

## 가온재배한 한라봉 감귤의 성분분석

김화선<sup>1</sup> · 이상협 · 고정삼

제주대학교 생명공학부, <sup>1</sup>남부농업기술센터

### 'Physicochemical Properties of *Hallabong* Tangor(*Citrus Kiyomi* × ponkan) Cultivated with Heating

Hwa-Sun Kim<sup>1</sup>, Sang-Hyup Lee and Jeong-Sam Koh

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

<sup>1</sup>South Agricultural Development and Technology Center, Seogwipo 697-943, Korea

#### Abstract

Physicochemical properties of *Hallabong* Tangor (*Citrus Kiyomi* × ponkan) cultivated in heated greenhouse were investigated. Moisture contents of *Hallabong* and M16A (a variant species of *Hallabong*) were 87.42% and 88.12%, total sugar were 8.01% and 7.81%, and acid contents were 1.09% and 0.99%, respectively. Vitamin C content of *Hallabong* was 72.01 mg/100 g that was higher than *Citrus unshiu*. Potassium content of M16A was 938.33 mg/kg, while *Hallabong* was 1369.33 mg/kg. The contents of inorganic elements in a decreasing order were K > Ca > P > Mg > Na in *Hallabong*, and K > P > Ca > Mg > Na in M16A. Sucrose in *Hallabong* and M16A were 3.60% and 4.36%, respectively, which is half of total free sugars. Fructose and glucose *Hallabong* and M16A were 2.22% and 1.90%, 1.94% and 1.65%, respectively. Citric acid in *Hallabong* and M16A was 82.32% and 69.88%, respectively among total organic acids. The content of malic acid was higher in M16A, compared to *Citrus unshiu*. Hesperidin and narirutin were identified main flavonoids.

**Key words** : *Hallabong* tangor, citrus, analysis, physicochemical property

#### 서 론

1972년에 일본 농림수산성 과수시험장에서 청견(*Citrus kiyomi*)과 ponkan(*C. reticulata*)의 교잡종으로 육성된 부지화(不知火)는 1990년대 초반에 일부 독농가와 농업연구기관의 시범사업으로 국내에 도입된 후 1998년에 상품명으로 한라봉(*Hallabong* Tangor)으로 부르게 되었다. 다른 감귤류에 비하여 재배가 까다롭고 품질이 항상 일정하지 않는 독특한 성질을 가지고 있다. 맛이 있는 감귤을 선호하는 소비자의 기호에 맞아 재배면적이 급속히 늘어났다. 제주에서는 온주밀감 다음으로 한라봉 생산량이 많으며, 조기 출하를 위한 가온재배와 더불어 주로 비가림 시설에서 재배되고 있다. 한라봉 재배면적은 2001년에 486 ha에서 2004년에는 1,101 ha로 매년 급속히 증가하였으며, 생산량도 2001

년에 3,901톤에서 2004년에는 13,363톤으로 매년 70% 이상 증가하였다(1). 이에 따라 품질이 떨어진 한라봉의 부분별 한 출하는 급속한 가격하락을 유발하여 품질등급화의 필요성이 크게 인식되고 있다. 2005년에 제주도조례로서 한라봉의 품질규격을 정하고 있으나, 저자 등에 의해 가온 재배한 한라봉의 품질특성에 대한 결과를 발표하였으나(2) 성분 분석 등의 연구보고가 아직까지 거의 발표된 바 없는 실정이다. 이에 따라 국내에서 재배되고 있는 한라봉과 개량품종인 M16A에 대한 품질표준화를 위한 성분분석에 대한 연구가 시급한 실정으로, 우선 가온 재배한 한라봉의 성분 분석을 수행하였다.

