국내산 사과의 품종별 Procyanidin B2, C1 함량 및 분석법 검증

— 연구노트 —

김지영 · 장하나 · 김기창 · 강해주 · 황인국

농촌진흥청 국립농업과학원 농식품자원부 기능성식품과

Validation of Analytical Method and Procyanidin B2, C1 Content in Korean Apple Cultivars

Ji Yeong Kim, Ha Na Jang, Gi Chang Kim, Hae Ju Kang, and In Guk Hwang

Department of Agrofood Resources, National Institute of Agricultural Sciences,
Rural Development Administration, Korea

ABSTRACT Procyanidin is a major functional component of apples. This study sought to verify an analytical method to evaluate the procyanidin B2 and C1 content by varieties, parts, and farms of apples. The linearity of the method developed using ultra performance liquid chromatography (UPLC) was excellent, and the correlation coefficients (R^2) of procyanidin B2 and C1 were 0.9996 and 0.9996, respectively. The limits of detection of procyanidin B2 and C1 were 0.70 and 0.77 $\mu\text{g/mL}$ and limits of quantification were 2.14 and 2.32 $\mu\text{g/mL}$, respectively. The relative standard deviation (RSD) of the intra-day and inter-day were calculated and had excellent precision and was found to be within 5%. The RSD of the recovery rate of procyanidin B2 and C1 were 0.68~3.33% and 1.63~2.78%, respectively. Through this, the analytical method for estimating procyanidin was confirmed. Analysis of procyanidin in the different apple varieties (Summerking, Gamhong, Hongro, Arisu, Busa), showed that Gamhong had significantly ($P<0.05$) higher procyanidin B2 and C1 content compared to other varieties, and the peel had the highest procyanidin B2 and C1 content. When the procyanidin content of Gamhong collected from ten farms was analyzed, the average content of procyanidin B2 in the peel was 9.79 mg/100 g FW and that of procyanidin C1 was 11.58 mg/100 g FW. Heretofore, information on the procyanidin content in apples grown in Korea was insufficient. Therefore, it is considered that the results of this study can be considered necessary to improve the usability of apples.

Key words: apple, procyanidin B2, procyanidin C1, UPLC, analytical method

서 론

사과(*Malus pumila*)는 장미과에 속하는 사과나무 열매로 10,000여 개 이상의 품종이 존재하며 이들 중 몇몇 품종이 세계 전체 사과 생산량의 대부분을 차지하고 있다(Janick와 Moore, 1996). 국내에서 사과는 감귤에 이어 두 번째로 생산량이 많은 과일이며(Statistics Korea, 2019) 세계적으로 소비되는 만큼 사과에 관한 연구는 계속 진행될 전망이다. 현재 사과는 항산화(Lee 등, 2003), 항염증(Andre 등, 2012), 심혈관 질환 예방(Yoshioka 등, 2008) 등 다양한 기능성이 알려져 있고, 사과의 주요 성분으로는 chlorogenic acid, quercetin, procyanidin 등이 보고되어 있으며(Sugiyama 등, 2007; Kosmala 등, 2011; Loncaric 등, 2020) 대부분의 주요 성분이 사과껍질에서 높은 함량을 나

타낸다고 알려져 있다(Escarpa와 Gonzalez, 1998).

기능 성분이란 원료와 그 원료에 함유된 성분의 효능이 유사하여 상관관계를 가질 때 선정된다(Lee 등, 2021). 사과의 procyanidin은 사과의 기능 성분 중 항산화력 기여도가 가장 높다고 알려져 있으며(Tsao 등, 2005), 사과 폴리페놀 중 procyanidin B의 항염증 활성 기여도가 높다고 보고되었다(Andre 등, 2012). 또한 중성 지방 흡수 억제를 통한 비만 관련 질병 예방(Sugiyama 등, 2007), 모발 성장 개선(Takahashi 등, 2005), 결장암 예방 효과(Gosse 등, 2005) 등이 규명되어 사과의 기능성이 procyanidin으로부터 기인한다는 다양한 연구결과가 보고되고 있다.

