Korean Journal of Food Preservation Vol. 10. No. 2, pp.147~153 (2003) 한국식품저장유통학회지

키토산 및 칼슘 처리와 저장고 형태에 따른 청견의 저장 중 품질변화

김성학* · 고정삼
제주대학교 원예생명과학부, *제주도농업기술원

Quality Changes of *Citrus kiyomi* by Chitosan and Calcium Treatment and Storage Warehouse

Seong-Hak Kim* and Jeong-Sam Koh
Faculty of Horticultural and Life Science, Cheju National University, Jeju 690-756, Korea
**Jeju Provincial Agricultural Technology Institute, Jeju 690-750, Korea*

Abstract

Quality changes of citrus tangor(*Citrus kiyomi*) during storage by chitosan and calcium treatment, and storage warehouse were investigated. Citrus fruits were treated with 2000-folds diluted iminoctadime-triacetate solution, and 1.5% chitosan with 0.5% $CaCl_2$ solution, and were at 30℃ for 24 hr before storage. The citrus fruits of about 12 kg/26 L plastic container were stored at 4℃ with 87% relative humidity. Decay ratio of citrus with precise temperature and humidity control were lower than the others during storage. Weight loss, moisture content of peel and flesh were decreased slowly during storage. 15~18% of acid content were decreased on 120 days' storage. Vitamin C content were decreased rapidly during storage. 23 free amino acids were detected. Isoleucine and leucine were not detected, but alanine was detected only on stored citrus. Citrus fruits was kept well on its commodity quality for 3 month at 4℃ with 87% relative humidity.

Key words : *Citrus kiyomi*, storage, storage warehouse, chitosan, calcium

서 론

제주감귤산업은 온주밀감 중심의 과잉생산구조와 더불어 농산물 개방화에 따라 품질이 좋은 신선과일을 선호하는 소비자의 구매성향의 변화로, 1999년 이후 제주산 온주밀감의 소비부진과 가격하락으로 심한 어려움을 겪고 있다. 이에 따라 농가소득의 감소는 시설감귤의 확대로 이어지고 있다. 1999년, 2000년과 2001년에 만감류인 청견, 부지화(한라봉) 등의 생산은 각각 7,317톤, 10,617톤과 11,131톤으로 급속히 증가하고 있다(1). 이들 만감류는 수확시기에 직접 출하되는 양을 제외하고는 전량 저온저장이 이루어지고 있어서, 이에 따른 저장기술의 최적화에 관한 연구가 종합적으로 검토되어야 할 것이다. 제주지역에서의 저온저장고는 144동에 9,584평에 이르고 있으나(2), 저장고마다 그 형태가 일정하지 않을 뿐만 아니라 온도와 습도 조절이 정확하지 않아 저장효과에 영향을 줄 것으로 예상된다.

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

본 연구에서는 청견의 출하조절을 위한 저온저장의 최적화를 위하여 저장전 처리가 저장성에 미치는 영향을 검토하고, 저장고내의 온도와 습도 조절의 정도에 따른 청견저장 중 품질변화를 측정하였다.

재료 및 방법

재료

본 실험에 사용된 감귤은 관행수확기로 알려진 3월 15일에 제주도 서귀포시 소재 농가 과수원에서 수확한 청견(*Citrus kiyomi*)을 공시재료를 하였다. 감귤시료는 상품성이 큰 중간 크기인 것으로 가능한 물리적 손상이 없도록 직접 수확하였다.

저장조건

항균제로서 농가에서 사용하고 있는 베프란(iminoctadime-triacetate) 2,000배 희석액, 키토산(탈아세틸화도 45±5%) 1.5%에 0.5% $CaCl_2$를 혼합한 용액에 감귤을 충분히 침지하였다. 풍건시킨 후 26 L인 플라스틱 컨테이너에 감귤을 12 kg 정도

씩 담아 30℃에서 24시간동안 처리함으로써, 4% 정도 감량시키는 저장전 처리를 하였다. 저장조건은 내부온도 4℃, 상대습도 87%를 기준으로 저장기간이 경과하는 동안 품질변화를 측정하였다. 또한, Table 1과 같이 저장고 형태에 따라 저장 중 품질변화를 측정하였다. A형은 농가에 보급된 저온저장고로서, B형에 비하여 온도편차가 다소 크며 습도조절이 어려운 형태로서, 각각의 실험결과는 평균값으로 나타내었다.

