

사과 품종별 성숙에 따른 유용성분 함량 변화

†홍정진 · 설희경* · 김윤숙 · 정은호** · 김영봉** · 홍광표***

경상남도농업기술원 사과이용연구소 농업연구사, *경상남도농업기술원 사과이용연구소 연구원,
경상남도농업기술원 사과이용연구소 농업연구관, *경상남도농업기술원 연구개발국 농업연구관

Changes in Effective Component Contents of Apple Cultivars by Ripening

†Jeong Jin Hong, Hui Gyeong Seol*, Yoon Suk Kim, Eun Ho Jeong**, Yeong Bong Kim** and Kwang Pyo Hong***

Associate Researcher, Apple Utilization Research Institute, Gyeongsangnam-do Agricultural Research & Extension Services, Geochang 50124, Korea

*Researcher, Apple Utilization Research Institute, Gyeongsangnam-do Agricultural Research & Extension Services, Geochang 50124, Korea

**Senior Researcher, Apple Utilization Research Institute, Gyeongsangnam-do Agricultural Research & Extension Services, Geochang 50124, Korea

***Senior Researcher, Dept. of Research & Development, Gyeongnam Agriculture Research and Extension Services, Jinju 52733, Korea

Abstract

This study was conducted to select cultivars and determine the harvest period suited for the availability of biological activities in unripen apple. To analyze effective the components in the apple (*Malus domestica*), three cultivars, 'Summerking', 'Hongro', 'Fuji' were harvested from 40~50 days after full bloom to harvest time. Soluble solid content increased gradually by ripening but titratable acidity decreased with ripening regardless of the cultivars. The total phenol content significantly reduced with ripening from May 30 to July 30 ($p<0.05$). Substantially, the total phenol content of 'Hongro' in May 30 was four times higher than that of 'Summerking' in the same period and ten times higher than that of 'Hongro' in August 30. The total flavonoid content reduced with ripening regardless of cultivars ($p<0.05$) and that of 'Hongro' in May 30 was significantly highest ($p<0.05$). The ascorbic acid content was the highest in 'Hongro' in May 30 ($p<0.05$). The contents of tannin and ursolic acid significantly reduced with ripening from May 30 to July 30 ($p<0.05$), while no significant difference was observed between Hogro and Fuji after July 30. Therefore, 'Hongro' harvested in May 30 was considered to be best in the utilization of the effective components of immature apple.

Key words: unripened apple, cultivars, ripening, effective component

서 론

최근 자연계에 존재하는 다양한 동·식물 및 미생물로부터 얻어지는 각종 유용성분들 중에서 인체의 생리기능 조절이나 항산화 유지에 관련된 각종 기능성 소재를 찾는 연구들이 광범위하게 수행되고 있으며(Shin 등 2003; Jeong 등 2008), 사과가 가지고 있는 다양한 기능성에 대한 연구들이 보고되어 있다. 사과의 주요 생리활성성분은 ascorbic acid, chlorogenic acid, epicatechin, phloretin 배당체, procyanidin, quercetin 배당체 등으로 주로 산화방지 기능을 하고 있다. 사과에 함유된

polyphenol은 사람의 장내에서 혹은 체내로 흡수되었을 때 산화방지제로 작용하며, 항암과 항노화에도 효과적인 것으로 알려졌다(Boyer & Liu 2004). 사과의 껍질에 많이 함유된 flavonoid인 quercetin은 노화나 질환에 기인하는 쥐의 뇌신경 세포 파괴를 막는 작용을 하여 퇴행성 뇌질환인 알츠하이머형 치매나 파킨슨병을 예방하는 효과가 있음이 보고되었다(Kalinowska 등 2014). Ascorbic acid는 암과 심장병 같은 산화적 스트레스에 관련된 질환을 방어하는 항산화제 역할을 하는 것으로 밝혀졌다(Devey & Keulemans 2009). 또한, 사과 과육에는 거의 없고 껍질에 다량 함유된 ursolic acid는 pentacyclic

† Corresponding author: Jeong Jin Hong, Associate Researcher, Apple Utilization Research Institute, Gyeongnam A.R.E.S, Geochang 50124, Korea. Tel: +82-55-254-1653, FAX: +82-54-254-1659, E-mail: jjhong7911@korea.kr

triterpenoid로써 항염증, 항균, 항혈관 신생, 심혈관 효과 등이 있는 것으로 알려졌다(Cargin & Gnoatto 2017). 한편, 미숙과실 중에는 polyphenol류의 함량이 성숙과실의 10배 이상의 농도로 존재하며, 미숙사과의 주된 polyphenol 화합물은 chlorogenic acid인 것으로 보고(Park 등 2004)되어 기능성을 가진 천연소재로써 탐색되어졌다.

