KOREAN J. FOOD COOKERY SCI.
Vol. 26, No. 1, pp. 88 ~94 (2010)

제주산 감귤류 진피와 과피의 항산화 활성

현재석 · 강성명[1] · 마힌다[2] · 고원준[3] · 양태석[4] · 오명철[4†] · 오창경[4] · 전유진[1] · 김수현[5]
제주산업정보대학 식품영양과, [1]제주대학교 해양의생명과학부, [2]전남대학교 식품수산생명의학부
3제주특별자치도개발공사 연구소, [4]제주산업정보대학 관광호텔조리과, [5]제주대학교 식품생명공학과

Antioxidative Activities of Dried and Fresh Citrus Peels in Jeju

Jae-Seok Hyon, Sung-Myung Kang[1], Mahinda Senevirathne[2], Won-Joon Koh[3], Tai-Suk Yang[4], Myung-Cheol Oh[4†], Chang-Kyung Oh[4], You-Jin Jeon[1] and Soo-Hyun Kim[5]

Department of Food & Nutrition, Jeju College of Technology
[1]School of Marine Biomedicinal Sciences, Jeju National University
[2]Division of Food Science & Aqualife Medicine, Chonnam National University
[3]R&D Center, Jeju Special Self-Governing Province Development Corp.
[4]Department of Tourism Hotel Culinary Art, Jeju College of Technology
[5]Department of Food Bioengineering, Jeju National University

Abstract

This study was carried out to investigate the total polyphenol and flavonoid contents and antioxidative activities of the methanol extracts of *Citrus sunki*, *C. unshiu* and *C. natsudaidai* peels before and after drying. Total polyphenolic content was high in the citrus peels before drying compared to the dried peels, and highest in the order of *C. sunki*, *C. natsudaidai* and *C. unchiu*. On the other hand, flavonoid content was high in the dried citrus peels than in the citrus peels before drying, and was highest in the order of *C. unshiu*, *C. natsudaidai*, *C. sunki*, but in dried peels it was highest in the order of *C. natsudaidai*, *C. unshiu*, *C. sunki*. DPPH radical scavenging activity was highest in the order of *C. natsudaidai*, *C. unchiu*, *C. sunki*, and that in the citrus peels before drying was higher than in the dried peels. Inparticular, *C. natsudaidai* peels before drying showed higher activity than vitamin C in 0.5 or 1.0 mg/100 g. Hydrogen peroxide scavenging activity was highest in the order of *C. unshiu*, *C. natsudaidai*, and *C. sunki* in the citrus peels before drying. The dried peels were highest in the order of *C. unshiu*, *C. natsudaidai*, *C. sunki* at 0.5 mg/100 g, but high in order of *C. natsudaidai*, *C. unshiu* and *C. sunki* at more than 1.0 mg/100 g. Inparticular, all *C. natsudaidai* peels displayed high activity more than 87% at 2.0 mg/100 g. Clear patterns in alkyl radical scavenging activity could not be confirmed in Citrus species whether before or after drying of peels. Hydroxyl radical scavenging activity was highest in the order of *C. natsudaidai*, *C. unshiu* and *C. sunki* but was relatively low compared to the scavenging activity of other activated oxygen species.

Key words: *Citrus sunki*, *Citrus unshiu*, *Citrus natsudaidai*, fresh and dried peels, antioxidative activity

I. 서 론

통계청 농산물생산조사 통계를 보면 제주감귤의 생산량은 2008년 현재 약 63.6만톤으로 국내에서 가장 많이 생산되는 과일이며 주로 mandarin계의 온주밀감이 생산되고 있다(통계청 2009). 한편 2009년 감귤관측조사위원회와 제주특별자치도 농업기술원은 2차 노지감귤 착과상황 조사결과에 따르면 67만 6000톤 내외로 생산될 것으로 전망되고 있다. 이러한 감귤류는 식품산업에서 대부분이 감귤주스나 감귤을 원료로 한 음료에 사용된다(Spiegel RP와 Goldschmidt EE 1996). 그러나 과즙의 효율이 과실 무게의 약 1/2일 뿐이므로 매우 많은 양의 과피 부산물이 생기며, 우리나라의 경우 감귤류 주스 가공과정에서 연간 약 15만톤의 과피 부산물이 발생되고 있다(Kang HJ 등 2006). 그러나 감귤가공 중의 폐기물로 버려지는 감귤 과피에는 carotenoid류, bioflavonoid류, pectin 및 terpene류가 풍부하게 함유되어 있고(Kamiya S와 Esaki S 1971,

†Corresponding author: Myung-Cheol Oh, Department of Tourism Hotel Culinary Art, Jeju College of Technology
Tel: 064-754-0360
Fax: 064-754-0360
E-mail: foodman_ca@jeju.ac.kr

Jeong WS 등 1997), 특히 감귤 과피에 다량 함유되어 있는 hesperidin이나 naringin과 같은 flavonoid 물질은 암세포의 증식을 억제하며(Kim JH와 Kim MK 2003, Yoon CH와 Jwa SM 2006), 모세혈관의 수축을 촉진시켜 고혈압을 예방하고, 혈액 내의 LDL 콜레스테롤의 양을 저하시켜 혈관의 건강을 증진시킨다(Son HS 등 1992, Bok SH 등 1999, Kim HJ 등 1999). 한편 감귤 과피를 건조시킨 것을 진피(건조과피)(*Aurantii nobilis pericarpium*), 귤피, 지실 등의 이름으로 불리어지며, 약리작용으로는 지방소화효소의 활성증가, 항알러지 효과, 자궁근의 수축억제, 진정효과, 모세혈관 투과성 억제, 동맥경화 및 고혈압 예방효과 등이 있는 것으로 알려져 있다(육창수 1997, Min SH 등 2002). 이러한 중요한 생리적 기능물질들을 함유하고 있는 감귤 과피는 그 일부가 한약재로 쓰이는 것 외에는 대부분 폐기되고 있다.

