

매실(*Prunus mume*)의 항산화성

황자영* · 함재웅 · 남성희
웅진식품 중앙연구소

The Antioxidant Activity of Maesil (*Prunus mume*)

Ja-Young Hwang*, Jae-Woong Ham, and Sung-Hee Nam
Woongjin Food Research and Development Center

Antioxidant activity of Maesil (*Prunus mume*) was evaluated based on peroxide value (POV), thiobarbituric acid reactive substances (TBARS value), and electron-donating ability using 1,1-diphenyl-2-picryl hydrazil (DPPH) method. POVs for soybean oil with 0.02% antioxidants were 276.93, 223.32, 217.38, 238.40, and 226.55 meq/kg in control, ascorbic acid, dibutyl hydroxytoluene (BHT), extract of dehydrated Maesil flesh (EDMF), and extract of dehydrated Maesil juice (EDMJ), respectively. Antioxidant activities for TBA values were 29.94, 45.35, 13.81, and 25.00% in ascorbic acid, BHT, EDMF, and EDMJ, respectively. Electron-donating abilities by DPPH were 96.69, 77.82, 34.84, and 43.50% in ascorbic acid, BHT, EDMF, and EDMJ, respectively. EDAs by DPPH with 0.02% EDMF and EDMJ were 53.21 and 59.19%, respectively.

Key words: antioxidant activity, Maesil, POV, TBA, electron donating ability

서 론

매화나무(*Prunus mume* Sieb. et Zucc.)는 장미과에 속하는 식물로 원산지는 중국의 동남부지방이며 한국, 중국 및 일본의 온난한 지역에 분포하는 동양 고유종이다. 매화나무의 열매인 매실은 강력한 알칼리성 식품으로 매실김치, 매실주, 매실잼 등의 각종 식품으로 개발되어 왔으며(1) 특히 말린 매실은 오메라 하여 한방에서 해독 및 구충 등의 약제로 이용되고 있기도 하다(2).

또한 본초강목, 신농본초경, 명 의별록 등의 각종 한의서에는 매실이 만성기침, 하열에 의한 가슴의 열기나 목마름, 오래된 학질, 만성설사, 치질, 혈변, 혈뇨, 부인의 혈붕, 회충에 의한 급성복통이나 구토, 갈고리촌충 구제, 소버짐을 치료한다고 기록되어 있다.

최근 합성 항산화제의 안전성 문제와 합성 식품 첨가물에 의한 소비자들의 거부반응 때문에 이들의 사용이 점차 규제됨에 따라 안전성이 확보된 천연 항산화물질을 찾고자 하는 노력이 다방면에서 이루어지고 있다(3,4).

현재는 tocopherol과 L-ascorbic acid가 천연항산화제로 선호되고 있으나, tocopherol의 경우 안전성은 높으나 단독으로는 산화반응 저지능력이 낮고(5), 가격이 비싼 단점이 있다. 따라서

천연자원으로부터 이들 합성 항산화제를 대체할 수 있는 항산화 효과가 높으면서도 안전하고 경제적인 여타의 천연 항산화제를 찾아내는 것이 절실히 요구되고 있는 실정이다. 이에 따라 최근 들어서, 식물기원의 천연 항산화제 개발을 위하여 많은 연구가 이루어지고 있다(6). 현재까지 알려진 천연 항산화물질로는 플라보노이드와 그 유도체(7), 갈변반응 생성물(8), 아미노산(9) 및 단백질(10) 등이 있다.

모든 고등식물에는 tocopherols, flavonoids, phosphatides와 같은 여러 가지 천연항산화물질이 존재하는데, 이 중 매실은 유기산 함량이 높고 rutin같은 성분 등으로 인해 항균활성과 피로회복, 식욕증진과 해독 등의 효과가 있는 것으로 알려져 있다. 또한 심 등은 매실의 에탄올 추출물에 항산화 활성이 있음을 보고하였는데(11), 본 연구에서는 매실의 항산화 효과를 매실과육이나 매실즙 등의 형태로 섭취하는 경우에 있어서도 이러한 항산화효과를 얻을 수 있는지를 알아보기 위해 매실과육과 매실즙의 물추출물을 이용하여 과산화물가, TBA가 및 전자공여능을 분석하였으며 또한 이들의 효과를 기존의 항산화제로 이용되는 BHT와 ascorbic acid와 비교하였다.

