

韓國產 柑橘類의 化學成分에 關한 研究 (Ⅲ)

主要 柑橘 品種別 遊離 amino acid, 糖 및 pectin 含量에 關하여

朴 薰 · 梁 且 範 · 金 載 勳* · 李 春 寧*

農村振興廳 植物環境研究所 · 晉州農科大學 · *서울大學校 農科大學

(1968年 1月 30日 受理)

Studies on the Chemical composition of Citrus fruits in Kroea (Ⅲ)

On the free amino acids, sugars and pectin content in main Varieties

H. Park, C.B. Yang, Z.U. Kim*, C.Y. Lee*

Institute of Plant Environment · Jinju Agricultural College
College of Agriculture Seoul National University.*

SUMMARY

A survey of the free amino acids and free sugars in the juice of fourteen citrus varieties was made by means of paper chromatography and the pectin content in the rind was detected. The results of the survey are summarized as follows.

1) Sixteen aminoacids detected in fourteen varieties under the condition of this study were distributed with different frequency as follow.

Proline, gamma-amino-butyric acid, alanine, valine, serine, glutamic acid, aspartic acid (in 14 varieties), lysine(12), leucine threonine(11), isoleucine(10), arginine(9), glycine(6) β -alanine(4) asparagine(3) unknown(2).

2) Proline, gamma-amino-butyric acid were mostly abundant in all varieties and alanine was next in the amount.

3) The varieties in the decreasing order of number of amino acids contained were C. grandis madow C. leiocarpa (14 acids), C. sulcata, C. hassaku, native citron, Fortunella japonica(13) C. grandis heiko, C. Tamurana iyo, C. nobilis(12) C. reticulata C. junos(11) C. natsudaikai(10) C. miyakawa unshiu, C. ohali unshiu(9).

4) The varieties which appear to contain all essential amino acids(6 acids)detected were C. grandis madow C. grandis heiko, C. sulcata, C. Tamurana iyo, C. hassaku and native citron, and C. natsudaikai, C. unshiu were the least (1-3 acids).

5) Glucose, fructose, sucrose and maltose were detected in all varieties.

6) The pectin content in the rind ranged from 8.64% F.W.(C. junos) up to 17.0% for C. grandis madow and the mean was $11.63 \pm 2.69\%$.

緒 言

Amino acid는 營養上 重要함은 周知의 事實로서 알. 大豆를 비롯한 豆穀類 및 이들의 加工品 其他, 醱酵 食品에 對한 amino acid에 關하여 研究된바가 적지않으나 果實類에 關한 研究는 매우 稀少하다.

外國에서도 柑橘 果汁中 amino acid 및 糖에 關하여 調査 研究된바가 많으나^(7,11,13,15,16,10) 주로 他 果實과 比較하여 數個의 柑橘 品種을 對象으로 했을 뿐이다. 柑橘에 對하여는 특히 pectin 物質에 關하여 研究된바가^(6,12,14) 많은데 그중에서도 McCready 等⁽¹⁾이 pectin 源으로 柑橘 加工廢物의 重要性을 提示하여 資源 開發에 貢獻한바 있음을 特記할 수 있다.

著者等은 濟州 및 南海沿岸의 柑橘 生産 發展에 同調하여 果皮 및 落果의 利用加工과 果汁의 品質

Table 1. Citrus varieties used

Sample No.	Varieties
1	宮川早生温州 Citrus miyakawa unshiu Mark.
2	尾張温州 Citrus ohali unshiu Mark
3	椪 橘 Citrus reticulata Blanco.
4	伊 豫 柑 Citrus Tamurana Hort ex Tanakaiyo
5	三 寶 柑 Citrus sulcata Takahashi.
6	金橘子(마루메로) Citrus leiocarpa Hort. ex. Tanaka.
7	Washington Navel Citrus nobilis Lour.
8	夏 橘 Citrus natsudaidai Hayata.
9	八 朔 Citrus hassaku Y. Tanaka.
10	麻豆文旦 Citrus grandis Osbeck f. Buntan Hayata Madow.
11	平戸文旦 Citrus grandis Osbeck f. Buntan Hayata Heiko.
12	大 柚 子 Citrus junos Sieb.
13	酸 橘 Native Citron.
14	丸實金柑 Fortunella japonica Swingle.

等に 關한 基礎 資料를 얻기 위하여 濟州産 14 個 主要 品種의 果汁中 遊離糖과 amino acid 및 果皮中 pectin 을 調査하였기 이에 報告 하는 바이다.

實 驗

1) 供試品種

前報⁽²⁾에서 使用한 14 個品種(Table 1)의 收穫期 果實을 品種當 6~10 個를 取해 試料로 하였다.

