

Research Report

재배종 및 야생 산딸기의 기능성 성분 함량과 항산화 활성

이현호¹, 문용선², 윤해근², 박필재³, 곽은정^{4*}¹영남대학교 산림자원학과²영남대학교 원예생명과학과³북분자연구소⁴영남대학교 식품학부

Contents of Bioactive Constituents and Antioxidant Activities of Cultivated and Wild Raspberries

Heon Ho Lee¹, Yong Sun Moon², Hae Keun Yun², Pil Jae Park³, and Eun Jung Kwak^{4*}¹Department of Forest Resources, Yeungnam University, Gyeongsan 712-749, Korea²Department of Horticulture and Life Science, Yeungnam University, Gyeongsan 712-749, Korea³Bokbunja Experimental Station, Gochang 585-808, Korea⁴Department of Food Science and Technology, Yeungnam University, Gyeongsan 712-749, Korea

Abstract: In order to select the raspberry cultivars that have high contents of bioactive constituents and high antioxidant activities, 7 cultivated and 2 wild raspberries which were selected and cultivated in the Bokbunja Institute were evaluated for their physicochemical characteristics, bioactive constituents, and antioxidant activities. The wild raspberry of Asan was the smallest among the sample raspberries but it had the highest sugar and lowest acid contents among the raspberries. Another wild raspberry of Ulleungdo had the highest total phenolic compound and ellagic acid contents, 182.97, 55.25 mg·100 g⁻¹ FW, respectively, although it was small and had low sugar and high acid contents. Among the widely cultivated raspberry cultivars in Kimhae, 'Wangttal' cultivar was a big raspberry with 12.80% sugar content, and another unknown raspberry cultivar was as small as the wild raspberry with 14.60% sugar content. Although 'Wangttal' and the unknown raspberry cultivars cultivated in Kimhae possess lower contents of total phenolic compound (159.62, 165.94 mg·100 g⁻¹) and ellagic acid (45.7, 52.1 mg·100 g⁻¹) than the wild raspberry of Ulleungdo, the contents of total flavonoids (14.28, 14.90 mg·100 g⁻¹) and total anthocyanins (28.69, 30.48 mg·100 g⁻¹) were higher. Also the wild raspberry of Ulleungdo, 'Wangttal', and the unknown raspberry cultivar of Kimhae had higher antioxidant activities measured by FRAP (Ferric reducing antioxidant power), DPPH (2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl), and ABTS (2,2'-azinobis-(3-ethylbenzothiazoline-6-sulphonic acid) assays. The present study shows that three raspberry cultivars could be potent resources for raspberry breeding and functional material development.

Additional key words: ellagic acid, *Rubus idaeus*, total anthocyanin, total phenolic compounds

서 언

산딸기(*Rubus idaeus*)는 장미과에 속하는 관목의 열매로 세계적으로 400여종의 속이 존재한다. 이들 중 상업적으로 가장 중요한 품종은 유럽 적색 산딸기(*R. idaeus* L. subsp. *idaeus*), 북미 적색 산딸기(*R. idaeus* subsp. *strigosus* Michx),

흑색 산딸기(*R. occidentalis* L.)이다(Bobinaité et al., 2012). 산딸기는 야산이나 산악지역에 자생하며(Han et al., 2010), 6-7월에 성숙하여 수확하는 것과 9-10월에 수확하는 것이 있다(de Ancos et al., 2000; Zhang et al., 2010). 산딸기는 주로 생과로 섭취되지만, 잼이나 음료 등의 가공식품으로 개발되는 등 서구에서는 가장 널리 이용되고 있는 berry 과

*Corresponding author: kwakej@ynu.ac.kr

※ Received 22 July 2013; Revised 22 August 2013; Accepted 1 October 2013. 본 연구는 2010년 영남대학교 교내지원으로 수행되었음.

© 2014 Korean Society for Horticultural Science

실의 일종이다.

Berry 과실은 다양한 종류의 phytochemical 물질을 함유하여 항산화능, 항염증, 항균, 항암효과 등 다양한 생리활성 (Bobinaïtè et al., 2012; Zhang et al., 2010)을 갖는 것으로 잘 알려져 있다. Berry 과실의 유용성분 중 특히 flavonoid, tannin, phenolic acid와 같은 페놀성 화합물은 가장 현저한 생리활성을 띄며 함유량도 높다. 산딸기 역시 높은 항산화능을 갖는 과실로 잘 알려져 있는데, 산딸기의 항산화능은 주로 안토시아닌과 ellagic acid에 의한다(Bobinaïtè et al., 2012).

안토시아닌은 많은 채소와 과실에 함유되어 있는 수용성 색소로 산딸기(*R. idaeus*)에 $23\text{-}59\text{mg}\cdot 100\text{g}^{-1}$ FW이, 흑색 산딸기(*R. occidentalis*)에 $214\text{-}428\text{mg}\cdot 100\text{g}^{-1}$ FW이 함유되어 있다 (Suthanthangjai et al., 2005). 일반적으로 산딸기에는 다수의 안토시아닌이 존재하며, 산딸기의 경우 cyanidin-3-glucoside, cyaniding-3-sophoroside, cyaniding-3-(2-glucosylrutinoside) 등이 주요 안토시아닌 성분인 것으로 밝혀졌다(Suthanthangjai et al., 2005).

Ellagic acid는 딸기, 산딸기 등의 과실 및 호두와 같은 견과류에 다량 함유되어 있는 페놀성 화합물로서 유리형, ellagic acid glycoside 및 주로 포도당과 ester 결합한 ellagictannin의 3가지 형태로 존재한다. 채소나 과실 중에는 대부분이 ellagictannin 형태로 존재하고 유리형의 ellagic acid는 소량만이 존재하므로(Bobinaïtè et al., 2012; Zafrilla et al., 2001) 시료 산딸기를 산이나 알카리 용액을 사용하여 가수분해한 후 유리형의 ellagic acid로 분해하는 과정이 필요하다(Bobinaïtè et al., 2012).

