



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

博士學位論文

제주산 감귤의 flavonoid 분포 및
생리활성에 관한 연구



濟州大學校 大學院

食品工學科

金 容 德

2009年 8月

제주산 감귤의 flavonoid 분포 및 생리활성에 관한 연구

指導教授 金 洙 賢

金 容 德

이 論文을 工學 博士學位 論文으로 提出함

2009年 8月

金容德의 工學 博士學位 論文을 認准함

審査委員長 姜 永 周 印

委 員 高 榮 煥 印

委 員 任 尙 彬 印

委 員 全 裕 珍 印

委 員 金 洙 賢 印

濟州大學校 大學院

2009年 8月

Study on the Composition of Flavonoids and Biological Activities from Jeju Citrus Fruits

Yong-Dug Kim

(Supervised by professor Soo-Hyun Kim)

A thesis submitted in partial fulfillment of the
requirement for the degree of Doctor of Engineering

2009. 8.

Department of Food Science and Engineering

GRADUATE SCHOOL

JEJU NATIONAL UNIVERSITY

목 차

Summary	1
I. 서 론	4
II. 연구사	6
1. 감귤의 성분	6
2. 감귤의 flavonoid	7
3. 감귤류의 항산화성과 항균성	9
4. 감귤류의 아질산염 소거능	13
5. 감귤류의 생리활성	15
III. 재료 및 방법	17
1. 재료	17
1) 분석시료	17
2) 표준품 및 시약	17
2. 실험방법	17
1) 감귤의 성분분석	17
2) 시료의 조제	18
3) HPLC에 의한 flavonoid의 정량	18
(1) 분석기기 및 분석조건의 선정	18
(2) Flavonoid 추출조건의 선정	19
4) 총 폴리페놀 정량	23
5) 항산화 실험	23
(1) 전자공여작용	23
(2) 아질산염 소거작용	23

(3) Superoxide anion radical 소거활성	24
(4) Hydrogen peroxide 소거활성	24
(5) Hydroxyl radical 소거활성	25
(6) Nitric oxide radical 소거활성	25
6) 감귤과피의 항균성	26
7) Flavonoid의 comet assay 실험	26
(1) 임과구 배양	26
(2) DNA 손상감소 측정(comet assay)	28
IV. 결과 및 고찰	29
1. 감귤의 품종 및 시기별 품질분석	29
1) 과형지수와 과중의 변화	29
2) 과피율	35
3) 감귤의 품종 및 시기별 성분변화	39
4) 수확시기별 감귤과중, 과피율과 이화학적 성분의 상관성	48
2. 제주 감귤과피 및 잎의 flavonoid 분포와 생리활성	50
2-1. Flavonoid의 분석	50
1) 검출과장 및 이동상의 선택	50
2) Flavonoid 추출방법의 선택	50
3) Flavonoid 함량 분석	58
(1) 감귤과피	58
가) 제주재래종 감귤	58
나) 초생감귤아속(Archicitrus)	66
다) 후생감귤아속(Metacitrus) 및 잡종(hybrid)	71
(2) 감귤 잎(leaf)	77
가) 제주재래종 감귤	77
나) 초생감귤아속(Archicitrus)	81
다) 후생감귤아속(Metacitrus) 및 잡종(hybrid)	84

2-2. 총 폴리페놀 함량	88
1) 감귤과피	88
2) 감귤 잎(leaf)	93
2-3. 항산화 실험	97
1) 전자공여능 측정	97
(1) 감귤과피	97
(2) 감귤 잎(leaf)	103
2) 아질산염 소거능	107
(1) 감귤과피	107
(2) 감귤 잎(leaf)	112
3) Superoxide anion radical 소거활성	116
4) Hydrogen peroxide 소거활성	121
5) Hydroxyl radical 소거활성	126
6) Nitric oxide radical 소거활성	131
2-4. 감귤과피의 항균성	136
3. 감귤착즙액의 flavonoid 분포와 항산화 활성	142
3-1. 감귤착즙액의 flavonoid 함량	142
1) 제주재래종 감귤	142
2) 초생감귤아속(Archicitrus)	150
3) 후생감귤아속(Metacitrus) 및 잡종(hybrid)	156
3-2. 총 폴리페놀 함량	162
3-3. 항산화 실험	167
1) 전자공여능 측정	167
2) 아질산염 소거작용	172
4. Flavonoid의 comet assay 실험	177
V. 요약	181
참고문헌	183

LIST OF FIGURES

- Fig. I. Molecular structures of flavonoids.
- Fig. II. Structure of polymethoxyflavones.
- Fig. III. Structure of flavanone-*O*-glycosides.
- Fig. 1. Changes of weight of Jeju native citrus fruits according to harvest date.
- Fig. 2. Changes of weight of Archicitrus fruits according to harvest date.
- Fig. 3. Changes of weight of Metacitrus and hybrid fruits according to harvest date.
- Fig. 4. Changes of peel ratio of Jeju native citrus fruits according to harvest date.
- Fig. 5. Changes of peel ratio of Archicitrus fruits according to harvest date.
- Fig. 6. Changes of peel ratio of Metacitrus and hybrid fruits according to harvest date.
- Fig. 7. HPLC chromatogram of 254 nm.
- Fig. 8. HPLC chromatogram of 320 nm.
- Fig. 9. HPLC chromatogram of standard flavonoid solutions with mobile phase type A.
- Fig. 10. HPLC chromatogram of standard flavonoid solutions with mobile phase type B.
- Fig. 11. HPLC chromatogram of standard flavonoid solutions with mobile phase type C.
- Fig. 12. Changes of total flavonoid contents of Jeju native citrus peels according to harvest date. Each mean was calculated from values of three experiments.
- Fig. 13. Changes of total flavonoid contents of Archicitrus fruit peels

according to harvest date. Each mean was calculated from values of three experiments.

- Fig. 14. Changes of total flavonoid contents of Metacitrus and hybrid fruit peels according to harvest date. Each mean was calculated from values of three experiments.
- Fig. 15. Changes of total polyphenol contents in the peel of Jeju native citrus fruits during maturation. The data represent the mean \pm SD of three determination.
- Fig. 16. Changes of total polyphenol contents in the peel of Archicitrus fruits during maturation. The data represent the mean \pm SD of three determination.
- Fig. 17. Changes of total polyphenol contents in the peel of Metacitrus and hybrid fruits during maturation. The data represent the mean \pm SD of three determination.
- Fig. 18. Changes of total polyphenol contents in the leaves of Jeju native citrus fruits during maturation. The data represent the mean \pm SD of three determination.
- Fig. 19. Changes of total polyphenol contents in the leaves of Archicitrus fruits during maturation. The data represent the mean \pm SD of three determination.
- Fig. 20. Changes of total polyphenol contents in the leaves of Metacitrus and hybrid fruits during maturation. The data represent the mean \pm SD of three determination.
- Fig. 21. Changes of DPPH radical scavenging activity from extracts of Jeju native citrus peels according to harvest date. The data represent the mean \pm SD of three determination.
- Fig. 22. Changes of DPPH radical scavenging activity from extracts of Archicitrus fruit peels according to harvest date. The data represent the mean \pm SD of three determination.

- Fig. 23. Changes of DPPH radical scavenging activity from extract of Metacitrus and hybrid fruit peels according to harvest date. The data represent the mean±SD of three determination.
- Fig. 24. Changes of DPPH radical scavenging activity from extracts of Jeju native citrus leaves according to harvest date. The data represent the mean±SD of three determination.
- Fig. 25. Changes of DPPH radical scavenging activity from extracts of Archicitrus fruit leaves according to harvest date. The data represent the mean±SD of three determination.
- Fig. 26. Changes of DPPH radical scavenging activity from extracts of Metacitrus and hybrid fruit leaves according to harvest date. The data represent the mean±SD of three determination.
- Fig. 27. Changes of total flavonoid contents of Jeju native citrus juices according to harvest date. Each mean was calculated from values of three experiments.
- Fig. 28. Changes of total flavonoid contents of Archicitrus fruit juices according to harvest date. Each mean was calculated from values of three experiments.
- Fig. 29. Changes of total flavonoid contents of Metacitrus and hybrid fruit juices according to harvest date. Each mean was calculated from values of three experiments.
- Fig. 30. Changes of total polyphenol contents from Jeju native citrus juices according to harvest date. The data represent the mean±SD of three determination.
- Fig. 31. Changes of total polyphenol contents from Archicitrus fruit juices according to harvest date. The data represent the mean±SD of three determination.
- Fig. 32. Changes of total polyphenol contents from Metacitrus and hybrid fruit juices according to harvest date. The data represent

the mean±SD of three determination.

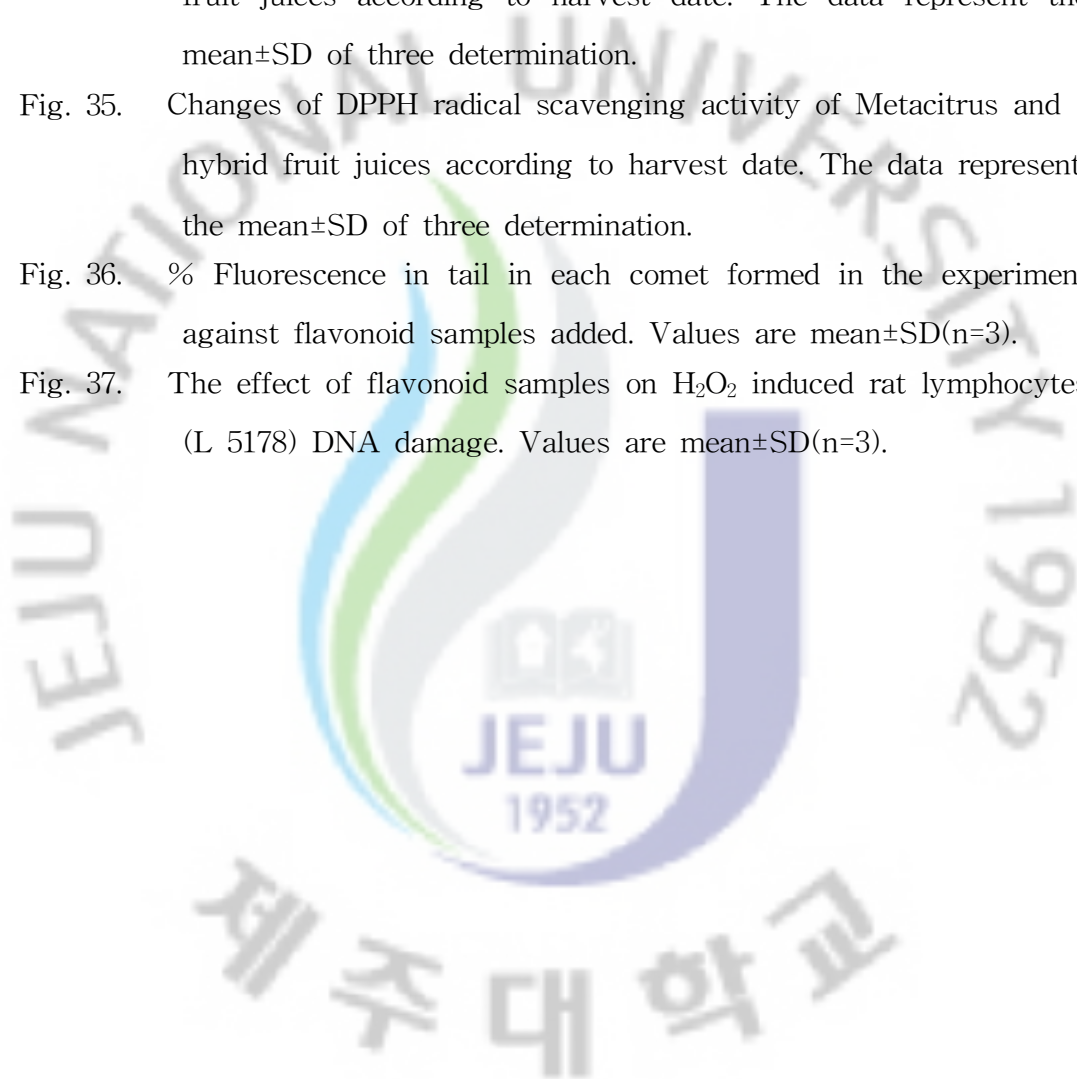
Fig. 33. Changes of DPPH radical scavenging activity of Jeju native citrus juices according to harvest date. The data represent the mean±SD of three determination.

Fig. 34. Changes of DPPH radical scavenging activity of Archicitrus fruit juices according to harvest date. The data represent the mean±SD of three determination.

Fig. 35. Changes of DPPH radical scavenging activity of Metacitrus and hybrid fruit juices according to harvest date. The data represent the mean±SD of three determination.

Fig. 36. % Fluorescence in tail in each comet formed in the experiment against flavonoid samples added. Values are mean±SD(n=3).

Fig. 37. The effect of flavonoid samples on H₂O₂ induced rat lymphocytes (L 5178) DNA damage. Values are mean±SD(n=3).



LIST OF TABLES

- Table 1. Sampling place and time of citrus fruits
- Table 2. Conditions of mobile phase for HPLC analysis
- Table 3. Operation condition of HPLC for flavonoids analysis
- Table 4. Indicator strains and growth condition
- Table 5. Changes of fruit index of Jeju citrus fruits according to harvest date
- Table 6. Changes of general composition of Jeju native citrus juices according to harvest date
- Table 7. Changes of general composition of Archicitrus fruit juices according to harvest date
- Table 8. Changes of general composition of Metacitrus and hybrid fruit juices according to harvest date
- Table 9. Changes of correlation coefficients between weight, peel ratio and physicochemical properties of Jeju citrus fruits during maturation
- Table 10. Flavonoid contents with various extraction solvents
- Table 11. Changes of flavonoid contents of Jeju native citrus peels according to harvest date
- Table 12. Changes of flavonoid contents of Archicitrus fruit peels according to harvest date
- Table 13. Changes of flavonoid contents of Metacitrus and hybrid fruit peels according to harvest date
- Table 14. Changes of flavonoid contents of Jeju native citrus leaves according to harvest date
- Table 15. Changes of flavonoid contents of Archicitrus fruit leaves according to harvest date
- Table 16. Changes of flavonoid contents of Metacitrus and hybrid fruit leaves according to harvest date

- Table 17. Changes of correlation coefficients between ROS scavenging activities and total polyphenol contents in the peel of Jeju native citrus fruits during maturation
- Table 18. Changes of nitrite scavenging abilities of Jeju native citrus peels at different pH
- Table 19. Changes of nitrite scavenging abilities of Archicitrus fruit peels at different pH
- Table 20. Changes of nitrite scavenging abilities of Metacitrus and hybrid fruit peels at different pH
- Table 21. Changes of nitrite scavenging abilities of Jeju native citrus leaves at different pH
- Table 22. Changes of nitrite scavenging abilities of Archicitrus fruit leaves at different pH
- Table 23. Changes of nitrite scavenging abilities of Metacitrus and hybrid fruit leaves at different pH
- Table 24. Changes of superoxide anion radical scavenging activity in the peel of Jeju native citrus fruits during maturation
- Table 25. Changes of superoxide anion radical scavenging activity in the peel of Archicitrus fruits during maturation
- Table 26. Changes of superoxide anion radical scavenging activity in the peel of Metacitrus fruits during maturation
- Table 27. Changes of hydrogen peroxide scavenging activity in the peel of Jeju native citrus fruits during maturation
- Table 28. Changes of hydrogen peroxide scavenging activity in the peel of Archicitrus fruits during maturation
- Table 29. Changes of hydrogen peroxide scavenging activity in the peel of Metacitrus fruits during maturation
- Table 30. Changes of hydroxyl radical scavenging activity in the peel of Jeju native citrus fruits during maturation
- Table 31. Changes of hydroxyl radical scavenging activity in the peel of

- Archicitrus fruits during maturation
- Table 32. Changes of hydroxyl radical scavenging activity in the peel of Metacitrus fruits during maturation
- Table 33. Changes of nitric oxide radical scavenging activity in the peel of Jeju native citrus fruits during maturation
- Table 34. Changes of nitric oxide radical scavenging activity in the peel of Archicitrus fruits during maturation
- Table 35. Changes of nitric oxide radical scavenging activity in the peel of Metacitrus fruits during maturation
- Table 36. Changes of antimicrobial activity in the peel of Jeju native citrus fruits during maturation
- Table 37. Changes of antimicrobial activity in the peel of Archicitrus fruits during maturation
- Table 38. Changes of antimicrobial activity in the peel of Metacitrus fruits during maturation
- Table 39. Changes of flavonoid contents of Jeju native citrus juices according to harvest date
- Table 40. Changes of flavonoid contents of Archicitrus fruit juices according to harvest date
- Table 41. Changes of flavonoid contents of Metacitrus and hybrid fruit juices according to harvest date
- Table 42. Changes of nitrite scavenging abilities of Jeju native citrus juices at different pH
- Table 43. Changes of nitrite scavenging abilities of Archicitrus fruit juices at different pH
- Table 44. Changes of nitrite scavenging abilities of Metacitrus and hybrid fruit juices at different pH

ABBREVIATIONS

ABTS	2,2-azinobis(3-ethyl benzthiazolin)-6-sulfonic acid
BHA	butylated hydroxy anisole
BHT	dibutylated hydroxy toluene
DIM	3',4'-dimethoxyflavone
DMSO	dimethyl sulfoxide
DNA	deoxyribonucleic acid
DPPH	α , α -diphenyl- β -picrylhydrazyl
EDTA	ethylenediamine tetraacetic acid disodium salt
ELISA	enzyme-linked immunosorbent assay
HES	hesperidin
HEX	5,6,7,3',4',5'-hexamethoxyflavone
HMT	3,5,6,7,8,3',4'-heptamethoxyflavone
HPLC	high performance liquid chromatography
LMA	low melting agarose
MET	4'-methoxyflavone
NAT	narirutin
NBT	nitro blue tetrazolium
NEH	neohesperidin
NO	nitric oxide
NOB	nobiletin
NOS	nitric oxide synthase
PMF	polymethoxyflavone
QCT	quercetagetin
ROS	reactive oxygen species
RSD	relative standard deviation
SD	standard deviation
SOD	superoxide dismutase

SCU	scutellarein tetramethylether
SIN	sinensetin
TAN	tangeretin
TBA	thiobarbituric acid
TCA	trichloroacetic acid
TEM	3',4',7,8-tetramethoxyflavone
XOD	xanthine oxidase



Summary

This study was conducted to investigate the changes of physicochemical properties, flavonoid contents, antioxidants, nitrite scavenging and antimicrobial activities of thirty-seven cultivars of citrus in Jeju Island, according to the harvest period from August 2006 to February 2007. The fruit index of citrus was almost in the form of round and oval in shape, the highest weight of fruits showed by Singamha (*Citrus natsudaidai*), and the lowest fruit weight showed by Hongkyool (*C. tachibana*), and weight was increased during maturation. Sadoogam (*C. pseudogulgul*) had the highest peel ratio (69.4%) in late August, Setoca had the lowest peel ratio in late November, and peel ratio was decreased during the maturation. Acid contents of all the varieties were decreased as the fruits ripen, and the soluble solids (°Brix), the °Brix/acid ratio, and pH of all cultivars increased as the fruits ripen. The correlation of physicochemical properties showed the highest at between pH and °Brix/acid ratio.

Flavonoid contents were highest in the peel, and followed by citrus leaves, juices. Flavonoid contents in the citrus fruits were highest during early maturation, and decreased rapidly while ripening. Quercetagenin (flavone) was found in all citrus species, and was in highest in the peel and leaves of Grapefruit (*C. paradisi*) (156.37 mg/g and 13.95 mg/g, respectively) in late August. Citrus juices were the highest at Jawdung (*C. aurantium*) in late August, followed by Dangyooja (*C. grandis*), Jigak (*C. aurantium*), grapefruit. Among Flavonoids, narirutin, hesperidin and neohesperidin were plentifully available in the Sadoogam, Gungchun (*C. unshiu*), and Jawdung in late August. Narirutin and hesperidin detected highest in the amounts in Satsuma mandarin (*C. unshiu*). Nobiletin was present in the peel of thirty-two citrus species, and the peel of Hongkyool showed the highest amount (16.69 mg/g)

in late September. Hongkyool showed the highest sinensetin and tangeretin amounts in the peel (4.14 mg/g and 4.53 mg/g, respectively) in late September. 3,5,6,7,8,3',4'-heptamethoxyflavone was in highest amounts in the peel of Gamja (*C. benikoji*), but the other PMFs including scutellarein tetramethylether, 3',4',7,8-tetramethoxyflavone, 3',4'-dimethoxyflavone, 5,6,7,3',4',5'-hexamethoxyflavone and 4'-methoxyflavone were observed only in trace amount in all the citrus fruits.

Total polyphenol contents were highest in Jigak, Jawdung, Grapefruit, and Hongkyool (over 200 mg%) in the immature fruit from the late August to the late September, and all the citrus showed decreased polyphenol contents while ripening, and were increased in order of citrus peels > leaves > juices.

Electron donating abilities showed the lowest activities in late September and was raised as the fruits ripen, and showed the strongest effect in order of citrus juices > peels > leaves. The nitrite scavenging ability appeared the highest from late August to late September and decreased gradually, and showed the highest at pH 1.2. Superoxide anion radical scavenging effect showed good correlation with total polyphenol contents. The immature Hongkyool and Jigak showed the highest superoxide radical scavenging effect (more than 60%), and Sadoogam and Seminol (*Dancy tangerine*) showed the lowest scavenging effect. Hydrogen peroxide scavenging activity was highest in Sambogam (*C. sulcata*) (83.1%) in late August, and the second highest activity was observed in Namgam-20 (*C. unshiu*), Sadoogam and Jigak (over 70%), respectively, and all the citrus peels showed decreased activity during ripening. All the citrus species showed the highest $\cdot\text{OH}$ radical scavenging activities among reactive oxygen species (ROS). Archicitrus and Metacitrus citrus showed stronger scavenging activities than that of Jeju native citrus, and not much affected by increased maturity of the fruits.

Nitric oxide radical scavenging activity was the highest in Bungkyool (*C. platymama*) (58.4%) in late February, and increased with fruit ripening. The

extracts from citrus peel showed strong antimicrobial activities against *Bacillus cereus* and *B. subtilis*, and appeared highest in late August, and decreased while ripening. The results measured using comet assay, inhibitory effects of DNA damage was higher PMFs (sinensetin, nobiletin, heptamethoxyflavone) than flavanone glycosides (narinrutin, hesperidin, neohesperidin).

Hence, these results suggest that quercetagenin among all the flavonoids was most plentiful in Grapefruit, Jawdung, Jigak and Dangyooja, and nobiletin and tangeretin showed the highest contents in the Hongkyool and Jinkyool (*C. sunki*), so that the fruits could be able to used for industrial material of flavonoids. especially, Jigak was generally the highest in the polyphenol contents and ROS scavenging activities, so the further studies are needed for industrial applications.

I. 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 위하여 감귤원 폐원, 열매숙기운동, 감귤유통명령제를 전국으로 확대하여 비상품 감귤을 시장출하 금지함으로써 2004년에는 22,000 ha 재배면적에 59만 6천 톤을 생산하여 조수입이 6,105억 원, 2005년에는 21,400 ha 재배면적에 662천 톤 생산에 조수입이 6,006억 원으로 2년 연속 6,000억여원대를 돌파하여 도내 최고의 소득원으로 자리매김하였다(1). 그러나 한미 FTA(자유무역협정) 협정체결 등의 외부적인 요인 및 감귤 품질이 떨어지는 해에는 감귤 가격이 폭락으로 이어져, 제주경제에 심각한 영향을 줄 수 있으며, 감산 정책 등에 의한 행정주도의 감귤정책으로는 한계점에 도달하고 있다. 그러므로 제주 감귤산업의 지속적인 성장과 회생을 위해서는 고부가가치성 생리활성물질인 flavonoid와 같은 유용성분을 이용한 산업화가 필요할 것으로 판단된다.

감귤류의 flavonoid는 carotenoid 색소와 함께 가장 중요한 색소중의 하나이며, 환경과 식물체의 상호작용의 결과로 생긴 2차 대사산물이다. 즉, 미생물에 노출된 후 방어기작으로 식물세포에 합성되고 축적되는 저분자 화합물로 세포에서의 유도인자 및 항독성물질 역할을 하는 것으로 보고되고 있다(2,3). 감귤류에는 다양한 flavonoid가 존재하며 현재까지 약 60여종 이상의 구조가 밝혀져 있으나, 감귤에 대한 flavonoid 분석은 주요 성분인 hesperidin, neohesperidin 및 naringin에 대한 분석이 주로 연구되어 왔으며(4-7), polymethoxyflavone(PMF)류에서는 nobilatin, sinensetin, tangeretin, heptamethoxyflavone 분석이 주로 이루어져 왔다(8-16). 감귤류 플라보노이드의 기능성에 대한 연구로는 항산화 작용(17-20), 고지혈증 억제작용(21,22), 충치예방효과(23), 항균효과(24), 혈압강화 효과(25) 항암, 항바이러스성, 항염증과 항동맥경화성 등의 다양한 생리활성이 보고되고 있다(26-28). 항암성과 항돌연변이성을 갖는 flavonoid로는 flavonol계의 quercetin,

kaempferol, myricetin와 flavone계의 apigenin, luteolin, 그리고 limonin, nomilin 등이 알려져 있다(29,30).

감귤류에 가장 많이 존재하는 flavonoid 화합물로는 hesperetin과 naringenin이며, 이들은 감귤과피나 종자 등에 glucoside 형태인 hesperidin 및 naringin 등으로 존재하며, 감귤과 주스 품질에 있어서 중요한 역할을 한다. hesperidin은 레몬과 오렌지에서 주스의 혼탁에 영향을 미치며(31), naringin은 grapefruit와 pummelo에서 쓴맛을 내는 것으로 보고되고 있다(32,33).

최근 감귤류에 특이적으로 존재하는 nobiletin, tangeretin과 같은 PMF가 강력한 생리활성이 있는 것으로 알려지면서 함량에 대한 연구가 다양하게 이뤄지고 있으며(34-38), 감귤주스보다는 감귤과피에서 함량이 더 높은 것으로 보고되고 있다(39,40). 여러 연구자들에 의해 감귤류의 암 예방물질에 관한 연구가 활발히 진행되면서 flavone류 중 PMF가 다른 야채, 과일에는 거의 없고 감귤류의 특징적인 성분으로 혈소판 응집억제, 임과구 증식억제, 항궤양, 항염증 등의 생리활성을 나타내는 것이 보고되고 있다. Sinensetin, nobiletin은 인간의 적혈구 응집과 혈구침전의 비율을 감소시키는 작용(41), tangeretin은 백혈병 세포의 성장을 저해하는 작용이 있는 것으로 보고되고 있다(42). Tangeretin, nobiletin과 heptamethoxyflavone은 암세포에 대해 세포독성을 나타내고 관상동맥 환자의 혈액순환을 돕는 역할을 하는 것으로 보고되고 있다(41).

감귤류에는 고기능성으로 고부가가치를 높일 수 있는 유용성분들이 많이 함유되어 있으나, 제주산 감귤류의 PMF에 대한 연구는 아직 미미한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 현재 제주에서 재배되고 있는 감귤류 37종에 대하여 수확시기별 이화화성분, flavonoid의 함량 변화, 항산화성, 아질산염 소거능, 항균활성을 탐색함으로써 산업적 활용을 위한 기초 자료를 제공하고자 하였다.

II. 연구사

1. 감귤의 성분

감귤류는 6대륙 100개국 이상에서 재배되는 전 세계적으로 가장 즐겨먹는 과일 중의 하나이다. 감귤에는 유용성분들이 다량으로 함유되어 있으며 주요 성분으로는 당, 유기산, 비타민 C, 카로테노이드, 펙틴, 리모노이드 및 플라보노이드 등이 함유되어 기능성 식품으로의 가능성을 인정받고 있다. 한국산 감귤류 성분 분석에 관한 연구로는 1967년 Yang 등(43)이 제주산 감귤류 10종에 대해서 산 및 당 함량, pH 등 감귤류의 품종별 일반성분과 무기성분을 분석하여 보고한 이래, Park 등(44)이 당 및 산 함량의 시기적 변화에 대한 연구에서 과중이 클수록 과피율이 큰 경향을 나타내며, 수확시기가 늦을수록 당 함량은 증가하고, 산 함량은 감소하는 경향을 보이는 것으로 보고하였으며, 또한 감귤의 유리아미노산, 당 및 펙틴 함량에 대해서 연구되었다(45,46). Kim 등(47)은 감귤 품종별 이화학적 성분을 비교하여 보고하였고, 제주산 감귤의 품종 및 수확시기별 품질 특성(48), 제주산 감귤류 성분과 그 특성(49), 수확시기별 조생온주밀감의 품질특성(50), 제주산 감귤류의 숙기에 따른 유리당, 유기산, 헤스페리딘, 나린진, 무기물 함량의 변화(5), 제주산 감귤류의 영양성분 함량 비교(51) 등이 연구되어 보고되고 있다.

감귤류에 풍부하게 분포되어 있고, 항암효과와 면역기능 등이 있는 것으로 보고되고 있는 carotenoid에 대한 연구로는 Shim 등(52)이 감귤과피에서 총 carotenoid 분석결과, β -carotene이 가장 함량이 높은 것으로 보고하였고, Kim 등(53)은 제주산 감귤 품종별 총 carotenoid 함량이 0.47-9.20 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 로 보고하였으며, Hwang과 Yoon(54)은 제주산 감귤류 14종의 총 carotenoid 함량이 과육과 과피에서 각각 0.23~3.38 mg%와 0.82~10.64 mg%로 과피에서 함량이 높은 것으로 보고하였다. 현재 우리나라에서는 폐과피의 일부가 사료 또는 한약재로 쓰이고 있을

뿐만, 대부분이 폐기되고 있는 실정으로 이를 활용하기 위한 연구들이 진행되고 있다. Chang 등(55) 및 Moon 등(56)은 감귤과피의 효율적 이용을 위한 펙틴의 제조방법 등을 모색하였고, 감귤과피의 정유 성분 및 밀감주스의 향기성분 연구(57,58), 감귤착즙박의 화학성분 및 플라보노이드분석(59), 건조를 통한 활용방안 등(60,61) 연구가 다양하게 진행되고 있다.

2. 감귤의 flavonoid

감귤류는 운향과(Rutaceae)의 식용식물로, 감귤속(Citrus), 금감속(Fortunella) 및 탕자나무속(Poncirus)에 따른 종과 품종들을 총칭하는 말이다. 탕자는 주로 울타리용·약용으로 가꾸고, 식용인 금감은 한국에서 재배가 많지 않으며, 과수로는 감귤속에 따른 귤 종류가 주로 재배되며, 감귤은 금감이나 탕자를 제외한 모든 것을 총칭하는 것으로 학술어로는 Citrus이다(51). 플라보노이드란 그리스어로 황색을 의미하는 flavus에서 유래되었고 과일껍질, 채소의 잎, 줄기, 뿌리, 씨앗, 꽃 등 식물에 광범위하게 존재하는 천연물질이다(62). 이는 C₆-C₃-C₆을 기본 골격으로 하는 polyphenol 화합물로서 두 개의 페닐기에 이중결합의 유무와 결합 위치, hydroxyl group(-OH) 및 methoxyl group(-OCH₃)의 결합수 등에 의해 flavone, flavonol, flavanone, flavanonol 및 isoflavone 등으로 분류되며(Fig. I), 현재까지 4,000여종이 식물에 존재한다고 알려져 있고 감귤류에는 60여종이 플라보노이드가 분리되어 보고되고 있다(62,63). 이들 flavonoid 화합물의 최초 임상에서의 사용은 1936년 헝가리 Albert Szent-Gyorgyi에 의한 것으로 이들 물질이 혈관투과성 조절 및 Vitamin C 보조 활성을 보이기 때문에 Vitamin P라고 불리기도 하였고 인체의 평균섭취량은 약 23-1000 mg/일로 알려져 있다(64,65). 감귤류에 유래하는 주요 flavonoid 성분으로는 naringin, hesperidin, neohesperidin, rutin, naringenin, hesperetin, narirutin, nobiletin, tangeretin, sinensetin, natsudadain, didymin, poncirin, eriocotrin, 5,7,4'-methoxyflavone, 4'-methoxyflavone 등이 보고되고 있다(Fig. II, III)(66).

감귤류에 특이적으로 함유되어 있는 polymethoxyflavone(PMF) 함량에 대한 연구로는 1934년 Nelson이 Florida의 Dancy tangerine (*Citrus nobilis deliciosa*)의 과피에서 tangeretin (5,6,7,8,4'-pentamethoxyflavone)을 분리하여 보고(67)하였으며, nobiletin (5,6,7,8,3',4'-hexamethoxyflavone)은 1938년에 Tseng이 오렌지 과피에서 처음으로 분리하여 보고하였다(68). Swift(1967)는 Florida 오렌지 과피추출물에서 thin-layer chromatographic (TLC) system을 이용하여 tangeretin, nobiletin, sinensetin (5,6,7,3',4'-pentamethoxyflavone), tetra-*O*-methylscutellarein (5,6,7,4'-tetramethoxyflavone), 3,5,6,7,8,3',4'-heptamethoxyflavone을 분석한 결과, 13-91 ppm 함량을 보고하였고(69), Veldhuis 등(70)은 Florida 오렌지주스에서 tangeretin, nobiletin, sinensetin, tetra-*O*-methylscutellarein, 3,5,6,7,8,3',4'-heptamethoxyflavone 함량이 전체적으로 2 ppm 이하가 검출되었고, 과피에서 더 높은 PMF 함량을 보이는 것으로 보고하였다(8). Tatum과 Berry(70)는 Valencia orange와 Robinson tangerine peel에서 TLC법으로 13개의 flavonoid를 분리하였고, 이 중에서 3,5,6,7,3',4'-hexamethoxyflavone 등 6개의 새로운 flavonoid 성분을 분리하여 보고하였다. Flavonoid 분석법으로는 Davis법, 자외선 흡광광도법(인도페놀법), 종이 및 박층크로마토그래피법(69,70), GC법, HPLC법 등이 있으나, Davis법은 간단 신속하고 비용이 저렴하여 대략적인 정량에 적합하나 비선택적인 단점이 있고, 박층크로마토그래피법은 정성 및 정량이 가능하나 시간이 많이 들고, 개개의 성분을 분리하는데 어려움이 있으며, GC법은 정밀성이 떨어지는 단점이 있다. HPLC법은 개개의 flavonoid를 신속하고 정확하게 동정 및 정량하는데 가장 적합한 것으로 알려지고 있다.

감귤류에 PMF 함량 분석을 위한 HPLC 분석은 1979년 Ting 등(9)이 Valencia orange 주스와 Dancy tangerine 주스에서 C-18 칼럼에 이동상으로 acetonitrile/water(40/60, v/v)와 C-8 칼럼에 이동상으로 tetrahydrofuran(THF)/water (25/75, v/v)를 사용하여 tangeretin, nobiletin, sinensetin, scutellarein, heptamethoxyflavone 함량 분석 시, C-18 칼럼과 acetonitrile/water 이동상은 nobiletin과 heptamethoxyflavone, scutellarein이 분리가 잘 되지 않아서, C-8 칼럼과 tetrahydrofuran(THF)/water 이동상을 이용하여 분석하였다. Rouseff와 Ting(1979)은 냉동 농축 오렌지주스에서 5개의 PMF 함량이 0.13-1.00 ppm으로 보고하였으며(39), Bianchini

와 Gaydou(1980)은 tangerine과 orange peel에서 PMF의 분석은 이동상이 heptane-isopropanol(60:40)이고, 검출파장이 280 nm 일 때 가장 분리가 잘 되는 것으로 보고하였다(71). Gaydou 등(72)은 orange(*C. sinensis*)와 mandarin(*C. reticulata*) peel oil에서 tangeretin, heptamethoxyflavone 및 nobiletin이 각각 0.5-2.8, 0.2-2.7, 0.4-2.0 g/L이며, scutellarein, heptamethoxyflavone 및 sinensetin은 각각 0.0-0.6, 0.0-0.04, 0.07-0.3 g/L로 함량이 낮은 것으로 보고하였으며, tangeretin은 mandarin이 orange보다 함량이 높고, scutellarein은 orange가 mandarin보다 높다고 하였다. Kawaii 등은 일본의 감귤류 68종에 대하여 부위별로 24종의 flavonoid를 분석하였고(12), 24종의 잡감귤류에 대해서 23종의 flavonoid를 분석하여 보고하였다(13). 감귤 잎에 대한 PMF 연구는 지중해 만다린(73)과 일본의 감귤류 68종에 대해서 6개의 PMF를 보고(74)한 바가 있다.

국내에서의 PMF의 함량에 대한 연구로는 Baik 등(15)이 감귤류와 한국산 청피에서 sinensetin, nobiletin, tangeretin의 정량적 분포 연구와 Kim 등이 제주산 감귤류에서 nobiletin, heptamethoxyflavone, tangeretin에 대한 연구가 보고되고 있다(14,75,76).

3. 감귤류의 항산화성과 항균성

최근 생활환경과 식생활 패턴의 변화 등으로 현대인들은 노화를 포함한 각종 성인병 발생의 원인이 되고 있는 활성산소가 주목 받고 있다. 인체 내에는 안정한 상태의 산소가 효소계, 환원대사, 화학약품, 공해물질, 광화학 반응과 같은 환경적 및 생화학적 요인 등에 의하여 superoxide anion radical, hydroxyl radical, hydrogen peroxide radical 및 singlet oxygen과 같은 반응성이 큰 활성산소(reactive oxygen species, ROS)로 전환된다. 이들 활성산소는 강한 산화력으로 류마티스 관절염, 당뇨병, 동맥경화, 암 등 각종 질병과 생체 대사과정에서 생성되어 세포막 지방질을 과산화 시키고 세포막 투과성의 변화를 초래하여 DNA 손상을 유발시킨다(77-79). 따라서 생체 내 항산화 방어시스템을 증가시키거나

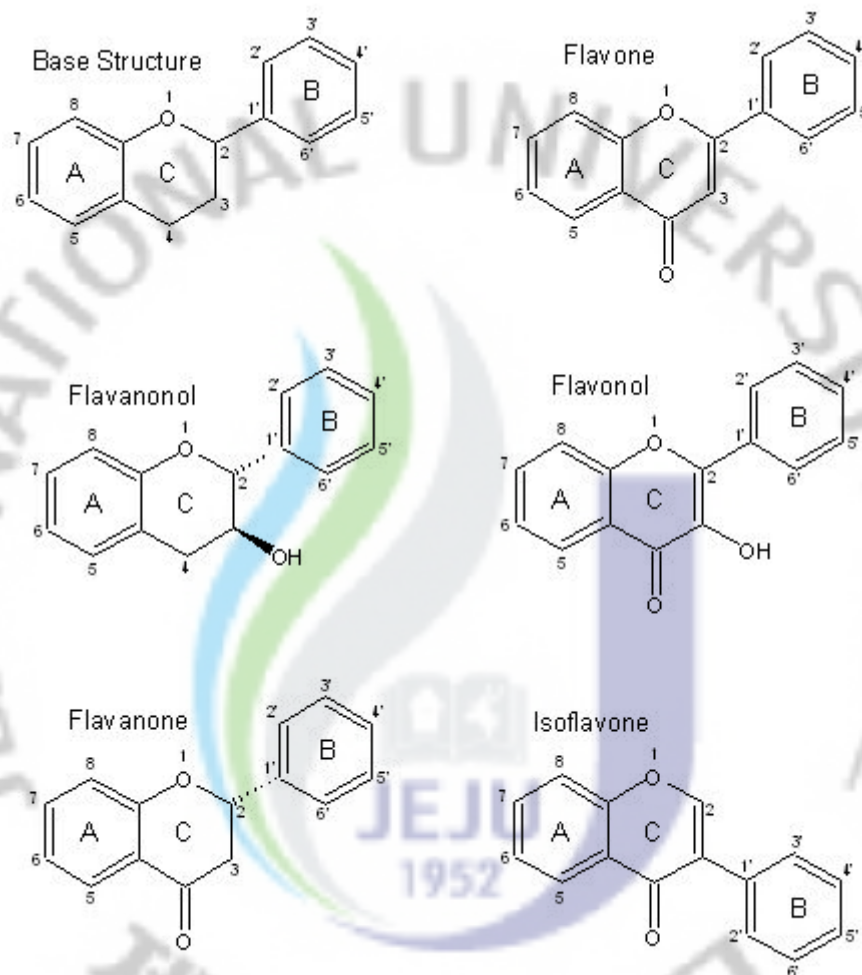
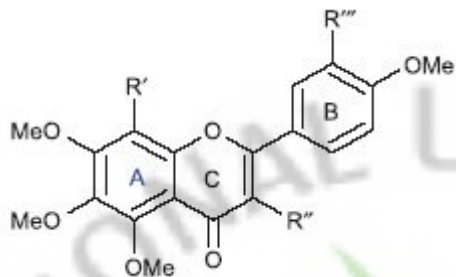
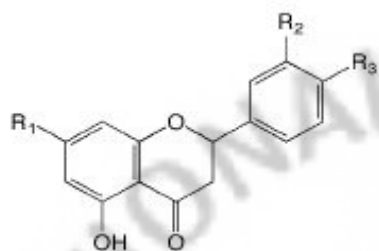


Fig. I . Molecular structures of flavonoids.



R'	R''	R'''	Compound name
H	H	OMe(OCH ₃)	Sinensetin
H	OMe	OMe	Nobiletin
H	OMe	H	Tangeretin
OMe	OMe	OMe	3,5,6,7,8,3',4'-Heptamethoxyflavone
H	H	H	Scutellarein tetramethylether
OH	OMe	OMe	Natsudaïdain

Fig.II. Structure of polymethoxyflavones.



R ₁	R ₂	R ₃	Compound name
O-Ru ^a	OH	OMe	Hesperetin 7- <i>O</i> -rutinoside (Hesperidin)
O-Nh ^b	H	OH	Naringenin 7- <i>O</i> -neohesperidoside (Naringin)
O-Ru ^a	H	OH	Naringenin 7- <i>O</i> -rutinoside (Narirutin)
O-Nh ^b	OH	OMe	Hesperetin 7- <i>O</i> -neohesperidoside (Neohesperidin)
O-Nh ^b	OH	OMe	Isosakuranetin 7- <i>O</i> -neohesperidoside (Poncirin)

Fig.III. Structure of flavanone-*O*-glycosides.

^a*O*-rutinose; ^b*O*-neohesperidose.

ROS를 조절할 수 있는 합성 또는 천연항산화제 개발연구의 필요성이 강조되고 있고 이에 대한 탐색이 활발히 진행되고 있다(80). 이러한 노화 및 각종 질병을 예방하고 치료하기 위한 목적으로 초기에 사용되었던 BHT, BHA와 같은 합성 항산화제들이 갖고 있는 안전성 등의 문제를 극복하고자, 최근에 각종 생약제나 과일, 채소와 같은 천연물 유래의 항산화제를 개발 이용하려는 연구 추세로 변화되고 있다(81). 감귤은 품종에 따라 과육과 과피의 비율 차이가 크지만, 그 동안 거의 폐기물로 버려지고 있는 과피는 대체로 과일의 50% 정도에 해당되는데 이 중에는 essence oil, carotenoid 및 flavonoid, cellulose, pectin, limonoid 등 생리활성들이 높게 함유되어 있다(4,5). 이들의 기능성에 대한 평가로서 항산화작용, 순환계 질병의 예방, 항염증, 항알레르기, 항바이러스, 혈중 지질 저하작용, 면역증강작용, 모세혈관 강화작용 등이 보고된 바 있으며(82,83), 감귤의 항균활성에 대한 연구로는 과피(84-86), 과즙(87)과 종자(88-90)를 대상으로 부위별로 보고한 바가 있다. 천연물에 존재하는 항균성물질을 항균소재로 이용하고자 하는 연구는 식품, 의약, 천연식품 및 생물공학산업 등에서 오래 전부터 활발하게 연구가 진행되어 왔는데, 석류(91), 삼백초(92), 오미자(93), 녹차, 오롱차 및 홍차(94), 조릿대(95), 인진쑥(96), 매실(97), 백합(98) 등이 대표적이며, 이러한 식품들은 대부분 항산화 및 항균효과를 나타내고 있으며 각 식품에 따라 특별히 좋은 효과를 보이는 것은 항균제의 재료로서 활용되고 있다.

4. 감귤류의 아질산염 소거능

국민경제가 향상되고 생활이 안정되면서 식생활의 변화로 인하여 신장병, 심장병, 고지혈증, 당뇨병 등 성인병이 지속적으로 증가되고 있고 식이 요인의 중요성이 인식되고 있어, 식품을 섭취하면서 안정성이 입증된 식물성식품을 성인병 예방을 위한 건강식품의 소재로 활용하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다(99,100). 질산염은 시금치를 비롯한 채소류에 많이 포함되어 있으며, 아질산염은 육제품의 색소고정, 식감증진과 *Clostridium botulinum* 성장저해제로 각종 식품

에 첨가되고 있다. 섭취된 질산염은 소장 상부에서 쉽게 흡수되며 체액과 함께 빠르게 균형을 이루며 1~3시간 이내에 혈액, 침, 뇨에서 최고치에 이르고, 섭취량에 관계없이 경구적으로 섭취된 질산염의 65~70%가 뇨로 배설된다(101). 질산염은 식물체내, 소화기관 및 식품의 저장과정에서 질산환원효소, 환원세균 등의 작용에 의해 아질산염으로 환원된다.

육제품에 첨가되는 질산염과 아질산염은 육색 고정, 향 미생물, 항산화 그리고 풍미 증진의 다양한 기능을 나타내며 부수적으로 보수력 및 결합력 증진효과도 나타낸다고 알려져 있으며(102), 질산염이 많이 함유된 식품을 다량 섭취하게 되면 methemoglobin症 등 중독증상과 아질산염과 제2급 및 제3급 아민과의 nitroso화 반응은 위장내의 낮은 산성조건에서 쉽게 일어나서 발암물질인 *N*-nitrosamine을 생성할 수 있기 때문에, FAO/WHO에서는 아질산염의 사용을 규제하여 1일 섭취 허용량(acceptable daily intake, ADI)을 60 kg의 성인을 기준으로 하여 8 mg으로 제한하고 있다(103,104). Mirvish 등(105)에 의해 ascorbic acid가 니트로사민 생성을 억제한다고 보고한 이래, α -tocopherol, 황 화합물, 총 phenol 화합물 등(106)도 니트로사민의 생성 억제 효과가 있는 것으로 알려졌다. 이들은 nitrosating agent를 빠르게 파괴하거나 반응성이 없는 물질로 환원시키는 역할을 하므로 니트로사민 생성이 억제되거나 완전히 방지된다. 이들은 니트로사민 생성의 기질인 아민과 경쟁적으로 작용하며, 생성억제 정도는 상호 간의 농도 및 pH에 의해 영향을 받는다(107).

최근에는 니트로사민 생성억제인자의 함량이 높은 천연추출물에서 아질산염 소거능에 대한 연구가 이루어지고 있다. 채소추출물(108)과 해조추출물(109), 버섯류(110), herb 추출물(111), 녹즙추출물(112), 기호음료(113), 차류(114), 약용식물(115), 채소류와 과일류(101), 썩과 솔잎(100) 등의 추출물에 대한 아질산염 소거능에 대한 대안을 제시하고 있다. 가공식품에 대한 아질산염 소거능에 대하여는 김치에 있는 유산균에 의한 아질산염 소거능이 확인되었고(116,117), 자리젓 등 젓갈류 중 아질산염에 의한 *N*-nitrosamine 생성에 관한 보고(118)로 인하여 페놀성 화합물과 flavonoid 등을 통해 그 대책을 세우려는 시도가 더욱 활발히 진행되고 있다(119,120).

6. 감귤류의 생리활성

2005년의 세계 감귤 생산은 105,100 천 톤으로 과일 중에서 생산량이 가장 많고 지금도 생산량이 계속 증가하고 있다. 감귤 중에서 가장 많이 생산되는 것은 오렌지로 매년 59,600 천 톤 내외가 생산되며 다음은 만다린이 23,300 천 톤, 레몬류 12,500 천 톤, 문단류 3,600 천 톤, 기타 6,000 천 톤이 생산되어 오렌지와 만다린이 약 83% 이상을 차지하고 있다(121). 감귤은 독특한 향미와 다량의 비타민 C를 함유하고 있기 때문에 제주 특산과일로서 생과와 과즙음료로 널리 이용되고 있으며, Citrus속 과일에 널리 분포되어 있는 flavonoid와 limonoid 그리고 carotenoid 들의 항암성을 비롯한 생리활성과 기능성식품으로서 그 가치를 재조명하고 있다(49,54). Hesperidin은 식물세포뿐만 아니라 포유류 동물의 *in vitro* 와 *in vivo*에서 여러 가지 생리 및 약리작용(122)과 혈관 청결을 향상시키고 모세혈관 침투성을 감소시키는 역할, 혈관 허약 및 침투 병 환자의 보충제로서 사용하는 것으로 보고되고 있다(64). 약리작용으로는 항염증 및 진통제 효과(123), 구강암 저해효과(124,125), 폐경기 증상에 대하여 에스트로겐 유사효과를 임상적으로 증명하여 보고하였다(126). Naringin은 콜레스테롤 저하능이 있고, 강력한 항암효과를 가지는 것으로 나타났다(127,128). 또한 naringin은 에탄올에 의한 위장장애에 대한 항궤양 효과(129)와 병리학적 과산화, 환경독소에 대한 화학요법의 보조역할을 하는 것으로 보고되고 있다(130). 감귤류 고유의 플라보노이드인 polymethoxyflavone(PMF)는 감귤 잎이나 주스보다는 과피에 더 많이 존재하고 있고(131), 최근에는 이들 화합물의 생리활성 연구가 많이 진행되고 있다. 이러한 flavonoid의 생리활성의 강도는 치환기의 수, 종류 및 결합위치에 따라 차이를 보이는데, 일반적으로 methoxy 기(-OCH₃)가 많을수록, 수산기(-OH)보다 methoxy 기를 가지는 화합물이 강한 활성을 보이는 것으로 보고되고 있다(132).

Iwase 등(133)은 감귤 과피에서 분리한 nobiletin과 3,5,6,7,8,3',4'-heptamethoxyflavone(HMT)을 이용하여, nitric oxide(NO)에 의한 발암 예방효과를 연구한 결과, HMT가 nobiletin보다 발암예방효과가 더 높은 것으로 보고하였으며, nobiletin은 세포자멸과 세포주기조절을 통해 항증식성 활성화와 위암 등 항암효과(134)

와 인간의 활액 섬유아세포와 쥐 대식세포의 항염증효과(135), 지방암세포의 저해효과(136)와 C형 간염 바이러스에 대한 항간염효과를 보고하고 있다(137).

또한 tangeretin은 암세포의 침윤 및 전이방지 효과, 암세포의 세포자멸 유도효과 및 백혈병 세포의 분화 촉진 작용이 강한 것으로 밝혀졌다(138). Tangeretin과 nobiletin은 암세포에 대해서 세포독성을 나타내고 강력한 항종양촉진제로 보고되고 있고(139), 이들 화합물은 여러 세포주에서 항돌연변이 활성과 항증식활성이 있는 것으로 보고되고 있다(140,141). 또한, nobiletin은 색소침착에 대해서 세포내에서 강한 탈색소제로 효과가 있는 것으로 보고되고 있다(142). Nobiletin과 tangeretin은 *Salmonella typhimurium* TA-1538에서 B[a]P, 2-aminoanthracene, nitroquinoline N-oxide와 quercetin의 돌연변이성을 저해하는 것으로 보고되고 있다(143). Nobiletin은 *Salmonella typhimurium* TA-100에서 2-acetylaminofluorine의 돌연변이성을 저해하는 것을 보고하였으며(144), nobiletin과 tangeretin은 돌연변이원에서 B[a]P와 aflatoxin B1의 신진대사 활성화를 증가시키는 것으로 보고하고 있다(145).

Ⅲ. 재료 및 방법

1. 재료

1) 분석시료

본 실험에 사용된 시료는 제주시 애월읍에 위치한 제주특별자치도 농업기술원 북부농업기술센터와 서귀포시 남원읍에 위치한 농촌진흥청 난지농업연구소에서 2006년 8월부터 2007년 2월까지 월 1회 채집하였으며, 재래감귤품종을 포함한 37종을 시료로 사용하였다(Table 1).

2) 표준품 및 시약

Flavonoid 정량을 위한 표준물질로서 quercetagenin(QCT), narirutin(NAT), 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, hesperidin(HES), neohesperidin(NEH)은 Sigma-Aldrich Co.(St. Louis, USA) 제품을, nobiletin(NOB), tangeretin(TAN)은 Wako pure chemical(Osaka, Japan) 제품을 사용하였다. 3,5,6,7,8,3',4'-heptamethoxyflavone(HMT)은 일본 동경대학 약학부로부터 공급받아 사용하였으며, 기타 실험에 사용된 시약은 HPLC용 특급을 사용하였다.

2. 실험방법

1) 감귤의 성분분석

감귤의 상품성에 영향을 미치는 요인으로서 과중, 과피율, 당도, 총산함량, pH

를 측정하였다. 과형지수(fruit index)는 과일의 횡경을 종경으로 나눈 값(length /width)으로 나타내었다. 과즙은 박피한 후 종실을 제거하고 착즙기(NJE-018M, 엔유씨전자, Korea)로 착즙하여 제조한 후, 당도는 Brixmeter(RA-410, Kyoto electronics Co., Japan)로 가용성고형물(°Brix)을 측정하였다. 총산함량은 과육을 착즙하여 5,000 rpm으로 10분 동안 원심분리하고, membrane filter(0.45 µm, Whatman)로 여과한 후 0.1 N NaOH용액으로 적정하여 정량한 다음 구연산으로 환산하였다(49). 가용성고형물과 총산함량의 비를 당산비(°Brix/Acid ratio)로 나타내었다.

2) 시료의 조제

Flavonoid 분석 및 생리활성에 사용한 시료는 감귤을 박피하여 얻은 과피와 감귤 잎을 세절한 다음 분쇄기(FM-909T, Hanil Co., Korea)로 분쇄하고 50 mesh 이하의 분말로 제조한 후 사용하였으며, polyvinyl bag에 담아 -18°C 냉동고(CRF-114CD, Samsung Co., Korea)에서 보관하면서 사용하였다. 시료 1 g을 순수 methanol(MeOH) 20 mL로 초음파 2시간 환류 추출 후 membrane filter (0.45 µm, Whatman)로 여과하고, MeOH로 세척하여 40 mL로 조제하여 사용하였으며, 감귤착즙액은 감귤의 종실을 제거한 후 착즙기(NJE-018M, 엔유씨전자, Korea)로 착즙하고 5000 rpm에서 10분 동안 원심분리한 후 상층액을 분리하였다. 분리한 상층액은 80°C 수욕상에서 30분간 효소불활성화 시킨 후 0.45 µm filter로 여과하여 HPLC로 flavonoid를 분석하였다.

3) HPLC에 의한 flavonoid의 정량

(1) 분석기기 및 분석조건 선정

분석기기는 Shim pack VP-ODS(C₁₈) Column(4.6 mm I.D.× 250 mm)이 장치된 고속액체크로마토그래피(SPD-M20A, Shimadzu Co., Japan)(Table 3), 초음파장치(Sonic 410, Hwashin tech., Korea) 및 UV/VIS 분광광도계(Spectronic Genesys 2, USA), 원심분리기(Union 55R, Hanil science industrial, Korea)를 사용하였다. 검출과장은 각각의 표준품을 MeOH:DMSO(1:1)에 용해하여 10 µg/mL 용액을 조제한 후 HPLC로 크로마토그램을 작성하여 가장 양호한 검출과장을 선

택하였다. 이동상으로서 acetonitrile/water/acetic acid 및 methanol/water/acetic acid를 Table 2와 같은 조건에서 검토 한 후, 분리능이 가장 좋은 Type C를 선정하여 분석하였다.

(2) Flavonoid 추출조건 선정

Flavonoid 추출은 당유자를 박피하고 과피를 세절한 다음 분쇄기(FM-909T, Hanil Co., Korea)로 균질화 한 것 1g을 취하여 순수 MeOH, 80% MeOH, ethanol 및 MeOH:DMSO(1:1, v/v)를 각각 10 mL씩 넣고, 초음파 1, 2, 3시간 진탕추출과 1, 2, 3시간 수욕상 환류추출을 각각 3회 반복하였다. 또한 시료 1g에 순수 MeOH 20 mL를 넣고, 초음파 환류추출 1시간 2회 반복과 초음파 환류추출을 각각 1, 2시간 한 후 0.45 μm filter로 여과하고 동일한 용매로 세척하여 40 mL로 조제하여 사용하였으며, 가장 우수한 추출조건을 선정하였고 당유자 과피를 시료로 하여 첨가회수율을 측정하였다.

Table 1. Sampling place and time of citrus fruits

No	Common name	Scientific name	Aug	Sep	Oct.	Nov.	Dec.	Jan.	Feb.	Remark
1	Gamja	<i>Citrus benikoji</i> Hort. ex Tanaka	J ¹⁾	J	J	J	J	J	-	Native citrus
2	Dangyooja	<i>C. grandis</i> Osbeck	J	J	J	J	J	J	J	"
3	Bungkyool	<i>C. platymama</i> Hort. ex Tanaka	- ³⁾	N ²⁾	N	N	N	N	N	"
4	Sadoogam	<i>C. pseudogulgi</i> Hort. ex Tanaka	J	J	J	J	J	J	J	"
5	Punkyool	<i>C. tangerina</i> Hort. ex Tanaka	J	J	J	J	J	J	J	"
6	Hongkyool	<i>C. tachibana</i> Tanaka	J	J	J	J	J	J	-	"
7	Dongjungkyool	<i>C. erythrosa</i> Hort. ex Tanaka	J	J	J	J	J	J	J	"
8	Dajunkum	<i>C. junos</i>	J	J	J	J	J	-	-	"
9	Yooja	<i>C. junos</i> SIEB. ex Tanaka	J	J	J	J	J	J	-	"
10	Jigak	<i>C. aurantium</i> Linn	J	J	J	J	J	J	J	"
11	Jinkyool	<i>C. sunki</i> Hort. ex Tanaka	J	J	J	J	J	J	J	"
12	Binkyool	<i>C. leiocarpe</i> Hort. ex Tanaka	J	J	J	J	J	J	J	"
13	Inchangkyool	<i>C. ichangiensis</i>	J	J	J	J	J	J	-	"
14	Soyooja	<i>C. junos</i> SIEB. et Tanaka	J	J	J	J	J	-	-	"
15	Sambogam	<i>C. sulcata</i> Hort. ex Tanaka	J	J	J	J	J	J	J	Archicitrus ⁴⁾
16	Singamha	<i>C. natsudaidai</i>	J	J	J	J	J	J	J	"
17	Jawdung	<i>C. aurantium</i>	J	J	J	J	J	J	J	"
18	Grapefruit	<i>C. paradisi</i> Macf.	J	J	J	J	J	J	-	"
19	Lemon	<i>C. limon</i> (L.) Burn	J	J	J	J	J	-	-	"
20	Kumkamja	<i>C. obovoidea</i> Hort. ex Tanaka	J	J	J	J	J	J	J	"
21	Palsak	<i>C. hassaku</i> Y. Tanaka	J	J	J	J	J	J	J	"
22	Hakyool	<i>C. natsudaidai</i> Hayata	J	J	J	J	J	J	J	"
23	Hongpalsak	<i>C. hassaku</i> Hort. ex Y. Tanaka	J	J	J	J	J	J	J	"
24	Iyegam	<i>C. iyo</i> Hort. ex Tanaka	J	J	J	J	J	J	J	"
25	Namgam-20	<i>C. unshiu</i>	J	J	J	J	J	J	-	Metacitrus
26	Seminol	Dancy tangerine	N	N	N	N	N	N	N	"
27	Gungchun	<i>C. unshiu</i> Marc. var. miyagawa	J	J	J	J	J	J	-	"
28	Illnam-1	<i>C. unshiu</i>	J	J	J	J	J	-	-	"
29	Chungdo	<i>C. unshiu</i>	J	J	J	J	J	J	-	"
30	Halla	<i>C. unshiu</i>	J	J	J	J	J	-	-	"
31	Hungjin	<i>C. unshiu</i> Marc. var. Okistu	J	J	J	J	J	-	-	"
32	Clementine	<i>C. clementina</i> Hort. ex Tanaka	J	J	J	J	J	-	-	"
33	Sudachi	<i>C. sudachi</i> Hort. ex Shirai	J	J	J	J	J	J	-	"
34	Setoca	(<i>C. kiyomi</i> × <i>Encore</i>)× <i>Murcott</i>	J	J	J	J	J	J	J	Hybrids
35	Chunggyeon	<i>C. kiyomi</i> (<i>C. unshiu</i> × <i>C. sinensis</i>)	J	J	J	J	J	J	J	"
36	Hallabong	<i>C. kiyomi</i> × <i>C. reticulata</i>	J	J	J	J	J	J	-	"
37	Murcott	Smith tangerine (Tangerine×sweet orange)	N	N	N	N	N	N	N	"

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

²⁾National Institute of Subtropical Agriculture.

³⁾No sampling.

⁴⁾Tanaka systematics.

Table 2. Conditions of mobile phase for HPLC analysis

Mobile phase type	Time(min)	Methanol/Acetic acid(1000/5)	Water/Acetic acid(1000/5)
A	0	30	70
	10	40	60
	30	52	48
	35	70	30
	40	60	40
	60	60	40
	65	40	60
	70	30	70
B	0	20	80
	10	20	80
	20	30	70
	30	50	50
	31	30	70
	60	30	70
	65	40	60
	70	40	60
	72	20	80
	80	20	80
C	0	20	80
	10	20	80
	20	30	70
	23	60	40
	26	30	70
	36	30	70
	36.1	35	65
	56	35	65
	56.1	30	70
	62	30	70
	62.1	45	55
	70	45	55
	72	20	80
80	20	80	

Table 3. Operation condition of HPLC for flavonoids analysis

Model	SPD-M20A, Shimadzu Co., Japan
Column	Shim pack VP-ODS(C ₁₈)
Detector wavelength	280 nm
Flow rate	1 mL/min
Injection volume	10 μ L
Column temp.	Room temp.
Mobile phase	Acetonitrile/water/acetic acid(1000/1000/5)

4) 총 폴리페놀 정량

총 폴리페놀 함량은 Folin-Denis의 방법(146)을 변형하여 측정하였다. 감귤과피 및 잎 추출물 1 mL와 감귤착즙액을 0.45 µm filter로 여과한 후 100배 희석한 희석액 1 mL에 50% Folin 시약 1 mL를 가하고 3분 후 10% Na₂CO₃용액 1 mL를 첨가한 후, 혼합하고 30°C에서 1시간 발색시킨 다음 700 nm에서 흡광도를 측정하였다. 총 폴리페놀 함량은 (+)catechin 표준용액에 의하여 작성한 검량선에 의해 계산하였다.

5) 항산화 실험

(1) 전자공여작용

감귤과피, 잎 추출물 및 감귤착즙액을 membrane filter(0.45 µm, Whatman)로 여과한 후 그 여과액의 α, α-diphenyl-β-picrylhydrazyl(DPPH)에 대한 전자공여작용으로서 Kang 등(119)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 진탕하고 10분간 방치 후 525 nm에서 흡광도(Spectronic Genesys 2, USA)를 측정하였다. 전자공여능은 시료첨가구와 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

(2) 아질산염 소거작용

아질산염 소거작용은 Gray와 Dugan(147)의 방법으로 측정하였다. 감귤과피, 잎 추출물 및 감귤착즙액을 membrane filter(0.45 µm, Whatman)로 여과한 후

각각의 추출물 1 mL를 1 mM- NaNO_2 용액 2 mL에 가한 다음, 0.1 N-HCl 및 0.1 M-citrate buffer를 사용하여 반응용액의 pH를 각각 1.2, 3.0, 6.0으로 조정하고 최종 반응용액의 부피를 10 mL로 하였다. 이 혼합액을 37°C, 1시간 반응시킨 후, 1 mL를 취하여 2% 초산용액 5 mL, griess 시약(30% 초산으로 각각 조제한 1% sulfanilic acid와 1% naphthylamine을 1:1 비율 혼합한 것으로 사용 작전 사용) 0.4 mL를 첨가하여 잘 혼합한 다음 실온에서 15분간 방치 후 520 nm에서 흡광도를 측정하여 잔존하는 아질산염을 정량하였다. 대조구는 griess시약 대신 증류수를 0.4 mL 가하여 상기와 같은 방법으로 동일하게 처리하였다. 아질산염 소거작용은 화합물을 첨가한 경우와 첨가하지 않은 경우의 아질산염 백분율(%)로 표시하였다.

$$N(\%) = [1-(A-C)/B] \times 100$$

N : 아질산염 소거율(%)

A : 1 mM NaNO_2 용액에 시료를 첨가하여 1시간 반응시킨 후의 흡광도

B : NaNO_2 용액에 증류수를 첨가하여 1시간 반응시킨 후의 흡광도

C : 시료 자체의 흡광도

(3) Superoxide anion radical ($\text{O}_2 \bullet^-$) 소거활성

Superoxide anion radical 소거활성은 Nagai 등(148)의 방법에 따라 측정하였다. 시험관에 0.05 M sodium carbonate buffer(pH 10.5) 0.48 mL, 3 mM xanthine 0.02 mL, 3 mM EDTA 0.02 mL, 0.15% bovine serum albumin 0.02 mL, 0.75 mM nitro blue tetrazolium(NBT) 0.02 mL와 감귤 과피추출액 0.02 mL를 첨가하고 25°C에서 10분간 방치한 후, 6 mU/mL xanthine oxidase(XOD) 200 μL 을 가하여 25°C에서 20분간 반응 시킨 다음 최종적으로 6 mM CuCl 0.02 mL를 넣은 후 560 nm에서 흡광도를 측정하였다.

(4) Hydrogen peroxide (H_2O_2) 소거활성

Hydrogen peroxide 소거활성은 Muller(149)의 방법인 2,2-azinobis(3-ethyl-

benzthiazolin)-6-sulfonicacid(ABTS)-peroxidase system에서 측정하였다. 96 well plate에서 감귤 과피추출액 80 μ L, 10 mM H₂O₂ 20 μ L와 phosphate buffer (pH 5.0, 0.1 M) 100 μ L을 넣어 37°C에서 5분간 반응시켰다. 그 후에 1.25 mM ABTS 30 μ L와 1 U/mL peroxidase 30 μ L을 넣고 혼합한 후 37°C에서 10분간 반응시키고 enzyme-linked immunosorbent assay (ELISA) reader (Sunrise; Tecan Co. Ltd., Austria)를 이용하여 405 nm에서 흡광도를 측정하였다.

(5) Hydroxyl radical (HO·) 소거활성

Hydroxyl radical 소거활성은 Chung 등(150)의 방법에 따라 ethylenediamine-tetraacetic acid disodium salt(EDTA)가 포함된 Fenton 반응계($\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{OH}^-$)에서 분석하였다. 10 mM FeSO₄·7H₂O, 10 mM EDTA, 10 mM 2-deoxyribose를 각각 200 μ L의 Fenton 반응 혼합물에 감귤 과피추출액 200 μ L에 0.1 M phosphate buffer 용액(pH 7.4) 1.0 mL를 넣어 총 용액 1.8 mL로 조제하였다. 다시 10 mM H₂O₂ 200 μ L을 첨가하여 혼합한 후 37°C에서 4시간 incubation시켰다. 다시 2.8% trichloroacetic acid(TCA) 1.0 mL와 1% thiobarbituric acid(TBA) 1.0 mL을 첨가하여 끓는 물에서 10분간 반응시킨 다음 실온에서 냉각시키고 395 \times g에서 5분간 원심분리 한 후 532 nm에서 UV-VIS spectrophotometer를 이용하여 흡광도를 측정하였다.

(6) Nitric oxide radical (NO·) 소거활성

Nitric oxide radical 소거활성은 Griess Illosvoy 반응에 의해서 측정을 하였다(151). Griess Illosvoy 용액은 1-naphthylamine(5%) 대신에 naphthylethylenediamine dihydrochloride (0.1% w/v)를 사용한 것이다. 10 mM sodium nitroprusside 2mL, phosphate buffer saline (pH 7.4, 0.01 M) 0.5 mL, 감귤 과피추출액 0.5 mL를 넣어 총 3 mL의 반응액을 만든 다음 25°C에서 150분간 배양을 하였다. 그 후 nitrite가 있는 반응액 중 0.5 mL와 sulfanilic acid 용액 (20% glacial acetic acid 중 0.33%) 1 mL를 넣고 완전하게 디아조늄염 만들기 위해 5분 동안 정치한 후 naphthylethylenediamine dihydrochloride (0.1% w/v) 1 mL를 첨가하고 혼합이 될 수 있도록 30분 동안 반응시킨 후 96 well plates에서 ELISA

reader를 이용하여 540 nm에서 흡광도를 측정하였다.

라디칼 소거능은 $100 - [(시료\ 흡광도 / 대조구\ 흡광도) \times 100]$ 에 의해 계산하였다.

6) 감귤과피의 항균성

감귤과피 추출물의 항균성 검정은 식중독과 관계가 있는 대장균과 포도상구균, 식품저장시 식품에 변패를 초래할 수 있는 효모 등을 선택하였으며, 사용균주는 gram 양성균으로서 *Bacillus cereus* ATCC 10702, *Bacillus subtilis*, *Staphylococcus aureus* ATCC 25923, gram 음성균으로서 *Escherchia coli* 0157:H7, *Salmonella typhimurium* ATCC 13311, 효모인 *Candida albicans* KCTC 7965를 제주대학교 생명과학기술혁신센터(RIC, Regional Innovation Center)에서 분양 받아 사용하였다(Table 4).

감귤과피 추출물의 항균성 검정은 YM(Yeast malt agar)배지 및 NA(Nutrient agar)배지에서 30℃ 및 37℃에서 24시간 배양 후에 평판배지에 100 µL씩 도말하였다. 표준 균주 도말 후에 8 mm paper disc (Advantec, Toyo Japan)를 무균적으로 올려놓고 시료를 50 µL씩 떨어뜨리고 24시간 배양 후에 형성된 직경을 측정하였다.

7) Flavonoid의 comet assay 실험

(1) 임파구 배양

각각의 flavonoid 표준품을 이용하여 0.025 µg/mL의 농도로 희석하였다. 희석한 각각의 시료(50 µL)를 4.0×10^4 cell/mL인 임파구 현탁액에 넣고 처리하지 않은 것을 대조구로 해서 37℃에서 30분간 배양하였다. 배양한 세포에 50 µM의 H₂O₂를 가하여 4℃ 냉장고에서 5분 동안 반응시킨 다음 PBS (phosphate buffer saline)로 재 현탁을 하였다. 그리고 처리하지 않은 대조구는 H₂O₂를 첨가하지 않고 PBS로 재 현탁을 하였다. 세포는 1.0 mL PBS로 세척한 후 2000 rpm에서 5분간 원심 분리하였다.

Table 4. Indicator strains and growth condition

	Indicator strains	Media	Temp.(°C)
Gram (-)	<i>Escherchia coli</i> 0157:H7	NA ¹⁾	37
Gram (-)	<i>Salmonella typhimurium</i> ATCC 13311	NA	37
Gram (+)	<i>Bacillus cereus</i> ATCC 10702	NA	30
Gram (+)	<i>Bacillus subtilis</i>	NA	30
Gram (+)	<i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 25923	NA	37
Yeast	<i>Candida albicans</i> KCTC 7965	YM ²⁾	30

¹⁾Nutrient agar.

²⁾Yeast malt agar.

(2) DNA 손상감소 측정(comet assay)

Cell의 DNA손상을 측정하기 위하여 Singh 등(152)의 방법을 약간 변형하여 시행하였다. 세포 현탁액은 100 μ L의 0.7% low melting agarose(LMA)로 혼합하였다. agarose가 굳으면 cover glass를 벗기고 그 위에 0.7% LMA 용액 75 μ L로 한 겹 더 덮은 후 lysis 용액(2.0 M NaCl, 100 mM EDTA, 10 mM Tris, 1% sodium laurylsarcosine, 1% Triton X-100)으로 90분간 처리를 하였다. Lysis가 끝난 slide를 couplin jars에 넣고 buffer(30 mM NaOH, 10 mM Na₂EDTA(pH 13.0))를 채워 20분간 DNA를 풀리게 하였다. 20분 후 25 V/300 mA의 전압을 걸어 20분간 DNA 전기영동을 실시하였다. 전기영동이 끝난 후 0.4 M Tris 완충 용액(pH 7.5)으로 10분 동안 2회 세척한 후, 20 μ g/mL의 ethidium bromide 50 μ L로 염색하기 전에 5분간 ethanol로 처리하였다. Comet image 분석은 염색을 한 후 형광현미경(LEICA DMLB, Germany)으로 관찰하고 image분석을 실시하였다. 임과구의 DNA 손상정도는 핵으로부터 이동한 DNA 파편의 세기(tail intensity, TI; 50 cells from each of two replicate slides)를 측정하여 값(%)을 나타내었다.

통계 처리

본 실험 결과는 3회 반복 측정치를 평균 \pm 표준편차로 나타내었으며, 통계처리는 SAS (version 8.2.1)를 이용하여 다중범위검정(Duncan's multiple range test)을 실시하였으며, 이때의 유의수준은 5%이었다.

IV. 결과 및 고찰

1. 감귤의 품종 및 시기별 품질분석

1) 과형지수와 과중의 변화

제주재래종 감귤의 과형지수(length/width)는 대부분 수확시기보다는 감귤품종에 따라 차이를 보였으나, 홍귤의 경우 수확시기에 따른 영향이 있었다(Table 5). 당유자, 병귤, 인창귤 및 지각의 경우, 과형지수는 각각 0.81~0.95, 0.87~1.20, 0.97~1.05, 1.06~1.14로서 거의 구형 형태를 나타내었고, 감자, 사두감, 편귤, 동정귤, 다전귤, 유자, 진귤, 빈귤 및 소유자의 경우는 과형지수가 각각 1.11~1.26, 1.14~1.25, 1.19~1.31, 1.10~1.22, 1.11~1.20, 1.20~1.40, 1.13~1.28, 1.18~1.41, 1.19~1.35로서 타원형의 형태를 나타내었다. 특히 홍귤의 경우, 8월 하순의 과형지수가 1.21 이었으나, 다음해 1월 하순에는 1.53으로 수확시기에 따라 큰 차이를 보였다. Song 등(48)은 당유자, 병귤 및 지각 품종의 경우, 과형지수가 각각 0.97~1.03, 0.89~0.94, 1.04~1.07로 거의 구형을 이루고 있다고 하였는데 이와 비슷한 경향을 보였다.

Tanaka 분류(153)에 따른 초생감귤아속(Archicitrus)의 과형지수는 삼보감, 좌등, 금감자의 경우, 각각 0.99~1.09, 1.06~1.14, 0.87~1.15로서 구형을 나타내었고, 신감하, 그레이프후르츠, 팔삭, 하귤, 홍팔삭, 이에감의 경우는 각각 1.13~1.33, 1.05~1.33, 1.07~1.33, 1.14~1.30, 1.13~1.27, 1.11~1.33으로 타원형을 나타내었으나, 레몬의 경우는 0.71~0.78로 계란 형태를 나타내었다.

후생감귤아속(Metacitrus)과 잡종(hybrid)의 과형지수는 대부분 타원형을 나타내었으나, 한라봉은 0.98~1.01로서 구형을 나타내었다. 남감20호, 세미놀, 궁천조생, 일남1호, 청도온주, 한라조생, 흥진조생, 클레멘틴, 스타치, 세토카, 청견 및 마코트의 과형지수는 각각 1.10~1.35, 1.10~1.20, 1.06~1.25, 1.16~1.41, 1.20~1.48, 1.31~1.46, 1.13~1.35, 1.12~1.22, 1.22~1.32, 1.27~1.40, 1.10~1.26, 1.16~

1.29로서 타원형을 나타내었다. Song 등(48)은 궁천조생, 하귤, 스타치인 경우, 과형지수가 각각 1.17~1.25, 1.17~1.30, 1.18~1.38로서 타원형을 이루고 있다고 하였고, Koh와 Kim(49)은 궁천조생, 청도온주, 흥진조생, 청건의 과형지수가 각각 1.282, 1.453, 1.321, 1.050이라고 하였는데 이와 비슷한 경향을 보였다.

