

품종에 따른 감 탄닌물질의 특성과 자연탈삼현상

성종환 · 한준표*

밀양대학교 식품과학과, *대구효성카톨릭대학교 식품공학과

The Qualitative Differences of Persimmon Tannin and the Natural Removal of Astringency

Jong-Hwan Seong and Joon-Pyo Han*

Department of Food Science, Miryang National University

*Department of Food Science and Technology, Catholic University of Taegu-Hyosung

Abstract

The mechanism of natural removal of astringency and seasonal changes of tannin substance in sweet persimmon(Fuyu) and astringent persimmon(Chungdo Bansi) were investigated. Tannin productivity of astringent persimmon fruit was higher than that of sweet persimmon fruit during growth. In the reactivity of tannin to acetaldehyde, it was observed that tannin from sweet persimmon have a milder chemical properties than that from astringent persimmon. The threshold value of astringency on sweet persimmon tannin was higher than that of astringent persimmon tannin. Tannin substances from sweet persimmon distributed mainly in lower molecular weight range at harvest stage, but those from astringent persimmon distributed mainly in higher molecular weight range. Therefore, the natural removal of astringency was related to difference of tannin productivity, threshold value of astringency, reactivity and qualitative difference of tannin

Key word : tannin, persimmon fruit, natural removal of astringency

서론

식물체내 탄닌물질의 분포, 탈삼기구 및 탄닌의 이화학적 연구는 원예생산물의 탄닌함량을 인위적으로 조절할 수 있다는 점에서 큰 의미가 있다고 생각된다(1). 과일과 가공제품에 함유된 탄닌물질은 떫은맛, 변색 등의 원인물질이 되므로 가능한 한 적게 함유되는 것이 요망되지만, 감은 특이하게 분화된 탄닌세포내에 존재하는 탄닌물질로 인하여 강한 떫은맛을 나타내기 때문에 단감의 성숙과를 제외하고는 탈삼과정을 거쳐 이용하고 있다. 떫은감의 인공탈삼기구는 가용성 탄닌이 불용성의 고분자 물질로 변하기 때문이며 이때 알콜탈수소효소의 작용으로 생성된 아

세트알데히드가 관여한다고 보고되고 있다(2-4). 단감의 자연탈삼은 떫은감에서 얻어진 결과로 미루어 성숙 중에 아세트알데히드가 생성, 축적되기 때문으로 알려져 있고, 단감과 떫은감의 탈삼기구에 대한 차이는 알콜탈수소효소의 활성, 탄닌물질의 조성 및 탄닌의 생합성 능력 차이(5) 등에 기인한 것으로 보고되고 있다.

탄닌은 화학구조에 따라 축합형 탄닌, 가수분해형 탄닌 및 신형 탄닌으로 크게 분류된다. 또한 축합형 탄닌은 구성단위의 수에 따라 이량체(dimer), 삼량체(trimer), 다량체(polymer)로 분류되고 산처리에 의해 anthocyanidin을 생성하기 때문에 proanthocyanidin이라고 명하기도 한다(6). 감과실에 존재하는 탄닌은 기본구조가 catechin과 gallo catechin 등을 골격으로 한 proanthocyanidin의 polymer로서 그 측쇄에 gallic acid가 ester결합을 한 것이라고 보고 되고 있다(7-9).

본인은 떫은감의 탈삼기구와 단감의 자연탈삼 현

Corresponding author : Jong-Hwan Seong, Department of Food Science, Miryang National University, Miryang 627-130, Korea

상 및 탄닌물질의 동향을 조사하기 위하여 품종간 탄닌물질의 질적 차이와 성장 중 탄닌함량의 변화를 비교 조사하였다.

재료 및 방법

재료

본 시험에 사용된 감과실은 뽕은감 품종으로는 청도반시(경북 청도군 청도읍)를, 단감 품종으로는 부유(경남 김해시 진영읍)를 사용하였다.

수용성 탄닌의 정량

시료 5g에 물을 가한 후 마쇄, 원심분리한 상등액을 100ml로 정용한 후 Folin-Denis법(10)에 준하여 정량하였으며, 표준물질로는 catechin(日本 東京化成製)을 사용하였다.