흑색 산딸기에 해당하는 복분자(*R. coreanus*)는 약용식물로 오래 전부터 이용되어 왔으며, 최근에는 이의 영양성분 (Cha et al., 2001), 기능성 성분 및 생리기능성(Lee and Do, 2000; Yang et al., 2007)에 대한 연구가 활발히 행해지고 있다. 그러나 국내에서의 산딸기(*R. idaeus*) 재배는 경남 김해와 진주 등지에서 수십년 전부터 행해져 왔음에도 불구하고 산딸기의 품종에 따른 성분이나 생리기능성에 관한 연구는 전무한 실정이다. 이에 본 연구에서는 유용성분 함량 및 생리기능성 높은 산딸기의 품종육성을 위한 기초연구로서 국내 농가에서 재배되고 있는 품종과 야생종 산딸기의 물리화학적 특성과 기능성성분 함량 및 항산화능을 측정하였다.

재료 및 방법

재료

시료로는 경북 포항, 경남 진주 및 김해, 충북 옥천지역의

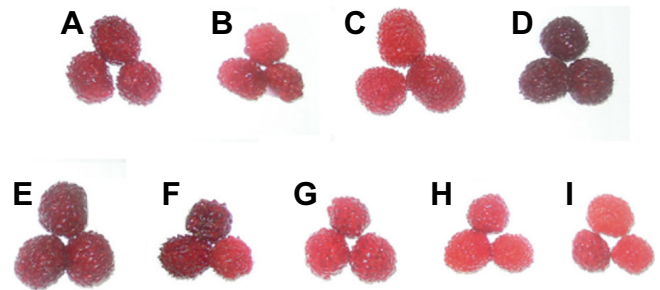


Fig. 1. Samples of different kinds of raspberries.

농가에서 재배중인 산딸기를 수집해 복분자 시험장(전북 고창군 부안면)에서 재배한 7종 산딸기와 충남 아산 및 경북 울릉도 지역에서 자생하는 야생 산딸기를 채집한 후 복분자 시험장에서 재배한 2종의 산딸기로 2012년도 6월 13-14일에 걸쳐 수확한 것이다(Fig. 1). 재배중인 산딸기 중에서 경남 김해의 ‘왕딸’, 경남 김해의 ‘홍딸’, 경남 진주의 산딸기 일종은 ‘재래종’으로 불리며 품종이 알려져 있으나, 그 밖의 산딸기는 품종이 불명확하였다. 수확 후 산딸기는 즉시 -20°C 로 동결하여 측정 전까지 보관하였다.

시료 추출물의 제조

시료 추출물은 균질화한 시료 과실 8g에 60% ethanol 32mL를 가해 실온에서 100rpm의 속도로 혼합기(SLRM-3, Seoulin Bioscience, Korea)를 사용하여 3회 반복하여 추출하였다. 추출물은 감압, 농축하여 에탄올을 제거한 후 동결건조(Bondiro FD8512, IlshinBioBase Co., Korea)하였다.

물리화학적 특징 측정

산딸기의 종경, 횡경, 과중, 당도, 산도, pH, 및 색도의 물리화학적 특징을 측정하였다. 당도는 산딸기를 믹서(HM-3310, Shinil, Korea)를 사용하여 분쇄한 후 거즈로 거른 과즙을 굴절당도계(N-1E, Atago, Japan)를 사용하여 측정하였다. 적정 산도는 과즙 10mL를 0.1N NaOH로 pH 8.3까지 적정한 후 citric acid%로 계산하였고, pH는 과즙의 pH를 pH meter(LE438, Mettler-Toledo, Switzerland)로 측정하였다. 산딸기 표면의 색상은 색도계(CR-200, Minolta Co., Japan)를 사용하여 측정하였다.

총 페놀성 화합물 함량 측정

총 페놀성 화합물 함량은 Arnous et al.(2001)의 방법에 의해 Folin-Ciocalteu 용액(Sigma-Aldrich, USA)을 사용하여

750nm에서 흡광도를 측정한 후 gallic acid(Sigma-Aldrich, USA)를 표준물질로 하여 구하였다. 총 페놀성 화합물 함량은 $\text{mg} \cdot 100\text{g}^{-1}$ FW(fresh weight)로 나타내었다.

총 플라보노이드 함량 측정

총 플라보노이드 함량은 Shen et al.(2009)의 방법에 의해 415nm에서 흡광도를 측정한 후 quercetin(Sigma-Aldrich, USA)을 표준물질로 하여 구하였다. 총 플라보노이드 함량은 $\text{mg} \cdot 100\text{g}^{-1}$ FW로 나타내었다.

총 안토시아닌 함량 측정

총 안토시아닌 함량은 Pantelidis et al.(2007)의 방법에 의해 측정하였고 다음의 식으로 계산하였다. $\text{Contents of total anthocyanin}(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}) = [(A \times \text{MW} \times 10^3 \times \text{dilution factor})] / \epsilon$. $A = (A_{520} - A_{700})\text{pH}_{1.0} - (A_{520} - A_{700})\text{pH}_{4.5}$. $\epsilon = \text{molar extinction coefficient for cyaniding-3-glucoside}(26,900)$. $\text{MW} = \text{molecular weight of cyanidin-3-glucoside}(449.2\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$. 총 안토시아닌 함량은 $\text{mg} \cdot 100\text{g}^{-1}$ FW로 나타내었다.

Ellagic Acid 함량 측정

Ellagic acid 함량은 Kim et al.(2010)의 방법에 따라 산딸기를 가수분해한 후 측정하였다. 산딸기 20g을 분쇄 후(HM-3310, Shinil, Korea) 2.5g을 취하여 7.5mL의 증류수를 가하고, 이어서 12mL의 methanol과 $6\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl을 가하였다. 혼합물은 90°C에서 2시간 환류냉각한 후 원심분리하여 상등액을 시료로 사용하였다. 분석에는 Agilent TC-C18(2) column($5\mu\text{m}$, $4.6 \times 250\text{mm}$)을 사용하였고, 용리액은 1% formic acid를 A용매로, acetonitrile을 B용매로 하여 UV detector(Agilent 1100 Series, Agilent Technologies Inc., USA)를 사용하여 260nm에서 HPLC(Agilent 1100 Series, Agilent Technologies Inc., USA)을 이용하여 측정하였다. Ellagic acid 함량은 $\text{mg} \cdot 100\text{g}^{-1}$ FW로 나타내었다.

