

냉동 저장 중 복분자딸기(*Rubus coreanus* Miq.)의 품질 변화

윤예리 · 권기현 · 김병삼 · 노봉수¹ · 차환수[†]

한국식품연구원, ¹서울여자대학교

Quality changes in *Rubus coreanus* Miquel during Frozen Storage

Aye-Ree Youn, Ki-Hyun Kwon, Byeong-Sam Kim, Bong-Soo Noh
and Hwan-Soo Cha[†]

Korea Food Research Institute, Sungnam 463-420, Korea

¹Seoul Women's University, Seoul 139-774, Korea

Abstract

Ripened *Rubus coreanus* Miquel harvested at Gochang was stored for 8 months at $-20\pm 2^{\circ}\text{C}$, and quality changes were investigated at intervals of 2-3 months. Soluble solid concentration increased slightly, but acidity fell during frozen storage. The lightness (L value) and red color index (a value) of ripened *R. coreanus* Miquel decreased during storage. The vitamin C and ellagic acid contents were 30.79 mg/100 g and 155.12 $\mu\text{g}/100$ mg before storage, respectively, but fell to 17.03 mg/100g and 140.11 $\mu\text{g}/100$ mg after 8 months of storage. However, the total anthocyanin content was 39.45 mg/100 g before storage, and this remained unchanged from 2 to 8 months of storage.

Key words : strawberry, fruit, *Rubus coreanus* Miquel, storage, quality

서 론

최근 현대인들의 식생활 양식이 바뀌면서 과일과 채소의 섭취는 증가하고 있으며, 이러한 변화는 현대인들의 여러 질병의 발생률을 낮추고 있다(1,2). 과일이 질병을 억제하는 이유는 여러 가지가 있겠지만, 최근 연구들에 따르면 항산화 역할을 하는 비타민, 폴리페놀화합물 등과 같은 것이라고 보고되어 지고 있다(3).

복분자딸기(*Rubus coreanus* Miq.)는 우리나라의 제주도, 중부지방, 남부지방과 중국, 일본, 미국, 일본 등 해발 1,000 m 아래 산기슭 양지에서 자생하는 장미과(Rosaceae)에 속하는 산야에 흔히 자라는 나무딸기의 일종이다. 5월경에는 연한 붉은 색 꽃이 피고 6월 경에는 핵과형의 열매가 등글고 붉은색으로 익은 후 나중에는 검은색으로 완숙된다. 종류는 나무딸기, 줄딸기, 섬딸기, 곶딸기, 장딸기 등 400여종 이상이 있으며, 이중 나무딸기를 복분자딸기라고 한다(4). 국제식품 규격으로 복분자딸기와 유사한 “나무딸기 통조

림”에 관한 CODEX 규격에서 제품 원료의 정의는 *Rubus*속의 열매특성에 적합하고 변종의 형태로 나무딸기의 적절한 품종은 모두 사용될 수 있다고 정해져 있다(5).

최근 들어 복분자딸기의 약리적 작용이 대두됨에 따라 이들의 기능성 성분 및 생리 활성 효과에 대한 연구가 계속되고 있다. Kim(6)은 복분자딸기의 과실에서 무색침전상결정인 triterpene 배당체를, Pang 등(7)은 복분자 딸기의 미숙 과실로부터 가수분해성 탄닌을 분리하였다. 완숙한 과실에서는 인, 철, 칼륨이 함유되어 있고, 특히 비타민 C와 isocitric acid, astragalín, isoquercitrín, tartaric acid, citric acid 과 같은 유기산이 영양성분으로 많이 포함되어 있으며, quercertín, ellagic acid, sanguin H-5 등의 phenol성 화합물이 함유되어 있다(8).

