

온주밀감의 성숙과 저장 중 펙틴 함량의 변화

강문장 · 고경수* · 고정삼
제주대학교 원예생명과학부, *한국신과학기술센터

Changes in Pectin of Satsuma Mandarin during Ripening and Storage

Moon-Jang Kang, Kyung-Soo Koh* and Jeong-Sam Koh
Faculty of Horticultural and Life Science, Cheju National University
*Korea New Technical Science Ltd.,

Abstract

Changes in firmness and pectin contents during maturation and storage of Satsuma mandarin(*Citrus unshiu* Marc. var. *miyagawa*) were investigated. Firmness of fruits was decreased quickly from 1,176.8 g-force to 503.6 g-force. Satsuma mandarin was stored at 3°C and 85%±5% relative humidity. Firmness were decreased from 538.9 g-force to 336.9 g-force during storage. Alcohol-insoluble solid(AIS) of peel and flesh were decreased quickly from 27.04 g/100 g to 12.30 g/100 g, and from 2.67 g/100 g to 1.91 g/100 g during maturation of fruits. During storage of fruits, AIS of peel was decreased from 14.32 g/100 g to 12.06 g/100 g. During maturation of fruits, water soluble pectin(WSP) of peel were increased from 420.82 mg/100 g to 601.62 mg/100 g as wet basis. Hexametaphosphate soluble pectin (HMP) was also increased from 450.17 mg/100 g to 577.53 mg/100 g. Hydrochloric acid soluble pectin(HSP) was decreased from 1938.80 mg/100 g to 695.14 mg/100 g. During storage of fruits, HMP and HSP of peel was decreased from 507.82 mg/100 g to 275.47 mg/100 g, and from 672.28 mg/100 g to 351.36 mg/100 g, respectively. WSP of peel was increased from 543.70 mg/100 g to 584.31 mg/100 g. Total pectin substance(TPS) of peel was decreased from 2809.79 mg/100 g to 1874.29 mg/100 g during maturation, and from 1723.80 mg/100 g to 1211.14 mg/100 g during storage, respectively. Composition ratio of pectin was in order of WSP > HSP > HMP.

Key words : Satsuma mandarin, Citrus, pectin, ripening, storage

서론

1960년대부터 급성장하기 시작한 제주감귤산업은 재배면적의 증가와 재배기술의 향상 등에 힘입어 연평균 생산량이 60만 톤에 이르면서 생산연도에 따라서 처리에 어려움을 겪고 있다. 감귤가공산업은 1970년대 중반부터 국내 음료회사들에 의해 이루어지기 시작하였으나, 1994년 이후 오렌지와 오렌지주스의

수입자유화에 의해 거의 중단된 상태이다. 이에 따라 제주감귤산업은 물량 조절을 위한 저장, 가공, 유통 등 생산에서 소비까지 종합적이고 효율적인 체제로 개선할 필요가 있다.

감귤껍질에 다량 함유되어 있는 펙틴의 용도는 매우 다양하다. 식품가공 분야에서는 겔화제, 점도 증가제, 유화 안정제 등으로 널리 이용되었으며, 의약 분야에서도 연고, 정장제, 위장자극 완화제, 설사에도 효과가 있는 것으로 알려져 있다(1). 과일 가공품의 제조에는 겔 형성을 부여하고, 과실의 풍미를 보존하거나 자연적인 신맛도 유지하기 위하여 pectin을 사용하기도 한다(2).

Corresponding author : Jeong-Sam Koh, Faculty of Horticultural and Life Science, Cheju National University, Ara-Dong, Cheju 690-576, Korea
E-mail : jskoh@cheju.cheju.ac.kr

pectin질은 polygalacturonic acid의 methylester화로 되어 있다(3) 과실의 세포벽 구성성분은 pectin질, cellulose, hemicellulose, 세포벽 단백질로 구성되어 있다. 세포벽 다당류가 약 90~95%를 차지하고, 단백질은 약 5~10% 정도이나 종류와 품종에 따라 그 조성에는 차이가 있다. pectin질과 hemicellulose는 galactan, arabinan 또는 arabinogalactan들이 측쇄 결합하여 다당류 사이를 서로 연결하고 있다(4). Pectin은 식품과 의약 제조에 사용되고 겔화와 유화 상태의 특성을 지니고 있으며, 여러 가지 수용성 필름 형태를 가진 polysaccharide이다(5).

