

다양한 건조방법에 따른 블랙베리 분말의 품질 특성

†최소라 · 송은주 · 송영은 · 최민경 · 한현아 · 이인석 · 신소희 · 이기권 · 김은주
전라북도농업기술원

Quality Characteristics of Blackberry Powder obtained by Various Drying Methods

†So-Ra Choi, Eun-Ju Song, Young-Eun Song, Min-Kyung Choi, Hyun-Ah Han, In-Sok Lee, So-Hee Shin,
Ki-Kwon Lee and Eun-Ju Kim

Jeollabukdo Agricultural Research & Extension Service, Iksan 54591, Korea

Abstract

This experiment was carried out to enhance the availability of blackberry. Since it is difficult to use blackberry as a fresh fruit, we investigated the quality characteristics of blackberry powder obtained by various drying methods (freeze drying and hot-air drying at 40~80 °C). The L- and b-values of freeze-dried powder was higher than hot-air dried powder. The pH (3.2) was lowest and the acidity (14.4%) was highest in freeze-dried powder. In freeze drying, the brix degree was 65.7 °Bx, but it increased from 54.7 °Bx to 68.5 °Bx with increasing temperature during hot air drying. The total polyphenol and flavonoids contents were the highest in freeze-dried powder, at 9.3 and 6.2 mg/g, respectively. The levels increased as temperature increased in hot air drying. Anthocyanin content in freeze-dried powder was 8.51 mg/g, while it sharply decreased to 1.17~2.45 mg/g in hot-air drying. Vitamin C content in freeze drying (979.4 µg/g) was higher than that in hot-air drying (48.3~303.2 µg/g). The sample concentration required for 50% reduction of DPPH free radical scavenging (RC₅₀) was 79.7 µg/mL in freeze drying, and showed high antioxidant activity. Also it decreased from 122.4 µg/mL to 87.7 µg/mL with temperature increase during hot air drying. We therefore conclude from the above results that freeze drying is more suitable for the production of blackberry powder, because this method showed high value of chromaticity, total polyphenol, flavonoid, anthocyanin content, vitamin C and antioxidant activity.

Key words: anthocyanin, blackberry, DPPH free radical scavenging activity, drying methods, total polyphenol, vitamin C

서 론

국내에 재배되는 베리류는 복분자, 오디, 블루베리, 블랙베리, 아로니아 등이 주류를 이루고 있으며, 최근 기능성 베리류에 대한 소비자의 관심이 높아지면서 전국적으로 재배면적이 증가하고 있다. 특히 블랙베리는 2011년 50 ha에서 2015년 142 ha로 재배면적이 확대되었고, 이 가운데 전북의 재배면적은 약 85 ha에 이르고 있는데, 완주, 정읍 등에 특화작목으로 조성되어 있다. 국내에서는 1993년부터 민간 육종가에 의해 블랙베리 신품종이 육종되기 시작하여 현재까지 V3, 슈

퍼, 전원, 메이플, 흑진주, 흑광, 흑정, MU32 등이 품종출원되었다.

블랙베리에는 페놀성 물질인 gallic acid, protocatechuic acid, *p*-hydroxybenzoic acid, caffeic acid, *p*-coumaric acid, ellagic acid, epigallocatechin, catechin, malvidin-3-glucoside, quercetin, luteolin 등과 높은 함량의 gallic acid, malvidin-3-galactoside, rutin, myricetin, proanthocyanidin 등이 함유되어 있다 (Huang 등 2012; Folmer 등 2014). 안토시아닌 중에서는 cyanidin, cyanidin-3-glucoside, cyanidin-3-rutinoside, cyanidin-2-(2(G)xylosylrutinoside), cyanidin-3-O-sophoroside 등이 함유되어 있

† Corresponding author: So Ra Choi, Jeollabukdo Agricultural Research & Extension Services, Iksan 54591, Korea. Tel: +82-63-290-6041, Fax: +82-63-290-6059, E-mail: sora0909@korea.kr

으며, ellagitannis에는 sanguin-H6, sanguin-H10, lambertianin C 등이 있는데, 이들은 항산화성을 비롯해 다양한 기능성을 가진다고 보고된 바 있다(Folmer 등 2014; Ryu 등 2016).

블랙베리 기능성에 관한 연구는 다양한 분야에서 실시되었으며, 특히 항산화성이 많은 것으로 보고되었는데(Huang 등 2012; Ryu 등 2016; Van de Velde 등 2016), 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl(DPPH) free radical 소거활성, ferric reducing antioxidant power(FRAP) 등이 양호하였다. 블랙베리 초음파 추출물을 당뇨 쥐에게 투여한 결과 포도당 수치를 360 mg/dL에서 약 270 mg/dL로 유의적으로 감소시켜 항당뇨 효과도 인정되었다(Stefănuț 등 2013). Liposaccharide(LPS)로 유도된 nitric oxide(NO)와 reactive oxygen species(ROS) 생성 등을 억제하는 항염 효과도 밝혀졌다(Van de Velde 등 2016). 또한, 블랙베리 추출물은 신경 퇴행성 세포 모델에서 다양한 반응을 일으킬 수 있는 폴리페놀 조성이 계통에 따라 양적인 차이를 나타내는데, 특히 야생 블랙베리인 *Rubus brigitinus*와 *Rubus vagabundus*는 세포 내 reactive oxygen species(ROS)의 감소, glutathione 함량 조절 및 caspases 활성화로 신경 보호 효과가 있다고 보고되었다(Tavares 등 2013). 블랙베리 60% 에탄올 추출 농축액은 대장암과 위암세포 사멸 효과가 있으며(Jung 등 2012), *in vitro* 상에서 ethyl carbamate로 유도된 세포독성에 대해 위장 소화 보호 능력도 있다(Chen 등 2016). 블랙베리의 주요 성분인 cyanidin 3-glucoside는 간세포 발현을 조절하고, 난소 절제술을 한 쥐의 항비만 효과를 조절하며(Kaume 등 2012), 블랙베리 벡타는 고콜레스테롤 햄스터의 triglycerides serum level, 총 콜레스테롤, LDL 콜레스테롤 함량을 낮추고 혈액, 뇌, 소장 내 지질 과산화 반응의 개시 감소 효과가 있다(Ferreira de Araujo 등 2011).

