

복분자딸기의 성숙 단계별 생리활성 비교

차환수^{1†} · 윤예리¹ · 박필재² · 최혜란² · 김병삼¹

¹한국식품연구원

²고창군농업기술센터

Comparison of Physiological Activities of *Rubus coreanus* Miquel during Maturation

Hwan-Soo Cha^{1†}, Aye-Ree Youn¹, Pill-Jae Park², Heh-Ran Choi² and Byeong-Sam Kim¹

¹Korea Food Research Institute, Sungnam 463-740, Korea

²Gochang Development Technology Center, Jeonbuk 585-807, Korea

Abstract

Total polyphenolic compounds, DPPH radical scavenging activity, superoxide dismutase (SOD), vitamin A, C, E, flavonoid and anthocyanin of *Rubus coreanus* Miquel during maturation were investigated to expand the utilization of *Rubus coreanus* Miquel as functional food material. Physiological activities of unripened, middle-ripened and ripened fruit of *Rubus coreanus* Miquel were examined. The ripened fruit included higher contents of total polyphenolic compound compared with those of the other sample groups, unripened and middle-ripened fruit. SOD of unripened, middle-ripened and ripened fruit were 59.15, 80.05 and 95.03%, respectively. Scavenging concentration (SC_{50}) of unripened and middle-ripened fruit for 0.4 mM DPPH (1,1-diphenyl 2-picryl hydrazyl) was 2.3 mg/mL by weight, but only 1.6 mg/mL for ripened fruit. The vitamin A content of the *Rubus coreanus* Miquel was found to be lower as the fruit ripened; however, vitamin E showed the reverse pattern. In addition *Rubus coreanus* Miquel is a fruit which has a high vitamin C content regardless of maturity. The flavonoid contents of *Rubus coreanus* Miquel were in order of ripened fruit (49 $\mu\text{m}/\text{mg}$)>middle-ripened fruit (16.4 $\mu\text{m}/\text{mg}$)>unripened fruit (15.4 $\mu\text{m}/\text{mg}$). Also, the contents of anthocyanin in ripened fruit were 394.50 $\mu\text{m}/\text{mg}$, which were higher than those of middle-ripened (12.43 $\mu\text{m}/\text{mg}$) and unripened fruit (7.89 $\mu\text{m}/\text{mg}$).

Key words: *Rubus coreanus* Miquel, physiological characteristic, maturation

서 론

오늘날 국민소득 증대와 경제성장으로 건강식품에 대한 국민의 관심이 증가하고 있다. 더불어 천연재료가 다양한 생리활성 기능을 가지고 있는 것으로 밝혀짐에 따라 이들 자원으로부터 생리활성 물질을 탐색하고 기능성식품으로 개발하고자 하는 연구가 집중되고 있다(1). 복분자딸기 (*Rubus coreanus* Miq.)는 장미과(Rosaceae)에 속하는 낙엽 활엽성 관목으로 중국이 원산지이며 우리나라 제주도 및 남부지방, 중부지방과 일본, 미국, 유럽 등의 해발 50~1,000 m 지역의 산기슭 양지에 자생한다. 또한 5~6월에 연한 흥색의 꽃이 피고, 7~8월에 열매가 성숙되며, 핵과(核果)는 둥글고 붉은색으로 익지만 나중에는 흑색으로 완숙된다(2). 복분자딸기의 용도는 식용 및 약용 등으로 사용되고 있는데 특히 열매는 식용 및 청량 음료제로 쓰인다. 한방에서는 복분자의 덜 익은 열매인 미성숙 과실을 피로로 인한 간 손상을 보하

여 눈을 밝게 할 뿐만 아니라 오줌량을 늘이며 양기, 신기부족으로 인한 유정, 정액부족, 발기부전 및 성기능을 높이고 속을 덜게 하며, 기운을 세게 하고, 발모를 촉진함과 동시에 머리가 희게 세는 것을 막아 준다고 기록되어 있는 약리성이 탁월한 과실로 이미 알려져 있다(3). 우리나라에서 복분자딸기 열매의 생리활성에 관련된 연구로는 가수분해성 탄닌인 sanguin H-4와 H-6를 각각 확인·동정하였으며(4), *Ribes*, *Rubus*, *Vaccinium*속으로부터의 polyphenol이 superoxide 기의 제거작용과 xanthine oxidase의 억제작용이 있음을 보고하였다(5). 또한 과실 성분의 생리적 기능으로서 폴리페놀, 안토시아닌, 비타민 A, C, E, 플라보노이드 등의 성분들도 항돌연변이원성을 비롯한 항종양활성, 암유발 억제활성, 항산화성, 콜레스테롤 저하작용 또는 정장작용 등의 기능을 가진다고 보고되어 있다(6).

