

안 명 수 교수지도
석사학위 청구논문

감귤과피의 항산화성 및 제과성에 관한 연구

2007

성신여자대학교 대학원

식품영양학과

김 미 년

감귤과피의 항산화성 및 제과성에 관한 연구

안 명 수 교수지도

이 논문을 석사학위논문으로 제출함

2006년 11월

성신여자대학교 대학원

식품영양학과

김 미 년

인 준 서

김미년의 석사학위논문을 인준함

심사위원 _____ ①

심사위원 _____ ①

심사위원 _____ ①

성신여자대학교 대학원

감귤과피의 항산화성 및 제과성에 관한 연구

김미년

논문개요

식용유지는 필수지방산과 각종 유용성 비타민류의 공급원으로써 그리고 효율 높은 열량 공급원으로서 매우 중요하다. 식용유지는 또한 튀김식품 제조 시 식품에 바람직한 향미를 부여하는 동시에 고온을 이용할 수 있는 열매체로서도 중요하다. 그러나 항산화제의 독성이 보고 되면서 근래에는 보다 안전하고 항산화 효과가 뛰어난 천연 항산화제를 개발하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.

본 연구에서는 최근 항산화 효과와 고혈압 예방, 혈중 LDL 콜레스테롤 함량 감소 효과로 주목받고 있는 감귤과피를 극성이 다른 여러 용매 즉 에틸아세테이트(E tAc), 클로로포름(CHCl_3), 70%에탄올(EtOH) 및 물(Water)등을 이용하여 순차적으로 분획하여 각 추출물을 얻었다. 이들 추출물을 기질 유지인 옥배유와 채종유에 0.02, 0.05, 0.1% 농도로 첨가한 후 $60\pm 2^\circ\text{C}$ 에서 30일간 저장하고, 또 $180\pm 2^\circ\text{C}$ 에서 24시간 가열하면서 항산화 효과를 측정하였고, 총 폴리페놀 함량, 전자공여능(Electron donating ability, EDA), 아질산염소거능을 측정하였다. 또한 감귤과피 첨가 파운드 케이크를 제조하여 첨가량에 따른 색도와 경도를 측정하였으며, 그리고 색(color), 맛(taste), 풍미(flavor), 조직감(texture), 입속 촉감(mouth feeling), 전체적인 기호도(overall quality)에 대하여 관능검사를 실시하여 이들의 기호성을 조사한 결과는 다음과 같았다.

1. 본 연구에서 사용한 감귤과피의 일반성분은 생시료와 동결건조시료의 수분함량이 각각 69.4, 5.45%, 조지방이 0.7, 4.1%, 조단백질이 0.2, 0.3%, 조회분이 0.7, 0.8%, 조섬유소가 0.3, 0.5%, 환원당이 0.93, 6.18%였다.

감귤과피의 각 용매별 추출 수율은 70% 에탄올이 44.0%로 가장 높았고, 다

음이 물로 30.78%였으며, 에틸아세테이트와 클로로포름은 1.6-1.4%로 낮았다.

2. 동결건조된 감귤과피의 메탄올 추출물이 0.1%일 때 총폴리페놀 함량은 836.8mg%으로 매우 높은 양이었다.

전자공여능(Electron donating ability, EDA)은 감귤과피 메탄올 추출물 0.1, 0.02, 0.01%에서 각각 89.6, 86, 81.3%의 순으로 나타나 농도에 따른 전자공여능의 차이는 크지 않았다. 한편 감귤과피 메탄올 추출물의 아질산염 소거능은 pH1.2일 때 34.4%, pH7.0인 때 19.5%를 나타내었다. 산성 영역일수록 소거작용이 높았다.

3. 감귤과피 추출물을 첨가한 옥배유와 채종유의 과산화물가는 각각 4.55meq/kg. oil1, 5.19meq/kg. oil1로 TBHQ가 가장 낮았으며, control은 151.54meq/kg. oil1, 125.43meq/kg. oil1로 가장 높은 값을 나타내었다. 과산화물가에 의한 유도기간에 따른 항산화효과 크기는 옥배유의 경우 TBHQ>BHT>ToCo>ChEx>EAEx>EtEx>WaEx>control, 채종유의 경우 TBHQ>ChEx>EAEx>BHT>EtEx>WaEx>ToCo>control 순이었다. 두 유지에서 에틸아세이트 추출물(EAEx)과 클로로포름 추출물(ChEx)은 70% 에탄올 추출물(EtEx)과 물 추출물(WaEx) 보다 항산화 효과가 높았으며, 에틸아세이트 추출물(EAEx)과 클로로포름 추출물(ChEx)은 대체적으로 첨가물 농도가 증가함에 따라 항산화 효과가 증가하는 경향을 나타내었지만 70% 에탄올(EtEx)과 물 추출물(WaEx)은 첨가 농도 증가에 따른 항산화 효과 차이를 보이지 않았다.

공액이중산가는 옥배유의 경우 TBHQ와 control은 각각 0.28, 1.80, 채종유에서는 각각 0.32, 1.05를 나타내었다. 감귤과피의 각 용매별 추출물의 항산화 효

과는 과산화물과와 비슷한 경향을 나타내어 추출물 중 에틸아세테이트 추출물 (EAEx)과 클로로포름 추출물(ChEx)은 다른 추출물 보다 높은 항산화효과를 보였다. 이들의 효과는 TBHQ보다는 낮았으나 BHT, ToCo와 비교하였을 때 거의 유사하거나 좀 더 높은 항산화효과를 나타내었으며, 대체적으로 추출물의 첨가 농도가 증가함에 따라 항산화 효과도 증가함을 볼 수 있었다.

4. 감귤과피의 각종 추출물을 0.05%의 농도로 옥배유와 채종유에 첨가하여 $180\pm 2^{\circ}\text{C}$ 에서 24시간 가열하는 동안 산가(AV)와 요오드가(IV)를 측정 한 항산화 작용에서 TBHQ와 BHT는 자동산화시와는 달리 항산화 효과가 다소 낮은 것에 비해 전반적으로 모든 추출물들은 안정한 항산화 효과를 나타내었으며, 에틸아세테이트 추출물(EAEx)과 클로로포름 추출물(ChEx)의 가열산화에 대한 항산화력은 TBHQ와 유사하며 BHT 보다 높은 것으로 나타났다.

5. 감귤과피 첨가 파운드 케이크의 색(color), 맛(taste), 풍미(flavor), 조직감(texture), 입속 촉감(mouth feeling), 전체적인 기호도(overall quality)에 대한 관능검사 결과 감귤과피의 첨가량에 따른 색, 풍미, 전체적인 기호도($p < 0.001$), 조직감($p < 0.01$), 입속 촉감에서 ($p < 0.002$) 감귤과피 30%를 첨가한 파운드 케이크가 가장 높은 선호도를 보였다. 따라서 감귤과피를 30% 첨가하는 것이 영양적인 면에서 우수할 뿐만 아니라 전체적 선호도를 만족시킬 것으로 사료된다.

6. 감귤과피 첨가 파운드 케이크의 색도를 측정 한 결과 명도(L)는 무첨가군이 76.66으로 가장 높았고, 감귤과피의 첨가량이 증가됨에 따라 명도가 유의적으로($p < 0.001$) 떨어지는 경향을 보였다. 적색도(a)는 첨가량이 증가할수

록 유의적으로($p < 0.001$) 높아지는 경향을 보였으며 감귤과피 10% 첨가한 파운드 케이크와 20% 첨가한 파운드 케이크는 유사한 값을 보였다. 황색도 (b) 또한 첨가량이 증가할수록 증가하는 값을 나타냈으며, 적색도와 유사한 값을 나타내었다.

한편, 감귤과피 첨가 파운드 케이크의 경도는 감귤과피 함량이 증가할수록 감소하는 경향을 보였는데, 0, 10, 20, 30% 감귤과피를 함유한 파운드 케이크는 각각 859.72, 840.00, 787.24, 690.97로 30% 함유한 파운드 케이크의 경도가 가장 낮았다.

이상의 결과에서 감귤과피의 각종 추출물이 옥배유와 채종유에 대해 항산화 효과가 있는 것으로 나타났으며, 특히 에틸아세테이트 추출물(EAEx)과 클로로포름 추출물(ChEx)의 경우 자동산화와 가열산화 모두에서 높은 항산화 효과를 나타내었으며, 첨가량이 증가할수록 항산화 효과도 상승하였다. 또한 감귤과피를 첨가한 파운드 케이크의 관능검사, 색도, 경도 모두 30% 첨가한 파운드 케이크가 가장 기호도가 높은 것으로 나타나 영양, 건강상 좋은 감귤과피의 이용에 긍정적인 효과를 기대할 수 있을 것으로 사료된다.

목 차

논문개요

I. 서 론	1
II. 실험재료 및 방법	6
1. 실험재료	6
1) 감귤(Citrus unshiju)	6
2) 기질유지	6
3) 감귤과피의 각종 용매 추출물의 조제	8
4) 시약 및 항산화제	10
5) 감귤과피 첨가 파운드케이크의 제조	10
2. 실험방법	11
1) 일반성분 분석	11
2) 총 폴리페놀 함량측정	11
3) 전자공여능 측정(Electron donating ability : EDA)	12
4) 아질산염 소거작용 측정	13
5) 자동산화시 항산화효과 측정	14
6) 상대적 항산화 효과 환산(relative antioxidant effectiveness, RAE)	15
7) 가열산화시 항산화효과 측정	16
8) 감귤과피 첨가 파운드 케이크 제조	17
9) 감귤과피 첨가 파운드케이크의 관능검사	19
10) 기계적 검사에 의한 평가	19
11) 통계처리	20
III. 결과 및 고찰	21
1. 감귤과피의 일반성분	21
2. 감귤과피 추출물의 수율	22

3. 감귤과피 추출물의 총 폴리페놀 함량	23
4. 감귤과피 추출물의 전자공여능 (Electron donating ability : EDA) ...	24
5. 감귤과피 추출물의 아질산염 소거능	25
6. 자동산화시 감귤과피 추출물의 항산화 효과	26
1) 과산화물가의 변화	26
2) 공액이중산가의 변화	39
7. 가열산화에 대한 감귤과피 추출물의 항산화 효과	49
1) 산가의 변화	49
2) 요오드가의 변화	55
8. 감귤과피 첨가 파운드케이크의 기호성	61
1) 감귤과피 파운드케이크의 외관촬영	61
2) 관능검사에 의한 평가	62
3) 색도검사	65
4) 경도검사	66
 IV. 결 론	 67

References

Abstract

List of Tables

Table 1.	Physicochemical characteristics and fatty acids composition of canola oil and corn germ oil used as substrate	7
Table 2.	The formulation of poundcakes preparation	17
Table 3.	Operating conditions of texture analyzer for measuring the hardness of pound cake	19
Table 4.	Proximate composition of citrus peel used in this study	21
Table 5.	Yield ratios of extraction of citrus peel from various solvents	22
Table 6.	Peroxide values of corn germ oils containing various concentrations of each citrus peel extract and other known antioxidants being stored at $60\pm 2^{\circ}\text{C}$ for 30 days	29
Table 7.	Induction period(IP) and relative antioxidant effectiveness(RAE) of the corn germ oils containing various concentrations of each citrus peel extract and other known antioxidants being stored at $60\pm 2^{\circ}\text{C}$ for 30 days	30
Table 8.	Peroxide values of canola oils containing various concentrations of each citrus peel extract and other known antioxidants being stored at $60\pm 2^{\circ}\text{C}$ for 30 days	34
Table 9.	Induction period(IP) and relative antioxidant effectiveness(RAE) of canola oils containing various concentrations of each citrus peel extract and other known antioxidants being stored at $60\pm 2^{\circ}\text{C}$ for 30 days	35

Table 10.	Conjugated dienoic acid values(%) of corn germ oils containing various concentrations of each citrus peel extract and other known antioxidants being stored at $60\pm 2^{\circ}\text{C}$ for 30 days	41
Table 11.	Conjugated dienoic acid values(%) of canola oils containing various concentrations of each citrus peel extract and other known antioxidants being stored at $60\pm 2^{\circ}\text{C}$ for 30 days	45
Table 12.	Acid values of the corn germ oils containing 0.05% extracts of each citrus peel and other known antioxidants heated at $180\pm 2^{\circ}\text{C}$ for 24 ours	51
Table 13.	Acid values of the canola oils containing 0.05% extracts of the citrus peel and other known antioxidants heated at $180\pm 2^{\circ}\text{C}$ for 24 ours	53
Table 14.	Iodine values of the corn germ oils containing 0.05% extracts of the citrus peel and other known antioxidants heated at $180\pm 2^{\circ}\text{C}$ for 24 ours	57
Table 15.	Iodine values of the canola oils controltaining 0.05% extracts of the citrus peel and other known antioxidants heated at $180\pm 2^{\circ}\text{C}$ for 24 ours	59
Table 16.	The sensory evaluation of the citrus peel containing poundcake upon adding amount of citrus peel	64
Table 17.	Hunter's L, a, b values in the pound cakes containing various amounts of citrus peel	65
Table 18.	Hardness of pound cakes added with various amounts of citrus peel	66

List of Figures

Fig. 1.	Procedure of extraction and fractionation of citrus peel	9
Fig. 2.	Flow of pound cake baking procedure	18
Fig. 3.	Electron donating ability (%) from extracts of Citrus peel	24
Fig. 4.	Nitrite scavenging effect from extracts of Citrus peel	25
Fig. 5.	Changes of peroxide values of the germ oils containing 0.02% of each extract and other known antioxidants being stored at $60\pm 2^{\circ}\text{C}$ for 30 days	31
Fig. 6.	Changes of peroxide values of the germ oils containing 0.05% of each extract and other known antioxidants being stored at $60\pm 2^{\circ}\text{C}$ for 30 days	32
Fig. 7.	Changes of peroxide values of the germ oils containing 0.1% of each extract and other known antioxidants being stored at $60\pm 2^{\circ}\text{C}$ for 30 days	33
Fig. 8.	Changes of peroxide values of the canola oils containing 0.02% of each extract and other known antioxidants being stored at $60\pm 2^{\circ}\text{C}$ for 30 days	36
Fig. 9.	Changes of peroxide values of the canola oils containing 0.05% of each extract and other known antioxidants being stored at $60\pm 2^{\circ}\text{C}$ for 30 days	37
Fig. 10.	Changes of peroxide values of the canola oils containing 0.1% of each extract and other known antioxidants being stored at $60\pm 2^{\circ}\text{C}$ for 30 days	38

Fig. 11.	Changes of conjugated dienoic acid values of the corn germ oils containing 0.02% of each extract and other known antioxidants being stored at $60\pm 2^{\circ}\text{C}$ for 30 days	42
Fig. 12.	Changes of conjugated dienoic acid values of the corn germ oils containing 0.05% of each extract and other known antioxidants being stored at $60\pm 2^{\circ}\text{C}$ for 30 days	43
Fig. 13.	Changes of conjugated dienoic acid values of the corn germ oils containing 0.1% of each extract and other known antioxidants being stored at $60\pm 2^{\circ}\text{C}$ for 30 days	44
Fig. 14.	Changes of conjugated dienoic acid values of the canola oils containing 0.02% of each extract and other known antioxidants being stored at $60\pm 2^{\circ}\text{C}$ for 30 days	46
Fig. 15.	Changes of conjugated dienoic acid values of the canola oils containing 0.05% of each extract and other known antioxidants being stored at $60\pm 2^{\circ}\text{C}$ for 30 days	47
Fig. 16.	Changes of conjugated dienoic acid values of the canola oils containing 0.1% of each extract and other known antioxidants being stored at $60\pm 2^{\circ}\text{C}$ for 30 days	48
Fig. 17.	Changes of Acid values of the corn germ oils containing 0.05% extracts of the citrus peel and other known antioxidants heated at $180\pm 2^{\circ}\text{C}$ for 24 hours	52

Fig. 18.	Changes of Acid values of the canola oils containing 0.05% extracts of the citrus peel and other known antioxidants heated at 180±2°C for 24 hours	54
Fig. 19.	Changes of Iodine values of the corn germ containing 0.05% extracts of the citrus peel and other known antioxidants heated at 180±2°C for 24 hours	59
Fig. 20.	Changes of Iodine values of the canola containing 0.05% extracts of the citrus peel and other known antioxidants heated at 180±2°C for 24 hours	60
Fig. 21.	The pictures of poundcake containing various amounts of citrus peel	61
Fig. 22.	QDA profile of pound cake substituted with different levels of citrus peel	64
Fig. 23.	Hardness of pound cakes added with various amounts of citrus peel	66

I . 서론

식용유지는 필수지방산과 각종 유용성 비타민류의 공급원으로써 그리고 효율 높은 열량 공급원으로서 매우 중요하다. 식용유지는 또한 튀김식품 제조 시 식품에 바람직한 향미를 부여하는 동시에 고온을 이용할 수 있는 열매체로서도 중요하다.(1,2)

그러나 각종 식용유지 및 유지함유 식품은 가공, 저장 및 유통과정에서 산패되어 식품의 품질을 저하시킬 뿐만 아니라 영양가의 저하를 초래한다.(3) 또한, 산패과정에서 생성되는 여러 종류의 alcohol류, aldehyde류, ketone류 등의 산화생성물들은 장기간 섭취 시 설사, 급성중독, 간장 장애, 성장억제 등의 독성을 나타내기도 하며,(4,5) 생체 내에서 과산화 지질의 축적으로 세포벽의 형성이 불가능하거나 파괴를 일으키는 등 여러 가지 질병을 유발시키기도 한다.(6)

따라서, 지질의 산화를 억제하기 위한 방법으로는 산소, 빛, 열에너지의 차단, 광증감제 작용의 억제, 일중항 산소와 free radical 제거, 항산화제 첨가 등과 같은 방법이 이용되고 있다. 항산화제란 말 그대로 산화를 억제하는 물질로서 산화에 의해서 일어나는 식품의 변색 및 산패를 방지하거나 지연할 수 있는 기능을 가진 화합물을 말한다.(7) 현재 수많은 합성 항산화물질이 개발되어 왔으나, 그 효과와 경제성 및 안전성이 문제가 되며 실제로 많이 사용되고 있는 항산화제로서 합성 항산화제인 BHT(butylated hydroxyanisol), BHA(butylated hydroxytoluene)와 TBHQ(tertiary butylhydroquinone)가 있다. 그러나 이러한 페놀계 합성 항산화제는 간비대, 간장중 microsomal enzyme activity의 증가, 체내 흡수물질의 일부가 독성물 혹은 발암성물질화로 인한 안전성 문제로 그 사용량이 감소하고 있는 추세이다.(8-11) 한편 천연 항산화제로 널리 알려진 tocopherol은 안전하기는 하나 단독으로 산화 연쇄반응

저지 능력이 낮고(12) 가격이 고가인 단점이 있다.

이와 같은 합성 항산화제의 독성이 보고 되면서 근래에는 보다 안전하고 항산화 효과가 뛰어난 천연 항산화제를 개발하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다. 특히 식물류 중에 들어있는 생리활성 성분에 대한 관심이 높아지면서 여러 가지 생리적 효능을 갖고 있는 식물성 소재를 다류, 천연 항산화제 등의 원료로 사용하고자 연구 개발되고 있다.

Farag등(13)은 천연 항산화제로써 가장 많이 연구된 각종 허브류들의 정유성분을 추출하여 기본 linoleic acid에 대한 항산화효과를 시험한 결과 caraway>sage>cumin>rosemary>thyme>clove순이었다고 하였으며, 그(8)는 thyme과 clove가 면실유에 대하여 산화 억제 효과가 있다고 보고하였다. 김(14)은 허브류 3종을 용매별로 추출하여 항산화 및 항균효과에 대하여 실험한 결과 lavender, applemint, rosemary의 methanol 추출물이 항산화 효과가 있었으며, 이 중 가장 높은 항산화력을 나타낸 rosemary methanol 추출물은 Salmonella serratia에서 항생제인 tetracyclin과 유사한 heavy inhibition의 항균력이 있음을 보고하였다. Ramarathnam등(15, 16)은 왕겨의 methanol 추출물에서 C-glycosyl flavonoid중 isovitexin은 α -tocopherol과 같은 강도의 항산화 효과가 있다고 하였다.

유등(17)은 고추 과피 추출물의 마가린에 대한 항산화 효과를 보고하였고, 한등(18)은 잣과 겨자의 methanol 추출물이 항산화 효과가 있음을 보고하였다. 김등(19)은 생강 추출물을 대두와 면실유에 첨가하여 저장 및 가열 중의 항산화력을 측정된 결과 BHT, tocopherol보다 우수한 항산화력을 보고하였으며, 이등(20)은 생강에서 추출한 6-gingerol의 항산화력을 보고하였다. 박등(21)은 12종의 식용 해조류 중 김, 미역, 다시마 등에서 항산화성을, 그 외 각종 식용식물이나 해조류의 성분에서도 항산화 물질이 발견되어 오미자(22), 더덕(23), 탈

지미강(24), 양조간장(25), 칩뿌리(26, 27)에서도 항산화성이 있음을 보고 하였다.

또한 이등(28, 29)은 약용식물 중에서 방부 또는 살균효과가 있어 예로부터 민간에서 식품에 이용되어 왔으며, 그 안전성이 확보된 식물과 생약재를 대상으로 항균성과 항산화성을 조사하여 보고 한 바 있다. Hirose등(30)은 일본약국방에 수록된 24종의 생약에 대하여 여러 가지 용매 추출물의 항산화력을 검토한 결과 생강, 감초, 정향 및 창출 추출물들이 강한 항산화력을 가지고 있다고 보고하였다. 김등(31)은 우리나라에서 재배되고 있는 생약 추출물의 항산화 효과를 검토한 결과 황금(*Scutellariae baicalensis*), 목단(*paenonia moutan* Atton)과 백문동(*Liriope platyphylla* Wang)의 methylene chloride 추출물이 항산화효과가 있다고 보고하였다. 이등(32)은 패모, 어성초, 쇠비름 및 들깨박의 에탄올 추출물의 항산화 효과에 쇠비름 추출물이 돈지에 대한 산화억제 효과가 가장 높았다고 하였으며, 서(33)는 한국산 황기와 중국산 황기 추출물이 대두유, 팜유에 대하여 항온 저장 시나 가열시 모두, 그리고 홍화씨유에 대하여는 가열 산화 시에 BHT와 같거나 보다 우수한 항산화 효과를 보였으며 특히, 농도가 높을수록 더 좋은 항산화효과를 보였다고 하였다. 최등(34)은 95종의 식용 혹은 약용식물로부터 120종의 추출물을 얻었는데, 그중 붉나무 추출물이 팜유 및 돈지의 유도기간을 연장시켰다고 보고하였다. 한(35)은 포도씨의 각종 추출물이 옥배유에 대한 항산화 및 항균효과가 있는 것으로 나타났으며, 특히 에탄올과 부탄올 추출물이 가장 안정한 항산화 효과를 나타내었으며, 식품 부패 및 병원성 미생물인 6종의 균주에 대해서도 높은 항균력이 있었다고 보고하였다.

