

## 한국산 대추 및 대추음료의 당에 관한 연구

안용근 · 김승겸\* · 신철승\*

大阪市立大學 理學部 生物學科, \*충남대학교 식품공학과

### Sugars in Korean Jujube Fruit and Jujube Fruit Drink

Yong-Geun Ann, Seung-Kyeom Kim and Cheol-Seung Shin\*

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

\*Dept. of Food Science and Technology, Chungnam National University,  
Gungdong, Yuseonggu, Taejeon 305-764, R.O.Korea.

#### Abstract

Sugars in Korean jujube fruit and jujube fruit drinks were studied. The sugars in Korean jujube fruit were extracted by boiling with water for 30min and stirring for 1 hour at 70°C after soaking in the water for 24 hours at 4°C followed by crushing. Korean jujube fruit was found to contain 25% of sucrose, 21.2% of fructose and 20.7% of glucose. Korean jujube fruit drinks of V company and H company were found sugar composition of 5.9% and 6.9% of sucrose, 2.2% and 2.1% of fructose and 2.4% and 2.4% of glucose, respectively. No other mono- and oligosaccharides were detected in the test of TLC and HPLC. A viscous material in jujube fruit and jujube fruit drinks was separated by ethanol fractionation, and identified as pectin by <sup>1</sup>H-NMR and carbazole analysis. Pectin of Korean jujube fruit, jujube drink of V company and jujube drink of H company was found to contain 61, 58 and 55% of galacturonic acid, respectively.

Key words : Korean jujube fruit, Korean jujube fruit drinks, jujube fruit sugar, jujube fruit pectin

#### 서 론

최근 들어 전통식품의 재발견에 따라 식혜를 비롯한 전통음료가 선보이고 있으며, 대추음료도 각광을 받고 있다.

대추는 갈매나무과 Rhamnaceae, *Zizyphus*속 낙엽 활엽교목의 열매로 북아프리카와 서유럽이 원산지이며, 약 40여종이 있다. 그중 인도계와 중국계가 재배되고 있으며, 한국은 중국계를 재배하고 있다. 재배 품종으로는 재래종인 대추, 멧대추, 보은대추가 있으나 개량종도 일부 보급되어 있다<sup>1-3)</sup>.

대추는 재사를 비롯한 관혼상제에서 조율시(棗栗柿梨)의 첫머리를 차지하는 대표적 전통 과일로 주성분은 당이며 아미노산<sup>4)</sup>, 비타민 C<sup>5)</sup>, 유기산, 지방산, 폴

리페놀, 히드록시메틸푸르푸랄<sup>6)</sup>, 알칼로이드<sup>7)</sup>, 사포닌<sup>8)</sup> 등이 보고되었다.

구성당은 주로 프룩토오스, 글루코오스, 수크로오스이며 품종별, 저장 시기별로 함량이 다른 것으로 보고되어 있다<sup>6)</sup>. 그러나 펙틴에 대한 보고는 거의 없는 실정이다.

따라서 본 연구는 한국산 대추 및 시판 대추음료의 당함량을 분석하고 에탄올 침전으로 분리한 다당의 구조를 <sup>1</sup>H-NMR 및 카르바졸법으로 분석하여 펙틴으로 확인 정량한 결과이다.

#### 재료 및 방법

##### 1. 재 료

대추는 1996년도의 충남 연산산으로 8개월 저장한 상질품을 사용하였다. Invertase는(大阪市立大學 理學部 生物學科 酵素化學研究室의 飯塚勝 교수 제공) *Candida utilis* 효소(51.6 unit /mg)를 사용하였다. 시판 대추음료는 비락(V사)의 백년대추 및 해태음료(H사)의 큰집대추 캔제품을 사용하였다. 펙틴은 메톡실기 3~7%, 수분 15%, 갈락투론산 50~70%인 제품(和光純藥(株))을 사용하였다.

## 2. 대추 추출액 및 시판 대추음료 용액의 조제

씨를 제거한 대추 과육 100g에 물 1,000ml를 부어 효소가 작용하지 못하게 4℃에서 48시간 불려서 으갠 후 30분간 끓이고, 자석교반기로 한 시간 교반하여 10,000rpm에서 20분간 원심분리한 다음 상정액을 Whatman No. 2 여과지로 거르고 회전진공 증발기로 농축하여 Whatman No. 2 여과지로 걸렀다(조제된 양은 298ml였다.). 시판 H사 및 V사 대추음료는 두 캔씩을 Whatman No. 2 여과지로 걸러서 사용하였다.

