Korean J. Food Preserv.
Vol. 17, No. 5. pp. 712-719, October 2010

사단법인 한국식품저장유통학회
THE KOREAN SOCIETY OF FOOD PRESERVATION

성숙도에 따른 대추(*Ziziphus jujube* Miller) 추출물의 항산화 활성의 변화

홍주연[1] · 남학식[1] · 신승렬[1†]
[1]대구한의대학교 한방식품조리영양학부

Changes on the Antioxidant Activities of Extracts from the *Ziziphus jujube* Miller Fruits During Maturation

Ju-Yeon Hong[1], Hak-Sik Nam[1] and Seung-Ryeul Shin[1†]
[1]*Faculty of Herbal Food Cuisine & Nutrition, Daegu Haany University, Kyungsan 712-715, Korea*

Abstract

This study was carries out to analyzed the antioxidant activities and xanthine oxidase inhibitory effects of extracts from jujube to provide basic data for the development of functional materials. Antioxidative activities of extracts from jujube were analyzed by electron donating ability (EDA) using 1,1-diphenyl-2-picryl hydrazyl (DPPH), superoxide dismutase (SOD)-like activity by pyrogallol and nitrite scavenging ability. Extract yields from jujube fruits were 11.55% for unripe fruits, and about twice that value when ripe fruit extracts were prepared. The yields of hot-water and ethanol extracts was 55.67 and 65.95% in dried fruits, respectively. Total phenol contents were higher in unripe fruit extracts. The EDA values of hot-water and ethanol extracts from jujube fruits were increased by increase of extract concentration, and were about 90% in 10.0 mg/mL of extract concentration. The SOD-like activity was increased by the increase of extract concentrations. The SOD-like activity of the hot-water extract from unripe fruits was higher than that of other extracts. The SOD-like activity of ethanol extracts was 39.92% at 10 mg/ml of extract concentration from unripe fruits. The nitrite scavenging ability was about 50% in 1.0 mg/ml of extract concentration at pH 1.2, and that of extracts from unripe fruits was higher than that of other extracts. The xanthine oxidase inhibitory activities of hot-water and ethanol extracts from unripe fruits were higher than those of other extracts, were increased by concentration of extracts.

Key words : jujube, fruit, antioxidant activity, maturity, xanthine oxidase

서 론

현대에 와서 식생활의 다양한 변화로 각종 성인병의 증가, 가공식품의 첨가물에 대한 안전성, 건강에 대한 의식변화와 식품소비 및 식품산업의 변화로 건강 지향적 식품 개발이 다양하게 진행 되고 있으며, 기호식품에 있어서도 건강유지를 위한 기능성 식품이 상품화 되고 있다(1). 최근에는 일상적으로 먹고 있는 식품에서도 천연소재에 대한 관심이 증가하고 건강과 관련한 3차 기능성을 중시하는 경향이 고조되면서 한방 재료를 이용한 식품 개발에 대한 관심이 높아지고 있다. 천연 식재료 속에 함유되어 있는 기능성 성분은 항산화, 항균, 항노화, 항알러지, 항암효과의 다양한 효능이 밝혀지고 있다(2-4). 이중에서 항산화 반응은 만성질병 및 노화의 원인이 되는 각종 활성 산화물질의 반응을 차단 및 억제시킨다는 기전이 밝혀짐에 따라 항산화효과를 가진 식품을 섭취하고자 하는 노력이 증가하고 있다(5).

활성산소를 제거하기 위한 항산화 생리 방어 시스템은 superoxide dismutase, catalase, glutathione peroxidase 등에 의한 효소적 방어체계와 식품을 통해 섭취 가능한 항산화 물질에 의한 비효소적 방어체계가 있다(6). 항산화 효과가 있는 비효소적 방어체계는 동식물에 널리 분포되어 있으며, 특히 많은 연구가 이루어진 분야는 식물성 식품에 함유되어 있는 물질들이다. 그 이유는 식물체는 자외선에 의한

†Corresponding author. E-mail : shinsr@dhu.ac.kr
Phone : 82-53-819-1428, Fax : 82-53-819-1272

산화나 자동산화로부터 자신을 보호하기 위하여 polyphenol류나 비타민류의 항산화 물질을 세포내에 함유하고 있기 때문이라고 여러 연구자들이 설명하고 있다(7-11). 따라서 최근 안전성과 기호성이 문제가 되지 않는 천연식품이며 vitamins, carotenoids, flavonoids 등 각종 기능성 성분이 함유하고 있는 과채류의 항산화성(12), 항알러지성 및 항암성(13), 콜레스테롤 저하작용 또는 정장작용(14) 등의 다양한 생리기능을 갖고 있는 것으로 밝혀짐에 따라서 천연식재료를 이용한 항산화제의 개발을 위한 다양한 연구가 시도되고 있다.

대추(*Ziziphus jujube* Miller)는 갈매나무과(Rhamnace)에 속하는 낙엽활엽교목의 열매로서 중국계는 *Zizyphus jujuba* Miller라 하고 인도계는 *Zizyphus mauritiana* LAM이라 하며, 유럽 남부, 아시아 남부 및 동부가 원산지로 우리나라, 중국, 일본에 분포하고 있고, 우리나라에서는 재래종인 복조, 보은, 산조대추 등이 분포하고 있으며, 개발종인 월출, 무등, 금성대추 등은 극히 일부 지역에서만 재배되고 있다(15). 대추의 약용성분으로는 각종 sterols, alkaloids, saponins, vitamins, serotonin, organic acid, fatty acids, polyphenol, flavonoids 및 amino acids 등이 보고되어 있다(16-19). 대추의 과육은 향기가 별로 없으며 단맛이 강하고 산미가 있어 상쾌한 느낌을 주며, 대추의 껍질은 적색을 띠고 있어 우리나라 전래의 길·흉사와 예식에 올려졌으며 생식 및 요리를 통해 식용되고 있으며 생대추는 저장성이 낮기 때문에 주로 건조하여 사용하고 있다. 또한 대추에는 감미가 강하며 가용성 당류가 약 10~42% 함유되어 있는데 그 주된 당류는 과당, 포도당 및 자당이며 다양한 맛 성분이 함유되어 있어 일반 식생활뿐만 아니라 죽, 떡, 차, 약밥, 한과류 등의 조리에 이용되고 있다(20-25).

