

과일 껍질의 비타민 C, 폴리페놀, 플라보노이드 함량과 항산화 활성

이민영 · 유미소 · 황유정 · 진유정 · 홍명희 · 표영희*
성신여자대학교 식품영양학과

Vitamin C, Total Polyphenol, Flavonoid Contents and Antioxidant Capacity of Several Fruit Peels

Min-Young Lee, Mi-So Yoo, Yoo-Jeong Whang, Yoo-Jeong Jin, Myung-Hee Hong, and Young-Hee Pyo*
Department of Food and Nutrition, Sungshin Women's University

Abstract The aim of this study was to evaluate the antioxidant activity, total phenolics, flavonoids, and vitamin C contents in peels of 11 commercial fruits commonly consumed in the Republic of Korea. The antioxidant activities were evaluated by ABTS, DPPH radical scavenging methods and reducing power. The peels of plum (*Prunus* spp.) and golden kiwifruit (*Actinidia chinensis*) exhibited the highest values of antioxidant activity and total phenolics, while the highest level of ascorbic acid was recorded in the peel of citrus fruit ($p < 0.05$). There were positive correlations between the antioxidant activity assessed by both reducing power and ABTS methods and total polyphenol content ($R^2 = 0.6356$), suggesting that phenolic compounds are the major contributors to these activities. The results indicate that plum and golden kiwifruit peels can be used as natural antioxidant ingredients and in production of functional foods in the Korean diet.

Keywords: antioxidant activity, vitamin C, total phenolic, flavonoid, fruit peel

서 론

노화와 질병의 주요 원인으로 알려진 자유라디칼은 superoxide radical, hydroxyl radical, hydrogen peroxide, singlet oxygen 등 (1,2) 다양하며, 이러한 자유라디칼은 세포막 손상, 단백질 분해, 지질 산화, DNA 변성 등을 초래하여 각종 성인병을 유발한다(2). 오늘날 건강에 대한 관심이 높아짐에 따라 노화 억제와 성인병 예방을 위한 항산화물질에 대한 관심이 고조되면서 자유라디칼을 방어하는 항산화물질에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다(3,4). 그 중 독성 및 발암성이 제기되는 합성 항산화제 대신 기능성과 안전성면에서 두각을 나타내는 식물기원 천연 항산화제의 연구가 활발히 진행되고 있는 추세이다(3-5).

과일은 여러 식물성 자원 중 가장 항산화능이 뛰어난 천연 자원으로 특히 유리기를 소거하는 능력이 탁월한 것으로 보고되어 왔다(6-9). 이들 성분의 종류에는 플라보노이드, 탄닌, 카테킨 등의 폴리페놀 성분 뿐 아니라 비타민 C, 토코페롤, 카로티노이드 등의 항산화 비타민 성분 등이 관련된다. 특히 과일 중량의 10-32%를 차지하는 껍질부위에는 만성질환을 예방할 수 있는 페놀 화합물 등 각종 기능성 성분이 많이 함유되어 있는 것으로 보고 되고 있다(8,9). 최근 장수식으로 널리 알려져 많은 관심을 끌고 있는 macrobiotic diet (전체식)의 원리 또한 자연식품의 전체부

위의 식용을 강조한 것으로(10), 과일의 경우 껍질의 중요성이 강조된다. 지금까지 많은 연구는 과일의 식용부위 즉, 과일 주스나 과육에 함유된 항산화 성분 및 관련 기능성을 주로 보고하였으나(6,7) 실제로 항산화능이 두드러진 부위는 껍질임이 밝혀지고 있다(8,9,11). 그러나 국내에서 유통되는 과일의 껍질에 함유된 항산화 성분 및 항산능에 관한 체계적인 연구 보고는 거의 발견되지 않는다. 따라서 본 연구에서는 우리나라 국민이 일반적으로 소비하는 과일류 중, 과피 부분을 쉽게 분리할 수 있는 11종의 시판 과일을 대상으로 그들 껍질에 함유된 항산화 활성은 물론 항산화 성분과의 관계를 평가하였기에 그 결과를 보고하고자 한다.

재료 및 방법

실험재료

본 연구에 사용한 오렌지(*Citrus sinensis*), 골드키위(*Actinidia chinensis*), 그린키위(*Actinidia chinensis*), 귤(*Citrus unshiu*), 참외(*Cucumis melo* L.), 바나나(*Cucumis melo* L.), 사과(*Malus domestica*), 포도(*Vitis vinifera* L.), 배(*Pyrus pyrifolia*), 자두(*Prunus* spp.), 복숭아(*Prunus persica*) 등 총 11종의 과일은 서울에 위치한 대형마트에서 구입하였다. 모든 과일은 흐르는 수도물로 깨끗이 세척한 후, 물기를 제거한 다음 과피와 과육으로 분리한 후 과피 부분만 동결 건조하여 시료로 사용하였다. 본 실험에 사용한 과일의 목록은 Table 1과 같다.

