

수확시기별 제주재래종 감귤착즙액의 Flavonoids 분포 및 항산화 활성*

김용덕¹⁾ · 고원준¹⁾ · 고경수¹⁾ · 전유진²⁾ · 김수현^{3)§}

제주특별자치도개발공사 연구소,¹⁾ 제주대학교 해양의생명과학부,²⁾ 제주대학교 식품생명공학과³⁾

Composition of Flavonoids and Antioxidative Activity from Juice of Jeju Native Citrus Fruits during Maturation*

Kim, Yong Dug¹⁾ · Ko, Weon Jun¹⁾ · Koh, Kyung Soo¹⁾ · Jeon, You Jin²⁾ · Kim, Soo Hyun^{3)§}

Research and Development Center,¹⁾ Jeju Special Self-Governing Province Development Corp., Jeju 690-961, Korea
Faculty of Marine Biomedical Science,²⁾ Jeju National University, Jeju 690-756, Korea
Department of Food Bioengineering,³⁾ Jeju National University, Jeju 690-756, Korea

ABSTRACT

This study aims to evaluate the changes of flavonoid contents and antioxidants activity of Jeju native citrus fruits juice according to the harvest date. Flavonoids such as quercetagenin, narirutin, hesperidin and neohesperidin were contained most plentifully in the juice of Jigak (*Citrus aur-antium*) by 573.73 mg/100 mL, Sadoogam (*C. pseudogulgu*) by 393.99 mg /100 mL, Soyooja by 29.63 mg/100 mL and Jigak (*C. aurantium*) by 201.23 mg/100 mL in the late August, respectively. The highest contents of nob-iletin, sinensetin and tangeretin among polymethoxyflavones were found in the juice of Hongkyool (*C. tachibana*) by 7.39 mg/100 mL, 2.24 mg/100 mL, 0.63 mg/100 mL in the late August, respectively. 3,5,6,7,8,3',4'- Heptamet- hoxylflavone recorded the highest amount in Punkyool (*C. tangerina*) by 0.27 mg/100 mL in the late August, but the other polymethoxyflavones including 3',4',7,8-tetramethoxyflavone, 3',4'-dimethoxyflavone, 4'-methoxyflavone, 5,6,7,3',4',5'-hexamethoxyflavone, scutellarein tetramethylether were observed only trace amount in all the citrus fruits. Flavonoid contents in the citrus fruit juices were the highest during early maturation and decreased rapidly while ripening. Total polyphenol contents were the highest in the late August and decreased with ripening. However from the late December, the contents were increased again. Antioxidant activities of the fruits were evaluated as electron donating ability and were the lowest in the late September and increased with the fruit ripening. These results suggest that quercetagenin among all the flavonoids was most plentiful in Jigak and Dangyooja (*C. grandis*), so that the fruits could be used for industrial material of flavonoids and antioxidant agents. (Korean J Nutr 2009; 42(3): 278 ~ 290)

KEY WORDS : citrus, flavonoid, nobiletin, tangeretin, antioxidative activity

서 론

제주 감귤은 국내에서 가장 많이 생산되는 과일로 재배면적이 계속 증가하여 2001년에도 26,700 ha에 이르렀고, 과일생산량은 64만 5천 톤이나 되었다. 2002년 감귤 가격 대폭락 이후 2003년부터 고품질 감귤 안정생산을 위하

여 감귤원 폐원, 열매숙기운동, 감귤유통명령제를 전국으로 확대하여 비상품 감귤을 시장출하 금지함으로써 2004년에는 22,000 ha 재배면적에 59만 6천 톤 생산하여 조수입이 6,105억 원, 2005년에는 21,400 ha 재배면적에 662천 톤 생산에 조수입이 6,006억 원으로 2년 연속으로 6,000억여 원대를 돌파하여 도내 최고의 소득원으로 자리매김하였다.¹⁾ 그러나 한미 FTA (자유무역협정) 협정체결 등의 외부적인 요인 및 감귤 품질이 떨어지는 해에는 감귤 가격 폭락으로 이어질 우려가 있으며, 감산 정책 등에 의한 행정주도의 감귤정책으로는 한계점에 도달하고 있다. 한편, 감귤류에는 다양한 flavonoids가 존재하며 현재까지 약 60여종 이상의 구조가 밝혀져 있으나, 감귤에 대한 flavonoid 분석은 주요 성

접수일 : 2009년 3월 24일 / 수정일 : 2009년 4월 9일
채택일 : 2009년 4월 13일

*This work was supported by Education program for environment favorable agriculture & subtropical bio-industry.

§To whom correspondence should be addressed.

E-mail : kshyun@cheju.ac.kr

분인 hesperidin, neohesperidin 및 naringin 분석이 주로 연구되어 왔으며,²⁻⁵⁾ polymethoxyflavone류에서는 nobiletin, sinensetin, tangeretin, heptamethoxyflavone 분석이 주로 이루어져 왔다.⁶⁻¹⁴⁾ 감귤류 플라보노이드의 기능성에 대한 연구로는 항산화 작용,¹⁵⁻¹⁸⁾ 고지혈증 억제작용,^{19,20)} 충치예방효과²¹⁾와 naringin의 항균효과,²²⁾ hesperidin의 혈압강화 효과²³⁾ 등이 보고되고 있다. 항암성과 항돌연변이성을 갖는 flavonoids로는 flavanol계의 quercetin, kaempferol, myricetin, flavone계의 apigenin, luteolin, 그리고 limonin, nomilin 등이 알려져 있다.^{24,25)} 최근 여러 연구자들에 의해 감귤류의 암 예방물질에 관한 연구가 활발히 진행되면서 flavone류 중 polymethoxyflavone류가 다른 야채, 과일에는 거의 없고 감귤류의 특징적인 성분으로 혈소판 응집억제, 임파구 증식억제, 항 케양, 항염증 등의 생리활성을 나타내는 것이 보고되고 있다. Sinensetin, nobiletin은 인간의 적혈구 응집과 혈구침전의 비율을 감소시키는 작용,²⁶⁾ tangeretin은 백혈병 세포의 성장을 저해하는 작용을 하는 것으로 보고되고 있다.²⁷⁾ Tangeretin, nobiletin과 heptamethoxyflavone은 암세포에 대해 세포독성을 나타내고 관상동맥 환자의 혈액순환을 돕는 역할을 하는 것으로 보고하고 있다.²⁶⁾ 감귤류에는 고기능성으로 고부가가치를 얻을 수 있는 이러한 유용 성분들이 많이 함유되어 있으나, 제주 산 감귤류의 polymethoxyflavone류에 대한 연구는 아직 미미한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 현재 제주에서 재배되고 있는 재래감귤류의 착즙액에서 성숙중의 flavonoids의 함량 변화 및 항산화성을 탐색하고, 산업적 활용을 위한 기초 자료를 제공하고자 실험하였다.

재료 및 방법

분석시료

본 실험에 사용된 시료는 제주시 애월읍에 위치한 제주특별자치도 농업기술원 북부농업기술센터와 서귀포시 남원읍에 위치한 농촌진흥청 난지농업연구소에서 2006년 8월부터 2007년 2월까지 월 1회 채집하였으며, 감자를 포함한 재래감귤 14종을 채집하였다(Table 1).

표준품 및 시약

Flavonoids 정량을 위한 표준물질로서 narirutin (NAT), quercetagenin (QCT), sinensetin (SIN), 3',4',7,8-tetramethoxyflavone (TEM), 5,6,7,3',4',5'-hexamethoxyflavone (HEX), 3',4'-dimethoxyflavone (DIM), scutellarein tetramethylether (SCU), 4'-methoxyflavone (MET)은 Extrasynthese (Genay, France) 제품을 사용하였고, hesperidin (HES), neohesperidin (NEH)은 Sigma-Aldrich Co. (St. Louis, USA) 제품을, nobiletin (NOB), tangeretin (TAN)은 Wako pure chemical (Osaka, Japan)을 표준품으로 사용하였으며, 3,5,6,7,8,3',4'-heptamethoxyflavone (HMT)은 일본 동경대학 약학부 Yutaka Ebizuka로부터 공급받은 것을 표준품으로 사용하였으며, 실험에 사용된 시약은 HPLC용 특급을 사용하였다.

