

건조방법에 따른 아로니아(*Aronia melancocarpa*) 열수 추출물의 항산화 성분 함량 및 항산화 활성

황은선^{1,2,*} · 뉴안 도티¹

¹한경대학교 영양조리학과, ²한경대학교 전통식품 글로벌센터

Antioxidant Contents and Antioxidant Activities of Hot-Water Extracts of *Aronia (Aronia melancocarpa)* with Different Drying Methods

Eun-Sun Hwang^{1,2,*} and Nhuan Do Thi¹

¹Department of Nutrition and Culinary Science, Hankyong National University

²Korean Foods Global Center, Hankyong National University

Abstract This study determined the antioxidant levels and activities of hot water aronia extracts by different drying methods such as sun drying, sun drying after steam treatment, freeze-drying, and oven drying. The total polyphenol content, calculated as gallic acid equivalent, was the highest in the freeze-dried sample (910 mg), followed by sun-dried after steam treatment (779 mg), sun-dried (769 mg), and oven-dried (757 mg) samples. Similar patterns were observed for the total flavonoid and anthocyanin contents. Freeze-dried aronia samples contained the highest polyphenol, flavonoid, and anthocyanin contents as compared to the samples dried by other methods. All antioxidant activities were found to increase in a dose-dependent manner. For the hot water-extracted freeze-dried aronia powder (200 mg/mL), the 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH) and 2,2'-azino-bis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid) diammonium salt (ABTS) radical-scavenging activities were 65.5% and 61.7% and the hydroxyl and superoxide anion radical-scavenging activities were 50.5% and 52.1%, respectively. These results suggest that comparatively, freeze-drying is a better method for preserving the bioactive components and the antioxidant activities of aronia.

Keywords: aronia, drying method, polyphenol, anthocyanin, antioxidant activity

서 론

산소는 인간의 생존에 꼭 필요한 물질인 반면, 또한 독성을 지닌 물질로 작용할 수 있다. 산소의 대사과정에서 불가피하게 만들어지는 활성산소(active oxygen)가 체내에 과량 존재하면 단백질, 지방, 효소, DNA 대사 등을 교란시키고 체내의 항산화성을 파괴하며, 질병과 노화를 촉진시킨다(1,2). 역학조사에 따르면 과일과 채소를 많이 섭취하는 사람들은 그렇지 않은 사람들에 비해 각종 질병 발생의 위험이 낮은 것으로 보고되고 있다(3,4). 이는 과일과 채소에 풍부한 폴리페놀화합물, 플라보노이드, 비타민C, 베타카로틴, 안토시아닌 등의 항산화 물질이 활성산소의 형성 및 축적을 억제하는데 기인하는 것으로 보고되고 있다(5,6). 따라서 질병과 노화예방을 위해 과일과 채소에 함유된 다양한 천연 항산화물질을 발굴하고 적절한 가공방법을 통해 항산화 활성을 증대시키기 위한 연구가 끊임없이 지속되고 있다.

아로니아(*Aronia melancocarpa*)는 장미과에 속하는 낙엽관목으

로 북아메리카가 원산지인 베리류이다(7). 주로 동유럽에서 재배되다가 국내에는 6-7년 전부터 아로니아 씨앗을 들여와 일부 농가에서 재배 중에 있으며 토양적응성이 우수하고 재배가 간편하여 앞으로 생산량이 증가할 것으로 추정되고 있다(8). 아로니아에는 폴리페놀화합물, 플라보노이드, 안토시아닌 등의 생리활성 물질이 함유되어 있으며, 이들 물질들은 항산화작용, 암예방, 면역증진 및 시력개선 등에 효과가 있는 것으로 알려져 있다(9-11). 아로니아에는 다른 베리류에 비해 안토시아닌 색소가 월등히 많아 짙은 자줏빛을 나타내고(9) 이로 인해 식품착색제나 천연염료로 활용할 수 있는 가능성이 매우 높다(12). 아로니아에 함유되어 있는 안토시아닌은 cyanidin과 결합된 배당체의 형태로 존재하며 3-O-arabioside, 3-O-galactoside, 3-O-glucoside, 3-O-xyloside 등의 4개 물질이 보고되고 있다(9).

아로니아는 수확시기가 제한되어 있고 특유의 짠맛으로 인해 생과로 이용하기에는 한계가 있어 가공품 개발을 통해 그 이용도를 증대시키는 전략이 필요하다. 아로니아를 가공식품으로 활용하기 위해서는 다양한 저장 및 건조의 방법이 필요하며, 그 가운데서도 아로니아를 건조하여 분말로 제조하면 저장 및 유통이 용이하고 다양한 용도로의 활용가능성이 높다.

건조는 식품을 보존하는 수단으로 오랫동안 사용되어져 왔으며, 일반적으로 식품을 건조하면 식품의 색, 질감, 영양성분 및 생리활성 물질의 변화가 나타난다(13). 과거에는 자연건조의 방법을 주로 사용하여 왔으나, 최근에는 열풍건조, 진공건조, 동결건조 방법 등의 신속하고 위생적인 방법들이 활용되고 있다. 동

*Corresponding author: Eun-Sun Hwang, Department of Nutrition and Culinary Science, Hankyong National University, Anseong, Gyeonggi 456-749, Korea
Tel: 82-31-670-5182, 82-10-5354-4964
Fax: 82-31-670-5189
E-mail: ehwang@hknu.ac.kr
Received January 8, 2014; revised March 21, 2014;
accepted April 4, 2014

결건조는 지금까지 개발된 건조 방법 중 첨단 건조방법의 하나로 열에 민감한 물질의 손상을 최소화시키는 장점이 있다(14).