수확시기별 과실 중량의 변화는 Fig. 1~3에 나타내었다. 제주재래종 감귤의 과중변화를 측정된 결과, 홍귤, 다전금의 경우 11월 하순까지 증가를 보이다가 12월 이후 감소하였고, 감자, 사두감, 편귤, 유자, 지각, 진귤, 빈귤, 인창귤 및 소유자는 12월 하순까지 증가를 보이다가 그 이후 감소하였으나 변화폭은 크지 않았다. 당유자, 병귤 및 동정귤의 경우는 1월 하순까지 증가하는 경향을 보였다. 감귤의 크기는 사두감이 가장 컸고, 그 다음으로 당유자, 감자, 지각, 소유자, 다전금, 유자 및 동정귤 순서였으며 홍귤이 가장 작았다.

초생감귤아속의 경우, 레몬 및 이예감은 11월 하순까지 과중이 증가하다가 그 이후 감소하는 경향을 보였고, 신감하 및 하귤의 경우는 12월 하순까지 증가하는 경향을 보였으며 삼보감, 좌등, 그레이프후르츠, 금감자 및 팔삭은 1월 하순까지도 증가하였다. 감귤의 크기는 신감하가 가장 컸고, 그 다음으로 하귤, 그레이프후르츠, 팔삭, 좌등, 이예감 및 금감자 순서였다.

후생감귤아속 및 잡종의 과중 변화를 보면, 남감20호, 일남1호, 궁천조생, 청도온주, 한라조생, 흥진조생 등 온주밀감들은 10~11월 하순까지 증가하다가 수확시기인 11~12월 하순부터 감소하는 추세를 보였고 세미놀, 스타치는 11월 하순까지, 잡종류인 세토카, 한라봉, 마코트는 1월 하순까지 증가하다가 이후 감소하는 경향을 보였다. 감귤 분류별 과중은 초생감귤아속 > 후생감귤아속 > 제주재래종 감귤 순이었다. Song 등(48)은 수확시기별 제주산 감귤의 과중 변화를 측정된 결과, 궁천조생은 11월말까지 증가하였고, 스타치는 12월 중순부터 감소하는 경향이였으며, 하귤, 당유자, 병귤, 지각 품종은 1월 중순 이후에도 계속 증가하였다고 하였는데, 본 실험에서도 거의 비슷한 경향을 보였다.

Table 5. Changes of fruit index of Jeju citrus fruits according to harvest date

Cultivars	8/28	9/26	10/30	11/29	12/27	1/29	2/27	Remark
Gamja	1.11	1.11	1.22	1.19	1.26	1.18	-	Native citrus
Dangyooja	0.90	0.89	0.95	0.92	0.87	0.81	0.87	"
Bungkyool	- ¹⁾	0.87	0.89	0.97	1.12	1.06	1.20	"
Sadoogam	1.14	1.17	1.25	1.21	1.21	1.19	1.19	"
Punkyool	1.19	1.25	1.27	1.29	1.31	1.23	1.22	"
Hongkyool	1.21	1.28	1.35	1.45	1.41	1.53	-	"
Dongjungkyool	1.09	1.14	1.11	1.21	1.12	1.19	1.22	"
Dajunkum	1.14	1.16	1.11	1.20	1.20	-	-	"
Yooja	1.20	1.28	1.34	1.40	1.38	-	-	"
Jigak	1.14	1.06	1.12	1.11	1.12	1.09	1.12	"
Jinkyool	1.14	1.13	1.18	1.25	1.28	1.25	1.16	"
Binkyool	1.18	1.24	1.30	1.28	1.42	1.41	1.28	"
Inchangkyool	1.00	0.99	1.05	0.97	1.02	1.02	0.97	"
Soyooja	1.19	1.19	1.28	1.24	1.35	-	-	"
Sambogam	0.99	1.04	1.09	1.07	1.08	1.02	1.06	Archicitrus
Singamha	1.13	1.18	1.29	1.32	1.32	1.24	1.25	"
Jawdung	1.06	1.08	1.01	1.14	1.11	1.10	1.13	"
grapefruit	1.05	1.11	1.25	1.19	1.33	1.26	-	"
lemon	0.76	0.71	0.78	0.76	0.77	-	-	"
Kumkamja	1.07	0.99	0.87	1.15	1.12	1.08	1.06	"
Palsak	1.07	1.21	1.23	1.33	1.28	1.23	1.25	"
Hakyool	1.14	1.21	1.26	1.30	1.26	1.22	1.24	"
Hongpalsak	1.13	1.17	1.27	1.24	1.26	1.27	1.23	"
Iyegam	1.11	1.14	1.30	1.30	1.23	1.27	1.32	"
Namgam-20	1.15	1.10	1.24	1.35	1.29	1.28	-	"
Seminol	1.19	1.16	1.20	1.10	1.21	1.19	1.18	Metacitrus
Gungchun	1.11	1.16	1.25	1.06	1.14	-	-	"
Illnam-1	1.29	1.38	1.16	1.26	1.41	-	-	"
Chungdo	1.20	1.28	1.34	1.47	1.45	1.46	-	"
Halla	1.31	1.40	1.46	1.42	1.33	-	-	"
Hungjin	1.15	1.13	1.35	1.26	1.34	-	-	"
Clementine	1.11	1.21	1.20	1.14	1.22	-	-	"
Sudachi	1.26	1.27	1.29	1.27	1.32	1.22	-	"
Setoca	1.26	1.37	1.37	1.40	1.38	1.40	1.27	Hybrids
Chunggyeon	1.12	1.10	1.26	1.23	1.15	1.19	1.12	"
Hallabong	0.98	1.04	1.00	1.03	1.02	1.04	-	"
Murcott	1.16	1.19	1.22	1.25	1.29	1.28	1.23	"

Each mean was calculated from values of three experiments.

¹⁾No examined.

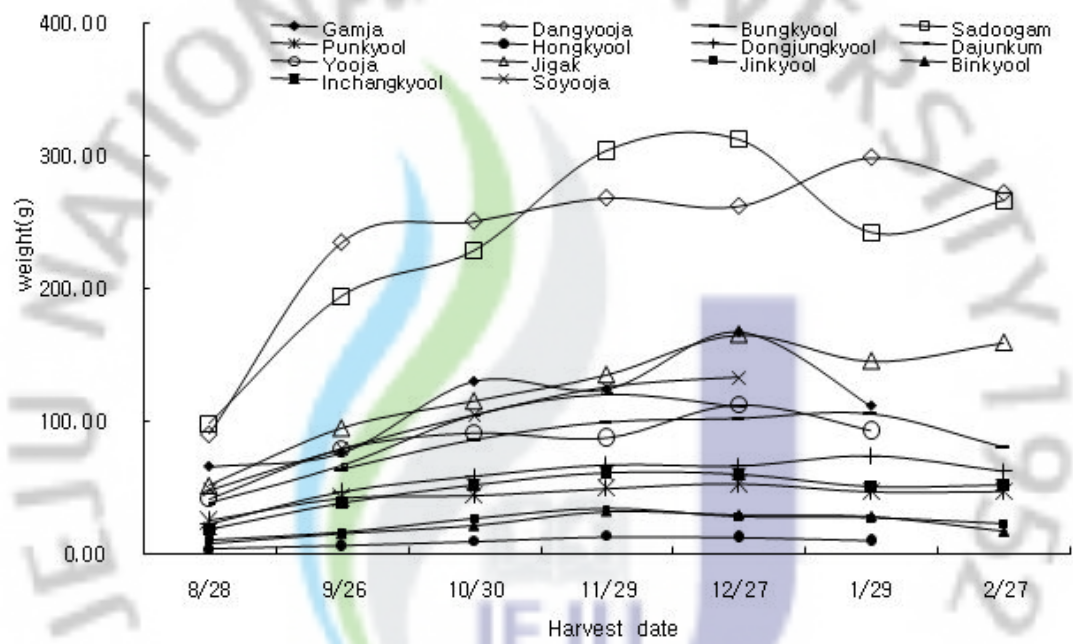


Fig. 1. Changes of weight of Jeju native citrus fruits according to harvest date.

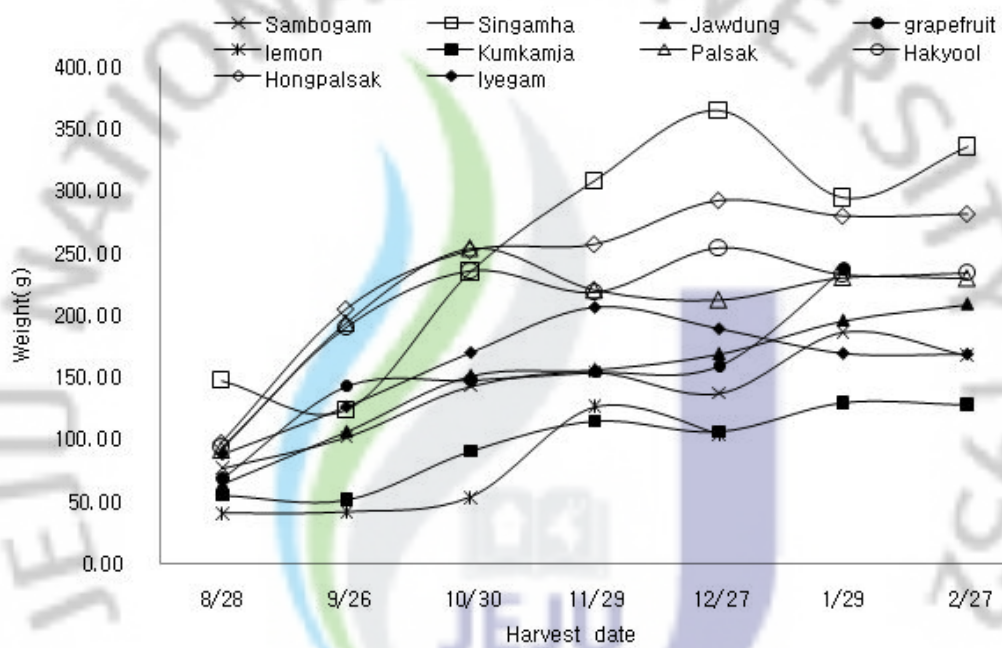


Fig. 2. Changes of weight of Archicitrus fruits according to harvest date.

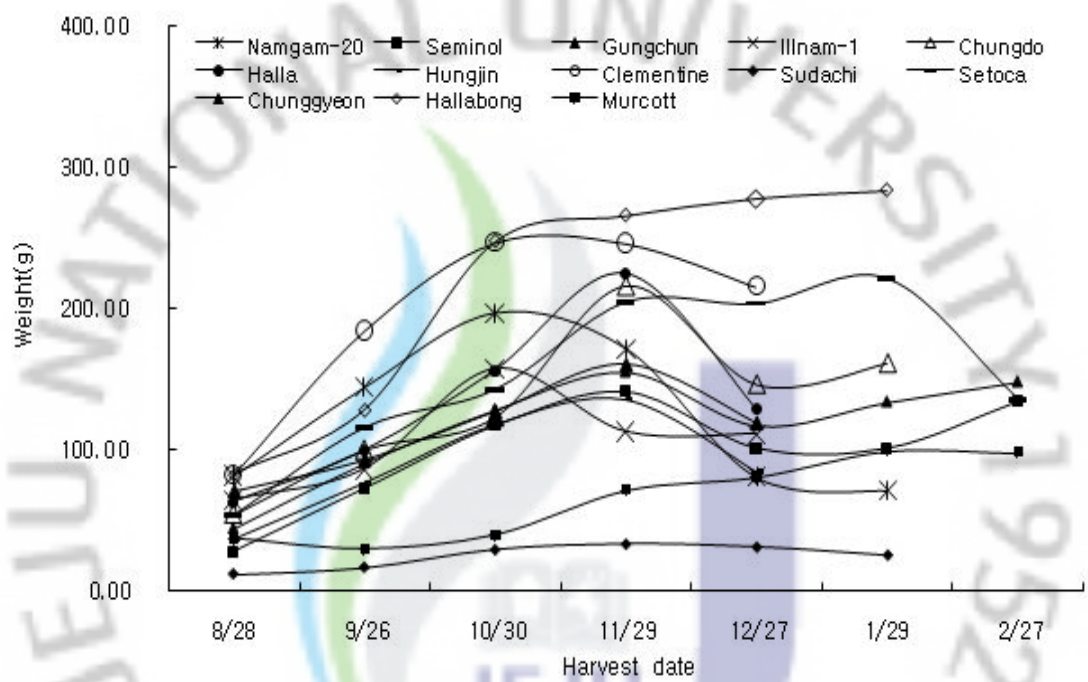


Fig. 3. Changes of weight of Metacitrus and hybrid fruits according to harvest date.

2) 과피율

수확시기에 따른 과피율은 Fig. 4~6과 같이 대부분의 품종이 계속적으로 감소하는 경향을 보였으나, 제주재래종 감귤 중 감자, 홍귤 및 빈귤은 8월 하순~10월 하순까지 각각 39.5%에서 24.5%, 34.5%에서 21.0%, 31.4%에서 16.7%로 감소하다가 그 이후 증가하는 경향을 보였고, 진귤은 8월 하순~9월 하순까지 37.4%에서 26.2%로 감소하다가 그 이후 증가하는 경향을 보였으나, 증가폭은 크지 않았다. 병귤은 9월 하순부터 1월 하순까지 완만하게 계속 증가하였고, 성숙초기(8월 하순)에 사두감의 과피율이 69.4%로 가장 높았고, 그 다음으로 지각이 68.5%로 높은 과피율을 나타내었다. 초생감귤아속 중에는 좌등이 8월 하순에 63.9%로 가장 과피율이 높았고, 삼보감이 8월 하순~10월 하순까지 51.0%에서 36.7%로, 좌등, 팔삭, 하귤은 8월 하순~11월 하순까지 각각 63.9%에서 41.6%, 49.7%에서 24.2%, 55.4%에서 30.9%로, 금감자는 8월 하순~12월 하순까지 38.3%에서 28.5%로 감소하다가 증가하는 경향을 보였으며, 이에감의 경우는 8월 하순부터 2월 하순까지 거의 변화가 없는 것이 특징이었다.

후생감귤아속과 잡종의 과피율을 보면, 흥진조생은 8월 하순~9월 하순까지 32.6%에서 18.5%로 감소하다가 그 이후 증가하는 경향을 보였고, 세미놀은 8월 하순~10월 하순까지 42.3%에서 21.7%로, 클레멘틴은 8월 하순~12월 하순까지 47.8%에서 26.0%로 감소하다가 증가하는 경향을 보였으며, 세토카가 11월 하순에 14.8%로 가장 낮은 과피율을 나타내었다. 감귤성숙초기에 과피율이 높고 후기에 갈수록 과피가 상당히 얇아지는 현상은 과피와 과육에 이르는 동화산물의 분배가 초기에는 과피에 많이 공급되고 후기에는 과육에 많이 이행되기 때문이라고 하였고(44), 감귤 품종별 과피율을 보면 Yang 등(43)은 하귤 35.0%, 삼보감 40.0%, 금귤자 36.8%라고 보고하였으며, Park 등(44)은 하귤 33.5%, 삼보감 45.8%, 이에감 39.7%, 산귤 36.7%, 금귤자 27.7%로 보고 하였는데, 본 실험결과와 비교시 유사하였다. Song 등(48)은 당유자와 하귤의 과피율이 9월 하순에서 11월 중순까지 감소하다가 11월 하순부터 완만히 증가하는 것으로 보고하였는데, 본 실험결과에서도 11월 하순까지 감소하다가 이후 완만하게 증가하는 경향을 보여 유사한 경향을 보였다. 품종에 따라 약간의 차이는 있으나, 감귤의 과피율은 초생감귤아속이 가장 높았으며, 다음으로 제주재래종 감귤, 후생감귤아속 및 잡종순이었다.

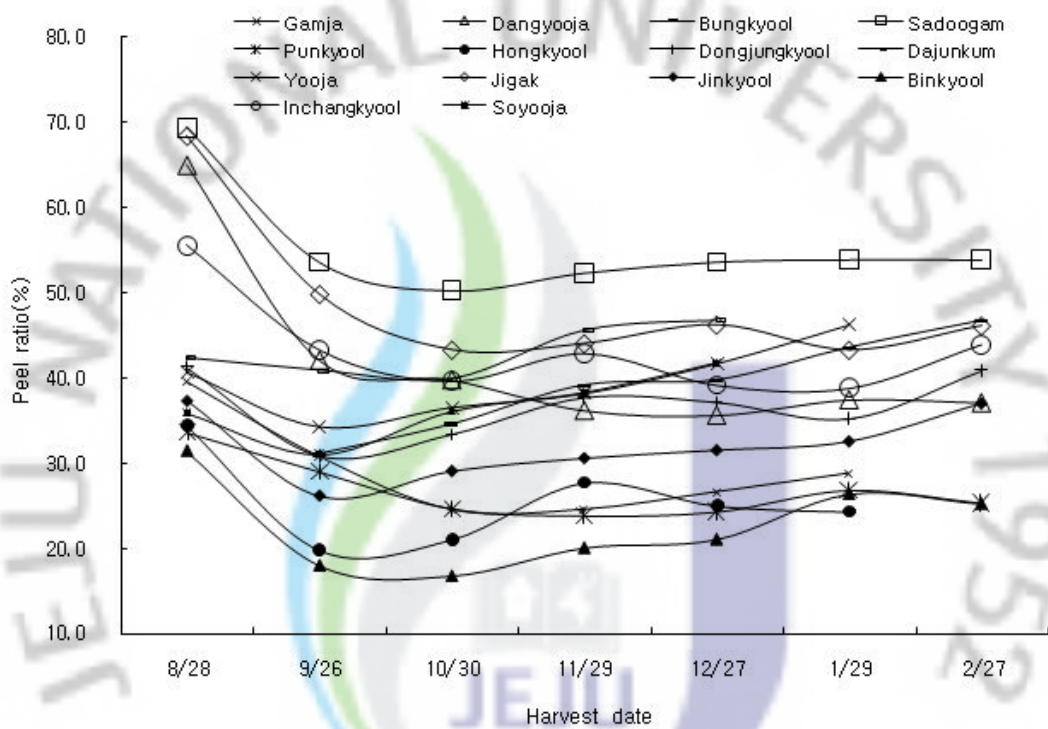


Fig. 4. Changes of peel ratio of Jeju native citrus fruits according to harvest date.

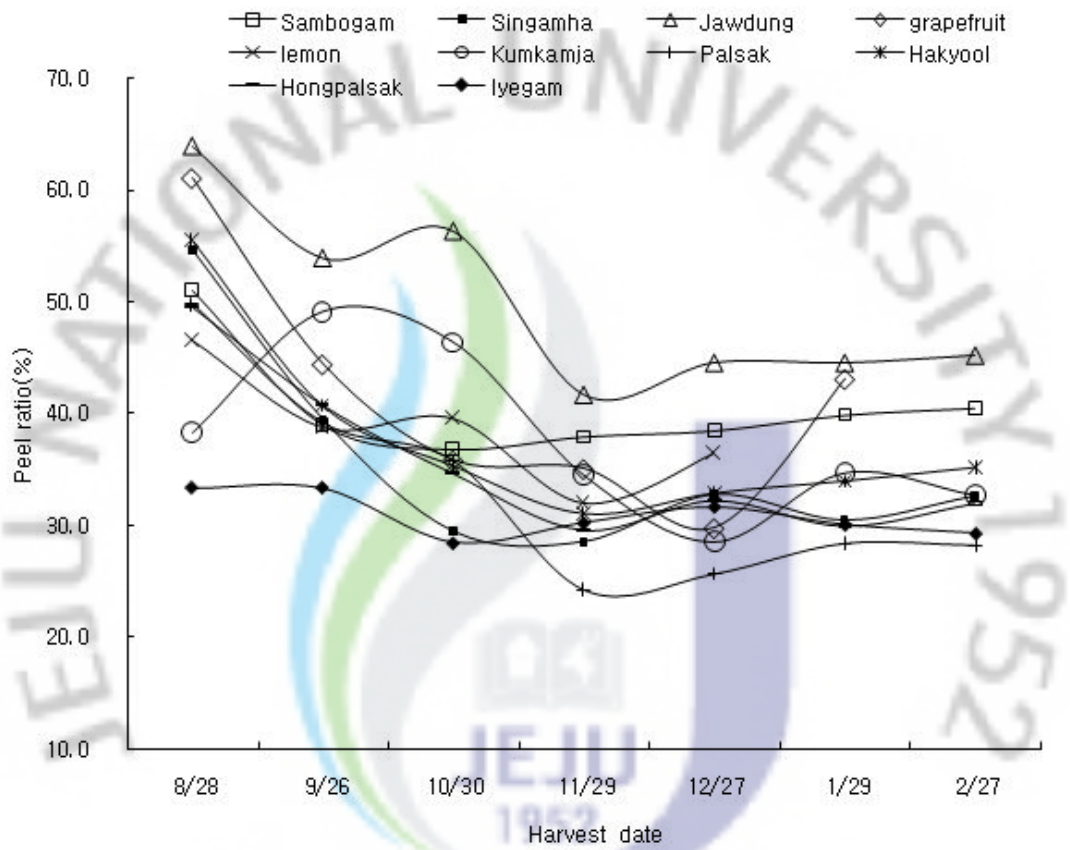


Fig. 5. Changes of peel ratio of Archicitrus fruits according to harvest date.

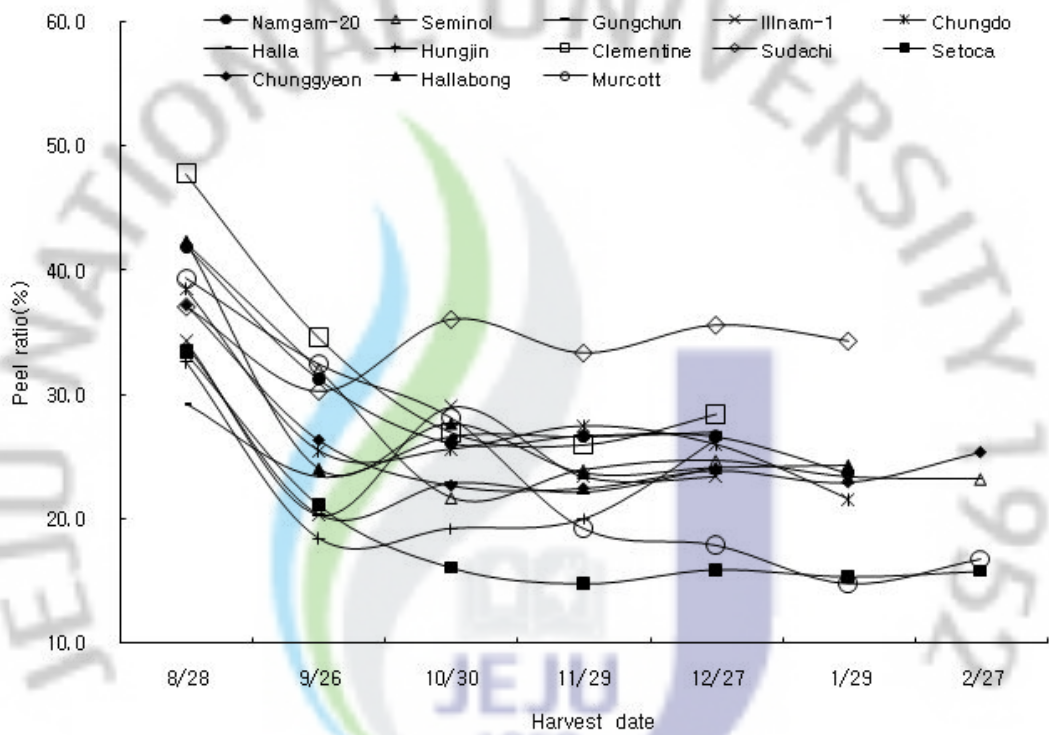


Fig. 6. Changes of peel ratio of Metacitrus and hybrid fruits according to harvest date.

3) 감귤의 품종 및 시기별 성분변화

감귤을 박피하고 종실을 제거하여 착즙한 착즙액의 산 함량(%), 가용성고형물(°Brix), 당산비, pH의 변화는 Table 6~8에 나타내었다. 감귤의 산 함량은 일반적으로 감귤이 성숙됨에 따라 감소하는 경향을 보이거나, 당유자 및 유자는 10월 하순까지 산 함량이 증가하다가 그 이후 감소하는 경향을 보였고 다전금, 지각, 좌등, 그라이프후르츠 및 레몬은 8월 하순~11월 하순까지 각각 2.72%에서 4.33%, 3.21%에서 4.84%, 3.17%에서 4.43%, 1.59%에서 2.42%, 2.55%에서 5.17%로 증가하다가 감소하는 경향을 보였다. 레몬의 경우는 11월 하순에 5.17%로 가장 높았고, 스타치와 편귤이 9월 하순에 각각 4.98%와 4.85%로 다른 품종에 비해 높게 나타났으며, 일남1호는 12월 하순에 0.69%로 가장 낮았다. 특히 최종 수확시기인 12월~2월 하순까지 3% 이상의 높은 산 함량이 유지되는 편귤, 다전금, 유자, 지각, 소유자, 레몬 및 스타치는 감귤식초 등의 향미식품으로 사용이 가능할 것으로 사료된다.

Song 등(48)에 의하면, 궁천조생의 경우는 산 함량이 9월 하순~12월 하순까지 3.03%에서 1.02%로 감소하였고, 하귤, 당유자, 스타치는 9월 하순~1월 중순까지 각각 5.25%에서 3.06%로, 4.30%에서 2.92%로, 3.39%에서 3.06%로 성숙됨에 따라 감소하였다고 하였는데, 본 실험결과 산 함량의 차이는 다소 있었으나 변화 추세는 유사한 양상을 보였다. 감귤 품종별 산 함량이 최고점에 이르는 시기는 서로 다르고, 숙기가 빠른 것일수록 빠른 경향이나 시기는 서로 다르며 대부분 9월 중순에 최고점에 이른다(44)고 하였으나 본 실험에서 후생감귤아속은 대부분 8월 하순 감귤의 산 함량이 가장 높았고, 제주재래종 감귤과 초생감귤아속은 최고점에 이르는 시점이 8월 하순에서 11월 하순까지 분포되어 있었는데 이는 재배년도 및 기후조건 등의 차이에 의한 것으로 판단된다.

수확시기에 따른 가용성고형물(°Brix)의 변화를 보면, 대부분의 품종이 9월 하순부터 점차 증가하여 수확기에 가장 높은 가용성고형물 함량을 보였다. 병귤, 진귤 및 인창귤은 9월 하순부터 1월 하순까지 각각 7.34 °Brix에서 9.84 °Brix, 9.37 °Brix에서 18.39 °Brix, 8.58 °Brix에서 14.48 °Brix로 증가하다가 2월 하순에는 인창귤은 감소하는 경향을 보였다. 8월 하순에서 9월 하순사이 과중의 변화가 크지 않은 품종인 신감하, 금감자, 한라조생, 마코트의 경우에는 8월 하순보다 9

월 하순의 가용성고형물(°Brix)이 높았으나, 9월 하순에 중량이 급격히 증가한 품종은 9월 하순의 가용성고형물이 낮았다. 궁천조생과 흥진조생은 9월 하순~11월 하순까지 각각 8.02 °Brix에서 12.04 °Brix, 8.18 °Brix에서 12.23 °Brix로 증가하다가 12월 하순에는 각각 8.86 °Brix와 11.41 °Brix로 감소하는 경향을 보였으나, 극조생 온주감귤인 일남1호, 한라조생은 12월 하순까지 계속 증가하는 경향을 보였다. 일반적으로 감귤은 성숙이 됨에 따라 당 함량이 증가하는 것으로 알려져 있으나, 본 실험에서는 품종에 따라 마지막 채취시기에 일부 감소하는 경향을 보였는데, 이는 이전 채취기까지는 시료 채취를 감귤나무의 상·중·하 위치에서 골고루 채취한 반면, 마지막 채취시기에서는 낙과 등으로 인하여 골고루 시료 채취를 하지 못한 원인으로 사료되나, 이에 대한 추가적인 검토가 필요할 것으로 판단된다. Moon과 Mizutani(154)가 Okitsu satsuma mandarin이 개화 후 감귤숙성기간에 따른 가용성고형물의 변화를 측정한 결과, 7월 하순의 가용성고형물이 8월 하순의 가용성고형물보다 약 0.5% 높은 것으로 보고한 바가 있는데, 개화 후 열매가 형성되는 초기인 7~8월에는 가용성고형물이 높게 형성되었다가 성숙이 본격적으로 이뤄지는 시기인 8월 하순~9월 하순이 되면 가용성고형물이 일시적으로 떨어졌다가 성숙이 되면서 가용성고형물이 증가하는 것으로 추정되나 이에 대한 더 많은 연구 조사가 필요하다고 사료된다.

과실의 품질판정에 중요한 지표의 하나가 되는 당산비(°Brix/acid)는 일부 품종이 9월 하순에 당산비가 낮아졌으나, 대부분의 품종이 수확시기가 늦을수록 산 함량이 낮아지고 °Brix가 높아져서 성숙됨에 따라 모든 품종의 당산비는 증가하는 경향을 보였다. 제주재래종 감귤에서는 병귤, 진귤 및 빈귤이 수확기에 각각 10.96, 10.85, 14.80로 비교적 높았으나 다른 품종은 낮았으며, 초생감귤아속의 경우는 금감자, 팔삭 및 이예감이 완숙기에 각각 9.84, 9.28, 10.00로 비교적 높았으나, 산 함량이 높았던 레몬의 경우는 9월 하순~12월 하순까지 1.67에서 1.78로 변화폭도 크지 않았고 가장 낮은 값을 나타내었다. 후생감귤아속은 특히 청도온주, 일남1호, 흥진조생, 궁천조생은 완숙기 때 각각 16.08, 16.00, 15.04, 13.06로 비교적 높았는데 이는 예년에 비해 성숙기간에 강우가 적고 일조량이 많은 기상조건이 영향을 미친 것으로 사료된다. 본 실험에서는 전체적으로 당산비가 1.50~16.08을 보였는데, Han 등(45)은 제주산 감귤의 당산비는 품종에 따라 큰 차이를

보여 2.2~14.3에 이르렀다고 보고하였는데 이와 비교하였을 때 큰 차이를 보이지 않았다. Masukawa 등(155)은 과즙의 기호성은 당과 산의 상호작용에 따라 영향을 받으며, 일반적으로 소비자가 받아들일 수 있는 당산비는 적어도 12.5 이상이 되어야 하며, 산 함량에 따라 적정 당도가 변화된다고 보고하였다.

수확시기별 pH는 전체적으로 pH 2.55~4.10의 범위를 보였으며 성숙이 될수록 증가하는 경향을 보였으나 변화폭은 크지 않았다.



Table 6. Changes of general composition of Jeju native citrus juices according to harvest date

Cultivars	Date	Total acid(%)		Soluble solids(°Brix)		°Brix/acid	pH	
		Mean	RSD ¹⁾	Mean	RSD		Mean	RSD
Gamja	8/28	3.86	0.04	9.03	0.04	2.34	2.87	0.01
	9/26	3.88	0.03	8.40	0.02	2.16	2.73	0.03
	10/30	3.38	0.01	9.42	0.04	2.78	2.75	0.03
	11/29	2.90	0.04	9.72	0.02	3.35	2.83	0.01
	12/27	2.50	0.06	10.54	0.03	4.21	2.84	0.03
	1/29	2.67	0.04	10.32	0.01	3.87	2.78	0.02
Dangyooja	8/28	3.21	0.05	10.68	0.04	3.32	3.05	0.01
	9/26	3.22	0.01	7.79	0.02	2.42	2.74	0.02
	10/30	3.64	0.05	9.72	0.04	2.67	2.73	0.01
	11/29	3.10	0.06	10.17	0.02	3.28	2.74	0.02
	12/27	2.51	0.05	11.50	0.01	4.58	3.20	0.03
	1/29	2.82	0.04	10.91	0.01	3.87	2.61	0.03
	2/27	2.96	0.04	10.95	0.02	3.70	2.70	0.03
Bungkyool	9/26	1.87	0.02	7.51	0.02	4.02	2.96	0.03
	10/30	1.22	0.02	7.34	0.06	6.01	3.14	0.01
	11/29	1.24	0.01	8.17	0.04	6.58	3.21	0.01
	12/27	1.09	0.02	8.63	0.02	7.92	3.16	0.03
	1/29	0.97	0.05	9.84	0.03	10.14	3.42	0.02
	2/27	0.86	0.04	9.43	0.01	10.96	3.57	0.02
Sadoogam	8/28	2.65	0.10	11.53	0.01	4.35	3.21	0.02
	9/26	3.94	0.04	9.00	0.05	2.28	2.66	0.01
	10/30	4.42	0.03	9.80	0.04	2.22	2.74	0.02
	11/29	4.56	0.01	10.17	0.02	2.23	2.69	0.01
	12/27	4.46	0.08	10.47	0.01	2.35	2.56	0.01
	1/29	4.73	0.04	10.84	0.01	2.29	2.61	0.02
	2/27	4.08	0.06	11.49	0.01	2.82	2.68	0.03
Punkyool	8/28	4.47	0.11	10.03	0.02	2.25	2.88	0.03
	9/26	4.85	0.12	7.98	0.06	1.65	2.56	0.02
	10/30	4.53	0.12	9.30	0.04	2.05	2.65	0.03
	11/29	4.04	0.02	10.15	0.01	2.51	2.63	0.01
	12/27	3.56	0.06	10.76	0.01	3.03	2.60	0.01
	1/29	3.84	0.09	11.56	0.06	3.01	2.62	0.03
	2/27	3.82	0.04	11.96	0.02	3.13	2.63	0.02
Hongkyool	8/28	4.60	0.01	11.67	0.12	2.54	3.13	0.01
	9/26	4.02	0.11	11.03	0.04	2.75	2.91	0.01
	10/30	3.34	0.01	11.34	0.09	3.40	3.04	0.02
	11/29	2.15	0.05	11.23	0.06	5.22	3.17	0.00
	12/27	1.91	0.05	13.32	0.04	6.99	3.28	0.01
	1/29	2.33	0.06	15.04	0.04	6.45	3.25	0.01

Each mean was calculated from values of three experiments.

¹⁾RSD; relative standard deviation(%).

Table 6. Continued

Cultivars	Date	Total acid(%)		Soluble solids(°Brix)		°Brix/acid	pH	
		Mean	RSD ¹⁾	Mean	RSD		Mean	RSD
Dongjungkyool	8/28	3.80	0.17	9.12	0.03	2.40	3.02	0.02
	9/26	3.14	0.04	8.58	0.07	2.73	2.83	0.02
	10/30	2.41	0.03	9.79	0.03	4.06	3.02	0.02
	11/29	1.91	0.02	11.04	0.04	5.79	3.01	0.01
	12/27	1.76	0.03	12.14	0.01	6.91	3.05	0.01
	1/29	1.62	0.03	13.14	0.01	8.10	3.18	0.01
	2/27	1.82	0.04	13.57	0.01	7.47	3.25	0.01
Dajunkum	8/28	2.72	0.01	10.31	0.02	3.79	3.34	0.02
	9/26	3.62	0.08	10.57	0.04	2.92	2.88	0.03
	10/30	3.85	0.06	10.72	0.04	2.78	2.85	0.02
	11/29	4.33	0.01	12.29	0.04	2.84	2.81	0.00
	12/27	3.70	0.15	12.62	0.01	3.41	2.78	0.02
Yooja	8/28	3.93	0.09	11.66	0.04	2.96	3.20	0.01
	9/26	3.57	0.10	9.65	0.06	2.71	2.86	0.04
	10/30	4.66	0.11	10.39	0.03	2.23	2.72	0.02
	11/29	4.63	0.11	10.78	0.04	2.33	2.75	0.02
	12/27	4.27	0.09	11.44	0.00	2.68	2.69	0.02
	1/29	4.70	0.07	10.67	0.01	2.27	2.73	0.01
Jigak	8/28	3.21	0.05	11.61	0.03	3.61	3.14	0.02
	9/26	4.24	0.13	9.07	0.02	2.14	2.75	0.05
	10/30	4.73	0.04	9.85	0.03	2.08	2.67	0.02
	11/29	4.84	0.05	10.30	0.01	2.13	2.68	0.02
	12/27	3.91	0.08	10.36	0.02	2.65	2.68	0.00
	1/29	4.20	0.10	11.56	0.02	2.75	2.61	0.01
	2/27	3.86	0.01	11.50	0.02	2.98	2.73	0.03
Jinkyool	8/28	4.38	0.01	10.97	0.05	2.51	3.07	0.01
	9/26	3.58	0.18	9.37	0.03	2.62	2.88	0.01
	10/30	2.50	0.03	10.40	0.08	4.16	3.08	0.02
	11/29	2.04	0.05	11.37	0.01	5.56	3.25	0.02
	12/27	1.96	0.01	14.68	0.01	7.50	3.35	0.01
	1/29	2.36	0.04	18.39	0.08	7.78	3.37	0.02
	2/27	1.63	0.02	17.68	0.03	10.85	3.61	0.01
Binkyool	8/28	4.77	0.13	10.51	0.03	2.20	2.86	0.01
	9/26	3.40	0.01	8.25	0.01	2.42	2.87	0.02
	10/30	1.75	0.02	9.51	0.02	5.44	3.32	0.03
	11/29	0.80	0.02	10.27	0.03	12.83	3.92	0.01
	12/27	1.85	0.08	12.57	0.02	9.47	3.58	0.02
	1/29	1.02	0.02	15.15	0.03	14.80	4.10	0.02
	2/27	1.67	0.11	15.85	0.02	9.47	3.50	0.01
Inchangkyool	8/28	2.58	0.02	10.54	0.02	2.58	2.97	0.02
	9/26	3.54	0.03	8.58	0.01	2.43	2.69	0.04
	10/30	2.82	0.03	9.96	0.04	3.54	2.85	0.01
	11/29	1.92	0.04	10.85	0.02	5.64	2.93	0.00
	12/27	1.93	0.04	12.18	0.01	6.31	2.93	0.02
	1/29	1.97	0.05	14.48	0.01	7.35	2.96	0.07
	2/27	3.12	0.08	9.90	0.02	3.17	2.82	0.03
Soyooja	8/28	3.78	0.15	8.33	0.01	2.20	2.94	0.03
	9/26	3.51	0.17	10.12	0.03	2.88	2.97	0.01
	10/30	3.22	0.05	9.76	0.05	3.03	2.90	0.05
	11/29	3.44	0.03	9.71	0.01	2.82	3.02	0.02
	12/27	3.40	0.04	11.23	0.02	3.31	2.86	0.02

Each mean was calculated from values of three experiments.

¹⁾RSD; relative standard deviation(%).

Table 7. Changes of general composition of Archicitrus fruit juices according to harvest date

Cultivars	Date	Total acid(%)		Soluble solids(°Brix)		°Brix/acid	pH	
		Mean	RSD ¹⁾	Mean	RSD		Mean	RSD
Sambogam	8/28	2.66	0.08	9.80	0.03	3.68	3.11	0.03
	9/26	2.57	0.11	9.06	0.04	3.52	3.04	0.02
	10/30	2.33	0.02	9.63	0.03	4.14	3.11	0.01
	11/29	1.72	0.04	10.61	0.01	6.16	3.20	0.01
	12/27	1.57	0.02	11.11	0.01	7.08	3.20	0.02
	1/29	1.59	0.02	11.82	0.00	7.45	3.24	0.03
	2/27	1.56	0.03	11.86	0.01	7.62	3.34	0.02
Singamha	8/28	2.53	0.08	7.80	0.02	3.08	3.10	0.01
	9/26	2.50	0.04	7.96	0.09	3.19	2.96	0.03
	10/30	2.22	0.06	8.82	0.04	3.98	3.03	0.01
	11/29	1.72	0.02	8.95	0.07	5.19	3.12	0.02
	12/27	1.62	0.03	9.10	0.01	5.63	3.17	0.03
	1/29	1.87	0.06	9.98	0.01	5.33	3.00	0.02
	2/27	1.43	0.05	10.86	0.03	7.61	3.30	0.03
Jawdung	8/28	3.17	0.03	9.43	0.02	2.98	3.18	0.02
	9/26	4.31	0.02	7.98	0.02	1.85	2.75	0.03
	10/30	4.26	0.04	9.08	0.02	2.13	2.75	0.01
	11/29	4.43	0.10	9.32	0.03	2.11	2.68	0.01
	12/27	4.19	0.04	9.08	0.01	2.17	2.66	0.03
	1/29	3.80	0.04	9.94	0.02	2.62	2.73	0.01
	2/27	1.72	0.04	14.08	0.02	8.17	3.19	0.01
Grapefruit	8/28	1.59	0.98	11.21	0.01	7.04	3.93	0.03
	9/26	1.64	0.04	7.35	0.02	4.48	3.28	0.03
	10/30	2.20	0.07	11.27	0.04	5.13	3.04	0.01
	11/29	2.42	0.02	12.53	0.01	5.17	3.03	0.02
	12/27	2.30	0.02	13.82	0.01	6.02	2.93	0.05
	1/29	2.33	0.06	14.15	0.01	6.08	3.03	0.02
Lemon	8/28	2.55	0.11	15.34	0.03	6.01	3.21	0.02
	9/26	4.65	0.10	7.75	0.02	1.67	2.72	0.02
	10/30	4.85	0.06	7.77	0.04	1.60	2.69	0.01
	11/29	5.17	0.09	7.75	0.01	1.50	2.55	0.02
	12/27	4.63	0.06	8.25	0.01	1.78	2.59	0.01
Kumkamja	8/28	2.14	0.09	8.20	0.01	3.83	3.25	0.02
	9/26	1.52	0.04	8.48	0.04	5.57	3.48	0.02
	10/30	1.74	0.01	9.95	0.10	5.74	3.21	0.01
	11/29	1.87	0.01	10.82	0.01	5.78	3.14	0.01
	12/27	1.46	0.01	11.48	0.02	7.85	3.14	0.00
	1/29	1.49	0.02	12.34	0.01	8.27	3.29	0.03
	2/27	1.35	0.03	13.32	0.01	9.84	3.41	0.02
Palsak	8/28	2.07	0.05	9.62	0.02	4.65	3.34	0.02
	9/26	1.59	0.05	7.33	0.03	4.61	3.24	0.01
	10/30	1.59	0.01	9.38	0.04	5.89	3.31	0.01
	11/29	1.47	0.03	11.40	0.03	7.75	3.32	0.01
	12/27	1.39	0.03	11.31	0.03	8.14	3.28	0.05
	1/29	1.36	0.04	12.62	0.01	9.28	3.31	0.02
2/27	1.52	0.01	13.71	0.03	9.02	3.29	0.03	

Each mean was calculated from values of three experiments.

¹⁾RSD; relative standard deviation(%).

Table 7. Continued

Cultivars	Date	Total acid(%)		Soluble solids(Brix)		Brix/acid	pH	
		Mean	RSD ¹⁾	Mean	RSD		Mean	RSD
Hakyool	8/28	2.80	0.05	11.06	0.01	3.95	3.15	0.02
	9/26	2.96	0.01	8.24	0.05	2.78	2.93	0.01
	10/30	2.24	0.03	9.87	0.06	4.41	3.15	0.01
	11/29	2.14	0.03	10.32	0.03	4.83	3.12	0.01
	12/27	2.23	0.03	10.65	0.01	4.77	2.98	0.03
	1/29	2.06	0.07	11.88	0.01	5.76	3.04	0.02
	2/27	1.78	0.06	12.52	0.01	7.02	3.27	0.04
Hongpalsak	8/28	1.88	0.04	8.94	0.03	4.75	3.34	0.01
	9/26	1.90	0.04	8.18	0.04	4.31	3.08	0.01
	10/30	1.68	0.03	9.44	0.06	5.63	3.20	0.01
	11/29	1.59	0.03	10.63	0.02	6.67	3.26	0.01
	12/27	1.87	0.01	13.62	0.02	7.27	3.08	0.02
	1/29	1.49	0.02	11.54	0.02	7.76	3.28	0.02
	2/27	1.30	0.02	12.61	0.02	9.73	3.39	0.02
Iyegam	8/28	2.18	0.05	7.28	0.03	3.34	3.12	0.01
	9/26	1.92	0.02	7.58	0.02	3.96	3.10	0.01
	10/30	2.16	0.05	8.93	0.03	4.12	3.03	0.02
	11/29	1.48	0.02	10.46	0.02	7.06	3.26	0.01
	12/27	1.34	0.03	11.57	0.02	8.62	3.50	0.03
	1/29	1.54	0.05	12.37	0.02	8.02	3.25	0.01
	2/27	1.35	0.05	13.46	0.02	10.00	3.41	0.02

Each mean was calculated from values of three experiments.

¹⁾RSD; relative standard deviation(%).

Table 8. Changes of general composition of Metacitrus and hybrid fruit juices according to harvest date

Cultivars	Date	Total acid(%)		Soluble solids(°Brix)		°Brix/acid	pH	
		Mean	RSD ¹⁾	Mean	RSD		Mean	RSD
Namgam-20	8/28	2.72	0.06	7.01	0.08	2.57	3.01	0.04
	9/26	2.59	0.05	6.81	0.03	2.63	2.92	0.02
	10/30	1.71	0.03	9.43	0.04	5.52	3.17	0.02
	11/29	1.01	0.02	10.48	0.04	10.40	3.53	0.02
	12/27	1.50	0.03	12.58	0.03	8.39	3.02	0.02
Seminol	8/28	4.37	0.10	12.44	0.02	2.85	3.08	0.01
	9/26	3.46	0.07	7.52	0.05	2.17	2.75	0.03
	10/30	3.13	0.02	10.37	0.08	3.31	2.80	0.01
	11/29	2.53	0.02	11.29	0.03	4.46	2.92	0.01
	12/27	2.96	0.10	12.67	0.03	4.29	2.77	0.02
	1/29	2.53	0.04	13.62	0.01	5.39	2.84	0.01
	2/27	2.03	0.02	13.42	0.01	6.60	3.08	0.01
Gungchun	8/28	3.27	0.07	9.17	0.03	2.80	2.94	0.02
	9/26	2.35	0.06	8.02	0.01	3.41	3.14	0.02
	10/30	1.10	0.00	10.67	0.04	9.69	3.33	0.03
	11/29	0.92	0.03	12.04	0.04	13.06	3.54	0.02
	12/27	1.20	0.04	8.86	0.02	7.38	3.21	0.07
Illnam-1	8/28	2.55	0.04	7.73	0.02	3.03	3.09	0.01
	9/26	1.56	0.02	7.56	0.02	4.85	3.15	0.02
	10/30	1.04	0.04	8.78	0.02	8.44	3.49	0.00
	11/29	0.86	0.03	10.23	0.03	11.92	3.54	0.01
	12/27	0.69	0.03	11.04	0.01	16.00	3.75	0.02
Chungdo	8/28	2.91	0.04	9.35	0.02	3.21	3.13	0.03
	9/26	2.15	0.03	8.11	0.02	3.76	3.09	0.01
	10/30	1.29	0.02	9.75	0.02	7.57	3.43	0.02
	11/29	1.00	0.03	10.57	0.07	10.56	3.53	0.01
	12/27	1.11	0.01	11.50	0.01	10.39	3.32	0.02
	1/29	0.83	0.04	13.29	0.02	16.08	3.64	0.01
Halla	8/28	2.69	0.01	7.74	0.05	2.88	3.02	0.02
	9/26	1.33	0.03	7.79	0.05	5.85	3.23	0.01
	10/30	1.25	0.02	9.79	0.08	7.84	3.27	0.01
	11/29	0.73	0.03	9.70	0.04	13.22	3.75	0.01
	12/27	0.84	0.01	10.63	0.02	12.66	3.54	0.02
Hungjin	8/28	3.04	0.04	8.69	0.04	2.85	3.02	0.02
	9/26	1.72	0.03	8.18	0.06	4.75	3.05	0.01
	10/30	0.99	0.03	10.96	0.02	11.07	3.53	0.01
	11/29	0.81	0.08	12.23	0.03	15.04	3.56	0.01
	12/27	1.02	0.03	11.41	0.02	11.15	3.56	0.03
Clementine	8/28	2.51	0.04	8.32	0.02	3.32	3.23	0.01
	9/26	1.81	0.03	6.12	0.01	3.39	3.10	0.01
	10/30	1.12	0.02	9.14	0.04	8.19	3.43	0.02
	11/29	1.15	0.01	10.34	0.01	9.00	3.44	0.01
	12/27	1.03	0.04	11.85	0.03	11.50	3.47	0.01

Each mean was calculated from values of three experiments.

¹⁾RSD; relative standard deviation(%).

Table 8. Continued

Cultivars	Date	Total acid(%)		Soluble solids(°Brix)		°Brix/acid	pH	
		Mean	RSD ¹⁾	Mean	RSD		Mean	RSD
Sudachi	8/28	4.07	0.05	9.81	0.01	2.41	2.96	0.02
	9/26	4.98	0.09	9.10	0.01	1.83	2.64	0.01
	10/30	4.05	0.04	8.93	0.07	2.20	2.68	0.02
	11/29	4.07	0.04	9.35	0.00	2.30	2.69	0.00
	12/27	3.96	0.09	10.60	0.03	2.67	2.64	0.01
	1/29	4.36	0.12	10.49	0.02	2.40	2.69	0.02
Setoca	8/28	3.67	0.11	12.48	0.01	3.40	3.02	0.02
	9/26	3.02	0.04	7.29	0.03	2.41	2.95	0.03
	10/30	2.95	0.04	10.14	0.03	3.43	2.94	0.01
	11/29	2.06	0.03	12.69	0.03	6.17	3.13	0.01
	12/27	1.49	0.02	10.92	0.03	7.31	3.20	0.06
	1/29	1.57	0.05	14.67	0.02	9.33	3.26	0.02
	2/27	1.58	0.02	14.98	0.02	9.48	3.41	0.00
Chunggyeon	8/28	3.58	0.07	8.74	0.01	2.44	2.95	0.02
	9/26	2.79	0.04	7.47	0.02	2.68	2.86	0.01
	10/30	1.97	0.03	9.30	0.05	4.73	2.97	0.02
	11/29	1.98	0.02	9.95	0.02	5.02	3.02	0.01
	12/27	1.28	0.06	10.98	0.02	8.58	3.30	0.01
	1/29	1.37	0.03	11.76	0.00	8.60	3.16	0.02
	2/27	1.14	0.02	12.88	0.05	11.33	3.39	0.01
Hallabong	8/28	3.64	0.12	9.33	0.01	2.57	2.87	0.02
	9/26	3.85	0.05	8.21	0.06	2.13	2.72	0.01
	10/30	2.02	0.06	10.31	0.02	5.11	3.10	0.00
	11/29	1.73	0.03	12.48	0.03	7.22	3.09	0.00
	12/27	1.41	0.04	12.82	0.01	9.07	3.20	0.04
	1/29	1.32	0.05	14.72	0.02	11.12	3.32	0.03
Murcott	8/28	2.66	0.06	8.72	0.02	3.28	3.33	0.01
	9/26	3.47	0.07	9.27	0.03	2.67	2.94	0.01
	10/30	3.67	0.00	9.55	0.04	2.60	2.91	0.01
	11/29	2.96	0.06	10.32	0.01	3.49	2.91	0.00
	12/27	2.31	0.06	11.17	0.05	4.84	2.95	0.03
	1/29	1.89	0.05	13.37	0.01	7.06	3.07	0.03
	2/27	1.52	0.03	15.64	0.01	10.27	3.33	0.01

Each mean was calculated from values of three experiments.

¹⁾RSD; relative standard deviation(%).

4) 수확시기별 감귤과중, 과피율과 이화학적 성분의 상관성

수확시기별 감귤과중, 과피율과 이화학적 성분의 상관성을 분석한 결과, 이화학적 성분은 감귤의 과중보다는 과피율과 상관성이 더 높았으며, 수확시기별 상관성 변화는 거의 없는 것으로 분석되었다(Table 9).

이화학 성분간에는 pH, 당산비, 산 함량의 상관성이 매우 높은 것으로 나타났으며, 전체적으로 pH와 당산비가 0.84~0.96으로 매우 높게 분석되었는데, 이는 감귤이 수확시기가 늦을수록 증가하는 pH와 당산비의 동반 상승에 의한 영향인 것으로 판단되며, 감귤이 숙성됨에 따라 수치가 증가하는 당산비 및 pH와는 대조적으로 값이 낮아지는 산 함량과는 각각 -0.69~-0.93, -0.64~-0.94로 높은 음의 상관관계를 나타내었다. 감귤과중은 과피율, 산 함량, 가용성고형물과 미숙과인 8~9월 하순에 상관성이 다소 있는 것으로 분석되었으나, 다른 수확시기 및 당산비, pH와는 상관성이 거의 없었다. 과피율은 10월~1월 하순에 산 함량과 0.44~0.56의 상관성을 보였고, 당산비 및 pH와는 -0.42~-0.53으로 음의 상관성을 나타내었다. 가용성고형물(°Brix)과 산 함량은 10월~2월 하순에 -0.01~-0.37로 비교적 낮은 상관성을 보였는데, 일반적으로 감귤이 성숙됨에 따라 산 함량은 감소하고 °Brix는 증가하나, 산 함량이 먼저 떨어짐으로써 상관성이 낮은 것으로 판단되며, 이는 Song 등(48)이 산 함량은 저장 중 당(糖)함량 보다는 먼저 감소한다는 보고와 일치하였다.

Table 9. Changes of correlation coefficients between weight, peel ratio and physicochemical properties of Jeju citrus fruits during maturation

r ¹⁾	Date	Weight	Peel ratio	Total acid	°Brix	°Brix/total acid	pH
Peel ratio	8/28	0.45*	1.00				
	9/26	0.39*	1.00				
	10/30	0.16	1.00				
	11/29	0.01	1.00				
	12/27	0.18	1.00				
	1/29	0.15	1.00				
	2/27	0.17	1.00				
	Total acid	8/28	-0.63**	-0.39*	1.00		
9/26		-0.39*	0.13	1.00			
10/30		-0.31	0.44**	1.00			
11/29		-0.16	0.55**	1.00			
12/27		-0.03	0.56**	1.00			
1/29		-0.13	0.54**	1.00			
2/27		0.01	0.38	1.00			
°Brix		8/28	-0.34*	0.29	0.27	1.00	
	9/26	-0.47**	0.04	0.48**	1.00		
	10/30	-0.08	-0.19	-0.01	1.00		
	11/29	0.02	-0.23	-0.26	1.00		
	12/27	-0.19	-0.22	-0.20	1.00		
	1/29	-0.31	-0.42*	-0.37	1.00		
	2/27	-0.37	-0.52*	-0.34	1.00		
	°Brix/total acid	8/28	0.35*	0.49**	-0.69**	0.39*	1.00
9/26		0.20	-0.10	-0.91***	-0.22	1.00	
10/30		0.24	-0.42**	-0.89***	0.13	1.00	
11/29		0.12	-0.53**	-0.86***	0.28	1.00	
12/27		-0.06	-0.46**	-0.89***	0.23	1.00	
1/29		-0.02	-0.50**	-0.86***	0.49*	1.00	
2/27		-0.16	-0.43*	-0.93***	0.53*	1.00	
pH		8/28	0.23	0.43*	-0.64**	0.18	0.84**
	9/26	0.20	-0.08	-0.88***	-0.23	0.91***	1.00
	10/30	0.25	-0.42*	-0.93***	0.09	0.93***	1.00
	11/29	0.10	-0.52**	-0.90***	0.23	0.94***	1.00
	12/27	-0.02	-0.48**	-0.88***	0.23	0.92***	1.00
	1/29	-0.14	-0.44*	-0.82***	0.52**	0.93***	1.00
	2/27	-0.18	-0.33	-0.94***	0.49*	0.96***	1.00

¹⁾ Pearson correlation coefficient, * $P < 0.05$, ** $P < 0.005$, *** $P < 0.0005$.

2. 제주 감귤과피 및 잎의 flavonoid 분포와 생리활성

2-1. Flavonoid의 분석

1) 검출과장 및 이동상의 선택

HPLC 검출과장을 선택하기 위하여 13종의 flavonoid 표준용액(10 µg/mL)을 254 nm(Fig. 7), 280 nm, 320 nm(Fig. 8)에서 크로마토그램을 작성하여 피크형태가 양호한 280 nm를 검출과장으로 선택하였다(Fig. 11).

HPLC에 의한 flavonoid 분석시 이동상으로 acetonitrile/water/0.5% acetic acid 및 methanol/water/0.5% acetic acid 조성에 대해서 Table 2와 같은 조건으로 크로마토그램을 작성한 결과는 Fig. 9~11과 같다. 이동상 A의 경우, quercetagenin(QCT), hesperidin(HES)과 neohesperidin(NEH)이, sinensetin(SIN), tetramethoxyflavone(TEM)과 dimethoxyflavone(DIM)이, nobiletin(NOB)과 scutellarein tetramethylether(SCU)이, 그리고 4'-methoxyflavone(MET)과 heptamethoxyflavone(HMT)의 피크가 겹쳤으며(Fig. 9), 이동상 B의 경우 SIN과 TEM 그리고 MET와 HMT가 겹쳐서 분석이 어려웠다(Fig. 10). 이동상 C의 경우에는 각 flavonoid 성분들의 분리가 이동상 A, B에 비해 우수하게 나타나 본 연구에서 이동상으로 선택하였다(Fig. 11).

2) Flavonoid 추출방법의 선택

시료로부터 flavonoid의 추출방법을 선택하기 위하여 각각의 조건에서 실험한 결과는 Table 10과 같다. Ethanol, MeOH:DMSO(1:1), 80% MeOH보다는 순수 MeOH이 우수하였으므로, flavonoid 추출시에는 순수 MeOH 초음파 2시간 환류 추출을 선택하였다.

당유자를 박피하고 과피를 세절한 다음 분쇄기(FM-909T, Hanil Co., Korea)로 균질화 한 것 1g을 취하여 MeOH로 2시간 초음파 환류 추출하여 membrane filter(0.45 µm, Whatman)로 여과한 액과 flavonoid 표준용액 1 ppm, 5 ppm, 10 ppm 용액을 동일하게 희석하여 첨가회수율을 측정한 결과, 회수율은 1 ppm 첨가시 92.0~101.6%, 5 ppm 첨가시 95.5~105.3%, 10 ppm 첨가시 97.3~103.0%로

회수율이 우수하였다. Lee와 Kang(7)은 홍진조생은주의 과피에서 회수율이 85.0 ~110.0%로 보고하였으며, Masukawa 등(154)은 온주밀감주스에서 회수율이 98.1 ~105.8%로 보고하였는데 이와 유사하였다.



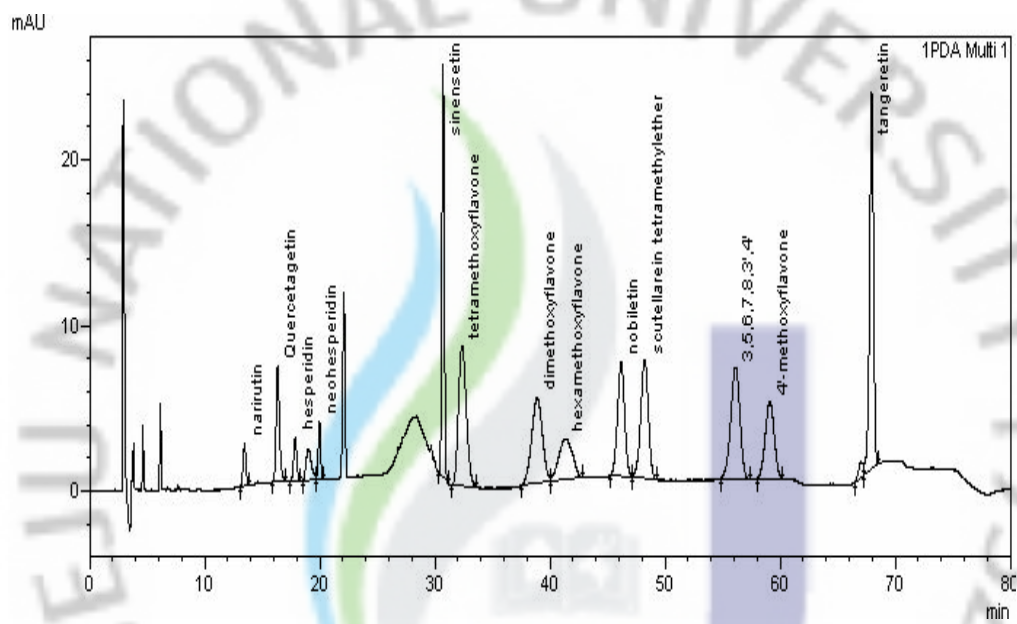


Fig. 7. HPLC chromatogram at 254 nm.

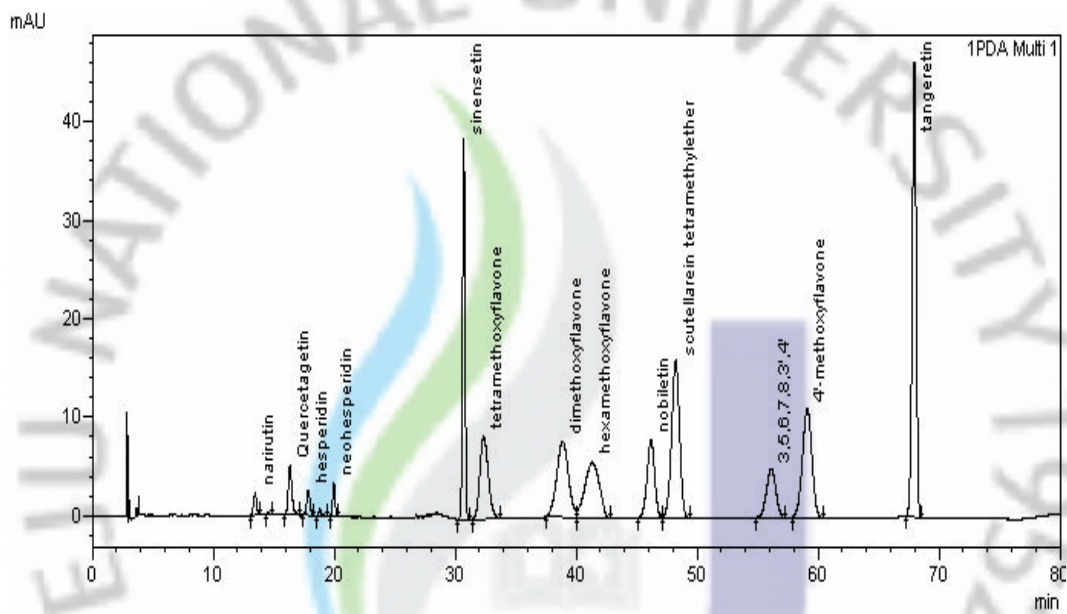


Fig. 8. HPLC chromatogram of 320 nm.

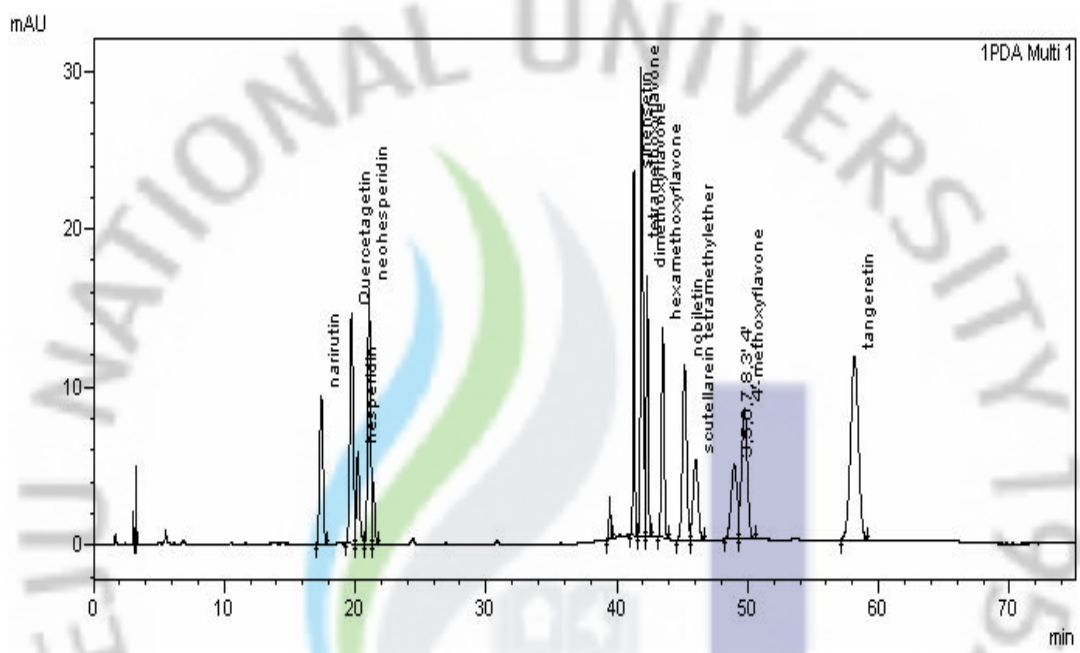


Fig. 9. HPLC chromatogram of standard flavonoid solutions with mobile phase type A.

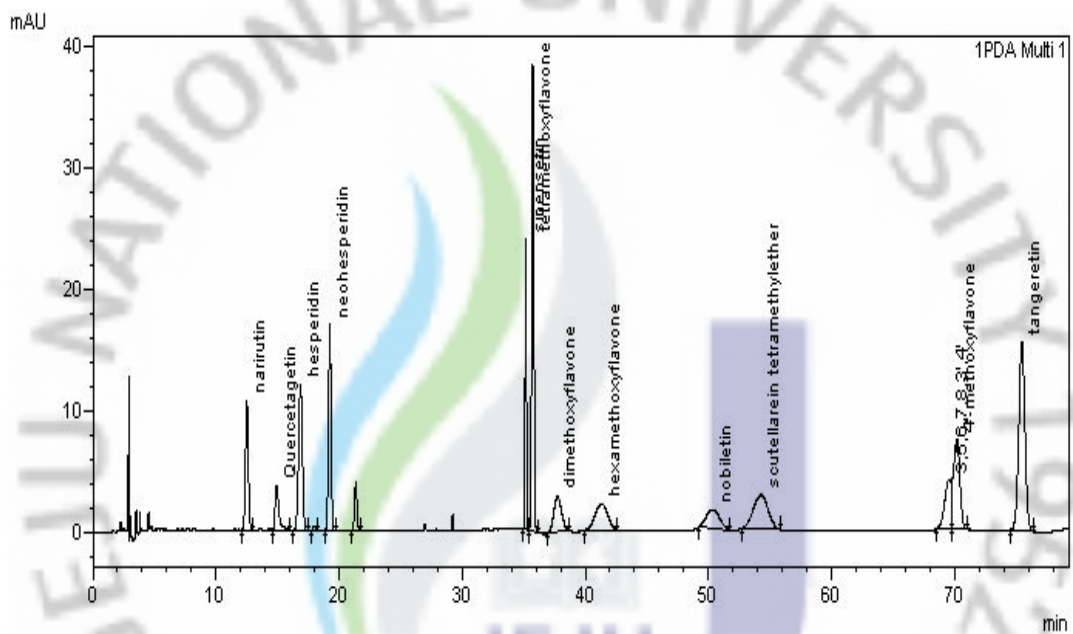


Fig. 10. HPLC chromatogram of standard flavonoid solutions with mobile phase type B.

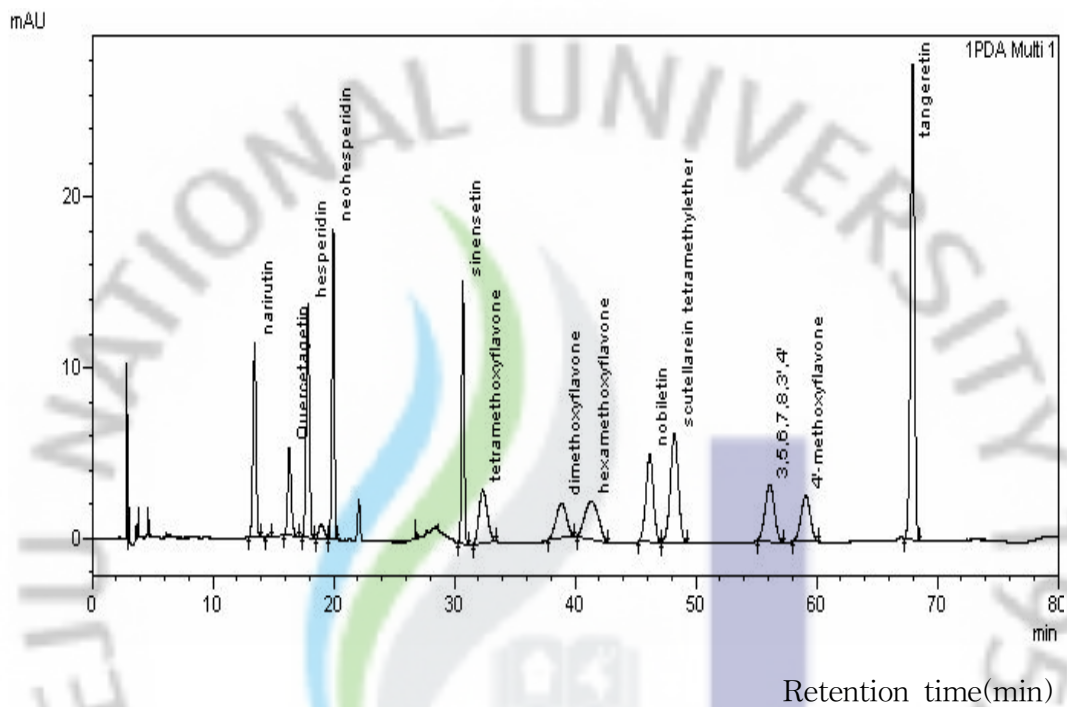


Fig. 11. HPLC chromatogram of standard flavonoid solutions with mobile phase type C.

Retention time(min): narirutin, 13.5; quercetagenin, 16.3; hesperidin, 17.9; neohesperidin, 20.0; sinensetin, 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. Detecting wavelength: 280 nm.

Table 10. Flavonoid contents with various extraction solvents

Solvent of extraction	Method	Times	NAT ¹⁾	QCT ²⁾	HES ³⁾	NEH ⁴⁾	SIN ⁵⁾	NOB ⁶⁾	HMT ⁷⁾	TAN ⁸⁾
MeOH	sonic bath(50°C)	1	5.54	143.25	8.86	190.83	6.29	6.09	4.61	1.70
	sonic bath(50°C)	2	5.27	132.12	8.34	176.29	2.07	6.59	5.17	1.84
	sonic bath(50°C)	3	5.62	155.47	8.57	185.69	0.82	6.38	4.76	1.76
	reflux(water bath)	1	5.65	148.44	8.41	177.06	4.20	6.88	5.31	1.98
	reflux	2	7.19	175.74	9.95	213.87	1.18	6.78	5.17	1.95
	reflux	3	8.44	213.63	11.69	256.29	0.68	7.93	6.27	2.28
80% MeOH	sonic bath(50°C)	1	6.09	158.35	8.85	192.34	3.48	5.86	4.60	1.73
	sonic bath(50°C)	2	6.29	163.65	8.96	195.34	3.47	6.43	4.71	1.85
	sonic bath(50°C)	3	6.96	166.15	9.24	198.80	3.02	6.26	4.79	1.82
	reflux	1	7.79	177.27	9.94	215.14	1.51	6.90	5.36	2.03
	reflux	2	7.38	181.02	10.54	220.61	0.98	7.27	5.52	2.07
	reflux	3	5.05	124.04	7.39	153.10	1.22	5.11	4.05	1.52
Ethanol	sonic bath(50°C)	1	7.61	142.89	7.80	173.34	5.18	6.22	4.90	1.83
	sonic bath(50°C)	2	7.33	137.37	7.91	169.80	2.79	5.74	4.09	1.72
	sonic bath(50°C)	3	7.65	145.62	8.02	173.69	2.98	6.03	4.44	1.82
	reflux	1	8.69	152.98	0.78	181.83	2.16	6.25	4.76	1.90
	reflux	2	7.56	124.75	7.48	154.28	1.69	5.80	4.33	1.76
	reflux	3	9.15	155.67	8.72	184.73	1.17	5.61	4.30	1.68
MeOH: DMSO (1:1)	sonic bath(50°C)	1	8.73	154.31	8.48	189.78	3.34	6.42	5.01	1.91
	sonic bath(50°C)	2	7.60	139.91	8.54	187.09	4.21	6.59	5.14	2.00
	sonic bath(50°C)	3	8.40	137.93	8.28	179.92	3.49	6.70	5.05	1.99
	reflux	1	9.04	159.37	9.21	195.49	3.00	5.97	4.55	1.81
	reflux	2	7.65	131.30	7.56	156.78	2.19	4.88	3.72	1.48
	reflux	3	9.01	159.69	9.07	191.55	2.92	5.73	4.35	1.75
MeOH	reflux by sonic bath(50°C)	1	7.61	146.77	11.11	236.41	1.51	8.30	5.67	2.11
	reflux by sonic bath(50°C)	1hr×2	7.41	145.71	11.30	236.20	1.41	7.81	5.30	2.06
	reflux by sonic bath(50°C)	2	7.66	150.30	11.73	242.75	1.41	7.91	5.45	1.99

Each mean was calculated from values of three experiments. Unit: mg/g on dry basis.

¹⁾NAT: narirutin, ²⁾QCT: quercetagenin, ³⁾HES: hesperidin, ⁴⁾NEH: neohesperidin, ⁵⁾SIN: sinensetin,

⁶⁾NOB: nobiletin, ⁷⁾HMT: heptamethoxyflavone, ⁸⁾TAN: tangeretin.

4) Flavonoid 함량 분석

(1) 감귤과피

가) 제주재래종 감귤

Flavonoid는 자연계에 널리 분포하는 담황색 또는 노란색 계통의 색소화합물로서 benzopyrane 계통이며 carotenoid 색소와 함께 중요한 색소 중에 하나이다. 식물 중에는 대부분 당과 결합된 배당체 형태로 존재하며, 하루 한 사람 섭취량이 약 23~1,000 mg 정도이고 부작용이 없는 것으로 알려져 있다(65). 감귤류에는 다양한 flavonoid가 존재하는 것으로 알려지고 있어 제주재래종 감귤을 대상으로 수확시기별 flavonoid 함량을 분석하였다(Table 11).

감귤과피의 flavonoid 함량은 수확시기가 늦을수록 대부분 감소하는 경향을 보이나 품종에 따라 완숙이 될 수록 함량이 다시 증가하는 경우도 있었다. flavonoid의 주성분이 감자, 사두감, 인창굴 및 소유자는 narirutin과 hesperidin이었으나, 당유자, 편굴, 지각은 quercetagenin과 neohesperidin이었으며, 다전금과 유자는 narirutin과 quercetagenin으로 감귤 품종에 따라 차이를 보였다. 국화과 한해살이풀인 천수국에 다량 함유되어 있으며, rat lens aldose reductase 활성에 대한 억제효과(156)로 당뇨병 합병증의 예방효과가 있는 것으로 알려진 quercetagenin은 감귤종에도 상당량 함유되어 있었다. Flavone류인 quercetagenin의 수확시기별 함량 변화를 보면, 수확시기가 늦을수록 대부분 감소하는 경향을 보였다. Quercetagenin은 8월 하순에 지각과 당유자가 57.68 mg/g과 37.10 mg/g으로 가장 높았으며, 그 다음으로 편굴 16.02 mg/g, 소유자 10.59 mg/g, 다전금 8.98 mg/g 순으로 많이 함유되어 있었으나, 12월 하순에는 각각 31.36, 21.10, 9.70, 4.17, 2.99 mg/g로 약 39-67% 감소하였다. 특히 당유자, 지각, 편굴의 주된 flavonoid는 neohesperidin으로 보고(4)되었으나 본 실험에서는 quercetagenin이 주종으로 나타났으며, quercetagenin 함량이 높은 감귤종은 neohesperidin 함량도 높아 두 flavonoid 함량 사이에 연관성이 있는 것으로 사료된다. Parejo 등(157)은 *Tagetes maxima*에서 추출한 quercetagenin이 높은 자유라디칼 소거활성을 나타내는 것으로 보고하였다.