## 3. 에탄올 침전 다당의 조제

대추 추출액 100ml, 시판 V사 및 H사 대추음료 200ml에 에탄올을 4배 가하여 10,000rpm에서 10분간 원심분리하였다. 침전물을 물 40ml에 녹여 에탄올 120ml를 가하여 4,500rpm에서 20분간 원심분리하는 조작을 3회 반복하여 생성된 침전을 동결건조하였다.

## 4. 수분 정량

대추 과육 20g을 105℃의 항온건조기에서 48시간 건조하여 정량하였다.

## 5. 당 정량

수크로오스, 프룩토오스, 글루코오스는 HPLC로 3회씩 분석하여 평균한 값으로 정량하였다. 말토오스와 수크로오스를 구분 정량하기 위하여 invertase 1mg을 증류수 3ml에 녹인 다음 0.5ml를 기질 0.5ml에 가하여 37℃에서 1시간 반응시켜 수크로오스를 완전히 가수분해한 후 HPLC로 분석하였다.

## 6. 펙틴 정량

카르바졸법<sup>1)</sup>을 사용하였다. 즉, 시료 1ml에 황산 6ml를 가하여 100℃에서 20분 가열한 다음 카르바졸 시약 0.2ml를 가하여 2시간 뒤 535nm에서 흡광도를 측정하였다. 표준물질로는 레몬 펙틴과 갈락투론산을 사용하였다.

## 7. <sup>1</sup>H-NMR

대추 및 대추음료의 에탄올 침전 동결건조한 시료 3mg을 D<sub>2</sub>O 1ml에 녹여서 Varian-UNITY plus 500 NMR spectrometer로 40℃, 500MHz에서 분석하였다. 표준물질로 sodium-4,4-dimethyl-4-sila-pentane sulfonate를 사용하여 화학적 시프트를 측정하였다.

## 8. HPLC

당분석에 사용한 HPLC 펌프는 Shimadzu LC-6A, 적산기는 Shimadzu Chromatopak G-R3A, 검출기는 갈절용 검출기 Knauer 98.00, 컬럼은 Shimpack SCR 101N (0.75×30cm) 및 Superose 12(1×30cm), 컬럼오븐은 Shimadzu CTO-6A를 사용하여 유속 1ml/min, 60℃에서 증류수를 용매로 분석하였다.

## 9. TLC

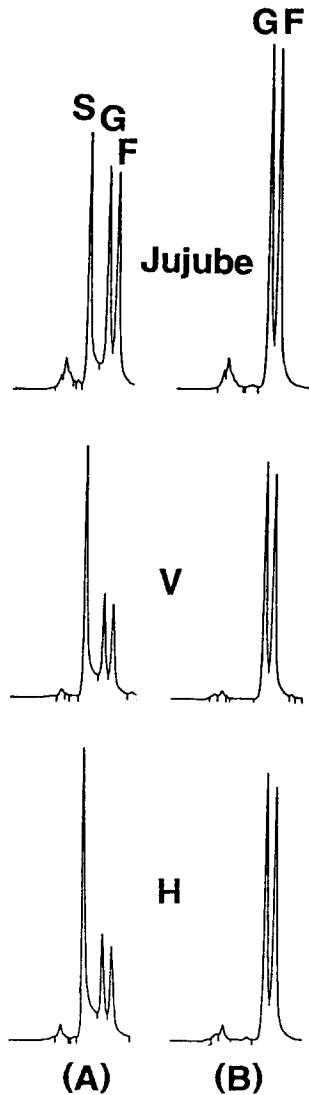
실리카겔 유리판(20×20cm)에 당 시료 1~2μg을 찍어서 *n*-butanol-pyridine-water(8:1:1) 용매로 37℃에서 세 시간반 2회 전개시킨 다음 1% orcinol을 함유한 50% 황산 용액을 분무하여 100℃에서 5분간 발색시켰다.

