

블루베리·복분자와 오디 그리고 이들 부산물 주정 추출물의 이화학적 특성 및 페놀화합물 함량 비교

강다래* · 정이형** · 심관섭*** · 신대근****

Comparison of Chemical Properties and Phenolic Compound for Ethanol Extract of Blueberry, Bokbunja and Mulberry and their Pomaces

Kang, Da-Rae · Chung, Yi-Hyung · Shim, Kwan-Seob · Shin, Dae-Keun

In this study, the chemical properties and phenolic compound of blueberry, bokbunja and mulberry and their pomace were determined to develop them as functional food materials. Water content of individual whole berry was ranged from 84.25-86.20%, and water content was significantly high in whole berries rather than their pomace ($p < 0.01$). Additionally, each berry and its pomace's pH was 3.32-5.18. Among them, whole mulberry showed the highest pH which is 5.18 ($p < 0.01$). Total polyphenol and flavonoid contents were the greatest in blueberry pomace and they were 24.81 mg/g and 2.13 mg/g, respectively ($p < 0.01$). However, mulberry pomace generated the greatest anthocyanin content compared to others ($p < 0.01$). In phenolic compound profiles, cyanin chloride was detected in mulberry and bokbunja. Epigallocatechin, gallocatechin and isorhamnetin were found only in blueberry. Catechin (hydrate) and epicatechin were greater in pomaces than whole berries except blueberry ($p < 0.01$), otherwise, significantly great rutin (trihydrate) and quercetin contents were found in whole berries as compared to their pomace except blueberry ($p < 0.01$). Gallic acid was significantly greatest in mulberry ($p < 0.01$) and quercetin 3-D-galactoside was significantly greatest in blueberry ($p < 0.01$). Apigenin and luteolin were traced in mulberry, and mulberry pomace showed greater apigenin and luteolin contents than whole mulberry ($p < 0.01$). Naringenin was greater in pomaces than whole berries ($p < 0.01$). As a result, it was found that all berry extracts used in this study were able to be applied as

* 전북대학교 동물생명공학과

** 전북생물산업진흥원

*** Corresponding authors, 전북대학교 동물생명공학과(ksshim@jbnu.ac.kr)

**** Corresponding authors, 베리앤바이오킴연구소(aceflavor@hotmail.com)

functional food materials and their pomace contained high phenolic compound enough to be a good source of phytochemical for nutraceutical use.

Key words : berry, phenolic compound, food, pomace, polyphenol

I. 서 론

최근 서구화된 식습관으로 인해 증가한 심혈관계 질환, 암 및 당뇨 등의 만성질환은 자유 라디칼과 관련이 높다(Samak et al., 2009). 따라서 자유 라디칼의 활성을 억제 혹은 완화시킬 수 있는 과일 및 채소 내 천연의 항산화물질에 대한 관심이 증가하고 있다(Hogan et al., 2010; Konic Ristic et al., 2011). 과일과 채소는 다양한 폴리페놀, 안토시아닌 등과 같은 파이토케미칼 성분을 포함함으로써 항산화를 통해 심혈관계 질환 및 암 등의 만성질환을 예방하는 효과가 있으며, 특히 파이토케미칼은 베리에 다량 포함되어 있다(Heinrich et al., 2011). 건강에 유익한 성분인 파이토케미칼을 다량 함유하고 있는 베리는 맛 또한 달콤하기 때문에 손쉽게 섭취량의 증대를 꾀할 수 있으나 파이토케미칼의 함량은 베리의 종류와 환경적 요인에 따라서도 그 함량이 다양해 질 수 있다(Wang et al., 2009). 블루베리(*Vaccinium* spp.), 오디(*Morus bombycis* koidz)와 복분자(*Rubus coreanus*)는 전라북도에서 흔히 재배되고 있는 베리로 신체를 강건하게 하는 식물화학물질(phytochemicals)들을 다량으로 포함하고 있으며, 더욱이 맛 또한 좋아 건강을 생각하는 소비자들에게 많은 관심을 받고 있다(Song, 2004).

Kang 등(2006)은 오디 추출물 및 오디 추출물 유래 cyaniding-3-O-b-D-glucopyranoside (C3G)를 활용한 *in vitro*와 *in vivo*실험에서 오디의 cyanin 성분이 세포 내 신경보호 작용을 통해 마우스의 뇌경색을 억제한다고 하였다. 더욱이, 유사한 결과를 도출한 Kaewkaen 등(2012)은 오디의 섭취가 뉴런의 밀도와 더불어 콜린 작동 뉴런을 증가시킴으로써 궁극적으로는 해마의 산화적 스트레스를 감소시켜 기억력 향상에 도움을 준다고 하였다. 이 외에도 블루베리, 오디 및 복분자를 포함한 베리의 안토시아닌과 플라보노이드가 항암(Seeram et al., 2006), 항염(Park et al., 2006), 항산화(Ku and Mun, 2008), 항당뇨(Martineau et al., 2006), 콜레스테롤 개선(Choi et al., 2013), 항아나필락시스(Shin et al., 2002), 지질산화억제 및 죽상동맥경화 억제(Kim et al., 2013)와 같은 다양한 생물학적 특성 등에 대한 연구/보고가 현재 까지도 다양하게 진행되고 있다.

