

구기자 건조 및 물 추출 조건에 따른 성분 분석 비교 연구

김범준 · 이주찬* · 고경희** · 이철호

고려대학교 생물공학과, *청양구기자시험장, **가톨릭대학교 식품영양학과

Effects of Drying and Extraction Conditions on the Chemical Composition of Water Extract of *Lycium chinense* Miller

Peom-joon Kim, Ju-chan Lee*, Kyung-hee Ko** and Cheri-ho Lee

Graduate School of Biotechnology, Korea University

*Chongyang Boxthorn Experiment Station

**Department of Food and Nutrition, Catholic University

Abstract

Lycium chinense fruits is known to have the function of healing eye disease, enforcing liver and kidney function, and anti-aging. It is one of the most common herbal medicines in China, and has believed to have similar effect to ginseng radix. *Lycium* fruit is normally dried for storage and distribution, and it is boiled in water to consume as tea or extract juice. In this study, the drying conditions of lycium fruit in hot-air drier and freeze drier were investigated and the rehydration characteristics and extraction rate of functional substances of the dried products were analyzed. The optimum drying condition was 50°C hot-air drying for 48hrs. The rehydration value of dried *Lycium* varied widely with the drying method and the temperature of rehydration water. The rehydration rate of freeze dried lycium was 93% of original fresh lycium at 90°C for 28min, while it was only 37% for hot-air dried lycium at the same rehydration condition. The extraction rate of functional components of lycium, for example sugar, protein and betaine, also varied with the drying condition. The extraction rate of betaine was 0.74, 1.30, and 3.75 mg/g solid in 20, 50, and 90°C water for hot-air dried sample, and 1.39, 2.18, and 4.85 mg/g solid in same temperatures of water for freeze dried sample. The extraction rates of betaine in boiling water for 28min were 6.00 mg/g solid for hot-air dried sample and 7.34 mg/g solid for freeze dried sample, which were 1.5-1.6 times higher than those of infusion.

Key words: *Lycium chinense*, drying, extraction, betaine, rehydration ratio

서 론

구기자(*Lycium chinense* Miller)는 가지과(*Solanaceae*)에 속하는 낙엽성 관목으로 (이창복, 1976; 농촌진흥청, 1990) 우리나라를 비롯한 중국, 대만, 일본 등지에 자생하거나 재배되고 있는 생약재로 한방에서는 인삼 등과 함께 독성이 없는 120종의 상약군으로 취급하고 있다(이봉춘, 1998). 구기자는 예로부

터 그 성질과 효능에 관해 상세히 전해지는데, 지골피는 강장 해열약으로 폐결핵, 당뇨병에 쓰고, 열매인 구기자는 술에 담가 역시 강장약으로 쓰며, 잎은 나물로 하거나 차로 달여 먹으며 같은 효과가 있다고 한다(문교부, 1974). 또한 몸이 허약하여 생긴 병을 다스리고 근육과 뼈를 강하게 하며 정기를 만든다고 하였고, 얼굴색을 희게 하며 눈을 밝게 하고 장수한다 하였다(Mellor, 1978). 이와 같이 한방서의 기록에는 특히 눈과 간, 신장에 좋은 효과를 보인다고 기술하고 있다.

구기자는 수분과 당을 많이 함유하고 있어, 수확 후 생과로 장기간 보존이 어려우며, 일반적으로 건조하여 보관, 유통, 사용한다. 건조의 방법으로 천

Corresponding author: Cheri-ho Lee, Professor, Graduate School of Biotechnology, Korea University, Seoul 136-701, Republic of Korea.
Phone: 02-3290-3414, Fax: 02-973-9332
E-mail: chlee@korea.ac.kr

일건조와 열풍건조가 일반적이며, 우리나라에서는 열풍건조가 주된 건조방법이다. 우리나라 주재배지인 청양에서는 60°C 열풍으로 약 26-30시간 정도 건조를 하고 있다 (이봉춘, 1998). 그러나, 이 방법에 의한 건조구기자는 수분을 많이 함유하고 있었으며, 건조 중에 일어나는 성분변화에 대한 명확한 자료가 없어 최적의 건조조건으로 판단하기 어려웠다. 고품질의 제품을 제조하기 위해 이용되고 있는 동결건조 방법은 아직 구기자에 적용되지 않고 있다.

