

토마토 과실의 성숙중 세포벽 구성다당류의 변화

문 광 덕 · 천 성 호 · 김 종 국
경북대학교 식품공학과

Changes of Sugar Components in Cell Wall Polysaccharides from Tomato Fruits during Ripening

Kwang-Deog Moon, Seong-Ho Cheon, Jong-Guk Kim

Department of Food Science and Technology, Kyungpook National University

Abstract

This study was conducted to understand the characteristics of fruit softening during ripening which causes deep loses in quality of horticultural products during storage and marketing process after harvest. The changes of cell wall components during ripening was investigated. The climacteric rise was between 42 and 49 days after anthesis and then decreased. Ethylene evolution was similar to respiration. The hardness of fruit decreased markedly at this climacteric period and significances of textural parameters among the ripening periods were recognized but the significance between 50 and 55 days after anthesis was not. Sugar components of cell wall polysaccharides were uronic acid, galactose, glucose, arabinose, xylose, rhamnose, mannose and fucose. The contents of arabinose and mannose in alcohol-insoluble solids fraction increased, but other sugars were not changed. In cell wall fraction, the contents of uronic acid, galactose, glucose and arabinose were comparatively high, but galactose, arabinose and uronic acid were decreased markedly during ripening. Uronic acid occupied above 75% of total monosaccharide in pectin fraction and decreased markedly during ripening. In acid-soluble hemicellulose fraction, the contents of uronic acid, glucose, galactose and rhamnose were high and they decreased from 50 days after anthesis. The contents of glucose and xylose were high in a alkali-soluble hemicellulose fraction and they decreased markedly at 55days after anthesis.

Key words : tomato fruit, ripening, cell wall polysaccharides, softening

서 론

토마토(*Lycopersicon esculentum* Mill)는 비타민, 당, 유기산 그리고 독특한 풍미와 색소를 함유하고

있어 생식용 뿐만 아니라 여러 가공품의 원료로서 널리 이용되고 있으나 수분함량이 높으며 수확후 현저한 추숙 및 연화등 노화현상의 수반으로 신선도 유지가 어려운 과실이다(1). 일반적으로 과실은

성숙중 호흡량의 상승과 ethylene 생성의 증가에 따라 climacteric과 nonclimacteric으로 분류되고 있으며(2) climacteric rise라고 불리는 호흡량의 상승은 과실의 노화나 품질열화가 일어나는 전환점으로 흔히 간주되고 있으므로 이의 조절은 과실의 저장기간을 연장하는 수단으로 가장 중요시되고 있다. Climacteric 과실의 성숙에 수반되는 변화들로서는 과실의 착색(3), ethylene발생의 증가(4), 향기성분의 생성(5)등이 있으나 이들의 변화중 가장 중요한 변화가 연화이다(6). 과실의 연화현상은 품질열화의 초기지표로서 원예작물의 수확후 유통과정에서 부패에 대한 저항력을 감소시키며 식미의 저하 등을 가져와 큰 손실을 일으키고 있다. 그러므로 이러한 손실을 효과적으로 감소시키기 위해서는 연화현상에 포함되는 여러 생화학적 변화를 연구하는 것이 무엇보다 중요하다. 식물의 세포벽은 식물세포의 성장과 분화, 병원체에 대한 반응과 밀접한 연관을 가지며 청과물의 연화는 이러한 세포벽을 구성하는 성분의 분해로 일어나는 것으로 알려져 있으며 세포벽의 구성성분중 가장 함량이 많은 cellulose의 성숙중 변화와 cellulase activity 변화에 대한 많은 연구가 이루어지고 있다(7,8). 특히 cellulase 활성의 증가, ethylene의 발생, 호흡의 climacteric rise 및 과실의 연화사이에는 밀접한 관계가 있는 것으로 보고되고 있다(9). 이러한 세포벽 구성성분의 변화에 대해서 사과와 배(10), avocado(11), 복숭아(12) 등에서 보고한 바 있으나 토마토 과실의 세포벽 구성성분에 대한 연구는 거의 없는 실정이다. 따라서 본 연구는 원예작물에 큰 손실을 일으키고 있는 연화현상의 주 원인인 세포벽 구성성분의 변화를 조사하기 위하여 토마토 과실을 성숙단계별로 취하여 호흡량, ethylene의 함량, 과실의 물성 및 세포벽 구성당류의 변화를 조사하였다.

