

## 열처리 조건에 따른 애사과의 Polyphenol 함량 변화

이정준 · 김창식 · 김성훈 · 허철성 · 백영진  
(주) 한국야쿠르트 중앙연구소

### Changes of Polyphenol Contents in Unripe Apples According to Heat Treatments

Jeong-Jun Lee, Chang-Sik Kim, Sung-Hoon Kim,  
Chul-Sung Huh and Young-Jin Baek  
R & D Center, Korea Yakult Co. Ltd.

#### Abstract

HPLC was used for determining polyphenols which are known as the functional compounds in the unripe apples Fuji and Aori. The changes in their contents caused by heat treatments were monitored. The carbohydrate contents in Fuji and Aori were 14.1% and 13.5% respectively. Both apple juices showed pH 3.2 and 8.0 brix<sup>o</sup>, which were relatively low levels. The major polyphenols were composed of (+)-catechin, chlorogenic acid, (-)-epicatechin, and tannic acid. Total polyphenol contents in Fuji and Aori were 0.11, 0.12% by Folin-Denis method. HPLC analysis of polyphenols showed that four major components were contained by 0.06% in Fuji and 0.07% in Aori. Chlorogenic acid was three times higher in Fuji than in Aori. After water blanching, the area percent of polyphenols resulted in an increase by 3.54% in Fuji but a decrease by 2.93% in Aori. Pasteurization of juices led to decrease by 1.39% and 3.31% respectively. Blanching and pasteurization of unripe apple juices induced negligible changes in polyphenol contents during storage. During concentration, polyphenol contents increased in proportion to the concentration of unripe apple juices.

Key words: unripe apple, polyphenol, water blanching, pasteurization, concentration

#### 서 론

Catechin은 대부분의 과실류에 존재하는 페놀성 화합물로 지방산화 과정에서 free radical scavenger로 작용하고, 차나 과일을 원료로 하는 많은 식품에서 polyphenol oxidase에 의한 효소적 갈변의 기질로 알려져 있다<sup>(1)</sup>. Catechin의 효소적 갈변 생성물인 CERPs (catechin-enzyme reaction products)는 lipoxigenase inhibitor로 작용하여 linolic acid의 산화 반응에서 conjugated diene의 생성을 저해한다<sup>(2)</sup>. Flavonoid와 catechin 그리고 페놀성 화합물들은 2차 대사산물의 역할을 하며, 중합된 catechin이 모이면 축합형 탄닌이 된다<sup>(3)</sup>. 축합형 탄닌은 catechin의 중합도에 따라 다양한 생리 활성을 나타내는데, 현재까지 연구된 생리 및 약리 작용은 항알레르기<sup>(4)</sup>, 항산화<sup>(5)</sup>, 항종양<sup>(6)</sup>, 항암<sup>(7)</sup>, 충치예방<sup>(8)</sup> 및 동맥

경화 완화<sup>(9)</sup> 등에 효과가 있는 것으로 보고되고 있다. 또한 녹차에 함유되어 있는 catechin류는 항돌연변이성을 갖고 있으며, 이는 폴리페놀 성분의 -OH기가 발암성을 갖는 유리기와 결합하여 발암성 물질을 불활성화 시키기 때문으로 알려져 있다<sup>(10)</sup>. 항균활성에 대한 보고로는 차의 폴리페놀 성분이 *Clostridium botulinum* 과 식중독 세균에 대해 항균활성<sup>(11)</sup>을 나타내며, 충치원인균인 *Streptococcus mutans*에 대해서는 차 중의 catechin 성분이 항균작용을 갖는 것으로 보고되었다<sup>(12)</sup>. 사과와 미숙과에는 catechin 중합체인 축합형 탄닌이 성숙과에 비해 10배 이상 함유되어 있는 것으로 알려져 있다<sup>(3,13)</sup>. 사과 미숙과의 폴리페놀은 충치 및 잇몸염증의 예방법으로써 치구억제 효과가 있다고 인정되었고<sup>(14)</sup>, 식사성 산화 콜레스테롤의 섭취로 유발되는 생체내 지질산화를 제어하고 지질의 대사변동을 완화하는 기능을 가지고 있는 것으로 보고되었다<sup>(15)</sup>. 이와 더불어 알레르기 염증과 관계있는 hyaluronidase에 대한 저해효과를 보여 사과의 폴리페놀은 항알레

