

가온숙성온도와 기간에 따른 건대추의 성분과 항산화활성 변화

박혜진¹ · 이상훈¹ · 김현영¹ · 장귀영¹ · 황인국² · 우관식³ · 권오성⁴ · 이준수¹ · 정현상^{1†}

¹충북대학교 식품공학과, ²국립농업과학원
³국립식량과학원, ⁴보은생물자원산업진흥사업단

Changes in Chemical Components and Antioxidant Activity of Dried Jujube with Different Aging Temperatures and Durations

Hye Jin Park¹, Sang Hoon Lee¹, Hyun Young Kim¹, Gwi Yeong Jang¹, In Guk Hwang²,
Koan Sik Woo³, Oh Sung Kwon⁴, Junsoo Lee¹, and Heon Sang Jeong^{1†}

¹Dept. of Food Science and Technology, Chungbuk National University, Chungbuk 361-763, Korea

²Dept. of Agro-food Resources, National Academy of Agricultural Science,
Rural Development Administration, Gyeonggi 441-857, Korea

³Dept. of Functional Crop, National Institute of Crop Science, Rural Development Administration,
Gyeongnam 627-803, Korea

⁴RIS Boeun Bioresource & Food Industry, Chungbuk 370-822, Korea

Abstract

This study was conducted to investigate the changes in chemical components and antioxidant activities of dried jujube (*Zizyphus jujuba* Miller) with different aging temperatures (60°C, 70°C, and 80°C) and durations (5 days, 10 days, 15 days, 30 days, and 50 days). The browning index increased from 0.124 to 1.998 with increased aging temperature and duration. As aging duration increased, fructose, glucose, and sucrose content decreased from 24.96% to 4.96%, from 22.23% to 4.41%, and from 18.41% to 0%, respectively. Reducing sugar content decreased from 351.52 mg/g to 155.96 mg/g as aging temperature and duration increased. Total acidity slightly increased from 1.61 to 3.13%. 5-Hydroxymethyl-2-furaldehyde increased from 0.002 mg/g to 38.84 mg/g, respectively. As aging temperature and duration increased, total polyphenol content increased from 15.98 mg/g to 38.61 mg/g. DPPH and ABTS radical scavenging activities increased from 4.03 mg trolox eq/g to 22.22 mg trolox eq/g, and from 2.11 mg ascorbic acid eq/g to 13.39 mg ascorbic acid eq/g, respectively. Reducing power increased rapidly in the first stage and then slowly increased afterward.

Key words: jujube, aging, chemical composition, antioxidant activity

서 론

예부터 한방에서 사용되어온 대추는 갈매나무과(Rhamnaceae)에 속하는 *Zizyphus*속의 낙엽활엽교목으로 중국계 대추(*Z. jujuba* Miller)와 인도계 대추(*Z. mauritiana* Lam) 등 생태형이 전혀 다른 2종이 재배되고 있으며, 중국계 대추는 우리나라를 비롯한 아시아 지역과 유럽 및 캘리포니아를 중심으로 한 미국대륙의 서남부 지역에서 재배되고 있다(1,2). 우리나라에는 1속 3종류로 재래종인 뽕대추(*Z. jujuba* Miller), 대추(*Z. jujuba* var. *intermis* Rehder), 보은대추(*Z. jujuba* forma *hoonensis* C.S. Yook) 등이 분포하고 있으며, 개량종인 무등, 금성, 월출 등은 극히 일부 지역에서 재배되고 있다(3).

대추의 주요성분으로는 당질과 ascorbic acid가 많으며

(4), 대추의 약용성분으로는 페놀성 화합물을 비롯한 대추당인 glycosides(5,6), 각종 sterols, alkaloids, saponins, vitamins, serotonin, organic acid, fatty acids, flavonoids 및 amino acids 등이 보고되어 있으며(7-10), 그 외 triterpenoids(11,12), c-GMP(13), carbohydrates(14) 등의 물질이 함유되어 있다는 연구도 보고되었으며, 그 효능은 완화제, 이노제, 강장제, 담즙증, 강정, 체력회복, 거담제, 항염증제 등의 약리효과가 있는 것으로 알려져 있다(4). 또한, 대추에 함유되어 있는 페놀성 화합물은 항산화활성(15), 항암작용(16)을 하는 것으로 알려져 있다.

식품에 있어 열처리 가공은 일반적으로 저장기간의 연장 과 품질 및 맛의 개선을 위하여 적용하고 있다. 그러나 고온 숙성 및 열처리 가공 중 영양소의 파괴 및 활성물질의 손실 등의 문제점들이 발생되어진다. 하지만 최근연구에서 과일

†Corresponding author. E-mail: hsjeong@chungbuk.ac.kr
Phone: 82-43-261-2570, Fax: 82-43-271-4412

및 야채와 같은 식품을 열처리 시 다양한 화학적 변화에 의해 생리활성물질의 증가 및 새로운 물질이 생성된다고 보고하였으며(17), 생마늘을 온도, 기간별로 숙성시켰을 때 일어나는 물질의 생성과 변화에 대한 연구가 보고되어있다(18).

본 연구에서는 건대추에 숙성공정을 적용하여 숙성온도와 숙성기간에 따른 화학성분 및 항산화활성의 변화를 규명하고 비교 분석함으로써 대추의 기능성을 최대한 발현시킬 수 있는 숙성 조건을 설정하고자 하였다.

재료 및 방법

재료

본 실험에 사용한 대추(*Zizyphus jujuba* Miller)는 보은지역에서 2010년 생산 후 50°C에서 열풍 건조한 것으로 농가에서 구입하여 사용하였다. 건대추는 수분 및 산소투과성이 적은 알루미늄호일필름(Newpack, Seoul, Korea)에 100 g 단위로 진공포장(Chamber type vacuum package, DP-901, Dew Pack Corea Machinery Co., Seoul, Korea)하여 시료로 사용하였다.

