

## 숙성에 따른 토종 복분자 딸기의 특성

김지명 · 신말식\*

전남대학교 식품영양학과, 생활과학연구소

### Characteristics of *Rubus coreanus* Miq. Fruits at Different Ripening Stages

Ji-Myoung Kim and Malshick Shin\*

Department of Food and Nutrition, Human Ecology Research Institute, Chonnam National University

**Abstract** To develop a healthy functional food containing *Rubus coreanus* fruit (RCF) powder with different degrees of ripening, the composition, physicochemical properties, and antioxidant activity of native RCF during ripening were investigated and compared with *Rubus occidentalis* fruit (ROF). Ripened RCF was bright red in color, whereas ripened ROF was dull and dark red in color. The seeds of RCF were softer and smaller than those of ROF. Crude protein, crude lipid, and total sugar content of RCF powder increased with increased ripening time, whereas ash and total dietary fiber contents decreased with increased ripening time. Color differences increased with increased ripening. Eighteen types of amino acids were analyzed from RCF, and glutamic acid had the highest content. RCF powder had the highest level of potassium and calcium and did not contain any hazardous metals. Mineral and organic acid contents decreased according to ripening.

**Keywords:** *Rubus coreanus*, *Rubus occidentalis*, ripening, composition, antioxidant activity

## 서 론

복분자 딸기(*Rubus coreanus* Miq.)는 장미과에 속하는 열매로 국내에는 북미산 black raspberry가 도입되어 재배 생산된 것이 대부분이며 근래에 국내산 야생 산딸기를 수집, 선발하여 시범 재배를 하기 시작한 다음 황성, 곡성, 광양 등 일부지역에서 국내산 토종 복분자 딸기가 재배 육성되고 있다. 세계에는 600여종의 나무딸기가 있는데 국내에 1960년대 말 북미산 품종이 도입되어 전북 고창군을 중심으로 재배되기 시작하였다. 안토시아닌과 페놀화합물의 기능이 알려지면서 생과와 다양한 가공제품들의 판매로 재배가 증가되기 시작하여 전북, 전남뿐 아니라 전국으로 확산 재배되고 있다.

토종 복분자 딸기는 국립산림과학원에서 국내 야생 산딸기 자생지 15개 지역에서 227개체를 선발하여 1998년 클론 보존원을 조성(수원, 경기도)하고 2001년 대립 다수성인 17개체를 선발하여 강원도 횡성군에서 지역 적응성을 검증한 후, 전남에 재배하기 시작하여 2007년부터 토종 복분자 딸기가 생산되고 있다(1). 북미산과 국내산 복분자 딸기의 구분은 꽃, 소엽수, 수확시기로 구분할 수 있는데 북미산(*Rubus occidentalis* L.)은 흰꽃에 3-5장의 소엽을 가지며 6월 중순부터 수확하는데 반해 토종 복분자 딸

기는 분홍색 꽃으로 소엽수가 5-9장이며 7월 중순부터 반구형의 장과를 수확하고 있다(2). 복분자 딸기는 수확시기에 따라 색소 함량은 물론 영양성분이나 기능성성분이 차이를 보이고 후기 중 수확하면 당도가 떨어지는 것으로 알려져 있다.

복분자 딸기의 영양성분으로 철과 칼륨, 인 등의 무기질, ascorbic acid 및 여러 종류의 유기산이 포함되어 있으며 quercetin이나 kamferol과 같은 페놀성 화합물, 가수분해성 탄닌 등이 함유되어 있다(3). 이외에 천연 수용성 안토시아닌 색소가 함유되어 있는데, 이 색소물질도 기능성 물질로 알려져 복분자즙, 복분자주 이외에도 다양한 식품에 첨가하여 건강식품을 개발하는데 관심이 집중되고 있다(4-6). 복분자 딸기 중 미숙과를 말린 것은 한약재로 사용되고 있는데, 그 효능으로는 간 기능 강화, 갈증 해소, 성 기능 상승, 시력과 배뇨 개선 및 기운을 돋우며(7), 항암, 항산화 효과와 당뇨억제효과를 가지는 것으로 알려져 있다(8). Yang 등(9)은 토종 복분자와 외래종 복분자 추출물의 항염증 효과를 비교하여 토종 복분자가 항염증활성을 가짐을 보고하였다.

Ohtani(10)는 복분자 딸기가 숙성에 따라 당, 비타민 C, 휘발성 방향족 화합물이 증가되고 유기산 및 탄닌이 감소한다고 하였고 Cha 등(11)은 단백질, 아미노산, 회분, 식이섬유가 감소한다고 보고하였다. 그러나 최근까지 연구된 결과는 주로 북미산 복분자 딸기에 대한 연구로 토종 복분자 딸기에 대한 연구는 거의 없는 실정이다.

그러므로 국내산 토종 복분자 딸기를 생과나 가공식품에 이용하기 위해서 곡성군에서 친환경 농법으로 재배된 열매를 숙성 정도에 따라 구분하여 수집하고 이를 이용하여 숙성에 따른 영양 성분과 이화학적 특성 변화를 조사하였다. 이와 함께 함평에서 재배된 완숙 미국산 복분자 딸기와 비교 연구하여 기초자료로 사용하고자 하였다.

\*Corresponding author: Malshick Shin, Department of Food and Nutrition, Chonnam National University, Gwangju 500-757, Korea  
Tel: 82-62-530-1336  
Fax: 82-62-530-1339  
E-mail: msshin@chonnam.ac.kr  
Received March 1, 2011; revised March 28, 2011;  
accepted April 8, 2011

## 재료 및 방법

### 재료

토종 복분자 딸기(*Rubus coreanus* Miq.)는 2007년 전남 곡성군 고달면에서 재배한 것으로 숙성기간에 따라 미숙과(열매 색이 녹색), 중숙과(열매 색이 선명한 붉은색), 완숙과(열매색이 검붉은 색으로 수확이 용이)를 7월 초부터 중순까지 직접 나무에서 수확하여 사용하였다. 복미산 복분자 딸기는 전남 함평군에서 재배한 완숙과를 구입하였으며,  $-18^{\circ}\text{C}$  이하의 냉동고에 보관하면서 사용하였다.

### 토종 복분자 딸기 분말의 제조

숙성기간에 따라 수확한 토종 복분자 딸기와 복미산 복분자 딸기 열매를 급속 냉동고에서( $-80^{\circ}\text{C}$ , Deep freezer, JP/CLN-40U Towa Scientific Co., Tokyo, Japan) 동결시킨 다음 동결건조기(Freeze-dryer, Bondiro DC1316 Ilshin Lab Co., Ltd, Seoul, Korea)로 건조하였다. 건조 시료는 손으로 부셔 쉽게 체를 통과시켜 씨를 제거하고 가정용 분쇄기(하나로썩, Daesung Arlon Co., Ltd., Seoul, Korea)를 이용하여 분쇄 후 100 mesh체를 통과시켰다. 씨와 과육분말을 따로 담아 실리카겔을 넣어 데시케이터에서 보관하였다.

