

게껍질에서 추출한 chitosan 필름의 이용에 관한 연구

2. Chitosan 코팅처리한 토마토의 품질변화

김형섭 · 손병일* · 박성민 · 이근태
부경대학교 식품공학과, *특성화사업단

A Study on the Properties and Utilization of Chitosan Coating

2. Changes in the Quality of Tomatoes by Chitosan Coating

Hyonng-Seub KIM, *Byung-Yil SON, Seong-Min PARK, Keun-Tai LEE

Department of Food Science and Technology, Pukyong National University, Pusan 608-737, Korea
*Sea Food & Marine Bioresources Development Center, Pukyong National University, Pusan 608-737, Korea

Coating with chitosan (2%, pH: 5.0) had a beneficial effect such as less weight loss, flesh firmness and maintenance of sugar content of tomatoes stored at the normal temperature. The weight loss of chitosan-coated tomatoes was 4.8% during the storage period (18 days) while that of control was 10.2%. When it was stored for 18 days, the tomatoes coated with chitosan showed higher in firmness (1.63 kg) and pectin content (0.58 g%) than the control (1.03 kg, 0.44 g%). For the total soluble acid and pH, the tomatoes coated with chitosan were higher in oxalic acid (0.17 g%) than the control (0.15 g%) and the latter were higher in the pH than the former, when they were stored for 18 days.

Key words: Chitosan, sugar content, firmness, pectin content, pH

서 론

과실류의 shelf life나 저장기간을 연장하기 위하여 이용되고 있는 방법으로 저장고내의 공기조성을 조절하여 과실류의 호흡작용을 억제하는 modified atmosphere (MA) 저장법이 있다 (Park et al., 1994 a). 특히 이 방법은 저장고내의 온도를 낮추어 주면 더욱 더 효과가 높아 미국 등의 농업 선진국에서 많이 이용하고 있다. 그러나 MA 저장법은 저장고내 공기조성을 일정하게 유지하기 위한 고가의 장비와 유지비가 요구되는 단점이 있어 이를 보완할 목적으로 포장법이 개발되게 되었다. 포장법의 가장 대표적인 것은 기체나 수분의 투과도가 낮은 플라스틱 필름을 이용하여 대상식품을 포장하므로써 MA 저장과 같은 효과를 얻는 것이다. 최근에는 도포재를 이용하여 손쉽게 식품의 표면에 직접 도포하여 효과를 얻기 위한 연구가 활발히 진행되고 있는데, Banks (1984)는 "Pro-Long" (Sucrose Eaters of Fatty acids와 Sodium Carboxyl Methyl Cellulose의 혼합물)으로 바나나를 도포했을 때 생화학적 변화와 chlorophyll의 감소가 지연되었다고 보고하였다. 따라서 본 연구에서는 게껍질에서 추출한 chitosan을 식품분야에 적용하기 위한 예로 토마토의 수확후 저장기간의 연장을 위한 도포재로써 chitosan의 효과를 검토하였다.

재료 및 방법

1. 재 료

1) Chitin 및 chitosan의 조제용 계의 갑각

Chitin의 원료는 경상북도 영덕군 강구면 소재 수산가공공장에서 폐기되는 붉은 대게 (*Chinonecetes japonicus*)의 갑각을 수집하여 선별한 후 부착된 육 및 이물질을 제거하고 깨끗이 수세하여 열풍건조한 다음 20 mesh 정도의 크기로 분쇄하여 chitin 조제용 시료로 사용하였다.

2) 도포 실험용 토마토

도포 실험용 토마토는 부산광역시 강서구 강동동의 농가에서 하우스 재배하여 1995년 5월 초순경에 수확한 토마토 (*Lycopersicon esculentum*)를 구입하여 표면에 상처가 없고 전체가 일정하게 푸른 색을 띠고 있는 것을 선별하여 수세한 후 건포로 물기를 제거한 다음 표면을 다시 송풍 건조한 토마토를 도포 실험용 시료로 사용하였다.