최근 well-being을 추구하는 식생활 패턴의 변화, 영양상태의 개선 및 의학의 발달과 더불어 개인의 평균 수명이 점차 증가함에도 불구하고 현대인들은 노화를 포함한 각종 성인병에 노출되고 있으며 이의 발생 원인으로 활성산소가 주목 받고 있다. 인체내에서 안정한 상태의 산소가 효소계, 환원대사, 화학약품, 공해물질, 광화학 반응과 같은 환경적 및 생화학적 요인 등에 의하여 superoxide anion radical, hydroxyl radical 및 hydrogen peroxide radical 등과 같은 반응성이 큰 활성산소(reactive oxygen species, ROS)로 전환되어 류마티스 관절염, 당뇨병, 동맥경화, 암 등의 각종 만성질환과 생체 대사과정에서 생성되어 세포막의 지방질을 과산화시키고 세포막 투과성의 변화를 초래하여 DNA 손상을 유발시킨다(Valko M 등 2006, Kim HJ 등 2007, Kwon GJ 등 2007). 따라서 생체 내 항산화 방어시스템을 증가시키거나 ROS를 조절할 수 있는 합성 또는 천연항산화제 개발연구의 필요성이 강조되고 있고 이러한 노력의 일환으로 노화 및 각종 질병을 예방하고 치료하기 위한 목적으로 사용되었던 butylated hydroxy anisole(BHA), butylated hydroxy toluene(BHT) 등의 합성 항산화제들이 지니는 안전성 문제를 극복하고자 생체 내 항산화 방어체계를 증가시키거나 활성산소를 조절할 수 있는 합성 또는 천연항산화제에 대한 탐색이 활발히 진행되고 있다(Valko M 등 2007). 최근에는 각종 생약제나 과일, 채소 등의 천연물 유래의 항산화제를 개발하여 이용하려는 시도들이 이루어지고 있다(Masaki H 등 1995).

따라서 본 연구에서는 가공 부산물로 생기는 감귤 과피의 이용성을 증대시키기 위하여 예로부터 한약재 진피(건조과피)의 원료로 사용해왔던 진귤, 최근 진피의 원료가 되고 있는 온주밀감 및 하귤의 진피(건조과피)와 과피의 항산화 활성을 검토함으로서 감귤과피의 천연 항산화제로서의 가능성을 검토하였다.

II. 재료 및 방법

1. 재료 및 시약

실험에 사용된 진귤(*Citrus sunki*), 온주밀감(*C. unshiu*) 및 하귤(*C. natsudaidai*)의 진피(건조과피)는 수확 후에 감귤 껍질을 음지에서 건조한 후 1～3년이 경과된 것을 제주특별자치도 서귀포시 대정읍에 있는 금산건강원에서 구입하였다. 생과피는 수확 직후의 각 감귤을 개별 농가별로 구입한 후 감귤 껍질을 실험실에서 직접 벗겨 사용하였다. 실험에 사용된 모든 시약은 Fluka(Bushes, Switzerland)나 Sigma-Aldrich사(St. Luois, USA)의 제품을 사용하였다.

2. 진피(건조과피)와 과피의 메탄올 추출

감귤류 과피 1 kg을 증류수로 세척하고 습식분쇄기로 분쇄하여 -80℃에서 냉동한 후 동결건조기를 이용하여 48시간 건조하였다. 활성성분의 추출은 건조된 과피 분말 1 g을 순수 메탄올 1,000 mL에 넣어 상온에서 24시간 추출하였으며, 추출 후 membrane filter(0.45 μm, Whatman)로 여과하여 사용하고 메탄올로 세척한 다음 40 mL로 조제하여 항산화 시험에 사용하였다. 메탄올 추출물의 추출수율은 상기의 추출 방법에 따라 획득된 고형물 양을 %로 계산하였다.

3. 총 폴리페놀 정량

총 폴리페놀 함량은 Folin-Denis의 방법(AOAC 1980)을 변형하여 측정하였다. 즉 시험관에 각 감귤류 과피의 메탄올 추출물 1 mL, 95% ethanol 1 mL, 증류수 5 mL, 50% Foiln-Ciocalteu reagent 0.5 mL를 가하여 실온에 5분간 방치하여 반응시킨 후, 5% Na_2CO_3 1 mL를 가하고 어두운 실온에서 1시간 반응시킨 다음 725 nm에서 흡광도를 측정하였다. 총 폴리페놀 함량은 (+)catechin 표준액에 의하여 작성한 검량선에 따라 계산하였다.

4. 총 플라보노이드 정량

총 플라보노이드 함량은 Zhuang 등의 방법(Zhuang XP 등 1992)에 따라 각 감귤류 과피 메탄올 추출물 0.5 mL에 2 mL의 증류수와 0.5 mL의 5% $NaNO_2$를 넣고 혼합한 후 6분간 반응시켰다. 그 후 10% $AlCl_3$ 0.15 mL를 넣고 다시 6분간 반응시켰다. 이어서 2 mL의 4% NaOH를 넣고 총 양을 5 mL로 증류수로 맞춘 후 15분간 반응하였고 510 nm에서 측정하였다 총 플라보노이드 함량은 quercetin 표준품에 의하여 작성한 검량선에 따라 계산되었다.