Corresponding author: Jeong-Jun Lee, R & D Center, Korea Yakult Co. Ltd., #418-12, Komae-ri, Kiheung-eup, Yongin-si, Kyunggi-do, 449-900, Korea

르기 작용을 갖는 것으로 보고되었다<sup>(16,17)</sup>. 국내에서는 녹차, 인삼차 등 대중적인 소재에 대해서는 연구가 많이 되었지만, 사과에 대한 연구는 주로 식물성 섬유로서의 펙틴, 칼륨, 사과산 등의 일반성분을 중심으로 보고되었을 뿐, 애사과(unripe apple)의 폴리페놀에 관해서는 성분분석 및 생체 내에서의 기능성에 관련한 총체적 고찰이 이루어져 있지 않은 실정이다.

따라서 본 연구는 1998년 6월에 채취한 2종류의 애사과를 소재로 HPLC 등을 이용하여 기능성 물질인 폴리페놀 화합물을 분리하고, 열처리 조건에 따른 폴리페놀 함량 변화를 조사함으로써, 원예부산물인 애사과에 대한 기능성 식품소재로의 고부가가치화 가능성을 확인하고자 하였다.

## 재료 및 방법

### 시료

본 연구에 사용한 애사과는 1998년 6월초 충청북도 충주에서 개화 후 2.5개월 된 아오리와 후지의 애사과를 채취하여 사용하였다. 채취된 애사과는 수세하여 냉장 보관하였고 실험시 착즙기로 착즙하여 이를 시료로 사용하였다.

### 시약

표준물질인 (+)-catechin, chlorogenic acid, (-)-epicatechin, tannic acid, caffeic acid는 Sigma사(U.S.A.) 제품을 구입하여 사용하였다. 기타 용매는 모두 특급용매를 사용하였다.

### 일반성분 및 이화학적 분석

애사과의 수분 함량은 105°C 건조법, 단백질 함량은 Kjeldahl법, 조지방 함량은 Soxhlet법, 회분 함량은 550°C 건식회화법 등 AOAC<sup>(18)</sup>방법에 따라 분석하였다. Brix°는 Brix meter (Atago, RX-100, Japan)로 20°C에서 측정하였으며, 산도는 시료의 일정량을 취해 50 mL의 증류수를 가한 후, 0.1 N-NaOH로 적정하여 소비된 양을 malic acid (%)로 나타내었다. pH는 pH meter (Beckman, Φ34, Germany)로 실온에서 측정하였다.

### 총 폴리페놀의 측정

총 폴리페놀의 측정은 Folin-Denis 방법<sup>(19)</sup>을 변형시켜 실시하였다. 시료 0.2 mL를 시험관에 취하고 증류수를 가하여 1 mL로 만든 후, 여기에 0.1 mL의 Folin-ciocalteu's phenol reagent를 가하여 혼합하고 3분간 실온에서 방치하였다. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 포화용액 0.2 mL를 가

하여 혼합하고 증류수를 첨가하여 2 mL로 만든 후, 실온에서 1시간 방치하고 1,000×g에서 10분간 원심 분리 하였다. 상층액을 취해 725 nm에서의 흡광도를 측정 후, caffeic acid를 이용하여 작성한 표준곡선으로부터 총 폴리페놀의 함량을 구하였다. 대조군은 시료 대신 50% MeOH 용액을 이용하여 동일하게 처리하였다. Caffeic acid를 이용한 표준곡선은 caffeic acid 1 mg을 50% MeOH 용액 1 mL에 녹이고 최종농도가 1~10 µg/mL정도의 용액이 되도록 취하여 위와 같은 방법으로 725 nm에서의 흡광도를 측정하여 작성하였다.

### HPLC에 의한 폴리페놀 화합물의 분리 및 정량

냉장보관된 시료를 0.45 µm membrane filter로 여과한 후 Koizumi와 Kumagai의 방법에 따라 HPLC로 분석하였다<sup>(20)</sup>. 면적 백분율은 분리된 피크 전체를 100%로 놓고, 표준용액과 비교하여 확인된 피크가 차지하는 면적을 그 비율로 환산하였다. 폴리페놀 화합물의 표준물질은 각각의 표준용액의 농도가 1%이하가 되게 칭량하고, 50°C 증류수로 녹인 후 냉각하여 분석하였다.

