

ORIGINAL ARTICLE

자생 산사(*Crataegus pinnatifida* BUNGE)과육 및 씨의 항산화성분 함량

김한수, Duan Yishan, 김민아, 장성호^{1)*}

부산대학교 식품공학과, ¹⁾부산대학교 바이오환경에너지학과

Contents of Antioxidative Components from Pulpy and Seed in Wild Haw (*Crataegus pinnatifida* BUNGE)

Han-Soo Kim, Yishan Duan, Min-A Kim, Seong-Ho Jang^{1)*}

Department of Food Science & Technology, Pusan National University, Miryang 627-706, Korea

¹⁾Department of Bioenvironmental Energy, Pusan National University, Miryang 627-706, Korea

Abstract

This study was conducted to evaluate the contents of antioxidative components from pulpy and seed in wild haw (*Crataegus pinnatifida* BUNGE). Pulpy and seed of haw were smashed, then measured for color properties, antioxidative components of ascorbic acid, phytic acid, proanthocyanidin, anthocyanin, total carotene, β -carotene, lycopene, chlorophyll a, b and tannin. The a^* , b^* and C^* values of seed were significantly lower than pulpy, but L^* and H^* values were higher than that of pulpy. Ascorbic acid contents of pulpy and seed were found to be 10.89 ± 1.69 mg/100 g and 1.45 ± 0.16 mg/100 g, respectively. Phytic acid, proanthocyanidin, total carotene and tannin contents of pulpy and seed were 689.17 ± 3.63 mg/g, 597.78 ± 2.93 mg/g; 355.61 ± 19.39 mg/g, 49.12 ± 4.97 mg/g; 8.32 ± 0.42 mg%, 0.80 ± 0.01 mg%; 7.53 ± 0.09 mg/g, 1.02 ± 0.03 mg/g, respectively. Similarly, β -carotene, lycopene, chlorophyll a and chlorophyll b contents of pulpy also displayed higher values than that of seed. On the contrary, anthocyanin content of seed (4.24 ± 0.33 mg/L) was remarkably higher than pulpy (0.99 ± 0.62 mg/L). The results showed that pulpy could be severed as great natural antioxidant and biohealth functional food.

Key words : Wild haw (*Crataegus pinnatifida* BUNGE), Pulpy, Seed, Antioxidative components

1. 서론

산사(*Crataegus pinnatifida* BUNGE)는 한국, 중국 및 일본 전역에 자생하고 있는 장미과(Rosaceae)의 열매로 특유의 향과 맛을 가지고 있으며 소화기 질환, 고혈압, 항비만 등의 약용 및 식용으로 널리 이용되고 있다(Bae

와 Kim, 2003; Park 등, 2012). 생산사의 수분 함량은 80.64%이고 조단백 0.26%, 조지방 0.30%, 식이섬유소 5.60%, 포도당 및 과당은 각각 5.02 mg%, 6.21 mg%를 함유하고 있으며 그 밖에 칼슘, 인, 망간, 아연, 철분, 구리 등을 함유하고 있고 특히 칼륨의 함량이 높다고 보고 되어 있다(Chon 등, 2005). 산사의 약리 성분으로는

Received 9 June, 2014; Revised 31 July, 2014;

Accepted 8 August, 2014

*Corresponding author: Seong-Ho Jang, Department of Bioenvironmental Energy, Pusan National University, Miryang 627-706, Korea
Phone: +82-55-350-5435
E-mail: jangsh@pusan.ac.kr

© The Korean Environmental Sciences Society. All rights reserved.

© This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

cyanidin-3-galactoside, pyrogallol, corosolic acid, hyperoside, protocatechuic acid, (-)-epicatechin, ursolic acid 등이 알려져 있는데(Kim 등, 1993; Liu 등, 2010; Ryu 등, 2010) 산사 phenol compound의 대부분을 차지하는 것은 quercetin (51.9%)이며 hyricetin (37.3%), gentisic acid (18.6%), caffeic acid (7.9%), catechin (7.4%), salicylic acid (5.0%) 순으로 많이 함유되어 있고, 그 밖에 ferulic acid, naringin, chlorogenic acid, p-coumaric acid도 미량 포함되어 있다는 연구가 되어있다(Lim 등, 2004). 산사의 생리활성으로는 항혈전, 항염증, 항산화, 간 손상 및 고지혈증 예방 등의 작용이 있는 것으로 알려져 있다(Kwon과 Kim, 2010; Ryu 등, 2007; Shin 등, 2010; Tadic 등, 2008). 한편, 운동 부족과 더불어 불규칙한 식습관 및 식생활의 서구화 등 경제 성장에 따른 생활양식의 변화로 인하여 고혈압, 당뇨, 비만, 암, 심혈관계 질환 등의 생활습관병이 증가하고 있고, 그로 인해 건강에 대한 관심이 높아지면서 채소나 과일 속의 phytochemical 등 식품 속에 함유되어 있는 천연 생리활성 물질이 각광받고 있다(Liu, 2003; Stampfer 등, 2000). 또한 암, 노화 등의 질병 중 90%가 reactive oxygen species (ROS)와 관련이 있다고 하며, 이러한 활성산소종은 단백질 및 핵산 등을 손상시켜 산화 스트레스(oxidative stress)를 유발하고 여러 질병들을 야기시키는 것으로 알려져 있어(Valko 등, 2007; Yang 등, 2008), 항산화 물질에 대한 연구도 활발하게 이루어지고 있다. Butylated hydroxyanisole (BHA) 및 butylated hydroxytoluene (BHT)는 대표적인 합성 항산화제로, 항산화력이 우수하지만 실험동물에서 간, 폐, 신장 등에 영향을 주며 암 유발 등의 안정성 문제로 인하여 천연에 존재하는 항산화 물질에 대한 관심이 높아지고 있다(Choe와 Yang, 1982; Lee, 2011). 천연 항산화제로는 proanthocyanidin, β -carotene, lycopene, ascorbic acid 등과 같은 성분들이 있으며, 이들 대부분은 free radical 이나 다른 ROS를 소거시키고 항암, 심혈관계 질환 등의 예방 효과가 있어 식품 및 의약품 등에 널리 사용되고 있다(Arrigoni와 De, 2002; Bagchi 등, 2000; Liebler와 McClure, 1996; Pennathur, 2010). Ascorbic acid는 과산화수소로 산화 스트레스를 유발시킨 섬유 세포주의 노화를 억제시키는 효과가 있다고 하며(Kim 등, 2013), 포도씨, 크랜베리, 녹차 등에 많이 함유되어 있