재료 및 방법

재료 및 시약

본 실험에 사용한 매실(*Prunus mume* Sieb. et Zucc.)은 전라남도 해남군에 소재하고 있는 (주)보해매원에서 채취한 남고(Namko)품종을 구입하여 사용하였다. 대두유는 (주)신동방의 것을 사용하였고 시약은 linoleic acid, 2-thiobarbituric acid(TBA), butylated hydroxytoluene(BHT), 1,1-diphenyl-2-picryl hydrazil

*Corresponding author: Ja-Young Hwang, Woongjin Building, 112-2 Ineui-dong, Chongno-gu, Seoul 110-785, Korea
Tel: 82-2-3668-9198
Fax: 82-2-3672-8437
E-mail: jyhwang_2000@yahoo.co.kr

(DPPH)는 Sigma Chemical Co.(USA)에서 구입하여 사용하였으며 그 외 시약은 특급이나 일급시약을 사용하였다.

시료의 조제

매실과육은 씨를 제거한 후 분쇄기로 갈아 동결건조 하였고 매실즙은 분쇄한 과육을 여과지를 이용하여 감압여과한 후 동결건조 하였다. 매실과육 및 매실즙의 각 건조시료를 일정량 취하여 증류수를 첨가한 후 80°C 수욕상에서 1시간 동안 3회 반복하여 진탕 추출한 후 60°C에서 감압 농축한 것을 각각 매실과육추출물(Extract of Dehydrated Maesil Flesh: EDMF)과 매실즙추출물(Extract of Dehydrated Maesil Juice: EDMJ) 시료로 이용하였다.

일반성분 측정

매실과육과 매실즙의 일반성분은 AOAC(12)방법에 따라 분석하였다. 즉, 수분함량은 105°C 상압 가열 건조법, 조지방은 Soxhlet법, 조회분은 건식회화법으로 측정하였으며 조단백질은 Kjeldahl 법으로 분석하였다.

과산화물가(POV) 측정

과산화물가는 매실과육 추출물(EDMF), 매실즙 추출물(EDMJ)과 비교구로서 BHT, ascorbic acid 각각을 대두유 100g에 0.02%(w/w)를 첨가하여 60°C 항온기에 저장하면서 경시적으로 1g씩 평취하여 분석하였다.

시료에 chloroform 10 mL, acetic acid 15 mL 및 KI 포화용액 1 mL를 가하여 1분간 진탕시켜 5분간 암소에 방치시킨 후 증류수를 75 mL 첨가하여 진탕시키고 1% 전분용액을 지시약으로 하여 0.01 N Na₂S₂O₃ 용액으로 청남색이 무색으로 될 때까지 역적정하여 POV(peroxide value)로 하였다(13). 이때 POV는 다음과 같은 식으로 산출하였다.

$$POV(\text{meq/kg}) = [(Tv - Bv) \times 0.01 \times 1000 \times F] / \text{시료량}$$

Tv: sample 적정에 소비된 0.01 N Na₂S₂O₃ 용액의 소비량(mL)

Bv: 대두유 적정에 소비된 0.01 N Na₂S₂O₃ 용액의 소비량(mL)

F: Na₂S₂O₃ 용액의 역가

TBA가 측정

기질 용액은 0.1 M phosphate buffer(pH 7.0)와 ethanol을 4:1로 혼합한 용매에 linoleic acid를 0.03 M이 되도록 첨가하였다. 이 기질 용액 2.5 mL에 0.1 M phosphate buffer(pH 7.0) 2.4 mL, 0.05%(w/v)의 매실과육 및 매실즙 추출물을 0.1 mL 첨가하여 반응액을 조성한 후 반응액 2.0 mL에 35% trichloroacetic acid 1.0 mL와 0.75% TBA시약 2.0 mL를 가한 다음 vortex mixer로 진탕하여 95°C 수욕 상에서 40분 동안 반응시켰다. 이 반응액을 실온까지 냉각시켜 acetic acid 1.0 mL, chloroform 2.0 mL를 가하여 진탕시킨 후 3,000 rpm에서 5분 동안 원심분리하고 상등액의 흡광도를 532 nm에서 측정하였다. TBA값은 시료 첨가군의 흡광도와 증류수를 대조군으로 한 흡광도로부터 다음과 같이 계산하였다(14).

$$TBA(\%) = (A - B) / A \times 100$$

A: 물 첨가군의 흡광도(대조군)

B: 시료첨가군의 흡광도

전자공여능(Electron donating ability)

전자공여능 측정은 Blois(15)의 방법을 변형하여 이용하였다. 60 μm DPPH 2 mL에 매실과육 및 매실즙 추출물과 비교구인 BHT, ascorbic acid 각각 0.01, 0.02%(w/v)농도의 용액 2 mL를 가하여 5분간 섞고 30분간 방치 후 517 nm에서의 흡광도를 측정하였다. 전자공여능은 100 - [(시료첨가구의 흡광도)/무첨가구의 흡광도] × 100]으로 나타내었다.

