

수확시기가 다른 품종별 구기자 추출물의 항산화 효과

박수진¹, 박원종², 이봉춘³, 김수동³, 강명화^{1†}

¹호서대학교 식품영양학과

²공주대학교 식품공학과

³청양구기자 시험장

Antioxidative Activity of Different Species *Lycium chinensis* Miller Extracts by Harvest Time

Soo Jin Park¹, Won Jong Park², Bong Chun Lee³, Su Dong Kim³ and Myung Hwa Kang^{1†}

¹Dept. of Food Science & Nutrition, Hoseo University, Asan 336-795, Korea

²Dept. of Food Science & Technology, Kongju National University, Yesan 340-802, Korea

³Chungnam A. T. A. Chungyang Aoxthorn Experimental Station, Chungyang 345-872, Korea

Abstract

In the present study, the *Lycium chinensis* Miller was harvested at intervals of one month in order to distinguish outstanding species and to determine optimal harvest time. From these harvests, extracts were prepared from ethanol. The total usable sugar, betaine, and phenolic acid contents as well as electron-donating ability and SOD-liked activity of the extracts were then measured. While sugar content of the *Lycium chinensis* Miller showed no significant difference among the various species examined, usable sugar content of the crop harvested in November was higher than that of the crop harvested in August. The *Lycium chinensis* Miller was picked in August, September, October, and November and analyzed for betaine content. According to this analysis, betaine content was higher in the crop harvested in November than in that harvested in August. In particular, considerable difference in betaine content per species or harvest time was exhibited. The SOD-liked activity in all of the *Lycium chinensis* Miller extracts showed an alleviation effect of at least 90%. In addition, there was no significant difference according to either species or harvest time. On the other hand, SOD-liked activity was higher in November than in August.

Key words: antioxidant, *Lycium chinensis* Miller, SOD-liked activity, harvest time

서 론

구기자 나무(*Lycium chinensis* Miller)는 충청남도 청양군과 전라남도 진도군이 주생산지이며, 가지과(Solanaceae)에 속하는 낙엽성 소목이다. 그 뿌리를 지골피, 잎은 구기엽, 어린순은 천정초, 열매를 구기자(*Lycii fructus*)라 한다(1,2). 동의보감에 의하면 구기자는 자양, 강장, 보혈, 지랄 등의 효능이 있다고 한다. 본초강목에는 근골을 단단하게 하며, 오래 복용하면 몸이 가벼워지고 늙지 않고 더위와 추위에 강해지고 독성이 없어 당뇨병, 신경마비 질환에 좋다고 기록되어 있다(3,4). 구기자에는 betaine과 rutin과 같은 기능성 성분이 다량 함유되어 있고, 항암효과, 면역증진, 간기능 개선효과, 혈중 콜레스테롤 저하 등의 효능이 있다고 알려져 있다(5,6). 구기자의 성분인 betaine은 인체내에서 산화된 형태로 전환되어 메틸기의 공급원으로서 동맥경화와 고혈압을 예방하고 특히, 간기능과 시력을 보호하는 기능성 성분으

로 주목되고 있다. 또한 숙취를 해소해주는 데 탁월한 효능이 있으며, 혈관질환자 혈중의 단백질 대사과정에서 생성되는 동맥경화 유발 독성 단백질인 homocysteine의 해독작용을 가속화하고, 혈관 내 농도를 억제시켜준다(7,8). 생체내 betaine은 S-adenosylmethionine, 엽산, vitamin B₆와 vitamin B₁₂ 등 다른 영양성분과 밀접하게 연관되어 대사된다(7,9).

