

단감의 貯藏力 增進에 關한 研究

Improvement of Storability of 'Fuyu' Persimmon Fruit

研究機關

서울대학교

科學技術處

제 출 문

과학기술처 장관 귀하

본 보고서를 “단감의 저장력 증진에 관한 연구” 과제의
최종 보고서로 제출합니다.

1992 년 2 월

주관연구기관명 : 서 울 대 학 교

총괄연구책임자 : 이 승 구

연 구 원 : 박 윤 문

홍 세 진

배 로 나

신 일 섭

협동연구기관명 : 현 대 농 산

협동연구책임자 : 나 중 업

여 백

요 약 문

I. 제목

단감의 저장력 증진에 관한 연구

II. 연구 개발의 목적 및 필요성

Ebony family (*Ebonaceae*)에 속하는 단감 (*Diospyros kaki* Thumb. cv. Fuyu)은 세계적으로 아시아 국가중 한국과 일본에서 대부분 생산되고 있다. 이러한 생산 분포로 보아 구미 각국의 소비자 요구에 부응하는 고품질의 과실을 공급한다면 널리 재배되고 있는 타 과실에 비하여 수출로서의 잠재력이 크다고 할 것이다. 즉 생산분포가 한정되어 있으므로 국제경쟁력인 면에서 상당히 유리한 과종인 것이다.

그러나 국내에서 재배되고 있는 단감의 경우 저장 3-4 개월이 지나면 과실이 연화되고 과실이 변색되는 등 수확 후 저장중의 품질저하가 큰 문제로 대두되고 있다. 특히 과실의 수출을 위해서는 과실의 저장 및 유통중의 품질관리가 중요하므로 부유 품종의 최적 저장조건을 밝혀 과실의 경도를 유지하고 과실변색발생을 억제하여 상품성을 향상시키는 연구가 선행되어야 할 것이다.

위와 같은 필요성에 의하여 저장중 발생하는 연화와 과실변색의 원인을 재배적인 요인과 저장조건 등으로 나누어 알아보고 두 증상의 발현을 장기간 억제시키는 최적 저장조건을 밝혀냄으로 단감의 저장성을 극대화시키는

데 본 연구의 목적이 있다.

II. 연구 개발 내용 및 범위

단감의 수확 후 품질관리의 요결은 과실의 경도 유지와 과실변색방지이다. 이중 과실의 연화를 지연시키기 위해서는 0°C- -0.5°C 에서의 저온저장과 0.05 mm - 0.06 mm PE film 밀봉저장방식이 효과적인 것으로 나타나 있다. 그러나 이러한 조건하에서는 저장기간이 경과함에 따라 과실변색이 나타나므로 상품가치를 현저히 감소시키게 된다.

과실변색의 증상은 크게 흑변 (black stain)과 갈변 (brown stain, chocolate 현상)으로 나눌수 있다. 흑변현상은 배에 있어서 과실 내 칼리 성분함량이 낮은 과실에서 흑변현상이 심하고 저장고의 습도가 높은 경우 발생율이 높아진다고 하여 과수원에서의 재배조건과 수확 후 저장중 관리상태가 동시에 관여하는 것으로 알려져 있고 또한 병원균중 곰팡이에 의하여 발생되어 진다고도 알려져 있다. 그리고 흑변현상의 방지를 위하여 칼리 비료의 증시와 수확 직후 예건처리등이 효과적이라고 한다. 또한 갈변현상의 발생은 높은 이산화탄소의 농도와 과실에 갈변을 일으키는 효소에 의하여 발생되어지며 50-60°C의 물에 수분간 침지하거나 CA 저장방법등으로 억제한다고 알려져 있다.

과실변색과 함께 단감저장시 크게 문제가 되는 과육 연화현상은 에틸렌 가스의 집적에 따른 결과로 풀이되며 또한 저장시 사용되는 PE film 봉지내의 부적합한 가스농도로 추정되고 있어 좀더 적합한 PE film의 선택이나 기타 실용화 가능한 CA 저장기술의 개발도 병행되어야 할 것이다.

이처럼 현재까지의 연구 결과는 주로 흑변현상발생의 재배적 요인 구명 및 대응책이 일부 밝혀져 있을 뿐 저장 기술면에서 흑변현상발현을 억제하

는 방법이나 과실 연화를 지연시키기 위한 해결책을 제시하지 못하고 있다.

본 연구에서는 첫째, 과실변색현상을 방지하기 위하여 우선 과실변색이 심한 과수원과 발생이 적은 과수원의 토양분석 및 과실내 영양분석을 통하여 재배적 원인을 재 확인하고, 이차적으로 수확후 저장조건을 다각적으로 검토하고자 한다. 특히 PE film 밀봉시 봉지내의 산소와 이산화탄소 농도, 에틸렌의 집적 정도를 분석하여 이들 조건이 과실변색과의 관계를 조사하고 이에 따라 단감의 최적 조건을 확립코자 한다. 그리고 곰팡이와 세균등의 병원균에 의한 발병 여부를 확인하고자 병리적인 실험도 수행하고자 한다. 나아가 과실의 성분분석을 통하여 흑변을 유기하는 화합물을 구명하고 저장중 산화를 방지할 수 있는 항산화제의 이용방안등을 검토한다.

둘째, 에틸렌 흡착제를 이용하여 PE film 봉지내 에틸렌 함량을 저하시킴으로써 과실의 연화지연 효과를 검토하고 이후 에틸렌 흡착제 사용법을 실용화하고자 한다.

셋째, 현재 사용되고 있는 PE film 밀봉 저장방법을 대체할 수 있는 간이 CA 저장 기술을 개발코자 한다.

IV. 연구 개발 결과 및 활용에 대한 건의

본 연구의 최종 결과는 다음과 같다.

1. 부유 단감의 과실 경도 등 품질 유지를 위한 저장 적온은 0°C로 추정되었다.
2. 저장중 에틸렌 제거나 CA 조성은 과실 경도 및 당함량 유지에 효과를 보였고 PE film 밀봉저장에 의한 품질 유지 효과는 봉지내 조성되는 MA로 판명되었다.

3. 부유 단감의 저장중 발생하는 변색은 크게 흑변과 갈변으로 구분되었고 과실갈변현상은 과육의 변색이나 과육세포의 붕괴를 초래하여 상품성을 저하시켰다.
4. 갈변에는 재배적 요인으로서 과수원의 위치에 따른 과실의 성숙도나 비배관리에 따른 토양내 무기성분 함량이 관여되는 것으로 추정되며 갈변이 많이 발생하는 과수원의 경우 갈변이 적은 과수원에 비해 질소함량과 유기물함량이 높은 경향을 보여 토양이 비옥할 수록 갈변현상이 쉽게 발현되는 것으로 추정되었다.
5. 생화학적 요인으로써 phenol 함량과 PPO 활성 등은 갈변현상발현과 직접적인 상관관계를 보이지 않는다.
6. 과실조직, 특히 표피층과 표피 하부층 세포군의 치밀성이나 세포간 유합 정도는 갈변발현에 직접적인 요인으로 추정되었다.
7. 갈변을 유기하는 병리적 요인은 발견되지 않았으나 흑변은 Phoma 곰팡이에 의해 유기되는 것으로 관찰되었다.
8. 항산화제 처리는 과실 갈변을 방지하는 효과를 보였다.
9. 2% 산소와 5% 이산화탄소 CA 처리는 갈변발생을 감소시키는 효과가 있었다.

부유 단감의 갈변은 질소 함량, 유기물 함량, 마그네슘 함량이 높은 비옥한 과수원에서 심하게 나타난다. 비옥도가 높은 과수원, 특히 토양 질소 함량이 높은 과수원의 과실은 성숙이 늦고 표피층과 표피하부층 세포의 결속이 약한 것으로 관찰되었다. 수확후 PE 봉지내 저장중 높은 상대습도에 의해 과실의 표피, 표피하부층 세포들이 팽압을 견디지 못해 붕괴됨으로써 갈변으로 발전하는 것으로 추정할 수 있다. 따라서 갈변의 방지를 위해서는 PE 봉지 저장대신 적정온도와 습도가 유지되는 저장고에 포장하지 않은 상태로 과실을 저장해야 할 것이다. 이러한 경우 과실의 연화를 방지하기 위하여 CA 저장방식을 도입하여야 한다.