Flavanone류인 narirutin도 quercetagenin과 같이 과일이 성숙함에 따라 함량이 감소하는 경향을 보였으며, 가장 많이 함유되어 있는 품종은 사두감으로 8월 하

순에 41.50 mg/g이었으며, 9월 하순에는 30.59 mg/g으로 약 26% 감소하였다가 11월 하순에는 14.68 mg/g으로 약 65% 감소하였다. 소유자, 다전금, 유자, 인창굴, 감자 및 병굴은 8월 하순에 각각 11.94, 10.77, 7.19, 5.90, 5.42, 5.00 mg/g으로 5 mg/g 이상 함유되어 있었고, 그 외 품종들은 2 mg/g 이하의 낮은 함량이 검출되었다. 편굴 및 지각은 수확시기에 따라 함량 변화가 거의 나타내지 않았으며, 사두감을 제외한 나머지 품종들은 완만하게 감소하는 경향을 보였다. Nogata 등(16)은 Yuzu와 Sunki에서 narirutin이 각각 147 mg/100 g과 56.4 mg/100 g이었다고 보고하였는데, 본 실험과 비교시 유자는 이보다 모든 수확시기에서 높은 함량이 검출되었고 진굴은 비슷한 함량을 나타내었다.

주로 펄프질에 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 8월 하순에서 10월 하순까지 빈굴 21.69 mg/g, 동정굴 17.83 mg/g, 병굴 16.02 mg/g, 인창굴 15.02 mg/g, 홍굴 12.87 mg/g, 소유자가 11.19 mg/g 함유되어 있다가, 12월 하순에는 각각 11.95, 16.28, 6.37, 7.27, 10.58, 4.48 mg/g으로 감소하는 경향을 보였다. 8월 하순에 사두감 9.94 mg/g, 진굴 8.93 mg/g, 다전금 8.34 mg/g, 감자 7.38 mg/g, 유자 6.55 mg/g로서 5 mg/g 이상 함유되어 있었으며, 당유자는 9월 하순에 2.92 mg/g으로 가장 높은 함량을 보였다가 10월 하순부터는 1 mg/g 이하의 함량을 나타냈으며, 편굴, 지각은 수확시기에 관계없이 1 mg/g 이하의 낮은 함량이 검출되었다. 대부분의 품종들은 수확시기가 늦을수록 hesperidin 함량이 감소하는 경향을 보였으나 변화폭은 크지 않았다. Lee와 Kang(7)은 제주도에서 재배되고 있는 감귤류 중 유자와 산굴(진굴)을 분석한 결과에서 28.3 mg/g과 129 mg/g이 검출되었다고 하였는데 본 실험에서는 이 보다 적은 함량이 검출되었고, 당유자는 불검출이라고 하였는데 본 실험에서도 비교적 낮은 함량이 검출되었다. Kim 등(47)은 당유자에서 260 mg%이 검출 보고와 비교시 본 실험의 9월 하순 함량과 유사하였으며, Song 등(5)은 9월 하순에 당유자 11.66%, 지각 11.28%, 병굴 7.60%가 검출되었다고 하였으나 이보다 적은 함량이 검출되었는데 이는 분석방법상의 차이인 것으로 사료된다.

Neohesperidin은 8월 하순에 지각이 22.19 mg/g로 가장 많이 함유되어 있으며

그 다음으로 당유자, 편굴, 소유자, 다전금, 유자가 각각 21.80, 14.31, 5.77, 4.89, 3.89 mg/g 순으로 많이 함유되어 있다가, 5차 채취기에는 각각 8.36, 12.07, 9.35, 2.34, 1.68, 1.71 mg/g으로 35-66% 감소하여 수확시기가 늦을수록 감소하는 경향을 보였다. Kim 등(14)이 8월 하순 감귤류에서 지각, 당유자, 편굴, 다전금 및 유자에서 각각 8.06, 10.06, 5.97, 0.95, 1.19 mg/g으로 보고한 결과와 비교시 본 실험에서는 이 보다 2~5배 높게 검출이 되었는데, 이는 재배연도 등의 차이와 건조물 기준으로 함량을 계산하였기 때문인 것으로 판단된다.

과일이나 야채에는 거의 없고 감귤에 특이적으로 많이 함유되어 있어 최근 여러 생리활성 효과가 있는 것으로 알려진 polymethoxyflavone(PMF)류 중 nobiletin, tangeretin, sinensetin은 홍굴이 가장 많이 함유되어 있었다. 미숙과인 8월 하순에 각각 15.16, 4.36, 3.72 mg/g이었다가, 9월 하순에 각각 16.69, 4.53, 4.14 mg/g으로 소량 증가하였다가 10월 하순부터 감소하여 1월 하순에는 각각 7.63, 2.24, 2.08 mg/g으로 약 50% 감소하였다. PMF중에는 nobiletin 함량이 가장 높았으며, nobiletin은 홍굴 다음으로 9월 하순에 인창굴 9.06 mg/g, 8월 하순에 병굴 7.06 mg/g, 9월 하순에 진굴 6.96 mg/g, 빈굴 3.78 mg/g, 편굴 1.57 mg/g, 동정굴 1.33 mg/g 순이었다. 감자, 당유자, 지각은 모든 수확시기에서 1 mg/g 내외의 함량을 나타냈으며 사두감, 다전금, 유자, 소유자에서는 검출이 되지 않았다.

Tangeretin의 변화를 보면 홍굴 다음으로 9월 하순에 진굴, 병굴, 인창굴, 빈굴이 각각 3.95, 1.80, 1.79, 1.23 mg/g이고, 9월 하순에 동정굴이 1.00 mg/g 순으로 1 mg/g 이상 함유되어 있다가 감소하는 경향을 보였으며 감자, 편굴은 0.5 mg/g 내외의 함량을 나타내었고, 다전금, 유자, 소유자는 모든 수확시기에서 0.01~0.03 mg/g으로 그 함량이 미미하였다. 수확시기에 따른 과피의 sinensetin의 함량 변화를 보면, 홍굴이 가장 많이 함유되어 있으며, 그 다음으로 동정굴, 진굴, 인창굴이 각각 2.78, 2.19, 1.24 mg/g 순으로 많이 함유되어 있으며, 그 외 품종들도 미량이지만 모든 품종에서 함유되어 있었다.

3,5,6,7,8,3',4'-Heptamethoxyflavone의 수확시기별 변화를 보면, 8월 하순에서 10월 하순에 감자 1.18 mg/g으로 가장 높은 함량을 나타냈으며, 그 다음으로 병굴 0.56 mg/g, 편굴 0.44 mg/g, 당유자 0.31 mg/g, 동정굴 0.31 mg/g, 인창굴 0.14 mg/g 이었으며, 그 외 품종은 0.1 mg/g 이하의 낮은 함량이 검출되었다.

3',4',7,8-Tetramethoxyflavone은 9월 하순에 0.17 mg/g, 소유자 0.1 mg/g, 다전금 0.09 mg/g순으로 검출되었고 나머지 수확시기에서는 함량이 낮거나 검출되지 않았으며, 나머지 품종들은 ND(불검출)~0.06 mg/g의 함량을 나타내었다.

Scutellarein tetramethylether는 홍굴이 0.44 mg/g, 진굴 0.41 mg/g, 병굴 0.13 mg/g, 동정굴 0.11 mg/g, 인창굴 0.09 mg/g, 빈굴 0.07 mg/g 순으로 검출되었으나, 감자, 당유자, 사두감, 다전금, 유자, 지각에서는 검출이 되지 않았으며, 3',4'-dimethoxyflavone은 사두감, 진굴, 인창굴을 제외한 품종에서 검출되기는 하나, ND~0.08 mg/g으로 그 함량이 미미하였다. 5,6,7,3',4',5'-Hexamethoxyflavone의 경우, 0.05~0.14 mg/g으로 함량은 적었으나 모든 품종에서 검출되었다. 4'-Methoxyflavone은 대부분의 품종에서 검출이 되었으나 그 함량이 낮았다.

Del Rio 등(10)은 *Citrus aurantium* (cv. Sevilano)에서 nobiletin, sinensetin, tangeretin, heptamethoxyflavone이 각각 11.2, 7.3, 4.6, 3.0 mg/100 g으로 보고한 결과와 비교시, 본 실험에서는 이 보다 대부분 높았는데 이는 감귤 전체를 사용한 것에 비해 본 실험에서는 감귤과피를 사용한 차이에 의한 것으로 판단된다. Tangelo Nova의 성숙과피에서 sinensetin, nobiletin, heptamethoxyflavone, tangeretin이 각각 8.9, 19.1, 29.2, 3.6 mg/100 g으로 보고(11)하였는데, 본 실험의 사두감, 다전금, 유자, 소유자는 이 보다 낮았으나, 홍굴을 포함한 나머지 품종들은 대부분 높은 함량을 나타내었다. Kim 등(14)은 홍굴 품종에서 8월 하순에 nobiletin, heptamethoxyflavone, tangeretin이 각각 4.46, 0.07, 3.60 mg/g으로 보고하였는데, 이와 비교시 nobiletin과 tangeretin은 높은 함량을 나타내었고, heptamethoxyflavone 함량과는 비슷하였다. 제주재래종 감귤과피의 총 flavonoid 함량은 지각과 당유자가 8월 하순에 81.51 mg/g과 63.87 mg/g으로 가장 함량이 높았으며, 수확시기가 늦을수록 감소하는 경향을 보였다(Fig. 12).

Table 11. Changes of flavonoid contents of Jeju native citrus peels according to harvest date

Cultivars	Date	Flavone		s	Flavanones						Polymethoxyflavones														
		QCT 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⁾
Gamja	8/28	0.34	0.07	5.42	0.61	7.38	0.12	0.19	0.01	0.23	0.02	ND ¹⁵⁾	0.03	0.00	0.07	0.00	0.88	0.02	ND	0.91	0.04	0.03	0.01	0.60	0.01
	9/26	0.34	0.01	4.72	0.69	6.29	0.31	0.16	0.01	0.33	0.02	ND	0.03	0.00	0.08	0.01	0.82	0.02	ND	0.90	0.06	ND	0.48	0.06	
	10/30	0.49	0.05	3.89	0.40	6.37	0.35	0.12	0.01	0.59	0.03	ND	ND	0.10	0.01	1.10	0.12	ND	1.18	0.20	ND	0.56	0.03		
	11/29	0.36	0.00	3.43	0.26	4.69	0.49	0.13	0.00	0.23	0.03	ND	ND	0.09	0.01	0.86	0.02	ND	0.95	0.07	ND	0.42	0.04		
	12/27	0.34	0.01	2.84	0.21	4.11	0.26	0.19	0.02	0.14	0.01	ND	0.07	0.10	0.01	0.67	0.05	ND	0.74	0.04	0.07	0.01	0.32	0.02	
	1/29	0.41	0.05	4.67	0.48	4.96	0.63	0.11	0.02	0.63	0.06	ND	ND	0.10	0.01	0.74	0.02	ND	0.78	0.00	ND	0.39	0.04		
Dangyooja	8/28	37.10	1.67	1.61	0.22	1.53	0.07	21.80	0.81	0.27	0.04	ND	0.04	0.01	0.09	0.00	0.80	0.00	ND	0.31	0.02	0.06	0.00	0.26	0.01
	9/26	25.93	3.32	1.96	0.25	2.92	0.39	15.14	1.84	0.82	0.14	ND	0.04	0.01	0.06	0.01	0.62	0.01	ND	0.30	0.03	ND	0.22	0.03	
	10/30	16.67	1.20	0.83	0.09	0.56	0.06	10.80	1.05	0.39	0.02	ND	0.06	0.01	0.09	0.02	0.41	0.01	ND	0.24	0.02	ND	0.13	0.01	
	11/29	20.72	1.51	0.80	0.01	0.54	0.04	10.89	0.62	0.34	0.03	ND	0.07	0.00	0.10	0.00	0.47	0.02	ND	0.25	0.03	0.03	0.01	0.14	0.01
	12/27	21.10	0.44	0.86	0.12	0.45	0.05	12.07	0.03	0.22	0.01	ND	0.04	0.01	0.13	0.00	0.56	0.10	ND	0.30	0.03	0.04	0.01	0.16	0.01
	1/29	21.67	1.31	0.77	0.07	0.42	0.03	12.42	0.41	0.52	0.04	ND	0.04	0.01	0.12	0.01	0.46	0.03	ND	0.21	0.01	0.04	0.01	0.16	0.00
	2/27	21.02	0.51	1.02	0.14	0.40	0.04	12.04	0.29	0.50	0.01	ND	0.04	0.01	0.10	0.00	0.44	0.01	ND	0.21	0.03	ND	0.14	0.00	
Bungkyool	9/26	0.53	0.04	5.00	0.75	16.02	1.91	0.52	0.01	0.47	0.03	ND	0.04	0.01	0.06	0.01	7.06	0.89	0.13	0.00	0.56	0.03	ND	1.80	0.22
	10/30	0.34	0.03	3.58	0.25	10.35	1.24	0.49	0.02	0.29	0.03	ND	ND	0.14	0.02	3.73	0.26	ND	0.33	0.02	0.09	0.02	1.14	0.13	
	11/29	0.48	0.02	3.52	0.15	8.37	0.35	0.41	0.01	0.29	0.04	ND	ND	0.11	0.01	4.00	0.12	ND	0.22	0.01	ND	1.17	0.05		
	12/27	0.40	0.04	2.14	0.06	6.37	0.08	0.33	0.02	0.19	0.01	0.03	0.00	0.08	0.01	0.10	0.01	2.68	0.24	ND	0.18	0.02	ND	0.71	0.03
	1/29	0.43	0.04	2.11	0.14	5.85	0.55	0.33	0.02	0.18	0.00	ND	ND	0.11	0.00	2.79	0.14	ND	0.17	0.01	0.03	0.01	0.88	0.06	
	2/27	0.44	0.00	1.46	0.04	4.23	0.08	0.27	0.00	0.15	0.00	ND	ND	0.10	0.00	2.15	0.01	ND	0.12	0.02	0.03	0.00	0.64	0.01	
Sadoogam	8/28	0.44	0.07	41.50	1.04	9.94	0.23	0.04	0.01	0.09	0.01	ND	ND	0.12	0.01	ND	ND	0.08	0.00	0.07	0.00	0.01	0.00		
	9/26	0.37	0.02	30.59	3.96	7.04	0.78	0.06	0.10	0.12	0.01	ND	ND	0.11	0.02	ND	ND	0.04	0.01	0.04	0.01	0.01	0.00		
	10/30	0.45	0.06	19.31	1.28	4.58	0.53	0.06	0.00	0.09	0.01	0.06	0.01	ND	0.13	0.02	ND	ND	0.08	0.01	0.07	0.01	ND		
	11/29	0.61	0.01	14.68	0.86	3.18	0.19	0.09	0.01	0.11	0.00	ND	ND	0.13	0.02	ND	ND	0.09	0.00	0.05	0.01	0.04	0.01		
	12/27	ND	ND	15.39	0.18	3.51	0.04	ND	0.09	0.00	ND	ND	0.14	0.01	ND	ND	0.09	0.00	0.09	0.01	0.03	0.01			
	1/29	0.32	0.00	12.04	0.69	3.00	0.14	0.03	0.00	0.08	0.01	ND	ND	0.11	0.01	ND	ND	0.07	0.00	0.04	0.01	ND			
2/27	0.32	0.00	15.25	0.24	3.33	0.05	0.03	0.00	0.06	0.00	ND	ND	0.11	0.00	ND	ND	0.03	0.01	ND	0.02	0.00				

Each mean was calculated from values of three experiments. Unit: mg/g on dry basis.

¹⁾QCT, 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, nobletin; ¹¹⁾SCU, scutellarein tetramethylether; ¹²⁾HMT, 3,5,6,7,8,3',4'-heptamethoxyflavone; ¹³⁾MET, 4'-methoxyflavone; ¹⁴⁾TAN, tangeretin.

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

Table 11. Continued

Cultivars	Date	Flavone		s	Flavanones							Polymethoxyflavones															
		QCT 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⁾
Punkyool	8/28	16.02	0.82	0.35	0.05	0.40	0.01	14.31	1.45	0.31	0.02	ND ¹⁵⁾	ND	0.03	0.01	1.09	0.06	ND	0.27	0.02	ND	0.57	0.05				
	9/26	18.08	1.27	0.84	0.08	0.91	0.06	17.39	2.41	0.46	0.02	ND	ND	0.08	0.02	1.57	0.19	0.05	0.01	0.44	0.03	ND	0.76	0.06			
	10/30	11.86	1.23	0.75	0.06	0.51	0.03	9.85	0.53	0.25	0.02	ND	ND	0.11	0.01	1.00	0.08	ND	ND	ND	ND	0.47	0.05				
	11/29	11.60	1.23	0.23	0.01	0.22	0.02	10.54	1.76	0.26	0.03	ND	0.04	0.01	0.09	0.02	0.90	0.03	ND	0.32	0.02	ND	0.45	0.05			
	12/27	9.70	0.10	0.19	0.02	0.26	0.03	9.35	0.09	0.25	0.01	ND	0.03	0.01	0.09	0.01	0.85	0.06	ND	0.27	0.03	ND	0.41	0.02			
	1/29	8.56	0.60	0.30	0.03	0.17	0.02	8.31	0.24	0.51	0.01	ND	0.03	0.00	0.08	0.00	0.81	0.04	ND	0.28	0.03	0.03	0.00	0.38	0.01		
	2/27	14.58	2.93	0.93	0.10	0.30	0.03	12.03	1.03	0.33	0.02	ND	0.03	0.01	0.10	0.01	1.16	0.36	ND	0.34	0.03	0.03	0.01	0.55	0.06		
Hongkyool	8/28	0.44	0.02	1.32	0.05	12.87	0.79	0.29	0.03	3.72	0.31	0.03	0.01	ND	ND	15.16	0.22	0.28	0.04	0.07	0.00	ND	4.36	0.17			
	9/26	0.23	0.03	0.68	0.09	12.50	1.62	0.24	0.02	4.14	0.59	0.03	0.01	ND	0.03	0.00	16.69	2.39	0.29	0.04	0.05	0.00	0.02	0.00	4.53	0.54	
	10/30	0.48	0.02	0.63	0.04	10.29	1.28	0.20	0.01	2.68	0.30	ND	0.07	0.01	0.09	0.01	12.11	1.10	0.44	0.02	0.07	0.01	ND	3.34	0.28		
	11/29	0.47	0.03	0.50	0.05	10.58	1.23	0.10	0.00	2.77	0.09	ND	ND	0.12	0.02	11.51	1.23	0.42	0.03	0.09	0.01	ND	3.19	0.24			
	12/27	0.54	0.01	0.35	0.02	10.13	0.09	0.09	0.01	2.15	0.02	ND	ND	0.08	0.00	8.15	0.15	0.19	0.02	0.07	0.00	ND	2.19	0.03			
	1/29	0.84	0.06	0.20	0.03	7.51	0.81	0.10	0.01	2.08	0.18	ND	ND	0.09	0.00	7.63	0.15	0.14	0.02	ND	0.06	0.00	2.24	0.24			
	2/27	0.41	0.00	0.84	0.10	10.02	0.52	0.08	0.01	1.17	0.03	ND	0.03	0.01	0.09	0.01	0.64	0.01	ND	0.15	0.00	ND	0.45	0.01			
Dongjung- kyool	8/28	0.43	0.03	1.50	0.20	17.83	0.09	0.38	0.03	2.78	0.10	ND	0.03	0.00	0.05	0.01	1.33	0.07	0.09	0.02	0.26	0.03	0.03	0.01	1.00	0.03	
	9/26	0.22	0.02	1.30	0.04	16.14	1.95	0.37	0.05	2.25	0.31	0.03	0.00	0.04	0.01	0.05	0.01	1.09	0.07	0.07	0.01	0.31	0.02	ND	0.87	0.13	
	10/30	0.40	0.02	0.99	0.05	16.04	1.42	0.24	0.02	1.40	0.12	0.06	0.01	0.07	0.01	0.10	0.01	0.86	0.03	0.11	0.01	0.26	0.02	0.08	0.01	0.55	0.02
	11/29	0.57	0.05	1.01	0.07	22.17	0.33	0.26	0.00	1.24	0.01	0.03	0.01	0.04	0.01	0.10	0.01	0.67	0.09	ND	0.19	0.03	ND	0.50	0.00		
	12/27	0.42	0.05	0.93	0.01	16.28	0.48	0.19	0.01	0.97	0.03	0.02	0.00	0.03	0.01	0.09	0.01	0.56	0.04	ND	0.16	0.00	ND	0.38	0.01		
	1/29	0.39	0.03	0.81	0.05	10.81	1.49	0.13	0.02	1.25	0.18	0.02	0.00	0.03	0.01	0.10	0.01	0.63	0.03	ND	0.15	0.02	ND	0.47	0.08		
	2/27	0.41	0.00	0.84	0.10	10.02	0.52	0.08	0.01	1.17	0.03	ND	0.03	0.01	0.09	0.01	0.64	0.01	ND	0.15	0.00	ND	0.45	0.01			
Dajunkum	8/28	8.98	0.04	10.77	1.93	8.34	0.25	4.89	0.19	0.17	0.02	ND	0.03	0.01	0.04	0.01	ND	0.03	0.00	0.03	0.01	0.02	0.00				
	9/26	4.20	0.37	4.35	0.73	4.16	0.54	2.48	0.38	0.01	0.00	0.09	0.01	0.03	0.01	0.04	0.01	ND	0.04	0.00	0.02	0.00	0.01	0.00			
	10/30	5.48	0.35	4.52	0.21	4.28	0.45	2.57	0.28	0.11	0.01	ND	0.04	0.01	0.05	0.01	ND	ND	ND	ND	0.03	0.01	0.03	0.01			
	11/29	3.78	0.02	3.75	0.23	4.10	0.10	2.37	0.08	0.05	0.01	ND	0.04	0.01	0.09	0.01	ND	ND	0.04	0.01	0.03	0.01	0.02	0.00			
	12/27	2.99	0.05	2.86	0.38	2.86	0.03	1.68	0.00	0.05	0.01	ND	0.04	0.01	0.08	0.00	ND	ND	0.03	0.01	0.03	0.01	0.02	0.00			
Yooja	8/28	6.99	0.10	7.19	0.22	6.55	0.22	3.89	0.16	0.08	0.02	ND	0.03	0.02	0.08	0.01	ND	ND	0.04	0.01	0.03	0.01	0.02	0.00			
	9/26	6.45	0.36	6.21	1.30	6.18	0.66	3.76	0.50	0.12	0.01	0.17	0.02	0.04	0.01	0.08	0.02	ND	ND	0.05	0.01	ND	0.03	0.00			
	10/30	4.44	0.02	3.96	0.13	4.88	0.36	2.70	0.26	0.11	0.00	ND	0.04	0.01	0.10	0.01	ND	ND	0.04	0.01	0.07	0.00	0.02	0.00			
	11/29	3.78	0.26	3.61	0.06	3.21	0.04	1.89	0.08	0.04	0.01	ND	0.08	0.00	0.11	0.02	ND	ND	0.04	0.01	0.04	0.01	0.03	0.01			
	12/27	3.48	0.16	3.24	0.56	2.93	0.03	1.71	0.02	0.08	0.00	ND	0.04	0.01	0.09	0.00	ND	ND	0.04	0.01	0.03	0.01	0.01	0.00			
	1/29	3.53	0.33	2.99	0.37	3.09	0.11	2.02	0.10	0.02	0.00	ND	0.04	0.01	0.10	0.01	ND	ND	0.07	0.00	0.08	0.00	0.01	0.00			

Each mean was calculated from values of three experiments. Unit: mg/g on dry basis.

¹⁾QCT, 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⁾HMT, 3,5,6,7,8,3',4'-heptamethoxyflavone; ¹³⁾MET, 4'-methoxyflavone; ¹⁴⁾TAN, tangeretin.

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

Table 11. Continued

Cultivars	Date	Flavone		Flavanones						Polymethoxyflavones																	
		QCT 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
Jigak	8/28	57.68	0.92	0.18	0.01	0.32	0.05	22.19	0.91	0.24	0.02	ND ¹⁵⁾	0.03	0.01	0.03	0.01	0.61	0.01	ND	0.06	0.01	0.03	0.01	0.14	0.00		
	9/26	45.90	3.70	0.18	0.01	0.23	0.03	14.49	1.75	0.51	0.14	ND	0.02	0.00	0.03	0.01	0.30	0.01	ND	0.05	0.00	0.04	0.00	0.08	0.01		
	10/30	44.85	3.23	0.17	0.03	0.17	0.02	14.17	0.89	0.80	0.09	ND	0.03	0.00	0.08	0.02	0.38	0.04	ND	0.07	0.00	0.03	0.01	0.09	0.01		
	11/29	39.92	2.79	0.16	0.02	0.10	0.01	11.36	0.67	0.12	0.00	ND	0.06	0.00	0.09	0.01	0.36	0.04	ND	0.07	0.00	0.03	0.01	0.09	0.00		
	12/27	31.36	0.61	0.14	0.02	0.18	0.03	8.36	0.09	0.45	0.04	ND	ND	0.09	0.00	0.25	0.03	ND	0.07	0.00	ND	ND	0.06	0.01	0.06	0.01	
	1/29	33.27	2.26	0.16	0.02	0.18	0.03	9.11	0.53	0.54	0.07	ND	ND	0.09	0.00	0.35	0.03	ND	0.06	0.00	ND	ND	0.08	0.00	0.08	0.00	
	2/27	42.59	6.09	0.21	0.02	0.30	0.02	13.54	1.56	0.54	0.08	ND	0.07	0.01	0.10	0.01	0.32	0.05	ND	0.08	0.00	0.03	0.01	0.08	0.01		
Jinkyool	8/28	0.33	0.06	1.14	0.02	8.93	0.45	0.16	0.02	1.69	0.08	ND	ND	0.04	0.01	5.25	0.26	0.38	0.01	0.06	0.00	0.03	0.01	3.05	0.13		
	9/26	0.19	0.02	0.48	0.00	8.62	1.26	0.10	0.00	2.19	0.31	0.03	0.01	ND	0.05	0.01	6.96	0.55	0.22	0.02	0.07	0.00	0.03	0.01	3.95	0.58	
	10/30	0.61	0.05	0.34	0.04	9.50	0.65	0.05	0.00	1.67	0.10	0.03	0.01	ND	0.05	0.01	5.16	0.16	0.41	0.07	0.07	0.01	ND	ND	3.10	0.21	
	11/29	0.34	0.00	0.19	0.02	6.12	0.62	0.02	0.00	1.35	0.01	ND	ND	0.05	0.01	4.02	0.05	0.30	0.00	0.07	0.05	0.03	0.00	2.37	0.01		
	12/27	0.33	0.04	0.20	0.02	7.02	0.07	0.05	0.01	1.42	0.00	ND	ND	0.09	0.02	3.82	0.19	0.31	0.01	0.07	0.00	0.06	0.00	2.22	0.00		
	1/29	0.62	0.03	0.27	0.03	9.51	0.64	0.03	0.01	1.33	0.04	ND	ND	0.08	0.01	3.99	0.06	0.30	0.02	0.06	0.01	0.03	0.01	2.35	0.10		
	2/27	0.35	0.07	0.38	0.04	7.07	0.77	0.02	0.00	1.06	0.16	ND	ND	0.03	0.01	2.96	0.46	0.22	0.01	0.03	0.01	ND	ND	1.73	0.33		
Binkyool	8/28	0.63	0.37	0.97	0.01	10.18	0.58	0.04	0.01	0.63	0.07	0.02	0.00	ND	0.03	0.01	3.07	0.06	0.06	0.01	0.03	0.01	0.02	0.00	1.03	0.07	
	9/26	0.14	0.01	0.58	0.00	13.66	1.57	0.11	0.01	0.83	0.05	0.03	0.01	0.05	0.00	0.04	0.01	3.78	0.53	0.07	0.01	0.05	0.00	0.04	0.00	1.23	0.18
	10/30	0.37	0.04	0.76	0.00	21.69	1.96	0.06	0.01	0.48	0.07	0.02	0.00	ND	0.08	0.01	2.12	0.00	0.05	0.01	0.05	0.00	ND	ND	0.78	0.09	
	11/29	0.00	0.00	0.24	0.01	12.14	0.07	0.02	0.00	0.51	0.02	ND	0.04	0.01	0.05	0.01	2.31	0.23	ND	ND	0.07	0.00	0.76	0.00	0.00	0.00	
	12/27	0.36	0.02	0.50	0.01	11.95	0.07	0.03	0.00	0.47	0.01	ND	0.06	0.00	0.09	0.00	2.13	0.21	0.04	0.01	0.03	0.01	ND	ND	0.69	0.00	
	1/29	0.14	0.02	0.25	0.03	11.61	0.77	0.07	0.01	0.30	0.00	ND	0.03	0.01	0.08	0.01	1.29	0.02	ND	0.03	0.01	ND	ND	0.47	0.03		
	2/27	0.43	0.08	0.76	0.06	18.54	2.60	0.08	0.01	0.65	0.05	ND	ND	0.07	0.00	3.37	0.46	ND	0.03	0.01	0.02	0.00	0.86	0.05			
Inchang- kyool	8/28	0.41	0.03	5.90	0.86	12.89	0.57	0.03	0.01	1.14	0.07	ND	ND	0.03	0.01	8.51	0.13	0.09	0.01	0.11	0.02	ND	ND	1.56	0.04		
	9/26	0.44	0.05	5.16	0.75	13.81	1.54	0.06	0.01	1.24	0.15	0.03	0.01	ND	0.04	0.01	9.06	0.84	0.09	0.02	0.11	0.02	0.04	0.01	1.79	0.19	
	10/30	0.85	0.04	5.07	0.57	15.02	1.18	0.06	0.00	0.95	0.08	0.03	0.01	ND	0.10	0.02	6.90	0.52	0.07	0.01	0.14	0.01	0.05	0.01	1.26	0.09	
	11/29	0.58	0.03	3.64	0.12	9.34	0.01	0.03	0.00	0.72	0.01	ND	ND	0.09	0.01	5.06	0.02	0.06	0.01	0.12	0.01	ND	ND	0.97	0.02		
	12/27	0.37	0.03	2.80	0.08	7.27	0.05	0.03	0.01	0.77	0.02	ND	ND	0.08	0.00	5.60	0.06	0.06	0.01	0.10	0.01	ND	ND	0.99	0.01		
	1/29	0.53	0.00	3.04	0.07	8.88	0.27	0.04	0.01	0.77	0.01	ND	ND	0.08	0.00	5.58	0.22	0.07	0.01	0.09	0.02	0.03	0.01	1.16	0.04		
	2/27	0.54	0.00	3.30	0.52	9.14	0.37	0.04	0.00	0.77	0.04	ND	ND	0.09	0.00	3.23	0.04	ND	0.09	0.02	0.04	0.01	0.74	0.01			
Soyooja	8/28	10.59	0.28	11.94	0.35	11.19	0.05	5.77	0.01	0.11	0.01	0.02	0.00	0.03	0.00	0.07	0.00	ND	ND	0.03	0.01	0.05	0.00	0.02	0.00		
	9/26	6.48	0.08	8.91	0.82	9.07	1.24	4.78	0.80	0.06	0.01	0.10	0.01	ND	0.09	0.01	ND	ND	ND	ND	0.03	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	
	10/30	6.15	0.17	6.62	0.48	6.54	0.51	3.51	0.27	0.04	0.01	ND	0.04	0.01	0.12	0.02	ND	ND	0.04	0.01	0.04	0.01	0.02	0.00	0.00	0.00	
	11/29	2.49	0.53	4.87	0.09	6.55	0.24	3.19	0.07	0.07	0.01	ND	0.04	0.01	0.11	0.01	ND	ND	0.04	0.01	0.08	0.00	0.03	0.01	0.00	0.00	
	12/27	4.17	0.05	3.88	0.03	4.48	0.24	2.34	0.12	0.05	0.01	ND	ND	0.10	0.01	ND	ND	ND	ND	0.04	0.01	0.07	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00

Each mean was calculated from values of three experiments. Unit: mg/g on dry basis.

¹⁾QCT, quercetagetin; 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⁾HMT, 3,5,6,7,8,3',4'-heptamethoxyflavone; ¹³⁾MET, 4'-methoxyflavone; ¹⁴⁾TAN, tangeretin.

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

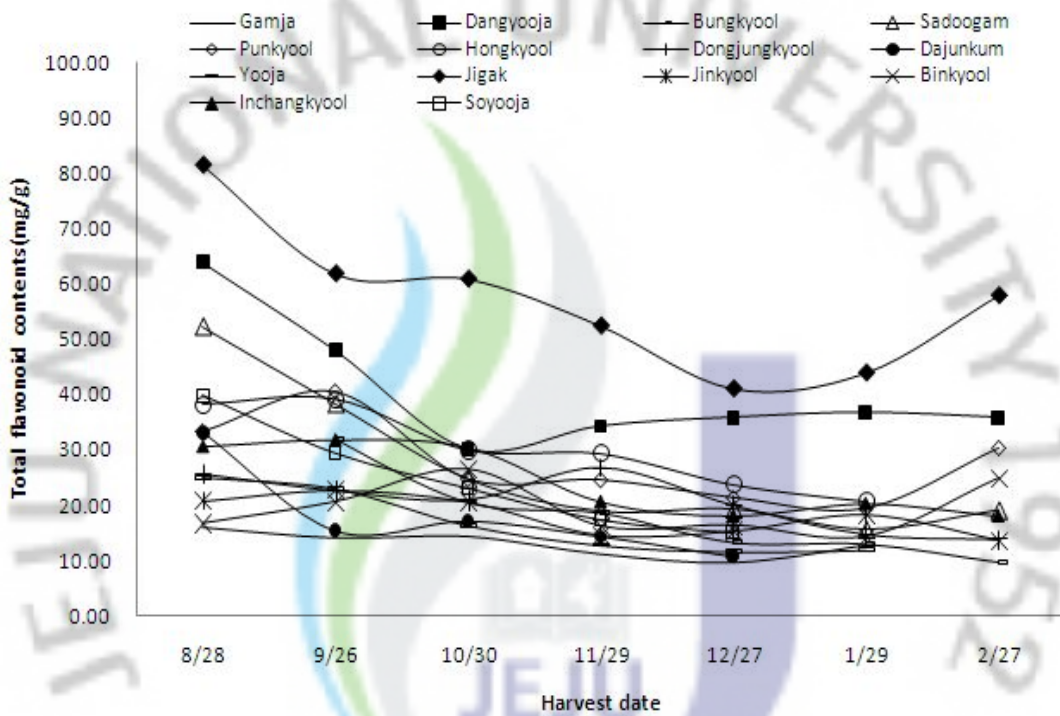


Fig. 12. Changes of total flavonoid contents of Jeju native citrus peels according to harvest date. Each mean was calculated from values of three experiments.

나) 초생감귤아속(Archicitrus)

초생감귤아속 감귤과피의 flavonoid의 수확시기별 변화는 Table 12와 같다. Flavone류인 quercetagenin은 8월 하순에 그레이프후르츠가 156.37 mg/g로 가장 많이 함유되어 있었고, 그 다음으로 좌등, 홍팔삭, 팔삭, 신감하, 하귤이 각각 72.95, 57.12, 49.40, 54.88, 43.27 mg/g이었다가 1월 하순에는 각각 81.61, 32.82, 24.99, 29.24, 33.48, 23.72 mg/g으로 39~55% 감소하였으나 20 mg/g 이상의 높은 함량을 나타내었고, 삼보감, 레몬, 이에감은 1 mg/g 내외의 낮은 함량이 검출되었다. 제주재래종 감귤에서 가장 함량이 높은 지각과 당유자가 8월 하순에 57.68 mg/g과 37.10 mg/g인 것과 비교하면 그레이프후르츠인 경우 3~5배 높았으며, 대부분의 품종이 제주재래종 감귤보다 높은 quercetagenin을 함유하고 있었다. Narirutin은 삼보감이 8월 하순에서 2월 하순까지 38.32 mg/g에서 21.97 mg/g로 높게 함유되어 있었으며, 8월 하순에 다른 품종의 narirutin 함량은 금감자, 이에감, 그레이프후르츠, 홍팔삭, 팔삭이 각각 13.22, 12.92, 8.87, 3.44, 3.19 mg/g이었으나 성숙이 진행됨에 따라 narirutin 함량도 감소하였으며, 신감하, 좌등, 레몬, 하귤은 1 mg/g 내외로 함유하고 있었다.

Hesperidin은 이에감과 삼보감이 8월 하순에 19.22 mg/g과 16.76 mg/g이었다가, 9월 하순에 22.58 mg/g과 21.64 mg/g으로 증가한 이 후 감소하는 경향을 보였으며, 8월 하순에 금감자, 레몬, 그레이프후르츠, 홍팔삭이 각각 20.67, 10.13, 1.58, 1.51 mg/g순으로 1 mg/g 이상 함유되어 있었으나 신감하, 좌등, 하귤은 1 mg/g 이하의 낮은 함량이 검출되었다. 금감자는 8월 하순에 20.67 mg/g이었다가 9월 하순에 1.62 mg/g로 큰 폭으로 감소하는 경향을 보였으나 그 외 품종들은 수확시기별 변화폭이 크지 않았다. 자몽과 레몬의 narirutin 함량이 6.0 mg/g과 2.9 mg/g이고, hesperidin 함량이 불검출과 12.9 mg/g으로 보고(158)한 결과와 비교시 유사한 함량을 나타냈으며, Kim 등(14)은 9월초 삼보감과 홍팔삭의 hesperidin 함량이 각각 11.20 mg/g과 0.15 mg/g으로 보고하였으나, 본 실험에서는 이 보다 훨씬 높은 함량이 검출되었는데 이는 분석조건 및 건조물로 계산한 차이에 의한 것으로 판단된다.

Neohesperidin의 함량은 좌등이 8월 하순에 28.81 mg/g으로 가장 높은 함량을 나타냈으며, 그 다음으로 팔삭이 9월 하순에 15.51 mg/g, 금감자가 10월 하순에 14.40 mg/g이고, 홍팔삭이 8월 하순에 13.79 mg/g로서 품종에 따라 최고점에 이

르는 시점이 달랐다. 삼보감, 그레이프후르츠, 레몬, 이에감은 1 mg/g 내외의 함량을 나타냈으며 특히, 금감자는 8월 하순에 5.88 mg/g이었다가 10월 하순에 14.40 mg/g으로 증가한 이 후 감소하여, quercetagetin과 비슷한 경향을 보였다. 삼보감, 이에감은 narirutin과 hesperidin이, 신감하, 좌등, 금감자, 팔삭, 하귤, 홍팔삭은 quercetagetin과 neohesperidin이, 그레이프후르츠는 quercetagetin이 주종을 이루었다.

PMF류인 nobiletin의 수확시기별 함량변화를 보면, 8월 하순에서 10월 하순까지 이에감, 좌등, 금감자, 삼보감, 그레이프후르츠가 각각 1.19, 0.55, 0.54, 0.40, 0.25 mg/g순이었으나 재래감귤종과 비교시 낮은 함량이 검출되어 큰 차이를 보였다. Sinensetin은 모든 품종에서 1 mg/g 이하의 낮은 함량이었으며, 8월 하순에서 10월 하순까지의 함량은 좌등, 그레이프후르츠, 하귤, 신감하가 각각 0.70, 0.35, 0.32, 0.19 mg/g 순으로 검출되었으며, 수확시기별 변화 폭은 크지 않았다. Heptamethoxyflavone의 함량은 8월 하순에서 10월 하순까지 삼보감, 이에감, 금감자가 각각 0.44, 0.28, 0.25 mg/g이 함유되어 있었다. 8월 하순에서 10월 하순까지 tangeretin의 함량은 금감자, 삼보감, 이에감, 좌등, 하귤 및 그레이프후르츠가 각각 0.27, 0.26, 0.25, 0.14, 0.14, 0.05 mg/g순이었다. Baik 등(15)은 자몽의 sinensetin, nobiletin, tangeretin 함량이 각각 486, 90.7, 52.5 µg/g으로 보고하였는데, 본 실험결과와 비교시 함량이 비슷하였다. 그 외 scutellarein tetramethylether, 3',4',7,8-tetramethoxyflavone, 3',4'-dimethoxyflavone, 5,6,7,3',4',5'-hexamethoxyflavone, 4'-methoxyflavone은 각각 ND~0.11, ND~0.06, ND~0.09, 0.05~0.13, ND~0.09 mg/g의 함량을 나타내었다. 초생감귤아속 감귤과피의 총 flavonoid 함량은 8월 하순에 그레이프후르츠가 168.30 mg/g으로 다른 품종에 비해 월등히 높았으며, 1월 하순까지 87.29 mg/g으로 높은 함량을 나타내었다. 그 다음으로 좌등, 홍팔삭이 각각 103.47, 76.20 mg/g으로 함량이 높았으며, 재래감귤종과 마찬가지로 수확시기가 늦을수록 감소하는 경향을 보였다(Fig. 13).

Table 12. Changes of flavonoid contents of Archicitrus fruit peels according to harvest date

Cultivars	Date	Flavone		Flavanones						Polymethoxyflavones																
		QCT ¹⁾	RSD ²⁾	NAT ³⁾	RSD	HES ⁴⁾	RSD	NEH ⁵⁾	RSD	SIN ⁶⁾	RSD	TEM ⁷⁾	RSD	DM ⁸⁾	RSD	HEX ⁹⁾	RSD	NOB ¹⁰⁾	RSD	SCU ¹¹⁾	RSD	HMT ¹²⁾	RSD	MET ¹³⁾	RSD	TAN ¹⁴⁾
Sambogam	8/28	0.48	0.03	38.32	1.11	16.76	0.47	0.26	0.03	0.05	0.00	0.03	0.01	0.07	0.00	0.09	0.00	0.30	0.02	ND ¹⁵⁾	0.34	0.03	ND	0.18	0.01	
	9/26	0.67	0.09	39.55	6.01	21.64	3.30	0.29	0.05	0.08	0.01	0.03	0.01	0.07	0.00	0.10	0.02	0.40	0.03	ND	0.44	0.01	0.03	0.01	0.26	0.04
	10/30	0.87	0.07	25.76	2.67	15.46	1.71	0.25	0.05	0.06	0.01	0.03	0.01	0.04	0.01	0.11	0.01	0.27	0.03	ND	0.43	0.04	0.04	0.01	0.19	0.00
	11/29	0.62	0.02	24.97	0.61	16.92	0.64	0.14	0.01	0.04	0.00	0.05	0.00	ND	0.10	0.01	0.23	0.03	ND	0.35	0.03	ND	0.13	0.00		
	12/27	0.47	0.06	25.22	0.80	14.77	0.46	0.09	0.01	0.05	0.00	0.06	0.00	0.04	0.01	0.10	0.01	0.23	0.02	ND	0.39	0.03	0.04	0.01	0.15	0.00
	1/29	0.63	0.02	24.23	1.62	12.72	0.84	0.10	0.00	0.05	0.00	0.06	0.00	ND	0.13	0.00	0.22	0.03	ND	0.32	0.03	0.04	0.01	0.15	0.00	
	2/27	1.38	0.20	21.97	1.67	10.93	0.83	0.08	0.01	0.04	0.00	0.05	0.00	0.04	0.01	0.11	0.01	0.17	0.01	ND	0.26	0.03	ND	0.14	0.01	
Singamha	8/28	54.88	2.77	1.17	0.17	0.35	0.04	7.57	0.32	0.01	0.00	ND	ND	0.10	0.01	ND	ND	ND	ND	0.04	0.01	0.08	0.01	0.07	0.01	
	9/26	52.55	7.52	1.09	0.20	0.38	0.05	7.90	1.04	0.16	0.02	0.03	0.01	0.04	0.01	0.09	0.01	0.05	0.01	ND	0.08	0.01	0.03	0.10	0.00	0.00
	10/30	41.99	4.99	0.85	0.03	0.23	0.03	5.58	0.56	0.19	0.02	0.03	0.01	ND	0.11	0.02	ND	ND	ND	0.08	0.00	0.03	0.00	0.06	0.01	
	11/29	34.74	1.47	0.75	0.06	0.21	0.02	5.65	0.09	0.07	0.01	ND	ND	0.12	0.01	ND	ND	ND	ND	0.10	0.01	0.09	0.00	0.08	0.01	
	12/27	25.05	0.87	0.46	0.01	0.15	0.02	4.52	0.07	0.09	0.02	ND	0.04	0.01	0.11	0.01	ND	ND	ND	0.08	0.00	ND	0.04	0.00		
	1/29	33.48	4.05	0.64	0.06	0.18	0.01	4.93	0.28	0.12	0.02	0.02	0.00	ND	0.10	0.01	ND	ND	ND	0.07	0.00	0.06	0.00	0.05	0.00	
	2/27	22.96	1.02	0.55	0.02	0.21	0.01	3.80	0.12	0.07	0.00	0.06	0.00	0.08	0.00	0.11	0.01	ND	ND	ND	0.07	0.00	ND	0.04	0.00	
Jawdung	8/28	72.95	2.63	0.35	0.07	0.42	0.00	28.81	1.03	0.11	0.01	ND	ND	0.05	0.01	0.55	0.00	ND	ND	0.07	0.00	0.03	0.01	0.14	0.00	
	9/26	63.37	7.63	0.44	0.04	0.32	0.06	22.52	3.35	0.70	0.05	0.03	0.01	0.04	0.01	0.09	0.02	0.47	0.05	ND	0.07	0.01	0.03	0.01	0.11	0.00
	10/30	47.01	3.55	0.22	0.02	0.22	0.02	15.93	1.04	0.51	0.07	ND	ND	0.10	0.01	0.38	0.04	ND	ND	0.08	0.00	ND	0.10	0.02		
	11/29	48.74	3.33	0.11	0.02	0.14	0.02	15.87	0.90	0.17	0.02	ND	0.03	0.01	0.09	0.00	0.34	0.03	ND	0.07	0.00	0.07	0.00	0.09	0.00	
	12/27	36.49	2.30	0.10	0.01	0.10	0.01	11.02	0.62	0.14	0.01	ND	ND	0.10	0.00	0.30	0.02	ND	ND	0.07	0.00	0.07	0.00	0.08	0.00	
	1/29	32.82	1.57	0.16	0.02	0.08	0.02	10.41	0.36	0.36	0.01	ND	0.03	0.01	0.09	0.00	0.27	0.02	ND	0.07	0.00	ND	0.07	0.00		
	2/27	34.39	1.16	0.23	0.03	0.39	0.05	10.01	0.31	0.39	0.01	ND	ND	0.09	0.00	0.26	0.00	ND	ND	0.07	0.00	0.03	0.01	0.08	0.00	
grapefruit	8/28	156.37	2.49	8.87	0.15	1.58	0.02	0.76	0.01	0.13	0.02	ND	ND	0.10	0.01	0.25	0.02	ND	ND	0.11	0.01	0.07	0.00	0.05	0.00	
	9/26	133.36	14.89	5.68	0.71	0.33	0.03	0.57	0.07	0.27	0.02	ND	ND	0.13	0.01	0.09	0.01	ND	ND	0.12	0.02	ND	0.04	0.01		
	10/30	84.88	8.97	3.52	0.36	0.25	0.03	0.32	0.02	0.35	0.04	ND	ND	0.11	0.02	0.15	0.02	ND	ND	0.11	0.00	0.04	0.01	0.03	0.01	
	11/29	93.05	6.57	3.43	0.26	0.15	0.02	0.33	0.02	0.30	0.04	ND	ND	0.10	0.01	0.12	0.01	ND	ND	0.10	0.00	0.03	0.01	0.03	0.00	
	12/27	104.92	7.51	4.12	0.27	0.23	0.02	0.46	0.04	0.37	0.02	ND	0.04	0.01	0.10	0.01	0.15	0.02	ND	0.10	0.00	0.03	0.01	0.04	0.00	
	1/29	81.61	3.17	4.20	0.21	0.32	0.03	0.55	0.04	0.23	0.01	ND	0.03	0.01	0.09	0.01	0.12	0.00	ND	ND	0.08	0.01	0.03	0.01	0.03	0.00
lemon	8/28	0.97	0.07	0.70	0.02	10.13	0.17	1.30	0.01	0.13	0.01	0.03	0.01	ND ¹⁾	0.09	0.01	ND	ND	ND	0.07	0.00	0.07	0.00	0.03	0.01	
	9/26	0.84	0.06	0.79	0.11	8.10	0.69	1.67	0.17	0.13	0.02	ND	0.04	0.01	0.10	0.02	0.24	0.02	0.11	0.02	0.03	0.01	0.07	0.01	0.04	0.01
	10/30	0.80	0.06	0.93	0.09	7.30	0.40	0.86	0.12	0.04	0.01	ND	0.06	0.00	0.09	0.01	0.14	0.01	0.08	0.01	0.03	0.01	ND	0.04	0.01	
	11/29	1.56	0.13	0.95	0.08	9.49	0.12	0.76	0.03	0.06	0.01	0.03	0.01	ND	0.10	0.01	ND	ND	ND	0.03	0.00	0.04	0.00	0.04	0.00	
	12/27	1.58	0.12	0.98	0.02	7.24	0.48	0.62	0.09	0.08	0.01	0.03	0.01	0.04	0.01	0.11	0.01	ND	ND	0.04	0.01	ND	0.05	0.00		

Each mean was calculated from values of three experiments. Unit: mg/g on dry basis.

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

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

Table 12. Continued

Cultivars	Date	Flavone		Flavanones						Polymethoxyflavones																						
		QCT 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					
Kumkamja	8/28	20.54	0.78	13.22	0.51	20.67	0.15	5.88	0.24	0.11	0.01	ND ¹⁵⁾	0.03	0.01	0.09	0.01	0.51	0.00	ND	0.25	0.02	ND	0.19	0.00								
	9/26	51.68	6.85	3.77	0.50	1.62	0.25	13.64	1.78	0.80	0.08	0.03	0.01	0.03	0.01	0.09	0.01	0.54	0.02	0.05	0.01	0.14	0.02	0.03	0.01	0.27	0.02					
	10/30	51.76	3.12	4.60	0.27	2.20	0.15	14.40	0.80	0.09	0.01	ND	0.04	0.01	0.11	0.02	0.29	0.03	ND	0.12	0.01	0.03	0.01	0.18	0.00							
	11/29	32.47	0.22	2.24	0.02	1.42	0.03	8.62	0.01	0.10	0.00	ND	0.07	0.00	0.10	0.02	0.35	0.01	ND	0.12	0.01	0.03	0.01	0.21	0.01							
	12/27	33.49	2.92	1.93	0.15	0.97	0.07	11.20	0.75	0.19	0.02	ND	0.03	0.01	0.09	0.01	0.28	0.03	ND	0.11	0.00	0.03	0.01	0.18	0.00							
	1/29	37.27	1.84	2.17	0.12	1.09	0.10	12.48	0.38	0.41	0.00	ND	0.03	0.01	0.10	0.01	0.26	0.04	ND	0.09	0.02	0.03	0.01	0.18	0.00							
	2/27	28.71	0.47	2.41	0.05	1.03	0.01	7.45	0.09	0.17	0.02	ND	ND	0.10	0.01	0.27	0.04	ND	ND	0.09	0.01	0.03	0.01	0.16	0.01							
Palsak	8/28	49.40	1.16	3.19	0.08	1.22	0.02	10.86	0.21	0.04	0.01	ND	ND	0.09	0.00	0.07	0.01	ND	ND	0.17	0.02	0.03	0.01	0.05	0.01							
	9/26	57.76	6.92	3.18	0.52	1.41	0.34	15.54	1.58	0.03	0.01	ND	0.07	0.00	0.10	0.01	ND	ND	0.15	0.02	ND	0.05	0.00									
	10/30	30.42	2.30	1.94	0.14	0.88	0.08	7.49	0.49	0.03	0.00	ND	ND	0.10	0.01	0.05	0.01	ND	ND	0.15	0.02	0.06	0.00	0.04	0.01							
	11/29	42.71	2.39	2.03	0.11	0.77	0.10	10.52	0.37	0.03	0.00	0.03	0.01	0.03	0.01	0.09	0.01	ND	ND	0.15	0.00	ND	0.05	0.01								
	12/27	33.78	3.17	1.72	0.14	0.65	0.07	9.46	0.62	0.02	0.00	0.05	0.00	0.07	0.00	0.11	0.01	ND	ND	0.16	0.01	ND	0.04	0.00								
	1/29	29.24	1.94	1.66	0.08	0.65	0.05	8.27	0.36	ND	0.00	0.03	0.01	0.03	0.01	0.10	0.01	ND	ND	0.12	0.01	0.03	0.01	0.03	0.00							
	2/27	28.45	1.08	1.36	0.07	0.75	0.03	9.07	0.30	ND	0.00	0.02	0.00	0.03	0.01	0.09	0.00	ND	ND	0.10	0.02	ND	0.03	0.00								
Hakyool	8/28	43.27	1.22	1.24	0.17	0.37	0.06	6.32	0.15	0.07	0.00	ND	ND	0.09	0.00	0.09	0.01	ND	ND	0.07	0.00	0.06	0.00	0.14	0.00							
	9/26	36.72	5.07	1.16	0.12	0.41	0.07	5.96	0.78	0.23	0.04	ND	0.04	0.01	0.10	0.01	0.07	0.01	ND	0.08	0.01	0.03	0.01	0.12	0.00							
	10/30	32.98	3.34	1.20	0.21	0.45	0.09	4.77	0.37	0.32	0.04	0.03	0.01	0.04	0.01	0.11	0.02	0.07	0.01	ND	0.10	0.00	0.03	0.01	0.12	0.01						
	11/29	28.51	1.76	1.09	0.16	0.31	0.08	4.71	0.15	0.23	0.02	0.03	0.01	0.09	0.00	0.12	0.02	0.15	0.01	ND	0.10	0.01	0.04	0.01	0.13	0.02						
	12/27	25.25	2.38	0.79	0.07	0.20	0.02	3.44	0.22	0.24	0.01	ND	0.04	0.01	0.11	0.00	ND	ND	0.09	0.00	ND	0.09	0.00	ND	0.10	0.00						
	1/29	23.72	1.60	0.79	0.06	0.21	0.03	3.79	0.13	0.39	0.00	ND	0.04	0.01	0.10	0.00	ND	ND	0.08	0.01	0.06	0.00	0.11	0.00								
	2/27	26.23	0.83	0.82	0.03	0.23	0.02	4.37	0.09	0.39	0.01	ND	0.09	0.00	0.13	0.00	ND	ND	0.10	0.01	0.04	0.01	0.12	0.00								
Hongpalsak	8/28	57.12	1.08	3.44	0.06	1.51	0.00	13.79	0.22	0.03	0.00	ND	0.03	0.00	0.09	0.01	ND	ND	0.12	0.01	0.03	0.00	0.04	0.01								
	9/26	34.11	4.28	1.97	0.23	1.09	0.13	10.12	1.17	0.01	0.00	0.03	0.01	0.07	0.00	0.10	0.02	ND	ND	0.14	0.02	0.03	0.01	0.04	0.00							
	10/30	31.76	3.37	1.99	0.24	1.07	0.11	10.01	0.60	ND	0.03	0.01	ND	0.11	0.01	ND	ND	0.13	0.01	0.04	0.00	0.04	0.01	0.04	0.00							
	11/29	31.83	0.76	1.69	0.04	0.68	0.08	8.78	0.01	ND	0.05	0.00	ND	0.10	0.01	ND	ND	0.13	0.01	ND	0.12	0.01	ND	0.03	0.00							
	12/27	36.53	3.22	2.10	0.11	1.00	0.13	9.80	0.73	ND	0.06	0.00	0.04	0.01	0.11	0.00	ND	ND	0.12	0.01	ND	0.03	0.00	0.03	0.00							
	1/29	24.99	1.55	1.30	0.08	0.53	0.07	6.96	0.28	ND	0.05	0.00	ND	0.09	0.00	ND	ND	0.10	0.01	0.03	0.00	0.03	0.00	0.03	0.00							
	2/27	24.94	1.15	1.48	0.03	0.72	0.04	7.24	0.26	ND	0.03	0.01	0.07	0.00	0.09	0.01	ND	ND	0.12	0.00	ND	0.03	0.00	0.03	0.00							
Iyegam	8/28	0.38	0.02	12.92	0.03	19.22	0.47	0.58	0.05	0.40	0.04	ND	0.08	0.00	0.10	0.01	0.50	0.05	ND	0.28	0.02	0.04	0.01	0.24	0.02							
	9/26	0.33	0.03	1.01	1.11	22.58	2.40	0.56	0.12	0.49	0.06	0.03	0.05	0.08	0.00	0.13	0.02	1.19	0.11	ND	0.27	0.03	0.04	0.01	0.25	0.03						
	10/30	0.37	0.01	7.17	0.19	15.01	0.47	0.21	0.02	0.34	0.02	ND	0.04	0.01	0.10	0.01	0.95	0.07	ND	0.24	0.02	ND	0.16	0.03								
	11/29	0.18	0.02	6.15	0.24	7.76	0.92	0.09	0.01	0.29	0.01	ND	0.07	0.00	0.10	0.02	0.72	0.05	ND	0.18	0.00	ND	0.13	0.02								
	12/27	0.31	0.03	4.48	0.45	10.31	0.91	0.08	0.01	0.24	0.02	ND	0.03	0.01	0.09	0.00	0.68	0.01	ND	0.15	0.00	0.03	0.01	0.14	0.00							
	1/29	0.36	0.01	6.43	0.32	12.85	0.56	0.08	0.01	0.31	0.01	ND	0.08	0.00	0.11	0.01	0.78	0.01	ND	0.17	0.02	ND	0.16	0.00								
	2/27	0.31	0.01	4.35	0.11	9.19	0.26	0.06	0.01	0.17	0.02	ND	0.03	0.01	0.08	0.00	0.46	0.01	ND	0.05	0.01	0.03	0.01	0.10	0.00							

Each mean was calculated from values of three experiments. Unit: mg/g on dry basis.

¹⁾QCT, 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⁾HMT, 3,5,6,7,8,3',4'-heptamethoxyflavone; ¹³⁾MET, 4'-methoxyflavone; ¹⁴⁾TAN, tangeretin.

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

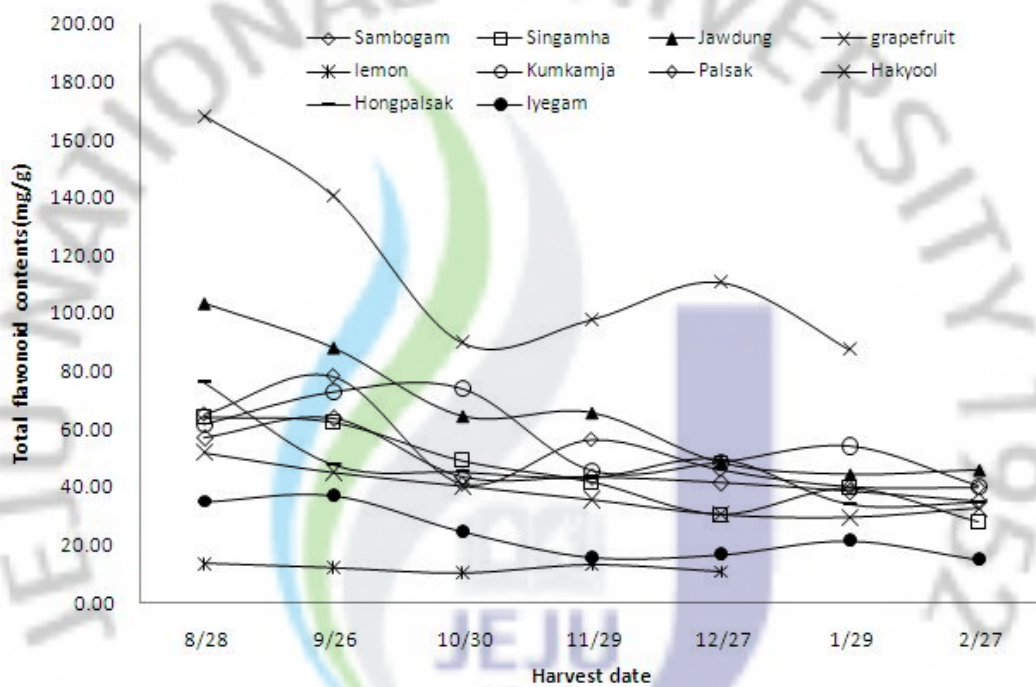


Fig. 13. Changes of total flavonoid contents of Archicitrus fruit peels according to harvest date. Each mean was calculated from values of three experiments.

다) 후생감귤아속(Metacitrus) 및 잡종(hybrid)

수확시기별 후생감귤아속 및 잡종 감귤과피의 flavonoid 함량 변화를 보면 (Table 13), 대부분의 품종이 수확시기가 늦을수록 flavonoid 함량이 감소하는 경향을 보이거나 다시 서서히 증가하는 품종들도 있었다. 제주재래종 감귤을 비롯한 일부 초생감귤아속에서는 높은 함량을 나타내었던 quercetagenin은 후생감귤아속과 잡종류에서는 스타치를 제외하고 대부분의 품종이 1 mg/g 이하의 낮은 함량이 검출되었으나, narirutin과 hesperidin이 높은 함량으로 대부분 주종을 이루는 것을 알 수 있었다. Quercetagenin은 8월 하순에 스타치가 6.49 mg/g로 가장 많이 함유되어 있었으며, 수확시기가 늦을수록 함량이 감소하여 2월 하순에는 0.34 mg/g으로 약 95% 감소하였다. 클레멘틴은 9월 하순에 1.73 mg/g이 검출되었으나 그 외 수확시기 및 품종들은 1 mg/g 이하의 낮은 함량을 나타내었다.

Narirutin의 경우, 모든 품종에서 1 mg/g 이상 검출되었으며 8월 하순에 마코트가 39.89 mg/g으로 가장 많이 함유하고 있었다. 그 다음으로 궁천조생, 흥진조생, 남감20호, 일남 1호, 세토카, 한라조생, 한라봉 및 청도온주가 각각 36.41, 29.75, 28.58, 28.36, 17.65, 15.91, 11.97, 11.58 mg/g순으로 10 mg/g 이상의 함량을 나타냈으며, 12월 하순에는 각각 21.42, 9.84, 7.50, 18.70, 9.16, 12.11, 7.16, 4.54, 7.65 mg/g로 31~75% 감소하였다. Kim(159)은 제주 온주밀감 완숙과에서 narirutin 함량이 0.56~2.37 g/100 g으로 보고하였는데, 본 실험에서는 11월~12월 하순 궁천조생과 흥진조생에서 8.12~9.84 mg/g과 7.50~11.81 mg/g를 보여 유사한 값을 나타내었다.

수확시기별 hesperidin의 함량을 보면 남감20호, 세미놀, 일남1호, 청도온주, 한라조생, 청견 등은 8월 하순보다 9월 하순에 더 높은 함량을 나타냈으며, 이 후 수확시기가 늦을수록 감소하다가 12월 하순~1월 하순 채취기부터 서서히 증가하는 경향을 보였다. 궁천조생이 8월 하순에 44.02 mg/g로 가장 높은 함량을 보였으며, 스타치, 세토카(8월 하순 제외), 마코트를 제외한 모든 품종이 수확시기에 관계없이 10 mg/g 이상의 높은 함량을 나타내었다.

Neohesperidin은 hesperidin에 비해 극히 낮은 함량을 보였으며, 스타치가 7.94 mg/g로 가장 높았고, 궁천조생과 흥진조생이 1.52 mg/g과 1.26 mg/g으로 1 mg/g 이상 함유되어 있었으며 그 외 품종들은 1 mg/g 이하의 낮은 함량을 나타내었다. 남감20호, 궁천조생, 일남1호, 청도온주, 한라조생, 흥진조생, 청견, 한라

봉 등은 narirutin과 hesperidin이, 세미늘과 클레멘틴은 hesperidin이 주성분이었다. 그 동안 온주밀감의 flavonoid 주성분이 hesperidin과 naringin으로 보고(4-6) 되어 왔으나, 최근에는 온주밀감의 주성분이 narirutin과 hesperidin으로 보고되고 있다(12,59,159-161).

PMF류 중 nobiletin은 8월 하순에서 10월 하순까지 마코트, 세토카, 일남1호, 한라봉이 각각 3.85, 1.62, 1.30, 1.08 mg/g 함유되어 있었다. 제주도에서 가장 많이 생산되고 있는 궁천조생과 흥진조생은 0.89 mg/g과 0.55 mg/g의 함량을 나타내었고, 수확시기가 늦을수록 감소하는 경향을 보였다. 온주밀감의 nobiletin 함량이 8월 하순에 64.0 µg/g로 보고(15)한 결과와 비교시 약 10배 이상 높게 검출이 되었는데, 이는 추출조건 등의 차이에 의한 것으로 사료된다. Sinensetin은 한라봉이 9월 하순에 1.27 mg/g으로 가장 함량이 높았고 나머지 품종들은 ND~0.88 mg/g이었으며, tangeretin은 모든 품종에서 검출되었고, 마코트가 9월 하순에 0.78 mg/g로 가장 높았으나 비교적 낮은 함량이 검출되었다. Heptamethoxyflavone은 세미늘이 9월 하순에 1.08 mg/g로 가장 높았고, scutellarein tetramethyl-ether는 한라봉 1.37 mg/g, 청견 0.5 mg/g, 세토카 0.31 mg/g, 클레멘틴 0.10 mg/g 순이었으며, 특히 한라봉은 본 실험에 사용한 37종 감귤 중 가장 높은 함량이었고, 남감20호, 세미늘, 궁천조생, 청도온주, 한라조생, 흥팔삭, 흥진조생은 검출되지 않았다. 3',4',7,8-Tetramethoxyflavone, 3',4'-dimethoxyflavone, 5,6,7,3',4',5'-hexamethoxyflavone, 4'-methoxyflavone은 각각 ND~0.07, ND~0.12, 0.04~0.16, ND~0.10 mg/g이었고, 수확시기별 함량변화는 거의 없었다.

후생감귤아속 및 잡종류 감귤과피의 총 flavonoid 함량은 제주에서 가장 많이 재배되고 있는 궁천조생과 흥진조생이 8월 하순에 84.83 mg/g과 67.99 mg/g으로 가장 높은 함량을 함유하고 있어(Fig 14), 열매숙기 등으로 버려지고 있는 미숙과도 flavonoid 소재로 활용 가치가 있을 것으로 판단된다.

제주산 감귤과피의 flavonoid 분석결과, 수확시기별로는 미숙과인 8월 하순에 함량이 가장 높았으며, quercetagenin은 당유자, 지각, 그레이프후르츠, 좌등에서 함량이 높았고, 초생감귤아속 감귤의 함량이 높았다. Narirutin과 hesperidin은 후생감귤아속 및 잡종류에서 함량이 높았으며, PMF류는 제주재래종 감귤류에서 함량이 높아 flavonoid 소재 개발을 위한 품종 선정 시 유용할 것으로 판단된다.

Table 13. Changes of flavonoid contents of Metacitrus and hybrid fruit peels according to harvest date

Cultivars	Date	Flavone		Flavanones						Polymethoxyflavones																	
		QCT 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	MEI ¹³⁾	RSD	TAN ¹⁴⁾	RSD
Namgam-20	8/28	0.34	0.03	28.58	1.32	26.95	1.20	0.77	0.01	0.15	0.02	ND ¹⁵⁾	0.04	0.01	0.10	0.01	0.55	0.04	ND	0.26	0.03	ND	0.18	0.01	0.18	0.01	
	9/26	0.50	0.02	27.50	3.00	43.53	4.19	0.59	0.05	0.15	0.02	0.03	0.01	0.04	0.01	0.11	0.01	0.62	0.03	ND	0.40	0.03	0.04	0.01	0.18	0.01	
	10/30	0.44	0.02	17.04	1.20	24.06	1.58	0.16	0.01	0.12	0.01	0.03	0.01	0.03	0.01	0.09	0.01	0.48	0.03	ND	0.30	0.03	0.06	0.00	0.12	0.01	
	11/29	0.29	0.03	8.04	0.17	20.04	0.11	0.08	0.01	0.07	0.01	ND	0.03	0.01	0.09	0.01	0.34	0.05	ND	0.26	0.04	0.03	0.01	0.08	0.01		
	12/27	0.36	0.01	18.70	0.21	29.77	0.21	0.07	0.02	0.11	0.00	ND	0.03	0.01	0.08	0.00	0.40	0.04	ND	0.13	0.01	0.02	0.00	0.08	0.01		
Seminol	8/28	0.53	0.05	2.46	0.04	11.21	0.18	0.12	0.01	0.14	0.01	ND	ND	0.06	0.01	0.83	0.01	ND	0.85	0.02	0.02	0.00	0.19	0.01	0.23	0.03	
	9/26	0.37	0.04	2.97	0.08	17.44	2.00	0.09	0.01	0.16	0.02	ND	0.03	0.01	0.09	0.01	1.01	0.10	ND	1.08	0.14	0.03	0.01	0.15	0.01		
	10/30	0.33	0.01	1.66	0.03	13.33	0.75	0.08	0.00	0.12	0.01	ND	ND	0.08	0.01	0.80	0.05	ND	0.89	0.07	ND	0.15	0.01	0.12	0.02		
	11/29	0.38	0.01	2.57	0.06	20.31	0.19	0.07	0.01	0.11	0.00	ND	ND	0.08	0.01	0.68	0.06	ND	0.78	0.08	ND	0.12	0.02	0.12	0.00		
	12/27	0.00	0.00	1.28	0.00	9.20	0.29	0.04	0.01	0.12	0.01	0.02	0.00	ND	0.09	0.00	0.67	0.07	ND	0.68	0.07	0.03	0.01	0.12	0.00		
	1/29	0.14	0.01	1.62	0.05	12.04	0.80	0.07	0.01	0.11	0.00	ND	0.03	0.01	0.09	0.00	0.76	0.01	ND	0.85	0.01	ND	0.15	0.00	0.11	0.00	
2/27	0.26	0.01	1.89	0.05	13.14	0.57	0.04	0.00	0.09	0.00	0.02	0.00	ND	0.08	0.01	0.53	0.01	ND	0.53	0.03	ND	0.11	0.00	0.11	0.00		
Gungchun	8/28	0.56	0.04	36.41	2.84	44.02	1.39	1.52	0.11	0.20	0.01	ND	0.12	0.01	0.13	0.01	0.89	0.06	ND	0.63	0.05	0.10	0.02	0.25	0.02		
	9/26	0.17	0.02	18.37	2.32	23.78	2.74	0.80	0.09	0.13	0.02	0.03	0.01	ND	0.09	0.01	0.52	0.02	ND	0.44	0.04	ND	0.16	0.01	0.16	0.01	
	10/30	0.36	0.01	9.70	0.68	20.49	1.22	0.12	0.00	0.06	0.00	0.02	0.00	0.06	0.00	0.08	0.01	0.28	0.02	ND	0.21	0.03	ND	0.07	0.01		
	11/29	0.40	0.00	8.12	0.24	21.27	0.70	0.04	0.00	0.07	0.00	ND	0.04	0.01	0.10	0.02	0.30	0.04	ND	0.26	0.03	0.07	0.00	0.07	0.01		
	12/27	0.31	0.00	9.84	0.08	20.59	0.08	0.10	0.00	0.08	0.01	ND	0.04	0.00	0.10	0.01	0.35	0.04	ND	0.37	0.05	0.03	0.01	0.09	0.01		
Illnam-1	8/28	0.42	0.01	28.36	0.82	21.84	0.01	0.03	0.01	0.68	0.02	0.02	0.00	0.03	0.00	0.04	0.01	1.30	0.07	0.18	0.02	0.06	0.00	0.03	0.00	0.09	0.01
	9/26	0.45	0.07	22.27	3.33	31.31	4.08	0.60	0.08	0.14	0.02	0.03	0.01	ND	0.09	0.02	0.60	0.08	ND	0.37	0.01	ND	0.18	0.01	0.18	0.01	
	10/30	0.47	0.03	9.82	0.58	20.87	1.29	0.10	0.01	0.06	0.01	0.06	0.00	0.04	0.01	0.11	0.01	0.30	0.03	ND	0.30	0.03	ND	0.09	0.01		
	11/29	0.38	0.00	11.17	0.02	19.90	0.01	0.06	0.00	0.09	0.01	ND	0.04	0.00	0.11	0.01	0.33	0.14	ND	0.36	0.00	ND	0.10	0.00	0.10	0.00	
	12/27	0.39	0.00	9.16	0.91	22.15	2.40	0.04	0.00	0.07	0.00	ND	ND	0.11	0.00	0.24	0.01	ND	0.11	0.01	0.03	0.00	0.07	0.00	0.07	0.00	
Chungdo	8/28	0.32	0.04	11.58	1.81	17.15	1.72	0.88	0.07	0.13	0.01	ND	ND	0.08	0.00	0.46	0.07	ND	0.33	0.02	ND	0.13	0.02	0.13	0.02		
	9/26	0.19	0.02	10.12	1.45	22.08	2.53	0.41	0.04	0.12	0.02	0.03	0.01	ND	0.10	0.02	0.52	0.04	ND	0.38	0.02	ND	0.12	0.01	0.12	0.01	
	10/30	0.46	0.08	6.73	0.27	20.78	0.91	0.15	0.01	0.09	0.00	0.03	0.01	0.04	0.01	0.10	0.02	0.39	0.04	ND	0.35	0.06	0.03	0.01	0.08	0.01	
	11/29	0.31	0.00	5.31	0.39	14.58	1.25	0.06	0.01	0.06	0.00	0.02	0.00	0.03	0.01	0.08	0.01	0.32	0.02	ND	0.29	0.03	ND	0.06	0.00		
	12/27	0.39	0.02	7.65	0.28	23.32	1.03	0.09	0.01	0.08	0.01	ND	0.03	0.00	0.08	0.00	0.38	0.04	ND	0.28	0.02	0.03	0.00	0.08	0.00		
1/29	0.30	0.01	9.64	0.32	26.10	0.96	0.06	0.00	0.08	0.00	ND	0.06	0.00	0.09	0.00	0.27	0.03	ND	0.20	0.02	0.03	0.00	0.07	0.00			

Each mean was calculated from values of three experiments. Unit: mg/g on dry basis.

¹⁾QCT, 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⁾HMT, 3,5,6,7,8,3',4'-heptamethoxyflavone; ¹³⁾MET, 4'-methoxyflavone; ¹⁴⁾TAN, tangeretin.

