

한국산 오디 품종별 안토시아닌 배당체 성분 분석

김소아 · 권령하 · 김주형 · 라혜민 · 이지혜* · 조수목** · †김현웅***

국립농업과학원 농식품자원부 연구원, *국립농업과학원 농업생물부 농업연구사,
국립농업과학원 농식품자원부 농업연구관, *국립농업과학원 농식품자원부 농업연구사

Analysis of Anthocyanin Glycosides in Korean Mulberry Fruit Cultivars

So Ah Kim, Ryeong Ha Kwon, Ju Hyung Kim, Hyemin Na,
Ji Hae Lee*, Soo-Muk Cho** and †Heon-Woong Kim***

Researcher, Dept. of Agro-Food Resources, NIAS, RDA, Wanju 55365, Korea

*Associate Researcher, Dept. of Agricultural Biology, NIAS, RDA, Wanju 55365, Korea

**Senior Researcher, Dept. of Agro-Food Resources, NIAS, RDA, Wanju 55365, Korea

***Associate Researcher, Dept. of Agro-Food Resources, NIAS, RDA, Wanju 55365, Korea

Abstract

Mulberry fruit is a superior source of polyphenols, especially anthocyanin, and has a long history of use as an edible fruit and traditional medicine. The anthocyanin composition of mulberry fruit from 15 Korean cultivars was analyzed by ultra-performance liquid chromatography diode array detector with quadrupole time of flight/mass spectrometry (UPLC-DAD-QToF/MS) based on a cyanin internal standard. The four glycosides were identified by comparison with authentic standards and published reports. The major anthocyanin was cyanidin 3-O-glucoside (71.7%), followed by cyanidin 3-O-rutinoside (26.6%). The minor components (total of 1.7%) were pelargonidin 3-O-glucoside and pelargonidin 3-O-rutinoside. The total anthocyanin content (mg/100 g, dry weight) of mulberry fruit varied by cultivar and ranged from 471.5±4.0 (Su Hong) to 4,700.2±54.0 (Gwa Sang2). Among the 15 cultivars examined, Gwa Sang2 showed the highest level of cyanidin 3-O-glucoside (3,133.4±32.6), which was 9-fold higher than that of Su Hong (351.5±3.4). In conclusion, anthocyanin profiles, including pelargonidin 3-O-glucoside and pelargonidin 3-O-rutinoside, were reported for the first time from 15 Korean mulberry fruit cultivars. The results will contribute valuable information on pharmaceutical properties, breeding superior mulberry cultivars, and food industries.

Key words: mulberry, fruit, anthocyanin, *Morus alba* L., UPLC-DAD-QToF/MS

서 론

오디(mulberry)는 뽕나무과(Moraceae)에 속하는 낙엽교목인 뽕나무(*Morus alba* L.)의 열매로 ‘상십자’, ‘상실’, ‘상심’, ‘흑심’으로도 불리며 동아시아에서 자양·강장제, 빈혈, 고혈압 등의 치료제로 널리 사용되어 왔다(Kim 등 1998; Bao 등 2016). 국내에서는 전북 부안, 고창, 정읍을 비롯한 전남 남원, 경북 상주 등을 중심으로 여러 지역에서 재배되고 있으며 최근에는 주스, 와인, 식초, 잼 등의 제품으로 개발되어

다양한 식품소재로도 활용되고 있다(Kim 등 2003; Sung 등 2015; Kim 등 2016). 오디는 당, 유기산, anthocyanin, flavonoid, phenolic acid, resveratrol, 1-deoxynojirimycin 및 γ -aminobutyric acid(GABA) 등 여러가지 생리활성 물질을 함유하고 있으며(Zhang 등 2018), 지금까지 항산화(Mehmood Abbasi 등 2016; Krishna 등 2018), 항당뇨(Yan & Zheng 2017), 항염증(Jung 등 2019), 항노화(Turgut 등 2016) 및 항동맥경화(Chan 등 2015) 등 건강 기능성이 다양하게 규명되었다.

안토시아닌은 베리류, 포도, 적색 양배추, 자색고구마 등

† Corresponding author: Heon-Woong Kim, Associate Researcher, Dept. of Agro-Food Resources, NIAS, RDA, Wanju 55365, Korea. Tel: +82-63-238-3570, Fax: +82-63-238-3841, E-mail: ksharrier@korea.kr

에 함유되어 있는 페놀화합물 중 하나로, 식물 내에서 주로 배당체 형태로 존재하며 산, 알칼리 또는 효소에 의해 가수분해되어 anthocyanidin과 sugars로 쉽게 분리된다(Choung MG 2004). 주요 anthocyanidin 6종(cyanidin, delphinidin, malvidin, pelargonidin, peonidin, petunidin)을 기반으로 하여 당의 결합 위치 및 종류, hydroxyl groups(-OH)와 methoxy group(-OCH₃)의 결합 위치와 수에 따라 여러 종류의 안토시아닌이 생성된다(Khoo 등 2017). 오디는 대표적인 안토시아닌의 주요 소재로, 국내에서 주로 재배되는 베리류 중 복분자 및 블랙라즈베리에 비해 안토시아닌 함량이 낮았으나, 블랙베리, 블루베리 및 라즈베리보다 각각 약 1.3배, 2.4배 및 6배 높은 수준이었다(Bae 등 2015; Yang & Choi 2017). 또한, 주성분으로는 cyanidin 3-O-glucoside와 cyanidin 3-O-rutinoside가 7:3 비율로 분포하고 있으며(Pawlowska 등 2008; Qin 등 2010), cyanidin 3-O-glucoside의 함량은 포도의 21배, 흑미의 3배 이상에 달한다고 밝혀졌다(Kim HB 2003; Jeong 등 2017). 이러한 안토시아닌 조성 및 함량에 근거하여 항산화(Chen 등 2021), 항당뇨(Yan 등 2016), 신경보호(Bhuiyan 등 2011) 및 콜레스테롤 저하(Yuan & Zhao 2017) 등의 효과가 알려져 있다. 또한 발 부종 염증 및 암세포 증식 억제에 관한 효능이 보고된 바 있으며(Hassimotto 등 2013; Cho 등 2017), 이 밖에도 망막변성 마우스 모델에서 오디로부터 분리한 cyanidin 3-O-glucoside를 장기투여 한 결과, 망막손상 감소 및 시력 개선 효과가 있음이 밝혀졌다(Lee 등 2014).

