

나무딸기, 복분자, 블랙베리의 페놀성 화합물 조성, 함량 및 항산화 활성비교

김지상¹ · 문용선² · 곽은정^{3*}

¹경남대학교 식품영양학과, ²영남대학교 원예생명과학과, ³영남대학교 식품공학과

Comparison of Phenolic Composition, Content, and Antioxidant Activity in Raspberries and Blackberries

Ji Sang Kim¹, Yong Sun Moon², and Eun Jung Kwak^{3*}

¹Department of Food and Nutrition, Kyungnam University, Changwon 51767, Korea

²Department of Horticulture and Life Science, Yeungnam University, Gyeongsan 38541, Korea

³Department of Food Science and Technology, Yeungnam University, Gyeongsan 38541, Korea

*Corresponding author: kwakej@nu.ac.kr

Abstract

Three characteristics which determine fruit quality, namely composition and content of bioactive compounds, and antioxidant activity, were analyzed in three raspberry cultivars (*Rubus idaeus* L.), two Korean raspberry varieties (*Rubus coreana* Miq., *Rubus* spp.), and two blackberry cultivars (*Rubus fruticosus* L.). The highest levels of bioactive compounds and ferric reducing antioxidant power (FRAP) and 2,2-azinobis-(3-ethylbenzothiazoline-6-sulphonic acid (ABTS) free radical scavenging activity were found in the cultivated Korean raspberry, followed by the wild Korean raspberry. The wild variety showed the smallest fruit with high sugar content and low acidity. While the yellow raspberry 'Golden Harvest' did not have anthocyanins, the flavonoid content was higher than in the wild Korean raspberry. Its high 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH) free radical scavenging activity might be related to the high level of epicatechin and 4-hydroxybenzoic acid in the berry fruits. The 'Thornfree' blackberry contained less bioactive compounds with the exception of total anthocyanins, and less antioxidant activities when compared with the wild Korean raspberry. The bioactive compound and antioxidant activities in the 'Canby' red raspberry were two times higher than in the cultivated Korean red raspberry. While the cultivated red raspberries showed good sensory acceptance due to the high sugar content and low acidity, it was the cultivar with the least amount of bioactive compounds and antioxidant activities among the seven *Rubus* fruits. These results contribute to the knowledge of the differences in composition, content of phenolic compounds, and antioxidant activities in the different cultivars and will aid in the selection of cultivars for breeding.

Additional key words: bioactive compound, cultivar, FRAP, fruit quality, radical scavenging activity, *Rubus* species

Received: February 16, 2017

Revised: April 21, 2017

Accepted: May 2, 2017

 OPEN ACCESS



HORTICULTURAL SCIENCE and TECHNOLOGY

36(1):115-127, 2018

URL: <http://www.kjhst.org>

pISSN : 1226-8763

eISSN : 2465-8588

This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Copyright©2018 Korean Society for Horticultural Science.

본 연구는 2015년 영남대학교 교비지원으로 수행되었음.

서 언

나무딸기(*Rubus idaeus* L.)는 장미과에 속하는 관목의 열매로 유럽, 아시아, 북아메리카 등지에 널리 분포되어 있다. 나무딸기는 경남 김해 등지에서 수십 년 전부터 재배되어 왔으나 잘 알려지지 않다가 최근 생산량 및 재배면적이 매년 증가하고 있는 추세이다. 나무딸기의 품질은 다양한 색상, 맛과 향기, 생리활성 성분의 함량에 좌우되며(Mikulic-Petkovsek et al., 2012) 적색을 띠는 것이 일반적이다. 그러나 안토시아닌 함유량에 따라 자색이나 흑색을 띠는 것도 있고, 적색 나무딸기의 돌연변이로 만들어진 황색 나무딸기도 있다(Dossett et al., 2011). 복분자(*Rubus coreanus* Miq.)는 장미과에 속하는 과실로 국내에서는 가장 인기 있는 베리류 과실이다. 복분자는 오래 전부터 민간에서 약용으로 사용되어 왔으며 다양한 약리작용이 대두되면서 생과나 술과 주스 등의 가공식품으로 이용도가 증가함에 따라(Jeong et al., 2010; Lee et al., 2014) 2015년 국내 총 생산량은 9,630톤으로 산딸기 생산량 1,579톤의 6배 이상 높았다(KFS, 2016). 블랙베리(*Rubus fruticosus* L.) 역시 장미과에 속하는 관목의 열매로 북아메리카와 유럽에서 가장 많이 생산되었으나 점차 세계적으로 재배지역이 증가하고 있으며(Ramos-Solano et al., 2014), 국내에서는 전북 고창, 정읍에서 주로 재배되고 있다(Cho et al., 2014). 블랙베리는 복분자와 색상과 형태는 유사하지만, 복분자보다 크기가 크고 가시가 없는 품종이 개발되어 수확하기 용이한 특징이 있다(Shin et al., 2005).

나무딸기, 딸기, 복분자, 블랙베리와 같은 베리류 과실이 비만, 당뇨, 동맥경화 등 만성질환 예방에 효과적이라고 알려지면서 소비자의 관심을 증가시키고 있다(Cheplick et al., 2007; Dossett et al., 2011; Ramos-Solano et al., 2014; Chung et al., 2016). 만성질환의 원인은 인체내 대사과정에서 생성되는 활성산소(Sarkar et al., 2016)이며, 과도한 활성산소의 생성으로 산화적 스트레스가 발생되면 세포기능을 상실하게 되므로 세포를 보호하고 만성질환의 예방을 위해 항산화 성분이 풍부한 과실, 채소와 같은 식물성 식품 섭취가 권장된다(Sarkar et al., 2016). 베리류 과실의 이러한 효능은 활성산소 생성을 억제하거나 소거하는 anthocyanin, ellagic acid, flavonoid, phenolic acid와 같은 phenol성 화합물과 ascorbic acid 등에 기인하는 것이 다수의 연구에서 밝혀졌다(Benvenuti et al., 2004; Bobinaité et al., 2012; Dragišić Maksimović et al., 2013; Kim et al., 2015). Anttonen and Karjalainen(2005)은 베리류 과실의 phenol성 화합물 함량에 영향을 미치는 요인이 많이 있지만, 품종의 유전특성(genotype)이 가장 중요하다고 하였다.

소비자의 요구를 충족시킬 항산화 성분이 풍부한 과실을 재배하기 위해서 과실의 품종에 따른 기능성 성분의 종류 및 함량에 관한 정보는 필수적인 것으로 사료된다. 최근 건강기능성 식품으로 소비자의 수요가 급증하고 있는 국내 재배종 나무딸기(Lee et al., 2014; Lee et al., 2015)와 블랙베리(Oh et al., 2008; Jung et al., 2012; Cho et al., 2014)는 품종에 따른 유효성분과 기능성에 관한 연구는 거의 이루어져 있지 않고 있다. 이에 본 연구에서는 황색 나무딸기 ‘Golden Harvest’, 재배종 적색 나무딸기, 야생종 복분자 및 블랙베리 ‘Abundant Fruit’의 현재까지 보고되지 않은 genotype과 함께 적색 나무딸기 ‘Canby’, 재배종 복분자, 블랙베리 ‘Thornfree’를 사용하여 과실의 품질특성, phenol성 화합물의 조성(총 phenol성 화합물, 총 flavonoid, 총 anthocyanin) 및 항산화 활성을 측정하였다. 적색 나무딸기 ‘Canby’는 냉동식품용 품종으로 미국에서 육종되었으나(Waldo, 1953) 이의 유효성분 함량에 관한 연구는 거의 행해지고 있지 않고(Wang and Lin, 2000), 블랙베리 ‘Thornfree’와 함께 국내에서 재배하여 행해진 보고는 처음이며, 재배종 복분자는 비교적 많은 보고가 있으나 야생종 복분자와 품질을 비교해 보기 위해 측정하였다.

재료 및 방법

시 약

Folin-Ciocalteu reagent, DPPH, ABTS, potassium persulfate, trichloroacetic acid(TCA), 그리고 potassium ferricyanide는 Sigma-Aldrich(St. Louis, MO, USA)에서 구입하였다. Phenolic acid 표준물질로 caffeic acid, *p*-coumaric acid, 3,4-dihy-

droxybenzoic acid, 4-hydroxybenzoic acid, ferulic acid, sinapic acid, 그리고 syringic acid 및 flavonoid 표준물질로 epicatechin, catechin 및 rutin을 Sigma-Aldrich(St. Louis, MO, USA)에서 구입하였다. Phenolic acid와 flavonoid 분석에는 HPLC급 water와 acetonitrile을 Duksan(Ansan, Korea)에서 구입하여 사용하였다.