SUMMARY

Experiments were conducted 1) to develop storage technics for the maintenance of 'Fuyu' persimmon fruit quality, 2) to find out factors causing skin browning, and 3) to control skin browning developed during storage.

1. The optimum storage temperature for the maintenance of 'Fuyu' persimmon fruit firmness appeared to be 0°C.
2. The effect of PE film bagging on the retention of fruit quality seemed to be due to high carbon dioxide and low oxygen concentration.
3. Ethylene removal and CA condition improved retention of fruit firmness and of soluble solids content.
4. Fruit skin discoloration in 'Fuyu' persimmon fruit could be classified as browning and blackening. Browning of fruit skin further developed to the collapse of flesh, and black-discoloration was limited to fruit surface.
5. Susceptibility to fruit browning seems to be increased by orchard factors such as high nitrogen contents, overall fertility, and delayed maturity with poor coloration.
6. Incidence of skin browning had no significant correlation with biochemical factors such as total phenolics, polyphenoloxidase, and soluble tannin content.
7. Anatomical factors of subepidermal layers seemed to be involved in

the susceptibility to skin browning. Susceptible fruits had loose layers of subepidermal cells.

8. No fungi were found in brown-stain surface, whereas Phoma fungi were identified in black spots. Inoculation of Phoma fungi on healthy fruit surface induced black spots.

9. Antioxidant treatment seemed to reduce browning of 'Fuyu' persimmon fruit.

10. CA condition reduced the incidence of skin browning in 'Fuyu' persimmon fruit.

Overall results suggest that skin browning is enhanced by excessively high nitrogen, organic matters and Mg contents in the orchard soil. Fruits from the excessively fertile orchard may result in delayed maturity and thus immature epidermal cell layers. During PE film storage, immature cells may collapse because of high turgor pressure induced by high RH inside PE bag. Collapse of cells eventually lead to skin browning. Thus, to control skin browning, mature fruits should be kept in cold storage without PE film bagging. RH and temperature inside the storage room should be maintained properly. However, for the retention of fruit firmness CA storage system should be applied to 'Fuyu' persimmon fruit storage.

CONTENTS

Chapter 1. Introduction	13
Chapter 2. Materials and Methods	26
Section 1. Fruit sources	26
Section 2. Experimental treatment	26
1. MA, CA and temperature treatment of 1st sampling	26
2. Antioxidant treatment of 2nd sampling	27
3. Treatment of ethylene scrubber	27
4. Efficiency evaluation of laboratory-made ethylene scrubbers	27
Section 3. Anatomical observation	28
Section 4. Biochemical analysis	28
1. Polyphenoloxidase activity	28
2. Analysis of total phenolics	29
3. Analysis of soluble tannins	29
Section 5. Mineral analysis	30
1. Cation content	30
2. Total nitrogen	31
3. Soil pH	31
4. Organic matter	31
Section 6. Evaluation of fruit characteristics	31

1. Fruit firmness	32
2. Chromaticity of fruit skin	32
3. Soluble solids content and pH of fruit juice	32
Section 7. Gas analysis	32
Chapter 3. Results and Discussion	34
Section 1. Change in fruit firmness during storage	34
1. Effects of storage temperature and PE film bagging	34
2. Effect of CA and ethylene scrubber	38
Section 2. Classification of fruit discoloration	43
Section 3. Factors involved in fruit discoloration	46
1. Orchard factors	46
2. Biochemical factors	50
3. Anatomical factors	56
4. Pathological factors	59
Section 4. Control of fruit discoloration	62
1. Effects of antioxidant treatment	62
2. Effects of MA, CA storage and ethylene removal	66
Chapter 4. Literature Cited	70

목 차

제 1 장	서론	13
제 2 장	재료 및 방법	26
	제 1 절 공시 과실	26
	제 2 절 실험처리	26
	1. 1차 시료 실험처리 : 온도 및 MA, CA 처리	26
	2. 2차 시료 실험처리 : 항산화제 처리	27
	3. 에틸렌 흡착제 처리	27
	4. 에틸렌 흡착제 제조 및 효율비교	27
제 3 절	조직관찰	28
제 4 절	생화학분석	28
	1. Polyphenoloxidase 활성	28
	2. Total phenolics의 분석	29
	3. 가용성 tannin의 분석	29
제 5 절	토양 및 과실의 무기성분 분석	30
	1. 양이온 함량 분석	30
	2. 전질소 분석	31
	3. 토양 pH 분석	31
	4. 유기물 함량 분석	31
제 6 절	과실 특성 조사	31
	1. 경도 조사	32
	2. 과실 색도 측정	32
	3. Total soluble solid 및 산도 조사	32

제 7 절	PE film내 가스 함량 조사	32
제 3 장	결과 및 고찰	34
제 1 절	저장중 과실의 연화	34
1.	온도 효과	34
2.	CA 효과	38
제 2 절	저장중 과실변색의 유형	43
제 3 절	저장중 과실변색에 관여하는 요인	46
1.	재배적 요인	46
2.	생화학적 요인	50
3.	조직적 요인	56
4.	병리학적 관찰	59
제 4 절	과실변색방지 실험	62
1.	항산화제 처리	62
2.	CA, MA 및 에틸렌 흡착제 처리	66
제 4 장	참고 문헌	70

제 1 장 서론

제 1 절 감의 식물학적 특성 및 용도

감나무속 (*Diospyros* Linn.) 식물은 약 190 종이며 대부분 열대나 아열대에 분포하며 온대에 분포되어 있는 것은 비교적 적다. 과수로서 이용되는 것은 190 종중 감나무 (*Diospyros kaki* T.), 고욤나무 (*Diospyros lotus* L.), 미국 감나무 (*Diospyros virginiana* L.), 유시 (*Diospyros oleifera* Cheng.) 등 4 종이며 과실로써 가치있는 감나무의 원산지는 중국, 한국, 일본등이나 일본에서 많은 우량 품종이 개량 육성되었고 한국과 일본에서 많이 재배된다.

우리나라의 감나무 재배 역사는 고려시대 때 (1138) 고욤에 관한 기록이 있고, 조선시대 성종 때 (1470)에 건시, 수정시 등의 기록이 있으며 조선초기의 진상품에 감이 있는 것으로 보아 고려시대부터 재배되지 않았나 추측된다.

감의 품종은 일본에서 다수 개량되어 왔으므로 흔히 재배되는 품종은 Japanese persimmon으로 알려져 있다. 과수로 이용되는 4 품종중 생산량의 85%를 점하는 *D. kaki*는 수분의 유무에 따른 과육의 색 변화를 기준으로 분류할 수 있는데, 즉 Ito (1971)는 수분이 일어나도 과육의 색 변화가 일어나지 않는 경우를 pollination constant (PC)로 나타내고, 수분의 결과 과육에 흑변현상이 일어나는 경우를 pollination variant (PV)로 나타내고 있다. 이를 Salunkhe (1984)가 다시 떫은맛을 내지 않는 것 (단감: nonastringent)과 떫은 맛을 내는 것 (떫은감: astringent)으로 나누었고, 크게 이들을 조합하여 PCNA, PVNA, PCA, PVA로 분류하였다. *D. kaki*

(Japanese persimmon)에 속하는 품종을 이 네가지 분류에 의해 나누어 보면 다음과 같다.

1. Pollination constant and nonastringent (PCNA) cultivars:

'Fuyu', 'Jiro', 'Gosho', 'Suruga'

2. Pollination variant and nonastringent (PVNA) cultivars:

'Zenjimaruru', 'Shogatsu', 'Mizushima', 'Amahyakume'

3. Pollination constant and astringent (PVA) cultivars:

'Yokano', 'Yotsumizo', 'Shakokushi', 'Hagakushi', 'Hachiya',
'Gionbo'

4. Pollination variant and astringent (PVA) cultivars:

'Aizumishirazu', 'Emon', 'Koshuhyakume', 'Hiratanenashi'

이중 PCNA에 속하는 부유는 일본 원산이고 과실은 편원형이고 횡단면은 거의 원형이며 빛깔은 등적색이고 광택이 많으며 단맛이 많고 수상에서 완전탈삼되는 완전단감이다. 종자는 보통 2-4 개이며 탈삼은 9월 하순이면 완전하여 10월말에서 11월초에 수확하며 수꽃이 없어 반드시 수분수가 필요하다.