재료 및 방법

공시재료

본 실험에 사용한 토마토는 대구시 동구 지저동

소재 농원에서 노지 재배한 토마토 품종 “豊農”을 개화후 미숙기(immature green stage)인 25일, 30일, 38일, 수확적기(mature green stage)인 45일, 식용적기(pink stage)인 50일, 그리고 과숙기(red stage)인 55일의 것을 취하여 공시 재료로 사용하였다.

호흡량 및 ethylene 측정

CO₂와 ethylene은 gas chromatography로 분석하였다. 즉, 토마토 과육을 직경 1.2cm, 두께 2mm 정도의 disc로 제조한 시료 약 2g을 30ml flask에 넣고 밀봉하여 30°C에서 일정시간 방치한 후 기체 1ml를 syringe로 취하여 표 1과 같은 조건으로 GC분석을 행하였다.

Table 1. The operating conditions of GC for CO₂ and C₂H₄ analysis

Items	Conditions	
	CO ₂	C ₂ H ₄
GC	Pye Unicam series 304	Shimadzu 9 AM
Column	4mm×2.7m glass column with 80~100 mesh of Porapak Q	
Detector	T.C.D.	F.I.D.
Column Temp.	40°C	50°C
Carrier gas	Helium, 30ml/min.	Nitrogen, 30ml/min.
Injector Temp.	60°C	70°C
Detector Temp.	150°C	150°C
Chart speed	0.25cm/min.	0.25cm/min.
Integrator	Pye Unicam PU 4810	Shimadzu C-R3A

과실의 물성

토마토 과실의 물성은 texturemeter(J. J. Instrument model T5K, 영국)를 사용하였고 crosshead speed는 200mm/min, prunger size는 ϕ 6.4mm, clearance는 1cm로 하여 측정하였다. 시료는 임의적으로 15개를 취하여 각각 puncture test를 행하여 얻어진 TPA curve로부터 5개의 parameter를 구하였으며 결과는 평균과 표준편차로 나타내고 유의성을 분석하였다.

세포벽다당류

세포벽다당류의 분획

세포벽을 구성하고 있는 다당류의 분획은 Yamaki 등이 사용한 방법(13)에 따라 그림 1과 같이 하였다. 즉, AIS(alcohol insoluble solid) 일 정량을 전분과 단백질을 제거하기 위하여 0.05M phosphate buffer 에서 하루동안 α -amylase를 처리한 후 같은 buffer에서 12시간 protease 를 처리 하여 원심분리하고 증류수로 씻어 water-soluble carbohydrate fraction으로 하고 잔사를 세포벽으

로 하였다. 세포벽을 NaClO_2 용액에 분산시켜 lignin fraction(F1)을 얻고 다시 0.05M Na-EDTA로 처리하여 pectin fraction(F2)를 얻었다. 잔사를 0.05N H_2SO_4 로 처리하여 acid-soluble hemicellulose fraction(F3)을 얻고 4N KOH로 처리하여 alkali-soluble hemicellulose fraction(F4)으로 하였으며 나머지 잔사를 cellulose fraction (F5)으로 하였다. 각 fraction은 증류수로 72시간 투석한 후 동결 건조시켰다.

