

수확시기, 저장온도 및 가공방법에 따른 치커리(*Cichorium intybus*, L.)의 가용성 당의 조성 변화

박상기 · 강수일 · 김수일*

서울대학교 농업생명과학대학 농화학과 및 농업 생물 신소재 연구 센터
(1996년 7월 13일 접수, 1996년 8월 16일 수리)

서 론

치커리의 저장탄수화물은 주로 fructose 중합체인 inulin으로 괴경 건물중량의 70% 이상을 차지하고 있으나 중합도(Degree of Polymerization, DP)별 당조성은 중합도 2인 sucrose를 비롯하여 중합도 30~35의 inulin에 이르기 까지 다양하다. 괴경의 당조성은 생육시기, 수확시기, 저장 방법에 따라 달라져서 괴경의 성숙시기에는 fructose와 glucose를 비롯한 저중합도의 당의 함량이 줄어들고 고중합도의 inulin의 함량이 증가하며, 성숙 후 서리와 같은 저온 충격을 받거나 장기간 저장된 괴경에는 중합도 3~5인 올리고당의 함량이 증가하는 것으로 보고되고 있다.¹⁾ 또한 inulin의 fructose간의 β -2,1결합은 낮은 pH에서 쉽게 가수분해되어 치커리의 당조성은 뿌리의 건조 및 추출방법에 따라서도 변화되는 것으로 추측되고 있다. 괴경의 성숙 및 저장 중 inulin의 합성과 분해에는 Fructan:fructan fructosyltransferase(FFT), Sucrose:sucrose fructosyltransferase(SST), Fructan exohydrolase(FEH) 및 Sucrose synthase(SS) 등의 자가효소가 작용하는 것으로 보인다.²⁾ 현재 inulin은 가수분해에 의한 fructose syrup 제조,³⁾ ethanol 생산⁴⁾ 등에 이용되고 있으나 최근 각종 기능성 올리고당이 각광을 받음에 따라 inulin으로부터 inulo올리고당을 생산하는 것에 대한 관심이 높아지고 있다. 본 연구에서는 치커리로부터 올리고당 또는 중합도가 높은 inulin을 생산하기 위한 기초 연구로서 국내에서 재배중인 치커리의 수확시기, 저장온도 및 가공방법에 따른 가용성 당의 조성 변화를 조사하였다.

재료 및 방법

치커리 시료

수확시기별 치커리 시료는 서울대학교 농업생명과학대학 농화학과 실험포장에서 재배하고 있는 품종인 Orchies Non Rcaites를 1994년 11월 9일, 12월 28일, 1995년 1월 12일, 2월 4일, 2월 27일, 3월 13일 및 3월 28일에 수확하여

사용하였고, 저장온도 실험용 시료는 강원도 인제군에서 1994년 11월 9일에 수확한 치커리를 공급받아 사용하였다. 저장은 -20°C , 2°C , 10°C 에서 실시하였으며 각 온도에서 60일 동안 저장하면서 저장 10일, 20일, 30일, 42일, 60일에 시료를 채취하여 당조성을 분석하였다. 가공 방법에 따른 치커리 시료들은 다음과 같은 과정에 따라 제조한 것을 사용하였다. 건조 치커리는 12월에 수확한 치커리를 1~2 cm 두께로 자른 후 60°C 에서 16시간 건조하여 제조하였으며 이때 수분함량은 11%였다. 볶음 치커리는 건조 치커리를 $120\sim 200^{\circ}\text{C}$, 2기압하에서 30분동안 볶아 제조하였다. 또한 농축 치커리 추출물은 건조 치커리를 100°C 에서 2시간 동안 끓인 후 원심분리하여 얻은 추출액을 농축하여 제조하였다. 농축은 92°C 에서 4시간, 90°C 에서 4시간, 82°C 에서 2시간동안 3차에 걸쳐 실시하였으며 이때 당농도는 77%Brix였다.