국가 · 품종별 함량(mg/100 g, 생체중) 비교에 따르면 중국, 한국 및 이탈리아산 오디는 안토시아닌 총량에 있어 각각 19.0~193.0, 13.7~206.6 및 24.7~289.2의 높은 함량을 나타냈으며(Liang 등 2012; Chen 등 2016; Negro 등 2019), 튀니지, 인도 및 터키산은 1.4~10.1, 12.1~19.4 및 0.3~83.0으로 상대적으로 낮은 함량이 확인되었다(Özgen 등 2009; Aljane & Sdiri 2016; Krishna 등 2020). 이처럼 품종별 총 안토시아닌 함량은 상당한 차이를 보였으며, 실제로 한국산 품종의 경우 대성, 수원노상, 청일은 각각 206.6, 159.9, 57.4 순으로 총 함량이 나타났다(Bae & Suh 2007; Choi 등 2012).

현재 질량분석에 의한 개별 안토시아닌 동정은 오디에 cyanidin 계열이 주를 이루고 있으며, 미량으로 존재하는 pelargonidin 계열에 대한 국내 연구는 아직 부족한 실정이다. Pawlowska 등(2008) 및 Kim & Lee(2020)의 연구에서, MS 기반으로 pelargonidin 계열의 안토시아닌 조성 및 함량 분석이 이루어졌으나, 기존의 국내 연구 대부분은 LC 수준으로 함량이 평가되었으며(Kim 등 2010; Lee & Choi 2013; Choi 등 2015a; Kim 등 2019a; Jang 등 2022), 다양한 품종별 안토시아닌 개별 화합물의 함량을 비교하는데에는 미흡한 수준이다.

이에 본 연구는 고해상도 질량분석(UPLC-DAD-QToF/MS)

을 통하여 한국산 오디 15종에 대한 안토시아닌 배당체 특성을 평가하였으며, 이를 토대로 오디의 우수자원 선별 및 품종 육성을 위한 기초 자료로 활용하고자 하였다.

재료 및 방법

1. 실험 재료 및 시약

본 연구에 사용된 오디는 2023년 농촌진흥청 국립농업과학원에서 재배된 15품종(과상2호, 대당상실생, 대성, 대심, 상춘, 수원, 수향, 수홍, 심강, 심홍, 영천상, 익수, 청수, 청일, 홍조)을 수집하여 사용하였다. 각 시료는 수확 후 즉시 동결 건조 및 분말화하여 -70℃에서 보관하며 분석 시료로 사용하였다. 개별 안토시아닌 유도체 확인을 위해 사용된 cyanidin 3-O-glucoside, cyanidin 3-O-rutinoside, pelargonidin 3-O-glucoside, pelargonidin 3-O-rutinoside 및 정량분석에 사용된 내부표준물질 cyanidin 3,5-di-O-glucoside(cyanin)는 Extrasynthese(Genay Cedex, France)로부터 구입하였다. 추출 및 이동상 용매로 사용된 acetonitrile, methanol, water(Thermo Fisher Scientific, Fair Lawn, NJ, USA)는 모두 MS 등급을 사용하였으며, formic acid는 Junsei Chemical(Tokyo, Japan)에서 구입하였다.

2. 안토시아닌 추출물의 제조

안토시아닌 추출은 Kim 등(2012) 및 Kim 등(2019b)으로부터 제시된 방법을 참고하였으며, 균질화된 분말시료 0.2 g을 추출용매(water:formic acid=95:5, v/v) 10 mL와 혼합하여 40분 동안 교반하였다. 상기 추출액은 2,016×g에서 15분간 원심분리(Gyrozen Co., Daejeon, Korea)한 후, 분리된 상층액을 0.45 µm syringe filter(PVDF, 25 mm, Whatman International, Maidstone, Kent, UK)를 이용하여 여과하였다. 안토시아닌의 선택적인 부분 정제를 위해 HyperSep Retain-PEP 카트리지(Thermo Scientific, Bellefonte, PA, USA)에 methanol 3 mL, water 6 mL를 순서대로 흘려주어 활성화 시켰으며, 상층액 0.5 mL 및 내부표준물질(cyanin, 125 ppm) 1 mL를 각각 loading 하였다. 카트리지 내 불순물 제거를 위하여 water 6 mL를 흘려 washing 하였고, methanol 12 mL로 흡착된 안토시아닌 성분을 최대한 용출하였다. 용출액은 N₂ 가스로 완전히 농축한 다음 0.5 mL의 추출용매로 재용해하여, 0.2 µm syringe filter(PVDF, 13 mm)로 여과한 후 UPLC-DAD-QToF/MS로 분석하였다. 각 성분은 내부표준물질(cyanin)과 비교하여 상대적인 값을 나타내었고, 품종별로 3회 반복 시행하여 얻어진 결과를 평균값 및 표준편차로 표시하였다.

