

시중에 유통되고 있는 산수유 음료의 Morroniside, Loganin 및 Cornin 함량과 이화학적 특성

— 연구노트 —

박수진¹ · 정지숙^{1,2} · 정재훈³ · 박노진² · 손병길²

¹구례야생화연구소

²구례군농업기술센터 기술보급과

³전남도립대학교 식품생명과학과

Morroniside, Loganin, and Cornin Contents and Physicochemical Properties of Commercial Sansuyu (*Corni fructus*) Retort Drink

Su-Jin Park¹, Ji-Suk Jeong^{1,2}, Jae-Hun Jeong³, No-Jin Park², and Byeong-Gil Son²

¹Gurye Wild Flower Institute

²Agricultural Extension Team, Gurye-gun Agricultural Center

³Department of Food Science & Bio-Technology, Jeonnam Provincial College

ABSTRACT The present study collected 18 kinds of commercially circulated liquid Sansuyu (*Corni fructus*) in pouch form and conducted comparative analysis on markings and physicochemical characteristics in order to utilize this information as a base material for the development of Sansuyu liquid products. The most abundant valid substance was morroniside, followed by loganin and cornin, in that order. Total concentration of valid substances in *Cornus* fruit products produced in the Gurye region was 168.50 mg/100 g, which was significantly higher than the overall average of 130.89 mg/100 g. There were seven (1st) and seven (2nd) kinds that contained more morroniside than the overall average, six (1st) and four (2nd) kinds with more loganin than the overall average, and eight (1st) and one (2nd) kinds with more cornin than the overall average. There were also five types in which no loganin was detected. There were significant differences in the valid substances of most products according to production period. Overall, these results show that processing method standardization research on extraction conditions is needed to produce liquid Sansuyu products of excellent quality.

Key words: Sansuyu, *Corni fructus*, morroniside, loganin, cornin

서 론

소비자들의 질병 예방 및 건강 중시 트렌드에 맞춰 식품에도 웰빙(well-being)과 로하스(LOHAS, Lifestyle Of Health And Sustainability) 등의 개념이 도입되면서 기능식품 시장이 매년 성장하고 있으며(1), 현대인들의 건강 선호현상이 많이 증가함으로써 음료시장에서도 단순한 음료 섭취 목적이 아닌 하나의 제품에 다양한 가치를 담은 기능성 음료시장이 확대됨에 따라 소비자들의 구매 니즈에 맞춰 기능성을 강조한 제품들이 많아졌다(2,3). 국내 식품산업 중에서 음료 시장은 연간 3조 5천억 원 이상으로 큰 비중을 차지하고 있으며(4), 2011년 생산량 기준 국민 다소비 식품품목 3, 4, 8, 21위에 탄산음료, 혼합음료, 과채음료(가열), 다류(액상차)가 차지함으로써 식품품목 중 음료류의 생산량과 소비

량이 증가하고 있음을 확인할 수 있다(5). 첨가물에 대한 민감도를 반영하고 다이어트 및 기능성을 강조하는 마케팅에 힘입어 일반 청량음료보다는 다양한 기능성 성분을 함유하고 있는 식물소재 및 곡물을 이용한 추출음료, 침출차 및 추출차의 인기가 높아지면서 대용차 음료시장도 급성장하고 있는 추세이다(6).

2009년 식품의약품안전처에서는 산수유 열매를 '제한적 사용원료'에서 '일반 식품원료'로 확대하였다. 산수유는 고유의 신맛과 짙은맛으로 인해 가공의 범위가 좁고, 종자를 제거한 건조과육(이하 건피로 칭함)을 원료로 사용하기 때문에 다양한 형태의 가공식품이 개발되지 못했으나 최근 여러 가공식품으로 개발되어 판매되고 있다. 가공식품의 판매 유형은 주로 액상차 형태의 음료나 환이 대부분이며, 단순 원물의 형태로 거래가 이루어지고 있다. 산수유의 주요 기능 성분으로는 morroniside, loganin, sweroside와 같은 iridoid 배당체와 사포닌의 일종인 cornin, 각종 유기산 및 탄닌 등이 있다(7-9). 그중에서 morroniside는 당뇨 합병증 예방과 신경보호 효과가 있는 것으로 보고되어 있으며(10),

Received 7 June 2017; Accepted 21 June 2017

Corresponding author: Ji-Suk Jeong, Gurye Wild Flower Institute of Gurye-gun Agricultural Center, Jeonnam 57660, Korea
E-mail: herojisuk@hanmail.net, Phone: +82-61-780-2087

loganin은 기억장애 개선 및 간 손상 보호에 효과가 있고 (11), cornin은 verbenalin이라고도 하며 혈관신생 유도 및 수면증진에 도움이 되는 것으로 보고되어 있다(12,13). 산수유에 관한 효능연구로는 항산화(14,15), 항염증(16), 항암(17), 항균(18), 혈관이완(19), 항당뇨(10,20,21), 간 보호(11,22) 등의 효과 및 성분 분석 연구(23-25)가 보고되어 있다. 산수유를 이용한 제품연구로는 식빵(26), 쿠키(27), 요거트(28), 머핀(29), 잼(30), 푸딩(31) 개발 연구가 일부 보고되었으나, 유통 제품에 대한 비교분석은 전무한 실정이다.

본 연구는 시중에 유통 중인 산수유 레토르트 음료(과우치 제품, 이하 산수유 음료로 칭함)의 기능성분 함량 및 pH, 산도 및 색도를 비교 분석함으로써 산수유 제품의 품질 현황을 파악하여 기존 제품 대비 경쟁력 있는 제품을 제조하기 위한 기초자료를 마련하고자 하였다.