### 일반성분 분석

복분자 딸기 분말의 수분함량, 회분, 조단백질, 조지질 함량은 AOAC 방법(12)으로 수분은  $105^{\circ}\text{C}$  오븐을 이용한 상압가열건조법, 회분은  $550^{\circ}\text{C}$  회화로를 이용한 직접회화법, 조단백질은 마이 크로켈달법으로 질소계수는 6.25를 곱하였으며 조지질은 soxhlet 법으로 용매는 diethyl ether를 사용하였으며 실험은 2번 이상 반복하였다.

### 토종 복분자 딸기 형태 관찰 및 색도 측정

숙성시기별 복분자 딸기 열매의 형태 관찰은 디지털카메라(Canon EOS 400D, Tokyo, Japan)로 확인하였다. 토종과 복미산 복분자 딸기의 씨앗을 분리하여 모양을 관찰하고 크기를 측정하였다. 색도는 분말 시료로 색차계(Chroma meter CR-300, Minolta, Tokyo, Japan)를 이용하여 Hunter L(lightness),  $\pm a$ (redness/greenness),  $\pm b$ (yellowness/blueness) 값을 5회 반복 측정하여 평균과 표준편차로 나타내었다. 원통용 용기( $\phi$  2.3×1 cm)에 공기가 포함되지 않도록 단단히 충전한 다음 측정하였으며 기기는 백색판(96.8, 0.3137, 0.3193)으로 보정하여 사용하였다.

### 총 식이섬유 함량 측정

복분자 딸기 열매 분말의 총 식이섬유 함량은 AOAC 방법(12)에 따라 측정하였다. 분말시료 1.0 g(건물 당)에 40 mL의 MES-Tris 완충용액(pH 8.2)을 600 mL 비이커에 넣어 마그네틱바로 잘 분산시켰다. Heat stable  $\alpha$ -amylase(Cat No. A3306, Sigma-Aldrich Chemical Co., St. Louis, MO, USA) 0.1 mL를 넣어 끓는 수조에서 저어주면서 15분간 반응시키고 바로 실온으로 냉각시켰다. 비이커를  $60^{\circ}\text{C}$  항온 진탕기(160 rpm)에 넣은 후 여기에 protease 0.1 mL를 넣고 30분간 반응시켰고, 0.561 N HCl 5 mL을 넣어 pH 4.6으로 조정하고 다음 amyloglucosidase 0.1 mL을 가하여 30분간 반응시켰다. 여기에 95% 에탄올을 최종농도가 80%가 되도록 첨가하고 1시간 이상 방치하였다. Acid washed celite를 약 1 g 깔고 항량으로 조절한 유리도가니(50 mL 3G)로 시료 반응액을 감압흡입 시켰다. 95, 78% 에탄올 및 아세톤으로 순차적으로

씻어 불용성 잔사를 오븐에서 건조시켜 무게를 측정하고 총 식이섬유함량을 계산하였다. 바당시험과 회분, 단백질 함량을 측정 한 다음 뺀 값을 총 식이섬유함량으로 하였다.

### 총 유리당 함량 및 분석

복분자 딸기 분말 1 g을 80% 에탄올에 용해시키고 Toyo No2 여과지로 여과한 다음 활성탄을 첨가하여 가운 하고 탈색한 후 다시 여과하여 메스플라스크에 넣어 정용하였다. 시료 용액 중에 함유된 당의 함량이 0.01-0.10 mg/g 범위에 포함되도록 희석한 다음 phenol-sulfuric acid 방법으로 측정하였다(13). 시료 1 mL에 5% phenol 1 mL과 진한 황산 5 mL을 넣고 vortex mixer로 잘 혼합한 다음 20분 이상 방치한 다음 spectrophotometer(8452A Hewlett-packard, Palo Alto, USA)로 490 nm에서 흡광도를 측정하였다. 표준곡선은 글루코오스를 농도별로 제조하여 위와 같은 phenol-sulfuric acid 방법으로 측정하여 얻은 결과식인  $Y=0.089X+0.045$  ( $Y=490$  nm에서의 흡광도,  $X=$ 총당)에 의해 계산하였다.

유리당 분석은 80% 에탄올에 용해된 시료 용액을  $80^{\circ}\text{C}$ 에서 5 시간 동안 환류냉각 추출 후 감압 농축하여 정용하였다. 추출액을 0.45  $\mu\text{m}$  membrane filter로 여과하여 이온크로마토그래피(DX-600 IC system Dionex Co., Sunnyvale, CA, USA)를 사용하여 분석하였다. Column은 CarboPac<sup>TM</sup>-PA10 Analytical로 18 mM NaOH를 eluent로 1.0 mL/min 속도로 ED50 Intergrated Amperometry Detection를 사용하였다. 표준 당은 Sigma사의 glucose, fructose, rhamnose를 이용해서 분석하였다.

### 아미노산의 분석

시료 0.5 g을 18 mL test tube에 칭량하여 6 N HCl 3 mL을 가하여 감압 밀봉한 후  $120^{\circ}\text{C}$ 의 heating block에서 24시간 이상 가수분해 시켰다. 가수분해가 끝난 시료는  $50^{\circ}\text{C}$ 에서 rotary evaporator로 산을 제거한 후 10 mL(loading buffer)로 정용한 다음, 이중 1 mL를 취하여 membrane filter 0.2  $\mu\text{m}$ 로 여과시켜 아미노산 자동 분석기(S433-H, Sykam GmbH, Eresing, Germany)로 분석하였다. Column은 cation separation column(LCA K06/Na, 4.6×150 mm; Sykam GmbH)로 정량 분석하였다.

### 무기질 분석

토종 복분자 딸기 분말의 무기질 조성과 함량은 ICP-AES(Inductively Coupled Plasma, OPTIMA 4300 DV, Perkin Elmer Co., Wellesley, MA, USA)로 측정하였다. 시료조제는 분말을  $550^{\circ}\text{C}$  회화로서 백색에 가깝도록 회화시킨 다음 회화된 회분을 이온교환수로 적신 후 염산용액 5 mL을 가하여 hot plate에서 증발 건조시켰다. 여기에 다시 5 mL의 염산용액을 가하여 5분간 가열 용해한 후 여과하여 100 mL로 정용하여 정량 분석하였다.