가용성 당의 제조 및 분석

생치커리는 시료와 증류수를 1:1(w/v), 건조 및 볶음 치커리는 1:4(w/v)가 되게 증류수를 첨가하고 Waring blender로 마쇄한 후 100°C 에서 50분간 가열하여 당을 추출하였다. 당추출액을 cheese cloth로 여과하여 얻은 여액을 11,000 rpm에서 15분간 원심분리하여 그 상정액을 모아 가용성당을 제조하였으며 분석에 사용하였다. 총당은 fructose를 표준으로 한 anthrone 방법⁵⁾에 의해 정량하였다. 즉, 70% 황산에 anthrone을 녹여 만든 0.2% anthrone 시약 0.25 ml에 시료용액 0.5 ml을 넣고 잘 혼합한 후 100°C 에서 10분간 가열하여 발색하였으며 발색된 반응액은 620 nm에서 흡광도를 측정하였다. TLC는 1-propanol:ethyl acetate:water (2:2:1, v/v)를 전개용매로 사용하여 김⁶⁾의 방법에 따라 행하였다. 당조성의 분석은 강 등⁷⁾의 방법에 따라 Bio-gel P-2 column chromatography로 행하였다. 즉, 65°C 로 유지한 Bio-gel P-2(Bio-rad, extra fine) column (210×1.0 cm)에 당용액을 주입한 후 0.8 ml/10 min로 용출, 0.8 ml/tube로 분획하였으며 각 분획을 수집, 총당을 정량하여 당조성을 분석하였다.

찾는말: 치커리(*Cichorium intybus* L.), 가용성 당 조성, 수확시기, 저장온도, 가공방법
*연락처자

결과 및 고찰

수확시기에 따른 당조성 변화

수확시기에 따른 치커리의 당조성 변화를 조사하기 위하여 11월 9일부터 3월 28일까지 시기별로 치커리 뿌리를 채취하여 이들의 당조성을 TLC로 조사한 결과 저온 스트레스를 받아 땅이 얼기 시작한 1월 12일 이후부터는 당 spot의 발색정도로 보아 sucrose와 중합도 3~5의 당들이 증가하는 것으로 나타났다(Fig. 1). 또한 Bio-gel P-2 column chromatography에 의한 각 시료의 당조성을 정량적으로 분석한 결과를 Table 1에 나타내었다. 전체적으로 수확시기가 늦어짐에 따라 중합도 8 이상의 당 함량이 적어지고 중합도가 적은 당의 함량이 높아졌다. 즉, 11월 수확 시료에서는 중합도 8 이상의 당이 총당의 80.1%를 차지하였으나 약 4개월 후인 3월 13일에 채취한 시료에서는 36.8%로 43.2%가 감소된 반면 중합도 3~7의 올리고당은 15.9%에서 47.5%로, 중합도 1~2인 당은 4.1%에서 15.7%로 증가하였다. 이중 중합도 1~2인 당의 함량증가는 주로 sucrose에 기인하였다. 이러한 당조성의 변화는 TLC결과와 같이 치커리가 저온 스트레스를 받은 후인 2월 11일 수확시료에서부터 현저하게 나타나서 sucrose함량이 12%로 급증한 반면 중합도 8 이상의 당함량은 46.1%로 급격히 감소하였다. 3월 28일 수확한 시료의 경우 sucrose 및 중합도 3~7의 당들이 감소하고 중합도 8 이상의 당이 52%로 증가하는 것은 올리고당들이 치커리의 발아에 의해 이용된 결과, 상대적으로 함량이 증가된 것으로 생각된다.

이러한 고중합도의 inulin이 포장에서 월동하는 동안 저중합도의 올리고당 및 sucrose로 변환되는 것은, 치커리의 경우에는 Bhatia 등⁹⁾이 보고한 바 있으며 치커리와 마찬가지로 inulin이 주저장탄수화물인 돼지감자의 경우에는 Bacon 등,⁹⁾ Chabbert 등,¹⁰⁾ Werner 등,¹¹⁾ 강 등¹²⁾이 보고한 바 있다. 이는 치커리와 돼지감자의 자가효소인 FEH에 의한 inulin의 분해, sucrose synthase에 의한 sucrose의 합성과 FFT에 의한 fructo올리고당의 합성의 결과로 추정할 수 있었다.