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

Table 13. Continued

Cultivars	Date	Flavone		Flavanones						Polymethoxyflavones																	
		QCT 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
Halla	8/28	0.30	0.00	15.91	0.28	21.83	0.37	0.60	0.02	0.07	0.00	0.02	0.00	0.03	0.01	0.08	0.00	0.35	0.03	ND ¹⁵⁾	0.19	0.01	0.03	0.00	0.09	0.01	
	9/26	0.42	0.04	12.13	1.24	24.86	1.99	0.37	0.03	0.08	0.01	0.04	0.01	0.04	0.00	0.12	0.01	0.37	0.02	ND	0.18	0.02	0.04	0.01	0.10	0.01	
	10/30	0.64	0.01	7.53	0.48	22.21	1.44	0.16	0.01	0.06	0.01	0.04	0.01	0.04	0.00	0.11	0.01	0.27	0.02	ND	0.17	0.02	0.03	0.01	0.07	0.00	
	11/29	0.46	0.00	10.27	0.03	32.29	0.31	0.05	0.00	0.04	0.01	0.03	0.01	0.04	0.01	0.11	0.02	0.14	0.01	ND	0.13	0.01	0.04	0.00	0.05	0.01	
	12/27	0.37	0.00	7.16	0.34	18.53	1.10	0.05	0.00	0.06	0.01	0.06	0.00	0.04	0.01	0.11	0.00	0.26	0.02	ND	0.16	0.01	ND	0.00	0.06	0.00	
Hungjin	8/28	0.46	0.09	29.75	0.57	35.08	0.47	1.26	0.03	0.11	0.00	ND	0.04	0.01	0.11	0.01	0.55	0.03	ND	0.41	0.02	0.04	0.01	0.17	0.02		
	9/26	0.31	0.02	21.00	1.90	34.99	0.85	0.67	0.05	0.12	0.02	ND	ND	0.07	0.01	0.50	0.03	ND	0.19	0.02	ND	0.00	0.12	0.01			
	10/30	0.36	0.00	11.16	0.64	23.02	1.58	0.08	0.01	0.06	0.01	ND	ND	0.08	0.01	0.28	0.02	ND	0.24	0.04	0.03	0.00	0.06	0.01			
	11/29	0.42	0.03	11.81	0.56	27.04	1.08	0.05	0.01	0.07	0.01	ND	ND	0.08	0.01	0.34	0.05	ND	0.32	0.04	0.03	0.00	0.08	0.01			
	12/27	0.21	0.02	7.50	0.60	19.84	2.60	0.03	0.00	0.06	0.01	0.03	0.01	0.04	0.01	0.11	0.00	0.28	0.01	ND	0.15	0.02	ND	0.08	0.00		
Clementine	8/28	0.22	0.02	3.70	0.10	19.67	0.71	0.15	0.01	0.16	0.00	ND	ND	0.14	0.01	0.10	0.01	0.10	0.01	0.10	0.01	0.04	0.01	0.07	0.01		
	9/26	1.73	0.13	5.29	0.57	14.65	1.26	0.55	0.09	0.12	0.02	0.04	0.01	ND	0.15	0.00	0.08	0.01	0.08	0.01	0.18	0.02	ND	0.05	0.01		
	10/30	0.39	0.00	4.68	0.09	28.18	1.18	0.10	0.01	0.11	0.01	0.03	0.01	ND	0.12	0.01	0.16	0.02	0.06	0.01	0.28	0.03	0.04	0.01	0.04	0.01	
	11/29	0.16	0.02	2.52	0.03	12.97	0.38	0.06	0.01	0.10	0.01	ND	ND	0.12	0.02	0.13	0.02	0.09	0.01	0.10	0.01	0.06	0.00	0.03	0.01		
	12/27	0.39	0.04	3.36	0.16	22.45	1.43	0.08	0.00	0.09	0.01	ND	ND	0.12	0.01	0.12	0.02	0.11	0.01	0.17	0.01	0.06	0.00	0.04	0.00		
Sudachi	8/28	6.49	0.22	5.43	0.04	8.37	0.60	7.94	0.48	0.03	0.01	0.06	0.01	0.04	0.01	0.11	0.00	ND	ND	0.08	0.00	0.04	0.01	0.02	0.00		
	9/26	4.05	0.57	4.08	0.23	5.08	0.71	5.60	0.85	0.02	0.00	0.07	0.01	ND	0.10	0.01	ND	ND	0.03	0.01	0.03	0.00	ND	0.00			
	10/30	3.84	0.02	3.94	0.34	3.35	0.14	4.34	0.25	0.02	0.00	0.04	0.01	0.04	0.01	0.11	0.01	ND	ND	0.08	0.00	0.04	0.00	0.02	0.00		
	11/29	1.27	0.16	1.85	0.32	1.62	0.09	2.16	0.23	ND	0.03	0.00	0.04	0.01	0.10	0.01	ND	ND	0.04	0.01	0.07	0.00	0.03	0.00			
	12/27	2.35	0.01	1.60	0.01	1.41	0.07	2.02	0.18	ND	ND	ND	0.10	0.00	ND	ND	0.03	0.01	0.03	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01			
	1/29	2.55	0.02	2.15	0.31	1.44	0.03	1.92	0.03	0.01	0.00	ND	0.06	0.00	0.09	0.00	ND	ND	0.03	0.00	0.03	0.00	0.01	0.01			
2/27	0.34	0.01	8.84	0.46	0.47	0.02	0.08	0.01	0.40	0.00	0.05	0.00	0.03	0.00	0.09	0.01	0.61	0.02	0.12	0.01	0.06	0.01	0.03	0.00	0.04	0.01	
Setoca ¹⁶⁾	8/28	0.17	0.01	17.65	0.47	23.01	0.60	0.63	0.01	0.09	0.01	0.02	0.00	0.07	0.00	0.08	0.00	0.40	0.02	ND	0.28	0.03	0.03	0.00	0.11	0.02	
	9/26	0.53	0.04	24.01	1.23	1.50	0.06	0.10	0.01	0.88	0.00	0.03	0.00	0.04	0.00	0.10	0.01	1.62	0.00	0.31	0.00	0.04	0.01	0.03	0.00	0.11	0.00
	10/30	0.32	0.02	15.33	0.54	0.98	0.03	0.06	0.00	0.78	0.01	0.02	0.00	ND	0.08	0.01	1.18	0.12	0.23	0.02	0.07	0.00	ND	0.00	0.08	0.00	
	11/29	0.31	0.03	11.09	0.20	0.72	0.03	0.07	0.00	0.71	0.00	0.02	0.00	0.03	0.00	0.09	0.01	1.05	0.11	0.21	0.02	0.07	0.00	0.03	0.00	0.07	0.01
	12/27	0.30	0.01	12.11	0.68	0.98	0.02	0.09	0.00	0.58	0.02	0.03	0.00	ND	0.09	0.01	0.88	0.08	0.17	0.01	0.06	0.00	0.03	0.00	0.06	0.00	
	1/29	0.33	0.04	10.50	0.39	0.99	0.00	0.07	0.00	0.67	0.02	0.03	0.00	ND	0.09	0.00	1.23	0.01	0.24	0.01	0.06	0.00	0.06	0.00	0.08	0.01	
2/27	0.34	0.03	8.84	0.16	0.47	0.03	0.08	0.01	0.40	0.02	0.05	0.00	0.03	0.01	0.09	0.00	0.61	0.02	0.12	0.00	0.06	0.00	0.03	0.00	0.04	0.00	

Each mean was calculated from values of three experiments. Unit: mg/g on dry basis.

¹⁾QCT, quercetagenetin; 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⁾HMT, 3,5,6,7,8,3',4'-heptamethoxyflavone; ¹³⁾MET, 4'-methoxyflavone; ¹⁴⁾TAN, tangeretin.

²⁾RSD: relative standard deviation(%). ¹⁵⁾ND: Not detected. ¹⁶⁾Setoca: (Chunggyeon×Encore) × Murcott.

Table 13. Continued

Cultivars	Date	Flavone		Flavanones						Polymethoxyflavones																	
		QCT 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
Chunggyeon ¹⁶⁾	8/28	0.31	0.03	8.66	5.53	15.80	1.07	0.15	0.01	0.66	0.06	ND ¹⁵⁾	ND	0.14	0.01	0.82	0.05	0.50	0.03	0.28	0.02	0.03	0.00	0.09	0.01		
	9/26	0.15	0.01	6.66	0.65	17.04	1.72	0.14	0.01	0.49	0.05	0.03	0.01	ND	0.11	0.00	0.63	0.05	0.43	0.03	0.24	0.11	ND	0.10	0.02		
	10/30	0.16	0.01	5.58	0.50	16.92	2.33	0.05	0.01	0.43	0.05	ND	ND	0.11	0.01	0.48	0.07	0.33	0.03	0.25	0.02	ND	0.06	0.01			
	11/29	0.32	0.02	5.61	0.03	17.02	0.13	0.06	0.01	0.42	0.01	ND	ND	0.12	0.01	0.54	0.09	0.38	0.04	0.29	0.03	ND	0.06	0.00			
	12/27	0.16	0.02	5.29	0.29	16.50	1.00	0.07	0.01	0.39	0.04	ND	ND	0.12	0.00	0.42	0.04	0.31	0.04	0.18	0.00	0.03	0.00	0.07	0.01		
	1/29	0.37	0.02	7.69	0.18	18.93	0.62	0.06	0.00	0.51	0.03	ND	ND	0.15	0.01	0.59	0.05	0.36	0.04	0.23	0.03	0.04	0.01	0.07	0.00		
	2/27	0.33	0.01	5.07	0.24	19.11	0.82	0.02	0.00	0.31	0.03	ND	ND	0.09	0.01	0.36	0.00	0.24	0.01	0.13	0.01	0.03	0.00	0.06	0.01		
Hallabong ¹⁷⁾	8/28	0.57	0.07	11.97	0.27	18.59	0.15	0.04	0.01	1.00	0.08	0.02	0.00	ND	0.16	0.02	0.88	0.01	1.01	0.01	0.29	0.02	0.03	0.00	0.21	0.00	
	9/26	0.47	0.03	8.58	1.46	15.56	1.17	0.18	0.01	1.27	0.17	0.02	0.00	ND	0.15	0.01	1.08	0.12	1.37	0.17	0.34	0.03	0.03	0.00	0.25	0.03	
	10/30	0.50	0.06	6.85	0.39	14.59	1.04	0.03	0.00	0.72	0.09	ND	ND	0.12	0.01	0.61	0.01	0.85	0.01	0.31	0.03	ND	0.13	0.00			
	11/29	0.31	0.02	6.15	1.02	12.51	1.77	0.03	0.00	0.77	0.07	ND	ND	0.13	0.02	0.58	0.03	0.87	0.07	0.27	0.01	0.03	0.00	0.12	0.01		
	12/27	0.38	0.04	4.54	0.21	9.87	0.55	0.03	0.00	0.60	0.08	ND	ND	0.13	0.02	0.44	0.04	0.73	0.05	0.21	0.03	ND	0.11	0.01			
	1/29	0.45	0.04	3.67	0.09	9.05	0.38	0.03	0.00	0.56	0.00	ND	ND	0.12	0.01	0.44	0.06	0.63	0.06	0.20	0.03	ND	0.12	0.00			
Murcott ¹⁸⁾	8/28	0.47	0.05	39.89	4.57	2.33	0.23	0.26	0.02	0.42	0.04	0.02	0.00	0.07	0.00	0.09	0.00	3.60	0.52	0.05	0.01	0.13	0.01	0.03	0.01	0.71	0.06
	9/26	0.37	0.02	39.44	4.84	2.28	0.31	0.14	0.01	0.49	0.06	0.03	0.00	0.03	0.01	0.04	0.01	3.85	0.40	0.04	0.01	0.13	0.00	0.03	0.00	0.78	0.09
	10/30	0.54	0.03	27.86	3.01	1.79	0.11	0.09	0.00	0.42	0.05	ND	ND	0.07	0.01	3.43	0.31	ND	0.13	0.01	ND	0.61	0.04				
	11/29	0.39	0.02	32.77	1.64	1.71	0.06	0.05	0.01	0.42	0.04	0.02	0.00	ND	0.05	0.01	3.22	0.05	ND	0.12	0.01	ND	0.62	0.02			
	12/27	0.00	0.00	21.42	0.65	1.01	0.01	0.04	0.00	0.34	0.00	0.02	0.00	0.03	0.00	0.08	0.00	2.48	0.11	ND	0.11	0.00	ND	0.55	0.00		
	1/29	0.36	0.02	23.28	3.71	1.24	0.18	0.13	0.01	0.34	0.02	ND	0.06	0.00	0.07	0.01	2.69	0.28	ND	0.10	0.01	0.03	0.00	0.55	0.08		
	2/27	0.36	0.02	27.53	1.78	1.68	0.17	0.05	0.00	0.34	0.01	0.02	0.00	0.03	0.00	0.08	0.01	2.58	0.15	ND	0.08	0.01	ND	0.48	0.03		

Each mean was calculated from values of three experiments. Unit: mg/g on dry basis.

¹⁾QCT, 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⁾HMT, 3,5,6,7,8,3',4'-heptamethoxyflavone; ¹³⁾MET, 4'-methoxyflavone; ¹⁴⁾TAN, tangeretin.

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

¹⁶⁾Chunggyeon; Trovita orange × Gungchun. ¹⁷⁾Hallabong; Chunggyeon(C. *kiuomi*, Trovita orange × Gungchun) × ponkan.

¹⁸⁾Murcott; Tangerine × sweet orange.

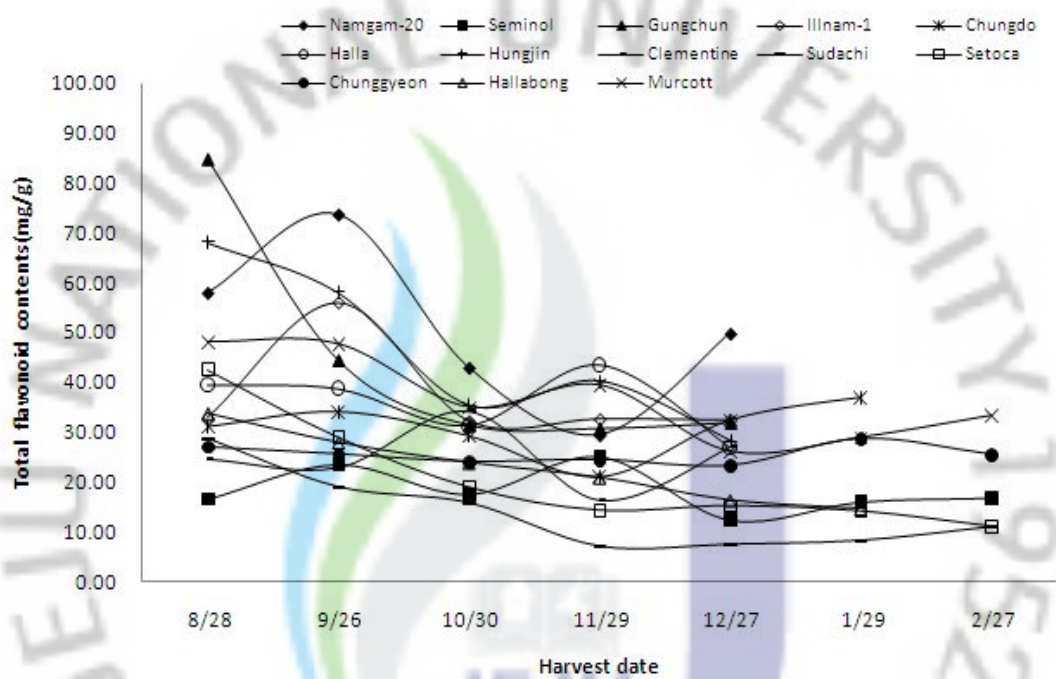


Fig. 14. Changes of total flavonoid contents of Metacitrus and hybrid fruit peels according to harvest date. Each mean was calculated from values of three experiments.

(2) 감귤 잎(leaf)

가) 제주재래종 감귤

고품질 감귤생산과 감귤의 적정생산을 위하여 감귤나무의 가지치기, 간벌, 폐원 등으로 발생하는 감귤 잎은 대부분 소각을 하고 있어, 또 다른 환경오염을 유발할 가능성이 있다. 이를 활용방안의 기초자료를 제공하고자 감귤 잎의 flavonoid를 분석하였다. 제주재래종 감귤의 감귤 잎은 8월 하순에서 10월 하순까지 1개월 주기로 3회에 걸쳐 분석을 하였으며 시기별 flavonoid 함량 변화를 분석한 결과(Table 14), 수확시기에 따른 영향은 크지 않았으며 감귤과피에서 높은 함량의 flavonoid를 함유하고 있는 품종들은 감귤 잎에서도 높은 함량을 나타내어 서로 상관관계가 있는 것으로 판단된다. 감귤과피와 잎의 flavonoid 함량 차이는 품종에 따라 다소 차이는 있으나 감귤 잎의 함량이 과피의 3~30% 수준이었다.

8월 하순부터 10월 하순까지 quercetagenin의 함량을 보면 1 mg/g 이상 함유되어 있는 품종들은 지각, 당유자, 유자 및 편귤로 각각 2.55, 1.33, 1.29, 1.24 mg/g 순으로 많이 함유되어 있었다. 지각의 경우는 8월 하순 대비 10월 하순의 함량이 약 49% 감소하여 수확시기별 변화폭이 컸으나 대부분의 품종들은 수확시기별 변화량이 적은 편이었다. Narirutin 함량이 가장 많이 함유되어 품종은 사두감으로 1.43 mg/g이었으며, 그 다음으로 유자, 동정귤, 인창귤이 각각 0.93, 0.79, 0.75 mg/g순으로 많이 함유되어 있었다. 제주재래종 감귤 중 사두감이 과피 및 잎에서 가장 높은 narirutin을 함유하고 있었으며, 부위별 함량은 감귤과피(41.50 mg/g)가 잎보다 약 29배 함량이 높았다.

Hesperidin은 감자, 당유자, 편귤을 제외한 대부분의 품종들이 1 mg/g 이상 함유되어 있었으며, 8월 하순에서 10월 하순까지 빈귤, 사두감, 홍귤, 진귤, 유자가 각각 5.38, 5.31, 4.01, 3.98, 3.22 mg/g순으로 함유되어 있었다. Manthey 등(162)은 Valencia orange나무 잎의 hesperidin 함량이 6,707~16,645 ppm으로 보고하였는데, 본 실험에서는 이 보다 비슷하거나 낮은 수치를 나타내었다. Neohesperidin은 편귤이 5.24 mg/g으로 가장 많이 함유되어 있었고, 그 다음으로 다전금, 소유자, 유자, 당유자 및 지각이 각각 2.10, 1.76, 1.45, 1.33, 1.22 mg/g 순으로 많이 함유되어 있었으며, 그 외 품종들은 1 mg/g 이하 함유되어 있었다. Kawaii 등(74)은 Yuzu, Tachibana, Sunki에서 narirutin은 모두 불검출이라고 하였는데, 본 실험에

서는 이보다 높은 함량이 검출되었고, hesperidin은 각각 577.6, 72.9, 1,039 $\mu\text{g}/100 \text{ mg}$ 로 보고하였는데, Tachibana에서는 이보다 높았고, Yuzu와 Sunki에서는 낮은 함량이 검출되었는데 이는 추출조건 등의 차이에 의한 것으로 판단된다.

수확시기에 따른 감귤 잎의 nobiletin 함량은 8월 하순에서 10월 하순까지 홍귤이 4.54 mg/g으로써 가장 많이 함유되어 있었고, 그 다음으로 진귤, 빈귤, 인창귤 및 병귤이 각각 2.43, 2.40, 2.13, 1.34 mg/g순이었으며 다전귤, 유자, 인창귤은 검출이 되지 않았다. Sinensetin의 함량은 진귤이 1.42 mg/g으로 가장 많이 함유되어 있으며, 그 다음으로 홍귤 1.20 mg/g, 빈귤 0.47 mg/g순이었고, 그 외 품종들도 미량이지만 모두 품종에서 검출되었다. Tangeretin의 함량은 진귤이 2.26 mg/g으로 가장 많이 함유되어 있으며, 그 다음으로 홍귤, 빈귤, 인창귤이 각각 1.36, 0.71, 0.54 mg/g 순이었다. 3,5,6,7,8,3',4'-Heptamethoxyflavone의 함량은 감자가 0.06 mg/g, 홍귤 및 인창귤이 0.05 mg/g이었으며, 대부분 품종이 0.04 mg/g 이하 검출되었다. Scutellarein tetramethylether는 인창귤, 진귤, 병귤, 홍귤이 각각 0.14, 0.12, 0.10, 0.08 mg/g순으로 검출되었으나 그 외 품종들은 검출이 되지 않았다. 3',4',7,8-Tetramethoxyflavone, 3',4'-dimethoxyflavone, 5,6,7,3',4',5'-hexamethoxyflavone, 4'-methoxyflavone은 각각 ND~0.03, ND~0.05, ND~0.05, ND~0.04 mg/g으로 낮은 함량이 검출되었다. Kawaii 등(74)은 Tachibana에서 nobiletin, sinensetin, tangeretin이 각각 586.4, 71.7, 371.8 $\mu\text{g}/100 \text{ mg}$ 로 보고하였는데 이와 비교시 유사하였다. Valencia orange나무 잎의 sinensetin, nobiletin, tetramethoxyscutellarein 함량이 각각 225~322, 203~270, 83~113 ppm으로 보고(162)하였는데, 본 실험과 비교시 홍귤, 진귤의 sinensetin 함량은 이 보다 높은 함량이 검출되었고, 나머지 품종들은 유사한 수치를 나타내었다. Nobiletin은 홍귤, 진귤, 빈귤, 인창귤에서 이 보다 높은 함량이 검출되었고 나머지 품종들은 이와 비슷하거나 낮은 함량을 보였으며, tetramethoxyscutellarein 함량은 본 실험결과와 유사한 경향을 나타내었다. 본 실험결과, 감귤 잎의 flavonoid 함량은 감귤과피보다는 낮지만 대체적으로 이용가능성이 높은 정도의 함량을 나타내고 있는 것으로 판단된다.

Table 14. Changes of flavonoid contents of Jeju native citrus leaves according to harvest date

Cultivars	Date	Flavone		Flavanones						Polymethoxyflavones																	
		QCT 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	0.45	0.04	0.50	0.00	0.71	0.04	0.03	0.00	0.10	0.01	ND ¹⁵⁾	ND	ND	0.34	0.00	ND	0.05	0.01	0.02	0.00	0.32	0.02				
	9/26	0.40	0.00	0.45	0.01	0.85	0.00	0.07	0.00	0.08	0.00	0.03	0.00	ND	0.04	0.00	0.36	0.00	ND	0.06	0.00	ND	0.36	0.00			
	10/30	0.43	0.04	0.45	0.03	0.51	0.04	0.04	0.01	0.08	0.01	ND	0.02	0.00	0.04	0.00	0.30	0.01	ND	0.05	0.01	0.02	0.00	0.28	0.02		
Dangyooja	8/28	1.30	0.09	0.18	0.01	0.48	0.06	0.97	0.04	0.02	0.00	0.01	0.00	ND	0.05	0.01	0.15	0.01	ND	0.04	0.00	0.04	0.00	0.05	0.01		
	9/26	1.01	0.10	0.20	0.04	0.34	0.02	0.99	0.01	0.02	0.00	ND	ND	0.04	0.01	0.12	0.01	ND	0.03	0.00	0.02	0.00	0.06	0.00			
	10/30	1.33	0.14	0.23	0.04	0.55	0.09	1.33	0.11	0.08	0.00	ND	0.02	0.00	0.03	0.00	0.07	0.02	ND	0.04	0.00	0.04	0.00	0.04	0.00		
Bungkyool	8/28	0.41	0.03	0.51	0.06	1.90	0.02	0.53	0.04	0.15	0.02	ND	ND	0.02	0.00	0.27	0.02	0.02	0.00	0.04	0.01	ND	0.27	0.01			
	9/26	0.64	0.09	0.41	0.02	1.88	0.00	0.05	0.01	0.16	0.01	0.02	0.00	ND	0.02	0.00	1.31	0.03	0.10	0.02	0.03	0.00	0.02	0.00	0.29	0.01	
	10/30	0.61	0.04	0.51	0.04	1.69	0.09	0.07	0.11	0.18	0.00	ND	0.03	0.00	0.02	0.00	1.34	0.10	0.02	0.00	0.03	0.00	0.01	0.00	0.28	0.00	
Sadoogam	8/28	0.87	0.04	1.43	0.00	0.89	0.01	0.02	0.01	0.03	0.00	ND	ND	0.05	0.01	ND	ND	0.04	0.00	ND	0.01	0.00	0.01	0.00			
	9/26	0.62	0.02	0.98	0.01	0.68	0.01	0.05	0.01	0.02	0.00	0.02	0.00	ND	0.02	0.00	ND	ND	0.02	0.00	ND	0.01	0.00	0.01	0.00		
	10/30	1.02	0.07	0.57	0.00	5.31	0.13	0.15	0.01	0.07	0.00	ND	0.02	0.00	0.02	0.00	0.14	0.01	ND	0.04	0.01	0.01	0.00	0.02	0.00		
Punkyool	8/28	1.18	0.00	0.06	0.02	0.41	0.02	4.51	0.01	0.13	0.02	ND	0.02	0.00	0.05	0.01	0.18	0.03	ND	0.04	0.00	ND	0.26	0.00			
	9/26	0.93	0.09	0.27	0.04	0.45	0.00	3.94	0.01	0.13	0.00	0.01	0.00	ND	0.05	0.01	0.18	0.03	0.01	0.00	0.04	0.01	0.03	0.00	0.24	0.00	
	10/30	1.24	0.16	0.05	0.00	0.41	0.03	5.24	0.58	0.14	0.02	ND	ND	0.02	0.00	0.20	0.00	ND	0.04	0.00	0.04	0.01	0.01	0.00	0.21	0.03	
Hongkyool	8/28	0.75	0.09	0.19	0.01	4.01	0.02	0.09	0.00	1.20	0.00	ND	0.02	0.00	ND	4.54	0.18	0.08	0.01	0.05	0.00	ND	1.30	0.03			
	9/26	0.50	0.01	0.15	0.01	2.96	0.05	0.05	0.01	0.96	0.03	0.01	0.00	ND	0.02	0.00	3.70	0.06	0.08	0.02	0.04	0.00	ND	1.17	0.00		
	10/30	0.79	0.03	0.23	0.05	3.15	0.40	0.07	0.01	1.16	0.08	ND	0.02	0.00	ND	4.54	0.68	0.07	0.01	0.05	0.00	ND	1.36	0.18			
Dongjungkyool	8/28	1.09	0.08	0.78	0.00	2.28	0.03	0.10	0.01	0.45	0.04	ND	0.05	0.01	0.02	0.00	0.32	0.03	ND	0.02	0.00	0.04	0.01	0.28	0.00		
	9/26	0.87	0.00	0.65	0.04	1.84	0.01	0.09	0.01	0.42	0.01	0.01	0.00	ND	ND	0.31	0.02	0.04	0.01	0.04	0.01	ND	0.32	0.04			
	10/30	1.01	0.02	0.79	0.05	0.89	0.07	0.12	0.02	0.44	0.01	ND	0.02	0.00	ND	0.36	0.00	0.02	0.00	0.04	0.00	0.02	0.00	0.29	0.03		
Dajunkum	8/28	1.13	0.08	0.67	0.08	2.97	0.02	2.10	0.07	0.01	0.00	ND	0.02	0.00	0.02	0.00	ND	ND	ND	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00		
	9/26	0.90	0.04	0.56	0.08	2.21	0.03	1.59	0.02	0.03	0.00	0.01	0.00	ND	0.02	0.00	ND	ND	0.03	0.00	ND	0.01	0.00	0.01	0.00		
	10/30	0.91	0.00	0.42	0.07	2.12	0.01	1.54	0.17	0.12	0.01	ND	ND	0.02	0.00	ND	ND	ND	0.02	0.00	ND	0.01	0.00	ND	0.01	0.00	
Yooja	8/28	1.29	0.05	0.55	0.02	3.22	0.10	1.40	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	ND	0.04	0.01	ND	ND	0.02	0.00	0.01	0.00	ND	0.01	0.00		
	9/26	0.94	0.01	0.93	0.12	2.03	0.15	1.45	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.02	0.00	ND	ND	0.01	0.00	ND	0.01	0.00	ND	0.01	0.00
	10/30	1.09	0.12	0.44	0.08	1.95	0.13	1.34	0.09	0.13	0.02	ND	ND	0.02	0.00	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	

Each mean was calculated from values of three experiments. Unit: mg/g on dry basis.

¹⁾QCT, 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⁾HMT, 3,5,6,7,8,3',4'-heptamethoxyflavone; ¹³⁾MET, 4'-methoxyflavone; ¹⁴⁾TAN, tangeretin.

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

Table 14. Continued

Cultivars	Date	Flavone		Flavanones						Polymethoxyflavones																			
		QCT 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		
Jigak	8/28	2.55	0.22	0.17	0.03	1.00	0.08	1.07	0.02	0.02	0.00	ND ¹⁵⁾	ND	0.02	0.00	0.14	0.02	ND	0.04	0.00	ND	0.05	0.01	0.05	0.00	0.05	0.00		
	9/26	0.85	0.06	0.18	0.01	0.80	0.07	1.22	0.07	0.02	0.00	ND	0.01	0.00	0.01	0.00	0.15	0.03	ND	0.03	0.00	0.01	0.00	0.05	0.00	0.05	0.00		
	10/30	1.30	0.12	0.17	0.01	0.95	0.10	0.89	0.05	0.04	0.00	ND	0.02	0.00	0.02	0.00	0.15	0.00	ND	0.04	0.00	ND	0.04	0.00	0.04	0.00	0.04	0.00	
Jinkyool	8/28	0.49	0.05	0.14	0.02	3.18	0.03	0.05	0.01	1.41	0.03	ND	0.02	0.00	ND	2.43	0.06	0.12	0.02	0.02	0.00	0.02	0.00	2.26	0.03	0.02	0.00	0.02	0.00
	9/26	0.48	0.08	0.14	0.02	3.98	0.00	0.06	0.01	1.42	0.03	ND	ND	0.03	0.00	2.33	0.02	0.12	0.02	0.01	0.00	0.01	0.00	2.19	0.03	0.01	0.00	0.01	0.00
	10/30	0.36	0.05	0.09	0.01	2.18	0.17	0.05	0.01	1.25	0.06	ND	0.02	0.00	0.03	0.00	2.23	0.23	0.08	0.01	0.02	0.00	ND	2.21	0.20	0.02	0.00	0.02	0.00
Binkyool	8/28	0.76	0.05	0.33	0.03	2.79	0.03	0.04	0.01	0.45	0.03	ND	ND	0.02	0.00	2.37	0.07	0.04	0.01	0.03	0.00	0.02	0.00	0.71	0.01	0.02	0.00	0.02	0.00
	9/26	0.42	0.01	0.64	0.06	5.38	0.26	0.04	0.00	0.46	0.04	ND	0.04	0.00	0.02	0.00	2.40	0.31	0.04	0.00	0.02	0.00	ND	0.69	0.12	0.02	0.00	0.02	0.00
	10/30	0.95	0.04	0.35	0.04	2.16	0.05	0.04	0.00	0.47	0.07	ND	0.02	0.00	0.02	0.00	2.07	0.04	0.03	0.00	0.04	0.00	ND	0.63	0.02	0.02	0.00	0.02	0.00
Inchangkyool	8/28	0.81	0.07	0.75	0.07	2.17	0.12	0.04	0.00	0.30	0.04	0.02	0.00	ND	ND	2.13	0.17	0.14	0.02	0.05	0.00	ND	0.54	0.03	0.02	0.00	0.02	0.00	
	9/26	0.97	0.08	0.73	0.00	3.12	0.02	0.04	0.01	0.26	0.02	0.02	0.00	ND	0.02	0.00	1.94	0.09	0.14	0.02	0.04	0.00	0.02	0.00	0.50	0.02	0.02	0.00	
	10/30	1.06	0.03	0.71	0.08	1.77	0.19	0.02	0.00	0.23	0.02	ND	ND	0.02	0.00	1.76	0.13	ND	0.04	0.00	ND	0.43	0.04	0.02	0.00	0.02	0.00	0.02	0.00
Soyooja	8/28	0.97	0.10	0.51	0.03	2.29	0.10	1.71	0.05	0.02	0.00	0.01	0.00	ND	0.03	0.00	ND	ND	0.02	0.00	ND	ND	ND	ND	0.01	0.00	0.02	0.00	
	9/26	0.84	0.07	0.36	0.02	2.46	0.19	1.76	0.08	0.01	0.00	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.01	0.00	0.02	0.00	0.02	0.00
	10/30	1.00	0.06	0.45	0.08	2.38	0.28	1.68	0.14	0.08	0.01	ND	0.01	0.00	0.02	0.00	ND	ND	0.03	0.00	ND	ND	ND	ND	0.01	0.00	0.02	0.00	

Each mean was calculated from values of three experiments. Unit: mg/g on dry basis.

¹⁾QCT, 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⁾HMT, 3,5,6,7,8,3',4'-heptamethoxyflavone; ¹³⁾MET, 4'-methoxyflavone; ¹⁴⁾TAN, tangeretin.

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

나) 초생감귤아속(Archicitrus)

초생감귤아속 감귤 잎의 수확시기별 flavonoid 함량 변화를 분석한 결과는 Table 15와 같다. 제주재래종 감귤과 마찬가지로 수확시기별 함량 차이는 크지 않았으며, 감귤과피의 flavonoid 함량이 높은 품종들이 감귤 잎의 함량 또한 높은 경향을 보였다. 8월 하순에서 10월 하순까지의 quercetagetin 함량은 그레이프후르츠가 13.95 mg/g로 가장 많이 함유되어 있었으며, 좌등, 신감하 및 하귤이 각각 2.53, 2.47, 2.14 mg/g순으로 2 mg/g이상 함유되어 있으며, 이예감 1.73 mg/g, 레몬 1.65 mg/g 등 대부분 품종에서 1 mg/g 이상 함유되어 있었다.

Narirutin 함량이 가장 많이 함유되어 품종은 삼보감으로 2.72 mg/g이었으며, 그 다음으로 그레이프후르츠, 좌등 및 홍팔삭이 각각 1.84, 1.18, 0.82 mg/g순으로 많이 함유되어 있었다. Hesperidin은 금감자, 이예감, 삼보감, 좌등, 레몬이 각각 4.64, 4.18, 1.84, 1.24, 1.13 mg/g으로 1 mg/g이상 함유되어 있었다. Neohesperidin은 신감하가 1.92 mg/g로 가장 많이 함유되어 있었고, 그 다음으로 금감자 1.72 mg/g, 하귤 1.65 mg/g, 팔삭 1.57 mg/g순으로 많이 함유되어 있었으며, 삼보감, 좌등, 그레이프후르츠, 레몬, 이예감 등은 1 mg/g 이하 함유되어 있었다. Kawaii 등(74)이 Sanbokan, Grapefruit에서 narirutin이 173.2, 80.5 μ g/100 mg으로 보고하였는데, 본 실험에서는 이보다 높은 함량을 나타내었으며, hesperidin 함량 79.3 μ g/100 mg, 불검출과 비교시에도 높은 함량을 보였다.

Nobiletin 함량은, 이예감이 0.32 mg/g로써 가장 많이 함유되어 있었고, 그 다음으로 좌등, 삼보감 및 금감자가 각각 0.17, 0.16, 0.15 mg/g이 검출되었으며, 신감하, 그레이프후르츠, 팔삭, 홍팔삭은 검출이 되지 않았다. Sinensetin은 이예감이 0.12 mg/g, 삼보감 0.11 mg/g, 금감자 및 하귤이 0.08 mg/g순으로 많이 함유되어 있으며, 그 외 품종들도 미량이지만 모든 품종에서 함유되어 있었다. Tangeretin은 이예감 0.10 mg/g로 가장 많이 함유되어 있으며 삼보감 0.09 mg/g, 좌등 및 금감자 0.05 mg/g, 하귤 0.04 mg/g이었으며 나머지 품종들은 0.02 mg/g 이하였다. 3,5,6,7,8,3',4'-Heptamethoxyflavone은 금감자 0.08 mg/g, 삼보감 0.06 mg/g이었으며, 대부분 품종이 0.04 mg/g 이하 검출되었으며, 3',4',7,8-tetramethoxyflavone, 3',4'-dimethoxyflavone, 5,6,7,3',4',5'-hexamethoxyflavone, scutellarin tetramethylether, 4'-methoxyflavone은 ND~0.06 mg/g이었다.

Ogawa 등(163)은 레몬과 유자 주스에서 hesperidin을 분석한 결과, 20~39 mg/

100 g과 11~17 mg/100 g 함유하는 것으로 보고하였는데, 비록 부위는 다르지만, 본 실험에서 레몬의 hesperidin 함량이 훨씬 높게 나타내는 것으로 보아 감귤 잎도 이용 가능성이 있는 것으로 판단된다.



Table 15. Changes of flavonoid contents of Archicitrus fruit leaves according to harvest date

Cultivars	Date	Flavone		Flavanones						Polymethoxyflavones																
		QCT 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⁾
Sambogam	8/28	1.44	0.08	2.72	0.04	1.38	0.02	0.13	0.01	0.07	0.01	0.01	0.00	0.02	0.00	0.03	0.00	0.10	0.02	ND ¹⁵⁾	0.04	0.01	0.04	0.00	0.07	0.00
	9/26	1.32	0.07	2.15	0.01	1.68	0.02	0.07	0.00	0.05	0.00	ND	ND	0.02	0.00	0.16	0.03	ND	0.04	0.01	ND	0.01	ND	0.08	0.00	
	10/30	1.58	0.02	2.12	0.09	1.84	0.09	0.11	0.01	0.11	0.01	ND	ND	0.03	0.00	0.09	0.02	ND	0.06	0.01	ND	0.01	ND	0.09	0.01	
Singamha	8/28	2.47	0.25	0.26	0.04	0.39	0.00	1.89	0.12	0.04	0.00	0.01	0.02	0.00	0.03	0.00	ND	ND	0.04	0.00	0.02	0.00	0.01	0.00		
	9/26	2.46	0.17	0.42	0.05	0.40	0.02	1.92	0.19	0.05	0.01	ND	ND	0.06	0.01	ND	ND	0.04	0.00	0.02	0.00	0.01	0.00			
	10/30	2.47	0.45	0.36	0.04	0.41	0.01	1.92	0.11	0.07	0.01	ND	0.02	0.00	0.04	0.00	ND	ND	0.02	0.00	ND	0.01	ND	0.01	0.00	
Jawdung	8/28	2.53	0.32	0.21	0.04	0.94	0.08	0.83	0.08	0.05	0.01	0.01	0.00	ND	0.02	0.00	0.17	0.00	ND	0.04	0.00	0.02	0.00	0.02	0.00	
	9/26	1.77	0.29	1.18	0.17	1.24	0.10	0.40	0.02	0.03	0.00	ND	0.01	0.00	0.02	0.00	0.11	0.02	ND	0.04	0.01	0.01	0.00	0.05	0.01	
	10/30	1.74	0.28	0.15	0.02	0.65	0.07	0.35	0.04	0.07	0.00	ND	0.02	0.00	0.02	0.00	0.06	0.01	ND	0.04	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	
grapefruit	8/28	13.95	1.29	1.84	0.10	0.27	0.01	0.30	0.02	0.01	0.00	0.02	0.00	ND	0.03	0.00	ND	ND	0.04	0.00	0.04	0.00	0.01	0.00		
	9/26	10.21	1.24	1.22	0.02	0.21	0.01	0.17	0.00	0.05	0.00	ND	ND	0.05	0.01	ND	ND	0.04	0.00	0.02	0.00	ND	0.01	0.00		
	10/30	8.76	0.77	1.37	0.10	0.25	0.01	0.25	0.03	0.06	0.01	ND	0.02	0.00	0.02	0.00	ND	ND	0.04	0.00	0.02	0.00	ND	0.01	0.00	
lemon	8/28	1.65	0.20	0.71	0.09	0.48	0.04	0.55	0.06	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.02	0.00	0.03	0.00	ND	0.02	0.00	0.02	0.00	0.01	0.00
	9/26	1.27	0.12	0.68	0.08	1.13	0.01	0.31	0.01	ND	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.04	0.01	ND	0.02	0.00	ND	0.01	0.00		
	10/30	1.15	0.05	0.47	0.04	0.11	0.01	0.35	0.01	0.05	0.00	0.01	0.00	0.02	0.00	0.02	0.00	0.07	0.02	ND	0.02	0.00	0.02	0.00	0.01	0.00
Kumkamja	8/28	0.60	0.00	0.46	0.02	2.30	0.07	1.72	0.09	0.05	0.01	0.01	0.00	ND	0.02	0.00	0.06	0.01	ND	0.04	0.01	0.02	0.00	0.02	0.00	
	9/26	0.61	0.03	0.48	0.06	4.11	0.04	1.32	0.04	0.03	0.00	ND	ND	0.02	0.00	0.13	0.02	ND	0.05	0.01	ND	0.01	0.05	0.00		
	10/30	1.33	0.19	0.69	0.04	4.64	0.14	0.97	0.05	0.08	0.01	ND	ND	0.03	0.00	0.15	0.02	ND	0.08	0.02	ND	0.01	0.05	0.00		
Palsak	8/28	1.48	0.14	0.41	0.03	0.48	0.01	1.15	0.11	0.05	0.01	0.02	0.00	ND	0.02	0.00	ND	ND	0.04	0.00	0.02	0.00	ND	0.01	0.00	
	9/26	1.29	0.10	0.36	0.03	0.65	0.03	1.57	0.11	ND	ND	0.02	0.00	0.03	0.00	ND	ND	0.02	0.00	0.02	0.00	ND	0.01	0.00		
	10/30	1.01	0.07	0.64	0.05	0.47	0.03	1.24	0.14	0.06	0.01	ND	ND	0.02	0.00	ND	ND	0.03	0.00	0.02	0.00	0.01	0.00			
Hakyool	8/28	1.67	0.16	0.14	0.01	0.30	0.01	1.23	0.16	0.01	0.00	0.01	0.00	0.03	0.00	0.04	0.00	0.03	0.00	ND	0.02	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00
	9/26	2.10	0.20	0.18	0.01	0.33	0.01	1.57	0.09	0.05	0.00	ND	0.02	ND	0.00	ND	0.00	0.03	0.00	ND	0.02	0.00	ND	0.04		
	10/30	2.14	0.28	0.28	0.02	0.36	0.02	1.65	0.08	0.08	0.01	ND	ND	0.02	0.00	0.03	0.00	ND	0.03	0.00	0.01	0.00	0.02	0.00		
Hongpalsak	8/28	1.15	0.10	0.82	0.00	0.65	0.00	1.21	0.05	0.03	0.00	0.01	0.00	ND	0.03	0.00	ND	ND	0.03	0.00	0.02	0.00	0.01	0.00		
	9/26	1.44	0.14	0.50	0.04	0.71	0.04	1.41	0.07	ND	ND	0.03	0.00	0.03	0.00	ND	ND	0.04	0.00	ND	0.01	0.02	0.00	ND		
	10/30	1.04	0.10	0.59	0.09	0.62	0.02	1.00	0.10	0.06	0.00	ND	0.02	0.00	0.03	0.00	ND	ND	0.04	0.00	ND	0.01	0.00			
Iyegam	8/28	1.73	0.09	0.74	0.01	4.18	0.09	0.10	0.01	0.11	0.00	ND	0.01	0.00	0.02	0.00	0.29	0.00	ND	0.04	0.01	0.01	0.00	0.07	0.01	
	9/26	1.06	0.10	0.65	0.04	4.08	0.08	0.06	0.01	0.12	0.01	ND	ND	ND	0.00	0.26	0.00	ND	0.03	0.00	0.02	0.00	0.10	0.00		
	10/30	1.73	0.06	0.76	0.02	3.93	0.19	0.08	0.00	0.12	0.01	ND	ND	0.02	0.00	0.32	0.00	ND	0.04	0.01	0.01	0.00	0.07	0.01		

Each mean was calculated from values of three experiments. Unit: mg/g on dry basis.

¹⁾QCT, 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⁾HMT, 3,5,6,7,8,3',4'-heptamethoxyflavone; ¹³⁾MET, 4'-methoxyflavone; ¹⁴⁾TAN, tangeretin.

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

다) 후생감귤아속(Metacitrus) 및 잡종(hybrid)

후생감귤아속 및 잡종 감귤 잎의 시기별 flavonoid의 함량변화를 분석한 결과는 Table 16과 같다. 8월 하순~10월 하순에 quercetagenin의 함량을 보면, 세미놀이 1.30 mg/g로 가장 많이 함유되어 있었으며 한라봉, 궁천조생, 청견, 남감 20호가 각각 1.21, 1.17, 1.13, 1.07 mg/g순으로 1 mg/g 이상 함유되어 있었고, narirutin 함량이 가장 많이 함유되어 있는 품종은 마코트로 5.90 mg/g이었으며, 그 다음으로 세토카, 한라봉, 청도온주가 각각 5.22, 1.45, 0.85 mg/g순으로 많이 함유되어 있었다. Hesperidin 함량은 한라봉, 일남 1호, 남감 20호, 청견, 흥진조생이 각각 8.79, 7.72, 7.31, 5.95, 5.31 mg/g순으로 함유되어 있으며 스타치, 세토카 및 마코트를 제외한 모든 품종에서 1 mg/g 이상 함유되어 있었다. Neohesperidin은 스타치가 1.03 mg/g로 가장 많이 함유되어 있었으며 그 외 품종은 1 mg/g 이하의 함량을 나타내었다.

후생감귤아속 감귤과피에서는 narirutin과 hesperidin이 높은 함량을 나타내어 주종을 이루었으나, 감귤 잎에서는 대부분이 hesperidin 함량이 가장 높아, 과피와 다른 경향을 보였다. Kawaii 등(74)이 4개의 온주밀감 잎에서 narirutin, hesperidin 및 neohesperidin 함량이 각각 0~267.3, 920.4~2467 µg/100 mg 및 불검출로 hesperidin 함량이 가장 높은 것으로 보고하였는데 이와 일치하였다.

PMF류인 nobiletin 함량은, 마코트가 2.67 mg/g로 가장 많이 함유되어 있었고, 그 다음으로 세토카 1.14 mg/g, 한라봉 0.30 mg/g으로 조생감귤보다는 잡종감귤이 많이 함유되어 있었고, 조생감귤 중에는 일남 1호가 0.24 mg/g으로 가장 많이 함유되어 있었으며, 제주에서 재배되는 감귤 품종 중 가장 많은 흥진조생과 궁천조생은 0.16 mg/g과 0.15 mg/g 함유되어 있었다. Sinensetin의 수확시기별 함량을 보면, 후생감귤아속 감귤 중 조생감귤인 남감20호, 궁천조생, 일남1호, 청도온주, 흥진조생 등은 0.02~0.10 mg/g으로 낮은 함량이 함유되어 있으며, 잡종류는 0.24~0.90 mg/g 함량을 나타내었다.

Tangeretin은 일남1호가 0.10 mg/g로 가장 많이 함유되어 있었고, 그 외 품종들은 0.01~0.05 mg/g이 검출되었으며, 스타치는 검출되지 않았다. 잡종류 중에는 마코트가 0.52 mg/g으로 가장 높았다. Scutellarein tetramethylether는 세미놀, 궁천조생, 일남 1호, 청도온주, 한라조생, 스타치에서는 검출되지 않았으며, 한라봉

0.20 mg/g, 청견 0.12 mg/g 함유되어 있었고 그 외 품종은 ND~0.07 mg/g 함유되어 있었다. 3,5,6,7,8,3',4'-Heptamethoxyflavone은 일남1호가 0.12 mg/g으로 가장 많은 함량을 함유하고 있었으며, 그 외 품종들은 ND~0.06 mg/g 검출되었다. 그 외 3',4',7,8-tetramethoxyflavone, 3',4'-dimethoxyflavone, 5,6,7,3',4',5'-hexamethoxyflavone, 4'-methoxyflavone은 대부분 ND~0.06 mg/g 범위였다.



Table 16. Changes of flavonoid contents of Metacitrus and hybrid fruit leaves according to harvest date

Cultivars	Date	Flavone		Flavanones						Polymethoxyflavones																		
		QCT 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	
Namgam-20	8/28	0.63	0.08	0.47	0.01	4.49	0.02	0.17	0.00	0.05	0.00	ND	ND	0.04	0.01	0.18	0.02	0.01	0.00	0.05	0.01	ND	0.03	0.01	ND	0.03	0.00	
	9/26	1.07	0.01	0.75	0.00	7.31	0.18	0.20	0.00	0.07	0.01	ND	0.02	0.00	0.05	0.01	0.19	0.03	ND	0.06	0.01	ND	0.04	0.01	ND	0.04	0.01	
	10/30	0.51	0.00	0.52	0.00	3.33	0.05	0.15	0.00	0.10	0.01	ND	0.02	0.00	0.02	0.00	0.19	0.01	ND	0.05	0.01	ND	0.03	0.01	ND	0.03	0.01	
Seminol	8/28	0.86	0.02	0.53	0.01	2.92	0.09	0.02	0.00	0.04	0.00	0.01	0.00	ND	0.02	0.00	0.14	0.03	ND	0.03	0.00	0.03	0.00	0.03	0.00	0.05	0.01	
	9/26	0.99	0.08	0.59	0.03	2.95	0.09	0.01	0.00	0.04	0.00	0.02	0.00	0.02	0.00	0.06	0.01	0.15	0.03	ND	0.04	0.00	0.02	0.00	0.04	0.00		
	10/30	1.30	0.01	0.63	0.02	3.87	0.28	0.02	0.00	0.07	0.01	ND	ND	0.02	0.00	0.07	0.01	0.07	0.01	ND	0.04	0.00	ND	0.05	0.01	0.05	0.01	
Gungchun	8/28	0.76	0.05	0.46	0.00	3.60	0.01	0.16	0.00	0.06	0.01	0.01	0.00	ND	0.04	0.00	0.13	0.02	ND	0.04	0.01	0.02	0.00	0.02	0.00	0.02	0.00	
	9/26	0.60	0.01	0.41	0.02	4.62	0.08	0.21	0.01	0.04	0.00	ND	0.01	0.00	0.04	0.00	0.15	0.02	ND	0.04	0.01	ND	0.04	0.01	ND	0.04	0.01	
	10/30	1.17	0.02	0.56	0.03	4.80	0.38	0.15	0.01	0.08	0.01	ND	0.02	0.00	0.02	0.00	0.11	0.03	ND	0.04	0.01	ND	0.04	0.01	ND	0.02	0.00	
Illnam-1	8/28	0.89	0.07	0.51	0.03	5.80	0.25	0.30	0.01	0.06	0.01	0.01	0.00	ND	0.04	0.01	0.22	0.01	ND	0.12	0.02	ND	0.05	0.01	ND	0.05	0.00	
	9/26	0.93	0.05	0.55	0.06	7.72	0.05	0.37	0.01	0.06	0.00	ND	ND	0.03	0.00	0.24	0.02	ND	0.10	0.01	ND	0.10	0.01	ND	0.10	0.02		
	10/30	0.70	0.05	0.48	0.00	4.04	0.17	0.26	0.01	0.03	0.00	ND	ND	0.04	0.01	0.15	0.02	ND	0.07	0.01	ND	0.04	0.01	ND	0.04	0.00		
Chungdo	8/28	0.76	0.06	0.59	0.01	3.27	0.06	0.15	0.01	0.05	0.00	0.02	0.00	0.02	0.00	0.03	0.00	0.16	0.01	ND	0.05	0.01	ND	0.03	0.01	0.03	0.00	
	9/26	0.85	0.03	0.53	0.02	3.24	0.04	0.10	0.01	0.08	0.01	0.01	0.00	0.02	0.00	0.03	0.00	0.15	0.03	ND	0.05	0.00	0.02	0.00	0.03	0.01		
	10/30	0.77	0.04	0.85	0.03	1.03	0.02	0.04	0.00	0.02	0.00	ND	0.03	0.00	0.02	0.00	ND	0.03	0.00	ND	0.03	0.00	ND	0.01	0.00	0.01	0.00	
Halla	8/28	0.69	0.02	0.45	0.01	4.40	0.08	0.15	0.00	0.03	0.00	0.01	0.00	0.02	0.00	0.02	0.00	0.11	0.04	ND	0.06	0.02	ND	0.02	0.00	0.02	0.00	
	9/26	0.57	0.07	0.29	0.01	3.46	0.06	0.11	0.01	0.04	0.00	ND	0.02	0.00	0.04	0.00	0.11	0.03	ND	0.06	0.02	ND	0.02	0.00	0.02	0.00		
	10/30	0.75	0.05	0.42	0.01	3.38	0.06	0.13	0.00	0.05	0.01	ND	ND	0.02	0.00	0.07	0.01	0.07	0.01	ND	0.06	0.01	ND	0.02	0.00	0.02	0.00	
Hungjin	8/28	0.86	0.05	0.69	0.02	5.31	0.32	0.22	0.02	0.05	0.01	ND	0.02	0.00	0.02	0.00	ND	0.04	0.00	ND	0.04	0.00	ND	0.04	0.01	ND	0.04	0.00
	9/26	0.64	0.08	0.46	0.04	4.87	0.29	0.17	0.01	0.03	0.00	ND	0.01	0.00	0.02	0.00	0.11	0.01	ND	0.04	0.01	ND	0.04	0.01	ND	0.02	0.00	
	10/30	0.82	0.08	0.65	0.00	5.68	0.20	0.26	0.01	0.04	0.00	ND	ND	0.02	0.00	0.16	0.02	0.01	0.00	0.05	0.01	ND	0.04	0.01	ND	0.03	0.01	
Clementine	8/28	0.74	0.07	0.39	0.00	2.62	0.08	0.05	0.00	0.15	0.01	0.01	0.00	0.02	0.00	0.05	0.01	0.05	0.01	0.05	0.01	0.04	0.00	0.02	0.00	0.01	0.00	
	9/26	0.77	0.01	0.46	0.06	5.19	0.13	0.19	0.02	0.06	0.01	ND	0.01	0.00	0.02	0.00	0.11	0.02	ND	0.03	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.04	0.01	
	10/30	1.05	0.02	0.47	0.05	3.54	0.36	0.05	0.00	0.18	0.02	ND	ND	0.03	0.00	0.05	0.01	0.07	0.02	0.04	0.00	ND	0.01	0.00	0.01	0.00		

Each mean was calculated from values of three experiments. Unit: mg/g on dry basis.

¹⁾QCT, 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⁾HMT, 3,5,6,7,8,3',4'-heptamethoxyflavone; ¹³⁾MET, 4'-methoxyflavone; ¹⁴⁾TAN, tangeretin.

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

Table 16. Continued

Cultivars	Date	Flavone		Flavanones						Polymethoxyflavones																	
		QCT 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
Sudachi	8/28	0.24	0.02	0.32	0.04	1.28	0.05	1.03	0.08	0.03	0.00	0.01	0.00	ND ¹⁵⁾	0.02	0.00	ND	ND	0.03	0.00	0.01	0.00	ND	0.00	0.00	ND	0.00
	9/26	0.17	0.01	0.19	0.01	0.93	0.07	0.63	0.03	ND	ND	ND	0.03	ND	ND	ND	ND	ND	0.02	0.00	ND	0.00	ND	0.00	ND	0.00	
	10/30	0.22	0.01	0.81	0.11	1.31	0.13	0.99	0.10	0.10	1.00	ND	0.02	0.00	0.02	0.00	ND	ND	0.03	0.00	ND	0.00	ND	0.00	ND	0.00	
Setoca ¹⁶⁾	8/28	0.26	0.03	5.22	0.33	0.30	0.01	0.06	0.01	0.90	0.06	0.02	0.00	0.02	0.00	0.03	0.01	1.14	0.07	0.07	0.01	0.03	0.00	0.03	0.00	0.04	0.01
	9/26	0.25	0.01	3.86	0.01	0.29	0.02	0.06	0.01	0.70	0.01	0.01	0.00	0.02	0.00	0.02	0.00	0.90	0.06	0.06	0.00	0.03	0.00	0.02	0.00	0.03	0.01
	10/30	0.24	0.04	3.16	0.12	0.19	0.01	0.05	0.00	0.78	0.01	0.01	0.00	0.02	0.00	0.03	0.00	0.98	0.05	0.06	0.01	0.03	0.00	ND	0.00	0.03	0.00
Chunggyeon ¹⁷⁾	8/28	0.76	0.05	0.42	0.02	4.40	0.15	0.05	0.01	0.24	0.00	0.01	0.02	ND	0.02	0.00	0.19	0.04	0.12	0.02	0.03	0.00	ND	0.00	0.05	0.02	
	9/26	0.74	0.07	0.39	0.06	5.95	0.32	0.09	0.00	0.09	0.01	ND	ND	0.02	0.00	0.12	0.02	0.03	0.01	0.02	0.00	0.01	0.00	0.04	0.01	0.00	
	10/30	1.13	0.09	0.53	0.01	5.62	0.16	0.08	0.00	0.20	0.01	ND	ND	0.02	0.00	0.16	0.03	0.10	0.02	0.03	0.00	ND	0.00	0.04	0.01	0.00	
Hallabong ¹⁸⁾	8/28	0.93	0.03	1.45	0.10	5.42	0.36	0.06	0.00	0.71	0.02	ND	ND	0.02	0.00	0.30	0.05	0.20	0.03	0.04	0.00	0.02	0.00	0.06	0.01	0.00	
	9/26	1.21	0.10	1.41	0.12	8.79	0.24	0.07	0.00	0.46	0.02	ND	ND	ND	0.00	0.16	0.02	0.09	0.01	0.02	0.00	ND	0.00	0.10	0.01	0.00	
	10/30	0.84	0.01	1.38	0.11	5.02	0.46	0.05	0.00	0.64	0.06	0.03	0.00	ND	0.02	0.00	0.29	0.06	0.16	0.03	0.04	0.01	ND	0.00	0.21	0.02	
Murcott ¹⁹⁾	8/28	0.22	0.03	5.90	0.08	0.36	0.01	0.04	0.00	0.34	0.02	0.01	0.00	0.02	0.00	0.03	0.00	2.67	0.03	0.02	0.00	0.03	0.00	0.02	0.00	0.52	0.02
	9/26	0.25	0.04	4.64	0.15	0.31	0.01	0.07	0.01	0.27	0.01	0.02	0.00	ND	0.03	0.01	2.18	0.01	ND	0.04	0.00	0.02	0.00	0.39	0.02	0.00	
	10/30	0.24	0.03	3.55	0.33	0.37	0.02	0.02	0.00	0.27	0.03	ND	0.02	0.00	0.02	0.00	2.18	0.12	ND	0.03	0.00	ND	0.00	0.39	0.03	0.00	

Each mean was calculated from values of three experiments. Unit: mg/g on dry basis.

¹⁾QCT, quercetaletin; 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⁾HMT, 3,5,6,7,8,3',4'-heptamethoxyflavone; ¹³⁾MET, 4'-methoxyflavone; ¹⁴⁾TAN, tangeretin.

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

¹⁶⁾Setoca: (Chunggyeon×Encore) × Murcott. ¹⁷⁾Chunggyeon; Trovita orange × Gungchun. ¹⁸⁾Hallabong; Chunggyeon(*C. kiuomi*, Trovita orange × Gungchun) × ponkan.

¹⁹⁾Murcott; Tangerine × sweet orange.

2-2. 총 폴리페놀 함량

1) 감귤과피

Citrus류의 과피나 종자에는 페놀산과 flavonoid와 같은 페놀화합물들이 많이 함유되어 있으며, 종자보다 과피에서 더 많이 함유되어 있음이 보고되었다(164). 폴리페놀성 화합물은 식물계에 널리 분포하는 2차 대사산물로서 수산기를 가지는 방향성 화합물을 총칭하는 것으로, hydroxycinnamic acid를 비롯한 대부분의 폴리페놀 화합물은 세포벽, 다당류, 리그닌 등과 에스테르 결합되어 있거나 중합체로 존재하며, 수산기를 통한 수소공여와 페놀 고리구조의 공명 안정화에 의해 항산화 능력을 나타낸다(165,166). 수확시기에 따른 감귤과피의 총 폴리페놀 함량은 대부분의 시료에서 성숙이 덜된 미숙과인 8월 하순에 함량이 가장 높은 것으로 나타났으며, 수확시기가 늦어질 수록 감소하는 경향을 보였다(Fig. 15~17). 제주재래종 감귤과피의 총 폴리페놀 함량을 보면, 지각이 8월 하순에 229.7 mg%로 가장 함량이 높았으며, 그 다음으로 홍귤, 빈귤 및 인창귤이 각각 191.4 mg%, 151.1 mg%, 137.9 mg% 순서로 높은 함량을 나타내었다. 대부분 8월 하순 이후 감소 추세를 보이거나 홍귤과 진귤은 8월 하순~9월 하순까지 각각 191.4 mg%에서 208.6 mg%, 126.8 mg%에서 132.7 mg%로 증가하다가 감소하는 경향을 보였는데, 이는 flavonoid 함량 변화와 관련이 있는 것으로 사료된다. 사두감, 빈귤 및 인창귤은 8월 하순~11월 하순까지 각각 113.8 mg%에서 44.6 mg%, 151.1 mg%에서 75.9 mg%, 137.9 mg%에서 70.8 mg%로 감소하다가 증가하는 경향을 보였다.

수확시기별 초생감귤아속 감귤과피의 총 폴리페놀 함량은 좌등과 그레이프후르츠가 8월 하순에 235.1 mg%와 227.3 mg%로 가장 함량이 높았으며, 그 다음으로 삼보감 154.7 mg%, 금감자 153.7 mg%이었고, 12월 하순에는 각각 134.6, 156.2, 102.6, 125.4 mg%로 약 18-43% 감소하였다.

후생감귤아속 및 잡종의 수확시기별 총 폴리페놀 함량을 보면, 8월 하순에 궁천조생과 남감20호가 196.2 mg%와 195.8 mg%로 가장 높은 함량을 나타냈으며, 그 다음으로 흥진조생 187.2 mg%, 세미늘 173.8 mg%, 일남 1호 173.3 mg%순으로 함량이 높았다. 대부분 8월 하순 이후 총 폴리페놀 함량이 감소추세를 보이거나

홍진조생은 8월 하순~9월 하순까지 187.2 mg%에서 208.7 mg%로, 클레멘틴은 8월 하순~10월 하순까지 125.7 mg%에서 172.3 mg%로, 마코트는 8월 하순~11월 하순까지 147.3 mg%에서 166.3 mg%로 증가하다가 감소하는 경향을 보였는데, 이는 flavonoid 함량 변화와 관련이 있는 것으로 판단된다. 이와 같이 대부분의 품종이 과일이 성숙함에 따라 총 폴리페놀 함량이 감소하는 이유는 과일 내에 존재하는 폴리페놀들이 다른 물질과 반응하여 다른 형태의 화합물을 형성하고 이것이 과일 내에 축적되기 때문인 것으로 판단된다.

유자와 탕자에서 75 ± 1.1 mg/100 g과 60.75 ± 1.2 mg/100 g의 총 페놀함량의 결과 보고(165)와 본 실험결과와 비교 시 9월 하순 이전에는 모든 시료가 이 보다 높았고, 11월 하순의 시료에서 감자, 병귤, 사두감이 낮은 함량을 보였다. Sweet orange peel(*Citrus sinensis*)의 *n*-butanol과 물 분획물에서 188 mg%, 254 mg%의 총 폴리페놀이 검출되었다고 보고(19)하였는데, 본 실험에서 높게 측정된 8월 하순의 지각은 *n*-butanol 분획물 보다는 높았고, 물 분획물과는 유사한 값을 나타내었다. Ahn 등(85)은 동결 건조된 감귤과피(*C. unshiu*) 70% 메탄올 추출물의 총 폴리페놀 함량이 836.8 mg%로 보고하였는데, 본 실험 온주밀감의 8월~9월 하순의 총 폴리페놀 함량 173.3~208.7 mg%에 비하면 훨씬 높았는데, 이는 본 실험에서는 생과피를 사용하였고, Ahn 등은 동결 건조한 감귤과피를 사용하였으므로 일반적인 감귤과피 수분함량 65-78%(44)을 고려하면 큰 차이가 아닌 것으로 생각된다. 감귤류인 레몬, 오렌지 및 그레이프후르츠 과피에 함유된 총 폴리페놀 함량이 각각 190, 179, 155 mg/100 g으로 보고(167)하였는데, 본 실험과 비교시 큰 차이를 보이지 않았다. 유자종자에서 24.4 mg/100 g으로 보고(168)한 결과보다는 모든 시료에서 이 보다 높았고, 당유자 종실에서 53.1 mg/100 g으로 보고(88)한 결과보다도 본 실험의 당유자 과피 시료에서 모두 높게 측정이 되어 종자보다는 과피의 총 폴리페놀 함량이 높다는 보고(164)와 일치하였다.

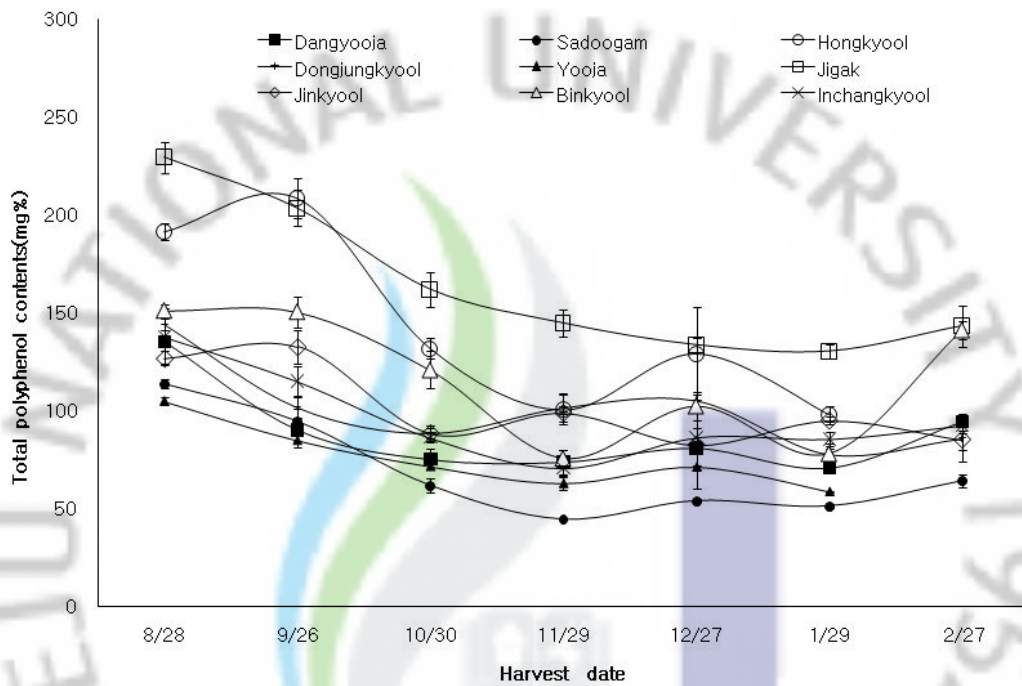


Fig. 15. Changes of total polyphenol contents in the peel of Jeju native citrus fruits during maturation. The data represent the mean \pm SD of three determination.

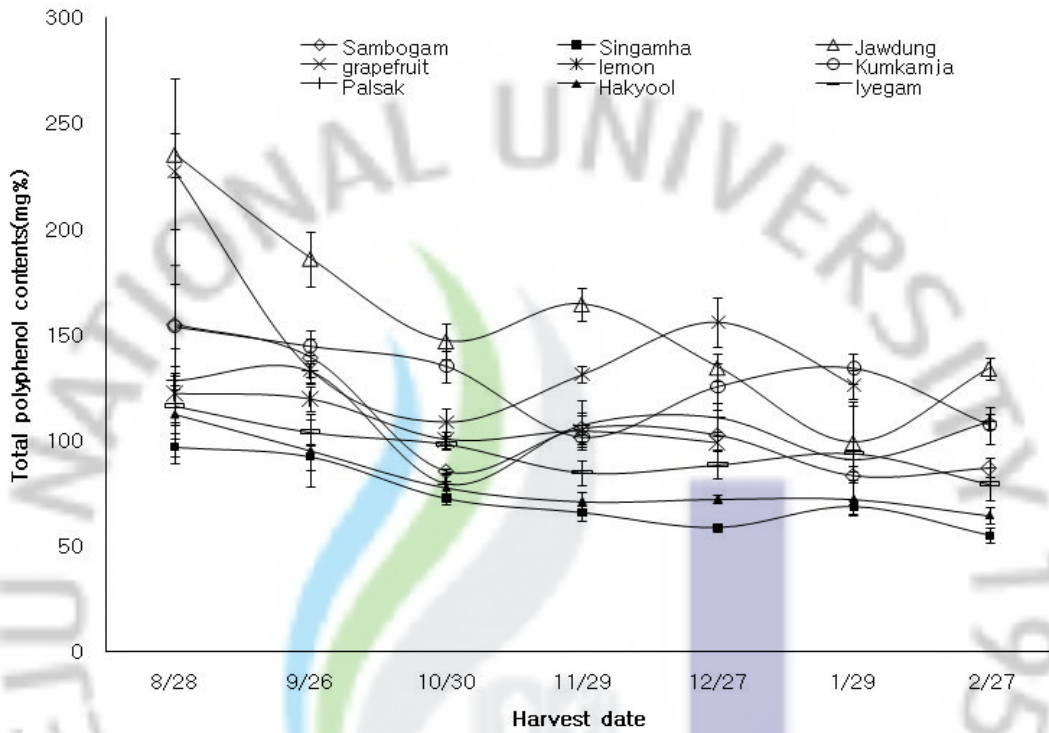


Fig. 16. Changes of total polyphenol contents in the peel of Archicitrus fruits during maturation. The data represent the mean \pm SD of three determination.

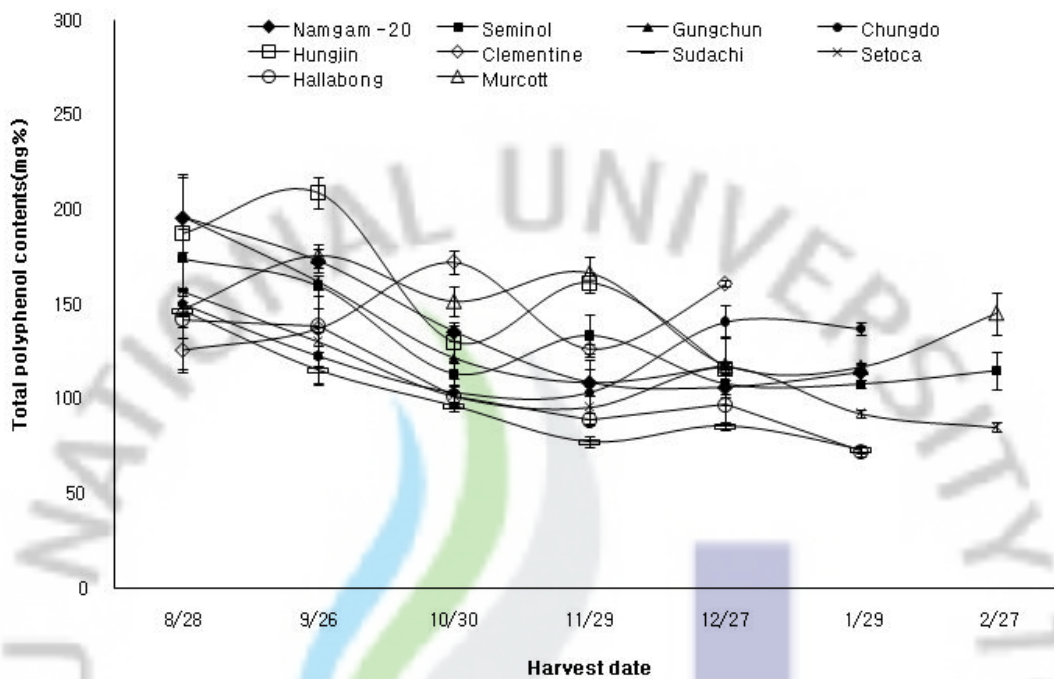


Fig. 17. Changes of total polyphenol contents in the peel of Metacitrus and hybrid fruits during maturation. The data represent the mean±SD of three determination.

2) 감귤 잎(leaf)

감귤 잎의 총 폴리페놀 함량을 8월 하순에서 10월 하순까지 3회에 걸쳐 분석한 결과(Fig. 18~20), 제주재래종 감귤 잎의 경우, 과피와는 달리 대부분 8월보다는 9월 하순에 채취한 잎이 더 높게 검출되었으며, 대부분 높은 플라보노이드 함량을 보였던 품종의 총 폴리페놀 함량이 높았다. 진귤, 홍귤, 병귤, 유자가 8월 하순~9월 하순까지 각각 138.2 mg%에서 194.51 mg%, 146.2 mg%에서 188.2 mg%, 143.2 mg%에서 184.7 mg%, 152.5 mg%에서 157.0 mg%로 높았다가 감소하는 경향을 보였고, 당유자의 총 폴리페놀 함량이 가장 낮았다. 감귤 잎의 수확 시기별 flavonoid 함량 차이는 거의 없는 반면 대부분의 품종이 9월 하순에 8월 하순보다 더 높은 함량을 보여 이에 대한 추가적인 검토가 필요할 것으로 판단된다.

초생감귤아속 감귤 잎의 총 폴리페놀 함량은 8월 하순에 이예감이 227.59 mg%로 가장 높았고, 그 다음으로 레몬 144.2 mg%, 금감자 138.8 mg%, 하귤 125.8 mg% 순이었으며, 레몬, 금감자, 삼보감, 팔삭은 재래종 감귤 잎과 같이 9월 하순에 총 폴리페놀 함량이 8월 하순에 비해 높았으나, 다른 품종들은 수확 시기별 차이가 거의 없어 다른 경향을 보였다. 후생감귤아속 및 잡종 감귤 잎의 총 폴리페놀 함량은 9월 하순에 한라봉 225.0 mg%로 가장 높았고, 일남1호 216.6 mg%, 세토까 194.1 mg% 순이었으며 세미놀을 제외하고 대부분 100 mg% 이상을 나타내었다. 본 실험결과, 감귤 잎의 총 폴리페놀 함량은 Kim 등(169)의 뽕나무 잎 1.32 g%, 꾸지뽕나무 잎 1.34 g%, Kim 등(170)의 감잎 2.05 g%, 녹차잎 6.88%, Cha 등(171) 복분자 잎 3.21 g%보다는 매우 낮았으나, 인삼 잎 147~200 mg%(172), 동백나무 잎 161.77 mg%(173)와는 유사한 수치를 나타내었다. Cha 등(174)에 보고에 의하면 페놀 화합물은 항산화 효과를 가질 뿐만 아니라 항균 및 항돌연변이원성(175)을 가지므로 각종 생리활성이 알려진 감귤과피, 착즙액과 더불어 감귤 잎도 기능성 식품소재로 이용이 가능할 것으로 판단된다.

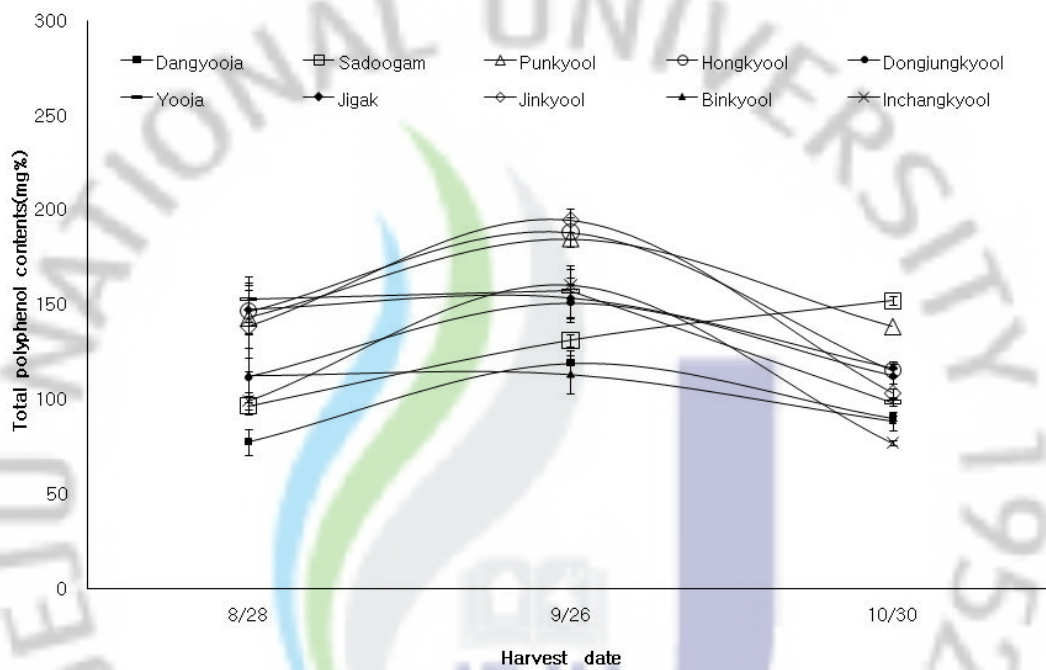


Fig. 18. Changes of total polyphenol contents in the leaves of Jeju native citrus fruits during maturation. The data represent the mean \pm SD of three determination.

