

Phytochemical contents of agricultural products cultivated by region

Hwan Sik Na^{1*}, Jin Young Kim¹, Seol Hee Yun¹, Hak Jae Park¹, Gyeong Cheol Choi¹,
Soo In Yang¹, Ji Heon Lee¹, Jeong Young Cho²

¹Food and Drug Analysis Division, Jeollanamdo Institute of Health and Environment, Muan 534-821, Korea

²Department of Food Science and Technology and Functional Food Research Center,
Chonnam National University, Gwangju 500-757, Korea

재배지역에 따른 농산물의 phytochemical 함량

나환식^{1*} · 김진영¹ · 윤설희¹ · 박학재¹ · 최경철¹ · 양수인¹ · 이지현¹ · 조정용²

¹전라남도 보건환경연구원 식품약품분석과

²전남대학교 식품공학과 및 기능성식품연구센터

Abstract

The purpose of this research is to distinguish the quantitative determination of phytochemicals in various agricultural products and to optimize an HPLC method for the determination of lycopene, lutein, α -carotene, β -carotene, and cryptoxanthin. Among the different conditions studied, the most suitable ones for our samples were the extraction with hexane/acetone/ethanol (50:25:25, v/v/v), dissolution of the dry extract in tetrahydrofuran/acetonitrile/methanol (15:30:55, v/v/v), injection on a C₁₈ column with methanol/acetonitrile (90:10, v/v) + triethylamine 9 μ M as mobile phase, and $\lambda_{\text{detection}}=475$ nm. The mean percent recovery for the HPLC method were 120.7 \pm 4.1% (lycopene), 89.2 \pm 3.5% (lutein), 91.2 \pm 2.9% (α -carotene), 99.1 \pm 4.4% (β -carotene), and 100.0 \pm 5.3% (cryptoxanthin). The contents of lutein in the agricultural products were spinach, kiwi, tomato, blueberry, melon, respectively. However, the lycopene contents were the highest in the Black tomato (56.66 \pm 7.48 mg/kg) and Jangseong tomato (50.28 \pm 5.42 mg/kg). The concentration of β -carotene in all of the agricultural products ranged from 0.07 mg/kg to 65.03 mg/kg. The quercetin content of the agricultural products increased in the order of blueberry (986.57~1,054.06 mg/100 g), kiwi (44.96~55.09 mg/100 g), hallabong (31.92~35.60 mg/100 g), and tomato (26.38~34.94 mg/100 g). The highest kaempferol content was found in the blueberry (47.79~76.15 mg/100 g) with results in all of the tested samples varying between 6.54~48.11 mg/100 g. The total polyphenol contents of the various agricultural products increased in the blueberry (213.60~229.96 mg/100 g), spinach (112.50~141.67 mg/100 g) and kiwi (46.49~70.44 mg/100 g). The total flavonoid content was the highest in both blueberry and spinach. Vitamin C content was detected in kiwi > hallabong > tomato > blueberry, respectively. The total anthocyanin contents (TAC) was detected in the Damyang blueberry and the imported blueberry.

Key words : agricultural products, phytochemical, HPLC method

서 론

Phytochemical은 식물의 입장에서 외부 환경으로부터 자신을 보호하는 일종의 방어물질로서 필수 영양소는 아니지만 비타민, 무기질과 함께 미량영양소로 분류되어 제 7의

영양소(the seventh nutrient)로 부르기도 한다(1). 그동안 다양한 역학 연구결과 과일과 채소 등이 암과 같은 성인병을 예방하는 효과가 있는 것으로 보고됨에 따라 식품의 기능성에 대한 관심이 집중되어 왔으며 주된 활성 성분으로 phytochemical이 제안되어 왔다. 한편 phytochemical과 같은 생리활성 물질은 유전적인 요인뿐만 아니라 환경적인 요인에 의해 원료 중 함량이 결정되는데 식품성분에 영향을 미치는 환경적 인자로는 숙성도, 품종 등 생물학적 요인과

*Corresponding author. E-mail : hсна0103@korea.kr
Phone : 82-61-240-5256, Fax : 82-61-240-5260

온도, pH, 수분활성도, 가공, 포장, 압력 등 물리적 요인에 의해서도 달라진다고 한다(2).

최근 성인병 예방과 관련된 phytochemical의 연구결과를 바탕으로 많은 연구가 이루어져 왔으며, 항암효과(3,5), 심혈관 질환 예방(6,7), 면역 증진(8,9), 항 미생물 및 항바이러스 효과(10-12), 노화 지연 등의 효과(13,14)가 있는 등 건강 증진 효과와 관련하여 작용 기작이나 구조 활성 관계를 중심으로 연구가 주로 수행되어 왔으며, 최근 HPLC와 GC/MS를 이용한 약용식물의 phytochemical 분석(15), 국내 소비되는 식물류의 carotenoid 등 식물생리활성 물질 분석에 관한 연구(16) 등이 수행되고 있으나, 농산물에 대한 다양한 phytochemical 함량 조사, 지역에 따른 성분 변화 등에 관한 연구는 아직 미흡하여 단편적으로 보고되고 있는 실정이다.

한편 전국 친환경농산물 인증면적의 52%를 차지하는 전라남도에는 많은 종류의 농산물을 생산·유통하고 있는데 대표적으로 시금치, 메론, 한라봉, 참다래 등을 생산하고 있으며, 이들은 lycopene, lutein, β -carotene, polyphenol 등 다양한 phytochemical을 함유하고 있는 것으로 알려져 있다.

따라서 본 연구에서는 재배 지역이 다른 다양한 농산물(시금치, 메론, 한라봉, 블루베리, 참다래, 토마토)을 대상으로 phytochemical 성분을 정량하고, phytochemical 성분 5종(lycopene, lutein, α -, β -carotene 및 cryptoxanthin)을 동시에 분석하는 방법에 대해 조사하였다.