따라서 본 연구는 최근 소비자들의 기능성 식품에 대한 선호도가 높아짐에 따라 전통적인 한방재료 대추가 가지는 장점이 많음에도 불구하고 효능 및 성분에 대해 잘 알려지지 않고 있는 대추 추출물에 항산화성의 기능성을 평가함으로서 대추의 식품학적인 기능성을 검토하고자 하였다.

재료 및 방법

재 료

실험재료는 경산지역 농가에서 재배한 대추(*Zizyphus jujube* Miller)의 과실을 채취하였다. 대추 과실은 녹변기의 미숙대추와 완숙기의 완숙대추를 채취하였다. 모든 시료는 깨끗이 씻은 후 물기를 완전히 제거한 후 씨앗을 제거한 과육을 적당량으로 포장하여 -75 ℃ deep freezer (MDF-U52V, Thermo, USA)에서 보관하면서 사용하였다.

추출물 제조

열수 추출물은 대추 열매 성숙 중의 미숙, 완숙 및 건조 열매를 시료 100 g당 10배에 해당하는 3차 증류수를 각각 가한 후 85℃에서 3 시간 동안 환류 추출하였다. 이 과정을 3회 반복 추출하여 모아진 각각의 추출액은 여과지 (Whatman No. 4)로 여과하여 제조하였다. 또 에탄올 추출물은 각 시료 100 g에 10배량의 70% 에탄올을 각각 가한 후 60℃에서 3시간 동안 추출하였고, 이 과정을 3회 반복 추출하여 모아진 각각의 추출액은 여과지 (Whatman No. 4)로 여과하여 제조하였다. 각 추출액은 회전식증발 농축기 (R-210, Buchi, Frawil, Swizerland)로 감압농축 및 동결건조기 (FD5510SPT, Ilshin, Korea)를 사용하여 동결 건조하여 각 추출물의 시료를 제조하였다.

폴리페놀 화합물 정량

폴리페놀 화합물의 정량은 Folin-Denis 법(26)으로 측정하였다. 즉, 추출물을 10 mg/mL농도로 증류수에 녹인 다음 0.2 mL를 시험관에 취하고 증류수를 가하여 2 mL로 만든 후 여기에 0.2 mL Folin-ciocalteu's phenol reagent를 첨가하여 잘 혼합한 후 3 분간 실온에 방치하였다. 정확히 3 분 후 Na_2CO_3 포화용액 0.4 mL를 가하여 혼합하고 증류수를 첨가하여 4 mL로 만든 후 실온에서 1시간 방치하여 흡수분광광도계(Hitachi UV-2001, Japan)를 이용하여 725 nm에서 흡광도를 측정하였다. 이때 총 폴리페놀 화합물은 tannic acid (Sigma Chemical Co. USA)를 이용하여 작성한 표준곡선으로부터 대추 추출물에 함유된 폴리페놀 화합물 함량을 산출하였다.

전자공여능 측정

추출방법을 달리한 대추 추출물의 전자공여능 (EDA : electron donating ability)은 Blois 등의 방법(27)에 준하여 각 시료의 DPPH (1,1-diphenyl-2-picryl hydrazyl)에 대한 전자공여 효과로써 시료의 환원력을 측정하였다. 즉, 각 추출물을 농도별로 제조한 시료 2 mL 에 0.2 mM DPPH 용액 1 mL를 가하고, 10초간 혼합기로 믹싱 한 후 37 ℃에서 30 분간 반응시킨 다음 이 반응액을 흡수분광광도계 (Hitachi UV-2001, Japan)를 사용해서 517 nm에서 흡광도를 측정하였다. 전자공여능은 시료 첨가 전과 후의 흡광도 차이를 %로 나타내었다.

SOD 유사활성 측정

SOD 유사활성 측정은 Marklund 등의 방법(28)에 따라 hydrogen peroxide (H_2O_2)로 전환시키는 반응을 촉매하는 pyrogallol의 생성량을 측정하여 SOD유사활성으로 나타내었다. 즉, 일정농도의 시료 0.2 mL에 pH 8.5로 보정한 tris-HCl buffer (50 mM tris[hydroxymethyl] amino-methane + 10 mM EDTA) 3 mL와 7.2 mM pyrogallol 0.2 mL를

가하였다. 그런 다음 25 ℃에서 10 분간 반응시킨 후 1 N HCL 0.1 mL로 반응을 정지시킨 다음 420 nm에서 흡광도를 측정하였다. SOD 유사활성은 첨가구와 무첨가구 사이의 흡광도 차이를 백분율로 나타내었다.

아질산염 소거능 측정

추출방법을 달리한 대추 추출물의 아질산염 소거능은 Kato 등의 방법(29)에 따라 다음과 같이 측정하였다. 즉, 1 mM의 $NaNO_2$용액 2 mL에 각 농도의 시료 1 mL를 첨가하고, 여기에 0.1 N HCL (pH 1.2)과 0.1 M 구연산 완충용액을 사용하여 반응용액의 pH를 각각 1.2, 3.0, 6.0으로 조정한 후 반응용액의 부피를 10 mL로 하였다. 그리고 37℃에서 1 시간 동안 반응시켜 얻은 반응액을 1 mL씩 취하고 여기에 2% acetic acid 5 mL를 첨가한 다음 Griess reagent 0.4 mL를 가하여 혼합시켰다. 그런 다음 실온에서 15 분간 방치시킨 후 흡수분광광도계를 사용하여 520 nm에서 흡광도를 측정하여 잔존하는 아질산염의 백분율 (%)로 나타내었다. 공시험은 Griess reagent 대신 증류수 0.4 mL를 가하여 같은 방법으로 행하였다. pH 1.2에서 추출물의 농도에 따른 아질산염 소거능은 1 mM의 $NaNO_2$ 용액 1 mL에 각 농도 (0.01, 0.1, 0.5, 1.0, 10.0 mg/mL)의 각 추출물을 첨가하고 여기에 0.1 N HCL을 사용하여 반응용액의 pH 1.2로 조정한 후 반응용액의 부피를 10 mL로 하여 측정하여 대추 추출물의 첨가구와 무첨가구 사이의 흡광도 차이를 %로 나타내었다.