사과의 품종별 유용성분 비교에 대한 연구도 수행되어졌는데, Lachman 등(2006)은 8가지 품종의 총 페놀함량과 항산화 활성에 대해 분석하여 ‘Jonagold’, ‘Melodie’, ‘Melrose’ 품종이 quercetin과 같은 높은 항산화 성분을 가지고 있는 것으로 보고하였다. Wu 등(2007)은 사과 품종별로 총 페놀 함량을 조사한 결과, 여름 품종인 ‘Delicious’가 다른 품종들보다 상대적으로 낮았다고 하였으며, Kim 등(2011)은 국내에 재배되고 있는 4가지 품종의 polyphenol 함량을 조사한 결과, 특히 ‘홍로’와 ‘홍월’이 가장 높은 것으로 보고하여 품종에 따라 항산화 활성 성분의 함량에 차이가 나는 것으로 나타났다.

국내산 사과의 품종별 항산화 성분에 대한 연구는 많이 보고되어 있으나, 품종별 성숙단계에 따른 유용성분 변화에 대한 연구는 부족하여 사과의 유용성분 추출물을 기능성 소재로 활용하고자 할 때에 유용성분 함량이 높은 품종과 수확기를 선정하는 기준이 모호하였다. 따라서 본 연구는 국내에 재배되고 있는 숙기가 다른 3가지 품종별 사과의 유용성분인 총 phenol, 총 flavonoid, tannin, ascorbic acid, ursolic acid 함량을 생육단계별로 조사하여 미숙사과의 유용성분을 활용하기에 적합한 품종과 수확단계를 제시할 뿐만 아니라, 유용성분이 높은 미숙사과용 신품종 사과를 육성하는 기초자료로 활용하고자 수행되었다.

재료 및 방법

1. 실험재료

본 실험에 사용한 시료는 2018년 사과이용연구소(거창군)에서 재배된 조생종 ‘썸머킹’, 중생종 ‘홍로’, 만생종 ‘후지’로 국내에서 재배되고 있는 대표적인 품종을 선택하였으며, 품종별 특성은 Table 1과 같다. 조사 시기는 개화 후 40~50일 정도인 5월 30일부터 각 품종별 적숙기까지 30일 간격으로 ‘썸머킹’ 3회, ‘홍로’ 4회, ‘후지’ 5회 채취하여 전체 부위를 사용하였다.

2. 당도 및 적정산도

당도는 품종별 및 성숙단계별로 사과를 착즙하여 굴절당도계(Refractometer PAL-1, Atago, Tokyo, Japan)를 이용하여 측정하였고, 단위는 °Brix로 표기하였다. 적정산도는 착즙한 사과즙을 산도측정기(G20 compact Titrator, METTLER TOLEDO, Schwerzenbach, Switzerland)를 이용하여 측정하였고, pH 8.3이 될 때까지 적정한 값을 malic acid로 환산하여 단위는 %로 나타내었다.

3. 총 phenol 함량

총 phenol 함량은 Folin-Ciocalteu 법(Lachman 등 2006)을 응용하여 측정하였다. 시료는 사과를 동결건조(FDT-8632, Operon, Gimpo, Korea)한 다음 분쇄(HR 2860, philips, Guangdong, China)한 것을 데시게이터에 보관하여 사용하였다. 동결건조 사과 분말 0.1 g에 75% 메탄올 20 mL를 가하여 교반 추출(BS-21, JEIO Tech, Daejeon, Korea)한 다음 3,000 rpm에서 10분간 원심분리(Centrifuge S810R, Eppendorf, Harburg, Germany)한 후 여과지(No.2, Whatman, Madistone, UK)로 여과하여 추출물을 시료로 사용하였다. 시료액 1 mL를 증류수 4 mL로 희석시키고, Folin-Ciocalteu 시약 0.5 mL를 넣고 3분간 방치한 다음 sodium carbonate 포화용액 1 mL와 증류수 3.5 mL를 가하고 혼합하여 실온에서 1시간 동안 반응시켜 spectrophotometer(Libra S22, Biochrom, Cambridge, England)로 725 nm에서 흡광도를 측정하였다. 표준물질은 gallic acid(Sigma Co., Darmstadt, Germany)를 사용하여 동일한 방법으로 작성된 검량선으로부터 총 phenol 함량으로 환산하였다.

4. 총 flavonoid 함량

총 flavonoid 함량은 Choi 등(2011)의 방법을 응용하여 측정하였다. 동결건조 사과 분말 0.1 g에 75% 메탄올 20 mL를 가하여 교반 추출한 다음 3,000 rpm에서 10분간 원심분리한 후 여과지(No.2, Whatman, Madistone, UK)로 여과하여 추출물을 시료로 사용하였다. 시료 0.5 mL를 취하여 10% aluminum nitrate 0.1 mL, 1 M potassium acetate 0.1 mL를 혼합한 후, 80% 에탄올 4.3 mL 가하여 혼합한 것을 상온에서 1시간 반응시킨 후 415 nm에서 흡광도를 측정하였다. 표준물질은 quercetin(Sigma Co., Pune, India)을 사용하여 동일한 방법으로 작성된 검량선으로부터 총 flavonoid 함량으로 환산하였다.

