

Change in the Polyphenol Content of *Cheongdobansi* Persimmon Fruit during Development

Yun-Rae Lee¹, Hun-Sik Chung² and Kwang-Deog Moon^{1,2*}

¹Department of Food Science and Technology, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea

²Food and Bio-Industry Research Institute, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea

‘청도반시’ 과실의 성장 중 일반 및 폴리페놀 성분의 변화

이운래¹ · 정헌식² · 문광덕^{1,2*}

¹경북대학교 식품공학과, ²경북대학교 식품생물산업연구소

Abstract

The proximate composition, and the levels of total phenols, phenolic acids, and DPPH radical scavenging activity in *Cheongdobansi* persimmon fruits assayed during development (from July to October), were investigated. All of moisture, crude protein and crude fiber contents decreased as picking time was delayed, however, crude fat content rose. Crude fiber content increased after September. Total phenol content tended to fall during development. The principal phenolic acids were chlorogenic acid, caffeic acid, p-coumaric acid and salicylic acid; the level of each phenolic acid tended to decrease during development. DPPH radical scavenging activity fell as picking time was delayed. Thus, harvest time influenced the levels of chemical components and the antioxidative properties of persimmon fruit. It follows that unripe fruit may be utilized as a raw material yielding many useful products.

Key words : persimmon, proximate composition, polyphenols, phenolic acids, antioxidative property

서 론

감나무(*Diospyros kaki* Thunb.)는 원산지인 동아시아 지역에서 많이 재배되는 과수이며, 원예학적인 품종은 다양하지만 과실의 수확 후 식용방법을 결정하는 샹미의 존재유무에 따라 뚝은감과 단감 나무로 보통 양분한다. 뚝은감 품종 중 경북 청도 지역에서 생산되는 ‘청도반시’ 과실의 경우는 육질이 연하고 씨가 없는 특징을 가지고 있다(1). 감나무 생산물인 과실, 잎, 꼭지 등은 식용이외에도 한방 및 민간요법에서 숙취해소와 기침 및 딸꾹질치료에 유효한 것으로 알려져 있다(2). 최근 들어서는 이러한 감나무 생산물이 항산화작용(3), 항돌연변이작용(4), 항알레르기작용(5), 항암작용(6), 항고혈압작용(7) 및 혈액응고저해작용(8) 등과 같은 건강 기능성을 가지는 것으로 밝혀지고 있으며, 또한 감나무 자원의 고부가가치 창출을 위한 새로운 이용

부위, 형태 및 기능성 탐색에 관한 연구도 활발히 수행되고 있다.

감나무 생산물의 고부가가치 창출을 위한 소재의 가치평가와 활용에 관한 기존 연구를 살펴보면, 성장 중 감잎의 화학성분 변화(9,10), 품종별 감과피와 감꽃의 화학성분 비교(11,12), 과실을 이용한 가공식품(13-18)의 제조기술, 잎을 이용한 가공식품(19-21)의 제조기술, 꽃을 이용한 차(22) 제조기술 및 과피를 이용한 색소(23)의 제조기술 등의 개발과 같은 많은 보고들이 있다. 그러나 성장 과정에 따른 감과실의 활용에 관한 연구는 물론 이를 위해 선행되어야 할 과실의 성장 중 화학적 및 기능적 특성 변화에 관한 연구는 감잎의 경우와는 달리 미미한 실정이다. 한편, 사과(24), 배(25), 복숭아(26) 과실의 경우에는 성장 중 화학성분과 기능성 변화에 관한 연구결과가 보고된 바 있어 이들 과실의 활용성 증대에 기여하고 있으며, 감 과실도 이에 관한 연구가 요구된다.

따라서 본 연구에서는 성장 과정에 따른 감과실의 식품학적 가치 평가와 활용성 증대는 물론 가공식품 및 기능성

*Corresponding author. E-mail : kdmooon@knu.ac.kr,
Phone : 82-53-950-5773, Fax : 82-53-950-6772

제품의 제조에 필요한 정보를 얻기 위하여, ‘청도반시’ 과실의 성장 시기에 따른 일반성분과 페놀성 물질 함량 및 항산화성을 각각 조사하였다.