Xanthine oxidase 저해 활성

추출방법을 달리한 대추 추출물의 xanthine oxidase 저해 활성은 Stripe와 Corte의 방법(30)에 따라 측정하였다. 각 시료용액 0.1 mL와 0.1 M potassium phosphate buffer (pH 7.5) 0.6 mL 에 xanthine (2 mM)을 녹인 기질액 0.2 mL를 첨가하고 xanthine oxidase (0.2 unit/mL) 0.1 mL를 가하여 37 ℃에서 5분간 반응시킨 후 1 N HCL 1 mL를 가하여 반응을 종료시킨 다음 반응액 중에 생성된 uric acid의 양을 292 nm에서 흡광도를 측정하였다. Xanthine oxidase 저해 활성은 시료용액의 첨가군과 무첨가군의 흡광도 감소율을 %로 나타내었다. 대조군은 ascorbic acid를 추출물 대신 동일한 농도로 첨가하여 위의 방법으로 측정하였다.

통계처리

본 실험결과는 독립적으로 3회 이상 반복 실시하여 실험결과를 평균±표준편차로 나타내었다. 실험군간의 유의성을 검정하기 위하여 SPSS 18.0 for windows program을 이용하여 ANOVA test를 실시하여 유의성이 있는 경우, $p<0.05$ 수준에서 Duncan´s multiple range test를 실시하였다.

결과 및 고찰

추출물의 수율

대추 열매의 미숙 및 과숙 그리고 건조 대추의 열수와 에탄올 추출물의 수율은 Table 1과 같다. 대추 열매의 열수 추출물에 비해 에탄올 추출물의 수율이 조금 더 높게 나타났으나 큰 차이는 없었으며, 수율은 미숙 대추가 가장 낮은 11.55%의 수율을 보였으며, 완숙 대추가 미숙 대추에 비해 2배 이상 높은 27.41%의 수율을 보였다. 건조 대추 열수 추출물의 수율은 55.67%, 에탄올 추출물에서 65.95%의 높은 수율을 보였다. 대추 추출물의 수율은 열수 및 에탄올 추출물에서 미숙, 완숙, 건조 대추 순으로 수율의 함량을 보였다. 성숙 대추 및 건조 대추에 비해서는 2~5배 이상 수율의 함량에 큰 차이가 있음을 알 수 있었다.

Table 1. Extract yield of jujube fruits

(%)

Samples[1)]	Yield	
	Water extracts	Ethanol extracts
Unripe fruits	11.55	12.01
Ripe fruits	27.41	29.54
Dried fruits	55.67	62.95

[1)]Unripe fruits and ripe fruits was sampled at 13 September and 13 October, respectively. Dried fruits was dried by hot-wind dry machine.

폴리페놀 화합물 함량

일반적으로 페놀성 화합물이 항산화작용을 하는 대표적인 물질로 보고되고 있다. 대추 열매의 미숙·완숙·건조 대추의 열수 및 에탄올 추출물에 대한 폴리페놀 함량을 측정한 결과를 Table 2와 같다. 대추 추출물의 폴리페놀 함량은 열수와 에탄올 추출물 모두 미숙 대추에서 가장 높은 함량을 보였으며, 에탄올 추출물이 열수 추출물에 비해 다소 높은 폴리페놀 함량을 보였다. 미숙 대추 추출물의 폴리페놀 함량은 열수 추출물이 12.88%, 에탄올 추출물이 열수 추출물 보다는 조금 더 높은 17.58%의 높은 폴리페놀 함량을 나타내었다. 완숙 대추 추출물이 그 다음으로 함량이 많았으며 열수 및 에탄올 추출물의 함량이 각 2.60%, 3.12%였다. 건조대추에서 가장 낮은 폴리페놀 함량을 보였으며 열수 및 에탄올 추출물의 함량이 1.84, 1.88%의 함량을 나타내었다. 함량 면에서는 추출물의 수율과는 반대현상을 보였으며, 열수 추출물 보다는 에탄올 추출물에서 수율과 같이 높은 폴리페놀 함량을 나타내는 것을 알 수 있었다. 페놀성 화합물은 식물계에 널리 분포되어 있는 물질로, 다양한 구조와 분자량을 가지며, 이것들의 phenolic hydroxyl이 단백질처럼 거대분자와 결합을 하여 항산화, 항균, 항암 등의 생리기능을 가지는 것으로 보고(31,32)되고 있다. 따라서 폴리페놀을 함유하고 있는 대추 추출물은 생리기능이 우수할 것으로 생각된다.

Table 2. The contents of polyphenol in the jujube fruits

(%)

Samples[1]	Polyphenol	
	Water extracts	Ethanol extracts
Unripe fruits	12.88 ± 0.03[2]	17.58 ± 0.41
Ripe fruits	2.60 ± 0.02	3.12 ± 0.04
Dried fruits	1.84 ± 0.01	1.88 ± 0.09

[1]Unripe fruits and ripe fruits was sampled at 13 September and 13 October, respectively. Dried fruits was dried by hot-wind dry machine.
[2]All value are expressed as Mean ± SD of triplicate Determinations.

