



Analysis of quality characteristics of sugar-soaked raspberry according to storage period

Seok-Yong Choi¹ · Suyeon Gu² · Chung-Ho Ryu³ · Hyun-Jin Kim^{1,3}

저장 기간에 따른 산딸기 당 침지액의 품질특성 분석

최석용¹ · 구수연² · 류충호³ · 김현진^{1,3}

Received: 16 November 2021 / Accepted: 17 January 2022 / Published Online: 31 March 2022
© The Korean Society for Applied Biological Chemistry 2022

Abstract Volatile and non-volatile metabolite profiles of sugar-immersed raspberry liquid during different storage periods were analyzed and comparative analysis with their general characteristics, antioxidant activity, and sensory quality was evaluated to better understand the effect of the storage period on the quality of ugar-immersed raspberry liquid. During storage, a browning reaction occurred, resulting in a change in color and the production of volatile compounds. At the beginning of storage, sucrose was completely decomposed into fructose and glucose, and the sweetness was rapidly reduced, but the increase in succinic acid increased the sour taste. Most volatile compounds increased with an increase of the storage period, and especially, the contents of citronellol, octanoic acid, and hexanoic acid, which are known as antioxidants, showed the highest content in 10 day-sample,

showing the highest antioxidant activity at this time. Although a further study on bacterial profiles and browning reaction during the storage will be needed, the results of this study showed that the quality of sugar-soaked raspberry extract was significantly affected by the storage period and can be used as basic data for commercialization of ugar-immersed raspberry liquid.

Keywords Antioxidant activity · Metabolomics · Sensory evaluation · Sugar-soaked raspberry extract · Storage

서 론

산딸기(*Rubus idaeus*)는 장미과 산딸기속에 속하는 관목의 열매로, 세계적으로 400여종의 속이 존재한다[1]. 산딸기는 산악지역이나 야산에 자생하여 6-7월에 성숙하여 수확하는 것과 9-10월에 수확하는 것이 있으며[2] 분포지는 우리나라를 비롯하여 중국, 러시아 및 일본이며 주로 잼, 음료, 효소액 등의 가공 식품으로 개발되는 등 서구에서는 가장 널리 이용되고 있다[1,3], 산딸기 열매의 주요성분 및 기능성을 살펴본 연구에 따르면 산딸기 추출물에 함유된 triterpenoid 성분이 anti-hyperglycemic 효과와 anti-hyperlipidemic 효과가 있는 것이 확인되었으며, 산딸기 열매에는 callistephin, isoquercitrin, astragaloside 등과 같은 다양한 종류의 phytochemical 물질을 다량 함유되어 있는 것으로 확인되었다[4,5]. 또한, 산딸기에는 cyanidin-3-sophoroside, cyanidin-3-glucoside, cyanidin-3-(2-glucosyl rutinoside) 등 다수의 안토시아닌과 과일 및 견과류에 다량 함유되어있는 페놀성 화합물로서 ellagic acid가 존재하며 이들은 항산화능, 항염증, 항균, 항암효과 등 다양한 생리활성을 갖는 것으로 확인되었다[6,7].

Seok-Yong Choi and Suyeon Gu are contributed equally to this work.

Hyun-Jin Kim (✉)
E-mail: hyunjkim@gnu.ac.kr

¹Division of Applied Life Sciences, Gyeongsang National University (BK21 four), Jinju 52828, Republic of Korea

²Institute of Animal Medicine, Gyeongsang National University, Jinju 52828, Republic of Korea

³Department of Food Science and Technology, and Institute of Agriculture and Life Science. Gyeongsang National University, Jinju 52828, Republic of Korea

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.

최근에는 소비자의 생활수준 향상에 따라 주로 과일 생과로 섭취되거나 잼 등 가공 식품으로만 소비되었던 산딸기가 다양한 가공품의 형태로 활용되어지고 있으며, 또한 과채류의 부가가치 향상을 위하여 저장기술의 개발과 다양한 가공을 통하여 손쉽게 다양하게 이용할 수 있는 제품개발이 요구되고 있다[8,9]. 다양한 가공 방법 중 당류 등의 첨가는 미생물이 이용 가능한 수분활량을 낮추면서도 보습력은 높게 되므로 조직감은 개선되면서 수분활성을 저하시키는 방법으로 저장성과 품질 향상에 널리 이용되고 있다[10]. 이와 관련한 연구로는 블렌칭과 포도당 첨가의 영향[10], 당류 용액으로 처리한 사과의 삼투건조와 진공주입이 사과 건조제품의 품질에 미치는 영향[4], 염 및 당 침지 처리가 건조 사과의 품질특성에 미치는 영향[9] 등이 보고되고 있다. 산딸기의 기능성 연구는 보고되고 있으나 산딸기 당 침지액에 대한 연구는 미비한 실정이다[2,3,11]. 따라서 본 연구에서는 저장기간에 따른 산딸기 당 침지액의 일반 특성 분석, 항산화 활성 및 대사체 분석을 통해 저장기간이 산딸기 당 침지액의 품질에 미치는 영향을 규명하고자 하였다.

재료 및 방법

저장기간에 따른 산딸기 당 침지액 제조

본 연구에 사용된 산딸기는 2020년도 경남 김해시에서 생산된 산딸기(*Rubus crataegifolius*)를 원료로 사용하였다. 세척 후 물기를 제거한 산딸기 10 kg과 설탕 5 kg을 혼합한 후, 1.3 kg의 설탕을 산딸기 설탕 혼합물 표면에 균일하게 덮어주어 25 °C에서 72시간 동안 호기 조건 하에서 저장한 후, 설탕 1.8 kg을 추가로 혼합한 후, 설탕 0.9 kg을 산딸기 침지액 표면에 덮어 실온에서 0, 10일, 3, 12개월 동안 저장하였다. 제조된 산딸기 침지액을 여과지로 진공 여과한 여과액을 본 실험에 사용하였다.

색도, pH 및 당도 측정

산딸기 침지액의 색도는 색차계 (CR-100, Minolta Co., Ltd., Osaka, Japan)를 사용하여 측정하였으며, 그 값을 Hunter's L^* (명도), a^* (적색도), b^* (황색도)로 표시하였다. pH는 pH meter (HI 2215, Hanna Instruments, Woonsocket, RI, USA)를 이용하여 실온에서 측정하였으며, 당도는 portable refractometer (RHS-10 ATC, Fz Center Optoelectronics Technology. Ltd, Fuzhou, China)를 이용하여 측정하였다.

