

백하수오의 식품학적 영양 성분 및 휘발성 향기 성분 분석을 통한 관능적 특성 검토

임호정¹ · 김재겸² · 조계만¹ · 주옥수¹ · 남상해¹ · 이신우³ · 김현준⁴ · 신의철¹

¹경남과학기술대학교 식품과학부, ²미네소타대학교 식품영양학과

³경남과학기술대학교 농학·한약자원학부, ⁴경상대학교 의학전문대학원 해부학교실

Analysis of Nutritional Components, Volatile Properties, and Sensory Attributes of *Cynanchi wilfordii* Radix: Characterization Study

Ho-Jeong Lim¹, Jae-Kyeom Kim², Kye Man Cho¹, Ok Soo Joo¹, Sang Hae Nam¹,
Shin-Woo Lee³, Hyun Joon Kim⁴, and Eui-Cheol Shin¹

¹Department of Food Science and ³Department of Agronomy & Medicinal Plant Resources,
Gyeongnam National University of Science and Technology

²Department of Food Science and Nutrition, University of Minnesota

⁴Department of Anatomy, Gyeongsang National University School of Medicine

ABSTRACT Nutritional compositions, volatile compounds, and sensory attributes of *Cynanchi wilfordii* Radix were analyzed in order to examine its practical utilization as a food resource. In the proximate analysis, protein and lipid contents were shown to be 14.6 and 5.0 mg/100 g, respectively, in *C. wilfordii* Radix. Potassium was the most predominant mineral (809 mg/100 g), as determined by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry in parallel with microwave acid digestion. Total phenolic content was found to be 410 mg/100 g. Further, arginine and linoleic acid were the most abundant amino acid and fatty acid of *C. wilfordii* Radix, respectively. To examine its functional properties, classical 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH) analysis was performed. As a result, the concentration of *C. wilfordii* Radix required to scavenge 50% of DPPH radicals was 1.16 mg of dried material. Lastly, in olfactory and sensory tests, β -eudesmol (woody odor) was the major flavor compound responsible for the bitter taste and sensory attributes of *C. wilfordii* Radix. Taken altogether, the above results provide important preliminary results for utilization of *C. wilfordii* Radix as a food resource.

Key words: *Cynanchi wilfordii* Radix, amino acid, fatty acid, volatile compounds, sensory evaluation

서 론

오랜 옛날부터 한약재로 사용되어온 백하수오(*Cynanchi wilfordii* Radix)는 은조롱(*Cynanchum wilfordii* Hemsley (박주가리과 *Asclepiadaceae*))의 덩이뿌리로 원뿔 모양이고 길이는 5~10 cm, 지름 15~35 mm로 알려져 있으며, 황갈색을 띤 표면에 오목하게 함몰된 가로로 긴 피공 및 뿌리 흔적이 있다. 우리나라에서는 전국 각지에서 야생하고 있으며 맛은 단맛, 쓴맛 그리고 떼은맛을 가지고 있어 주로 찌거나 끓인 후 건조하여 사용해 왔다. 하수오는 한방임상에서 적하수오와 백하수오로 구분하여 사용하고 있으며, 사상 의학의 효시인 “동의수세보원”에는 하수오에 대한 명칭이

없는 상황이라 적하수오와 백하수오를 구분해서 사용하고 있다. 하지만 대한약전의 한약규격집에 적하수오의 정식 명칭을 하수오(*Polygoni multiflori* Radix)로 규정하였고, 백하수오는 백수오(*Cynanchi wilfordii* Radix)라는 명칭으로 수록되어 있어 기원식물에 대해서 차이를 분명히 두고 있다 (1). Moon과 Kim(2)의 연구에서는 유전자 감별법을 이용하여 재배 및 유통되는 백하수오의 기원을 판별하는 연구를 보고하였고, 한방에서 백하수오는 보혈, 강장, 강정, 동맥경화, 백모, 신체허약, 신경쇠약, 변비 등에 효능이 있다고 알려져 있다(3). 백하수오에 대한 성분 연구에서 acetophenone과 polyoxypregnane glycoside가 주요 성분이라는 보고가 있으며, phosphatidyl choline, phosphatidyl inositol 등과 steroidal glycoside로서 wilfoside 등과 이들의 aglycone으로 sarcostin, deacylcynanchogenin, deacylmetaplexigenin, kidjoranin, caudatin, penupogenin, wilforine 등이 보고되고 있고, 기타 성분으로 cinnamic acid, benzophenone에 대한 연구도 보고되고 있다(4).

Received 23 February 2015; Accepted 7 April 2015

Corresponding author: Eui-Cheol Shin, Department of Food Science, Gyeongnam National University of Science and Technology, Jinju, Gyeongnam 660-758, Korea
E-mail: eshin@gntech.ac.kr, Phone: +82-55-751-3271

백수오의 효능으로는 Seo(5)의 연구에서 백수오의 섭취가 알코올 유래 고지혈증과 간 손상의 예방에 도움을 준다고 보고하고 있다. 또한 Lee와 Lee(6)의 연구에서는 백수오에서 추출한 gagaminine을 이용하여 5-lipoxygenase 활성을 억제시켰다는 보고가 있고, Lee 등(7)의 연구에서는 cynandione A가 H₂O₂와 L-glutamate 및 kainate에 의해 유발된 독성으로부터 대뇌 피질 신경보호 작용에 관한 활성을 보고하였으며, Shan 등(8)의 연구에서는 백수오 추출물이 위장의 병변과 위장보호작용이 있다는 연구를 발표하였다.

백수오가 가진 주요 성분과 기능성에 대한 연구는 다양하게 보고되고 있으나 백수오를 식품 소재로 이용하기 위한 식품성분에 대한 자료는 그다지 알려진 바가 없다. 다만 식품의 부재료로서의 적용사례가 있는데(9-11), 이는 적하수오가 부재료로 이용된 사례이며 백수오의 경우는 양갱의 부재료로 사용된 연구만이 보고되는 실정이다(12). 이에 본 연구에서는 국내 공정서에 백수오로 기록되어 있지만 하수오로 사용되는 백수오에 대한 올바른 영양학적 정보가 필요하다고 판단되어 백수오에 대한 식품학적 접근과 주로 달여서 먹는 백수오의 특성으로 식용 차(tea)로서의 잠재성을 위해 휘발성 성분을 탐색하여 식품 영양 소재로서의 잠재성을 검토하였다.