통계분석

측정값은 SAS(Statistical Analysis System)를 이용하여 평균, 분산분석, Duncan의 다중범위시험법(Duncan's multiple range test)으로 유의성을 검증하였다.

결과 및 고찰

매실의 일반성분 측정

매실즙과 매실과육의 일반성분함량은 Table 1에 나타난 바와 같다. 매실즙과 매실과육의 수분함량은 각각 94.22, 91.77%로 나타나 매실과육도 상당량이 수분인 것을 알 수 있었다. 단백질은 0.37, 0.45%, 지질의 경우 0.14, 0.19%였으며 회분 함량은 각각 0.43, 0.47%로 분석되어 이들 성분에서 매실즙과 매실과육에서 큰 차이를 나타내지 않았다. 탄수화물의 경우 매실즙과 매실과육에 있어서 각각 4.84%, 7.12%로 다소 차이가 있었다.

과산화물가

매실즙과 매실과육을 동결 건조한 후 80°C에서 물 추출하여 감압 농축한 시료를 이용하여 4주간 저장 시 대두유 산화에 미치는 영향을 과산화물가의 변화를 통해 측정하였고 그 결과는 Table 2에 나타난 바와 같다.

저장 1주째 항산화효과는 기존 항산화제인 BHT가 58.59로 가장 높았으며 ascorbic acid가 60.21, 매실과즙 추출물(EDMJ)이 63.87, 매실과육추출물(EDMF) 67.20의 순으로 항산화효과가 나타났다. 이러한 경향성은 저장기간이 경과함에 따라라도 동일하게 나타나 저장 4주 후에도 BHT가 217.38로 가장 낮은 값을 나타내 항산화효과가 가장 높았으며 ascorbic acid와 매실과즙 추출물(EDMJ)이 각각 223.32, 226.55로 유사한 활성을 나타냈으며 매실과육 추출물(EDMF)의 경우 대조구에 비교하여 낮은 과산화물가를 나타내 항산화 효과는 있었으나 매실과즙 추출물(EDMJ)에 비해서는 그 효과가 낮았다. 황 등(16)은 매실의 가공품의 일종인 오매를 이용하여 용매별 추출물의 항산화 활성을 palm oil, beef tallow, lard를 이용하여 POV를 측정하였고 이를 항산화제인 α-tocopherol 및 BHA와 비교하였는데 모든 유지에서 유사한 활성을 나타내었다. 본 결과에서 매실과즙

Table 1. Proximate composition of Maesil juice and Maesil flesh

(%, wet base)

	Moisture	Crude protein	Crude lipid	Ash	Carbohydrate
Maesil juice	94.22	0.37	0.14	0.43	4.84
Maesil flesh	91.77	0.45	0.19	0.47	7.12

Table 2. Changes of peroxide values in soybean oil substrates containing Maesil extracts and other antioxidants during storage at 60°C (meq/kg)

	Storage time (week)				
	0	1	2	3	4
Control	4.1 ± 0.04	88.61 ± 1.44	157.03 ± 4.54	221.91 ± 1.43	276.93 ± 2.67
EDMJ ¹⁾	4.1 ± 0.04	63.87 ± 1.93	131.96 ± 2.17	180.65 ± 8.84	226.55 ± 3.31
EDMF ²⁾	4.1 ± 0.04	67.20 ± 0.79	136.50 ± 0.90	185.58 ± 1.45	238.40 ± 2.83
BHT	4.1 ± 0.04	58.59 ± 1.01	128.57 ± 0.61	178.75 ± 3.02	217.38 ± 4.97
Ascorbic acid	4.1 ± 0.04	60.21 ± 0.29	130.07 ± 3.42	181.67 ± 5.12	223.32 ± 4.82

¹⁾Extract of dehydrated Maesil juice.

²⁾Extract of dehydrated Maesil flesh.