5. DPPH 라디칼 소거활성

감귤류 과피의 메탄올 추출물의 DPPH radical 소거활

성은 Nanjo 등의 방법(Nanjo F 등 1996)에 의하여 측정하였다. 60 μL 시료(또는 vitamin C) 용액에 60 μL 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH) 용액(60 μM)을 첨가하여 10초 동안 교반한 다음 혼합용액을 quartz capillary tube에 옮긴 후 2분 후에 electron spin resonance(ESR) spectrophotometer(JEOL Lts., Japan)로 측정하였다. 스펙트럼은 scan time: 2 min, field: 337.1±5 mT, time constant: 0.3 s, power: 1 mW, amplitude: 1×500의 조건으로 기록하였다. 항산화시료에 대한 DPPH radical 소거활성은 아래의 식을 이용하여 계산하였다.

$$\text{Activity}(\%) = \frac{\text{ESR signal intensity for medium containing the additives of concern}}{\text{ESR signal intensity for the control medium}} \times 100$$

6. Hydroxyl 라디칼 소거활성

감귤류 과피의 메탄올 추출물의 hydroxyl radical 소거활성은 Rosen 등의 방법(Rosen GM와 Rauckman EJ 1980)에 준하여 측정하였다. 즉, 일정한 농도의 시료(또는 vitamin C) 20 μL를 e-tube에 놓은 후 여기에 0.3 M 5,5-dimethyl-1-pyrroline-N-oxide(DMPO) 20 μL, 10 mM $FeSO_4$ 20 μL 및 10 mM H_2O_2/0.1 M phosphate buffer(pH 7.4) 20 μL를 첨가하여 혼합한 다음 실온에서 2.5분 방치한 후 quartz capillary tube에 옮겨 ESR spectrophotometer로 측정하였다. 항산화시료에 대한 hydroxyl radical 소거활성의 계산은 위의 DPPH radical 소거활성 측정 방법과 동일하다.

7. Alkyl 라디칼 소거활성

감귤류 과피의 메탄올 추출물의 alkyl radical 소거활성은 Hiramoto 등의 방법(Hiromato K 등 1993)에 준하여 측정하였다. 항산화 시료(또는 vitamin C) 20 μL에 증류수 20 μL을 혼합한 후 40 mM 2,2'-azobis(2-methylpropionamidine)dihydrochloride(AAPH) 20 μL를 넣고 40 mM α-(4-pyridyl N-oxide)-N-tert-butylnitrone(POBN) 20 μL를 혼합한 다음 37℃에서 30분간 반응 후 quartz capillary tube에 옮겨 ESR spectrophotometer로 측정하였다. 항산화 시료에 대한 alkyl radical 소거활성의 계산은 위의 DPPH radical 소거활성 측정 방법과 동일하다.

8. Hydrogen peroxide(H_2O_2) 소거활성

감귤류 과피의 메탄올 추출물의 hydrogen peroxide 소거활성은 Müller의 방법(Müller HE 1995)인 2,2-azinobis(3-ethylbenzthiazolin)-6-sulfonicacid(ABTS)-peroxidase system에서 측정하였다. 96 well plate에서 시료(또는 vitamin C) 용액 80 μL, 10 mM H_2O_2 20 μL phosphate buffer (pH 5.0, 0.1M) 100 μL를 넣어 37℃에서 5분간 반응시켰다. 그 후 1.25 mM ABTS 30 μL와 1 U/mL peroxidase 30 μL를 넣고 혼합한 후 37℃에서 10분간 반응시키고 enzyme-linked immunosorbent assay(ELISA) reader (Sunrise, Tecan Co. Ltd., Grödig, Austria)를 이용하여 405 nm에서 흡광도를 측정하였다.

9. 통계처리

본 연구의 실험 결과는 3회 반복 측정한 후 평균과 표준편차를 나타내었으며, SPSS 11.1을 이용하여 실험군간의 유의차를 Duncan's multiple range로 검증한 후 $p<0.05$ 수준에서 상호 비교하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 추출수율

진귤, 온주밀감 및 하귤의 과피의 추출수율을 측정한 결과는 Table 1에 나타내었다. 추출수율은 진귤의 진피(건조과피)(40.7±1.6%)를 제외하고는 27.5±1.5~31.4±1.8%의 범위로서 서로 비슷하였다. 또한 진귤과 하귤 각각의 진피(건조과피)와 생과피간에는 통계적인 유의차 ($p<0.05$)를 나타내었으나, 온주밀감의 진피와 생과피간에는 통계적인 유의차($p<0.05$)를 확인할 수 없었다.

2. 총 폴리페놀 함량

페놀 화합물은 식물계에 널리 분포하는 2차 대사물질로서 수산기를 가지는 방향성 화합물을 총칭하는 것으로서 대부분의 페놀 화합물은 세포벽 다당류, 리그닌 등과 에스테르 결합을 이루고 있거나(Herrmann K 1989) 중합체로 존재하며(Niwa Y와 Miyachi Y 1986), 수산기를 통한 수소공여와 페놀 고리구조의 공명 안정화에 의하여 항산화능을 나타낸다(Shahidi F와 Wanasundara PK 1992). 즉, polyphenol류는 체내의 항산화 체계와 함께 자유기로부터 조직을 보호해 주는 역할을 한다(Kim JK 등 2006).