2. 방 법

1) Chitin 및 chitosan의 조제

Chitin의 조제는 Hackman의 방법 (1954)에 따라 분쇄한 계갑각에 HCl용액 (시료갑각의 10배)을 서서히 가하면서 탄산가스가 발생하지 않을 때까지 유리막대로 저어 준 후 20°C에서 3시간동안 교반한다. 교반이 끝난 다음 수세액이 중성에 달할 때까지 충분히 수세한 후 NaOH 용액 (시료의 10배)을 가하여 100°C에서 3시간 동안 교반한다. 가열 후 충분히 수세한 다음 50°C에서 열풍건조하여 chitin을 얻는다. 그리고 chitosan은 앞의 방법으로 조제한 chitin에 NaOH 용액 (시료 chitin의 15배)을 가하여 2시간 동안 가열한다.

2) 산소 투과도 측정

산소투과도는 ASTM D3985-81방법을 이용하여 ox-Tran 1000 TM system (Modern controls, inc., USA)으로 측정하였다. 측정 조건은 상대습도 0%, 온도 30°C로 하였다.

3) 토마토의 pH측정

시료 20g을 증류수 200ml와 함께 마쇄하고 여과한 후 여액을 250ml로 정용하여 pH를 측정하였다.

4) 유리당 및 유기산의 정량

유리당의 정량은 균질화한 토마토 20g에 80% ethanol 100ml를 가한 후 reflux condenser를 부착하여 80°C 수욕탕에서 2시간동안 추출하고 여과하였다. 여액 30ml에 benzene 20ml를 가하여 탈지

하고, 수층을 다시 수포화 butanol 70 ml로 처리하여 부탄올층을 제거한 다음 남은 수층에서 10 ml를 취하였다. 진공회전증발기로 50°C에서 감압건조하고, 80% methanol 20 ml를 가하여 vortex mixer로 30초간 혼합한 후 8000 rpm에서 20분간 원심분리하여 제단 백된 상층액 10 ml를 취한 다음 50°C에서 감압건조한 후 증류수를 가하여 10 ml로 정용하였다. 이것을 HPLC용 시료용액으로 사용하여 분석하였다.

유기산의 분석은 균질화한 토마토 20 g에 80% methanol 100 ml를 가하여 70~80°C 수욕상에서 추출, 여과한 후 다시 0.45 µm의 milipore filter로 여과하여 이것을 HPLC용 시료용액으로 사용하였다.

5) Pectin의 정량

토마토 150 g을 균질화한 후 물 50 ml를 가하여 1시간동안 끓인 다음 1 l로 정용하고 여과하였다. 여액 100 ml를 취하여 25~30 ml로 농축한 후 냉각하고, 95% ethanol 200 ml를 가하여 Pectin을 침전시켰다. 침전한 Pectin을 수거하여 95% ethanol로 씻은 다음 온수로 다시 수세하였다. 수욕상에서 잔여 ethanol을 완전히 증발시킨 후 100°C에서 건조하여 칭량하였다. 얻어진 crude pectin은 건식회화법으로 처리하여 회분함량을 구하고, 이 회분함량을 제외한 나머지를 pectin량으로 나타내었다.

6) 침입강도 측정

토마토의 침입강도는 Holt (1970)의 방법에 따라 UTM (instron model 1011)으로 hardness와 penetration force를 측정하였다.

결과 및 고찰

1. 중량의 변화

Chitosan (Mw; 318,000)을 0.2 M acetic acid에 2% 되게 녹여 pH 5.0으로 만든 후 토마토를 30초간 침지하여 도포하여 실온에서 토마토 저장중 중량의 변화를 알아보았다 (Fig. 1). 토마토의 중량 감소는 초기값에 대한 감소율을 %로 표시하였는데 도포구와 대조구 모두 저장기간이 길어질수록 계속 무게가 감소되었다. 감소율은 도포구가 대조구보다 대체로 낮게 나타났으며, 대조구의 경우 저장 9일째에 중량 감소율이 4.6%에 도달하였으며, 도포구의 경우 저장 18일째 4.8%로 대조구에 비해서 저장기간이 2배정도 길어지는 것으로 보아 chitosan으로 도포된 토마토가 대조구에 비해 수분증발이 억제된 것으로 생각된다.