Table 1. Characteristics of three apple cultivars with different maturity used in this experiment

Cultivars	Origin	Cross combination	Harvest maturity	Maturity time
Summerking	Korea	Fuji × Golden Delicious	Early	Jul. 30
Hongro	Korea	Spur Earlyblaze × Spur Golden Delicious	Mid	Aug. 30~Sep. 5
Fuji	Japan	Ralls Janet × Delicious	Late	Sep. 30~Oct. 10

5. Tannin 함량

Tannin 함량은 Lee 등(2014)의 방법을 응용하여 측정하였다. 동결건조 시료 5 g에 물 400 mL를 가하고 30분간 자비하여 방냉한 후 500 mL의 메스플라스크에 옮겨서 표선까지 채우고, 이 침출용액을 건조 여과지로 여과하여 여액 10 mL에 indigocarmin 용액 20 mL와 물 750 mL를 가하였다. 이것을 KMnO_4 용액으로 적정하여 녹색이 될 때까지 빨리 적하하고, 그 다음은 서서히 적하하여 황색이 될 때까지 적정하여 이때의 KMnO_4 용액의 소비량(A)을 구하였다. 다른 비커에 상기 시료용액 100 mL를 취하여 gelatin 용액 50 mL 및 산성포화 식염수 10 mL, 분말 caolin 10 g을 가하여 몇 분간 혼든 다음 정지하여 상층액을 여과하고, 여액 25 mL를 취하여 위의 조작을 반복하여 측정할 적정치(B)를 구하였다. 시료 중의 탄닌을 산화시키는데 필요한 산화제량을 A에서 B를 감한 값으로 산출하고, 0.1 N oxalic acid 용액 1 mL는 0.042 g의 tannin에 상당되도록 계산하였다.

6. Ascorbic acid 함량

Ascorbic acid 함량은 2,4-dinitrophenyl hydrazin 비색법에 준하여 측정하였다(KFN 2000). 동결건조시킨 사과 분말 0.1 g에 5% metaphosphoric acid 수용액 20 mL를 넣고 섞은 후 80 mL의 5% metaphosphoric acid 수용액을 넣고 원침하여 여과한 추출물을 시료로 사용하였다. 시료 2 mL에 0.2% 2,6-dichlorophenol indolphenol 용액을 1~4 방울 넣어 홍색이 될 때 2% thiourea 2 mL를 가하고, 2% 2,4-dinitrophenyl hydrazin(DNP) 용액을 1 mL씩 넣어 37°C에서 3시간 반응한 다음 85% 황산을 5 mL씩 첨가하여 실온에서 30분간 방치한 후 540 nm에서 흡광도를 측정하였다. 총 아스코르빈산 함량도 표준물질 L-ascorbic acid(Sigma Co., St. Louis, Mo, USA)를 5% metaphosphoric acid 용액으로 희석해 농도별로 측정하여 만든 표준곡선을 토대로 산출하였다.

7. Ursolic acid 함량

Ursolic acid는 Kang 등(2014)의 방법에 따라 동결건조 사과 분말 중량의 10배의 에탄올과 초산 혼합용매(8:2)에 60분간 교반추출한 후 Whatman No. 2 여과지로 여과하여 감압 농축시켜 얻은 추출물을 0.45 μm 필터로 2차 여과하여 사용하였다. Column은 C18(5 μm , 250 × 4.6 mm), 칼럼온도 40°C에서 이동상용매(MetOH : 0.02 M Sodium phosphate = 12 : 88, pH 2.4)를 유속 1.0 mL/15 min으로 흘리면서 HPLC(Shimadzu, Kyoto, Japan)로 분석하였다. 검출기는 UV-Visible detector를 사용하여 210 nm에서 모니터링하여 10.5분에서 11.0분 사이에 측정하였고, 표준물질은 ursolic acid(Sigma Co., St. Quentin, France)로 검량선을 작성하였다.

8. 통계처리

본 실험 결과에 대한 자료의 처리와 분석은 SPSS software (Version 20., SPSS Inc., Chicago, IL., USA)을 사용하였다. 품종의 생육단계별 비교와 5월에서 7월까지의 품종간 비교는 one-way ANOVA를 이용하여 $p < 0.05$ 수준에서 다중범위검정(Duncan's multiple range test)에 의해 각 시료간의 유의적인 차이를 검증하였고, 8월의 홍로와 후지 간에는 품종별 차이를 독립표본 t -검정으로 분석하였다.

결과 및 고찰

1. 당도 및 적정산도

숙기 및 품종별 사과의 당도와 적정산도 변화는 Table 2와 같다. 당도는 썸머킹이 5.8~7.6 °Brix, 홍로 5.4~8.2 °Brix, 후지 4.6~7.8 °Brix 범위로 품종 간에 유의적인 차이가 있었으며 ($p < 0.05$), 품종에 상관없이 생육시기에 따라서도 모두 수확기에 가까울수록 유의적으로 점차 높아졌다($p < 0.05$). Song 등(2003)은 사과 품종별 과실 생육 단계에 따른 가용성 당 변화

Table 2. Soluble solid and titratable acidity of three apple cultivars by ripening