Superoxide와 같은 free radical은 epinephrine의 산화, 미토콘드리아, 식세포 또는 세포질 중 xanthine oxidase나

[†]Corresponding author. E mail: hscha@kfra.re.kr
Phone: 82 31 780 9243, Fax: 82 31 780 9144

glutathione reductase 등의 flavoenzyme에 의해 정상적인 대사과정에서 여러 가지 생물학적 반응에 의해 형성되며 전자공여작용은 이러한 산화성 생물활성 free radical에 전자를 공여하여 산화를 억제하게 된다. 노화와 관련되어 생체 대사과정 중 생성되는 superoxide anion radical의 경우 전자 환원으로 반응성과 파괴성이 매우 크며 세포와 조직에 해로운 독성을 일으켜 질병을 유발시키는 것으로 알려져 있다 (7). 또한 superoxide anion과 같은 활성산소는 종양을 촉진 하며, 암, 동맥경화, 심장질환, 십이지장 궤양, 당뇨병, 류마티스 관절염, 알쓰하이머병, 피부암, 피부염, 피부의 노화 등에 영향을 미치는 것으로 보고되어 있다(8-10). 인체 내에서는 superoxide anion radical를 제거하기 위하여 superoxide dismutase(SOD)가 분비되어 superoxide anion radical을 과산화수소와 정상상태의 산소로 전환시켜 주는 역할을 하는 것으로 알려져 있으며 superoxide의 반응성을 억제하여 superoxide로부터 생체를 보호하는 것으로 보고되어 있다 (11). 이와 마찬가지로 천연항산화제들은 인체에서 산화적 손상을 방어하여 여러 질병을 억제하는 것으로 알려져 있으므로 천연항산화제의 개발에 대한 연구도 지속적인 관심의 대상이 되고 있다(12). 하지만 현재까지의 복분자딸기에 대한 다양한 연구에도 불구하고, 복분자딸기 성숙시기에 따른 생리활성 성분의 연구는 아직 부족한 실정이다. 이에 본 연구에서는 복분자딸기 미숙과 및 중간숙과, 완숙과가 인체 내에서 항산화 원인 물질로 여겨지는 유효 성분들(총 폴리페놀 및 DPPH radical 소거능, SOD 유사활성, 안토시아닌, 비타민 A, C, E, 플라보노이드 함량)이 얼마나 있는가에 대하여 조사하여 복분자딸기가 천연 항산화제로서의 개발 가능성이 대하여 시사하고자 한다.

재료 및 방법

재료

본 실험에 사용한 복분자딸기(*Rubus coreanus* Miquel)는 2006년 6월에서 7월 사이에 고창군에서 채취한 것으로 미숙과는 개화 후 18일 경과된 것, 중간숙과는 개화 후 25일 경과된 것, 완숙과는 개화 후 32일 경과된 것으로 정의하였다. 복분자딸기의 미숙과 및 중간숙과, 완숙과의 추출물은 시료 50 g을 70% ethanol 150 mL로 50°C에서 환류추출하였다. 추출액은 감압여과한 후 유기용매가 완전히 휘발될 때까지 감압농축하고 13,000 rpm에서 15분간 원심분리하여 150 mL로 정용한 후 1 mL씩 microtube에 나누어 냉동 보관하였다. 성숙단계별 복분자딸기의 총 폴리페놀 화합물 함량 및 DPPH radical-scavenging activity, SOD 유사활성, 플라보노이드 함량은 각각의 추출액을 이용하여 시험의 시료로 사용하였으며, 안토시아닌 및 비타민 A, C, E 함량은 생 시료를 이용하여 측정하였다.

총 폴리페놀 화합물 함량

복분자딸기의 총폴리페놀 화합물 함량은 Folin-Ciocalteu's 방법에 따라 측정하였다(10). 즉, 각각의 추출물 0.1 mL에 중류수 8.4 mL와 2 N Folin-Ciocalteu's 시약(Sigma Chemical Co., St. Louis, MO, USA) 0.5 mL를 첨가하고 10% Na₂CO₃ 1 mL를 가하여 1시간 방치하였다. 반응물의 흡광도는 760 nm에서 Spectrophotometer(V-530, Jasco Co., Tokyo, Japan)를 사용하여 측정하였고, catechin(Sigma Chemical Co., St. Louis, MO, USA)을 이용한 표준곡선으로 양을 환산하였다.

DPPH radical-scavenging activity 측정

복분자딸기의 DPPH radical-scavenging 활성은 Moon과 Terao(13)의 방법에 의해 0.4 mM 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl(DPPH, Sigma Chemical Co.) 용액 0.8 mL와 시료 용액 0.2 mL를 시험관에 넣고 혼합하여 암소에서 10분간 반응시켰다. 반응물의 흡광도는 525 nm에서 Spectrophotometer(V-530, Jasco Co.)를 사용하여 측정하였다. 이 때 복분자딸기의 추출물 대신 ethanol을 사용한 처리구의 흡광도를 대조구로 하였으며, 처리구의 측정된 곡선으로부터 50%의 DPPH 자유 라디칼 소거능(50% scavenging concentration; SC₅₀) 값을 구하였다.