Table 1. Yields of methanol extracts from Citrus peels (%)

Citrus sunki		*Citrus unshiu*		*Citrus natsudaidai*	
Peel	Dried peel	Peel	Dried peel	Peel	Dried peel
30.6±2.4[b]	40.7±1.6[d]	27.5±1.8[a]	27.5±1.5[a]	29.9±1.9[ab]	31.4±1.8[c]

Values with different superscripts within the same row are significantly different at $p<0.05$ by Duncan's multiple range test.

Table 2. Total polyphenol contents of methanol extracts from Citrus peels (mg/100 gL)

Citrus sunki		*Citrus unshiu*		*Citrus natsudaidai*	
Peel	Dried peel	Peel	Dried peel	Peel	Dried peel
418.0±7.2[e]	367.9±7.6[d]	303.8±16.8[b]	267.7±6.0[a]	396.1±14.7[e]	326.7±18.0[c]

Values with different superscripts within the same row are significantly different at p<0.05 by Duncan's multiple range test.

진귤, 온주밀감 및 하귤의 과피의 총 폴리페놀 함량을 측정한 결과는 Table 2에 나타내었다. 총 폴리페놀 함량은 생과피(367.9±7.6～418.0±7.2 mg/100 g)가 진피(건조과피)(267.7±6.0～367.9±7.6 mg/100 g)보다 높았으며, 진귤, 하귤, 온주밀감의 순서로 높았다. 진귤, 온주밀감 및 하귤 각각의 진피와 생과피간에는 통계적인 유의차(p<0.05)를 나타내었다. Ahn MS 등(2007)은 동결 건조된 온주밀감의 70% 에탄올 추출물의 총 페놀함량은 836.8 mg%라고 보고하였으며, Kim YD 등(2009)은 수확 시기별로 진귤 과피의 폴리페놀 함량이 126.8 mg%에서 85.2 mg%로 감소하였다고 보고하였고, Goinstein S 등(2001)은 감귤 건조과피의 대표적인 감귤류인 오렌지, 레몬 등의 과피에 함유된 총 폴리페놀 함량은 140～200 mg% 정도이었다고 보고하였다. 본 연구결과 Ahn MS 등(2007)의 결과보다는 2.3～3.1배 정도 낮게 나타났으며, Kim YD 등(2009) 및 Goinstein S 등(2001)의 결과보다는 각각 3.3～4.3배 및 2.1～2.6배 높게 나타났는데, 이러한 차이는 재료의 건조조건, 수분함량, 추출용매, 저장조건 등의 차이에 의한 것으로 판단된다.

3. 총 플라보노이드 함량

진귤, 온주밀감 및 하귤의 과피의 총 플라보노이드 함량을 측정한 결과는 Table 3에 나타내었다. 총 플라보노이드 함량은 총 폴리페놀 함량과는 반대로 진피(건조과피)(101.2±1.8～138.7±3.5 mg/100 g)가 생과피(96.6±2.5～122.5±4.3 mg/100 g)보다 높았다. 생과피의 총 플라보노이드 함량은 온주밀감, 하귤 및 진귤의 순서로 높았으나, 진피(건조과피)는 하귤, 온주밀감 및 진귤의 순서로 높았다. 진귤과 하귤 각각의 진피와 생과피간에는 통계적인 유의차(p<0.05)를 나타내었으나, 온주밀감의 진피와 생과피간에는 통계적인 유의차(p<0.05)를 확인할 수 없었다. Yang YT 등(2008)에 의하면 온주밀감 과피의 플라보노이드 함량은 약 345.3 mg%(rutin 13.6, naringin 241.8, hesperidin 285.2, neohesperidin 3.6, hesperidin 1.1 mg%)로서 과육(199.4 mg%)보다 약 1.7배 높고 종류도 다양하게 존재한다고 보고하였다. 본 연구 결과 이들의 결과보다는 약 2.8배 낮게 나타났다.

4. DPPH radical 소거활성

진귤, 온주밀감 및 하귤의 과피의 DPPH radical 소거활성을 측정한 결과는 Table 4에 나타내었다. DPPH radical 소거활성은 시험된 모든 군에서 하귤, 온주밀감 및 진귤의 순서로 높았다. 또한 생과피가 진피(건조과피)에 비하여 높은 활성을 나타내었다. 또한 진귤 진피를 제외한 모든 시료들은 1.0 mg/mL에서 84.7±2.1～92.8±2.9%로서 매우 높은 활성을 나타내었으며, 특히 하귤의 생과피는 0.5 및 1.0 mg/mL에서 각각 87.4±2.8 및 92.8±2.9%로서 비타민 C(각각 77.9±0.7 및 81.9±1.1%)보다도 높은 활성을 나타내었다. IC_{50}은 하귤 생과피(0.14±0.01), 온주밀감 생과피(0.24±0.01), 하귤 진피(0.31±0.03), 진귤 생과피(0.44±0.02), 온주밀감 진피(0.54±0.03) 및 진귤 진피(0.56±0.06 mg/mL)의 순서로서, 하귤의 진피와 생과피 및 온주밀감의 생과피는 상대적으로 적은 양으로도 50%의 소거활성을 나타내었다. You JM 등(2005)은 유자의 용매 추출물의 총 폴리페놀 함량과 DPPH 소거능을 측정하여 유자의 과육보다 과피에서 높은 항산화 효과가 있음을 보고하였다. Kang HJ 등(2003)은 온주밀감을 감마선을 조사하여 열수 추출한 후 DPPH 전자공여능을 측정한 결과 저장기간 동안 전자공여능이 33%에서 10%로 현저히 감소됨을 확인한 바 있다. Jeong SM 등(2004)은 감귤과피에 원적외선을 처리한 후 70% 에탄올로 추출한 후 DPPH radical 소거활성을 측정한 결과 최고 52.27%까지 활성이 나타난다고 하였다. 본 연구결과 Kang HJ 등(2003)의 결과와 마찬가지로 추출물의 양의 증가함에 따라 DPPH 소거활성이 증가하였으며, 본 연구의 경우 추출물의 양이 0.5 mg/mL에서는 Jeong SM 등(2004)의 결과와 비슷하거나 높은 결과를 나타내었다. 이러한 결과로 볼 때 진귤, 온주밀감 및 하귤 각각의 DPPH radical