이와 같이 몸에 좋은 성분을 다량 함유하는 구기자에 대한 관심이 높아지면서 구기자를 식품에 이용하려는 시도가 증가하였다. 그 예로 생약추출물을 혼합한 캔 음료 및 산수유와 구기자를 혼합한 전통차가 개발되었다(10,11). Kang 등(12)은 구기자 맥주를 제조하여 시판맥주와 비교한 결과 구기자를 첨가한 맥주가 항산화능이 높고, Lee 등(13)은 인절미 제조시 구기자를 첨가하면 물성이 개선된다고 하였다. 구기자, 구기엽 및 지골피를 첨가하여 요구르트를 제조시 발효율이 향상되었고(14), 구기자를 첨가한 생면이 개발(15)되었을 뿐 아니라 다양한 제품에서 구기자를 첨가하고 있다.

†Corresponding author. E-mail: mhkang@office.hoseo.ac.kr
Phone: 82-41-540-5973, Fax: 82-41-548-0670

한편 농산물은 생산지별로 기후적 특성이나 토양적 차이로 인해 같은 품종이라도 수확시기에 따라 또는 재배지역에 따라 성분에 큰 차이를 나타낼 수 있고 특히 특수성분의 함량에 큰 차이를 나타낸다(16). 최근 농업의 육종 분야에서 기능성 성분을 다량 함유하거나 항산화 활성이 높은 작물을 개발하려는 시도가 다수의 작물에서 진행되고 있다(17,18). 따라서 본 연구에서는 품종이 다른 구기자를 시기별로 수확하여 에탄올로 추출한 추출물의 기능성 성분으로 알려진 betaine의 함량과 항산화 활성을 측정하였다.

재료 및 방법

실험재료 및 추출

실험에 사용된 구기자는 2005년 청양구기자 시험장의 시험포장에서 재배한 시료를 제공받아 시료로 사용하였으며, 품종명은 재래종인 청양(Native Chungyang, Native CY)과 새로 육성된 품종 장명(Jangmyung, JM), 청운(Cheongun, CU), 명안(Myungan, MA), bulro(Bulro, BR), 청대(Cheongdae, CD)로 꽃이 핀 후 30일 후 8월에 첫 수확하였고 그 후 한달 간격으로 수확하였으며, 시비량은 N-P2O5-K2O를 성분량으로(40:30:30 kg/10 a) 재배하였다.

구기자는 수확 후 흐르는 물로 세척하여 60°C의 열풍건조기에 넣어 26시간 건조한 후 시료 10 g에 20배의 에탄올 용매를 넣고 95°C에서 3회 반복 환류 추출하였고, Whatman No. 2 여과지로 여과한 다음 감압 농축장치를 이용하여 50 mL로 농축하여 시료로 사용하였다.

당도 측정

구기자 추출물의 당도는 당도계(Refractometer No 5, Model 510, Japan)로 3회 반복 측정하였다.

Betaine 함량 측정

건조구기자 10 g에 물 100 mL를 가하여 95°C water bath에서 3회 반복 환류 추출한 후 추출액을 0.2 µm membrane filter로 여과하여 HPLC로 분석하였다. 분석방법은 Wolff 등(19)의 방법에 따라 HPLC(Waters pump 2695, Integrater 746, Waters Co., USA)로 측정하였으며 column은 calcium cation exchange column(Sugarpak I, Waters Co., USA), 컬럼 온도는 84°C에서 RI detector(RI 2414, Waters Co., USA)를 사용하여 분석하였다. 이동상은 50 mg/L calcium disodium EDTA이었고, flow rate은 0.6 mL/min이었다.

페놀성 화합물 측정

수확시기가 다른 구기자 추출물의 페놀성 화합물은 Folin Denis법(20)을 일부 변형하여 비색 정량하였다. 즉 각 시료 0.1 mL에 2% Na₂CO₃를 2.0 mL 가하고 2분간 실온에 방치하고 50%의 Folin-ciocalieci(2N) 시약을 0.2 mL 가한 후 750 nm에서 흡광도를 측정하였다. 0.1 ~ 1.0 mg/mL의 농도로 catechine을 희석하여 표준 곡선을 작성하였고, 모든 과정은

3회 반복 측정하였다.

