

Research Article



CrossMark

Open Access

블루베리(*Vaccinium corymbosum* L.) 품종별 안토시아닌 조성 및 함량

이민기¹, 김현웅¹, 이선혜¹, 김영진¹, 장환희¹, 정현아², 황유진¹, 최정숙¹, 김정봉^{1*}

¹국립농업과학원 농식품자원부, ²전북대학교 생활과학대학 식품영양학과

Compositions and Contents Anthocyanins in Blueberry (*Vaccinium corymbosum* L.) Varieties

Min-Ki Lee¹, Heon-Woong Kim¹, Seon-Hye Lee¹, Young Jin Kim¹, Hwan-Hee Jang¹, Hyun-Ah Jung², Yu-Jin Hwang¹, Jeong-Sook Choe¹ and Jung-Bong Kim^{1*} (¹Department of Agro-food Resources, National Institute of Agricultural Sciences, Wanju, 55365, Korea, ²Department of Food Science and Human Nutrition, College of Human Ecology, Chonbuk National University, Jeonju 561756, Korea)

Received: 20 July 2016 / Revised: 12 September 2016 / Accepted: 26 September 2016
Copyright © 2016 The Korean Society of Environmental Agriculture

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.

ORCID

Min-Ki Lee

<http://orcid.org/0000-0003-3818-0636>

Jung-Bong Kim

<http://orcid.org/0000-0002-0589-3886>

Abstract

BACKGROUND: Anthocyanins, potential health-promoting compounds, were major natural pigment in the blueberry (*Vaccinium corymbosum* L.). The objectives of this study was to investigate anthocyanin glycosides in the blueberry varieties.

METHODS AND RESULTS: A total of seventeen anthocyanins were identified from highbush blueberry using HPLC (representatives, 530 nm) and ESI-MS in positive ion mode. The individual anthocyanins are containing cyanidin, delphinidin, malvidin, peonidin, and petunidin moieties which are acylated with aliphatic acid (acetic acid) and conjugated with sugar moieties (arabinose, galactose, and glucose). Among them, delphinidin 3-O-galactoside (D3Ga), peonidin 3-O-glucoside (Pn3G) + malvidin 3-O-galactoside (M3Ga) were major compounds in varieties. Total anthocyanins were found the highest level in 'Elizabeth' (1,406.3 mg/100 g dry weight) which

was 3-fold higher than 'Darrow' (465.7). Especially, D3Ga was presented the 32% of total anthocyanins followed by Pn3G + M3Ga (20%) in 'Elizabeth'.

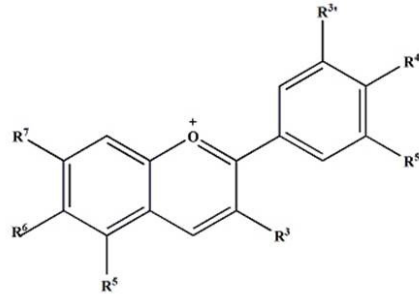
CONCLUSION: This result was showed as valuable information regarding nutritional properties of the different varieties of the highbush blueberry.

Key words: Anthocyanins, Delphinidin glycosides, Malvidin glycosides, *Vaccinium corymbosum* L.

서론

블루베리(*Vaccinium corymbosum* L.)는 빌베리(bilberry), 크렌베리(cranberry)와 함께 산앵두나무 속에 속하는 식물이다. 수고에 따라 하이부쉬(*V. corymbosum* L.), 로우부쉬(*V. angustifolium* L.), 반수고 블루베리 그리고 레빗아이(*V. ashei* L.) 블루베리로 분류되고 휴면 기간에 따라 북부형과 남부형으로 나뉘며, 국내에는 주로 하이부쉬 블루베리가 재배되고 있다(Kim *et al.*, 2010; Kim *et al.*, 2011). 블루베리는 식물의 이차대사산물로 알려진 안토시아닌, 플라보노이드, 각종 페놀화합물 등을 기능성 성분을 함유하고 있다(Bang *et al.*, 2010; Cardenosa *et al.*, 2016). 안토시아닌

*Corresponding author: Jung-Bong Kim
Phone: +82-63-238-3701; Fax: +82-63-238-3844;
E-mail: jungbkim@korea.kr



Cyanidin: R³=OH, R⁵=OH, R⁶=H, R⁷=OH, R^{3'}=OH, R^{4'}=OH, R^{5'}=H
 Delphinidin: R³=OH, R⁵=OH, R⁶=H, R⁷=OH, R^{3'}=OH, R^{4'}=OH, R^{5'}=OH
 Pelargonidin: R³=OH, R⁵=OH, R⁶=H, R⁷=OH, R^{3'}=H, R^{4'}=OH, R^{5'}=H
 Peonidin: R³=OH, R⁵=OH, R⁶=H, R⁷=OH, R^{3'}=OMe, R^{4'}=OH, R^{5'}=H
 Petunidin: R³=OH, R⁵=OH, R⁶=H, R⁷=OH, R^{3'}=OMe, R^{4'}=OH, R^{5'}=OH
 Malvidin: R³=OH, R⁵=OH, R⁶=H, R⁷=OH, R^{3'}=OMe, R^{4'}=OH, R^{5'}=OMe

Fig. 1. Chemical structure of six aglycones of anthocyanins.