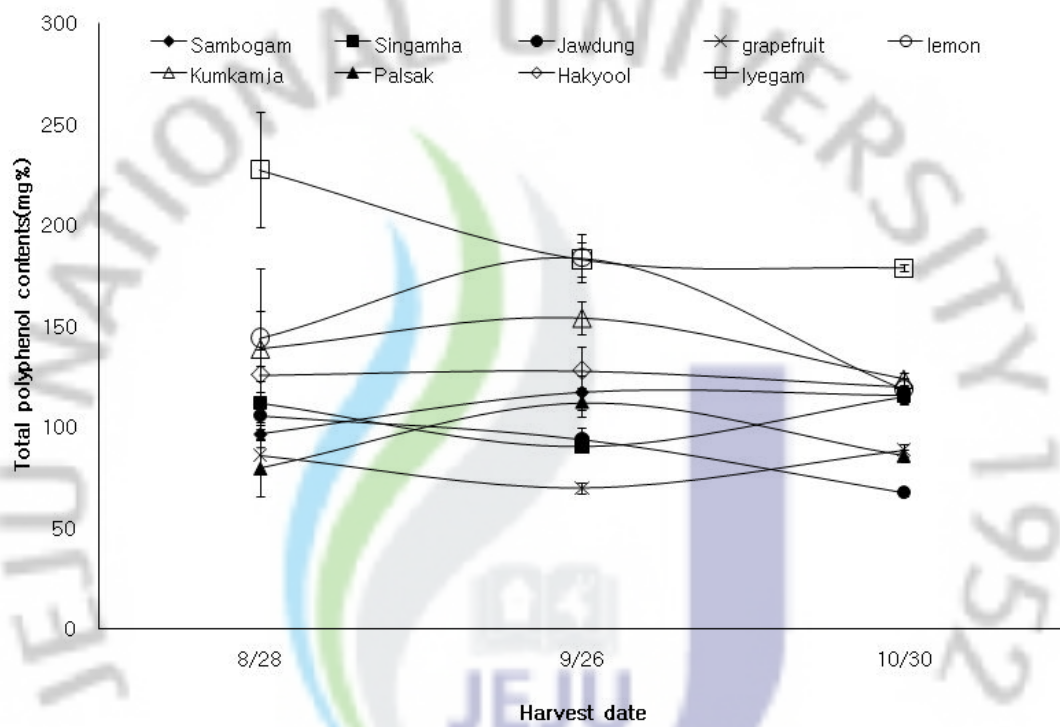


Fig. 19. Changes of total polyphenol contents in the leaves of Archicitrus fruits during maturation. The data represent the mean \pm SD of three determination.

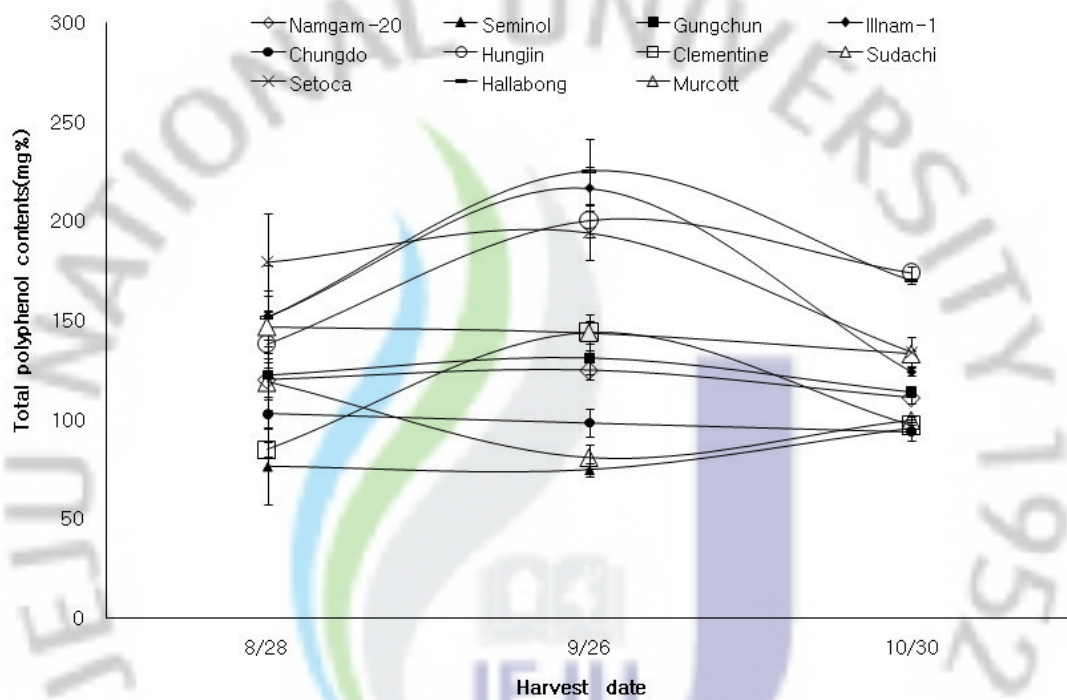


Fig. 20. Changes of total polyphenol contents in the leaves of Metacitrus and hybrid fruits during maturation. The data represent the mean±SD of three determination.

2-3. 항산화 실험

1) 전자공여능 측정

(1) 감귤과피

항산화 물질의 가장 특징적인 기작은 유리기와 반응하는 것으로 유리기 소거작용은 활성 라디칼에 전자를 공여하여 식품 중의 항산화 효과나 인체에서 노화를 억제하는 척도로 이용된다. DPPH는 안정한 유리기로 cysteine, glutathione 과 같은 함유황 아미노산과 ascorbic acid, aromatic amine(*p*-phenylenediamine, *p*-aminophenol) 등에 의해 환원되어 탈색되므로 항산화 물질의 항산화능 측정에 편리한 방법이다(176). 수확시기별 감귤과피 추출물의 항산화성 실험중의 하나로 전자공여능을 측정한 결과는 Fig. 21~23과 같다.

제주재래종 감귤과피의 전자공여 효과를 보면, 홍귤 및 동정귤은 성숙이 진행됨에 따라 등락은 있었지만 마지막 채취시까지 변화폭이 크지 않았으며, 당유자, 병귤, 사두감 등은 성숙이 되면서 전자공여능이 증가하다가 다시 감소하는 경향을 보였다. 8월 하순에 빈귤과 홍귤이 각각 80.9%와 78.3%로 가장 높은 전자공여 효과를 보였고, 다음으로 동정귤 74.5%, 인창귤 72.6%, 진귤 69.1%로 70% 내외의 높은 공여효과를 보였다. 홍귤은 모든 수확시기에서 65.1%~79.2%로 변화폭이 크지 않았으며, 동정귤과 지각은 9월 하순에 각각 43.5%와 49.3%로 감소하였으나 다른 수확시기에서는 60% 이상의 높은 전자 공여 효과를 보였고, 사두감은 12.8%~34.9%로 가장 낮은 전자공여효과를 보였다. 대부분의 품종이 9월 하순의 전자공여효과가 가장 낮게 측정이 되었는데 이는 본격적으로 열매가 성숙하는 9월 중순부터 9월 하순에 전자공여 효과에 영향을 주는 성분이 과피에서 많이 소진된 영향인 것으로 추정되나 이에 대한 더 많은 검토가 필요할 것으로 사료된다. Kang 등(119)은 전자공여능이 phenolic acid와 flavonoid 및 기타 phenol성 물질에 대한 항산화작용의 지표이며 이러한 물질이 큰 것일수록 전자공여능이 높다고 하였는데, 본 실험에서도 제주재래종 감귤과피의 총 폴리페놀 함량과 전자공여효과의 상관관계는 9월~2월 하순에 0.63~0.93을 보여 높은 상관성을 나타내었다(Table 17).

수확시기별 초생감귤아속 감귤과피의 전자공여 효과는 대부분의 품종이 숙성이 진행함에 따라 증가를 보이다가 마지막 채취기인 1~2월 하순에 감소하는 경향을 보였다. 전체적으로 레몬이 가장 높은 전자공여 효과를 보였으며, 레몬, 좌등, 삼보감, 이에감이 8월 하순에서 12월 하순까지 각각 61.0%에서 77.4%로, 59.2%에서 73.1%로, 50.7%에서 69.2%로, 31.3%에서 62.9%로 23-101% 증가하였고, 그레이프후르츠, 금감자는 8월 하순에서 1월 하순까지 각각 46.0%에서 71.6%로, 43.8%에서 70.1%로 약 56%와 60% 증가하다가 이 후 감소하는 추세를 보였다.

후생감귤아속 및 잡종류의 전자공여효과도 일부 온주밀감을 제외하고 초생감귤아속과 같이 성숙이 진행됨에 따라 증가하다가 감소하는 경향을 보였다. 남감 20호, 클레멘틴, 스타치는 8월 하순에서 12월 하순까지 각각 55.5%에서 74.3%로, 28.9%에서 64.5%로, 64.5%에서 74.7%로 16%-123% 증가하였고, 세미놀, 청도온주, 세토까, 마코트는 8월 하순에서 1월 하순까지 각각 66.3%에서 75.6%로, 54.0%에서 67.4%로, 56.9%에서 74.7%로, 58.0%에서 72.2%로 증가 한 후 감소하는 추세를 보였으나, 한라봉은 수확시기별 차이가 거의 없었으며, 궁천조생, 일남 1호는 성숙이 진행함에 따라 감소하는 경향을 보였다. 품종에 따라 약간의 차이는 있었으나 감귤 분류별 전자공여 효과를 보면 후생감귤아속 및 잡종류 > 제주 재래종감귤 > 초생감귤아속 순이었다. Park 등(177)은 미숙과 과피의 전자공여효과는 47.8%로 보고하였는데 본 실험의 8월 하순 온주밀감들은 대부분 이보다 높은 결과를 나타내었다.

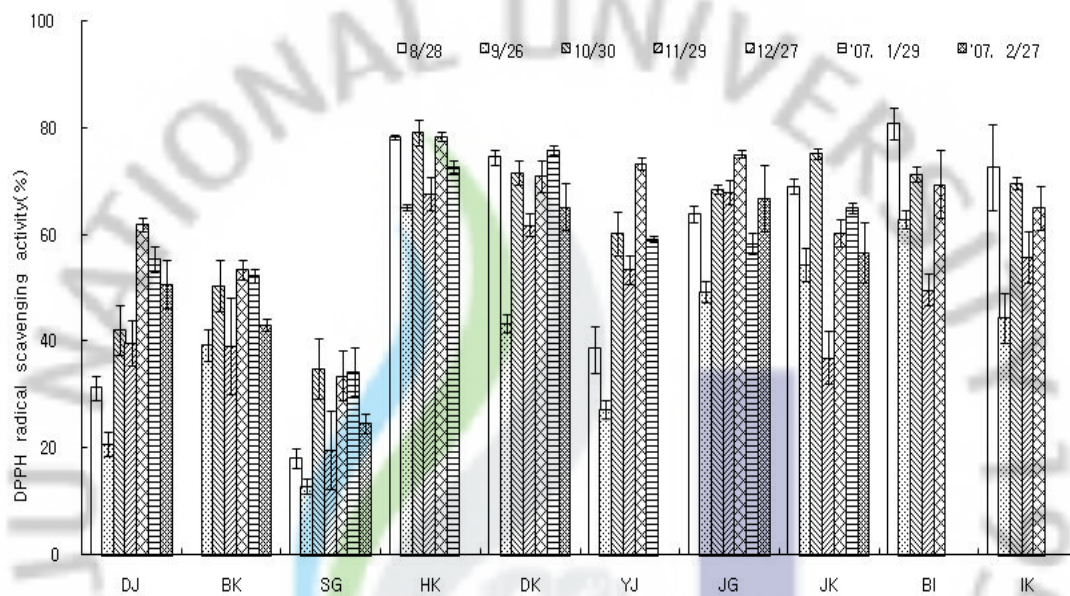


Fig. 21. Changes of DPPH radical scavenging activity from extracts of Jeju native citrus peels according to harvest date. The data represent the mean \pm SD of three determination.

DJ: Dangyooja, BK: Bungkyool, SG: Sadoogam, HK: Hongkyool, DK: Dongjungkyool, YJ: Yooja
 JG: Jigak, JK: Jinkyool, BI: Binkyool, IK: Inchangkyool.

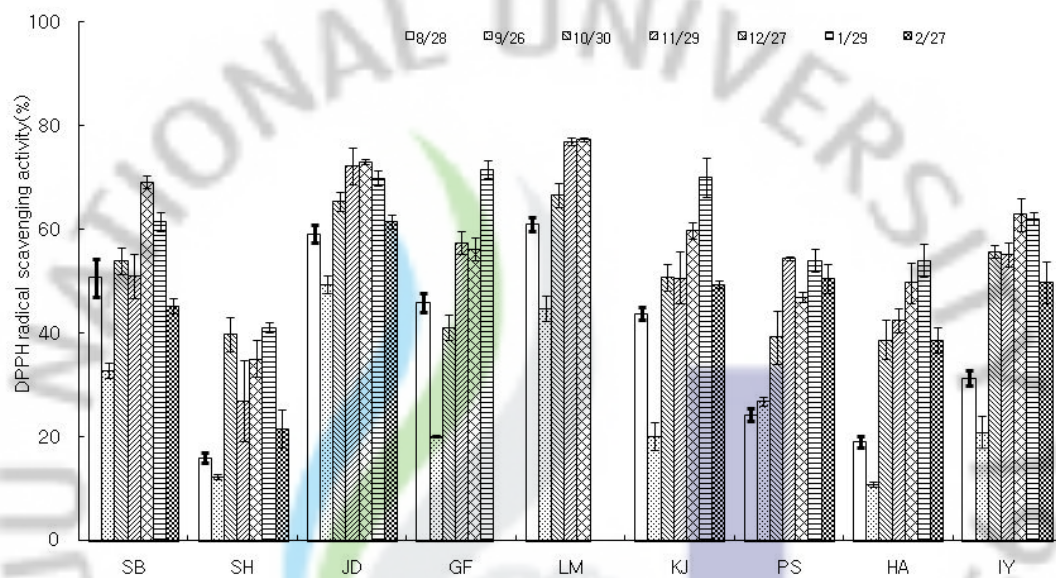


Fig. 22. Changes of DPPH radical scavenging activity from extracts of Archicetrus fruit peels according to harvest date. The data represent the mean±SD of three determination.

SB: Sambogam, SH: Singamha, JD: Jawdung, GF: Grapefruit, LM: Lemon, KJ: Kumkamja, PS: Palsak, HA: Hakyool, IY: Iyegam.

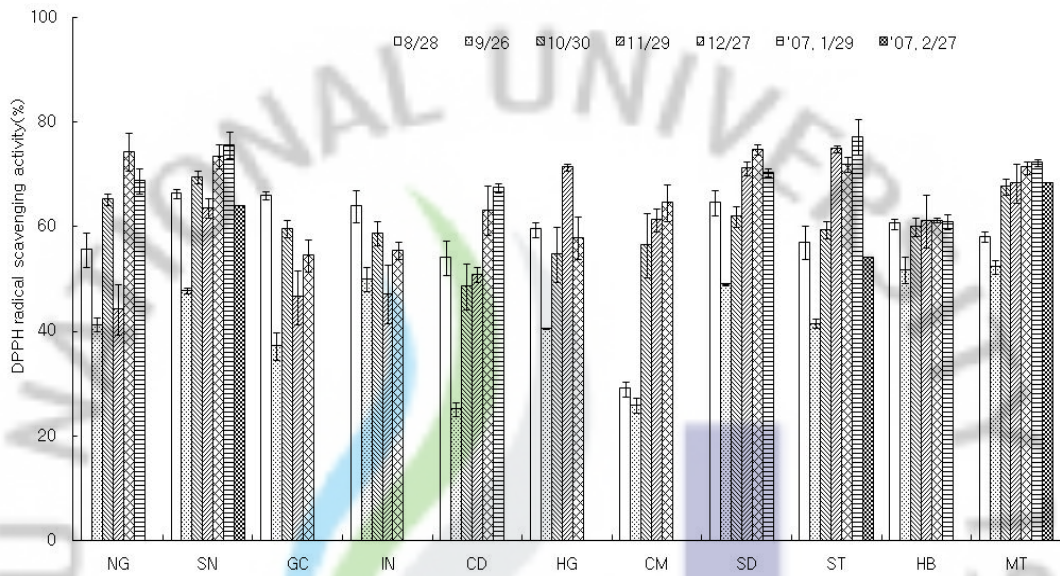


Fig. 23. Changes of DPPH radical scavenging activity from extract of Metacitrus and hybrid fruit peels according to harvest date. The data represent the mean±SD of three determination.

NG: Namgam-20, SN: Seminol, GC: Gungchun, IN: Illnam-1, CD: Chungdo, HG: Hungjin, CM: Clementine, SD: Sudachi, ST: Setoca, HB: Hallabong, MT: Murcott.

Table 17. Changes of correlation coefficients between ROS scavenging activities and total polyphenol contents in the peel of Jeju citrus fruits during maturation

r ¹⁾	Date	Total phenolics	DPPH	O ₂ • ⁻	H ₂ O ₂	•OH	NO
DPPH	8/28	0.40	1.00				
	9/26	0.71*	1.00				
	10/30	0.63*	1.00				
	11/29	0.75*	1.00				
	12/27	0.92***	1.00				
	1/29	0.83**	1.00				
	2/27	0.79*	1.00				
	O ₂ • ⁻	8/28	0.76*	0.52	1.00		
9/26		0.76*	0.64*	1.00			
10/30		0.60	0.40	1.00			
11/29		0.60	0.61	1.00			
12/27		0.30	0.50	1.00			
1/29		0.43	0.39	1.00			
2/27		0.60	0.77*	1.00			
H ₂ O ₂		8/28	0.05	-0.72*	-0.16	1.00	
	9/26	0.28	-0.33	-0.15	1.00		
	10/30	0.19	-0.43	-0.02	1.00		
	11/29	0.48	-0.17	0.29	1.00		
	12/27	0.31	-0.01	-0.34	1.00		
	1/29	0.55	0.12	0.38	1.00		
	2/27	0.50	0.04	0.13	1.00		
	•OH	8/28	0.43	-0.51	0.22	0.63	1.00
9/26		-0.01	-0.61	-0.19	0.65*	1.00	
10/30		-0.42	-0.70*	-0.42	0.30	1.00	
11/29		-0.37	-0.46	-0.30	0.04	1.00	
12/27		-0.49	-0.68*	-0.58	0.46	1.00	
1/29		0.21	-0.01	0.28	0.66*	1.00	
2/27		0.29	0.10	0.21	0.80*	1.00	
NO		8/28	-0.12	0.81*	0.10	-0.72*	-0.82*
	9/26	-0.07	0.59	0.15	-0.69*	-0.91***	1.00
	10/30	-0.06	0.59	-0.01	-0.81**	-0.63	1.00
	11/29	-0.01	0.32	-0.10	-0.50	-0.71*	1.00
	12/27	-0.11	0.18	0.28	-0.84**	-0.72*	1.00
	1/29	-0.39	-0.06	-0.38	-0.84**	-0.78*	1.00
	2/27	-0.38	-0.09	-0.30	-0.88**	-0.95***	1.00

¹⁾ Pearson correlation coefficient, * $P < 0.05$, ** $P < 0.005$, *** $P < 0.0005$.

(2) 감귤 잎(leaf)

수확시기별 감귤 잎 추출물의 항산화성 실험중의 하나로 전자공여능을 측정한 결과는 Fig. 24~26과 같다. 8월 하순부터 10월 하순에 채취한 제주재래종 감귤 잎은 과피에 비해 대부분 비교적 낮은 전자공여효과를 보였으나, 높은 총 폴리페놀 함량을 보였던 당유자, 병귤, 지각은 각각 51.4~72.6%, 51.8~75.7%, 60.9~69.0%로 다른 품종에 비해 높은 전자공여효과를 보였으며, 부위별 전자공여효과는 감귤과피, 감귤 잎 순이었다.

초생감귤아속 감귤의 경우에도 감귤 잎은 대부분의 품종에서 제주재래종과 같이 감귤과피에 비해 낮은 전자공여효과를 보였으나, 레몬이 62.7~73.7%의 효과를 보였고, 특히 이에감의 경우 9월과 10월 하순에는 59.4%와 74.2%로서 같은 시기의 감귤과피 20.9%와 55.8%보다 훨씬 높은 전자공여효과를 보여 감귤 잎도 이용가능성 있는 소재로서 기대가 된다.

후생감귤아속 및 잡종류는 감귤품종별 전자공여효과 차이가 큰 편이었다. 제주도에서 가장 많이 생산되고 있는 궁천조생과 흥진조생 잎의 전자공여효과에서 궁천조생은 11.2~39.1%로 비교적 낮았으나, 흥진조생은 9월 하순에서 10월 하순에 73.0%~83.1%의 높은 전자공여효과를 보였고, 일남1호는 69.5%~68.6%, 스타치가 74.9%~75.4%의 효과를 보였으나 세미놀, 청도온주는 40%이하의 낮은 효과를 나타내었다. Kang 등(161)은 8월~10월 미숙 온주밀감주스의 전자공여효과가 55.6~61.6%로 보고하였는데, 본 실험의 9월 하순에서 10월 하순까지 흥진조생, 일남1호의 잎은 이 보다 높은 전자공여효과를 보여 감귤과피, 과육과 더불어 감귤 잎도 항산화 활성 재료로 이용 가치가 있다고 생각된다.

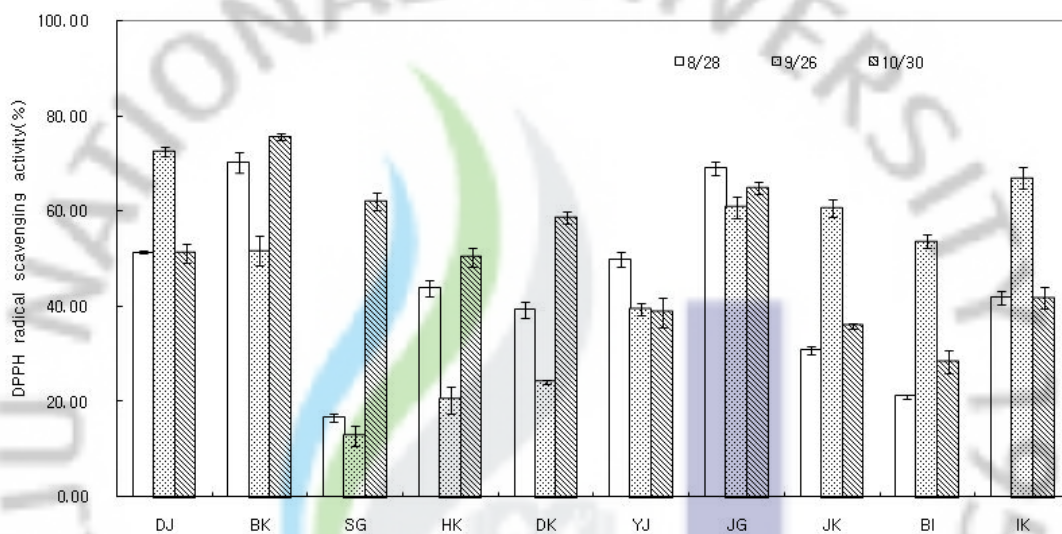


Fig. 24. Changes of DPPH radical scavenging activity from extracts of Jeju native citrus leaves according to harvest date. The data represent the mean \pm SD of three determination.

DJ: Dangyooja, BK: Bungkyool, SG: Sadoogam, HK: Hongkyool, DK: Dongjungkyool, YJ: Yooja
 JG: Jigak, JK: Jinkyool, BI: Binkyool, IK: Inchangkyool.

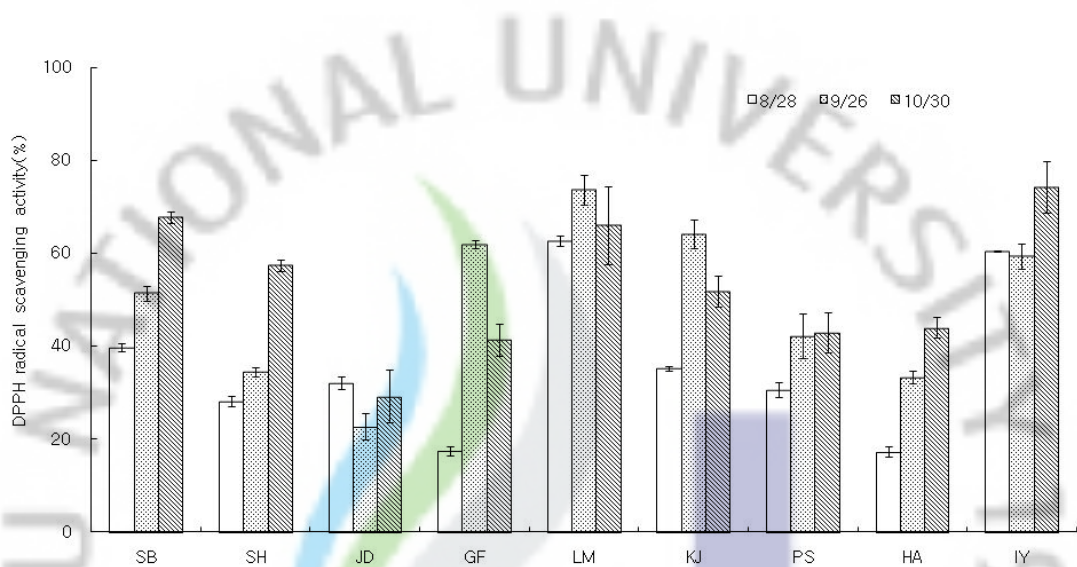


Fig. 25. Changes of DPPH radical scavenging activity from extracts of Archicitrus fruit leaves according to harvest date. The data represent the mean \pm SD of three determination.

SB: Sambogam, SH: Singamha, JD: Jawdung, GF: Grapefruit, LM: Lemon, KJ: Kumkamja, PS: Palsak, HA: Hakyool, IY: Iyegam.

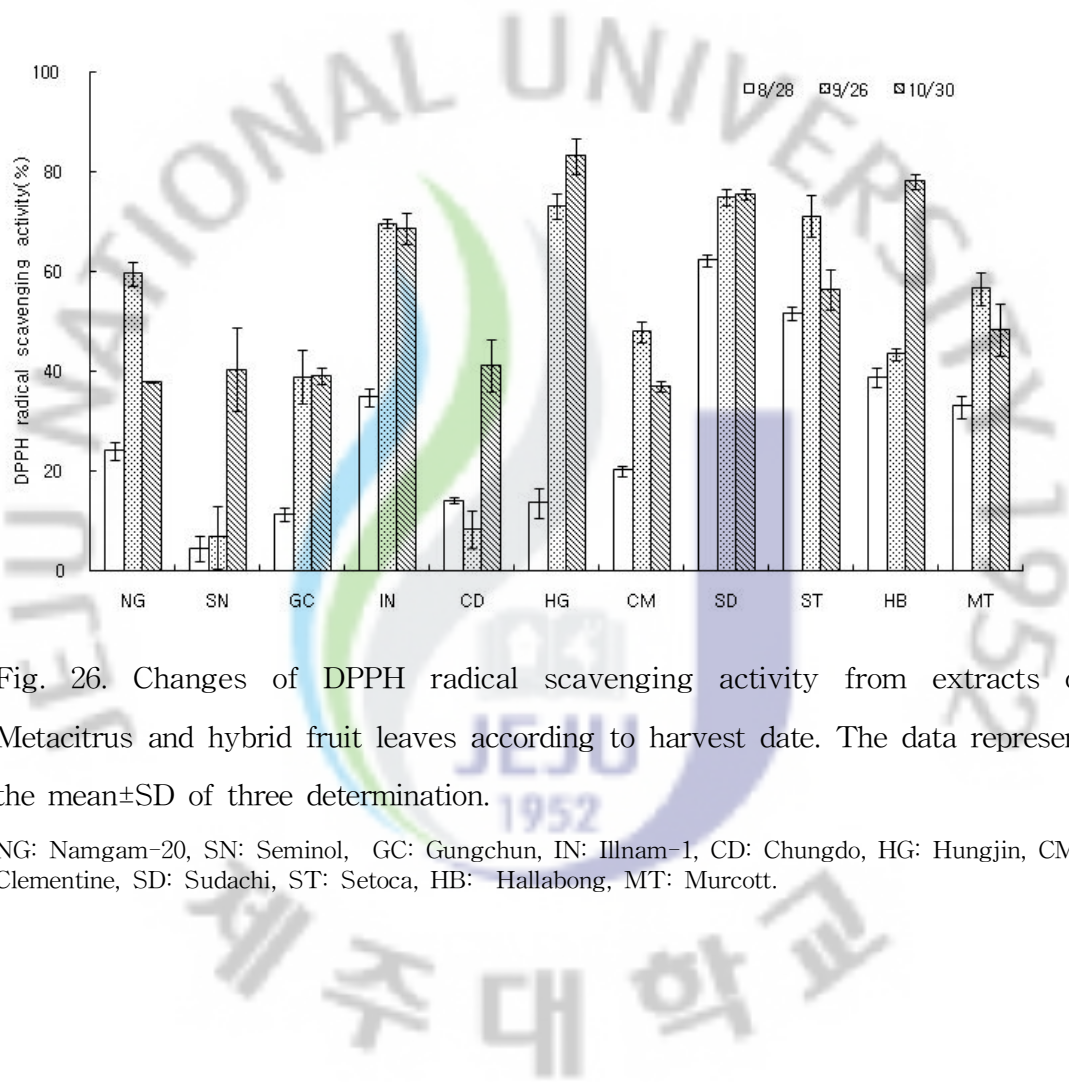


Fig. 26. Changes of DPPH radical scavenging activity from extracts of Metacitrus and hybrid fruit leaves according to harvest date. The data represent the mean±SD of three determination.

NG: Namgam-20, SN: Seminol, GC: Gungchun, IN: Illnam-1, CD: Chungdo, HG: Hungjin, CM: Clementine, SD: Sudachi, ST: Setoca, HB: Hallabong, MT: Murcott.

2) 아질산염 소거능

(1) 감귤과피

단백성 식품이나 의약품 및 잔류농약 등에 존재하는 2급, 3급 등의 아민류와 반응하여 니트로사민을 생성하는 아질산염은 채소류와 근채류 등에 많이 함유되어 있으며, 어떤 것은 2,000 ppm까지 검출된다고 보고되어 있다(178). 수확시기별 감귤과피의 아질산염 소거효과는 8월 하순에서 9월 하순 사이에 최고로 높았다가 그 이후 서서히 감소하는 경향을 보였으나 감소폭은 크지 않았다(Table 18~20). 제주재래종 감귤과피의 아질산염 소거효과에 대한 실험결과, Kang(119)이 보고한 결과와 같이 pH 감소에 따라 본 실험에서도 아질산 소거능이 우수한 것으로 나타났는데 즉, pH 1.2에서 가장 높았으며 pH 6.0에서는 거의 효과가 없었다. pH 1.2에서는 9월 하순 감귤과피에서 전체적으로 82.47~89.88%로 가장 높은 아질산염 소거효과를 나타냈으며 다음으로 8월 하순에 63.75~74.48%로 60% 이상의 아질산염 소거효과를 보였다. 10월 하순 이후 성숙됨에 따라 감소하나 그 변화폭은 크지 않았다. pH 3.0에서는 8월 하순 감귤에서 전체적으로 46.46~66.09%의 소거효과를 보인 후 성숙됨에 따라 감소하다가 1월 하순 시료에서 가장 높은 아질산염 소거효과를 나타내어 pH별로도 수확시기별 아질산염 소거효과의 변화 패턴이 다르게 나타내었다. 감귤품목별 효과를 보면 홍귤 60.84~89.88%, 감자 64.54~89.16%로서 가장 높은 소거활성을 보였으며, 소유자는 가장 낮은 소거활성을 나타내었다.

초생감귤아속의 감귤도 pH 1.2에서는 9월 하순 시료에서 80%이상의 높은 소거활성을 보였으며 다음으로 8월 하순 시료의 소거효과가 높았고 10월 하순과 1월 하순의 아질산염 소거효과는 유사하였다. pH 3.0에서는 대부분의 시료가 제주재래종 감귤과 마찬가지로 1월 하순에 55.33~60.66%로 가장 높은 아질산염 소거효과를 보였으며, 품목별로는 삼보감과 신감하가 가장 높았고 이에감과 그레이프후르츠가 가장 낮았다. 후생감귤아속 및 집종류의 경우도 재래감귤종이나 초생감귤아속과 같이 9월 시료에서 80% 이상의 높은 소거활성을 보였으며, pH별로도 pH 1.2에서 가장 높았다. 감귤 분류별 아질산염 소거효과는 품종에 따라 차이를 보였으나 제주재래종 감귤 > 후생감귤아속 > 초생감귤아속 순이었다.

일반적으로 아질산염 소거효과는 플라보노이드와 페놀성 화합물 등에 의해 크게 영향을 받는 것으로 보고(107)되고 있으나, 본 실험에서는 대부분의 품종들이

flavonoid와 총 폴리페놀 함량이 8월 하순에 가장 높았으나, pH 1.2조건에서 아질산염 소거효과는 9월 하순에 가장 높은 소거효과를 보여 이에 대한 추가적인 검토가 필요할 것으로 판단된다. Park 등(177)은 질산염은 아질산염이 되어 nitrosamine을 생성하므로 아질산염을 효과적으로 제거하여 분해시키는 것이 발암성을 줄일 수 있는 것으로 보고하고 있으며, Lee 등(115)은 아질산염 소거능이 pH 1.2부근에서 강하게 일어나는 것으로 보고되고 있다.



Table 18. Changes of nitrite scavenging abilities of Jeju native citrus peels at different pH

		(unit: %)						
Cultivars	pH	8/28	9/26	10/30	11/29	12/27	1/29	2/27
Gamja ¹⁾	pH 1.2	72.93±9.01 ²⁾	89.16±1.43	71.92±9.65	64.54±5.54	64.15±2.71	65.84±2.67	* ⁴⁾
	pH 3.0	64.69±2.46	53.02±3.80	53.10±7.52	53.71±3.73	48.20±3.12	67.96±6.36	*
	pH 6.0	7.63±0.22	- ³⁾	-	-	-	-	*
Dangyooja	pH 1.2	69.94±9.47	88.41±3.16	61.30±10.27	60.12±7.61	63.25±2.04	64.22±2.17	63.35±3.52
	pH 3.0	59.40±8.98	50.68±5.47	53.38±6.96	52.48±1.46	45.57±8.96	64.54±8.88	59.04±6.84
	pH 6.0	-	-	-	-	-	-	-
Bungkyool	pH 1.2	*	88.55±1.50	69.37±12.34	61.45±7.89	62.60±2.94	65.69±3.87	61.27±3.07
	pH 3.0	*	51.44±7.26	52.16±6.04	52.88±1.03	48.13±2.99	64.00±7.95	59.68±7.33
	pH 6.0	*	-	-	-	-	-	-
Sadoogam	pH 1.2	66.45±4.56	88.37±3.06	68.68±11.64	60.76±8.37	62.85±1.31	65.87±5.99	61.74±5.11
	pH 3.0	57.67±7.96	49.50±6.59	51.51±8.05	51.51±1.66	45.86±6.60	66.27±6.99	57.60±6.98
	pH 6.0	-	-	-	-	-	-	-
Punkyool	pH 1.2	73.11±5.81	88.95±1.93	71.27±11.28	62.78±7.47	66.31±2.83	67.10±3.42	61.45±4.44
	pH 3.0	60.58±1.60	52.70±6.82	52.02±8.89	52.45±2.06	44.82±0.76	62.99±8.04	52.52±9.36
	pH 6.0	11.95±1.94	-	-	-	-	-	-
Hongkyool	pH 1.2	72.61±5.38	89.88±1.75	70.30±11.66	60.84±6.26	62.60±4.59	68.14±3.74	*
	pH 3.0	66.09±4.67	53.64±3.06	52.38±5.61	55.18±3.14	42.15±6.39	61.38±7.78	*
	pH 6.0	7.06±0.71	** ⁵⁾	**	-	-	-	*
Dongjungkyool	pH 1.2	72.39±5.29	86.72±2.39	66.52±12.54	60.12±5.94	61.05±1.76	64.25±3.65	59.65±7.17
	pH 3.0	61.88±4.11	51.08±8.18	56.12±6.27	51.44±2.05	43.59±7.27	63.07±8.96	51.40±9.29
	pH 6.0	6.41±1.26	-	-	-	-	-	-
Dajunkum	pH 1.2	73.15±2.87	87.90±2.54	69.01±12.07	64.61±7.45	66.27±2.31	*	*
	pH 3.0	60.91±7.23	50.97±5.01	53.10±5.47	53.31±0.76	50.40±3.96	*	*
	pH 6.0	**	-	**	**	**	*	*
Yooja	pH 1.2	71.74±4.31	88.30±1.73	69.29±11.07	62.02±6.32	69.01±1.50	67.28±5.14	*
	pH 3.0	59.07±7.82	48.70±5.76	54.97±6.76	54.28±0.80	51.84±2.11	64.90±7.37	*
	pH 6.0	7.96±0.17	-	**	**	**	**	*
Jigak	pH 1.2	71.63±2.75	87.80±1.38	67.64±10.93	60.19±10.02	63.14±0.77	66.56±3.59	58.89±4.87
	pH 3.0	63.17±8.32	46.65±8.44	54.39±7.54	51.33±2.88	46.18±2.87	63.64±8.06	54.00±5.59
	pH 6.0	**	-	-	-	-	-	-
Jinkyool	pH 1.2	74.41±1.96	88.37±0.55	69.87±13.84	59.97±7.93	62.35±2.12	65.69±4.23	57.49±2.29
	pH 3.0	62.20±9.14	49.57±3.85	51.08±2.79	48.20±2.05	42.98±5.16	62.49±8.96	50.50±6.49
	pH 6.0	11.30±1.10	-	-	-	-	-	-
Binkyool	pH 1.2	74.48±10.80	86.39±2.64	70.12±9.74	57.85±6.87	57.63±3.52	65.95±3.37	59.25±3.07
	pH 3.0	57.45±5.70	52.27±6.05	50.58±6.14	48.42±5.70	46.98±4.60	62.38±7.66	52.99±7.04
	pH 6.0	13.71±1.54	-	-	-	-	-	-
Inchangkyool	pH 1.2	70.70±2.79	85.06±2.65	61.92±13.71	57.02±8.63	60.66±4.43	64.87±4.27	58.03±4.46
	pH 3.0	52.16±9.27	45.68±4.97	48.67±6.53	45.97±0.97	39.09±5.76	59.43±9.07	53.60±5.20
	pH 6.0	**	-	-	-	-	-	-
Soyooja	pH 1.2	63.75±4.61	82.47±2.97	58.64±10.69	53.82±5.19	59.40±3.09	*	*
	pH 3.0	45.46±5.45	37.63±7.41	43.52±5.09	38.88±6.72	38.41±5.83	*	*
	pH 6.0	**	**	**	**	**	*	*

¹⁾Korean name.

²⁾The data represent the mean±SD of three determination.

³⁾Not detected. ⁴⁾No examined.

⁵⁾Nitrite scavenging ability < 5%.

Table 19. Changes of nitrite scavenging abilities of Archicitrus fruit peels at different pH

(unit: %)

Cultivars	pH	8/28	9/26	10/30	11/29	12/27	1/29	2/27
Sambogam ¹⁾	pH 1.2	68.83±1.99 ²⁾	83.44±2.90	65.59±12.98	56.98±6.47	60.62±4.05	61.16±4.43	60.55±6.37
	pH 3.0	51.40±7.61	44.42±4.94	49.46±7.15	49.71±2.92	44.13±3.67	60.66±8.13	50.07±7.83
	pH 6.0	* ⁵⁾	- ³⁾	-	-	-	**	**
Singamha	pH 1.2	75.52±8.22	84.99±2.57	61.45±13.40	55.51±7.74	55.22±3.77	59.47±2.78	57.06±1.81
	pH 3.0	51.08±8.48	44.24±4.94	42.04±5.19	45.64±3.64	39.49±1.47	59.32±9.49	52.23±6.49
	pH 6.0	-	-	-	-	-	-	-
Jawdung	pH 1.2	70.95±9.39	84.20±2.25	67.28±13.51	56.70±7.00	59.07±3.89	62.49±2.60	55.26±2.72
	pH 3.0	55.83±8.24	46.04±3.13	49.86±6.27	46.65±2.12	42.98±2.84	59.79±8.42	50.29±7.30
	pH 6.0	-	-	-	-	**	**	-
grapefruit	pH 1.2	67.96±3.80	81.50±3.92	58.03±12.51	54.46±5.51	53.85±1.51	62.28±2.61	* ⁴⁾
	pH 3.0	46.87±8.04	41.86±5.33	45.43±5.94	42.51±1.81	38.77±3.24	55.90±9.33	*
	pH 6.0	-	-	-	-	-	-	*
lemon	pH 1.2	68.54±8.40	82.90±2.67	61.84±11.62	56.73±5.58	58.64±2.11	*	*
	pH 3.0	48.38±8.65	42.15±2.68	47.52±7.22	42.76±1.23	43.77±1.96	*	*
	pH 6.0	-	-	-	-	-	*	*
Kumkamja	pH 1.2	63.43±7.88	82.87±1.75	59.40±10.67	53.42±8.11	56.52±1.38	64.83±0.65	54.79±6.06
	pH 3.0	51.62±8.92	39.34±5.44	47.91±4.47	43.05±1.85	36.50±9.06	56.34±10.27	48.02±5.51
	pH 6.0	-	-	-	-	-	-	-
Palsak	pH 1.2	60.26±2.97	81.07±3.83	57.70±10.37	54.50±7.84	55.18±3.01	57.67±2.16	54.82±7.25
	pH 3.0	47.73±8.07	39.52±3.95	45.64±5.52	42.76±2.21	37.29±3.67	56.59±7.12	46.72±7.37
	pH 6.0	-	-	-	-	-	-	-
Hakyool	pH 1.2	61.34±3.56	82.11±3.51	59.68±10.25	53.64±6.47	55.76±0.88	61.05±1.62	54.82±8.81
	pH 3.0	43.30±8.65	39.99±8.16	43.99±3.50	43.12±1.96	41.14±3.04	56.52±6.90	47.26±5.87
	pH 6.0	-	-	-	-	-	-	-
Hongpalsak	pH 1.2	62.35±1.00	80.35±5.77	59.97±9.97	53.71±7.34	54.75±2.83	59.86±1.73	56.08±6.05
	pH 3.0	48.27±8.95	42.30±3.25	48.27±5.82	42.26±1.25	40.39±3.71	57.85±9.05	48.27±7.49
	pH 6.0	-	-	-	-	-	-	-
Iyegam	pH 1.2	58.68±6.87	80.49±3.12	61.63±13.50	55.36±3.59	56.70±1.04	62.17±2.33	56.34±6.24
	pH 3.0	48.38±8.57	37.72±4.56	45.36±4.77	41.76±3.51	40.50±2.83	55.33±7.90	47.19±9.58
	pH 6.0	**	-	-	**	-	**	**

¹⁾Korean name.

²⁾The data represent the mean±SD of three determination.

³⁾Not detected. ⁴⁾No examined.

⁵⁾Nitrite scavenging ability < 5%.

Table 20. Changes of nitrite scavenging abilities of Metacitrus and hybrid fruit peels at different pH

(unit: %)

Cultivars	pH	8/28	9/26	10/30	11/29	12/27	1/29	2/27
Namgam-20 ¹⁾	pH 1.2	72.82±4.00 ²⁾	84.81±2.93	63.79±8.82	54.72±5.67	58.78±2.10	61.77±3.31	* ⁴⁾
	pH 3.0	55.40±9.14	47.55±4.76	51.91±9.85	44.89±3.74	38.91±3.10	59.68±7.84	*
	pH 6.0	10.62±1.38	- ³⁾	-	-	-	-	*
Seminol	pH 1.2	70.41±6.86	84.23±2.60	66.56±8.93	58.68±5.33	63.21±1.78	65.19±4.96	61.56±3.78
	pH 3.0	59.40±9.67	45.43±6.66	48.27±4.49	46.18±2.44	39.49±5.41	60.08±8.53	54.18±7.52
	pH 6.0	8.86±1.86	-	-	-	-	-	-
Gungchun	pH 1.2	72.50±4.61	83.15±3.23	66.81±9.89	54.18±5.36	59.97±1.90	*	*
	pH 3.0	55.51±9.45	47.48±6.56	50.43±7.58	46.04±2.37	40.71±4.88	*	*
	pH 6.0	6.08±0.84	-	-	-	-	*	*
Illnam-1	pH 1.2	72.57±10.33	84.92±4.72	61.27±9.80	58.71±3.99	61.52±4.39	*	*
	pH 3.0	54.00±8.98	46.80±2.28	49.53±7.12	45.79±1.19	41.25±4.56	*	*
	pH 6.0	8.35±0.56	-	-	-	-	*	*
Chungdo	pH 1.2	62.74±4.76	81.61±3.57	62.92±10.72	57.60±2.11	57.06±3.49	60.62±3.15	*
	pH 3.0	53.56±9.19	39.45±6.65	48.92±5.06	43.77±0.66	39.02±3.19	58.03±8.45	*
	pH 6.0	-	-	-	-	-	-	*
Halla	pH 1.2	64.22±4.96	81.53±4.44	60.80±9.05	53.82±6.96	55.26±3.46	*	*
	pH 3.0	51.40±9.04	41.50±3.62	46.44±8.95	44.71±0.82	37.62±5.51	*	*
	pH 6.0	* ⁵⁾	-	-	-	-	*	*
Hungjin	pH 1.2	66.13±5.99	82.97±3.27	61.23±9.91	52.52±4.48	53.46±1.04	*	*
	pH 3.0	47.73±7.41	42.62±5.13	46.62±7.95	42.94±0.49	36.86±2.82	*	*
	pH 6.0	-	**	-	-	-	*	*
Clementine	pH 1.2	65.77±3.18	82.11±3.56	60.33±9.12	60.15±8.86	55.62±0.75	*	*
	pH 3.0	49.68±8.59	38.23±6.06	44.64±2.22	42.55±1.03	36.50±3.78	*	*
	pH 6.0	-	-	-	-	-	*	*
Sudachi	pH 1.2	67.28±9.39	81.64±3.37	66.85±10.88	57.09±5.02	61.20±1.62	64.04±1.14	*
	pH 3.0	54.86±8.33	39.63±5.52	48.31±3.96	46.00±3.10	36.36±6.11	58.35±5.53	*
	pH 6.0	5.65±0.56	-	5.98±0.59	**	**	-	*
Setoca	pH 1.2	59.86±8.49	82.58±2.65	62.53±9.44	52.95±6.68	53.06±1.18	63.79±4.97	55.87±8.05
	pH 3.0	48.92±7.28	46.26±6.85	49.60±7.41	42.73±1.49	38.08±2.89	59.22±9.20	46.18±7.45
	pH 6.0	-	5.22±0.68	**	-	-	-	-
Chunggyeon	pH 1.2	66.85±6.55	81.35±2.43	61.12±9.73	54.82±5.67	55.94±2.35	63.61±5.33	55.40±7.54
	pH 3.0	51.30±8.20	39.70±3.69	44.56±4.99	43.56±0.27	38.88±1.40	56.59±7.06	45.90±7.15
	pH 6.0	-	-	-	-	-	-	-
Hallabong	pH 1.2	60.58±9.47	83.19±1.85	61.41±9.60	53.31±5.57	60.04±3.09	61.70±0.49	*
	pH 3.0	54.00±9.02	41.79±3.68	45.36±3.01	42.26±1.00	40.03±4.93	52.56±6.07	*
	pH 6.0	-	-	-	-	-	-	*
Murcott	pH 1.2	71.35±4.20	84.70±1.82	66.38±9.64	56.05±7.54	60.04±1.31	62.31±1.23	58.82±4.86
	pH 3.0	54.21±9.42	48.27±4.27	52.05±7.83	45.82±2.25	41.25±7.54	64.85±2.83	53.31±7.18
	pH 6.0	13.43±1.18	-	-	-	-	-	-

¹⁾Korean name.

²⁾The data represent the mean±SD of three determination.

³⁾Not detected. ⁴⁾No examined.

⁵⁾Nitrite scavenging ability < 5%.

(2) 감귤 잎(leaf)

수확시기별 감귤 잎의 아질산염 소거효과는 감귤과피와 같이 pH 1.2에서 9월 하순에 가장 높은 소거효과를 나타내었다(Table 21~23). 제주재래종 감귤, 초생감귤아속 감귤, 후생감귤아속 및 잡종 감귤 잎의 아질산염 소거효과는 9월 하순에 각각 81.57~85.53%(소유자 제외), 72.57~82.07%, 70.88~81.68%를 나타내었으며, 제주재래종 감귤 잎이 가장 높은 소거효과를 보였고, 초생감귤아속 감귤과 후생감귤아속 및 잡종 감귤 잎의 소거효과는 유사하였다. 9월 하순에 아질산염 소거효과가 가장 높은 것은 감귤 잎의 총 폴리페놀 함량이 대부분 9월 하순에 가장 높은 것과 상관관계가 있는 것으로 판단된다. pH 3.0에서는 8월 하순 제주재래종 감귤, 초생감귤아속, 후생감귤아속 및 잡종 감귤 잎에서 각각 48.92~69.98%, 44.49~59.13%, 47.41~63.71%로 가장 높은 아질산염 소거효과를 나타내었고, 9월 하순에 가장 낮은 소거효과를 보여 pH 1.2와는 다른 경향을 보였으며, pH 6.0에서는 거의 대부분 아질산염 소거효과가 없었다.

감귤 품종별로는 재래종 감귤에서 홍귤, 진귤의 소거효과가 가장 높았고, 감귤과피와 마찬가지로 소유자가 가장 낮은 소거효과를 나타냈으며, 초생감귤아속 감귤 잎은 레몬이 가장 높았고, 하귤이 가장 낮은 소거효과를 나타내었다. 본 실험의 결과는 Kim 등(179)이 솔잎추출물에서 pH 3.0 이하에서 90% 이상의 높은 분해능을 보인 보고보다는 낮았으나, Lee 등(110)이 보고한 영지버섯 diethylether 추출물 및 표고버섯의 부탄올 추출물의 아질산염 소거작용이 63.34% 및 68.23% 보다는 pH 1.2에서 모든 시료가 높은 아질산염 소거효과를 보여 감귤 잎도 nitro-samine의 생성을 효과적으로 억제할 것으로 생각된다.

Table 21. Changes of nitrite scavenging abilities of Jeju native citrus leaves at different pH (unit: %)

Cultivars	pH	8/28	9/26	10/30
Gamja ¹⁾	pH 1.2	77.25±11.62 ²⁾	83.59±7.08	65.87±1.92
	pH 3.0	63.98±5.42	48.16±8.79	57.02±2.99
	pH 6.0	* ⁴⁾	- ³⁾	-
Dangyooja	pH 1.2	75.13±12.32	84.81±7.55	63.07±4.59
	pH 3.0	66.90±8.02	48.34±4.99	53.60±5.94
	pH 6.0	-	-	-
Bungkyool	pH 1.2	77.29±8.88	82.61±8.59	63.39±4.49
	pH 3.0	69.98±13.44	46.11±9.81	54.64±1.43
	pH 6.0	-	-	-
Sadoogam	pH 1.2	75.56±12.88	84.20±8.85	57.63±4.54
	pH 3.0	66.63±12.98	49.10±9.67	55.76±4.08
	pH 6.0	-	-	-
Punkyool	pH 1.2	78.15±13.74	82.83±7.43	61.56±3.78
	pH 3.0	60.26±13.29	42.91±8.35	51.19±4.51
	pH 6.0	-	-	-
Hongkyool	pH 1.2	82.11±12.84	85.53±7.16	64.36±3.35
	pH 3.0	61.45±6.41	40.10±6.75	54.54±5.81
	pH 6.0	*	-	-
Dongjungkyool	pH 1.2	77.11±13.57	84.52±6.95	59.76±3.60
	pH 3.0	62.53±9.62	43.74±7.63	52.63±4.69
	pH 6.0	*	-	-
Dajunkum	pH 1.2	77.36±12.96	82.97±9.41	61.59±3.81
	pH 3.0	63.28±9.32	40.68±8.81	49.46±4.51
	pH 6.0	-	-	-
Yooja	pH 1.2	76.71±12.52	82.79±7.64	59.72±3.88
	pH 3.0	61.39±5.42	43.66±10.47	45.90±2.88
	pH 6.0	-	-	-
Jigak	pH 1.2	75.88±12.80	81.57±9.32	62.10±3.53
	pH 3.0	62.26±6.95	48.49±9.65	55.69±5.45
	pH 6.0	-	-	-
Jinkyool	pH 1.2	79.34±11.59	84.70±6.10	66.77±3.30
	pH 3.0	65.12±8.86	43.99±8.26	52.95±4.37
	pH 6.0	10.15±0.29	-	-
Binkyool	pH 1.2	76.17±12.39	83.08±7.33	62.06±3.99
	pH 3.0	61.61±13.52	47.37±6.16	52.66±8.34
	pH 6.0	-	-	-
Inchangkyool	pH 1.2	71.89±14.28	83.55±7.42	55.90±2.35
	pH 3.0	60.48±10.39	46.72±2.16	48.74±3.97
	pH 6.0	-	-	-
Soyooja	pH 1.2	74.15±14.95	74.41±10.18	59.00±1.57
	pH 3.0	48.92±0.15	32.76±8.67	43.88±1.62
	pH 6.0	-	-	-

¹⁾Korean name.

²⁾The data represent the mean±SD of three determination.

³⁾Not detected. ⁴⁾Nitrite scavenging ability < 5%.

Table 22. Changes of nitrite scavenging abilities of Archicitrus fruit leaves at different pH

(unit: %)

Cultivars	pH	8/28	9/26	10/30
Sambogam ¹⁾	pH 1.2	72.89±10.93 ²⁾	79.91±7.56	54.86±4.00
	pH 3.0	58.37±5.88	34.49±7.27	47.95±3.55
	pH 6.0	- ³⁾	-	-
Singamha	pH 1.2	70.91±10.47	77.61±9.72	52.52±4.86
	pH 3.0	57.83±7.56	33.05±3.30	45.39±8.17
	pH 6.0	-	-	-
Jawdung	pH 1.2	72.53±10.98	78.65±9.71	52.99±4.16
	pH 3.0	55.45±3.59	48.52±8.16	49.21±7.56
	pH 6.0	-	-	-
grapefruit	pH 1.2	69.44±10.61	74.95±10.65	50.47±2.84
	pH 3.0	56.64±3.74	30.06±6.94	44.56±6.22
	pH 6.0	-	-	-
lemon	pH 1.2	78.76±10.53	82.07±8.59	59.65±2.66
	pH 3.0	59.13±10.16	41.47±5.95	47.70±6.82
	pH 6.0	-	-	-
Kumkamja	pH 1.2	73.18±10.98	72.93±10.34	54.54±4.55
	pH 3.0	56.16±5.35	40.21±5.37	44.89±4.16
	pH 6.0	-	-	-
Palsak	pH 1.2	68.18±10.39	72.86±10.22	49.75±1.00
	pH 3.0	44.49±0.31	39.45±5.90	42.26±1.97
	pH 6.0	-	-	-
Hakyool	pH 1.2	67.82±10.92	73.83±11.30	49.03±1.14
	pH 3.0	47.19±3.82	28.80±9.85	37.26±7.71
	pH 6.0	-	-	-
Hongpalsak	pH 1.2	68.25±8.41	74.69±8.31	55.04±1.28
	pH 3.0	57.56±7.84	42.19±6.08	46.69±4.00
	pH 6.0	-	-	-
Iyegam	pH 1.2	69.58±10.56	72.57±10.41	50.86±1.59
	pH 3.0	48.81±0.31	37.22±5.90	44.13±4.21
	pH 6.0	-	-	-

¹⁾Korean name.

²⁾The data represent the mean±SD of three determination.

³⁾Not detected.

Table 23. Changes of nitrite scavenging abilities of Metacitrus and hybrid fruit leaves at different pH (unit: %)

Cultivars	pH	8/28	9/26	10/30
Namgam-20 ¹⁾	pH 1.2	74.51±9.43 ²⁾	77.54±9.41	56.30±4.43
	pH 3.0	63.71±9.62	42.73±6.94	48.16±2.88
	pH 6.0	- ³⁾	-	-
Seminol	pH 1.2	71.09±9.58	78.26±9.75	52.92±2.94
	pH 3.0	60.37±9.76	34.27±3.72	48.20±6.00
	pH 6.0	-	-	-
Gungchun	pH 1.2	74.77±9.46	76.46±8.99	57.31±2.18
	pH 3.0	61.88±9.69	33.55±5.44	47.16±4.27
	pH 6.0	-	-	-
Illnam-1	pH 1.2	68.90±9.27	81.68±7.01	55.51±5.39
	pH 3.0	60.53±8.00	47.01±6.45	50.83±5.11
	pH 6.0	-	-	-
Chungdo	pH 1.2	70.30±8.76	74.91±8.21	53.53±2.00
	pH 3.0	61.83±8.76	35.93±4.55	47.12±3.21
	pH 6.0	-	-	-
Halla	pH 1.2	70.41±8.21	76.60±9.64	52.88±1.94
	pH 3.0	55.83±7.39	36.18±4.86	45.50±2.03
	pH 6.0	-	-	-
Hungjin	pH 1.2	68.57±8.20	74.95±9.27	52.63±2.43
	pH 3.0	59.13±6.64	31.82±4.19	46.36±3.07
	pH 6.0	-	-	-
Clementine	pH 1.2	70.52±8.91	74.08±8.43	51.44±1.47
	pH 3.0	47.41±1.83	37.98±5.93	43.70±2.59
	pH 6.0	-	-	-
Sudachi	pH 1.2	67.28±8.04	70.88±9.10	52.84±1.39
	pH 3.0	49.73±1.91	37.62±4.96	45.18±1.84
	pH 6.0	-	-	-
Setoca	pH 1.2	72.25±8.05	79.23±7.36	53.17±2.78
	pH 3.0	58.10±7.06	42.91±4.54	49.06±2.60
	pH 6.0	-	-	-
Chunggyeon	pH 1.2	69.37±8.17	78.04±9.40	56.95±6.49
	pH 3.0	55.99±6.19	41.61±4.29	50.43±4.10
	pH 6.0	-	-	-
Hallabong	pH 1.2	69.19±8.16	77.25±8.64	54.39±2.04
	pH 3.0	52.00±1.15	43.09±6.10	50.94±6.94
	pH 6.0	-	-	-
Murcott	pH 1.2	77.18±8.49	80.27±8.92	60.48±3.25
	pH 3.0	62.42±9.77	39.49±4.75	51.66±6.49
	pH 6.0	6.84±0.84	-	-

¹⁾Korean name.

²⁾The data represent the mean±SD of three determination.

³⁾Not detected.

3) Superoxide anion radical 소거활성

정상적인 산화적 인산화의 과정 동안 소모되는 전체 산소의 0.4-4% 정도는 free radical 또는 superoxide($O_2 \bullet^-$)로 전환되며 생성된 superoxide는 다른 ROS로 전환되어 직접적 또는 간접적으로 세포손상을 유발하는 것으로 알려져 있다. 정상적으로는 superoxide는 내인성 항산화 방어기전에서 superoxide dismutase (SOD)에 의해 빠르게 과산화수소(H_2O_2)로 전환된다. 그러나 이 내인성 항산화 방어체계가 세포내 산화 환원 균형을 유지하는데 문제가 생길 경우 결과적으로 산화스트레스가 일어나게 되며 이 산화스트레스는 직접적으로 세포 내 거대분자의 손상을 일으키거나 세포손상을 일으키는데 중요한 역할을 한다(180).

수확시기별 감귤과피의 superoxide anion radical 소거활성을 측정한 결과 (Table 24~26), 제주재래종 감귤중에는 홍귤과 지각이 가장 높은 활성을 나타내었다. 홍귤은 8월 하순에 66.7%이었다가, 9월 하순에 67.0%로 소량 증가하였으나, 수확시기가 늦어질 수록 감소하여 1월 하순에 함량이 48.4%로 8월 하순 대비 27.4% 감소하였다. 지각은 8월 하순에 62.6% 이었다가 1월 하순에 44.2%로 29.4% 감소하였으나, 진귤을 포함한 나머지 품종들은 소량 감소하거나 수확시기별 차이가 거의 없는 것으로 조사되었다. 당유자, 홍귤, 인창귤은 수확시기에 관계없이 모든 시료에서 50% 내외의 높은 활성을 나타내었으나, 사두감은 35% 내외의 가장 낮은 활성을 보였다.

초생감귤아속 감귤은 성숙이 진행함에 따라 불규칙적으로 등락을 반복하나 변화폭은 크지 않아 삼보감, 신감하, 좌등, 하귤이 8월 하순에서 2월 하순까지 각각 41.6%에서 44.4%로, 52.6%에서 41.3%로, 62.1%에서 54.7%로, 33.0%에서 35.5%를 나타내었다. 후생감귤아속 중 제주도에서 가장 많이 재배되고 있는 궁천조생과 홍진조생은 8월 하순에 62.4%와 61.5%의 superoxide anion radical 소거활성을 보이다가 성숙이 될수록 감소는 하나 변화폭은 크지 않았다.

한국약용식물의 총 폴리페놀 함량과 superoxide 소거 활성과 상관관계를 분석한 결과, 상관계수가 0.8111로 높은 것으로 보고(181)하였는데, 본 실험에서도 감귤과피의 수확시기별 총 폴리페놀 함량 변화에 따른 superoxide 소거활성 변화가 비슷하게 나타나 높은 상관관계가 있었다. 특히 높은 총 폴리페놀 함량을 보인 홍귤과 지각에서 가장 높은 superoxide 소거활성을 보여 총 폴리페놀 함량과

superoxide 소거활성의 상관관계가 매우 높음을 알 수 있었다. Shin 등(182)은 유자, 온주밀감 과피의 에탄올추출물 100 ppm 첨가 시 33.9%, 29.1%의 소거능을 보고하였는데 이보다는 대부분의 감귤종이 높은 소거 활성을 나타내었고, 열수추출물의 소거활성 유자 43.2%, 온주감귤 35.9%에 비하면 사두감, 동정귤, 빈귤, 하귤, 세미놀을 제외한 감귤들이 이 보다는 높은 소거활성을 보였다. 특히 홍귤의 8월 하순에서 9월 하순의 superoxide 소거능은 Chung과 Kim(183)이 13종의 허브추출물의 superoxide 소거능을 측정한 결과의 eucalyptus(84.9%), mate(90.0%), peppermint(78.8%)보다는 낮은 활성을 보였지만 elder flower, liquorice(감초)보다는 높은 활성을 나타내었다.



Table 24. Changes of superoxide anion radical scavenging activity in the peel of Jeju native citrus fruits during maturation

(unit: %)

Section	Harvest date						
	8/28	9/29	10/30	11/29	12/27	1/27	2/27
Gamja ¹⁾	43.9±1.2 ²⁾	50.9±5.3 ^d	40.1±0.8 ^g	40.7±3.1 ^g	51.3±2.2 ^d	38.9±3.1 ^g	-
Dangyooja	52.5±0.6 ^d	50.2±1.3 ^d	57.1±0.6 ^c	52.4±1.9 ^d	51.5±1.3 ^d	51.8±2.8 ^d	52.1±1.4 ^d
Bungkyool	- ³⁾	53.6±1.6 ^d	52.3±1.7 ^d	48.4±0.5 ^e	51.6±1.1 ^d	37.5±2.4 ^h	48.9±0.5 ^c
Sadoogam	36.9±0.6 ^h	38.2±3.9 ^g	34.1±2.5 ^h	35.3±0.8 ^h	35.5±0.5 ^h	29.4±0.3 ⁱ	41.0±0.3 ^g
Hongkyool	66.7±3.3 ^a	67.0±1.1 ^a	58.6±1.1 ^c	53.8±1.1 ^d	57.2±2.0 ^c	48.4±1.9 ^e	-
Dongjungkyool	43.7±0.6 ^f	46.2±1.9 ^e	42.3±1.6 ^f	45.0±4.0 ^f	47.0±0.8 ^e	26.0±2.2 ^j	51.4±1.9 ^d
Jigak	62.6±1.9 ^b	60.0±0.5 ^b	57.9±1.9 ^c	56.8±0.8 ^c	50.8±1.9 ^d	44.2±0.2 ^f	52.0±1.0 ^d
Jinkyool	53.6±1.6 ^d	55.2±1.6 ^c	52.3±1.9 ^d	45.9±1.6 ^e	50.0±1.1 ^{de}	48.4±1.1 ^e	48.6±2.0 ^e
Binkyool	49.1±0.3 ^c	48.6±1.4 ^e	48.0±1.7 ^e	35.3±1.6 ^h	39.3±4.6 ^h	31.7±1.6 ⁱ	52.9±0.8 ^d
Inchangkyool	57.4±0.8 ^c	53.9±0.6 ^d	49.1±2.2 ^e	50.5±2.2 ^d	57.2±0.3 ^c	51.4±1.6 ^d	44.4±1.1 ^f

¹⁾Korean name. ²⁾Means with the same letters are not significantly different ($p < 0.05$), as determined Duncan's multiple range test, $n=3$. The tested concentration was 0.6 mg/mL.

³⁾No examined.

Table 25. Changes of superoxide anion radical scavenging activity in the peel of Archicitrus fruits during maturation

(unit: %)

Section	Harvest date						
	8/28	9/29	10/30	11/29	12/27	1/27	2/27
Sambogam ¹⁾	41.6±3.1 ^{ab2)}	34.8±0.3 ^{ab}	34.8±2.8 ^{ab}	39.4±2.5 ^{ab}	41.0±0.3 ^{ab}	27.4±2.2 ^{ab}	44.4±1.1 ^a
Singamha	52.6±1.4 ^a	49.6±2.0 ^a	52.7±1.8 ^a	42.5±3.0 ^{ab}	47.5±4.2 ^a	37.4±1.9 ^{ab}	41.3±1.1 ^{ab}
Jawdung	62.1±1.5 ^a	56.2±3.3 ^a	56.4±2.1 ^a	45.5±2.0 ^a	32.2±1.3 ^{ab}	54.4±1.2 ^a	54.7±2.0 ^a
Grapefruit	50.0±1.4 ^a	47.7±1.0 ^a	48.1±2.3 ^a	39.2±1.4 ^{ab}	57.1±0.9 ^a	45.7±1.1 ^a	- ³⁾
Hakyool	33.0±2.2 ^{ab}	33.5±2.2 ^{ab}	26.7±2.5 ^{ab}	40.3±1.4 ^{ab}	38.1±2.4 ^a	27.2±1.1 ^{ab}	35.5±1.2 ^{ab}

¹⁾Korean name. ²⁾Means with the same letters are not significantly different ($p < 0.05$), as determined Duncan's multiple range test, $n=3$. The tested concentration was 0.6 mg/mL.

³⁾No examined.

Table 26. Changes of superoxide anion radical scavenging activity in the peel of Metacitrus fruits during maturation

(unit: %)

Section	Harvest date						
	8/28	9/29	10/30	11/29	12/27	1/27	2/27
Seminol ¹⁾	37.8±1.1 ^{c2)}	41.2±3.0 ^c	35.1±1.7 ^c	30.5±0.6 ^{cd}	38.2±1.1 ^c	29.8±0.8 ^{cd}	37.8±0.3 ^c
Gungchun	62.4±1.2 ^a	52.3±4.9 ^b	46.9±7.5 ^b	52.5±3.8 ^b	33.3±25.7 ^c	- ³⁾	-
Illnam-1	55.9±1.3 ^{ab}	58.6±1.3 ^a	59.4±0.4 ^a	62.0±1.6 ^a	51.1±1.1 ^b	-	-
Chungdo	60.9±2.4 ^a	56.9±1.8 ^{ab}	55.0±1.6 ^{ab}	67.6±0.8 ^a	51.6±1.5 ^b	51.2±1.1 ^b	-
Hungjin	61.5±1.6 ^a	58.6±1.8 ^a	55.7±2.0 ^{ab}	51.9±1.8 ^b	44.6±2.3 ^b	36.7±2.4 ^c	-

¹⁾Korean name. ²⁾Means with the same letters are not significantly different ($p < 0.05$), as determined Duncan's multiple range test, $n=3$. The tested concentration was 0.6 mg/mL.

³⁾No examined.

4) Hydrogen peroxide (H₂O₂) 소거활성

생체에서 생성된 hydroxyl radical 같은 활성산소종은 반응성이 대단히 높다. 생체내의 superoxide dismutase(SOD)가 superoxide를 hydrogen peroxide로 변화시키고, catalase는 hydrogen peroxide를 제거한다. 한편 glutathione transferase와 glutathione peroxidase들은 친전자성 이물을 포함하여 해독하며 SOD에 의해 생성된 peroxide를 제거한다. 그러나 생체 내에서 완화된 oxidative stress가 일어나면 세포들은 이러한 항산화기전을 가동하여 반응하지만 심한 oxidative stress는 세포상해를 일으키며 세포괴사와 세포자멸로 발전된다(184).

수확시기별 감귤과피의 hydrogen peroxide 소거활성을 측정한 결과, 대부분 수확시기가 늦어질 수록 hydrogen peroxide 소거 활성이 감소하는 경향을 보였다 (Table 27~29). 제주재래종 감귤은 미숙과인 8월 하순에 사두감이 73.8%로 가장 높은 활성을 나타내었고, 2월 하순에 57.6%로 낮아졌으나 50% 이상 높은 소거활성을 보였다. 대부분의 감귤이 성숙됨에 따라 hydrogen peroxide 소거활성이 감소하는 반면 지각과 당유자는 8월 하순에 68.0%와 66.5%였다가 11월 하순까지 감소하고 12월 하순부터 증가하여 2월 하순에는 71.9%와 58.9%로 높은 소거활성을 보였고, 특히 지각은 모든 수확시기에서 65% 이상의 높은 소거활성을 나타내었다. 진귤은 8월 하순에 64.4%의 소거활성을 나타내었고 성숙함에 따라 감소하는 경향을 보이다가 11월 하순에 68.1%로 가장 높은 활성을 나타내었다가 다시 감소하는 경향을 보여 생리활성물질로 이용하는 경우 수확시기에 따른 원료 중 성분함량을 예측하는 데 유용하리라 생각된다. 감자, 홍귤, 동정귤, 인창귤은 8월 하순에 각각 53.2%, 53.1%, 56.0% 및 61.5%로 가장 높은 활성을 나타내었다가 성숙됨에 따라 점차적으로 감소하는 경향을 보였다. 사두감은 총 폴리페놀 함량이 다른 감귤종에 비하면 비교적 낮고 superoxide 소거활성에서 가장 낮은 활성을 보였으나, hydrogen peroxide 소거활성은 가장 높게 나타나 다른 성분이 활성에 관여한 것으로 사료된다.

초생감귤아속 감귤 중에는 삼보감이 8월 하순에 83.1%로 가장 높은 소거활성을 보였고 2월 하순에 65.3%로 약 21% 감소하였으나, 다른 품종들은 수확시기에 따른 소거활성 변화폭이 작았다. 후생감귤아속 감귤은 남감20호가 8월 하순에 75.8%로 가장 높았고, 세미늘과 일남1호가 71.3%와 70.1%의 소거활성을 보이다

가 1월 하순에 남감20호와 세미놀이 53.9%와 60.1%로 약 29%와 16% 감소하였으나, 청도온주는 수확시기별 변화가 거의 없었다. 유자와 온주감귤의 에탄올추출물 및 열수추출물의 H₂O₂ 소거활성이 21.2%에서 25.8%로 보고(182)한 것 보다는 모든 시료에서 높게 검출이 되었는데 이는 감귤품종 및 추출조건의 차이 등에 의한 것으로 추정된다.



Table 27. Changes of hydrogen peroxide scavenging activity in the peel of Jeju native citrus fruits during maturation

(unit: %)

Section	Harvest date						
	8/28	9/29	10/30	11/29	12/27	1/27	2/27
Gamja ¹⁾	53.2±2.6 ^{b2)}	46.6±4.3 ^c	41.0±9.9 ^c	44.3±3.5 ^c	37.4±3.9 ^{cd}	47.0±1.1 ^c	-
Dangyooja	66.5±2.3 ^a	55.8±2.8 ^b	55.3±3.6 ^b	56.1±1.3 ^b	50.0±4.3 ^c	55.1±8.8 ^b	58.9±3.4 ^b
Bungkyool	- ³⁾	53.4±4.2 ^b	49.3±6.6 ^c	48.5±2.0 ^c	40.0±2.2 ^c	39.1±6.3 ^{cd}	34.5±2.8 ^{cd}
Sadoogam	73.8±1.5 ^a	70.9±3.0 ^a	68.7±1.4 ^a	60.5±5.0 ^b	58.5±1.1 ^b	55.0±4.5 ^b	57.6±3.6 ^b
Hongkyool	53.1±3.7 ^b	55.9±0.8 ^b	49.5±6.5 ^c	46.9±1.2 ^c	44.8±3.5 ^c	48.7±3.3 ^c	-
Dongjungkyool	56.0±3.5 ^b	53.3±0.9 ^b	49.2±5.6 ^c	45.5±3.3 ^c	38.6±1.7 ^{cd}	39.4±5.2 ^{cd}	44.5±2.8 ^c
Jigak	68.0±0.2 ^a	67.3±0.7 ^a	65.4±7.6 ^a	71.3±0.6 ^a	66.8±2.2 ^a	67.5±4.6 ^a	71.9±3.2 ^a
Jinkyool	64.4±1.8 ^a	57.1±2.8 ^b	53.4±3.9 ^b	68.1±0.7 ^a	45.4±1.2 ^c	50.6±4.8 ^c	41.9±3.5 ^c
Binkyool	51.9±2.2 ^b	49.1±1.5 ^c	45.1±2.3 ^c	44.6±0.6 ^c	46.6±4.4 ^c	43.5±4.9 ^c	45.4±1.7 ^c
Inchangkyool	61.5±4.9 ^b	50.3±4.0 ^c	45.3±8.7 ^c	48.1±2.7 ^c	57.6±28.8 ^c	46.3±5.6 ^c	41.3±1.2 ^c

¹⁾Korean name. ²⁾Means with the same letters are not significantly different ($p < 0.05$), as determined Duncan's multiple range test, $n=3$. The tested concentration was 7.7 mg/mL.

³⁾No examined.

Table 28. Changes of hydrogen peroxide scavenging activity in the peel of Archicitrus fruits during maturation

(unit: %)

Section	Harvest date						
	8/28	9/29	10/30	11/29	12/27	1/27	2/27
Sambogam ¹⁾	83.1±0.2 ²⁾	78.8±3.8 ^a	61.7±0.3 ^{bc}	72.0±2.4 ^b	68.7±1.6 ^b	66.9±1.5 ^b	65.3±1.9 ^b
Singamha	67.9±0.8 ^b	67.8±3.3 ^b	54.3±3.4 ^c	52.1±8.0 ^c	50.5±8.7 ^c	53.2±2.3 ^c	53.8±5.0 ^c
Jawdung	68.1±0.3 ^b	68.7±0.7 ^b	68.0±5.7 ^b	52.3±6.8 ^c	60.4±5.7 ^{bc}	61.0±3.8 ^{bc}	67.3±1.4 ^b
Grapefruit	66.7±2.0 ^b	68.2±2.8 ^b	67.8±1.9 ^b	71.5±3.3 ^b	69.9±3.1 ^b	68.7±2.3 ^b	- ³⁾
Kumkamja	72.5±4.0 ^b	70.2±2.9 ^b	68.7±2.6 ^b	65.7±4.2 ^b	67.8±3.4 ^b	63.6±3.6 ^{bc}	65.2±1.4 ^b
Hakyool	64.1±1.9 ^{bc}	51.1±0.2 ^c	52.7±6.5 ^c	72.3±0.9 ^b	49.2±3.1 ^c	47.1±4.6 ^{cd}	44.9±2.2 ^{cd}

¹⁾Korean name. ²⁾Means with the same letters are not significantly different ($p < 0.05$), as determined Duncan's multiple range test, $n=3$. The tested concentration was 7.7 mg/mL.

³⁾No examined.

Table 29. Changes of hydrogen peroxide scavenging activity in the peel of Metacitrus fruits during maturation

(unit: %)

Section	Harvest date						
	8/28	9/29	10/30	11/29	12/27	1/27	2/27
Namgam-20 ¹⁾	75.8±0.6 ^{a2)}	65.5±5.4 ^b	65.5±1.7 ^b	59.0±6.5 ^c	71.6±2.2 ^a	53.9±3.6 ^c	- ³⁾
Seminol	71.3±1.3 ^a	64.0±0.7 ^b	62.6±6.7 ^b	65.1±3.6 ^b	57.5±1.9 ^c	60.1±2.2 ^b	57.5±0.7 ^c
Gungchun	55.0±4.1 ^c	65.6±0.6 ^b	61.1±2.1 ^b	56.1±1.9 ^c	58.2±1.7 ^c	-	-
Illnam-1	70.1±0.9 ^a	67.1±1.9 ^b	50.4±3.1 ^{cd}	41.2±4.2 ^d	50.3±2.0 ^{cd}	-	-
Chungdo	56.6±5.0 ^c	56.5±1.7 ^c	50.1±1.9 ^{cd}	51.3±3.4 ^c	56.4±10.0 ^c	55.6±8.8 ^c	-
Hungjin	69.3±3.5 ^a	65.6±3.4 ^b	58.3±3.5 ^c	57.7±3.4 ^c	53.6±2.4 ^c	39.2±7.1 ^d	-

¹⁾Korean name. ²⁾Means with the same letters are not significantly different ($p < 0.05$), as determined Duncan's multiple range test, $n=3$. The tested concentration was 7.7 mg/mL.

