

## 제주산 만감류 청견의 저장 중 펙틴 및 펙틴분해효소 활성의 변화

강문장 · 임자훈 · 고정삼  
제주대학교 원예생명과학부

### Changes in Pectin and Pectin Degrading Enzymes Activity during Storage of Kiyomi Tangor Produced in Jeju

Moon-Jang Kang, Ja-Hoon Lim and Jeong-Sam Koh  
Faculty of Horticultural and Life Science, Cheju National University, Jeju 690-756, Korea

#### Abstract

Kiyomi tangor(*Citrus unshiu x sinensis*) was stored at 3°C and 85% relative humidity, and the changes in firmness, pectin degrading enzymes activity and other physicochemical properties of citrus fruits during storage were investigated. Decay ratio and weight loss during 180 days' storage were increased gradually to 13.0% and 12.9%, respectively. Firmness of fruits with 2 mm probe was decreased gradually from 808.7 g-force to 406.4 g-force, and moisture of peel and flesh were decreased from 76.5% to 71.0%, and from 89.6% to 87.6% during storage, respectively. Exo-polygalacturonase activity of peel after 150 days' storage were increased gradually to 558.09 units/100 g. Pectin methylesterase activity of peel and flesh were increased from 14.7 units/g to 2.3 units/g, and from 9.4 units/ml to 2.7 units/ml at 150days' storage, respectively. Endo-polygalacturonase activities were not changed notably during storage. Alcohol-insoluble solid(AIS) of peel was not changed notably. During storage of the fruits, water soluble pectin(WSP) of peel and flesh were increased from 474.49 mg/100 g to 614.29 mg/100 g, and from 66.91 mg/100 g to 92.74 mg/100 g as wet basis, respectively. Hexameta-phosphate soluble pectin(HMP) of peel were decreased from 405.5 mg/100 g to 270.43 mg/100 g, hydrochloric acid soluble pectin(HSP) of peel was also decreased from 544.02 mg/100 g to 412.64 mg/100 g during storage. Total pectin substance(TPS) of peel and flesh were decreased from 1,424.01 mg/100 g to 1,297.36 mg/100 g, and from 165.51 mg/100 g to 171.54 mg/100 g, respectively. Composition ratio of pectin was in order of WSP > HSP > HMP.

**Key words :** kiyomi tangor, citrus, pectin, enzyme, storage

#### 서 론

과실의 연화(softening)에 관여하는 효소로는 polygalacturo-

nase(PGase), pectinmethylesterase(PEase), cellulase, glycosidase 등이 있으며, 이들 효소는 과실의 성숙하는 동안에 활성이 증가한다. 특히 PGase는 세포벽 중 middle lamella의 구성성분인 펙틴질을 분해시켜 저분자화로 유리됨으로써 난용성 펙틴질은 감소하고 가용성 펙틴질이 증가하게 되며, 이 때 세포벽의 middle lamella가 용해되어 연화를 촉진한다(1). 따라서 식물조직의 연화조직을 방

Corresponding author : Jeong-Sam Koh, Faculty of Horticultural and Life Science, Cheju National University, Ara-Dong, Jeju 690-756, Korea  
E-mail : jskoh@cheju.cheju.ac.kr

지하려면 PGase의 작용을 억제시키고 PEase를 활성화시킴으로써, 펙틴이  $Ca^{2+}$  이온과 cross-linkage를 형성하도록 하는 것으로 알려져 있다(2).

과실의 연화에 대한 연구는 주로 세포벽의 구조, 세포벽 구성 성분과 조성, 성숙과 저장 중에 일어나는 세포벽 구성 성분의 변화와 세포벽 분해효소들의 조성 및 활성의 변화, 그리고 이들 효소의 작용기작을 구명하는데 초점을 두고 있다. 연화의 정도는 세포벽 분해효소의 활성과 세포벽 구성 성분의 조성 및 결합방법, 이들의 상호작용, 다당류의 크기, 측쇄 결합의 정도와 분해 정도, 수소결합의 정도, 칼슘의 함량에 영향을 받는다.

국내산 감귤의 펙틴 함량 및 세포벽 분해효소에 대한 연구는 미흡한 편이다. 제주에서 생산되는 만감류인 청견은 대부분 출하 전에 저온저장이 이루어지고 있으며, 저장 중 품질유지를 위한 연구가 필요한 실정이다. 저자 등에 의해 온주밀감의 저장 중 펙틴 함량(3)과 펙틴 분해효소의 활성변화(4)에 대하여 발표한 바 있으나, 만감류에 대한 연구는 발표된 바 없다. 따라서 본 연구는 청견의 저온저장 중 펙틴 함량과 펙틴분해효소의 활성의 변화를 통하여 연화현상을 구명하고, 저장 중에 신선도를 유지할 수 있는 방법을 찾기 위한 기초연구로서 수행되었다.

## 재료 및 방법

### 재료 및 저장조건

본 실험에 사용된 감귤은 제주도 서귀포시 토평동 소재 과수원에서 무가온 시설재배하여 수확한 만감류인 청견(*kiyomi tangor*, *Citrus unshiu* x *sinensis*)을 시료로 하였고, 중간 크기인 직경이 56 mm~72 mm인 것을 사용하였다. 저온저장고에 입고하기 전에 결점과를 선별한 후, 청견을 용량이 26 L인 플라스틱 컨테이너에 약 12 kg씩 넣었다. 내부공간이 160×190×235 cm인 농촌진흥청 감귤시험장의 저장고에 내부온도를  $3 \pm 0.5^{\circ}C$ 가 되도록 조절하였으며, 분사식 노즐로 상대습도를  $85 \pm 5\%$ 가 되도록 조절하였다. 저장감귤은 2월 25일부터 8월 25일까지 15일 간격으로 감귤을 고루 취하여 분석시료로 사용하였다.