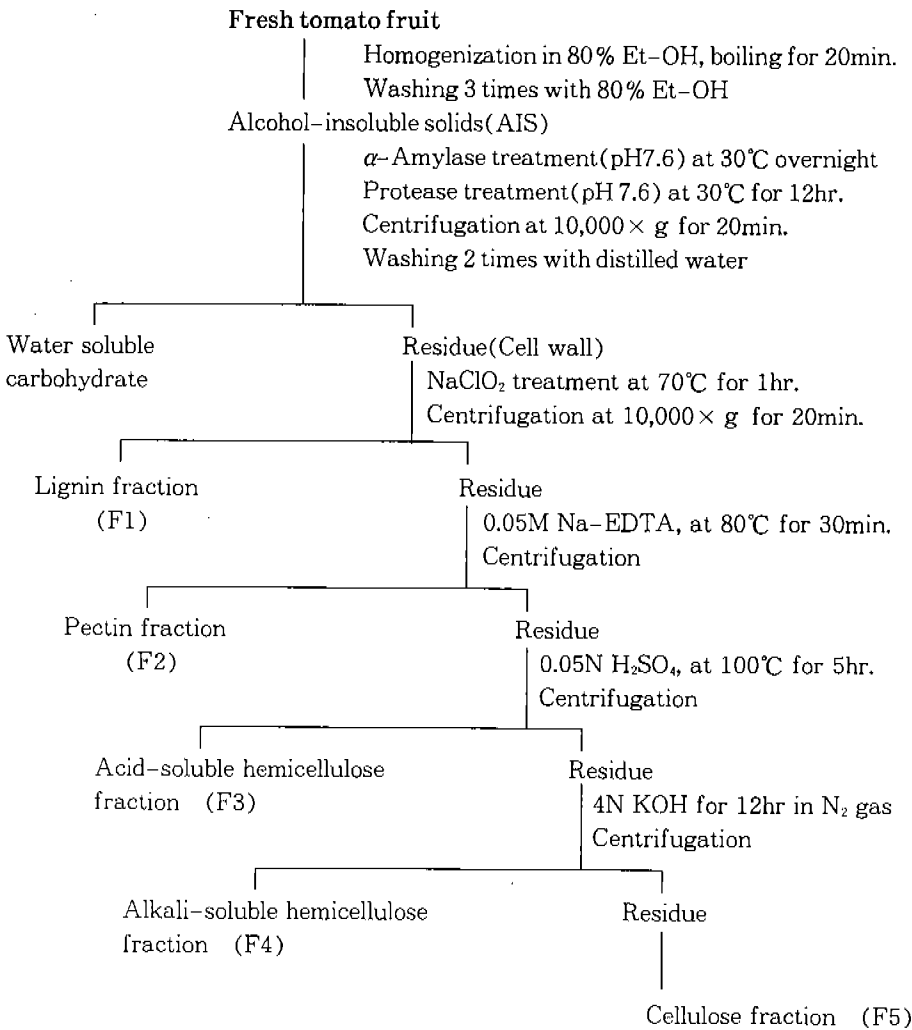


Fig. 1. Flow chart of the preparation and fractionation of cell wall polysaccharides. All fraction was dialyzed in distilled water for 72hr and freeze dried.

새포벽다당류의 분석

위와 같이 얻어진 각 다당류 fraction 일정량을 Albersheim 등(14)의 방법과 같이 Trifluoroacetic acid(TFA)로 가수분해시키고 Blakeney 등(15)의 방법으로 alditol acetate화 시켰다. 이를 GC 분석하여 분리하고 표준당의 retention time과 비교하여 동정하였으며 표준물질로 사용한 myo-inositol과의 면적비로 각 당을 정량하였다. GC는 Pye Unicam series 304로 하였고 column은 GP 3% SP-2330(100~120mesh Supelcoport, 4mm I.D.x 2.7m glass), carrier gas는 nitrogen(30ml/min)을 사용하였으며 검출기는 FID로 하였다. 한편, 각 fraction의 uronic acid는 carbazole법(16)으로 측정하였다.

결과 및 고찰

호흡량 및 ethylene 생성량의 변화 성숙중 토마토 과실의 호흡량 및 ethylene 생성량의 변화는 그림 2와 같다. 호흡량은 성숙중 감소하다가 개화후 42일경부터 증가하여 49일경에 climacteric maximum에 도달하였으며, 그 후 감소하였다. 과실의 성숙 hormone인 ethylene은 성숙초기에는 거의 나타나지 않았으며 호흡의 climacteric onset 시기부터 급격한 증가를 나타낸 후 완숙기에 이르러 감소하는 경향을 보였다. 성숙중 토마토 과실의 중량은 개화후 43일경까지 크게 증가한 후 착색이 되는 시기부터는 큰 변화가 없었다.

