

복분자 열매의 화학성분 및 휘발성 향기성분

이 종 원* · 도 재 호
한국인삼연초연구원

Chemical Compounds and Volatile Flavor of *Rubus coreanum*

Jong-Won Lee* and Jae-Ho Do

Korea Ginseng & Tobacco Research Institute, Taejon 305-345, Korea

Abstract

In order to promote the utilization of *Rubus coreanum* as functional food, and its physicochemical properties and volatile flavor were examined. The contents of chemical compounds showed 5.39% of moisture, 17.3% of total sugars, 8.6% of reducing sugars, 4.5% of crude ash, 3.9% of crude fiber, 10.6% of crude protein and 1.7% of crude fat and that of free sugars was 1.52% of sucrose, 3.98% of fructose, 1.24% of glucose. Among organic acid was 10.2% of citric acid, 6.29% of oxalic acid and 1.94% of malic acid. The highest component of free amino acids was 1,260.3mg of aspartic acid, 1,054.3mg of glutamic acid, respectively. And that of minerals was 38,789ppm of K.

A total of 52 volatile flavor components (11 alcohols, 13 acids, 20 carbonyls, 5 hydrocabons, 3 esters) were identified in the *Rubus coreanum*, respectively. The major volatile flavor components of *Rubus coreanum* were 3.78% of linalool in alcohols, 14.40% of caproic acid in acids, 2.99% of 2-hydroxy-4-methoxyacetophenone in carbonyls, 1.59% of aromadendrene in hydrocabons and 0.43% of methyl palmitate in esters.

Key words : *Rubus coreanum*, chemical compounds, free sugars, amino acids, volatile flavor.

서 론

장미과에 속하는 복분자(*Rubus coreanum*)의 분포는 일본, 중국, 우리나라 제주도를 포함한 남부지방 및 중부지방의 해발 50~1,000m 지역 산기슭 양지에 자생한다¹⁾. 복분자는 산야에 흔히 자라는 나무딸기를 가리킨다. 5월에 흰꽃이 피고 7~8월에 검붉은 열매가 익는데 맛이 좋다. 약으로 쓸 때는 덜익은 것을 따서 쓴다. 종류가 많아서 줄딸기, 섬딸기, 곰딸기, 장딸기 등이 있는데 나무딸기를 복분자라 한다. 약효는 맛이 달고 시며 성질은 따뜻하고 독이 없고, 기운을 돋우고 몸을 가볍게 하며 눈을 밝게 하고 머리털을 희어지지 않게 한다. 간장과 신장에 들어가는데 신장의 기능을 강화하여 유정과 동정을 치료하고 소변이 양과 배설 시간을 일정하도록 하여 준다. 복분자의 용도로는 식

용 및 약용 등으로 사용되고 있는데 특히 열매는 식용 및 청량 음료원료로 이용되고, 밀원 자원으로도 이용되고 있으며²⁾, 최근에는 복분자 술, 차 등의 제품이 인기가 많다.

식품 분야의 연구 결과를 보면, 홍 등³⁾은 복분자를 이용한 주류 등을 개발하였고, 정 등⁴⁾은 복분자를 첨가한 멸치 발효 액화물 가공식품을 개발하였다. 또한 효능연구로서는 바이러스 증식억제에 대한 연구 결과 Hepatitis B virus 단백질 바이러스 복제 활동과 관계가 많은 HBeAg의 media에 대한 억제효과가 있다고 보고하였다⁵⁾. 또한 복분자의 60% 에탄올 추출시 총 페놀성화합물이 15.28%로 기타 생약재들보다 많이 함유하고 있는데⁶⁾, 이들 phenol 화합물들은 식물계에 널리 분포되어 있는 2차 대사산물의 하나로서 플라보노이드, 카테킨류 및 안토시안류 등으로 구분된다. 최

근 이들 성분들의 생리활성에 관한 연구가 여러 측면에서 활발하게 전개되고 있으며, 항산화 작용, 노화 방지, 고지혈증 억제 및 항종양 작용 등이 보고되고 있다⁷⁻⁹⁾.

따라서 복분자 열매는 기능성 식품 소재 분야에서 광범위한 활용가치가 기대되고 있으나 연구는 많이 부족한 편이다. 따라서 본 연구에서는 식품차원의 연구분야의 일환으로서 먼저 복분자의 일반성분, 유리당, 유리아미노산, 지방산 및 향기성분 등을 조사하였다.

