

에틸렌 작용 억제를 통한 농산물 신선도 향상 : 1-Methylcyclopropene

Enhancement of Freshness of Crops by Inhibition of Ethylene Action : 1-Methylcyclopropene

최정희 | 유통연구단

Jeong-Hee Choi | Marketing & Distribution Research Group

서 론

식물은 생장과정 중 성숙(maturation)과 노화(senescence)의 중간단계인 숙성단계에 접어들면 양적인 생장이 멈추고 질적인 변화를 겪게 되는데, 소비자 측면에서의 숙성이란 사람이 먹기에 알맞은 단계를 뜻하기도 한다(표 1). 이러한 숙성은 세포분해효소 또는 에틸렌에 의해 유기된다고 추측되고 있으며 현재까지는 에틸렌 유기설이 더 설득력 있

게 받아들여지고 있다. 에틸렌은 2개의 탄소원자가 불포화 결합되어 있는 매우 단순한 구조의 탄화수소로서 기체 형태로 생성되는 식물호르몬의 하나이다(Fig. 1). 에틸렌은 식물의 숙성과 관련된 효소와 유전자를 활성화시켜 식물의 숙성을 유도하거나 촉진시키는 대사를 강력하게 주도하기 때문에 숙성 호르몬이라고도 불린다. 에틸렌의 작용에 의해 식물은 다양한 질적 변화가 일어나게 되며 궁극적으로는 세포가 붕괴되는 노화에 접어들게 된다.

어떤 물질이 식물의 노화에 관여하고 있다는 사실은 에틸렌의 실체에 대한 정보가 구명되기 오래 전부터 알려져 왔다. 중국에서는 수백 년 전부터 향불이 타고 있는 실내에서는 과일이 빨리 익는다는 사실이 알려져 왔으며, 서양에서는 기원전에 무화과 과일의 발육과 숙성을 촉진하기 위해 과일에 올리브유를 발랐다고 전해진다. 이는 향이 타거나 올리브유가 공기 중에 산화될 때 자연 생성되는 에틸렌을 이미 이용한 것으로 해석될 수 있는 부분이다. 에틸렌은 사과, 배, 감의 연화, 토마토의 숙성

표 1. 숙성단계에 나타나는 변화

전분 → 당(맛의 변화)

엽록체 → 카로티노이드, 안토시아닌(색의 변화)

Pectinase 활성증가에 의한 세포벽 분해(연화)

유기산의 변화(신맛 감소)

탄닌의 중합반응(떫은맛 감소)

휘발성 에스테르 합성(풍미 증가)

표면 왁스물질의 합성 및 분비(과피 외관 및 상품성 변화)

축진, 감귤의 엽록소 파괴 등 다양한 숙성 현상을 주도할 뿐만 아니라, 수확 후 저장 및 유통 과정 중의 생리적 장애와 병리적 장애를 증가시키는 원인으로도 지목되고 있다. 또한 수확된 농산물에서 나타나는 중요한 현상으로 호흡을 들 수 있는데 이 호흡작용에 의해 저장양분의 분해가 이루어져 노화가 앞당겨진다. 작물의 종류에 따라 호흡상승이 일어나는 climacteric 작물과 그렇지 않은 non-climacteric 작물로 분류할 수 있다.

Climacteric 작물이 상대적으로 숙성과 노화가 빠르게 진행된다. Climacteric 작물의 호흡급증 현상은 에틸렌 생성의 급등시기 이후에 나타나거나 혹은 동시에 나타난다. 에틸렌의 생성을 억제하는 처리를 하게 되면 호흡의 급증 또한 억제되거나 급증 시기가 지연되는 결과가 나타나므로 에틸렌과 호흡이 매우 밀접하게 관련되어 있다는 것을 알 수 있다. 따라서 수확 후에 지속되는 호흡을 억제시켜 농산물의 품질변화와 노화를 억제하고자 한다면 에틸렌의 생합성과 작용을 억제시키는 것이 매우 중요하다 할 수 있겠다.