재료 및 방법

실험재료

본 연구에서 사용된 백수오는 산청 생약농업협동조합을 통해 재배된 것을 구입하였으며, 연구에 사용될 백수오의 검증을 위해 경남과학기술대학교 농학·한약자원학부 정은주 교수를 통해서 감별 받았고 본 연구에 사용된 백수오 표본(specimen voucher number: GFS-006)은 경남과학기술대학교 식품과학부 표본실에 보관하였다. 실험에 사용된 백수오 샘플은 60°C에서 열풍건조 시킨 후 50 mesh 입도로 파쇄하여 연구에 사용하였다.

시약

본 연구에서 사용된 모든 시약과 표준품은 Sigma-Aldrich Co.(St. Louis, MO, USA)에서 구입하였다. Hexane, methanol(CH₃OH), ethanol chloroform(CHCl₃)은 HPLC-grade를 사용하였고, anhydrous sodium sulfate(Na₂SO₄), n-pentane, diethyl ether, phosphoric acid, hydrochloric acid, Folin-Ciocalteu, sodium chloride(NaCl)는 ACS-grade를 이용하였다. 지방산 조성을 확인하기 위해 Supelco-37 fatty acid methyl ester(FAME) 표준품 및 heptadecanoic acid(C17:0)가 사용되었다.

일반 성분

백수오의 일반 성분을 탐색하기 위해 수분, 단백질, 지

질, 회분 함량을 조사하였다. 수분은 105°C 상압가열건조법, 조단백질은 micro-Kjeldahl법, 조지방은 Soxhlet 추출법, 조회분은 550°C 직접회화법으로 AOAC 표준법에 따라 분석하였다(13).

무기질

백수오의 무기질 함량 분석은 Jung 등(14)에 준하여 microwave acid digestion(Titan MPS, Perkin Elmer Co., Waltham, MA, USA)을 이용하여 전처리를 시행하였다. 시료 0.5 g을 정확히 칭량하여 전처리 용기에 넣고 10 mL의 질산을 가한 후, 15분간 180°C에서 가열하고 600 W 에너지를 가하여 시료를 분해하였다. 전처리가 완료된 시료의 용기를 100 mL 메스플라스크에 정용하고 0.45 µm 필터를 사용하여 시료를 필터링 한 후 분석용 시료로 사용하였다. 분해된 샘플의 무기질 분석은 유도결합플라즈마 분광광도계/ICP-OES(Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometer, 5300DV, Perkin Elmer Co.)를 사용하였다.

총 페놀 함량

백수오에 함유된 총 페놀 함량은 Folin-Ciocalteu의 방법(15)에 따라 측정하였다. 시료를 1 mg/mL로 희석시킨 후 그중 40 µL에 증류수 200 µL를 첨가하고, 여기에 2 N Folin-Ciocalteu's reagent(Sigma-Aldrich Co.) 200 µL를 넣은 후 30초간 혼합하였다. 이 용액에 30% Na₂CO₃ (Sigma-Aldrich Co.) 600 µL와 증류수 160 µL를 가하여 혼합하고 25°C에서 2시간 동안 정치 반응한 후 750 nm에서 흡광도를 측정하였다. 표준물질로는 gallic acid(Sigma-Aldrich Co.)를 사용하여 0~500 µg/mL 농도로 하여 샘플과 동일한 방법으로 분석한 후 얻은 검량선으로부터 총 폴리페놀 함량을 산출하였다.

항산화력

백수오의 항산화력은 DPPH(1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl)를 이용하여 radical scavenging activity를 측정하였다(16). 건조된 백수오를 농도별(200, 400, 600, 800 µg/mL)로 희석한 후 시료 용액 80 µL에 0.2 mM의 DPPH 용액(dissolved in 99% ethanol, Sigma-Aldrich Co.) 320 µL를 넣고 교반한 다음 37°C에서 30분간 방치한 후 517 nm에서 흡광도를 측정하였으며, 다음의 식에 대입하여 항산화력을 측정하였다.

$$\text{Radical scavenging activity (\%)} = \left(1 - \frac{\text{시료 첨가구의 흡광도}}{\text{시료 무첨가구의 흡광도}}\right) \times 100$$

또한 radical scavenging activity를 토대로 IC₅₀(소거능의 50%에 해당하는 샘플의 함량)을 계산하였다.

구성아미노산 및 유리아미노산

단백질을 구성하는 구성아미노산의 함량을 조사하기 위해 산분해법을 이용하였다. 동결 건조된 샘플 0.1 g을 취하

여 3 mL의 6 N HCl과 함께 test tube에 넣고 10분간 교반을 실시하였다. 교반하여 감압 밀봉한 후 110°C로 가열된 heating block(Thermo Fisher Scientific Co., Rockford, IL, USA)에서 24시간 이상 가열하여 가수분해를 실시하였다. 50°C 온도에서 rotary evaporator(R-III, BUCHI, Postfach, Switzerland)로 산을 제거한 후 sodium dilution buffer로 50 mL 정용한 다음 1 mL를 취하여 0.2 µm membrane filter로 여과시켜 아미노산 자동분석기(L-8900, Hitachi High Tech, Tokyo, Japan)를 이용하여 정량 분석하였다.

유리아미노산을 정량하기 위해 샘플 1 g에 ethanol 20 mL와 함께 10분간 교반을 실시하였다. 교반 후 3,000 rpm에서 20분간 원심분리 하였고 상층액을 감압 농축한 후 25 mL sample dilution buffer로 용해시키고, sulfosalicylic acid 20을 첨가하여 4°C에서 1시간 동안 방치한 후 다시 3,000 rpm에서 20분간 원심분리 하였고 0.2 µm membrane filter로 여과시켜 아미노산 자동분석기(L-8900)로 정량 분석하였다. 아미노산 분석조건은 Table 1에 나타내었다.