베리는 건강 유지/강화에 관심이 높은 소비자들에게 매우 매력적인 과일이나 수분함유량이 높고 과육이 매우 연하여 저장성이 낮은 문제가 있다. 따라서 생과만으로 이용하기에는 경제적/계절적 무리가 따름으로 음료, 술, 식초, 잼, 젤리, 빵 및 아이스크림과 같은 식품에 첨가하는 방법으로 그 활용성을 높이고 있다(Juan et al., 2012). 그러나, 가공품들의 대부분

은 베리에서 과즙을 추출하거나 착즙하여 이용되고 있으며, 충분한 양의 파이토케미칼 성분이 포함(혹은 농축)되어 있음에도 불구하고 추출 혹은 착즙 이후 버려지는 베리 부산물들은 식용으로 적극 활용하고 있지 못하고 있는 실정이다. 또한 베리류의 품종, 성숙도 및 추출용매 등의 차이에 의한 베리류에 존재하는 페놀 성분의 함량차이를 분석한 연구들은 선행되어 왔다. 따라서, 추출 혹은 착즙 이후 버려지는 베리 부산물들을 재활용할 방안을 모색하고자 본 연구는 블루베리, 오디 및 복분자의 부산물에 잔존하는 페놀 성분의 함량을 측정하여 그 통 과일들의 함량과 비교하였다. 이를 통해 항산화능을 예측함과 동시에 부산물 내 잔존하는 페놀화합물의 활용 가능성을 제안하며, 향후 베리 부산물들이 가축 사료 첨가제 및 기능성 식품첨가물 등의 유기농 첨가제로 이용될 때 기초 데이터로 사용될 수 있도록 한다.

II. 재료 및 방법

1. 실험재료

본 연구에 이용된 오디(5월, 5 kg), 블루베리(9월, 5 kg)와 복분자(9월, 5 kg)는 전라북도 부안과 고창에 위치한 농협에서 구입하였다. 약 2.5 kg의 오디, 블루베리와 복분자는 구입 직후 약 2일에 걸쳐 동결건조(TFD Series, Ilshinbiobase Co. Ltd., Yangju, Korea)하였으며 이후 약 1분에 걸쳐 분말화(Blender, Ya Hong Electronic Co., Guangdong, China)하였다. 나머지 절반의 오디, 블루베리와 복분자는 착즙기(Hurom HE Series, Hurom Group Co., Gimhae, Kyeongnam, Korea)를 통하여 착즙함으로써 과일 내 대부분의 수분을 제거하였으며 이후 수거한 부산물들을 앞서 언급한 방법을 통하여 동결건조 및 분말화한 다음 분석 전까지 냉동고(-20℃)에 보관하며 실험을 실시하였다.

2. 수분함량, pH 측정

오디, 블루베리와 복분자 그리고 이들 부산물들의 수분함량은 동결건조 하기 전과 후의 무게 차이를 이용하여 계산한 다음 이를 %로 나타내었다. 각각의 과육과 부산물에 대한 pH는 여섯 샘플을 각각 10 g씩 취한 다음 3차 증류수 90 mL를 첨가하고 1분간의 균질화(T-10 basic, Ika Ltd., Seoul, Korea) 이후 여과 하였다. 각각의 여과 추출물들의 pH 값은 pH 4.0과 10.0 표준 완충액으로 보정한 pH 측정기(Eutech pH 700, Eutech Instruments Pte. Ltd., Queenstown, Singapore)를 활용하여 측정하였으며, 측정된 값은 각각의 반복값에 대한 평균값으로 나타내었다.

3. 총 폴리페놀, 총 플라보노이드 및 총 안토시아닌 함량 측정

폴리페놀, 플라보노이드와 안토시아닌 함량을 측정하기 위하여 분말화된 시료 각 10 g씩을 100% 에탄올 90 mL와 함께 갈색병에 담아 4°C에서 24시간 동안 200 rpm (VS-8480SR, Vision Scientific Co., Daejeon, Korea)으로 추출 후 여과하여 분석에 이용하였다.

