

옥수수 부산물을 이용한 주름 개선 기능성 소재 활용 가능성 연구

김혜진^{*,†} · 최우석^{*} · 이준섭^{*} · 김자영^{**} · 김무한^{**} · 이창현^{*,††}

^{*}(재)한국화학융합시험연구원

^{**}(주)사임당화장품 피부과학연구소

(2023년 4월 18일 접수, 2023년 6월 19일 수정, 2023년 6월 23일 채택)

Research on the Possibility of Using Wrinkle-improving Functional Materials from Corn By-products

Hye Jin Kim^{1,†}, Woo Seok Choi¹, June Seob Lee¹, Ja Young Kim², Moo-Han Kim², and Chang Hyeon Lee^{1,††}

¹Korea Testing and Research Institute, 5 Osongsaengmyeong-ro, Osong-eup, Heungdeok-gu, Cheongju 28161, Korea

²Skin Science R&D Center, Saimdang Cosmetics Co., Ltd., Korea

(Received April 18, 2023; Revised June 19, 2023; Accepted June 23, 2023)

요약: 본 연구에서는 활용되지 못하고 폐기 되는 옥수수 부산물을 이용하여 주름 개선 기능성 소재로의 활용 가능성을 탐색하는 것을 목적으로, 초당 및 찰옥수수 10 개 품종에 대해 부위별 유효성분 탐색 및 정량분석을 통하여 업사이클링(upcycling) 소재로의 활용성을 제시하고자 하였다. 초당 및 대학찰옥수수의 부위별(알곡, 속대, 포엽, 수염) 추출물의 콜라겐 생성량 측정으로 주름 개선 효능평가 결과, 속대가 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 의 농도에서 각각 176.5, 140.0%로 우수한 활성을 나타내었다. 속대에서 LC-MS/MS 정성분석으로 18 개 성분이 검색되었으며, 이 중 *N,N*-diferuloylputrescine (DFP)을 유효성분으로 하여 품종 및 부위별 정량분석을 하였다. 그 결과, 속대 및 알곡에서만 DFP가 확인되었으며, 속대에서는 초당옥수수의 골드슈가(39.6 $\mu\text{g}/\text{g}$), 찰옥수수의 대학찰(38.4 $\mu\text{g}/\text{g}$) 품종에서 가장 높게 검출되었다. 속대는 알곡을 탈립 후 남은 부산물로써 콜라겐 생성 촉진 소재로서 부가가치를 새롭게 창출할 수 있을 것으로 기대되며, 본 연구를 통해 버려지는 속대의 주름 개선 기능성 소재로의 활용 가능성을 제시하고자 한다.

Abstract: In this study, to explore the possibility of using discarded by-products of corn as a wrinkle-improving functional material, the active ingredient contained in each part including kernel, cob, husk, and silk of 10 varieties of chodang and waxy corn was identified and the content was analyzed to suggest the possibility of corn by-products as upcycling materials. As a result of evaluating the collagen synthesis efficacy of extracts by part, the cob in chodang and waxy corns showed significant activity at 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ concentration of 176.5 and 140.0%, respectively. The LC-MS/MS qualitative analysis resulted in the identification of 18 components in the cob, of which *N,N*-diferuloylputrescine (DFP) was selected as an active ingredient, and the quantitative analysis was conducted by variety and part. As a result, DFP was confirmed only in the cob and kernel, and it was most frequently detected in the cob of the Goldsugar of chodang corn (39.6 $\mu\text{g}/\text{g}$) and Daehakchal of waxy corn (38.4 $\mu\text{g}/\text{g}$). The cob is a by-product left over from grain removal, and is expected to

†주 저자 (e-mail: khj@ktr.or.kr)
call: 043-238-8793

†† 교신저자 (e-mail: thebest@ktr.or.kr)
call: 043-211-6145

create new added value as a material that promotes collagen synthesis. Through this study, we propose the possibility of using discarded cob as a wrinkle-improving functional material.

Keywords: *Zea mays* L., by-products, DFP, wrinkle-improving functional materials, upcycling

1. 서 론

주름은 피부 양상 중 하나로, 피부노화 정도를 가늠하는 기준이 된다. 피부 노화의 요인은 주로 유전적 요인을 의미하는 내인성 요인과 생활환경 등 외부에서 유래하는 외인성 요인이 있다[1]. 주름 생성의 원인에는 콜라겐의 합성과 분해의 불균형이 있다. 콜라겐은 피부의 주요 구성성분으로 진피 건조중량의 70 ~ 80%의 비중을 차지한다. 콜라겐은 I형, III형이 주요성분이며, 광노화 된 피부에서 I형, III형 콜라겐의 합성 저하가 확인되었다[2].

옥수수(*Zea mays* L.)는 아메리카에서 유래된 벼과(Gramineae)의 식물로 쌀, 밀과 더불어 세계 3대 작물이다[3]. 옥수수는 탄수화물과 물이 주 구성성분이며, 비타민, 미네랄, 페놀산, 카로티노이드, 플라보노이드를 포함하며, 심혈관질환, 제2형 당뇨병 및 비만과 같은 만성질환의 발병 위험을 감소시킨다[4]. 이러한 옥수수는 건강기능식품, 화장품, 의약품 등 다양하게 이용되고 있다[3].