재료 및 방법

재료

실험용 감 과실은 2006년 7월부터 10월까지 1개월 간격으로 경북 청도지역에서 ‘청도반시’ 품종의 과수로부터 채취하여 표면의 이물질을 제거한 후 사용하였다. 각 채취시기별 정선한 과실의 과육부를 동결건조하고 분쇄한 다음 체질하여 얻은 분말(80-100 mesh)을 -50℃에서 보관하면서 분석용 시료로 사용하였다.

중량 및 일반성분 함량 측정

중량은 과실 시료 채취 직후 100개의 무게를 전자저울을 사용하여 측정하여 평균값을 나타내었다. 일반성분은 AOAC법(27)에 준하여 실시하였다. 즉, 수분 함량은 105℃ 상압가열건조법으로, 조단백질 함량은 Micro Kjeldahl법으로, 조지방 함량은 Soxhlet 추출법으로, 조섬유 함량은 산분해법으로, 그리고 조회분 함량은 550℃ 건식회화법으로 각각 분석하였다. 이때 수분 함량은 생시료를 사용하여 분석하였고, 조단백질, 조지방, 조회분 및 조섬유 함량은 건조분말시료를 사용하여 각각 분석하였다.

총페놀 함량 측정

총페놀 함량은 Folin-Ciocalteu법(28)에 따라 측정하였다. 분말시료 0.5 g에 60% methanol 50 mL를 혼합하여 1시간 동안 환류추출한 뒤 증류수로 6배 희석하여 추출액을 제조하였다. 이 추출액 0.1 mL와 증류수 3.9 mL, Folin-Ciocalteu reagent 0.5 mL, sodium carbonate 용액 0.5 mL를 혼합한 다음 spectrophotometer (UV1601, Shimadzu, Kyoto, Japan)를 이용하여 725 nm에서 흡광도를 측정하였고, gallic acid 표준품으로 검량선을 작성하여 정량하였다.

페놀산 함량 측정

페놀산 함량 분석은 분말시료 3 g에 증류수 50 mL를 가하고 열탕 추출한 후 여과하고 여기에 ethyl acetate 50 mL를 가하여 추출하고 ethyl acetate 층을 분리한 후 감압농축시키고 잔여물을 acetone-water (1:1, v/v)로 용해시킨 다음 0.45 µm membrane filter를 통과한 용액을 HPLC (Waters 2795 separation module, Waters Co, MA, USA) 분석용 시료로 사용하였다(29). 이때 분석조건으로 컬럼은 XTerra RP18 (Waters)을, 이동상은 A액(CH₃CN)과 B액(0.05% phosphoric acid)을 gradient로, 검출기는 UV (280 nm)를 각각 사용하였다.

DPPH유리기 소거능 측정

Diphenyl picryl hydrazyl (DPPH) radical scavenging activity는 Blois의 방법(30)으로 측정하였다. 즉, 시료분말 1 g에 50% ethanol 10 mL를 가한 후 12시간 추출한 추출액 1 mL에 에탄올에 용해한 4×10⁻⁴M DPPH 용액 4 mL를 혼합하고 10초간 강하게 진탕하고 10분간 정치한 후에 spectrophotometer (UV1601, Shimadzu, Kyoto, Japan)를 이용하여 517 nm에서 흡광도를 측정하였다. 소거활성은 다음 식으로 계산하였다.

$$\text{DPPH radical scavenging activity} = (1 - \text{시료의 흡광도} / \text{대조구의 흡광도}) \times 100.$$

통계처리

실험결과의 통계처리는 SAS software (Statistical Analysis System, SAS Institute Inc, Cary, NC, USA)를 이용하여 분산분석과 Duncan's multiple range test ($\alpha=0.05$)를 실시하였다.