분석기기

본 실험에 사용된 실험기기는 Shim pack VP-ODS (C₁₈) Column (4.6 mm I.D. × 250 mm)이 장치된 고속액체크로

Table 1. Sampling place and time of citrus fruits

No	Sample	8/28	9/26	10/30	11/29	12/27	1/29	2/27	Remark
1	Gamja (<i>Citrus benikoji</i>)	J ¹⁾	J	J	J	J	J	- ²⁾	
2	Dangyooja (<i>C. grandis</i>)	J	J	J	J	J	J	J	
3	Bungkyool (<i>C. platymama</i>)	-	N ³⁾	N	N	N	N	N	
4	Sadoogam (<i>C. Pseudogulgul</i>)	J	J	J	J	J	J	J	
5	Punkyool (<i>C. tangerina</i>)	J	J	J	J	J	J	J	
6	Hongkyool (<i>C. tachibana</i>)	J	J	J	J	J	J	-	
7	Dongjungkyool (<i>C. erythrosa</i>)	J	J	J	J	J	J	J	
8	Dajunkum (<i>C. junos</i>)	J	J	J	J	J	-	-	
9	Yooja (<i>C. junos</i>)	J	J	J	J	J	J	-	
10	Jigak (<i>C. aurantium</i>)	J	J	J	J	J	J	J	
11	Jinkyool (<i>C. sunki</i>)	J	J	J	J	J	J	J	
12	Binkyool (<i>C. leiocarpe</i>)	J	J	J	J	J	J	J	
13	Inchangkyool	J	J	J	J	J	J	-	
14	Soyooja	J	J	J	J	J	-	-	

¹⁾ Jeju Special Self-Governing Province Agricultural Research and extension Services

²⁾ No sampling

³⁾ National Institute of Subtropical Agriculture

마토그래피 (SPD-M20A, Shimadzu Co., Japan), 초음파 장치 (Sonic 410, Hwashin tech, Korea), UV/VIS 분광 광도계 (Spectronic Genesys 2, USA) 및 원심분리기 (Uni-on 55R, Hanil science industrial, Korea) 를 사용하였다.

감귤착즙액의 flavonoids 분석

13종의 flavonoids 표준품을 methanol : DMSO (1 : 1) 에 용해하여 10 µg/mL 용액을 조제한 후 HPLC로 크로 마토그램을 작성하여 가장 양호한 280 nm의 검출과장을 선택하였으며 (Fig. 1), 이동상으로는 0.5% acetic acid/ acetonitrile과 0.5% acetic acid /water 조성으로 Table 2와 같은 HPLC 분석조건을 설정하였다. 감귤의 종실을 제거한후 착즙기로 착즙하고 5,000 rpm에서 10분 동안 원

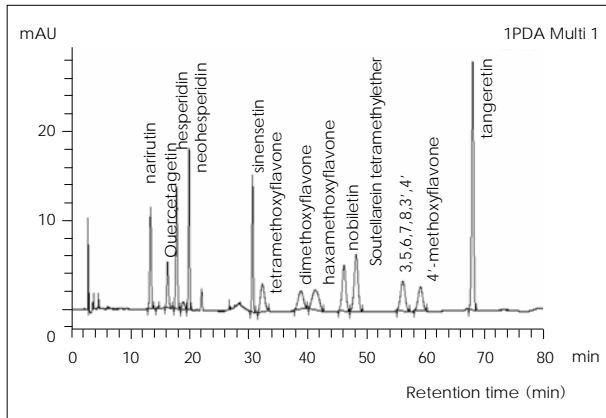


Fig. 1. HPLC chromatogram of standard flavonoids. Retention time (min): narinutin, 13.5; quercetagetin, 16.3; hesperidin, 17.9; neohesperidin, 20.0; sinenseitin, 30.7; 3',4',7,8-tetramethoxyflavone, 32.4; 3',4'-dimethoxyflavone, 38.9; 5,6,7,3',4',5'-hexamethoxyflavone, 41.3; nobiletin, 46.2; scutellarein tetramethylether, 48.2; 3,5,6,7,8,3',4'-heptamethoxyflavone, 56.1; 4'-methoxyflavone, 59.1; tangeretin, 68.0. Detector wavelength: 280 nm.

Table 2. Operation conditions of HPLC for flavonoids analysis

Model	SPD-M20A, Shimadzu Co., Japan		
Columnn	Shim pack VP-ODS (C ₁₈)		
Detecting wavelength	280 nm		
Flow rate	1 mL/min		
Injection volume	10 µL		
Column temp.	Room temp.		
Mobile phase	Time (min)	0.5% acetic acid /acetonitrile	0.5% acetic acid /H ₂ O
	0-20	20	80
	20	30	70
	23	60	40
	26-36	30	70
	36-56	35	65
	56-62	30	70
	62-70	45	55
	72-80	20	80

심분리한 후 상층액을 분리하였다. 분리한 상층액은 80℃ 수욕상에서 30분간 효소불활성화 시킨 후 0.45 µm filter 로 여과하여 HPLC로 flavonoids를 분석하였다.

항산화 실험

총 폴리페놀 정량

총 폴리페놀함량은 Folin-Denis의 방법²⁸⁾을 변형하여 측정하였다. 감귤착즙액을 0.45 µm filter로 여과한 후 감귤 착즙액을 100배 희석하고 희석액 1 mL에 50% Folin시약 1 mL를 가하고 3분 후 10% Na₂CO₃용액 1 mL를 넣어 혼합하고 30℃에서 1시간 발색시킨 다음 700 nm에서 흡광도를 측정하였다. 총 폴리페놀 함량은 (+)catechin 표준 용액 검량선에 의해 계산하였다.

전자공여작용

감귤착즙액을 membrane filter (0.45 µm, Whatman)로 여과한 후 그 여과액의 α, α-diphenyl-β-picrylhydrazyl (DPPH)에 대한 전자공여작용으로서 Kang 등²⁹⁾의 방법에 준하여 측정하였다. 시험관에 각각의 여과액 400 µL 및 4 × 10⁻⁴ M DPPH 800 µL, 0.1 M-phosphate buffer (pH 6.5) 4 mL를 가한 후 vortex mixer로 10초간 진탕 하고 10분 방치 후 525 nm에서 흡광도 (Spectronic Genesys 2, USA)를 측정하였다. 전자공여능은 시료첨가구 와 무첨가구의 흡광도 차이를 백분율 (%)로 나타내었다.

$$\text{전자공여능 (\%)} = [1 - (A - C) / B] \times 100$$

A: 여과액 첨가구의 흡광도

B: 여과액 무첨가구의 흡광도

C: 시료 자체의 흡광도

A: 1 mM NaNO₂용액에 시료를 첨가하여 1시간 반응시킨 후의 흡광도

B: NaNO₂용액에 증류수를 첨가하여 1시간 반응시킨 후의 흡광도

C: 시료 자체의 흡광도

결 과

제주재래감귤 착즙액의 flavonoids 함량

제주재래종 감귤착즙액의 수확시기별 flavonoids 함량변화는 Table 3에 나타내었다. 감귤착즙액의 flavonoids 함량은 성숙이 될 수록 대부분 감소하는 경향을 보이나 품종에 따라 flavonoids 함량이 다시 증가하는 품종도 있었다. 감귤착즙액의 flavonoids함량을 보면, flavone류인 quercetagetin은 미숙과인 8월 하순에 지각, 당유자, 편귤, 소유자가 각각 573.73, 557.97, 108.27, 92.72 mg/100

Table 3. Changes of flavonoid contents of Jeju native citrus juice according to harvest date (unit: mg/100 mL)

