

품종과 수확시기 및 발효조건에 따른 매실의 아미그달린 함량에 관한 연구

손석준¹ · 정영재¹ · 김선영¹ · 최지해¹ · 김나영¹ · 이현순¹
배정민¹ · 김선일² · 이혜숙² · 신종섭³ · 한진수¹

¹국가식품클러스터 연구개발부

²(사)한국매실사업단

³순천시농업기술센터

Analysis of Amygdalin of Content *Prunus mume* by Variety, Harvest Time, and Fermentation Conditions

Seok Jun Son¹, Young Jae Jeong¹, Sun Young Kim¹, Ji Hae Choi¹, Na Young Kim¹, Hyun-Sun Lee¹,
Jung Min Bae¹, Seon-Il Kim², Hye-Suk Lee², Jong Sup Shin³, and Jin Soo Han¹

¹Department of Research Development, Agency for Korea National Food Cluster

²Korea Maesil Center

³Suncheon city Agricultural Development & Technology Center

ABSTRACT This study aimed to improve customer perception of *Prunus mume* through analysis of amygdalin contents according to changes in variety, harvest time, and fermentation conditions. Five *Prunus mume* domestic cultivars were harvested at five harvest times. We compared cyanogenic glucosides in four types of fruits on the market. For amygdalin contents in seeds and flesh of *Prunus mume* by variety and harvest time, seeds contained higher amygdalin contents than flesh with time. As *Prunus mume* ripened, both amygdalin contents in seed and flesh increased. However, the rate of increase gradually decreased. For prunasin contents in *Prunus mume*, we determined that the dramatic increase in amygdalin from May 3 to 19 was due to amygdalin synthesis from prunasin. Moreover, in the case of fermented *Prunus mume*, we observed lower amygdalin content as the sugar ratio and fermentation time increased until around 90 days, followed by a decrease. Furthermore, we analyzed alteration of organic acids in *Prunus mume* and fermented solution based on analysis of amygdalin content in four other market fruits. Amygdalin was detected at 252.37±2.3, 22.01±0.31, and 8.75±0.14 mg per 100 g in plums, peaches, and grape seeds, respectively. In flesh of plums and peaches, amygdalin contents were detected at 84.14±0.26 and 7.54±0.06 mg per 100 g, respectively. These results suggest scientific improvements for consumption and breeding lines.

Key words: *Prunus mume*, amygdalin, prunasin, harvest time, fermentation

서 론

매실(*Prunus mume*)은 장미과 매화나무의 열매로 중국 및 일본의 온난한 지역에 분포하고 있다(1). 최근 건강기능식품 시장이 확대됨에 따라 건강유지를 위해 이러한 천연물 소재의 다양한 기능성 성분들에 대한 연구가 광범위하게 진행되고 있다(2,3). 그중 매실에 대한 항균효과(4,5), 약리효과(6)에 대한 연구뿐만 아니라, 매실 내 succinic acid, citric acid, malic acid 및 tartaric acid 등의 다양한 유기산이 함유되어 있어 산소 상해에 의한 항산화 방어체계의 불균형에 효과적인 식이성 항산화제로써 주목받고 있다(1,5,7).

그러나 매실에 함유된 시안배당체, 특히 아미그달린(amygdalin, C₂₀H₂₇NO₁₁)에 대한 독성 성분 논란으로 매실에 대한 이미지가 악화되어 일반 소비자들에게 혼란을 일으키고 있다. 식물의 시안배당체에는 크게 아미그달린, 듀린(dhurrin), 리나마린(linamarin)의 세 가지가 알려져 있는데, 각각 아몬드, 수수, 아마인씨 등에 존재한다고 알려져 있다(8). 시안배당체는 청산(cyano)과 배당체(glycoside)의 결합물질로, 분해되어 생성되는 시안화수소에 의해 시토크롬 산화효소(cytochrome oxidase)를 억제하는 것으로 알려져 있다(9). 프루나신(prunasin)은 식물의 뿌리, 잎, 열매 등에 존재하는 시안배당체로(10) 페닐알라닌(phenylalanine)으로부터 합성되는데(11), 과일이 형성되어 성숙하는 과정에서 프루나신이 UDPG-prunasin glucosyltransferase 효소에 의해 아미그달린으로 합성된다(12). 이후 산성 조건하에서 아미그달린이 β-glucosidase에 의하여 가수분

Received 3 March 2017; Accepted 18 May 2017

Corresponding author: Jin Soo Han, Department of Research Development, Agency for Korea National Food Cluster, Iksan, Jeonbuk 54576, Korea

E-mail: jinsoo07@foodpolis.kr, Phone: +82-63-720-0632

해 되어 다시 프루나신으로, 프루나신은 prunasin hydro-lase 효소에 의해 만델로니트릴(mandelonitrile)로 분해된 이후 만델로니트릴은 mandelonitrile lyase에 의해 벤즈알데히드(benzaldehyde)와 시안화수소산(HCN)을 생성하고 벤즈알데하이드가 산화되어 최종 안식향산(benzoic acid)으로 전환된다(13,14). 시안화수소산은 무색, 무취의 휘발성 액체로 인체 및 동물에 독성이 강하여 급성 중독과 만성 CNS (central nervous system) syndrome을 일으킨다는 보고가 있다(15). Kim 등(16)은 이러한 시안화합물을 효소-피크린산지법을 이용하여 분석하는 방법을 연구한 바 있다.

매실에 알코올 또는 설탕에 재워서 발효시킨 매실주나 매실청을 제조할 경우, 3개월 정도까지는 아미그달린 함량이 초기 매실에 함유되어 있던 양보다 다소 많은 양이 생성되어 높아졌다가 300일에는 감소하고 1년 후에는 모두 분해되었다는 연구결과가 있다(17). 이밖에도 1년 후 대부분 아미그달린이 분해되어 제거되고, 아미그달린이 분해되면서 생성된 시안화수소도 대부분 공기 중으로 휘산된다고 알려져 있다(18). 추가로 매실의 가공 시 ‘백가하’ 품종의 경우 가공 전 아미그달린의 함량이 174.28 µg/g, 가공 1개월에는 24.29 ± 6.31 µg/g이 검출되었으며, 2개월 후에는 검출되지 않았다고 보고하였다(8). 또한, 기존 문헌에서 아미그달린이 분해되어 전환된 시안산(hydrocyanic acid)의 반수치사량(LD₅₀)이 7,500 mg/kg(ICR계 마우스)이라는 것이 확인되었다(19).

