

석사학위논문

온주밀감 저장 중 펙틴 함량 및
펙틴분해효소 활성의 변화



제주대학교 중앙도서관
제주대학교 대학원 LIBRARY

농화학과

강 문 장

1999년 12월

온주밀감 저장 중 펙틴 함량 및 펙틴분해효소 활성의 변화

지도교수 고 정 삼

강 문 장

이 논문을 농학 석사학위 논문으로 제출함



강문장의 농학 석사학위 논문을 인준함

심사위원장	인
위 원	인
위 원	인

제주대학교 대학원

1999년 12월

Changes of Pectin Contents and Pectin
Degrading Enzyme Activity during Storage of
Satsuma Mandarin(*Citrus unshiu Marc*).

Moon-Jang Kang

(Supervised by professor Jeong-Sam Koh)



A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF
THE REQUIREMENTS FOR THE DEGREE OF MASTER OF
AGRICULTURE.

DEPARTMENT OF AGRICULTURAL CHEMISTRY
GRADUATE SCHOOL
CHEJU NATIONAL UNIVERSITY

1999. 12

목 차

Summary	6
I. 서 론	8
II. 재료 및 방법	
1. 재 료	13
2. 실험 방법	13
(1) 저장전 처리	13
(2) 분석 조건	13
(3) 분석 방법	13
1) 부패율과 증량감소	14
2) 경 도	14
3) 과피율과 수분 함량	14
4) 알코올불용성 고형물의 정량	14
5) 효소의 추출	14
6) Exo-polygalacturonase	15
7) Endo-polygalacturonase	15
8) Pectinmethylesterase	15
9) 펙틴질의 분획 및 정량	16

III. 결과 및 고찰

1. 감귤의 물리적 특성 17

2. 감귤의 물리화학적 특성 18

3. 부패율 및 중량 감소 19

4. 경도 및 수분 함량 20

5. 알코올불용성 고형물의 정량 23

6. Pectinmethylesterase 25

7. Endo-polygalacturonase 26

8. Exo-polygalacturonase 27

9. Pectin 함량의 변화 29

IV. 요약 35



V. 참고 문헌 37

Summary

The effects on the quality affecting with the softening phenomenon of citrus fruits during storage were investigated. Satsuma mandarin (*C. unshiu* Marc. var. *miyagawa*) was stored at 4°C and 85% relative humidity, and then the changes of firmness, pectin degrading enzymes activity, pectin content and other physicochemical properties of citrus fruits were analysed during storage.

Decay ratio was increased to 87.50% gradually during long-term storage, weight loss was decreased to 24.50% gradually. Firmness with each 2 mm, 3 mm, 5 mm and 6 mm probe were decreased from 538.9 g-force to 336.9 g-force, from 734.8 g-force to 485.0 g-force, from 1,144.7 g-force to 1,103.7 g-force, and from 1,308.2 g-force to 1,037.8 g-force during storage, respectively.

Moisture content of fruits was decreased ; peel moisture was decreased from 75.78% to 72.64%, and flesh moisture was decreased from 90.33% to 88.29% during storage. Firmness of fruits with 2 mm probe was decreased quickly from 1,176.8 g-force to 503.6 g-force during ripening, and moisture contents were decreased from 75.30% to 74.93% in peel, and from 91.83% to 90.72% during ripening, respectively.

Exo-polygalacturonase (Exo-PGase) of peel and flesh were increased from 325.95 units/100 g to 534.94 units/100 g, and from 63.14 units/100 g to 80.99 units/100 g at 90day's storage, respectively. After then, the enzyme activities were decreased from 393.98 units/100 g and 38.01 units/100 g, respectively.

Pectinmethylesterase (PEase) of peel and flesh were increased from 14.4 units/ml to 38.8 units/ml, and from 26.0 units/ml to 39.0 units/ml at 60 day's storage, respectively. After then, the enzyme activities were decreased to 6.0 units/ml and 8.2 units/ml respectively. Endo-polygalacturonase (Endo-PGase) activities were not changed notably during storage.

Alcohol-insoluble solids (AIS) of peel and flesh were decreased quickly from 27.04 g/100 g to 12.3 g/100 g, and from 2.67 g/100 g to 1.91 g/100 g during ripening of fruits. During storage, AIS were decreased from 13.41 g/100 g to 12.06 g/100 g in peel, and from 2.17 g/100 g to 1.49 g/100 g in flesh, respectively.

Water soluble pectin (WSP) contents of peel and flesh were increased from 3.69 mg/100 mg AIS to 4.85 mg/100 mg AIS, and from 2.17 mg/100 mg-AIS to 3.36 mg/100 mg-AIS during storage. During ripening of fruits, WSP contents were increased from 1.56 mg/100 mg AIS to 3.54 mg/100 mg-AIS, and from 1.18 mg/100 mg AIS to 2.07 mg/100 mg-AIS, respectively.

Hexametaphosphate soluble pectin (HMP) contents and Hydrochloric acid soluble pectin (HSP) contents of peel were decreased 2.37 mg/100 mg-AIS, 3.30 mg/100 mg-AIS, flesh were decreased 2.75 mg/100 mg-AIS, 0.97 mg/100 mg-AIS at 30day's storage, respectively. After then, It were not changed notably. During ripening of fruits, HMP contents and HSP contents of peel were decreased from 2.75 mg/100 mg-AIS to 3.37 mg/100 mg-AIS, and from 2.15 mg/100 mg-AIS to 1.23 mg/100 mg-AIS, respectively. Fruits were decreased from 2.75 mg/100 mg-AIS to 3.37 mg/100 mg-AIS, and from 3.77 mg/100 mg-AIS to 2.33 mg/100 mg-AIS, respectively.

Total pectin substance (TPS) contents of peel and flesh were 8.99 mg/100 mg AIS, 5.92 mg/100 mg-AIS at 30day's storage, respectively.

After then, It were not changed notably. During ripening of fruits, TPS contents were changed notably from 11.48 mg/100 mg_{AIS} to 1.11 mg/100 mg_{AIS} in peel, but were decreased from 9.76 mg/100 mg_{-AIS} to 7.12 mg/100 mg_{AIS} in flesh, quickly. Order of composition ratio of pectin was WSP > HSP > HMP.



I. 서 론

우리나라에서는 오래 전부터 재래귤이 제주도에서 약간 생산되었으나 1911년 이후 온주밀감, 하귤이 도입되면서 본격적으로 재배가 이루어졌다. 우리나라의 감귤은 세계의 감귤재배지 중 기상적으로 최북단에 위치하고 있어서, 기상조건의 영향을 많이 받아 그 품종도 감귤 중 가장 낮은 온도에서 견딜 수 있는 mandarin계인 온주밀감이 주종을 이루고 있다. 온주밀감의 재배온도는 15℃가 적온이며, -5℃까지 견딜 수 있다(송, 1997).

1960년대부터 급성장하기 시작한 제주도 감귤산업은 수령의 증가, 재배면적 증가와 재배기술의 향상으로 생산량도 매년 증가하고 있으나, 연평균 생산량이 60만톤에 이르면서 생산년도에 따라서는 처리난을 겪고 있다. 이로 인한 가격하락으로 개별 농가소득이 오히려 감소하기도 하였다.

제주지역의 감귤산업은 생산적 측면만을 강조하는 것보다는 감귤의 생산량 증가에 비하여 소비확대가 이루어지지 않아, 물량 조절을 위한 저장, 가공, 유통 등 생산에서 소비까지 종합적이고 효율적인 체제로 개선해 나가는 일이 요구되고 있다. 특히 감귤산업에 있어서 지금까지 소외되어 왔던 소비자의 기호에 알맞은 품질이 유지된 감귤을 장기간 공급함으로써 물량조절을 이룰 수 있는 저온저장 기술의 확립과 실용화는 더욱 시급한 일이 될 것이다.

예로부터 펙틴의 용도는 매우 다양하여 식품가공 분야에서는 겔화제, 점도증가제, 유화안정제 등으로 널리 이용되었으며, 의약분야에서도 연고, 정장제, 위장자극 완화제 및 설사에도 효과가 있는 것으로 알려져 있다(박 등, 1998).

과실의 연화는 미숙상태에서 완숙상태로 전이되는 성숙과정에서 일어

나 기호성을 증가시키지만, 완숙기 이후에 저장 및 유통 중에서 물성과 기호성을 변화시킬 뿐만 아니라 변질과 부패를 촉진시키고 저장성과 품질을 떨어뜨리고 주된 요인으로 작용한다. 이러한 연화는 생체 내에 존재하는 세포벽 분해효소의 작용에 의하여 세포벽 성분이 분해되어 일어나며, 세포벽 구성성분의 조성구성과 형태, 세포벽 분해효소의 종류, 칼슘의 함량, pH에 영향을 받는다(손 등, 1995).

Pectin은 120년 전부터 알려졌고, 겔화체보다도 유도체를 만들려는 목적으로 사용되고 있다(Owens 등, 1944). 과일과 야채등의 식물조직 중에 적게 함유되어 있는 고분자물질은 Pectin 물질이라고 명명하며, 자연의 콜로이드상태에서 세포조직을 형성하고 있다. Pectin 물질은 polygalacturonic acid의 methylester화로 되어 있다. 1825년 프랑스인 Braconnot에 의해 발견되었으며, 그 물질을 추출한 후에 pectin이라 명명하였다. 어원은 그리스어인 Pektos였다(草地, 1986a). 많은 식품공정, 특히 과일 가공품의 제조에는 산에 강하게 겔을 형성하는 능력이 있으며, 과일의 풍미를 보존하거나 자연적인 신맛도 유지하기 위하여 pectin을 사용할 수 있다(草地, 1986b).

과일의 세포벽 구성성분은 pectin질, cellulose, hemicellulose, 세포벽 단백질로 구성되어 있으며, 세포벽 다당류가 약 90~95%를 차지하고 단백질은 약 5~10% 정도이나 종류와 품종에 따라 그 조성에는 차이가 있다. Pectin질과 hemicellulose는 galactan, arabinan 또는 arabinogalactan들이 측쇄 결합하여 다당류 사이를 서로 연결하고 있다.

과일의 연화에 관여하는 효소는 polygalacturonase, pectinmethylesterase, cellulase, glycosidase 등이 있으며, 이들 효소는 과일의 성숙과 후숙하는 동안에 활성이 증가한다. 특히 polygalacturonase는 세포벽 중 middle lamella의 구성성분인 펙틴질을 분해시켜 저분자화되어 유리됨으로써 난용성 펙틴질은 감소하고 가용성 펙틴질이 증가하게 되며, 이 때 세포벽의 middle lamella가 용해되어 연화를 촉진한다(신 등, 1996).