실험재료

실험에는 색상과 품종이 다른 나무딸기 3품종, 복분자 2품종 및 블랙베리 2품종의 과실을 사용하였다(Table 1). 나무딸기 시료는 'Golden Harvest'(황색), 'Canby'(적색) 및 품종이 명확하지 않은 재배종(적색)을 사용하였고, 복분자 시료는 야생종과 고장농협에서 구입한 2012년도 생산된 과실을 사용하였으며, 블랙베리 시료는 'Thornfree'와 'Abundant Fruit'를 사용하였다.

'Golden Harvest', 'Canby', 'Thornfree'와 'Abundant Fruit'은 미국 Oregon주에서 채집하여 냉동상태로 가져왔으며, 구입한 2012년산 복분자 이외의 과실은 모두 복분자시험장(전북 고창)에서 재배하였다. 시료 과실은 2012년도 6월 13-14일에 걸쳐 수확하였고, 수확 직후 -20°C에서 냉동하여 실험에 사용하였다.

시료 추출물의 제조

과실추출물은 생과 8g에 60% ethanol 32mL를 가해 실온에서 100rpm에서 혼합기(SLRM-3, Seoulin Bioscience, Korea)로 3회 반복 추출하여 제조하였다. 이어서 추출물은 감압, 농축하여 ethanol을 제거한 후 동결건조(FD8512, IlshinBioBase, Korea)하고 냉동보관하면서 실험에 사용하였다.

생육 및 과실 품질 측정

종경, 횡경 및 과중은 과실 한 개씩 총 20회를 측정하였다. 당도는 과실을 분쇄기(HM-3310, Shinil, Korea)로 분쇄한 후 얻어진 과즙을 굴절당도계(N-1E, Atago, Japan)를 사용하여 측정하였다. 적정산도는 과즙 10mL를 0.1N NaOH로 pH 8.3까지 적정한 후 citric acid%로 계산하였고, pH는 pH meter(LE438, Mettler-Toledo, Switzerland)를 사용하여 측정한 과즙의 pH로 나타내었다. 색도는 색도계(CR-200, Minolta Co., Japan)를 사용하여 과피의 L, a, b값을 측정하였다.

총 phenol성 화합물 함량 측정

총 phenol성 화합물은 Arnous et al.(2001)의 방법에 의해 측정하였다. 동결건조한 과실추출물에 증류수를 가해 용해한 것을 시료액으로 하여 Folin-Ciocalteu 용액(Sigma-Aldrich, USA)을 첨가한 후 750nm에서 흡광도를 측정하였다. 다음 gallic acid(Sigma-Aldrich, USA)를 표준물질로 하여 표준곡선을 작성하고 이로부터 총 phenol성 화합물 함량을 구하였다. 결과는 mg/100g FW(fresh weight)로 나타내었다.

총 flavonoid 함량 측정

총 flavonoid 함량은 Shen et al.(2009)의 방법에 의해 동결건조한 과실추출물에 증류수를 가해 용해한 것을 시료액으로 하여 415nm에서 흡광도를 측정하였다. Quercetin(Sigma-Aldrich, USA)을 표준물질로 하여 작성한 검량선을 사용하여 총 flavonoid 함량을 구하고, 결과는 mg/100g FW(fresh weight)로 나타내었다.

총 anthocyanin 함량 측정

총 anthocyanin 함량은 Pantelidis et al.(2007)의 방법에 의해 측정하였다. 시료액은 동결건조한 과실추출물에 증류수를 가해 용해한 것을 사용하였고, 다음의 식으로 계산하였다.

Contents of total anthocyanin($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) = $[(A \times \text{MW} \times 10^3 \times \text{dilution factor})] / \varepsilon$.

$A = (A_{520} - A_{700})_{\text{pH}1.0} - (A_{520} - A_{700})_{\text{pH}4.5}$.

ε = molar extinction coefficient for cyaniding-3-glucoside(26,900).

MW = molecular weight of cyanidin-3-glucoside($449.2\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Phenolic acid와 flavonoid 조성 및 함량 측정

Phenolic acid와 flavonoid는 Vasco et al.(2009)의 방법을 참고로 하여 Shimadzu Prominence HPLC(Japan)를 사용하여 측정하였다. Synchronis C18(250mm \times 4.6 mm id, particle size 5 μm , Thermo, USA) column을 사용하여 30°C에서 과실 추출물을 분리하였고, diode array detector(DAD)를 이용해 250nm, 280nm, 및 320nm의 파장에서 검출하였다. 유속은 0.5mL $\cdot\text{min}^{-1}$ 으로 하여 40분간 분석하였고, injection volume은 20 μL 로 하였다. 이동상으로 A용액은 1% formic acid, B용액은 acetonitrile을 사용하였다. 0분에 A용액을 95%(B용액 5%)로 하여 20분에는 A용액 70%(B용액 30%)로 B용액의 비율을 높였고, 30분에 A용액 70%(B용액 30%)를 유지하다가, 31분에 A용액 95%(B용액 5%)로 처음과 같은 조건으로 돌아간 후, 40분까지 A용액 95%(B용액 5%)로 column을 세척하였다. 시료액은 동결건조한 시료를 60% ethanol로 30mg $\cdot\text{mL}^{-1}$ 의 농도가 되도록 용해하였고, 모든 표준물질은 1mg $\cdot\text{mL}^{-1}$ 의 농도로 methanol에 용해한 후 희석하여 사용하였다.

항산화 활성 측정

Ferric reducing antioxidant power(FRAP)법에 의한 항산화력은 Benzie and Strain(1996)의 방법에 따라 혼합물을 상온의 암실에서 30분간 반응시킨 후 흡광도의 변화를 593nm에서 측정하고 trolox(Sigma-Aldrich, USA)를 표준물질로 사용하여 μM trolox equivalent(TE)/g FW로 표시하였다. 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl(DPPH) radical 소거능은 Brand-Willians et al. (1995)의 방법에 따라 methanol에 용해한 DPPH용액에 시료액을 첨가한 후 515nm에서 흡광도의 변화를 측정하고 trolox equivalent(TE)/g FW로 표시하였다. 2,2-azinobis-(3-ethylbenzo-thiazoline-6-sulphonic acid(ABTS) radical 소거능은 Re et al.(1999)의 방법에 따라 측정하였다. 2.45mM potassium persulfate와 7mM ABTS 용액을 1:1(v:v)의 비율로 혼합한 후 12-16 시간 암소에 방치한 후, ABTS용액을 methanol로 734nm에서 흡광도치가 0.70가 되도록 희석하였다. 0.3mL의 추출물에 3mL의 ABTS 용액을 가하고 6분간 암소에 방치한 후 734nm에서 흡광도의 변화를 측정하였다. 결과는 trolox equivalent(TE)/g FW로 표시하였다.

통계분석

실험결과의 유의성은 SPSS 12.0 version으로 분산분석(ANOVA)을 실시하였으며, $p < 0.05$ 수준에서 Duncan's multiple range test로 검정하였다.

결과 및 고찰

과실 품질 특성

*Rubus*속 시료 과실의 과중, 종경, 횡경은 Table 1과 같이 genotype에 따라 큰 차이가 있었다. 3종 나무딸기의 중량은 1.47-2.00g, 길이는 12.21-13.05mm, 폭은 13.49-15.79mm의 범위로 나무딸기 중 적색 'Canby'(C)의 크기가 가장 컸다. 나무 딸기와 동일하게(Lee et al., 2014) 야생 복분자(D)는 재배종 복분자(E)보다 크기와 중량이 작았다. 블랙베리 'Thornfree'(F)는 시료 과실 중 가장 컸고, 야생 복분자(D)가 가장 작았다.