## 결과 및 고찰

대추 추출액과 V사 및 H사 대추음료를 HPLC 및 TLC로 분석한 결과 Fig. 1 및 2와 같이 수크로오스, 글루코오스, 프룩토오스가 검출되었다. 칼 크로마토그래피 컬럼으로는 수크로오스와 말토오스가 같은 위치에 유출되므로 구분 정량하기 위하여 invertase 처리한 결과 수크로오스는 모두 글루코오스와 프룩토오스로 가수분해되었다. 그러므로 S는 효소적으로 수크로오스로 확인되며, 수크로오스가 있던 자리에 다른 피크는 남아 있지 않으므로 말토오스를 비롯한 다른 이당류는 함유되지 않은 것으로 분석되었다. 기타 다른 당도 검출되지 않았다.

당함량은 씨를 제외한 무수건조 대추의 경우 수크로오스 25%, 프룩토오스 21.2%, 글루코오스 20.7%, 합계 66.9%를, V사는 수크로오스 5.9%, 프룩토오스 2.2%, 글루코오스 2.4%, 합계 10.5%를, H사는 수크로오스 6.9%, 프룩토오스 2.1%, 글루코오스 2.4%, 합계 11.4%를 나타냈다. 어느 재료나 프룩토오스와 글루코오스의 양이 서로 같은 것은 invertase가 수크로오스를 가수분해하여 프룩토오스와 글루코오스를 동량 생성하기 때문으로 보인다.

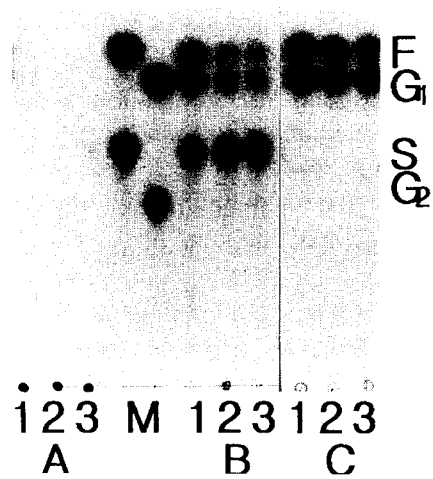
H사는 고형분 15%짜리 대추 퓨레를 22.8% 가하였



**Fig. 1. HPLC of sugars in Korean jujube fruit and jujube fruit drinks.** Before (A) and after (B) invertase treatment : reaction mixture contained 0.5 ml of jujube fruit extract and jujube fruit drinks and 0.5ml of invertase(0.33mg/ml). The reaction mixture was reacted at 30°C for 1 hour. S, sugar ; G, glucose ; F, fructose.

다고 표시하고 있으므로 고형분을 모두 당으로 환산하면 3.4%이므로 11.4% - 3.4% = 8%의 당을 가한 것으로 계산된다. V사는 추출액을 33% 첨가한 것으로 표시하고 있으나, 고형분이 몇 %인지는 표시하고 있지 않다. 그러나 H사와 거의 비슷한 양을 첨가한 것으로 보인다.

대추에 함유된 프룩토오스 및 글루코오스의 평균 함



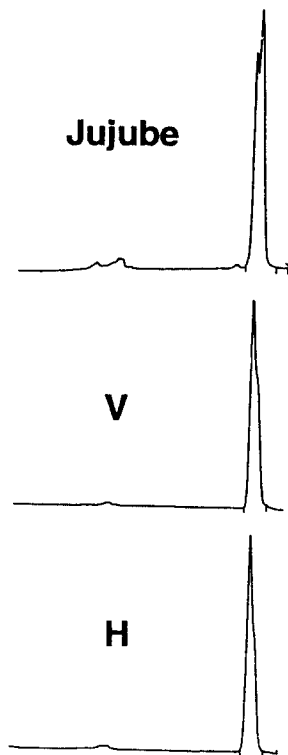
**Fig. 2. TLC of sugars in Korean jujube fruit and jujube fruit drinks.** Solvent, *n*-butanol-pyridine water (8:1:1) ; developed, 2 times at 37°C. 1, Jujube fruit extract ; 2, jujube fruit drink of V company ; 3, jujube fruit drink of H company ; M, markers ; F, fructose ; G<sub>1</sub> ; glucose ; S, sucrose ; G<sub>2</sub>, maltose ; A ethanol precipitate ; B, before invertase treatment ; C, invertase treatment (reaction conditions were the same as in Fig. 1.)

량에 대한 수크로오스의 함량비는 1.19이다. 이를 기준하여 시판 대추음료에 첨가한 설탕의 양을 계산할 수 있으나 invertase를 작용시키거나 글루코오스나 프룩토오스를 첨가하면 맞지 않는다.

