

대추(*Zyziphus jujuba*) 품종별 성숙정도에 따른 항산화 활성, 총페놀 함량, 비타민 C 함량 및 당함량

박영기*, 김재희

국립산림과학원 산림유전자원부 특용자원연구과

Antioxidant Activity, Total Phenolics, Vitamin C and Sugar Content during Fruit Ripening of Five Different Jujube Cultivars

Youngki Park* and Jae-Hee Kim

Division of Special Purpose Tree, National Institute of Forest Science, Suwon 16631, Korea

Abstract - The aim of this study was to analyze antioxidant activity, total phenolics, and vitamin C content in unripe and ripe jujube cultivar and to investigate correlation between antioxidant and chemical constituents including total phenolics and vitamin C. The antioxidant activity was measured by the DPPH radical scavenging activity, ABTS radical scavenging activity, and reducing power. Although, the weight, diameter and soluble solids of *Zyziphus jujuba* fruit were increased with the progress of ripening, antioxidant activity and total phenolics were decrease during ripening. The highest free-radical scavenging activity (at 2.5 mg/ml) and reducing power (at 1 mg/ml) in fruit were 81.75% (Bokjo, unripe) and 0.80 (Mudeung, unripe), respectively. The highest total phenolic content in unripe fruit of Mudeung was 62.50 $\mu\text{g/g}$. A linear correlation ($r=0.911$) was shown between DPPH radical scavenging activity and total phenolic content.

Key words - DPPH assay, Reducing power, Total phenolic content, Vitamin C content, *Zyziphus jujuba*

서 언

식물성 식품의 섭취는 암이나 심장마비와 같은 질병의 위험을 감소시킨다는 연구보고가 있다. 이는 식물에 함유되어 있는 생리활성 물질인 항산화제 때문이다(Ferreira *et al.*, 2007; Jeong *et al.*, 2007). 식물의 이차대사물질 중 하나인 항산화 화합물은 활성산소와 같은 화학종 공격을 방어하는 역할을 한다. 세포내에서 활성산소는 호흡 등과 같은 생리작용에 의해 생성된 배기가스로 끊임없이 생산되고 소멸하며 정상적인 상태에서는 3 ~ 5% 정도 존재한다. 활성산소는 세균을 살균하는 생체 방어 작용을 하지만 일반적으로 생체 내에서 산화를 일으켜 질병의 원인이 되는 유해한 작용을 한다(Marnett, 2000). 최근의 연구보고에 의하면 활성산소종이 암이나 동맥경화증, 심혈관계 질환과 같은 여러 종류의 질병과 관련이 있다고 인식되고 있

으며, 또한 생물분자를 공격하여 세포나 조직에 피해를 주며, 노화나 각종 성인병질환에 관여하여 여러 종류의 질병을 야기한다는 보고도 있다(Maxwell, 1995). 항산화제의 능력은 주로 자유라디칼에 대한 높은 반응성으로 자유라디칼의 활성을 중성화시키기 때문이다. 이러한 항산화제는 크게 과산화물제거효소(superoxide dismutase, SOD)나 글루타티온과산화효소(glutathione peroxidase, GPX)와 같은 항산화 효소와 페놀성 화합물(catechine, flavonols, anthocyanins 등) 그리고 비타민류(C, E, A) 등으로 나눌 수 있다(Fang *et al.*, 2002). 따라서 본 연구에서는 이와 관련하여 비타민류가 풍부하고 식용뿐만 아니라 약용으로도 이용되는 대추의 항산화활성에 대해 연구하였다.

대추나무(*Zyziphus jujuba*)는 갈매나무과(Rhamnaceae)에 속하며, *Zyziphus* 속의 낙엽성의 활엽수목으로 우리나라를 비롯하여 중국, 일본, 러시아 등지에서 재배되고 있다. 현재 국내에서 재배되고 있는 주요 대추나무 품종으로는 무등, 금성, 월출, 복조, 보은 품종 등이 있다. 대추나무의 열매는 핵과이며 타

*교신저자: woodpark@korea.kr

Tel. +82-31-290-1196

원형이고 표면은 적갈색으로 윤기가 있다. 대추열매에는 당질과 비타민 C가 다량 함유되어 있으며, 스테롤이나 알칼로이드와 사포닌 등이 풍부하다고 하였다. 대추 종자의 주요 성분으로는 올레산과 리놀레산 같은 불포화지방산들이며, 잎에는 플라보노이드와 알카로이드, 비타민 C 그리고 루틴 등이 함유되어 있다고 하였다(Jung and Cho, 2014). 대추나무 잎에서는 플라보노이드인 이소퀘르시트린과 루틴 등이 분리된 바가 있으며, 대추잎의 성숙시기에 따른 화학적 조성 변화에 관한 연구도 수행되었다(Jin *et al.*, 1999). 대추 열매에는 트리테르페노이드 성분이 함유되어 있어 세포독성, 항균과 항염 등의 생리활성을 가지고 있는 것으로 보고되어 있다(Lee *et al.*, 2004). 또한 대추 열매에서 guanosine 3', 5'-mono phosphate가 분리, 동정되기도 하였다(Cyong and Takahashi, 1982). 대추의 성숙도에 따른 대추 추출물의 항산화 활성 역시 연구된 바가 있다(Hong *et al.*, 2010). 하지만 대추 품종별에 따른 유용성분의 성숙도에 따른 변화 연구는 수행되지 않았다. 또한, 대추 열매와 잎 등에 대한 생리활성과 유용성분에 대한 연구는 진행된 바 있지만, 대추 품종별 미숙과와 성숙과의 생리활성과 유용성분 변화에 대한 연구, 특히 우리나라에서 재배되고 있는 대추 5 품종별 과실성숙에 따른 성분변화와 항산화 활성에 관한 연구는 없어 본 연구를 수행하였다.