*Rubus*속 시료 과실의 당도, 산도, pH는 genotype에 따라 큰 차이가 있었다. 시료 과실의 당도의 경우(Table 1), 당도가 가장 높은 genotype은 재배종 나무딸기(B)와 야생 복분자(D)가 11.40°Brix 이상으로 가장 높았고, 블랙베리 2품종이 가장 낮았다($p < 0.05$). 산도는 적색 나무딸기 ‘Canby’(C)가 2.98%로 가장 높았고, 이어서 블랙베리 ‘Thornfree’(F), 황색 나무딸기 ‘Golden Harvest’(A), ‘Abundant Fruit’(G)의 순으로 높았다. 재배종 나무 딸기(B)와 야생 복분자(D)는 1.37%와 1.93%로 시료 중 가장 낮았다. 이들 결과로부터 재배종 나무딸기(B)와 야생 복분자(D)는 단맛은 강하고 신맛이 적어 맛에 대한 소비자의 기호도가 높을 것으로 예상되었으나, 크기가 매우 작은 야생 복분자(D)는 과일로 이용하기에 적당하지 않은 것으로 사료되었다. 또한 황색 나무딸기 ‘Golden Harvest’(A)와 나무딸기 ‘Canby’(C)는 단맛은 강하지 않은데 신맛이 강하고, 블랙베리 2품종은 단맛은 없고 신맛이 강한 특성을 가진 것으로 조사되었다. 미국에서 재배한 ‘Caroline’ 적색 나무딸기의 산도 및 당도는 1.4%, 11°Brix로 국내 재배종 나무딸기(B)와 유사하였다(Wang et al., 2009). 재배종 복분자(E)의 당도는 전보(Youn et al., 2009; Choi and Kwak, 2014)의 결과와 유사하였으나 산도는 2배 높아 차이가 있었는데, 동일한 품종이라도 재배지와 재배년도가 다르기 때문인 것으로 생각되었다. 한편 블랙베리 ‘Thornfree’(F)와 ‘Abundant Fruit’(G)의 6.2-6.6% 당도는 ‘Choctaw’, ‘Thornless Evergreen’, ‘Chester Thornless’ 및 ‘Hull Thornless’의 9.8-11.5%보다 낮은(Pantelidis et al., 2007) 것으로 조사되었다. 이 같은 결과는 genotype이 다르기 때문일 수도 있고, 착색은 충분히 되었으나 F와 G 과실의 수확이 다소 빨라 산도가 높게 측정될 수 있는 것으로 생각되었다. 당도와 산도는 과실의 맛과 향에 기여하는 성분으로, 나무딸기는 성숙함에 따라 당도는 증가하고 산도는 감소하는 부의 상관관계가 있다(Wang et al., 2009)고 알려져 있다.

색도도 genotype에 따라 큰 차이가 있었다(Table 1). 황색 나무딸기 ‘Golden Harvest’(A)의 명도와 황색도는 시료 과실 증가

Table 1. Fruit characteristics of raspberries and blackberries used in this study

Sample ^z	Origin	Cultivar	Type	Color	Fruit weight (g)	Fruit length (mm)	Fruit width (mm)	Soluble solids (°Brix)	Total acids (%)	pH	Hunter value ^c		
											L	a	b
<i>Rubus idaeus</i> L. (Raspberry)													
A	Oregon, US	Golden Harvest	Cultivated	Yellow	1.47 d ^y	13.03 c	13.49 c	9.80 b ^x	2.27 c	3.11 f	62.40 a	3.29 e	21.92 a
B	Pohang, Gyeonhbuk province	Unknown	Cultivated	Red	1.80 bc	12.21 c	15.79 b	11.60 a	1.37 f	3.43 c	40.52 b	10.83 b	2.86 c
C	Oregon, US	Canby	Cultivated	Red	2.00 b	13.05 c	15.90 b	9.75 b	2.98 a	3.15 e	34.13 e	18.35 a	4.45 b
<i>Rubus</i> spp. (Korean raspberry)													
D	Gochang, Chunnam province	Native species	Wild	Black	0.65 e	8.09 e	11.63 e	11.40 a	1.93 e	3.48 b	37.24 d	8.20 c	0.95 de
											30.58 f	4.14 e	0.40 e
<i>Rubus coreanus</i> Miq. (Korean raspberry)													
E	Gochang, Chunnam province	Unknown	Cultivated	Black	1.52 cd	10.82 d	14.18 c	9.80 b	2.00 de	3.69 a			
<i>Rubus fruticosus</i> L. (Blackberry)													
F	Oregon, US	Thornfree	Cultivated	Black	5.46 a	25.75 a	19.99 a	6.60 c	2.56 b	3.11 f	38.57 cd	3.79 e	0.55 e
G	Oregon, US	Abundant Fruit	Cultivated	Black	1.67 cd	15.75 b	12.57 d	6.20 c	2.22 cd	3.22 d	40.11 bc	6.77 d	1.64 d

^zHunter value: L, lightness, 0 (black) to 100 (white); a, redness, -a (green) to +a (red); b, yellowness, -b (blue) to +b (yellow).

^yMeans with different letters in a column are significantly different at $p < 0.05$ by Duncan's multiple range test ($n = 20$).

^xMeans with different letters in a column are significantly different at $p < 0.05$ by Duncan's multiple range test ($n = 3$).

장 높았고, 적색도는 가장 낮았다. 재배종 나무딸기(B)의 명도는 34.13으로 'Canby'(C)보다 높았으나, 적색도는 'Canby'(C)보다 낮아 'Canby'(C)가 국내산 나무딸기보다 더욱 붉게 보이는 것으로 생각되었다. 복분자(D, E)와 블랙베리(F, G)는 나무딸기(B, C)보다 적색도, 황색도 값이 모두 낮았고, 특히 재배종 복분자(E)는 명도, 적색도, 황색도가 시료 과실 중 가장 낮은 genotype으로 나타났다. 이상의 결과로부터 재배종 적색 나무딸기(B)와 재배종 복분자(E)는 다른 과실보다 단맛과 신맛이 적절하여 생과로서의 품질은 가장 우수한 것으로 생각되었다.

총 phenol성 화합물 함량

*Rubus*속 시료 과실의 총 phenol성 화합물 함량은 genotype에 따라 큰 차이가 있었다(Fig. 1A). Phenol성 화합물은 식물계에 널리 분포되어 있는 2차 대사산물로 phenylpropanoid 생합성경로를 통해 생성된 benzoic acid, hydroxycinnamic acid와 같은 phenolic acid, lignin 및 flavonoid 생합성경로에서 생성된 flavonoid를 포함한다(André et al., 2009). 흑색 나무딸기의 일종인 복분자(E)가 731.08mg/100g FW으로 가장 많았고, 다음 야생 복분자(D) 362.41mg/100g FW, 적색 나무딸기 'Canby'(C) 253.33mg/100g FW의 순으로 많았다. 이어서 황색 나무딸기 'Golden Harvest'(A)와 블랙베리 'Thornfree'(F) 간에는 차이가 없었고, 재배종 나무딸기(B)의 함량이 가장 적었다.

재배종 복분자(E)의 총 phenol성 화합물 함량은 2011년산 584.81mg/100g FW(Choi and Kwak, 2014), 2008년산 560mg/100g FW(Jeong et al., 2010)보다 높은 것으로 나타나 재배년도에 따라 차이가 있었다. 나무딸기 'Canby'(C)의 총 phenol성 화합물 함량은 재배종 산딸기(B) 120.94mg/100g FW 및 다른 국내 나무딸기 품종(115.70-182.97mg/100g FW)보다 높았다(Lee et al., 2014). 미국에서 재배한 나무딸기 'Autumn Bliss'와 'Polka'의 총 phenol성 화합물 함량은 372와 314mg/100g FW(Dragišić Maksimović et al., 2013)였고, 'Caloline'은 350mg/100g FW 이상(Wang et al., 2009)이었고, 리투아니아에서 재배한 17품종 나무딸기는 278.6-503.9mg/100g FW(Bobinaitė et al., 2012)의 범위로 genotype에 따라 차이가 매우 컸다. 한편 황색 나무딸기 'Golden Harvest'(A)는 239.03mg/100g FW를 함유하였는데, 다른 황색 나무딸기 'Beglianka'는 391.1mg/100g FW(Bobinaitė et al., 2012)으로 이의 60% 정도로 적어 genotype에 의한 차이를 보였다. Anttonen and Karjalaine(2005), Lee et al.(2014)의 결과에서도 나무딸기의 genotype에 따라 총 phenol성 화합물 함량은 큰 차이가 있었다.

블랙베리 'Thornfree'(F)와 'Abundant Fruit'(G)의 총 phenol성 화합물 함량은 미국에서 재배한 블랙베리 'A2215'와 'Natchez'의 225, 210mg/100g FW(Sarkar et al., 2016), 'Hull Thornless'의 236.7mg/100g FW(Benvenuti et al., 2004)와 유사하였다. 그러나 'Chester'와 'Thornless Boy Sembes'의 함량은 351.7와 329.1mg/100g FW(Benvenuti et al., 2004)으로 'Thornfree'(F)와 'Abundant Fruit'(G)보다 많았다. 본 결과는 과실의 총 phenol성 화합물 함량이 흑색 나무딸기 378-714 mg/100g FW, 적색 나무딸기 115-500mg/100g FW, 황색 나무딸기 240-400mg/100g FW, 블랙베리 125-351mg/100g FW의 순으로 감소하는 전보의 결과와 유사하였다(Benvenuti et al., 2004; Anttonen and Karjalaine, 2005; Pantelidis et al., 2007; Johnson et al., 2011; Bobinaitė et al., 2012; Lee et al., 2014; Sarkar et al., 2016). 이상의 결과로부터 육종이나 건강기능성 식품 제조를 위한 genotype은 phenol성 화합물 함량이 많은 황색 나무딸기(A), 야생종 복분자(D) 및 재배종 복분자(E)인 것으로 생각되었다.