옥수수 소비가 증가함에 따라 옥수수 속대와 같은 부산물 생성량도 증가하지만, 부산물은 다양한 용도로 활용되지 못하고 폐기 되고 있다[5]. 속대는 이삭에서 종실을 탈립 후 남은 비가식 부위로서 사료, 빨감, 비료 등으로 사용되었으며, 셀룰로스(약 39.1%), 헤미셀룰로스(42.1%), 리그닌(9.1%)이 함유되어 있다[6]. 옥수수 속대에 대한 생리활성 연구는 옥수수 속대 추출물의 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH) 및 2,2'-azino-bis(3-ethyl-benzothiazoline)-6-sulfonic acid (ABTS) radical 소거능을 측정한 항산화 효과[7,8], nitric oxide (NO) 생성 저해능을 측정한 항염증 효과[8], 고지방-고콜레스테롤 식이로 유도된 비만 쥐에 대한 catalase 효소 활성을 평가한 항산화 효과가 보고 된 바 있다[9]. 또한, 피토스테롤을 함유하고 있어 잇몸질환에 효능이 있는 것으로 알려져 있다[6]. 콜라겐 관련 연구는 자색 옥수수 속대 추출물을 소재로 한 콜라겐 생성[10,11] 및 콜라게나제 저해 효능[10] 연구가 보고되었으나, 국내 품종 옥수수의 부산물(포엽, 줄기, 잎, 속대, 수염)을 포함한 연구는 이루어지지 않았다. 속대가 아닌 다른 부위의 콜라겐 관련 연구는 옥수수 겨로부터 *N,N*-diferylputrescine (DFP) 및

coumaroyl feruloylputrescine (CFP)의 분리와 콜라겐 생성 및 콜라게나제 저해 효능[12], 쥐 모델 및 각질세포에서 옥수수 수염 추출물의 콜라겐 생성 및 콜라게나제 저해 효능이 보고 된 바 있다[13].

본 연구에서는 옥수수 부산물을 이용한 주름 개선 기능성 소재로의 활용 가능성 탐색의 일환으로 옥수수 부산물을 포함한 부위별 추출물을 제조하였으며, 섬유아세포에서 콜라겐 생성량을 측정하여 효능을 평가하였다. 또한 liquid chromatography-mass spectrometer (LC-MS) 분석으로 확인된 콜라겐 생성 유효성분인 DFP를 함유하는 국내 옥수수 종과 그 부위를 파악하기 위하여 high performance liquid chromatography (HPLC)를 활용하여 DFP 함량을 확인하였다. 옥수수의 부산물은 그 활용도가 낮은 데 반해 수량이 많아 활용도를 높이면 새로운 부가가치를 창출할 것으로 기대된다[14]. 최근 피부 미용 분야에 관심이 증가하면서 노화를 방지하기 위한 관심 또한 증가함에 따라, 부산물로 버려지고 있는 부위를 이용하여 주름 개선 기능성 소재로의 활용 가능성을 제시하고자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험 재료

본 실험에서 사용된 옥수수(*Zea mays* L.) 중 세포실험에 사용된 초당옥수수는 괴산영농조합법인(Korea)에서 구매하고, 대학찰옥수수는 충북 괴산군 농업기술센터(Korea)에서 공급받았으며, 각 옥수수는 알곡(kernel), 속대(cob), 포엽(husk), 수염(silk)으로 분리하여 실험 전 건조해서 사용하였다.

정량분석에 사용한 옥수수는 초당옥수수 4개 품종(대학단(Daehakdan), 메가골드(Megagold), 카보(Cabo) 및 골드슈가(Goldsugar)), 찰옥수수 6개 품종(황금맛찰(Hwanggeummatchal), 팜한농흑색(Panhamongheuksack), 팜한농흰색(Panhamonghuinsack), 태양찰(Taeyangchal), 고향찰(Gohyangchal) 및 대학찰(Daehakchal))으로, 모두 10개 품종을 사용하였다. 10개 품종의 옥수수는 충북 괴산군 농업기술센터에서 건조된 상태로 공급받아 사용하였다. 옥수수의 건조는 전기건조기(45 °C, 3 d)를 사용하여 수행하였다. 정성분석에는 대학찰옥수수를 사용하였다.

옥수수를 품종별로 알곡, 속대, 포엽, 수염, 줄기(stem) 및 잎(leaf)으로 분리하였으며, 분쇄기로 분말화하였다. 체 눈의 크기 2 mm의 표준체를 통과하는 것을 실험 재료로 사용하였다.

2.2. 세포 배양

세포주는 ATCC (American Type Culture Collection, USA)로부터 분양받은 섬유아세포(Hs68 cells)를 사용하였으며, 세포 배양에 사용된 배지 DMEM (Dulbecco's Modified Eagle's Medium, Hyclone Lab., USA)은 10% FBS (Fetal Bovine Serum, Gibco, USA), 100 U/mL penicillin and 50 µg/mL streptomycin (Gibco, USA)을 혼합하였으며 37 °C, 5% CO₂ incubator (BB15, Thermo, USA)에서 배양하였다.

2.3. 세포 독성 시험

세포 독성 시험을 위하여 초당옥수수 및 대학찰옥수수를 4 개 부위(알곡, 속대, 포엽, 수염)로 분리하여 건조 후 분쇄하였다. 각각 50 g에 75% 에탄올 수용액 1 L를 가하여 60 ~ 90 °C에서 3 h 동안 가열 추출하고 여과하였다. 이 추출과정을 2 회 반복하고 농축하여 부위별 추출물을 얻었다. 부위별 초당옥수수 및 대학찰옥수수 추출물의 농도에 따른 Hs68 cells의 생존율을 측정하기 위해 cell viability assay를 실시하였다. 세포를 1 × 10⁴ cells/well의 농도로 96 well plate (SPL Life Sciences, Korea)에 분주하여 37 °C, 5% CO₂ 조건에서 24 h 동안 부착시킨 후 혈청이 없는 배지에 시료를 농도별로 희석하여 배지를 교체하여 24 h 동안 더 배양하였다. 배양 후 각 well에 부피의 1/10의 CCK-8 용액(Dojindo, Japan)을 첨가하고 2 h 동안 37 °C, 5% CO₂ 조건에서 반응시킨 뒤 microplate reader (Synergy HT, BIO-TEK Inc., USA)를 이용하여 450 nm에서 흡광도를 측정하였다.

