

## 조생온주 밀감의 단기 저장 및 유통 중 품질변화 예측을 위한 연구

정신교 · 이재호 · 이현동 · 최종욱 · 고정삼\*

경북대학교 식품공학과, \*제주대학교 농화학과

### A Study on the Prediction of Quality Changes of *Citrus unshiu* during Short-term Storage and Marketing

Shin-Kyo Chung, Jae-Ho Lee, Hyun-Dong Lee, Jong-Uck Choi, \*Jeong-Sam Koh

*Department of Food Science and Technology,*

*Kyungpook National University*

*\*Department of Agricultural Chemistry, Cheju National University*

#### Abstract

To develop the prediction program for quality change of *Citrus unshiu* during marketing, we examined the quality characteristics of *Citrus unshiu* stored at experimental refrigerator set to 4, 8, 12 and 16°C for 2 months. According to the storage temperature the changes of quality characteristics were different respectively, but it was most severe during 16°C storage. Activation energy and  $Q_{10}$  value were 6683.16 cal/mol K and 1.53 respectively. The determination coefficient of regression equation of pH, acidity and vitamin C by surface response analysis were over 0.85. Using these regression equation, we developed the prediction program for the change of pH, acidity and vitamin C contents. The calculated values and experimental values of pH, acidity and vitamin C contents for short-term storage of *Citrus unshiu* were coincided well.

**Key words :** *Citrus unshiu*,  $Q_{10}$  value, quality prediction program, marketing

#### 서 론

감귤은 최근 5년 동안 거의 60만톤 이상 생산되는 국내의 주요한 겨울 과실로서 거의 99% 이상이 제주 지역에서 생산 및 출하되고 있다. WTO 체제하에서

1997년도부터 감귤류의 수입자유화가 예정되나 제주 산 감귤류는 당산비가 높은 등의 독자적인 품질특성을 가지고 있어 비교적 국내의 타 과일류에 비하여 경쟁력을 구비한 것으로 생각된다. 그러나 최근 생산량의 증가에 따른 처리난으로 상대적인 가격하락이 문제시되고 있다. 따라서 공급과 수요를 효율적으로 연계시킬 수 있는 유통시스템의 개발과 출하시기까지

Corresponding author : Shin-Kyo Chung, Dept. Food Sci & Technol Kyungpook National University Sankyuk-Dong, 1370, Taegu 702-701, Korea

선도 유지가 가능한 저장 방안이 확립될 필요가 있다. 또한 감귤은 국내 농산물 중 해상 경로 등을 경유하여 소비지까지 가장 긴 수송 경로를 거치며 경로에 따라 온도 편차가 심하다. 국내에서 감귤의 유통에 관한 연구는 주로 유통 경로의 절감과 수요 확대 방안에 관한 국한된 내용[1-4]뿐이다. 따라서 본 연구는 생산지의 단기 저장 및 소비자까지의 유통 과정 중 개략적인 품질변화를 예측하고서 저온 저장 조건에 따른 감귤의 품질 특성 변화를 분석하고 온도 및 저장일수의 가변적인 조건에서 이들 품질 특성치를 구명할 수 있는 프로그램을 개발하고자 하였다.

## 재료 및 방법

공시재료

재료는 11월 말 경에 수확한 제주산 조생온주를  
외관이 건전하고 과중 100 ~ 120g 인 것을 선별하  
여 사용하였다.

### 실험용 저장고 및 저장 조건

실험용 저장고는 1400 × 2000 × 700 mm(W × L × H)의 스테인레스제로서 각각 독립적으로 온도 조절이 가능한 4개의 캐비넷으로 구성되어 있다. 이를 이용하여 각각 4, 8, 12, 16°C(±0.5°C)로 저장하면서 5일 간격으로 품질 특성을 측정하였다.

