KOREAN J. FOOD & NUTR.
Vol. 12, No. 4, 364~369(1999)

성숙기 사과 중의 페놀계 물질 변화

황 혜 정
중앙대학교 식품공학과

Changes of Phenolic Compounds in Korean Apple(Fuji) during Maturation

Hea-Jeung Whang
Dept. of Food Sci. and Technol., Chung-Ang University, Ansung 456-830, Korea

Abstract

The changes of phenolics in Korean apple(Fuji) during maturation were analyzed by HPLC and spectrophotometry. The phenolics were separated through C_{18} Sep-Pak cartridge in series. Chlorogenic acid, caffeic acid, *p*-coumaric acid, ferulic acid, and (±)-catethin were indentified by the direct comparison with authentics on HPLC. The total amounts of phenolics were determined by Folin-Dennis's method. The amounts ranged from 70.19mg% to 97.57mg% of wet basis. The concentration of phenolics in apple decreased during the early stage of development and then remained relatively constant during maturation.

Key words : phenolic compounds, apple, HPLC, spectrophotometry, Folin-Dennis's method, maturation.

서 론

사과의 원산지는 유럽과 서아시아로 유사이래 세계적으로 가장 많이 재배되고 있는 과일이다[1]. 우리 나라에도 품종개량과 재배기술 향상으로 가장 많이 재배되고 있다[2]. 주산지는 경북, 충남, 충북, 경기지역이다. 1998년도 농림수산통계연보에 의하면 이들 지역의 생산량은 전국의 92%에 이른다. 재배품종은 전체의 70% 이상이 부사품종이고, 아오리, 홍옥, 뉴조나골드, 골든델 등도 있다[3].

사과는 맛과 향기가 뛰어나며 탄수화물, 무기질, 비타민과 펙틴, 페놀계 물질 등 유용 성분을 고루 갖추었다. 과일의 페놀계 물질은 식품의 색소[4], 항산화제[5]와 polyphenoloxidase(PPO)의 기질[6], 그리고 기능성 소재[7]로 주목받고 있다. 종류로는 C_6-C_1 또는 C_6-C_3 계열의 phenolic acid와 coumarin류, C_6-C_3-C_6 계열의 flavonoid, 탄닌을 비롯한 중합체성의 고분자 페놀을 포함하고 있다[8]. 그리고 구조에 따라 이화학적 성질과 생리활성 등의 기능성이 매우 다양한 것으로 알려져 있다. 사과의 페놀계 물질은 조직을 연화시키는 β-galactosidase의 작용을 저해하여 무르는 것을 방지하며, PPO의 기질로 갈변반응과 과일의 맛에도 깊이 관여한다[9].

외국은 사과 중의 페놀계 물질에 관한 연구가 매우 다양하게 진행되어 왔다. Durkee와 Poapst[10]는 McIntosh 사과에서 ferulic acid를 분리, 동정한 바 있다. 사과주스 중의 (+)-catechin과 (−)-epicatechin 그리고 procyanidin은 Siegelman[11]이 보고한 바 있다. Hulme[12]과 Walker[13]에 의하여 chlorogenic acid는 대표적인 cinnamic acid 유도체로서 사과 중의 페놀계 물질로 존재한다고 보고된 바 있다.

국내산 사과에 관한 연구는 주로 가공이나 저장[15~18]에 관한 것이 대부분이다. 이화학적 성분의 체계적인 분석치는 농촌진흥청 농촌영양개선 연수원[19]에서 발간하는 식품성분표 제 4 개정판에 사과의 일반분석치와 칼슘, 인, 철, 나트륨, 칼륨의 품종별 함량과 몇가지 비타민의 분석치가 제시되어 있다. 박과 한[14]은 홍옥 중의 chlorogenic acid를 TLC로 확인한

Corresponding author : Hea-Jeung Whang

바 있으나 전반적으로 체계적인 연구가 매우 부족한 형편이다.

본 연구는 우리 나라 부사품종 사과의 숙성기 수확 시기에 따른 페놀성 물질의 변화를 분석한 결과이다.

재료 및 방법

1. 재 료

충남 예산에 소재하고 있는 화정과수원의 부사품종을 선택하여 우수한 과수구를 지정하고 1995년 9월말부터 10월말까지 5일에서 7일 간격으로 일정량을 수확한 후 −20℃에서 냉동 보관하면서 숙성기의 페놀계 물질을 관찰하였다.