최근 매실 및 매실 가공제품의 기능성 식품시장이 확대되고 있으나, 다양한 품종 및 수확시기에 수확한 매실의 아미그달린 함량 변화에 대한 과학적인 기초자료가 부족한 실정이다. 이전의 연구에서 매실의 품종 및 수확시기별, 숙성조건 등에 따른 청산배당체 함량(20), 이화학적 특성(21,22), 향미 변화(23)에 대한 연구가 보고된 바 있지만, 아미그달린의 전구체 또는 분해산물인 프루나신 및 유기산과의 전환 관계를 복합적으로 진행한 연구는 미비한 실정이다.

따라서 본 연구는 국내에서 재배되고 있는 남고, 선암매, 옥영, 앵숙, 천매 다섯 종류의 품종을 수확시기에 따른 매실의 시안화합물 함량 변화 및 과육과 종자의 시안화합물 함량 변화를 검토하였고, 혼합 설탕 비율별 매실청 제조 후 숙성 기간에 따른 시안화합물 함량 변화를 확인하였다. 또한, 시판되고 있는 여러 과일 내 시안화합물의 함량을 분석하여 이들의 전환 관계를 과학적으로 확인하고자 하였으며, 이를 통해 매실의 적정 수확시기와 유통기한 및 매실청의 숙성조건을 설정하고, 매실 원료 및 매실 제품에 대한 안전한 인식을 확립하고자 본 실험을 진행하였다.

재료 및 방법

품종 및 수확시기별 매실 실험재료

매실은 전라남도 순천시에서 생산되었으며, 남고, 선암매, 옥영, 앵숙, 그리고 천매 총 다섯 품종이 본 실험에 사용

되었다. 시기별로는 2016년 5월 3일, 5월 19일, 5월 30일, 6월 15일, 그리고 7월 1일 총 다섯 번의 수확시기별로 구분하여 매실 시료를 준비하였다. 매실청 제조의 경우 2016년 6월 15일자 수확 매실 중 아미그달린이 가장 높게 검출되었던 천매 품종을 사용하였으며, 매실청 제조 시 사용되는 설탕을 매실 무게 대비 1:0.7, 1:1.0, 1:1.3의 세 가지 혼합비율별로 혼합하여 5개월 동안 실온을 유지하여 발효하였다. 분석 시료는 1, 3, 5개월마다 매실청 액상 시료를 취하여 0.2 µm syringe filter(Futecs, Daejeon, Korea)로 여과하여 시험용액으로 사용하였다.

시안화합물 함량 측정

상기 방법으로 준비된 매실의 종자, 과육 및 발효물에 대한 시안화합물 추출방법은 대한약전의 ‘도인/행인함유 생약 제제 중 아미그달린 정량법(24)’과 Hong 등(25)의 방법을 수정하여 시행하였다. 매실 원물의 경우, 매실을 증류수로 닦아낸 후 과육 부분과 종자를 각각 분리하여 일주일간 동결 건조(LP20, Ilshin, Dongducheon, Korea) 후 분말화하였다. 분말 시료 1 g에 메탄올 100 mL를 첨가하고 환류추출기(Hanbaek Science, Bucheon, Korea)로 70°C에서 2시간 추출한 후, 추출액을 여과지(Advantec No.2, Advantec, Tokyo, Japan)로 여과하여 얻은 여과액을 감압 농축(EYELA, Tokyo, Japan)하여 메탄올을 제거하고 잔류물에 증류수 80 mL를 가하여 녹인다. 이후 n-hexane 100 mL를 가하여 분액할때기로 150 rpm에서 1시간 동안 진탕 추출한 후 수용액 층만을 취하여 여과액을 100 mL 메스플라스크로 옮긴 후, 0.2 µm syringe filter(Futecs)로 여과하여 시험용액으로 사용하였다. 매실청의 경우 상기 언급한 방법으로 제조한 후 발효시간대별로 취하여 0.2 µm syringe filter로 여과된 액상 시료를 분석에 사용하였다.

분석은 LPG-3400RS 펌프, WPS-3000TRS 오토샘플러, SR-3000 degasser, DAD-3000RS diode array detector를 구성하고 있는 HPLC(Dionex ultimate 3000, Thermo, Germering, Germany)를 본 실험에 사용하였고 아미그달린과 프루나신 검출에 사용된 칼럼은 Acclaim 120 C18(4.6×250 mm, 5 µm, Thermo, Sunnyvale, CA, USA)이며, 표준용액으로 표준곡선을 작성하여 정량 분석하였다. 이외의 분석 조건은 Table 1과 같다.

실험에 사용된 아미그달린, 프루나신 표준물질은 Sigma-Aldrich Co.(St. Louis, MO, USA), 에탄올, 메탄올 및 n-hexane은 모두 J.T Baker(Center Valley, PA, USA)에서 HPLC용 등급으로 구입하여 사용하였으며, 초순수는 Millipore Milli-Q purification system을 통해 사용하였다. 모든 시약은 analytical grade 시약으로 구입하여 사용하였다.

유기산 함량 측정

유기산 분석은 ‘농산물품질관리원 사료표준 분석방법 중 유기산 다성분 분석법(26)’에 따라 다음과 같이 시행하였다.

Table 1. HPLC conditions for determination of amygdalin and prunasin

Parameter	Conditions			
Mobile phase	Solvent A: DW			
	Solvent B: ACN (acetonitrile)			
	Time (min)	A (%)	B (%)	
	0	100	0	
	5	87	13	
	12	83	17	
	15	83	17	
	Gradient	15.1	80	20
		30	80	20
		30.1	0	100
40		0	100	
40.1		100	0	
50	100	0		
Column temp.	35°C			
Flow rate	1 mL/min			
Injection volume	5 µL			
Detection	D.A.D (Diode Array Detector, 214 nm)			

매실을 종자 부분과 분리하여 동결 건조한 후 분쇄하여 사용하였으며, 리터당 약 매실 시료 무게 대비 10배수의 증류수를 넣고 85°C에서 3시간씩 3회 반복 열수 침출하였다. 침출 후 여과지(Advantec No.2)를 사용하여 3회 감압 여과하고 rotary evaporator(EYELA)를 이용하여 시료를 농축한 다음, 이를 동결건조 후 -20°C에 보관하여 사용하였다. 매실 원물은 시료 무게대비 2배의 증류수를 첨가하여 희석한 후 사용하였으며, 매실청의 경우 0.2 µm syringe filter로 여과된 액상 시료를 직접 분석에 사용하였다.

분석에 사용된 펌프, 오토샘플러, 검출기 및 HPLC는 상급 연급한 아미그달린 분석에 사용한 장비와 동일하며, 칼럼은 유기산분석용 칼럼인 Aminex HPX-87H Ion Exclusion column(300×7.8 mm, Bio-Rad Laboratories, Inc., Hercules, CA, USA)을 사용하였으며, 이동상은 5 mM H₂SO₄ 이고 UV 210 nm, 유속은 1.0 mL/min, 주입량은 20 µL, 칼럼 온도는 40°C로 유지하였다. 표준용액으로 표준곡선을 작성하여 정량 분석하였다.