은 천연 식물 색소로서 6종으로 나뉘며(Fig. 1), glucose, rhamnose 등의 당과 아실화되어 구조적 형태에 따라 약 600여종이 존재한다고 알려져 있다(Wu and Prior, 2005). 블루베리는 과실 자체 또는 가공형태에 따라 자유라디칼, 활성산소에 의한 산화적 스트레스 억제, 저혈당, 항암, 심혈관질환 등 다양한 기능성이 알려져 있어 주스, 와인, 잼 등의 가공식품으로 이용되고 있다(Cho *et al.*, Su and Silva, 2006; Neto, 2007; Rossi *et al.*, 2003).

최근 블루베리 내 안토시아닌에 관한 연구에 의하면 블루베리로부터 cyanidin, delphinidin, malvidin, peonidin, petunidin 배당체 등 13종의 안토시아닌 개별 성분을 분리, 동정하고 숙기에 따른 품종별 항산화 활성을 조사하였고(Castrejon *et al.*, 2008), 블루베리와 빌베리로부터 15종의 안토시아닌을 분리하고 malvidin 배당체(galactose, glucose, arabinose)가 블루베리의 주요 성분이었다(Bornsek *et al.*, 2012). 또한 블루베리는 주스의 가공과정 중 안토시아닌 함량 변화뿐만 아니라 수확 후 저장 온도에 따른 안토시아닌 함량 변화 등 다양한 분야에서 연구되고 있다(Kalt *et al.*, 1999; Skrede *et al.*, 2000). 국내에서는 블루베리에 대한 과실의 수량과 품질 등의 형태적 특성과 품종 및 가공 처리에 따라 조추출물의 형태로 항산화 효과를 측정하는 연구가 많은 비중을 차지하고 있다(Jeong *et al.*, 2012, Kim *et al.*, 2015). 몇몇 연구에서 대사체학을 기반으로 블루베리 안토시아닌 및 페놀화합물을 포함하는 대사체 분석 하였으나 국내산 블루베리 안토시아닌 개별 성분에 관한 연구는 미흡한 실정이다(Jo *et al.*, 2014).

이와 같이 블루베리는 안토시아닌 등 체내에서 생리활성을 갖는 이차대사산물이 풍부한 소재로 각광 받아 활발히 연구되고 있다. 따라서 본 연구는 하이부쉬 블루베리 내 안토시아닌 개별 성분을 분석하고 품종에 따른 함량 차이를 조사함으로써 안토시아닌 고함유 식품 소재로 활용 가능성을 재고하고 이를 위하여 필요한 개별 성분 정보를 제공하고자 하였다.

재료 및 방법

시약 및 기기

Acetonitrile, water는 Fisher Scientific(미국)사로부터 구입하여 사용하였으며, formic acid는 Junsei Chemical(일본)사 제품을 사용하였다. 내부표준품으로 사용한 cyanidin-3, 5-di-*O*-glucoside(cyanin)는 Extrasynthese(프랑스)로부터 구입하여 사용하였다. 정성 및 정량을 위해 photodiode array detector(2998, Waters Co., Milford, Massachusetts, USA)가 장착된 HPLC system(Alliance e2695, Waters Co., Milford, Massachusetts, USA) 및 MS(Mircomass ZQ, Waters Co., Milford, Massachusetts, USA)를 사용하였다.

시료 전처리

본 연구에 사용된 하이부쉬 블루베리는 총 8품종으로 충남농업기술원으로부터 제공받은 시료를 사용하였다. 건조 분말시료 2 g을 conical tube(50 mL)에 담아 20 mL의 5% formic acid in water를 넣어 40°C 진탕탕온수조에서 24시간 추출한 후, 원심분리(3,000 rpm, 10분, 4°C)하여 상층액 1 mL를 취하였다. Sep-pak C18 classic cartridge를 MeOH 2 mL, water 2 mL의 순으로 흘려주어 활성화시킨 다음, 안토시아닌 추출 상층액 1 mL 및 내부표준물질(cyanin, 100 ppm) 1 mL를 각각 loading 후, water 2 mL로 세척하여 MeOH 1 mL로 용출시켰다. 용출된 안토시아닌 여과액은 N₂ 가스로 농축한 후, 1 mL의 5% formic acid in water로 재용해하여 LC-PDA-ESI/MS로 분석하였다. 각 개별성분은 내부표준물질(cyanin)과 비교하여 상대적인 값을 나타내었고, 품종별로 3회 반복 시행하여 얻어진 결과를 평균값으로 표시하였다.