재료 및 방법

재료

본 연구에 사용된 농산물은 토마토(장성, 사천, 부산, 광주), 참다래(보성, 해남, 제주, 수입산), 한라봉(나주, 제주), 시금치(신안, 나주, 경기), 메론(곡성, 나주, 수입산), 블루베리(담양, 수입산) 등 6종의 농산물을 농산물 공판장 및 마트를 이용하여 구입, 시료로 사용하였다. 시료별 구입 시기는 토마토(장성, 사천, 부산, 광주) 3~4월, 참다래(보성, 해남, 제주)는 12~1월에 수입산은 6월에 구입하였다. 한라봉(나주, 제주)과 시금치(신안, 나주, 경기)는 1~2월에 구입하였으며, 메론은 7월(곡성, 수입산)과 1월(나주산 겨울 메론), 블루베리(담양, 수입산)는 6월에 구입하여 시료로 사용하였다.

Phytochemical 성분 (lycopene, cryptoxanthin, α -, β -carotene 및 lutein) 동시분석

5종의 phytochemical 성분(lycopene, cryptoxanthin, α , β -carotene 및 lutein)을 동시에 분석하기 위하여 Olives Barba 등의 방법을 응용하여 분석하였다(17). 시료 2~5 g 정도를

취하여 추출용매 hexane/acetone/ethanol(50:25:25) 100 mL를 첨가하고 빛을 차단하여 혼합, 혼합물을 30분간 magnetic stirrer를 이용하여 교반한 후 원심분리하고 침유층이 무색이 될 때까지 반복 시행하였다. 추출액에 15 mL 증류수를 가하고 혼합한 후 상층액을 취한 후, 추출액 10 mL를 감압·농축하여 건조 후 tetrahydrofuran / acetonitrile / methanol(15:30:55) 용액으로 녹이고 0.45 μ m membrane filter로 여과 후 시험용액으로 하여 HPLC(Shimadzu LC-20A, Kyoto, Japan)로 분석하였으며, 분석조건은 Unison UK C₁₈ column(3 μ m, 4.6×150 mm, Imtakt, Philadelphia, USA)을 이용하여 0.9 mL/min의 유속으로 column 온도를 30°C로 유지하면서 UVD 475 nm에서 분석을 실시하였다. 이동상은 triethylamine 9 μ M이 함유된 methanol : acetonitrile (90:10 v/v)으로 용출하는 조건을 이용하였다.

Quercetin, Kaempferol 분석

Quercetin과 kaempferol을 분석하기 위한 시료의 전처리는 Gudej 등의 방법(18)에 따라 실시하였다. 시료 일정량을 취하여 25% HCl 15 mL와 methanol 50 mL를 가하여 60°C에서 2시간 동안 환류 추출하고 methanol을 이용하여 100 mL로 정용하였다. 추출액 일정량을 취하여 0.45 μ m membrane filter를 이용하여 여과한 후 HPLC(Shimadzu LC-20A, Kyoto, Japan)를 이용하여 분석하였다. 분석조건은 Capcellpak C₁₈ column(5 μ m, 4.6×250 mm, Shiseido, Tokyo, Japan)을 이용하여 1.0 mL/min의 유속으로 column 온도를 30°C로 유지하면서 UVD(Shimadzu LC-20A, Kyoto, Japan) 375 nm에서 분석을 실시하였다. 이동상은 35% methanol (acetic acid 2% 함유)에서 70% methanol(acetic acid 2% 함유)까지 30분간 gradient 용출 후 동일 용매를 10분 동안 흘려보내는 조건을 이용하였다(19).

총 폴리페놀, 총 플라보노이드 함량

시료 일정량에 1:3(w/v)의 비율로 100% methanol을 가하여 80°C에서 3시간 동안 환류 2회 반복 추출한 후 정용하여 폴리페놀 및 플라보노이드 분석용 시료로 사용하였다. 총 폴리페놀 함량은 Folin-Denis법(20)을 응용하여 각 추출액 0.4 mL에 10% Folin-Ciocalteu's 시액(Junsei Chemical Co., Ltd., Tokyo, Japan) 0.8 mL를 넣고 3분간 정치 후, 10% Na₂CO₃ 용액 1.6 mL를 첨가하여 암소에서 1시간 방치한 후 725 nm(UV/VIS Spectrophotometer, Lamda 25, Perkin elmer, USA)에서 흡광도를 측정하였다.

총 플라보노이드 분석은 위의 추출액 0.5 mL를 취하여 10% aluminium nitrate 0.1 mL와 1 M potassium acetate 0.1 mL를 첨가하고 80% methanol 4.3 mL에 혼합하여 실온(25°C)에서 40분 방치한 후 415 nm(UV/VIS Spectrophotometer, Lamda 25, Perkin elmer, USA)에서 흡광도를 측정하여 총 플라보노이드 함량을 측정하였으며 표준품은 quercetin을

이용하였다(21).

Vitamin C 함량

비타민 C 분석은 식품공전법(22)에 준하여 시료를 취하여 동량의 10% 메타인산용액을 가하여 10분간 헨탁시킨 후 적당량의 5% 메타인산을 넣어 균질화한다. 균질화 된 검체를 100 mL 메스플라스크에 옮기고 소량의 5% 메타인산용액으로 용기를 씻은 후 합하여 100 mL로 한다. 그 후 3,000 rpm에서 15분간 원심분리를 행하여 상등액을 취하고 5% 메타인산용액으로 적당히 희석하여 membrane filter로 여과 후 시험용액으로 하여 HPLC(Perkin elmer US/200, USA)로 분석하였다. 분석조건은 Capcellpak C₁₈ column(5 µm, 4.6×250 mm, Shiseido, Tokyo, Japan)을 이용, column 온도를 30℃로 유지하면서 Diode Array Detector(Perkin elmer, USA) 254 nm에서 분석하였다. 이동상은 0.05 M KH₂PO₄ / acetonitrile (75:25)을 사용하였고 유속은 1.0 mL/min으로 하였으며, 주입량은 10 µL이었다.