- 1) 폴리페놀 함량은 Anesini 등(2008)의 실험을 변형하여 측정하였다. 각각의 추출물 0.1 mL에 1.0 mL의 Folin-Ciocalteu 시약을 첨가한 다음 혼합한 뒤 약 3분간 실온에서 반응시켰다. 이후 0.3 mL sodium carbonate를 첨가하고 혼합시켜 실온에서 90분간 방치하였다. 90분간의 방치가 끝나면 2 mL의 3차 증류수를 첨가하고 혼합한 뒤 725 nm에서 흡광도(Multiskan Go, Thermo Fisher Scientific Inc., MA, USA)를 측정하였다. 각각의 측정 결과는 gallic acid (mg/g) (Sigma-Aldrich, MO, USA)로 작성한 표준 검량선을 활용하여 함량을 산출하였다.
- 2) 플라보노이드 함량은 0.25 mL의 시료 추출물에 10 mM Tris HCl (pH 7.0) 1 mL와 5% sodium nitrite 75 µL를 혼합한 다음 실온에서 6분간 반응하였다(Juan and Chou, 2010). 이후 10% aluminum chloride 150 µL를 첨가한 다음 상온에서 5분 반응시켰고 1 M sodium hydroxide 500 µL와 275 µL의 3차 증류수를 넣은 다음 510 nm에서 흡광도를 측정하였다. 각 시료에 따른 플라보노이드 함량은 quercetin (mg/g) (Sigma-Aldrich, MO, USA)을 표준시약으로 계산/산출하였다.
- 3) 안토시아닌 함량을 측정하기 위하여 Sung과 Choi (2014)의 방법을 변형하여 실험하였다. 갈색의 병에 분말시료 0.1 g과 10 mL의 에탄올:3차 증류수:HCl (85:13:2, v:v:v) 혼합액을 넣고 15°C에서 24시간 동안 220 rpm의 속도로 흔들며 추출하였다. 이후 각각의 추출물을 여과하고 535 nm에서 흡광도를 측정하였다. 안토시아닌 함량을 위한 계산법은 아래와 같다.

$$\text{안토시아닌 함량}(\mu\text{g/mL}) = [\text{흡광도 } 535 \times \text{추출물}(\text{mL})] / \text{시료}(\text{g}) \times [1/65.1] \\ (\text{Absorption Coefficient})$$

4. 페놀 성분의 정성 및 정량 분석

샘플의 페놀 성분 함량은 액체크로마토그래피(HPLC/ESI-MS/MS, Agilent Technologies, Palo Alto, USA)를 이용하여 분석, 검출하였다. 분석을 위하여 10 g의 시료를 100% 에탄올 90 mL와 함께 15°C에서 24 시간 동안 150 rpm으로 추출 후 여과하여 사용하였다. 준비된 시료의 분석을 위하여 시료는 5 µL씩 HPLC에 주입하였고 C18 컬럼(60 cm³/10g, Zorbaxecclipse-plus, AgilentTechnologies, CA, USA)을 통해 분석되었다. 이때 시료에 가해지는 압력은 400

psi이었으며, 유속과 온도는 각각 0.2 mL/min와 30°C 였다. 이동상으로는 0.1% formic acid와 0.1% formic acid acetonitrile가 사용되었고, 시간이 지남에 따라 0.1% formic acid acetonitrile가 5% (0-1 min), 5-100% (1-10 min), 100% (10-11 min), 100-5% (11-14 min), 5% (14-20 min)로 흘러가도록 설정하였다. HPLC로 분리된 시료는 ESI-MS/MS로 흘러가며 retention time (RT)과 mass spectra (MS)를 기준으로 각 시료들의 성분을 정성과 정량적으로 분석하였다. 이때 활용된 표준시약으로는 apigenin (lot no. SLBG8924V), benzoic acid (lot no. MKBL6689V), caffeic acid (lot no. MKBQ5343V), catechin (hydrate) (lot no. BCBK7891V), cyanin chloride (lot no. BCBL3222V), epicatechin (lot no. SLBH5965V), epigallocatechin (lot no. SLBG2332V), epigallocatechin gallate (lot no. SLBG6681V), gallic acid (lot no. SLBF8212V), galocatechin (lot no. SLBH7895V), isorhamnetin (lot no. BCBK2503V), isovanillic acid (lot no. 1419575V), kaempferol (lot no. BCBM7287V), luteorin (lot no. 083M4090V), myricetin (lot no. BCBL4930V), naringenin (lot no. BCBJ2179V), pelargonidin chloride (lot no. SLBF4330V), quercetin (lot no. SLBD8415V), quercetin 3-D-galactoside (lot no. BCBH6299V), rosmarinic acid (lot no. SLBG-3402V)와 rutin (trihydrate) (lot no. 1380505V)이 사용되었으며 이들 시약에 대한 분자량 (MW)과 retention time(RT)은 Table 1과 같다. 표준시약은 모두 1-1000 ng/mL의 농도로 검량선 설정에 활용되었으며, 이를 이용하여 각 시료들의 성분들은 정량화 되었다.

Table 1. Phenolic compounds identified from the ESI-MS/MS fingerprint of whole blueberry, mulberry and bokbunja and their pomace extract

Analyte	MW ¹⁾	RT ²⁾	ESI mode ³⁾	MS1	MS2	Frag ⁴⁾	CE ⁵⁾
Apigenin	270.24	11.94	ES+	270.9	152.9	120	35
Benzoic acid	122.12	11.84	ES-	121	77	60	10
Caffeic acid	180.16	9.91	ES-	179	135.1	110	10
Catechin (hydrate)	290.27	5.26	ES+	290.9	138.9	100	15
Cyanin chloride	611.52	8.52	ES+	610.9	287	120	25
Epicatechin	290.27	9.72	ES+	290.9	138.9	90	10
Epigallocatechin	306.27	4.89	ES+	306.9	138.9	50	10
Epigallocatechin gallate	458.37	9.82	ES+	458.9	138.9	70	15
Gallic acid	170.12	3.91	ES-	169	125	90	10
Galocatechin	306.27	8.09	ES+	306.9	139	70	10
Isorhamnetin	316.26	12.27	ES+	316.9	152.9	120	35
Isovanillic acid	168.16	10.08	ES-	167	107.9	90	15