과채류의 신선도 유지와 저장성 증대를 유지하기 위하여 저온 저장, CA저장 등의 방법들이 과채류의 저장에 널리 사용되고 있지만, 복분자의 경우에는 냉동저장을 함으로써 유통되어지고 있다(9,10). Kim 등(11)은 저장 기간의 예측이 어려운 기존의 저장법이 아닌 냉동저장을 함으로써 생강의 상품성을 증진시킴에 따라 공업적 이용 방안을 모색하였

[†]Corresponding author. E-mail : hscha@kfri.re.kr,
Phone : 82-31-780-9243, Fax : 82-31-780-9169

으며, Ha 등(12)은 감자를 냉동시킴으로써 식품 소재 특유의 신선함을 유지하면서도 사용할 때 간편성을 부여한 제품류로 매우 다양하게 사용 되어지도록 하였다. 또한 냉동 저장된 유자를 이용하여 가공식품을 만듦에 따라 국내 유자의 장기저장 기술 개발에 이바지하기도 하였다.

따라서 본 연구에서는 각종 기능성 물질과 생리 활성 성분을 다량 함유하고 있으나, 저장성이 아주 짧아 생과 유통이 어려운 냉동 복분자 딸기의 저장 중 특성 변화를 알아보고, 차후 복분자딸기의 가공적성에 대한 기초자료로 이용하는 것에 의의를 두고자 한다.

재료 및 방법

재료

본 실험에 사용한 복분자딸기(*Rubus coreanus* Miquel)는 2007년 6월에서 7월 사이에 고창군에서 채취 한 개화 후 32일 경과된 완숙과를 채취하여 사용하였다. 시료는 발포성 Polystyrene 용기에 25 kg 씩 비닐 포장하여 빛을 차단시킨 채 $-20\pm 2^{\circ}\text{C}$ 에서 저장하면서 품질평가를 수행하였다.

일반성분 분석

복분자딸기의 저장 중 일반성분은 pH, 가용성 고형분, 산도, 색차를 측정하였다. pH, 가용성 고형분, 산도는 복분자딸기를 마쇄하여 거즈로 여과한 후 착즙한 액을 시료로 사용하였다. pH는 pH meter(Orion 3 star, Electron co., Massachusetts, USA)를 이용하여 측정였고, 가용성 고형분은 굴절당도계(RP-32, Atago Co., Tokyo, Japan)로 측정하여 °Brix로 나타내었다. 산도는 pH 값이 8.2가 되는데 소요되는 0.1N NaOH의 소비량을 구한 후 구연산으로 환산하여 총산 함량(%)으로 나타내었다. 색차는 시료와 증류수를 1:1로 넣어 10초간 마쇄하여 거즈로 여과한 직후 petridish (diameter 20×12 mm)에 담아 Chroma meter (CR-400, Minolta Co., Osaka, Japan)로 측정된 후 Hunter L, a, b값으로 표시하였다. 백색 표준판(L = 99.75, a = -0.49, b = 1.96)을 사용하여 색도계를 보정한 후 색 측정에 이용하였다(13).

비타민 C 함량

비타민 C 함량은 복분자딸기를 ether용액으로 추출한 후 여액 10 µL씩 HPLC(Waters 486, Waters Co., Milford, MA, USA)를 이용하여 AOAC법(14)에 따라 분석하였다. 사용된 Column은 YMC-Pack Polyamine II column(4.6 X 250 mm, Waters CO.), detector는 UV(254 nm), mobile phase는 acetonitrile-50 mM $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (7:3 v/v)로 1.0 mL/min의 유속으로 하였다.

안토시아닌 함량

복분자딸기 시료 1 g을 40 mL의 추출용매(ethanol:water:HCl

=85:13:2)와 혼합하여 마쇄한 후 원심분리(5,000 rpm, 10 min)하여 시료중의 안토시아닌을 추출하였다. 추출액을 감압여과 한 후 암소에서 2시간 방치한 다음 반응물의 흡광도는 535 nm에서 Spectrophotometer(V-530, Jasco Co., Tokyo, Japan)를 사용하여 측정하였다(15).

