

매실품종과 수확시기별 및 매실가공식품의 시안화합물의 변화

김용두 · 강성구 · 현규환*

순천대학교 식품공학과, *순천대학교 자원식물학과

Contents of Cyanogenic Glucosides in Processed Foods and during Ripening of Ume According to Varieties and Picking Date

Yong-Doo Kim, Seong-Koo Kang and Kyu-Hwan Hyun*

Department of Food Science and Technology, Suncheon National University, Suncheon 540-742, Korea

*Department of Resource Plant, Suncheon National University, Suncheon 540-742, Korea

Abstract

Variations of cyanogenic glucoside was investigated on varieties, picking date, each part and processed food of Ume. First, variation of amygdalin contents was determined by HPLC during ripening. As a result, in case of peels, Oshuku showed most highest content(20.2 mg%) in all varieties. In case of seeds, Native species showed most highest content(562 mg%), and seeds contented more than peels. And then, variation of prunasin contents was determined by HPLC. As a result, in case of peels, native species contented most lowest prunasin in all varieties, and its contents slightly decreased with increased storage periods. Other hand, in case of seeds, native species contented most highest prunasin(177 mg%). Contents of amygdalin and prunasin of extracts was determined by HPLC during six month ripening. As a result, in case of freezing storage, contents of those not changed hardly during ripening. But, in case of native storage, contents of amygdalin was decreased and prunasin was increased with increased aging periods. Profile of Ume tea was similar to extracts of it.

Key words : ume, amygdalin, prunasin, cyanogenic glycoside.

서 론

매실은 우리나라에서 기온이 온화한 남부 지방에서 주로 생산되고 있으며 전남 지역에서 재배되는 매실의 생산량은 3,371 M/T으로서 국내생산량의 59%를 차지하고 있다. 매실은 과일 중 특이하게 덜익은 청매실로 수확을 하여 가공에 사용하는 특징을 갖고 있어 매실의 수확시기가 매우 중요하며 수확시기에 따라서 가공제품의 품질에 영향을 주는 것으로 알려져 있다.

매실은 succinic acid, citric acid, malic acid 및 tartaric acid 등의 유기산 뿐만 아니라 sitosterol과 무기질 함량이 많은 알카리 식품으로 알려져 있다. 일본에서는 매실을 원료로 하여 매실김치(うめぼし), 술, 즙, 농축액, 쨈, 차 등 각종 식품을 개발하였으며, 우리나라 경우 민간에서는 농축액을 추출하여 차로 음용하고 있고 한방에서는 미숙과실(청매)을 건위, 주독, 해독 및 구충 등에 효과를 나타내는 한약제로 일

부 이용되고 있다. 현재 매실 가공 제품은 음료와 주류가 시판되어 각광을 받고 있으며, 또한 최근에는 건강보조식품으로 가공제품을 상당히 많은 농가와 중소기업체에서 생산하고 있다(1).

매실은 전술한 바와 같이 대부분 청매실로 이용되고 있는데, 이 청매실에는 시안화합물, 특히 amygdalin이 상당량 함유되어 있어 다량 섭취할 경우 유해한 것으로 알려져 있으나, 이는 산, 효소처리, 가열 등에 의하여 쉽게 분해되는 것으로 알려져 있다. 그러나 일부 매실 가공품에서는 산, 가열 처리가 되지 않은 경우가 종종있고, 원료의 숙기에 따라서 이들 시안화합물의 함량의 변화와 가공식품의 가공 후 후숙 과정에서 함량의 변화에 대하여 충분한 검토가 있어야 함에도 불구하고 이에 대한 국내연구는 아주 미흡한 실정이다(2-5).

따라서 본 연구에서는 청매실의 숙기별 시안화합물 함량 측정과 변화 및 매실농축액과 매실차의 저장기간에 따른 시안화합물의 변화를 측정하여 소비자의 우려를 해소함과 동시에 적절한 가공방법을 설정하여 매실의 소비를 촉진하는데 그 일익을 담당하고자 실시하였다.