Procyanidin은 proanthocyanin 그룹이며 주요 성분은 flavan-3-ol을 기본골격으로 한 monomer인 catechin, epicatechin과 dimer인 procyanidin B1, B2, B5 그리고 tri-

Received 17 August 2021; Revised 21 October 2021; Accepted 22 October 2021

Corresponding author: In Guk Hwang, Department of Agrofood Resources, National Institute of Agricultural Sciences, Rural Development Administration, 166, Nongsaeangmyeong-ro, Iseo-myeon, Wanju-gun, Jeonbuk 55365, Korea, E-mail: ighwang79@korea.kr

Copyright © 2021 by The Korean Society of Food Science and Nutrition. All rights Reserved.

This is Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

mer인 C1과 그 외의 oligomer, polymer 등이 있다(Brown-miller 등, 2009; Hummer와 Schreier 등, 2008). 이들 중 사과에서 높은 함량을 보이는 procyanidin으로는 procyanidin B2와 C1이 보고되어 있다(Mayr 등, 1995; Guyot 등, 2002). Procyanidin은 oligomer, polymer 특성으로 인해 HPLC로 정량이 어려운 편으로 알려져 있으나 dimer인 procyanidin B1, B2와 trimer인 C1은 HPLC 크로마토그램 상에서 단일 피크로 분리되기에 사과의 정량 분석 연구에서 주로 분석된다고 알려져 있다(Burda 등, 1990; Perez-Illzarbe 등, 1991). 이에 따라 사과 내 함유된 함량이 높으며 분리능이 다른 성분보다 뛰어난 procyanidin B2와 C1을 지표 성분으로 선정하였으며, 정확하고 신뢰성 있는 분석 결과를 도출하기 위해 보고된 선행 연구를 변경하여 본 연구실 조건으로 분석법 설정 및 검증 절차를 거친 후 분석을 진행하였다.

최근까지 국내외적으로 사과 효능에 관한 많은 연구결과가 보고되고 있으나 한 단계 나아가 국내에서 재배되는 사과의 procyanidin 함량 정보는 부족한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 국내에서 재배된 사과 품종 5종(썸머킹, 부사, 감홍, 아리수, 홍로)과 주 생산지인 문경으로부터 수확된 감홍 사과의 부위별 procyanidin B2와 C1 정량 분석을 실시하여 사과의 procyanidin 함량 정보를 제공하고자 하였다.

재료 및 방법

재료 및 시약

본 연구에 사용된 사과 시료는 2020년 7~10월에 경북 문경시농업기술센터 시험포장지에서 재배된 5품종(썸머킹, 부사, 감홍, 아리수, 홍로)과 문경시 소재 농가로부터 감홍 품종 사과 10종을 수집하여 사용하였다. 모든 시료는 수집 즉시 세척 후 전체, 과육 그리고 껍질 부위로 구분하여 세절한 다음 동결 건조하였다. 동결 건조된 각 시료는 분쇄하여 -70°C에서 보관하여 분석용 시료로 사용하였다. Procyanidin B2와 procyanidin C1은 Sigma-Aldrich(St. Louis, MO, USA)에서 구입하였고 그 밖의 시약은 analytical 및 HPLC 등급을 사용하였다.

사과 procyanidin B2, C1 추출 및 UPLC 분석 방법

Procyanidin 분석용 추출물 제조를 위해 시료 2.00±0.05 g을 50 mL conical tube에 넣고 methanol 25 mL를 넣은 후 1시간 동안 150 rpm으로 shaker(SK-71, Jeio Tech, Daejeon, Korea) 하였다. 3,000 rpm(175×10 g)에서 10분간 원심분리(Union 55R, Hanil Science Industrial Co., Incheon, Korea)하여 상등액을 회수하였으며 위 과정을 2회 반복하여 회수한 상등액을 최종 50 mL로 정용하였다. 추출물은 0.2 µm nylon syringe filter로 여과하여 UPLC를 이용하여 분석하였다. UPLC는 Waters ACQUITY™ Ultra Performance LC(Waters, Milford, MA, USA)를 사용하였

고 Column은 CORTECS® UPLC® T3(2.1×150 mm, 2.7 µm)를 사용하였으며 column의 온도는 35°C였다. 이동상은 A 용매(0.1% TFA in water)와 B 용매(0.1% TFA in acetonitrile)를 gradient 조건으로 흘려주었고, gradient 조건은 12분간 5%에서 15% B 용매로 변경한 후 17분까지 유지하여 분석하였다. 유속은 0.3 mL/min으로 하였고 시료 2 µL를 주입하여 UV detector로 280 nm에서 분석하였으며, Vrhovsek 등(2004)과 Hwang 등(2018)의 방법을 참고하여 본 UPLC 분석 방법을 선정하였다.

