

유자의 화학적 특성 및 아질산염 소거작용

신정혜¹ · 이준열¹ · 주종찬¹ · 이수정² · 조희숙² · 성낙주^{2*}

¹창신대학 호텔조리제빵과

²경상대학교 식품영양학과 · 농업생명과학연구원

Chemical Properties and Nitrite Scavenging Ability of Citron (*Citrus junos*)

Jung-Hye Shin¹, Jun-Yeal Lee¹, Jong-Chan Ju¹, Soo-Jung Lee²,
Hee-Sook Cho² and Nak-Ju Sung^{2*}

¹Dept. of Hotel Curinary & Bakery, Changshin College, Masan 630-522, Korea

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

Abstract

The chemical properties and nitrite scavenging ability were analyzed which on a citron (*Citrus junos*) of 4 kinds purchased in different regions [Namhae (I, II), Tongyoung and Koheung] in Korea. Four kinds of organic acids were determined. Citric acid contents in flesh and peel of citron were $10.2 \pm 0.14 \sim 17.7 \pm 0.17$ g/100 g. The organic acid content was the highest in citron purchased from Koheung. Total mineral content in citron was in a range of 2,844.3~4,022.4 mg/100 g, the potassium content was the highest in the range of $1,332.4 \pm 2.31 \sim 2,308.5 \pm 3.25$ mg/100 g. The major free amino acid from citron were proline, asparagine and glutamic acid. And the highest in peel of citron purchased from Tongyoung by 326.9 mg/100 g. However, the kinds and contents of chemical components in citron were somewhat different among various regions. The electron donating ability using DPPH method of citron juice was more than 80.0% at the concentration of 0.1~0.2% and it was stronger by increased the juice concentration in the reaction mixture. SOD-like activity showed $10.2 \pm 0.50 \sim 20.1 \pm 0.77\%$ at the concentration of 0.01~0.2%. The nitrite scavenging ability was pH and sample concentration dependent. It was the highest at the pH 1.2 and more than 73% in 0.1~0.2% citron juice. On the contrary in all concentration of added citron juice lower than 27% at pH 4.2.

Key words: citron (*Citrus junos*), electron donating ability, nitrite scavenging ability

서 론

현대 의학의 발달로 인간의 평균 수명은 급격히 증가하였으나 각종 공해에 따른 생활 환경조건의 악화와 생활패턴 및 식습관의 변화 등에 기인하는 암, 심장병, 당뇨병 등 성인병의 증가는 건강장수를 방해하는 주요 요인으로 지적되고 있다(1). 특히, 개인의 건강과 질병은 그들의 식생활에서 얻어지는 각종 영양소의 균형성 및 건강관리에 크게 의존하고 있으므로 현대인의 건강 지향적인 성향은 식생활에 관심이 집중되고 있다(2). 이러한 관심이 기능성 식품에 대한 중요성을 강조하게 됨에 따라 천연 식물류를 이용한 건강식품의 생산이 다양해졌으며(3), 또한 이들 식물류에 함유된 생리적 효능이 밝혀짐에 따라 천연물로부터 항산화제의 개발(4)과 식품, 의약품 및 화장품 등에 널리 이용되고 있다(5). 또한 식물성 원료는 식습관과 관련이 높은 성인병 예방에 효과가

있는 다양한 활성물질이 함유되어 있으므로 이들을 이용한 기능성 식품의 개발은 중요한 의의가 있다고 볼 수 있다.

운향과 감귤류속(*Citrus*)에 속하는 유자(citron, *Citrus junos*)는 상록관목으로서 양쯔강 상류가 원산지로 한국, 중국 및 일본 등지에서 재배되고 있으며 우리나라에 전해진 시기는 확실하지 않다(6). 유자나무는 일반 감귤에 비해 내한성 및 내건성이 강하여 겨울철 온난한 지역에서 재배가 가능하므로 우리나라에서는 대부분이 남부지역인 제주도, 남해, 고흥, 장흥, 통영, 거제 등 남해안 일대에서 재배되고 있다(7). 국내의 유자 생산량은 해마다 증가되고는 있으나 수확기간이 짧고 저장성이 낮기 때문에 소비는 생산량의 증가에 미치지 못하고 있는 실정이다.

유자에 관한 연구로서는 이미 1970년~1980년대에 걸쳐 일반성분, 아미노산, 유리당, 유기산 등의 수확시기에 따른 분석이 이루어져 있으며(3,4), 1990년대에는 유자 착즙액의

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

화학적 성분, 유자 착즙액의 제조과정에 따른 품질변화 등 유자의 가공방법에 관한 연구(8-10)가 검토되어져 있다. 2000년대에 들어서는 주로 감귤류의 기능성 및 생리활성에 관한 연구가 보고되어져 있으며(11), 국내에서 유자의 생리활성에 관한 연구로서는 Yoo와 Hwang의 연구(12)가 있을 뿐이다.