본 연구에서는 아로니아의 활용도를 높이기 위해 4가지 방법(일광건조, 스팀 후 일광건조, 동결건조 및 오븐건조)으로 아로니아를 건조시켜 분말화 하였다. 분말 아로니아에 함유된 폴리페놀, 안토시아닌, 플라보노이드 등과 같이 수용성 항산화 성분을 열수 추출하여 각각의 건조방법에 따른 항산화 성분 함량 변화 및 항산화 활성을 측정하여 가장 우수한 건조방법을 제시하고자 하였다.

재료 및 방법

실험재료 및 시약

아로니아(*Aronia melanocarpa*, black chokeberry)는 2013년 9월말에 경북 영천의 아로니아 재배농장에서 완전히 익은 것을 직접 구입하였다. 아로니아의 이물질을 제거하고 깨끗이 세척하여 4가지 방법(일광건조, 스팀 후 일광건조, 동결건조 및 오븐건조)으로 건조시켰다. 일광건조는 25-27°C 실온에서 7일간 건조시켰고, 스팀 후 일광건조는 스팀 찌기(Tefal, Seoul, Korea)에 물을 붓고 가열하면서 수증기가 올라오면 아로니아를 넣어 5분 동안 찌 후에 25-27°C 실온에서 8-9일간 건조시켰다. 동결건조는 동결건조기(PVTFD20R, Ilshin Biomass, Gyeonggi, Korea)를 사용하여 12시간 건조시켰고, 오븐건조는 70°C의 드라이오븐에서 12시간 동안 건조시켰다. 건조시킨 시료는 식품분쇄기(Phillips Electronics, Seoul, Korea)를 이용하여 분말화하여 추출용 시료로 사용하였다. 본 실험에 사용된 Folin-Ciocalteu's phenol reagent, gallic acid, quercetin, 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH), ascorbic acid, 2,2'-azino-bis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid) diammonium salt (ABTS)는 Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA)로부터 구입하였다. 그 밖의 모든 시약은 분석에 적합한 특급시약을 사용하였다.

시료의 추출

건조방법을 달리하여 얻은 4종의 아로니아 건조시료에 시료 무게의 25배의 증류수를 가한 후 100°C에서 환류냉각하면서 6시간 동안 3회 반복 추출하였다. 추출물은 여과 후 회전감압농축기(EYELA, Rikakiki Co., Tokyo, Japan)로 농축한 후 동결건조시켜 분말화 한 후 -20°C에 보관하면서 향후 실험에 사용하였다.

총 폴리페놀 함량 분석

총 폴리페놀 함량은 페놀성 물질이 phosphomolybdic acid와 반응하여 청색으로 발색되는 원리를 이용한 Folin-Denis 방법에 따라 분석하였다(15). 아로니아 추출물(1 mg/mL) 0.5 mL에 Folin 시약 0.5 mL을 혼합한 뒤 3분간 실온에서 반응시킨 후 2% Na₂CO₃ 1.5 mL을 첨가한 뒤 2시간 동안 암소에서 반응시킨 후, 760 nm에서 microplate reader (Infinite M200 Pro, Tecan Group Ltd., San Jose, CA, USA)를 이용하여 흡광도(OD)를 측정하였다. 시료에 함유된 총 폴리페놀 함량은 gallic acid (6.25-100 µg/mL)의 표준곡선을 통하여 시료 g당 gallic acid equivalent (GAE)로 나타내었다.

총 플라보노이드 함량 분석

아로니아 추출물(1 mg/mL) 1 mL에 2% aluminium chloride methanolic solution 1 mL을 혼합한 뒤 15분간 실온에서 반응시킨 후 430 nm에서 microplate reader (Tecan Group Ltd.)를 이용하여 흡광도를 측정하였다. 시료에 함유된 총 플라보노이드 함량은

quercetin (6.25-100 µg/mL)의 표준곡선을 통하여 시료 g당 quercetin equivalent (QE)로 나타내었다.

총 안토시아닌 함량 분석

총 안토시아닌 함량은 Giusti와 Wrolstad의 방법(16)에 의해 분석하였다. 동결건조한 아로니아 시료 0.1 g에 0.1% formic acid를 함유한 methanol 5 mL을 넣어 20분간 sonication을 하여 상층액을 따로 모았다. 이 과정을 3회 더 반복하였다. 상층액을 40°C에서 rotary evaporator (EYELA N-1200A, EYELA Co., Tokyo, Japan)를 이용하여 농축한 후 추출용매를 이용하여 적절한 농도로 희석하였다. 시료 100 µL에 pH 1의 완충용액 1,900 µL와 pH의 4.5 완충용액 1,900 µL를 각각 첨가하여 vortexing 한 후, 520 nm와 700 nm에서 microplate reader (Tecan Group Ltd.)를 이용하여 흡광도를 측정하였다. 아래 식에 의해 총 안토시아닌 함량을 계산하였다.