2) 分析方法

(1) 試料의 部製

果肉과 果皮를 分離하고 果肉에서는 種實을 除去 하여 各 100 g 을 採取하여 이에 95% 煮沸 ethanol 300 ml 를 加하였다. 냉각후 Waring blender 로 5 分間 磨碎하여 最終 Alcohol 濃度가 70% 되게 400ml 로 만들었다. 이液 20 ml 를 採取 Buchner funnel 에 여과하여 70% alcohol 20 ml 씩 3 回 洗滌후 증류수로 닦아 약 100 ml 로 한것을 Rotary evaporator 에서 alcohol 을 除去하고 Dowex 50 W-X 4 resin column^(13,17,18) (200~400 mesh)을 通過시켜 amino acid 를 分離한다.

溶出液을 다시 Dowex 1-×10 resin column(200-400 mech)에 通過시켜, 有機酸을 分離하고 통과된 溶出液은 Rotary evaporator 에서 減壓농축시켜 5 ml 로 하여 糖試料로 使用하였다.

Dowex 50 W-×4 column 에 吸着 amino acid 는 1N-NH₄OH 로 溶離시켜 Rotary evaporator 로 50~100 ml 로 될때 까지 減壓濃縮하며 active carbon 으로 色素를 除去하고 0.3N-Ba(OH)₂ 로 微알카리性으로 하고 다시 減壓濃縮하여 10% H₂SO₄ 로 pH 6.5⁽¹⁷⁾로 조절하고 생성된 침전을 여과후 12 ml 로

만들어 이를 amino acid 試料로 하였다.

(2). Paper chromatography 에 依한 amino acid 및 遊離糖類의 同定

a. 遊離 amino acid 의 同定

上記 供試 amino acid 溶液을 30×30 cm Toyo No, 51 A. 濾紙 및 Whatman No 1. 濾紙에 200 入를 spotting 하였다. 別紙에 15 種의 standard amino acid 溶液(2 mg/10 ml~5 mg/10 ml)을 各 25 入씩 spotting 하여 18~21°C 에서 BuOH:HAc H₂O=4:1:1(v/v) 展開溶媒⁽¹⁾로 12~15 時間 1 次 展開後 실온에서 乾燥後 phenol:H₂O=3:1(v/v) 0.5% HAc 含有 展開溶媒⁽¹⁾로 暗所에서 16~20 時間 2 次 展開하였다.

發色劑는 0.5% ninhydrin acetone 液⁽¹³⁾을 使用하여 80°C oven 에서 10 分間 乾燥發色시켜 standard 와 比較하여 同定하였다.

b. 遊離糖의 同定

上記 供試 糖液을 15×60 cm Toyo No. 50 濾紙에 2 入씩 spotting 하였으며 同여지에 9 個의 標準糖液 (5 mg/10 ml)을 各 10 入씩 spotting 하여 BuOH:HAc:H₂O=4:1:5 溶媒⁽⁵⁾ (上層: 展開液, 下層: 飽和用)로 16~18°C 에서 24 時間씩 一次元下降 3 回 多重展開 하였다. 發色劑로는 AgNO₃-acetone 溶液⁽⁶⁾(飽和 AgNO₃. 0.1 ml 溶液을 acetone 20 ml 에 희석하여 白沈이 없어질때 까지 물을加함)에 錫 酸 乾조후 0.5 N-NaOH-Ethanol 液을 spray 하여 標準糖과 比較 同定하였다.

(3) 果皮中의 pectin 의 定量⁽³⁾⁽⁹⁾

上記 95% 煮沸 alcohol 에 浸漬한 果皮를 약 20g 取하여 通風 乾燥器中에서 70°C 에서 乾燥시켜

mortar로 곱게 粉粹하여 무게를 달아 圓筒 濾紙에 넣고 alcohol-benzene (1:1)⁽³⁾ 液으로 10時間 Soxhlet 抽出 장치로 脂肪을 除去하고 물로 Beaker에 옮겨 煮沸湯浴中에서 15分間 放置한다.

