

## 감과실의 성숙과 추숙중의 세포벽 다당류의 비섬유성 단당류의 변화

신승렬 · 송준희 · 김순동\* · 김광수

영남대학교 식품영양학과

\*효성여자대학교 식품가공학과

### Changes in the Non-cellulosic Monosaccharides of Cell Wall Polysaccharides of Persimmon Fruits during Maturation and Postharvest

Seung-Ryeul Shin, Jun-Hee Song, Soon-Dong Kim\* and Kwang-Soo Kim

Department of Food and Nutrition, Yeungnam University, Kyungsan

\*Department of Food Science and Technology, Hyosung Women's University, Kyungsan

#### Abstract

Glucose, arabinose and total non-cellulosic neutral sugar contents of alcohol-insoluble substance were increased during maturation of persimmon, but arabinose, galactose and total non-cellulosic neutral sugar contents were decreased in soft persimmon. The main non-cellulosic neutral sugars of cell wall were galactose, arabinose and glucose. Arbinose and galactose contents were decreased during maturity and this tend was remarkable in soft persimmon. Pectic fraction contained 70~82% of uronic acid, and galactose, arabinose and uronic acid of pectic fraction were decreased. The main non-cellulosic neutral sugars of hemicelluloses were glucose, xylose, and galactose. Galactose was decreased during maturation and postharvest, and contents of non-cellulosic neutral sugar were decreased in soft persimmon.

Key words : cell wall polysaccharide, non-cellulosic neutral sugar

#### 서 론

과실의 연화는 성숙, 저장, 유통 중에 일어나는 생리 화학적 변화로서 품질평가에 중요한 영향을 미친다. 이러한 영향은 과실의 종류와 특성 및 세포벽 구성성분 등에 따라 차이가 있으나 익어감에 따라 매우 빠른 속도로 진행되며, 생체내에 존재하는 세포벽 관련효소의 작용에 의하여 세포벽 구성다당류가 분해되어 물성의 변화를 초래하게 된다<sup>(1,2)</sup>.

과실의 세포벽은 cellulose, hemicellulose, pectin, glycoprotein 등의 성분으로 구성되어 있고, 과실의 종류에 따라 조성의 차이가 있다<sup>(3)</sup>. 특히 pectin질은 middle lamella 구성성분으로 과실의 성숙과 연화중에 pectin질 분해효소의 작용으로 저분자화됨으로 난용성 pectin이 가용성 polyuronide로 전환되고, 이에 따라 middle lamella가 용해되며 1차 세포벽이 분리되어 연화가 촉진된다<sup>(2)</sup>.

Ahmed와 Labavitch<sup>(4)</sup>, Knee<sup>(5)</sup> 등은 과실의 성숙과 연화중에 arabinose와 galactose의 함량이 감소한다고 보

고하였고, 이들 당은 arabinogalactan과 galactan 형태로 pectin질에 측쇄결합하고 있으며 pectin질 분해효소와  $\beta$ -galactosidase에 의해 분해됨으로써 유리된다<sup>(2,3)</sup>.

본 연구에서는 감과실의 성숙과 연화중에 세포벽의 함량이 감소하고, 성숙중에는 pectin과 알칼리가용성 hemicellulose는 증가하고 산가용성 hemicellulose는 감소하나 연시에서는 pectin과 알칼리가용성 hemicellulose가 감소하는 반면 산가용성 hemicellulose가 증가하는 전보<sup>(6)</sup>의 결과를 구체적으로 검토하기 위하여 세포벽 다당류를 구성하는 비섬유성 구성당의 조성과 함량의 변화를 조사하였다.

#### 재료 및 방법

##### 재료

본 실험에 사용한 재료는 전보<sup>(6)</sup>와 동일한 방법으로 수확, 연화시킨 부유종 단감(*Diosryros kaki* L.)을 사용하였다.