## 품질 특성의 측정

중량감소율은 10개의 시료를 저장 초기부터 계속적으로 중량을 측정하여 초기 중량에 대하여 %로 나타내었으며 경도는 과실경도계로 과실의 적도 부분에 상이한 3개소를 측정하였다. 가용성 고형물의 함량은 즙액을 Abbe 굴절계로 측정하였다. 적정산도는 즙액 5ml를 취하여 0.1N-NaOH로 적정하여 citric acid로 환산하여 구하였으며 vitamin C는 2,4-DNP 법으로 측정하였다.

### **Q<sub>10</sub> 치의 계산**

각 저장온도에 따른 비타민 C의 반응속도상수를 구하고 이를 이용하여 활성화에너지 구한 다음 여기서 감귤의  $Q_{10}$  값을 구하였다[5].

즉 저장 중 vitamin C의 변화를 1차 반응의 형태로 보면

$$\ln \frac{A}{A_0} = -Kt \quad \dots \dots \dots \quad (1)$$

여기서  $A_0$  : initial vitamin C content(mg%)

A : vitamin C content at time t(mg%)

t : storage time(day)

(1) 식에서 각 저장온도에 따른 K 값을 구한다.

한편 Arrhenius 식에 따르면

여기서 A : frequency factor ( $\text{day}^{-1}$ )

Ea : Activation energy (cal/mol)

R : Gas constant (1.98 cal/mol K)

T : Absolute temperature (K)

K : Reaction constant(day<sup>-1</sup>)

$$\ln K = \ln A - \frac{E_a}{R} (1/T) \quad \dots \dots \dots (3)$$

본 실험의  $T$ 값과 이에 따른  $K$ 값을 (3)식에 적용하여 선형회귀식을 구한다. 이 회귀식에서  $E_a$  값을 구할 수 있다.

$$\log Q_{10} = \frac{2.19Ea}{T(T+10)} \quad \dots \dots \dots (4)$$

앞에서 구한  $E_a$ 와 본 실험의 온도 범위 내의  $T$ 값을 (4)식에 적용하여 감귤의  $Q_{10}$  값을 구하였다.

회귀식의 수립

SAS(Statistical Analysis System) 패키지의 반응 표 면분석법(Response Surface Analysis)을 이용하였다.

## 품질 특성치 예측 프로그램

반응표면분석법에서 구한 각 품질특성의 회귀식을 이용하여 저장온도 및 일수의 경시적인 변화에 따른 품질특성치를 계산할 수 있는 프로그램을 C language로 작성하였다.

## 결과 및 고찰

### 저온 저장 조건에 따른 감귤의 품질 특성의 변화

제주산 조생온주를 수확 직후에 선별하여 4, 8, 12, 16°C의 저장고에 저장하면서 5일 간격으로 수분 함량의 변화를 조사한 바는 Fig. 1과 같다.

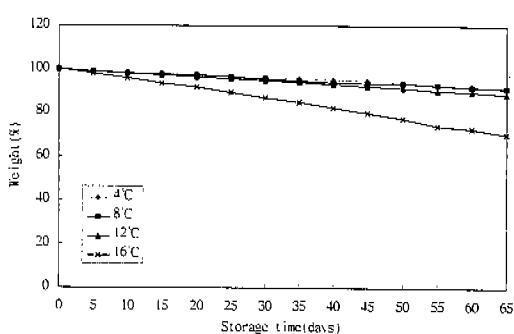


Fig. 1. Changes in weight loss of *Citrus unshiu* stored at several temperature.

저장 65일 까지 중량감소는 모든 구간에 있어서 비교적 선형적으로 감소하는 경향이었다. 4, 8°C의 경우 약 5% 정도가 감소하였고 16°C가 가장 감소율이 커서 65일 후 거의 30% 정도까지 감소하였다. 이는 고 등[6]이 보고한 홍진조생의 저온 저장시 중량 감소율과 유사한 경향이었다.