구기자의 주요 유효성분으로는 betaine, zeaxanthin, β -sitosterol, physalene, cholin 등이 보고되고 있으며 (조임수 등, 1995), 그 중 함량이 높고, 또한 널리 알려져 구기자의 대표적인 기능성 성분으로 알려져 있는 것이 zeaxanthin과 betaine이다. zeaxanthin은 지용성으로 ethanol이나 hexane용매에서 추출되며, betaine은 수용성으로 물을 용매로 하는 차나 탕에 존재하는 주요 기능성 성분이다. Betaine의 분석법으로는 reinecke(Cromwell과 Rennie, 1954) 또는 periodate salt 형성을 통한 spectrophotometric assay (Wall *et al.*, 1960), scanning densitometry와 연결한 TLC 또는 electrophoresis(Storey와 Jones, 1977; Nishimura *et al.*, 1991) pyrolysis-GC(Hitz와 Hanson, 1980) 등이 보고되고 있다. 국내에서 사용되고 있는 표준분석법은 reinecke salt 용액과의 반응후 침전물에 대한 spectrophotometer를 이용한 흡광도 측정 방법(식품의약품안전청, 1998)이다.

본 연구의 목적은 구기자의 최적 열풍건조조건을 찾고자 하였고, 또한 과실 및 육류 등의 성분 및 물성 보존 극대화를 위해 사용되는 동결건조를 실시하여 상호 비교하였다. 또한, 최적의 열풍건조 조건에서 건조된 구기자와 동결건조구기자의 복원력을 측정하여 건조구기자의 물성변화에 대한 비교분석을 하였다. 구기자차를 복용하는 조건을 고려하여 물의 온도에 따라 차로써의 추출조건과 탕에 의한 추출물의 일반성분 및 유효성분에 대해 상호 비교하였다.

재료 및 방법

재 료

구기자는 충남 청양 구기자 시험장에서 재배하여 수확한 2003년산 불로구기자를 제공 받아 열풍 및 동결건조 실험에 사용하였고, 생구기자는 장기간 보존성을 위해 -70°C 냉동고에 보관하였다.

시료의 제조

청양산 불로구기자를 깨끗하게 세척한 후 30분간 그물형 망에 담아 물기를 제거하였다. 열풍건조는 J-NDS1 dry oven(Jisico, USA)에서 50°C, 60°C, 그리고 70°C의 온도에서 실시하였고, 4시간 단위로 중량을 확인하여 적정 건조시간을 결정하였다. 동결건조구기자는 동결건조기SFDSM06(Samwon, Korea)로 10 mtorr의 기압에서 plate온도 -20°C, 72시간 건조하여 제조하였다.

복원력 측정

칭량된 기동형 철망(90 mm × Ø 30 mm)에 건조구기자 3g을 넣고, 20°C, 50°C 및 90°C 물 300 mL가 담긴 500 mL 비이커에 기동형 철망을 넣고 4분 간격으로 총 28분간 구기자의 증가된 무게를 측정하였다. 이 때 동일온도를 계속 유지하기 위해 Auto Temperature Controller를 사용하였다. 3반복 실험의 평균치를 얻었으며, 복원율은 아래식에 의하여 구하였다(Yokoya, 1977).

$$\text{복원율(\%)} = \frac{\text{복원후의 중량-고형분량}}{\text{생원료의 수분함량}} \times 100$$

추출 실험

구기자의 복원력 측정과 동시에 추출액을 4분 간격으로 2 mL씩 취하여 환원당, 단백질 및 betaine 함량을 분석하였다.