Cultivar	Date	Flavone				Flavanones				Polymethoxyflavones																			
		OCT ¹⁾	RSD ²⁾	NAT ³⁾	RSD	HES ⁴⁾	RSD	NEH ⁵⁾	RSD	SIN ⁶⁾	RSD	TEM ⁷⁾	RSD	DIM ⁸⁾	RSD	HEX ⁹⁾	RSD	NOB ¹⁰⁾	RSD	SCU ¹¹⁾	RSD	HMT ¹²⁾	RSD	MET ¹³⁾	RSD	TAN ¹⁴⁾	RSD		
Gamja	8/28	6.67	0.00	18.75	0.00	8.37	0.00	2.09	0.08	0.02	0.00	ND ¹⁵⁾	0.06	0.00	0.07	0.00	ND	ND	0.07	0.00	0.06	0.00	0.02	0.00	0.00	0.06	0.00	0.02	0.00
	9/26	1.15	0.00	10.79	0.00	5.11	0.00	0.11	0.00	ND	0.05	0.00	0.06	0.00	0.08	0.00	ND	ND	0.06	0.00	0.03	0.00	0.01	0.00	0.00	0.06	0.00	0.03	0.00
	10/30	0.95	0.00	12.57	0.00	5.97	0.00	0.20	0.00	0.01	0.00	ND	ND	ND	0.08	0.00	ND	ND	0.06	0.00	0.06	0.00	0.02	0.00	0.00	0.06	0.00	0.06	0.00
	11/29	0.49	0.00	9.11	0.00	5.88	0.00	0.05	0.00	ND	0.02	0.00	0.03	0.00	0.08	0.00	ND	ND	0.06	0.00	0.03	0.00	0.02	0.00	0.00	0.06	0.00	0.03	0.00
	12/27	0.39	0.03	6.80	0.00	5.49	0.00	0.07	0.00	ND	0.02	0.00	ND	ND	0.08	0.00	ND	ND	0.06	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.06	0.00	0.05	0.00
Dangyooja	1/29	0.96	0.00	12.50	0.00	8.28	0.00	0.23	0.00	ND	0.04	0.00	ND	ND	0.08	0.00	ND	ND	0.06	0.00	0.05	0.00	0.02	0.00	0.00	0.06	0.00	0.05	0.00
	8/28	557.97	5.68	34.09	1.20	23.34	0.78	197.84	8.80	0.05	0.00	0.04	0.00	ND	0.07	0.00	ND	ND	0.08	0.00	ND	0.02	0.00	0.00	0.00	0.08	0.00	ND	0.02
	9/26	255.36	0.00	20.46	0.00	13.66	0.00	86.65	3.60	ND	ND	ND	ND	ND	0.08	0.00	ND	ND	0.06	0.00	0.03	0.00	0.02	0.00	0.00	0.06	0.00	0.03	0.00
	10/30	174.56	0.00	15.55	0.00	3.96	0.00	60.35	0.00	ND	ND	ND	ND	ND	0.08	0.00	ND	ND	0.07	0.00	0.03	0.00	0.01	0.00	0.00	0.06	0.00	0.03	0.00
	11/29	130.37	0.00	9.22	0.00	1.53	0.00	42.11	0.00	ND	0.04	0.00	0.03	0.00	0.08	0.00	ND	ND	0.06	0.00	0.03	0.00	0.02	0.00	0.00	0.06	0.00	0.03	0.00
Bungkyool	12/27	135.79	0.00	10.06	0.00	1.74	0.16	46.19	0.00	ND	0.02	0.00	ND	ND	0.08	0.00	ND	ND	0.03	0.00	0.05	0.00	0.02	0.00	0.00	0.06	0.00	0.05	0.00
	1/29	113.81	0.00	7.40	0.00	1.02	0.11	35.91	0.00	ND	ND	ND	0.03	0.01	0.08	0.00	ND	ND	0.06	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.06	0.00	ND	0.02
	2/27	143.55	0.00	9.03	0.00	1.52	0.00	48.31	0.00	ND	ND	ND	ND	ND	0.08	0.00	ND	ND	0.06	0.00	0.06	0.00	0.01	0.00	0.00	0.06	0.00	0.06	0.00
	9/26	0.99	0.08	13.58	1.90	2.17	0.21	0.08	0.00	ND	0.02	0.00	0.03	0.00	0.08	0.00	0.12	0.00	ND	0.00	0.03	0.00	0.02	0.00	0.00	0.06	0.00	0.06	0.00
	10/30	0.46	0.05	13.02	0.00	6.72	0.00	0.06	0.01	0.02	0.00	0.02	0.00	0.06	0.00	0.08	0.00	0.03	0.00	0.03	0.00	0.03	0.00	0.01	0.00	0.06	0.00	0.06	0.00
Sadoogam	11/29	0.47	0.01	13.18	0.00	12.29	0.00	0.04	0.00	ND	0.05	0.00	0.03	0.00	0.08	0.00	ND	ND	0.06	0.00	0.03	0.00	0.02	0.00	0.00	0.06	0.00	0.03	0.00
	12/27	0.46	0.04	12.91	0.00	8.84	0.00	0.12	0.00	0.04	0.00	0.02	0.00	0.06	0.00	0.08	0.00	ND	0.00	0.03	0.00	0.02	0.00	0.00	0.06	0.00	0.03	0.00	
	1/29	0.33	0.00	19.46	0.00	9.85	0.00	0.10	0.00	0.01	0.00	0.02	0.00	ND	0.08	0.00	ND	ND	0.03	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.06	0.00	0.03	0.00
	2/27	0.44	0.00	22.38	0.00	13.19	0.00	0.21	0.00	ND	0.02	0.00	0.03	0.00	0.08	0.00	ND	ND	0.06	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	0.00	0.03	0.00
	8/28	0.36	0.04	393.99	0.00	11.32	0.00	0.13	0.01	0.01	0.00	0.02	0.00	0.06	0.00	0.08	0.00	ND	ND	0.06	0.00	0.03	0.00	0.02	0.00	0.06	0.00	0.03	0.00
Sadoogam	9/26	0.41	0.03	213.07	0.00	19.00	0.00	0.15	0.02	ND	ND	ND	ND	ND	0.08	0.00	ND	ND	0.03	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.06	0.00	0.03	0.00
	10/30	0.57	0.00	100.10	0.00	20.49	0.00	0.41	0.00	ND	ND	ND	0.03	0.00	0.08	0.00	ND	ND	0.03	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.06	0.00	0.03	0.00
	11/29	0.53	0.02	98.36	0.00	20.32	0.00	0.05	0.00	ND	0.02	0.00	0.03	0.00	0.08	0.00	ND	ND	0.03	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.06	0.00	0.03	0.00
	12/27	0.72	0.00	114.01	0.00	8.94	0.00	0.20	0.00	ND	0.04	0.00	0.03	0.00	0.08	0.00	ND	ND	0.03	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.06	0.00	0.03	0.00
	1/29	0.39	0.00	117.35	0.00	8.76	0.00	0.12	0.00	ND	0.04	0.00	0.03	0.00	0.08	0.00	ND	ND	0.03	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.06	0.00	0.05	0.00
2/27	0.37	0.00	126.85	0.00	9.14	0.00	0.14	0.00	ND	0.04	0.00	0.03	0.00	0.08	0.00	ND	ND	0.06	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.06	0.00	0.03	0.00	

Table 3. Continued

Cultivar	Date	Flavone			Flavanones			Polymethoxyflavones																			
		OCT ¹⁾	RSD ²⁾	NAT ³⁾	RSD	HES ⁴⁾	RSD	NEH ⁵⁾	RSD	SIN ⁶⁾	RSD	TEM ⁷⁾	RSD	DIM ⁸⁾	RSD	HEX ⁹⁾	RSD	NOB ¹⁰⁾	RSD	SCU ¹¹⁾	RSD	HMT ¹²⁾	RSD	MET ¹³⁾	RSD	TAN ¹⁴⁾	RSD
		(unit: mg/100 mL)																									
Jlgak	8/28	573.73	0.00	5.34	0.43	6.63	0.00	201.23	0.00	1.76	0.00	0.02	0.00	0.06	0.00	0.07	0.00	ND ¹⁵⁾	ND	0.03	0.00	0.06	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00
	9/26	258.62	0.00	2.44	0.36	0.91	0.02	79.68	0.00	0.44	0.03	ND	0.03	0.00	0.07	0.00	ND	ND	0.06	0.00	0.03	0.00	0.03	0.00	0.01	0.00	
	10/30	134.74	0.00	1.05	0.10	0.80	0.05	37.93	0.00	0.96	0.00	ND	ND	0.08	0.00	0.00	0.00	ND	0.03	0.00	0.03	0.00	0.03	0.00	0.01	0.00	
	11/29	124.89	0.00	1.07	0.00	0.78	0.00	30.23	0.00	0.78	0.00	ND	0.03	0.00	0.08	0.00	ND	ND	0.06	0.00	0.03	0.00	0.03	0.00	0.01	0.00	
	12/27	88.44	0.00	0.85	0.00	0.44	0.04	21.65	0.00	0.43	0.00	0.02	0.00	0.03	0.00	0.08	0.00	ND	ND	0.03	0.00	0.05	0.00	0.01	0.00		
	1/29	119.33	0.00	1.08	0.00	0.50	0.05	30.60	0.00	0.71	0.00	ND	0.06	0.00	0.08	0.00	ND	ND	0.03	0.00	0.05	0.00	0.05	0.00	ND		
	2/27	100.48	0.00	0.74	0.04	0.61	0.00	23.71	0.00	0.58	0.00	ND	ND	0.08	0.00	0.00	0.00	ND	ND	0.06	0.00	0.00	0.00	ND	ND		
Jmkyyool	8/28	1.25	0.11	12.70	0.00	3.12	0.00	0.34	0.02	0.56	0.00	ND	0.03	0.00	0.08	0.00	2.06	0.00	0.05	0.01	0.06	0.00	0.03	0.00	0.28	0.00	
	9/26	0.75	0.08	6.94	0.00	2.18	0.00	0.07	0.00	ND	0.04	0.00	0.03	0.00	0.08	0.00	ND	ND	0.06	0.00	0.03	0.00	0.03	0.00	0.01	0.00	
	10/30	0.68	0.00	7.54	0.00	5.27	0.43	0.07	0.00	0.04	0.00	0.02	0.00	ND	0.08	0.00	0.05	0.01	ND	0.03	0.00	0.03	0.00	ND	0.03	0.01	
	11/29	0.36	0.04	7.91	0.00	3.75	0.00	0.07	0.00	ND	0.04	0.00	0.06	0.00	0.08	0.00	ND	ND	0.06	0.01	0.03	0.00	0.03	0.00	0.01	0.00	
	12/27	0.45	0.00	4.93	0.00	4.11	0.00	0.08	0.00	ND	0.02	0.00	ND	0.08	0.00	0.00	0.00	ND	ND	0.03	0.00	0.03	0.00	0.02	0.00		
	1/29	0.47	0.01	6.48	0.21	5.50	0.12	0.04	0.00	ND	0.04	0.00	ND	0.08	0.00	0.00	0.00	ND	ND	0.03	0.00	0.05	0.00	0.02	0.00		
	2/27	0.32	0.00	4.87	0.04	3.90	0.00	0.05	0.00	ND	0.04	0.00	ND	0.09	0.00	0.00	0.00	ND	ND	0.03	0.00	0.05	0.00	0.05	0.00	ND	
Binkyool	8/28	0.73	0.00	6.02	0.38	2.78	0.00	0.32	0.02	0.16	0.00	ND	ND	0.08	0.00	0.89	0.00	ND	ND	0.03	0.00	0.05	0.00	0.09	0.00		
	9/26	0.57	0.02	2.67	0.00	2.49	0.00	0.03	0.00	ND	0.04	0.00	0.03	0.00	0.08	0.00	ND	ND	0.06	0.00	0.06	0.00	ND	0.01	0.00		
	10/30	2.42	0.00	2.40	0.00	2.67	0.00	0.06	0.00	0.01	0.00	0.02	0.00	0.03	0.00	0.08	0.00	ND	ND	0.03	0.00	0.05	0.00	0.01	0.00		
	11/29	0.38	0.00	1.52	0.17	1.94	0.00	0.04	0.01	ND	0.02	0.00	0.03	0.00	0.08	0.00	ND	ND	0.03	0.00	0.03	0.00	0.03	0.00	0.00	ND	
	12/27	0.39	0.00	3.09	0.00	4.13	0.00	0.06	0.00	ND	0.04	0.00	0.03	0.00	0.08	0.00	ND	ND	0.06	0.00	0.06	0.00	ND	0.01	0.00		
	1/29	0.72	0.02	2.38	0.00	4.59	0.00	0.03	0.00	0.01	0.00	0.04	0.00	0.06	0.00	0.08	0.00	ND	ND	0.03	0.00	0.03	0.00	0.01	0.00		
	2/27	1.43	0.00	4.57	0.00	5.35	0.00	0.33	0.00	ND	0.05	0.00	ND	0.08	0.00	0.00	0.00	ND	ND	0.03	0.00	0.05	0.00	0.00	ND		
Inchang-kyool	8/28	0.60	0.02	28.99	0.00	3.32	0.00	0.18	0.02	0.04	0.00	ND	ND	0.08	0.00	0.20	0.00	ND	ND	0.06	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00		
	9/26	0.30	0.03	14.68	0.02	3.52	0.03	0.12	0.01	ND	0.05	0.00	0.06	0.00	0.08	0.00	ND	ND	0.06	0.00	0.06	0.00	0.06	0.00	ND		
	10/30	0.28	0.00	13.35	0.00	3.71	0.00	0.05	0.00	ND	0.02	0.00	0.03	0.00	0.08	0.00	ND	ND	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00		
	11/29	0.43	0.00	21.89	0.00	3.77	0.00	0.19	0.00	ND	0.04	0.00	0.03	0.00	0.08	0.00	ND	ND	0.03	0.00	0.05	0.01	0.01	0.00			
	12/27	0.28	0.00	11.91	0.00	4.92	0.00	0.02	0.00	ND	0.04	0.00	ND	0.08	0.00	0.00	0.00	ND	ND	0.03	0.00	0.06	0.00	0.06	0.01	0.00	
	1/29	0.30	0.00	15.07	0.00	5.77	0.00	0.02	0.00	ND	0.05	0.00	ND	0.08	0.00	0.00	0.00	ND	ND	0.06	0.00	0.06	0.00	0.06	0.00	ND	
	2/27	0.68	0.03	11.73	0.00	7.30	0.00	0.06	0.01	ND	0.05	0.00	0.03	0.00	0.08	0.00	ND	ND	0.03	0.00	0.03	0.00	0.03	0.00	0.02	0.00	