가온숙성대추 제조

가온숙성대추의 제조는 건대추를 각각 60, 70 및 80°C 항온기(VS-1203P3V, Vision Science Co., Ltd, Gyeongsansi, Korea)에서 5, 10, 15, 30 및 50일간 추가로 가온숙성 시켜 제조하였다. 숙성대추는 -75°C deep freezer(Ultra-low temperature freezer, MDF-393, SANYO, Akaiwa, Japan)에서 보관하면서 시료로 사용하였다.

가온숙성대추 추출물 제조

시료 중에 함유된 화학성분 및 항산화 활성을 측정하기 위하여 물 및 에탄올 추출물을 제조하였다. 물 추출물은 시료 중량 대비 20배의 증류수(w/v)를 첨가하여 초음파추출기(Ultrasonic cleaner, SD-350H, Seong Dong, Seoul, Korea)로 1시간 동안 추출한 후 여과(Whatman No.4, Maidstone, UK)하여 -20°C에서 냉동보관하면서 환원당, 유리당 및 총산도를 측정하였다. 에탄올 추출물은 시료 중량 대비 20배의 80% 에탄올(w/v)을 첨가하여 30분간 3회 초음파추출하고, 이 추출물을 여과(ADVANTEC No.1, Toyo Roshi Kaisha, Tokyo, Japan)한 후 농축하여 동결건조(Freeze dryer, FD5508, Ilshin Lab Co., Ltd., Dongducheon, Korea) 한 다음 -75°C deep freezer에서 보관하면서 갈변도 및 항산화활성을 측정하였다.

환원당 함량 측정

숙성 대추의 환원당함량은 DNS(3,5-dinitrosalicylic acid)법을 이용하여 측정하였다. 즉, DNS(Sigma, St. Louis, MO, USA) 0.5 g을 50 mL의 증류수에 녹여 2 N NaOH 20 mL을 가한 후, Rochelle 염(potassium sodium tartrate 4H₂O) 30 g을 조금씩 가하여 녹인 다음 증류수를 이용하여 100 mL로

정용하였다. 환원당 함량은 시료 0.2 mL에 DNS 시약 0.4 mL을 가하여 100°C에서 5 분간 가열한 후 급속히 냉각시키고 증류수 1.8 mL을 첨가한 다음 525 nm에서 흡광도를 측정하였다. 표준물질은 glucose(Sigma)를 0.1, 0.2, 0.4, 0.6 및 0.8 mg/mL의 농도로 희석하여 사용하였다.

유리당 함량 측정

숙성 대추의 유리당 함량은 물 추출물을 Sep-pak(C18 Cartridges, Waters, Dublin, Ireland)으로 색소를 제거한 후 HPLC(Acme 9000, Young Lin Instrument Co., Anyang, Korea)로 분석하였다. 칼럼은 carbohydrate analysis column(3.9×300 mm, Shodex Co., Kawasaki, Kanagawa, Japan)을 사용하였으며, 이동상은 acetonitrile : water = 75:25(v/v%), 유속은 0.6 mL/min, 시료 주입량은 10 µL로 하였다. 검출기는 RI(Young Lin Instrument Co.)를 사용하였으며 표준물질은 fructose, glucose, sucrose 및 maltose(Sigma)로 검량곡선을 작성하여 추출물 중의 개별 당 함량을 정량하였다(19).

총산도 함량 측정

숙성 대추의 총산도는 물 추출물 10 mL에 0.1% 페놀프탈레인 지시약 2~3방울을 가하고 0.01 N-NaOH 용액으로 적정하여 소비된 양으로부터 malic acid 함량으로 환산하여 나타내었다(20).

갈변도 측정

숙성 대추의 갈변도는 10 mg/mL 농도로 제조된 에탄올 추출물을 분광분석기(Spectrophotometer, UV-1600, Shimadzu, Tokyo, Japan)를 이용하여 420 nm에서 측정된 흡광도로 나타내었다.

5-HMF(5-hydroxymethylfurfural) 함량 측정

숙성 대추의 5-HMF 함량은 에탄올 추출물 1 g에 증류수 20 mL을 가하여 녹인 후에 ethyl acetate 50 mL로 3회 분획하여 농축(EYELA N-1000, Tokyo, Japan)하여 용매를 제거하고 methanol 2 mL에 용해시킨 후 0.45 µm membrane filter로 여과한 후 HPLC(Acme 9000, Young Lin Instrument Co., Anyang, Korea)로 분석하였다. 표준물질로는 5-HMF(Wako pure chemical industries, Osaka, Japan)를 사용하였으며, 칼럼은 LC-18 column(4.6×250 mm), 이동상은 acetonitrile : water = 20:80(v/v%), detector는 UV 280 nm로 하고 flow rate는 0.6 mL/min, injection volume은 20 µL로 하여 측정하였다(21).

총 폴리페놀 함량 측정

처리조건별 숙성 대추의 총 폴리페놀 함량은 Folin-Ciocalteu phenol reagent가 추출물의 폴리페놀성 화합물에 의해 환원된 결과 몰리브덴 청색으로 발색하는 것을 원리로 분석하였다(22). 즉, 각 추출물 100 µL에 2% Na₂CO₃ 용액 2 mL를 가한 후 3분간 방치하여 50% Folin-Ciocalteu re-

agent 100 µL를 가하고 30분 후 반응액의 흡광도 값을 750 nm에서 측정하였다. 표준물질인 gallic acid(Sigma)를 사용하여 검량선을 작성하였다. 총 폴리페놀 함량은 시료 g 중의 mg garlic acid로 나타내었다.