#### 재료 및 방법

#### 시 료

2005년 2월 20일부터 가온하기 시작한 제주특별자치도

<sup>†</sup>Corresponding author. E-mail : jskoh@cheju.ac.kr,  
Phone : 82-64-754-3343, Fax : 82-64-756-3351

농업기술원 농업연구센터(서귀포) 시험포장에서 재배한 한라봉을 수확 적기인 12월 20일을 중심으로 2주 간격으로 나무의 중간 부위에 달린 중간 크기의 감귤을 선정하여 분석시료로 하였다(2). 관행수확시기에는 나무 전체에 달린 감귤을 수확하여 크기 및 중량별 분포도를 조사하였으며, 한라봉의 품질특성을 고려하여 평균값을 나타내고자 3~5개의 과일에서 일부씩을 골고루 혼합하여 분쇄한 다음 분석시료로 사용하였다. 분석시료로 사용한 감귤은 육성 초기에 일본에서 도입된 부지화(Hallabong) 품종으로 탕자 대목에 접목한 성년기인 12년생 나무였으며, 그리고 일본에서 바이러스 내성품종으로 육종하여 보급되고 있는 M16A 품종은 6년생 나무에 달린 시료를 사용하였다.

#### 물리화학적 특성

한라봉의 물리화학적 특성은 과육이 손상되지 않게 껍질을 벗긴 후 착즙기(DH-850, Kaiso, Korea)를 이용하여 지름이 0.4~0.6 mm인 체망을 통과시켜 착즙한 후 분석시료로 사용하였다. 과즙의 가용성고형물과 산 함량은 당산분석장치(NH-2000, Horiba, Japan)을 이용하여 측정하였다. 산 함량은 0.1 N NaOH 적정법으로도 측정하여 당산분석장치와의 값을 비교하여 보정하였다. pH는 pH meter(A102-0031, Sentron, Netherlands)로 엑스분 함량은 여과한 착즙액 20 mL를 중량병에 취하여 105°C에서 증발시켜 남은 증발 잔유물을 백분율로 나타내었다. 가용성고형물과 산 함량의 비를 당산비(Brix/Acid ratio)로 나타내었다. 총당은 시료를 0.1 N HCl로 3시간동안 비등수욕에 가수분해 시킨 후 0.1 N NaOH로 중화하여 여과시킨 여액을 Somogy-Nelson법(3)으로 정량하였다. 비타민 C는 시료 10 g을 5% metaphosphoric acid 50 mL를 가한 후 마쇄하여 감압여과하고, 찌꺼기는 소량의 물로 세척하여 추가로 추출하여 여과지(Whatman No. 6)로 여과한 후 hydrazine 비색법에 따라 500 nm에서 흡광도(UV-1601 Spectrophotometer, Shimadzu, Japan)를 측정하였다. 표준품은 ascorbic acid(Sigma Co., USA)를 사용하였다(4). 한라봉의 과피색도는 각각 다른 3부위에 대하여 색차계(Colorimeter, JP7200F, Japan)를 이용하여 측정한 후 평균값으로 하였다. 시료를 60°C에서 예비건조한 후 과육을 분쇄한 다음 AOAC법(4)에 따라 조지방, 회분, 조섬유를 분석하였고, 조단백질은 Gerhardt total nitrogen analyzer (Vapodest 45, Germany)로 분석하였다.

#### 무기물

무기성분은 시료 1 g을 100 mL 분해용 flask에 넣고 진한 HNO<sub>3</sub> 5 mL를 가한 후 180~200°C에서 가열 건조시킨 후 냉각하여 분해액(HNO<sub>3</sub> : H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : HClO<sub>4</sub>) 10 mL를 가하여 200°C, 1시간 30분 동안 분해시켰다. 이를 다시 250°C, 1시간 30분 동안 분해시킨 후 냉각하여 뜨거운 증류수를 가해 50 mL mass flask에 정량한 후 여과(Whatman No. 6)하여

ICP Atomic Emission Spectrophotometer(JY panorama, Jobin Yvon, France)로 분석하였다(5).