2. 시약 및 기기

기기는 spectrophotometer(Hitachi U3200, Japan), high performance liquid chromatograph(Gilson 305, France), UV-visible variable detector(Gilson 119, USA), rotary evaporator (Büchi RE 121, Switzerland), high power homogenizer(Janke & Kunkel D-2300 Kiel, Germany)이었다.

표품 (±)-catechin, chlorogenic acid, *p*-coumaric acid, caffeic acid, ferulic acid는 Sigma (USA)에서 구입하였다. 전처리용 microcolumn인 C_{18} Sep-Pak® cartridge는 Water™ Millipore (USA)에서 구입하였다. HPLC용 용매는 formic acid(Merck, Germany)와 water(Baker, USA) 그리고 methanol(Baker, USA)을 HPLC급으로 사용하였다. 총페놀 함량 측정에 사용된 시약은 Folin & Ciocalteau's phenol reagent(Sigma, USA)를 사용하였다. 그 밖의 모든 일반시약은 일급 이상의 것을 사용하였으며 물은 5차 정제수를 사용하였다.

3. 시료의 전처리

Wilson[20]의 방법을 응용하여 냉동된 사과의 과피와 핵을 제거한 후, 과육 200g을 정확히 칭량하여 98% methanol 1,000ml를 넣고 4℃에서 mixer로 분쇄한 다음 13,500rpm에서 5분동안 homogenizer로 균질화시켰다. 이 균질화 된 과육은 Whatman No. 1 여지를 통하여 감압여과하였고 잔사는 다시 methanol 200ml를 가하여 추출, 여과하였다. 이 여액을 모아서 rotary evaporator(35℃)로 30°Bx까지 감압농축한 다음 screw cap tube에 담아 질소가스를 주입하여 −70℃에 냉동 보관하였다.

4. Sep-Pak® 처리

Lunte[21]의 방법을 응용하여 시료를 C_{18} Sep-Pak® cartridge를 통과시켜 분획을 얻었다. Sep-Pak® cartridge는 먼저 10ml methanol을 통과시키고 이어서 10ml의 증류수를 통과시켜 활성화시킨 후, C_{18} Sep-Pak® cartridge에 시료 농축액 0.5ml를 흡착시켰다. 시료를 흡착시킨 cartridge는 5차 증류수 10ml로 세척한 다음 1M ammonium hydroxide를 1ml 통과시켜 처음에 나오는 2방울을 버린 후 분취하여 시료로 사용하였다. Sep-Pak 처리하여 얻은 획분은 당의 정성반응인 Molish시험, 페놀성 물질의 정성반응으로는 Folin-Dennis법, flavonoid의 존재 여부를 alkali test하여 확인하였다.

Molish시험[22]은 시료 2ml에 Molish시약 한 두방울을 떨어뜨리고 진한 황산 2.5ml를 혼합하여 보라색환을 확인하였다. Folin-Dennis법[23]을 응용하여 시료 1ml에 phenol reagent 1ml를 넣고 5분간 혼합한 후, 탄산나트륨 포화용액 1ml을 첨가, 혼합하였다. 그리고 실온에서 1시간 방치하여 청녹색이 생성되는지 확인하였다. Alkali test[24]는 시료 1ml에 5N NaOH용액 한 방울을 떨어뜨려 5분후 황색으로 변화되는지 관찰하였다.

5. HPLC

Wilson[25]의 방법을 응용한 조건에서 분리하였다. 사용한 HPLC는 Gilson 305 system(USA)이었으며, 칼럼은 Microsorb-MV™ $5C_{18}$(Rainin, USA) (4.6mm×25cm)을 2개 직접 연결하여 temperature regulator(Gilson 831, USA) 40℃를 유지하였다. 피크는 UV-visible variable wavelength detector(Gilson 119, USA) 280nm에서 검출하였으며 시료 일회 주입량은 20㎕이었다. 용출속도는 0.9ml/min이었으며, 용매는 5%(v/v) formic acid(A 용매)와 methanol(B 용매)을 사용하였다. B 용매를 1분에서 8분까지 7%에서 15%로, 20분에 45%, 25분에 65%, 27분에는 80%까지 단계적 상승기울기법으로 용출시켰다. 표품의 머무른 시간, t_R과 직접 비교하여 확인하였다. 각 표품의 검량곡선을 작성하여 개별 페놀계 물질의 함량을 산출하였다.