³⁾No examined.

5) Hydroxyl radical 소거활성

Hydroxyl radical은 활성산소 라디칼 중에서 화학적으로 가장 반응성이 크며, 지질산화를 개시하고 DNA 손상을 주거나 돌연변이를 유발하는 물질로 알려져 있고, 생체의 대사과정에서 생성되는 지질의 과산화물이나 과산화수소가 Fe^{2+} 나 Cu^{2+} 이온의 존재 하에서 생성되며 가장 독성이 강한 free radical이므로 이 라디칼을 소거하는 정도를 측정하였다. 감귤과피의 수확시기별 hydroxyl radical 소거활성을 측정한 결과는 Table 30~32와 같다.

제주재래종 감귤과피의 대부분은 hydroxyl radical을 강하게 제거하는 경향을 보였다. 지각과 당유자가 8월 하순에 75.1%와 74.6%로 가장 높은 활성을 나타내었으나 수확시기별 hydroxyl radical 소거활성 차이는 크지 않았으며, 그 외 감귤종도 60% 이상의 소거활성을 보였으며 8월 하순에서 2월 하순까지 거의 차이를 보이지 않아 hydroxyl radical 소거활성은 수확시기별 차이는 거의 없는 것으로 사료된다.

초생감귤아속 감귤은 대부분의 품종이 70% 이상의 높은 소거활성을 보였으며, 금감자, 좌등 및 그레이프후르츠가 8월 하순에 각각 75.0, 74.9%, 74.5%의 hydroxyl radical 소거활성을 나타냈으며 재래종 감귤과 마찬가지로 수확시기별 차이는 거의 없었다. 후생감귤아속 감귤은 홍진조생이 8월 하순 73.7%에서 1월 하순에 65.1%로 약 12% 감소하였으나 나머지 품종들은 수확시기별 차이가 거의 없었고, 세미놀을 제외하고 대부분의 품종들은 70% 이상의 소거활성을 보였다.

감귤 분류별로는 제주재래종 감귤보다는 초생감귤아속과 후생감귤아속 감귤이 효과가 높았으며, 총 폴리페놀 함량과 hydroxyl radical 소거활성의 상관계수는 $-0.01 \sim -0.49$ 로 상관성이 낮았는데(Table 17), 이는 총 폴리페놀 함량은 수확시기별 함량 변화가 비교적 큰 반면 hydroxyl radical 소거활성은 수확시기별 변화가 거의 없는 것으로 나타나 서로간의 상관관계가 크지 않은 것으로 추정된다. Kim과 Chung(181)은 한국산 약용식물의 총 폴리페놀 함량과 superoxide anion 소거능, hydroxyl radical 소거능, H_2O_2 소거능, DPPH의 상관관계 분석결과, hydroxyl radical 소거능이 상관관계가 가장 낮은 것으로 보고하였는데, 본 실험에서도 상관관계가 크지 않았다. Shin 등(182)은 유자 과피 에탄올과 열수추출물, 온주밀감 과피 에탄올과 열수추출물에서 첨가농도 30 ppm에서 39.7~52.5%의 소거능을 보

였고, 100 ppm에서 54.8~61.6%로 보고하였는데 본 실험에서 사용된 모든 시료가 이 보다는 높은 활성을 보였는데, 이는 감귤품종, 추출조건 및 첨가농도 등의 차이에 의한 것으로 판단된다. 본 실험의 지각, 당유자, 금감자 등 대부분 품종들의 hydroxyl radical 소거능은 국내 자생 민들레 지상부와 뿌리의 추출물에서 92.2%와 91.6%의 hydroxyl radical 소거능이 나타난 것(185)보다는 낮았으나, Moon 등(186)이 보고한 제주산 자생식물 중 들깨잎(49%), 풀고사리(51%), 두메꽃풀꽃(65%)보다는 높은 소거능을 나타내었다. 유자 종실 에탄올추출물의 소거능이 농도별(100~1,000 $\mu\text{g/mL}$)로 $37.85\pm 2.4\sim 87.26\pm 1.6\%$ 범위였다고 보고(168)하였는데 이에 비하면 250 $\mu\text{g/mL}$ 이하의 첨가한 농도보다는 높은 활성을 나타내었다. hydroxy radical은 DNA의 핵산과 결합함으로써 손상을 일으켜 발암성, 돌연변이 및 세포독성을 유발하게 되며, 지질 과산화 과정에서 빠른 개시제로 작용하게 되는데 hydroxy radical 소거활성은 지질과산화 과정의 진행을 직접적으로 방해하거나 활성화된 산소종을 소거함으로써 연쇄반응을 저해하기 때문이라고 보고되고 있다(187).

Table 30. Changes of hydroxyl radical scavenging activity in the peel of Jeju native citrus fruits during maturation

(unit: %)

Section	Harvest date						
	8/28	9/29	10/30	11/29	12/27	1/27	2/27
Ganja ¹⁾	66.5±0.7 ^{b2)}	65.7±0.8 ^{bc}	66.0±0.5 ^b	64.4±0.6 ^{bc}	66.0±0.4 ^{bc}	64.3±0.2 ^{bc}	-
Dangyooja	74.6±0.6 ^a	73.0±1.7 ^a	69.0±9.1 ^b	67.2±8.5 ^b	68.6±6.8 ^b	70.1±5.4 ^b	72.5±0.7 ^a
Bungkyool	- ³⁾	65.0±1.1 ^{bc}	65.3±1.0 ^{bc}	65.9±0.7 ^{bc}	66.5±0.7 ^b	64.8±0.4 ^{bc}	65.1±0.4 ^{bc}
Sadoogam	69.1±0.4 ^b	69.7±0.4 ^b	69.0±0.7 ^b	69.1±0.9 ^b	70.5±0.3 ^b	68.9±0.5 ^b	66.5±0.3 ^b
Hongkyool	67.1±1.0 ^b	64.4±1.6 ^{bc}	65.4±1.2 ^{bc}	65.5±0.6 ^{bc}	64.0±0.6 ^{bc}	65.5±0.5 ^{bc}	-
Dongjungkyool	67.2±2.5 ^b	67.0±0.7 ^b	67.8±0.8 ^b	67.0±0.9 ^b	66.5±0.6 ^b	66.6±0.3 ^b	66.2±0.6 ^b
Jigak	75.1±0.6 ^a	72.8±0.7 ^a	64.9±2.9 ^{bc}	65.1±2.9 ^{bc}	66.5±4.8 ^b	70.3±3.9 ^b	72.9±0.5 ^a
Jinkyool	67.1±0.9 ^b	65.2±1.2 ^{bc}	62.8±0.7 ^{bc}	64.5±0.8 ^{bc}	64.7±0.6 ^{bc}	65.6±0.4 ^{bc}	64.6±0.5 ^{bc}
Binkyool	64.4±0.8 ^{bc}	64.6±0.8 ^{bc}	65.2±0.4 ^{bc}	65.5±1.1 ^{bc}	65.2±0.6 ^{bc}	58.2±0.5 ^c	63.3±0.5 ^{bc}
Inchangkyool	65.1±1.0 ^{bc}	63.8±1.0 ^{bc}	65.7±0.5 ^{bc}	65.5±1.0 ^{bc}	65.2±0.5 ^{bc}	65.2±0.6 ^{bc}	67.3±0.3 ^b

¹⁾Korean name. ²⁾Means with the same letters are not significantly different ($p < 0.05$), as determined Duncan's multiple range test, $n=3$. The tested concentration was 1.3 mg/mL.

³⁾No examined.

Table 31. Changes of hydroxyl radical scavenging activity in the peel of Archicitrus fruits during maturation

(unit: %)

Section	Harvest date						
	8/28	9/29	10/30	11/29	12/27	1/27	2/27
Sambogam ¹⁾	68.4±0.7 ^{e2)}	67.5±0.9 ^f	67.8±0.8 ^f	66.0±0.8 ^g	68.1±0.5 ^f	68.2±0.2 ^f	69.0±0.5 ^e
Singamha	72.5±0.4 ^c	72.6±0.9 ^c	71.2±0.6 ^{cd}	74.5±0.7 ^b	73.1±0.6 ^{bc}	73.0±0.4 ^{bc}	73.6±0.4 ^b
Jawdung	74.9±0.9 ^a	74.6±0.7 ^{ab}	74.2±0.6 ^b	72.0±0.7 ^c	73.8±0.5 ^b	74.2±0.5 ^b	74.3±0.3 ^b
Grapefruit	74.5±0.7 ^b	73.1±0.7 ^{bc}	72.7±0.5 ^c	74.4±0.5 ^b	74.3±0.7 ^b	72.8±0.6 ^c	- ³⁾
Kumkamja	75.0±0.6 ^a	74.6±0.4 ^b	74.7±0.00 ^a	75.7±0.2 ^a	74.3±0.3 ^b	75.4±0.3 ^a	75.2±0.4 ^a
Hakyool	69.2±0.4 ^e	68.2±0.4 ^f	67.5±0.3 ^f	70.2±0.5 ^d	67.3±0.4 ^f	67.0±0.1 ^g	66.9±0.1 ^g

¹⁾Korean name. ²⁾Means with the same letters are not significantly different ($p < 0.05$), as determined Duncan's multiple range test, $n=3$. The tested concentration was 1.3 mg/mL.

³⁾No examined.

Table 32. Changes of hydroxyl radical scavenging activity in the peel of Metacitrus fruits during maturation

(unit: %)

Section	Harvest date						
	8/28	9/29	10/30	11/29	12/27	1/27	2/27
Namgam-20 ¹⁾	74.6±0.6 ^{a2)}	74.4±0.7 ^a	74.5±0.7 ^a	74.7±0.6 ^a	73.7±0.9 ^a	74.0±0.6 ^a	- ³⁾
Seminol	66.6±0.5 ^c	62.6±5.4 ^d	66.3±0.4 ^c	67.1±0.7 ^c	65.8±0.8 ^c	66.5±0.5 ^c	65.5±0.6 ^c
Gungchun	73.7±0.7 ^a	73.9±0.7 ^a	74.0±0.5 ^a	73.5±0.7 ^a	73.6±0.5 ^a	-	-
Illnam-1	74.4±0.4 ^a	74.0±0.3 ^a	74.6±0.2 ^a	72.9±0.7 ^a	72.1±0.4 ^{ab}	-	-
Chungdo	75.0±0.2 ^a	73.3±0.2 ^a	74.6±0.3 ^a	74.1±0.4 ^a	73.4±0.1 ^a	73.2±0.4 ^a	-
Hungjin	73.7±0.1 ^a	70.0±0.5 ^b	68.5±0.2 ^b	68.8±0.2 ^b	69.2±0.5 ^b	65.1±2.9 ^c	-

¹⁾Korean name. ²⁾Means with the same letters are not significantly different ($p < 0.05$), as determined Duncan's multiple range test, $n=3$. The tested concentration was 1.3 mg/mL.

³⁾No examined.

6) Nitric oxide radical 소거활성

Nitric oxide(NO)는 생체 내에서 NO synthase(NOS)라는 효소의 촉매작용을 통해 L-arginine으로부터 생성되는 반응성이 강한 자유라디칼이다. NO는 생리적인 현상인 혈압조절과 신경전달 매개체로 작용하며, 면역반응에 중추적인 역할을 하고 있으며, 뼈를 형성하는 연골세포와 윤활막 세포에서도 발견되고 있으나, 최근에 과량의 NO 생성이 염증반응을 일으키고, 조직의 파괴 및 면역체계의 이상을 일으킨다고 보고되고 있다(188,189).

수확시기별 감귤과피의 NO 소거활성을 측정한 결과(Table 33~35), hydrogen peroxide 소거능, superoxide anion 소거능과는 달리 대부분의 감귤종이 성숙됨에 따라 NO 소거활성이 증가하는 추세를 보였으나 변화폭은 크지 않았으며 감귤과피의 NO 소거능은 다른 ROS 소거능 보다는 대체로 낮은 소거능을 보였다. 재래 감귤종은 병굴이 전체적으로 가장 높은 NO 소거활성을 나타냈으며, 9월 하순 53.7%에서 2월 하순에 58.4%로 소거활성이 증가하였다. 감자가 8월 하순에서 1월 하순까지 50.7%에서 57.6%로, 진귤, 빈귤, 인창귤이 8월 하순에서 2월 하순까지 각각 48.1%에서 54.4%, 49.8%에서 57.6%, 51.0%에서 55.4%로 증가하는 경향을 보였으나 수확시기별 활성 변화폭은 크지 않았다. 본 실험의 다른 활성산소종에서는 높은 활성을 보였던 지각, 당유자, 사두감(1~2월 소거능은 제외)은 대부분 35% 이하의 가장 낮은 활성을 나타내었으며, 총 폴리페놀 함량이 높지 않았던 병굴, 감자, 인창귤이 모든 수확시기에서 50% 이상의 소거활성을 나타내는 것으로 보아 NO 소거능은 총 폴리페놀 함량과 상관성이 크지 않는 것으로 판단된다(Table 17).

초생감귤아속 감귤은 삼보감이 40% 내외의 소거활성을 보였고, 대부분의 품종이 30%이하의 낮은 활성을 나타내었다. 후생감귤아속 감귤은 세미놀이 8월 하순 49.1%에서 2월 하순 56.6%로 약 15% 증가하였으나, 대부분 40% 내외의 소거활성을 보였으며 수확시기별 차이는 크지 않았다. Choi 등(190)이 보고한 NO 소거능(IC₅₀)에서 사두감, 지각이 1,000 µg/mL 이상이고 당유자, 감자, 진귤, 홍귤이 각각 996.5 µg/mL, 443.3 µg/mL, 188.4 µg/mL, 239.9 µg/mL으로 사두감, 지각, 당유자가 가장 낮은 활성을 보이는 것으로 보고하였는데 이와 유사하였다. 본 실험의 모든 감귤과피에서 NO 소거활성을 보인 반면, *Citrus obovoides* (Geumgamja)

와 *C. natsudaidai* (Cheonyahagul)의 essential oil에서 DPPH 라디칼 소거능, superoxide anion 라디칼 소거능, NO 라디칼 소거능을 평가한 결과, NO 소거능은 나타나지 않았고, superoxide anion 라디칼 소거능만 나타난 것으로 보고(191)한 것으로 보아 감귤 부위별 생리활성 차이도 있는 것으로 추정되며, 감귤 14종 중 동정귤, 부지화, 좌등의 essential oil에서 NO 소거능 효과가 큰 것으로 보고(192)하였는데 감귤종에 따른 차이도 있는 것으로 판단된다.



Table 33. Changes of nitric oxide radical scavenging activity in the peel of Jeju native citrus fruits during maturation

(unit: %)

Section	Harvest date						
	8/28	9/29	10/30	11/29	12/27	1/27	2/27
Ganja ¹⁾	50.7±1.3 ^{b2)}	52.9±0.8 ^b	50.2±1.2 ^b	52.7±0.2 ^b	54.8±1.1 ^a	57.6±0.6 ^a	-
Dangyooja	15.6±4.1 ^g	14.2±1.4 ^g	21.5±1.5 ^f	23.6±0.5 ^f	28.4±0.6 ^e	25.9±1.1 ^f	24.0±3.1 ^f
Bungkyool	- ³⁾	53.7±1.5 ^b	55.6±3.4 ^a	54.7±0.7 ^a	55.7±0.9 ^a	57.3±0.9 ^a	58.4±1.7 ^a
Sadoogam	24.3±4.3 ^f	24.8±0.6 ^f	21.2±5.2 ^{fg}	21.4±2.7 ^{fg}	22.6±5.0	45.7±2.5 ^c	47.6±1.3 ^c
Hongkyool	43.0±2.0 ^{cd}	41.8±2.3 ^{cd}	42.7±3.5 ^{cd}	44.9±1.4 ^c	43.8±0.9 ^{cd}	53.2±0.9 ^b	-
Dongjungkyool	47.0±2.8 ^c	47.3±1.3 ^c	48.6±3.9 ^c	49.1±1.3 ^c	48.3±0.9 ^c	56.8±0.5 ^a	54.7±2.7 ^a
Jigak	33.1±8.8 ^d	25.8±2.5 ^f	30.2±1.0 ^e	34.7±3.1 ^d	26.8±2.2 ^e	26.7±2.1 ^e	24.3±1.3 ^f
Jinkyool	48.1±2.0 ^c	48.6±1.3 ^c	50.0±1.9 ^b	51.9±0.2 ^b	50.4±2.0 ^b	54.6±0.3 ^a	54.4±1.3 ^b
Binkyool	49.8±1.5 ^b	48.2±0.6 ^c	51.5±1.9 ^b	55.0±0.8 ^a	55.2±1.2 ^a	59.1±0.2 ^a	57.6±1.6 ^a
Inchangkyool	51.0±1.2 ^b	50.8±1.6 ^b	52.7±4.5 ^b	52.4±0.3 ^b	51.3±2.2 ^b	55.3±0.2 ^a	55.4±0.5 ^a

¹⁾Korean name. ²⁾Means with the same letters are not significantly different ($p < 0.05$), as determined Duncan's multiple range test, $n=3$. The tested concentration was 2.8 mg/mL.

³⁾No examined.

Table 34. Changes of nitric oxide radical scavenging activity in the peel of Archicitrus fruits during maturation

(unit: %)

Section	Harvesting time						
	8/28	9/29	10/30	11/29	12/27	1/27	2/27
Sambogam ¹⁾	40.7±2.0 ^{b2)}	40.7±2.3 ^b	37.1±4.5 ^b	41.1±2.7 ^b	34.3±4.7 ^b	53.8±0.9 ^a	51.4±1.6 ^a
Singamha	9.3±2.0 ^e	15.0±0.7 ^{de}	11.8±1.2 ^e	10.0±3.9 ^e	12.9±2.8 ^e	17.7±1.7 ^d	12.8±5.0 ^e
Jawdung	25.6±1.7 ^c	10.6±8.7 ^e	27.9±0.9 ^c	7.7±8.8 ^e	30.3±0.2 ^c	23.6±3.6 ^{cd}	27.2±3.5 ^c
Grapefruit	20.8±0.8 ^d	24.6±1.8 ^c	20.4±1.0 ^d	17.7±2.7 ^d	23.3±1.0 ^{cd}	21.5±1.0 ^d	... ³⁾
Kumkamja	33.8±8.8 ^b	33.6±7.3 ^b	32.4±8.5 ^c	28.4±9.1 ^c	35.4±6.9 ^b	33.1±8.2 ^b	34.4±5.9 ^b
Hakyool	23.4±2.1 ^{cd}	27.2±0.7 ^c	29.9±0.2 ^c	39.0±2.2 ^b	30.9±1.7 ^c	28.1±1.1 ^c	30.0±2.3 ^c

¹⁾Korean name. ²⁾Means with the same letters are not significantly different ($p < 0.05$), as determined Duncan's multiple range test, $n=3$. The tested concentration was 2.8 mg/mL.

³⁾No examined.

Table 35. Changes of nitric oxide radical scavenging activity in the peel of Metacitrus fruits during maturation

(unit: %)

Section	Harvesting time						
	8/28	9/29	10/30	11/29	12/27	1/27	2/27
Namgam-20 ¹⁾	30.7±1.8 ^{d2)}	36.1±2.1 ^c	38.3±1.5 ^c	36.4±1.1 ^c	37.1±0.6 ^c	36.9±1.7 ^c	- ³⁾
Seminol	49.1±1.6 ^{ab}	52.6±0.6 ^a	52.7±0.6 ^a	53.9±0.3 ^a	54.8±0.6 ^a	54.2±0.2 ^a	56.6±1.6 ^a
Gungchun	23.0±2.9 ^{ef}	33.0±3.3 ^d	25.8±2.0 ^e	26.0±3.7 ^e	24.1±4.2 ^e	-	-
Illnam-1	36.9±1.1 ^c	38.3±2.2 ^c	43.7±2.7 ^b	37.4±0.6 ^c	35.3±1.4 ^c	-	-
Chungdo	27.5±2.8 ^e	26.5±3.7 ^e	25.3±2.7 ^e	29.9±2.9 ^d	32.8±3.6 ^d	18.7±1.5 ^f	-
Hungjin	42.8±1.8 ^b	41.4±1.2 ^b	34.1±1.9 ^c	35.8±2.2 ^c	32.1±1.7 ^d	31.2±2.6 ^d	-

¹⁾Korean name. ²⁾Means with the same letters are not significantly different ($p < 0.05$), as determined Duncan's multiple range test, $n=3$. The tested concentration was 2.8 mg/mL.

³⁾No examined.

2-4. 감귤과피의 항균성

수확시기별 제주산 감귤과피의 항균활성을 검색하기 위하여 methanol로 추출하여 paper disk 방법에 의해 항균성을 측정된 결과를 Table 36~38에 나타내었다. 대부분 품종들이 그람 양성균인 *Bacillus cereus*와 *B. subtilis*에 대하여 항균성을 보였으며, 대부분 미숙과인 8월 하순에 가장 강한 활성을 보이긴 하나, 수확시기별 차이는 크지 않았다.

Escherchia coli 0157:H7에 대해서 활성을 보인 품종은 홍귤로 8월 하순과 9월 하순에 11.6 mm와 11.7 mm의 저지환을 형성하였고 다른 품종에서는 활성을 보이지 않았다. 식중독균인 *Salmonella typhimurium*에서는 재래종 감귤인 동정귤, 진귤, 빈귤, 인창귤과 후생감귤아속 감귤인 청도온주에서 미숙과인 8~10월 하순에서 8.9~12.2 mm의 활성을 나타내었다. *Bacillus cereus*와 *B. subtilis*에 대해서는 실험한 모든 품종에서 활성을 보였으며 특히, 제주재래종 감귤이 높은 활성을 나타내었고 품종별로는 당유자, 진귤이 가장 높은 활성을 보였다. 포도상구균인 *Staphylococcus aureus*는 동정귤과 지각에서 활성을 보이긴 하나 비교적 낮은 활성을 보였으며 효모인 *Candida albicans*는 모든 품종에서 활성을 보이지 않았다.

Jang 등(84)은 감귤과피를 열수와 에탄올로 추출하여 *E. coli*의 항균성을 검색한 결과, 생육 저해환이 거의 나타나지 않았다고 하였는데, 본 실험에서도 홍귤에서만 활성을 보였고 다른 품종은 활성을 보이지 않았다. Kim 등(87)은 영귤과피 및 과즙추출물을 이용하여 18종의 균주에 대해 항균활성 측정결과, 과즙이 과피보다 항균 효과가 우수하다고 하였으며, *B. subtilis*에 대해 가장 효과적으로 항균력을 보였으며, 천연물의 항균력은 항균물질의 극성 특성에 따라 추출되는 정도가 다르다고 하였다. Lee와 Lee(175)는 식물성 페놀성분이 식중독과 관련된 균에 대해 항균작용을 하는 것으로 보고하였는데 본 실험에서도 총 폴리페놀 함량이 높았던 지각, 홍귤, 빈귤, 인창귤 등에서 식중독 균에 대한 활성을 보여 상당히 일치하는 경향을 알 수 있었다. Oh 등(88)과 Choi 등(90)은 감귤류 종자추출물에서 항균효과를 측정된 결과, 높은 항균활성을 보이는 것으로 보고하였고,

감귤과피의 에센스오일에 대한 항균활성 실험에서도 여러 균주에 대해서 11.5~26.0 mm의 저해환을 보고(86)한 것으로 보아, 감귤 부위별 항균력 차이도 상당히 있을 것으로 판단된다. 최근에는 자연계에 천연적으로 존재하는 각종 식물류 및 식품에 대한 항산화 및 항균효과가 있음이 보고되고 있는데, Han 등(193)은 국내 자생 식물 23종의 에탄올 추출물에서 우수한 항균활성을 보고하였고, Kim 등(194)은 시판 감귤주스, 매실주스 및 키위즙에서 항균활성을 보였는데, 그 항균 물질이 천연적으로 존재하는 citric acid, malic acid 등의 유기산이 항균작용을 하는 것으로 보고되고 있다. Chung(195)은 손바닥 선인장의 메탄올 추출물에서 우수한 항균 효과를 보고하였으며, Shin 등(196)은 참외의 부위별 항균활성 실험에서 껍질이 가장 활성이 높았고, 에탄올 추출물에서 가장 높았다고 하였다. 그 외에도 Jeong 등(197)은 계피추출물, Roh 등(198)은 녹차 추출물, Lee 등(199)은 해조류 추출물에서 검정된 항균력을 이용하여 항균제 등으로 응용하려는 시도를 보이고 있다.

Table 36. Changes of antimicrobial activity in the peel of Jeju native citrus fruits during maturation

(unit: mm)

Cultivars	M/O	Harvesting time						
		8/28	9/29	10/30	11/29	12/27	1/27	2/27
Dangyooja ¹⁾	<i>E. coli</i> 0157:H7	- ²⁾	-	-	-	-	-	-
	<i>S. typhimurium</i>	-	-	-	-	-	-	-
	<i>B. cereus</i>	12.8±0.8 ^{a3)}	12.1±1.1 ^b	11.7±0.6 ^b	10.0±0.9 ^c	9.2±1.5 ^d	9.6±1.8 ^{cd}	-
	<i>B. subtilis</i>	11.2±1.6 ^a	10.9±1.1 ^a	10.7±0.8 ^a	10.1±0.6 ^a	10.4±1.2 ^a	10.6±0.6 ^a	9.9±0.8 ^a
	<i>S. aureus</i>	-	-	-	-	-	-	-
	<i>C. albicans</i>	-	-	-	-	-	-	-
Bungkyool	<i>E. coli</i> 0157:H7	-	-	-	-	-	-	-
	<i>S. typhimurium</i>	-	-	-	-	-	-	-
	<i>B. cereus</i>	* ⁴⁾	12.1±1.4 ^a	11.7±0.9 ^a	8.8±1.1 ^b	9.5±1.3 ^b	9.8±1.3 ^b	8.8±1.0 ^b
	<i>B. subtilis</i>	*	11.9±1.9 ^a	11.7±1.1 ^a	10.0±1.1 ^a	9.5±0.7 ^a	10.0±1.7 ^a	9.8±1.0 ^a
	<i>S. aureus</i>	-	-	-	-	-	-	-
	<i>C. albicans</i>	-	-	-	-	-	-	-
Sadoogam	<i>E. coli</i> 0157:H7	-	-	-	-	-	-	-
	<i>S. typhimurium</i>	-	-	-	-	-	-	-
	<i>B. cereus</i>	13.0±1.5 ^a	9.7±3.3 ^a	9.7±3.3 ^a	8.8±2.2 ^a	8.5±3.0 ^a	-	-
	<i>B. subtilis</i>	11.4±1.0 ^a	10.4±1.4 ^{ab}	10.1±0.7 ^{ab}	9.7±0.4 ^{bc}	9.6±0.4 ^{bc}	8.4±0.7 ^c	9.5±0.8 ^{bc}
	<i>S. aureus</i>	-	-	-	-	-	-	-
	<i>C. albicans</i>	-	-	-	-	-	-	-
Hongkyool	<i>E. coli</i> 0157:H7	11.6±1.3	11.7±2.0	10.7±1.3	-	-	-	*
	<i>S. typhimurium</i>	-	-	-	-	-	-	*
	<i>B. cereus</i>	10.3±1.6 ^a	10.8±6.5 ^a	10.5±3.2 ^a	10.1±2.4 ^a	12.0±2.1 ^a	9.9±2.0 ^a	*
	<i>B. subtilis</i>	10.7±0.8 ^{bc}	11.3±0.6 ^b	13.2±0.8 ^a	9.8±0.4 ^d	10.4±0.6 ^{cd}	10.8±0.1 ^{bc}	*
	<i>S. aureus</i>	-	-	-	-	-	-	*
	<i>C. albicans</i>	-	-	-	-	-	-	*
Dongjung- kyool	<i>E. coli</i> 0157:H7	-	-	-	-	-	-	-
	<i>S. typhimurium</i>	10.7±1.7	10.1±2.0	10.0±1.1	-	-	-	-
	<i>B. cereus</i>	11.5±2.0 ^a	11.2±1.6 ^a	10.5±1.7 ^a	10.3±2.9 ^a	9.2±2.2 ^a	9.3±2.3 ^a	9.5±1.1 ^a
	<i>B. subtilis</i>	11.9±1.8 ^a	11.8±1.7 ^a	12.2±2.0 ^a	12.3±1.6 ^a	10.8±0.7 ^a	10.1±1.2 ^a	10.7±1.0 ^a
	<i>S. aureus</i>	10.7±0.8	11.4±2.1	-	-	-	-	-
	<i>C. albicans</i>	-	-	-	-	-	-	-

¹⁾Korean name. ³⁾The value are average of triplicate experiments. Same letter in each column are not significantly different at the 5% level using Duncan's multiple range p<0.05 in ANOVA test. ²⁾Not detected. ⁴⁾No examined.

Table 36. continued

(unit: mm)

Cultivars	M/O	Harvesting time						
		8/28	9/29	10/30	11/29	12/27	1/27	2/27
Jigak ¹⁾	<i>E. coli</i> 0157:H7	- ²⁾	-	-	-	-	-	-
	<i>S. typhimurium</i>	-	-	-	-	-	-	-
	<i>B. cereus</i>	10.5±2.9 ³⁾	12.1±0.1 ^a	11.2±2.4 ^a	12.0±0.7 ^a	9.9±2.6 ^a	10.0±2.6 ^a	9.0±1.9 ^a
	<i>B. subtilis</i>	11.9±1.8 ^a	11.8±1.7 ^a	12.2±2.0 ^a	12.3±1.6 ^a	10.8±0.7 ^a	10.1±1.2 ^a	10.7±1.0 ^a
	<i>S. aureus</i>	-	9.1±1.3	-	-	-	-	-
	<i>C. albicans</i>	-	-	-	-	-	-	-
Jinkyool	<i>E. coli</i> 0157:H7	-	-	-	-	-	-	-
	<i>S. typhimurium</i>	10.1±1.5	9.4±0.9	-	-	-	-	-
	<i>B. cereus</i>	12.0±2.1 ^a	11.3±2.2 ^a	11.4±2.7 ^a	8.4±1.6 ^a	9.9±2.8 ^a	10.1±2.8 ^a	10.7±2.9 ^a
	<i>B. subtilis</i>	12.3±1.9 ^a	12.4±1.5 ^a	11.6±2.4 ^a	8.8±0.3 ^a	10.5±1.2 ^a	11.6±1.1 ^a	11.4±0.9 ^a
	<i>S. aureus</i>	-	9.1±1.6	-	-	-	-	-
	<i>C. albicans</i>	-	-	-	-	-	-	-
Binkyool	<i>E. coli</i> 0157:H7	-	-	-	-	-	-	-
	<i>S. typhimurium</i>	11.3±2.3	10.3±0.8	8.9±0.7 ^a	-	-	-	-
	<i>B. cereus</i>	11.0±1.7 ^a	10.9±2.1 ^a	10.2±2.2 ^a	10.4±1.3 ^a	10.1±0.1 ^a	10.6±1.3 ^a	9.4±2.4 ^a
	<i>B. subtilis</i>	11.6±0.7 ^a	10.9±1.0 ^a	10.3±0.3 ^a	10.2±0.9 ^a	10.2±1.1 ^a	10.4±1.6 ^a	10.1±1.5 ^a
	<i>S. aureus</i>	-	-	-	-	-	-	-
	<i>C. albicans</i>	-	-	-	-	-	-	-
Inchang- kyool	<i>E. coli</i> 0157:H7	-	-	-	-	-	-	-
	<i>S. typhimurium</i>	10.5±2.1	12.2±2.4	10.8±1.9	-	-	-	-
	<i>B. cereus</i>	11.4±2.5 ^a	11.5±2.6 ^a	11.1±2.5 ^a	10.1±2.1 ^a	9.2±2.0 ^a	10.3±1.8 ^a	10.0±1.6 ^a
	<i>B. subtilis</i>	11.2±1.4 ^a	11.6±1.9 ^a	11.6±1.0 ^a	10.2±2.3 ^a	10.8±1.5 ^a	10.0±1.0 ^a	10.1±0.2 ^a
	<i>S. aureus</i>	-	-	-	-	-	-	-
	<i>C. albicans</i>	-	-	-	-	-	-	-

¹⁾Korean name. ³⁾The value are average of triplicate experiments. Same letter in each column are not significantly different at the 5% level using Duncan's multiple range $p < 0.05$ in ANOVA test. ²⁾Not detected.

Table 37. Changes of antimicrobial activity in the peel of Archicitrus fruits during maturation (unit: mm)

Cultivars	M/O	Harvesting time						
		8/28	9/29	10/30	11/29	12/27	1/27	2/27
Sambogam ¹⁾	<i>E. coli</i> 0157:H7	- ²⁾	-	-	-	-	-	-
	<i>S. typhimurium</i>	-	-	-	-	-	-	-
	<i>B. cereus</i>	10.1±1.6 ^{a3)}	10.4±2.2 ^a	9.3±2.1 ^a	10.4±0.1 ^a	8.6±2.3 ^a	8.8±2.4 ^a	9.5±2.1 ^a
	<i>B. subtilis</i>	11.2±1.5 ^a	10.7±1.3 ^a	11.0±1.1 ^a	9.1±2.4 ^a	10.1±0.8 ^a	10.0±0.7 ^a	10.3±1.1 ^a
	<i>S. aureus</i>	-	-	-	-	-	-	-
	<i>C. albicans</i>	-	-	-	-	-	-	-
Singamha	<i>E. coli</i> 0157:H7	-	-	-	-	-	-	-
	<i>S. typhimurium</i>	-	-	-	-	-	-	-
	<i>B. cereus</i>	9.6±0.8 ^a	9.9±1.4 ^a	9.1±0.9 ^a	9.0±0.4 ^a	8.2±1.4 ^a	8.6±1.2 ^a	8.1±1.3 ^a
	<i>B. subtilis</i>	10.1±0.9 ^{abc}	10.5±1.3 ^{ab}	10.7±0.7 ^a	9.2±0.2 ^{cd}	9.3±0.5 ^{abcd}	9.0±0.1 ^{cd}	8.4±0.1 ^d
	<i>S. aureus</i>	-	-	-	-	-	-	-
	<i>C. albicans</i>	-	-	-	-	-	-	-
Jawdung	<i>E. coli</i> 0157:H7	-	-	-	-	-	-	-
	<i>S. typhimurium</i>	-	-	-	-	-	-	-
	<i>B. cereus</i>	10.7±0.1 ^a	7.1±6.2 ^{ab}	10.1±1.0 ^a	8.9±0.5 ^{ab}	8.2±0.9 ^b	8.0±0.2 ^b	7.9±0.7 ^b
	<i>B. subtilis</i>	10.8±0.6 ^a	11.0±0.9 ^a	10.7±1.1 ^a	10.4±1.6 ^{ab}	8.7±0.2 ^b	9.3±1.0 ^{ab}	9.3±0.8 ^{ab}
	<i>S. aureus</i>	-	-	-	-	-	-	-
	<i>C. albicans</i>	-	-	-	-	-	-	-
Grapefruit	<i>E. coli</i> 0157:H7	-	-	-	-	-	-	-
	<i>S. typhimurium</i>	-	-	-	-	-	-	-
	<i>B. cereus</i>	10.7±0.9 ^a	9.9±1.0 ^a	10.3±1.4 ^a	10.1±0.8 ^a	9.7±0.7 ^a	9.6±1.1 ^a	* ⁴⁾
	<i>B. subtilis</i>	9.8±0.4 ^a	9.8±0.8 ^a	9.2±0.4 ^a	9.4±0.4 ^a	9.4±0.4 ^a	9.3±0.4 ^a	*
	<i>S. aureus</i>	-	-	-	-	-	-	-
	<i>C. albicans</i>	-	-	-	-	-	-	-
Kumkamja	<i>E. coli</i> 0157:H7	-	-	-	-	-	-	-
	<i>S. typhimurium</i>	-	-	-	-	-	-	-
	<i>B. cereus</i>	11.0±1.2 ^a	10.8±1.3 ^a	10.6±1.7 ^a	9.7±0.9 ^{ab}	8.2±1.2 ^b	7.8±0.7 ^b	8.4±0.7 ^b
	<i>B. subtilis</i>	11.0±1.2 ^a	11.0±1.1 ^a	10.2±0.9 ^{ab}	9.1±1.0 ^b	9.1±0.5 ^b	8.8±0.6 ^b	8.6±0.9 ^b
	<i>S. aureus</i>	-	-	-	-	-	-	-
	<i>C. albicans</i>	-	-	-	-	-	-	-
Hakyool	<i>E. coli</i> 0157:H7	-	-	-	-	-	-	-
	<i>S. typhimurium</i>	-	-	-	-	-	-	-
	<i>B. cereus</i>	9.3±0.8 ^a	9.3±0.7 ^a	9.7±0.5 ^a	9.2±0.5 ^a	8.7±0.5 ^a	0.4±0.6 ^a	9.3±0.8 ^a
	<i>B. subtilis</i>	10.9±1.4 ^a	10.0±1.0 ^a	10.1±0.8 ^a	9.1±0.5 ^a	9.9±0.9 ^a	9.0±0.4 ^a	9.1±0.1 ^a
	<i>S. aureus</i>	-	-	-	-	-	-	-
	<i>C. albicans</i>	-	-	-	-	-	-	-

¹⁾Korean name. ³⁾The value are average of triplicate experiments. Same letter in each column are not significantly different at the 5% level using Duncan's multiple range $p < 0.05$ in ANOVA test. ²⁾Not detected. ⁴⁾No examined.

Table 38. Changes of antimicrobial activity in the peel of Metacitrus fruits during maturation (unit: mm)

Cultivars	M/O	Harvesting time						
		8/28	9/29	10/30	11/29	12/27	1/27	2/27
Namgam-20 ¹⁾	<i>E. coli</i> 0157:H7	- ²⁾	-	-	-	-	-	* ⁴⁾
	<i>S. typhimurium</i>	-	-	-	-	-	-	*
	<i>B. cereus</i>	9.8±1.2 ^{a3)}	10.0±0.5 ^a	9.8±0.5 ^a	8.3±1.2 ^a	10.2±0.2 ^a	8.7±1.9 ^a	*
	<i>B. subtilis</i>	10.8±0.8 ^a	11.1±1.1 ^a	10.3±0.3 ^a	9.9±0.8 ^a	9.2±0.9 ^a	9.3±1.2 ^a	*
	<i>S. aureus</i>	-	-	-	-	-	-	*
	<i>C. albicans</i>	-	-	-	-	-	-	*
Seminol	<i>E. coli</i> 0157:H7	-	-	-	-	-	-	-
	<i>S. typhimurium</i>	-	-	-	-	-	-	-
	<i>B. cereus</i>	10.2±0.3 ^a	9.8±0.7 ^a	9.9±0.6 ^a	8.7±0.7 ^a	8.6±0.8 ^b	8.7±0.3 ^b	8.4±0.6 ^b
	<i>B. subtilis</i>	10.9±0.8 ^a	10.7±0.7 ^a	10.8±0.6 ^a	9.5±0.6 ^a	9.9±1.2 ^a	9.8±0.6 ^a	10.4±0.9 ^a
	<i>S. aureus</i>	-	-	-	-	-	-	-
	<i>C. albicans</i>	-	-	-	-	-	-	-
Gungchun	<i>E. coli</i> 0157:H7	-	-	-	-	-	*	*
	<i>S. typhimurium</i>	-	-	-	-	-	*	*
	<i>B. cereus</i>	10.4±1.0 ^a	10.5±1.3 ^a	8.4±0.6 ^a	8.4±1.1 ^a	8.9±1.0 ^a	*	*
	<i>B. subtilis</i>	10.2±0.8 ^{ab}	11.4±0.9 ^a	9.1±0.5 ^b	9.5±0.5 ^b	8.6±1.5 ^b	*	*
	<i>S. aureus</i>	-	-	-	-	-	*	*
	<i>C. albicans</i>	-	-	-	-	-	*	*
Illnam-1	<i>E. coli</i> 0157:H7	-	-	-	-	-	*	*
	<i>S. typhimurium</i>	-	-	-	-	-	*	*
	<i>B. cereus</i>	9.8±0.6 ^a	10.4±6.0 ^a	9.3±0.5 ^a	9.2±0.8 ^a	9.3±5.3 ^a	*	*
	<i>B. subtilis</i>	11.0±1.1 ^a	11.1±1.5 ^a	10.1±1.5 ^a	10.6±1.9 ^a	10.0±1.3 ^a	*	*
	<i>S. aureus</i>	-	-	-	-	-	*	*
	<i>C. albicans</i>	-	-	-	-	-	*	*
Chungdo	<i>E. coli</i> 0157:H7	-	-	-	-	-	-	*
	<i>S. typhimurium</i>	10.3±1.1	10.9±2.0	9.3±1.5	-	-	-	*
	<i>B. cereus</i>	9.9±1.3 ^a	10.2±1.7 ^a	10.0±1.2 ^a	9.9±1.3 ^a	9.0±1.5 ^a	8.9±0.6 ^a	*
	<i>B. subtilis</i>	10.7±0.6 ^a	11.1±0.7 ^a	10.9±1.2 ^a	10.0±0.8 ^a	10.1±0.5 ^a	8.1±1.4 ^b	*
	<i>S. aureus</i>	-	-	-	-	-	-	*
	<i>C. albicans</i>	-	-	-	-	-	-	*
Hungjin	<i>E. coli</i> 0157:H7	-	-	-	-	-	-	*
	<i>S. typhimurium</i>	-	-	-	-	-	-	*
	<i>B. cereus</i>	10.1±1.0 ^a	9.6±0.6 ^{ab}	8.5±0.5 ^{bc}	8.5±0.6 ^{bc}	8.2±0.5 ^c	-	*
	<i>B. subtilis</i>	11.0±1.5 ^a	10.9±0.5 ^a	10.4±0.9 ^a	9.5±1.2 ^a	9.13±0.3 ^a	9.5±0.9 ^a	*
	<i>S. aureus</i>	-	-	-	-	-	-	*
	<i>C. albicans</i>	-	-	-	-	-	-	*

¹⁾Korean name. ³⁾The value are average of triplicate experiments. Same letter in each column are not significantly different at the 5% level using Duncan's multiple range $p < 0.05$ in ANOVA test. ²⁾Not detected. ⁴⁾No examined.

3. 감귤착즙액의 flavonoid 분포와 항산화 활성

3-1. 감귤착즙액의 flavonoid 함량

1) 제주재래종 감귤

과일이 질병을 억제하는 이유 중의 하나는 여러 가지 성분중의 하나인 vitamin C와 E가 있기 때문인 것으로 알려져 왔으나 최근에는 이런 항산화 역할을 하는 것은 비타민뿐 아니라 과일에 많이 들어 있는 polyphenol, 특히 flavonoid라는 것이 밝혀지고 있다(47,157,158). 감귤류에는 다양한 flavonoid가 존재하는 것으로 알려지고 있어 제주재래종 감귤을 대상으로 수확시기별 flavonoid 함량을 분석하였다(Table 39). 감귤착즙액의 flavonoid 함량은 수확시기가 늦어질 수록 대부분 감소하는 경향을 보이거나 품종에 따라 과숙이 될 수록 함량이 다시 증가하는 품종도 있었다. 감귤과피 및 잎에서 높은 flavonoid 함량을 보였던 품종은 감귤착즙액에서도 높은 함량을 나타내어 서로 상관관계가 있는 것으로 판단된다. 감귤의 flavonoid 주 성분은 감자, 사두감, 동정귤 등 대부분 narirutin과 hesperidin이었으나, 당유자, 편귤, 지각은 quercetagenin과 neohesperidin이었으며, 유자와 소유자는 narirutin과 quercetagenin으로 감귤품종에 따라 차이를 보였다.

감귤착즙액의 flavonoid 함량을 보면, flavone류인 quercetagenin은 미숙과인 8월 하순에 지각, 당유자, 편귤 및 소유자가 각각 573.73, 557.97, 108.27, 92.72 mg/100 mL 순으로 많이 함유되어 있었으나, 9월 하순에는 8월 하순에 비해 약 54-65% 감소하였으며, 11월 하순에는 각각 124.89, 130.37, 23.96, 34.42 mg/100 mL으로 수확시기가 늦어질 수록 함량이 큰 폭으로 감소하였다가 다시 서서히 증가하는 경향을 보였다. 다전금, 유자는 모든 수확시기에서 20 mg/100 mL 이상의 quercetagenin 함량이었으나 병귤, 사두감, 홍귤, 동정귤, 진귤, 빈귤 및 인창귤은 5 mg/100 mL 이하의 낮은 함량이 검출되었다.

Flavanone류에서 narirutin의 경우 사두감이 가장 많이 함유되어 있었으며, 사두감, 소유자, 다전금, 유자, 당유자 및 인창귤은 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, 10월 하순 이후 시료에서는 급격한 변화가 나타나

지 않았으나 성숙이 진행됨에 따라 점차 감소하였다. 병귤, 사두감, 편귤 및 동정귤 등 대부분의 시료가 12월 하순 이후 다시 함량이 증가를 하였는데, Rhyu 등(4)이 편귤에서 neohesperidin 함량이 3차 채취기 이후 증가하였다고 보고하였는데 이와 유사한 경향을 보였다. 8월 하순 채취한 사두감, 소유자의 narirutin의 함량은 Mouly 등(200)이 Israel에서 재배되는 ortanique (Tangor) 주스에서 89-91 mg/L, Florida의 Valencia orange 주스에서 45-47 mg/L이 검출되었다고 하였는데 이보다는 높은 함량이었고, Kang 등(161)은 8~10월 채취한 온주밀감 착즙주스에서 16.0~28.1 mg% 이었는데 본 실험에서 동 월 시기에 채취한 시료의 narirutin 함량을 보면 사두감, 다전귤, 유자 및 소유자는 각각 100.10~393.99, 36.06~79.09, 33.83~55.77, 59.10~129.38 mg/100 mL여서 이보다는 높은 함량을 보였고 감자, 당유자 및 인창귤은 비슷한 함량을 나타내었다.

Hesperidin은 소유자가 8월 하순에 가장 높은 함량이 검출되었다. 소유자, 당유자, 지각 및 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 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 Kang(7)이 보고한 유자의 9.03 mg/100 mL는 본 실험 1월 하순 시료와 유사한 값이었고, Kang 등(161)의 온주밀감 8.4~15.8 mg%에 비하면 조금 높거나 유사한 값을 나타내었다. Song 등(5)은 9월 하순경 제주산 감귤인 지각, 병귤 및 당유자에서 hesperidin이 각각 1,178 µg/mL, 997 µg/mL 및 537 µg/mL이 검출되었다고 하였으나 이 보다는 적은 함량이 검출되었는데, 이는 분석방법상의 차이에 의한 것으로 추정된다. Hesperidin은 혈중 콜레스테롤 농도 상승억제작용, 지방간 개선작용 및 간 종양 세포 증식 억제작용 등과 그 밖에도 항산화 작용을 나타내는 것으로 보고(201)되고 있으며, hesperidin과 diosmin의 조합으로 azoxymethane에 의한 대장암 치료효과가 있는 것으로 보고하였다(202).

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. 대부분 과일이 성숙할 수록 neohesperidin 함량이 감소하였으나 품종에 따라 11월 하순~12월 하순 이후 서서히 증가하는 품종도 있었다. 병귤, 사두감, 동정귤, 진귤, 빈귤, 인창귤은 모든 수확시기에서 1 mg/100 mL 이하의 낮은 함량을 나타내었다. 제주도산 11종의 감귤류 중 당유자의 neohesperidin 함량이 25.3 mg/100 mL으로 보고(7)한 결과와 비교시 본 실험에서 가장 낮은 1월 하순 분석 함량이 더 높았는데, 이는 추출조건 등의 차이인 것으로 추정된다.

Flavone류 중 감귤류에 특징적으로 많이 함유되어 있는 polymethoxyflavone류에서는 8월 하순에 홍귤에서 nobiletin (5,6,7,8,3',4'-hexamethoxyflavone)이 7.39 mg/100 mL로 가장 많이 함유되어 있었고, 10월 하순에 1.40 mg/100 mL로 함량이 약 81% 감소하였다. 홍귤 다음으로 8월 하순에 진귤이 2.06 mg/100 mL, 편귤 1.27 mg/100 mL, 빈귤 0.89 mg/100 mL 순으로 검출이 되었고, 9월 하순부터는 큰 폭으로 함량이 떨어졌으며, 그 외 감귤종은 검출되지 않았거나 함량이 미미하였다. 홍귤은 sinensetin (5,6,7,3',4'-pentamethoxyflavone) 함량도 가장 높았는데, 8월 하순에 홍귤 2.24 mg/100 mL로 가장 높았고, 10월 하순에 함량이 0.54 mg/100 mL로 약 76% 감소하였다. Tangeretin (5,6,7,8,4'-pentamethoxyflavone)은 홍귤에서 0.63 mg/100 mL, 진귤 0.28 mg/100 mL이 검출이 되었으나, 이후 수확 시기에는 ND(불검출)~0.03 mg/100 mL으로 함량이 미미하였다.

Nobiletin보다 methoxyl가 1개 더 있어 nobiletin 이상의 강한 활성이 있는 것으로 알려지고 있는 3,5,6,7,8,3',4'-heptamethoxyflavone는 편귤에서 0.27 mg/100 mL로 가장 많이 함유되어 있었고 그 외 수확시기 및 다른 감귤품종에서는 ND~0.09 mg/100 mL이 검출되었다. 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. Kawaii 등(12)은 *Citrus tachibana*에서 nobiletin, tangeretin 및 heptamethoxyflavone이 각각 8.2, 4.1 및 0.1 µg/100 mg이 검출되었다고 하였는데 nobiletin과 heptamethoxyflavone은 본 실험과 비교

시 비슷한 함량을 나타내었고, tangeretin은 낮은 수치를 나타내었다. King orange (*C. nobilis*) 주스에서 nobiletin, tangeretin 및 heptamethoxyflavone이 각각 1.4, 2.0 및 4.0 $\mu\text{g}/100\text{ mg}$ 검출하였다고 보고(13)되었는데, 본 연구에서는 이 보다 nobiletin은 높은 함량이 검출되었고, tangeretin과 heptamethoxyflavone은 낮은 함량이 검출되었다. Nogata 등(16)은 Yuzu, Tachibana에서 sinensetin, nobiletin, tangeretin 및 heptamethoxyflavone 분석결과, 검출이 되지 않았다고 보고하였는데 이보다 높은 함량이 검출되었고, Sunki에서는 sinensetin, nobiletin, tangeretin, heptamethoxyflavone이 3.3, 2.7, 1.7, 0.0 $\text{mg}/100\text{ g}$ 으로 보고하였는데 heptamethoxyflavone를 제외하고 이보다는 낮은 함량이 검출되었다. Mandarin hybrid (*C. reticulata* B)와 tangelo Orlando (*C. reticulata*×*C. paradisi* Macf.) 잡종인 Tangelo Nova 품종의 성숙과에서 nobiletin, sinensetin, tangeretin 및 heptamethoxyflavone이 검출되지 않았다고 보고(11)하였는데 본 실험에서는 tangeretin 및 heptamethoxyflavone이 미미하지만 검출이 되었다. Nobiletin은 활액 섬유아세포의 증식을 조절하고 promatrix metalloproteinase의 생성을 효과적으로 낮춘다고 보고(203)하였고, tangeretin은 악성종양의 침입 및 전이를 억제하는 효과가 있는 것으로 보고하였다(204). 일반적으로 감귤과피(14) 및 감귤전체(4)의 수확시기별 flavonoid 함량은 수확시기가 늦어질 수록 감소하는 것으로 보도되고 있으나, 본 실험에서는 감귤품종에 따라 다시 함량이 증가하는 경향을 보였는데, 이는 감귤류의 재배연도나 기후조건 등에 따라 나타날 수 있는 차이로 추정되었다.

제주재래종 감귤착즙액의 총 flavonoid 함량은 당유자와 지각이 813.52 $\text{mg}/100\text{ mL}$ 와 788.96 $\text{mg}/100\text{ mL}$ 로 함량이 가장 높았으나, 9월 하순에 376.33 $\text{mg}/100\text{ mL}$ 와 342.29 $\text{mg}/100\text{ mL}$ 로 큰 폭으로 떨어졌다(Fig. 40). 본 연구 결과, 재래 감귤류 중 지각과 당유자는 quercetagenin이 다른 감귤류에 비해 월등히 높았고, polymethoxyflavone류인 nobiletin과 tangeretin은 미숙과인 홍귤과 진귤에서 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.

Table 39. Changes of flavonoid contents of Jeju native citrus juices according to harvest date

Cultivars	Date	Flavone		Flavanones						Polymethoxyflavones																							
		QCT 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	0.02	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	0.01	0.00	0.01	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	0.08	0.00	ND	ND	0.06	0.00	0.06	0.00	0.06	0.00	0.02	0.00	0.02	0.00	0.02	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	0.02	0.00	0.02	0.00	0.02	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	0.08	0.00	ND	ND	0.06	0.00	ND	0.00	ND	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00			
	1/29	0.96	0.00	12.50	0.00	8.28	0.00	0.23	0.00	ND	0.04	0.00	ND	0.08	0.00	ND	ND	0.06	0.00	0.05	0.00	0.02	0.00	0.02	0.00	0.02	0.00	0.02	0.00	0.02	0.00		
Dangyooja	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	0.02	0.00	0.02	0.00	0.02	0.00				
	9/26	255.36	0.00	20.46	0.00	13.66	0.00	86.65	3.60	ND	ND	ND	0.08	0.00	ND	ND	0.06	0.00	0.03	0.00	0.02	0.00	0.02	0.00	0.02	0.00	0.02	0.00	0.02	0.00			
	10/30	174.56	0.00	15.55	0.00	3.96	0.00	60.35	0.00	ND	ND	ND	0.08	0.00	ND	ND	0.07	0.00	0.03	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	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	0.02	0.00	0.02	0.00	0.02	0.00			
	12/27	135.79	0.00	10.06	0.00	1.74	0.16	46.19	0.00	ND	0.02	0.00	ND	0.08	0.00	ND	ND	0.03	0.00	0.05	0.00	0.02	0.00	0.02	0.00	0.02	0.00	0.02	0.00	0.02	0.00		
	1/29	113.81	0.00	7.40	0.00	1.02	0.11	35.91	0.00	ND	ND	0.03	0.01	0.08	0.00	ND	ND	0.06	0.00	ND	0.02	0.00	0.02	0.00	0.02	0.00	0.02	0.00	0.02	0.00	0.02	0.00	
	2/27	143.55	0.00	9.03	0.00	1.52	0.00	48.31	0.00	ND	ND	ND	0.08	0.00	ND	ND	0.06	0.00	0.06	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	
Bungkyool	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	0.06	0.00	0.06	0.00	0.02	0.00	0.02	0.00	0.02	0.00	0.02	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	ND	0.03	0.00	0.06	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	
	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	0.02	0.00	0.02	0.00	0.02	0.00	0.02	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	ND	0.03	0.00	0.03	0.00	0.02	0.00	0.02	0.00	0.02	0.00	0.02	0.00	0.02	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	ND	0.00	ND	0.00	0.02	0.00	0.02	0.00	0.02	0.00	0.02	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	0.02	0.00	0.02	0.00	0.02	0.00	0.02	0.00	0.02	0.00	
Sadoogam	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	0.02	0.00	0.02	0.00	0.02	0.00		
	9/26	0.41	0.03	213.07	0.00	19.00	0.00	0.15	0.02	ND	ND	ND	0.08	0.00	ND	ND	ND	ND	ND	0.03	0.00	0.03	0.00	0.02	0.00	0.02	0.00	0.02	0.00	0.02	0.00	0.02	0.00
	10/30	0.57	0.00	100.10	0.00	20.49	0.00	0.41	0.00	ND	ND	0.03	0.00	0.08	0.00	ND	ND	0.03	0.00	ND	0.00	ND	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	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	ND	0.03	0.00	0.03	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	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	0.03	0.00	0.02	0.00	0.02	0.00	0.02	0.00	0.02	0.00	0.02	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	0.05	0.00	0.02	0.00	0.02	0.00	0.02	0.00	0.02	0.00	0.02	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	0.03	0.00	0.02	0.00	0.02	0.00	0.02	0.00	0.02	0.00	0.02	0.00	

Each mean was calculated from values of three experiments. Unit: mg/100 mL.

¹⁾QCT, 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⁾HMT, 3,5,6,7,8,3',4'-heptamethoxyflavone; ¹³⁾MET, 4'-methoxyflavone; ¹⁴⁾TAN, tangeretin.

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

Table 39. Continued

Cultivars	Date	Flavone		Flavanones						Polymethoxyflavones																
		QCT 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⁾
Punkyool	8/28	108.27	0.00	4.14	0.40	3.46	0.00	62.77	0.00	0.26	0.00	ND ¹⁵⁾	0.03	0.00	0.07	0.00	1.27	0.00	ND	0.00	0.27	0.02	0.03	0.00	0.26	0.02
	9/26	38.32	0.00	1.46	0.00	0.96	0.00	16.83	0.00	ND	ND	0.06	0.00	0.08	0.00	ND	0.00	ND	0.06	0.00	0.06	0.00	0.05	0.00	0.02	0.00
	10/30	24.49	0.00	1.43	0.12	0.63	0.05	11.00	0.00	ND	0.02	0.00	ND	0.08	0.00	ND	0.00	ND	0.06	0.00	ND	0.00	ND	0.01	0.00	
	11/29	23.96	0.00	1.09	0.00	0.62	0.00	10.22	0.00	ND	0.04	0.00	0.03	0.00	0.08	0.00	ND	0.00	ND	0.06	0.00	0.06	0.00	0.01	0.00	
	12/27	26.61	0.00	1.32	0.03	0.63	0.03	12.83	0.00	ND	0.02	0.00	0.06	0.00	0.08	0.00	ND	0.00	ND	0.06	0.00	ND	0.00	0.01	0.00	
	1/29	29.94	0.00	1.53	0.00	0.56	0.00	13.11	0.00	ND	0.04	0.00	0.03	0.00	0.08	0.00	ND	0.00	ND	0.03	0.00	0.06	0.00	0.00	ND	
2/27	31.42	0.00	1.83	0.00	0.96	0.00	13.66	0.00	ND	0.02	0.00	0.03	0.00	0.08	0.00	ND	0.00	ND	0.03	0.00	0.05	0.00	0.00	ND		
Hongkyool	8/28	1.47	0.23	5.45	0.00	3.58	0.00	1.22	0.13	2.24	0.00	ND	0.03	0.00	0.08	0.00	7.39	0.00	0.08	0.01	0.06	0.00	0.06	0.00	0.63	0.00
	9/26	2.54	0.02	3.94	0.00	4.15	0.13	0.10	0.01	0.06	0.00	ND	0.06	0.00	0.08	0.00	0.20	0.00	ND	0.00	ND	0.00	ND	0.03	0.00	
	10/30	1.35	0.00	3.56	0.00	3.23	0.41	0.26	0.00	0.54	0.00	ND	ND	0.04	0.01	1.40	0.00	ND	0.03	0.00	ND	0.00	ND	0.15	0.00	
	11/29	0.48	0.03	2.60	0.00	2.59	0.00	0.16	0.00	0.15	0.00	ND	ND	0.04	0.00	0.44	0.00	ND	0.03	0.00	ND	0.00	ND	0.03	0.00	
12/27	0.33	0.02	2.56	0.00	2.43	0.21	0.06	0.01	0.11	0.00	0.04	0.00	ND	0.08	0.00	0.30	0.00	ND	0.06	0.00	0.06	0.00	0.02	0.00		
Dongjung-kyool	8/28	1.21	0.12	7.61	0.00	2.74	0.00	0.68	0.00	0.16	0.00	ND	0.06	0.00	0.08	0.00	0.38	0.00	ND	0.09	0.00	0.03	0.00	0.05	0.00	
	9/26	1.11	0.01	3.52	0.00	2.95	0.00	0.32	0.04	0.01	0.00	ND	0.03	0.00	0.07	0.00	ND	0.00	ND	0.06	0.00	0.05	0.00	0.02	0.00	
	10/30	0.89	0.07	3.82	0.00	2.07	0.00	0.06	0.01	ND	0.04	0.00	0.03	0.00	0.08	0.00	ND	0.00	ND	0.06	0.00	0.03	0.00	0.01	0.00	
	11/29	0.61	0.06	3.80	0.00	1.53	0.23	0.45	0.00	ND	0.05	0.00	0.03	0.00	0.08	0.00	ND	0.00	ND	0.03	0.00	0.03	0.00	0.01	0.00	
	12/27	0.41	0.03	4.13	0.00	3.55	0.33	0.06	0.00	ND	0.05	0.00	ND	0.09	0.00	ND	0.00	ND	0.06	0.00	0.06	0.00	0.01	0.00		
	1/29	0.39	0.00	4.37	0.00	4.87	0.00	0.05	0.00	ND	0.05	0.00	ND	0.08	0.00	ND	0.00	ND	0.06	0.00	ND	0.00	ND	ND		
2/27	0.38	0.00	5.76	0.00	5.14	0.00	0.07	0.00	ND	0.04	0.00	0.03	0.00	0.08	0.00	ND	0.00	ND	ND	0.00	ND	0.00	ND			
Dajunkum	8/28	51.85	3.20	79.09	0.00	27.38	0.89	16.57	0.35	0.01	0.00	ND	0.06	0.00	0.07	0.00	ND	0.00	ND	0.06	0.00	0.05	0.00	ND		
	9/26	40.82	1.23	56.49	0.00	20.66	0.64	10.94	0.46	ND	ND	ND	0.08	0.00	ND	0.00	ND	0.00	ND	0.06	0.00	0.06	0.00	ND		
	10/30	28.08	0.00	36.06	0.00	13.05	0.00	6.31	0.00	ND	0.04	0.00	0.03	0.00	0.08	0.00	ND	0.00	ND	0.03	0.00	0.03	0.00	0.01	0.00	
	11/29	28.37	0.00	35.67	0.00	14.32	0.00	6.85	0.00	ND	0.05	0.00	ND	0.08	0.00	ND	0.00	ND	0.06	0.00	0.03	0.00	0.01	0.00		
12/27	30.59	1.28	42.39	0.00	15.11	0.36	7.00	0.09	ND	0.04	0.00	ND	0.08	0.00	ND	0.00	ND	ND	0.05	0.00	ND	0.00	ND			
Yooja	8/28	39.02	0.00	55.77	0.00	24.22	0.00	12.54	0.00	ND	ND	ND	0.07	0.00	ND	0.00	ND	0.00	ND	0.03	0.00	0.03	0.00	0.01	0.00	
	9/26	26.50	0.00	35.45	0.00	15.75	0.00	7.90	0.00	ND	ND	0.06	0.00	0.07	0.00	ND	0.00	ND	0.03	0.00	0.03	0.00	0.01	0.00		
	10/30	25.23	0.00	33.83	0.00	15.14	0.00	7.28	0.00	ND	0.02	0.00	0.03	0.00	0.08	0.00	ND	0.00	ND	ND	0.00	0.03	0.00	0.01	0.00	
	11/29	28.37	0.00	35.67	0.00	14.32	0.00	6.86	0.00	ND	0.05	0.00	ND	0.08	0.00	ND	0.00	ND	0.06	0.00	0.03	0.00	0.01	0.00		
	12/27	33.52	0.00	41.82	0.00	17.68	0.00	8.70	0.00	ND	0.04	0.00	ND	0.08	0.00	ND	0.00	ND	0.03	0.00	0.03	0.00	0.01	0.00		
1/29	23.26	0.00	25.56	0.00	8.30	0.00	4.55	0.00	ND	0.05	0.00	0.06	0.00	0.08	0.00	ND	0.00	ND	0.06	0.00	ND	0.00	ND			

Each mean was calculated from values of three experiments. Unit: mg/100 mL.

¹⁾QCT, 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⁾HMT, 3,5,6,7,8,3',4'-heptamethoxyflavone; ¹³⁾MET, 4'-methoxyflavone; ¹⁴⁾TAN, tangeretin.

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

Table 39. Continued

Cultivars	Date	Flavone		Flavanones						Polymethoxyflavones																	
		QCT 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
Jigak	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	0.02	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	0.01	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	ND	ND	0.03	0.00	0.03	0.00	0.00	0.01	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	0.01	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	ND	0.05	0.00	0.01	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	ND	ND	0.01	0.00	
	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	ND	ND	0.06	0.00	ND	0.00	ND	ND	0.01	0.00	ND	
Jinkyool	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	0.01	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	0.00	ND	0.00	0.03	0.01	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	0.01	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	ND	ND	ND	ND	0.03	0.00	0.02	0.00	0.02	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	ND	ND	ND	ND	0.03	0.00	0.05	0.00	0.02	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	ND	ND	0.03	0.00	0.05	0.00	0.05	0.00	0.02	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	0.05	0.00	0.09	0.00	0.09	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	ND	0.00	0.01	0.00	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	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	0.00	0.00	ND	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	ND	0.00	0.01	0.00	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	0.01	0.01	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	ND	ND	0.03	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00
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	ND	0.00	0.02	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	ND	0.06	0.00	0.06	0.00	ND	ND	0.01	0.00
	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	ND	0.00	0.02	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	ND	0.05	0.01	0.05	0.01	0.01	0.00	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	ND	ND	0.03	0.00	0.03	0.00	0.06	0.00	0.01	0.00	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	ND	ND	0.06	0.00	0.06	0.00	0.06	0.00	ND	ND	0.01	0.00
	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	0.02	0.00	0.02	0.00	
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	0.06	0.01	0.06	0.00	0.02	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	0.03	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00	ND	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	0.03	0.00	0.03	0.00	0.01	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	ND	ND	ND	ND	ND	ND	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	0.03	0.00	0.05	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	

Each mean was calculated from values of three experiments. Unit: mg/100 mL.

¹⁾QCT, 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⁾HMT, 3,5,6,7,8,3',4'-heptamethoxyflavone; ¹³⁾MET, 4'-methoxyflavone; ¹⁴⁾TAN, tangeretin.

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

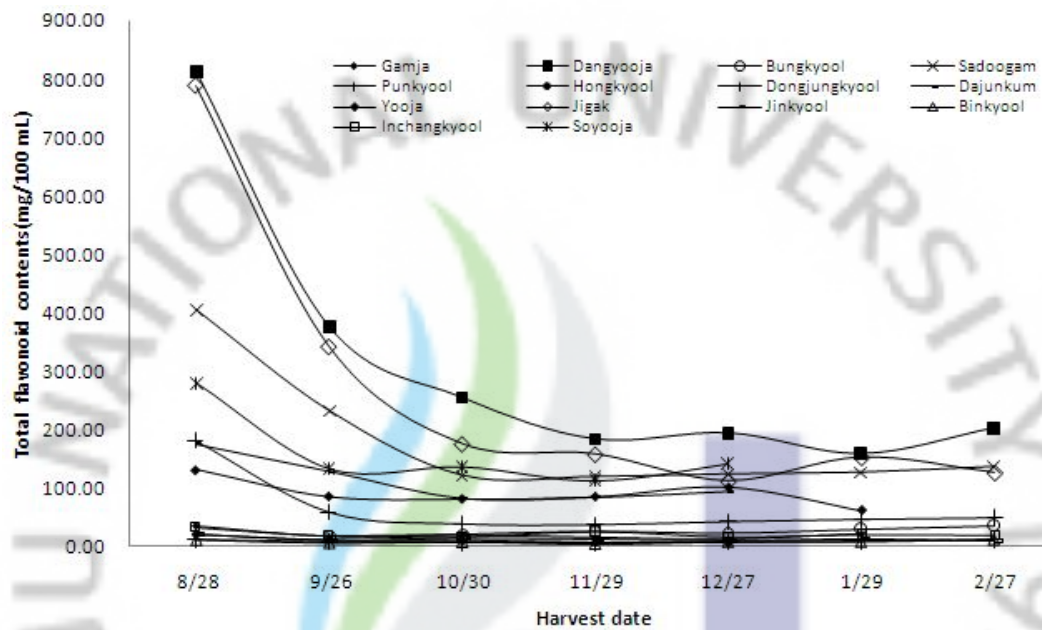


Fig. 27. Changes of total flavonoid contents of Jeju native citrus juices according to harvest date. Each mean was calculated from values of three experiments.

2) 초생감귤아속(Archicitrus)

2006년 8월 하순부터 2007년 2월 하순까지 초생감귤아속의 수확시기별 flavonoid 함량 변화는 Table 40에 나타내었다. 대부분의 품종이 수확시기가 늦을수록 flavonoid 함량이 감소하는 경향을 보이거나 감소하다가 다시 증가하는 품종도 있었다.

감귤착즙액의 flavonoid 함량을 보면, quercetagenin은 좌등이 8월 하순에 687.49 mg/100 mL으로 가장 많이 함유되어 있었으며, 다음으로 그레이프후르츠, 팔삭, 홍팔삭, 신감하 및 하귤이 각각 494.41, 237.61, 235.35, 226.73, 81.52 mg/100 mL 순으로 많이 함유되어 있었으나, 9월 하순에는 각각 214.25, 166.16, 130.04, 98.18, 218.76, 131.52 mg/100 mL으로 변화폭이 크지 않은 신감하를 제외하고 28-69% 감소하였다. 금감자는 8월 하순 보다 2차 채취기인 9월 하순에 약 3배 증가한 406.40 mg/100 mL이었다가 숙성이 진행됨에 따라 감소하는 경향을 보였으며, 대부분의 품종이 모든 수확시기에서 50 mg/100 mL 이상 함유하고 있었으나, 삼보감, 레몬 및 이예감은 각각 0.36~1.87, 0.36~0.75, ND~1.58 mg/100 mL으로 타 품종에 비해 극히 낮은 함량이 검출되었다.

Narirutin은 그레이프후르츠가 8월 하순에 132.14 mg/100 mL으로 가장 높은 함량을 보였으나, 9월 하순에는 약 80% 감소한 26.55 mg/100 mL이었으며, quercetagenin이 극히 낮았던 삼보감은 8월 하순에 105.34 mg/100 mL로 높은 함량이 검출되었다가 성숙됨에 따라 감소하기는 하나 마지막 채취기인 2월 하순에도 37.70 mg/100 mL함량을 나타내었다. 금감자는 quercetagenin과 마찬가지로 9월 하순의 함량이 더 높았으며 quercetagenin이 가장 많이 함유하고 있었던 좌등은 5 mg/100mL 이하의 낮은 함량을 보였으며, 레몬은 가장 낮은 함량을 나타내었다. 시판중인 그레이프후르츠 주스에서 narirutin 함량이 2.25-11.40 mg/100 mL로 보고(205)하였고, 54개의 오렌지 주스(*Citrus sinensis*)에서 narirutin 함량이 18.5-120.7 mg/L로 보고(206)하였는데 본 실험의 그레이프후르츠 및 삼보감 등 대부분의 시료가 이보다 높은 함량이 검출되었다.

감귤 주스 및 통조림 제조시에 특유하게 나타나는 syrup의 백탁 현상의 주요 원인으로 알려진 hesperidin은 금감자가 9월 하순에 25.42 mg/100 mL으로 가장 함량이 높았고 다음으로 삼보감이 5.01~10.74 mg/100 mL, 이예감 3.46~9.50

mg/100 mL 순으로 많이 함유되어 있으나, 전체적인 함량에 있어 quercetagenin이나 narirutin보다 함량이 적었다. 대부분의 품종은 수확시기가 늦어질 수록 함량이 감소하였으나 삼보감 및 이예감은 수확시기가 늦어질 수록 함량이 증가하는 경향을 보였다. Neohesperidin은 좌등, 홍팔삭 및 팔삭이 8월 하순에 각각 203.32, 46.24, 38.85 mg/100 mL순으로 높았다가 9월 하순에 각각 81.03, 14.92, 19.97 mg/100 mL로 약 49-68% 큰 폭으로 감소하였고, 삼보감 및 이예감은 모든 수확시기에서 1 mg/100 mL이하의 낮은 함량이 검출되었다. Lee와 Kang(7)은 이예감과 삼보감 주스에서 hesperidin이 6.60 mg/100 mL와 17.9 mg/100 mL이 검출되었고, neohesperidin은 각각 불검출로 보고하였는데, 본 실험에서 hesperidin함량은 이와 유사하였고, neohesperidin은 미량이지만 모든 수확시기에서 검출이 되었다. Kim 등(47)은 이예감, 삼보감 및 하팔에서 hesperidin이 각각 109, 167, 168 mg%로 보고한 결과와 비교시 본 실험에서는 이 보다 훨씬 낮은 함량이 검출되었는데 이는 분석방법 등의 차이에 의한 것으로 판단된다.

Polymethoxyflavone(PMF)류 중에서 sinensetin은 8월 하순에 좌등이 1.30 mg/100 mL, 그레이프후르츠가 0.77 mg/100 mL이고 이 두 품종은 모든 수확시기에서 검출되었으나, 나머지 품종들은 그 함량이 미미하거나 검출이 되지 않았다. Nobiletin은 금감자와 이예감이 8월 하순에 0.27 mg/100 mL과 0.31 mg/100 mL이 검출되었고, 나머지 수확시기 및 품종에서는 검출이 되지 않았다. Tangeretin은 금감자가 8월 하순에 0.04 mg/100 mL 검출되었고 나머지 품종들은 수확시기에 관계없이 ND~0.02 mg/100 mL의 낮은 함량이 검출되었다. Scutellarein tetramethylether는 모든 품종에서 검출이 되지 않았고, 3,5,6,7,8,3',4'-heptamethoxyflavone은 8월 하순에서 10월 하순까지 금감자 0.21 mg/100 mL, 이예감 0.11 mg/100 mL순으로 검출되었으나, 그 외 품종들은 ND~0.06 mg/100 mL이 검출되었다. 3',4',7,8-Tetramethoxyflavone, 3',4'-dimethoxyflavone, 5,6,7,3',4',5'-hexamethoxyflavone, 4'-methoxyflavone은 각각 ND~0.05, ND~0.07, 0.04~0.13, 0.03~0.06 mg/100 mL 함유하고 있었다. Pupin 등(207)은 브라질 오렌지인 Pera, Natal, Valencia 오렌지 주스에서 sinensetin이 각각 0.12, 0.12, 0.07 mg/L로 보고하였는데, 본 실험의 좌등과 그레이프후르츠는 이보다 높은 함량이 검출되었고, Nogata 등(16)은 Hassaku, Sanbokan, Iyo, Tachibana에서 sinensetin, nobiletin, tangeretin,

3,5,6,7,8,3',4'-heptamethoxyflavone에서 모두 불검출로 보고하였는데 본 실험에서는 미량이지만 검출이 되었다.

초생감귤아속의 감귤의 경우, 주요 PMF인 sinensetin, nobiletin, tangeretin, 3,5,6,7,8,3',4'-heptamethoxyflavone의 함량이 제주재래종 감귤보다 낮은 함량이 검출되었고, 삼보감 및 이에감은 narirutin이, 레몬은 hesperidin이, 그 외 좌등, 신감하, 그레이프후르츠, 금감자, 팔삭, 하귤, 홍팔삭은 quercetagenin이 주성분이었다. 초생감귤아속 감귤착즙액의 총 flavonoid 함량은 좌등과 그레이프후르츠가 8월 하순에 902.24 mg/100 mL와 646.46 mg/100 mL로 가장 높았으며, 특히 좌등은 본 실험에서 사용한 품종 중 가장 높은 flavonoid 함량을 나타내었다(Fig. 28).