SOD 유사활성

복분자딸기 추출물의 SOD 유사활성은 pyrogallol의 자동 산화가 SOD 유사활성 물질의 첨가에 의해 산화 속도가 억제되는 원리를 이용한 Marklund과 Gudrun의 방법(14)을 변형하여 사용하였다. 즉, 추출물 2 mL를 취한 후 tris-amino-methane과 cacodylic acid(Sigma Chemical Co.)로 제조한 55 mM tris-cacodylic acid buffer(TCB, pH 8.2) 20 mL를 가하여 실온에서 1시간 동안 shaking incubation 시킨 후, 10,000 rpm에서 10분간 원심분리하여 얻어진 상동액을 여과한 후 pH 8.2로 조절하고 SOD 유사활성 측정을 위한 추출물을 사용하였다. 추출물 0.9 mL를 취하고 여기에 10 mM HCl을 용매로 하여 제조한 10 mM pyrogallol(Sigma Chemical Co.) 용액을 0.1 mL 가하였다. 반응물의 흡광도는 420 nm에서 Spectrophotometer(V-530, Jasco Co.)를 사용하여 3분간 흡광도 변화를 측정하였다.

비타민 함량

비타민 A, C, E 함량은 시료를 ether용액으로 추출한 후 여액 10 μL씩 HPLC(Waters 486, Waters Co., Milford, MA, USA)를 이용하여 분석하였다. 비타민 A 분석에 사용된 column은 u-Bondapak C₁₈(4.6 × 150 mm, Waters Co.), detector는 UV(325 nm), mobile phase는 acetonitrile, methanol-water(94:6 v/v)로 1.0 mL/min의 유속으로 하였다. 비타민 C 함량은 AOAC법(12)에 따라 분석하였는데 사용된 column은 YMC-Pack Polyamine II column(4.6 × 250

mm, Waters Co.), detector는 UV(254 nm), mobile phase는 acetonitrile-50 mM NH₄H₂PO₄(7:3 v/v)로 1.0 mL/min의 유속으로 하였다. 비타민 E 분석에 사용된 column은 u-Bondapak C₁₈(30×0.39 cm, Waters Co.), detector는 UV(290 nm), mobile phase는 acetonitrile-water(5:5 v/v)로 0.5 mL/min의 유속으로 하였다.

플라보노이드 함량

10배 회석한 각각의 추출물 0.6 mL에 10% aluminum nitrate 0.2 mL, 1 μM potassium acetate 0.2 mL, 증류수 3 mL를 넣고 혼합하여 40분간 정치시켰다. 반응물의 흡광도는 415 nm에서 Spectrophotometer(V-530, Jasco Co.)를 사용하여 측정하였고, quercetin(Sigma Chemical Co.)을 이용한 표준곡선으로 양을 환산하였다.

안토시아닌 함량

복분자딸기 시료 1 g을 40 mL의 추출용매(EtOH:D.W.:HCl-85:13:2)와 혼합하여 마쇄한 후 5,000 rpm에서 10분간 원심분리하여 시료 중의 안토시아닌을 추출하였다. 추출액을 감압여과한 후 암소에서 2시간 방치한 다음 반응물의 흡광도는 535 nm에서 Spectrophotometer(V-530, Jasco Co.)를 사용하여 측정하였다(15).

통계처리

각 항목에 대해 동일한 실험을 3회 반복 실시하였으며, 얻어진 결과들을 Windows SPSS 10.0(Statistical Packages for Social Science, Chicago, IL, USA)을 사용하여 평균과 표준오차를 구하였다. 또한 One way ANOVA에 의해 $p<0.05$ 에서 유의차가 있는 항목에 대해서는 Duncan's multiple range test로 군간 유의차를 검증하였다(16).

결과 및 고찰

총 폴리페놀 화합물 함량

복분자딸기 추출물의 성숙시기별 총 폴리페놀 화합물 함량을 측정한 결과는 Table 1과 같다. 폐놀화합물은 구조식에 phenolic hydroxyl(OH)기를 소유하며, 공명 안정화된 구조로써 전자를 수용하는 기작으로 항산화 반응에 직접적으로 기여하면서, 다양한 식물계에서 발견되는 중요한 성분으로 알려져 있다(17). 복분자딸기 100 g당 함유되어 있는 총 폴리페놀 화합물 함량은 미숙과, 중간숙과, 완숙과에서 각각 2.84 ± 0.20 , 1.55 ± 0.13 , 4.50 ± 0.08 g이었다. 이는 복분자딸기 총 폴리페놀 화합물 함량이 미숙과에 비하여 중간숙과에서는 유의하게 감소($p<0.05$)하였지만, 복분자딸기가 완숙되어짐에 따라 상대적으로 미숙과와 중간숙과에 비하여 함량이 유의적으로 증가하여 가장 높은 총 폴리페놀 화합물 함량을 가진다는 것을 알 수 있었다. Wang과 Lin(18)은 복분자딸기와 유사한 red raspberry의 경우, 100 g당 함유되어 있는 총 폴리페놀 화합물 함량이 품종에 따라 차이는 있지만 미숙과