3. UPLC-DAD-QToF/MS 분석

오디로부터 개별 안토시아닌 유도체를 분리하기 위해

diode array detector(DAD)가 장착된 UPLC(Waters, ACQUITY UPLC™ system, Waters Co., Milford, MA, USA)를 이용하여 분석하였다. 컬럼은 CORTECS UPLC T3(2.1×150 mm I.D., 1.6 μm; Waters, Wexford, Ireland)를 사용하였고, 보호 컬럼은 CORTECS UPLC T3 VanGuard™(2.1×50 mm I.D., 1.6 μm; Waters)를 사용하였다. 검출 파장은 250~500 nm(대표파장 515 nm) 범위로 설정하였으며, 컬럼 오븐 온도는 30°C, 시료 주입량은 1 μL로 하였다. 이동상으로는 A(5% formic acid in water)와 B(5% formic acid in water/acetonitrile, 1:1, v/v)를 사용하였으며, 유속은 0.3 mL/min 이었다. 이동상 구배조건은 B를 10%로 시작하여 28분까지 50%, 33분까지 90%로 증가시킨 후 38분까지 5분간 유지하였으며, 43분까지 다시 10%로 감소시키고 50분까지 안정화하였다(총 50분). 구조 동정을 위하여 QToF-MS(Xevo, G2-S QToF, Waters MS Technologies, Manchester, UK)로 positive ion mode에서 질량 분석을 수행하였다. 이에 대한 최적화 조건으로 capillary, sampling cone 및 extraction cone의 전압을 각각 3,500 V, 40 V 및 4.0 V로 설정하였고, ion source 및 desolvation 온도는 120°C 및 500°C로 하였다. 그밖에 desolvation gas는 1,050 L/hr, cone gas는 50 L/hr로 흘려주었으며, 질량의 스캔 범위는 m/z 50~1,200으로 하였다. 검출된 개별 성분의 동정은 기존 연구결과의 질량 패턴 정보를 참고하여 진행하였으며, 이들의 함량(mg/100 g, dry weight)은 전처리 과정에서 투입된 내부표준물질(cyanin)의 면적과 각 성분별 면적을 1:1로 비교하여 산출하였다.

4. 통계처리

본 실험은 3회 반복 실시하여 각 측정군의 평균과 표준편차를 산출하였으며, 통계분석은 SPSS(Statistical Package for the Social Science, Ver. 20.0 SPSS Inc., Chicago, IL, USA) software를 이용하였다. 처리 간의 차이 유무를 One-way ANOVA로 분석하고, 유의수준 5%에서 Duncan's multiple range test로 시료간의 유의성을 검정하였다($p < 0.05$).

결과 및 고찰

1. 품종별 오디 내 안토시아닌 분석

각 peak의 질량 이온 및 흡광 패턴, 머무름 시간 및 표준품 일치 여부 등을 분석하여 오디로부터 총 4종의 안토시아닌 개별성분을 확인하였다(Table 1, Fig. 1). 분리된 안토시아닌은 cyanidin 및 pelargonidin을 기본 구조로 하여, 각각의 아글리콘 구조에 glucose(Glu, m/z 162)와 rutinose(Rut, m/z 308)가 3-OH 위치에서 결합하는 패턴이 확인되었으며, 이는 기존에 보고된 연구와 유사하게 glucose > rutinose의 순서로 용출되었다(Pawlowska 등 2008; Zhang 등 2011).

각 peak별 UV 및 MS spectrum을 확인한 결과, peak 1 및 2는 최대 흡수파장(λ_{max})이 515 nm로 나타났으며, m/z 287 [$C_{15}H_{11}O_6$]⁺의 fragment ion이 검출되어 cyanidin($C_{15}H_{11}O_6$) 계열의 안토시아닌으로 확인되었다. Peak 1에서는 m/z 449[M]⁺, 287[M - Glu]⁺, peak 2에서는 m/z 595[M]⁺, 449[M - Rham]⁺,

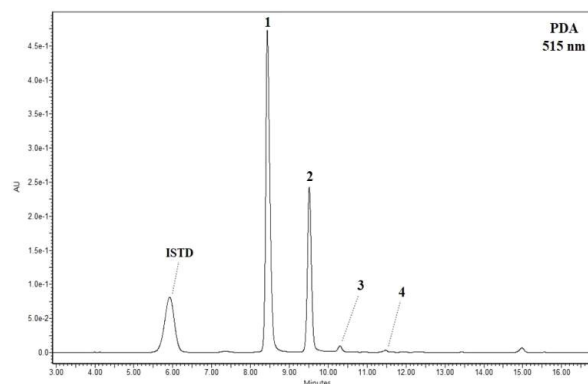


Fig. 1. HPLC chromatograms (wavelength at 515 nm) of individual anthocyanins extracted from Korean mulberry fruit (Gwa Sang2). Compound names are presented according to peak number in Table 1. Internal standard (ISTD): cyanidin 3,5-di-*O*-glucoside (cyanin) 250 ppm.

Table 1. Identified four anthocyanins and their mass and UV spectrometric data from mulberry fruits

| Peak No. ¹⁾ | RT (min) | Identification | UV spectrum (nm) | MW ²⁾ | Fragment ions pattern (m/z) |
|------------------------|----------|--------------------------------------|------------------|------------------|--|
| 1 | 8.43 | Cyanidin 3- <i>O</i> -glucoside | 280, 515 | 449 | 449[M] ⁺ , 287[M - Glu] ⁺ |
| 2 | 9.51 | Cyanidin 3- <i>O</i> -rutinoside | 280, 517 | 595 | 595[M] ⁺ , 449[M - Rham] ⁺ , 287[M - Rut] ⁺ |
| 3 | 10.31 | Pelargonidin 3- <i>O</i> -glucoside | 276, 502 | 433 | 433[M] ⁺ , 271[M - Glu] ⁺ |
| 4 | 11.48 | Pelargonidin 3- <i>O</i> -rutinoside | 277, 502 | 579 | 579[M] ⁺ , 433[M - Rham] ⁺ , 271[M - Rut] ⁺ |

All samples analyzed in positive ESI-ionization mode (m/z , [M]⁺) using UPLC-DAD-QToF/MS.

¹⁾ The elution order of anthocyanins from HPLC chromatogram.

²⁾ MW: molecular weight.

