

Effect of Humidity and Gas Composition on Fruit Quality during Heat Treatment of Satsuma Mandarin (*Citrus unshiu* Marc.)

Ji Hyun Lee^{1†}, Young Hun Choi², Seung Gab Han², Pyung Ho Yi² and Yeung Joo Kang³

¹Department of Medicinal Crop Research, National Institute of Horticultural & Herbal Science, Eumseong 369-873, Korea

²Citrus Research Station, National Institute of Horticultural & Herbal Science, Seogwipo 697-943, Korea

³Department of Food Bioengineering, Cheju National University, Jeju 690-756, Korea

온주밀감의 산함량 감소를 위한 열처리 시 습도 및 가스조성의 차이가 과실품질에 미치는 영향

이지현^{1†} · 최영훈² · 한승갑² · 이평호² · 강영주³

¹국립원예특작과학원 인삼특작부, ²국립원예특작과학원 감귤시험장,

³제주대학교 식품공학과

Abstract

This study was conducted to determine the effects of the humidity and gas composition on the quality of satsuma mandarins during their heat treatment, in an effort to reduce their acidity. To come up with different humidity and gas conditions, various plastic films were used. The fruits were wrapped with an 18- μ m high-density polyethylene (HDPE) punched film, a 30- μ m low-density polyethylene (LDPE) film, or a 100- μ m LDPE film just before treatment at 30°C for 55 hours. After heat treatment, the titratable acidity (TA) was significantly reduced while the soluble-solid content (SSC) showed no differences, which resulted in increased SSC/TA ratios in all the treatments. The fruits that were not wrapped with a film, however, which had low RH, developed higher ethanol and acetaldehyde contents than those wrapped with an 18- μ m HDPE punched film, which had high RH and a similar gas composition. Among the films, the higher the CO₂ concentration in the film was, the more the ethanol and acetaldehyde contents increased, which induced more off-flavor. It was thus concluded that high humidity and normal gas composition are favorable conditions for heat treatment to reduce the acidity of satsuma mandarins.

Key words : mandarin, heat treatment, reducing acidity

서 론

제주에서 재배되는 감귤 품종 중 약 90%는 온주밀감 (*Citrus unshiu* Marc)인데, 장마기간이 길고 강우량이 많은 기후 특성상 과실의 품질이 고르지 못하고 특히 관행적으로 재배된 온주밀감의 경우 당도가 낮아 소비자의 기호가 떨어진다. 과실의 당도를 높이기 위해 최근에는 감귤 과원의 토양을 다공질 필름으로 피복하여 나무에 수분 스트레스를 유도하는 기술(1,2)이 이용되고 있으며 빠르게 확산되고 있는 추세이다. 그러나 이렇게 나무에 수분 스트레스를 주

면 당도가 증가하지만 산함량도 함께 증가하는 문제점이 있다.

현재 선호하는 고품질 감귤의 기준은 당도 12 °Brix 이상, 산함량 1.0%이하인데, 당도 증가 기술을 적용하여 당도를 높인다 하더라도 산함량도 함께 높아져 고품질 기준에 미치지 못하게 된다. 산함량을 기준함량으로 낮추기 위해 재배 중 적절한 수분관리 기술이 연구되고 있으나 시설 및 복잡한 기술이 사용되어야 하기 때문에 적용이 어려운 실정이다. 또한, 산함량을 낮추기 위해 수확시기를 지연시키면 과실의 노화가 진행되어 과피의 경도가 약해지고 과피가 과육으로부터 들뜨는 현상인 부피(skin puffiness)가 발생되기 쉽다. 따라서 수확 전 과실의 산함량 조절은 매우 어렵다. 이러한 문제점들을 극복하기 위해서는 건전한 과실을 수확

[†]Corresponding author. E-mail : leejh80@korea.kr
Phone : 82-43-871-5588, Fax : 82-43-871-5589

한 후에 여러 기술을 적용하는 것이 유리할 것으로 생각된다.