FRAP법에 의한 항산화능 측정

FRAP(Ferric reducing antioxidant power)법에 의한 항산화력은 Benzie and Strain(1996)의 방법에 따라 혼합물을 상온의 암실에서 30분간 반응시킨 후 흡광도의 변화를 593nm에서 측정하고 trolox(Sigma-Aldrich, USA)를 표준물질로 사용하여 μM trolox equivalent(TE) $\cdot \text{g}^{-1}$ FW로 표시하였다.

DPPH Radical 소거능 측정

DPPH(2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl) radical 소거능은 Brand-Williams et al.(1995)의 방법에 따라 methanol에 용해한 DPPH 용액에 시료를 첨가한 후 515nm에서의 흡광도의 변화를 측정하고 trolox equivalent(TE) $\cdot \text{g}^{-1}$ FW로 표시하였다.

ABTS Radical 소거능 측정

ABTS⁺[2,2-azinobis-(3-ethylbenzo-thiazoline-6-sulphonic acid)] radical 소거능은 Jeong et al.(2010)의 방법에 따라 측정하였다. 즉 2.45mM potassium persulfate와 7mM ABTS 용액을 1:1(v/v)의 비율로 혼합한 후 12-16시간 암소에 방치한 후, ABTS 용액을 methanol로 734nm에서 흡광도치가 0.70가 되도록 희석하였다. 희석은 분석 직전에 행하였고, 0.3mL의 추출물에 3mL의 ABTS 용액을 가하고 6분 암소에 방치한 후 734nm에서의 흡광도의 변화를 측정하였다. 결과는 trolox equivalent(TE) $\cdot \text{g}^{-1}$ FW로 표시하였다.

통계처리

실험결과 유의성은 SPSS 12.0 version에 의해 분산분석(ANOVA)을 실시하였으며, $P < 0.05$ 수준에서 Duncan's multiple range test로 검정하였다.

결과 및 고찰

산딸기 특성

산딸기의 크기 특성을 알아본 결과 과중은 1.45-3.10g, 종경은 11.17-16.20mm, 횡경은 15.11-20.39mm의 범위였다(Table 1). 경남 진주 산딸기(C)가 시료 산딸기 중 가장 크고 무거웠으며, 경북 울릉도(B)와 충남 아산의 야생 산딸기(I) 및 충북 옥천의 산딸기는 작았다. Tosun et al.(2009)은 터키 Erzurum 지역에서 유망 품종으로 선별된 11종 야생 산딸기의 과중이 1.47-2.08g으로 보고하였는데 포항(A), 진주(C) 및 김해(E)에서 재배되고 있는 산딸기를 제외하고 시료 산딸기의 크기와 유사하였다. 터키의 북부지역에서 채집된 14종의 야생 산딸기 중량은 0.7-1.7g의 범위로, 시료 중 가장 적은 아산 야생 산딸기(I) 과중 1.45g보다 대체로 낮았다(Çekiç and Özgen, 2010).

시료 산딸기의 당도는 충남 아산의 야생 산딸기(I)가 16.2%로 가장 높았고, 경북 울릉도의 야생 산딸기(B)는 10.4%로 가장 낮았다(Table 1). 터키 Erzurum 지역 야생 산딸기의 당

Table 1. Characteristics of different raspberries used in this study.

Sample	Origin	Cultivar	Type	Fruit weight ^z (g)	Fruit length ^z (mm)	Fruit width ^z (mm)	Total sugar ^y (°Brix)	Total acids ^y (%)	pH ^y
A	Pohang, Gyeongsangbuk-do	Unknown	Cultivated	2.04 c	12.81 c	16.78 cd	12.40 d	2.21 b	3.51 g
B	Ulleungdo, Gyeongsangbuk-do	Unknown	Wild	1.58 d	11.38 e	15.11 e	10.40 f	2.52 a	3.43 h
C	Jinju, Gyeongsangnam-do	Unknown	Cultivated	3.10 a	16.20 a	20.39 a	11.60 e	2.16 b	3.59 f
D	Jinju, Gyeongsangnam-do	Native species	Cultivated	2.04 c	13.76 b	17.25 c	13.60 c	1.49 e	3.83 c
E	Gimhae, Gyeongsangnam-do	Wangttal	Cultivated	2.75 b	14.37 b	18.21 b	12.80 d	2.03 c	3.63 e
F	Gimhae, Gyeongsangnam-do	Unknown	Cultivated	1.55 d	12.46 cd	15.28 e	14.40 b	2.02 c	3.60 f
G	Gimhae, Gyeongsangnam-do	Hongttal	Cultivated	1.50 d	11.40 e	15.89 de	13.60 c	1.89 d	3.68 d
H	Okcheon, Chungcheongbuk-do	Unknown	Cultivated	1.52 d	11.91 de	15.27 e	13.60 c	1.41 e	3.86 b
I	Asan, Chungcheongnam-do	Unknown	Wild	1.45 d	11.17 e	15.29 e	16.20 a	1.46 e	3.95 a

^zMeans with different superscripts in a column are significantly different at the $P < 0.05$ by Duncan's multiple range test ($n = 20$).

^yMeans with different superscripts in a column are significantly different at the $P < 0.05$ by Duncan's multiple range test ($n = 3$).

도는 10.87-13.60%(Tosun et al., 2009)로 김해 산딸기(F)와 아산 야생 산딸기(I)를 제외하고 유사하였다. Pantelidis et al.(2007)은 그리스에서 재배된 'Heritage', 'Autumn Bliss', 'Meeker' 품종 산딸기의 당도가 7.3-10.0%라고 보고하였고, Haffner et al.(2002)은 노르웨이산 5종 산딸기의 당도가 9.26-10.50%라고 하여 시료 산딸기보다 낮은 경향이였다.

