

Chitosan을 이용한 감의 탈삼

노홍균[†] · 이명희

대구효성가톨릭대학교 식품공학과

Removal of Astringency in Persimmons by Chitosan

Hong-Kyoon No[†] and Myung-Hee Lee

Dept. of Food Science and Technology, Catholic University of Taegu-Hyosung,
Hayang 712-702, Korea

Abstract

Astringency in persimmons was removed by immersing in 0.5% acetic acid or various concentrations(0.1%, 0.5%, and 1.0%) of chitosan solutions for 4 days at 18°C. During 5-days immersion, soluble tannin contents in persimmons decreased more rapidly while pH, °Brix, and hardness decreased more slowly with increasing chitosan concentrations. No noticeable color changes and decay were observed during this period. Sensory analyses 4 days after immersion indicated that persimmons immersed in 1.0% chitosan solution showed the best results for firmness and overall acceptability.

Key words: astringency removal, persimmon, chitosan

서 론

최근 국내에서 생산되는 뽕은감은 대부분 꽃감 또는 연시의 형태로 소비되고 있다. 연시는 단감과 달리 수송 및 저장에 어려움이 따르나, 적절히 탈삼된 뽕은감은 당도 및 풍미에 있어서 단감에 비하여 우수할 뿐만 아니라 탈삼 중의 연화를 억제시키면 수송 및 저장성을 크게 증대시킬 수 있으므로 생식용 과실로서의 이용성이 크게 기대된다(1).

지금까지의 연구 결과에 의해 밝혀진 뽕은감의 탈삼 기작은 호흡과정에서 pyruvic acid의 환원에 의해 생성된 ethanol 및 acetaldehyde가 tannin의 축합을 유도하여 불용화시키기 때문에 뽕은 맛을 느낄 수 없다고 알려져 왔다(2). 이러한 원리를 이용하여 개발된 탈삼법으로는 온탕침지(1,3), CO₂ 처리(4), ethanol 처리(5,6), PE film 밀봉(7), ethylene(8) 또는 ethephon(9) 처리 등이 보고되고 있으며, 이 중 특히 CO₂ 처리는 과실의 대규모 처리에 적합하며 외국의 경우에는 이미 상업적 규모로 실용화되어 있다(1). 그러나 탄산가스 탈삼법에 있어서 문제가 되는 것은 탈삼 중과 탈삼 후의 흑변발생 또는 연화 기타 생리적인 이상현상을 지적하고 있다.

키토산(chitosan)은 게, 새우 등 갑각류의 껍질에 존

재하는 키틴(chitin)을 고온, 강알칼리로 처리하여 탈아세틸화시킨 천연고분자 물질로서 분자내 유리 아미노기가 존재하여 화학, 의학 및 식품산업 분야 등에 다양한 용도로 이용되고 있다(10). 식품분야에서 키토산은 응고제, 결합제, 안정제, 콜레스테롤 강하제, 식품 방부제, 제산제 등으로 이용되고 있으며(11-16), 키토산 coating으로 딸기(17)와 토마토(18)의 저장성이 증진되었다는 연구 결과도 보고된 바 있다. 그러나 현재까지 뽕은감의 탈삼에 키토산을 응용한 예는 찾아볼 수 없다.

따라서 본 실험에서는 뽕은감을 생식용 과실로 이용성을 확대시키기 위한 목적으로 키토산용액 침지에 의한 뽕은감의 연화억제와 탈삼에 관한 기초 연구를 하였기에 그 결과를 보고하고자 한다.

재료 및 방법

재료

본 실험에 사용한 감은 경상북도 성주군에서 생산되는 뽕은감(반시, *Diospyros kaki* L.)으로, 1997년 11월 초에 수확하여 재배 농가의 저온창고(10°C)에서 저장

[†]To whom all correspondence should be addressed

중인 감 중 단단한 감을 선별하여 공시재료(1997년 11월말)로 사용하였다.

키토산은 Primex(Avaldsnes, Norway) 회사의 food grade 제품을 사용하였으며, product data sheet에 의한 제품 특성은 다음과 같다: 건조물, 90% 이상; 회분, 1% 이하; 단백질, 1% 이하; 탈아세틸화도, 90% 이상; 용해도, 95% 이상; 점도, 200cP 이하.

탈삼처리방법

탈삼은 0.5% 초산용액(대조구)과 0.5% 초산용액에 용해시켜 제조한 0.1, 0.5 및 1.0% 키토산용액(처리구)을 각각 플라스틱 용기에 넣고 감을 충분히 침지시킨 후 뚜껑을 덮어 18°C에 저장하면서 행하였다.

