

감잎의 성장시기별 향기성분의 변화

김종국 · 강우원 · 김귀영 · 문혜경
상주대학교 식품영양학과

Changes of Flavor Compounds in Persimmon Leaves (*Diospyros kaki folium*) during Growth

Jong-Kuk Kim, Woo-Won Kang, Gwi-Young Kim and Hye-Kyung Moon
Department of Food Science and Nutrition, Sangju National University

Abstract

This study was conducted to investigate the change in volatile flavor components of persimmon leaves during growth. The flavor components of persimmon leaves were analyzed by gas chromatography(GC) and combined gas chromatography-mass spectrometry(GC/MS). The flavor compounds were collected by simultaneous steam distillation and extraction(SDE) method, and were separated and identified resulting in 126 components, including 23 alcohols, 18 aldehydes, 4 esters, 15 acids, 37 hydrocarbons, 14 ketones, 6 phenols, and 9 others in persimmon leaves. The most abundant components of persimmon leaf were alcohols including linalool, *cis*-3-hexanal, 1- α -terpineol, 3,7,11,15-tetramethyl-2-hexadecen-1-ol and aldehydes including *trans*-2-hexanal, nonanal, 2-decenal and hydrocarbons including 1,1-dimethylethyl cyclohexane, 1-methyl-4-(2-methylpropyl)-benzene. During growth, many other components were formed and dissipated after the 20th of June.

Key words: persimmon leaf, volatile flavor.

I. 서론

감나무(*Diospyros kaki folium*)는 우리나라는 중부 이남에서 주로 재배되고 있으며 주로 경상도와 전라도에서 집중적으로 재배되어 생감, 연시 및 건시 등으로 이용되고 있으며 당류 및 탄닌 함량이 많은 알칼리성 식품으로 감과 더불어 감잎은 감잎차의 원료

로 오래전부터 민간인에 이용되고 있다. 감잎은 심장 및 신장병 등의 순환기 질환에 효능이 있을 뿐만 아니라 위궤양, 십이지장 및 당뇨병 등 만성질환에도 유효한 것으로 밝혀지고 있으며, 또한 감잎은 비타민 A와 C, 그리고 탄닌과 같은 식이성 천연 항산화 물질을 많이 함유하고 있어 예로부터 감잎차로 널리 애용되어져 왔다¹⁾. 감잎에 관한 연구는 감잎차를 제조하기 위한 일반성분 및 제조방법에 대한 연구²⁻⁵⁾

본 연구는 상주대학교 산업과학기술연구소의 연구비 지원에 의해서 수행되었음.

들이 이루어져 왔으며, 특히 최근에는 감잎에 함유된 탄닌과 플라보노이드 성분을 비롯한 여러 폴리페놀 화합물들의 생리활성작용에 대한 연구들이 많이 수행되었다. Funayama와 Hikino⁶⁾는 감잎은 혈압강화 작용이 있음을 보고하였으며, 김 등⁷⁾은 감잎 추출물에서의 항암작용이 있음을 보고하였으며, 문 등^{8,9)}은 감잎을 열수추출한 추출물에서 항돌연변이 효과를 검토한 결과 녹차 탄닌과 비슷한 수준으로 현저한 항돌연변이작용이 있음을 보고하였다. 또한 최 등^{10,11)}은 감잎 추출물에서 항산화작용이 높은 것으로 보고하였으며, Kameda¹²⁾ 등은 감잎에서 분리한 여러 가지 플라보노이드의 생리적 효과에 관하여 연구하여 보고하였다. 이와 같이 감잎은 여러 가지 생리활성성분을 함유하고 있어 그 이용성이 증대되고 있으며 감잎차를 제조하기 위한 감잎의 수확시기는 중요할 것으로 생각되어지고 있으나 이에 관한 연구는 미미한 실정이다.

이에 본 연구는 상주등시 감잎을 이용한 차의 제조에 있어서 맛과 더불어 중요한 품질특성중 하나인 향기성분을 분리 확인하여 감잎차를 제조하기 위한 최적 채취시기를 조사하였다.