폴리페놀 화합물의 정량을 위해서는 표준물질을 10, 100, 500 ppm의 농도로 제조하여 280 nm에서 흡광도를 측정하고, 폴리페놀 피크의 면적 대 폴리페놀 농도의 표준곡선을 이용하여 후지와 아오리 애사과의 폴리페놀 화합물 함량을 계산하였다. HPLC 분석조건은 Table 1과 같다.

### 열침과 살균에 따른 폴리페놀 화합물의 측정

애사과의 착즙율을 높이고, 폴리페놀과 반응하여 갈변 현상을 일으키는 polyphenol oxidase를 불활성화시켜 폴리페놀의 손실을 방지하기 위해 60°C에서 20분간 열침한 후 착즙을 실시하였다. 그리고 미생물의 오염을 방지하기 위해 착즙 후 90~95°C, 20초간 살균처리를 실시하였다. 열침과 살균과정을 거치지 않고 착즙한 것을 대조군으로 하여, 열침과 살균과정을 거

**Table 1. Operating conditions for HPLC analysis of polyphenolic compounds in unripe apples juices**

Items	Conditions
Column	Hypersil BDS C <sub>18</sub> 250×4 mm, 5 µm
Mobile phase	Methanol : water=22 : 78 water=2 g NaNO <sub>3</sub> +0.05 g H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /water 1 L
Flow rate	0.5 mL/min
Temperature	35°C
Detection	DAD 280 nm
Injection volume	20 µL

치는 동안 폴리페놀 화합물의 함량변화를 HPLC분석을 통한 면적백분율의 비교로 조사하였으며, 각 단계별 착즙액을 7일간 냉장 보관하면서 면적백분율의 측정을 통해 폴리페놀 화합물의 함량변화를 측정하였다.

**농축도에 따른 폴리페놀의 측정**

애사과의 착즙액을 rotary vacuum evaporator (Eyela, NE, Japan)를 이용하여 60°C에서 30, 50, 70 brix°로 농축하여 농축도에 따른 폴리페놀 함량의 변화를 HPLC로 분석하였다. 그리고 착즙액을 동결건조하여 분말화한 후의 폴리페놀 함량도 측정하였다.

**결과 및 고찰**

**일반성분 및 이화학적 특성**

후지와 아오리의 애사과 착즙액의 일반성분은 Table 2와 같다. 애사과 착즙액의 주성분으로는 수분 함량이 후지와 아오리 각각 84.6, 84.5%, 탄수화물은 후지 14.1%, 아오리 13.5%였고, 조단백은 0.58, 1.25%, 조지방은 각각 0.23, 0.26% 그리고 회분은 0.52, 0.49%이었다.

애사과의 이화학적 특성은 Table 3에서와 같이, pH가 3.2~3.3으로 낮게 나타났으며, brix°도 8.0정도로 관능상 단맛이 거의 느껴지지 않고 신맛이 강하게 느껴졌다. 후지와 아오리의 품종간 큰 차이는 보이지 않았다.

**총 폴리페놀 함량**

Caffeic acid를 표준곡선으로 측정된 총 폴리페놀의 함량은 Table 4에 나타내었다. Caffeic acid를 이용한 표준곡선은  $Y=0.0134X+8.9615e-3$ 이였으며, 상관계수는  $r^2=0.999$ 로 나타났다. 총 폴리페놀의 함량은 아오리가 0.12%, 후지가 0.11%로 비슷한 경향을 나타내었다. 이 등<sup>(21)</sup>이 보고한 국내산 식물성 식품중 총 폴리페

**Table 2. Composition of unripe apple juices (unit: %)**

Samples	Moisture	Crude protein	Crude fat	Ash	Carbohydrate <sup>1)</sup>
Fuji	84.55	0.58	0.23	0.52	14.12
Aori	84.47	1.25	0.26	0.49	13.53

<sup>1)</sup>: 100-(water+crude protein+crude fat+ash).