실험에 사용된 citric acid, succinic acid, lactic acid, propionic acid, malic acid, acetic acid 표준물질은 SUPELCO (Bellefonte, PA, USA)에서 HPLC용 등급으로 구입하여 사용하였으며, 초순수는 Millipore Milli-Q purification sys-

tem을 통해 사용하였다.

10과중 측정 및 수분함량 측정

품종별 및 수확시기(2016년 5월 3일, 5월 19일, 5월 30일, 6월 15일, 7월 1일)에 따른 매실 시료들을 각각 10과중(10개에 대한 무게)을 측정하여 평균으로 나타내었으며, 동일 시료를 일주일간 동결 건조하여 원 시료에 대한 수분 변화를 계산하여 수분함량을 측정하였다.

통계분석

모든 측정 결과는 3 반복으로 시행하여 평균과 표준오차(mean±SD)로 나타내었으며, 실험군 간의 차이는 SAS package(Statistical Analysis Program, version 9.4, SAS Institute, Cary, NC, USA)를 사용하여 Duncan의 다중범위 검정법(Duncan's multiple range test)으로 각 시험 간의 유의적인 차이를 P<0.05 수준에서 검증하여 나타내었다.

결과 및 고찰

매실의 10과중 및 수분함량

매실 다섯 품종에 대한 10과중은 전체적으로 수확시기가 지남에 따라 증가하여 7월 1일자 수확시기가 되었을 때 가장 높았다(7월 1일자 평균 342.78±8.37 g, Table 2). 품종별로는 모든 수확시기에서 천매가 다른 품종에 비해 높게 측정되었으며, 5월 3일부터 7월 1일 사이의 시기별 증가폭도 가장 높아 유의성을 나타냈다(P<0.05). 관행적으로 농가에서 수확하여 출하하는 시기인 6월 15일자를 기준으로 했을 때, 천매 331.6±7.8 g, 앵숙 228.7±12.1 g, 옥영 202.5±4.7 g, 남고 162.9±16.3 g, 선암매 155.9±3.7 g 순으로 높았다. 옥영은 생육 초기 39.5±1.9 g으로 다른 품종에 비해 10과중이 제일 낮았으나 후반기에는 373.6±4.7 g으로 천매 다음으로 높아진 반면, 앵숙은 생육 초기 천매 다음으로 10과중이 높았으나(55.1±2.2 g) 후반기에는 242.9±12.1 g으로 선암매보다 높았다. 또한, 앵숙을 제외한 나머지 네 품종은 6월 15일에서 7월 1일 사이에 전 품종 10과중의 변화가 가장 큰 시점으로 확인되었다. Shim 등(27)의 선행 연구에서도 진주산 청매실의 중량을 4월 27일자부터 6월 22일까지 2주 간격으로 측정한 결과 중량이 증가하는 경향을 확인하였으며, 6월 22일자 중량이 6월 22일자에 18.3±

Table 2. Change of *Prunus mume* weight by varieties and the harvest times

Variety	Harvest time (m-d) / <i>Prunus mume</i> weight (g/ten fruits)				
	5-3	5-19	5-30	6-15	7-1
Namgo	42.5±3.8 ^{d1)}	75.3±3.9 ^c	121.9±2.8 ^c	162.9±16.3 ^d	304.8±16.3 ^c
Seonammae	44.0±1.0 ^{cd}	74.4±3.1 ^c	103.5±3.7 ^c	155.9±3.7 ^d	233.8±3.7 ^d
Okyeong	39.5±1.9 ^c	78.0±0.9 ^c	123.9±2.1 ^c	202.5±4.7 ^c	373.6±4.7 ^b
Aengsuk	55.1±2.2 ^b	98.9±5.6 ^b	142.2±7.4 ^b	228.7±12.1 ^b	242.9±12.1 ^d
Chunmae	64.4±3.1 ^a	139.8±8.3 ^a	209.1±9.6 ^a	331.6±7.8 ^a	558.8±7.8 ^a

¹⁾Different letters in the same column are significantly different at P<0.05.

Table 3. Moisture contents of *Prunus mume* by different varieties and the harvest times

Variety	Harvest time (m-d) / Moisture contents (%)				
	5-3	5-19	5-30	6-15	7-1
Namgo	90.8±0.1 ^{b1)}	89.0±1.3 ^a	84.3±0.8 ^b	82.4±0.8 ^b	81.8±1.2 ^a
Seonammae	91.8±0.2 ^a	90.8±1.6 ^a	85.0±1.4 ^b	83.8±0.9 ^{ab}	82.1±4.9 ^a
Okyeong	91.2±0.2 ^b	90.6±1.7 ^a	85.6±1.4 ^{ab}	83.1±0.7 ^b	82.4±0.2 ^a
Aengsuk	92.0±0.2 ^a	91.3±1.5 ^a	87.2±0.7 ^a	84.7±0.8 ^a	84.5±0.6 ^a
Chunmae	90.7±0.1 ^b	89.3±1.3 ^a	85.1±0.5 ^b	82.4±0.7 ^b	82.3±1.3 ^a

¹⁾Different letters in the same column are significantly different at $P<0.05$.

2.57 g이라고 하였는데, 이 수치는 10과중인 것을 고려하였을 때 본 연구의 남고 품종의 결과와 유사한 수치라고 할 수 있다. 그밖에 다른 품종과의 차이가 있는 것은 매실의 개화 및 수확시기에 따른 증체 속도, 매실나무의 수령, 재배 방법 등 환경적인 요인에 기인한 결과라고 생각된다.

수분함량의 경우 품종별 매실을 수확시기별로 동결 건조하여 수분함량을 측정한 결과(Table 3), 수확시기가 늦을수록 수분함량은 소폭 감소하는 경향을 확인하였으나 모두 81~92% 범위로서 다른 선행 결과와 유사하였고(28) 이러한 수치는 모과 73.05%(29)보다는 대체로 높고 사과 85.17%(30), 복숭아 90.55%(31) 및 감귤 91.04%(32)의 수분함량과 비슷하다고 할 수 있다.