특히 최근의 식물류에 관한 연구는 주로 식원병에 의한 노화 및 암 발생의 억제와 관련한 superoxide anion radical의 소거작용, nitrosamine 생성의 전구물질인 아질산염의 분해작용에 효능이 있는 물질의 탐색에 관하여 주로 이루어지고 있다(13). 따라서 유자에 대한 연구가 지금까지 수행되어진 일반성분 및 가공방법의 측면에서 벗어나 새로운 측면에서의 건강을 위한 기능성 식품소재 및 식품첨가물로서 기능성의 모색이 필요하게 되었다. 이에 본 연구는 국내 대표 유자 산지로 알려진 남해, 고흥 및 통영에서 재배된 유자를 이용하여 이화학적 성분과 항산화능 평가 및 발암성 nitrosamine의 전구물질로 알려진 아질산염의 소거활성을 검토하였다.

재료 및 방법

재료

유자는 2002년 11월경에 국내 유자의 대표 산지인 남해(2종), 통영 및 고흥에서 수확된 것을 각각 산지로부터 구입하여 깨끗이 씻어 물기를 제거한 후 과육 및 과피로 분리하였다. 씨를 제거한 과육과 과피는 각각 -45°C 냉동고에 보관해 두며 분석용 시료로 사용하였다.

유자 착즙액은 과육을 착즙기(MP80, Braun, Czech)로 착즙하여 -45°C 이하의 냉동고에 보관해 두고 실험 직전에 3차 증류수로 희석하여 시료액 중 유자 착즙액의 첨가 농도가 0.001, 0.002, 0.01, 0.02, 0.1 및 0.2%가 되도록 조정할 것을 사용하였다.

유기산 분석

유자 과육 및 과피 각 10 g에 증류수 50 mL를 가하고 2시간 동안 추출한 후 원심분리한 상등액 25 mL에 동량의 에탄올을 가하여 5분 동안 진탕한 다음 원심분리한 상등액으로부터 에탄올을 제거하였다. Seo와 Morr(14)의 방법에 따라 메탄올, 증류수 및 0.01 N HCl로 미리 활성화시킨 sep-pak C₁₈ cartridge에 통과시켰다. Jayaprakasha와 Sakariah의 방법(15)을 응용하여 sep-pak C₁₈ cartridge를 통과한 여액을 2 N HCl로 미리 활성화시킨 양이온 교환수지(Dowex 50W \times 8, 50~100 mesh, H⁺)에 통과시킨 다음 증류수로 회수하여 총량을 50 mL로 만들어 HPLC(Pharmacia LKB LCC 2252, Sweden)로 분석하였다. 칼럼은 μ Bondapak C₁₈ 칼럼을 사용하였고, 용매는 8 mM sulfuric acid를 분당 0.8 mL로 유지시켰다. 유기산의 확인·동정은 동일조건에서 분석한 표준물질(Sigma Chemical Co., St. Louis, USA)과 머무름 시간 비교 및 동시주입을 통하여 실시하였으며 표준점

량곡선으로부터 정량하였다.

무기물 분석

무기물의 분석은 Chung 등(16)의 방법을 응용하여 분해용 플라스크에 유자 과육 및 과피 각 2 g을 취하고 진한 황산과 진한 질산을 각각 10 mL씩 차례로 가하여 hot plate상에서 무색으로 변할 때까지 분해한 후, 100 mL로 정용·여과하여 Inductively Coupled Plasma(Atom Scan 25, Thermo Jorell Ash Co., France)로 분석하였다. 이때, Approximate RF power는 1,150 W, pump rate는 100 rpm, nebulizer pressure는 30 psi, observation height는 15 mm로 하였다.

유리 아미노산 분석

Sung 등(17)의 방법에 따라 유자 과육 및 과피 각 10 g에 에탄올 150 mL를 가하여 균질화한 다음 원심분리(6,000 \times g, 10 min)하였다. 잔사에 80% 에탄올 75 mL를 가하여 2회 반복 추출한 후 상등액을 모아 농축한 후 에테르로 탈지하여 50 mL로 정용하였다. 이 액을 일정량 취하여 농축한 다음 pH 2.2 구연산 완충용액으로 10 mL로 만들어 membrane filter로 여과하여 아미노산 자동분석기(Amino acid analyzer 835, Hitachi)로 분석하였다.

DPPH에 대한 전자공여능 측정

전자공여능은 Blois(18)의 방법을 변형하여 측정하였다. 농도별로 조제된 유자 시료액 1 mL에 1×10^{-4} M DPPH(1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl)용액 3 mL를 가하여 혼합한 다음 30분간 반응시킨 후 525 nm에서 흡광도를 측정하였다. 전자공여능은 시료첨가구와 무첨가구의 흡광도 차이를 백분율로 나타내었다.

Superoxide dismutase(SOD) 유사활성 측정

Marklund와 Marklund(19)의 방법에 따라 유자 시료액 0.2 mL에 pH 8.5로 조정된 tris-HCl buffer 3 mL와 7.2 mM pyrogallol 0.2 mL를 가하여 25 $^{\circ}\text{C}$ 에서 10분간 방치한 후 1 N HCl 1 mL로 반응을 정지시킨 후 420 nm에서 흡광도를 측정하였다. SOD 유사활성은 시료첨가구와 무첨가구의 흡광도 차이를 백분율로 나타내었다.