### 유기산 분석

유기산은 분말 시료를 80% 에탄올로 항온수조( $80^{\circ}\text{C}$ )에서 4시간 동안 추출 후 감압농축하여 일정량으로 하였다. 추출액을 0.45  $\mu\text{m}$  membrane filter로 여과하여 이온크로마토그래피(DX-600 IC system Dionex Co.)를 사용하여 분석하였다. Column은 IonPac AS11-HS Analytical, 4-mm를 사용하고 EG50-24 mM KOH를 eluent로 하여 1.0 mL/min 속도로 ED50 Conductivity Detector를 사용하였다. 표준 유기산으로는 citric acid, malic acid, succinic acid, tartaric acid, oxalic acid, pyruvic acid를 사용하였고 각각의 retention time, 표준 유기산의 위치와 면적으로부터 함량을 계산하였다.

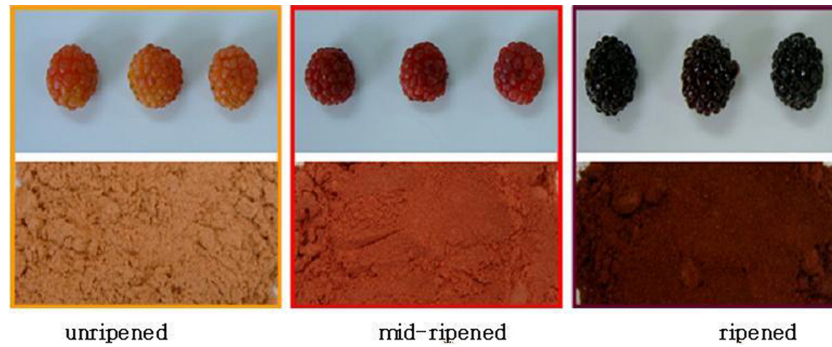


Fig. 1. The shape and color of fresh fruits and freeze-dried powders of native *Rubus coreanus* with different ripening degree.

DPPH 자유라디칼 소거능에 의한 항산화활성 측정

복분자 딸기 분말의 항산화활성은 Yoon 등(14)의 방법을 수정하여 실시하였다. Hydrazyli의 불안정한 질소원자가 수소원자를 받아들이는 성질을 이용하여 항산화물질과 반응하여 자체의 정색성을 소실하는 DPPH(1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl)의 환원력을 이용하는 방법으로 측정하였다(15). 분말 시료 1 g을 300 mL의 80% 메탄올에 현탁시킨 후 80°C에서 1시간 환류 추출하고 여과하였다. 여과액은 메탄올이 완전히 휘발될 때까지 감압 농축시켰고 증류수로 용해시킨 후 100 mL로 정용하고 1 mL microtube로 분획한 다음 실험 전까지 냉동보관하면서 실험하였다. 메탄올로 추출한 시료 0.2 mL을 취하여 여기에 0.4 mM DPPH 0.8 mL을 넣어 30초간 진탕한 후 암소에서 30분간 반응시켜 spectrophotometer(U-2800A, Hitachi, Tokyo, Japan)을 이용하여 525 nm에서 흡광도를 측정하였다. 대조군은 시료대신 동량의 메탄올로 측정하였으며 DPPH 전자공여능(electron donating ability, EDA)는 다음과 같은 식으로 계산하였다.

EDA(%)=(1-A/B)×100, A와 B는 525 nm에서 각각 시료와 대조군의 흡광도이었다.

총 페놀 함량의 측정

복분자 딸기의 총 페놀함량은 Folin-Ciocalteu 방법에 의해 비색 정량하였다(16). 일정농도로 희석한 복분자 추출물 100 µL에 Folin-Ciocalteu 시약 500 µL와 20% sodium carbonate 1.5 mL, 증류수 7.9 mL을 첨가한 후 실온에서 2시간 반응시켰다. 반응물은 spectrophotometer를 이용하여 765 nm에서 흡광도를 측정하였으며 표준곡선은 gallic acid를 표준물질로 사용하여 구하였으며 표준곡선식은 Y=1.313X+0.0021(R<sup>2</sup>=0.999)로 Y는 525 nm에서의 흡광도이며 이 때 X는 총 페놀 함량이다.

통계처리

모든 실험은 2번 이상 반복하였으며 실험결과는 SPSS 12.0K (SPSS Inc., Chicago, IL, USA)를 이용하여 p<0.05 수준에서 통계처리 하였고 ANOVA와 Duncan's multiple range test로 검증하였다.

결과 및 고찰

복분자 딸기의 성상 및 일반성분

복분자 딸기 열매는 다수의 씨앗을 함유하고 있어 생과를 섭취하거나 이용할 때 씨앗의 크기와 경도가 품질에 영향을 준다. 특히 분말을 제조할 때 과육과 씨앗을 함께 분쇄하면 입안이 꺼끌꺼끌하고, 액상에서는 침전 분리되어 깨끗하지 못하며 텍스처가 좋지 않아 품질을 저하시킨다. 북미산과 토종 복분자 딸기의

Table 1. General composition of *Rubus coreanus* freeze dried powder with different degree of ripening

Content (%)	Degree of ripening		
	Unripened	Mid-ripened	Ripened
Moisture	8.78±0.73 <sup>b1)</sup>	7.85±0.52 <sup>b</sup>	10.94±0.88 <sup>a</sup>
Crude protein	4.85±0.20 <sup>b</sup>	4.91±0.30 <sup>b</sup>	5.34±0.20 <sup>a</sup>
Crude lipid	3.53±0.21 <sup>b</sup>	3.50±0.22 <sup>b</sup>	5.36±0.09 <sup>a</sup>
Ash	7.70±0.87 <sup>a</sup>	5.20±0.03 <sup>b</sup>	4.62±0.02 <sup>b</sup>
Free sugar	12.47±1.43 <sup>c</sup>	36.24±1.99 <sup>b</sup>	56.80±2.62 <sup>a</sup>
Total dietary fiber	37.61±1.74 <sup>a</sup>	17.7±1.52 <sup>b</sup>	11.48±0.43 <sup>c</sup>

<sup>1)</sup>Values are mean±SD

<sup>a-c</sup>Means with different superscripts within the same row are significantly different by Duncan's multiple range test at p<0.05.