총 폴리페놀 함량 측정

과일 껍질별 분말 시료의 80% 에탄올 추출물의 총폴리페놀 함량은 Folin-Ciocalteu reagent가 추출물의 폴리페놀성 화합물에 의

*Corresponding author: Young-Hee Pyo, Department of Food and Nutrition, Sungshin Women's University, Seoul 142-732, Korea
Tel: 82-2-920-7588
Fax: 82-2-920-2076
E-mail: rosapyo@sungshin.ac.kr
Received August 13, 2012; revised September 8, 2012;
accepted September 11, 2012

해 환원된 결과 몰리브덴 청색으로 발색하는 것을 원리로 하였다(12). 시료 10 mg에 80% 에탄올을 1 mL을 첨가하여 30°C에서 60분간 진탕 추출하고 10분간 원심분리한 후 여과하여 상등액을 모아 추출물로 사용하였다. 시료 100 µL에 2% Na₂Cl₃ 가한 뒤 50% Folin-Ciocalteu 시약 100 µL를 넣고 30초간 vortex를 이용하여 섞어준 뒤 30분간 암소에 방치 한 후 반응액의 흡광도 값을 750 nm에서 측정하였다(DU-650, Beckman Coulter, Anaheim, CA, USA). 표준물질로 gallic acid(Sigma Chemical Co., St. Louis, MO, USA)를 이용하여 검량선을 작성하였고 총폴리페놀 함량은 건조 시료 중량 당 mg gallic acid equivalent(GAE/g dry weight, dw)로 나타내었다.

플라보노이드 함량 측정

시료 속에 함유된 총플라보노이드 함량은 Jia 등(13)의 방법을 일부 변경하여 측정하였으며 시료의 추출은 총페놀함량의 전처리와 동일한 방법을 적용하였다. 추출물 1 mL에 5% NaNO₂를 30 µL 첨가한 다음 5분간 실온에서 반응시킨 후, 10% AlCl₃ 30 µL와 1M NaOH 200 µL를 혼합하여 반응액의 흡광도값을 510 nm에서 측정하였다. 표준물질로 quercetin(Sigma Chemical Co.)를 이용하여 검량선을 작성하였고 플라보노이드 함량은 건조 시료 중량 당 mg quercetin equivalent(QE/g dw)로 나타내었다.

비타민 C 함량 측정

과일 껍질의 각 시료는 5% 메타인산(HPO₃) 용액으로 추출한 후 3000 rpm에서 15분간 원심분리하여 상등액을 취한 다음 희석하여 시험용액으로 사용하였다. HPLC는 Agilent 1100 series(Agilent Technologies, Palo Alto, CA, USA)를 사용했으며, 분석에 사용된 column은 Eclipse XDB-C18(4.6 cm×150 mm, 3.6 µm, Agilent, Santa Clara, CA, USA), detector는 UV(254 nm), mobile phase는 acetonitrile과 50 mM NH₄H₂PO₄를 6:4로 혼합하여 사용하였으며 flow rate는 1.0 mL/min이었다(14).

ABTS 라디칼 소거능 측정

과일 껍질별 분말 시료의 80% 에탄올 추출물(1 mg/mL)의 총항산화활성은 ABTS⁺ cation radical decolorization assay 방법(15)에 따라 측정하였다. ABTS(2,2'-azino-bis-3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid, Sigma Chemical Co.) 7.4 mM과 potassium persulphate 2.6 mM을 하루동안 암소에 방치하여 ABTS 양이온을 형성시킨 후 이 용액을 735 nm에서 흡광도 값이 1.4-1.5가 되도록 몰흡광계수($\epsilon=3.6 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)를 이용하여 증류수로 희석하였다. 추출물 100 µL와 ABTS 용액 900 µL를 첨가한 후 vortex mixer로 10초간 진탕하고 5 분후 분광광도계를 이용하여 735 nm에서 측정하였다. ABTS 라디칼소거활성(%)=(시료의 흡광도/대조구의 흡광도)×100