아질산염 소거능 측정

아질산염 소거능 측정은 Kato 등(20)의 방법에 따라 1 mM 아질산나트륨 용액 1 mL에 유자 시료액 1 mL를 첨가하고, 0.1 N HCl(pH 1.2) 및 0.2 M 구연산 완충액(pH 4.2)으로 각각 반응용액을 pH 1.2 및 4.2로 조정한 다음 반응용액의 총 부피를 10 mL로 하였다. 이 용액을 37 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1시간 반응시킨 후 각 반응액 1 mL를 취하여 2% 초산용액 5 mL, 30% 초산용액으로 조제한 Griess 시약(1% sulfanilic acid:1% naphthylamine=1:1) 0.4 mL를 차례로 가하여 잘 혼합한 다음 실온에서 15분간 방치시킨 후 520 nm에서 흡광도를 측정하였다. 대조구는 Griess 시약 대신 동량의 증류수를 가하였으며, 아질산염 소거능은 시료의 첨가전·후에 잔존하는 아질산염의

백분율로써 나타내었다.

결과처리

본 실험 결과는 3번 반복 수행되었으며 실험으로부터 얻어진 결과는 평균±표준편차로 나타내었다.

결과 및 고찰

유기산 함량

유자의 과육 및 과피에 함유된 유기산은 Table 1에 나타난 바와 같이 malonic acid, malic acid, citric acid 및 succinic acid의 4종이 검출되었다. 분석된 모든 시료에서 citric acid는 $10.2 \pm 0.14 \sim 17.7 \pm 0.17$ g/100 g으로 기타 유기산에 비해 가장 높은 함량으로 정량되었으며, 특히 고흥산 유자 과육 및 과피에서 각각 17.3 ± 0.16 및 17.7 ± 0.17 g/100 g이었다. 다음으로 malonic acid는 $2.6 \pm 0.18 \sim 4.2 \pm 0.22$ g/100 g의 범위로 정량되었다. Succinic acid 및 malic acid는 일부 시료에서만 검출되었는데, succinic acid는 고흥산 유자의 과육 및 과피에서 각각 7.1 ± 0.22 g/100 g, 6.2 ± 0.18 g/100 g, 남해산 유자(II)의 과육 및 통영산 유자의 과피에서는 각각 10.3 ± 0.20 g/100 g 및 10.6 ± 0.23 g/100 g이었으며, malic acid의 경우 통영 및 고흥산 유자에서 검출되지 않았다.

감귤류의 유기산 함량은 품종이나 숙성도의 차이뿐만 아니라 나무에 달려있는 위치에 따라서도 달라질 수 있으며,

일반적으로 과실의 숙성과 더불어 그 함량이 감소된다고 알려져 있다(21). 감귤류의 유기산은 citric acid가 90% 이상으로 가장 높은 함량을 차지하며, 그 외 malic acid가 0.98~9.45% 내외, oxalic acid가 3.58% 이하로 미량 함유되어 있다고 보고되어 있다(22). Koh와 Kim(21)은 감귤류의 유기산이 품종에 따라 다소 차이는 있으나 citric acid가 75.7~96.2%로 대부분을 차지하였고 그 외 malic, oxalic, fumaric acid의 순으로 소량 함유되어 있다고 보고한 바 있다. Jung(3)은 국내산 유자의 유기산을 분석한 결과 총 8종의 유기산이 검출되었으며, 과육 중 함량이 더 많았으며, 과육 및 과피 모두 citric acid의 함량이 가장 높았다고 하였다. 본 실험결과 모든 시료에서 citric acid가 주된 유기산이며, 유기산의 종류와 함량의 차이는 재배지역의 특성 차이가 가장 큰 영향을 미치는 것으로 생각된다.

무기물 함량

유자의 과육 및 과피의 무기물을 분석한 결과 Table 2와 같이 10종의 무기물이 검출되었다. 무기물의 함량은 칼륨, 칼슘, 인, 마그네슘, 철, 나트륨 등 6종이 기타 원소에 비해서 다량으로 함유되어 있었으며, 특히 칼륨의 함량은 $1,332.4 \pm 2.31 \sim 2,308.5 \pm 3.25$ mg/100 g으로 가장 높게 정량되었다. 다음으로 그 함량이 높은 칼슘은 $485.5 \pm 1.99 \sim 816.6 \pm 1.40$ mg/100 g의 범위였으며 남해산 유자 2종 모두에서 과피에 800 mg/100 g 이상으로 여타 시료에 비해 그 함량이 높았다.

Table 1. Content of organic acid in citron from various regions

(g/100 g)

Samples		Organic acids			
		Malonic acid	Malic acid	Citric acid	Succinic acid
Namhae (I)	Flesh	$3.3 \pm 0.32^{1)}$	9.6 ± 0.21	10.2 ± 0.14	-
	Peel	3.7 ± 0.25	- ²⁾	13.5 ± 0.15	-
Namhae (II)	Flesh	4.2 ± 0.22	8.5 ± 0.12	12.8 ± 0.18	10.3 ± 0.20
	Peel	3.7 ± 0.24	-	16.0 ± 0.19	-
Tongyoung	Flesh	2.6 ± 0.18	-	14.0 ± 0.12	-
	Peel	3.6 ± 0.20	-	12.3 ± 0.15	10.6 ± 0.23
Koheung	Flesh	3.9 ± 0.21	-	17.3 ± 0.16	7.1 ± 0.22
	Peel	2.6 ± 0.17	-	17.7 ± 0.17	6.2 ± 0.18

¹⁾Each value represents mean of triplicates.

