

키토산 및 칼슘처리가 온주밀감 저장 중 품질에 미치는 영향

김성학 · 고정삼* · 김봉찬 · 양영택 · 한원탁 · 김광호
제주도농업기술원, *제주대학교 원예생명과학부

Effect of Chitosan and Calcium Treatments on the Quality of Satsuma Mandarin during Storage

Seong-Hak Kim, *Jeong-Sam Koh, Bong-Chan Kim, Young-Taek Yang,
Won-Tak Han and Kwang-Ho Kim

Jeju Agricultural Research and Extension Services, Jeju, 690-150, Korea

*Faculty of Horticultural and Life Science, Cheju National University, Jeju, 690-756, Korea

Abstract

The effect of chitosan and calcium treatment on the quality of satsuma mandarin (*Citrus unshiu* Marc. var. *miyagawa*) during storage were investigated. Citrus fruits treated with 2000-folds diluted iminooctadime-triacetate solution or 1.5% chitosan with 0.5% CaCl_2 solution were stored at 4°C and $87 \pm 3\%$ relative humidity, and room temperature without humidity control. Decay ratio of chitosan and calcium treated fruits were lower than the ones with no treatment from the mid of February. Also, citrus fruits treated with chitosan and calcium showed less in weight loss, that seems it was derived from restraining of fruits' transpiration. Soluble solids were maintained higher level in chitosan and calcium treated fruits than with no treatment during the storage. Acid contents were decreased gradually lower in cold storage than in room temperature storage, and there was not showed consistent trend among treatments. 26 kinds of free amino acids among 45 standards such as glutamic acid, threonine, serine, alanine, γ -amino butyric acid, asparagine and etc were detected in *Citrus unshiu* Marc. var. *miyagawa*. As the storage time was prolonged, free amino acid was disappeared more or less, and the decreasing extent was less in 4°C than in room temperature storage.

Key words : satsuma mandarin, citrus, storage, chitosan, calcium

서 론

2000년말을 기준으로 제주도에서 생산되는 감귤 중

재배면적 비율은 88.2%가 조생온주밀감이다. 조생온주 밀감은 저장성이 약하고 출하시기가 짧아, 심각한 처리 난과 가격안정에 문제점으로 지적되고 있다. 따라서 물량조절을 통한 가격안정을 위하여 저장방법의 개선과 더불어 선도 유지에 관심이 높아지고 있다. 현재 제주 지역에는 상온저장고가 19,528동에 360,227평, 저온저장고가 144동에 9,584평으로 연평균 감귤 생산량의 65%

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

인 39만 톤 정도를 저장할 수 있는 시설을 보유하고 있다(1).

피막제 처리는 증산작용을 억제함으로써 증량감소에 의한 품질저하를 지연시키고(2), 빛깔을 좋게 하는 효과를 나타낸다. 지금까지는 피막제로서 파라핀 계열의 왁스를 주로 사용하여왔다. 그러나 2001년부터 감귤에 대한 왁스 처리를 제한하고 있어서, 그 대체물질을 찾을 필요가 있다.

키토산은 갑각류 껍질에서 추출한 천연 항균활성물질로서 토마토, 오이, 딸기, 피망 등에서 수확 후 부패를 지연시키는 효과가 있는 것으로 보고되었다(3). 칼슘은 식물체내에서 성숙과 노화를 지연시키며, 과신품질의 향상, α -amylase 활성의 증가, 광합성, 세포분열 및 세포신장을 촉진한다(4). 또한, 칼슘은 과실의 연화와 색깔 발현을 지연시키고 호흡을 억제시키는 방법으로 성숙을 조절하는 것으로 알려졌다(5). 그리고 과실이나 채소의 조직은 세포벽이 붕괴됨으로써 연화가 일어나며, 세포벽 성분 중에서 펙틴 사슬에 칼슘이 이온결합을 하게 되면 세포벽 붕괴가 억제되어 연화가 지연되므로 성숙이 조절된다(6). 김과 김(7)은 이와는 달리 감귤에서 탄산칼슘제를 살포하면 칼슘이 기공에 끼게 되어 호흡 및 증산작용을 촉진시켜 과실 착색 및 당도가 향상된다고 하였다. 칼슘제 살포에 대한 원예적 이용은 과실의 품질향상(8,9)과 과실 및 채소의 저장성에 초점을 맞춰져 있다(10). 국내의 경우에도 이에 따른 연구가 수행되고 있다(11,12).