$$\text{총 안토시아닌 함량(mg/100 g)} \\ = (A \times 449.2 \times DF \times 12 \times 500) \div (26,900 \times 1)$$

$$A : (\text{OD } 520 \text{ nm} - \text{OD } 700 \text{ nm}) \text{ of pH } 1.0 - (\text{OD } 520 \text{ nm} - \text{OD } 700 \text{ nm}) \text{ of pH } 4.5$$

$$449.2 : \text{cyanidin-3-glucoside의 } 1 \text{ mol 당 분자량 (g)}$$

$$DF : \text{희석배수} = 20$$

$$12 : \text{총 부피}$$

$$500 : \text{시료 } 100 \text{ g당으로 환산하기 위하여 } 12 \text{ mL 추출액의 시료 무게인 } 0.2 \text{ g으로 나눈 값}$$

$$26,900 : \text{cyanidin-3-glucoside의 molar absorptivity}$$

DPPH 라디칼 억제 활성 측정

아로니아 추출물의 전자공여능을 DPPH assay로 측정하였다(17). 96-well plate에 농도별 추출물 100 µL와 0.2 mM DPPH (Sigma Chemical, St. Louis, MO, USA) 용액 100 µL를 첨가한 후 37°C에서 30분간 반응시켰다. Microplate reader (Tecan Group Ltd.)를 사용하여 515 nm에서 흡광도를 측정하였다. 시료의 DPPH 라디칼에 대한 전자공여능은 아래 식에 측정된 흡광도 값을 대입하여 산출하였다.

$$\text{전자공여능(\%)} \\ = (1 - \text{시료 첨가구의 흡광도} / \text{시료 무 첨가구의 흡광도}) \times 100$$

ABTS 라디칼 억제 활성 측정

아로니아 추출물의 ABTS 라디칼 소거능을 측정하였다(18). 96-well plate에 농도별 추출물 100 µL와 0.2 mM ABTS (Sigma Chemical) 용액 100 µL를 첨가한 후 37°C에서 30분간 반응시켰다. Microplate reader (Tecan Group Ltd.)를 사용하여 732 nm에서 흡광도를 측정하였다. 시료의 ABTS 라디칼에 대한 전자공여능은 아래 식에 측정된 흡광도 값을 대입하여 산출하였다.

$$\text{전자공여능(\%)} \\ = (1 - \text{시료 첨가구의 흡광도} / \text{시료 무 첨가구의 흡광도}) \times 100$$

Hydroxyl 라디칼 억제 활성 측정

아로니아 추출물의 hydroxyl 라디칼 억제 활성을 Chung 등의 방법(19)을 본 실험에 맞게 변형하여 측정하였다. 시험관에 1 mM FeSO₄/EDTA 용액 0.2 mL, 10 mM 2-deoxyribose 0.2 mL, 시료 0.2 mL, 0.1 M phosphate buffer (pH 7.4) 1.2 mL 및 10 mM H₂O₂ 0.2 mL를 차례로 가한 후에 37°C에서 1시간 반응시킨 후

2.8% TCA 용액 1 mL를 가하고 95°C 수욕상에서 10분간 반응시킨 후 급냉하여 532 nm에서 흡광도를 측정하였다. 시료의 라디칼 소거능은 아래 식에 측정된 흡광도 값을 대입하여 계산하였다.

Inhibition (%)

$$= [1 - (\text{시료 첨가구의 흡광도}) / (\text{시료 무 첨가구의 흡광도})] \times 100$$

Superoxide 음이온 라디칼 억제 활성 측정

아로니아 추출물의 superoxide 음이온 소거능을 Wang 등의 방법(20)으로 측정하였다. 시료 0.05 mL, 0.4 mM xanthin, 0.24 mM nitro blue tetrazolium in 0.1 M sodium phosphate buffer, pH 8.0, 효소액(0.048 unit/mL xanthine oxidase in 0.1 M sodium phosphate buffer, pH 8.0) 0.5 mL를 첨가하고 잘 혼합하여 37°C에서 20분간 반응시킨 후, 1 mL의 70 mM sodium dodecyl sulfate를 첨가하여 반응을 정지시켰다. 흡광도를 560 nm에서 측정하고 시료의 라디칼 소거능은 아래 식에 의해 계산하였다.

Inhibition (%)

$$= [1 - (\text{시료 첨가구의 흡광도}) / (\text{시료 무 첨가구의 흡광도})] \times 100$$

환원력 측정

아로니아의 환원력은 Oyaizu의 방법(21)으로 측정하였다. 시료 1 mL에 인산 완충액(200 mM, pH 6.6) 및 1%의 potassium ferricyanide 1 mL를 차례로 가한 다음 50°C의 수욕상에서 20분간 반응시켰다. 여기에 10% TCA 용액을 1 mL 가하여 13,500 g에서 15분간 원심분리한 후 얻은 상층액 1 mL에 증류수 및 ferric chloride를 각각 1 mL씩 가하여 혼합한 후 700 nm에서 흡광도를 측정하였다. 대조구로는 ascorbic acid를 시료와 동일농도로 제조하여 비교하였으며, 환원력은 흡광도의 값으로 나타내었다.

통계 분석

실험결과에 대한 통계처리는 SPSS software package (Version 17.0, SPSS Inc., Chicago, IL, USA)를 이용하여 평균과 표준편차로 나타내었고, 각 처리군 간에 ANOVA 분석을 실시하여 유의성을 확인한 후, 유의적인 차이가 있는 항목에 대해서는 Duncan's multiple test로 $p < 0.05$ 의 수준에서 통계적인 유의성을 검정하였다.

결과 및 고찰

총 폴리페놀, 총 플라보노이드 및 총 안토시아닌 함량 분석

아로니아 건조방법에 따른 폴리페놀, 플라보노이드 및 안토시아닌 함량 분석결과는 Table 1과 같다. 아로니아의 총 폴리페놀 함량(mg gallic acid/g 기준)이 중량 1 g당 동결건조한 시료에서 910 mg으로 가장 높았으며, 스팀 후 일광건조(779 mg), 일광건조(769 mg) 및 오븐건조(757 mg)한 아로니아 순으로 높게 나타났다. 아로니아의 총 플라보노이드 함량은 quercetin을 기준으로 중량 1 g당 동결건조한 시료에서 90.1 mg으로 가장 높았으며, 스팀 후 일광건조(85.5 mg), 일광건조(76.9 mg) 및 오븐건조(62.0 mg)한 아로니아 순으로 나타났다. 아로니아에 함유된 총 안토시아닌 함량은 중량 100 g당 cyanidin-3-glucoside 함량을 기준으로 동결건조한 시료에서 0.14 mg으로 가장 높았으며, 일광건조, 오븐건조 및 스팀 후 일광건조한 시료에서 각각 0.10, 0.08, 0.07 mg으로 감소하는 경향을 나타냈다.

Jeong (22)은 주정으로 추출한 아로니아 분말의 총 페놀 화합물과 플라보노이드 화합물을 측정하였고, 총 페놀 화합물과 총 플라보노이드 화합물이 각각 745.4 mg/g과 74.6 mg/g로 보고하여

Table 1. The total polyphenol, flavonoid, and anthocyanin contents in aqueous extract powder of aronia obtained by different drying methods

	Total polyphenol (mg GAE ¹ /g)	Total flavonoids (mg CE ² /g)	Total anthocyanins (mg C3G ³ /100 g)
Sun drying	769±34.5 ^b	76.9±3.2 ^{bc}	0.10±0.002 ^b
Sun drying after steam treatment	779±37.1 ^b	85.5±2.6 ^b	0.07±0.001 ^c
Freeze drying	910±43.2 ^a	90.1±4.6 ^a	0.14±0.005 ^a
Oven drying	757±29.6 ^c	62.0±3.9 ^c	0.08±0.004 ^c

Data were the mean±SD of three separate experiments.

^{a-c}Values with the different superscript within the same column are significantly different at $p < 0.05$.

¹GAE=gallic acid equivalent

²CE=catechin equivalent

³C3G=cyanidin-3-glucoside

본 결과와 유사하게 나타났다. 또한, 국내 시판되는 블루베리와 라즈베리의 총 페놀함량이 각각 9.0 mg/g 및 5.3 mg/g으로 보고(22)된 바 있고, 국내산 토종 복분자 딸기 열매의 총 페놀함량을 20.9-28.8 mg/g로 보고(23)되어 아로니아에는 다른 베리류에 비해 높은 페놀화합물을 함유하는 것을 알 수 있다. Kim and Shin (24)은 복분자 딸기의 총 페놀함량은 성숙단계에 따라 9.38-12.84 mg/g으로 분석하였고 미숙한 딸기에서 가장 높은 페놀 화합물이 포함된 것으로 보고하였다. 이상의 결과를 통해 베리류의 폴리페놀 화합물의 함량은 베리류의 품종 및 성숙단계 등에 따라 다르며 미숙과의 떫은맛에 기여하고 있음을 알 수 있다(24,25).

Kim 등(26)은 건조방법에 따른 삼베초에 함유된 총 페놀화합물을 측정하였고, 동결건조 > 열풍건조 > 일광건조 순으로 총 페놀화합물의 함량이 증가한다고 보고하여 본 결과와 유사하게 나타났다. Kim 등(27)은 일광건조 한 표고버섯 물 추출물에서의 총 페놀함량은 216.3 mg/100 g으로 오븐건조한 표고버섯의 함량(147.9 mg/100 g)보다 높았다고 보고하였다. 일반적으로 식품 속의 페놀 성분은 유기용매 보다는 물과 같은 극성이 강한 용매에서 추출 수율이 높고(17), 고온에서 열처리를 할 경우 세포벽을 파괴하여 유효성분의 분리가 쉽게 일어나 시료의 페놀 및 플라보노이드 함량이 증가하는 것으로 보고되고 있다(28).

Yook 등(29)은 포도 가공부산물의 총 안토시아닌 함량을 분석한 결과 -70°C에서 동결건조한 시료가 80°C에서 열풍건조한 시료보다 2배 가량 높은 안토시아닌을 포함한다고 보고하여 본 연구와 유사한 결과를 나타냈다.

건조방법에 따른 항산화 활성

건조방법을 달리하여 제조한 아로니아 열수추출물의 항산화 활성은 DPPH 라디칼 소거능, ABTS 라디칼 소거능, hydroxyl 라디칼 소거능, superoxide anion 라디칼 소거능 및 환원력의 5가지 방법으로 측정하였다.

아로니아 열수추출물의 DPPH 라디칼 소거활성은 Table 2와 같다. DPPH 라디칼은 보라색 화합물로 항산화 활성을 지닌 물질과 반응하여 전자나 수소를 받아 환원됨에 따라 보라색이 탈색되는 특성이 있다(30). 아로니아 추출물의 농도가 증가할수록 DPPH 라디칼 소거활성도 증가하였다. 동결건조한 아로니아 시료의 경우 200 µg/mL에서 65.5%의 DPPH 라디칼 소거활성을 보여, 일광건조, 스팀 후 일광건조 및 오븐건조의 DPPH 라디칼 소거활성(52.0-59.7%)에 비해 높게 나타났다. 아로니아 추출물 200

Table 2. The DPPH radical scavenging activity (%) of aronia extract powder obtained by different drying methods

Conc. (µg/mL)	Sun drying	Sun drying after steam treatment	Freeze drying	Oven drying
12.5	6.3±1.5 ^b	7.6±1.2 ^b	9.2±1.0 ^a	2.1±1.1 ^c
25	10.2±2.1 ^{ab}	11.4±1.3 ^{ab}	12.9±1.0 ^a	6.4±2.1 ^b
50	18.5±1.5 ^{bc}	21.6±3.0 ^b	23.0±0.6 ^a	16.3±1.7 ^c
100	30.6±1.8 ^c	35.9±2.2 ^b	40.0±2.4 ^a	30.8±1.9 ^c
200	52.0±1.8 ^c	59.7±1.8 ^b	65.5±2.9 ^a	53.1±0.6 ^c

Data were the mean±SD of three separate experiments.