총 안토시아닌 함량

총 안토시아닌 함량은 pH differential method(23)를 이용하여 과즙 0.4 mL에 pH 1.0 potassium chloride buffer(0.025 M)와 pH 4.5 sodium acetate buffer(0.4 M) 각각 3.6 mL를 첨가하여 반응시키고, blank로 증류수를 이용하여 510 nm와 700 nm에서 각각 흡광도를 측정하여 흡광도(A)를 구하고 아래식에 의하여 총 안토시아닌 함량을 측정하였다.

Total anthocyanin content (TAC) = $(A \times MW \times DF \times 100) / MA$
 A : absorbance = $(A_{510} - A_{700})_{pH 1.0} - (A_{510} - A_{700})_{pH 4.5}$
 MW : molecular weight of cyanidin-3-glucoside (449.2 g/mol)
 DF : dilution factor (10)
 MA : molar extinction coefficient of cyanidin-3-glucoside (26,900)

통계처리

각 실험은 3회 반복하여 얻은 결과를 평균과 표준편차로 나타내었으며, 그 결과는 SAS package로 통계처리 하였으며, 시료간의 유의검증은 Duncan's multiple range test로 검증하였다.

결과 및 고찰

Phytochemical 성분(lycopene, cryptoxanthin, α-, β-carotene 및 lutein) 회수율

5종의 phytochemical 성분(lycopene, cryptoxanthin, α, β-carotene 및 lutein)의 효율 및 신뢰성 검증을 위해 회수율 시험을 수행하였다. 시료(melon)에 lycopene 등 5종의 표준용액을 각각 첨가한 후 분석 크로마토그램으로부터 머무름

시간을 비교하고, 피크에 대한 평균면적을 구하여 검량선을 작성하여 시료 중 phytochemical 함량을 구하여 회수율을 시험한 결과는 Table 1과 같다. 5종의 성분에 대한 회수율은 각각 lycopene 120.7±4.1%, cryptoxanthin 100.0±5.3%, α-carotene 91.2±2.9%, β-carotene 99.1±4.4%, lutein 89.1±3.5%으로 만족할만한 수준으로 평가되었다.

Olives Barba 등(17)은 시료를 THF/acetonitrile/methanol (15:30:55 v/v/v)에 녹여 이동상을 triethylamine 9 µM을 함유한 methanol/acetonitrile(90:10)을 사용하여 토마토에서 lycopene과 β-carotene을 분석한 결과 회수율이 각각 108.7±2.2%와 100.8±9.2%로 양호한 결과를 얻었다고 보고하여 본 실험과 비슷한 결과를 보였다.

Table 1. Recovery (%) of various phytochemical compounds in melon

Standard mixtures	Recovery (%)
Lycopene	120.7±4.1 ¹⁾
Lutein	89.1±3.5
α-carotene	91.2±2.9
β-carotene	99.1±4.4
Cryptoxanthin	100.0±5.3

¹⁾Mean±SD of three times measurement.

β-carotene, cryptoxanthin, lycopene 및 lutein 분석

6종의 농산물을 대상으로 분석한 4종의 phytochemical (β-carotene, lycopene, lutein, cryptoxanthin) 성분 분석 결과는 Table 2와 같다. Lutein 분석 결과, 분석된 농산물 중 시금치(268.21~530.73 mg/kg)가 가장 높았으며 참다래, 토마토, 블루베리, 메론 순이었다. 시료별 분석 결과 시금치의 경우 나주(530.73±39.73 mg/kg), 신안(302.07±21.61 mg/kg), 경기(268.21±19.45 mg/kg) 순이었으며, 참다래는 해남>보성>제주>수입산 순으로 나타났다. 토마토의 lutein 함량은 흑토마토>사천>장성>부산 토마토 순으로 나타났고, 블루베리는 담양산(7.97±1.87 mg/kg)이 수입산(2.35±0.92 mg/kg)보다 높은 결과를 보였다.

Kim(24)은 시금치를 대상으로 lutein을 분석한 결과 49.64±1.28 mg/100 g으로 부추(35.05±0.52 mg/100 g), 취나물(30.45±1.78 mg/100 g), 참나물(29.79±3.80 mg/100 g), 원추리(25.42±1.12 mg/100 g) 순으로 나타나 분석 대상 엽채류 중 가장 많이 함유되어 있다고 보고하였다. 또한 7종의 채소류 중 lutein을 함량을 분석한 결과(25), 깻잎, 취, 쑥, 상치, 시금치에서 10,000 µg/100 g 이상으로 검출되어 높은 함량을 보인 것으로 나타났다.

Lycopene은 토마토와 시금치 시료에서 검출되었으며, 토마토의 경우 흑 토마토(56.66±7.48 mg/kg)와 장성 토마토(50.28±5.42 mg/kg)가 타 시료에 비해 높았으며, 시금치의 lycopene 함량은 2.54±0.75~4.15±0.83 mg/kg으로 시료 간

비슷한 수준으로 검출되었다. Choi 등(26)은 토마토의 품종별, 부위별 lycopene 함량을 분석한 결과 5.1~30 mg/kg이라고 보고하여 본 실험 결과와 비슷하거나 조금 낮았으며, 품종별 pulp와 jelly 부위에서 큰 차이가 존재하지 않았다고 보고하였다. 또한 Kim 등(27)은 토마토의 lycopene은 완숙된 50일째에 59.91 mg/kg의 함량을 보여 숙성도에 따라 lycopene 함량이 달라진다고 하였다.