전자공여능

대추 열매 열수 추출물 및 에탄올 추출물의 항산화 활성 정도를 측정하고자 농도별 DPPH (1,1- diphenyl-2-picryl hydrazyl)에 대한 전자공여능을 측정하여 열수 추출물과 에탄올 추출물은 Table 3과 Table 4에 각각 나타내었고, 대조구로서는 천연 항산화제인 ascorbic acid를 사용하였다.

Table 3에서와 같이 대추의 열수 추출물은 모두 농도가 증가함에 따라 90% 이상의 높은 전자공여능을 나타내어 10.0 mg/mL의 농도에서 각 101.18, 100.52, 87.24%의 전자공여능을 보였다. 즉, 모든 시료에서 천연 항산화제인 ascorbic acid와 마찬가지로 90% 이상의 전자공여능을 보였다. 미숙 대추의 경우 열수 추출물 1.0 mg/mL의 농도에서 92.75%의 전자공여능을 나타내어 천연 항산화제인 ascorbic acid의 95.66%와 비슷한 전자공여능을 나타냄으로서 대추의 미숙 과실에 기능성이 우수함을 알 수 있었다.

Table 4는 대추 열매의 에탄올 추출물의 전자공여능을 나타내었다. 에탄올 추출물은 열수 추출물과 같이 농도가 증가함에 따라 전자공여능이 증가함을 보였고, 10.0 mg/mL의 농도에서는 미숙, 완숙, 건조 대추에서 각 112.62, 106.00, 106.22%의 전자공여능을 보여 ascorbic acid 보다 높은 전자공여능을 확인할 수 있었다. 미숙 대추의 에탄올 추출물은 다른 시료에 비해 0.1 mg/mL의 농도에서도 50% 이상의 전자공여능을 나타내어 기능성이 우수함을 알 수 있었다.

전자공여능 측정에 사용된 DPPH는 ascorbic acid, 토코페롤, 방향족 화합물, 방향족 아민류에 의하여 환원되어 짙은 자색이 탈색됨으로써 전자공여능의 측정이 가능하다. 따라서 각 추출물에서 이러한 라디칼을 환원시키거나 상쇄시키는 능력이 크면 높은 항산화 활성 및 활성 산소를 비롯한 다른 라디칼에 대한 소거 작용을 기대할 수 있다. 따라서 본 실험에 사용한 대추 열매 추출물은 이러한 활성 라디칼을 환원시키거나 상쇄시키는 능력이 커서 높은 항산화 활성 및 활성 산소를 비롯한 다른 라디칼에 대한 소거능력이 우수할 것으로 기대된다.

Table 3. Electron donating ability of hot-water extracts from jujube fruits

Samples[1]	Electron donating ability(%)[2,3]				
	0.01 mg/mL	0.1 mg/mL	1 mg/mL	5 mg/mL	10 mg/mL
UFE	5.30±0.23^{l}	35.30±0.18^{j}	92.75±0.27^{e}	96.97±0.17^{b}	101.18±0.07^{a}
RFE	1.48±0.42^{n}	5.77±1.02^{l}	38.94±0.66^{i}	96.03±0.09^{c}	100.52±0.20^{a}
DFE	1.22±0.39^{n}	2.42±0.19^{m}	13.65±0.23^{k}	53.84±0.79^{h}	87.24±0.49^{f}
AsA	55.53±1.17^{g}	95.44±0.28^{c}	95.66±0.05^{c}	94.18±0.79^{d}	95.56±0.15^{c}

[1]UFE : extracts from unripe fruits, RFE : extracts from ripe fruits, DFE : extracts from dried fruits, AsA : ascorbic acid.
[2]All value are expressed as Mean ± SD of triplicate Determinations.
[3]Different superscripts within the column are significantly different at p<0.05 by Duncan's multiple range test.

Table 4. Electron donating ability of ethanol extracts from jujube fruits

Samples[1]	Electron donating ability (%)[2,3]				
	0.01 mg/mL	0.1 mg/mL	1 mg/mL	5 mg/mL	10 mg/mL
UFE	8.29±0.49^{n}	50.83±0.24^{k}	88.57±0.18^{g}	100.62±0.98^{c}	112.62±0.74^{a}
RFE	3.02±0.48^{o}	9.84±0.57^{m}	62.24±0.93^{i}	98.89±0.25^{d}	106.00±0.20^{b}
DFE	3.10±0.73^{o}	4.00±0.08^{o}	19.70±0.46^{l}	69.32±0.45^{h}	106.22±0.43^{b}
AsA	55.53±1.17^{j}	95.44±0.28^{e}	95.66±0.05^{e}	94.18±0.79^{f}	95.56±0.15^{e}

[1]UFE : extracts from unripe fruits, RFE : extracts from ripe fruits, DFE : extracts from dried fruits, AsA : ascorbic acid.
[2]All value are expressed as Mean ± SD of triplicate Determinations.
[3]Different superscripts within the column are significantly different at p<0.05 by Duncan's multiple range test.

SOD 유사활성

SOD 유사활성능 측정은 식품의 산화와 인간의 노화 억제와도 밀접한 관계가 있는 것으로 알려져 있으므로 산화효소인 pyrogallol과 대추 열매 추출물을 반응시켜 측정한 결과를 Table 5와 Table 6에 나타내었다. 미숙, 완숙, 건조 대추의 열수 추출물을 농도에 따라 SOD 유사활성능을 측정한 결과는 Table 5와 같다. 대추 열수 추출물의 농도가 높아질수록 SOD 유사활성능은 모든 군에서 증가 하였다. 또한 10.0 mg/mL의 농도에서 미숙, 완숙, 건조 대추의 경우 39.92, 22.35, 13.28%의 SOD 유사활성능을 보였으며, 전자공여능에서와 같이 미숙 대추의 열수 추출물에서 다른 추출물에 비해 높은 SOD 유사활성능을 나타내어 10.0 mg/mL의 농도에서 약 40% 정도의 SOD 유사활성능을 확인할 수 있었다. 미숙, 완숙, 건조 대추 열매의 에탄올 추출물에 대한 SOD 유사활성능을 측정한 결과는 Table 6과 같다. 농도가 증가할수록 SOD 유사활성능은 증가하는 경향을 나타내었으나 열수 추출물에 비해 다소 낮은 SOD 유사활성능을 보였다. 미숙 대추의 5.0 mg/mL의 농도에서 20% 이상의 활성을 나타내었고 10.0 mg/mL의 농도에서는 40% 가량의 SOD 유사활성능을 나타내었을 뿐 완숙, 건조 대추 추출물

은 높은 농도에서도 20% 이하의 SOD 유사활성능을 나타내었다.