결과 및 고찰

중량 및 일반성분의 변화

‘청도반시’ 과실의 성장 시기별 중량과 일반성분 함량을 측정된 결과는 Tabel 1에 나타내었다. ‘청도반시’의 중량은 성장 중 지속적으로 증가하는 경향을 보였다. 한편, ‘청도반시’, ‘사곡시’ 및 ‘평핵무’ 잎의 경우 중량은 6-7월경까지 증가한 다음 이후부터 일정하게 유지되는 것으로 알려져 있다(31). 이를 볼 때 성장 중 감과실의 중량 증가는 잎의 경우와는 다른 패턴을 보이는 것으로 확인되었다. ‘청도반시’ 과실의 수분 함량은 수확 시기가 늦어짐에 따라 다소 감소하는 경향을 보였다. 한편, 성장 중 감잎의 수분함량도 일반적으로 감소하는 것으로 보고된 바 있다(9,10,31). ‘청도반시’ 과실의 조단백질 함량은 성장 중 감소하는 경향을 보였으며, 그 감소속도는 9월까지가 비교적 빠른 것으로 나타났다. 반면에 성장 중 ‘청도반시’, ‘상주동시’ 및 ‘부유’ 감잎의 조단백질 함량의 경우는 8월경에 최고수준에 도달한 후 감소하는 것으로 알려져 있다(9). 이를 볼 때 성장 중 감과실과 감잎에서 조단백질 함량의 변화양상은 차이가 있는 것으로 여겨진다. ‘청도반시’ 과실의 조지방 함량은 9월까지 큰 변화를 보이지 않았으나 이후부터 다소 증가함을 보였다. 한편, 성장 중 감잎의 조지방 함량은 최고수준에 도달한 후 다시 감소하는 경향을 보이는 것으로 알려져 있다(9,10). 이로써 성장 중 감과실과 감잎의 조지방 함량의 변화 패턴은 다른 것으로 확인되었다. ‘청도반시’ 과실의 조회분 함량은 9월까지 큰 변화를 보이지 않았으나 10월에 약 6배 정도의 급격한 증가를 보였다. 반면에 감잎의 경우는 7월경에 최고수준을 보이는 것으로 보고된 바 있다(9,10).

‘청도반시’ 과실의 조섬유 함량은 성장함에 따라 비교적 큰 폭으로 감소하는 경향을 나타내었다. 감잎의 경우 조섬유 함량은 일반적으로 성장 중 증가하는 것으로 알려져 있다(9,10). 이상의 결과를 볼 때 성장 중인 감과실의 일반성분 함량은 변화되며, 또한 감잎과도 다른 변화 양상을 가져 식품학적 가치와 활용도에 차이가 있을 것으로 판단된다.

Table 1. Changes in weight and proximate composition of *Cheongdobansi* persimmon fruits during development

Property	Picking time			
	July	August	September	October
Fresh weight (g)	14.68±1.42 ^d	57.80±5.60 ^c	86.70±8.39 ^b	135.80±13.00 ^a
Moisture (g/100 g fw)	84.70±0.60 ^a	82.10±1.10 ^b	81.50±0.80 ^{bc}	80.40±0.30 ^c
Crude protein (g/100 g dw)	7.02±0.86 ^a	3.62±0.44 ^b	1.50±0.01 ^c	1.35±0.01 ^d
Crude fat (g/100 g dw)	0.02±0.00 ^c	0.03±0.00 ^c	0.58±0.07 ^b	0.69±0.08 ^a
Crude ash (g/100 g dw)	2.48±0.20 ^b	2.41±0.19 ^b	2.32±0.18 ^b	15.70±1.27 ^a
Crude fiber (g/100 g dw)	12.27±0.20 ^a	8.76±0.10 ^b	5.56±0.15 ^c	2.53±0.10 ^d

^{a-d}Values represent the mean±SD (n=3). Means in each row with different letters are significantly different at the 5% level.

총페놀의 변화

감과실과 감잎의 페놀성 물질은 항돌연변이, 항산화성 및 항알레르기성 등의 효과를 가지는 것으로 알려져 있다(5,32,33). ‘청도반시’ 과실의 성장 중 총페놀 함량의 변화를 측정한 결과는 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 수확시기가 늦어짐에 따라 약간씩 감소하는 경향을 보였다. 이러한 결과로써 페놀성 물질의 함유에 의한 감과실의 가치는 성장이 진행됨에 따라 감소하는 것으로 판단된다. 감과실의 주요 페놀성 물질은 탄닌이며, 이 중 가용성 탄닌 함량은 감과실의 삼미와 밀접한 관계가 있으며(34), 뽕은감과 단감 모두

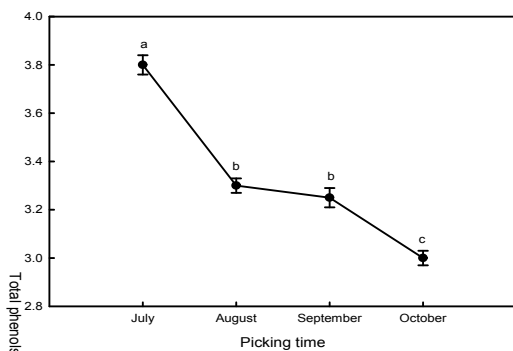


Fig. 1. Changes in total phenols of *Cheongdobansi* persimmon fruits during development.