287[M-Rut]⁺의 패턴이 검출되었으며, Veberic 등(2015)이 제시한 질량 패턴을 토대로 peak 1은 cyanidin 3-*O*-glucoside (C₂₁H₂₁O₁₁)로, peak 2는 이에 rhamnose(C₆H₁₀O₄⁺)가 결합된 cyanidin 3-*O*-rutinoside(C₂₇H₃₁O₁₅)로 동정하였다. Peak 3 및 4는 *m/z* 271[C₁₅H₁₁O₅]⁺에서 아글리콘 이온이 검출되었으며 500 nm에서 최대흡수파장을 나타내어 pelargonidin(C₁₅H₁₁O₅) 계열의 안토시아닌으로 추정되었다(Qin 등 2010). 또한 이들 화합물은 각각 모분자 이온이 *m/z* 433[M]⁺ 및 *m/z* 579[M]⁺으로 확인되었으며 peak 1 및 2와 유사하게 당 분자가 잘려나가는 단편이온 패턴이 관찰되어 pelargonidin 3-*O*-glucoside (C₂₁H₂₁O₁₀)와 pelargonidin 3-*O*-rutinoside(C₂₇H₃₁O₁₄)로 추정되었다. 본 연구에서 관찰된 안토시아닌은 기존 연구의 결과와 유사하였으며(Jin 등 2015; Li 등 2023), 표준품 일치 여부 확인을 통해 확정되었다(Fig. 2).

2. 오디 품종에 따른 개별 안토시아닌 함량 비교

국내에서 재배된 오디 15품종(과상2호, 대당상실생, 대성, 대심, 상춘, 수원, 수향, 수홍, 심강, 심홍, 영천상, 익수, 청수, 청일, 홍조) 내 안토시아닌 함량(mg/100 g, dry weight)을 Table 2에 제시하였다. 효과적인 정량분석을 위하여 전처리 시 비교적 안정적이며 시료 내 성분의 peak와 겹치지 않는 내

부표준물질 cyanin을 이용하여 수행하였고, relative response factor를 고려하지 않은 상태로 함량을 평가하였다. 오디 함유 총 안토시아닌 함량은 471.5~4,700.2의 범위를 나타내었고 익수(3,840.5±31.1)와 과상2호(4,700.2±54.0)에서 가장 높은 수준을 보였으며, 가장 낮은 수홍(471.5±4.0)에 비해 약 8~10배 높은 함량으로 유의적인 차이를 보였다. 이는 Choi 등(2015b)이 보고한 지역별 국내 오디(562.0~7,580.0) 및 중국에서 재배한 오디(0~4,840.0)의 총 안토시아닌 함량 범위 내 수준이었으며, 이탈리아 품종(247.0~2,061.0)보다 높게 나타났다(Bao 등 2016; Negro 등 2019). 또한 대성, 익수 및 과상2호와 같이 과실의 크기가 큰 품종은 안토시아닌 함량이 높게 나타난 반면, 과실의 크기가 작은 수홍 및 청일은 그 함량이 가장 낮게 나타난다고 보고된 바 있으며, 이는 본 연구의 결과와 유사하였다(Kim 등 2010; Lee & Choi 2013).

오디 내 안토시아닌은 cyanidin 계열이 전체 함량 중 98.3%의 매우 높은 비중을 차지하는 것으로 나타났으며, 기존 연구 결과에서도 오디를 대표하는 주요 성분으로 보고되었다(Ştefanuţ 등 2011). 개별 안토시아닌 cyanidin 3-*O*-glucoside 및 cyanidin 3-*O*-rutinoside는 351.5~3,133.4 및 101.5~1,497.1의 함량 분포를 보였으며, 총 안토시아닌 함량의 66.7~74.7%(평균 71.7%) 및 21.5~31.9%(평균 26.6%)를 차지하였다(Kamiloglu

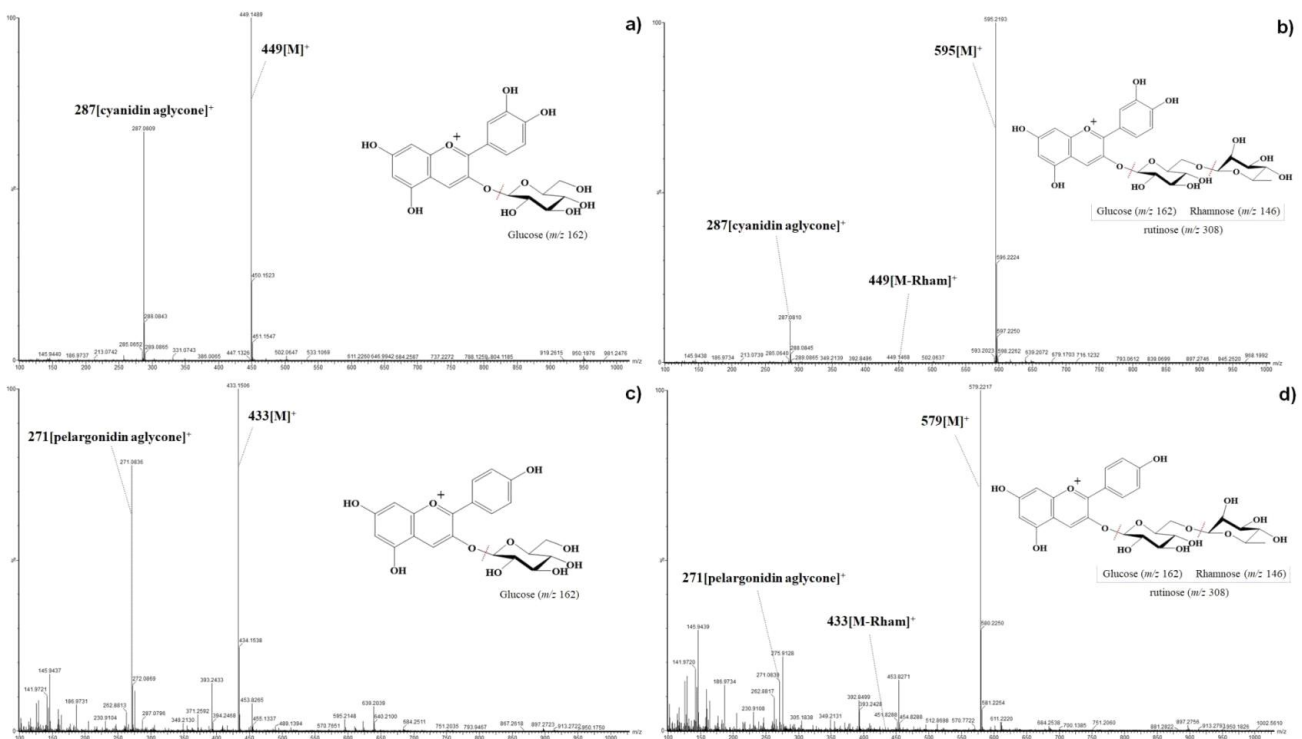


Fig. 2. Positive mass fragmentation (*m/z*, [M]⁺) from Korean mulberry fruit(Gwa Sang2). A) Cyanidin 3-*O*-glucoside (*m/z* 449); B) cyanidin 3-*O*-rutinoside (*m/z* 595); C) pelargonidin 3-*O*-glucoside (*m/z* 433); D) pelargonidin 3-*O*-rutinoside (*m/z* 579).