1-MCP의 등장

공기 중에 존재하는 에틸렌은 제거하거나 작용을

방해하는 방식을 통해 농산물의 생리적 대사에 관여하는 것을 막을 수 있다. 가장 손쉬운 방법은 저장고의 공기를 환기시켜 축적된 에틸렌을 제거하는 방식이나 이는 저장고 내부의 온·습도 및 공기조성을 변화시키는 문제가 발생된다. 이 외에 과망간산 칼륨이나 백금 촉매를 이용하여 에틸렌을 산화시키거나 자외선을 이용하여 에틸렌을 분해하는 방식을 이용하여 농산물 주변의 에틸렌 농도를 감소시킬 수 있다. 제거 방식과는 달리 에틸렌이 축적되더라도 그 작용을 불가능하게 하는 방식으로 에틸렌의 영향을 억제할 수 있는데 STS(silver thiosulfate), CO₂, AVG(aminoethoxyvinylglycine), 2,5-NBD(2,5-norbomadiene), DACP(diazocyclopentadiene) 등이 기존에 잘 알려진 에틸렌 작용 억제제이다.

1996년 노스캐롤라이나 주립대학의 Edward Sisler 박사 연구팀에 의해 무색무취의 기체인 1-methylcyclopropene(1-MCP)이 또 다른 에틸렌 작용 억제제로 세상에 알려지게 되었다(Fig. 2). 1-MCP는 끓는점이 12°C이므로 상온에서 기체 상태로 존재하며, 처리하고자 하는 작물에 대한 자극이 없어 장애를 유발시키지 않고, ppb 수준의 저농도에서도 STS보다 에틸렌 작용 억제 효과가 더 큰 것으로 알려져 있다. 1-MCP는 상온에서는 화학적으로 불안정하므로 초저온에서 보관해야만 하므로 실용적 사용이 불가능하였으나 α -cyclodextrin의 hydrophobic pocket

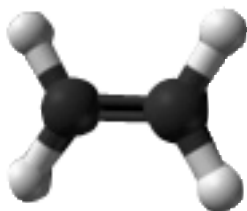


Fig. 1. Structure of ethylene
(출처 : <http://en.wikipedia.org>)

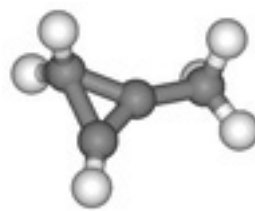


Fig. 2. Structure of 1-MCP
(출처 : <http://en.wikipedia.org>)

에 1-MCP를 저장함으로써 중합반응으로 분해되는 1-MCP를 안전하게 격리시키는 기술을 개발하여 전 세계 시장에서 상업화하기에 이르렀다. 1999년에 Floralife(주)에서 α -cyclodextrin powder가 수분과 혼합되면 1-MCP가 방출되는 형태로 EthylBloc이라는 제품을 개발하여 1-MCP를 최초로 시장에 유통시켰으며 이때에는 EPA(United States Environmental Protection Agency)에 의해 식용이 아닌 절화, 분화 등 관상용 식물에 사용토록 허가되었다. 식용작물에 사용할 수 있도록 개발된 최초의 제품은 Rohm & Haas사의 자회사인 Agrofresh(주)에서 개발한 SmartFresh이다. 이 제품은 미국, 유럽 등지의 공인된 시험기관을 통해 안전성을 입증 받아 대부분의 국가에서 안전하게 사용되고 있다. 특히 기체 상태로 사용되는 제품의 특성으로 인해 농산물에 잔류가 되지 않는 장점이 있어 국내 유통 및 해외로의 수출에 아무런 문제없이 사용할 수 있다.

에틸렌이 작물에 영향을 미치기 위해서는 작물에 존재하는 에틸렌 수용체에 에틸렌이 결합하여야 하는데 1-MCP는 에틸렌 수용체에 경쟁적으로 결합하여 에틸렌과 수용체와의 결합을 방해하는 역할을 하게 된다. 이러한 상태에서는 에틸렌이 작물의 주변에 존재하는 상태에서도 에틸렌의 작용이 불가능해 지므로 성숙 및 노화 작용이 억제되는 결과가 나타난다. 1-MCP와 수용체와의 결합친화력은 에틸렌과 비교하여 약 10배 이상 크다고 알려졌으므로 에틸렌 작용 억제 효과는 매우 강력한 것으로 미루어 짐작할 수 있다. 또한 작물에 따라서는 1-MCP가 에틸렌 생합성 과정을 자동제어(feed-back inhibition)시켜 에틸렌 생성 자체를 억제시키는 작용도 할 수 있다고 보고되고 있다.