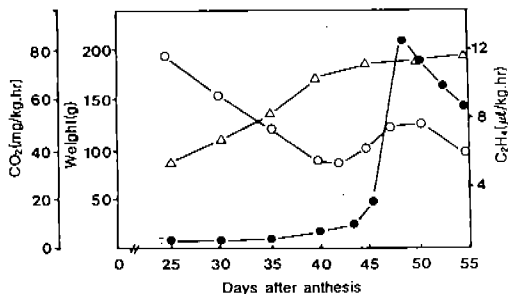


Fig. 2. Changes in CO₂ and C₂H₄ evolution rate and weight of tomato fruits during ripening.
CO₂: ○-○, C₂H₄: ●-●, Weight: △-△

과실물성의 변화

성숙중 토마토 과실의 물성을 측정하기 위해 puncture test를 행한 결과 texture profile analysis(TPA) curve로부터 구한 각 물성치의 변화는 표 2와 같다. Fracturability와 hardness를 비롯한 모든 물성치는 개화 45일 이후부터 급격한 감소를 나타내었다. 이는 climacteric maximum시기 및 최대 ethylene 생성시기와 일치하였다. 개화 후 45일까지는 hardness가 fracturability보다 높았으나 그 이후 연화가 진행됨에 따라 hardness의 감소가 더욱 커서 fracturability보다 낮게 나타났다. 개화 55일후의 hardness는 개화 38일후의 16% 정도에 해당하는 7.87N을 나타내었다. 성숙기간에 따른 유의성을 검정해 본 결과 fracturability는 개화후 50일과 55일 사이에서만 유의성이 인정되지 않았을 뿐 전구간에서 유의성이 인정되었으며 hardness는 개화후 38일과 45일에서는 유의차가 인정되지 않았으나 그 이후의 시료와는 99% 수준에서 유의성이 인정되었으며 fracturability와 같이 50일과 55일 사이에서의 유의차는 인정되지 않았다. Adhesiveness와 gumminess는 hardness와 비슷한 경향이였으나 cohesiveness는 전구간에 걸쳐 유의차가 나타나지 않았다.

Table 2. Changes in texture profile analysis parameters of tomato fruits during ripening¹⁾

Days after anthesis	Fracturability (Newton)	Hardness (Newton)	Cohesiveness	Adhesiveness (Joule)	Gumminess (Newton)
38	40.26 ± 4.02 ^{a2)}	46.76 ± 6.02 ^a	0.251 ± 0.023	0.195 ± 0.032 ^a	9.97 ± 2.21 ^a
45	34.40 ± 3.88 ^b	39.80 ± 6.48 ^a	0.231 ± 0.019	0.205 ± 0.042 ^a	8.76 ± 1.57 ^b
50	17.50 ± 3.70 ^c	15.18 ± 3.55 ^b	0.201 ± 0.035	0.035 ± 0.011 ^b	3.09 ± 0.81 ^c
55	12.33 ± 2.30 ^c	7.87 ± 2.58 ^c	0.195 ± 0.041	0.036 ± 0.021 ^b	1.85 ± 0.31 ^c

- 1) The values are mean standard deviation of 15 replications
- 2) Different small letters in vertical column differ significantly($p < 0.01$)

세포벽다당류의 변화

세포벽으로부터 분획한 각 다당류의 함량변화를 측정하는 결과는 표 3과 같다. Pectin fraction은 성숙중 계속적인 감소를 보였으며 이의 감소는 물성의 변화경향과 같이 개화후 45일과 50일 사이에서 가장 크게 나타났다. 이는 pectin fraction이 과실의 연화에 가장 큰 영향을 미치는 주된 세포벽 성분임을 알 수 있었다. Acid-soluble hemicellulose fraction은 일정한 변화가 나타나지 않았으나 alkali-soluble hemicellulose는 성숙말기에 약간 증가하는 경향이였으며 cellulose fraction도 비교적 그 함량이 증가하였다.

Table 3. Changes in cell wall polysaccharide fractions extracted from tomato cell wall during ripening

Days after anthesis	Fraction(% of cell wall)					
	F1	F2	F3	F4	F5	Total
38	9.2	16.0	9.2	11.4	27.5	73.3
45	7.8	15.3	6.1	8.4	32.5	70.1
50	8.8	12.2	9.6	10.5	33.1	74.2
55	7.2	11.6	5.8	12.3	36.8	73.7

F1:lignin fraction, F2:pectin fraction, F3:acid-soluble hemicelulose fraction, F4:alkali-soluble hemicellulose fraction, F5:cellulose fraction

세포벽다당류의 당조성 변화

AIS의 비섬유성 당조성과 함량변화는 표 4와 같다. AIS는 주로 uronic acid, glucose 및 galactose로 구성되어 있었으며 fucose, mannose, arabinose, xylose, rhamnose 등이 소량으로 함유되어 있었다. 성숙중 fucose는 크게 감소하였고 arabinose, mannose, xylose, rhamnose 및 uronic acid는 증가하는 경향이였으나 galactose와 glucose는 큰 변화가 없었다.