따라서 본 연구에서는 항산화 활성 및 유용성분과 관련하여 대추 품종별 그리고 성숙도별 항산화 활성, 총페놀 함량, 비타민 C 함량 및 당도를 측정하였다. 또한 이러한 성분들이 항산화 활성에 기여하는 정도를 고찰하고자 이들 간의 상관관계를 구명하였다.

재료 및 방법

시험재료 및 형태적 특성조사

연구에 사용한 대추나무 5품종(무등, 금성, 월출, 복조, 보은)의 열매는 국립산림과학원 산림유전자원부 품종보존원에서 채취하여 사용하였으며, 표본(NIFOS-SP-14-3)은 국립산림과학원 특용자원연구과 표본실에 보관중이다. 각 품종별 대추 미숙과는 9월 1일 채취하였으며, 성숙과는 10월 1일 채취하였다. 대추의 무게, 종경과 횡경은 각각 품종별, 성숙시기별 10개의 열매를 채취하여 무게는 전자저울을 이용하여 측정하였고, 종경과 횡경은 버니어 캘리퍼스를 이용하여 측정하였다.

추출물 제조

추출에 사용된 대추는 핵을 제거한 후 동결 건조하여 보관하

면서 사용하였다. 분쇄하여 분말상태로 제조한 시료를 상온에서 72시간 95% 에탄올(EtOH)로 추출하였으며 모아진 추출액은 여과지(Whatman No. 4)로 여과하였다. 여과액을 회전식 증발농축기로 감압 농축하여 에탄올 추출물을 조제한 후 항산화 활성 및 성분 분석 실험에 사용하였다.

DPPH radical 소거활성 측정

DPPH에 의한 자유라디칼 소거능은 Park *et al.* (2006)의 방법에 의해 측정하였다. 에탄올에 용해된 시료 0.5 ml를 100 μM의 DPPH용액 3 ml에 첨가하였다. 반응액을 완전히 섞은 후에 실온에서 10분간 반응시켰다. 남아있는 DPPH의 양을 측정하기 위해서 UV-vis spectrophotometer (852A Diode Array Spectrophotometer, Hewlett Packard)를 이용하여 517 nm에서 흡광도를 측정하였다. DPPH 라디칼 소거능은 다음의 식에 의해서 구하였다.

$$\text{DPPH radical scavenging activity (\%)} = \left(1 - \frac{\text{Absorbance of sample at 517 nm}}{\text{Absorbance of control at 517 nm}}\right) \times 100$$

ABTS 라디칼 소거능 측정

ABTS 라디칼 소거능은 다음의 방법에 의해 측정하였다. 즉, 7.0 mM ABTS 용액과 2.45 mM 황산칼륨(potassium persulphate)을 혼합한 후 실온 암소에서 15시간 반응시켜 라디칼을 형성시켰다. 반응액의 흡광도가 732 nm에서 0.7이 되도록 희석한 후 희석된 ABTS 용액 900 μl에 시료 100 μl를 가하여 10분간 반응시키고 732 nm에서 흡광도를 측정하여 ABTS 라디칼 소거능을 측정하였다.

환원력 측정

환원력은 Oyaizu (1986) 방법에 의해 측정하였다. 에탄올로 용해한 시료 2.5 ml에 0.2 M sodium phosphate buffer (pH 6.6) 2.5 ml와 10% potassium ferricyanide 2.5 ml를 첨가하였다. 혼합액을 50°C에서 20분간 반응시켰다. 반응이 끝난 후에 10% trichloroacetic acid (w/v) 2.5 ml를 첨가한 후 4,000 rpm으로 10분간 원심분리를 하였다. 상등액 5 ml에 증류수 5 ml를 혼합한 후 1 ml의 0.1% ferric chloride (1 mg/ml)를 첨가하여 700 nm에서 흡광도를 측정하였다.

총페놀 함량 분석

총페놀 함량은 Cheung *et al.* (2003)의 방법에 의해 측정하였

다. 에탄올 추출물 용액 1 ml에 Folin and Ciocalteu's phenol reagent 1 ml를 첨가하였다. 3분이 지난 후에 포화 Na_2CO_3 1 ml를 첨가하고 다시 증류수를 사용하여 혼합물의 총량이 10 ml가 되게 하였다. 암실에서 90분간 반응시킨 후 725 nm에서 흡광도를 측정하였다. 검량선은 서로 다른 농도(0.01-0.1 μM)의 gallic acid를 표준으로 사용하여 측정하였다.

