

대추 천일건조 중 세포벽 구성성분의 변화

손미애* · 김미현* · 신승렬* · 송준희** · 김광수*

영남대학교 식품영양학과, *경산대학교 생명자원공학부, **대구과학대학 식품영양과

Changes on the Cell Wall Components of Jujube Fruits during Drying

MI-AE Son, Mi-Hyun KIM, *Seung-Ryeul Shin, **Jun-Hee Song and Kwang-Soo Kim

Faculty of Life Resource Engineering, Kyusan University

*Department of Food and Nutrition, Yeungnam University

**Department of Food and Nutrition, Taegu Science College

Abstract

This paper was investigated to changes of cell components during drying for studies on the softening of jujube fruits. The contents of alcohol-insoluble material, cell wall and water-soluble material were not changed at 6 days of drying, but alcohol-insoluble materials and cell wall were decreased at 9 days of drying, however water-soluble materials were increased. Pectin and hemicellulose were not changed at 6 days of drying. Pectin and alkali-soluble hemicellulose were remarkable decreased at 9 days of drying, but acid-soluble hemicellulose was increased. Water-soluble pectin was not changed at 6 days of drying, but increased at 9 days of drying. EDTA-soluble and insoluble pectin were decreased after 6 days of drying. The non-cellulosic neutral sugars were not changed at 6 days of drying. The contents of arabinose, galactose and total neutral suger were decreased at 9 days of drying.

key words : jujube, cell wall components, pectin, non-cellulosic neutral sugar

서론

대추는 갈매나무과(*Rhamnace*)의 *Zizyphus*속, 낙엽, 활엽 항목의 열매로서 원산지는 북아프리카와 서유럽이며, 주산지는 중국이다(1,2). 대추는 강장, 강정의 목적으로 많이 쓰이는 한방재료로서 쇠약한 내장의 기능을 회복시키고 전신을 튼튼하게 해주며, 신경안정, 노화방지, 빈혈증, 신경쇠약, 식욕부진, 부인냉증 등의 치료에 많이 쓰이고 있으며(3,4) 다과, 대추차, 기타 식품제조에도 널리 이용되고 있다. 대추는 수확 후에 자연·인공건조시켜 건조대추로 저장하여 식품 및 약용으로 쓰이고 있는데 저장 및 가공방법 개발이 미진하여 품질저하와 경제적 손실이 크다.

Corresponding author : Seung-Ryoul shin, Faculty of life Resources Engineering, Kyungsan University Kyungsan, 712-240, Korea

과실의 연화에 관여하는 효소로는 주로 세포벽 다당류의 분해에 관여하는 것들로써 polygalacturonase와 α -, β -galactosidase, pectinmethylesterase, cellulase 등이 있다(5,6). Polygalacturonase는 성숙과 연화중에 활성이 증가하여 세포벽 중층의 구성성분인 펙틴질을 분해하여 저분자인 polyuronide를 유리시킴으로써 과실의 연화에 직접적인 영향을 미친다(6,7). β -Galactosidase는 polygalacturonase와 같이 성숙과 연화중에 활성이 증가하여 펙틴질의 측쇄결합인 galactan과 arabinogalactan을 분해하여 polygalacturonase의 작용을 용이하게 함으로써 연화를 촉진시킨다(5,8).

세포벽 구성성분은 펙틴질, 헤미셀룰로오스, 단백질 등으로 구성되어 있으며, 세포벽을 연결하는 중층은 rhamnagalacturonan이 주요 성분인 펙틴질과 비섬유성 중성당의 잔기인 arabinan, galactan, arabinogalactan으로 구성되어 있다(6,9). 과실의 연화중에 세포벽 성분의 변화

를 보면, 펙틴질은 펙틴분해효소에 의하여 가용성 polyuronide으로 전환되어 세포벽에서 유리되며(8,9), 펙틴질의 분해와 더불어 펙틴질 측쇄결합하고 있는 arabinogalctan과 galactan이 분해되어 arabinose와 galactose가 유리된다(10-12). 헤미셀룰로오스도 세포벽분해 효소들에 의해 분해되어 저분자화되나 셀룰로오스는 뚜렷한 변화가 일어나지 않는다(6).