2.4. 콜라겐 생성 시험

콜라겐 생성 시험에 사용한 시료는 세포 독성 평가와 동일한 방법으로 얻은 추출물을 사용하였다. 섬유아세포에서의 콜라겐 생성 효과를 확인하기 위하여 Hs68 cells을 1 × 10⁵ cells/well의 농도로 24 well plate에 분주하여 37 °C, 5% CO₂ 조건에서 24 h 동안 부착시킨 후 혈청이 없는 배지에 시료를 농도별로 희석하여 교체하고 24 h 더 배양하였다. 배양 후 배양액을 회수하여 Procollagen Type I C-peptide EIA kit (Takara, Japan)를 이용하여 제조사의 방

법에 따라 콜라겐 양을 측정하였다.

2.5. LC-MS/MS를 이용한 옥수수 속대 정성분석

LC system은 Vanquish Horizon UHPLC (Thermo Fisher Scientific, USA)기기를 사용하였다. 질량분석기는 Orbitrap ID-X (Thermo Fisher Scientific, USA)를 사용하였다. 분석 조건은 각각 Table 1과 Table 2와 같다.

2.6. LC를 이용한 DFP 정량분석

DFP 정량분석을 위하여 초당옥수수 4 개 품종(대학단, 메가골드, 카보 및 골드슈가), 찰옥수수 6 개 품종(황금맛찰, 팜한농흑색, 팜한농흰색, 태양찰, 고향찰 및 대학찰) 모두 10 개 품종의 각 6 개 부위(알곡, 속대, 포엽, 수염, 줄기 및 잎)에 대하여 추출을 진행하였다. 추출에 사용된 용

Table 1. Liquid Chromatography Parameters for Qualitative Analysis

Instrument	Thermo Vanquish Horizon UHPLC		
Column	Hypersil GOLD™ Vanquish 2.1 × 150 mm, 1.9 µm		
Flow rate	0.3 mL/min		
Column temp.	45 °C		
Sample temp.	7 °C		
Injection volume	1 µL		
Ionized mode	Positive mode	Negative mode	
Solvent	A: 0.1% FA ^a in water		A: 0.1% FA in water
	B: ACN ^b		B: ACN
	Time (min)	A%	B%
Gradient	0	95	5
	3	95	5
	7	88.5	11.5
	8	88	12
	15	86	14
	25	75	25
	27	50	50
	29	50	50
	34	40	60
	36	0	100
	50	0	100
55	95	5	

a) FA: Formic acid

b) ACN: Acetonitrile

Table 2. Mass Spectrometry Parameters for Qualitative Analysis

Instrument	Orbitrap ID-X	
Scan type	Full MS-ddMS ²	
MS/MS ² resolution	240,000 / 15,000	
HCD collision energy	30, 40, 50(assisted HCD)	
Ion transfer tube temp.	320 °C	
Vaporizer temp.	300 °C	
Sheath gas	50	
Aux gas	10	
Polarity	Positive mode	Negative mode
Scan range	150 ~ 2,000	150 ~ 2,000
ESI spray voltage (V)	3,500	3,000

매는 에탄올(OCI Company Ltd., Korea), 증류수가 사용되었다. 10 개 품종의 각 6 개 부위에 대한 분말 10 g에 용매 75% 에탄올 100 mL을 넣고 초음파 추출기(BRANSON 8800, 40 KHz, 280 W, Korea)로 1 h 초음파 추출을 진행하였다. 추출액을 여과지(ADVANTEC No. 5C, Japan)를 사용하여 여과 후 감압 농축하여 75% 에탄올 추출물을 얻었다. 메탄올(Burdick & Jackson, USA)로 용해 후 10 mL로 정용하였다. 이 액을 PTFE-H Syringe Filter (0.2 μ m, HYUNDAI MICRO, Korea)로 통과시킨 후 정량분석에 사용하였다. 검량선 작성을 위하여 표준품 DFP (90.09%, Cfm Oskar Tropitzsch GmbH, Germany)로 1, 5, 10, 50, 100 μ g/mL의 표준용액을 만들어 분석한 후 검량선($Y = 32547.6X - 18941.0$, 상관계수(coefficient of determination (R^2)) = 0.9999)을 작성하여 정량분석에 사용하였다. 분석 조건은 Table 3과 같다.

2.7. 통계처리법

모든 세포 실험 결과는 평균 \pm 표준편차로 표기하였으며, 통계분석은 sigma plot 12.0(SYSTAT, USA)을 사용하여 분석하였다. 모든 세포 실험 결과는 3 번 이상의 독립적인 실험 결과이며, 각 군 간의 통계적인 유의성은 일원분산분석(one-way ANOVA)로 검증하였다. 분석된 p value가 0.05보다 작은 값을 가질 때 통계적으로 유의하다고 판단하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 세포 독성

섬유아세포(Hs68 cells)에서 초당옥수수 및 대학찰옥수수

Table 3. Liquid Chromatography Parameters for Quantitative Analysis

Instrument	SHIMADZU Prominence HPLC		
Column	Osaka Soda CAPCELLPAK C18, C ₁₈ , 4.6 \times 250 mm, 5 μ m		
Flow rate	1 mL/min		
Column temp.	40 °C		
Injection volume	10 μ L		
Detector	UV 310 nm		
Solvent	A: 0.05% Phosphoric acid in H ₂ O		B: MeOH
	Time (min)	A%	B%
Gradient	0	80	20
	10	80	20
	15	60	40
	20	60	40
	25	40	60
	30	40	60
	35	20	80
	40	20	80
	50	0	100
	60	80	20

의 4개 부위별(알곡, 속대, 포엽, 수염) 추출물이 세포에 미치는 영향을 확인하기 위하여 CCK-8 용액을 이용하여 추출물 10, 20, 50, 100 μ g/mL에 대한 세포 생존율을 측정한다. 결과는 Figure 1과 같다. 초당옥수수 및 대학찰옥수수의 알곡, 속대, 잎, 수염 추출물 모두 100 μ g/mL 농도까지 90% 이상의 세포 생존율이 나타났으며, 대학찰옥수수는 알곡에서 증식 효과(proliferation)가 확인되었다. 따라서, 콜라겐 생성 평가 시험에서는 본 세포 생존율 결과를 고려하여 진행하였다.