II. 실험재료 및 방법

1. 실험재료

본 실험에 사용된 감잎은 경북 상주지역에서 재배되는 상주등시 품종의 잎을 예비실험 결과 새순이 나기 시작하여 실제 감잎차를 제조하기 위하여 채취가 가능한 5월 20일부터 잎의 지나치게 두꺼워지는 7월 5일까지 15일 간격으로 경시적으로 두번째 내지 세번째 잎을 채취하였다. 채취한 감잎은 polyethylene film에 넣어 -50°C의 냉동고에 보관하면서 실험에 사용하였다.

2. 향기성분의 분석

경시적으로 채취한 감잎의 향기성분을 포집하기 위하여 Likens-Nickerson장치(J & W Scientific, USA)를 이용한 연속수증기증류추출법(SDE)¹³⁾을 사용하여 추출하였다. 즉, 증류수 500 ml를 1,000 ml의 둥근 플라스크에 넣고 여기에 감잎을 세절한 시

료 50 g을 넣은 다음 n-pentane/diethylether 혼합용매(2:1, v/v) 50ml로 2시간 동안 향기성분을 추출하였다. GC는 FID가 부착된 GC 8000 Series(Fisons Instruments, UK)를 사용하였으며, column은 DB-Wax(30 m × 0.25 mm i.d., 0.25 μm film thickness, J&W)를 사용하였고 carrier gas는 질소, flow rate는 1 ml/min 이었다. Column은 40°C에서 5분간 유지시키고 분당 2°C로 승온하여 220°C에서 30분간 유지하였으며 injector의 온도는 230°C, detector의 경우는 240°C이었고 1회 주입량은 0.4 μl이었다. 질량분석은 gas chromatography/mass spectrometer(VG Autospec, Micromass Ltd., UK)를 사용하였고 시료의 이온화는 electron impact ionization(EI)방법으로 행하였다. GC/MS의 분석조건으로 electron voltage를 53 eV로 하였고 ion source temperature는 200°C로 하였다. 또한 분석할 분자량의 범위는 50~300 m/e로 분석하였다.

3. 향기성분의 확인

향기성분의 확인은 GC/MS의 분석에 의하여 total ionization chromatogram(TIC)에 분리된 각각의 피크의 성분분석은 mass spectrum library(Wiley NBS 138 & NIST, USA)와 GC/FID에서 분석된 retention index와 비교하여 확인하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 감잎의 휘발성 향기성분

감잎의 성장시기에 따라 채취한 감잎의 향기성분을 분석한 gas chromatogram은 Fig. 1에 나타내었고 GC/MS 분석, 동정한 결과는 Table 1과 같다. 감잎에서의 향기성분은 alcohol류 23종, aldehyde류 18종, ester류 4종, acid류 15종, hydrocarbon류 37종, ketone류 14종, phenol류 6종 및 기타 9종 등 126종의 휘발성 향기성분이 동정되었다. 동정된 향기성분의 수는 5월 20일에 채취한 감잎의 경우 81종, 6월 5일에는 95종, 6월 20일에는 89종, 7월 5일에는 53종으로 감잎이 성장함에 따라 6월 초순까지는 증가하다가 감잎의 두께가 비대해지는 6월 말경 이후에는 감소하는 경향을 보였다. 감잎의 주요 향기성분 중

Table 1. Change of flavor compounds from persimmon leaves at different picking (Area counts/ 10⁶)