토마토 과실로부터 얻은 세포벽의 비섬유성 당조성과 그 변화를 측정하는 결과는 표 5와 같다. 세포벽은 uronic acid, galactose, arabinose 및 xylose의 함량이 비교적 높았으며 성숙에 따른 가

장 뚜렷한 변화는 galactose와 arabinose의 감소이며 galactose의 감소는 가장 커서 50% 이상 손실되었다. 이는 대개의 과실에서 비섬유성 중성당의 손실중 가장 주된 성분은 galactose이며 그 다음이 arabinose로 알려져 있는데(17) 이는 본 연구의 결과와 일치하였다. Uronic acid도 성숙중 감소하였으며 그 외의 당은 큰 변화가 없었다.

Table 4. Changes in non-cellulosic sugar composition of alcohol insoluble solids from tomato fruits during ripening

Days after anthesis	Sugar(mg/100mg fraction)							
	Rha	Fuc	Ara	Xyl	Man	Gal	Glc	Uro
38	1.0	2.0	1.6	1.0	1.9	11.4	7.2	24.0
45	1.1	1.0	1.9	0.8	2.4	10.7	5.4	26.0
50	1.9	0.5	3.2	1.8	3.2	12.0	9.6	29.4
55	2.1	0.4	3.5	2.2	3.4	10.4	7.4	28.2

Rha:rhamnose, Fuc:fucose, Ara:arabinose, Xyl:xylose, Man:mannose, Glc:glucose Uro:uronic acid

Table 5. Changes in non-cellulosic sugar composition of cell wall extracted from tomato fruits during ripening

Days after anthesis	Sugar(mg/100mg fraction)							
	Rha	Fuc	Ara	Xyl	Man	Gal	Glc	Uro
38	1.9	0.3	5.5	3.0	2.4	16.5	8.5	31.3
45	2.5	trace	5.3	4.1	2.9	16.3	7.7	30.5
50	2.8	trace	4.4	5.4	3.3	12.2	10.5	27.8
55	2.6	0.3	3.6	5.0	3.4	7.1	6.6	24.5

Rha:rhamnose, Fuc:fucose, Ara:arabinose, Xyl:xylose, Man:mannose, Glc:glucose Uro:uronic acid

Pectin fraction의 당조성과 그 변화를 측정하는 결과는 표 6과 같다. Pectin fraction은 거의 대부분이 uronic acid로 이루어져 있었으며 여기에 galactose 및 glucose가 소량 함유되어 있었다. Uronic acid는 개화 45일 후에 크게 감소하였으며 이러한 성숙중 uronic acid함량의 급격한 감소는 pectin 물질의 가용화와 직접적인 관련을 가지며

이는 과실의 성숙중 연화로 인한 경도감소에 가장 큰 영향을 미치는 것으로 여겨진다.

Table 6. Changes in sugar composition of pectin fraction extracted from cell wall of tomato fruits during ripening

Days after anthesis	Sugar(mg/100mg fraction)							
	Rha	Fuc	Ara	Xyl	Man	Gal	Glc	Uro
38	1.0	trace	0.5	trace	0.6	3.7	3.9	55.0
45	1.2	0.4	0.5	trace	trace	4.1	4.0	56.2
50	trace	trace	trace	trace	trace	1.3	3.5	46.1
55	2.5	trace	trace	trace	0.3	4.9	7.1	40.7

Rha:rhamnose, Fuc:fucose, Ara:arabinose,
Xyl:xylose, Man:mannose, Glc:glucose
Uro:uronic acid

표 7은 acid-soluble hemicellulose fraction의 당조성의 변화를 나타낸 것으로 uronic acid, glucose, galactose의 함량이 높았고 다른 fraction 보다 rhamnose의 함량이 높은 것으로 보아 rhamnogalacturonan이 주성분으로 여겨졌다. 성숙중 uronic acid, galactose 및 rhamnose 함량의 감소가 크게 나타났고 glucose 역시 감소하는 경향이었으나 mannose는 거의 변화가 없었다. Acid-soluble hemicellulose를 구성하는 당류는 pectin fraction에서와 같이 개화 45일 이후부터 비교적 큰 감소가 일어나 이들의 감소는 polyuronide의 가용화와 비슷한 시기인 초기연화와 관련이 있는 것으로 여겨졌다.