DPPH라디칼 소거능에 의한 항산화활성 측정

처리조건별 숙성 대추의 전자공여능(electron donating ability, EDA)은 Hwang 등(23)의 방법을 변형하여 측정하였다. 즉, 에탄올 추출물 0.2 mL에 0.2 mM 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl(DPPH, Sigma) 용액 0.8 mL를 가하여 실온에서 60분간 방치한 후 520 nm에서 흡광도를 측정하였다. 전자공여능은 시료첨가구와 비첨가구의 흡광도 차이를 mg trolox eq/g으로 표현하였다.

총 항산화력 측정

처리조건별 숙성 대추의 총 항산화력은 ABTS cation de-colorization assay 방법(17)에 의하여 측정하였다. ABTS (2,2'-azino-bis-3-ethylbenzo-thiazoline-6-sulfonic acid, Sigma) 7.4 mM과 potassium persulphate 2.6 mM을 하루 동안 암소에 방치하여 ABTS 양이온을 형성시킨 후 이용액을 735 nm에서 흡광도 값이 1.4~1.5가 되도록 증류수로 희석하였다. 희석된 ABTS용액 1 mL에 에탄올 추출물 50 µL를 가하여 흡광도의 변화를 60분 후에 측정하였으며, 표준물질로서 L-ascorbic acid(Sigma)를 동량 첨가하였고, 총 항산화력은 AEAC(L-ascorbic acid equivalent antioxidant capacity, mg AA eq/g)로 표현하였다.

환원력 측정

환원력은 Mau 등(24)의 방법에 의해 측정하였다. 시료 250 µL에 0.2 M sodium phosphate buffer(pH 6.6) 250 µL, 1% potassium ferricyanide(K₃Fe(CN)₆) 250 µL를 각각 혼합

하여 50°C에서 20분 동안 반응시킨 후 1% trichloroacetic acid(CCl₃COOH, w/v)를 가하였다. 위 반응액을 10분간 방치하여 상징액 500 µL에 증류수 500 µL를 혼합하고, 0.1% ferric chloride(FeCl₃·6H₂O) 100 µL를 가하여 반응액의 흡광도 값을 700 nm에서 측정하였다.

통계처리

통계분석은 SPSS 통계프로그램(Statistical Package for the Social Science, Ver. 12.0, SPSS Inc., Chicago, IL, USA)을 이용하여 각 측정군의 평균과 표준편차를 산출하고 숙성 온도 및 기간에 따른 처리간의 차이 유무를 one-way ANOVA (analysis of variance)로 분석한 뒤 신뢰구간 p<0.05에서 Duncan's multiple range test를 실시하였다.

결과 및 고찰

환원당 함량 변화

가온숙성 온도와 숙성 기간에 따른 건대추의 환원당 함량을 분석한 결과는 Table 1과 같다. 환원당 함량은 351.52 mg/g인 무처리구에 비해 가온숙성처리구에서 증가하다가 숙성 온도 및 숙성 기간이 증가함에 따라 유의적으로 감소하는 경향을 나타내었다. 숙성 온도에 따른 시료의 환원당 함량의 변화는 숙성 온도가 증가함에 따라 숙성 5일차 시료에서는 60°C에서는 479.20 mg/g이었으나 80°C에서는 403.66 mg/g으로, 15일차에서는 60°C의 372.67 mg/g에서 80°C의 263.19 mg/g으로 그리고 숙성 50일차에서는 60°C의 332.29 mg/g에서 80°C의 155.96 mg/g으로 나타나 숙성 온도가 증가함에 따라 환원당 함량은 감소하는 경향을 나타내었다. 건대추를 50°C에서 7일간 숙성시켜 제조한 흑대추의 제조방법에 관한 연구에서도 환원당 함량은 숙성시킨 흑대추에서

Table 1. Reducing sugar, free sugar content and total acidity of jujube extracts with different aging temperatures and periods

Aging temp. (°C)	Aging periods (days)	Reducing sugar (mg/g)	Free sugar (%)			Total acidity (%)
			Fructose	Glucose	Sucrose	
	Control	351.52±1.96 ^{Dd1)}	24.96±2.00 ^{Bb}	22.23±3.59 ^{ABb}	18.41±0.58 ^a	2.05 ^{ABb}
60	5	479.20±2.17 ^{Aa}	33.80±0.31 ^{Aa}	29.65±1.20 ^{Aa}	6.49±0.52 ^b	1.61 ^{Dc}
	10	412.36±1.25 ^{Ba}	28.04±0.04 ^{Ba}	23.47±0.91 ^{ABa}	ND ³⁾	1.97 ^{BCb}
	15	372.67±1.83 ^{Ca}	26.38±4.60 ^{Ba}	20.59±1.31 ^{Ba}	ND	1.79 ^{CDb}
	30	363.45±1.57 ^{Ca}	18.06±0.67 ^{Ca}	18.19±6.34 ^{Ba}	ND	2.14 ^{ABb}
	50	332.29±1.09 ^{Ca}	11.55±0.29 ^{Da}	7.19±0.58 ^{Ca}	ND	2.23 ^{Ac}
70	5	451.17±8.21 ^{Ab}	30.73±2.76 ^{Aa}	29.49±0.78 ^{Aa}	ND	1.97 ^{Cb}
	10	390.43±2.11 ^{Bb}	24.38±0.35 ^{Bb}	22.24±1.35 ^{Ba}	ND	2.05 ^{BCab}
	15	358.22±3.77 ^{Cb}	21.59±0.30 ^{Bab}	15.36±0.07 ^{Cb}	ND	1.97 ^{Cb}
	30	286.34±6.82 ^{Db}	17.73±1.58 ^{Ca}	12.41±0.47 ^{Da}	ND	2.32 ^{Bb}
	50	259.36±4.74 ^{Eb}	8.64±0.19 ^{Db}	5.37±0.16 ^{Eb}	ND	2.77 ^{Ab}
80	5	403.66±3.18 ^{Ac}	32.92±0.77 ^{Aa}	25.03±1.32 ^{Aab}	ND	2.41 ^{BCa}
	10	336.47±0.60 ^{Bc}	20.42±0.26 ^{Bc}	19.64±3.39 ^{Ba}	ND	2.32 ^{Ca}
	15	263.19±1.38 ^{Cc}	15.93±0.11 ^{Cb}	15.13±0.66 ^{BCb}	ND	2.68 ^{ABCa}
	30	219.84±2.76 ^{Dc}	10.37±0.02 ^{Db}	12.60±2.60 ^{Ca}	ND	2.86 ^{ABa}
	50	155.96±0.80 ^{Ec}	4.96±0.72 ^{Ec}	4.41±0.17 ^{Dc}	ND	3.13 ^{Aa}