전자공여능 측정

구기자 추출물 0.5 mL에 0.15 mM DPPH(1,1-diphenyl-2-picryl hydazyl) 시약 3.5 mL를 가하고, 실온에서 30분간 방치 후 UV-visible spectrophotometer(Phanrmaca biotech Ultraspec 3000, England)를 이용하여 517 nm에서 흡광도를 측정하여 다음과 같이 계산하였다(21).

Electron donating ability (EDA, %)= 100 - (A/B × 100)

A: 시료 첨가군의 흡광도

B: 시료 무첨가군의 흡광도

Superoxide anion dismutase(SOD) 유사활성 측정

SOD 유사활성 측정은 각 추출물 0.2 mL에 tris-HCl buffer(pH 8.5) 3.0 mL와 0.2 mM pyrogallol 0.5 mL를 가하여 10분간 방치한 후 1 N-HCl로 반응을 정지시킨 후 420 nm에서 UV-visible spectrophotometer(Phanrmaca biotech Ultraspec 3000, England)로 측정하였다(22).

SOD-liked activity (%)= 100 - (A/B × 100)

A: 시료 첨가군의 흡광도

B: 시료 무첨가군의 흡광도

통계처리

본 연구의 결과는 SAS program을 이용하여 각 실험군당 평균과 표준편차를 계산하였고, 각 군별로 나누어 일원배치 분산분석(one-way analysis of vaiance)을 한 후 Duncan's multiple range test에 의해 α=0.05의 수준에서 각 실험군 평균치 간에 유의성을 검정하였다.

결과 및 고찰

당도

수확시기가 다른 구기자 추출물의 당도를 측정한 결과는 Table 1과 같다. 전반적으로 구기자 수확 초기보다는 수확 말기로 갈수록 당도가 증가하는 것으로 나타났다. 특히 10월에 수확한 구기자에서 가장 높은 당도를 나타냈으며, 8, 9월

Table 1. Brix° of *Lycii fructus* extract by harvest time

Species <i>Lycium chinensis</i> Miller ¹⁾	Harvesting time (month)			
	8	9	10	11
Native CY	15.40 ²⁾	12.90	22.40	22.10
JM	13.00	9.40	22.30	21.20
CU	12.10	13.10	22.00	21.10
MA	19.40	5.80	22.20	21.60
BR	12.20	6.50	22.40	21.80
CD	10.20	4.90	22.20	21.20

¹⁾Native CY: Native Chungyang, JM: Jangmyung, Cu: Cheongun, MA: Myoungan, BR: Bulro, CD: Cheongdae.

²⁾All values are mean of 3 repeat.

보다는 10월과 11월에 수확하는 것이 가장 높았고 품종에 따른 차이는 없는 것으로 나타났다. Koh 등(23)은 수확시기에 따른 조생온주 밀감의 품질 특성을 연구한 결과 8월부터 12월 초순까지 가용성 고형분인 Brix^o가 계속 증가한다고 보고하였다. 밀감은 수확시기에 따라 당 함량이 높아지고 산 함량이 감소함으로써 품질이 향상된다고 보고하였다. Song 등(17)은 수확시기가 늦을수록 밀감의 당 함량이 증가한다고 하여 비록 실험재료는 틀리지만 유사한 경향인 것으로 사료되었다.