본 연구는 제주감귤의 물량조절을 위하여 감귤가공공장 설립이 추진되고 있어서 주스, 통조림 등 감귤가공에서 생기는 부산물인 껍질과 착즙박에 다량 함유되어 있는 펙틴의 효율적인 이용을 위한 기초자료를 얻고자 온주밀감의 저장 중 펙틴 함량의 변화를 검토하였다. 특히 제주감귤의 생산조정을 위하여 열매숙기를 적극 권장하고 있으며, 열매숙기에서 생기는 미숙과의 활용을 위하여 성숙 중 펙틴 함량 변화를 분석하였다.

재료 및 방법

재료

본 실험에 사용된 시료는 농촌진흥청 감귤시험장에서 재배되는 감귤과 제주도 남원읍 한남리에서 생산된 직경 55 mm~70 mm인 중간 크기의 궁천조생(*C. unshiu* Marc var *myagawa*)을 시료로 하였다. 감귤의 비대가 일어나는 시기에 열매숙기가 이루어지는 점을 감안하여 1999년 9월 24일부터 후기 수확시기인 1999년 12월 3일까지 감귤시험장에서 채취한 감귤의 성숙시기에 따른 펙틴 함량을 분석하였다. 또한, 1999년 11월 20일을 전후하여 한남리에서 수확한 감귤을 감귤시험장의 저온저장고에서 저장하면서 15일 간격으로 감귤을 각각 5개를 일부씩 취하여 혼합한 다음 분석시료로 사용하였다.

저장조건

저장감귤을 인다센(유효성분 4-chlorophenyl-butyl nitrile 1.5%와 ethylene bis dithiocarbamate 65%) 1,300배(유효농도 기준 0.05%) 용액에 2분간 침지 처리한 다음 풍건하였다. 결점과를 선별한 후 용량이 26 L인 플라스틱 컨테이너에 약 12 kg씩 감귤을 넣고, 35℃에서 24시간 저장전 처리를 하였다. 내부공간이 160×190×235 cm인 저장고에 내부온도를 3±0.5℃, 상대습도를

85±5%가 되도록 조절할 수 있는 분사식 노즐이 설치된 저온저장고에서 저장하였다.

경도

감귤의 경도는 직경이 2 mm probe가 부착된 texture analyzer(TA-XT2, UK)를 사용하여 감귤의 측면 3부위를 측정 한 후, 최대값과 최소값을 제외한 평균값(g-force)으로 나타내었다. 경도의 측정에는 probe의 침입 속도는 10 mm/sec이고, 침입 깊이는 15 mm이다.

알코올 불용성 고형물의 정량

眞部와 猶原(6)의 방법에 따라 감귤시료를 세절하고, 여기에 99% 에탄올을 2~3배 가하여 냉각기를 설치한 가열장치에서 15분간 끓인 후 냉각하고 Buchner 여과기로 흡인 여과시켰다. 잔사는 mortar에서 마쇄한 후 뜨거운 70% 에탄올을 사용하여 여과기에 옮기고, 여과를 반복하였다. 당 반응이 없어지면, 99% 에탄올로 씻어내고 칭량한 200 ml 비이커에 잔사를 옮긴 다음, 풍건하여 에탄올을 날려보낸 후 하룻밤 동안 감압 건조시켜 alcohol insoluble solid(AIS)로 하였다.