**Table 3. Physicochemical properties of unripe apple juices**

Samples	pH	Brix°	Titrateable acidity (%)
Fuji	3.22	8.00	0.72
Aori	3.33	8.20	0.58

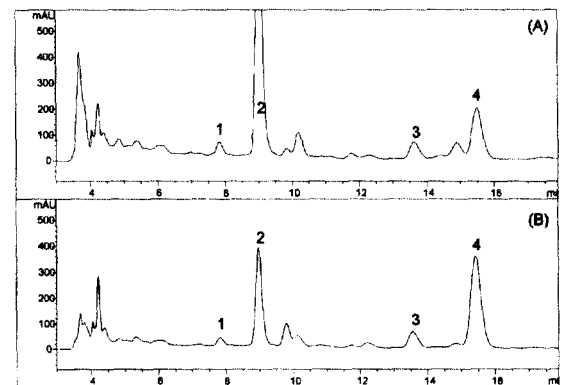
**Table 4. Total polyphenols in unripe apple juices by Folin-Denis method**

Samples	Total polyphenols (%)
Fuji	0.11
Aori	0.12

놀의 함량을 보면 멧살 0.17%, 찹쌀 0.18%, 울무 0.19%, 도라지 0.15%, 메조 0.14%, 아몬드 0.14%, 호박씨 0.13%라고 조사되었는데, 애사과의 폴리페놀 함량은 다소 적게 나타났다. 또한 퀴퀴리 2.01%, 해바라기 2.02%, 호두 2.06%, 생강 1.67%, 감잎 5.76%로 높게 나타났고, 이 등<sup>(22)</sup>이 보고한 선인장의 경우에는 씨 1.47%, 줄기 1.86~1.85%, 열매 3.4~4.9%로 상당히 많은 양의 폴리페놀을 함유하고 있었다. 이 등<sup>(21)</sup>의 보고서 과일류의 경우 0.10~4.55%의 범위로 총페놀 함량이 측정되었는데, 애사과의 폴리페놀 함량도 유사한 수준으로 보인다. 그러나 대부분의 연구결과들이 용매추출 방법을 사용하여 본 연구의 착즙 방법과는 polyphenol 화합물의 추출수율에 차이가 있는 것으로 생각된다. Maxson과 Rooney<sup>(23)</sup>도 품종, 숙성 시기, 껍질 색깔, 실험절차, 표준물질, 추출방법에 따라 분석치간의 차이가 크므로, 총폴리페놀 함량의 단순한 비교는 적합하지 않다고 지적한 바 있다.

**HPLC에 의한 폴리페놀 화합물의 분리 및 정량**

조제된 후지와 아오리의 애사과 착즙액을 HPLC로 분석하여 얻어진 chromatogram을 Fig. 1에 나타냈다. 폴리페놀 화합물 표준물질의 retention time(Rt)과 비교한 결과, (+)-catechin (Rt 7.8 min), chlorogenic acid (Rt 8.9 min), (-)-epicatechin (Rt 13.7 min), tannic acid



**Fig. 1. HPLC chromatograms of polyphenolic compounds from unripe apples juices. A: Fuji, B: Aori, 1: (+)-catechin, 2: chlorogenic acid, 3: (-)-epicatechin, 4: tannic acid**

**Table 5. Analysis of polyphenolic compounds in unripe apple juices by HPLC**

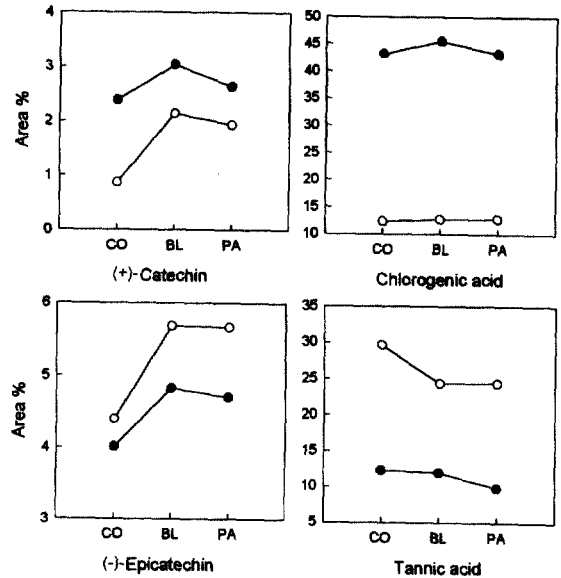
Polyphenolic compounds	Contents (%)	
	Fuji	Aori
(+)-Catechin	0.003	0.001
Chlorogenic acid	0.027	0.009
(-)-Epicatechin	0.005	0.005
Tannic acid	0.024	0.052
Total	0.059	0.068