Table 1. Type of storage warehouse

Type	Scale (m^2)	Stored temperature(℃)	Remarks
Cold chamber (A)	33~50	3.1~4.7	Aewol, north Jeju, Farmer's
Cold chamber (B)	6.6	3.5~4.5	Aewol, north Jeju, JPATI*

* Jeju Provincial Agricultural Technology Institute.

감귤의 성분분석

감귤의 부패율은 각 처리별로 저장고에 적재된 위치에서 상, 중, 하 3곳에 선정한 감귤상자로부터 부패과를 조사하고, 총 과실수로 나누어 백분율로 환산하고 누계로 표시하였다. 중량감소의 경우 부패율 조사와 마찬가지로 3곳을 정하고, 10개 감귤의 무게를 측정하여 저장기간에 따른 손실량을 백분율로 환산하였다.

저장 중 성분분석은 가용성고형물, 산 함량, pH, 과피수분율, 총당 등을 3회 측정하여 평균값으로 나타내었다. 과피율은 조사시기별로 껍질과 과육을 분리한 다음 각각의 중량을 측정하여 감귤 중량에 대한 백분율로 표시하였으며, 과피수분율은 AOAC 방법 (3)에 따라 측정하였다. 감귤을 박피하여 착즙한 다음 과즙의 가용성고형물은 Abbe 굴절당도계 (Attago PR-100, 일본)를 사용하여 측정하였으며, 산 함량은 0.1 N NaOH 용액으로 적정하여 정량한 다음 구연산으로 환산하였다 (4).

총당은 0.1 N HCl로 가수분해하여 여과한 여액을 Somogyi-Nelson 변법 (5)으로 정량하였다. 비타민 C는 시료 10 g을 5% metaphosphoric acid 50 ml를 가한 후 마쇄하여 감압여과하고, 찌꺼기는 소량의 물로 세척하여 추가로 추출한 후 100 ml로 하여 hydrazine 비색법에 준하여 분석하였다 (6).

유리아미노산 분석은 감귤을 착즙한 여과액 10 ml을 sulfosalic acid 25 ml을 첨가하여 4℃에서 4시간 동안 방치시킨 후 원심분리 (50,000 rpm, 30분)하여 단백질 등을 제거하였다. 0.45 ㎛ membrane filter로 여과한 후 Li 용액 (pH 2.2)을 이용하여 5배 희석하여 분석시료로 사용하였다 (7). 아미노산의 분석조건은 선행연구 (8)에서와 같으며, 아미노산 표준품 45종을 사용하여 비교 분석하였다.

결과 및 고찰

감귤성분

본 실험에 사용한 저장감귤의 성분과 그 표준편차는 Table 2에 나타내었다. 과중, 과육율 등은 분석시료의 개체간 변이가 너무 심하여 표준편차를 나타내기 어려웠다. 감귤성분은 품종, 생산연도, 생산지, 생산시기의 환경조건, 수확시기 등에 영향을 받으나, 관행수확시기의 청견에 대한 평균값 (9)과 유사하였다. 비가림 재배하는 청견의 산 함량은 온주밀감에 비하여 높았으며, 오렌지와 같이 껍질과 과육이 밀착된 형태로서 저장성이 우수하다 (10).

Table 2. Physicochemical properties of citrus for storage in this experiment

	Average value	Standard deviation
Fruit weight (g)	230.47	-
Fruit index	1.13	-
Flesh weight (g)	160.53	-
Flesh ratio (%)	70.29	-
Peel thickness (mm)	4.80	0.92
Peel moisture content (%)	75.57	0.54
Soluble soilds (°Brix)	10.49	0.10
Acid content (%)	1.03	0.11
pH	3.56	4.63
Vitamin C (mg/100 g)	55.83	0.34
Total sugar (%)	5.50	0.31
Reducing sugar (%)	3.30	3.30

- : not determined.