6. 총페놀 함량 측정

Folin-Dennis법[23]을 응용하여 30°Bx까지 감압, 농축된 시료를 30배 희석한 후 1ml에 5차 증류수

3ml와 phenol reagent 1ml를 넣고 5분간 혼합하였다. 그리고 탄산나트륨 포화용액 1ml를 넣은 후 혼합하여 실온에서 1시간 방치시켰다. 흡광도는 640nm에서 분광광도계로 측정하였으며 표품 chlorogenic acid 당량으로 총페놀 함량을 각각 산출하였다.

7. 통계처리

모든 분석은 3회 이상 반복측정한 다음 평균값으로 표기하였다.

결과 및 고찰

1. Sep-Pak® 처리

사과 중의 페놀계 물질은 분리시키는데 다소 어려움이 있는데 첫째로는 당과 펙틴성분이 많으므로 이에 따른 영향을 받으며 둘째는 유사한 구조와 성질을 갖는 페놀계 물질의 유도체와 flavonoid에 의해 여러 가지 방해을 받는다[26]. 이에 따라 phenolic acid 이외에 다른 성분들을 분리하기 위해 column chromatography [26, 27]와 TLC[26] 등을 이용하여 정제하였는데 분리 시간이 많이 소요되므로 단시간 동안 확인할 수 있는 미량처리 방법으로 널리 이용되고 있는 Sep-Pak® cartridge를 검토하였다.

Lunte[21]는 C_{18} Sep-Pak® cartridge 로 과일음료를 처리한 바 있으며, 이들의 방법을 본 실험에서 응용하였다. 농축된 시료를 C_{18} Sep-Pak® cartridge에 주입하고 5차 증류수와 1M ammonium hydroxide 그리고 무수 methanol로 순차적으로 각각 용출시켰다. 각 용출물에 함유된 물질을 추적하기 위하여 Molisch시험과 Folin-Dennis시험 그리고 alkali test를 하였다. 그 결과 증류수 용출부에서는 당성분이 많음을 알 수 있었으며, ammonium hydroxide 용출부에는 phenolic acid계 물질들을 확인할 수 있었다. 그리고 methanol 용출부에서는 flavonoid 성분이 주로 용출되었다. Folin-Dennis반응에 양성을 보였던 ammonium hydroxide 용출부에서 얻은 용출액을 UV-visible scanning한 결과는 Fig. 1의 흡수곡선과 같다.

C_{18} Sep-Pak® cartridge처리 전(A)의 λ_{max}는 285nm이었으나 처리 후(B)의 λ_{max}는 245nm와 331nm로 이동되었으며, 280nm에서 작은 봉우리가 형성되었다. 일반적으로 phenolic acid 표품들의 λ_{max}는 290nm~324nm이었던 점을 감안할 때 C_{18} Sep-Pak® cartridge에 의하여 페놀계 물질들이 부분적으로 정제된 것으로 나타난다. 유사한 연구결과로 Valle's 등(1994)은 사과주스 중의 페놀계 물질을 ODS-2 cloumn과 Nova-Pak C_{18} column을 사용하여 21℃에서 농도기울기로 하여 20개의 peak를 분리하였다. 또한 Andersen (1983)은 Nucleosil C_{18} 컬럼으로 용출하여 실온과 42℃에서 HPLC를 비교, 분석하였으며 11개의 피크를 분리하여 확인한 바 있다.

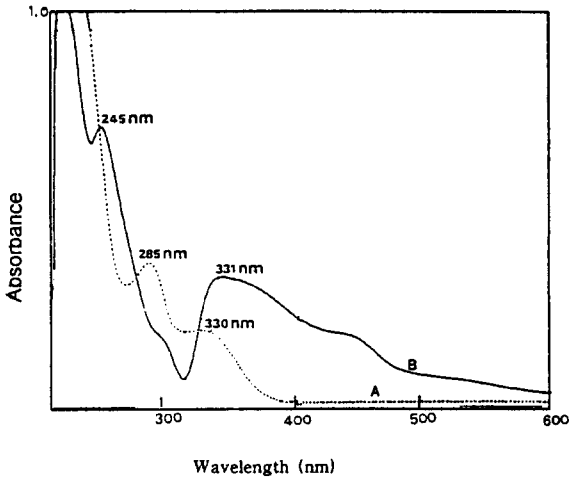

Fig. 1. UV-visible absorption spectra of phenolics in apple treated by C_{18} Sep-Pak® cartridge.
A(----------) : before treatment, B(————) : after treatment.