Han과 Kim(33)은 국내에서 생산된 62종의 과실, 채소, 버섯의 SOD 유사활성을 측정한 결과 과실 중에서는 감과 키위가, 채소 중에서는 딸기, 마늘, 미나리, 상추, 브로콜리의 활성도가 높았다. 이들 식품 속의 수용성 화합물 중에서는 ascorbic acid, ascorbic acid-6-palmitate, glutathione이 높은 SOD 활성을 가진다고 보고하였다. 이러한 결과를 미루어 보아 천연물 중 비타민 C의 함량이 높은 것이 항산화 효과, SOD 유사활성 및 nitrite 소거작용이 우수할 것으로 사료된다.

Table 5. SOD like activity of hot-water extracts from jujube fruits

Samples[1)]	SOD like activity(%)[2,3)]				
	0.01 mg/mL	0.1 mg/mL	1 mg/mL	5 mg/mL	10 mg/mL
UFE	3.61±0.47^{kl}	8.10±1.47^{i}	18.71±3.27^{g}	22.26±0.43^{e}	39.92±0.78^{c}
RFE	5.30±0.94^{k}	5.48±1.11^{jk}	13.50±1.29^{h}	20.93±0.05^{ef}	22.35±0.48^{e}
DFE	3.00±0.83^{l}	4.30±0.82^{kl}	7.34±0.78^{ij}	9.23±2.01^{i}	13.28±1.63^{h}
AsA	19.54±0.67^{fg}	31.78±0.03^{d}	95.35±0.29^{b}	100.89±0.06^{a}	100.35±0.13^{a}

[1)]UFE : extracts from unripe fruits, RFE : extracts from ripe fruits, DFE : extracts from dried fruits, AsA : ascorbic acid.
[2)]All value are expressed as Mean ± SD of triplicate Determinations.
[3)]Different superscripts within the column are significantly different at p<0.05 by Duncan's multiple range test.

Table 6. SOD like activity of ethanol extracts from jujube fruits

Samples[1)]	SOD like activity (%)[2,3)]				
	0.01 mg/mL	0.1 mg/mL	1 mg/mL	5 mg/mL	10 mg/mL
UFE	10.18±1.32^{fgh}	9.17±0.47^{ghi}	10.81±1.09^{f}	20.28±0.06^{d}	31.24±0.95^{c}
RFE	8.64±0.21^{ij}	9.21±0.91^{ghi}	10.52±0.42^{fg}	11.30±1.46^{ef}	12.56±1.21^{e}
DFE	7.62±1.13^{j}	8.00±0.82^{ij}	8.46±0.63^{ij}	8.99±0.25^{hij}	10.59±0.82^{fg}
AsA	19.54±0.67^{d}	31.78±0.03^{c}	95.35±0.29^{b}	100.89±0.06^{a}	100.35±0.13^{a}

[1)]UFE : extracts from unripe fruits, RFE : extracts from ripe fruits, DFE : extracts from dried fruits, AsA : ascorbic acid.
[2)]All value are expressed as Mean ± SD of triplicate Determinations.
[3)]Different superscripts within the column are significantly different at p<0.05 by Duncan's multiple range test.

아질산염 소거능

대추 열매의 열수 및 에탄올 추출물의 pH 1.2에서 아질산염 소거능을 측정한 결과는 Table 7과 Table 8에 나타내었다. Table 7에서와 같이 대추 열매 열수 추출물의 경우 농도가 증가함에 따라 아질산염 소거능이 증가함을 알 수 있었으며, 전자공여능 및 SOD 유사활성능과 마찬가지로 미숙 대추 추출물에서 가장 높은 아질산염 소거능을 나타내었다. 추출물의 1.0 mg/mL의 농도에서 미숙 대추와 완숙 대추는 60% 이상의 소거능을 나타내었고, 수율이 높은 건조 대추 추출물에서도 30% 이상의 아질산염 소거능을 보였다. 대추 열매의 열수 추출물 10.0 mg/mL 농도에서는 미숙, 완숙, 건조 대추의 경우 85.18, 82.52, 75.24%의 높은 아질산염 소거능을 확인 할 수 있었다.

대추 열매 에탄올 추출물 pH 1.2에서의 아질산염 소거능은 Table 8과 같다. 대추 열매의 에탄올 추출물 pH 1.2에서의 아질산염 소거능도 열수 추출물에 비해서는 전체적으로 약간 낮은 소거능을 보이지만 10.0 mg/mL 농도에서 미숙, 완숙, 건조 대추의 경우 92.62, 85.00, 76.22%의 높은 아질산염 소거능을 나타내었다. 미숙 대추의 경우는 1.0 mg/mL의 농도에서도 70% 정도의 우수한 아질산염 소거능을 확인할 수 있었다.