이<sup>6)</sup>는 신선한 대추는 수크로오스 3.5%, 프룩토오스 21.8%, 글루코오스 19.5%를 나타냈고, 저장 기간에 따라 수크로오스 함량이 감소하여 9개월 뒤에는 검출되지 않고, 프룩토오스는 17.2%, 글루코오스는 16.9%를 나타냈다고 한다. 그러나 수크로오스의 경우, 25%가 검출된 본 결과와 전혀 다르다. 본실험에 사용한 대추도 같은 한국산으로 수확하여 8개월이 지났기 때문에 조건상의 차이는 거의 없다.

송<sup>10)</sup>은 생대추는 프룩토오스 0.15%, 글루코오스 0.001%, 수크로오스 0.17%를 함유하고, 6주간 CA 저장한 후에는 프룩토오스 1.76%, 글루코오스 0.05%, 수크로오스 6.55%로 증가하였다고 하여 역시 본 결과와 큰 차이를 보이고 있다.

본 결과와 이들 결과의 현저한 차이는 품종간, 저장일수, 저장 방법상의 차이일 수도 있으나 추출 방법에 따른 차이가 가장 큰 원인으로 보인다. 당은 수용성이기 때문에 물로 추출하는 것이 원칙인데도 이<sup>6)</sup>는 95%에 탄올, 송은 80% 에탄올로 추출하였다. 당의 분자량이



**Fig. 3. FPLC of sugars in Korean jujube fruit and jujube fruit drinks on a column of Sperse 12.** Column size, 1.0 × 30cm ; elute, distilled water ; flow rate, 0.4ml /min.

클수록 에탄올에 대한 용해도가 낮으므로 에탄올은 오히려 당을 분별 침전하는데 사용한다<sup>11-13)</sup>. 그래서 수크로오스는 글루코오스 및 프룩토오스보다 추출되는 양이 적어서 적게 분석된다. 그리고, 대추는 저장 기간에 따라 수분이 감소하며, 수분이 적어질수록 에탄올로 추출하기 힘들어진다. 그러므로 에탄올로 추출하려면 처음과 마지막까지 동일한 수분조건에서 추출해야 한다.

한편, 石井<sup>14)</sup>은 중국산 흑대추의 경우 전체 유리당의 60%는 수크로오스, 40%는 글루코오스와 프룩토오스,

적대추의 경우 수크로오스 20%, 글루코오스와 프룩토오스는 80%라고 하였다. Tomoda 등<sup>15)</sup>은 일본산 대추에는 글루코오스와 프룩토오스만 존재한다고 하였다. 백 등<sup>16)</sup>은 한국산 대추에는 글루코오스와 프룩토오스만 존재하고, 육<sup>17)</sup>은 보은대추에는 글루코오스, 프룩토오스, 갈락토오스, 수크로오스가 들어 있다고 하였다.

수크로오스가 들어 있지 않다고 하는 보고가 많은 것은 추출방법에 문제가 있기 때문으로 보인다. 그러므로 특별한 이유가 없는 한 에탄올을 사용하면 안되고, 본 방법과 같이 찬물에 오래 불린 다음 끓여서 invertase를 실활시키고, 부수든지 믹서로 갈아 교반해야 수크로오스를 손실없이 추출할 수 있다.

식혜는 수크로오스를 함유하지 않은 음료이기 때문에 설탕을 첨가하면 문제가 생기지만<sup>18)</sup> 대추의 경우에는 수크로오스가 주성분의 하나이기 때문에 현재와 같이 대추음료에 보조적으로 가해도 맛이나 품질에 큰 영향을 미치지 않는다. 그러나 국내에 발표된 결과는 대추에 수크로오스가 거의 들어 있지 않은 것으로 분석하고 있기 때문에 대추음료의 설탕은 모두 인공적으로 가한 것으로 잘못 해석할 가능성이 있다.

HPLC 및 TLC상의 겔상 다당을 에탄올 침전을 4회 반복하여 분리, 동결건조한 결과, 대추는 0.063%, V사는 0.0045%, H사는 0.01%를 나타냈고, Superose 12 컬럼을 사용한 FPLC에서 Fig. 3과 같이 소당과 유출 시간 간격이 커서 분자량이 큰 것으로 나타났다.