Table 1. Change on the total polyphenolic compound contents of *Rubus coreanus* Miq. during maturation (g/100 g)

Materials	Total polyphenolic compound contents
Unripened fruit	2.84 ± 0.20^{1a2}
Middle ripened fruit	1.55 ± 0.13^b
Ripened fruit	4.50 ± 0.08^c

¹⁾Mean values \pm standard deviations (3 replicates).

²⁾Values with different superscripts within the same column are significantly different at $p<0.05$.

에서 0.15~0.22 g이었던 것이 과실이 완숙되어짐에 따라 0.21~0.26 g으로 대체적으로 함량이 증가하는 것으로 보고하였다. Red raspberry와 마찬가지로 본 실험에서 사용된 복분자딸기도 과실이 완숙되어질수록 총 폴리페놀 화합물 함량이 증가하는 경향을 보였다. 또한 국내산 식물성 식품 중의 총 폴리페놀 화합물 함량을 분석한 결과를 보면 모과(1.18 g), 선인장 열매(3.4~4.9 g), 꾀지뽕나무 열매(1.54 g) 등에서 비교적 높은 농도로 조사되었는데 이들과 비교하였을 때에도 복분자딸기 미숙과와 완숙과는 총 폴리페놀 화합물이 높은 함량을 나타냄을 알 수 있었다(19~21). 그러나 Cha 등(22)의 보고에 의하면 복분자딸기를 물과 80% methanol로 추출한 추출물에서 미숙과는 3.95~4.70 g과 완숙과 3.76~5.02 g이 함유되어 있다고 하여 다른 결과를 나타내었는데, 이는 복분자딸기 추출물의 제조방법의 차이에 따라 나타나는 결과로 사료된다.

DPPH radical-scavenging activity 측정

복분자딸기 미숙과 및 중간숙과, 완숙과의 70% ethanol로 추출한 추출물을 이용하여 DPPH 라디칼 소거능 활성을 측정하였다(Fig. 1). 짙은 자색을 띠는 DPPH는 비교적 안정한 free radical로서 항산화제, 방향족 아민류 등에 의해 환원되어 색이 탈색되는데 이것은 다양한 천연소재로부터 항산화 물질을 검색하는데 많이 이용되고 있다(23). 50%의 DPPH 라디칼 소거능(SC₅₀)값은 미숙과일 경우 2.3 mg/mL로 측정되었으며 중간숙과 2.3 mg/mL, 완숙과 1.6 mg/mL로 측정되었다. 이는 복분자딸기의 성숙시기와 관계없이 모두 항산화 활성을 보였으나, 이 중 완숙과가 미숙과와 중간숙과보다 강한 활성을 보였다. Jung 등(24)은 오미자 종자의 메탄올 추출물의 SC₅₀ 값을 33.2 μg/mL로 보고하였고, Lee 등(25)은 설탕사리 잎의 SC₅₀ 값이 13.02 μg/mL로 보고하였다. 이와 비교하여 복분자딸기는 강한 항산화 활성을 보이는 과실로 판단되어진다. 일반적으로 폴리페놀의 함량이 증가하면 DPPH radical-scavenging activity도 증가하는 것으로 알려져 있다. 본 실험에서도 복분자딸기 완숙과가 미숙과 및 중간숙과에 비하여 총 폴리페놀함량이 높았으며 DPPH radical-scavenging activity도 증가하는 것으로 나타났다. 따라서 당분의 함량이 미숙과에 비하여 높아 맛이 좋고 색상이 수려하며 항산화능도 뛰어난 완숙과를 사용하여서 복분자딸기 기능성식품으로 활용하면 바람직할 것으로 생각되어진다.

Fig. 1. Change on the DPPH radical-scavenging activity of *Rubus coreanus* Miq. during maturation.