Fig. 2는 각 저장 구간에 따른 경도의 변화를 나타낸 것으로서 4, 8°C저장구에서는 저장 65일 후까지 초기의  $1.15\text{Kgf/cm}^2$ 에서  $0.8, 0.9 \text{ Kgf/cm}^2$  까지 지속적으로 감소하는 경향이었다. 그러나 12, 16°C 저장 구에서는 저장 30일 후부터는 경도가 점차 증가하였

다. 이는 과피의 위조 현상으로 인하여 딱딱해짐으로서 축정시 경도계의 probe가 과피를 통과할 때 받는 압력때문인 것으로 사료된다.

Fig. 3은 가용성 고형물의 함량 변화를 나타낸 것으로서 이는 모든 저장구간에서 초기의 11.2%에서 저장 약 20일 후까지는 거의 변화가 없다가 이후 조금씩 지속적으로 증가하는 경향이었다. 이는 증산 작용 등에 의하여 과육 및 과피의 수분함량의 감소로 인한 상대적인 증가인 것으로 사료된다. 그러나 저장 중 감귤은 호흡을 계속하므로 이러한 생화학적인 대사 과정과 효소적 작용에 의한 분해로 인한 가용성 고형물의 증가도 일어날 가능성이 있는 것으로 사료된다.

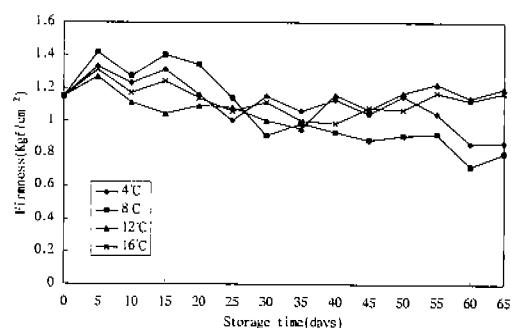


Fig. 2. Changes in firmness of *Citrus unshiu* stored at several temperature.

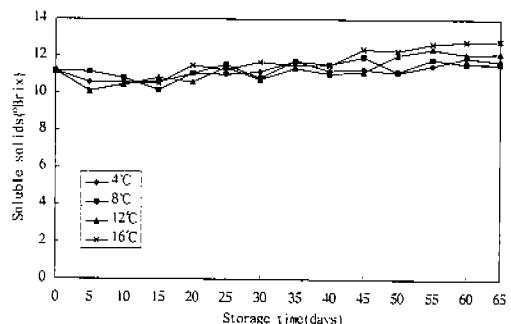


Fig. 3. Changes in soluble solids of *Citrus unshiu* stored at several temperature.

Fig. 4는 저장 중 산 함량의 변화를 나타낸 것으로서 산 함량은 특히 다른 품질 특성치에 비하여 저장 구간 별로 감소 정도의 차이가 심하였다. 초기의

1.15%에서 4°C 저장구는 약 6% 정도 감소한 반면 12, 16°C 구간에서는 거의 45~50% 정도까지 감소하였다. 제주산 감귤이 경쟁력을 지니는 것은 여타의 품질 특성보다 국내 소비자의 기호에 적합한 적절한 당산비를 구비한 때문으로 알려져 있으며 따라서 저장에 따른 당함량의 증가나 산의 감소는 기호성의 저하로 연결될 수 있다.

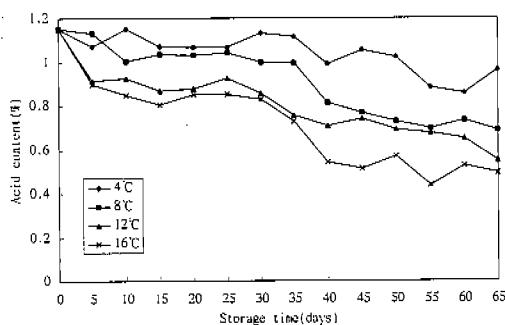


Fig. 4. Changes in acid contents of *Citrus unshiu* stored at several temperature.