세계적으로 감의 용도를 보면 생식은 물론 샐러드 (salads), 아이스크림 (ice cream), 샤베트 (sherbet), 커스터드 (custard), 케익 (cake), 푸딩 (pudding), 파이 (pie), 잼 (jam), 젤리 (jelly)등으로 다양하게 가공, 이용하고 있으며, 우리나라에서도 꺾임으로 만들어 장기간 저장하는 방법이 오래전부터 사용되고 있다.

제 2 절 국내 단감의 재배 특성 및 저장 현황

우리나라 단감의 재배면적은 9,838 ha (1990년 통계)로써 전체과수 재배면적의 10.2%를 차지하고 있다. 과실 생산량은 약 96,000 M/T로 생산량을 기준으로 볼 때 5대 주요 과수의 하나이며 사과, 감귤, 배, 포도, 복숭아 다음을 차지하고 있다. 특히 단감은 온대과수에 속하면서도 년 평균 기온이 12°C 이상인 지역에서만 안전재배가 가능한 남부지역 과수이며 타 과수에 비하여 소득성이 안정된 과종이다. 한편 세계적으로 단감은 아시아 국가중 한국과 일본에서 대부분 생산되므로 구미 각국의 소비자 요구에 부응하는 고품질의 과실을 공급한다면 앞으로 수출과실로서 잠재력이 크다고 할 것이다. 그러나 국내 단감의 재배품종은 만생종인 부유가 주종을 이루고 있어서 저장을 이용한 적합한 출하의 조절이 없이는 수확기 홍수출하에 의한 가격 하락이 문제점으로 지적되어 왔다. 근래 저온저장시설이 보급됨에 따라 전체 생산량의 15-20%의 단감이 저온저장 후 출하됨으로써 비교적 과실의 가격은 안정된 수준을 보여주고 있다. 부유 단감은 사과나 배와 같이 저장성은 좋은 편이나 저장온도와 재배지역에 따라 과실의 저장력에 큰 차이를 보이는 것으로 알려져 왔다.

제 3 절 단감의 저장력에 관여하는 요인

저장중 단감 과실의 품질저하의 주 원인은 과실의 연화와 과실변색으로 나눌 수 있다. 따라서 부유 단감의 저장력 증진을 위한 방법으로써 주로 경도유지를 위한 적정 저온유지와 PE (polyethylene) film을 이용한 MA (modified atmosphere) 저장방식이 이용되고 있다. 한편 과실변색은 크게 흑변과 갈변현상으로 구분되고 있으며 흑변현상의 발생요인이나 발생방지에 관해서는 어느 정도 연구가 이루어져 왔다. 반면 chocolate 현상으로 알려져 있는 과피 및 과육의 갈변과 조직의 붕괴현상은 현재까지 그

발생원인조차 구명되어 있지 못한 실정이다.

1. 과실 연화

가. 온도

단감 조직의 연화 정도는 주위 온도에 영향을 많이 받아 온도가 높을 수록 쉽게 연화되어 상품성이 크게 저하된다 (Shaybany 등, 1978). 장기저장을 위한 부유과실의 적정 저장온도는 0°C로 보고되었고 (Tarutani, 1960) 국내 부유과실의 경도 유지를 위한 최적온도는 0°C - -0.5°C인 것으로 국내 저장업계에 알려져있다 (나, 1990).

나. CA 효과

단감 과실의 품질유지를 위한 CA 저장 방법은 국내에서 아직 실용화되어 있지 않은 실정이다. 대체로 일본 부유 품종의 CA 조건은 1°C 온도조건과 90-100% 상대습도하에서 산소 3-5%, 이산화탄소 8%로 보고 된 바 있다 (Tarutani, 1961). 국내의 실험 결과를 보면 산소 3-5%와 이산화탄소 9%가 부유과실의 장기저장에 적합한 CA 조건으로 제시되어 있으며 (조 등, 1990) 이러한 저장조건에서는 약 5-6 개월간 상품성이 유지된다고 하였다.

다. MA 방식

국내에서 일반화되어 있는 PE film 밀봉 저장방식은 과실의 호흡에 의해 자연적으로 형성되는 가스농도 효과를 이용하는 방식이다. 단감을 0.06

mm PE film으로 밀봉하여 0°C에 저장하면 자체 호흡으로 봉지내 산소농도는 5-8% 이산화탄소 농도는 5% 정도 유지되었으며 따라서 장기저장에 효과적이라 하였다 (Tarutani, 1960). 민(1985)에 의하면 밀봉 PE film 두께를 0.06-0.08mm 할 경우 이산화탄소 농도는 5-6% 정도 유지될 수 있으며 과실 정도 유지에 효과적이라고 하였다.

2. 과실 변색

일반적으로 부유 단감은 과실 변색이 잘 나타나는 과종으로 보고되고 있고 (Yamashita 등, 1963; Hamachi 등, 1974; Yamamura 등, 1984) 저장중 발생하는 생리적 장애는 크게 과실의 흑변현상과 갈변현상 (chocolate)으로 나눌 수 있다. 현재까지 연구 결과는 주로 흑변현상의 유기 원인에 국한되어 있으며 갈변현상에 관해서는 소수 저장업 종사자들의 개인적인 관찰 결과가 알려져 있을 뿐이다 (나, 1990).

가. 과피의 흑변

과피의 흑변현상 발생부위는 과피조직에 국한되며 흑변조직을 제거하면 과육부위는 이상이 없으므로 식용에는 큰 지장이 없으나 외관이 불량하여 출하시 상품가치의 저하가 문제시된다 (나, 1990).

일반적인 식물조직의 흑변현상 발생기작은 polyphenol이 polyphenol oxidase (PPO)의 반응에 의해 quinone 중합체로 변하며 흑색 색소인 melanin을 형성하는 (김, 1974; Mondy와 Kelin, 1961; Swain과 Hellis, 1959) 이른바 일련의 생화학적 반응으로 볼 수 있다. 과피 흑변발생율은 과수원의 기상환경과 토양관리 방식에 따라 크게 좌우되며 (김 등, 1989) 저장중에는 저장고내 상대습도의 영향을 받는다고 하였다 (김, 1974). 화학적

요인으로써 흑변 발생은 polyphenol 함량과 정의 상관관계를 보이는 것으로 보고되었고 (김 등, 1989) 과실내 Cu 함량이 높을 수록 발생율이 높았으며 저장시 밀봉용 PE film의 두께는 0.06 mm가 적당하고 0.03 mm나 0.1 mm PE 필름 밀봉시 발생율이 증가한다고 하였다 (김 등, 1989).

나. 과실의 갈변

과실갈변현상의 초기 증상은 과피흑변과 유사하여 과피 부분의 변색과 부분적인 함몰을 초래한다. 갈변부위는 과육까지 심화되며 때로는 전체 과실이 연화되고 조직이 변색하여 상품성은 물론 이취를 발생하여 식용가치까지 잃게된다 (나, 1990). 이러한 갈변 현상은 최근 국내의 저장업자들 간에 chocolate 현상으로 불리워지고 있다.

저장업체의 관찰 결과에 의하면 (나, 1990) 갈변 발생은 처음에는 주로 과실 상부에서 발생하며 때로는 적도부를 따라서 시작되어 과실 표면 전체로 확산되는 것으로 알려져있다. 갈변현상의 발생기작은 아직까지 정확히 밝혀져 있지 않으나 1차적으로 재배적 요인의 영향을 받는다고 하였다. 즉 과피흑변과 마찬가지로 과피갈변현상 역시 재배 과수원별로 발생율이 큰 차이를 보이며 일반적으로 산지 과수원의 과실은 과실갈변현상이 적다고 하였다 (나, 1990).

저장조건이 과실의 갈변에 미치는 영향에 관하여 구체적으로 연구된 사례는 전세계를 통하여 아주 희귀하나 'Costata' 품종을 이용한 저온저장 실험에서는 4°C 저온 저장시 과실의 갈변이 유기되는 저온장해가 발생한다고 하여 감의 과실변색현상을 저온 장해로 보는 견해가 있다 (Fatma 등, 1983). 그러나 같은 저온 (0°C)에 저장한 부유 과실에 있어서도 산지별, 과수원별 발생률의 차이가 심한것으로 보아 저온장해로 보기는 어렵다는 견해가 더 지배적이다 (나, 1990).