3.2. 콜라겐 생성 효과

콜라겐 생성 효능을 평가하기 위하여 알곡, 속대, 포엽, 수염의 4 개 부위의 75% 에탄올 가열추출물 100 μ g/mL의 농도에 대하여 섬유아세포(Hs68 cells)에서의 pro-collagen type- I 생성량을 측정한다. 결과는 Figure 2와 같다. 초당옥수수의 속대가 176.5%로 우수한 콜라겐 생성 활성을 나타내었으며, 알곡이 143.8%, 포엽이 138.6%, 수염이 122.4%의 콜라겐 생성 활성을 나타내었다. 또한, 대학찰옥수수는 속대가 140.0%, 알곡이 113.5%의 콜라겐 생성 활성을 나타내었다.

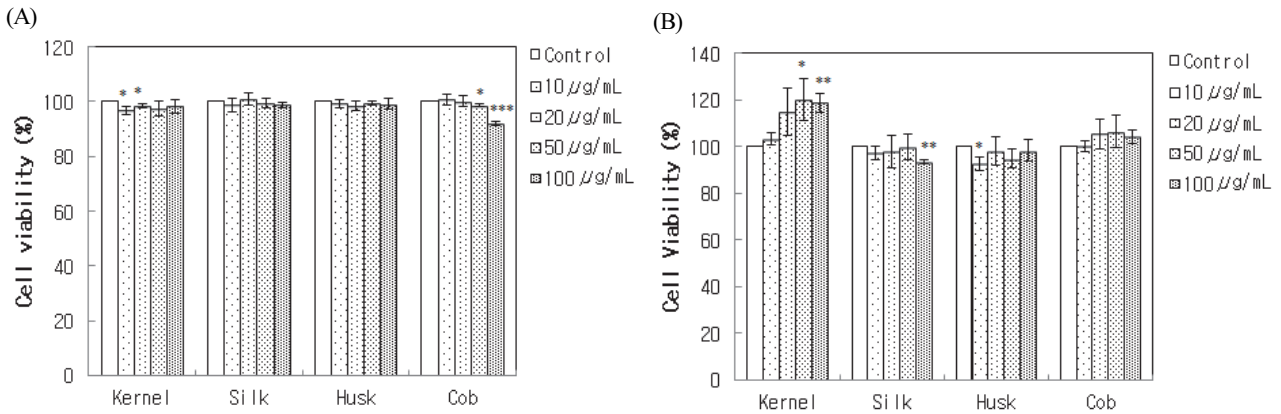


Figure 1. Cell viability of extracts from Chodang (A) and Daehakchal (B) on Hs68 cells. The cells were treated with extracts for 24 h. The results were expressed as the mean ± SD from the three independent experiment. * $p < 0.05$, ** $p < 0.01$, *** $p < 0.001$ indicate a significant difference from the control.

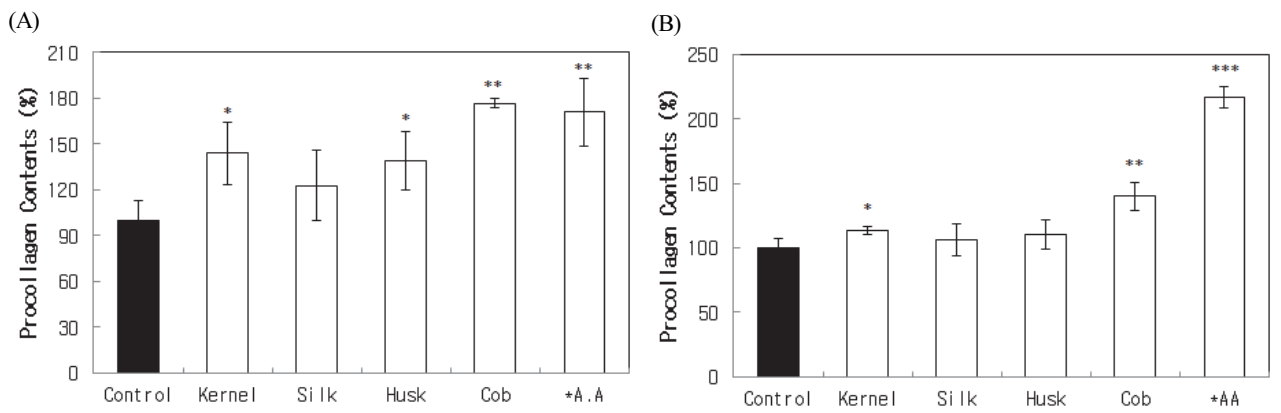


Figure 2. Collagen synthesis effects of extracts from Chodang (A) and Daehakchal (B) on Hs68 cells. The results were expressed as the mean ± SD from the three independent experiment. * $p < 0.05$, ** $p < 0.01$, *** $p < 0.001$ indicate a significant difference from the no treatment (only vehicle). A.A: L-ascorbic acid, positive control.