Table 2. Contents of anthocyanins (mg/100 g, dry weight) according to Korean mulberry fruit cultivars

| Peak No. | Anthocyanin glycosides | | | | | | | | | | | | | | |
|----------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|----------------------------|-------------------------|---------------------------|---------------------------|--------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| | Gwa Sang2 | Dae Dang Sang | Dae Sung | Dae Shim | Sang Chon | Su Won | Su Hyang | Su Hong | Shim Gang | Shim Heung | Yeong Cheon Sang | Ik Su | Cheong Su | Cheong II | Hong Jo |
| 1 | 3,133.4±32.6 ^a | 1,208.8±13.2 ^a | 2,271.5±10.9 ^a | 1,847.9±22.0 ^a | 1,219.7±9.2 ^a | 1,811.9±18.7 ^a | 1,142.9±11.9 ^a | 351.5±3.4 ^{am} | 2,114.1±16.5 ^d | 2,067.7±17.4 ^e | 1,178.1±4.6 ^f | 2,760.6±20.7 ^b | 2,063.4±15.2 ^c | 1,110.1±9.7 ^g | 1,934.6±11.0 ^f |
| 2 | 1,497.1±17.4 ^a | 508.3±6.5 ^a | 862.4±2.1 ^c | 835.1±9.2 ^d | 401.8±3.4 ^d | 575.7±6.8 ^b | 389.7±5.7 ^{ka} | 101.5±0.6 ^f | 864.4±10.0 ^f | 673.7±4.7 ^b | 397.3±3.2 ^d | 1,046.2±9.4 ^b | 747.6±4.7 ^f | 379.5±4.5 ^{ka} | 819.9±0.8 ^e |
| 3 | 51.4±3.6 ^b | 26.8±0.4 ^f | 26.0±0.4 ^f | 17.4±0.2 ^f | 14.1±0.8 ^f | 31.8±0.1 ^f | 14.2±0.4 ^f | 18.5±0.2 ^f | 64.8±1.0 ^f | 30.5±0.4 ^{cd} | 29.6±2.0 ^{cd} | 26.3±2.0 ^f | 52.5±1.9 ^b | 28.1±1.5 ^{ka} | 28.5±1.9 ^{ka} |
| 4 | 18.4±0.8 ^b | 7.3±0.1 ^{ka} | 7.4±0.5 ^{ka} | 5.0±0.5 ^e | 2.5±0.2 ^f | 6.2±0.2 ^f | 3.4±0.2 ^b | N.D. ¹⁾ | 19.6±1.0 ^f | 6.1±0.5 ^f | 7.1±0.3 ^f | 7.3±0.8 ^{ka} | 12.3±0.1 ^c | 7.0±0.1 ^c | 8.0±0.1 ^d |
| Total | 4,700.2±54.0 ^a | 1,751.2±19.7 ^a | 3,167.3±13.4 ^a | 2,705.4±31.5 ^a | 1,638.1±11.7 ^a | 2,425.5±25.5 ^b | 1,550.1±17.3 ^{ka} | 471.5±4.0 ^f | 3,062.8±27.7 ^d | 2,778.0±21.8 ^e | 1,612.1±0.7 ^f | 3,840.5±31.1 ^b | 2,875.9±18.0 ^c | 1,524.7±12.1 ^b | 2,791.0±11.2 ^f |

All data are calculated as means±S.D. (n=3) using internal standard (cyanin).

^{a-m}Different small letters in the same row with mean values (n=3) indicate a significant difference at $p<0.05$ by Duncan's multiple range test.

¹⁾ N.D.: not detected.

등 2013). 또한 오디 함유 cyanidin 3-*O*-glucoside 및 cyanidin 3-*O*-rutinoside(640.2 및 197.8)는 라즈베리(11.9 및 106.0)와 블루베리(193.3 및 35.3)에 비해 높게 나타나 베리류 중에서도 생리 활성 효과가 우수할 것으로 판단되었다(Lee 등 2015). 그 외 성분은 pelargonidin(1.7%) 계열로 미량 존재하였으며 pelargonidin 3-*O*-glucoside(1.4%) 함량은 14.1~64.8의 범위로 심강, 청수, 과상2호 순으로 낮게 나타났다. 또한 pelargonidin 3-*O*-rutinoside(0.3%)는 심강에서 19.6±1.0으로 가장 높은 함량을 보였으며, 수홍에서는 거의 검출되지 않았다. 이러한 결과는 국내에서 생산되는 오디로부터 안토시아닌 미량 성분에 대한 함량을 품종별로 처음 제시한 결과이다. Veberic 등 (2015)에 따르면 딸기에서 오디와 동일한 계열의 안토시아닌 (cyanidin 및 pelargonidin)이 확인된 바 있다. 특히 pelargonidin 3-*O*-glucoside는 딸기의 주요 성분으로 전체 안토시아닌 함량 (153~652)의 85.5%를 차지하며, 오디 대비 약 9배 이상으로 나타났다(Cerezo 등 2010; Bae 등 2015). 또한 딸기로부터 분리된 pelargonidin 3-*O*-glucoside 및 pelargonidin 3-*O*-rutinoside는 산화 스트레스를 억제하고, 식후 고혈당증 개선을 위한 α -glucosidase 억제 효과에 대해 보고된 바 있다(Xu 등 2018; Xu 등 2019).