총 flavonoid 함량

*Rubus*속 시료 과실의 총 flavonoid 함량은 genotype에 따라 큰 차이가 있었다(Fig. 1B). Flavonoid는 저분자 phenol성 화합물로 phenylpropanoid 생합성경로에서 생성된 *p*-coumaroyl CoA와 3분자의 malonyl CoA분자의 축합으로부터 몇 단계의 효소반응에 의해 flavonoid 생합성경로에서 catechin, epicatechin, quercetin, anthocyanin과 같은 다양한 종류의 flavonoid 화합물이 생성된다(Wang et al., 2012).

재배종 복분자(E)가 94.10mg/100g FW으로 시료 중 가장 높았고, 다음은 황색 나무딸기 'Golden Harvest'(A), 야생 복분자

(D), 블랙베리 ‘Thornfree’(F), ‘Abundant fruit’(G)의 순서로 높았다. 재배종 복분자(E)의 총 flavonoid 함량은 2011년 재배한 복분자 함량 97.51mg/100g FW(Choi and Kwak, 2014)과 재배년도는 달라도 차이는 크게 없었다. Anttonen and Karjalaine (2005)도 산딸기의 quercetin 함량이 2001년도와 2002년도로 재배년도가 다를 때 genotype에 따라 차이가 있는 경우도 있고, 없는 경우도 있다고 보고하였다. 일반적으로 베리류 과실의 phenol성 화합물 함량은 유전적 및 환경적 영향을 받는 것으로 알려져 있다. 낮과 밤의 기온이 높을수록(Wang and Zheng, 2001), 이산화탄소 농도(Wang et al., 2003)가 높을 때 딸기의 phenol성 화합물 함량과 항산화능은 증가하였다. 일광조사 역시 중요한 영향인자로, 광합성으로부터 합성된 탄소의 20%가 생장호르몬, phenol성 화합물과 같은 2차 대사산물 합성에 이용된다(Bentley, 1990).

Lee et al.(2014)의 결과에서도 적색 나무딸기의 genotype에 따라 총 flavonoid 함량은 큰 차이가 있었다. Flavonoid는 식물 체내에서 색소, 신호전달물질 및 다양한 생물학적 기능을 가지며 UV조사, 온도변화, 해충, 영양물질이나 수분결핍 및 산화와 같은 스트레스로부터 식물을 보호한다(Liu et al., 2013). 쌀(Lenka et al., 2011)과 감자(André et al., 2009)를 수분이 결핍된 상태로 재배했을 때 flavonoid 생합성경로와 관련한 유전자발현의 증가로 flavonoid 함량이 증가하여 flavonoid는 스트레스에 반응하는 물질임이 확인되었다. Flavonoid와 hydroxycinnamic acid와 같은 phenolic acid 화합물은 UV-B가 조사되는 부위에 농도가 신속하게 증가하여 빛을 차단하는 것으로 알려져 있다(Burchard et al., 2000). UV-B는 290-320nm 파장의 자외선의 일종으로 DNA이나 단백질 등을 손상시키므로 피부에 조사되면 노화, 화상, 각종 피부질환의 원인으로 작용한다. 이와 같은 사실로부터 재배종 복분자(E), 황색 나무딸기 ‘Golden Harvest’(A) 및 야생 복분자(D)와 같이 flavonoid 함량이 높은 과실은 미백효능이 있는 기능성 화장품 원료로서의 유용성도 높은 것으로 사료되었다.

총 anthocyanin 함량

*Rubus*속 시료 과실의 총 anthocyanin 함량은 genotype에 따라 큰 차이가 있었다(Fig. 1C). Anthocyanin은 베리류 과실에서 높은 항산화능을 가진 주요 phenol성 화합물이다(Kula et al., 2016). 재배종 복분자(E)는 237.81mg/100g FW으로 총 anthocyanin 함량이 가장 많은 genotype인 것으로 나타났고, 다음은 야생 복분자(D)와 블랙베리 ‘Thornfree’(F)가 94.99, 91.96mg/100g FW으로 차이 없이 많았다. 이어서 적색 나무딸기 ‘Canby’(C)는 블랙베리 ‘Abundant fruit’(G)와 유사하였고($p < 0.05$), 재배종 산딸기(B)는 anthocyanin을 함유한 시료 과실 중 함량이 가장 적었다. 색도 측정의 결과(Table 1)에서 적색 재배종 나무딸기(B)는 ‘Canby’(C)에 비해 높은 명도와 낮은 적색도를 보였는데 이는 anthocyanin 함량이 C에 비해 적었기 때문인 것으로 나타났다. Anttonen and Karjalaine(2005), Lee et al.(2014), Kula et al.(2016)의 결과에서도 나무딸기의 genotype에 따라 총 anthocyanin 함량은 큰 차이가 있었다. 딸기(Kim et al., 2015), 오디(Choi et al., 2012) 및 블루베리(Cardeñosa et al., 2016)의 anthocyanin 함량도 genotype 간 차이가 컸다.

흑색 나무딸기의 일종인 복분자(E)의 총 anthocyanin 함량은 적색 나무딸기 C와 B보다 각각 3.6배, 9.6배 높았는데, Kula et al.(2016)의 결과에서도 흑색 나무딸기의 총 anthocyanin 함량은 적색 나무딸기 품종보다 4.6-11.4배 높았다. 적색과 흑색 나무딸기는 cyanidin-3-rutinoside, cyanidin-3-glucoside 등 동일한 anthocyanin 화합물을 함유하기도 하지만, 흑색 나무딸기에만 다량 존재하는 cyanidin-3-xylosylrutinoside와 같은 anthocyanin 화합물도 보고되었다(Kula et al., 2016).

이탈리아 남부지역에서 재배한 7종의 블랙베리 중 ‘Smooth Stem’, ‘Darrow’, ‘Chester’, ‘Hull Thornless’ 및 ‘Black Satin’ 품종에는 67.4-88.7mg/100g FW 범위의 anthocyanin이 함유되어 있어(Benvenuti et al., 2004) ‘Thornfree’(F)와 ‘Abundant Fruit’(G)와 차이가 크지 않았다. 그러나 ‘Black Diamond’, ‘Thornless Boy Sembes’의 블랙베리 과 실내 anthocyanin 함량은 각각 119.3, 126.9mg/100g FW(Benvenuti et al., 2004)으로 총 phenol성 화합물과 총 anthocyanin 함량이 높은 품종으로 보고되었다. 그리스에서 재배한 ‘Choctaw’, ‘Thornless Evergreen’, ‘Chester Thornless’ 및 ‘Hull Thornless’에는 125.6-152.2mg/100g FW의 총 anthocyanin이 함유되어 있어(Pantelidis et al., 2007) ‘Thornfree’(F), ‘Abundant Fruit’(G)보다 1.3-2 배정도 높았다.

적색 나무딸기 ‘Canby’(C)의 총 anthocyanin 함량은 66.59mg/100g FW로 재배종 산딸기(B) 및 국내 나무딸기의 함량 12.63-

30.48mg/100g FW(Lee et al., 2014)보다 2-5배나 높았다. 또한 ‘Canby’(C)는 이탈리아 남부 지방에서 재배한 ‘September’, ‘Summer’의 함량 29.2, 41.2mg/100g FW(Benvenuti et al., 2004), 미국에서 재배한 ‘Caroline’ 45mg/100g FW(Wang et al., 2009), Norway에서 가공용으로 가장 중요한 적색 나무딸기 품종인 ‘Veten’ 56.6mg/100g FW 및 생과로 이용되기 적당한 품종으로 알려진 ‘Malling Admiral’, ‘Malling Orion’, ‘Glen Lyon’ 및 ‘Glen Ample’의 함량 33.0-40.7mg/100g FW(Haffner et al., 2002) 보다 높은 것으로 나타났다. 본 결과는 흑색 나무딸기가 최대 494mg/100g FW으로 anthocyanin 함량이 가장 높고, 다음 블랙베리 150mg/100g FW 이하, 적색 나무딸기 20-130mg/100g FW, 황색 나무딸기 0-3.4mg/100g FW의 순으로 보고된 전보의 결과와 유사하였다(Anttonen and Karjalaine, 2005; Pantelidis et al., 2007; Bowen-Forbes et al., 2010; Johnson et al., 2011; Bobinaité et al., 2012).

