

한국산 호박 및 일본산 호박의 당 성분에 관한 연구

안 용 근

大阪市立大學 理學部 生物學科

Sugars in Korean and Japanese Pumpkin

Yong-Geun Ann

Lab. of Enzyme Chemistry, Dept. of Biology, Faculty of Science, Osaka City University,
Sugimoto 3-3-138, Sumiyoshi, Osaka, 558, Japan

Abstract

Sugars in Korean and Japanese pumpkin were studied. The sugars in pumpkin were crushed and extracted by boiling for 30min. Korean pumpkin was found to contain 0.41% of sucrose, 0.54% of fructose, 0.61% of glucose and 0.68% of starch. Japanese pumpkin was found to contain 2.60% of sucrose, 2.76% of fructose, 1.91% of glucose and 1.22% of starch. No other mono- and oligosaccharides were detected in the test of TLC and HPLC. Starch in Japanese pumpkin showed only signal of α -1,4- glucosidic linkage by proton NMR analysis, and showed 86% of absorbance by iodine reaction compared with amylose(DP 117). These results indicated that starch in Japanese pumpkin is composed by only amylose. Pectin contents of Korean and Japanese pumpkin showed 6.29% and 2.67%, respectively, as galacturonic acid by carbazole analysis.

Key words : sugars of pumpkin, starch of pumpkin, pectin of pumpkin.

서 론

호박(胡朴, *pumpkin*, *Cucurbita maxima* Duch. var. *Toonas*)은 남아메리카 원산¹⁾으로 南瓜^{2~4)}, 南菰^{5,6)}, 越瓜⁷⁾, 胡瓜^{2,8)}, 倭瓜⁹⁾라고도 하며 우리나라에는 16세기에 기록이 등장한다.

호박은 호박나물, 호박전, 호박떡, 호박선, 호박전유어, 호박범벅, 찌개, 국 등으로 만들어 먹고 있다¹⁰⁾.

호박은 이뇨작용으로 산모의 부기를 빼고, 신경안정, 산후의 어혈통 치료, 기침과 가래를 삭히는 등 영양적, 약리적으로 우수한 효과가 알려져서 민간 전강식으로 널리 이용되고 있다. 그래서 호박을 이용한 호박칼국수, 호박죽, 호박즙, 호박국수, 호박차, 호박음료, 호박고추장, 호박케첩, 호박잼, 호박네타, 호박젤리, 호박에기스 등 여러 제품이 개발되고 있다¹⁰⁾.

호박의 주성분은 탄수화물로, 100g당 8g 함유된 것으로 보고되어 있다. 나머지는 단백질 1.2g을 비롯한

기타 성분이다¹¹⁾. 그러나 한국산 호박의 당 성분에 대한 자세한 보고는 없다.

본 연구는 HPLC 및 TLC로 한국호박과 일본호박의 당 성분을 비교 분석하고, ¹H-NMR로 호박 전분의 구조를 분석하고, 카르바졸법으로 페틴 함량을 분석한 결과이다.

재료 및 방법

1. 재료

한국산 호박은 1996년 말 수확한 늙은 호박을 사용하였다. 일본산 호박은 1997년산을 구입하여 사용하였다. *Candida utilis*의 invertase(51.6 unit /mg)는 大阪市立大學 理學部 生物學科 酵素化學研究室의 飯塚勝 교수에게 받아 사용하였다. *Aspergillus awamori* α -글루코시다아제는 같은 연구실의 Mrs. Trisanti Anindyawati에게 받았고, α -아밀라아제는 태평양화학의 복합효소

5000을 사용하였다. Isoamylase는 아미노제약(天野製藥) 제품을 사용하였다.

2. 호박 추출액 조제

호박 육질 300g을 주서로 갈아 물 500ml를 가하여 100°C에서 30분간 끓인 다음 여과포로 짜고, 찌꺼기에 물 150ml를 가하여 다시 짰다. 찌꺼기 짜는 조작을 3회 반복하여 얻은 900ml를 회전진공증발기로 60°C에서 농축하여 4,000rpm에서 20분간 원심분리하였다. 여기서 얻은 상등액 230ml를 시료로 사용하였다.