감탄닌과 Acetaldehyde의 반응성 측정

감과즙 중의 수용성 탄닌농도를 10, 20, 30, 40, 50mg/ml가 되도록 물로 희석한 다음 희석용액 5ml씩을 petri dish에 취하고 0.15% acetaldehyde 용액 50ml가 들어 있는 데시케이트(12 l, 30℃)내에 넣고 밀봉한 후 과즙이 응고할 때까지 소요되는 시간을 측정하였다(11).

수용성 탄닌농도와 뽕은 맛과의 관계조사

탄닌농도를 0.01~0.28%까지 단계적으로 희석하여 남녀 각 5명씩으로 구성된 panel에 의하여 뽕은 맛의 정도를 측정하였다. 뽕은 맛은 뽕지 않다(nonastringent), 다소 뽕다(slightly astringent), 뽕다(astringent), 매우 뽕다(very astringent)의 4단계로 표시하였다.

탄닌물질의 분획

감과육 20g을 60% aceton으로 마쇄, 원심분리한 후 CPG-10 pore 2000 Å (Electro Nucleonic, inc.)를 사용한 column(1.5×60cm)에 일정량을 주입하고 60% acetone을 전계용매로 4ml씩 분획하였다. 분획부의 탄닌물질은 phenol시약으로 발색시켜 흡광도를 측정하였다(12).

결과 및 고찰

성장 중 품종간 탄닌물질의 생성능력

감의 성장 중 뽕은맛의 원인물질인 수용성 탄닌함량의 변화를 측정한 결과는 Fig. 1과 같다. 개화직후의 지방내 탄닌함량은 부유 1.21g%, 청도반시 1.35g%로 품종에 따라 다소 차이는 있었으나 모두 높은 함

량을 유지하였다. 단감인 부유의 경우 개화직후 지방내 탄닌함량은 매우 높았으나 과실의 비대속도가 빠른 7월 초순까지 급격히 감소하다가 그 이후는 완만한 감소를 보였고 9월 중순경에는 뽕은 맛을 거의 느낄 수 없는 농도(7인) 80mg%에 도달하였으며 수확기에는 탄닌함량이 37mg%로 자연탈삼되었다. 뽕은감인 청도반시는 단감인 부유(富有)와는 달리 개화후 감소하다가 7월 중순을 전후하여 다시 급격히 증가하다가 과실이 급격히 비대하는 9월 초순 이후부터 수확기까지 계속 감소하였으나 0.13g%로 단감인 부유보다 매우 높은 함량을 유지하고 있었다.

과실개체당 함유된 탄닌함량을 보면 단감인 부유는 8월 중순까지 약간의 증가를 보이다가 그 이후 감소하여 수확기에는 50mg%이었으나, 뽕은감인 청도반시는 8월 중순에 최대함량을 나타냈으며 그 이후 수확기까지 감소하였는데 수확기의 과실개체당 수용성 탄닌함량은 청도반시가 120mg%였다.

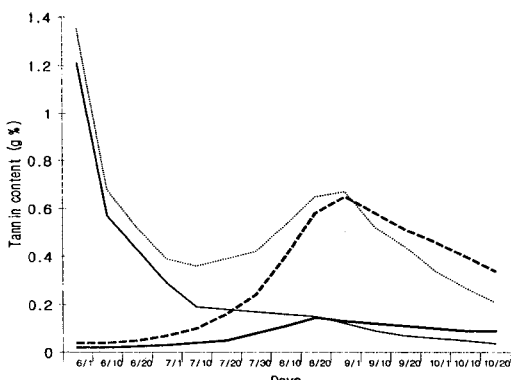


Fig. 1. Changes of tannin content in the persimmon fruit during growth.

— : Fuyu, — : Fuyu(F).
 - - : Chungdo Bansi(F), - - : Chungdo Bansi.