그러나 완숙된 블랙베리에는 약 7~10%의 작은 종자가 산재되어 있어 생과로 섭취하기에는 다소 무리가 있고, 수확 직후부터 급속도로 발효가 일어나기 때문에, 급속냉동이나 건조분말 형태로 이용하는 것이 바람직하다. 현재 국내 베리류의 건조방법에 관한 연구는 미흡한 실정이므로, 본 실험에서는 가공업체에서 많이 사용되고 있는 동결건조나 열풍건조를 이용하여 블랙베리의 건조분말을 제조한 후 일반특성, 생리활성 물질 및 유효성분 함량 등을 비교하여 적합한 건조방법을 구명함으로써 과실 이용성을 향상시키고자 하였다.

재료 및 방법

1. 실험재료 및 건조 분말 제조

실험재료인 블랙베리 품종은 '메이플'로 2015년 정읍의 농가에서 7월 상순 수확하여 수확 직후 동결건조와 열풍건조를

실시하였다. 동결건조를 위해 시료를 24시간 동안 -80°C 의 초저온냉동고(WiseCryo, Daehan Scientific Co. Ltd., Wonju, Korea)로 동결시킨 후 동결건조기(TFD Series, IlshinBioBase, Dongduchun, Korea)로 건조하였다. 열풍건조는 40, 50, 60, 70 및 80°C 의 온도로 한 층으로 잘 퍼서 건조기(WiseVen, Daehan Scientific Co. Ltd., Wonju, Korea)로 실시하였다.

2. 건조소요시간 및 건조수율 조사

실험에 들어가기 직전 초기 시료 무게는 400 ± 10 g이었으며, 열풍건조는 4시간, 동결건조는 6시간 간격으로 육안으로 건조 상태를 확인하였고, 열풍건조는 18시간 이후부터는 건조온도에 따라 1~8시간 간격으로, 동결건조는 48시간 이후부터 8시간 간격으로 무게를 측정하였다. 건조 무게가 대략 65 g인 때부터 외관상 큰 변화가 보이지 않았기 때문에, 이후 1시간 간격으로 무게를 측정하여 이전 측정 무게의 $\pm 1\%$ 범위 내 수치 변화가 관찰되었을 때 실험을 종료하고, 소요된 시간을 건조소요시간으로 설정하였다. 건조 후 무게를 건조 전 무게로 나눈 값을 백분율로 환산하여 건조수율을 구하였다.

3. 건조분말의 색도, pH, 총산도 및 당도 측정

색도 측정을 위해 건조 후 분쇄된 시료를 $450 \mu\text{m}$ 이하로 정선하여 분말화한 후 색차계(Minolta Spectrophotometer CM-3500d, Minolta Co. Ltd., Tokyo, Japan)를 이용하여 명도(L), 적색도(a), 황색도(b)를 조사하였다. 이 때 색차계 calibration plate의 L 값은 99.68, a 값은 0.03, b 값은 -0.76 이었다.

건조 분말을 10배의 증류수로 추출하고, 여과지(filter paper No. 2, Toyo Roshi Kaisha Ltd., Tokyo, Japan)로 여과하여 pH meter(Mettler Toledo AG, Schwerzenbach, Switzerland)를 이용해 pH를 측정하였다. 총산도는 시료를 증류수로 2,000배로 희석하고, 여과(filter paper No. 2, Toyo Roshi Kaisha Ltd.)한 후 50 mL를 취하여 60 μL 페놀프탈레인 용액 (0.5% in 50% ethanol:water (1:1)) (Sigma-Aldrich Co., St. Louis, Mo, USA)을 첨가하였으며, 0.1 N NaOH로 적정하여 소비량을 측정하고, 구연산을 기준으로 환산하였다. 당도 측정을 위해 시료에 10배의 증류수를 더한 후 30분간 추출하여 당도계(PAL-1, Atago Co., Tokyo, Japan)로 측정하여 10배수를 곱해 환산하였다.

4. 건조분말의 총 폴리페놀 및 플라보노이드 함량 분석

Folin-Denis 방법을 변형시켜 총 폴리페놀 함량을 분석하였다. 메탄올 30 mL에 블랙베리 건조분말 1 g을 넣어 25°C 에서 24시간 동안 180 rpm으로 3회 추출 후 100 mL로 정량하였다. 추출액 50 μL 와 증류수 950 μL 를 2 mL tube에 넣고, 0.1 mL

Folin-Ciocalteu's phenol reagent(Sigma-Aldrich Co.)를 혼합하여 3분간 실온에 방치하였다. 여기에 0.2 mL Na₂CO₃ 용액을 더하고, 증류수를 첨가하여 2 mL로 만들어 1시간 동안 실온에 방치 후, 3,000 rpm에서 10분간 원심분리하였다. 상층액 250 mL를 microplate에 옮긴 후 725 nm의 absorbance를 microplate reader(PowerWave XS2, Biotek Instruments, Winooski, USA)로 측정 후 gallic acid를 반응시켜 획득한 직선성을 지닌 검량선으로부터 총 폴리페놀 함량을 구하였다.

플라보노이드 함량은 추출 시료 200 µL에 500 µL diethyl-ene glycol(Sigma-Aldrich Co.)을 넣고 1 N NaOH 50 µL를 혼합하여 vortexing한 후 37°C 항온기에서 반응 후 420 nm에서 absorbance를 측정하였다. 이때 표준물질로 rutin을 사용하여 획득한 직선성을 지닌 검량선으로부터 플라보노이드 함량을 구하였으며, 이를 3회 반복하였다.

5. 건조분말의 안토시아닌 및 비타민 C 함량 분석

안토시아닌 분석을 위해 Giusti & Wrolstad(2001)가 제시한 protocol을 사용하였다. 15 mL tube에 시료 0.2 g과 0.1 N HCl 10 mL를 넣고, 30분간 초음파 추출 후 7,000 rpm으로 5분간 원심분리하였다. 15 mL tube에 0.025 M potassium chloride buffer(pH 1.0)와 0.4 M sodium acetate buffer(pH 4.5)를 2.5 mL씩 넣고, 추출시료를 1.0 mL씩 혼합하여 15분간 암상태에 방치하였다. 증류수로 blank값을 설정하고, 준비된 potassium chloride buffer와 sodium acetate buffer 혼합시료의 510 nm와 700 nm의 absorbance를 측정하였다. 측정된 absorbance를 아래 계산식에 대입하여 안토시아닌 함량을 환산하였다.