적색과 흑색 나무딸기의 중요한 색소물질인 anthocyanin은 flavonoid 생합성경로를 통해 합성된 pelagonidin, cyanin, delphinidin의 3가지 anthocyanidin(anthocyanin의 aglycone)이 당화되어 만들어진다(Lim et al., 2011; Wang et al., 2012). 자색을 띠는 꽃과 과실에서 anthocyanin 합성경로에 대해서는 많은 연구가 행해져 왔으나, 이에 비해 anthocyanin 색소가 합성되지 않아 황색을 띠는 원인에 대해서는 잘 알려져 있지 않다. Carvalho et al.(2013)은 taxifolin과 같은 생합성경로 저해물질이 다량 축적되면 무색의 leucoanthocyanidin에서 색소인 anthocyanidin으로 바뀌는 단계에서 유전자발현이 저해되어 최종적으로 anthocyanin을 합성하지 못한다고 추정하였고, Docett et al.(2011)은 흑색 나무딸기에서 돌연변이가 anthocyanin 합성을 저해한다고 하였다. 딸기의 경우도 anthocyanin 생합성경로 중 돌연변이가 gene에 의해 황색을 띠는 품종(‘Yellow Wonder’)이 생긴다(Xu et al., 2014). 이상의 결과로부터 적색 나무딸기 ‘Canby’(C)는 산도가 높아(Table 1) 생과로 먹기는 적당하지 않으나 총 phenol 화합물과 총 anthocyanin 함량이 많으므로 신맛을 보완하여 주스나 요구르트 등의 건강기능성 식품 제조에 적당한 품종으로 사료되었다. 한편 황색 나무딸기는 적색 나무딸기보다 고혈압 및 당뇨 억제효과(Cheplick et al., 2007)가 더 높았다는 결과로부터 황색 나무딸기 ‘Golden Harvest’(A)는 의약품 원료로서도 활용가치가 높은 것으로 생각되었다.

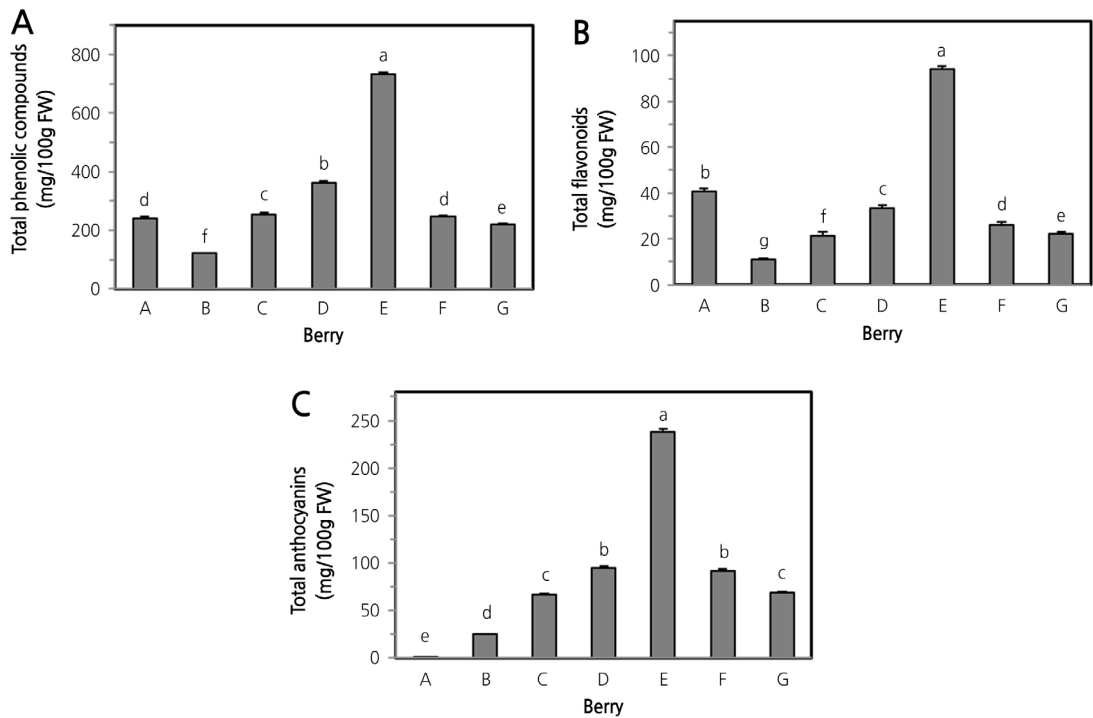


Fig. 1. Amounts of total phenolic compounds, total flavonoids, and total anthocyanins in berry fruits. Bars with different letters are significantly different at the $p < 0.05$ by Duncan's multiple range test ($n = 3$). Refer to berry cultivars of Table 1.

Phenolic acid와 flavonoid 조성과 함량

*Rubus*속 시료 과실의 phenolic acid와 flavonoid 화합물의 조성은 genotype에 따라 큰 차이가 있었다(Table 2). Hydroxycinnamic acid계 phenolic acid로는 caffeic acid, *p*-coumaric acid, sinapic acid 및 ferulic acid가, hydroxybenzoic acid계 phenolic acid로는 3,4-dihydroxybenzoic acid, 4-hydroxybenzoic acid 및 syringic acid가 검출되었다. 검출된 phenolic acid와 flavonoid 화합물 총량은 재배종 복분자(E)가 시료 중 가장 높았으며, 다음은 황색 나무딸기 ‘Golden Harvest’(A), 야생 복분자(D), 블랙베리 ‘Thornfree’(F)의 순으로 높았다. 4-hydroxybenzoic acid가 검출된 phenolic acid 중 함량이 가장 많았고, 다음은 syringic acid가 많았다. Obón et al.(2011)의 보고에서는 적색 나무딸기에서 caffeic acid, 3,4-dihydroxybenzoic acid, 4-hydroxybenzoic acid 및 syringic acid가 검출되었으나, ferulic acid는 검출되지 않았다. Zhang et al.(2010)은 적색과 황색 나무딸기 7품종에서 caffeic acid, chlorogenic acid, *p*-coumaric acid, ferulic acid, gallic acid, gentisic acid 및 4-hydroxybenzoic acid가 검출되었고, 이중 ferulic acid와 gentisic acid의 함량이 가장 높았다고 보고하였다. Carvalho et al.(2013)은 적색과 황색 나무딸기에서 caffeic, *p*-coumaric 및 ferulic acid가 주요 phenolic acid라고 하였고, Cheplick et al.(2007)은 다양한 색상의 나무딸기의 주요 phenolic acid는 procatechuic acid와 coumaric acid라고 보고하였다. 이와 같이 연구 결과에 따라 나무딸기 중의 phenolic acid 조성과 함량이 다른 것은 분석조건에 따라 검출되는 phenolic acid의 종류와 검출량이 달라질 수 있기 때문인 것으로 사료되었다. 한편 ‘Anne’ 황색 나무딸기에서 4-hydroxybenzoic acid 함량이 적색 산딸기보다 3-10배 정도 많았다고 하였는데, 본 연구에서도 황색산딸기 ‘Golden Harvest’(A)의 4-hydroxy benzoic acid 함량이 가장 많은 것으로 나타나 일치하였다(Zhang et al., 2010).

Flavonoid 측정결과, 모든 시료 과실에서 epicatechin, catechin 및 rutin이 검출되었는데 epicatechin 함량이 phenolic acid 화합물 중 가장 높았고, 다음은 catechin이 높았으며, rutin은 미량 함유되어 있었다. 황색산딸기 ‘Golden Harvest’(A)는 epicatechin을 114.06mg/100g FW 함유하고 있어 가장 함량이 많은 genotype이었고, 다음은 재배종 복분자(E) 86.05mg/100g FW, 야생 복분자(D)의 순서로 높았다. Carvalho et al.(2013)의 보고에서도 epicatechin은 4품종의 나무딸기에서 30-40mg/100g FW, 5품종의 황색 나무딸기에서 25-30mg/100g FW 범위로 검출되어 phenolic acid 화합물 중 함량이 가장 높았다. 황색 나무딸기(A)의 epicatechin 함량은 Carvalho et al.(2013)의 황색 나무딸기 결과와 차이가 있었으나, 재배종 나무딸기(B)와 ‘Canby’(C)의 함량은 각각 17.01, 38.84mg/100g FW으로 ‘Tulamen’, ‘Sugana’, ‘Autumn Bliss’ 및 ‘Heritage’ 품종의 적색 나무딸기와 유사하였다(Carvalho et al., 2013).

또한 rutin의 경우 황색 나무딸기 ‘Fall Gold’가 2.2mg/100g FW으로 시료 중 가장 많았고, 이를 제외한 나무딸기 품종은 0.2-1.0mg/100g FW(Carvalho et al., 2013)의 범위로 함유되어 있어 재배종 복분자(E) 이외의 과실의 함량과 유사하였다.