Scan No.	Flavor compounds	Picking date			
		5/20	6/5	6/20	7/5
Alcohols					
172	hexanol	36	52	68	24
504	2-penten-1-ol	21	-	-	-
506	ethriol	-	20	35	12
550	n-octanol	15	27	41	11
588	<i>cis</i> -3-Hexanol	97	55	43	34
595	1-eicosanol	73	44	28	-
800	linalool	193	152	128	99
833	β -citronellol	-	20	41	-
847	2,6-dimethyl-cyclohexanol	-	27	32	-
855	terpinene-4-ol	22	21	27	-
874	hotrienol	-	40	47	-
882	2-octen-1-ol	22	-	-	-
912	3,5-methyl-cyclohexanol	-	-	-	16
917	1-dotriacontanol	-	17	22	-
971	1- α -terpineol	91	55	28	-
1169	benzenemethanol	46	50	55	28
1345	<i>cis</i> -farnesol	17	-	-	-
1366	3-phenoxy-1,2-propanediol	-	-	-	11
1459	eugenol	-	58	67	-
1622	<i>cis</i> -iso-eugenol	21	33	45	-
1638	<i>cis</i> -farnesol	21	-	-	-
1649	geranyl linalool	13	26	-	-
1857	3,7,11,15-tetramethyl-2-hexadecen-1-ol	244	242	268	68
Aldehydes					
320	heptanal	19	-	-	-
365	trans-2-hexenal	390	255	14	174
493	2-heptenal	31	32	25	-
592	nonanal	86	51	46	23
633	undecenal	27	12	-	-
712	2,4 heptadienal	38	-	-	-
745	benzaldehyde	42	22	20	13
768	2-nonenal	35	-	-	-
868	β -cyclocitral	70	55	50	25
892	phenyl acetaldehyde	39	-	-	-
901	2-decenal	89	36	18	12
957	1,3,6-cycloheptatrien-1-carbaldehyde	-	-	-	10
969	ethyl-benzaldehyde	-	24	19	13
993	2,5-dimethyl-benzaldehyde	22	23	31	7
1091	(E,Z)-2,4-decadienal	-	26	35	-
1110	2-methylene-diethylhydrazone butanol	-	17	22	-
1309	5-(2-furanylmethyl)-2-furancarboxaldehyde	48	42	34	15
1825	pentacosane	-	-	-	12

Table 1. Continued

Scan No.	Flavor compounds	Picking date			
		5/20	6/5	6/20	7/5
Esters					
186	butyl 2,4-dimethyl-2-nitro-4-pentenoate	38	-	-	-
678	cyclohexanemethyl furan-2-carboxylate	68	52	58	12
922	4-terpineyl acetate	-	12	24	31
1711	methyl 9-octadecenoate	17	-	-	-
Acids					
780	ethyl ester hexadecanoic acid	35	26	21	10
1045	2-hydroxy-benzoic acid	-	30	38	11
1566	decanoic acid	-	13	25	-
1140	hexanoic acid	113	44	32	18
1254	heptanoic acid	37	29	22	-
1259	<i>trans</i> -3-hexenoic acid	35	38	48	39
1364	caprylic acid	49	42	46	-
1468	nonanoic acid	79	65	34	12
1511	methyl palmitic acid	46	22	17	-
1754	8,11-octadecadienoic acid	35	28	12	-
1811	9,12,15-octadecatrienoic acid	29	16	14	-
1925	myristic acid	39	55	72	10
2157	palmitic acid	197	182	179	34
2205	2,3-dihydroxypropyl ester hexadecanoic acid	22	13	-	-
2279	oleic acid	28	10	-	-
Hydrocarbons					
147	hexadecane	45	54	-	-
160	decane	36	-	-	-
184	2,6,10,14-tetramethyl heptadecane	25	-	-	-
203	1,1-dimethylethyl cyclohexane	120	103	115	24
213	(1,1-dimethylethyl)-cyclohexane	-	64	76	21
227	2- β -pinene	-	22	35	10
248	1-phellandrene	-	30	41	22
263	3-chloro-3-methyl-hexane	-	33	46	12
299	tridecane	-	16	28	10
371	1,5-diethyl-2,3-dimethyl-cyclohexane	18	27	44	-
402	2,2'-sulfonylbis-propane	-	31	37	-
446	hexyl cyclohexane	19	17	22	-
459	γ -terpinene	-	-	-	12
467	2,2'-sulfonylbis-propane	-	-	-	8
480	<i>cis</i> -2,3-epoxyoctane	-	14	17	-
663	(<i>cis</i>)-2-nonadecene	27	27	31	-
714	2,4-octadiene	-	36	33	-
728	4,5-dimethyl-1,4-hexadiene	32	34	29	-
813	1-dodecene	58	20	25	5
830	3,5-dimethyl-1,6-heptadiene	28	-	-	-
837	<i>trans</i> -caryophyllene	36	-	-	-
841	caryophyllene	-	30	39	-
873	8-methylene dispiro undecane	34	-	-	-
896	propyl-benzene	39	32	48	-
913	1-nonadecene	22	-	-	-
1036	(<i>Z</i>)-1-(1-octenyl) cyclopentene	77	95	48	19
1091	3,8,11-trioxatetracyclo undecane	31	-	-	-