²⁾Not determined.

Table 2. Content of mineral in citron from various regions

(mg/100 g)

Samples	Namhae (I)		Namhae (II)		Tongyoung		Koheung	
	Flesh	Peel	Flesh	Peel	Flesh	Peel	Flesh	Peel
Fe	$110.1 \pm 1.21^{1)}$	448.4 ± 1.22	130.6 ± 2.01	120.3 ± 1.25	90.1 ± 2.23	372.3 ± 3.35	75.8 ± 1.23	93.7 ± 3.21
Na	88.5 ± 2.15	125.7 ± 1.25	101.6 ± 1.23	121.5 ± 2.21	105.5 ± 2.89	136.8 ± 2.68	83.4 ± 2.13	73.7 ± 2.45
Mg	254.8 ± 1.35	189.8 ± 1.32	301.1 ± 2.12	218.8 ± 2.35	235.9 ± 2.13	186.7 ± 2.59	235.3 ± 2.35	163.0 ± 3.36
K	$1,985.5 \pm 4.23$	$1,332.4 \pm 2.31$	$2,133.3 \pm 3.01$	$1,643.4 \pm 3.05$	$2,308.5 \pm 3.25$	$1,736.9 \pm 3.89$	$2,250.9 \pm 3.22$	$1,715.6 \pm 4.12$
Ca	645.2 ± 2.31	816.6 ± 1.40	778.7 ± 0.98	805.1 ± 2.23	723.7 ± 2.56	760.4 ± 2.67	676.4 ± 2.35	485.5 ± 1.99
Mn	2.5 ± 1.22	2.7 ± 1.29	2.0 ± 1.12	1.3 ± 0.85	2.3 ± 0.87	1.5 ± 0.82	2.0 ± 1.25	0.8 ± 0.95
Cu	1.1 ± 2.14	3.4 ± 1.33	2.4 ± 1.85	6.5 ± 1.25	1.0 ± 0.78	3.1 ± 0.23	1.1 ± 1.12	3.0 ± 0.45
Zn	3.7 ± 1.20	4.4 ± 0.28	3.9 ± 2.21	4.4 ± 2.13	7.8 ± 1.02	3.4 ± 1.33	5.6 ± 1.78	5.6 ± 1.24
P	477.4 ± 2.15	340.7 ± 1.30	504.8 ± 2.12	314.0 ± 1.24	542.1 ± 2.56	333.8 ± 1.25	489.8 ± 1.25	297.3 ± 2.35
Al	5.4 ± 2.13	12.9 ± 1.23	4.8 ± 2.34	12.1 ± 2.05	5.5 ± 2.89	9.4 ± 2.35	6.2 ± 2.35	6.1 ± 2.64
Total	3,574.2	3,277.0	3,963.2	3,246.9	4,022.4	3,544.3	3,826.5	2,844.3

¹⁾Each value represents mean±SD of triplicates.

총 무기물 함량은 과육이 과피보다 높은 함량으로 정량되었으며, 특히 통영산 유자과육에서 4,022.4 mg/100 g으로 가장 높았고, 고흥산 유자과피에서 2,844.3 mg/100 g으로 가장 낮았다.

Song 등(22)은 제주산 감귤류의 과피와 과즙내 무기물을 분석한 결과 칼륨의 함량이 가장 높게 정량되었다고 하였는데 이는 본 실험의 결과와 일치하였으나, 과육과 과피 중의 무기물 함량은 과피가 과육에 비해 약 3.5~5.8배 정도 높은 함량으로 본 실험과는 상반된 결과였다. 또한 감귤류 중 무기물 함량은 과육에서 칼륨>나트륨>인>칼슘>마그네슘>황의 순으로 함유되어 있고, 외국산 감귤류에 비해서 칼륨 함량은 낮고 칼슘과 마그네슘의 함량이 높다고 한 보고도 있다(23).

유리아미노산 함량

산지별 유자의 주요 유리아미노산 함량은 Table 3과 같다. 통영산 유자의 경우 과피층 총 유리아미노산 함량은 326.9 mg/100 g으로 과육에 비해 약 1.8배 높은 함량으로 정량되었으나, 남해산 유자(I)는 오히려 과육(180.9 mg/100 g)의 총 유리아미노산 함량이 과피에 비해서 약 1.9배 높은 함량이었다. 남해산 유자(II)와 고흥산 유자에서는 과육 및 과피의 유리아미노산 함량이 비슷하였다. 산지에 따라 유리아미노산의 총 함량에 약간의 차이는 있으나, proline, asparagine, aspartic acid 및 glutamic acid가 다량 함유되어 전체의 59.5~74.5%를 차지하였다. 이에 비하여 isoleucine, phenylalanine 및 lysine은 그 함량이 낮았으며 남해산 유자와 통영산 유자 과피에서는 전혀 검출되지 않았다.