재료 및 방법

1. 일반성분

일반성분은 AOAC방법¹⁰⁾에 준하여 분석하였다. 즉, 수분은 105°C 상압가열건조법, 조지방은 Soxhlet 법, 조단백질은 micro-Kjeldahl법, 조섬유는 H₂SO₄-NaOH 분해법, 회분은 건식방법으로 분석하였고, 총당과 환원당 함량은 dinitrosalicylic acid(DNS)법¹¹⁾으로 각각 측정하였다.

2. 유리당

유리당은 Ando 등¹²⁾의 방법으로 분리하여 정량하였다. 즉, 시료 약 10g을 취하여 환류냉각관을 부착한 다음 80°C의 수욕상에서 80% methanol로 3회 추출하여 감압농축한 후 증류수 10ml에 녹여 0.45 μm membrane filter로 여과한 다음 HPLC(model 600, Water associates, USA)를 이용하여 분석하였다. Lichrosorb NH₂ column(5 μm, 25 × 0.4cm I.D)을 사용하였고, acetonitril/distilled water (84 : 16)용매로서 유속은 1.0ml/min, R. I. detector(KI-410, Waters, USA)로 분석하였다.

3. 유기산

시료 약 10g을 취하여 Court와 Hendel¹³⁾의 방법에 준하여 12% 황산/메탄올 방법으로 methyl화시킨 다음 클로로포름으로 추출, 분획하여 sodium sulfate로 탈수시킨 후 40°C에서 감압, 농축시켜 GLC(5890 series, Hewlett Packard, USA)로 분석하였다. 분석조건은 Supelco wax 10 column(60m×0.32mm i.d.)을 사용하였고, oven온도와 detector FID의 온도는 각각 100°C와 240°C로 하였다. Carrier gas는 N₂를 사용하였으며, 유량은 1.0cc/min(spilt ratio=30:1)로 하여 분석하였다.

4. 유리아미노산

시료 전처리에는 시료 약 10g에 75% ethanol 50ml를 첨가하여 homogenize한 다음 원심분리(3,000×g, 20min)하고 그 상정액을 rotary vacuum evaporator로 ethanol을 제거한 후 상기의 방법을 2회 반복하고, 증류수 25ml로 정용하여 SSA(5-sulfosalicylic acid) 50mg/ml를 첨가한 다음 membrane filter(0.22 μm)로 여과하여 아미노산 분석용 시료로 사용하였다. 아미노산은 아미노산 자동분석기(LKB-4150, Pharmacia Biotech, USA)를 사용하여 다음과 같은 조건으로 분석하였다. Ultrapace II cation exchange resin column(11±2 μm, 220nm)을 사용하였고, 0.2N Na-citrate buffer 용액(pH 3.20, 4.25, 10.0)의 유속은 40ml/hr, ninhydrin 용액의 유속은 25ml/hr, column 온도는 46°C, 반응 온도는 88°C로 하였고, analysis time은 44min으로 하였다.

5. 무기성분

시료 약 2g을 건식분해법으로 540°C 10시간 회화시킨 다음 10% 염산 용액으로 용해하여 여지(Whatman No.41)로 여과한 후 원자흡광분광광도계(Varian Spectra A.A-30, DS-15 Data station, USA)로 분석하였는데, 이때 사용한 각 무기원소의 표준용액은 Sigma사의 표준품을 사용하였다.

6. 색 도

시료 약 5g을 색차계(D-25L-9, Hunter Associate Lab. Inc., USA)를 이용하여 L, a, b 값 및 전반적인 색차(ΔE)를 측정하였다. 백색도 L값은 0(검정색)에서 100(흰색)까지, a값은 -80(녹색)에서 100(적색)까지, b값은 -70(청색)에서 70(황색)까지였다.

7. 향기성분 포집

휘발성 향기성분은 Schultz 등¹⁴⁾에 의해 변형된 SDE(Likens-Nickerson type simultaneous steam distillation and extraction) 장치를 사용하여 포집하였다. 시료 150g에 증류수 2 l를 가하여 3 l의 플라스크에 넣고 포집용매로서 n-pentane/diethyl ether(1:1)을 사용하여 2시간 포집하였다. 포집액을 무수황산나트륨으로 탈수한 후 질소기류하에서 농축하여 분석시료로 사용하였다.