(Rt 15.4 min)로 확인되었다. 이들 4가지 주요성분의 함량을 폴리페놀 표준용액의 정량곡선을 통해 분석한 결과를 Table 5에 나타냈다. 후지에서 4가지 주요성분의 함량은 0.059%이었으며 아오리에서는 0.068%로 유사한 수준을 나타냈다. 곡류 중의 축합형 탄닌함량이 dry weight 기준시 0~1.1% 수준이었고<sup>(21)</sup>, 여러 종류의 수수에서 축합형 탄닌의 함량을 분석한 결과를 보면 0~2.45%로써<sup>(24)</sup>, 그 함량이 매우 높은 것과 낮은 품종이 있음을 보여 주었으나, 후지와 아오리의 애사과는 그 함량이 비슷하였다. HPLC 방법에 의한 결과가 Folin-Denis 방법과 차이를 보이는 것은 HPLC에 의해서는 폴리페놀 화합물 중 4가지 major compounds에 대한 함량만이 분석되었기 때문으로 생각된다.

4가지 주요성분 중 chlorogenic acid의 함량은 후지가 아오리보다 약 3배 이상 검출되었으며, tannic acid는 후지(0.024%)보다 아오리(0.052%)가 높았다. 이는 Yasuko 등<sup>(25)</sup>이 보고한 후지의 폴리페놀 화합물 중 chlorogenic acid가 매우 높은 수준으로 함유되었다는 것과 동일한 결과이다. 사과에 함유된 폴리페놀과 그 산화효소인 polyphenol oxidase (E.C. 1.10.3.1)의 반응에 의하여 폴리페놀이 quinone의 형태로 산화하고 이것이 중합되어 갈변색소인 melanin이 형성되는데 이러한 갈변현상에서 사용되는 주성분이 사과에서는 chlorogenic acid인 것으로 알려져 있다<sup>(26,27)</sup>. 후지와 아오리의 착즙액을 비교할 때 후지가 더 진한 갈색을 띠는 것도 이런 이유로 생각된다.

#### 열침과 살균에 따른 폴리페놀 화합물의 함량 변화

애사과의 착즙율을 높이고, 폴리페놀과 반응하여 갈변현상을 일으키는 polyphenol oxidase를 불활성화 시킴으로써 더 많은 양의 폴리페놀을 얻고자 착즙전에 60°C에서 20분간 열침을 실시하였다. 그리고 착즙액의 저장성을 높이기 위해 90~95°C에서 20초간 살균처리를 실시하였다. 열침과 살균에 따른 폴리페놀 화합물의 함량 변화를 면적백분율로 확인하여 Fig. 2에 나타냈다.



**Fig. 2. The changes of polyphenolic compounds in unripe apple juices by heat treatments. Closed: Fuji, Open: Aori, CO: control, BL: water blanching (60°C, 20 min), PA: pasteurization (90~95°C, 20 sec)**

열침에 따른 총 폴리페놀의 면적백분율은 후지가 3.53% 증가하였고, 아오리는 2.93% 감소하였다. 후지의 경우를 보면 tannic acid를 제외한 (+)-catechin, chlorogenic acid, (-)-epicatechin이 각각 0.65, 2.38, 0.81% 정도 증가하였다. 이러한 결과는 60°C, 20분간의 열침에 의해 폴리페놀 화합물이 증가하였으며, 이는 폴리페놀 화합물이 열에 의해 쉽게 추출되어 수율이 높아졌기 때문으로 생각되며, 이와 함께 불용성 폴리페놀 화합물이 고분자 화합물로부터 분리되어 유리 폴리페놀 화합물로 분해되었을 것으로 생각한다<sup>(28,29)</sup>. 특히 chlorogenic acid는 2.38% 정도의 증가를 보이면서 전체 증가량 대비 81.2%를 차지함으로써 전체 폴리페놀 증가의 주요 원인으로 작용하였다. 그러나 tannic acid는 0.3% 정도의 감소를 보였다. 이는 후지의 고분자 폴리페놀 화합물인 tannic acid가 열에 의해 분해되어 다른 물질로 분해되기 때문으로 생각된다. 아오리의 경우도 tannic acid를 제외한 (+)-catechin, chlorogenic acid, (-)-epicatechin이 각각 1.27, 0.42, 1.07% 정도 증가하여 후지와 동일한 경향을 나타냈다. 그러나 tannic acid가 5.69%의 감소를 보여 전체적으로는 폴리페놀 함량이 감소하는 결과를 가져왔다. 이 같은 결과는 아오리의 폴리페놀 화합물 중 가장 높은 면적백분율을 차지하는 tannic acid가 분해되면서 전체적인 폴리페놀의 감소를 주도한 것으로 생각된다. 또한 총 폴리페놀의 면적백분율에서 후지 3.53% 증가, 아오리 2.93%

감소라는 상반된 결과를 가져온 것도 열처리에 대해 후지에서는 chlorogenic acid가 폴리페놀 함량 증가에, 아오리에서는 tannic acid가 폴리페놀의 함량 감소에 가장 큰 영향을 끼침으로써 서로 상반된 결과를 가져온 것으로 생각된다.