Table 3. Continued

(unit: mg/100 mL)

Cultivar	Date	Flavones										Polymethoxyflavones															
		OCT ¹⁾	RSD ²⁾	NAT ³⁾	RSD	HES ⁴⁾	RSD	NEH ⁵⁾	RSD	SIN ⁶⁾	RSD	TEM ⁷⁾	RSD	DIM ⁸⁾	RSD	HEX ⁹⁾	RSD	NOB ¹⁰⁾	RSD	SCU ¹¹⁾	RSD	HPT ¹²⁾	RSD	MET ¹³⁾	RSD	TAN ¹⁴⁾	RSD
Soyooja	8/28	92.72	0.00	129.38	0.00	29.63	0.00	27.32	0.00	0.01	0.00	ND	0.03	0.00	0.07	0.00	ND	ND	ND	0.06	0.01	0.06	0.00	0.06	0.00	0.02	0.00
	9/26	42.53	0.00	62.15	0.00	17.55	0.00	11.94	0.00	ND	0.02	0.00	0.03	0.00	0.08	0.00	ND	ND	ND	0.03	0.00	0.05	0.00	0.03	0.00	ND	
	10/30	43.03	0.00	59.10	0.00	23.97	0.00	11.15	0.00	ND	0.02	0.00	0.03	0.00	0.08	0.00	ND	ND	ND	0.03	0.00	0.03	0.00	0.03	0.00	0.01	0.00
	11/29	34.42	0.25	49.48	0.08	20.58	1.25	9.01	0.05	ND	ND	ND	ND	0.08	0.00	0.00	ND	ND	ND	0.08	0.00	ND	ND	ND	ND	ND	
	12/27	41.99	0.00	62.46	0.00	26.24	0.00	11.26	0.00	ND	0.02	0.00	0.06	0.00	0.08	0.00	ND	ND	ND	0.03	0.00	0.05	0.00	0.03	0.00	0.01	0.00

Each mean was calculated from values of three experiments

¹⁾OCT, quercetagenin; ³⁾NAT, narirutin; ⁴⁾HES, hesperidin; ⁵⁾NEH, neohesperidin; ⁶⁾SIN, sinensetin; ⁷⁾TEM, 3',4',7,8-tetramethoxyflavone; ⁸⁾DIM, 3',4'-dimethoxyflavone; ⁹⁾HEX, 5,6,7,3',4',5'-hexamethoxyflavone; ¹⁰⁾NOB, nobiletin; ¹¹⁾SCU, scutellarein tetramethylether; ¹²⁾HPT, 3,5,6,7,8,3',4'-heptamethoxyflavone; ¹³⁾MET, 4'-methoxyflavone; ¹⁴⁾TAN, tangeretin

²⁾RSD: relative standard deviation (%). ¹⁵⁾ND: Not detected

mL 순으로 많이 함유되어 있었으나, 4차 채취기인 11월 하순에는 각각 124.89, 130.37, 23.96, 34.42 mg/100 mL 으로 수확시기가 늦어질수록 함량이 큰 폭으로 감소하였다가 다시 서서히 증가하는 경향을 보였다. 다전금, 유자는 모든 수확시기에서 20 mg/100 mL 이상의 quercetagenin 함량이 검출되었으나 병귤, 사두감, 홍귤, 동정귤, 진귤, 빈귤, 인창귤은 5 mg/100 mL 이하의 낮은 함량이 검출되었다. Flavanone류에서 narirutin의 경우, 사두감이 98.36~393.99 mg/100 mL으로 가장 많이 함유되어 있으며, 다음으로 소비자 49.48~129.38 mg/100 mL, 다전금 35.67~79.09 mg/100 mL, 유자 25.56~55.77 mg/100 mL, 인창귤 11.73~28.99 mg/100 mL 순으로 각각 함유되어 있었다. Narirutin 함량도 quercetagenin과 같이 과일이 성숙함에 따라 함량이 감소하는 경향을 보였으며 편귤, 홍귤, 동정귤, 지각, 빈귤은 수확시기에 관계없이 10 mg/100 mL 이하의 낮은 함량이 검출되었다. Hesperidin은 8월 하순에 소비자 29.63 mg/100 mL, 다전금 27.38 mg/100 mL, 유자 24.22 mg/100 mL, 사두감 11.32 mg/100 mL, 당유자 23.34 mg/100 mL 순으로 많이 함유되어 있었으나 5차 채취기인 12월 하순에는 소비자 26.24 mg/100 mL, 다전금 15.11 mg/100 mL, 유자 17.68 mg/100 mL, 사두감 8.94 mg/100 mL, 당유자 1.74 mg/100 mL으로 수확시기가 늦어질 수록 감소하는 경향을 보였다. Neohesperidin은 지각 21.65~201.23 mg/100 mL, 당유자 35.91~197.84 mg/100 mL으로 가장 많이 함유되어 있으며 그 다음으로 편귤 10.22~62.77 mg/100 mL, 소비자 9.01~27.32 mg/100 mL, 다전금 6.31~16.57 mg/100 mL, 유자 4.55~12.54 mg/100 mL 순이었고, 대부분 과일이 성숙할 수록 neohesperidin 함량이 감소를 하였으나 품종에 따라 4~5차 채취기 이후 서서히 증가하는 품종도 있었다. 병귤, 사두감, 동정귤, 진귤, 빈귤, 인창귤은 모든 수확시기에서 1 mg/100 mL 이하의 낮은 함량을 나타내었다. Flavone류 중 감귤류에 특징적으로 많이 함유되어 있는 polymethoxyflavone류에서는 미숙과인 8월 하순에 홍귤에서 nobiletin (5,6,7,8,3',4'-hexamethoxyflavone)이 7.39 mg/100 mL으로 가장 많이 함유되어 있었고, 다음으로 진귤 2.06 mg/100 mL, 편귤 1.27 mg/100 mL, 빈귤 0.89 mg/100 mL 순으로 검출이 되었으며 9월 하순경부터는 큰 폭으로 함량이 떨어졌으며, 그 외 감귤종은 검출되지 않았거나 그 함량이 미미하였다. Sinensetin (5,6,7,3',4'-pentamethoxyflavone)은 8월 하순에 홍귤 2.24 mg/100 mL, 지각 1.76 mg/100 mL, 진귤 0.56 mg/100 mL 순으로 많이 함유되어 있었고, nobiletin과 마찬가지로 9월 하순부터