탈삼과정 중 탈삼지수, 가용성 탄닌함량, pH, 당도, 경도 및 색상 변화는 매일 대조구와 3개의 처리구에서 각각 2개씩 시료를 취하여 5일간 측정하였다.

탈삼지수

감의 탈삼지수(tannin index)는 최 등(1)의 방법에 따라 측정하였다. 즉 과실을 적도면에서 절단한 후 절단면을 filter paper에 압착하여 과즙을 흡수시킨 다음에 filter paper를 5% FeCl₂ 수용액에 적셔 흑색으로의 발색 정도를 비교하여 감의 탈삼지수를 구하였다. 이때 탈삼지수는 탄닌 발색이 전혀 관찰되지 않은 0에서부터 탈삼 0일째 과실의 탄닌 발색정도에 해당되는 6까지의 7등급으로 분류하였으며, 식용이 가능한 탈삼정도는 탈삼지수 2이하로 하였다.

가용성 탄닌함량 측정

가용성 탄닌의 함량은 Folin-Denis의 colorimeter법(19)에 준하여 정량하였다.

pH 측정

분쇄기로 과육을 마쇄한 후 pH meter(Mettler Delta 320, Mettler-Toledo Ltd., USA)로 측정하였다.

당도, 경도 및 색상 측정

탈삼과정 중 과육의 당도는 굴절식 당도계(Atago N1, Atago Co., Japan)로, 경도는 Rheometer(RE-3305, Yamaden Co., Japan)로 각각 측정하였다. 감 표면의 색상은 Portable Minolta Chroma Meter(Minolta Camera Co., Osaka, Japan)를 이용하여 측정하였으며, 그 결과는 CIE-1976 L*, a*, b* 값으로 표시하였다.

관능검사

관능검사는 식품공학과에 재학중인 대학원생 중 8명을 관능검사 요원으로 선별하여, 떫은맛(astringency), 단맛(sweetness), 경도(firmness) 및 종합적인 기호도(overall acceptability)에 대하여 5점 채점법(1=전혀 떫은맛 혹은 단맛이 없다, 아주 무르다 혹은 나쁘다; 5=매우 떫다, 달다, 단단하다 혹은 좋다)으로 행하였다.

통계분석

모든 결과는 2반복 실험의 평균치로 나타내었으며, 관능검사 결과의 유의성은 SPSS(Statistical Package for Social Sciences, SPSS Inc., USA) software package를 이용하여 검정하였다.

결과 및 고찰

탈삼지수

Fig. 1은 탈삼지수(tannin index)의 변화를 나타낸 것으로, 18°C에서 침지시간에 따른 탈삼은 대조구와 처리구 모두 빠른 속도로 진행되어 탈삼 3, 4일째에 식용이 가능한 탈삼지수를 나타내었다. 특히 1.0% 키토산 처리시 탈삼지수는 보다 빠르게 감소하는 경향이었으며 4일째에는 탈삼지수 1를 나타내었다.

탈삼지수에 의한 식용 가능 시간을 확인하기 위하여 탈삼 3, 4일째 떫은맛에 대해 관능검사를 해 본 결과(Table 1), 탈삼 3일째는 여전히 떫은맛이 감지되었으나 4일째는 떫은맛을 거의 느끼지 않는다고 평가되었

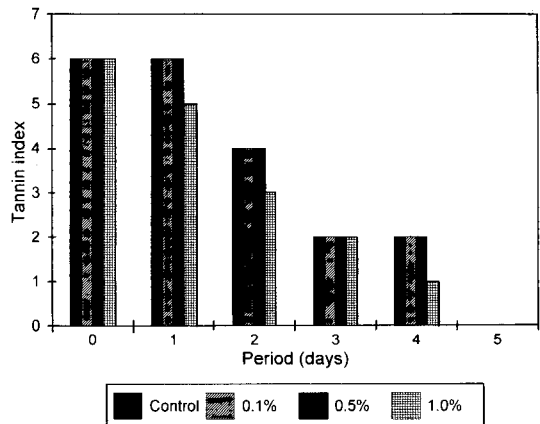


Fig. 1. Changes in tannin index of persimmons during removal of astringency by immersing in 0.5% acetic acid(control) and various concentrations of chitosan solutions at 18°C. Tannin index: 0=nonastringent to 6=very astringent.