우리나라는 기상적, 지리적으로 감귤 재배지 중 최북단에 위치하고 있어 내한성이 강한 만다린계 온주밀감이 감귤생산의 주를 이루고 있다.(36) 감귤류는

쌍떡잎 식물로 운향목 운향과 감귤나무아과에 속하는 식물 과수의 일종으로 (37) 우리나라 제주도에서는 연간 56만 톤이 생산되어 전체 과실 중 30%를 차지하고 있다. 감귤 생산량 중 80-85%는 생식용으로 20-25%는 가공용으로 소비되고 있으며(38), 이러한 가공과정에서 막대한 양의 감귤 과피가 가공부산물로 발생된다.

감귤류에서 flavonoid류, carotenoid류, coumarin류, phenylpropanoid류, limonoid류 등 지금까지 60여종의 생리활성물질이 밝혀졌으며, 특히 감귤류 특유의 flavonone의 기능성에 대해 여러 방향에서 평가와 검토가 이루어지고 있다.(39, 40) 감귤류에서 유래된 주요 flavonoid화합물로는 naringin과 hesperidin 그리고, 이들의 아글리콘 형태인 naringenin과 hesperetin이 있으며, 그 밖에도 rutin, deosmine, nobiletin, tangeretin등이 있는데,(41,42) Chen등(43-45)은 특히 naringin의 항산화, 지질과산화 예방 및 항돌연변이 활성 등의 약리 효과 등을 보고 하였다. Sohn등(46, 47)은 또한 이들의 기능성에 대한 평가로서 항산화 작용, 순환기계 질병의 예방, 항염증, 항알레르기, 항균, 항바이러스, 지질 저하 작용, 면역 증강작용, 모세혈관 강화 등에 대하여 보고 한바 있다.

감귤 가공품 제조 시 발생하는 가공부산물인 감귤 과피는 진피, 껍피, 지실 등의 이름으로 예로부터 한약재로 사용되었을 뿐만 아니라, 현재 비타민, 유기산 및 유리당 등 영양성분의 공급원으로 건강식품의 일종으로서 그 소비량이 증가하고 있다. 또한 감귤 과피 중에는 pectin, hesperidin, naringin, 정유 및 색소 등의 성분이 많이 함유되어 자원으로 그 활용성이 주목 받고 있다. 그 중 pectin은 특히, 예전부터 잼, 마멀레이드, 젤리 등의 제조에 이용되었고, 최근 공업적으로 식품의 겔화, 증점제, 유화안정제의 목적으로 사용되며, 또한

다이어트 식품으로서 그 중요성이 강조되고 있다.(48,49)

은등(50)은 감귤 과피의 naringin과 hesperidin의 함량이 감귤 과육보다 각각 7.82mg, 32.37mg 더 많이 존재하며, 총 식이섬유소 또한 과육부 보다 과피 부분이 더 높은 것으로 보고하였다. 감귤 과피에는 carotenoid, bioflavonoid, terpenes가 풍부하게 함유되어 있어,(51-53) 고혈압 예방,(54) 혈중 LDL 콜레스테롤 함량 감소작용(55) 및 HDL 콜레스테롤을 높이며, 순환계 질환의 예방 및 개선효과(56)등 다양한 생리적 작용이 보고 되고 있다. 또한, 김등(57)은 감귤 전체, 감귤 과피, 감귤 과육의 세 가지 감귤시료 중에서 flavonoids, 항산화, vitamins, 식이섬유 함량 모두 감귤 과피 분말에서 가장 높게 나타났으며, 노령 흰쥐의 항산화능 실험에서 감귤시료 중 감귤 과피 분말이 항산화능 증진에 가장 큰 효과를 보였으며, 체중 감소효과도 있는 것을 보고하였다. Ratty등(58-60)은 감귤류의 flavonoids는 감귤 과피에 많이 함유된 성분이며 유지산패시에 생성되는 malondialdehyde 생성을 억제하는데 효과적임을 보고하였으며, 차등(61)은 aglycontrole인 naringenin과 hesperetin이 세포내에서 항산화물질로 작용하여 활성을 가짐으로서 생체 내 지질과산화물 생성을 억제시키고 세포독성을 감소시키는 동시에 세포의 증식을 촉진한다고 보고하였다.

따라서 본 연구에서는 감귤 과피를 70% ethanol, chloroform, ethyl acetate 및 water등의 극성이 다른 4가지 용매로 순차 분획, 추출하여 총 폴리페놀함량, DPPH 소거능, 아질산염 소거능 등을 측정, 그 추출물을 기질유지인 옥배유와 채종유에 각각 0.02, 0.05, 0.1%씩 첨가한 후, 60±2℃에서 30일 동안 저장 또는, 180±2℃에서 24시간 가열하면서 항산화 효과를 확인하였다. 한편 감귤 과피를 첨가한 파운드케이크를 제조하여 관능검사와 물성검사, 색도검사 등을 실시하여 감귤과피를 식품개발시 이용 가능성을 규명하고자 하였다.

II. 실험재료 및 방법

1. 실험재료

1) 감귤(Citrus unshju)

본 실험에서 사용한 감귤 과피는 제주도 서광농장에서 재배된 것을 2005년 12월 말에 채취하여 굵기와 크기가 비슷한 것을 시료로 사용하였다.

일반성분 실험용 감귤 과피는 채취 후 세절하여 냉장용 polyback에 담아 4℃ 내외의 냉장고(Wideluxe, GR41-2AT, Gold Star)에서 보관하면서 시료로 사용하였다. 한편, 추출용 감귤 과피는 채취 후 동결건조하여 분쇄기(Food mixer, Hanil, FM-700W)로 분쇄하고 100mesh채로 내려 사용하였다. 감귤 과피 동결건조분말은 냉동용 폴리비닐주머니에 넣어 4℃ 내외의 냉장고(Wideluxe, GR41 -2AT, Gold Star)에서 보관하면서 공시하였다.

2) 기질유지

감귤과피 추출물의 유지에 대한 항산화 효과를 측정하기 위해 기질로 사용한 식용유는 롯데삼강(주)에서 생산된 옥배유와 채종유로 항산화제가 첨가되지 않은 제품을 사용하였으며, 사용된 옥배유와 채종유의 일부 이화학적 특성 및 지방산조성은 각각 다음과 같았다.

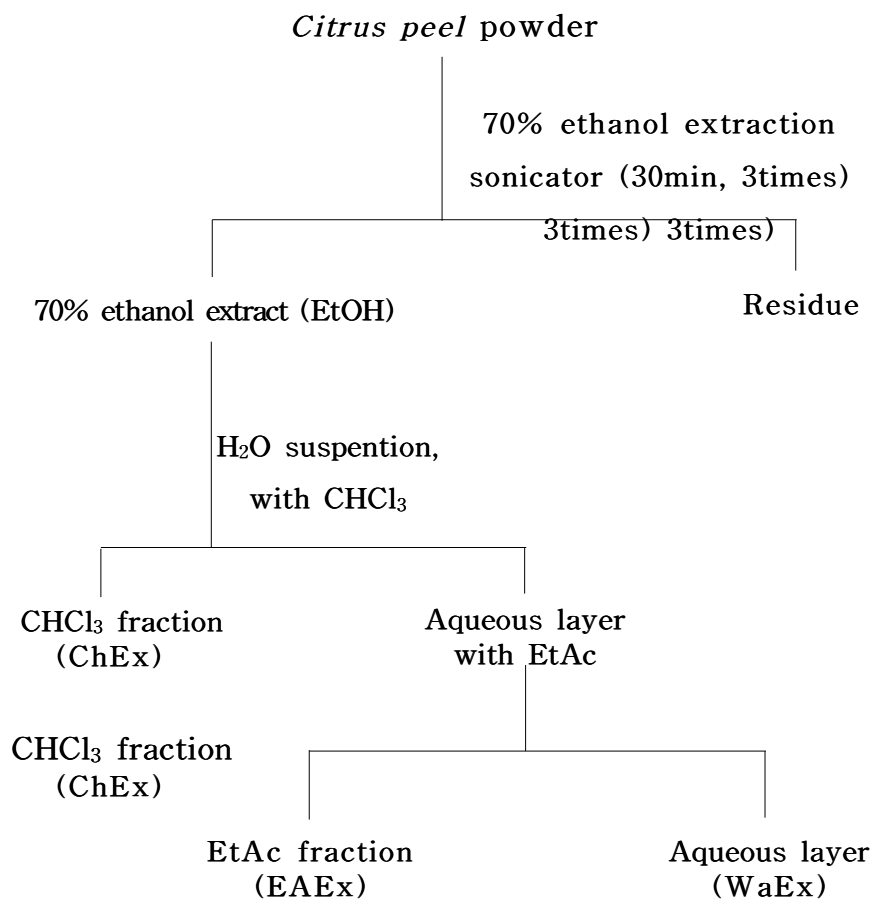
Table 1. Physicochemical characteristics and fatty acids composition of canola oil and corn germ oil used as substrate.

Characteristics		Canola oil	Corn germ oil
AV		0.03	0.07
IV		116.5	121
Color (R/Y)		0.8/6.2	1.8/16.0
Fatty acid composition (%)	trans	1.8	0.5
	C14	0.4	
	C16	4.6	10.9
	C16:1	0.2	0.1
	C18	2.2	1.9
	C18:1	61.8	31.9
	C18:2	21.0	52.5
	C18:3	7.8	1.3
	C20	0.6	0.5
	C20:1	0.8	

3) 감귤과피의 각종 용매 추출물의 조제

동결 건조한 감귤과피 분말은 김(62,63)의 방법을 응용하여 70% 에탄올을 가하여 sonicator (Bransonic 5510R-DTH, U.S.A)로 30분씩 3회 추출시킨 후 여과하고 이 여과액을 Rotary vacuum evaporater(Buchi rotovapor R114 water bath B-480)에서 감압농축하여 에탄올 조추출물을 얻었다. 이 에탄올 조추출물(EtEx)은 20배의 증류수와 동량의 클로로포름을 넣어 잘 혼합시켜서 물과 클로로포름 층으로 분리하였으며, 분리된 클로로포름 층은 클로로포름 추출물(ChEx)로 이용하였다. 또 남은 물층(aqueous layer)에 다시 동량의 에틸아세테이트를 넣어 혼합한 후 물층과 에틸아세테이트층으로 분리하였으며 모든 과정은 3회 반복 실시하였다. 여기서 분리된 아세테이트층과 물층은 각각 에틸아세테이트 추출물(EAEx)과 물 추출물(WaEx)로 이용하였다. 이 추출물들을 Rotary evaporator 에서 감압 농축하여 농축물을 얻었으며 중량법으로 추출 수율을 계산하였다.

동결 건조한 감귤과피 분말 15 g에 70% 메탄올 150 mL를 넣고 균질화시킨 다음 90℃에서 30분간 환류냉각한 후 여과하고 남은 잔사에 150 mL의 메탄올을 넣고 다시 균질화, 환류냉각 및 여과의 과정을 3회 반복하여 얻은 여과액 300 mL를 감압농축시켜 150 mL로 한 다음 총 폴리페놀 함량, 전자공여능, 아질산염 소거작용 측정 시료로 사용하였다.



(EtOH : ethanol CHCl₃ : chloroform EtAc : ethyl acetate Water)

Fig. 1. Procedure of extraction and fractionation of citrus peel

4) 시약 및 항산화제

감귤과피 추출물의 유지에 대한 항산화효과를 비교하기 위하여, 기존의 항산화제 중 TBHQ, BHT와 α -Tocopherol (Kanto Chemical Co., Japan) 을 사용하였다. 추출에 사용한 용매인 ethanol, ethyl acetate, chloroform과 항산화력 측정에 사용된 모든 시약은 각각 특급 시약을 사용하였다.

5) 감귤과피 첨가 파운드케이크 제조

파운드케이크에 사용된 재료는 박력분((주) 삼양사), 마가린((주) 오뚜기), 설탕((주) 제일제당), 소금((주) 제일제당)과 달걀을 시중에서 구입하여 사용하였으며, 달걀은 신선란의 알끈을 제거하여 사용하였다.

2. 실험방법

1) 일반성분 분석

생 감귤과피와 동결건조 감귤과피 분말의 일반성분 즉, 수분, 조지방, 조단백질, 조회분 및 조섬유 함량은 A.O.A.C.(Association of Official Analytical Chemists)법.003, 7.056, 22.054, 32.026에 설명된 상압가열 건조법, Soxhlet 추출법, Kjeldahl법, 건식회화법(64)으로 측정하였다. 환원당은 DNS(65)법에 의해 glucose 량으로 환산하였다.

2) 총 폴리페놀 함량측정

총 폴리페놀 함량은 Folin-Denis(66)방법을 변형하여 측정하였다. 시료 5mL에 Folin시약 5mL를 가하고 3분 후 10% sodium carbonate 5mL를 넣어 30℃에서 1시간 발색시킨 다음 700 nm에서의 흡광도를 측정하였다. 대조구로서는 검액 대신 물을 사용하였고 미리 (+)-catechin을 사용하여 구한 검량곡선으로부터 시료 중의 폴리페놀 함량을 측정하였다.

3) 전자공여능 측정 (Electron donating ability : EDA)

전자공여능 측정은 Williams(67)의 방법을 변형하여 측정하였다. 각 추출물 1mL에 1×10^{-4} M DPPH(α, α -diphenyl- β -picryl hydrazyl)용액 2mL를 넣고 10초간 진탕 후 30분 동안 방치한 다음 525nm에서 흡광도를 측정하였다.

$$\text{EDA}(\%) = (1 - A/B) \times 100$$

A : 시료 첨가군의 흡광도

B : 시료 무첨가군의 흡광도

4) 아질산염 소거작용 측정

아질산염 소거작용은 Kato등의 방법(68)으로 측정하였다. 1mM NaNO₂ 용액 2mL에 시료 용액 1mL를 가하고 1N HCl로 pH를 1.2로 조정한 다음 증류수를 사용하여 반응액을 10mL로 하였다. 이 액을 37℃에서 1시간 반응시킨 후 각 반응액 1mL를 취하여 2% 초산용액 5mL, Griss시약 0.4mL를 가한 후 진탕하여 실온에서 15분간 방치 후 520 nm에서 흡광도를 측정하여 잔존하는 아질산량을 산출하였다. 대조구는 Griss시약 대신 증류수를 가하여 측정하였다.

$$N(\%) = \left(1 - \frac{A-C}{B} \right) \times 100$$

N : 아질산염 소거율

A : 1 mM NaNO₂용액에 시료를 첨가하여 1시간 방치시킨 후 흡광도

B : 1 mM NaNO₂용액의 흡광도

C : 시료자체의 흡광도

5) 자동산화시 각 추출물의 항산화효과 측정

각 추출물을 일정량의 ethanol에 녹인 후 0.02%, 0.05%, 0.1%의 농도로 기질 채종유와 옥배유에 첨가하여 magnetic stirrer로 혼합 제조하였으며 control로는 일정량의 ethanol만을 첨가한 옥배유와 채종유를 사용했다. 또한 기존 항산화제와 항산화력을 비교하기 위하여 TBHQ, BHT과 δ -Tocopherol을 0.02%씩 첨가하여 사용하였다.

이와 같이 제조된 각 시료들은 $60 \pm 2^\circ\text{C}$ 에서 30일간 저장하면서 과산화물가(peroxide value, POV)와 공액이중산가(controljugated diene value, CDV)의 변화를 측정하였다. POV는 A.O.C.S.(69) Cd8-53법을 이용하여 meq/kg.oil로 나타내었으며 CDV는 A.O.C.S.(69) Ti La-64법에 따라 UV-VIS Spectrophotometer(Ultrospec 2000, Pharmacia Biotech)를 사용하여 233nm에서 흡광도를 측정한 후 다음 식으로 계산하였다.

$$\text{Peroxide value (meq /kg.oil)} = \frac{(S - B) \times N \times 1000}{W}$$

S : 실험에서 소비된 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

B : 대조 실험에서 소비된 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

N : $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 의 농도계수

W : 시료 유지의 무게(g)

$$CDV(\%) = 0.84 \left(\frac{As}{bc} - K \right)$$

K : absorptivity by acid or ester groups

ester: K= 0.07

acid : K= 0.03

As : absorbance of oil at 233nm

b : cell length (cm)

c : oil control concentration(g/L) of the final

6) 상대적 항산화 효과(relative antioxidant effectiveness, RAE) 환산

감귤과피분말 추출물의 유지에 대한 항산화 효과를 비교하기 위하여 Ahn(70)이 사용한 방법에 따라 상대적 항산화 효과(Relative antioxidant effectiveness, RAE)를 산출하였다. 이때 기질 옥배유와 채종유의 과산화물가가 100meq/kg oil에 도달하는 시간(day)을 유도기간(induction period, IP)으로 임의적으로 설정한 다음, control의 유도기간에 대한 각 용매별 추출물이 첨가된 옥배유와 채종유의 유도기간으로부터 다음 식에 의해서 RAE를 산출하였다.

$$RAE = \frac{IS}{IC} \times 100$$

IC : Induction period of control

IS : Induction period of sample incubated with antioxidant

7) 가열산화시 각 추출물의 항산화효과 측정

감귤과피 추출물의 유지의 가열산화에 대한 항산화력을 알아보기 위해 비이커에 시료유지를 넣고 자동산화 시험기에서와 같은 방법으로 각종 추출물과 항산화제를 가하고 oil bath내에서 $180\pm 2^{\circ}\text{C}$ 로 24시간 가열하면서 초반에는 30분 간격으로 중반이후에는 6시간 간격으로 시료를 채취하여 산가(acid value, AV)와 요오드가(iodine value, IV)를 측정하였다. 산가는 A.O.C.S.(69) Cd 3a-63법에 의해 측정하였고, 요오드는 기준유지분석법(71)에 의해 측정하여 아래와 같은 식으로 계산하였다.

$$\text{Acid value} = \frac{5.611 \times A \times F}{B}$$

A : KOH 적정 소비량(ml)

B: 시료의 양(g)

F : 0.1N KOH 용액의 역가

$$\text{Iodine value} = \frac{1.2691 \times (A - B) \times F}{C}$$

A : 공실험시 0.1N의 NaS_2O_3 소비량(ml)

B : 본실험시 0.1N의 NaS_2O_3 표준액 소비량(ml)

F : 0.1N의 NaS_2O_3 표준액의 역가

C : 시료의 양(g)

8) 감귤과피 첨가 파운드케이크 제조

파운드케이크 제조 배합비는 정(72)등이 한 방법을 참고로 하여 Table2와 같이 하였으며, 파운드케이크의 제조는 달걀을 넣고 거품을 낸 후 설탕을 넣어 30초간 혼합하고, 마가린을 첨가하여 1분간 혼합하였다. 여기에 소금, 채쳐놓은 밀가루를 넣고 1분간 혼합한 후, 물을 넣고 1분간 반죽해주었다. 다음 밀가루에 대한 10, 20, 30%의 당질임한 감귤 과피를 혼합물에 넣으면서 고무주걱으로 가볍게 반죽한 후 파운드 틀에 부어 170℃ 오븐에서 70분간 구워내었다.

Table 2. The formulation of poundcakes preparation

(g)

Variables	Addition amount of citrus peel (%)			
	0	10	20	30
Wheat flour	150	150	150	150
Citrus peel	0	15	30	45
Egg	150	150	150	150
Sugar	100	100	100	100
Margarine	100	100	100	100
Salt	2	2	2	2
Water	30	30	30	30

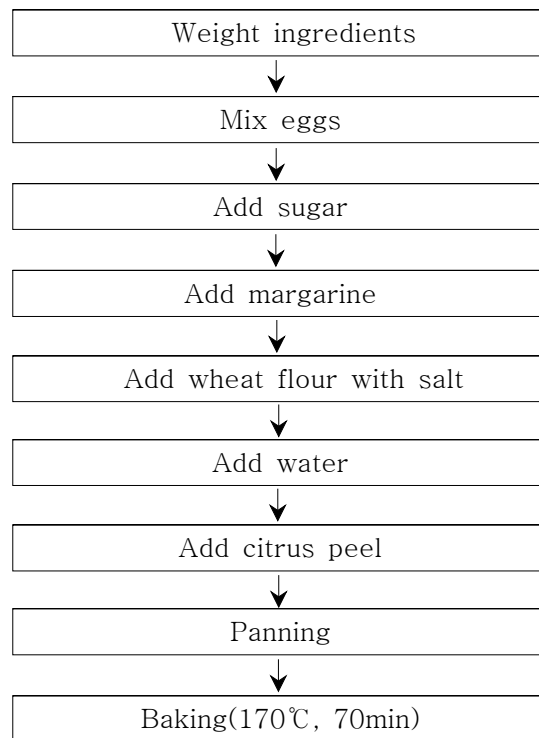


Fig. 2. Flow of pound cake baking procedure

9) 감귤 과피 첨가 파운드케이크의 관능검사

감귤 과피 첨가 파운드케이크의 관능검사를 위하여 성신여대 식품영양학과 학생 중에서 20명을 관능요원으로 선정하고, 예비실험을 통해 반복 훈련을 한 후 실시하였다. 관능검사 시간은 오후 7시로 하였으며, 평가하고자 하는 특성을 9점 기호 척도법(73)을 사용하여 1점을 매우 나쁘다, 9점을 매우 좋다고 평가하였다. 평가내용은 색(color), 맛(taste), 향미(flavor), 조직감(texture), 입속 촉감(mouth feeling) 그리고 전체적인 기호도(overall quality)로 구성되었다.

10) 기계적 검사에 의한 평가

(1) 파운드케이크의 경도 측정

파운드케이크의 경도는 Texture Analyzer(Stable Micro Systems Ltd., Model TAXT-2, England)를 사용하여 측정하였으며 측정조건은 Table 3과 같았다. 경도(hardness)는 각각 3회 반복 측정하였다.

Table 3. Operating conditions of texture analyzer for measuring the hardness of pound cake

Parameters	conditions
Sample size	3×3×3 cm
Probe	Φ30 30mm dia cylinder aluminium
Pre-test speed	5.0 mm/sec
Test speed	3.0 mm/sec
Post-test	10.0 mm/sec
Distance	50 %
Force	100 g
Time	5 sec

(2) 파운드케이크의 색도 측정

케이크의 내부의 색도 측정은 Chroma Meter(Minolta Co., CR-200, Japan)를 이용하여 Hunter L(lightness), a(redness), b(yellowness) 값으로 표시하였으며 각 시료당 3회 반복 측정한 평균값으로 나타내었다.

11) 통계처리

통계처리는 Window용 SAS 6.2 version을 이용하여 분산분석(analysis of variance, ANOVA)을 실시하였으며, Duncan의 다중범위검정법(Duncan's multiple range test)으로 유의성을 검증하였다.