3. 아밀라아제 소화

호박 추출액 25ml에 에탄올 75ml를 가하여 4,000 rpm에서 20분간 원심분리하여 얻은 침전에 물 20ml를 가하여 녹이고 5ml를 취해 1M 아세트산 완충액(pH 5.5) 0.5ml를 가해 α -amylase(100mg/ml) 1ml와 α -glucosidase(15.5mg/ml) 10 μ l, isoamylase 10 μ l, 1M 아세트산 완충액(pH 5.5) 0.5ml를 가하여 37°C에서 2시간 가수분해하였다.

4. 전분의 요오드 반응

전분 5mg을 0.05M NaOH 용액 1ml에 가하여 100°C에서 3분간 가열호화시킨 다음 0.1ml를 취해 0.05N HCl 0.1ml와 500배 희석한 0.1N I₂ 및 0.2N KI 용액 10ml를 가하여 660nm에서 흡광도를 측정하였다. 표준물질로는 글루코오스 117잔기의 아밀로오스를 사용하였다.

5. 수분정량

호박육질 20g을 105°C의 항온건조기에서 48시간 건조하여 정량하였다.

6. 당정량

수크로오스, 프룩토오스, 글루코오스는 HPLC로 3회씩 분석하여 평균한 값으로 정량하였다. 말토오스와 수크로오스는 invertase 1mg을 증류수 3ml에 녹인 다음 0.5ml를 기질 0.5ml에 가하여 37°C에서 1시간 반응시켜 수크로오스를 가수분해하여 HPLC로 분별정량하였다.

7. 페틴정량

유리당의 영향을 제거하기 위해 호박추출액 5ml에 에탄올 15ml를 가해 원심분리하여 얻은 침전을 4°C에서 10일간 투석하여 동결건조한 다음 물을 가해 1% 농도로 하여 사용하였다. 페틴 정량은 카르바졸법^[12]을 사

용하였다. 즉, 시료 1ml에 황산 6ml를 가하여 100°C에서 20분 가열한 다음 카르바졸 시약 0.2ml를 가하여 2시간 뒤 535nm에서 흡광도를 측정하였다. 표준물질로는 갈락투론산을 사용하였다.

8. ¹H-NMR

일본산 호박 20g을 주서로 갈아 형편으로 짜서 거른 액을 정치하여 전분을 가라 앉혀 윗물을 따라 낸 다음 물을 가해 침전을 혼탁시켰다. 이 조작을 10회 반복하여 세정 동결건조한 시료 3mg에 D₂O 1ml를 가해 끓여 호화시켜 Varian-UNITY 500 NMR spectrometer로 40°C, 500MHz에서 분석하였다. 표준물질로 sodium-4,4-dimethyl-4-sila-pentane sulfonate를 사용하여 화학적 시프트를 측정하였다.

9. HPLC

당분석은 Shimadzu LC-6A 펌프, Shimadzu Chromatopak G-R3A 적산기, Knauer 98.00 굴절률 검출기, Shimpack SCR 101N(0.75×30cm) 및 Superoxide 12 (1×30cm) 컬럼, Shimadzu CTO-6A 컬럼 오븐을 사용하여 유속 1ml/min, 60°C에서 증류수를 용매로 분석하였다.

10. TLC

실리카겔 유리판 (20×20cm)에 당 시료 1~2 μ g을 찍어서 n-butanol-pyridine-water(8:1:1) 용매로 37°C에서 세 시간반 2회 전개시킨 다음 1% orcinol을 함유한 50% 황산 용액을 분무하여 100°C에서 5분간 발색시켰다.

결과 및 고찰

한국 호박 및 일본 호박 추출액을 HPLC로 분석한 결과 Fig. 1의 1 및 Fig. 2의 1과 같이 한국 호박은 글루코오스 0.61%, 프룩토오스 0.54%, 일본 호박은 글루코오스 1.91%, 프룩토오스 2.76%를 나타냈다. 그러나, HPLC에 사용한 컬럼은 분자체이므로 수크로오스와 말토오스는 같은 위치에 유출되어 구분 정량할 수 없기 때문에 invertase로 가수분해(Fig. 1의 2, Fig. 2의 2)하여 분별정량하였다. 가수분해된 것만 수크로오스로 정량한 결과 한국 호박은 0.41%, 일본 호박은 2.60%를 나타냈다.

