산이 26.67±0.27 mg/100 g으로 가장 낮은 함량이었다.

플라보노이드의 함량은 총 페놀과 유사한 경향으로 과육에서는 1.95±0.04~3.93±0.12 mg/100 g으로 정량되었으며, 과피 중에서는 9.67±0.80~11.87±0.60 mg/100 g으로 약 2.81~4.96배 더 높게 정량되었다. 고흥 재래종 유자에서 함량이 가장 낮아 과육에서는 1.95±0.04 mg/100 g, 과피에서는 9.67±0.80 mg/100 g이었으며, 남해 개량종의 과육 및 과피는 각각 3.93±0.12 mg/100 g, 11.03±0.37 mg/100 g으로 타 시료에 비하여 높은 함량이었다.

Hesperidin 및 naringin의 함량

유자 과육과 과피 중 감귤류의 주요 플라보노이드인 hesperidin과 naringin의 함량을 분석한 결과는 Table 3과 같다. 과육 중의 hesperidin 함량은 과피에서 과육보다 그 함량이 월등히 높아 약 4.81~7.80배 더 높게 정량되었다. 과육에서는 고흥 개량종이 11.24±0.17 mg/100 g, 과피에서는 거제산이 85.76±3.72 mg/100 g으로 가장 높게 정량되었으며, 고성산이 과육과 과피에서 각각 9.41±0.11 mg/100 g과 45.30±1.18 mg/100 g으로 가장 낮은 함량이었다.

Naringin의 함량은 과육의 경우 hesperidin의 함량과 유사한 범위였으나 과피에서는 hesperidin 함량의 52.43~63.33%정도로 상대적인 함량이 낮았다. 과육 중의 naringin은 남해 개량종에서 8.97±0.05 mg/100 g으로 함량이 가장 낮았으며, 고흥 개량종에서 9.84±0.08 mg/100 g으로 유의적으로 높은 함량이었다. 과피에서는 거제산이 44.96±1.75 mg/100 g으로 함량이 가장 높았으며, 고성산을 제외한 모든 시료에서 30 mg/100 g 이상으로 정량되었다. 본 실험 결과 산지별 시료간의 함량 차이는 상지에서 언급한 바와 같이

품종, 재배조건, 재배지역 및 수확시기 등이 서로 상이하기 때문인 것으로 생각된다.

Kim 등(32)은 감귤류의 hesperidin 함량을 측정된 결과 홍진조생이 108 mg/100 g, 스타치가 167 mg/100 g, 하귤이 168 mg/100 g, 당유자는 260 mg/100 g이며 이들을 이용한 가공품 제조 시 당유자의 혼탁도가 높을 것이라고 보고한 바 있다. Eun 등(33)은 감귤의 과육 및 과피에서 hesperidin과 naringin의 함량이 현저히 높았는데 과피에서 각각 38.90 mg/100 g, 10.77 mg/100 g이라고 하였다. 감귤류 과피 내 hesperidin 함량은 과실이 성숙됨에 따라 점차 감소되며 당유자의 경우 9월에서 12월까지 11.66%에서 7.82%로 감소된다고 보고되어 있다(34).

유자 과피 물추출물의 전자공여능

유자는 다른 과실과 달리 과육보다는 과피를 섭취하는 특성을 가지며, 과피는 주로 차로 이용되고 있다. 따라서 본 연구에서는 남해안 지역의 유자 주산지인 거제, 고흥, 고흥 및 남해에서 재배된 유자의 생리활성을 비교하고자 일반적인 섭취 형태를 고려하여 유자 과피 열수추출물을 제조하여 생리활성 분석에 사용하였다.

DPPH에 대한 전자공여능으로 분석한 결과는 Table 4와 같다. 유자 과피 추출물의 첨가농도가 증가함에 따라 전자공여능이 증가되었는데 0.5 mg/mL 농도에서는 11.00±0.71~16.04±0.29%로 활성이 낮았으나 5 mg/mL 첨가 시에는 50%이상의 활성을 보였으며, 10 mg/mL 농도에서 활성은 70% 이상이었다. 산지별 시료를 비교해 보면 고성산이 모든 농도에서 가장 활성이 낮아 10 mg/mL 농도에서 전자공여능은 70.67±1.31%였다. 0.5 mg/mL의 농도에서는 거제산 유

Table 4. DPPH radical scavenging ability of water extracts made from Yuza peel grown in different areas (%)