Ⅲ. 결과 및 고찰

1. 감귤과피의 일반성분

본 연구에서 사용한 감귤과피의 일반성분 중 수분, 조지방, 조단백질, 조회분, 조섬유소의 함량을 A.O.A.C.법에 의해 측정된 결과는 다음과 같았다. 동결건조한 것과 생시료의 수분 함량은 각각 69.4와 54.5%였으며, 조지방 함량은 각각 0.7과 4.1%, 조단백질은 0.2, 0.3%, 조회분 함량은 각 0.7과 0.8%, 조섬유소는 0.3과 0.5%로 나타났다. 환원당은 동결건조된 것에 약 6배 이상 높은 것으로 나타났다.

Table 4. Proximate composition of citrus peel used in this study

component	controltent(%)	
	raw material	freezed dry material
moisture	69.4	5.45
crude fat	0.7	4.1
crude protein	0.2	0.3
crude ash	0.7	0.8
crude fiber	0.3	0.5
Reducing sugar	0.93	6.18

2. 감귤과피 추출물의 수율

감귤과피의 각 용매별 추출수율은 Table 5와 같았다. 70% 에탄올의 수율은 44.0%로 가장 높게 나타났으며, 물은 30.78%였으나 에틸아세테이트와 클로로포름은 2%내외로 70% 에탄올과 물의 수율 보다 매우 낮았다.

Table 5. Yield ratios of extraction of citrus peel from various solvents

Solvents	Yield*(%, W/W)
EtAc	1.6
CHCl ₃	1.4
70% EtOH	44.0
Water	30.78

EtAc : Ethly acetate

EtOH : Ethanol

$$* \text{Extraction yield}(\%) = \frac{\text{Solid in extract.gr}}{\text{Raw material.gr (dry weight)}} \times 100$$

3. 감귤과피 추출물의 총 폴리페놀 함량

동결건조된 감귤과피 70% 메탄올 추출물의 총 폴리페놀 함량은 836.8mg%를 나타내었다. Gorinstein등(74)의 연구에서 보면 대표적인 감귤류인 오렌지, 레몬 등의 과피에 함유된 총 폴리페놀 함량이 140~200mg% 정도로 나타났다. 이것은 시료처리에서 Gorinstein은 생과피를 사용한 것임에 비해 본 실험에서는 동결건조시킨 것을 사용한 때문으로 보며 수분함량을 고려할 때 큰 차이가 없는 것으로 보인다. 한편, 유(75)등의 연구에서 동결건조된 유자 과피의 총 폴리페놀 함량이 246.5~294.4mg%인 것에 동결건조된 감귤과피의 총 폴리페놀 함량이 월등히 높은 것을 알 수 있었다.

4. 감귤과피 추출물의 전자공여능 (Electron donating ability, EDA)

동결건조한 감귤과피 메탄올 추출물의 전자공여능을 측정한 결과는 Fig.3과 같았다. 감귤과피 추출물에서 0.1, 0.01, 0.02%의 EDA는 각각 89.6, 86, 81.3%의 순이었다. 감귤과피의 EDA는 이(76)등이 보고한 유자과피 메탄올 추출물의 EDA값을 59.7%라고 한 것 보다 더 높은 값을 보였다. 앞의 총 폴리페놀 함량과 전자공여능의 활성을 종합하여 볼 때 감귤과피 추출물의 뛰어난 항산화활성은 유지식품에 대하여 항산화제와 보존제로 이용될 수 있을 것으로 사료된다.

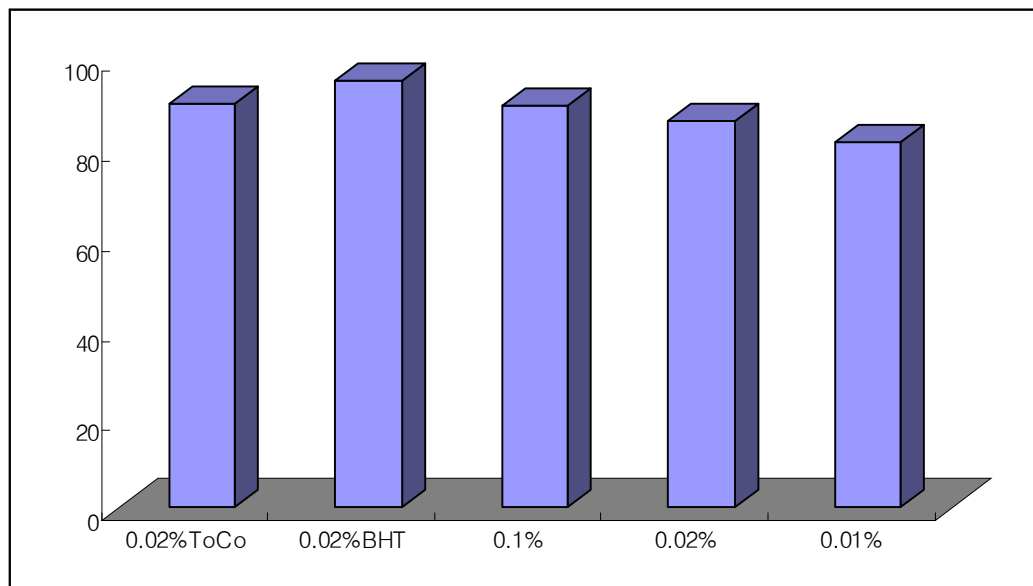


Fig. 3. Electron donating ability (%) from extracts of Citrus peel

5. 감귤과피 추출물의 아질산염 소거능

감귤과피 메탄올 추출물의 아질산염 소거능은 Fig.4와 같았다. 감귤과피 추출물에 대한 아질산염 소거능은 pH1.2의 반응조건에서 34.4%, pH7.0의 반응조건에서는 19.5%를 나타내었다. 반응용액의 pH가 산성 영역일수록 소거작용은 유의적으로 증가하였다.

이(76)등이 0.1% 유자과피 메탄올 추출물을 pH6.0의 반응조건에서 아질산염 소거능은 3.4로 보고한 것과 비교하면 감귤과피 추출물의 아질산염 소거능이 매우 높은 것을 알 수 있었다.

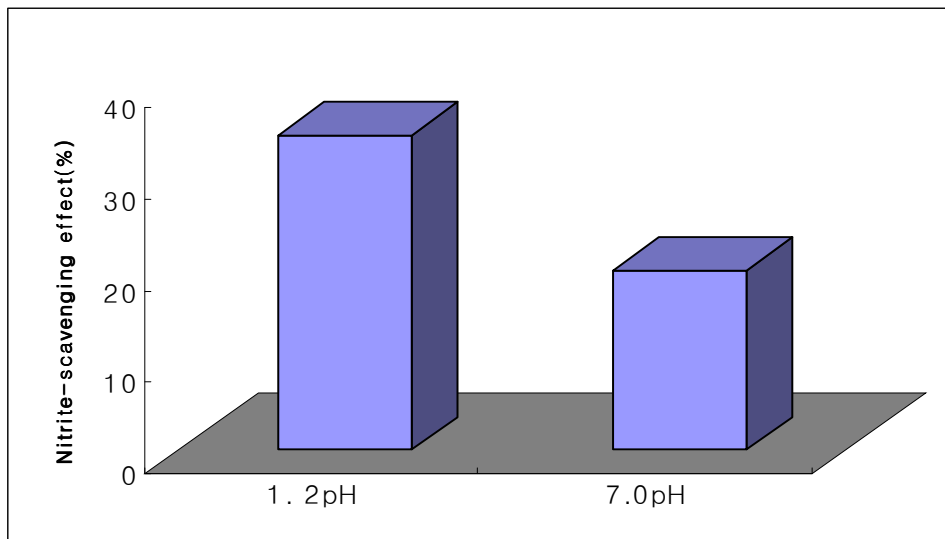


Fig. 4. Nitrite scavenging effect from extracts of Citrus peel

6. 자동산화시 감귤과피 추출물의 항산화 효과

감귤과피 추출물의 자동산화시 유지에 대한 항산화 효과를 측정하기 위하여 각 용매별 추출물을 0.02, 0.05, 0.1%의 농도로 기질유지인 옥배유와 채종유에 첨가하여 60±2℃에서 30일간 항온저장하면서 3일 간격으로 취하여 과산화물가(POV)와 공액이중산가(CDV)를 측정된 결과는 다음과 같았다.

1) 과산화물가의 변화

감귤과피로부터 얻은 추출물을 0.02, 0.05, 0.1%의 농도로 첨가한 옥배유와 채종유의 60±2℃에서 저장기간 중 POV의 변화는 Table 6, 8과 Fig. 5-10과 같았다. 또한, 임의로 100 meq/kg. oil에 도달하는 기간을 유도기간으로 정하고 control의 유도기간에 대한 각 추출물이 첨가된 기질유지의 유도기간을 백분율로 나타낸 상대적 항산화 효과는 Table 7, 9와 같았다.

Table 6에서 보는 바와 같이 옥배유의 경우 control의 초기 과산화물가가 0.99meq/kg. oil이던 것이 저장 12일에 117.03meq/kg. oil에 달하였으며, ToCo와 BHT를 첨가한 경우 저장 12일에 각각 90.31, 86.49meq/kg. oil에 도달하였다. 그러나 TBHQ를 첨가한 경우에는 저장 30일이 되어도 24.40meq/kg. oil에 불과하여 아주 낮은 과산화물가를 나타내었다. 그 결과 control의 유도기간은 10.79일인데 비하여 TBHQ를 첨가한 것은 유도기간은 35.53일로 가장 길었으며, RAE 또한 control을 100으로 할 때 TBHQ는 329로 가장 높게 나타났다.

이에 비하여 EAE와 ChEx를 0.1% 첨가한 경우 저장 15일째 과산화물가는 각각 141.22meq/kg. oil, 112.15meq/kg. oil로 저장 15일에 과산화물가가 100meq/kg. oil이상 도달하였으며, 이에 따른 유도기간은 12.92일로 같았으며,

RAE는 두 추출물 모두 120이었다. ChEx와 EAEx는 유사한 항산화 효과를 보였고, BHT보다는 낮았으며, ToCo와는 유사한 항산화 효과를 나타내었다. 또한 두 추출물 모두 추출물의 농도가 증가 할수록 항산화 효과의 증가를 보였다. 한편, EtEx와 WaEx는 0.05% 첨가한 경우 저장 12일째 과산화물가는 각각 103.88meq/kg. oil1, 104.55meq/kg. oil1로 저장 12일에 과산화물가가 100meq/kg. oil1 이상 도달하였다. 유도기간은 각각 11.75, 11.68, RAE는 109, 108로 EtEx와 WaEx는 유사한 항산화 효과를 나타냈으며, 두 추출물은 0.05% 첨가시 가장 높은 항산화 효과를 나타내어 EAEx와 ChEx를 첨가한 것과는 다른 경향을 나타내었다.

채종유의 과산화물가는 Table 8, 9 및 Fig. 8, 9, 10에서 보는 바와 같다. control의 초기 과산화물가는 2.28meq/kg. oil1이던 것이 점차 증가하여 저장 15일에 이미 125.43meq/kg. oil1에 도달하였고, TBHQ를 첨가한 경우 옥배유와 마찬가지로 저장 30일에도 23.11meq/kg. oil1에 불과하여 아주 낮은 과산화물가를 나타내었다. control의 유도기간은 12.94일이었으며, ToCo와 BHT는 15.07일과 15.76일이었고, RAE는 120, 124로 나타났으며, TBHQ는 35.53으로 산출되어 가장 높은 항산화 효과를 보여주었다.

이에 비하여 EAEx와 ChEx를 0.1% 첨가한 과산화물가는 저장 18일에 각각 118.39meq/kg. oil1, 112.13meq/kg. oil1로 모두 저장 18일에 100meq/kg. oil1 이상 도달하였으며, 유도기간은 각각 16.76일, 16.99, RAE는 130, 131로 두 추출물은 유사한 항산화 효과를 나타내었으며, ToCo, BHT보다 높은 효과를 나타내었다. 또한, 옥배유의 경우와 마찬가지로 추출물의 농도가 높을수록 항산화 효과가 큰 것으로 나타났다.

EtEx는 0.1%, WaEx는 0.05% 첨가 기질의 저장 18일 과산화물가는 각각 125.55meq/kg. oil1, 141.32meq/kg. oil1로 저장 18일 후 모두 100meq/kg. oil1

이상 도달하였다. 이에 따른 유도기간은 EtEx와 WaEx 0.1%일 때 각각 15.65일, 15.50일, RAE는 121, 120로 EAEx와 ChEx, BHT보다 낮은 항산화 효과를 나타내었으며, ToCo 보다 높은 항산화 효과를 보였다.

이상의 결과에서 기질 유지에 대한 감귤과피의 각 용배별 추출물의 전반적인 항산화 효과는 옥배유 경우 TBHQ>BHT>ToCo>ChEx>EAEx>EtEx>WaEx >control, 채종유는 TBHQ>ChEx>EAEx>BHT>EtEx>WaEx>ToCo>control 순이었다. 첨가량에 따른 항산화 효과를 보면 EAEx와 ChEx는 기질유지에 상관없이 0.1%, EtEx는 옥배유의 경우 0.05%, 채종유는 0.1%, WaEx는 각각 0.05%, 0.1% 첨가할 때 항산화 효과가 높았다. EAEx와 ChEx는 EtEx, WaEx 보다 항산화 효과가 높았으며, EAEx와 ChEx 추출물은 대체적으로 첨가물 농도가 증가함에 따라 항산화 효과가 증가하는 경향을 나타내었지만 EtEx과 WaEx은 첨가 농도 증가에 따른 항산화 효과 차이를 보이지 않았다. 또한 감귤과피 추출물들은 옥배유 보다 채종유에서 더 나은 항산화 효과를 나타내었다.

Table 6. Peroxide values of corn germ oils containing various concentrations of each citrus peel extract and other known antioxidants being stored at 60±2°C for 30 days

(%)

Samples	Stored period(days)										
	0	3	6	9	12	15	18	21	24	27	30
control	0.99	22.27	53.41	74.86	117.03	151.54	207.40	229.77	305.32	313.63	329.96
TBHQ	0.98	1.92	3.28	5.93	5.31	4.55	9.91	11.79	18.50	22.14	24.40
BHT	0.65	4.47	22.88	39.60	86.49	115.14	120.56	140.96	158.74	216.34	287.04
ToCo	0.66	16.43	34.98	47.27	90.31	119.51	198.52	233.78	277.00	307.53	374.81
EAEEx 1	0.31	19.10	45.86	65.85	103.11	147.85	167.76	178.35	196.11	257.50	294.16
2	1.60	15.97	46.89	65.41	96.91	149.62	181.60	179.71	205.56	281.15	291.05
3	0.65	8.70	43.97	47.38	93.48	114.76	149.15	174.66	182.29	269.19	282.21
ChEx 1	0.66	2.30	38.49	57.25	105.16	144.70	173.64	207.71	222.16	287.99	296.61
2	0.97	2.26	19.22	65.40	103.23	125.72	145.19	210.84	236.97	306.95	299.48
3	0.64	12.20	33.69	40.77	81.99	112.15	167.19	187.75	266.56	287.39	292.39
EtEx 1	0.97	14.03	35.45	53.36	101.00	134.40	180.86	205.72	247.40	273.27	305.30
2	0.96	4.53	37.38	41.70	103.88	131.85	168.40	222.30	262.22	293.70	295.78
3	0.98	6.97	40.73	46.44	104.92	136.77	174.56	193.64	243.66	301.38	290.59
WaEx 1	0.98	17.16	32.98	51.53	116.47	146.82	186.77	216.68	234.82	300.33	303.87
2	0.99	6.25	36.26	50.31	104.55	140.68	156.82	226.99	285.87	299.39	289.36
3	0.98	19.87	21.68	53.66	105.57	141.22	173.71	197.77	213.59	256.78	298.07

-control : control

-TBHQ : TBHQ 0.02%

-BHT : BHT 0.02%

-ToCo : α-Tocopherol 0.02%

-EtAc : ethyl acetate extract

-CHCl₃ : chloroform extract

-EtOH : 70% ethanol extract

-WaEx : water extract

1 : 0.02% adding of extract

2 : 0.05% adding of extract

3 : 0.1% adding of extract

Table 7. Induction period(IP) and relative antioxidant effectiveness(RAE) of the corn germ oils containing various concentrations of each citrus peel extract and other known antioxidants being stored at 60±2°C for 30 days

Antioxidant %	IP	RAE
control	10.79	100
TBHQ	35.53	329
BHT	13.41	124
ToCo	13.00	120
EAEEx	1 11.15	103
	2 11.18	104
	3 12.92	120
ChEx	1 11.68	108
	2 11.74	109
	3 12.92	120
EtEx	1 11.81	109
	2 11.93	111
	3 11.75	109
WaEx	1 11.24	104
	2 11.75	109
	3 11.68	108

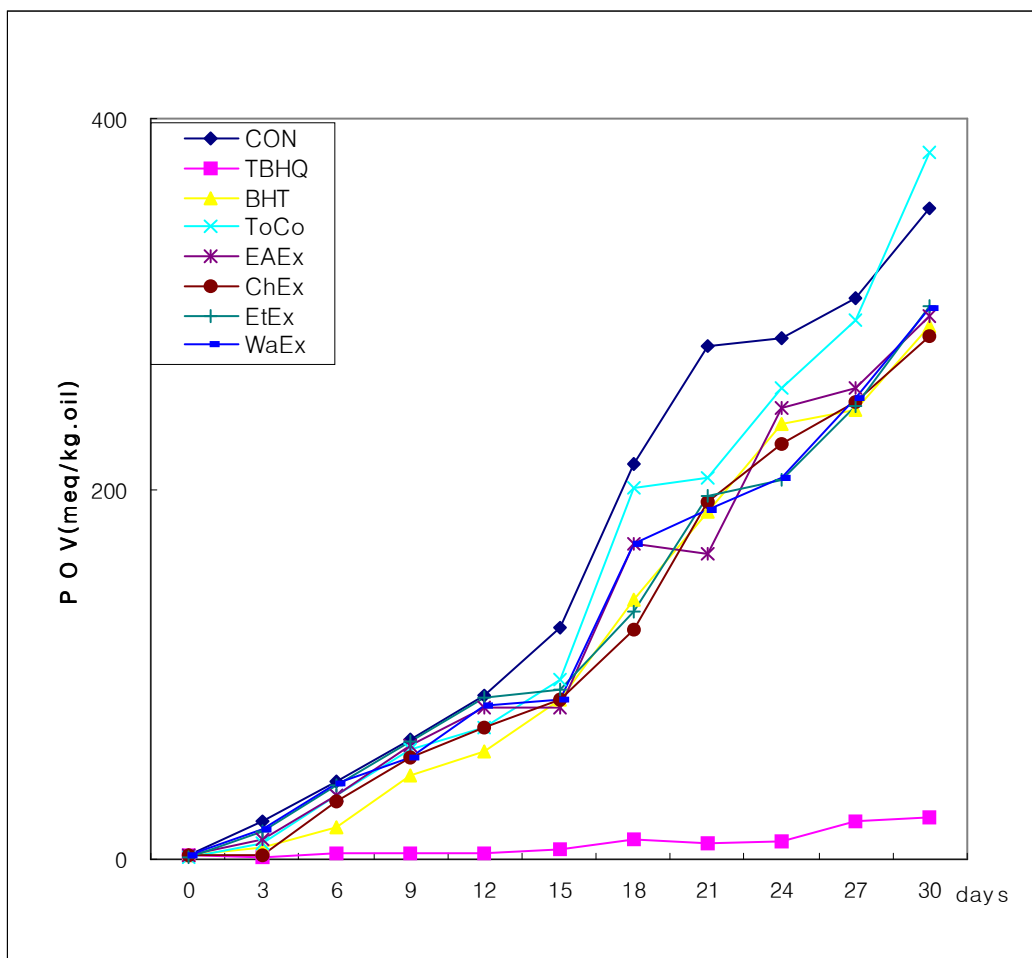


Fig. 5. Changes of peroxide values of the corn germ oils containing 0.02% of each extract and other known antioxidants being stored at $60 \pm 2^\circ\text{C}$ for 30 days

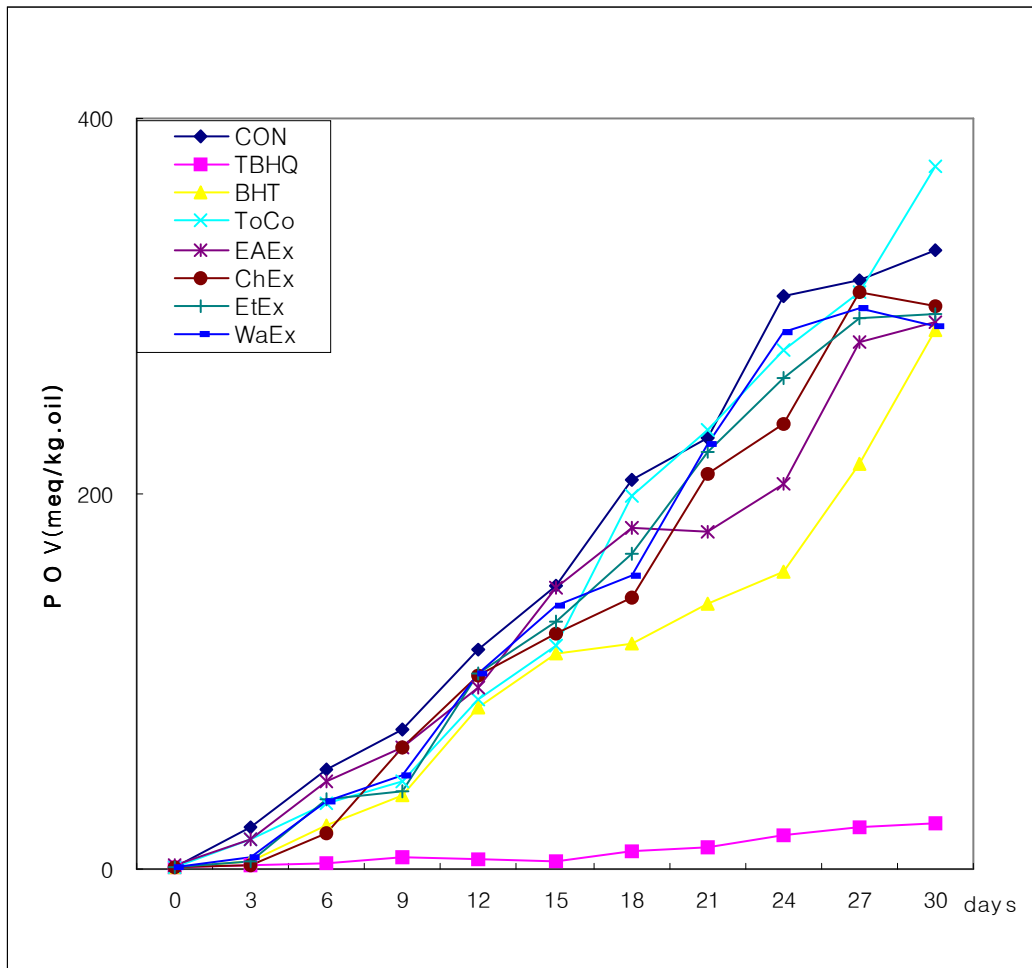


Fig. 6. Changes of peroxide values of the corn germ oils containing 0.05% of each extract and other known antioxidants being stored at $60 \pm 2^\circ\text{C}$ for 30 days