다. 과실 변색에 관여하는 요인들

Thomson (1964) 및 Mori 등 (1965)은 과실의 갈변 또는 흑변은 과실중에 함유하는 polyphenol과 그 산화효소인 polyphenol oxidase [E. C. 10.3.10.1.; diphenol O₂ oxidoreductase: polyphenol oxidase (PPO)]의 반응에 의하여 나타나는 것으로 수소가 acceptor가 되어 분자상의 산소를 흡수하므로 polyphenol이 quinone의 형태로 산화하고 이것이 중합하여 갈색, 적색 또는 흑색 색소를 형성하는 까닭에 나타나는 현상이라고 하였고, Sakurai (1967)는 이와 같은 산화반응에는 산소가 공존하며 산소가 없으면 이 반응은 나타나지 않는다고 하였다. Uratani (1963)는 이러한 산화과정에서 일단 quinone이 생기면 그 후에는 산소나 효소가 없어도 이 반응은 진행된다고 하였다.

Coseteng과 Lee (1987)는 사과 과육의 절단시에 발생하는 갈변은 과실내의 PPO 활성과 polyphenol 함량과 정의 상관관계가 있지만 이것은 품종마다 차이가 있어 'Classic', 'Delicious', 'RI Greening', 'McIntosh', 'Cortland' 품종은 PPO의 활성과 정의 상관관계가 있지만, 'Empire', 'Rome', 'Golden Delicious' 품종은 polyphenol 함량과 정의 상관관계가 있다고 보고하였고, Faust (1964, 1965)에 따르면 동일한 과실에서 음지와 양지의 polyphenol 함량의 차이는 햇빛을 쬐이면 flavonoid와 anthocyanin의 함량이 많아지며 과실의 종류에 따라서 그 증가 정도 및 속도에 많은 차이가 있다고 하였다.

Chubey와 Nylund (1970)는 당근의 polyphenol 함량과 재배조건과의 관계에 대한 실험에서 파종기가 빠르면 수확후 갈변이 빨라지고 미숙한 것은 적숙기에 수확한 것보다 갈변이 빠르다고 하였고 total phenol은 저장 동안에 증가하고 아울러 갈변은 저장 1 개월에 가장 많이 발생한다고 하였다.

수확후 과실을 저장하는 동안에 polyphenol과 polyphenol oxidase의 변화와 과실변색에 관한 보고가 많이 되었는데 Osido 등 (1965)은 복숭아의 수확후 polyphenol 함량의 변화는 저장 초기에 계속 감소되었다가 과실의 변색이 생길 무렵에 그 함량이 급속도로 증가하였다가 다시 감소한다고 하였고 또한 냉장에 의하여 polyphenol oxidase의 활성도는 처음에는 강하나 4주후 부터는 급격히 저하된다고 하였다.

Wiant 등 (1951) 및 Craft 등 (1958)도 저장온도와 감자의 흑변에 관한 조사에서 저온저장한 것은 고온저장에 비하여 polyphenol의 함량이 높고 감자에 흑변도 많이 발생한다고 보고하였다.

수확후 가공이나 재배적 조건이 과실 변색에 관여한다는 보고도 많이 있다. Luh 등 (1962)은 복숭아를 통조림으로 가공하는데 일어나는 갈변은 가공후 25°C 이상에서 저장시 환원당과 아미노산이 화학적 반응을 일으킴으로써 발생되며 이 현상은 산소가 있는 상태에서 PPO에 의한 phenol 물질의 효소적 산화와 관계있다고 보고하였다. Tate 등 (1964)은 배 PPO의 적정 pH가 6.2라고 보고하였고, Wong 등 (1961)은 'Cortez' clingstone 복숭아에서 4개의 isozyme PPO를 발견했다. 이 phenol 물질의 산화적 변색은 효소 촉매 작용의 단계에서 ortho-quinone의 중합반응을 진행한다고 알려졌다. Siegelman (1956)은 여러가지 phenol 물질중에서 catechin이 사과나 배의 PPO와 가장 잘 반응한다고 하였다. 몇가지 복숭아 품종에서 변색정도는 산화될 수 있는 tannin 양과 관계있다고 Guadagni (1949)가 보고하였는데 복숭아의 효소적 갈변은 기계적인 상처나 껍질 제거후 부적합한 취급과 밀접한 관계가 있다고 알려져 있다.

Reyes 와 Luh (1960)는 식물체의 효소적 갈변을 성장과정중에 발생하는 "functional" 갈변과 기계적 상처등에 의하여 세포가 손상이 되어 일어나는 "adventitious"한 갈변으로 나누었고 복숭아 저장 가공중의 갈변에는

peroxidase와 PPO 가 관계된다고 보고하고 있다.

Mondy 등 (1967)은 감자 재배 시험에서 칼리 비료가 polyphenol과 PPO 활성에 어떻게 영향을 미치는지 알아보기 위하여 시비 처리를 시험한 결과 칼리 비료를 증시할 수록 polyphenol 함량이 감소되었으며 따라서 흑변발생율을 현저히 감소시켰다고 하였다. 그러므로 감자의 변색이 칼리증시로 인하여 감소한다는 것은 PPO의 활성보다는 polyphenol의 함량이 감소되기 때문이라고 하였다. 또 저장기간동안 polyphenol 함량 변화는 4 개월까지 변화없고 5 개월째부터 그 함량은 많아진다고 하였다.

Mondy 등 (1960)은 감자내의 질소 함량과 변색과의 관계에 대한 시험에서 감자내 질소의 함량이 높으면 칼리의 함량이 상대적으로 감소하여 변색을 많이 일으킨다고 하였다.

Ueno 와 Ishisaka (1963)는 부유단감에서 과피에 흑변이 발생하는 원인을 조사하고자 약제별, 과수원 온도별, 과실의 봉지별 시험을 한 결과 이러한 과피흑변은 과수원에 습기가 많은 곳에서 발생이 많고 Bordeaux 액을 뿌리면 발생이 많으며 또한 비닐 봉지를 씌워도 발생이 많아진다고 하였다.

이와 같이 원예작물에 있어서 변색에 관여하는 요인은 작물별, 품종별 변이가 크고 주위환경등 여러가지 요인에 따라 다양한 형태의 결과가 초래할 수 있다는 것이 암시되었다.

제 4 절 과실 변색 방지 기술

과실에 발생하는 변색현상을 억제하고자 재배와 저장조건에 대한 많은 연구가 있었다.

Burren (1970)은 ascorbic acid가 PPO의 활성을 저해시킨다고 하였으며 phenylenediamine도 ascorbic acid와 동일한 작용을 하여 O-quinone의 형성

을 감소시킨다고 하였다. 또한 Mori 등 (1965)도 10 mg%의 ascorbic acid로서 PPO의 활성을 감소시킨다고 하였으며 Cornwell (1981)은 배 주스의 변색 방지에 양이온 교환처리가 가장 효과적이었다고 하였다. Hsu (1988)는 버섯의 변색방지 시험에서 ascorbic acid, dehydroascobic acid, isoascorbic acid가 PPO의 활성을 감소시키는데 효과적이라고 하였고 또한 PPO의 활성을 저해하는 것은 ascorbic acid 뿐만아니라 citric acid도 억제적인 효과가 있다고 Harada (1961)가 보고했는데 이것은 citric acid가 과실에 함유되어 있는 동이온이나 철이온과 결합하여 산화효소의 활성을 저해시킨다고 하였다. Massey 와 Robinson (1965)는 아황산가스도 PPO의 활성을 저하시켜 변색을 방지하는데 효과가 있다고 하였다.

Kato 등 (1972)은 탄산가스와 산소의 비가 9 : 3 또는 6 : 3인 밤의 CA 저장 시험에서 비교구는 저장 3 개월내에 갈변이 되었으나 CA 저장구에 있어서는 7 개월째에도 갈변이 거의 나타나지 않았다고 하였다. 그리고 저장 습도와 과실의 갈변상태를 조사한 결과 관계습도 85-90%의 다습구에 저장한 과실은 70-75%의 건조구에 저장한 과실에 비하여 저장중 polyphenol 함량도 현저히 높아졌고 과실의 갈변현상도 1 개월 정도 빨리 나타났다고 하였다.