### 부패율과 중량감소

저장기간 중 발생하는 부패율은 임의로 선정된 2상자(12 kg/상자)에 대한 총과실수당 부패과 발생량을 백분율로 나타내었다. 중량감소는 처리 전에 반복당 10개의 과실을 선정하여 각각의 중량을 15일 간격으로 측정하였고, 초기의 중량에서 매회 측정된 중량을 뺀 수치를 초기 중량에 대한 총 감소중량의 백분율로 나타내었다.

### 과피율과 수분함량

과피율은 조사시기별로 과피와 과육을 분리한 다음 각각의 중량을 측정하여 과실 중량에 대한 백분율로 표시하였으며, 수분 함량은 각 시료를 일정량 취하여 105  $^{\circ}C$  건조법에 의해 측정하였다.

### 경도

과실의 경도는 texture analyzer(TA-XT2, UK)로 직경이 2 mm인 probe를 사용하여 감귤의 중간 부위의 경도를 측정 후, 최대값과 최소값을 제외한 평균값(g-force)으로 나타내었다.

### 알코올불용성 고형물(AIS)의 정량

眞部和 猶原(6)의 방법에 따라 감귤시료를 세절하고, 여기에 99% 에탄올을 2~3배 가하여 15분간 역류 냉각기에 끓인 후 냉각하고 Buchner 여과기로 흡입 여과시켰다. 잔사는 motor에서 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 AIS를 정량하여 습량기준(wet basis)으로 나타내었다.

### 효소 추출

효소의 추출은 손 등(7)의 방법에 따라 시료 200 g에 증류수 400 ml를 가하여 균질화한 다음 여기에 1 M 되도록 NaCl를 가하고 pH 6.0으로 맞추어 3시간 동안 혼합한 후 miracloth로 여과하였다. 추출한 여과액에 85%  $(NH_4)_2SO_4$ 로 염석하여 원심분리하고, 침전물을 0.15 N NaCl 용액에서 48시간 투석한 후, 12,000 rpm로 원심분리한 상정액을 조효소액으로 하였다. 모든 효소의 조작은 4  $^{\circ}C$ 에서 행하였다. 단백질의 정량은 Lowry법(5)에

따라 측정하였으며, 표준단백질은 bovine serum albumin 을 사용한 표준곡선에서 단백질 함량을 구하였다.

exo-polygalacturonase(exo-PGase)의 활성

exo-PGase의 활성의 측정은 손 등(7)의 방법에 준하였다. 즉, 효소반응은 1% PGase 용액 200  $\mu$ L와 증류수 100  $\mu$ L의 혼합액에 효소액 100  $\mu$ L를 가하여 30 $^{\circ}$ C에서 30분간 반응시킨 다음, 100 mM borate 용액 2 ml를 가하여 반응을 정지시켰다. 1% 2-cyanoacetamide 용액 400  $\mu$ L를 가하여 잘 혼합하고, 10분간 끓인 후 냉각하여 276 nm에서 흡광도를 측정하였다. PGase의 활성은 30 $^{\circ}$ C에서 30분 동안에 1  $\mu$ mole의 환원당을 생성하는 효소량을 1 unit로 하였으며, 다음 식에 의해 효소활성을 계산하였다.

$$\text{효소활성 (units/100 g)} = A \times B \times 100/C \times 1,000$$

- A : 표준곡선에서 구한 효소액 0.1  $\mu$ L 중의 무수 galacturonase의 양( $\mu$ L)
- B : 희석배수
- C : 효소추출에 사용한 감귤의 무게(g)

endo-polygalacturonase(endo-PGase)

효소액 100 ml를 비이커에 담아 spindle (No.1), motor speed를 12로 하여, viscometer(Model DV-II, USA)계로 측정하였다.

pectinmethylesterase(PEase)의 활성

PEase의 활성의 측정은 허 등(8)의 titrimetric assay법으로 하였다. 즉, 0.1 M NaCl을 포함하는 1% pectin용액 10 ml에 추출효소는 1 ml를 가하여 1시간 동안 40 $^{\circ}$ C에서 반응을 시킨 다음 10분간 가열하여 반응을 정지시켰다. 공시험(blank)과 효소추출액을 pH 8까지 0.02 N NaOH로 적정하였다. blank는 반응을 시키지 않은 용액을 사용하여 같은 방법으로 측정하였으며, PEase의 활성 단위는 40 $^{\circ}$ C에서 1시간 동안 반응시킨 카르복시기에 20을 곱하여 계산한 값을 1  $\mu$ mole로 하는 효소를 1 unit로 하였다.

펙틴질의 분획 및 정량

펙틴질의 분획은 眞部와 猶原(6)의 방법에 따라 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 가용성펙틴(hexametaphosphate soluble pectin, HMP)으로 하였다.

염산가용성 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(9)에 따라 각 시료 용액 0.5 ml와 진한 황산 3 ml를 잘 혼합한 다음 20분간 중탕가열하고 냉각시켰다. 여기에 carbazole 시약 100  $\mu$ L를 가하여 2시간 동안 정색시킨 다음 530 nm에서 흡광도를 측정하여 galacturonic acid 검량선에 의해 함량을 산출하였다.