DPPH 라디칼 소거능 측정

시료의 항산화활성은 DPPH(1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl; Sigma-Aldrich)에 대한 전자공여능(electron donating ability)을 측정하였다. 시료(1 mg/mL) 100 µL를 35 µM DPPH 용액 900 µL에 첨가한 후 vortex mixer로 10초간 진탕하고 10분후 분광광도계를 이용하여 514 nm에서 흡광도를 측정하였다(16). 각 시료의 항산화활성은 시료첨가구와 무첨가구간의 흡광도 차이를 백분율(%)로 나타내었다. DPPH 라디칼 소거활성(%)=(1-시료의 흡광도/대조구의 흡광도)×100

환원력 측정

환원력 측정은 Oyaizu의 방법(17)에 준하여 측정하였다. 과일 껍질 시료의 추출물(10 mg/mL)에 0.2 M sodium phosphate buffer (pH 6.6) 250 µL와 1% potassium ferricyanide K₃Fe(CN)₆ 250 µL를 넣고 vortexing하여 50°C에서 20분간 반응시켰다. 10% trichloroacetic acid(TCA:CCl₃COOH, w/v) 250 µL를 넣고 5분간 원심분리한 다음 상등액 500 µL에 증류수 500 µL를 혼합한 후 0.1% ferric chloride(FeCl₃) 100 µL를 넣어 700 nm에서 흡광도를 측정하여 각 시료의 환원력을 ascorbic acid의 mM 등량값(ascorbic acid equivalent, mM AAE/g dw)으로 나타내었다.

통계처리

실험결과는 3회 반복 측정 후 평균±표준편차로 나타내었다. 각 평균치간 차이에 대한 유의성은 SPSS program(ver. 19.0, SPSS Inc., Chicago, IL, USA)을 이용하여 분산분석(ANOVA)을 실시하였으며, 통계적 유의성은 5% 수준에서($p<0.05$) Duncan's multiple range test로 검정하였다.

결과 및 고찰

총 폴리페놀 및 플라보노이드 함량

페놀성 화합물에 존재하는 phenolic hydroxyl(OH)기는 단백질 등과 결합하는 성질을 가지며 항산화, 항암 및 항균 효과 등의 생리활성을 가지는 것으로 알려져 있다(1,2). 일반적으로 총 폴리페놀 함량이 증가할수록 항산화 등의 생리활성이 증가하는 경향으로 보고된다(2-4). Table 1에서와 같이, 11종의 과일껍질에 함유된 총 폴리페놀 함량은 건조시료 g 당 gallic acid의 등량값으로 나타낼 때 자두껍질이 178.3 mg으로 가장 높았으며 포도(107.4 mg), 골드키위(84.6 mg), 배(79.3 mg), 사과껍질(72.6 mg) 순으로 나타났다. 가장 함유량이 적은 시료는 오렌지껍질 (44.1 mg)과 귤껍질(44.9 mg)로 자두껍질 함량의 1/4 정도로 비교되지만 전체적으로 과일껍질 시료의 총 페놀함량은 매우 높은 수준으로 평가된다. 최근에 보고된(9) 24종의 과일에 대한 총 페놀함량은 식용부위를 기준으로(fresh weight, FW) 15.7-1018 mg GAE/100 g의 함량으로 보고되어, 총 페놀함량은 과일의 식용부위(과육) 보다 과피에 주로 농축되어 있음을 알 수 있다. 시료의 폴리페놀 함량은 일반적으로 품종, 숙성시기, 껍질의 색 등에 따라 큰 차이를 나타낼 뿐 아니라(4,18) Folin-Ciocalteu 시약을 이용하는 방법 및 절차 등 여러 요인에 따라서도 측정치간의 결과가 다르게 나타날 수 있다(19). 본 실험에 사용된 11종의 과일껍질 시료에 함유된 총페놀 함량의 순위는 자두>포도>골드키위>배>사과>복숭아>참외>그린키위>바나나>귤>오렌지 순으로 평가되었다.

식물에 널리 분포되어 있는 플라보노이드 성분 역시 항산화능을 비롯한 여러 생리활성 기능이 최근 많은 연구에서 밝혀지고 있다(5,13,20). Table 1에서와 같이 11종의 과피에 함유된 플라보노이드 함량을 quercetin 등량값으로 표시할 때 건조 시료 g 당 4.5-40.3 mg으로 측정되었다. 골드키위 과피가 가장 높은 함량(40.3 mg)을 나타냈고 포도(35.9 mg)와 자두(35.9 mg)의 과피 역시 높은 수준으로 측정되었다. 4.1 mg의 함량을 나타낸 바나나와 4.5 mg의 오렌지와 귤의 과피는 본 실험에서 상대적으로 매우 낮은 함량으로 골드키위에 비해 약 1/10로 나타났다. Kubola와 Siriampun(8)에 따르면 과일의 부위별 플라보노이드 함량은 과피 부분이 과육과 씨 부위보다 3배 이상 높았으며, 주요 화합물은 quercetin, rutin, myricetin, luteolin, apigenin, 그리고 kaempferol