熱水로 洗滌 濾過하고 그 殘渣에 0.5% 蓆酸암몬 液 20 ml를 加하여 85°C에서 30分間 放置 熱水 洗滌하여 上記濾液과 合하여 250 ml가 되게한다. 이 液 50 ml를 取하여 N/10 HCl-95% alcohol 液을 150 ml 加하여 數時間 放置 pectin을 침전 시킨다. 濾過殘渣를 熱湯으로 녹여 N/100 NaOH 50 ml를 加하여 24時間 放置後 1 N-HCl 25 ml를 加하고 5分後 25 ml의 1 M CaCl₂를 加하여 1時間 放置 하였다가 5分間 沸시켜 pectin 酸 칼슘침전을 Cl 反應이 없을때까지 濾過세척 100°C에 건조秤量 하였다

結果 및 考察

濟州産 柑橘 14 個 品種의 收穫期, 果汁中 遊離 amino acid에 關하여 調査한 結果는 Table 2와 같

고 標準 amino acid와 品種別 amino acid의 paper Chromatogram은 Fig 1, Fig. 2에서 보는바와 같다.

本試驗 條件下에서 調査한 柑橘中의 總遊離 amino acid 數는 16 個로서 그中 threonine, valine, leucine, isoleucine, arginine, lysine의 6 個가 必須 amino 酸 이 었고 夏橘과 Washington navel에서 同一한 值 (1次 0.153, 2次 0.591)를 갖는 Unknown이 있었다. Table 3은 外國에서의 調査結果로서 이것에 依하면 Silber⁽¹³⁾는 22種을 Kawamura⁽⁷⁾는 10 Socrates⁽¹⁵⁾는 11 個를 報告하여 本 試驗의 結果는 이들數의 中間에 位置한다. Kawamura⁽⁷⁾는 必須 amino acid가 2 個 Socrates⁽¹⁵⁾는 5 個, Silber⁽¹³⁾는 9 個 存在한다고 하였다. Table 2의 數字는 spot의 크기를 比較한 것으로 proline, γ -amino butyric acid는 거의 모든 品種에서 크게 나타났으며 다음이 alanine으로 6 個 品種에서 크게 나타났다. Silber의 경우 量이 많은것은 γ -amino butyric 이고 그다음

Table 2 Amino acids of 14 varieties

No. of Sample	Varieties	Amino acids													No. of acids per variety		
		Aspartic	Asparagine	Serine	Glutamic	Glycine	Threonine	Alanine	β -Alanine	γ -NH ₂ -Butyric	Valine	Leucine	Isoleucine	Proline		Arginine	Lysine
1	C. miyakawa unshiu Mark.	1	1	1	1			1	1	2	1			2			9
2	C. ohali unshiu Mark	1		1	1		1	1		3	1	1		3			9
3	C. reticulata Blanco	1		2	1	1		1		2	1	1	1	2			11
4	C. Tamurana Hort. ex. Tanaka iyo	1		1	1		1	2		2	1	1	1	2	1	1	12
5	C. sulcata Takahashi	1		1	1	1	1	1		2	1	1	1	2	1	1	13
6	C. leiocarpa Hort ex. Tanaka.	1	1	1	1		1	1	1	3	1	1	1	2	1	1	14
7	C. nobilis Lour.	1		1	1		1	1	1	2	1			2	1	2	12
8	C. natsudaikai Hayata	1		1	1		1	2		3	1			2	1	1	10
9	C. hassaku Y. Tanaka.	1		1	1	1	1	2		2	1	1	1	2	1	2	13
10	C. grandis Osbeck f. Buntan Hayata Madow	1		1	1	1	1	2	1	3	1	1	1	2	1	1	14
11	C. grandis Osbeck f. Buntan Hayata Heik	1		1	1		1	2		2	1	1	1	2	1	1	12
12	C. junos Sieb.	2		1	1		1	1		1	1	1	1	1	1		11
13	Native citron.	1		2	1	1	1	1		1	2	1	1	3	1	1	13
14	Fortunella japonica Swingle.	1	1	1	1	1		2		1	1	1	1	2	1	1	13
No. of variety per acid.		14	3	14	14	6	11	14	4	14	14	11	10	14	9	12	2

valine, glutamic의 順으로 γ -amino butyric acid는 類似하나 valine과 glutamic acid는 反對이다.

우리나라 産은 proline이 많은 것이 특징이라 하겠다. serine이 酸橘과 椪橘에서 많았고 aspartic acid는 大柚子에서만 특히 많았는데 大柚子에서도 가장 많은 amino acid였다.