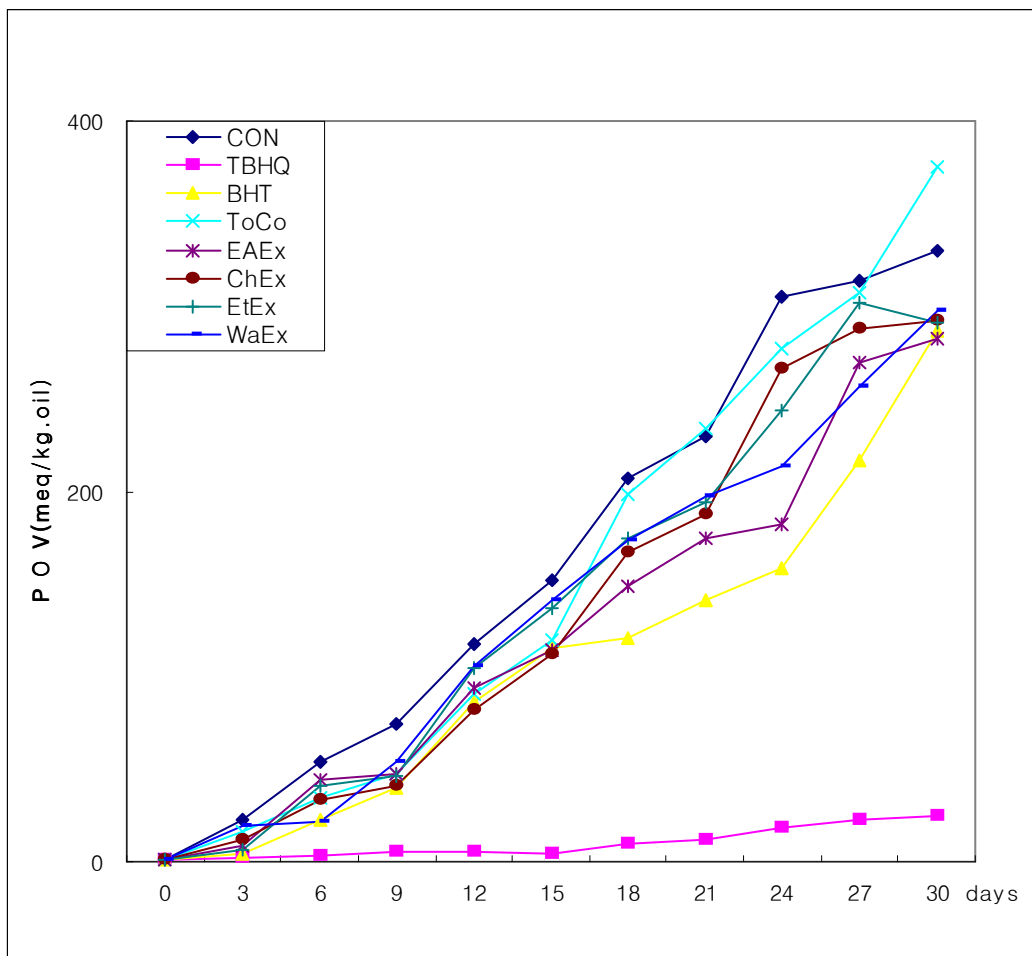


Fig. 7. Changes of peroxide values of the corn germ oils containing 0.1% of each extract and other known antioxidants being stored at $60\pm 2^\circ\text{C}$ for 30 days

Table 8. Peroxide values of canola oils containing various concentrations of each citrus peel extract and other known antioxidants being stored at $60\pm 2^\circ\text{C}$ for 30 days

(%)

Samples	Stored period(days)										
	0	3	6	9	12	15	18	21	24	27	30
control	2.28	20.21	42.06	65.12	88.42	125.43	213.28	276.65	281.76	303.42	351.45
TBHQ	1.63	1.60	3.26	3.26	3.27	5.19	10.96	8.58	9.88	20.53	23.11
BHT	1.65	6.44	17.08	45.48	58.37	86.39	140.46	187.52	234.71	242.75	287.61
ToCo	1.28	8.38	34.71	58.95	70.89	97.49	200.33	205.78	254.90	291.55	381.29
EAEEx 1	1.63	10.93	34.16	61.99	81.56	82.42	170.49	164.44	244.17	254.25	292.91
2	1.94	14.67	37.93	62.14	81.77	84.27	124.23	160.49	172.86	201.78	276.95
3	1.61	3.93	37.21	52.60	71.49	73.88	118.39	157.12	192.79	199.04	267.13
ChEx 1	1.64	1.98	31.63	54.82	70.99	86.61	123.78	193.25	224.42	246.49	282.97
2	1.63	2.31	30.98	62.78	80.48	85.89	132.90	175.26	224.44	234.32	272.31
3	1.64	6.19	31.90	58.89	73.44	76.17	112.13	149.81	174.11	179.30	268.05
EtEx 1	1.62	14.70	40.35	63.32	87.61	91.95	133.65	196.26	204.95	245.05	298.69
2	1.63	13.42	41.31	63.65	86.71	90.03	172.44	201.12	230.06	234.55	302.28
3	1.30	14.30	43.17	58.75	86.81	92.87	125.55	171.43	196.41	221.55	302.52
WaEx 1	1.96	15.83	40.79	54.80	82.49	85.92	170.57	188.85	205.65	248.65	297.35
2	1.28	16.47	41.40	51.30	87.50	115.00	141.32	193.13	239.25	253.02	292.69
3	1.29	11.49	39.31	49.90	84.51	133.76	163.50	195.16	232.74	265.86	304.31

-control : control

-TBHQ : TBHQ 0.02%

-BHT : BHT 0.02%

-ToCo : α -Tocopherol 0.02%

-EtAc : ethyl acetate extract

-CHCl₃ : chloroform extract

-EtOH : 70% ethanol extract

-WaEx : water extract

1 : 0.02% adding of extract

2 : 0.05% adding of extract

3 : 0.1% adding of extract

Table 9. Induction period(IP) and relative antioxidant effectiveness(RAE) of canola oils containing various concentrations of each citrus peel extract and other known antioxidants being stored at 60±2°C for 30 days

Antioxidant %	IP	RAE
control	12.94	100
TBHQ	37.21	288
BHT	15.76	122
ToCo	15.07	116
EAEEx	1	15.60
	2	16.18
	3	16.76
ChEx	1	16.08
	2	15.90
	3	16.99
EtEx	1	15.50
	2	15.36
	3	15.65
WaEx	1	15.50
	2	13.36
	3	12.94

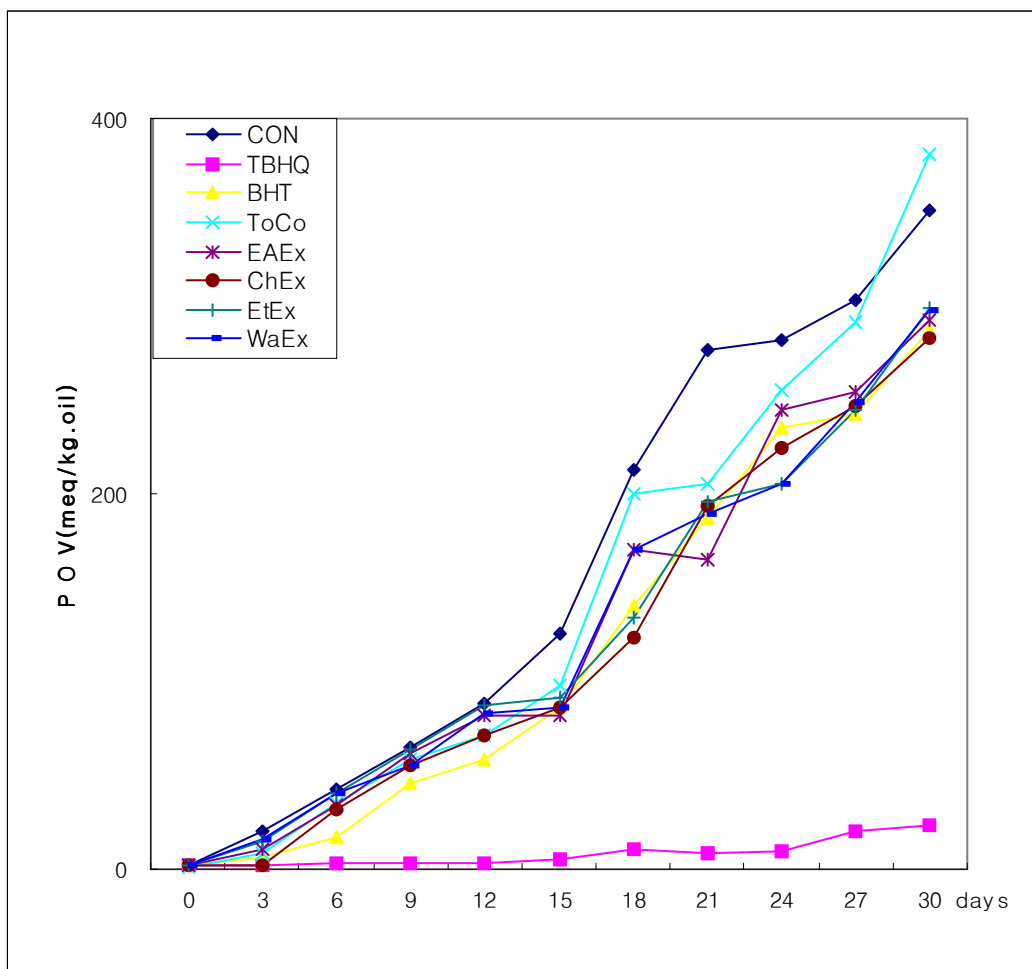


Fig. 8. Changes of peroxide values of the canola oils containing 0.02% of each extract and other known antioxidants being stored at $60\pm 2^{\circ}\text{C}$ for 30 days

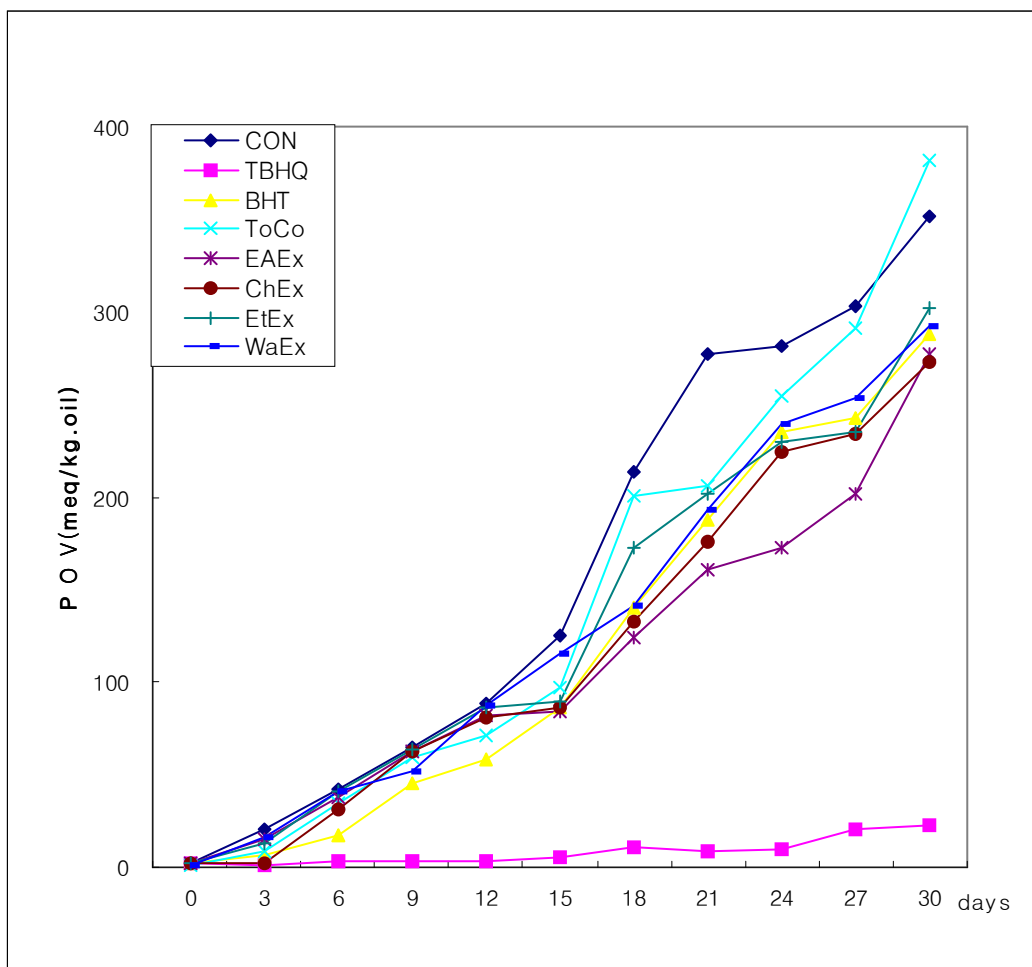


Fig. 9. Changes of peroxide values of the canola oils containing 0.05% of each extract and other known antioxidants being stored at $60\pm 2^{\circ}\text{C}$ for 30 days

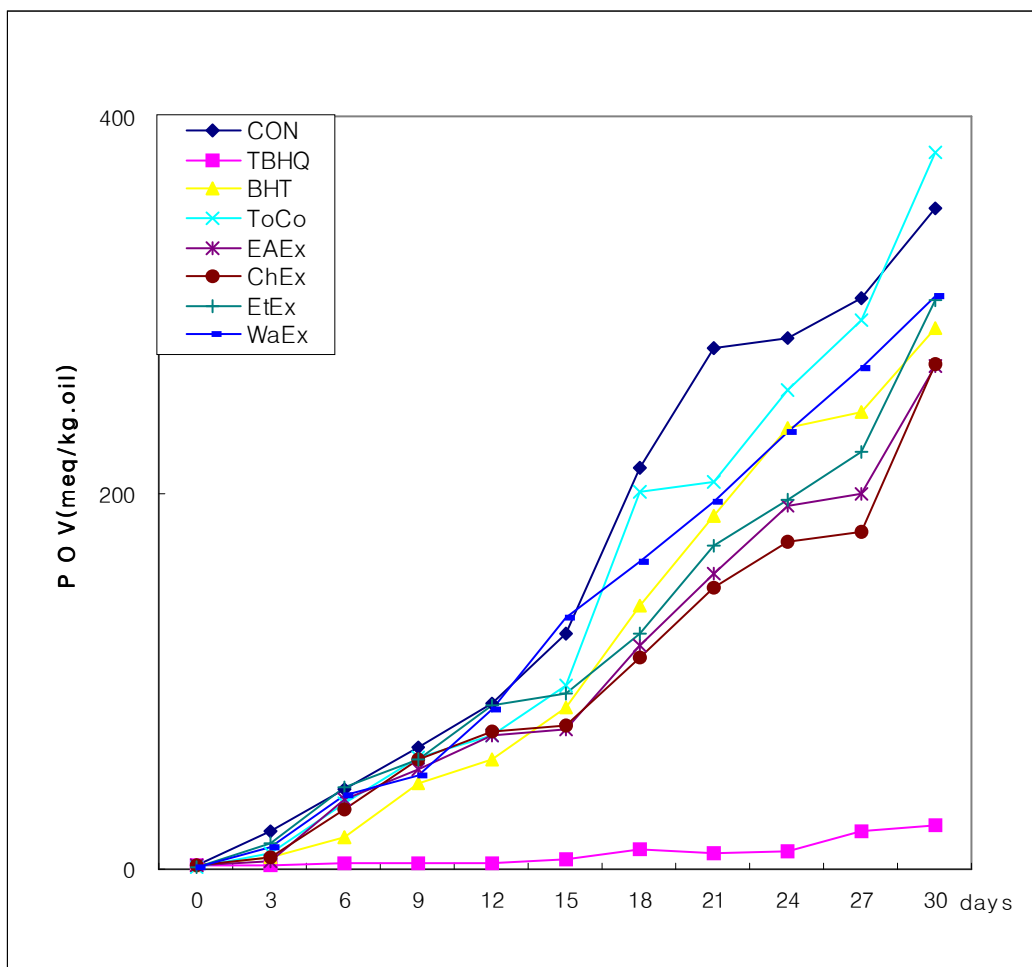


Fig. 10. Changes of peroxide values of the canola oils containing 0.1% of each extract and other known antioxidants being stored at $60\pm 2^{\circ}\text{C}$ for 30 days

2) 공액이중산가의 변화

감귤과피 추출물을 0.02, 0.05, 0.1%의 농도로 첨가한 옥배유와 채종유의 저장기간 중 측정된 공액이중산가의 변화는 Table 10, 11과 Fig.11-16과 같았다.

Table 10에서 보는 바와 같이 옥배유에 각각의 추출물을 용매별로 첨가한 기질의 공액이중산가도 과산화물가와 유사한 경향을 나타내었다. 즉 control의 공액이중산가는 저장 초기에 0.26에서 점차 증가하여 저장 15일에는 1.54에 도달하였으며, ToCo를 첨가한 경우도 저장 15일에 공액이중산가는 1.29가 되었고, BHT를 첨가한 경우는 1.25에 도달하였다. 그러나 TBHQ를 첨가하였을 때의 공액이중산가는 저장 30일에도 1.53에 불과하여 가장 높은 항산화 효과를 나타내었다.

한편 EAEx는 첨가기질의 농도가 증가함에 따라 항산화 효과가 증가하는 것을 볼 수 있었다. 저장 12일 후의 0.1% 첨가 기질의 공액이중산가는 1.07로 EAEx를 각 농도별로 첨가한 옥배유의 공액이중산가에서 EAEx 0.1%의 항산화 효과가 가장 큰 것으로 나타났고, control과 ToCo보다 낮거나 유사한 공액이중산가를 나타내었다.

ChEx를 0.1%를 첨가한 공액이중산가는 저장 15일 후에 1.08으로 BHT와 ToCo 보다 약간 낮거나 비슷한 값을 보여주었으며, 18일 후에는 오히려 BHT와 유사하거나 더 높은 항산화 효과를 나타내었다.

EtEx를 0.02, 0.05, 0.1% 첨가한 공액이중산가는 저장 12일째 각 1.14, 1.15, 1.13으로 첨가량에 따른 차이는 거의 없었으며, 18일 이후에는 control 보다 낮은 공액이중산가를 나타내었다. 그리고 WaEx 첨가 기질의 경우에도 저장 12일에 이미 공액이중산가가 1.0 이상으로 도달하였으나, 18일 이후에는 control과 ToCo 보다 낮은 공액이중산가를 나타내어 항산화 효과가 있음을

보여주었다.

채종유에서 control의 공액이중산가는 저장 초기에 0.29에서 점차 증가하여 저장 15일에는 1.05에 도달하였으며, ToCo를 첨가한 경우 저장 15일에 공액이중산가는 0.96이고, BHT를 첨가한 경우 0.88에 도달하였다. 그러나 TBHQ를 첨가하였을 때의 공액이중산가는 저장 30일에도 0.94에 불과하여 가장 높은 항산화 효과를 나타내었다.

EAEEx를 0.02, 0.05, 0.1% 첨가한 경우 저장 15일에 공액이중산가가 1.00, 0.80, 0.93으로 TBHQ, ToCo보다 낮고 BHT와는 유사한 공액이중산가를 나타내었다. ChEx를 0.02% 첨가시 공액이중산가는 15일 후에 0.93으로 가장 높은 값을 나타냈으며, 0.96의 공액이중산가를 나타낸 ToCo 보다 높은 항산화효과를 보여주었다.

EtEx 0.02, 0.05, 0.1%를 첨가한 공액이중산가는 저장 15일째 각 1.08, 1.07, 1.04로 첨가량에 따른 차이는 거의 없었으며, 18일 이후에는 control과 ToCo보다 낮은 공액이중산가를 나타내어 항산화 효과가 있음을 보여 주었고, WaEx의 경우에도 저장 15일에 공액이중산가는 1.0 이상으로 도달하였으나, 18일 이후에는 control과 ToCo 보다 낮은 공액이중산가를 나타내어 EtEx와 유사한 경향을 볼 수 있다.

이러한 결과에서 옥배유와 채종유의 공액이중산가에 대한 감귤과피의 각 용매별 추출물의 항산화 효과는 과산화물가와 비슷한 경향을 나타내어 추출물 중 EAEEx와 ChEx는 다른 추출물 보다 높은 항산화효과를 보였다. 이들의 효과는 TBHQ보다는 낮았으나 BHT, ToCo와 비교하였을 때 거의 유사하거나 좀 더 높은 항산화효과를 나타내었으며, 대체적으로 추출물의 첨가 농도가 증가함에 따라 항산화 효과도 증가함을 볼 수 있었다.