Polygalacturonase (PGase)는 호흡상승형 과일의 연화에 가장 많은 영향을 주는 효소로서 펙틴의 주요성분인 람노갈락투로난을 분해하여 저분

자인 폴리우로나이드를 유리시켜 연화를 촉진한다. β -galactosidase는 성숙 말기와 저장 중에 중요한 세포벽 분해효소로 작용하며, 폴리갈락투로난의 측쇄 결합인 갈락탄과 아라비노갈락탄을 분해하여 갈락토오스와 아라비노오스를 유리시켜 연화를 촉진하는 것으로 알려져 있다(이 등, 1998).

Endo-polygalacturonase (Endo-PGase)는 미숙과실에서는 활성이 없거나 매우 낮으며, 성숙과 연화할 때에 급격히 증가한다. PGase에 대한 최근의 연구 동향은 endo-PGase isoenzyme의 존재와 생리화학적 특성에 초점을 두고 있다. 1922년에 완숙 사과에서 가용성 pectin질이 증가한다고 보고한 이래 여러 학자들은 불용성 pectin질이 가용성 pectin질로 전환되기 때문에 불용성 pectin질은 감소하고 가용성 pectin질 증가하며, 가용성 pectin질에는 중성 당당류의 비율이 낮다고 하였다(신 등, 1996).

식물조직 내에 존재하는 PGase와 PEase가 있다. PGase는 유리카르복실기가 존재하는 펙틴 물질을 분해하여 직접적으로 식물조직을 연화시키는 것으로, 펙틴 중의 메톡시기를 분리시켜 유리 카르복실기를 형성하는 역할을 한다. 따라서 식물조직의 연화조직을 방지하려면 PGase의 작용을 억제시키는 반면, PEase를 활성화시킴으로써, 펙틴이 Ca^{+2} 이온과 cross-link-age를 형성하게 하여야 하는 것으로 알려져 있다(나 등, 1996; 정 등, 1993).

1970년 초에 여러 연구자들은 pectin질의 가용화 현상은 과실 중에 존재하는 PGase의 작용에 기인한 것이라고 하였다. Endo-PGase, exo-PGase를 모두 함유한 이핵성 복숭아는 성숙 중에 가용성 pectin질이 뚜렷이 증가하나, endo-PGase의 활성이 낮은 접핵성 복숭아는 연화와 pectin질의 가용화가 매우 적게 나타난다고 보고하였다(신 등, 1996).

사과의 경우는 endo-PGase를 함유하지 않고, exo-PGase만 함유하고 있기 때문에 pectin질의 가용화와 연화가 매우 느리게 진행되어 저장성이 크다. 과실의 성숙과 연화 중에 pectin질의 변화는 PGase와 밀접한 관계가 있다. 사과의 세포벽으로부터 PGase, 중성 다당류, 세포벽 단백질을 분리하였고, 또 pectin질과 단백질의 glycopeptide는 protease와 glycanase

에 의해 분해가 되지 않는다고 하였다(신 등, 1996).

정상 토마토와 변이종인 rin 토마토의 세포벽 다당류 대사의 연구에서 정상 토마토에서는 pectin질의 가용화와 더불어 galactose와 arabinose가 50% 감소한 반면에 rin 토마토에서는 pectin질의 가용화 현상은 일어나지 않았다. 그러나 galactose와 arabinose는 40% 감소하였다는 결과로부터 중성 당 대사와 pectin질의 대사는 독립적으로 일어난다고 하였다. 연화 중에 유리된 수용성 pectin질은 galacturonic acid의 중성당이 6 : 1 비율로 구성되어 있다. 사과 연화 중에 유리된 수용성 pectin질에서는 비록 그 함량은 낮지만 arabinose와 galactose 등이 세포벽에서 유리된다고 하였다.

Pectin질의 galactan을 분해할 수 있는 효소는 β -galactosidase이고, 사과 조직에 이 효소를 처리하였을 때 자연적으로 일어나는 연화현상과 같이 galactose와 arabinose가 유리된다고 하였다. 또한, wall-bound enzyme을 처리하였을 때 동일한 결과가 일어남을 보고하였다. β -galactosidase가 pectin질의 측쇄결합인 galactan을 분해함으로써 PGase의 작용을 보다 쉽게 해주는 역할을 한다고 보고하였다(신 등, 1996).

Pectinmethylesterase (PEase)는 고등식물에 널리 분포되어 있으며, 대부분의 과실에도 존재한다. PEase는 펙틴의 메틸기를 유리시키는 효소로서 연화 초기에 중요한 역할을 한다(이 등, 1998). 과실의 PEase의 활성은 성숙 중에 증가하여 일정하게 유지되거나 감소하며, 다른 효소들과 함께 과실의 연화에 관여하는 것으로 보고되고 있다.

PEase는 PGase와 같이 많은 과실에서 여러 isoenzyme 형태로 존재한다. PEase는 세포벽의 PGase의 methoxyl기를 제거하여 PGase의 작용을 쉽게 해주는 역할을 한다. 세포벽의 pectin질의 methylation의 정도는 연화 중에 일정하게 유지된다. Thakur 등(1996)은 과실이 성장과 성숙되는 동안 축적된 효소인 PEase가 과실 pectin에 의해 demethoxylates가 된다. PGase에 의해 가장 좋은 기질이 된 demethoxylates 펙틴은 과실 주스의 가공되는 동안에 퇴화함으로써 영향을 받기 쉬워지거나 생산품의 품질에 불리하게 영향을 미친다.

과실의 연화에 대한 연구는 토마토, 아보카도, 인과류 등을 대상으로 많이 연구되었으며, 주로 세포벽의 구조, 세포벽 구성 성분과 조성, 성숙과 저장 중에 일어나는 세포벽 구성 성분의 변화와 세포벽 분해효소들의 조성과 활성의 변화, 그리고 이들 효소의 작용기작을 구명하는데 초점을 두고 있다.

연화의 정도는 세포벽 분해효소의 활성과 세포벽 구성 성분의 조성과 결합방법, 이들의 상호작용, 다당류의 크기, 축쇄 결합의 정도와 분해 정도, 수소결합의 정도, 칼슘의 함량에 영향을 받는다.

감귤이 국내에서는 제주지역에서만 생산되기 때문에 다른 분야에 비해 연구가 미흡한 편이며, 일부 연구자들에 의해 감귤의 펙틴함량의 변화에 관한 연구를 통하여 주요성분에 대한 분석자료를 제시하였으나 현재 제주지역에서 생산되는 감귤류의 펙틴함량 및 생리활성 물질인 세포벽 분해효소의 활성에 대한 분석자료가 미비한 실정이며 이에 따라 표준이 될 수 있는 제주산 감귤류의 펙틴함량 및 생리활성 물질인 세포벽 분해효소의 활성에 대한 분석자료표 작성은 물론 이에 관여하는 각종 용인에 의한 영향을 검토할 필요가 있다. 따라서 본 연구는 감귤류의 저장 중 연화현상을 구명함으로써 이를 지연시킬 수 있는 방법을 찾기 위한 기초연구로서 수행되었다. 즉, 온주밀감의 저장과 성숙 중 펙틴 함량의 변화와 더불어 이에 관여하는 생리활성 물질인 세포벽 분해효소의 활성에 대하여 저장 중에 검토하였다.

II. 재료 및 방법

1. 재료

본 실험에 사용된 시료는 제주도 남원읍 한남리에서 생산된 궁천조생 (*C. unshiu* Marc. var. *miyagawa*)을 시료로 하였고 크기가 61 mm~77 mm인 것을 사용하여, 감귤시험장의 저온저장고에 1998년 12월 21일부터 1999년 5월 15일까지 저장하면서 15일 간격으로 감귤을 각각 4~5개씩 분석시료로 사용하였다.

2. 실험방법

1) 저장전 처리



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

저장감귤을 인다센 1,300배 (유효농도 기준 0.05%) 용액에 2분간 침지 처리한 다음 풍건하였다. 저온저장고에 입고하기 전에 결점과를 선별한 후 각 처리구의 감귤을 용량이 26 L인 플라스틱 컨테이너에 약 12 kg (20container)씩 넣었다.

2) 저장조건

내부공간이 160×190×235 cm인 저장고에 내부온도를 $3\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 가 되도록 조절하였으며, 상대습도를 $85\pm 2\%$ 가 되도록 조절할 수 있는 분사식 노즐이 설치된 저온저장고에서 저장하였다.

3) 분석방법

(1) 부패율과 중량감소

저장기간 중 발생하는 부패율은 임의로 선정한 2상자 (12 kg)에 대한

총과실수당 부패과 발생량을 백분율로 하였으며, 과실의 중량감소는 처리 전에 반복당 10개의 과실을 선정하여 각각의 중량을 15일 간격으로 측정하였고, 초기의 중량에서 매회 측정된 중량을 감한 수치를 초기 중량에 대한 총 감소중량의 백분율로 나타내었다.

(2) 경 도

과실의 경도는 직경이 각각 2 mm, 3 mm, 5 mm, 6 mm probe가 부착된 texture analyzer (model TA-XT2, England)를 사용하여 중간 부위의 경도를 측정한 후, 최대값과 최소값을 제외한 평균값 (g-force)으로 나타내었다.

(3) 과피율과 수분함량

과피율은 조사시기별로 과피와 과육을 분리한 다음 각각의 중량을 측정하여 과실 중량에 대한 백분율로 표시하였으며, 수분 함량은 각 시료를 일정한 취하여 105℃ 건조법에 의해 측정하였다.



(4) 알코올불용성 고형물 (AIS)의 정량

眞部 등 (1986)이 행한 방법에 따라 감귤시료를 세절하고, 여기에 99% 에탄올을 2~3배 가하여 15분간 역류 냉각기에 끓인 후 냉각하고 Buchner 여과기로 흡입 여과시켰다. 잔사는 motor에서 마쇄한 후 뜨거운 70% 에탄올을 사용하여 여과기에 옮기고, 여과를 반복하였다. 당 반응이 없어지면, 99% 에탄올로 씻어내고 칭량한 200 ml 비이커에 잔사를 옮긴 다음, 풍건하여 에탄올을 날려보낸 후 하루밤 동안 감압 건조시켜 AIS를 정량하였다.

(5) 효소의 추출

효소의 추출은 손 등 (1995)이 행한 방법에 따라 시료 200 g에 증류수 400 ml를 가하여 균질화한 다음 균질액이 1 M 되도록 NaCl를 가하고 pH 6으로 맞추어 3시간 동안 혼합한 후 miracloth나 거즈로 여과하여 추출하

였다. 추출한 여과액에 85% (NH₄)₂SO₄로 염석하여 원심분리하고, 침전물을 0.15 N NaCl 용액에서 48시간 투석한 후, 12,000 rpm로 원심분리 한 상정액을 조효소액으로 하였다. 모든 효소의 조작용은 4℃에서 행하였다.