Anthocyanin content (mg/mL) = (A×MW×DF×1,000)/(ε×1)

$$A = \frac{[\text{Absorbance}_{(510 \text{ nm})} - \text{Absorbance}_{(700 \text{ nm})}]_{\text{pH } 1.0} - [\text{Absorbance}_{(510 \text{ nm})} - \text{Absorbance}_{(700 \text{ nm})}]_{\text{pH } 4.5}}$$

MW = The cyanidin-3-glucoside molecular weight(449.2)

DF = The dilution factor

ε = The molar absorptivity(26,900)

비타민 C 는 Megazyme社(Chicago, IL, USA)의 ascorbic acid assay kit(L-ascorbate)를 사용하여 분석하였다. 96 well microplate를 이용하여 L-ascorbic acid로 직선성을 지닌 검량선을 구한 뒤 비타민 C 함량을 측정하였다.

6. 건조분말의 DPPH free radical 소거능 조사

항산화성을 알아보기로 분말 1 g을 30 mL 메탄올에 넣어 1시간 동안 초음파 추출을 하고 이를 3번 반복하여 100 mL로

정용한 후 분석시료로 사용하였다. 예비실험 결과 추출시료는 DPPH free radical 소거능이 매우 높은 것으로 나타나, 50~300배로 희석하여 사용하였는데, 이때 실제 시료 추출농도는 0.2~0.033 mg/mL이었다. 대조구인 메탄올과 시료를 96 well microplate에 250 µL씩 넣고, 517 nm에서 absorbance를 측정하였다. 또한 0.1 mM DPPH(Sigma-Aldrich Co.) 50 µL를 넣고, 실온에서 20분간 반응시킨 후 517 nm에서 흡광도를 측정하였다. 시료에 DPPH 시약을 넣기 전과 후 흡광도 차이값을 메탄올의 흡광도 차이값으로 나눈 후 백분율로 환산하여 DPPH free radical 소거능을 구하고, 얻어진 회귀식으로 RC₅₀ (the sample concentration required for 50% reduction of DPPH free radical scavenging)을 산출하였다. 이때 인공항산화제인 butylated hydroxyanisole(BHA)(Sigma-Aldrich Co.)의 RC₅₀도 검정하였다.

7. 통계처리

실험 결과의 통계처리를 위해 SAS 프로그램(SAS 9.1, SAS Institute Inc., Cary, NC, USA)으로 데이터의 평균과 표준편차를 구한 후 처리간의 차이를 one-way ANOVA(analysis of variation)로 분석하고, 5% 수준에서 Duncan's multiple range test(DMRT)를 실시하여 평균간 유의성을 검정하였다.

결과 및 고찰

1. 블랙베리 건조소요시간 및 건조수율

블랙베리의 가공이용도를 향상시키고자 수확 직후 생과를 동결건조와 40~80°C의 열풍건조를 실시하고, 건조소요시간과 건조수율을 조사한 결과(Fig. 1) 동결건조의 경우, 60시간이 소요되었으며, 열풍건조는 80시간에서부터 21시간까지 건조온도 증가에 따라 소요시간이 단축되는 경향이었다. 온도가 높을수록 일반적으로 건조소요시간이 짧아지는 경향이 있다(Rodríguez 등 2016).

건조수율의 경우, 동결건조에서 16.0%의 건조수율을 보인 반면, 열풍건조는 14.3~15.3%로 다소 낮은 수치를 보였는데, 이러한 결과는 동결건조의 경우, -80°C에서 동결시킨 후 건조시켜 즙액의 손실이 적었으나, 열풍건조의 경우, 건조기간 동안 선반에 착즙액이 잔존하여 손실량이 일부 발생했기 때문으로 생각되었다. 더욱이 블랙베리는 조직이 약해 열풍건조를 이용할 경우, 과실이 뭉개져 착즙액이 발생되어 작업에 상당히 불편함을 초래하였다. 베리류 중 아로니아 생과의 건조방법에 따른 건조수율은 19.4~24.2%이었으며, 동결건조에서 열풍건조에 비해 약 1% 적었으나, 건조소요시간은 동결건조 72시간보다 50°C 열풍건조에서 60시간으로 단축되어(Lee & Kim 2015) 본 실험과 다소 차이가 있었다.

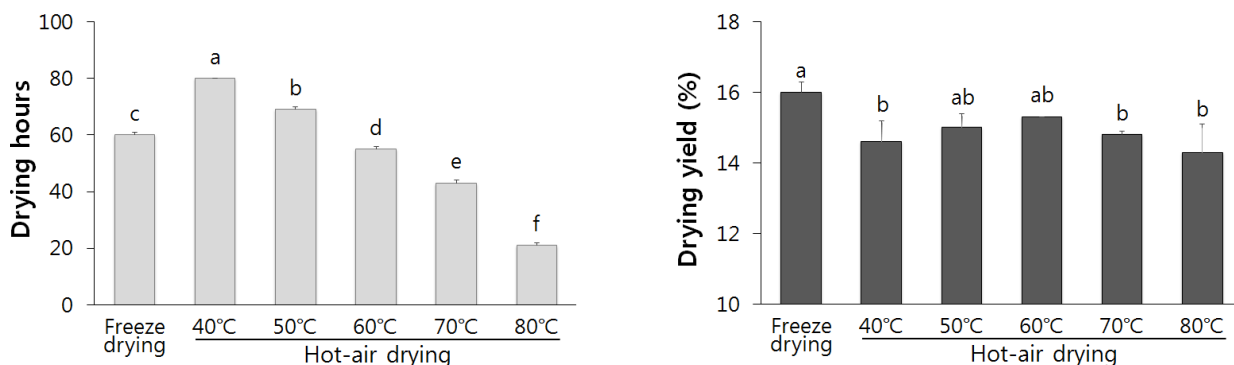


Fig. 1. The drying hours and drying yield by various drying methods in blackberry. These values are means±S.D. Means with difference letter^(a-f) within drying methods are significantly different at 5% level by Duncan's multiple range test.