8. 향기성분의 분석

수증기 증류에 의해서 얻어진 농축액내의 휘발성 향기성분은 GC/MS(HP 5890/HP 5970 모델)에 의해

분석하였다. Column은 FFAP(50m×0.2mm, 막두께 0.33 μm)를 사용하였고, column 온도는 50°C에서 3분간 유지한 후 220°C까지 3°C/min으로 승온하였으며, interface 및 injector의 온도는 230°C, ionizing voltage 70 eV로 하였고, He유량은 1.27ml/min으로 하고, 시료 주입량은 0.5 μl를 split mode(Split ratio=100:1)로 하였다. 각 성분확인엔 GC/MS에 의해서 얻은 total ion chromatogram에서 각 peak의 mass spectrum과 Wiley NBS(National Bureau of Standard, Washington, D.C.)를 사용한 Library Search System을 이용하여 확인하였다.

결과 및 고찰

1. 일반성분

복분자 열매의 일반성분을 분석한 결과는 Table 1과 같다. 분쇄한 복분자의 총당은 17.3%, 환원당은 8.6%, 조단백질 10.6%, 조회분은 4.5%, 조지방은 3.1%, 조섬유는 3.9%로 조사되었다. 딸기의 조단백질 0.2%, 회분 0.3% 그리고 조지방은 0.2% 등으로 보고하고 있다¹⁵⁾. 복분자 열매가 딸기의 성분보다 조단백질은 10.4%, 조회분은 4.2% 그리고 조지방은 2.9%가 많은 것으로 조사되었다.

2. 유리당

복분자 열매의 유리당 함량을 HPLC로 분석한 결과는 Table 2와 같다. 주요 유리당으로는 sucrose, fructose, glucose으로 조사되었는데, 그 함량은 sucrose 1.52%, fructose 3.98%, glucose 1.24%였다. 일반적으로 과일 함유되어 있는 유리당 함량을 보면 사과에는 sucrose 0.93%, fructose 4.63%, glucose 3.65%이고, 포도에는 fructose 5.14%, glucose 5.08% 그리고 복숭아에는 sucrose 0.33%, fructose 0.94%, glucose 0.93%로 보고하였는데, 대체적으로 복분자 열매보다 유리당

Table 2. Contents of free sugar compounds in the *Rubus coreanum* (unit : %)

Sucrose	Fructose	Glucose
1.52	3.98	1.24

함량이 높다. 또한 과일 및 채소류는 수확시기 및 재배 환경에 따라 성분의 함량이 다르다고 보고하고 있다¹⁶⁾.

3. 유기산

복분자 열매의 유기산 함량을 GLC로 분석한 결과는 Table 3과 같다. 주요 유기산의 성분 및 함량은 citric acid 10.2%, oxalic acid 6.29%로 가장 많이 함유하고 있었고, 그 다음은 malic acid 1.94%였고, pyruvic acid, malonic acid, fumaric acid, succinic acid는 소량으로 함유되어 있었다.

4. 유리아미노산

복분자 열매의 유리아미노산 함량을 분석한 결과는 Table 4와 같다. 총 유리아미노산은 7,841.5mg%이고, 총 아미노산 중 필수아미노산 함량은 2,989.8mg%로 나타났다. 복분자에 가장 많이 함유되어 있는 유리아미노산은 aspartic acid 1,260.3mg%, 그 다음은 glutamic acid 1,054.3mg% 순이며, methionine은 127.5mg%, cystine은 29.1mg%로 가장 적게 함유되어 있었다. 딸기는 총 유리아미노산의 함량이 5,327mg%이고, 필수아미노산 함량은 1,607mg%이다. 딸기에 가장 많이 함유되어 있는 유리아미노산은 aspartic acid 1,400.3mg%, 그 다음은 glutamic acid 920mg% 순으로 보고하고 있다¹⁵⁾.