비타민 C 함량 분석 및 당도 측정

비타민 C 함량은 Jagot and Dani (1982)의 방법에 의해 측정하였다. 시료 0.5 g을 증류수로 추출하여 여과한 후 이중 0.2 ml를 취하여 10% (w/v) trichloroacetic acid (TCA) 0.8 ml를 첨가하였다. 5분간 3,000 rpm으로 원심분리한 후, 0.5 ml 상등액에 증류수를 첨가하여 총량이 2 ml가 되게 하였다. 그 후 10% (v/v) Folin phenol reagent 0.2 ml를 혼합물에 첨가하여 10분간 반응시킨 후 760 nm에서 흡광도를 측정하여 비타민 C의 함량을 계산하였다. 검량선은 서로 다른 농도의 ascorbic acid를 표준으로 사용하여 측정하였다. 대추의 당도는 착즙기로 과실을 착즙한 후 당도측정기(Refractometer PAL-1, Atago, Japan)를 이용하여 측정하였다.

통계처리

분석결과는 SPSS 통계분석 프로그램(SPSS Inc., Chicago, IL, USA, version 18.0)을 이용하여 ANOVA test를 실시하여 유의성이 있는 경우, $p < 0.05$ 수준에서 Duncan's multiple range test를 실시하였다.

결과 및 고찰

형태적 특성

대추 품종별 미숙과와 성숙과의 무게와 횡경, 종경 그리고 무게/부피비에 대한 결과는 Table 1에 나타내었다. 일반적으로 대추가 성숙함에 따라 과실색은 흰색에서 적색으로 변하였으며, 대추의 무게와 크기는 증가하였다. 대추가 성숙함에 따라 비록 무게와 크기는 증가하였지만 무게/부피의 비는 0.61에서 0.67 사이의 값으로 일정하였다. 이는 딸기의 과실 성숙에 따른 형태적 특성변화 연구에서도 무게/부피의 비가 균일하다는 연구 결과와도 일치하였다(Ferreyra *et al.*, 2007). 대추 품종별 성숙 시기별 중량을 측정한 결과, 월출 성숙과가 12.79 g으로 가장 크게 나타났으며, 보은 미숙과가 7.39 g으로 가장 작게 나타났다.

항산화 활성

항산화 활성은 일반적으로 과실의 기능성을 평가하는데 있어 매우 중요한

지표이다. 본 연구에서는 이러한 항산화 활성을 나타내는 여러 방법 중에서 DPPH 자유 라디칼 소거법, ABTS 라디칼 소거능 그리고 환원력에 의한 측정을 하였다.

Table 2에서는 미숙과와 성숙과 대추의 품종별 DPPH 라디칼 소거능을 나타내었다. 대추 열매 미숙과와 성숙과의 자유 라디칼 소거 활성을 조사한 결과, 항산화 활성은 추출물의 농도가 증가함에 따라 활성도 증가하여 항산화 활성이 농도 의존적임을 알 수 있었다. 또한 미성숙과의 항산화 활성이 성숙과의 항산화

Table 1. Morphological characteristics of unripe and ripe jujube cultivar

Cultivar	State of fruit	Fruit characteristics			
		weight (g)	length (cm)	width (cm)	W/V ^z
Mudeung	unripe	11.75ab	3.71ab	2.54a	0.62
	ripe	12.30a	3.81a	2.58a	0.62
Geumseong	unripe	11.26ab	3.40cd	2.56a	0.64
	ripen	12.42a	3.63abc	2.65a	0.62
Wolchul	unripe	10.41ab	3.32d	2.54a	0.62
	ripe	12.79a	3.41cd	2.67a	0.67
Bokjo	unripe	10.75ab	3.47bcd	2.56a	0.61
	ripe	11.16ab	3.50bcd	2.55a	0.62
Boeun	unripe	7.39c	2.77f	2.31b	0.63
	ripe	9.84bc	3.60e	2.55a	0.63

^zW/V means the weight/volume ratio.

abc Values within different superscripts are different within the same column at $p < 0.05$ by Duncan's multiple range test.

활성보다 우수하였다. 이러한 결과는 올리브 열매를 이용한 성숙단계별 항산화 활성과 이와 관련된 인자들의 변화 연구와도 일치하는데 올리브 열매가 성숙하면 항산화 활성 및 이와 관련된 인자들도 감소한다고 하였다(Beltran *et al.*, 2005). 블랙라스베리 과실의 성숙정도에 따른 항산화 활성을 측정한 연구결과에서도 과실이 성숙함에 따라 DPPH 자유 라디칼 소거능이 감소함을 알 수 있었다(Park *et al.*, 2007b). 하지만 후추 열매의

성숙단계별에 따른 항산화 활성은 열매가 성숙함에 따라 증가한다고 하였다(Navarro *et al.*, 2006).

품종 간 DPPH 라디칼 소거능을 비교한 결과, 성숙과 대추의 경우 월출품종의 항산화 활성(71.20%)이 가장 높았으며, 미숙과 대추의 경우 복조품종의 항산화 활성(81.75%)이 가장 높게 나타났다. 항산화 활성이 50%를 나타내는 농도인 IC₅₀ 값의 경우, 미성숙 복조의 IC₅₀ 값이 0.91 mg/ml로 가장 우수하였다.