펙틴질의 정량

펙틴질의 분별 정량은 眞部와 猶原(6)의 방법에 따라 알코올 불용성 고형물(AIS) 1 g에 증류수 200 ml를 가하여 추출한 것을 수용성 펙틴(water soluble pectin, WSP)으로 하였다. 잔사에 4% hexametaphosphate 용액 25 ml를 가하고, 전체 용량을 250 ml로 맞춘 다음 여과한 여액을 헥사메타인산 가용성 펙틴(hexametaphosphate soluble pectin, HMP)으로 하였다. 염산 가용성 펙틴(hydrochloric acid soluble pectin, HSP)은 남은 잔사를 0.05 N 염산 농도가 되도록 1 N HCl 용액 10 ml를 가한 뒤, 증류수를 가하여 내용물 총량이 200 g이 되도록 하였다. 환류 냉각기를 부착한 다음 비등육 중에서 1시간 가열한 후 냉각시킨 다음 여과하여 250 ml가 되도록 맞춘 여액을 HSP로 하였다.

각각의 분획물은 Carbazole 비색법(7)에 따라 각 시료용액 0.5 ml와 진한 황산 3 ml를 잘 혼합한 다음 20분간 증탕가열하고 냉각시켰다 여기에 carbazole 시약 100 µL를 가하여 2시간 동안 정색시킨 다음 530 nm에서 흡광도를 측정하여 galacturonic acid 검량선에 의해 함량을 산출하였다.

$$\text{Pectin (mg/100 g-fruits)} = Y \times \text{회색배수} \times A/B \times 1,000$$

Y : 표준곡선에서 구한 추출액 0.5 ml 중 무수 galacturonic acid의 양(μ L)

A : 알코올 불용성 고형물(AIS)의 양(g)

B : 펙틴 추출에 사용한 AIS의 무게(g)

결과 및 고찰

감귤의 물리적 특성

관행적인 수확시기에 수확한 감귤의 과형지수, 껍질두께, 과중, 비중, 과피율은 Table 1에 나타내었다. 궁천조생의 과형지수는 1.19~1.31로 타원형의 형태를 유지하고 있었으며, 고 등(8)이 궁천조생의 평균 과형지수가 1.28로 보고한 것과 비슷하였다. 저장 중 과피율의 변화는 저장 75일에 37.29%로 가장 높게 나타난 것을 제외하고는 21.76~26.00%로 큰 변화는 없었다. 이는 과형지수의 변화와 일치하는 것을 감안할 때 과형지수가 클수록 과피율도 높게 나타났다. 저장기간에 따른 중량감소는 저장 150일에 24.50%까지로 계속하여 완만하게 감소하였다.

Table 1. Physical properties of Satsuma mandarin during storage

Storage days	0	15	30	45	60	75	90	105	120	135	150
Fruit index (Width/Length)	1.23	1.20	1.19	1.27	1.24	1.31	1.26	1.26	1.08	1.26	1.27
Peel thickness (mm)	2.32	2.19	2.81	68	2.31	2.45	2.28	2.55	2.26	2.78	2.98
Specific gravity	0.89	0.88	0.88	0.87	0.87	0.76	0.77	0.82	0.71	0.76	0.89
Rate of rind(%)	21.76	19.89	19.87	20.72	20.27	37.29	22.51	23.51	23.12	24.42	26.00

경도의 변화

저장 중 펙틴의 변화를 알아보기 위하여 감귤의 저장 중 경도 변화를 측정하였다(Fig. 1). 저장기간이 길어질수록 경도는 597.3 g-force에서부터 저장 150일에는 336.9 g-force까지로 계속하여 완만하게 낮아졌다. 그리고 성숙 중에는 감귤의 비대와 더불어 경도는 1,176.8 g-force에서 503.6 g-force로 급속히 감소하였다. 저장감귤의 경우 저장 90일 후부터 부패율이 급속히 증가하기 시작하였으며, 이에 따라 경도도 낮아지는 것과 일치하고 있어서 감귤의 생리적 작용에 의한 껍질조직이 유연화가 일어나고 있음을 알 수 있었다.