Table 3. TBA value of linoleic acid containing Maesil extracts and other antioxidants

Group	TBA value (%)
Ascorbic acid	29.94 ± 0.41
BHT	45.35 ± 0.82
EDMF ¹⁾	13.81 ± 3.08
EDMJ ²⁾	25.00 ± 3.29

¹⁾Extract of dehydrated Maesil flesh.

²⁾Extract of dehydrated Maesil juice.

추출물의 항산화활성이 매실과육추출물에 비해 높게 나타났는데 이는 매실의 기능성 물질이 극성이 높은 용매에 의해 추출된다는 결과로 볼 때(11) 매실과즙으로 추출된 수용성 물질이 항산화 효과를 나타내기 때문인 것으로 추측할 수 있다.

TBA가

Linoleic acid를 기질로 하여 매실과육 추출물(EDMF), 매실즙 추출물(EDMJ)과 비교구로 BHT, ascorbic acid를 동일한 농도로 첨가하여 대조군으로 한 상대적인 산화억제정도를 측정하였으며 그 결과는 Table 3에 나타난 바와 같다. TBA가를 통해 항산화력을 측정한 결과 합성산화제인 BHT가 45.35%로 가장 높은 값을 나타냈으며 매실과즙 추출물은 25.0%로 29.94%를 나타낸 ascorbic acid와 유사한 수준의 값을 나타내었다. 매실과즙 추출물과 매실과육 추출물의 TBA가를 비교해보면 과산화물가에서와 마찬가지로 매실과즙 추출물의 경우가 25%로 13.81%인 매실과육 추출물보다 다소 높은 TBA가를 나타내 항산화 효과가 더 높은 것으로 분석되었으나 이들 시료사이에 유의적인 차이는 없는 것으로 분석되었다.

전자공여능(Electron donating ability)

전자공여능 측정에 사용되는 1,1-diphenyl 2-picryl hydrazyl (DPPH)은 안정한 자유라디칼로서 그것의 흡수 전자에 의해 517 nm 부근에서 흡수 극대를 나타내는데 전자 또는 수소를 받으면 517 nm 부근에서의 흡광도가 감소하며 다시 산화되기 어렵다. 따라서 이러한 라디칼을 환원시키거나 상쇄시키는 능력이 크다면 높은 항산화활성 및 활성산소를 비롯한 다른 라디칼에 대한 높은 제거활성을 기대할 수 있다(17). 매실과육 및 매실즙 추출물과 비교구로 BHT, ascorbic acid를 DPPH 유리라디칼 소거 활성을 측정한 결과 모든 시료구에서 유의적인 차이를 나타내었으며 그 결과는 Table 4에 나타내었다. 매실과육과 매실과즙 추출물을 0.01% 농도로 첨가한 경우는 각각의 값이 34.25%, 42.99%를 나타내었고 0.02%로 시료의 양을 증가시

Table 4. Comparison of electron donating ability of EDMF and EDMJ

Group	Electron donating ability (%)
0.01% Ascorbic acid	96.69 ± 0.00 ^a
0.01% BHT	77.82 ± 3.31 ^b
0.01% EDMF ¹⁾	34.84 ± 4.36 ^f
0.01% EDMJ ²⁾	43.50 ± 2.69 ^e
0.02% EDMF	53.21 ± 1.51 ^c
0.02% EDMJ	59.19 ± 0.30 ^d
F-value	204.61 ³⁾

Mean values within a column followed by same letter are not significantly different at $\alpha = 0.05$.

¹⁾Extract of dehydrated Maesil flesh.

²⁾Extract of dehydrated Maesil juice.

³⁾Mean significant at $p = 0.001$.

켰을 경우에는 매실과육 추출물(EDMF)은 53.21%, 매실과즙 추출물(EDMJ)은 59.19%로 0.01%와 비교하여 각각 64.37%, 72.63%증가하여 항산화력의 상승효과를 나타내었다. 그러나 보다 높은 활성을 나타내는 매실과즙 추출물(EDMJ)의 경우도 BHT나 ascorbic acid의 경우 96.69%, 77.82%의 활성도를 나타내어 기존의 항산화제에 비교하면 각각 76.06%, 61.22% 수준으로 전자공여능에 있어서는 다소 낮은 활성을 나타내었다. 그러나 매실추출물의 경우 순수 분리한 물질이 아니라 다양한 물질의 혼합체이므로 이중 활성을 나타내는 물질을 분리하여 비교한다면 그 효과는 더욱 커질 것으로 기대할 수 있다.