Jeong 등(9)은 고흥산 유자를 착즙방법을 달리하여 유리

아미노산의 함량을 분석한 결과 24.0~32.42 mg/100 g이었으며 이 중 aspartic acid, glutamic acid, proline, arginine 및 serine 등이 전체 유리아미노산 함량의 70~81%를 차지하였는데, 이와같은 함량의 차이가 착즙방법 때문이라고 보고하였다. 본 실험에서 분석된 유자의 유리아미노산 함량은 상기의 연구결과와 비교해 볼 때 상당히 높은 함량으로 정량되었는데, 착즙방법의 차이뿐 아니라 품종의 개량화, 산지에 따른 재배조건에 상이함 등에 기인된 결과라 생각된다.

유자 착즙액의 전자공여능

산지별 유자 착즙액을 3차 증류수로 희석하여 농도를 조절된 시료액으로 DPPH를 이용한 유리라디칼 소거효과를 측정된 결과는 Table 4에 나타내었다. 유자 착즙액의 전자공여능은 희석비율이 증가하여 시료액의 농도가 낮아질수록 감소하는 경향을 나타내었다. 0.1 및 0.2% 농도의 산지별 시료액 첨가시 80% 이상의 전자공여능을 나타내었으며, 0.01 및 0.02% 시료액 첨가시에는 11.1±0.78~22.5±0.77%의 전

Table 4. Electron donating abilities of citron juice from various regions (%)

Concentrations	Samples			
	Namhae (I)	Namhae (II)	Tongyoung	Koheung
0.001	2.1±0.16 ¹⁾	3.0±0.41	3.0±0.33	1.5±0.16
0.002	3.8±0.45	4.3±0.17	3.1±0.29	2.2±0.40
0.01	11.2±0.81	12.6±0.57	12.5±0.52	11.1±0.78
0.02	20.2±0.50	20.7±0.63	21.6±0.87	22.5±0.77
0.1	80.2±0.83	84.1±0.29	83.8±0.42	82.8±0.52
0.2	85.8±0.65	86.4±0.65	86.1±0.86	87.0±0.82

¹⁾Each values are mean±SD of triplicates.

Table 3. Content of free amino acid in citron from various regions (mg/100 g)

Amino acids	Namhae (I)		Namhae (II)		Tongyoung		Koheung	
	Flesh	Peel	Flesh	Peel	Flesh	Peel	Flesh	Peel
Phosphoserine	2.6±0.41 ¹⁾	3.1±0.19	2.7±0.35	3.2±0.94	-	6.6±0.82	3.0±0.34	4.7±0.77
Urea	- ²⁾	-	-	-	-	17.2±0.55	-	-
Aspartic acid	16.0±2.01	2.6±0.98	14.8±1.10	5.3±1.03	13.9±1.58	6.8±1.02	17.6±3.05	5.0±1.04
Threonine	0.1±0.04	-	1.1±0.09	-	-	4.5±0.72	1.6±0.14	-
Serine	9.7±1.10	5.0±0.98	8.9±1.12	8.1±0.99	9.7±1.59	11.6±2.01	10.8±2.03	0.8±0.42
Asparagine	44.7±3.78	10.9±1.24	40.4±3.25	-	41.6±2.43	77.0±2.14	43.9±3.20	83.8±2.75
Glutamic acid	12.8±1.23	3.8±0.56	11.9±1.35	30.8±2.54	12.2±1.02	12.4±1.35	15.8±2.01	3.2±0.99
Proline	60.7±3.68	43.3±3.12	58.4±3.24	83.3±2.15	67.3±2.45	98.2±2.17	66.7±2.69	77.6±2.45
Glycine	0.9±0.23	0.6±0.12	0.7±0.15	1.1±0.14	-	3.8±0.72	1.4±0.89	1.1±0.29
Alanine	7.9±1.98	6.1±2.32	6.1±2.04	9.4±1.56	8.4±1.45	18.5±2.45	7.9±2.75	12.6±2.16
Valine	1.3±0.98	-	1.0±0.35	-	-	4.9±1.23	2.0±0.25	1.9±0.47
Isoleucine	-	-	-	-	-	2.9±0.78	1.3±0.68	-
Leucine	1.2±0.56	-	-	-	-	5.1±0.95	2.2±0.43	2.4±0.56
Phenylalanine	-	-	-	-	-	3.4±0.99	1.7±0.41	-
Amino-n-butyric acid	12.3±1.24	4.9±0.89	14.1±2.04	9.3±0.97	11.0±2.45	11.3±2.68	15.0±2.99	8.9±1.97
Ethanolamine	-	-	0.9±0.22	2.1±0.14	-	3.1±0.88	1.2±0.81	2.8±0.96
Ammonium chloride	8.2±1.11	10.4±1.24	8.4±1.35	18.2±2.45	19.1±2.78	26.9±2.27	12.0±1.56	19.0±2.47
Lysine	-	-	-	-	-	1.9±0.21	1.1±0.19	-
Hydroxylysine	2.5±1.13	3.1±1.48	1.7±0.59	5.5±1.24	2.9±0.53	10.8±2.24	5.8±1.42	3.8±1.47
Total	180.9	93.8	171.1	176.3	186.1	326.9	211.0	227.6

¹⁾Each value represents mean±SD of triplicates.