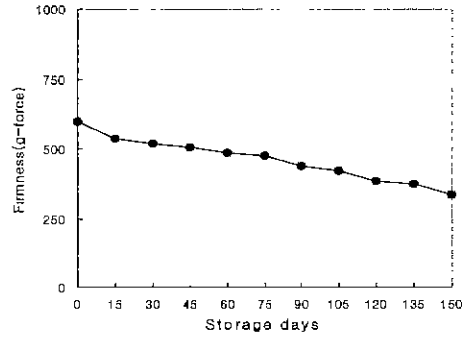
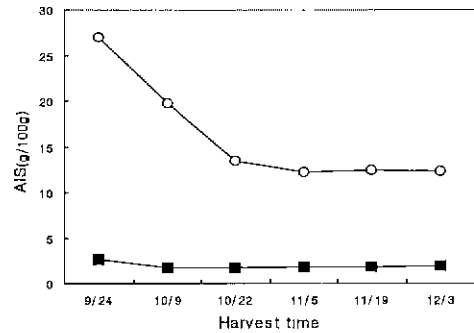
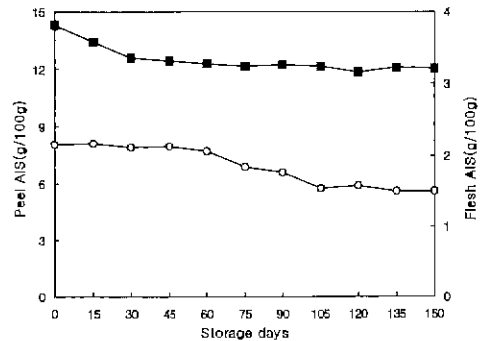


Fig. 1. Changes in firmness of Satsuma mandarin during storage.



(a)



(b)

Fig. 2. Changes in alcohol insoluble solid(AIS) of Satsuma mandarin during ripening(a) and storage(b)

-○- Flesh, -■- Peel

알코올 불용성 고형물의 정량

과일류와 채소류로부터 얻어진 알코올 불용성 고형물은 주로 pectin, hemicelluloses, cellulose 등의 비수용성인 고분자물질들로 구성되어 있으며, 특히 감귤류에는 펙틴의 함량이 높다. 밑감의 껍질은 두껍고 펙틴질이 풍부한 흰 스폰지 모양의 albedo 층과 정유성분이 다량 축적된 flavedo 층으로 이루어져 있고,

이를 합쳐 과피라고 한다(9).

Fig 2는 감귤의 성숙과 저장 중 알코올 불용성 고형물의 변화를 나타내었다. 이 등(10)은 과실의 성숙과 연화 중에 알코올 불용성 물질과 세포벽 성분이 감소한다고 보고한 바와 같이 감귤의 성숙 중 과피와 과육이 각각 27.04 g/100g에서 12.3 g/100g으로, 2.67 g/100g에서 1.91 g/100g으로 크게 감소하였다. 저장 중에는 과피와 과육이 각각 14.32 g/100g에서 12.06 g/100g까지로, 2.15 g/100g에서 1.49 g/100g까지로 약간 감소하였다. 미숙 상태인 감귤이 성숙 상태의 감귤보다 알코올 불용성 고형물은 2배 이상 많았다. 과실의 성숙과 연화 중에 알코올 불용성 물질이 감소하는 것은 세포벽 분해효소의 작용에 의해 불용성인 고분자물질이 가용성의 저분자 물질로 전환되었기 때문이다. 眞部와 猶原(11)은 성숙 중에 과피에서 12월 중의 AIS가 9월 중의 AIS보다 1.7배 가량 낮아진다고 하였는데, 본 실험의 결과와 비슷하였다

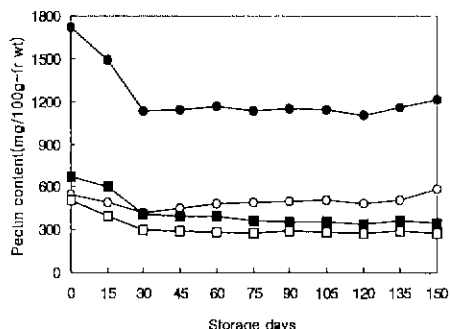
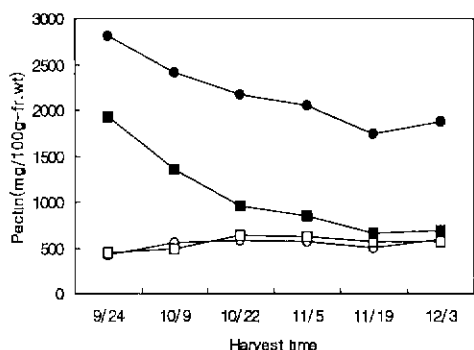


Fig. 3. Changes in peel pectin of Satsuma mandarin during ripening(a) and storage(b)
 ○- WSP, □- HMP, ■- HSP ●- TPS
 Abbreviation refer to Table 2.