#### 유기산 및 유리당

유리당과 유기산 분석은 착즙액을 증류수로 100배 희석한 후 0.2 µm millipore filter를 이용하여 여과한 후 HPLC(Waters 2690, USA)을 이용하여 분석하였다. 유기산 분석에서의 column은 Prevail™ organic acid 3 µm, 4.6×150 mm(Alltech)를 사용하였으며, mobile phase는 25mM KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>(pH 2.5)를 0.4 mL/min로 하여 UV 210 nm에서 996 Photo Diode Array로 검출하였다. 유리당 분석용의 column은 Prevail™ carbohydrate 5 µm, 4.6×250 mm를 사용하여 acetonitrile : water (70:30)을 0.8 mL/min로 하여 ELSD 2000로 검출하였다. 유리당 표준품은 fructose, glucose, sucrose(Simga Chemical Co., USA)을 사용하였으며, 유기산 표준품은 oxalic acid, malic acid, citric acid(Simga Chemical Co., USA)를 사용하였다.

#### Flavonoid

Flavonoid 분석은 한라봉의 껍질과 과육을 분리한 후 동결건조한 다음 마쇄한 분말을 추출용 시료로 사용하였다. 분말화된 시료 1 g을 취하여 20% DMF methanol (n,n-dimethylformamide : methanol = 20 : 80)용액 20 mL씩을 가하여 1시간동안 sonication한 후 60°C에서 1시간 추출한 후 여과하여 껍질은 100 mL, 과육은 50 mL flask에 정용한 후 희석하여 0.2 µm millipore filter로 여과하여 HPLC(waters 2690, USA)로 분석하였다(6). Flavonoid 표준품으로는 narirutin(Extrasynthese, 02100910, France)과 hesperidin(Simga Chemical Co., USA)을 DMSO(dimethylsulfoxide : methanol = 2 : 3)에 용해하여 표준액으로 사용하였다. 분석 조건은 Capcell pak C<sub>18</sub> UG120 5 µm 4.6 × 250 mm(Shiseido) column을 사용하여 0.1% phosphoric acid와 acetonitrile/methanol (50 : 50)의 용매를 0.9 mL/min로 하여 phosphoric acid를 0~10분에는 69~62%로 10~30분에는 62~30%, 35~36분에 30~69%로 하여 gradient를 조성한 후 UV 280 nm에서 분석하였다.

## 결과 및 고찰

#### 물리화학적 특성

한라봉감귤의 일반성분은 Table 1에서 보는 바와 같이 수분 함량은 한라봉이 87.42%, 그리고 M16A가 88.12%으로 과즙량이 한라봉에 비하여 많았으며, 총당은 한라봉에서 8.01%, 그리고 M16A가 7.81%이었다. 한라봉주스의 물리화학적 성질은 Table 2에서 보는 바와 같다. M16A가 한라봉에 비하여 가용성고형물이 낮은 편이었으나 산 함량이

Table 1. Proximate constituents of *Hallabong* flesh

|           | (% )      |             |             |               |           |           |
|-----------|-----------|-------------|-------------|---------------|-----------|-----------|
|           | Moisture  | Total sugar | Crude fiber | Crude protein | Crude fat | Ash       |
| Hallabong | 87.42±0.7 | 8.01±0.7    | 0.17±0.02   | 0.45±0.02     | 0.12±0.03 | 0.30±0.07 |
| M16A      | 88.12±0.6 | 7.81±0.6    | 0.16±0.03   | 0.47±0.03     | 0.13±0.02 | 0.29±0.04 |

떨어져 당산비는 오히려 높아 기호성을 나타내는 것으로 보인다. 비타민 C 함량은 한라봉이 72.01 mg/100g, 그리고 M16A가 68.01 mg/100 g으로서 두 품종간에는 비슷하였으나 온주밀감 41.19~46.55(7)보다 훨씬 높았으며, 독특한 외관과 더불어 향기가 좋아 고급 과일로서 특징을 나타내는 것으로 보인다. 색깔에 있어서는 무가온 재배한 한라봉이 2월에 수확함으로써 충분한 생육기간을 유지하여 짙은 주황색을 띠는데 비하여, 본 실험에 사용한 한라봉 두 품종은 L값이 79.72~80.31, b값이 15.84~16.83으로서 조기 출하하기 위한 가온재배로 생육기간이 짧아 짙은 황색을 나타내었다. 색깔에 의한 외관이나 당산비에 따른 내용성분으로 상품성을 유지하는 데는 가온재배보다는 충분한 생육기간이 필요한 것으로 여겨진다.