열매를 동결 건조시키고 분쇄과정에서 체로 씨앗을 분리하여 비교한 결과 토종 복분자 딸기는 씨앗의 크기가 1.30×2.00 mm로 작고 단단하지 않아 씨앗을 통째로 함께 섞어 먹었을 때도 부담이 적었고 씨앗을 조금 첨가했을 때 맛을 좋게 하는 효과가 있었다. 이에 반해 북미산은 씨앗이 1.42×2.42 mm로 크고 단단하므로 제거하는 것이 바람직하였다. 또한 분말로 사용할 때는 열매씨앗을 제거한 분말이 전체적으로 바람직하여 시료는 건조된 열매에서 체로 씨앗을 분리한 분말을 사용하였다. 복분자 딸기 열매의 모양과 색 및 분말의 색은 Fig. 1에 나타내었다. 완숙과는 진한 검붉은 색이고 중숙과는 선명한 붉은 색을 보였으나 미숙과는 칙칙한 누런색을 나타냈다.

복분자 딸기를 숙성기간에 따라 미숙과, 중숙과, 완숙과로 구분하여 시료 분말을 만들었을 때 복분자 딸기 분말의 일반성분은 Table 1과 같았다. 건조 분말의 수분함량은 7.85-10.94%로 완숙과 분말의 수분함량이 높았는데 이는 당 함량이 높아 동결 건조 후 쉽게 수분을 흡수하기 때문이라고 생각되었다. 복분자 딸기의 조단백질 함량은 4.85-5.34%이며 조지방 함량 3.53-5.36%로 완숙과의 경우 조단백질과 조지방 함량이 모두 높은 값을 보였다. 이에 반해 회분함량은 7.70%에서 4.62%로 숙성기간이 길어질수록 감소하는 경향을 보였다. 북미산 복분자 딸기 열매의 성숙단계별 일반성분을 생과 기준으로 측정하였을 때 단백질과 회분 모두 성숙함에 따라 감소하는 경향을 보여 회분은 같은 경향을 보였으나 단백질 함량은 반대 경향을 보였다. 단백질은 성숙에 따른 경향뿐만 아니라 함량도 북미산 복분자 딸기가 더 많이 함유되어 있었다(11). 본 연구는 품종이 다를 뿐만 아니라 씨앗을 제거한 과육의 분말만을 시료로 사용하였기 때문에 나타난 것으로 생각되었다.

**Table 2. Color values of *Rubus coreanus* powder with different degree of ripening**

Degree of ripening	Hunter Lab values <sup>2)</sup>		
	L	a	b
Unripened	97.15±0.04 <sup>a1)</sup>	0.23±0.04 <sup>c</sup>	1.85±0.04 <sup>a</sup>
Mid-ripened	72.09±0.04 <sup>b</sup>	25.26±0.04 <sup>a</sup>	-5.35±0.04 <sup>b</sup>
Ripened	48.17±0.04 <sup>c</sup>	18.95±0.03 <sup>b</sup>	-11.41±0.05 <sup>c</sup>

<sup>1)</sup>Values are mean±SD

<sup>a-c</sup>Means with different superscripts within the same column are significantly different by Duncan's multiple range test at  $p < 0.05$ .

<sup>2)</sup>L: lightness, ±a: redness/greenness, ±b: yellowness/blueness.

### 분말의 색도

숙성기간에 따른 열매의 색도는 분말을 측정하여 비교하였는데 그 결과 Table 2와 같이 모든 값이 유의차를 보였다( $p < 0.05$ ). L값은 미숙과가 가장 높아 97.15를 나타냈으며 중숙과가 72.09, 완숙과가 48.17을 보여 유의차를 보였다( $p < 0.05$ ). 적색도(+a)는 중숙과가 가장 높아 +25.26을 나타내었으며 검붉은 색을 보인 완숙과는 적색도는 +18.95이었고 황색도는 -11.41로 중숙과의 -5.35보다 훨씬 파란색이 더 진하게 혼합된 색인 진한 자주색을 보일 수 있었다. 미숙과의 적색도는 +0.23이며 황색도는 +1.85로 약한 황색을 띠었으며 Fig. 1에서 보는 바와 같이 성숙에 따라 뚜렷한 차이를 보였다. 생과로 색도를 측정한 북미산 복분자 딸기의 경우 명도는 중간숙과가 가장 높았으며, a값은 중간숙과 > 완숙과 > 미숙과 순이었고 b값은 미숙과 > 중간숙과 > 완숙과 순으로 (11) 본 연구와 유사한 경향을 보였다. Kwon 등(17)의 연구에서 외래종 복분자즙을 0, 5, 10, 15, 20% 첨가하여 식빵을 제조하였을 시에는 20% 첨가한 경우 가장 높은 선평도를 보여 안토시아닌 색이 강하면 선평도가 증가함을 확인하였다. 복분자 딸기는 즙을 사용할 수 있으나 즙의 색소 농도를 알기 어려워 배합비를 표준화하는데 바람직하지 않으므로 분말로 사용하는 것이 좋고 할 수 있다. 분말은 생과를 동결 건조시키기 때문에 산화와 수분에 약하지만 포장재와 방법으로 조절이 가능할 수 있다. 진한 색을 원하거나 산성 조건의 식품에는 완숙과 분말을 사용하는 것이 더 경제적이지만, 중숙과 분말을 사용하면 명도가 높고 선명한 밝은 색을 나타내므로 제품에 따라 선택할 수 있을 것으로 사료된다.

### 총 식이섬유함량

복분자 딸기를 분말소재로 사용할 때 첨가량에 대해 얻을 수 있는 총 식이섬유 함량은 Table 1과 같이 건물기준으로 11.48-37.61%로 높은 값을 나타냈다. 그러나 성숙도와 첨가량에 따라 실제 첨가되는 식이섬유함량을 조절할 수 있으며 색소로 사용하였을 때 식이섬유가 더 첨가되는 좋은 점이 있다. Cha 등(11)의 결과에서도 미숙과의 식이섬유 함량이 가장 높았으며 점차 감

소하여 숙성기간에 따라 유의적인 차이를 보여 본 연구결과와 유사하였다. 복분자분말은 숙성에 따라 다르나 중숙과와 완숙과를 혼합한 분말의 경우 11.5-17.7%의 식이섬유를 첨가하는 효과가 있어 안토시아닌과 식이섬유에 의한 기능성 효과를 함께 갖는 첨가물로 활용할 수 있다.