Table 1. Continued

Scan No.	Flavor compounds	Picking date			
		5/20	6/5	6/20	7/5
Hydrocarbons					
1096	dotriacontane	-	21	37	-
1103	<i>trans</i> - β -damascenone	-	22	24	-
1116	4-methyl-5-isopropyliden-8-oxo-nona-1,3-diene	-	25	18	-
1128	8-methylenetricyclo decane	41	57	38	20
1156	2,7-dimethyl-3,6-dimethylene-1,7-octadiene	25	52	44	19
1437	1-methyl-4- [(2-methylpropyl)thio] -benzene	123	93	51	19
1741	neophytadiene	16	24	17	-
1761	hexatriacontane	40	34	25	-
1912	penanthrene	41	86	72	-
1961	hexamethyl benzene	-	16	22	-
Ketones					
518	6-methyl-5-hepten-2-one	-	16	18	14
668	6,7-bis(trifluoromethyl) pteridine-2,4-(1H,3H)-dione	14	11	10	-
721	2-decanone	57	62	47	23
848	4-hydroxy-4-methyl-cyclohexanone	35	30	26	-
981	2,6,10,14-tetramethylpentadecan-3-one	-	19	22	-
1002	2,2,6,6-tetramethyl-5-phenyl-3-heptanone	-	19	8	-
1136	α -ionone	-	27	22	20
1147	neryl acetone	-	87	63	31
1203	4-methyl-2,4,6-cycloheptatriene-1-one	-	47	31	-
1227	β -Ionone	60	85	77	34
1232	3-methyl-2-(2-pentenyl)-2-cyclopenten-1-one	40	-	-	-
1265	2-hydroxy-3-propyl-2-cyclopenten-1-one	138	85	58	13
1425	6,10,14-trimethyl-2-pentadecanone	26	54	36	15
1775	4-(hydroxymethyl)-2H-1-benzopyran-2-one	14	12	8	-
Phenols					
1402	2,6-bis(1,1-dimethylethyl)-4-methyl phenol	132	290	189	74
1457	2-methoxy-4-(2-propenyl)-phenol	64	135	122	24
1484	4-vinyl-2-methoxy-phenol	34	32	27	8
1600	3,5-bis(1,1-dimethylethyl)-phenol	73	108	83	10
1666	4-vinylphenol	-	37	22	18
2026	2,4-dimethyl-6-allyl phenol	-	-	-	5
Others					
150	o-decyl-hydroxylamine	72	-	-	-
660	6-methyloctahydrocoumarin	-	-	-	23
1027	2-acetyl-2-thiazoline	57	52	47	-
1287	ethyl chrysanthemate	-	45	31	-
1543	myristicin	-	58	42	-
1544	4-methoxy-6-(2-propenyl)-1,3-benzodioxole	53	-	-	-
1552	2,2-dimethylethyl-1,1-diphenyl propionitrile	22	-	-	-
1662	2,3-dihydro-benzofuran	83	55	-	-
1941	3-hydroxy-2(1H)-pyridinethion	-	11	7	-
Total		4,642	4,703	3,989	1,297

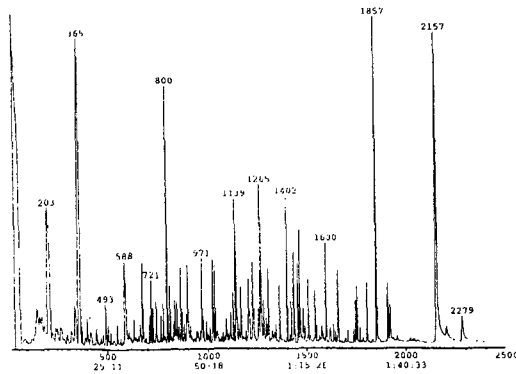


Fig. 1. Total ion chromatogram of volatile flavor compounds in persimmon leaves by SDE-GC/MS.