Betaine 함량

개화 후 30일 후에 첫 수확기인 8월부터 11월까지 한달 간격으로 구기자를 채취하여 betaine 함량을 측정한 결과는 Table 2와 같다. 8월부터 10월까지 수확한 구기자에서는 betaine 함량에 큰 차이가 없었으나, 11월에 수확한 품종이 가장 높았다. 품종별로 살펴보면 장명 9.53 mg/g, 명안 5.8 mg/g으로 차이가 있었다. Kim 등(24)의 구기자의 품질인증방안에 관한 연구에 의하면, 청양 구기자의 betaine 함량이 8월 7.62 mg/g, 9월 4.46 mg/g, 11월 8.00 mg/g으로 측정되었으며, 이는 본 결과에서 11월 수확품종에서 betaine 함량이 높게 측정되었던 함량과 유사한 것으로 사료되었다. 또한 구기자는 한약품질 인증 규격(25)에 의하면, betaine 함량이 0.5% 이상일 경우 품질판정시 적합한 기준이라고 하여 본 실험의 결과 11월 수확품종들은 6품종 모두 적합한 품질을 갖는 것으로 나타났다. 농산물은 생산지별로 기후적 특성이나 토양적 차이로 인해 같은 품종이라도 수확시기에 따라 또는 재배지역에 따라 성분에 큰 차이를 나타낼 수 있고, 특히 특수성분으로 함량에 큰 차이를 나타내는 것으로 보고되고 있다(16,17). Lee 등(25)은 배초향을 수확시기에 따라 로즈마린산 함량을 분석한 결과, 꽃은 개화가 진행될수록 감소하였고, 잎은 개화전에 매우 높게 나타났으며 개화초에 급격히 감소한다고 보고하였으며, Kim 등(18)은 매실의 prunadin 함량은 품종별 차이를 나타냈으며, 성숙되어감에 따라 amygdalin이 prunadin으로 변화되기 때문에 매실 가공 원료로 사용 시 청매실은 너무 일찍 수확하지 않는 것이 좋다고 보고하였다.

Table 2. Betaine contents (mg/g) of *Lycii fructus* extract by harvest time (mg/g)

Species <i>Lycium chinensis</i> Miller ¹⁾	Harvest time (month)			
	8	9	10	11
Native CY	7.03 ²⁾	6.84	6.84	8.26
JM	6.70	6.90	6.62	9.53
CU	7.94	8.11	6.79	7.00
MA	7.36	6.79	6.52	5.80
BR	6.04	6.53	6.57	6.81
CD	7.63	5.11	5.08	9.00

¹⁾Native CY: Native Chungyang, JM: Jangmyung, Cu: Cheongun, MA: Myoungan, BR: Bulro, CD: Cheongdae.

²⁾All values are mean of 3 repeat.

페놀성 화합물 측정

본 연구에서는 1개월 간격으로 수확한 구기자를 추출하여 총 페놀성 화합물을 검토했던 결과는 Fig. 1과 같다. 페놀성 화합물의 함량은 수확시기에 따라 상당히 큰 차이를 나타내었으며, 품종별로 살펴보면 청양재래, 볼로 및 청대는 8월에 페놀성 화합물이 가장 높았고, 장명, 청운 및 명안은 9월이 가장 높게 나타났으나, 11월 수확품종은 청양재래를 제외한 다른 품종에서는 총 페놀성 화합물이 현저히 감소하는 것으로 나타나 수확시기에 따라 당 함량이 높아지고 산 함량이 감소됨으로써 구기자 품질이 향상된 것으로 추정된다.

전자공여능

수확 시기별 구기자 추출물의 전자공여능을 측정한 결과는 Fig. 2와 같다. 11월에 수확한 구기자의 전자공여능이 높은 것으로 나타났고, 구기자 품종간에는 큰 차이가 나타나지 않아 품종에 의한 차이보다 수확시기에 의한 전자공여능의 차이로 판단되었다. Heo 등(26)은 녹차에 함유되어 있는 catechin과 epigallocatechin gallate(EGCG)의 전자공여능을 측정한 결과 IC₅₀ 값이 catechin 29.3 mg/mL, EGCG 15.4 mg/mL, 비타민 E 234.3 mg/mL로 보고하였고 catechin 500 mg/mL에서 87.3%, EGCG 500 mg/mL은 88.7%의 전자공여능을 보고한 바 있다. 한편 campbell early 포도과피 추출물의 전자공여능 측정 결과, 15분 이내에 80% 이상의 소거능을 보인다고 보고하였다(27). 따라서, 천연물들은 각기 함유되어 있는 성분에 따라 전자공여능이 현저한 차이를 나타내었다.

