

## 감귤 미숙과 및 감귤박을 활용한 감귤마유 개발

박천만 · 여인규\*

제주대학교 해양과학연구소

## Development of citrus horse fat using on Immature citrus peel and citrus peel

Cheon-Man Park and In-Kyu Yeo \*

*Marine Science Institute, Jeju National University, 63333, Korea*

This study was conducted to monitor the component of citrus horse fat by immature citrus peel and citrus peel following natural drying, hot air drying and lyophilization. Amino acid contents were measured about immature citrus peel and citrus peel using the filter by amino acid analyzer. First, we made a citrus horse fat by dry methods that follow horse fat filtered of immature citrus and citrus peel. It was measured that fatty acid and flavonoid contents and isolation hourly variation. The results of amino acid content analyzed of immature citrus and citrus peel were 0.44% of immature citrus peel of natural drying, hot air drying and lyophilization and this result was higher than citrus peel. Unsaturated fatty acid contents were 53.98 % of generally horse fat, but in filtering citrus horse fat, immature horse fat upper by hot air drying indicated 58.30%. And secondary higher were indicated 57.11 % in lyophilization immature citrus horse fat upper. But, the lowest level showed 52.44 % in lyophilization citrus horse fat lower. Total flavonoid were detected between all experiments groups about 1.68-3.02 ug/ml. We knew that existed many flavonoid content of horse fat free. And we confirmed that increased of horse fat flavonoid contents by isolated time of hourly variation using hot air drying immature citrus horse fat.

**Key words** : Horse fat, Immature Citrus Peel, Fatty acid, Flavonoid

\* Corresponding author: [ikyoe99@jejunu.ac.kr](mailto:ikyoe99@jejunu.ac.kr)

## 서 론

제주는 예로부터 말을 키우기 좋은 환경을 지니고 있어 말 산업에 유리한 위치를 확보하고 있었으며, 이러한 조건으로 2000년대 초반 마유(馬油) 제품에 대한 관심과 연구가 집중되었다. 마유(馬油)는 한국, 중국 및 일본 등 아시아 국가에서 민간요법으로 사용되고 있다(장상규, 2015). 마유(馬油)는 피부조직에 수분 보습작용, 살균작용, 염증억제 그리고 혈액 순환활성 작용효과가 있다(Hajime TOYOTA et al., 1995; 유창덕, 2004; 박건 등, 2011; 이영선, 2013).

마유(馬油)는 제주도에서 상비약으로 사용할 정도로 제주도에서는 흔한 원료였으나, 특유의 향과 불순물의 제거가 큰 걸림돌로 작용하였다. 이에 일본의 마유(馬油) 정제법을 활용하여 제주도에서 마유(馬油)를 개발하려 하였으나, 마유(馬油)에 대한 전문 지식과 시장성의 부족으로 활발한 연구가 진행되지 않았다. 중국시장의 급성장으로 많은 화장품 업체에서 중국 시장에 맞는 화장품 원료에 대한 연구 필요성이 대두되었고(유위동, 2014), 마유(馬油)에 대한 관심이 급증하였다. 제주도에서 마유(馬油)를 정제하는 업체는 소규모 업체들로서 국내 및 중국시장의 수요를 따라가기 힘들어 대부분의 마유(馬油) 화장품 업체에서 일본과 독일산 마유 원료를 이용하여 마유(馬油) 화장품을 생산하고 있다. 제주도만의 특화된 마유(馬油) 원료 정제방법을 개발하여 화장품과의 차별성을 확보하여야 한다.

이로 감귤박을 필터 충전재로서 사용하여 감

귤마유를 개발하고자 한다. 제주도의 주 특산품인 감귤에는 풍부한 약 60여종의 Flavonoid 화합물을 함유하고 있어 생리활성 기능이 탁월한 것으로 알려져 있다(Horowitz and Gentili, 1977; 최영훈 등, 2012). 또한, 일부 비타민 류가 많이 함유하고 있어 식품과 화장품에서 유용하게 사용되고 있다(Braddock, R. J., 1983). 감귤박은 감귤류 가공 처리 후 발생하는 부산물로서 처리에 많은 비용이 요구되는 실정이다. 감귤 부산물을 이용한 다양한 분양에서 활용방안을 모색되고 있다.