²⁾Not determined.

전자공여능을 보였다. 0.001 및 0.002% 농도의 모든 시료에서는 5% 이하의 효과만 나타났으며, 산지에 따른 뚜렷한 차이는 보이지 않았다.

전자공여능은 phenolic acids와 flavonoids 등 페놀성 물질에 의한 항산화 작용의 지표이며 환원력이 큰 물질일수록 전자공여능이 높아진다고 보고되어져 있다(24). 순무 추출물의 전자공여능 실험결과에서도 추출물의 농도가 높을수록 전자공여능이 상승하였으며 그 이유로서 순무에 함유된 폴리페놀성 물질에 의한 환원력 때문이라고 보고된 바 있다(25). Kim 등(26)은 0.1% 농도의 감귤껍질 추출물을 이용하여 전자공여능 실험을 행한 결과 15.8%로 나타났으며 유효 성분은 ascorbic acid라고 하였다. Hesperidin 및 naringin과 이들의 aglycone 형태인 hesperetin 및 naringenin이 감귤류의 전자공여능을 나타내는 주된 물질이라고 한 보고도 있다(11). 즉, hesperidin과 naringin은 인체 장내의 당분해 효소에 의해 가수분해를 받아서 그들의 aglycon 형태인 hesperetin 및 naringenin으로 각각 전환되어 흡수된 후 생체내에서 생리활성을 나타낸다(26). 본 실험에서 유자의 전자공여능은 이들 시료에 존재하는 페놀화합물, hesperidin 및 naringin의 상호작용으로 추정하여 볼 수 있다.

유자 착즙액의 SOD 유사활성

Pyrogallol의 자동산화 반응을 이용하여 유자 시료액의 SOD 유사활성을 측정된 결과는 Fig. 1과 같다. SOD 유사활성은 시료액의 농도가 증가할수록 상승하였으며, 0.01~0.2%의 농도에서 $10.2 \pm 0.50 \sim 20.1 \pm 0.77\%$, 0.001~0.002% 농도에서는 10.0% 이하의 활성이 나타났다. 남해산 유자(II)에서 SOD 유사활성이 다소 높았으나 산지에 따른 두드러진 차이는 보이지 않았다.

0.1% 농도의 감귤껍질 추출물을 이용한 SOD 유사활성은 8.4%의 효과가 나타나 시료에 함유된 환원성 물질인 ascorbic acid에 기인한 것으로 보고되어 있다(26). 이와 같이 식물

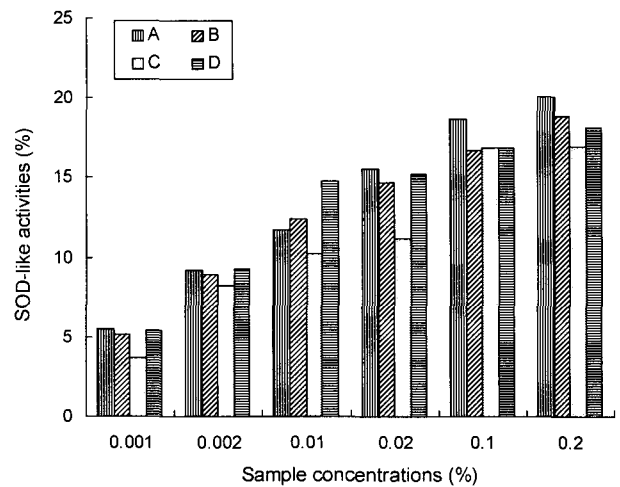


Fig. 1. Superoxide dismutase-like activities of citron juice from different area.

A: Namhae I, B: Namhae II, C: Tong-young, D: Koheung.

류 추출물에는 superoxide anion radical을 소거시킬 수 있는 flavonoids, polyphenols, tannin, carotene, α -tocopherol, ascorbic acid 등의 물질이 함유되어 있다고 알려져 있다(27). SOD 유사활성 물질은 SOD와 유사한 기능을 하는 저분자 물질로 대부분이 phytochemical에 속하고 superoxide의 반응성을 억제하여 생체를 보호하며 SOD 유사활성을 지니는 식물류의 섭취로 인하여 인체내에서 superoxide를 제거함으로써 노화억제 및 산화적 장애의 방어효과를 기대할 수 있다고 보고되고 있다(28).