^{a-d}Means with different superscripts in the same row are significantly different at $p<0.05$.

Table 3. The ABTS radical scavenging activity (%) of aronia extract powder obtained by different drying methods

Conc. (µg/mL)	Sun drying	Sun drying after steam treatment	Freeze drying	Oven drying
12.5	1.8±0.6 ^b	2.1±0.8 ^{ab}	3.3±1.6 ^a	2.3±1.6 ^{ab}
25	7.3±1.0 ^{ab}	5.7±0.8 ^c	8.8±1.4 ^a	6.4±4.8 ^b
50	13.0±2.4 ^b	12.2±2.0 ^b	19.3±0.9 ^a	7.9±2.9 ^c
100	30.7±2.1 ^b	29.1±0.5 ^b	36.9±2.2 ^a	23.1±0.8 ^c
200	52.9±3.6 ^b	51.3±2.0 ^b	61.7±2.4 ^a	45.0±1.8 ^c

Data were the mean±SD of three separate experiments.

^{a-d}Means with different superscripts in the same row are significantly different at $p<0.05$.

µg/mL에서 오븐건조한 시료(53.1%)는 일광건조 시료(52.0%)에 비해 다소 높은 DPPH 라디칼 소거활성을 보였으나 일광건조와 오븐건조 사이에는 통계적인 유의차가 없었다.

아로니아 추출물의 ABTS 라디칼 소거활성은 Table 3에 나타내었다. 아로니아 추출물의 ABTS 라디칼 소거활성은 아로니아 추출물의 농도(12.5-200 µg/mL) 의존적으로 증가하였다. 아로니아 추출물 농도가 100 µg/mL 이하에서는 37.0% 이하의 ABTS 라디칼 소거능을 보였으나 아로니아 추출물 농도가 200 µg/mL으로 증가함에 따라 오븐건조한 시료를 제외하고 모든 건조방법의 시료에서 50% 이상의 높은 ABTS 라디칼 소거 활성을 나타냈다. 동결건조한 아로니아 시료의 경우 200 µg/mL에서 61.7%의 ABTS 라디칼 소거활성을 보여, 일광건조, 스팀 후 일광건조 및 오븐건조의 ABTS 라디칼 소거활성(45.0-52.9%)에 비해 유의적으로 높게 나타났다.

아로니아 추출물의 hydroxyl 라디칼 소거능은 Table 4에 나타났다. Hydroxyl 라디칼은 반감기가 매우 짧고 반응성이 강한 활성산소로 세포내 대부분의 물질과 쉽게 반응하여 세포에 심각한 손상을 주는 것으로 알려져 있다(31). 동결건조한 아로니아 추출물의 hydroxyl 라디칼 소거활성이 다른 건조방법에 비해 높게 나타났다. 오븐건조의 경우 다른 시료들에 비해 hydroxyl 라디칼 소거활성이 가장 낮았으며, 200 µg/mL 농도의 아로니아 추출물에서 시료간의 hydroxyl 라디칼 소거능의 차이는 동결건조(50.5%) > 스팀 후 일광건조(40.8%) > 일광건조(37.0%) > 오븐건조(33.0%) 순으로 높게 나타났다. 200 µg/mL의 아로니아 추출물 농도에서 스팀 후 일광건조한 시료의 hydroxyl 라디칼 소거능이 40.8% 나타나 일광건조 시료에서 나타난 37.0% 보다 다소 높은 hydroxyl 라디칼 소거활성을 보였으나 통계적인 유의성은 없었다.

아로니아 추출물의 superoxide 음이온 라디칼 소거활성은 Table 5와 같다. Superoxide 음이온 라디칼(O₂⁻) 소거활성은 친수성이 강한 항산화물질이 생리적으로 관련 있는 라디칼과 얼마만큼 직접

Table 4. The hydroxyl radical scavenging activity (%) of aronia extract powder obtained by different drying methods

Conc. (µg/mL)	Sun drying	Sun drying after steam treatment	Freeze drying	Oven drying
12.5	4.8±0.9 ^b	4.5±0.7 ^b	7.4±0.5 ^a	3.4±0.2 ^b
25	8.7±0.6 ^b	9.8±0.3 ^b	12.2±0.4 ^a	7.9±0.2 ^{bc}
50	11.4±2.3 ^{bc}	14.4±1.5 ^b	24.4±2.0 ^a	13.0±1.2 ^b
100	22.8±2.4 ^b	24.1±2.0 ^b	45.4±2.4 ^a	20.3±2.5 ^b
200	37.0±2.5 ^b	40.8±2.8 ^b	50.5±2.0 ^a	33.0±2.2 ^c

Data were the mean±SD of three separate experiments.

^{a-d}Means with different superscripts in the same row are significantly different at $p<0.05$.

Table 5. The superoxide anion radical scavenging activity (%) of aronia extract powder obtained by different drying methods

Conc. (µg/mL)	Sun drying	Sun drying after steam treatment	Freeze drying	Oven drying
12.5	3.9±0.8 ^{bc}	5.1±0.7 ^b	7.7±0.4 ^a	2.1±0.6 ^c
25	8.7±0.9 ^b	9.4±0.8 ^b	15.0±1.2 ^a	7.5±0.4 ^c
50	18.0±0.6 ^b	13.1±0.5 ^{bc}	27.9±0.7 ^a	9.6±0.7 ^c
100	33.3±0.5 ^b	33.9±0.9 ^b	43.1±0.4 ^a	21.6±0.9 ^c
200	40.0±0.9 ^b	42.9±0.7 ^b	52.1±0.9 ^a	35.0±0.5 ^c

Data were the mean±SD of three separate experiments.