Analyte	MW ¹⁾	RT ²⁾	ESI mode ³⁾	MS1	MS2	Frag ⁴⁾	CE ⁵⁾
Kaempferol	268.23	12.16	ES+	286.9	164.9	120	30
Luteorin	286.24	11.26	ES+	286.8	134.9	70	35
Myricetin	318.24	10.58	ES+	318.9	152.9	90	30
Naringenin	272.26	11.89	ES+	272.9	153	100	25
Pelargonidin chloride	271.24	10.02	ES+	270.9	121	120	40
Quercetin	302.24	11.52	ES+	302.9	152.9	120	40
Quercetin 3-D-galactoside	464.38	10.08	ES+	464.9	302.9	100	10
Rutin (trihydrate)	610.52	9.86	ES+	611	302.8	120	15

¹⁾ MW = Molecular Weight; ²⁾ RT = Retention time; ³⁾ ESI = Electrospray ionization; ⁴⁾ Frag = Fragment; ⁵⁾ CE = Collision energy

5. 통계분석

본 실험은 3회 반복으로 결과를 얻었으며 통계분석은 SAS 프로그램(version 6.12, Cary, NC, USA, 1998)을 사용하여 ANOVA 분석하였다. 이후 Duncan's multiple range test로 사후 검정하였으며, 신뢰수준 95% ($p < 0.05$)에서 분석하였다.

Ⅲ. 결과 및 고찰

1. 수분함량 및 pH

블루베리, 오디, 복분자와 그 부산물들의 수분함량과 pH는 Table 2와 같다. 세 종류 과일의 수분함량은 84.25~86.20%이었고 즙을 짜고 남은 부산물들의 수분은 54.8~77.06%였다($p < 0.01$). 예상과 같이 세 종류의 통 과일들은 그들의 부산물보다 높은 수분함량을 나타내었다. 이는 부산물의 생성 중 착즙기로 압착하는 착즙 과정 중 과일의 즙 상태로 많은 양의 자유수가 분리/배출되었기 때문이다(Threlfall et al., 2005). 측정된 수분함량 중 오디는 Ercisli과 Orhan (2007)의 수분함량인 71.5-74.6%보다 높았는데 이러한 수분함량의 차이는 착즙 과정 중의 압력 혹은 착즙 시간 그리고 오디 자체의 수분량에 따라 나타난 차이인 것으로 판단된다(Fazaeli et al., 2012). 세 종류의 통 과일과 부산물간의 수분함량 차이는 블루베리보다는 오디와 복분자에서 높았으며 이러한 높은 수분함량 차는 과육의 비율, 씨앗의 분포 등 과일모양에 따른 구조적 차이에 의한 것으로 판단된다. 특히 블루베리에서의 수분함량 차

이는 착즙기를 통해 블루베리보다는 오디와 복분자의 착즙이 보다 효율적으로 진행됨을 의미한다. 따라서 부산물의 수분함량은 착즙기를 통해 얼마나 효율적으로 자유수가 유출되는지가 과일의 형태적 차이에 따라 달라질 수 있다고 할 수 있다.

Table 2. Water content and pH of whole blueberry, mulberry, bokbunja and their pomace, and absorbance for total polyphenol, total flavonoid and anthocyanin of whole blueberry, mulberry, bokbunja and their pomace

	Blueberry (<i>Vaccinium</i> spp.)		Mulberry (<i>Morus bombycis</i> koidz)		Bokbunja (<i>Rubus coreanus</i>)		SEM ¹⁾	P-value
	100% Methanol		100% Methanol		100% Methanol			
	Whole blueberry	Blueberry pomace	Whole mulberry	Mulberry pomace	Whole bokbunja	Bokbunja pomace		
Moisture (%)	86.20 ^a	77.06 ^c	84.29 ^b	63.59 ^d	84.25 ^b	54.8 ^e	2.35	0.01
pH	3.32 ^f	3.65 ^e	4.03 ^b	5.18 ^a	3.71 ^d	3.94 ^e	0.14	0.01
Polyphenol (mg/g)	4.60 ^f	24.81 ^a	7.91 ^c	14.01 ^c	10.81 ^d	15.31 ^b	1.10	0.01
Flavonoid (mg/g)	4.54 ^f	24.13 ^a	7.66 ^c	13.22 ^c	10.61 ^d	14.76 ^b	0.92	0.01
Anthocyanin (ug/g)	11.30 ^e	49.91 ^b	10.17 ^c	53.27 ^a	34.3 ^c	29.46 ^d	2.85	0.01

¹⁾ SEM = standard error of the mean

^{a, b, c, d} Mean values within a row followed by different letters indicate significant difference (p<0.05).