2. 블랙베리 건조분말의 색도, pH, 총산도 및 당도

블랙베리 건조과를 분쇄하여 분말로 만들어 색도 등 일반 특성을 조사하였다. 색도 중 명도(L 값)는 동결건조에서 31.8인데 비해 열풍건조는 21.5~27.8로 낮은 값을 보여 온도가 증가함에 따라 높아지는 경향을 보였다(Fig. 2). 적색도(a 값) 역시 경향은 비슷하였으나, 안토시아닌이 많은 특성상 동결건조에서 20.0인데, 열풍건조는 3.0~13.3으로 큰 차이를 보였다. 황색도를 나타내는 b 값 역시 유사한 경향이었으나, 처리간 차이는 명도나 적색도에 비해 다소 적었다. 40°C 건조의 경우, 장시간 건조로 인한 탓으로 외관상 탄화된 것처럼 보여 상품성이 거의 없었다.

아로니아의 경우, 건조방법이나 건조시간에 따른 과실 표면의 색도는 크게 변하지 않았지만(Lee & Kim 2015), 아로니아 주스의 건조분말의 색도는 동결건조에서 L , a , b 값이 높았고, 진공오븐 건조시 감소하였으며, 건조온도가 증가할수록 L , a , b 값이 모두 상승하여 본 실험과 유사하였다(Horszwald 등 2013). 또한, 건조방법에 따른 블루베리의 색도는 동결건조에서 열풍건조에 비해 높았으나(Park 등 2014), 동결건조시 과피가 갈라지고, 과육이 돌출되어 상품성이 낮아, 건조법으로 적합치 못하였으며, 열풍건조 시 건조온도가 증가할수록

오히려 L 값이 감소하고, a 값과 b 값은 증가한다(Shin 등 2015)고 하여 L 값에서 본 실험과 상반된 결과도 보고된 바 있다. 목이버섯의 경우에는 동결건조에서 L , a , b 값이 가장 높았으나, 열풍건조 증가에 따라서는 오히려 감소한다고 하여(Choi 등 2014) 건조방법에 따른 색도는 실험재료에 따라 매우 다양하게 나타나는 것으로 생각된다.

pH와 총산도, 당도를 조사한 결과(Fig. 3), pH는 동결건조에서 가장 낮은 3.0이었고, 열풍건조는 이보다 높은 3.3~3.6으로 나타났으며, 열풍건조 온도에 따라 40°C에서 오히려 높고, 건조온도 증가에 따라 낮아졌으나, 60°C 이후부터는 통계적으로 유의성이 없었다. 동결 건조된 블랙베리의 총산도는 14.4%로 매우 높았으며, 열풍건조의 경우, 8.3~10.8%로 낮았다. 전반적으로 열풍건조의 온도가 올라갈수록 총산도 역시 증가하였으나, 40°C의 경우 예외적이었다. 당도는 동결건조에서 65.7 °Bx를 보였으나, 열풍건조의 경우, 건조온도가 올라갈수록 68.5 °Bx까지 증가하는 경향을 보였다. 그러나 40°C 열풍건조 시 나머지 처리에 비해 상당히 낮은 54.7 °Bx로 특이한 반응을 보였다. 베리류 가운데 아로니아의 경우, 건조방법에 따른 pH는 3.8~3.9로 큰 차이가 없었으나, 당도는 동결건조시 6.57 °Bx인데 비해 50°C 열풍건조 시 5.37 °Bx로 감소

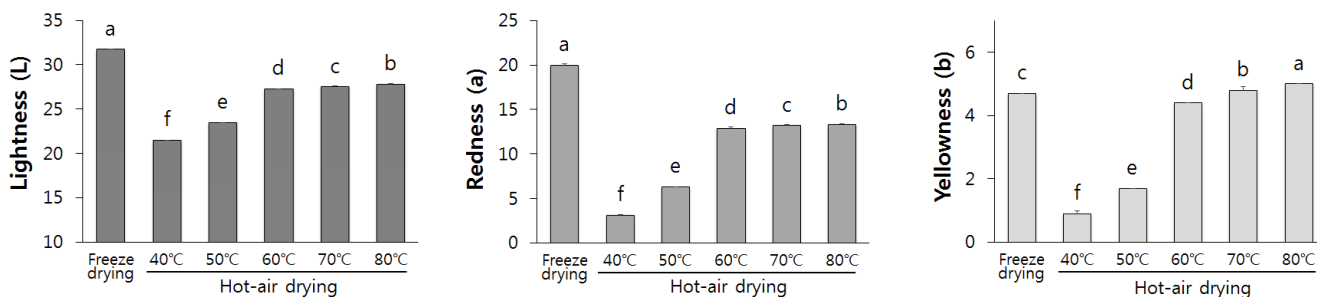


Fig. 2. The chromaticity of blackberry powder obtained by various drying methods. These values are means±S.D. Means with difference letter^(a-f) within drying methods are significantly different at 5% level by Duncan's multiple range test.

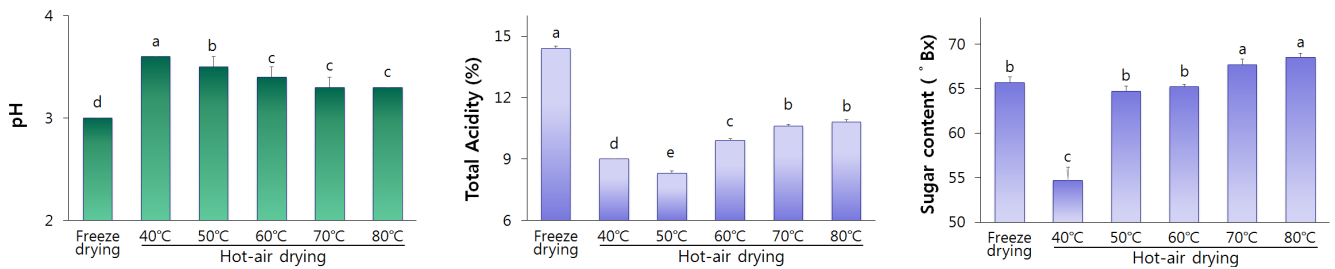


Fig. 3. The pH, total acidity and sugar content of blackberry powder obtained by various drying methods. These values are means±SD. Means with difference letter^(a-e) within drying methods are significantly different at 5% level by Duncan's multiple range test.

한다고 보고된 바 있다(Lee & Kim 2015).