는 그 함량이 미미하거나 검출이 되지 않았다. Tangeretin (5,6,7,8,4'-pentamethoxyflavone)은 8월 하순에 홍귤에서 0.63 mg/100 mL, 진귤 0.28 mg/100 mL이 검출이 되었으나 이후 수확시기에는 ND~0.03 mg/100 mL로 함량이 미미하였다. 3,5,6,7,8,3',4'-Heptamethoxyflavone은 편귤에서 0.27 mg/100 mL로 가장 많이 함유되어 있었다. 3',4',7,8-Tetramethoxyflavone, 3',4'-dimethoxyflavone, 4'-methoxyflavone은 모든 감귤종에서 각각 ND~ 0.05, ND~0.06, ND~0.06 mg/100 mL이었으며, 5,6,7, 3',4',5'-hexamethoxyflavone은 모든 품종에서 0.04~0.08 mg/100 mL을 나타내었다. Scutellarein tetramethylether는 8월 하순 시료에서 홍귤이 0.08 mg/100 mL, 진귤이 0.05 mg/100 mL이었고 이후 수확시기 및 다른 감귤종에서는 검출이 되지 않았다.

항산화 실험

총 폴리페놀 정량

수확시기별 제주재래종 감귤착즙액의 8월 하순 총폴리페

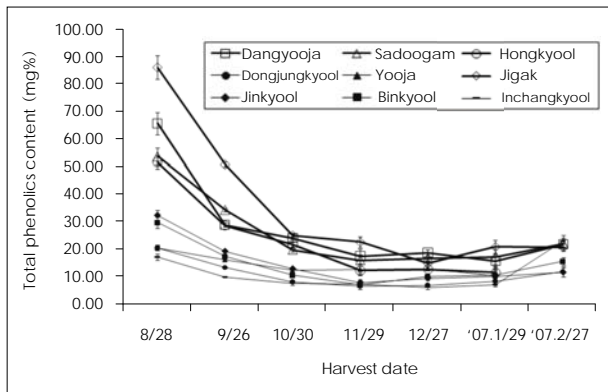


Fig. 2. Changes of total polyphenolic contents from Jeju native citrus juice according to harvest date. The data represent the mean±SD of three determination.

놀 함량은 지각이 85.88 mg%로 가장 높았으며 11월 하순에 22.60 mg%까지 떨어졌다. 그 다음으로는 당유자, 사두감, 홍귤, 진귤이 각각 65.52 mg%에서 17.33 mg%, 53.62 mg%에서 15.87 mg%, 51.41 mg%에서 12.22 mg%, 32.25 mg%에서 7.84 mg%로 감소되었으며, 빈귤은 29.66 mg%에서 6.93mg%, 동정귤은 20.47 mg%에서 6.52 mg%, 인창귤은 17.08 mg%에서 7.23 mg%로 감소하였다. 대부분의 시료가 4차 채취기인 11월 하순까지는 감소를 하다가 5차 채취기인 12월 하순부터 서서히 증가하는 경향을 보였다(Fig. 2).

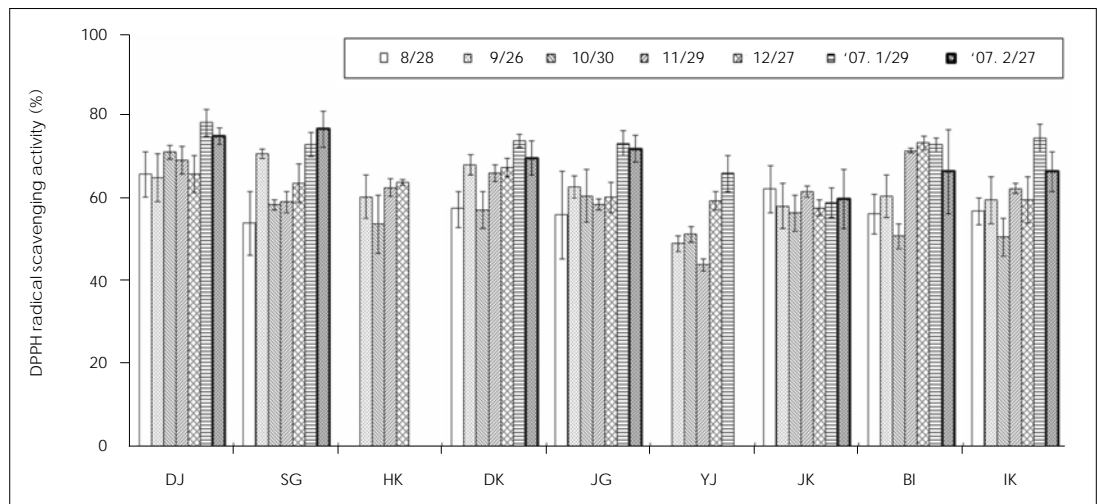
전자공여능 측정

수확시기별 감귤착즙액의 항산화성 실험중의 하나로 전자공여능을 측정한 결과는 Fig. 3과 같다. 대부분의 감귤종은 수확시기가 늦어질수록 전자공여능이 증가하는 경향을 보였다. 8월 하순부터 1월 하순까지 당유자가 65.70%에서 78.26%로 가장 높은 전자공여능을 보였으며 사두감이 53.83%에서 72.88%, 동정귤이 57.35%에서 73.84%, 지각이 55.90%에서 73.22%, 빈귤이 56.04%에서 72.88%, 인창귤이 56.73%에서 74.47%, 홍귤이 9월 하순에서 12월 하순까지 60.32%에서 63.84%, 유자가 9월 하순에서 1월 하순까지 49.07%에서 65.98%로 각각 증가하였다.

고 찰

Flavonoids는 자연계에 널리 분포하는 담황색 또는 노란색 계통의 색소화합물로서 benzopyrane 계통이며 carotenoid 색소와 함께 가장 중요한 색소 중에 하나이다. 식물 중에는 대부분 당과 결합된 배당체 형태로 존재하며, 하루 한 사람 섭취량이 약 23~1,000 mg 정도이고 특이한 부

Fig. 3. Changes of DPPH radical scavenging activity from Jeju native citrus juice according to harvest date. The data represent the mean ± SD of three determination. DJ: Danyooja, SG: Sadoogam, HK: Hongkyool, DK: Dongjungkyool, JG: Jigak, YJ: Yooza, JK: Jinkyool, BI: Binkyool, IK: Inchangkyool.



작용이 없는 것으로 알려져 있다.³⁰⁾ 감귤류에는 다양한 flavonoids가 존재하는 것으로 알려지고 있어 제주재래감귤을 대상으로 수확시기별 flavonoids 함량을 분석하였다. 감귤 착즙액의 flavonoids 함량은 수확시기가 늦어질 수록 대부분 감소하는 경향을 보이거나 품종에 따라 과숙이 될 수록 함량이 다시 증가하는 품종도 있었다. 감자, 사두감, 동정귤 등 대부분의 감귤종의 flavonoid 주성분은 narirutin과 hesperidin이었으나, 당유자, 편귤, 지각은 quercetagenin과 neohesperidin이 주성분이었으며, 유자와 소유자는 narirutin과 quercetagenin으로 감귤품종에 따라 주성분의 차이를 보였다. 국화과인 한해살이풀인 천수국에 다량 함유되어 있어 rat lens aldose reductase 활성에 대한 억제효과³¹⁾로 당뇨병합병증의 예방효과가 있는 것으로 알려진 quercetagenin은 감귤종에도 상당량 함유되어 있었다. 감귤착즙액의 flavonoids 함량을 보면, quercetagenin은 지각이 8월 하순 시료에서 573.73 mg/100 mL으로 가장 함량이 높았으며 당유자, 편귤, 지각, 소유자는 1차 채취기에 비해 2차에 채취한 시료에서는 약 54% 이상 급격한 감소현상이 나타나고 서서히 감소하다가 4~5차 채취기부터 증가하는 경향을 보였다. 특히 당유자, 지각, 편귤의 주된 flavonoid는 neohesperidin으로 보고²⁾되었으나 본 실험에서는 quercetagenin이 주종으로 나타났으며 quercetagenin 함량이 높은 감귤종은 neohesperidin 함량도 높아 두 flavonoids 함량의 연관성이 있는 것으로 사료된다. Parejo 등³²⁾은 *Tagetes maxima*에서 추출한 quercetagenin이 높은 자유라디칼 소거활성을 나타내는 것으로 보고하였다. Narirutin의 경우 사두감이 가장 많이 함유되어 있었으며, 사두감, 소유자, 다전금, 유자, 당유자, 인창귤은 1차 채취기인 8월 하순에 각각 393.99, 129.38, 79.09, 55.77, 34.09, 28.99 mg/100 mL이었다가 1개월 후인 9월 하순에 채취한 시료에서는 그 함량이 각각 213.07, 62.15, 56.49, 35.45, 20.46, 14.68 mg/100 mL으로 약 29~52% 감소하였으며 3차 채취기인 10월 하순 이후 시료에서는 급격한 변화가 나타나지 않았으나 숙성이 진행됨에 따라 점차 감소하였다. 병귤, 사두감, 편귤, 동정귤 등 대부분의 시료가 5차 채취기 이후 다시 함량이 증가를 하였는데 Rhyu 등²⁾이 편귤에서 neohesperidin 함량이 3차 채취기 이후 증가하였다고 보고하였는데 이와 유사한 경향을 보였다. 8월 하순 채취한 사두감, 소유자의 narirutin의 함량은 Mouly 등³³⁾이 Israel에서 재배되는 ortanique (Tangor) 주스에서 89~91 mg/L, Florida의 valencia orange 주스에서 45~47 mg/L이 검출되었다고 하였는데 이보다 높은 함량을 보였으며, Kang 등³⁴⁾은 8~10월 채취한 온주밀감 착즙주스에서 16.0~