14 個 品種에 있어서의 amino acid의 出現頻도를

보면 proline, γ -amino butyric, alanine, valine, serin, glutamic acid, aspartic acid (14 品種) > lysine(12) > leucine, threonine(11) > isoleucine(10) > arginine(9) > glycine(6) > β -alanine(4) > asparagine(3) > 으로 7 種의 amino acid가 모든 供試 品種에 含有되고 가장 적게 分布되어 있는 것은 asparagine과 β -alanine으로 3,4 個 品種에서만 含有되었다. 이와같은 分布

는 Talbe 3에서의 分布와 유사한 경향을 보인다. 品種別 含有 amino acid 數의 크기를 보면 麻豆文旦, 金柑子, (14 個 amino acid) > 三寶柑, 八朔, 酸橘, 丸實金柑(13) > 平戶文旦, 伊豫柑, Washington navel(12) > 椛橘, 大柚子(11) > 夏橘(10) > 宮川早生 温州, 尾張温州(9)의 順으로 麻豆와 金柑子가 14 種 amino acid 를 含有하여 가장 많고 温州가 가장 적어서 宮川과, 尾張의 두개가 다 9 個로 가장 적었다.

1 個 品種當 含有 amino acid 數를 보면 Silber⁽¹³⁾의 orange 에서의 14 個가 가장 컸으며 本試驗에서도 이를 넘지 못하였다. 品種別 含有 必須 amino acid 의 數를 보면 麻豆, 平戶, 三寶, 伊豫, 八朔, 金柑子, 酸橘(6) > 大柚子, 丸實金柑(5) > Washington

Fig 1. Paper chromatogram of standard amino acids.

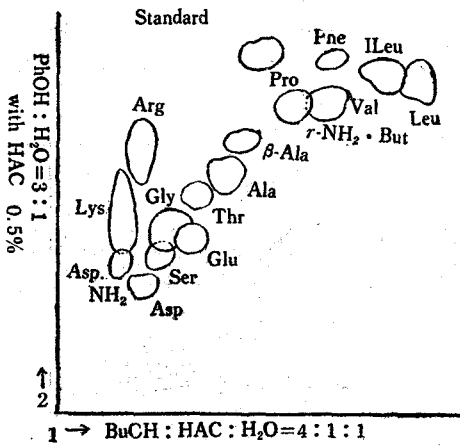
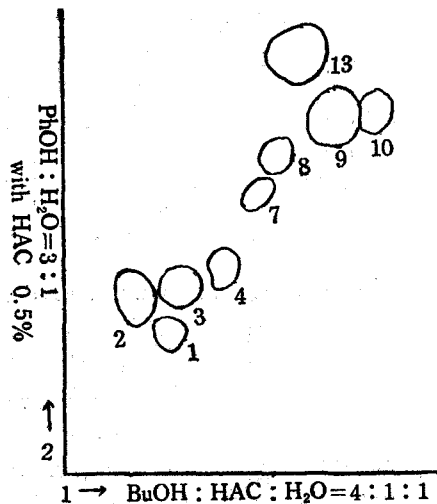
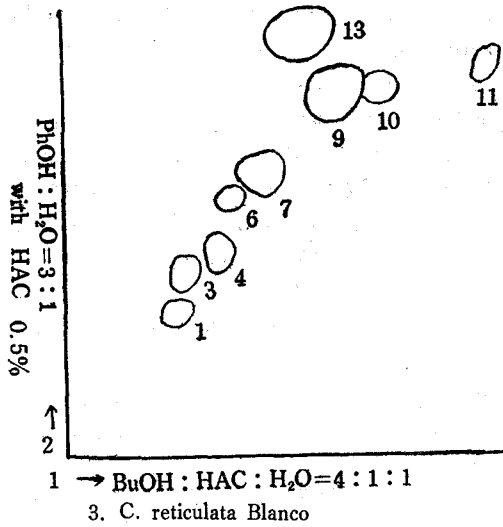


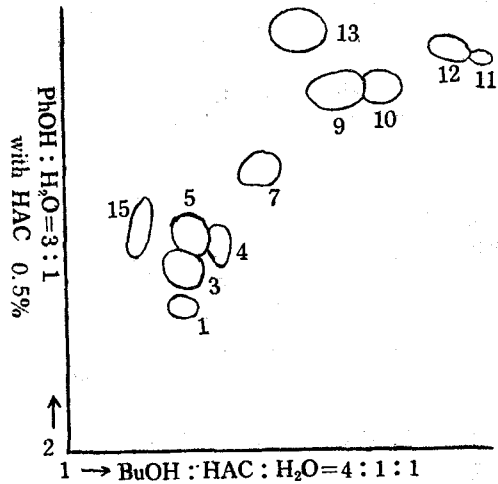
Fig 2 Paper chromatogram of samples. 1. C Miyakawa unshiu Mark