Table 2. DPPH radical scavenging activities of the ethanol extract from the unripe and ripe jujube cultivar

Cultivar	State of fruit	DPPH radical			
		Concentration (mg/ml)			IC ₅₀ ^z (mg/ml)
		0.5	1.0	2.5	
Mudeung	unripe	26.97±3.82abc	44.69±3.66abc	66.83±2.28bcd	1.36
	ripe	15.19±3.30cd	30.53±0.08d	56.75±0.62d	2.11
Geumseong	unripe	27.79±1.94abc	46.93±1.62ab	76.75±0.92ab	1.15
	ripe	17.03±2.18bcd	30.15±3.45d	56.96±2.67d	2.11
Wolchul	unripe	31.66±10.34a	47.15±6.06ab	69.23±5.05abcd	1.20
	ripe	20.41±3.53abcd	39.56±3.26bcd	71.20±5.05abc	1.49
Bokjo	unripe	29.01±2.46ab	54.36±3.08a	81.75±4.04a	0.91
	ripe	17.06±2.02bcd	32.76±1.68cd	58.59±3.35cd	2.00
Boeun	unripe	24.71±11.83abc	42.79±16.62abcd	67.80±12.25bcd	1.43
	ripe	11.34±4.13d	28.59±3.61d	68.68±9.26abcd	1.80

^zIC₅₀ (concentration required for 50% inhibition) values for DPPH radical scavenging activities of ethanol extract
 abc Values within different superscripts are different within the same column at p < 0.05 by Duncan's multiple range test.
 All values are mean ± SD.

Table 3. ABTS radical scavenging activities of the ethanol extract from the unripe and ripe jujube cultivar

Cultivar	State of fruit	ABTS radical			
		Concentration (mg/ml)			IC ₅₀ ^z (mg/ml)
		0.5	1.0	2.5	
Mudeung	unripe	44.56±13.62ns ^y	74.53±2.78ab	94.33±3.61ns	0.59
	ripe	26.08±9.26ns	47.03±13.27c	87.79±8.86ns	1.11
Geumseong	unripe	51.86±4.35ns	84.15±5.34a	95.82±3.29ns	0.42
	ripen	29.76±17.07ns	49.18±11.15c	88.91±8.33ns	1.13
Wolchul	unripe	46.69±14.54ns	76.50±4.94ab	96.82±1.83ns	0.56
	ripe	35.41±13.08ns	65.07±18.08abc	96.44±2.56ns	0.75
Bokjo	unripe	43.87±8.42ns	80.89±6.47a	97.10±1.42ns	0.58
	ripe	22.93±7.33ns	54.06±9.83bc	90.93±7.57ns	0.67
Boeun	unripe	36.31±9.21ns	63.18±10.30abc	95.95±2.06ns	0.75
	ripe	23.86±13.42ns	46.00±9.73c	88.58±7.08ns	1.14

^zIC₅₀ (concentration required for 50% inhibition) values for ABTS radical scavenging activities of ethanol extract.
 abc Values within different superscripts are different within the same column at p < 0.05 by Duncan's multiple range test.
^yns means not significant.
 All values are mean ± SD.

Table 3에서는 미숙과와 성숙과 대추의 품종별 ABTS 라디칼 소거능을 나타내었다. ABTS 라디칼 소거능은 여러 항산화 활성 측정 중의 하나로 ABTS와 과황산칼륨(potassium persulfate)가 반응하면 청록색을 변하게 되는데 이때 항산화제가 첨가되면 녹색으로 변하므로 이러한 변화 정도로 항산화 활성을 측정하는 방법이다(An *et al.*, 2014).

대추 열매의 미숙과와 성숙과의 ABTS 자유 라디칼 소거 활성을 측정된 결과, ABTS 항산화 활성 역시 DPPH 항산화 활성과 마찬가지로 추출물의 농도가 증가함에 따라 활성도 증가하여 항산화 활성이 농도 의존적임을 알 수 있었다. 또한, DPPH 라디칼 소거능의 결과와 마찬가지로 모든 품종의 미숙과와 성숙과의 활성을 비교한 결과 미숙과의 ABTS 라디칼 소거능이 성숙과의 ABTS 라디칼 소거능보다 우수함을 알 수 있었다. 품종 간 항산화 활성을 비교한 결과, 성숙된 대추의 ABTS 라디칼 소거능 활성은 월출품종의 항산화 활성(96.44%)이 가장 높았으며, 미숙 품종의 경우 복조품종의 항산화 활성(97.10%)이 가장 높게 나타났다. ABTS 라디칼 소거능이 50%를 나타내는 농도인 IC₅₀ 값의 경우, 미성숙 금성의 IC₅₀ 값이 0.42 mg/ml로 가장 우수하였다.