최근 뉴질랜드에서 처음으로 열처리를 통한 적극적인 산함량 감소를 시도하여 효과가 있었다고 보고되었으나(3), 그 외에는 직접적으로 산함량을 조절하는 연구가 많지 않았다. 국내에서도 산함량이 높은 과실을 가공용으로 활용하기 위해 열처리를 적용한 바 있으나(4), 이는 가공용 원재료의 처리를 목적으로 수행되었으며 처리온도 이외의 다른 환경조건에 대해서는 검토되지 않았다. 열처리를 생과 출하용 과실에 적용하기 위해서는 감귤의 생리특성을 고려한 구체적인 처리방법에 대한 연구가 필요하다.

따라서 본 실험은 열처리 시 다양한 종류의 필름을 이용하여 온도 이외의 환경조건, 즉 습도와 가스조성이 과실 품질에 미치는 영향을 관찰하였고, 열처리를 통해 산함량을 감소시키는 동시에 감귤의 신선도, 감모율, 외관 등 다른 품질요인의 변화를 최소화하기 위한 조건을 구명하고자 수행되었다.

재료 및 방법

감귤시료

본 실험의 재료는 제주도에서 생산되는 온주밀감 중 90% 이상을 차지하고 있는 궁천조생(*Citrus unshiu* Marc cv Miyagawa)을 사용하였다. 2009년 11월 말, 서귀포시 남원읍 하례리에 위치한 감귤시험장 내 시험포장에서 재배되고 있는 20년생 나무에서 수확한 과실을 재료로 이용하였다. 균일한 샘플을 채취하기 위하여 수체의 상·중·하 부분으로 구분한 후 중간부분에서 수체 바깥쪽 과실을 위주로 수확하였으며, 약 30일 동안 저장한 후 육안으로 과실의 상태를 검토하여 건전과를 선별한 뒤 시료로 사용하였다.

실험방법

열처리 시 습도와 가스조성이 과실의 품질에 미치는 영향을 검토하기 위하여 투과율이 다른 세 종류의 필름을 이용하였다. 필름은 100 μm 두께의 low density polyethylene (LDPE) film, 30 μm 두께의 LDPE film, 18 μm 두께의 high density polyethylene(HDPE) 2% 천공필름(S1, Taebang Patec Co Ltd, Korea)을 이용하였고, 필름포장을 하지 않은 것을 무처리로 하여 대조구로 사용하였다. 처리방법은 내부용량이 24 L 되는 플라스틱 용기에 감귤시료를 8 kg씩 담고, 이 용기를 각각의 필름으로 전체를 밀봉하여 온도 처리실에 넣은 뒤 온도 30°C에서 55시간동안 열처리를 실시하였다.

상대습도 및 필름 내 가스조성 측정

온도처리실 및 필름 내의 상대습도는 온습도 데이터로거(HOBO Pro v2, Onset Computer Corp, USA)를 설치하여

15분 간격으로 측정하였다. 열처리 중 필름 내 가스조성은 CO₂/O₂ analyzer(CheckMate 9900, PBI Dansensor, Denmark)를 이용하여 필름 포장 내 O₂ 및 CO₂ 농도를 3시간 단위로 측정하였다.