3.3. LC-MS/MS를 이용한 옥수수 속대 정성분석

초당옥수수 및 대학찰옥수수의 각 4 개 부위(알곡, 속대, 포엽, 수염)에 대한 콜라겐 생성 효과를 탐색한 결과, 모두 속대에서 가장 뛰어난 효능을 확인하였다(Figure 2). 주름 개선 기능성 소재로 활용 가능성이 있는 속대 추출물 중 함유된 성분을 탐색하기 위하여 LC-MS/MS 정성분석을 실시하였다. 정성분석에 사용한 옥수수 품종은 괴산 대학찰 옥수수로, 지리적표시 등록 제77호로 관리되고 있는 괴산의 대표 농산물이다. 소재 개발을 위한 수급의 원활함을 고려하여 대학찰옥수수를 대상으로 정성분석을 진행하였다. 대학찰옥수수 속대 추출물의 크로마토그램을 Figure 3

에 나타내었다. MS¹와 MS²에 근거하여 구조를 확인하여 총 18 개의 페놀화합물을 확인하였다(Table 4). 그중에서 옥수수 유래 콜라겐 생성 유효성분으로 알려진 DFP의[M + H]⁺가 m/z 441.2006(분자식 C₂₄H₂₉N₂O₆)에 나타났으며, 그 분열 이온이[M - ferulic acid + H]⁺에 해당하는 m/z 265.1548(분자식 C₁₄H₂₁N₂O₅)와[ferulic acid - H₂O + H]⁺에 해당하는 m/z 177.0542(분자식 C₁₀H₆O₃)에서 나타났다(Table 4). DFP의 구조는 Figure 4에 나타내었다. 더불어 CFP의[M + H]⁺가 m/z 411.1902(분자식 C₂₃H₂₇N₂O₅)에 나타났으며, CFP는 기존 보고된 연구에서도 주로 옥수수 겨, 알곡에서 hydroxycinnamic acid 유도체로서 DFP와 함께 존재하여 티

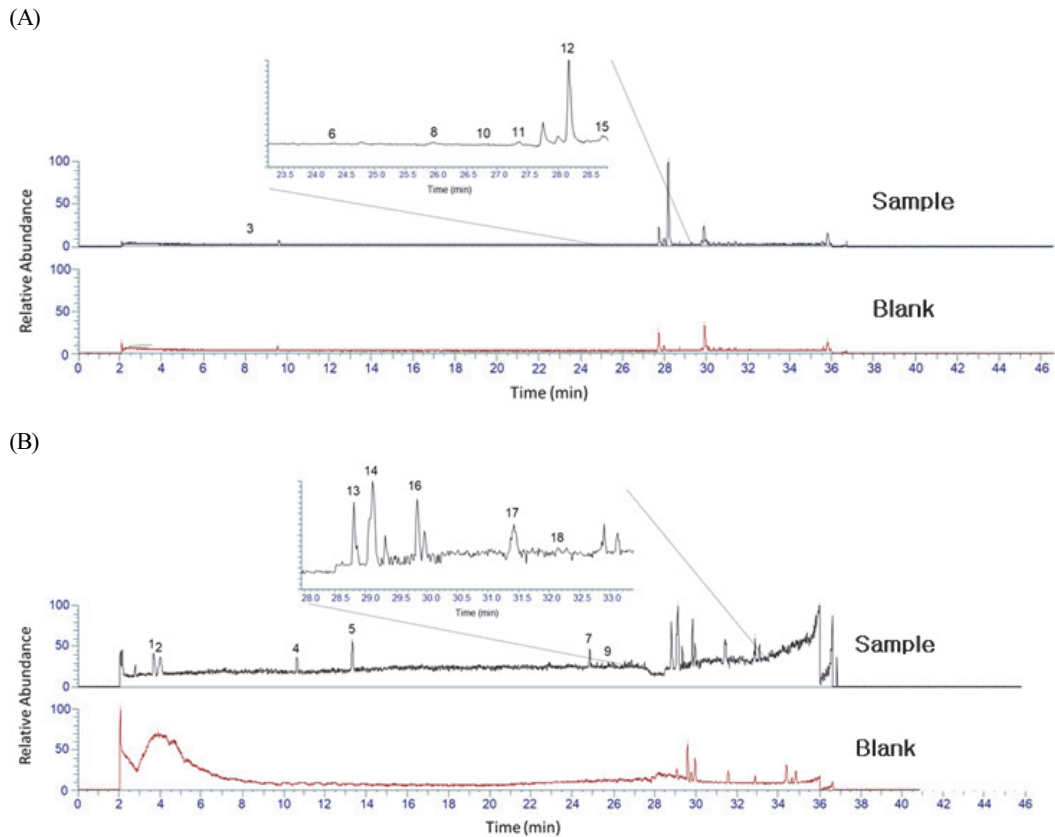


Figure 3. Base peak LC chromatograms of cob of *Zea mays* L. using LC-MS in positive ion mode (A) and negative ion mode (B). 9 phenolic amides (6 ~ 13, 15), 4 fatty acids (14, 16 ~ 18), and 5 phenolic compounds (1, 2, 4, 5, 15) were identified.

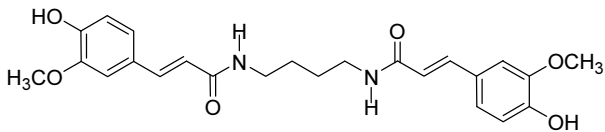


Figure 4. Chemical structure of DFP.

로시나제 활성 억제 및 멜라닌 합성 억제를 통한 미백 효능[15], 콜라겐 생성 효능이 보고되었다[12]. DFP와 CFP에 대한 콜라겐 생성 효능이 확인되었으나, 기존 연구에서 DFP의 함량이 CFP보다 높게 보고되고 있음에 따라, 본 연구에서는 DFP를 콜라겐 생성 유효성분으로 선정하였다 [3,16,17]. 기존 연구에서 옥수수에는 DFP 및 CFP를 비롯한 다양한 phenolic amide (주로 feruloyl-, coumaric-amide 계열)이 확인되었는데[18], 본 연구 결과에서도 9 개의 phenolic amide (6 ~ 13, 15)가 확인되었다. 이외 확인된 대사체는 fatty acid 계열이 4 개(14, 16 ~ 18) 확인되었고, 5 개의 페놀화합물(1, 2, 4, 5, 15)이 확인되었다(Table 4).