Values represent the mean±SD (n=3). Means with different letters above a line are significantly different at the 5% level.

성숙 중 감소하는 경향을 보이거나 단감의 경우가 보다 빠르게 감소하는 것으로 알려져 있다(35). 한편, 가용성 탄닌은 개화 후부터 특정시기까지 잎에서 과실로 이동하는 것으로 알려져 있다(34). 감잎의 가용성 탄닌 함량의 경우는 다수의 단감과 뽕은감 품종에서 성장 중 증감을 반복하며, 그 함량은 단감잎보다는 뽕은감잎에서 높은 것으로 보고된 바 있다(10,31).

페놀산의 변화

성장 중 ‘청도반시’ 과실에서 페놀산의 조성 및 함량 변화를 측정한 결과는 Table 2에 나타내었다. ‘청도반시’에서 페놀산으로 chlorogenic acid, caffeic acid, *p*-coumaric acid 및 salicylic acid 등이 확인되었다. 이들 중 chlorogenic acid는 성장이 진행됨에 따라 약간씩 감소하는 경향을 보였으며, caffeic acid도 성장이 진행됨에 따라 그 함량이 다소 감소하는 경향을 보였다. 또한 *p*-coumaric acid도 성장에 따라 감소하는 경향을 보였으며 9월부터는 검출되지 않았다. Salicylic acid는 7월에만 확인되었고 이후에는 확인되지 않았다. ‘청도반시’ 과실에서 총페놀산 함량의 성장 중 변화 양상은 성장이 진행됨에 따라 감소하는 경향을 보였다.

Table 2. Changes in phenolic acids of *Cheongdobansi* persimmon fruits during development

Phenolic acid (mg/100 g dw)	Picking time			
	July	August	September	October
Chlorogenic acid	1.113±0.04 ^a	0.682±0.03 ^b	0.631±0.02 ^b	0.295±0.05 ^c
Caffeic acid	0.076±0.01 ^a	0.013±0.00 ^b	0.007±0.00 ^c	0.003±0.00 ^d
<i>p</i> -coumaric acid	0.102±0.01 ^a	0.013±0.00 ^b	nd ¹⁾	nd
Salicylic acid	0.021±0.00 ^a	nd	nd	nd
Total	1.312±0.06 ^a	0.708±0.03 ^b	0.638±0.02 ^c	0.298±0.05 ^d

^{a-d}Values represent the mean±SD (n=3). Means in each row with different letters are significantly different at the 5% level.

¹⁾Not detected.

DPPH유리기 소거능의 변화

성장 중 ‘청도반시’ 과실의 DPPH유리기 소거능을 측정한 결과는 Fig. 2에 나타내었다. ‘청도반시’에서 항산화성의 척도인 DPPH유리기 소거능은 성장 중 약간씩 감소하는 경향을 보였다. 이러한 항산화성이 감소한 결과는 페놀성 물질이 항산화성을 가진다는 점(32)을 고려해 보면 앞서 언급한 총페놀과 페놀산 함량의 변화 패턴에 의해 설명할 수 있을 것으로 생각된다. 이로써 항산화성의 관점에서 ‘청도반시’ 과실의 가치는 과실이 성숙할수록 감소하는 것으로 확인되었다.

이상의 모든 결과로부터 뽕은감 품종인 ‘청도반시’ 과실의 일반 및 페놀성 성분 함량과 항산화성은 성장에 따라 변화하는 것이 확인되었으며, 이는 감과실의 가치평가와

활용에 있어 기본적 자료가 될 것으로 여겨진다.

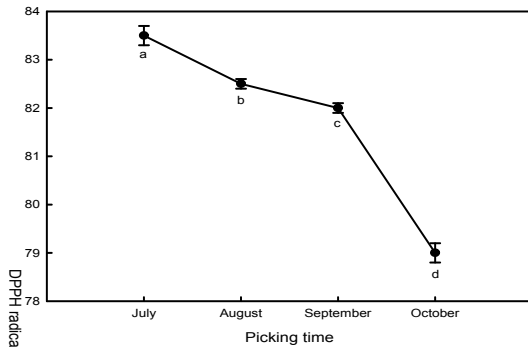


Fig. 2. Changes in DPPH radical scavenging activity of *Cheongdobansi* persimmon fruits during development.