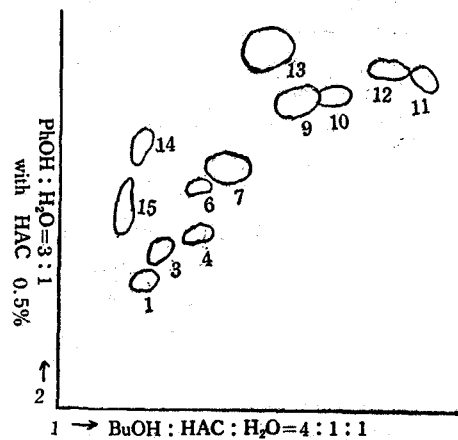
2. C ohali unshiu Mark



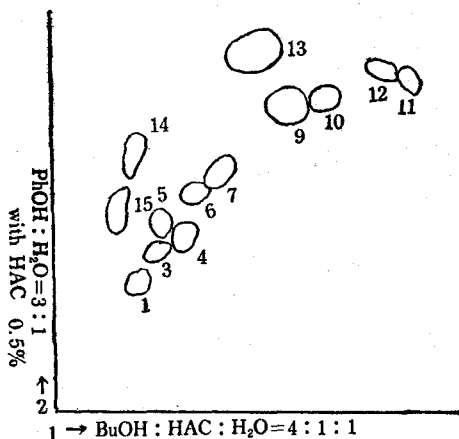
3. C. reticulata Blanco



4. C. Tamurana Hort. Tanaka iyo

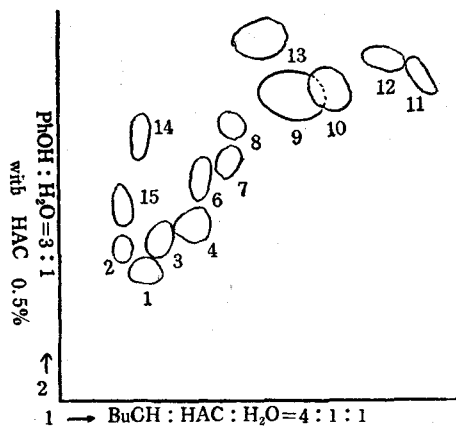


5. *C. sulcata* Takahashi

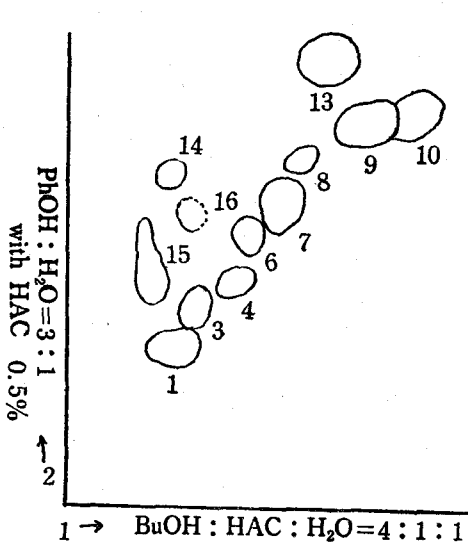


7. *C. nobilis* Lour

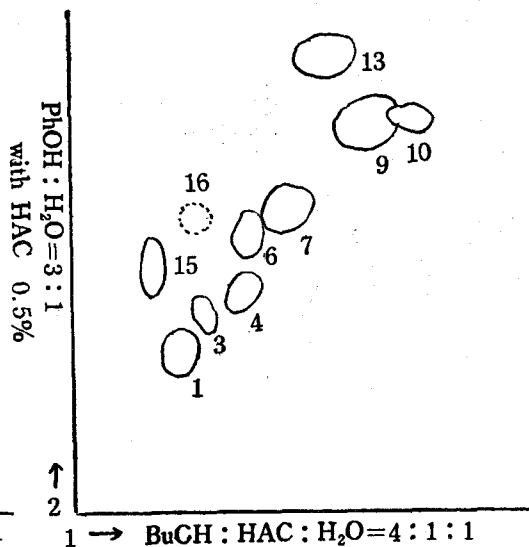
6. *C. leiocarpa* Hort. ex. Tanaka



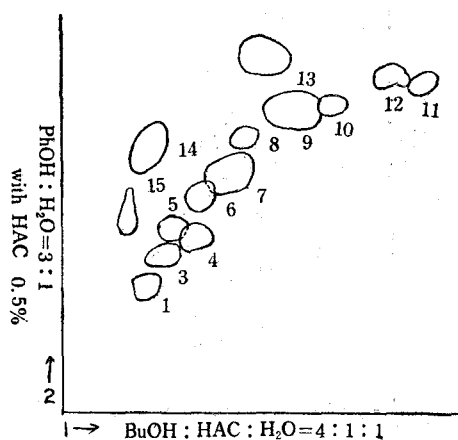
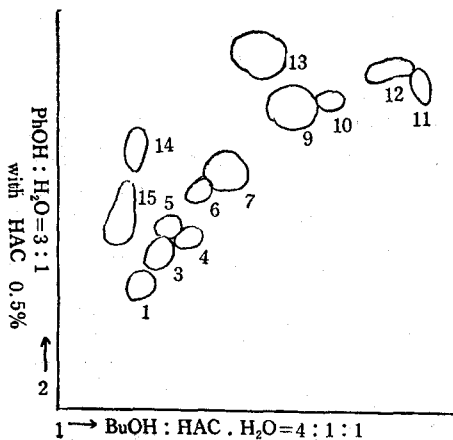
8. *C. natsudaoid* Hayata



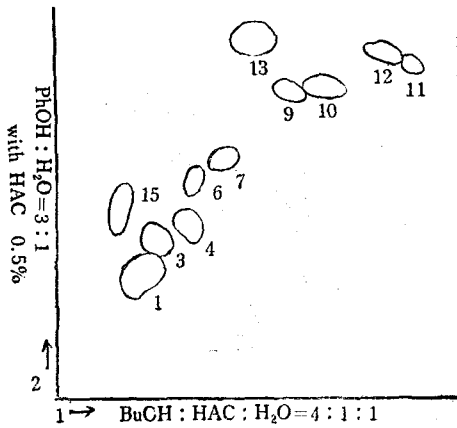
9. *C. hassaku* Y. Tanaka



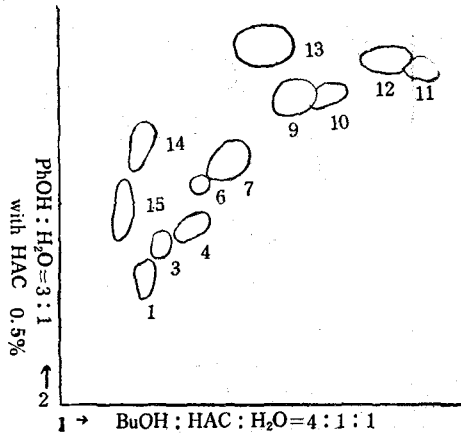
10. *C. grandis* Osbeck f. Buntan Hayata madow