이들 겔상의 다당을 NMR로 레몬 펙틴과 비교한 결과 Fig. 4와 같이 왼편은 펙틴과 같으나 오른쪽은 일부 다르다. 이것은 대추 펙틴의 구조와 조성이 레몬 펙틴과 다른 것을 의미하며, 카르바졸 분석법으로 펙틴의 특징인 갈락투론산 발색 반응을 나타냈기 때문에 펙틴으로 확인되었다. 레몬 펙틴의 갈락투론산 함량은 76%를 나타내는데 반하여 대추펙틴은 61%, V사의 대추음료 펙틴은 58%, H사의 대추음료 펙틴은 55%로 분석되었다.

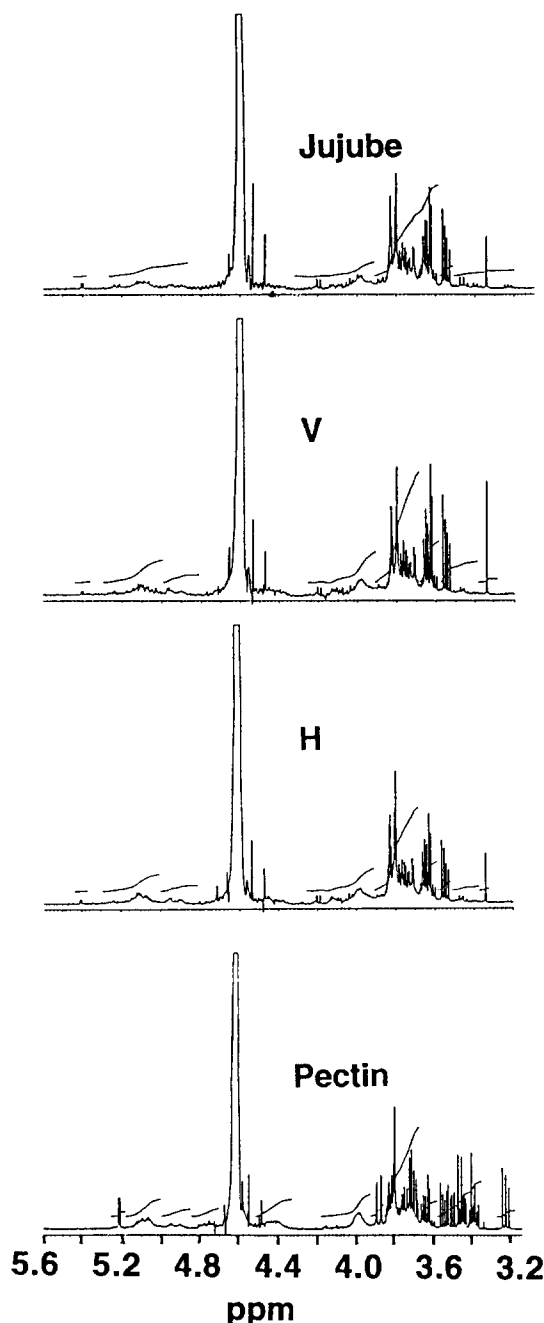
대추음료에 원액을 얼마나 사용하는가는 펙틴의 정량과 NMR 분석이 가장 정확하다. Fig. 4와 같이 대추펙틴의 NMR 결과는 다른 펙틴과 다르기 때문이다.

**Table 1. Sugar contents in Korean jujube fruit and jujube fruit drinks**

(unit, %)

	Sucrose	Fructose	Glucose	Total	Pectin
Jujube fruit <sup>a</sup>	25.0	21.2	20.7	66.9	0.063
invertase treated	0.0	31.4	25.8		
V company drink	5.9	2.2	2.4	10.5	0.0045
invertase treated	0.0	5.2	4.4		
H company drink	6.9	2.1	2.4	11.4	0.01
invertase treated	0.0	5.9	5.1		

<sup>a</sup> : dry base



**Fig. 4. Proton NMR of glucans from Korean jujube fruit and jujube fruit drinks.** The samples were analyzed by Varian-UNITY plus 500 NMR spectrometer operating at 500MHz in D<sub>2</sub>O at 40°C. Chemical shifts were measured with sodium-4,4-dimethyl-4-sila-pentane sulfonate (DSS) as an internal standard.