안토시아닌 조성 및 함량은 품종을 포함하여 재배지역 및 방법(Jiang & Nie 2015; Jin 등 2015; Kim 등 2015), 수확시기 (Yang 등 2017)뿐만 아니라 성숙도(Lee & Hwang 2017), 수확 후 조건(Kim 등 2020), 추출방법(Kim & Lee 2017) 등에 따라 차이가 나타나는 것으로 밝혀졌다. 이는 빛, 기후, 토양 등의 환경적 요인이 이차대사산물 합성에 관여하여 과실의 안토시아닌 합성에 영향을 미쳤을 것이라고 사료된다(Sun 등 2023). 따라서 품종간 명확한 비교를 위해서는 향후 여러 가지 요소를 고려하여 이에 대한 추가 연구가 필요할 것으로 보인다. 현재 오디 내 미량성분인 pelargonidin 3-*O*-glucoside와 pelargonidin 3-*O*-rutinoside의 함량 정보를 포함한 안토시아닌 함량변이에 대한 연구가 부족한 상황으로, 국내에서 재

배 및 유통되는 다양한 오디를 평가하는데 어려움이 있다. 이에 따라 오디로부터 미량성분에 대한 정확한 구조 동정 및 정량 평가가 요구되며, 추후 다양한 품종에 따른 비교 연구가 체계적으로 수행되어야 할 것으로 보인다. 또한 오디는 cyanidin 배당체를 다량 함유하고 있는 안토시아닌 고함유 소재로써, 이와 같은 개별 화합물에 대한 구체적인 정보는 우수자원 선별 및 새로운 품종 육성 등과 관련된 연구에 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

요약 및 결론

본 연구에서는 UPLC-DAD-QToF/MS를 이용하여 국내에서 생산되는 오디 15품종으로부터 총 4종의 개별 안토시아닌 성분을 정성 및 정량 분석하였다. 오디의 평균 안토시아닌 함량(mg/100 g, dry weight)은 2,459.6으로 나타났으며, 품종에 따라 크게 차이를 보였다. 특히 익수(3,840.5±31.1) 및 과상2호(4,700.2±54.0)에서 가장 높게 나타났으며, 수홍(471.5±4.0) 및 청일(1,524.7±12.1)에서 가장 낮은 것으로 확인되었다. 오디의 주요 성분은 cyanidin 3-*O*-glucoside 및 cyanidin 3-*O*-rutinoside로, cyanidin 3-*O*-glucoside의 경우 70% 이상의 가장 높은 함량 비중을 나타내었다. 주요 성분에 대한 품종별 함량은 351.5~3,133.4 및 101.5~1,497.1 범위를 보였으며, 과상2호, 익수, 대성, 심강 순으로 높은 함량을 보였다. 또한 pelargonidin 3-*O*-glucoside(1.4%) 및 pelargonidin 3-*O*-rutinoside(0.3%)의 평균 함량은 각각 30.7 및 7.8로 나타났다. 본 연구는 오디의 우수자원 선별 및 품종개발에 중요한 자료를 제공할 뿐만 아니라 국내 오디 소비량을 증가시킬 수 있는 지표로도 활용될 가능성이 있다고 판단된다.

감사의 글

본 연구는 농촌진흥청 국립농업과학원의 농업과학기반기

술 연구사업(과제번호: PJ016757022023) 전문연구원 및 학·연협동과정 지원사업에 의해 수행한 결과의 일부이며, 지원에 감사드립니다.