28.1 mg%이었는데 본 실험에서 동 월 시기에 채취한 시료의 narirutin 함량을 보면 사두감, 다전금, 유자, 소유자는 각각 100.10~393.99, 36.06~79.09, 33.83~55.77, 59.10~129.38 mg/100 mL여서 이보다 높은 함량이 검출되었고 감자, 당유자, 인창귤은 비슷한 함량이 검출되었다. 주로 pulp질에 결합되어 불용성 형태로 존재하다가 가공 중 가열처리로 인해 가용성으로 변해 백색, 무미의 침상결정을 형성함으로써 감귤 통조림 제조시 특유하게 나타나는 시럽의 백탁 현상으로 상품 가치를 저하시키는 주요 원인으로 알려진 hesperidin은 소유자가 8월 하순에 가장 높은 함량이 검출되었다. 소유자, 당유자, 지각, 편귤은 8월 하순에 각각 29.63, 23.34, 6.63, 3.46 mg/100 mL이었다가 9월 하순에 각각 17.55, 13.66, 0.91, 0.96 mg/100 mL로 약 40% 이상 함량 감소하였으나 나머지 품종들은 수확시기별 hesperidin 함량 차이가 크지 않았다. 유자는 8월 하순에서 12월 하순까지 24.22~14.32 mg/100 mL이었다가 1월 하순 채취한 시료에서 8.30 mg/100 mL로 낮아졌다. Lee와 Kang⁵⁾이 보고한 유자의 9.03 mg/100 mL는 본 실험 1월 하순 시료와 유사한 값이었고, Kang 등³⁴⁾의 온주밀감의 8.4~15.8 mg%에 비하면 조금 높거나 유사한 값을 나타내었다. 송 등⁴⁾은 9월 하순경 제주산 감귤인 지각, 병귤 및 당유자에서 hesperidin이 각각 1,178 μ g/mL, 997 μ g/mL 및 537 μ g/mL이 검출되었다고 하였으나 본 실험에는 이보다 적은 함량이 검출되었는데 이는 분석방법상의 차이에 의한 것으로 추정된다. Hesperidin은 혈중 콜레스테롤 농도 상승억제작용, 지방간 개선작용 및 간 종양 세포 증식 억제작용 등과 그 외 항산화 작용을 나타내는 것으로 보고³⁵⁾되고 있으며, hesperidin과 diosmin의 조합으로 azoxymethane에 의한 대장암 치료효과가 있는 것으로 보고하였다.³⁶⁾ Neohesperidin은 8월 하순에 지각이 201.23 mg/100 mL, 당유자가 197.84 mg/100 mL로 100 mg/100 mL 이상의 높은 함량이 함유되어 있다가 9월 하순에 지각이 79.68 mg/100 mL, 당유자가 86.65 mg/100 mL으로 각각 60.4%, 56.2%로 급격한 변화를 보였고 10월 이후 시료에서는 변화폭이 크지 않았다. 제주도산 11종의 감귤류 중 당유자의 neohesperidin 함량이 25.3 mg/100 mL으로 보고⁵⁾한 결과와 비교시 본 실험에서 가장 낮은 1월말 분석 함량이 더 높았는데, 이는 추출조건 등의 차이인 것으로 추정된다. Flavone류 중 감귤류에 특징적으로 많이 함유되어 있는 polymethoxyflavone류에서는 8월 하순에 홍귤에서 nobiletin이 7.39 mg/100 mL로 가장 많이 함유되어 있었고 10월 하순에 1.40 mg/100 mL로 그 함량이 약 81% 감소하였으며 홍귤 다음으로 진귤이 높은 함량을 함유하고 있었다.

홍굴은 sinensetin 함량도 가장 높았는데 8월 하순에 홍굴 2.24 mg/100 mL로 가장 높았고, 10월 하순에 함량이 0.54 mg/100 mL로 약 76% 감소하였다. Tangeretin은 홍굴에서 0.63 mg/100 mL, 진굴 0.28 mg/100 mL이 검출이 되었으나 그 함량은 낮았다. Nobiletin보다 methoxyflavone가 1개 더 있어 nobiletin 이상의 강한 활성이 있는 것으로 알려지고 있는 3,5,6,7,8,3',4'-heptamethoxyflavone는 편굴에서 0.27 mg/100 mL로 가장 많이 함유되어 있었고 그 외 수확시기 및 다른 감귤품종에서는 ND~0.09 mg/100 mL이 검출되었다. Kawaii 등¹⁰⁾은 C. tachibana에서 nobiletin, tangeretin 및 heptamethoxyflavone이 각각 8.2, 4.1 및 0.1 μ g/100 mg이 검출되었다고 하였는데 nobiletin과 heptamethoxyflavone은 본 실험과 비교 시 비슷한 값을 나타내었고 tangeretin은 낮은 수치를 나타내었다. King orange (C. nobilis) 주스에서 nobiletin, tangeretin 및 heptamethoxyflavone이 각각 1.4, 2.0 및 4.0 μ g/100 mg 검출하였다고 보고¹¹⁾되었는데, 본 연구에서는 이보다 nobiletin은 높은 함량이 검출되었고, tangeretin과 heptamethoxyflavone은 낮은 함량이 검출되었다. Nogata 등¹⁴⁾은 Yuzu, Tachibana에서 sinensetin, nobiletin, tangeretin 및 heptamethoxyflavone 분석결과, 검출이 되지 않았다고 보고하였는데 본 실험에서는 이보다 높은 함량이 검출되었고 Sunki에서는 sinensetin, nobiletin, tangeretin, heptamethoxyflavone이 3.3, 2.7, 1.7, 0.0 mg/100 g으로 보고하였는데 heptamethoxyflavone를 제외하고 낮은 함량이 검출되었다. Mandarin hybrid (Citrus reticulata B)와 tangelo Orlando (Citrus reticulata \times Citrus paradisi Macf.) 잡종인 Tangelo Nova 품종의 성숙과에서 nobiletin, sinensetin, tangeretin 및 heptamethoxyflavone이 검출되지 않았다고 보고⁹⁾하였는데 본 실험에서는 tangeretin 및 heptamethoxyflavone이 미미하지만 검출이 되었다. Nobiletin은 활액 섬유아세포의 증식을 조절하고 pro-matrix metalloproteinase의 생성을 효과적으로 낮춘다고 보고³⁷⁾하였고, tangeretin은 악성종양의 침입 및 전이를 억제하는 효과가 있는 것으로 보고하였다.³⁸⁾ 일반적으로 감귤과 피¹²⁾ 및 감귤전체²⁾의 수확시기별 flavonoids 함량은 수확시기가 늦어질 수록 감소하는 것으로 보고되고 있으나, 본 실험에서는 감귤품종에 따라 다시 함량이 증가하는 경향을 보였는데 이는 감귤류의 재배연도나 기후조건 등에 따라 나타날 수 있는 차이로 추정되었다. 본 연구 결과, 재래 감귤류 중 지각과 당유자는 quercetagenin이 다른 감귤류에 비해 월등히 높았고, polymethoxyflavone류인 nobiletin과 tangeretin은 미숙과인 홍굴과 진굴에서 함량이