유자 착즙액의 아질산염 소거능

pH 1.2와 4.2의 반응용액에서 산지별 유자 시료액의 아질산염 소거능을 측정하였다. Fig. 2에 나타난 바와 같이 pH의 감소에 따라 아질산염 소거능이 높게 나타났다. pH 1.2의 반응용액에서 아질산염 소거능은 시료의 농도가 증가할수록 상승하였으며, 0.1%의 시료액 첨가구에서 $73.0 \pm 0.76 \sim$

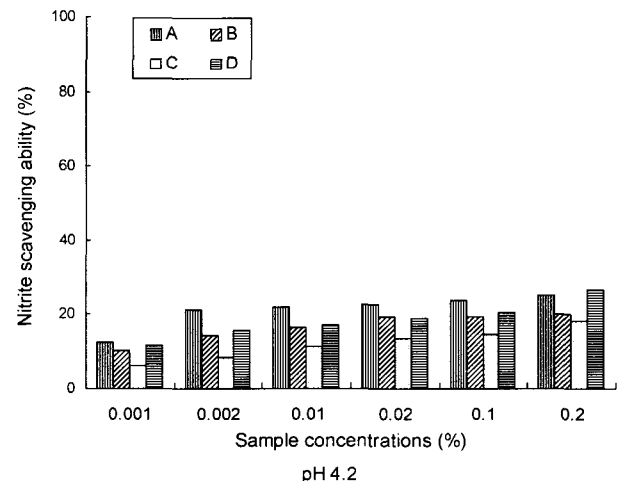
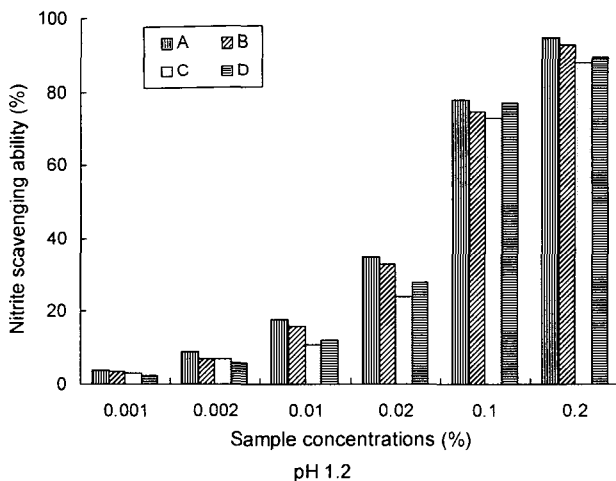


Fig. 2. Nitrite scavenging ability of citron juice from different area in pH 1.2 and 4.2.

A: Namhae I, B: Namhae II, C: Tongyoung, D: Koheung.

78.0±0.65%, 0.2%의 시료액 첨가구에서 88.4±0.82~95.0±1.17%의 아질산염 소거능을 나타내었으나 0.02% 이하의 시료 농도에서는 35% 이하로 아질산염 소거능이 감소되었다. pH 4.2의 반응용액에서 아질산염 소거능은 모든 시료액 첨가구에서 27% 이하로 낮았으며, 남해산 유자(I)에서 12.3±0.52~25.2±0.98%로 아질산염 소거능이 가장 높게 나타났다.

상기의 결과는 Lee 등(29)의 식물류 추출물의 아질산염 소거능이 pH 1.2에서 가장 우수하였다는 연구결과와 일치하였으며, 감귤껍질 추출물의 아질산염 소거능이 pH 1.2에서 19.0%였다는 보고(26)에 비해서 유자의 아질산염 소거능은 상당히 우수한 것으로 나타났다. Song 등(30)은 자몽, 레몬, 금귤, 밀감 및 오렌지 주스를 이용하여 pH 2.5의 반응용액에서 아질산염 소거능을 측정할 결과 모든 시료 첨가구에서 50% 이상의 소거능을 보였으며, pH 4.2의 반응용액에서 5 mL의 오렌지 주스 첨가시 86.1%의 아질산염 소거능이 나타나 시료에 존재하는 ascorbic acid, 페놀 화합물의 작용이라고 보고하였다. 식물류 추출물은 전반적으로 열수추출물에서 아질산염의 소거능이 높은 것으로 보고되고 있다(13). 따라서 유자의 섭취는 아질산염을 소거시킴으로써 일상의 식사에서 노출될 수 있는 발암성 nitrosamine의 생성억제에도 효과를 나타낼 수 있을 것으로 판단된다.

요 약

대표적인 유자 산지인 남해(I, II), 통영 및 고흥에서 유자를 구입하여 과육 및 과피로 각각 분리한 후 이화학적 성분 및 아질산염 소거능을 측정하였다. 4종의 유기산이 검출되었으며, citric acid의 함량은 10.2±0.14~17.7±0.17 g/100 g이었으며, 고흥산 유자의 과육 및 과피에서 각각 17.3±0.16 g/100 g, 17.7±0.17 g/100 g으로 가장 높게 정량되었다. 무기물은 산지에 따른 차이가 작았으며, 칼륨의 함량이 1,332.4±2.31~2,308.5±3.25 mg/100 g으로 가장 높았다. 유리아미노산은 proline, asparagine, glutamic acid가 비교적 높게 함유되어 있었으며 통영산 유자 과피에서 총 326.9 mg/100 g으로 가장 높게 정량되었다. 유자 착즙액의 전자공여능은 시료액의 농도가 증가함에 따라 상승하였으며 0.1~0.2% 농도의 산지별 시료액 첨가시 80.0% 이상의 효과가 나타났다. SOD 유사활성은 0.01~0.2%의 시료농도에서 10.2±0.50~20.1±0.77%였다. 아질산염 소거능은 pH 1.2에서 0.1~0.2% 시료액 첨가구에서 모두 73% 이상의 아질산염 소거능을 나타내었으나, pH 4.2에서는 모든 시료액 첨가구에서 27% 이하로 낮았다.