으며 강한 항산화력을 가지고 있는 proanthocyanidin은 free radical, lipid peroxidation 및 DNA 손상의 보호 효과가 뛰어난 것으로 알려져 있지만(Bagchi 등, 2000), 산사에 함유되어 있는 색소 성분 및 이에 대한 생리활성과 관련된 연구는 미비한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 산사의 항산화 및 색소 성분을 분석하여 기능성 biohealth 소재 가치를 구명하고자 실험을 행하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험 재료

실험에 사용된 시료는 2011년 10월 하순 강원도 정선군 남면 일대 야산에서 자생하는 산사를 채취하여 과육 및 씨를 분리하고 진공동결건조(EYELA, FDU-2000, Rikakikai Co., Tokyo, Japan)시킨 후 분쇄기(DCM-5500, Dae-Chang, Seongnam, Korea)로 마쇄하여 -80°C(SW-UF-400, Sam-Won Co., Busan, Korea)에 저장하며 본 실험에 사용하였다.

2.2. 색도 측정

산사의 색도는 백색판($L^*=97.79$, $a^*=-0.38$, $b^*=2.05$)으로 보정한 colorimeter (CR-400, Minolta Co., Osaka, Japan)를 사용하여 CIE L^* , a^* , b^* , H° , C^* 값을 각각 측정하였다. L^* 값은 lightness, $+a^*$ 와 $-a^*$ 값은 redness와 greenness, $+b^*$ 와 $-b^*$ 값은 yellowness와 blueness를 나타낸다. H° 값은 색상(red-purple : 0°, yellow : 90°, bluish-green : 180°, blue : 270°)을 나타내고, $a^*>0$, $b^*>0$ 이면 $H^\circ=\tan^{-1}(b^*/a^*)$ 로, $a^*<0$, $b^*>0$ 이면 $H^\circ=180^\circ+\tan^{-1}(b^*/a^*)$ 으로 계산된다. C^* 값은 채도를 나타내고, $C^*=(a^{*2}+b^{*2})^{1/2}$ 로 계산하였다.

2.3. Ascorbic acid 함량 측정

Ascorbic acid 함량은 식품공전(Korea Food and Drug Association, 2005)의 indophenol 적정법에 따라 측정하였다. Indophenol solution은 증류수(DW) 150 mL에 탄산수소나트륨 50 mg 및 2,6-dichlorophenol indophenol 50 mg을 용해시켜 냉각한 후 DW로 200 mL로 하였다. 묽은 메타인산-초산 용액은 meta-phosphoric acid 15 g을 acetic acid 40 mL에 용해시켜 DW로 250 mL로 한 다음 같은 양의 DW와 혼합하여 사용하였다. 표준용액은 ascorbic acid 10 mg, 시험용액은 시료 1 g

을 취해 묽은 메타인산-초산 용액으로 50 mL로 하였다. 표준 용액 5 mL와 묽은 메타인산-초산 용액 5 mL를 혼합하여 indophenol 용액을 조제하여 시험용액 10 mL를 indophenol 용액으로 적정하였다.

2.4. Phytic acid 함량 측정

Phytic acid는 산사 0.5 g에 0.2 N HCl 10 mL를 가하여 10분간 방치하고 여과(filter paper, Advantec No.2, Tokyo, Japan)한 후 3,000 rpm에서 20분간 원심분리하였다. 상등액 1 mL에 ferric solution (0.2 g ammonium iron(III) sulfate · 12H₂O를 30% TCA 100mL로 용해한 후 증류수로 1L로 맞춘 용액) 1 mL를 가하고 100°C에서 30분간 가열한 후 냉각하여 10,000 rpm에서 원심분리하였으며 상등액 1 mL를 취해 bipyridine solution (10 g의 2,2'-bipyridine에 10mL의 thioglycolic acid를 첨가하여 증류수로 1L로 맞춘 용액) 1.5 mL를 가하여 1분 후에 UV/VIS-spectrophotometer (Specord 200, Analytik-Jena, Jena, Germany)로 519 nm에서 흡광도를 측정하였다. 표준물질은 phytic acid를 사용하였으며 검량선을 작성하여 시료 g당 phytic acid mg으로 나타내었다(Seo 등, 2005; Seo 등, 2007).

2.5. Proanthocyanidin 함량 측정

산사 과육과 씨 중의 proanthocyanidin 함량은 Sun 등(Sun 등, 1998)의 방법에 준하여 측정하였다. 즉, 각 시료 0.03 g에 methanol 2 mL를 가하여 혼합한 후, 1% (w/v) vanillin/methanol 0.3 mL를 첨가하였다. 그런 다음 25% (v/v) sulfuric acid/methanol 0.3 mL를 첨가하고 30°C에서 15분간 방치한 후 methanol 3.4 mL를 첨가하였다. 4,000 rpm에서 10분간 원심분리 하여 상등액을 취하고 500 nm에서 흡광도를 측정하였다. 표준물질은 catechin을 사용하였으며 catechin 검량선으로 부터 산사 과육과 씨의 proanthocyanidin 함량을 산출하였고 시료 g 당 catechin mg으로 나타내었다.