산딸기의 산도는 경북 울릉도의 야생 산딸기(B)가 2.52%로 가장 높았고, 경남 진주의 '재래종'(D), 충북 옥천의 산딸기(H) 및 충남 아산(I)의 야생 산딸기가 1.41-1.49%로 유의적 차이 없이 가장 낮았다(Table 1). 노르웨이산 산딸기의 산도는 1.90-2.52%(Haffner et al., 2002)의 범위로 국내산 산딸기와 유사하였다. 터키 Erzurum 지역의 야생 산딸기 산도는 1.26-1.82%(Tosun et al., 2009)로 시료 산딸기보다 낮은 경향을 보여 이 지역산 딸기는 국내산 산딸기와 크기 및 당함량은 대체적으로 유사하지만 신맛이 적은 특징을 갖는 것으로 추정된다. 이상의 결과로부터 충남 아산의 야생 산딸기(I)는 시료 산딸기 중 크기는 작지만 당도는 가장 높고, 산도는 낮아 과실로서의 이용가능성이 높은 것으로 기대되었다.

산딸기의 색도를 측정된 결과 명도 38.75-43.14, 적색도 8.09-15.99, 황색도는 1.19-4.92의 범위였다(Table 2). 충남 아산의 야생 산딸기(I)가 명도, 적색도 및 황색도가 가장 높아 가장 밝은 적색을 띄었고(Fig. 1), 다음으로 울릉도 야생 산딸기(B), 김해의 '홍딸'(G) 및 옥천 산딸기(H)가 유사한 정도로 밝은 적색이었다. 경남 진주의 '재래종'(D)과 경남 김해의 산딸기(F)는 명도, 적색도, 황색도가 가장 낮아 시료 산딸기 중에서 가장 검붉은 색을 띄었다. Çekiç and Özen(2010)

Table 2. Colorimetric characteristics of raspberries used in this study.

Sample	L value	a value	b value
A	40.52 c ^z	12.12 bc	3.64 b
B	41.71 abc	13.57 b	3.69 b
C	40.96 bc	8.72 d	1.68 cd
D	38.94 d	8.09 d	1.51 d
E	40.97 bc	10.54 c	2.78 bc
F	38.75 d	8.20 d	1.19 d
G	42.43 ab	12.63 b	3.55 b
H	41.03 bc	12.84 b	3.39 b
I	43.14 a	15.99 a	4.92 a

^zMeans with different superscripts in a column are significantly different at the $P < 0.05$ by Duncan's multiple range test ($n = 3$).

은 터키 북부지방 야생 산딸기의 명도와 적색도가 재배종 산딸기보다 대체로 높은 경향이라고 보고하였는데 본 연구 결과와 일치하였다. 한편 터키 북부지방 야생 산딸기의 색도는 명도 40.5-49.6, 적색도 32.2-42.8, 황색도 15.7-25.8의 범위였으며, 특히 적색도와 황색도가 국내산 야생 산딸기보다 현저히 높았다. 노르웨이산 산딸기의 경우 명도 25.6-29.7, 적색도 17.7-25.0, 황색도가 6.7-10.4의 범위(Haffner et al., 2002)였고, 스페인산 산딸기의 경우는 명도 18.29-25.89, 적색도 33.03-35.10, 황색도 17.78-19.05의 범위(Ancos et al., 2000)로 국내산 산딸기보다 명도는 낮고 적색도와 황색도가 높아 더욱 검붉은 색을 띄는 것으로 추정된다.

산딸기의 기능성 성분 함량

과실의 페놀성 화합물은 색, 맛과 같은 일반적인 품질, 항산화 등의 건강기능성뿐 아니라 식물 자체로는 세균과 virus에 대한 저항력 및 저장기간에까지 영향을 미치는 중요한 역할을 하는 성분이다(Khanizadeh et al., 2009; Tosun et al., 2009). 산딸기의 총 페놀성 화합물의 함량을 측정한 결과, 경북 울릉도의 야생 산딸기(B)가 $182.97\text{mg}\cdot 100\text{g}^{-1}$ FW로 가장 높았고, 다음은 E, F, G, H, I 산딸기가 유의적인 차이 없이 유사하게 높았다($P < 0.05$). 경남 진주의 산딸기(C)와 ‘재래종’(D)은 각각 115.70 , $118.44\text{mg}\cdot 100\text{g}^{-1}$ FW로 유의적인 차이 없이 가장 낮았다(Table 3). 이와 같은 결과는 Tosun et al.(2009)의 연구결과에서도 야생 산딸기의 총 페놀성 화합물 함량이 $115\text{-}203\text{mg}\cdot 100\text{g}^{-1}$ FW로 재배종인 ‘Heritage’ 품종 산딸기($121.4\text{mg}\cdot 100\text{g}^{-1}$ FW)보다 대체적으로 높았다는 보고와 유사하였다. 야생종은 재배종보다 물이나 영양분에 대한 스트레스, 그 밖의 성장조건으로 인해 페놀성 화합물 생성이 촉진되는 것으로 알려져 있다(Vaya et al., 1997). Khanizadeh et al.(2009)은 구미에서 널리 재배되고 있는 ‘Festival’, ‘Boyne’, ‘Nova’, ‘Killarney’ 품종 이외에 캐나다 Quebec과 Ontario 지방에서 육종된 4종 산딸기의 총 페놀성 화합물 함량을 측정한 결과 $144.2\text{-}214.6\text{mg}\cdot 100\text{g}^{-1}$ FW라고 보고하였는데 이는 시료 산딸기보다 조금 높은 경향이다. 그 밖에 Bobinaité et al.(2012)은 17종의 리투아니아산 산딸기의 총 페놀성 화합물의 함량이 $278.6\text{-}503.9\text{mg}\cdot 100\text{g}^{-1}$ FW라고 하였고, Ancos et al.(2000)은 스페인산 산딸기 경우 $1137.25\text{-}1776.02\text{mg}\cdot 100\text{g}^{-1}$ FW라고 보고하여 이들 딸기의 총 페놀성 화합물의 함량은 국내산보다 현저하게 높아 재배 지역, 품종에 따라 큰 차이가 있는 것으로 나타났다.