Pectin content(mg/100 g-fruits)

$$= Y \times \text{희석배수} \times A/B \times 1,000$$

Y : 표준곡선에서 구한 추출액 0.5 ml 중 무수 galacturonic acid의 양( $\mu$ L)

A : 알코올 불용성 고형물(AIS)의 양(g).

B : 펙틴 추출에 사용한 AIS의 무게(g).

결과 및 고찰

감귤의 물리적 특성

저장감귤의 과형지수, 껍질두께, 과중, 비중, 과피율은 Table 1에 나타내었다. 본 실험에서는 비교적 상품성이 큰 중간 크기의 감귤을 분석시료로 사용하였다. 이는 감귤이 커질수록 과중 및 껍질두께가 비례적으로 증가하고, 경도 및 과육율은 감소한다. 청견의 과형지수는 1.13에서 1.24까지로 타원형의 형태를 유지하였으며, 고와 김(10)은 궁천조생의 평균 과형지수가 1.28로 보고된 것과 비교할 때 청견이 대체로 원형에 가까운 타원형을 유지하고 있다.

Table 1. Physical properties of kiyomi tangor during storage

Storage days	0	15	30	45	60	75	90	105	120	135	150	165	180
Width Length (mm)	76.07/67.12	74.04/63.32	73.57/64.03	75.34/69.66	78.51/66.81	78.50/65.37	80.71/67.58	78.80/63.37	76.15/66.71	78.62/66.19	78.55/65.76	76.36/66.18	76.51/65.18
Fruit index	1.13	1.17	1.15	1.08	1.17	1.20	1.19	1.24	1.14	1.19	1.19	1.15	1.17
Thickness (mm)	3.57	3.95	4.79	4.23	3.94	4.13	4.13	3.71	4.17	4.86	4.19	4.32	4.23
Fruit weight(g)	200.7	176.6	173.0	181.0	202.5	192.1	211.7	193.7	186.9	196.7	193.1	178.9	187.8
Specific gravity	0.97	0.98	0.93	0.95	0.92	0.89	0.92	0.91	0.89	0.86	0.88	0.85	0.89
Rate of flesh(%)	74.83	74.29	75.08	75.54	74.00	73.00	73.86	76.37	74.00	72.00	74.33	72.45	73.40

### 감귤의 물리화학적 특성

Table 2는 청견의 저장 중 가용성고형물(°Brix), pH, 산 함량, 당산비, 총당, 환원당과 비타민 C의 변화를 나타내었다. 송 등(11)은 제주산 감귤의 평균 가용성고형물 9~10 °Brix라고 하였고, 고와 김(10)은 궁천조생의 평균 가용성고형물이 10.7 °Brix라고 보고하였다. 본 실험에서는 저장 중 가용성고형물이 10.58~12.12 °Brix이었으며, 궁천조생 온주밀감보다 약간 높게 나타났다. 그 밖에 pH와 당산비는 각각 3.21에서 3.73%까지로, 7.00에서 12.02%까지로 증가하였지만, 유기산은 1.51에서 0.96%까지로 감소하였다.

Table 2. Physicochemical properties of kiyomi tangor during storage

Storage days	0	15	30	45	60	75	90	105	120	135	150	165	180
Soluble solids (°Brix)	10.58	11.69	10.92	11.21	11.25	11.37	12.12	11.62	11.43	11.97	11.70	11.65	11.54
pH	3.21	3.27	3.37	3.25	3.78	3.44	3.92	3.70	3.94	3.57	3.96	3.52	3.73
Acid content(%)	1.51	1.59	1.42	1.31	1.21	1.27	1.10	1.31	1.19	1.18	1.14	1.09	0.96
Brix/acid ratio	7.00	7.35	7.69	8.56	9.30	8.95	11.02	9.02	9.61	10.14	10.26	10.69	12.02
Total sugar(%)	8.47	8.73	8.24	8.73	8.68	9.42	9.45	9.34	9.40	9.14	9.43	9.38	8.67
Reducing sugar(%)	2.56	3.43	3.15	3.17	3.14	3.34	3.70	3.40	3.56	3.50	3.35	3.70	3.29
Ascorbic acid (mg/100g)	54.50	64.34	59.99	26.32	59.27	59.75	58.17	53.67	66.96	60.09	51.39	61.37	56.44

### 부패율과 중량감소

Fig. 1은 저장기간 중 청견의 부패율 및 중량감소를

나타내었다. 약간 미숙한 상태에서 수확한 일부 감귤이 내용성분이 충실하지 못하여 저온 중에서 생리적 장해로 인하여 일어나는 경우와 수확 및 전처리 과정 중에 물리적인 충격 등에 의해 영향을 받은 감수성이 예민한 감귤이 나타날 수가 있으며(12), 본 실험에서는 2월말에 저장한 감귤이 저장 150일부터 부패도가 나타나기 시작하였다. 이는 미생물 생육에 알맞은 습도를 유지하게 되어 부패도 발생이 이루어진 것으로 판단된다. 저장기간 중 과습하게 되면 푸른곰팡이병, 회색곰팡이병, 흑부병 등이 발생한다(13).