사과 저장중 발생하는 scald를 억제하기 위한 항산화제 처리 시험에서 'Jonathan' 품종에는 diphenylamine (DPA), butylated hydroxyanisole (BHA), ethoxyquin, phorone 과 butylated hydroxytoluene (BHT)등이 효과가 있었고 (Wills 등, 1981; Wills와 Scott, 1982), 'Cotland'와 'Delicious' 품종에서는 BHT 10,000 ppm과 DPA 2,000 ppm이 'Cotland'의 scald 방지에 효과적이었고, 'Delicious' 품종에서는 10,000 ppm의 BHT 처리가 효과를 나타냈다고 Gough 등 (1973)이 보고하고 있다.

부유 단감의 흑변방지에는 칼리 비료의 시용이 효과적이었으며 (김 등, 1989) 수확후 예냉 처리는 흑변 발생율을 감소시킨다고 하였고 저온저장에

의해 어느정도 발생율을 지연시킬 수 있다고 하였다. PE film을 이용한 밀봉저장은 과실의 경도유지는 물론 변색을 방지하는 것으로 보고되고 있다 (민, 1985).

제 5 절 단감의 CA (controlled atmosphere) 및 MA (modified atmosphere) 저장 기술

청과물의 품질보존상 가장 중요한 것은 외적 요인에 의한 부패의 방지와 호흡의 억제인데 이 두가지 목적을 달성시키는 방법으로 저온저장이 널리 사용되어 왔다. 여기에 저장고내 공기조성을 변화시킴으로써 호흡, 에틸렌 생성, 변색 발생, 엽록소 감소, 연화, 미생물의 발달, 휴면의 타파등을 억제하여 한층 더 생체소모를 억제시키고자 하는 방법이 CA 저장이다.

1. 기체 조성

CA 및 MA 저장 방식은 산소 농도 감소와 이산화탄소 농도 증가를 기본으로 하는데 작물과 품종에 따라 산소와 이산화탄소의 처리 농도는 다르며 일반적으로 사과는 2-3% 산소와 2-5% 이산화탄소, 배는 1-3% 산소와 3-5% 이산화탄소가 적정하다고 알려져 있다. 처음 CA란 작물 자체의 호흡에 의하여 산소 농도가 낮아지고, 이산화탄소 농도가 증가되는 원리를 이용하였으나 호흡으로 인한 작물자체의 내부 영양분의 손실로 인하여 상품성이 감소되어 인위적인 방법에 의하여 적정 공기조성을 해주고 있다.

CA 저장은 온도, 습도, 기체조성의 3가지 조건을 조절하는 가장 이상적인 저장법이며 이 방법은 Kidd와 West가 과실의 공기조성 변화 저장을 제시한 이후 캘리포니아에서 'Yellow Newton' 품종, 뉴욕주에서는 'McIntosh'

품종의 저장온도를 4.5°C 까지 올려도 기체조성의 변화를 조절함으로써 저온장해를 방지할 수 있었다는 결과를 얻은 후 사과 각 품종 뿐 아니라 서양배, 살구, 포도, 양앵두, 감귤, 감, 일본 배 등 여러 과실에 대하여 시험되었으며 시행화되었다.

CA 저장고는 저온저장고에 부과하여 기밀성, 기체로부터의 여분의 이산화탄소 제거장치, 성숙 호르몬이라 불리는 에틸렌 가스 제거장치, 산소함량을 조절하기 위한 통기장치, 기압조절장치, 습도조절장치 등이 필요하다.

CA 저장은 설치와 유지, 성숙도와 품종별 저장조건의 차이로 경제적인 요구도가 높지만 최근들어 상품의 가격보다는 고품질의 상품을 요구하는 경향이 점차 높아짐으로 장기저장후 단경기에 출하한다면 경제성이 충분이 있다고 생각된다.

2. CA 저장 기술의 응용

현재 선진국에서는 rapid CA (RCA)방법이 주로 사용되고 있는데 이것은 일반적인 CA 저장시 저장고내 기체조성을 만들어 주는데 20여일이 소요되는데 (slow CA, SCA) 반하여 4-5일 정도의 빠른 시간내에 저장고내 적정 기체조성을 해줌으로 수확후 손실을 최소로 하여 상품성을 극대화시키는 방법이다. 최근에는 저장고 내 산소 농도를 1% 정도까지 낮추는 이른 바 저산소 CA 저장 (Low-O₂ CA storage) 방법등이 연구되어 성과를 올리고 있다.

제 6 절 에틸렌 농도 제어

과실 성숙 호르몬으로 알려진 에틸렌 가스는 저장 과실의 숙성을 유기하여 품질저하를 초래하는 호르몬이다. 단감의 경우 에틸렌은 효소 활성을 유

기하여 (Matsui 와 Kitakawa, 1988) 과실의 연화를 촉진하고 저장중 과피갈변 등 생리적 장애를 초래하는 것으로 추정되고 있다. 따라서 단감의 저장력을 증진시키기 위해서는 저장고내 에틸렌 농도를 낮게 유지해 주어야 한다.

저장고내 에틸렌 제거는 1) 촉매 분해 기작, 2) 화학적 흡착 반응 및 3) 자외선 조사 파괴 방식 등의 방법에 의해 제거될 수 있다 (Blanpied, 1990). 현재까지 실용적으로 널리 사용되는 방식은 강산화제인 과망간산칼륨 용액을 산화 알루미늄 입자에 흡착시킨 화학적 흡착제로써 'Purafil' 이란 명칭으로 제조 판매되고 있다 (Blanpied, 1985). 그러나 이러한 화학적 흡착제는 한번 밖에 사용할 수 없고 제조 판매되는 흡착제는 단가가 높아 대규모 저장고에서는 오히려 장기적으로 볼 때 촉매 분해 방식을 이용한 기설비를 하는 편이 효과적인 것으로 보여진다.

한편 소규모 저장 시설에서는 에틸렌 흡착제를 자체 제조하여 사용할 수도 있다. 과망간산 칼륨 용액 자체는 대기중의 에틸렌과의 반응표면적이 적어 제거 효율이 낮으므로 (Dostal 과 Hoff, 1968) 과망간산 칼륨 용액을 Perlite (Saltveit, 1980), Celite (Dostal 과 Hoff, 1968) 및 Silica Gel (Abeles 등, 1971) 등의 흡착 물질에 흡착시켜 사용하면 효과적이다.

제 2 장 재 료 및 방 법

제 1 절 공 시 과 실

공시 단감은 경상남도 창녕지방에서 10월 말과 11월 초에 수확한 'Fuyu' 품종을 이용하였다. 수확한 과실은 경남 창녕에 소재한 현대농산의 $-0.5 - 0.5^{\circ}\text{C}$ 저온저장 창고에 2-6주 동안 저장하였고 실험처리와 과실의 특성분석은 서울대학교 농과대학 원예학에서 실시하였다. 1차 시료는 1990년 4주간 저장한 과실로써 대체로 변색이 심하게 나타나는 과수원에서 수확한 과실을 사용하였다. 2차 시료는 변색이 심하게 나타나는 과수원의 과실 (S: susceptible)과 적게 나타나는 과수원의 과실 (R: resistant)로 분류하여 6주간 저온저장한 후 사용하였다. 3차 시료는 1991년 수확한 과실로써 동일한 방법으로 분류하여 2주간 저온저장한 후 실험에 공시하였다.

제 2 절 실험 처 리

1. 1차 시료 실험처리: 온도 및 MA 처리

저장방법에 따른 과실 특성변화를 알아보기 위하여 지속적으로 PE 필름 밀봉상태를 유지한 과실을 무처리로 하여 재포장, 천공포장, 에틸렌 흡착제 처리 포장을 하여 0°C 와 4°C 에 각각 저장하였으며 Acryl 용기에는 CA 조건 ($2-3\% \text{CO}_2 + 3-5\% \text{O}_2$)을 저장 기간 동안 맞추어 주면서 0°C 에 저장하였으며 PE 필름 밀봉은 봉지당 5 과실을 넣어 저장하였다. 무처리 과실은 산지 저

장고에서 출고시 밀봉상태 그대로 시험용 저장고에 저장하였고, 재포장 처리는 실험 처리시 과실을 꺼내 선별 후 다시 PE 필름에 밀봉 저장하였다. 천공포장, 에틸렌 흡착제 처리 역시 과실을 재포장하였으며 천공처리는 PE 봉지당 직경 5 mm 구멍을 30 개 뚫고 과실을 담아 저장하였고, 에틸렌 흡착제는 PE 봉지당 약 100 g 첨가하여 저장하였다.