높아 소재 개발로서 경쟁력이 있을 것으로 사료되나 본 실험에서 수확을 시작한 초기 이후 flavonoid 함량이 급격히 감소하는 것으로 보아 보다 이른 시기의 미숙과에 대한 검토가 필요하다. 식품 유래 기능성물질의 대표적인 성분중의 하나로서 플라보노이드, 프로시아니딘, 탄닌, 안토시아닌 및 페놀산과 같은 페놀성분이 있다. 이들 폴리페놀은 한 분자 내에 2개 이상의 phenolic hydroxyl를 가진 방향족 화합물이며 항암, 항염증 및 항 혈전 작용을 지니고 있는 항산화 활성 생리활성 물질이다.^{39,40)} 수확시기에 따른 감귤착즙액의 총 폴리페놀 함량은 대부분의 시료에서 성숙이 덜된 미숙과인 8월 하순에 함량이 가장 높은 것으로 나타났으며, 수확시기가 늦어질 수록 감소하는 경향을 보이다가 12월 하순 이후에는 서서히 증가하는 경향을 보였다. 감귤착즙액의 8월 하순 총 폴리페놀 함량은 지각이 85.88 mg%로 가장 높았으며 9월 하순에 50.68 mg%로 약 41% 감소하였다. 당유자, 사두감, 홍굴, 진굴, 인창굴이 각각 65.52 mg%에서 28.88 mg%, 53.62 mg%에서 34.24 mg%, 51.41 mg%에서 28.50 mg%, 32.25 mg%에서 19.17 mg%, 17.08 mg%에서 9.81 mg%로 36~56% 감소되었다. 대부분의 시료가 11월 하순까지 감소되다가 12월 하순부터는 서서히 증가하는 경향을 보였다. 4차 채취기인 11월 하순 당유자, 사두감, 동정굴, 진굴, 빈굴, 인창굴의 총 폴리페놀 함량이 각각 17.33, 15.87, 6.52, 7.84, 6.93, 7.23 mg%이었다가 시료 채취 마지막 시기인 2월 하순에 각각 21.79, 21.99, 11.75, 11.49, 15.58, 22.79 mg%로 증가하였다. 이러한 경향은 flavonoids 함량이 4~5차 채취기부터 서서히 증가하는 것과 밀접한 관계가 있는 것으로 사료된다. 유자의 경우 8월 하순에서 10월 하순까지 감소하다가 11월 하순 이후 증가되는 경향을 보였는데, Yoo와 Hwang⁴¹⁾이 2001년 10월 15일부터 12월 15일까지 1개월 주기로 유자를 채취하고 10월 15일 생산물을 immature yuza, 11월 15일 생산물을 intermediate yuza, 12월 15일 생산물을 mature yuza로 구분하여 총 페놀 함량 분석결과, 미성숙유자에서 성숙유자로 될수록 총 페놀 함량이 증가되는 경향을 보였다고 하였는데 이와 유사한 경향을 보였다. 제주산 진피의 총 폴리페놀 함량이 16.0~20 mg%이라고 하였는데⁴²⁾ 본 실험에서는 이보다 높은 함량이 검출되었다. Kang 등³⁴⁾은 8~10월 감귤착즙액의 총 폴리페놀 함량이 78.2~70.9 mg%이고 시기가 늦어질 수록 감소하였다고 하였는데, 본 실험결과와 비교하여 볼 때 거의 비슷한 경향을 보였다. 6종의 감귤종자로부터 총 폴리페놀 함량을 분석한 결과에서 총 폴리페놀이 20.9~53.1 mg%이었으며 당유자가 53.1 mg%로 다른 감귤종자에 비해 가

장 높다고 하였는데,⁴³⁾ 이에 비하면 8월 하순 시료는 다소 높은 함량이 검출되었다. 일반적으로 특정 물질에 대한 항산화 활성을 측정하는 방법에는 여러 가지가 있으나 그 중에서 DPPH radical 소거 활성법은 비교적 간단하면서도 대량으로 측정이 가능한 방법이다. 이 물질은 radical을 갖는 물질 중에서 비교적 안정한 화합물로 EtOH 용액에서는 보라색으로 발색된다. 그러나 항산화 활성을 갖는 물질을 만나면 항산화 활성 물질이 DPPH의 radical을 소거시켜 탈색되는 점을 이용하여 항산화 활성을 쉽게 측정할 수 있고 실제 항산화 활성과도 연관성이 매우 높은 장점이 있는 방법이다. 전자공여 작용은 활성라디칼에 전자를 공여하여 지방질 산화를 억제시키는 척도로 사용되고 있을 뿐만 아니라 인체 내에서 활성 라디칼에 의한 노화를 억제하는 작용의 척도로도 이용되고 있다.⁴⁴⁾ 수확시기별 감귤착즙액의 항산화성 실험중의 하나로 전자공여능을 측정한 결과, 재래 감귤종의 착즙액은 모든 품종에서 50% 이상의 높은 전자공여효과가 있는 것으로 나타났다. 미숙과인 8월 하순에 flavonoids와 총 폴리페놀 함량이 가장 높았던 것과는 달리 전자공여능은 8월 하순에 높지 않았으나 9~12월 하순에 품종에 따라 등락을 반복하다가 flavonoids와 총 폴리페놀 함량이 증가하는 1~2월 하순에 높은 활성을 나타내었다. 이는 총 폴리페놀 함량과 자유라디칼 소거능은 높은 상관성이 있다고 보고^{17,45)}한 것과 전자공여능이 phenolic acids와 flavonoids 및 기타 phenolic 물질에 대한 항산화작용의 지표이고 이러한 물질은 환원력이 큰 것 일 수록 전자공여능이 높다고 보고²⁹⁾하였으나 본 결과에서 보면 감귤착즙액의 총 폴리페놀 함량과 전자공여효과에서 상호 연관성이 높지 않게 나타났다. 당유자는 모든 채취기에 65% 이상 높은 활성을 보여 가장 높은 활성을 나타내었고 특히 당유자, 사두감, 동정귤, 지각의 경우 1~2월에 수확한 시료에서 70% 이상의 높은 전자공여효과를 보였다. Lim 등⁴⁶⁾이 미숙과 당유자와 완숙 당유자의 DPPH 라디칼 소거활성 비교 결과, 미숙과 당유자가 2배 이상 높은 것으로 보고하였는데 본 실험과 차이를 보이는 것은 감귤의 재배연도나 기후조건 등에 따라 차이를 보이는 것으로 추정된다. Yoo 등⁴²⁾은 제주산 진피의 자유기 소거능이 33.3~63.4%라고 하였는데 본 실험에서는 이보다 다소 높은 활성을 나타내었다.

요 약

제주재래종 감귤류 14종의 착즙액에 대해서 수확시기별 flavonoids 13종의 함량변화를 분석하고 항산화성을 검토하고자 하였다. 감귤착즙액의 flavonoids 함량은 수확시기

가 늦어질 수록 큰 폭으로 감소하다가 4~5차 채취기 이후 서서히 증가하는 경향을 보였다. Quercetagenin, narirutin, hesperidin, neohesperidin은 각각 지각 573.73 mg/100 mL, 사두감 393.99 mg/100 mL, 소유자 29.63 mg/100 mL, 지각 201.23 mg/100 mL으로 미숙과인 8월 하순에 가장 높았다. Polymethoxyflavone류 중 nobiletin, sinensetin, tangeretin은 홍귤에서 8월 하순에 각각 7.39 mg/100 mL, 2.24 mg/100 mL, 0.63 mg/100 mL으로 가장 높았고, 다음으로 진귤이 많이 함유되어 있었다. 3,5,6,7,8,3',4'-Heptamethoxyflavone은 편귤에서 0.27 mg/100 mL으로 가장 높았고, 3',4',7,8-tetramethoxyflavone, 3',4'-dimethoxyflavone, 4'-methoxyflavone, 5,6,7,3',4',5'-hexamethoxyflavone, scutellarein tetramethylether는 모든 품종에서 ND~0.08 mg/100 mL로 함량이 낮았다. 총 폴리페놀 함량은 대부분의 시료가 미숙과인 8월 하순에 가장 높았다가 11월까지 감소하다가 12월 하순부터 증가하는 경향을 보였다. 감귤착즙액의 전자공여능은 대체적으로 높은 것으로 나타났으나 flavonoids와 총폴리페놀 함량과의 상관관계는 높지 않은 경향을 보였고 당유자가 가장 높은 항산화활성을 나타내었다. 재래 감귤류 중 지각, 당유자는 quercetagenin이 다른 감귤류에 비해 월등히 높았고, polymethoxyflavone류인 nobiletin과 tangeretin은 미숙과인 홍귤과 진귤에서 함량이 높아 소재 개발로서 경쟁력이 있을 것으로 사료된다.

■ 감사의 글

본 연구는 이열대생물산업 및 친환경농업생명산업 인력 양성 사업단의 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사를 드립니다.