¹⁾Different capital letters in the same items indicate a significant difference (p<0.05) among different aging periods. Different small letters in the same items indicate a significant difference (p<0.05) among different aging temperatures.

더 높은 함량을 보였으며, 이는 흑대추의 제조과정 중 고분자의 탄수화물이 이당류나 단당류로 분해되었기 때문이며 (25), 이로 인하여 숙성 초기의 환원당 함량은 증가하지만 숙성이 진행됨에 따라 지속적인 열분해로 인하여 단당류가 유기산 등으로 분해되어 환원당 함량이 감소하는 것이라 판단되는데(26). 본 연구에서는 기존의 연구와는 다르게 더 높은 온도에서 장기간 숙성처리 하였기 때문에 더 많은 변화가 발생한 것으로 판단된다.

유리당 함량 변화

가온숙성 온도와 기간에 따른 대추의 유리당 함량 변화를 HPLC로 분석한 결과 fructose, glucose 및 sucrose 3종의 유리당이 분석되었다(Table 1). 가장 많은 함량으로 측정된 fructose는 숙성초기에 증가하다가 숙성 온도와 숙성 기간이 증가함에 따라 감소하였다. 숙성 5일차 60°C에서 33.80%로 무처리구의 24.96%보다 높았지만 숙성 온도와 숙성 기간이 증가함에 따라 감소하는 경향을 보여 숙성 50일차 80°C에서는 4.96%까지 감소하였다. Glucose 함량은 숙성 5일차 60°C에서 29.65%로 무처리구의 22.23%보다 높았지만 fructose와 마찬가지로 숙성온도와 숙성기간이 증가함에 따라 감소하는 경향을 보여 숙성 50일차 80°C에서 4.41%까지 감소하였다. Sucrose 함량은 무처리구에서는 18.40%이었지만 숙성 5일차 60°C에서 6.49%로 감소되었고, 10일차 이후에는 검출되지 않았다. 이러한 sucrose의 감소는 가온숙성 시 열 및 효소작용에 의해 분해되어 glucose와 fructose로 전환되었다가 maillard reaction 기질로 작용하여 가온숙성과정 중 감소하는 것으로 판단된다(25-29).

총산도 변화

가온숙성 온도와 기간에 따른 건대추의 총산도를 malic acid 당량으로 표현한 결과 1.5~3.0% 범위에서 측정되었으며(Table 1), 숙성온도 및 숙성기간이 증가할수록 유의적으로 증가하는 경향을 나타내었다. 무처리구의 총산도는 2.05%이었지만 숙성 5일차에서는 숙성온도가 증가함에 따라 총산도는 1.61%에서 2.41%까지 증가하였고, 숙성 15일차에서는 1.79%에서 2.68% 그리고 숙성 50일차에서는 2.23%에서 3.13% 범위로 측정되어 숙성온도가 증가함에 따라 총산도도 증가하였다. 이러한 총산도의 증가는 고온처리 시 당이 유기산으로 분해된다고 보고한 Aida 등(26)의 연구로 미루어 보아 유리당이 숙성과정 중에 분해되면서 총산도가 증가된 것으로 판단된다. Woo 등(30)의 연구에서도 온도와 시간이 증가할수록 대조구에서는 검출되지 않았던 유기산 함량이 증가하는 것으로 보고되었다.

갈변도 및 5'-HMF 함량 변화

숙성 온도와 숙성 기간에 따른 대추의 갈변도 변화를 측정 한 결과는 Fig. 1과 같다. 10 mg/mL 농도에서 흡광도 변화를 측정 한 결과 무처리구의 0.124에 비해 가온숙성처리구에서 전체적으로 증가하여 갈변도가 증가하는 것으로 나타났다.

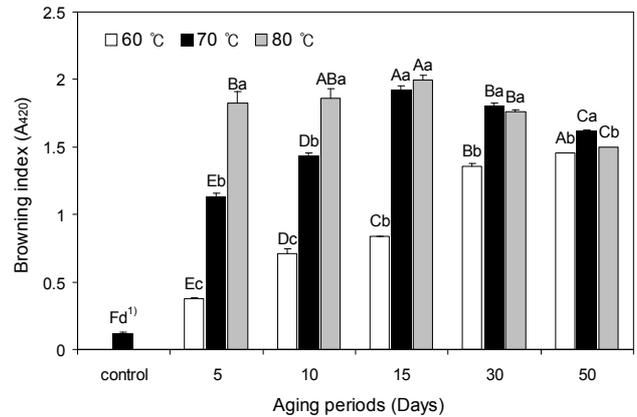


Fig. 1. Browning index of jujube extracts with different aging temperatures and periods at concentration of 10 mg/mL. ¹⁾Different capital letters in the same items indicate a significant difference ($p < 0.05$) among different aging periods. Different small letters in the same items indicate a significant difference ($p < 0.05$) among different aging temperatures.