항산화 활성

산딸기 침지액의 항산화 활성은 α, α' -diphenyl- β -picrylhydrazyl (DPPH)[12] 및 2,2'-azino-bis-3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid (ABTS)[13] radical 소거능 방법으로 측정하였다. 여과한 산딸기 침지액을 80% methanol로 추출한 시료 25 μ L, 증류수 475 μ L, 0.2 mM DPPH 용액 500 μ L을 혼합한 뒤 암실에서 30 분간 반응시킨 후, 517 nm 흡광도에서 측정하였으며, 양성대조군으로 trolox를 사용하였다. 또한 ABTS 소거능 실험에 필요한 ABTS 용액은 7mM ABTS 수용액과 2.45 mM potassium persulfate를 1:1 비율로 혼합하여 24시간 방치하여 제조하였다. 80% methanol로 추출한 시료 300 μ L, ABTS 용액 1200 μ L을 혼합한 뒤 암실에서 7분간 반응시킨 후, 734 nm 흡광도에서 측

정하였으며, 양성대조군으로 trolox를 사용하였다. 추출물의 DPPH와 ABTS에 대한 소거능은 trolox equivalent (mg TE/g DW)로 나타내었다.

관능평가

저장기간에 따른 산딸기 당 침지액의 관능평가를 위해 15명을 대상으로 사전에 관능평가 교육 및 훈련을 실시하고, 각 시료를 제시하여 색, 향, 점도, 단맛, 신맛, 그리고 종합적 기호도를 평가하였다. 색과 향은 시료를 제공받은 즉시 평가하게 하였으며, 모든 특성은 5점 척도를 사용하였고, 숫자가 클수록 해당 항목의 특성이 높은 것으로 하였다.

Gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS)를 이용한 대사체 분석

산딸기 침지액 10 μ L를 내부표준물질로 glutaric acid (Sigma-Aldrich, Saint Louis, MO, USA)를 함유한 50% methanol 1 mL로 희석하였다. 희석 시료 25 μ L를 speedvac (CentriVap Cold Trap, Labconco, Kansas City, MO, USA)을 이용하여 건조시킨 후, 건조물에 methoxyamine hydrochloride (Sigma-Aldrich) 70 μ L를 첨가하여 35 °C에서 90분 반응하였다. 반응이 끝난 반응물에 N,O-bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide (Sigma-Aldrich) 70 μ L를 첨가하여 70 °C에서 30분 동안 반응하여 대사물질을 유도체화 시켜 실험에 사용하였다. 유도체화된 산딸기 침지액의 대사물질은 DB-5 capillary column (30 m \times 0.25 mm, 0.25 μ m, Agilent J&W, Santa Clara, CA, USA)이 연결된 GC-2010 plus (Shimadzu, Kyoto, Japan)로 분석하였다. 이동상으로 헬륨 가스를 이용하였으며, 유속은 1 mL/min으로 설정하였다. Injection 온도는 200 °C로 설정하였으며, oven 온도는 70 °C에서 2분 동안 유지한 뒤 320 °C까지 10 °C/min의 속도로 올려 320 °C에서 10분 동안 유지하였다. GC 컬럼을 통해 분리되어 나온 대사물질은 전자 이온화 모드(70eV)의 질량분석기 (GCMS-TQ 8030, Shimadzu)로 검출되었다. 질량분석기의 ion source와 interface 온도는 각각 230와 280 °C로 설정하였으며, MS 스펙트럼은 m/z 45-800까지의 전체 스캔 모드에서 scan event 시간은 0.3 s와 스캔 속도는 3333 μ s로 모니터링 되었다. 모든 MS data는 내부표준물질을 이용하여 normalization 하였으며, 분석된 물질들은 n-alkanes (C8-C40)을 이용하여 얻은 retention indices와 Wiley 및 NIST mass spectral databases를 이용하여 동정하였다.

Solid Phase Microextraction (SPME)에 의한 휘발성 향기 성분 분석

산딸기 침지액 500 μ L에 내부표준물질 2-methylpentanoic acid를 함유한 3차 증류수 1 mL과 NaCl 1 g을 취하여 20 mL headspace glass vial에 magnetic bar와 함께 넣고 cap으로 밀봉한 후, 50 °C에서 150 rpm으로 10분간 반응하여 향기 성분을 추출하였다. 추출된 향기 성분은 SPME fiber (50/30 μ m, DVB/CAR/PDMS Stableflex, Dupleco Inc., Bellefonte, PA, USA)를 이용하여 10분간 포집한 후, GC/MS에 주입하여 250 °C의 injection port에서 fiber를 노출시켜 10분 동안 탈착하였다. 탈착된 향기 성분은 GC에 DB-WAX capillary column (30 m \times 0.25 mm, 0.25 μ m, Agilent)을 연결하여 분석을 진행하였다. 이

동상으로 헬륨 가스를 이용하였으며, 유속은 16.2 mL/min으로 설정하였다. Injection 온도는 250 °C로 설정하였으며, oven 온도는 70에서 200 °C까지 10 °C/min의 속도로 올린 후 250 °C 까지 40 °C/min의 속도로 올려 2분간 유지하였다. GC 컬럼을 통해 분리되어 나온 향기성분은 대사체 분석 조건과 동일한 조건에서 질량분석기(GCMS-TQ 8030, Shimadzu)로 검출하고 동정하였다.

통계 분석

산딸기 침지액의 대사체 분석 데이터들은 SIMCA-P+ version (Umetrics, Umeå, Sweden)을 이용하여 다변량통계분석을 진행하였으며, partial least squares-discriminant analysis (PLS-DA) 를 이용하여 시료들을 그룹화하고 차이를 시각화하였다. 사용된 PLS-DA 모델은 적합도(R2X와 R2Y), 예측도(Q2), p-value로 평가하였으며, permutation test로 교차 검증하였다. pH, 색도, 당도, 항산화 활성 및 대사물질들의 함량은 SPSS (SPSS Inc., Chicago, IL, USA)를 이용한 Duncan test ($p < 0.05$)로 통계 분석하였다.

결과 및 고찰

저장기간에 따른 산딸기 침지액의 색도, pH 및 당도

산딸기 침지액의 색도, pH 및 당도를 분석한 결과는(Table 1), 저장기간에 따른 산딸기 침지액의 색도는 0일 시료에서 명도

(L^*) 39.0, 황색도(b^*) 11.9로 측정되었으나 10일 시료에서는 백색도 16.2, 황색도 8.44로 각각 약 59%, 약 29% 감소하는 것으로 확인되었다. 그러나 침지액을 3개월, 12개월 간 저장하였을 때 10일 시료에 비하여 각각 명도 32.0, 황색도 18.9, 명도 42.8, 황색도 19.9로 저장기간이 길어짐에 따라 증가하는 경향을 보였다. 이러한 변화와 달리 적색도(a^*)는 저장기간이 길어짐에 따라 유의적으로 감소하는 것으로 확인되었다. 이는 첨가된 당과 산딸기의 단백질이 반응하면서 생기는 비효소적 갈변반응, 산딸기의 페놀 화합물이 산화하여 갈변반응이 일어나 갈색 색소인 멜라닌을 생성하는 효소적 갈변반응 및 산딸기의 안토시아닌 색소가 다중합체로 전환됨에 따라 황갈색의 색상으로 변함으로 인해 저장기간의 증가에 따라 침지액의 황색도가 증가된 것으로 사료된다[14,15].