품종간 탄닌함량의 변화에서 뽕은감과 단감의 탄닌함량의 차이는 6월 말부터 현저하였는데, 뽕은감의 탄닌함량이 6월말부터 증가하는 것은 과실의 비대속도보다 탄닌의 축적속도가 높기 때문인 것으로 생각된다. 그리고 9월 이후에 탄닌함량이 감소하는 현상은 탄닌의 축적속도보다 과실의 비대속도가 크기 때문에 일어나는 요인(13)과 과실의 성숙기에 alcohol dehydrogenase의 작용으로 생성된 acetaldehyde 등에 의하여 가용성 탄닌물질이 불용화(2,3) 하기 때문에 일어나는 것으로 생각된다. 뽕은감과는 달리 단감의 탄닌함량이 계속적으로 감소하는 현상 즉 단감의 자연탈삼기구는 종래의 acetaldehyde 등에 의한 가용성 탄닌의 불용화(14) 만으로 설명될 수 없으며, 米森 등(12)이 예상한 바와 같

이 탄닌물질의 생성능력과 과실발육과의 관계 즉, 탄닌물질의 생성속도에 비하여 과실의 비대속도가 크기 때문에 과실내의 탄닌물질이 희석되어 자연탈삼이 일어나는 것으로 생각된다. 따라서 떫은감과 단감의 차이 중 하나는 池田 등(15)이 지적한 바와 같이 탄닌생성능력에 따른 유전적인 차이라고 생각된다.

품종간 탄닌농도별 떫은맛의 강도

감의 떫은맛은 탄닌물질을 함유하고 있는 탄닌세포의 파괴로 용출된 가용성 탄닌물질이 맛을 느끼는 세포의 점막단백질과 반응하기 때문이며, 이러한 탄닌물질과 단백질의 반응에는 탄닌물질의 조성, 분자량 및 함량 등과 밀접하게 관여할 것으로 생각된다. 탄닌함량이 거의 최고가 되는 8월 20일경 감쥬스를 제조한 후 적당히 희석하여 탄닌 농도별로 떫은맛의 정도를 품종간에 비교, 조사한 결과는 Table 1과 같다.

Table 1. Relationship between the degree of astringency and tannin concentration

Astringency	Tannin concentration(%)	
	Fuyu	Chungdo Bansi
Nonstringent	0.08~0.09	0.04~0.05
Slightly astringent*	0.12~0.14	0.07~0.08
Astringent	0.16~0.18	0.10~0.12
Very astringent	0.25~0.28	0.14~0.16

*threshold value.

탄닌농도와 떫은맛은 품종간에 상당한 차이가 있었다. 떫은감의 경우 떫은맛을 강하게 느끼는 농도는 0.10~0.12%, 떫은맛을 감지할 수 있는 농도 즉, 역치(threshold value)는 0.07~0.08%였다. 반면에 단감은 떫은맛을 강하게 느끼는 농도가 0.16~0.18%이고 역치는 0.12~0.14%로서 떫은맛의 강도가 같은 조건에서의 탄닌농도는 떫은감에 비하여 단감이 현저히 높음을 알 수 있었다. 이러한 결과는 단감의 자연탈삼을 설명하는데 매우 중요하며 품종간 탄닌물질의 조성이나 분자량에 있어 큰 차이가 있다는 것을 나타내 준다.

품종간 탄닌물질과 Acetaldehyde의 반응성

단감의 자연탈삼은 과실내에서 자연적으로 생성되는 acetaldehyde 등의 작용으로 가용성 탄닌물질이 불용화되기 때문이라는 것(2,3)과 단감의 탄닌물질은 떫은감에 비하여 화학적 반응성이 강하기 때문에 쉽게 불용화되는 사실(16) 등으로 설명되어 왔다. 감과즙 중의 탄닌물질은 acetaldehyde와 반응하여 응고한다는 Kakesita 등의 보고(11)에 따라 단감과 떫은감의 탄닌물질의 질적차이

를 조사하기 위하여 탄닌물질과 acetaldehyde의 반응성 즉, acetaldehyde 증기속에서 감과즙내 탄닌용액이 응고될 때까지의 시간을 측정 한 결과는 Fig. 2와 같다.