재료 및 방법

산수유 음료 제품 수집

산수유는 전라남도 구례군에서 전국 생산량의 68%를 생산하고 있으므로(32) 전남도청 기업통계를 참조하여 제조원이 구례군에 위치한 7개 제품(JG, JH, JS, SD, SK, SM, SS)과 온라인 상위권 검색 11개 제품(CHL, CHM, CM, DE, HB, JC, JD, JM, JP, MB, NB)을 2년에 걸쳐 1년에 1차례씩 직접 수거 및 구입하여 분석시료로 사용하였다. 1차 수집에서는 13개 제품(CHL, CM, DE, HB, JC, JD, JM, JP, JS, MB, SD, SM, SS), 2차 수집에서는 15개 제품(CHL, CHM, CM, DE, HB, JD, JG, JH, JM, JP, MB, NB, SD, SK, SM)을 비교 대상으로 분석하였으나 2차 수집에서 구입이 어려워진 제품도 있었으며, 1차 및 2차 모두 수입된 제품은 총 10개 제품(CHL, CM, DE, HB, JD, JM, JP, MB, SD, SM)이었다. 모든 제품은 구입 후 1주일 안에 분석이 이루어졌으며, 냉동 보관하면서 분석시료로 사용하였다.

pH, 총산도 및 당도 측정

pH와 당도는 각각 pH meter(Model 215, Denver Instruments, Denver, CO, USA)와 굴절당도계(Refractometer, Atago, Tokyo, Japan)로 3회 측정하여 그 평균값으로 나타내었다. 총산 함량은 시료 1 g을 10배 희석하여 phenolphthalein 지시약 200 µL를 가하고 0.1 N NaOH 용액으로 pH 8.35가 될 때까지 중화 적정하여 그 적정치를 사과산 함량(%)으로 환산하였다(33).

갈색도 및 기계적 색도 측정

갈색도는 시료를 10배 희석하여 분광광도계(Optizen POP, Mecasys Co., Seoul, Korea)로 420 nm에서 흡광도를 측정하였다. 기계적 색도는 색차계(UltraScan VIS, Hunter Lab, Reston, VA, USA)를 이용하여 L(명도), a(적색도),

b(황색도) 값을 측정하였고, 전체적인 색차(ΔE)는 Hunter-Scofield 식인 $\sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2}$ 을 이용하여 얻었다. 색도 측정을 위한 대조구는 3차 증류수(L=100.00, a=0.00, b=0.00)를 사용하였다.

Morroniside, loganin 및 cornin 분석

산수유의 대표 유효물질인 morroniside, loganin 및 cornin의 함량은 Schönbichler 등(34)과 Park 등(35)의 방법을 참고 및 변형하여 HPLC(Agilent 1200 series, Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA)를 이용해 동시 분석하였다. 산수유 음료를 동결 건조한 후 수율을 조사하고 다시 증류수로 용해하여 일정한 농도로 희석하여 추출액으로 제조하여 실험에 사용하였다. 추출액은 0.50 µm PTFE hydrophilic syringe filter(Advantec Co., Tokyo, Japan)로 여과한 후 vial에 담아 HPLC로 분석하였으며, 그 조건은 Table 1과 같다. 각 표준품은 Chengdu Biopurify Phytochemicals Ltd.(Chengdu, China)의 제품을 사용하였고, 추출용매와 표준품 제조 및 이동상에 사용한 용매는 HPLC용 용매를 사용하였다. 검량선 작성을 위해 표준품은 3차 증류수에 녹여 1 mg/mL가 되도록 고농도 표준용액을 제조한 후 단계적으로 희석하여 0, 10, 30, 50, 70, 100, 150, 200, 250, 300, 500 µg/mL 농도로 조제하였다. 시료의 유효성분 함량은 표준용액의 크로마토그램에서 얻은 피크의 농도별 면적에 대해 검량선을 작성하여 표준용액의 검량선 대비 농도를 산출하였다.

통계처리

본 실험 결과에 대한 통계처리는 SPSS program(SPSS Statistics 22, IBM, New York, NY, USA)을 사용하였다. 모든 데이터는 반복 측정한 후 평균치±표준편차로 나타내

Table 1. HPLC/DAD operating condition for morroniside, loganin, and cornin in Sansuyu (*Corni fructus*) retort drink

| Parameter | Condition | | |
|---------------------|---|------------------|-----------------------------|
| Instrument | Agilent Technologies 1200 series | | |
| Detector | Diode array detector | | |
| Column | Zorbax Eclipse XDB-C18 (150×4.6 mm, 5 µm, Agilent Technologies) | | |
| Wavelength | 260 nm | | |
| Oven temperature | 25°C | | |
| Flow rate | 1.0 mL/min | | |
| Run time | 30 min | | |
| Injection volume | 10 µL | | |
| Mobile phase | Time (min) | Acetonitrile (%) | 0.1% acetic acid in DDW (%) |
| Gradient conditions | 0 | 0 | 100 |
| | 5 | 20 | 80 |
| | 8 | 30 | 70 |
| | 13 | 100 | 0 |
| | 13.2 | 100 | 0 |
| | 16 | 0 | 100 |
| | 20 | 0 | 100 |

었다. 각 처리군 간의 유의성은 ANOVA를 이용하여 유의성을 확인한 후 $P < 0.05$ 수준에서 Duncan's multiple range test를 이용하여 유의성을 검정하였다.

결과 및 고찰

pH, 총산도 및 당도

산수유 음료의 pH, 총산도 및 당도를 측정한 결과는 Table 2와 같다. pH는 1차 및 2차에서 2.70~3.63의 범위로 산성을 나타냈으며, 총산의 범위로 0.32~1.05%로 측정되었다. Lee 등(36)은 산수유 과육을 착즙한 액의 pH가 3.19라고 보고하였으며, Park 등(30)도 산수유 생과 꺾레(puree)의 pH가 성숙과는 3.11, 완숙과는 3.17로 상당히 낮게 보고하였다. 제주산 온주 밀감(37)의 산도 1.04~1.20%(citric acid), 포도(38)의 산도 0.60~1.05%(tartaric acid)보다도 낮거나 비슷한 함량을 나타내었다. Kim 등(39)의 가스크로마토그래피로 분석한 결과에 의하면 산수유 생과의 총 유기산 함량 2,913.91 mg% 중 malic acid, citric acid 및 succinic acid의 함량이 각각 1,463.03 mg%, 692.05 mg%, 526.97 mg%로 유기산 함량이 높은 편이다. 그러나 Lee 등(40)의 액체 크로마토그래피로 분석한 결과에서는 산수유 건조과육에서 gallic acid, succinic acid, malonic acid, malic acid 함량이 Kim 등(39)보다 10배 이상 높은 값을 나타냈으며, succinic acid의 경우에는 37배 높은 값을 나타내어 주요 유기산의 종류와 종류에 따른 유기산의 함량에 상당한 차이가 있었다. Tartaric acid와 citric acid는 상대적으로 낮은 것으로 측정되어 산수유 생과와 건조과육의 표준화된 원료로

추가적인 분석이 필요할 것으로 보인다. 당도는 3.43~19.11°Brix로 다양하게 나타나 감미를 증가하기 위해 첨가한 부재료에 따라 당도 범위가 다양하게 측정된 것으로 보인다. Kim 등(39)에 의하면 산수유의 총 유리당 함량은 10.41%이며, glucose와 fructose가 각각 4.18%, 4.84%를 차지하고 있었다. Lee 등(41)은 홍삼 추출액이 추출온도와 시간이 증가할수록 당도(°Brix)와 색차는 함께 증가하고 pH는 감소한다고 하였는데, 본 연구에 사용된 시료 또한 음료를 가공하는 데 있어 추출온도와 시간에 따라 색과 당도, pH에 영향을 주었을 것으로 생각된다.