숙성 온도별로 비교해볼 때, 60°C에서는 숙성 5일차 0.374에서 숙성 50일차 1.454까지 숙성기간이 증가할수록 계속해서 증가하였으며, 70°C에서는 숙성 15일차까지 증가하다 그 이후에는 약간 감소하는 경향을 나타내었으며, 80°C에서는 숙성초기에 급격한 증가를 보였으며, 그 이후에는 큰 변화가 없었다. Lee 등(31)에 의하면 열처리 온도와 시간이 증가할수록 흡상의 갈변도는 증가하며, 시료의 비효소적 갈변현상이 일어나거나 탄수화물 등의 성분이 갈변 또는 흑변 됨에 따라(25) 숙성 온도 및 기간이 증가함에 따라 갈변도가 증가한 것으로 판단된다.

숙성 온도 및 기간에 따른 대추의 5'-HMF 함량은 무처리구인 0.002 mg/g과 비교하여 가온숙성처리구에서 유의적으로 증가하였다(Fig. 2). 숙성 온도가 증가함에 따라 5'-HMF 함량은 숙성 5일차에서 1.792 mg/g에서 18.563 mg/g까지 증가하였고, 숙성 15일차에서는 11.81 mg/g에서 32.89 mg/g

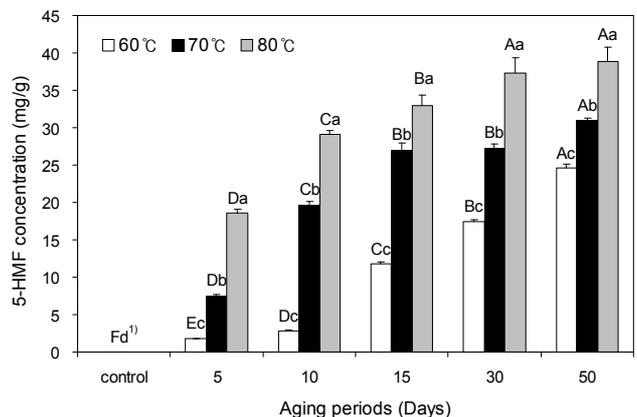


Fig. 2. 5'-HMF contents of jujube extracts with different aging temperatures and periods. ¹⁾Different capital letters in the same items indicate a significant difference ($p < 0.05$) among different aging periods. Different small letters in the same items indicate a significant difference ($p < 0.05$) among different aging temperatures.

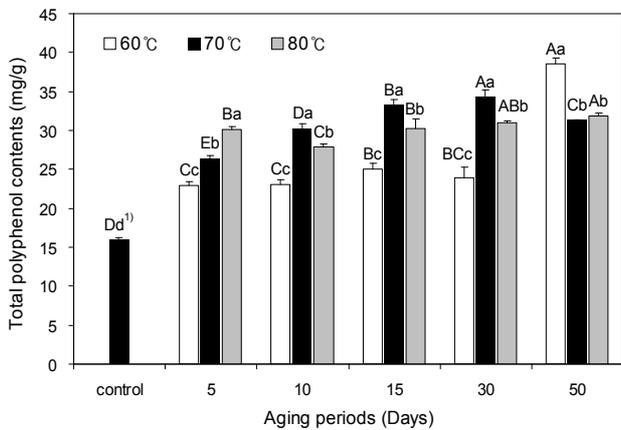


Fig. 3. Total polyphenol contents of jujube extracts with different aging temperatures and periods. ¹⁾Different capital letters in the same items indicate a significant difference ($p < 0.05$) among different aging periods. Different small letters in the same items indicate a significant difference ($p < 0.05$) among different aging temperatures.

그리고 숙성 50일차에서는 24.59 mg/g에서 38.84 mg/g까지 측정되어 숙성 온도 및 숙성 기간이 증가함에 따라 증가하였다. 이는 고온에서는 이당류인 sucrose가 단당류인 fructose로 분해되고(Table 1) 분해된 fructose가 지속적인 열분해로 인하여 HMF, furfural 및 5-methyl furfural 등으로 분해되기 때문이라 판단된다(26).

총 폴리페놀 함량 변화

가온숙성온도 및 기간에 따른 대추의 총 폴리페놀 함량 변화는 Fig. 3과 같다. 가온숙성처리구의 총 폴리페놀 함량은 무처리구의 15.98 mg/g에 비해 높은 함량을 나타내었다. 숙성 5일차 시료의 경우 숙성온도가 증가함에 따라 22.88 mg/g에서 30.13 mg/g까지 증가하였다. 숙성 10일차와 15일차에서는 숙성온도 70°C에서 각각 30.22 및 33.19 mg/g으로 가장 높은 함량을 나타냈으며, 숙성 50일차 60°C에서 38.61 mg/g으로 최대값을 보였다. Woo 등(32)의 연구에서 건대추의 총 폴리페놀 함량은 13~18 mg/g 범위에 있다 하였는데 본 연구결과와 유사한 값이었으나 숙성이 진행됨에 따라 폴리페놀 함량은 증가하였다. 이는 고온에서 장시간 숙성하는 동안 대추 내 일부 성분이 이들 화합물로 전환되었거나 결합형의 폴리페놀 성분이 유리형으로 전환되어 용출이 용이해지거나 고분자 페놀화합물이 저분자 페놀화합물로 분해되어 총 페놀함량이 증가되기 때문이라 생각된다(16,33,34).