일반적으로 환원력은 항산화 활성과 밀접한 관련이 있는 것으로 알려져 있다. 그러므로 환원력은 항산화 활성에 중요한 인자로 작용한다. 환원력은 700 nm에서 반응액의 흡광도를 측정 한 값으로 ferric-ferricyanide (Fe³⁺) 혼합물이 수소를 공여하여 유리라디칼을 안정화 시켜서 ferrous (Fe²⁺)로 전환하는 환원력을 나타낸 값으로 이 흡광도가 높으면 환원력도 높다는 것을 의미한다(Choi *et al.*, 2016).

본 연구에서는 미숙과와 성숙과 대추 5품종의 환원력을 측정

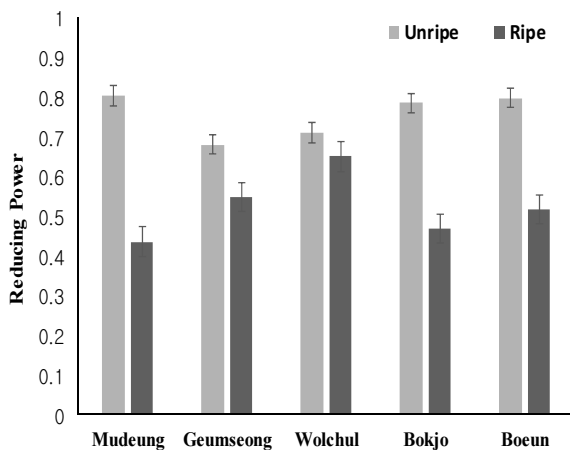


Fig. 1. Reducing power of the ethanol extract from the unripe and ripe jujube cultivar (The concentration of extract was 1,000 µg/mg).

하였다 (Fig. 1). 결과에서 보는 바와 같이, 자유 라디칼 소거능에 의한 항산화 활성의 결과와 마찬가지로 성숙과보다는 미숙과의 활성이 우수하여 과실이 성숙함에 따라 환원력도 감소하는 것을 알 수 있었다. 품종 간 대추 환원력을 비교한 결과, 미숙과중에서는 무등 품종의 환원력(0.80)이 가장 우수하였고, 성숙과 중에서는 월출의 환원력(0.65)이 가장 우수하였다.

총페놀 함량

Fig. 2에서는 미숙과와 성숙과의 대추 품종별 총페놀 함량을 나타내었다. 페놀성 화합물의 주요한 역할은 자유 라디칼을 소거하는 것이며, 그밖에도 항균, 항암, 항산화작용 등 여러 가지 생리기능을 갖는다는 연구가 많이 보고되었다(Madsen *et al.*, 1996; Moller *et al.*, 1999; Park *et al.*, 2016). 따라서 이러한 페놀성 화합물인 플라보노이드나 페놀산 그리고 안토시아닌 등의 총량인 총페놀 함량은 DPPH 라디칼 소거능으로 나타내는 항산화 활성에서는 중요한 인자로 작용한다.

결과에서 보는 바와 같이, 모든 대추 품종 과실의 미숙과와 성숙과를 비교한 결과 성숙과의 총페놀 함량이 미숙과에 비해 적음을 알 수 있었다. 즉, 대추과실이 성숙함에 따라 총페놀 함량이 감소하였다. 무등 품종의 경우, 미숙과의 총페놀 함량은 62.50 µg/g이었으나, 성숙과의 경우에는 40.82 µg/g으로 감소하였다. 품종 간 대추 총페놀 함량을 비교한 결과, 미숙과중에서는 무등 품종의 총페놀 함량(62.50 µg/g)이 가장 많았으며, 성숙과 중에서는 월출의 품종의 총페놀 함량(45.34 µg/g)이 가장 우수하였다.

일반적으로 항산화 활성이 증가함에 따라 총페놀 함량도 증가한다. Kim (1975)의 연구에 의하면 과실이 성숙함에 따라 총페놀 함량이 감소하는 이유는 과실 내에 존재하는 폴리페놀들

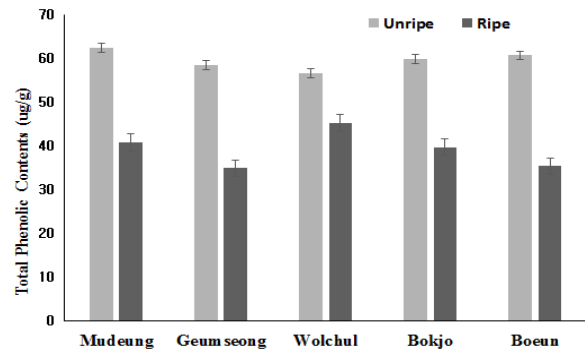


Fig. 2. The total phenolic contents of the ethanol extract from the unripe and ripe jujube cultivar.

이 다른 물질과 반응하여 다른 형태의 화합물을 형성하고 이것이 과실 내에 축적되기 때문이라 하였다.

비타민 C 함량과 당도

비타민 C(아스코르브산)는 대표적인 수용성 비타민으로 식품에 함유되어 있는 다른 영양소와 비교하여 대표성을 나타내므로 영양의 지표로도 종종 사용되며 이것은 직접적으로 수퍼옥사이드 라디칼이나 하이드록실 라디칼을 소거하기도 한다(Park *et al.*, 2007a). 따라서 비타민 C는 강력한 항산화제로 작용하며, 생존을 위해 필요한 성분이다(Padayatty *et al.*, 2003).