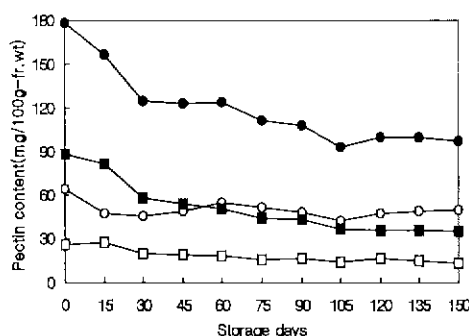
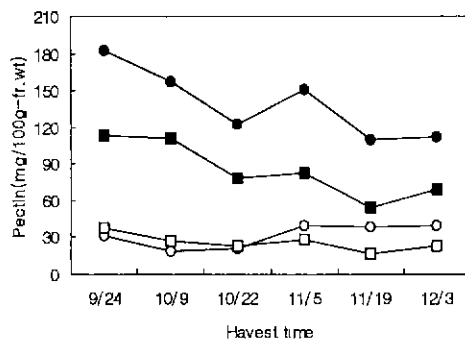


Fig. 4. Changes in flesh pectin of Satsuma mandarin during ripening(a) and storage(b).
 ○- WSP, □- HMP, ■- HSP, ●- TPS
 Abbreviation refer to Table 2

Pectin 함량의 변화

Fig. 3과 Fig. 4는 감귤 성숙과 저장 중 과피와 과육에서 가용성 펙틴의 함량과 총펙틴 함량의 변화를 각각 측정된 결과이다.

온주밀감을 150일동안 저장하는 과정에서 조직 내에서 유리된 상태로 존재하는 수용성 펙틴(WSP) 함량은 과피와 과육에서 습량 기준으로 각각 417.64 mg/100g에서 584.31 mg/100g으로, 47.09 mg/100g에서 49.99 mg/100g으로 큰 차이는 없었다. 또한, 성숙하는 과정에서도 과피와 과육이 각각 420.82 mg/100g에서 601.62 mg/100g으로, 31.50 mg/100g에서 39.54 mg/100g으로 증가하였다.

저장 중 펙틴산이 Ca 또는 Mg 등의 금속이온과 결합하여 불용성 펙틴으로 존재하는 헥사메타인산 가용성 펙틴(HMP) 함량은 과피와 과육에서 각각 507.82 mg/100g에서 275.47 mg/100g으로, 그리고 25.51 mg/100g에서 12.98 mg/100g으로 감소하였다. 온주밀감이 성숙 중에는 과피에서 450.17 mg/100g에서 577.53 mg/100g으로 증가하였지만, 과육에서는 37.84 mg/100

g에서 23.49 mg/100 g으로 저장 중 HMP 함량의 변화와 마찬가지로 감소하였다.

펙틴산이 cellulose 등과 결합하여 불용성 펙틴으로 존재하는 염산 가용성 펙틴(HSP) 함량은 저장 중 과피와 과육에서 각각 672.28 mg/100 g에서 351.36 mg/100 g으로, 88.67 mg/100 g에서 34.69 mg/100 g으로 감소하였다. 온주밀감의 성숙 중에도 과피와 과육에서 각각 1938.80 mg/100 g에서 695.14 mg/100 g으로, 113.17 mg/100 g에서 69.53 mg/100 g으로 크게 감소하였다. 과실의 성숙 중에 WSP, HSP 그리고, HMP의 펙틴 함량이 그다지 변화가 없다고 하였으나(10), 본 실험과는 약간의 차이가 보였다. 또한, HSP는 과실이 성숙할수록 큰 폭으로 증가한다고 하였는데, 본 실험에서는 감소하는 것으로 나타났다