Table 2. Content (mg/100 g FW) of phenolic acids and flavonoids in berry fruits

Berry cultivar	Hydroxycinnamic acid				Hydroxybenzoic acid			Flavonoid			Total
	Caffeic	<i>p</i> -Coumaric	Sinapic	Ferulic	3,4-dihydroxy	4-hydroxy	Syringic	Catechin	Epicatechin	Rutin	
A ^z	0.01 f ^y	0.04 c	0.07 e	0.06 e	1.09 c	14.79 a	2.04 a	14.05 e	114.06 a	0.23 f	146.45
B	0.01 f	0.02 c	0.02 f	0.12 c	0.93 cd	2.56 e	1.44 cd	3.45 f	17.01 f	0.05 g	25.61
C	0.08 e	0.04 c	0.23 b	0.13 bc	0.67 d	3.55 d	0.43 e	1.72 g	38.84 d	0.74 d	46.43
D	0.35 b	0.13 b	0.09 d	0.05 e	1.46 b	5.68 c	1.57 bc	32.75 b	54.81 c	0.80 c	97.69
E	0.51 a	0.35 a	0.09 d	0.16 a	1.92 a	8.93 b	1.74 b	61.13 a	86.05 b	5.05 a	165.93
F	0.22 d	0.38 a	0.10 c	0.08 d	1.50 b	3.30 d	1.72 b	25.75 c	33.47 e	0.50 e	67.02
G	0.27 c	0.13 b	0.30 a	0.14 b	0.79 d	1.68 f	1.36 d	20.96 d	20.96 f	1.30 b	45.88

^zRefer to Table 1.

^yMeans with different letters in a column are significantly different at the $p < 0.05$ by Duncan's multiple range test ($n = 3$).

Dragišić Maksimović et al.(2013)도 ‘Autumn Bliss’와 ‘Polka’ 나무딸기에서 epicatechin > catechin > rutin의 순서로 검출되었다고 하였으나, epicatechin 함량은 4.28, 3.55mg/100g FW으로 Carvalho et al.(2013)의 보고와 본 연구에서 조사된 함량보다 매우 적은 경향을 보였다. 이상의 결과로부터 황색 나무딸기(A)와 재배종 복분자(E)는 다른 genotype보다 epicatechin과 catechin을 다량 함유하고 있어 육종 및 건강기능성 식품제조에 가장 적당한 것으로 생각되었다.

항산화 활성

*Rubus*속 시료 과실의 항산화 활성은 genotype에 따라 큰 차이가 있었다. FRAP법에 의한 항산화 활성은 재배종 복분자(E)가 363.51µM TE/g FW로 시료 중 가장 높은 genotype였고, 다음은 야생 복분자(D), 블랙베리 ‘Thornfree’(F), 적색 나무딸기 ‘Canby’(C)의 순서로 높았다(Fig. 2A). 황색 나무딸기 ‘Golden Harvest’(A)는 61.71µM TE/g FW로 가장 낮았다. FRAP법에 의한 항산화 활성측정 결과는 총 anthocyanin 결과(Fig. 1C)와 유사한 경향을 보였다. Lee et al.(2014)도 FRAP법에 의한 항산화 활성은 총 phenolic 화합물과 anthocyanin 함량이 관련이 있다고 하였다.

ABTS radical 소거능은 재배종 복분자(E)가 가장 높았고, 이어서 야생 복분자(D), ‘Golden Harvest’(A), ‘Thornfree’(F), ‘Canby’(C)의 순서로 높았다(Fig. 2B). ABTS radical 소거능의 결과는 총 phenolic 화합물과 총 flavonoid 결과(Fig. 1A and 1B)와 유사한 경향을 보여 황색나무딸기 ‘Golden Harvest’(A)가 가장 낮았던 FRAP법에 의한 결과와 차이가 있었다. 이는 FRAP 법과 ABTS법의 반응구조가 다르기 때문인 것으로 사료되었다. FRAP법은 항산화 물질과 반응시 Fe^{3+} 가 Fe^{2+} 로 환원되어 2,4,6-tris(2-pyridyl)-s-triazine과 결합해 청색으로 나타나는 환원력을 측정(Benzie and Strain, 1996)하며, ABTS법(Re et al., 1999)과 DPPH법(Brand-Williams et al., 1995)은 free radical 소거능을 평가하는 방법이다.

DPPH radical 소거능은 황색 나무딸기 ‘Golden Harvest’(A)가 가장 높아 FRAP법에 의한 항산화 활성 결과와 반대로 나타났으나 ABTS radical 소거능 결과와는 유사하였다(Fig. 2C). 이어서 재배종 복분자(E), 야생 복분자(D), 블랙베리(F), 나무딸기(C)의 순서로 높았다. 황색 나무딸기(A)에는 epicatechin과 4-hydroxybenzoic acid 함량이 시료 중 가장 높았던 결과(Table 2)로부터 flavonoid나 phenolic acid와 같은 phenolic 화합물이 anthocyanin보다 free radical 소거에 더 효과적이며, 특히 DPPH radical 소거와 관련이 높은 것으로 추측되었다. Bowen-Forbes et al.(2010)은 anthocyanin을 함유하지 않은 ‘Golden’ 황색 나무딸기의 지질과산화 활성은 anthocyanin을 다량 함유한 자메이카산 흑색 나무딸기보다 2배 이상 높았다고 하여 본 DPPH radical 소거능 결과와 유사하였다. Plumb et al.(1998)은 catechin 화합물의 free radical 소거능 및 다양한 산화 억제 효과에 대해 보고하였다. Zhang et al.(2010)의 보고에서도 황색 나무딸기 ‘Anne’과 ‘Fall Cold’의 총 phenolic 화합물은 적색 나무딸기보다 크게 낮았으나 DPPH radical 소거능은 적색 나무딸기와 차이가 없었다고 보고하였다.

나무딸기(Zhang et al., 2010)와 블랙베리(Sarkar et al., 2016)의 결과에서도 genotype에 따라 항산화 활성은 큰 차이가 있었다. Anttonen and Karjalainen(2005)는 나무딸기의 항산화능은 총 phenolic 화합물 함량과 직접적으로 관련이 높은 것으로 보고되어 왔으므로, 나무딸기의 항산화능을 높이기 위한 genotype을 선정할 때 총 phenolic 화합물의 함량은 신뢰할 수 있는 특성이라고 하였다. 본 연구결과에서도 적색과 흑색 나무딸기, 복분자, 블랙베리 과실의 항산화능은 총 phenolic 화합물의 함량과 일치하였다. 그러나 황색 나무딸기와 같이 anthocyanin을 함유하지 않고 flavonoid 함량이 높은 과실의 항산화능은 총 flavonoid 화합물 함량이 총 phenolic 화합물보다 더욱 관련이 있는 것으로 생각되었다.

*Rubus*속 과실에는 phenolic 화합물이 다량 함유되어 있어 건강기능성 식품으로 소비자의 관심이 높은 과실이다. 이에 과실 생산자는 소비자의 건강증진효과에 대한 기대를 충족시킬 수 있도록 유효성분 함량이 많은 품종의 선택에 관심을 가질 필요가 있을 것으로 생각된다. 특히 황색 나무딸기와 야생 복분자는 재배종 복분자에 비해 유효성분 함량은 적지만 다른 *Rubus*속 과실보다 높으므로 육종자원으로서 가치가 높은 것으로 사료된다. 본 과실별 품종에 따른 유효성분 함량 및 항산화 활성 차이에 대한 결과는 과실의 품종선택, 육종, 건강기능식품, 의약품 및 화장품 원료 등 다양한 분야에서 사용될 수 있을 것으로 사료된다.