갈색도 및 기계적 색도

산수유 음료의 갈색도 및 기계적 색도는 제품의 관능적 특성과 소비자 기호에 영향을 미치는 인자이며 OD 값이 높을수록 진한 갈색을 띤다. 측정 결과는 Table 3과 같다. 제조사별 산수유 음료의 갈색도는 0.2~1.6으로 진한 갈색을 띠는 제품이 많았다. L값(명도)은 1차에서는 JD가 55.98, 2차에서는 JM이 70.92로 가장 밝은 값을 나타냈으며, 1차에서 SM이 0.21, 2차에서 NB가 0.63으로 가장 어두운 값을 나타냈다. a값(적색도)과 b값(황색도)은 1.09~35.73, 0.29~57.61로 다양하게 나타났으며, 시료 간 유의적인 차이를 나타내었다. 또한, 전반적인 색차인 ΔE 값은 대조구인 3차 증류수와 비교하였을 때 1차에서는 67.74~99.80, 2차에서는 51.91~99.42의 범위로 색차가 크게 나타났으며, 시료별로 유의적인 차이를 나타내었다. 이상의 결과로 볼 때 산수유 음료는 평균적으로 어두운 적갈색을 띠는 제품이 많았으며, 시료별 갈색도 및 기계적 색도는 산수유 고유의 추출온

Table 2. Comparison of pH, total acidity, and sugar content in Sansuyu (*Corni fructus*) retort drink

| Product code ¹⁾ | pH | | Total acidity (%) | | Sugar content (°Brix) | |
|----------------------------|----------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| | 1st | 2nd | 1st | 2nd | 1st | 2nd |
| CHL | 3.35±0.01 ^{e2)3)} | 3.39±0.03 ^{bc} | 0.71±0.00 ^d | 0.75±0.03 ^{dc} | 18.89±0.01 ^a | 19.11±0.01 ^a |
| CHM | — | 3.20±0.03 ^{de} | — | 1.05±0.03 ^a | — | 15.97±0.08 ^c |
| CM | 3.40±0.01 ^d | 3.42±0.01 ^b | 0.38±0.03 ^h | 0.34±0.03 ⁱ | 3.70±0.03 ^l | 3.43±0.05 ^o |
| DE | 3.16±0.03 ^h | 3.12±0.02 ^f | 0.83±0.00 ^{ab} | 0.79±0.03 ^d | 11.62±0.11 ^d | 11.61±0.11 ⁱ |
| HB | 3.35±0.04 ^e | 3.35±0.05 ^c | 0.53±0.00 ^{ef} | 0.57±0.03 ^g | 4.31±0.01 ^k | 4.68±0.03 ⁿ |
| JC | 3.58±0.03 ^b | — | 0.49±0.03 ^f | — | 7.57±0.01 ^h | — |
| JD | 3.18±0.02 ^g | 3.16±0.02 ^{ef} | 0.44±0.03 ^g | 0.42±0.00 ^h | 7.07±0.02 ⁱ | 7.36±0.01 ^k |
| JG | — | 3.23±0.03 ^d | — | 0.77±0.00 ^{de} | — | 16.81±0.00 ^b |
| JH | — | 3.43±0.03 ^b | — | 0.48±0.00 ^h | — | 12.49±0.03 ^f |
| JM | 2.70±0.02 ^k | 2.77±0.02 ^g | 0.87±0.03 ^a | 0.65±0.00 ^f | 6.54±0.03 ^j | 6.92±0.01 ^l |
| JP | 3.63±0.03 ^a | 3.38±0.02 ^{bc} | 0.36±0.00 ^h | 0.71±0.00 ^e | 11.77±0.01 ^c | 12.25±0.01 ^g |
| JS | 3.04±0.02 ^j | — | 0.79±0.03 ^{bc} | — | 10.40±0.04 ^f | — |
| MB | 3.27±0.03 ^f | 3.12±0.04 ^f | 0.77±0.00 ^c | 0.85±0.09 ^e | 12.00±0.01 ^b | 13.09±0.02 ^e |
| NB | — | 3.20±0.03 ^{de} | — | 0.99±0.03 ^b | — | 5.85±0.02 ^m |
| SD | 3.12±0.02 ⁱ | 3.18±0.03 ^{de} | 0.57±0.03 ^e | 0.55±0.03 ^g | 10.54±0.03 ^e | 10.27±0.02 ^j |
| SK | — | 3.13±0.01 ^f | — | 0.46±0.03 ^h | — | 14.02±0.01 ^d |
| SM | 3.16±0.03 ^h | 3.51±0.03 ^a | 0.38±0.07 ^h | 0.32±0.03 ^l | 10.21±0.11 ^g | 11.90±0.01 ^h |
| SS | 3.47±0.01 ^c | — | 0.51±0.03 ^f | — | 4.30±0.01 ^k | — |

¹⁾JG, JH, JS, SD, SK, SM, SS, the *Corni fructus* liquid product produced in Gurye commercial company; CHL, CHM, CM, DE, HB, JC, JD, JM, JP, MB, NB, the *Corni fructus* liquid product produced in other area commercial companies.

²⁾Mean±SD (n=3).

³⁾Means with different letters within the same column are significantly different at $P < 0.05$ by Duncan's multiple range test.