β -carotene은 6개 시료 중 시금치(27.09~65.03 mg/kg)와 토마토(10.08~15.67 mg/kg)가 높게 검출되었으며, 참다래(0.54~1.21 mg/kg), 한라봉(0.58~1.19 mg/kg), 메론(0.41~0.92 mg/kg), 블루베리(0.07~0.63 mg/kg)는 서로 비슷한 결과를 보였다. 시료별 분석 결과는 시금치의 경우 β -carotene 함량은 나주산(65.03 \pm 4.83 mg/kg) > 신안산(37.67 \pm 5.49 mg/kg) > 경기도산(27.09 \pm 3.68 mg/kg) 순으로 나주산이 가장 높은 결과를 보였고, 토마토의 경우 흑 토마토(15.67 \pm 3.72 mg/kg)가 가장 높았으며 장성, 사천, 부산 토마토 순으로 나타났다. 나머지 농산물의 β -carotene 함량은 큰 차이를 보이지 않았다.

Lee 등(25)은 채소류의 β -carotene 함량을 분석한 결과 시금치에서 66.89 mg/kg의 분포를 보인다고 하였으며 채소류의 종류와 색에 따라서 그 함량에 차이를 보인다고 하였

다. 또한 Choi 등(26)은 토마토의 β -carotene 함량을 분석한 결과 3~18 mg/kg으로 부위별 품종별 큰 차이를 보인다고 보고하였으며 이는 본 실험 범위와 비슷한 결과를 보였다.

Quercetin, Kaempferol 함량

시료를 가수분해하여 quercetin과 kaempferol을 분석한 결과는 Table 3과 같다. Quercetin 분석 결과 블루베리, 참다래 순이었으며, 토마토와 한라봉은 서로 비슷한 결과를 보였으며 메론과 시금치는 검출되지 않았다. 시료별 분석 결과 블루베리의 경우 나주산이 1,054.1 \pm 80.5 mg/100 g으로 수입산(986.6 \pm 67.9 mg/100 g) 보다 높았으며, 참다래의 경우 수입산, 보성, 해남, 제주산 순으로 나타났으나 시료 간 큰 차이는 보이지 않았다. 토마토의 quercetin 함량은 26.4~34.9 mg/100 g의 분포를 보였으며 흑 토마토와 장성 토마토가 타 시료에 비해 조금 높은 결과를 보였다. 한라봉의 경우 나주산과 제주산이 큰 차이를 보이지 않아 모든 대상 시료에서 유의적으로 큰 차이를 보이지 않았다.

Kaempferol을 분석한 결과 블루베리, 참다래, 토마토 순으로 나타나 quercetin과 비슷한 결과를 보였으며 블루베리의 경우 담양산이 76.15 \pm 8.62 mg/100 g으로 수입산(47.79 \pm 6.54 mg/100 g)에 비해 높은 결과를 보였고, 참다래

Table 2. Contents of lutein, lycopene, β -carotene and cryptoxanthin in various agricultural products

Samples	Lutein	Lycopene	β -carotene	Cryptoxanthin
Tomato (Jangseong)	7.85 \pm 0.92 ¹⁾⁽²⁾	50.28 \pm 5.42 ^a	11.84 \pm 2.61 ^{ab}	ND ³⁾
Tomato (Sacheon)	12.62 \pm 2.16 ^b	21.62 \pm 3.25 ^c	10.80 \pm 1.73 ^b	ND
Tomato (Busan)	4.08 \pm 0.55 ^d	36.58 \pm 5.19 ^b	10.08 \pm 2.09 ^b	ND
Black tomato (Gwangju)	29.46 \pm 4.67 ^a	56.66 \pm 7.48 ^a	15.67 \pm 3.72 ^a	ND
Kiwi (Boseong)	13.56 \pm 1.96 ^b	ND	0.62 \pm 0.12 ^b	ND
Kiwi (Haenam)	23.06 \pm 3.24 ^a	ND	1.21 \pm 0.22 ^a	ND
Kiwi (Jeju)	11.70 \pm 2.03 ^b	ND	0.60 \pm 0.17 ^b	ND
Kiwi (Imported)	5.53 \pm 1.85 ^c	ND	0.54 \pm 0.20 ^b	ND
Hallabong (Naju)	ND	ND	1.19 \pm 0.27 ^a	7.48 \pm 0.93 ^a
Hallabong (Jeju)	ND	ND	0.58 \pm 0.31 ^b	5.98 \pm 0.58 ^b
Spinach (Shinan)	302.07 \pm 21.61 ^b	2.54 \pm 0.75 ^b	37.67 \pm 5.49 ^b	ND
Spinach (Naju)	530.73 \pm 39.73 ^a	3.98 \pm 0.69 ^a	65.03 \pm 4.83 ^a	ND
Spinach (Gyeonggi)	268.21 \pm 19.45 ^c	4.15 \pm 0.83 ^a	27.09 \pm 3.68 ^c	ND
Melon (Gokseong)	2.12 \pm 0.99 ^{ab}	ND	0.92 \pm 0.23 ^a	ND
Melon (Naju)	3.85 \pm 1.36 ^{ab}	ND	0.53 \pm 0.17 ^b	ND
Melon (Imported)	5.07 \pm 1.51 ^a	ND	0.41 \pm 0.10 ^b	ND
Blueberry (Damyang)	7.97 \pm 1.87 ^a	ND	0.63 \pm 0.20 ^a	ND
Blueberry (Imported)	2.35 \pm 0.95 ^b	ND	0.07 \pm 0.03 ^b	ND

¹⁾Mean \pm SD of three times measurement.

²⁾Means with the same letter are not significantly different ($p < 0.05$).

³⁾Not detected.

(unit : mg/kg)

는 수입산과 보성산이 타 시료에 비해 조금 높은 결과를 보였으며, 국내산은 서로 비슷한 결과를 보였다. 토마토는 부산을 제외한 나머지 시료는 서로 비슷하였으며 메론의 경우 곡성>나주>수입산 순으로 높게 검출되었다. 일반적으로 quercetin과 kaempferol을 포함하는 flavonoid는 식물체 대부분 배당체 형태로 존재하며, 이들의 함량은 농산물의 품종, 재배조건, 및 숙성정도 등에 따라 크게 달라진다고 한다(27).