Cultured area	Concentration (mg/mL)				
	0.5	1	2.5	5	10
Geoje	16.04±0.29 ^{aD}	25.38±0.80 ^{bCD}	45.67±0.38 ^{cBC}	64.32±0.59 ^{dB}	80.39±2.28 ^{eB}
Goseong	11.00±0.71 ^{aA}	20.39±0.76 ^{bA}	35.95±0.49 ^{cA}	52.78±1.13 ^{dA}	70.67±1.31 ^{eA}
Goheung	14.13±0.79 ^{aB}	24.22±2.0 ^{bBC}	48.15±4.76 ^{cC}	65.83±1.84 ^{dC}	82.78±0.32 ^{eC}
Namhae	15.54±2.19 ^{aC}	23.78±0.72 ^{bB}	44.38±1.02 ^{cB}	66.88±0.53 ^{dCD}	84.24±1.56 ^{eD}

All values are mean±SD (n=5).

^{a-e}Means with different superscripts in the same row are significantly different at p<0.05 by Duncan's multiple range test.

^{A-D}Means with different superscripts in the same column are significantly different at p<0.05 by Duncan's multiple range test.

자 추출물에서 전자공여능이 가장 높았으나, 10 mg/mL의 농도에서는 남해 개량종이 84.24±1.56%로 가장 활성이 높았다.

유자 과피 동결건조 분말의 물추출물이 DPPH에 대한 전자공여능은 침출수의 온도가 높을수록 그 활성은 증가하였으며, 물추출물의 항산화력은 총 페놀화합물의 함량과 상관성이 높다는 Ji 등(35)의 보고가 있다. 유자의 DPPH 라디칼 소거능은 과숙성 유자에서 높으며, 극성 용매 추출물보다는 비극성 용매 추출물에서 더 높았고 총 페놀 함량에 따라 DPPH 라디칼 소거능이 일률적으로 높게 나타나지는 않는다는 보고(3)가 있다. 유자를 포함한 감귤류의 항산화 활성은 플라보노이드 화합물에 기인하는 바가 크며, 감귤류 플라보노이드를 분리하여 전자공여능을 측정한 결과 naringin보다는 hesperidin의 활성이 더 높다는 Cha와 Cho(36)의 보고도 있다. 이상의 결과들로 볼 때 유자 추출물의 전자공여능은 페놀화합물과 더불어 플라보노이드 화합물에 의한 영향이 큰 것으로 판단된다.

유자 과피 물추출물의 아질산염 소거활성

pH 2.5의 반응계에서 유자 물추출물의 아질산염 소거활성은 Table 5와 같다. 0.5~2.5 mg/mL 농도에서 유자 물추출물의 아질산염 소거활성은 15% 미만으로 매우 낮았다. 가장 활성이 높았던 10 mg/mL 농도에서 아질산염 소거활성은 24.95±1.82~29.72±1.84%의 범위였으며 남해 개량종에서 활성이 가장 높았다.

Song 등(37)은 자몽, 레몬, 금귤, 밀감 및 오렌지 주스를 이용하여 pH 2.5의 반응용액에서 아질산염 소거능을 측정한 결과 모든 시료 첨가구에서 50% 이상의 아질산염 소거능을 보였으며, pH 4.2의 반응용액에서 5 mL의 오렌지 주스 첨가 시에는 86.1%의 아질산염 소거능을 나타내었는데 이는 시

료에 존재하는 ascorbic acid, 페놀 화합물의 작용이라고 보고하였다. Lee 등(38)은 유자 과피 및 과육의 용매 분획물에 대한 아질산염 소거활성을 측정한 결과 과육보다는 과피에서, 비극성 용매보다는 극성 용매에서 효과가 우수하였는데, 이는 유자 중에 함유된 phenol 화합물, naringin 및 hesperidin 등과 같은 flavonoid 화합물의 공동 효과라고 추정하였다.

유자 과피 물추출물의 tyrosinase 저해활성

Tyrosinase는 melanine 생합성 과정의 중요 효소로서 피부노화 및 색소 침착을 일으키며 식품의 갈변화를 일으키는 원인으로 알려져 있다. 식품 가공의 측면에서 볼 때 식품의 갈변화를 억제하기 위한 방안으로 tyrosinase의 활성 억제는 중요한 의미를 지니게 된다. 한편, 피부노화 및 색소의 침착과 관련하여서는 피부의 멜라닌이 세포내 tyrosinase의 생합성 과정에서 만들어지며(39), 과도한 멜라닌의 생성은 인체에 기미, 주근깨, 검버섯 등과 같은 색소 침착을 일으키고, 피부의 손상을 촉진시키므로 피부 미백효과와 관련하여 중요한 부분이 된다(40).