수확시기 및 품종별 매실의 종자 내 시안화합물 함량 변화

모든 매실 품종에서 수확시기가 지날수록 아미그달린 함량이 증가하였으나 7월 1일에 수확한 매실에서 가장 높은 수치를 보였으며, 그 증가폭은 수확시기가 늦어질수록 감소하였다(Fig. 1A). 또한, 모든 품종의 매실은 5월 19일까지 아미그달린 함량이 급격히 증가하기 시작하여 아미그달린 함량이 가장 높게 측정된 7월 1일자를 기준으로 하였을 때 모든 품종의 5월 19일자 함량 평균이 70.5%로 나타났으며, 7월 1일자에 가장 높게 검출된 품종은 100 g당 341.9 mg±51.1로 천매가, 가장 낮게 검출된 품종은 100 g당 321.6 mg±35.1인 남고로 유의적인 차이는 없었다. 이러한 경향은 기존 Zhao 등(33)의 보고와 일치하였는데, 수확시기별 핵과

류 4종의 아미그달린 함량을 분석한 결과 과육과 종자 모두 수확시기가 늦을수록 증가하나 증가폭은 수확 후반기로 갈수록 적었다. 또한, 다른 연구결과(21)에서는 매실이 나무에서 성숙할 때보다 수확 후 성숙한 경우 아미그달린이 점차 감소하는 경향이 있었다고 하였는데, 이를 통해 본 실험에 사용된 매실이 수확 후 후숙 과정을 거친다면 아미그달린의 감소가 점차 진행될 것으로 판단된다.

프루나신은 포도당 1개와 벤즈알데히드 및 시안화물로 구성된 물질로 식물의 잎과 과일 등에 존재하며(10), 과일이 형성되어 성숙하는 과정에서 프루나신이 UDPG-prunasin glucosyltransferase 효소에 의해 아미그달린으로 합성된다(12). 본 실험에서 프루나신 함량 분석 결과, 모든 품종에서 5월 3일 수확시기에 100 g당 품종별 평균 검출량이 485.84±1.1 mg으로 가장 높은 함량을 나타냈고, 이후 6월 15일에 소폭 증가한 것을 제외하고 7월 1일까지 감소하는 경향을 보였다(Fig. 1B). 이는 Fig. 1A에서 5월 3일과 5월 19일 사이 급격히 아미그달린이 증가하는 것으로 보아 아미그달린 합성의 주된 시기로 확인된 5월 30일까지 프루나신이 아미그달린의 전구체로 작용하여 아미그달린의 주요 합성 기간인 5월 19일 이후 점차 감소한 것으로 생각된다. 특히 6월 15일 이후 모든 품종에서 프루나신 함량이 감소하는데, 이는 과실의 성숙과정에서 여러 유기산 증가에 의한 pH 감소 및 효소작용에 의해 만델로니트릴이나 벤즈알데히드 또는 안식향산으로 전환된 것으로 판단된다(12).

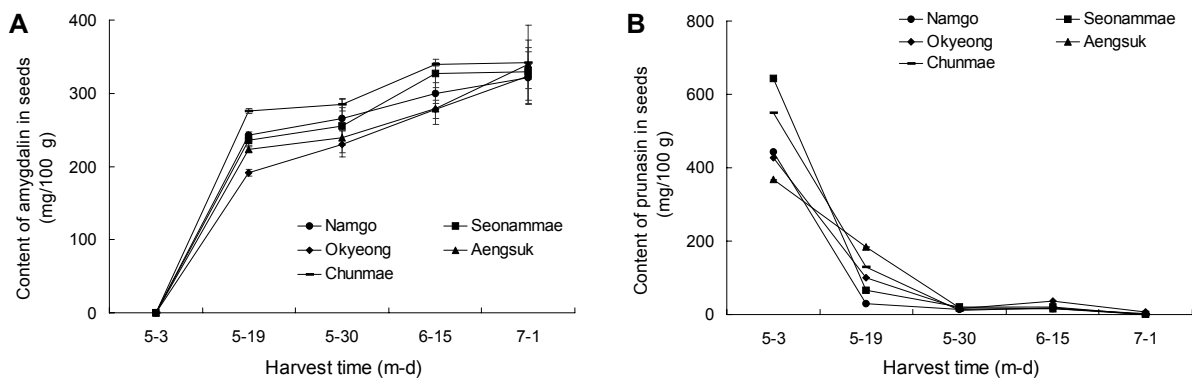


Fig. 1. Cyanide content of seeds in *Prunus mume* by the harvest time and variety. Amygdalin (A), prunasin (B) content of seeds in *Prunus mume* by the harvest time and variety. The graph is shown as means±SD of 3 independent experiments.

수확시기 및 품종별 매실의 과육 내 시안화합물 함량 변화

수확시기별로 매실의 과육 내 아미그달린의 함량을 품종별로 분석한 결과, 종자의 경우와 유사하게 5월 3일에서 5월 30일 사이 아미그달린이 급격히 형성되었으며, 이후 옥영과 앵숙은 소폭 증가하였고 남고, 선암매, 천매는 소폭 감소하는 경향을 보였다(Fig. 2A). 5월 19일 100 g당 14.2±1.5 mg으로 가장 높은 함량이 검출된 선암매의 경우 5월 30일에 100 g당 34.7±4.2 mg으로 가장 먼저 최대치에 도달하여 7월 1일까지 가장 많은 함량을 유지하였으며, 다른 네 품종의 함량 또한 각각 100 g당 27±2.9 mg(남고), 21.6±0.6 mg(옥영), 23.4±1.0 mg(앵숙), 15.15±1.5 mg(천매)으로 대부분이 이 시기에 형성되었다. 5월 30일 수확시기에 가장 적게 검출된 천매 품종 또한 100 g당 15.5±5.6 mg으로, 천매 품종이 가장 많이 검출된 6월 15일자 20.8±4.9 mg 대비 74.5% 이상의 아미그달린이 검출되었다. 또한, 마지막 수확시기인 7월 1일을 기준으로 10과중이 높을수록 과육에 함유된 아미그달린이 감소하는 경향을 나타내었다(Table 2, Fig. 2A). 전체적으로 과육에서의 아미그달린 함량이 모든 수확시기에서 종자보다 적은 양이 검출되는데, 특히 가장 검출이 많이 된 시기(종자는 7월 1일, 과육은 6월 15일)의 모든 품종의 함량 평균을 비교하면 종자의 약 7.8%에 해당하는 수치였다. 이러한 결과는 송광매 품종의 종자와 과육의 아미그달린 농도를 분석한 결과 종자가 13배 이상 함유되어 있었다는 So(21)의 선행연구결과와 거의 유사하였고, Kim 등(20)은 남고, 앵숙, 재래종 3개 품종의 수확기별 아미그달린 함량분석에서도 종자가 과육보다 10~30배 많이 함유하고 있다고 보고하였다.