엘라그산 함량

복분자딸기 5 g과 95% ethanol 100 mL로 3시간동안 환류 추출한 추출물을 filter paper로 여과하였다. 여액에 적당량의 ethanol을 가하여 용량을 100 mL로 조절한 다음 이 용액 1 mL을 취하여 0.45 µm membrane filter로 여과 후 여액 10 µL를 HPLC로 분석하였다. HPLC조건은 Jasco PU-2080+ 펌프 및 MD-2010+PDA 검출기를 이용하였으며, 컬럼은 ZORBAX Eclipse XDB-C₁₈(Agilent, 4.6×250 mm, 5 µm)를 이용하여 복분자의 ellagic acid의 함량을 분석하였다. mobile phase는 1% formic acid를 함유한 H₂O(A)와 1% formic acid를 함유한 acetonitrile(B), flow rate는 0.8 mL/min, detector는 PDA로 측정하여 UV 254 nm에서 peak area 값을 측정하였다.

통계처리

각 시료에 대한 실험 결과는 SAS program을 이용하여 AVOVA 분석을 실시하고 시료 간의 유의적 차이검증은 duncan의 다중검정을 실시하였다(16).

결과 및 고찰

일반성분

냉동저장 중 고창산 완숙과 복분자딸기의 pH, 가용성 고형분 및 산도를 분석한 결과를 Table 1에 나타내었다. pH는 초기에는 2.48이었던 것이 2개월 냉동저장을 한 후 3.64로 유의적으로 증가하였다($p<0.05$). 산도의 경우에도 저장 초기에는 1.69%였던 것이 저장 2개월 후에는 1.19%로 유의적으로 감소하기 시작하였다($p<0.05$). 하지만 저장 5, 8개월 이후에는 복분자딸기의 pH와 산도가 약간씩 감소하는 경향을 보였지만, 저장 2개월 때와 유의적인 차이는 없는 것으로 나타났다($p<0.05$). 이는 포도의 품종의 관계없이 저장기간이 길어질수록 전체적으로 산도가 감소되었다는 보고와 비슷한 결과였다(17).

당도는 복분자딸기 저장 초기에는 9.4 Brix°이었던 것이, 저장 8개월 후에는 10.7 Brix°로 유의적으로 증가($p<0.05$)하는 경향을 보임에 따라, 저장 중 복분자딸기의 당도는 증가하는 것을 알 수 있었다. Nam 등(18)은 포도의 경우에는 저장기간이 경과할수록 증산에 의한 수분 감소와 호흡에 의하여 수분이 감소하면서 가용성고형분이 감소한다고 보고하여, 본 실험과는 상반된 결과를 보였다. 복분자딸기의

Table 1. pH, sugar content, and acidity content of *Rubus coreanus* Miquel during storage at -20°C

Items	Storage period (months)			
	0	2	5	8
pH	2.48 ^{1(a2)} ±0.2	3.64 ^b ±0.3	3.88 ^b ±0.5	3.70 ^b ±0.3
Soluble solid(Brix°)	9.4 ^a ±0.4	9.8 ^{ab} ±0.3	9.9 ^{ab} ±0.3	10.7 ^b ±0.4
Acidity(%)	1.69 ^a ±0.1	1.19 ^b ±0.1	1.05 ^b ±0.1	1.00 ^b ±0.2

¹⁾Values are expressed as mean and standard deviation of triplicated measurements.

²⁾Different superscriptive letters in a row indicate significant difference among samples at p<0.05 level by Duncan's multiple range test.

경우에는 오히려 수분증발로 인해 상대적인 당의 함량이 높아진 것으로 사료되어진다. 이러한 결과는 복분자딸기가 저장 초기에 비하여 저장 8개월 후에는 pH와 당도는 증가하며 산도는 감소되어지는 것을 알 수 있었다.