한국산 호박은 invertase 처리(Fig. 1의 2)로 HPLC상에 가수분해되지 않고 남은 것이 있으나 TLC에서는 Fig. 3의 A 1과 같이 프룩토오스, 글루코오스,

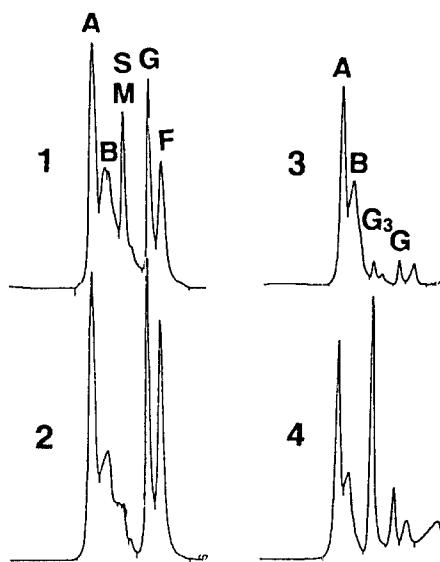


Fig. 1. HPLC of sugars in Korean pumpkin. 1, Water extract ; 3, ethanol precipitate ; before (1) and after (2) invertase treatment ; before (3) and after (4) amylase treatment ; A and B, polysaccharide ; S, sucrose ; M, maltose, G, glucose ; F, fructose. M, markers.

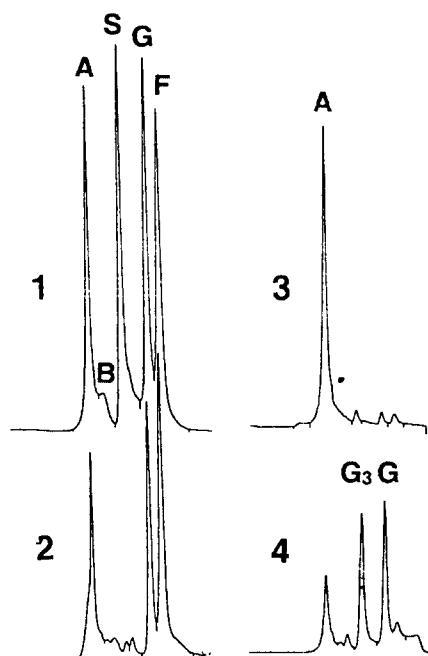


Fig. 2. HPLC of sugars in Japanese pumpkin. 1, Water extract ; 3, ethanol precipitate ; before (1) and after (2) invertase treatment ; before (3) and after (4) amylase treatment ; A and B, polysaccharide ; S, sucrose ; G, glucose ; F, fructose. M, markers.

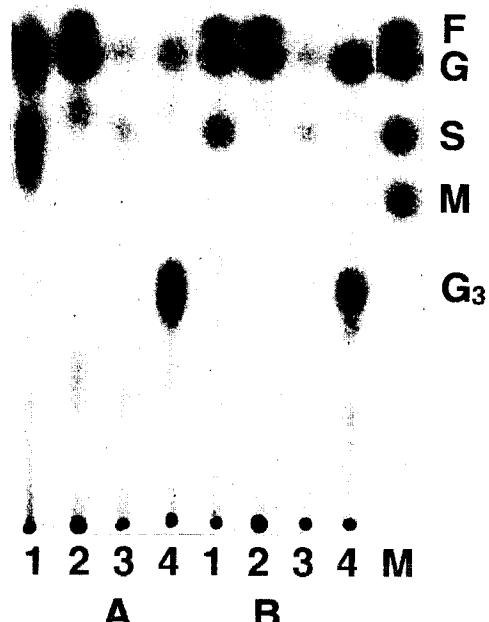


Fig. 3. TLC of sugars in Korean (A) and Japanese pumpkin (B). Solvent, *n*-butanol-pyridine water (8:1:1) ; developed, 2 times at 37°C. 1, water extract ; 3, ethanol precipitate ; before (1) and after (2) invertase treatment ; before (3) and after (4) amylase treatment ; M, markers ; F, fructose ; G, glucose ; S, sucrose ; M, maltose ; G₃, maltotriose.