Kang 등(34)은 여러 가지 페놀성 화합물의 아질산염 소거능을 측정한 결과 대부분의 페놀류는 아질산과 반응하여 이를 분해하는 것으로 나타났으나 catechin을 제외한 flavonoid류는 소거능이 낮았다고 보고하였다. 또한 이들 물질 역시 위내의 환경과 유사한 pH 1.2에서는 강한 아질산염 소거능을 보였다는 연구가 비슷한 결과를 나타내었다. 질산염이 많이 함유된 식품을 다량 섭취하면 아질산염과 제2급 및 제3급아민의 니트로화 반응이 위장내의 낮은 산

Table 7. Nitrite scavenging ability of hot-water extracts from jujube fruits at pH 1.2

Samplses[1)]	Nitrite scavenging ability (%)[2,3)]				
	0.01 mg/mL	0.1 mg/mL	1 mg/mL	5 mg/mL	10 mg/mL
UFE	15.30±2.49^{j}	35.30±3.55^{h}	62.75±2.54^{e}	86.97±3.54^{b}	85.18±2.31^{b}
RFE	15.48±4.94^{j}	25.77±1.14^{i}	68.94±6.32^{d}	75.03±2.33^{c}	82.52±2.48^{b}
DFE	9.22±3.79^{k}	22.42±2.42^{i}	33.65±1.38^{h}	53.84±3.12^{f}	75.24±3.90^{c}
AsA	45.53±1.31^{g}	75.44±3.67^{c}	85.66±1.17^{b}	94.18±3.12^{a}	97.56±2.40^{a}

[1)]UFE : extracts from unripe fruits, RFE : extracts from ripe fruits, DFE : extracts from dried fruits, AsA : ascorbic acid.
[2)]All value are expressed as Mean ± SD of triplicate Determinations.
[3)]Different superscripts within the column are significantly different at p<0.05 by Duncan's multiple range test.

Table 8. Nitrite scavenging ability of ethanol extracts from jujube fruits at pH 1.2

Samples[1)]	Nitrite scavenging ability (%)[2,3)]				
	0.01 mg/mL	0.1 mg/mL	1 mg/mL	5 mg/mL	10mg/mL
UFE	5.29±3.05^{l}	20.83±2.50^{j}	68.57±1.31^{e}	88.62±3.33^{bc}	92.62±0.82^{ab}
RFE	7.02±1.65^{l}	19.84±2.87^{j}	52.24±4.39^{g}	78.89±2.52^{d}	85.00±1.34^{c}
DFE	6.10±3.05^{l}	14.00±1.20^{k}	39.70±6.10^{i}	59.32±3.85^{f}	76.22±2.71^{d}
AsA	45.53±1.31^{h}	75.44±3.67^{d}	85.66±1.17^{c}	94.18±3.12^{a}	97.56±2.40^{a}

[1)]UFE : extracts from unripe fruits, RFE : extracts from ripe fruits, DFE : extracts from dried fruits, AsA : ascorbic acid.
[2)]All value are expressed as Mean ± SD of triplicate Determinations.
[3)]Different superscripts within the column are significantly different at p<0.05 by Duncan's multiple range test.

성조건에서 쉽게 일어나서 발암물질인 니트로사민을 생성한다(35). Caffeic acid, ferulic acid 등의 phenolic acids와 catechol 등의 phenol류 그리고 ascorbic acid와 erythorbic acid와 같은 환원물질이 아질산염과 반응하게 되면 nitrosamine의 생성을 저해할 수 있다(36,37). 따라서 대추 열매의 열수 및 에탄올 추출물은 pH 1.2에서 아질산염 소거능이 높아 nitrosamine 생성 저해에 효과가 있을 것으로 판단된다.

Xanthine oxidase 저해 활성

Xanthine oxidase는 생체 내 purine 대사에 관여하는 효소로 xanthine 혹은 hypoxanthine 으로부터 urate를 형성하여 혈장 내 urate가 증가되면 낮은 용해성으로 인하여 골격에 축척되어 심한 통증을 유발하는 통풍(gout)을 일으킨다. 그리하여 xanthine oxidase에 대한 대추 추출물의 저해활성을 살펴 본 결과 다음과 같다. 대추 열매의 열수 및 에탄올 추출물의 xanthine oxidase 저해활성은 시료농도를 달리하여 효소의 저해활성을 측정하였으며, 그 결과는 Table 9와 Table 10에 나타내었다. 대추 열매 열수 추출물의 xanthine oxidase 저해활성 결과는 Table 9와 같다. 대추 열매 열수 추출물의 농도가 증가할수록 요산의 생성량이 줄어들어 xanthine oxidase에 대한 저해활성이 높아짐을 알 수 있었다. 대추 열매 추출물 10.0 mg/mL의 농도에서 미숙 대추의 경우 27.42%의 저해활성을 보였으며, 완숙 대추와 건조 대추의 추출물의 경우는 각각 21.74, 18.10%의 저해활성을 보여 미숙 대추의 경우가 완숙과 건조 대추에 비해 다소 높은 xanthine oxidase 저해활성을 확인할 수 있었다.

Table 9. Inhibition effects on xanthine oxidase of hot-water extracts from jujube fruits

Samples[1)]	Xanthine Oxidase inhibition(%)[2,3)]				
	0.01 mg/mL	0.1 mg/mL	1 mg/mL	5 mg/mL	10 mg/mL
UFE	7.20±1.11^{k}	9.64±0.69^{j}	18.30±1.81^{hi}	25.74±0.98^{gh}	27.42±0.67^{f}
RFE	9.61±0.17^{j}	12.01±1.10^{i}	14.50±0.12^{gh}	15.66±0.68^{g}	21.74±1.59^{e}
DFE	5.86±0.37^{k}	10.45±0.85^{j}	13.30±0.59^{f}	14.45±0.86^{d}	18.10±0.49^{c}
AsA	36.92±0.44^{b}	37.23±1.12^{b}	37.41±0.26^{ab}	38.81±0.42^{a}	38.44±0.03^{ab}

[1)]UFE : extracts from unripe fruits, RFE : extracts from ripe fruits, DFE : extracts from dried fruits, AsA : ascorbic acid.
[2)]All value are expressed as Mean ± SD of triplicate Determinations.
[3)]Different superscripts within the column are significantly different at $p<0.05$ by Duncan's multiple range test.