References

- Aljane F, Sdiri N. 2016. Morphological, phytochemical and antioxidant characteristics of white (*Morus alba* L.), red (*Morus rubra* L.) and black (*Morus nigra* L.) mulberry fruits grown in arid regions of Tunisia. *J New Sci* 35:1940-1947
- Bae HS, Kim HJ, Kang JH, Kudo R, Hosoya T, Kumazawa S, Jun M, Kim OY, Ahn MR. 2015. Anthocyanin profile and antioxidant activity of various berries cultivated in Korea. *Nat Prod Commun* 10:963-968
- Bae SH, Suh HJ. 2007. Antioxidant activities of five different mulberry cultivars in Korea. *LWT Food Sci Technol* 40:955-962
- Bao T, Xu Y, Gowd V, Zhao J, Xie J, Liang W, Chen W. 2016. Systematic study on phytochemicals and antioxidant activity of some new and common mulberry cultivars in China. *J Funct Foods* 25:537-547
- Bhuiyan MIH, Kim HB, Kim SY, Cho KO. 2011. The neuroprotective potential of cyanidin-3-glucoside fraction extracted from mulberry following oxygen-glucose deprivation. *Korean J Physiol Pharmacol* 15:353-361
- Cerezo AB, Cuevas E, Winterhalter P, Garcia-Parrilla MC, Troncoso AM. 2010. Isolation, identification, and antioxidant activity of anthocyanin compounds in Camarosa strawberry. *Food Chem* 123:574-582
- Chan KC, Huang HP, Ho HH, Huang CN, Lin MC, Wang CJ. 2015. Mulberry polyphenols induce cell cycle arrest of vascular smooth muscle cells by inducing NO production and activating AMPK and p53. *J Funct Foods* 15:604-613
- Chen C, Mohamad Razali UH, Saikim FH, Mahyudin A, Mohd Noor NQI. 2021. *Morus alba* L. plant: Bioactive compounds and potential as a functional food ingredient. *Foods* 10:689
- Chen H, Chen J, Yang H, Chen W, Gao H, Lu W. 2016. Variation in total anthocyanin, phenolic contents, antioxidant enzyme and antioxidant capacity among different mulberry (*Morus* sp.) cultivars in China. *Sci Hortic* 213:186-192
- Cho E, Chung EY, Jang HY, Hong OY, Chae HS, Jeong YJ, Kim SY, Kim BS, Yoo DJ, Kim JS, Park KH. 2017. Anti-cancer effect of cyanidin-3-glucoside from mulberry via caspase-3 cleavage and DNA fragmentation *in vitro* and *in vivo*. *Anticancer Agents Med Chem* 17:1519-1525
- Choi IS, Moon YS, Kwak EJ. 2012. Composition of resveratrol and other bioactive compounds, and antioxidant activities in different mulberry cultivars. *Korean J Hortic Sci Technol* 30:301-307
- Choi SJ, Jeon H, Lee CU, Yoon SH, Bae SK, Chin YW, Yoon KD. 2015b. Isolation and development of quantification method for cyanidin-3-glucoside and cyanidin-3-rutinoside in mulberry fruit by high-performance countercurrent chromatography and high-performance liquid chromatography. *Nat Prod Sci* 21:20-24
- Choi SW, Lee YJ, Ha SB, Jeon YH, Lee DH. 2015a. Evaluation of biological activity and analysis of functional constituents from different parts of mulberry (*Morus alba* L.) tree. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 44:823-831
- Choung MG. 2004. Analysis of anthocyanins. *Korean J Crop Sci* 49:55-67
- Hassimotto NMA, Moreira V, Nascimento NG, Souto PCMC, Teixeira C, Lajolo FM. 2013. Inhibition of carrageenan-induced acute inflammation in mice by oral administration of anthocyanin mixture from wild mulberry and cyanidin-3-glucoside. *BioMed Res Int* 2013:146716
- Jang M, Kim JY, Kim GC, Kang HJ, Hwang IG. 2022. Anthocyanin content in mulberry according to cultivars and growing region. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 51:289-294
- Jeong IH, Oh MS, Jeon JS, Kim HT, Hong SR, Park KH, Yoon MH. 2017. A comparative study on anthocyanin and polyphenol contents in colored agricultural products. *J Food Hyg Saf* 32:371-380
- Jiang Y, Nie WJ. 2015. Chemical properties in fruits of mulberry species from the Xinjiang province of China. *Food Chem* 174:460-466
- Jin Q, Yang J, Ma L, Cai J, Li J. 2015. Comparison of polyphenol profile and inhibitory activities against oxidation and α glucosidase in mulberry (genus *Morus*) cultivars from China. *J Food Sci* 80:C2440-C2451
- Jung S, Lee MS, Choi AJ, Kim CT, Kim Y. 2019. Anti-inflammatory effects of high hydrostatic pressure extract of mulberry (*Morus alba*) fruit on LPS-stimulated RAW264.7 cells. *Molecules* 24:1425
- Kamiloglu S, Serali O, Unal N, Capanoglu E. 2013. Antioxidant activity and polyphenol composition of black mulberry (*Morus nigra* L.) products. *J Berry Res* 3:41-51

- Khoo HE, Azlan A, Tang ST, Lim SM. 2017. Anthocyanidins and anthocyanins: Colored pigments as food, pharmaceutical ingredients, and the potential health benefits. *Food Nutr Res* 61:1361779
- Kim AJ, Lee JA, Kim MJ, Kang MS, Kim HB, Lim JD. 2016. Quality characteristics of sauce for meat prepared with mulberry leaf powder and mulberry fruit powder. *Korean J Food Nutr* 29:513-520
- Kim EO, Lee YJ, Leem HH, Seo IH, Yu MH, Kang DH, Choi SW. 2010. Comparison of nutritional and functional constituents, and physicochemical characteristics of mulberries from seven different *Morus alba* L. cultivars. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 39:1467-1475
- Kim HB, Kim AJ, Kim SY. 2003. The analysis of functional materials in mulberry fruit and food product development trends. *Food Sci Ind* 36:49-60
- Kim HB, Kwon OC, Kweon H, Jo YY, Ju WT, Lee JH, Kim YS. 2020. Effect of postharvest conditions on the characteristics of mulberries harvested from various mulberry cultivar *Morus alba*. *Int J Ind Entomol* 40:33-40
- Kim HB. 2003. Quantification of cyanidin-3-glucoside (C3G) in mulberry fruits and grapes. *Korean J Seric Sci* 45:1-5
- Kim HW, Kim JB, Cho SM, Chung MN, Lee YM, Chu SM, Che JH, Kim SN, Kim SY, Cho YS, Kim JH, Park HJ, Lee DJ. 2012. Anthocyanin changes in the Korean purple-fleshed sweet potato, Shinzami, as affected by steaming and baking. *Food Chem* 130:966-972
- Kim HW, Lee SH, Asamenew G, Lee MK, Lee S, Park JJ, Choi Y, Lee SH. 2019b. Study on phenolic compounds in lettuce samples cultivated from Korea using UPLC-DAD-QToF/MS. *Korean J Food Nutr* 32:717-729
- Kim HY, Lee JY, Hwang IG, Han HM, Park BR, Han GJ, Park JT. 2015. Analysis of functional constituents of mulberries (*Morus alba* L.) cultivated in a greenhouse and open field during maturation. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 44:1588-1593
- Kim I, Lee J. 2017. Comparison of different extraction solvents and sonication times for characterization of antioxidant activity and polyphenol composition in mulberry (*Morus alba* L.). *Appl Biol Chem* 60:509-517
- Kim I, Lee J. 2020. Variations in anthocyanin profiles and antioxidant activity of 12 genotypes of mulberry (*Morus* spp.) fruits and their changes during processing. *Antioxidants* 9:242
- Kim MJ, Lee JH, Pyo JS, Kim HK. 2019a. Quantitative analysis of cyanidin-3-O-rutinoside and quercetin-3-O-rutinoside from extracts of *Morus alba* fruit. *Korean J Pharmacogn* 50:53-58
- Kim SY, Park KJ, Lee WC. 1998. Antiinflammatory and antioxidative effects of *Morus* spp. fruit extract. *Korean J Med Crop Sci* 6:204-209
- Krishna H, Singh D, Singh RS, Kumar L, Sharma BD, Saroj PL. 2020. Morphological and antioxidant characteristics of mulberry (*Morus* spp.) genotypes. *J Saudi Soc Agric Sci* 19:136-145
- Krishna PGA, Sivakumar TR, Jin C, Li SH, Weng YJ, Yin J, Jia JQ, Wang CY, Gui ZZ. 2018. Antioxidant and hemolysis protective effects of polyphenol-rich extract from mulberry fruits. *Pharmacogn Mag* 14:103-109
- Lee SH, Jeong E, Paik SS, Jeon JH, Jung SW, Kim HB, Kim M, Chun MH, Kim IB. 2014. Cyanidin-3-glucoside extracted from mulberry fruit can reduce *N*-methyl-*N*-nitrosourea-induced retinal degeneration in rats. *Curr Eye Res* 39:79-87
- Lee Y, Hwang KT. 2017. Changes in physicochemical properties of mulberry fruits (*Morus alba* L.) during ripening. *Sci Hortic* 217:189-196
- 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
- Lee YJ, Choi SW. 2013. Physicochemical characteristics and analysis of functional constituents of four different mulberry (*Morus alba* L.) fruit juices. *J East Asian Soc Diet Life* 23:768-777
- Li Z, Liu Y, Xiang J, Wang C, Johnson JB, Beta T. 2023. Diverse polyphenol components contribute to antioxidant activity and hypoglycemic potential of mulberry varieties. *LWT* 173:114308
- Liang L, Wu X, Zhu M, Zhao W, Li F, Zou Y, Yang L. 2012. Chemical composition, nutritional value, and antioxidant activities of eight mulberry cultivars from China. *Pharmacogn Mag* 8:215-224
- Mehmood Abbasi A, Shah MH, Guo X, Khan N. 2016. Comparison of nutritional value, antioxidant potential, and risk assessment of the mulberry (*Morus*) fruits. *Int J Fruit Sci* 16:113-134