3.4. LC를 이용한 옥수수의 품종 및 부위별 DFP 정량분석

옥수수 겨 유래 콜라겐 생성 유효성분으로 알려진 DFP가 Table 4와 같이 확인되었고, DFP가 함유되어 있는 국내 옥수수 품종 및 부위를 탐색하기 위하여 초당옥수수 4개 품종(대학단, 메가골드, 카보, 골드슈가), 찰옥수수 6개 품종(황금맛찰, 팜한농흑색, 팜한농흰색, 태양찰, 고향찰, 대학찰)의 각 6개 부위(알곡, 속대, 포엽, 수염, 줄기, 잎)에 대한 DFP 함량을 측정된 결과는 Table 5와 같다. 대학단은 알곡 및 속대에서 각 32.6($\mu\text{g/g}$, 건물 중), 20.9 $\mu\text{g/g}$, 메가골드는 알곡 및 속대에서 각 64.5 $\mu\text{g/g}$, 27.5 $\mu\text{g/g}$, 카보는 알곡 및 속대에서 각 96.5 $\mu\text{g/g}$, 34.3 $\mu\text{g/g}$, 골드슈가는 알곡 및 속대에서 각 49.6 $\mu\text{g/g}$, 39.6 $\mu\text{g/g}$, 황금맛찰은 알곡에서 18.2 $\mu\text{g/g}$, 팜한농흑색은 알곡에서 16.4 $\mu\text{g/g}$, 팜한농흰색은 알곡 및 속대에서 각 79.7 $\mu\text{g/g}$, 37.7 $\mu\text{g/g}$, 태양찰은 알곡 및 속대에서 각 23.4 $\mu\text{g/g}$, 32.5 $\mu\text{g/g}$, 고향찰은 알

Table 4. Tentatively Identified Compounds in Cob of *Zea mays* L. Using LC-MS/MS

No.	Mode	<i>m/z</i>	Retention time	Name	MS ²
1	NEG ^a	191.0556	3.72	Quinic acid	127.0393, 109.0287, 93.0337, 85.0287
2	NEG	290.0871	4.05	Pyroglutamic acid hexoside	200.0557, 128.0345
3	POS ^b	265.1536	8.31	<i>N</i> -(4-aminobutyl)-3-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)prop-2-enamide	177.0542
4	NEG	163.0397	10.66	Hydroxycinnamic acid	119.0501
5	NEG	237.0761	13.32	Glyceryl coumarate	163.0390, 119.0493
6	POS	494.2371	24.31	<i>N</i> -[3-[(<i>E</i>)-3-(3,4-dimethoxyphenyl)prop-2-enoyl]amino]propyl]-2-methylprop-2-enamide hexoside	209.0798, 177.0542, 181.0852
7	NEG	282.1125	24.85	Coumaroyltyramine	174.0556, 162.0550, 132.0573, 119.0493
8	POS	314.1377	25.94	<i>N</i> -feruloyltyramine	194.0808, 186.0542, 177.0542, 145.0279, 121.0643
9	NEG	312.1233	26.05	Feruloyltyramine	190.0499, 178.0501, 148.0521, 135.0442
10	POS	411.1902	26.75	Coumaroyl feruloylputrescine	265.1529, 235.1436, 177.0542, 147.0435
11	POS	441.2006	27.36	<i>N,N</i> -Diferuloylputrescine	265.1548, 177.0542
12	POS	325.2274	28.18	1-{4-[(4-methylbenzyl)oxy]phenyl}- <i>N</i> -(piperidin-4-ylmethyl)methanamine	233.1645, 91.0539, 86.0961
13	NEG	413.1231	28.82	Coumaroyl-feruloylglycerol	235.0607, 193.0500, 163.0396
14	NEG	329.2324	29.18	Trihydroxy octadecenoic acid	211.1328, 171.1016, 139.1186
15	POS	557.1638	29.32	Phenolic amide glycoside	303.0871, 285.0769, 177.0542, 169.0492
16	NEG	329.2324	29.86	Trihydroxy octadecenoic acid	201.1128, 171.1016, 139.1186, 127.1122
17	NEG	193.0899	31.42	Sulfur containing fatty acid	79.9567(sulfur trioxide)
18	NEG	277.9071	32.17	Sulfur containing fatty acid	197.9504, 134.0064

a) Negative ion mode

b) Positive ion mode

곡 및 속대에서 각 22.6 $\mu\text{g/g}$, 25.6 $\mu\text{g/g}$, 대학찰은 알곡 및 속대에서 각 22.8 $\mu\text{g/g}$, 38.4 $\mu\text{g/g}$ 로 나타났다. 공통으로 모든 옥수수 품종에서 알곡, 속대를 제외한 부위에서는 DFP가 확인되지 않았다. 알곡에서 DFP의 함량을 비교하였을 때, 초당옥수수에서는 카보 품종이 96.5 $\mu\text{g/g}$, 찰옥수수에서는 팜한농흰색 품종이 79.7 $\mu\text{g/g}$ 로 가장 높았다. 속대에서 DFP의 함량을 비교하였을 때, 초당옥수수에서는 골드슈가 품종이 39.6 $\mu\text{g/g}$, 찰옥수수에서는 대학찰 품종이 38.4 $\mu\text{g/g}$ 로 가장 높았다.

선행 연구에서 옥수수 겨로부터 DFP의 분리와 DFP에 대한 콜라겐 생성 및 콜라게나제 저해 효능이 보고된 바 있다[12]. 특히, DFP는 함께 분리된 CFP와 함께 섬유아세포에서 콜라겐 생성 효능이 평가되어 콜라겐 합성 효과가

우수한 물질로 알려진 L-ascorbic acid와 유사하거나 우수한 효능을 보인다고 보고되었다[12]. 이번 연구 결과, 옥수수 부위별 DFP 함량은 알곡에서 초당옥수수가 32.6 ~ 96.5 $\mu\text{g/g}$, 찰옥수수가 16.4 ~ 79.7 $\mu\text{g/g}$ 의 범위를 가지며, 속대에서 초당옥수수가 20.9 ~ 39.6 $\mu\text{g/g}$, 찰옥수수가 25.6 ~ 38.4 $\mu\text{g/g}$ 의 범위를 가지는 것이 확인되었다.