저장온도에 따른 가용성 당의 조성변화

저온스트레스를 받지 않은 11월 9일 수확시료를 -20°C, 2°C, 10°C에서 60일간 저장하면서 저장 시기별로 채취한 시료의 당조성을 Bio-gel P-2 column chromatography로 조사하였다(Table 2). -20°C 저장에서는 당조성 변화가 없었

으나 2°C, 10°C 저장에서는 수확시기별 당조성 변화와 같은 경향으로 저장 10일부터 중합도 7 이상의 당이 저중합도의 당으로 변환되는 것으로 나타났다. 즉, 중합도 7 이상의 당이 84.5%에서 65.3~34.0%로 감소된 반면 올리고당은 15.9%에서 32.7%로, 중합도 1~2인 당은 4.1%에서 33.2%로 증가하였다. 이러한 변화속도는 2°C에서 보다 10°C에서 훨씬 빨라서 저장 10일에 2°C에서 42일 저장시보다 큰 변화를 나타내었으며 30일 이상의 저장은 발아 및 뿌리의 부패로 저장이 불가능하였다. 이러한 중합도별 당들의 급감 및 급증은 수확시기별 당조성 변화에서와 같이 치커리내에 존재하는 FEH와 FFT의 작용에 의한 것으로 추정되며 특히 관련된

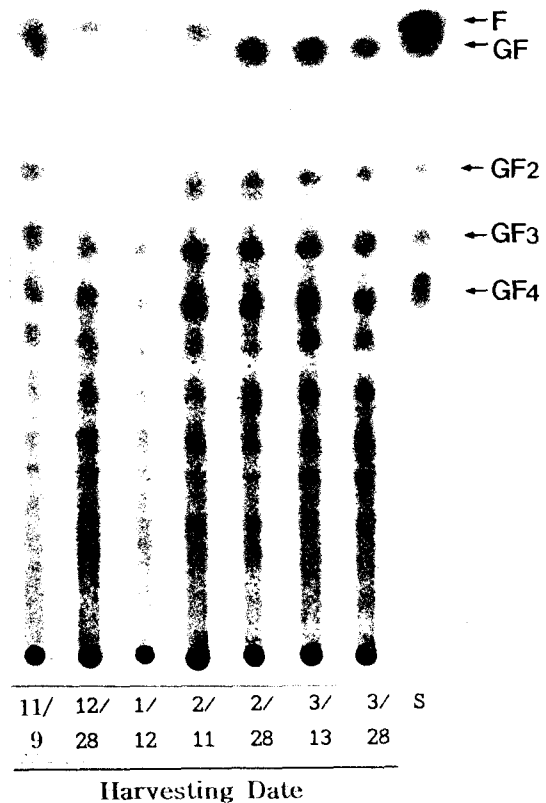


Fig. 1. Thin layer chromatogram of soluble carbohydrates from chicory according to harvesting date. S: Standard. TLC was carried out using a Kieselgel 60 F₂₅₄ aluminium plate(Merck Co., Ltd) with the solvent 1-propanol : ethyl acetate : water (2 : 2 : 1, v/v). After double developments, the plate was sprayed with urea-metaphosphoric acid reagent to detect sugars.

Table 1. Changes in soluble carbohydrate compositions of chicory according to harvesting date.

Harvesting date	G+F	GF	DP3	DP4	DP5	DP6	DP7	(DP3~DP7)	DP≥8 ^a
Nov. 9. 94.	1.4	2.7	2.7	2.9	2.9	3.3	4.1	15.9	80.1
Dec. 28. 94.	1.4	1.8	4.7	5.5	8.7	6.1	5.7	30.7	66.0
Jan. 12. 95.	2.8	2.9	6.7	5.1	5.7	5.6	4.1	27.2	67.2
Feb. 11. 95.	4.8	12.0	5.3	8.4	8.0	8.3	7.1	37.1	46.1
Feb. 27. 95.	1.4	12.8	10.1	9.6	9.8	8.0	6.8	44.3	41.4
Mar. 13. 95.	1.1	14.6	9.4	9.1	9.2	9.5	10.3	47.5	36.8
Mar. 28. 95.	1.2	8.1	7.0	7.9	8.5	7.6	7.4	38.4	52.3

^aG; Glucose, F; Fructose, GF; Sucrose, DP; Degree of Polymerization

Table 2. Changes in soluble carbohydrate compositions of chicory during storage.