Table 10. conjugated dienoic acid values(%) of corn germ oils containing various concentrations of each citrus peel extract and other known antioxidants being stored at 60±2°C for 30 days

Samples	Stored period(days)										
	0	3	6	9	12	15	18	21	24	27	30
control	0.26	0.42	0.99	1.04	1.28	1.54	1.80	2.40	2.54	3.02	3.87
TBHQ	0.26	0.26	0.27	0.27	0.26	0.28	0.29	0.30	0.36	0.42	1.53
BHT	0.24	0.29	0.43	0.68	0.96	1.25	1.46	1.54	2.01	2.37	3.21
ToCo	0.24	0.39	0.58	0.81	1.01	1.29	1.83	2.82	3.07	4.89	5.01
EAEEx 1	0.23	0.42	0.68	1.01	1.24	1.54	1.74	2.35	2.31	2.73	3.56
2	0.22	0.39	0.69	0.90	1.23	1.42	1.72	2.24	1.72	2.19	3.60
3	0.24	0.33	0.63	0.59	1.07	1.21	1.48	1.74	1.71	2.07	3.02
ChEx 1	0.26	0.36	0.58	0.90	1.18	1.53	1.78	2.31	2.05	2.37	3.83
2	0.20	0.27	0.43	0.86	1.12	1.41	1.58	2.20	1.65	2.65	3.34
3	0.26	0.26	0.54	0.73	1.08	1.23	1.55	1.87	2.01	2.15	3.16
EtEx 1	0.26	0.35	0.65	0.92	1.14	1.48	1.80	2.16	2.49	2.85	3.80
2	0.26	0.27	0.57	0.89	1.15	1.45	1.76	2.06	2.49	2.82	3.76
3	0.23	0.30	0.60	0.85	1.13	1.44	1.67	1.90	2.53	2.73	3.34
WaEx 1	0.23	0.40	0.90	1.00	1.27	1.53	1.80	2.34	2.73	2.99	3.87
2	0.24	0.29	0.68	0.85	1.17	1.49	1.77	2.22	2.41	3.02	3.84
3	0.24	0.25	0.61	0.78	1.12	1.49	1.57	1.85	2.36	2.85	3.35

-control : control

-TBHQ : TBHQ 0.02%

-BHT : BHT 0.02%

-ToCo : α-Tocopherol 0.02%

-EtAc : ethyl acetate extract

-CHCl₃ : chloroform extract

-EtOH : 70% ethanol extract

-WaEx : water extract

1 : 0.02% adding of extract

2 : 0.05% adding of extract

3 : 0.1% adding of extract

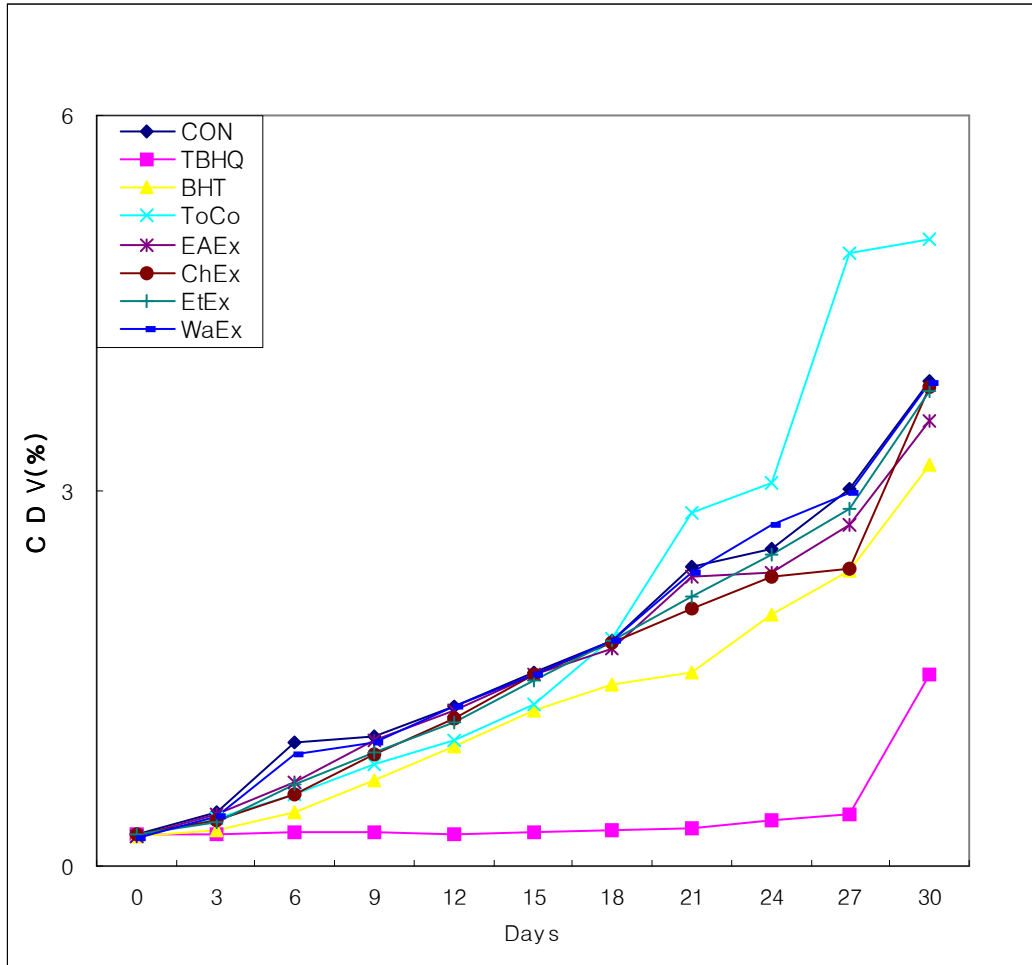


Fig. 11. Changes of conjugated dienoic acid values of the corn germ oils containing 0.02% of each extract and other known antioxidants being stored at $60\pm 2^{\circ}\text{C}$ for 30 days

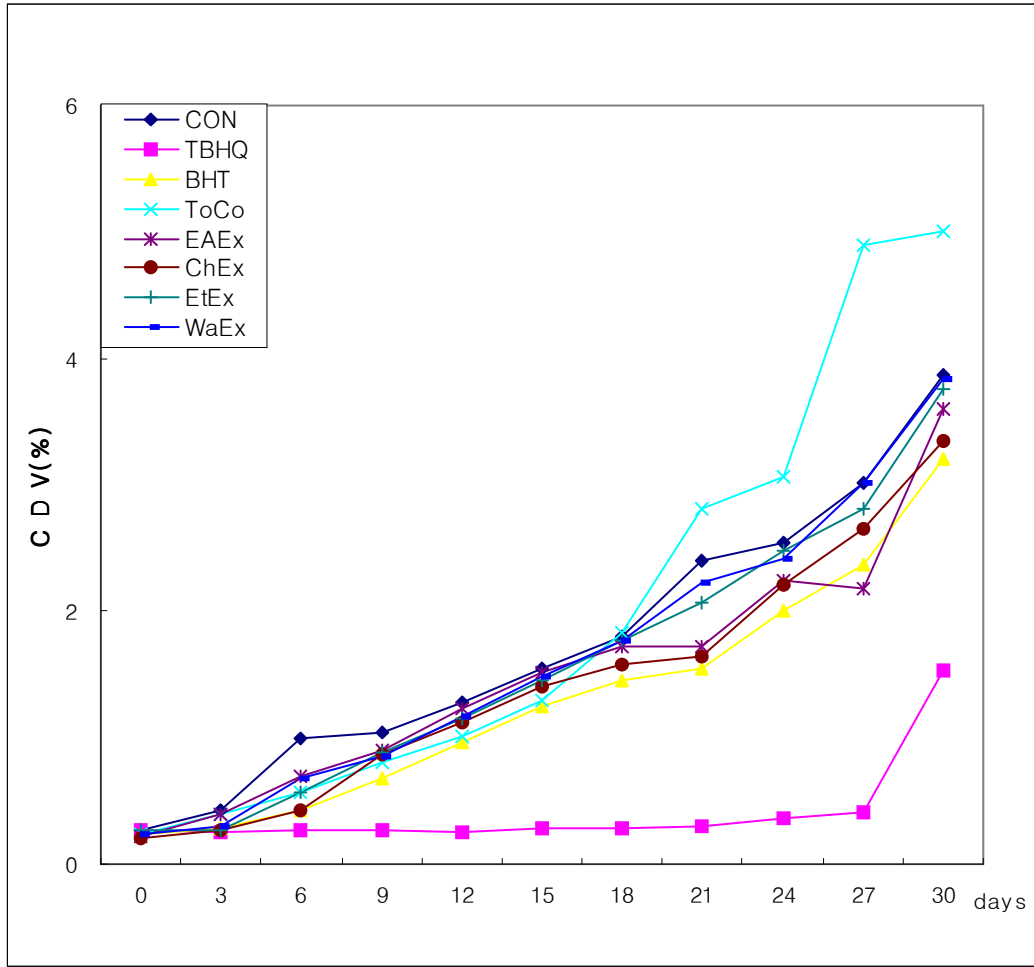


Fig. 12. Changes of conjugated dienoic acid values of the corn germ oils containing 0.05% of each extract and other known antioxidants being stored at $60\pm 2^{\circ}\text{C}$ for 30 days

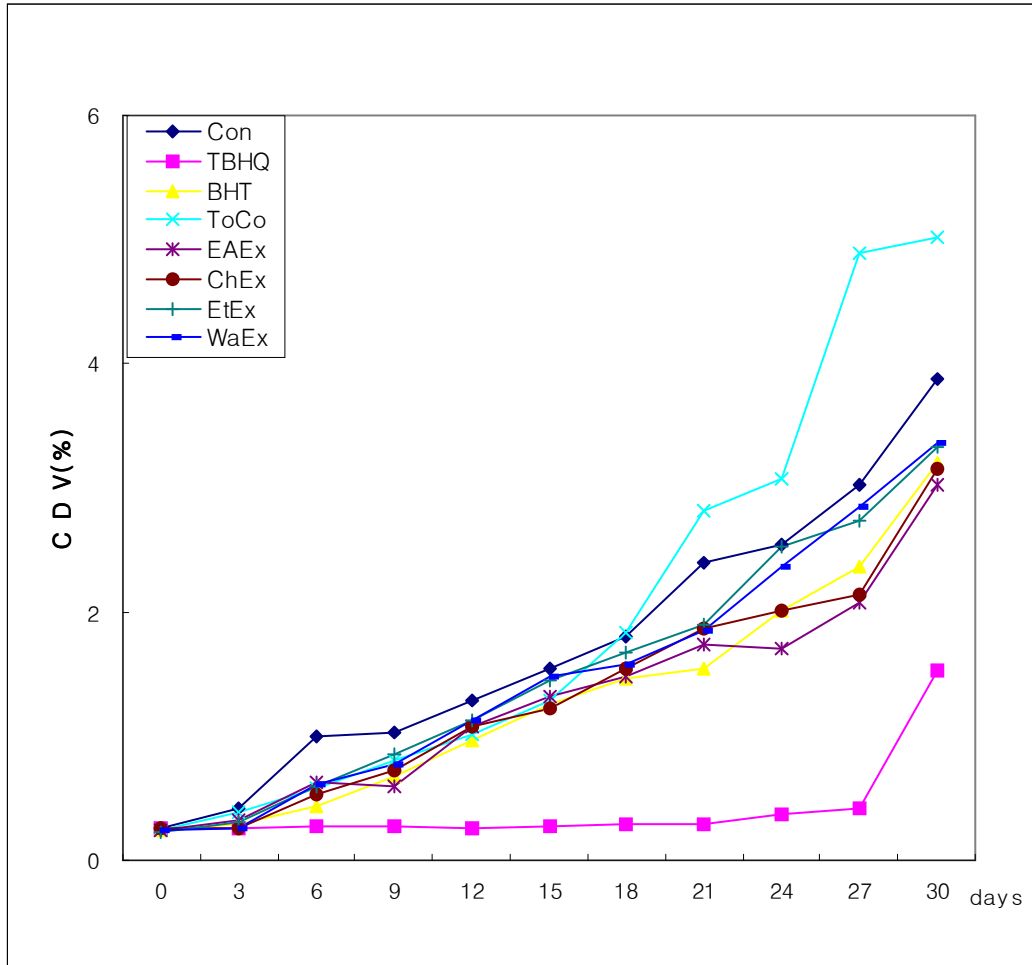


Fig. 13. Changes of conjugated dienoic acid values of the corn germ oils containing 0.1% of each extract and other known antioxidants being stored at $60\pm 2^\circ\text{C}$ for 30 days

Table 11. conjugated dienoic acid values(%) of canola oils containing various concentrations of each citrus peel extract and other known antioxidants being stored at 60±2°C for 30 days

Samples	Stored period(days)										
	0	3	6	9	12	15	18	21	24	27	30
control	0.29	0.56	0.57	0.69	0.83	1.05	1.80	1.96	3.18	3.69	3.85
TBHQ	0.33	0.31	0.31	0.32	0.31	0.32	0.29	0.53	0.33	0.65	0.94
BHT	0.30	0.43	0.43	0.59	0.67	0.88	1.46	1.61	2.01	2.44	2.43
ToCo	0.30	0.38	0.52	0.67	0.76	0.96	1.93	2.04	3.51	4.04	4.86
EAEEx 1	0.28	0.52	0.33	0.69	0.80	1.00	1.67	1.86	3.16	3.65	2.84
2	0.30	0.37	0.46	0.68	0.78	0.80	1.64	1.38	3.13	3.57	2.72
3	0.30	0.36	0.52	0.65	0.79	0.93	1.51	1.35	2.40	3.47	2.53
ChEx 1	0.30	0.38	0.51	0.69	0.82	0.93	1.80	1.54	3.18	3.65	2.69
2	0.30	0.34	0.50	0.69	0.81	0.97	1.82	1.50	2.93	3.63	2.54
3	0.31	0.32	0.48	0.48	0.79	0.97	1.55	1.31	2.55	3.40	2.69
EtEx 1	0.30	0.38	0.57	0.51	0.83	1.08	1.76	1.95	2.91	3.47	2.70
2	0.30	0.37	0.51	0.69	0.83	1.07	1.80	1.93	2.87	3.55	2.90
3	0.29	0.34	0.48	0.67	0.81	1.04	1.77	1.68	2.82	3.44	2.65
WaEx 1	0.30	0.38	0.51	0.69	0.83	1.34	1.84	1.99	3.14	3.68	2.59
2	0.30	0.36	0.55	0.50	0.83	1.31	1.78	1.97	3.04	3.53	2.96
3	0.29	0.36	0.50	0.50	0.82	1.00	1.77	1.76	2.64	3.44	2.78

-control : control

-TBHQ : TBHQ 0.02%

-BHT : BHT 0.02%

-ToCo : α-Tocopherol 0.02%

-EtAc : ethyl acetate extract

-CHCl₃ : chloroform extract

-EtOH : 70% ethanol extract

-WaEx : water extract

1 : 0.02% adding of extract

2 : 0.05% adding of extract

3 : 0.1% adding of extract

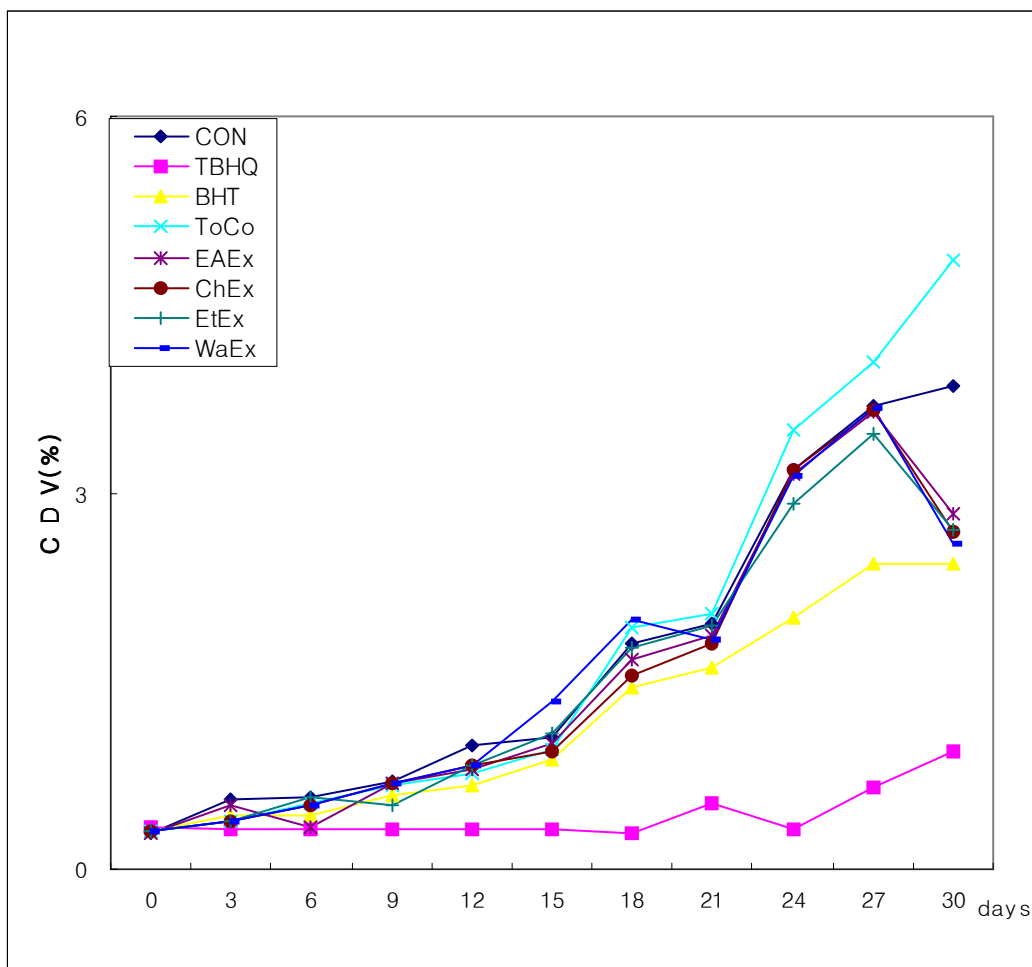


Fig. 14. Changes of conjugated dienoic acid values of the canola oils containing 0.02% of each extract and other known antioxidants being stored at $60\pm 2^\circ\text{C}$ for 30 days

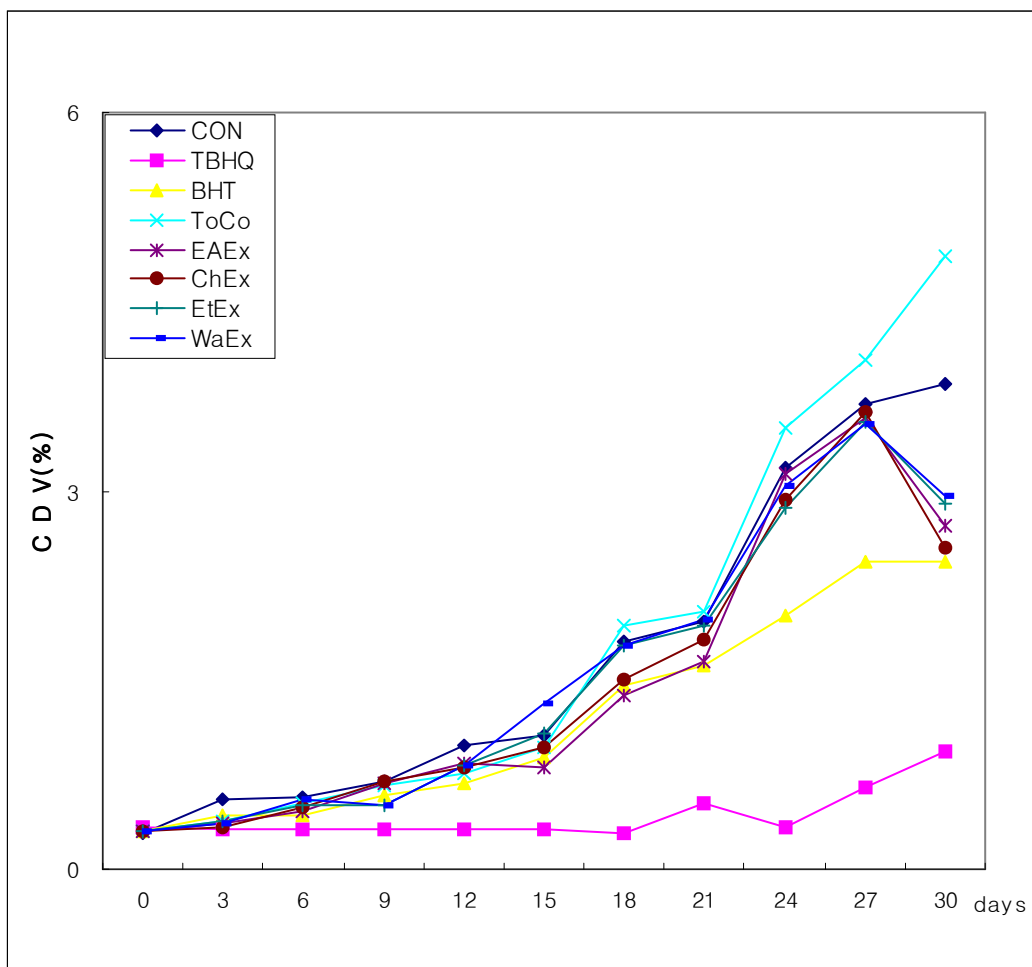


Fig. 15. Changes of conjugated dienoic acid values of the canola oils containing 0.05% of each extract and other known antioxidants being stored at $60\pm 2^\circ\text{C}$ for 30 days

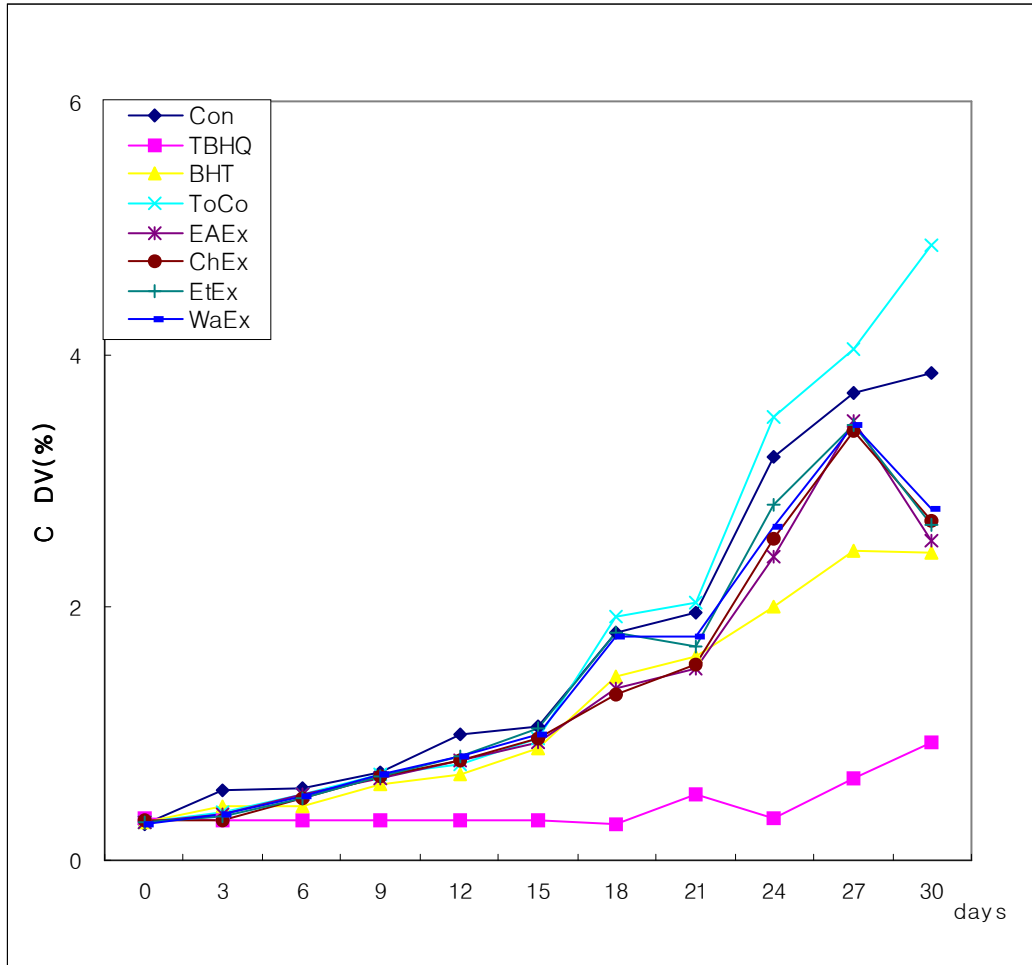


Fig. 16. Changes of conjugated dienoic acid values of the canola oils containing 0.1% of each extract and other known antioxidants being stored at $60\pm 2^{\circ}\text{C}$ for 30 days

7, 가열산화시 감귤과피 추출물의 항산화 효과

감귤과피 추출물의 옥배유와 채종유의 가열산화시 유지에 대한 항산화 효과를 측정하기 위하여 각 용매별 추출물을 0.05%의 농도로 기질유지에 첨가하고, $180\pm 2^{\circ}\text{C}$ 에서 24시간 가열하면서 측정한 산가(AV)와 요오드가(IV)를 측정한 결과는 Table 12, 13 및 Fig. 17, 18에서 보는 것과 같았다.