Fetkenheuer (1978)는 과일이나 채소를 장기간 저장할 때 일어나는 중량감소의 1/5이 호흡에 기인하며 4/5는 수분증발에 기인한다고 보고하였으며, 또한 Park et al. (1994b)은 도포재로 과일을 도포할 때 필요이상의 두께로 도포하면 호기적 호흡이 억제되는 것이 아니라 지나친 CO₂의 조건으로 혐기적인 대사가 진행되어 중량 감소율이 코팅되지 않은 것 보다 중량이 높게 나온다고 보고하였다. 본 실험에서 chitosan 필름 도포구가 중량감소를 효과적으로 억제하는 것으로 보아 적당한 두께의 도포로 인한 수분 증발이 억제되기 때문이라고 생각된다.

2. 침입강도와 pectin함량의 변화

일반적으로 과일이나 야채의 강도는 저장방법 여하에 관계없이

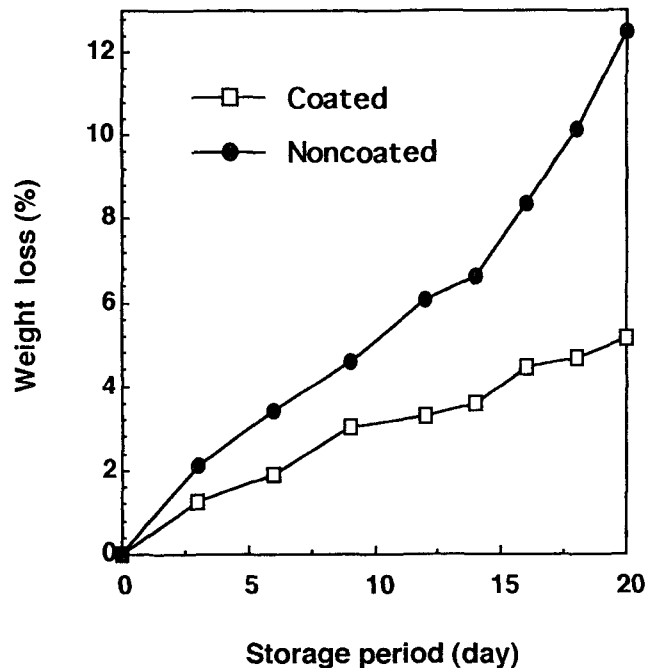


Fig. 1. Changes in weight loss during the storage of coated and noncoated tomato fruits.

저장기간이 길어짐에 따라 정도의 차이는 있지만 세포막이나 세포막 사이에 결합물질로 존재하는 pectin질에 의해 좌우되는데 이들의 숙성중 불용성 pectin이 가용성 pectin으로 변하게 됨으로 인해 연화가 일어나는 것으로 알려져 있다 (Holt, 1970). 따라서 저장 중 과실의 침입강도의 변화는 저장상의 우열을 판정할 수 있는 측도가 될 수 있다. 토마토의 저장 중 침입강도와 pectin함량의 변화를 Fig. 2와 Fig. 3에 나타내었다. 침입강도에 있어서 저장초기에 3.69 kg이었던 것이 저장일수가 경과함에 따라 전체적으로 감소하는 경향을 보였으며 저장 18일째 대조구와 도포구인 경우 각각 1.03 kg, 1.63 kg으로 대조구에 비해서 도포구가 높은 것으로 나타났으며, 이러한 결과는 토마토를 chitosan으로 도포하게 되면 산소의 투과도가 낮아져 후숙이 느리게 진행되게 되고 따라서 pectin질의 변화도 그만큼 느려져 도포한 토마토의 침입강도가 높은 것으로 생각된다. 또한 Pectin 함량의 변화는 저장초기 0.85 g%이었던 것이 저장 18일째 대조구의 경우 0.44 g%, 도포구의 경우 0.58 g%로 저장일수가 경과함에 따라 감소하였으며 도포구가 대조구보다 pectin함량의 감소가 적은 것으로 나타났다. 도포구의 침입강도와 pectin함량 변화가 유사한 경향을 보였는데 이러한 결과는 도포구에서 침입강도, pectin 함량의 감소가 대조구보다 완만함은 도포로 인한 과실의 호흡이 억제되어 세포벽을 구성하는 물질인 pectin의 가용화에 영향을 미치는 pectinesterase의 활성이 억제되기 때문으로 생각된다.