본 연구는 감귤의 수확 후 생리작용을 최소화할 수 있는 키토산과 칼슘제 처리가 감귤의 저장 중 품질에 미치는 영향을 검토함으로써, 제주산 온주밀감의 신선도 유지와 저장기간을 연장하기 위한 저장방법을 찾고자 하는데 있었다.

재료 및 방법

감귤시료

11월 하순 제주도 남제주군 남원읍에 소재한 과수원에서 수확한 궁천조생 온주밀감(*Citrus unshiu* Marc. var. *miyagawa*)을 시료로 하여, 상품성이 큰 중간 크기인 감귤을 선별하여 시료로 사용하였다.

감귤저장

항균제로서 농가에서 사용하고 있는 베프란(*Iminoctadimetricetate*) 2000배 희석액과 키토산(탈아세틸화도 $45 \pm 5\%$) 1.5%에 0.5% CaCl_2 를 혼합한 용액에 감귤을 충분히 침지하였다. 풍건시킨 후 26ℓ인 플라스틱 컨테이너에 감귤을 12 kg 정도씩 담아 30℃에서 24시간 저장전처리를 하였다. 감귤저장은 내부온도를 $4 \pm 1^\circ\text{C}$ 가 되도록 조절하였으며, 상대습도는 $87 \pm 3\%$ 로 유지하면서 품질변화를 측정하였다.

성분분석

감귤의 부패율은 각 처리별로 저장고에 적재된 위치에서 상, 중, 하 3곳에 선정된 감귤상자로부터 부패과를 조사하고, 총 과실수로 나누어 백분율로 환산하고 무게로 표시하였다. 증량감소의 경우 부패율 조사와 마찬가지로 3 곳을 정하고, 10개 과실의 초기 무게를 측정하여 시기별 손실량을 백분율로 환산하였다.

저장 중 성분분석은 가용성고형물, 산 함량, pH, 경도, 과피수분율, 비중 등을 3회 측정하여 평균값으로 나타내었다. 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(13).

총당은 0.1 N HCl로 가수분해하여 여과한 여액을 Somogyi-Nelson 변법(14)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 hydrazine비색법에 준하여 분석하였다(15).

유리아미노산 분석은 감귤을 착즙한 여과액 10 ml을 sulfosalic acid 25 ml를 첨가하여 4℃에서 4시간 동안 방치시킨 후 원심분리(50,000 rpm, 30분)하여 단백질 등을 제거하였다. 0.45 μm membrane filter로 여과한 후 Li 용액(pH 2.2)을 이용하여 5배 희석하여 분석시료로 사용하였다(16). 아미노산 표준품 45종을 사용하여 비교하였으며, Ion Chromatography 분석조건은 Table 1과 같다.

Table 1. Analytical conditions of free amino acid by ion chromatography

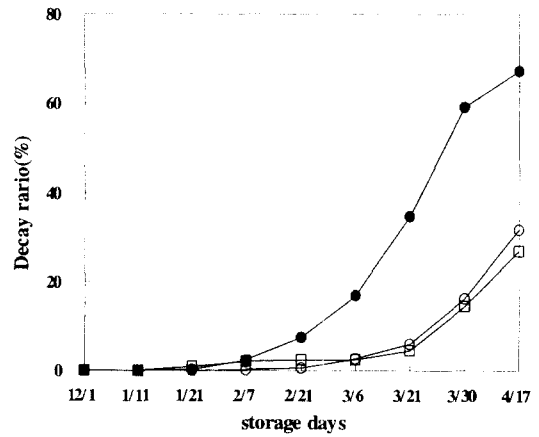
Parameter	Condition		
Column	Lithium cation exchange amino acid column(3 x 150 mm)		
Detect	570 nm		
Injection	50 μ l		
Flow rate	0.3 ml/min		
Temperature	Column 40 $^{\circ}$ C, Reactor 130 $^{\circ}$ C		
Mobile phase(gradient)			
Time (min)	Li Eluent (pH 2.8)%	Li Eluent (pH 7.4)%	LiOH 0.4%+ LiCl 0.6% (pH 13)%
0	100	0	0
12	100	0	0
48	65	35	0
90	0	100	0
95	0	100	0
120	0	94	6
130	100	0	0

* amino acid standard : 45 kinds of acidic, neutral and basic amino acid, 0.25 μ mol.