(6) Exo-polygalacturonase (Exo-PGase)의 활성

Exo-PGase의 활성의 측정은 손 등 (1995)의 방법에 준하였다. 즉, 효소반응은 1% PGase 용액 200 μL와 증류수 100 μL의 혼합액에 효소액 100 μL를 가하여 30℃에서 30분간 반응시킨 다음, 100 mM borate 용액 2 ml를 가하여 반응을 정지시켰다. 1% 2-cyanoacetamide 용액 400 μL를 가하여 잘 혼합하고, 10분간 끓인 후 냉각하여 276 nm에서 흡광도를 측정하였다.

PGase의 활성은 30℃에서 30분 동안에 1 μmole의 환원당을 생성하는 효소량을 1 unit로 하였으며, 다음 식에 의해 효소활성을 계산하였다.

$$\text{효소활성 (units/100 g)} = A \times B \times 100/C \times 1,000$$

A : 표준곡선에서 구한 효소액 0.1 μL 중의 무수 galacturonase의 양 (μL)

B : 회석배수

C : 효소추출에 사용한 감귤의 무게 (g)

(7) Endo-polygalacturonase (Endo-PGase)

효소액 100 ml를 비이커에 담아 spindle (No.1), motor speed를 12로 하여, Viscometer (Model DV-II, U.S.A)계로 측정하였다.

(8) Pectinmethylesterase (PEase)의 활성

PEase의 활성의 측정은 허 등 (1998)의 titrimetric assay법을 수정한 방법으로 하였다. 즉, 0.1 M NaCl을 포함하는 1% pectin용액 10 ml에 추출효소는 1 ml를 가하여 1시간 동안 40℃에서 반응을 시킨 다음 10분간

가열하여 반응을 정지시켰다. Blank와 추출효소액을 pH 8까지 0.02 N NaOH로 적정하였다.

Blank는 반응을 시키지 않은 용액을 사용하여 같은 방법으로 측정하였으며, PEase의 활성 단위는 40℃에서 1시간 동안 반응시킨 카복실 그룹에 20을 곱하여 계산한 값을 1 μ mole로 하는 효소를 1 units라고 하였다.

(9) 펙틴질의 분획 및 정량

펙틴질의 분획은 眞部 등 (1986) 등이 행한 방법에 따라 AIS 1g에 증류수 200 ml를 가하여 추출한 것을 수용성 펙틴 (water soluble pectin; WSP)으로 하였다. 잔사에 4% hexametaphosphate 용액 25 ml를 가하고 전체 용량을 250 ml로 맞추는 다음 여과한 여액을 헥사메타인산 가용성펙틴 (hexametaphosphate soluble pectin; HMP)으로 하였다.

염산가용성 펙틴 (hydrochloric acid soluble pectin; HSP)은 남은 잔사를 0.05 N 염산 농도가 되도록 1 N HCl 용액 10 ml를 가한 뒤, 증류수를 가하여 내용물 총량이 200 g이 되도록 하였다. 환류 냉각기를 부착한 다음 비등육 중에서 1시간 가열한 후 냉각시킨 다음 여과하여 250 ml가 되도록 맞추는 여액을 HSP로 하였다.

각각의 분획물은 Carbazole 비색법 (고, 1992)에 따라 각 시료용액 0.5 ml와 진한 황산 3 ml를 잘 혼합한 다음 20분간 증탕가열하고 냉각시켰다. 여기에 carbazole 시약 100 μ L를 가하여 2시간 동안 정색시킨 다음 530 nm에서 흡광도를 측정하여 galacturonic acid 검량선에 의해 함량을 산출하였다.

$$\text{Pectin content (mg/100 g-fruits)} = Y \times \text{회석배수} \times A/B \times 1,000$$

Y : 표준곡선에서 구한 추출액 0.5 ml 중 무수 galacturonic acid의 양 (μ L)

A : 알코올 불용성 고형물 (AIS)의 양(g).

B : 펙틴 추출에 사용한 AIS의 무게(g).

Ⅲ. 결과 및 고찰

1. 감귤의 물리적 특성

저장감귤의 과형지수, 껍질두께, 과중, 비중, 과피율은 Table 1에 나타내었다. 궁천조생의 과형지수는 1.19에서 1.31까지로 타원형의 형태를 유지하고 있는데, 고 등(1995)은 궁천조생의 평균 과형지수가 1.28로 보고된 것과 비교할 때 차이가 없는 것으로 나타났다.

과피율의 변화를 측정한 결과 저장 75일에 37.29%로 가장 높게 나타난 것을 제외하고는 21.76~26.00%로 큰 변화는 없었다. 이는 과형지수의 변화와 일치하는 것을 감안할 때 과형지수가 클수록 과피율도 높게 나타났다.

Table 1. Physical properties of Satsuma mandarin during storage.

Storage days	0	15	30	45	60	75	90	105	120	135	150
Width/Length (mm)	65.54/53.14	63.15/52.80	65.04/54.47	70.18/55.11	65.35/52.55	66.38/50.52	66.25/52.69	67.94/53.70	75.34/69.66	70.06/55.58	72.50/57.10
Fruit index	1.23	1.20	1.19	1.27	1.24	1.31	1.26	1.26	1.08	1.26	1.27
Peel Thickness (mm)	2.32	2.19	2.81	2.68	2.31	2.45	2.28	2.55	2.26	2.78	2.98
Fruit weight (g)	131.0	106.3	126.3	143.9	120.1	119.3	113.9	122.6	129.9	117.6	128.1
Specific gravity	0.89	0.88	0.88	0.87	0.87	0.76	0.77	0.82	0.71	0.76	0.89
Rate of rind (%)	21.76	19.89	19.87	20.72	20.27	37.29	22.51	23.51	23.12	24.42	26.00

2. 감귤의 물리화학적 특성

Table 2는 궁천조생의 저장 중 가용성고형물 (°Brix), pH, 산 함량, 당 산비, 총당, 환원당과 비타민 C의 변화를 나타내었다. 송 등 (1997)은 제주 산 감귤의 평균 가용성고형물 9~10°Brix라고 하였고, 또한 송 등 (1997)은 10~12°Brix라고 하였으며, 고 등 (1995)은 궁천조생의 평균 가용성고형물이 10.7°Brix라고 보고하였다. 본 실험에서는 저장 중 가용성고형물이 9.47~11.37°Brix로 하였는데 보고된 다른 실험과는 큰 차이가 없었다. 그 밖에 pH와 총당은 각각 3.13에서 4.23%까지로, 7.79에서 9.38%까지로 증가하였지만, 유기산과 환원당은 각각 0.97에서 0.38%까지로, 2.73에서 2.57%까지로 감소하였다.

Table 2. Physicochemical properties of Satsuma mandarin during storage.

Storage days	0	15	30	45	60	75	90	105	120	135	150
Soluble solids (°Brix)	9.83	9.47	9.63	10.21	10.24	9.85	9.61	9.76	10.64	9.99	11.37
pH	3.13	3.49	3.62	3.87	3.46	3.68	3.63	3.89	3.94	4.19	4.23
Acid content (%)	0.97	0.88	0.79	0.70	0.80	0.76	0.77	0.53	0.53	0.57	0.38
Brix/acid ratio	10.13	10.76	12.19	14.59	12.80	12.96	12.48	18.42	20.08	17.53	8.95
Total sugar (%)	7.79	7.75	7.57	7.98	8.37	7.55	7.73	8.15	9.02	8.09	9.38
Reducing sugar (%)	2.49	2.73	2.71	2.75	2.85	2.22	2.41	2.72	2.61	2.56	2.57
Ascorbic acid (mg/100 g)	48.84	38.97	40.52	47.68	47.78	49.24	44.08	40.43	nd*	41.49	44.76

* nd : Not determined

3. 부패율과 중량감소

궁천조생의 부패율 및 중량감소는 Fig. 1과 같다. 감귤의 부패는 저장 15일부터 나타나기 시작하였다. 발생 원인으로는 미숙과, 오염된 감귤이나 전처리 과정 중에 물리적인 충격에 의한 영향 등이 주요 요인이라고 할 수 있다. 저장 30일부터는 부패미생물에 의한 부패과가 발생하기 시작하였는데, 이는 발육에 적당한 습도를 유지하게 되어 부패과 발생이 빨라진 것으로 판단된다. 저장기간 중 과습하게 되면 푸른곰팡이병, 회색곰팡이병, 흑부병 등이 발생한다고 하였다. 저장 60일부터는 급격히 증가되는 경향을 보였다 (김, 1996).

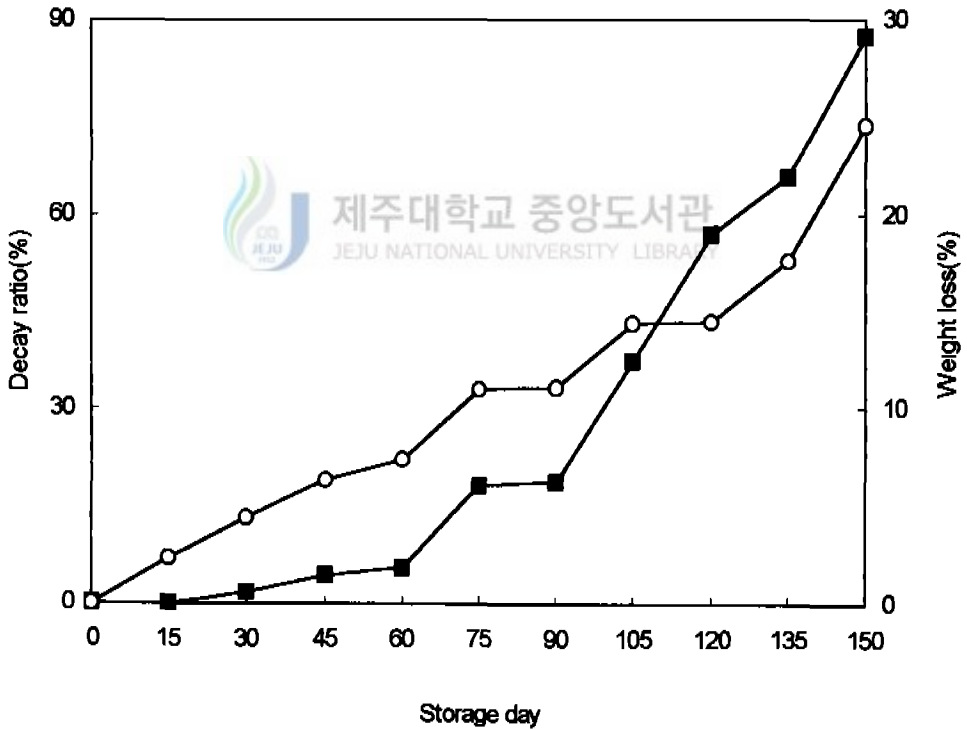


Fig. 1. Changes in decay ratio and weight loss of Satsuma mandarin during storage.