Values represent the mean±SD (n=3).

Means with different letters below a line are significantly different at the 5% level.

요 약

뽕은감 품종인 ‘청도반시’ 과실의 일반 성분, 총페놀 및 페놀산 함량과 DPPH유리기 소거능을 7월부터 10월까지 1개월 간격으로 각각 측정하였다. 성장 중 감의 수분, 조단백질 및 조섬유 함량은 감소하는 경향을 나타내었지만 조지방 함량은 증가하는 경향을 나타내었고 조회분 함량은 9월 이후에 증가함을 각각 나타내었다. 총페놀 함량은 성장에 따라 약간씩 감소하는 경향을 보였다. 페놀산으로 chlorogenic acid, caffeic acid, p-coumaric acid 및 salicylic acid 등이 확인되었고, 이들의 함량은 성장 중 감소하는 경향을 나타내었다. DPPH유리기 소거능은 성장 시기가 길어짐에 따라 감소됨을 보였다. 이로써 ‘청도반시’ 과실의 일반 및 페놀성 물질 함량과 항산화성은 성장 시기에 따라 달라지며, 미성숙 과실도 활용소재로서 가치가 있는 것으로 확인되었다.

참고문헌

- Roh YK, Jang SH, Park SH, Byun HS, Sung JJ (1999) Analysis of distribution properties on astringent persimmons(*Diospyros kaki* L.). Korean J Postharvest Sci Technol, 6, 184-187
- Hyun YH, Koo BS, Song JE, Kim DS (2004) Food materials. Hyungseul Publish, Daegu, p 152-153
- Kang WW, Kim GY, Park PS, Park MR, Choi SW (1996) Antioxidative properties of persimmon leaves. Foods Biotechnol, 5, 48-53
- Song HS, Lee HK, Jang HD, Kim JI, Park OJ, Lee MS,

- Kang MH (1996) Antimutagenic effects of persimmon leaf tea extracts in sister chromatid exchanges assay system. J Korean Soc Food Nutr, 25, 232-239
- Park MH, Choi C, Son GM, An BJ, Bae MJ (2000) Effect of polyphenol compounds from persimmon leaves on antiallergy. J Korean Soc Food Nutr, 29, 116-119
- Jung KH, Kim MK (2003) Anticancer effect of persimmon leaf extracts on Korean gastric cancer cell. Korean J Nutr, 36, 133-146
- Funayama S, Hikino H (1979) Hypotensive principles of *Diospyros kaki* leaves. Chem Pharm Bull, 27, 2865-2868.
- Sa YS, Kim KA, Choi HS (2003) Purification and characterization of anti-coagulant activity fraction from persimmon stem. J Korean Soc Food Nutr, 32, 1323-1327
- Choi HJ, Son JH, Woo HS, An BJ, Bae MJ, Choi C (1998) Changes of composition in the species of persimmon leaves (*Diospyros kaki*) during growth. Korean J Food Sci Technol, 30, 529-534
- Kim JK, Lee WY (2002) Changes of chemical components in persimmon leaves (*Diospyros kaki* Thunberg) during growth. J East Asian Soc Dietary Life, 12, 32-37
- Kim SK, Lim JH, Kim YC, Kim MY, Lee BW, Chung SK (2005) Chemical composition and quality of persimmon peels according to cultivars. J Korean Soc Appl Biol Chem, 48, 70-76
- Kim JH, Park SH, Mun HG, Lee IS, Kim JK (2006) Analysis of useful components for freeze-dried persimmon flower powder by cultivar. Korean J Food Preserv, 13, 691-696
- Jeong YJ, Lee GD, Kim KS (1998) Optimization for the fermentation condition of persimmon vinegar using response surface methodology. Korean J Food Sci Technol, 30, 1203-1208
- Bae SM, Park KJ, Kim JM, Shin DJ, Hwang YI, Lee SC (2002) Preparation and characterization of sweet persimmon wine. J Korean Soc Agric Chem Biotechnol, 45, 66-70
- Bae SM, Park KJ, Shin DJ, Hwang YI, Lee SC (2001) Preparation and characterization of *Jochung* with sweet persimmons. J Korean Soc Agric Chem Biotechnol, 44, 88-91
- Park WK, Yoo YH, Hyun JS (1975) Study on the manufacture of jam with Korean persimmon. J Korean Soc Food Nutr, 4, 25-29
- Chung JY, Kim KH, Shin DJ, Son GM (2002) Effects