Table 2. Physicochemical properties of *Hallabong* juice

|           | Soluble solids (°Brix) | Total sugar (%)        | Reducing sugar(%) | Total acid (%)      | Volatile acid(%) | pH        |       |  |
|-----------|------------------------|------------------------|-------------------|---------------------|------------------|-----------|-------|--|
| Hallabong | 12.98±0.75             | 8.01±0.7               | 4.47±0.69         | 1.09±0.1            | 0.02             | 3.07±0.07 |       |  |
| M16A      | 12.05±0.59             | 7.41±0.6               | 4.38±0.25         | 0.99±0.08           | 0.01             | 3.30±0.07 |       |  |
|           | Extract (%)            | Specific gravity(14°C) | Brix/Acid ratio   | Vitamin C (mg/100g) | Color            |           |       |  |
|           |                        |                        |                   |                     | L                | a         | b     |  |
| Hallabong | 9.82±0.56              | 0.849±0.02             | 11.89±0.95        | 72.01±3.59          | 79.72            | 6.61      | 15.84 |  |
| M16A      | 9.40±0.52              | 0.881±0.01             | 12.36±0.59        | 68.01±4.78          | 80.31            | 6.93      | 16.83 |  |

무기물

한라봉의 무기물 분석은 Table 3과 같다. 한라봉의 무기물은 P, K, Ca, Mg, Na, B, Zn, Mn, Fe, Cu, Mo 총 10종류를 분석하였으며, K가 한라봉은 1369.33 mg/100 g, M16A는 938.33 mg/100 g로 가장 많이 검출되었고, 그 다음으로 한라봉은 P, Ca, Mg, Na 순으로, M16A는 Ca, P, Mg, Na 순으로 검출되었다. 이 외의 무기물 함량에서 한라봉은 1.57~44.42 mg/kg, M16A는 1.35~40.23 mg/kg으로 미량 검출되었다. 온주밀감인 경우도 K 함량이 0.3%로 가장 많이 검출되어 한라봉과 비슷한 경향을 보였으며(8), 온주밀감의 과육 내에는 K<sub>2</sub>O > N > P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> > CaO > MgO > SO<sub>4</sub> 순으로 함유되어 있다고 보고되어(9) 한라봉의 무기물 함량과 비슷하였다.

Table 3. Mineral content of *Hallabong* flesh

|           | mg/100 g |         |       |       |       | mg/kg |      |      |       |      |
|-----------|----------|---------|-------|-------|-------|-------|------|------|-------|------|
|           | P        | K       | Ca    | Mg    | Na    | B     | Zn   | Mn   | Fe    | Cu   |
| Hallabong | 106.58   | 1369.33 | 48.35 | 55.42 | 23.55 | 44.42 | 8.18 | 2.27 | 29.40 | 1.57 |
| M16A      | 69.62    | 938.33  | 73.10 | 66.00 | 25.37 | 40.23 | 7.81 | 1.97 | 34.93 | 1.35 |

wet basis.

유리당 및 유기산

한라봉의 유리당 및 유기산 분석결과는 Table 4에서와 같다. 유리당 중에 sucrose 함량은 한라봉이 3.60%, 그리고 M16A가 4.36%로 전체 유리당의 46.46%와 55.12%를 각각 차지하고 있었다. fructose와 glucose는 한라봉과 M16A에서 각각 2.22%와 1.90%, 1.94%와 1.65%로, 전체 유리당 함량의 28.57%와 24.02%, 24.97%와 20.86%를 각각 차지하고 있었다. 한라봉과 M16A 사이에는 거의 차이가 없었고, M16A가 한라봉에 비해 sucrose 함량이 높은 반면 fructose와 glucose는 한라봉에서 높은 값을 나타내었다. 온주밀감에서의 fructose는 1.81~2.75%, glucose는 1.69~2.69%, sucrose는 3.41~4.77%(10)로서 한라봉에서도 fructose와 glucose값이 높을수록 sucrose값은 낮아짐을 알 수 있었다.