-○- Weight loss, -■- Decay ratio

저장기간에 따른 중량감소는 0에서 24.50%까지로 완만하게 감소하였다. 11월 10일 수확한 감귤을 135일간 상온에서 저장한 결과 20.2%의 중량감소가 일어났고, 11월 30일 수확하여 115일간 상온에서 저장한 결과 17.8% 감량이 발생한다는 보고와 비슷하였다(김, 1996).

4. 경도와 수분 함량

저장감귤의 신선도를 평가하기 위하여 껍질의 경도 변화와 수분 함량의 변화를 Fig. 2와 Fig. 4(a)에 나타내었다. Fig. 3과 Fig. 4(b)에는 감귤의 성숙 중 껍질의 경도 변화와 수분 함량의 변화를 나타내었다.

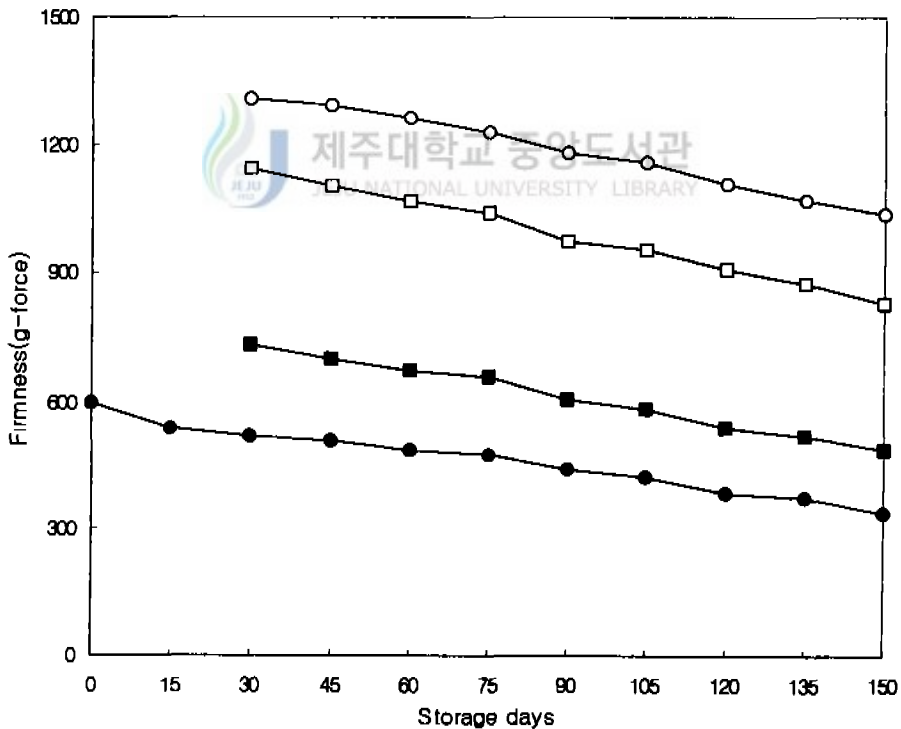


Fig. 2. Changes in firmness of Satsuma mandarin during storage.

-●- 2 mm probe, -■- 3 mm probe, -□- 5 mm probe, -○- 6 mm probe

본 실험에서는 각 2 mm, 3 mm, 5 mm, 6 mm probe를 장착하여 경도의 변화를 측정하였다. Probe의 직경이 6 mm로 커질수록 경도는 커졌는데, 이는 감귤에 받는 면적이 커졌기 때문이다.

경도 변화는 저장 중에 저장기간이 길어질수록 2 mm와 6 mm probe가 각각 597.3 g-force에서 336.9 g-force까지로, 1,308.2 g-force에서 1,037.8 g-force까지로 완만하게 낮아졌다. 성숙 중에는 2 mm probe로 사용하여 나타난 값이 1176.8 g-force에서 503.6 g-force로 급속히 감소하였다. 즉, 저장 중에 감귤의 경도는 꾸준히 감소함을 보여주었다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 부패율이 증가하는 것과, Fig. 2의 경도가 낮아지는 것은 일치하고 있어서 감귤의 생리적 작용에 의한 껍질조직이 유연화가 일어나고 있음을 알 수 있었다.

Fig. 4은 각각 성숙과 저장 중 수분 함량의 변화를 나타내었다. 성숙 중 감귤은 과피와 과육이 각각 75.3%에서 74.93%로, 91.83%에서 90.72%로 약간 감소하였다. 과실은 수확 후에도 계속되는 호흡작용으로 내용성

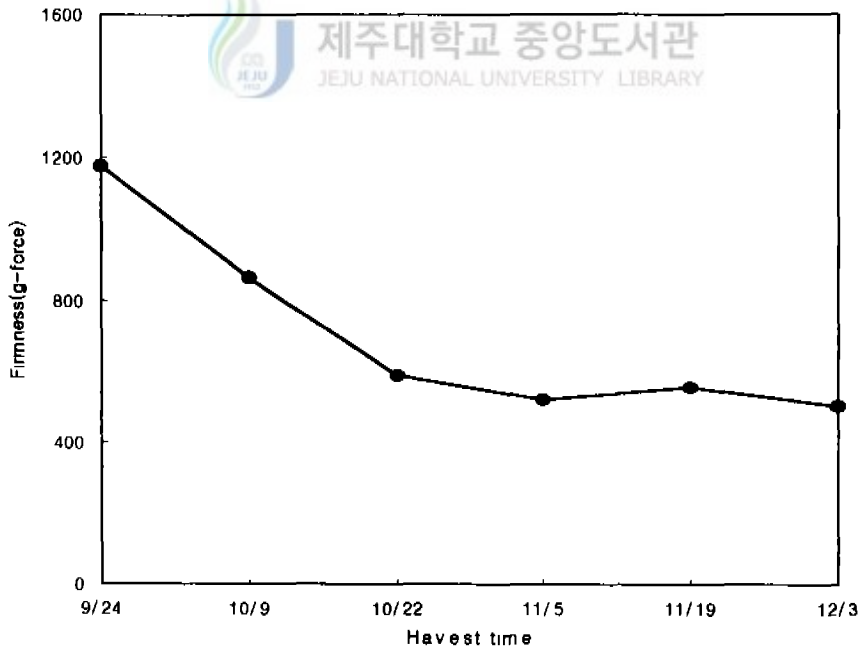
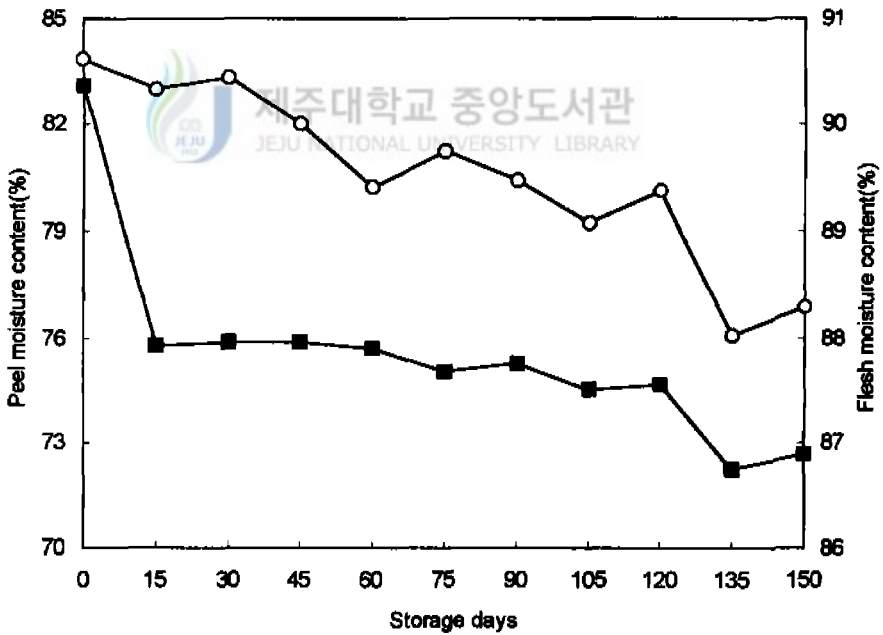


Fig. 3. Change of firmness Satsuma mandarin during ripening.

● - 2 mm probe



(a)



(b)

Fig. 4. Changes in moisture of Satsuma mandarin during ripening (a) and storage (b).

-○- Flesh, -■- Peel

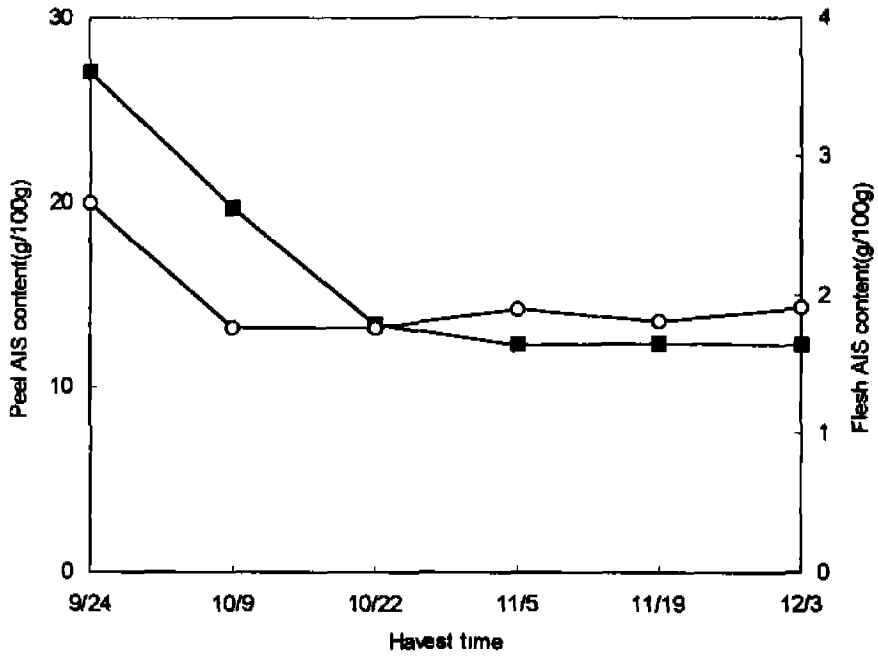
분의 변화 및 과피로부터 수분증발이 일어난다고 하였다(김, 1996). 저장용 감귤의 전처리(예조)로 인하여 15일에 약간 감소되었던 수분은 저장기간에 따라 과피와 과육이 각각 75.78%에서 72.64%까지로, 90.33%에서 88.29%까지로 약간 감소하였다.