LC-PDA-ESI/MS를 이용한 안토시아닌 개별 성분 분석

안토시아닌 개별성분을 정성 및 정량하기 위하여 Synergi

Polar-RP 80A(4.6 × 250 mm I.D., 4 μm; Phenomenex, USA)를 장착한 LC-PDA-ESI/MS를 사용하였다. 검출 파장은 250~600 nm(대표파장 530 nm)로 설정하였고, 시료 주입량은 10 μL, 컬럼 오븐 온도는 30°C, 유속은 1 mL/min로 설정하였다. 이동상은 A(5% formic acid in water)와 B(5% formic acid in water/acetonitrile, 1:1, v/v)를 사용하였다. 각 성분을 분리하기 위하여 다음과 같은 용매구배 조건으로 수행되었다. 30분 동안 solvent B의 농도를 20에서 50%로 일정하게 증가시켰고, 5분 동안 50%를 유지시킨 후, 다시 5분 동안 50에서 20%의 농도로 일정하게 감소시킨 다음, 10분간 20%를 유지하여 안정화시켰다. MS 분석은 electrospray ionization(ESI) source를 이용한 positive ionization mode로 분석되었으며, MS parameter로 각각 cone voltage 30 V, source 온도 120°C, desolvation 온도 500°C, desolvation N₂ 가스 1,020 L/hr로 설정하였다. 분자량 범위는 full scan 타입으로 m/z 200-1200로 설정하였다.

결과 및 고찰

하이부쉬 블루베리 품종별 안토시아닌 분석

하이부쉬(highbush) 블루베리 8 품종('Bluecrop', 'Bluegold', 'Chandler', 'Darrow', 'Elizabeth', 'Legacy', 'Nelson', 'Patriot')에 함유된 안토시아닌 분석은 PDA가 장착된 HPLC로 대표파장 530 nm에서 분석하였고 electrospray ionization source가 장착된 single quadrupole MS에서 positive ion mode로 분석하였다. 하이부쉬 블루베리로부터 총 17종의 안토시아닌 개별 성분을 확인하였으며, 각 피크의 단편 이온의 패턴, 머무름 시간을 분석하여 안토시아닌의 조성을 확인하였다(Fig. 2). 분리된 안토시아닌은 cyanidin, delphinidin, malvidin, peonidin, petunidin을 기본구조로 하여 3번 탄소에 1개의 당(galactose, glucose, arabinose)과 당에 acetic acid가 아실화 되어 있는 구조를 나타내었다(Table 1). 각 성분에서 1개의 당 분자가 잘려나가는 단편이

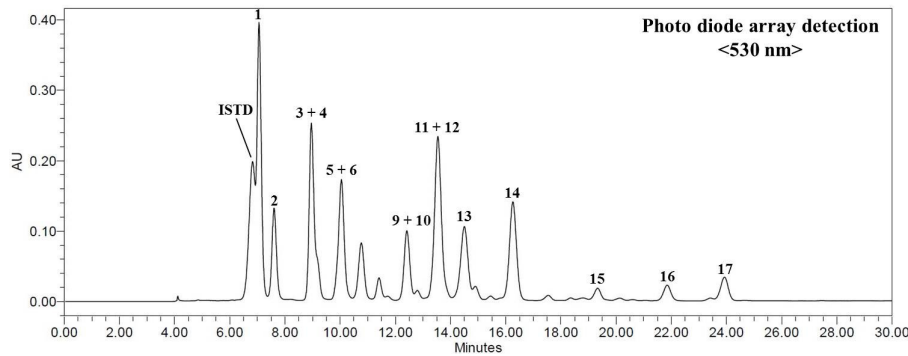


Fig. 2. LC chromatogram of anthocyanins using high-performance liquid chromatography-photodiode array detector (530 nm) coupled to electrospray ionization mass spectrometry from the highbush blueberry ('Bluegold').

Table 1. Identified seventeen anthocyanins and their mass spectrometric data from the highbush blueberry (*Vaccinium corymbosum* L.)

No.	Chemical names	Abbreviations	MW	Fragment ion patterns (m/z)
1	Delphinidin 3- <i>O</i> -galactoside	D3Ga	465	465/303
2	Delphinidin 3- <i>O</i> -glucoside	D3G	465	465/303
3	Cyanidin 3- <i>O</i> -galactoside	C3Ga	449	449/287
4	Delphinidin 3- <i>O</i> -arabinoside	D3A	435	435/303
5	Cyanidin 3- <i>O</i> -glucoside	C3G	449	449/287
6	Petunidin 3- <i>O</i> -galactoside	Pt3Ga	479	479/317
7	Petunidin 3- <i>O</i> -glucoside	Pt3G	479	479/317
8	Cyanidin 3- <i>O</i> -arabinoside	C3A	419	419/287
9	Peonidin 3- <i>O</i> -galactoside	Pn3Ga	463	463/301
10	Petunidin 3- <i>O</i> -arabinoside	Pt3A	449	449/317
11	Peonidin 3- <i>O</i> -glucoside	Pn3G	463	463/301
12	Malvidin 3- <i>O</i> -galactoside	M3Ga	493	493/331
13	Malvidin 3- <i>O</i> -glucoside	M3G	493	493/331
14	Malvidin 3- <i>O</i> -arabinoside	M3A	463	463/331
15	Petunidin 3- <i>O</i> -(6"- <i>O</i> -acetyl)glucoside	Pt3,6AcG	521	521/317
16	Malvidin 3- <i>O</i> -(6"- <i>O</i> -acetyl)galactoside	M3,6AcGa	535	535/331
17	Malvidin 3- <i>O</i> -(6"- <i>O</i> -acetyl)glucoside	M3,6AcG	535	535/331

^aAll samples analyzed in positive ion mode (m/z , [M]⁺) using LC-PDA-ESI/MS
^bNo., the elution order of anthocyanins from HPLC chromatogram.