Corresponding author : Yong-Doo Kim, Department of Food Science and Technology, Suncheon National University Suncheon 540-742, Korea

E-mail address : KYD4218@sunchon.ac.kr

재료 및 방법

재료

본 실험에 사용된 시료는 전남 광양시 근교인 “청매실농원”에서 재배된 '98년산 청매실과 매실농축액 및 매실차 등의 가공품을 제공받아 사용하였다. 매실의 품종으로는 *Nankou*(남고), *Oshuku*(앵숙) 및 *Native speccies*(재래종) 등 3품종을 과육과 씨속에 함유된 핵인으로 구분하여 사용하였으며, 실험 구분은 매화나무의 수분 후 70일(5월 13일경)부터 98일까지부터 7일 간격으로 수확하여 공시 재료로 사용하였다.

매실농축액과 매실차 제조 및 저장

매실농축액은 개화후 81일(6월 3일경)된 매실을 수확하여 씨를 제거하고 파쇄한 다음, 착즙하여 추출하고 이 추출액을 이중슬에서 가열농축하여 매실농축액을 제조한 후, 저장기간 중에 시안화합물의 변화를 보기 위하여 냉동저장(frozen storage, -20℃)시료구와 자연숙성(natural ripening, 용기에 넣은 후 양지쪽에서 자연후숙) 시료구로 구분하여 저장하면서 6개월 동안 2개월 간격으로 시료를 채취하여 시안화합물의 변화량을 조사하였다.

매실차의 제조에 사용된 매실은 매실농축액 제조에 사용한 것과 같은 것을 사용하였으며, 씨를 제거한 과육 50 kg에 설탕 50 kg을 잘 혼합하여 용기 그릇에 넣은 후 양지쪽에 놓고 1주 간격으로 교반시키면서 2개월 동안 당추출하여 얻은 추출액(8월 3일경)을 여과한 후, 매실농축액과 같은 방법으로 저장하면서 6개월 동안 2개월 간격으로 시료를 채취하여 시안화합물의 변화량을 조사하였다.

Table 1. The operating conditions of HPLC for cyanogenic glycosidase analysis

Items	Conditions
Instrument	Waters associate M 244
Detector	210 nm
Column	1) AM : NH ₂ (4 mm×30 mm), Column temp. 30℃ 2) PR, BA : μ-Bondapak C18 (4 mm×30 mm)
Mobile phase	1) AM (Acetonitrile : Water = 43 : 7) 2) PR, BA (Acetonitrile : Water : 0.2 M Phosphate buffer (pH 4.0)=16 : 79 : 5)
Flow rate	1.0 mL/min
Injection volume	100 μl

시안화합물의 분석

시안화합물의 분석은 Terada와 Yamamoto 등의 방법(6-8)으로 하였다. 즉 시료 10 g을 채취해서 0.05M 구연산수용액(pH 2.2) 70 mL 첨가하고 3분동안 homogenizer로 마쇄하여

추출한 후 100 mL로 정용하였다. 이 추출용액을 원심분리하고 상정액 10 mL를 취하여 Sep-Pak C18에 흡착시킨 후, 이를 다시 methanol용액 10 mL로 용출하여 HPLC분석에 사용하였다. HPLC분석 조건은 Table 1과 같으며, 계산은 적분기를 이용하여 외부표준법에 의하였다.(9)

결과 및 고찰

매실의 품종별, 수확시기별 amygdalin의 함량 변화

매실을 품종별, 수확시기별 및 부위별 등으로 구분하여 각각 amygdalin의 함량을 HPLC로 분석한 결과는 표 2와 같다.

매실의 품종별로 숙성과정 중 amygdalin 함량의 변화를 살펴보면, 과육의 경우 수분후 미숙과인 70일경에는 남고가 17.5 mg%, 앵숙이 20.2 mg%, 재래종에서 18.5 mg%로 3개 품종 모두에서 비슷하였고, 씨 중의 핵인의 경우는 남고가 378 mg%, 앵숙이 230 mg%, 재래종에서 562 mg%로 나타나 재래종이 앵숙에 비하여 2.4배, 남고 보다는 1.5배 더 높았으며, 부위별로 보면 핵인이 과육보다 10~30배 정도 높은 함유량을 보였다. 그러나 매실이 성숙되어 가는 과정 중에 전반적으로 모든 품종이 점차 감소하는 경향이 뚜렷하게 나타났으며, 황숙기인 98일경(6월 10일)에는 과육에서 남고가 6.5 mg%, 앵숙이 6.5 mg%, 재래종이 7.5 mg%로 미숙과일때와 비교하여 보면 그 함량이 1/3정도로 감소하였고, 핵인 역시 남고가 153 mg%, 앵숙이 73 mg%, 재래종이 103 mg%로 1/2~1/5배정도로 감소하는 것으로 나타났다. 매실에 함유되어 있는 amygdalin은 가공과정중에 분해해서 PR, free CN, BAL 및 BA 등을 생성하는 것으로 알려져 있다.