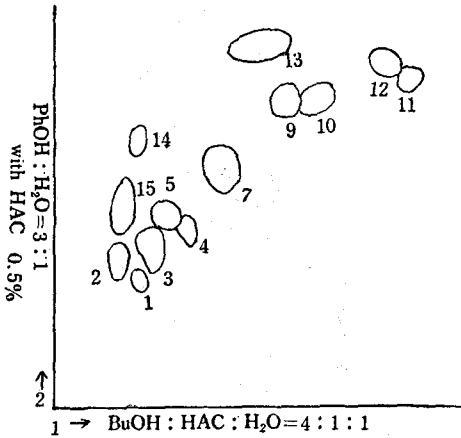
11. *C. grandis* Osbeck f Buntan Hayata Heiko



12. *C. junos*. Sieb



13. Native Citron



14. *Fortunella japonica* Swingle

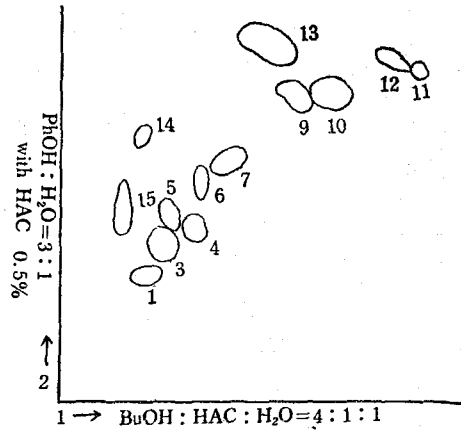
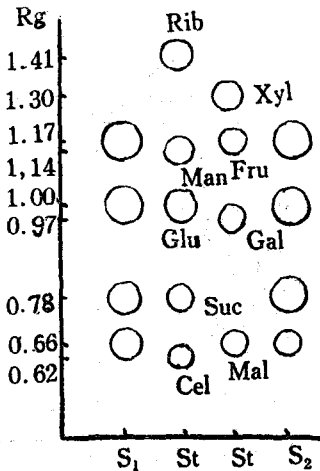


Fig. 3 Paper chromatogram of Sugars



novel, 椛橘(4) > 夏橘, 尾張(3) > 宮川(1)의 順으로 결판인 7個 品種이 모두 6個의 必須 amino acid 를 含有하고 있어서 Table 3에서 보면 最高로 Silber⁽¹³⁾의 경우 orange 하나에서만 6個인것에 比較하면 우리나라 産이 상당히 좋은 結果라 하겠다. Kawamura⁽⁷⁾는 温州와 夏橘에서 tryptophan 과 arginine의 2個의 必須 amino acid 存在를 報告하였는데 本試驗의 結果에서도 夏橘과 温州에서 1~3 個로 가장적은것은 類似한 傾向인데 amino acid는 다른 것들로 threonine, alaline, lysine, leucine 이었다.