- Negro C, Aprile A, De Bellis L, Miceli A. 2019. Nutraceutical properties of mulberries grown in southern Italy (Apulia). *Antioxidants* 8:223
- Özgen M, Serçe S, Kaya C. 2009. Phytochemical and antioxidant properties of anthocyanin-rich *Morus nigra* and *Morus rubra* fruits. *Sci Horti* 119:275-279
- Pawlowska AM, Oleszek W, Braca A. 2008. Quali-quantitative analyses of flavonoids of *Morus nigra* L. and *Morus alba* L. (Moraceae) fruits. *J Agric Food Chem* 56:3377-3380
- Qin C, Li Y, Niu W, Ding Y, Zhang R, Shang X. 2010. Analysis and characterisation of anthocyanins in mulberry fruit. *Czech J Food Sci* 28:117-126
- Ştefănuţ MN, Căta A, Pop R, Moşoară C, Zamfir AD. 2011. Anthocyanins HPLC-DAD and MS characterization, total phenolics, and antioxidant activity of some berries extracts. *Anal Lett* 44:2843-2855
- Sun Z, Zhou Y, Zhu W, Yin Y. 2023. Assessment of the fruit chemical characteristics and antioxidant activity of different mulberry cultivars (*Morus* spp.) in semi-arid, sandy regions of China. *Foods* 12:3495
- Sung GB, Kim YS, Kim KY, Ji SD, Kim NS. 2015. Studies on mulberry tree years and mulberry fruit yield and mulberry popcorn disease and sales price. *J Seric Entomol Sci* 53:19-28
- Turgut NH, Mert DG, Kara H, Egilmez HR, Arslanbas E, Tepe B, Gungor H, Yilmaz N, Tuncel NB. 2016. Effect of black mulberry (*Morus nigra*) extract treatment on cognitive impairment and oxidative stress status of D-galactose-induced aging mice. *Pharm Biol* 54:1052-1064
- Veberic R, Slatnar A, Bizjak J, Stampar F, Mikulic-Petkovsek M. 2015. Anthocyanin composition of different wild and cultivated berry species. *LWT Food Sci Technol* 60:509-517
- Xu Y, Hu D, Li Y, Sun C, Chen W. 2018. An effective method for preparation of high-purity pelargonidin-3-O-glucoside from strawberry and its protective effect on cellular oxidative stress. *J Chromatogr B Analyt Technol Biomed Life Sci* 1072:211-220
- Xu Y, Xie L, Xie J, Liu Y, Chen W. 2019. Pelargonidin-3-O-rutinoside as a novel α -glucosidase inhibitor for improving postprandial hyperglycemia. *Chem Commun* 55:39-42
- Yan F, Dai G, Zheng X. 2016. Mulberry anthocyanin extract ameliorates insulin resistance by regulating PI3K/AKT pathway in HepG2 cells and db/db mice. *J Nutr Biochem* 36:68-80
- Yan F, Zheng X. 2017. Anthocyanin-rich mulberry fruit improves insulin resistance and protects hepatocytes against oxidative stress during hyperglycemia by regulating AMPK/ACC/mTOR pathway. *J Funct Foods* 30:270-281
- Yang J, Wen H, Zhang L, Zhang X, Fu Z, Li J. 2017. The influence of ripening stage and region on the chemical compounds in mulberry fruits (*Morus atropurpurea* Roxb.) based on UPLC-QTOF-MS. *Food Res Int* 100:159-165
- Yang JW, Choi IS. 2017. Comparison of the phenolic composition and antioxidant activity of Korean black raspberry, bokbunja, (*Rubus coreanus* Miquel) with those of six other berries. *CyTA J Food* 15:110-117
- Yuan Q, Zhao L. 2017. The mulberry (*Morus alba* L.) fruit—A review of characteristic components and health benefits. *J Agric Food Chem* 65:10383-10394
- Zhang H, Ma ZF, Luo X, Li X. 2018. Effects of mulberry fruit (*Morus alba* L.) consumption on health outcomes: A mini-review. *Antioxidants* 7:69
- Zhang W, He J, Pan Q, Han F, Duan C. 2011. Separation and character analysis of anthocyanins from mulberry (*Morus alba* L.) pomace. *Czech J Food Sci* 29:268-276

Received 10 November, 2023

Revised 05 December, 2023

Accepted 07 December, 2023