대추의 건조방법으로 천일건조와 열풍건조는 일반 농가에서 주로 행하고 있지만 건조방법 및 조건에 대한 연구가 미진한 상태이어서 우수한 제품생산에는 많은 문제가 있다. 즉 천일건조의 경우에는 기상 조건에 의존하고 장기간의 건조과정중에 연화현상이 일어나 과육의 감소와 건조대추의 중량감소 뿐만 아니라 갈변 및 영양소를 파괴하고, 열풍건조의 경우는 고온처리로 비타민 및 생리적 물질의 분해를 유발함으로써 품질저하를 초래하고 있는 실정이다.

본 연구는 건조대추의 품질향상을 위한 연구의 일환으로 천일건조 중의 대추의 물성과 연화에 관련이 있는 세포벽 성분의 변화를 조사하였다.

재료 및 방법

재료

실험용 재료로 사용한 대추(*Zizyphus jujuba* M.)는 개량종으로서 경상지역에서 재배한 복조대추이며, 완숙기에 수확하여 천일건조(평균 20℃에서 양건)시키면서 3일 간격으로 3회 채취하여 실험재료로 사용하였다.

세포벽 추출 및 세포벽 다당류의 분획

세포벽 추출 및 다당류의 분획은 Yamaki 등(13)이 행한 방법에 따라 행하였다. 과육 100g에 80% ethanol을 가하여 균질화한후 80℃에서 10분간 증탕하여 효소를 불활성화 시킨 후 80% ethanol로 3회 여과, 세척하여 동결건조한 것을 알코올 불용성 물질(Alcohol insoluble substance: AIS)로 하였다. 알코올 불용성 물질에 α -amylase(3-5unit/mg) 1mg/ml과 protease (6-8unit/mg) 1mg/ml를 가하여 12시간 처리하여 원심분리하여 얻은 잔사를 세포벽 성분(cell wall fraction: CWF)으로 하였다. 세포벽 성분에 150mg NaClO₂와 빙초산, 증류수 100ml를 가하여 70℃에서 1시간 저어준 후 원심분리하여 얻은 상정액을 lignin분획으로 하였고, 잔사에 0.05M EDTA-2Na 100ml를 가하여 80℃에서 30분간 가열하여 원심분리 후 상정액을 펙틴질 분획으로 하였다. 잔사에 0.05N 황산 100ml를 가하여 100℃에서

5시간 끓인 다음 원심분리하여 얻은 상정액을 산가용성 헤미셀룰로오스로 하였고 그 잔사에 4N KOH를 가하고 N₂ gas기류하에서 12시간 방치한 후 원심분리하여 얻은 상정액을 알칼리 가용성 헤미셀룰로오스로 하였으며, 최종 잔사를 셀룰로오스 분획으로 하였다. 각 상정액은 dialysis cellulose tube(MW cut off 6000)에 넣고 증류수에서 72시간 투석한 후 동결 건조하여 중량법으로 측정하였다.

펙틴질의 분획 및 정량

펙틴질의 분획은 Ben-Arie(9)가 행한 방법에 따라 알코올 불용성 물질 500mg에 증류수 10ml를 가하여 추출한 것을 수용성 펙틴(WSP)으로 하였고, 잔사에 0.5% EDTA-2Na 용액 100ml를 가하여 용해한 것을 versene-soluble 펙틴(VSP)으로 하였으며, 불용성 펙틴(ISP)은 남은 잔사를 황산으로 가수분해하여 사용하였으며 각각의 분획물은 carbazole 비색법(14)에 따라 각 시료용액 0.5ml와 진한 황산 3ml를 잘 혼합한 다음 20분간 증탕가열하고 냉각시킨 후에 carbazole 시약 100ml를 가하여 2시간 정색시킨 다음 530nm에서 흡광도를 측정하여 galacturonic acid 검량선에 의해 함량을 산출하였다.