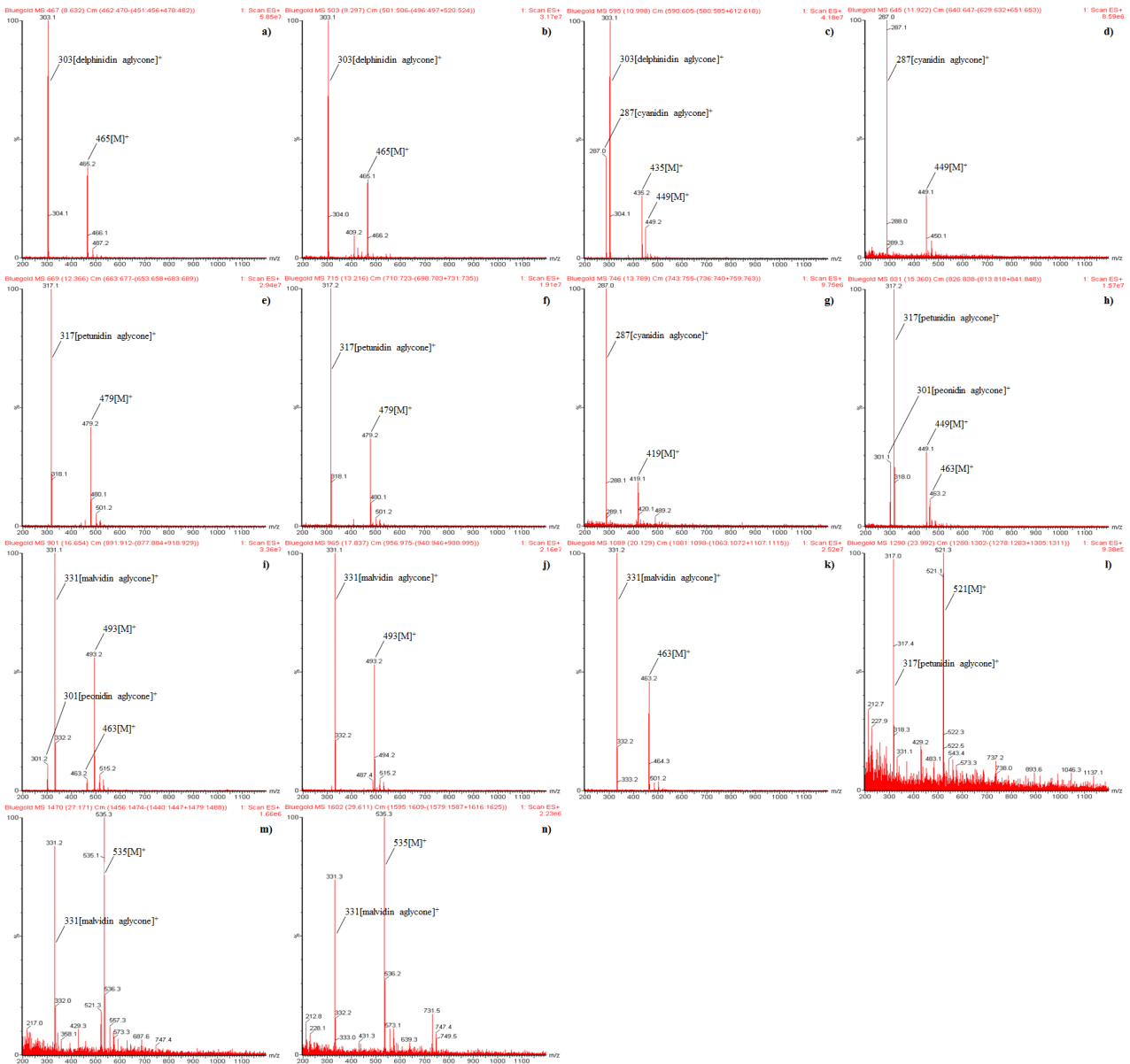


Fig. 3. Electrospray ionization mass spectrometry (ESI-MS) spectra (positive ion mode, $[M]^+$) of anthocyanins identified from the highbush blueberry (*Vaccinium corymbosum* L.). a), delphinidin 3-*O*-galactoside; b), delphinidin 3-*O*-glucoside; c), cyanidin 3-*O*-galactoside + delphinidin 3-*O*-arabinoside; d), cyanidin 3-*O*-glucoside; e), petunidin 3-*O*-galactoside; f), petunidin 3-*O*-glucoside; g), cyanidin 3-*O*-arabinoside; h), peonidin 3-*O*-galactoside + petunidin 3-*O*-arabinoside; i), peonidin 3-*O*-glucoside + malvidin 3-*O*-galactoside; j), malvidin 3-*O*-glucoside; k), malvidin 3-*O*-arabinoside; l), petunidin 3-*O*-(6"-*O*-acetyl)glucoside; m), malvidin 3-*O*-(6"-*O*-acetyl)galactoside; n), malvidin 3-*O*-(6"-*O*-acetyl)glucoside.