저장전 처리효과

감귤저장 중 부패과의 발생을 억제하기 위하여 베프란과 같은 항균성 물질을 사용하고 있으나, 잔류농약에 대한 소비자의 불안심리를 해소하기 위하여 안전한 천연물질로 대체할 필요성이 커지고 있다 (8). 베프란, 키토산 용액에 $CaCl_2$를 첨가한 용액에 처리한 다음 저장 중에 부패율과 중량감소를 측정한 결과는 Fig. 1과 Fig. 2에서 보는 바와 같다. 항균제인 베푸란과 더불어 키토산과 칼슘으로 저장 전 처리를 하는 경우 부패율은 저장 2개월 후부터 나타나기 시작하여 4개월 저장에서 1%에 불과하였으나, 온주밀감을 저장할 경우 초기에 부패과가 발생하는 것은 저장환경 요인과 미숙감귤에서 발생한다고 하였는데 (11), 본 실험에서는 미숙과와 상처과 등이 주로 부패원인이 되었다. 청견은 다른 감귤에 비하여 저장성이 좋아 5개월 저장에서 부패율은 2% 미만으로서 처리간에 큰 차이를 나타내지 않았다.

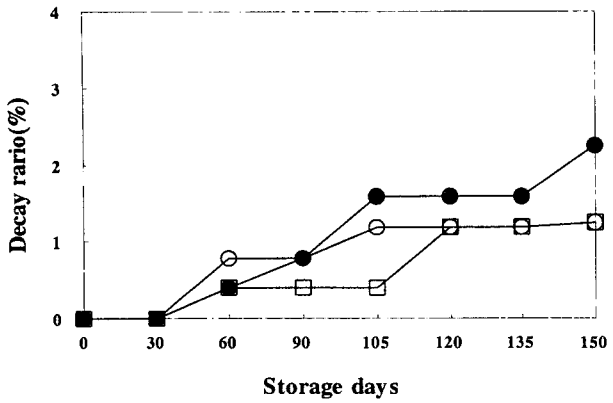

Fig. 1. Changes in decay ratio of citrus pretreated with chitosan and calcium chloride during storage.
●-● : non treatment, ○-○ : iminoctadime-triacetate,
□-□ : chitosan+$CaCl_2$.

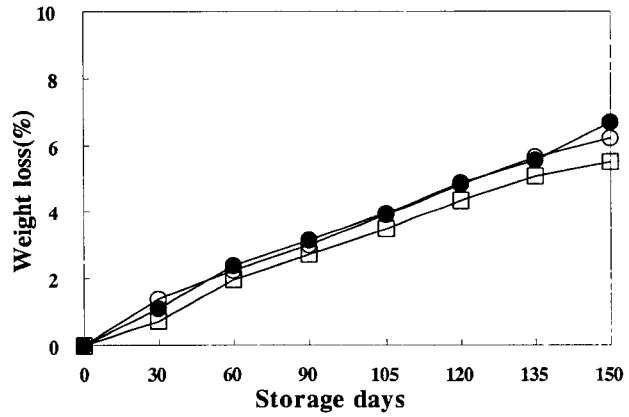

Fig. 2. Changes in weight loss of citrus pretreated with chitosan and calcium chloride during storage.
●-● : non treatment, ○-○ : iminoctadime-triacetate,
□-□ : chitosan+$CaCl_2$.

저장기간에 따라 중량감소는 완만하게 증가하는 경향이었다. 5개월간 저장에서 중량감소는 6% 미만으로서, 다른 감귤에 비하여 매우 적은 것을 알 수 있었다(8,11). 처리구 사이에 큰 차이는 없었으나 키토산과 칼슘 처리에서 중량감소가 적었다. 이는 키토산에 의해 감귤표면에 피막을 형성시킴으로써 증산작용이 다소 억제되는 것으로 보인다.

가용성고형물은 저장기간에 따라 저장초기에는 다소 증가하다가 일정하게 유지되는 경향을 보였다(Fig. 3). 이는 저장 중에 가용성고형물이 실제로 조금씩 감소되었지만, 수분의 감소량이 많아 내용성분이 농축됨으로써 오히려 높아지는 경향이 있다고 한 내용(12)과 같았다. 감귤의 경우 개체간의 성분 함량의 차이가 많으며, 일정한 분석시료를 취할 수 없어 분석값에 대한 오차가 발생하기 쉬운 특성이 있다. 그러나 저장초기에는 호흡량이 크고, 저장감귤이 저장환경에 적응하는 과정에서 성분변화가 많은 것으로 보인다.