Table 4에서는 미숙과와 성숙과 대추의 품종별 비타민 C 함량 변화를 나타내었다. 대추 품종별 그리고 성숙시기별 대추에 함유된 비타민 C의 함량은 930.67 mg/100 g에서 2540.0 mg/100 g 범위에 있었으며, 월출과 보은 품종을 제외하고는 과실이 성숙함에 따라 감소하는 경향을 보였다. 품종 간 비타민 C 함량을 비교한 결과, 성숙과 대추의 비타민 C 함량은 보은품종의 비타민 C함량(2540.0 mg/100 g)이 가장 높았으며, 미숙품종의 경우도 보은품종의 비타민 C함량(2148.67 mg/100 g)이 가장 높게 나타났다. 이러한 것은 Wojdylo *et al.* (2016)의 연구 결과와도 일치하였는데, 대추 품종별에 따라 비타민 C의 함량은 2160 mg/100 g에서 3558 mg/100 g 사이라고 하였다. 또한, 성숙에 따른 비타민 C 함량의 감소는 뜰보리수 과실 에탄올 추출물을 사용한 Hong *et al.* (2006)의 연구와도 일치하였는데, 뜰보리수 과실에 함유되어 있는 총 비타민 C의 함량은 과실이 성숙함에 따라 감소하였고, 성숙과는 뚜렷이 감소하였다고 보고하였다. 또한 배

의 성숙에 따른 비타민 C함량 변화 연구에서도 품종에 따라 4단계의 성숙단계로 나누어서 변화를 조사한 결과 과실이 성숙이 되어감에 따라 모든 품종에서 감소되었다(Lui *et al.*, 2015). 하지만 이와는 반대로 딸기와 구아바에 함유되어 있는 비타민 C의 함량은 과실이 성숙함에 따라 점차로 증가하였다는 보고도 있다(EI Bulk *et al.*, 1997; Ferreyra *et al.*, 2007). 이는 본 연구에서 월출과 보은 품종의 경우, 과실이 성숙함에 따라 비타민 C 함량은 다소 증가한 경향과 일치하였다(Table 4).

미숙과와 성숙과 대추의 품종별 당도변화 역시 Table 4에 나타내었다. 결과에서 보는 바와 같이 미숙과일 때는 품종에 따라 10.58 brix(무등)에서 16.41 brix(월출)였으나, 성숙과의 경우에는 25.23 brix(무등)에서 30.01 brix(금성)로 급격히 증가하였다. 따라서 대추가 성숙함에 따라 당도는 현저하게 증가하였는데 이는 과실이 성숙함에 따라 전분과 같은 다당류가 당류의 분해효소에 의해 단당류로 전환되기 때문이다(Friend and Rhodes, 1981). 뜰보리수 과실의 성숙에 따른 당도 변화 연구결과에서도 대추과실과 마찬가지로 과실이 성숙함에 따라 당도가 현저히 증가하는 경향을 보였다(Hong *et al.*, 2006).

상관관계

항산화 활성과 총페놀 함량 및 비타민 C 함량과의 상관관계를 Table 5에 나타내었다. DPPH법에 의해 측정된 자유라디칼 소거능과 ABTS 라디칼 소거능은 직선의 상관관계를 나타내었으며, 이때의 상관 계수 $r = 0.956$ 으로 고도의 상관관계를 보여주고 있다. 또한 다른 인자들 간에도 높은 상관관계를 나타내었

Table 4. Vitamin C contents and soluble solids of the ethanol extract from the unripe and ripe jujube cultivar

Cultivar	State of fruit	Vitamin C (mg/100 g)	Soluble solids (Brix)
Mudeung	unripe	1295.33±235.4de	13.62±2.01de
	ripe	995.33±285.1e	25.23±3.09c
Geumseong	unripe	1388.67±374.7cde	13.60±3.87de
	ripen	930.67±360.7e	30.01±2.38a
Wolchul	unripe	1195.33±241.3de	16.41±3.64d
	ripe	1806.00±119.8bcd	28.32±3.97ab
Bokjo	unripe	1980.67±263.6abc	13.10±2.50e
	ripe	1344.00±316.5cde	29.76±4.53ab
Boeun	unripe	2148.67±358.6ab	10.58±1.89e
	ripe	2540.00±309.8a	26.79±3.16bc

abc Values within different superscripts are different within the same column at $p < 0.05$ by Duncan's multiple range test. All values are mean ± SD.

Table 5. Correlation coefficients (*r*) of antioxidant activity with total phenolic content, vitamin C content, and soluble solids of unripe and ripe jujube cultivar

Factor	DPPH	ABTS	Reducing Power	Total Phenolics	Vitamin C	Soluble solids
DPPH	-	0.956	0.862	0.911	0.106	-0.831
ABTS	0.956	-	0.798	0.877	-0.007	-0.773
Reducing Power	0.862	0.798	-	0.906	0.257	-0.853
Total Phenolics	0.911	0.877	0.906	-	0.088	0.088
Vitamin C	0.106	-0.007	0.257	0.088	-	-0.186
Soluble solids	-0.831	-0.773	-0.853	0.088	-0.186	-

지만, 비타민 C와 ABTS 라디칼 소거능과의 상관계수 $r = -0.007$ 로 가장 적은 상관관계를 나타내었다. 또한, 당도와 항산화 활성과는 음의 상관관계를 나타내어 과실이 성숙하면 항산화 활성은 감소하고 당도는 증가함을 알 수 있었다.