산딸기 당 침지액의 pH는 저장기간에 따라 pH 3.94-3.66으로 거의 차이가 없는 것으로 확인되었으며, 저장 초기 (0일)에 67.7°Brix였던 당도는 저장 10일 이후에 32.5°Brix로 약 2배 감소하였으며 이후 3개월 시료에 42.8°Brix, 12개월 시료에 40.7°Brix로 유의적으로 증가하는 것이 확인되었다.

저장기간에 따른 산딸기 침지액의 항산화 활성

DPPH radical 소거능과 ABTS radical 소거능을 이용하여 산딸기 침지액의 항산화 활성을 측정된 결과(Fig. 1) 두 가지 활성이 비슷한 경향을 보이는 것으로 확인되었다. DPPH radical 소거능을 분석한 결과, 저장기간 0일 시료에서 약 22.4 mg TE/g으로 측정된 값이 10일 시료에서 약 73.1 mg TE/g으로 약

Table 1 Color values, pH, and brix of sugar-soaked raspberry

Sample	$L^{*1)}$	$a^{*2)}$	$b^{*3)}$	$\Delta E^4)$	pH	°Brix
0 D	39.0±1.11 ^c	21.0±1.07 ^c	11.9±0.72 ^b	-	3.94±0.02 ^c	67.7±0.58 ^d
10 D	16.2±1.13 ^a	11.3±0.74 ^b	8.44±0.74 ^a	25.05	3.48±0.02 ^a	32.5±0.50 ^a
3 M	32.0±2.29 ^b	11.1±1.04 ^b	18.9±2.40 ^c	14.04	3.50±0.02 ^a	42.8±0.76 ^c
12 M	42.8±0.45 ^d	7.52±0.20 ^a	19.9±0.41 ^c	16.12	3.66±0.01 ^b	40.7±0.58 ^b

¹⁾ L^* : lightness (100= white, 0= black); ²⁾ a^* : redness (+ = red, - = green); ³⁾ b^* : yellowness (+ = yellow, - = blue); ⁴⁾ ΔE : total color difference. 0 D, 0 day storage; 10 D, 10 days storage; 3 M; 3 months storage, 12 M, 12 months storage

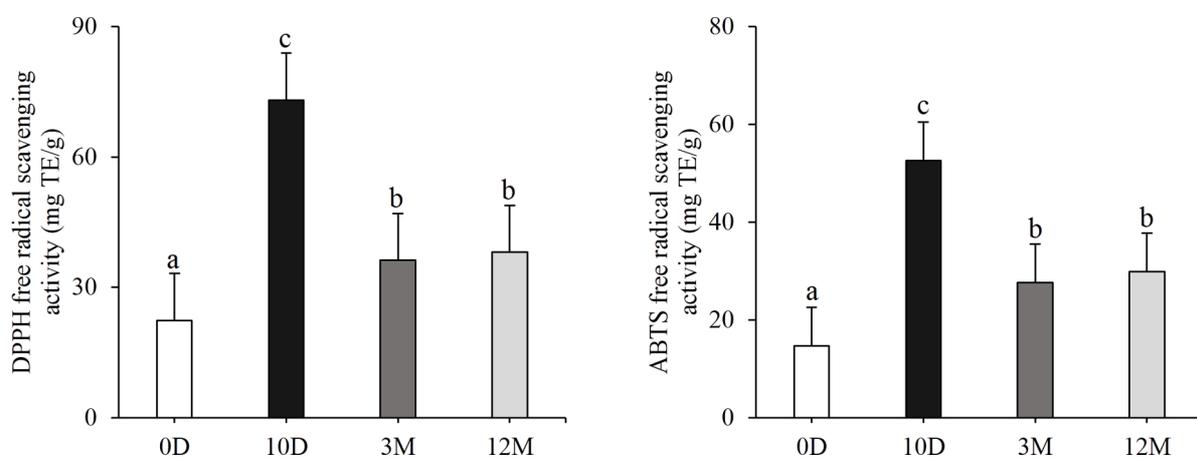


Fig. 1 Antioxidant activity of sugar-soaked raspberry were measured by DPPH free radical scavenging activity and ABTS free radical scavenging activity. The following sugar-soaked raspberry are abbreviated: 0 day storage (0D), 10 days storage (10D), 3 month storage (3M), 12 month storage (12M)

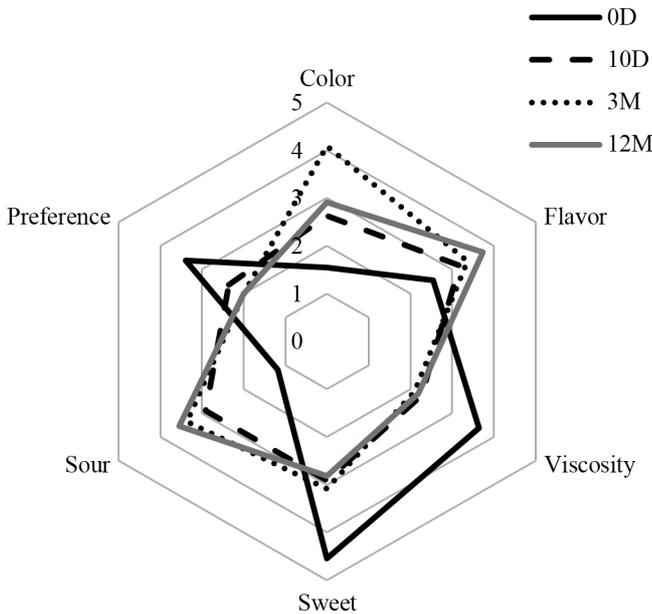


Fig. 2 Sensory analysis of sugar-soaked raspberry using a five-point hedonic scale. The following sugar-soaked raspberry are abbreviated: 0 day storage (0D), 10 days storage (10D), 3 month storage (3M), 12 month storage (12M)

69% 크게 증가하였다가 3개월과 12개월에서 각각 약 36.2와 38.1 mg TE/g으로 감소하는 것으로 확인되었다. 또한 ABTS radical 소거능을 분석한 결과, 저장기간 0일 시료에서 약 14.7 mg TE/g으로 측정된 값이 10일 시료에서 약 52.7 mg TE/g으로 약 72% 증가하였다가 3, 12개월에서 각각 약 27.7과 29.8 mg TE/g으로 감소하는 것으로 확인됨에 따라 다른 저장기간에 비하여 10일 시료에서 유의적으로 높은 활성을 보이는 것으로 분석되었다. 이는 저장초기에 추출되어 나왔던 산딸기 항산화물질들이 다른 물질들로 산화되거나 비효적 갈변반응에 의해 생성되었던 항산화물질들이 갈변물질로 중합되면서 항산화 물질들의 감소로 인해 저장 초기 증가되었던 항산화 효능이 저장 기간이 길어지면서 감소한 것으로 사료되며, 복분자와인을 저장하였을 때 저장초기에 증가하였던 항산화활성이 저장 기간이 길어질수록 gallic acid를 포함한 페놀 화합물의 감소를 초래한다는 연구[16]와 유사한 경향을 보였다.

저장기간에 따른 산딸기 침지액의 관능평가

각 특성의 평가는 색, 향, 점도, 단맛, 신맛 및 기호도 순으로 수행되었으며 5점 척도법을 이용하여 진행하였다(Fig. 2). 관능평가 결과, 산딸기 침지액의 색, 향, 신맛은 저장 초기(0일)에 각각 1.5, 2.5, 1.2점을 보였다가 저장 기간의 증가에 따라 2.6-4.1, 3.2-3.7, 2.9-3.5점으로 증가한 반면 저장 초기 3.6와 4.5점을 보인 점도와 단맛은 2.1-2.3과 2.9-3.1점으로 감소하는 경향을 보였다. 산딸기 침지액의 저장에 따른 색의 증가는 갈변 및 안토시아닌의 중합에 의한 것으로 사료되며 갈변 과정에서 생성되는 휘발물질들이 향의 감도를 증가시킨 것으로 사료된다. 단맛의 감소와 신맛의 증가는 첨가된 설탕이 낮은 pH에서 분해되거나 본 실험에서 확인은 하지 못하였지만 단계적 당 첨가

로 인해 침지액에 미생물이 생육할 가능성이 있으며 이들 미생물들에 의해 설탕이 분해되고 일부의 당이 미생물에 의해 사용됨으로 인해 초기 단맛보다 감소했을 것으로 사료되며 이는 당도의 감소와 유사한 결과를 보였다. pH가 저장 기간의 증가에 따라 다소 감소하는 경향이 관찰되었음에도 불구하고 관능평가에서는 신맛이 크게 증가한 것으로 확인되었다. 이는 pH에 영향을 미치는 많은 유기산들이 신맛에 미치는 강도가 다르기 때문인 것으로 보고되고 있다 [17,18]. 또한 첨가된 설탕의 분해 및 당의 감소가 점도의 감소를 초래했을 것으로 사료되며 저장 기간에 따른 이들 관능평가 인자들의 변화는 전체 기호도의 감소에 영향을 미친 것으로 확인되었다.

산딸기 침지액의 대사물질 분석 및 이의 다변량 통계 분석

저장기간에 따른 산딸기 침지액의 비휘발성 성분과 휘발성 향기 성분을 GC/MS를 이용하여 분석한 결과(Fig. 3), 비휘발성 성분 11개와 휘발성 향기 성분 20개를 동정하였다. 산딸기 시료들 간의 차이를 확인하기 위하여 분석된 물질들을 PLS-DA score plot으로 분석한 결과, t[1]와 t[2]를 기준으로 시료들이 뚜렷하게 분리되는 것을 확인하였다(Fig. 4A). Permutation test를 이용하여 교차검증한 결과 R2와 Q2의 y 절편이 각각 >0.51, >-0.42을 나타내 통계적으로 문제가 없는 것으로 확인되었다. 또한 PLS-DA quality parameter인 R2X, R2Y, Q2의 값이 각각 0.979, 0.986, 0.931으로 예측 가능성이 매우 높은 것으로 확인되었고, p-value도 0.049로 사용된 PLS-DA 모델이 통계적으로 문제가 없는 것을 확인하였다.

주요 대사물질 동정

PLS-DA에서 보여지는 저장기간에 따른 산딸기 침지액의 차이에 관여하는 주요 물질들을 분석한 결과(Table 2), GC/MS에서 11개 물질들이 동정되었고 휘발성 향기 성분은 20개 물질들(alcohol계열 12개, acid 계열 6개, aldehyde 계열 2개)이 동정되었다. 이들 물질들의 variable importance in the projection (VIP) 값과 SPSS 통계분석 값을 확인한 결과, GC/MS에서는 휘발성 향기 성분 중 2-ethyl-1-hexanol을 제외한 모든 물질이 VIP 값이 0.8 이상이고 p-value값이 0.05 이하인 것으로 분석되어 동정된 물질 대부분이 저장기간에 따른 산딸기 침지액의 차이에 주로 관여하는 것으로 확인되었다.

대사물질들의 함량 비교 및 상관관계 분석

동정된 물질들의 chromatogram intensity를 비교한 결과(Fig. 5), GC/MS로 분석된 대사물질 중 ketohexose의 대표적인 형태로 sucrose의 가수분해에 의해 형성된 전화당의 주요 구성단위인 fructose[19]의 함량은 0일 시료에 비하여 10일 시료에서 약 44% 증가하였으나 저장기간이 길어질수록 다시 유의적으로 감소하는 것이 확인되었으며, glucose의 함량은 저장기간 10일 시료에 비하여 3개월 시료에서 약 50% 증가하였으나 12개월 시료로 갈수록 유의적으로 감소하는 것으로 확인되었다. 반면에 sucrose는 다른 저장기간에서는 거의 검출되지 않았지만 특이적으로 0일 시료에서만 검출되었다. 분석된 휘발성 향기 성분 중 과일향이 난다고 알려진 1-pentanol[20]의 함량은 0일차에 비해 10일 시료에서 약 98% 증가하였으며 3개월 시료까지 유의적으로 증가하던 것이 12개월 시료에서 10일 시료와 유사한 수준으

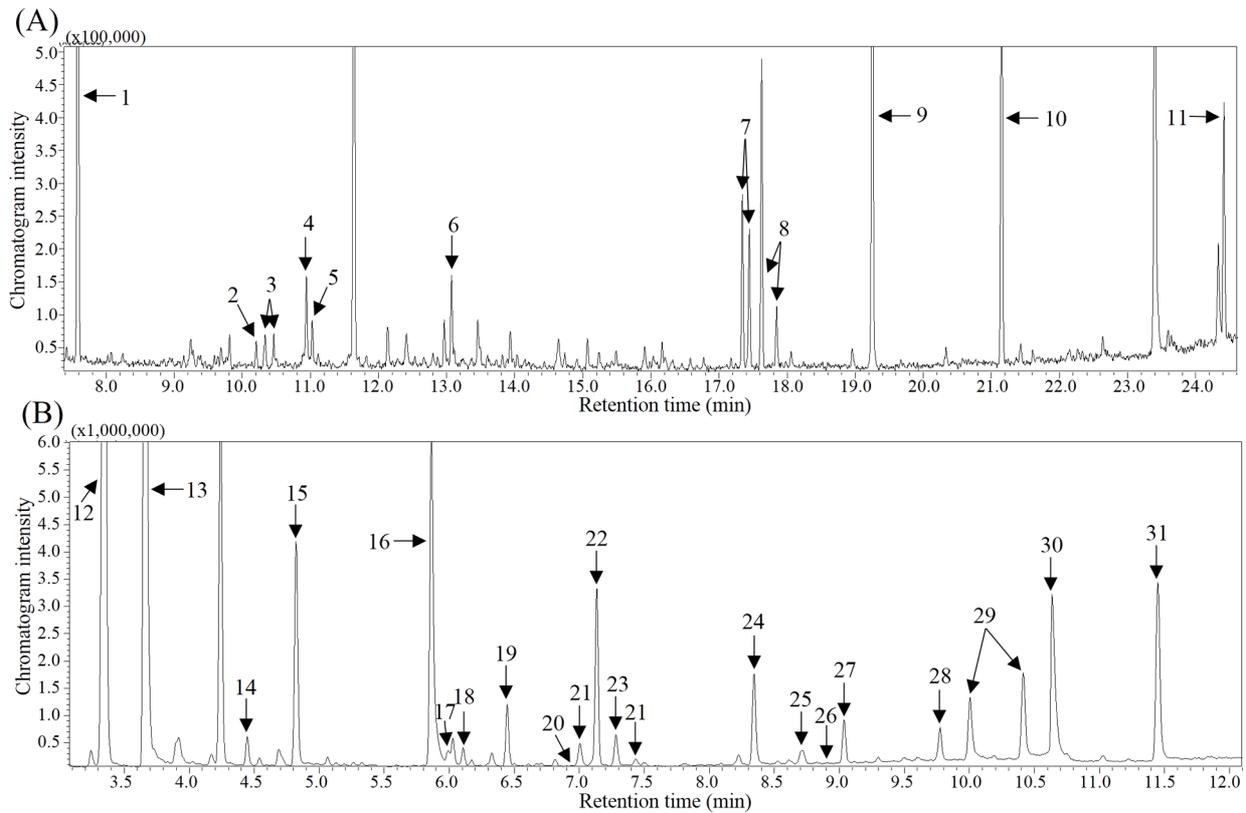


Fig. 3 Representative chromatogram of metabolites (A) and volatile compounds (B) analyzed by GC-MS. Identified metabolites and volatile compounds were 1, oxalic acid; 2, 1-tridecanol; 3, 7-methyl-1-undecene; 4, 8,10-dioxaheptadecane; 5, nonanoic acid; 6, hexadecanoic acid; 7, fructose; 8, glucose; 9, palmitic acid; 10, stearic acid; 11, sucrose; 12, 1-petanol; 13, hexanoic acid, ethyl ester; 14, 2-heptanol; 15, 1-hexanol; 16, octanoic acid; 17, epoxylinool; 18, 6-methyl-5-hepten-2-ol; 19, 2-ethyl-1-hexanol; 20, benzaldehyde; 21, 2,3-butanediol; 22, linalool; 23, 3-methyl-1-hexanol; 24, decanoic acid; 25, succinic acid; 26, hydroxybenzaldehyde; 27, α -terpineol; 28, citronellol; 29, benzoic acid; 30, hexanoic acid; 31, benzeneethanol

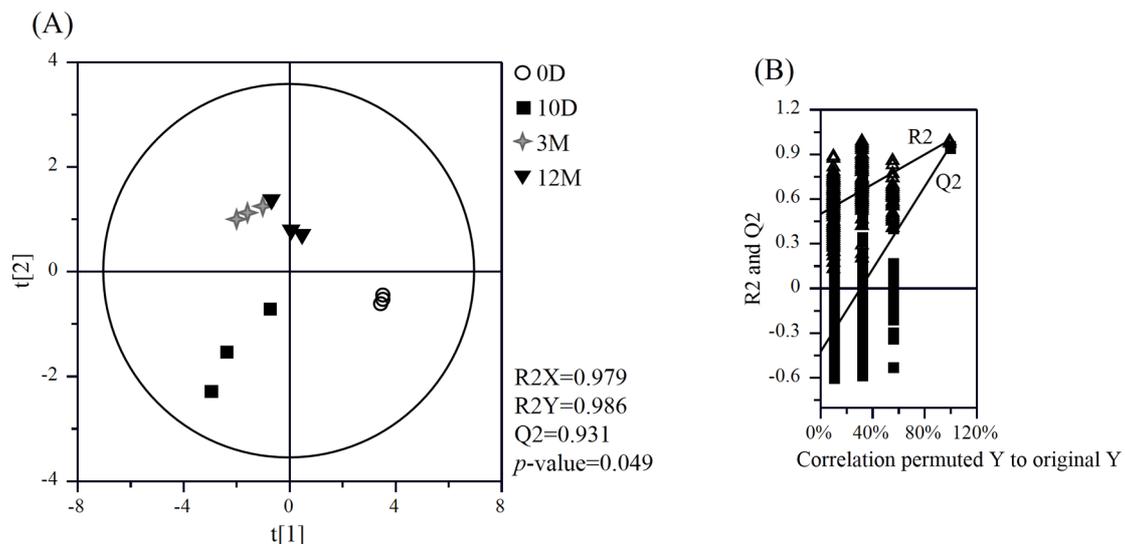


Fig. 4 Partial least squares discriminant analysis (PLS-DA) score plots (A), permutation test (B) of sugar-soaked raspberry metabolites using GC/MS. The qualification of the PLS-DA models was evaluated by the goodness of fit measure (R^2X and R^2Y) and predictive ability (Q^2), and cross-validated with a permutation test ($n=200$). The following sugar-soaked raspberry are abbreviated: 0 day storage (0D), 10 days storage (10D), 3 month storage (3M), 12 month storage (12M)

Table 2 Identification of major metabolites contributing to the separation on the PLS-DA score plots of the data analyzed by GC/MS

	NO	Compounds	RT ¹⁾	RI ²⁾	VIP ³⁾	p-value ⁴⁾
GC	7	fructose	17.34	1860	0.95	1.54E-09
	8	glucose	17.63	1886	1.23	4.04E-12
	11	sucrose	24.42	2624	0.98	5.44E-14
SPME	12	1-pentanol	3.35	1255	1.12	6.13E-05
	13	hexanoic acid,ethyl ester	3.66	1246	0.88	3.06E-04
	15	1-hexanol	4.83	1359	1.13	6.23E-10
	16	ocataonic acid	5.87	2070	1.01	1.57E-04
	17	epoxylinalool	5.99	1423	1.21	1.12E-04
	18	6-methyl-5-hepten-2-ol	6.11	1468	1.05	1.57E-02
	20	benzaldehyde	6.95	1508	1.51	2.92E-09
	21	2,3-butanediol	7.01	2005	1.00	1.10E-04
	22	linalool	7.14	1552	1.11	1.38E-02
	23	3-methyl-1-hexanol	7.29	1413	1.05	1.33E-03
	24	decanoic acid	8.35	2279	0.99	5.25E-04
	25	succinic acid	8.73	1526	1.15	7.10E-05
	26	hydroxybenzaldehyde	8.82	1636	0.97	1.70E-05
	27	α -terpineol	9.04	1680	0.86	2.89E-02
	28	citronellol	9.78	1750	0.92	3.30E-03
	29	benzoic acid	10.01	2433	0.86	1.48E-02
	30	hexanoic acid	10.64	1849	0.95	4.68E-03
	31	benzeneethanol	11.45	1912	0.99	4.57E-04

¹⁾RT is retention time. ²⁾RI is retention indices calculated with *n*-Alkanes. ³⁾Metabolites with variable importance in the projection (VIP) value >1.0 were more important to the classification. ⁴⁾p-values were analyzed by ANOVA with Duncan's test

로 감소한 것이 확인되었다. 치즈향으로 알려진 hexanoic acid [21], 민트향으로 알려진 α -terpineol[22]은 0일 시료에서 거의 검출되지 않았지만 10일 시료에서 각각 약 92, 100%, 약 63% 증가하였으며 이후 저장기간이 길어질수록 함량 변화가 있었지만 유의적인 차이는 없는 것으로 확인되었다. 반면에 꽃과 풀향으로 알려진 1-hexanol[22], 치즈향인 octanoic acid[20], 풀과 버터향인 2,3-butanediol[23], 3-methyl-1-hexanol, 신 향기인 decanoic acid[21], 장미향인 citronellol[24], benzoic acid는 10일 시료에서 크게 증가하였다 저장기간이 길어질수록 함량이 감소하는 것으로 확인되었다. Linalool 계열 물질인 epoxylinalool의 함량은 10일 시료에 비하여 3개월 시료에서 약 74% 증가한 후 12개월 시료까지 유의한 수준을 보인 것으로 확인되었고, 6-methyl-5-hepten-2-ol의 함량은 다른 저장기간에 비해 3개월 시료에서 가장 높은 함량을 보였으며, succinic acid는 0일 시료에서 거의 검출되지 않았으나 저장기간이 길어질수록 함량이 증가하는 것으로 확인되었다. 0일 시료에서 검출되지 않았던 benzeneethanol이 10일 시료에서 새로 생겨나 저장기간이 길어질수록 함량이 감소하는 것으로 확인되었으며, 꽃과 굴향이 나는 것으로 알려진 linalool[24]의 함량은 10일 시료에서 유의적으로 증가하였다 저장기간이 길어질수록 함량이 감소하는 것으로 확인되었다. 특이적으로 아몬드향으로 알려진 benzaldehyde [25]은 저장기간 12개월 시료에서만 검출되었고, hydroxybenzaldehyde는 0일 시료에서만 검출되었다. 이러한 휘발성 향기 성분들은 산딸기에서 향기 성분을 분석한 논문들[26,27]과

유사하게 검출되었으며, 유기산, 알코올, 알데하이드 계열 물질들이 산딸기 향기의 주된 물질로 분석되었다. 동굴레와 치커리를 볶음 처리하였을 때 sucrose인 유리당이 갈변반응의 기질로서 관여하여 향기성분이 발현된 것으로 보고한 바[28,29]와 같이 당 침지 10일 이후에 생성된 향기 성분들인 경우 산딸기 당 침지액의 갈변반응 과정에서 생성된 것으로 사료된다.

동정된 대사물질, 휘발성 향기 물질과 항산화 활성, 관능평가의 상관관계를 분석한 결과(Fig. 6), 항산화 활성이 높을수록 citronellol, 2,3-butanediol, 3-methyl-1-hexanol, 2-heptanol, 1-hexanol, octanoic acid, decanoic acid, hexanoic acid, α -terpineol의 함량이 증가하는 positive correlation ($0.53 < r < 0.99$)을 보인 반면 sucrose, hydroxybenzaldehyde의 함량은 negative correlation ($-0.70 < r < -0.62$)을 갖는 것으로 확인되었다. citronellol, octanoic acid, hexanoic acid 물질들이 항산화 활성을 보유한 것으로 보고되고 있으며[21,30,31] 각 물질들의 함량 그래프에서 저장기간 10일 시료에서 함량이 높고, DPPH와 ABTS를 이용하여 측정된 항산화 활성 분석 결과에서 저장기간 10일 시료 항산화도가 높게 측정된 것으로 보아 이들 물질이 항산화 활성에 관여하는 것으로 예상된다. 산딸기 침지액의 색이 진할수록 1-pentanol ($r=0.96$), 6-methyl-5-hepten-2-ol ($r=0.96$)의 함량이 증가하고 색이 연할수록 sucrose($r=-0.79$), hydroxybenzaldehyde ($r=-0.80$)의 함량이 감소하는 것으로 분석되었으며, 향과 신맛이 증가할수록 succinic acid의 함량이 positive correlation ($0.95 < r < 0.99$)을 보인 반면 sucrose, hydroxy

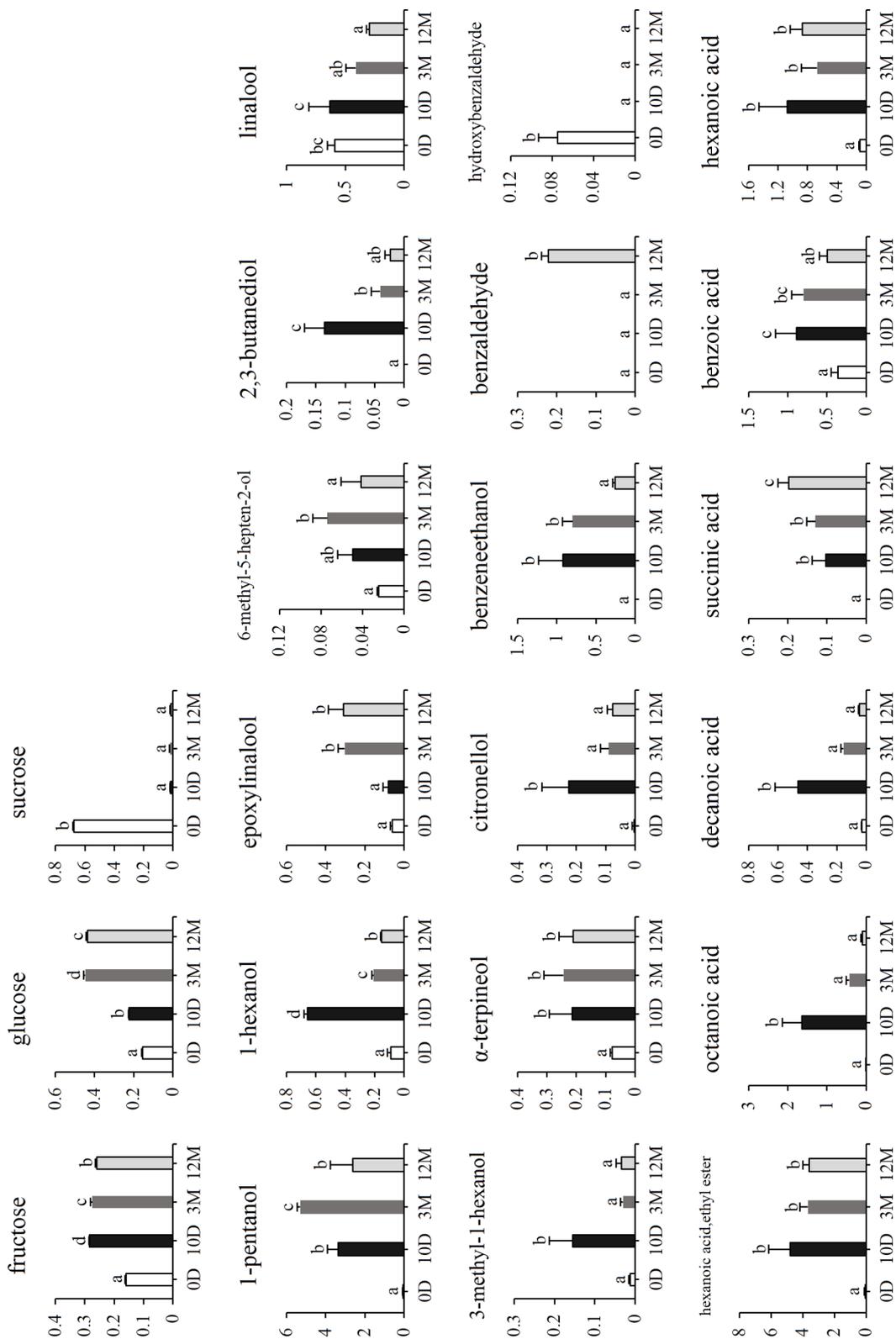


Fig. 5 The relative abundance of identified compounds. Vertical and horizontal axes show normalized intensity and sugar-soaked raspberry, respectively. The following sugar-soaked raspberry are abbreviated: 0 day storage (0D), 10 days storage (10D), 3 month storage (3M), 12 month storage (12M)

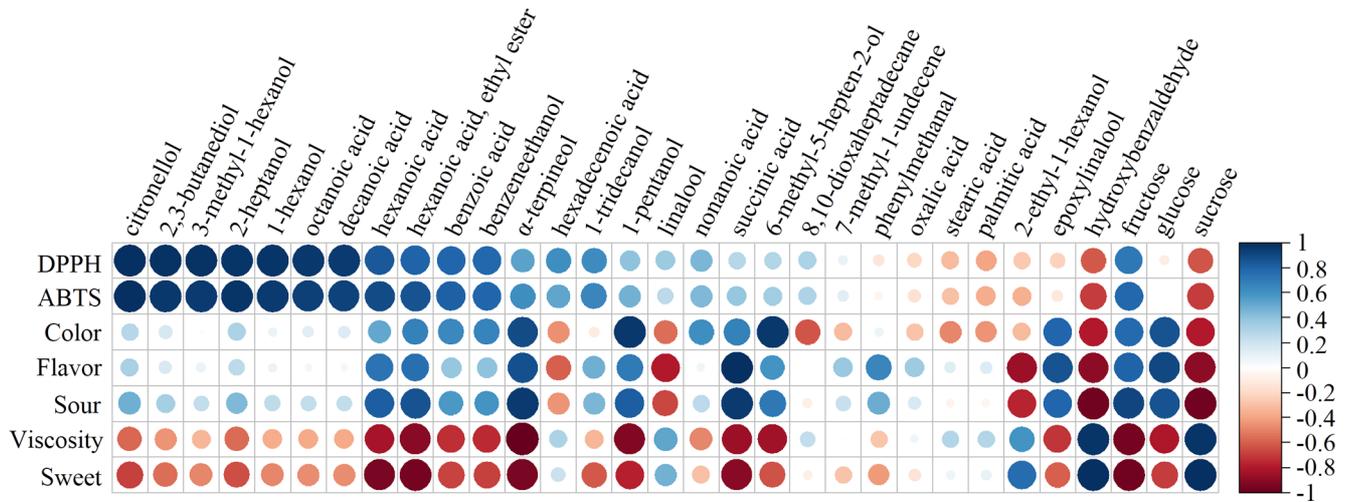


Fig. 6 Analysis of correlation between antioxidant activity, sensory analysis and metabolites of sugar-soaked raspberry. Blue and red color gradients indicate a positive or negative in correlation coefficient, respectively

benzaldehyde의 함량은 negative correlation ($-0.97 < r < -0.90$)을 갖는 것으로 확인되었다. 점도와 단맛이 증가할수록 sucrose, hydroxybenzaldehyde의 함량이 positive correlation ($0.98 < r < 0.99$)으로 분석되었으나 hexanoic acid, hexanoic acid ethyl ester, fructose, α -terpineol의 함량은 negative correlation ($-1.00 < r < -0.83$)을 갖는 것으로 확인되었다.

초 록

저장기간에 따른 산딸기 당 침지액의 일반성분, 항산화 활성, 관능평가 및 대사물질들을 비교 분석하고 이들의 상관관계를 분석한 결과, 저장기간의 증가에 따른 색의 변화는 주로 갈변반응 때문인 것으로 사료되며 이 과정에서 향기성분들도 새롭게 생겨나는 것으로 확인되었다. 맛과의 상관성을 분석한 결과, 저장 초기에 sucrose가 완전히 fructose와 glucose로 분해되어 단맛이 급속히 감소되었으나 저장기간의 증가에 따른 차이는 없었으며 저장기간의 증가에 따라 succinic acid 함량 증가로 인해 신맛이 증가한 것으로 확인되었다. 휘발성 향기성분인 경우 linalool과 hydroxybenzaldehyde을 제외한 대부분의 성분들이 저장기간이 증가할수록 증가하는 경향을 보였다. 특히 항산화물질로 알려진 citronellol, octanoic acid, hexanoic acid 등의 함량은 저장 10일에 가장 높은 함량을 보였으며 이때 항산화 활성도 가장 높은 것으로 확인되었다. 본 연구에서 산딸기 당 침지액의 저장 중 미생물의 변화 및 갈변반응에 대한 연구를 수행하지 못하였지만 본 연구결과들은 산딸기 당 침지액의 품질이 저장기간에 따라 크게 영향을 받는 것을 확인 할 수 있었으며 산딸기 당 침지액의 제품화 연구에 기초자료로 사용될 수 있을 것으로 사료된다.

Keywords 관능평가 · 당침지액 · 대사체분석 · 산딸기 · 항산화

References

1. Lee HH, Moon YS, Yun HK, Park PJ, Kwak EJ (2014) Contents of bioactive constituents and antioxidant activities of cultivated and wild raspberries. *Kor J Hort Sci Technol* 32(1): 115–122. doi: 10.7235/hort.2014.13114
2. Lee MH, Lee JE (2015) Antioxidant and antimicrobial properties of various solvent extracts from *Robus idaeus*. *Korean J Food Nutr* 28(5): 774–781. doi: 10.9799/ksfan.2015.28.5.774
3. Choi EY, Kim EH, Lee JB, Kim HS, Kim MS, Lee SG, Kim SH, Lee U, Kim DK, Lee JT (2016) Bioactive component analysis, antioxidant activity, and cytotoxicity on cancer cells on *Rubus crataegifolius* clones by region. *J Korean For Soc* 105(1): 193–201. doi: 10.14578/jkfs.2016.105.2.193
4. Choi HD, Lee HC, Kim YS, Choi IW, Park YK, Seog HM (2008) Effect of osmotic dehydration and vacuum impregnation on the quality of dried apple. *Korean J Food Sci Technol* 40: 178–183
5. Han WC, Ji SH, Surh J, Kim MH, Lee JC, Kim SH, Jang KH (2010) Effect of supplementation of *Rubus crataegifolius* on fermentation characteristics of *Rosa rugosa* wine. *J East Asian Dietary Life* 20: 321–327
6. Suthanthangjal W, Kajda P, Zabetakis I (2005) The effect of high hydrostatic pressure on the anthocyanins of raspberry (*Rubus idaeus*). *Food Chem* 90: 193–197. doi: 10.1016/j.foodchem.2004.03.050
7. Zhang L, Li J, Hogan S, Chung H, E. Welbaum G, Zhou K (2010) Inhibitory effect of raspberries on starch digestive enzyme and their antioxidant properties and phenolic composition. *Food Chem* 119: 592–599. doi: 10.1016/j.foodchem.2009.06.063
8. Nam DG, Jeong BG, Chun JY (2017) Physicochemical properties and oxidative stabilities of chicken breast jerky treated various sweetening agents. *Korean J Food Preserv* 24(1): 84–92. doi: 10.11002/kjfp.2017.24.1.84
9. So SA, Kim JW, Kim AN, Park CY, Lee KY, Muhammad SR, Choi SG (2016) Effect of pre-soaking in salt and sugar solutions before air drying on quality characteristics of dried apples. *Korean J Food Nutr* 29(5): 808–817. doi: 10.9799/ksfan.2016.29.5.808
10. Gailani MB, Fung DY (1986) Critical review of water activities and microbiology of drying of meats. *Crit Rev Food Sci Nutr* 25: 159–183.

- doi: 10.1080/10408398709527450
11. Kim DY, Cho SC (2016) Studies on anti-inflammatory effect of ethanol extract from *Rubus crataegifolius* leaf. *Food Eng Prog* 20(1): 21–27
 12. Yamaguchi T, Takamura H, Matoba T, Terao J (1998) HPLC method for evaluation of the free radical-scavenging activity of foods by using 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl. *Biosci Biotechnol Biochem* 62: 1201–1204. doi: 10.1271/bbb.62.1201
 13. Re R, Pellegrini N, Proteggente A, Pannala A, Yang M, Rice-Evans C (1999) Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. *Free Radic Biol Med* 26: 1231–1237. doi: 10.1016/S0891-5849(98)00315-3
 14. Ahn SC, Lee GC (2005) Effects of antibrowning agents on browning of apple slices during cold storage. *Korean J Food Cookery Sci* 21(1): 24–32
 15. Lee JY, Chae SK (2010) Studies on the changes in the extraction of phenolics and color characteristics by the enzyme treatment of red grape (Muscat Bailey A) wine during fermentation. *Korean J Food Nutr* 23(3): 324–331
 16. Cho JY, Jeong JH, Kim JY, Kim SR, Kim SJ, Lee HJ, Lee SH, Park KH, Moon JH (2013) Change in the content of phenolic compounds and antioxidant activity during manufacturing of black raspberry (*Rubus coreanus* Miq.) wine. *Food Sci Biotechnol* 22(5): 1237–1244
 17. Park SH, Lee JH (2005) The correlation of physico-chemical characteristics of *Kimchi* with sourness and overall acceptability. *Korean J Food Cookery Sci* 21(1): 103–109
 18. Fabian FW, Blum HB (1943) Relative taste potency of some basic food constituents and their competitive and compensatory action. *Food Research* 8(3): 179–193
 19. Park HJ, Lee JH (2014) Scientific review of the functionality of fructose and HFCS (High Fructose Corn Syrup). *Food Sci Technol Int* 9: 39–49
 20. Hu L, Liu R, Wang X, Zhang X (2020) The sensory quality improvement of citrus wine through co-fermentations with selected non-*saccharomyces* yeast strains and *saccharomyces cerevisiae*. *Microorganisms* 8(3): 323. doi: 10.3390/microorganisms8030323
 21. Qian M, Reineccius G (2002) Identification of aroma compounds in parmigiano-reggiano cheese by gas chromatography/olfactometry. *J Dairy Sci* 85: 1362–1369. doi: 10.3168/jds.S0022-0302(02)74202-1
 22. Han D, Mi S, Zhang CH, Li J, Song HL, Fauconnier ML, Tyteca E (2019) Characterization and discrimination of Chinese marinated pork hocks by volatile compound profiling using solid phase microextraction gas chromatography-mass spectrometry/olfactometry, electronic nose and chemometrics. *Molecules* 24: 1385. doi: 10.3390/molecules24071385
 23. Park HJ, Lee SM, Song SH, Kim YS (2013) Characterization of volatile components in *Makgeolli*, a traditional Korean rice wine, with or without pasteurization, during storage. *Molecules* 18: 5317–5325. doi: 10.3390/molecules18055317
 24. Ravi R, Prakash M, Bhat K (2007) Aroma characterization of coriander (*Coriandrum sativum* L.) oil samples. *Eur Food Res Technol* 225: 367–374. doi: 10.1007/s00217-006-0425-7
 25. Zhang Y, Li X, Lo CK, Guo ST (2010) Characterization of the volatile substances and aroma components from traditional soypaste. *Molecules* 15: 3421–3427. doi: 10.3390/molecules15053421
 26. Aprea E, Biasioli F, Gasperi F (2015) Volatile compounds of raspberry fruit: from analytical methods to biological role and sensory impact. *Molecules* 20: 2445–2474. doi: 10.3390/molecules20022445
 27. Ancos B, Ibanez E, Reglero G, Cano MP (2000) Frozen storage effects on anthocyanins and volatile compounds of raspberry fruit. *J Agric Food Chem* 48: 873–879. doi: 10.1021/jf990747c
 28. Hong MJ, Lee GD, Kim HG, Kwon JH (1998) Changes in browning characteristics of *Chicory* roots by roasting processes. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 27: 591–595
 29. Kwon JH, Ryu KC, Lee GD (1997) Dynamic changes in browning reaction substrates of *Polygonatum odoratum* roots during roasting. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 26: 654–661
 30. Ghorab AE, Massry KFE, Shibamoto T (2007) Chemical composition of the volatile extract and antioxidant activities of the volatile and nonvolatile extracts of Egyptian corn silk (*Zea mays* L.). *J Agric Food Chem* 55: 9124–9127. doi: 10.1021/jf071646e
 31. Sengupta A, Ghosh M, Bhattacharyya DK (2015) In vitro antioxidant assay of medium chain fatty acid rich rice bran oil in comparison to native rice bran oil. *J Food Sci Technol* 52(8): 5188–5195. doi: 10.1007/s13197-014-1543-z