Procyanidin B2, C1 분석법 검증

본 연구실의 기기를 이용하여 정확하고 신뢰성 있는 사과의 procyanidin 분석을 위해 특이성(specificity), 직선성(linearity), 검출한계(limits of detection, LOD), 정량한계(limits of quantification, LOQ), 정밀성(precision) 및 정확성(accuracy)을 분석하여 분석법의 유효성을 검증하였다. 특이성은 사과 추출물과 표준품의 UV spectrum과 머무름 시간을 비교하여 분석하였으며 표준품이 다른 성분과의 간섭없이 분리되었는지 검토하여 확인하였다(Fig. 1). 직선성을 검증하기 위해 표준품을 3.13, 6.25, 12.5, 25, 50 µg/mL 농도로 단계 희석하여 5회 반복 측정하였다. 피크 면적과 시료 농도 데이터를 이용하여 검량선을 작성하고 linear regression equation($y=ax+b$, y: peak 면적, x: 시료 농도, a: 직선의 기울기, b: y 절편)을 구하였으며 산출된 상관계수(R^2)를 확인하여 직선성을 검토하였다. 직선성 검증을 통해 얻은 검량선의 기울기 평균값과 y 절편에 대한 표준편차를 이용하여 검출한계와 정량한계를 계산하였다.

정량한계(LOQ) = $10 \times y$ 절편의 표준편차/검량선 기울기의 평균값

검출한계(LOQ) = $3.3 \times y$ 절편의 표준편차/검량선 기울기의 평균값

정밀성을 측정하기 위해 일내(intra-day)분석은 1일 6구간 분석하였고 일간(inter-day)분석은 1일 1구간 6일간 분석하여 상대표준편차(relative standard deviation, RSD)를 통해 정밀성을 평가하였다. 정확성을 측정하기 위해 시료를 3가지 농도(500, 1,000, 2,000 µg/mL)로 조제하고 동일한 분석 조건으로 3회 반복 주입하여 얻은 결과를 회수율(recovery)로 나타내어 정확성을 확인하였다.

통계처리

모든 실험은 3회 반복하였으며 통계분석은 SPSS 통계프로그램(Statistical Package for the Social Science, Ver. 12.0, SPSS Inc., Chicago, IL, USA)을 이용하였다. 각 측정군의 평균과 표준편차를 산출하고 처리 간의 차이 유무를 one-way ANOVA(analysis of variation)로 분석한 뒤 다중검정범위(Duncan's multiple range test)를 사용하여 $P < 0.05$ 수준에서 유의성을 검정하였다.

결과 및 고찰

Procyanidin B2, C1 분석 조건 설정 및 분석법 검증

사과 내 procyanidin B2와 C1 분석을 위한 UPLC 분석법의 타당성을 검증하기 위해 특이성, 직선성, 검출한계, 정량한계, 정밀성 및 정확성을 평가하였다. 사과 추출물과 표준품의 UPLC 크로마토그램 비교를 통해 머무름 시간을 확인한 결과 procyanidin B2와 C1의 피크가 각각 9.8분과 11.8분으로 일치하여 다른 물질과 간섭없이 양호하게 분리되었음을 확인하였다. 또한 사과 추출물과 표준품의 UV spectrum λ max가 동일함을 확인하여 특이성을 검증하였다(Fig. 1). 직선성은 사과 내 procyanidin B2와 C1 농도가 포함되는 구간으로 선정 후 분석하였고, 검량선의 linear regression equation은 각각 $y=2,350.2x+1,081$, $y=1,189.7x+295.95$ 였으며 상관계수(R^2) 값은 각각 0.9996, 0.9996을 나타내어 우수한 직선성을 보였다(Table 1). 검증된 검량선의 기울기와 y 절편을 이용하여 검출한계와 정