DPPH에 의한 전자공여능 변화

가온숙성온도 및 기간에 따른 대추의 항산화활성을 나타내기 위하여 DPPH radical을 이용하여 전자공여능을 측정된 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 가온숙성 전 무처리구의 항산화활성은 4.03 mg trolox eq/g이었지만 모든 숙성처리구에서 높은 활성을 나타내어 15일차 70°C의 조건에서 22.22 mg trolox eq/g으로 가장 높은 활성을 나타내었다. 숙성 5일차 및 10일차의 초기에는 숙성온도가 증가함에 따라 항산화

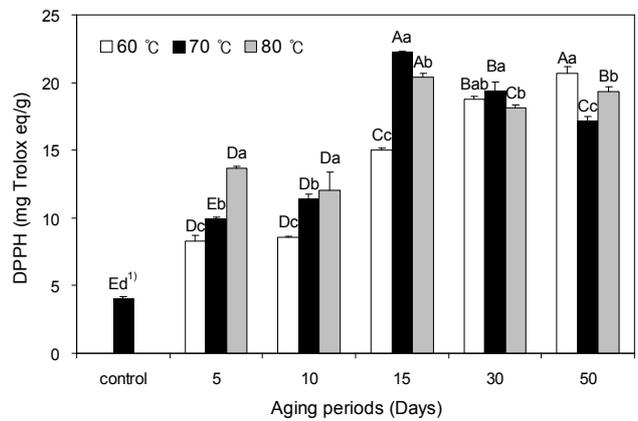


Fig. 4. DPPH radical scavenging activity of jujube extracts with different aging temperatures and periods. ¹⁾Different capital letters in the same items indicate a significant difference ($p < 0.05$) among different aging periods. Different small letters in the same items indicate a significant difference ($p < 0.05$) among different aging temperatures.

활성이 유의적으로 증가하였으며, 숙성후기에도 온도에 따른 차이는 있지만 숙성초기에 비해 그 차이는 작게 나타났다. 또한 숙성 15일차까지는 숙성온도 및 기간에 따라 계속하여 증가하였지만 그 이후에는 유사하거나 약간의 감소를 나타내었다. 이러한 결과는 과채류의 경우에도 무처리에서는 항산화활성이 거의 나타나지 않았던 것이 열처리 후에 증가한다는 결과와 일치하였으며(34), Choi 등(17)의 연구에서도 식물체를 열처리할 경우 결합형의 폴리페놀 성분이 유리형으로 되어 항산화활성이 증가한다고 보고한 것과 같이 본 연구에서도 고온처리로 조직과 강하게 결합되어 있던 유효성분들이 유리형으로 전환되어 항산화 효과가 증가되었을 것으로 판단된다(35).

ABTS에 의한 총 항산화력 변화

숙성조건에 따른 대추의 총 항산화력은 ABTS cation decolorization assay 방법에 의하여 표준물질로서 천연 항산화제인 ascorbic acid를 사용하여 측정된 결과 무처리구 2.11 mg AA eq/g에 비해 가온숙성처리구에서 항산화활성이 증가하였다(Fig. 5). 숙성온도에 따른 총 항산화력의 변화는 숙성 5일차, 10일차 및 15일차의 경우 숙성온도가 증가함에 따라 유의적으로 증가하였으며, 숙성 30일차 60°C에서 13.39 mg AA eq/g으로 최대값을 나타내었다. 숙성 30일 및 50일차에서는 숙성온도 증가에 따른 변화는 작았으며, 50일차에서는 30일차에 비해 낮은 총 항산화력을 나타내었다. 이러한 결과는 인삼을 고온고압처리 시 총 폴리페놀 및 항산화활성이 증가한다고 보고된 바와 같은 유사한 경향을 나타내었고(36), DPPH에 의한 전자공여능 측정실험에서와 마찬가지로 가열에 의해 생성된 갈변물질에 의해 항산화활성 물질의 생성과 결합형 폴리페놀이 유리형 폴리페놀로의 전환에 의해 총 항산화력이 증가하는 것으로 판단된다(34).

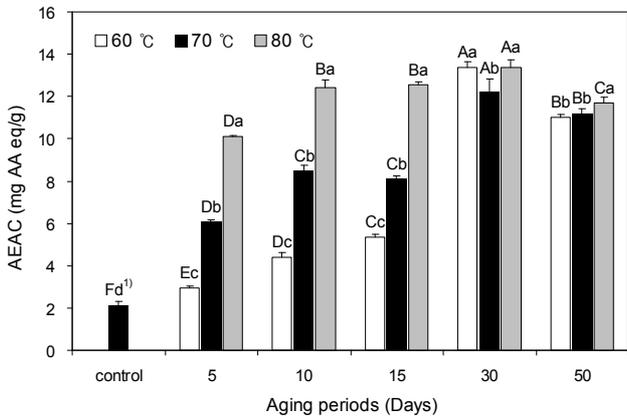


Fig. 5. ABTS radical scavenging activity (AEAC) of jujube extracts with different aging temperatures and periods. ¹⁾Different capital letters in the same items indicate a significant difference ($p < 0.05$) among different aging periods. Different small letters in the same items indicate a significant difference ($p < 0.05$) among different aging temperatures.

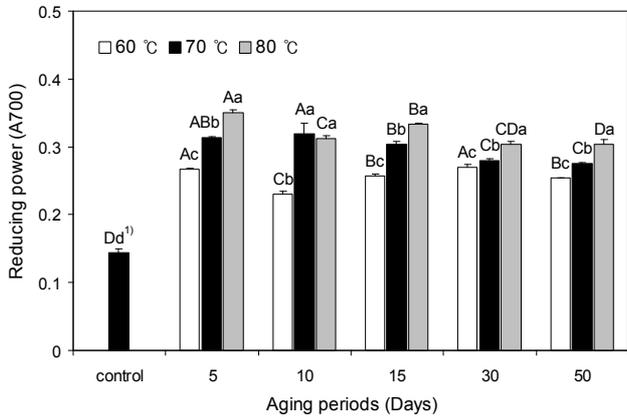


Fig. 6. Reducing power of jujube extracts with different aging temperatures and periods. ¹⁾Different capital letters in the same items indicate a significant difference ($p < 0.05$) among different aging periods. Different small letters in the same items indicate a significant difference ($p < 0.05$) among different aging temperatures.