Table 7. Changes in sugar composition of acid-soluble hemicellulose fraction from cell wall of tomato fruits during ripening

Days after anthesis	Sugar(mg/100mg fraction)							
	Rha	Fuc	Ara	Xyl	Man	Gal	Glc	Uro
38	7.1	trace	0.3	0.5	1.0	15.9	24.5	41.0
45	9.7	trace	trace	0.6	1.2	16.5	21.7	39.2
50	7.9	trace	trace	1.2	1.6	10.0	16.0	31.4
55	4.9	trace	trace	0.5	1.3	6.8	18.4	24.3

Rha:rhamnose, Fuc:fucose, Ara:arabinose,
Xyl:xylose, Man:mannose, Glc:glucose
Uro:uronic acid

표 8은 alkali-soluble hemicellulose fraction의 당조성과 변화를 나타낸 것으로 이 fraction은 acid-soluble hemicellulose fraction과는 달리 xylose, mannose, glucose의 함량이 상당히 높았으며 uronic acid의 함량은 비교적 낮았다. 또한 rhamnose의 함량은 매우 낮았으나 xylose의 함량이 특히 높았으며 이는 Keegstra등[18]이 xyloglucan은 cellulose와 강하게 결합하고 있어 강알칼리에 의해 추출이 가능하다는 보고로 보아 alkali-soluble hemicellulose fraction의 주성분은 xyloglucan인 것으로 여겨졌다. Alkali-soluble hemicellulose로 여겨지는 xyloglucan을 구성하는 xylose와 glucose는 개화 50일 이후에 큰 감소가 일어나 이 감소는 말기연화와 관련이 있는 것으로 생각된다.

Table 6. Changes in sugar composition of pectin fraction extracted from cell wall of tomato fruits during ripening

Days after anthesis	Sugar(mg/100mg fraction)							
	Rha	Fuc	Ara	Xyl	Man	Gal	Glc	Uro
38	0.4	0.3	0.4	12.2	5.6	5.4	25.7	16.9
45	0.5	trace	0.6	14.5	7.8	6.8	30.8	21.3
50	0.5	0.5	0.6	13.8	6.6	6.2	30.2	20.6
55	trace	trace	trace	6.0	6.5	5.3	22.5	15.0

Rha:rhamnose, Fuc:fucose, Ara:arabinose,
Xyl:xylose, Man:mannose, Glc:glucose
Uro:uronic acid

따라서 성숙중 연화로 인한 과실경도의 감소와 세포벽 구성성분의 변화를 비교해 볼 때 경도감소가 가장 크게 나타난 개화후 45일과 50일 사이에서는 pectin fraction의 분해를 중심으로 acid-soluble hemicellulose 중의 rhamnogalacturonan의 분해가 관련되며 그 이후의 경도감소는 alkali-soluble hemicellulose 중 xyloglucan의 분해와 관련이 있는 것으로 생각된다.

요 약

토마토 과실의 연화현상과 관련된 세포벽 구성

성분의 변화를 조사하기 위하여 성숙단계별로 토마토를 취하여 호흡량, ethylene의 농도, 물성 및 세포벽 구성성분의 변화를 조사하였다. 호흡량은 성숙중 감소하다가 개화후 42일경부터 증가하여 49일경에 climacteric maximum에 도달하였으며, 그 후 감소하였다. 과실의 성숙 hormone인 ethylene은 성숙초기에는 거의 나타나지 않았으며 호흡의 climacteric onset 시기부터 급격한 증가를 나타낸 후 완숙기에 이르러 감소하는 경향을 보였다. Fracturability와 hardness를 비롯한 모든 물성치는 개화 45일 이후부터 급격한 감소를 나타내었다. 세포벽 구성다당류를 분석한 결과 cellulose의 함량이 가장 높았으며 성숙중 pectin fraction의 뚜렷한 감소가 있었다. 세포벽 구성다당류로는 uronic acid, galactose, glucose, arabinose, rhamnose, mannose, xylose 및 fucose였다. Alcohol-insoluble solids fraction의 구성다당류중 arabinose, mannose의 함량은 증가하였고 fucose는 감소하였으나 그 외의 당류는 큰 변화가 없었다. 세포벽 fraction은 uronic acid, galactose, glucose 및 arabinose의 함량이 비교적 높았으며 성숙중 galactose, arabinose 및 uronic acid의 함량이 크게 감소하였다. Pectin fraction은 uronic acid가 75% 이상을 차지하였으며 성숙에 따라 uronic acid는 크게 감소하였다. Acid-soluble hemicellulose fraction은 uronic acid, glucose, galactose 및 rhamnose의 함량이 높았으며 성숙중 이들은 개화후 45일경 부터 감소하였다. Alkali-soluble hemicellulose fraction은 glucose 및 xylose의 함량이 높았으며 개화 50일 이후에 크게 감소하였다.