과실 품질특성

중량감소는 처리 전과 처리 직후에 중량을 측정하여 손실된 중량을 처리 전 초기중량과 대비하여 백분율로 환산하였다. 착즙한 과즙의 산함량은 McAllister(5)의 방법에 준하여 측정하였으며, 과즙 5 mL을 채취하여 페놀프탈레인을 2-3방울 떨어뜨리고, 0.1N NaOH (Aldrich)로 변색되는 시점까지 적정하여 소비량을 구연산으로 환산하였다. 과즙의 가용성고형물 함량은 굴절당도계(MASTER- α Serie, Atago Co, Japan)로 측정하였다. 당산비는 측정된 가용성고형물과 산함량의 비율로 나타내었다. 감귤 과즙내의 에탄올과 아세트알데하이드 함량은 Davis(6)의 방법에 준하여 측정하였다. 50 mL짜리 삼각플라스크에 과즙 5 mL을 넣고 윗부분에 실리콘 재질의 cap을 씌우고 parafilm으로 완전 밀봉한 뒤 30°C 항온수조에 플라스크가 반정도 물에 잠기게 담근다. 30분이 경과한 후 주사바늘을 이용하여 플라스크 내의 headspace에서 gas 1 mL을 채취하여 GC (7890A, Agilent, USA)를 이용하여 분석하였다. Detector는 FID, column은 capillary (DB-FFAP, 30m \times 0.25mm, J&W Scientific, Germany)를 사용하였으며, oven 온도 115°C, detector 온도 220°C에서 분석하였다. 표준물질로는 ethyl alcohol anhydrous (Carlo Erba)와 acetaldehyde (Carlo Erba)를 초순수로 희석하여 사용하였다. 관능검사는 실험자가 처리당 3반복, 반복당 5개의 과실인 총 15개의 과실을 맛을 본 후 이취정도를 관능적으로 평가하여 -, +, ++, +++의 4 scale 척도(-, 이취가 전혀 없음; +, 이취가 약하게 있음; ++, 이취가 느껴질 정도로 있고 입안에 약하게 남아있음; ++, 이취가 강하게 있고 입안에 불쾌하게 남아 있음)로 구분하여 조사하였다.

통계분석

열처리 후 과실의 품질분석은 처리당 3반복, 반복당 40개의 과실을 분석하였다. 신속하고 공정한 분석을 위해 착즙한 과즙 4개씩 같은 양으로 혼합하여 분석용 시료를 1점으로 만든 뒤 분석하였다. 실험결과의 통계처리는 SAS system (SAS Institute Inc, USA)을 이용하여 분산분석(ANOVA)을 하였으며 각 처리구간의 유의성은 Duncan's multiple range test를 이용하여 $p < 0.05$ 수준에서 유의성을 검증하였다.

결과 및 고찰

온주밀감의 열처리 시 습도와 가스조성 등의 환경조건이

과실 품질에 미치는 영향을 알아보기 위해 필름을 이용하였다. 필름은 종류가 다양하고 재질과 두께에 따라 통기성에 차이가 있다. 감귤을 필름으로 밀봉했을 때, 필름이 가진 통기성의 차이는 곧 필름내부의 습도 및 가스조성의 차이를 유도하고, 이는 감귤의 대사에 영향을 미칠 수 있다. 실험결과 Fig. 1에서 보는 바와 같이 실험기간 동안 필름을 밀봉하지 않은 처리구는 습도조절이 어려운 온도처리실의 환경이 그대로 반영되어 전반적으로 습도가 평균 50%로 낮게 유지되었고 변동이 심하였다. 반면에 필름으로 밀봉한 처리구들은 짧은 시간 내에 필름 내 습도가 증가하면서 모두 90% 이상의 높은 습도조건에서 평형을 이루는 경향을 보였다. 필름종류별로 습도 유지효과를 검토해 본 결과 100 μm LDPE 필름이 짧은시간 내에 습도가 97%로 도달되고 또한 일정하게 유지되는 경향을 보여 효과가 가장 좋았다. 그러나 천공 HDPE 필름으로 밀봉한 처리구는 20시간이 경과돼서야 93% 부근에서 습도평형을 이루어 필름들 중 고습도유지 효과는 가장 낮았다.