유자는 피부를 부드럽게 하는 작용을 가지고 있어 예로부터 민간에서 미용제품으로 활용하여 왔으므로 이러한 측면에서 유자가 가지는 미백효과를 간접적으로 측정하기 위한 방법으로 유자 물추출물의 tyrosinase 활성은 Table 6과 같다. 유자 과피 물추출물은 2.5 mg/mL 농도 이상에서만 tyrosinase 저해활성을 나타내어 유자가 tyrosinase 활성을 나타내기 위해서는 5 mg/mL 이상의 농도가 요구됨을 확인할 수 있었다. 2.5 mg/mL 농도에서는 남해 개량종에서만 5.06±1.27%의 tyrosinase 저해활성이 있었으며, 5 mg/mL 농도에서는 남해 개량종에서 45.29±1.39%로 가장 활성이 높았고 여타 시료에서는 20% 미만으로 활성이 낮았다. 10 mg/mL 농도에서는 고성산 시료에서 32.76±1.43%로 활성

Table 5. NO₂ scavenging activity of water extracts made from Yuza peel grown in different areas (%)

Cultured area	Concentration (mg/mL)				
	0.5	1	2.5	5	10
Geoje	6.60±0.79 ^{aB}	8.19±1.81 ^{abB}	10.58±1.71 ^{bAB}	15.59±2.09 ^{cA}	24.95±1.82 ^{dA}
Goseong	1.94±0.86 ^{aA}	4.44±1.37 ^{bA}	9.10±1.04 ^{cA}	16.95±0.86 ^{dAB}	26.33±0.95 ^{eA}
Goheung	9.36±0.87 ^{aC}	11.68±1.03 ^{abB}	13.06±0.84 ^{bBC}	17.41±3.60 ^{cABC}	25.62±1.20 ^{dA}
Namhae	7.96±2.61 ^{aBC}	9.79±2.56 ^{abB}	14.45±3.08 ^{bCD}	22.75±4.71 ^{cD}	29.72±1.84 ^{dB}

All values are mean±SD (n=5).

^{a-e}Means with different superscripts in the same row are significantly different at p<0.05 by Duncan's multiple range test.

^{A-D}Means with different superscripts in the same column are significantly different at p<0.05 by Duncan's multiple range test.

Table 6. Tyrosinase inhibition activity of water extracts made from Yuza peel grown in different areas (%)

Cultured area	Concentration (mg/mL)				
	0.5	1	2.5	5	10
Geoje	— ¹⁾	—	—	19.42±3.81 ^{aC}	43.15±2.38 ^{bB}
Goseong	—	—	—	6.35±2.58 ^{aA}	32.76±1.43 ^{bA}
Goheung	—	—	—	9.75±0.67 ^{aB}	50.36±2.38 ^{bC}
Namhae	—	—	5.06±1.27 ^a	45.29±1.39 ^{bD}	69.21±1.91 ^{cD}

¹⁾Tyrosinase inhibition activity was not showed.

All values are mean±SD (n=5).

^{a-c}Means with different superscripts in the same row are significantly different at p<0.05 by Duncan's multiple range test.

^{A-D}Means with different superscripts in the same column are significantly different at p<0.05 by Duncan's multiple range test.

이 가장 낮았으며 남해 개량종 과피의 추출물은 69.21±1.91%로 가장 높았다.

Lee(41)는 구릿대 잎 추출물의 tyrosinase 저해활성은 시료의 첨가농도가 증가함에 따라 유의적으로 증가하며, 5 mg/mL 농도에서 물추출물은 23.88~29.33%의 활성을 보인다고 하였는데 이는 본 실험의 결과와도 비슷한 경향이였다.