대추 열매 에탄올 추출물의 xanthine oxidase 저해 활성 결과는 Table 10과 같다. 전반적으로 미숙 대추의 추출물에서 xanthine oxidase 저해 활성이 높게 나타났으며 열매는 미숙 및 완숙, 건조 대추 추출물의 농도가 증가할수록 xanthine oxidase 저해활성도 증가하였다. 대추 열매의 에탄올 추출물은 농도 10.0 mg/mL에서 미숙 대추는 31.38%의 xanthine oxidase 저해 활성을 나타내었으며, 완숙 및 건조 대추에서도 각각 26.66, 26.17%의 저해 활성을 보여 미숙 대추의 xanthine oxidase 저해 활성이 높게 나타났다.

An과 Lee(38)는 산사자의 물과 에탄올 추출물이 1.0 mg/mL 농도에서 11% 미만의 xanthine oxidase 저해 활성을 나타낸다는 보고하였고, 또한 Stirpe와 Corte(30)의 xanthine oxidase 저해활성 실험에서 폴리페놀류가 저해효과가 높다는 보고하였다. 따라서 대추 추출물의 높은 xanthine oxidase 저해활성은 대추의 폴리페놀의 함량이 높은 것과 관련성이 있는 것으로 생각된다.

Table 10. Inhibition effects on xanthine oxidase of ethanol extracts from jujube fruits

Samples[1)]	Xanthine Oxidase inhibition(%)[2,3)]				
	0.01 mg/mL	0.1 mg/mL	1 mg/mL	5 mg/mL	10 mg/mL
UFE	8.31±1.15^{g}	16.08±0.37^{g}	20.01±0.20^{f}	27.34±1.56^{f}	31.38±1.83^{c}
RFE	6.37±1.11^{h}	8.48±1.29^{g}	14.66±1.24^{f}	17.91±1.20^{e}	26.66±1.18^{c}
DFE	3.50±1.07^{i}	10.17±0.79^{f}	15.06±1.85^{d}	15.90±1.60^{c}	26.17±0.32^{b}
AsA	36.92±0.44^{a}	37.23±1.12^{a}	37.41±0.26^{a}	38.81±0.42^{a}	38.44±0.03^{a}

[1)]UFE : extracts from unripe fruits, RFE : extracts from ripe fruits, DFE : extracts from dried fruits, AsA : ascorbic acid.
[2)]All value are expressed as Mean ± SD of triplicate Determinations.
[3)]Different superscripts within the column are significantly different at $p<0.05$ by Duncan's multiple range test.

요 약

본 연구는 한방 약용자원으로 사용되고 있는 대추의 효능과 생리활성에 대한 연구의 일환으로 대추 열매의 열수 및 에탄올 추출물의 폴리페놀 화합물과 각 추출물의 항산화 활성을 측정하였다. 대추 추출물의 수율은 미숙 대추가 가장 낮은 11% 내외의 수율을 보였으며, 완숙 대추가 미숙 대추보다 2배 이상 높은 수율을 보였고, 건조 대추의 열수 및 에탄올 추출물은 각각 55.67, 65.95%이었다. 대추 추출물의 폴리페놀 함량은 열수와 에탄올 추출물 모두 미숙 대추에서 가장 높았다. 전자공여능은 추출물의 농도가 증가함에 따라 높았고, 10.0 mg/mL의 농도에서는 천연 항산화제인 ascorbic acid와 같이 90% 이상의 전자공여능을 보였다. SOD 유사활성능은 농도가 높아질수록 증가 하였으나, 미숙 대추의 열수 추출물에서 다른 추출물에 비해 높은 SOD 유사활성능을 나타내었다. 에탄올 추출물의 SOD 유사활성능은 미숙 대추 추출물의 10 mg/mL의 농도에서는 39.92%의 SOD 유사활성능을 확인되었다. 대추 추출물의 아질산염 소거능은 pH 1.2와 추출물의 1.0 mg/mL의 농도에서 50% 이상의 소거능을 보였으며, 미숙 대추 추출물에서 가장 높았다. Xanthine oxidase 저해 활성은 미숙 대추의 추출물에서 높았으며, 추출물의 농도가 증가할수록 증가하였다. 이상의 결과에서 실험에 사용한 시료인 미숙 대추, 완숙

대추, 건조 대추에는 항산화 물질의 대표적인 폴리페놀 물질도 다량 함유하고 있을 뿐만 아니라 대추의 열수 및 에탄올 추출물로서 항산화성도 우수한 것으로 보여 천연항산화제나 기능성 식품 및 다양한 식품개발에 응용될 수 있을 것으로 생각된다.