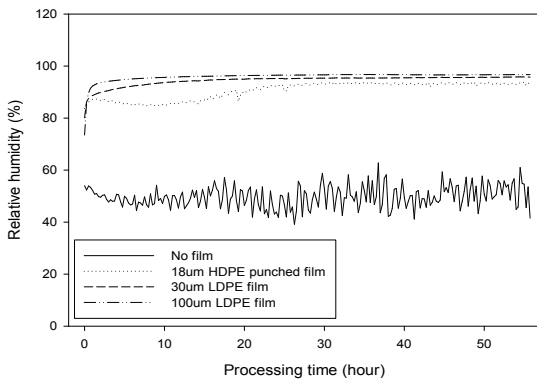


Fig. 1. Change in relative humidity inside packages of satsuma mandarins packaged in different packing films at 30°C.

필름 내 가스 조성의 상태를 알아보기 위해 O₂ 및 CO₂ 농도의 변화를 조사한 결과는 Fig. 2, 3과 같다. 필름 종류별 처리구 중 30 μm LDPE, 100 μm LDPE 필름 처리구는 시간이 경과할수록 필름 내의 O₂ 농도가 감소하고 CO₂의 농도는 증가하다가 약 20시간이 경과되면서 일정하게 유지되었다. 평형이 이루어진 상태에서 O₂ 및 CO₂의 농도를 측정된 결과 30 μm LDPE 필름이 16.8, 4.2%, 100 μm LDPE 필름이 13.7, 7.9%를 나타내어, 필름 종류별로 현저히 다른 경향을 보였고 필름의 두께가 두꺼워 가스 투과율이 적은 필름일수록 필름 내 O₂의 농도는 낮고 CO₂의 농도는 높은 경향이 있었다. 반면 천공 HDPE 필름 처리구는 필름 내 O₂ 및 CO₂ 농도가 각각 20.4, 0.3%로, 필름 무처리구의 20.8, 0.1%와 유사한 경향을 보였다.

온주밀감의 열처리 실시 후 과실의 품질변화는 Table 1과 같다. 감귤시료의 열처리 전 산함량은 1.09% 였으나 열처리가 끝난 후 모든 처리구의 산함량이 0.97-1.01%로

처리구와 관계없이 산함량이 유의하게 감소하였다. 가용성 고형물 함량은 처리 전 10.8 °Brix 였으며, 처리후 10.8-11.1 °Brix 로 열처리에 따른 유의적인 변화를 보이지 않았다. 습도가 낮았던 필름 무처리구의 과실이 습도가 높았던 필름 처리구들의 과실보다 산함량과 가용성고형물 함량이 조금 높은 경향을 보였으나 통계분석 결과 유의차는 없었다. Burdon 등(3)의 실험에서도 습도차이는 중량감소 억제 효과 외에 가용성고형물과 산함량에 뚜렷한 영향을 미치지 않았다고 보고하였는데 본 실험에서도 같은 경향이였다. 또한 각 처리별 가스조성의 차이도 산함량과 가용성고형물 함량에 영향을 미치지 않았다. 전반적인 과실의 내적 품질을 나타내는 지표인 당산비는 열처리 전 9.9에서 열처리 후 11.0-11.2로 증가하였다. 따라서 열처리는 가용성고형물 함량의 변화 없이 산함량만 낮추는 것을 가능하게 하여 당산비를 증가시키고, 이로 인해 품질 향상의 효과를 기대할 수 있었다.

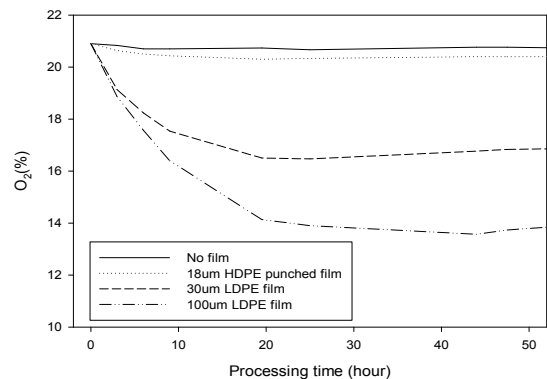


Fig. 2. Change in oxygen concentration inside packages of satsuma mandarins packaged in different packing films at 30°C.