저장기간 중 중량감소는 저장 150일까지 매우 완만하게 진행되어 약 8%에 이르렀으며, 온주밀감에 비하여 매우 저장성이 좋은 것을 알 수 있었다. 온주밀감의 경우는 주로 습도가 높은 저온에서 생리적인 장해에서 오는 부패도의 발생이 많은 반면 청견의 경우는 냉해발생이 거의 없어서 저장성이 상대적으로 좋았으며, 이는 감귤의 특성이 저장성에 영향을 주는 것으로 판단되었다.

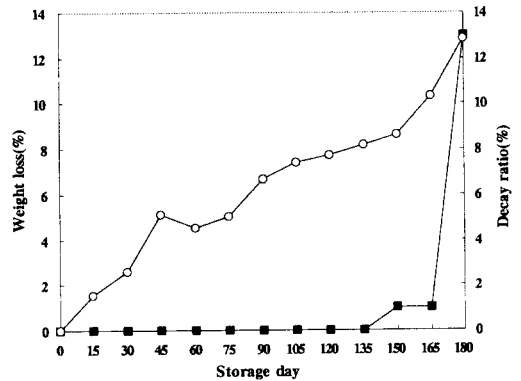


Fig. 1. Changes in decay ratio and weight loss of kiyomi tangor during storage.

○- weight loss, ■- decay ratio

### 경도와 수분 함량

저장감귤의 신선도를 평가하기 위하여 껍질의 경도 변화와 수분 함량의 변화를 Fig. 2와 Fig. 3에 나타내었다. 경도 변화는 저장 중에 저장기간이 길어질수록 808.7 g-force에서 406.4 g-force까지로 완만하게 낮아졌다. 이는 감귤의 수확 후 생리적 작용에 의해 껍질조직이 부드러워졌으며, 이러한 현상은 5월 초순인 저장 75일부터 심해지는 것을 알 수 있었다. 과실은 수확 후에도 계속되는 호흡작용으로 내용성분의 변화 및 과피로부터

수분증발이 일어난다. 저장용 감귤의 전처리(豫措)로 인하여 15일에 약간 감소되었던 수분은 저장기간에 따라 과피와 과육이 각각 76.54%에서 70.98%까지로, 89.61%에서 87.61%까지로 약간 감소하였다. 신선도를 유지한 상태에서 8월말까지 상품성은 충분한 것으로 보였다.

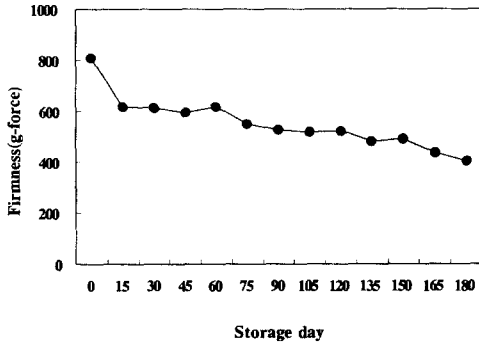


Fig. 2. Changes in firmness of kiyomi tanger during storage.

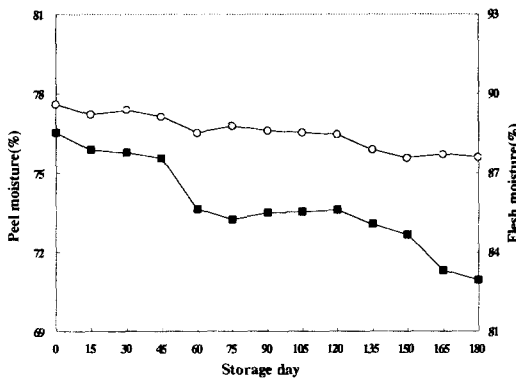


Fig. 3. Changes in moisture of kiyomi tanger during storage. ○- flesh, ■- peel

### 알코올불용성 고형물(AIS) 정량

감귤의 과피는 두껍고 펙틴질이 풍부한 흰 스폰지상의 albedo 층과 정유 성분이 다량 축적된 flavedo 층으로 이루어져 있다. 이들 2가지 층을 서로 분리하게 되면 각각의 특성에 맞는 유용물질을 쉽게 분리, 회수할 수 있게 된다(14). 과실의 성숙과 연화 중에 알코올불용성 물질이 감소하는 것은 세포벽 분해효소의 작용에 의해 불용성인 고분자물질이 가용성의 저분자 물질로 전환되었기 때문이다(7).

Fig. 4는 감귤 저장 중 알코올불용성 고형물의 변화를 나타내었다. 이 등(15)은 과실의 성숙과 연화 중에 알코올불용성 물질과 세포벽 성분이 감소한다고 보고하는 것과 같이 감귤 저장 중에는 과피가 12.74 g/100g에서 12.42 g/100g까지로 큰 차이는 없었지만, 과육에서는 1.72 g/100g에서 2.15 g/100g까지로 약간 증가하였다.