2. 2차 시료 실험처리: 항산화제 처리

항산화제인 Diphenylamine (DPA) 1,000ppm, 2,000ppm 용액과 Ethoxyquin (6-ethoxy-1,2-dihydro-2,2,4-trimethyl-quinoline) 2,500ppm 용액을 감압 침투처리하였다. 대조구로는 수분처리를 하여 저장중 변화하는 양상을 비교하였다. 처리 후 과실은 0.06 mm PE 필름 봉지당 5 개씩 넣고 밀봉하여 저장하였다.

3. 에틸렌 흡착제 처리

에틸렌 흡착제로 Purafil 100 g을 5개의 감이 들은 0.06 mm PE film내에 첨가하고 밀봉하였다.

4. 에틸렌 흡착제 제조 및 효율비교

경제적인 에틸렌 흡착제를 개발하기 위하여, 몇 종류의 흡착 소재를 포화 과망간산칼륨에 침지시킨후 건조시켰다. 흡착 소재로는 Perlite, silica gel bead, hydroball (6 mm), 왕겨 (chaff), 톱밥 (sawdust), 옥수수대 (corn stalk) 등을 사용하였으며, 왕겨와 톱밥은 사용전에 건조시켰고

옥수수대는 4-5 cm로 자른후 건조시켜 사용하였다. 에틸렌 효율측정은 8-liter desiccator 내부를 약 100 ppm 정도의 에틸렌으로 포화시킨후 시간 당 감소량을 구하였다.

제 3 절 조직 관찰

단감 조직의 차이에 따른 과실변색 정도를 알아보기 위하여 갈변이 많이 발생하는 지역에서 수확한 과실 (S)과 갈변발생이 적은 지역의 과실 (R)로 나누어 변색 전후의 조직을 현미경으로 관찰하였다. 조직의 고정은 5% paraformaldehyde와 2% osmium으로, 매장은 Epon으로, 염색은 methylene blue로 하였으며, 1 μ m 두께로 절편하여 100 \times , 400 \times 배율에서 광학 현미경으로 관찰하였다.

제 4 절 생화학적 분석

1. Polyphenol oxidase 활성

감의 과육과 잎에서 산화효소를 추출하여 본 결과 PPO 활성의 최적 pH는 6.8 이었고 1,2,3-trihydroxyphenol (pyrogallol)과 L-epi-gallocatechin에 대하여 가장 산화력이 강한 기질 특이성을 보였다는 보고가 있다 (Ito, 1971). 본 실험에서도 몇가지 phenol 물질을 기질로 사용하여 감에서 추출한 PPO의 활성을 측정한 결과 pyrogallol이 가장 높은 활성을 나타내어 pyrogallol을 기질로 사용하여 PPO의 활성을 측정하였다.

조효소액은 5 g의 과실조직을 1% carbowax 6,000이 들어있는 0.1 M phosphate buffer (pH 6.8) 10 ml에서 mortar와 pestle로 마쇄한 후 15분

동안 원심분리시켜 (8,000 rpm) 추출하였다. 효소활성은 0.1 M phosphate buffer (pH 7.0) 1.2 ml에 10 mM pyrogallol 기질 1.5 ml와 0.3ml의 조효소액을 넣은 후 Shimadzu UV-200 spectrophotometer 로 420 nm 파장에서 5분 동안 변화하는 흡광도를 측정하여 단위시간당 변화율로 나타내었다.

$$\Delta A / \text{min} = \tan \theta \times \text{Abs scale} / \text{chart speed} \times \text{chart span}$$

$\Delta A / \text{min}$: 분당 흡광도 변화량

$\tan \theta$: 흡광도의 tan 값

Abs scale : 흡광도 범위

chart speed: 용지 기록 속도

chart span : 기록된 용지의 폭

2. Total phenolics의 분석

Total phenolics는 80% ethanol 50 ml 에 10 g의 과실을 넣고 mortar와 pestle로 갈아 Whatman No. 2 여과지에 여과하여 100 ml로 정용하고, 이 용액 9 ml에 0.2 N Folin-Ciocalteu 용액 1 ml를 첨가하여 3분 후에 1 ml의 포화 sodium carbonate를 넣어 침전시킨 후, 한시간 동안 반응시킨 뒤 725 nm 파장에서 Shimadzu UV-200 spectrophotometer로 흡광도를 측정하여 구하였다. Standard로는 10 mg의 pyrocatechol을 80% ethanol에 녹여 사용하였다.

3. 가용성 tannin 물질의 분석

가용성 tannin 물질의 함량은 phenol 물질 정량법을 발전시켜 분석하

였다. 과실 50 g에 95% ethanol 150 ml를 넣고 갈아 교반시킨 후, Whatman No. 2 여과지로 여과하고, 포화 neutral lead acetate를 첨가하여 pH 7.0에서 24시간 동안 침전시켰다. 위 용액을 15분간 8,000 rpm에서 원심분리하여 얻은 상등액과 남은 침전물에 소량의 물을 넣고 다시 원심분리하여 얻은 상등액을 더하여 여과지로 여과하였다. 위 여과액을 40°C에서 환류냉각하여 약 50 ml가 남을 때까지 증발시킨 후 증류수를 이용하여 100 ml로 정용하였다. 위 용액에서 1 ml를 취하여 Folin-Ciocalteu와 포화 sodium carbonate 용액 10 ml를 섞고 증류수로 100 ml가 되게 정용한 다음, 760 nm에서 흡광도를 측정하였다. 표준 곡선은 tannic acid를 이용하였다.

제 5 절 토양 및 과실 무기성분 분석

1. 양이온 함량분석

토양과 과실의 양이온분석은 K, Ca, 그리고 Mg를 조사하였다. 분석용 시료는 70-80°C의 건조기에서 24시간 동안 건조시키고, 마쇄한 후 토양은 2.5 g, 과실 시료는 0.5 g을 각각 100 ml 분해용 flask에 넣고 HNO₃ 5 ml를 가한 후 180-200°C에서 검은색이 될 때까지 가열하였다. 이 용액에 10 ml Ternary 용액 (HNO₃:H₂SO₄:HClO₄ = 10:0.25:1)을 넣고 200°C에서 흰색이 될 때까지 가열하여 여과한 후 250 ml로 정용하여 atomic absorption spectroscopy로 측정하였다.

$$C\% = \text{표준곡선에서 읽은 ppm} \times \text{분해시 희석배수 (250ml/g)} \times \text{측정시}$$

$$\text{희석배수} \times 1/1,000,000 \times 100$$

C% : 양이온의 농도

2. 전질소 분석

전질소 함량은 토양과 단감 조직을 각각 1 g과 0.5 g 취하여 sulfuric acid로 분해시킨 후 nitrogen analyzer로 분석하였다.

3. 토양 pH 분석

토양 pH는 증류수 20 ml에 10 g의 시료를 넣고 30분간 침지시킨 후 pH meter로 측정하였다.

4. 유기물 함량 분석 (O.M.)

건토 2.5 g에 0.4 N $K_2Cr_2O_7$ 을 넣어 200°C 전열판에서 5분간 끓인 후 증류수와 diphenylamine을 첨가한 후, ferrous ammonium sulfate를 sulfuric acid로 녹여 0.2 N로 만든 용액으로 적정하였다. 비교구는 $K_2Cr_2O_7$ 만을 사용하였다.

$$\text{유기물 함량} = \text{탄소 함량 (\%)} \times 1.724$$

$$C (\%) = (B-T) \times 0.2 \times 12/4,000 \times 100/G$$

$$B = \text{비교구 적정치 (ml)}$$

$$T = \text{실험구 적정치 (ml)}$$

$$G = \text{토양 무게 (g)}$$

제 6 절 과실 특성 조사

1. 경도 조사

과실의 경도는 시료의 적도 부분의 표피를 제거한 후 직경 8 ϕ mm의 Effegi penetrometer로 측정하였다.

2. 과실 색도 측정

과피의 색도는 Chromameter를 이용하여 Hunter 값인 lightness (L), greenness-redness (a), 그리고 blueness-yellowness (b)를 측정하여 표시하였다.

3. Total soluble solid 및 산도 조사

과실을 갈아서 얻은 과즙으로 total soluble solid는 refractometer로, 과실 pH는 pH meter로 각각 측정하였다.