세 종류의 과일과 그 부산물들의 pH는 3.32~5.18로 측정되었다(Table 2). 과일과 부산물의 pH는 오디와 그 부산물에서 가장 높게 나타났으며 복분자, 블루베리 순서로 점차 낮아졌다(p <0.01). 오디와 그 부산물의 pH는 4.03과 5.18로 Park 등(2013)의 연구결과와 매우 유사하였다. Ercisli과 Orhan (2007)의 연구에서는 3 종의 오디 pH를 측정하였으며 그 결과 pH는 3.52-5.60로 오디는 그 종류별로 pH에서 차이가 있었고 이는 과실의 품종, 지역, 뿌리의 이용, 성숙도, 환경 상태 및 영양상태에 따라 다르다는 것을 나타내는 것으로 판단된다 (Park et al., 2013). 블루베리는 Gunduz 등(2015)에서처럼 pH 2.9-3.9 범위에 있었으나 복분자의 pH는 Lee (2013)의 연구에서 언급된 평균 pH 3.3 수준보다 높게 나타났다. 분석된 세 종류의 베리는 모두 통 과일상태의 pH가 유의적으로 낮은 값을 가지며, 수분을 제거하고 부산물로 전환된다면 상대적으로 높은 pH 값을 나타내는 것으로 조사되었다(p <0.05).

2. 총 폴리페놀, 총 플라보노이드 및 총 안토시아닌 함량

통 과일에서의 총 폴리페놀 함량은 복분자가 10.81 mg/g으로 가장 높고(p <0.01) 오디와

블루베리가 각각 7.91 mg/g, 4.60 mg/g으로 유의적으로 낮았다($p < 0.01$) (Table 1). 부산물 중에서는 블루베리 부산물의 폴리페놀 함량이 24.81 mg/g으로 가장 높았으며 이는 통 과일에서 측정된 것보다 1.4-5배 높았다. Butkhub과 Samappito (2011)의 연구에 따르면 베리는 추출용매의 농도에 따라 씨앗과 껍질-과육의 총 폴리페놀 함량을 측정하였을 때 씨앗에서 검출된 폴리페놀 함량이 껍질과 과육의 것보다 높게 측정되었다고 하였다. 이러한 결과는 아마도 통 과일의 20%정도를 차지하는 부산물(껍질과 씨앗)에 과량의 폴리페놀이 함유되어 있으며, 부산물에는 이런 성분들이 농축되어 있다는 것을 의미한다(Lee and Wrolstad, 2004). 플라보노이드 함량 또한 폴리페놀과 유사한 경향을 나타내었다. 통 과일과 그 부산물의 플라보노이드 함량은 블루베리 부산물에서 24.13 mg/g으로 가장 높았으며 통 오디에서 7.66 mg/g으로 가장 낮았다. 특히 과육의 비율이 높은 블루베리는 통 과일과 부산물의 폴리페놀 함량이 약 5 배정도 차이가 나는 것으로 조사되어 블루베리의 플라보노이드는 껍질과 씨앗에 주로 분포한다는 것을 알 수 있었다. 따라서, Kitchen (2013)은 블루베리와인이 약 24일 동안 블루베리의 껍질, 씨앗과 함께 발효/저장되는 관계로 블루베리 주스보다 총 페놀 함량에서 높게 나타난다고 하였다.

블루베리와는 달리 과육의 비율이 상대적으로 낮은 오디와 복분자에서는 그 과일과 부산물의 폴리페놀과 플라보노이드 함량에서 약 1.5-2배 정도 차이가 있었다. 블루베리는 통 과육 안에 작은 씨앗이 퍼져있는 형상이나 복분자 및 오디는 비교적 큰 씨앗이 얇은 과육과 껍질로 싸여있는 형태이다(Remverg et al., 2006). 따라서, 과즙기를 활용하여 과즙을 제거함으로 부산물을 생성할 당시 상대적으로 크고 단단한 씨앗이 효과적으로 압착되지 않아 씨앗 내부에 함유된 플라보노이드와 폴리페놀이 효율적으로 추출되지 않은 것으로 보인다. 통 과일의 폴리페놀과 플라보노이드함량은 부산물의 것보다 낮게 측정된 것과 달리 복분자에서의 안토시아닌 함량(34.3 ug/g)은 부산물의 안토시아닌 함량(29.46 ug/g)보다 통 과일에서 높게 나타났다. 블루베리와 오디의 안토시아닌 함량은 각각 11.30 ug/g와 10.17 ug/g으로 유사한 함량을 나타내었다. 복분자를 제외한 통 과일과 부산물의 안토시아닌 함량은 약 5배 차이가 나며, 복분자 통 과일과 부산물에서도 유의적인 차이가 조사되었다($p < 0.01$). 본 결과에 따르면 복분자의 안토시아닌 함량을 제외하고는 부산물의 폴리페놀, 플라보노이드 및 안토시아닌 함량은 통 과일보다 높게 나타났으며 따라서 주요 조사 성분들은 과육보다는 껍질과 씨앗에 다량 존재한다는 것을 의미한다(Li et al., 2013).