Fig. 5는 pH의 변화를 나타낸 것으로서 산 함량의 변화 추세와는 거의 역비례하는 경향으로서 모든 구간에 있어서 저장 65일 까지 조금씩 지속적으로 증가하는 경향이었다. 또한 저장구별로 증가의 정도도 일정하여 4°C 저장구에서는 약 4%, 16°C 저장구에서는 약 15% 정도까지 증가하였다.

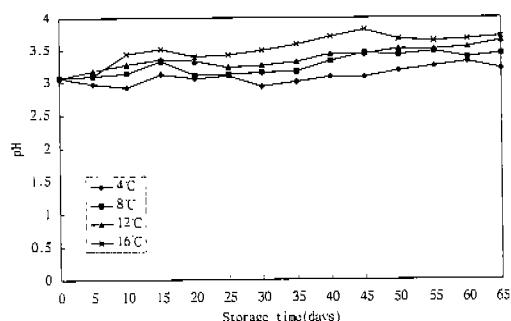


Fig. 5. Changes in pH of *Citrus unshiu* stored at several temperature.

Fig. 6은 비타민 C의 함량 변화를 본 것으로서 저장 구별로 다른 품질 특성치에 비하여 감소 정도가

가장 심하였다. 또한 저장온도 구간별로 거의 지수함수적인 감소 현상을 보였다.

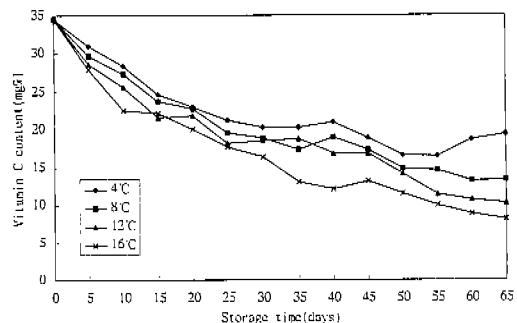


Fig. 6. Changes in vitamin C contents of *Citrus unshiu* stored at several temperature.

#### 감귤의 단기 저장 및 유통 중 품질변화 예측

청파를의 보존 및 저장에 있어서  $Q_{10}$  치는 그 품질 변화를 예측할 수 있는 중요한 상수로서 이용된다. 본 실험 결과 저장온도 및 저장기간에 따른 감귤의 품질특성 변화 중 비타민 C의 변화 양상이 거의 지수함수적으로 감소하는 양상이었으므로 이를 이용하여 감귤의  $Q_{10}$ 값을 구하였다. Table 1에서와 같이 감귤의 활성화에너지는 6683.16cal/mol K 이었으며  $Q_{10}$  치는 1.53이었다. 모든 온도 구간에 있어서 상관계수 값은 0.9 이상으로서 본 실험에서 구한 감귤의  $Q_{10}$  값은 0 ~ 10°C에서 온도가 10°C 변할 때 감귤의 여러 품질 특성의 변화를 예측할 수 있는 자료로서 이용성이 있다.

Table 1. The rate constants and  $Q_{10}$  value of *Citrus unshiu* according to the change of ascorbic acid content

Storage temperature (°C)	Rate constant (day <sup>-1</sup> )	Correlation coefficient	Activation Energy (cal/mole · K)	$Q_{10}$
4°C	0.0125	0.9291		
8°C	0.0139	0.9511	6683.16	1.53
12°C	0.0168	0.9512		
16°C	0.0205	0.9745		

Table 2. The regression equations for quality change prediction of *Citrus unshiu* during short-term storage by response surface analysis