### 총 당과 유리당 함량

총 당 함량은 Table 3과 같이 건물당 12.47-56.08%로 숙성에 따라 점차 증가하여 중숙과와 완숙과는 미숙과의 3, 5배 정도의 당을 함유하였다. 당 함량은 건조방법에 따라서도 달라져 Chung 등(18)은 복분자 딸기를 증자하여 자연양건, 적외선건조 및 동결건조를 하였을 때 가장 높은 총 당 함량은 동결건조분말에서 나타남을 확인하였다. 건조방법에 따른 성분변화는 동결 건조방법이 변화를 적게 하여 가장 좋은 방법으로 조사되었다. 특히 당을 함유한 과육을 동결 건조하였을 때 흡습성이 커서 습도에 따라 주위의 습기를 빨아들여 끈끈한 상태로 되고 caking 현상이 커서 분말상태를 유지하는데 어려움이 있다. 복분자 딸기도 완숙과를 사용하였을 때 당 함량이 높아 동결건조 분말이 공기 중에 노출되었을 때 쉽게 습기를 흡수하여 끈끈한 액상으로 변하거나 덩어리는 지게 되어 상품성이 떨어진다. 북미산 복분자 딸기는 토종 복분자 딸기보다 낮은 명도의 진한 검붉은 색깔로 분말의 흡습력은 훨씬 커서 상대적으로 토종 복분자 딸기의 분말이 더 우수하였다. 유리당의 조성은 Table 3과 같이 glucose, fructose, rhamnose를 함유하고 있으며 숙성되면서 당의 함량이 미숙과에 비해 3, 4배 정도 유의적으로 증가하는 것을 볼 수 있다. Lee와 Do(19)는 복분자 열매에서 fructose, sucrose, glucose가 조사되었으며, Kwon 등(8)도 fructose, glucose, sucrose 순으로 분석되었고 Cha 등(20)의 결과 미숙과에는 fructose와 glucose, 완숙과에는 fructose, glucose 및 미량의 sucrose를 확인하였다. 본 연구 결과에서는 fructose, glucose, rhamnose가 분석되어 기존의 연구와 차이를 보였다. 복분자 열매의 당은 유리당 또는 안토시아닌에 결합된 당으로 존재하는데 rhamnose는 안토시아닌에 결합된 당으로 추정할 수 있다. sucrose는 북미산 복분자 딸기 열매가 성숙되면서 생성되었지만 매우 적은 양으로 확인되었다(20). 총 유리당 함량은 숙성에 의해 증가하는 경향을 보여 본 연구 결과와 유사한 경향을 보였다. 복분자 딸기의 당 함량은 맛에 영향을 줄뿐만 아니라 새로운 제품을 개발하였을 때 품질에 영향을 주게 되므로 사용하려는 소재에 대한 자료가 정확하게 제시되어야 한다.

### 아미노산 조성 및 함량

토종 복분자 딸기의 숙성기간에 따른 아미노산 조성 및 함량을 측정된 결과는 Table 4와 같았다. 토종 복분자 딸기에는 표준물질 기준 18종의 아미노산이 분리되었으며 숙성에 따라서는 미숙과에 전체 아미노산 함량과 필수아미노산이 모두 높은 함량을 보였다. 아미노산 중에는 산성아미노산이 가장 많이 함유되

**Table 3. Free sugar contents of native *Rubus coreanus* powder with different ripening degree**

Degree of ripening	Total sugars (%)	Free sugar (mg/mL)		
		Glucose	Fructose	Rhamnose
Unripened	12.47±1.43 <sup>c1)</sup> (10.47) <sup>2)</sup>	45.03±0.31 <sup>c</sup>	39.20±0.53 <sup>c</sup>	20.44±1.74 <sup>c</sup>
Mid-ripened	36.24±1.99 <sup>b</sup> (27.35)	105.17±3.20 <sup>b</sup>	98.89±0.64 <sup>b</sup>	69.48±3.59 <sup>b</sup>
Ripened	56.80±2.62 <sup>a</sup> (39.71)	147.87±0.41 <sup>a</sup>	144.59±2.38 <sup>a</sup>	104.59±3.17 <sup>a</sup>

<sup>1)</sup>Values are mean±SD

<sup>2)</sup>Total sugar (%)

<sup>a-c</sup>Means with different superscripts within the same column are significantly different by Duncan's multiple range test at  $p < 0.05$ .

**Table 4. Amino acid contents of native *Rubus coreanus* powder with different ripening degree**

Amino acid (mg/g)	Unripened	Mid-ripened	Ripened
Alanine	3.49±0.01 <sup>a1)</sup>	2.85±0.01 <sup>c</sup>	3.04±0.01 <sup>b</sup>
Arginine	3.54±0.02 <sup>b</sup>	2.99±0.04 <sup>c</sup>	3.79±0.05 <sup>a</sup>
Aspartic acid	6.61±0.02 <sup>a</sup>	5.76±0.02 <sup>c</sup>	5.99±0.03 <sup>b</sup>
Cystine	0.24±0.02	0.18±0.01	0.25±0.03
Glutamic acid	7.67±0.01 <sup>b</sup>	6.61±0.01 <sup>c</sup>	9.17±0.02 <sup>a</sup>
Glycine	3.69±0.02 <sup>a</sup>	2.99±0.01 <sup>c</sup>	3.46±0.00 <sup>b</sup>
Histidine	2.74±0.02 <sup>a</sup>	2.46±0.00 <sup>c</sup>	2.60±0.00 <sup>b</sup>
Isoleucine* <sup>2)</sup>	2.75±0.01 <sup>a</sup>	2.10±0.01 <sup>c</sup>	2.53±0.00 <sup>b</sup>
Leucine*	4.89±0.00 <sup>a</sup>	3.88±0.03 <sup>c</sup>	4.28±0.02 <sup>b</sup>
Lysine*	4.45±0.00 <sup>a</sup>	3.50±0.02 <sup>b</sup>	3.36±0.00 <sup>c</sup>
Methionine*	0.39±0.01 <sup>c</sup>	0.42±0.00 <sup>b</sup>	0.49±0.00 <sup>a</sup>
Phenylalanine*	2.85±0.00 <sup>a</sup>	2.25±0.01 <sup>c</sup>	2.51±0.00 <sup>b</sup>
Proline	2.78±0.09 <sup>a</sup>	2.18±0.04 <sup>c</sup>	2.46±0.07 <sup>b</sup>
Serine	3.61±0.02 <sup>a</sup>	2.92±0.02 <sup>c</sup>	3.06±0.01 <sup>b</sup>
Threonine*	2.95±0.01 <sup>a</sup>	2.35±0.01 <sup>c</sup>	2.48±0.00 <sup>b</sup>
Tryptophan*	2.73±0.01 <sup>b</sup>	2.35±0.00 <sup>c</sup>	2.87±0.05 <sup>a</sup>
Tyrosine	1.45±0.02 <sup>a</sup>	0.97±0.01 <sup>b</sup>	0.95±0.02 <sup>b</sup>
Valine*	3.47±0.03 <sup>a</sup>	2.69±0.01 <sup>c</sup>	2.97±0.03 <sup>b</sup>
Total	60.31±0.22 <sup>a</sup>	49.44±0.02 <sup>c</sup>	56.25±0.08 <sup>b</sup>