5. 알코올불용성 고형물(AIS) 정량

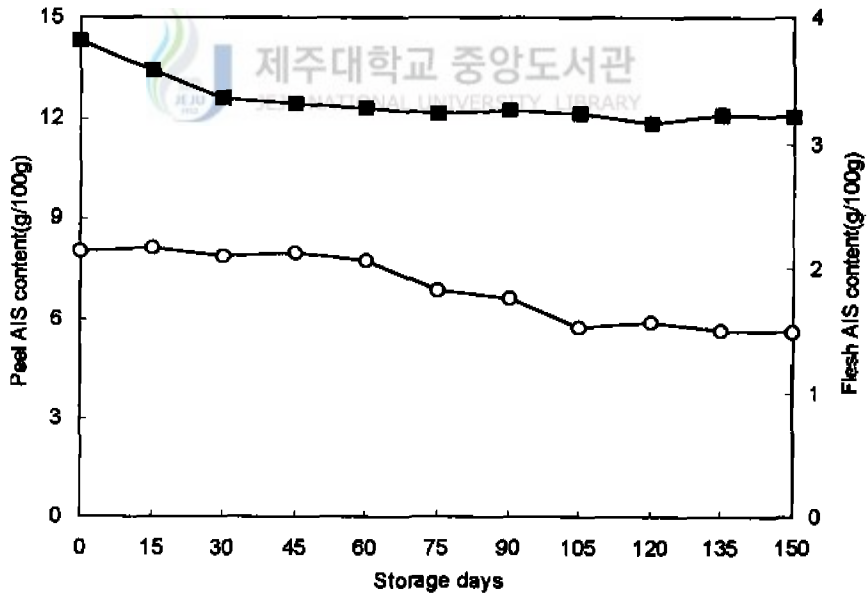
과일류와 채소류로부터 얻어진 알코올불용성 고형물은 주로 pectin, hemicelluloses, cellulose 등의 비수용성인 고분자물질들로 구성되어 있으며, 밀감에는 특히 펙틴의 함량이 높다. 밀감의 과피는 두껍고 펙틴질이 풍부한 흰 스폰지상의 albedo 층과 정유 성분이 다량 축적된 flavedo 층으로 이루어져 있고, 이들 2층을 합하여 과피라고 한다. 이들 2가지 층을 서로 분리하게 되면 각각의 특성에 맞는 유용물질을 쉽게 분리, 회수할 수 있게 된다(박 등, 1996).

Fig. 5는 감귤 성숙과 저장 중 알코올불용성 고형물의 변화를 나타내었다. 이 등(1998)은 과실의 성숙과 연화 중에 알코올불용성 물질과 세포벽 성분이 감소한다고 보고하는 것과 같이 감귤 성숙 중 과피와 과육이 각각 27.04 g/100 g에서 12.3 g/100 g로, 2.67 g/100 g에서 1.91 g/100 g로 큰 폭으로 감소하였다. 저장 중에는 과피와 과육이 각각 14.32 g/100 g에서 12.06 g/100 g까지로, 2.15 g/100 g에서 1.49 g/100 g까지로 약간 감소하였다. 미숙 상태인 감귤이 성숙상태의 감귤보다 배 이상 많이 나타났다.

과실의 성숙과 연화 중에 알코올불용성 물질이 감소하는 것은 세포벽 분해효소의 작용에 의해 불용성인 고분자물질이 가용성의 저분자 물질로 전환되었기 때문이다. 토마토의 경우 성숙 중에 알코올불용성 물질은 감소하지만, 변이종 토마토에서는 뚜렷한 변화가 없었다고 보고하였다(손 등, 1995). 眞部 등(1987)은 성숙 중에 과피에서 12월 중의 AIS가 9월 중의 AIS보다 1.7배 가량 낮아졌고 10% 이상 차이를 보인다고 하였는데, 본 실험의 결과와 매우 유사하였다.



(a)



(b)

Fig. 5. Changes in alcohol insoluble solid of Satsuma mandarin during ripening (a) and storage (b).

-○- Flesh, -■- Peel

6. Pectinmethylesterase (PEase)의 활성

PEase는 고등식물에 널리 분포되어 있으며 대부분의 과실에도 존재한다. 과실의 PEase의 활성은 성숙 중에 증가하여 일정하게 유지되거나 감소하며, 다른 효소들과 함께 과실의 연화에 관여하는 것으로 보고되고 있다(신 등, 1996). PEase는 PGase와 같이 많은 과실에서 여러 isoenzyme 형태로 존재한다. 미숙과에서 PEase의 출현과 높은 활성은 연화와 관련이 없는 다른 세포벽 대사에 관여하는 것이라고 하였다(신 등, 1996). PEase는 세포벽의 polygalacturone의 methoxyl기를 제거하여 PGase를 작용을 쉽게 해주는 역할을 한다.

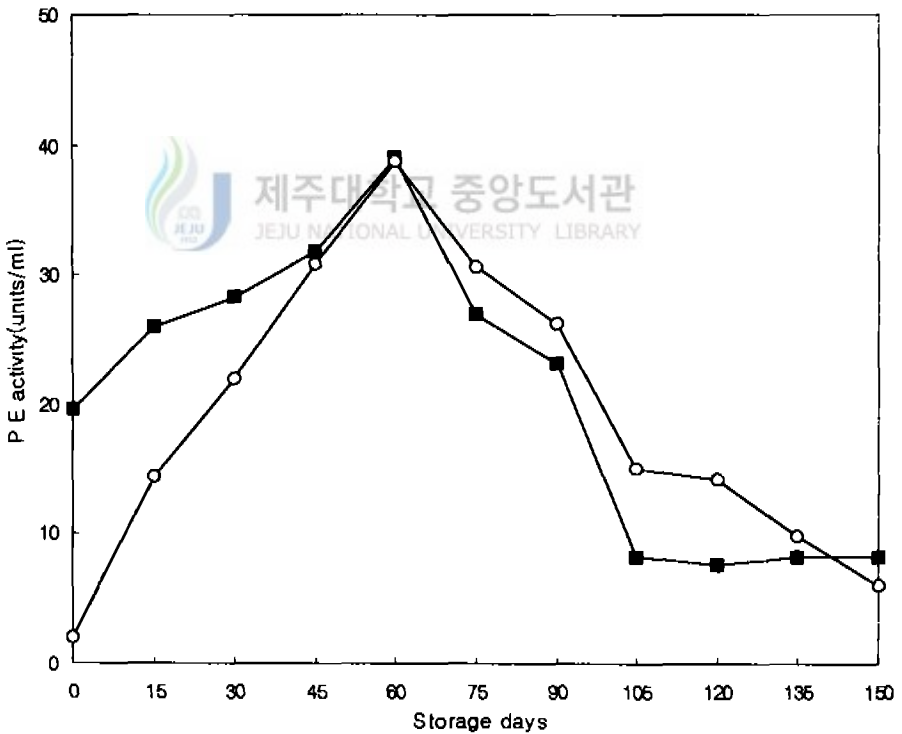


Fig. 6. Changes in pectinmethylesterase activity of Satsuma mandarin during storage.

-○- Flesh, -■- Peel

아보카도의 경우는 climacteric 전에 활성이 최대치에 도달하고, 이후에 급격히 감소하여 완숙한 과실에서 50%정도 활성만 존재하고 그 활성을 측정함으로써 수확기와 연화기를 알 수 있다고 하였다(신 등, 1996).

Liu 등 (1992)은 PEase 활성이 온도의 변화에 따라 45℃~85℃로 갈수록 감소한다고 하였고, Cameron 등 (1994)은 95℃까지 PEase 활성을 가진다고 하였다.

Fig. 6은 감귤 저장 중에 PEase 활성의 변화를 나타내었다. 과피와 과육은 각각 저장 60일까지 19.6 units/ml에서 39.0 units/ml까지로, 2.0 units/ml에서 38.8 units/ml까지로 증가하였고, 저장 150일까지는 각각 8.2 units/ml과 6.0 units/ml로 각각 감소하였다. 신 등 (1996)의 보고에 의하면 과실 세포벽의 pectin methylation의 정도는 연화 중에 일정하게 유지된다고 하였는데, 본 실험 결과와는 차이가 있었다.

7. Endo-polygalacturonase (Endo-PGase)의 활성

Pectin질 분해효소는 PGase이며, 무작위로는 작용하는 endo 형태와 말단에 작용하는 exo 형태가 존재한다고 하였다. 과실의 종류와 품종에 따라 endo-PGase, exo-PGase의 조성에는 차이가 있다. 즉, 2형태의 효소 모두를 함유한 것은 복숭아, 배, 오이, 바나나, 파파야 등이 있으며, 이 중 exo-PGase가 pectin질 분해에서 우세한 과실은 배, 바나나, 점핵성 복숭아, 파파야 등이다. 그러나 사과에는 exo-PGase만 존재한다고 보고하였다(신 등, 1996).

Table 3는 감귤 저장 중에 endo-PGase의 변화를 나타내었다. Endo-PGase는 미숙과실에서는 활성이 없거나 매우 낮으며, 성숙과 연화할 때에 급격히 증가한다고 보고하였는데(신 등, 1996), 본 실험에서는 과피와 과육이 각각 0.5%~0.4%, 0.5%~0.3%로 거의 차이가 없었다.

Table 3. Changes in endo-polygalacturonase activity of Satsuma mandarin during storage (%).

Storage days	0	15	30	45	60	75	90	105	120	135	150
Peel	0.3	0.5	0.6	0.5	0.5	0.5	0.5	0.4	0.5	0.4	0.4
Flesh	0.4	0.5	0.6	0.4	0.5	0.6	0.6	0.4	0.5	0.3	0.3

8. Exo-polygalacturonase (Exo-PGase) 활성의 변화

호흡상승형 과실의 주된 연화효소로 알려져 오랫동안 많은 연구의 대상이 된 PGase는 세포벽의 middle lamella를 구성하는 pectin질을 분해하여 저분자의 polyuronide를 유리시켜 연화를 초래한다. 효소의 작용 형태에 따라 endo 형과 exo 형으로 구분되고, 분자량이나 작용 최적온도 등에 차이가 있는 2개 (PG1, PG2), 또는 3개 (PG1, PG2A, PG 2B)의 isoenzyme으로 이루어져 있으며, 성숙과 연화단계에 따라 다른 isoenzyme 조성을 보인다.