C_{18} Sep-Pak®을 통하여 얻은 분획을 HPLC로 분석한 결과 Fig. 2 및 Table 1과 같이 4종의 phenolic acid들과 (±)-catechin을 확인하게 되었다. 또한 5종을 혼합한 표준용액을 C_{18} Sep-Pak® cartridge에 시료용액과 같은 조건으로 처리하여 1M ammonium hydroxide 분획을 얻었다. 이 분획을 HPLC를 실시한 결과 Fig. 2와 같이 *p*-coumaric acid, ferulic acid, caffeic acid, (±)-catechin, chlorogenic acid의 5개의 페놀계 물질이 확인되었다.

2. 개별 페놀계 물질

사과(부사)의 페놀계 물질은 (±)-catechin은 2.45~4.15mg%, chlorogenic acid는 5.30~7.10 mg%, ferulic acid는 0.08~0.16mg%와 *p*-coumaric acid는 0.04~0.07mg%, 그리고 caffeic acid는 미량 존재하였다. 이는 황과 윤[28]이 제시한 국내산 사과의 경우 (±)-catechin 0.223~6.860mg%, chlorogenic acid 1.19~11.979mg%, ferulic acid

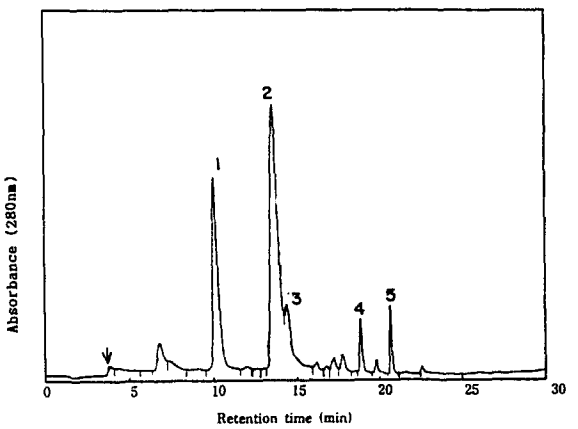

Fig. 2. HPLC of phenolics in apple treated by C18 Sep-Pak® cartridge. 1. (+)-Catechin, 2. Chlorogenic acid, 3. Caffeic acid, 4. *p*-Coumaric acid, 5. Ferulic acid.

Table 1. Retention times of C_{18} Sep-Pak® treated phenolic authentics by HPLC

Peak No.	t_R Mean[1] ± S.D.[2]	Phenolics	Recovery[3]
1	10.45±1.01	(±)-Catechin	78%
2	14.19±0.11	Chlorogenic acid	72%
3	14.33±0.09	Caffeic acid	97%
4	18.75±0.22	*p*-Coumaric acid	91%
5	20.56±0.26	Ferulic acid	80%

[1] Staticstics are based on 5 repetitive injections, [2] Standard deviation, [3] Treated with C_{18} Sep-Pak® cartridge

0.001 이하~0.068mg%와 *p*-coumaric acid 0.001 이하~0.043mg% 그리고 caffeic acid는 0.001 mg% 이하~0.005mg% 등이라는 결과와 유사한 수치를 얻었다. Spanos와 Wrolstad[29]는 사과 중의 주요 페놀계 물질의 함량으로서 chlorogenic acid 0.8~11.37mg%, chlorogenic isomers 0.05~1.45mg%, caffeic acid 0.19~0.96mg%, (±)-catechin 0.17~4.44mg%이라는 보고를 한 바 있다. Lee와 Wrolstad[30]는 4개 사과 품종에서 chlorognic acid 0.15~22.8mg%, CoSegteng과 Lee[6]는 7개 사과 품종의 chlorogenic acid가 2.56~13.6mg%라고 하였다. 이러한 결과들과 본 연구에서 얻은 사과(부사)의 경우 다소 차이가 있었다. 그러나 지역과 품종에 따른 사과의 페놀계 물질 함량 차이를 검토한 McRae Lidster[31]에 의하면 재배조건과 품종 그리고 수확시기에 따라 페놀함량은 차이가 크다고 하였다.