<sup>1)</sup>Values are mean±SD<sup>a-c</sup>Means with different superscripts within the same row are significantly different by Duncan's multiple range test at  $p<0.05$ .<sup>2)</sup>\*Essential amino acids**Table 5. Mineral contents of native *Rubus coreanus* powder with different ripening degree**

Mineral	Unripened (ppm)	Mid-ripened (ppm)	Ripened (ppm)
K	21026.2±52.47 <sup>a1)</sup>	15910.15±60.60 <sup>b</sup>	10381.40±84.85 <sup>c</sup>
Ca	11489.2±130.96 <sup>a</sup>	6587.65±106.56 <sup>b</sup>	4976.55±58.76 <sup>c</sup>
Mg	4446.55±6.29 <sup>a</sup>	3479.35±40.52 <sup>b</sup>	2189.60±14.71 <sup>c</sup>
P	3425.3±20.79 <sup>a</sup>	2659.85±35.14 <sup>b</sup>	2364.60±51.76 <sup>c</sup>
Mn	151.10±3.39 <sup>b</sup>	200.20±12.02 <sup>a</sup>	155.25±2.47 <sup>b</sup>
Fe	37.55±2.34	35.47±1.74	32.06±1.78
Zn	15.50±0.43	15.72±0.26	15.36±0.20
Na	18.82±0.31 <sup>a</sup>	12.11±0.46 <sup>b</sup>	9.42±0.47 <sup>c</sup>
Cu	8.38±0.23 <sup>a</sup>	7.89±0.11 <sup>a</sup>	7.24±0.21 <sup>b</sup>
Cr	ND <sup>2)</sup>	ND	ND
Co	ND	ND	ND
Cd	ND	ND	ND
Pb	ND	ND	ND
Mo	ND	ND	ND
As	ND	ND	ND
Se	ND	ND	ND
Hg	ND	ND	ND
Total	40618.59±211.67 <sup>a</sup>	28908.38±182.20 <sup>b</sup>	20131.48±181.82 <sup>c</sup>

<sup>1)</sup>Values are mean±SD<sup>a-c</sup>Means with different superscripts within the same row are significantly different by Duncan's multiple range test at  $p<0.05$ .<sup>2)</sup>Not detected.

어 있는데 glutamic acid는 완숙과가 9.17 mg/g(db)으로 높은 함량을 가지고 있으며, 필수아미노산 중에서는 leucine이 숙성 시기별로 3.88-4.89 mg/g(db)로 가장 많이 함유되어 있었다. 북미산 북분

**Table 6. Organic acid contents of native *Rubus coreanus* powder with different ripening degree**

Organic acid	Unripened (mg/mL)	Mid-ripened (mg/mL)	Ripened (mg/mL)
Citric acid	90.80±0.80 <sup>a1)</sup>	71.23±0.32 <sup>b</sup>	30.36±0.30 <sup>c</sup>
Malic acid	17.22±0.84 <sup>b</sup>	23.45±0.01 <sup>a</sup>	7.69±0.40 <sup>c</sup>
Succinic acid	9.37±0.09 <sup>a</sup>	6.04±0.14 <sup>b</sup>	5.99±0.23 <sup>b</sup>
Tartaric acid	ND <sup>2)</sup>	ND	ND
Oxalic acid	1.32±0.06 <sup>c</sup>	2.47±0.10 <sup>a</sup>	1.92±0.00 <sup>b</sup>
Pyruvic acid	ND	ND	ND
Total content	118.71±0.20 <sup>a</sup>	106.19±0.56 <sup>b</sup>	45.95±0.93 <sup>c</sup>

<sup>1)</sup>Values are mean±SD<sup>a-c</sup>Means with different superscripts within the same row are significantly different by Duncan's multiple range test at  $p<0.05$ .<sup>2)</sup>Not detected.

자 딸기의 아미노산 중에는 aspartic acid가 가장 많고 숙성단계 별로 비교하면 미숙과>중간숙과>완숙과순이었으며 총 아미노산 함량도 미숙과>중간숙과>완숙과 순으로 숙성에 따라 감소한다고 보고하였다(11). 토종 복분자 딸기 분말로부터 분석한 아미노산 함량은 미숙과>완숙과>중숙과 순으로 미숙과가 단백질과 아미노산 모두 가장 풍부함을 알 수 있었다.

### 무기질

숙성이 다른 토종 복분자 딸기 분말로부터 측정된 17종의 무기질을 분석한 결과 Table 5와같이 미숙과의 총 무기질 함량은 40.618 mg/g(db)로 숙성에 따라 감소하여 완숙과의 경우 20.131 mg/g(db)이었다. 숙성에 관계없이 K 함량이 가장 높았으며 그 외는 Ca>Mg>P>Mn>Fe>Na>Cu순이었으며 위해 금속인 Cr, Co, Cd, Pb, Mo, As, Se, Hg는 검출되지 않았다. Zn과 Mn을 제외하고는 숙성에 따라 무기질함량이 감소되어 Cha 등(11)의 결과와 같은 경향을 나타냈다. 칼슘 함량은 토종 복분자 딸기 분말 미숙과의 경우 11.49 mg/g(db)로 북미산 복분자 딸기 생과(수분함량 74.2%)의 228.3 mg/100 g보다 높았으며 Ravai(21)의 black raspberry (*Rubus occidentalis*) 냉동생과의 Ca 함량인 32 mg/100 g보다 훨씬 높았다.

### 유기산

토종 복분자 딸기의 고유한 산미는 유기산에 의하며 Table 6과 같이 citric acid, malic acid, succinic acid, oxalic acid를 함유하고 있다. 총 유기산 함량은 숙성에 따라 감소하여 미숙과의 118.71 mg/mL에서 중숙과는 106.19 mg/mL이었으나 완숙과는 미숙과의 50%로 급격한 감소를 보였다. tartaric acid, pyruvic acid는 검출되지 않았으며 가장 많이 함유한 유기산은 citric acid이었다. 전체 유기산 중에 citric acid가 숙성시기에 관계없이 가장 많은 함량을 차지하고 있었으며 특히 미숙과에는 90.80 mg/mL로 가장 높은 함량을 보여 유의차를 보였다. Durst 등(22)은 red raspberry juice 성분 중 citric acid가 전체 유기산의 96.6%를 차지하였다고 보고하여 토종 복분자 딸기뿐만 아니라 black raspberry(20,21), red raspberry(22)의 주요 유기산은 citric acid임을 확인하였다. citric acid는 신맛을 줄뿐만 아니라 기능성을 주는 유기산으로 감귤류에 많이 함유되어 있음이 알려져 있지만 복분자 딸기류에도 주요 유기산임을 알 수 있었다. 숙성에 따라 신맛이 감소하고 단맛이 증가하는 것은 유리당과 유기산 함량의 변화로 설명이 될 수 있을 것으로 생각되었다.