량한계를 계산한 결과 검출한계는 0.70, 0.77 $\mu\text{g/mL}$, 정량한계는 2.14, 2.32 $\mu\text{g/mL}$ 로 나타났다. 정밀성을 확인한 결과 procyanidin B2와 C1의 일내분석 결과는 각각 3.61~3.99, 3.54~3.80 mg/100 g FW를 보였고, 일간분석 결과는 각각 3.57~4.17, 3.41~3.95 mg/100 g FW를 나타내었으며 상대표준편차(RSD) 값이 5% 이내의 우수한 정밀성을 나타냈다. 회수율을 이용하여 정확성을 확인하기 위해 사과 추출물에 표준품을 첨가하여 회수율을 측정하였고, 그 결과 procyanidin B2와 C1의 회수율 RSD 값은 각각 0.68~3.30%, 1.63~2.78%를 나타내 RSD 값이 5% 이하의 정확성 있는 검증임을 확인하였다(Table 2).

사과 품종 및 부위별 procyanidin B2, C1 분석

국내산 사과 품종 5종(썸머킹, 감홍, 홍로, 아리수, 부사)과 부위(전체, 과육, 껍질)별 procyanidin B2와 C1을 분석한 결과는 Fig. 2와 같다. Procyanidin B2 분석 결과 사과 5품종의 전체(과육+껍질)와 과육 부위는 모두 부사 품종이

Fig. 1. UPLC chromatogram of standard (A) and apple (B) extract at 280 nm.

Table 1. Validation parameters of the developed UPLC analysis for procyanidin B2 and C1

	Procyanidin B2	Procyanidin C1
Regression equation	$y=2,350.2x+1,081$	$y=1,189.7x+295.95$
Correlation coefficient (R^2)	0.9996	0.9996
LOD ¹⁾ ($\mu\text{g/mL}$)	0.70	0.77
LOQ ²⁾ ($\mu\text{g/mL}$)	2.14	2.32
Intra-day (n=6) Mean $\pm$ SD (mg/100 g FW)	3.77 $\pm$ 0.16	3.67 $\pm$ 0.11
RSD ³⁾ (%)	4.17	2.97
Inter-day (n=6) Mean $\pm$ SD (mg/100 g FW)	3.85 $\pm$ 0.19	3.70 $\pm$ 0.14
RSD (%)	3.24	2.08

¹⁾Limit of detection.

²⁾Limit of quantification.

³⁾Relative standard deviation.

Table 2. Accuracy of UPLC analysis for procyanidin B2 and C1 of apples

Compound	Original (mg/2 g)	Added (mg)	Found (mg/2 g)	Recovery rate (%)	RSD ¹⁾ (%)
Procyanidin B2	0.41±0.02	0.50	0.95±0.01	104.64±1.26	1.20
		1.00	1.42±0.01	101.10±0.69	0.68
		2.00	2.42±0.08	100.40±3.31	3.30
Procyanidin C1	0.39±0.01	0.50	0.92±0.03	103.11±2.86	2.78
		1.00	1.41±0.04	101.75±2.56	2.52
		2.00	2.37±0.04	99.20±1.62	1.63

¹⁾Relative standard deviation.