저장 중 복분자딸기의 Hunter L, a, b값의 변화를 Table 2에 나타내었다. 전반적으로 저장기간이 경과함에 따라 L, a, b값 모두 감소하는 경향을 보였다. L값은 저장 초기에 35.63 value 이었던 것이 2개월 저장 후 33.17 value로 감소하기 시작하여 저장 8개월 후에는 28.56 value까지 유의적으로 감소하는 경향을 보였다(p<0.05). 적색도(redness/greeness)를 나타내는 a값은 저장 초기에는 6.74 value이었던 것이 2개월 저장 후 5.32 value로 유의적으로 감소하기 시작하여, 저장 8개월 후에는 4.13 value까지 감소하였다(p<0.05). 황색도(yellowness/blueness)를 나타내는 b값은 저장 초기에 0.88 value에서 저장 8개월 후에는 0.87 value로 값의 변화가 없었다. 이는 복분자딸기가 저장 초기에는 전체적으로 밝은 붉은 빛이었지만, 냉동 저장되어지면서 전체적인 색은 점차 어두워지며 붉은 빛은 점차 줄어드는 경향을 보였다. 이는 Seo 등(19)이 보고한 바에 의하면 저장기간이 지날수록 딸기의 적색도가 감소하는 결과를 보였으며, 본 연구에서도 유사한 경향을 나타내었다.

Table 2. Hunter value of *Rubus coreanus* Miquel during storage at -20°C

Items	Storage period (months)			
	0	2	5	8
L ¹⁾	35.63 ^{4(a5)} ±0.02	33.17 ^b ±0.06	30.09 ^c ±0.18	28.56 ^d ±0.07
a ²⁾	6.74 ^a ±0.20	5.32 ^b ±0.12	5.03 ^b ±0.01	4.13 ^c ±0.35
b ³⁾	0.88 ^a ±0.12	0.89 ^a ±0.19	0.88 ^a ±0.15	0.87 ^a ±0.10

¹⁾L:degree of lightness (white: +100↔0 black).

²⁾a:degree of redness (red: +100↔-80 green).

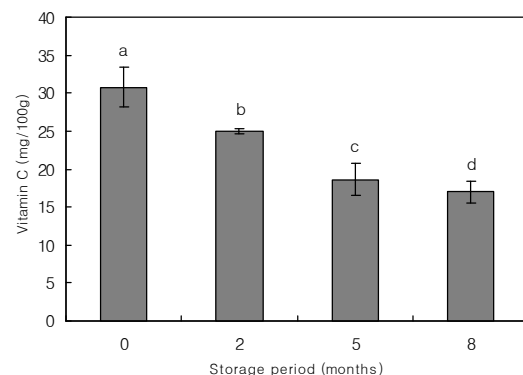
³⁾b:degree of yellowness (yellow: +70↔-80 blue).

⁴⁾Values are expressed as mean and standard deviation of triplicated measurements.

⁵⁾Different superscriptive letters in a row indicate significant difference among samples at p<0.05 level by Duncan's multiple range test.

비타민 C 함량

고창지역 복분자딸기의 냉동저장 중 비타민 C 함량 변화 (Fig. 1)는 저장초기부터 계속 감소하는 경향을 나타내었다. 저장 초기에는 복분자딸기 100 g 당 함유되어 있는 비타민 C 함량이 30.79 mg이었으나 냉동저장 2개월 후에 25.00 mg으로 함량이 유의적으로 감소되어 저장 초기에 비하여 약 20%정도 손실되었음을 나타내었다. 저장 5, 8개월 후에는 18.59, 17.03 mg까지 함량이 유의적으로 감소하는 경향을 보였다(p<0.05). 이는 복분자딸기를 냉동 저장하여 시간이 지날수록 비타민 C 함량은 계속적으로 감소되어지는 것으로 유추할 수 있다. 딸기의 경우에는 저온에서 저장할 경우 초기 비타민 C 함량이 63.7 mg으로 나타나 복분자딸기에 비하여 낮은 함량을 보였지만, 저장 중에는 딸기의 경우에도 비타민 C 함량이 감소하는 유사한 경향을 보였다(20). 또한 Park 등(21)은 과실의 비타민 C는 성숙과정 중 그 함량이 증가하여 적숙 상태에서 peak를 보이다가 과숙에 이르러 감소된다고 보고한 것과 관련지어 볼 때, 본 실험에서 사용된 복분자딸기는 완숙과로서 저장 중에 과실이 과숙에 이르면 따라 비타민 C 함량이 점차 감소하는 경향을 보이는 것으로 유추되어진다.