구기자 차와 탕의 경우를 비교하기 위하여 차의 경우에는 20°C, 50°C, 그리고 90°C의 3차 증류수 300 mL에 열풍 및 동결건조구기자 3g을 넣고 30분간 환류냉각기를 부착한 추출기를 사용하여 교반하지 않은 상태로 추출하였다. 30분 후 구기자를 여과지로 2회씩 여과하였다. 구기자탕은 100°C에서 같은 조건으로 환류 추출을 실시하였다. 구기자 성분의 추출수율(extraction yield)은 아래식으로 구하였다.

$$\text{추출수율(\%)} = \frac{\text{추출된 성분함량}}{\text{구기자원료의 성분함량}} \times 100$$

구기자 추출물의 색도는 건조구기자 1g당 100 mL의 3차 증류수로 추출한 추출물을 색차계(Minolta, Japan)를 이용하여 측정하여 Hunter 색도표시법의 tristimulus value(L, a, b) 값으로 측정하였다(이철호 등, 1999)

일반성분 분석

수분은 상압가열건조법, 조지방은 Soxhlet법, 회분은 직접회화법(주현규 등, 1995), 환원당은 DNS(3,5-dinitrosalicylic acid)법(Miller, 1959)으로 측정하여 각각 glucose 함량으로 나타내었고, 단백질은 Bradford 시약을 사용한 Micro Assay법(Bradford, 1976)으로 측정하였다.

Betaine 정량

건조구기자와 추출액의 betaine 함량은 식품첨가물공전의 정량법(식품의약품안전청, 1998)을 이용하여 측정하였다. 여과한 추출액을 50°C에서 감압농축하여 15 mL 정도가 되게 한 후 이 농축물을 양이온과 음이온의 이온교환수지에 통과시켰다. 이 때 이온교환수지는 HiTrap SP 5 mL과 HiTrap Q 5 mL(Supelco, USA)을 사용하였으며, 각각의 starter buffer는 50 mM Acetic Acid와 20 mM ethanolamine을, regeneration buffer는 50 mM Acetic Acid + 1 M NaCl과 20 mM ethanolamine + 1 M NaCl을 사용하였으며, 각각의 buffer용 시약은 1급용(Sigma, USA) 시약을 사용하였다. 이온교환후 감압농축하여 10 mL이 되도록 하였고, 0.7% 내외의 묽은 염산과 3차 증류수를 이용하여 최종부피를 15 mL, pH 1로 맞추었다. 여기에 reinecke salt 용액 5 mL을 혼합시켰다. Reinecke salt 용액은 reinecke salt (Sigma, USA)를 이용하여 1.5 mg/100 mL의 농도로 용해시켰으며, 염산을 이용하여 pH 1로 맞추었다. 혼합액을 3시간 동안 4°C에서 냉장보관하였다. 이후 침전물을 사이즈 2G2 유리여과기를 사용하여 침전물 여과를 실시하였다. 이 침전물을 95% EtOH로 녹여서 50 mL conical tube에 담은 후, 감압농축기(50°C)로 수분을 완전히 제거하였다. 여기에 70%(V/V) acetone 25 mL을 넣어 침전물을 용해시켰으며, 이 용액을 O.D. 525 nm에서 흡광도를 측정하였다. 표준곡선도 시판되는 시약용 betaine(Sigma, USA)을 이용하여 2 g을 1 L의 3차 증류수에 녹여 stock solution을 만들고 다시 3차 증류수를 가하여 희석배율에 따른 흡광도(O.D)값을 측정하여 얻었다.