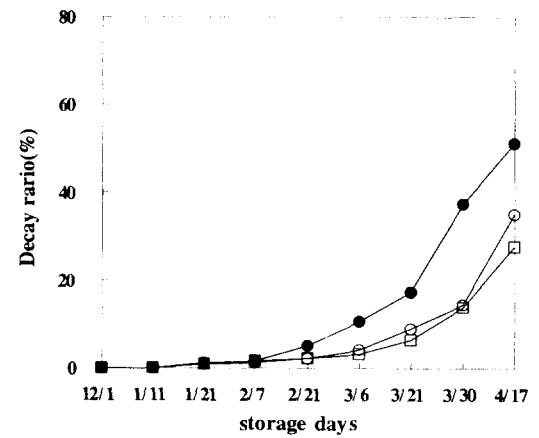
결과 및 고찰

부패율

저장기간 중 궁천조생의 부패율은 Fig. 1과 같다. 2월 중순경부터 부패과 발생이 완만하게 진행되었다. 그러나 키토산과 CaCl₂를 처리한 감귤과 배프란만을 침지처리한 감귤은 1개월 정도 늦은 3월 상순경부터 부패과 발생이 일어났다. 이는 농가에서 현재 저장감귤의 부패방지를 위하여 사용하고 있는 기존의 항균제와 비슷한 효과를 보여, 천연물질로 대체가 가능할 것으로 예상된다. 고 등(17)은 감귤을 저장할 경우 초기에 부패가 발생하는 것은 저장환경 요인과 미숙감귤에서 발생한다고 하였는데, 본 실험에서는 미숙감귤, 상처과 등 부패원인이 되는 감귤을 사전에 제외시켜 나온 결과로 보인다. 특히 2월 중순부터 상온 및 저온저장의 경우 무처리에서 빠르게 부패가 진행되었다. 그러나 배프란에 키토산과 CaCl₂ 처리한 것은 부패미생물에 의한 초기 부패과 발생이 늦었고, 부패과로부터 다른 감귤로의 오염되는 속도가 느려 부패율이 낮았다. 이는 키토산이 천연항균 물질로 부패를 지연(3)시킨다는 보고와 유사하였다.



(a)



(b)

Fig. 1. Changes in decay ratio of satsuma mandarin with chitosan and calcium treatments during storage. (a) stored at room temperature, (b) stored at 4 $^{\circ}$ C. ●● non treatment, ○○ 2000-folds diluted iminocetadime-triacetate, □□ 1.5% chitosan + 0.5% CaCl₂.

중량감소

Fig. 2는 저장기간에 따른 중량감소를 나타내었다. 저장기간에 따라 중량감소는 완만하게 증가하였으며, 키토산+CaCl₂ 처리가 다른 처리에 비하여 상온 및 저온저장 모두에서 중량감소를 억제하는 효과를 나타내었다. 키토산이 사과에서 감량효과가 있는 것으로 보고한 황 등(18)의 내용과 비슷한 것으로, 키토산과 CaCl₂이 과실의 증산작용을 억제하는 효과가 있는 것으로 판단된다.