옥수수 알곡과 속대에 함유된 DFP의 함량 차이가 있으나, 정제 및 추가공정을 통하여 함량을 높일 수 있는 후속적 연구를 진행한다면 함량 적 측면에서 충분히 보완이 가능할 것으로 사료되며, 가식부위인 알곡 대신 버려지는 속대를 사용하여 주름 개선 기능성 소재로 활용한다면 새로운 부가가치를 창출할 수 있을 것으로 기대된다.

Table 5. DFP Content in Six Parts of Ten Cultivars of Corn (*Zea mays* L.)

Cultivar	Parts	DFP ($\mu\text{g/g}$)	
Chodang corn	Daehakdan	Kernel	32.6 ± 0.3^a
		Cob	20.9 ± 0.1
	Daehakdan	Silk	ND ^b
		Husk	ND
		Leaf	ND
		Stem	ND
	Megagold	Kernel	64.5 ± 0.3
		Cob	27.5 ± 0.3
		Silk	ND
		Husk	ND
Leaf		ND	
Cabo	Kernel	96.5 ± 1.9	
	Cob	34.3 ± 0.0	
	Silk	ND	
	Husk	ND	
	Leaf	ND	
Goldsugar	Kernel	49.6 ± 0.1	
	Cob	39.6 ± 0.3	
	Silk	ND	
	Husk	ND	
	Leaf	ND	
Hwanggeum matchal	Kernel	18.2 ± 0.3	
	Cob	ND	
	Silk	ND	
	Husk	ND	
	Leaf	ND	
Waxy corn	Kernel	16.4 ± 0.5	
	Cob	ND	
	Pamhannong heuksaek	Silk	ND
	Husk	ND	
	Leaf	ND	
Pamhannong huinsaek	Kernel	79.7 ± 0.4	
	Cob	37.7 ± 0.2	
	Silk	ND	

Table 5. (Continued)

Cultivar	Parts	DFP ($\mu\text{g/g}$)
Pamhannong huinsaek	Husk	ND
	Leaf	ND
	Stem	ND
Taeyangchal	Kernel	23.4 ± 0.2
	Cob	32.5 ± 0.2
	Silk	ND
Waxy corn	Husk	ND
	Leaf	ND
	Stem	ND
Gohyangchal	Kernel	22.6 ± 0.2
	Cob	25.6 ± 0.3
	Silk	ND
Daehakchal	Husk	ND
	Leaf	ND
	Stem	ND
Daehakchal	Kernel	22.8 ± 0.2
	Cob	38.4 ± 0.5
	Silk	ND
Daehakchal	Husk	ND
	Leaf	ND
	Stem	ND

a) Mean \pm SD (N = 3)

b) ND: Not detected

4. 결 론

본 연구에서는 옥수수(*Zea mays* L.) 부산물을 이용하여 주름 개선 기능성 소재로의 활용 가능성을 제시하는 것을 목적으로, 옥수수 부위별 콜라겐 생성 효능평가와 LC-MS/MS 정성분석으로 확인된 유효성분 DFP의 옥수수 품종 및 부위별 정량분석을 실시하였다.

콜라겐 생성 효능평가는 초당 및 대학찰옥수수의 부산물 4 개 부위(알곡, 속대, 포엽, 수염) 추출물에 대하여 섬유아세포(Hs68 cells)에서의 pro-collagen type- I 생성량을 측정하였다. 그 결과, 콜라겐 생성 효과는 속대 부위가 초당 옥수수에서 176.5%, 대학찰옥수수에서 140.0%의 활성을 나타내며 가장 우수한 효과를 나타내었으며, 알곡 부위가 초당옥수수에서 143.8%, 대학찰옥수수에서 113.5%의 활성을 나타내며 두 번째로 우수한 효과를 보였다.

주름 개선 소재 개발의 가능성이 있는 속대 추출물 중

함유된 성분을 탐색하기 위하여 LC-MS/MS 정성분석을 실시하였으며, 옥수수 유래 콜라겐 생성 유효성분으로 알려진 DFP의[M + H]⁺가 m/z 441.2006(분자식 C₂₄H₃₉N₂O₆)에서 확인되었다. 콜라겐 생성 유효성분인 DFP를 함유하는 국내 옥수수 품종과 그 부위를 파악하기 위하여 HPLC를 활용하여 초당옥수수 4 개 품종(대학단, 메가골드, 카보, 골드슈가), 찰옥수수 6 개 품종(황금맛찰, 팜한농흑색, 팜한농흰색, 태양찰, 고향찰, 대학찰)의 각 6 개 부위(알곡, 속대, 포엽, 수염, 줄기, 잎)에 대한 DFP 함량을 확인하였다. DFP 정량분석 결과, 모든 옥수수 품종에서 알곡 및 속대에서만 해당 성분이 확인되었다. 알곡에서 DFP의 함량을 비교하였을 때, 초당옥수수에서는 카보 품종이 96.5 µg/g, 찰옥수수에서는 팜한농흰색 품종이 79.7 µg/g로 가장 높았다. 속대에서 DFP의 함량을 비교하였을 때, 초당옥수수에서는 골드슈가 품종이 39.6 µg/g, 찰옥수수에서는 대학찰 품종이 38.4 µg/g로 가장 높았다.