##### 세포벽 구성다당류의 추출 및 분획

전보<sup>(6)</sup>에서와 같이 알콜불용성 물질(AIS)을 추출하였고, 이로부터 수용성 물질(WSM)과 세포벽 물질

Corresponding author : Kwang-Soo Kim, Department of Food and Nutrition, Yeungnam University, Daedong, 214-1, Kyungsan, 713-749, Korea

**Table 1.** Changes in the non-cellulosic sugar contents of alcohol-insoluble substances extracted from persimmon during maturation and postharvest

Stages <sup>a)</sup>	Sugars content <sup>b)</sup>								Total NS <sup>d)</sup>
	Rha	Fuc	Ara	Xyl	Man	Gal	Glc	Uro <sup>c)</sup>	
GP	1.3	2.3	2.0	1.5	1.8	6.0	5.7	10.9	20.6
TP	1.3	2.2	2.4	1.0	2.0	8.4	6.2	12.7	23.5
MP	1.4	0.6	4.0	0.8	1.8	10.4	9.7	13.4	28.7
SP	1.4	0.6	1.8	0.6	0.6	3.3	9.9	11.6	18.2

a) GP ; mature green persimmon, TP ; turning stage persimmon, MP ; mature persimmon, SP ; softened persimmon

b) Rha ; rhamnose, Fuc ; fucose, Ara ; arabinose, Xyl ; xylose, Man ; mannose, Gal ; galactose, Glc ; glucose, Uro ; uronic acid

c) Uronic acid was analyzed by carbazole test.

d) NS ; non-cellulosic neutral sugar

(CWF)을 분획하였다. 다시 세포벽 물질로부터 pectin질, 산가용성 및 알칼리가용성 hemicellulose를 분획하여 이를 비섬유성 단당류의 분석시료로 사용하였다.

#### 세포벽 다당류의 비섬유성 단당류의 조성 및 정량

각 세포벽 다당류를 구성하는 비섬유성 단당류의 정량은 Jones와 Albersheim<sup>(7)</sup>과 Blakeney 등<sup>(8)</sup>의 방법에 따라 각 세포벽 성분 10 mg에 0.5 mg/ml myo-inositol을 함유한 2 N trifluoroacetic acid(TFA) 용액 1 ml를 가하여 121°C에서 1시간 autoclave한 후 불용성 잔사를 제거하고 50°C, N<sub>2</sub> gas기류하에서 건조시켰다. 다음에 1 N NH<sub>4</sub>OH와 NaBH<sub>4</sub>용액(NaBH<sub>4</sub> 2g을 dimethyl sulfoxide 100 ml에 용해한 용액)으로 환원시킨 후 빙초산 0.1 ml, 1-methylimidazole 0.2 ml와 acetic anhydride 2 ml를 가하여 10분간 acetyl화하여 alditol acetate 유도체를 만들었으며 여기에 증류수 5 ml와 methylene chloride 1 ml를 가하여 잘 혼합한 후 수시간 방치하여 하층액을 얻었으며, 이를 단당류 분석용 시료로 하여 gas chromatography로 분리, 정량하였고, 정성은 표준 alditol acetate로 행하였다. Uronic acid는 carbazole 비색법<sup>(9)</sup>으로 정량하였다.

## 결과 및 고찰

#### 알콜 불용성 물질의 비섬유성 구성단당류의 변화

감과실의 성숙과 추숙중 알콜불용성 물질(AIS)을 구성하는 당류의 함량을 조사한 결과는 Table 1과 같다. 알콜 불용성 물질의 비섬유성 중성당은 galactose, glucose, arabinose, fucose, mannose, rhamnose, xylose 등 7종이었으며, 주요 구성당류는 galactose, glucose, arabi-

**Table 2.** Changes in the non-cellulosic sugar contents of watersoluble materials extracted from alcohol-insoluble substances of persimmon during maturation and postharvest