매실의 품종별, 수확시기별 prunasin의 함량 변화

동일방법으로 prunasin의 함량을 HPLC로 분석한 결과는 표 3과 같다.

매실의 품종별로 숙성과정 중 prunasin 함량의 변화를 살펴보면 과육의 경우 수분후 미숙과인 70일경에는 남고와 앵숙이 18.0 mg%, 재래종이 15.9 mg%로 나타나 재래종이 더 적은 함량을 보였다. 매실이 숙성되어 감에 따라 과육에 함유된 prunasin은 약간 감소하는 경향을 보였으며, 황숙기인 98일경에는 남고가 13.5 mg%, 앵숙이 5.9 mg%, 재래종이 7.2 mg%로 각각 감소하였다. 핵인의 경우에는 수분후 미숙과인 70일경에는 남고가 171 mg%, 앵숙이 120 mg%, 재래종에서 177 mg%로 각각 나타나 과육보다 약 10배의 높은 함유량을 보였다. 그러나 매실이 숙성되어 감에 따라 과육에 함유된 prunasin은 약간 감소하는 경향을 보인 반면, 핵인에서는 품종별로 약간씩의 차이는 있지만 전반적으로 그 함량이 크게 증가하는 경향이 뚜렷이 나타났다. 이와 같은 결과는 문(3)이 보고한 결과와 일치하는 경향을 보이고 있으며, 이는 과

일이 성숙되어 감에 따라서 amygdalin이 prunasin으로 변화되기 때문으로 알려져 있다. 따라서 매실 가공 원료 사용할 청매실은 너무 일찍 수확하는 것은 바람직하지 않은 것으로 볼수 있다.

Table 2. Changes in amygdalin of Ume fruits during ripening
(unit : mg%)

Harvest time (weeks)	Pulp			Seed		
	Nankou	Oshuku	Native species	Nankou	Oshuku	Native species
May 13	17.5	20.2	18.5	378	230	562
May 20	14.5	23.2	14.0	383	351	357
May 27	10.2	14.5	13.7	368	230	238
Jun 3	8.2	7.5	10.7	201	95	172
Jun 10	6.5	6.5	7.5	153	73	103

Table 3. Changes in prunasin of Ume fruits during ripening
(unit : mg%)

Harvest time (weeks)	Pulp			Seed		
	Nankou	Oshuku	Native species	Nankou	Oshuku	Native species
May 13	18.0	18.0	15.9	171	120	177
May 20	13.5	13.2	14.5	248	158	263
May 27	15.0	14.7	17.7	252	278	300
Jun 3	15.0	15.5	13.5	288	285	312
Jun 10	13.5	5.9	7.2	290	284	330

매실농축액 저장중 amygdalin과 prunasin의 함량 변화

매실즙액을 추출, 가열 농축하여 제조한 매실농축액의 저장기간에 따른 amygdalin과 prunasin의 변화는 Fig. 1에 나타난 바와 같다.

처음 제조된 매실농축액에 함유된 amygdalin과 prunasin의 함량은 682.2 mg%와 25.2 mg%로 각각 나타났으며, 이 매실농축액의 저장중 amygdalin의 변화를 보면 냉동저장(-20℃) 한 시료구는 6개월 후, 654.5 mg%로 저장기간이 경과함에 따라 약간의 감소 경향을 보였으나 거의 변화되지 않은 것으로 나타났다. 그러나 자연숙성시킨 시료구에서는 저장기간이 경과함에 따라 현저하게 감소되는 것으로 나타났는데 저장 6개월 후에는 214.2 mg%로 저장초기에 비하여 32.7%까지 함량이 낮아지는 것이 관찰되었다. 또한 prunasin의 경우를 살펴보면, 냉동저장 시료구에서는 저장 6개월후에도 28.7 mg%로 거의 변화가 없는 것으로 나타난 반면, 자연숙성시킨 시료구는 시간이 경과함에 따라 점차 증가함을 보여 저장 6개월 후에는 132.4 mg%로 처음보다 5배이상의 높은