3. 블랙베리 건조분말의 총 폴리페놀 및 플라보노이드 함량

블랙베리의 건조방법에 따른 기능성분 변화를 알아보기 위해 총 폴리페놀과 플라보노이드 함량을 조사한 결과는 Fig. 4와 같다. 블랙베리 생과의 경우, 총 폴리페놀 함량은 2.79 mg/g, 플라보노이드 함량은 0.60 mg/g을 보인다는 보고도 있다(Jung 등 2015). 총 폴리페놀 함량은 동결건조에서 9.3 mg/g으로 가장 많았으며, 열풍건조 시 60°C 이상의 온도에서 8.4~8.6 mg/g으로 높고, 60°C 이하의 건조온도에서는 온도 감소에 따라 급격히 감소되었다. Park 등(2014)도 동결 건조된 블루베리의 총 폴리페놀 함량은 17.2 mg/g이었으나, 열풍건조는 10.3 mg/g으로 감소되어 본 실험과 유사한 결과를 보고한 바 있다. Huang 등(2012)은 HPLC를 이용하여 블랙베리의 폴리페놀 성분을 분석한 결과, 매우 높은 gallic acid와 catechin의 gallic acid, protocatechuic acid, *p*-hydroxybenzoic acid, caffeic acid 등을 검출한 바 있다. 또한 베리류의 총 폴리페놀 함량을 조사한 보고에 따르면, 블루베리 9.4 mg/g, 블랙베리 5.6 mg/g, 딸기 2.7 mg/g 순으로 블루베리보다 블랙베리가 총 폴리페놀 함량이 적었으며(Huang 등 2012), 본 실험의 블랙베리 총 폴리페놀 함량과도 다소 차이가 있었다. Rodríguez 등(2016)은 대류건조와 열풍건조로 maqui berry를 건조한 결과, 대류건조

에서 총 폴리페놀 함량은 81.16 mg/g으로 높았으나, 열풍건조에서 34.43~41.62 mg/g으로 낮아졌으며, 60~70°C 열풍건조온도에서 높은 경향이었다. 이때 free phenolic acids인 gallic acid와 ellagic acid는 대류건조에서 각각 7.44 mg/100 g, 176.5 mg/100 g이었으며, 40°C 열풍건조에서는 1.23 mg/100 g, 109.83 mg/100 g에서 80°C에는 13.97 mg/100 g, 384.08 mg/100 g으로 증가하여 대류건조보다 높은 처리구도 있었으나, bound phenolic acids인 gallic acid와 ellagic acid는 대류건조에서 17.11 mg/100 g, 19.87 mg/100 g이고, 열풍건조는 2.22~4.13 mg/100 g, 1.49~5.26 mg/100 g으로 대류건조에서보다 함량이 낮고, 온도 상승에 따라 증가하였다. 따라서 본 실험에서도 블랙베리의 건조방법에 따른 다양한 성분 변화가 있을 것으로 추정된다. Murta berry의 대류 건조에 관한 보고(Rodríguez 등 2013)에서는 건조온도가 40~80°C까지 증가함에 따라 총 폴리페놀 함량과 플라보노이드 함량이 지속적으로 높아진다고 하였다.

블랙베리의 플라보노이드 성분을 HPLC mass-spectrometry로 분석한 결과, quercetin 3-rutinoside, quercetin 3-galactoside 등 10종이 관찰되었으며, 총 flavonols 함량은 74.4 mg/100 g을 보였다(Kaume 등 2012). 본 실험에서 건조방법에 따른 블랙베리의 플라보노이드 함량은 3.8~6.2 mg/g으로 총 폴리페놀 함량보다는 다소 낮은 함량을 보이긴 했지만, 동결건조에서 높고 열풍건조 온도에 따라 증가하여 총 폴리페놀 함량

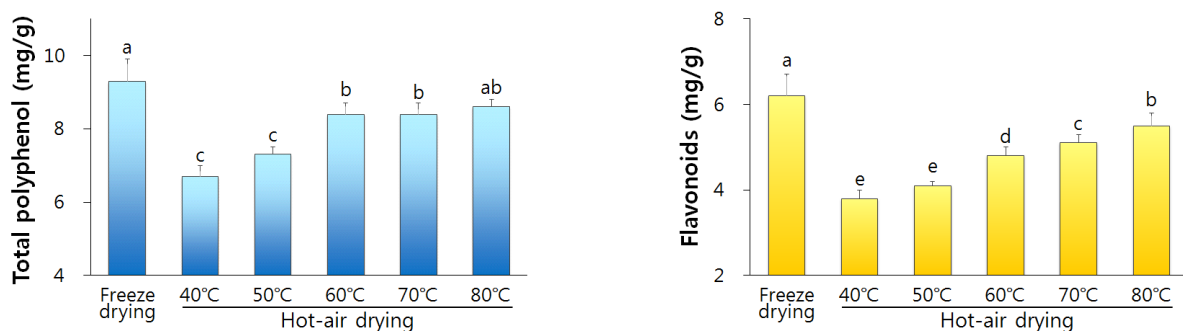


Fig. 4. The total polyphenol and flavonoids contents of blackberry powder obtained by various drying methods. Means with difference letter^(a-e) within drying methods are significantly different at 5% level by Duncan's multiple range test.

변화와 비슷한 경향을 보였다. 난징시의 베리류의 항산화성 분석 결과에 따르면(Huang 등 2012), 플라보노이드 함량은 블루베리 36.1 mg/g, 블랙베리 11.8 mg/g, 딸기 7.4 mg/g 순으로 보고하였는데, 본 실험결과와 다소 함량의 차이가 있었다. 딸기의 경우에도 동결건조에서 50°C 열풍건조나 swell drying (열풍건조 변형법)에 비해 총 폴리페놀과 플라보노이드 함량이 높았으며(Alonzo-Macias 등 2013), maqui berry(Rodríguez 등 2016)와 murta berry(Rodríguez 등 2013)의 건조방법에 따른 플라보노이드 함량 역시 동결건조에서 가장 높고, catechin과 rutin hydrate의 함량 변화가 많다고 한다.