Table 3. Total flavonoid contents of methanol extracts from Citrus peels (mg/100 g)

Citrus sunki		*Citrus unshiu*		*Citrus natsudaidai*	
Peel	Dried peel	Peel	Dried peel	Peel	Dried peel
96.6±2.5[a]	101.2±1.8[b]	122.5±4.3[d]	123.303.1[d]	113.0±1.9[c]	138.7±3.5[e]

Values with different superscripts within the same row are significantly different at p<0.05 by Duncan's multiple range test.

Table 4. DPPH radical scavenging activities (%) and IC_{50} (mg/mL) of methanol extracts from *Citrus* peels

Extracts (mg/mL)	*Citrus sunki*		*Citrus unshiu*		*Citrus natsudaidai*		Vitamin C
	Peel	Dried peel	Peel	Dried peel	Peel	Dried peel	
0.125	19.1±0.7^{b}	13.6±1.2^{a}	24.5±1.0^{c}	20.8±2.3^{b}	47.5±1.9^{e}	27.4±1.7^{d}	58.4±0.9f
0.25	34.8±1.7^{b}	28.5±1.3^{a}	53.1±1.9^{d}	43.2±2.0^{c}	66.3±2.4^{f}	46.6±3.2^{c}	59.1±1.2e
0.5	55.4±1.9^{b}	47.5±1.5^{a}	76.6±2.2^{d}	47.0±2.2^{a}	87.4±2.8^{e}	63.1±2.6^{c}	77.9±0.7d
1.0	84.7±2.1^{bc}	67.8±0.8^{a}	89.7±2.5^{cd}	82.8±2.3^{b}	92.8±2.9^{d}	86.3±2.9^{c}	81.9±1.1b
IC_{50}	0.44±0.02^{d}	0.56±0.04^{e}	0.24±0.01^{b}	0.54±0.03^{e}	0.14±0.01^{a}	0.31±0.03^{c}	

Values with different superscripts within the same row are significantly different at $p<0.05$ by Duncan's multiple range test.

소거활성은 진피가 생과피보다 통계적인 유의차 ($p<0.05$)를 나타내면서 높게 나타남을 알 수 있었으며, 특히 온주밀감의 진피 및 하귤의 진피와 생과피는 유용한 기능성 물질을 함유하는 것으로 보인다.

5. Hydroyl radical 소거활성

진귤, 온주밀감 및 하귤의 과피의 hydroxyl radical 소거활성을 측정한 결과는 Table 7에 나타내었다. Hydroxyl radical 소거활성은 하귤, 온주밀감, 진귤의 순서로 높았다. 진귤은 0.5 mg/100 g 이상의 농도에서 과피의 활성이 높았으며, 온주밀감은 0.5 mg/100 g을 제외하고는 진피(건조과피)의 활성이 높았고, 하귤은 모든 농도에서 생과피의 활성이 높았다. 그러나 하귤의 생과피(72.1±0.07%)와 진피(71.7±2.6%)를 제외하고는 2.0 mg/mL에서조차도 70% 미만(49.6±3.3~63.5±0.9%)의 소거활성을 나타내었다. IC_{50}은 하귤 생과피(0.96±0.07), 하귤 진피1.24±0.08), 온주밀감 진피(1.46±0.12), 진귤 진피(1.58±0.03), 온주밀감 생과피(1.97±0.17) 및 진귤 생과피(2.02±0.26 mg/mL) 순서로서 항산화 활성을 나타내기 위해서는 다른 활성산소종들보다 더 많은 양의 추출물이 필요한 것으로 보인다. 이상의 결과로 볼 때 hydroxy radical 소거활성은 진귤 및 온주밀감의 경우 진피가 생과피보다 통계적인 유의차를 나타내면서 높은 반면, 하귤의 경우 생과피가 진피보다 높다는 것을 알 수 있었다. 또한 hydroxy radical 소거활성은 다른 산소활성종들에 비하여 낮았으나, 2.0 mg/mL에서 hydroxy radical 소거활성이 50% 이상인 것으로 나타나 어느 정도의 기능성을 인정할 수 있었다.