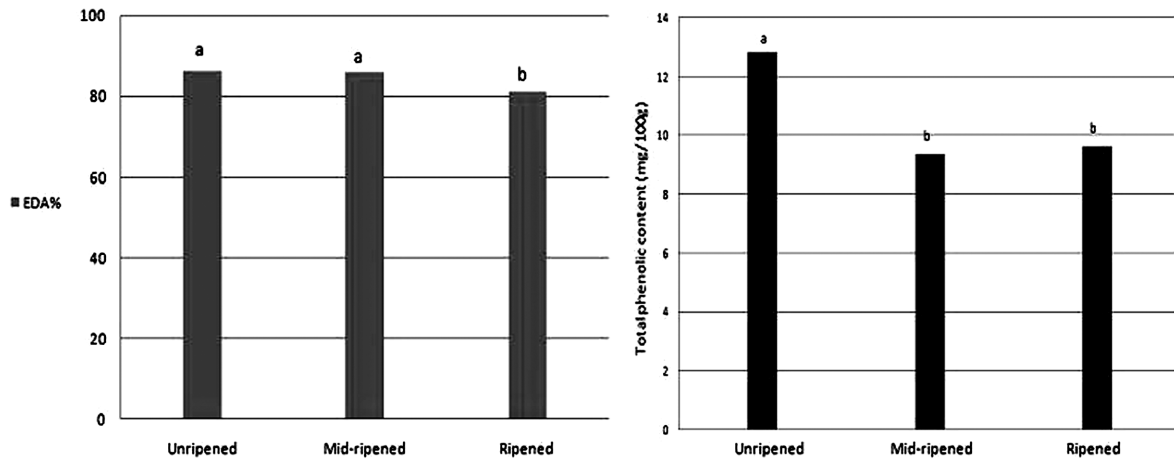


Fig. 2. Electron donating ability (EDA) and total phenolic content of native *Rubus coreanus* powders with different ripening degree. <sup>a,b</sup>Means significantly different by Duncan's multiple range test at  $p < 0.05$ .

### 총 페놀 함량과 항산화활성

토종 복분자 딸기의 숙성단계별 분말의 총 페놀 함량과 항산화활성은 Fig. 2와 같았다. 미숙과의 총 페놀함량이 12.84 mg/g(db)으로 가장 높았으며 중숙과와 완숙과는 9.38-9.66 mg/g(db)로 거의 비슷하게 유지하여 미숙과에 비해 27% 감소하였다. Park 등(23)은 토종 복분자 딸기 열매 3개 클론으로 숙성시기별 항산화활성을 총 페놀화합물과 자유라디칼 소거능으로 분석하였는데 총 페놀함량은 235.51-260.50  $\mu\text{g/g}$ 이었으며 숙성에 따라 감소한다고 보고하였다. Lee와 Do(24)는 복분자 딸기 열매의 페놀성분의 추출율을 비교한 결과, 물에 비해 60% 에탄올의 추출율이 높았으며 입자가 작을수록 추출율이 증가함을 보고하였다. Cha 등(25)에 의하면 페놀화합물의 추출은 용매에 따라 다르지만 75% 아세톤(5.87 g/100 g, db)이 가장 높은 추출율을 보였으며 미숙과와 완숙과의 경향은 용매에 따라 차이를 보였는데 물 추출물은 감소하고 80% 메탄올과 75% 아세톤 추출물은 증가하는 경향을 보였다. 또한 Yoon 등(26)은 복분자 딸기 열매에 항산화활성 물질을 확인한 결과 quercetin으로 0.25 $\pm$ 0.02 mg/100 g 열매로 확인하였다.

토종 복분자 딸기의 항산화활성을 DPPH 자유라디칼 소거능으로 측정하였을 때 미숙과는 86.21%로 가장 높은 항산화활성을 나타냈고 숙성기간이 길어지면서 항산화활성은 감소하였다(Fig. 2). Park 등(27)은 토종 복분자 딸기인 정금 5품종과 미국산 black raspberry의 항산화활성을 측정하여 토종 복분자 딸기의 항산화활성이 black raspberry보다 우수하다고 보고하였다. 성숙단계별 전자공여능은 미숙과가 가장 높은 값을 보였다고 하였다. 우리나라에서 미숙과를 건조하여 한약재로 사용하고 있으며, 5분 전 후 동결이나 적외선 건조한 복분자 딸기가 자연양건보다 더 높은 전자공여능을 보였다고 하여(18), 건조방법도 항산화활성이나 효능에 영향을 줄 것으로 사료되었다. 일반적으로 총 페놀함량이 증가하면 항산화활성이 증가하는 것으로 알려져 있는데, 복분자 딸기에는 다양한 페놀성 화합물을 함유하고 있어 색소와 식이섬유를 함유하면서 기능성 효과를 나타낼 수 있는 다기능 색소 소재임을 알 수 있었다.

그러나 미숙과는 안토시아닌 색소가 없으며 떫은맛과 신맛이 강하여 식품소재로 사용하기 어려울 뿐만 아니라 열매와 꽃받침이 분리되지 않아 수확하기가 어렵기 때문에 상품성이 낮을 것으로 생각되었다. 토종 복분자 딸기는 북미산 복분자 딸기와 달리 색깔도 선명하며 분말로 제조하였을 때 씨를 분리하여 식품

가공에 이용할 수 있으며 저장 중의 흡수율도 낮아 끈적 거림이 적어 복분자 딸기 분말소재로 색과 맛을 향상시키는데 아주 우수하다고 생각되었다. 특히 북미산 복분자 딸기에 함유된 기능성 물질을 함유하고 있어 기능성을 증가하여 부가가치를 높이려는 가공목적과 분말소재를 사용해야하는 경우 기존제품과 차별화한 제품을 개발할 수 있을 것으로 보인다.

### 요 약

토종 복분자 딸기 열매를 이용하여 건강식품을 개발하기 위하여 성숙시기에 따라 토종 복분자 딸기 열매의 구성성분, 이화학적 특성과 항산화활성을 조사하였다. 숙성시기에 따라 미숙과, 중숙과 및 완숙과를 전남 곡성군에서 수확하여 동결건조하여 분말을 제조하고 분쇄과정에서 씨를 분리하여 비교하였다. 완숙된 토종복분자 딸기의 열매분말은 밝은 적색을 띠었으나 북미산 복분자 딸기 열매 분말은 칙칙한 검붉은색이었으며 토종 복분자 열매 씨는 북미산에 비해 더 부드럽고 작았다. 숙성시기에 따라 조단백질, 조지방과 총 당 함량은 증가하였고 회분과 총 식이섬유 함량은 감소하였다.