3. 페놀 성분의 정성 및 정량 분석

세 종류의 과일과 그 부산물에서 측정된 페놀 성분의 정량값은 Table 3에서 확인할 수 있다. 총 20가지 종류의 페놀 성분을 표준물질로 사용하였으며 표준물질로 이용한 페놀 성분들은 apigenin, benzoic acid, caffeic acid, catechin (hydrate), cyanin chloride, epicatechin,

epigallocatechin, epigallocatechin gallate, gallic acid, galocatechin, isorhamnetin, isovanillic acid, luteolin, myricetin, naringenin, pelargonidin chloride, quercetin, quercetin 3-D-galactoside, rosmarinic acid, rutin (trihydrate)이다. 이 중 통 과일과 그 부산물에서 검출된 페놀성분은 18 종류이었다. Pelargonidin chloride, epigallocatechin galate와 caffeic acid는 미량으로 존재하였다(Donno et al., 2015). 검출된 페놀 성분 중 epigallocatechin, galocatechin과 isorhamnetin는 블루베리와 그 부산물에서만 그리고 pelargonidin chloride와 luteolin은 오디와 그 부산물에서만 정량이 가능하였다. Apigenin은 오디 부산물에서만 검출되었다. 정량이 가능한 수준의 페놀 성분들은 블루베리 부산물에서 통 블루베리보다 높게 측정되었으나, 모든 값의 차이가 유의적인 것은 아니었다. Myricetin은 블루베리에서 유의적으로 높게 측정되었으나 Moze 등 (2011)의 연구에서는 검출되지 않았으며 더욱이 Moze 등(2011)의 연구에서 조사된 phenol 함량은 본 실험에서 분석된 함량보다 낮았다. Anthocyanin 성분인 cyanin chloride과 flavone 계열인 rutin은 복분자에서 유의적으로 높게 나타났다(p <0.05). Catechin과 epicatechin은 복분자 부산물에서 복분자 통 과일보다 높게 측정되었다. Catechin, epicatechin과 naringenin은 각 부산물에서 측정된 함량이 통 과일에서의 함량보다 높았으나 cyanin chloride, quercetin 3-D-galactoside, rutin과 quercetin은 블루베리를 제외한 오디와 복분자 통 과일에서 부산물보다 높게 측정되었다(Lee and wrolstad, 2004; Donno et al., 2015).

Table 3. Phenolic compound quantification of whole blueberry, mulberry, bokbunja and their pomace by LC/MS/MS

	Blueberry (<i>Vaccinium</i> spp.)		Mulberry (<i>Morus bombycis</i> koidz)		Bokbunja (<i>Rubus coreanus</i>)		SEM ¹⁾	p-value
	100% Methanol		100% Methanol		100% Methanol			
	Whole blueberry	Blueberry pomace	Whole mulberry	Mulberry pomace	Whole bokbunja	Bokbunja pomace		
Anthocyanin (ng/g)								
Cyanin chloride	N.D. ²⁾	N.D.	13.35 ^b	N.D.	144.36 ^a	N.D.	32.43	0.01
Flavane (ng/g)								
Epigallocatechin	0.14	1.05	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.44	0.51
Flavanol (ng/g)								
Catechin (hydrate)	82.21 ^c	115.25 ^{bc}	N.D.	2.61 ^c	215.69 ^b	534.80 ^a	51.41	0.01
Epicatechin	17.43 ^c	33.77 ^c	N.D.	0.57 ^c	307.96 ^b	617.81 ^a	67.74	0.01
Gallocatechin	36.94	138.44	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	35.71	0.19
Flavanone (ng/g)								
Naringenin	N.D.	2.22 ^d	7.73 ^b	17.79 ^a	N.D.	4.21 ^c	0.20	0.01

	Blueberry (<i>Vaccinium</i> spp.)		Mulberry (<i>Morus bombycis</i> koidz)		Bokbunja (<i>Rubus coreanus</i>)		SEM ¹⁾	p-value
	100% Methanol		100% Methanol		100% Methanol			
	Whole blueberry	Blueberry pomace	Whole mulberry	Mulberry pomace	Whole bokbunja	Bokbunja pomace		
Flavone (ng/g)								
Apigenin	N.D.	N.D.	N.D.	3.54	N.D.	N.D.	0.47	-
Luteolin	N.D.	N.D.	3.49 ^b	22.11 ^a	N.D.	N.D.	4.22	0.01
Quercetin 3-D-galacto	592.45 ^b	1238.18 ^a	144.53 ^c	6.74 ^c	67.26 ^c	0.62 ^c	126.58	0.01
Rutin (trihydrate)	145.22 ^c	345.32 ^b	321.36 ^b	2.54 ^d	986.90 ^a	12.57 ^{cd}	89.63	0.01
Flavonol (ng/g)								
Isorhamnetin	4.11 ^b	10.56 ^a	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1.51	0.01
Myricetin	94.58 ^a	100.93 ^a	N.D.	0.17 ^b	N.D.	N.D.	17.85	0.02
Quercetin	19.13 ^c	104.80 ^b	223.45 ^a	82.90 ^{bc}	132.59 ^b	16.71 ^c	19.46	0.01
Hydroxybenzoic acid (ng/g)								
Gallic acid	1.58 ^b	1.96 ^b	25.42 ^a	4.87 ^b	3.28 ^b	8.99 ^b	2.43	0.01

¹⁾ SEM = standard error of the mean

²⁾ N.D. = not detected

^{a, b, c, d} Mean values within a row followed by different letters indicate significant difference ($p < 0.05$).