1) 산가의 변화

감귤과피의 각 용매별 추출물을 0.05%의 농도로 옥배유에 첨가하고, $180\pm 2^{\circ}\text{C}$ 에서 24시간 가열하면서 측정한 산가(AV)의 변화는 Table 12, 13 및 Fig. 17, 18에서 보는 것과 같이 control은 가열 전에 산가가 0.07이었으나 6시간 후 0.49로 점차 증가하여 가열 24시간 후에는 0.78로 증가하였다. ToCo와 TBHQ를 첨가한 경우 6시간 후 산가는 각각 0.27, 0.33이며, 가열 24시간 후에는 0.52와 0.42였다. BHT는 가열 6시간 후 0.33이며, 가열 24시간 이후의 산가는 0.57를 나타내었다. BHT는 ToCo와 TBHQ보다 오히려 높은 산가를 나타냈으며, TBHQ는 ToCo와 유사하거나 보다 높은 항산화 효과를 나타내었다. 이는 Min(77) 등이 TBHQ가 BHT나 BHA와는 달리 고온 가열시 비교적 안정한 항산화 작용이 우수하다는 것을 보고한 결과와 유사한 경향이었다.

EAEx 첨가시 산가는 가열 전 0.07이었던 것이 가열 6시간 후 0.33이었으며, 가열 24시간 후에는 0.52로 증가하였는데, 가열초기에는 TBHQ와 유사한 항산화 효과를 나타냈었으며, 가열 3시간 이후에는 control 보다 약 1.5배의 항산화 효과를 보였고, BHT 첨가시 보다 높은 항산화 효과를 나타내었고, ToCo과는 유사한 항산화 효과를 나타내었다.

ChEx를 첨가한 경우 산가는 가열 전 0.05이었던 것이 가열 6시간 후 0.33이었으며, 가열 24시간 후에는 0.63로 증가하였다. BHT 첨가시 보다 높은 항산화 효과를 나타냈고, ToCo과 TBHQ와는 유사한 항산화 효과를 나타내었다.

한편, EtEx과 WaEx를 첨가한 경우 가열 초 산가는 각각 0.07, 0.05에서 가열 3시간 후 0.21, 0.24이었으며 가열 12시간 이후에는 0.47, 0.52로 나타나 control 보다는 높고, BHT와는 유사한 항산화 효과를 나타내었다.

채종유의 경우 control은 가열 전에 산가가 0.05이었으나 가열 6시간 이후에는 0.09로 점차 증가하여 가열 24시간 후에는 0.27이며, ToCo와 TBHQ의 경우 가열 6시간 후 0.07, 0.08, 가열 24시간 후에는 0.20와 0.21였다. 한편, BHT의 산가는 가열 6시간 후 0.09이며, 가열 24시간 이후의 산가는 0.27를 나타내었다. BHT는 ToCo와 TBHQ보다 오히려 높은 산가를 나타냈으며, TBHQ는 ToCo와 유사하거나 보다 높은 항산화 효과를 나타내었다. 이는 이(78)등이 보고한 고온 가열 처리 조건에서의 BHA 및 BHT의 항산화 효과는 쉽게 열분해되거나 휘발되어 가열 산화시 효과적으로 산화를 억제하지 못한다고 보고한 결과와 일치하는 것으로 나타났다.

EAEEx과 ChEx를 첨가시 산가는 가열 전 두 추출물 모두 0.05였던 것이, 가열 3시간 후 0.07이었으며, 가열 24시간 후에는 각각 0.20, 0.19로 증가하였는데, 이 두 추출물은 유사한 항산화 효과를 나타내었으며, TBHQ, ToCo, BHT보다 높은 항산화 효과를 보였다.

한편, EtEx과 WaEx를 첨가한 경우 가열 초 산가는 두 추출물 모두 0.05에서 가열 3시간 후 0.07이었으며, 24시간 가열 후에는 각각 0.21, 0.24로 control보다는 높고, BHT와는 유사한 항산화 효과를 나타내었다.

이와 같이 가열시 산가의 변화에서 살펴 본 이들 추출물의 0.05% 첨가시 항산화 효과의 크기는 유지에 상관없이 EAEEx과 ChEx를 첨가시 BHT와 TBHQ

와는 유사한 항산화 효과를 나타내었으며, ToCo보다는 낮은 항산화 효과를 나타내었다. 여기에서 추출물과 기존의 항산화제의 첨가 농도가 다르긴 하였으나, 대체적으로 자동산화시에는 EAEx와 ChEx, ToCo의 가열산화에 대한 항산화력은 TBHQ와 유사하며, BHT 보다 높은 것으로 나타났다.

Table 12. Acid values of the corn germ oils containing 0.05% extracts of each citrus peel and other known antioxidants heated at 180±2°C for 24 hours

Samples	Heating Time(hrs)									
	0	0.5	1	1.5	2	3	6	12	18	24
control	0.07	0.11	0.12	0.20	0.27	0.30	0.49	0.53	0.73	0.78
TBHQ	0.05	0.10	0.11	0.13	0.14	0.14	0.33	0.33	0.33	0.46
BHT	0.07	0.10	0.12	0.13	0.14	0.24	0.33	0.46	0.46	0.57
ToCo	0.05	0.08	0.11	0.12	0.13	0.20	0.27	0.39	0.58	0.52
EAEx 2	0.07	0.08	0.09	0.11	0.12	0.15	0.33	0.36	0.47	0.52
ChEx 2	0.05	0.09	0.09	0.12	0.12	0.15	0.33	0.36	0.53	0.63
EtEx 2	0.07	0.12	0.12	0.13	0.14	0.21	0.43	0.47	0.63	0.71
WaEx 2	0.05	0.11	0.11	0.14	0.15	0.24	0.40	0.52	0.52	0.66

-control : control

-TBHQ : TBHQ 0.02%

-BHT : BHT 0.02%

-ToCo : α -Tocopherol 0.02%

-EtAc 2 : ethyl acetate extract 0.05%

-CHCl₃ 2 : chloroform extract 0.05%

-EtOH 2 : 70% ethanol extract 0.05%

-WaEx 2 : water extract 0.05%

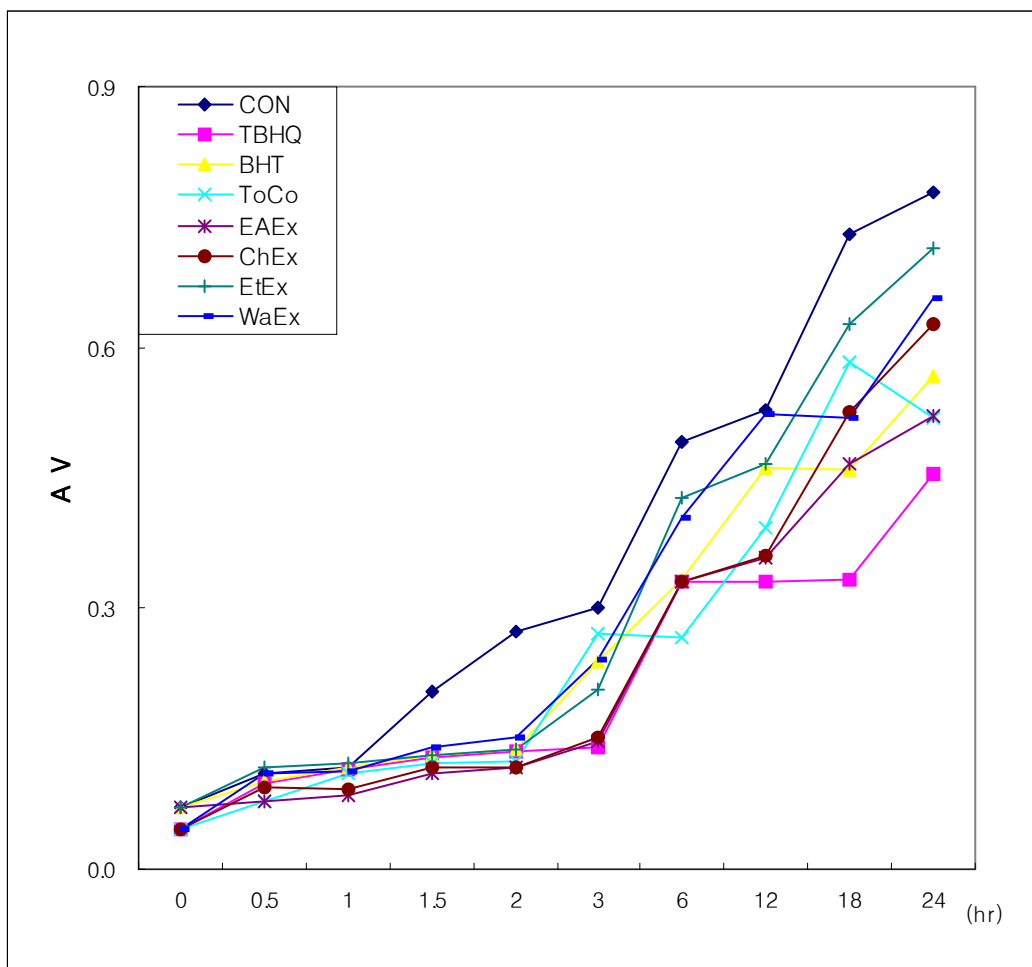


Fig. 17. Changes of Acid values of the corn germ oils containing 0.05% extracts of the citrus peel and other known antioxidants heated at $180\pm 2^{\circ}\text{C}$ for 24 hours

Table 13. Acid values of the canola oils containing 0.05% extracts of the citrus peel and other known antioxidants heated at 180±2°C for 24 hours

Samples	Heating Time(hrs)									
	0	0.5	1	1.5	2	3	6	12	18	24
control	0.05	0.06	0.07	0.08	0.08	0.08	0.09	0.09	0.21	0.27
TBHQ	0.05	0.06	0.06	0.07	0.06	0.07	0.08	0.08	0.14	0.21
BHT	0.05	0.06	0.06	0.06	0.07	0.07	0.09	0.09	0.21	0.27
ToCo	0.05	0.05	0.05	0.06	0.06	0.07	0.07	0.09	0.14	0.20
EAE _x 2	0.05	0.05	0.05	0.06	0.06	0.07	0.07	0.08	0.13	0.20
ChEx 2	0.05	0.05	0.05	0.06	0.06	0.07	0.07	0.08	0.13	0.19
EtEx 2	0.05	0.05	0.06	0.06	0.06	0.07	0.07	0.09	0.14	0.21
WaEx 2	0.05	0.05	0.06	0.07	0.07	0.07	0.08	0.09	0.15	0.24

-control : control

-TBHQ : TBHQ 0.02%

-BHT : BHT 0.02%

-ToCo : α-Tocopherol 0.02%

-EtAc 2 : ethyl acetate extract 0.05%

-CHCl₃ 2 : chloroform extract 0.05%

-EtOH 2 : 70% ethanol extract 0.05%

-WaEx 2 : water extract 0.05%

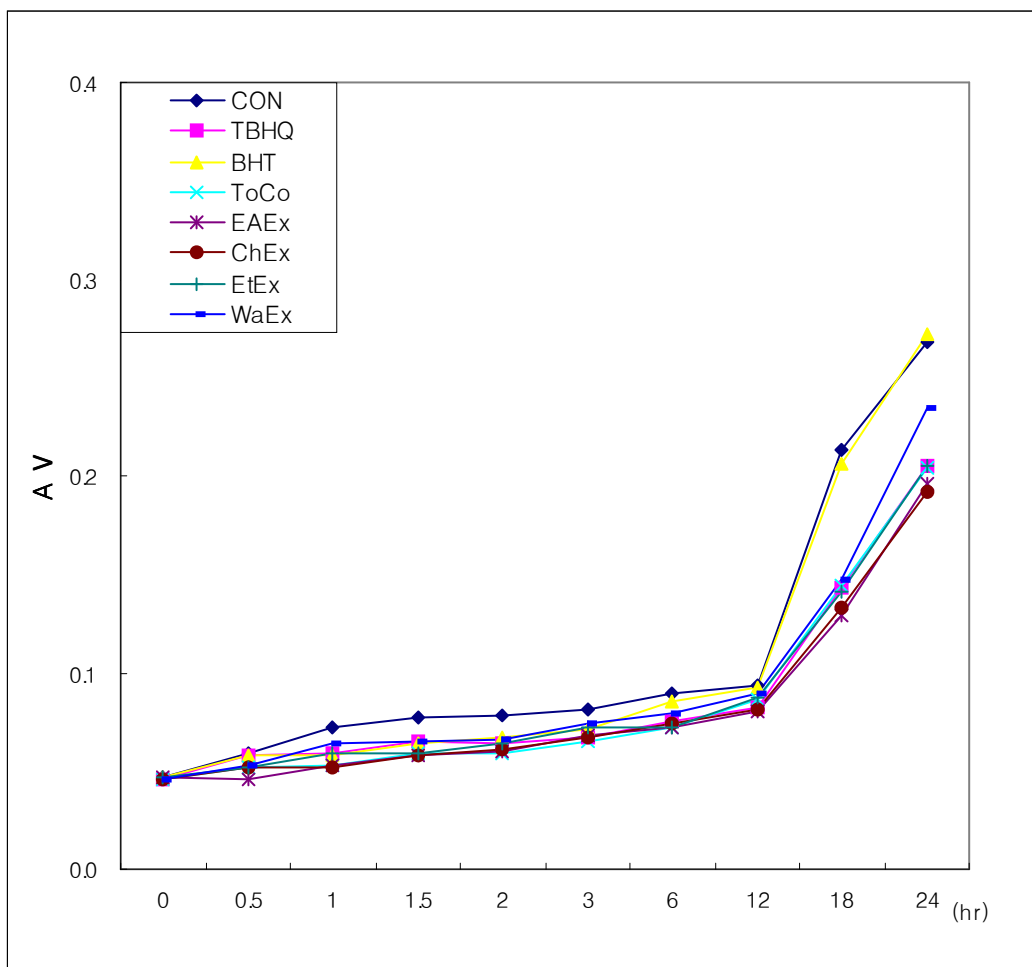


Fig. 18. Changes of Acid values of the canola oils containing 0.05% extracts of the citrus peel and other known antioxidants heated at $180\pm 2^\circ\text{C}$ for 24 hours

2) 요오드가의 변화

감귤과피의 각 용매별 추출물을 0.05%의 농도로 옥배유와 채종유에 첨가하고 180±2℃에서 24시간 가열하면서 측정된 요오드가(IV)의 변화는 Table 14, 15 및 Fig. 19, 20과 같았다.

옥배유는 Table 14에서 보는 바와 같이 초기 요오드가가 119.29에서 가열 6시간 후에는 108.98로 감소하여 24시간 후 105.36으로 나타났다. ToCo의 경우는 가열 6시간 후 108.38, 24시간 후 105.31로 나타나 control과 유사한 요오드가를 보였다. TBHQ와 BHT 첨가시 요오드가는 가열 6시간 후 109.54, 110.37로 감소하여 가열 24시간 후 108.08, 107.98로 서로 유사한 항산화 효과를 나타내었으며, 가열산화시 산가와 비슷한 경향을 나타내어 가열시에는 월등히 높은 항산화 효과를 나타내지 않았다.

EAEEx과 ChEx의 가열 3시간 후 요오드가는 각각 111.49, 113.10이고, 가열 6시간 후에는 111.82, 110.91로 감소하여 가열 24시간 후 108.22, 107.26으로 나타나 TBHQ, BHT, ToCo보다 월등히 높은 항산화 효과를 나타내었으며, EAEEx과 ChEx은 유사한 항산화 효과를 나타내었고, EAEEx는 추출물 중에 가장 높은 항산화 효과를 나타내었다.

EtEx과 WaEx를 첨가한 경우 가열 3시간 후 요오드가는 각각 110.77, 113.48이고, 가열 6시간 후에는 109.24, 107.89으로 감소하여 가열 24시간 후 107.20, 106.78로 TBHQ, BHT, ToCo와 유사한 항산화 효과를 나타내었다.

한편 채종유의 경우 control의 가열 3시간 후 요오드가는 119.81이고, 가열 6시간 후에는 117.05으로 감소하여 가열 24시간 후 114.87로 나타났다. ToCo은 가열 3시간 후 요오드가는 119.69이고 가열 6시간 후에는 117.65로 감소하여 가열 24시간 후 104.46으로 control 보다 더 낮은 요오드가를 보였다. 또한

TBHQ와 BHT의 가열 3시간 후 요오드가는 각각 120.49, 119.95이고, 가열 6시간 후에는 119.36, 119.00으로 감소하여 가열 24시간 후 115.67, 116.07을 나타내어 유사한 항산화 효과를 나타내었다.

EAEx과 ChEx의 가열 3시간 후 요오드가는 각각 120.85, 118.94이고, 가열 6시간 후에는 119.74, 117.66로 감소하여 가열 24시간 후 116.01, 116.38로 나타나 TBHQ, BHT, ToCo과 유사한 항산화 효과를 나타내었으며, EAEx는 추출물 중 가장 높은 항산화 효과를 나타내었다.

EtEx과 WaEx를 첨가한 경우 가열 3시간 후 요오드가는 각각 117.95, 117.66이고, 가열 6시간 후에는 116.89, 116.77로 감소하여 가열 24시간 후 110.47, 112.93으로 control보다는 높고, ToCo과는 유사한 항산화 효과를 나타내었다.

이상의 결과 감귤 과피의 각 용매별 추출물의 가열산화에 대한 항산화 효과는 전반적으로 모든 추출물에서 안정한 항산화 효과를 나타내었으며, 그 중 EAEx와 ChEx의 항산화 효과가 가장 높게 나타났다. 가열산화시 유지에 상관없이 EAEx와 ChEx은 BHT, TBHQ와 유사한 항산화 효과를 나타내었으며, ToCo보다는 높은 효과를 보였다.

Table 14. Iodine values of the corn germ oils containing 0.05% extracts of the citrus peel and other known antioxidants heated at 180±2°C for 24 ours

Samples	Heating Time(hrs)									
	0	0.5	1	1.5	2	3	6	12	18	24
control	119.29	118.87	113.80	110.37	110.87	109.48	107.89	107.14	106.43	105.36
TBHQ	122.22	122.97	121.07	119.46	114.18	112.15	109.54	108.33	108.83	108.08
BHT	125.59	120.67	116.29	116.16	114.36	111.31	110.37	108.36	108.11	107.98
ToCo	122.17	120.14	117.02	118.26	116.53	109.60	108.38	107.17	106.07	105.31
EAEEx 2	124.89	122.55	121.33	120.80	116.91	111.49	111.82	110.06	109.51	108.22
ChEx 2	125.95	123.25	119.10	118.11	114.77	113.10	110.91	110.34	109.16	107.26
EtEx 2	124.06	121.46	116.99	116.57	113.06	110.77	109.24	109.79	108.31	107.20
WaEx 2	122.07	120.59	116.74	115.87	113.74	113.48	108.98	109.06	108.64	106.78

-control : control

-TBHQ : TBHQ 0.02%

-BHT : BHT 0.02%

-ToCo : α -Tocopherol 0.02%

-EtAc 2 : ethyl acetate extract 0.05%

-CHCl₃ 2 : chloroform extract 0.05%

-EtOH 2 : 70% ethanol extract 0.05%

-WaEx 2 : water extract 0.05%

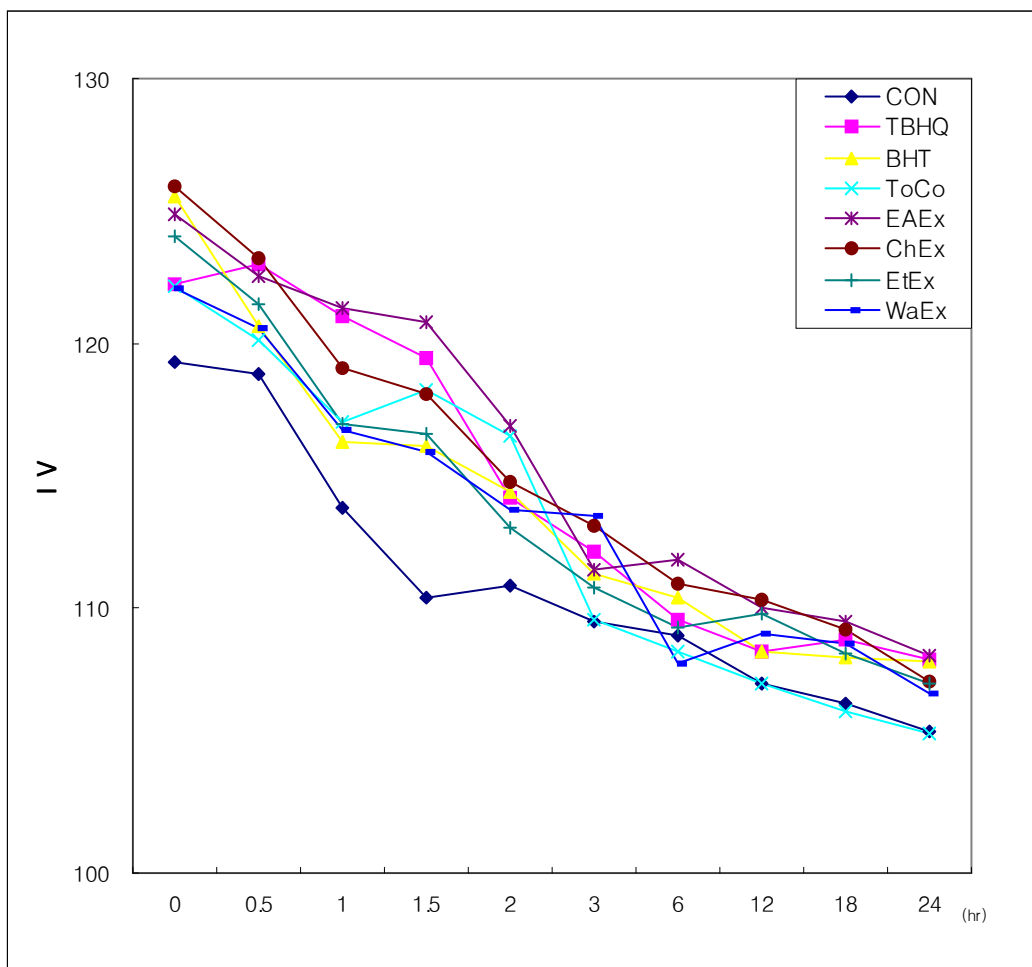


Fig. 19. Changes of Iodine values of the corn germ oil containing 0.05% extracts of the citrus peel and other known antioxidants heated at $180\pm 2^{\circ}\text{C}$ for 24 hours