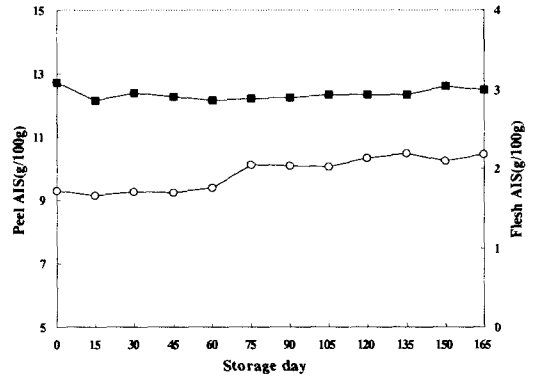


Fig. 4. Changes in alcohol insoluble solid of kiyomi tanger storage. ○- flesh, ■- peel

### Pectinmethylesterase(PEase)의 활성

PEase는 고등식물에 널리 분포되어 있으며, 과실의 PEase의 활성은 성숙 중에 증가하여 일정하게 유지되거나 감소하며 다른 효소들과 함께 과실의 연화에 관여하는 것으로 보고되고 있다(1). PEase는 PGase와 같이 많은 과실에서 여러 isoenzyme 형태로 존재한다. 미숙과에서 PEase의 출현과 높은 활성은 연화와 관련이 없는 다른 세포벽 대사에 관여하는 것이라고 하였다(1). PEase는 세포벽의 polygalacturone의 methoxyl기를 제거하여 PGase를 작용을 쉽게 해주는 역할을 한다. Liu 등(16)은 PEase 활성이 온도의 변화에 따라 45℃~85℃로 갈수록 감소한다고 하였고, Cameron 등(17)은 95℃까지 PEase 활성을 가진다고 하였다.

Fig. 5은 감귤 저장 중에 PEase 활성의 변화를 나타내었다. 과피와 과육은 각각 생과를 기준으로 14.7 units/g에서 2.3 units/g까지로, 9.4 units/g에서 2.7 units/g까지로 감소하였다. 신 등(1)의 보고에 의하면 과실 세포벽의 pectin methylation의 정도는 연화 중에 일정하게 유지된다고 하였는데, 본 실험 결과와는 차이가 있었다.

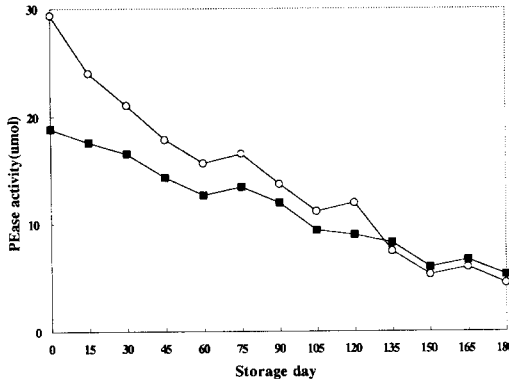


Fig. 5. Changes in PEase activity of kiyomi tangor during storage.  
 ○ flesh, ■ peel

Endo-polygalacturonase (endo-PGase)의 활성

pectin질 분해효소는 PGase이며, 무작위로는 작용하는 endo 형태와 말단에 작용하는 exo 형태가 존재한다. 과실의 종류와 품종에 따라 endo-PGase, exo-PGase의 조성에는 차이가 있다. 즉, 2형태의 효소 모두를 함유한 것은 복숭아, 배, 오이, 바나나, 파파야 등이 있으며, 이 중 exo-PGase가 pectin질 분해에서 우세한 과실은 배, 바나나, 점핵성 복숭아, 파파야 등이다(1).

Table 3는 감귤 저장 중에 endo-PGase의 변화를 나타내었다. endo-PGase는 미숙과실에서는 활성이 없거나 매우 낮으며, 성숙과 연화할 때에 급격히 증가한다고 보고하였는데(1), 본 실험에서는 과피와 과육이 각각 0.5%~0.4%, 0.5%~0.3%로 거의 차이가 없었다.

Table 3. Changes in endo-PGase activity of kiyomi tangor during storage (%)

Storage days	0	15	30	45	60	75	90	105	120	135	150	165	180
Peel	0.5	0.5	0.5	0.4	0.4	0.4	0.4	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.4
Flesh	0.5	0.5	0.5	0.5	0.6	0.4	0.6	0.5	0.5	0.5	0.4	0.4	0.3

Exo-polygalacturonase (exo-PGase) 활성의 변화

Fig. 6은 감귤의 저장 중 연화에 영향을 미치는 세포벽 분해효소인 exo-PGase 활성 변화를 나타내었다. exo-PGase 활성은 과피에서 저장 150일에 558.09 units/100 mg로, 과육에서는 26.99 units/100 mg로 과피와 과육이 큰 폭으로 증가와 감소하였다. 과피에서는 과

실의 성숙과 저장 중에 PGase 활성이 증가한다는 보고(7)와 일치하고 있다.

호흡상승형 과실의 주된 연화효소로 알려져 오랫동안 많은 연구의 대상이 된 PGase는 세포벽의 middle lamella를 구성하는 pectin질을 분해하여 저분자의 polyuronide를 유리시켜 연화를 초래한다. PGase의 활성은 미숙과에서 매우 낮거나 거의 나타나지 않으나, 과실의 성숙으로 급속히 증가하여 연화되는 시기 동안에 가장 높게 나타난다. 이러한 연화 중 PGase의 활성 증가를 연화현상의 하나인 세포벽 단백질의 유리 and 결부시킨 연구도 있다(18). exo-PGase는 protopectinase의 일종으로서 프로토펙틴으로부터 펙틴을 방출하며, 식물의 부패에 관여하는 미생물과 토양 미생물에 많이 존재한다(19). PGase의 활성 증가는 과실이 성숙함에 따라 PGase가 생체 내에서 생합성됨과 더불어 세포벽에 glycoprotein 형태로 결합되어 있는 비활성형의 PGase가 유리되어 활성형으로 전환되기 때문인 것으로 알려져 있다(7).