감사의 글

본 연구 논문은 2009년 대구한의대학교 기린연구년 지원 및 경산대추향토산업클러스터사업단의 지원에 의해 수행된 것이며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Paula A, Lucca B, Tepper J. (1994) Fat replacers and the functionality of fat in foods. Trends Food Sci. Technol., 5, 12-19
2. Moon JH, Park KH. (1995) Functional components and physiological activity of tea. J Korean Tea Soc., 1, 175-191
3. Ramarathnam N, Osawa T, Ochi H, Kawakishi S. (1995) The contribution of plant food antioxidants to human health. Trends Food Sci., 6, 75-82
4. Jang MJ, Woo MH, Kim YH, Jun DY, Rhee SJ. (2005) Effects of Antioxidative DPPH radical scavenging activity and antithrombogenic by the extract of sancho(*Zanthoxylum Schinifolium*). Korean Nutr. Soc., 38, 386-394
5. Oh HM, Kim MK. (2001) Effects of dried leaf powders water and ethanol extracts of persimmon and green tea leaves on lipid metabolism and antioxidative capacity in 12-month-old rats. Korean Nutr Soc., 34, 285-298
6. Namik MO. (1990) Antioxidants antimutagens in food. Food Sci. Nutr., 29, 273-300
7. Cheng GC, Lee JY, Kim DC, Suh SO, Hwang WI. (2000) Inhibitory effect of salavia miltiorhiza extract on growth of some cancer cells. J. Korean Soc. Food Sci. Nutr., 29, 726-731
8. Ji WD, Jeong HC, Lee SJ, Chun YG. (1997) Antimicrobial activity and distilled components of garlic and ginger. J. Agric. Chem. Biotechnol., 40, 514-518
9. Francene MS, Monica MB, Carl LK. (2003) Cocoa and chocolate flavonoids: Implications for cardiovascular health. J. Am. Dietetic Assoc., 103, 215-223
10. Record IR, Lane JM. (2001) Simulated intestinal digestion of green and black teas. Food Chem., 73, 471-486
11. Davies KJA. (1994) Oxidative stress the paradox of aerobic life. Biochem symp., 61, 1-34
12. The Korean Society of Food Science and Nutrition. (2000) Handbook of food and nutrition analysis, p. 124-126
13. Lowry OH, Rosebrough NJ, Fair LA, Randal RJ. (1951) Protein measurment with folinphenol reagent. J. Biol. Chem., 193, 265-275
14. Nelson N. (1994) A photometric adoption of the somogyi method for determination of glucose. J. Biol. Chem., 153, 375-381
15. Choi KS. (1990) Changes in physiological and chemical characteristics of jujube fruits var. bokjo during maturity and postharvest ripening(in Korean). J. Resour. Develop., 9, 47-53
16. Bal JS, Jawanoda JS, Singh SN. (1979) Development physiology of ber(*Zizyphus mauritina*) var. urman. Ⅳ. Change in amino acids and sugar(sucrose, glucose and fructose) at different stages of fruit ripening. Indian Food. Pack. 33, 3335-3337
17. Zryaev R, Irgasheve T, Israilov IA, Abdullaev ND, Yunusov MS, Yunusov S. (1977) Alkaloids of *Ziziphus jujuba* structure of yuziphine and yuzirine. Khim. Prir. Soedin. USSR., 2, 239-243
18. Okamura N, Nohara T, Yagi A, Nishioka I. (1981) Studies of dammarane-type saponin of *Zizyphus* fructus. Chem. Pharm. Bull., 29, 675-683
19. Korobkina ZV. (1968) Ascorbic acid and carotene content during storage of fresh and processed fruits. Tr. Uses. Semin. Biol. Aktiv(Leck) Veshchestvam Plodov Yagod., 3, 384-388
20. Kwon YI, Jung IC, Kim SH, Kim SY, Lee JS. (1997) Changes in properties of pitted jujube during drying and extraction. Agric. Chem. Biotechnol., 40, 43-47
21. Cha GH, Lee HG. (2001) Sensory and physicochemical characteristics and storage time of daechu-injeulmi added with various levels of chopping jujube. Korean J. Soc. Food Sci., 17, 29-41
22. Min YK, Lee MK, Jeong HS. (1997) Fermentation characteristics of jujube alcoholic beverage form different addition level of jujube fruit. Agric. Chem. Biotechnol., 40, 433-437
23. Kwak EJ, An JH, Lee HG, Shin MJ, Lee YS. (2002) A study on physicochemical characteristics and evaluation according to development of herbal sauces

of jujube and omija. J. Korean Soc. Food Sci. Nutr., 31, 7-11
24. Hong JS. (2002) Sensory and mechanical characteristics of Dachu-Injeolmi by various soaking time of glutinous rice. Korean J. Soc. Food Cookery Sci., 18, 211-215
25. Cha GH, Shim YH, Lee HG. (2000) Sensory and physicochemical characteristics and storage time of Daechu-Injeulmi added various levels of jujube powder. Korean J. Soc. Food Sci., 16, 609-621
26. Singleton VL, Rossi A. (1965) Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic -phosphotungstic acid reagents. Am. J. Enol. Viticult., 16, 144-158
27. Blois ML. (1958) Antioxidant determination by the use of a stable free radical. Nature, 181, 1199-1224
28. Marklund S, Marklund G. (1974) Involvement of the superoxide anion radical in the autoxidation of pyrogallol and a convenient assay for superoxide dismutase. Eur. J. Biochem., 47, 469-474
29. Kato H, Lee IE, Chuyen NV, Kim SB, Hayase F. (1987) Inhibitory of nitrosamine formation by nondilyzable melanoidins. Agric. Biol. Chem., 51, 1333-1338
30. Stirpe F, Corte ED. (1969) The regulation of rat liver xanthine oxidase. J. Biol. Chem., 244, 3855-3861
31. Cha WS, Shin HR, Park JH, Oh SL, Lee WY, Chun SS, Choo JW, Cho Yj. (2004) Antioxidnat activity of phenol compounds from mulberry fruits. Korean J. Food Preserv., 11, 383-387
32. Choi SH, Lee BH, Choi HD. (1992) Analysis of catechin contents in commercial green tea by HPLC. J. Korean Soc. Food Nutr., 21, 386-389
33. Han DS, Kim SJ. (1994) Development of SOD like activity substance and functional foods. Food Technol., 7, 41-49
34. Kang YH, Park YK, Lee GD. (1996) The nitrite scavenging and electron donating ability of phenolic compounds. Korean J. Food Sci. Tech., 28, 232-239
35. Peter FS. (1975) The toxicology of nitrate, nitrite and N-nitrocompounds. J. Sci Food Agric., 26, 1761-1769
36. Moon JS, Kim SJ, Park YM, Hwang IS, Kim EH, Park JW, Park IB, Kim SW, Kang SG, Park YK, Jung ST. (2004) Activities of antioxidation and alcohol dehydrogenase inhibition of methanol extracts from some medicinal herbs. Korean J. Food Preserv., 11, 201-206
37. Fiddler W, Pensabene JW, Piotrowski EG, Doerr RC, Wasserman AE. (1973) Use of sodium ascorbate or erythrobate to inhibit formation of N-nitroso-dimethylamine in frankurters. J. Food Sci., 38, 1084-1091
38. An BJ, Lee JT. (2002) Studies on biological activity from etract of Crataegi fructus. Korean J. Herbol., 17, 29-38

(접수 2010년 5월 14일, 수정 2010년 8월 17일 채택 2010년 9월 10일)