결과적으로, 주름 개선 기능성 소재로 활용 가능성이 있는 최적의 옥수수 부산물은 부위별 추출물의 콜라겐 생성 효과, DFP 함량을 고려하여 옥수수 속대로 사료되며, 품종으로는 DFP의 함량이 높은 초당옥수수의 골드슈가, 찰옥수수에서는 대학찰로 사료된다.

옥수수 소비가 증가함에 따라 부산물의 생성량도 증가하지만, 부산물은 다양한 용도로 활용되지 못하고 폐기되고 있다. 옥수수 속대는 부산물로서 활용이 낮은 데 반해 수량이 많아 주름 개선 기능성 소재로서 활용도를 높이면 부가가치를 새롭게 창출할 수 있을 것으로 기대된다.

Acknowledgement

본 연구는 중소벤처기업부와 중소기업기술정보진흥원이 지원하는 지역특화산업육성(R&D) - 지역주력산업육성사업(S3259617)으로 수행된 연구결과입니다.

References

1. J. M. Kim, S. W. Jeon, W. G. Lee, H. J. Nam, and Y. B. Kim, Study of preventing methods for skin aging and wrinkles, *Korean J. Oriental Physiology & Pathology*, **24**(4), 533 (2010).
2. E. S. Yang, R. H. Hong, and S. M. Kang, The effects of genistein on the proliferation and type I pN collagen synthesis in aged normal human fibroblasts, *Kor. J. Microbiol. Biotechnol.*, **35**(4), 316 (2007).
3. M. H. Yu, E. O. Kim, and S. W. Choi, Quantitative changes of hydroxycinnamic acid derivatives and anthocyanin in corn (*Zea mays* L.) according to cultivars and heat processes, *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.*, **39**(6), 843 (2010).
4. S. Siyuan, L. Tong, and L. RuiHai, Corn phytochemicals and their health benefits, *Food Sci. Hum. Wellness*, **7**(3), 185 (2018).
5. W. Y. Song, K. S. Lee, J. S. Lee, and S. J. Shin, Soda pulp properties from corn stalk as raw material, *J. of Korea TAPPI*, **47**(6), 73 (2015).
6. S. L. Kim, M. J. Kim, G. H. Jung, Y. Y. Lee, B. Y. Son, J. T. Kim, J. S. Lee, H. H. Bae, Y. S. Go, S. G. Kim, and S. B. Baek, Identification and quantification of phytosterols in maize kernel and cob, *Korean J. Crop Sci.*, **63**(2), 131 (2018).
7. J. Y. Jeong, H. J. Park, B. H. Kim, and S. S. Kim, Effects of extraction time on the quality characteristics of purple corn cob extract, *J. Appl. Biol. Chem.*, **58**(4), 339 (2015).
8. K. Y. Lee, J. E. Kim, S. Y. Hong, T. H. Kim, A. R. Park, H. S. Noh, S. C. Kim, J. Y. Park, M. S. Ahn, and H. Y. Kim, Assessment of nutritional components, carotenoid content and physiological activity of maize hybrid for grain 'Kangilok', *J. Food Hyg. Saf.*, **32**(6), 513 (2017).
9. K. Y. Lee, J. E. Kim, S. Y. Hong, T. H. Kim, H. S. Noh, S. C. Kim, J. Y. Park, M. S. Ahn, and H. Y. Kim, Effect of Saekso 2 corn kernels and cobs extracts on antioxidant activity in rats fed high fat-cholesterol diet, *J. Food Hyg. Saf.*, **31**(6), 399 (2016).
10. N. Kanpipit, N. Nualkaew, and S. Thapphasaraphong, The potential of purple waxy corn cob (*Zea mays* L.) extract loaded-sericin hydrogel for anti-hyperpigmentation, UV protection and anti-aging properties as topical product applications, *Pharmaceuticals*, **16**(1), 35 (2023).
11. T. Rimdusit, S. Thapphasaraphong, P. Puthongking, and A. Priprem, Effects of anthocyanins and melatonin from purple waxy corn by-products on collagen production by

- cultured human fibroblasts, *Nat. Prod. Commun.*, **14**(7), 1 (2019).
12. Korea, Patent 10-2008-0042652 (2008).
 13. Y. H. Kim, A. Cho, S. A. Kwon, M. Kim, M. Song, H. W. Han, E. J. Shin, E. Park, and S. M. Lee, Potential photoprotective effect of dietary corn silk extract on ultraviolet B-induced skin damage, *Molecules*, **24**(14), 2587 (2019).
 14. J. T. Kim, B. Y. Son, J. S. Lee, S. B. Baek, S. L. Kim, M. J. Kim, G. H. Jung, and Y. U. Kwon, Natural dyeing fabrics with leaf and stem of purple corn, *Korean J. Crop Sci.*, **58**(2), 113 (2013).
 15. S. W. Choi, S. K. Lee, E. O. Kim, J. H. Oh, K. S. Yoon, N. Parris, K. B. Hicks, and R. A. Moreau, Antioxidant and antimelanogenic activities of polyamine conjugates from corn bran and related hydroxycinnamic acids, *J. Agric. Food Chem.*, **55**(10), 3920 (2007).
 16. R. A. Moreau, A. Nuñez, and V. Singh, Diferuloylputrescine and *p*-coumaroylferuloylputrescine, abundant polyamine conjugates in lipid extracts of maize kernels, *Lipids*, **36**(8), 839 (2001).
 17. E. O. Kim, M. H. Yu, K. T. Lee, K. S. Yun, and S. W. Choi, Effect of thermal pretreatment on the functional constituents of waxy corn (*Zea mays* L.), *Food Sci. Biotechnol.*, **18**(6), 1336 (2009).
 18. A. Bento-Silva, N. Duarte, E. Mecha, M. Belo, M. C. Vaz Patto, and M. D. R. Bronze, Hydroxycinnamic acids and their derivatives in *broa*, a traditional ethnic maize bread, *Foods*, **9**(10), 1471 (2020).