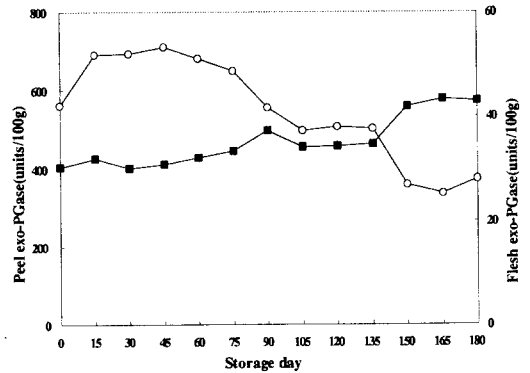


Fig. 6. Changes in exo-PGase activity of kiyomi tangor during storage.  
 ○ flesh, ■ peel  
 One unit of activity is expressed as 1 μmole of reducing sugar released for 30 min at 30°C.

단백질

Fig. 7에서는 저장 동안 과피와 과육이 각각 223.0 mg/100g에서 147.61 mg/100g로, 36.93 mg/100g에서 21.27 mg/100g로 감소하였다. 신 등(20)은 감 성숙 중에 세포벽 단백질의 함량은 증가하나 연화할 때에 급속히 감소한다는 보고와 일치하였다.

세포벽을 구성하고 있는 단백질은 xylose와 포도당을 함유하고 있는 당단백질로서 세포벽의 중층을 안정화시

키고, 세포의 성장시 세포벽의 신장을 조절하는 것으로 알려져 있다(15). 세포벽 단백질은 hydroxyproline 잔기를 많이 함유하고 있으며 hydroxyproline 잔기는 아라비노오스와 결합하고 serine은 갈락토오스와 결합하여 세포벽을 구성하고 있다. 이러한 세포벽 단백질은 과실의 연화 중에 PGase와 같은 펙틴분해효소에 의해 세포벽의 중층을 구성하고 있는 펙틴질이 분해됨으로써 가용성 단백질로 유리된다(15).

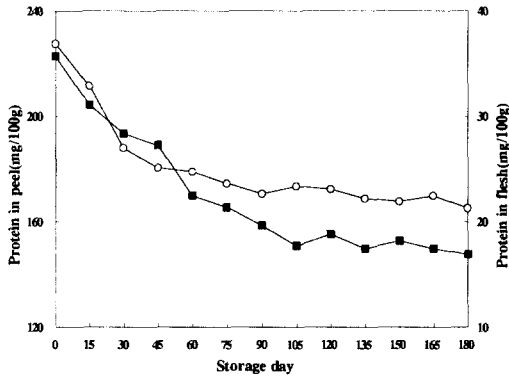


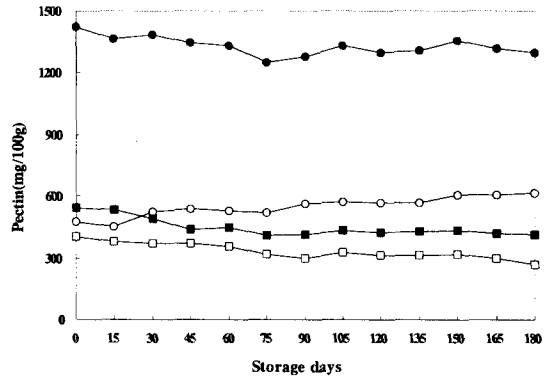
Fig. 7. Changes in protein content of kiyomi tanger during storage.  
 ○—flesh, ■—peel

**Pectin 함량의 변화**

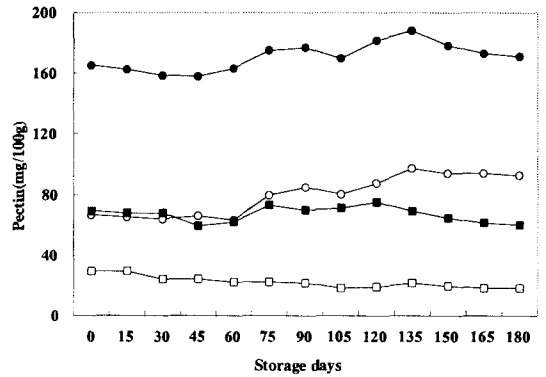
Fig. 8은 감귤 저장 중 과피와 과육에서 가용성 펙틴의 함량과 총펙틴 함량의 변화를 측정한 결과이다. 감귤 저장 중 과실의 조직 내에서 유리된 상태로 존재하는 수용성 펙틴(water soluble pectin, WSP)은 과피와 과육이 각각 474.49 mg/100 g~614.29 mg/100 g로, 66.91 mg/100 g~92.74 mg/100 g로 증가하였고, 저장 중 펙틴산이 Ca 또는 Mg 등의 금속이온과 결합하여 불용성 펙틴으로 존재하는 헥사메타인산 가용성 펙틴(hexametaphosphate soluble pectin, HMP)은 과피와 과육이 각각 405.5 mg/100 g에서 270.43 mg/100 g로, 29.43 mg/100 g에서 18.39 mg/100 g로 감소하였다. 펙틴산이 cellulose 등과 결합하여 불용성 펙틴으로 존재하는 염산 가용성 펙틴(hydrochloric acid soluble pectin, HSP)은 과피와 과육이 각각 544.02 mg/100 g에서 412.64 mg/100 g로, 69.17 mg/100 g에서 60.41 mg/100 g로 감소하였다.