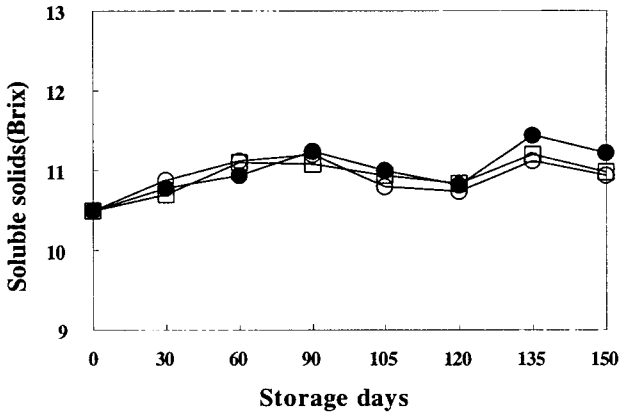

Fig. 3. Changes in soluble solids of citrus pretreated with chitosan and calcium chloride during storage.
●-● : non treatment, ○-○ : iminoctadime-triacetate,
□-□ : chitosan+$CaCl_2$.

저장기간이 길어질수록 증산작용이 많고 산 함량의 감소가 심하여, 당산비가 증가되는 경향이 뚜렷하였다. 岩崎 등(13)은 저장 중 성분변화를 조사하고 소비자의 기호적 식미를 조사한 결과, 산 함량 0.7~0.8%인 상태에서 소비자의 기호성이 높으며 0.7% 이하에서는 당 함량이 많아도 기호성은 낮다고 하였다. 저장 중 청견의 산 함량은 지속적으로 감소하였으나, 감소 폭이 낮아 저장 5개월 후에도 0.7% 수준을 유지함으로써(Fig. 4) 소비자의 기호를 맞출 수 있어서 장기저장 감귤로 유리할 것으로 판단되었다. Fig. 5는 저장전 처리에 따른 비타민 C 함량의 변화를 나타내었다. 저장기간에 따라 비타민 C 함량이 현저히 감소하는 경향을 나타내었다.

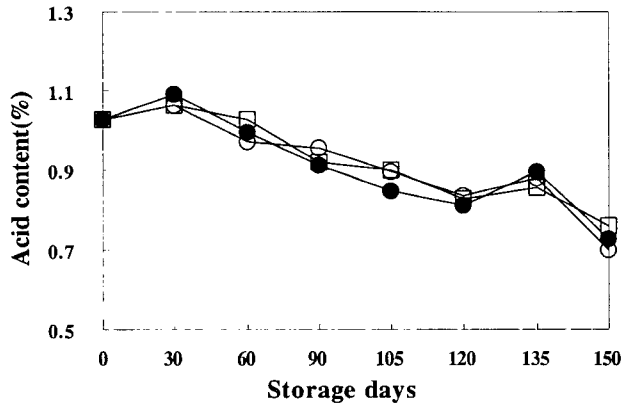

Fig. 4. Changes in acid content of citrus pretreated with chitosan and calcium chloride during storage.
●-● : non treatment, ○-○ : iminoctadime-triacetate,
□-□ : chitosan+$CaCl_2$.

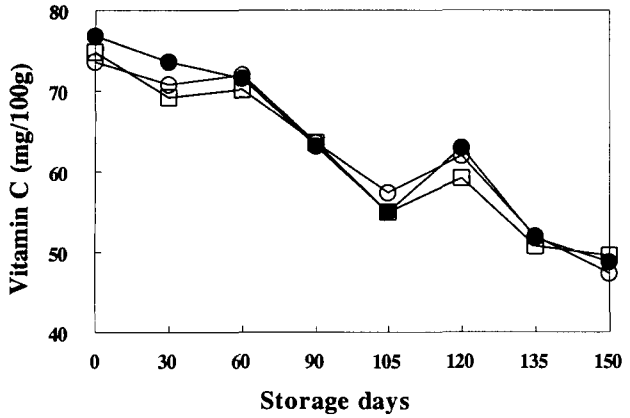

Fig. 5. Changes in vitamin C of citrus pretreated with chitosan and calcium chloride during storage.
●-● : non treatment, ○-○ : iminoctadime-triacetate, □-□ : chitosan+$CaCl_2$.