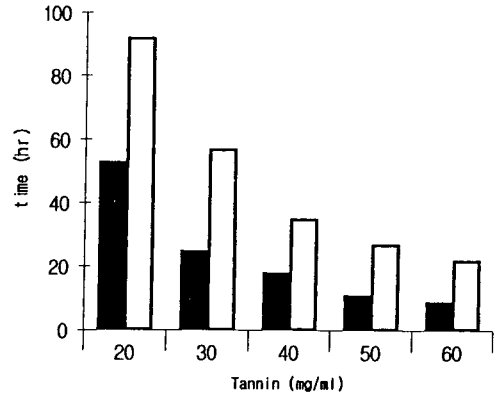


Fig. 2. Coagulation time of persimmon juice by acetaldehyde. — : Fuyu, - - - : Fuyu(F), — : Chungdo Bansi(F), - - - : Chungdo Bansi.

Acetaldehyde 증기속에서 감과즙의 응고시간은 감과즙내 탄닌용액의 농도가 높아짐에 따라 짧아졌고, 같은 농도일 때 단감의 탄닌이 떫은감에 비하여 응고할 때까지 장시간이 소요되었다. 즉, 단감은 탄닌농도 20mg/ml일 때 92시간, 60mg/ml일 때 22시간이 소요되었으나 떫은감은 20mg/ml일 때 53시간, 60mg/ml일 때 9시간이 소요되어 탄닌과 acetaldehyde의 반응성은 단감에 비하여 떫은감이 높음을 알 수 있었다. 中林의 보고(16)와는 반대로 떫은감 탄닌의 반응성이 단감 탄닌보다 더 강하다는 사실을 알 수 있었다.

성장 중 품종간 탄닌물질의 분자량

축합형 탄닌의 경우 식물의 종류(16)에 따라 탄닌물질의 골격이 되는 catechin류의 조성에 차이가 있으며, 품종(17)이나 생육단계(18)에 따라 탄닌의 중합도가 변하여 분자량에 차이가 있다는 보고가 있다. 감 탄닌물질의 분자량을 조사하기 위하여 CPG-10-pore 2000Å로 column chromatography를 행한 결과는 Table 2와 같다.

Table 2. Seasonal changes of fractionation pattern of extracted tannins by CPG-10 2000Å column chromatography

Variety	Fraction Number	Date and absorbance			
		6/2	7/22	8/15	9/20
Fuyu	25	0.56	0.21	0.13	0.02
	39	0.31	0.66	0.27	0.11
Chungdo Bansi	25	0.54	0.90	0.88	0.84
	39	0.79	0.32	0.26	0.09

품종에 관계없이, 탄닌물질은 column chromatography에서 분자량이 큰 fraction number 25와 저분자 탄닌인 fraction number 39로 크게 2개의 peak로 분획되었다. 떫은감은 분자량이 큰 peak는 과실의 성숙이 진행됨에 따라 증가하였으나 단감의 경우는 떫은감과 반대로 성숙이 진행됨에 따라 분자량이 큰 peak는 감소하였고 저분자 탄닌의 peak는 증가하였다. 일반적으로 탄닌의 분자중합도가 커짐에 따라 떫은 맛은 증대한다는 보고(19)와 Table 1에서와 같이 떫은감의 떫은맛이 단감보다 강하게 느껴지는 것은 떫은감의 탄닌물질이 단감에 비하여 분자량이 큰 결과와 관련이 깊을 것으로 생각된다. 그리고 단감의 탄닌물질은 과실이 성숙됨에 따라 고분자 탄닌물질이 감소하였는데, 이러한 결과는 단감의 탄닌물질이 떫은감에 비하여 반응성이 적다는 결과(Fig. 2)와 일치하였다.