본 실험에서는 건조 방법에 따른 감귤박 및 미숙과박을 사용하여 마유(馬油)를 정제하는 시스템을 개발하여 제주지역의 고유한 화장품 산업 경쟁력을 제고하기 위하여 실시하였다.

## 재료 및 방법

감귤 미숙과 및 감귤박의 건조 방법으로는 자연건조, 열풍건조, 동결건조의 3가지 조건에서 다음과 같이 준비하였다. 자연건조는 냉장 보관되어 있던 감귤 미숙과와 감귤박을 실외에서 4일간 건조를 실시하였다. 열풍건조는 열풍건조기에 감귤 미숙과 및 감귤박을 60℃, 4시간 동안 건조를 실시하였다. 동결건조는 감귤 미숙과 및 감귤박을 냉동시킨 후 동결건조기에서 4일간 동결건조를 실시하였다.

### 1. 건조 방법에 따른 감귤박 및 미숙과박 아미노산 함량 측정

건조방법에 따라 냉동 미숙과, 냉동 감귤박,

자연건조 미숙과박, 동결건조 미숙과박, 열풍건조 미숙과박, 자연건조 감귤박, 동결건조 감귤박 및 열풍건조 감귤박 샘플을 분말화하여 각각 1 g을 정량하였다. 각 Sample에 6N HCl 용액을 15 ml씩 가하여 감압밀봉 한 뒤, 110 °C의 Dry oven에서 24 시간동안 산가수분해 시켰다. 24 시간 후, 가수분해시킨 분해액을 Glass filter를 이용하여 여과한 뒤, 샘플에 남아있는 HCl과 Water를 완전히 증발시키기 위해 앞서 얻은 여과액을 55°C에서 감압농축 하였다. 이후 농축된 시료를 Sodium citrate buffer (pH 2.2)로 정용하여 0.45 µm Membrane filter로 여과한 뒤, 아미노산 자동 분석기를 이용하여 구성 아미노산의 함량을 구하였다.

2. 감귤마유 지방산 함량 측정

Table 1와 같이 일반 마유를 Control로 하여

자연건조 · 열풍건조 및 동결건조 시킨 감귤박 및 미숙과박을 이용한 마유와 자연건조, 열풍건조 및 동결건조 시킨 미숙과박을 이용한 마유에서 상층과 하층을 분리한 샘플과 감귤박에서 하층을 분리한 마유 샘플을 준비하여 지방산 분석을 실시하였다. 감귤 미숙과박의 경우 건조 조건과 상관없이 마유가 상 · 하층으로 분리된 반면, 감귤박의 경우 하층에 비해 상층이 극히 적게 분리되어졌다. 따라서 감귤박 상층을 산업화로 활용하는 것은 어려울 것으로 판단되어 추가적인 지방산 분석은 미숙과박 마유 상 · 하층 및 감귤박 마유 하층만을 실시하였다. 감귤마유를 각각 14 % BF3-Methanol로 메틸에스테르화 한 후 Hexane으로 추출하여 FAME analysis, Internal STD method로 분석을 실시하였다. Supelco™ 37 Component FAME Mix를 Standard로 하여, SP™-2560, 100 m × 0.25 mm × 0.20 µm Film thickness의 Column을 사용하였다. Column의 초기 온도는

Table 1. Citrus horse fat according to drying method

Sample	Section
Horse fat	Mixture
Citrus peel horse fat	Natural drying
	Hot air drying
	Lyophilization
Immature citrus peel horse fat	Natural drying
	Hot air drying
	Lyophilization
Immature citrus peel horse fat	Upper
	Upper
	Upper
Citrus peel horse fat	Lower
	Lower
	Lower
Immature citrus peel horse fat	Lower
	Lower
	Lower

100℃에서 시작하여 4 °C/min의 속도로 240 °C 까지 온도를 상승시켜 10 min 동안 유지하였다. 이후 Gas Chromatography (FID)를 이용하여 지방산을 측정을 실시하였다.