2.6. Anthocyanin 함량 측정

산사 과육과 씨의 anthocyanin 함량은 Seo 등(Seo 등, 2007)의 방법에 준하여 측정하였다. 시료 0.2 g에 0.1% HCl이 포함된 methanol 10 mL를 가하여 2시간 동안 혼합한 후 4,500 rpm에서 20분간 원심분리하고 상등액을 분석 시료로 사용하였다. 분석 시료 1 mL에

0.025 M potassium chloride buffer (pH 1.0)를 가하고 마찬가지로 분석 시료 1 mL에 0.4 M sodium acetate buffer (pH 4.5)를 가하여 510 nm 및 700 nm에서 흡광도를 측정하였다. 산사 과육과 씨의 anthocyanin 함량 (mg/L)은 cyanidin-3-glucoside의 몰흡광계수($\epsilon=26,900 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)를 이용하여 다음의 식(1)에 의해 표시하였다.

$$\text{Anthocyanin content (mg/l)} = \frac{A \times MW \times DF \times 1,000}{\epsilon \times L} \quad (1)$$

$$A = (\text{OD}_{510\text{nm}} - \text{OD}_{700\text{nm}})_{\text{pH}1.0} - (\text{OD}_{510\text{nm}} - \text{OD}_{700\text{nm}})_{\text{pH}4.5}$$

MW = molecular weight for cyanidin-3-glucoside (g)

DF = dilute factor

ϵ = cyanidin-3-glucoside molar absorbance

L = cell path length

2.7. Total carotene 함량 측정

Total carotene 함량은 각 시료 0.5 g에 acetone 2.5 mL를 혼합하여 4°C에서 하루 동안 방치시킨 후 여과하고 잔사를 acetone으로 3회 세척하였다. 추출액과 세척액을 합하여 60% KOH와 petroleum ether를 가하여 하루 동안 검화시키고 petroleum ether 층을 합하여 40°C 이하에서 농축하였다. Total carotene 함량은 450 nm에서 흡광도를 측정하였으며 흡광계수 $E_{1\%}^{1\text{cm}}=2,500$ 으로 하여 아래 식(2)에 의해 나타내었다(Cho 등, 1993).

$$\text{Total carotene content (mg\%)} = \frac{OD \times Volume \times 1,000}{E_{1\%}^{1\text{cm}} (2,500) \times weight\ of\ tissue} \quad (2)$$

2.8. β -carotene, lycopene 및 chlorophyll a, b 함량 측정

산사 과육과 씨의 β -carotene (3), lycopene (4) 및 chlorophyll a, b (5, 6)의 함량의 측정은 시료 1 g에 acetone-hexane (4:6) 10 mL를 가하여 잘 혼합한 뒤 15분간 방치하였다. 3,000 rpm에서 15분간 원심 분리하여 상등액을 663, 645, 505, 453 nm에서 측정하였으며 아래의 식에 의하여 나타내었다(Nagata 와 Yamashita, 1992).

$$\beta\text{-carotene (mg/100 mL)} \\ = 0.216A_{663} - 1.22A_{645} - 0.304A_{505} + 0.452A_{453} \quad (3)$$

$$\text{Lycopene (mg/100 mL)} \\ = -0.0458A_{663} + 0.204A_{645} + 0.372A_{505} - 0.0806A_{453} \quad (4)$$

$$\text{Chlorophyll a (mg/100 mL)} \\ = 0.999A_{663} - 0.0989A_{645} \quad (5)$$

$$\text{Chlorophyll b (mg/100 mL)} \\ = -0.328A_{663} + 1.77A_{645} \quad (6)$$

2.9. Tannin 함량 측정

산사 과육 및 씨 중의 탄닌 함량 측정은 각 시료 60 mg에 MeOH 3 mL를 가하여 30분간 방치하고 여과한 후, 잔사에 MeOH 3 mL를 다시 가하여 추출하였다. 여과액을 취해 DW 50 mL를 가하여 filtration solution을 조제하였고, 조제한 filtration solution 0.2 mL와 0.1 M FeCl₃ 1 mL 및 0.008 M K₃Fe(CN)₆ 1 mL를 가하여 잘 혼합한 다음 10분 동안 방치하여 720 nm에서 측정하였다. 표준물질은 catechin을 사용하였으며, catechin 검량 선을 통해 시료 g 당 catechin mg으로 표시하였다(Price와 Butler, 1977).

3. 결과 및 고찰

3.1. 색도

산사의 색도는 Table 1과 같이 명도인 L^* 값은 과육이 49.69 ± 1.71 로 씨의 65.78 ± 2.05 보다 유의적으로 낮게 나타났다. 적색도를 나타내는 a^* 값은 과육이 14.73 ± 0.30 으로 씨의 9.26 ± 0.29 보다 유의성있게 높게 나타나 과육의 적색도가 더 큰 것으로 측정되었다. 황색도를 나타내는 b^* 값은 과육이 30.86 ± 1.08 , 씨가 28.26 ± 0.52 로 과육이 유의적으로 높게 나타났으며, 채도 C^* 값 또한 과육이 34.19 ± 1.10 , 씨가 29.75 ± 0.44 로 과육이 훨씬 더 높게 나타났다. 색상인 H^* 값은 과육과 씨가 각각 64.48

± 0.33 , 71.84 ± 0.78 로 씨가 유의적인 차이로 높게 측정되었다. 한편, Song 등(2012)의 실험 결과에서 산사 가루의 색도는 명도인 L^* 값이 51.27 ± 0.42 로 본 실험에서 나타난 과육의 명도 보다는 높고 씨의 명도 보다는 낮은 값을 보였으며, a^* 값과 b^* 값이 각각 12.82 ± 0.09 및 25.44 ± 0.13 으로 나타나 본 실험 결과인 과육보다는 낮은 값을, 씨보다는 높은 값을 나타내었으며 이는 산사 과육 및 씨의 분리 유무에 의한 시료 전처리 차이 때문인 것으로 추정된다.