비섬유성 중성당 정량

세포벽 다당류의 비섬유성 중성당의 정량은 Jones와 Albersheim(15)과 Blakeney 등(16)의 방법에 따라 gas chromatography로 분리·정량하였다. 즉 세포벽성분은 10mg에 따라 0.5mg/ml myoinositol을 함유한 2N TFA용액 1ml를 가하여 121℃에서 autoclave하여 불용성 잔사를 제거한 다음 50℃, N₂기류하에서 건조시킨 후 1N NaBH₂로 환원시켰다. 빙초산 0.1ml, 1-methylimidazole 0.2ml과 acetic anhydride 2ml를 가하여 10분간 acetylation을 시켜 ailditol acetate 유도체를 만들고 증류수 5ml와 methylene chloride 1ml를 가하여 잘 혼합하여 수시간 방치한 다음 하층액을 분석용 시료로 하여 gas chromatography로 분석하였다. 이때 gas chromatography는 Hewlett Packard 5890을, 분석용 column은 GP 3%sp-2330on 100-120mesh Supelcoport을 충전한 4mm×2.7m glass column(Supelco)을, 검출기는 FID를 사용하였고, column과 검출기의 온도는 각각 225와 250℃, carrier gas는 질소이었다.

결과 및 고찰

세포벽 함량의 변화

대추의 건조시 알코올 불용성 물질, 세포벽 성분, 수용성 물질을 정량한 결과는 Table 1과 같았다. 알코올 불

용성 물질의 함량은 건조 6일까지는 3.30 g으로서 수확기와 큰 차이가 없었으나 건조 9일째에는 3.19 g으로 감소하였다. 세포벽 성분의 함량은 건조 6일째에 1.34 g으로 완숙기의 1.47 g보다 다소 감소하였으며 건조 9일째에는 0.89 g으로서 현저히 감소하였다.

과실은 성숙과 연화중에 polygalacturonase와 β -galactosidase 등의 세포벽분해효소의 활성이 증가하여 세포벽의 함량과 중층의 주요 구성성분인 불용성 펙틴의 함량은 감소하고, 세포벽의 용해현상으로 수용성 펙틴질이 증가함에 따라 연화가 초래된다(6,7,15). 이는 polygalacturonase의 활성과 β -galactosidase 활성이 증가하여 특히 polygalacturonase가 세포벽을 연결하는 중층의 주요 구성성분인 펙틴질을 분해하여 불용성 펙틴을 가용성 펙틴으로 전환시킨 때문이다(18) 대추의 건조시 알코올 불용성 물질과 세포벽 성분의 감소는 신 등(19)의 보고와 일치하며 건조 9일째 polygalacturonase 활성이 수확기에 보다 두 배로 증가한 것을 고려할 때 세포벽의 감소현상은 세포벽 분해효소에 의해 세포벽 구성성분이 분해되어 저분자화되어 수용성 물질로 전환되었기 때문인 것으로 사료된다.

Table 1. Changes in the contents of cell wall, alcohol-insoluble and water soluble materials of jujube fruits during drying

| Periods of drying(day) | Alcohol-insoluble materials | Cell wall | Water-soluble materials |
|------------------------|-----------------------------|-----------|-------------------------|
| | | | |
| 0 | 3.36 | 1.47 | 1.88 |
| 3 | 3.34 | 1.40 | 1.94 |
| 6 | 3.30 | 1.34 | 1.84 |
| 9 | 3.19 | 0.89 | 2.29 |

세포벽 구성다당류의 변화

대추 건조시 세포벽 구성다당류를 분획하여 정량한 결과는 Table 2와 같았다. Lignin의 함량은 건조 6일째까지는 변화가 없었으나 그 이후 감소하는 경향을 보였으며 생체당 함량 역시 감소하였다. 펙틴질은 건조 9일째 74.94 mg으로 수확기(184.90mg)에 비해 약 40%정도 감소하였다. 헤미셀룰로오스의 변화는 산가용성 헤미셀룰로오스는 건조 6일째까지는 뚜렷한 변화가 없었으나 건조 9일째에는 현저히 증가하였고, 알칼리 가용성 헤미셀룰로오스는 건조 9일째에 감소하였다.