Table 40. Changes of flavonoid contents of Archicitrus fruit juices according to harvest date

Cultivars	Date	Flavone		Flavanones					Polymethoxyflavones																			
		QCT 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	
Sambogam	8/28	0.51	0.03	105.34	0.00	7.35	0.00	0.19	0.00	ND	0.02	0.00	ND	0.07	0.00	ND	ND	0.06	0.00	0.03	0.01	0.02	0.00					
	9/26	1.87	0.00	85.44	0.00	5.01	0.00	0.41	0.00	ND	0.02	0.00	ND	0.08	0.00	ND	ND	0.06	0.00	0.03	0.01	0.01	0.00					
	10/30	0.45	0.00	44.70	0.00	6.59	0.00	0.08	0.00	ND	0.04	0.00	0.03	0.01	0.08	0.00	ND	ND	0.06	0.00	ND	0.02	0.00					
	11/29	0.37	0.06	38.34	0.00	5.44	0.00	0.09	0.01	ND	0.04	0.00	0.06	0.00	0.08	0.00	ND	ND	0.03	0.00	0.03	0.01	0.01	0.00				
	12/27	1.31	0.00	43.24	0.00	10.74	0.00	0.13	0.00	ND	0.05	0.00	0.03	0.00	0.08	0.00	ND	ND	0.06	0.00	0.06	0.00	ND	0.00				
	1/29	0.36	0.00	35.68	0.00	10.08	0.00	0.06	0.00	ND	0.05	0.00	0.00	0.00	0.08	0.00	ND	ND	0.03	0.00	0.05	0.00	0.01	0.00				
	2/27	0.87	0.00	37.70	0.00	10.30	0.00	0.20	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	ND	0.00				
Singamha	8/28	226.73	0.00	13.19	0.00	1.90	0.00	15.30	0.00	ND	0.02	0.00	0.06	0.00	0.07	0.00	ND	ND	0.06	0.00	0.06	0.00	0.02	0.00				
	9/26	218.76	12.97	13.39	0.18	1.89	0.02	19.00	0.56	ND	0.05	0.00	0.06	0.00	0.08	0.00	ND	ND	ND	0.05	0.00	ND	0.00					
	10/30	225.26	19.09	5.74	0.00	0.77	0.05	10.13	0.00	ND	ND	0.03	0.00	0.08	0.00	ND	ND	0.03	0.00	0.06	0.00	0.02	0.00					
	11/29	108.63	5.72	4.24	0.00	2.49	0.00	8.43	0.00	ND	0.02	0.00	0.03	0.00	0.08	0.00	ND	ND	0.03	0.00	0.06	0.00	0.01	0.00				
	12/27	94.55	0.00	3.36	0.00	0.60	0.04	6.50	0.00	ND	0.04	0.00	ND	0.08	0.00	ND	ND	0.03	0.00	0.06	0.00	0.01	0.00					
	1/29	118.25	0.00	3.51	0.00	0.56	0.04	7.46	0.00	ND	0.04	0.00	ND	0.08	0.00	ND	ND	0.03	0.00	ND	0.01	0.00	0.01	0.00				
	2/27	128.15	0.00	3.88	0.00	0.50	0.00	9.70	0.00	ND	0.05	0.00	ND	0.08	0.00	ND	ND	0.03	0.00	0.03	0.00	ND	0.00					
Jawdung	8/28	687.49	38.22	5.21	0.32	4.72	0.65	203.32	0.00	1.30	0.00	0.03	0.00	ND	0.04	0.01	ND	ND	0.06	0.00	0.06	0.00	0.02	0.00				
	9/26	214.25	0.00	3.04	0.00	1.72	0.00	81.03	0.00	0.89	0.00	ND	0.03	0.00	0.08	0.00	ND	ND	0.03	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00				
	10/30	156.23	0.00	1.04	0.00	0.60	0.03	48.55	0.00	0.92	0.04	ND	ND	0.08	0.00	ND	ND	0.03	0.00	0.05	0.00	0.01	0.00					
	11/29	157.39	0.00	0.91	0.08	0.56	0.00	44.00	0.00	0.97	0.00	ND	0.03	0.00	0.08	0.00	ND	ND	0.03	0.00	0.05	0.00	0.02	0.00				
	12/27	141.47	0.00	0.77	0.00	0.59	0.04	36.04	0.00	0.68	0.00	ND	0.03	0.00	0.08	0.00	ND	ND	0.06	0.00	0.03	0.00	0.02	0.00				
	1/29	118.06	0.00	0.92	0.05	0.56	0.04	33.07	0.00	0.66	0.00	ND	0.03	0.00	0.08	0.00	ND	ND	0.03	0.00	0.03	0.00	0.01	0.00				
	2/27	132.50	0.00	0.94	0.03	0.37	0.03	30.88	0.00	0.42	0.00	ND	0.06	0.01	0.08	0.00	ND	ND	0.06	0.00	0.03	0.00	0.01	0.00				
grapefruit	8/28	494.41	25.60	132.14	0.00	8.80	0.32	10.11	1.61	0.77	0.02	ND	0.03	0.01	0.07	0.00	ND	ND	0.07	0.00	0.05	0.00	0.02	0.00				
	9/26	166.16	15.43	26.55	0.00	1.94	0.00	2.35	0.00	0.04	0.01	ND	0.03	0.00	0.08	0.00	ND	ND	0.03	0.00	0.03	0.01	0.01	0.00				
	10/30	238.47	18.46	40.51	0.00	3.25	0.25	4.08	0.00	0.12	0.01	ND	ND	0.08	0.00	ND	ND	0.06	0.00	0.06	0.00	0.01	0.00					
	11/29	234.77	0.00	33.28	0.00	2.72	0.00	3.15	0.00	0.06	0.01	ND	ND	0.08	0.00	ND	ND	0.06	0.00	0.03	0.00	0.01	0.00					
	12/27	340.40	29.23	38.11	0.00	2.77	0.36	4.19	0.00	0.03	0.00	ND	ND	0.08	0.00	ND	ND	0.03	0.00	0.03	0.00	0.01	0.00					
	1/29	191.75	0.00	22.00	0.00	1.30	0.12	2.21	0.00	0.02	0.00	ND	0.06	0.00	0.09	0.00	ND	ND	0.06	0.00	0.03	0.00	ND	0.00				
	2/27	0.39	0.01	1.29	0.12	2.93	0.13	1.59	0.12	0.05	0.00	0.02	0.00	ND	0.08	0.00	ND	ND	0.03	0.00	ND	0.02	0.00					
lemon	8/28	0.36	0.03	0.54	0.00	3.91	0.00	0.06	0.00	ND	ND	0.03	0.00	0.08	0.00	ND	ND	0.03	0.00	0.03	0.00	0.01	0.00					
	10/30	0.75	0.00	0.78	0.00	3.67	0.36	0.06	0.00	ND	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	0.36	0.04	0.54	0.03	3.91	0.00	0.06	0.01	ND	ND	0.03	0.00	0.08	0.00	ND	ND	0.03	0.00	0.03	0.00	0.01	0.00					
	12/27	0.36	0.04	0.59	0.00	5.16	0.00	0.07	0.00	ND	0.04	0.00	0.03	0.00	0.08	0.00	ND	ND	0.03	0.01	0.03	0.00	0.02	0.00				

Each mean was calculated from values of three experiments. Unit: mg/100 mL.

¹⁾QCT, quercetagenetin; ³⁾NAT, narinrutin; 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, nobletin; ¹¹⁾SCU, scutellarein tetramethylether; ¹²⁾HMT, 3,5,6,7,8,3',4'-heptamethoxyflavone; ¹³⁾MET, 4'-methoxyflavone; ¹⁴⁾TAN, tangeretin.

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

Table 40. Continued

Cultivars	Date	Flavone		Flavanones						Polymethoxyflavones																			
		QCT 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		
Kumkamja	8/28	139.49	0.00	52.70	0.00	8.60	0.00	27.74	0.00	0.05	0.00	ND	ND	0.08	0.00	0.27	0.02	ND	ND	0.21	0.02	ND	ND	0.06	0.00	0.06	0.00	0.01	0.00
	9/26	406.40	0.00	93.54	0.00	25.42	0.00	86.72	0.00	ND	0.02	0.00	0.06	0.00	0.04	0.01	ND	ND	0.06	0.00	0.06	0.00	0.03	0.00	0.03	0.00	0.02	0.00	
	10/30	231.08	0.00	45.83	0.00	12.23	0.00	45.22	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	0.03	0.00	0.03	0.00	0.02	0.00	
	11/29	168.61	0.00	32.57	0.00	9.48	0.00	36.05	0.00	ND	0.04	0.00	0.03	0.00	0.07	0.00	ND	ND	0.03	0.01	0.03	0.00	0.03	0.00	0.03	0.00	ND	0.00	
	12/27	124.67	0.00	24.22	0.00	8.10	0.00	30.68	0.00	ND	0.05	0.00	0.06	0.00	0.08	0.00	ND	ND	0.03	0.00	ND	0.00	0.03	0.00	ND	0.01	0.01	0.00	
	1/29	130.15	0.00	27.24	0.00	7.32	0.00	31.01	0.00	ND	0.05	0.00	ND	0.00	0.08	0.00	ND	ND	0.03	0.00	0.03	0.00	0.03	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	
	2/27	99.81	0.00	29.82	0.00	8.50	0.00	23.62	0.00	ND	0.04	0.00	ND	0.00	0.08	0.00	ND	ND	0.03	0.00	0.03	0.00	0.03	0.00	0.03	0.00	0.01	0.00	
Palsak	8/28	237.61	0.00	38.78	0.00	8.08	0.00	38.85	0.00	ND	0.02	0.00	ND	0.00	0.04	0.01	ND	ND	0.06	0.00	0.05	0.00	0.05	0.00	0.02	0.00	0.02	0.00	
	9/26	130.04	0.00	17.12	0.00	4.11	0.00	19.97	0.00	ND	ND	0.03	0.00	0.08	0.00	ND	ND	0.06	0.00	0.03	0.00	0.03	0.00	0.03	0.00	0.01	0.00		
	10/30	113.96	0.00	16.39	0.00	3.59	0.00	17.32	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	0.03	0.00	0.02	0.00		
	11/29	81.20	0.00	10.38	0.00	2.76	0.00	14.54	0.00	ND	0.05	0.00	0.06	0.00	0.08	0.00	ND	ND	0.06	0.01	0.03	0.00	0.03	0.00	0.03	0.00	0.02	0.00	
	12/27	69.95	0.00	10.91	0.00	2.56	0.00	12.60	0.00	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	0.03	0.00	0.01	0.00	
	1/29	54.71	0.00	9.07	0.00	1.97	0.00	9.13	0.00	ND	0.02	0.00	ND	0.00	0.08	0.00	ND	ND	0.03	0.01	0.03	0.00	0.03	0.00	0.03	0.00	ND	0.00	
	2/27	70.89	0.00	9.42	0.00	1.90	0.00	11.05	0.00	ND	0.02	0.00	ND	0.00	0.08	0.00	ND	ND	0.03	0.00	0.05	0.00	0.03	0.00	0.03	0.00	0.01	0.00	
Hakyool	8/28	181.52	0.00	18.04	0.00	1.98	0.00	17.49	0.00	0.01	0.00	ND	ND	0.07	0.00	ND	ND	0.06	0.00	0.03	0.00	0.03	0.00	0.03	0.00	0.02	0.00		
	9/26	131.52	0.00	8.51	0.00	1.27	0.00	9.08	0.00	ND	0.05	0.00	ND	0.07	0.00	ND	ND	0.03	0.00	0.05	0.00	0.05	0.00	0.05	0.00	0.01	0.00		
	10/30	118.49	0.00	5.79	0.00	0.89	0.04	8.74	0.00	ND	ND	0.06	0.00	0.08	0.00	ND	ND	0.06	0.00	0.03	0.00	0.03	0.00	0.03	0.00	0.02	0.00		
	11/29	90.91	0.00	3.48	0.00	0.58	0.00	7.82	0.00	ND	0.05	0.00	ND	0.09	0.00	ND	ND	ND	ND	ND	0.00	ND	0.00	ND	0.00	ND	0.00		
	12/27	78.12	0.00	3.22	0.00	0.61	0.03	5.42	0.00	ND	0.05	0.00	0.03	0.00	0.08	0.00	ND	ND	ND	ND	0.03	0.00	0.03	0.01	0.03	0.00	0.01		
	1/29	97.36	0.00	3.61	0.00	0.50	0.02	8.32	0.00	ND	0.05	0.00	ND	0.00	0.08	0.00	ND	ND	0.03	0.00	0.05	0.00	0.05	0.00	0.03	0.00	ND		
	2/27	85.70	0.00	3.87	0.00	0.45	0.00	8.01	0.00	ND	0.05	0.00	0.03	0.00	0.08	0.00	ND	ND	ND	ND	ND	0.00	ND	0.00	ND	0.01	0.00		
Hongpalsak	8/28	235.35	10.35	34.48	0.00	8.39	0.00	46.24	0.00	ND	ND	ND	0.07	0.00	ND	ND	ND	0.06	0.00	0.03	0.00	0.03	0.00	0.03	0.00	0.02	0.00		
	9/26	98.18	2.35	16.22	0.02	3.48	0.01	14.92	1.12	ND	ND	0.06	0.01	0.08	0.00	ND	ND	ND	ND	ND	0.00	ND	0.00	ND	0.00	ND	0.00		
	10/30	95.05	0.00	9.87	0.00	2.57	0.00	18.68	0.00	ND	0.05	0.00	0.03	0.00	0.07	0.00	ND	ND	ND	0.00	0.03	0.00	0.03	0.00	0.01	0.00			
	11/29	81.20	0.00	10.38	0.00	2.76	0.00	14.54	0.00	ND	0.05	0.01	0.06	0.00	0.08	0.00	ND	ND	0.06	0.01	0.03	0.00	0.03	0.00	0.03	0.00	0.02		
	12/27	89.98	0.00	9.06	0.00	1.90	0.00	15.30	0.00	ND	0.04	0.01	mND	0.00	0.08	0.00	ND	ND	0.03	0.00	0.05	0.00	0.03	0.00	0.03	0.00	ND		
	1/29	55.23	0.00	8.27	0.00	1.97	0.00	9.70	0.00	ND	0.05	0.00	0.03	0.00	0.08	0.00	ND	ND	ND	ND	0.03	0.00	0.03	0.00	0.03	0.00	ND		
	2/27	56.18	0.00	7.66	0.00	2.12	0.00	11.30	0.00	ND	0.02	0.00	ND	0.00	0.08	0.00	ND	ND	0.03	0.00	0.03	0.00	0.03	0.00	0.03	0.00	0.01		
Iyegam	8/28	0.46	0.04	43.55	0.00	4.16	0.00	0.41	0.03	0.08	0.00	ND	ND	0.08	0.00	0.31	0.03	ND	ND	0.11	0.02	0.03	0.00	0.03	0.00	0.02	0.00		
	9/26	1.58	0.00	20.09	0.00	3.46	0.00	0.22	0.01	ND	0.04	0.00	0.06	0.00	0.07	0.00	ND	ND	0.06	0.00	0.03	0.00	0.03	0.00	0.03	0.00	0.01		
	10/30	0.87	0.00	18.25	0.00	4.71	0.00	0.14	0.01	ND	0.04	0.00	0.06	0.00	0.08	0.00	ND	ND	ND	ND	ND	0.00	ND	0.00	0.01	0.00			
	11/29	0.43	0.02	18.04	1.31	3.62	0.00	0.07	0.01	ND	0.02	0.00	0.03	0.00	0.08	0.00	ND	ND	0.06	0.00	0.03	0.00	0.03	0.00	0.03	0.00	0.01		
	12/27	0.29	0.00	13.85	0.00	8.13	0.00	0.08	0.00	ND	0.05	0.00	ND	0.00	0.08	0.00	ND	ND	ND	ND	0.03	0.00	0.03	0.01	0.03	0.00	0.01		
	1/29	ND	0.00	16.99	0.00	0.00	0.00	0.06	0.00	ND	0.05	0.00	0.06	0.00	0.08	0.00	ND	ND	0.03	0.00	0.05	0.00	0.03	0.00	0.03	0.00	ND		
	2/27	0.28	0.00	19.69	0.00	9.50	0.00	0.10	0.00	ND	0.02	0.00	ND	0.00	0.08	0.00	ND	ND	0.03	0.00	0.03	0.00	0.03	0.00	0.03	0.00	0.01		

Each mean was calculated from values of three experiments. Unit: mg/100 mL.

¹⁾QCT, 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, nobletin; ¹¹⁾SCU, scutellarein tetramethylether; ¹²⁾HMT, 3,5,6,7,8,3',4'-heptamethoxyflavone; ¹³⁾MET, 4'-methoxyflavone; ¹⁴⁾TAN, tangeretin.

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

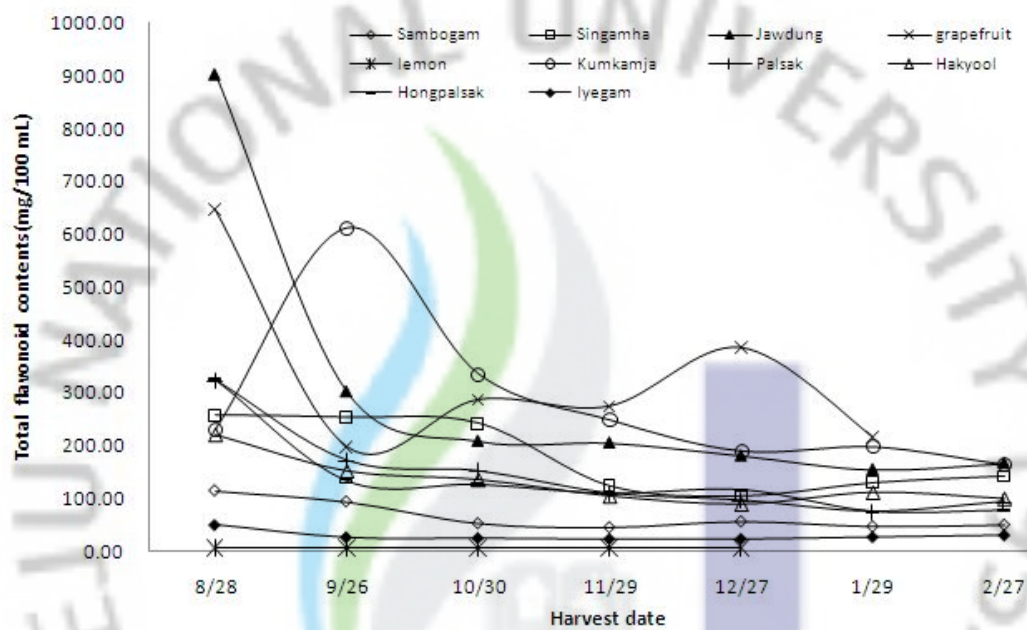


Fig. 28. Changes of total flavonoid contents of Archicitrus fruit juices according to harvest date. Each mean was calculated from values of three experiments.

3) 후생감귤아속(Metacitrus) 및 잡종(hybrid)

후생감귤아속 및 잡종의 수확시기별 flavonoid 함량 변화는 Table 41에 나타내었다. 감귤착즙액의 flavonoid 함량을 보면, 대부분의 품종이 수확시기가 늦을수록 flavonoid 함량이 감소하는 경향을 보이거나 완숙이 될수록 다시 증가하는 품종도 있었다. 스타치는 quercetagen과 narirutin이 주성분이었고, 그 외 품종인 한라조생, 흥진조생, 클레멘틴, 세토카 등 대부분의 품종이 모두 narirutin이 주성분이었다.

Quercetagen은 스타치가 8월 하순에 49.84 mg/100 mL로 가장 함량이 높았다가 11월 하순에 13.72 mg/g로 약 72% 감소하였으며, 그 외 품종들은 대부분 1 mg/g 이하의 낮은 함량을 나타내었다. Narirutin은 잡종류인 마코트가 8월 하순에 200.05 mg/100 mL로 가장 많이 함유되어 있고, 그 다음으로 한라봉, 남감20호, 흥진조생, 스타치 및 궁천조생이 각각 79.51, 56.50, 53.82, 48.14, 40.83 mg/100 mL 순으로 많이 함유되어 있었으며, 12월 하순에 각각 58.23, 17.65, 15.91, 15.10, 21.46 mg/100 mL로 47-78% 감소하였다. Hesperidin은 스타치가 8월 하순에 30.71 mg/100 mL이었다가 9월 하순에 10.77 mg/100 mL로 큰 폭으로 감소한 후 10월 하순부터는 4.23~4.88 mg/100 mL으로 큰 변화가 없었다. 전체적으로 잡종류인 마코트, 세토카 및 한라봉이 각각 12.51~28.21, 3.76~9.31, 5.01~8.94 mg/100 mL순으로 많이 함유되어 있으며, 다음으로 세미늘 1.58~7.20 mg/100 mL, 청도온주 2.57~7.18 mg/100 mL, 흥진조생 3.14~7.08 mg/100 mL 순이었다.

Neohesperidin은 스타치가 8월 하순에 25.53 mg/100 mL으로 가장 많이 함유하고 있으며, 9월 하순에 큰 폭으로 떨어져 1월 하순까지 4.35 mg/100 mL을 함유하고 있었으나, 흥진조생이 8월 하순에 1.74 mg/100 mL이었다고 그 외 수확시기 및 다른 품종들은 1 mg/100 mL 이하로 함량이 낮았다. 다른 감귤 품종들은 flavonoid에 따라 함량의 차이가 컸으나, 영귤로 명명하고 있는 스타치는 flavone류인 quercetagen과 flavanone류인 narirutin, hesperidin, neohesperidin이 8월 하순에 25.53~49.84 mg/100 mL로 비교적 골고루 분포하고 있었다. Kang 등(161)은 미숙과인 온주밀감의 narirutin, hesperidin, neohesperidin의 함량이 각각 28.1, 15.8, 1.6 mg%로 보고하였는데, 제주의 대표 온주밀감인 궁천조생과 비교시 narirutin은 이보다 높았고, hesperidin과 neohesperidin은 낮았는데 이는 분석조건 등의 차이에 의한 것으로 사료된다. Ogawa 등(163)은 스타치의 hesperidin 함량이 3~7

mg/100 g으로 보고하였는데, 본 실험의 8월 하순 함량은 최소 4배 이상 높았고, 다른 시기의 hesperidin 함량과는 유사하였으며, Eun 등(6)이 보고한 온주밀감에서의 hesperidin 함량 6.53 mg/100 g과 온주밀감주스에서 hesperidin 함량 75.4 mg/L의 결과 보고(208)와 유사하였다.

Polymethoxyflavone류 중에서 sinensetin은 8월 하순에 청견이 0.13 mg/100 mL, 마코트가 0.12 mg/100 mL이고, 홍진조생이 0.08 mg/100 mL이었으나 나머지 품종들은 8월 하순에 0.01~0.06 mg/100 mL로 낮은 함량이 검출되었고, 세미놀은 검출되지 않았다. Nobiletin은 세미놀, 클레멘틴, 스타치 및 한라봉에서는 검출이 되지 않았으며, 8월 하순에 마코트, 홍진조생 및 일남1호가 각각 1.18, 0.42, 0.15 mg/100 mL이 검출되었고, 나머지 수확시기에서는 검출되지 않았다.

Tangeretin은 마코트가 8월 하순에 0.09 mg/100 mL 검출되었고 나머지 품종들은 수확시기에 관계없이 ND~0.03 mg/100 mL의 낮은 함량이 검출되었다. 3,5,6,7,8,3',4'-Heptamethoxyflavone은 8월 하순에서 10월 하순까지 홍진조생, 일남1호 및 남감20호가 각각 0.22, 0.17, 0.14 mg/100 mL순으로 함유하고 있었으며 그 외 품종들은 ND~0.09 mg/100 mL이 검출되었다. Scutellarein tetramethylether는 모든 품종에서 검출이 되지 않았고, 3',4',7,8-tetramethoxyflavone, 3',4'-dimethoxyflavone, 5,6,7,3',4',5'-hexamethoxyflavone, 4'-methoxyflavone은 모든 품종에서 각각 ND~0.05, ND~0.06, 0.04~0.08, ND~0.06 mg/100 mL을 함유하고 있었다. Gattuso 등(209)은 sweet orange juice에서 sinensetin, nobiletin, tangeretin, 3,5,6,7,8,3',4'-heptamethoxyflavone의 함량이 각각 0.24, 0.26, 0.04, 0.05 mg/100 mL로 보고하였는데, 본 실험에서 8월 하순에 높게 검출된 품종들과 비교시 함량이 조금 높거나 유사하였다.

후생감귤아속 및 잡종 감귤착즙액의 총 flavonoid 함량은 잡종류인 마코트와 스타치가 8월 하순에 226.20 mg/100 mL와 154.44 mg/100 mL로 높은 함량을 나타내었으나, 제주재래종 감귤이나 초생감귤아속에 비해 약 1/4 정도 낮은 수준의 함량이었으며, 감귤과피에서 비교적 높은 함량을 나타내었던 궁천조생과 홍진조생은 8월 하순에 62.67 mg/100 mL와 46.43 mg/100 mL로 낮은 함량을 나타내었다 (Fig. 29). 또한, 본 실험에서 감귤부위별 flavonoid 함량은 전체적으로 감귤과피가 가장 높은 함량을 나타내었으며, 다음으로 감귤 잎, 감귤착즙액 순이었다.

Table 41. Changes of flavonoid contents of Metacitrus and hybrid fruit juices according to harvest date

Cultivars	Date	Flavone		Flavanones						Polymethoxyflavones																			
		QCT 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		
Namgam-20	8/28	0.43	0.02	56.50	0.00	3.92	0.00	0.82	0.00	0.05	0.00	ND	0.06	0.00	0.08	0.00	0.13	0.01	ND	0.14	0.02	0.03	0.00	0.03	0.01				
	9/26	0.44	0.03	24.39	1.49	5.08	0.32	0.08	0.01	ND	0.02	0.00	0.03	0.00	0.08	0.00	ND	0.01	ND	0.07	0.00	0.06	0.00	0.01	0.01				
	10/30	0.13	0.01	23.95	0.00	2.91	0.00	0.03	0.00	ND	0.02	0.00	ND	0.00	0.08	0.00	ND	0.01	ND	0.06	0.00	0.03	0.00	0.02	0.02				
	11/29	ND		27.94	0.00	4.31	0.00	0.02	0.00	ND	0.05	0.00	0.06	0.00	0.08	0.00	ND	0.01	ND	0.03	0.00	0.03	0.01	0.01	0.01				
	12/27	ND		29.81	0.00	3.85	0.00	0.04	0.01	ND	0.02	0.00	0.06	0.00	0.08	0.00	ND	0.01	ND	0.03	0.00	0.03	0.01	0.01	0.01				
Seminol	8/28	0.42	0.03	12.60	0.00	5.38	0.27	0.11	0.01	ND	0.05	0.00	0.06	0.00	0.08	0.00	ND	0.01	ND	0.06	0.00	0.06	0.01	ND					
	9/26	0.37	0.04	8.86	0.00	1.58	0.00	0.04	0.00	ND	0.02	0.00	ND	0.00	0.08	0.00	ND	0.01	ND	0.03	0.00	0.03	0.00	0.01	0.01				
	10/30	0.21	0.02	5.87	0.00	1.98	0.00	0.02	0.00	ND	0.02	0.00	0.06	0.00	0.08	0.00	ND	0.01	ND	0.03	0.00	ND		0.02	0.02				
	11/29	0.56	0.00	5.70	0.00	2.80	0.00	0.11	0.00	ND	ND	0.00	ND	0.00	0.08	0.00	ND	0.01	ND	0.03	0.00	0.03	0.01	0.01	0.01				
	12/27	0.33	0.00	6.87	0.00	7.20	0.57	0.02	0.00	ND	0.04	0.00	0.06	0.00	0.08	0.00	ND	0.01	ND	ND	0.03	0.01	0.02	0.02	0.00				
	1/29	0.49	0.00	6.52	0.00	4.80	0.00	0.03	0.00	ND	0.04	0.00	ND	0.00	0.08	0.00	ND	0.01	ND	0.06	0.00	0.03	0.01	0.01	0.01				
	2/27	0.38	0.00	6.40	0.00	5.53	0.00	0.04	0.00	ND	0.02	0.00	0.03	0.00	0.08	0.00	ND	0.01	ND	ND	0.03	0.01	ND	ND	0.01	0.01			
Gungchun	8/28	0.63	0.00	40.83	0.00	3.92	0.00	0.73	0.00	0.01	0.00	ND	0.04	0.01	0.08	0.00	0.07	0.01	ND	0.09	0.00	0.03	0.00	0.01	0.01				
	9/26	0.41	0.00	21.34	1.37	5.49	0.32	0.06	0.01	ND	0.04	0.00	ND	0.00	0.08	0.00	ND	0.01	ND	0.06	0.00	0.03	0.00	0.01	0.01				
	10/30	0.14	0.01	17.34	0.00	3.67	0.00	0.03	0.00	ND	0.04	0.00	0.03	0.00	0.08	0.00	ND	0.01	ND	0.06	0.00	0.03	0.00	0.02	0.02				
	11/29	0.37	0.03	24.03	0.00	5.93	0.00	0.07	0.01	ND	0.02	0.00	0.03	0.01	0.08	0.00	ND	0.01	ND	0.06	0.00	ND		0.01	0.01				
12/27	ND		21.46	0.00	4.59	0.00	0.04	0.00	ND	ND	0.00	0.03	0.00	0.08	0.00	ND	0.01	ND	0.06	0.00	0.03	0.00	0.01	0.01					
Illnam-1	8/28	0.68	0.00	36.81	0.00	4.04	0.00	1.07	0.00	0.04	0.00	ND	0.03	0.00	0.08	0.00	0.15	0.01	ND	0.17	0.02	0.06	0.00	0.02	0.00				
	9/26	0.43	0.01	21.89	1.49	3.78	0.00	0.19	0.02	ND	0.04	0.00	0.03	0.01	0.08	0.00	ND	0.01	ND	ND	0.05	0.01	0.01	0.01	0.00				
	10/30	0.14	0.01	23.62	0.00	2.99	0.00	0.04	0.00	ND	0.02	0.00	0.03	0.00	0.08	0.00	ND	0.01	ND	0.06	0.00	0.03	0.00	0.02	0.00				
	11/29	0.43	0.03	18.04	0.00	3.62	0.00	0.07	0.01	ND	0.02	0.00	0.03	0.00	0.08	0.00	ND	0.01	ND	0.06	0.01	0.03	0.00	0.01	0.00				
	12/27	ND		17.94	0.00	5.65	0.00	0.06	0.00	ND	0.04	0.00	0.03	0.00	0.08	0.00	ND	0.01	ND	0.06	0.00	ND		0.01	0.01				
Chungdo	8/28	0.85	0.05	37.02	0.00	3.18	0.00	0.67	0.00	0.01	0.00	ND	ND	0.00	0.08	0.00	0.05	0.01	ND	0.09	0.01	0.06	0.00	0.01	0.01				
	9/26	0.40	0.00	19.73	0.00	2.57	0.00	0.05	0.01	ND	0.05	0.00	0.03	0.00	0.08	0.00	ND	0.01	ND	0.06	0.00	ND		0.01	0.01				
	10/30	0.14	0.01	14.91	0.00	2.85	0.00	0.05	0.01	ND	0.02	0.00	0.06	0.00	0.08	0.00	ND	0.01	ND	0.03	0.00	ND		0.01	0.01				
	11/29	0.37	0.02	14.03	0.00	5.93	0.00	0.07	0.00	ND	0.02	0.00	0.03	0.00	0.08	0.00	ND	0.01	ND	0.06	0.00	ND		0.01	0.01				
	12/27	0.42	0.00	19.20	0.00	6.11	0.00	0.06	0.00	ND	0.04	0.00	0.06	0.00	0.08	0.00	ND	0.01	ND	ND	0.06	0.00	0.01	0.01	0.00				
	1/29	ND		21.08	0.00	7.18	0.00	0.05	0.00	ND	0.02	0.00	0.03	0.00	0.08	0.00	ND	0.01	ND	0.06	0.00	0.05	0.00	0.01	0.01				

Each mean was calculated from values of three experiments. Unit: mg/100 mL.

¹⁾QCT, 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⁾HMT, 3,5,6,7,8,3',4'-heptamethoxyflavone; ¹³⁾MET, 4'-methoxyflavone; ¹⁴⁾TAN, tangeretin.

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

Table 41. Continued

Cultivars	Date	Flavone		Flavanones						Polymethoxyflavones																
		QCT 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⁾
Halla	8/28	0.59	0.00	33.37	0.00	4.06	0.00	1.07	0.00	0.04	0.00	0.02	0.00	0.03	0.00	0.08	0.00	0.13	0.01	ND ¹⁵⁾	0.13	0.01	0.03	0.00	0.02	0.00
	9/26	0.33	0.03	21.32	0.00	3.36	0.00	0.19	0.00	ND	0.05	0.00	0.06	0.00	0.08	0.00	ND	ND	ND	0.07	0.00	0.03	0.00	0.01	0.00	
	10/30	0.31	0.00	24.77	0.00	2.97	0.00	0.04	0.01	ND	0.02	0.00	0.06	0.00	0.08	0.00	ND	ND	ND	0.06	0.00	0.03	0.00	0.01	0.00	
	11/29	0.43	0.02	18.03	0.00	3.62	0.49	0.07	0.01	ND	0.02	0.00	0.03	0.00	0.08	0.00	ND	ND	ND	0.06	0.00	0.03	0.00	0.01	0.00	
	12/27	0.13	0.01	16.88	0.00	6.81	0.00	0.08	0.00	ND	0.04	0.00	0.03	0.00	0.08	0.00	ND	ND	ND	0.06	0.00	ND	0.01	0.00		
Hungjin	8/28	0.67	0.00	53.82	0.00	5.57	0.00	1.74	0.00	0.08	0.00	ND	ND	0.08	0.00	0.42	0.00	ND	0.22	0.02	0.03	0.00	0.05	0.01		
	9/26	0.33	0.03	22.85	0.00	3.14	0.00	0.12	0.02	ND	0.02	0.00	ND	0.08	0.00	ND	ND	ND	0.06	0.00	ND	0.01	0.00			
	10/30	0.34	0.02	20.24	0.00	4.22	0.00	0.08	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		
	11/29	0.14	0.01	19.51	0.00	3.57	0.26	0.06	0.01	ND	0.04	0.00	ND	0.08	0.00	ND	ND	ND	0.03	0.00	0.06	0.00	0.02	0.00		
	12/27	0.28	0.01	15.91	0.00	7.08	0.00	0.10	0.00	ND	0.02	0.00	0.03	0.00	0.08	0.00	ND	ND	0.06	0.00	0.06	0.00	0.01	0.00		
Clementine	8/28	0.48	0.00	23.51	0.00	2.53	0.00	0.15	0.00	0.01	0.00	0.05	0.00	0.03	0.00	0.08	0.00	ND	ND	0.08	0.00	0.03	0.00	0.01	0.00	
	9/26	0.33	0.03	24.48	0.00	1.88	0.00	0.07	0.00	0.01	0.00	0.02	0.00	0.03	0.00	0.08	0.00	ND	ND	0.03	0.00	0.03	0.00	ND	0.00	
	10/30	0.16	0.02	22.27	0.00	4.45	0.00	0.07	0.01	ND	0.05	0.01	0.06	0.01	0.08	0.00	ND	ND	0.06	0.01	ND	0.01	ND	0.00		
	11/29	0.13	0.00	17.52	0.08	2.76	0.02	0.02	0.00	ND	0.05	0.00	ND	0.08	0.00	ND	ND	ND	0.06	0.00	0.06	0.00	0.02	0.00		
	12/27	0.31	0.00	16.57	0.00	4.89	0.00	0.03	0.00	ND	0.05	0.00	0.03	0.00	0.08	0.00	ND	ND	0.03	0.00	ND	0.01	0.00			
Sudachi	8/28	49.84	0.00	48.14	4.41	30.71	0.00	25.53	0.00	0.01	0.00	ND	0.04	0.01	0.08	0.00	ND	ND	0.03	0.00	0.05	0.00	0.02	0.00		
	9/26	28.85	2.94	27.14	3.64	10.77	0.00	8.49	0.35	0.01	0.00	0.02	0.00	0.03	0.00	0.07	0.00	ND	ND	0.03	0.00	0.03	0.00	0.01	0.00	
	10/30	17.00	0.00	13.42	0.00	4.88	0.00	4.86	0.00	ND	ND	0.06	0.00	0.08	0.00	ND	ND	ND	0.03	0.00	ND	0.02	0.00			
	11/29	13.72	0.00	11.04	0.00	4.24	0.00	3.69	0.00	ND	0.02	0.00	ND	0.08	0.00	ND	ND	ND	0.03	0.00	0.05	0.01	0.01	0.00		
	12/27	15.82	0.00	15.10	0.00	4.23	0.00	3.88	0.00	ND	0.04	0.00	0.03	0.00	0.08	0.00	ND	ND	ND	0.03	0.00	ND	0.01	0.00		
	1/29	19.99	0.00	17.56	0.00	4.82	0.00	4.35	0.00	ND	0.04	0.00	ND	0.08	0.00	ND	ND	ND	0.03	0.00	0.03	0.00	ND			
Setoca ¹⁶⁾	8/28	ND	0.00	20.69	0.00	4.41	0.35	0.17	0.02	ND	0.04	0.00	ND	0.08	0.00	ND	ND	0.04	0.00	ND	0.06	0.00	ND	0.01	0.00	
	9/26	0.52	0.00	57.28	0.00	9.31	0.00	0.20	0.01	0.08	0.00	ND	0.03	0.00	0.08	0.00	0.04	0.00	ND	ND	ND	0.01	0.00			
	10/30	0.31	0.00	33.68	0.00	5.87	0.00	0.16	0.01	0.03	0.00	0.04	0.00	0.03	0.00	0.08	0.00	ND	ND	ND	0.03	0.00	0.01	0.00		
	11/29	0.18	0.01	18.82	0.00	4.56	0.00	0.05	0.00	ND	0.04	0.00	0.03	0.00	0.08	0.00	ND	ND	ND	ND	ND	0.01	0.00			
	12/27	0.61	0.00	18.09	0.00	4.45	0.00	0.14	0.00	ND	0.05	0.00	0.06	0.00	0.08	0.00	ND	ND	0.06	0.00	0.05	0.00	ND			
	1/29	0.13	0.01	22.00	0.00	3.76	0.00	0.17	0.00	ND	0.05	0.00	0.03	0.00	0.08	0.00	ND	ND	0.03	0.00	ND	0.01	0.00			
2/27	ND	0.00	20.69	0.00	4.41	0.00	0.17	0.00	ND	0.04	0.00	ND	0.08	0.00	ND	ND	ND	0.06	0.00	ND	0.01	0.00				

Each mean was calculated from values of three experiments. Unit: mg/100 mL.

¹⁾QCT, 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⁾HMT, 3,5,6,7,8,3',4'-heptamethoxyflavone; ¹³⁾MET, 4'-methoxyflavone; ¹⁴⁾TAN, tangeretin.

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

¹⁶⁾Setoca: (Chunggyeon×Encore) × Murcott.

Table 41. Continued

Cultivars	Date	Flavone		Flavanones						Polymethoxyflavones																			
		QCT 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		
Chunggyeon ¹⁶⁾	8/28	0.31	0.01	23.81	0.00	4.27	0.00	0.13	0.02	0.13	0.00	ND ¹⁾	0.03	0.00	0.08	0.00	0.09	0.01	ND	0.08	0.00	ND	0.02	0.00	0.02	0.00	0.02	0.00	
	9/26	0.34	0.00	8.58	0.23	2.84	0.03	0.02	0.00	ND	0.05	0.00	ND	0.08	0.00	ND	ND	0.06	0.00	ND	0.06	0.00	ND	0.02	0.00	ND	0.00	0.00	
	10/30	ND		9.02	0.00	2.86	0.00	0.05	0.00	0.01	0.00	0.02	0.00	0.03	0.00	0.08	0.00	ND	ND	0.06	0.00	ND	0.02	0.00	0.02	0.00	0.02	0.00	
	11/29	0.36	0.02	7.91	0.00	3.75	0.00	0.07	0.01	ND	0.04	0.00	0.06	0.00	0.08	0.00	ND	ND	0.06	0.01	0.03	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	
	12/27	0.28	0.02	6.42	0.00	2.47	0.00	0.04	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	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	
	1/29	ND		8.64	0.00	4.28	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	0.03	0.00	ND	0.00	ND	0.00	
	2/27	0.27	0.00	6.10	0.00	5.01	0.00	0.06	0.00	0.01	0.00	0.02	0.00	0.03	0.00	0.08	0.00	ND	ND	0.06	0.00	ND	0.02	0.00	ND	0.00	ND	0.00	
Hallabong ¹⁷⁾	8/28	1.45	0.16	79.51	0.00	5.74	0.00	0.55	0.04	0.06	0.00	ND	ND	0.08	0.00	ND	ND	0.06	0.00	ND	0.06	0.00	ND	0.02	0.00	0.02	0.00		
	9/26	0.37	0.00	45.68	0.00	5.01	0.00	0.05	0.00	ND	0.02	0.00	0.06	0.00	0.08	0.00	ND	ND	0.06	0.00	0.05	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	
	10/30	ND		25.69	0.00	5.96	0.00	0.03	0.00	ND	0.02	0.00	0.06	0.00	0.08	0.00	ND	ND	0.03	0.00	0.05	0.00	0.02	0.00	0.02	0.00	0.02	0.00	
	11/29	0.16	0.02	21.82	0.00	5.60	0.00	0.08	0.01	ND	0.02	0.00	0.06	0.00	0.08	0.00	ND	ND	0.03	0.00	0.03	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	
	12/27	ND		17.65	0.00	8.94	0.00	0.04	0.00	ND	0.05	0.00	0.03	0.00	0.09	0.00	ND	ND	0.06	0.00	0.06	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	
	1/29	ND		13.81	0.00	8.43	0.00	0.04	0.00	ND	0.05	0.00	0.03	0.00	0.08	0.00	ND	ND	0.03	0.01	0.03	0.00	0.01	0.00	ND	0.00	ND	0.00	
Murcott ¹⁸⁾	8/28	0.44	0.02	200.05	0.00	23.74	0.00	0.39	0.02	0.12	0.00	ND	ND	0.08	0.00	1.18	0.00	ND	0.08	0.00	0.03	0.00	0.09	0.00	0.09	0.00	0.09	0.00	
	9/26	0.55	0.03	182.98	0.00	14.77	0.00	0.06	0.01	0.01	0.00	0.02	0.00	ND	0.04	0.01	0.13	0.00	ND	0.06	0.00	0.03	0.00	0.02	0.00	0.02	0.00		
	10/30	0.50	0.04	178.68	0.00	28.21	0.00	0.14	0.01	0.01	0.00	ND	0.03	0.00	0.08	0.00	ND	ND	0.06	0.00	0.03	0.00	0.02	0.00	0.02	0.00	0.02	0.00	
	11/29	0.50	0.01	102.29	0.00	21.08	0.00	0.13	0.01	ND	0.02	0.00	0.03	0.00	0.08	0.00	ND	ND	0.06	0.00	0.03	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	
	12/27	0.49	0.00	58.23	0.00	19.60	0.00	0.13	0.00	ND	0.05	0.00	ND	0.08	0.00	ND	ND	ND	0.06	0.00	0.03	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	
	1/29	0.78	0.05	73.87	0.00	18.99	0.00	0.06	0.01	ND	0.05	0.00	ND	0.08	0.00	ND	ND	0.03	0.00	0.06	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00
	2/27	0.34	0.02	50.15	0.00	12.51	0.00	0.07	0.00	ND	0.04	0.00	0.06	0.00	0.08	0.00	ND	ND	0.06	0.00	0.03	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	

Each mean was calculated from values of three experiments. Unit: mg/100 mL.

¹⁾QCT, 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⁾HMT, 3,5,6,7,8,3',4'-heptamethoxyflavone; ¹³⁾MET, 4'-methoxyflavone; ¹⁴⁾TAN, tangeretin.

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

¹⁶⁾Chunggyeon; Trovita orange × Gungchun.

¹⁷⁾Hallabong; Chunggyeon(C. *kiuomi*, Trovita orange × Gungchun) × ponkan.

¹⁸⁾Murcott; Tangerine × sweet orange.

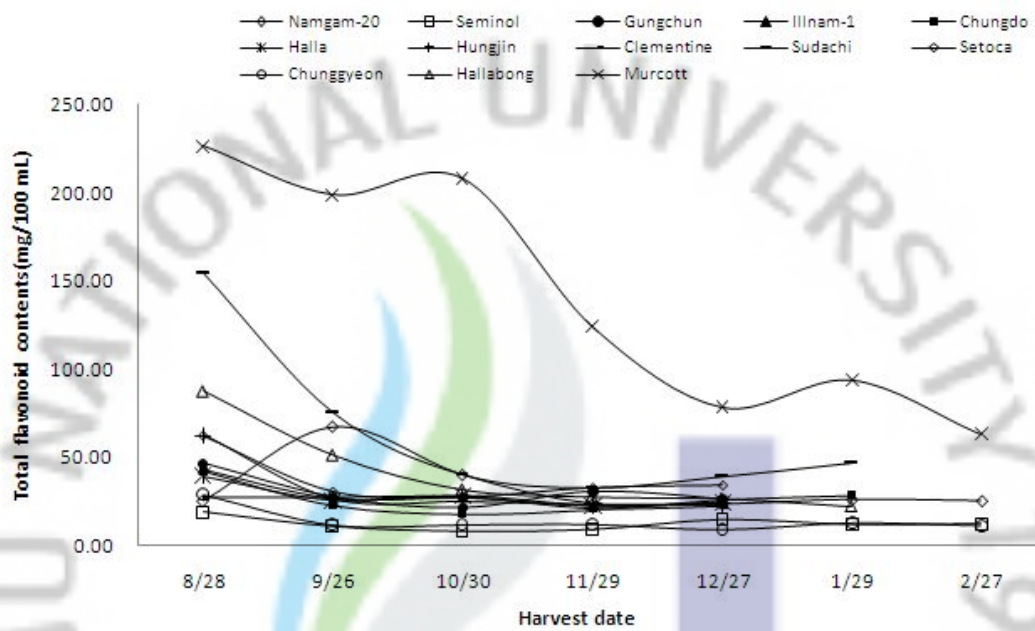


Fig. 29. Changes of total flavonoid contents of Metacitrus and hybrid fruit juices according to harvest date. Each mean was calculated from values of three experiments.

3-2. 총 폴리페놀 함량

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 항산화성 생리활성 물질이다(210,211).

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(Fig. 30~32). 제주채래종 감귤착즙액의 8월 하순 총 폴리페놀 함량은 지각이 85.88 mg%로 가장 높았으며 9월 하순에 50.68 mg%로 약 41% 감소하였다. 당유자, 사두감, 홍귤, 진귤, 인창귤이 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 약 36~56% 감소되었다. 대부분의 시료가 11월 하순까지 감소되다가 12월 하순부터는 서서히 증가하는 경향을 보였다. 11월 하순에 당유자, 사두감, 동정귤, 진귤, 빈귤, 인창귤의 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 flavonoid 함량이 11월 하순~12월 하순 채취기부터 서서히 증가하는 것과 밀접한 관계가 있는 것으로 사료된다. 유자의 경우 8월 하순에서 10월 하순까지 감소하다가 11월 하순 이후 증가되는 경향을 보였는데, Yoo와 Hwang(212)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 될 수록 총 페놀 함량이 증가되는 경향을 보였다고 하였는데 이와 유사한 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 가장 높다고 하였는데(88), 이에 비하면 8월 하순 시료는 다소 높은 함량이 검출되었다.

초생감귤아속 감귤착즙액은 8월 하순 폴리페놀 함량은 좌등이 71.8 mg%로 가장 높았고, 9월 하순에는 42.6 mg%로 약 41% 감소하였으며 이후 계속 함량이 감소하여 1월 하순에 19.3 mg%로 초기 대비 약 73% 감소하였다. 그레이프후르츠는 8월 하순 67.7 mg%이었다가 9월 하순에 31.6 mg% 감소된 후 이후 수확시기에 따른 함량 차이는 크지 않았다. 금감자는 8월 하순에 37.5 mg%이었다가 9월 하순에 61.9 mg% 증가하였는데 이는 flavonoid 함량이 9월 하순에 증가하는 경향과 관련이 있는 것으로 판단된다. 레몬, 팔삭, 하귤, 신감하가 8월 하순에 각각 37.4, 36.8, 29.8, 27.2 mg%이었다가 4~5차 채취기에 각각 7.9, 13.0, 10.8, 9.3 mg%로 감소하였다가 이후 서서히 증가하나 증가폭은 크지 않았다.

후생감귤아속 및 잡종 감귤착즙액의 총 폴리페놀 함량은 잡종류인 세토카와 마코트가 8월 하순에 67.0 mg%와 46.7 mg%로 가장 높았는데, 세토카는 9월 하순에 29.5 mg%로 약 56% 감소하였으나, 마코트는 9월 하순에 53.7 mg%로 증가하였다가 이후 감소하는 추세를 보였고, 온주밀감들을 포함한 그 외 품종들은 8월 하순에 22.4~31.2 mg%이었다가 이후 감소하는 경향을 보였다. 제주산 진피의 총 폴리페놀 함량이 16.0~20 mg%이라고 하였는데(213), 이 보다는 높은 함량이 검출되었다. Kang 등(161)은 8~10월 미숙 온주밀감 감귤착즙액의 총 폴리페놀 함량이 78.2~70.9 mg%이고 수확시기가 늦어질 수록 감소하였다고 하였는데, 본 실험에서는 이보다 낮았으나, Park 등(177)이 미숙과 감귤과육에서 15.8 mg%의 폴리페놀을 함유하고 있다고 보고한 결과와 거의 비슷한 값을 보였다.

감귤 분류별 총 폴리페놀 함량은 후생감귤아속이 가장 낮았으며, 제주재래종 감귤 및 초생감귤아속은 비슷한 수준을 나타내었다. 전체적으로 감귤부위별 총 폴리페놀 함량은 감귤과피 > 감귤 잎 > 감귤착즙액 순이었다.

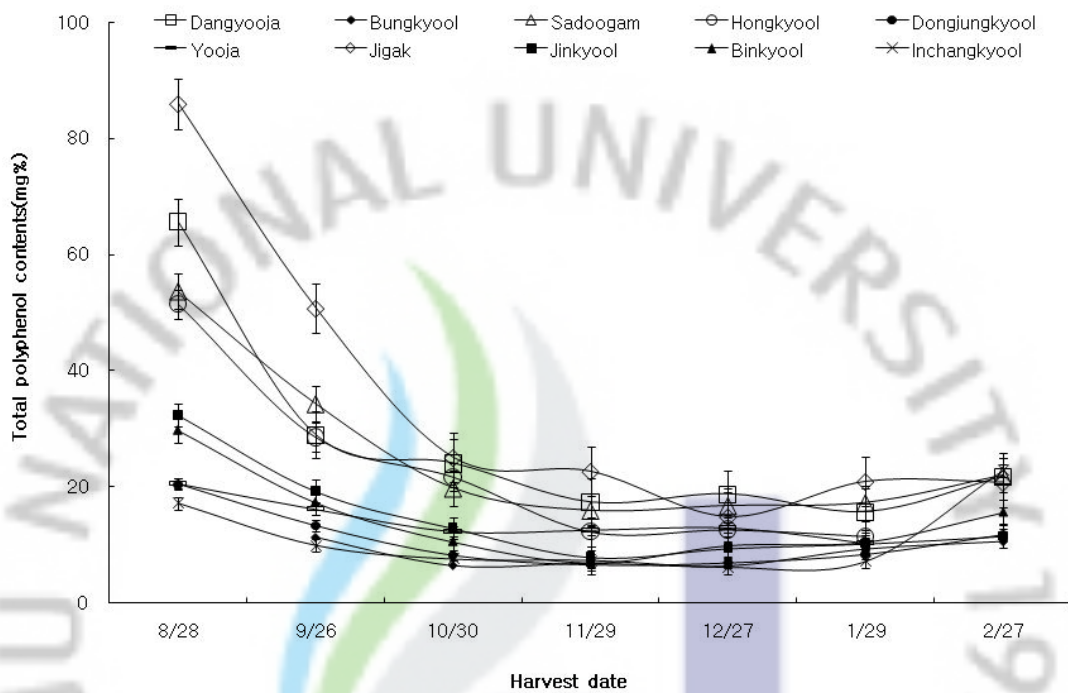


Fig. 30. Changes of total polyphenol contents from Jeju native citrus juices according to harvest date. The data represent the mean±SD of three determination.

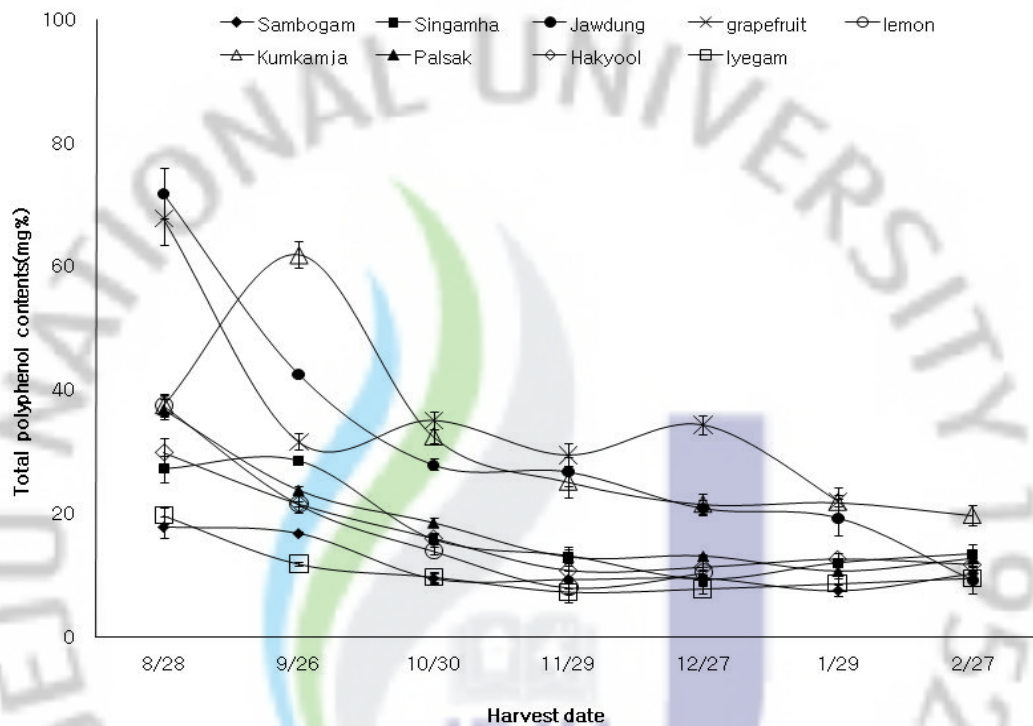


Fig. 31. Changes of total polyphenol contents from Archicitrus fruit juices according to harvest date. The data represent the mean \pm SD of three determination.

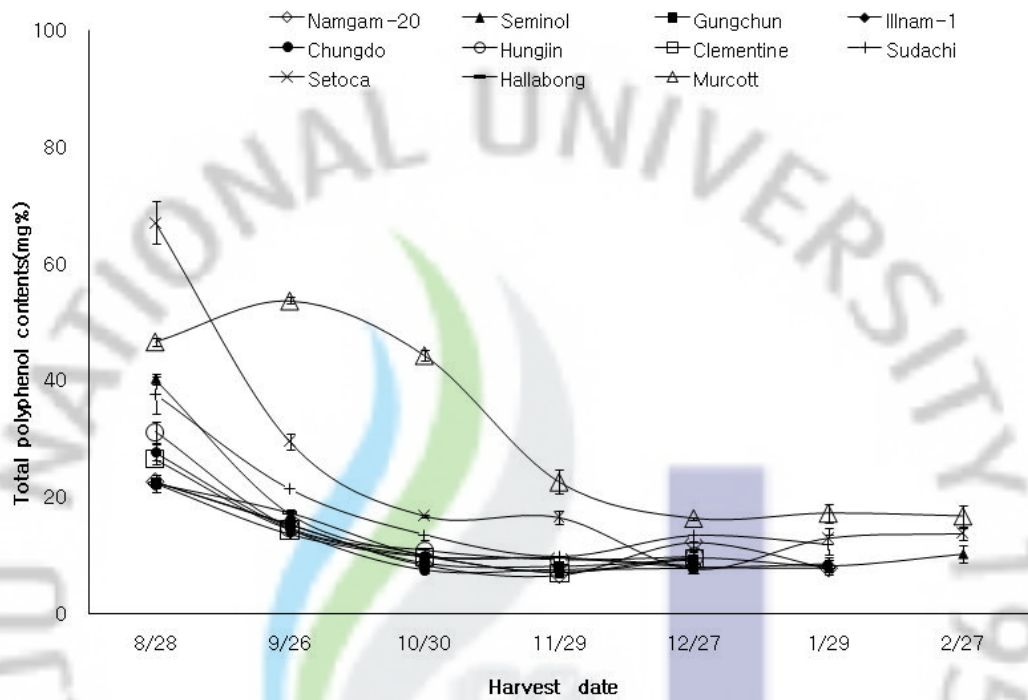


Fig. 32. Changes of total polyphenol contents from Metacitrus and hybrid fruit juices according to harvest date. The data represent the mean \pm SD of three determination.

3-3. 항산화 실험

1) 전자공여능 측정

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 활성라디칼에 의한 노화를 억제하는 작용의 척도로도 이용되고 있다(214).

수확시기별 감귤착즙액의 항산화성 실험중의 하나로 전자공여능을 측정한 결과, 재래종 감귤의 착즙액은 모든 품종에서 50% 이상의 높은 전자공여효과가 있는 것으로 나타났다(Fig. 33). 미숙과인 8월 하순에 flavonoid와 총 폴리페놀 함량이 가장 높았던 것과는 달리 전자공여능은 8월 하순에 높지 않았으나 9월~12월 하순에 품종에 따라 등락을 반복하다가 flavonoid와 총 폴리페놀 함량이 증가하는 1월~2월 하순에 높은 활성을 나타내었다. 이는 총 폴리페놀 함량과 자유라디칼 소거능은 높은 상관성이 있다고 보고(19,215)한 것과 전자공여능이 phenolic acid와 flavonoid 및 기타 phenol성 물질에 대한 항산화작용의 지표이고 이러한 물질은 환원력이 큰 것 일수록 전자공여능이 높다고 보고(119)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 등(216)이 미숙과 당유자와 완숙 당유자의 DPPH 라디칼 소거활성 비교 결과, 미숙과 당유자가 2배 이상 높은 것으로 보고하였는데 본 실험과 차이를 보이는 것은 감귤의 재배 연도나 기후조건 등에 따라 차이를 보이는 것으로 추정된다.

초생감귤아속 감귤의 경우에도 감귤착즙액의 전자공여효과가 과피나 잎에 비해 높았으며 제주재래종과 마찬가지로 대부분 50% 이상의 전자공여효과를 나타내었다(Fig. 34). 8월 하순부터 12월 하순까지 대부분의 품종이 50~60% 정도의 전자공여능을 보이다가 1~2월 하순에는 70% 이상의 높은 전자공여효과를 보여 감귤과피가 12월부터 완만한 감소를 보이는 것과 대조를 이뤘다. 이는 과피율이 수확시기가 늦어질수록 점차 감소하는 경향과 관련이 있는 것으로 사료된다. 특히, 그레이프후르츠는 8월 하순에 46.0%였다가 9월 하순에 74.5%로 큰 폭으로 증가한 후 이후 수확시기에서는 변화폭이 크지 않았으며, 금감자는 8월과 9월 하순에 70.3%와 72.7%로 높은 전자공여 효과를 나타내었다. Yang과 Kang(217)의 보고에 의하면 2월에 구입한 하밀감과 당유자 주스에서 전자공여효과가 49.2%와 67.8%이고, 당유자의 전자공여효과가 더 높다고 하였는데 본 실험에서도 더 높게 측정이 되었다.

후생감귤아속의 감귤착즙액도 완숙이 되어 수확시기가 가까울수록 전자공여효과가 높았으며 제주도에서 가장 많이 재배되고 있는 궁천조생과 흥천조생의 경우, 전자공여효과가 53.7~73.6%와 62.3~73.8%로 높은 전자공여효과를 보였다(Fig. 35). 특히, 잡종류인 세토카, 청견, 한라봉, 마코트의 경우는 모든 수확시기에서 각각 69.6~77.6%, 64.9~76.1%, 64.0~76.1%, 56.0~79.2%로 타 품종에 비해 가장 높은 전자공여효과를 보여 앞으로 이에 대한 연구가 더 필요하다고 여겨진다. Yoo 등(213)은 제주산 진피의 자유기 소거능이 33.3~63.4%라고 하였는데 이보다는 다소 높은 활성을 나타내었고, Ko 등(160)이 10월~11월에 수확한 온주밀감의 전자공여효과가 52.1~59.15%로 보고하였는데, 본 실험에서는 이 보다 다소 높은 효과를 나타내었다.

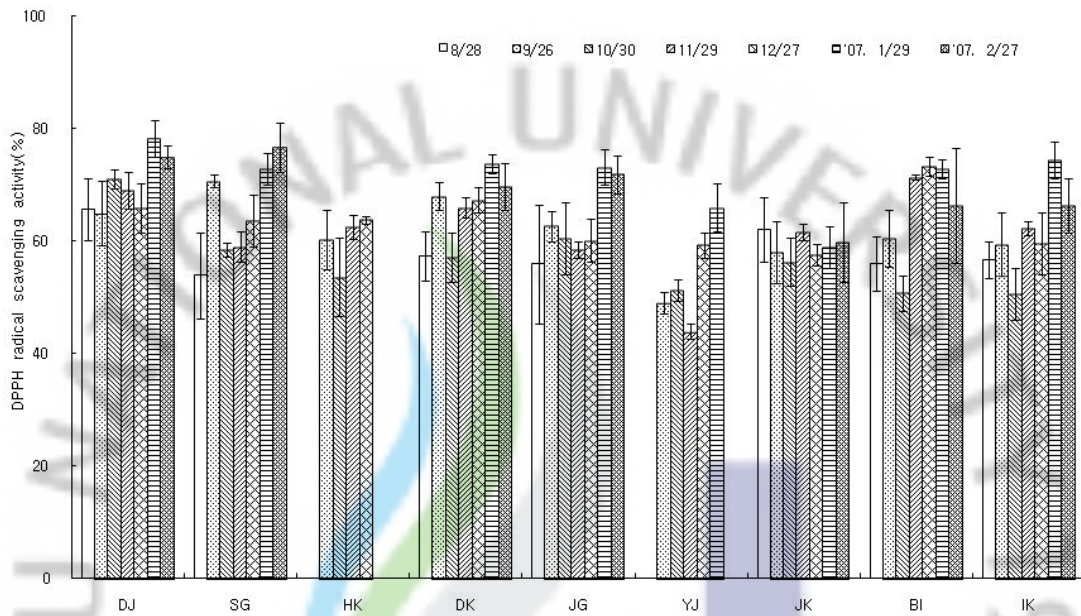


Fig. 33. Changes of DPPH radical scavenging activity of Jeju native citrus juices according to harvest date. The data represent the mean±SD of three determination.

DJ: Dangyooja, SG: Sadoogam, HK: Hongkyool, DK: Dongjungkyool, JG: Jigak, YJ: Yooja, JK: Jinkyool, BI: Binkyool, IK: Inchangkyool.

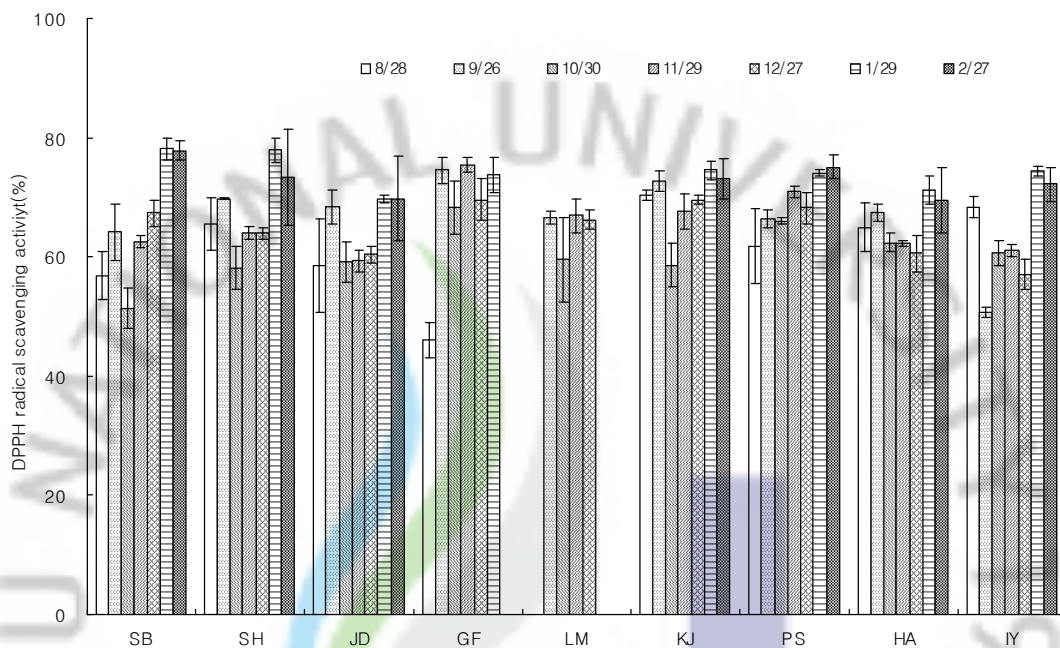


Fig. 34. Changes of DPPH radical scavenging activity of Archicitrus fruit juices according to harvest date. The data represent the mean±SD of three determination.

SB: Sambogam, SH: Singamha, JD: Jawdung, GF: Grapefruit, LM: Lemon, KJ: Kumkamja, PS: Palsak, HA: Hakyool, IY: Iyegam.

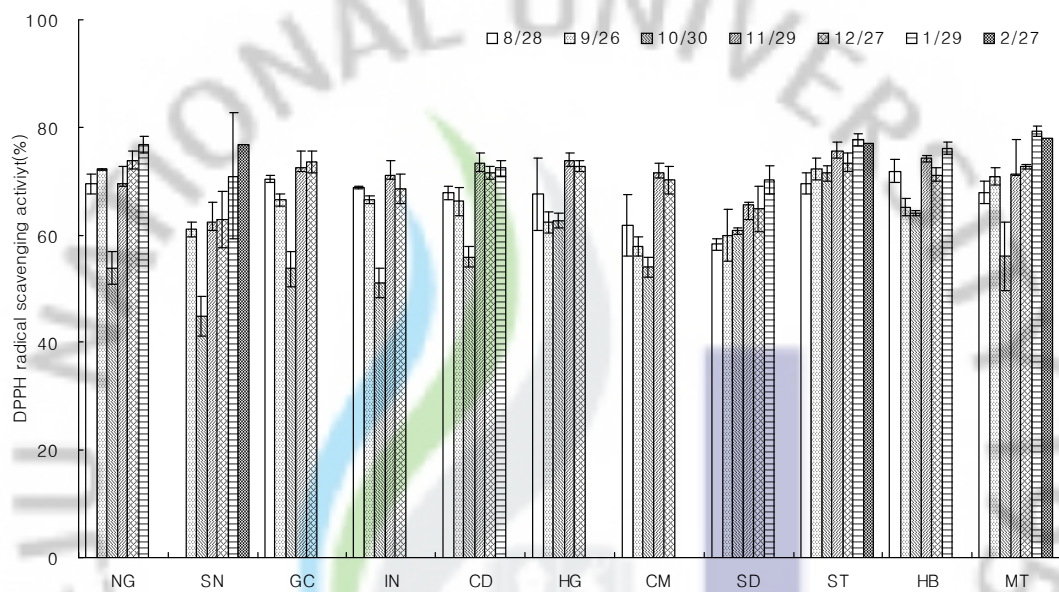


Fig. 35. Changes of DPPH radical scavenging activity of Metacitrus and hybrid fruit juices according to harvest date. The data represent the mean \pm SD of three determination.

NG: Namgam-20, SN: Seminol, GC: Gungchun, IN: Ilnam-1, CD: Chungdo, HG: Hungjin, CM: Clementine, SD: Sudachi, ST: Setoca, HB: Hallabong, MT: Murcott.

2) 아질산염 소거능

수확시기별 제주산 감귤착즙액의 아질산염 소거효과는 Table 42~44에 나타내었다. 대부분의 감귤 품종들이 pH가 낮을수록, 그리고 감귤과피나 잎과 마찬가지로 9월 하순에 아질산염소거능이 가장 높았다. 제주재래종 감귤착즙액의 아질산염 소거효과에 대한 실험결과, pH 1.2에서 가장 높았으며 pH 6.0에서는 가장 효과가 낮았다. pH 1.2에서는 9월 하순의 감귤착즙액에서 전체적으로 39.56~69.92%로 가장 높은 아질산염 소거효과를 나타내었으나, 감귤과피 및 잎의 9월 하순 아질산염 소거능이 82.47~89.88%와 81.57~85.53%(소유자 제외)에 비해 극히 낮았다. 특히, 유자는 9월 하순에 94.87%의 아질산염 소거효과로 가장 높은 소거효과를 보였으나, 10월 하순 이후에는 50%내외의 낮은 소거효과를 보였고, 지각은 8월~9월 하순까지 60% 내외였으나, 10월 하순에 81.59%로 높았다가 10월 하순부터는 마지막 채취기까지 70%내외의 소거효과를 보여 이에 대한 연구가 더 필요할 것으로 사료된다.

pH 3.0에서는 8월 하순 대부분의 감귤에서 30.38~58.57%의 소거효과를 보인 후 수확시기가 늦을수록 감소하는 경향을 나타내었으나, 지각은 8월 하순에 58.57%에서 9월 하순에 74.30%로 증가하였다가 10월 하순부터 50%내외의 소거효과를 나타내었다. 감귤 품종별로는 지각의 효과가 가장 높았고, 다음으로 사두감, 당유자, 진귤 순이었으며, 병귤이 가장 효과가 낮았다. pH 6.0에서는 pH 1.2, pH 3.0보다 매우 낮은 소거효과를 나타내었다. Shin 등(218)은 유자 착즙액의 아질산염 소거능 측정결과, 0.1%의 시료액 첨가구에서 73.0~78.0%의 아질산염 소거능을 보고하였는데, 본 실험에서 9월 하순 시료는 이보다 높았으며, 10월 하순이후 시료에서는 이보다 다소 낮은 효과를 보였다. Lee 등(219)은 유자과육의 메탄올 추출물에서 pH 1.2 반응 조건일 때 51.2~88.7%로 아질산염 소거효과를 나타내었고, 과피가 과육보다 소거효과가 더 높다고 하였는데 본 실험결과와 유사하였다.

초생감귤아속의 감귤은 품종별 소거효과 차이가 컸으며, 재래종 감귤은 대부분의 품종이 9월 하순에 소거효과가 가장 높은 반면, 삼보감, 좌등, 레몬, 금감자, 팔삭을 제외한 다른 품종은 가장 높은 시기가 불규칙적 이었다(Table 43). pH 1.2 조건에서 가장 높은 소거효과를 보인 품종은 금감자로 9월 하순에 97.84%이었으며, 그 다음으로 좌등 88.82%, 레몬 87.63% 순이었다. 그레이프후르츠는 8월 하

순에 68.05%이었다가 성숙이 진행됨에 따라 증가하여 12월 하순에 88.66%로 가장 높은 소거효과를 보였고, 삼보감은 8월과 9월 하순에 66.74%와 77.54%이었다가 이후 수확시기는 30%내외로 소거효과가 낮았다. 그 외 품종들은 60% 이하의 소거효과를 보였으며, 이예감이 30%내외의 가장 낮은 소거효과를 나타내었다. pH 3.0에서는 pH 1.2에서 가장 효과가 높았던 금감자, 좌등이 8월과 9월 하순 시료에서 70% 이상의 높은 소거활성을 보였으며, 이 후 수확시기가 늦을수록 감소하는 경향을 보였다.

후생감귤아속 및 잡종의 감귤착즙액은 pH 1.2 조건에서 마코트, 세미놀을 제외한 품종에서 9월 하순에 가장 높은 소거효과를 나타내었으며, 마코트는 8월 하순에 74.28%에서 10월 하순에 87.42%로 증가하여 가장 높은 소거효과를 보였고, 이후 성숙이 됨에 따라 감소하는 경향을 보였다. 그 다음으로 9월 하순에 세토카와 클레멘틴이 71.27%와 63.98%이었고, 세미놀이 10월 하순에 61.29%이었으며, 그 외 품종은 60%이하의 소거효과를 보였으며 대부분 수확시기가 늦을수록 감소하는 경향을 보였다. 제주에서 가장 많이 생산되고 있는 온주밀감인 궁천조생과 흥진조생은 pH 1.2에서 32.13~46.92%와 35.10~42.33%의 아질산염 소거효과로 유사하였다. Kang 등(119)은 사람의 위내 pH와 유사한 pH 1.2에서 아질산염 소거율이 가장 높았으며, pH 3.0에서는 소거율이 잔존하였으나 pH 6.0에서는 거의 대부분 아질산염 소거효과가 없다고 하였는데 본 실험결과와 유사하였다. Song 등(220)은 자몽, 레몬, 귤, 밀감 및 오렌지 주스를 이용하여 pH 2.5의 반응용액에서 아질산염 소거능을 측정한 결과, 모든 시료에서 50% 이상의 소거능을 보인 것으로 보고하였는데, 본 실험에서도 수확시기 및 감귤 품종에 따라 다소 차이는 있으나 pH 1.2 조건에서는 대부분 50% 이상의 소거능을 나타내었다.

감귤 분류별 아질산염 소거능은 품종별 차이를 보였으나, 대체로 초생감귤아속이 가장 높은 소거능을 보였고, 다음으로 제주재래종 감귤, 후생감귤아속 및 잡종류 순이었다.