alcohol류는 linalool, *cis*-3-hexanal, 1- α -terpineol, 3,7,11,15-tetramethyl-2-hexadecen-1-ol 이며, aldehyde류는 *trans*-2-hexanal, nonanal, 2-decenal 이며, acid류는 hexanoic acid, nonanoic acid, palmitic acid 이며, hydrocarbon류는 1,1-dimethylethyl cyclohexane, 1-methyl-4-[(2-methylpropyl)]-benzene 이며, ketone류는 2-hydroxy-3-propyl-2-cyclopenten-1-one이며, phenol류는 2,6-bis(1,1-dimethylethyl)-4-methyl phenol이었다. Choi¹¹⁾는 감잎차로 제조되어 시중에 시판되고 있는 감잎차를 구입하여 향기성분을 조사하였는데 α -copaene를 포함한 hydrocarbon류 10종, linalool을 포함한 terpene alcohol류 4종, *trans*-2-hexanal을 포함한 terpene 이외의 alcohol류 13종, 2-methyl-hept-e-en-6-one을 포함한 ketone류 11종, 2-hexenal을 포함한 aldehyde류 13종, *cis*-3-hexenyl hexanoate를 포함한 ester류 8종, caproic acid를 포함한 hetero 고리화합물 5종과 phenol 1종 등 총 71종류의 화합물을 확인 보고하였으며 대체로 본 연구 결과와 유사한 화합물들이 다수 확인되었다. 감잎의 향기는 관능적으로 부드럽고 온화한 특성을 지니고 있으며 그 성분은 품종과 감잎차로 제조시 처리조건에 따라 다소 상이할 것으로 여겨진다. 본 연구에서는 alcohol 화합물 중에 3,7,11,15-tetramethyl-2-hexadecen-1-ol의 상대적인 함량이 가장 높았으며 그 다음으로 linalool, 1- α -terpieno순이었으며 녹차에서 풀냄새를 나타내는 것으로 알려진 *cis*-3-hexanol은 감

잎이 성장함에 따라 감소하는 경향을 보였다. Aldehyde 화합물 중에는 *trans*-2-hexenal의 상대적인 함량이 가장 높았으며 그 다음으로 2-decenal, nonanal, β -cyclocitral 등의 순이었다. Acid 화합물은 palmitic acid, hexanoic acid, nonanoic acid 순으로 상대적 함량이 높게 나타났으며 6월 20일 이후에는 감소하는 경향을 나타내었다. Hydrocarbon 화합물은 감잎의 향기성분에서 가장 많은 수를 차지하였으며 1-methyl-4-[(2-methylpropyl)]-benzene, 1,1-dimethylethyl cyclohexane, (Z)-1-(1-octenyl) cyclopentene 등의 순으로 상대적 함량이 높게 나타났다. Ketone 화합물 중에는 2-hydroxy-3-propyl-2-cyclopenten-1-one가 가장 많았으며 그 다음으로 β -ionone, 2-decanone 순이었으며 phenol 화합물 중에는 2,6-bis(1,1-dimethylethyl)-4-methyl phenol, 3,5-bis(1,1-dimethylethyl)-phenol, 2-methoxy-4-(2-propenyl)-phenol 순으로 높게 나타났다. 감잎의 향기성분은 감잎이 성장함에 따라 새로운 성분들이 발견되기 시작하여 그 종류 및 상대적 함량이 증가하였으며 잎의 두께가 비대해지는 6월 중순 이후에는 오히려 전체적인 함량비율이 감소하는 경향을 보였고 7월 초순 이후에는 현저히 감소하는 것을 알 수 있었다. 감잎의 성장시기에 따른 유효성분인 수용성 탄닌, 아미노산과 vitamin c 함량 등을 향기성분과 병행하여 조사한 결과 감잎이 성장함에 따라 증가하다가 6월 20일 이후에는 감소하였는데 감잎차의 제조를 위한 채취시기는 유효성분과 향기성분의 상대적 함량이 높은 6월 중순 경이 적합할 것으로 생각된다.

IV. 요약

감잎의 성장시기별 일반성분과 감잎차의 주요한 품질 특성인 향기성분을 연속수증기증류추출법(SDE)으로 추출하여 GC-MS에 의하여 분리 동정하여 감잎차를 제조하기 위한 감잎의 최적 채취시기를 조사하였다. 감잎에서의 향기성분은 alcohol류 23종, aldehyde류 18종, ester류 4종, acid류 15종, hydrocarbon류 37종, ketone류 14종, phenol류 6종 및 기타 9종 등 126종의 휘발성 향기성분이 동정되었다. 감잎의 주요 향기성분 중 alcohol류는 linalool, *cis*-3-