지방산 조성

본 연구에 추출된 백하수오 지질의 지방산 조성을 알아보기 위해 6% sulfuric acid(H₂SO₄)를 이용한 유도체화를 실시하였다(17). 약 100 mg의 추출된 지질을 Reacti-vial™ reaction vial(5 mL size, Thermo Fisher Scientific Co.)에 옮긴 후 100 µL의 내부표준물질 heptadecanoic acid (C17:0)(1 mg/mL hexane)를 함께 vial에 첨가하였다. 샘플은 2 mL의 transmethylation reagent인 6% H₂SO₄/CH₃OH를 사용하였고, 70°C의 온도에서 Reacti-Therm III Heating/Stirring Module(Thermo Fisher Scientific Co.)을 통해 16시간 동안 유도체화 시켰다. 16시간 후 샘플을 실온에 방치하여 냉각시킨 후 1 mL의 물을 첨가하여 1분간 vortex 시킨 다음 2 mL의 hexane을 첨가하여 1분간 vortex 시킨 후 hexane층을 수집하였다. 2 mL의 hexane을 첨가과정을 3번 반복하여 hexane층을 수집한 다음 질소가스를 이용하여 hexane을 제거한 후 샘플을 다시 1 mL의 hexane에 녹여 지방산 분석을 위한 실험에 사용하였다.

지방산 분석을 위해서 사용된 gas chromatography로는 Agilent Technologies 6890N 장치(Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA)가 사용되었다. 분석 칼럼은 SP-2560 capillary column(100 m×0.25 mm i.d., 0.25-µm

film thickness; Agilent Technologies)이 사용되었고, carrier gas로 helium(2.7 mL/min)이 이용되었다. 주입구 및 검출기 온도는 모두 250°C였고 split ratio는 50:1이며, 불꽃 이온을 위한 수소와 air는 검출기에서 분당 40 mL와 450 mL가 각각 사용되었다. Oven 온도는 초기 130°C에서 5분간 머문 후 분당 4°C씩 240°C까지 상승시켜 15분간 유지시켰다. 모든 분석은 3회 반복하여 실시하였다. 분석된 결과는 지방산 표준품을 이용하여 각각의 머무름 시간을 이용하여 동정하였다.

휘발성 향기 성분

백하수오의 휘발성 향기 성분 포집은 Schultz 등(18)의 방법에 따라 개량된 연속수증기증류추출장치(Likens & Nickerson type simultaneous steam distillation and extraction apparatus, SDE)를 이용하였다. 분쇄된 백하수오 100 g에 증류수(초순수) 1,000 mL를 가하여 혼합한 후 내부표준물질로 1 mL의 n-pentadecane(1 mg/mL, Sigma-Aldrich Co.)을 첨가하여 110°C에서 증류를 실시하고, 포집을 위한 유기용매는 재증류한 n-pentane과 diethyl ether 혼합용매(1:1, v/v) 100 mL를 사용하여 상압 하에서 3시간 동안 증류를 통한 향기 성분과 유기용매의 혼합으로 휘발성 향기 성분을 추출하였다. 추출이 끝난 후 이 추출액에 10 g의 무수황산나트륨(Na₂SO₄)을 가하여 4°C에서 하룻밤 방치시켜 탈수시키고 n-pentane과 diethyl ether 혼합용매층은 질소가스를 통해 1 mL까지 농축 후 GC/MS 분석시료로 사용하였다.

농축된 휘발성 성분은 gas chromatography-mass spectrometry(GC/MSD; Agilent 7890A & 5975C, Agilent Technologies)로 분석하였다. 향기 성분의 분석은 HP-5MS 칼럼(30 m×0.25 mm i.d.×0.25 µm film thickness)을 사용하였다. 이때 분석조건으로 오븐 온도는 40°C에서 5분 머무른 후 200°C까지 분당 5°C의 속도로 승온시켰으며, injector 온도는 220°C, carrier gas인 helium의 유속은 1.0 mL/min, split ratio는 1:10이었다. Total ionization chromatogram(TIC)에서 분리된 각 성분은 mass spectrum library(NIST 12)와 참고문헌(19)을 이용하여 동정하였으며, 각 시료의 향기 성분은 피크 면적과 이를 기준으로 하여 전체 피크 면적을 100%로 환산하여 각 성분들이 가지는 피크 면적을 상대적인 비율(%)로 나타내었다.

Table 1. Total and free amino acids in *Cynanchi wilfordii* Radix

	Total amino acid	Free amino acid
Column	Ion exchange column (#2622PH column) 4.6 mm×60 mm	Ion exchange column (#2622PF column) 4.6 mm×60 mm
Column temp.	57°C	30°C~70°C
Flow rate	Buffer 0.4 mL/min, Ninhydrin 0.35 mL/min	Buffer 0.35 mL/min, Ninhydrins 0.3 mL/min
Buffer pH range	pH 3.2~4.9, alkalinity	pH 2.8~4.1
Wavelength	570 nm, 440 nm	570 nm, 440 nm

후각검사

GC/MS를 통해 분리된 각각의 휘발성 향기 성분은 GC/MSD에 장착된 olfactory detection port with heated mixing chamber(ODP 3, Gerstel, Inc., Linthicum, MD, USA)를 이용하여 휘발성 물질에 대한 실험자의 후각을 통한 sniffing test를 실시하였다. 개인이 느끼는 후각의 정도 차이와 시간이 경과함에 따른 후각의 민감성이 감소되는 점을 고려하여 3명의 숙련된 실험자가 동일 실험을 참여하고 각각의 휘발 성분들에 대한 강도를 검사하였다.

관능검사

백하수오의 식음료 소재로의 활용 잠재력을 탐구하기 위해 백하수오 5 g과 수돗물 1 L를 섞어 끓인 후 여과하여 식용차를 제조하였다. 제조된 식용차의 관능검사는 경남과학기술대학교 재학생 15명을 대상으로 15점법을 이용하여 색, 향, 짠맛, 쓴맛, 신맛, 떫은맛, 단맛, 종합적 선호도를 조사하였다. 백하수오차에 대한 대조구로 녹차를 사용하였고 실험에 사용된 녹차는 시중에서 구입 가능한 티백 형태의 소비자 구매 빈도가 높은 제품을 이용하였다. 백하수오차의 관능적 평가는 녹차와의 상대적인 비교를 통해 검사하였다.

통계처리

백하수오의 영양 및 기능성 성분에 대한 결과는 3반복을 통해 평균값과 표준편차를 통해서 비교하였고, 관능검사에 사용된 결과는 Microsoft Excel software(version 2010, Microsoft Corp., Redmond, WA, USA)를 이용하여 방사형 그래프를 통해 백하수오와 녹차의 관능적 차이를 항목별로 제시하였다.