온 패턴을 나타내었으며(Fig. 3), 동일한 단편 이온 패턴을 갖는 성분은 타 연구 결과를 바탕으로 안토시아닌 개별 성분을 확인하였다(Cardenosa *et al.*, 2016; Nakajima *et al.*, 2004). 동일한 aglycone을 갖는 안토시아닌의 경우 당 종류에 따라 머무름 시간의 차이가 있는 것을 알 수 있었고 galactose → glucose → arabinose의 순으로 검출되는 것을 확인하였다. Malvidin과 petunidin에서는 아실화 되어있는 형태도 확인되었으며 결합된 당(galactose와 glucose)의 6"번 위치에 acetic acid가 결합되어 있는 것을 확인하였다. Cyanidin 3-*O*-

galactoside(C3Ga)와 delphinidin 3-*O*-arabinoside(D3A), cyanidin 3-*O*-glucoside(C3G)와 petunidin 3-*O*-galactoside (Pt3Ga), peonidin 3-*O*-galactoside(Pn3Ga)와 petunidin 3-*O*-arabinoside(Pt3A), peonidin 3-*O*-glucoside(Pn3G)와 malvidin 3-*O*-galactoside(M3Ga)는 본 연구에 사용된 용매구배 조건에서는 분리되지 않았다.

하이부쉬 블루베리 품종별 안토시아닌 상대적 함량 변화
본 연구에 사용된 블루베리 중 남부형인 'Legacy'를 제외

Table 2. Relative contents of anthocyanins (mg/g dry weight) in different highbush blueberry (*Vaccinium corymbosum* L.) varieties

Variety	Harvest season	Chemical names													
		D3Ga	D3G	C3Ga + D3A	C3G + Pt3Ga	Pt3G	C3A	Pn3Ga + Pn3A	Pn3G + M3Ga	M3G	M3A	Pt3,6AcG	M3,6AcGa	M3,6AcG	Total
Patriot	Early-season	99.9	155.8	92.6	121.6	127.3	29.6	26.5	128.3	227.8	49.2	20.3	9.3	40.3	1128.5
Bluegold	Early-season	229.4	80.2	181.6	132.0	62.7	21.0	74.0	213.9	102.7	131.2	15.9	21.5	33.6	1299.9
Legacy	Mid-season	411.3	14.8	192.3	221.2	13.0	23.7	68.3	315.5	15.9	106.5	NDa)	ND	ND	1382.4
Bluecrop	Mid-season	355.6	12.3	193.1	193.9	10.9	24.9	80.3	328.7	15.6	152.7	0.2	ND	ND	1368.1
Elizabeth	Mid-season	448.7	15.5	216.5	205.9	11.2	19.9	73.9	277.4	13.4	116.1	0.4	7.0	0.4	1406.3
Darrow	Late-season	56.5	32.6	56.5	39.4	28.7	8.4	24.3	77.9	64.4	67.4	1.4	2.7	5.3	465.7
Nelson	Late-season	117.2	67.0	87.8	75.5	57.3	12.6	30.8	105.9	97.2	52.6	0.5	1.3	0.6	706.4
Chandler	Late-season	146.3	71.9	95.3	81.8	56.0	10.2	32.1	114.9	91.7	54.6	ND	ND	1.1	755.7

a) ND, not detected.

한 7 품종이 북부형 하이부쉬 블루베리였으며, 'Patriot', 'Bluegold'는 조생종, 'Legacy', 'Bluecrop', 'Elizabeth'는 중생종이었고 'Chandler', 'Darrow', 'Nelson'은 만생종이었다. 8 품종의 하이부쉬 블루베리에 함유되어 있는 총 안토시아닌의 함량 범위는 465.7~1406.3 mg/100 g dry weight(DW)로 나타났다(Table 2).

중생종의 총 안토시아닌 함량은 평균 1,385.6 mg/100 g DW로 가장 높았고 조생종(1,214.2), 만생종(642.6)의 순으로 속기에 따라 총 안토시아닌 함량 변화를 보였다. 품종별 총 안토시아닌 함량은 'Elizabeth'(1,406.3) > 'Legacy'(1,382.4) > 'Bluecrop'(1,368.1 mg/100 g DW) 순으로 중생종이 높았으며, 'Elizabeth'는 만생종인 'Darrow'(465.7 mg/100 g DW)보다 약 3배 높았다. 블루베리는 같은 산앵두나무속에 속하는 빌베리(*V. myrtillus*)의 안토시아닌 조성과 비슷한 경향을 나타내었으며, 총 안토시아닌 함량은 빌베리(599.7 mg/100 g fresh weight, FW)와 비슷하였고 blackcurrant (235.6) cowberry(68.2) 보다 높았다(Kahkonen et al., 2003).