Date of harvest	Soluble solid content (°Brix)			Titratable acidity (%)		
	Summerking	Hongro	Fuji	Summerking	Hongro	Fuji
May 30	5.8±0.01 ^{1)ca}	5.4±0.06 ^{db}	4.6±.000 ^c	1.82±0.04 ^{1)aa}	0.58±0.01 ^{ac}	0.77±0.03 ^{ab}
Jun. 30	6.2±0.06 ^{ba}	5.6±0.06 ^{cb}	5.1±0.01 ^{dc}	0.39±0.01 ^{ba}	0.27±0.02 ^{bb}	0.40±0.01 ^{ba}
Jul. 30	7.6±0.06 ^{aA}	7.3±0.00 ^{bb}	5.9±0.06 ^c	0.28±0.01 ^{cb}	0.20±0.01 ^{cc}	0.31±0.00 ^{ca}
Aug. 30 ^{***}	-	8.2±0.00 ^a	6.8±0.00 ^b	-	0.03±0.01 ^d	0.28±0.01 ^d
Sep. 30	-	-	7.8±0.00 ^a	-	-	0.23±0.00 ^e

1) Mean±S.D.

^{a-c} Values with different small letters within a column are significantly different by Duncan's multiple range test at $p < 0.05$.

^{A-C} Values with different capital letters within a row are significantly different by Duncan's multiple range test at $p < 0.05$.

^{***} Significant difference between Hongro and Fuji in August 30 by independent t -test at $p < 0.001$.

를 조사한 결과, 생육단계 초기부터 점차 증가하다가 후기에 급격히 증가하였으며, 조생종일수록 일찍 진행되는 것으로 보고하여 본 연구결과와 일치하였다. 또한, Wu 등(2007)은 여름 품종인 ‘Delicious’와 ‘Golden Delicious’가 9월~10월에 수확되는 품종들보다 상대적으로 가용성 당 함량이 낮았다고 하였는데, 본 연구결과에서도 조생종인 썸머킹의 수확기 당도는 같은 시기의 홍로와 후지보다 높았으나, 수확기의 홍로와 후지보다 낮은 경향을 보여 수확시기가 빠른 품종일수록 당도가 떨어진다는 것이 동일하였다.

적정산도는 썸머킹이 1.82~0.28%, 홍로 0.58~0.03%, 후지 0.77~0.23%로 모든 품종에서 수확기에 가까울수록 유의적으로 점차 낮아졌다($p<0.05$). 5월 30일경에 수확한 썸머킹의 산도는 1.82%로 다른 품종에 비해 산미가 가장 높았으며($p<0.05$), 8월 30일경 홍로의 산도는 0.03%로 가장 낮았다($p<0.05$). Do 등(2005)은 과실의 산도를 결정하는 중요한 요인은 유기산으로 사과의 주된 유기산은 L-malic acid, citric acid 등이 주를 이루며, 품종이나 재배조건 및 성숙도에 따라 차이가 난다고 보고하여 본 연구결과에서도 품종별 및 생육단계별로 적정산도에 차이가 나는 것은 유기산의 차이에 의한 것으로 생각되었다.

2. 총 phenol 및 총 flavonoid 함량

숙기가 다른 품종별 성숙기간 동안 총 phenol 및 총 flavonoid 함량을 조사한 결과는 각각 Table 3 및 4와 같다. 총 phenol 함량은 조생종인 썸머킹이 생육기간 동안 592.0~211.5 mg GAE/100 g 범위로 과실이 성숙할수록 유의적으로 감소하였고($p<0.05$), 모든 생육단계에서 다른 품종에 비해 유의적으로 낮은 함량이었다($p<0.05$). 반면, 중생종인 홍로의 총 flavonoid 함량은 2,630.5~275.8 mg GAE/100 g으로 5월에서 7월까지의 유의적으로 감소하였고($p<0.05$), 다른 품종에 비해 유의적으로 높은 함량을 보였다($p<0.05$). 특히 5월 30일경에는 썸머킹의 4배, 후지의 2배 정도 높았으며, 적숙기인 8월 30일경의 홍로보다 10배 정도 높았다. 만생종인 후지는 1,634.5~234.8 mg/100 g으로 5월에서 7월까지의 유의적으로 감소하였고($p<0.05$), 같은 시기의 썸머킹보다 높았으나, 홍로보다는 유의적으로 낮았다($p<0.05$). 그러나 8월 30일경의 홍로와 후지 품종 간에는 유의적인 차이가 없었다. Wu 등(2007)은 사과 품종별로 총 페놀 함량을 조사한 결과, 여름 품종인 ‘딜리셔스’가 다른 품종들보다 상대적으로 낮은 것으로 보고하여 본 연구결과에서 조생종인 썸머킹과 같은 경향을 보였다. 또한 Yim 등(2016)은 품종별 배의 생육 시기에 따른 총 phenol 함량을 조사한 결과, 품종에 관계없이 과일이 어릴수록 높았고, 적숙기에 가까워질수록 함량이 낮아졌다고 하였다. Park 등(2007)도 블랙라스베리의 과실 성숙에 따른 총 phenol 함량을 조사한 결과,