3. 유리당의 변화

토마토 저장 중 총 유리당 (total soluble sugar)의 변화를 Fig. 4에 나타내었다. 저장일수가 경과함에 따라 전체적으로 증가하였으며 저장초기에 0.85 g%이었던 것이 저장 18일째에 대조구와

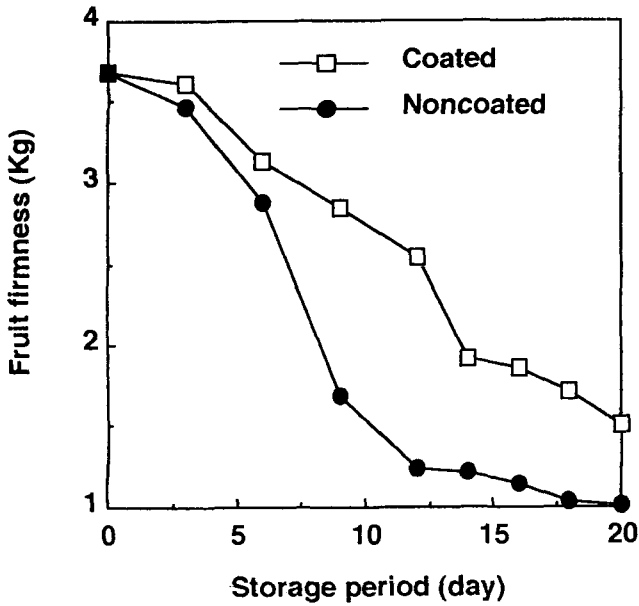


Fig. 2 Changes in fruit firmness during the storage of coated and noncoated tomato fruits.

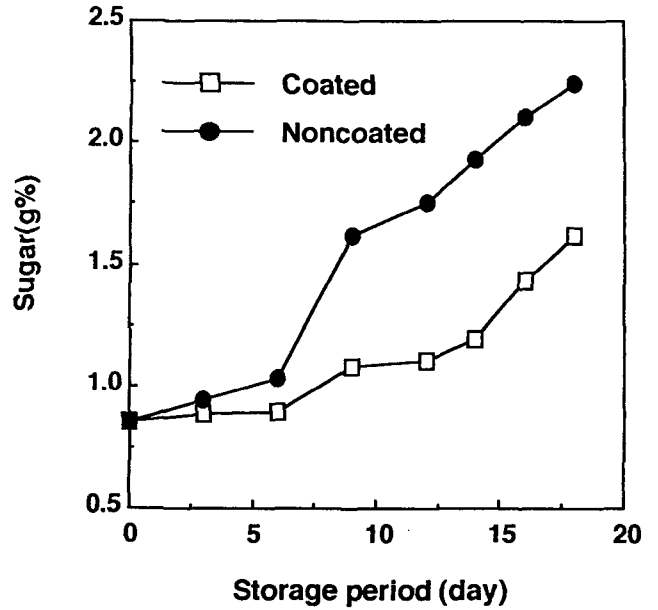


Fig. 4 Changes in sugars during the storage of coated and noncoated tomato fruits.

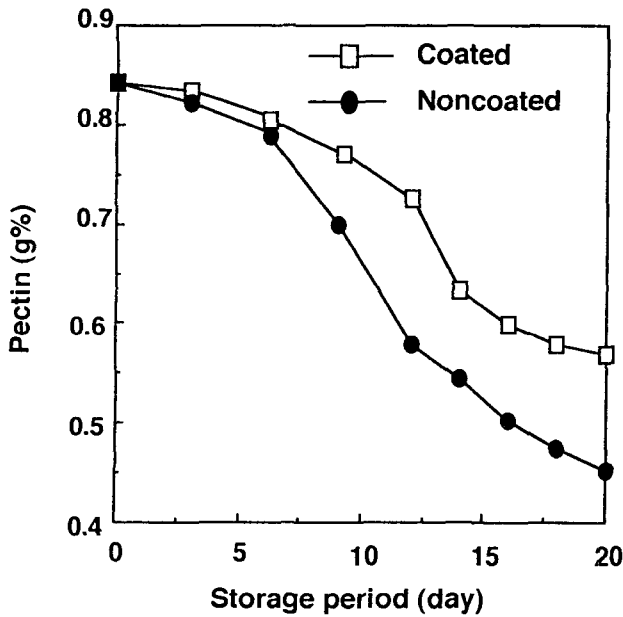


Fig. 3 Changes in pectin during the storage of coated and noncoated tomato fruits.