결과 및 고찰

구기자의 건조 특성

Fig. 1은 열풍건조온도 50-70°C 에서 얻은 구기자의 건조 곡선이다. 건조물 중량이 항량에 도달하는

시간을 건조종료시간으로 하였을 때 각 온도별 건조시간은 50°C에서는 48시간, 60°C에서는 44시간, 70°C에서는 36시간이었다. 건조 종료후의 중량은 생구기자 시료 100 g당 50°C에서 19.11 g, 60°C에서 18.47 g, 그리고, 70°C에서 17.90 g을 나타내었다. 50°C 건조구기자가 선풍빛으로 관능적으로 가장 좋았으며, 70°C에서 건조한 구기자의 경우 검붉은 색을 나타내었고, 50°C 건조구기자에 비해 쪼그라져 있었으며, 간혹 검은색으로 완전히 쪼그라든 것도 볼 수 있었다. 이에 따라 건조시간이 다소 길더라도 저온인 50°C에서 건조하는 것이 가장 좋은 상태로 판단되었다.

동결건조는 열풍건조와 달리 건조간의 중량변화를 측정하기가 곤란하였으며, 반복실험을 통한 적정동결건조시간을 확인하였다. 동결건조시 생구기자에 대비 평균 18.93%의 건조구기자를 획득할 수 있었고, 형태가 최초 생구기자와 동일하게 유지되어 육안으로 관측시 매우 좋은 상태를 보였다.

건조구기자의 성분

Table 1은 생구기자와 건조구기자의 일반성분과 betaine 함량을 비교한 것이다. Betaine 함량은 건조과정에서 유의적으로 감소하는 것을 알 수 있다. 동결건조보다(17% 감소) 열풍건조에서 betaine 함량이 더 많이 감소하여 32%의 감소를 나타내고 있다.

건조구기자의 복원 특성

Fig. 2는 동결건조 구기자와 열풍건조(50°C) 구기자를 여러 온도의 물에 넣었을 때 복원되는 속도를 측정한 결과이다. 예상대로 동결건조 구기자의 복원율이 열풍건조구기자보다 월등하게 높았으며 물

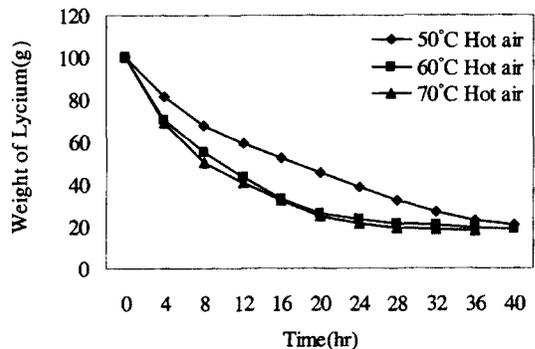
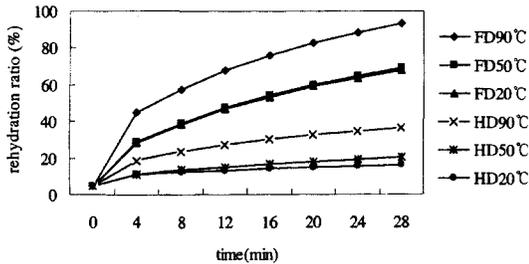


Fig. 1. Changes in weight of *Lycium* during drying in different hot-air temperature.

Table 1. Proximate chemical composition of fresh and dried Lycium

	Fresh Lycium	Freeze dried Lycium	50°C hot-air dried Lycium
Moisture (%)	83.25 ± 0.39	18.93 ± 0.71	22.30 ± 1.11
Crude fat (mg/g solid)	5.79 ± 0.72	6.07 ± 0.43	5.60 ± 1.16
Ash (mg/g solid)	6.76 ± 0.90	6.30 ± 0.83	6.14 ± 0.32
Reducing sugar(mg/g solid)	516.0 ± 17.0	511.6 ± 5.7	447.4 ± 3.0
Protein (mg/g solid)	5.77 ± 0.12	5.42 ± 3.06	5.45 ± 1.99
Betaine (mg/g solid)	11.15 ± 0.19	9.24 ± 0.11	7.57 ± 0.05