Temp. (°C)	Storage time (day)	G+F	GF	DP 3	DP 4	DP 5	DP 6	(DP3~6)	DP 7 ^a
-20°C	0 ^b	1.4	2.7	2.7	2.9	3.3	4.1	13.0	84.5
	10	2.2	15.8	12.0	10.3	9.6	9.1	41.0	41.0
	20	5.9	12.8	14.1	12.5	10.6	7.6	44.8	36.5
	60	2.8	14.3	12.4	9.7	10.3	8.1	40.5	42.4
2°C	10	1.1	2.8	7.4	7.4	8.1	7.9	30.8	65.3
	30	1.4	11.8	7.0	6.1	6.2	6.4	25.7	61.1
	42	2.7	15.8	9.1	8.0	14.4	14.4	31.5	50.0
	60	8.3	24.9	11.0	7.6	7.4	6.7	32.7	34.0
10°C	10	14.7	9.4	8.5	7.7	7.4	7.1	30.7	45.2
	20	12.2	10.2	10.9	8.5	7.0	7.0	33.4	44.2

^aG; Glucose, F; Fructose, GF; Sucrose, DP; Degree of Polymerization ^bHarvested at Nov. 9. 94

Table 3. Changes in soluble carbohydrates compositions of chicory according to drying, roasting and heat concentration.

Samples	G+F	GF	DP3	DP4	DP5	DP6	DP7	(DP3~DP7)	DP≥8 ^a
Raw chicory ^b	4.8	10.3	6.4	5.9	4.7	5.9	6.7	29.6	55.3
Dried chicory ^c	7.5	10.7	8.8	5.9	5.9	5.8	4.8	31.2	50.6
Roasted chicory ^d	10.0	20.8	6.8	5.9	10.2	2.0	4.7	29.6	39.6
Concentrated extracts of dried chicory ^e	28.5	19.8	8.3	7.7	6.2	5.3	4.3	31.8	19.9

^aG; Glucose, F; Fructose, GF; Sucrose, DP; Degree of Polymerization ^bChicory roots were cleaned, sliced, macerated and extracted with boiling water(100°C) for 1 hr. ^cChicory roots were cleaned, sliced and dried at 60°C for 16hrs. ^dDried chicory slices were roasted in the range of 120~200°C at 2 atm. for 30 min. ^eDried chicory slices were extracted with boiling water(100°C) for 2 hr and the extracts were concentrated three times at 92°C for 4 hrs, at 90°C for 4 hrs and at 82°C for 2 hrs.

효소인 FFT는 낮은 온도에서도 활성을 보여 5°C에서 최대 활성 때의 77%를 나타낸다고 보고되고 있다.¹³⁾ 이러한 저장 중 당조성의 변화는 돼지감자에서도 2~10°C에서 저장시 고 중합도의 당이 저중합도의 당으로 가수분해되는 것으로 보고되고 있다.^{12,14-15)}

가공방법에 따른 가용성 당의 조성변화

생치커리, 건조 치커리, 볶음 치커리 및 농축 치커리 추출물의 가용성 당조성은 Table 3에 나타내었다. 열건조에 의한 당조성 변화는 거의 없었으나 120~200°C, 2기압하에서 볶음 시료 및 가열농축한 치커리 추출액에서는 중합도 8 이상의 당이 감소하고 fructose 및 sucrose가 증가하였다. 이러한 현상은 치커리 추출물에서 현저하여 총당의 49.3%가 중합도 1~2인 당으로 나타났으며 8 이상의 당은 55.3%에서 19.9%로 35.4% 감소하였다. 특히 glucose와 fructose중 fructose함량이 원시료에 비하여 6~8배 증가하였으나 (HPAEC결과, 미세시) 중합도 3~7의 올리고당 함량은 29.7~31.8%로 큰 변화는 없었다.