Table 1. Total phenolic, flavonoid, and vitamin C contents in 11 fruit peels

Scientific name (English name)	Total Phenolics (mg GAE/g dw) ¹⁾	Flavonoids (mg QE/g dw) ²⁾	Vitamin C (mg/g dw)
<i>Citrus sinensis</i> (Orange)	44.1±4.3 ^e	4.5±0.1 ^e	2.27±0.05 ^b
<i>Actinidia chinensis</i> (Kiwifruit)	50.1±2.9 ^e	26.1±0.5 ^c	2.55±0.06 ^b
<i>Actinidia chinensis</i> (Golden kiwifruit)	84.6±3.2 ^c	40.3±1.1 ^a	0.90±0.02 ^c
<i>Pyrus pyrifolia</i> (Korean pear)	79.3±1.1 ^d	28.1±0.4 ^c	0.24±0.04 ^e
<i>Citrus unshiu</i> (Citrus fruit)	44.9±1.2 ^e	4.5±0.1 ^e	4.60±0.11 ^a
<i>Vitis vinifera</i> L. (Grape)	107.4±5.3 ^b	35.9±0.6 ^b	0.12±0.02 ^f
<i>Cucumis melo</i> L. (Melon)	64.0±11.4 ^f	15.7±0.5 ^d	2.16±0.06 ^b
<i>Malus domestica</i> (Apple)	72.6±2.2 ^e	34.2±0.4 ^b	0.60±0.03 ^d
<i>Musa sapientum</i> L. (Banana)	46.1±1.5 ^e	4.1±0.1 ^e	0.17±0.02 ^f
<i>Prunus persica</i> (Peach)	66.2±1.7 ^f	32.3±0.5 ^b	0.18±0.01 ^f
<i>Prunus</i> spp. (Plum)	178.3±6.6 ^a	35.9±0.8 ^b	0.30±0.08 ^e

The results are expressed as mean±SD (n=3).

In each column different letters mean significant differences between results ($p < 0.05$).

¹⁾Expressed as mg gallic acid equivalent (GAE) per g of dried weight

²⁾Expressed as mg quercetin equivalent (QE) per g of dried weight

등으로 이 중에서 apigenin이 가장 높았다고 보고한 바 있다. 11종의 과피에 함유된 총 플라보노이드 함량의 순위는 골드키위>포도=자두>사과>복숭아>배>그린키위>참외>오렌지=귤>바나나의 순으로 나타나 총페놀 함량의 순위와 유사한 경향을 나타냈다. 실제로 시료 중의 총 페놀함량과 플라보노이드 함량간의 상관관계는 $R^2=0.6365$ 로 두 요인간에 비교적 높은 정의 상관관계가 관찰되었다. 따라서 과일껍질의 총 페놀함량이 높은 시료는 플라보노이드 함량도 비교적 높게 함유된 것으로 평가된다.

비타민 C 함량

과채류에 함유된 비타민 C 역시 대표적으로 잘 알려진 강력한 항산화물질이다(14). 본 연구에서 과피에 함유된 비타민 C 함량은 과피 건조시료 g 당 0.12-4.60 mg으로 광범위하게 분포되었다. 포도껍질의 비타민 C 함량은 0.12 mg으로 가장 낮은 반면, 귤껍질은 4.60 mg으로 가장 높게 나타나 포도에 비해 38배 이상 높은 함량으로 나타났다. 이같은 결과는 우리나라 감귤의 가식부 100 g에 함유된 비타민 C의 함량은 44 mg으로 오렌지의 50-70 mg에 비해 적은 것으로 알려졌지만, 본 연구의 과피 부위의 비타민 C 함량은 귤 과피(4.60 mg/g)가 오렌지(2.27 mg/g) 보다 2 배 이상 높은 것으로 비교되었다. 특히 흥미로운 것은, 참외 껍질의 비타민 C 함량이(2.16 mg/g) 사과나 골드키위 보다 각각 3.6 배와 2.4 배 더 높았으며 오렌지 과피의 함량과 유사한 수준으로 평가되었다. 본 실험에 사용된 11종의 과피에 함유된 비타민 C 함량의 순위는 귤>그린키위>오렌지>참외>골드키위>사과>자두>배>복숭아>바나나>포도의 순으로 평가되었다.