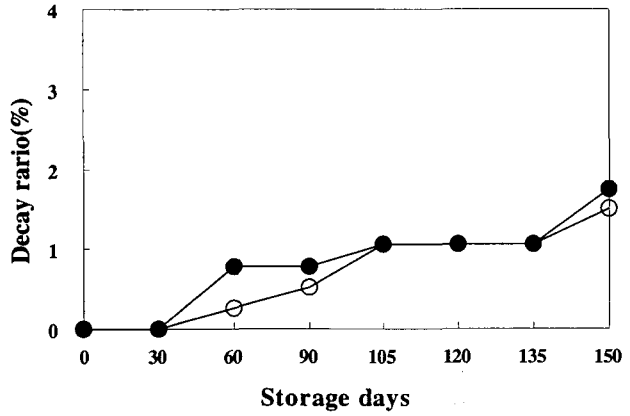

Fig. 6. Changes in decay ratio of citrus during storage by storage warehouse.
Storage warehouse refer to Table 2. ●-● : A type, ○-○ : B type

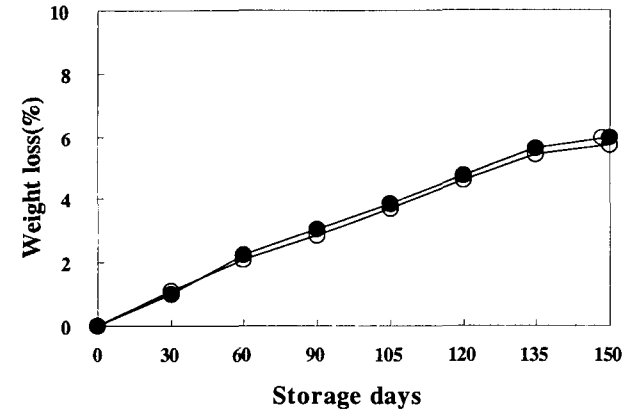

Fig. 7. Changes in weight loss of citrus during storage by storage warehouse.
Storage warehouse refer to Table 2. ●-● : A type, ○-○ : B type

저장고 형태에 따른 부패율과 중량감소

Fig. 6과 Fig. 7은 저장고 형태에 따른 저장 중 부패율과 중량감소를 나타내었다. 저장 150일간 부패율은 1.7% 전후로 매우 낮았으며 저장고 형태에 따른 차이는 없었고 중량 감소도 6% 수준이었다. 저장고내의 온도와 습도 조절이 청견의 저장성에 미치는 영향은 다른 감귤에 비하여 크지 않았다. 그러나 온도와 습도편차를 줄여 저장환경을 좋게 하는 경우 저장 중 부패율을 다소 낮출 수 있는 효과가 있는 것으로 판단되었다.

저장고 형태에 따른 수분 함량의 변화

감귤의 신선도를 평가하기 위하여 저장기간 중 감귤껍질의 수분 함량변화는 Fig. 8에 나타내었다. 저장기간 중 과피 수분의 변화는 저장전 처리로 약간 감소되었다가, 저장 중에 거의 일정하게 유지되었다. 이는 저장전 처리로 낮아진 수분 함량이 저장고 내에서 흡습과 과육에서 껍질로 수분이동이 일어나 평형상태를 이룸으로써 생긴 결과(11)로 보인다.

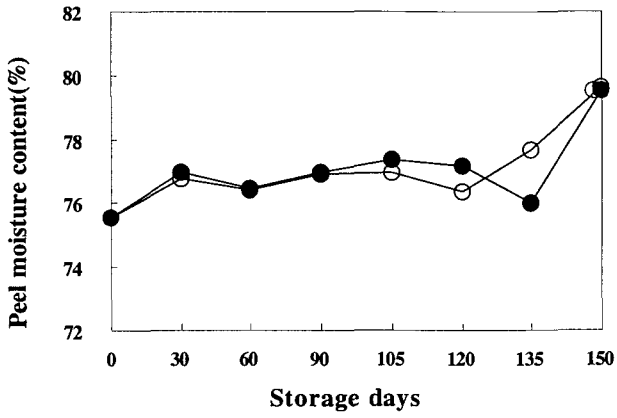

Fig. 8. Changes in peel moisture content of citrus during storage by storage warehouse.
Storage warehouse refer to Table 2. ●-● : A type, ○-○ : B type