페놀계 물질은 탄소화합물의 생합성 경로 중 shikimic pathway를 거쳐 제2차 대사산물로 생성되며 대사과정에 따라 페놀계 함량과 분포가 달라진다고 한다[8]. 본 연구 결과 Table 2와 같이 발육기간 1개월 사이에 (±)-catechin 1.38mg%, chlorogenic acid 2.60mg%, ferulic acid 0.05mg%와 *p*-coumaric acid 0.03mg% 정도 감소하는 경향을 보였다.

Mosel과 Herrmann[32]는 사과와 배에 대하여 발육과정 중 catechin과 hydroxycinnamic acid의 함량 변화를 조사한 바 있다. TLC로 분리한 페놀계 물질은 (+)-catechin, epicatechin, *p*-coumaric acid, caffeic acid, ferulic acid이었으며 이를 분광광도법으로 각각 정량하였다. 그 결과 과일이 발육되는 2~3개월 동안 급격히 증가하다가 감소하였다. 또한 숙성과정에서는 변화가 거의 없었으며 일정한 함량치를 유지하였다. Burda 등[33]은 골든 델, Empire, Rhode Island Greening이 성숙되는 동안 chlorogenic acid와 epicatechin 함량 변화를 조사하였다. 발육되는 과정에서는 phenolic acid의 함량이 급격하게 감소하였으나 숙성과정에서는 함량변화가 거의 없었다. CoSeteng과 Lee[6]는 사과의 숙성과정에 따른 페놀계 물질과 PPO의 활성변화를 연구, 보고한 바 있다. 숙성되는 동안 전분이나 hemicelluiose와 같은 고분자들이 단순당과 같은 저분자로 분해되므로 pH와 soluble solid가 증가하고 페놀함량과 PPO의 활성이 감소하였다고 한다. 감소된 페놀계 물질과 PPO의 활성은 성숙과정 중 어느 시기가 되면 계속해서 감소되지 않고 일정한 함량치를 유지하였다고 보고한 바 있다.

본 연구에서 측정한 페놀계 물질의 함량은 Fig. 3과 같이 전체적으로 감소하였으나 그 변화의 폭은 매우 완만하였다. 껍질색이 푸른색이었던 9월 27일과 10월 2일에 수확한 사과의 함량차가 컸으나 10월 17

Table 2. Variation of phenolics in Fuji during maturation (mg%, wet basis)

Sampling date	(±)-Catechin	Chlorogenic acid	Caffeic acid	*p*-Coumaric acid	Ferulic acid
9/27	4.156	7.113	tr[1]	0.076	0.137
10/2	3.509	6.024	tr	0.053	0.162
10/9	3.541	5.660	tr	0.048	0.138
10/17	3.166	5.721	tr	0.053	0.113
10/21	2.456	5.300	tr	0.048	0.086
10/28	2.768	5.564	tr	0.046	0.082

[1] Less than 0.001mg%.

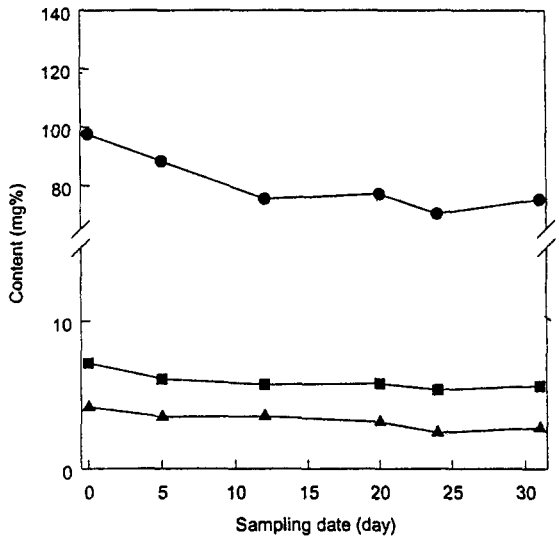

Fig. 3. Comparison of the phenolics contents in apple during maturation. —●— Total content of phenolics (Folin-Dennis's method), —■— Chlorogenic acid, —▲— (±)-Catechin.

일 이후 수확한 붉은색 사과에서는 함량의 차이가 적었다. 페놀계 물질들은 성장과정에서 감소하였으나 숙성된 어느 시기부터는 일정한 함량치를 유지하고 있는 것으로 이미 인용된 연구보고와 동일한 결과를 보였다.