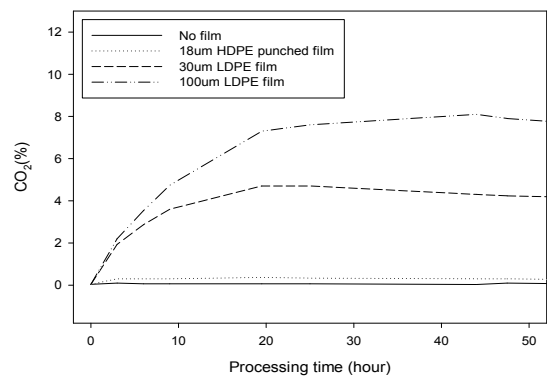


Fig. 3. Change in carbon dioxide concentration inside packages of satsuma mandarins packaged in different packing films at 30°C.

처리 중 과실의 중량 감소는 필름 무처리구에서 4.3% 발생되었고, 필름 처리구에서는 필름 종류별로 0.4-1.9%의 중량 감소율을 나타내었다. 천공 HDPE 필름 처리구가 1.9%로 필름 처리구 중 가장 높은 중량 감소율을 보였으나 필름

무처리구에 비해서는 2배 이상 낮았다. 중량 감소는 호흡보다는 과피표면으로부터의 증산작용에 의해 발생하는 것이 10배 정도 크다(7)고 하였고, 수확된 과실에서 발생하는 증산작용은 온도, 습도, 공기유속 등과 같은 환경요인으로부터 영향을 받는데, 같은 온도일 때는 습도의 영향을 가장 크게 받는다고 보고되고 있다(8). 따라서 상대습도 90% 이상의 고습도 조건에서는 과실 체내와의 수증기압 차가 가장 적어 과실로부터 증발되는 수분량이 적게 되고 중량감소도 적어 습도가 중량감소에 매우 중요한 인자인 것으로 판단되었다.

Table 1. Fruit quality of satsuma mandarins treated at 30°C for 55 hour under different wrapping films

Film treatment	Acidity (%)	Soluble solids (°Brix)	Sugar/acid ratio	Weight loss (%)
Before treatment	1.09 a ²⁾	10.8 a	9.9 b	
No film	1.01 b	11.1 a	11.0 a	4.3 a
Punched film ¹⁾	0.97 b	10.8 a	11.2 a	1.9 b
30µm LDPE	0.99 b	10.9 a	11.0 a	0.7 c
100µm LDPE	0.97 b	10.9 a	11.2 a	0.4 c

¹⁾18 µm HDPE with 2% pinhole area, 1×1mm pinhole intervals.

²⁾Mean separation within columns by Duncan's multiple range test at P=0.05.

밀감류는 오렌지, 자몽 및 레몬류와 같은 감귤류에 비해 쉽게 변질되어 저장력이 낮으며(8), 여기에 이취 발생의 주요 원인인 과즙 내 에탄올과 아세트알데하이드의 축적(9,10) 또한 밀감류에서 더욱 쉽게 발생된다고 보고된 바 있다(11) 열처리 시 습도와 가스조성이 감귤의 이취 발생에 미치는 영향을 알아보기 위해 실험한 결과는 Table 2에 나타내었다. 과즙 내 축적되는 에탄올과 아세트알데하이드 함량은 열처리 후 전반적으로 증가하였고, 필름 내부의 O₂ 농도가 낮고 CO₂ 농도가 높을수록 두 휘발성분의 함량이 높은 경향을 보였다. 열처리 후 에탄올 함량은 HDPE 천공 필름, 30 µm LDPE 필름, 100 µm LDPE 필름 밀봉처리에서 처리 전보다 각각 2.3, 3.6, 4.4배 증가하였고, 아세트알데하이드 함량은 각각 1.2, 2.0, 2.1배 증가하였다. 가스 조성을 인위적으로 조절하는 CA(controlled atmospheres) 저장 실험에서 낮은 O₂와 높은 CO₂의 환경 하에서는 에탄올과 아세트알데하이드 등 휘발성 물질의 축적이 증가한다고 하였는데(12,13), 본 실험에서도 같은 경향을 나타내었다. 관능평가에서 이취정도를 평가한 결과(Table 2), 에탄올과 아세트알데하이드 성분의 축적이 가장 낮았던 HDPE 천공필름은 처리 전과 비슷한 수준이었으나, 30 µm 이상의 LDPE 필름 처리구에서는 강한 이취가 발생되면서 신선도가 떨어진 것이 확인되었다. 처리 전에도 가벼운 정도의 이취정도가 관찰되었는데, 이는 30일간 저장된 시료를 이용하였기에 저장 중 휘발성분이 서서히 축적되었기 때문으로 생각된