환원력 변화

가온숙성온도 및 기간에 따른 대추의 환원력을 측정된 결과 숙성 5일차 시료에서 숙성온도가 증가함에 따라 흡광도 값이 0.267에서 0.350까지 증가하여 환원력이 증가하였고, 15일차 시료에서는 0.257에서 0.333 그리고 숙성 50일차 시료에서는 0.254에서 0.303으로 측정되어 숙성온도가 증가함에 따라 환원력이 유의적으로 증가하는 경향을 보였다(Fig. 6). 숙성기간에 따른 변화폭은 크지 않으며 전체적으로 0.144의 흡광도 값을 보이는 무처리구와 비교해볼 때 높은 환원력을 나타내었다. Pasko 등(37)과 Dlamini 등(38)도 총 페놀함량이 많을수록 높은 항산화 활성이 나타난다고 보고하였는데 본 실험결과 총 폴리페놀 함량이 높은 처리구에서 높은 환원력을 나타내었다. 가열처리 공정 시 생성되는 일부 갈변물질의 경우 항산화활성을 증가시키는 요인이 되어(39) 높은 온도에서 항산화활성 물질의 증가로 인해 환원력 또한 증가되

어진 것으로 판단된다.

요 약

숙성온도와 기간에 따른 대추의 성분변화 및 항산화활성 변화를 분석한 결과 갈변도는 무처리구에 비해 가온숙성처리구에서 전체적으로 증가하였으며, 숙성 30일차 및 50일차에서는 다소 감소하는 경향을 보였다. 환원당, fructose와 glucose함량은 가온숙성처리구에서 높았으며, 숙성온도 및 기간이 증가함에 따라 유의적으로 감소하였다. 5-HMF 함량은 숙성온도 및 기간이 증가함에 따라 증가하여 숙성 50일차 80°C에서 최대값을 나타내었다. 총 폴리페놀 함량도 숙성온도와 기간이 증가함에 따라 증가하였으며, DPPH 라디칼 소거능 및 ABTS 라디칼 소거능도 가온숙성처리구에서 높았으며, 환원력은 숙성온도가 증가함에 따라서 증가하였지만 숙성일수에 따른 변화는 작게 나타났다. 숙성 온도 및 기간이 증가함에 따라 페놀성 화합물의 증가로 인하여 항산화 활성도 증가하였으며, 대추의 항산화활성을 높일 수 있는 최적숙성조건은 70°C에서 15~30일로 판단되었다. 이를 통하여 건대추의 항산화 활성을 향상시켜 새로운 건강기능성 식품소재로 이용가능하며, 이에 따라 대추의 활용도 제고 및 부가가치를 높일 수 있을 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 보은생물자원산업진흥사업단 ‘생물자원(대추) 소재 가공 식품 육성사업’의 지원에 의하여 이루어진 것으로 연구비 지원기관에 감사드립니다.

문 헌

1. Abbas MF, Al-Niami, Al-Ani RF. 1998. Some physiological characteristics of fruits of jujube different stage of maturity. *J Hort Sci* 63: 337-339.
2. Song J, Lee KS, Kang HA, Chang KS. 1998. Storage stability of fresh jujube frutis (*Zizyphus Jujuba* Miller). *Korean J Food Sci Technol* 30: 272-177.
3. Lee HB. 1987. Studies on the change of chemical components of dried jujube *Zizyphus Jujube* Miller during storage. *PhD Dissertation*. Chungnam National University, Daejeon, Korea.
4. Yook CS. 1972. Screening test on the components of the genus *Zizyphus* in Korea. *Korean J Pharmacog* 3: 27-29.
5. Yagi A, Koda A, Inagaki N, Haraguchi Y, Noda K, Okamura N, Nishioka I. 1981. Studies on the constituents of *Zizyphi fructus*. IV. Isolation of an anti-allergic component, ethyl α -D-fructofuranoside from EtOH extract of *Zizyphi fructus*. *Yakugaku Zasshi* 101: 700-707.
6. Okamura N, Yagi A, Nishioka I. 1981. Studies on the constituents of *Zizyphi fructus*. V. Structures of glycosides of benzyl alcohol, vomifoliol and naringenin. *Chem Pharm Bull* 29: 3507-3514.
7. Bal JS, Jawanoda JS, Singh SN. 1979. Development physi-