프루나신의 경우 종자와 비슷하게 5월 3일에서 5월 19일 사이 천매를 제외한 네 품종에서 급격히 감소하였는데(Fig. 2B), 이 시기는 아미그달린이 초기 형성되는 시기인 것으로 확인되었다(Fig. 2A). 이는 종자의 결과(Fig. 1A, 1B)와 유사한 결과로 아미그달린의 주된 형성 시기에 프루나신이 전구체의 역할로 인한 증가라고 생각된다. 이후 품종별 증가 및 감소하는 경향이 다르게 변화되었는데, 이러한 이유는

이미 안정화된 종자에 비해 과육이 급격히 성장하는 시기에 따라 시안화합물의 합성과 분해과정이 활발하게 작용하기 때문으로 생각된다. 이는 5월 30일 이후 남고, 선암매 품종은 계속해서 감소하였고, 옥영, 앵숙, 천매는 6월 15일까지 증가한 이후 다시 감소하였는데, 이처럼 품종별 차이가 있는 것은 아미그달린 합성과 효소 분해작용이 품종에 함유된 유기산들의 차이에 따라 숙성조건이 달라진 것으로 추정된다. 추가로 수확 후반기인 6월 15일에서 7월 1일 사이 소폭 감소한 것은 종자의 경우와 같이 과일의 성숙에 따른 유기산 증가, 그로 인한 pH 감소 및 여러 효소작용에 의해 만테로니트릴, 벤즈알데히드 또는 안식향산으로 분해 및 전환된 것으로 판단되며, 동일한 조건이 유지된다면 7월 1일 이후 성숙과정이 지남에 따라 아미그달린 함량 또한 모든 품종에서 점차 감소할 것으로 생각된다.

수확시기 및 품종별 발효 매실청 내 시안화합물 함량 변화

다섯 품종 중 아미그달린 검출이 가장 많이 되었던 품종은 6월 15일자 천매 품종으로 매실의 중량 대비 설탕 비율을 각각 1:0.7, 1.0, 1.3으로 혼합하여 매실청을 제조한 후 150일까지 발효하였으며, 30, 90, 150일 시료를 채취하여 시안화합물을 분석하였다. 아미그달린 함량 분석결과, 미량으로 검출되었으나 발효시간이 증가함에 따라 발효 30일에는 검출되지 않았던 아미그달린이 90일경 평균 1 mL당 3.32 µg으로 모든 설탕 첨가비율 처리구에서 90일까지 함량이 증가한 이후, 150일까지 다시 감소하여 평균 1 mL당 0.25 µg이 검출되어 감소하는 경향을 확인할 수 있었다(Fig. 3A). 이는 매실을 발효할 경우 시간이 지남에 따라 아미그달린 함량이 현저히 감소하였다는 기존의 여러 연구결과(17,34,35)와 같은 경향을 보였다. 추가로 아미그달린이 가장 많이 검출된 발효 90일 매실청 시료에서 설탕 비율 0.7 처리구에서 1 mL당 5.2 µg이 검출됐지만, 설탕 비율 1.0과 1.3에서 각각 3.30 µg과 1.46 µg으로 설탕 비율이 증가할수록 아미그달린 함량이 감소하는 것을 확인하였다(Fig. 3A). 이는 설탕 비율이 증가함에 따라 발효 속도가 증가하고 이로 인해 아미

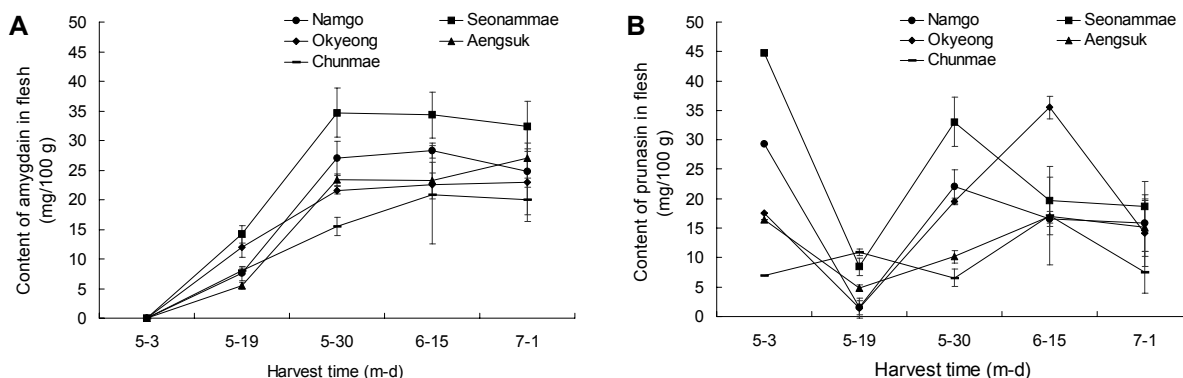


Fig. 2. Cyanide content of flesh in *Prunus mume* by the harvest time and variety. Amygdalin (A), prunasin (B) content of seeds in *Prunus mume* by the harvest time and variety. The graph is shown as means±SD of 3 independent experiments.

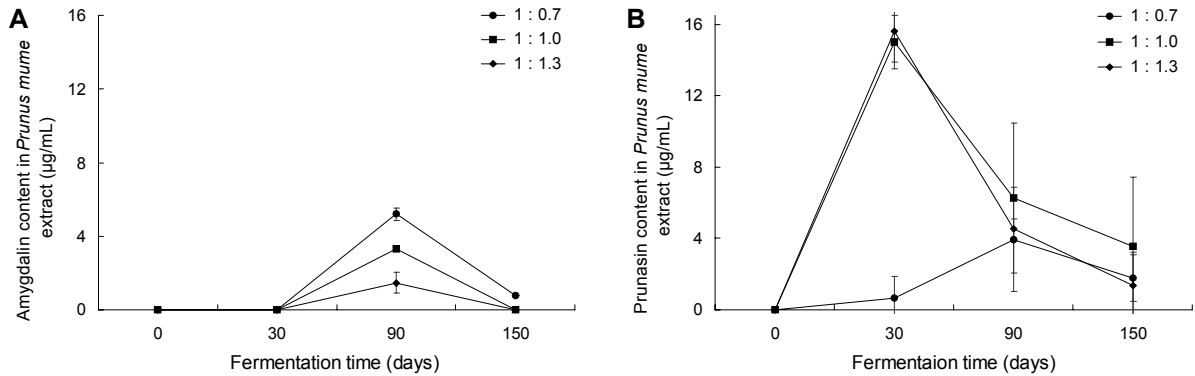


Fig. 3. Cyanide content of fermentation solution of *Prunus mume* (Chunmae) by fermentation times. Amygdalin (A), prunasin (B) content of fermentation solution in *Prunus mume* (Chunmae) by time. ●: Sugar ratio was 70%, ■: Sugar ratio was 100%, ◆: Sugar ratio was 130%. The graph is shown as means±SD of 3 independent experiments.

그달린이 분해되는 속도가 증가한 것으로 생각된다.

프루나신의 경우 발효가 진행됨에 따라 1:1.0, 1.3 비율에서는 30일에 가장 높은 수치를 보이다 150일까지 점차 감소하는 경향이었으며, 0.7 비율에서는 90일까지 증가하다 이후 감소하였다(Fig. 3B). 이는 매실 종자의 프루나신 분석결과(Fig. 1B)와 유사한 경향으로, 매실청 숙성 90일경 아미그달린 합성을 하기 위한 전구체 역할을 하여 전환된 이후 아미그달린이 다시 프루나신, 만델로니트릴, 안식향산 등으로 분해된 것으로 생각한다.