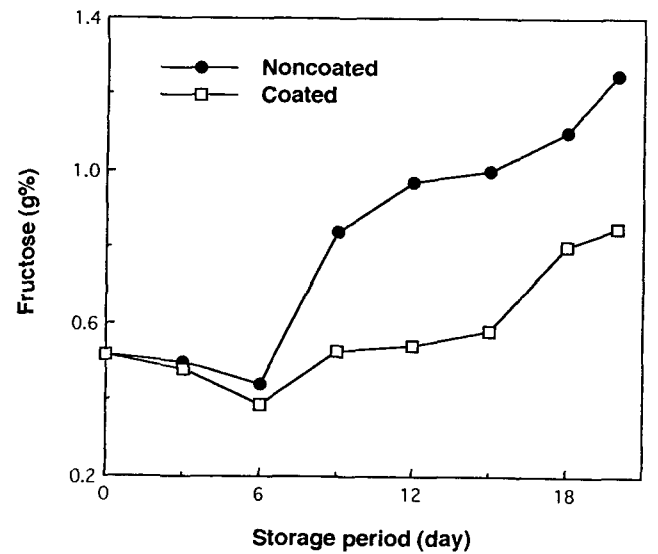


Fig. 5 Changes in fructose during the storage of coated and noncoated tomato fruits.

도포구인 경우 각각 2.24 g%, 1.62 g%로 그 증가폭은 대조구가 더 큼을 알 수 있었고, Kang et al. (1984)이 토마토의 저장시 저장일수가 경과함에 따라 유리당이 증가한다는 보고와 일치하는 결과를 보였고, Dinar et al. (1981)은 단당류는 starch 외에 저장 탄소화물인 insoluble residue로부터 유도된 것으로 추측하고 있다. 또한, 당의 변화가 저장말기까지 증가하는 것으로 미루어 당이 호흡기질로 이용되는 것이 많지 않을 것으로 생각되며, 당의 증가는 증산이나 호흡으로 인한 수분의 감소에 의한 상대적인 증가라고 생각된다. Fig. 5과 Fig. 6은 토마토 과실에 함유된 유리당중 fructose,

glucose의 변화를 나타낸 것으로, fructose 경우 저장초기에 0.52 g% 이든 것이 조금 감소하다가 저장일수 5일부터 도포구에 비해 대조구가 급격히 증가하는 경향을 보여 이러한 결과는 저장초기에 fructose가 호흡의 기질로 소모된 것으로 생각된다. 그리고 glucose의 경우 저장초기에 0.45 g%가 저장 18일째 대조구와 도포구의 변화는 0.93 g%, 0.72 g%로 그 증가폭은 대조구가 도포구보다 더 큰 것으로 나타났다. 이와같이 glucose와 fructose가 저장일수의 경과에 따라 증가하는 것은 토마토의 세포벽에 주로 존재하는 invertase의 활성도가 증가함에 따라 조직내의 sucrose 농도가 감소하여 hexose인 fructose와 glucose농도가 증가하는 것으로 추정된다.

4. 유기산 및 pH의 변화

토마토 저장 중의 oxalic acid의 변화는 Fig. 7와 같다. 저장초기 토마토에 0.18 g% 함유되었던 oxalic acid는 저장 18일째 대조구의 경우 0.15 g%, 도포구의 경우 0.17 g%이었다. 도포구가 대조구에 비해 oxalic acid의 감소 정도가 지연되었다. 숙성중 유기산의 양이 감소하게 되는데 대조구보다 도포구의 후숙이 늦어 도포구의 산도가 대조구보다 높은 것으로 여겨진다.