1-MCP의 특성

현재까지는 1-MCP와 에틸렌 수용체와의 결합은 매우 안정적이며 쉽게 분해되지 않기 때문에 1-MCP는 수용체에 영구적으로 결합하는 것으로 알려져 있다. 따라서 과실에 새로운 에틸렌 수용체가 생성되어 에틸렌과 결합할 때까지는 그 효과가 지속된다는 것이 일반적인 이론이다. 흥미로운 연구 결과가 발표되었는데 1-MCP를 처리한 아보카도는 약 2주 정도 후숙이 지연되나 그 후 정상적인 후숙 속도를 되찾는 경향이 나타났으며, 또 다른 실험에서는 10일 간격으로 2회 1-MCP를 처리한 아보카도는 연화가 충분히 지연되나 1회 단독 처리 시에는 정상적인 연화가 이루어졌다고 한다. 1-MCP 처리 효과가 시간이 경과하면서 경감되거나 반복적인 처리에 의해 효과가 증가되는 두 가지의 연구 결과를 통해 1-MCP 처리 후 에틸렌의 binding site가 재생되는 것으로 추측되고 있다. 따라서 1-MCP 처리 후 시간이 경과한 뒤 에틸렌의 역할이 다시 증가하는 것은 1-MCP 처리 후 새로운 에틸렌 binding site가 생성된 것을 의미하는 것으로 해석되고 있다.

1-MCP는 식물체 조직에서 외부 환경으로 빠르게 확산되므로 과실에 처리한 경우 과실 내부의 조직에는 매우 낮은 농도가 잔류되기 때문에 1-MCP 처리 효과가 나타나지 않을 수 있다. 따라서 1-MCP 처리는 밀폐된 공간에서 충분한 시간(일반적으로 24시간) 동안 지속적으로 노출시켜주는 방식을 취해야 한다. 또한 1-MCP는 plastic bag이나 fiberboard box를 쉽게 투과하는 특성이 있다. 한 사례로써 바나나에 1-MCP를 처리한 후 PE film에 포장하여 보관하면 film을 통해 1-MCP가 투과되므로 1-MCP의 영향이 줄어들어 후숙이 정상적인 속도로 이루어진

다고 보고된 바 있다.

일반적으로 1-MCP는 작물의 호흡 속도를 감소시키거나 호흡의 급등기를 지연시키고 세포막의 손상을 억제시키는 등 노화현상을 억제시키는 긍정적인 효과를 나타내지만 에틸렌 생성에 미치는 영향에 대해서는 작물에 따라 상반된 결과를 나타내고 있다. 딸기, 살구, 자두, 사과('Fuji', 'Red Delicious', 'Granny Smith')에서는 1-MCP 처리 시 에틸렌의 급등기가 지연되거나 생성량이 감소하는 반면, 파인애플과 바나나는 1-MCP 처리에 의해 에틸렌 생성량이 오히려 증가한다. 또한 *Penicillium digitatum*에 접종된 자몽도 1-MCP 처리 시 ACC synthase 유전자가 정상적으로 발현되고 에틸렌 생성량도 증가한다. 그러나 특이하게도 에틸렌이 증가함에도 불구하고 1-MCP 처리된 자몽은 무처리 구와는 달리 녹색을 그대로 유지하여 숙성 및 노화 억제 효과는 여전히 나타났다고 한다.

1-MCP의 적용 및 과제

1-MCP의 처리 효과는 처리 온도, 처리 농도, 처리 기간에 의해 달라지며 작물의 종류에 따라서는 저온에서 처리할 경우 효과가 경감되거나 나타나지 않기도 하기때문에 일반적으로 20~25°C에서 처리하는 것이 바람직하다(Fig. 3). 또한 상온 저장에서는 1-MCP 처리 효과가 극명하나 저온 저장 시에는 1-MCP에 의한 저장력 향상 효과가 상대적으로 낮아지는 경향이 있어 저온에서는 1-MCP가 binding site와의 결합친화력이 낮아진다고 추측된다. 그러나 몇몇 작물에서는 처리 온도가 1-MCP 처리에 따른 효과에 영향을 미치지 않는 경우도 나타나므로 이러한 해석에 대한 재규명이 필요하다. 작물의 성숙 정도가 높을수록 1-MCP의 처리 효과는 낮아지는 경향을 보이고 수확 후 처리 시기가 빠를수록 효과적인 것으로 알려져 있다. 그러나 살구와 자두는