6.12, 5.18 mg/100 g FW의 함량을 보여 유의적으로($P<0.05$) 가장 높은 함량을 나타냈으며 감홍, 홍로, 썸머킹, 아리수 순으로 유의적인($P<0.05$) 함량 차이를 보였다(Fig. 2). 껍질 부위의 경우 감홍 품종이 14.84 mg/100 g FW의 함량을 보여 유의적으로($P<0.05$) 가장 높은 함량을 나타냈으며 이는 아리수 껍질 부위(1.90 mg/100 g FW)보다 약 8배 높은 함량임을 확인하였다. Procyanidin C1 분석 결과 전체, 과육, 껍질 부위에서 모두 감홍 품종이 유의적으로($P<0.05$) 가장 높은 함량을 나타냈다(Fig. 2). 감홍 품종 전체 부위의 경우 5.77 mg/100 g FW의 함량을 보였는데 이는 아리수 품종 전체 부위와 비교하였을 때 약 17배 높은 함량이었다. 감홍 품종은 과육과 껍질에서도 5.13, 18.34 mg/100 g FW로 다른 품종보다 월등히 높은 함량을 나타내었다. McRae 등(1990)에 의하면 사과의 폴리페놀 함량은 재배 조건과 품종, 수확시기에 따라 큰 차이가 있다고 보고하였다. 이에 대해 각 품종 들은 각자의 근원과 성장 조건이 다르기 때문이라고 하였으며 분석하였을 때 성장 조건보다 더 큰 영향력을 보이는 것은 육종 계통(품종)이라고 밝혔다. 또한 Whang (1999)에서는 사과의 숙성 과정에 따라 사과 기능 성분의 함량이 증가 후 감소하는 경향을 보였다고 하였다. 여러 복합적인 원인으로 인해 품종 및 부위별 procyanidin 함량 차이가 난 것으로 추정되었다. 사과 5품종을 분석한 결과 감홍 품종의 procyanidin B2, C1 함량이 유의적으로 높다고 평가하였고 추가로 재배 농가별로 수집하여 procyanidin B2,

C1 함량 변이를 분석하였다.

감홍 품종의 농가 및 부위 별 procyanidin B2, C1 분석

경상북도 문경시 소재 농가(GH1~10)로부터 감홍 품종 사과를 수집하여 procyanidin B2와 C1을 분석한 결과는 Table 3과 같다. Procyanidin B2 함량 분석 결과 전체 부위는 1.82~4.46 mg/100 g FW, 과육 부위는 1.28~3.34 mg/100 g FW 함량을 보였으며 껍질 부위는 5.99~13.08 mg/100 g FW 함량을 보여 농가별 함량 차이를 확인하였다. 또한 procyanidin C1 분석 결과 전체 부위에서 2.22~4.48 mg/100 g FW, 과육 부위에서 1.37~3.35 mg/100 g FW를 보였고 껍질 부위에서 8.42~15.49 mg/100 g FW를 보였으며 procyanidin B2와 C1은 전체와 과육 부위보다 껍질 부위에서 유의적으로($P<0.05$) 함량이 높은 것으로 나타났다. 전반적으로 껍질 부위의 procyanidin 함량이 타농가보다 유의적으로($P<0.05$) 높은 경우 전체 부위의 procyanidin 함량 또한 유의적으로($P<0.05$) 높은 경향을 보였다. 그러나 농가 GH6, 9의 경우 껍질 부위의 procyanidin 함량이 타농가보다 낮으나 전체 또는 과육 부위의 procyanidin 함량이 타농가보다 유의적으로($P<0.05$) 높은 결과도 있었다. Hyun (2001)은 토양의 pH나 유기물 함량 등의 토양 성질 차이가 농가에 많은 영향을 끼친다고 하였으며, Song 등(1998)은 과일의 기능 성분 함량 분석 시 수확시기 별 품질에 관여하는 물리화학적 특성이 각각 다르다고 보고하였다. 추가로

Fig. 2. Content of procyanidin B2 (A), procyanidin C1 (B) by varieties and parts of apples. Statistical analyses were performed by Duncan's multiple range test at a significance level of $P<0.05$ in SPSS. Values are the mean±SD of three replication ($n=3$). Different small letters above each bar indicate a significant difference of contents of whole, flesh, and peel within the same variety while different capital letters above each bar indicate a significant different of content of each part among the five varieties.