결과 및 고찰

일반 성분

백하수오의 일반 성분을 탐색하기 위해 수분, 조회분, 조단백질, 지질 함량을 조사한 결과는 Table 2에 나타내었다. 수분은 12.7±0.2 g/100 g, 조회분 3.3±0.2 g/100 g, 단백질은 14.6±0.3 g/100 g, 지질 함량은 5.0±0.1 g/100 g으로 나타났으며, 수분 함량의 경우 1차 열풍건조 된 샘플을 사용

Table 2. Proximates in *Cynanchi wilfordii* Radix

Proximates (g/100 g)	
Moisture	12.7±0.2
Ash	3.3±0.2
Protein	14.6±0.3
Lipid	5.0±0.1
Carbohydrate	64.4±0.5 ¹⁾

Data represents the mean±SD in triplicate.

¹⁾Total carbohydrate content of foods has been calculated by difference. The other constituents in the sample (moisture, ash, protein, and lipid) are summed and subtracted from the total weight of the sample.

한 관계로 실제 수분은 이보다 높을 것으로 예상된다. 탄수화물의 경우 64.4±0.5 g/100 g이 나타났지만 탄수화물을 제외한 일반 성분 값을 뺀 나머지를 주로 탄수화물로 간주하는 방법에서 수분이 1차 건조된 상태로 측정되었음을 간주할 때 실제 탄수화물의 함량은 보고 값(64.4±0.5 g/100 g) 이하일 것으로 판단된다. 본 연구에서는 조회분, 단백질, 지질의 세부적 구성 성분을 보고하였다.

무기질

백하수오의 무기질 조성을 측정한 결과는 Table 3에 나타내었다. 무기질은 생물체의 중요한 구성 성분으로 유기물질을 구성하는 기본 골격 원소인 탄소, 수소, 산소, 질소를 제외한 원소들로써 광물질이라고 부른다. 백하수오에 존재하는 무기질을 살펴보면 칼륨이 가장 높은 함량(809±94 mg/100 g)을 차지하고 있으며 전체의 45.46%를 차지하고 있다. 그리고 칼슘(406±50 mg/100 g)과 인(272±29 mg/100 g), 마그네슘(142±13 mg/100 g), 황(129±12 mg/100 g)이 주요 무기질 성분으로 이들 5가지 무기질이 전체 비율의 98% 이상을 차지하고 있다. 특히 칼륨, 칼슘, 인, 마그네슘은 인체가 하루에 100 mg 이상의 섭취를 요구하는 다량 무기질로 모두 100 g 중량 대비 요구량을 만족하고 있어 무기질 함량으로 볼 때 백하수오는 무기질 공급원으로써 잠재력이 있다고 할 수 있다(20).

총 페놀 함량

백하수오의 총 페놀 및 플라보노이드 화합물은 천연물에 많이 함유되어 있는 성분으로 이들의 주요 역할은 자유 라디칼을 소거하는 것이라는 연구가 많이 보고되고 있으며, 또한 이러한 페놀성 화합물인 플라보노이드나 페놀산 및 안토시아닌 등의 총량인 총 페놀 함량은 DPPH 라디칼 소거 활성과 같은 항산화 활성에 중요한 인자로 작용을 한다(21). 백하수

Table 3. Mineral contents in *Cynanchi wilfordii* Radix

Mineral	Content (mg/100 g)	Percentage (%)
K	809±94	45.46
Ca	406±50	22.83
P	272±29	15.25
Mg	142±13	7.97
S	129±12	7.26
Na	8.52±1.67	0.48
Mn	4.21±0.52	0.24
Al	3.30±0.62	0.19
Fe	3.24±0.49	0.18
Zn	1.74±0.17	0.10
V	0.31±0.04	0.02
Se	0.18±0.10	0.01
Cu	0.11±0.05	0.01
As	0.08±0.04	0.00
Ni	0.06±0.01	0.00
Ti	0.05±0.01	0.00
Total	1,780.06±201.54	100.00

Data represents the mean±SD in triplicate.

Table 4. Total phenolic content and antioxidant capacity in *Cynanchi wilfordii* Radix

Sample	Total phenolic content (mg/100 g)	IC ₅₀ (mg)
<i>Cynanchi wilfordii</i> Radix	410±10	1.16±0.09

Data represents the mean±SD in triplicate.

오 추출물의 총 페놀 함량을 측정된 결과 410±10 mg/100 g으로 나타났다(Table 4).

항산화력

산화적 스트레스에 대한 효능을 확인하기 위해 백하수오의 항산화력을 확인하기 위한 라디칼 소거능을 측정하였다. DPPH는 짙은 보라색을 띠는 안정한 free radical로 항산화제에 의해 환원되어 색이 보라색에서 점차 탈색되는데 이러한 원리를 통해 다양한 천연 소재로부터 항산화성을 측정하는 데 이용되고 있다(22). 본 실험에서는 백하수오의 수용성 추출물에 대해서 항산화 효과를 DPPH의 소거 활성을 측정하여 비교하였으며 그 결과는 Table 4에 나타내었다. 수용성 백하수오 추출물의 IC₅₀(50%의 라디칼 소거능의 활성에 필요한 함량)은 1.16±0.09 mg으로 나타났다. Table 4에 나타난 높은 polyphenol 함량을 비추어 볼 때 백하수오는 항산화에 유용한 식품 소재로서의 잠재력을 가진 것으로 판단된다.