**Fig. 1. Changes in vitamin C content of *Rubus coreanus* Miquel during storage at -20°C.**

^{a-d)}Mean values (3 replication) with the different letters are significantly different by Duncan's multiple range test (p<0.05).

안토시아닌 함량

식물체에서 적색, 자색 및 청색을 나타내는 수용성 색소로 자연에 다양한 종류와 많은 양이 존재하여 적·자색의 천연색소로서 최고의 이용가치가 있다고 알려져 있는 복분자딸기(22)의 냉동저장 중 안토시아닌 함량 변화를 알아보았다(Fig. 2). 냉동 저장 중 저장기간이 경과하면서 안토시아닌 함량이 계속 감소하는 경향을 나타내었다. 저장 초기에는 복분자딸기 100 g 당 함유되어있는 안토시아닌 함량이 39.45 mg이었으나, 냉동 저장 2개월 후에는 28.97 mg로 유의적으로 감소하는 경향을 보였다(p<0.05). 하지만 복분자딸기가 저장 5개월, 8개월이 된 후에는 저장 2개월 때와

비슷한 안토시아닌 함량이 유지되어졌다. 이는 Hunter color value 중 redness를 나타내는 a값이 복분자딸기 저장 중 감소한 것과 관련지어 볼 수 있는 것으로 판단되어진다. 또한 안토시아닌 함량이 저장 중 감소하는 것은 실험에 이용한 재료가 완숙 과실로 저장 중 과숙되기 시작하면서 안토시아닌이 소실되는 것으로 여겨지며, 여기에는 불안정한 aglycon의 가수분해 및 과숙되면서 증가하는 polyph- enoloxidase의 활성이 영향을 미치는 것으로 보고되고 있다(21).

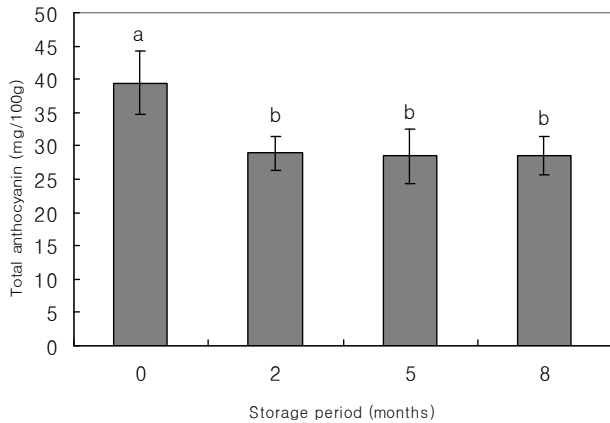


Fig. 2. Changes in total anthocyanin content of *Rubus coreanus* Miquel during storage at -20°C.

^{a,b}Mean values (3 replication) with the different letters are significantly different by Duncan's multiple range test (p<0.05).