3. 총페놀 함량

사과 중의 대표적인 페놀성 물질로 이미 여러 연구자들[12,13]과 위의 연구내용에서 chlogenic acid로 알려져 있으므로 이를 참고하여 표품 chlogenic acid을 표준물질로 하였다. Folin-Dennis법[23]을 응용한 분광광도법의 검량곡선을 작성한 결과 0.45~25μg/ml범위하에서 y=0.0344x이었다. 이때 r = 0.99이었으며 y축은 흡광도, x축은 농도로 나타났다. 그리고 5회 반복하여 검량곡선을 작성하였을 때 재현성(상대표준편차)은 3.23~4.88%이었다.

성숙기 사과의 수확시기에 따라 총페놀 함량을 정량한 결과 Table 3과 같다. 미숙과는 97.57mg%, 완숙과일의 경우는 75.08mg%로서 약 20mg% 정도 감소하였다. 사과 껍질이 푸른색인 미숙 상태로 보이는 9월 27일에 측정한 총페놀 함량에 비하여 10월 2일 측정 값은 차이가 컸으나 껍질색이 빨간색으로 식용 가능하다고 판단되었던 10월 9일 이후 수확한 사과의 총페놀 함량 변화는 거의 없었다. 이상과 같이 성숙기의 총페놀 함량은 과일이 식용 가능한 시점 이후는 크게 변하지 않는 것으로 나타났다.

Table 3. Total contents of phenolics in Fuji during maturation (mg%, wet basis, n=6)

Sampling date	Total content of phenolics[1)]
9/27	97.57±0.44[2)a3)]
10/ 2	88.28±0.09[ab]
10/ 9	75.35±1.25[b]
10/17	76.99±0.52[b]
10/21	70.19±0.03[b]
10/28	75.08±0.23[b]

[1)] Calculated as chlorogenic acid equivalent, [2)] Mean± S.D., [3)] Different lettered within same column are significantly different at the 5% level by Duncan's multiple range test(DMRT)

요 약

성숙기 사과의 페놀계 물질 변화를 살펴보고자 부사품종 사과의 methanol 추출물을 Sep-Pak으로 전처리하여 HPLC로 측정한 결과 4종의 phenolic acid와 (±)-catechin를 분리할 수 있었다. 또한 본 연구에서 측정한 chlorogenic acid와 (±)-catechin을 비롯한 페놀계 물질들의 함량은 성숙과정 중 전체적으로 감소하였으나 그 변화의 폭은 매우 완만하였다. 즉 발육과정 중 페놀계 물질이 감소하다가 어느 시기부터는 일정한 함량치를 나타냈다. 또한 총페놀 함량은 Folin-Dennis법으로 측정하였는데 성숙초기에 약간 감소하였다가 그 후 함량차가 거의 없는 것으로 나타났다.

참고문헌

1. 박주현, 이명기, 강신달 : 과수원예대백과사전. 양현당, 서울, p. 243~254(1984).
2. 서종호 : '89 과수산업의 육성시책. 월간경북농금, 서울, p. 11~15(1988).
3. 농촌진흥청 : 사과재배. 소득작물 전문기술 교육교재(1992).
4. Davies, A. J. and Mazza, G. : Copigmentation of simple and acylated anthocyanins with colorless phenolic compounds, *J. Agric. Food. Chem.*, **41**, 716~720(1993).
5. Lee, Y., Howard, L. R. and Villalo'n, B. : Flavonoids and antioxidantactivity of fresh pepper (*Capsicum annuum*) cultivars, *J. Food Sci.*, **60**, 473~484(1995).
6. CoSegteng, M. Y. and Lee, C. Y. : Changes in apples polyphenol- oxidase and polyphenol concentrations in relation to degree of browning, *J.*