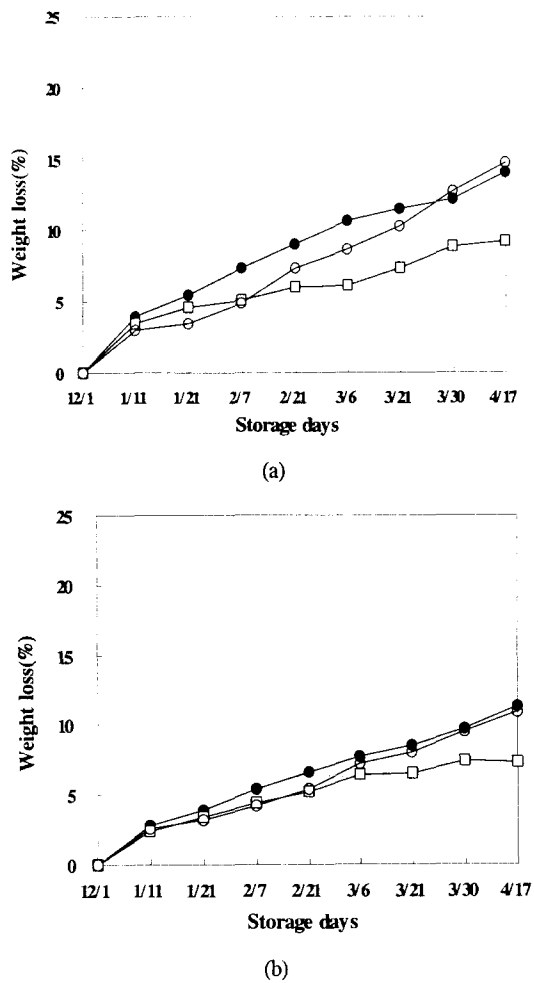


Fig. 2. Changes in weight loss of satsuma mandarin with chitosan and calcium treatments during storage. (a) stored at room temperature, (b) stored at 4°C. ●● non treatment, ○○ 2000-folds diluted iminoctadime-triacetate, □□ 1.5% chitosan + 0.5% CaCl₂.

저장감귤의 신선도를 평가하기 위하여 껍질의 수분 함량을 측정 한 결과는 Fig. 3에서 보는 바와 같다. 저장 기간 중 껍질의 수분 함량은 상온저장에서는 완만하게 감소되었으나, 2월 상순부터 다소 증가되는 것은 과육에서 과피로 수분이 이동된다는(17) 내용과 비슷한 경향이였다. 현재 판매되는 감귤의 품질을 판단하는데는 겉보기에 많이 의존하고 있어서, 감귤저장에서는 저장 중 습도조절에 유의해야 할 것으로 보인다. 그리고 저온저장의 경우 저장초기에 무처리는 과피수분 함량이 키토산과 CaCl₂ 처리에 비해 낮았다. 이는 수확 후 4%

정도의 중량을 감소시킨 저장전 처리를 한 다음 상대습도를 87±3%로 유지하는 저온저장고에 넣은 결과, 다른 처리에 비해 껍질수분의 복원이 어려웠던 것으로 여겨진다. 모든 처리에서 저장기간이 길어질수록 과피수분은 완만하게 감소되는 경향을 나타내었다.

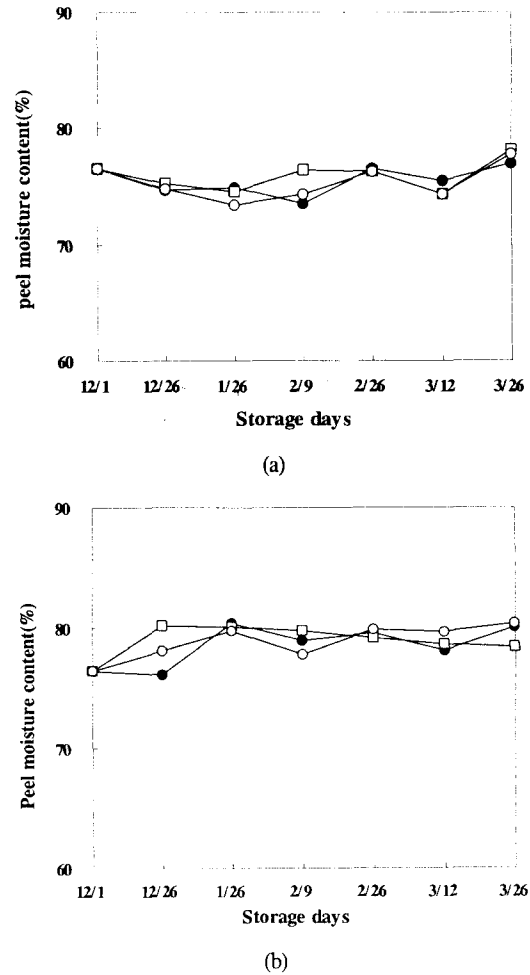


Fig. 3. Changes in peel moisture content of satsuma mandarin with chitosan and calcium treatments during storage. (a) stored at room temperature, (b) stored at 4°C. ●● non treatment, ○○ 2000-folds diluted iminoctadime-triacetate, □□ 1.5% chitosan + 0.5% CaCl₂.

성분변화

감귤의 내용성분인 가용성고형물과 산 함량의 변화를 Fig. 4와 Fig. 5에 나타내었다. 감귤의 경우 개체간 성분 함량이 차이가 많은데, 실제 분석시료가 일정하지 않아

각 시료간 차이에 의해 분석값은 약간 변화가 있었다.