5. 무기성분

복분자 열매의 무기성분 함량을 원자흡광광도계로

Table 1. Approximate composition of in the *Rubus coreanum*

Total sugar	Reducing sugar	Crude protein	Crude fat	Crude fiber	Ash
17.3	8.6	10.6	3.1	3.9	4.5

Table 3. Contents of organic acids in the *Rubus coreanum*

Pyruvic acid	Oxalic acid	Malonic acid	Fumaric acid	Succinic acid	Malic acid	Citric acid
0.04	6.29	0.08	0.01	0.21	1.94	10.2

Table 4. Contents of total amino acid components in the *Rubus coreanum*

(unit : mg/100g)	
Amino acids	Contents
Asp	1,260.3
Glu	1,054.3
Ser	295.5
Gly	430.5
His	289.9
Arg	561.8
Thr	369.8
Ala	505.1
Pro	393.4
Tyr	321.7
Val	285.6
Met	127.5
Cys	29.1
Ile	445.5
Leu	627.8
Phe	429.8
Lys	414.8

분석한 결과는 Table 5와 같다. 무기성분 종류는 총 7종을 분석하였는데, 그 중 무기성분 K가 38,789ppm으로 가장 많이 함유되어 있었고, 그 다음은 Mg 6,857 ppm, Na 3,122ppm, Ca 2,415ppm순으로 함유되어 있었다.

6. 색 도

복분자 열매의 색도를 색차계로 조사한 결과는 Table 6과 같다. 육안으로 볼 때 복분자 열매의 색깔은 연한 흑색의 색상을 가지고 있으며, Hunter colors 상에서의 L값은 50.51, a값 5.45, b값 13.46이었다.

7. 향기성분

연속증류장치(SDE)를 이용하여 복분자 열매에서 추출된 휘발성 향기성분의 total ion chromatogram은 Fig. 1과 같으며, 분리된 각 성분을 GC/MS에 의해 확인한 결과는 Table 7과 같다. 복분자에서 총 52종의 성분이 확인되었는데 확인된 성분들을 관능기별로 분류하면 amyl alcohol를 포함한 alcohol류 11종, valeric

Table 6. Hunter color value of in the *Rubus coreanum*

Hunter color values		
L	a	b
50.51	5.45	13.46

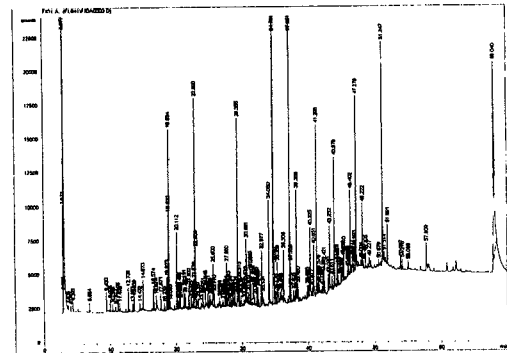


Fig. 1. Total ion chromatogram of volatile flavor components in the *Rubus coreanum*.

acid를 포함한 acid류 13종, hexanal를 포함한 carbonyl류 20종, 2-heptanone를 포함한 hydrocarbon류 5종 및 octyl actate를 포함한 ester류 3종 이었다. 관능기별로 확인된 성분들의 총 peak area%를 살펴보면 alcohol류 11.56%, acid류 38.87%, hydrocarbon류 2.89%, ester류 0.80%, 총 70.32%가 확인되었다. Alcohol류에서 linalool가 3.78%로 가장 많이 함유되어 있었고, acid류에서는 caproic acid류가 14.40%로 가장 많이 함유되어 있었다. 또한 carbon류에서 2-hydroxy-4-methoxyacetophenone가 2.99%로 가장 많이 함유되어 있으며, hydrocarbon류에서는 aromadendrene가 1.59%으로 가장 많았다. 이 등¹⁷⁾은 딸기향에 대한 분석 결과 46개의 성분을 검출하였는데 hydrocarbon류 18종, ketone류 8종, alcohol류 9종, aldehyde류 7종, ester류 3종, acid류 3종 및 기타 5종으로 확인하였다. 이 중 딸기의 주요 성분으로 ethyl butyrate, 2-methyl propanoic acid, butanoic acid 등이 큰 비중으로 함유되어 있다고 보고하였으나 복분자 열매에는 함유되지 않는 것으로 조사되었다. 복분자 열매와 딸기와의 휘발성 향기성분을 비교할 때 alcohols 성분이 3