조생종의 경우, 총 안토시아닌 함량은 'Bluegold'(1,299.9)가 'Patriot'(1,128.5 mg/100 g DW)보다 약간 높았고 조생종 내에서 큰 차이는 없었다. 'Patriot'에서는 총 malvidin 배당체(Pn3G 포함) 함량 비율이 약 40%로 delphinidin 배당체(C3Ga 포함, 약 31%)보다 높았고 malvidin 3-O-glucoside(M3G)가 227.8 mg/100 g DW로 가장 높은 성분으로 나타났다. 블루베리의 주요 안토시아닌 계열로 malvidin 배당체가 총 함량의 약 52%, 다음으로 delphinidin 배당체가 약 26%를 차지한다고 보고되어진 연구 결과와 비슷한 경향을 나타내었다(Bornsek et al., 2012). 반면에 'Bluegold'에서는 malvidin, delphinidin 배당체 비율이 각각 약 39, 38%로 비슷하였고 delphinidin 3-O-galactoside(D3Ga, 229.4 mg/100 g DW)이 주요 성분으로 나타났다. 중생종과 만생종에서는 미검출 또는 검출되지 않은 아실화된 안토시아닌인 petunidin 3-O-(6"-O-acetyl)glucoside(Pt3,6AcG), malvidin 3-O-(6"-O-acetyl)galactoside(M3,6AcGa), malvidin

3-O-(6"-O-acetyl)glucoside(M3,6AcG)은 조생종에서 상대적으로 높게 나타났다.

중생종의 경우, 안토시아닌 함량이 1,368.1~1,406.3 mg/100 g DW이었으며, 만생종(465.7~755.7)에 비하여 평균 안토시아닌 함량이 약 2배 더 높았다. 중생종 3품종의 총 delphinidin 배당체(C3Ga 포함) 함량은 평균 620.0 mg/100 g DW로 총 malvidin 배당체(Pn3G 포함) 함량 평균(447.3)보다 약 1.4배 높아 주요 aglycone임을 알 수 있었고 D3Ga(평균 405.2)가 주성분으로 나타났다. 타 연구의 결과와 마찬가지로 블루베리의 안토시아닌 함량이 품종에 따라 차이가 나타났고 배당체 중 galactose 결합이 glucose 결합보다 더 많은 비중을 차지하였으며, 품종에 따라 주요 aglycone인 delphinidin, malvidin 배당체들의 함량 비율이 달라지는 것을 확인하였다. 또한 D3Ga가 'Bluecrop' 내 주요 성분으로 나타나 본 연구와 비슷한 경향을 나타내었다(Cho et al., 2004). 남부형 하이부쉬 블루베리('Legacy')와 북부형 하이부쉬 블루베리('Bluecrop', 'Elizabeth')간 안토시아닌 조성과 함량은 큰 차이가 없는 것으로 나타났다. 중생종의 M3G 함량(평균 15.0 mg/100 g DW)은 조생종(평균 165.3 mg/100 g DW)과 비교하여 약 11배 감소하였다.

만생종인 'Nelson'과 'Chandler'의 안토시아닌 함량(각각 706.4, 755.7 mg/100 g DW)은 비슷하였고, 'Darrow'의 안토시아닌 함량은 465.7 mg/100g로 가장 낮았다. 'Nelson'과 'Chandler'는 delphinidin 배당체(C3Ga 포함) 함량 비율이 각각 약 39, 42%로 malvidin 배당체(Pn3G 포함)보다 높았으나, 'Darrow'에서는 malvidin 배당체(Pn3G 포함, 약 47%)가 주요 안토시아닌으로 나타났다.

이와 같이 8품종의 하이부쉬 블루베리의 안토시아닌 조성 및 함량을 조사한 결과, delphinidin 배당체와 malvidin 배당체가 총 함량의 약 70% 이상을 차지하고 있는 주된 성분들이었고 D3Ga, Pn3G+M3Ga, M3G가 주요 성분인 것을 알 수 있었다. Delphinidin 배당체와 malvidin 배당체의 비율 및 함량, 총 안토시아닌 함량은 같은 속기와 품종에 따라 다른 함량의 차이가 있는 것으로 나타났다. 국외에서 재배된 87

종의 하이부쉬 블루베리의 안토시아닌을 정량 분석한 결과, 본 연구 결과와 함량과 차이가 나타났다 (Ehlenfeldt and Prior, 2001) 이는 블루베리 내 안토시아닌 조성과 함량의 차이가 품종을 포함한 여러 가지 요인에 의해 설명 될 수 있음을 의미한다. 타 연구에 의하면 빛, 온도, 토양, 재배법 등의 환경적인 요인이 이차대사산물의 합성에 영향을 미칠 수 있다고 보고하였으며(Saure, 1990) 이로 인하여 안토시아닌 합성에 영향을 미쳤을 것으로 설명되어질 수 있다.