가용성고형물은 저장기간동안 큰 변화가 없었으나, 다소 높아지는 경향을 나타내었다. 이는 저장 중에 가용성고형물이 실제로 조금씩 감소되었지만, 증산작용에 의해 수분의 감소량이 많아 내용성분이 농축됨으로써 오히려 높아지는 경향이 있다고 한 내용 (19)과 같이 일치하는 결과로 보인다. 처리하지 않은 감귤에 비하여 키토산과 CaCl₂을 처리한 감귤에서 가용성고형물이 약간 높게 나타났으나 유의성은 없었다. 장기저장에서는 증산작용이 많고 산 함량 감소가 심하여, 당산비가 증가되는 경향이 뚜렷하였다. 산 함량은 상온저장에 비하여 저온저장에서 감소되는 폭이 적었으며, 처리간에 일정한 경향을 볼 수 없었다.

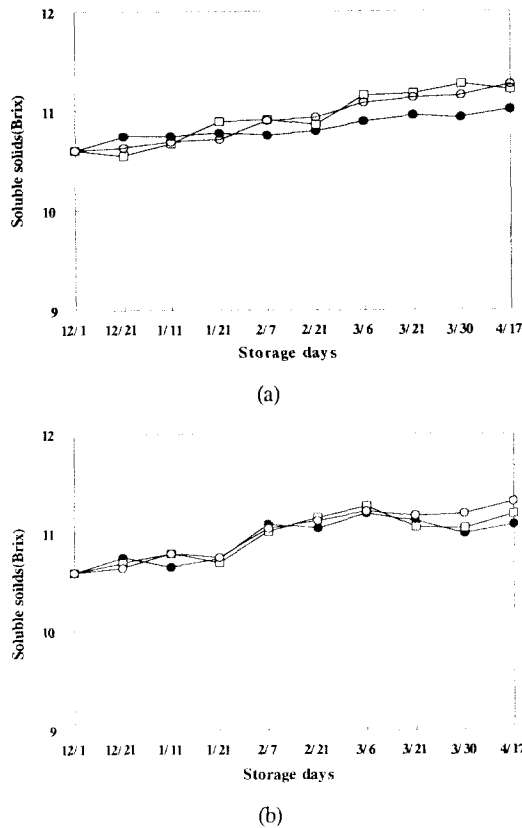


Fig. 4. Changes in soluble solids of satsuma mandarin with chitosan and calcium treatments during storage. (a) stored at room temperature, (b) stored at 4°C. ●● non treatment, ○○ 2000-folds diluted iminoctadime-triacetate, □□ 1.5% chitosan + 0.5% CaCl₂.

앞에서의 연구 (3-8,10-12)에서처럼 저장농산물에 키토산과 칼슘처리가 신선도 유지에 다소의 효과가 있다고 보고한 바와 같이, 온주밀감의 저장에서도 좋은 효과가 있음을 알 수 있었다. 이들의 최적처리조건에 대한 검토를 통하여 실제 응용이 가능할 것으로 판단된다.

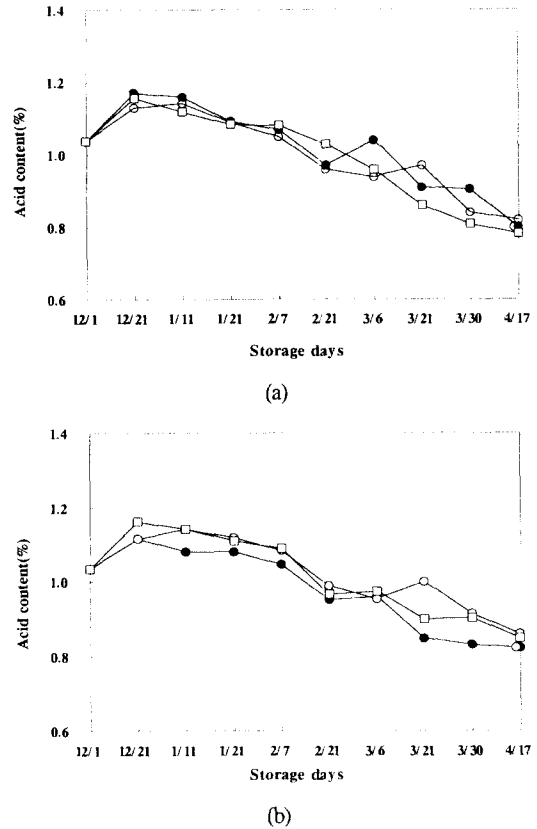


Fig. 5. Changes in acid content of satsuma mandarin with chitosan and calcium treatments during storage. (a) stored at room temperature, (b) stored at 4°C. ●● non treatment, ○○ 2000-folds diluted iminoctadime-triacetate, □□ 1.5% chitosan + 0.5% CaCl₂.