IV. 적 요

본 연구는 베리와 그 부산물들의 영양학적 가치와 더불어 이들의 식품 내 활용 가능성을 확인하고자 국내생산 베리 중 대표적 베리인 블루베리, 오디 그리고 복분자와 그들 부산물의 이화학적 특성과 페놀화합물 함량변화를 비교/분석하였다. 수분함량은 통 베리 시료가 그들 부산물의 함량보다 유의적으로 높게 나타났으며, 특히 복분자와 그 부산물의 수분함량은 차이가 가장 컸다. pH는 오디와 오디 부산물에서 각각 4.03, 5.18로 가장 높게 나타났다. 총 폴리페놀과 플라보노이드의 함량은 블루베리 부산물에서 24.81와 24.13 mg/g으로 가장 높았으며, 안토시아닌 함량은 오디 부산물에서 53.27 ug/g으로 가장 높았다. Cyanin chloride는 오디와 복분자 과일에서만 측정되었으며, epigallocatechin, gallic acid와 isorhamnetin은 블루베리에서만 측정되었다. Catechin (hydrate)과 epicatechin의 경우에는 블루베리를 제외한 오디와 복분자의 통 과일과 부산물에서 유의적인 차이가 나타났으며, gallic acid는 오디에서, quercetin 3-D-galactoside는 블루베리에서 통 과일과 부산물간 유의적인 차이가 조사되었

다. Apigenin, luteolin은 오디류 에서만 측정되었으며 특히 부산물에서 그 함량이 높았다. Naringenin은 각각의 베리 부산물에서 함량이 높았으나, rutin (trihydrate)과 quercetin은 블루베리를 제외한 오디와 복분자의 통 베리에서 부산물보다 높게 검출되었다. Kaempferol 함량은 통 오디에서 15 ng/g으로 가장 높았다. 본 실험에 이용된 베리들은 성숙도 및 환경에 따라 서로 다른 결과를 나타낼 수도 있겠으나, 본 연구결과는 각각의 통 베리의 유효성분을 조사한 것 뿐 아니라 그들의 부산물까지도 가축 사료 첨가제 및 식품 소재로써 활용 가능성을 나타낸 연구라 할 수 있다.

[Submitted, July. 13, 2015 ; Revised, August. 19, 2015 ; Accepted, August. 25, 2015]

References

1. Butkhuip, L. and S. Samappito. 2011. Phenolic constituents of extract from mao luang seeds and skin-pulp residue and its antiradical and antimicrobial capacities. *J. Food Biochem.* 35: 1671-1679.
2. Donno, D., A. Cerutti, I. Prgomet, M. Mellano, and G. Beccaro. 2015. Foodomics for mulberry fruit (*Morus* spp.): Analytical fingerprint as antioxidants' and health properties' determination tool. *Food Res. Int.* 69: 179-188.
3. Ercisli, S. and E. Orhan. 2007. Chemical composition of white (*Morus alba*), red (*Morus rubra*) and black (*Morus nigra*) mulberry fruits. *Food Chem.* 103: 1380-1384.
4. Fazaeli, M., Z. Emam-Djomeh, A. K. Ashtari, and M. Omid. 2012. Effect of spray drying conditions and feed composition on the physical properties of black mulberry juice powder. *Food Bioprod. process* 90: 667-675.
5. Gündüz, K., S. Serçe, and J. F. Hancock. 2015. Variation among highbush and rabbiteye cultivars of blueberry for fruit quality and phytochemical characteristics. *J. Food Compos. Anal.* 38: 69-79.
6. Heinrich, M., T. Dhanji, and I. Casselman. 2011. Açai (*Euterpe oleracea* Mart.)—A phytochemical and pharmacological assessment of the species' health claims. *Phytochemistry Letters* 4: 10-21.
7. Hogan, S., H. Chung, L. Zhang, J. Li, Y. Lee, Y. Dai, and K. Zhou. 2010. Antiproliferative and antioxidant properties of anthocyanin-rich extract from açai. *Food Chem.* 118: 208-214.
8. Choi, H. R., S. J. Lee, J. H. Lee, J. W. Kwon, H. K. Lee, J. T. Jeong, and T. B. Lee. 2013.