Table 3. Comparison of browning and Hunter's color values in Sansuyu (*Corni fructus*) retort drink

| Product code ¹⁾ | Browning | | Hunter's color value ²⁾ | | | | | | ΔE | |
|----------------------------|-----------------------------|------------------------|------------------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| | | | L | | a | | b | | 1st | 2nd |
| | 1st | 2nd | 1st | 2nd | 1st | 2nd | 1st | 2nd | 1st | 2nd |
| CHL | 0.75±0.00 ^(e3)4) | 0.62±0.00 ^j | 23.11±0.02 ^f | 29.64±0.01 ^e | 32.00±0.02 ^a | 35.73±0.01 ^a | 39.22±0.08 ^e | 49.67±0.02 ^a | 92.06±0.02 ^c | 93.24±0.02 ^e |
| CHM | — | 0.55±0.00 ^j | — | 16.28±0.30 ^j | — | 25.56±0.13 ^e | — | 27.29±0.49 ^h | — | 91.69±0.09 ^h |
| CM | 0.86±0.00 ^f | 0.28±0.00 ⁿ | 21.27±0.06 ^h | 51.81±0.01 ^b | 25.60±0.01 ^e | 18.55±0.01 ^k | 34.43±0.11 ^g | 46.44±0.02 ^c | 89.67±0.02 ^f | 69.45±0.02 ^m |
| DE | 0.87±0.00 ^e | 0.58±0.00 ^k | 2.79±0.07 ⁱ | 9.05±0.48 ^l | 10.03±0.22 ^l | 22.03±0.14 ⁱ | 4.78±0.14 ^k | 15.19±0.85 ^k | 97.84±0.05 ^b | 94.81±0.30 ^d |
| HB | 0.69±0.00 ^h | 0.65±0.00 ^h | 22.67±0.03 ^g | 19.08±0.03 ^g | 29.90±0.02 ^b | 30.98±0.02 ^b | 37.64±0.03 ^f | 31.91±0.07 ^f | 91.05±0.03 ^d | 92.34±0.00 ^g |
| JC | 0.75±0.00 ^g | — | 37.56±0.01 ^c | — | 23.55±0.01 ^g | — | 45.74±0.03 ^b | — | 80.90±0.02 ⁱ | — |
| JD | 0.31±0.00 ^k | 0.42±0.00 ^m | 55.98±0.02 ^a | 51.25±0.01 ^c | 17.86±0.01 ^k | 16.88±0.01 ^l | 57.61±0.01 ^a | 48.78±0.02 ^b | 74.67±0.01 ⁱ | 71.00±0.01 ^l |
| JG | — | 1.55±0.00 ^b | — | 2.76±0.03 ⁿ | — | 13.03±0.02 ⁿ | — | 4.64±0.05 ^m | — | 98.22±0.02 ^b |
| JH | — | 1.47±0.00 ^c | — | 4.57±0.04 ^m | — | 18.79±0.03 ^j | — | 7.82±0.02 ^l | — | 97.55±0.02 ^c |
| JM | 0.38±0.00 ^j | 0.20±0.00 ^o | 52.56±0.45 ^b | 70.92±0.02 ^a | 19.21±0.09 ^j | 14.62±0.01 ^m | 44.37±0.07 ^c | 40.45±0.03 ^d | 67.74±0.30 ^k | 51.91±0.03 ⁿ |
| JP | 0.69±0.00 ^h | 0.95±0.00 ^e | 29.24±0.01 ^d | 13.35±0.23 ^k | 21.17±0.01 ^h | 22.18±0.07 ^h | 45.73±0.02 ^b | 22.61±0.39 ⁱ | 86.87±0.02 ^h | 92.26±0.10 ^g |
| JS | 1.15±0.00 ^b | — | 25.46±0.34 ^e | — | 24.98±0.02 ^f | — | 39.48±0.43 ^d | — | 87.98±0.09 ^g | — |
| MB | 1.07±0.00 ^c | 1.28±0.00 ^d | 17.91±0.01 ⁱ | 18.06±0.01 ^h | 26.26±0.03 ^d | 26.11±0.03 ^d | 29.81±0.07 ^h | 29.67±0.06 ^g | 91.20±0.02 ^d | 90.97±0.01 ⁱ |
| NB | — | 1.58±0.00 ^a | — | 0.63±0.02 ^o | — | 3.05±0.04 ^o | — | 1.00±0.01 ⁿ | — | 99.42±0.01 ^a |
| SD | 0.96±0.00 ^d | 0.75±0.00 ^g | 16.88±0.01 ^j | 23.61±0.01 ^f | 27.35±0.02 ^c | 25.46±0.01 ^f | 28.56±0.03 ⁱ | 38.58±0.02 ^e | 92.05±0.02 ^c | 89.29±0.01 ^j |
| SK | — | 0.60±0.00 ^f | — | 32.39±0.02 ^d | — | 26.89±0.02 ^c | — | 49.85±0.04 ^a | — | 88.20±0.01 ^k |
| SM | 1.60±0.00 ^a | 0.86±0.00 ^f | 0.21±0.01 ^m | 14.03±0.01 ⁱ | 1.09±0.02 ^m | 24.79±0.02 ^g | 0.29±0.03 ^l | 23.60±0.06 ⁱ | 99.80±0.01 ^a | 92.54±0.03 ^f |
| SS | 0.68±0.00 ⁱ | — | 16.41±0.03 ^k | — | 20.57±0.04 ⁱ | — | 27.37±0.06 ⁱ | — | 90.34±0.01 ^e | — |

¹⁾JG, JH, JS, SD, SK, SM, SS, the *Corni fructus* liquid product produced in Gurye commercial company; CHL, CHM, CM, DE, HB, JC, JD, JM, JP, MB, NB, the *Corni fructus* liquid product produced in other area commercial companies.

²⁾L, degree of lightness (white +100 ↔ 0 dark); a, degree of redness (red +100 ↔ -80 green); b, degree of yellowness (yellow +70 ↔ -80 blue); ΔE, overall color difference

³⁾ $(\sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2})$.

⁴⁾Mean±SD (n=3).

⁵⁾Means with different letters within the same column are significantly different at P<0.05 by Duncan's multiple range test.

도 및 시간차뿐만 아니라 부재료의 종류 및 함량의 차이로 다양하게 측정된 것으로 본다. 산수유는 본래 껍질의 색이 붉은색으로 안토시아닌과 카로티노이드 색소의 함량이 높은 편이다. Park 등(31)의 경우 산수유 추출물의 끓이는 시간이 증가할수록 a값은 감소하고 b값은 증가하여 가열에 의해 고유의 붉은색은 감소하고 갈색도는 증가하며, 30분 가열 시 2배 정도 갈변하였다고 보고하였다. 그러나 morroniside, loganin, sweroside와 같은 iridoid 배당체와 사포닌의 일종인 cornin을 포함(7,8)하고 있어 열에 의해 갈변화를 증가시킨 것으로 생각된다.