유기산 함량 변화

수확시기별로 남고 품종 매실의 과육 내 유기산 함량을 분석한 결과, 5월 1일 수확시기의 매실 시료에서 malic acid가 g당 2,608.6±3.9 µg을 포함한 것을 시작으로 5월 30일까지 5종의 유기산 중 가장 높은 비율을 보였으나, 이후 malic acid는 감소하고 citric acid가 급격히 증가하여 6월 15일 기준 citric acid의 함량이 g당 2,062.8±0.6 µg이었으며 점차 총 유기산 함량이 증가하는 것으로 확인되었다(Fig. 4). 이처럼 수확시기가 늦어짐에 따라 citric acid를 포함한 전체 유기산의 함량은 증가하고 아미그달린 함량은 감소하는 결과(Fig. 2A, 2B)를 봤을 때, citric acid가 아미그달린에서 프루나신으로 분해하는 효소를 활성화하는 데 영향을 미쳤을 것으로 생각된다. Li 등(36)과 Gray 등(37)은 각각 amygdalin hydrolase와 prunasin hydrolase의 최적 활성 pH를 4.5~5.5와 5.0이라고 보고하였는데, 본 실험 결과를 검토하였을 때 매실이 성숙함에 따라 유기산이 증가하고 그에 따라 효소의 분해조건이 형성되었을 것으로 판단된다.

남고 품종 매실을 발효하여 가공과정 중 아미그달린과 유기산의 상관관계를 확인하기 위해 발효시간 및 설탕 비율별 매실청 내 주요 유기산 함량을 품종별로 분석한 결과, citric acid, malic acid, acetic acid 순으로 각각 많은 함량이 검출되었으며, 발효 90일을 기준으로 citric acid와 acetic acid는 설탕 비율이 1:0.7, 1:1, 1:1.3 순으로, malic acid는 1:1.3, 1:1.0, 1:0.7 비율 순으로 많은 함량이 확인되었다

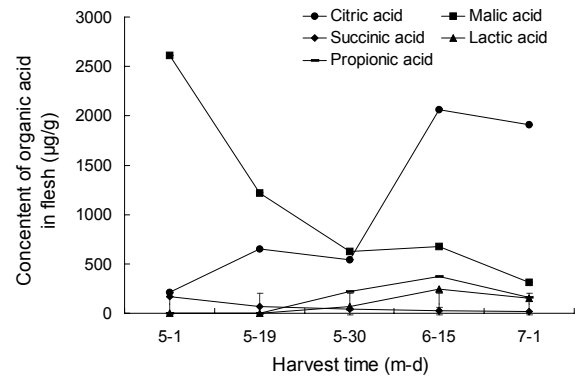


Fig. 4. Organic acid content of flesh in *Prunus mume* (Namgo) by the harvest time. The graph is shown as means±SD of 3 independent experiments.

(Fig. 5). 매실청 내 아미그달린 함량 결과(Fig. 3)와 비교하여 봤을 때 아미그달린 함량이 감소하는 90일에서 150일 발효기간에 citric acid와 malic acid가 높게 형성되어 있는 것으로 보아, 매실의 발효과정 중 침출되었던 아미그달린이 발효액의 유기산에 의해 분해되어 감소한 것으로 생각된다. So(21)와 Yun(34)은 매실 발효하여 가공 시 아미그달린을 크게 감소시킬 수 있다고 하였는데, 본 실험결과에서도 아미그달린과 프루나신 함량이 감소하며 유기산 함량은 증가하는 것으로 보아, 매실 발효 시 3개월 후 반드시 과실을 건져 내야 한다는 속설은 과학적 근거가 없다고 판단된다.

다른 과실류의 시안화합물 함량 분석

시중에서 판매되고 있는 핵과류를 포함한 네 종의 과실류(수박, 자두, 복숭아, 포도)에 함유된 시안화합물 함량을 확인하기 위해 같은 방법으로 추출하여 그 함량을 분석하였다. 핵과류인 자두, 복숭아, 포도 순으로 종자에서 각각 100 g당 252.37, 22.01, 8.75 mg이 검출되었으며, 수박에서는 아미그달린이 검출되지 않았고 과육 부분에서는 자두와 복숭아가 각각 100 g당 84.14 mg과 7.54 mg으로 검출되었다. 종자 내 프루나신의 경우 100 g당 자두 0.56 mg, 복숭아