배(10,13), 사과(10,18), 토마토(17,20) 등은 저장과 연화시에 펙틴의 감소현상이 일어난다는 보고가 있다. 이는 펙틴분해효소에 의해 세포벽 중층을 구성하고 있는 펙틴질을 분해하여 가용성 polyuronide가 유리되고, glycosidase가 펙틴의 측쇄결합인 galactan이나

arabinogalactan을 분해시킴으로써 펙틴을 저분자화시킴과 동시에 polygalacturonase의 작용을 용이하게 하여 펙틴이 분해되어 감소를 초래한다. 대추 건조중에 펙틴의 감소는 건조중에 polygalacturonase와 β -galactosidase 활성도의 증가현상이 일어났음을 고려할 때 대추의 건조시에 펙틴의 감소는 이들 효소에 의해 펙틴질이 가수분해되어 저분자의 다당체로 되기 때문인 것으로 사료된다. 헤미셀룰로오스는 과실의 저장 및 연화시 저분자화현상과 감소현상이 일어난다는 다수의 보고(6)가 있다. 감과실의 성숙시에는 산가용성 헤미셀룰로오스가 감소하는 반면 알칼리 가용성 헤미셀룰로오스는 증가되며 연화시에는 반대현상이 일어난다는 보고(19)와 본 연구 결과는 유사한 경향이었다. 과실의 세포벽 셀룰로오스의 함량은 성숙과 저장중에 감소하거나 일정하다는 보고(6)와 본 연구 결과는 차이가 있으나 생체당 셀룰로오스의 함량은 감소하는 경향이었고, 세포벽 셀룰로오스 함량증가는 타 다당류의 감소에 따른 증가로 생각된다.

Table 2. Changes in the contents of cell wall polysaccharides of jujube fruits during drying

| Polysaccharides | (mg/g-cell wall) | | | |
|------------------------------|-------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| | Periods of drying(days) | | | |
| | 0 | 3 | 6 | 9 |
| Lignin | 22.60 (33.22) | 22.00 (29.53) | 22.00 (29.48) | 14.30 (12.73) |
| Pectin | 184.90 (271.80) | 183.70 (263.00) | 137.30 (183.98) | 74.94 (65.81) |
| Acid-soluble Hemicellulose | 122.40 (179.92) | 123.80 (180.34) | 123.40 (166.69) | 158.70 (141.24) |
| Alkali-soluble Hemicellulose | 190.30 (279.75) | 190.00 (274.63) | 190.00 (165.35) | 164.00 (145.96) |
| Cellulose | 479.80 (705.30) | 480.90 (705.30) | 526.80 (705.91) | 588.06 (660.00) |

The values in parenthesis were calculated as mg per 100g of jujube fruits.

펙틴질의 변화

대추의 건조중에 펙틴질의 변화(Table 3)을 보면, 수용성 펙틴질은 건조 6일째까지는 194.9~198.0mg/100g으로 뚜렷한 변화가 없었으나 건조 9일째에 258.4mg/100g으로 현저히 증가하였다. 그러나 EDTA-soluble 펙틴, 불용성 펙틴, 총 펙틴의 함량은 건조 6일째 이후에 감소하는 경향이었으며 건조 9일째에는 더욱 현저하였다.

감의 연화중에 총 펙틴과 불용성 펙틴의 함량은 감소하며 수용성 펙틴은 증가하였다는 보고(11)와 펙

턴질은 과실의 세포벽 중층의 구성성분으로 과실의 연화시 펙틴분해효소에 의해 분해되어 난용성 펙틴이 가용성 polyuronide로 전환되며 그 함량은 감소한다(10)는 점을 고려할 때, 대추 건조시 펙틴분해효소의 작용에 의해 난용성 펙틴이 가용성 펙틴으로 전환되어 총 펙틴과 불용성 펙틴이 감소한 것으로 생각된다.