Table 15. Iodine values of the canola oils containing 0.05% extracts of the citrus peel and other known antioxidants heated at 180±2°C for 24 hours

Samples	Heating Time(hrs)									
	0	0.5	1	1.5	2	3	6	12	18	24
control	120.24	121.22	121.06	120.25	119.48	119.81	117.05	116.50	114.99	114.87
TBHQ	123.91	122.46	121.58	121.20	120.56	120.49	119.36	117.82	116.18	115.67
BHT	121.44	121.26	120.82	120.72	120.46	119.95	119.00	117.70	116.02	116.07
ToCo	123.91	123.55	122.46	122.74	121.08	119.69	117.65	114.44	105.70	104.46
EtAc 2	122.53	122.57	122.77	121.94	121.44	120.85	119.74	118.19	117.60	116.01
CHCl ₃ 2	122.79	122.07	121.25	120.19	119.33	118.94	117.66	117.04	117.87	116.38
EtOH 2	119.93	119.40	118.33	118.02	118.56	117.95	116.89	115.61	114.75	110.47
WaEx 2	120.53	120.68	120.58	119.78	118.20	117.66	116.77	115.45	114.67	112.93

-control : control

-TBHQ : TBHQ 0.02%

-BHT : BHT 0.02%

-ToCo : α-Tocopherol 0.02%

-EtAc 2 : ethyl acetate extract 0.05%

-CHCl₃ 2 : chloroform extract 0.05%

-EtOH 2 : 70% ethanol extract 0.05%

-WaEx 2 : water extract 0.05%

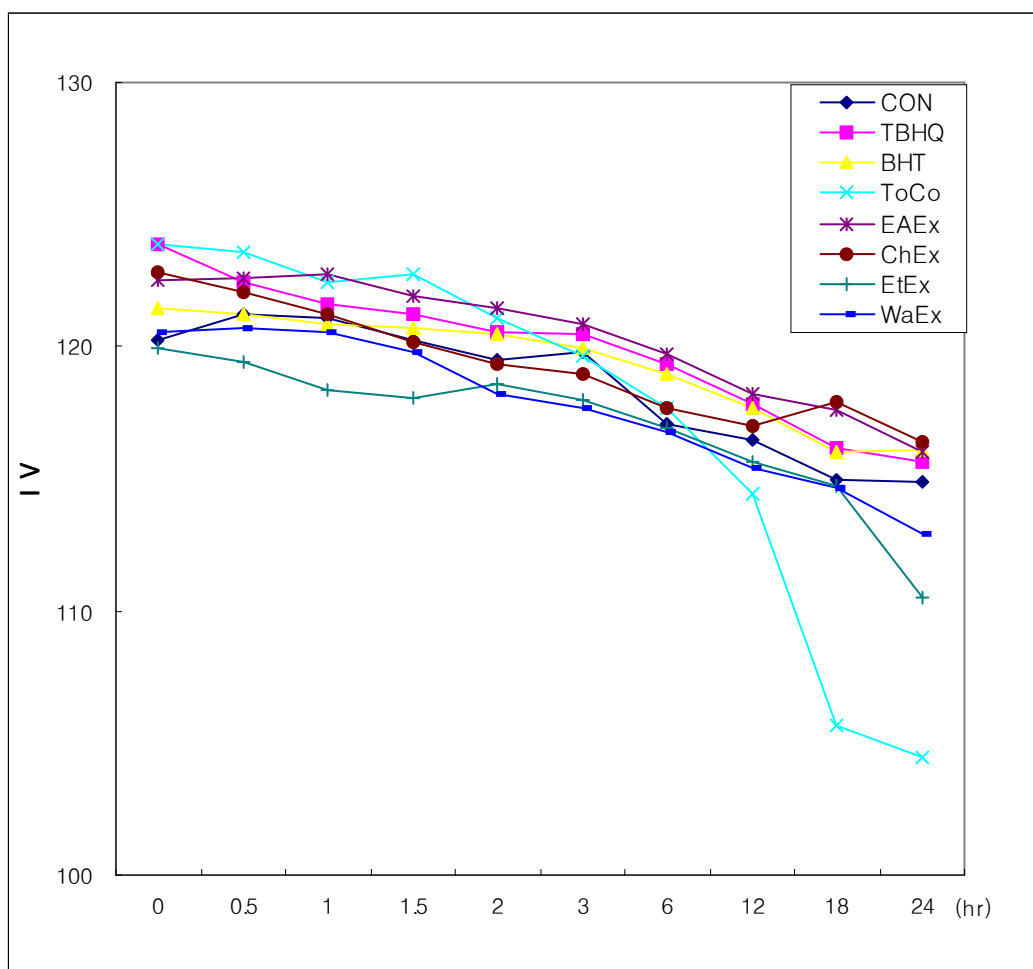
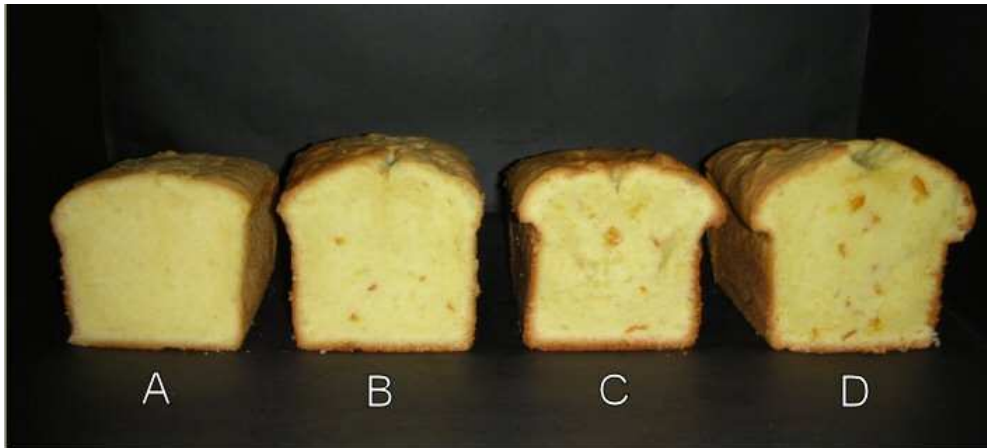


Fig. 20. Changes of Iodine values of the canola oil containing 0.05% extracts of the citrus peel and other known antioxidants heated at $180\pm 2^{\circ}\text{C}$ for 24 hours

8. 감귤과피 첨가 파운드 케이크의 기호성

1) 감귤과피 파운드 케이크의 외관 촬영

파운드케이크 제조시에 감귤과피를 밀가루에 대하여 0, 10, 20, 30%(w/w) 가 하고 제조하여 만든 것의 외관을 사진 촬영한 결과 Fig. 21과 같았다. 사진에서 볼 수 있는 것과 같이 control 보다는 빵의 외형이 더 좋은 것을 관찰할 수 있었다.



A : containing no citrus peel B : containing of 10% citrus peel
C : containing of 20% citrus peel D : containing of 30% citrus peel

Fig. 21. The pictures of poundcake containing various amounts of citrus peel

2) 관능검사에 의한 평가

감귤과피를 첨가한 파운드 케이크에 대한 기호성을 알아보기 위하여 감귤과피를 밀가루에 대하여 0, 10, 20, 30%(w/w)씩 각각 첨가하여 제조하고 9점 척도법을 이용하여 관능검사를 실시한 결과는 Table 15, Fig. 22와 같았다.

색깔은 Table 15에서 보는 것과 같이 감귤과피를 30% 함유한 파운드 케이크가 7.47로 가장 좋은 것으로 평가되었고, 10, 20%는 각각 5.60, 6.27로 유의적인 차이 없이($p < 0.001$) 유사한 값을 나타내었다. 감귤과피를 첨가하지 않은 control은 3.87로 가장 낮은 값을 보였다.

풍미는 감귤과피를 30% 함유한 파운드 케이크가 가장 좋게 평가되었고, 그 다음이 20, 10%로 나타났으며 유의적으로($p < 0.001$) 좋은 결과를 보였다.

맛은 전반적으로 감귤과피 첨가량이 증가할수록 좋은 것으로 나타났으며, 0, 10, 20%는 각각 3.93, 5.00, 5.67을 나타내었고, 30%는 7.53으로 가장 높은 값을 보였다.

조직감은 10, 20, 30% 첨가 파운드 케이크가 각각 5.80, 6.00, 6.60으로 감귤과피 첨가량에 따라 유의적인 차이 없이($p < 0.01$) 유사한 값을 보였지만, 0%는 4.60으로 감귤과피를 첨가하지 않은 것과 첨가한 것 간에 약간의 차이가 있는 것으로 나타났다.

입속촉감은 감귤과피를 30% 함유한 파운드 케이크가 7.07로 가장 좋은 것으로 평가되었고, 10, 20% 첨가 파운드 케이크는 5.67, 5.87로 큰 차이가 없었으며, 감귤과피를 첨가하지 않은 것은 4.27로 가장 낮은 값을 나타내는 것을 볼 수 있었다.

전체적인 기호도는 역시 감귤과피를 30% 함유한 것이 가장 좋게 평가되었고, 10, 20%는 유의적인 차이가 없었으며($p < 0.001$), 감귤과피를 첨가하지 않

은 것이 가장 낮은 값을 보였다.

이와 같은 관능검사 결과에 의하면 파운드 케이크 제조시 첨가되는 감귤과피의 양이 증가할수록 더욱 좋은 맛과 풍미, 조직감과 입안에서의 느낌, 전체적인 품질을 보여 영양, 건강상 좋은 감귤과피의 이용에 긍정적인 효과를 기대할 수 있을 것으로 사료된다.

Table 16. The sensory evaluation of the citrus peel containing poundcake upon adding amount of citrus peel

Items	Adding amount of citrus peel (% w/w, flour)			
	0%	10%	20%	30%
Color**	3.87 ±1.64 ^c	5.60 ±1.45 ^b	6.27 ±1.33 ^b	7.47 ±0.99 ^a
Flavor**	3.53 ±1.55 ^d	4.47 ±1.25 ^c	5.87 ±1.30 ^b	7.47 ±0.92 ^a
Taste**	3.93 ±1.75 ^c	5.00 ±1.65 ^b	5.67 ±1.05 ^b	7.53 ±0.92 ^a
Texture*	4.60 ±1.99 ^b	5.80 ±1.32 ^a	6.00 ±1.56 ^a	6.60 ±1.55 ^a
Mouth feeling***	4.27 ±1.87 ^c	5.67 ±1.59 ^b	5.87 ±1.55 ^b	7.07 ±1.39 ^a
Overall acceptability**	3.93 ±1.67 ^c	5.67 ±1.63 ^b	6.07 ±1.33 ^b	7.53 ±0.83 ^a

* p < 0.01, ** p < 0.001, *** p < 0.002

a-d : same letters indicate no significant difference

Means±S.D.

Sensory score : 1(very bad) to 9(very good)

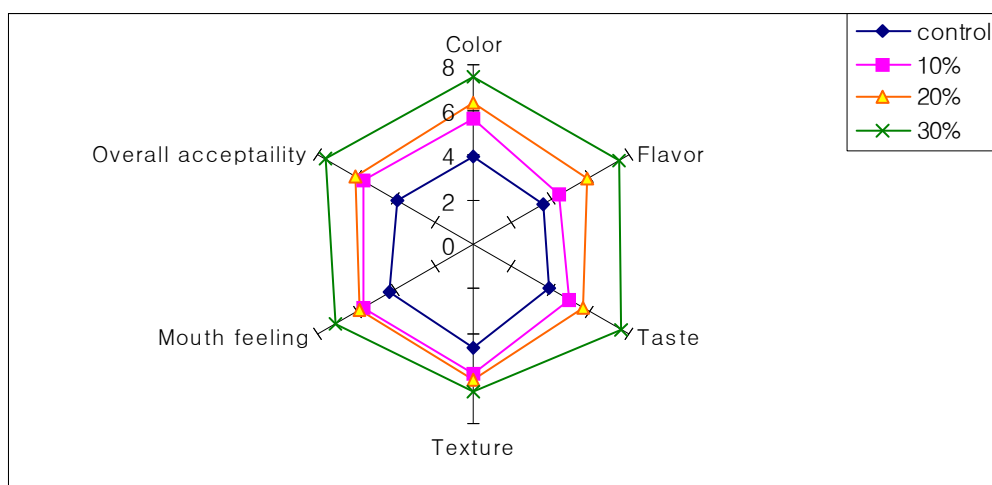


Fig. 22. QDA profile of pound cake substituted with different levels of citrus peel

3) 색도 검사

감귤과피를 0, 10, 20, 30% 첨가하여 제조한 파운드 케이크의 색깔을 색차계로 측정된 결과는 Table 16과 같았다. 이때 a값의 증가는 적색, 감소는 녹색을 나타내며, b값의 증가는 황색을, 감소는 청색의 강도를 나타낸다. 색의 밝기를 나타내는 명도(L)는 Table 16에서와 같이 감귤과피 무첨가군이 가장 높게 나타났고, 감귤과피의 첨가량이 증가함에 따라 점점 명도가 유의적으로 떨어지는 경향을 보였다. 적색도(a)는 30% 감귤과피 첨가 파운드 케이크가 3.97로 가장 높았으며, 감귤과피 첨가량이 증가할수록 적색도가 유의적으로 증가하는 경향을 나타내었다. 또한 황색도(b)는 30% 감귤과피를 함유한 파운드 케이크가 21.54로 가장 높은 수치를 나타냈으며, 10, 20%는 각각 20.41, 20.12로 유사한 경향을 나타내었다.

Table 17. Hunter's L, a, b values in the pound cakes containing various amounts of citrus peel

Item	Adding amount of citrus peel (% , w/w, flour)			
	control	10%	20%	30%
L	76.66±0.36 ^a	74.50±0.27 ^b	73.46±27 ^c	68.24±0.36 ^d
a	3.44±0.03 ^a	3.53±0.1 ^{ab}	3.56±0.02 ^b	3.97±0.01 ^c
b	19.76±0.16 ^a	20.41±0.31 ^b	20.12±0.14 ^{bc}	21.54±0.22 ^c

p < 0.001

a-d : same letters indicate no significant difference

Means±S.D.

4) 경도 검사

감귤과피를 0, 10, 20, 30% 첨가한 파운드 케이크의 경도(hardness)는 Table17, Fig. 23에서 보는 것과 같았다. 경도는 감귤과피 함량이 증가할수록 감소하는 경향을 보였는데, 0, 10, 20, 30% 감귤과피를 함유한 파운드 케이크는 각각 859.72, 840.00, 787.24, 690.97로 30% 함유한 파운드케이크가 가장 낮은 경도를 나타내었다.

Table 18. Hardness of pound cakes added with various amounts of citrus peel

	Adding amount of citrus peel (% , w/w, flour)			
	control	10%	20%	30%
Hardness	859.72±0.71 ^a	840.00±0.72 ^b	787.24±0.45 ^c	690.97±0.26 ^d

p < 0.001

a-d : same letters indicate no significant difference

Means±S.D.

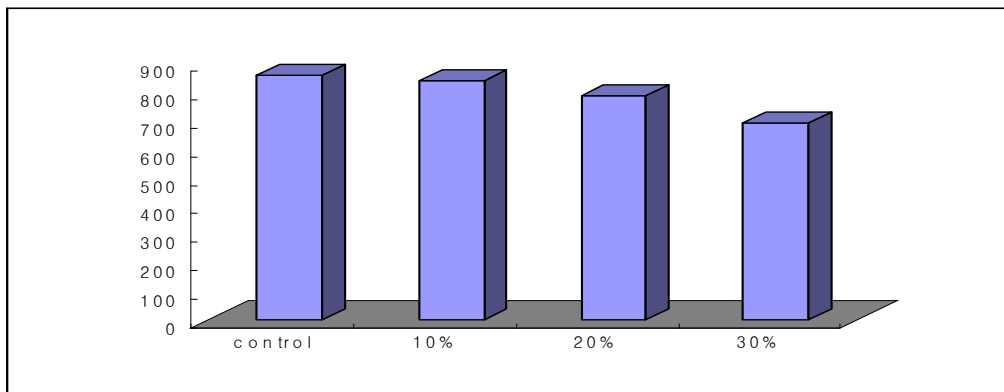


Fig. 23. Hardness of pound cakes added with various amounts of citrus peel

V. 결론

본 연구에서는 감귤과피의 일반성분을 분석하고, 에틸아세테이트(EtAc), 클로로포름(CHCl_3), 70%에탄올(EtOH) 및 물(Water)등을 이용하여 순차적으로 분획하여 각 추출물을 얻었다. 이들 추출물을 기질 유지인 옥배유와 채종유에 0.02, 0.05, 0.1% 농도로 첨가한 후 $60\pm 2^\circ\text{C}$ 에서 30일간 저장하고, 또 $180\pm 2^\circ\text{C}$ 에서 24시간 가열하면서 항산화 효과를 측정하였고, 총 폴리페놀 함량, 전자공여능(Electron donating ability, EDA), 아질산염소거능을 측정하였다. 또한 감귤과피 첨가 파운드 케이크를 제조하여 첨가량에 따른 색도와 경도를 측정하였으며, 그리고 색(color), 맛(taste), 풍미(flavor), 조직감(texture), 입속 촉감(mouth feeling), 전체적인 기호도(overall quality)에 대하여 관능검사를 실시하여 이들의 기호성을 조사한 결과는 다음과 같았다.

1. 본 연구에서 사용한 감귤과피의 일반성분은 생시료와 동결건조시료의 수분함량이 각각 69.4, 5.45%, 조지방이 0.7, 4.1%, 조단백질이 0.2, 0.3%, 조회분이 0.7, 0.8%, 조섬유소가 0.3, 0.5%, 환원당이 0.93, 6.18%였다.

감귤과피의 각 용매별 추출 수율은 70% 에탄올이 44.0%로 가장 높았고, 다음이 물로 30.78%였으며, 에틸아세테이트와 클로로포름은 1.6-1.4%로 낮았다.

2. 동결건조된 감귤과피의 메탄올 추출물이 0.1%일 때 총폴리페놀 함량은 836.8mg%으로 매우 높은 양이었다.

전자공여능(Electron donating ability, EDA)은 감귤과피 메탄올 추출물 0.1, 0.02, 0.01%에서 각각 89.6, 86, 81.3%의 순으로 나타나 농도에 따른 전자공여

능의 차이는 크지 않았다. 한편 감귤과피 메탄올 추출물의 아질산염 소거능은 pH1.2일 때 34.4%, pH7.0인 때 19.5%를 나타내었다. 산성 영역일수록 소거작용이 높았다.

3. 감귤과피 추출물을 첨가한 옥배유와 채종유의 과산화물가는 각각 4.55meq/kg. oil1, 5.19meq/kg. oil1로 TBHQ가 가장 낮았으며, control은 151.54meq/kg. oil1, 125.43meq/kg. oil1로 가장 높은 값을 나타내었다. 과산화물가에 의한 유도기간에 따른 항산화효과 크기는 옥배유의 경우 TBHQ>BHT>ToCo>ChEx>EAEx>EtEx>WaEx>control, 채종유의 경우 TBHQ>ChEx>EAEx>BHT>EtEx>WaEx>ToCo>control 순이었다. 두 유지에서 에틸아세이트 추출물(EAEx)과 클로로포름 추출물(ChEx)은 70% 에탄올 추출물(EtEx)과 물 추출물(WaEx) 보다 항산화 효과가 높았으며, 에틸아세이트 추출물(EAEx)과 클로로포름 추출물(ChEx)은 대체적으로 첨가물 농도가 증가함에 따라 항산화 효과가 증가하는 경향을 나타내었지만 70% 에탄올(EtEx)과 물 추출물(WaEx)은 첨가 농도 증가에 따른 항산화 효과 차이를 보이지 않았다.

공액이중산가는 옥배유의 경우 TBHQ와 control은 각각 0.28, 1.80, 채종유에서는 각각 0.32, 1.05를 나타내었다. 감귤과피의 각 용매별 추출물의 항산화 효과는 과산화물과와 비슷한 경향을 나타내어 추출물 중 에틸아세테이트 추출물(EAEx)과 클로로포름 추출물(ChEx)은 다른 추출물 보다 높은 항산화효과를 보였다. 이들의 효과는 TBHQ보다는 낮았으나 BHT, ToCo와 비교하였을 때 거의 유사하거나 좀 더 높은 항산화효과를 나타내었으며, 대체적으로 추출물의 첨가 농도가 증가함에 따라 항산화 효과도 증가함을 볼 수 있었다.

4. 감귤과피의 각종 추출물을 0.05%의 농도로 옥배유와 채종유에 첨가하여 $180\pm 2^{\circ}\text{C}$ 에서 24시간 가열하는 동안 산가(AV)와 요오드가(IV)를 측정된 항산화 작용에서 TBHQ와 BHT는 자동산화시와는 달리 항산화 효과가 다소 낮은 것에 비해 전반적으로 모든 추출물들은 안정한 항산화 효과를 나타내었으며, 에틸아세테이트 추출물(EAEx)과 클로로포름 추출물(ChEx)의 가열산화에 대한 항산화력은 TBHQ와 유사하며 BHT 보다 높은 것으로 나타났다.

5. 감귤과피 첨가 파운드 케이크의 색(color), 맛(taste), 풍미(flavor), 조직감(texture), 입속 촉감(mouth feeling), 전체적인 기호도(overall quality)에 대한 관능검사 결과 감귤과피의 첨가량에 따른 색, 풍미, 전체적인 기호도($p < 0.001$), 조직감($p < 0.01$), 입속 촉감에서 ($p < 0.002$) 감귤과피 30%를 첨가한 파운드 케이크가 가장 높은 선호도를 보였다. 따라서 감귤과피를 30% 첨가하는 것이 영양적인 면에서 우수할 뿐만 아니라 전체적 선호도를 만족시킬 것으로 사료된다.

6. 감귤과피 첨가 파운드 케이크의 색도를 측정된 결과 명도(L)는 무첨가군이 76.66으로 가장 높았고, 감귤과피의 첨가량이 증가됨에 따라 명도가 유의적으로($p < 0.001$) 떨어지는 경향을 보였다. 적색도(a)는 첨가량이 증가할수록 유의적으로($p < 0.001$) 높아지는 경향을 보였으며 감귤과피 10% 첨가한 파운드 케이크와 20% 첨가한 파운드 케이크는 유사한 값을 보였다. 황색도(b) 또한 첨가량이 증가할수록 증가하는 값을 나타냈으며, 적색도와 유사한 값을 나타내었다.