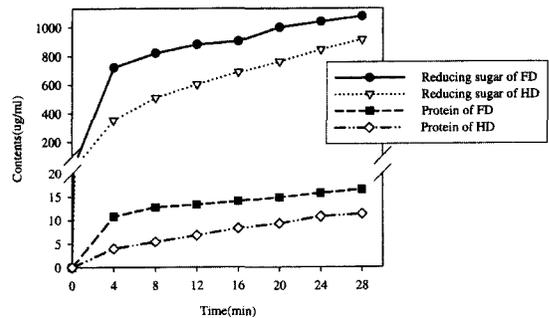
**Fig. 2. Rehydration ratio of dried Lycium in water at various temperature. (HD : hot-air dried, FD : freeze dried)**

의 온도가 20°C 또는 50°C 에서 큰차이가 없으나, 90°C 일 때 복원율이 크게 높아지는 것을 알 수 있었다. 수침시간 28분후 동결건조구기자는 복원율이 93%에 도달하였으며, 열풍건조구기자는 37%에 불과하였다.

구기자 추출물 조성

건조구기자를 차의 형태로 음용한 경우와 유사한 90°C 물추출의 경우 가용성 성분은 초기 4분 동안 급격히 용출되며 이후 28분까지 거의 직선적으로 서서히 용출되었다(Fig. 3). 90°C에서 추출한 동결건조구기자의 환원당은 4분간 추출시 721 µg/mL으로 20°C의 382 µg/mL에 비해 거의 2배가 추출되었다. 동결건조 구기자의 경우 최초 4분간 20°C 382 µg/mL, 50°C 635 µg/mL, 90°C 721 µg/mL으로 열풍건조 구기자의 200 µg/mL, 278 µg/mL, 353 µg/mL에 비해 2배가량 높음을 알 수 있었으나, 90°C의 고온에서 28분간 추출시에는 열풍건조구기자 914 µg/mL으로 동결건조구기자 1078 µg/mL에 비해 차이가 없음을 알 수 있었다.

단백질의 경우 건조 방법(동결, 열풍)에 상관없이 물의 온도가 높을수록 추출량이 높게 나타났다. 특히 추출초기의 단백질함량은 많은 차이를 보였는데, 90°C에서 추출한 동결건조구기자의 단백질은 4분간 추

**Fig. 3. Changes in reducing sugar and protein of extraction in 90°C extracted temperature of dried Lycium. (HD : hot-air dried, FD : freeze dried)**

출시 10.8 µg/mL로 20°C의 3.7 µg/mL에 비해 약 2.9배가 더 많이 추출되었다. 동결건조 구기자의 경우 최초 4분간 20°C 3.7 µg/mL, 50°C 7.3 µg/mL, 90°C 10.8 µg/mL로 열풍건조 구기자의 2.9 µg/mL, 4.5 µg/mL, 4.0 µg/mL에 비해 1.3-2.7배 가량 높음을 알 수 있었고, 90°C의 고온에서 28분간 추출시에도 동결건조구기자 16.5 µg/mL로 열풍건조 구기자 11.3 µg/mL에 비해 1.5배 가량 높았다. 이는 환원당이 고온에서 장시간 추출시에 차이가 많이 줄어든 것과는 대조적인 결과로 단백질은 동결건조구기자가 고온에서도 훨씬 추출 수율이 좋다는 것을 알 수 있었다.

Table 2는 건조구기자를 차를 우려내는 조건인 90°C 물 추출과 탕을 다리는 조건인 100°C 끓는 물 추출의 경우 추출액의 조성과 색도를 비교한 것이다.