요 약

거제, 고성, 고흥 및 남해산 유자의 생리활성 규명에 관한 연구의 일환으로 유자를 과육과 과피로 분리하여 주요 생리활성 성분을 분석하고 과피 물추출물의 전자공여능, 아질산염 소거능 및 tyrosinase 저해활성을 비교하였다. 비타민 C 함량은 과육에서 6.34±0.12~10.74±1.25 mg/100 g의 범위였으며, 과피에서는 과육에 비하여 2.17~3.57배 정도 더 높은 함량이었다. 카로티노이드 함량도 비타민 C와 동일한 경향이였으며 고성산과 남해 재래종의 과피에서 6 mg/100 g 이상으로 타 시료에 비해 유의적으로 높은 함량이었다. 총페놀 화합물의 함량은 남해 개량종에서 가장 높아 과육과 과피에서 각각 11.11±0.10 mg/100 g 및 31.76±0.30 mg/100 g이었다. Hesperidin과 naringin의 함량도 과육보다는 과피에서 4.81~7.80, 3.07~4.62배 정도 더 높은 함량이었으며, 과피에서 hesperidin은 45.30±1.18~85.76±3.72 mg/100 g, naringin은 28.69±0.85~44.96±1.75 mg/100 g의 범위였다. 과피 물추출물의 전자공여능은 5 mg/mL 이상 첨가 시 활성은 52.78±1.13~66.88±0.53%의 범위였으며 남해산 시료에서 유의적으로 활성이 높았다. 아질산염 소거활성은 0.5 mg/mL 농도에서는 10% 미만으로 낮았으나 시료의 첨가농도가 증가할수록 활성이 높아져 10 mg/mL 농도에서는 24.95±1.82~29.72±1.84%의 범위였다. Tyrosinase 저해활성은 2.5 mg/mL의 농도에서는 남해산 시료에서만 5.06±1.27%의 낮은 활성이 확인되었으나, 10 mg/mL 농도에서는 32.76±1.43~69.21±1.91%로 활성이 증가하였다.

문 헌

1. Kwon BS, Lim JT. 1999. Cultivating and shipment status of citron in southern region of Korea. *Sunchon Natl Univ Bull* 18: 167-175.
2. Kwon OC. 2005. Quality characteristics of traditional *Doenjang* prepared with *Citrus junos* SIEB ex TANAKA juice. *PhD Dissertation*. University of Kyonggi, Seoul, Korea. p 7.
3. Yoo KM, Hwang IK. 2004. *In vitro* effect of Yuza (*Citrus Junos* Sieb ex TANAKA) extracts on proliferation of human prostate cancer cells and antioxidant activity. *Korean J Food Sci Technol* 36: 339-344.
4. Nanba T. 1980. *The crude drugs in Japan, China and the neighbouring countries*. Hoikusha Publishing Co., Osaka, Japan. p 261-268.
5. Ministry of Agriculture and Forestry. 2007. *Guide & directory for Agro-Food export in Korea*. Korea Agro-Fisheries Trade Corporation. p 408-418.
6. Park YS, Jung ST. 1996. Effects of storage and temperature and preheating on the shelf life of Yuza during storage. *J Kor Soc Hort Sci* 37: 285-291.
7. Kim KJ. 2003. Studies on constituents and removing bitter substance of Yuza (*Citrus Junos* Sieb). *MS Thesis*. Sunchon National University, Jeonnam, Korea. p 1-2.
8. Yoo KM, Lee CH, Hwang IK. 2008. Preparation of chocolate added with yuza (*Citrus junos* sieb ex TANAKA) and its antioxidant characteristics. *Korean J Food Cookery Sci* 24: 222-227.
9. Shin JH, Choi DJ, Kwon OC. 2008. Quality characteristics of Doenjang prepared with yuza juice. *Korean J Food Cookery Sci* 24: 198-205.
10. Lee YJ, Kim SI, Han YS. 2008. Antioxidant activity and quality characteristics of yogurt added yuza (*Citrus junos* sieb ex TANAKA) extract. *Korean J Food & Nutr* 21: 135-142.
11. Shin JH, Choi DJ, Kwon OC. 2007. Physical and sensory characteristics of sponge cakes added steamed garlic and yuza powder. *Korean J Food & Nutr* 20: 392-398.
12. Kang SK, Jang MJ, Kim YD. 2006. Isolation and culture conditions of *Acetobacter* sp. for the production of citron (*Citrus junos*) vinegar. *Korean J Food Preserv* 13: 357-362.
13. Kim JW, Lee GH, Hur JW. 2006. Quality characteristics of citron jam made with frozen citron in Korea. *Korean J Food Sci Technol* 38: 197-201.
14. Lee JS, Hong JS. 2005. The quality characteristics of sul-gidduk with the addition of citron preserved in sugar. *Korean J Food Cookery Sci* 21: 851-858.
15. Lee JR, Jung JD, Hah YJ, Lee JW, Lee JI, Lee JD, Park GB, Kwck SJ. 2005. Effects of addition of citron peel powder on the proximate composition, minerals, vitamin A, C content and fatty acid composition of emulsion-type sausage. *J Anim Sci Technol* 47: 99-106.