6. Alkyl radical 소거활성

진귤, 온주밀감 및 하귤의 과피의 alkyl radical 소거활성을 측정한 결과는 Table 6에 나타내었다. 생과피의 alkyl radical 소거활성은 0.25 mg/mL 이하에서 하귤, 진귤 및 온주밀감의 순서로, 0.5 mg/mL에서 온주밀감, 하귤 및 진귤의 순서로, 그리고 1.0 mg/mL에서 온주밀감, 진귤 및 하귤의 순서로 높았다. 진피(건조과피)의 alkyl radical 소거활성은 0.125 mg/mL에서 온주밀감, 하귤 및 진귤의

Table 5. Hydroxyl radical scavenging activities (%) and IC_{50} (mg/mL) of methanol extracts from *Citrus* peels

Extracts (mg/mL)	*Citrus sunki*		*Citrus unshiu*		*Citrus natsudaidai*		Vitamin C
	Peel	Dried peel	Peel	Dried peel	Peel	Dried peel	
0.25	8.9±0.6^{b}	13.6±1.0^{c}	5.0±0.7^{a}	5.0±0.8^{a}	13.5±1.1^{c}	25.6±1.9^{d}	-
0.5	23.8±1.1^{b}	15.6±1.1^{a}	31.5±1.1^{e}	26.5±1.0^{c}	30.0±1.6^{d}	29.3±1.4^{d}	32.5±0.3^{e}
1.0	37.6±2.0^{bc}	31.7±1.1^{a}	36.9±1.0^{b}	40.4±2.4^{c}	51.9±2.4^{d}	43.0±2.2^{c}	63.0±0.7^{e}
2.0	49.6±3.3^{a}	63.5±0.9^{b}	50.4±2.7^{a}	61.2±2.6^{b}	72.1±2.7^{c}	71.7±2.6^{c}	91.1±1.5^{d}
IC_{50}	2.02±0.26^{d}	1.58±0.03^{c}	1.97±0.07^{d}	1.46±0.12^{bc}	0.96±0.07^{a}	1.24±0.08^{b}	

Values with different superscripts within the same row are significantly different at $p<0.05$ by Duncan's multiple range test.

Table 6. Alkyl radical scavenging activities (%) and IC_{50} (mg/mL) of methanol extracts from *Citrus* peels

Extracts (mg/mL)	*Citrus sunki*		*Citrus unshiu*		*Citrus natsudaidai*		Vitamin C
	Peel	Dried peel	Peel	Dried peel	Peel	Dried peel	
0.125	34.6±1.1^{c}	25.7±0.3^{a}	29.8±0.4^{b}	46.1±0.93^{f}	39.5±1.6^{e}	37.2±0.9^{d}	52.6±0.7^{f}
0.25	49.1±1.6^{c}	31.5±0.9^{a}	39.3±1.8^{b}	47.4±1.37^{c}	49.3±2.2^{bc}	59.8±1.4^{d}	55.5±1.0^{d}
0.5	59.5±2.9^{a}	60.5±0.6^{a}	66.6±2.3^{c}	63.6±0.88^{b}	65.1±1.5^{b}	68.2±1.6^{d}	66.2±1.0^{e}
1.0	76.2±2.3^{c}	68.4±0.7^{a}	79.7±3.1^{d}	67.6±1.82^{a}	73.5±1.7^{b}	82.1±1.6^{d}	69.2±1.1^{b}
IC_{50}	0.28±0.03^{b}	0.41±0.01^{d}	0.35±0.02^{c}	0.30±0.02^{b}	0.27±0.03^{b}	0.20±0.01^{a}	

Values with different superscripts within the same row are significantly different at $p<0.05$ by Duncan's multiple range test.

Table 7. Hydrogen peroxide scavenging activities (%) and IC_{50} (mg/mL) of methanol extracts from *Citrus* peels

Extracts (mg/mL)	*Citrus sunki*		*Citrus unshiu*		*Citrus natsudaidai*		Vitamin C
	Peel	Dried peel	Peel	Dried peel	Peel	Dried peel	
0.1562	20.9±1.6[a]	21.9±0.7[b]	38.2±0.9[c]	53.2±2.4[f]	40.0±1.2[d]	45.8±2.0[e]	54.5±0.8[f]
0.3125	32.8±0.4[b]	33.8±0.6[a]	61.6±2.8[c]	76.5±3.1[e]	60.8±0.2[c]	68.9±2.5[d]	77.9±1.4[e]
0.625	49.4±0.5[b]	50.6±0.7[a]	78.2±1.0[d]	74.2±0.4[a]	77.5±1.0[e]	79.1±0.2[c]	82.2±0.4[f]
1.25	69.4±0.9[b]	65.3±0.8[a]	77.9±0.6[c]	74.4±0.7[b]	89.0±0.5[d]	87.6±0.5[bc]	92.2±0.9[e]
IC_{50}	1.03±0.26[e]	0.98±0.01[d]	0.38±0.02[c]	0.21±0.03[a]	0.37±0.01[c]	0.30±0.02[b]	

Values with different superscripts within the same row are significantly different at $p<0.05$ by Duncan's multiple range test.

순서로, 0.25와 0.5 mg/mL에서 하귤, 온주밀감 및 진귤의 순서로, 그리고 1.0 mg/mL에서 하귤, 진귤과 온주밀감의 순서로 높았다. 진귤은 0.5 mg/mL을 제외하고는 과피의 활성이 높았으며, 온주밀감은 0.125와 0.25 mg/mL을 제외하고는 생과피의 활성이 높았고, 하귤은 0.125 mg/mL을 제외하고는 진피의 활성이 높았다. 특히 1.0 mg/mL에서는 모든 감귤시료들이 비타민 C와 비슷하거나 높은 활성을 나타내었다. IC_{50}은 하귤 진피(0.20±0.01), 하귤 생과피(0.27±0.03), 진귤 생과피(0.28±0.03), 온주밀감 진피)(0.30±0.02), 온주밀감 생과피(0.35±0.02) 및 진귤 진피(0.41±0.01 mg/mL)의 순서로서, 하귤의 진피가 가장 높은 소거활성을 나타내었다. 이상으로 볼 때 alkyl radical 소거활성은 진귤의 경우 생과피보다는 진피에서 통계적인 유의차($p<0.05$)를 나타내면서 높았으나, 온주밀감과 하귤의 경우 과피가 진피보다 높음을 알 수 있었다.