Morroniside, loganin 및 cornin 함량

산수유 기능성분 분석법을 검증하기 위해 특이성과 직선성을 확인하였다. 특이성이란 불순물, 간섭물 및 다른 구성 성분들이 혼합된 상태에서 분석하고자 하는 성분을 정확하게 선택적으로 측정할 수 있는지 확인하는 것이다(42). Morroniside, loganin 및 cornin의 표준용액과 시료의 chromatogram을 비교하여 peak가 정확히 분리되는지 확인한 결과 Fig. 1과 같이 다른 물질과 간섭되지 않고 분리되었고, 표준용액과 시료의 peak 유지시간(retention time, RT) 또한 각각 morroniside 6.3분, loganin 7.1분, cornin 7.3분으로 일치하였다. 직선성이란 검체 중 분석물질의 양 또는 농도에 대해 측정값이 직선으로 비례관계를 나타내는

것으로, 0을 제외한 7개 이상의 농도 범위의 표준용액을 3반복 이상 측정해 검량선(calibration curve)을 작성하여 얻어진 관계식으로 확인하는 것이다(42). 표준용액은 각각 알맞은 농도로 단계적으로 희석하였고, HPLC로 분석하여 평균값으로 검량선을 작성한 결과 morroniside, loganin 및 cornin의 상관계수(R^2) 값은 모두 0.999 이상으로 우수한 직선성을 보였다(Fig. 2). 이를 바탕으로 분석한 결과 산수유의 대표 기능성분인 morroniside, loganin 및 cornin 중 액상제품에 가장 많이 함유되어 있는 기능물질은 morroniside였으며, 다음으로 loganin, cornin 순이었다. 기능성분의 함량은 Table 4, Fig. 3과 같다. 구례군 지역에서 제조한 산수유 제품의 유효물질 morroniside, loganin 및 cornin의 평균 함량은 1차에서 각각 112.60, 78.12, 19.90 mg/100 g, 2차에서 각각 71.11, 56.37, 7.32 mg/100 g으로 1·2차 전체 평균인 77.22, 45.51, 8.16 mg/100 g보다 전체적으로 높게 측정되었다. 18개 제품 중 평균 유효성분 함량이 전체 평균보다 높은 제품은 1차 및 2차에서 각각 morroniside가 7개 및 7개 제품이었으며, loganin은 6개 및 4개 제품, cornin은 8개 및 1개 제품이었다. 평균 함량보다 기능성분이 낮은 제품 중 cornin이 전혀 검출되지 않은 제품도 1차 및 2차에서 각각 1개 및 4개 있었다. 대체로 loganin의 함량이 낮은 제품은 산수유 원료 양을 적게 넣거나 필요 이상의 고온에서 장시간 노출된 제품일 것으로 생각된다. 그러나 대부

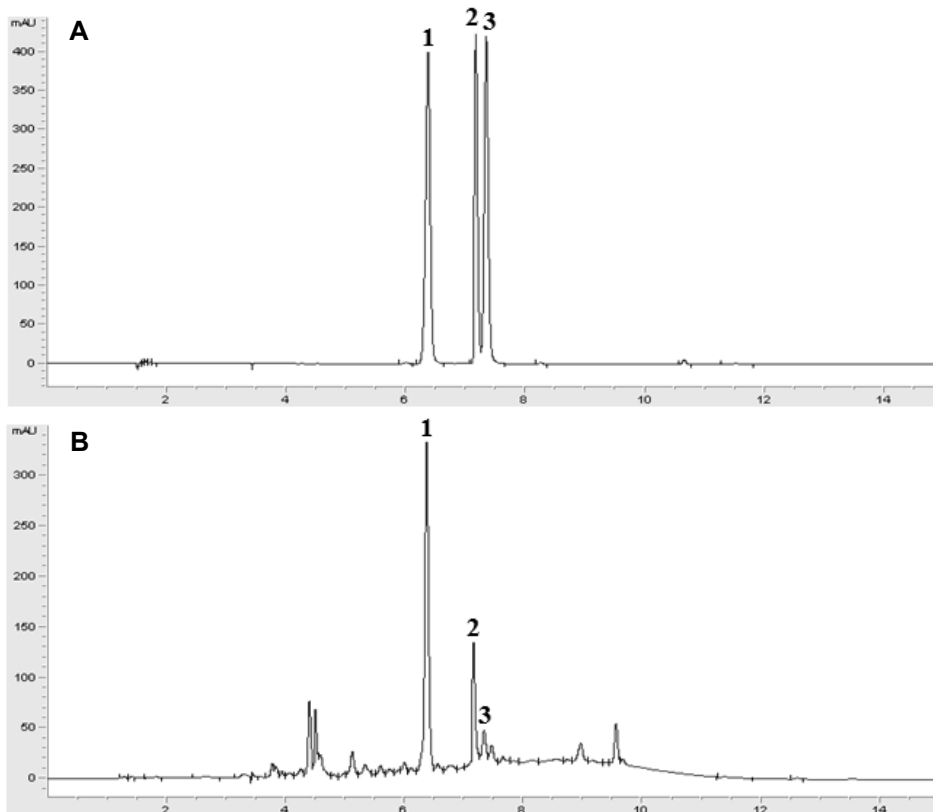


Fig. 1. HPLC chromatogram of standards solution (100 µg/mL) (A) and Sansuyu (*Corni fructus*) extract (B). Peak 1, morroniside; 2, loganin; and 3, cornin.

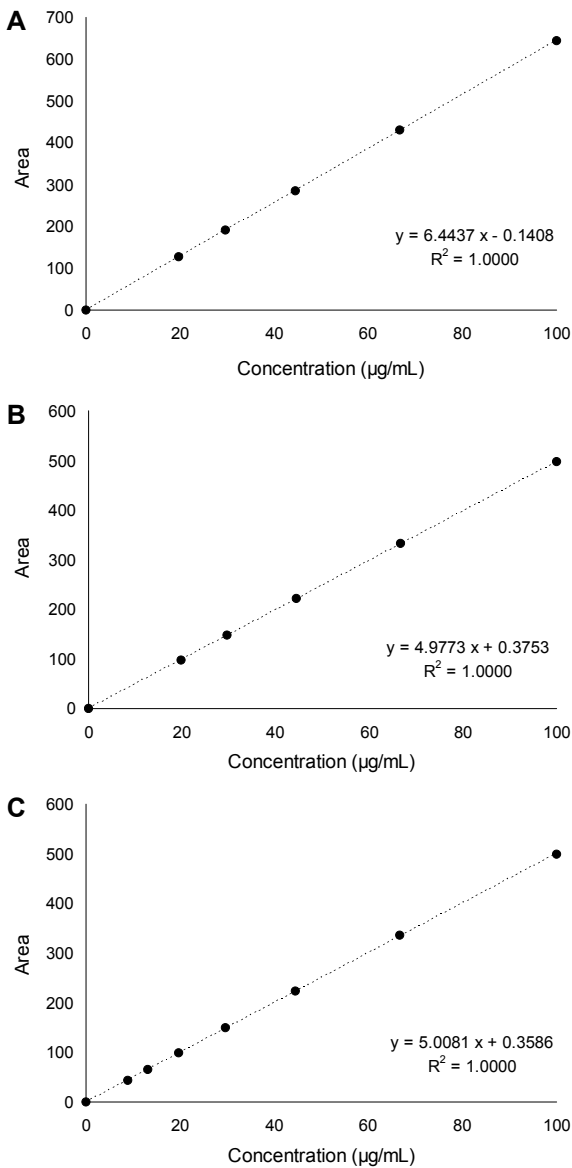


Fig. 2. Calibration curve of morroniside (A), loganin (B), and cornin (C) standard solution.