토마토의 저장 중 pH의 변화를 Fig. 8에 나타내었다. 저장 18일째 대조구와 도포구의 pH는 각각 4.28, 4.21로 대조구가 도포구

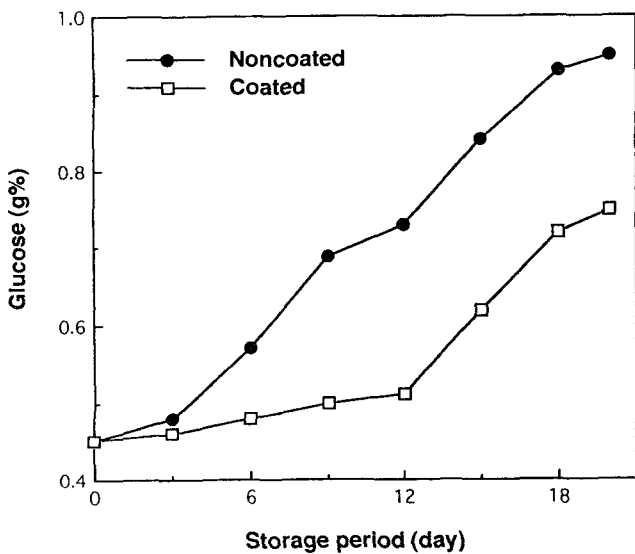


Fig. 6 Changes in glucose during the storage of coated and noncoated tomato fruits.

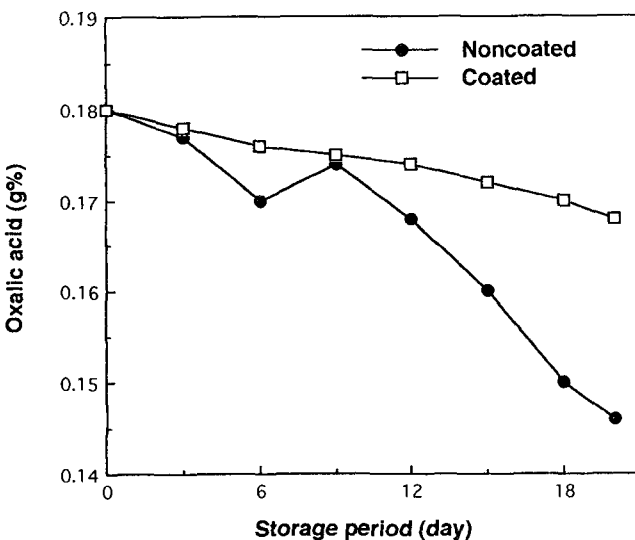


Fig. 7 Changes in oxalic acid during the storage of coated and noncoated tomato fruits.

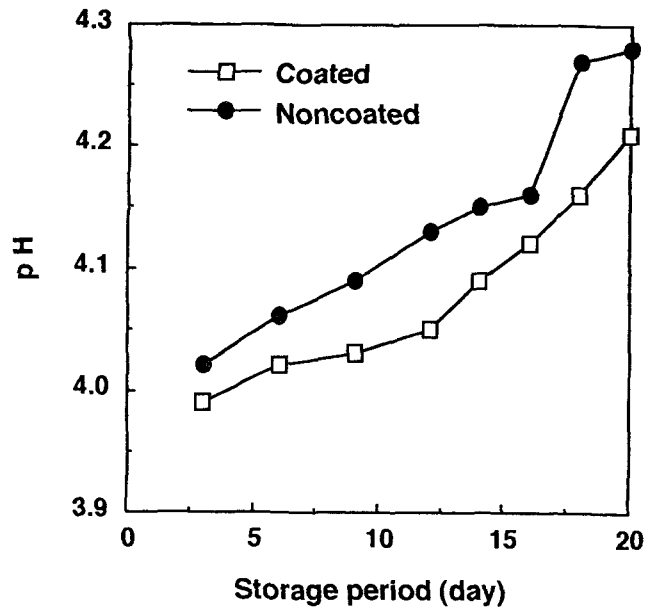


Fig. 8 Changes in pH during the storage of coated and noncoated tomato fruits.

보다 높게 나타났으며, 대조구와 도포구 모두 저장기간이 경과함에 따라 pH가 증가하였으며 대조구에 비해 다소 도포구가 pH가 낮은 결과를 보여 도포한 것이 저장기간을 연장하는데 효과가 있는 것으로 생각된다. 여러 연구자들의 보고에 따르면 딸기, 복숭아 및 시금치 등은 한정된 CA저장하에서 pH가 증가된다는 보고와 일치하였다.