4. 블랙베리 건조분말의 안토시아닌 및 비타민 C 함량

일반적으로 건조방법에 따라 유효성분의 변화가 생긴다고 알려져 있으며(Kim & Kim 2000; Choi 등 2014), 이에 따라 블랙베리의 유효성분으로 알려져 있는 안토시아닌과 비타민 C 함량을 건조방법에 따라 비교하였다. 안토시아닌의 경우, 동결건조에서 8.51 mg/g을 보인 반면, 열풍건조에서 급격히 감소하여 1.17~2.45 mg/g을 보였으며, 열풍건조 내에서도 온도가 올라갈수록 유의적으로 감소하였다(Fig. 5). 안토시아닌 함량은 총 폴리페놀과 플라보노이드 함량 변화와는 달리 매우 큰 폭으로 감소하였다. Ryu 등(2016)은 국내 재배되고 있는 메이플 등 5품종의 안토시아닌 함량을 비교한 결과, 1.9~5.6 mg/g이 함유되어 있고, Huang 등(2012)도 동결 건조된 블랙베리의 안토시아닌 함량은 3.99 mg/g으로 본 실험보다 다소 낮은 함량으로 보고하였는데, 이는 품종이나 재배환경에 따른 차이로 생각되었다. Park 등(2014)의 연구에서는 블루베리의 안토시아닌 함량은 열풍건조에서 10.1 mg/100 g 인데 비해, 동결건조에서 33.9 mg/100 g으로 본 실험과 마찬가지로 많은 차이를 보였다. Chen 등(2012)은 블랙베리 과실 성숙단계를 녹색(G), 녹색 → 붉은색(G2R), 붉은색(R), 붉은색 → 검정색(R2B), 검정색(B) 등 5단계로 구분하고, 안토시

아닌과 프로안토시아닌 함량을 분석한 결과에 따르면, R단계에서 B단계로 진행되면 안토시아닌 함량은 0.106에서 1.046 mg/g FW로 급격히 변하지만, 프로안토시아닌 함량은 G단계에서 B단계까지는 점진적으로 감소한다고 하였다. Jung 등(2015)도 블랙베리 생과의 안토시아닌 함량은 1.69 mg/g이라 하였다.

블랙베리의 안토시아닌은 블루베리나 블랙 커런트, 크랜베리, 빌베리, 오디 등에 비해 안토시아닌의 구성성분이 단순하여 특히 cyanidin-3-glucoside가 대부분(90.7~93.8%)을 차지하고(Stefănuț 등 2013; Lee 등 2015; Lee 등 2016), 기타 미량의 cyanidin-3-xyloside, cyanidin-3-malonylglucoside, cyanidin-dioxalylglucoside, cyanidin-3-sambubioside, cyanidin-3-rutinoside로 구성되어 있다(Kaume 등 2012; Stefănuț 등 2013; Lee 등 2016). 특히 cyanidin-3-glucoside는 간세포의 발현과 난소 적출된 rat의 항비만 효과가 밝혀졌다(Kaume 등 2012). 이러한 안토시아닌 함량은 pH differential method나 표준물질을 이용한 HPLC 분석법에 따라 함량 차이가 상당히 많다(Lee 등 2016).

블랙베리의 안토시아닌 함량은 여러 성분 중 cyanidin-3-O-glucoside가 94%로 주종으로 이에 의해 높은 항산화성을 보이는데 비해, delphinidin-3-O-rutinoside가 주요 성분인 블랙 커런트와 malvidin 유도체가 주종인 블루베리는 안토시아닌 함량은 높으면서도 낮은 항산화성을 보이는 특징이 있다(Lee 등 2015). 또한, 블랙베리와 기타 소과류의 총 폴리페놀과 안토시아닌 함량은 빌베리>블랙베리>오디 순이었으나, 항산화성은 블랙베리>빌베리>오디 순이라고 보고된 바 있어(Stefănuț 등 2013), 안토시아닌 구성 성분에 따라 항산화능이 변화함을 알 수 있었다.

비타민 C 함량 역시 동결건조에서 가장 높아 979.4 µg/g을 보였으며, 열풍건조에서 48.3~303.2 µg/g을 보였다. 그러나 열풍건조 내에서는 50~60°C에서 가장 낮고, 40°C에서 다

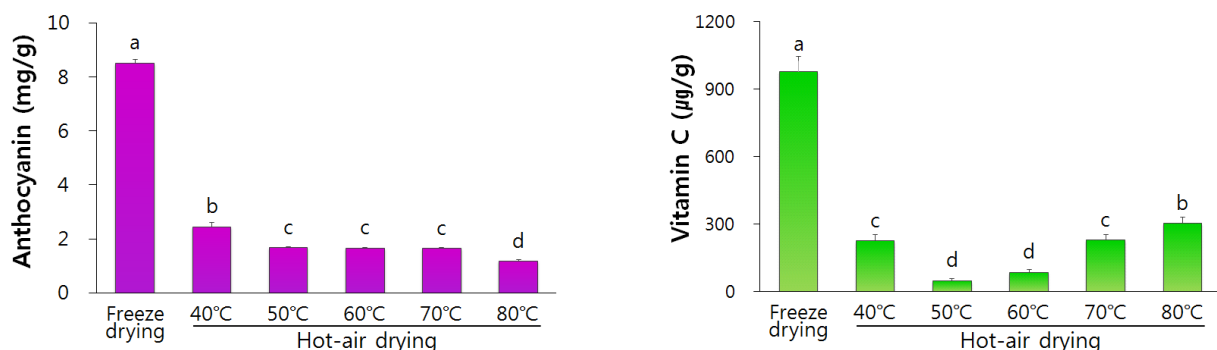


Fig. 5. The anthocyanin and vitamin C contents of blackberry powder obtained by various drying methods. These values are means±S.D. Means with difference letter^(a-e) within drying methods are significantly different at 5% level by Duncan's multiple range test.

소 높은 결과를 보였는데, 이는 낮은 온도에서 비타민 C 파괴가 적었으며, 50°C 이상에서 비타민 C 파괴가 많아졌고, 80°C에서 다소 높았던 결과는 건조시간이 상대적으로 짧은 이유에서 기인된 것으로 추측되었다. 따라서 비타민 C 함량은 건조온도와 건조시간 두 조건 모두와 관련이 있을 것으로 판단되었다. 항산화 물질로 알려진 안토시아닌과 비타민 C는 동결건조에서 많은 양이 보존되긴 했지만, 열풍건조에서는 온도에 따른 반응이 다소 상이한 결과를 보였다. Park 등(2014)에 따르면 블루베리의 경우, 동결건조에서 비타민 C가 7.1 mg/100 g, 60°C 열풍건조에서 5.6 mg/100 g이 함유되어 있었는데, 이러한 원인은 열풍건조 시 ascorbic acid가 산화되고, 동결건조 시에는 낮은 온도에 의해 비타민 C가 보존되기 때문이라 하였다. 블랙베리 생과에 함유되어 있는 비타민 C는 품종이나 분석방법에 따라 7.1~9.6 mg/100 g(Van de Velde 등 2016), 230 nmol/kg(Folmer 등 2014), 14.3~17.5 mg/100 g (Pantelidis 등 2007)으로 다양했으며, 송풍건조 후에는 113.6~169.6 $\mu\text{mol/g}$ DW로 조사된 보고(Pantelidis 등 2007)도 있다.