L값의 경우 물과의 희석이 많은 관계로 별 차이를 보이지는 않았으나, betaine정량을 위해 농축하면 열풍건조구기자의 탕이 가장 검게 보였다. a값의 경우도 유의적인 차이는 없었다. b값의 경우 동결건조 구기자보다는 열풍건조 구기자 추출물이 1.2-1.5배 정도 더 높았으며, 차보다는 탕이 1.6-1.9배 정도 더 높아 황색도가 강했다. 실제로 육안으로 식

Table 2. Chemical composition and color of dried *Lycium fruitus* extracts made by water extraction at 90°C and 100°C boiling for 28min, respectively

	90°C infusion		100°C decoction	
	Hot-air dried	Freeze dried	Hot-air dried	Freeze dried
Reducing sugar($\mu\text{g/ml}$)	915(26%)	1078(26%)	1743(50%)	1946(48%)
Protein($\mu\text{g/ml}$)	11.27(27%)	16.51(38%)	22.90(54%)	35.73(81%)
Betain(mg/g solid)	3.75(50%)	4.85(52%)	6.00(79%)	7.34(79%)
Color value				
L	46.91	46.60	46.02	46.92
a	-2.92	-2.79	-3.22	-3.07
b	3.40	2.84	6.56	4.50

(): extraction yield

별시에도 열풍건조 구기자 탕 추출물의 황색도가 가장 높았으며, 투명도가 낮았다.

환원당은 차의 경우 열풍건조와 동결건조의 추출량이 각각 915 $\mu\text{g/ml}$, 1078 $\mu\text{g/ml}$ 이고, 탕의 경우 1743 $\mu\text{g/ml}$, 1946 $\mu\text{g/ml}$ 로서 각각 1.9배, 1.8배의 차이를 보였다. 건조 구기자에 함유된 환원당이 차와 탕에서의 추출수율을 보면, 동결건조 구기자 차는 26%, 탕은 48%가 추출되었다. 열풍건조 구기자의 경우는 차는 26%, 탕은 50%가 추출되었다. 이로써 건조조건에 관계없이 차는 26%, 탕은 48-50%의 추출수율을 보여주어 탕의 수율이 1.9배 정도 더 높았다.

단백질은 차의 경우 열풍건조와 동결건조의 추출량이 11.27 $\mu\text{g/ml}$, 16.51 $\mu\text{g/ml}$ 이고, 탕의 경우 22.90 $\mu\text{g/ml}$, 35.73 $\mu\text{g/ml}$ 로서 각각 2.0배, 2.1배의 차이를 보였다. 동결건조 구기자는 차는 38%, 탕은 81%가 추출되었다. 열풍건조 구기자의 경우 차는 27%, 탕은 54%의 수율을 보였다. 단백질 추출수율은 동결건조 구기자가 열풍건조 구기자에 비해 상대적으로 높았으며, 또한 탕에서 추출된 환원당이 48-50%에 비해 열풍건조 구기자에서 54%, 동결건조 구기자에서 81%의 단백질이 추출되어 매우 높은 추출수율을 보여주었다. 건조조건에 따라 차는 27-38%, 탕은 54-81%의 추출수율을 보여 2.0-2.1배 정도 탕의 추출수율이 높았다.

Betaine은 차의 경우 열풍건조와 동결건조의 추출량이 3.75 mg/g solid, 4.85 mg/g solid 이고, 탕의 경우 6.00 mg/g solid, 7.34 mg/g solid 각각 1.6배, 1.5배의 차이를 보였다. 동결건조구기자 차는 52%, 탕은 79%가 추출되었고, 열풍건조구기자는 차는 50%, 탕은 79% 추출되었다. Betaine의 추출수율은 환원당과 같이 건조방법에 따른 차이는 나지 않았으며, 탕의 경우가 79%의 추출로 높은 추출율을 나타내었다.

이상과 같이 차와 탕 추출물의 일반성분인 환원당과 단백질 및 유효성분인 betaine을 비교하여 보았을 때, 각 성분에 따라 차보다 탕의 추출수율이 1.5-2.0배 높았다.