Table 3. Total phenol contents in three apple cultivars by ripening

Date of harvest	Total phenol contents (mg/GAE 100 g, DW ¹⁾)		
	Summerking	Hongro	Fuji
May 30	592.0±21.7 ^{1aC}	2,630.5±50.3 ^{2aA}	1,631.5±64.1 ^{2aB}
Jun. 30	330.0±6.6 ^{2bC}	799.6±17.3 ^{2bA}	674.3±7.9 ^{2bB}
Jul. 30	211.5±3.3 ^{2cC}	325.3±10.0 ^{2cA}	257.7±8.2 ^{2cB}
Aug. 30	-	275.8±4.6 ^{2c}	241.0±0.1 ^{2c}
Sep. 30	-	-	234.8±2.2 ^{2c}

¹⁾ Dry weight.

²⁾ Mean±S.D.

^{a-c} Values with different small letters within a column are significantly different by Duncan's multiple range test at $p<0.05$.

^{A-C} Values with different capital letters within a row are significantly different by Duncan's multiple range test at $p<0.05$.

Table 4. Total flavonoid contents in three apple cultivars by ripening

Date of harvest	Total flavonoid contents (mg QE/100 g, DW ¹⁾)		
	Summerking	Hongro	Fuji
May 30	220.7±2.3 ^{aC}	512.7±1.2 ^{2aA}	368.7±9.0 ^{2aB}
Jun. 30	149.4±7.2 ^{2bC}	217.4±2.0 ^{2bA}	203.4±6.0 ^{2bB}
Jul. 30	100.9±6.4 ^{2cB}	112.9±3.1 ^{2cA}	120.2±2.0 ^{2cA}
Aug. 30	-	50.9±7.0 ^{2d}	46.9±4.2 ^{2d}
Sep. 30	-	-	30.9±3.1 ^{2e}

¹⁾ Dry weight.

²⁾ Mean±S.D.

^{a-c} Values with different small letters within a column are significantly different by Duncan's multiple range test at $p<0.05$.

^{A-C} Values with different capital letters within a row are significantly different by Duncan's multiple range test at $p<0.05$.

첫 번째 성숙 단계인 과실 형성 5일째 가장 많은 양의 총 phenol 함량이 존재하였지만, 마지막 단계인 완숙 단계에서는 미량의 총 phenol 함량만이 존재하였다고 보고하여 사과의 총 phenol 함량 변화와 같은 경향을 보였다. Kim JH(1975)는 과실이 성숙하면서 과실 내에 존재하는 polyphenol 화합물이 다른 물질과 반응하여 다른 형태의 화합물을 형성하고, 이것이 과실 내에 축적되기 때문에 총 phenol 함량이 감소한다고 하였다.

총 flavonoid 함량은 품종에 상관없이 모두 과실이 수확기에 가까울수록 유의적으로 점차 감소하는 경향을 보였다($p<0.05$). 5월 30일경에 썸머킹 220 mg QE/100 g, 홍로 512.7 mg QE/100 g, 후지 368.7 mg QE/100 g으로 썸머킹이 다른 품종

에 비해 유의적으로 낮았고, 홍로는 2배 정도 유의적으로 높았다($p<0.05$). 또한, 5월 30일경에 수확한 홍로는 적숙기인 8월 30일경보다 10배 정도 높았다($p<0.05$). 그러나 7월 30일경과 8월 30일경의 홍로와 후지 품종 간에는 유의적인 차이가 없었다. Park 등(2004)은 미숙사과의 부위별, 수확시기별 총 flavonoid의 함량을 측정한 결과, 5월 30일경에 수확한 시료는 1,706.4 mg%로 6월 30일경보다 약 5배 높은 것으로 나타났다고 보고하여 본 연구의 총 flavonoid 함량보다 다소 높기는 하였으나, 사과의 총 flavonoid 함량은 생육시기에 따라 점차 감소한다는 경향은 일치하였다. 반면, Yim 등(2016)의 연구에서 품종별 배의 총 flavonoid 함량은 생육시기에 따라 큰 차이를 보이지 않았다고 하였다. Kim 등(2011)은 국내 사과 품종별 및 부위별 총 phenol과 총 flavonoid 함량을 조사한 결과, 특히 '홍로'의 껍질에서 가장 높은 함량을 보여, 본 연구에서 총 phenol과 총 flavonoid 함량이 높았던 '홍로' 품종과 일치하였다. 이것은 껍질에서 총 phenol 및 flavonoid 함량이 가장 높은 것으로 나타나 미숙사과인 홍로를 껍질 껌 이용하기 때문에 총 phenol 및 총 flavonoid 함량을 높이는 것으로 생각되었다.