### 3. 감귤마유 총 Flavonoid 함량 측정

Flavonoid는 Davis 변법으로 분석을 실시하였다 (W.B. Davis., 1947). 60℃의 열풍이 나오는 열풍건조기에서 열풍건조를 실시한 감귤 미숙과 및 감귤박을 약 2 cm × 2 cm 크기로 분쇄하고, 60℃ Water bath에서 중탕하여 액체화한 마유를 감귤박의 10배의 양으로 하여 40 sec, 80 sec 및 120 sec 동안 각각 40℃ hot plate에서 교반추출을 실시하였다. 교반추출을 실시한 마유를

실온에 30분 동안 정치하여 마유의 상층액을 추출하였다. 90% Diethyleneglycol 를 제조하여 마유 샘플과 1N NaOH 를 혼합하여 37 °C의 항온수조에서 1 시간 동안 반응시킨 후 Plate reader기를 이용하여 420 nm에서 흡광도를 측정하여 Flavonoid 함량을 분석을 실시하였다.

## 결 과

### 1. 건조방법에 따른 미숙과박 및 감귤박 아미노산 함량 분석

감귤마유 추출 시 필터 충전재로 사용되는 건조방법을 달리한 감귤박 및 미숙과의 아미노산

Table 2. Amino acids of tangerine horse fat

Amino acid	sample (%)							
	FIT	FT	NIT	LIT	HIT	NT	LT	HT
Threonine	0.07	0.06	0.17	0.16	0.16	0.13	0.13	0.14
Valine	0.1	0.09	0.23	0.21	0.2	0.18	0.17	0.19
Isoleucine	0.07	0.06	0.18	0.15	0.15	0.13	0.13	0.14
Leucine	0.11	0.1	0.3	0.26	0.26	0.22	0.21	0.23
Phenylalanine	0.08	0.07	0.21	0.19	0.19	0.16	0.14	0.16
Histidine	0.1	0.1	0.19	0.17	0.16	0.15	0.17	0.17
Lysine	0.13	0.11	0.3	0.27	0.26	0.23	0.23	0.24
Serine	0.09	0.07	0.24	0.21	0.21	0.16	0.17	0.17
Glutamic acid	0.16	0.14	0.41	0.37	0.37	0.33	0.31	0.34
Proline	0.16	0.22	0.31	0.33	0.38	0.47	0.57	0.6
Glycine	0.09	0.08	0.23	0.2	0.2	0.17	0.17	0.18
Alanine	0.08	0.07	0.22	0.2	0.2	0.18	0.19	0.22
Aspartic Acid	0.2	0.14	0.66	0.57	0.55	0.38	0.37	0.47
Tyrosine	0.06	0.05	0.15	0.13	0.13	0.11	0.11	0.12
Arginine	0.09	0.09	0.21	0.18	0.2	0.16	0.18	0.17
total	1.59	1.42	3.99	3.61	3.64	3.13	3.26	3.52

FIT: Frozen Immature citrus peel, FT: Frozen citrus peel, NIT: Natural drying Immature citrus peel, LIT: Lyophilization Immature citrus peel, HIT: Hot air drying Immature citrus peel, NT: Natural drying citrus peel, LT: Lyophilization citrus peel, HT: Hot air drying citrus peel

분석 결과는 Table 2와 같다. 자연건조, 동결건조 및 열풍건조의 감귤박 및 미숙과박에서 필수 아미노산 및 비필수 아미노산이 모두 풍부하게 함유하였다. 반면에 냉동 감귤박 및 냉동 미숙과박의 경우 모든 아미노산 분석 결과에서 현저하게 낮은 1.42%, 1.59% 수치로 나타내었기 때문에 냉동 샘플을 이용하여 마유 화장품 제품을 제조하는 것은 적합하지 않을 것으로 판단되어진다. 특히 본 실험결과 미숙과박의 경우 자연건조, 동결건조 및 열풍건조 모두 감귤박에 비하여 평균적으로 0.44%로 높게 나타났다.

## 2. 감귤마유 지방산 함량

지방산 분석 결과는 Table 3과 같다. 일반 마유를 포함 모든 감귤마유의 지방산 결과 중,

지방산 함량이 10 mg/g 이상 되는 지방산은 Palmitic acid, Oleic acid, Linoleic, Myristic acid, Palmitoleic acid, Stearic acid, Lauric acid 및 Linolenic acid 으로 총 8종으로 나타났다. 모든 마유 실험군에서 50%이상의 불포화 지방산 함량을 나타낸 것을 확인할 수 있었다. 특히 총 지방산 함량 중 불포화 지방산 함량은 일반 마유의 경우 53.98%으로 나타났으나 감귤 필터링 마유의 경우 열풍건조 미숙과박 마유 상층에서 58.30%으로 가장 높은 수치가 나타났고, 동결건조 미숙과박 마유 상층에서 57.11%으로 두 번째 높은 수치를 나타내었음. 반면에 가장 낮은 수치는 동결건조 감귤박 마유 하층에서 52.44%으로 나타났다.

아미노산 분석 결과와 비슷하게 본 실험의 지방산 분석 결과 또한 열풍 및 동결건조 미숙

Table 3. Fatty acids of tangerine horse fat

Fatty acid	Sample (mg/g)															
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P
Oleic acid	273.4	265.7	265.0	267.5	227.1	254.9	265.5	284.6	302.9	291.9	259.2	259.9	261.9	261.2	271.0	268.7
Linoleic acid	109.0	97.5	103.5	123.7	77.9	105.0	126.5	109.7	129.1	129.3	106.8	106.3	120.0	108.2	119.1	119.1
Palmitoleic acid	47.1	46.2	46.1	41.1	39.5	44.3	45.2	49.8	52.4	49.6	44.9	45.0	39.7	45.1	46.4	45.3
Linolenic acid	17.0	14.6	16.6	20.7	12.0	18.3	22.3	18.1	20.9	21.3	17.4	17.3	20.0	18.1	20.0	20.4
Palmitic acid	261.8	254.1	254.2	258.3	220.9	238.9	246.5	245.6	249.5	254.9	247.7	254.3	276.5	253.4	267.2	263.6
Myristic acid	55.7	56.2	56.5	51.2	48.8	50.0	51.1	53.6	50.7	52.1	54.9	56.7	55.3	55.9	56.1	54.9
Stearic acid	41.3	36.4	36.3	44.3	31.7	38.9	41.7	34.3	39.8	42.7	35.6	36.6	48.5	36.6	44.3	45.0
Lauric acid	21.9	25.2	24.9	20.3	21.4	19.0	18.3	25.6	21.4	19.8	24.2	24.5	20.3	24.4	20.7	19.0

A: Horse fat, B: Natural drying citrus peel horse fat, C : Hot air drying citrus peel horse fat D: Lyophilization citrus peel horse fat, E: Natural drying Immature citrus peel horse fat, F: Hot air drying Immature citrus peel horse fat, G: Lyophilization Immature citrus peel horse fat, H: Natural drying Immature citrus peel horse fat upper, I: Not air drying Immature citrus peel horse fat upper, J: Lyophilization Immature citrus peel horse fat upper, K: : Natural drying citrus peel horse fat Lower, L: Hot air drying citrus peel horse fat Lower, M: Lyophilization citrus peel horse fat Lower, N: Natural drying Immature citrus peel horse fat Lower, O: Hot air drying Immature citrus peel horse fat Lower, P: Lyophilization Immature citrus peel horse fat Lower.

과박 상층이 가장 높게 지방산을 함유하였다. 반면 아미노산의 경우 자연건조 미숙과박의 아미노산 수치가 높았으나 지방산의 경우 자연건조 미숙과박에서 가장 낮은 수치를 나타내었다.

### 3. 감귤마유 Flavonoid 분석

감귤박과 미숙과박의 자연건조, 열풍건조 및 동결건조의 모든 실험 군에서 각각 1.68 - 3.02 ug/ml 사이의 총 Flavonoid가 검출되어 일반 마유에 함유되어있지 않은 다량의 Flavonoid가 존재함을 Table 4와 같이 확인할 수 있었다. 또한 열풍건조 미숙과박을 이용하여 마유를 시간 별로 교반 추출한 결과 추출시간이 증가함에 따라 마유의 Flavonoid 함량이 증가한 것을 Figure 1과 같이 확인할 수 있었다.

Table 4. Flavonoid of citrus horse fat

Sample	Flavonoid (ug/mL)
H	0.80±0.01
NTH	3.02±0.07
HTH	2.91±0.03
LTH	2.74±0.12
NITH	2.12±0.04
HITH	1.68±0.03
LITH	2.61±0.06

H: Horse fat, NTH: Natural drying citrus peel horse fat, HTH: Hot air drying citrus peel horse fat, LTH: Lyophilization citrus peel horse fat, NITH: Natural drying Immature citrus peel horse fat, HITH: Hot air drying Immature citrus peel horse fat, LITH: Lyophilization Immature citrus peel horse fat.

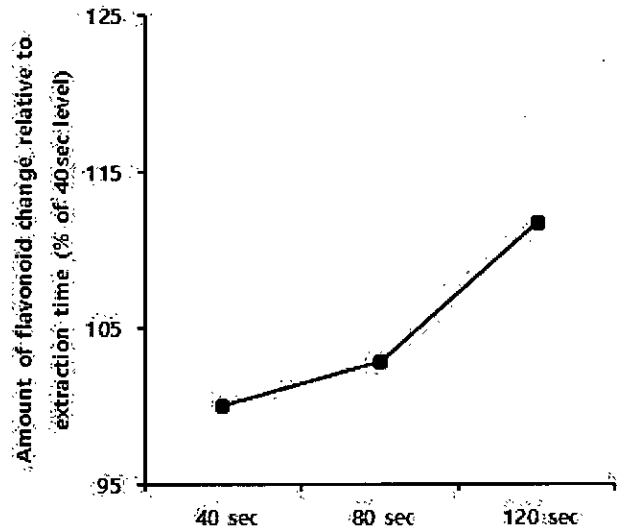


Figure 1. lyophilization Immature citrus peel horse fat.

## 고 찰

아미노산은 피부와 인체의 필수 구성 성분이자 자연에서 존재하는 가장 강력한 자연보습 인자로서, 콜라겐을 만드는 주성분이다. 콜라겐은 17개의 다른 아미노산 배열로 구성되어 있으며, 항산화, 막 안정화 및 피부의 보습과 탄력을 증가시키는 물질로 알려져 있는 표피의 천연보습인자(NMF)도 아미노산으로 만들어진다 (Kim et al., 2007). 자연건조 미숙과박의 경우 아미노산 성분들은 대체적으로 높게 나타났으나 기후조건에 따라 공정과정 및 성분의 변화가 나타날 수 있을 것으로 판단되어, 열풍건조 미숙과박을 이용하여 마유 화장품을 제조하는 것이 경제적이고 산업화하기에 효율적일 것으로 여겨진다.

지방산 함량은 마유 화장품의 중요한 지표로서 판단되며, 특히 불포화 지방산 함량이 높

을수록 양질의 마유로써 평가되므로 감귤박 및 미숙과박을 이용할 경우 불포화지방산 함량이 높은 제품 개발이 가능할 것으로 판단되며 미숙과박 마유의 상층만을 분리한 제품은 고급 화장품으로서의 전략적 개발이 가능할 것으로 여겨진다. 그러나, 상층 및 하층의 구분 시 상층 량이 매우 적게 추출되어 산업화에 대한 경제성 분석은 추가적으로 검토되어야 할 사항으로 판단되어진다.