Table 2. Changes in pectin of Satsuma mandarin during storage

Storage days	(mg/100 mg-AIS)							
	Peel				Flesh			
	WSP	HMP	HSP	TPS	WSP	HMP	HSP	TPS
0	3.79 (543.70)*	3.55 (507.82)	4.69 (672.28)	12.03 (1723.80)	2.99 (64.27)	1.19 (25.51)	4.12 (88.67)	8.30 (178.45)
15	3.69 (495.47)	2.97 (398.01)	4.46 (598.68)	11.12 (1492.16)	2.17 (47.09)	1.29 (27.91)	3.77 (81.72)	7.23 (156.72)
30	3.32 (417.64)	2.37 (298.16)	3.30 (415.43)	8.99 (1131.23)	2.19 (46.13)	0.97 (30.41)	2.76 (58.32)	5.92 (124.86)
45	3.63 (451.00)	2.36 (293.76)	3.20 (397.76)	9.19 (1142.32)	2.32 (49.34)	0.91 (19.40)	2.54 (54.19)	5.77 (122.93)
60	3.92 (481.82)	2.35 (288.74)	3.22 (396.27)	9.49 (1166.83)	2.69 (55.37)	0.88 (18.14)	2.46 (50.63)	6.03 (124.14)
75	4.03 (490.14)	2.30 (279.30)	3.02 (367.06)	9.35 (1137.00)	2.83 (51.82)	0.88 (16.09)	2.41 (44.08)	6.12 (111.99)
90	4.11 (502.59)	2.37 (289.72)	2.93 (359.21)	9.41 (1151.52)	2.74 (48.16)	0.93 (16.44)	2.48 (43.56)	6.15 (108.16)
105	4.15 (505.42)	2.32 (282.02)	2.92 (354.95)	9.39 (1142.39)	2.76 (42.29)	0.94 (14.33)	2.39 (36.52)	6.09 (93.14)
120	4.07 (483.22)	2.32 (275.69)	2.89 (343.28)	9.28 (1102.19)	3.01 (47.32)	1.06 (16.70)	2.27 (35.68)	6.34 (99.70)
135	4.21 (510.13)	2.39 (289.44)	2.98 (361.69)	9.58 (1161.26)	3.27 (49.08)	0.98 (14.74)	2.39 (35.82)	6.64 (99.64)
150	4.85 (584.31)	2.28 (275.47)	2.91 (351.36)	10.04 (1211.14)	3.36 (49.99)	0.87 (12.96)	2.33 (34.69)	6.56 (97.66)

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

WSP : water soluble pectin.
HMP : hexametaphosphate soluble pectin.
HSP : hydrochloric acid soluble pectin.
TPS : total pectin substance.

총펙틴(total pectin substance, TPS)의 함량은 WSP, HMP, HSP 함량을 합한 것으로 저장기간이 경과함에 따라 과피와 과육에서 각각 1723.80 mg/100 g에서 1211.14 mg/100 g까지로, 178.45 mg/100 g에서 97.66 mg/100 g까지로 변화하였다. 온주밀감의 성숙하는 동

안 과피가 2809.79 mg/100 g에서 1874.29 mg/100 g까지로 과육에서는 182.51 mg/100 g에서 112.56 mg/100 g까지로 큰 폭으로 감소하였다.

박 등(9)은 각각의 가용성 펙틴의 구성비는 albedo 층과 과피는 염산가용성 > 수용성 > 염가용성 > 알칼리 가용성 펙틴의 분획 순으로 높은 구성비를 보인다고 하였다. 이는 Table 2에 나타난 실험 결과가 수용성 > 염산가용성 > 헥사메타인산 가용성 펙틴의 분획 순과는 차이가 있었다.