살균에 따른 총 폴리페놀의 변화는 후지와 아오리에서 각각 1.39%와 3.31%로 감소하였다. 후지의 경우는 열침시 총 폴리페놀 함량이 증가했던 것과는 다른 결과로, 살균에 의한 tannic acid의 감소가 열침 때보다 현저하게 나타났기 때문으로 생각된다. 아오리의 경우도 열침 때보다 감소량이 약간 증가하였다.

저장기간에 따른 폴리페놀의 변화

애사과 착즙액을 10°C이하에서 냉장 보관하면서 저장 중의 폴리페놀 함량 변화를 확인하였다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 후지 애사과의 경우 열처리를 하지 않고 착즙한 대조군에서는 폴리페놀 함량이 저장 3일 이후부터 급격하게 감소하는 경향을 보였다. 착즙액을 90°C에서 20초간 살균한 살균처리군의 경우는 초기 폴리페놀 함량이 대조군에 비해 감소하였으나, 7일간의 저장기간 동안의 함량 변화는 나타나지 않았다. 60°C에서 20분간 열처리한 열침군은 류 등<sup>28)</sup>이 열처리에 의해 페놀성 화합물이 증가한다는 보고와 같이, 초기 폴리페놀 함량이 대조군에 비해 착즙 후 약간 증가하였으나 3일 이후 감소하는 것을 알 수 있었다. 그러나 열침과 살균을 모두 거친 열침-살균군의 경우는 초기 폴리페놀 함량도 변화하지 않았으며, 저장 7일 동안에도 폴리페놀의 함량이 그대로 유지됨을 알 수

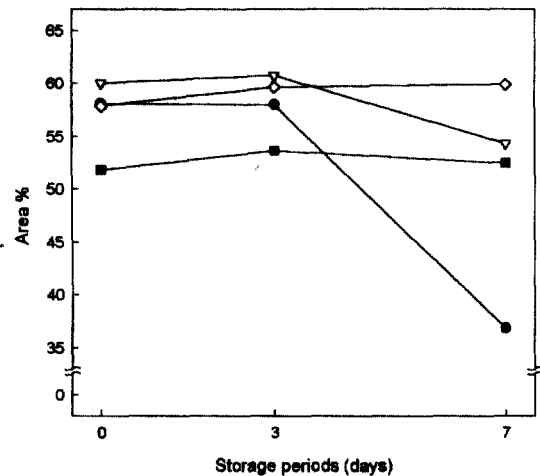


Fig. 3. The changes of total polyphenols in unripe Fuji-juice during storage. ●-●: control, ■-■: pasteurization, ▽-▽: blanching, ◇-◇: blanching and pasteurization

Table 6. Effects of concentration on the contents of polyphenols in unripe apple juices

Brix°	Contents of polyphenols (%)	
	Fuji	Aori
8	0.06	0.07
30	0.23	0.23
50	0.36	0.39
70	0.53	0.57
Freeze-dried	0.69	0.71

있었다. 이상의 결과를 통해 폴리페놀을 장기간 저장할 때는 예열처리 및 살균처리 단계가 필요하다는 것을 알 수 있었다.

농축도에 따른 폴리페놀 함량 비교

애사과 착즙액을 60°C에서 농축하면서 농축도에 따른 폴리페놀 함량을 Table 6에 나타내었다. 후지와 아오리 애사과 착즙액의 농축도는 brix°값의 변화를 기준으로 삼았으며, 이 결과 brix°값의 증가에 따라 폴리페놀 함량도 비례적으로 증가함을 확인하였다. 즉 60°C의 열처리 조건으로 농축공정을 실시하여도 폴리페놀 함량에는 손실이 없을 것으로 생각된다. Brix°와 폴리페놀 함량과의 상관관계를 확인한 결과, 후지의 경우는  $Y=0.075X-0.01$  ( $r^2=0.999$ )로 나타났으며, 아오리의 경우는  $Y=0.081X-0.044$  ( $r^2=0.998$ )로 나타났다. 따라서, 애사과의 폴리페놀 함량은 brix°를 통해 간접적으로 확인할 수 있을 것으로 생각된다.