한다고 하였다. 대추의 건조중에 galactose와 arabinose의 감소는 세포벽분해효소의 작용에 의해 세포벽 성분들이 분해되어 일어나는 일련의 연화현상이라고 생각된다. 또한 galactose, arabinose 및 총 중성당이 건조 9일째 현저하게 감소한 현상은 펙틴질이 건조 9일째에 많이 변화한 것과도 깊은 관련이 있는 것으로 사료된다.

Table 3. Changes in the pectic substances of jujube fruits during drying

| Periods of drying(days) | Pectic substances ¹⁾ (mg/100g) | | | |
|-------------------------|---|-------|-------|-------|
| | WSP | VSP | ISP | TPS |
| 0 | 194.9 | 171.4 | 218.4 | 584.7 |
| 3 | 197.1 | 172.3 | 206.7 | 576.1 |
| 6 | 198.0 | 89.5 | 171.6 | 459.1 |
| 9 | 258.4 | 47.9 | 89.3 | 395.6 |

¹⁾WSP; water-soluble pectic substance, VSP; 0.5% EDTA solution-soluble pectic substance, ISP; Insoluble pectic substance, TPS; Total pectic substance.

비섬유성 중성당의 변화

건조 중 세포벽의 비섬유성 중성당을 정량한 결과는 Table 4와 같았다. 건조 중의 비섬유성 중성당의 변화는 건조 6일째까지는 뚜렷한 변화가 없었으나 arabinose와 galactose의 함량은 건조 9일에 각각 1.37, 1.30mg/100mg으로 수확기의 약 40% 정도 감소하였다. 총 비섬유성 중성당은 건조 6일째까지 21.05~23.03 mg/100mg으로 변화가 없었으나 9일째에는 17.83mg/100mg으로 뚜렷이 감소를 보였다.

Hobson(6)과 Kneec와 Bartly(8)는 저장중 세포벽 성분이 polygalacturonase와 β-galactosidase에 의하여 펙틴질의 side chain인 arabinogalactan과 galactan이 분해되어 세포벽으로부터 유리되어 galactose와 arabinose의 함량이 감소한다 보고하였다. 신 등(11)은 감과실의 연화중 세포벽분해효소의 활성이 증가하고 세포벽의 펙틴질과 더불어 galactose와 arabinose의 함량이 감소

요약

대추의 연화현상을 연구하고자 건조중에 세포벽 구성성분의 변화를 조사하였다. 알코올 불용성 물질, 세포벽 및 수용성 물질의 함량은 건조 6일까지는 변화가 없었으나 건조 9일째에는 알코올 불용성 물질과 세포벽은 감소하였으나 수용성 물질은 증가하였다. 펙틴질과 헤미셀룰로오스는 건조 6일까지는 거의 변화가 없었으나 건조 9일째에는 펙틴질과 알칼리 가용성 헤미셀룰로오스가 감소한 반면 산가용성 헤미셀룰로오스는 증가하였다. 셀룰로오스는 건조 중에 증가하였다. 수용성 펙틴질은 건조 6일째까지는 뚜렷한 변화가 없었으나 건조 9일째에 현저히 증가하였다. EDTA-soluble 펙틴, 불용성 펙틴, 총 펙틴의 함량은 건조 6일째 이후에 감소하였다. 세포벽의 비섬유성 중성당은 건조 6일째까지는 뚜렷한 변화가 없었으나 arabinose와 galactose의 함량은 건조 9일에 감소하였다. 총 비섬유성 중성당도 건조 6일까지는 변화가 없었으나 9일째에는 뚜렷이 감소하였다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단에서 지원한 핵심전문연구과제(KOSEF 951-0603-078-2)의 일부이며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. 정태현(1974) 한국식물도감. 교육사, 상권 p.134
2. Douglas M, and Considine P.E.C.(1982) Foods and food production encyclopedia. p.1047
3. 최중욱(1976) 현대 한방 약리학. 행림서원, p.89
4. 유태중(1976) 식품카르테. 박명사, p.89
5. Huber, D.J.(1983) The role of cell wall hydrolases in fruit softening. *Horticultural Reviews*, 5, 169 ~219
6. Hobson, G.E.(1981) Enzymes and texture changes during ripening. In *Recent advances in the bio-*