SOD 유사활성

품종별 구기자 추출물의 SOD 유사활성을 측정한 결과는

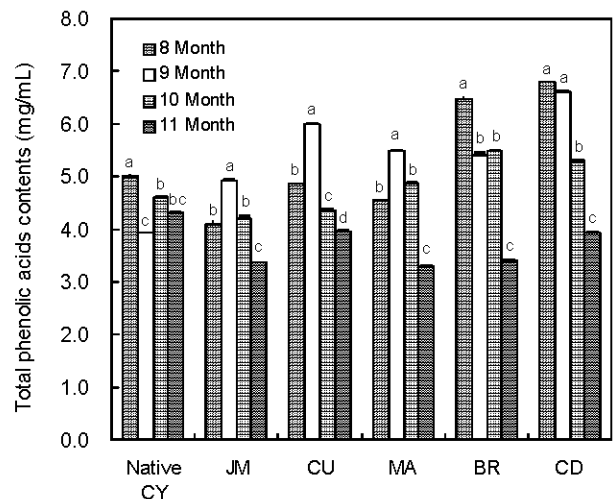


Fig. 1. The total phenolic acid contents of *Lycii fructus* extract by harvest time.

Native CY: Native Chungyang, JM: Jangmyung, Cu: Cheongun, MA: Myoungan, BR: Bulro, CD: Cheongdae.

All values are mean of 3 repeat. Each value is mean±SD of experimental group. Different alphabets in each values show statistically difference at α=0.05 by Duncan's multiple range test.

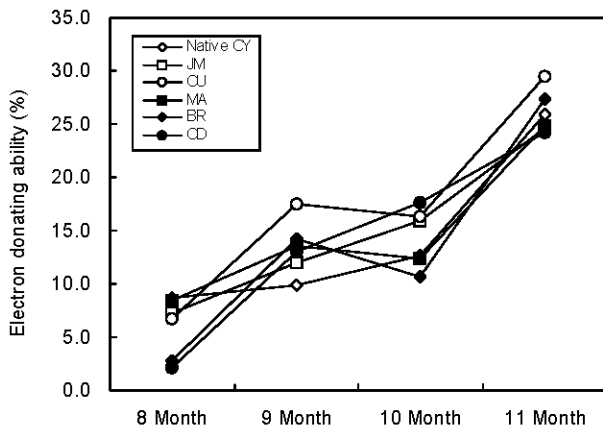


Fig. 2. Electron donating ability (%) of *Lycii fructus* extract by harvest time.

Native CY: Native Chungyang, JM: Jangmyung, Cu: Cheongun, MA: Myoungan, BR: Bulro, CD: Cheongdae.

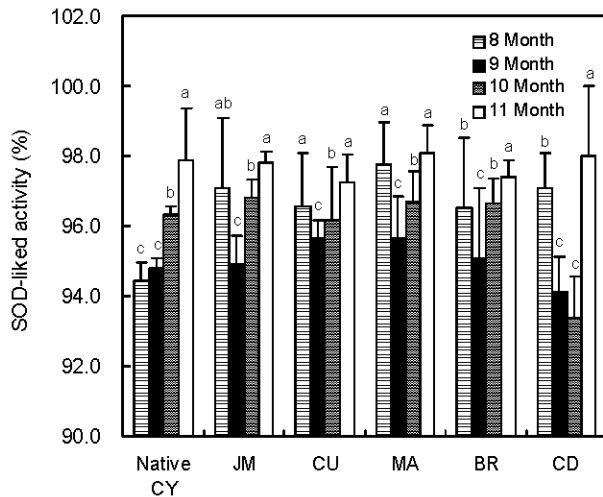


Fig. 3. SOD-liked activity of *Lycii fructus* extract by harvest time.

Native CY: Native Chungyang, JM: Jangmyung, Cu: Cheongun, MA: Myoungan, BR: Bulro, CD: Cheongdae. Each value is mean±SD of experimental group. Different alphabets in each values show statistically difference at $\alpha=0.05$ by Duncan's multiple range test.