Table 3. Contents of quercetin and kaempferol in various agricultural products

Samples	Quercetin (mg/100 g)	Kaempferol (mg/100 g)
Tomato (Jangseong)	34.9±2.9 ^{1)a2)}	34.54±2.87 ^a
Tomato (Sacheon)	26.3±3.3 ^b	36.49±3.53 ^a
Tomato (Busan)	28.4±2.9 ^b	28.50±2.41 ^b
Black tomato (Gwangju)	33.5±3.0 ^a	36.37±4.08 ^a
Kiwi (Boseong)	50.6±4.4 ^a	35.07±3.26 ^b
Kiwi (Haenam)	47.9±4.6 ^{ab}	32.88±2.04 ^b
Kiwi (Jeju)	45.0±3.1 ^b	34.38±3.65 ^b
Kiwi (Imported)	55.1±6.1 ^a	48.11±4.14 ^a
Hallabong (Naju)	35.6±2.5 ^a	20.43±1.16 ^a
Hallabong (Jeju)	31.9±2.1 ^{ab}	18.55±1.20 ^{ab}
Spinach (Shinan)	ND ³⁾	ND
Spinach (Naju)	ND	ND
Spinach (Gyeonggi)	ND	ND
Melon (Gokseong)	ND	25.10±3.05 ^a
Melon (Naju)	ND	13.42±3.12 ^b
Melon (Imported)	ND	6.54±0.96 ^c
Blueberry (Damyang)	1,054.1±80.5 ^a	76.15±8.62 ^a
Blueberry (Imported)	986.6±67.9 ^b	47.79±6.54 ^b

¹⁾Mean±SD of three times measurement.

²⁾Means with the same letter are not significantly different (p<0.05).

³⁾Not detected.

총 폴리페놀, 총 플라보노이드 함량

농산물의 총 폴리페놀과 총 플라보노이드 함량을 측정된 결과는 Table 4와 같다. 총 폴리페놀의 경우 6종류의 농산물 중 블루베리(213.60~229.96 mg/100 g)가 가장 높은 결과를 나타냈고, 시금치(112.50~141.67 mg/100 g), 참다래(46.49~70.44 mg/100 g), 한라봉(52.37~60.49 mg/100 g)에서도 높게 분석되었다. 또한 토마토와 메론도 폴리페놀이 풍부하게 함유된 것으로 나타났다.

시료별 분석 결과 블루베리는 담양산이 213.60±7.72 mg/100 g으로 수입산(229.96±6.87 mg/100 g)과 비슷한 결과를 보였으며, 참다래는 수입산(70.44±3.19 mg/100 g)과 보성산(62.72±3.91 mg/100 g)이 타 시료에 비해 높은 결과를 보였으며, 한라봉의 경우 제주산이 나주산에 비해 조금

높은 결과를 보였으나 큰 차이는 없는 것으로 나타났다. 토마토의 경우 장성산(32.44±1.54 mg/100 g)이 가장 높았고, 흑 토마토(27.96±1.26 mg/100 g), 부산, 사천 토마토 순으로 나타났다. 메론은 곡성산이 38.35±0.44 mg/100 g로 가장 높았으며, 겨울철 비닐하우스에서 수확한 나주 메론이 19.28±3.64 mg/100 g, 수입산이 1.66±0.05 mg/100 g 순으로 결과를 보였으며, 시금치의 경우 시료 간 큰 차이를 보이지 않았다.

Table 4. Total polyphenol compound and total flavonoid content in various agricultural products

Samples	Total polyphenol compound	Total flavonoid content
Tomato (Jangseong)	32.44±1.54 ^{1)a2)}	8.84±0.12 ^c
Tomato (Sacheon)	19.43±3.24 ^c	6.56±1.11 ^d
Tomato (Busan)	25.15±5.12 ^b	9.49±1.12 ^b
Black tomato (Gwangju)	27.96±1.26 ^b	10.93±0.13 ^a
Kiwi (Boseong)	62.72±3.91 ^b	7.19±0.50 ^c
Kiwi (Haenam)	46.49±3.17 ^c	13.06±1.71 ^a
Kiwi (Jeju)	49.66±2.53 ^c	10.03±1.99 ^{ab}
Kiwi (Imported)	70.44±3.19 ^a	12.45±1.12 ^a
Hallabong (Naju)	52.37±0.96 ^b	10.93±1.33 ^a
Hallabong (Jeju)	60.49±3.16 ^a	8.57±1.28 ^b
Spinach (Shinan)	135.67±9.52 ^a	17.17±1.35 ^a
Spinach (Naju)	141.67±7.30 ^a	16.17±1.97 ^{ab}
Spinach (Gyeonggi)	112.50±6.69 ^b	18.75±3.10 ^a
Melon (Gokseong)	38.35±0.44 ^a	4.44±0.41 ^a
Melon (Naju)	19.28±3.64 ^b	4.37±1.11 ^a
Melon (Imported)	1.66±0.05 ^b	2.53±0.20 ^b
Blueberry (Damyang)	213.60±7.72 ^b	19.13±0.75 ^b
Blueberry (Imported)	229.96±6.87 ^a	53.76±1.13 ^a

¹⁾Mean±SD of three times measurement.

²⁾Means with the same letter are not significantly different (p<0.05).