Table 1. Results¹⁾ for sensory evaluation of persimmons after immersing for 4 days in 0.5% acetic acid (control) and various concentrations of chitosan solutions at 18°C

Attribute	Control	Chitosan solution		
		0.1%	0.5%	1.0%
Astringency	1.5(3.8) ²⁾	1.4(4.2)	1.3(4.1)	1.3(4.0)
Sweetness	2.6	2.4	2.9	2.9
Firmness	1.8 ^a	2.1 ^{ab}	2.3 ^b	3.3 ^c
Overall acceptability	2.5 ^a	2.3 ^a	2.4 ^a	3.3 ^b

¹⁾Sensory score: 1=none, very soft or very poor to 5=very strong, very firm or very good.

²⁾Values in parentheses indicate sensory scores for persimmons after immersing for 3 days.

^{abc}Different superscripts within a row indicate significant differences at $p < 0.05$.

으므로 탈삼 4일째가 식용이 가능한 탈삼기간으로 간주하였다.

가용성 탄닌함량

탈삼과정 중 가용성 탄닌함량의 변화를 나타낸 결과는 Fig. 2와 같다. 탄닌함량은 대조구와 처리구 모두 탈삼 3일째까지는 급격히 감소하였으며 그 이후로는 서서히 감소하였다. 특히 1.0% 키토산 처리구는 다른 처리구에 비하여 감소 속도가 다소 빠르게 진행되었다. 식용이 가능한 탈삼 4일째의 탄닌함량은 대조구가 25 mg%이었으며, 0.1%, 0.5%, 1.0% 키토산 처리구는 각각 25mg%, 20mg%, 15mg%를 나타내었다. 이는 가용성 탄닌함량이 60mg% 이하일 때 거의 삼미를 느낄 수 없다고 보고한 Kitagawa(20)의 결과와 일치하고 있다.

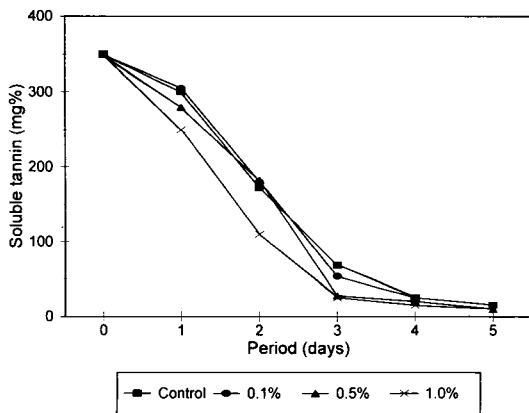


Fig. 2. Changes in soluble tannin content of persimmons during removal of astringency by immersing in 0.5% acetic acid(control) and various concentrations of chitosan solutions at 18°C.

뽕은감의 가용성 탄닌함량은 품종별, 수확시기별로 다르며(21) 또한 과실의 크기(22)에 따라 차이가 있으나 일반적으로 300~600mg%로 보고되고 있으며, 본 실험에서 사용된 감의 탄닌함량(350mg%)도 이 범주에 속하였다.

pH

탈삼과정 중 감의 pH 변화를 측정된 결과는 Fig. 3과 같다. 대조구의 pH는 점진적으로 감소하여 초기 pH 5.8에서 탈삼 4일째 pH 5.0으로 감소하였다. 한편, 키토산용액에서는 다소 증가 현상을 나타내다가 감소하여 탈삼 4일째 0.1% 키토산용액에서는 pH 5.2로 감소하였으나 0.5%와 1.0% 키토산용액에서는 초기 pH와 유사한 pH 5.9와 pH 6.0을 각각 나타내었다. 이와같이 키토산 농도가 증가함에 따라 pH 감소가 줄어드는 것은 농도에 따른 키토산의 아미노기 함량의 증가 때문(10)이라 여겨진다.

당도, 경도 및 색상

당도(Fig. 4)는 탈삼이 진행됨에 따라 점차 감소하여 초기 당도 20°Brix에서 탈삼 4일째 대조구는 14.5°Brix를 나타내었으며, 처리구는 키토산의 농도가 증가할수록 당도의 감소율은 보다 완만하여 1.0% 키토산 처리구가 16.5°Brix로 가장 높은 값을 나타내었다. 뽕은감의 탈삼전후의 당도는 연구자들(2,21)에 따라 다르게 보고되고 있으며 이는 품종별, 수확시기별, 크기별 차이와 탈삼방법 등의 차이에서 기인하리라 여겨진다.