총펙틴(total pectin substance, TPS)의 함량은 WSP, HMP, HSP 함량을 합한 것으로 과피와 과육이 각각

1,424.01 mg/100 g에서 1,297.36 mg/100 g로 감소하였고, 165.51 mg/100 g에서 171.54 mg/100 g로 약간 증가하였다. 일반적으로 청과물은 수확 후 저장 시일이 경과함에 따라 조직은 점차 연화된다. 이와 함께 불용성의 HSP, HMP 등의 함량은 감소하는 반면, 유리형태의 WSP 함량은 증가하게 되므로 청과물의 육질 특성은 펙틴의 질적, 양적 관계에 따라 좌우하게 된다(14).



(a)



(b)

Fig. 8. Changes in peel pectin(a) and flesh pectin(b) of kiyomi tanger during storage.  
 ○—WSP, □—HMP, ■—HSP, ●—TPS

박 등(14)은 각각의 가용성 펙틴의 구성비는 albedo 층과 과피는 염산가용성 > 수용성 > 염가용성 > 알칼리 가용성 펙틴의 분획 순으로 높은 구성비를 보인다고 하였다. 이는 Table 4에 나타난 실험 결과가 수용성 > 염산가용성 > 헥사메타인산 가용성 펙틴의 분획 순서와 차이가 있었다

Table 4. Changes in pectin of kiyomi tangor during storage(mg/100 mg-AIS)

Storage days	Peel				Flesh			
	WSP1	HMP	HSP	TPS2	WSP	HMP	HSP	TPS
0	3.72 (474.49)	3.18 (405.50)	4.27 (544.02)	11.17 (1424.01)	3.89 (66.91)	1.71 (29.43)	4.02 (69.17)	9.63 (165.51)
15	3.72 (452.92)	3.14 (381.74)	4.38 (532.84)	11.24 (1367.50)	3.93 (65.17)	1.77 (29.42)	4.10 (68.01)	9.16 (162.60)
30	4.24 (525.37)	2.97 (367.82)	3.95 (489.42)	11.16 (1382.61)	3.29 (56.17)	1.43 (24.48)	3.99 (68.29)	8.71 (148.94)
45	4.37 (536.70)	3.03 (372.31)	3.57 (438.54)	10.97 (1347.55)	3.72 (74.42)	1.41 (24.03)	3.50 (59.52)	8.63 (157.97)
60	4.37 (531.09)	2.92 (354.03)	3.67 (446.14)	10.96 (1331.26)	3.62 (63.64)	1.25 (21.94)	3.51 (61.86)	8.38 (147.44)
75	4.25 (519.95)	2.61 (318.92)	3.36 (409.99)	10.22 (1248.86)	3.90 (79.98)	1.08 (22.04)	3.56 (72.96)	8.54 (174.98)
90	4.61 (564.14)	2.44 (298.90)	3.38 (413.96)	10.43 (1277.00)	4.17 (85.09)	1.06 (21.56)	3.44 (70.20)	8.67 (176.85)
105	4.65 (573.62)	2.64 (325.81)	3.49 (430.55)	10.78 (1329.98)	3.96 (80.33)	0.90 (18.37)	3.50 (71.08)	8.36 (169.78)
120	4.61 (569.12)	2.52 (310.50)	3.41 (420.81)	10.54 (1300.43)	4.11 (87.55)	0.89 (19.06)	3.53 (75.30)	8.53 (181.93)
135	4.60 (566.99)	2.52 (311.26)	3.47 (428.52)	10.59 (1306.77)	4.43 (97.15)	0.99 (21.64)	3.17 (69.35)	8.59 (188.14)
150	4.80 (604.57)	2.53 (318.85)	3.43 (431.98)	10.76 (1355.40)	4.49 (94.33)	0.93 (19.50)	3.07 (64.50)	8.49 (178.33)
165	4.83 (604.21)	2.38 (297.70)	3.34 (417.16)	10.55 (1319.07)	4.30 (93.80)	0.84 (18.35)	2.80 (61.18)	7.94 (173.33)
180	4.95 (614.29)	2.18 (270.43)	3.32 (412.64)	10.45 (1297.36)	4.31 (92.74)	0.85 (18.39)	2.81 (60.41)	7.97 (171.54)

1. WSP: water soluble pectin, HMP: hexametaphosphate soluble pectin, HSP: hydrochloric acid soluble pectin.
2. TPS: Sum of WSP, HMP and HSP(TPS, total pectin substance).
3. The values in parenthesis were calculated as mg/100 g of citrus fruits.

## 요 약

제주산 만감류인 청견의 저장 중에 일어나는 연화(softening)가 품질에 미치는 영향을 검토하기 위하여 3℃, 85% RH에서 저장하면서 저장기간에 따른 경도, 펙틴분해효소의 활성, 펙틴 함량 등의 변화를 측정하였다. 저장 150일부터 부패파가 발생하기 시작하였으며, 중량감소는 저장 180일까지 12.9%로 완만하게 일어났다. 경도는 2 mm probe에서 808.7 g-force에서 406.4 g-force까지로 완만하게 감소하는 경향이였다. 수분 함량은 저장기간에 따라 과피와 과육이 각각 76.5%에서 71.0%까지로, 89.6%에서 87.6%까지로 약간 감소하였다. 세포벽 분해효소인 exo-polygalacturonase의 경우 과피에