Literature cited

- 1) Jeju Special self-Governing Province, Annual report of statistics 2006; 2007
- 2) Rhyu MR, Kim EY, Bae IY, Park YK. Contents of naringin, hesperidin and neohesperidin in premature Korean citrus fruits. *Korean J Food Sci Technol* 2002; 34 (1): 132-135
- 3) Eun JB, Jung YM, Woo GJ. Identification and determination of dietary fibers and flavonoids in pulp and peel of Korean tangerine (*Citrus aurantium* var.). *Korean J Food Sci Technol* 1996; 28 (2): 371-377
- 4) Song EY, Choi YH, Kang KH, Koh JS. Free sugar, organic acid, hesperidin, naringin and inorganic elements changes of Cheju citrus fruits according to harvest date. *Korean J Food Sci Technol* 1998; 30 (2): 306-312
- 5) Lee CH, Kang YJ. HPLC analysis of some flavonoids in citrus fruits. *Korean J Postharvest Sci Technol* 1997; 4 (2): 181-187

- 6) Veldhuis MK, Swift LJ, Scott WC. Fully-methoxylated flavones in florida orange juices. *J Agric Food Chem* 1970; 18(4) : 590-592
- 7) Ting SV, Rouseff RL, Dougherty MH, Attaway JA. Determination of some methoxylated flavones in citrus juices by high performance liquid chromatography [HPLC]. *J Food Sci* 1979; 44(1) : 69-71
- 8) Del Rio JA, Arcas MC, Benavente O, Sabater F, Ortuno A. Changes of polymethoxylated flavone levels during development of Citrus aurantium (cv. Sevellano) fruits. *Planta Med* 1998; 64: 575-576
- 9) Ortuño AM, Arcas MC, Benavente-García O, Del Río JA. Evolution of polymethoxyflavones during development of tangelo Nova fruits. *Food Chem* 1999; 66(2) : 217-220
- 10) Kawai S, Tomono Y, Katase E, Ogawa K, Yano M. Quantitation of flavonoid constituents in Citrus fruits. *J Agric Food Chem* 1999; 47(9) : 3565-3571
- 11) Kawai S, Tomono Y, Katase E, Ogawa K, Nonomura-Nakano M, Nesumi H, Yoshida T, Sugiura M, Yano M. Quantitative study of fruit flavonoids in Citrus hybrids of King (C. nobilis) and Mukaku Kishu (C. kinokuni). *J Agric Food Chem* 2001; 49(8) : 3982-3986
- 12) Kim YC, Koh KS, Koh JS. Changes of flavonoids in the peel of Jeju native citrus fruits during maturation. *Food Sci Biotechnol* 2001; 10(5) : 483-487
- 13) Baik SO, Bock JY, Chun HJ, Jeong SI, Han WS, Kim IK. Quantitative distribution and analysis of methoxylated flavonoids in citrus and Korean chung-pi. *Anal Sci Technol* 2001; 14(4) : 331-339
- 14) Nogata Y, Sakamoto K, Shiratsuchi H, Ishii T, Yano M, Ohta H. Flavonoid composition of fruit tissues of citrus species. *Biosci Biotechnol Biochem* 2006; 70(1) : 178-192
- 15) Jeong WS, Park SW, Chung SK. The antioxidative activity of Korean Citrus unshiu peels. *Foods Biotechnol* 1997; 6(4) : 292-296
- 16) Kim HJ, Bae KH, Eun JB, Kim MK. Effects of hesperidin extracted from tangerine peel on Cd and lipid metabolism, and antioxidative capacity in rats. *Korean J Nutr* 1999; 32(2) : 137-149
- 17) Anagnostopoulou MA, Kefalas P, Papageorgiou VP, Assimopoulou AN, Boskou D. Radical scavenging activity of various extracts and fractions of sweet orange peel (Citrus sinensis). *Food Chem* 2006; 94(1) : 19-25
- 18) Mokbel MS, Hashinaga F. Evaluation of the antioxidant activity of extracts from buntan (Citrus grandis Osbeck) fruit tissues. *Food Chem* 2006; 94(4) : 529-534
- 19) Kurowska EM, Borradaile NM, Spence JD, Carroll KK. Hypocholesterolemic effects of dietary citrus juice in rabbits. *Nutr Res* 2000; 20(1) : 121-129
- 20) Kim BK, Cha JY, Cho YS. Effects of citrus flavonoid, hesperidin and naringin on lipid metabolism in HepG2 cells. *Korean J Life Sci* 1999; 9(4) : 382-388
- 21) Lio M, Uyeda M, Iwanami T, Nakagawa Y. Flavonoid as a possible preventive of dental carries. *Agric Biol Chem* 1984; 48(8) : 2143-2145
- 22) Han SS, You IJ. Studies on antimicrobial activities and safety of natural naringin in Korea. *Kor J Mycol* 1988; 16(1) : 1-8
- 23) Son HS, Kim HS, Kwon TB, Ju JS. Isolation, purification and hypotensive effect of bioflavonoids in Citrus sinensis. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 1992; 21(2) : 136-142
- 24) Hertog MGL, Hollman PCH, Katan MB. Content of potentially anticarcinogenic flavonoids of 28 vegetables and 9 fruits commonly consumed in the Netherlands. *J Agric Food Chem* 1992; 40(12) : 2379-2383
- 25) Middleton E Jr, Kandaswami C. Potential health-promoting properties of citrus flavonoids. *Food Technology* 1994; 48(11) : 115-119
- 26) El-Shafae AM. Bioactive polymethoxyflavones and flavanone glycosides from the peels of Citrus deliciosa. *Honghua yao xue za zhi* 2002; 54: 199-206
- 27) Hirano T, Abe K, Gotoh M, Oka K. Citrus flavone tangeretin inhibits leukaemic HL-60 cell growth partially through induction of apoptosis with less cytotoxicity on normal lymphocytes. *Br J Cancer* 1995; 72: 1380-1388
- 28) AOAC. Official Method of Analysis. 15th ed. Method 914-915 Association of Official Analytical Chemists, Washington, DC, USA; 1985
- 29) Kang YH, Park YK, Lee GD. The nitrite scavenging and electron donating ability of phenolic compounds. *J Korean Food Sci Technol* 1996; 28(2) : 232-239
- 30) Hertog MG, Feskens EJ, Hollman PC, Katan MB, Kromhout D. Dietary antioxidant flavonoids and risk of coronary heart disease: the Zutphen Elderly Study. *Lancet* 1993; 342(8878) : 1007-1011
- 31) Li S, Mao W, Cao X, Liang S, Ding Z, Li N. Inhibition of rat lens aldose reductase by quercetagenin and patuletin. *Yan Ke Xue Bao* 1991; 7(1) : 29-30
- 32) Parejo I, Bastida J, Viladomat F, Codina C. Acylated quercetagenin glycosides with antioxidant activity from Tagetes maxima. *Phytochemistry* 2005; 66: 2356-2362
- 33) Mouly P, Gaydou EM, Auffray A. Simultaneous separation of flavanone glycosides and polymethoxylated flavones in citrus juices using liquid chromatography. *J Chromatography A* 1998; 800(2) : 171-179
- 34) Kang YJ, Yang MH, Ko WJ, Park SR, Lee BG. Studies on the major components and antioxidative properties of whole fruit powder and Juice prepared from premature mandarin orange. *Korean J Food Sci Technol* 2005; 37(5) : 783-788
- 35) Cha JY, Kim SY, Jeong SJ, Cho YS. Effects of hesperetin and naringenin on lipid concentration in orotic acid treated mice. *Korean J Life Sci* 1999; 9(4) : 389-394
- 36) Tanaka T, Makita H, Kawabata K, Mori H, Kakumoto M, Satoh K, Hara A, Sumida T, Tanaka T, Ogawa H. Chemoprevention of azoxymethane-induced rat colon carcinogenesis by the naturally occurring flavonoids, diosmin and hesperidin. *Carcinogenesis* 1997; 18(5) : 957-965
- 37) Ishiwa J, Sato T, Mimaki Y, Sashida Y, Yano M, Ito A. A Citrus flavonoid, nobiletin, suppresses production and gene expression of matrix metalloproteinase 9/gelatinase B in rabbit synovial fibroblasts. *J Rheumatol* 2000; 27(1) : 20-25
- 38) Bracke ME, Bruyneel EA, Vermeulen SJ, Vennekens K, Maeck VN, Mareel MN. Citrus flavonoid effect on tumor invasion and metastasis. *Food Technol* 1994; 48: 121-124
- 39) An BJ, Bae MJ, Choi HJ, Zhang YB, Sung TS, Choi C. Isolation

- of polyphenol compounds from the leaves of Korean Persimmon (*Diospyrus kaki* L. Folium). *J Korean Soc Agric Chem Biotechnol* 2002; 45 (4) : 212-217
- 40) Ahmad N, Gupta S, Mukhtar H. Green tea polyphenol epigallocatechin-3-gallate differentially modulates nuclear factor κ B in cancer cells versus normal cells. *Archives Biochem Biophys* 2000; 376 (2) : 338-346
- 41) Yoo KM, Hwang IK. 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* 2004; 36 (2) : 339-344
- 42) Yoo KM, Kim CE, Kim DI, Huh D, Hwang IK. Antioxidant activity and physicochemical characteristics of tangerine peel tea prepared with Citrus unshiu cultivated in Cheju. *Korean J Food Cookery Sci* 2005; 21 (3) : 354-359
- 43) Oh HS, An YS, Na IS, Oh MC, Oh CK, Kim SH. Inhibition of n-nitrosodimethylamine formation of extracts from citrus seeds. *Korean J Food Cookery Sci* 2003; 19 (5) : 640-646
- 44) Jung SJ, Lee JH, Song HN, Seong NS, Lee SE, Baek NI. Screening for antioxidant activity of plant medicinal extracts. *J Korean Soc Appl Biol Chem* 2004; 47 (1) : 135-140
- 45) Jayaprakasha GK, Patil BS. In vitro evaluation of the antioxidant activities in fruit extracts from citron and blood orange. *Food Chemistry* 2007; 101: 410-418
- 46) Lim HK, Yoo ES, Moon JY, Jeon YJ, Cho SK. Antioxidant activity of extracts from Dangyuja (*Citrus grandis* Osbeck) fruits produced in Jeju Island. *Food Sci Biotechnol* 2006; 15 (2) : 312-316