엘라그산 함량

활성산소에 대한 체내 방어기구로 식이에 의한 천연 항산화제의 섭취는 체내의 활성산소를 효과적으로 제거할 수 있으므로 식물에 대한 항산화 물질의 존재 및 함량은 기능성과 관련해서 매우 중요한 논제가 되고 있다(23). 항발암물질 중의 하나인 엘라그산은 전구물질이 ellagitannin이며, 포도, 딸기류, 녹차 등에 존재하는 식물성 페놀이다. 이는 강력한 항발암물질인 동시에 혈액응고를 촉진시키는 기능도 있는 것으로 알려져 있다(24). 복분자딸기에 함유된 엘라그산의 함량을 HPLC로 분석하여 정량한 결과를 Fig 3에 나타내었다. 저장초기의 100 mg 함유되어있는 복분자딸기의 엘라그산 함량이 155.12 µg 이었던 것이 냉동저장 2, 5, 8개월 되어 질수록 151.23, 145.45, 140.11 µg 으로 유의적으로 점차 감소되어지는 것으로 나타났다(p<0.05). 많은 양의 항산화제 성분이 함유되어 있다고 알려진 한국산 석류는 과피 중의 엘라그산 함량은 산지별로 차이가 있기는 했지만 100 mg 당 607~1527 µg정도가 함유되어 있는 것으로 보고된 바(25), 복분자딸기는 석류보다 적은 양의 엘라그산을 함유하고 있는 것으로 나타났다.

요 약

완숙 복분자딸기(*Rubus coreanus* Miq.) 과실부의 냉동

저장 중 품질 특성의 변화를 조사하였다. 저장 초기에 비하여 과실을 저장 할수록 산도는 감소하였고, 가용성고형분은 증가하는 것으로 나타났다. 색상의 경우 저장 초기에는 L, a값이 35.63, 6.74 value로 전체적으로 밝은 붉은 빛을 가졌지만, 냉동 저장되어지면서 28.56, 4.13 value로 유의적으로 감소되어짐에 따라 점차 어두워지고 붉은 빛은 감소하였다. 비타민 C(30.79 mg/100 g)와 엘라그산(155.12 µg/100 mg) 함량은 저장 초기에 가장 높았으며, 저장 시간이 지날수록 이들의 함량은 감소되었다.

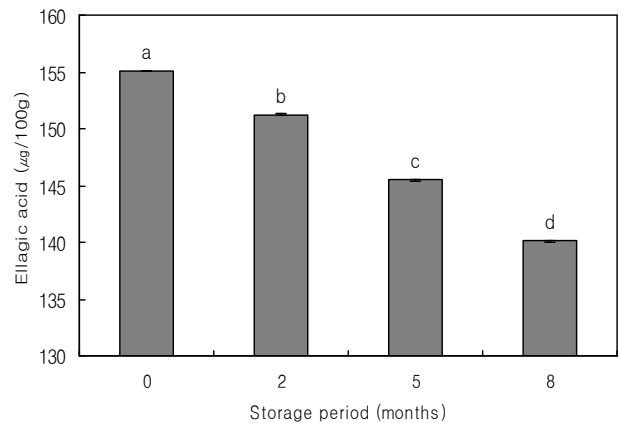


Fig. 3. Changes in ellagic acid content of *Rubus coreanus* Miquel during storage at -20°C.

^{a,d}Mean values (3 replication) with the different letters are significantly different by Duncan's multiple range test (p<0.05).

참고문헌

- McCann, M.J., Gil, C.I., Brien, G., Rao, J.R., McRoberts, W.C., Hughes, P., McEntee, R. and Rowland, I.R. (2007) Anti-cancer properties of phenolics from apple waste on colon carcinogenesis in vitro. Food Chem. Toxicol., 146, 223-230
- Marques-Vidal, P., Ravasco, P. and Camilo, M. (2006) Food stuffs and colorectal cancer risk: a review. Clin. Nutr., 25, 14-36
- Williamson, G. and Manach, C. (2005) Bioavailability and bioefficacy of polyphenols in humans. Am. J. Clin. Nutr., 81, 2438-2558
- Yuk, C.S. (1990) Coloured medicinal plants of Korea, Academy Publishing Co., Ltd. pp. 275
- CODEX (1981) Standard of codex of canned raspberry. p. 60
- Kim, E. and Kim, Y.C. (1987) A triterpene glycoside in berries of *Rubus coreanus*. Kor. J. Pharmacogn., 18, 188-190
- Pang, K.C., Kim, M.S. and Lee, M.W. (1996)