함량으로 큰 증가함을 보였다. 이와 같이 옹기 그릇에서 시안화합물의 변화량이 큰 것은 저온보다는 높은 온도에서 저장할 경우 시안화합물의 분해가 촉진된 것으로 추정되는데, 이는 amygdalin이 산과 열이 존재하면 prunasin으로 변화가 빠르게 된다 보고된 바 있다.(6, 7) 한편, 본 연구에서는 초기 매실농축액에 함유된 amygdalin의 함량이 다른 문헌(3, 6, 7)과 비교하여 1.5배 정도 높은 함량을 나타내었는데, 이는 농축액 제조시 농축율의 차이에서 주로 기인하는 것으로 생각된다.

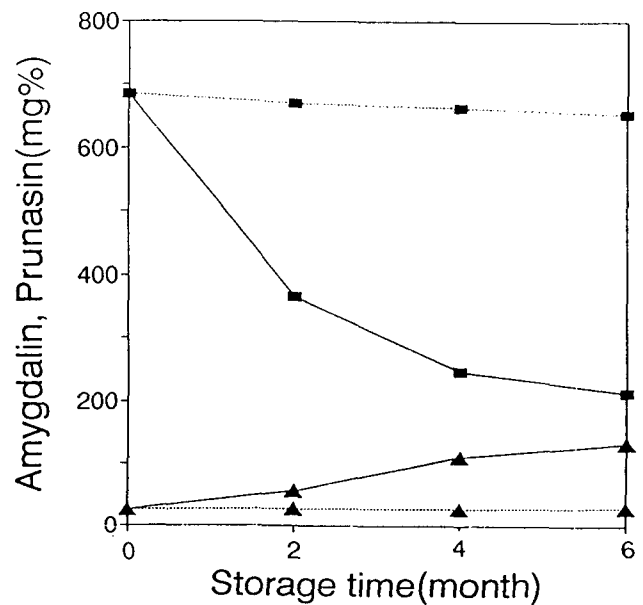


Fig 1. Change in cyanogenic glycosides of Ume-extract(past) during at natural ripening and freezing storage.

--■--, amygdalin storage at -20℃ ; —■—, amygdalin storage at room temp.
--▲--, amygdalin storage at -20℃ ; —▲—, amygdalin storage at room temp.

매실차 저장중 amygdalin과 prunasin의 함량 변화

매실을 설탕으로 추출한 차액중의 시안화합물의 함량의 변화는 Table 4에서 보는 바와 같다.

옹기 그릇에 보관한 차액의 amygdalin은 8월 3일 85.2 mg%에서 12월 3일 42.8 mg%로 감소한 반면 대조구는 8월 3일 85.2 mg%에서 12월 3일 83.0 mg%으로 변화가 되지 않았다. prunasin은 8월 3일 36.2 mg%에서 2월 3일 46.1 mg%으로 증가하였고 대조구는 변화 거의 없었다. Benzoic acid는 8월 3일 5.1 mg%에서 2월 3일 7.5 mg%으로 변화 많지 않았으며 대조구 역시 변화가 거의 없었다. 특히 benzoic acid는 과일, 매실농축액 등에서 흔적 정도 검출되었으나 매실 차에서 5~7 mg%가 검출되었다.

Table 4. Changes in cyanogenic glycosides of Ume-tea during storage (unit : mg%)

Storage period (month)	Frozen storage (-20°C)			Natural ripening		
	AM	PR	BA	AM	PR	BA
0	-	-	-	-	-	-
2	85.2	36.2	5.1	85.2	36.2	5.1
4	83.9	40.0	6.0	51.6	41.7	6.3
6	83.0	40.5	6.5	42.8	46.1	7.5

AM: amygdalin, PR: prunasin, BA: benzoic acid.