3. Tannin 함량

숙기 및 품종별 성숙기간 동안 tannin 함량을 조사한 결과는 Table 5와 같다. Tannin 함량은 총 phenol 함량과 마찬가지로 5월에서 7월까지 품종에 상관없이 수확기에 가까울수록 유의적으로 감소하는 경향을 보였으나($p<0.05$), 7월 30일 이후의 홍로와 후지는 유의적인 차이가 없었다. 조생종인 썸머킹은 생육기간동안 133.8~5.0 mg/100 g 범위로 다른 품종에 비해 유의적으로 낮은 함량이었다($p<0.05$). 홍로는 생육기간 동안 435.0~27.9 mg/100 g 범위로 같은 시기의 다른 품종에

비해 높은 함량을 보였고($p<0.05$), 특히 5월 30일경에는 435.0 mg/100 g으로 썸머킹보다 3배 정도 높았다. 또한, 6월 30일경 홍로보다 4배 정도, 적숙기인 8월 30일경보다는 16배 정도 높은 함량이었다. 후지는 생육기간동안 382.1~20.4 mg/100 g으로 5월에서 7월까지의 썸머킹보다 높고 홍로보다 낮았으나($p<0.05$), 8월 30일경의 홍로와 후지 품종 간에는 유의적인 차이가 없었다. Park 등(2004)은 미숙사과의 flavanol형 탄닌은 주로 catechin과 leucoanthocyan으로, 5월 30일에 수확한 시료가 6월 30일에 비해 5배 정도 높은 tannin 함량을 보였다고 하여 본 연구결과와 같은 경향을 보였다. 이러한 결과를 종합하여 볼 때에 품종에 상관없이 미숙사과의 유용성분을 활용하기에는 5월 30일경 수확하는 것이 적합한 것으로 생각되었다.

4. Ascorbic acid 함량

숙기 및 품종별 성숙기간 동안 ascorbic acid 함량은 Table 6과 같다. 조생종인 썸머킹은 생육기간동안 11.6~26.7 mg/100 g 범위로 수확기에 가까울수록 점차 증가하였으며($p<0.05$), 5월 30일경과 6월 30일경에는 다른 품종보다 낮은 함량이었으나($p<0.05$), 7월 30일경은 모든 품종 간에 유의적인 차이가 없었다. 홍로는 52.8~23.1 mg/100 g으로 수확기에 가까울수록 점차 감소하였으나, 5월 30일경에는 다른 품종보다 유의적으로 높았으며($p<0.05$), 같은 시기의 썸머킹보다 약 5배 정도 높았다. 후지는 38.0~12.0 mg/100 g으로 8월 30일까지 점차 감소하였으며($p<0.05$), 6월 이후의 홍로와 후지 품종 간에는 유의적인 차이가 없었다. Fang 등(2017)은 재배종과 야생종 사과 5종의 ascorbic acid 함량을 생육단계별로 조사한 결과, 품종에 상관없이 모두 생육초기인 유년기 단계에서 가장 높았으며, 점차 성숙할수록 크게 감소하였다고 보고하였으나, 본

Table 5. Tannin contents in three apple cultivars by ripening

Date of harvest	Tannin contents (mg /100 g, DW ¹⁾)		
	Summerking	Hongro	Fuji
May 30	133.8±18.2 ^{aC}	435.0±17.7 ^{aA}	382.1±12.5 ^{aB}
Jun. 30	52.1±10.4 ^{bB}	123.3±28.6 ^{bA}	83.3±5.2 ^{bB}
Jul. 30	5.0±1.3 ^{cC}	38.3±2.9 ^{eA}	27.1±1.9 ^{eB}
Aug. 30	-	27.9±1.9 ^e	24.6±5.1 ^c
Sep. 30	-	-	20.4±4.4 ^c

¹⁾ Dry weight.

²⁾ Mean±S.D.

^{a-c} Values with different small letters within a column are significantly different by Duncan's multiple range test at $p<0.05$.

^{A-C} Values with different capital letters within a row are significantly different by Duncan's multiple range test at $p<0.05$.

Table 6. Ascorbic acid contents in three apple cultivars by ripening

Date of harvest	Ascorbic acid contents (mg /100 g, DW ¹⁾)		
	Summerking	Hongro	Fuji
May 30	11.6±1.1 ^{1)cC}	52.8±8.3 ^{aA}	38.0±2.6 ^{aB}
Jun. 30	22.5±6.8 ^{bbB}	34.0±2.5 ^{bA}	31.9±2.3 ^{bA}
Jul. 30	26.7±2.6 ^d	27.8±5.3 ^{bc}	26.4±3.3 ^c
Aug. 30	-	23.1±3.9 ^c	15.8±2.9 ^d
Sep. 30	-	-	12.0±1.8 ^d

¹⁾ Dry weight.

²⁾ Mean±S.D.

^{a-d} Values with different small letters within a column are significantly different by Duncan's multiple range test at $p<0.05$.

^{A-C} Values with different capital letters within a row are significantly different by Duncan's multiple range test at $p<0.05$.