5. 블랙베리 건조분말의 DPPH free radical 소거능

블랙베리는 항산화성이 높다고 알려져 있기 때문에, 블랙베리 건조분말과 BHA의 DPPH free radical 소거능을 검정하고, RC_{50} 으로 나타난 결과는 Fig. 6과 같다. 본 실험에서 BHA의 RC_{50} 은 4.4 $\mu\text{g/mL}$ 인 반면, 블랙베리 건조분말은 79.7~122.4 $\mu\text{g/mL}$ 로 다소 높아 항산화성이 낮은 경향이였다. 건조

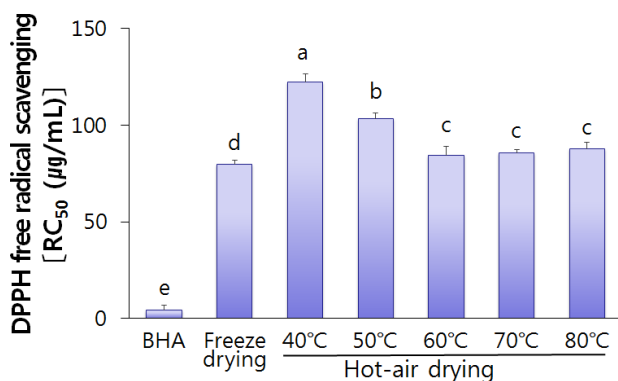


Fig. 6. The DPPH free radical scavenging of methanol extracts from blackberry powder obtained by various drying methods and butylated hydroxyanisole (BHA). RC_{50} value is the sample concentration required for 50% reduction of DPPH free radical scavenging. These values are means \pm S.D. Means with difference letter^(a-e) within drying methods are significantly different at 5% level by Duncan's multiple range test.

방법에 따라 동결건조의 RC_{50} 은 79.7 $\mu\text{g/mL}$ 로 높은 항산화성을 보였으며, 열풍건조의 경우 40°C에서는 122.4 $\mu\text{g/mL}$ 이었으나, 80°C에서 87.7 $\mu\text{g/mL}$ 로 나타나, 건조온도가 증가할수록 항산화성이 높아졌다. Huang 등(2012)은 블랙베리의 EC_{50} (= RC_{50})이 0.44 mg/mL EtOH라 하였으나, MeOH 추출물을 사용한 본 실험의 RC_{50} 은 이보다 약 300 $\mu\text{g/mL}$ 이상 낮아 항산화성이 높았는데, 이는 시료나 분석방법의 차이로 생각되었다. 기타 블랙베리의 항산화성에 관한 보고는 많았으나, 분석기법과 추출방법이 상이하여 직접적인 비교는 어려웠다 (Pantelidis 등 2007; Jung 등 2015; Ryu 등 2016).

따라서 블랙베리는 건조방법에 따라 여러 물질의 변화가 일어나며, DPPH free radical 소거능에 관여하는 물질도 다양할 것으로 추측되어졌다. 베리류 중 murta berry 대류건조의 경우, 건조온도에 따라 DPPH free radical 소거능은 높아졌는데, 이러한 결과는 총 폴리페놀과 플라보노이드 함량과 일치하였으며(Rodríguez 등 2013), maqui berry에서는 열풍건조에 비해 대류건조에서 DPPH free radical 소거능이 훨씬 활성이 높다고 한다(Rodríguez 등 2016). 그러나 블루베리에서는 열풍건조 40°C에서 60°C로 온도가 증가함에 따라 오히려 감소한다고 하였는데(Shin 등 2015), 이 역시 실험재료의 차이로 생각되었다.

요약 및 결론

생과로 이용이 어려운 블랙베리의 이용성을 확대하고자 수확 직후 동결건조와 열풍건조(40~80°C)를 실시하고, 분말화한 후 품질 특성을 조사하였다. 건조분말의 색도는 동결건조에서 열풍건조에 비해 L 및 a 값이 높았다. pH는 동결건조에서 3.2로 처리구 중 가장 낮고, 산도는 14.4%로 가장 높았다. 동결건조의 경우 당도는 65.7 °Bx를 보였으나, 열풍건조 시 54.7~68.5 °Bx로 온도 증가에 따라 상승하였다. 총 폴리페놀과 플라보노이드 함량은 동결건조에서 9.3 및 6.2 mg/g로 가장 높았으며, 열풍건조에서는 온도 증가에 따라 높아졌다. 안토시아닌의 경우, 동결건조에서 8.51 mg/g을 보인 반면, 열풍건조에서 급격히 감소하여 1.17~2.45 mg/g을 보였다. 비타민 C 함량은 동결건조에서 가장 높아 979.4 $\mu\text{g/g}$ 을 보였으며, 열풍건조에서 48.3~303.2 $\mu\text{g/g}$ 이었다. DPPH free radical 소거능을 조사한 결과, 동결건조의 RC_{50} 은 79.7 $\mu\text{g/mL}$ 로 높은 항산화성을 보였으며, 열풍건조의 경우, 40°C에서는 122.4 $\mu\text{g/mL}$ 이었으나, 80°C에서 87.7 $\mu\text{g/mL}$ 로 나타나, 건조온도가 증가할수록 항산화성이 높아졌다. 본 실험 결과, 블랙베리 건조분말 제조를 위해서는 색도와 총 폴리페놀, 플라보노이드, 안토시아닌 함량, 비타민 C 및 항산화성이 높은 동결건조가 적합할 것으로 생각된다.