hexanal, 1- α -terpineol, 3,7,11,15-tetramethyl-2-hexadecen-1-ol이며, aldehyde류는 *trans*-2-hexanal, nonanal, 2-decenal이며, acid류는 hexanoic acid, nonanoic acid, palmitic acid이며, hydrocarbon류는 1,1-dimethylethyl cyclohexane, 1-methyl-4-[(2-methylpropyl)]-benzene이며, ketone류는 2-hydroxy-3-propyl-2-cyclopenten-1-one이며, phenol류는 2,6is(1,1-dimethylethyl)-4-methyl phenol이었다. 감잎의 향기성분은 감잎이 성장함에 따라 그 종류 및 상대적인 함량이 증가하였으며 6월 중순 이후에는 감소하였고 7월 초순에는 현저한 감소를 나타내었다. 감잎의 성장시기에 따른 유효성분의 함량은 향기성분과 병행하여 조사한 결과 감잎이 성장함에 따라 증가하다가 6월 20일 이후에는 감소하였는데 감잎차의 제조를 위한 채취시기는 유용성분과 향기성분의 상대적인 함량이 높은 6월 중순경이 가장 적합할 것으로 생각된다.

V. 문헌

1. 江蘇新醫院編 : 中藥大辭典, 上海科學技術出版社, p. 15~16, 1978.
2. Jung, S. Y., Lee, S. J., Sung, N. J., Jo, J. S. and Kang S. K. : The chemical composition of persimmon(*Diospyros kaki* Thumb) leaf tea. J. Korean Soc. Food Nutr., 24(5): 720~726, 1995.
3. Park, Y. J., Kang, M. H., Kim, J. I. and Park, O. J. : Changes of vitamin c and superoxide dismutase(SOD)-like activity of persimmon leaf tea by peocessing method and extraction condition. Korean J. Food Sci. Technol., 27(3): 281~285, 1995.
4. Chung, S. H., Moon, K. D., Kim, J. K., Seong, J. H. and Sohn, T. H.: Changes of chemical components in persimmon leaves during growth for processing persimmon leaves tea. Korean J. Food Sci. Technol., 26(2): 141~146, 1994.
5. Roh Y. K. , Park S. H., Jang S. H. and Sung J. J.: Analysis of components and leaves yield by cultivar for persimmon leaf tea. Korean, J. Postharvest Sci. Technol., 7(1): 99~102, 2000.
6. Funayama, S. and Hikino, H.: Hypertensive principles of *Diospyros kaki* leaves. Chem. Pharm. Bull., 27: 2865~2868, 1979.
7. Kim, B. G., Rhew, T. H., Choe, E. S., Chung, H. Y., Park, K. Y. and Rhee, S. H.: Effect of selected persimmon leaf components against Sacroma 180 induced tumor in mice. J. Korean Soc. Food Nutr., 22(3): 334~336, 1993.
8. Moon, S. H., Kim, J. O., Rhee, S. H., Park, K. Y., Kim, K. H. and Rhew, T. H. :Antimutagenic effects and compounds identified from hexane fraction of persimmon leaves. J. Korean Soc. Food Nutr., 22(3): 307~310, 1993.
9. Moon, S. H., Kim, J. O. and Park, K. Y.: Antimutagenic compounds identified from chloroform fraction of persimmon leaves. J. Food Sci. Nutr., 1(2): 203, 1993.
10. Choi, S. W., Kang, W. W., Chung, S. K. and Cheon, S. H. : Antioxidative activity of flavonoids in persimmon leaves. Foods and Biotechnol., 5: 119~123, 1996.
11. Choi, S. W., Jang, E. J. and Kim, H. J. : Antioxidative activities of catechin derivatives from persimmon leaves. HJSAS., 5: 209~213, 1997.
12. Kameda, K., Takaku, T., Okuda, H. and Kimura, Y. : Inhibitory effects of various flavonoids isolated from leaves of persimmon on angiotensin-coverting enzyme activity. J. Natl. Products, 50: 680~687, 1987.
13. Likens, S. T. and Nikerson, G. B. : Detection of certain hop oil constituents in brewing products. Proc. Am. Soc. Brew. Chem., 5: 13~17, 1964.
14. Choi, S. H.: The aroma components of duchung tea and persimmon leaf tea. Korean J. Food Sci. Technol., 22(4): 405~410, 1990.