우리나라 産 夏橘과 宮川早生温州에서 isoleucine 과 leucine 이 나타나지 않는것도 Kawamura⁽⁷⁾의 報告와 一致한다.

Fig. 3은 果汁中の 遊離糖을 標準糖과 함께 paper

Table 3. Amino acids detected by others

Amino acid	Year		Silber ¹⁴				
	1953		1959				
	Orange Lemon Mandarin	Lemon W.N. Orange	Unshiu Natsud- aidai	Orange	Ruby Redgrape fruit	Temple Orange	White grape-fruit
Asparagine	+	+	+	1		1	
Aspartic acid	+	+	+	2			
Glutamic acid	+	+	+	1	2	2	3
Serine	+	+	+				
Threonine	+	+		1	1	2	
Alanine	+	+	+	1	2	2	1
Proline	+	+	+	2	1	2	
γ-Amino butyric acid				2	3	2	2
Valine	+	+		2	2	2	
Phenylalanine	+	+			1		
Leucine	+			1	1	1	1
Lysine	+			1		2	
Glycine			+	2	1	2	
Arginine			+	2			
Glutamine					1		1
Tryptophan			+				
β-alanine			+	1			1
Iso-leucine				2	2		1
α-amino butyric acid					1		
Methionine					1		
α-amino adipic acid						1	
D Jenkolic						1	1
Ethanolamine						1	1
Histidine							2
No of amino acid detected	11	9*	10	14	13	13	10

* found in all varieties

chromatography 法으로 分別 同定한 結果를 나타낸 다. 14 個 모든 品種에서 同一하게 glucose, fructose, sucrose, maltose 의 4 個 糖이 含有 되었으며 이들 spot 의 크기는 glucose 와 fructose 가 크고 sucrose 와 maltose 가 약간 적었으며 品種間에는 差異가 認定되지 아니하였다.

前報⁽²⁾의 結果로 보면 還元糖의 含量이 非還元糖 보다 적은것으로 보아 非還元糖에 比하여 還元糖 spot 가 큰것은 量的 關係와는 別로 關聯되지 않는 것 같다.

夏橘과 温州와 citrus limon 에서 glucose, fructose, sucrose 를 同定한 Kawamura⁽⁷⁾의 結果는 Nomura⁽¹¹⁾의 結果와 같은데 本試驗에서는 maltose 가 同定 되었고 Srivastava⁽¹⁰⁾는 Citrus nobilis 와 Citrus sinensis 에서 glucose, fructose, maltose, sucrose 의 4 個 遊離糖을 同定하였는데 Citrus nobilis 에 Washington navel 이 屬하는 것으로 本試驗의 結果와 一

致하였다.

Table 4는 丸實金柑을 除外한 13 個品種의 果皮 中の pectin(calcium pectate)含量을 生果皮 무게와 乾果皮무게 및 生果實 무게에 對하여 表示한 것이다.

pectin 含量順位는 麻豆> 宮川> Washington navel 八朔> 伊豫> 酸橘> 尾張> 金柑子> 平戸> 夏橘> 並橘> 三寶柑> 大柚子로 生果皮 當 麻豆가 最高로 17.0%이고 大柚子가 8.64%로 가장 낮으며 平均値는 11.6%로 田中⁽⁴⁾의 10%와 비슷한 結果이다.

乾果皮當으로 換算하면 平均 42.5%로 상당히 높 으며 McCreedy⁽¹⁰⁾가 지적한바와 같이 pectin 의 좋은 資源이 될것이며 田中⁽⁴⁾은 柑橘 pectin 이 食品 工業用에 극히 良質의 것이라고 하였다. 落果의 利用面에서는 生育各期の pectin 含量이 重要할 것이며 통조림 廢物의 利用으로는 各部位別 pectin 含量이 重要할것인데 이에 關하여는 앞으로 더욱 調査

Table 4. 品種別 Pectin 含量

(Calcium pectate, %)

品 種	生果皮重	乾果皮重	生果實重
官川早生温州	16.42	56.68	3.94
尾張温州	11.27	48.83	2.82
椛 橘	8.91	25.66	2.26
伊 豫 柑	11.59	41.02	4.58
三 實 柑	8.69	32.13	4.06
金 橘 子	11.22	41.74	3.11
Washington Navel	13.04	43.00	3.19
夏 橘	9.34	41.85	3.13
八 朔	12.85	44.99	4.52
麻豆文旦	17.00	66.90	6.47
平戸文旦	10.98	42.22	4.18
大 柚 子	8.64	35.64	3.40
酸 橘 均	11.28	32.40	4.14
平 均	11.63	42.53	3.83
	±2.69	±10.77	±1.06
最 高	17.00	66.90	6.47
最 低	8.64	25.66	2.26

하여야 할 것이다.