요 약

실험을 통해 현재 일반화되어 있는 60°C에서의 열풍건조 구기자보다는 다소 건조시간이 더 소요되지만, 50°C에서의 열풍건조 구기자가 관능적인 품질에서 더 좋은 것을 알 수 있었다. 그리고, 구기자가 당이 많은 관계로 동결건조에 어려움이 많았지만, 최적의 동결건조시 열풍건조 구기자보다 더 우수한 제품을 얻을 수 있었다.

최적의 열풍건조 조건인 50°C에서의 열풍건조 구기자와 동결건조 구기자의 복원력 측정을 통해 동결건조 구기자의 수분흡수도가 높고, 원상태로의 복원력이 우수하였으며 유효성분 추출수율도 높았다.

열풍건조 구기자와 동결건조 구기자 추출물의 성분비교시 성분마다 조금씩의 차이는 있었지만, 대체로 동결건조 구기자의 추출효율이 더 높았으며, 저온에서보다는 고온에서의 추출수율이 더 높았다.

구기자의 주요 유효성분중 하나인 betaine 정량실험을 통해서 건조 구기자에서의 추출수율을 확인할 수 있었으며, 구기자차의 성분적 효용성을 입증할 수 있었다.

구기자차와 탕의 비교 결과에서 탕의 추출수율이 성분에 따라 1.5-2.0배 정도 높음으로 차보다는 탕으로의 추출이 더 바람직함을 알 수 있었다.

문 헌

농촌진흥청. 1990. 한국의 자생식물(목본류). 서울, 대한

- 민국
 문교부. 1974. 한국동식물 도감. 서울, 대한민국
 식품의약품안전청. 1998. 식품첨가물 공전. 서울, 대한민국
 이봉춘. 1998. 구기자 품종의 생리생태적 특성과 성분 함량. 상지대학교 농학과 박사과정논문
 이창복. 1976. 대한식물도감. 향문사, 서울, 대한민국
 이철호, 채수규, 이진근, 고경희, 손혜숙. 1999. 식품평가 및 품질관리론. 유림문화사, 서울, 대한민국
 조임수, 백승우, 이봉춘, 서관석, 윤성탁. 1995. 구기자 탄저병 약제 선발 약작지. 충남, 대한민국
 주현규, 조승연, 박충균, 조규성, 계수규, 마상조. 1995. 식품분석법. 상지사, 서울, 대한민국
 Bradford, M. 1976. A rapid and Sensitive Method for the Quantitation of Microgram Quantities of Protein Utilizing the Principle of Protein-Dye Binding. *Anal. Biochem.* **72**: 248-254
 Cromwell, B.T. and S.D. Rennie. 1954. The biosynthesis and metabolism of betaines in plants. *Biochem. J.* **55**: 189
 Hitz, W.D. and A.D. Hanson. 1980 Determination of glycine betaine by pyrolysis gas chromatography in cereals and grasses. *Phytochemistry* **19**: 2371-2374
 Mellor, J.D. 1978. *Fundamentals of Freeze Drying*, Academic Press, London, England
 Miller, G.L. 1959. Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar. *Anal. Chem.* **31**: 426
 Nishimura, N., J. Zhang, M. Abo, A. Okubo and S. Yamazake. 1991. Application of Capillary Electrophoresis to the Simultaneous Determination of Betaines in Plants, *Analytical Sciences* 2001 **17**: 103-106
 Storey, R. and R.G. Wyn Jones. 1977. Taxonomic and ecological aspects of glycinebetaine and related compounds in plants. *Phytochemistry* **16**: 447
 Wall, J.S., D.D. Christianson, R.J. Dimler and F.R. Senti. 1960. Spectrophotometric Determination of Betaines and Other Quaternary Nitrogen Compounds as Their Periodides. *Anal. chem.* **32**: 872
 Yokoya, K. 1977. On the drying shrinkage of Miyabe. *J. Soc. Age. Che. Japan* **51**(5): 281-286