Table 4. Free sugar and organic acid of *Hallabong* juice

|           | (% )             |                  |                  |
|-----------|------------------|------------------|------------------|
|           | Fructose         | Glucose          | Sucrose          |
| Hallabong | 2.22±0.38(28.57) | 1.94±0.31(24.97) | 3.60±0.46(46.46) |
| M16A      | 1.90±0.15(24.02) | 1.65±0.11(20.86) | 4.36±0.40(55.12) |
|           | Oxalic acid      | Malic acid       | Citric acid      |
| Hallabong | 0.01±0.001(1.48) | 0.12±0.02(16.19) | 0.61±0.16(82.32) |
| M16A      | 0.01±0.002(1.56) | 0.24±0.03(28.81) | 0.58±0.03(69.88) |

( ) : total ratio

유기산 조성에서 citric acid가 한라봉과 M16A에서 전체의 82.32%와 69.88%를 각각 차지하고 있었으며, 그 함량에

서 한라봉이 0.61%, M16A가 0.58%였다. oxalic acid 함량은 두 품종간에 비슷한 값이 검출되었으나, malic acid는 M16A가 한라봉에 비해 약 2배 정도 높았다. 일반적으로 온주밀감인 경우 citric acid 함량이 1.14~1.58%로서 전체의 83.8~91.9%를 차지하는데 비하여, 특히 M16A의 경우 malic acid 함량이 온주밀감에서 0.11~0.15%(7)에 비해 매우 높은 값을 나타내어 품종에 따른 특성에서 기인하는 것으로 보인다.

### Flavonoid

한라봉 중에 flavonoid 함량은 Table 5에서 보는 바와 같다. 품종간에 다소의 차이는 있었으나 다른 감귤류와는 달리 hesperidin과 narirutin이 주로 함유되어 있었다. 이는 미숙 온주밀감의 flavonoid(11)와 농축주스와 비농축주스의 flavonoid 패턴(12)과 비슷한 결과를 보였다. flavonoid 중의 나머지 성분은 미량 검출되어 특이한 패턴을 보였다. 껍질 중에는 주로 hesperidin이 함유되어 있어서(13,14) 한라봉의 육성과정에서 온주밀감의 유전자로부터 유래된 것으로 보인다.

Table 5. Flavonoid content of Hallabong

|           | (mg/100 g) |       |            |         |
|-----------|------------|-------|------------|---------|
|           | Narirutin  |       | Hesperidin |         |
|           | Flesh      | Peel  | Flesh      | Peel    |
| Hallabong | 310.9      | 783.7 | 344.1      | 2,158.9 |
| M16A      | 268.0      | 531.8 | 231.9      | 1,303.5 |

한라봉감귤이 성분은 품종, 재배환경과 재배관리, 나무의 상태, 수확시기 등 다양한 환경조건에 따라 항상 일정하다고 볼 수 없기 때문에 성분표준화를 하는 일은 어려운 과제이다. 제주지역에서는 가온재배, 보조가온재배, 무가온재배로 크게 나눌 수 있으며, 이와 같은 재배조건에 따라 중간 크기의 표준이 되는 한라봉감귤의 성분분석 자료를 체계적으로 종합함으로써 수확 후 관리나 유통에 도움을 줄 수 있을 것으로 판단된다. 또한, 재배과정에서 불가피하게 발생하는 품질이 떨어지는 한라봉감귤의 가공이용을 위하여 기능성성분의 분석 등도 검토되어야 할 것이다.