Table 5. Contents of minieral compounds in the *Rubus coreanum*

(unit : %)						
Fe	Mn	Cu	Ca	Mg	Na	K
70.3	1150.0	4.4	2414.7	6857.7	3122.1	38788.9

Table 7. Volatile flavor components identified in the *Rubus coreanum*

Peak No.	Retention Time	Components	Area %
1	6.88	Hexanal	0.12
2	9.43	2-Heptanone	0.24
3	10.00	Limonene	0.16
4	11.20	Amyl alcohol	0.17
5	11.47	T-ocimene	0.11
6	12.74	2-Octanone	0.41
7	14.47	2-Heptenol	0.16
8	16.97	Nonanal	0.31
9	18.83	(E)-2-octenal	1.54
10	20.11	Linalool oxide	1.24
11	20.67	Octyl actate	0.15
12	21.19	α -Copaene	0.43
13	21.35	(E,E)-2,4-Heptadiena	0.60
14	21.93	3-Nonen-2-one	0.44
15	22.28	Camphor	0.17
16	22.89	Linalool	3.78
17	23.34	Octanol	0.13
18	24.05	2,6,6-Trimethyl-2,4-cycloheptadine-1-one	0.23
19	24.45	(E-E)-3,5-octadine-2-one	0.32
20	25.60	Terpinene-4-ol	1.17
21	27.53	Nonanol	0.27
22	27.66	Safranal	0.86
23	27.96	Isovalene acid+2methyl butyric acid	0.70
24	28.62	Estragole	0.11
25	29.36	α -Terpineol	3.35
26	31.22	Valeric acid	0.67
27	32.23	2-undecenal	0.57
28	32.98	Aromadendrene	1.59
29	33.13	Methyl salicylate	0.22
30	34.08	Decadienal	2.12
31	34.76	Caproic acid	14.40
32	34.89	Geraniol	1.00
33	35.13	P-cymen-8-ol	0.22
34	35.36	3,5-Dimethoxy toluene	1.03
35	36.31	Safrole	0.89
36	38.27	Heptanoic acid	1.82
37	39.89	Caryophyllene oxide	0.25
38	40.10	Pentadecanol	0.33
39	40.33	γ -Nonalactone	1.18
40	40.85	Nerolidol	0.98
41	41.30	Caprylic acid	2.64
42	43.25	6,10,14-Trimethyl-2-pentadecanone	1.18
43	43.98	Nonanoic acid	1.86

Table 7. Continued

Peak No.	Retention Time	Components	Area %
44	44.38	2-Octenoic acid	0.54
45	45.29	Methyl palmitate	0.43
46	46.40	Capric acid	1.22
47	47.28	2-Hydroxy-4-methoxyacetophenone	2.99
48	49.23	Vndecanoic acid	0.27
49	50.68	Benzoic acid	0.15
50	51.25	Lauric acid	4.01
51	57.81	Myristic acid	0.74
52	68.04	Palmitic acid	9.85

중, acids 10종이 많은 것으로 조사되었다. 일반적으로 식품향으로 조합하여 사용하고 있는 물질은 ethyl methyl phenyl glycidate, ethyl methyl phenyl glycidate 등을 희석하여 식품 조합향으로 많이 이용되고 있으며, 이 조합향의 특징은 비점이 228°C, 융점이 28°C, 비중은 1.004~1.008이고, 물에 거의 녹지 않으며, 에탄올, 에테르, 클로로포름에 잘 녹는다고 보고하고 있다¹⁸⁾.

요 약

본 연구에서는 식품차원의 연구분야 일환으로서 먼저 복분자의 일반성분, 유리당, 유리아미노산, 무기성분 및 향기성분 등을 보고하였다.