유리아미노산

감귤의 유리아미노산의 함량은 Table 2와 같다. 감귤의 주요 구성아미노산은 glutamic acid, threonine, serine, alanine, γ-amino butyric acid, aspragine 등 26종이 검출되었으며, 필수아미노산 중에서는 threonine, serine, aspragine, glutamic acid, glycine, alanine 등 12종이 함유되어 있었다. 전체적으로 저장기간이 경과할수록 유리

아미노산은 감소되는 경향을 보였으며, 상온저장보다 4°C저장에서 감소되는 양이 적었다. 특히 tryptophan, ethanolamine, creatinine, L- α -Amino- β -guanidinopropionic acid은 저장 전에는 검출이 되었으나, 저장 115일 후에는 없어지는 경향이였다.

발 연구비에 의해 이루어진 결과의 일부로서, 이에 감사드립니다.

요 약

Table. 2. Changes in free amino acid of satsuma mandarin during storage with chitosan and calcium treatments(μ mol)

Amino acid	Storage temperature for 115days						
	Before Storage	Room Temp.			4°C		
		Non-treatment	Iminocadime-triacetate	Chitosan +CaCl ₂	Non-treatment	Iminocadime-triacetate	Chitosan +CaCl ₂
D,L-O-Phosphoserine	0.12	0.19	0.20	0.29	0.18	0.16	0.17
Taurine	0.17	0.09	0.19	0.23	0.14	0.13	0.22
Urea	0.20	0.09	0.33	0.12	0.23	0.23	0.23
L-Threonine	1.87	1.65	1.77	1.23	1.87	1.43	1.49
L-Serine	1.79	1.63	2.08	1.36	2.01	2.25	1.77
L-Asparagine	0.68	0.57	0.39	0.26	0.69	0.57	0.59
L-Glutamic acid	2.98	1.78	1.77	1.06	2.46	1.34	1.15
Glycine	0.29	0.22	0.27	0.20	0.24	0.22	0.22
L-Alanine	1.92	1.66	1.60	1.07	1.96	1.65	1.49
Citrulline	0.02	0.04	0.03	0.03	0.03	0.03	0.04
L- α -Amino-butyric acid	0.07	0.05	0.06	0.04	0.07	0.05	0.05
L-Valine	0.33	0.20	0.29	0.21	0.27	0.21	0.20
L-Methionine	0.08	0.03	0.06	0.04	0.08	0.06	0.05
L-Isoleucine	0.12	0.05	0.11	0.08	0.10	0.06	0.07
L-Leucine	0.17	0.08	0.17	0.11	0.15	0.12	0.14
L-Tyrosine	0.39	0.24	0.34	0.28	0.25	0.16	0.17
L-Phenylalanine	0.37	0.21	0.35	0.25	0.31	0.23	0.27
β -Alanine	0.06	0.02	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
γ -Amino butyric acid	2.33	1.53	1.45	1.85	1.16	1.38	1.29
L-Tryptophan	0.06	tr	tr	tr	tr	tr	tr
Ethanolamine	0.39	tr	tr	tr	0.39	0.37	0.27
D,L & allo-Hydroxylysine	0.52	tr	0.50	0.35	0.66	0.22	0.57
Ammonia	0.87	tr	tr	tr	1.15	1.06	1.22
Creatinine	0.49	tr	tr	tr	tr	tr	tr
L-Ornithine	0.14	0.08	0.15	0.09	0.14	0.09	0.09
L- α -Amino- β -guanidinopropionic acid	0.05	0.04	0.03	0.04	tr	tr	tr
Total	16.77	10.85	12.61	9.51	15.05	12.45	15.08