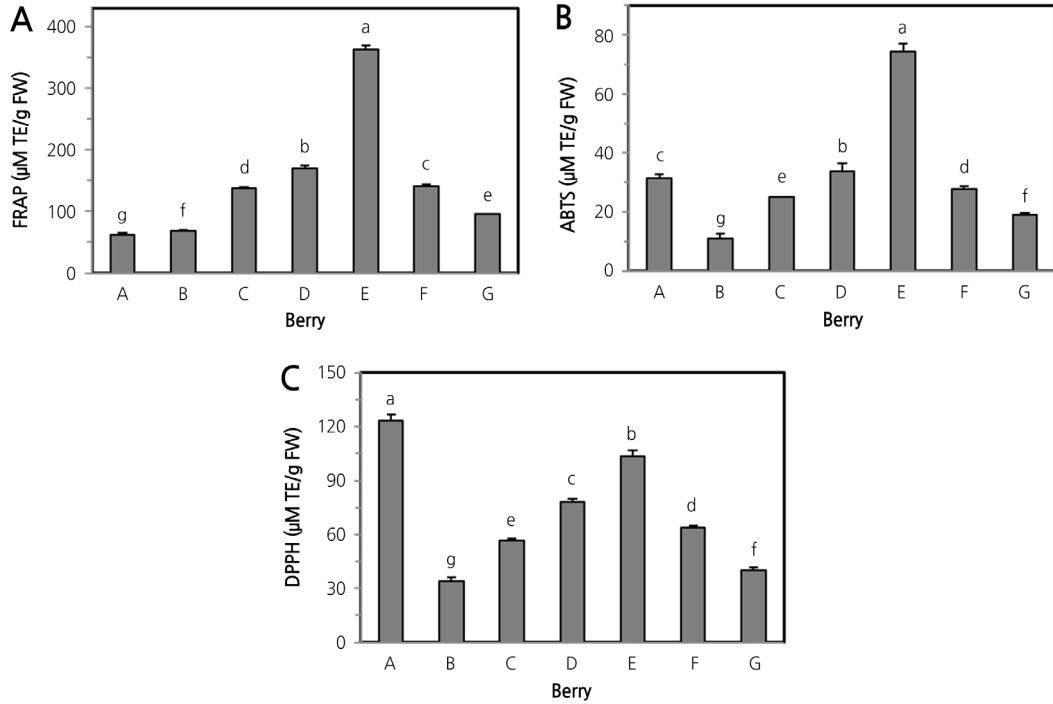


Fig. 2. Antioxidant activities in berry fruits. Bars with different letters are significantly different at the $p < 0.05$ by Duncan's multiple range test ($n = 3$). TE: Trolox equivalent. FW: fresh weight. A, FRAP (ferric reducing antioxidant power); B, ABTS [2,2-azinobis-(3-ethylbenzo-thiazoline-6-sulphonic acid)] free radical scavenging activity; C, DPPH (2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl) free radical scavenging activity. Refer to berry cultivars of Table 1.

초록

본 연구에서는 나무딸기, 복분자, 블랙베리의 품종에 따른 품질특성, phenol성 화합물의 조성과 유효성분(총 phenol성 화합물, 총 flavonoid, 총 anthocyanin) 함량 및 항산화 활성을 측정하였다. 유효성분 함량 및 FRAP법과 ABTS법에 의한 항산화 활성은 재배종 복분자가 시료 과실 중 가장 높았고, 다음은 크기는 작지만 높은 당도와 낮은 산도를 갖는 야생 복분자가 높았다. 황색 나무딸기 'Golden Harvest'는 anthocyanin 색소를 함유하지 않지만 flavonoid 함량은 야생 복분자보다 높았으며, 특히 epicatechin 함량이 시료 중 가장 높았다. 또한 4-hydroxybenzoic acid 함량도 매우 높았는데 이들 고농도의 phenol성 화합물이 'Golden Harvest'의 높은 DPPH free radical 소거능과 관련이 있는 것으로 추측되었다. 블랙베리 'Thornfree'는 크기가 가장 크고 anthocyanin 함량은 야생 복분자와 유사한 정도로 높았으나($p < 0.05$), 다른 phenol성 화합물 함량과 항산화 활성은 야생 복분자보다 낮았다. 적색 나무딸기 'Canby'는 국내 재배종 나무딸기보다 유효성분과 항산화 활성이 2배 정도 높았다. 국내 재배종 나무딸기는 당도는 높고 산도는 낮아 생과로 이용하기 적당하나, 유효성분과 항산화 활성은 다른 시료과실에 비해 낮은 경향이였다. 이상의 과실별 품종에 따른 품질특성, phenol성 화합물의 조성 및 함량 및 항산화 활성의 차이에 대한 정보는 과실재배와 육종뿐 아니라 식품과 의약품 제조 시 기초자료로 활용될 수 있을 것으로 생각된다.

추가 주요어: 기능성성분, 품종, FRAP, 과신품질, 라디칼소거능, *Rubus*속

Literature Cited

- André CM, Schafleitner R, Legay S, Lefèvre I, Aliga CAA, Nomberto G, Hoffmann L, Hausman J-F, Larondelle Y, Evers D (2009) Gene expression Changes to the production of phenolic compounds in potato tubers grown under drought stress. *Phytochemistry* 70:1107-1116. doi.org/10.1016/j.phytochem.2009.07.008
- Anttonen MJ, Karjalainen RO (2005) Environmental and genetic variation of phenolic compounds in red raspberry. *J Food Comps Anal* 18:759-769. doi.org/10.1016/j.jfca.2004.11.003
- Arnous A, Makris DP, Kefalas P (2001) Effect of principal polyphenol components in relation to antioxidant characteristics of aged red wines. *J Agric Food Chem* 49:5736-5742. doi.org/10.1021/jf010827s
- Benvenuti S, Pellati F, Melegari M, Bertelli D (2004) Polyphenols, anthocyanins, ascorbic acid, and radical scavenging activity of *Rubus*, *Ribes*, and *Aronia*. *J Food Sci* 69:FCT164-FCT169. doi.org/10.1111/j.1365-2621.2004.tb13352.x
- Bentley R (1990) The shikimate pathway e a metabolic tree with many branches. *Crit Rev Biochem Mol Biol* 25:307-384. doi.org/10.3109/10409239009090615
- Benzie IF, Strain JJ (1996) The ferric reducing ability of plasma (FRAP) as a measure of antioxidant power: the FRAP assay. *Anal Biochem* 239:70-76. doi.org/10.1006/abio.1996.0292
- Bobinaitė R, Viškelis P, Venskutonis PR (2012) Variation of total phenolics, anthocyanins, ellagic acid, and radical scavenging capacity in various raspberry (*Rubus* spp.) cultivars. *Food Chem* 132:1495-1501. doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.11.137
- Bowen-Forbes CS, Zhang Y, Nair MG (2010) Anthocyanin content, antioxidant, anti-inflammatory and anticancer properties of blackberry and raspberry fruits. *J Food Comp Anal* 23:554-560. doi.org/10.1016/j.jfca.2009.08.012
- Burchard P, Bilger W, Weissenböck G (2000) Contribution of hydroxycinnamates and flavonoids to epidermal shielding of UV-A and UV-B radiation in developing rye primary leaves as assessed by ultraviolet-induced chlorophyll fluorescence measurements. *Plant Cell Environ* 23:1373-1380. doi.org/10.1046/j.1365-3040.2000.00633.x
- Brand-Williams W, Cuvelier ME, Berset C (1995) Use of a free-radical method to evaluate antioxidant activity. *LWT-Food Sci Technol* 28:25-30. doi.org/10.1016/S0023-6438(95)80008-5
- Carvalho E, Franceschi P, Feller A, Palmieri L, Wehrens R, Martens S (2013) A targeted metabolomics approach to understand differences in flavonoid biosynthesis in red and yellow raspberries. *Plant Physiol Biochem* 72:79-86. doi.org/10.1016/j.plaphy.2013.04.001
- Cardelino V, Girones-Vilaplana A, Muriel JL, Moreno DA, Moreno-Rojas JM (2016) Influence of genotype, cultivation system and irrigation regime on antioxidant capacity and selected phenolics of blueberries (*Vaccinium corymbosum* L.). *Food Chem* 202:276-283. doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.01.118
- Cheplick S, Kwon Y-I, Bhowmik P, Shetty K (2007) Clonal variation in raspberry fruit phenolics and relevance for diabetes and hypertension management. *J Food Biochem* 31:656-679. doi.org/10.1111/j.1745-4514.2007.00136.x
- Cho BO, Lee CW, So Y, Jin CH, Yook HS, Byun MW, Jeong YW, Park JC, Jeong IY (2014) Protective effect of radiation-induced new blackberry mutant γ -B201 on H₂O₂-induced oxidative damage in HepG2 Cells. *Korean J Food Sci Technol* 46:384-389. doi.org/10.9721/KJFST.2014.46.3.384
- Choi IS, Moon YS, Kwak EJ (2012) Composition of resveratrol and other bioactive compounds and antioxidant activities in different mulberry cultivars. *Korean J Hort Sci Technol* 30:301-307. doi.org/10.7235/hort.2012.12040
- Choi IS, Kwak EJ (2014) Comparison of antioxidant activities and bioactive compounds between Bokbunja (*Rubus coreanus* Miq.) and other berries. *Food Sci Biotechnol* 23:1677-1682. doi.org/10.1007/s10068-014-0228-8
- Chung SW, Yu DJ, Lee HJ (2016) Changes in anthocyanidin and anthocyanin pigments in highbush blueberry (*Vaccinium corymbosum* cv. Bluecrop) fruits during ripening. *Hortic Environ Biotechnol*. 57:424-430. doi.10.1007/s13580-016-0107-8
- Dossett M, Lee J, Finn CE (2011) Characterization of a novel anthocyanin profile in wild black raspberry mutants: An opportunity for studying the genetic control of pigment and color. *J Funct Foods* 3:207-214. doi.org/10.1016/j.jff.2011.04.003
- Dragišić Maksimović JJ, Milivojević JM, Poledica MM, Nikolić MD, Maksimović VM (2013) Profiling antioxidant activity of two primocane fruiting red raspberry cultivars (Autumn Bliss and Polka). *J Food Comps Anal* 31:173-179. doi.org/10.1016/j.jfca.2013.05.008
- Haffner K, Rosenfeld HJ, Skrede G, Wang L (2002) Quality of red raspberry *Rubus idaeus* L. cultivars after storage on controlled and normal atmospheres. *Postharvest Biol Technol* 24:279-289. doi.org/10.1016/S0925-5214(01)00147-8
- Jeong JH, Jung H, Lee SR, Lee HJ, Hwang KT, Kim TY (2010) Anti-oxidant, anti-proliferative, and anti-inflammatory activities of the extracts from blackberry fruits and wine. *Food Chem* 123:338-344. doi.org/10.1016/j.foodchem.2010.04.040
- Johnson JL, Bomser JA, Scheerens JC, Giusti MM (2011) Effect of black raspberry (*Rubus occidentalis* L.) extract variation conditioned by cultivar, production site, and fruit maturity stage on colon cancer cell proliferation. *J Agric Food Chem* 59:1638-1645. doi.org/10.1021/jf1023388
- Jung H, Lee HJ, Cho H, Hwang KT (2012) Antioxidant and anti-proliferative activities of *Rubus* fruits in Korea. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 41:1649-1655. doi.org/10.3746/jkfn.2012.41.12.1649
- Kim SK, Kim DS, Kim DY, Chun CH (2015) Variation of bioactive content of 14 oriental strawberry cultivars. *Food Chem* 184:196-202. doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.03.060
- Korea Forest Service (KFS) (2016) Report for production survey of forest products 2015. Forest Service, Daejeon, Korea. p 21
- Kula M, Majdan M, Głód D, Krauze-Baranowska M (2016) Phenolic composition of fruits from different cultivars of red and black raspberries grown in Poland. *J Food Comps Anal* 52:74-82. doi.org/10.1016/j.jfca.2016.08.003

- Lee HH, Moon YS, Yun HK, Park PJ, Kwak EJ (2014) Contents of bioactive constituents and antioxidant activities of cultivated and wild raspberries. *Korean J Hort Sci Technol* 32:115-122. doi.org/10.7235/hort.2014.13114
- Lee Y, Lee JH, Kim SD, Chang MS, Jo IS, Kim SJ, Hwang KT, Jo HB, Kim JH (2015) Chemical composition, functional constituents, and antioxidant activities of berry fruits produced in Korea. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 44:1295-1303. doi.org/10.3746/jkfn.2015.44.9.1295
- Lenka SK, Katiyar A, Chinnusamy V, Bansal KC (2011) Comparative analysis of drought-responsive transcriptome in *Indica* rice genotypes with contrasting drought tolerance. *Plant Biotechnol J* 9:315-327. doi.org/10.1111/j.1467-7652.2010.00560.x
- Liu M, Li X, Liu Y, Cao B (2013) Regulation of flavanone 3-hydroxylase gene involved in the flavonoid biosynthesis pathway in response to UV-B radiation and drought stress in the desert plant, *Reaumuria soongorica*. *Plant Physiol Bioch* 73:161-167. doi.org/10.1016/j.plaphy.2013.09.016
- Lim SH, Kim JK, Kim DH, Sohn SH, Lee JY, Kim YM, Ha SH (2011) Flower color modification by manipulating flavonoid biosynthetic pathway. *Korean J Hort Sci Technol* 29:511-522
- Mikulic-Petkovsek M, Schmitzer V, Slatnar A, Stampar F, Veberic R (2012) Composition of sugars, organic acids, and total phenolics in 25 wild or cultivated berry species. *J Food Sci* 77:C1064-C1070. doi.org/10.1111/j.1750-3841.2012.02896.x
- Obón JM, Díaz-García MC, Castellar MR (2011) Red fruit juice quality and authenticity control by HPLC. *J Food Comps Anal* 24:760-771. doi.org/10.1016/j.jfca.2011.03.012
- Oh HH, Hwang KT, Kim M, Lee HK, Kim SZ (2008) Chemical characteristics of raspberry and blackberry fruits produced in Korea. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 37:738-743. doi.org/10.3746/jkfn.2008.37.6.738
- 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. doi.org/10.1016/j.foodchem.2006.06.021
- Plumb GW, de Pascual-Teresa S, Santos-Buelga C, Cheynier V, Williamson G (1998) Antioxidant properties of catechins and proanthocyanidins: Effect of polymerization, galloylation and glycosylation. *Free Radical Res* 29:351-358. doi.org/10.1080/10715769800300391
- Ramos-Solano B, Garcia-Villaraco A, Gutierrez-Mañero FJ, Lucas JA, Bonilla A, Garcia-Seco D (2014) Annual changes in bioactive contents and production in field-grown blackberry after inoculation with *Pseudomonas fluorescens*. *Plant Physiol Biochem* 74:1-8. doi.org/10.1016/j.plaphy.2013.10.029
- 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 Radical Bio Med* 26:1231-1237. doi.org/10.1016/S0891-5849(98)00315-3
- Sarkar D, Orwat J, Hurburt T, Woods F, Pitts JA, Shetty K (2016) Evaluation of phenolic bioactive-linked functionality of blackberry cultivars targeting dietary management of early stages type-2 diabetes using in vitro models. *Sci Hortic* 212:193-202. doi.org/10.1016/j.scienta.2016.10.003
- Shen Y, Jin L, Xiao P, Lu Y, Bao J (2009) Total phenolics, flavonoids, antioxidant capacity in rice grain and their relations to grain color, size, and weight. *J Cereal Sci* 49:106-111. doi.org/10.1016/j.jcs.2008.07.010
- Shin JS, Sim OK, Lee JC, Cho HJ, Kim EY, Lee KS (2005) Plant regeneration via multiple shoots formation from sucker explants of *Rubus fruticosus* L. *Korean J Plant Res* 18:456-461
- Vasco C, Riihinen K, Ruales J, Kamal-Eldin A (2009) Phenolic compounds in Rosaceae fruits from Ecuador. *J Agric Food Chem* 57:1204-1212. doi.org/10.1021/jf802656r
- Waldo GF (1953) The Canby red raspberry, Agricultural Experiment Station and the US Department of Agriculture Cooperating, Oregon, USA
- Wang SY, Lin HS (2000) Antioxidant activity in fruits and leaves of blackberry, raspberry, and strawberry varies with cultivar and developmental stage. *J Agric Food Chem* 48:140-146. doi.org/10.1021/jf9908345
- Wang SY, Zheng W (2001) Effect of plant growth temperature on antioxidant capacity in strawberry. *J Agric Food Chem* 49:4977-4982. doi.org/10.1021/jf0106244
- Wang SY, Bunce JA, Maas JL (2003) Elevated carbon dioxide increases contents of antioxidant compounds in field-grown strawberries. *J Agric Food Chem* 51:4315-4320. doi.org/10.1021/jf021172d
- Wang SY, Chen CT, Wang CY (2009) The influence of light and maturity on fruit quality and flavonoid content of red raspberries. *Food Chem* 112:676-684. doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.06.032
- Wang Y, Gao L, Shan Y, Liu Y, Tian Y, Xia T (2012) Influence of shade on flavonoid biosynthesis in tea (*Camellia sinensis* (L.) O. Kunze). *Sci Hortic* 141:7-16. doi.org/10.1016/j.scienta.2012.04.013
- Xu W, Peng H, Yang T, Whitaker B, Huang L, Sun J, Chen P (2014) Effect of calcium on strawberry fruit flavonoid pathway gene expression and anthocyanin accumulation. *Plant Physiol Biochem* 82:289-298. doi.org/10.1016/j.plaphy.2014.06.015
- Youn AR, Kwon KH, Kim BS, Noh BS, Cha HS (2009) Quality changes in *Rubus coreanus* Miquel during frozen storage. *Korean J Food Preserv* 16:618-622
- Zhang L, Li J, Hogan S, Chung H, Welbaum GE, Zhou K (2010) Inhibitory effect of raspberries on starch digestive enzyme and their antioxidant properties and phenolic composition. *Food Chem* 119:592-599. doi.org/10.1016/j.foodchem.2009.06.063