Fig. 3과 같다. 모든 품종에서 90% 이상의 활성을 보였다. 청양재래는 시기가 증가할수록 SOD 유사활성이 유의적으로 증가하였으나 다른 품종들은 9, 10월보다는 8월과 11월에 수확한 구기자 추출물에서 SOD 유사활성이 유의적으로 높았다. Song 등(28)은 계통별 유색보리의 SOD 유사활성을 측정된 결과 40계통의 유색보리 중 약 50%에 해당하는 20계통에서 SOD 유사활성이 매우 높았다고 보고한 바 있다. Kim 등(29)은 녹차 열수추출물이 85.3%로 팽이버섯, 마늘, 하수오, 오미자, 행인 및 솔잎 추출물에 비해 높다고 하였다. 이처럼 각종 작물은 수확 시기별 또는 품종별 SOD 유사활성에 차이를 보이고 구기자추출물도 높은 활성을 보이고 있어 SOD 유사활성능이 높은 소재로 추천할 수 있겠다.

요 약

본 연구는 구기자(*Lycium chinensis* Miller)의 우수품종을 선발하고 최적 수확시기를 결정하기 위하여 한달 간격으로 수확하여 구기자 추출물을 제조하였다. 이 추출물들의 가용성 당분, betaine, 총 페놀성 화합물의 함량, 전자공여능 및 SOD 유사활성을 측정하였다. 수확시기에 따라 구기자의 당도를 측정된 결과 품종간에는 큰 차이는 없었지만 8월에 수확하는 것보다 11월에 수확한 구기자의 가용성 당도가 높았다. Betaine 함량은 수확시기가 늦을수록 높은 활성을 나타내었다. 총 페놀화합물 함량은 청양재래, 불로 및 청대는 8월 수확한 품종이 가장 높았고, 장명, 청운 및 명안은 9월에 수확한 품종이 가장 높았다. 전자공여능은 수확시기가 늦을수록 우수한 것으로 나타났고, SOD 유사활성은 8월에 수확한 구기자보다 늦게 수확한 구기자에서 유의적으로 높게 나타났다.

감사의 글

본 연구의 결과는 농촌진흥청 구기자 지역특화 사업단의 지원에 의해서 이루어진 결과이며, 이에 감사드립니다.

문 헌

1. You SY. 1988. *Medicinal plant culture*. Ohsung Press Co., Seoul. p 244-253.
2. Lee SR. 1983. Studies on quality of Korean *Lycium chinensis* M. *Korean J Crop Sci* 28: 267-271.
3. Her J. 1999. *Orient Medicine Handbook*. Pubin Press, Seoul. p 1966.
4. Lee Sj. 1987. *A Botanical List*. Gomoonsa, Seoul. p 1206-1210.
5. Wang JH, Wang HZ, Zhang SH. 2002. Effects of *Lycium barbarum* polysaccharides (LBP3) on lipid peroxidation in mice. *Clin J Vet Sci* 22: 267-268.
6. Kim HP, Lee EJ, Kim YC, Kim J, Kim HK, Park JH, Kim SY, Kim YC. 2002. Zeaxanthin dipalmitate from *Lycium chinenses* fruit reduces experimentally induced hepatic fibrosis in rats. *Biol Pharm Bull* 25: 390-392.
7. Barak AJ, Beckenhauer HC, Badkshsh S, Tuma DJ. 1997. The effect of betaine in reversing alcoholic steatosis. *Alcohol Clin Exp Res* 21: 1100-1102.
8. Kendler BS. 2006. Supplemental conditionally essential nutrients in cardiovascular disease therapy. *J Cardiovasc Nurs* 21: 9-16.
9. Boushey CJ. 1995. A quantitative assesment of plasma homocystein as a risk factor for vascular disease. Probable benefits of increasing folic acid intakes. *JAMA* 274: 1049-1057.
10. Oh SL, Kim SS, Min BY, Chung DH. 1990. Composition of free sugars, free amino acids, non-volatile organic acids and tannins in the extracts of *L. Chieneses* M., *A. acutilobis* K., *S. chienesis* B. and *A. sessiliflorum* S. *Korean J Food Sci Technol* 22: 76-81.
11. Joo HK. 1988. Study on development of tea by utilizing