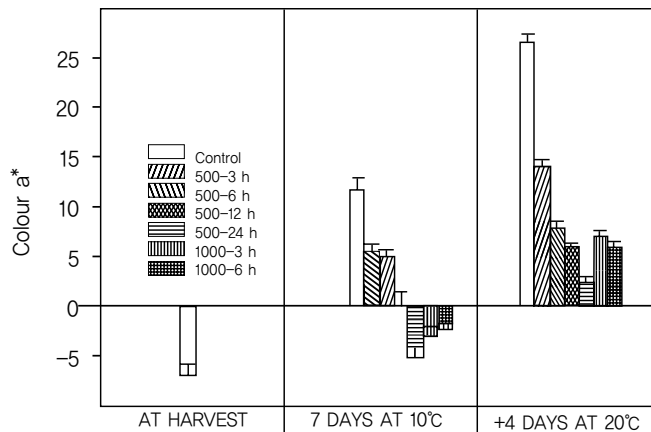


Fig. 3. Colour(a* values) at harvest, after 7 days of storage at 10°C and followed by 4 days at 20°C in tomatoes treated with 0(control), 0.5 or 1 μl l-1 1-MCP at different durations of application. Data are means ± S.E. (n = 120). (Guillén F, Castillo S, Zapata PJ, Martínez-Romero D, Serrano M, Valero D, Efficacy of 1-MCP treatment in tomato fruit : 1. Duration and concentration of 1-MCP treatment to gain an effective delay of postharvest ripening. Postharvest Biology and Technology, 43, 23-27, 2007)

이러한 일반적인 경향과는 반대로 수확 직후 처리하는 것보다 저장 후 출하 직후에 처리하는 것이 더 효과적인 것으로 보고되고 있다. 일반적으로 단독 처리보다는 복수 처리가 더 효과적이지만 처리 횟수를 증가시켜도 효과가 동일하게 나타나는 경우도 보고되고 있다.

아보카도, 망고, 파파야, 살구, 복숭아, 자두 등의 작물은 1-MCP 처리 시 polygalacturonase(PG), pectinmethylesterase, cellulose의 활성이 낮아져 연화가 억제된다. 이와는 달리 오렌지는 1-MCP와 ethylene 처리 시 두 가지 물질 모두 연화에 영향을 주지 않으며, 딸기의 경우는 1-MCP가 연화를 억제하거나 또는 촉진하는 등 상반된 결과가 보고되고 있다.

1-MCP가 작물의 장해 현상에 미치는 영향에 대해서도 작물이나 장해 증상에 따라 상반된 결과가 나타난다. 1-MCP 처리 시 사과와 superficial scald는 경감되나, 딸기의 부패, 파파야의 blemish, 복숭아의 woolliness, 살구의 내부갈변, 오렌지의 저온 장해는 오히려 증가한다. 1-MCP가 자연적인 방어 시스템에 필요한 생리적 반응을 억제시키거나 장해 유발 기작을 촉발시키는 역할을 하는 것으로 추측하고 있다. 실질적으로는 1-MCP 처리 시 딸기의 phenolic content가 낮아지고 당근에서는 phytoalexin과 6-methoxymellin의 합성이 억제된다고 보고된 바 있다.

이상에서 살펴본 바와 같이 1-MCP가 ethylene의 작용을 억제하는 효과가 매우 큰 물질인 것은 틀림 없지만 생리적 대사에 미치는 영향과 효과의 극대화를 위한 실제적인 처리 조건에 대한 확답은 여전히 미진한 상태이다. 예를 들면 처리 온도가 매우 중요한 인자지만 작물에 따라 그 영향이 크게 다르

고, 처리 농도, 처리 시기, 처리 횟수에 의한 효과 및 binding site의 재생성 유무 등에 대하여 작물의 종류와 실험자마다 다르게 보고하고 있다. 특히 1-MCP가 ethylene의 작용을 억제함으로써 수반되어 나타나는 호흡과 ethylene 생성 등 생리 현상의 변화에 대해서는 이론적 설명이 여전히 부족한 상태이다. 따라서 1-MCP를 농산물의 수확 후 관리 기술로써 정착시키기 위해서는 처리 효과의 극대화를 위한 조건 설정 연구가 다양한 각도에서 수행되어야 한다. 또한 1-MCP는 노화 억제를 위한 실용적 기술로의 의미와 더불어 작물의 생리적 현상, 특히 에틸렌에 의한 각 작물의 생리학적 반응을 심층 규명할 수 있는 새로운 실험적 도구로도 응용될 수 있을 것으로 기대된다.