다. 반면, HDPE 천공필름구와 가스조성이 비슷함에도 불구하고 습도조건이 보다 낮았던 필름 무처리구의 과실에서 에탄올과 아세트알데하이드 휘발성분 함량이 높은 경향이 관찰되었는데, 밀감류의 저장실험에서 급속한 중량감소는 과실의 이취를 발생시킨다고 보고된 바 있으며, 이는 과피의 건조로 인해 가스 교환이 억제되어 과실 내부에 혐기 조건이 형성되어 발생된다고 하였다(14). 따라서 필름 무처리구의 경우 HDPE 천공필름에 비해 과피의 건조가 진행되어 가스 교환 속도가 떨어지게 되고 이것이 휘발성분 형성에 영향을 미친 것으로 생각된다.

종합적으로 온주밀감의 산함량 감소를 위한 열처리 시 습도조건은 산함량 감소에는 영향을 미치지 않으나 낮은 습도조건에서 중량감소가 높고, 이취성분이 증가하여 처리 중 신선도가 떨어지므로 열처리 중에는 높은 습도를 유지하는 것이 유리할 것으로 판단된다. 또한 상대적으로 가스조성에 예민하게 반응하는 온주밀감을 열처리할 때는, 온도 처리실 내의 CO₂ 농도가 높아져 과실 내 이취성분의 축적이 가속화되지 않도록 열처리 중 정상 대기의 가스조성을 유지하는 것이 중요할 것으로 판단되었다.

Table 2. Ethanol, acetaldehyde(AA) contents and sensory off-flavor of satsuma mandarins treated at 30°C for 55hr with different wrapping films

Film treatment	Ethanol (µL/L)	AA (µL/L)	Off-flavor ³⁾
Before treatment	250.1 d ²⁾	3.62 b	+
No film	750.1 bc	5.10 b	++
Punched film ¹⁾	585.0 c	4.23 b	+
30µm LDPE	903.0 ab	7.38 a	+++
100µm LDPE	1095.4 a	7.60 a	+++

¹⁾18 µm HDPE with 2% pinhole area, 1×1mm pinhole intervals.

²⁾Mean separation within columns by Duncan's multiple range test at P=0.05.

³⁾-, +, ++, +++; No off-flavor, light off-flavor, Medium and persisting, strong and undesirable off-flavor, respectively.

요 약

온주밀감의 산함량 감소를 목적으로 열처리를 실시할 때 습도와 가스조성의 환경조건이 과실 품질에 미치는 영향을 알아보려고 필름을 이용한 실험을 실시하였다. 필름은 18 µm HDPE 천공필름, 30 µm LDPE, 100 µm LDPE 필름을 이용하였고, 30°C에서 55시간 열처리를 실시하였다. 열처리 후 산함량은 모든 처리구에서 처리 전보다 유의하게 감소하였고, 가용성고형물 함량은 변화가 없어 결과적으로 당산비가 증가하여 품질 향상의 효과가 있었다. 그러나 열처리 중 습도가 낮았던 필름 무처리구는 비슷한 가스조성의 HDPE 천공필름보다 에탄올 및 아세트알데하이드 함량과