연구에서 썬머킹은 오히려 수확기에 가까울수록 점차 증가하는 것으로 나타나 차이를 보였다. 또한, Park 등(2007)은 블랙 라스베리의 과실 성숙에 따른 비타민 C 함량을 조사한 결과, 과실 형성 5일째 최고치를 나타내었고, 점차 감소하는 경향을 보여 완숙 단계에서는 미량의 함량만이 존재하였다고 보고하였는데, 본 연구에서도 썬머킹을 제외한 홍로와 후지에서 ascorbic acid의 함량이 수확기로 갈수록 감소하는 경향을 보였다. Fang 등(2017)은 사과의 ascorbic acid는 잎으로부터 생합성하여 활성화되고 전이되는데, 점차 과일이 성숙할수록 생합성과 재생 또는 전이가 부족하기 때문에 감소되는 것으로 보고하였다. 본 연구 결과에서 조생종인 썬머킹이 다른 품종과 달리 성숙할수록 ascorbic acid 함량이 점차 증가한 이유는 잎으로부터 생합성이 계속적으로 이루어졌기 때문인 것으로 생각되었다.

5. Ursolic acid 함량

숙기 및 품종별 성숙기간 동안 ursolic acid 함량을 조사한 결과는 Table 7과 같다. Ursolic acid 함량은 총 phenol 및 tannin 함량과 마찬가지로 5월에서 7월까지의 품종에 상관없이 수확기에 가까울수록 점차 감소하는 경향을 보였으나, 7월 30일 이후의 홍로와 후지는 수확기에 갈수록 증가하였으나, 통계적으로 유의적인 차이는 없는 것으로 나타났다. 5월 30일경 ursolic acid 함량은 각각 썬머킹 132.0 mg/100 g, 홍로 226.4 mg/100 g, 후지 199.6 mg/100 g으로 썬머킹이 가장 낮았으며($p<0.05$), 홍로가 가장 높았으나, 홍로와 후지 품종 간에는 유의적인 차이가 없었다. 5월 30일경의 홍로는 같은 시기의 썬머킹보다 2배, 적숙기인 8월 30일경의 홍로보다 10배 정

Table 7. Ursolic acid contents in three apple cultivars by ripening

Date of harvest	Ursolic acid contents (mg /100 g, DW ¹⁾)		
	Summerking	Hongro	Fuji
May 30	132.0±25.5 ^{1aB}	226.4±15.3 ^{aA}	199.6±14.0 ^{aA}
Jun. 30	81.7±1.6 ^{bC}	124.9±9.6 ^{bB}	183.8±17.7 ^{aA}
Jul. 30	17.5±2.7 ^{cB}	19.2±4.6 ^{cB}	28.4±4.7 ^{bA}
Aug. 30 ^{**}	-	22.5±3.9 ^c	39.0±1.9 ^b
Sep. 30	-	-	30.1±5.1 ^b

¹⁾ Dry weight.

²⁾ Mean±S.D.

^{a-c} Values with different small letters within a column are significantly different by Duncan's multiple range test at $p<0.05$.

^{A-C} Values with different capital letters within a row are significantly different by Duncan's multiple range test at $p<0.05$.

^{**} Significant difference between Hongro and Fuji in August 30 by independent *t*-test at $p<0.01$.

도 높은 함량이었다. Lee 등(2018)은 후지 사과의 부위별 및 추출용매별로 ursolic acid 함량을 측정된 결과, 에탄올 추출물에서 사과박이 15.95 mg/g, 사과껍질이 31.07 mg/g으로 ursolic acid가 사과 껍질 내에 주로 함유되어 있는 성분임을 확인하였는데, 미숙사과는 과피와 과육이 모두 활용하므로 ursolic acid를 추출하기에 적합한 소재가 될 것으로 생각되었다.

요약 및 결론

본 연구는 사과의 유용성분을 활용하기에 적합한 품종과 수확단계를 제시하고, 유용성분이 높은 미숙사과용 신품종 사과를 육성하는 기초자료로 활용하고자 국내에 재배되고 있는 숙기가 다른 3가지 품종 ‘썬머킹’, ‘홍로’, ‘후지’ 사과의 유용성분인 총 phenol, 총 flavonoid, tannin, ascorbic acid, ursolic acid, 함량을 조사하였다. 당도는 품종에 상관없이 모두 수확기에 가까울수록 유의적으로 높아졌던($p<0.05$) 반면, 적정산도는 모든 품종에서 수확기에 가까울수록 점차 낮아졌다($p<0.05$). 총 phenol 함량은 중생종인 홍로가 5월에서 7월까지 감소하였고($p<0.05$), 다른 품종에 비해 유의적으로 높은 함량을 보였다($p<0.05$). 특히 5월 30일경에는 썬머킹의 4배, 후지의 2배 정도 높았으며, 적숙기인 8월 30일경의 홍로보다 10배 정도 높았다. 총 flavonoid 함량은 품종에 상관없이 모두 과실이 수확기에 가까울수록 유의적으로 점차 감소하였으며($p<0.05$), 7월 30일경과 8월 30일경의 홍로와 후지 품종 간에는 유의적인 차이가 없었다. Tannin 함량은 5월에서 7월까지 품종에 상관없이 수확기에 가까울수록 점차 감소하는 경향을 보였으나($p<0.05$), 7월 30일 이후의 홍로와 후지는 유의적인 차이가 없었다. Ascorbic acid 함량은 5월 30일경의 홍로가 다른 품종보다 유의적으로 높았던($p<0.05$) 반면, 6월 이후의 홍로와 후지 품종 간에는 유의적인 차이가 없었고, 썬머킹은 오히려 수확기에 가까울수록 점차 증가하는 것으로 나타났다. Ursolic acid 함량은 총 phenol 및 tannin 함량과 마찬가지로 5월에서 7월까지의 품종에 상관없이 수확기에 가까울수록 점차 감소하는 경향을 보였으나, 7월 30일 이후의 홍로와 후지는 유의적인 차이가 없었다. 따라서 미숙사과의 유용성분 추출물용 기능성 소재 등으로 활용하기 위해서는 5월 30일경에 수확한 중생종인 ‘홍로’가 가장 적합한 것으로 판단되었다.