Quality characteristics	Regression equation	R <sup>2</sup>
Acidity(%)	$Y = -0.03044T + 0.00049T^2 + 0.00016D - 0.00006D^2 - 0.00026DT + 1.27315$	0.9143
pH	$Y = 0.02975T - 0.00013T^2 + 0.00243D + 0.00002D^2 + 0.00029DT + 2.8352$	0.8556
Vitamin C(mg%)	$Y = -0.1946T + 0.00036T^2 - 0.42701D + 0.00362D^2 - 0.00828DT + 32.68085$	0.9526
Firmness(Kgf/cm <sup>2</sup> )	$Y = -0.03929T + 0.001013T^2 - 0.020257D + 0.000133D^2 + 0.000643DT + 1.644166$	0.5412
Sweetness(Brix)	$Y = -0.140195T + 0.004477T^2 + 0.013607D - 0.00012D^2 + 0.00243DT + 11.067392$	0.7781

T : Storage temperature(°C) D : Storage time(day)

전항에서 조사한 각 저장온도와 저장일수에 대한 품질특성의 변화치를 자료로하여 반응표면분석에 의하여 이를 품질특성의 저장온도 및 일수에 대한 회귀식을 구하였다. Table 2에서와 같이 경도 및 당도를 제외하고는 본 실험에서 측정한 모든 품질 특성의 회귀식의 결정계수가 0.85 이상이었으며 특히 비타민 C의 회귀식의 결정계수값이 0.9526으로 가장 높았다.

따라서 이를 회귀식을 이용하여 단기 저장 및 유통 중 품질 특성의 변화치를 구하는 것이 가능하다고 사료되어 C language로 그 예측 프로그램을 작성하였다.

Fig. 7은 단기저장 및 유통 중 감귤의 각 품질 특성을 예측할 수 있는 프로그램의 flow chart로서 감귤의 초기 품질특성, pH, 비타민 C, 산도와 저장일수 및 온도를 입력하면 자동적으로 감귤의 각 품질특성이 출력될수 있도록 하였다.

감귤은 국내에서 가장 긴 유통 경로를 거치며 또한 각 유통 단계에 있어서 온도 조건도 상이하다. 대개 서울 소재 백화점의 경우는 최종적으로 매장과 소비자까지 Fig. 8과 같은 유통경로를 거친다.

따라서 이러한 상이한 온도 조건에서 감귤의 각 품질 특성의 변화를 예측한다는 것은 감귤의 유통 중 품질변화와 외적인 손실을 방지하여 나아가 소비자의 기호에 부응하여 산지 농가와 유통 상인의 수익을 확보하는 차원에서 중요한 일이다.

본 실험에서 구한 감귤의 품질특성의 예측 프로그

램의 이용성을 고찰하기 위하여 가변적인 임의의 온도 및 저장조건을 설정하여 이의 측정치와 예측치를 비교하여 보았다. 즉 첫번째는 10°C 5일 → 6°C 3일 → 4°C 2일 → 15°C 11일, 두 번째는 15°C 5일 → 6°C 3일 → 4°C 2 일 → 8°C 11일의 가상적인 조건을 설정하여 pH, 비타민 C, 산도의 변화를 측정치와 예측치를 비교하여 보았다. Fig. 9는 이러한 가상적인 조건에서 pH의 변화를 본 것으로 Fig. 9a에서는 초기 pH는 2.8에서 저장 21일 후 3.5 부근까지 증가하였고 예측 프로그램에서 구한 이론치도 이와 거의 유사한 경향이었다.

Fig. 10은 산도의 변화를 본 것으로 Fig. 10a의 경우는 초기 산도는 1.2에서 저장 21일 후 0.4까지 떨어지는 경향이었다. 전반적으로 측정치와 예측치가 일치하는 경향이었으나 저장 후기로 갈수록 측정치와 예측치의 편차가 커지는 경향이었다.

Fig. 11은 측정치와 예측치의 비타민 C의 함량변화를 본 것이다. Fig. 11a, b 모두 저장 21일 째를 제외하고는 전 구간에 있어서 비타민 C의 측정치와 예측치가 잘 일치하는 경향이었다.