^{a-d}Means with different superscripts in the same row are significantly different at $p<0.05$.

적으로 반응할 수 있는지를 측정하기 위해 널리 이용되고 있다(20). 동결건조한 시료의 경우 200 µg/mL에서 52.1%의 소거활성을 보여, 일광건조, 스팀 후 일광건조 및 오븐건조의 소거능(35.0-42.9%)에 비해 높은 항산화능을 나타냈다.

건조방법에 따른 아로니아 추출물의 환원력은 Table 6에 나타났다. 환원력을 측정하는 방법은 항산화제 물질이 electron이나 hydrogen을 제공할 수 있는 능력을 측정하기 위해 널리 이용되고 있다(32). 환원력은 reductone이 제공하는 수소원자가 자유라디칼 사슬을 분해함으로써 시작되며 흡광도 수치 자체가 시료의 환원력을 나타내고, 높은 환원력을 가지는 물질일수록 흡광도의 값이 높게 나타난다(33). 낮은 농도(12.5 µg/mL)의 아로니아 추출물에서는 각각의 건조방법에 따른 환원력의 차이가 관찰되지 않았으나, 아로니아 추출물의 농도가 증가함에 따라 환원력의 차이가 뚜렷이 관찰되었다. 다른 항산화 활성을 assay와 유사하게 동결건조 시료에서 가장 높은 환원력을 나타냈고 오븐건조 시료에서는 가장 낮은 환원력을 나타냈다. 아로니아 함량(12.5-200 µg/mL)이 증가함에 따라 농도 의존적으로 환원력이 증가하였다.

동결건조한 아로니아의 항산화 활성이 다른 건조방법에 비해 더 높게 나타났으며 이는 동결건조에 의해 총 페놀, 플라보노이드 및 안토시아닌 함량이 다른 시료에 비해 더 높게 나타난 것과 연관성을 가지고 있다. 건조방법에 따른 포도 가공부산물과 흰민들레의 부위별 건조방법에 따른 항산화활성 비교 등의 연구에서도 총 폴리페놀 화합물의 함량이 증가함에 따라 항산화 활성이 증가한다고 보고하고 있어 본 연구결과와 잘 일치하는 것으로 나타났다(29,34).

오븐건조는 다른 건조방법에 비해 항산화물질 및 항산화 활성이 가장 낮게 나타났다. 이는 장시간의 열처리를 통해 항산화 물질의 활성이 감소된 것으로 사료된다. 건조 및 추출방법은 항산화 효능에 영향을 주는 것으로 보고되고 있다. 본 실험에서는 아로니아를 건조시킨 후 유효성분을 추출하기 위해 100°C에서 6시

Table 6. The reducing power (OD at 750 nm) on the Fe³⁺ to Fe²⁺ transformation of aronia extract powder obtained by different drying methods

Conc. (µg/mL)	Sun drying	Sun drying after steam treatment	Freeze drying	Oven drying
12.5	0.080±0.001 ^a	0.079±0.001 ^a	0.084±0.001 ^a	0.076±0.001 ^a
25	0.096±0.002 ^{ab}	0.094±0.001 ^b	0.102±0.001 ^a	0.087±0.001 ^b
50	0.163±0.001 ^{ab}	0.156±0.002 ^b	0.183±0.002 ^a	0.150±0.001 ^b
100	0.250±0.006 ^b	0.237±0.002 ^c	0.282±0.003 ^a	0.227±0.002 ^c
200	0.403±0.003 ^b	0.361±0.003 ^c	0.476±0.003 ^a	0.351±0.004 ^c

Data were the mean±SD of three separate experiments.

^{a-d}Means with different superscripts in the same row are significantly different at $p < 0.05$.

간 동안 3회에 걸쳐 추출을 진행하였는데, 이러한 과정도 항산화 물질의 함량 및 항산화 활성에 영향을 주었을 것으로 사료된다. Yook 등(29)은 건조방법을 달리하여 포도가공 부산물의 항산화 활성을 DPPH 라디칼 소거능으로 측정하였는데, 동결건조 시료에 비해 80°C에서 열풍건조한 시료의 IC₅₀값이 약 1.4배 더 증가함을 확인하였다. 포도가공부산물의 환원력 역시 열풍건조 시료에 비해 동결건조 시료에서 높게 나타났다(29). 이는 80°C 정도의 비교적 높은 열을 사용하여 시료를 건조시키는 동안 항산화 물질이 비활성으로 변화하기 때문으로 사료된다.

Choi 등(35)과 Park 등(36)은 각각 시판되는 적포도주와 블랙 라스베리의 DPPH 라디칼 소거능과 환원력은 직선의 상관관계를 나타내는 것으로 보고하여 본 연구결과와 일치하였다. Jeong (37)은 아로니아 주정 추출물에서 DPPH 라디칼 및 superoxide 음이온 라디칼을 초기농도의 50%까지 소거하는 SC₅₀ 값이 각각 6.15 µg/mL 및 6.99 µg/mL로 나타났고, 이는 비타민C보다 약 1.2배 높은 항산화 활성을 보이는 값으로 확인되었다. Kim 등(38)은 갈근, 감초, 당귀, 산수유 등 20여 종의 약용식물에 함유된 총 폴리페놀 함량을 분석하고 대부분의 시료에서 총 폴리페놀 함량과 항산화 활성의 양의 상관관계가 있음을 보고하였다. 또한 총 플라보노이드 함량보다는 총 폴리페놀의 함량이 많을수록 항산화 활성이 증가함을 보고하였다. Park 등(23)의 결과에서도 복분자 딸기열매의 환원력과 DPPH 라디칼 소거활성은 총 페놀 함량과 상관관계가 있다고 보고하여 본 결과와 유사하게 나타났다.