Stages <sup>a)</sup>	Sugars content <sup>b)</sup>								Total NS <sup>d)</sup>
	Rha	Fuc	Ara	Xyl	Man	Gal	Glc	Uro <sup>c)</sup>	
GP	tr <sup>e)</sup>	nd <sup>f)</sup>	1.4	tr	1.7	6.0	10.2	4.4	19.3
TP	tr	nd	1.6	tr	1.8	4.7	6.2	4.8	14.3
MP	tr	nd	1.5	tr	1.4	3.3	4.2	5.3	10.4
SP	0.6	0.3	3.3	nd	0.4	2.6	2.4	7.8	9.6

a), b), c) and d) is the same as described in Table 1.

e) tr ; trace

f) nd ; not detected

nose, uronic acid이었다. 그리고 성숙중에는 galactose, glucose, arabinose가 증가하였으나, 연시에서는 galactose와 arabinose가 감소하였고, glucose는 뚜렷한 변화가 없었으며, 총 중성당은 성숙중에는 증가하였으나 연시에서는 감소하는 경향이었다.

Knee<sup>(10)</sup>는 사과와 감의 성숙중에 세포벽을 구성하는 galactose와 arabinose 잔기가 감소하는 것을 관찰하였으며, Gross<sup>(11)</sup>는 토마토의 성숙중에 유리 galactose와 arabinose의 함량이 현저히 증가한다고 하였고, Ahmed와 Labavitch<sup>(12)</sup>는 arabinose가 알콜 추출물에 pectic arabinan 형태로 존재한다고 하였다. 따라서 연시에서 galactose와 arabinose 등의 구성당의 함량이 낮은 것은 성숙중에 세포벽 구성당이 알콜 불용성 물질에서는 polymer 형태로 존재하며, 연시에서는 효소작용에 의해서 분자량이 작은 polymer나 단당류로 전환되기 때문이라고 생각된다.

#### 수용성 물질의 비섬유성 구성단당류의 변화

Table 2는 알콜 불용성 물질로부터 추출한 수용성 물질에 함유된 비섬유성 단당류를 정량한 결과이다.

수용성 물질을 구성하는 주요 당류는 glucose, galactose, uronic acid 등이었고, 성숙과 추숙중에 galactose와 glucose는 감소하였고, uronic acid는 증가하는 경향이 있었다. 그리고 arabinose는 성숙중에는 변화가 없었으나 연시에서 증가하는 경향이 있었다.

세포벽 다당류는 과실의 성숙과 연화중 세포벽 분해 효소들의 작용에 의해서 용해성 polymer로 전환된다<sup>(3)</sup>. 특히, pectic arabinan은 polygalacturonase의 작용에 의해서 분해되어 가용성 polymer로 전환된다<sup>(12)</sup>. 이러한 점을 고려할 때 연시에서의 arabinose 증가는 pectin 분해효소의 작용에 기인된 것으로 생각된다. 그리고 연시에서 uronic acid의 함량이 낮은 것은 과실의 성숙과 연화됨에 따라 난용성 pectin이 가용성 polyuronide로 전환되고, 연시에서 수용성 pectin질의 함량이 증가하는 사실과 일치한다.

**Table 3.** Changes in the non-cellulosic sugar contents of cell walls extracted from persimmon during maturation and postharvest (mg/100 mg)

Stages <sup>a)</sup>	Sugars content <sup>b)</sup>								Total NS <sup>d)</sup>
	Rha	Fuc	Ara	Xyl	Man	Gal	Glc	Uro <sup>c)</sup>	
GP	1.2	0.4	2.9	1.0	0.9	4.6	1.6	16.4	12.6
TP	0.7	0.2	1.7	0.9	0.6	3.8	2.4	16.7	10.3
MP	0.7	0.2	1.4	0.7	0.5	3.0	2.1	19.8	9.3
SP	0.4	0.2	0.7	0.7	0.3	1.4	1.5	14.7	5.2

a), b), c) and d) is the same as described in Table 1.