총 플라보노이드 함량은 경남 김해의 산딸기(F)와 ‘홍딸’(G)이 각각 14.90 , $14.65\text{mg}\cdot 100\text{g}^{-1}$ FW로 가장 높았고, 경남 진주(C)와 경북 포항(A)의 산딸기가 각각 10.91 , $11.60\text{mg}\cdot 100\text{g}^{-1}$ FW로 유의적 차이 없이 가장 낮았다(Table 3).

총 안토시아닌 함량은 경남 김해의 산딸기(F)가 $30.48\text{mg}\cdot 100\text{g}^{-1}$ FW로 가장 높았고, 충남 아산의 야생 산딸기(I)가 $10.82\text{mg}\cdot 100\text{g}^{-1}$ FW로 가장 낮았다(Table 3). 그리스에서 재배된 ‘Heritage’, ‘Autumn Bliss’, ‘Meeker’ 품종의 총 안토시아닌은 $35.1\text{-}49.1\text{mg}\cdot 100\text{g}^{-1}$ FW(Pantelidis et al., 2007), 캐나다 Quebec과 Ontario 지방의 재배종과 육종된 품종의 함량은 $23.2\text{-}75.4\text{mg}\cdot 100\text{g}^{-1}$ FW(Khanizadeh et al., 2009)였으며, 리투아니아산 17종의 산딸기는 $29.2\text{-}130.6\text{mg}\cdot 100\text{g}^{-1}$ FW(Bobinaité et al., 2012)로 시료 산딸기보다 총 안토시아닌 함량이 높았다. 색도의 결과에서도 시료 산딸기는 명도는 높고 적색도는 낮아 밝은 적색을 띠는 경향을 보였는데 이는 총 안토시아닌 함량이 낮기 때문인 것으로 사료되었다.

Ellagic acid는 산딸기에 있어 주요 페놀성 화합물로 대표적인 효능으로는 항산화, 항암, 항균작용이 있다. 산딸기의 ellagic acid 함량은 ellagictannin에서 유리형 ellagic acid로의 산 가수분해 조건(Bobinaité et al., 2012)과 생산지와 품종에 따라 $47\text{-}1,692\text{mg}\cdot 100\text{g}^{-1}$ FW의 범위로 현저한 차이가 있는 것으로 보고되었다(Landete, 2011). 시료 산딸기의 ellagic acid 함량은 경북 울릉도 산딸기(B)가 $55.25\text{mg}\cdot 100\text{g}^{-1}$ FW로 가장 높았고, 경남 진주 산딸기(D)가 $34.35\text{mg}\cdot 100\text{g}^{-1}$ FW로 가장 낮았는데(Fig. 2), 산딸기의 ellagic acid 함량은 총 페놀성 화합물함량과 비례하여 높은 경향을 보였다. Ancos et al.(2000)은 스페인산 산딸기의 경우 총 페놀성 화합물이 $1137.25\text{-}1776.02\text{mg}\cdot 100\text{g}^{-1}$ FW일 때 ellagic acid 함량은

Table 3. Total phenolic compounds, total flavonoids, and total anthocyanins of raspberries used in this study.

Sample	Total phenolic compounds ($\text{mg}\cdot 100\text{g}^{-1}$ FW)	Total flavonoids ($\text{mg}\cdot 100\text{g}^{-1}$ FW)	Total anthocyanins ($\text{mg}\cdot 100\text{g}^{-1}$ FW)
A	122.91 c ^z	11.60 e	19.10 e
B	182.97 a	13.66 bc	20.35 d
C	115.70 c	10.91 e	15.44 f
D	118.44 c	12.48 d	26.12 c
E	159.62 b	14.28 ab	28.69 b
F	165.94 b	14.90 a	30.48 a
G	161.05 b	14.65 a	18.74 e
H	161.64 b	13.30 c	12.63 g
I	158.32 b	13.81 bc	10.82 h

^zMeans with different superscripts in a column are significantly different at the $P < 0.05$ by Duncan's multiple range test ($n = 3$).

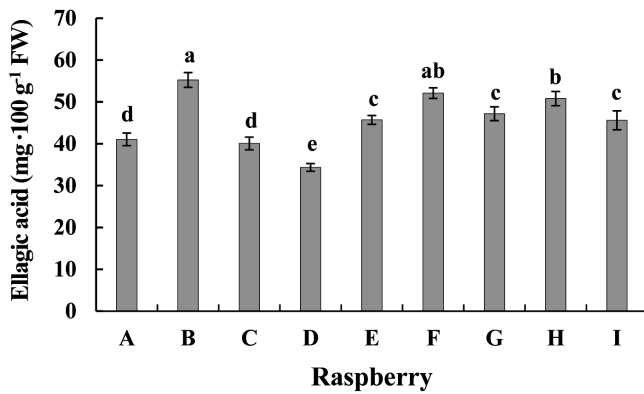


Fig. 2. Ellagic acid contents of raspberries used in this study. Bars with different superscripts are significantly different at the $P < 0.05$ by Duncan's multiple range test ($n = 3$).

207.89-244.38mg·100g⁻¹ FW로 높았다고 하였고, Khanizadeh et al.(2009)은 'SJR942-7' 품종의 총 페놀성 화합물 함량이 207.8mg·100g⁻¹ FW로 시료 중 가장 높았는데, ellagic acid 함량도 70.3mg·100g⁻¹ FW로 'Nova' 품종보다 2배 이상 높았다고 하였다. Anttonen and Karjalainen(2005)은 핀란드산 산딸기의 ellagic acid 함량은 38-108mg·100g⁻¹ FW라고 하여 시료 산딸기와 유사하였다.