한편, 감귤과피 첨가 파운드 케이크의 경도는 감귤과피 함량이 증가할수록 감소하는 경향을 보였는데, 0, 10, 20, 30% 감귤과피를 함유한 파운드 케이크

는 각각 859.72, 840.00, 787.24, 690.97로 30% 함유한 파운드 케이크의 경도가 가장 낮았다.

이상의 결과에서 감귤과피의 각종 추출물이 옥배유와 채종유에 대해 항산화 효과가 있는 것으로 나타났으며, 특히 에틸아세테이트 추출물(EAEx)과 클로로포름 추출물(ChEx)의 경우 자동산화와 가열산화 모두에서 높은 항산화 효과를 나타내었으며, 첨가량이 증가할수록 항산화 효과도 상승하였다. 또한 감귤과피를 첨가한 파운드 케이크의 관능검사, 색도, 경도 모두 30% 첨가한 파운드 케이크가 가장 기호도가 높은 것으로 나타나 영양, 건강상 좋은 감귤과피의 이용에 긍정적인 효과를 기대할 수 있을 것으로 사료된다.

참고문헌

1. 송연순, 장영숙 : 단체 급식에서 행사용 튀김유의 이화학적 특성변화, 한국 조리 과학회지, 18(3),(2002)
2. 신애자, 김동훈 : 대두유의 가열산화증의 특성변화, 한국식품과학회지, 14(3), 257-264,(1982)
3. Barbara, F.H. : Firms seeking products they can label as natural. Inform I : 1002-1003 ,(1990)
4. Mukai, F.N. and Goldstein, B.D. : Mutagenicity of malonaldehyde, a decomposition product of peroxidized polyunsaturated fatty acids. Science, 191, 868-869(1976)
5. Shamberger, R.J., Andreone, T.L. and Wills, C.E : Antioxidants and cancer. V. Initiating activity of malonaldehyde as a carcinogen. J. Nat'l. Cancer nst., 53, 1771-1775,(1974)
6. Wu, J.W., Lee, M.H. Ho, C.T and Chang, S.S. : Elucidation of the chemical structure of natural antioxidants isolated from rosemary., RAOCS, 59, 339,(1982)
7. 류영미 : 해바라기씨 기름의 산패와 박추출물의 항산화 효과에 관한 연구, 성신여자대학교 석사학위논문,(2000)
8. Farag, R.S., Badei, A.Z.M.A. and Baroty, G.S.A.: Influence of thyme and clove essential oils in cotton seed oil oxidation. JAOCS, 66, 800,(1989)

9. Branen, A.L.: Toxicological and biochemistry of butylated hydroxyanisole and butylated hydroxytoluene. JAOCS, 52, 59,(1975)
10. Farag, R.S., Ali, M.N. and Taka, H.S.: Use of some essential oils as natural preservatives for butter. JAOCS, 68, 188,(1990)
11. Osawa, T. and Namiki, M.: A novel type of antioxidant isolated from leaf was of Eucalyptus leaves. Agric. Biol. Chem., 45, 735,(1981)
12. Cort, W.M.: Antioxidant activity of tocopherols and ascorbyl palmitate and ascorbic acid their mode of action. J.Am. Oil Chem, Soc, 51, 321, (1984)
13. Farag, R.S., Badei, A.Z.M.A., Hewedi, F.M. and El-Ba-rotly, G.S.A.: Antioxidant activity of some spice essential oils on linoleic acid oxidation in aqueous media. JAOCS, 66, 792,(1989)
14. 김현정, 안명수 : Herb류의 용매별 추출물의 항산화 및 항균효과에 관한 연구, 성신여자대학원 석사학위논문,(1999)
15. Ramarathnam, N., Osawa, T., Namiki, M and Kawakishi, S.: Chemicalstudies on novel rice hull antioxidants. 2. Identification of isovitexin, A C-glycosyl flavonoid. J. Agric. Food Chem., 37, 316,(1988)
16. Ramarathnam, N., Osawa, T., Namiki, M and Kawakiski : Chemical studies on novel rice hull antioxidants. 1. Isolation, fractionation, and partial characterization. J. Agric. Food Chem., 36, 732,(1988)

17. 유주현, 조재민, 오두환, 변유량 : Margarine에 대한 고추 과피 추출물의 항산화성에 관한 연구. 산업미생물학회지, 9,21,(1981)
18. 한용봉, 김미라, 한병훈, 한용남 : 잣과 겨자의 항산화 활성성분에 관한 연구. 생약학회지, 18, 41,(1987)
19. 김은정, 안명수 : 생강 추출물의 항산화 효과에 관한 연구. 한국조리과학회지, 9(1), (37-42), (1993)
20. 이진영, 안명수 : 생강추출물의 열처리에 따른 항산화성 변화. 한국조리과학회지, 10(1), (63-70), 1994
21. 박재한, 강규잔, 백상봉, 이윤형, 이규승 : 식용해조류에서 항산화 물질의 분리, 한국식품과학회지, 23(1), 3, (1991)
22. 장은희, 표영희, 안명수 : 오미자 추출물의 항산화 효과, 한국조리과학회지, 12(3), 372,(1996)
23. 맹영선, 박혜경 : 더덕 에탄올 추출물의 항산화 효과, 한국식품과학회지, 23, 311,(1991)
24. 정성욱 : 탈지 미강으로부터 항산화성 물질 추출에 관한 연구, 고려대학교, (1990)
25. 최홍식, 이정수, 윤갑순, 박건영 : 지방의 산화에 대한 양조간장의 항산화의 특성, 한국식품과학회지, 22, 332,(1990)

26. 오안진, 이가순, 손화영, 김성렬 : 칩뿌리의 항산화 성분, 한국식품과학회지, 22(7), 792, (1990)
27. 오안진, 손화영, 강제철, 이가순 : 식용유지에 대한 칩뿌리의 항산화 효과, 한국영양식량학회지, 19, 448,(1990)
28. 이병완, 신동희 : 식품부패 미생물의 증식은 구제하는 천연 항균성 물질의 검색한국 식품과학회지, 23(2), 200-205(1991)
29. 김현구, 김영언, 도정록, 이영철, 이복용 : 국내산 생약 추출물의 항산화 효과 및 세리 활성, 한국식품과학회지, 27(1), (1995)
30. Hirose, T., H. Kawi & Y. Hosegai : On the antioxidative Activities of Crude Drugs, Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi, 25, 691-694, (1978)
31. 김현구, 김영언, 도정록, 이영철, 이복용 : 국내산 생약 추출물의 항산화 효과 및 세리 활성, 한국식품과학회지, 27(1), (1995)
32. 이연재, 신동화, 장영상, 신재익 : 폐오, 어성초, 쇠비름 및 들깨박 에탄올 추출물의 순차용매 분획별 항산화 효과, 한국식품과학회지, 25(6), 683-688,(1993)
33. 서미숙, 안명수 : 황기 추출물의 항산화 효과에 관한 연구, 성신여자대학원 석사학위논문,(2000)
34. 최웅, 신동화, 장영상, 신재익 : 식물성 천연 항산화 물질의 검색으로 항산화력 비교, 한국 식품과학회지, 24(2), 142-148, (1992)

35. 한미남, 안명수 : 포도씨 추출물의 유지에 대한 항산화 및 항균 효과에 관한 연구, 성신여자대학원, 석사학위 논문, (2002)
36. 정석운, 김소영, 박해룡, 이승철 : 감귤과피 추출물의 항산화능에 대한 원적외선 처리 효과, 한국식품영양과학회지 33(9), 1580-1583(2004)
37. Chung. S.K, Kim, S.H, Choi, Y.H, Song, E.Y., and kim, S.H.: Status of citrus fruit production and view of utilization in cheju. Fred Industry and nutrition, 5, 42-52 (2002)
38. Lee, H.Y.. Seog, H.M., Nam, Y.J., and chung, D.H.: physico-chemical properties of korean mandarin(Citrus reticula) orange juice Korean J. Food Sci. Tochnol., 19, 338-345, (1987)
39. Miyake T, Yamamoto K, Tsujihara N, Osawa T, protective effect of lemon flavonoids on oxidative stress in diabetic rats Lipids 32: 689-695 (1998)
40. Jeong, W.S., Park, S.W., Park, S.W., Chung, S.K. : The antioxidative activity of korean citrus unshiu peels. Food Biotechnol, 6, 292-296,(1997)
41. Mouly P.P.M, Arzouyan, C.G. Gaydou, E.M, Estienne, J.M., Bifferentiation of citrus juices by factorial discriminant analysis using liquid chromatograph of flavanone glycosides, J. Agric Food Chem 42 : 70-79 (1994)
42. Rousff, R.L., Martin, S.F., Youtsey co.: Quantitative survey of narirutin naringin hesperidin and neohesperidin in citrus. J Agric Food chem. 35 : 1027-1030,(1987)

43. Chen, Y.T., Zheng, R.L., Jia, Z.L., Ju, Y. : Flavonoides as superoxide scavengers and antioxidants. Free radical boimed 9 :19-21,(1990)
44. Guengerich, E.P., Kim, D.M. : In vitro inhibition of dihydropyridine oxidation and aflatoxin B1 activation in human liver microsomes by naringenin and other flavonoides. Carcinogenesis II, 2275-2279,(1990)
45. Francis, A.R, Shetty, T.K, Bhatta Charya, R.K. : Modulating effect of plant flavonoids on the mutagenicity of N-methyl-N-nitro-N-nitrosoguanidine carcinogenesis 10,1953-1955,(1989)
46. Sohn, J.S., Kim, M.K. : Effect of hesperidin and naringin on antioxidative capacity in the rat. Korean Nutr Soc 31, 687-696,(1998)
47. 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)
48. Braddock, R.J., Crandall, P.G. ; Carbohydrate fiber from orange albedo, J. Food Sci 46, 650-655,(1981)
49. Braddock, R.J.: Utilization of citrus juice vesicle and peel fiber Food Tech 12, 85-87,(1983)
50. 은종방, 정영민, 우건중 : 감귤 과육 및 과대서 식이섬유서 플라보노이드 검색 및 저장, KOREAN, J, Food Sci, TECHNOL, 28(2), 371-377,(1996)

51. Kim, Y.D., Kim, Y.J., Oh, S.W., Kong, Y.J, and Lee, Y.C. : Antimicrobial activity of solvent extracts from citrus sudachi Juice and peel, KOREAN, J, Food Sci, TECHNOL, 31, 1613-1618,(1999)
52. Moresi, M., Clementi, F., Rossi, J., Medici, R. and Vinti, L. : Production of biomass from untreated orange peel by *Fusarium avenaceum*, Appl. Microbiol, Biotechnol., 27, 37-45,(1992)
53. Kamiya, S. and Esaki, S. : Recent advances in the chemistry of the citrus flavonoids. Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi, 18, 38-48,(1971)
54. Son, H.S., Kim, H.S., Kwon, T.B. and Ju, J.S. : Isolation, purification and hypotensive effects of bioflavonoids in *Citrus sinensis*. J, Korean soc, Food Nutr, 21,136-142,(1992)
55. Bok, S.H., Lee, S.H., park, Y.B., Bae, K.H., Son, K.H., Jeong, T.S. and Choi, M.S.: Plasma and hepatic cholesterol and hepatic activities of 3-hydroxy-3-methylglutaryl CoA reductase and acyl CoA : Cholesterol transferase are lower in rat fed Citrus peel extract on a mixture of citrus bioflavonoids, J., Nutr., 129, 1182-1185,(1999)
56. Monfote, M.T., Trovato, A., Kirjavanine, S., Forestieri, A.M., Galati, E.M.L. and Curto, R, B.: Biological effects of hesperidin a citrus flavonoid hypolipidemic activity on experimental hypercholesterolemia in rat. Farmaco., 50, 595-599,(1995)
57. 김지혜, 김미정 : 감귤의 부위별 섭취가 노령화 쥐의 항산화능에 미치는 영향, 한국식생활 문화학회의, 36(6), 559-569, (2003)

58. Ratty, A.K. and Das, N.P. : Effect of flavonoids on nonenzymic lipid peroxidation structure activity relationship, *Biochem, MED, Metabol, Biol*, 39, 69-79,(1988)
59. Isabelle, M, Gerard, L., pascale, C., odies, S, Nicde, P. ,Pierre, B., Pierre, c. and To siame, C.: Antioxidant and iron-chelating activities of the flavonoids catechin, quercetin and diosmetin on iron-loaded rat hepatocyte culture. *Biochem, pharmacol*, 45, 13-19,(1993)
60. Moroney, M.A., Alcaraz, M.J., Forden, R.A., Carey, F. and Hoult, J.R. : Selectivity of neutrophil 5- lipoxygenase and cycle-oxigenase inhibition by an antiinflammatory flavonoid glycoside and relative aglycontrole flavonoids,(1988)
61. 차재영, 김현정, 김성규, 이용재, 조영수 : 감귤류 플라보노이드가 지질 과산화물 함량에 미치는 영향 *Korea., SCI, TECHNOL.* 7(2), 211-217,(2000)
62. Charles, R., Coldwell, Oxygen, Radical Absorbance Capacity of the phenolic compound in plant Extracts Fractioned by High-Performance Liquid Chromatograph , *Analytical Biochemistry*, 293,232-238,(2001)
63. Ahn MS, Won JS, Kim HJ., Han MN.: A study on the antioxidative and antimicrobial activities of the chopi solvents extracts *Korean ,J. Food Culture*, 19(2), 170-176,(2004)
64. A.O.A.C. : Official methods of analysis, 15thed., Association of official analytical chemists Society, Washington, D.C., 994, (1990)
65. Henry, R.J., and Saini H.S., Characterization of cereal sugars and oligosaccharides. *Cereal Chem*, 66 : 362,(1987)

66. Choi, Y.H., Kim, M.S., Lee, H.S., Lee, BS, Hu c, Kwak SS :
Antioxidative compounds in aerial parts of potentilla fragariodes.
Korean, J. pharmacog7, 29, 79-85, (1998)

67. Williams, B.W., Cuvelier ME and Berest, C.: Use of tree radical method
to evaluate antioxidant, Lebensm-Wiss-U-Technol, 28, 25-30,1995)

68. Kato, H., Lee, I.E., Chuyen NV, Kim SB and Hayase ,F.: Inhibition of
nitro samine formation by nondialyzable melanoidins. Agric. Biol,
Chem,51:1383-13338,(1987)

69. A.O.C.S : official and tentative methods, Official and 3thed, American
oil chemists Society Illinoides, (1978)

70. Ahn MS, Kim H.J. : A study on the antioxidative and antimicrobial of
activites of the Applemint solvents extracts. Sungshin women's
university J. Lining Culture Research, 15, 33-51, 2-1 (1984)

71. 基準油脂分析試驗法 : 日本油化學會, 2. 3. 9 (1984)

72. 정남용, 최순남 : 올리브유를 첨가한 파운드케이크의 품질특성. Korean J.
FOOD COOKERY SCI. Vol. 22, No. 2, (222-228) APRIL. 2006

73. 최종성 : SPSS Ver 10을 이용한 통계분석, 무역경영사, (1998)

74. Goinstein, S., Martin-Belloso, O., Park, Y. S., Haruenkit, R., Lojek, A., Ciz, M., Caspi, A., Libman, I., Trakhtenberg, S. Composition of some biochemical characteristic of different citrus fruit. *Food Chem.*, 74, 309-315. (2001)
75. 유정미, 박재복, 성기승. 김대용, 황인경 : 유자의 항산화성 및 항암효과. *식품과학과 산업*, Vol.38, NO.4, (2005)
76. 이수정, 최선영, 신정혜, 서종권, 임현철, 성낙주 : 유자 용매추출물의 전자공여능, 아질산염 소거능 및 NDMA 생성 억제능, *J. Fd Hyg. Safety* 20(4), 237-243 (2005)
77. Min, D. B. and Schweizer, D. O. : Lipid Oxidation in Potato Chip. *JAACS*, 60(9) (1662)
78. 김동훈, 이형섭 : 반복 가열과정 중의 일부 항산화제 잔존량 및 대두유 성상의 변화, *한국식품과학회지*, 11(2), 86 (1979)

ABSTRACT

A study on the antioxidative effect of various extracts from citrus peels and cooking property of citrus peels pound cake

Kim, mi nyun

Department of Food & Nutrition

Graduate School of

Sungshin Women's University

In this study, The citrus peel extracts used in this study were ethyl acetate(EtAc), chloroform(CHCl_3), 70% ethanol(EtOH) and water. Antioxidative were determined by peroxide value(POV), conjugated diene value(CPV) stored for 30 days at $60\pm 2^\circ\text{C}$ and by acid value(AV), iodine value(IV) heated at $180\pm 2^\circ\text{C}$ on corn germ oil and canola oil used as substrates in this study.

These values were determined upon adding concentration as 0.02, 0.05, 0.1% of each extraction various solvents from freeze dried citrus peel and

their antioxidative effects were compared with TBHQ(0.02%), BHT(0.02%), alpha-tocopherol(0.02%). At that time, the antioxidative effects were determined by such as POV, IP(induction period), RAE(relative antioxidant effectiveness) and also CDV in case of antioxidative. While in case of thermal oxidation, the antioxidative effects were determined by AV, IV.

70% Methanol extract from freeze dried citrus peel were determined by EDA(electron donating ability), amounts of polyphenol and nitrite scavenging effect.

In order to fine out the application of also citrus peel to pound cake preparation, physicochemical properties of pound cake containing 10, 20, 30% boil citrus peel down in sugar were measured hardness by texture analyzer and Hunter's L, ab values of these were determined, and also sensory evaluation was carried on those pound cake.

The results were obtained as follows:

1. Proximate compositions of citrus peels used in this study were like these, raw material and dry freezing material moisture is each 69.4, 5.45%, crude fat 0.7, 4.1%, crude protein 0.2, 0.3%, crude ash 0.7, 0.8%, crude fiber 0.3, 0.5% and reducing sugar 0.93, 6.18%.

The extraction yield ratios of citrus peel by various solvents were 1.6% in ethyl acetate, 1.4% in chloroform, 44.0% in 70% ethanol, 30.78% in water, respectively.

The amounts of polyphenol was measured as 835.8mg% in citrus peel.

2. The EDA (electron donating ability) of 0.1, 0.02, 0.01% was measured as level of 89.6, 86, 81.3%. Its EDA was lower than BHT (96.72%) but 0.1% methanol extract in citrus peel (89.6%) was similar to α -tocopherol (90.2%). The nitrite scavenging effects of citrus peel were determined as the level of 34.4% (pH 1.2) and 19.5% (pH 7.0). The pH of react solution is more acidic, the nitrite scavenging effect is more increased.

3. The order of antioxidatives of extracts by POV, IP and RAE in corn germ oil were shown as TBHQ > BHT > ToCo > ChEx > EAEx > EtEx > WaEx > control, canola oil TBHQ > ChEx > EAEx > BHT > EtEx > WaEx > ToCo > control. And the order of CDV of extracts were shown as TBHQ > BHT > ToCo > ChEx > EAEx > EtEx > WaEx > control in corn germ oil, and TBHQ > BHT > ChEx > EAEx > ToCo > EtEx > WaEx > control in canola oil.

4. The antioxidative activity of citrus peels extracts in case of thermal oxidative at $180 \pm 2^\circ\text{C}$ for corn germ oil and canola oil were shown that EAEx and ChEx had similar effect to TBHQ but considerably higher effects than BHT by AV and IV.

5. By the results of sensory evaluation, about pound cake prepared of citrus peel at level of 0, 10, 20, 30% adding amounts for wheat flour (w/w), the color (7.47), flavor (7.47), taste (7.53), texture (6.60), mouth feeling (7.07) and overall acceptability (7.53) citrus peel pound cake containing of 30% citrus peel were shown as the most significantly.

6. In Hunter's L, ab of citrus peel containing pound cakes by color intensity, brightness(L) was higher in citrus peel containing amount smaller but redness(a) and yellowness(b) were higher in higher containing amount. The hardness of there pound cakes were measured as 859.72 ± 0.71 (control), 840 ± 0.72 (10%), 787.24 ± 0.45 (20%), 690.97 ± 0.26 (30%). So their hardness were higher in citrus peel containing amount smaller.

In these researches, it will be recommended that EAEx and EtEx of citrus peel can be used as antioxidant on corn germ oil and canola oil. And in making pound cake, 30% citrus peel adding amount for wheat flour(w/w) could recommended in order to increase of nutritional effects and desirable palatability of pound cake.

감사의 글

항상 큰 배려와 따뜻한 사랑으로 지도하여 성숙한 사람으로 갈 수 있는 길을 인도해 주시고, 논문이 완성될 수 있도록 학문적 가르침과 큰 배려를 아끼지 않으신 안명수 교수님께 진심으로 감사드립니다. 아울러 대학원 생활동안 많은 관심과 사랑으로 지도 해주신 조은자 교수님, 김혜영 교수님, 안홍석 교수님, 한영숙 교수님, 이명숙 교수님과 논문 심사 과정 중 깊은 관심을 가지고 많은 지도와 격려를 주신 구분순 교수님, 한영숙 교수님께 깊이 감사드립니다.

본 실험을 무사히 마칠 수 있도록 많은 도움을 주신 (주)롯데삼강의 배종일 실장님과 많은 배려와 격려를 해주신 한국식품연구원의 차성관 박사님께 감사드립니다.

바쁘 와중에도 부족한 후배를 위해서 많은 조언과 도움을 주신 김찬희 선생님, 김인숙 선생님과 함께 실험을 도와주신 서미숙 선생님, 김현정 선생님 그리고 항상 격려를 아끼지 않은 조운준 선생님, 정경언니, 영미언니에게 감사드립니다. 또한 힘든 대학원 생활에 힘이 되어준 은정언니, 현주언니, 은아, 미라에게 고마움을 전합니다.

언제나 늘 따뜻한 마음으로 많은 도움을 준 진희언니, 선우지영언니에게 고마움을 전합니다. 긴 대학원 생활을 지켜봐준 경영, 미란, 종술언니, 준원오빠와 논문 쓰는 동안 함께 고생하고 편안한 안식처가 되어준 동기오빠에게 감사의 마음을 전합니다. 힘들고 지칠 때마다 위로와 격려를 아끼지 않은 사랑하는 우리 오빠들과 친 언니와 마찬가지로 새언니, 이미 우리 가족인 아저씨에게 감사의 마음을 전하며 이 기쁨을 함께 하고 싶습니다.

마지막으로 부족하고 어린 저를 언제나 사랑으로 키워주시고, 항상 응원을 아끼지 않으신 사랑하는 어머니와 딸은 많이 사랑하셨던 하늘에 계신 아버지께 이 작은 결실을 바칩니다.

2007년 1월

김미년 드림