**Table 4.** Changes in the non-cellulosic sugar contents of pectin fractions extracted from cell wall persimmon during maturation and postharvest (mg/100 mg)

Stages <sup>a)</sup>	Sugars content <sup>b)</sup>								Total NS <sup>d)</sup>
	Rha	Fuc	Ara	Xyl	Man	Gal	Glc	Uro <sup>c)</sup>	
GP	0.7	tr <sup>e)</sup>	3.9	tr	0.1	2.7	0.5	82.4	7.9
TP	0.7	tr	3.4	0.1	0.2	2.2	0.4	81.2	7.0
MP	0.8	0.1	2.2	0.1	0.1	2.0	1.1	78.8	6.4
SP	0.8	0.2	0.7	0.1	0.2	1.1	1.1	70.2	4.2

a), b), c) and d) is the same as described in Table 1.  
e) tr ; trace

**세포벽 성분의 비섬유성 구성당류의 변화**

Table 3은 세포벽의 비섬유성 구성당을 분리, 정량한 결과로서 성숙과 추숙중에 arabinose, galactose 및 총 중성당은 감소하였으며 이러한 현상은 연시에서 더욱 현저하였다. 그러나 rhamnose, fucose, xylose, mannose, glucose는 성숙중에 뚜렷한 변화가 없었으나 연시에서는 감소하는 경향이였다. 이러한 결과는 앞에서 언급한 바와 같이 Gross와 Wallner<sup>(13)</sup>, Gross와 Sams<sup>(14)</sup>의 연구결과와 일치하며, Knee<sup>(10)</sup>가 사과에서 얻은 결과와 유사한 경향이였다.

Galactose와 arabinose는 galactan 및 arabinogalactan 형태로 pectic polysaccharide에 측쇄결합하고 있으므로 pectin질에 포함시키는 경우가 많다. 세포벽의 구성 pectin질의 arabinose 잔기의 용해성은 polygalacturonase의 작용에 기인되고<sup>(12)</sup>, galactose 잔기는 β-galactosidase의 작용에 많은 영향을 받으며<sup>(15)</sup>, 이들 효소는 과실의 연화에 직접적으로 관여한다. 따라서 감과실의 성숙과 추숙 중 세포벽을 구성하는 galactose와 arabinose의 감소현상은 이들 효소의 작용에 의해서 세포벽 구성다당류가 가용화되기 때문인 것으로 생각되며, Ahmed와 Labavitch<sup>(12)</sup>가 보고한 것과 같이 arabinose는 pectin질의 주요 중성당으로서 polygalacturonase에 의해서 pectic arabinan으로 pectin질이 분해되어 용해됨으로써 감소되는 것으로 사료된다. 그러나 과실의 연화시에 일어나는 ga-

**Table 5.** Changes in the non-cellulosic sugar contents of acidsoluble hemicelluloses extracted from cell wall persimmon during maturation and postharvest (mg/100 mg)

Stages <sup>a)</sup>	Sugars content <sup>b)</sup>								Total NS <sup>d)</sup>
	Rha	Fuc	Ara	Xyl	Man	Gal	Glc	Uro <sup>c)</sup>	
GP	4.0	tr <sup>e)</sup>	tr	20.6	10.3	14.0	24.5	11.6	73.4
TP	3.6	tr	0.3	18.2	9.2	13.9	22.2	12.4	67.4
MP	5.8	tr	2.2	18.8	10.2	12.2	23.8	10.2	73.0
SP	3.0	tr	0.1	15.1	10.4	2.3	19.9	6.9	50.8

a), b), c) and d) is the same as described in Table 1.  
e) tr ; trace

**Table 6.** Changes in the non-cellulosic sugar contents of alkalisoluble hemicelluloses extracted from cell wall persimmon during maturation and postharvest (mg/100 mg)

Stages <sup>a)</sup>	Sugars content <sup>b)</sup>								Total NS <sup>d)</sup>
	Rha	Fuc	Ara	Xyl	Man	Gal	Glc	Uro <sup>c)</sup>	
GP	0.2	0.3	0.2	32.1	0.1	15.2	24.6	12.6	72.7
TP	0.3	0.3	0.2	33.1	0.1	13.8	28.5	13.2	76.3
MP	0.3	0.2	0.2	30.3	0.1	13.7	30.1	10.8	74.9
SP	0.1	0.1	0.7	23.5	tr <sup>e)</sup>	6.8	20.6	8.9	51.8

a), b), c) and d) is the same as described in Table 1.  
e) tr ; trace

lactose의 대사는 β-galactosidase와 깊은 관련이 있는 것으로 알려지고 있으나 아직까지 완전히 구명되지 않고 있으며 보다 구체적인 연구가 요망된다.