제 7 절 PE film 내 가스 함량 분석

실험 처리중에 있는 각 처리구의 PE film내 산소, 이산화탄소, 에틸렌의 저장중 농도 변화를 측정하기 위하여 1차 시료는 1990년 12월 19일부터 1991년 3월 5일까지 15일 간격으로, 2차 시료는 1991년 1월 4일부터 동년 4월 8일까지 15일 간격으로 gas chromatograph (GC)로 조사하였다. 측정 조건은 다음과 같다.

Instrument

Varian

Detector	FID (C ₂ H ₄), TCD (O ₂ , CO ₂)
Column	stainless steel (2m × 1/8 inch)
Packing material	Porapak Q (C ₂ H ₄ , CO ₂), Molecular sieve (O ₂)
Temperature	Injector: 120°C, Detector: 120°C, Oven: 100°C
Carrier gas	Helium

제 3 장 결과 및 고찰

제 1 절 저장중 과실의 연화

1. 온도 및 PE film 밀봉 효과

0.06 mm PE film에 밀봉하여 0°C에 저장한 단감은 3°C에서 저장한 과실에 비하여 저장중 높은 경도를 유지하였다 (fig. 1). 또한 0.03 mm film에 밀봉후 0°C 저장한 것이 0.06 mm film에 3°C로 저장한 과실에 비하여 연화가 더욱 억제되었다 (table 1). 이러한 결과는 저장온도가 PE film의 두께 즉, film의 MA (modified atmosphere) 효과보다 과실 연화에 더욱 큰 영향을 미치는 것으로 보이며 기존 저장고의 온도인 -0.5°C- 0.5°C 저장조건이 연화현상에 억제적임을 알수 있다.

Table 1. Effect of the thickness of the PE film bag on the change in fruit firmness of 'Fuyu' persimmon fruit stored at 0°C.

Treatment	Firmness (kg/8 mm ϕ)	
	November 28, 1990	March 9, 1991
0.06 mm PE	10.5	5.9
0.03 mm PE	10.5	2.9

과실 연화와 관련된 PE film내의 가스조성 변화를 보면 (fig. 2, 3), 경

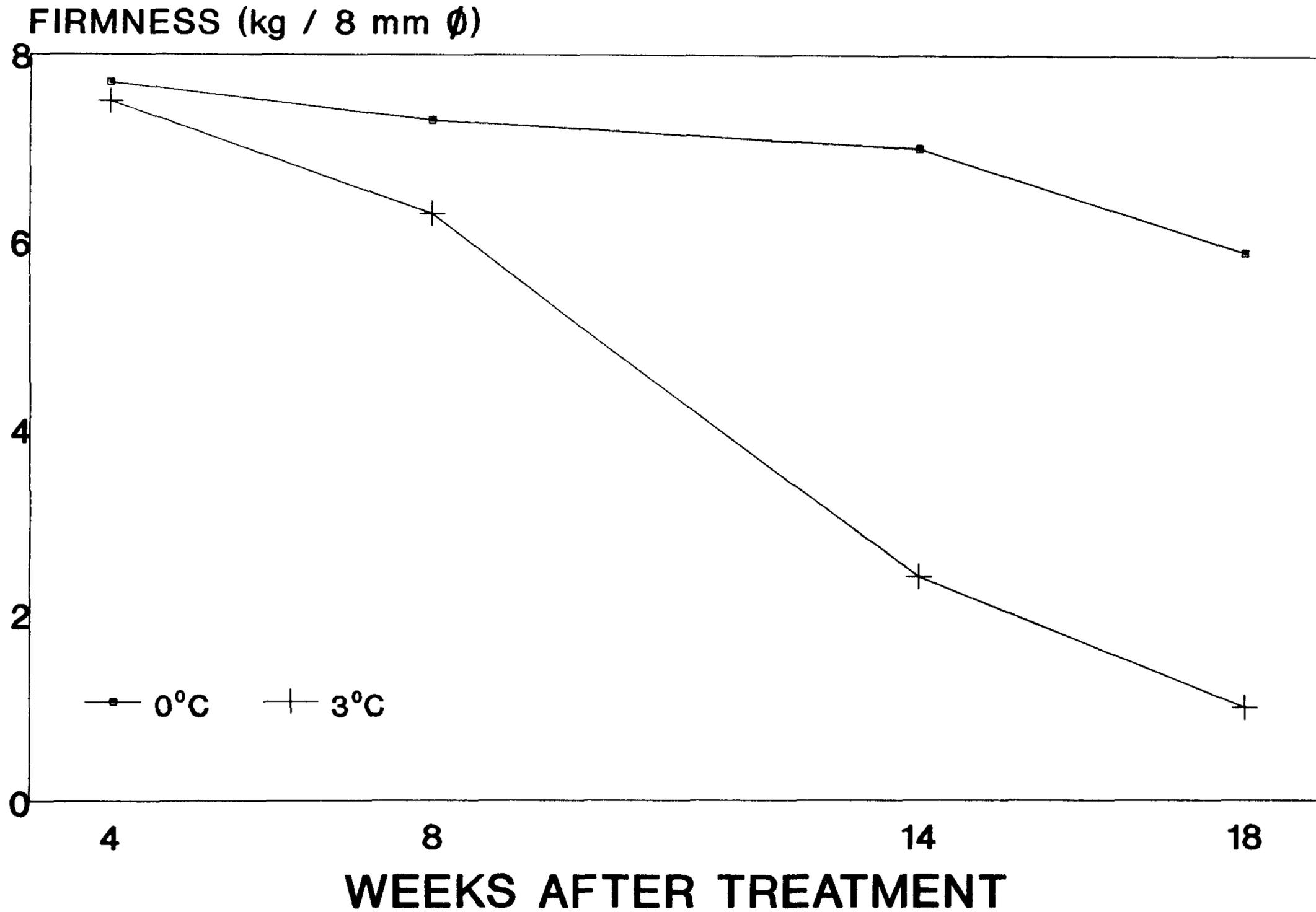


Fig. 1. Changes in firmness of 'Fuyu' persimmon fruit during storage. Fruits were harvested in early November and stored at 0°C for 4 weeks before they were treated at different storage temperature on November 28, 1990.