DPPH와 ABTS 라디칼 소거능

DPPH와 ABTS 라디칼 소거능은 항산화능을 지닌 페놀성 물질 함량이 높을수록 소거활성이 증가되며 따라서 free radical 물질인 DPPH와 ABTS의 소거활성은 유의적인 상관관계를 갖는 것으로 알려져 있다(4,5). 대부분의 페놀성 물질이 유리 라디칼을 효과적으로 제거하지만 라디칼의 기질에 따라 선택적으로 작용하는 페놀성 물질이 존재하기 때문에 본 연구에서는 DPPH와 ABTS 라디칼 소거활성 모두를 측정하여 과피의 항산화 활성을 비교 평가하였다. Table 2에서와 같이 11종 과피의 동일농도에서 (10 mg/mL) 유리 라디칼 소거능은 63.1-99.8%로 매우 높게 나타

났다. 특히 DPPH 라디칼 소거능은 참외 껍질이 95.9%로 가장 높았으며 오렌지, 귤, 골드키위, 사과, 바나나 등의 소거능도 유의수준 5% 내에서 유의적 차이 없이($p > 0.05$) 모두 90% 이상의 우수한 결과를 나타냈다. 그러나 ABTS 라디칼 소거능의 결과는 DPPH 라디칼 소거능의 결과와는 달리 자두, 골드키위, 포도, 배 껍질 등이 99% 이상의 매우 높은 소거능을 나타내어($p > 0.05$) 두 측정법의 결과가 일치하지 않는 것으로 나타났다. 특히 DPPH 라디칼 소거능에서 가장 낮은 능력으로 나타난 자두 과피의 경우 ABTS에서는 가장 높은 소거능으로 나타났으며 반대로 ABTS 라디칼 소거능이 가장 낮은 귤 껍질은 DPPH에서는 높은 소거능을 보여 주어 두 측정법간에 이들 시료의 유리 라디칼 소거능은 정 반대의 관계로 비교되었다. 이같은 결과는 Wang 등(22)이 보고한 바와 같이 폴리페놀의 종류에 따라 ABTS 라디칼은 제거하지만 DPPH 라디칼은 소거하지 못하는 경우가 있으므로 반대의 결과가 도출될 수 있음을 시사한다. 실제로 이들 두 측정법간에 상관관계수는 $R^2=-0.6038$ 로 역의 관계로 나타났다. 흥미롭게도 두 측정법에 의한 유리 라디칼 소거능이 일관되게 우수한 시료는 골드키위의 껍질로, 평균 96.6%의 탁월한 소거능을 보여준 반면 가장 낮은 소거능은 그린키위의 껍질로 78.4%의 소거능으로 비교되었다. 이같은 결과는 동일 종의 과일이라도 색깔에 따라 항산화작용의 유의적인 차이가 관찰된다는 연구보고(8,18)와 일치한다. 최근에 Diaz-Mulab 등(18)은 자두 껍질의 색깔에 따른 항산화 활성을 비교한 논문에서 시료에 함유된 안토시안 등의 수용성 색소와 카로티노이드 등의 지용성 색소의 성분 함량에 따라 항산화 활성이 다르게 나타났음을 보고하였다.

환원력

환원력은 항산화 능력과 관련이 있는 중요한 인자로서 비타민 C 등의 항산화제와 같이 환원력을 가진 물질은 Fe^{3+} -ferricyanide 복합체를 Fe^{2+} 형태로 환원시켜 시료의 환원력을 흡광도 수치로 나타낸다(17,19). 즉 흡광도 수치가 높을수록 높은 환원력을 제시한다. 본 실험에서는 시료의 환원력을 건조 중량 당 비타민 C 환원력의 등량값(mM AAE/g dw)으로 나타내어 시료간의 결과를 비교하였다. Table 2에서와 같이 자두 껍질의 환원력은 비타민 C 등량값으로 953.8 mM로 가장 높게 나타나 가장 낮은 바나나 껍질의 186.2 mM의 환원력에 비해 5배 이상 높은 것으로 비교되