산딸기의 항산화 활성

산딸기 추출물의 FRAP법에 의한 항산화 활성측정 결과 (Fig. 3A) 경남 김해의 '왕딸'(E)과 (F) 산딸기가 95.04, 94.15 $\mu\text{M TE}\cdot\text{g}^{-1}$ FW로 유의적인 차이 없이 가장 높았고, 다음은 경북 울릉도의 야생 산딸기(B)가 80.38 $\mu\text{M TE}\cdot\text{g}^{-1}$ FW으로 높았으나 경남 김해의 '홍딸'(G), 충남 아산의 야생 산딸기 (I)와 유의적 차이는 없었다($P < 0.05$). '왕딸'(E)과 (F) 산딸기 경우 총 페놀성 화합물함량은 울릉도 야생 산딸기(B)보다 낮았지만 총 안토시아닌 함량은 울릉도 산딸기보다 높았는데, 이 사실로부터 FRAP법에 의한 항산화 활성은 총 페놀성 화합물과 총 안토시아닌 함량이 모두 관련이 있는 것으로 사료되었다. Tosun et al.(2009)은 산딸기의 FRAP법에 의한 항산화 활성은 총 페놀성 화합물과 밀접한 관련($R^2 = 0.83$)이 있다고 하였고, Khanizadeh et al.(2009)은 총 페놀성 화합물, 총 안토시아닌 및 ellagic acid 함량이 시료 중 가장 높았던 'SJR942-7' 품종이 FRAP값도 가장 높았다고 하여 본 결과와 유사하였다. 터키의 북부 산악지대에서 채집한 14종의 야생 산딸기의 FRAP값은 11.2-19.8 $\mu\text{M TE}\cdot\text{g}^{-1}$ FW(Çekiç and Özen, 2010)로 시료 산딸기보다 낮았으나, 터키 Erzurum 지역의 야생 산딸기 경우는 81.3-124.3 $\mu\text{M TE}\cdot\text{g}^{-1}$ FW(Tosun

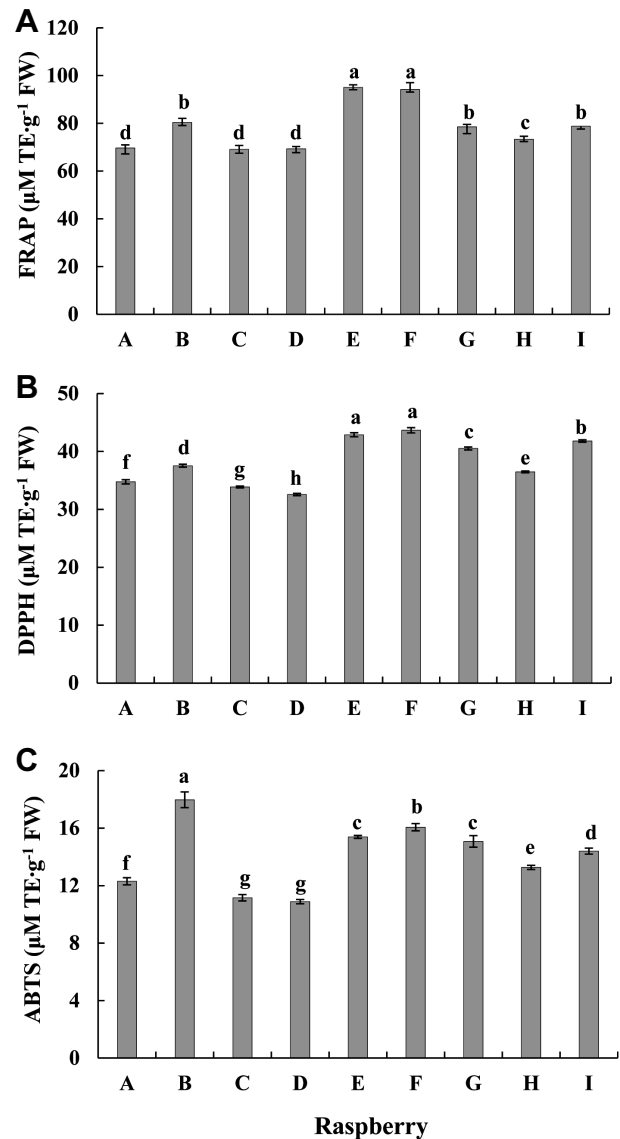


Fig. 3. FRAP (A), DPPH (B), and ABTS (C) activities of raspberries used in this study. Bars with different superscripts are significantly different at the $P < 0.05$ by Duncan's multiple range test ($n = 3$). TE, Trolox equivalent; FW, fresh weight.

et al., 2009)로 시료 산딸기보다 높은 품종도 일부 있었으나 대체적으로 유사하였다.

DPPH와 ABTS free radical 소거능에 의한 항산화 측정법은 식품의 항산화능을 측정하는데 있어 중요한 방법이다. 본 실험 결과 산딸기 추출물 중의 항산화 물질은 수소나 전자의 공여작용을 통해 반응성이 높은 free radical을 소거시킴으로써 radical이 불포화지방산, DNA, 단백질 등과 같은 중요한 생체분자에 산화 작용을 일으키지 않도록 하는 것으로 사료되었다(Fan et al., 2011). 시료 산딸기의 DPPH radical 소거능은

32.57-43.66 $\mu\text{M TE}\cdot\text{g}^{-1}$ FW의 범위로 나타났다(Fig. 3B). 경남 김해의 ‘왕딸’(E)과 (F) 산딸기가 42.88, 43.66 $\mu\text{M TE}\cdot\text{g}^{-1}$ FW으로 유의적인 차이 없이 가장 높았고($P < 0.05$), 경남 진주의 ‘재래종’ 산딸기(D)가 32.57 $\mu\text{M TE}\cdot\text{g}^{-1}$ FW로 가장 낮았는데, 이는 FRAP법에 의한 항산화 활성결과와 일치하였다. 산딸기의 DPPH radical 소거능은 녹색을 띄는 미완숙 단계가 완숙 단계보다 높으며, 미국에서 재배된 ‘Caroline’ 품종의 DPPH radical 소거능은 28 $\mu\text{M TE}\cdot\text{g}^{-1}$ FW 정도(Wang et al., 2009)였고, 중국 Heilongjiang 지역 산딸기는 25.6 $\mu\text{M TE}\cdot\text{g}^{-1}$ FW(Fan et al., 2011)로 시료 산딸기의 소거능보다 낮았다. Bobinaité et al.(2012)은 17종의 리투아니아산 산딸기의 DPPH radical 소거능을 측정된 결과 총 페놀성 화합물과 총 안토시아닌 함량이 높은 ‘Glen Moy’, ‘Norma’ 품종의 소거능이 각각 71.9%, 62.8%로 가장 높았고, 적색 산딸기보다 총 페놀성 화합물과 총 안토시아닌 함량이 더 많은 흑색 산딸기의 DPPH radical 소거능은 82.4%였다고 보고하였다.