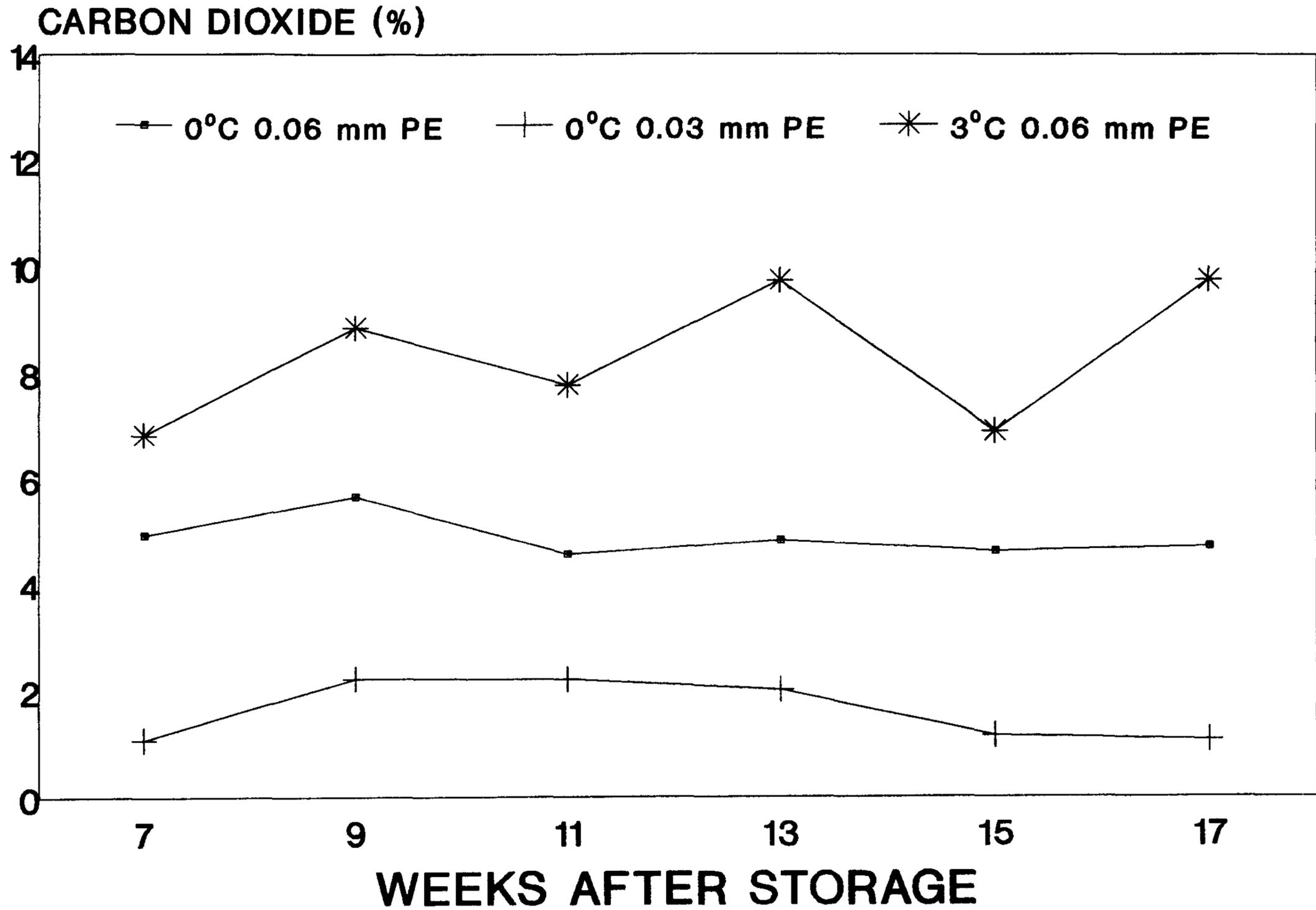


Fig. 2. Changes in carbon dioxide content in the PE film bag containing 5 'Fuyu' persimmon fruit. Fruits were harvested early November 1990 and stored at 0°C

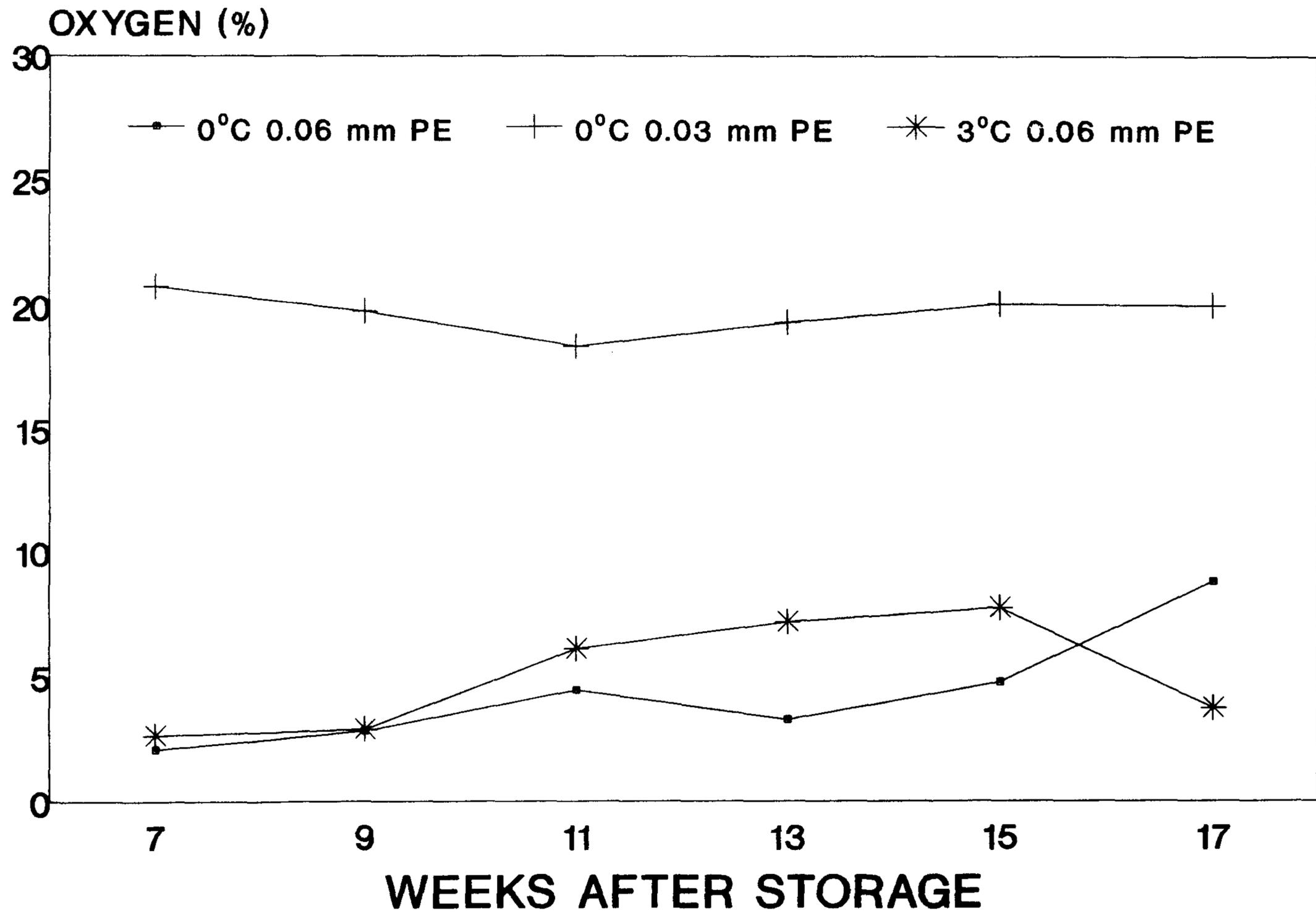


Fig. 3. Changes in oxygen content in the PE film bag containing 5 'Fuyu' persimmon fruit. Fruits were harvested early November 1990 and stored at 0°C

도 변화가 가장 적은 0.06 mm film에 밀봉 0°C 저장의 경우 산소 농도 2-5%, 이산화탄소 농도 4-5% 수준이었고, 0.06 mm PE film에 밀봉 3°C 저장한 것은 산소 2-7%, 이산화탄소 6-10%로 0°C 저장에 비하여 산소 농도가 높았으며 호흡의 활성도 또한 높았다. 이 결과를 보면 PE film 봉지내 가스농도의 변화가 심한 것일수록 과실 연화에 촉진적이었으며 높은 호흡율에 의하여 세포벽 물질이 분해되면서 경도가 감소되었다고 사료된다. 0°C에 저장한 0.03 mm PE film 봉지의 산소 농도는 대기중의 산소 농도와 유사한 수준을 보이며 이산화탄소 농도는 0.06 mm film 밀봉에 비해 유의성있게 낮아 과실의 품질은 저온 저장고내에서 무포장으로 저장한 상태와 유사하였다. 포장을 안하고 단감을 저온저장하면 3개월후에 과실 경도가 현저히 감소되는데 (정 등, 1991) 0.03 mm PE film 밀봉이나 무포장시 경도의 극심한 감소는 저장중 계속되는 과실의 대사가 높은 산소 농도에 의하여 촉진된다고 생각된다.

2. CA (controlled atmosphere) 및 에틸렌 흡착제 처리 효과

상기한 밀봉 처리, 에틸렌 흡착제인 Purafil 처리 그리고 CA 처리가 과실의 저장력에 미치는 영향을 알아보면, Purafil 처리와 2% 산소+5% 이산화탄소 처리가 경도유지에 효과적이었다 (table 2). 대조구의 경우 저장기간 중 0.05-0.2 ppm 정도의 에틸렌 농도가 PE film내에 축적되는데 반해 Purafil 처리구는 0.001 ppm 이하를 유지하였고 (fig. 4) Purafil 처리 과실에 비해 연화가 더 진행되었다. 에틸렌 흡착제 처리는 과실내 invertase 활성을 억제함으로써 저장기간을 연장시키며 (Matsui, 1988) 연화지연에 효과적인 것으로 추론된다 (Maotani, 1982). 한편 kiwi 저장시 에틸렌 농도가 0.05 ppm 이상으로 증가되면 과실 연화가 촉진되는데 (Arpaia 등, 1986) 이

러한 보고는 에틸렌 제거에 의해 과실 연화가 확실히 지연됨을 시사하고 있다.

Table 2. Characteristics of 'Fuyu' persimmon fruit after 4 months storage at 0°C as influenced by PE film bagging and sealing method.

Treatment	Firmness (kg/8 mm ