

한라봉감귤의 성분과 품질특성

이상협, 김종현, 정희찬, 고정삼*
제주대학교 생명공학부

Chemical Constituents and its Quality Characteristics of Hallabong Tangor (*Citrus kiyomi* x *ponkan*)

Sang-Hyup Lee, Jong-hyun Kim, Hee-Chan Jeong and Jeong-Sam Koh*
Faculty of Biotechnology, Cheju National University

ABSTRACT

Physicochemical properties of *Hallabong* tangor (*Citrus kiyomi* x *ponkan*) cultivated in vinylhouse heated sometimes were investigated. Moisture content and total sugar were $88.19 \pm 2.25\%$ and $8.95 \pm 1.07\%$, and acid content were $1.04 \pm 0.12\%$ in *Hallabong*. Vitamin C content of *Hallabong* was 75.61 ± 5.83 mg/100 g, that was higher than *Citrus unshiu*. Potassium content of M16A was 1085.2 mg/kg, while *Hallabong* was lower at 1042.4 mg/kg. The contents of inorganic elements in a decreasing order were B > K > Na > P > Mg in *Hallabong*. Sucrose was $4.03 \pm 0.65\%$, almost half of total free sugars. Fructose and glucose were $2.55 \pm 0.19\%$ and $2.60 \pm 0.18\%$, respectively. Citric acid in *Hallabong* and M16A were $0.786 \pm 0.02\%$ and $0.615 \pm 0.06\%$, 88.22% and 70.69% among total organic acids, respectively. The

content of malic acid was higher in M16A, compared to *Citrus unshiu*. Hesperidin and narirutin were identified main flavonoids of *Hallabong*.

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

서 론

맛이 있는 고품질 감귤을 선호하는 소비자의 요구에 부응하여 일본에서 도입된 한라봉(부지화)의 재배면적은 2001년에 486 ha에서 2006년에는 1,128 ha로, 그리고 생산량도 2001년에 3,901톤에서 2006년에는 18,280톤으로 매년 70% 이상 급속히 증가하였다(1). 제주에서는 감귤류 중에서 온주밀감 다음으로 생산량과 소득이 많으며, 조기출하를 위한 일부 가온재배와 더불어 주로 비가림 시설에서 재배되고 있다(2). 한라봉감귤의 생산량 증가는 일부 재배관리의 소홀로 품질이 떨

* Corresponding author : Jeong-sam Koh, 제주도 제주시 아라1동 1번지 제주대학교
Phone : 064-754-3343, E-mail : jskoh@cheju.ac.kr

** 이 연구는 2007년 농촌진흥청 지역개발과제 지원에 의해 연구된 결과임.

어지는 감귤유통으로 이어져, 고급과일에 대한 이미지가 떨어지고 가격하락을 유발함으로써 많은 문제를 제기하고 있다. 한라봉감귤은 다른 감귤류에 비하여 과수원의 입지환경이나 재배조건에 따라 당도와 산 함량에 크게 차이가 발생할 뿐만 아니라 같은 나무에서도 달려있는 위치나 크기에 따라서도 성분 함량이 매우 다른 특이한 품질특성을 가지고 있다. 한라봉감귤의 가장 큰 결점은 수확시기에 산 함량이 높아 강한 신맛으로 상품성이 떨어진다는 점이다. 일본에서는 부지화의 결점을 개량하기 위한 품종육종이 이루어지고 있다. 우선 바이러스 감염이 잘 안 되며 산 함량의 감소가 빠른 우량품종인 M16A로 점차 대체되고 있다. 우선 보급품종으로서 M16A는 기존의 한라봉 품종에 비하여 수세가 비교적 강하고 기형화의 발생이 적으며, 어린잎이 많이 생기고 길기 때문에 잎이 크다. 당도에는 차이가 없으나 산 함량이 감소가 쉬운 특징이 있다(3). 재배방법에 있어서 비가림재배가 가장 일반적인 형태이지만, 고온을 좋아하는 한라봉감귤의 특성으로 고품질을 유지하기 위하여 재배지역이나 추위가 왔을 때 일정한 온도 이상을 유지할 수 있는 보조가온 형태가 필요한 실정이다.

그동안 한라봉감귤의 생산과 유통이 일반화되어 있으나, 이에 따른 성분표준화나 품질특성에 대한 연구가 미진한 상태이다. 본 연구에서는 저자에 의해 발표한 가온재배 한라봉의 성분분석 결과와 더불어 대표적으로 재배관리가 잘 이루어진 농가를 선정하여 보조가온에 의해 재배한 한라봉감귤의 성분을 비교함으로써 한라봉감귤의 연구에 기초자료로 활용할 수 있도록 하였다.

재료 및 방법

분석시료

제주특별자치도 서귀포시 남원읍 수망리에 소재하는 재배관리가 우수한 대표적인 농가에서 보조가온으로 재배하여, 2007년 1월 중순에 수확한 중간 크기의 한라봉을 선별한 후 성분분석에 사용하였다.

물리화학적 특성

한라봉의 과중, 경도는 각각 3~5회 측정된 후 평균값을 나타내었다. 경도는 직경이 3 mm probe가 부착된 Rheometer (CR-500DX, Japan)를 이용하여 서로 다른 부위를 3~5회 측정된 후 최대값과 최소값을 제외한 평균값(g-force)으로 나타내었다. 한라봉의 물리화학적 특성은 과육이 손상되지 않게 껍질을 벗긴 후 착즙기 (DH-850, Kaiso, Korea)를 이용하여 지름이 0.4~0.6 mm인 체망을 통과시켜 착즙한 후 분석시료로 사용하였다. 과즙의 가용성고형물과 산 함량은 당산분석장치 (NH-2000, Horiba, Japan)을 이용하여 측정하였다. 산 함량은 0.1N NaOH 적정법으로 측정하여 당산분석장치와의 값을 비교하여 보정하였다. pH는 pH meter (A102-0031, Sentron, Netherlands)로 측정하였고, 총당은 시료를 0.1N HCl로 3시간 동안 비등육에 가수분해를 시킨 후 0.1N NaOH로 중화하여 여과시킨 여액을 Somogy-Nelson법(4)으로 정량하였다. 비타민 C는 시료 10 g을 5% metaphosphoric acid 50 ml를 가한 후 마쇄하여 감압여과하고, 찌꺼기는 소량의 물로 세척하여 추가로 추출하여 여과지(Whatman No. 6)로 여과한 후 hydrazine 비색법에 따라 비색계 (UV-1601 Spectrophotometer, Shimadzu, Japan)의 500 nm에서 흡광도를 측정하였다. 표준품은 ascorbic acid(Sigma Co., USA)를 사용하였다(5). 일반성분은 60~70℃에서 예비건조 후 과육을 분쇄한 다음 AOAC법(5)에 따라 수분, 조지방, 회분, 조섬유를 분석하였고, 조단백질은 Gerhardt total nitrogen analyzer (Vapodest 45, Germany)로 분석하였다.

무기물

무기성분은 시료 1 g을 100 ml 분해용 flask에 넣고 진한 HNO₃ 5 ml를 가한 후 180~200℃에서 가열 건조시킨 후 냉각하여 분해액 (HNO₃ : H₂SO₄ : HClO₄) 10 ml를 가하여 200℃, 1시간 30분 동안 분해시켰다. 이를 다시 250℃, 1시간 30분 동안 분해시킨 후 냉각하여 뜨거운 증류수를 가해 50ml mass flask에 정량한 후 여과 (Whatman No. 6)하여 ICP Atomic Emission

Spectrophotometer (JY panorama, Jobin Yvon, France)로 분석하였다(6).

유기산 및 유리당

유리당과 유기산 분석은 착즙액을 증류수로 100배 희석한 후 0.2µm millipore filter를 이용하여 여과한 후 HPLC (Waters 2690, USA)을 이용하여 분석하였다(7). 유기산 분석에서의 column은 Prevail™ organic acid 3µm, 4.6×150 mm (Alltech)를 사용하였으며, mobile phase는 25 mM KH₂PO₄(pH 2.5)를 0.4 ml/min로 하여 UV 210 nm에서 996 Photo Diode Array로 검출하였다. 유리당 분석용의 column은 Prevail™ carbohydrate 5µm, 4.6×250 mm를 사용하여 acetonitrile : water (70:30)을 0.8 ml/min로 하여 ELSD 2000로 검출하였다. 유리당 표준품은 fructose, glucose, sucrose(Simga Chemical Co., USA)을 사용하였으며, 유기산 표준품은 oxalic acid, malic acid, citric acid (Simga Chemical Co., USA)를 사용하였다.

Flavonoid

Flavonoid 분석은 한라봉의 껍질과 과육을 분리한 후 동결 건조한 다음 마쇄한 분말을 추출용 시료로 사용하였다. 분말화된 시료 1g을 취하여 20% DMF methanol (n,n-dimethylformamide : methanol = 20 : 80) 용액 20 ml씩을 가하여 1시간동안 sonication한 후 60℃에서 1시간 추출한 후 여과하여 껍질은 100 ml, 과육은 50 ml flask에

정용한 후 희석하여 0.2µm millipore filter로 여과하여 HPLC (waters 2690, USA)로 분석하였다(8). Flavonoid 표준품으로는 narirutin (Extrasynthese, 02100910, France)과 hesperidin (Simga Chemical Co., USA)을 DMSO (dimethylsulfoxide : methanol = 2 : 3)에 용해하여 표준액으로 사용하였다. 분석조건은 Capecell pak C₁₈ UG120 5µm 4.6 × 250 mm (Shiseido) column을 사용하여 0.1% phosphoric acid와 acetonitrile/methanol (50 : 50)의 용매를 0.9 ml/min로 하여 phosphoric acid를 0~10분에는 69~62%로 10~30분에는 62~30%, 35~36분에 30~69%로 하여 gradient를 조성한 후 UV 280 nm에서 분석하였다.

결과 및 고찰

한라봉감귤의 품질특성

한라봉감귤의 물리적 특성은 Table 1에서 보는 바와 같다. 과일의 크기는 주로 열매숙기를 통한 과엽비에 따라 결정되며, 어린 나무일수록 결과수가 적어 과일이 거칠고 커지는 경향이 있다. 본 실험에서는 재배관리가 잘 된 과수원에서 분석시료를 채취하였다. 한라봉과 개량종인 M16A 사이에 뚜렷한 물리적 특성은 구분할 수 없었지만, M16A가 비중이 높아 단단하고 충실한 것으로 판단되었다. 한라봉 과일의 경도는 781.6±87.18 g-force이었다.

일반성분은 Table 2에서 보는 바와 같이 한라

Table 1. Physical properties of Hallabong tangor

	Width/Length	Fruit index	Fruit weight (g)	Peel thickness (mm)	Specific gravity	Flesh ratio (%)
Hallabong	91.46±2.24/86.74±3.05	1.06	386.6±45.62	3.83±0.80	0.70±0.07	76.14±3.24
M16A	87.88±3.16/87.44±6.84	1.01	311.0±33.32	4.01±0.85	0.74±0.02	76.15±4.88

Table 2. Proximate constituents of Hallabong tangor flesh(%)

	Moisture	Total sugar	Crude fiber	Crude protein	Crude fat	Ash
Hallabong	88.19±2.25	8.95±1.07	0.42±0.08	2.72±0.10	0.44±0.10	0.2±0.05
M16A	87.81±1.92	8.07±0.52	0.54±0.06	2.78±0.26	0.26±0.03	0.2±0.03

Table 3. Physicochemical properties of *Hallabong* tangor juice

	Solid Soluble (°Brix)	Total suger (%)	Reducing (%)	Total acid (%)	Volatile acid(%)	pH	
Hallabong	13.3±0.83	8.95±2.07	5.23±0.48	1.04±0.12	0.01	3.16±0.13	
M16A	11.9±0.26	8.07±0.52	4.04±0.13	0.84±0.09	0.02	3.38±0.08	

	Extract (%)	Specific gravity(14°C)	Brix/Acid ratio	Vitamin C (mg/100g)	Color		
					L	a	b
Hallabong	10.81±1.21	0.700±0.07	12.78±0.79	75.61±5.83	80.64±0.92	8.14±1.03	16.77±1.42
M16A	11.78±0.45	0.740±0.02	14.16±1.43	64.03±6.01	81.42±0.94	6.03±0.28	17.90±1.20

봉 과육의 수분 함량은 $88.19 \pm 2.25\%$, 총당은 $8.95 \pm 1.07\%$, 산 함량은 $1.04 \pm 0.12\%$ 이었다. 한라봉이 M16A의 총당 함량 $8.07 \pm 0.52\%$ 보다 높았으며, 가온재배한 한라봉의 총당 함량 $7.81 \sim 8.01\%$ (7)보다도 높은 것은 수확시기와 재배관리에 따른 차이로 여겨진다. 한라봉주스의 물리화학적 성질은 Table 3에서 보는 바와 같다. 가온재배(7)에서와 마찬가지로 가용성고형물은 M16A가 11.9 ± 0.26 로서 한라봉 13.3 ± 0.83 에 비하여 낮은 편이었으나, 산 함량이 떨어져 당산비는 14.16로 오히려 높아 기호성을 나타내는 것으로 보인다. 일반적으로 재배농가가 인식하고 있는 M16A의 당도가 높을 것이라는 예상과는 달리 같은 재배조건에서는 한라봉이 당도가 높음을 알 수 있으며, M16A로의 대체에 신중을 기해야 할 것이다. 비타민 C 함량은 한라봉이 75.61 ± 5.83 mg/100g으로서 온주밀감 $41.19 \sim 46.55$ (9)보다 높았으며, 독특한 외관과 더불어 향기가 좋아 고급 과일로서 특징을 나타내는 것으로 보인다. 한라봉의 생육기간에 따라 색깔은 점점 짙어지는 경향을 보이지만, 조기 출하를 위한 가온 또는 보조가온 재배에서는 황색을 나타내었다. 따라서 외관이나 내용성분으로 고급 이미지의 상품성을 유지하는 데는 충분한 생육기간이 필요한 것으로 여겨진다.

무기물

한라봉의 무기물 분석은 Table 4와 같다. 한라봉의 무기물은 P, K, Ca, Mg, Na, B, Zn, Mn, Fe, Cu, 총 10종류를 분석하였다. B가 한라봉은 2001.0 mg/100 g, M16A는 2006.5 mg/100 g로 가장 많이 검출되었다. K는 한라봉은 1042.4 mg/100 g, M16A는 1085.2 mg/100 g이었다. 그 다음으로 한라봉은 Na, P, Mg, Ca 순으로 검출되었으며, 가온재배한 한라봉(7)과는 다소 차이가 있었다. 이외의 무기물 함량에서 한라봉은 Zn 44.1 mg/kg, M16A는 76.6 mg/kg으로 미량 검출되었다. 온주밀감인 경우도 K 함량이 0.3% 로 가장 많이 검출되어 한라봉과 비슷한 경향을 보였으며(8), 감귤의 과육 내에는 $K_2O > N > P_2O_5 > CaO > MgO > SO_4$ 순으로 함유되어 있다고 보고되어(10) 한라봉의 무기물 함량과 비슷하였다.

유리당 및 유기산

한라봉의 유리당 및 유기산 분석결과는 Table 5와 Table 6에서와 같다. 한라봉의 유리당 함량은 sucrose가 $4.03 \pm 0.65\%$ 로 전체의 43.90% 를 차지하고 있었다. fructose와 glucose가 $2.55 \pm$

Table 4. Mineral content of *Hallabong* tangor flesh

	mg/100g						mg/kg			
	P	K	Ca	Mg	Na	B	Zn	Mn	Fe	Cu
Hallabong	115.2	1042.4	55.9	67.1	144.4	2001.0	44.1	3.2	91.5	90.9
M16A	115.4	1085.2	44.3	61.2	132.5	2006.5	76.6	10.5	166.4	69.4

0.19%와 $2.60 \pm 0.18\%$ 로서 전체의 27.78%와 28.32%를 차지하고 있었다. 가운데재배(7)에서와 마찬가지로 한라봉과 M16A 사이에는 거의 차이가 없었고, M16A가 한라봉에 비해 sucrose 함량이 높은 반면 fructose와 glucose는 한라봉에서 높은 값을 나타내었다. 온주밀감에서의 fructose는 1.81~2.75%, glucose는 1.69~2.69%, sucrose는 3.41~4.77% (11)로서 한라봉에서도 fructose와 glucose 값이 높을수록 sucrose값은 낮아짐을 알 수 있었다.

한라봉 감귤의 유기산 조성에서 citric acid가 전체의 88.22%를 차지하고 있었으며, 그 함량에서 한라봉이 0.786%, M16A가 0.615%를 나타냈다. oxalic acid 함량은 두 품종간에 비슷한 값이 검출되었으나, malic acid는 M16A가 한라봉에 비해 약 2배 정도 높았다. 일반적으로 온주밀감인 경우 citric acid 함량이 1.14~1.58%로서 전체의 83.8~91.9%를 차지하는데 비하여, 특히 M16A의 경우 malic acid 함량이 온주밀감에서 0.11~0.15%(9)에 비해 매우 높은 값을 나타내어 품종에 따른 특성에서 기인하는 것으로 보인다.

Table 5. Free sugar of *Hallabong* tangor juice(%)

	Fructose	Glucose	Sucrose
<i>Hallabong</i>	2.55 ± 0.19	2.60 ± 0.18	4.03 ± 0.65
M16A	2.19 ± 0.11	2.26 ± 0.11	5.81 ± 0.18

Table 6. Organic acid of *Hallabong* tangor juice(%)

	Oxalic acid	Malic acid	Citric acid
<i>Hallabong</i>	0.002 ± 0.0003	0.103 ± 0.01	0.786 ± 0.02
M16A	0.001 ± 0.0002	0.254 ± 0.03	0.615 ± 0.06

Table 7. Flavonoid content of *Hallabong*(mg/100g)

	Narirutin		Hesperidin	
	Flesh	Peel	Flesh	Peel
<i>Hallabong</i>	223.7 ± 15.7	543.9 ± 53.9	401.9 ± 10.3	$1,763.5 \pm 25.2$
M16A	167.1 ± 11.3	485.3 ± 36.4	300.7 ± 21.9	$1,425.2 \pm 53.9$

Flavonoid

한라봉 중에 flavonoid 함량은 Table 7에서 보는 바와 같다. 품종간에 다소의 차이는 있었으나 다른 감귤류와는 달리 hesperidin과 narirutin이 주로 함유되어 있었다. flavonoid는 과육보다는 껍질에 많이 함유하고 있었으며, 특히 주성분인 hesperidin은 껍질에 $1,763.5 \pm 25.2$ mg/100g이 들어있었다. flavonoid 중의 나머지 성분은 미량 검출되어 특이한 패턴을 보였다. 껍질 중에는 주로 hesperidin이 함유되어 있었으며(12), 이는 한라봉의 육성과정에서 온주밀감의 유전자로부터 유래된 것으로 보인다.

한라봉감귤이 성분은 품종, 과수원의 위치를 비롯한 재배환경과 재배관리, 나무의 영양상태, 수확시기 등 다양한 환경조건에 따라 항상 일정하다고 볼 수 없기 때문에 성분표준화를 하는 일은 어려운 과제이다. 제주지역에서의 한라봉 재배는 가운데재배, 보조가운데재배, 무가운데재배로 크게 나눌 수 있으며, 이와 같은 재배조건에 따라 중간 크기의 표준이 되는 한라봉감귤의 성분분석 자료를 체계적으로 종합할 필요가 있다. 여기에서는 가장 일반적인 재배형태인 보조가운데재배에서의 한라봉의 성분과 품질특성을 검토함으로써 수확 후 관리나 유통에 도움을 줄 수 있을 것으로 판단된다. 또한, 재배과정에서 불가피하게 발생하는 품질이 떨어지는 한라봉감귤의 가공이용을 위하여 가공기술의 개발은 물론 기능성성분의 분석 등도 검토되어야 할 것이다.

적 요

보조가운데로 재배한 한라봉감귤의 물리화학적 성분특성을 검토하였다. 수분 함량은 $88.19 \pm$

2.25%, 총당은 $8.95 \pm 1.07\%$, 산 함량은 $1.04 \pm 0.12\%$ 이었다. 비타민 C 함량은 75.61 ± 5.83 mg/100g으로 온주밀감에 비하여 매우 높았다. 무기물 함량 중에 K는 M16A에서 1085.2 mg/100g으로 한라봉 1042.4 mg/100g에 비해 높았으며, 한라봉은 $B > K > Na > P > Mg$ 순으로 높았다. 유리당 함량에서 sucrose가 $4.03 \pm 0.65\%$ 로 전체의 43.90%를 차지하고 있으며, fructose와 glucose가 각각 $2.55 \pm 0.19\%$, $2.60 \pm 0.18\%$ 였다. 유기산은 citric acid가 전체의 88.22%를 차지하고 있었으며, 특히 M16A의 경우 malic acid 함량이 온주밀감에 비해 매우 높은 값을 나타내었다. flavonoid 함량은 품종간에 다소의 차이는 있었으나 다른 감귤류와는 달리 hesperidin과 narirutin이 주로 함유되어 있었다.

참고문헌

1. A.O.A.C. (1995) Official methods of analysis. 16th ed., Association of official analytical chemists, Washington, D.C., Chapter 4, p7,18, Chapter 37, p4-7
2. Eun, J.B., Jung, Y.M. and Woo, G.J. (1996) Identification and determination of dietary fibers and flavonoid in pulp and peel of Korea tangerine(*Citrus aurantium var.*) Korean J. Food Sci. Technol. 28, 371-377
3. Hatanaka, C. and Kobara, Y. (1980) Determination of glucose by a modification of Somogy-Nelson method. Agric. Biol. Chem., 44, 2943-2949
4. Koh, J.S. (2007) Post-harvest science and technology of Jeju citrus. Jeju-Munhwa, p87-92
5. Kim, H.S., Lee, S.H. and Koh, J.S. (2006) Physicochemical properties of Hallabong tangor(*Citrus kiyomi* × ponkan) cultivated with heating, Korean J. Food Preserv. 13(5), 611-615.
6. Kim, Y.C., Koh, K.S. and Koh, J.S. (2001) Changes of some flavonoids in peel of satsuma mandarin(*Citrus unshiu*) harvested during maturation. J. Korean Soc. Agric. Chem. Biotechnol., 44, 143-146
7. Koh, J.S. and Kim, S.H. (1995) Physicochemical properties and chemical compositions of citrus fruits produced in Cheju. Korean J. Agric. Chem. and Biotechnol., 38, 514-545
8. Koh, J.S., Koh, J.E., Yang, G.H. and Ahn, S.U. (1994) Physicochemical properties and sensory evaluation of *Citrus unshiu* produced in Cheju. Korean J. Agric. Chem. and Biotechnol., 37, 161-167
9. Lee, S.H., Kim, H.S., Cho, S.W., Lee, J.S. and Koh, J.S. (2006) Quality properties of Hallabong tangor(*Citrus kiyomi* × ponkan) cultivated with heating, Korean J. Food Preserv. 13, 538-542
10. Nonghyup, Jeju District Center (2007) Analysis of citrus distribution and marketing, p.9,77
11. Seo, J.S. and Jeong E.J. (1992) A study on mineral content in processed foods in Korea. J. Korea Soc. Food Nutr. 5(2), 104-110
12. Yang, C.B., Park, H. and Kim, Z.U. (1967) Studies on the chemical composition of citrus fruits in Korea(I). Korean J. Agric. Chem. Soc., 8, 29-37