요 약

매실의 항산화력을 알아보기 위해 매실과육과 매실즙 및 이들의 수용성 추출물을 시료로 하여 과산화물가, TBA가 및 전자공여능을 측정하였다.

과산화물가는 저장 4주 후 매실과즙 추출물의 경우 226.55 meq/kg으로 항산화제로 알려져 있는 BHT(217.38 meq/kg) 및 ascorbic acid(223.32 meq/kg)와 유사한 값을 나타내 이들과 유사한 항산화력을 갖는 것으로 분석되었다. TBA가를 통해 항산화력을 측정한 결과 합성산화제인 BHT가 45.35%로 가장 높은 항산화력을 보였고 매실과즙 추출물은 25.0%로 29.94%를 나타낸 ascorbic acid와 유사한 수준의 값을 나타내었다. DPPH를 이용한 전자공여능을 측정한 결과 0.01% 매실과육 추출물은 34.84%, 0.01% 매실과즙 추출물 43.50%를 보였으며 0.02% 매실과육 추출물은 53.21%, 0.02% 매실과즙 추출물은 59.19%로 증가하는 양상을 나타내었으나 BHT(77.82%)와 ascorbic

acid(96.69%)에 비해 낮은 활성을 나타내었다. 이상의 결과로 볼 때 매실과즙 추출물의 경우 BHT와 ascorbic acid와 유사한 항산화성을 나타내 천연 항산화제로의 이용 가능성이 있다고 생각되어진다.

문 헌

1. Jung DH, You JY. Fermented Foods of Vegetables. Gangilsa, Seoul, Korea (1997)
2. Kim JH, Xiao PG. Traditional Drugs of the East. Younglimsa, Seoul, Korea (1989)
3. Addis PB, Hassel CA. Safety issues with antioxidants in foods. In: Food Safety Assessment. American Chemical Society, Washington, DC, USA (1992)
4. Chan KM, Decker EA, Means WJ. Extraction and activity of Carnosine, a naturally occurring antioxidant in beef muscle. J. Food Sci. 58: 1-4 (1993)
5. Halliwell B, Hoult RJ, Blake DR. Oxidants, inflammation, and anti-inflammatory drugs. FASEB J. 2: 2867-2870 (1988)
6. Larson RA. The antioxidant of higher plants. Phytochemistry 27: 969-978 (1988)
7. Huson B, Lewis J. Polyhydroxy flavonoid antioxidants for edible oil phospholipid as synergist. Food Chem. 19: 537-541 (1987)
8. Wagner KH, Herr SDM, Schuh W, Elmadfa I. Antioxidative potential of melanoidins isolated from a roasted glucose-glycine model. Food Chem. 78: 375-382 (2002)
9. Eriksson CE. Lipid oxidation catalysts and inhibitors in raw materials and processed foods. Food Chem. 9: 3-19 (1982)
10. Fukuda Y, Nagata M. Chemical aspects of the antioxidative activity of roasted sesame seed oil and the effect of using the oil for frying. Agric. Biol. Chem. 50: 857-861 (1986)
11. Shim JH, Park MW, Kim MR, Lim KT, Park ST. Screening of antioxidant in fructus Mume (*Prunus mune* Sieb. et Zucc.) extract. J. Korean Soc. Agric. Chem. Biotechnol. 45: 119-123 (2002)
12. AOAC. Official Method of Analysis. 16th ed. Association of Official Analytical Communites, Washington, DC, USA (1995)
13. Kang YH, Park YK, Oh SR, Moon KD. Studies on the physiological functionality of pine needle and mugwort extracts. Korean J. Food Sci. Technol. 27: 978-984 (1995)
14. Kim YJ, Kim CK, Kwon YJ. Isolation of antioxidative components of *Perillae semen*. Korean J. Food Sci. Technol. 29: 38-43 (1997)
15. Blois MS. Antioxidant determination by the use of a stable free radical. Nature 26: 1199-1200 (1958)
16. Hwang HJ, An EM, Baek NI, Jo JS, Kim HY. Isolation and characterization of antioxidative components from Fructus Mume. ILSR 19: 28-33 (1998)
17. Kang MH, Park CG, Cha MS, Seong NS, Chung HK, Lee JB. Component characteristics of each extract prepared by different extract methods from by-products of *Glycyrrhizia uralensis*. J. Korean Soc. Food Sci. Nutr. 30: 138-142 (2001)

(2003년 11월 28일 접수; 2004년 5월 18일 채택)