O 등(29)은 제주산 블루베리의 추출용매에 따른 총 폴리페놀 함량을 분석한 결과 50% 에탄올과 70% 에탄올 추출물에 각각 2,015.8 mg/100 g (d.w.), 2,320.1 mg/100 g (d.w.)이었으며, 추출용매의 농도가 높아질수록 폴리페놀 함량이 증가한다고 보고하여 추출용매와 농도가 폴리페놀 함량에 영향을 주는 것으로 나타났다. 또한 Jeong 등(30)은 수분함량이 10.47%인 블루베리와 22.67%인 라스베리의 80% 에탄올 추출물의 총 페놀 화합물 함량을 분석한 결과 각각 902.8 mg/100 g과 534.0 mg/100 g으로 보고하여 본 실험에 사용된 생 블루베리의 결과보다 다소 높은 결과를 보였으며 이러한 차이는 시료의 건조 유무와 관련이 있는 것으로 판단된다.

Park 등(31)은 4종의 감귤류(한라봉, 천혜향, 진지향, 청진)를 동결건조 후 총 폴리페놀 함량을 분석한 결과 633~1163 mg/100 g의 분포를 보였다고 하여 이는 시료의 수분함량 차이에 기인하는 것으로 생각된다. Cho 등(32)은 메론즙과 열수 추출물의 페놀 함량을 측정된 결과 열수 추출물이 43.3 mg/100 g, 생과 메론즙은 29.5 mg/100 g으로 보고하여 본 실험 결과(19.28~38.35 mg/100 g)와 비슷한 결과를 보였다.

총 플라보노이드 함량을 분석한 결과 블루베리, 시금치에서 타 시료에 비해 함량이 높게 검출되었으며 나머지 시료에서도 고루 분포되어 폴리페놀 함량과 비슷한 결과를 보였다. 시료별 분석 결과 블루베리는 담양산보다 수입산이 높았으며, 시금치는 16.176±1.97~18.75±3.10 mg/100 g으로 큰 차이를 보이지 않았다. 참다래는 해남산(13.06±1.71 mg/100 g), 제주산(10.03±1.99 mg/100 g)과 수입산(12.45±1.12 mg/100 g)이 서로 비슷한 결과를 보였으며, 토마토는 사천토마토(6.56±1.11 mg/100 g)를 제외한 나머지 시료는 차이를 보이지 않았다. 메론과 한라봉은 국내산이 수입산 보다 큰 차이는 아니지만 조금 높은 결과를 보였다.

Cho 등(32)은 메론즙과 열수추출물의 플라보노이드 함량이 각각 2.08과 5.36 mg/100 g이라고 보고하여 국내산이 4.37~4.44 mg/100 g, 수입산이 2.53 mg/100 g인 본 실험과 유사한 결과를 보였다. Hong 등(33)은 봄 재배 시금치와 여름 재배 시금치의 총 플라보노이드 함량이 각각 210.1 mg/100 g과 192.4 mg/100 g으로 계절별 뚜렷한 차이가 없었다고 보고하였으며, Lee 등(34)은 시금치의 총 플라보노이드 함량이 75.1 mg/100 g로, Lee와 Lee(35)는 72.0 mg/100 g으로 각각 보고하여 본 연구 결과와 다소 차이를 보였다. 이는 총 플라보노이드를 구성하고 있는 구성 화합물과 함량 간에 차이가 있는 것으로 생각되며, Maxson과 Rooney(36)도 품종, 수확시기, 표준물질에 따라 분석 결과에 차이가 크게 나타나므로 단순한 비교는 적합하지 않다고 하였다.

Vitamin C, 총 안토시아닌 함량

농산물의 비타민 C 함량을 분석한 결과 참다래(39.45~86.79 mg/100 g), 한라봉(38.65~50.96 mg/100 g), 토마토(5.90~15.97 mg/100 g), 블루베리 순으로 나타났다(Table 5). 참다래의 경우 수입산이 86.79±2.82 mg/100 g으로 가장 높은 함량을 보였으며, 해남(46.86±0.61 mg/100 g), 보성(42.33±0.54 mg/100 g), 제주(39.45±0.93 mg/100 g) 순이었으며, 한라봉은 제주산이 나주산 보다 높게 분석되었다. 토마토는 사천 토마토(5.90±0.32 mg/100 g)를 제외하고 나머지 시료는 13.16~15.97 mg/100 g으로 서로 비슷한 결과를 보였으며, 블루베리는 담양산이 수입산 보다 조금 높게 분석되었다.

Park 등의 보고(37)에 의하면 국내에서 재배되는 참다래

4종을 대상으로 비타민 C를 분석한 결과 27.91~43.16 mg/100 g이라고 하여 본 실험과 거의 비슷한 결과를 보였으며 한편, 수입종류인 골드의 비타민 C 함량은 27 mg/100 g 이었다는 Jeong 등(38)의 결과보다는 조금 높은 결과를 보인 것으로 나타났다. 또한 한라봉의 비타민 C 함량은 68.01~72.01 mg/100 g, 토마토는 9.03~26.61 mg/100 g으로 각각 보고되어, 한라봉의 경우 본 실험 결과가 조금 낮게, 토마토는 유사함을 알 수 있었다(26,39).

블루베리 시료의 총 안토시아닌 함량을 측정된 결과는 Table 5와 같다. 분석결과 담양산 블루베리가 4.97±0.19 mg/100 mL로 수입산의 3.00±0.16 mg/100 mL 보다 높게 검출되었다. 안토시아닌은 과일과 채소 등의 식물체에 존재하는 수용성 색소로서 자색, 청색, 적색 등을 나타내며 C6-C3-C6의 기본 골격을 갖고 수산기의 수, 위치, 메틸화에 따라 다양한 종류가 자연계에 존재한다(40). 특히 안토시아닌 색소는 식품의 색 등 관능적 품질 특성을 결정하는 천연 수용성 색소로서 항산화활성 등이 보고된바 있다(41).