경도(Fig. 5)는 감의 신선도를 평가하는 중요한 척도

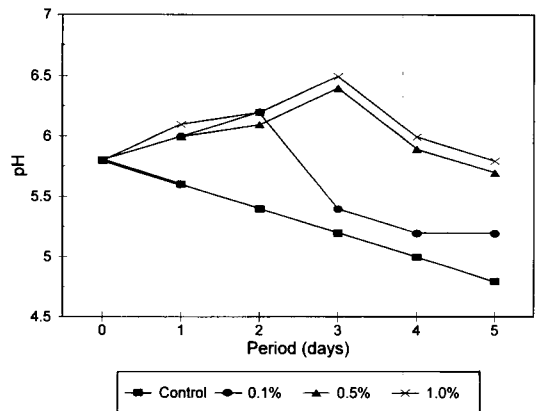


Fig. 3. Changes in pH of persimmons during removal of astringency by immersing in 0.5% acetic acid (control) and various concentrations of chitosan solutions at 18°C.

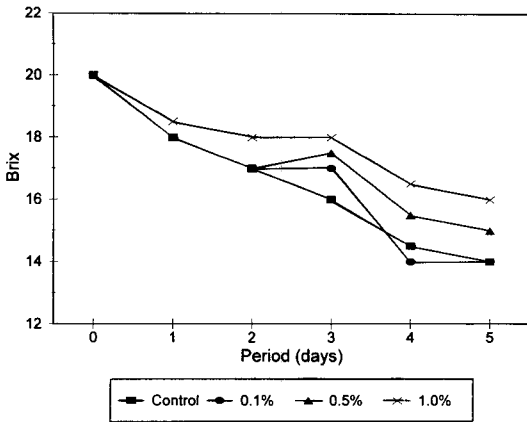


Fig. 4. Changes in °Brix of persimmons during removal of astringency by immersing in 0.5% acetic acid (control) and various concentrations of chitosan solutions at 18°C.

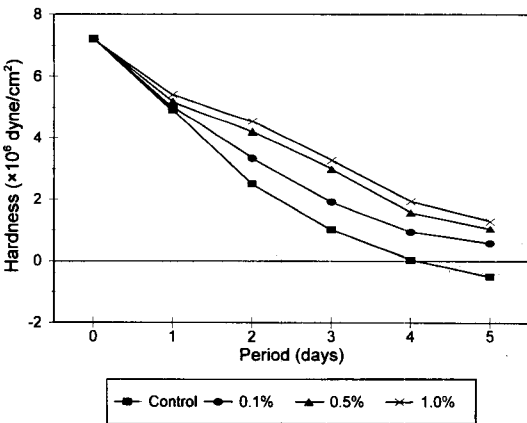


Fig. 5. Changes in hardness of persimmons during removal of astringency by immersing in 0.5% acetic acid(control) and various concentrations of chitosan solutions at 18°C.

로서 탈삼이 진행됨에 따라 대조구와 처리구 모두 감소 하였으나, 키토산 농도가 증가함에 따라 보다 완만하게 감소하였다. 홍 등(23)은 폴리에틸렌(P.E.) 필름을 이용한 떫은감의 탈삼 연구에서 P.E. 필름 밀봉 처리구가 밀봉 처리를 하지 않은 대조구보다 연화를 억제하는데 효과적이었으며 또한 필름 두께가 두꺼울수록 보다 효과적이라고 보고하였다. 키토산용액은 점성을 지니므로 과실을 침지시 표면에 막을 형성할 수 있으며(24) 키토산의 농도가 높을수록 점성도 증가하여 막의 두께가 두꺼워지리라 여겨진다. 이러한 조건에서는 과실에 대한 산소의 공급이 효과적으로 차단됨으로써 무기호흡이 유발되는데, 무기호흡의 결과로 조직내 축적되는 ethanol 및 acetaldehyde는 수용성 탄닌의 불용화를 유도

하며, 또한 조직내의 저산소 및 고이산화탄소 조건의 형성은 과실의 연화와 관련된 생화학적 반응을 억제함으로써 경도의 감소가 지연되는 것으로 생각된다.

감 표면의 색상 변화를 색차계를 이용하여 측정된 결과(Table 2), 대조구와 처리구 모두 L* 값은 탈삼이 진행됨에 따라 약간 증가하는 경향을 나타낸 반면 a*와 b* 값은 약간 감소하는 경향을 나타내었다. 그러나 이와 같은 차이는 육안적으로는 거의 식별할 수 없으며 또한 탈삼 4일째 대조구와 처리구간의 색상 차이도 거의 구별할 수 없었다.