3.2. Ascorbic acid 함량

산사 과육 및 씨의 ascorbic acid 함량은 Fig. 1(A)과 같이, 과육이 10.89 ± 1.69 mg/100 g으로 씨 1.45 ± 0.16 mg/100 g보다 유의적으로 높은 함량을 나타내었다. Ascorbic acid는 과일 및 채소 등에 널리 함유되어 있고 mRNA의 전사 작용을 조절하거나 보조기질로써 작용하여 세포 대사 중에 형성된 free radical이나 다른 ROS 등을 소거시키는 물질로 항암, 심혈관 질환 개선 효과 등의 생리활성을 가지고 있는 것으로 알려져 있다 (Arrigoni와 De, 2002; Lim 등, 2004). Kim 등(2011)에 의하면 수분 함량 차이에 따라 ascorbic acid의 함량은 달라진다고 하였다. Graf 등(1987)에 의하면 오렌지의 과육 및 껍질의 ascorbic acid 함량은 각각 4.57 mg/g, 11.53 mg/g 이었고 자몽의 과육 및 껍질에서는 각각 3.25~3.61 mg/g, 8.12~10.63 mg/g으로 나타나 과육보다는 껍질에서 더 높은 것으로 나타났으나, 본 실험결과에서는 씨보다 과육에서 더 높은 ascorbic acid 함량을 보였다.

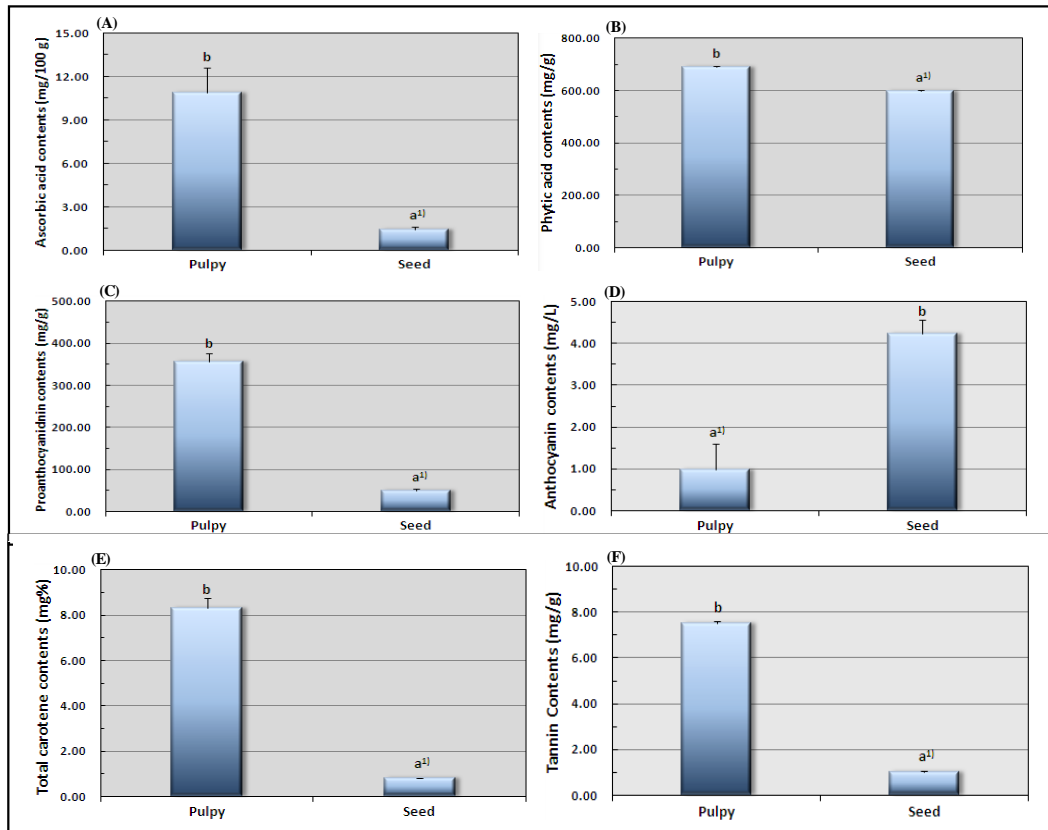
3.3. Phytic acid 함량

Phytic acid는 곡류, 콩과 식물, 열매 등에 함유되어 있으며 Fe²⁺이 산화되어 Fe³⁺로 되는 반응을 촉진하며 이것은 ·OH radical의 생성을 막고 lipid peroxidation을

Table 1. Color properties of pulpy and seed from wild haw (*Crataegus pinnatifida* BUNGE)

Color Properties	L^*	a^*	b^*	C^*	H^*
Pulpy	$49.69 \pm 1.71^{a1)}$	14.73 ± 0.30^b	30.86 ± 1.08^b	34.19 ± 1.10^b	64.48 ± 0.33^a
Seed	65.78 ± 2.05^b	9.26 ± 0.29^a	28.26 ± 0.52^a	29.75 ± 0.44^a	71.84 ± 0.78^b

¹⁾ The data are presented as means \pm SD of 3 times. Means with different letters are significantly different at $p < 0.05$ by Duncan's multiple range test.