PGase의 활성은 미숙과에서 매우 낮거나 거의 나타나지 않으나, 과실의 성숙으로 급격히 증가하여 연화되는 시기 동안에 가장 높게 나타난다. 이러한 연화 중 PGase의 활성 증가를 연화현상의 하나인 세포벽 단백질의 유리화 결부시킨 연구도 있다 (서 등, 1997).

Exo-PGase는 protopectinase의 일종으로서 프로토펙틴으로부터 펙틴을 방출하며, 식물의 부패에 관여하는 미생물과 토양 미생물에 많이 존재한다 (이 등, 1999). Galacturonic acid 함량 측정에는 농축 HCl에 의해 시료로부터 유리된 pectin에서 측정할 수 있다 (Speirs 등, 1980).

PGase의 활성 증가는 과실이 성숙함에 따라 PGase가 생체 내에서 생합성됨과 더불어 세포벽에 glycoprotein 형태로 결합되어 있는 비활성형

의 PGase가 유리되어 활성형으로 전환되기 때문인 것으로 알려져 있다 (손 등, 1995).

Fig. 7은 감귤의 저장 중 연화에 영향을 미치는 세포벽 분해효소인 exo-PGase 활성 변화를 나타내었다. Exo-PGase 활성은 과피에서 저장 90일까지 325.95 units/100 mg에서 534.94 units/100 mg까지로, 과육에서 63.14 units/100 mg에서 534.94 units/100 mg까지로 각각 증가를 하다가 저장 150일에는 393.98 units/100 mg와 38.01 units/100 mg로 급격히 감소를 하였다. 이는 과실의 성숙과 저장 중에 PGase 활성이 증가한다는 보고 (손 등, 1995)와는 약간의 차이가 있었다.

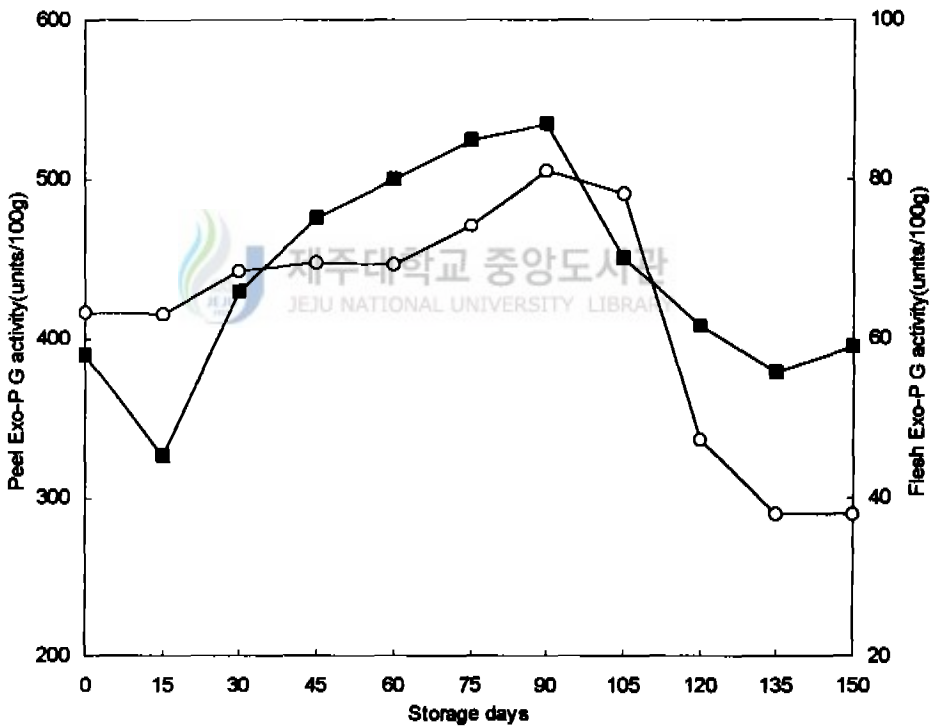


Fig. 7. Changes in exo-polygalacturonase¹ activity of Satsuma mandarin during storage.

-○- Flesh, -■- Peel

1. One unit of activity is expressed as 1 μ mole of reducing sugar released for 30 min at 30°C.

토마토 세포벽 대사에서 PGase의 작용에 대해서는 완숙 토마토의 세포벽 galacturonic acid의 20~30%는 증류수에 4시간 동안 침지하였을 때 수용성 다당류로 용해되었고, 이들의 분자량은 20,000 정도이며 galacturonic acid와 rhamnose의 비가 일정한 다당류였다 (신 등, 1996). 그리고 녹숙 토마토 조직과 완숙 토마토에서 추출한 PGase를 함께 침지하였을 때도 같은 현상이 일어난다고 하였다. Albersheim 등은 polygalacturonic acid의 저분자화는 비효소적 대사에 의한 것이 아니고, PGase에 의한 것이라고 하였다 (신 등, 1996).

한편 딸기에 PGase가 존재하지 않았고, 토마토에도 성숙 중에 수용성 pectin질이 뚜렷하게 증가하지 않는다고 하였다. 따라서 아직까지 pectin질의 가용화 현상은 구체적으로 구명되지 않고 있지만, 과실의 성숙과 저장 중에 PGase에 의해서 pectin질의 저분자화 현상이 일어나는 것은 틀림없는 사실로 보고되고 있다 (신 등, 1996).

9. Pectin 함량의 변화

Pectin은 식품과 의약 제조에 사용되고 겔화와 유화 상태의 특성을 지니고 있으며 (Sakal 등, 1980), 여러 가지 수용성 film 형태를 가진 polysaccharide이다 (Coffin, 1993).

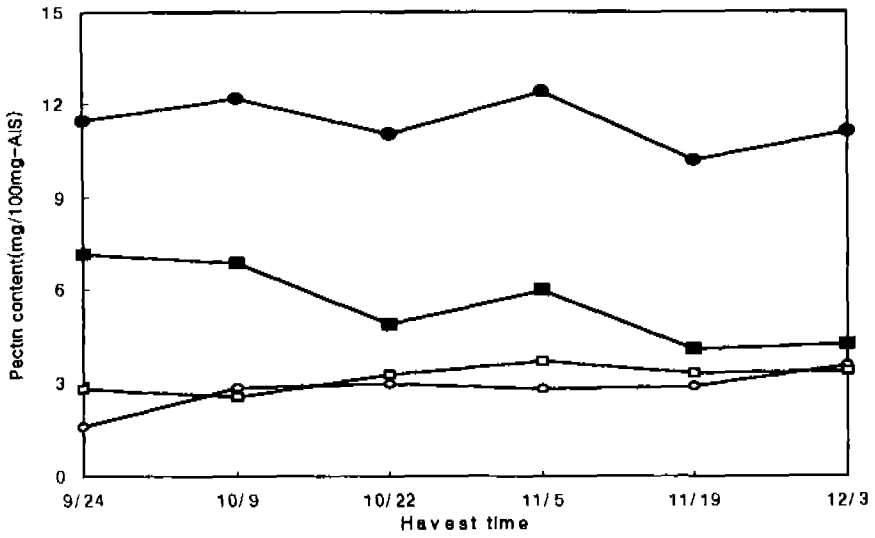
Fig. 8, Fig. 9은 감귤 성숙과 저장 중 과피와 과육에서 가용성 펙틴의 함량과 총펙틴 함량의 변화를 측정된 결과이다. 감귤 저장 중 과실의 조직 내에서 유리된 상태로 존재하는 수용성 펙틴 (water soluble pectin, WSP)은 과피와 과육이 각각 3.79 mg/100 mg-AIS ~ 4.85 mg/100 mg-AIS로, 2.99 mg/100 mg AIS ~ 3.36 mg /100 mg AIS로 증가하였고, 성숙 시에도 각각 1.56 mg/100 mg AIS ~ 3.54 mg/100 mg AIS로, 1.18 mg/100 mg AIS ~ 2.07 mg/100 mg AIS로 증가하였다. 저장 중 펙틴산이 Ca 또는 Mg 등의 금속이온과 결합하여 불용성 펙틴으로 존재하는 헥사메타인산 가용성 펙틴 (hexa-

metaphosphate soluble pectin, HMP)은 저장 30일에 과피와 과육이 각각 2.37 mg/100 mg-AIS, 0.97 mg/100 mg-AIS로 감소하였고 이후에는 큰 변화가 없었다. 성숙 중에는 과피에서 2.75 mg/100 mg AIS~3.37 mg/100 mg AIS로 증가를 하였지만, 과육에서는 2.15 mg/100 mg AIS~1.23 mg/100 mg AIS으로 저장 중 HMP 함량의 변화와 같이 감소하였다. 펙틴산이 cellulose 등과 결합하여 불용성 펙틴으로 존재하는 염산 가용성 펙틴 (hydrochloric acid soluble pectin, HSP)은 저장 30일에 과피와 과육이 각각 3.30 mg/100 mg-AIS로, 2.75 mg/100 mg-AIS로 큰 폭으로 감소하였고 이후에는 큰 변화가 없었다. 성숙 중에는 과피와 과육이 각각 7.17 mg/100 mg AIS~4.20 mg/100 mg-AIS로, 6.43 mg/100 mg-AIS~3.82 mg/100 mg AIS로 큰 폭으로 감소를 하였다. 眞部 등 (1987)은 성숙 중에 WSP, ASP 그리고, SSP의 펙틴 함량이 그다지 변화가 없다고 하였는데, 본 실험과는 약간의 차이가 보였다. HSP는 성숙할수록 큰 폭으로 증가한다고 하였는데, 본 실험에서는 감소하는 것으로 나타나 차이가 큰 것으로 보였다.