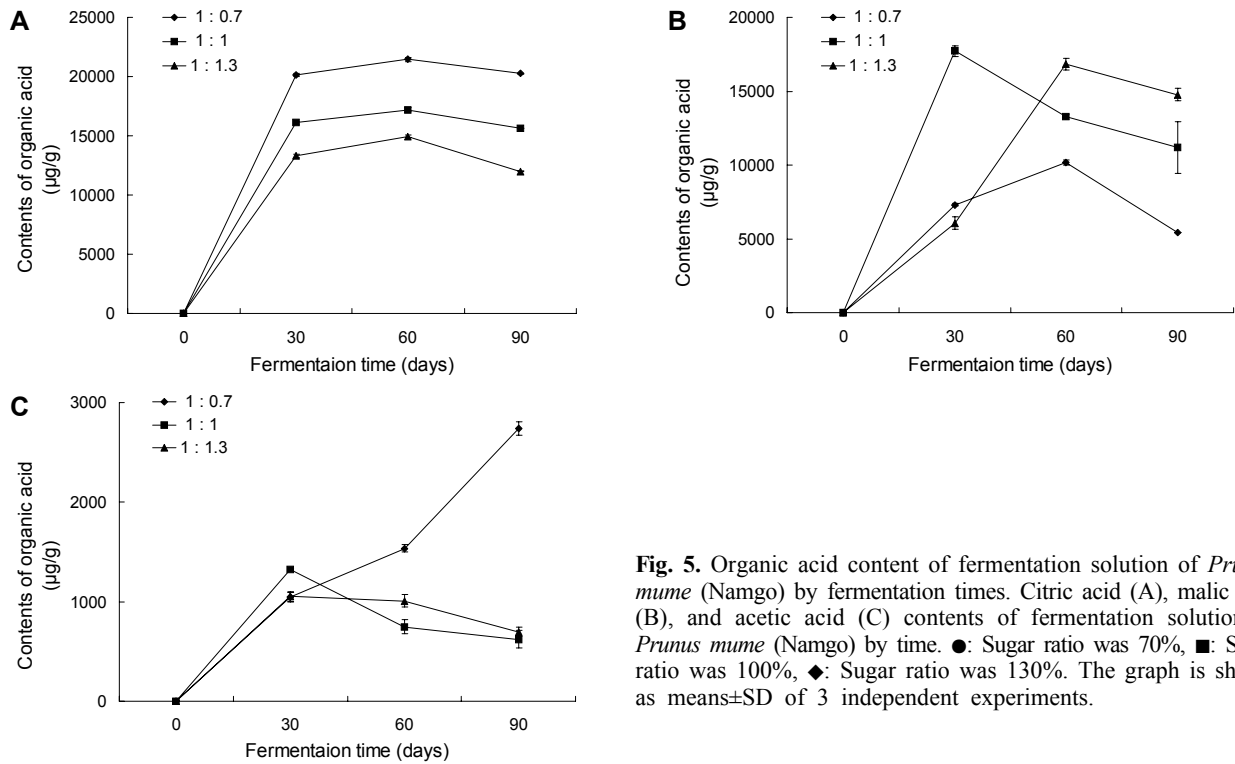


Fig. 5. Organic acid content of fermentation solution of *Prunus mume* (Namgo) by fermentation times. Citric acid (A), malic acid (B), and acetic acid (C) contents of fermentation solution in *Prunus mume* (Namgo) by time. ●: Sugar ratio was 70%, ■: Sugar ratio was 100%, ◆: Sugar ratio was 130%. The graph is shown as means±SD of 3 independent experiments.

Table 4. Amygdalin and prunasin content of other market fruit species

Fruit species	Amygdalin content (mg/100 g)		Prunasin content (mg/100 g)	
	Flesh	Seeds	Flesh	Seeds
Watermelon	ND ¹⁾	ND	ND	ND
Plum	84.14±0.26	252.37±2.30	ND	0.56±0.01
Peach	7.54±0.06	22.01±0.31	6.44±0.08	20.20±0.07
Grape	ND	8.75±0.14	ND	3.91±0.09

¹⁾ND: not detected.

20.20 mg, 포도 3.91 mg으로, 과육은 복숭아에서만 6.44 mg으로 확인되었다(Table 4). 이러한 결과는 일반적인 수확시기인 6월 15일자 매실 모든 품종의 평균 아미그달린 함량(종자와 과육 각각 100 g당 304.8 mg, 25.84 mg, Fig. 1A)과 비교해 봤을 때, 종자의 경우 자두가 0.83배, 복숭아는 0.07배, 과육은 0.03배에 해당하는 수치로 매실에서 검출된 양이 높았다. 그러나 실제 섭취하는 부분인 과육에서는 자두가 매실보다 약 4배 정도가 높게 측정되었다. Bolarinwa 등(38)의 기존 연구에서는 장미과 식물의 열매 종자에서 아미그달린 함량을 분석하였는데, 특히 실제로 많이 섭취 중인 살구, 체리, 사과, 배에 각각 g당 14.37, 3.89, 2.96, 1.29 mg이 함유되어 있다고 하여 본 연구의 자두 종자 내 아미그달린과 유사한 수치를 보였다. 이처럼 쉽게 시중에서 구입하여 섭취하는 과일 내에도 아미그달린이 함유되어 있지만 매실에만 아미그달린이 함유되어 있다는 일부 과장된 논쟁에 의해 소비자들이 혼란을 겪고 있는 상황이 개선되어야 할 것으로 보인다.

요 약

본 연구는 품종과 수확시기 및 발효조건에 따른 매실의 아미그달린 및 프루나신 함량분석을 통해 매실에 대한 일부 소비자 인식을 전환하고 매실의 적정 가공원료를 선정하는 것에 과학적인 근거를 설정하고자 진행하였다. 전 품종을 기준으로 매실의 아미그달린 함량은 종자가 과육보다 약 12.8배 높게 함유하고 있었으며, 종자와 과육에서 모두 5월 3일에서 5월 19일 사이 아미그달린 함량이 급격히 증가한 이후, 점차 증가폭이 줄어들었다. 일반적인 가식부인 과육 부분의 경우 선암매 품종이 모든 수확시기에서 가장 높게 측정되었는데, 가장 높은 수치인 34.7 mg(100 g 기준)은 기존 연구의 반수치사량(LD₅₀)이 7,500 mg/kg(ICR계 마우스)이라는 것을 고려한다면 매우 낮은 수치였다. 매실의 섭취 방법 중 하나인 매실청을 제조하였을 때는 150일 이후 아미그달린이 거의 검출되지 않았다. 또한, 아미그달린과 프루나신이 점차 감소하는 데에 비해 매실의 성숙 또는 매실청으로 발효할 경우 시간이 지남에 따라 유기산 함량이 증가하는 것을

확인하였는데, 이는 아미그달린 및 프루나신 분해 효소의 활성에 영향을 미치는 것으로 추측할 수 있었다. 추가로 시판 중인 네 종의 과일에 대해 동일하게 분석을 진행한 결과, 자두와 복숭아, 포도에서도 아미그달린이 검출된 것을 알 수 있었다. 따라서 매실에 존재하는 아미그달린은 매실에만 존재하는 것이 아니며, 존재하는 아미그달린은 발효과정으로 충분히 제거할 수 있고 식품의약품안전처에서도 매실에 대한 독성사례 보고가 없는 것으로 미루어 볼 때, 그 위험성은 매우 미미하다고 판단된다. 따라서 매실의 독성에 대한 부정적인 인식을 전환하고, 매실에 존재하는 다양한 유효물질을 활용한 고부가가치 기능성 원료로서의 값이 있는 연구가 활발히 진행되어야 할 것으로 생각된다.