McCready⁽¹⁰⁾는 통조림 廢物中 pectin 含量이 calcium pectate 로 3~4% 라고 하였던바 이는 本試驗 生果重當의 平均 pectin 含量과 類似하다. 前報⁽²⁾에서 보면 우리나라 柑橘類의 平均果皮率이 33%인바 果皮의 効果의 利用面에서 pectin 은 重要한 位置를 차지할것으로 생각된다. 특히 pectin 含量이 最高인 麻豆文旦은 果皮率이 38%로서 生果當 6.5%가 Pectin 으로서 가장 좋은 pectin 源이 될 것이다.

끝으로 本試驗에 있어 끝까지 分析에 協助를 다한 趙南熙君에게 감사하는 바이다.

要 約

濟州産柑橘 14 品種의 果汁中 遊離 amino 酸과 糖을 paper chromatography 로 分別 同定하고 果皮中의 pectin 含量을 調査한 結果는 다음과 같다.

1) 本試驗 條件下에 14 個品種中에서 同定된 16 個 amino 酸과 그 出現頻度는 아래와 같다. proline, γ -amino butyric acid, alanine, valine, serine, glutamic acid, aspartic acid(14 個品種) lysine(12) leucine threonine(11) isoleucine(10) arginine(9) glycine(6) β -alanine(4) asparagine(3) unknown(2).

2) proline 과 γ -amino butyric acid 가 모든 品種

에서 含量이 가장 많았으며 alanine 이 그다음 이었다.

3) 品種別 含有 아미노 酸數는 麻豆, 金柑子(14 個酸), 三實柑, 八朔, 酸橘, 丸實金柑(13), 平戸文旦, 伊豫柑, Washington Navel(12) 椛橘, 大柚子(11)夏橘(10) 官川早生温州, 尾張温州(9)의 順이다.

4) 同定된 6 個 必須 amino 酸은 7 個 品種에 모두 含有되어 있으며 夏橘과 温州는 1~3 個로 가장 적었다.

5) 果汁中 遊離糖은 glucose fructose sucrose maltose 로 14 個 品種에서 同一하였다.

6) pectin 의 含量은 麻豆에서 生果皮當 17.0%로 가장크고 大柚子가 8.64%로 가장 낮으며 平均値는 11.63±2.69%였다.

參 考 文 獻

1. 金載勳: 本誌 6, 91(1965)
2. 朴薰, 金泳燮, 金載勳: 本誌 9 (1968)
3. 實驗農藝化學(東京大學)上卷 9 135(1961)
4. 田中長三郎: 柑橘の研究(養賢堂) p 382(1936)
5. Block, R.J. et al; Manual of paper chromatography and paper electrophoresis(1958) Academic press, New York
6. Egami, F; J. Chem. Soc. Japan 73, 539(1952)
7. Kawamura, S; Bull Hort. Div. Tokai-Kinski Agr. Exp. Sta. No 1, 225(1952)
8. Macrae, H.F. et al; J. Agr. Food Chem. 11, 174(1963)
9. McCollock, R.J.; Agr. Ind. Chem. 337(1952)
10. McCready, R.W. et al; Economic Botany 8 29 (1954)
11. Nomura, D. et al; J. Ferm. Tech. 30 417(1952)
12. Rouse, A.H.; Food Tech. 7 360 (1953)
13. Silber, R.L.; Food Research 25 675(1960)
14. Sinclair, W.B.; Food Research 25 148(1960)
15. Socrates, A.; Conserve e deriv. agrumari (palermo) 2 178(1953)
16. Srivastava, I.H.C.; J. Sci. Ind. Research(India) 12 B, 363 (1953)
17. Stevenson, F.J. Methods of Soil Analysis Agronomy No. 9 p 2(1965)
18. Tadaaki Yamashita et al; Soil Sci & plant nutrition. 12, 220(1966)
19. Townsley, P.M. et al; Food Research 18 522 (1953)