SOD 유사활성

70% ethanol로 추출한 복분자딸기의 미숙과, 중간숙과, 완숙과의 SOD 유사활성을 측정한 결과는 Table 2와 같다. 복분자딸기의 SOD 유사활성은 미숙과 $59.15 \pm 2.44\%$, 중간숙과 $80.05 \pm 0.41\%$, 완숙과 $95.03 \pm 0.01\%$ 로 복분자딸기의 과실이 성숙할수록 유의적으로 SOD 유사활성이 증가하는 것으로 나타났다($p < 0.05$). 이처럼 복분자딸기 완숙과가 가장 높은 SOD 유사활성을 보이는데 이는 과실이 성숙되어 감에 따라 검붉은 색으로 완숙되면서 안토시아닌 색소성분이 항산화성과 관련하여 여러 가지 기능적 역할을 수행하는 것으로 생각되어진다. 이를 뒷받침하여 품종별 고구마 추출물의 항산화 정도를 비교하였을 때 유색고구마인 자색고구마와 황색고구마가 다른 품종에 비하여 항산화성이 높은 것으로 보고하였다(26). Son(27)은 Marklund의 방법으로 SOD 유사활성을 측정한 결과 복분자딸기 미숙과 추출물의 경우 18.1%로 보고하였으나, 본 실험에서는 59.15%의 높은 활성을 나타내어 차이를 보였는데, 이는 미숙과 시료의 채취시기 차이에 의한 과실의 성숙도나 원산지의 차이에 따라 SOD 유사활성이 다르게 나타나는 것으로 판단되어진다(28). Cha 등(22)의 보고에 따르면 복분자딸기를 80% methanol과 75% acetone으로 추출한 추출물에서 미숙과 29.71~33.07%와 완숙과 43.16~43.39%의 SOD 유사활성을 나타내었다. 하지만 본 연구 결과에서는 복분자딸기가 전체적으로

이보다 높은 활성을 보이고 있는데, 이는 복분자딸기 추출물의 제조방법의 차이에 따라 나타나는 결과로 사료된다. 또한 Park과 Chang(29)은 복분자딸기 농축액에서는 80.01%의 SOD 유사활성을 나타내었는데, 이를 발효한 후에는 60.3%의 활성을 나타내어 복분자딸기를 발효시키지 않고 섭취하는 것이 항산화에는 더욱 효과적이라고 보고하였다.

비타민 함량

성숙기 단계별 복분자딸기의 함유되어 있는 비타민 A 및 C, E의 함량을 Table 3에 나타내었다. 복분자딸기 미숙과의 100 g당 함유되어있는 비타민 A의 함량은 2.37 ± 0.02 mg으로 중간숙과 0.51 ± 0.04 mg, 완숙과 0.39 ± 0.01 mg에 비하여 유의적으로 높은 것을 알 수 있었다($p < 0.05$). 난치성 피부질환을 치료하며 면역기능을 항진시키고 암증을 예방하는 기능을 가지고 있는 비타민 A가 복분자딸기 미숙과에 가장 많이 함유되어 있는 것으로 나타났다. 이는 한방에서 복분자 딸의 익은 과실을 보간신(補肝腎), 명목(明目)의 효능이 있다고 하여 치료로 많이 이용되어 있는 것을 뒷받침한다고 할 수 있겠다(3,22). 또한 복분자딸기 미숙과에 함유되어 있는 비타민 A 함량은 딸기(2 mg), 바나나(2 mg), 포도(3 mg) 등과 비슷하였지만 raspberry에 비해서는 함량이 낮았다(30). 중요한 수용성 비타민으로서 인체 내에서 일어나는 생물학적 반응에 참여하는 것으로 알려져 있는 비타민 C의 복분자딸기 100 g에 함유되어있는 함량은 미숙과 26.43 ± 0.01 mg, 중간숙과 22.91 ± 0.06 mg, 완숙과 32.99 ± 0.03 mg 이었다. 복분자딸기의 비타민 C 함량은 과실이 완숙되어졌을 때가 미숙과나 중간숙과에 비하여 유의적으로 약간 증가하는 경향을 보였다($p < 0.05$). 이는 복분자딸기와 유사한 종류인 raspberry의 비타민 C 함량이 28 mg이고, cleanberry 가 11 mg인 것과 비교하여 복분자딸기 완숙과가 함량이 약간 높다는 것을 알 수 있었다(30). 또한 사과의 비타민 C 함량이 5 mg인 것과 비교하면 복분자딸기의 성숙시기와 관계없이 높은 함량의 비타민 C를 가지고 있는 과실류로 볼 수 있겠다(31).

비타민 E는 화학적으로 이소프렌 결사슬을 지닌 크로만고리에 폐놀기를 하나 결합하고 있는 화합물을 통칭하는 것으로 세포막의 구조성분인 불포화지방산이 파괴되는 것을 막아 세포의 손상을 예방하여 항산화 작용을 한다(32). 복분자딸기 100 g에 함유되어 있는 비타민 E의 함량은 완숙과가

Table 2. Change on the SOD-like activities of *Rubus coreanus* Miq. during maturation

Materials	SOD like activity(%)
Unripened fruit	$59.15 \pm 2.44^{1)a2)}$
Middle ripened fruit	80.05 ± 0.41^b
Ripened fruit	95.03 ± 0.01^c

¹⁾Mean values \pm standard deviations (3 replicates).

²⁾Values with different superscripts within the same column are significantly different at $p < 0.05$.