구성아미노산 및 유리아미노산

백하수오가 가지는 산 분해(acid hydrolysis)를 통해 얻은 전체 아미노산의 조성과 단백질을 구성하지 않는 유리아미노산의 조성을 Table 5에 나타내었다. 전체 아미노산에서 필수아미노산 8종은 전체의 31.55%를 차지하였다. 유리아미노산의 경우에는 10.75%를 차지하였다. 아미노산 중 가장 높은 비율을 차지하는 아미노산은 arginine(4,343±36 mg/100 g)으로 전체의 30.34%를 차지하였고 높은 arginine의 비율은 백하수오를 비롯한 약용작물의 쓴맛을 일으키는 주된 원인으로 알려져 있다. 그다음으로 높은 함량을 보이는 glutamic acid(1,517±28 mg/100 g)는 arginine과는 상반된 맛을 가지고 있으며 우수한 맛 성분으로 인해 그의 Na염(monosodium glutamate, MSG)은 조미료로 이용되는 성분으로 알려져 있다. 필수아미노산 중 leucine, isoleucine, phenylalanine은 백하수오의 쓴맛에 기여하는 아미노산이다(20). 특히 arginine은 유리아미노산에서도 가장 높은 비중(33.77%)을 차지하고 있는 아미노산이다. 백하수오의 유리아미노산 조성에서 arginine 다음으로 높은 비중을 차지하는 아미노산은 γ -aminobutyric acid(563±20 mg/100 g)로 γ -aminobutyric acid(GABA)는 자연계에 분포하는 비단백질 아미노산의 일종으로 4개의 탄소로 구성되어 있으며, 높은 수용성을 가진 물질이다(23). GABA로 불리는 γ -aminobutyric acid는 여러 가지 생리활성에 기인한다는 보고가 있다(24-27). Jung 등(28)에 의해 보고된 약용식물의 GABA 함량을 보면 10종의 생약 추출물 중 천궁,

Table 5. Total and free amino acid contents in *Cynanchi wilfordii* Radix

	Total amino acid (mg/100 g)		Free amino acid (mg/100 g)	
Essential amino acid	Lysine	799±22	Histidine	59±5
	Methionine	791±20	Phenylalanine	57±5
	Leucine	613±19	Valine	52±4
	Phenylalanine	581±14	Leucine	49±5
	Valine	478±10	Isoleucine	38±4
	Histidine	451±11	Threonine	11±1
	Threonine	426±10		
	Isoleucine	376±9		
	Non-essential amino acid	Arginine	4,343±36	Arginine
Glutamic acid		1,517±28	γ -Aminobutyric acid	563±20
Aspartic acid		1,109±24	Alanine	434±15
Cysteine		898±22	Cysteine	98±9
Alanine		764±22	Glutamic acid	83±9
Glycine		548±19	Tyrosine	43±6
Serine		448±17	Citrulline	38±5
Tyrosine		170±15	Glycine	35±3
			β -Alanine	28±3
			α -Aminobutyric acid	21±3
			Aspartic acid	15±1
			Serine	8±1
	Essential amino acid	4,516±39	Essential amino acid	265±8
	Non-essential amino acid	9,796±81	Non-essential amino acid	2,199±66
	Total amino acid	14,311±121	Total amino acid	2,464±79

Data represents the mean±SD in triplicate.

Table 6. Fatty acid profile in *Cynanchi wilfordii* Radix

Fatty acid	Composition (%weight)
Palmitic acid	18.71±0.12
Stearic acid	2.08±0.02
Oleic acid (ω-9)	7.00±0.03
Linoleic acid (ω-6)	63.74±0.58
Linolenic acid (ω-3)	4.93±0.03
Arachidic acid	1.04±0.01
Gondoic acid (ω-9)	0.92±0.02
Behenic acid	0.91±0.02
lignoceric acid	0.67±0.04
%Saturated fatty acid	23.41±0.19
%Monounsaturated fatty acid	7.92±0.04
%Polyunsaturated fatty acid	68.67±0.61

Data represents the mean±SD in triplicate.

하수오, 측백엽, 석창포, 원지, 백복신, 가시오가피, 헛개나무 추출물에서 각각 3.1±0.1, 5.4±0.2, 1.6±0.2, 1.0±0.2, 0.7±0.1, 0.2±0.1, 0.9±0.1, 0.9±0.1 mg/g의 함량을 나타내었다. 본 연구에서 나타난 GABA의 함량은 mg/g 단위로 환산했을 때 5.62 mg/g으로 백하수오의 GABA 함량이 기존의 약용식물이 가진 함량보다 우수하다고 판단된다.

지방산 조성

백하수오에서 추출한 지질의 지방산 함량은 Table 6에 나타내었고, GC-FID chromatogram은 Fig. 1에 나타내었다. 백하수오 지질이 가지는 지방산에서는 linoleic acid가 63.74±0.58%로 가장 주된 지방산으로 나타났고, palmitic acid가 18.71±0.12%, oleic acid가 7.00±0.03%로 주요한 지방산으로 검출되었다. 특히 linoleic acid와 oleic acid의 함량은 전체의 70%가 넘는 높은 비율을 보이고 있었다. 또한 ω-3 계열의 linolenic acid 역시 검출되어 백하수오의 지방산 조성은 높은 불포화도를 보이고 있어 영양학적으로 우수한 조성으로 판단된다.

Table 7. Volatile compounds in *Cynanchi wilfordii* Radix

No.	RT (min) ¹⁾	Compounds	Peak area (×10 ⁶)
1	3.27	1-Ethoxy propane	6.62
2	3.38	4-Methyl-2-pentene	0.74
3	3.47	Acetic acid ethyl ester	0.51
4	3.56	3-Heptanol	0.74
5	7.78	Hexanal	0.41
6	9.83	Ethyl benzene	0.26
7	14.24	2-Pentyl furan	0.22
8	23.81	2,4-Decadienal	0.28
9	24.92	Eugenol	0.54
10	31.38	δ-Selinene	1.32
11	32.05	β-Eudesmol	4.25
12	32.38	β-Humulene	0.52
13	33.84	3-Butyl phthalide	0.53
14	37.60	Hexadecanoic acid methyl ester	0.45
15	38.57	Hexadecanoic acid	5.24
16	42.68	9,12-Octadecadienoic acid	0.96

¹⁾RT: retention time.