7. Hydrogen peroxide 소거활성

진귤, 온주밀감 및 하귤의 과피의 hydrogen peroxide 소거활성을 측정한 결과는 Table 7에 나타내었다. 생과피의 hydrogen peroxide 소거활성은 온주밀감, 하귤 및 진귤의 순서로 높았다. 진피(건조과피)는 0.25 및 0.5 mg/mL에서 온주밀감, 하귤, 진귤의 순서로 높았으나, 1.0 및 2.0 mg/mL에서 하귤, 온주밀감, 진귤의 순서로 높았다. 진귤과 하귤은 1.0 mg/mL 이하에서 진피의 활성이 높았으나, 2.0 mg/mL에서는 생과피의 활성이 높았다. 온주밀감은 0.5 mg/mL 이하에서 진피의 활성이 높았으나, 1.0 mg/mL 이상에서 생과피의 활성이 높았다. 특히 하귤의 생과피 및 진피는 2.0 mg/mL에서 87% 이상의 높은 활성을 나타내었다. IC_{50}은 온주밀감 진피(0.21±0.03), 하귤 진피(0.30±0.02), 하귤 생과피(0.37±0.01), 온주밀감 생과피(0.38±0.02), 진귤 진피(0.98±0.01) 및 진귤 진피(1.03±0.26 mg/mL)의 순서로서, 진귤의 생과피와 진피는 상대적으로 50%의 소거활성을 나타내기 위해서는 다량의 추출물을 필요로 하였다. Kim YD 등(2009)은 수확 시기별로 제주 자생 감귤을 채집하여 이들의 과피의 hydroxyl radica 소거활성을 측정한 결과 진귤의 활성은 62.8～75.1%의 범위로서 수확시기별로 큰 차이가 없었다고 하였다. 이상의 결과로 볼 때 진귤, 온주미감 및 하귤 각각의 hydrogen peroxide 소거활성은 진피가 생과피보다 통계적인 유의차($p<0.05$)를 보이면서 높음을 알 수 있었다. 또한 온주밀감 및 하귤의 진피와 생과피는 진귤의 그것들에 비하여 매우 높은 활성을 나타내는 것으로 보아 매우 유용한 항산화 물질을 함유하는 것으로 판단된다.

IV. 요 약

본 연구는 진귤, 온주밀감 및 하귤의 진피(건조과피) 및 생과피의 메탄올 추출물의 총 폴리페놀 함량, 총 플라보노이드 함량 및 항산화활성을 조사하였다. 총 폴리페놀 함량은 진피에 비하여 생과피에서 높았으며, 또한 진귤, 하귤, 온주밀감의 순서로 높았다. 반면, 총 플라보노이드 함량은 생과피보다 진피에서 높았다. 생과피의 총 플라보노이드 함량은 온주밀감, 하귤, 진귤의 순서로 높았으나, 진피는 하귤, 온주밀감, 진귤의 순서로 높았다. DPPH radical 소거활성은 하귤, 온주밀감, 진귤의 순서로 높았으며, 생과피가 진피보다 높았다. 특히 하귤의 생과피는 0.5 및 1.0 mg/mL에서 비타민 C보다도 높은 활성을 보였다. Hydrogen peroxide 소거활성은 생과피에서 온주밀감, 하귤, 진귤의 순서로 높았다. 진피는 0.5 mg/mL에서 온주밀감, 하귤, 진귤의 순서로 높았으나, 1.0 mg/mL 이상에서 하귤, 온주밀감, 진귤의 순서로 높았다. 특히 하귤의 생과피 및 진피는 2.0 mg/mL에서 높은 활성을 나타내었다. Alkyl radical 소거활성은 생과피와 진피의 여부는 물론 감귤 품종별에 따른 뚜렷한 규칙성을 확인할 수 없었다. Hydroxyl radical 소거활성은 하귤, 온주밀감, 진귤의 순서로 높았다. 그러나 Hydroxyl radical 소거활성은 다른 활성산소종 소거활성에 비하여 상대적으로 낮은 활성을 나타내었다.

참고문헌

육창수. 1997. 아세아 생약도감. 도서출판 경원, 서울. pp 273-274

통계청. 2009 농산물생산조사 통계 DB

Ahn MS, Kim HJ, Seo MS. 2007. A study on the antioxidative and antimicrobial activities of the *Citrus unshiu* peel ext-

racts. Kor J Food Cul 22:454-461

AOAC. 1980. Official methods of analysis, 13th ed, Association of Official Analysis Chemists, Washington, DC, USA. Method 914-915

Bok SH, Lee SH, Park YB, Bae KH, Son KH, Jeong TS, Choi MS. 1999. Plasma and hepatic cholesterol and hepatic activities of 3-hydroyl-3-methylglutaryl CoA reductase and acyl CoA: Cholesterol transferase are lower in rat fed Citrus peel extract on a mature of citrus bioflavonoids. J Mutr 129:1182-1185

Goinstein S, Martin-Belloso O, Park YS, Hanuenkit R, Lojek A, Ciz M, Caspi A, Libman I, Trakhtenberg S. 2001. Composition of some biochemical characteristics of different citrus fruit. Food Chem 74:309-315