Table 3. Change on the vitamin C contents of *Rubus coreanus* Miq. during maturation (mg/100 g)

Items	Unripened fruit	Middle ripened fruit	Ripened fruit
Vitamin A	$2.37 \pm 0.02^{1)a2)}$	0.51 ± 0.04^b	0.39 ± 0.01^c
Vitamin C	26.43 ± 0.01^a	22.91 ± 0.06^b	32.99 ± 0.03^c
Vitamin E	0.2 ± 0.07^a	1 ± 0.01^{ab}	0.9 ± 0.01^b

¹⁾Mean values \pm standard deviations (3 replicates).

²⁾Values with different superscripts within the same row are significantly different at $p < 0.05$.

0.9±0.01 mg으로 미숙과 0.2±0.07 mg에 비하여 과실이 완숙될수록 유의적으로 증가하는 경향을 보였다($p<0.05$). 하지만 복분자딸기 중간숙과의 비타민 E의 함량은 1±0.01 mg으로 미숙과나 완숙과에 비하여 약간 높은 것으로 나타났지만 유의적인 차이는 없었다. 식품성분분석표의 딸기와 석류의 비타민 E 함량은 0.4 mg, 0.1 mg이었는데(33), 이는 복분자딸기 중간숙과와 완숙과가 다른 과실류에 비하여 함량이 약간 높다는 것을 유추할 수 있었다. 복분자딸기가 함유하고 있는 전체적인 비타민 함량은 완숙과가 34.28 mg으로 가장 높았으며, 그 다음으로 미숙과 29.00 mg, 중간숙과 24.42 mg 순이었다. 따라서 복분자딸기 완숙과와 미숙과가 중간숙과에 비하여 항산화능이 뛰어난 것으로 유추되어진다. 한방에서는 복분자딸기 미숙과가 약효가 뛰어난 것으로 판단하여 약으로 달여서 복용하거나 술에 담가 복용하는 것으로 알려져 있다. 하지만 미숙과의 경우 짙은 맛이 강하고 완숙과에 비하여 상대적으로 중량이 적어 상품성의 한계를 가지므로 현재는 복분자딸기 완숙과를 이용한 기능성식품이 많이 제조되고 있는 실정이다(34).

플라보노이드 함량

70% ethanol로 추출한 추출물을 이용하여 복분자딸기 미숙과, 중간숙과, 완숙과의 플라보노이드 함량을 측정한 결과는 Table 4와 같다. 각종 과채류에 다양으로 존재하는 천연물질인 플라보노이드는 항알러지성, 항암성, 항바이러스성, 항염성 등 다양한 생리활성 기능을 갖고 있는 것으로 밝혀져면서 이에 대한 관심이 고조되고 있다(35). 복분자딸기의 수확시기별 플라보노이드 함량은 완숙과가 42.3±1.0 μm/mg으로 중간숙과 8.6±0.1 μm/mg, 미숙과 16.0±0.1 μm/mg에 비하여 유의적으로 높은 함량을 가지고 있다는 것을 알 수 있었다($p<0.05$). 이는 복분자딸기가 완숙할수록 플라보노이드 함량이 증가하는 것을 알 수 있다. Choi 등(36)에 따르면 국내산 식용식물 중 국내 시판 중인 일부 다류의 플라보노이드 함량을 분석한 결과 흑차 16.75 μm/mg, 인삼차 3.29 μm/mg, 녹차 6.72 μm/mg, 한차 6.06 μm/mg로 보고되었다. 또한 한방 아로마 식물인 *Salvia officinalis*, *Matricaria*, *Recutita*, *Potentilla fruticosa*의 플라보노이드 함량이 각각 3.5, 7.1, 6.1 μm/mg으로 보고(37)되어 있다. 이를 결과들과 비교해 볼 때 복분자딸기의 미숙과와 완숙과는 많은 양의 플라보노이드를 함유하고 있는 것으로 나타났다.

Table 4. Change on the flavonoid contents of *Rubus coreanus* Miq. during maturation (μm/mg)

Materials	Flavonoid contents
Unripened fruit	16.0±0.1 ^{1,2)}
Middle ripened fruit	8.6±0.1 ^b
Ripened fruit	42.3±1.0 ^c

¹⁾Mean values±standard deviations (3 replicates).

²⁾Values with different superscripts within the same column are significantly different at $p<0.05$.

Table 5. Change on the anthocyanin contents of *Rubus coreanus* Miq. during maturation (μm/mg)

Materials	Anthocyanin contents
Unripened fruit	7.89±0.01 ^{1,2)}
Middle ripened fruit	12.43±0.52 ^b
Ripened fruit	394.5±4.77 ^c

¹⁾Mean values±standard deviations (3 replicates).

²⁾Values with different superscripts within the same column are significantly different at $p<0.05$.