**Pectin질의 비섬유성 구성당류의 변화**

Table 4에서는 세포벽 성분을 0.05 M EDTA 용액으로 추출한 pectin질의 구성당류의 변화를 조사하였다. Uronic acid는 성숙과 추숙중에 70~80%를 차지하였고 주요 중성당은 arabinose와 galactose이었으며 총 중성당은 4.2~7.9%이었다. 감과실의 성숙과정 중에 arabinose, galactose 및 총 중성당은 감소하였으며, 연시에서 더욱 현저하였다. 이는 Gross와 Wallner<sup>(13)</sup>의 토마토의 연구결과와 같은 경향이였으며, 이와 같은 감소현상에 대하여 Knee<sup>(10)</sup>는 galactan과 pectin질의 효소적분해 때문으로 설명하였고, 관련효소는 polygalacturonase와 β-galactosidase이라고 하였다.

**산 가용성 및 알칼리 가용성 hemicellulose의 비섬유성 구성당류의 변화**

Table 5와 6은 산 가용성 hemicellulose와 알칼리 가용성 hemicellulose의 구성당을 각각 정량한 결과이다. 산 가용성 hemicellulose의 주요 구성당은 glucose, xy-

lose, galactose, mannose이었고, 알칼리 가용성 hemicellulose의 주요 중성당은 xylose, glucose, galactose이었으며, 산 가용성 hemicellulose의 주요 구성당인 mannose는 알칼리 가용성 hemicellulose에서는 미량이었다. 이들 hemicellulose의 주요 중성당 중 xylose와 mannose는 성숙시 뚜렷한 변화가 없었으나 galactose는 감소하였고, glucose는 산 가용성 hemicellulose에서는 뚜렷한 변화가 없었으나 알칼리 가용성 hemicellulose에서는 증가하는 경향이였다. 연시에서는 mannose를 제외한 대부분의 주요 중성당이 감소하였으며, 특히 galactose가 현저하였고, 총 중성당도 감소하였다.

과실의 세포벽을 구성하는 hemicellulose는 xyloglucan, xylan, rhamnogalacturonan 및 glucoarabinoxylan 등으로 구성되어 있으며, Wallner와 Bloom<sup>(16)</sup>, Bartley<sup>(17)</sup>는 각각 토마토와 사과와 성숙중에 xylose, glucose, mannose는 변화가 없다고 보고하였는데 이는 본 연구의 결과와 유사한 경향이다. Yamaki 등<sup>(18)</sup>은 배의 성숙시 xylose와 galactose가 감소한다고 하였으며, Knee<sup>(5)</sup>는 galactose와 arabinose가 감소하며 이것은 세포벽의 arabinogalactan의 감소와 관련이 있으며, xylose는 뚜렷한 변화가 없었다고 하였다. Hemicellulose 구성 중성당의 변화는 과실의 품종에 따라 차이가 있으며, 본 연구에서 연시의 세포벽 구성당의 함량이 매우 낮은 것과 대부분의 구성당이 연시에서 감소하는 것은 특이한 현상이라 생각된다.

## 요 약

감과실의 성숙중 알콜 불용성 물질의 glucose, arabinose 및 총 비섭유성 중성당의 함량은 증가하였으나, 연시에서는 감소하였다. 세포벽을 구성하는 주요 비섭유성 중성당은 galactose, arabinose, glucose이었고, arabinose와 galactose는 성숙과 연화중에 감소하였다. Pectin질은 uronic acid가 70~82% 정도 차지하였으며 uronic acid, galactose, arabinose는 성숙과 추숙중에 감소하였다. Hemicellulose의 주요 중성당은 glucose, xylose, galactose이었고, 성숙과 추숙 중 특히 galactose가 감소하였으며 연시에서는 대부분의 구성당이 감소하였다.