본 제품에서 기능성 물질들의 농도가 각기 다르게 나타나고 있고, 동일 기업에서 생산한 제품의 1차 및 2차 분석 결과에서도 농도가 각기 다른 것은 제품의 원료 및 제조공정의 표준화가 미흡하여 나타난 결과로 판단된다. 식품공전(43)에 따르면 인삼·홍삼 음료의 경우 인삼, 홍삼 또는 가용성 인삼·홍삼 성분에 식포 또는 식품첨가물 등을 가하여 제조한 것의 원료 등의 구비요건과 제조·가공기준이 뚜렷하다. 따라서 산수유 음료도 표준화된 원료를 사용하여 산수유의 추출온도 및 추출시간 등에 따른 morroniside, loganin, cornin과 같은 기능성분 또는 지표성분의 함량 등을 조사하여 최적 추출조건을 설정하는 추출공정 표준화가 선행되어 제품의 기능성분 함량 기준치를 설정할 필요가 있을 것으로 보인다.

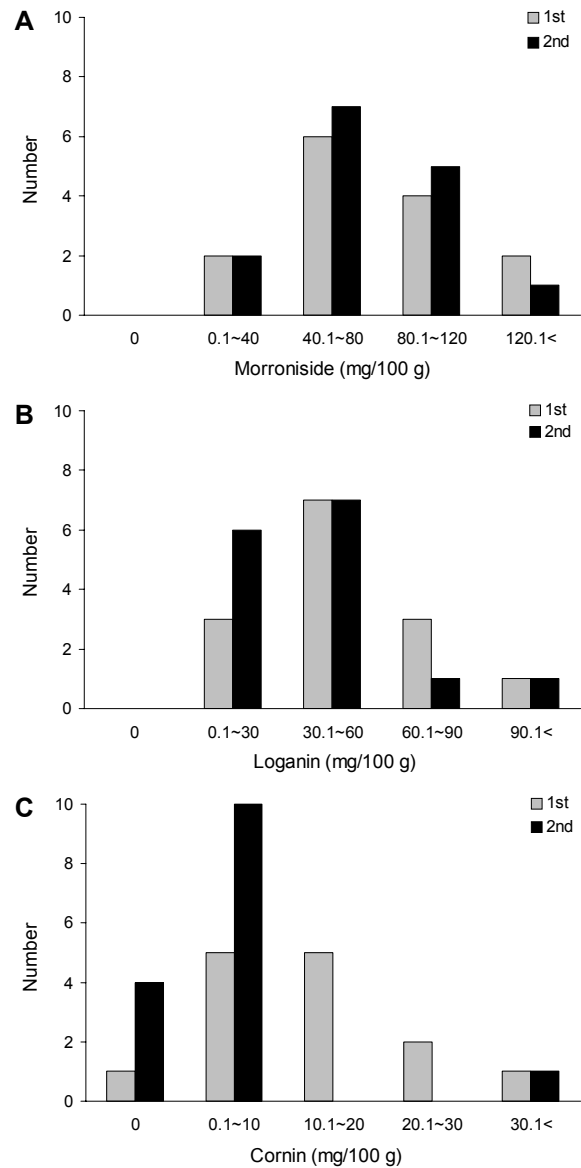


Fig. 3. Contents of morroniside (A), loganin (B), and cornin (C) in Sansuyu (*Corni fructus*) retort drink.

요 약

본 연구는 산수유 음료 개발에 기초자료로 활용하고자 시중에 유통 중인 산수유 파우치 형태 액상제품 18종의 제품을 수거하여 기능성 성분 함량 및 이화학적 품질특성을 조사하였다. 가장 많이 함유되어 있는 유효물질은 morroniside였으며, 다음으로 loganin, cornin 순이었다. 구례 지역 생산 산수유 제품의 1·2차 평균 유효물질 morroniside, loganin 및 cornin의 함량이 각각 89.55, 66.04, 12.91 mg/100 g으로 전체 평균 77.22, 45.51, 8.16 mg/100 g보다 유의적으로 높게 측정되었다. Morroniside가 전체 평균보다 높은 제품은 각각 7개 및 7개였으며, loganin은 6개 및 4개, cornin은 8개 및 1개였다. 또한, cornin이 전혀 검출되지 않은 제품

Table 4. Content of morroniside, loganin, and cornin in Sansuyu (*Corni fructus*) retort drink