ABTS radical 소거능은 10.89-17.97 $\mu\text{M TE}\cdot\text{g}^{-1}$ FW의 범위로 나타났다(Fig. 3C). 경북 울릉도의 야생 산딸기(B)가 17.97 $\mu\text{M TE}\cdot\text{g}^{-1}$ FW로 가장 높았고, 다음은 경남 김해의 ‘왕딸’(E)과 (F) 산딸기가 16.06, 15.39 $\mu\text{M TE}\cdot\text{g}^{-1}$ FW으로 유의적인 차이 없이 높았으며, 경남 진주의 (C)와 ‘재래종’(D) 산딸기가 가장 낮았다. FRAP 및 DPPH radical 소거능 결과와 달리 ABTS radical 소거능의 결과에서는 울릉도 야생 산딸기(B)의 소거능이 ‘왕딸’(E)과 (F) 산딸기보다 높았으나, (C)와 (D) 산딸기의 소거능이 가장 낮게 나타나 FRAP 및 DPPH radical 소거능 결과와 대체로 유사하였다. 울릉도 야생 산딸기(B)는 시료 산딸기 중 총 페놀성 화합물과 ellagic acid 함량이 가장 높았던 결과로부터 ABTS radical 소거능은 이들 화합물의 함량과 밀접한 관련이 있는 것으로 사료되었다. 터키 북부 지방에서 채집된 야생 산딸기의 ABTS radical 소거능은 최소와 최고값인 8.9, 21.5 $\mu\text{M TE}\cdot\text{g}^{-1}$ FW (Çekiç and Özen, 2010)을 제외하면 11.1-19.3 $\mu\text{M TE}\cdot\text{g}^{-1}$ FW의 범위였으며, 중국 Guizhou 지방에서 재배된 ‘Glen Lyon’ 품종의 산딸기도 17.25 $\mu\text{M TE}\cdot\text{g}^{-1}$ FW(Deighton et al., 2000)으로 시료 산딸기의 ABTS radical 소거능과 유사하였다. 이상의 결과에서 높은 생리활성을 갖는 산딸기의 조건으로 총 페놀성 화합물, ellagic acid 및 총 안토시아닌 함량이 모두 높아야 될 것으로 사료되었다. Tosun et al.(2009)과 Fan et al.(2011)도 많은 *Rubus*속 식물의 항산화능은 총 페놀성 화합물과 함께 총 안토시아닌 함량도 밀접한 관계가 있다고 하였다.

과실의 품질을 향상시키고 수확 후 신선도 유지기간을 연

장하기 위해서는 총 페놀성 화합물, ellagic acid, 총 안토시아닌 등의 유효성분 함량이 많도록 품종을 육종할 필요가 있다. 종합적으로 울릉도 야생 산딸기, 김해 지역에서 재배되고 있는 ‘왕딸’ 및 품종이 명확하지 않은 산딸기는 총 페놀성 화합물, 총 플라보노이드 화합물 및 총 안토시아닌 함량이 높을 뿐 아니라 항산화능도 다른 산딸기 품종에 비해 높아 육종소재 및 이용가능성이 높은 품종으로 사료되었다.

초 록

유효성분 함량이 많고 생리가능성이 우수한 산딸기 품종의 육성을 위해 국내 농가에서 재배되고 있는 7종의 산딸기와 야생에서 자생하는 2종의 산딸기를 복분자 연구소에서 재배한 후 이들을 대상으로 과실의 품질특성, 유효성분의 함량, 항산화능을 측정하였다. 충남 아산의 야생 산딸기가 크기는 작았지만 당도는 16.20%로 시료 산딸기 중 가장 높고 산도는 가장 낮았다. 경북 울릉도의 야생 산딸기는 작은 크기에 당도 및 산도가 매우 낮아 과실로서의 이용가치는 매우 낮았으나, 총 페놀성 화합물과 ellagic acid 함량은 각각 182.97, 55.25 $\text{mg}\cdot\text{100g}^{-1}$ FW로 시료 중 가장 높았다. 경남 김해에서 재배되는 산딸기 중 ‘왕딸’은 크기가 크고 당도는 12.80%로 다소 낮은 반면, 품종이 불명확한 다른 산딸기는 야생 산딸기 정도로 크기는 작지만 당도는 14.4%로 ‘왕딸’보다 높았다. 김해 지역에서 재배되는 ‘왕딸’과 품종이 불명확한 산딸기의 총 페놀성 화합물(159.62, 165.94 $\text{mg}\cdot\text{100g}^{-1}$ FW) 및 ellagic acid(45.7, 52.1 $\text{mg}\cdot\text{100g}^{-1}$ FW) 함량은 울릉도 야생 산딸기보다 낮았으나, 총 플라보노이드 화합물(14.28, 14.90 $\text{mg}\cdot\text{100g}^{-1}$ FW)과 총 안토시아닌(28.69, 30.48 $\text{mg}\cdot\text{100g}^{-1}$ FW) 함량은 이보다 높았다. 경북 울릉도 야생 산딸기, 김해 지역의 ‘왕딸’ 및 품종이 불명확한 산딸기는 FRAP법에 의한 항산화능과 DPPH 및 ABTS radical 소거능도 다른 품종의 산딸기보다 현저하게 높아 육종 소재 및 기능성 성분 소재로서의 이용 가치가 높은 것으로 사료된다.