요 약

떫은감의 탈삼기구, 단감의 자연탈삼현상 및 탄닌물질의 동향을 조사하기 위하여 품종간 탄닌물질의 질적차이와 성장 중 탄닌함량의 변화를 비교, 조사하였다. 감과실의 탄닌 생성능력은 단감에 비하여 떫은감이 성장 중 모든 단계에서 높았다. 품종간 탄닌물질의 떫은맛에 대한 역치는 떫은감에 비하여 단감이 현저히 높았다. 떫은감의 탄닌물질 조성은 과실이 성숙함에 따라 저분자의 물질은 감소하였고 고분자 물질은 증가했으나 단감의 경우는 반대로 고분자 물질은 감소하였고 저분자 물질은 증가하였다. 이상의 결과로 단감의 자연탈삼현상은 탄닌생성능력의 차이, 분자량의 차이, 반응성 및 역치 등 탄닌물질의 질적차이에 의한 것으로 사료된다.

감사의 글

본 논문은 1997년도 밀양대학교 연구비에 의해서 수행된 연구이며 지원에 감사드립니다.

참고문헌

1. 中林敏郎 (1977) 食品加工におけるポリフェノール成分の制御. 日食工誌, 24, 530 · 538
2. 中村怜之輔 (1973) がき果實の脱澁機構に関する考察, (1) がき果實のアルコール脱澁酵素素について. 日食工誌, 20, 524 · 528
3. 中村怜之輔 (1973) がき果實の脱澁機構に関する

考察, (2) がき果實のアセトアルデヒド含量, エタノール含量 わよび アルコール脱澁酵素素の品種間差異. 日食工誌, 20, 529 · 536

4. 荒木忠治, 古田道夫, 金子藤芳, 明田川太七郎 (1975) がき果實の脱澁に関する研究 (第1報) 脱澁過程における alcohol脱澁酵素素, peroxidase活性 および 果實成分の變化. 日園學雜, 44(2), 183 · 191
5. 성종환 (1998) 품종에 따른 감 탄닌물질의 생합성 능력에 관한 연구. 밀양대학교논문집 6(1), 239 · 241
6. 안봉전 (1998) 茶의 가공방법에 따른 Polyphenol 화학. 농산물유통저장학회지 5(1), 97 · 104
7. 成宗煥 (1986) 甘柿의 自然脱澁現象 및 탄닌物質의 分布. 慶北大學校 大學院 博士學位論文
8. Foo L.y. and Porter L.J. (1981) The structure of tannins of some edible fruits. *J. Sci. Food Agric.*, 32, 711 · 716
9. Matsuo T. and Ito S. (1981) Comparative studies of condensed tannins from several young fruits. *J. Japan Soc. Hort. Sci.*, 50(2), 262 · 269
10. Joslyn M. A. (1970) Methods in food analysis. Acad. Press, New York, 710-711
11. kakesida K. (1930) Preliminary report on the study of artificial removal of astringency in kaki. *Proc. Japan Acad.*, 6, 397-398
12. 米森敬三, 松島二郎, 杉浦明 (1983) 甘がきと澁がきのタンニン物質の差異について. 日園學雜, 52(2), 135 · 144
13. 傍島善次, 石田雅士, 稻葉昭次, 増井敬治 (1976) がき果實の發育に関する研究, III 同化物質の轉流ならびに蓄積について. 京都府大學報, 農, 28, 18 · 23
14. 杉浦明, 米森敬三, 原田久, 苫名孝 (1979) がき果實のエタノール わよび アセトアルデヒド含量の消長と自然脱澁との關係について. 東京大學農學部園藝學研究室, 園藝學研究集録, 9, 41 · 47
15. 池田勇, 山田昌彦, 栗原昭夫, 西田光夫 (1985) がきの甘澁の遺傳. 日園學雜, 54(1), 39 · 45
16. 中林敏郎 (1971) 果實 わよび そ菜類のタンニン成分 (第7報) 甘柿と澁柿のタンニン組成の相違. 日食工誌, 18(1), 33 · 37
17. Jones W.T., Broadhurst R. B. and Lyttleton J.W. (1976) The condensed tannins of pasture legume spices. *Phytochemistry*, 15, 1407 · 1409

18. Goldstein J.L. and Swain T. (1963) Changes in tannin in ripening fruits. *Phytochemistry*, **2**, 371 · 383
19. Lea A.G.H. and Arnold G.M. (1978) The phenolics of ciders bitterness and astringency. *J. Sci. Food Agric.*, **29**, 478 · 483

(1998년 12월 5일 접수)