REFERENCES

- Hwang JY, Ham JW, Nam SH. 2004. The antioxidant activity of Maesil (*Prunus mume*). *Korean J Food Sci Technol* 36: 461-464.
- Choi KH, Oh HJ, Jeong YJ, Lim EJ, Han JS, Kim JH, Kim OY, Lee HS. 2015. Physico-chemical analysis and antioxidant activities of Korea *Aronia melanocarpa*. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 44: 1165-1171.
- Park H, Kim HS. 2014. Korean traditional natural herbs and plants as immune enhancing, antidiabetic, chemopreventive, and antioxidative agents: a narrative review and perspective. *J Med Food* 17: 21-27.
- Han JT, Lee SY, Kim KN, Baek NI. 2001. Rutin, antioxidant compound isolated from the fruit of *Prunus menu*. *J Korean Soc Agric Chem Biotechnol* 44: 35-37.
- Kim YS, Park YS, Lim MH. 2003. Antimicrobial activity of *Prunus mume* and *Schizandra chinensis* H-20 extracts and their effects on quality of functional *Kochujang*. *Korean J Food Sci Technol* 35: 893-897.
- Park SR, Debnath T, Kim DS, Jo JE, Kim DH, Lim BO. 2013. Antioxidant and antibacterial activities of tea from a *Prunus mume* mixture. *J Korean Tea Soc* 19: 69-75.
- Hwang JY. 2005. Pharmacological effects of Maesil (*Prunus mume*). *Food Science and Industry* 38(4): 112-119.
- Kim JB. 2003. Effective methods of measurement and elimination of cyanide compounds in the *Mume* crude extracts. *MS Thesis*. Suncheon National University, Suncheon, Korea. p 4-9.
- Holstege CP, Kirk MA. 2011. *Goldfrank's Toxicologic Emergencies*. 9th ed. McGraw-Hill Medical, New York, NY, USA. p 1712-1724.
- Dicenta F, Martínez-Gómez P, Grané N, Martín ML, León A, Cánovas JA, Berenguer V. 2002. Relationship between cyanogenic compounds in kernels, leaves, and roots of sweet and bitter kernelled almonds. *J Agric Food Chem* 50: 2149-2152.
- Mentzer C, Favre-Bonvin J. 1961. Sur la biogenèse du glucoside cyanogénétique des feuilles de laurier-cerise (*Prunus laurocerasus*). *CR Acad Sci Ser III Sci Vie* 253: 1072-1074.
- Frehner M, Scalet M, Conn EE. 1990. Pattern of the cyanide-potential in developing fruits: Implications for plants accumulating cyanogenic monoglucosides (*Phaseolus lunatus*) or cyanogenic diglucosides in their seeds (*Linum usitatissimum*, *Prunus amygdalus*). *Plant Physiol* 94: 28-34.
- Sánchez-Pérez R, Jørgensen K, Olsen CE, Dicenta F, Møller BL. 2008. Bitterness in almonds. *Plant Physiol* 146: 1040-1052.
- Sánchez-Pérez R, Howad W, Garcia-Mas J, Arús P, Martínez-Gómez P, Dicenta F. 2010. Molecular markers for kernel bitterness in almond. *Tree Genetics & Genomes* 6: 237-245.
- Tylleskar T, Banea M, Bikangi N, Cooke RD, Poulter NH, Rosling H. 1992. Cassava cyanogens and konzo, an upper motoneuron disease found in Africa. *Lancet* 339: 208-211.
- Kim EJ, Lee HJ, Jang JW, Kim IY, Kim DH, Kim HA, Lee SM, Jang HW, Kim SY, Jang YM, Im DK, Lee SH. 2010. Analytical determination of cyanide in Maesil (*Prunus mume*) extracts. *Korean J Food Sci Technol* 42: 130-135.
- Kim NY, Eom MN, Do YS, Kim JB, Kang SH, Yoon MH, Lee JB. 2013. Determination of ethyl carbamate in maesil wine by alcohol content and ratio of maesil (*Prunus mume*) during ripening period. *Korean J Food Preserv* 20: 429-434.
- Kim HR. 2012. Quality characteristics of unripe peach (*Prunus persica*) preserved in sugar. *MS Thesis*. Kyungpook National University, Daegu, Korea. p 27-28.
- Ha MH. 2004. Antimicrobial activities and preservative effect of *Prunus mume* extract. *MS Thesis*. Gyeongsang National University, Jinju, Korea. p 64-66.
- 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.
- So DY. 2013. Study on components by cultivar and characteristics of fermentation solution by maturation condition in *Prunus mume*. *PhD Dissertation*. Konkuk University, Seoul, Korea. p 1-2.
- Shim KH, Sung NK, Choi JS, Kang KS. 2005. Changes in major components of Japanese apricot during ripening. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 18: 101-108.
- Song BH, Choi KS, Kim YD. 1997. Changes of physico-chemical and flavor components of *Ume* according to varieties and picking date. *Korean J Post-Harvest Sci Technol Agri Products* 4: 77-85.
- KFDA. 2017. *The Korean Herbal Pharmacopoeia. VI. Crude drug test. 2) content test - Armeniaceae semen persicae semen*. Korea Food & Drug Administration, Cheongju, Korea.
- Hong JH, Lee DH, Han SB, Lee KB, Park JS, Chung HW, Lee SY, Park SG, Park ER, Hong KH, Han JW, Kim MC, Song IS. 2004. *The establishment of analytical method, and monitoring of toxins in food materials*. The Annual Report of Korea Food & Drug Administration, Cheongju, Korea. Vol 8, p 442-452.
- NAPQMS. 2015. *Revision of the Feed Standard Analysis Method: Preservative, organic acid quantitation*. National Agricultural Products Quality Management Service, Kimcheon, Korea. p 258.
- Shim KH, Sung NK, Choi JS, Kang KS. 1989. Changes in major components of Japanese apricot during ripening. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 18: 101-108.
- Seo KS, Huh CK, Kim YD. 2008. Changes of biologically active components in *Prunus mume* fruit. *Korean J Food Preserv* 15: 269-273.
- Lee DS, Woo SK, Yang CB. 1972. Studies on the chemical composition of major fruits in Korea: On non-volatile organic acid and sugar contents of apricot (maesil), peach, grape, apple and pear and its seasonal variation. *Korean J Food Sci Technol* 4: 134-139.
- Son YG, Yun IH. 1980. *Study on the economical crop storage-experiment on apple storage*. Experimental Report of

- Institute of Rural Development Administration, Jeonju, Korea. p 714.
31. Song JC, Park YH, Yun IH. 1981. *Study on the economical crop storage*. Experimental Report of Institute of Rural Development Administration, Jeonju, Korea. p 651.
 32. Lee JW. 1980. *Study on the processing suitability of horticultural crops*. Report of Institute of Rural Development Administration, Jeonju, Korea. p 722.
 33. Zhao Y. 2012. Amygdalin content in four stone fruit species at different developmental stages. *ScienceAsia* 38: 218-222.
 34. Yun JR. 2010. Component comparison of the fermented plum extracts with the variety and different sugar contents. *MS Thesis*. Myongji University, Seoul, Korea. p 33-34.
 35. Cha HS, Hwang JB, Park JS, Park YK, Jo JS. 1999. Changes in chemical composition of *Mume* (*Prunus mume* Sieb. et Zucc) fruits during maturation. *Korean J Postharvest Sci Technol* 6: 481-487.
 36. Li CP, Swain E, Poulton JE. 1992. *Prunus serotina* amygdalin hydrolase and prunasin hydrolase. *Plant Physiol* 100: 282-290.
 37. Gray WK, Jonathan EP. 1987. Isolation and characterization of multiple forms of prunasin hydrolase from black cherry (*Prunus serotina* Ehrh.) seeds. *Arch Biochem Biophys* 255: 19-26.
 38. Bolarinwa IF, Orfila C, Morgan MR. 2014. Amygdalin content of seeds, kernels and food products commercially-available in the UK. *Food Chem* 152: 133-139.