요 약

아로니아 열수추출물 분말을 제조하여 가공식품에 적용하기 위한 방법을 모색하기 위하여 다양한 건조방법이 아로니아의 항산화 성분 함량 및 항산화 활성에 미치는 영향을 알아보았다. 신선한 아로니아를 일광건조, 스팀 후 일광건조, 동결건조 및 오븐건조의 방법으로 완전히 건조시킨 후 분말로 제조하여 100°C에서 6시간 동안 3회 반복 열수 추출하여 총 폴리페놀, 플라보노이드 및 안토시아닌 함량을 분석하였다. 아로니아의 총 폴리페놀 함량 (mg gallic acid/g 기준)은 동결건조한 시료에서 가장 높았으며, 스팀 후 일광건조 > 일광건조 > 및 오븐건조의 순으로 높게 나타났다. 아로니아의 총 플라보노이드 함량은 quercetin을 기준으로 동결건조한 시료에서 가장 높았으며, 스팀 후 일광건조 > 일광건조 > 오븐건조의 순으로 나타났다. 아로니아에 함유된 총 안토시아닌 함량은 cyanidin-3-glucoside를 기준으로 동결건조 > 일광건조 > 스팀 후 일광건조 > 오븐건조의 순으로 나타났다. 아로니아 열수 추출물의 항산화 활성은 DPPH 라디칼 소거능, ABTS 라디칼 소

거능, hydroxyl 라디칼 소거능, superoxide anion 라디칼 소거능 및 환원력의 5가지 방법으로 측정하였다. 4가지 건조방법 중에서 동결건조 시료에서 항산화 활성이 유의적으로 높게 나타났으며, 오븐건조한 시료에서 가장 낮게 나타났다. 이상의 결과를 통하여 건조방법이 아로니아의 항산화 성분 함량과 항산화 활성에 영향을 주며 고온의 건조방법보다는 저온의 동결건조 방법이 아로니아의 유효성분 함량과 항산화 활성을 증대시키기 위한 최적의 방법으로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 2012년도 농림수산식품부 고부가가치식품기술개발사업(과제번호 112078-3)에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

References

- Bohr VA. Repair of oxidatve DNA damage in nuclear and mitochondrial DNA, and some changes with aging in mammalian cells. *Free Radic. Biol. Med.* 32: 804-812 (2002)
- Seitz HK, Stickel F. Risk factors and mechanisms of hepatocarcinogenesis with special emphasis on alcohol and oxidative stress. *Biol. Chem.* 387: 349-360 (2006)
- Go VL, Wong DA, Wang Y, Butrum RR, Norman HA, Wilkerson L. Diet and cancer prevention: evidence-based medicine to genomic medicine. *J. Nutr.* 134: 3513S-3516S (2004)
- Hung HC, Joshipura KJ, Jiang R, Hu FB, Hunter D, Smith-Warner SA, Colditz GA, Rosner B, Spiegelman D, Willett WC. Fruit and vegetable intake and risk of major chronic disease. *J. Natl. Cancer Inst.* 96: 1577-1584 (2004)
- Das DK, Sato M, Ray PS, Maulik G, Engleman RM, Bertelli AAE, Bertelli A. Cardioprotection of red wine: Role of polyphenolic antioxidants. *Drug Exp. Clin. Res.* 25: 115-120 (1999)
- Ahn J, Gammon MD, Santella RM, Gaudet MM, Britton JA, Teitelbaum SL, Terry MB, Nowell S, Davis W, Garza C, Neugut AI, Ambrosone CB. Associations between breast cancer risk and the catalase genotype, fruit and vegetable consumption, and supplement use. *Am. J. Epidemiol.* 162: 943-952 (2005)
- Wu X, Gu L, Prior RL, McKay S. Characterization of anthocyanins and proanthocyanidins some cultivars of *Ribes*, *Aronia*, and *Sambucus* and their antioxidant capacity. *J. Agr. Food Chem.* 52: 7846-7856 (2004)
- Sueiro L, Yousef GG, Seigler D, De Mejia EG, Grace MH, Lila MA. Chemopreventive potential of flavonoid extracts from plantation-bred and wild *Aronia melanocarpa* (black chokeberry) fruit. *J. Food Sci.* 71: C480-C488 (2006)
- Oszmianski J, Wojdylo A. *Aronia melanocarpa* phenolics and their antioxidant activity. *Eur. Food Res. Technol.* 221: 809-813 (2005)
- Kim B, Ku CS, Pham TX, Park Y, Martin DA, Xie L, Taheri R, Lee J, Bolling BW, *Aronia melanocarpa* (chokeberry) polyphenol-rich extract improves antioxidant function and reduces total plasma cholesterol in apolipoprotein E knockout mice. *Nutr. Res.* 33: 406-413 (2013)
- Sharif T, Stambouli M, Burrus B, Emhemmed F, Dandache I, Auger C, Etienne-Selloum N, Schini-Kerth VB, Fuhrmann G. The polyphenolic-rich *Aronia melanocarpa* juice kills teratocarcinoma cancer stem-like cells, but not their differentiated counterparts. *J. Funct. Food* 5: 1244-1252 (2013)
- Bridle P, Timberlake CF. Anthocyanins as natural food colors-selected aspects. *Food Chem.* 58: 103-109 (1997)
- Kurozawa LE, Terng I, Hubinger MD, Park KJ. Ascorbic acid degradation of papaya during drying: Effect of process conditions and glass transition phenomenon. *J. Food Eng.* 123: 157-164 (2014)
- Ezhilarasi PN, Indrani D, Jena BS, Anandharamkrishnan C. Freeze drying technique for microencapsulation of *Garcinia* fruit extract and its effect on bread quality. *J. Food Eng.* 117: 513-520