Table 2. Antioxidant activity of the fruit peels

Scientific name (English name)	DPPH scavenging activity (% , 10 mg/mL)	ABTS scavenging activity (% , 10 mg/mL)	Reducing Power (mM AAE/g dw) ¹⁾
<i>Citrus sinensis</i> (Orange)	94.2±1.2 ^a	79.3±0.3 ^b	238.5±6.2 ^e
<i>Actinidia chinensis</i> (Kiwifruit)	89.1±0.7 ^b	72.6±0.2 ^c	611.7±8.6 ^d
<i>Actinidia chinensis</i> (Golden kiwifruit)	93.4±1.1 ^a	99.8±1.1 ^a	820.5±7.3 ^b
<i>Pyrus pyrifolia</i> (Korean pear)	84.9±0.7 ^c	99.5±1.2 ^a	463.1±5.7 ^f
<i>Citrus unshiu</i> (Citrus fruit)	93.6±1.3 ^a	63.1±0.4 ^d	226.2±3.5 ^e
<i>Vitis vinifera</i> L. (Grape)	78.9±0.4 ^d	99.8±1.6 ^a	770.1±7.6 ^c
<i>Cucumis melo</i> L. (Melon)	95.9±1.5 ^a	80.6±1.1 ^b	537.7±6.2 ^e
<i>Malus domestica</i> (Apple)	93.1±0.9 ^a	80.1±0.5 ^b	613.7±5.4 ^d
<i>Musa sapientum</i> L. (Banana)	94.1±0.8 ^a	72.7±0.3 ^c	186.2±3.2 ^f
<i>Prunus persica</i> (Peach)	84.0±0.6 ^c	78.9±0.4 ^b	544.6±6.3 ^e
<i>Prunus</i> spp. (Plum)	78.1±0.8 ^d	99.9±1.2 ^a	953.8±7.1 ^a

The results are expressed as mean±SD ($n=3$).

In each column different letters mean significant differences between results ($p<0.05$).

¹⁾Expressed as mM ascorbic acid equivalent (AAE) per g of dried weight

었다($p<0.05$). 본 실험의 11종의 과피 시료에서 500 mM/g 이상의 비교적 높은 환원력을 나타낸 시료는, 골드키위>포도>사과>그린키위>복숭아>참외 등의 순위로 나타났다. 일반적으로 환원력 측정 결과는 라디칼 소거활성과 유사한 결과를 나타내는 것으로 보고된다(17). 그러나 본 연구에서는 시료의 환원력과 정의 상관관계를 보여 준 라디칼 소거능은 ABTS 라디칼 소거능만 성립되었고($R^2=0.7288$), DPPH 라디칼 소거능과는 오히려 역의 관계($R^2=-0.6035$)로 나타나 두 측정치간에 상관관계가 성립하지 않았다. 이같은 결과는 시료에 함유된 환원물질의 종류와 농도에 따라 각기 다른 라디칼에 대응하는 능력이 달라지기 때문으로, 시료에 함유된 항산화 성분과 항산화 측정법 간의 상관계수를 평가하는 것은 중요하다.

항산화능과 항산화 성분과의 상관관계

시료 중의 폴리페놀, 플라보노이드, 비타민 C 함량과 항산화능 측정법과의 상관관계를 분석한 결과는 Fig. 1과 같다. DPPH 라디칼 소거능은 비타민 C 함량에서만 양의 상관관계를 나타냈고, 총페놀과 플라보노이드 함량과는 상관관계가 성립하지 않았다. 즉 비타민 C 함량이 높은 귤, 그린키위, 오렌지, 참외 껍질 등의 DPPH 라디칼 소거능은 각각 93.6, 89.1, 94.2%, 그리고 95.9%를 나타내어 이들 시료의 라디칼 소거능과 비타민 C 함량과는 비교적 높은 상관도를 나타냈다($R^2=0.5201$). 따라서 감귤류(citrus fruit)와 그린키위, 참외 껍질의 높은 항산화능은 폴리페놀 화합물에 기인하기 보다 자체내 함유된 비타민 C의 항산화작용과 보다 밀접한 관계임을 알 수 있다. 한편 전체 과일껍질 시료들의 ABTS 라디칼 소거능과 환원력 측정법에 따른 항산화능의 결과는 Fig. 1에서와 같이 비타민 C 함량이 아닌 총페놀 및 플라보노이드 함량과 각각 높은 상관관계를 나타내어 이들 과피의 항산화능 효과는 주로 폴리페놀 화합물에 기인한 것으로 평가할 수 있다. 특히 환원력 측정법에 의한 시료의 항산화작용은 플라보노이드 함량과 높은 양의 상관관계($R^2=0.8167$)를 나타내어 플라보노이드 함량이 높은 시료일수록 환원력 측정에 의한 항산화능이 높게 나타남을 알 수 있다. 예를 들어, 11개의 시료 중 플라보노이드 함량이 가장 높은 과일껍질의 순위는 골드키위>자두>포도>사과껍질 순이라면, 환원력이 가장 강한 시료의 순위는 자두>골드키위>포도>사과껍질의 순위로 나타나 두 요인간에 서로 일관된 경향을 보여 주었다. 뿐만 아니라 ABTS 라디칼 소거능과 환원력