휘발성 향기 성분 및 후각검사

GC/MS를 이용한 백하수오의 휘발성 성분을 분석한 결과 총 33가지의 휘발 성분이 크로마토그램(Fig. 2a)에서 검출되었고, GC/MS library를 이용한 휘발성 성분의 spectrum 패턴을 분석하여 16가지의 key flavor compounds를 동정하여 Table 7에 나타내었다. 그중 높은 피크 면적을 보이는 물질은 1-ethoxy propane과 β-eudesmol, hexadecanoic acid로 나타났다. β-Eudesmol의 경우 sesquiterpene alcohol의 한 종류로 woody odor를 가진 물질로 약용식물 중 하나이며, Kashima 등(29)에 의해 수행된 약용식물인 *Pavonia odorata*의 주요한 향기 성분 중 하나로 알려져 있다. 백하수오의 쓴맛에 기인하는 주요 물질 중 하나이다. Jeon(30)에 의한 휘발성 성분에 대한 연구를 보면 백하수오의 휘발성 향기 성분을 분석한 결과 hexanal(전체 휘발 성분의 함량의 55%)이 가장 높은 함량을 나타내었다는 보고가 있다. Hexanal은 녹차 잎에 다량 존재하는 풀내음(green

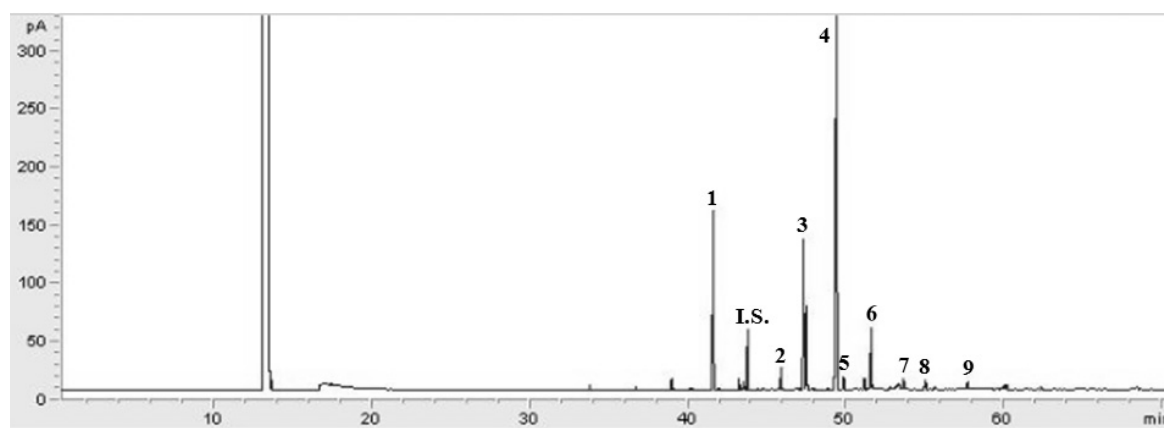


Fig. 1. Chromatogram of fatty acid profile in *Cynanchi wilfordii* Radix. Peak 1, palmitic acid; I.S., internal standard; 2, stearic acid; 3, oleic acid; 4, linoleic acid, 5, linoleic acid; 6, arachidic acid; 7, linolenic acid; 8, gondoic acid; 9, behenic acid.

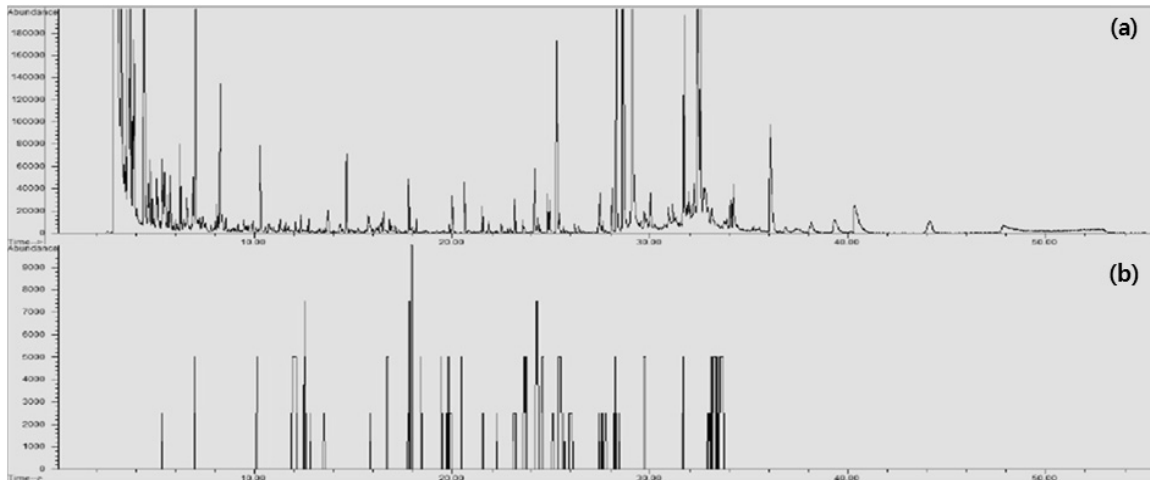


Fig. 2. Chromatogram of volatile compounds and aromagram in *Cynanchi wilfordii* Radix (a) chromatogram for volatile compounds and (b) aromagram by the sniffing test.

note)을 나타내는 C6 화합물로 세포벽의 주요 성분인 불포화 지방산 linoleic acid에서 lipoxygenase pathway에 의한 생합성 경로에 의해 생성된다. 약용식물의 향기 성분 추출을 위해 파쇄과정에서 세포가 파괴되어 유리된 chloroplast의 세포벽 성분들인 linoleic acid에서 생성된 리놀렌산 과산화물(13-hydroperoxide linoleic acid)이 생성되며, 다시 분해효소에 의해 분해되어 생성된다(31-33). 본 연구에서는 linoleic acid 함량을 전체 지방산 중 63%로 보고되어(Table 6) linoleic acid가 가지는 과산화물 생성을 예측할 수 있었다. 본 연구에서도 hexanal이 검출되었으나 피크 면적으로 비교할 때 소량으로 존재하는 향기 성분으로 분석되었다. Eugenol은 clove에서 주로 검출되는 향기 성분으로 강한 spicy 향을 가지고 있고 항균성 효과를 보이는 것으로 보고되고 있다(34). 미량으로 면실유에 포함된 linoleic acid의 산화 분해생성물로 보고되어 있는 2,4-decadienal이 검출되었다. 2,4-Decadienal은 높은 농도에서 chicken oil odor를 가진 물질로 희석 시에는 grape-fruit odor를 가진다(35).

GC/MS와 olfactory를 이용하여 실험자의 후각기능을 통해 직접 향을 분석하였고 aroma-gram을 나타내었다(Fig. 2b). 전체적으로 실험자가 향을 강하게 느끼는 구간은 15~20분, 23~28분, 31~34분 구간으로 나타났다. 첫 구간에서 동정된 향기 성분은 fruit-odor를 가진 2-pentyl furan, 두 번째 구간에서 동정된 주된 향기 성분은 2,4-decadienal, eugenol이었으며, 마지막 구간에서는 δ -selinene, β -eudesmol, β -humulene이었다. 상대적인 함량이 높은 hydrocarbon이 검출되는 구간에서의 실험자의 반응은 매우 낮았다.