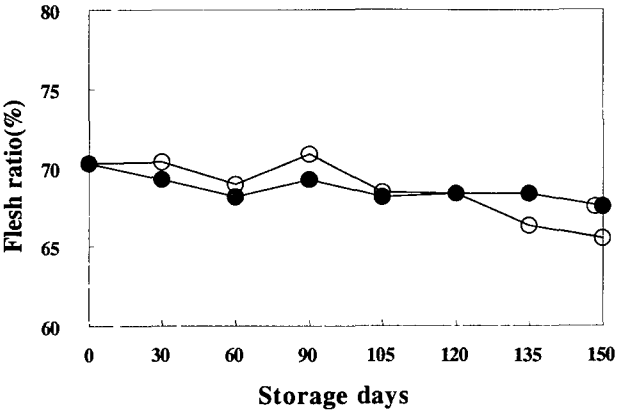

Fig. 9. Changes in flesh ratio of citrus during storage by storage warehouse.
Storage warehouse refer to Table 2. ●-● : A type, ○-○ : B type

Fig. 9는 과육율 변화를 나타내었다. 감귤은 수확 후에도 계속되는 호흡작용으로 내용성분의 변화 및 껍질로부터 수분증발이 일어난다(14). 과육율의 변화를 측정한 결과 저장고 형태에 따라 큰 차이는 없었다. 그러나 저장 중반까지 습도조절이 잘 이루어진 저장고에서 감귤의 과육율이 높아 선도유지를 위해서는 온도와 습도조절이 필요한 것으로 판단된다.

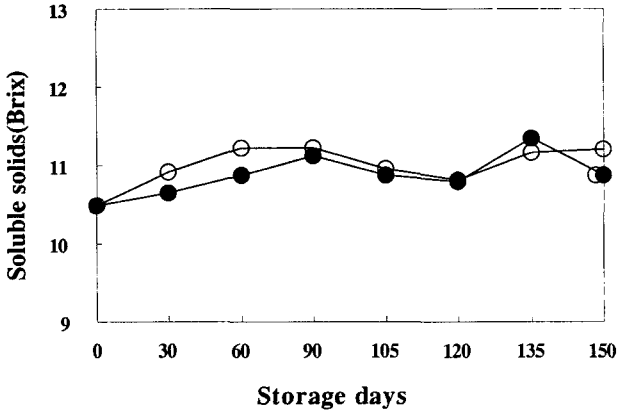

Fig. 10. Changes in soluble solids of citrus during storage by storage warehouse.
Storage warehouse refer to Table 2. ●-● : A type, ○-○ : B type

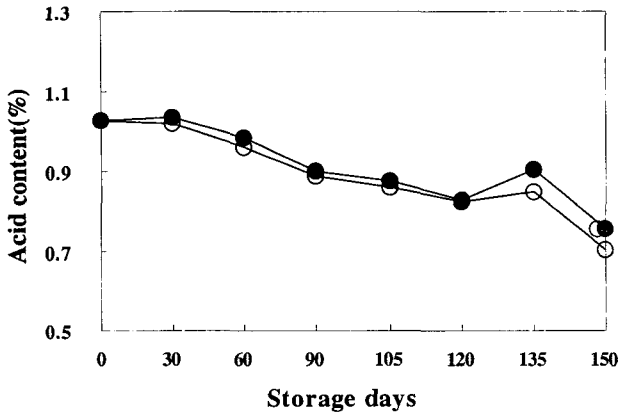

Fig. 11. Changes in acid content of citrus during storage by storage warehouse.
Storage warehouse refer to Table 2. ●-● : A type, ○-○ : B type

저장고 형태에 따른 성분변화

감귤의 내용성분인 가용성고형물과 산 함량의 변화를 Fig. 10과 Fig. 11에 나타내었다. 감귤의 경우 개체간 성분 함량이 차이가 많은데, 실제 분석시료가 일정하지 않아 각 시료간 차이에 의해 분석값은 약간 변화가 있었다. 가용성고형물은 저장기간에 따라 증가하다가 2개월 후부터는 일정한 경향을 보였다. 이는 과육에서 껍질로 수분이동이 일어나면서, 내용성분이 농축되어 호흡작용에 의한 감소량보다 많아진 것으로 보인다. 산 함량은 저장기간이 길어질수록 지속적으로 감소하였다. 이는 유기산이 호흡작용의 기질로 사용되는데 기인한 것으로 보이며, 저장 3개월까지가 품질유지가 이루어지는 저장기간으로 여겨진다.

Fig. 12와 Fig. 13은 저장기간에 따른 감귤의 환원당과 총당의 변화를 나타내었다. 감귤은 저장기간 중에도 계속되는 호흡작용으로 내용성분 변화가 일어난다. 저장 중에 환원당 함량은 저장기간이 경과할수록 감소하다가 일정한 수준을 유지하였다. 총당 함량은 저장기간이 경과함에 따라 지속적으로 감소하는 경향이었다.