서 저장 150일에 558.09 units/100 mg로 조금 증가하는 경향이였다. 과피와 과육에서의 pectin methylesterase는 각각 14.7 units/g에서 2.3 units/g까지로, 9.4 units/g에서 2.7 units/g까지로 각각 감소하였다. endo-polygalacturonase 인 경우 저장기간 중 과피와 과육에서 각각 0.5%에서 0.4%까지로, 0.5%에서 0.3%까지로 뚜렷한 변화가 없었다. 저장 중 과피의 알코올 불용성 물질(AIS)은 12.74 g/100 g에서 12.42 g/100 g까지로 큰 차이는 없었다. 수용성 펙틴은 과피와 과육에서 각각 474.49 mg/100 g에서 614.29 mg/100 g로, 66.91 mg/100 g에서 92.74 mg/100 g로 증가하였다. 청견 껍질에서의 헥사메타인산 가용성 펙틴은 405.5 mg/100 g에서 270.43 mg/100 g로 감소하였으며, 염산 가용성 펙틴은 544.02 mg/100 g에서 412.64 mg/100 g로 감소하였다. 총펙틴질(TPS)의 경우 과피에서 1,424.01 mg/100 g에서 1,297.36 mg/100 g로 감소하였고, 과육에서 165.51 mg/100 g에서 171.54 mg/100 g로 약간 증가하였다. 펙틴의 구성비는 수용성 > 염산가용성 > 헥사메타인산 가용성 펙틴의 순서였다.

## 감사의 글

이 논문은 2000년 농림기술관리센터 현장애로기술개발 연구비에 의해 이루어진 결과의 일부로서, 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

1. 신승렬, 김광수 (1996) 과실의 연화중에 세포벽 성분과 세포벽분해효소의 변화. 농산물저장유통학회지, 3, 93-104
2. 나일성, 권기성, 박관화 (1996) Pectinesterase 주입처리에 의한 김치조직의 연화방지. 한국식품과학회지, 28, 393-395
3. 강문장, 고경수, 고정삼 (2000) 온주밀감의 성숙과 저장 중 펙틴 함량의 변화. 농산물저장유통학회지, 7, 38-43
4. 강문장, 김지용, 고정삼 (2000) 온주밀감의 저장 중 펙틴분해효소 활성의 변화. 한국농화학회지, 43, 106-109



5. Lowry, O.H., Rosebrough, N.J. Farr, A.L. and Randall, R.J. (1951) Protein measurement with the folin phenol reagent. *J. Biol. Chem.*, **193**, 265-275
6. 眞部正敏, 猶原順 (1986) 温州ミカンのペクチンの性状. *日本食品工業學會誌*, **33**, 602-608
7. 손미애, 서지형, 김미현, 신승렬, 김주남, 김광수 (1995) 대추 성숙중의 세포벽성분과 세포벽 분해효소의 활성 변화. *농산물저장유통학회지*, **2**, 185-193
8. 허원녕, 김명화, 고은경 (1998) 무화과 펙틴에스테라제의 부분 정제 및 in situ 상태에서의 활성 특성. *한국식품과학회지*, **30**, 1169-1178
9. 고정삼 (1998) 식품분석실험. 제주대학교 출판부. 34-39
10. 고정삼, 김성학 (1995) 제주산 감귤류 성분과 그 특성. *한국농화학회지*, **38(6)**, 541-545
11. 송은영, 최영훈, 강경희, 고정삼 (1997) 제주산 감귤류의 품종 및 수확시기별 품질특성. *한국농화학회지*, **40(5)**, 416-421
12. 고정삼, 양상호, 김성학 (1996) 제주산 홍진조생의 저온저장. *농산물저장유통학회지*, **3**, 105-111
13. 김성학, 고정삼 (1998) 저장온도 및 포장재에 따른 온주밀감의 저장특성. *산업식품공학*, **2**, 42-48
14. 박용근, 강윤한, 차환수, 김홍만, 석호문 (1996) 밀감 가공부산물에서 추출한 펙틴의 특성. *한국식품과학회지*, **25**, 659-664
15. 이광희, 김광수, 김미현, 신승렬, 윤경영 (1998) 딸기의 유통·저장시 연화현상에 관한 연구, I. 세포벽 성분, 단백질 및 효소의 변화. *한국식품과학회지*, **27**, 29-36
16. Liu, K., Phillips, R.D. and Hung, Y.C. (1992) Development of hard-to-cook defect in cowpeas, Role of pectin methylesterase. *J. Agric. Food Chem.*, **40(6)**, 949-952
17. Cameron, R.G., Niedz, R.P. and Grohmann, K. (1994) Variable heat stability for multiple forms of pectin methylesterase from citrus tissue culture cells. *J. Agric. Food Chem.*, **42**, 903-908
18. 서지형, 신승렬, 정용진, 김광수 (1997) 감과 대추의 연화중 Polygalacturonase의 변화. *한국식품영양과학회지*, **26**, 180-185
19. 이승철, 육현균, 배성문, 황용일, 최정선, 조용진 (1999) Exo-Polygalacturonase를 이용한 사과박의 펙틴 추출. *한국식품과학회지*, **31**, 68-73
20. 신승렬, 김주남, 김순동, 김광수 (1991) 감과실의 성숙과 추숙 중 염가용성 및 세포벽 단백질의 변화. *한국농화학회지*, **34**, 38-42

(접수 2001년 3월 12일)