## 요 약

한국산 대추를 4°C에서 24시간 침지하여 마쇄하고, 30분 동안 끓인 다음 여과 농축하여 당을 분석하였다. 대추는 씨뻐 무수건조 과육을 기준으로 수크로오스 25%, 프룩토오스 21.2%, 글루코오스 20.7%, 합계 66.9%, H사는 수크로오스 6.9%, 프룩토오스 2.1%, 글루코오스 2.4%, 합계 11.4%, V사는 수크로오스 5.9%, 프룩토오스 2.2%, 글루코오스 2.4%, 합계 10.5%의 당이 분석되었다. Invertase 처리로 수크로오스는 프룩토오스와 글루코오스로 완전히 가수분해되었다. 기타 다른 소당은 함유하지 않았다. 에탄올 침전으로 분리한 켈상의 다당은 대추의 경우 0.063%, V사 대추음료의 경우 0.0045% H사 대추음료의 경우 0.01%를 함유하였고, <sup>1</sup>H-NMR 분석 및 카르비졸 분석 결과 펙틴으로 확인되었다. 대추펙틴에 함유된 갈락투론산은 61%, V사 음료의 펙틴은 58%, H사 음료의 펙틴은 55%였다.

## 참고문헌

1. 정태현 : 한국식물도감, (상), 교육사 (1974).
2. Douglas, M. and Considine, P. E. : Foods and food production encyclopedia, p. 1,047. VNR(1982).
3. 백승언, 민두식 : 우량 대추나무의 선발 증식 및 가공시험, 문교부 연구보고서(1969).
4. Bal, J. S., Jawanoda, J. S. and Singh, S. N. : Development physiology of ber(*Zizyphus mauritina*) var. Urman. IV. Change in amino acids and sugar(sucrose, glucose and fructose) at different stages of fruit ripening. *India Fd. Pckr.* 33, 3335(1979).
5. Korobkina, Z. V. : Ascorbic acid and carotene content during storage of fresh and processed fruits. *Tr. Uses. Semin. Biol. Aktiv (Leck) Veshchestvam Plodov Yagod.* 3, 384~388(1968).
6. 이희봉 : 대추의 저장중 화학성분에 관한 연구, 충남대학교 대학원 박사학위논문(1987).
7. Ziyaev, R., Irgasheve, T., Israilov, I. A., Abdullaev, N. D., Yunusov, M. S. and Yunusov, S. : Alkaloids of *Zizyphus jujuba*. Structure of yuziphine and yuzirine. *Khim. Prir. Soedin. USSR.* 2, 239~243 (1977).
8. Okamura, N., Nohara, T., Yagi, A. and Nishioka, I. : Studies of dammarane-type saponin of *Zizyphus fructus*. *Chem. Pharm. Bull. Japan.* 29, 675~683(1981).
9. Bitter, T. and Muir, H. M. : A modified uronic acid carbazole reaction. *Anal Biochem.* 4, 330(1962).
10. 송진 : 생대추의 저장성에 관한 연구, 충남대학교 석사학위논문, 1997.
11. 吉澤善作 : 1. 概説, 糖質の化學(上), 生化學實驗講座 4, 日本生化學會編, 東京化學同人, p. 7~18(1976).

12. 안용근, 식혜의 이소말토올리고당에 관한 연구-1보 정제 및 구조해석, *한국식품영양학회지*, **10**, 82~86(1997).
13. 안용근, 식혜의 이소말토올리고당에 관한 연구-3보 시판식혜, *한국식품영양학회지*, **10**, 92~96(1997).
14. 石井 子 : 數種の乾果の糖成分, *日本營養學會誌*, **36**, 53~55(1983).
15. Tomoda, M., Asakura, H. and Iida, A. : Watersoluble carbohydrates of *Zizyphi fructus*. 1. Comparative study on constituents of *Zizyphi fructus*. 1. Structure of three new *p*-coumarates of alphetoleic acid. *Chem. Pharm. Bull.*, **26**, 1798~1802(1969).
16. 백광욱, 이상영, 한대성 : 한국산 대추 성분에 관한 연구, *강원대학 논문집*, **3**, 21~24(1969).
17. 육창수 : 국산 *Zizyphus*속 식물의 성분검색, *생약학회지*, **3**, 27~29 (1972).
18. 안용근, 이석건 : 전통식혜 및 시판식혜의 역사적 고찰 및 정의, *한국식품영양학회지*, **9**, 37~44(1996).

---

(1997년 7월 1일 접수)