- Cholesterol-lowering Effects of Unripe Black Raspberry Water Extract. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* 42: 1899-1914.
9. Juan, C., K. Jianquan, T. Junni, C. Zijian, and L. Ji. 2012. The Profile in Polyphenols and Volatile Compounds in Alcoholic Beverages from Different Cultivars of Mulberry. *J. Food Sci.* 77: C430-C436.
 10. Kaewkaen, P., T. Tong-un, J. Wattanathorn, S. Muchimapura, W. Kaewrueng, and S. Wongcharoenwanakit. 2012. Mulberry Fruit Extract Protects against Memory Impairment and Hippocampal Damage in Animal Model of Vascular Dementia. *Evidence-based Complementary & Alternative Medicine (eCAM)* 2012: 1-9.
 11. Kang, T. H., J. Y. Hur, H. B. Kim, J. H. Ryu, and S. Y. Kim. 2006. Neuroprotective effects of the cyanidin-3-O- β -d-glucopyranoside isolated from mulberry fruit against cerebral ischemia. *Neuroscience Letters* 391: 122-126.
 12. Kim, S., C. K. Kim, K. S. Lee, J. H. Kim, H. Hwang, D. Jeung, J. Choe, M. H. Won, H. Lee, K. S. Ha, Y. G. Kwon, and Y. M. Kim. 2013. Aqueous extract of unripe *Rubus coreanus* fruit attenuates atherosclerosis by improving blood lipid profile and inhibiting NF- κ B activation via phase II gene expression. *J. Ethnopharmacol.* 146: 515-524.
 13. Kitchen, K. 2013. Polyphenolic-rich Products Made with Georgia-grown Rabbiteye Blueberries, University of Georgia.
 14. Konić-Ristić, A., K. Šavikin, G. Zdunić, T. Janković, Z. Juranic, N. Menković, and I. Stanković. 2011. Biological activity and chemical composition of different berry juices. *Food Chem.* 125: 1412-1417.
 15. Ku, C. S., and S. P. Mun. 2008. Antioxidant activities of ethanol extracts from seeds in fresh Bokbunja (*Rubus coreanus* Miq.) and wine processing waste. *Bioresource Technol.* 99: 4503-4509.
 16. Lee, J. and R. Wrolstad. 2004. Extraction of anthocyanins and polyphenolics from blueberry processing waste. *J. Food Sci.* 69: 564-573.
 17. Lee, S. J. 2013. Physico-chemical characteristics of black raspberry fruits (Bokbunja) and wines in Korea. *Korean J. Food Sci. Technol.* 45: 451-459.
 18. Li, C., J. Feng, W. Y. Huang, and X. T. An. 2013. Composition of polyphenols and antioxidant activity of rabbiteye blueberry (*Vaccinium ashei*) in Nanjing. *J. Arg. Food Chem.* 61.3: 523-531.
 19. Martineau, L. C., A. Couture, D. Spoor, A. Benhaddou-Andaloussi, C. Haris, B. Meddah, C. Leduc, A. Burt, T. Vuong, P. M. Le, M. Prentki, S. A. Bennett, J. T. Arnason, and P. S. Haddad. 2006. Anti-diabetic properties of the Canadian lowbush blueberry *Vaccinium*

- angustifolium Ait. *Phytomedicine* 13: 612-623.
20. Može, S., T. Polak, L. Gasperlin, D. Koron, A. Vanzo, N. Poklar Ulrih, and V. Abram. 2011. Phenolics in Slovenian bilberries (*Vaccinium myrtillus* L.) and blueberries (*Vaccinium corymbosum* L.). *J. Arg. Food Chem.* 59: 6998-7004.
 21. Park, J. H., S. I. Hong, M. C. Jeong, and D. M. Kim. 2013. Quality characteristics and changes in mulberry (*morus alba* L.) depending on their maturity during distribution. *Korea Food Res. Inst.* 20: 304-316.
 22. Park, J. H., S. M. Oh, S. S. Lim, Y. S. Lee, H. K. Shin, Y. S. Oh, N. H. Choe, J. H. Y. Park, and J. K. Kim. 2006. Induction of heme oxygenase-1 mediates the anti-inflammatory effects of the ethanol extract of *Rubus coreanus* in murine macrophages. *Biochem. Bioph. Res. Co.* 351: 146-152.
 23. Remberg, S. F., A.-B. Wold, K. Kvaal, M. Appelgren, and K. Haffner. 2006. An approach towards rapid optical measurements of antioxidant activity in blueberry cultivars. *J. Appl. Bot. Food Qual.* 80: 36-39.
 24. Samak, G., R. P. Shenoy, S. Manjunatha, and K. Vinayak. 2009. Superoxide and hydroxyl radical scavenging actions of botanical extracts of *Wagatea spicata*. *Food Chem.* 115: 631-634.
 25. Seeram, N. P., L. S. Adams, Y. Zhang, R. Lee, D. Sand, H. S. Scheuller, and D. Heber. 2006. Blackberry, black raspberry, blueberry, cranberry, red raspberry, and strawberry extracts inhibit growth and stimulate apoptosis of human cancer cells *in vitro*. *J. Agr. Food Chem.* 54: 9329-9339.
 26. Shin, T. Y., S. H. Kim, E. S. Lee, D. O. Eom, and H. M. Kim. 2002. Action of *Rubus coreanus* extract on systemic and local anaphylaxis. *Phytotherapy Res.* 16: 508-513.
 27. Song, Y. J. 2004. A study to marketing strategies for the korean wild-berry wine industry. 4: 119-146.
 28. Sung, J. M. and H. Y. Choi. 2014. Effect of mulberry powder on antioxidant activities and quality characteristics of yogurt. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* 43: 690-697.
 29. Threlfall, R. T., J. R. Morris, L. R. Howard, C. R. Brownmiller, and T. L. Walker. 2005. Pressing effects on yield, quality, and nutraceutical content of juice, seeds, and skins from Black Beauty and Sunbelt grapes. *J. Food Sci.* 70: S167-S171.
 30. 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.* 112: 676-684.