References

- Boyer J, Liu RH. 2004. Apple phytochemicals and their health benefits. *Nutr J* 3:5
- Cargnin ST, Gnoatto SB. 2017. Ursolic acid from apple pomace and traditional plants: A valuable triterpenoid with func-

- tional properties. *Food Chem* 220:477-489
- Choi SJ, Cho EA, Cho EH, Jeong YJ, Ku CS, Ha BJ, Chae HJ. 2011. Screening of functional materials from solvent fractions of apple flower leaf extract. *Korean J Biotechnol Bioeng* 26:165-171
- Davey MW, Keulemans J. 2009. Nutritional enhancement in apple: Identification of QTLs for fruit vitamin C content and their stability over different production years. *Acta Hort* 814:591-598
- Do YS, Whang HJ, Ku JE, Yoon KR. 2005. Organic acids content of the selected Korean apple cultivars. *Korean J Food Sci Technol* 37:922-927
- Fang T, Zhen Q, Liao L, Albert Q, Zhao L, Korban S, Han Y. 2017. Variation of ascorbic acid concentration in fruits of cultivated and wild apples. *Food Chem* 225:132-137
- Jeong Ch, Choi SG, Heo HJ. 2008. Analysis of nutritional components and evaluation of functional activities of *Sasa borealis* leaf tea. *Korean J Food Sci Technol* 40:586-592
- Kalinowska M, Bielawska A, Lewandowska-Siwkiewicz H, Priebe W, Lewandowski W. 2014. Apples: Content of phenolic compounds vs. variety, part of apple and cultivation model, extraction of phenolic compounds, biological properties. *Plant Physiol Biochem* 84:169-188
- Kang DG, Kwon OH, Leu JA, Cjoi SY, Coi SY. 2014. Extraction method of ursolic acid from apple peel. KR Patent 10-1393438
- Kim JH. 1975. Studies on the causal factors of skin browning during storage and its control method in Imamura-aki pear (*Pyrus serotina* Rehder). *J Korean Soc Hortic Sci* 16:1-25
- Kim YS, Choi HD, Choi IW. 2011. Antioxidative activities of Korean apple polyphenols. *J Food Sci Nutr* 16:370-375
- Korean Society of Food Science and Nutrition [KFN]. 2000. Handbook of Experiments in Food Science and Nutrition. 1st ed. pp.256-259, KFN
- Lachman J, Sulc M, Sus J, Pavilova O. 2006. Polyphenol content and antiradical activity in different apple varieties. *Hortic Sci* 33:95-102
- Lee KH, Yoon YJ, Kwon HW, Lee EH. 2018. Antioxidant component and activity of different part extracts in apple (*Malus domestica* cv. Fuji). *Korean J Food Nutr* 31:858-864
- Lee WY, Na SJ, Park EJ, Han SU. 2014. The comparison of tannins and nutritional components in the acorn of major oak trees in Korea. *Korean J Plant Resour* 27:279-285
- Park MW, Park YK, Kim ES. 2004. Properties of phenolic compounds in unripened apples. *J East Asian Soc Diet Life* 14:343-347
- Park YK, Choi SH, Kim SH, Han JH, Chung HG. 2007. Changes in antioxidant activity, total phenolics and vitamin C content during fruit ripening in *Rubus occidentalis*. *Korean J Plant Res* 20:461-465
- Shin KS, Park PJ, Boo HO, Ko JY. 2003. Chemical components and comparison of biological activities on the fruit of natural bogbunja. *Korean J Plant Res* 16:109-117
- Song KJ, Hwang JH, Yoon HG. 2003. Changes of soluble sugar and starch concentration in fruits of apple cultivars differing in maturity. *J Korean Soc Hortic Sci* 44:207-210
- Wu J, Gao H, Zhao L, Liao X, Chen F, Wang Z, Hu X. 2007. Chemical compositional characterization of some apple cultivars. *Food Chem* 103:88-93
- Yim SH, Cho KS, Choi JH, Lee JH, Kim MS, Lee BH. 2016. Effect of various pear cultivars at different fruit development stages on antioxidant and whitening activities. *Korean J Food Sci Technol* 48:59-65

Received 05 June, 2019

Revised 15 July, 2019

Accepted 29 July, 2019