관능검사

탈삼 3, 4일째 떫은맛에 대한 관능검사와 더불어 식용이 가능한 탈삼 4일째 단맛, 경도 그리고 종합적인 기호도에 대해서 관능검사를 한 결과(Table 1), 단맛은 대조구와 키토산 처리구 모두 대체적으로 “달다”로 평가되었다. 경도는 키토산 처리구가 대조구보다 높은 것으로 평가되었으며 특히 1.0% 키토산 처리구가 가장 좋은 것으로 평가되었다. 또한 종합적인 기호도 면에서도 1.0% 키토산 처리구가 가장 좋게 평가되었다.

이상의 결과를 종합해 보면, 떫은감의 탈삼은 0.5% 초산용액이나 0.1, 0.5 혹은 1.0% 키토산용액에 4일간 침지함으로써 가능하였으나 여러가지 분석치와 관능검사 결과에 의하면 당도, 경도 그리고 종합적인 기호

Table 2. Changes in color values of persimmons during removal of astringency by immersing in 0.5% acetic acid(control) and various concentrations of chitosan solutions at 18°C

Color value	Immersion period (days)	Control	Chitosan solution		
			0.1%	0.5%	1.0%
L*	0	52.2	52.2	52.2	52.2
	1	54.0	54.5	54.1	53.5
	2	55.5	54.8	54.9	53.8
	3	56.0	55.2	55.8	54.5
	4	56.5	55.9	56.3	55.0
a*	0	26.5	26.5	26.5	26.5
	1	26.0	26.0	26.0	25.8
	2	25.3	24.5	25.1	25.4
	3	24.2	23.1	24.5	25.1
	4	20.1	23.2	24.1	24.2
b*	0	41.0	41.0	41.0	41.0
	1	40.0	40.5	40.5	41.0
	2	40.5	40.0	39.7	40.2
	3	38.5	38.5	37.4	39.8
	4	37.1	38.8	37.2	37.8

도면에서 1.0% 키토산 처리구가 가장 좋은 것으로 평가되었다.

감의 탈삼에 있어서 가장 중요한 점은 탈삼 중 또는 탈삼 후 저장시 흑변발생 및 연화현상이며, 감의 삼미가 완전히 제거되었다 하더라도 저장 및 유통과정 중 이러한 현상이 발생하면 상품적 가치를 상실하게 될 것이다. 본 연구에서는 탈삼 중 과피나 과육의 흑변현상과 연화를 억제하면서 삼미를 제거할 수 있는 새로운 탈삼법을 제시하였다. 그러나 실험초기 재료로 사용할 정도가 좋은 감을 충분히 확보치 못해 탈삼 후 저장 중의 품질 변화나 다른 탈삼방법과의 비교실험 등 보다 폭 넓은 연구는 하지 못하였으므로 앞으로 보다 지속적인 연구가 요구되는 바이다.

요 약

뽕은감을 생식용 과실로 이용성을 확대시키기 위한 목적으로 키토산용액 침지에 의한 연화억제 탈삼에 관한 연구를 행하였다. 그 결과 뽕은감을 0.5% 초산용액(대조구)이나 0.1, 0.5 또는 1.0% 농도의 키토산용액(처리구)에 침지함으로써 4일만에 식용이 가능한 탈삼이 이루어졌다. 탈삼과정 중 가용성 탄닌함량은 키토산 농도가 증가함에 따라 다소 빠르게 감소한 반면 pH, 당도 및 경도는 보다 완만하게 감소하였다. 감 표면의 색상 변화는 대조구와 처리구 모두 L^* 값은 탈삼이 진행됨에 따라 약간 증가하는 경향을 나타낸 반면 a^* 와 b^* 값은 약간 감소하는 경향을 나타내었다. 식용이 가능한 탈삼 4일째 관능검사를 실시한 결과 경도와 종합적인 기호도면에서 1.0% 키토산 처리구가 가장 좋게 평가되었다.