Flavonoid가 우리 몸이나 피부에서 활성을 나타내기 위해서는 Flavonoid가 함유된 음식 혹은 화장품 등을 수시로 사용해주는 것이 중요하며, 특히 Flavonoid가 다량 함유된 화장품은 활성산소를 효과적으로 억제하고, 항바이러스, 항염증, 그리고 항암 효과가 있는 것으로 알려져 있다 (Tsao R., 2010, Heim. K. E. et al, 2002, Sohn Ho-Yong, et al., 2008). 본 실험 결과에 따라 건조방법에 따른 미숙과박 및 감귤박을 충전재로 사용하여 추출할 시 마유가 충전재에 오래 머무를수록 마유의 Flavonoid 함량이 높아짐에 따라 필터의 속도 및 크기 등의 고려가 필요할 것으로 판단된다.

## 참고문헌

- Braddock, R. J. (1983) Utilization of citrus juice vesicle and peel fiber. Food Technology (USA).
- Davis, W. B. (1947) Determination of flavanones in citrus fruits. Analytical Chemistry, 19(7), 476-478.
- Heim, K. E., Tagliaferro, A. R. and Bobilya, D. J. (2002) Flavonoid antioxidants: chemistry, metabolism and structure-activity relationships. The Journal of nutritional biochemistry, 13(10), 572-584.
- Horowitz, R. M. and Gentili, B. (1977) Flavonoid constituents of citrus. Citrus science and technology, 1(1), 397-426.
- Kim, Hyun Jung (2012) "New trends in skin barrier research." 한국피부장벽학회지 14(1), 15-28.
- Kim, Y. D., Ko, W. J., Koh, K. S., Jeon, Y. J. and Kim, S. H. (2009) Composition of flavonoids and antioxidative activity from juice of Jeju native citrus fruits during maturation. Korean Journal of Nutrition, 42(3), 278-290.
- Lee, S. E., Jeong, S. K., Youm, J. K. and Lee, S. H. (2007) Effect of topically applied multi-lamellar emulsion containing linoleic acid on experimentally induced comedones. Korean Journal of Dermatology, 45(3), 249-254.
- Sohn, H. Y., Ryu, H. Y., Jang, Y. J. Jang, H. S., Park, Y. M. and Kim, S. Y. (2008) Evaluation of antimicrobial, antithrombin, and antioxidant activity of aerial part of Saxifraga stolonifera. Kor. J. Microbiol. Biotechnol, 36, 195-200.
- Tsao, R. (2010) Chemistry and biochemistry of dietary polyphenols. Nutrients, 2(12), 1231-1246.
- Hajime TOYOTA (1995) アトピー-性皮膚炎に對する神仙太乙と馬油の併用による治療. 日本東洋 医学雜誌, 46(2), 263-267.

- 김주덕, 김상진, 김한식, 박경환, 이화순, 진종언.  
2004. 신화장품학. 서울: 동화기술교역, 92.
- 박건, 김병호, 서산, 한명화. 2011. 아토피 혁명  
실용편. 빛나는 나무.
- 이영선, 윤지현, 김보애, 박찬익, 유왕근, 조재위,  
김미려. 2013. 마유(馬油)가 DNCB로 유발된  
알레르기성 접촉성피부염에 미치는 영향. 대  
한분초학회지 (분초분과학회지), 28(4), 77-81.
- 유위동. 2014. 한류가 중국여성화장품 태도에  
미치는 영향에 관한 연구. 문화교류연구, 3(3),  
51-76.
- 유창덕, 김선희, 김주덕. 2004. 아토피 피부염  
환자에 적용한 글루칸과 세라마이드제제의  
유효성 및 안전성에 대한 연구. 대한 화장  
품학회지, 30, 533-541.
- 장상규, 안성관, 전소현. 2014. 마유 리포솜제  
조 및 마유 리포솜이 포함된 화장품의 제형  
및 보습효과연구. 대한피부미용학회지, 13(6),  
813-820.
- 최영훈, 이영재, 이선이, 채치원, 박석만, 김상숙,  
홍현주, Dale King, 한창훈, 홍현주. 2012.  
당유자 유래 Flavonoids 농축액이 첨가된 감  
귤 음료의 쥐 비만 및 혈중 지질에 미치는  
영향. 원예과학기술지, 30(2), 214-219.