- Lycium chieneses* and *Cornus officinalis* skeb. *Korean J Dietary Culture* 3: 377-383.
12. Kang MH, Chio CS, Yang EJ, Chung HK. 2003. Physical properties and antioxidant activities of *Lycii fructus* beer. *Korean J Food Culture* 18: 569-574.
 13. Lee HJ, Cha GH, Park JH. 2004. Quality characteristics of Injeulmi by different ratios of Kugija (*Lycii fructus*) powder. *Korean J Food Cookery Sci* 20: 409-417.
 14. Bae HC, Cho IS, Nam MS. 2005. Effects of the biological function of yogurt added with *Lycium chieneses* Miller extract. *J Anim Sci Technol* 47: 1051-1058.
 15. Lim YS, Cha WJ, Lee SK, Lim YJ. 2003. Quality characteristics of wet noodle with *Lycii fructus* powder. *Korean J Food Sci Technol* 35: 77-83.
 16. Kang MH, Oh MK, Bang JK, Kim DH, Kang CH, Lee BH. 2002. Varietal difference of lignan contents and fatty acids composition in Korean sesame cultivars. *Korean J Crop Sci* 45: 203-206.
 17. Song EY, Choi YH, Kang KH, Koh JS. 1997. Quality characteristics of citrus fruits according to harvest date and variety. *Agric Chem Biotechnol* 40: 416-421.
 18. Kim YD, Kang SK, Hyun KH. 2002. Contents of cyanogenic glucosides in processed foods and during ripening of ume according to varieties and picking date. *Korean J Food Preserv* 9: 42-45.
 19. Wolff SD, Yancey PH, Stanton TS, Balaban RS. 1989. A simple HPLC method for quantitating major organic solutes of renal medulla. *Am J Physiol* 256: F954-956.
 20. AOAC. 1990. *Official Methods of Analysis*. 15th ed. Association of official analytical chemists, Washington DC, USA.
 21. Kang MH, Park CG, Cha MS, Seong ES, Chung HK, Lee JB. 2001. 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.
 22. Tsuda T, Oshinori YF, Katsumi O, Yamamoto A, Kawakishi S, Osawa T. 1995. Antioxidative activity of tamarined extract prepared from the seed coat. *Nippon Shokuhin Kaishi* 42: 430-435.
 23. Koh JS, Yang SH, Yang YT, Jwa CS. 1998. Physicochemical properties of early cultivar of *Satsuma mandarin* sampled at different harvested dates in Cheju. *Agric Chem Biotechnol* 41: 141-146.
 24. Kim CK, Noh SS, Kil KJ, Lee YC, Seo YB. 2005. 구기자차의 문질인증 방안. 대전대학교 한의학연구소 한의학 연구집. 14: 1.
 25. Lee SW, Kim JB, Kim KS, Kim MS. 1999. Changes of growth characteristics, rosmarinic acid and essential oil contents according to harvest time in *Agastache rugosa* O. Kuntze. *Korean J Medicinal Crop Sci* 7: 83-88.
 26. Heo MY, Yun YP, Park JB. 2001. Protective effects of green tea catechins and (-)-epigallocatechin gallate on reactive oxygen species induced oxidative stress. *J Pharm Soc Korea* 45: 101-107.
 27. Yoo MA, Chung HK, Kang MH. 2004. Optimal extract methods of antioxidant compounds from coat of grape dreg. *Korean J Food Sci Technol* 36: 134-140.
 28. Song ES, Park SJ, Woo NRA, Won MH, Choi JS, Kim JG, Kang MH. 2005. Antioxidant capacity of colored barley extracts by varieties. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 34: 1491-1497.
 29. Kim SM, Cho YS, Sung SK. 2001. The antioxidant ability and nitrite scavenging ability of plant extracts. *Korean J Food Sci Technol* 33: 626-632.

(2006년 8월 3일 접수; 2006년 10월 25일 채택)