관능검사

백하수오의 음료(차)로서의 잠재력을 확인하기 위해 관능검사를 실시하였고, 차의 기호성을 비교하기 위해 녹차를

비교 대상으로 실험을 실시하였다(Fig. 3). 관능적인 부분에서 약용식물의 특징적인 부분인 쓴맛의 강도가 매우 중요한 부분으로 대두되었다. 8가지 항목을 비교해 볼 때 전체적인 선호도에서는 백하수오차보다는 녹차에 대한 선호도가 높게 나타났다. 녹차와의 비교에서 백하수오차의 색도와 짠맛과 신맛이 녹차보다 더 나은 것으로 나타났으며, 짠맛과 단맛의 정도는 기호도가 낮게 나타났다. 선호도가 녹차에 비해 낮은 관능적 부분은 단맛을 줄 수 있는 부재료의 첨가로써 백하수오차가 가지는 단점을 보완해야 할 것으로 판단된다. 백하수오의 부재료와의 부합으로 인해 개선되는 식용차의 관능성에 대한 시도의 연구가 발표되고 있다. Jeon(30)에 의하면 백하수오와 녹차의 혼합으로 제조된 차에 대한

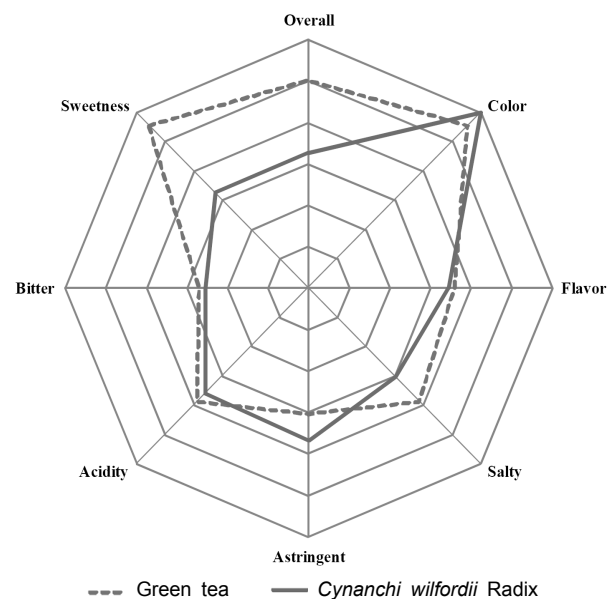


Fig. 3. Consumer acceptance of *Cynanchi wilfordii* Radix. Dot line (---) represents a commercial green tea as control and line (—) represents *Cynanchi wilfordii* Radix.

연구가 보고되어 있는데, 백하수오의 기능성은 우수한 반면 그 맛이 쓰고 뚝다 하여 구수한 향이 풍부한 쌀보리를 같이 혼합하여 백하수오를 제외한 혼합차를 제조하였다. 녹차와 백하수오의 혼합차에서는 백하수오의 향기 성분 중 하나인 hexanal과 녹차의 향기 성분인 nerolidol 및 β -ionone 등의 꽃향으로 관능적 우수성을 부여하였고, 쌀보리차와 백하수오의 혼합에서는 볶은 쌀보리 특유의 구수한 향을 띠는 pyrazine류 및 furan류의 달콤한 향과 백하수오의 향기 성분인 꽃향 향을 띠는 hexanal 및 2-nonenal이 어우러져 향미가 개선되었다고 보고하였다(30). Lee(36)의 연구에서도 녹차의 향기 성분을 보고하면서 녹차의 주요한 향기 성분이 hexanal과 butanal에 기인된다고 보고하였고, 이러한 식물 소재의 향기 성분들은 재배 지역과 채취시기에 따라 변이가 크다고 보고한 점을 볼 때 백하수오의 휘발성 성분에 의한 맛의 기호도는 재배 지역이나 채취시기에 따른 변이가 있을 것으로 판단된다.

요 약

본 연구는 백하수오가 가지는 일반 성분과 영양 성분에 대한 탐색을 실시하였다. 무기질에서 높은 칼륨 성분을 보이고 있었으며 라디칼 소거능 역시 우수한 것으로 나타났다. 아미노산에서는 유리 및 구성 아미노산 모두 arginine이 높은 함량을 나타냈으며 생리활성이 우수한 것으로 보고되는 γ -aminobutyric acid(GABA) 역시 높은 함량을 보이고 있다. 지방산 조성을 볼 때 필수지방산으로 알려진 linoleic acid가 가장 주된 지방산으로 나타났으며 ω -3 계열인 linolenic acid가 존재하는 것으로 볼 때 우수한 영양적 조성을 가지고 있다고 볼 수 있다. 관능검사를 통해 백하수오차의 경우 녹차에 비해 약간의 쓴맛과 단맛이 부족하다고 측정되었으나 농도 조절이나 부재료 첨가를 통해 개선할 수 있을 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 농림축산식품부 농생명산업기술개발사업(과제번호: 314021-03-1-SB030)에 의해 이루어진 결과입니다.