문 헌

1. 최성진, 김영배, 송남현 : 뽕은감의 연화 억제 탈삼 및 저장 방법에 관한 연구. *농업논문집*, **35**, 806(1993)
2. 남문희, 정연태, 양의식 : 뽕은감 간이탈삼 및 장기 안전 저장방법 연구. *농시논문집(농경·농기계·잡업·농이편)*, **34**, 70(1992)
3. Ben-Arie, R. and Sonego, L. : Temperature affects astringency removal and recurrence in persimmon. *J. Food Sci.*, **58**, 1397(1993)
4. Eaks, I. L. : Ripening and astringency removal in persimmon fruits. *Proc. Amer. Soc. Hort. Sci.*, **91**, 868(1967)
5. Kato, K. : Astringency removal and ripening as related to ethanol concentration during the deastringency by ethanol in persimmon fruits. *J. Japan Soc. Hort. Sci.*, **53**, 278(1984)
6. Kato, K. : Large-scale trials for the short-term deastringency in persimmon fruits by ethanol. *J. Japan Soc. Hort. Sci.*, **56**, 92(1987)
7. 손태화, 최종욱, 조래광, 석호문, 성중환, 서운수, 하영선, 강주희 : 감의 이용에 관한 연구 (제5보) 삼미의 Polyethylene film 저장에 따른 최적 film 두께의 조사. *한국식품과학회지*, **10**, 73(1978)
8. Kato, K. : Astringency removal and ripening in persimmons treated with ethanol and ethylene. *HortScience*, **25**, 205(1990)
9. Awad, M. and Amenomori, H. : Astringency removal in persimmon fruits with ethephon. *HortScience*, **7**, 174(1972)
10. Muzzarelli, R. A. A. : *Chitin*. Pergamon Press, Oxford(1977)
11. No, H. K. and Meyers, S. P. : Crawfish chitosan as a coagulant in recovery of organic compounds from seafood processing streams. *J. Agric. Food Chem.*, **37**, 580(1989)
12. Knorr, D. : Use of chitinous polymers in food-A challenge for food research and development. *Food Technol.*, **38**, 85(1984)
13. Knorr, D. : Recovery and utilization of chitin and chitosan in food processing waste management. *Food Technol.*, **45**, 114(1991)
14. Sandford, P. A. and Hutchings, G. P. : Chitosan-A natural, cationic biopolymer : Commercial applications. In *"Industrial Polysaccharides: Genetic Engineering, Structure/Property Relations and Applications"* Yalpani, M.(ed.), Elsevier Science Publishers, p.363(1987)
15. Sugano, M., Watanabe, S., Kishi, A., Izume, A. and Ohtakara, A. : Hypocholesterolemic action of chitosans with different viscosities in rats. *Lipids*, **23**, 187(1988)
16. Li, Q., Dunn, E. T., Grandmaison, E. W. and Goosen, M. F. A. : Applications and properties of chitosan. *J. Bioactive and Compatible Polymers*, **7**, 370(1992)
17. El Ghaouth, A., Arul, J., Ponnampalam, R. and Boulet, M. : Chitosan coating effect on storability and quality of fresh strawberries. *J. Food Sci.*, **56**, 1618(1991)
18. El Ghaouth, A., Arul, J., Ponnampalam, R. and Boulet, M. : Chitosan coating to extend the storage life of tomatoes. *HortScience*, **27**, 1016(1992)
19. Schanderl, S. H. : Tannins and related phenolics. In *"Methods in Food Analysis"* Joslyn, M.A.(ed.), Academic Press, New York, p.701(1970)
20. Kitagawa, H. : Studies on the removal of the astringency and storage of Kaki(oriental persimmons). V. A relation between removal of the astringency and acetaldehyde formation during the warm water treatment for removal of the astringency. *J. Japan Soc. Hort. Sci.*, **37**, 83(1969)
21. 손태화, 최종욱, 조래광, 석호문, 윤인화 : 감의 이용에 관한 연구. (제2보) 품종별 탈삼조건조사와 실용화를 위한 기초시험. *한국농화학회지*, **19**, 99(1976)
22. 손태화, 최종욱, 하영선 : 감의 이용에 관한 연구. (제3보) 품종별 수확시기별 탈삼적정조건 조사 및 실용화시험. *한국농화학회지*, **19**, 104(1976)
23. 홍윤표, 이중섭, 김영배 : 폴리에틸렌 필름을 이용한 뽕은감의 탈삼 및 저장 연구. *농업과학논문집*, **35**, 755(1993)
24. Kienzie-Sterzer, C. A., Rodriguez-Sanchez, D. and Rha, C. : Mechanical properties of chitosan films : Effect of solvent acid. *Macromol. Chem.*, **183**, 1353(1982)