안토시아닌 함량

과실부가 성숙되어짐에 따라 점차 녹색이 없어지고 검붉은 적색으로 변하는 과정을 거치는 복분자딸기의 수확시기별 안토시아닌 함량은 Table 5와 같다. 안토시아닌은 식물체에서 적색, 자색 및 청색을 내는 수용성 색소로 자연에 다양한 종류와 많은 양이 존재하여 적·자색의 천연색소로서의 이용가치가 있다고 알려져 있다(38). 또한 Miller(39)는 폐놀성 화합물 중에서 안토시아닌이 활성산소 소거, 지단백산화 억제 및 혈소판 응고 억제효과가 가장 크다고 보고하였다. 복분자딸기의 안토시아닌 함량은 미숙과 7.89±0.01 mg%, 중간숙과 12.43±0.52 mg%, 완숙과 394.5±4.77 mg%로 과실이 성숙할수록 함량이 유의적으로 크게 증가하는 것을 알 수 있었다($p<0.05$). 이는 복분자딸기의 완숙과 추출물 색소 성분이 항산화성과 관련하여 인체 내에서 여러 가지 기능적 역할을 수행하는 것으로 보고되어져 있는 것과 유사한 결과라고 할 수 있다(38).

요약

본 실험은 성숙시기별 복분자딸기 과실부(미숙과 및 중간숙과, 완숙과)를 70% ethanol로 추출하여 항산화 원인 물질로 여겨지는 여러 유효 성분들을 조사한 후 천연 항산화제로서의 개발 가능성을 탐색하고자 하였다. 복분자딸기 100 g당 함유되어 있는 총 폴리페놀 화합물 함량은 완숙과가 4.50 g으로 미숙과(2.84 g)와 중간숙과(1.55 g)에 비하여 약 2배정도 함량이 많았으며, DPPH 라디칼 소거능도 복분자딸기 과실이 성숙할수록 높은 활성을 나타냈다. SOD 유사활성도 복분자딸기가 중간숙과 80.05%, 완숙과 95.03%로 과실이 미성숙했던 시기보다 높은 활성을 가지는 것을 알 수 있었다. 100 g당 함유되어 있는 복분자딸기의 비타민 A 함량은 미숙과가 2.37 mg으로 중간숙과와 완숙과에 비하여 높았지만, 비타민 E는 완숙과가 0.9 mg으로 미숙과 0.2 mg에 비하여 높은 함량을 가진 것으로 나타났다. 복분자딸기의 비타민 C 함량은 미숙과 28.55 mg, 중간숙과 23.06 mg, 완숙과 30.79 mg으로 과실의 성숙정도와 관계없이 전체적으로 높은 함량을 가지고 있었다. 플라보노이드 함량은 복분자딸기 완숙과가 49 μm/mg로 중간숙과(16.4 μm/mg)와 미숙과(15.4 μm/mg)에 비하여 과실이 성숙할수록 함량이 크게 증가하였다.

또한 색소성분으로 여러 기능적 역할을 수행하는 안토시아닌은 미숙과일 때 7.89 mg%에 불과하였던 것이 완숙과일 때 394.50 mg%로 힘량이 크게 증가하였다.