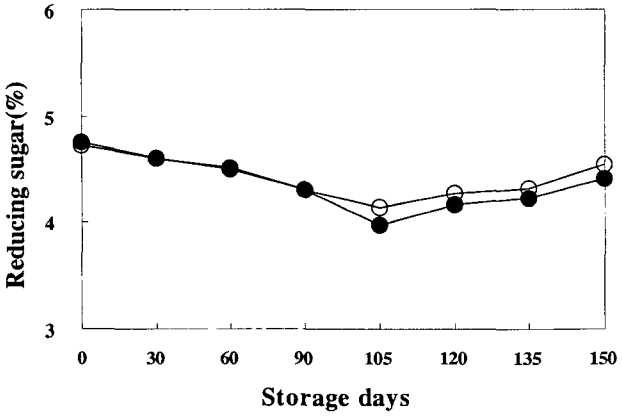

Fig. 12. Changes in reducing sugar of citrus during storage by storage warehouse.
Storage warehouse refer to Table 2. ●-● : A type, ○-○ : B type

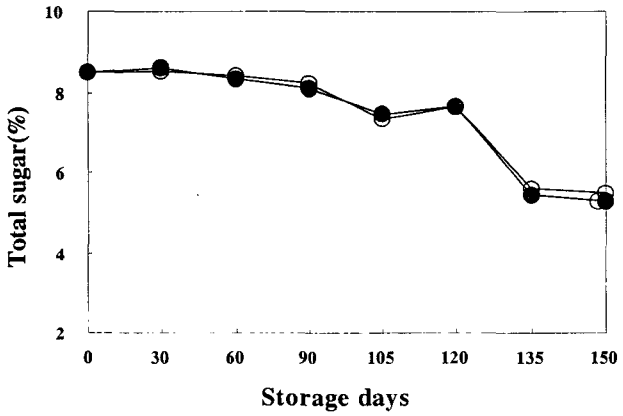

Fig. 13. Changes in total sugar of citrus during storage by storage warehouse.
Storage warehouse refer to Table 2. ●-● : A type, ○-○ : B type

Fig. 14는 저장기간에 따른 비타민 C 함량의 변화를 나타내었다. 저장기간에 따라 비타민 C 함량이 감소하는 경향이 뚜렷하였다. 비타민 C 함량은 저장 4개월 후부터 급속히 감소하였고, 저장고 형태에 따른 차이는 크지 않았다.

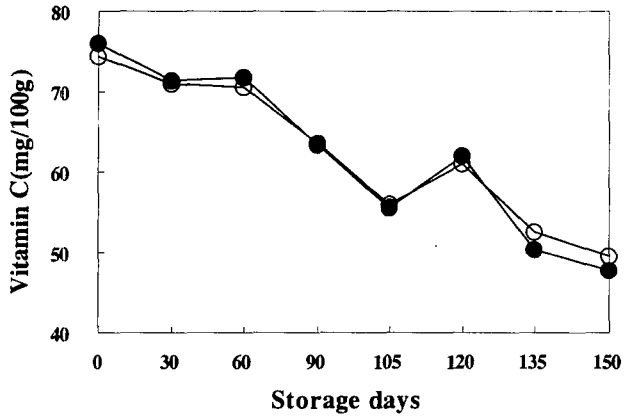

Fig. 14. Changes in vitamin C of citrus during storage by storage warehouse.
Storage warehouse refer to Table 2. ●-● : A type, ○-○ : B type

감귤 품종별 유리아미노산의 함량은 Table 3과 같다. 감귤의 주요 구성아미노산은 glutamic acid, threonine, serine, γ-amino buryric acid, aspragine 등 23종이 검출되었으며, 필수아미노산 중에서는 threonine, serine, asparagine, glycine, alanine 등 12종이 들어있었다. isoleucine, leucine은 저장감귤에서 검출이 되지 않았으며, 이와 반대로 alanine은 저장감귤에서만 검출되었다.