최근에는 식물의 방어물질로서의 이차대사산물이 다양한 가능성을 나타낸다는 여러 연구 결과를 바탕으로 기능성 성분의 관한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 블루베리는 안토시아닌뿐만 아니라 플라보노이드(myricetin, quercetin 배당체 등) 등 다양한 이차대사산물을 함유하고 있는 것으로 알려져 있다(Miles *et al.*, 2013). 안토시아닌, 플라보노이드, 페놀 화합물 등 블루베리 내 이차대사산물의 생리활성에 관한 연구를 통하여 그 중요성이 점차 증가되고 있다(Ehlenfeldt and Prior, 2001; Wang *et al.*, 2012). 이에 따라 안토시아닌 섭취 후 체내 대사과정의 이용률을 쥐, 사람을 대상으로 연구되고 있다(Cao *et al.*, 2001; McGhie *et al.*, 2003). 비록 섭취한 안토시아닌이 모두 체내에서 이용되지는 않고 체외로 배출된다고 알려져 있지만(Matsumoto *et al.*, 2001; Wu *et al.*, 2002) 안토시아닌의 기능적으로 긍정적인 효과 때문에 안토시아닌 고함유 식품을 통한 적절한 섭취가 필요하다고 판단된다. 따라서 국내산 하이부쉬 블루베리 내 안토시아닌 개별 성분의 정확한 정성, 정량 평가와 함께 안토시아닌 고함유 품종을 조사함으로써 블루베리가 안토시아닌 고함유 소재로 활용 가능성을 제시할 수 있으며 향후 안토시아닌 개별 성분의 대사, 생리활성과 관련된 연구에 기초 정보를 제공할 수 있을 것으로 사료된다.

결론

본 연구에서는 품종 및 숙기별 하이부쉬 블루베리 내 안토시아닌의 개별 성분 분석을 통하여 안토시아닌 고함유 자원을 조사하였다. 총 8 품종의 하이부쉬 블루베리로부터 총 17종의 안토시아닌이 확인되었으며, 총 안토시아닌 함량 범위는 품종 및 숙기에 따라 차이를 보였고 중생종의 함량이 높게 나타났다. 안토시아닌 고함유 품종으로는 중생종에 속하는 'Elizabeth'가 1,406.3 mg/100 g DW로 가장 높은 함량을 나타냈다. 본 연구 결과를 토대로 국내에서 재배된 8종의 하이부쉬 블루베리 내 안토시아닌의 조성 및 함량 분석을 통하여 안토시아닌 고함유 식품 소재로 활용될 가능성이 있을 것으로 판단되며, 향후 이와 관련된 연구에 기초 정보를 제공할 수 있을 것으로 사료된다.

Acknowledgment

This study was carried out with the support of 'Cooperative Research Program for Agriculture Science & Technology Development (Project No. PJ01178704)' Rural

Development Administration, Republic of Korea.

References

- Bang, I. S., Yu, C.Y., & Lim, J. D. (2010). Effects of temperature and UV irradiation on stability of anthocyanin-polyphenol copigment complex in mulberry fruits. *Korean Journal of Medicinal Crop Science*, 18(3), 191-200.
- Bornsek, S. M., Ziberna, L., Polak, T., Vanzo, A., Ulrich, N. P., Abram, V., & Passamonti, S. (2012). Bilberry and blueberry anthocyanins act as powerful intracellular antioxidants in mammalian cells. *Food Chemistry*, 134(4), 1878-1884.
- Cao, G., Muccitelli, H. U., Sanchez-Moreno, C., & Prior, R. L. (2001). Anthocyanins are absorbed in glycosylated forms in elderly women: a pharmacokinetic study. *The American Journal of Clinical Nutrition*, 73(5), 920-926.
- Cardenosa, V., Girones-Vilaplana, A., Muriel, J. L., Moreno, D. A., & Moreno-Rojas, JM. (2016). Influence of genotype, cultivation system and irrigation regime on antioxidant capacity and selected phenolics of blueberries (*Vaccinium corymbosum* L.). *Food Chemistry*, 202, 276-283.
- Castrejon, A. D. R., Eichholz, I., Rohn, S., Kroh, L. W., & Huyskens-Keil, S. (2008). Phenolic profile and antioxidant activity of highbush blueberry (*Vaccinium corymbosum* L.) during fruit maturation and ripening. *Food Chemistry*, 109(3), 564-572.
- Cho, M. J., Howard, L. R., Prior, R. L., & Clark, JR. (2004). Flavonoid glycosides and antioxidant capacity of various blackberry, blueberry and red grape genotypes determined by high-performance liquid chromatography/mass spectrometry. *The Journal of the Science of Food and Agriculture*, 84(13), 1771-1782.
- Ehlenfeldt, M. K., & Prior, R. L. (2001). Oxygen radical absorbance capacity (ORAC) and phenolic and anthocyanin concentrations in fruit and leaf tissues of highbush blueberry. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49(5), 2222-2227.
- Jeong, H. R., Jo, Y. N., Jeong, J. H., Kim, H. J., & Heo, H. J. (2012). Nutritional composition and *in vitro* antioxidant activities of blueberry (*Vaccinium ashei*) leaf. *The Korean Society of Food Preservation*, 19(4), 604-610.
- Jo, Y. H., Kim, S., Kwon, D. A., Lee, H. J., Choi, H. K., & Auh, J. H. (2014). Metabolomic analysis of ethyl acetate and methanol extracts of blueberry. *Journal of the Korean Society of Food Science and Nutrition*,