## 감사의 말

본 연구는 한국과학재단 1988년도 학술연구조성비지원(891-1508-062-2)에 의하여 수행된 연구결과의 일부이며, 연구비를 지원하여 준 한국과학재단에 깊은 사의를 표하는 바이다.

## 문 헌

1. Huber, D.J. : The role of cell wall hydrolases in fruit softening. *Horticultural Reviews*, 5, 169(1983)
2. Hobson, G.E. : Enzymes and texture changes during ripening. In *Recent Advances in the Biochemistry of Fruit and Vegetables*. Friend, J. and Rhodes, M.J.C. (ed), Academic Press, London, p. 123(1981)
3. Knee, M. and Bartley, I.M. : Composition and metabolism of cell wall polysaccharides in ripening fruits. In *Recent Advances in the Biochemistry of Fruit and Vegetable*. Friend, J. and Rhodes, M.J.C.(ed), Academic Press, London, p. 133(1980)
4. Ahmed, A.E.R. and Labavitch, J.M. : Cell wall metabolism in ripening fruit. I. Cell wall changes in the ripening "Bartlett" pears. *Plant Physiol.*, 65, 1009(1980)
5. Knee, M. : Changes in structural polysaccharides of apple ripening during storage. Facteurs et Regulation de la Maturation des fruits. *Collog. Inter. C.N.R.S.*, 23, 241(1975)
6. 신승렬, 김주남, 김순동, 김광수 : 감과실의 성숙과 추숙 중의 세포벽 구성성분의 변화. *한국식품과학회지*, 22, 738(1990)
7. Jones T.M. and Albersheim, P. : A gas chromatographic method for the determination of aldose uronic acid constituents of plant cell wall polysaccharides. *Plant Physiol.*, 49, 926(1972)
8. Blakeney, A.B., Harris, P.J., Henry, R.T. and Stone, B.A. : A simple and rapid preparation of alditol acetates for monosaccharide analysis. *Carbohydr. Res.*, 113, 291(1983)
9. Bitter, T. and Muir, H.M. : A modified uronic acid carbazole reaction. *Anal. Biochem.*, 4, 330(1962)
10. Knee, M. : Polysaccharide changes in cell walls of ripening apples. *Phytochemistry*, 12, 1543(1973)
11. Gross, K.C. : Changes in free galactose, myo-inositol and other monosaccharides in normal and non-ripening mutant tomatoes. *Phytochemistry*, 22(5), 1137(1983)
12. Ahmed, A.E.R. and Labavitch, J.M. : Cell wall metabolism in ripening fruit. II. Changes in carbohydrate-degrading enzymes in ripening "Bartlett" pears. *Plant Physiol.*, 65, 1014(1980)
13. Gross, K.C. and Wallner, S.J. : Degradation of cell wall polysaccharides during tomato fruit ripening. *Plant Physiol.*, 63, 117(1979)
14. Gross K.C. and Sams, C.E. : Changes in cell wall neutral sugar composition during fruit ripening : A species survey. *Phytochemistry*, 23(11), 2457(1984)

15. Wallner, S.J. and Walker, J.E. : Glycosidase in cell wall-degrading extracts of ripening tomato fruits. *Plant & Cell Physiol.*, 20(2), 311(1979)
  16. Wallner, S.J. and Bloom, H.L. : Characteristics of tomato cell wall degradation *in vitro*. Implication for the study of fruit softening enzymes. *Plant Physiol.*, 60, 207(1977)
  17. Bartley, I.M. : Changes in the glucans of ripening apples. *Phytochemistry*, 15, 625(1975)
  18. Yamaki, S., Machida, Y. and Kakiuchi, N. : Changes in cell wall polysaccharides and monosaccharide during development and ripening of Japanese pear fruit. *Plant & Cell Physiol.*, 20(2), 311(1979)
- 
- (1990년 6월 19일 접수)