¹⁾The data are presented as means±SD of 3 times. Means with different letters are significantly different at p<0.05 by Duncan's multiple range test.

Fig. 1. Ascorbic acid (A), phytic acid (B), proanthocyanidin (C), anthocyanin (D), total carotene (E) and tannin (F) contents of pulpy and seed from wild haw (*Crataegus pinnatifida* BUNGE).

감소시키므로 항산화, 항균 활성 및 갈변억제효과 등의 효과가 있다고 한다(Goulas와 Manganaris, 2012; Han 등, 2012). 산사 과육 및 씨의 phytic acid 함량은 Fig. 1(B)과 같이, 과육이 689.17±3.63 mg/g, 씨가 597.78 ±2.93 mg/g으로 과육이 유의적으로 높은 함량을 나타내었다. 한편, 흑진주벼의 통밀, 배유 및 쌀겨의 phytic acid 함량은 각각 47.5±0.51 mg/g, 7.38±1.19 mg/g, 227±1.35 mg/g으로 쌀겨의 함량이 가장 높게 나타났다는 연구결과도 있으며(Kong 과 Lee, 2010) 흰옥수수, 붉은 수수, 코코야, 마 등의 phytate 함량은 각각 7.34 mg/g, 8.86 mg/g, 8.55 mg/g, 6.37 mg/g으로 나타났다고 하였다(Marfo 등, 1990). 따라서 산사는 다른 식물

자원보다 월등히 높은 phytic acid를 함유하고 있어 biohealth 기능성 식품 소재로 활용 가능성이 높다고 사료된다.

3.4. Proanthocyanidin 함량

산사 과육 및 씨 중 proanthocyanidin 함량은 Fig. 1(C)과 같이, 과육과 씨 간에 유의적인 차이를 보이는 것으로 나타났다. 과육에서는 355.61±19.39 mg/g, 씨에서는 49.12±4.97 mg/g으로 측정되어 과육이 씨보다 더 높은 함량을 보였다. 한편, proanthocyanidin은 항동맥경화, 항당뇨, 항암 등의 생리활성을 가지고 있는 것으로 보고되어 있다(Lee 등, 2007; Yamakoshi 등, 1999). 품종에 따른 포도씨와 산머루씨의 proanthocyanidin 함

량은 18.36~55.30 mg/100 g으로 보고된 바 있고 (Hwang 등, 2008), 블루베리는 313 mg/100 g, 크랜베리는 406 mg/100 g, 블랙커런트는 400 mg/100 g, 초크베리는 1,880 mg/100 g의 proanthocyanidin을 함유하고 있다고 하였다(Hellstrom 등, 2009). 따라서 산사는 풍부한 proanthocyanidin의 좋은 급원이 될 것으로 판단된다.

3.5. Anthocyanin 함량

산사 과육 및 씨 중의 anthocyanin 함량은 Fig. 1(D)과 같이 과육이 0.99±0.62 mg/L, 씨가 4.24±0.33 mg/L으로 나타나 씨의 함량이 과육보다 유의적으로 높게 나타났다. 자색 및 적색을 띠는 flavonoid계 수용성 천연 색소인 Anthocyanin은 채소와 과일에 널리 함유되어 있으며 neurone과 인지 뇌기능을 향상시키고 DNA integrity 및 눈 건강 보호, 항염, 항암, 항산화 등의 효과가 있는 것으로 알려져 있다(Ryu, 2000; Zafra-Stone 등, 2007). 한편, bronze 포도의 부위별 anthocyanin 함량은 껍질에서 2.1 mg/100 g, 씨에서 4.3 mg/100 g으로 나타났으나 과육에서는 확인되지 않았으며 씨, 껍질, 과육의 순으로 함량이 높게 나타났고, purple 포도의 부위별 함량은 껍질에서 132.1 mg/100 g, 씨에서 4.6 mg/100 g, 과육에서 2.1 mg/100 g으로 나타나 껍질, 씨, 과육 순으로 높은 anthocyanin 함량을 나타내었다고 하였다(Pastrana-Bonilla 등, 2003). 본 실험 결과 과육보다 씨의 anthocyanin 함량이 더 높은 것으로 확인되었다.

3.6. Total carotene 함량

과일, 당근 및 파프리카 등에서 발견되는 천연 항산화 물질인 carotenoid는 provitamin A로 항산화, 항암, 만성 질환 예방을 비롯한 여러 생리활성을 가지고 있다

고 알려져 있다(Luterotti 등, 2006). 산사 과육 및 씨의 total carotene 함량을 측정된 결과 Fig. 1(E)와 같이 과육과 씨 간에 유의적인 차이를 보이는 것으로 나타났다. 과육은 8.32±0.42 mg%로 나타나 씨의 0.80±0.01 mg%보다 높은 것으로 측정되었다. 한편, 여러 채소 및 과일의 total carotenoid를 HPLC로 분석한 결과, 토마토는 12.69 mg/100 g, 브로콜리 1.56 mg/100 g, 블랙베리 0.90 mg/100 g, 블랙커런트 0.23 mg/100 g, 포도 0.03 mg/100 g, 오렌지 0.40 mg/100 g, 키위 0.20 mg/100 g 등의 함량을 나타내었다고 보고되어 있으며(Müller, 1996), 따라서 본 실험 결과 산사는 total carotene을 다량 함유하고 있어 우수한 천연 항산화식품소재로서 좋은 급원이 될 것으로 생각된다.