감사의 글

이 논문은 2000년 농림기술관리센터 현장애로기술개발

감굴의 저장 중 손실율을 줄이고 신선도를 유지하기 위하여 베프란, 키토산과 CaCl₂을 처리하고 상온저장과 4°C, 87±3%의 조건에서 저장하면서 공천조생 온주밀감의 품질변화를 검토하였다. 온주밀감의 저장기간 중 부패율은 2월 중순부터 상온 및 저온저장에서 무처리에 비하여 2000배 희석한 베프란 용액, 0.5% CaCl₂를 함유한 1.5% 키토산 용액을 처리한 감굴이 부패과 발생이 매우 낮았다. 또한, 키토산과 CaCl₂을 처리한 감굴에서 중량감소도 적게 나타나, 증산작용을 억제하는 효과가 있는 것으로 여겨졌다. 저장기간 중 가용성고형물 함량은 무처리에 비하여 키토산과 CaCl₂을 처리한 것에서 약간 높게 나타났으나 유의성은 없었다. 산 함량은 상온저장에 비하여 저온저장에서 감소되는 폭이 적었으며, 처리간에 일정한 경향은 볼 수 없었다. 감굴의 주요 유리아미노산은 glutamic acid, threonine, serine, alanine γ -amino butyric acid, asparagine 등 26종이 검출되었다. 전체적으로 저장기간이 경과할수록 감소되는 경향을 보였으며, 상온저장보다 4°C 저장에서 감소되는 양이 적었다.

참고문헌

1. 제주도 (2000) 제주도 감굴산업 발전계획, 감굴산업 발전계획수립기획단, p. 10
2. Banks, N.H. (1984) Internal atmosphere modification in Prolong-treated apples, *Acta Hort.* 157, 105-112
3. El Ghaouth, A., Arul, J. Ponnampalam, R. and Boulet, M. (1991) Chitosan coating effect on storability and quality of fresh strawberries, *J. Food Sci.*, 56, 1618-1620
4. Poovaiah, B.W. (1985) Role of calcium and calmodulin in plant growth and development, *HortScience*, 20, 347-351
5. Cheour, F., Willemot, C., Arul, J., Desjardins, Y.,

- Makhlouf, J., Harest, P.M. and Gosselin, A. (1990) Foliar application of calcium chloride delays postharvest ripening of strawberry, *J. Amer. Soc. Hort. Sci.*, **115**(5), 789-792
6. 박세원 (1999) 칼슘이 원예작물의 세포벽대사 및 숙성에 미치는 영향, *한국원예과학기술지*, **17**, 377-380.
7. 김용호, 김창명. (1999) Ca제외의 엽면살포가 하우스 온주밀감의 품질에 미치는 영향, *한국원예학회지*, **40**(1), 88-92
8. Conway, W.S. (1987) The effects of postharvest infiltration of calcium, magnesium, or strontium on decay, firmness, respiration, and ethylene production in apples, *J. Amer. Soc. Hort. Sci.*, **112**, 300-303
9. Kawase, K. (1992) Studies on the commercial application of clefnon in fruit tree, *J. Plant. Growth Regulation*, **26**, 386-392
10. Hopfner, J.A. and Poovaiah, B.W. (1979) Calcium and magnesium gradients in apples with bitter pit, *Commun. Soil Sci. and Plant Anal.*, **10**, 57-65
11. 권혜령, 박권우, 강호민 (1999) 수확 후 열 및 칼슘 처리가 오이 저장 중 품질에 미치는 영향, *한국원예학회지*, **42**, 183-187
12. 고정삼, 김완택, 이상용, 김지용 (1998) 저장전 Ca 처리가 온주밀감의 저장성에 미치는 영향, *제주대학교 아열대농업연구*, **15**, 113-119
13. 小原哲二郎 編 (1973) *食品分析ハンドブック*, p. 334-335, 建帛社.
14. Hatanaka, C. and Kobara, Y. (1980) Determination of glucose by a modification of Somogyi-Nelson method, *Agric. Biol. Chem.*, **44**, 2943-2949
15. 주현규 (1989) *식품분석법*, p.355-359
16. Ohara, I and S. Ariyoshi. (1979) Comparison of protein precipitants for the determination of free amino acid in plasma, *Agric. Biol. Chem.*, **43**, 1473-1478
17. 고정삼, 양영택, 송상철, 김성학, 김지용 (1997) 처리 조건에 따른 조생온주밀감의 저온저장 특성, *한국농화학회지*, **40**, 117-122
18. 황용수, 김요안, 이재창 (1998) 수확후 키토산 및 왁스처리와 에틸렌제거가 '쓰가루' 사과 저장중 품질에 미치는 영향, *한국원예학회지*, **39**(5), 579-582
19. 한해룡, 권오균 (1994) *감귤원예신서* 475-478, 선진문화사

(접수 2001년 5월 27일)