수크로오스를 나타냈고, invertase 처리 후에 2는 프룩토오스, 글루코오스만 나타내 말토오스는 나타나지 않았다. 그러므로 HPLC상에 남아 있는 피크(B)는 점도가 강한 다당으로 판단된다.

이를 TLC로 확인한 결과 Fig. 3과 같이 호박 추출액에는 프룩토오스, 글루코오스, 수크로오스가 나타나고, invertase 처리 후는 프룩토오스와 글루코오스만 검출되었다. HPLC상에 남는 약간의 피크는 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다(Fig. 3).

HPLC로 한국 호박은 다당 A, B 두 피크를 나타냈고, 일본 호박은 B의 양이 매우 적었다(Fig. 1, Fig. 2). 알코올 침전법으로 다당만 침전시켜서 HPLC로 확인한 결과도 같았다. 그러나, TLC 분석에서는 일본산 호박이나 한국산 호박 모두 하나로 나타났다. 그러므로 HPLC상으로 나타나는 두 피크 모두 다당으로 보이며, 뒤의 것은 점도가 강하여 유출속도가 느린 것으로 판단되며, 점도는 페틴이 강하다.

전분과 페틴을 분별정량하기 위하여 아밀라아제 처리

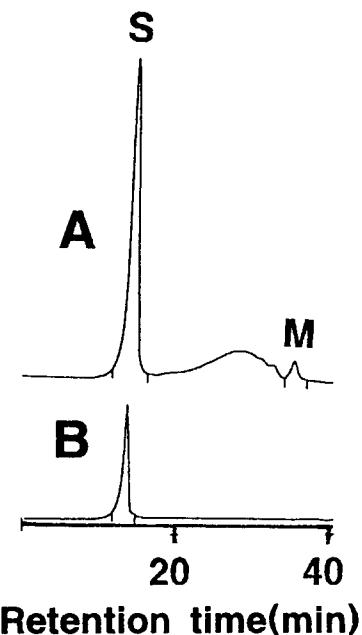


Fig. 4. FPLC of sugars in Korean (B) and Japanese pumpkin (A) on a column of Superose 12. Column size, 1.0×30cm; elute, distilled water; flow rate, 0.5ml/min. S, Starch; M, maltose.

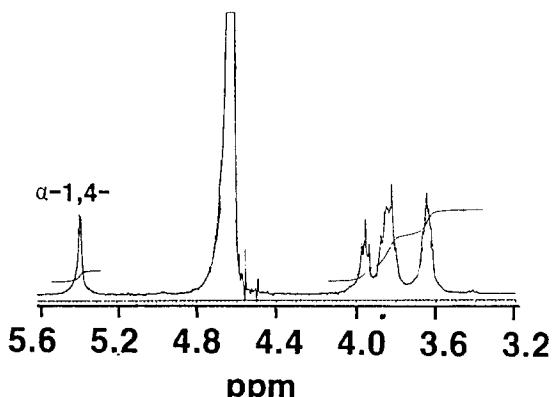


Fig. 5. Proton NMR of starch from Japanese pumpkin. The sample was analyzed by Varian-UNIT-Y plus 500 NMR spectrometer operating at 500MHz in D₂O at 40°C. Chemical shifts were measured with sodium-4,4-dimethyl-4-sila-pentane sulfonate as an internal standard.

로 전분을 가수분해한 결과 한국 호박과 일본 호박 침전 모두 글루코오스와 말토트리오스를 생성하였다(Fig. 1, Fig. 2의 4, Fig. 3의 A4, B4). 이로부터 한국 호박은

Table 1. Sugar contents of Korean and Japanese pumpkin

Sugar	Korean pumpkin	Japanese pumpkin
Glucose	0.61	1.91
Fructose	0.54	2.76
Sucrose	0.41	2.60
Starch	0.68	1.22
Pectin	6.29	2.67
Total	8.69	11.25
Moisture	91.9%	89.0%

0.18%, 일본 호박은 1.22%의 전분을 함유한 것으로 분석되었다.