문 헌

1. Chung HY, Kim HB. 2000. *In vitro* studies on the superoxide scavenging activities, the cytotoxic and immunomodulating effects of thirteen kinds of herbal extracts. *Korean*

J Food Sci Technol 32: 699-705.

2. Ham YK, Kim SW. 2004. Protective effects of plant extracts on the hepatocytes of rat treated with carbon tetrachloride. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 33: 1246-1251.

3. Jung JH. 1974. Studies on the chemical compositions of citrus junos in Korea. *J Korean Agric Chem Soc* 17: 63-80.

4. Lee HY, Seog HM, Nam YJ, Chung DH. 1987. Physico-chemical properties of Korean mandarin orange juices. *Korean J Food Sci Technol* 19: 338-345.

5. Jeong JW, Lee YC, Jung SW, Lee KM. 1994. Flavour components of citron juice as affected by the extraction method. *Korean J Food Sci Technol* 26: 709-712.

6. Jeong JW, Lee YC, Lee KM, Kim IH, Lee MS. 1998. Manufacture condition of oleoresin using citron peel. *Korean J Food Sci Technol* 30: 139-145.

7. Doosan World Encyclopedia CD-ROM 1996.

8. Lee YC, Kim IH, Jeong JW, Kim HK, Park MH. 1994. Chemical characteristics of citron (*Citrus junos*) juices. *Korean J Food Sci Technol* 26: 552-556.

9. Jeong 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.

10. Jeong JW, Park KJ, Jung SW, Kim JH. 1995. Changes in quality of citron juice by storage and extraction conditions. *Agric Chem Biotechnol* 38: 141-146.

11. Cha JY, Cho YS. 2001. Biofunctional activities of citrus flavonoids. *J Korean Soc Agric Chem Biotechnol* 44: 122-128.

12. Yoo KM, Hwang IK. 2004. *In vitro* effect of Yuza extracts on proliferation of human prostate cancer cells and anti-oxidant activity. *Korean J Food Sci Technol* 36: 339-344.

13. Kim SM, Cho YS, Sung SK. 2001. The antioxidant ability and nitrite scavenging ability of plant extracts. *Korean J Food Sci Technol* 33: 626-632.

14. Seo A, Morr CV. 1984. Improved high-performance liquid chromatographic analysis of phenolic acids and isoflavonoids from soybean protein products. *J Agric Food Chem* 32: 530-533.

15. Jayaprakasha GK, Sakariah KK. 2002. Determination of organic acids in leaves and rinds of *Garcinia indica* (Desr.), by LC. *J Pharm Biomed Anal* 28: 379-384.

16. Chung MJ, Shin JH, Lee SJ, Hong SK, Kang HJ, Sung NJ. 1998. Chemical compounds of wild and cultivated horned rampion, *Phyteuma japonicum* Miq. *Korean J Food & Nutr* 11: 437-443.

17. Sung NJ, Kim JG, Lee SJ, Chung MJ. 1997. Changes in amino acid contents of low-salt fermented small shrimp during the fermentation. *J Inst Agri & Fishery Develop Gyeongsang Nat'l Univ* 16: 1-10.

18. Blois MS. 1958. Antioxidant determination by the use of a stable free radical. *Nature* 26: 1199-1200.

19. Marklund S, Marklund G. 1974. Involvement of superoxide anion radical in the oxidation of pyrogallol and a convenient assay for superoxide dismutase. *Eur J Biochem* 47: 468-474.

20. Kato H, Lee IE, Chuyen NV, Kim SB, Hayase F. 1987. Inhibition of nitrosamine formation by nondialyzable melanoidins. *Agric Bio Chem* 51: 1333-1338.

21. Koh JS, Kim SH. 1995. Physicochemical properties and chemical compositions of citrus fruits produced in Cheju. *Agric Chem Biotechnol* 38: 541-545.

22. 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.

23. Yang CB, Park H, Kim ZU. 1967. Studies on the chemical composition of citrus fruits in Korea (I) - The chemical composition of main varieties. *J Korean Soc Agric Chem Biotechnol* 8: 29-37.
24. Kang YH, Park YK, Lee GD. 1996. The nitrite scavenging and electron donating ability of phenolic compounds. *Korean J Food Sci Technol* 28: 232-239.
25. Park YK, Kim HM, Park MW. 1999. Physicochemical and functional properties of turnip. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 28: 333-341.
26. Kim SM, Cho YS, Sung SK. 2001. The antioxidant and nitrite scavenging ability of waste resource extracts. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 30: 589-593.
27. Ameer B, Weintraub R, Johnson J. 1995. Metabolism of naringin and hesperidin. *Clin Pharmacol Ther* 57: 186-190.
28. Kuramoto T. 1992. Development and application of food materials from plant extract such as SOD. *Fd Process* 27: 22-23.
29. 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.
30. 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.

(2004년 12월 22일 접수; 2005년 2월 21일 채택)