● 참고문헌 ●

1. Able AJ, Wong LS, Prasad A, O' Hare TJ, 1-MCP is more effective on a floral brassica(*Brassica oleracea* var. *italica* L.) than a leafy brassica (*Brassica rapa* var. *chinensis*), *Postharvest Biol Technol*, **26**, 147-155, 2002
2. Baritelle AL, Hyde GM, Fellman JK, Varith J, Using 1-MCP to inhibit the influence of ripening on impact properties of pear and apple tissue, *Postharvest Biol Technol*, **23**, 153-160, 2001
3. Dong L, Lurie S, Zhou H, Effect of 1-methylcyclopropene on ripening of 'Canino' apricots and 'Royal Zee' plums, *Postharvest Biol Technol*, **24**, 135-145, 2002
4. Fan X, Argenta L, Mattheis JP, Inhibition of

- ethylene action by 1-methylcyclopropene prolongs storage life of apricots, *Postharvest Biol Technol*, **20**, 135-142, 2000
5. Guillén F, Castillo S, Zapata PJ, Martínez-Romero D, Serrano M, Valero D, Efficacy of 1-MCP treatment in tomato fruit : 1. Duration and concentration of 1-MCP treatment to gain an effective delay of postharvest ripening, *Postharvest Biol Technol*, **43**, 23-27, 2007
 6. Harris DR, Seberry JA, Wills RBH, Spohr LJ, Effect of fruit maturity on efficiency of 1-methylcyclopropene to delay the ripening of banana, *Postharvest Biol Technol*, **20**, 303-308, 2000
 7. Hofman PJ, Jobin-De'cor M, Meiburg GF, Macnish AJ, Joyce DC, Ripening and quality responses of avocado, custard apple, mango and papaya fruit to 1-methylcyclopropene, *Aust J Exp Agric*, **41**, 567-572, 2001
 8. Jiang W, Sheng Q, Zhou X, Zhang M, Liu X, Regulation of coriander senescence by 1-methylcyclopropene and ethylene, *Postharvest Biol Technol*, **26**, 339-345, 2002
 9. Jiang Y, Joyce DC, 1-Methylcyclopropene treatment effects on intact and fresh-cut apple, *J Hortic Sci Biotechnol*, **77**, 19-21, 2002
 10. Jiang Y, Joyce DC, Macnish AJ, Extension of the shelf life of banana fruit by 1-methylcyclopropene in combination with polyethylene bags, *Postharvest Biol Technol*, **6**, 187-193, 1999
 11. Kim HO, Hewett EW, Lallu N, Softening and ethylene production of kiwifruit reduced with 1-methylcyclopropene, *Acta Horti*, **553**, 167-170, 2001
 12. Mathooko FM, Tsunashima Y, Owino WZO, Kubo Y, Inaba A, Regulation of genes encoding ethylene biosynthetic enzymes in peach(*P-runus persica* L.) fruit by carbon dioxide and 1-methylcyclopropene, *Postharvest Biol Technol*, **21**, 265-281, 2001
 13. Mir NA, Curell E, Khan N, Whitaker M, Beaudry RM, Harvest maturity, storage temperature, and 1-MCP application frequency alter firmness retention and chlorophyll fluorescence of 'Redchief Delicious' apples, *J Am Soc Hortic Sci*, **126**, 618-624, 2001
 14. Sisler EC, Blankenship SM, Methods of counteracting an ethylene response in plants, US Patent Number 5, 518-988, May 21, 1996
 15. Sisler EC, Serek M, Dupille E, Goren R, Inhibition of ethylene responses by 1-methylcyclopropene and 3-methylcyclopropene, *Plant Growth Regul*, **27**, 105-111, 1999
 16. Sisler EC, Serek M, Inhibitors of ethylene responses in plants at the receptor level : recent developments, *Physiol Plant*, **100**, 577-582, 1997
 17. Sisler EC, Serek M, Roh KA, Goren R, The effect of the chemical structure on the antagonism by cyclopropenes of ethylene responses in banana, *Plant Growth Regul*, **33**, 107-110, 2001

최정희 농학박사

소 속 : 한국식품연구원 유통연구단

전문분야 : 농식품의 수확후 생리, 저장유통 기술

E-mail : choijh@kfri.re.kr

T E L : 031-780-9156