| Product code ¹⁾ | Active ingredients (mg/100 g) | | | | | |
|----------------------------|-------------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|-------------------------|-------------------------|
| | Morroniside | | Loganin | | Cornin | |
| | 1st | 2nd | 1st | 2nd | 1st | 2nd |
| CHL | 68.30±0.25 ^{g(2,3)} | 54.51±0.23 ^{hi} | 37.73±3.58 ^g | 26.81±0.17 ^h | 6.90±0.07 ⁱ | 0.00±0.00 ^f |
| CHM | 111.60±0.26 ^c | 110.29±4.62 ^b | 59.13±0.24 ^d | 55.04±1.50 ^c | 15.51±0.47 ^e | 0.31±0.27 ^f |
| CM | 45.66±1.24 ^j | 44.66±0.36 ^j | 26.71±1.33 ^h | 11.89±0.11 ^k | 7.53±0.18 ^h | 0.79±0.04 ^{ef} |
| DE | 75.61±0.23 ^f | 74.82±0.83 ^f | 40.94±1.70 ^f | 36.57±0.42 ^e | 5.43±0.13 ^j | 0.27±0.03 ^f |
| HB | 63.14±0.18 ^h | 71.49±0.22 ^g | 45.27±2.13 ^e | 31.94±0.24 ^g | 11.80±0.38 ^g | 3.98±0.31 ^c |
| JC | 81.09±0.74 ^e | — | 42.81±2.47 ^{ef} | — | 11.55±0.07 ^g | — |
| JD | 29.05±0.84 ^k | 25.82±0.27 ^l | 17.58±0.78 ⁱ | 6.81±0.10 ^l | 6.79±0.37 ⁱ | 0.25±0.07 ^f |
| JG | — | 95.83±0.74 ^c | — | 46.59±1.93 ^d | — | 2.32±0.69 ^d |
| JH | — | 56.03±0.23 ^h | — | 25.07±0.06 ⁱ | — | 0.00±0.00 ^f |
| JM | 51.75±0.17 ⁱ | 31.55±0.07 ^k | 42.59±0.43 ^{ef} | 12.67±0.08 ^k | 12.83±0.22 ^f | 0.00±0.00 ^f |
| JP | 30.74±0.18 ^k | 88.12±3.18 ^d | 26.92±0.18 ^h | 33.75±1.04 ^f | 0.00±0.00 ^k | 0.76±0.29 ^{ef} |
| JS | 92.68±2.54 ^d | — | 74.94±0.60 ^b | — | 21.36±0.17 ^c | — |
| MB | 121.16±1.30 ^b | 108.92±0.27 ^b | 67.94±1.31 ^c | 36.47±0.25 ^e | 23.24±0.37 ^b | 1.26±0.34 ^e |
| NB | — | 141.74±1.30 ^a | — | 60.02±1.73 ^b | — | 6.44±0.89 ^b |
| SD | 94.72±2.01 ^d | 70.70±0.45 ^g | 70.73±0.98 ^c | 37.36±0.38 ^e | 16.70±0.46 ^d | 0.41±0.03 ^f |
| SK | — | 52.67±0.41 ⁱ | — | 20.26±0.05 ^j | — | 0.00±0.00 ^f |
| SM | 211.38±2.12 ^a | 80.33±1.15 ^c | 131.67±2.34 ^a | 152.57±1.54 ^a | 34.05±0.29 ^a | 33.89±1.14 ^a |
| SS | 51.63±1.73 ⁱ | — | 35.14±1.33 ^g | — | 7.50±0.25 ^h | — |

¹⁾JG, JH, JS, SD, SK, SM, SS, the *Corni fructus* liquid product produced in Gurye commercial company; CHL, CHM, CM, DE, HB, JC, JD, JM, JP, MB, NB, the *Corni fructus* liquid product produced in other area commercial companies.

²⁾Mean±SD (n=3).

³⁾Means with different letters within the same column are significantly different at $P<0.05$ by Duncan's multiple range test.

도 1차 및 2차에서 각각 1개 및 4개 있었다. 지역별 유효성분 차이는 구례지역이 타 지역에 비해 morroniside 함량 2차 분석을 제외하고 모든 유효성분 함량이 높았다. 그러나 대부분 제품의 유효물질 함량이 유의적인 차이를 나타내었다($P<0.05$). 이상의 결과를 종합해보면 품질이 우수한 산수유 음료를 생산하기 위해서는 원료의 표준화와 추출조건과 같은 추출공정의 표준화 연구가 필요할 것으로 판단된다.

감사의 글

본 논문은 산업통상자원부 한국산업기술진흥원 풀뿌리기업 육성사업(R0002947)에 의하여 수행된 연구 결과의 일부입니다.

REFERENCES

- Lee SY. 2007. Trends and prospect in market of health functional food. *Food Science and Industry* 40(2): 16-20.
- Choi JD. 2000. Beverage market trends in the first half of 2000. *Food Industry and Nutrition* 5(2): 85-87.
- Korea Agro-Fisheries & Food Trade Corp. 2015. 2015 Processed Food Subdivision Market Status - Beverage Market. Korea Agro-Fisheries & Food Trade Corporation, Naju, Korea. p 5.
- Kim SS. 2009. The need for new lighting and modernization of traditional beverages. *Food Industry and Nutrition* 14(2): 39-40.
- Korean Statistical Information Service. 2016. http://kosis.kr/statHtml/statHtml.do?orgId=145&tblId=TX_14503_B069A&vw_cd=MT_ZTITLE&list_id=145_14503_003_003&seqNo=&lang_mode=ko&language=kor&obj_var_id=&itm_id=&conn_path=E1 (accessed Apr 2017).
- Kim SH, Lee MH, Jeong YJ. 2014. Current trends and development substitute tea and plan in the Korean green tea industry. *Food Industry and Nutrition* 19(1): 20-25.
- Tian G, Zhang T, Yang F, Ito Y. 2000. Separation of gallic acid from *Cornus officinalis* Sieb. et Zucc by high-speed counter-current chromatography. *J Chromatogr A* 886: 309-312.
- Wang SF, Chen XG, Hu ZD, Ju Y. 2003. Analysis of three effective components in *Fructus corni* and its preparations by micellar electrokinetic capillary chromatography. *Biomed Chromatogr* 17: 306-311.
- Yamabe N, Kang KS, Goto E, Tanaka T, Yokozawa T. 2007. Beneficial effect of Corni Fructus, a constituent of Hachimi-jio-gan, on advanced glycation end-product-mediated renal injury in streptozotocin-treated diabetic rats. *Biol Pharm Bull* 30: 520-526.
- Yokozawa T, Yamabe N, Kim HY, Kang KS, Hur JM, Park CH, Tanaka T. 2008. Protective effects of morroniside isolated from Corni Fructus against renal damage in streptozotocin-induced diabetic rats. *Biol Pharm Bull* 31: 1422-1428.
- Yamabe N, Noh JS, Park CH, Kang KS, Shibahara N, Tanaka T, Yokozawa T. 2010. Evaluation of loganin, iridoid glycoside from Corni Fructus, on hepatic and renal glucolipototoxicity and inflammation in type 2 diabetic db/db mice. *Eur J Pharmacol* 648: 179-187.
- Makino Y, Kondo S, Nishimura Y, Tsukamoto Y, Huang ZL, Urade Y. 2009. Hastatoside and verbenalin are sleep-promoting components in *Verbena officinalis*. *Sleep Biol Rhythms* 7: 211-217.
- Kang Z, Jiang W, Luan H, Zhao F, Zhang S. 2013. Cornin induces angiogenesis through PI3K-Akt-eNOS-VEGF sig-