Table 3. Content of procyanidin B2 and C1 content by parts and farms of apples

Fruit tissue	Farm name	Procyanidin B2 (mg/100 g FW)	Procyanidin C1 (mg/100 g FW)
Whole	GH1 ¹⁾	3.79±0.07 ^{bB}	3.76±0.11 ^{bBC}
	GH2	2.94±0.03 ^{bC}	3.38±0.07 ^{bC}
	GH3	4.26±0.56 ^{bA}	4.39±0.05 ^{bAB}
	GH4	4.25±0.07 ^{bA}	4.48±0.84 ^{bA}
	GH5	2.89±0.44 ^{bC}	2.70±0.69 ^{bB}
	GH6	3.24±0.04 ^{bC}	3.66±0.13 ^{bC}
	GH7	1.82±0.18 ^{bD}	2.22±0.25 ^{bB}
	GH8	3.15±0.04 ^{bC}	3.52±0.19 ^{bC}
	GH9	4.46±0.10 ^{bA}	3.87±0.09 ^{bABC}
	GH10	3.77±0.21 ^{bB}	3.70±0.04 ^{bC}
	Mean	3.46±0.80	3.95±1.36
Flesh	GH1	2.70±0.02 ^{cC}	2.43±0.05 ^{cBC}
	GH2	1.59±0.01 ^{cE}	1.84±0.01 ^{cCD}
	GH3	3.29±0.30 ^{cA}	3.35±0.11 ^{bA}
	GH4	3.16±0.01 ^{cA}	3.36±0.90 ^{bA}
	GH5	3.20±0.08 ^{bA}	2.68±0.04 ^{bAB}
	GH6	3.34±0.04 ^{bA}	3.29±0.08 ^{cA}
	GH7	1.28±0.05 ^{cF}	1.37±0.03 ^{cD}
	GH8	2.91±0.02 ^{bB}	2.72±0.07 ^{bAB}
	GH9	2.97±0.10 ^{cB}	2.02±0.77 ^{cBCD}
	GH10	2.48±0.07 ^{cD}	2.35±0.03 ^{cBC}
	Mean	2.69±0.71	3.38±2.78
Peel	GH1	9.36±0.45 ^{aD}	10.03±0.13 ^{aE}
	GH2	10.74±0.16 ^{aC}	13.72±0.67 ^{aBC}
	GH3	11.86±0.17 ^{aB}	13.20±0.98 ^{aCD}
	GH4	13.08±0.44 ^{aA}	14.44±0.41 ^{aB}
	GH5	7.63±0.38 ^{aF}	8.42±0.41 ^{aF}
	GH6	5.99±0.14 ^{aG}	8.62±0.20 ^{aF}
	GH7	8.03±0.33 ^{aEF}	10.59±0.48 ^{aE}
	GH8	12.71±0.68 ^{aA}	15.49±1.07 ^{aA}
	GH9	8.50±0.44 ^{aE}	8.73±0.51 ^{aF}
	GH10	9.97±0.11 ^{aD}	12.61±0.06 ^{aD}
	Mean	9.79±2.32	11.58±2.62

¹⁾Gamhong. Statistical analyses were performed by Duncan's multiple range test at a significance level of $P < 0.05$ in SPSS. Values are the mean±SD of three replication ($n=3$). Different small letters indicate a significant difference of contents of whole, flesh, and peel within the same farm while different capital letters indicate a significant difference of content of each part among the ten farms.

과실 간의 성숙도나 저장 기간 등의 차이도 영향을 끼칠 수 있기에 이러한 복합적인 원인으로 인해 농가 간의 함량 차이가 나는 것으로 추정하였다.

Chinnici 등(2004)은 사과 껍질 부위의 procyanidin 함량이 높기 때문에 다른 부위보다 껍질 부위의 항산화 활성이 높다고 보고하였고, 특히 procyanidin류와 quercetin glycoside가 항산화 활성 기여도가 가장 높다고 밝혔다. 사과의 주 기능 성분인 procyanidin류의 함량을 분석하는 연구는 사과 이용성 증진 연구를 위한 선행 연구로 반드시 필요할 것으로 생각되며 국내산 사과의 품종 및 부위뿐 아니라 재배 지역, 재배 조건 등에 따른 폭넓은 연구 또한 진행되어야 할 것으로 생각된다.