우리당은 fructose, glucose와 rhamnose가 분석되었는데 fructose가 가장 많았다. 아미노산은 aspartic acid와 glutamic acid를 많이 함유하고 있으며 필수아미노산 중에는 leucine함량이 높았다. 무기질 중 위해금속은 검출되지 않았고 성숙에 따라 감소경향을 보이며 K와 Ca함량이 높았다. 유기산도 성숙에 따라 감소하였으며 citric acid가 가장 많은 비율을 차지하였다. 총 페놀함량은 미숙과(12.84 mg/100 g)가 가장 높았고 중숙과와 완숙과(9.38, 9.66 mg/100 g)는 유사하였다. DPPH 자유라디칼 소거능으로 분석한 항산화활성은 86.21-81.22%로 미숙과가 높았고 성숙에 따라 감소하였다.

### 감사의 글

본 논문은 2008년 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구의 일부로 이에 감사드립니다(KRF-2008-322-B00033).

### 문 헌

- Kim MJ, Kim SH, Lee U. Selection of Korean black raspberry (*Rubus coreanus* Miq.) for larger fruit and high productivity. J. Korean For. Soc. 91: 96-101 (2002)

2. Kim MJ, Lee U, Kim SH, Chung HG. Variation of leaf, fruiting and fruit characteristics in *Rubus coreanus* Miq. Korean J. Breed. 34: 50-56 (2002)
3. Lee MW. Phenolic compounds from the leaves of *Rubus coreanum*. Korean J. Pharmacogn. 39: 200-204 (1995)
4. Pantelidis GE, Vasilakakis M, Manganaris GA, Diamantidis G. Antioxidant capacity, phenol, anthocyanin, and ascorbic acid contents in raspberries, blackberries, red currants, gooseberries, and Cornelian cherries. Food Chem. 102: 777-783 (2007)
5. Tian Q, Giusti MM, Stoner GD, Schwartz SJ. Characterization of a new anthocyanin in black raspberries (*Rubus occidentalis*) by liquid chromatography electrospray ionization tandem mass spectrometry. Food Chem. 94: 465-468 (2006)
6. Park JM, Joo KJ. Stability of anthocyanin pigment from juice of raspberries. Korean J. Nutr. Food 11: 67-74 (1982)
7. Ahn DK. Illustrated Book of Korea Medicinal Herbs. Kyohak Publishing Co., Ltd., Seoul, Korea. pp. 946-947 (1998)
8. Kwon KH, Cha WS, Kim DC, Shin HJ. A research and application of active ingredients in *bokbunja* (*Rubus coreanus* Miquel). Korean J. Biotechnol. Bioeng. 21: 405-409 (2006)
9. Yang HM, Lim SS, Lee YS, Shin HK, Oh YS, Kim JK. Comparison of the anti-inflammatory effects of the extracts from *Rubus coreanus* and *Rubus occidentalis*. Korean J. Food Sci. Technol. 39: 342-347 (2007)
10. Ohtami K. A dimeric triterpene-glycoside from *Rubus coreanum*. Chem. Pharm. Bull. 29: 327-580 (1990)
11. Cha HS, Youn AR, Park PJ, Choi HR, Kim BS. Physiological characteristics of *Rubus coreanus* Miquel during maturation. Korean J. Food Sci. Technol. 39: 476-479 (2007)
12. AOAC. Official Methods of Analysis. 17<sup>th</sup> ed. Method 991.43. Association of Official Analytical Chemists. Washington, DC, USA (2000)
13. Dubois M, Gilles KA, Hamilton JK, Rebers PA, Smith J. Colorimetric method for determination of sugar and related substance. Anal. Chem. 28: 350-352 (1956)
14. Yoon I, Cho JY, Kuk JH, Wee JH, Jang MY, Ahn TH, Park KH. Identification and activity of antioxidative compounds from *Rubus coreanum* fruit. Korean J. Food Sci. Technol. 34: 898-904 (2002)
15. Blois MS. Antioxidant determination by the use of a stable free radical. Nature 181: 1199-1200 (1958)
16. Hodzic Z, Pasalic H, Memisevic A, Srabovic M, Saletovic M, Poljakovic M. The influence of total phenol contents on antioxidant capacity in the whole grain extracts. Eur. J. Sci. Res. 28: 471-477 (2009)
17. Kwon KS, Kim YS, Song GS, Hong SP. Quality characteristics of bread with *Rubi fructus* (*Rubus coreanus* Miquel) juice. Korean J. Food Nutr. 17: 272-277 (2004)
18. Chung HS, Hwang SH, Youn KS. Extraction characteristics of *Rubi fructus* in relation to drying methods and extraction solutions. Korean J. Food Preserv. 12: 436-441 (2005)
19. Lee JW, Do JH. Chemical compounds and volatile flavor *Rubus coreanum*. Korean J. Food Nutr. 13: 453-459 (2000)
20. Cha HS, Lee MK, Hwang JB, Park MS, Park KM. Physicochemical characteristics of *Rubus coreanus* Miquel. Korean J. Food Sci. Nutr. 30: 1021-1025 (2001)
21. Ravai M. Quality characteristics of raspberries and blackberries. Cereal Foods World 41: 772-775 (1996)
22. Durst RW, Wrolstad RE, Kruger DA. Sugar, non-volatile acid and mineral analysis for determination of the authenticity and quality of red raspberry juice composition. J. AOAC Int. 78: 1195-1204 (1995)
23. Park Y, Kim SH, Choi SH, Han J, Chung HG. Changes of antioxidant capacity, total phenolics, and vitamin C content during *Rubus coreanus* fruit ripening. Food Sci. Biotechnol. 17: 251-256 (2008)
24. Lee JW, Do JH. Determination of total phenolic compounds from the fruit of *Rubus coreanum* and antioxidative activity. J. Korean Soc. Food Sci. Nutr. 29: 943-947 (2000)
25. Cha HS, Park MS, Park KM. Physiological activities of *Rubus coreanus* Miquel. Korean J. Food Sci. Technol. 33: 409-415 (2001)
26. Yoon I, Wee JH, Moon JH, Ahn TH, Park KH. Isolation and identification of quercetin with antioxidative activity from the fruits of *Rubus coreanum* Miquel. Korean J. Food Sci. Technol. 35: 499-502 (2003)
27. Park Y, Choi SH, Kim SH, Jang YS, Han J, Chung HG. Functional composition and antioxidant activity from the fruit of *Rubus coreanus* according to cultivars. Mokchae Konghak 36: 102-109 (2008)