- Hydrolyzable tannins from the fruits of *Rubus coreanus*. Kor. J. Pharmacogn., 27, 366-370
8. Lee, M.W. (1995) Phenolic compounds from the leaves of *Rubus coreanus*. Korean J. Pharmacogn., 39, 200-204
 9. Lee, W.S. (1984) Studies on improvement of storability of onion bulbs. J. Korean Soc. Hort. Sci., 25, 227-232
 10. Kader, A.A. (1986) Biochemical and physiological basis for effects of control and modified atmospheres on fruits and vegetable. Food Technol., 40, 99-102
 11. Kim, D.H. and Lee, Y.C. (2004) Quality changes in minced ginger prepared with frozen ginger during storage. Korean J. Food Sci. Technol., 36, 943-951
 12. Ha, J.Y., Ha, S.D., Kang, Y.S., Hong, K.P. and Bae, D.H. (2007) Microbiological, nutritional, and rheological quality changes in frozen potatoes during storage. Korean J. Food Sci. Technol., 39, 663-668
 13. Hutchings, J.S. (1994) Instrumental specification. In: Food colour and appearance. Blackie Academic & Professional, Bedford, UK. pp. 217-223
 14. Davies, K.J.A. (1994) Oxidative stress the paradox of aerobic life. Biochem. Symp., 61, 1-34
 15. Park, S.J., Lee, J.H., Rhim, J.H., Kwon, K.S., Jang, H.G. and Yu, M.Y. (1994) The change of anthocyanin and spreadmeter value of strawberry jam by heating and preservation. Korean J. Food Sci. Technol., 26, 365-369
 16. SAS Institute, Inc. SAS User's Guide. (2000) Statistical Analysis Systems Institute, Cary, NC, USA
 17. Nam, S.Y., Kang, H.C. and Kim, T.S. (2000) Storage life investigation of diverse grape cultivars. Korean J. Postharvest Sci. Technol., 7, 29-32
 18. Nam, S.Y., Kang, H.C. and Kim, T.S. (1999) Comparison on the storage life of different large seed grapes (tetraploid). Korean J. Postharvest Sci. Technol., 6, 11-15
 19. Seo, K.I., Bae, Y.I., Joo, O.S., Nam, S.H. and Shim, K.H. (2000) Quality characteristics of strawberry cultivated with natural organic manure. Korean J. Postharvest Sci. Technol., 7, 150-154
 20. Kim, J.G., Hong, S.S., Jeonf, S.T., Kim, Y.B. and Jang, H.S. (1998) Quality changes of "Yeobong" strawberry with CA storage conditions. Korean J. Food Sci. Technol., 30, 871-876
 21. Park, I.K., Kim, K.S., Lee, M.S., Kim, M.H. and Kim, S.D. (1994) Changes in quality of strawberry during circulation by the refrigerate case. Korean J. Post-harvest Sci. Technol. Agric. Products, 1, 45-53
 22. Francis, F.J. (1989) Food colorants: anthocyanins. Crit. Rev. Food Sci. Nutr., 28, 273-314
 23. Wang, S.Y. and Jiao, H. (2000) Scavenging capacity of berry crops on superoxide radicals, hydrogen peroxide, hydrogen peroxide, hydroxly radicals, and singlet oxygen. J. Agric. Food Chem., 48, 5677-5684
 24. Jang, D.D., Shin, D.W., Hong, C.M., Cho, J.C. and Han, J.H. (1998) Modifying effects of ellagic acid in food on carcinogenesis. J. Food Hyg. Safety, 13, 29-33
 25. Kwak, H.M., Jeong, H.H., Sohng, B.H., Kim, H.G., Lee, J.M., Hur, J.M. and Song, K.S. (2005) Quantitative analysis of antioxidants in korean pomegranate husk(*Granati pericarpium*) cultivated in different site. J. Korean Soc. Appl. Biol. Chem., 48, 431-434

(접수 2009년 4월 29일, 채택 2009년 9월 4일)