요 약

제조한 chitosan용액을 이용하여 토마토를 코팅처리하여 저장기간에 따른 중량, pectin함량 및 침입강도, 유리당, 유기산 및 pH 등의 변화를 조사한 결과는 다음과 같다.

2% chitosan 용액으로 도포한 토마토 (도포구)와 도포하지 않은 토마토 (대조구)의 중량감소는 대조구인 경우 저장 9일째 4.6%인 반면 도포구인 경우 18일째 4.8%로 2배 정도의 저장기간이 연장되었다. 저장 18일째 대조구와 도포구의 침입강도와 pectin 함량을 측정된 결과, 대조구인 경우 침입강도는 1.03 kg, pectin 함량은 0.44 g%이었으며, 도포구는 각각 1.63 kg, 0.58 g%로 도포한 토마토의 침입강도와 pectin 함량이 대조구에 비해 높았다. 저장일수가 경과함에 따라 유리당의 변화는 전체적으로 증가하였으며, 저장 18일째 대조구와 도포구는 각각 2.24 g%, 1.62 g%로 증가폭은 대조구가 더 크게 나타났다. 또한 유기산과 pH의 변화는 저장 18일째 대조구 0.15 g%, 도포구 0.17 g%로 도포구가 높게 나타났으며, pH의 경우 대조구가 도포구보다 다소 높게 나타났다. 이상의 결과로 볼 때 대조구에 비해서 도포구가 저장기간을 연장하는데 효과적인 것으로 생각된다.

참 고 문 헌

- ASTM. 1989. Standard methods for oxygen gas transmission rate through film and sheeting using a coulometric sensor (D3985-81). Annual Book of ASTM philadelphia, U.S.A.
- Austin, P.R., C.J. Brine, J.E. Castle and J.P. Zikakis. 1981. Chitin; New facets of research. *Science*, 212, 749~753.
- Banks, N.H. 1984. Some effects of TAL Pro-long coating on ripening bananas. *J. Experimental Botany*, 35, 127~137.
- Breene, W.M. 1975. Application of texture profile analysis to instrumental food texture evaluation. *J. Texture Studies*, 6, 53~82.
- Davies, D.H. and C.M. Elson. 1994. N,O-carboxymethyl chitosan; A preservative coating for fruit and a sonar transducer fluid. *Proceedings of the Asia-Pacific Chitin and Chitosan symposium*, 37~42.
- Ghaouth, A.E., P. Rathy, F. Castaigne and J. Arul. 1992. Chitosan coating to extend the storage life of tomatoes. *Hort Science*, 27, 1016~1018.
- Ghaouth, A.E., J. Arul, P. Rathy and B. Marcel 1991. Chitosan coating effect on storability and quality of strawberries. *J. Food Science*, 56, 1618~1620.
- Holt, C.B. 1970. Measurement of tomato firmness with a universal testing machine. *J. Texture Studies*, 1, 491~501.
- Ishikawa, M. and H. Nara. 1991. Inhibition of solute permeation in osmotic dehydration of food by chitosan membran coating. *Nippon Suisan Gakkaishi*, 57, 767 (in Jananese).
- Ishikawa, M. and H. Nara. 1992. Osmotic dehydration of food by semi-permeable membrane coating. *Advance Food Engineering*, 73~77.
- Kang W.W., J.W. Choi and T.H. Son. 1984. Changes of sugars and their related enzymes in tomato fruits during the storage of subatmospheric pressure. *J. Korean Soc. Food Nutr.*, 13, 64~69 (in Korean).
- Kester, J.J. and O.R. Fennema. 1986. Edible films and coatings : A Review. *Food Technology* December, 47~59.
- Muzzarelli, R.A.A. 1997. Chitin. Pergamon Press, 92~94.
- Park H.J., M.S. Chinnan and R.L. Shewfelt. 1994a. Edible corn-zein film coating to extend storage life of tomatoes. *J. Food Processing and Preservation*, 18, 317~331.
- Park H.J., M.S. Chinnan and R.L. Shewfelt. 1994b. Edible coating effects on storage life and quality of tomatoes. *J. Food Science*, 59, 568~570.

1999년 2월 8일 접수

1999년 9월 6일 수리