실험에 사용한 HPLC 컬럼은 단당에서 5당까지 밖에 분석할 수 없기 때문에 다당을 분리할 수 있는 Superose 12 컬럼으로 침전을 분석한 결과 Fig. 4와 같이 한국 호박, 일본 호박 모두 같은 분자량의 다당으로 나타났다. M은 말토오스, S는 다당이다. 가운데의 넓은 피크는 페틴일 가능성이 많다.

한국 호박에서는 전분 침전이 생기지 않았기 때문에 침전법으로 전분을 정제하지 못하였다. 일본 호박을 침전법으로 정제하여 NMR 분석한 결과 Fig. 5와 같이 α -1,4-결합만을 나타냈다. 요오드 반응으로 분석한 결과 일본 호박의 전분은 글루코오스 117 잔기 아밀로오스의 86% 흡광도를 나타냈다. 그러므로 일본 호박의 전분은 아밀로오스 만으로 구성된 것으로 확인되었다.

에탄올 침전을 투석하여 유리당을 제거한 다음 갈락 투론산을 표준물질로 페틴 함량을 정량한 결과 한국 호박은 6.29%, 일본 호박은 2.67%를 나타냈다. 페틴을 표준물질로 사용하면 함량은 더 증가한다. 이같이 한국 산 늙은 노란 호박의 주성분은 페틴으로 밝혀졌다.

이상의 분석 결과는 Table 1과 같다.

고찰

한국 호박과 일본 호박의 당함량을 비교 분석하였다. 한국 호박은 늙은 호박을 시료로 사용한 반면, 일본 호박은 숙성한 것을 사용하였으므로 직접적인 비교는 무리일지 모르나 한국과 일본에서 식용하는 대표적 호박이라는 점에서는 무리가 없을 것이다.

일본에서는 호박을 고구마와 같이 써서 먹으며, 맛도 고구마와 같이 포실포실하다. 이것은 살펴 본 결과와 같이 호박 속에 전분과 당이 많이 함유되어 있기 때문이다. 그러나, 한국 늙은 호박에는 전분이 거의 없다.

본 연구에서는 호박의 주성분은 페틴이며, 페틴 함량

은 한국 호박이 월등히 높다는 사실을 밝혔다. 따라서 한국의 늙은 토산 호박이 나타내는 여러 건강강화 및 약리작용은 페틴에 의한 영향이 큰 것으로 보인다.

요 약

한국산 호박과 일본산 호박을 주서로 같아서 30분간 끓인 다음 착즙, 원심분리하여 당을 분석하였다. 한국산 호박의 수크로오스 함량은 0.41%, 프룩토오스는 0.54%, 글루코오스는 0.61%, 전분은 0.68%를 나타냈다. 일본산 호박은 수크로오스 2.60%, 프룩토오스 2.76%, 글루코오스 1.91%, 전분 1.22%를 나타냈다. 다른 소당은 검출되지 않았다. 일본산 호박 전분을 NMR로 분석한 결과 α -1,4-글루코시드 결합만 나타냈으며, 요오드 반응의 흡광도는 아밀로오스(DP 117)의 86%를 나타내 아밀로오스만으로 구성된 것으로 나타났다. 카르바졸법으로 페틴 함량을 분석한 결과 한국산 호박은 6.29%, 일본산 호박은 2.67%를 나타냈다.

참고문헌

1. 李盛雨 : 韓國食品文化史, 290~298 (1984).
2. 李圭景 : 五州衍文長箋散稿, 古典刊行會 (1950).
3. 徐浩修 : 海東農書 (1799).
4. 徐有策 : 林園十六志 (1827).
5. 著者未詳 : 郡學會譜 (1800 年代中盤).
6. 柳重臨 : 增補山林經濟 (1976).
7. 憲虛閣李氏 : 蘭閣叢書 (1815).
8. 韓錫敦 : 竹橋便覽 (1849).
9. 金迴洙 : 農家十二月俗詩 (1861).
10. 안용근, 이석건 : 호박술에 관한 연구, 한국식품영양학회지, 9, 160~166 (1966).
11. 식품성분표, 제4개정판, 농촌진흥청 농촌영양개선 연수원 (1991).
12. Bitter, T. and Muir, H. M. : A modified uronic acid carbazole reaction, *Anal. Biochem.*, 4, 330 (1962).

(1997년 9월 18일 접수)