이러한 결과를 근거로 본 실험에서 구한 각 품질 특성의 회귀식을 바탕으로한 감귤의 단기저장 및 유통시의 품질변화 예측 프로그램은 초기의 품질특성만 구하게 되면 가변적인 각 유통 및 저장 단계에서 온도와 기간만 입력하므로 간단히 그 상태의 품질 특성치를 구할 수 있게 되어 품질의 정량적인 변화

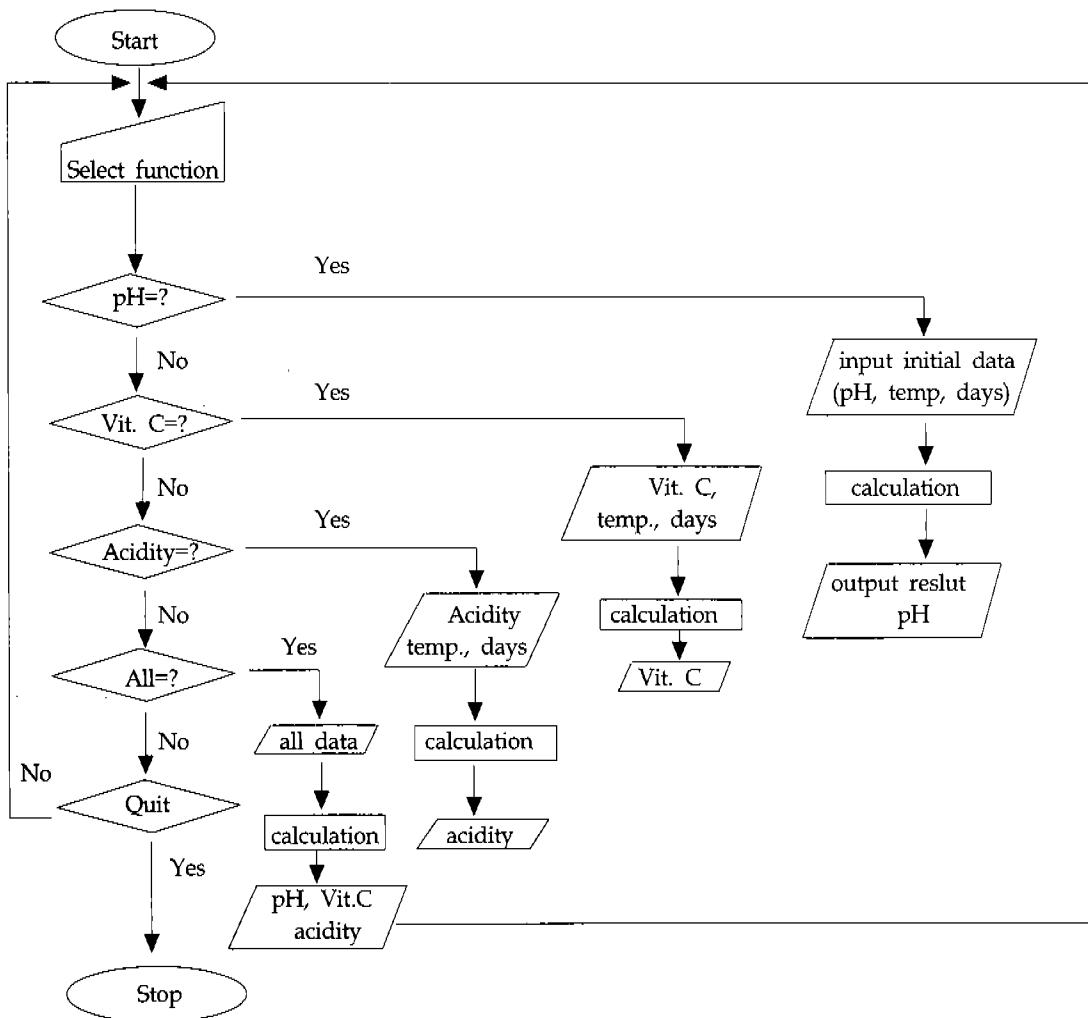


Fig. 7. Flow chart of calculation program for prediction of quality change of *Citrus unshiu* during short-term storage.