요 약

본 연구에서는 사과의 주 기능 성분인 procyanidin B2와 C1의 정확성 있는 함량 분석을 실시하기 위해 분석법 검증을 실시하였으며 사과 품종(썸머킹, 부사, 감홍, 아리수, 홍로)과 부위(전체, 과육, 껍질) 그리고 농가 별 감홍 품종의 procyanidin B2, C1의 함량을 비교·분석하였다. 분석법 검증을 통해 procyanidin B2, C1의 피크가 다른 물질과의 간섭없이 분리되어 높은 직선성을 가짐을 확인 하였으며 검출 한계는 각각 0.70, 0.77 µg/mL, 정량한계는 각각 2.14, 2.32 µg/mL로 나타났다. 또한 정밀성 분석을 위해 실시한 일내, 일간 분석과 정확성 분석을 위해 실시한 회수를 분석에서 모두 상대표준편차(RSD) 값이 5% 이내의 우수한 정밀성과 정확성이 있는 검증임을 확인하여 사과의 정량 분석 실험을 진행하였다. 품종별 함량 분석 결과 전반적으로 감홍 품종의 procyanidin 함량이 유의적으로 높고 아리수 품종이 낮은 함량을 보였으며 부위별 함량 분석을 통해 껍질 부위가 전체와 과육 부위보다 높은 함량을 나타냄을 확인할 수 있었다. 감홍 껍질의 procyanidin B2 함량이 14.84 mg/100 g FW를 나타내어 아리수 껍질보다 약 8배 높았으며 감홍 껍질의 procyanidin C1의 함량은 18.34 mg/100 g FW로 확인되어 다섯 품종의 껍질 평균 함량인 10.09 mg/100 g FW보다 월등히 높은 함량을 나타내었다. 농가로부터 수집한 감홍 품종의 전체, 과육, 껍질 부위별 procyanidin B2는 각 1.82~4.46, 1.28~3.34, 5.99~13.08 mg/100 g FW 함량을 보였으며 procyanidin C1은 각 2.22~4.48, 1.37~3.35, 8.42~15.49 mg/100 g FW 함량을 보여 농가 간의 함량 차이를 보였다. 이는 재배 품종, 재배 조건 등으로 인한 것으로 추정되었으며 국내에서 재배되는 사과 품종의 procyanidin 함량 정보를 정확히 구축하는 것은 사과의 기능 성분 함량 정보를 제공하고 나아가 사과의 이용성 증진 연구의 중요한 기초자료가 될 것으로 사료 된다.

감사의 글

본 연구는 2021년도 농촌진흥청 연구사업(과제번호: PJ01514403) 및 국립농업과학원 전문연구원 과정 지원사업(과제 번호: PJ01514402)에 의해 이루어진 것임.

REFERENCES

- Andre CM, Greenwood JM, Walker EG, Rassam M, Sullivan M, Evers D, et al. Anti-inflammatory procyanidins and triterpenes in 109 apple varieties. *J Agric Food Chem*. 2012. 60:10546-10554.
- Brownmiller C, Howard LR, Prior RL. Processing and storage effects on procyanidin composition and concentration of processed blueberry products. *J Agric Food Chem*. 2009. 57:1896-1902.
- Burda S, Oleszeck W, Lee CY. Phenolic compounds and their changes in apples during maturation and cold storage. *J Agric*