이취정도가 높은 경향이었고, 필름 처리구들 중에서도 필름 내부의 CO₂ 농도가 높고 O₂가 낮을수록 두 휘발성분 함량도 급격히 증가하고 이취발생이 심하여 신선도가 떨어지는 것이 관찰되었다. 결론적으로, 온주밀감의 산함량 감소를 위한 열처리 시 습도는 90%이상, 온도 처리실의 가스 조성은 정상 대기를 유지하는 것이 이취관련 성분의 발생을 줄여 신선도를 유지할 수 있을 것으로 생각된다.

참고문헌

1. Moon YE, Kim YH, Kim CM, Kho SU, Kim HY (2003) Effects of partial mulch using porous water proof shet on the fruit quality of very early-maturing satsuma mandarin. *Kor J Hort Sci Technol*, 21(3), 199-202
2. Kim YH, Rho IR, Koh SW, Moon DK, Kim SH, Choi YH, Kim CM (2004) Effects of siol water potential control by drainage canal plus porous water prrof sheet mulching on the fruit quality of satsuma mandarin in citrus orchards. *Kor J Hort Sci Technol*, 22, 206-211
3. Burdon J, Lallu N, Yearsley C, Osman S, Billing D, Boldingh H (2007) Postharvest conditioning of Satsuma mandarins for reduction of acidity and skin puffiness. *Postharvest Biol Technol*, 43, 102-114
4. Ko WJ, Yang MH, Kang YJ (2006) Studies on deacidification of citrus fruit and juice products by heating treatment and electrodialysis. *Korean J Food Preserv*, 13(2), 144-153
5. McAllister JW (1980) Methods for determining the quality of citrus juice. In "Citrus Nutrition and Quality"(ed Nagy S and Attaway JA). ACS Sym Ser, 143, 291-300
6. Davis PL, Chace WG (1969) Determnation of alcohol in citrus juice by gas chromatographic analysis of headspace. *HortScience*, 4, 117-119
7. Lee SK (1997) Postharvest physiology of horticultural crops. Seonggyun Press, Korea, p 53
8. Kader AA (2002) Postharvest biology and technology: an overview, in: Kader, AA(Ed). *Postharvest Technology of Horticultural Crops*. Regents of the University of California, Division of Agricultural and Natural Resources, oakland, CA, USA, p 39-48
9. Davis PL, Hofmann RC, Hatton TT (1974) Temperature and duration of storage on ethanol content in citrus fruits. *Hort Sci*, 9, 376-377
10. Cohen E, Shalom Y, Rosenberger I (1990) Postharvest ethanol buildup and off-flavor in 'Murcott' tangerine fruits. *J Am Soc Hort Sci*, 115, 775-778
11. Shi JX, Porat R, Goren R, Goldschidt EE (2005) Physiological responses of 'Murcott' mandarins and 'Star Ruby' grapefruit to anaerobic stress conditions and their relation to fruit taste, quality and emission of off-flavor volatiles. *Postharvest Biol Technol*, 38, 99-105
12. Norman SM, Craft CC (1971) Production of ethanol, acetaldehyde and methanol by intact oranges during and after nitrogen storage. *J Am Soc Hort Sci*, 96, 464-467
13. Davis PL, Roe B, Bruemmer JH (1973) Biochemical change in citrus fruits during controlled-atmosphere storage. *J Food Sci*, 38, 225-229
14. Ladaniya MS, Sonkar RK, Dass HC (1997) Evaluation of heat-shrinkable film wrapping of 'Nagpur' mandarin (*C. reticulata* Blanco) for storage. *J Fd Sci Technol*, 34, 324-327

(접수 2011년 7월 21일 수정 2011년 11월 28일 채택 2011년 12월 16일)