- nalizing pathway. *Food Chem Toxicol* 58: 340-346.
14. Lee HJ, Do JR, Kwon JH, Kim HK. 2012. Physiological properties of *Corni fructus* extracts based on their extraction condition. *Korean J Food Preserv* 19: 271-277.
 15. Lim HJ, Lee HJ, Lim MH. 2015. Antioxidant activity of Acaiberry, blueberry, Corni, and mulberry. *Kor J Aesthet Cosmetol* 13: 445-452.
 16. Lee HJ, Lim HJ, Kim DH, Sim BY, Lim MH. 2015. Anti-inflammatory effect of *Cornus officinalis* fruit extract for potential of cosmetic ingredient. *Kor J Aesthet Cosmetol* 13: 461-468.
 17. Kwon SH, Kwon SJ, Kim JY, Kang KS, Shim KH, Lee MK, Seo KI. 2010. Antitumor activity of Corni Fructus ethanol extract in sarcoma-180 cancer cells. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 39: 960-965.
 18. Jeon YH, Park MH, Kim M. 2012. Antibacterial activity of the ethanol extract from *Cornus officinalis* against some bacteria related to foodborne illness and food spoilage. *J East Asian Soc Diet Life* 22: 692-700.
 19. Kim HJ, Park SY, Kim TY. 2016. Mechanism of Corni Fructus induced vasorelaxation in rabbit carotid artery. *J Physiol & Pathol Korean Med* 30: 101-108.
 20. Han SR, Park SH, Kwon OJ, Ahn YM, Lee BC, Ahn SY. 2012. Effects in metabolism and adipocyte inflammation induced by the complex herbal medicine composed of *Cornus officinalis*, *Dioscorea rhizoma*, *Aurantii fructus*, *Mori Folium* in obese type 2 diabetes mouse model. *J Korean Oriental Med* 33: 184-199.
 21. He K, Song S, Zou Z, Feng M, Wang D, Wang Y, Li X, Ye X. 2016. The hypoglycemic and synergistic effect of loganin, morroniside, and ursolic acid isolated from the fruits of *Cornus officinalis*. *Phytother Res* 30: 283-291.
 22. Ha KT, Kim YM, Kim CH, Choi DY, Kim JK. 2008. Study on the protective effect of Corni fructus against free radical mediated liver damage. *Korean J Orient Physiol Pathol* 22: 82-88.
 23. Lee GY, Jang DS, Lee YM, Kim YS, Kim JS. 2008. Constituents of the seeds of *Cornus officinalis* with inhibitory activity on the formation of advanced glycation end products (AGEs). *J Korean Soc Appl Biol Chem* 51: 316-320.
 24. Leem JY. 2016. Discrimination model of cultivation area of Corni Fructus using a GC-MS-based metabolomics approach. *Anal Sci Technol* 29: 1-9.
 25. Jang DE, Lee SH, Hwang IG, Song J, Hwang KA. 2016. Method validation for the analysis of loganin content in *Cornus officinalis* depends on cultivation regions. *Food Eng Prog* 20: 152-157.
 26. Shin JW, Shin GM. 2008. Rheological properties of dough with added *Corni fructus* flour. *Korean J Food Preserv* 15: 390-395.
 27. Ko HC. 2010. Quality characteristics of sugar snap-cookie with added *Cornus fructus*. *J East Asian Soc Diet Life* 20: 957-962.
 28. Kang BS, Kim JI, Moon SW. 2012. Quality characteristics of yogurt added with *Sansuyu* (*Corni Fructus*) extracts. *Korean J Culinary Res* 18: 180-190.
 29. Jeong JS, Kim YJ, Choi BR, Lee JA, Go GB, Son BG, Gang SW, An SH. 2014. Quality characteristics of muffin with added *Corni fructus* powder. *Korean J Food Cook Sci* 30: 726-734.
 30. Park SJ, Lee GE, Kim YJ, Jeong JS. 2016. Preparation and quality characterization of low sugar *Sansuyu* jam using fresh *Corni fructus*. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 45: 222-229.
 31. Park SJ, Jeong JS, Son BG, Go GB, Jung YK. 2016. Quality characteristics of pudding using fruit of *Corni fructus* and *Vaccinium oldhamii* Miq. *Korean J Food Cook Sci* 32: 316-324.
 32. Korea Forest Service. 2016. 2015 *Forest products production survey*. Korea Forest Service, Daejeon, Korea. p 65,414.
 33. AOAC. 1990. *Official methods of analysis*. 15th ed. Association of Official Analytical Chemists, Washington, DC, USA. p 910-917.
 34. Schönbichler SA, Bittner LKH, Pallua JD, Popp M, Abel G, Bonn GK, Huck CW. 2013. Simultaneous quantification of verbenaquin and verbascoside in *Verbena officinalis* by ATR-IR and NIR spectroscopy. *J Pharm Biomed Anal* 84: 97-102.
 35. Park EB, Kim HS, Shin SY, Ji IA, Kim JH, Kim SG, Yoo BH, Kim BW, Kwak I, Kim MM, Chung KT. 2012. Antioxidative activity of *Cornus officinalis* extracts obtained by four different extraction techniques. *J Life Sci* 22: 1507-1514.
 36. Lee YC, Kim YE, Lee BY, Kim CJ. 1992. Chemical compositions of *Corni Fructus* and separation properties of its flesh by drying. *Korean J Food Sci Technol* 24: 447-450.
 37. Koh JS, Kim SH. 1995. Physicochemical properties and chemical compositions of *Citrus* fruits produced in Cheju. *Agric Chem Biotechnol* 38: 541-545.
 38. Ahn HJ, Son HS. 2012. Physicochemical properties of different grape varieties cultivated in Korea. *Korean J Food Sci Technol* 44: 280-286.
 39. Kim YD, Kim HK, Kim KJ. 2003. Analysis of nutritional components of *Cornus officinalis*. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 32: 785-789.
 40. Lee SO, Han SM, Kim HM, Jeung SK, Choi JY, Kang IJ. 2006. Chemical components and antimicrobial effects of *Corni fructus*. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 35: 891-896.
 41. Lee SH, Kang IJ, Lee SY. 2008. Saponin composition and physico-chemical properties of Korean red ginseng extract as affected by extracting conditions. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 37: 256-260.
 42. AOAC. 2002. *AOAC guidelines for single laboratory validation of chemical methods for dietary supplements and botanicals*. AOAC International, Gaithersburg, MD, USA. p 1-38.
 43. Ministry of Food and Drug Safety. 2015. *Korean Food Standard Codex: Food-specific standards and specifications*. Ministry of Food and Drug Safety, Cheongju, Korea. p 5-18-5.