- Food Chem. 1990. 38:945-948.
- Chinnici F, Bendini A, Gaiani A, Riponi C. Radical scavenging activities of peels and pulps from cv. Golden delicious apples as related to their phenolic composition. J Agric Food Chem. 2004. 52:4684-4689.
- Escarpa A, Gonzalez MC. High-performance liquid chromatography with diode-array detection for the determination of phenolic compounds in peel and pulp from different apple varieties. J Chromatogr A. 1998. 823:331-337.
- Gosse F, Guyot S, Roussi S, Lobstein A, Fischer B, Seiler N, et al. Chemopreventive properties of apple procyanidins on human colon cancer-derived metastatic SW620 cells and in a rat model of colon carcinogenesis. Carcinogenesis. 2005. 26:1291-1295.
- Guyot S, Bourvellee CL, Marnet N, Drilleau JF. Procyanidins are the most abundant polyphenols in dessert apples at maturity. 2002. 35:289-291.
- Hummer W, Schreier P. Analysis of proanthocyanins. Mol Nutr Food Res. 2008. 52:1381-1398.
- Hwang BS, Jeong YS, Oh SM, Kim GC, Cho YS, Hwang IG. Catechin contents of green tea produced in Korea. J Korean Soc Food Sci Nutr. 2018. 47:857-862.
- Hyun KS. Comparison of chemical properties of different citrus orchards soils. Master's thesis. Jeju National University, Jeju, Korea. 2001.
- Janick J, Moore JN. Fruit Breeding—Volume I. Tree and Tropical Fruits. Wiley, New York, NY, USA. 1996. p 1-66.
- Kosmala M, Kolodziejczyk K, Zdunczyk Z, Juskiewicz J, Boros D. Chemical composition of natural and polyphenol-free apple pomace and the effect of this dietary ingredient on intestinal fermentation and serum lipid parameters in rats. J Agric Food Chem. 2011. 59:9177-9185.
- Lee JH, Jeong KO, Im SY, Lee SJ. Analytical method validation of ellagic acid as an antioxidative marker compound of the *Rubus occidentalis* extract. Korean J Food Preserv. 2021. 28: 663-673.
- Lee KW, Kim YJ, Kim DO, Lee HJ, Lee CY. Major phenolics in apple and their contribution to the total antioxidant capacity. J Agric Food Chem. 2003. 51:6516-6520.
- Loncaric A, Matanovic K, Ferrer P, Kovac T, Sarkan B, Babojelic MS, et al. Peel of traditional apple varieties as a great source of bioactive compounds: extraction by micro-matrix solid-phase dispersion. Foods. 2020. 9:80. <https://doi.org/10.3390/foods9010080>
- Mayr U, Treutter D, Santos-Buelga C, Bauer H, Feucht W. Developmental changes in the phenol concentrations of 'Golden delicious' apple fruits and leaves. Phytochemistry. 1995. 38: 1151-1155.
- McRae KB, Lidster PD, demarco AC, Dick AJ. Comparison of the polyphenol profiles of apple fruit cultivars by correspondence analysis. J Sci Food Agric. 1990. 50:329-342.
- Perez-Ilzarbe J, Hernandez T, Estrella I. Phenolic compounds in apples: varietal difference. Z Lebensm Unters Forsch. 1991. 192:551-554.
- Song EY, Choi YH, Kang KH, Koh JS. Free sugar, organic acid, hesperidin, naringin and inorganic elements changes of Cheju citrus fruits according to harvest data. Korean J Food Sci Technol. 1998. 30:306-312.
- Statistics Korea. Statistics for crop production. 2019 [cited 2021 Jun 5]. Available form: https://kosis.kr/statHtml/statHtml.do?orgId=101&tblId=DT_1ET0292
- Sugiyama H, Akazome Y, Shoji T, Yamaguchi A, Yasue M, Kanda T, et al. Oligomeric procyanidins in apple polyphenol are main active components for inhibition of pancreatic lipase and triglyceride absorption. J Agric Food Chem. 2007. 55: 4604-4609.
- Takahashi T, Kamimura A, Kagoura M, Toyoda M, Morohashi M. Investigation of the topical application of procyanidin oligomers from apples to identify their potential use as a hair-growing agent. J Cosmet Dermatol. 2005. 4:245-249.
- Tsao R, Yang R, Xie S, Sockovie E, Khanizadeh S. Which polyphenolic compounds contribute to the total antioxidant activities of apple?. J Agric Food Chem. 2005. 53:4989-4995.
- Vrhovsek H, Rigo A, Tonon D, Mattivi F. Quantitation of polyphenols in different apple varieties. J Agric Food Chem. 2004. 52:6532-6538.
- Whang HJ. Changes of phenolic compounds in Korea apple (Fuji) during maturation. Korean J Food & Nutr. 1999. 12:364-369.
- Yoshioka Y, Akiyama H, Nakano M, Shoji T, Kanda T, Ohtake Y, et al. Orally administered apple procyanidins protect against experimental inflammatory bowel disease in mice. Int Immunopharmacol. 2008. 8:1802-1807.