추가 주요어 : 엘라직산, *Rubus idaeus*, 총 안토시아닌, 총 페놀성 화합물

인용문헌

Ancos de, B., E.M. González, and M.P. Cano. 2000. Ellagic acid, vitamin C, and total phenolic contents and radical scavenging capacity affected by freezing and frozen storage in raspberry

- fruit. *J. Agric. Food Chem.* 48:4565-4570.
- Anttonen, M.J. and R.O. Karjalainen. 2005. Environmental and genetic variation of phenolic compounds in red raspberry. *J. Food Comps. Anal.* 18:759-769.
- Arnous, A., D.P. Makris, and P. Kefalas. 2001. Effect of principal polyphenol components in relation to antioxidant characteristics of aged red wines. *J. Agric. Food Chem.* 49:5736-5742.
- Benzie, I.F. and J.J. Strain. 1996. The ferric reducing ability of plasma (FRAP) as a measure of antioxidant power: The FRAP assay. *Anal. Biochem.* 239:70-76.
- Bobinaitė, R., P. Viškelis, and P.R. Venskutonis. 2012. Variation of total phenolics, anthocyanins, ellagic acid, and radical scavenging capacity in various raspberry (*Rubus* spp.) cultivars. *Food Chem.* 132:1495-1501.
- Brand-Williams, W., M.E. Cuvelier, and C. Berset. 1995. Use of a free-radical method to evaluate antioxidant activity. *LWT-Food Sci. Technol.* 28:25-30.
- Çekiç, Ç. and M. Özen. 2010. Comparison of antioxidant capacity and phytochemical properties of wild and cultivated red raspberries (*Rubus idaeus* L.). *J. Food Comps. Anal.* 23:540-544.
- Cha, H.S., M.K. Lee, J.B. Hwang, M.S. Park, and K.M. Park. 2001. Physicochemical characteristics of *Rubus coreanus* Miquel. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* 30:1021-1025.
- Deighton, N., R. Brennan, and H.D. Davies. 2000. Antioxidant properties of domesticated and wild *Rubus* species. *J. Sci. Food Agric.* 80:1307-1313.
- Fan, Z.L., Z.Y. Wang, and J.R. Liu. 2011. Cold-field fruit extracts exert different antioxidant and antiproliferative activities in vitro. *Food Chem.* 129:402-407.
- Haffner, K., H.J. Rosenfeld, G. Skrede, and L. Wang. 2002. Quality of red raspberry *Rubus idaeus* L. cultivars after storage in controlled and normal atmospheres. *Postharvest Biol. Tec.* 24:279-289.
- Han, W.C., S.H. Ji, J. Surh, M.H. Kim, J.C. Lee, S.H. Kim, and K.H. Jang. 2010. Effect of supplementation of *Rubus crataegifolius* on fermentation characteristics of *Rosa rugosa* wine. *J. East Asian Dietary Life* 20:321-327.
- Jeong, J.H., H. Jung, S.R. Lee, H.J. Lee, K.T. Hwang, and T.Y. Kim. 2010. Anti-oxidant, anti-proliferative, and anti-inflammatory activities of the extracts from black berry fruits and wine. *Food Chem.* 123:338-344.
- Khanizadeh, S., D. Rekika, B. Ehsani-Moghaddam, R. Tsao, R. Yang, M.T. Charles, J.A. Sullivan, L. Gauthier, A. Gosselin, A.M. Potel, G. Reynaud, and É. Thomas. 2009. Horticultural characteristics and chemical composition of advanced raspberry lines from Quebec and Otario. *LWT-Food Sci. Technol.* 42: 893-898.
- Kim, S.K., R.N. Bae, H.S. Hwang, M.J. Kim, H.R. Sung, and C.H. Chun. 2010. Comparison of bioactive compounds contents in different fruit tissues of June-bearing strawberry cultivars. *Kor. J. Hort. Sci. Technol.* 28:948-953.
- Landete, J.M. 2011. Ellagitannins, ellagic acid, and their derived metabolites: A review about source, metabolism, functions and health. *Food Res. Int.* 44:1150-1160.
- Lee, J.W. and J.H. Do. 2000. Determination of total phenolic compounds from the fruit of *Rubus coreanus* and antioxidative activity. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* 29:943-947.
- Pantelidis, G.E., M. Vasilakakis, G.A. Manganaris, and Gr. Diamantidis. 2007. Antioxidant capacity, phenol, anthocyanin, and ascorbic acid contents in raspberries, blackberries, red currants, gooseberries, and Cornelian cherries. *Food Chem.* 102:777-783.
- Shen, Y., L. Jin, P. Xiao, Y. Lu, and J. Bao. 2009. Total phenolics, flavonoids, antioxidant capacity in rice grain and their relations to grain color, size, and weight. *J. Cereal Sci.* 49:106-111.
- Suthanthangjai, W., P. Kajda, and I. Zabetakis. 2005. The effect of high hydrostatic pressure on the anthocyanins of raspberry (*Rubus idaeus*). *Food Chem.* 90:193-197.
- Tosun, M., S. Ercisli, H. Karlidag, and M. Sengul. 2009. Characterization of red raspberry (*Rubus idaeus* L.) genotypes for their physicochemical properties. *J. Food Sci.* 74:C575-C579.
- Vaya, J., P.A. Belinky, and M. Aviram. 1997. Antioxidant constituents from licorice roots: Isolation, structure elucidation and antioxidative capacity toward LDL oxidation. *Free Radical Biol. Med.* 23:302-313.
- Wang, S.Y., C.T. Chen, and C.Y. Wang. 2009. The influence of light and maturity on fruit quality and flavonoid content of red raspberries. *Food Chem.* 90:676-684.
- Yang, H.M., S.S. Lim, Y.S. Lee, H.K. Shin, Y.S. Oh, and J.K. Kim. 2007. Comparison of the anti-inflammatory effects of the extracts from *Rubus scoreanus* and *Rubus occidentalis*. *Korean J. Food Sci. Technol.* 39:342-347.
- Zafrilla, P., F. Ferreres, and F.A. Tomás-Barberán. 2001. Effect of processing and storage on the antioxidant ellagic acid derivatives and flavonoids of red raspberry (*Rubus idaeus*) jams. *J. Agric. Food Chem.* 49:3651-3655.
- Zhang, L., J. Li, S. Hogan, H. Chung, G.E. Welbaum, and K. Zhou. 2010. Inhibitory effect of raspberries on starch digestive enzyme and their antioxidant properties and phenolic composition. *Food Chem.* 119:592-599.