Table 42. Changes of nitrite scavenging abilities of Jeju native citrus juices at different pH (unit: %)

Cultivars	pH	8/28	9/26	10/30	11/29	12/27	1/29	2/27
Gamja ¹⁾	pH 1.2	44.19±5.35 ²⁾	46.98±5.35	45.63±1.91	35.91±1.91	31.80±2.52	41.47±1.37	* ⁴⁾
	pH 3.0	33.11±1.22	28.29±0.61	22.19±1.91	11.61±2.06	18.68±1.22	23.33±0.15	*
	pH 6.0	10.05±2.51	7.34±1.83	** ⁵⁾	6.43±0.83±	**	5.40±1.12	*
Dangyooja	pH 1.2	53.79±0.23	60.37±6.41	57.29±9.39	50.49±1.45	54.27±2.98	49.89±1.68	53.56±1.53
	pH 3.0	48.64±1.30	40.17±3.21	39.69±0.84	28.08±1.99	33.86±1.30	33.96±1.30	36.39±2.29
	pH 6.0	11.13±2.28	7.34±1.99	8.64±1.28	14.79±1.99	6.70±1.44	- ³⁾	-
Bungkyool	pH 1.2	*	39.56±3.13	30.56±6.55	33.59±0.76	25.54±1.60	37.37±0.00	38.12±1.53
	pH 3.0	*	22.65±0.23	16.25±0.23	11.07±2.37	15.60±1.76	19.92±1.45	18.30±2.21
	pH 6.0	*	-	-	-	-	-	-
Sadoogam	pH 1.2	62.67±2.83	69.92±4.51	58.42±10.23	53.19±1.60	47.25±1.30	56.10±1.91	58.21±2.90
	pH 3.0	55.24±1.30	49.73±0.53	38.82±0.23	24.35±4.96	32.72±1.53	36.99±1.15	36.50±1.53
	pH 6.0	20.16±1.91	14.58±1.68	13.07±2.28	17.76±2.74	10.48±0.61	5.51±0.61	**
Punkyool	pH 1.2	51.10±2.75	55.67±4.96	45.73±9.09	41.63±1.30	37.90±1.37	49.73±0.08	51.73±2.14
	pH 3.0	44.64±0.92	34.72±1.76	28.51±1.68	18.79±3.05	22.95±3.13	28.24±0.99	23.70±3.44
	pH 6.0	15.19±3.97	9.45±0.99	8.69±1.74	12.63±2.12	6.86±0.52	12.69±0.23	**
Hongkyool	pH 1.2	*	61.02±3.51	57.83±7.25	50.43±0.61	47.68±2.67	*	*
	pH 3.0	*	24.81±1.22	21.67±2.83	14.58±4.43	22.62±0.84	*	*
	pH 6.0	*	-	-	-	-	*	*
Dongjungkyool	pH 1.2	44.24±3.74	48.00±2.83	39.79±6.80	35.31±3.97	32.18±2.29	41.36±0.15	44.71±1.22
	pH 3	35.18±1.22	28.73±0.46	21.27±3.50	13.39±1.83	19.98±0.76	22.03±0.92	22.08±3.74
	pH 6	8.97±1.90	**	**	**	**	-	-
Dajunkum	pH 1.2	*	56.91±5.96	49.35±5.50	53.13±0.31	48.87±4.35	*	*
	pH 3.0	*	35.42±1.68	25.32±0.53	21.06±1.99	27.21±0.92	*	*
	pH 6.0	*	7.61±0.99	6.48±1.11	16.20±2.97	5.00±0.68	*	*
Yooja	pH 1.2	*	94.87±2.98	49.89±5.65	50.11±0.00	49.95±4.96	-	*
	pH 3.0	*	29.81±0.15	28.73±2.75	18.95±2.83	25.97±0.69	24.08±1.22	*
	pH 6.0	*	6.16±0.92	8.42±1.80	13.93±2.29	6.64±0.67	**	*
Jigak	pH 1.2	61.39±2.67	62.42±6.11	81.59±5.42	73.76±1.07	60.53±4.66	75.00±0.84	75.43±0.08
	pH 3.0	58.57±0.15	74.30±0.61	56.64±2.06	41.79±3.21	43.63±0.46	53.51±1.76	48.81±2.75
	pH 6.0	20.05±3.13	19.76±2.44	17.22±3.34	28.67±4.35	8.80±1.60	6.70±0.61	-
Jinkyool	pH 1.2	50.45±3.67	53.35±4.89	56.37±4.58	49.46±1.07	43.95±0.92	53.02±0.92	50.70±5.27
	pH 3.0	36.21±1.30	35.80±1.91	29.32±1.15	18.36±1.53	20.84±1.53	21.60±1.68	19.22±4.28
	pH 6.0	10.05±2.44	**	5.35±0.98	8.48±1.67	-	-	-
Binkyool	pH 1.2	42.41±0.53	43.03±4.66	44.92±5.80	37.90±1.37	41.90±0.46	44.87±0.69	52.00±1.45
	pH 3.0	34.70±0.99	31.59±0.53	18.52±1.60	8.96±2.44	18.95±0.38	17.55±2.06	22.41±2.98
	pH 6.0	5.92±1.03	**	-	-	**	**	-
Inchangkyool	pH 1.2	39.71±2.67	41.74±5.42	32.40±7.03	31.70±2.21	26.35±3.67	37.63±1.15	76.08±2.06
	pH 3.0	30.38±0.38	23.87±1.22	18.52±1.60	7.72±1.45	12.20±1.37	20.52±1.68	50.27±2.06
	pH 6.0	8.52±0.98	**	**	**	-	-	-
Soyooja	pH 1.2	55.00±2.83	59.50±0.15	50.81±5.42	50.00±0.92	41.52±8.63	*	*
	pH 3.0	41.46±1.45	30.11±3.59	27.97±2.60	7.34±1.99	23.65±0.31	*	*
	pH 6.0	16.97±0.08	-	6.16±1.72	13.98±2.59	**	*	*

¹⁾Korean name.

²⁾The data represent the mean±SD of three determination.

³⁾Not detected. ⁴⁾No examined.

⁵⁾Nitrite scavenging ability < 5%.

Table 43. Changes of nitrite scavenging abilities of Archicitrus fruit juices at different pH

(unit: %)

Cultivars	pH	8/28	9/26	10/30	11/29	12/27	1/29	2/27
Sambogam ¹⁾	pH 1.2	66.74±3.51 ²⁾	77.54±6.26	32.29±5.18	32.83±0.92	30.56±2.29	33.21±1.45	34.67±1.99
	pH 3.0	33.83±2.37	25.54±0.38	15.50±2.83	7.56±1.37	11.93±1.06	13.77±0.53	13.17±1.60
	pH 6.0	** ⁵⁾	**	**	**	- ³⁾	**	-
Singamha	pH 1.2	54.24±2.98	44.98±4.51	58.80±5.42	56.32±0.84	45.52±2.67	52.97±1.15	55.56±1.60
	pH 3.0	51.78±0.08	46.05±0.15	34.18±2.06	22.95±1.76	22.52±1.60	28.83±0.31	32.02±2.67
	pH 6.0	14.43±2.44	9.94±0.76	**	9.50±1.29	**	-	-
Jawdung	pH 1.2	78.50±2.52	88.82±0.99	83.53±3.74	82.24±3.13	71.22±1.45	75.16±0.15	39.47±0.23
	pH 3.0	74.85±0.69	69.76±1.53	56.64±0.08	47.79±2.67	49.08±1.15	49.30±1.76	20.90±1.91
	pH 6.0	33.05±2.52	17.93±2.43	16.47±2.16	30.13±3.87	9.67±1.30	**	-
Grapefruit	pH 1.2	68.05±2.52	78.62±1.83	84.23±3.82	82.67±1.91	88.66±1.22	73.92±1.91	*
	pH 3.0	59.71±1.76	51.67±1.76	54.43±3.05	46.27±2.98	53.78±0.92	44.38±2.14	*
	pH 6.0	25.89±1.91	5.08±1.07	9.29±1.57	23.22±2.51	9.13±1.37	**	*
Lemon	pH 1.2	* ⁴⁾	87.63±2.67	75.97±5.88	57.24±2.90	57.07±1.30	*	*
	pH 3.0	*	61.23±0.61	50.27±2.83	29.70±2.44	35.15±1.60	*	*
	pH 6.0	*	14.85±2.83	13.71±2.32	20.41±2.67	6.86±0.99	*	*
Kumkamja	pH 1.2	85.05±1.68	97.84±0.46	76.89±6.87	67.71±2.90	57.51±0.99	73.38±0.08	63.71±1.07
	pH 3.0	83.67±1.22	80.94±0.99	48.76±2.21	31.70±2.37	28.46±0.84	39.31±2.60	32.18±1.83
	pH 6.0	26.05±1.07	10.64±1.05	5.99±1.02	14.09±2.19	-	-	-
Palsak	pH 1.2	55.76±0.99	57.67±0.92	53.78±5.50	51.03±1.76	43.74±3.05	47.89±3.59	50.27±2.06
	pH 3.0	35.40±0.69	33.42±1.15	28.67±.30	18.79±1.37	20.52±0.92	21.44±2.37	26.78±3.05
	pH 6.0	6.70±1.51	**	-	8.21±1.09	-	-	-
Hakyool	pH 1.2	54.08±0.92	57.61±0.84	54.37±7.87	47.46±2.52	40.77±1.60	57.99±0.76	52.48±1.07
	pH 3.0	42.27±2.75	40.39±0.31	30.51±0.99	19.33±2.29	20.79±0.84	28.83±2.14	27.59±2.52
	pH 6.0	17.02±2.60	8.15±1.74	**	11.61±1.28	**	-	**
Hongpalsak	pH 1.2	57.43±2.75	57.24±0.61	57.83±5.64	54.64±4.28	48.06±3.67	48.54±0.38	53.19±2.83
	pH 3.0	43.89±0.31	32.56±0.99	29.10±1.15	19.98±2.05	22.14±0.31	24.89±1.60	28.19±1.99
	pH 6.0	9.35±1.59	-	-	-	-	-	-
Iyegam	pH 1.2	36.85±1.83	37.74±0.08	32.61±5.35	32.56±2.06	29.10±0.08	37.31±1.60	37.80±1.99
	pH 3.0	22.00±3.44	21.11±0.99	14.04±1.75	6.32±0.50	9.45±0.38	14.52±1.21	16.31±1.97
	pH 6.0	6.91±0.97	**	-	-	**	-	-

¹⁾Korean name.

²⁾The data represent the mean±SD of three determination.

³⁾Not detected. ⁴⁾No examined.

⁵⁾Nitrite scavenging ability < 5%.

Table 44. Changes of nitrite scavenging abilities of Metacitrus and hybrid fruit juices at different pH (unit: %)

Cultivars	pH	8/28	9/26	10/30	11/29	12/27	1/29	2/27
Namgam-20 ¹⁾	pH 1.2	42.08±4.51 ²⁾	47.25±3.74	33.53±5.09	32.18±1.22	38.44±1.22	38.88±0.61	* ⁴⁾
	pH 3.0	30.54±0.92	25.54±0.69	15.33±2.60	6.64±0.08	14.52±1.95	16.79±1.83	*
	pH 6.0	9.05±1.28	5.24±0.53	**	- ³⁾	* ⁵⁾	-	*
Seminol	pH 1.2	44.11±2.37	42.93±5.57	61.29±2.06	50.76±0.61	53.83±4.05	56.16±0.31	54.54±0.92
	pH 3.0	41.72±0.99	51.03±0.69	36.83±2.90	19.11±2.44	29.16±0.61	32.88±1.60	28.13±2.21
	pH 6.0	12.92±1.29	9.94±1.60	7.61±0.89	13.01±1.37	**	-	-
Gungchun	pH 1.2	44.41±4.58	46.92±5.42	32.13±4.63	33.59±2.44	34.67±1.22	*	*
	pH 3.0	31.35±1.15	21.92±1.37	14.09±1.83	8.26±0.23	15.71±1.91	*	*
	pH 6.0	8.43±1.11	**	-	5.99±0.60	**	*	*
Illnam-1	pH 1.2	38.03±3.05	40.33±1.15	31.86±4.03	35.69±1.76	29.70±1.37	*	*
	pH 3.0	20.54±0.76	19.28±0.08	14.25±1.22	9.13±0.91	11.77±0.46	*	*
	pH 6.0	**	**	-	-	-	*	*
Chungdo	pH 1.2	39.28±2.21	43.03±4.66	30.94±4.95	32.88±1.76	28.62±2.29	39.52±0.15	*
	pH 3.0	25.05±0.53	21.33±0.08	13.66±0.38	5.99±0.38	11.45±1.43	14.58±0.92	*
	pH 6.0	6.81±0.45	**	-	**	**	-	*
Halla	pH 1.2	37.82±1.22	42.98±4.89	35.96±6.71	37.04±2.75	37.47±2.29	*	*
	pH 3.0	21.89±1.76	19.44±1.83	16.85±1.07	9.45±0.76	15.23±1.97	*	*
	pH 6.0	5.83±0.60	-	**	-	-	*	*
Hungjin	pH 1.2	39.28±2.06	42.33±3.67	36.18±4.26	39.69±4.05	35.10±1.83	*	*
	pH 3.0	22.16±0.99	20.25±0.08	14.42±0.69	12.96±1.14	13.98±1.67	*	*
	pH 6.0	**	**	**	-	**	*	*
Clementine	pH 1.2	61.32±0.76	63.98±1.60	47.62±4.11	35.91±0.69	46.33±2.14	*	*
	pH 3.0	42.59±3.67	36.23±3.74	22.46±1.53	7.51±0.44	20.46±2.96	*	*
	pH 6.0	7.83±1.21	**	-	**	-	*	*
Sudachi	pH 1.2	52.73±2.98	57.29±0.53	48.49±5.35	43.09±1.22	50.37±5.20	53.19±1.45	*
	pH 3.0	32.21±2.06	33.15±2.44	26.46±2.29	17.93±2.28	21.71±1.99	28.56±2.83	*
	pH 6.0	10.51±1.37	9.23±1.05	6.80±0.72	15.39±1.68	**	**	*
Setoca	pH 1.2	68.88±1.83	71.27±5.19	52.86±4.34	47.52±0.15	34.23±1.53	48.49±0.61	49.62±2.98
	pH 3.0	41.45±3.05	45.14±1.07	28.94±1.83	16.04±1.98	13.39±1.83	24.14±1.91	24.73±3.34
	pH 6.0	11.97±1.99	7.02±1.36	5.35±0.64	8.48±0.98	**	-	-
Chunggyeon	pH 1.2	38.57±2.14	44.22±1.60	33.10±4.80	35.48±2.37	44.38±1.37	40.01±0.69	43.63±1.07
	pH 3.0	30.22±2.14	25.11±2.98	17.66±1.60	7.02±0.92	21.98±1.60	15.98±1.50	22.95±2.83
	pH 6.0	6.43±0.75	**	**	7.51±0.37	-	-	-
Hallabong	pH 1.2	38.25±1.91	42.71±0.53	31.97±4.26	33.05±2.60	26.94±1.30	38.88±1.53	*
	pH 3.0	31.51±1.83	26.57±2.60	14.85±0.69	7.99±0.88	10.15±1.07	16.36±1.28	*
	pH 6.0	7.10±0.67	5.08±0.31	**	7.34±0.75	-	-	*
Murcott	pH 1.2	74.28±1.68	81.43±5.04	87.42±4.20	67.71±5.80	54.59±1.15	59.29±0.00	56.32±0.08
	pH 3.0	66.13±0.08	65.87±0.46	59.99±2.06	29.32±0.53	32.24±4.05	32.67±1.76	26.94±2.59
	pH 6.0	22.00±2.59	15.44±0.61	16.95±2.96	22.46±1.79	**	-	-

¹⁾ Korean name.

²⁾ The data represent the mean±SD of three determination.

³⁾ Not detected.

⁴⁾ No examined.

⁵⁾ Nitrite scavenging ability < 5%.

4. Flavonoid의 comet assay 실험

현재까지 다양한 연구를 통해 암 발생은 산화적 스트레스로 인한 세포내 DNA 손상과 깊은 관련이 있는 것으로 밝혀지고 있다. DNA 손상을 측정하기 위해 많은 연구방법들이 개발되어 왔는데 이제까지 사용되었던 방법들보다 쉽고, 또 민감한 방법으로 최근 소개되고 있는 것이 comet assay 혹은 단세포 전기영동법(single cell gel electrophoresis)이다. 이 방법은 인체의 어떤 조직에서도 DNA 손상정도를 측정할 수 있으며 분석 시 소량의 시료만을 필요로 하고 실험과정이 간단할 뿐 아니라 시료 채취 후 몇 시간 내에 결과를 얻을 수 있는 장점을 가지고 있다. 인체 임파구는 oxidative stress를 잘 반영하는 세포로써 저 농도의 hydrogen peroxide에도 임파구 DNA가 손상을 받는다고 알려져 있다. 알칼리 환경 하에서 break를 가진 DNA 고리는 supercoiling을 잃게 되고 나선구조가 풀려 전기영동 시에 핵으로부터 떨어진 DNA조각은 comet tail을 형성하게 되며, 그 손상정도가 클수록 핵으로부터 떨어진 거리가 멀어지게 된다(221,222).

본 실험에서는 감귤에 특이적으로 함유되어 있는 polymethoxyflavone(PMF)류인 sinensetin, nobiletin, tangeretin, scutellurein tetramethoxyether, 3,5,6,7,8-3',4'-heptamethoxyflavone, 5,6,7,3',4'5'-hexamethoxyflavone, 3',4',7,8-tetramethoxyflavone, 3',4'-dimethoxyflavone, 4'-methoxyflavone 등 9종과 flavone류인 quercetagenin과 flavanone류인 narirutin, hesperidin, neohesperidin 등 총 13종의 시약용 flavonoid에 대해서 comet PBS만 처리한 군과 50 μ M의 hydrogen peroxide (H_2O_2)로 처리하고 플라보노이드를 첨가한 군에서 comet tail 형성(%)은 Fig. 36과 같으며 DNA손상 억제효과는 Fig. 37과 같다. 각각의 플라보노이드를 0.025 μ g /mL의 농도로 조제하여 임파구에 처리한 후 H_2O_2 50 μ M의 농도로 DNA 손상을 유도하여 DNA tail 부분의 DNA 함량을 측정한 % fluorescence in tail이 20.5~34.7%로 55.2%인 H_2O_2 처리 양성 대조구에 비해 감소하였으며, 이를 DNA 손상 억제효과로 계산하여 살펴본 결과, 37.2~62.9%를 나타내었다. 특히 flavanone glycoside인 narirutin, hesperidin, neohesperidin보다 PMF류인 sinensetin, nobiletin, tangeretin 등이 더 효과가 뛰어났다. Sinensetin, nobiletin이 62.9%와 60.1%로 가

장 높은 DNA 손상 억제효과를 나타내었고, narirutin, hesperidin, neohesperidin은 각각 43.6, 40.3, 37.2%의 억제효과로 methoxy기가 있는 flavonoid가 약 27~41% 높은 억제효과를 나타내었다.

Park 등(221)은 시약용 flavonoid인 rutin, quercetin, luteoin에 대해 25 μ M 농도에서 DNA 손상 억제효과 측정결과, 각각 54, 67, 41%의 억제효과를 보였다고 하였는데 본 실험의 sinensetin, nobiletin과 비교 시 rutin과 luteoin은 이 보다 낮았고, quercetin은 유사하였다. Jeon 등(223)은 딸기즙, 오렌지즙, 귤즙의 농도를 10, 100, 500, 1000 μ g/mL로 처리하여 DNA 손상 감소효과를 측정한 결과, 50~70% 감소효과를 보였고, 농도에 따른 차이는 보이지 않는 것으로 보고하였다.

본 실험에서 대상으로 한 플라보노이드와 종류도 다르고, 농도도 달라서 절대적인 비교평가가 어렵지만, 제주산 감귤에는 각종 플라보노이드가 상당량 함유되어 있고, 각종 과즙에서 DNA 손상 억제효과를 보이는 것으로 보아 제주산 감귤도 DNA 손상 억제효과가 높을 것으로 사료되어 이에 대한 연구가 좀 더 깊게 이루어져야 할 것으로 판단된다.

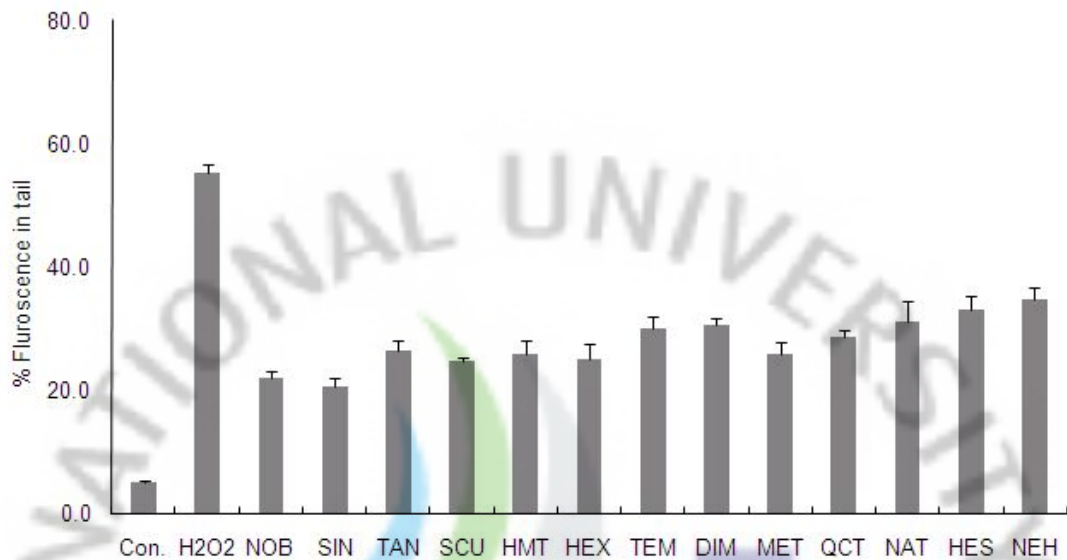


Fig. 36. % Fluorescence in tail in each comet formed in the experiment against flavonoid samples added. Values are mean±SD(n=3). The tested concentration was 0.025 $\mu\text{g}/\text{mL}$. Con., PBS-treated normal control; H_2O_2 , 50 μM H_2O_2 -treated positive control; NOB, nobiletin; SIN, sinensetin; TAN, tangeretin.; SCU, scutellarein tetramethylether; HMT, 3,5,6,7,8,3',4'-heptamethoxyflavone; HEX, 5,6,7,3',4',5'-hexamethoxyflavone; TEM, 3',4',7,8-tetra-methoxyflavone; DIM, 3',4'-dimethoxyflavone; MET, 4'-methoxyflavone; QCT, quercetagenin; NAT, narirutin; HES, hesperidin; NEH, neohesperidin.

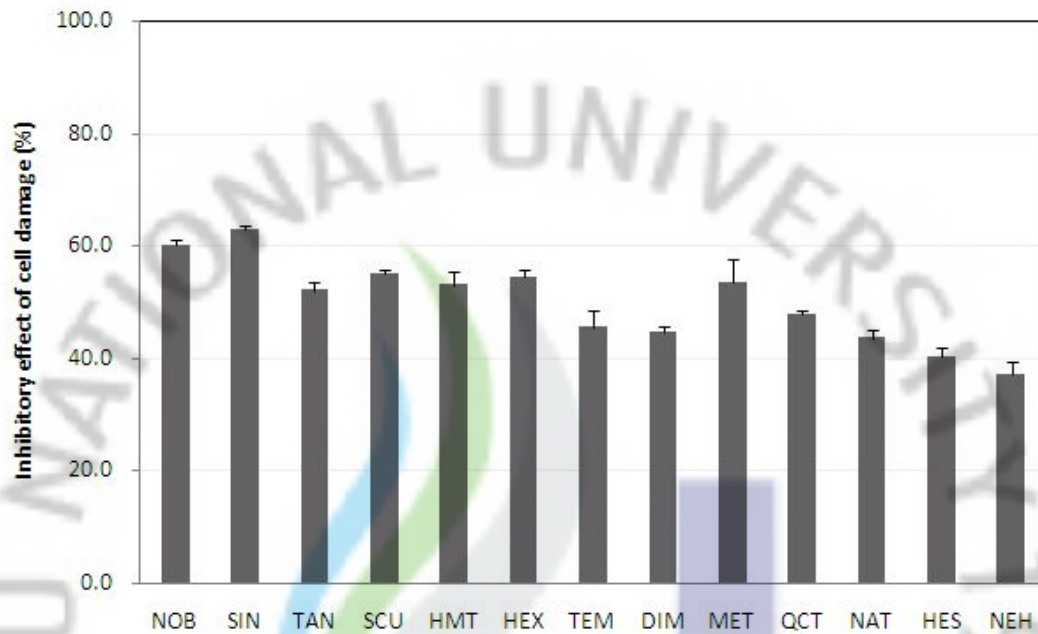


Fig. 37. The effect of flavonoid samples on H_2O_2 induced rat lymphocytes (L 5178) DNA damage. Values are mean \pm SD(n=3). The tested concentration was 0.025 μ g/mL. NOB, nobiletin; SIN, sinensetin; TAN, tangeretin; SCU, scutellarein tetramethylether; HMT, 3,5,6,7,8,3',4'-heptamethoxyflavone; HEX, 5,6,7,3',4',5'-hexamethoxyflavone; TEM, 3',4',7,8-tetra-methoxyflavone; DIM, 3',4'-dimethoxyflavone; MET, 4'-methoxyflavone; QCT, quercetagenin; NAT, narirutin; HES, hesperidin; NEH, neohesperidin.

요 약

산업적 활용을 위한 기초 자료를 제공하고자 제주에서 재배되고 있는 감귤류 37종의 품종에 대하여 2006년 8월부터 2007년 2월까지 수확시기별로 일반성분, flavonoid의 함량, 항산화 활성, 아질산염 소거능 및 항균활성을 측정하였다. 감귤의 과형지수는 대부분 구형 및 타원형이었으며, 과중은 신감하가 가장 높았고, 홍귤이 가장 낮았으며 과일이 성숙함에 따라 증가하였다. 과피율은 성숙초기에 사두감이 69.4%로 가장 높았으며, 세토카가 가장 낮았다. 과실이 성숙함에 따라 산 함량은 감소하였으나, 가용성고형물(°Brix), 당산비, pH는 증가하였으며, 성분간 상관관계는 pH와 당산비가 가장 높았다. 감귤의 부위별 flavonoid 함량은 과피가 가장 높았고 잎, 감귤착즙액 순이었으며, 감귤과피에 많은 flavonoid는 감귤잎이나 착즙액에도 높은 함량이 검출되어 상호간 상관관계가 있었으며, 대부분 성숙됨에 따라 감소하였다. Flavone류인 quercetagenin은 모든 감귤종에서 검출이 되었고, 감귤과피 및 감귤 잎에서는 8월 하순의 그레이프후르츠가 가장 많이 검출되었으며, 감귤착즙액은 좌등, 당유자, 지각, 그레이프후르츠 순이었다.

Flavanone류인 narirutin, hesperidin, neohesperidin은 8월 하순의 사두감, 궁천조생, 좌등에서 가장 많이 검출되었으며, narirutin과 hesperidin은 주로 온주밀감계통인 후생감귤아속 감귤에서 함량이 높게 검출되었다. Polymethoxyflavone류 중에는 nobiletin이 32종의 감귤과피에서 검출되었으며, 홍귤이 9월 하순에 16.69 mg/g으로 가장 높은 함량을 나타내었다. Sinensetin과 tangeretin은 감귤과피, 착즙액에서 홍귤이 가장 함량이 높았으며, 감귤 잎은 진귤에서 가장 높았다. 3,5,6,7,8,3',4'-Heptamethoxyflavone, scutellarein tetramethylether, 3',4',7,8-tetramethoxyflavone, 3',4'-dimethoxyflavone, 5,6,7,3',4',5'-hexamethoxyflavone, 4'-methoxyflavone은 품종에 따라 검출되지 않거나 함량이 미미하였다. 총 폴리페놀 함량은 지각과 홍귤이 미숙과인 8월과 9월 하순에 200 mg% 내외로 가장 높았고, 수확시기가 늦을수록 감소하는 경향을 보였으며, 부위별 함량은 감귤과피 > 감귤 잎 > 감귤착즙액 순이었다.

전자공여효과는 9월 하순에 최소치를 나타내다가 완숙기에 가까울수록 높았으

며 감귤착즙액 > 감귤과피 > 감귤 잎 순이었다. 아질산염 소거능은 8월 하순에서 9월 하순까지 최고로 높았다가 그 이후 서서히 감소하였으나 변화폭은 크지 않았으며 pH 1.2에서 아질산염 소거효과가 가장 높았다. Superoxide anion radical 소거활성은 성숙초기에 홍귤과 지각에서 60% 이상으로 가장 높았고 사두감, 세미놀이 가장 낮았으며 수확시기가 늦을수록 감소하였으나 변화폭은 크지 않았다. Hydrogen peroxide 소거활성은 8월 하순의 삼보감이 가장 높은 활성을 나타내었고 그 다음에 남감20호, 사두감 순이었으며, 대부분의 감귤종이 수확시기가 늦어질 수록 감소하는 경향을 보였다. Hydroxy radical 소거활성은 모든 감귤종에서 비교적 높은 활성을 보였으며 제주재래종 감귤보다는 초생감귤아속과 후생감귤아속 감귤이 효과가 높았으며 수확시기별 차이는 거의 없었다. 감귤이 성숙됨에 따라 hydrogen peroxide 소거능, superoxide anion 라디칼 소거능은 감소하는 경향을 보였으나 nitric oxide 라디칼 소거활성은 증가하는 추세를 보였으나, 다른 소거능에 비해 가장 낮았다. 감귤과피의 항균성은 대부분 품종들이 *Bacillus cereus*와 *B. subtilis*에 대해서 항균성을 보였으며, 8월 하순의 미숙과에서 가장 강한 활성을 보였으며 시기별로 차이는 크지 않았다. Flavonoid에 대한 comet assay 실험에서는 flavanone류인 narirutin, hesperidin, neohesperidin보다 polymethoxyflavone류인 sinensetin, nobiletin, heptamethoxyflavone의 DNA 손상 억제효과가 더 뛰어났다. 본 실험결과 제주산 감귤 중 그레이프후르츠, 좌등, 지각, 당유자는 quercetagenin이 다른 감귤류에 비해 높았고, polymethoxyflavone류인 nobiletin과 tangeretin은 미숙과인 홍귤과 진귤에서 함량이 높아 소재로서 경쟁력이 있을 것으로 사료되며, 특히 지각이 대부분의 항산화 실험에서 높은 소거활성을 보였으므로, 이에 대해 구체적인 연구가 진행될 필요성이 있을 것으로 판단된다.

참고문헌

1. Jeju Special Self-Governing Province, Annual report of statistics 2006, (2007)
2. Dixon RA. The phytoalexin response: elicitation, signalling and control of host gene expression. *Biological Rev.* 61: 239-291 (1986)
3. Laks PE, Pruner MS. Flavonoid biocides: Structure/activity relations of flavonoid phytoalexin analogues. *Phytochemistry.* 28: 87-91 (1989)
4. Rhyu MR, Kim EY, Bae IY, Park YK. Contents of naringin, hesperidin and neohesperidin in premature Korean citrus fruits. *Korean J. Food Sci. Technol.* 34: 132-135 (2002)
5. 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.* 30: 306-312 (1998)
6. 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.* 28: 371-377 (1996)
7. Lee CH, Kang YJ. HPLC analysis of some flavonoids in citrus fruits. *Korean J. Post-harvest Sci. Technol. Agri. Products* 4: 181-187 (1997)
8. Veldhuis MK, Swift LJ, Scott WC. Fully-methoxylated flavones in florida orange juices. *J. Agric. Food Chem.* 18: 590-592 (1970)
9. 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.* 44: 69-71 (1979)
10. Del Rio JA, Arcas MC, Benavente O, Sabater F, Ortuno A. Changes of polymethoxylated flavone levels during development of *Citrus aurantium* (cv. Sevillano) fruits. *Planta Med.* 64: 575-576 (1998)
11. Ortuño AM, Arcas MC, Benavente-Garcia O, Del Río JA. Evolution of

- polymethoxyflavones during development of tangelo Nova fruits. *Food Chemistry* 66: 217-220 (1999)
12. Kawaii S, Tomono Y, Katase E, Ogawa K, Yano M. Quantitation of flavonoid constituents in *Citrus* fruits. *J. Agric. Food Chem.* 47: 3565-3571 (1999)
 13. Kawaii 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.* 49: 3982-3986 (2001)
 14. Kim YC, Koh KS, Koh JS. Changes of flavonoids in the peel of Jeju native citrus fruits during maturation. *Food Sci. Biotechnol.* 10: 483-487 (2001)
 15. 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.* 14: 331-339 (2001)
 16. Nogata Y, Sakamoto K, Shiratsuchi H, Ishii T, Yano M, Ohta H. Flavonoid composition of fruit tissues of citrus species. *Biosci. Biotechnol. Biochem.* 70: 178-192 (2006)
 17. Jeong WS, Park SW, Chung SK. The antioxidative activity of Korean *Citrus unshiu* peels. *Food Biotechnol.* 6: 292-296 (1997)
 18. 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 Nutr. Soc.* 32: 137-149 (1999)
 19. 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 Chemistry* 94 : 19-25 (2006)
 20. Mokbel MS, Hashinaga F. Evaluation of the antioxidant activity of extracts from buntan(*Citrus grandis* Osbeck) fruit tissues. *Food Chemistry* 94: 529-534 (2006)

21. Kurowska EM, Borradaile NM, Spence JD, Carroll KK. Hypocholesterolemic effects of dietary citrus juice in rabbits. *Nutr. Res.* 20: 121-129 (2000)
22. Kim BK, Cha JY, Cho YS. Effects of citrus flavonoid, hesperidin and naringin on lipid metabolism in HepG2 cells. *Korean J. Life Sci.* 9: 382-388 (1999)
23. Iio M, Uyeda M, Iwanami T, Nakagawa Y. Flavonoid as a possible preventive of dental carries. *Agric. Biol. Chem.* 48: 2143-2145 (1984)
24. Han SS, You IJ. Studies on antimicrobial activities and safety of natural naringin in Korea. *Korean. J. Mycol.* 16: 1-8 (1988)
25. Son HS, Kim HS, Kwon TB, Ju JS. Isolation, purification and hypotensive effect of bioflavonoids in *Citrus sinensis*. *J. Korean Soc. Food Nutr.* 21: 136-142 (1992)
26. Manthey JA, Guthrie N, Grohmann K. Biological properties of citrus flavonoids pertaining to cancer and inflammation. *Curr. Med. Chem.* 8: 135-153 (2001)
27. Middleton E Jr, Kandaswami C, Theoharides TC. The effects of plant flavonoids on mammalian cells: implications for inflammation, heart disease, and cancer. *Pharmacol. Rev.* 52: 673-751 (2000)
28. Whitman SC, Kurowska EM, Manthey JA, Daugherty A. Nobiletin, a citrus flavonoid isolated from tangerines, selectively inhibits class A scavenger receptor-mediated metabolism of acetylated LDL by mouse macrophages. *Atherosclerosis.* 178: 25-32 (2005)
29. 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.* 40: 2379-2383 (1992)
30. Middleton E Jr, Kandaswami C. Potential health-promoting properties of citrus flavonoids. *Food Technol.* 48: 115-119 (1994)
31. Mizrahi S, Berk Z. Physico-chemical characteristics of orange juice cloud.

- J. Sci. Food Agric. 21: 250-253 (1970)
32. Horowitz RM, Gentili B. Phenolic glycosides of grapefruit: a relation between bitterness and structure. Arch. Biochem. Biophys. 92: 191-192 (1961)
 33. Guadagni DG, Maier VP, Turnbaugh JG. Effect of some citrus juice constituents on taste thresholds for limonin and naringin bitterness. J. Sci. Food Agric. 24: 1277-1288 (1973)
 34. Li S, Tu H, Ho CT. Nobiletin: efficient and large quantity isolation from orange peel extract. Biomed. Chromatogr. 20: 133-138 (2006)
 35. Anagnostopoulou MA, Kefalas P, Kokkalou E, Assimopoulou AN, Papageorgiou VP. Analysis of antioxidant compounds in sweet orange peel by HPLC-diode array detection-electrospray ionization mass spectrometry. Biomed. Chromatogr. 19: 138-148 (2005)
 36. Nogata Y, Ohta H, Sumida T, Sekiya K. Effect of extraction method on the concentrations of selected bioactive compounds in mandarin juice J. Agric. Food Chem. 51: 7346 - 7351 (2003)
 37. Green CO, Wheatley AO, Osagie AU, Morrison EYSA, Asemota HN. Determination of polymethoxylated flavones in peels of selected Jamaican and Mexican citrus (*Citrus* spp.) cultivars by high-performance liquid chromatography. Biomed. Chromatogr. 21: 48-54 (2007)
 38. Li S, Lo CY, Ho CT. Hydroxylated polymethoxyflavones and methylated flavonoids in sweet orange (*Citrus sinensis*) peel. J. Agric. Food Chem. 54: 4176 - 4185 (2006)
 39. Rouseff RL, Ting SV. Quantitation of polymethoxylated flavones in orange juice by high-performance liquid chromatography. J. Chromatogr. 176: 75-87 (1979)
 40. Kanés K, Tisserat B, Berhow M, Vandercook C. Phenolic composition of various tissues of rutaceae species. Phytochemistry 32: 967-974 (1993)
 41. El-Shafae AM. Bioactive polymethoxyflavones and flavanone glycosides

- from the peels of *Citrus deliciosa*. honghua yao xue za zhi 54: 199-206 (2002)
42. Hirano T, Abe K, Gotih M, Oka K. Citrus flavone tangeretin inhibits Leukaemic HL-60 cell growth partially through induction of apoptosis with less cytotoxicity on normal lymphocytes. British J. Cancer 72: 1380-1388 (1995)
 43. Yang CB, Park H, Kim ZU. Studies on the chemical composition of citrus fruits in Korea(I) -The chemical composition of main varieties- Agric. Chem. Biotechnol. 8: 29-37 (1967)
 44. Park H, Kim YS, Kim ZU. Studies on the chemical composition of citrus fruits in Korea(II) -Changes of acid and sugar components with growth-. Agric. Chem. Biotechnol. 9: 41-57 (1968).
 45. Han HR, Kim HL, Kang SS. Studies on the changes of acid and sugar content of citrus varieties at different growing stages in Cheju-do. Hort. Environ. Biotechnol. 7: 35-40 (1970)
 46. Park H, Yang CB, Kim ZU, Lee CY. Studies on the chemical composition of citrus fruits in Korea (III). -On the free amino acids, sugars and pectin content in main varieties-. Agric. Chem. Biotechnol. 9: 97-104 (1968)
 47. Kim BJ, Kim HS, Kang YJ. Comparison of physico-chemical components on citrus varieties. Korean J. Post-harvest Sci. Technol. Agric. Prod. 2: 259-268 (1995)
 48. Song EY, Choi YH, Kang KH, Koh JS. Quality characteristics of citrus fruits according to the harvest date and variety. Agric. Chem. Biotechnol. 40: 416-421 (1997)
 49. Koh JS, Kim SH. Physicochemical properties and chemical compositions of citrus fruits produced in Cheju. Agric. Chem. Biotechnol. 38: 541-545 (1995)
 50. Koh JS, Yang SH, Yang YT, Jwa CS. Physicochemical properties of

- early cultivar of Satsuma mandarin sampled at different harvested dates in Cheju. *Agric. Chem. Biotechnol.* 41: 141-146 (1998)
51. Lee SH, Park HJ, Back OH, Chun HK, Rhie SG, Lee GS. Comparison of the nutritional composition of 3 kinds of citrus produced on Jeju Island, Korea. *Korean J. Community Living Sci.* 16: 15-20 (2005)
 52. Shim KH, Sung NK, Kang KS, Choi JS, Jang CW. Isolation and physicochemical properties of carotenoid pigments from orange peels. *J. Korean Soc. Food Nutr.* 23: 143-149 (1994)
 53. Kim BJ, Kim HS, Koh JS, Kang YJ. Carotenoid, color value, UV spectrum, organic acid and free sugar contents of citrus varieties produced in Cheju. *Korean J. Post-harvest Sci. Technol. Agric. Prod.* 3: 23-32 (1996)
 54. Hwang HJ, Yoon KR. Carotenoid pigment of citrus fruits cultivated in Korea. *Korean J. Food Sci. Technol.* 27: 950-957 (1995)
 55. Chang HN, Nam KE, Hur JW. Studies on the utilization of Korean citrus peel waste; 2. Contents of pectin, hesperidin and naringin. *Korean J. Food Sci. Technol.* 9: 251-254 (1977)
 56. Moon SJ, Sohn KH, Lee MH, Lee MH. The content and chemical and physical properties of the pectin in tangerine peel. *Korean J. Food Sci. Technol.* 14: 63-66 (1982)
 57. Kim YK, Hyun SW, Ko YH. Analysis of essential oils from the peel of mandarine (*Citrus unshiu* Marc. var. Okitsu). *Korean J. Food Sci. Technol.* 31: 1178-1183 (1999)
 58. Kim H, Jo DH, Park YH, Lee CY, Lee YH. Quantitative determination of flavor constituents of Korean milgam (*Citrus unshiu*) juice. *J. Korean Agric. Chem. Soc.* 23: 106-114 (1980)
 59. Yang YT, Kim MS, Hyun KH, Kim YC, Koh JS. Chemical constituents and flavonoids in citrus pressed cake. *Korean J. Food Preserv.* 15: 94-98 (2008)
 60. Chang HN, Hur JW. Studies on the utilization of Korean citrus peel waste;

1. Drying of citrus peel by hot air. *Korean J. Food Sci. Technol.* 9: 245-250 (1977)
61. Senevirathne M, Jeon YJ, Ha JH, Kim SH. Effective drying of citrus by-product by high speed drying: A novel drying technique and their antioxidant activity. *J. Food Engineering* 92: 157-163 (2009)
62. Kuhnan J. The flavonoids, A class of semi-essential food components : their role in human nutrition. *World Rev. Nutr. Diet.* 24: 117-191 (1976)
63. Mouly PP, Arzouyan CR, Gaydou EM, Estienne JM. Differentiation of citrus juices by factorial discriminant analysis using liquid chromatography of flavanone glycosides. *J. Agric. Food Chem.* 42: 70-79 (1994)
64. Garg A, Garg S, Zaneveld LJD, Singla AK. Chemistry and pharmacology of the citrus bioflavonoid hesperidin. *Phytother. Res.* 15: 655-669 (2001)
65. Hertog MGL, Feskens EJM, Hollman PCH, Katan MB, Kromhout D. Dietary antioxidant flavonoids and risk of coronary heart disease: the Zutphen Elderly Study. *Lancet* 342: 1007-1011 (1993)
66. Rouseff RL, Martin SF, Youtsey CO. Quantitative survey of narirutin, naringin, hesperidin and neohesperidin in citrus. *J. Agric. Food Chem.* 35: 1027-1030 (1987)
67. Nelson EK. The occurrence of a pentamethyl flavonol in tangerine peel. *J. Am. Chem. Soc.* 56: 1392-1393 (1934)
68. Tseng KF. Nobiletin. Part 1. *J. Chem. Soc. (London)*: 1003-1004 (1938)
69. Swift LJ. Thin-layer chromatographic-spectrophotometric analysis for neutral fraction flavones in orange peel juice. *J. Agric. Food Chem.* 15: 99-101 (1967)
70. Tatum JH, Berry RE. Six new flavonoids from Citrus. *Phytochemistry.* 11: 2283-2288 (1972)
71. Bianchini JP, Gaydou EM. Separation of polymethoxylated flavones by straight-phase high-performance liquid chromatography. *J. Chromatogr.* 190: 233-236 (1980)

72. Gaydou EM, Bianchini JP, Randriamiharisoa RP. Orange and mandarin peel oils differentiation using polymethoxylated flavone composition. *J. Agric. Food Chem.* 35: 525-529 (1987)
73. El-Domiatty MM, Abdel-Aal MM, El-Shafae AM. On the chemical, botanical, and chemotaxonomical evaluation of the genus *Citrus*. Part I: Polymethoxyflavone of the leaf of *Citrus deliciosa* Ten. *Nat. Prod. Sci.* 2: 106-114 (1996)
74. Kawaii S, Tomono Y, Katase E, Ogawa K, Yano M, Koizumi M, Ito C, Furukawa H. Quantitative study of flavonoids in leaves of *Citrus* plants. *J. Agric. Food Chem.* 48: 3865 - 3871 (2000)
75. Kim YC, Koh KS, Koh JS. Changes of some flavonoids in the peel of satsuma mandarin (*Citrus unshiu*) harvested during maturation. *Agric. Chem. Biotechnol.* 44: 143-146 (2001)
76. Kim YC, Koh KS, Koh JS. Changes of some flavonoids in the peel of late maturing Citrus during maturation. *J. Food Sci. Nutr.* 7: 1-4 (2002)
77. Kwon GJ, Choi DS, Wang MH. Biological activities of hot water extracts from *Euonymus alatus* leaf. *Korean J. Food Sci. Technol.* 39: 569-574 (2007)
78. Valko M, Leibfritz D, Moncol J, Cronin MTD, Mazur M, Telser J. Free radicals and antioxidants in normal physiological functions and human disease. *Int. J. Biochem. Cell Biol.* 39: 44-84 (2007)
79. Kim HJ, Jin CB, Lee YS. Antioxidative activities of phenolic compound isolated from *Inonotus obliquus*. *Korean J. Pharmacogn.* 38: 1-16 (2007)
80. Valko M, Rhodes CJ, Moncol J, Izakovic M, Mazur M. Free radicals, metals and antioxidants in oxidative stress-induced cancer. *Chem. Biol. Interact.* 160: 1-40 (2006)
81. Masaki H, Skaki S, Atsumi T, Sakurai H. Active-oxygen scavenging activity of plant extracts. *Biol. Pharm. Bull.* 18: 162-166 (1995)
82. Sohn JS, Kim MK. Effect of hesperidin and naringin on antioxidative

- capacity in the rat. Korean Nutr. Soc. 31: 687-696 (1998)
83. Kawaguchi K, Mizuno T, Aida K, Uchino K. Hesperidin as an inhibitor of lipases from porcine pancreas and *Pseudomonas*. Biosci. Biotechnol. Biochem. 61: 102-104 (1997)
 84. Jang SY, Choi HK, Ha NY, Kim OM, Jeong YJ. Study on the antimicrobial effects of citrus peel by different extract methods. Korean J. Food Preserv. 11: 319-324 (2004)
 85. Ahn MS, Kim HJ, Seo MS. A study on the antioxidative and antimicrobial activities of the *Citrus unshiu* peel extracts. Korean J. Food culture 22: 454-461 (2007)
 86. Oh HJ, Ahn HM, Kim SS, Yun PY, Jeon GL, Ko YH, Riu KZ. Composition and antimicrobial activities of essential oils in the peel of citrus fruits. J. Appl. Biol. Chem. 50: 148-154 (2007)
 87. Kim YD, Kim YJ, Oh SW, Kang YJ, Lee YC. Antimicrobial activities of solvent extracts from *Citrus sudachi* juice and peel. Korean J. food Sci. Technol. 31: 1613-1618 (1999)
 88. Oh HS, Park WB, An YS, Oh MC, Oh CK, Kim SH. Antimicrobial activity of extracts from citrus seeds. Korean J. Culinary Res. 9: 69-80 (2003)
 89. Cho SH, Lee SY, Kim JW, Ko GH, Seo IW. Development and application of natural antimicrobial agent isolated from grapefruit seed extracts -Antimicrobial activities of grapefruit seed extract-. J. Fd. Hyg. Safety 10: 33-39 (1995)
 90. Choi JD, Seo IW, Cho SH. Studies on the antimicrobial activity of grapefruit seed extract. Bull. Korean Fish. Soc. 23: 297-302 (1990)
 91. Koh JH, Hwang MO, Moon JS, Hwang SY, Son JY. Antioxidative and antimicrobial activities of pomegranate seed extracts. Korean J. Food cookery Sci. 21: 171-179 (2005)
 92. Koh MS. Antimicrobial activity of *Saururus chinensis* baill extract. J. Korean Soc. Food Sci. Nutr. 33: 1098-1105 (2004)

93. Chung KH, Lee SH, Lee YC, Kim JT. Antimicrobial activity of Omija (*Schizandra chinensis*) extracts. Korean Soc. Food Sci. Nutr. 30: 127-132 (2001)
94. Yeo SG, Ahn CW, Kim IS, Park YB, Park YH, Kim SB. Antimicrobial effect of tea extracts from green tea, oolong tea and black tea. Korean Soc. Food Sci. Nutr. 24: 293-298 (1995)
95. Ko MS. Chemical composition in stalks and leaves of *Sasa borealis* makino and antioxidative and antimicrobial activities of extracts. Korean J. Food Preserv. 15: 125-132 (2008)
96. Bae JH. Effect of Artemisia extract on the growth of food-borne pathogens. Korean Nutr. Soc. 36: 147-153 (2003)
97. Seo KS, Huh CK, Kim YD. Composition of antioxidative and antioxidant activities of *Prunus mume* fruit in different cultivars. Korean J. Food Preserv. 15: 288-292 (2008)
98. Joung YM, Park SJ, Lee KY, Lee JY, Suh JK, Hwang SY, Park KE, Kang MH. Antioxidative and antimicrobial activities of *Lilium* species extracts prepared from different aerial parts. Korean J. Food Sci. Technol. 39: 452-457 (2007)
99. Hong TG, Lee YL, Im MH, Jeong NH. Physiological functionality and nitrite scavenging ability of fermentation extracts from pine needles. Korean J. Food Preserv. 11: 94-99 (2004)
100. Park CS, Kwon CJ, Choi MA, Park GS, Choi KH. Antioxidative and nitrite scavenging activities of mugwort and pine needle extracts. Korean J. Food Preserv. 9: 248-252 (2002)
101. Shin JH, Kang MJ, Yang SM, Kim HS, Sung NJ. Contents of nitrate and nitrite in vegetables and fruits. J. Fd Hyg. Safety 17: 101-105 (2002)
102. Lee KT, Kang JO, Kim CJ, Lee MH, Lee SK, Lee JY, Lee JW, Cho SH, Joo ST, Chin KB, Choi SH. Studies on the regulation for use, metabolism, intake, and safety of sodium nitrite in meat products. Korean

- J. Food Sci. Ani. Resour. 25: 103-120 (2005)
103. Ishibashi T, Kawabata T, Matsui M. Nitrosation of some asymmetric tertiary amine and quaternary ammonium compounds with nitrite or nitrogen dioxide gas. Bull. Japan Soc. Sci. Fish 50: 1425-1429 (1984)
104. Cassens RG. Use of sodium nitrite in cured meats today. Food Technol. 6: 72-80 (1995)
105. Mirvish SS. Kinetics of dimethylamine nitrosation in relation to nitrosamine carcinogenesis. J. Nat. Cancer Inst. 44: 633 (1970)
106. Bartsh H, Ohshima H, Pignatelli B. Inhibitors of endogenous nitrosation : Mechanism and implication in human cancer prevention. Mutat. Res. 202: 307-327 (1988)
107. Noh KS, Yang MO, Cho EJ. Nitrite scavenging effect of *Umbelliferaeaceae*. Korean J. Soc. Food Cookery Sci. 18: 8-12 (2002)
108. Kim DS, Ahn BW, Yeum DM, Lee DH, Kim SB, Park YH. Degradation of carcinogenic nitrosamine formation factor by natural food components 1. Nitrite-scavenging effects of vegetable extracts. Bull. Korean Fish Soc. 20: 463-468 (1987)
109. Kim SB, Ahn BW, Yeum DM, Lee DH, Park YH, Kim DS. Degradation of carcinogenic nitrosamine formation factor by natural food components 2. Nitrite-scavenging effects of seaweed extracts. Bull. Korean Fish Soc. 20: 469-475 (1987)
110. Lee GD, Chang HG, Kim HK. Antioxidative and nitrite-scavenging activities of edible mushrooms. Korean J. Food Sci. Technol. 29: 432-436 (1997)
111. Chung HJ, Noh KL. Screening of electron donating ability, antibacterial activity and nitrite scavenging effect of some herbal extracts. Korean J. Soc. Food Sci. 16: 372-377 (2000)
112. Chung SY, Kim NK, Yoon S. Nitrite scavenging effect of methanol fraction obtained from green yellow vegetable juices. J. Korean Soc. Food Sci. Nutr. 28: 342-347 (1999)

113. Do JR, Kim SB, Park YH, Park YB, Kim DS. The Nitrite-scavenging effects by the component of traditional tea materials. Korean J. Food Sci. Technol. 25: 530-534 (1993)
114. Kim SM, Cho YS, Sung SK, Lee IG, Lee SH, Kim DG. Antioxidative and nitrite scavenging activity of pine needle and green tea extracts. Korean J. Food Sci. Ani. Resour. 22: 13-19 (2002)
115. Lee SJ, Chung MJ, Shin JH, Sung NJ. Effect of natural plant components on the nitrite-scavenging. J. Fd. Hyg. Safety 15: 88-94 (2000)
116. Oh CK, Oh MC, Hyon JS, Choi WJ, Lee SH, Kim SH. Depletion of nitrite by lactic acid bacteria isolated from Kimchi(I). J. Korean Soc. Food Sci. Nutr. 26: 549-555 (1997)
117. Oh CK, Oh MC, Hyon JS, Choi WJ, Lee SH, Kim SH. Depletion of nitrite by lactic acid bacteria isolated from Kimchi(II). J. Korean Soc. Food Sci. Nutr. 26: 556-562 (1997)
118. Kim SH, Kang SB, Lee EH. Studies on the formation of N-nitrosamine in the salt-fermented damsel fish, *Chromis notatus*. J. Korean Soc. Food Nutr. 19: 65-72 (1990)
119. Kang YH, Park YK, Lee GD. The nitrite scavenging and electron donating ability of phenolic compounds. Korean J. Food Sci. Technol. 28: 232-239 (1996)
120. Lee JH, Choi JS. Influence of some flavonoids on N-nitrosoproline formation in vitro and in vivo. J. Korean Soc. Food Nutr. 22: 226-229 (1993)
121. Kim CM. Development strategy of Jeju citrus industry. Korea · Japan joint symposium 2006. Korean J. Food Preserv. 39-56 (2006)
122. Oshiba J, Kato M. Nutritional Regulation III, Depression of cardiac action by the isolated naringin. Mukogawa Joshidaigaku Kiyo 29: 1-8 (1981)
123. Galati EM, Monforte MT, Kirjavainen S, Forertieri AM, Tripodo MM. Biological effects of hesperidin, a Citrus flavonoid. Part 1. Antiinflammatory and analgesic activity. Farmaco 49: 709-712 (1994)

124. Tanaka T, Makita H, Ohnishi M, Hirose Y, Wang A, Mori H, Satoh K, Hara A, Ogawa H. Chemoprevention of 4-nitroquinoline 1-oxide-induced oral carcinogenesis by dietary curcumin and hesperidin: comparison with the protective effect of β -carotene. *Cancer Res.* 54: 4653-4659 (1994)
125. Tanaka T, Makita H, Kawabata K, Mori H, Kakumoto M, Satoh K, Hara A, Sumida T, Fukutani T, Tanaka T, Ogawa H. Modulation of N-methyl-N-aminonitrosamine induced rat oesophageal tumourigenesis by dietary feeding of diosmin and hesperidin, both alone and in combination. *Carcinogenesis* 18: 761-769 (1997)
126. Smith CJ. Non hormonal control of vasomotor flushing in menopausal patients. *Chic. Med.* 67: 193-195 (1964)
127. Bok SH, Lee SH, Park YB, Bae KH, Son KH, Jeong TS, Choi MS. Plasma and hepatic cholesterol and hepatic activities of 3-hydroxy-3-methylglutaryl-CoA reductase and acyl CoA: cholesterol transferase are lower in rats fed citrus peel extract or a mixture of citrus bioflavonoids. *J. Nutr.* 129: 1182-1185 (1999)
128. Aboobaker VS, Balgi AD, Bhattacharya RK. In vivo effect of dietary factors on the molecular action of aflatoxin B1: role of non-nutrient phenolic compounds on the catalytic activity of liver fractions. *In Vivo* 8: 1095-1098 (1994)
129. Martin MJ, Marhuenda E, Perez-Guerrero C, Franco JM. Antiulcer effect of naringin on gastric lesions induced by ethanol in rats. *Pharmacology* 49: 144-150 (1994)
130. Gordon PB, Holen I, Seglen PO. Protection by naringin and some other flavonoids of hepatocytic autophagy and endocytosis against inhibition by okadaic Acid. *J. Biol. Chem.* 270: 5830-5838 (1995)
131. Morin P, Gallois A, Richard H. Fast separation of polymethoxylated flavones by carbon dioxide supercritical fluid chromatography. *J. Chromatogr.* 586: 171-176 (1991)

132. Park MH. Chemical study of Citrus plants in the search for cancer chemopreventive agents. Korean Soc. Life Sci. 1-12 (2005)
133. Iwase Y, Takemura Y, Ju-ichi M, Yano M, Ito C, Furukawa H, Mukainaka T, Kuchide M, Tokuda H, Nishino H. Cancer chemopreventive activity of 3,5,6,7,8,3',4'-heptamethoxyflavone from the peel of citrus plants. Cancer Lett. 163: 7-9 (2001)
134. Yoshimizu N, Otani Y, Saikawa Y, Kubota T, Yoshida M, Furukawa T, Kumai K, Kameyama K, Fujii M, Yano M, Sato T, Ito A, Kitajima M. Anti-tumour effects of nobiletin, a citrus flavonoid, on gastric cancer include: antiproliferative, induction of apoptosis and cell cycle deregulation. Aliment. Pharmacol. Ther. 20: 95-101 (2004)
135. Lin N, Sato T, Takayama Y, Mimaki Y, Sashida Y, Yano M, Ito A. Novel anti-inflammatory actions of nobiletin, a citrus polymethoxy flavonoid, on human synovial fibroblasts and mouse macrophages. Biochem. Pharmacol. 65: 2065-2071 (2003)
136. Bracke ME, Depypere HT, Boterberg T, Van Marck VL, Vennekens KM, Vanluchene E, Nuytinck M, Serreyn R, Mareel MM. Influence of tangeretin on tamoxifen's therapeutic benefit in mammary cancer. J. Natl. Cancer Inst. 91: 354-359 (1999)
137. Suzuki M, Sasaki K, Yoshizaki F, Ogichi K, Fujisawa M, Cyong JC. Anti-hepatitis C virus effect of citrus unshiu peel and its active ingredient nobiletin. Am. J. Chin. Med. 33: 87-94 (2005)
138. Kunizane H, Ueda H, Yamazaki M. Screening of phagocyte activities in plant: enhancement of TNF production by flavonoids. J. Pharmaceu. Soc. Japan 115: 749-755 (1995)
139. Mak NK, Wong-Leung YL, Chan SH, Wen J, Leung KN, Fung MC. Isolation of anti-leukemia compounds from *Citrus reticulata*. Life Sci. 58: 1269-1276 (1996)
140. Kandaswami C, Perkins E, Soloniuk DS, Drzewiecki G, Middleton Jr E.

- Antiproliferative effects of citrus flavonoids on a human squamous cell carcinoma in vitro. *Cancer Lett.* 56: 147-152 (1991)
141. Sugiyama S, Umehara K, Kuroyanagi M, Ueno A, Taki T. Studies on the differentiation inducers of myeloid leukemic cells from citrus species. *Chem. Pharm. Bull.* 41: 714-719 (1993)
142. Alena F, Jimbow K, Ito S. Melanocytotoxicity and antimelanoma effects of phenolic amine compounds in mice in vivo. *Cancer Res.* 50: 3743-3747 (1990)
143. Wattenberg LW, Page MA, Leong JL. Induction of increased benzpyrene hydroxylase activity by flavones and related compounds. *Cancer Res.* 28: 934-937 (1968)
144. Calomme M, Pieters L, Vlietinck A, Berghe DV. Inhibition of bacterial mutagenesis by citrus flavonoids. *Planta Med.* 62: 222-226 (1996)
145. Buening MK, Chang RL, Huang MT, Fortner JG, Wood AW, Conney AH. Activation and inhibition of benzo(a)pyrene and aflatoxin B1 metabolism in human liver microsomes by naturally occurring flavonoids. *Cancer Res.* 41: 67-72 (1981)
146. AOAC. Official Method of Analysis. 15th ed. Method 914-915 association of official analytical chemists, Washington, DC, USA. (1985)
147. Gray J, Dugan JR. Inhibition of N-nitrosamine formation in model system. *J. Food Sci.* 40: 981-985 (1975)
148. Nagai T, Inoue I, Inoue H, Suzuki N. Preparation and antioxidant properties of water extract of propolis. *Food Chemistry* 80: 29-33 (2003)
149. Muller HE. Detection of hydrogen peroxide produced by microorganism on ABTS peroxidase medium. *Zentralbl Bakterio Mikrobio Hyg.* 259: 151-158 (1995)
150. Chung SK, Osawa T, Kawakishi S. Hydroxyl radical scavenging effects of spices and scavengers from Brown Mustard (*Brassica nigra*). *Biosci. Biotechnol. Biochem.* 61: 118-123 (1997)

151. Garrat DC. The quantitative analysis of drugs. Chapman and Hall ltd, Tokyo Japan 3: 456-458 (1964)
152. Singh NP, McCoy MT, Tice RR, Schneider EL. A simple technique for quantitation of low levels of DNA damage in individual cells. *Exp. Cell. Res.* 175: 184-191 (1988)
153. Tanaka T. Misunderstanding with regards Citrus classification and nomenclature. *Bull. Univ. Osaka Pref. Ser. B* 21: 139-145 (1969)
154. Moon, DG, Mizutani F. Change in soluble solids, acidity, and abscisic acid contents in different portions of fruit during maturation of satsuma mandarin. *J. Kor. Soc. Hort. Sci.* 43: 107-112. (2002)
155. Masukawa K, Komatsu H, Fujimura N, Fukuyama M, Ishikawa T. Determination of hesperidin and its enzymatic hydrolysis products in satsuma mandarin by high performance liquid chromatography. *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi* 32: 864-869 (1985)
156. 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* 7: 29-30 (1991)
157. Parejo I, Bastida J, Viladomat F, Codina C. Acylated quercetagenin glycosides with antioxidant activity from *Tagetes maxima*. *Phytochemistry* 66: 2356-2362 (2005)
158. Baik SO, Bock JY, Chun HJ, Jeong SI, Han WS, Kim IK. Analysis and quantitative distribution of glycosided flavonoids in citrus and Korean chung-pi. *Anal. Sci. Technol* 14: 340-348 (2001)
159. Kim DH. The study on extraction and characterization of pectin and flavonoid from mandarin peel. Graduate school Korea University. (1999)
160. Ko WJ, Yang MH, Kang YJ. Studies on deacidification of premature citrus juices by electro dialysis. *Korean J. Food Sci. Technol.* 38: 202-208 (2006)
161. 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. 37: 783-788 (2005)
162. Manthey JA, Grohmann K, Berhow MA, Tisserat B. Changes in citrus leaf flavonoid concentrations resulting from blight-induced zinc-deficiency. Plant physiol. Biochem. 38: 333-343 (2000)
163. Ogawa H, Fukuhisa K, Fukumoto H, Fukutani K. Changes in soluble hesperidin content in clarified Satsuma mandarin juice. Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi 37: 214-219 (1990)
164. Yusof S, Ghazali HM, King GS. Naringin content in local citrus fruits. Food Chemistry 37: 113-121 (1990)
165. Park JH, Kang BW, Kim JE, Seo MJ, Lee YC, Lee JH, Joo WH, Choi YH, Lim HS, Jeong YK, Lee BK. Effect of ethanol extract from peel of *Citrus junos* and *Poncirus trifoliata* on antioxidant and immune activity. J. Life Sci. 18: 403-408 (2008)
166. Herrmann K. Occurrence and content of hydroxycinnamic and hydroxybenzoic acid compounds in foods. Crit. Rev. Food Sci. Nutr. 28: 315-347 (1989)
167. Gorinstein S, Martín-Belloso O, Park YS, Haruenkit R, Lojek A, Ciz M, Caspi A, Libman I, Trakhtenberg S. Comparison of some biochemical characteristics of different citrus fruits. Food Chemistry 74: 309-315 (2001)
168. Kwon OC, Shin JH, Kang MJ, Lee SJ, Choi SY, Sung NJ. Antioxidant activity of ethanol extracts from Citron (*Citrus junos* SIEB ex TANAKA) seed. J. Korean Soc. Food Sci. Nutr. 35: 294-300 (2006)
169. Kim HJ, Cha JY, Choi ML, Cho YS. Antioxidative activities by water-soluble extracts of *Morus alba* and *Cudrania tricuspidata*. J. Korean Soc. Agric. Chem. Biotechnol. 43: 148-152 (2000)
170. Kim MH, Kim MC, Park JS, Park EJ, Kee JO. Determination of antioxidants contents in various plants used as tea materials. Korean J. Food Sci.

- Technol. 31: 273-279 (1999)
171. Cha HS, Park MS, Park KM. Physiological activities of *Rubus coreanus* Miquel. Korean J. Food Sci. Technol. 33: 409-415 (2001)
172. Lee SE, Lee SW, Bang JK, Yu YJ, Seong NS. Antioxidant activities of leaf, stem and root of *Panax ginseng* C. A. Meyer. Korean J. Medicinal Crop Sci. 12: 237-242 (2004)
173. Lee SY, Hwang EJ, Kim GH, Choi YB, Lim CY, Kim SM. Antifungal and antioxidant activities of extracts from leaves and flowers of *Camellia japonica* L. Korean J. Medicinal Crop Sci. 13: 93-100 (2005)
174. Cha JY, Kim HJ, Chung CH, Cho YS. Antioxidative activities and contents of polyphenolic compound of *Cudrania tricuspidata*. J. Korean Soc. Food Sci. Nutr. 28: 1310-1315 (1999)
175. Lee JH, Lee SR. Some physiological activity of phenolic substance in plant foods. Korean J. Food Sci. Technol. 26: 317-323 (1994b)
176. Blois MS. Antioxidant determination by the use of stable free radical. Nature 181: 1199-1200 (1958)
177. Park YK, Kim HM, Cha HS, Seog HM, Park MH, Choi YU. Product development of processed mandarin with premature fruits. Korean Food Res. Institute, I 1315-0965 (1998)
178. Kim SM, Cho YS, Sung SK. The antioxidant ability and nitrite scavenging ability of plant extracts. Korean J. Food Sci. Technol. 33: 626-632 (2001)
179. Kim SM, Kim EJ, Cho YS, Sung SK. Antioxidants of pine needle extracts according to preparation method. Korean J. Food Sci. Technol. 31: 527-534 (1999)
180. Korycka-Dahl M, Richardson T, Hicks CL. Superoxide dismutase activity in bovine milk serum and its relevance for oxidative stability of milk. J. Food Prot. 42: 867-871 (1979)
181. Kim YC, Chung SK. Reactive oxygen radical species scavenging effects of Korean medicinal plant leaves. Food Sci. Biotechnol. 11: 407-411 (2002)

182. Shin DB, Lee DW, Yang R, Kim JA. Antioxidative properties and flavonoids contents of matured *Citrus* peel extracts. Food Sci. Biotechnol. 15: 357-362 (2006)
183. Chung HY, Kim HB. *In vitro* studies on the superoxide scavenging activities, the cytotoxic and the immunomodulating effects of thirteen kinds of herbal extracts. Korean J. Food Sci. Technol. 32: 699-705 (2000)
184. Chance B, Sies H, Boveris A. Hydroperoxide metabolism in mammalian organs. Physiol. Rev. 59: 527-605 (1979)
185. Heo SI, Wang MH. Antioxidant activity and cytotoxicity effect of extracts from *Taraxacum mongolicum* H. Kor. J. Pharmacogn. 39: 255-259 (2008)
186. Moon YG, Choi KS, Lee KJ, Kim KY, Heo MS. Screening of antioxidative and antibacterial activity from hot water extracts of indigenous plants, Jeju Island. Korean J. Biotechnol. Bioeng. 21: 164-169 (2006)
187. Manian R, Anusuya N, Siddhuraju P, Manian S. The antioxidant activity and free radical scavenging potential of two different solvent extracts of *Camellia sinensis* (L.) O. Kuntz, *Ficus bengalensis* L. and *Ficus racemosa* L. Food Chemistry 107: 1000-1007 (2008)
188. Ding AH, Nathan CF, Stuehr DJ. Release of reactive nitrogen intermediates and reactive oxygen intermediates from mouse peritoneal macrophages. Comparison of activating cytokines and evidence for independent production. J. Immunol. 141: 2407-2412 (1988)
189. Liang YC, Huang YT, Tsai SH, Lin-Shiau SY, Chen CF, Lin JK. Suppression of inducible cyclooxygenase and inducible nitric oxide synthase by apigenin and related flavonoids in mouse macrophages. Carcinogenesis 20: 1945-1952 (1999)
190. Choi SY, Ko HC, Ko SY, Hwang JH, Park JG, Kang SH, Han SH, Yun SH, Kim SJ. Correlation between flavonoid content and the NO production inhibitory activity of peel extracts from various citrus fruits. Biol. Pharm. Bull. 30: 772-778 (2007)

191. Kim SS, Baik JS, Oh TH, Yoon WJ, Lee NH, Hyun CG. Biological activities of Korean *Citrus obovoides* and *Citrus natsudaoidai* essential oils against acne-inducing bacteria. *Biosci. Biotechnol. Biochem.* 72: 2507–2513 (2008)
192. Baik JS, Kim SS, Lee JA, Oh TH, Kim JY, Lee NH, Hyun CG. Chemical composition and biological activities of essential oils extracted from Korean endemic citrus species. *J. Microbiol. Biotechnol.* 18: 74–79 (2008)
193. Han SH, Woo NRY, Lee SD, Kang MH. Antioxidative and antibacterial activities of endemic plants extracts in Korea. *Korean J. Medicinal Crop Sci.* 14: 49–55 (2006)
194. Kim MR, Woo HC, Son WG. Survival of *Listeria monocytogenes* and *Salmonella Typhimurium* in retail mandarin orange, *Prunus mume* (Maesil) and kiwi extracts. *J. Fd. Hyg. Safety* 23: 62–67 (2008)
195. Chung HJ. Antioxidative and antimicrobial activities of *Opuntia ficus indica* var. saboten. *Korean J. Soc. Food Sci.* 16: 160–166 (2000)
196. Shin YS, Lee JE, Yeon IK, Do HW, Cheung JD, Kang CK, Choi SY, Youn SJ, Cho JG, Kwoen DJ. Antioxidant and antimicrobial effects of extract with water and ethanol of oriental melon (*Cucumis melo* L. var *makuwa* Makino). *J. Korean Soc. Appl. Biol. Chem.* 51: 194–199 (2008)
197. Jeong ET, Park MY, Lee JG, Chang DS. Antimicrobial activity and antimutagenesis of Cinnamon (*Cinnamomum cassia* Blume) bark extract. *J. Fd. Hyg. Safety* 13: 337–343 (1998)
198. Roh HJ, Shin YS, Lee KS, Shin MK. Antimicrobial activity of water extract of green tea against cooked rice putrefactive microorganism. *Korean J. Food Sci. Technol.* 28: 66–71 (1996)
199. Lee SJ, Shin JH, Chung MJ, Sung NJ. Effect of natural foods on the inhibition of n-nitrosodimethylamine formation. *J. Fd. Hyg. Safety* 15: 95–100 (2000)
200. Mouly P, Gaydou EM, Auffray A. Simultaneous separation of flavanone

- glycosides and polymethoxylated flavones in citrus juices using liquid chromatography. *J. Chromatogr. A* 800: 171-179 (1998)
201. 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.* 9: 389-394 (1999)
202. 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* 18: 957-965 (1997)
203. 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.* 27: 20-25 (2000)
204. Bracke ME, Bruyneel EA, Vermeulen SJ, Vennekens K, Maeck VN, Mareel MN. Citrus flavonoid effect on tumor invasion and metastasis. *Food Technol.* 48: 121-124 (1994)
205. Ross SA, Ziska DS, Zhao K, Elsohly MA. Variance of common flavonoids by brand of grapefruit juice. *Fitoterapia* 71: 154-161 (2000)
206. Ooghe WC, Ooghe SJ, Detavernier CM, Huyghebaert A. Characterization of orange juice (*Citrus sinensis*) by flavanone glycosides. *J. Agric. Food Chem.* 42: 2183-2190 (1994)
207. Pupin AM, Dennis MJ, Toledo MCF. Polymethoxylated flavones in Brazilian orange juice. *Food Chemistry* 63: 513-518 (1998)
208. Lu Y, Zhang C, Bucheli P, Wei D. *Citrus* flavonoids in fruit and traditional Chinese medicinal food ingredients in China. *Plant Foods Hum. Nutr.* 61: 57-65 (2006)
209. Gattuso G, Garreca D, Gargiulli C, Leuzzi U, Caristi C. Flavonoid composition of *Citrus* juices. *Molecules* 12: 1641-1673 (2007)
210. 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. 45: 212-217 (2002)
211. Ahmad N, Gupta S, Mukhtar H. Green tea polyphenol epigallocatechin-3-gallate differentially modulates nuclear factor κ B in cancer cells versus normal cells. Arch. Biochem. Biophys. 376: 338-346 (2000)
212. Yoo KM, Hwang IK. *In vitro* effect of yuja(*Citrus junos* SIEB ex TANAKA) extracts on proliferation of human prostate cancer cells and antioxidant activity. Korean J. Food Sci. Technol. 36: 339-344 (2004)
213. 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. 21: 354-359 (2005)
214. 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. 47: 135-140 (2004)
215. Jayaprakasha GK, Patil BS. In vitro evaluation of the antioxidant activities in fruit extracts from citron and blood orange. Food Chemistry 101: 410-418 (2007)
216. 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. 15: 312-316 (2006)
217. Yang MH, Kang YJ. Study on the quality improvement of acidic citrus juices, *Citrus natsudaidai* and *Citrus grandis*, by bipolar membrane electro dialysis. Korean J. Food Sci. Technol. 39: 630-636 (2007)
218. Shin JH, Lee JY, Ju JC, Lee SJ, Cho HS, Sung NJ. Chemical properties and nitrite scavenging ability of Citron (*Citrus junos*). J. Korean Soc. Food Sci. Nutr. 34: 496-502 (2005)
219. Lee SJ, Choi SY, Shin JH, Seo JK, Lim HC, Sung NJ. The electron

- donating ability, nitrite scavenging ability and NDMA formation effect of solvent extracts from Yuza (*Citrus junos* SIEB ex TANAKA). J. Fd. Hyg. Safety 20: 237-243 (2005)
220. Song MH, Lee SJ, Shin JH, Choi SY, Sung NJ. Effect of the N-nitroso-dimethylamine formation in ascorbate and phenolic portions from citrus juice. Korean J. Food Nutr. 15: 97-103 (2002)
221. Park YK, Jeon EJ, Kang MH. Protective effect of flavonoids on lymphocyte DNA damage using comet assay. Korean Nutr. Soc. 36: 125-132 (2003)
222. McKelvey-Martin VJ, Green MH, Schmezer P, Pool-Zobel BL, De Méo MP, Collins A. The single cell gel electrophoresis assay (comet assay): a European review. Mutat. Res. 288: 47-63 (1993)
223. Jeon EJ, Park YK, Kim JS, Kang MH. Comparison of the protective effect of antioxidant vitamins and fruits or vegetable juices on DNA damage in human lymphocyte cells using the comet assay. Korean Nutr. Soc. 37: 440-447 (2004)

감사의 글

오늘에 있기까지 부족한 저를 넓은 아량과 열정으로 세심하게 지도하시고, 아낌없는 격려를 하여 주신 김수현 교수님께 머리 숙여 감사를 드립니다. 바쁘신 일정에도 불구하고 이 논문을 상세하게 검토하여 주시고, 많은 조언을 아끼지 않으신 강영주 교수님, 아낌없는 성원과 위로를 보내주셨던 고영환 교수님, 임상빈 교수님, 그리고 학위 과정 중에 애정어린 충고와 많은 가르침을 주셨던 송대진 교수님, 하진환 교수님께 깊은 감사를 드립니다.

아울러 바쁘신 중에도 부족한 논문을 다듬어 주시고, 세심한 배려를 하여 주신 제주대학교 해양과학대학 전유진 교수님께도 깊은 감사의 말씀을 드리며, 본 논문이 완성될 수 있도록 조언을 하여 주신 김광표 교수님, 제주산업정보대학 오창경 교수님, 오명철 교수님, 현재석 교수님께 감사드립니다.

깊고 넓은 배려로 저에게 학업을 할 수 있도록 기회를 주시고, 항상 격려를 주신 제주특별자치도개발공사 고계추 사장님께 깊은 감사를 드리며, 12년간 학업을 중단했던 저에게 공부를 더 해야 된다면 대학원 다닐 것을 추천하시고, 물심양면으로 적극 후원을 하여 주신 고경수 소장님이 계셨기에 이 결실을 맺을 수가 있었습니다. 진심으로 감사의 말씀을 드립니다. 그리고 학위과정 중 항상 관심을 가져 주셨던 개발공사 박학용 상임이사님, 허철호 본부장님, 한재호 실장님, 우용구 본부장님, 여러 팀장님들께도 감사의 말씀을 드립니다.

본 논문 실험기간 내내 자기 일처럼 많은 실험을 하여 주신 고원준님, 양정환님께도 감사를 드리며, 늦은 밤이나 휴일에도 회사에 출근하여 논문작업을 하여도 불평 없이 관심과 용기를 북돋아 주었던 현은희 과장을 비롯한 품질관리팀 직원과 연구개발팀 강경구 팀장, 문수형님 등 동료 직원 여러분들께도 고마운 말씀을 전합니다. 그리고 연구과정에서 많은 도움을 주신 마힌다 박사를 비롯한 식품생화학실험실 대학원생들과 심사과정에서 도움을 주신 김태현 조교와 신우석 조교에게도 감사를 드립니다.

공부와 일을 핑계로 제대로 찾아뵙지 못해 죄송한 아들에게 항상 사랑과 정성을 주신 어머니, 넉넉한 마음으로 격려를 하여 주신 장모님께도 감사의 말씀을

드리며, 어려울 때 학업을 계속할 수 있도록 헌신적으로 도움을 주셨던 용백이 형님, 그리고 여러 형님들과 누님, 동생들에게도 감사를 드립니다.

끝으로 제가 힘들고 지칠 때 항상 옆에서 큰 힘이 되어주고, 헌신해 주었던 사랑하는 아내 이숙이와 이젠 다 자라 버린 내 딸 지현이, 아들 원중이에게 이 작은 결실을 드립니다.

2009년 8월

金 容 德