참 고 문 헌

1. Malis-Arad, S., Didi, S. and Mizrahi, Y.(1983) Pectic substances ; Changes in soft and firm tomato cultivars and in non ripening mutants, J. Hort.Sci., 58, 111
 2. Biale, J.B.(1960) Respiration of fruits, Encycl. Plant Physiol., 12, 536

3. Rhodes, M.J.C. and Woollorton, L.S.C.(1967) The respiration climacteric in apple fruits. The action of hydrolytic enzymes in peel tissue during the climacteric period in fruit detached from the tree, Phytochemistry, 6, 14. Reid, M.S., Rhodes, M.J.C. and Hulme, A.C.(1973) Changes in ethylene and CO₂ during the ripening of apple, J.Sci. Food Agric., 24, 971
 5. Nursten, H.E.(1970) Volatile compounds ; The aroma of fruits. The biochemistry of fruits and their products Vol.I. Edited by Hulme, A.C., Acad. Press, NewYork, p.239
 6. Schewfelt, A.L., Paynter, V.A. and Jen, J.J. (1971) Textural changes and molecular characteristics of pectic constituents in ripening peaches, J. Food Sci., 36, 573
 7. Hobson, G.E.(1968) Cellulase activity during the maturation and ripening of tomato fruit, J. Food Sci., 33, 588
 8. Poovaiah, B.W. and Nukaya, A.(1979) Polygalacturonase and cellulase enzymes in the normal Rutgers and mutant rin tomato fruits and their relationship to the respiratory climacteric, Plant Physiol., 64, 534
 9. Awad, M. and Young, R.E.(1980) Avocado pectinmethylesterase activity in relation to temperature, ethylene and ripening, J. Amer. Soc. Hort. Sci., 105, 638
 10. Ben-Arie, R. and Kislev, N.(1979) Ultrastructural changes in the cell walls of ripening apple and pear fruit, Plant physiol., 64, 197
 11. Pesis, E., Fuchs, Y. and Zauberman, G.(1978) Cellulase activity and fruit softening in avocado, Plant Physiol., 61, 416
 12. Pressey, R., Hinton, D.M. and Avants, J.K.(1971) Development of polygalacturonase activity and solubilization of pectin in peaches during ripening, J. Food Sci., 36, 1070
 13. Yamaki, S., Yutaka, M. and Kakiuki, N.(1979) Changes in cell wall polysaccharides and

- monosaccharides during development and ripening Japanese pear fruit, *Plant Cell Physiol*, 20, 311
14. Albersheim, P., Nevins, D.J., English, P.D. and Karr, A.(1967) A method for the analysis of sugar in plant cell wall polysaccharides by gas-liquid chromatography, *Carbohydr. Res.*, 5, 340
 15. Blakeney, A.B., Harris, P.J., Henry, R.J. and Stone, B.A.(1983) A simple and rapid preparation of alditol acetates for monosaccharide analysis, *Carbohydr. Res.*, 113, 291
 16. Bitter, T. and Muir, H.M.(1962) A modified uronic acid cartazole reaction, *Anal.Biochem.*, 4, 330
 17. Bartley, I.M.(1976) Changes in the glucans of ripening apples, *Phytochemistry*, 15, 625
 18. Keegstra, K., Talmadge, K.W., Bauer, W.D. and Albersheim, P.(1973) The structure of plant cell walls. III. A model of the walls of suspension cultured sycamore cells based on the interconnections of macromolecular components, *Plant Physiol.*, 51, 188