- of sweet persimmon powder on the characteristics of bread. *J Korean Soc Food Sci Nutr*, 31, 738-742
18. Hong JS, Kim MA (2005) Quality characteristics of *Sulgiduck* by the addition of astringency persimmon paste. *Korean J Food Cookery Sci*, 21, 360-370
 19. Kim MJ, Oh SL (1999) Effect of pre-treatment methods on the quality improvement of persimmon leaf tea. *Korean J Postharvest Sci Technol*, 6, 435-441
 20. Bae DK, Choi HJ, Son JH, Park MH, Bae JH, An BJ, Bae MJ, Choi C (2000) The study of developing and stability of functional beverage from Korean persimmon (*Diospyros kaki* L.) leaf. *Korean J Food Sci Technol*, 32, 860-866
 21. Nam SG, Lee BS, Park JS, Lee WY (2006) Quality characteristics of *Naengmyon* added with persimmon (*Diospyros kaki* L.) leaf powder. *Korean J Food Preserv*, 13, 337-343
 22. Chung HS, Youn K, Seong JH, Moon KD (2007) Quality properties of tea extracts prepared with persimmon flowers. *Korean J Food Preserv*, 14, 148-153
 23. Oh SL, Cha WS, Park JH, Cho YJ, Hong JH, Lee WY (2001) Carotenoids pigment extraction from a wasted persimmon peel. *Korean J Postharvest Sci Technol*, 8, 456-461
 24. Sannomaru Y, Katayama O, Kashimaru Y, Kaneko K (1998) Changes in polyphenol content and polyphenoloxidase activity of apple fruits during ripening process. *J Japanese Soc Food Sci Technol*, 45, 37-43
 25. Fujita S, Kumamoto M, Sonda T, Yamamoto M, Hayashi N, Ishimaru K (1999) Antioxidative activities of young fruit extracts of Japanese pear and satsuma mandarin. *Food Preserv Sci*, 25, 99-104
 26. Lee JB, Chung HS (2008) Studies on the components of unripe peaches. *Korean J Food Preserv*, 15, 79-83
 27. AOAC (1990) Official Methods of Analysis. 15th ed, Association of Official Analytical Chemists, Washington DC, USA.
 28. Singleton VL, Rossi JA (1965) Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. *Am J Enol Vitic*, 16, 144-158
 29. Liang Y, Ma W, Lu J, Wu Y (2001) Comparison of chemical compositions of *Ilex latifolia* Thumb and *Camellia sinensis* L *Food Chem*, 75, 339-343
 30. Blois MS (1958) Antioxidant determination by the use of a stable free radical. *Nature*, 181, 1199-1204
 31. Chung SH, Moon KD, Kim JK, Seong JH, Sohn TH (1994) Changes of chemical components in persimmon leaves during growth for processing persimmon leaves tea. *Korean J Food Sci Technol*, 26, 141-146
 32. Umekawa H, Takada Y, Furuichi Y, Takahashi T, Achiwa Y, Komiya T, Yoshida S (1999) Inhibition of eukaryotic DNA polymerase by persimmon extract and related polyphenols. *Biochem Mol Biol Int*, 47, 795-801
 33. Jeong CJ, Yun JS, Lee ML (2004) Effects of phenolic compounds of persimmon leaves on antioxidative system and miscellaneous enzyme activities related to liver function in ethanol-induced hepatotoxicity of rats. *Korean J Food Preserv*, 11, 79-87
 34. Seong JH, Han JP (1999) The qualitative differences of persimmon tannin and the natural removal of astringency. *Korean J Postharvest Sci Technol*, 6, 66-70
 35. Taira S, Matsumoto N, Ono M (1998) Accumulation of soluble and insoluble tannins during fruit development in nonastringent and astringent persimmon. *J Japanese Soc Hort Sci*, 67, 572-576