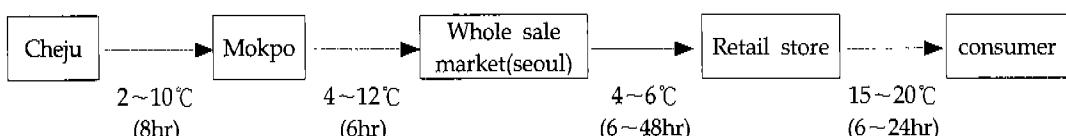


Fig. 8. Marketing pathway of *Citrus unshiu* for department store in Seoul.

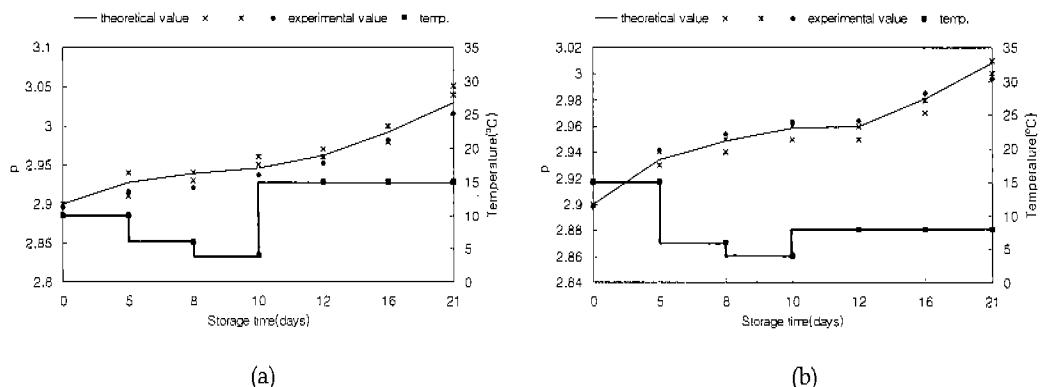


Fig. 9. The theoretical and experimental values of pH of *Citrus unshiu* experiencing different dynamic storage regimes.

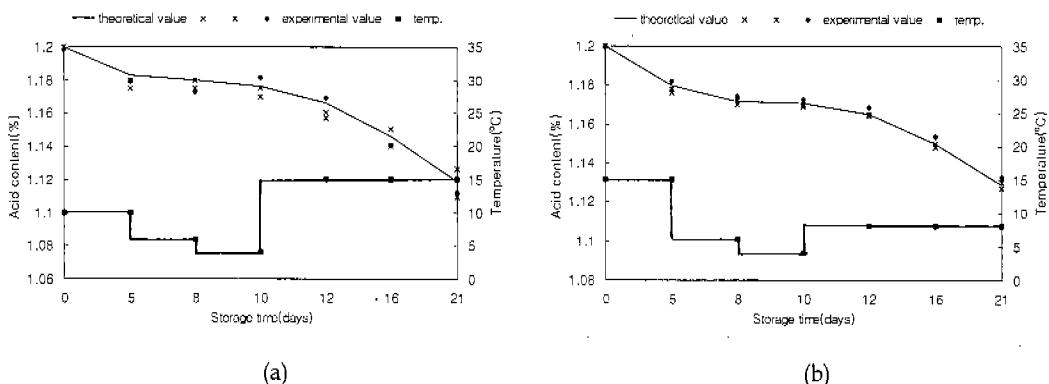


Fig. 10. The theoretical and experimental values of acid content of *Citrus unshiu* experiencing different dynamic storage regimes.