- 43(3), 419-424.
- Kahkonen, M. P., Heinamaki, J., Ollilainen, V., & Heinonen, M. (2003). Berry anthocyanins: isolation, identification and antioxidant activities. *The Journal of the Science of Food and Agriculture*, 83 (14), 1403-1411.
- Kalt, W., Forney C. F., Martin, A., & Prior, R. L. (1999). Antioxidant capacity, vitamin C, phenolics, and anthocyanins after fresh storage of small fruits. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47(11), 4638-4644.
- Kim, H. L., Kwack, Y. B., Kim, H. D., & Choi, Y. H. The flowering and fruit properties of northern highbush blueberry in southern regions of Korea. *Korean Journal of Horticultural Science & Technology*, 29, 122-122.
- Kim, J. G., Ryou, M. S., Jung, S. M., & Hwang, Y. S. (2010). Effects of cluster and flower thinning on yield and fruit quality in highbush 'Jersey' blueberry. *Journal of Bio-Environment Control*, 12, 392-396.
- Kim, S. J., Bae, K. S., Koh, S. W., Kim, H. C., & Kim, T. C. (2015). Morphology and characteristics of floral organ in highbush blueberry (*Vaccinium corymbosum*) cultivars. *Korean Journal of Plant Research*, 28(2), 235-242.
- Matsumoto, H., Inaba, H., Kishi, M., Tominaga, S., Hirayama, M., & Tsuda, T. (2001). Orally administered delphinidin 3-rutinoside and cyanidin 3-rutinoside are directly absorbed in rats and humans and appear in the blood as the intact forms. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49(3), 1546-1551.
- Miles, T. D., Vandervoort, C., Nair, M. G., & Schilder, A. C. (2013). Characterization and biological activity of flavonoids from ripe fruit of an anthracnose-resistant blueberry cultivar. *Physiological and Molecular Plant Pathology*, 83, 8-16.
- McGhie, T. K., Ainge, G. D., Barnett, L. E., Cooney, J. M., & Jensen, D. J. (2003). Anthocyanin glycosides from berry fruit are absorbed and excreted unmetabolized by both humans and rats. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51(16), 4539-4548.
- Nakajima, J. I., Tanaka, I., Seo, S., Yamazaki, M., & Saito, K. (2004). LC/PDA/ESI-MS profiling and radical scavenging activity of anthocyanins in various berries. *Journal of Biomedicine and Biotechnology*, 2004(5), 241-247.
- Neto, C. C. (2007). Cranberry and blueberry: evidence for protective effects against cancer and vascular diseases. *Molecular Nutrition & Food Research*, 51(6), 652-664.
- Rossi, M., Giussani, E., Morelli, R., Scalzo, R. L., Nani, R. C., & Torreggiani, D. (2003). Effect of fruit blanching on phenolics and radical scavenging activity of highbush blueberry juice. *Food Research International*, 36(9), 999-1005.
- Saure, M. C. (1990). External control of anthocyanin formation in apple. *Scientia Horticulturae*, 42(3), 181-218.
- Skrede, G., Wrolstad, R. E., & Durst, R. W. (2000). Changes in anthocyanins and polyphenolics during juice processing of highbush blueberries (*Vaccinium corymbosum* L.). *Journal of Food Science*, 65(2), 357-364.
- Su, M. S., & Silva, J. L. (2006). Antioxidant activity, anthocyanins, and phenolics of rabbiteye blueberry (*Vaccinium ashei*) by-products as affected by fermentation. *Food Chemistry*, 97(3), 447-451.
- Wang, S. Y., Camp, M. J., & Ehlenfeldt, M. K. (2012). Antioxidant capacity and α -glucosidase inhibitory activity in peel and flesh of blueberry (*Vaccinium* spp.) cultivars. *Food Chemistry*, 132(4), 1759-1768.
- Wu, X., Cao, G., & Prior, R. L. (2002). Absorption and metabolism of anthocyanins in elderly women after consumption of elderberry or blueberry. *The Journal of nutrition*, 132(7), 1865-1871.
- Wu, X., & Prior, R. N. (2005). Systematic identification and characterization of anthocyanins by HPLC-ESI-MS/MS in common foods in the United States: fruits and berries. *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 53(7), 2589-2599.