Table 5. Vitamin C and total anthocyanin contents in various agricultural products

	Vitamin C (mg/100 g)	Total anthocyanin (cyanidin-3-glucoside, mg/100 mL)
Tomato (Jangseong)	13.16±0.20 ⁽¹⁾⁽²⁾	-
Tomato (Sacheon)	5.90±0.32 ^d	-
Tomato (Busan)	15.97±0.53 ^a	-
Black tomato (Gwangju)	14.47±0.24 ^b	-
Kiwi (Boseong)	42.33±0.54 ^b	-
Kiwi (Haenam)	46.86±0.61 ^b	-
Kiwi (Jeju)	39.45±0.93 ^c	-
Kiwi (Imported)	86.79±2.82 ^a	-
Blueberry (Damyang)	0.55±0.06 ^a	4.97±0.19 ^a
Blueberry (Imported)	0.17±0.01 ^b	3.00±0.16 ^b
Hallabong (Naju)	38.65±0.46 ^b	-
Hallabong (Jeju)	50.96±0.28 ^a	-

¹⁾Mean±SD of three times measurement.

²⁾Means with the same letter are not significantly different (p<0.05).

요 약

최근 건강 증진을 위해 소비가 증가하고 있는 농산물을 대상으로 phytochemical 성분을 정량하고, 다양한 phytochemical 성분을 동시에 분석하는 방법에 대해 조사하였다. Lycopene, α, β-carotene, cryptoxanthin과 lutein을 대상으로 동시분석을 실시한 결과 회수율은 각각 lycopene 120.7±4.1%, lutein 89.1±3.5%, α-carotene 91.2±2.9%, β

-carotene 99.1±4.4%, cryptoxanthin 100.0±5.3%로 나타나 향후 다양한 phytochemical 성분을 동시에 분석하는데 유효한 방법이 될 것으로 판단된다. 농산물을 대상으로 4종의 phytochemical(β -carotene, lycopene, lutein 및 cryptoxanthin)을 분석한 결과, lutein은 시금치>참다래>토마토>블루베리>메론 순이었으며 시료별 분석 결과 시금치(나주, 신안산), 참다래(해남, 보성산)와 블루베리(담양산)가 타 시료에 비해 lutein 함량이 더 높은 결과를 보였다. Lycopene은 토마토와 시금치에서 검출되었으며, 분석 시료 중 흑 토마토(56.66±7.48 mg/kg)와 장성 토마토(50.28±5.42 mg/kg)의 lycopene 함량이 가장 높았다. β -carotene의 경우 시금치와 토마토 시료에 가장 많이 함유되어 있었으며 특히, 나주 시금치(65.03±4.83 mg/kg)와 신안 시금치(37.67±5.49 mg/kg)에 다량 함유되어 있었다. Quercetin 분석 결과 블루베리에서 가장 높게 검출되어 담양산 블루베리가 1,054.06±80.54 mg/100 g으로 수입산(986.57±67.85 mg/100 g) 보다 높았으며, kaempferol의 경우도 비슷한 경향을 보였다. 총 폴리페놀의 경우 블루베리(213.60~229.96 mg/100 g)가 가장 높은 결과를 보였고, 시금치(112.50~141.67 mg/100 g), 참다래(46.49~70.44 mg/100 g)에서도 높게 검출되었다. 총 플라보노이드 함량을 분석한 결과 블루베리, 시금치 시료에서 타 시료에 비해 함량이 높게 검출되었으며, 비타민 C 함량은 참다래(39.45~86.79 mg/100 g), 한라봉(38.65~50.96 mg/100 g), 토마토(5.90~15.97 mg/100 g), 블루베리 순으로 나타났고, 블루베리에서 총 안토시아닌 함량을 측정된 결과 담양산 블루베리>수입산 블루베리 순으로 나타났다. 이상의 결과로 보아 유통 중인 농산물에 다양한 phytochemical 성분이 존재하는 것으로 확인되었으며, 이는 재배지역, 품종, 숙성 정도 등에 따라 조금씩 차이가 나는 것으로 판단된다.

References

1. The Korean Nutrition Society (2011) Phytonutrient nutrition. Life Science Publishing Co, p 2-3, Seoul, Korea
2. Lund D (2003) Predicting the impact of food processing on food constituents. J Food Eng, 56, 113-117
3. D'Incalci M, Steward WP, Gesoher AJ (2005) Use of cancer chemopreventive phytochemicals as antineoplastic agents. Lancet Oncol, 6, 899-904
4. Myzak MC, Dashwood RH (2006) Chemoprotection by sulforaphane : keep one eye beyond keap 1. Cancer Lett, 233, 208-218
5. Park OJ, Surh Y (2004) Chemopreventive potential of epigallocatechin gallate and genistein : evidence from epidemiological and laboratory studies. Toxicol Lett, 150, 43-56
6. Cornwell T, Cohick W, Raskin I (2004) Dietary phytoestrogens and health. Phytochem, 65, 995-1016
7. Steinberg FM, Bearden MM, Keen CL (2003) Cocoa and chocolate flavonoids : implications for cardiovascular health. J Am Diet Assoc, 103, 215-223
8. Sforcin JM, Orsi RO, Bankova V (2005) Effect of propolis, some isolated compounds and its source plant on antibody production. J Ethnopharmacol, 98, 301-305
9. Ferreira AP, Soares GLG, Salgado CA, Goncalves LS, Teixeira FM, Teixeira HC, Kaplan MAC (2003) Immunomodulatory activity of *Mollugo verticillata* L. Phytomed, 10, 154-158
10. Chun S, Vatter DA, Lin Y, Shetty K (2005) Phenolic antioxidants from clonal oregano with antimicrobial activity against *Helicobacter pylori*. Process Biochem, 40, 809-816
11. Werlein H, Küttemeyer C, Schatton G, Hubbermann EM, Schwarz K (2005) Influence of elderberry and black currant concentrates on the growth of microorganisms. Food control, 16, 729-733
12. Lin Y, Labbe RG, Shettyk (2005) Inhibition of *Vibrio parahaemolyticus* in seafood systems using oregano and cranberry phytochemical synergies and lactic acid. Innov Food Sci Emerg Technol, 6, 453-458
13. Bastianetto S, Quirion R (2002) Natural extracts as possible protective agents of brain aging. Neurobiol Aging, 23, 891-897
14. Blaylock RL (1999) Neurodegeneration and aging of the central nervous system : prevention and treatment by phytochemicals and metabolic nutrients. Integ Med, 1, 117-133
15. Cho HJ, Yoo DC, Cho HN, Fan LA, Kim HJ, Khang KW, Jeong HS, Yang SA, Lee IS, Jhee KH (2008) Analysis of phytochemicals in popular medicinal herbs by HPLC and GC-MS. Korean J Food Sci Technol, 40, 277-282
16. Yoon GA, Yeum KJ, Cho YS, Oliver Chen CY, Tang GW, Blumberg JB, Russell RM, Yoon S, Lee-Kim YC (2012) Carotenoids and total phenolic contents in plant foods commonly consumed in Korea. Nutr Res Pract, 6, 481-490
17. Olives Barba AI, Camara Hurtado M, Sanchez Mata MC, Fernandez Ruiz V, Lopez Saenz de Tejada M (2006) Application of a UV-vis detection HPLC method for a rapid determination of lycopene and β -carotene in vegetables. Food Chem, 95, 328-336