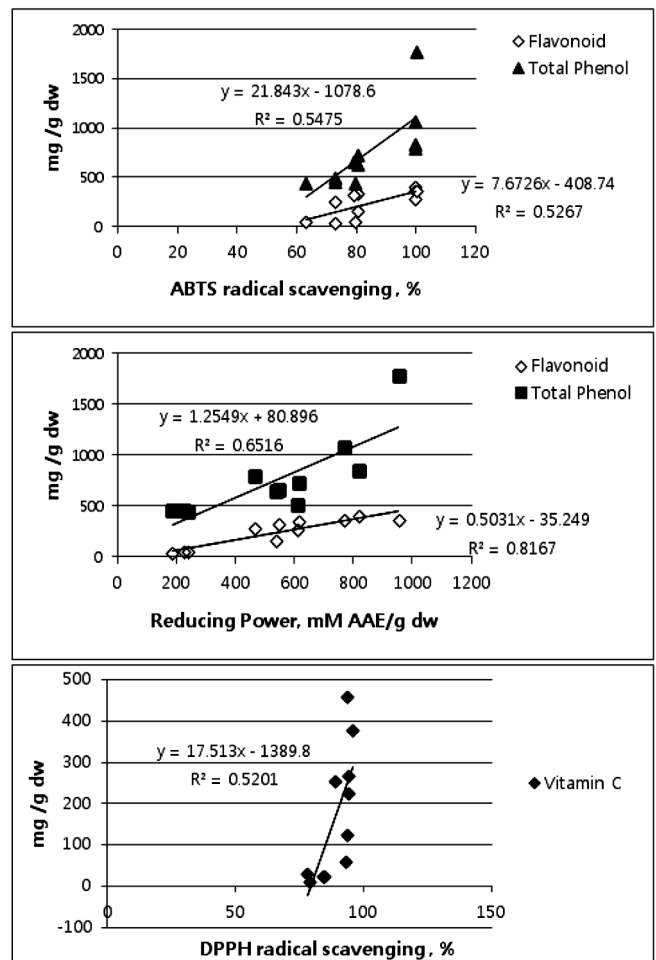


Fig. 1. Correlation coefficients (R^2) between antioxidant properties and antioxidant compounds in peels of several commercial fruits.

측정법 간에도 양의 상관관계가 성립되어($R^2=0.7288$), 자두>골드키위>포도 껍질 등의 순위로 높은 항산화능을 나타내었다. 따라서 본 연구에 사용된 과피의 항산화능은 라디칼 소거능과 환원력으로 측정할 때, 전체시료 모두 높은 항산화 활성을 갖는 우수

한 천연 항산화성 물질로 판단된다. 이는 각 시료의 과피에 함유된 페놀화합물과 비타민 C 등의 각기 다른 항산화 성분의 종류와 농도에 따른 결과로 해석할 수 있다.

요 약

국내에서 시판되는 11 종의 과일을 선별하여 과일 껍질에 함유된 항산화 성분과 항산화 활성을 측정하여 이들 인자간의 상관성을 평가하였다. 동결건조 시료의 80% 에탄올 추출물에 함유된 총 폴리페놀(44.1-178.3 mg GAE/g dw), 플라보노이드(4.1-40.3 mg QE/g dw), 비타민 C의 함량(0.12-4.60 mg/g dw)을 측정하고, DPPH(평균 89.1% 소거능)와 ABTS 라디칼 소거활성(평균 84.2% 소거능) 및 환원력(186.2-953.8 mM AAE/g dw)을 측정하여 시료의 항산화능을 평가한 결과는 다음과 같다. 총페놀 및 플라보노이드 함량은 자두>골드키위>포도껍질 등의 순위로 가장 높았으며, ABTS 라디칼 소거능과 환원력에 의한 항산화 활성 역시, 자두>골드키위>포도껍질 순으로 높게 나타나 이들의 항산화능은 주로 폴리페놀 성분에 기인한 것으로 밝혀졌다($R^2=0.6356$). 그러나 비타민 C의 함량이 높은 귤(4.60 mg), 오렌지(2.27 mg), 참외껍질(2.16 mg) 등의 항산화 활성은 DPPH 라디칼 소거능과 정의 상관관계($R^2=0.5201$)를 나타내어 본 실험에 사용된 대부분의 과일 껍질은 자체내 함유된 폴리페놀 화합물이나 비타민 C 등의 항산화 성분 및 농도에 따라 비교적 높은 항산화 활성을 나타내었다. 특히 폴리페놀 함량과 항산화 활성이 가장 높게 나타난 자두와 골드키위의 껍질은 천연 항산화제뿐만 아니라 기능성 식품 소재로서의 활용 가능성이 제시된다.