3.7. β -carotene, lycopene 및 chlorophyll a, b 함량

산사 과육 및 씨의 β -carotene, lycopene, chlorophyll a, b의 함량은 Table 2에서와 같이, 과육의 β -carotene 함량은 3.17±0.05 mg/100 mL, 씨는 0.20±0.02 mg/100 mL로 나타났으며, lycopene은 과육에서 0.22±0.05 mg/100 mL, 씨에서 0.06±0.01 mg/100 mL의 함량을 나타내었다. 또한, chlorophyll a는 과육에서 2.13±0.02 mg/100 mL, 씨에서 0.43±0.03 mg/100 mL으로 측정되었고 chlorophyll b는 과육에서 0.60±0.08 mg/100 mL, 씨에서 0.13±0.02 mg/100 mL의 함량을 나타내었으며 모든 측정 항목에서 과육이 씨보다 유의적으로 높은 함량을 보였다. β -carotene 및 lycopene은 carotenoid에 속하는 대표적인 천연 항산화 물질로 토마토 등의 채소와 과일 등에 많이 함유되어 있고 심혈관계 질환의 예방 및 항암, 항산화, 항염증 등의 생리활성 작용이 있는 것으로 알려져 있다(Liebler와McClure, 1996; Pennathur 등, 2010). 로즈힙 열매에서 씨를 분리한 후 β -carotene, lycopene 및 chlorophyll a, b의 함량을 측정된 결과 씨

Table 2. Components in β -carotene, lycopene, chlorophyll a, b of wild haw (*Crataegus pinnatifida* BUNGE)

(mg/100 mL)

Components	β -carotene	Lycopene	Chlorophyll a	Chlorophyll b
Pulpy	3.17±0.05b1)	0.22±0.05b	2.13±0.02b	0.60±0.08b
Seed	0.20±0.02a	0.06±0.01a	0.43±0.03a	0.13±0.02a

¹⁾The data are presented as means±SD of 3 times. Means with different letters are significantly different at p<0.05 by Duncan's multiple range test.

보다 열매에서 더 높게 나타나고(Barros 등, 2011) 본 실험 결과와 유사하게 나타났다. 따라서 산사에 있어서 과육은 씨에 비하여 β -carotene, lycopene, chlorophyll a 및 b를 풍부하게 함유하고 있는 기능성 식품 소재로 효과적일 것이라 사료된다.

3.8. Tannin 함량

산사 과육 및 씨의 tannin 함량은 Fig. 1(F)에서와 같이 과육에서 7.53 ± 0.09 mg/g으로 나타났으며, 씨에서는 1.02 ± 0.03 mg/g으로 과육의 함량이 유의적으로 더 높게 나타났다. Tannin은 phenol기를 많이 함유하고 있는 식물성 polyphenol 성분으로 콩류, 과일 등에 널리 함유되어 있으며, 혈당 강하, 간세포 보호, 혈청 지질 개선, xanthine oxidase 및 tyrosinase 활성 저해, 항균, 항산화, 아질산염 제거능이 우수한 것으로 알려져 있다 (Cho 등, 2001; Jeon과 Mun, 2000; Moon과 Lee, 1998). 레몬은 0.01 mg/100 g, 라임은 0.04 mg/100 g, 포도는 0.03 mg/100 g의 tannin을 함유하고 있는 것으로 알려져 있고(Okwu와 Emenike, 2006), 숙성 정도에 따른 바나나의 tannin 함량은 미숙과에서 0.521~0.841 g/kg, 완숙과에서 0.576~4.799 g/kg으로 나타났으며 과육에서는 0.700~1.439 g/kg을 함유하고 있는 것으로 나타났다 (Kyamuhangire, 2006). 본 실험 결과, 산사 과육 및 씨의 tannin 함량은 과육에서 더 높은 것으로 확인되었다.

4. 결론

본 연구에서는 산사를 과육과 씨로 분리하여 마쇄한 후 색도 및 ascorbic acid, phytic acid, proanthocyanidin, anthocyanin, total carotene, β -carotene, lycopene, chlorophyll a, b, tannin의 함량을 측정하여 산사의 항산화성분의 함량을 알아보고자 하였다. 명도인 L^* 값 및 색상 H^* 값은 씨에서 더 높게 나타났으나 적색도, 황색도, 채도를 나타내는 a^* , b^* , C^* 값은 과육에서 더 높게 나타났다. Ascorbic acid 함량은 과육과 씨에서 각각 10.89 ± 1.69 mg/100 g, 1.45 ± 0.16 mg/100 g으로 측정되었으며, phytic acid 함량은 689.17 ± 3.63 mg/g, 597.78 ± 2.93 mg/g으로 확인되었다. 산사 과육과 씨의 proanthocyanidin 함량은 355.61 ± 19.39 mg/g, 49.12 ± 4.97 mg/g, total carotene 함량은 8.32 ± 0.42 mg%, 0.80 ± 0.01 mg%, tannin의 함

량은 7.53 ± 0.09 mg/g, 1.02 ± 0.03 mg/g으로 씨보다 과육에서 더 높았으며 β -carotene, lycopene, chlorophyll a, b 함량 또한 과육에서 더 높은 것으로 나타났다. Anthocyanin 함량은 과육(0.99 ± 0.62 mg/L)보다 씨 (4.24 ± 0.33 mg/L)에서 더 높은 함량을 보였다.

감사의 글

본 연구는 부산대학교 자유과제 학술연구비(2년) 지원에 의하여 수행되었습니다.

참고문헌

Arrigoni, O., De Tullio, M. C., 2002, Ascorbic acid: much more than just an antioxidant. *Biochimica et Biophysica Acta*, 1569, 1-9.

Bae, M. H., Kim, H. H., 2003, Mechanism of *Crataegi fructus* extract induced endothelium-dependent vasorelaxation in rabbit carotid artery. *Korean J Herbology*, 18, 169-180.