REFERENCES

- Choi H, Zhu M, Kim C, Lee J. 2003. Studies of name and herbal origins of Ha-Soo-Oh. *Korean J Oriental Medicine* 9: 81-89.
- Moon B, Kim H. 2014. Authentication of cultivated and commercial herbal materials of *Cynanchi Wilfordii Radix* using molecular discrimination methods. *Korean Herb Med Inf* 2: 53-59.
- Lee CB. 1993. *The Korean illustrated plant book*. Hyangmoon Publisher, Anseong, Korea. p 304.
- Kim HK, Kim YA, Lee AY, Ko BS. 2003. Pattern analysis of *Cynanchi Wilfordii Radix* and *Polygoni Multiflori Radix*. *Korean J Pharmacogn* 34: 278-281.
- Seo BI. 2008. Effects of *Cynanchi Wilfordii Radix* in prevention of hyperlipidemia and liver damage induced by alcohol. *Korean J Herbology* 23: 31-38.
- Lee DU, Lee WC. 1997. An 5-lipoxygenase inhibitor isolated from the roots of *Cynanchum wilfordii* Hemsley. *Korean J Pharmacogn* 28: 247-251.
- Lee MK, Yeo H, Kim J, Markelonis GJ, Oh TH, Kim YC. 2000. Cynandione A from *Cynanchum wilfordii* protects cultured cortical neurons from toxicity induced by H_2O_2 , L-glutamate, and kainate. *J Neurosci Res* 59: 259-264.
- Shan L, Liu RH, Shen YH, Zhang WD, Zhang C, Wu DZ, Min L, Su J, Xu XK. 2006. Gastroprotective effect of a traditional Chinese herbal drug "Baishouwu" on experimental gastric lesions in rats. *J Ethnopharmacol* 107: 389-394.
- Park GS, Bae MJ, Seo GJ. 2011. Quality characteristics of the *Hasuo (Polygoni multiflori Radix)* muffin prepared with different types of sweeteners. *Korean J Food Preserv* 18: 836-843.
- Nam SJ, Park GS. 2012. Optimization and quality characteristics of *Sulgidduk* added with *Hasuo (Polygoni Multiflori Radix)*. *J East Asian Soc Dietary Life* 22: 25-32.
- Lee GS, Park GS. 2011. Quality characteristics of *jeungpyun* prepared with different ratios of *Polygonum multiflorum* Thunb powder. *Korean J Food Cookery Sci* 27: 35-46.
- Na YJ, Lee JH. 2014. Physicochemical and antioxidant properties of Yanggaeng with *Cynanchi wilfordii Radix* powder. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 43: 1954-1958.
- AOAC. 1995. *Official methods of analysis*. 16th ed. Association of Official Analytical Chemists, Washington, DC, USA. p 2.
- Jung SJ, Kang ST, Han CH, Kim SJ, Ko SK, Kim YH, Kim YK, Kim BS, Choi BH. 2010. Survey of heavy metal contents and intake rates after decoction in herbal medicines classified by parts. *J Fd Hyg Safety* 25: 402-409.
- Folin O, Denis W. 1912. On phosphotungstic-phosphomolybdic compounds as color reagents. *J Biol Chem* 12: 239-243.
- Blois MS. 1958. Antioxidant determinations by the use of a stable free radical. *Nature* 181: 1199-1200.
- Dhanda JS, Pegg RB, Shand PJ. 2003. Tenderness and chemical composition of elk (*Cervus elaphus*) meat: Effects of muscle type, marinade composition, and cooking method. *J Food Sci* 68: 1882-1888.
- Schultz TH, Flath RA, Mon TR, Egging SB, Teranishi R. 1977. Isolation of volatile components from a model system. *J Agric Food Chem* 25: 446-449.
- McLafferty FW, Turecek F. 1993. *Interpretation of mass spectra*. University Science Books, Sausalito, CA, USA. p 225-282.
- Oh HI, Lee HJ, Moon TW, Noh BS, Kim SJ. 2011. *Food chemistry*. Soohaksa, Seoul, Korea. p 183-298.
- Jeong CH, Choi SG, Heo HJ. 2008. Analysis of nutritional components and evaluation of functional activities of *Sasa borealis* leaf tea. *Korean J Food Sci Technol* 40: 586-592.
- Kim HK, Kim YE, Do JR, Lee YC, Lee BY. 1995. Antioxidative activity and physiological activity of some Korean medicinal plant. *Korean J Food Sci Technol* 27: 80-85.
- Xinga SG, Jun YB, Hau ZW, Liang LY. 2007. Higher accumulation of γ -aminobutyric acid induced by salt stress through stimulating the activity of diamine oxidases in *Glycine max* (L.) Merr. roots. *Plant Physiol Biochem* 45: 560-566.
- Chung HJ, Jang SH, Cho HY, Lim ST. 2009. Effects of

- steeping and anaerobic treatment on GABA (γ -aminobutyric acid) content in germinated waxy hull-less barley. *LWT - Food Sci Technol* 42: 1712-1716.
25. Narayan VS, Nair PM. 1990. Metabolism, enzymology and possible roles of 4-aminobutyrate in higher plants. *Phytochemistry* 29: 367-375.
 26. Omori M, Yano T, Okamoto J, Tsushida T, Murai T, Higuchi M. 1987. Effect of anaerobically treated tea (Gabaron tea) on blood pressure of spontaneously hypertensive rats. *J Agric Chem Soc Japan* 61: 1449-1451.
 27. Shelp BJ, Bown AW, McLean MD. 1999. Metabolism and functions of gamma-aminobutyric acid. *Trends Plant Sci* 4: 446-452.
 28. Jung YS, Park SJ, Kim JE, Yang SA, Park JH, Kim JH, Jhee KH, Lee SP, Lee IS. 2012. A comparative study of GABA, glutamate contents, acetylcholinesterase inhibition and antiradical activity of the methanolic extracts from 10 edible plants. *Korean J Food Sci Technol* 44: 447-451.
 29. Kashima Y, Nakaya S, Miyazawa M. 2014. Volatile composition and sensory properties of Indian herbal medicine-*Pavonia odorata*-used in Ayurveda. *J Oleo Sci* 63: 149-158.
 30. Jeon JY. 2011. Volatile flavor compounds of green tea by the addition of *Puerariae Radix*, adlay, naked barley and *Cynanchi Radix*. *MS Thesis*. Dong-Eui University, Busan, Korea.
 31. Harold WG. 1989. *Flavor chemistry of lipid foods*. The American Oil Chemists' Society, Urbana, IL, USA. p 98-112.
 32. Stone EJ, Hall RM, Kazeniak SJ. 1975. Formation of aldehydes and alcohols in tomato fruit from U-14C-labelled linolenic and linoleic acids. *J Food Sci* 40: 1138-1141.
 33. Kazeniak SJ, Hall RM. 1970. Flavor chemistry of tomato volatiles. *J Food Sci* 35: 519-530.
 34. Okazaki K, Oshima S. 1952. Antibacterial activity of higher plants. XXII. Antibacterial effect of essential oils. 3. Fungistatic effect of clove oil and eugenol. *J Pharm Soc Japan* 72: 564-568.
 35. Burdock GA. 2010. *Flavor ingredient*. 6th ed. CRC Press, Boca Raton, FL, USA. p 377.
 36. Lee JY, Wang LF, Baik JH, Park SK. 2007. Changes in volatile compounds of green tea during growing season at different culture areas. *Korean J Food Sci Technol* 39: 246-254.