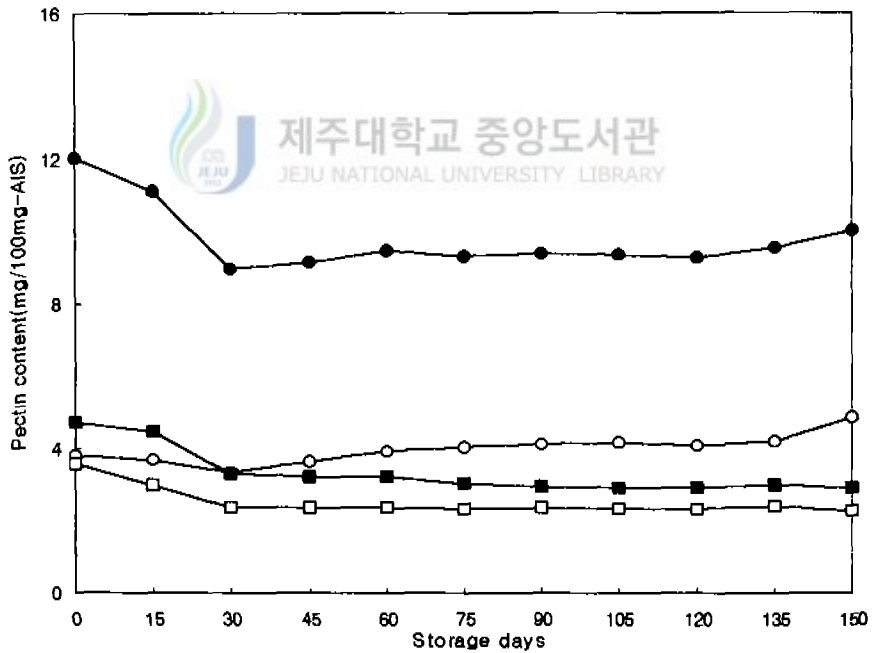
총펙틴 (total pectin substance, TPS)의 함량은 WSP, HMP, HSP 함량을 합한 것으로 저장 30일에 과피와 과육이 각각 8.99 mg/100 mg-AIS, 5.92 mg/100 mg-AIS로 변화를 하였지만 이후에는 큰 변화가 없었다. 성숙 시에는 과피가 11.48 mg/100 mg-AIS에서 11.11 mg/100 mg-AIS까지로 저장 중의 총펙틴 함량의 변화와 큰 차이가 없었지만, 과육에서는 9.76 mg/100 mg-AIS에서 7.12 mg/100 mg-AIS까지로 큰 폭으로 감소를 하였다.

일반적으로 청과물은 수확 후 저장 시일이 경과함에 따라 조직은 점차 연화된다. 이와 함께 불용성의 HSP, HMP 등의 함량은 감소하는 반면, 유리형태의 WSP 함량은 증가하게 되므로 청과물의 육질 특성은 펙틴의 질적, 양적 관계에 따라 좌우하게 된다 (박 등, 1996).

박 등 (1996)은 각각의 가용성 펙틴의 구성비는 albedo 총과 과피는 염산가용성 > 수용성 > 염가용성 > 알칼리 가용성 펙틴의 분획 순으로 높은 구성비를 보인다고 하였다. 이는 Table 4에 나타난 실험 결과가 수용성 > 염산가용성 > 핵사메타인산 가용성 펙틴의 분획 순과 차이가 있었다.



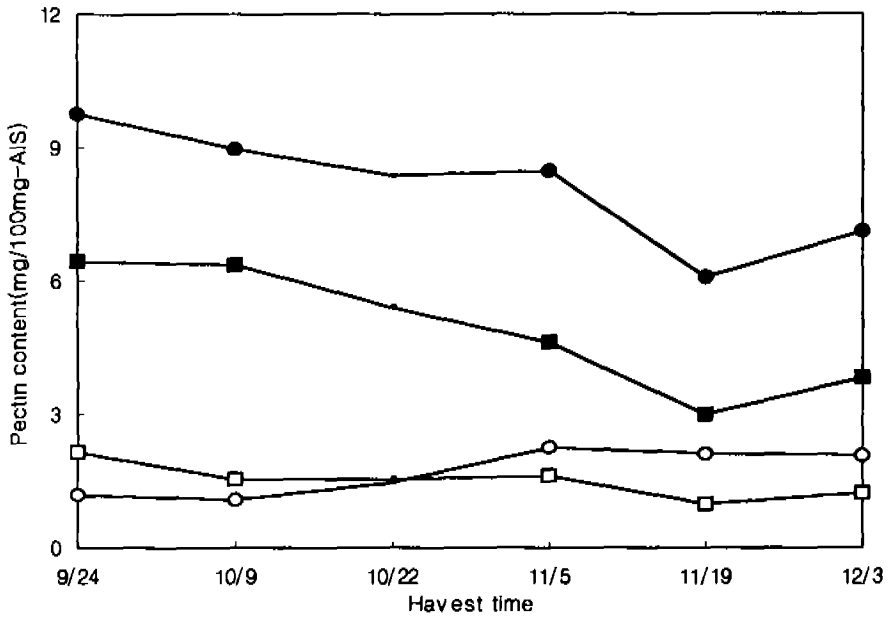
(a)



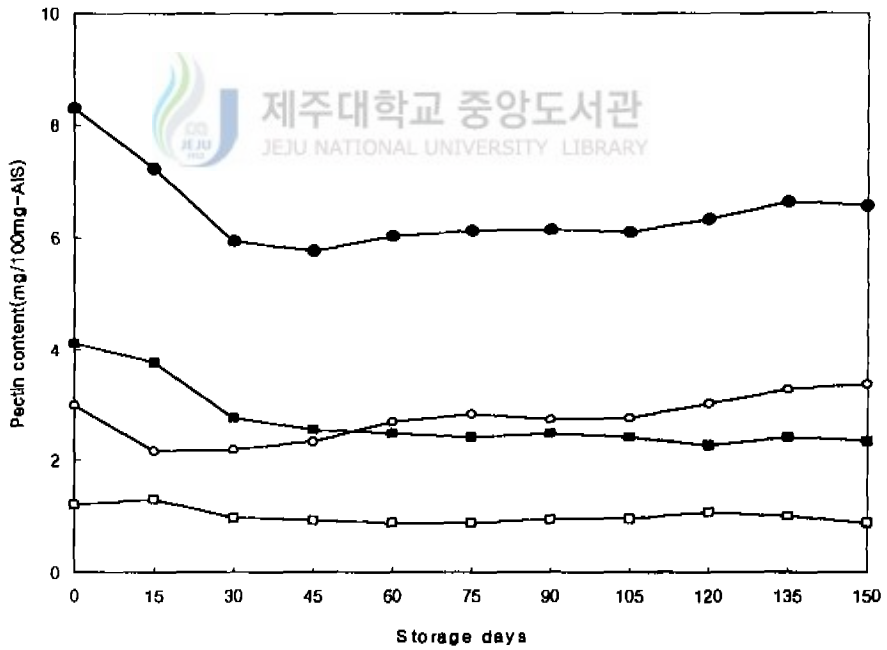
(b)

Fig. 8. Changes in peel pectin of Satsuma mandarin during ripening (a) and storage (b).

-○- WSP, -□- HMP, -■- HSP, -●- TPS



(a)



(b)

Fig. 9. Changes in flesh pectin of Satsuma mandarin during ripening (a) and storage (b).

-○- WSP, -□- HMP, -■- HSP, -●- TPS

**Table 4. Changes in pectin of Satsuma mandarin during storage
(mg/100 mg-_{AIS}).**

Storage days	Peel				Flesh			
	WSP ¹	HMP	HSP	TPS ²	WSP	HMP	HSP	TPS
0	3.79 (543.70) ³	3.55 (507.82)	4.69 (672.28)	12.03 (1723.80)	2.99 (64.27)	1.19 (25.51)	4.12 (88.67)	8.30 (178.45)
15	3.69 (495.47)	2.97 (398.01)	4.46 (598.68)	11.12 (1492.16)	2.17 (47.09)	1.29 (27.91)	3.77 (81.72)	7.23 (156.72)
30	3.32 (417.64)	2.37 (298.16)	3.30 (415.43)	8.99 (1131.23)	2.19 (46.13)	0.97 (20.41)	2.76 (58.32)	5.92 (124.86)
45	3.63 (451.00)	2.36 (293.76)	3.20 (397.76)	9.19 (1142.52)	2.32 (49.34)	0.91 (19.40)	2.54 (54.19)	5.77 (122.93)
60	3.92 (481.82)	2.35 (288.74)	3.22 (396.27)	9.49 (1166.83)	2.69 (55.37)	0.88 (18.14)	2.46 (50.63)	6.03 (124.14)
75	4.03 (490.14)	2.30 (279.80)	3.02 (367.06)	9.35 (1137.00)	2.83 (51.82)	0.88 (16.09)	2.41 (44.08)	6.12 (111.99)
90	4.11 (502.59)	2.37 (289.72)	2.93 (359.21)	9.41 (1151.52)	2.74 (48.16)	0.93 (16.44)	2.48 (43.56)	6.15 (108.16)
105	4.15 (505.42)	2.32 (282.02)	2.92 (354.95)	9.39 (1142.39)	2.76 (42.29)	0.94 (14.33)	2.39 (36.52)	6.09 (93.14)
120	4.07 (483.22)	2.32 (275.69)	2.89 (343.28)	9.28 (1102.19)	3.01 (47.32)	1.06 (16.70)	2.27 (35.68)	6.34 (99.70)
135	4.21 (510.13)	2.39 (289.44)	2.98 (361.69)	9.58 (1161.26)	3.27 (49.08)	0.98 (14.74)	2.39 (35.82)	6.64 (99.64)
150	4.85 (584.31)	2.28 (275.47)	2.91 (351.36)	10.04 (1211.14)	3.36 (49.99)	0.87 (12.98)	2.33 (34.69)	6.56 (97.66)

1. WSP: water soluble pectin, HMP: hexametaphosphate soluble pectin, HSP: hydrochloric acid soluble pectin.
2. TPS: Sum of WSP, HMP and HSP (TPS: total pectin substance)
3. The values in parenthesis were calculated as mg per 100 g of citrus fruits.

IV. 요약

감귤의 저장과 유통 중에 일어나는 연화(softening)가 품질에 미치는 영향을 알아 보고자, 궁천조생 온주밀감을 4°C, 85% RH에서 저장하면서 저장기간에 따른 경도, pectinase의 활성, 펙틴 함량 등의 변화를 측정하였다.

저장기간이 경과함에 따라 부패율은 87.50%까지로 뚜렷이 증가하였으며, 저장기간에 따른 중량감소는 24.50%로 완만하게 감소하였는데, 경도는 2 mm, 3 mm, 5 mm, 6 mm probe에서 각각 597.39 g-force에서 336.9 g-force까지로, 734.8 g-force에서 485.0 g-force까지로, 1,144.7 g-force에서 1,103.7 g-force까지로, 1,308.2 g-force에서 1,037.8 g-force까지로 저장 중에 조금씩 감소하는 경향이였다.