- ology of ber (*Zizyphus mauritina*) var. urman. IV. Change in amino acids and sugar (sucrose, glucose and fructose) at different stages of fruit ripening. *Indian Fd Pckr* 33: 3335-3337.
8. Zryaev R, Irgasheve T, Israilov IA, Abdullaev ND, Yunusov MS, Yunusov S. 1977. Alkaloids of *Zizyphus jujuba* structure of yuziphine and yuzirine. *Khim Prir Soedin* 2: 239-243.
 9. Okamura N, Nohara T, Yagi A, Nishioka I. 1981. Studies of dammarane-type saponin of *Zizyphi fructus*. *Chem Pharm Bull Japan* 29: 675-683.
 10. Korobkina ZV. 1968. Ascorbic acid and carotene content during storage of fresh and processed fruits. *Tr Uses Semin Biol Aktiv (Leck) Veshchestvam Plodov Yagod* 3: 384-388.
 11. Yagi A, Okamura N, Haraguchi Y, Noda K, Nishioka I. 1978. Studies on the constituents of *Zizyphi fructus*. I. Structure of three new pcoumaroylates of aliphatic acid. *Chem Pharm Bull* 26: 1798-1802.
 12. Bae KH, Lee SM, Lee ES, Lee JS, Kang JS. 1996. Isolation and quantitative analysis of betulinic acid and aliphatic acid from *Zizyphi fructus*. *Yakhak Hoeji* 40: 558-562.
 13. Cyong JC, Takahashi M. 1982. Identification of guanosine 3':5'-mono phosphate in the fruit of *Zizyphus jujuba*. *Phytochem* 21: 1871-1874.
 14. Tomoda M, Takahashi M, Nakatsuka S. 1973. Water-soluble carbohydrates of *Zizyphi fructus*. II. Isolation of two polysaccharide sand structure of an arabinan. *Chem Pharm Bull* 21: 707-711.
 15. Lee YG, Sho SY. 1995. Effect of jujube methanol extract on benzo(a)-pyrene induced hepatotoxicity. *J Korean Soc Food Nutr* 24: 127-132.
 16. Rhee YK, Kim DH, Han MJ. 1998. Inhibitory effect of *Zizyphi fructus* on β -glucuronidase and tryptophanase of human intestinal bacteria. *Korean J Food Sci Technol* 30: 199-205.
 17. Choi Y, Lee SM, Chun J, Lee HB, Lee J. Influence of heat treatment on the antioxidant activities and polyphenolic compounds of Shiitake (*Lentinus edodes*) mushroom. *Food Chem* 99: 381-387.
 18. Cho KJ, Cha JY, Yim JH, Kim JH. 2011. Effects of aging temperature and time on the conversion of garlic (*Allium sativum* L.) components. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 40: 84-88.
 19. Knudsen IM. 1986. High-performance liquid-chromatographic determination of oligosaccharides in leguminous seeds. *J Scir Food Agric* 37: 560-566.
 20. Choi EJ, Jung JJ, Lee JW, Kang ST. 2010. Effect of UV sterilization on quality of centrifuged Takju during storage. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 39: 461-466.
 21. Lee JH, Koh JA, Hwang EY, Hong SP. 2002. Quantitative determination of 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde in the *Rehmanniae radix* Preparata samples at various processing stages. *Korean J Her* 17: 145-149.
 22. Leong LP, Shui G. 2002. An investigation of antioxidant capacity of fruits in Singapore markets. *Food Chem* 76: 69-75.
 23. Hwang IG, Woo KS, Kim TM, Kim DJ, Yang MH, Jeong HS. 2006. Change of physicochemical characteristics of Korean pear (*Pyrus pyrifolia* Nakai) juice with heat treatment condition. *Korean J Food Sci Technol* 38: 342-347.
 24. Mau JL, Lin HC, Song SF. 2002. Antioxidant properties of several specialty mushrooms. *Food Res Int* 35: 519-526.
 25. Shim DW. 2011. Studies on the process method and quality of black jujube. *MS Thesis*. Daegu Haany University, Daegu, Korea.
 26. Aida TM, Tajima K, Watanave M, Saito Y, Kuroda K, Nonaka T, Hattori H, Smith Jr RL, Arai K. 2007. Reactions of D-fructose in water at temperature up to 400°C and pressures up to 100 MPa. *J Supercrit Fluid* 42: 110-119.
 27. Lee SH, Hwang IG, Lee YR, Jeong EM, Jeong HS, Lee HB. 2009. Physicochemical characteristics and antioxidant activity of heated radish (*Raphanus sativus* L.) extracts. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 38: 490-495.
 28. Park CK, Jeon BS, Kim SC, Chang JK, Lee JT, Yang JW, Shim KH. 2003. Changes of chemical compositions in chicory roots by different roasting processes. *Korean J Med Crop Sci* 11: 179-185.
 29. Seog HM. 1987. The effects of the roasting temperature on the formation of volatile compounds in the malted naked barley. *PhD Dissertation*. Chung-Ang University, Seoul, Korea.
 30. Woo KS, Hwang IG, Kim HY, Jang KI, Lee JS, Kang TS, Jeong HS. 2011. Thermal degradation characteristics and antioxidant activity of fructose solutions with heating temperature and time. *J Med Food* 14: 167-172.
 31. Lee JW, Lee SK, Do JH, Shim KH. 1998. Characteristics of the water soluble browning reaction of Korean red ginseng as affected by heating treatment. *J Ginseng Res* 22: 193-199.
 32. Woo KS, Lee SH, Noh JW, Hwang IG. 2009. Optimization of extraction conditions for dried jujube by response surface methodology. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 38: 244-251.
 33. Dewanto V, Wu X, Adom KK, Liu RH. 2002. Thermal processing enhances the nutritional value of tomatoes by increasing total antioxidant activity. *J Agric Food Chem* 50: 3010-3014.
 34. Turkmen N, Sari F, Velioglu YS. 2005. The effects of cooking methods total phenolic and antioxidant activity of selected green vegetables. *Food Chem* 93: 713-718.
 35. Hwang CR, Oh SH, Kim HY, Lee SH, Hwang IG, Shin YS, Lee JS, Jeong HS. 2011. Chemical composition and antioxidant activity of Deoduk (*Codonopsis lanceolata*) and Doragi (*Platycodon grandiflorum*) according to temperature. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 40: 798-803.
 36. Yang SJ, Woo KS, Yoo JS, Kang TS, Noh YH, Lee JS, Jeong HS. 2006. Change of Korean ginseng components with high temperature and pressure treatment. *Korean J Food Sci Technol* 38: 521-525.
 37. Pasko P, Barton H, Zagrodzki P, Gorinstein S, Folta M, Zachwieja Z. 2009. Anthocyanins, total polyphenols and antioxidant activity in amaranth and quinoa seeds and sprouts during their growth. *Food Chem* 115: 994-998.
 38. Dlamini NR, Taylor JRN, Rooney LW. 2007. The effect of sorghum type and processing on the antioxidant properties of African sorghum-based foods. *Food Chem* 105: 1412-1419.
 39. Namba T, Yoshizaki M, Tomimori T, Kobashi K, Matsui K, Hase J. 1974. Fundamental studies on evaluation of the crude drugs. I. chemical and biochemical evaluation of ginseng and related crude drugs. *Yakugaku Azsshi* 94: 252-258.