- (2013)
15. Singleton VL, Orthofer R, Lamuela-Raventos RM. Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of Folin-Ciocalteu reagent. *Method Enzymol.* 299: 152-178 (1999)
 16. Giusti MM, Wrolstad RE. Characterization and measurement of anthocyanins by UV-visible spectroscopy. pp. 19-31. In: *Handbook of Food Analytical Chemistry*. John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, USA (2001)
 17. Cheung LM, Cheung Peter CK, Ooi Vincent EC. Antioxidant activity and total phenolics of edible mushroom extracts. *Food Chem.* 81: 249-255 (2003)
 18. Re R, Pellegrini N, Proteggente A, Pannala A, Yang M, Rice-Evans C. Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. *Free Radic. Biol. Med.* 26: 1231-1237 (1999)
 19. Chung SK, Osawa T, Kawakishi S. Hydroxyl radical-scavenging effects of spices and scavengers from brown mustard (*Brassica nigra*). *Biosci. Biotech. Biochem.* 61: 118-123 (1997)
 20. Wang J, Yuan X, Jin Z, Tian Y, Song H. Free radical and reactive oxygen species scavenging activities of peanut skins extract. *Food Chem.* 104: 242-250 (2007)
 21. Oyaizu M. Studies on product of browning reaction. Antioxidative activities of products of browning reaction prepared from glucoseamine. *Japanese. J. Nutr. Diet.* 44: 307-315 (1986)
 22. Jeong JM. Antioxidative and antiallergic effects of aronia (*Aronia melanocarpa*) extract. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* 37: 1109-1113 (2008)
 23. Park YK, Cho SH, Kim SH, Jang YS, Han JY, Chun HG. Functional composition and antioxidant activity from the fruits *Rubus coreanus* according to cultivars. *Mokchae Konghak* 36: 102-109 (2008)
 24. Kim JM, Shin M. Characteristics of *Rubus coreanus* Miq. fruits at different ripening stages. *Korean J. Food Sci. Technol.* 43: 341-347 (2011)
 25. Hakkinen S, Heinonen M, Karenlampi S, Mykkanen H, Ruuskanen J, Torronen R. Screening of selected flavonoids and phenolic acids in 19 berries. *Food Res. Int.* 32: 345-353 (1999)
 26. Kim MJ, Kim IJ, Nam SY, Lee CH, Un T, Song BH. Effects of drying methods on content of active components, antioxidant activity, and color values of *Saururus chinensis* Bail. *Korean J. Med. Crop Sci.* 14: 8-13 (2006)
 27. Kim MJ, Chu WM, Park EJ. Antioxidant and antigenotoxic effects of shiitake mushrooms affected by different drying methods. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* 41: 1041-1048 (2012)
 28. Peleg H, Naim M, Rouseff RL, Zehavi U. Distribution of bound and free phenolic acids in oranges (*Citrus sinensis*) and grapefruit (*Citrus paradisi*). *J. Sci. Food Agr.* 57: 417-426 (1991)
 29. Yook HS, Kim KH, Jang SA. Quality characteristics of grape pomace with different drying methods. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* 39: 1353-1358 (2010)
 30. Thongchai W, Liawruangrath B, Liawruangrath S. Flow injection analysis of total curcuminoids in turmeric and antioxidant capacity using 2,2'-diphenyl-1-picrylhydrazyl assay. *Food Chem.* 112: 494-499 (2009)
 31. Hochstein P, Atallah AS. The nature of oxidants and antioxidant systems in the inhibition of mutation and cancer. *Mutat. Res.* 202: 363-375 (1988)
 32. Klompong V, Benjakul S, Kantachote D, Shahidi F. Antioxidative activity and functional properties of protein hydrolysate of yellow stripe trevally (*Selaroides leptolepis*) as influenced by the degree of hydrolysis and enzyme type. *Food Chem.* 102: 1317-1327 (2007)
 33. Jeong CH, Nam EK, Shim KH. Antioxidative activities and nitrate scavenging activity in different parts of *Erigeron annuus*. *J. Agric. Life Sci.* 40: 13-29 (2006)
 34. Oh HK. Nutritional composition and antioxidative activity of different parts of *Taraxacum coreanum* according to drying methods. *J. Korean Diet. Assoc.* 19: 389-399 (2013)
 35. Choi YM, Yu KW, Han NS, Koh JH, Lee JS. Antioxidant activities and antioxidant compounds of commercial red wines. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* 35: 1286-1290 (2006)
 36. Park YK, Choi SH, Kim SH, Han JG, Chung HG. Changes in antioxidant activity, total phenolics and vitamin C content during fruit ripening in *Rubus occidentalis*. *Korean J. Plant Res.* 20: 461-465 (2007)
 37. Jeong CH, Choi SG, Heo HJ. Analysis of nutritional compositions and antioxidative activities of Korean commercial blueberry and raspberry. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* 37: 1375-1381 (2008)
 38. Kim EY, Baik IH, Kim JH, Kim SR, Rhyu MR. Screening of the antioxidant activity of some medicinal plants. *Korean J. Food Sci. Technol.* 36: 333-338 (2004)