요 약

제주산 궁천조생 온주밀감의 성숙 중 펙틴 함량의 변화와 더불어 온주밀감을 3℃, 85%±5% 상대습도에서 저장하면서 저장기간에 따른 경도와 펙틴 함량 등의 변화를 측정하였다. 성숙 중 경도는 1,176.8 g-force에서 503.6 g-force로 급격히 감소하였으며, 저장기간 중 경도는 597.39 g-force에서 336.9 g-force까지로 150일간 저장 중에 조금씩 감소하였다. 알코올 불용성 물질은 감귤 성숙 중 과피와 과육이 각각 27.04 g/100 g에서 12.3 g/100 g로, 2.67 g/100 g에서 1.91 g/100 g로 크게 감소하였다 저장 중 과피에서 14.32 g/100 g에서 12.06 g/100 g까지로 감소하는 경향이 보였다. 온주밀감이 성숙하면서 과피의 water soluble pectin(WSP) 함량은 습량 기준으로 420.82 mg/100 g에서 601.62 mg/100 g으로 증가하였고, hexametaphosphate soluble pectin(HMP)은 성숙 중 과피에서는 450.17 mg/100 g에서 577.53 mg/100 g으로 증가를 하였다. 그리고 hydrochloric acid soluble pectin(HSP)은 과피에서 1938.80 mg/100 g에서 695.14 mg/100 g으로 크게 감소하였다 온주밀감의 저장 중 과피에서의 HMP와 HSP 함량은 507.82 mg/100 g에서 275.47 mg/100 g까지로, 672.28 mg/100 g에서 351.36 mg/100 g까지로 각각 감소하였다. 그리고 WSP는 543.70 mg/100 g에서 584.31 mg/100 g까지 증가하는 경향이였다. 총펙틴 함량은 과피에서 성숙하면서 2809.79 mg/100 g에서 1874.29 mg/100 g까지로, 그리고 저장 중에는 1723.8 mg/100 g에서 1211.14 mg/100 g까지로 감소하였다. 펙틴의 구성비는 수용성 > 염산 가용성 > 헥사메타인산 가용성 펙틴의 분획 순서였다.

감사의 글

이 논문은 1999년도 한국신과학기술센터 연구비에 의해 수행된 연구결과의 일부로서 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. 박미연, 최승태, 장동석 (1998) 펙틴분해물의 항균 특성과 식품보존효과, *J. Food Hygiene and Safety*, **13**(2), 99-105
2. 草地道一, R. Petit (1986) ペクチンとその加工食品への應用, *New Food Industry*, **28**(5), 24-32
3. 草地道一, R. Petit (1986) ペクチンとその加工食品への應用, *New Food Industry*, **28**(4), 27-31
4. 신승렬, 김광수 (1996) 과실의 연화중에 세포벽 성분과 세포벽 분해효소의 변화, *농산물저장유통학회지*, **3**(1), 93-104
5. Coffin, D. R., and M. L. Fishman (1993) Viscoelastic properties of pectin/starch blends, *J. Agric. Food Chem.*, **41**(8), 1192-1197
6. 眞部正敏, 猶原順 (1986) 温州ミカンのペクチンの性狀, *日本食品工業學會誌*, **33**(8), 602-608
7. McComb, E. A. and R. M. McCready (1952) *Anal. Chem.*, **24**, 1639
8. 고정삼, 김성학 (1995) 제주산 감귤류 성분과 그 특성, *한국농화학회지*, **38**(6), 541-545
9. 박용곤, 강윤환, 차환수, 김홍만, 석호문 (1996) 밀감 가공부산물에서 추출한 펙틴의 특성, *한국식품영양과학회지*, **25**(4), 659-664
10. 이광희, 김광수, 김미현, 신승렬, 윤경영 (1998) 딸기의 유통·저장시 연화현상에 관한 연구, I. 세포벽 성분, 단백질 및 효소의 변화. *한국식품영양과학회지*, **27**(1), 29-36
11. 猶原順, 眞部正敏 (1987) 温州ミカン果實の生長に伴うペクチンの性狀變化, *日本食品工業學會誌*, **34**(6), 386-391

(1999년 11월 3일 접수)