요 약

매실 품종별, 수확시기별, 부위별 그리고 매실농축액과 매실차 등 매실가공식품의 저장기간에 따른 시안화합물의 변화를 측정하여 얻은 결과는 다음과 같다.

매실 품종별 숙성과정 중 amygdalin 함량의 변화는 과육의 경우 수분후 미숙과인 70일경에는 3개품종이 비슷하였으나 앵숙이 20.2 mg%로 가장 높은 함량을 보였으며, 핵인의 경우는 재래종에서 562 mg%로 나타나 다른 품종에 비하여 1.5~2.4배 더 높았으며, 부위별로 보면 핵인이 과육보다 10~30배 정도 높은 함유량을 보였다. 그러나 매실이 성숙되어 가는 과정 중에 전반적으로 모든 품종이 점차 감소하는 경향이 뚜렷하게 나타났으며, 미숙과일때에 비하여 황숙기에는 그 함량이 1/3정도로 감소하였고, 핵인 역시 1/2~1/5배 정도로 감소하는 것으로 나타났다.

매실 품종별 숙성과정 중 prunasin 함량의 변화를 보면 과육의 경우 수분후 미숙과인 70일경에는 재래종이 가장 적은 함량을 보였으며, 매실이 숙성되어 감에 따라 약간 감소하는 경향을 보였다. 핵인의 경우에도 수분후 미숙과에서 재래종에서 177 mg%로 가장 높은 함량을 보였으며, 과육에 비해 약 10배의 높은 함유량을 보였다. 그러나 매실이 숙성되어 감에 따라 품종별로 약간씩의 차이는 있지만 전반적으로 그 함량이 크게 증가하는 경향이 뚜렷이 나타났다.

매실농축액의 저장중 6개월 동안의 amygdalin과 prunasin의 변화를 보면 냉동저장한 시료구는 두 성분 모두가 거의 변화되지 않은 것으로 나타났으나 자연숙성시킨 시료구에서는 저장기간이 경과함에 따라 amygdalin은 현저하게 감소되고 prunasin은 점차 증가함을 보였다.

매실차액의 저장중 6개월 동안의 amygdalin과 prunasin의 변화를 보면 역시 냉동저장한 시료구는 두 성분 모두가 거의 변화되지 않은 것으로 나타났으나 자연숙성시킨 시료구에서는 저장기간이 경과함에 따라 amygdalin은 현저하게 감소되고 prunasin은 점차 증가함을 보였다. Benzoic acid는 저장방법에 별로 영향을 받지 않았으나 과일, 매실농축액 등에서 흔적 정도 검출되었으며 매실 차에서 5~7 mg%가 검출되었다.

참고문헌

1. 조한형 (1981) 매실의 건강법. 민음출판사, 98-99
2. 서화중, 이명열, 정두래 (1990) 매실추출물이 흰쥐의 위액분비 및 사염화탄소로 유발시킨가토의 간장장애에 미치는 영향. 한국영양식량학회지, 19, 21-26
3. 문재식 (1994) 성숙과정중 매실의 이화학적 특성 변화. 경희 대학교 석사 학위 논문
4. 심기환, 성낙계, 최진상, 강갑석 (1989) 매실의 성숙중 주요성분의 변화. 한국영양식량학회지, 18, 101-106
5. 서화중, 고은영, 이명열 (1987) 매실추출물이 가토의 alloxan 당뇨병에 미치는 영향. 한국영양식량학회지, 16, 41-47
6. 寺田久屋, 山本勝彦 (1992) 梅加工食品のシアン配糖体及びその分解物の含有量調査. 日本衛生學會誌, 33(2), 189-194
7. 寺田久屋, 山本勝彦(1992) 高速液体クロマトグラフィーによる梅加工食品のシアン配糖体, ベンズアルデヒド及び安息香酸の同時定量法の検討. 日本衛生學會誌, 33, 183-187
8. Cairns, T., Froberg, E.F., Gonzales, S., Langham, W.S. and Stamp, J.J.(1978). Analytical Chemistry of Amygdalin. American Chemical Society, 50(2), 317-322
9. AOAC (1995) Official Method of Analysis, 16th ed, Association of Official Analytical Chemists, Washington D.C., p.114

(접수 2001년 11월 20일)