수분 함량은 저장기간에 따라 과피와 과육이 각각 75.78%에서 72.64%까지로, 90.33%에서 88.29%까지로 약간 감소하였다. 성숙 중 경도는 2 mm probe로 사용하여 나타난 값이 1,176.8 g-force에서 503.6 g-force로 급격히 감소하였고, 수분 함량은 과피와 과육이 각각 75.3%에서 74.93%로, 91.83%에서 90.72%로 약간 감소하였다.

세포벽 분해효소인 exo-polygalacturonase (exo-PGase)의 경우 저장 90일까지 과피에서는 389.00 units/100 g에서 534.94 units/100 g까지로, 과육에서는 63.37 units/100 g에서 80.99 units/100 g까지로 증가를 하다가 각각 393.98 units/100 g, 38.01 units/100 g로 감소하는 경향이였다.

Pectinmethylesterase (PEase)에는 저장 60일까지 과피는 19.6 units/ml에서 39.0 units/ml까지로 증가하다가, 그 이후에 8.2 units/ml로 큰 폭으로 감소하는 경향이 보였다. 과육인 경우 저장 60일까지 2.0 units/ml에서 38.8 units/ml까지로 증가를 하다가 6.0 units/ml로 큰 폭으로 감소하는 경향이 보였다. Endo-polygalacturonase (Endo-PGase)인 경우 저장기간 중 과피와 과육에서 각각 0.5%에서 0.4%까지로, 0.5%에서 0.3%까지로 뚜렷

한 변화가 없었다.

알코올 불용성 물질은 감귤 성숙 중 과피와 과육이 각각 27.04 g/100 g에서 12.3 g/100 g로, 2.67 g/100 g에서 1.91 g/100 g로 큰 폭으로 감소하였다. 저장 중에 과피와 과육이 각각 14.32 g/100 g에서 12.06 g/100 g까지로, 2.15 g/100 g에서 1.49 g/100 g까지로 감소하는 경향이 보였다.

펙틴질은 hexametaphosphate soluble pectin (HMP)와 hydrochloric acid soluble pectin (HSP)가 저장 30일에 과피인 경우 각각 2.37 mg/100 mg AIS, 3.30 mg/100 mg AIS로 큰 폭으로 감소하였고, 과육인 경우는 2.75 mg/100 mg AIS, 0.97 mg/100 mg-AIS로 감소하였고 이후에는 큰 변화가 없었다. Water soluble pectin (WSP)은 과피와 과육인 경향에 각각 3.79 mg/100 mg AIS에서 4.85 mg/100 mg-AIS까지로, 2.99 mg/100 mg-AIS에서 3.36 mg/100 mg AIS까지로 증가하는 경향이였다.

WSP는 성숙 시에 과피와 과육이 각각 1.56 mg/100 mg-AIS~3.54 mg/100 mg AIS로, 1.18 mg/100 mg-AIS~2.07 mg/100 mg-AIS로 증가하였고, HMP가 성숙 중 과피에서는 2.75 mg/100 mg-AIS~3.37 mg/100 mg-AIS로 증가를 하였지만, 과육에서는 2.15 mg/100 mg-AIS~1.23 mg/100 mg-AIS으로 저장 중 HMP 함량의 변화와 같이 감소하였다. HSP는 과피와 과육이 각각 7.17 mg/100 mg AIS~4.20 mg/100 mg-AIS로, 6.43 mg/100 mg-AIS~3.82 mg/100 mg AIS로 큰 폭으로 감소를 하였다

Total pectin substance (TPS)는 저장 30일에 과피와 과육이 각각 8.99 mg/ 100 mg AIS, 5.92 mg/100 mg-AIS로 변화를 하였지만 이후에는 큰 변화가 없었다. 성숙 시에는 과피가 11.48 mg/100 mg-AIS에서 11.11 mg/100 mg-AIS까지로 저장 중의 총펙틴 함량의 변화와 큰 차이가 없었지만, 과육에서는 9.76 mg/100 mg-AIS에서 7.12 mg/100 mg-AIS까지로 큰 폭으로 감소를 하였다. 펙틴의 구성비는 수용성 > 염산가용성 > 헥사메타인산가용성 펙틴의 분획 순서였다.

V. 참 고 문 헌

- 고정삼, 1992. 식품분석실험. 제주대학교 생물공학연구실. 40~43.
- 고정삼, 김성학, 1995. 제주산 감귤류 성분과 그 특성. 한국농화학회지, 38 (6), 541~545.
- 김미현, 신승렬, 김진구, 김광수, 1994. 복숭아의 품종과 숙도에 따른 세포벽성분, 효소활성 및 조직의 변화, 한국농산물저장유통학회지, 1 (2), 107~116.
- 김성학, 1996. 저장온도 및 포장재에 따른 온주밀감의 저장특성, 석사학위논문.
- 나일성, 권기성, 박관화, 1996. Pectinesterase 주입처리에 의한 김치조직의 연화방지, 한국식품과학회지, 28 (2), 393~395.
- 문수경, 류홍수, 1997. 백김치 숙성중 식이섬유 및 펙틴질의 함량변화, 한국식품영양과학회지, 26 (6), 1006~1012.
- 문수재, 손경희, 윤선, 이명해, 이명희, 1982. 한국산 감귤류 껍질 내의 펙틴함량과 펙틴의 특성에 관한 연구, 한국식품과학회지, 14, 63~67.
- 박미연, 최승태, 장동석, 1998. 펙틴분해물의 항균특성과 식품보존효과, J. Food Hygiene and Safety, 13 (2), 99~105.
- 박용곤, 강윤한, 차환수, 김홍만, 석호문, 1996. 밀감 가공부산물에서 추출한 펙틴의 특성, 한국식품과학회지, 25 (4), 659~664.
- 서지형, 신승렬, 정용진, 김광수, 1997. 감과 대추의 연화중 Polygalacturonase의 변화, 한국식품영양과학회지, 26 (2), 180~185.
- 손미애, 서지형, 김미현, 신승렬, 김주남, 김광수, 1995. 대추 성숙중의 세포벽성분과 세포벽 분해효소의 활성 변화, 한국농산물저장유통학회지, 2 (1), 185~193.
- 송은영, 1997. 제주산 감귤류의 성숙시기별 품질특성, 석사학위논문.
- 신승렬, 김광수, 1996. 과실의 연화중에 세포벽 성분과 세포벽분해효소의

- 변화, 한국농산물저장유통학회지, 3 (1), 93~104.
- 신승렬, 김미현, 김주남, 원충연 서지형, 김광수, 1995. 세포벽분해효소의 처리에 따른 감과실의 세포벽 유리 다당류의 변화, 농산물저장유통학회지, 2 (1), 173~183.
- 이광희, 김광수, 김미현, 신승렬, 윤경영, 1998. 딸기의 유통·저장시 연화 현상에 관한 연구, I. 세포벽 성분, 단백질 및 효소의 변화, 한국식품과학회지, 27 (1), 29~36.
- 이승철, 육현균, 배성문, 황용일, 최정선, 조용진, 1999. Exo-Polygalacturonase를 이용한 사과박의 펙틴 추출, 한국식품과학회지, 31 (1), 68~73
- 최청, 천성숙 조영제, 안봉전, 김영활, 이선호, 김성, 1994. 한국산 대추의 Endo-Polygalacturonase의 특성, 한국농화학회지, 37 (5), 356~360.
- 허원녕, 김명화, 고은경, 1998. 무화과 펙틴에스테라제의 부분 정제 및 in situ 상태에서의 활성 특성, 한국식품과학회지, 30 (5), 1169~1178.
- 허원녕, 김명화, 1998. 저당성 무화과 잼의 제조, 한국식품과학회지, 30 (1), 125~131.
- 眞部止敏, 猶原順, 1986. 温州ミカンのペクチンの性狀, 日本食品工業學會誌, 33(8), 602~608.
- 眞部止敏, 猶原順, 1987. 温州ミカン果實の生長に伴うペクチンの性狀變化, 日本食品工業學會誌, 34 (6), 386~391.
- 草地 道一 1986a. ペクチンとその加工食品への應用, *New Food Industry*, 28 (4), 27~36.
- 草地 道一, 1986b. ペクチンとその加工食品への應用, *New Food Industry*, 28 (5), 24~32.
- Cameron, R. G., R. P. Niedz, and K. Grohmann, 1994. Variable heat stability for multiple forms of pectin methylesterase from citrus tissue culture cells, *J. Agric. Food Chem*, 42 (4), 903~908.
- Coffin, D. R., and M. L. Fishman, 1993. Viscoelastic properties of pectin/starch blends, *J. Agric. Food Chem*, 41 (8), 1192~1197.

- Liu, K., R. D. Phillips and Yen-Con Hung, 1992. Development of hard-to-cook defect in cowpeas; Role of pectin methylesterase, *J. Agric. Food Chem*, 40 (6), 949~952.
- Owens, H. S., R. M. McCready, and W. D. Maclay, 1944. Enzymic preparation and extraction of pectic acids, *Ind. and Eng. Chem.*, 36 (10), 936~938.
- Sakal, T. and M. Okushma, 1980. Microbial production of pectin from citrus peel, *Appl. Environ. Microbiol.*, Apr, 39 (4), 908~912.
- Speirs^a, C. I., G. C. Blackwood^b and J. R. Mitchell, 1980. Potential use of fruit waste containing in vivo de-esterified pectin as a thickener in canned products, *J. Sci. Food Agric.*, 31, 1287~1294.
- Thakur, B. R., R. K. Singh and A. K. Handa, 1996. Effect of an antisense pectinmethylesterase gene on the chemistry of pectin in tomato (*Lycopersicon esculentum*) juice, *J. Agric. Food Chem*, 44 (2), 628~630.



감사의 글

본 논문이 완성되기까지 아낌없는 지도와 격려를 하여주신 고정삼 교수님께 진심으로 감사드리며, 심사를 하여 주신 현해남 교수님, 자연과학 대학 화학과 강창희 교수님의 지도, 조언에 깊은 감사를 드립니다. 평소가르침을 이끌어주신 강순선 교수님, 유장걸 교수님, 류기중 교수님, 김찬식 교수님께 감사드립니다.

따뜻한 관심과 배려로 본 연구를 수행할 수 있도록 실험여건을 마련해 주신 공동실험실습관 고정은 선생님, 현중선 선생님과 환경생명공학전공 문창용 선생님, 고세광 선생님께 감사드립니다. 그리고 식품 생물공학 실험실 선배님과 학부생, 대학원생께 고마움을 전합니다.

끝으로 오늘의 제가 있기까지 끊임없는 사랑과 격려로 언제나 힘이 되어주신 아버지, 어머니께 진심으로 감사드립니다.