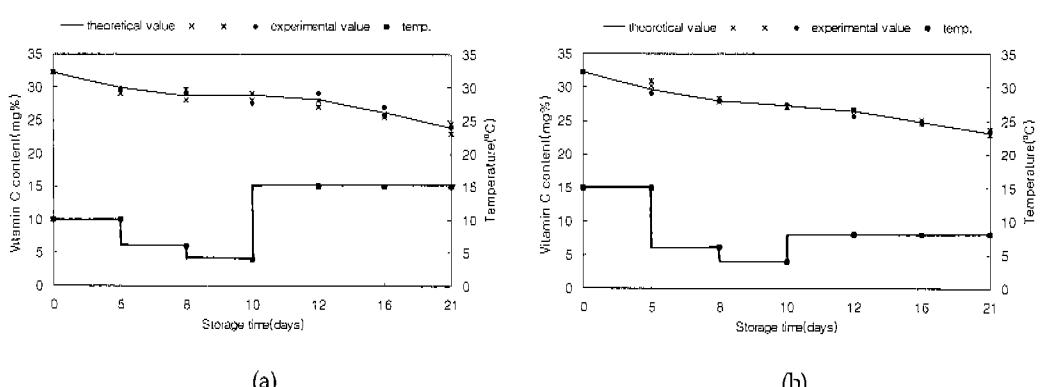


Fig. 11. The theoretical and experimental values of vitamin C content of *Citrus unshiu* experiencing different dynamic storage regimes.

를 예측하는데 이용될 수 있다고 사료된다. 또한 본 실험을 통하여 개발된 프로그램은 유사한 조건에서 저장 및 유통이 이루어지는 기타 농산물에도 그 이용성이 기대되므로 향후 보다 광범위한 농산물을 대상으로 폭넓게 연구가 수반될 필요성이 있다.

## 요 약

제주산 조생온주를 수확기부터 약 2개월 간 실험용저장고에서 4, 8, 12, 16°C의 온도에서 저장하면서 중량감소, 경도, pH, 당도, 산도, 비타민 C 등의 함량과 관능적 특성을 조사하였다. 또한 이를 품질특성의 변화치를 자료로하여 회귀식과 품질변화 특성 예측 프로그램을 개발하였다. 저장 중 품질특성의 변화는 저장 온도에 따라 상이하지만 16°C에서 가장 큰 폭으로 변화하였으며 감귤 저장중 비타민 C 변화의 활성화에너지는  $6683.16\text{cal/mol K}$ ,  $Q_{10}$  치는 1.53이었다. 반응표면분석에 의하여 감귤의 각 품질특성에 의한 회귀식을 수립한 결과 pH, 산도, 비타민 C의 결정 계수 값이 0.85 이상으로 나타나 가변적인 온도와 일수에 따른 이들 품질 특성치를 예측할 수 있는 프로그램을 개발하고 이에 의한 예측치와 측정치를 비교한 결과 잘 일치하였다.

## 감사의 글

이 논문은 1996년도 교육부 학술연구조성비(농업과학)에 의해 이루어진 연구결과의 일부이며 이에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

1. 장종천(1982) 감귤流通의 現況과 課題, 농협조사월보, 295, 1~7.
2. 양동호(1991) 감귤생산 및 유통체계의 문제점과 개선방안(I), 농수산물 유통조사월보, 106, 5~12.
3. 양동호(1991) 감귤생산 및 유통체계의 문제점과 개선방안(II) 농수산물 유통조사월보, 107, 14~20.
4. 姜景璿(1991) 濟州柑橘 流通의 發展方向, 제주대 아열대 농업 연구, 8, 129~182.
5. 이영춘(1987) 가공식품의 shelf-life 예측, 한국식품과학회, 1~10.
6. 고정삼, 양상호, 김성학(1996) 제주산 홍진조생 온주밀감의 저온 저장, 농산물저장유통학회지, 3(2), 105~111.

---

(1997년 7월 10일 접수)