딸기를 사용한 항산화 활성과 페놀성 성분 간에도 높은 상관관계를 보여주었으며, Yen and Chen (1995)에 의하면 차 잎에 풍부하게 함유되어 있는 폴리페놀은 항산화 활성과 관련이 깊다고 하였다. 이러한 폴리페놀과 항산화 활성과의 관계는 폴리페놀이 자유 라디칼에게 수소원자를 공급함으로써 발생하는 결과라는 보고가 있다(Madsen *et al.*, 2000).

적 요

대추 품종별 미숙과와 성숙과의 항산화 활성, 총페놀 함량, 비타민 C 함량 및 당도 변화를 측정하였다. 또한 이러한 결과를 토대로 항산화 활성과 총페놀 함량 및 비타민 C 함량과 당도와 의 상관관계를 구명하였다. 즉, 대추과실이 성숙함에 따라 과실의 무게와 크기는 증가하였으나, 항산화 활성인 DPPH 라디칼 소거능, ABTS 라디칼 소거능 그리고 환원력은 감소하였다. 일반적으로 항산화 활성의 주요 인자로 작용하는 총페놀 함량 역시 과실이 성숙함에 따라 감소하였다. 대추 품종별 항산화 활성을 비교한 결과, DPPH 라디칼 소거능의 경우 미숙과 복조품종의 항산화 활성(71.20%)이 가장 우수하였으며, 환원력은 미숙과 무등 품종이 가장 뛰어났다. 총페놀 함량과 비타민 C의 최대 함량은 각각 62.50 $\mu\text{g/g}$ (무등, 미숙과) 그리고 2540.0 mg/100 g(보은, 성숙과)이었다. 항산화 활성과 유용성분간의 상관관계를 분석한 결과, DPPH 자유 라디칼 소거능과 ABTS 라디칼 소거능과의 상관관계 $r = 0.956$ 으로 고도의 상관관계를 나타내었다. 일반적으로 대추를 식용으로 이용함에 있어 성숙과를 이용하였으나 본 연구에서 나타낸 결과를 보면 대추 미숙과의 항산

화 활성과 총페놀 함량 등이 성숙과보다 우수하여 약리적인 측면에서는 유용할 수 있으며, 크기나 무게 그리고 당도 등을 고려하면 성숙과는 식용으로 유용하여 용도별에 따른 수확시기의 결정이 중요하다고 할 수 있다.

References

- An, H.J., K.J. Park, S.S. Kim, J.M. Hyun, J.H. Park, S.M. Park and S.H. Yun. 2014. Antioxidative activities of new citrus hybrid 'Hamilgam' Peel extracts. *Korean J. Medicinal Crop Sci.* 22:442-448.
- Beltran, G., M.P. Aguilera, C.D. Rio, S. Sanchez and L. Martinez. 2005. Influence of fruit ripening process on the natural antioxidant content of Hojiblanca virgin olive oils. *Food Chem.* 89:207-215.
- Cheung, L.M., P.C.K. Cheung and V.E.C. Ooi. 2003. Antioxidant activity and total phenolics of edible mushroom extracts. *Food Chem.* 81:249-255.
- Choi, E.Y., S.I. Heo, Y.S. Kwon and M.J. Kim. 2016. Anti-Oxidant activity and anti-inflammatory effects of *Spiraea fritschiana* Schneid extract. *Korean J. Medicinal Crop Sci.* 24:31-37 (in Korean).
- Cyong, J.C. and M. Takahashi. 1982. Identification of guanosine 3', 5'-mono phosphate in the fruit of *Zyziphus jujuba*. *Phytochemistry* 21:1871-1874.
- EI Bulk, R.E., E.F.E. Babiker and A.H.E. EI Tinay. 1997. Changes in chemical composition of guava fruits during development and ripening. *Food Chem.* 59:395-399.
- Fang, Y.Z., S. Yang and G. Wu. 2002. Free radicals, antioxidants and nutrition. *Nutrition* 18:872-879.
- Ferreira, R.M., S.Z. Vina, A. Mugridge and A.R. Chaves. 2007. Growth and ripening season effects on antioxidant capacity of strawberry cultivar Selva. *Sci. Hortic.* 112:27-32.