Herrmann K. 1989. Occurrence and content of hydroxycinnamic and hydroxybenzoic acid compounds in foods. Crit Rev Food Sci Nutr 28:315-347

Hiromato K, Johkoh H, Sako, Kikugawa K. 1993. DNA breaking activity of the carbon-centered radical generated from 2,2-azobis(2-amidinopropane) hydrochloride(AAPH). Free Radical Res Commu 19:323-332

Jeong SM, Kim SY, Park HR, Lee SC. 2004. Effect of far-infrared on the antioxidant activity of extracts from *Citrus unshiu* peels. J Korean Soc Food Nutr 33: 1580-1583

Jeong WS, Park SW, Park SW, Chung SK, 1997. The antioxidative activity of Korean Citrus Unshiu peels. Food Biotechnol 6:292-296

Kamiya S, Esaki S. 1971. Recent adnaces in the chemistry of the citrus flavonoids. Nippn Shokuhin Kogyo Gakkaishi 18:38-48

Kang HJ, Jo CH, Kim DJ, Seo JS, Byun MW. 2003. Physiological activities of Citrus peel extracts by different extraction methods and gamma irradiation. Korean J Food Preser 10:388-393

Kang HJ, Chawla SP, Jo C, Kwon JH, Byun MW. 2006. Studies on the development of functional powder from citrus peels. Bioresource Technology 97:614-620

Kim HJ, Bae KH, Lee HJ, Eun JB, Kim MK. 1999. Effects of hesperidin extracted from tangerine peel on Cd and lipid metabolism, and antioxidative capacity in rats. Korean Nutr Soc 32:137-149

Kim HJ, Jin CB, Lee YS. 2007. Antioxidative activities of phenolic compound isolated from *Inonotus obliquus*. Korean J Pharmacogn 38:1-16

Kim JH, Kim MK. 2003. Effect of different part of mandarin intake on antioxidative capacity in 15-month-old rats. Korean J Nutr 36:559-569

Kim JK, Kwon SH, Kim JK, Kim MK. 2006. Effects of different mandarin formulations on antioxidative capacity and oxidative DNA damage in fifteen-month aged rats. Korean J Nutr 39:610-616

Kim YD, Mahinda S, Koh KS, Jeon YJ, Kim SH. 2009. Reactive oxygen species scavenging activity of Jeju native citrus peel during maturation. J Korean Soc Food Sci 38:462-469

Kwon GJ, Choi DS, Wang MH. 2007. Biological activities of hot water extracts from *Euonymus alatus* leaf. Korean J Food Sci Technol 39:569-574

Masaki H, Skaki S, Atsumi T, Sakurai H. 1995. Active-oxygen scavenging activity of plant extracts. Biol Pharm Bull 18: 162-166

Min SH, Park HO, Oh HS. 2002. A study on the properties of hot water extracts of Korean dried tangerine peel and development of beverage by using it. Koran J Soc Food Cookery Sci 18:371-377

Müller HE. 1995. Detection of hydrogen peroxide produced by microorganism on ABTS peroxidase medium. Zentralbl Bakterio. Mikrobio Hyg 259:151-158

Nanjo F, Goto K, Seto R, Suzuki H, Sakai M, Hara Y. 1996. Scavenging effects of tea catechins and their derivatives on 1,1-diphnyl-2-picrylhydrazyl radical. Free Radical Biol Med 21:885-902

Niwa Y, Miyachi Y. 1986. Antioxidant action of natural health products and Chinese herbs. Inflammation 10:79-91

Rosen GM, Rauckman EJ. 1980. Spin trapping of the primary radical involved in the activation of the carcinogen N-hydroxy-2-acetylaminofluorene by cumene hydroperoxide hematin. Molec Phamacol 17:233-238

Shahidi F, Wanasundara PK. 1992. Phenolic antioxidant. Crit Rev Food Sci Nutr 32:67-103

Son HS, Kim HS, Kwon TB, Ju JS. 1992. Isolation, purification and hypotensive effects of bioflavonoids in *Citrtus sinensis*. J Korean Soc Food Nutr 21:136-142

Spiegel RP, Goldschmidt EE. 1996. Biology of Citrus, Cambridge University Press, Cambridge, UK, p13, p32-33, 39-43, 88-89, 108-109

Valko M, Leibfritz D, Moncol J, Cronin MTD, Maxur M, Telse J. 2007. Free radicals and antioxidants in normal physiological fuctions and human disease. Int J Biochem Cell Biol 39:44-84

Valko M, Rhodes CJ, Moncol J, Izakovic M, Mazur M. 2006. Free radicals, metals and antioxidative stress-induced cancer. Chem Biol Interact 160:1-40

Yang YT, Kim MS, Hyun KH, Kim YC, Koh JS. 2008. Chemical constituents and flavonoids in Citrus passed cake. Korean J Food Preserv 15:94-98

Yoon CH, Jwa SM. 2006. Isolation of anti-tumor promoters from citrus peels. J Korean Soc Appl Biol Chem 49:25-29

You JM, Park JB, Seoung KS, Kim DY, Hwang IK. 2005. Antioxidant activities and anticancer effects of YUZA. Food Sci and Ind 38:72-77

Zhuang XP, Lu YY, Yang GS. 1992. Extraction and determination of flavonoid in ginkgo. Chineese Herbe Med 23: 122-124

2009년 9월 30일 접수; 2010년 2월 8일 심사(수정); 2010년 2월 8일 채택