문 헌

1. Droge W. Free radicals in the physiological control of cell function. *Physiol. Rev.* 82: 47-95 (2001)
2. Halliwell B, Aeschbach R, Loliger J, Aruoma OI. The characterization of antioxidants. *Food Chem. Toxicol.* 33: 601-617 (1995)
3. Imai J, Ide N, Nagae S, Moriguchi T, Matsuura H, Itakura Y. Antioxidant and radical scavenging effects of aged garlic extract and its constituents. *Plant Med.* 60: 417-420 (1994)
4. Rice-Evans CA, Miller NJ, Paganga G. Antioxidant properties of phenolic compounds. *Trends Plant Sci.* 2: 152-159 (1997)
5. Kim EJ, Choi JY, Yu MR, Kim MY, Lee SH, Lee BH. Total polyphenols, total flavonoid contents, and antioxidant activity of Korean natural and medicinal plants. *Korean J. Food Sci. Technol.* 44: 337-342 (2012)
6. Sun J, Chu YF, Wu X, Liu RH. Antioxidant and antiproliferative activities of common fruits. *J. Agr. Food Chem.* 50: 7449-7454 (2002)
7. Lichtenthal R, Marx F. Total oxidant scavenging capacities of common european fruit and vegetable juices. *J. Agr. Food Chem.* 53: 103-110 (2005)
8. Kubola J, Siriamornpun S. Phytochemicals and antioxidant activity of different fruit fractions (peel, pulp, aril, and seed) of Thai gac (*Momordica cochinchinensis* Spreng). *Food Chem.* 127: 1138-1145 (2011)
9. Contreras-Calderron J, Calderon-James L, Guerra-Hernandez E, Garcia-Villanova B. Antioxidant capacity, phenolic content, and vitamin C in pulp, peel, and seed from 24 exotic fruits from Colombia. *Food Res. Int.* 44: 2047-2053 (2011)
10. Maritess C, Small S, Waltz-Hill M. Alternative nutrition therapies in cancer patients. *Semin. Oncol. Nurs.* 21: 173-176 (2005)
11. Khonkarn R, Okonogi S, Ampasavate C, Anuchapreeda S. Investigation of fruit peel extracts as sources for compounds with antioxidant and antiproliferative activities against human cell lines. *Food Chem. Toxicol.* 48: 2122-2129 (2010)
12. Singleton VL, Orthofer R, Lamuela-Raventos RM. Analysis of total phenol and other oxidation substrates and antioxidants by means Folin-Ciocalteu reagent. *Method. Enzymol.* 299: 152-178 (1999)
13. Jia Z, Tang M, Wu J. The determination of flavonoid contents in mulberry and they scavenging effects on super-oxide radicals. *Food Chem.* 64: 555-559 (1999)
14. Davey MW, Auwerkerken A, Keulemans J. Relationship of apple vitamin C and antioxidant contents to harvest date and postharvest pathogen infection. *J. Sci. Food Agr.* 87: 802-813 (2007)
15. Re R, Pellegrini N, Proteggente A, Pannala A, Yang M, Rice-Evans C. Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. *Free Radical Bio. Med.* 26: 1231-1237 (1999)
16. Brand-Williams W, Cuvelier ME, Berset C. Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. *Food Sci. Technol.* 28: 25-30 (1995)
17. Oyaizu M. Studies on products of browning reaction; antioxidant activities of products of browning reaction prepared from glucose amine. *Jpn. J. Nutr.* 44: 307-315 (1986)
18. Diaz-Mulab HM, Japhata PJ, Guillena F, Martinez-Romeroa D, Castillo S, Serranob D. Changes in hydrophilic and lipophilic antioxidant activity and related bioactive compounds during postharvest storage of yellow and purple plum cultivars. *Postharv. Biol. Tec.* 51: 354-363 (2009)
19. Tsao R. Chemistry and biochemistry of dietary polyphenols. *Nutrients* 2: 1231-1246 (2010)
20. Heim KE, Tagliaferro AR, Bobilya DJ. Flavonoid antioxidants: Chemistry, metabolism, and structure-activity relationships. *J. Nutr. Biochem.* 13: 572-584 (2002)
21. Rural Resources Development Institute. Food Composition Table. National Academy of Agricultural Science, Suwon, Korea pp. 175-198. 7th revision (2006)
22. Wang MF, Shao Y, Li JG, Zhu NQ, Ho CT. Antioxidative phenolic compounds from sage (*Salvia officinalis*). *J. Agr. Food Chem.* 46: 4869-4873 (1998)