Bagchi, D., Bagchi, M., Stohs, S. J., Das, D. K., Ray, S. D., Kuszynski, C. A., Joshi, S. S., Pruess, H.G., 2000, Free radicals and grape seed proanthocyanidin extract: importance in human health and disease prevention. *Toxicology*, 148, 187-197.

Barros, L., Carvalho, A. M., Ferreira, I. C. F. R., 2011, Exotic fruits as a source of important phytochemicals -improving the traditional use of *Rosa canina* fruits in Portugal. *Food Res Int*, 44, 2233-2236.

Cho, Y. S., Ha, B. S., Park, S. K., Chun, S. S., 1993, Contents of carotenoids and chloro-phylls in dolsan leaf mustard (*Brassica juncea*). *Korean J Dietary Culture*, 8, 153 - 157.

Chon, J. W., Park, S. J., Han, J. H., Park, S. H., 2005, Study of *Crataegi fructus* for medicinal foods applications -nutrition composition and scheme for foods. *Korean J Oriental Physiology Pathology*, 19, 1220-1224.

Choe, S. Y., Yang, K. H., 1982, Toxicological studies of antioxidants, butylated hydroxy-toluene (BHT) and butylated hydroxyanisole (BHA). *Korean J Food Sci Technol*, 14, 283-288.

Cho, S. M., Kim, J. H., Lee, M. W., 2001, Inhibitory effects of tannin on tyrosinase activity. *Korean J Pharmacogn*, 32, 68-71.

- Goulas, V., Manganaris, G. A., 2012, Exploring the phytochemical content and the antioxidant potential of Citrus fruits grown in cyprus. *Food Chemistry*, 131, 39-47.
- Graf, E., Empson, K. L., Eaton, J. W., 1987, Phytic acid: a natural antioxidant. *J Biological Chemistry*, 262, 11647-11650.
- Han, B. K., Choi, H. J., Park, Y. S., 2012, Antimicrobial and antioxidative activities of phytic acid in meats. *Food Engineering Progress*, 16, 145-150.
- Hwang, I. W., Lee, H. R., Kim, S. K., Zheng, H. Z., Choi, J. U., Lee, S. H., Lee, S. H., Chung, S. K., 2008, Proanthocyanidin content and antioxidant characteristics of grape seeds. *Korean J Food Preserv*, 15, 859-863.
- Hellstrom, J. K., Torronen, A. R., Mattila, P. H., 2009, Proanthocyanidins in common food products of plant origin. *J Agric Food Chem*, 57, 7899-7906.
- Jeon, K. Y., Mun, S. P., 2000, Anti-hyperglycemic, anti-hypertriglyceridemic and stimulatory effect on glucose transporter 4 mRNA appearance of hydrolysable tannins (Rosanol) of the *Rosa rugosa* a root in the streptozotocin-injected diabetic rats. *Korean J Med*, 58, 180-188.
- Kim, J. S., Lee, G. D., Kwon, J. H., Yoon, H. S., 1993, Identification of phenolic antioxidative components in *Crataegus pinnatifida* Bunge. *J Korean Agric Chem Soc*, 36, 154-157.
- Kwon, S. H., Kim, J. B., 2010, Effects of *Crataegii Fructus* on the diet-induced hyperlipidemia in rats. *Korean J Oriental Physiology Pathology*, 24, 67-73.
- Kim, J. W., Kang, S. H., Lee, K. W., 2013, Effect of ascorbic acid against the oxidative stress-induced cellular senescence in trabecular meshwork cells. *J Korean Ophthalmol Soc*, 54, 490-495.
- Korea Food and Drug Association, 2005, Food standards codex. Korean Foods Industry Association, Seoul, Korea, p 377.
- Kim, I. H., Jeong, C. H., Park, S. J., Shim, K. H., 2011, Nutritional components and antioxidative activities of jujube (*Zizyphus jujuba*) fruit and leaf. *Korean J Food Preserv*, 18, 341-348.
- Kong, S. H., Lee, J. S., 2010, Antioxidants in milling fractions of black rice cultivars. *Food Chemistry*, 120, 278-281.
- Kyamuhangire, W., Krekling, T., Reed, E., Pehrson, R., 2006, The microstructure and tannin content of banana fruit and their likely influence on juice extraction. *J Sci Food Agric*, 86, 1908-1915.
- Liu, P., Yang, B., Kallio, H., 2010, Characterization of phenolic compounds in Chinese hawthorn (*Crataegus pinnatifida* Bunge. var. major) fruit by high performance liquid chromatography - electrospray ionization mass spectrometry. *Food Chemistry*, 121, 1188-1197.
- Lim, J. D., Yu, C. Y., Kim, M. J., Yun, S. J., Lee, S. J., Kim, N. Y., Chung, I. M., 2004, Comparison of SOD activity and phenolic compound contents in various Korean medicinal plants. *Korean J Medicinal Crop Sci*, 12, 191-202.
- Liu, R. H., 2003, Health benefits of fruit and vegetables are from additive and synergistic combinations of phytochemicals. *Am J Clin Nutr*, 78, 517-520.
- Lee, C. E., 2011, Biological activities of herb mixture from *Cimicifuga heracleifolia* Komarov and *Phellinus linteus*. *J Korean Soc Cosm*, 17, 746-752.
- Liebler, D. C., McClure, T. D., 1996, Antioxidant reactions of β -carotene: identification of carotenoid-radical adducts. *Chem Res Toxicol*, 9, 8-11.
- Lee, Y. A., Kim, Y. J., Cho, E. J., Yocozawa, T., 2007, Ameliorative effects of proanthocyanidin on oxidative stress and inflammation in streptozotocin-induced diabetic rats. *J Agric Food Chem*, 55, 9395-9400.
- Luterotti, S., Bicanic, D., Pozgaj, R., 2006, New simple spectrophotometric assay of total carotenes in margarines. *Analytica Chimica Acta*, 573, 466-473.
- Marfo, E. K., Simpson, B. K., Idowu, J. S., Oke, O. L., 1990, Effect of local food processing on phytate levels in cassava, cocoyam, yam, maize, sorghum, rice, cowpea, and soybean. *J Agric Food Chem*, 38, 1580-1585.
- Müller, H., 1996, Determination of the carotenoid content in selected vegetables and fruit by HPLC and photodiode array detection. *Z Lebensm Unters Forsch A*, 204, 88-94.
- Moon, S. H., Lee, M. K., 1998, Inhibitory effects of xanthine oxidase by boiled water extract and tannin from persimmon leaves. *Korean J Food & Nutr*, 11, 354-357.
- Nagata, M., Yamashita, I., 1992, Simple method for simultaneous determination of chlorophyll and carotenoids in tomato fruit. *J Japan Soc Food Sci Technol*, 39, 925-928.
- Okwu, D. E., Emenike, I. N., 2006, Evaluation of the phytonutrients and vitamins contents of citrus fruits.