18. Gudej J, Tomczyk M (2004) Determination of flavonoids, tannins and ellagic acid in leaves from *Rubus* L. species. Arch Pharm Res, 27, 1114-1119
19. Kim JY, Chung JH, Hwang I, Kwan YS, Chai JK, Lee KH, Han TH, Moon JH (2009) Quantification of quercetin and kaempferol contents in different parts of *Cudrania tricuspidata* and their processed foods. Korean J Hort Sci Technol, 27, 489-496
20. Swain T, Hills WE, Ortega M (1959) Phenolic constituents of *Ptunus domestica*. I. Quantitative analysis of phenolic constituents. J Sci Food Agric, 10, 83-88
21. Moreno MI, Isla MI, Sampietro AR, Vattuone MA (2000) Comparison of the free radical-scavenging activity of propolis from several regions of Argentina. J Ethnopharmacol, 71, 109-114
22. KFDA (2011) Food Code. Korea Food and Drug Administration, Seoul, Korea, p 10-1-74
23. Lee J, Dutst RW, Wrolstad RE (2005) Determination of total monomeric anthocyanin pigment content of fruit juices, beverages, natural colorants, and wines by the pH differential method : Collaborative study. J AOAC Int, 88, 1269-1278
24. Kim SN, Kim JS (2012) Method validation and quantification of lutein and zeaxanthin from green leafy vegetables using the UPLC system. Korean J Food Sci Technol, 44, 686-691
25. Lee HS, Kim YN (1997) Beta-carotene and lutein contents in green leafy vegetables. J East Asian Diet Life, 7, 175-180
26. Choi SH, Kim DH, Kim DS (2011) Composition of ascorbic acid, lycopene, β -carotene contents in processed tomato products tomato cultivar and part. Korean J Culinary Research, 17, 263-272
27. Kim DS, Kozukue N, Han JS, Kim MH (2004) The changes of components by maturity stage of tomato II. Korean J Food Culture, 19, 605-610
28. Kim EO, Lee YJ, Leem HH, Seo IH, Yu MH, Kang DH, Choi SW (2010) Comparison of nutritional and functional constituents and phytochemical characteristics of mulberrys from seven different *Morus alba* L. cultivars. J Korean Soc Food Sci Nutr, 39, 1467-1475
29. O JY, Kang SW, Song HY, Kim HA, Hwang EY, Jeon YJ (2010) Antioxidant activity of extracts from blueberry. J Korean Ac Ind Soc, Nov, 744-747
30. Jeong CH, Choi SG, Heo HJ (2008) Analysis of nutritional compositions and antioxidative activities of Korean commercial blueberry and raspberry. J Korean Soc Food Sci Nutr, 37, 1375-1381
31. Park GH, Lee SH, Kim HY, Jeong HS, Kim EY, Yun YW, Nam SY, Lee BJ (2011) Comparison in antioxidant effects of four citrus fruits. J Fd Hyg Safety, 26, 355-360
32. Cho JG, Youn SJ, Lee ET, Kim TW, Kweon DJ (2009) Change of biological activity of melon (*Cucumis melo* L.) according to frozen storage period. J Appl Biol Chem, 52, 200-204
33. Hong JJ, Ahn TH (2005) Changes in phytochemical compounds and hazardous factors of spinach by blanching methods. Korean J Food Sci Technol, 37, 268-273
34. Lee JM, Son ES, Oh SS, Han DS (2001) Contents of total flavonoid and biological activities of edible plants. Korean J Dietary Culture, 16, 504-514
35. Lee JH, Lee SR (1994) Analysis of phenolic substances contents in Korean plant foods. J Food Sci Technol, 26, 310-316
36. Maxson ED, Rooney LW (1972) Evaluation of methods for tannin analysis in sorghum grain. Cereal Chem, 49, 719-729
37. Park YS, Lee GS, Towantakavan K, Park YJ, Oh DM, Heo BG (2009) Chemical composition of kiwifruits, their anti microbial activity and their hyper plasia inhibition effect of against lung cancer cells. J East Asian Soc Dietary Life, 19, 202-209
38. Jeong CH, Lee WJ, Bae SH, Choi SG (2007) Chemical components and antioxidative activity of Korean gold kiwifruit. J Korean Soc Food Sci Nutr, 36, 859-865
39. Kim HS, Lee SH, Koh JS (2006) Physicochemical properties of Hallabory Tangor(Citrus kiyomi ponkan) cultivated with heating. Korean J Food Preserv, 13, 611-615

(접수 2013년 3월 7일 수정 2013년 7월 10일 채택 2013년 7월 19일)