Table 3. Free amino acid content of citrus fruits(μmol)

Amino acid	Before storage	90days' storage
D,L-o-phosphoserine	0.04	0.20
Taurine	-	0.01
Cis-4-hydroxy-L-proline	0.49	0.15
L-threonine	0.79	1.09
L-serine	2.13	3.28
L-aspragine	0.70	0.89
L-glutamic acid	0.51	1.39
L-proline	6.74	5.89
Glycine	0.08	0.13
L-alanine	0.57	1.41
Citrulline	-	0.01
L-α-amino-η-butyric acid	0.01	0.02
L-valine	0.05	0.08
L-isoleucine	0.02	-
L-leucine	0.03	-
L-tyrosine	0.02	0.02
β-alanine	-	0.03
γ-amino butyric acid	0.51	1.34
D,L & allo-hydroxylysine	-	0.40
Ammonia	0.17	0.41
Creatinine	0.09	0.16
L-ornithine	0.03	0.01
L-α-amino-β-guanidino propionic acid	0.02	-
Total	13.00	16.92

- : not detected.

요 약

저장 전 키토산과 칼슘 처리와 저장고 형태에 따른 온주밀감의 저장 중 품질특성을 검토하였다. 항균제로서 베프란(iminoctadime-triacetate) 2,000배 희석액, 키토산 1.5%에 0.5% $CaCl_2$를 혼합한 용액에 감귤을 충분히 침지하였다. 풍건시킨 후 26 L인 플라스틱 컨테이너에 감귤을 12 kg 정도씩 담아 30℃에서 24시간동안 저장전 처리를 하고, 상온저장과 내부온도 4℃, 상대습도 87%를 기준으로 저장하였다. 저장고내의 온습도 편차가 적은 저장고에서 낮은 부패율이 나타내어, 감귤저장 중 온도관리가 중요함을 알 수 있었다. 중량감소, 껍질과 과육의 수분 함량은 저장 중 서서히 감소하였으며, 저온저장에서 감소 폭이 적었다. 산 함량의 감소는 저장 4개월 동안 15~18%이었다. 비타민 C는 저장 중 감소가 많아 장기간 저장으로 감귤품질이 떨어짐을 알 수 있었다. 유리아미노산은 23종이 검출되었다. isoleucine, leucine은 저장감귤에서 검출이 되지 않았으며, 이와 반대로 alanine은 90일간 저장한 감귤에서만 검출되었다. 품질유지가 위한 청견의 저장은 3개월까지로 판단된다.

참고문헌

1. 제주농협지역본부 (2002) 감귤유통처리실태분석, p. 17
2. 제주도 (2000) 제주도 감귤산업 발전계획, 감귤산업발전계획수립기획단, p. 10
3. A.O.A.C. (1990) Official Methods of Analysis, 15th ed., Association Analytical Chemists, Washington, D.C. 914-915.
4. 小原哲二郎 編 (1973) 食品分析ハンドブツワ, 建帛社, p. 334-335
5. Hatanaka, C. and Y. Kobara (1980) Determination of glucose by a modification of Somogyi-Nelson method, Agric. Biol. Chem., 44, 2943-2949
6. 주현규, 마상조, 조황연, 박충균, 조규성, 채수규 (1995) 식품분석법, 학문사, 355-359
7. Ohara, I. and S. Ariyoshi (1979) Comparison of protein precipitants for the determination of free amino acid in plasma, Agric. Biol. Chem., 43, 1473-1479
8. 김성학, 고정삼, 김봉찬, 양영택, 한원탁, 김광호 (2001) 키토산 및 칼슘처리가 온주밀감 저장 중 품질에 미치는 영향, 농산물저장유통학회지, 8, 279-285
9. 고정삼, 김성학 (1995) 제주산 감귤류의 성분과 그 특성, 한국농화학회지, 38, 541-545
10. 고정삼, 김민 (1996) 제주산 만감류 청견의 저온저장, 농산물저장유통학회지, 3, 15-21
11. 고정삼, 양영택, 송상철, 김성학, 김지용 (1997) 처리조건

에 따른 조생온주밀감의 저온저장 특성, 한국농화학회지, 40, 117-122
12. 한해룡, 권오균 (1983) 감귤원예신서, 선진문화사, p. 475-478
13. 岩崎直人, 大垣智昭, 岩政正男, 松島二良, 石畑清武 (1986) 氣象要素と果實品質變動の關係, 日本園藝學會雜誌, 55, 153-168
14. 久本直哉, 萩沼之孝 (1980) ウンシュウミカンの品質及び成分に及ぼす貯藏條件の影響, 日本園藝學會雜誌, 49, 260-268

(접수 2003년 3월 9일, 채택 2003년 4월 18일)