- Friend, J. and M.J.C. Rhodes. 1981. Recent advances in the biochemistry of fruits and vegetables. Academic Press, New York, USA. pp. 1-40.
- Hong, J.Y., H.S. Nam, N.W. Kim and S.R. Shin. 2006. Changes on the components of *Elaeagnus multiflora* fruits during maturation. Korean J. Food Preserv. 13:228-233 (in Korean).
- Hong, J.Y., H.S. Nam and S.R. Shin. 2010. Changes on the antioxidant activities of extracts from the *Zyziphus jujube* Miller fruits during maturation. Korean J. Food Preserv. 17:712-719 (in Korean).
- Jagota, S.K. and H.M. Dani. 1982. A new colorimetric technique for the estimation of vitamin C using Folin phenol reagent. Anal. Biochem. 127:178-182.
- Jeong, J.A., S.H. Kwon and C.H. Lee. 2007. Screening for antioxidative activities of extracts from aerial and underground parts of some edible and medicinal ferns. Korean J. Plant Res. 20:185-192 (in Korean).
- Jin, Q., J.R. Park, J.B. Kim and M.H. Cha. 1999. Changes in chemical composition of Jujuba leaf during growth. J. Korean Soc. Food Sci Nutr. 28:505-510 (in Korean).
- Jung, J.E. and E.J. Cho. 2014. Protective effects of *Zyziphus jujuba* and fermented *Zyziphus jujuba* from free radicals and hair loss. J. Korean Soc. Food Sci Nutr. 43:1174-1180 (in Korean).
- Kim, J.H. 1975. Studies on the causal factors of skin browning during storage and its control method in Imamura-aki pear (*Pyrus serotina* Rehder). Kor. J. Horti. Sci. Technol. 16:1-25 (in Korean).
- Lee, S.M., J.G. Park, Y.H. Lee, C.G. Lee, B.S. Min, J.H. Kim and H.K. Lee. 2004. Anti-complementary activity of triterpenoides from fruits of *Zyziphus jujuba*. Biol. Pharm. Bull. 27:1883-1886.
- Liu, H., J.K. Cao and W. Jiang. 2015. Evaluation of physiochemical and antioxidant activity changes during fruit on-tree ripening for the potential values of unripe peaches. Sci. Hortic. 193:32-39.
- Madsen, H.L., B.R. Nielsen, G. Bertelsen and L.H. Skibsted. 1996. Screen of antioxidative activity of spices. A comparison between assays based on ESR spin trapping and electrochemical measurement of oxygen consumption. Food Chem. 57:331-337.
- Madsen, H.L., C.M. Andersen and L.V. Jorgensen. 2000. Radical scavenging by dietary flavonoids. A kinetic study of antioxidant efficiencies. Eur. Food Res. Technol. 211:240-246.
- Marnett, L. 2000. Oxiradicals and DNA damage. Carcinogenesis 21:361-370.
- Maxwell, S.R.J. 1995. Prospects for the use of antioxidant therapies. Drugs 49:345-361.
- Moller, J.K.S., H.L. Madsen, T. Altonen and L.H. Skibsted. 1999. Dittany (*Origanum dictamnus*) as a source of water-extractable antioxidants. Food Chem. 64:215-219.
- Navarro, J.M., P. Flores, C. Garrido and V. Martinez. 2006. Changes in the contents of antioxidant compounds in pepper fruits at different ripening stages, as affected by salinity. Food Chem. 96:66-73.
- Oyaizu, M. 1986. Studies on products of browning reaction: Antioxidative activities of products of browning reaction prepared from glucosamine. Jan. J. Nutr. 44:307-315.
- Padayatty, S.J., A. Katz, Y. Wang, P. Eck, O. Kwon, J.H. Lee, S. Chen, C. Corpe, A. Dutta, S.K. Dutta and M. Levine. 2003. Vitamin C as an antioxidant: evaluation of its role in disease prevention. J. Am. Coll. Nutr. 22:18-35.
- Park, Y.J., G.Y. Cheon, H.W. Song, C.S. Shin, Y.G. Ku, N.R. Kang and B.G. Heo. 2016. Mineral composition and physiological activities of methanol extract from the seeds of the *Persicaria tinctoria*. Korean J. Plant Res. 29:32-38 (in Korean).
- Park, Y.K., H.J. Lee, W.Y. Lee, J.K. Ahn and B.H. Hwang. 2006. Study on the relationship between the structure and antioxidant activities of chalcones. J. Korean Wood Sci. Technol. 34:88-94 (in Korean).
- Park, Y.K., S.H. Choi, S.H. Kim, J. Han and H.G. Chung. 2007a. Changes in antioxidant activity, total phenolics and vitamin C content during fruit ripening in *Rubus occidentalis*. Korean J. Plant Res. 20:461-465 (in Korean).
- Park, Y.K., S.H. Kim and H.G. Chung. 2007b. Antioxidant potential in the fruits of *Pyrus* Species (Pear) in Korea. Korean J. Medicinal Crop Sci. 15:335-338.
- Wojdylo, A., A. Figiel, P. Legua, K. Lech, A.A. Carbonell-Barrachina and F. Hernandez. 2016. Chemical composition, antioxidant capacity and sensory quality of dried jujube fruit as affected by cultivar and drying method. Food Chem. 207:170-179.
- Yen, G.C. and H.Y. Chen. 1995. Antioxidant activity of various tea extracts in relation to their antimutagenicity. J. Agr. Food Chem. 43:27-32.

(Received 21 June 2016 ; Revised 18 August 2016 ; Accepted 4 October 2016)