Agric. Food chem., **52**, 985~989(1987).
7. Bracke, M.E., Bruyneel, E.A., Vermeulen, S.J., Vemmekens, Krist'l., Marck, V.V., Mareel, M. M. : Citrus flavonoid effect on tumor invasion and metastsis, *Food Tech.*, **10**, 121~129(1994).
8. Harborne. J.B. : Plant phenolics, In Methods in plant biochemistry-Volume 1, ed. Dey, P.M. and Harborne, J.B., Academic press, London(1989).
9. Dick, A.J., Willians, R., Bearne, S.L., and Lidster, P.D. : Quercetin glycosides and chlrogenic acid : Inhibitors of apple β-galactosidase and apple softening, *J. Agric. Food Chem.*, **33**, 798~800 (1985).
10. Durkee, A.B. and Poapst, P.A. : Phenolic constituents in core tissues and ripe seed of McIntosh apples, *J. Agric. Food Chem.*, **13**, 137~139(1965).
11. Siegelman, H.W. : Quercetin glycosides of grimes golden apple skin, *J. Biol. Chem.*, **13**, 647~651 (1955).
12. Hulme, A.C. : The isolation of chlorogenic acid from the apple fruit, *J. Agric. Food Chem.*, **53**, 337~340(1953).
13. Walker, J.R.L. : Note on the polyphenol content of ripening apples, *N.Z.J. Sci.*, **6**, 492~496(1963).
14. 박수선, 한정순 : 고등식물 중의 polyphenol성분에 관한 연구, *생약학회지*, **6**, 93~99(1975).
15. 김성달, Odagiri, S., Ito, T. : 수확 후 사과과일의 향기성분의 분리 및 동정, *한국농화학회지*, **33**, 62~67 (1989).
16. 이현유, 오상룡, 남영중 : 딸기쥬스 및 사과 당과 제조시험. 농개공 식품연구소 식품연구소 식품연구보고, 11, p. 65~70(1986).
17. 오성룡, 김성수, 강수기, 최태동 : 경북농금농협의 사과주스제조 기술개발 및 사업타당성. 한국식품연구원 보고서(1991).
18. 은덕우, 최용희 : 과일쥬스의 농축공정에 영향을 미치는 인자의 물리적 특성, *한국식품과학회지*, **23**, 605~610 (1991).
19. 농촌진흥청 : 식품성분표 제 4개정판. 서울, p. 21 (1991).
20. Wilson, M.F. : A rapid method for the separation and quantification of simple phenolic acids in plant materials using high-performance liquid chromatography, *J. Chromatogr.*, **346**, 440~445(1985).
21. Lunte, S.M. : Structral classification of flavonoids in beverages by liquid chromatography with ultraviolet-visible and electrochemical detection, *J. Chromatogr.*, **384**, 371~377(1987).
22. 정동효, 장현기 : 식품분석. 진로연구사, 서울, p. 179~180(1984).
23. Markham, K.R : Chemical methods used in flavonoid structure elucidation. In Techniques of flavonid identification. Academic press, London, p. 55~69(1982).
24. Wilson, E.L. : HPLC of apple juice phenolic compounds, *J. Sci. Food. Agric.*, **32**, 1833~1838(1981).
25. Swain, T. and Hillis, W.E. : The phenolic constituents of *Prunus domestica* I.-The quantitative analysis of phenolic constituents, *J. Sci. Food Agric.*, **10**, 63~68(1959).
26. Aoki, S., Yahagi, Y. and Tamura, T. : The use of polyvinyl- pyrroliridone column for the quantitative determination of chlorogenic acid in apple fruit, *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi*, **31**, 110~113(1984).
27. Vallés, B.S., Victorero, J.S., Alonso, J.J. M. and Gomis, D.B. : HPLC of the neutral phenolic compound of low weight in apple juice, *J. Agric. Food Chem.*, **42**, 2732~2736(1994).
28. 황혜정, 윤광로 : 한국산 사과의 이화학적 성분 연구. (제3보)페놀성 물질, *한국식품과학회지*, 게재중(1999).
29. Spanos, G. and Wrolstad R.E. : Influence of variety, maturity, processing, and storage on the phenolic composition of pear juice, *J. Agric. Food Chem.*, **38**, 817~824(1990).
30. Lee, H.S. and Wrolstad, R.E. : Apple juice composition : Sugar, nonvolatile acid and phenolic profiles, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **71**, 789~794 (1988).
31. McRae, K.B. and Lidster, P.D. : Comparision of the polyphenol profils of apple fruit cultivars by correspondence analysis, *J. Sci. Food Agric.*, **50**, 329~342(1990).
32. Mosel, H.D. and Herrmann, K. : Changes in catechins and hydroxycinnamic acid derivatives during development of apples and pears, *J. Sci. Food Agric.*, **25**, 251~256(1974).
33. Burda, S., Oleszek, W. and Lee, C.Y. : Phenolic compounds and their changes in apples during maturation and cold storage, *J. Agric. Food Chem.*, **38**, 945~948(1990).

(1999년 7월 29일 접수)