### 요 약

가온재배한 한라봉감귤의 물리화학적 성분특성을 검토하였다. 수분 함량은 한라봉과 M16A에서 각각 87.42%와 88.12%, 총당은 8.01%와 7.81%, 산 함량은 1.09%와 0.99%이었다. 비타민 C 함량은 한라봉과 M16A에서 각각 72.01와 68.01 mg/100g으로 온주밀감에 비하여 매우 높았다. 무기물 함량 중에 K는 한라봉은 1369.33 mg/100g으로 M16A의 938.33 mg/100g에 비해 높았으며, 한라봉은  $K > P >$

$Ca > Mg > Na$ , M16A는  $K > Ca > P > Mg > Na$  순으로 높았다. 유리당 함량은 한라봉과 M16A에서 각각 sucrose가 3.60%와 4.36%로 전체의 절반을 차지하고 있으며, fructose와 glucose가 각각 2.22%와 1.90%, 1.94%와 1.65%였다. 유기산은 citric acid가 전체의 69.88~82.32%를 차지하고 있었으며, 특히 M16A의 경우 malic acid 함량이 온주밀감에 비해 매우 높은 값을 나타내었다. flavonoid 함량은 품종간에 다소의 차이는 있었으나 다른 감귤류와는 달리 hesperidin과 narirutin이 주로 함유되어 있었다.

### 감사의 글

본 연구는 2006년 농촌진흥청 지역개발과제 지원에 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

### 참고문헌

1. Nonghyup, Jeju District Center (2005) Analysis of citrus distribution and marketing, p.53
2. Lee, S.H., Kim, H.S., Lee, J.S. and Koh, J.S. (2006) Quality properties of Hallabong tangor(*Citrus Kiyomi* × ponkan) cultivated in hothouse. 13, 538-542
3. Hatanaka, C. and Kobara, Y. (1980) Determination of glucose by a modification of Somogy-Nelson method. Agric. Biol. Chem., 44, 2943-2949
4. A.O.A.C. (1995) Official methods of analysis. 16th ed., Association of official analytical chemists, Washington, D.C.
5. Seo, J.S. and Jeong E.J. (1992) A study on mineral content in processed foods in Korea. J. Korea Soc. Food Nutr. 5(2), 104-110
6. Eun, J.B., Jung, Y.M. and Woo, G.J. (1996) Identification and determination of dietary fibers and flavonoid in pulp and peel of Korea tangerine(*Citrus aurantium* var.). Korean J. Food Sci. Technol., 28, 371-377
7. Koh, J.S. and Kim, S.H. (1995) Physicochemical properties and chemical compositions of citrus fruits produced in Cheju. Korean J. Agric. Chem. Biotechnol., 38, 514-545
8. Eun, Y.S., Choi, Y.H., Kang, K.H. and Koh, J.S. (1998) Free sugar, organic acid, hesperidin, naringin and inorganic elements change of Cheju citrus fruits according to harvest date. Korean J. Food Sci. Technol., 30, 306-312.
9. Yang, C.B., Park, H. and Kim, Z.U. (1967) Studies on

- the chemical composition of citrus fruits in Korea( I). Korean J. Agric. Chem. Soc., 8, 29-37
10. Koh, J.S., Koh, J.E., Yang, S.H. and Ahn, S.U. (1994) Physicochemical properties and sensory evaluation of *Citrus unshiu* produced in Cheju. Korean J. Agric. Chem. Biotechnol., 37, 161-167
  11. Kang, Y.J., Yang, M.H., Park, S.R., Ko, W.J. and Lee, B.G. (2005) Studies on the major components and antioxidative properties of whole fruit powder and juice prepared from premature mandarin orange. Korean J. Food Sci. Technol., 37, 783-788
  12. Vanamala, J., Reddivari, L., Yoo, K.S., Pike, L.M. and Patil, B.S. (2006) Variation in the content of bioactive flavonoids in different brands of orange and grapefruit juices. J. Food Compos. Anal., 19, 157-166
  13. Kim, Y.C., Koh, K.S. and Koh, J.S. (2001) Changes of some flavonoids in peel of satsuma mandarin(*Citrus unshiu*) harvested during maturation. J. Korean Soc. Agric. Chem. Biotechnol., 44, 143-146
  14. Kim, M.R., Kim, W.C., Lee, D.Y., and Kim, C.W. (2007) Recovery of narirutin by adsorption on a non-ionic polar resin from a water-extract of *Citrus unshiu* peels. J. Food Engineer., 78, 27-32

---

(접수 2006년 5월 9일, 채택 2006년 9월 29일)