요 약

후지와 아오리 애사과의 기능성 물질인 폴리페놀 화합물을 HPLC로 분리 확인하고, 열처리 조건에 따른 폴리페놀의 함량 변화를 측정하였다. 후지와 아오리 애사과의 주성분은 탄수화물로서 각각 14.1, 13.5%이며 pH와 brix°는 3.2와 8.0으로 낮게 나타났다. (+)-Catechin, chlorogenic acid, (-)-epicatechin, tannic acid가 폴리페놀의 주요 구성성분으로 확인되었다. Folin-Denis 방법에 의해 후지와 아오리의 총 폴리페놀의 함량이 각각 0.11%와 0.12%로 나타났다. HPLC에 의한 4가지 주요 폴리페놀 화합물을 정량한 결과, 후지는 0.06%, 아오리는 0.07% 함유된 것으로 나타났으며, 그 중 chlorogenic acid의 함량은 후지가 아오리보다 약 3배 이상 함유된 것으로 나타났다. 열침에 의해 폴리페놀의 면적백분율이 후지는 3.54% 정도 증가하였지만, 아오리는 2.93% 정도 감소하였다. 살균에 의해서는 후지와 아오리에서 각각 1.39, 3.31%정

도 폴리페놀의 면적백분율이 감소하였다. 그러나 저장 중의 폴리페놀 함량 변화율 조사한 결과는 열침과 살균을 거친 예사과에서만 폴리페놀 함량이 유지됨을 알 수 있었다. 농축도에 따른 폴리페놀 함량의 변화는 brix가 증가함에 따라 농축에 의한 손실없이 비례적으로 증가하였다.