복분자의 총당은 17.3%, 환원당은 8.6%, 조단백질 10.6%, 조회분은 4.5%, 조지방은 3.1%, 조섬유는 3.9%이고, 유리당 함량은 sucrose 1.52%, fructose 3.98%, glucose 1.24%이고, 유기산 함량은 citric acid 10.2%, oxalic acid 6.29%로 가장 많이 함유하고 있었고, 그 다음은 malic acid 1.94%였다. 총 아미노산은 7,841.5mg%이고, 필수아미노산 함량은 2,989.8mg%로 나타났다. 복분자에 가장 많이 함유되어 있는 아미노산은 aspartic acid 1,260.3%이었고, 그 다음은 glutamic acid 1,054.3% 순으로 함유하고 있었다. 무기성분은 K가 387mg으로 가장 많이 함유되어 있었고, 향기성분은 복분자에서 총 52종의 성분이 확인되었는데 확인된 성분들은 관능기별로 분류하면 amyl alcohol를 포함한 alcohol류 11종, valeric acid를 포함한 acid류 13종, hexanal를 포함한 carbonyl류 20종, 2-heptanone를 포함한 hydrocarbon류 5종 그리고 methyl palmitate를 포함한 ester류가 3종이었다. 관능기별로

확인된 성분들의 총 peak area%를 살펴보면 alcohol류 11.56%, acid류 38.87%, hydrocarbon류 2.89%, ester류 0.80%, 총 70.32%가 확인되었다. Alcohol류에서 linalool가 3.78%, acid류에서는 caproic acid류가 14.40%, car-bonyl류에서 2-hydroxy-4-methoxyacetophenone이 2.99%, hydrocarbon류에서는 aromadendrene가 1.59% 그리고 ester류에서는 methyl palmitate가 0.43%으로 가장 많이 함유되어 있었다.

참고문헌

- Kim T. J. : Koran resources plants. Seoul University Republished, p. 82 (1997).
- Jeong, J. S. and Sin, M. K. : Encyclopedia of oriental medical. p.461 (1996).
- 홍재식, 김인권, 김명근, 윤숙 : 복분자주 제조 기술개발. 농림부, 한국농촌경제연구원 부설 농림수산물기술관리 센터 (1995).
- 정열철, 강인수, 최명락 : 멀치 발효 액화물 가공식품의 개발. 해양수산부, 한국해양연구고서 (1998).
- 우홍정, 이장훈, 김영철, 박형규 : 한약재가 HBV 증식 억제에 미치는 효과에 관한 연구. 보건복지부, 보건의료기술 연구기획평가단 (1997).
- 이종원, 도재호 : 복분자 열매의 총 페놀성분의 정량 및 항산화 활성. 한국식품영양과학회지, 29, 943~956 (2000).
- Cha, J. Y. and Cho, Y. S. : Effect of potato polyphenolics on lipid peroxidation in rats. *Korean J. Soc. Food Sci. Nutr.*, 28, 1131~1136 (1999).
- Papadopoulos, G. and Boskou, D. : Antioxidant effect of natural phenols on olive oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 68, 669~675 (1991).
- Cha, J. Y. and Cho, Y. S. : Effects of hesperidin,

- naringin and their aglycones on the vitro assay phosphatidate phosphohydrolase, and on the proliferation in cultured human hepatocytes HepG2 cells. *Agri. Chem. Biotech.*, 40, 577~582 (1997).
10. AOAC : *Official methods of analysis*, 15th ed., Washington, D.C., p. 876 (1990).
 11. Colowick, S.P. and Kaplan, N. O. : *Methods in enzymology*. Academic Press Inc., New Yoaga, Vol. 1. p. 149 (1995).
 12. Ando, T., Tanaka, O. and Shibata, S. : Chemical studies on the oriental plant drugs(XXV). *Sayaku-gaku Zasshi*, 25, 28~31 (1971).
 13. Court, W.A. and Hendel, J.G. : Detemination of non-volatile organic acid and fatty acid in flue cured tobacco by gas chromatography. *J. Chromator. Sci.*, 16, 314~318 (1978).
 14. Schultz, T. H., Flath, R. A., Mon, T. R. and Teranishi, R. : Isolation of volatile components from a model system. *J. Agric. Food Chem.*, 25, 446~448 (1977).
 15. 전승규 : 식품분석표. 농촌진흥청, p.34 (1981).
 16. 北川博敏 : 園藝食品の流通,貯藏加工. 養賢堂. p.19 (1986).
 17. 이재연, 지옥표, 김주희 : 조합향료의 국산화 연구. 과학기술부, 한국과학기술 평가원 (1982).
 18. 과학기술정보센터 : 화학물질 정보, 등록번호 77-83-8 (2000).
-
- (2000년 10월 13일 접수)