Table 4. Changes in the non-cellulosic sugar contents of cell wall in jujube fruits during drying

| Periods of drying (days) | Contents of non-cellulosic neutral sugars ¹⁾ | | | | | | Total |
|--------------------------|---|------|------|------|------|-------|-------|
| | (mg/100mg) | | | | | | |
| | Rha | Ara | Xyl | Man | Gal | Glc | |
| 0 | 2.30 | 2.83 | 2.00 | 0.67 | 3.60 | 11.63 | 23.03 |
| 3 | 2.30 | 2.63 | 2.00 | 0.65 | 3.55 | 11.04 | 21.16 |
| 6 | 2.03 | 2.07 | 2.00 | 0.59 | 3.45 | 10.90 | 21.05 |
| 9 | 2.04 | 1.37 | 1.89 | 0.59 | 1.30 | 10.64 | 17.83 |

¹⁾Rha; rhamnose, Ara: arabinose, Xyl; xylose, Man; mannose, Gal; galactose, Glc; glucose.

- chemistry of fruit and vegetables, Friend, J. and Rhodes, M.J.C. (ed), *Academic Press*, London, p.123~132
7. Bartley, I.M. and Knee, M.(1982) The chemistry of textural changes in fruit during storage. *Food Chem.* **9**, 47~58
 8. Knee, M. and Bartley, I.M.(1980) Composition and metabolism of cell wall polysaccharides in ripening fruits. In *Recent advances in the biochemistry of fruit and vegetable*, Frind, J. and Rhodes, M.J.C. (ed), *Academic Press*, London, p.133~148
 9. Ben-Arie, R., Sonogo, L. and Frenkel, C.(1979) Metabolism of the pectic substances in ripening pears. *J. Amer. Soc. Hort. Sci.*, **104**(4), 500~505
 10. Knee, M.(1973) Polysaccharide changes in cell walls of ripening apples. *Phytochemistry*, **12**, 1543~1549
 11. 신승렬, 김진구, 김은희, 김광수(1990) 감 연화중 pectin, cellulose 및 비섬유성 중성당의 변화. 영남대학교부설 자원문제연구소논문집, **9**(1), 133~126
 12. Ahmed, A.E. and Labavitch, J.M.(1980) Cell wall metabolism in ripening fruit. I. Cell wall changes in the ripening "Bartlett" pears. *Plant Physiol.*, **65**, 1009~1013
 13. Yamaki, S., Machida, Y. and Kakiuchi, N.(1970) Changes in cell wall polysaccharides and monosaccharides during development and ripening of Japanese pear fruit. *Plant & Cell Physiol.*, **20**(2), 311~321
 14. Bitter, T. and Muir, H.M.(1962) A modified uronic acid carbazole reaction. *Anal. Biochem.*, **4**, 330~334
 15. Jones, T.M. and Albersheim, P.(1972) A gas chromatographic method for the determination of aldose uronic acid constituents of plant cell wall polysaccharides. *Plant Physiol.*, **49**, 926~936
 16. Blakeney, A.B., Harris, P.J., Henry, R.T. and Stone, B.A.(1983) A simple and rapid preparation of alditol acetates for monosaccharide analysis. *Carbohydrate, Res.*, **113**, 291~299
 17. Besford, R.T. and Hobson, G.E.(1972) Pectin enzyme associated with the softening of tomato fruit. *Phytochem.*, **11**, 2201~2205
 18. Knee, M.(1975) Changes in structural polysaccharides of apple ripening during storage. Facteurs et regulation de la maturation des fruits. *collog. Inter. C.N.R.S.*, **23**, 241~245
 19. 신승렬, 김주남, 김순동, 김광수(1990) 감과실의 성숙과 추숙중의 세포벽 구성성분의 변화. 한국식품과학회지, **22**(7), 738~742
 20. Themmen, A.P.N., Tucker, A.G. and Grierson, D.(1982) Degradation of isolated tomato cell walls by purified polygalacturonase in vitro. *Plant Physiol.*, **69**, 122~124

(1998년 8월 20일 접수)