16. Kim SH, Choi DJ, Shin JH, Lee JY, Sung KJ. 2004. Nutritional characteristics of ice cream added with citron (*Citrus junos* Sieb ex Tanaka) juice. *Korean J Food & Nutr* 17: 212-219.
17. Gutfinger T. 1981. Polyphenols in olive oil. *J Am Oil Chem Soc* 58: 966-968.
18. Moreno MIN, Isla MIN, Sampietro AR, Vattuone MA. 2000. Comparison of the free radical scavenging activity of propolis from several region of Argentina. *J Ethnopharmacol* 71: 109-114.
19. Davis WB. 1947. Determination of flavanones in citrus fruits. *Anal Chem* 19: 476-478.
20. Blois MS. 1958. Antioxidant determination by the use of a stable free radical. *Nature* 181: 1199-1200.
21. Kato H, Lee IE, Chuyen NV, Kim SB, Hayase F. 1987. Inhibition of nitrosamine formation by nondialyzable melanoidins. *Agric Biol Chem* 51: 1333-1338.
22. Kim DS, Ahn BW, Yeum DM, Lee DW, Kim ST, Park YH. 1987. Degradation of carcinogenic nitrosamine formation factor by natural food components. *Bull Korean Fish Soc* 20: 463-468.
23. Yagi A, Kanbara T, Morinobu N. 1986. The effect of tyrosinase inhibition for aloe. *Planta Med* 3981: 517-519.
24. Jeon TW, Jo CR, Kim KH, Byun MW. 2002. Inhibitory effect on tyrosinase and xanthine oxidase and nitrite scavenging activities of *Schizandrae Fructus* extract by gamma irradiation. *Korean J Food Preserv* 9: 369-374.
25. Jung JW, Kwon DJ, Hwang JB, Jo YJ. 1994. Influence of the extraction method on quality of citron juice. *Korean J Food Sci Technol* 26: 704-708.
26. Lee SJ, Chung MJ, Shin JH, Sung NJ. 2000. Effect of natural plant components on the nitrite-scavenging. *J Fd Hyg Safety* 15: 88-94.
27. Mirvish SS, Wallcave L, Eagen M, Shubik P. 1972. Ascorbate-nitrite reaction; possible means of blocking the formation of carcinogenic N-nitroso compounds. *Science* 177: 65-68.
28. Whang HJ, Yoon KR. 1995. Carotenoid pigment of citrus fruits cultivated in Korea. *Korean J Food Sci Technol* 27: 950-957.
29. Stewart I. 1977. Provitamin A and carotenoid content of citrus juices. *J Agric Food Chem* 25: 1132-1137.
30. Burton GW, Ingold KU. 1984. β -Carotene an unusual type of lipid antioxidant. *Science* 224: 569-573.
31. Rouseff RL, Nogy S. 1994. Health and nutritional benefits of citrus fruit components. *Food Technol* 10: 125-132.
32. Kim BJ, Kim HS, Kang YJ. 1995. Comparison of physico-chemical components on citrus varieties. *Korean J Post-Harvest Sci Technol Agric products* 2: 259-268.
33. Eun JB, Jung YM, Woo GJ. 1996. Identification and determination of dietary fibers and flavonoids in pulp and peel of Korean Tangerine (*Citrus aurantium* var.). *Korean J Food Sci Technol* 28: 371-377.
34. Song EY, Choi YH, Kang KH, Koh JS. 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.
35. Ji EJ, Yoo KM, Park JB, Hwang IK. 2008. Preparation of citron peel tea containing Yuza (*Citrus junos* SIEB ex TANAKA) and its antioxidant characteristics. *Korean J Food Cookery Sci* 24: 460-465.
36. Cha JY, Cho YS. 2001. Biofunctional activity of citrus flavonoids. *J Korean Soc Agric Chem Biotechnol* 44: 122-128.
37. Song MH, Shin JH, Sung NJ. 2000. The effect of citrus juice on nitrite scavenging and NDMA formation. *J Inst Agric & Fishery Develop Gyeongsang Nat'l Univ* 19: 7-14.
38. Lee SJ, Choi SY, Shin JH, Seo JK, Lim HC, Sung NJ. 2005. The electron donating ability, nitrite scavenging ability and NDMA formation effect of solvent extracts from Yuza (*Citrus junos* SIEB ex TANAKA). *J Fd Hyg Safety* 20: 237-243.
39. Invergar R, McEvily AJ. 1992. Studies on biological activity from extract of crataegi fructus. *Kor J Herb* 17: 29-38.
40. Kwon MC, Qadir SA, Kim HS, Ahn JH, Cho NH, Lee HY. 2008. UV protection and whitening effects of collagen isolated from outer layer of the squid *Todarodes pacificus*. *J Kor Fish Soc* 41: 7-12.
41. Lee YS. 2007. Antioxidative and physiological activity of extracts of *Angelica dahurica* leaves. *Korean J Food Preserv* 14: 78-86.

(2009년 8월 6일 접수; 2009년 9월 14일 채택)