- Int J Mol Med Adv Sci, 2, 1-6.
- Price, M. L., Butler, L. G., 1977, Rapid visual estimation and spectrophotometric determination of tannin content of sorghum grain. J Agric Food Chem, 25, 1268-1273.
- Pastrana-Bonilla, E., Akoh, C. C., Sellappan, S., Krewer, G., 2003, Phenolic content and antioxidant capacity of muscadine grapes. J Agric Food Chem, 51, 5497-550.
- Pennathur, S., Maitra, D., Byun, J., Sliskovic, I., Abdulhamid, I., Saed, G. M., Diamond, M. P., Abu-Soud, H. M., 2010, Potent antioxidative activity of lycopene: a potential role in scavenging hypochlorous acid. Free Radical Biology Medicine 49, 205-213.
- Park, S. J., Shin, E. H., Lee, J. H., 2012, Biological activities of solvent fractions from methanolic extract of *Crataegi fructus*. Korean J Food Nutr, 25, 897-902.
- Ryu, H. Y., Ahn, S. M., Kim, J. S., Jung, I. C., Sohn, H. Y., 2010, Antimicrobial activity of fruit of *Crataegus pinnatifida* Bunge against multidrug resistant pathogenic *Pseudomonas aeruginosa* and *Candida* sp. Korean J Microbiol Biotechnol, 38, 77-83.
- Ryu, H. Y., Kim, Y. K., Kwon, I. S., Kwon, C. S., Jin, I. N., Sohn, H. Y., 2007, Thrombin inhibition activity of fructus extract of *Crataegus pinnatifida* Bunge. J Life Science, 17, 535 - 539.
- Ryu, S. N., 2000, Recent process and future of research on anthocyanin in crops I . rice, barley, wheat, maize and legumes. Korean J Intl Agri, 12, 41-53.
- Shin, J. H., Jo, M. J., Park, S. M., Park, S. J., Kim, S. C., 2010, Hepatoprotective activity of *Crataegii fructus* water extract against cadmium-induced toxicity in rats. Korean J Oriental Physiology Pathology, 24, 249-257.
- Stampfer, M. J., Hu, F. B., Manson, J. E., Rimm, E. B., Willett, W. C., 2000, Primary prevention of coronary heart disease in women through diet and life style. New Engl J Med, 343, 16-22.
- Seo, S. J., Choi, Y. M., Lee, S. M., Kim, K. J., Son, J. R., Lee, J. S., 2007, Determination of selected antioxidant compounds in specialty rice. J Korean Soc Food Sci Nutr, 36, 499-502.
- Seo, S. W., In, M. J., Oh, N. S., 2005, Production and reaction properties of phytase by *Saccharomyces cerevisiae* CY strain. J. Korean Soc Appl Biol Chem, 48, 228-232.
- Song, T. H., Choi, H. S., Kim, Y. S., Woo, I. A., 2012, Study on sensory and mechanical characteristics of white bread containing different levels of Korean and Chinese sansa (*Crataegus pinnatifida* Bunge) powder. Korean J Food Culture, 27, 391-399.
- Sun, B., Ricardo-da-Silva, J. M., Spranger, I., 1998, Critical factors of vanillin assay for catechins and proanthocyanidins. J Agric Food Chem, 46, 4267-4274.
- Tadic, V. M., Dobric, S., Markovic, G. M., Dordevic, S. M., Arsic, I. A., Menkovic, N. R., Stevic, T., 2008, Anti-inflammatory, gastroprotective, free radical scavenging and anti- microbial activities of hawthorn berries ethanol extract. J Agric Food Chem, 56, 7700-7709.
- Valko, M., Leibfritz, D., Moncol, J., Cronin, M. T., Mazur, M., Telser, J., 2007, Free radicals and antioxidants in normal physiological functions and human disease. Int J Biochem Cell Bi, 39, 44-84.
- Yang, R. L., Shi, Y. H., Hao, G., Li, W., Le, G. W., 2008, Increasing oxidative stress with progressive hyperlipidemia in human: relation between malondialdehyde and atherogenic index. J Clin Biochem Nutr, 43, 154-158.
- Yamakoshi, J., Kataoka, S., Koga, T., Ariga, T., 1999, Proanthocyanidin-rich extract from grape seeds attenuates the development of aortic atherosclerosis in chole-sterol fed rabbits. Atherosclerosis, 142, 139-149.
- Zafra Stone, S., Yasmin, T., Bagchi, M., Chatterjee, A., Vinson, J. A., Bagchi, D., 2007, Berry anthocyanins as novel antioxidants in human health and disease prevention. Mol Nutr Food Res, 51, 675-683.