## 문 헌

1. Yoshida, T.: Antioxidant and radical scavenging activities of natural polyphenols. The 1st international symposium on chocolate & cacao, Seoul, Korea. p. 55-63 (1998)
2. Cheigh, H.S., Um, S.H. and Lee, A.S.: Antioxidant characteristics of melanoidin-related products from enzyme browning reaction of catechin in model system, Enzymatic browning and its prevention. *American Chemical Society*, Washington, D.C., U.S.A. p. 200 (1995)
3. Mayumi, O.K., Akio, Y., Tomomasa, K. and Tadahiro, N.: Identification of Catechin Oligomers from Apple in Matrix-assisted Laser Desorption/Ionization Time-of-flight Mass Spectrometry and Fast-atom Bombardment Mass Spectrometry. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 11, 31-36 (1997)
4. Toyoda, M., Tanaka, K., Akiyama, H., Tanimura, A. and Saito, Y.: Profiles of potentially antiallergic flavonoids in 27 kinds of health tea and green infusions. *J. agric. Food Chem.*, 45(7), 2561-2564 (1997)
5. Serafini, M., Ghiselli, A. and Ferro-Luzzi, A.: *In vivo* antioxidant effect of green and black tea in man. *Eur. J. Clin. Nutr.*, 50, 28-32 (1996)
6. Sadzuka, Y., Sugiyama, T., Miyagishima, A., Nozawa, Y. and Hirota, S.: The effects of thranine as a novel biochemical modulator on the antitumor activity of adriamycin. *Cancer Lett.*, 105, 203-209 (1996)
7. Stoner, G.D. and Mykhtar, H.: Polyphenols as cancer chemopreventive agents. *J. Cell. Bio. Chem.*, 22, 169-180 (1995)
8. Hattori, M., Namba, T. and Hara, Y.: Effect of tea polyphenols on glucosyltransferase from *Streptococcus mutans*. *Chem. Pharm. Bull.*, 38, 717-720 (1990)
9. Ratty, A.K. and Das, N.P.: Effects of flavonoids on nonenzymic lipid peroxidation. Structure Activity relationship. *Biochem. Med. Metabol. Biol.*, 39, 69-79 (1988)
10. Ryu, B.H. and Park, C.O.: Antioxidant effect of green tea extracts on enzymatic activities of hairless mice skin induced by ultraviolet B light (in Korean). *Korean J. Food Sci. Technol.*, 29(2), 355-361 (1997)
11. Yeo, S.G., Ahn, C.W., Kim, I.S., Park, Y.B., Park, Y.H. and Kim, S.B.: Antimicrobial effect of tea extracts from green tea, oolong tea and black tea (in Korean). *J. Korean Soc. Food Nutr.*, 24(2), 293-298 (1995)
12. Sakanaka, S., Mujo, K., Makoto, T. and Yamamoto, T.: Antibacterial substances in Japanese green tea extract against *Streptococcus mutans*, a carcinogenic bacterium. *Agric. Biol. Chem.*, 53, 2307-2311 (1989)
13. Tanabe, M., Kanda, T., Yanagida, A. and Shimada, S.: *Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP. 07285876*, 31, 7 (1995)
14. Kakuda, T., Takihara, T., Sakane, I. and Mortelmans, K.: Antimicrobial activity of tea extracts against Periodontopathic bacteria (in Japanese). *Nippon Nogei Kagaku Kaishi*, 68, 241-243 (1994)
15. Lee, J.O., Kim, M.C., Kim, M.H., Park, J.S., Park, E.J., Kim, J.W., Song, K.H., Shin, D.W., Mok, J.M. and Shin, H.K.: Studies on the phenolic compounds and the antioxidant properties of various plants used as commercial teas (I) (in Korean). *The Annual Report of KFDA*, 1, 21-32 (1996)
16. Ohmori, Y., Ito, M., Kishi, M., Mizutani, H., Katada, T. and Konishi, H.: Antiallergic constituents from oolong tea stem. *Biol. Chem. Bull.*, 18, 683-686 (1995)
17. Shimizu, M., Wada, S., Hayashi, T., Arisawa, M., Ikegaya, K., Ogaku, S., Yano, S. and Morita, N.: Studies on hypoglycemic constituents of Japanese tea (in Japanese). *Yakugaku Zasshi*, 108, 964-970 (1988)
18. A.O.A.C.: *Official Methods of Analysis*, 14th ed., Association of Official Analytical Chemists, Washington, D.C., U.S.A. (1995)
19. Gutfinger, T.: Polyphenols in olive oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 58, 966-968 (1981)
20. Koizumi, K. and Kumagai, H.: Analysis of catechins in tea by HPLC with electrochemical detector. *HP Published No. 12-5965-9802E* (1997)
21. Lee, J.H. and Lee, S.R.: Analysis of phenolic substances content in Korean plant foods (in Korean). *Korean J. Food Sci. Technol.*, 26, 310-316 (1994)
22. Lee, Y.C., Hwang, K.H., Han, D.H. and Kim, S.D.: Compositions of *Opuntia ficus-indica* (in Korean). *Korean J. Food Sci. Technol.*, 29, 847-853 (1997)
23. Maxson, E.D. and Rooney, L.W.: Evaluation of methods for tannin analysis in sorghum grain. *Cereal Chem.*, 49, 719-729 (1972)
24. Bate-Smith, E.C. and Rasper, V.: Tannins of grain sorghum: Luteoforol(Lucoleuloinidin), 3',4',5,7-pentahydroxyflavan. *J. Food Sci.*, 34, 203-209 (1969)
25. Yasuko, S., Osamu, K., Yoshiki, K. and Katsuyoshi, K.: Changes in polyphenol content and polyphenoloxidase activity of apple fruits during ripening process (in Japanese). *Nippon Shokuhin Kagaku Kaishi*, 45, 37-43 (1998)
26. Weurman, C. and Swain, T.: Chlorogenic acid and the enzymic browning of apple and pears. *Nature*, 172, 678-679 (1953)
27. Lee, S.S. and Kim, K.R.: Studies on the internal browning of apple fruits caused by excessive boron application III. Correlation between internal browning of fruits and polyphenol content (in Korean). *J. Kor. Soc. Hort. Sci.*, 32, 314-323 (1991)
28. Ryu, K.C., Chung, H.W., Kim, K.T. and Kwon, J.H.: Optimization of roasting conditions for high-quality *Polygonatum odoratum* tea (in Korean). *Korean J. Food Sci. Technol.*, 29, 776-783 (1997)
29. Hong, M.J., Lee, G.D., Kim, H.K., and Kwon, J.H.: Changes in functional and sensory properties of *Chicory* roots induced by roasting processes (in Korean). *Korean J. Food Sci. Technol.*, 30, 413-418 (1998)