감사의 글

본 연구는 농촌진흥청 공동연구사업(세부과제명: 블랙베리를 이용한 가공제품 개발, 과제번호: PJ01102802)의 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

References

- Alonzo-Macias M, Cardador-Martínez A, Mounir S, Montejano-Gaitán G, Allaf K. 2013. Comparative study of the effects of drying methods on antioxidant activity of dried strawberry (*Fragaria* var. *Camarosa*). *J Food Res* 2:92-107
- Chen Q, Zhang XN, Yu HW, Wang Y, Tang HR. 2012. Changes of total anthocyanins and proanthocyanidins in the developing blackberry fruits. *Intl J ChemTech Res* 4:129-137
- Chen W, Xu Y, Zhang L, Su H, Zheng X. 2016. Blackberry subjected to *in vitro* gastrointestinal digestion affords protection against ethyl carbamate-induced cytotoxicity. *Food Chem* 212:620-627
- Choi SR, Yu YJ, Ahn MS, Song EJ, Seo SY, Choi MK, Han HA, Song YJ, Kim HJ, Seo SY, Lee GK, Kim CK. 2014. Quality characteristics by various drying methods in ear mushroom (*Auricularia auricula-judae* Quel.). *Korean J Med Crop Sci* 22:497-503
- Ferreira de Araujo PR, da Silva Santos V, Rodrigues Machado A, Gevehr Fernandes C, Silva JA, da Silva Rodrigues R. 2011. Benefits of blackberry nectar (*Rubus* spp.) relative to hypercholesterolemia and lipid peroxidation. *Nutr Hosp* 26:984-990
- Folmer F, Basavaraju U, Jaspars M, Hold G, El-Omar E, Dicato M, Diederich M. 2014. Anticancer effects of bioactive berry compounds. *Phytochem Rev* 13:295-322
- Giusti MM, Wrolstad RE. 2001. Characterization and measurement of anthocyanins by UV visible spectroscopy. *Current Protocols in Food Anal Chem* F1.2.1-F1.2.13
- Horszwald A, Julien H, Andlauer W. 2013. Characterisation of *Aronia* powders obtained by different drying processes. *Food Chem* 141:2858-2863
- Huang WY, Zhang HC, Liu WX, Li CY. 2012. Survey of antioxidant capacity and phenolic composition of blueberry, blackberry, and strawberry in Nanjing. *J Zhejiang Univ-Sci B (Biomed & Biotechnol)* 13:94-102
- Jung H, Lee HJ, Cho H, Lee K, Kwak HK, Hwang KT. 2015. Anthocyanins in *Rubus* fruits and antioxidant and anti-inflammatory activities in RAW 264.7 cells. *Food Sci Biotechnol* 24:1879-1886
- Jung HN, Lee HJ, Cho HN, Hwang KT. 2012. Antioxidant and anti-proliferative activities of *Rubus* fruits in Korea. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 41:1649-1655
- Kaume L, Gilbert WC, Brownmiller C, Howard LR, Devareddy L. 2012. Cyanidin 3-O-β-d-glucoside rich blackberries modulate hepatic gene expression, and anti-obesity effects in ovariectomized rats. *J Funct Foods* 4:480-488
- Kim NM, Kim DH. 2000. Quality change of cinnamon extract prepared with various drying methods. *Korean J Food & Nutr* 13:152-157
- Lee S, Kim JK. 2015. Quality characteristics of *Aronia melanocarpa* by different drying method. *Korean J Food Preserv* 22:56-62
- Lee SG, Vance TM, Nam TG, Kim DO, Koo SI, Chun OK. 2015. Contribution of anthocyanin composition to total antioxidant capacity of berries. *Plant Foods Hum Nutr* 70:427-432
- Lee SG, Vance TM, Nam TG, Kim DO, Koo SI, Chun OK. 2016. Evaluation of pH differential and HPLC methods expressed as cyanidin-3-glucoside equivalent for measuring the total anthocyanin contents of berries. *J Food Meas Charact* 10:562-568
- Pantelidis GE, Vasilakakis M, Manganaris GA, Diamantidis GR. 2007. Antioxidant capacity, phenol, anthocyanin and ascorbic acid contents in raspberries, blackberries, red currants, gooseberries and Cornelian cherries. *Food Chem* 102:777-783
- Park SJ, Choi YB, Ko JR, Rha YA, Lee HY. 2014. Effects of drying methods on the quality and physiological activities of blueberry (*Vacciniu ashei*). *Korean J Culinary Res* 20:55-64
- Rodríguez K, Ah-Hen K, Vega Gálvez A, López J, Quispe Fuentes I, Lemus-Mondaca R, Gálvez Ranilla L. 2013. Changes in bioactive compounds and antioxidant activity during convective drying of murta (*Ugni molinae* T.) berries. *Intl J Food Sci Technol* 49:990-1000
- Rodríguez K, Ah-Hen KS, Vega-Gálvez A, Vásquez V, Quispe-Fuentes I, Rojas P, Lemus-Mondaca R. 2016. Changes in bioactive components and antioxidant capacity of maqui, *Aristotelia chilensis* [Mol] Stuntz, berries during drying. *LWT-Food Sci Technol* 65:537-542
- Ryu JH, Kwon SJ, Jo YD, Jin CH, Nam BM, Lee SY, Jeong SW, Im SB, Oh SC, Cho L, Ha BK, and Kang SY. 2016. Comparison of phytochemicals and antioxidant activity in blackberry (*Rubus fruticosus* L.) fruits of mutant lines at the different harvest time. *Plant Breed Biotech* 4:242-251

- Shin DS, You YM, Kim HY, Han GJ. 2015. Determine the effects of drying temperature on the quality change and antioxidant activity characteristics of blueberry. *Korean J Food Preserv* 22:505-511
- Stefănuț MN, Căta A, Pop R, Tănăsie C, Boc D, Ienașcu I, Ordodi V. 2013. Anti-hyperglycemic effect of bilberry, blackberry and mulberry ultrasonic extracts on diabetic rats. *Plant Foods Human Nutr* 68:378-384
- Tavares L, Figueira I, McDougall GJ, Vieira HL, Stewart D, Alves PM, Ferreira RB, Santos CN. 2013. Neuroprotective effects of digested polyphenols from wild blackberry species. *Eur J Nutr* 52:225-236
- Van de Velde F, Grace MH, Esposito D, Pirovani MÉ, Lila MA. 2016. Quantitative comparison of phytochemical profile, antioxidant, and anti-inflammatory properties of blackberry fruits adapted to Argentina. *J Food Comp Anal* 47:82-91

Received 08 March, 2017

Revised 05 June, 2017

Accepted 13 June, 2017