이상의 수확시기 및 저장온도에 따른 당조성 변화를 종합하여 볼 때 치커리의 용도에 따라 수확시기 및 저장조건을 선택하여야 함을 알 수 있었다. 즉, 고중합 inulin 생산을 위하여는 저온충격을 받기 전에 조기수확하거나 영하의 온도에서 저장하는 것이, 올리고당의 함량을 상대적으로 높이고 저 할 때는 1~2월 사이에 수확하거나 2~5°C에서 40일 저장하는 것이 적합한 것으로 나타났다. 후자의 경우 올리고당 함량증가와 더불어 기능성이 없는 fructose 및 sucrose의 함량도 총당의 13~33%까지로 증가될 수 있다는 것에 유의하

여야 할 것이다. 또한 가공방법으로 현재 사용되고 있는 열 건조 방법은 당조성에 큰 변화를 초래하지 않았으나 가열농축에 의하여는 올리고당의 함량증가는 없이 fructose 및 sucrose의 함량만이 증가하는 것으로 나타났다.

감사의 글

본 연구는 1995년도 과학기술처 지원과 한국과학재단 지정 농업생물신소재 연구센터의 부분적 지원에 의해 수행된 것으로 이에 감사드립니다.

참고 문헌

- Vandamme, E. J. and D. G. Derycke (1983) Microbial Inulinases: Fermentation process, properties and applications. *Adv. Appl. Microbiol.* **29**, 139-176.
- Singh, R. and I. S. Bhatia (1971) Substrate Specificity of Fructosyl Transferase from Chicory Roots. *Phytochem.* **10**, 2037-2039.
- Barta, J. (1993) In 'Inulin and Inulin-containing Crops', Fuchs, A., p323-339, ELSEVIER, Amsterdam, Netherland
- 류연우, 김철호, 김수일 (1983) 돼지감자로부터의 알콜 생산을 위한 균주 선발. *한국농화학회지* **26**(2), 119-124.
- Weiner, J. (1978) Determination of Total Carbohydrate in Beer. *J. Inst. Brew.* **84**, 222.
- 김수일, 하영주 (1992) *Streptomyces* sp. S56이 생산하는 Endoinulase의 정제 및 특성. *한국 산업미생물학회지* **20**(5), 551-558.

7. 강수일, 김수일 (1993) *Enterobacter* sp. S45에 의한 Inulin fructotransferase의 생산. 한국산업미생물학회지 **21**(1), 36-40.
8. Bhatia, I. S., S. K. Mann and R. Singh (1974) Biochemical Changes in the Water-soluble Carbohydrates During the Development of Chicory Roots. *J. Sci. Food Agric.* **25**, 535-539.
9. Bacon, J. S. D. and R. Loxley (1952) Seasonal Change in the Carbohydrates of the Jerusalem Artichoke. *Biochemical Journal.* **51**, 208-213.
10. Chabbert, N., Ph. Braun, J. P. Guiraud, M. Arnoux and P. Galzy (1983) Productivity and Fermentability of Jerusalem Artichoke According to Harvesting Date. *Biomass.* **3**, 209-224.
11. Werner, P. and H. F. B. Roland (1987) Inulin Com-
position During Growth of Tubers of *Helianthus tu-
berosus*. *Agric. Biol. Chem.* **51**(6), 1593-1599.
12. 강수일, 한종인, 김경연, 오선진, 김수일 (1993) 수확 시기 및 저장온도에 따른 돼지감자 괴경의 가용성당 조성변화. 한국농화학회지 **36**(4), 304-309.
13. Koops, A. J. and H. H. Jonker (1994) Purification and Characterization of the Enzymes of Fructan Biosynthesis in Tubers of *Helianthus tuberosus* Colombia. *J. Experimental Botany.* **45**(280), 1623-1631.
14. Rutherford, P. P., and E. W. Weston (1968) Carbohydrate Changes During Cold Storage of Some Inulin-containing Roots and Tubers. *Phytochem.* **7**, 175-180.
15. Moder, H. W., J. D. Jones and G. Mazza (1993) In 'Inulin and Inulin-containing Crops', Fuchs, A., p57-64, ELSEVIER, Amsterdam, Netherland

Changes in Soluble Carbohydrates Composition of Chicory(*Cichorium intybus*, L.) according to Harvesting Date, Storage and Processing

Sang-Ki Park, Su-Il Kang and Su-Il Kim* (*Department of Agricultural Chemistry and Research Center for New Bio-materials in Agriculture, College of Agriculture and Life Science, Seoul National University, Suwon 441-744, Korea*)

*Corresponding author