문 헌

1. 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.
2. Yuk CS. 1990. *Coloured medicinal plants of Korea*. Academy Publishing Co., Ltd, Seoul. p 275.
3. Jeong JS, Sin MK. 1996. *Encyclopedia of Oriental Medical*. Young Rim Publishing Co., Ltd, Seoul. p 461.
4. Bang GC. 1996. Tannins from the fruits of *Rubus coreanum*. MS Thesis. Chung ang University.
5. Costantino L, Albasini A, Rastelli G, Benvenuti S. 1992. Activity of polyphenolic crude extracts as scavengers of superoxide radicals and inhibitors of xanthine oxidase. *Planta Med* 58: 342-345.
6. Ham SS, Lee SY, Oh DH, Kim SH, Hong JG. 1997. Development of beverages drinks using mountain edible herbs. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 26: 92-97.
7. Halliwell B, Gutteridge JMC. 1989. *Free Radicals in Biology and Medicine*. 2nd ed. Clarendon Press, Oxford, UK. 32: 1229-1234.
8. Salim AS. 1990. Oxygen derived free radicals and the prevention of duodenal ulcer relapse. *Am J Med Sci* 300: 1-8.
9. Sato Y, Hotta N, Sakamoto N, Matsuoka S, Ohishi N, Yagi K. 1979. Lipid peroxide level in plasma of diabetic patients. *Biochem Med* 21: 104-107.
10. Halliwell B, Gutteridge JM, Cross CE. 1992. Free radicals, and human disease: where are we now. *J Lab Clin Med* 119: 598-620.
11. Devy C, Gautier R. 1990. New perspectives on the biochemistry of superoxide anion and the efficiency of superoxide dismutase. *Biochem Pharmacol* 39: 399-405.
12. Davies KJA. 1994. Oxidative stress the paradox of aerobic life. *Biochem Symp* 61: 1-34.
13. Moon JH, Terao J. 1998. Antioxidant activity of cafféic acid and dihydrocafféic acid in lard and human low density lipoprotein. *J Agric Food Chem* 46: 5062-5065.
14. Marklund S, Gudrun M. 1974. Involvement of the super oxide anion radical in the autoxidation of pyrogallol and a convenient assay for superoxide dismutase. *Eur J Biochem* 47: 469-474.
15. Park SJ, Lee JH, Rhim JH, Kwon KS, Jang HG, Yu MY. 1994. The change of anthocyanin and spreadmeter value of strawberry jam by heating and preservation. *Korean J Food Sci Technol* 26: 365-369.
16. SPSS. 1999. SPSS for Windows Rel. 10.05. SPSS Inc., Chicago, USA.
17. Giacosa A, Filiberti R. 1996. Free radicals, oxidative damage and degenerative disease. *Eur J Cancer Prev* 5: 307-312.
18. Wang SY, Lin HS. 2000. Antioxidant activity in fruits and leaves of blackberry, raspberry and strawberry varies with cultivate and developmental stage. *J Agric Food Chem* 48: 140-146.
19. Lee JH, Lee SR. 1994. Some physiological activity of phenolic substances in plant foods. *Korean J Food Sci Technol* 26: 310-316.
20. Lee YC, Hwang KH, Han DH, Kim SD. 1997. Composition of *Opuntia ficus-indica*. *Korean J Food Sci Technol* 29: 847-853.
21. Cha JY, Kim HJ, Chung JH, Cho YS. 1999. Antioxidant activities and contents of polyphenolic compound of *Cudrania tricuspidata*. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 28: 1310-1315.
22. Cha HS, Park MS, Park KM. 2001. Physiological activities of *Rubus coreanus* Miquel. *Korean J Food Sci Technol* 33: 409-415.
23. Yoon I, Cho JY, Kuk JH, Wee JH, Jang MY, Ahn TH, Park KH. 2002. Identification and activity of antioxidative compounds from *Rubus coreanum* fruit. *Korean J Food Sci Technol* 34: 898-904.
24. Jung GT, Ju IO, Choi JS, Hong JS. 2000. The antioxidative, antimicrobial and nitrite scavenging effects of *Schizandra chinensis* RUPRECHT (Omija) seed. *Korean J Food Sci Technol* 32: 928-935.
25. Lee SO, Lee HJ, Yu MH, Im HG, Lee IS. 2005. Total polyphenol contents and antioxidant activities of methanol extracts from vegetables produced in Ullung island. *Korean J Food Sci Technol* 37: 233-240.
26. Lee HH, Kang SG, Rhim JW. 1999. Characteristics of antioxidative and antimicrobial activities of various cultivars of sweet potatoes. *Korean J Food Sci Technol* 31: 1090-1095.
27. Son ES. 1999. Contents of total flavonoid and biological activities of edible plants. MS Thesis. Ewha Womans University, Seoul.
28. Noda Y, Kneyuki T, Igarashi K, Mori A, Packer L. 2000. Antioxidant activity of nasunin, an anthocyanin in eggplant peels. *Toxicol* 148: 119-123.
29. Park YS, Chang HG. 2003. Lactic acid fermentation and biological activities of *Rubus coreanus*. *Korean J Soc Agric Chem Biotechnol* 46: 367-375.
30. Oh CG. 1996. *Food composition table*. (5th rev). National Rural Living Science Instituts, R.D.A. p 147-163.
31. Fogarty A, Lewis S, Weiss S, Britton J. 2000. Dietary vitamin E, IgE concentrations and atopy. *Lancet* 356: 1573-1574.
32. Datta M, Kaviraj A. 2003. Ascorbic acid supplementation of diet for reduction of deltamethrin induced stress in freshwater catfish *Clarias gariepinus*. *Chemosphere* 53: 883-888.
33. Oh CG. 2001. *Food composition table*. (6th rev). National Rural Living Science Institut, R.D.A. p 44-47.
34. Kwon KH, Cha WS, Kim DC, Shin HJ. 2006. A research and application of active ingredients in bogbunja. *Korean J Biotechnol Bioeng* 21: 405-409.
35. Yoo TJ. 1994. *Food Handbook*. Seowoo Press, Seoul, Korea.
36. Choi YM, Kim MH, Shin JJ, Park JM, Lee JS. 2003. The antioxidant activities of some commercial teas. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 32: 723-727.
37. Lam LKT, Zhang J, Hasegawa S. 1994. Citrus limonoid reduction of chemically induced tumorigenesis. *J Food Technol* 48: 104-108.
38. Markakis P. 1974. Anthocyanins and their stability in foods. *Crit Rev Food Technol* 4: 437-456.
39. Miller HE. 1971. A simplified method for the evaluation of antioxidants. *J Am Oil Chem Soc* 18: 439-452.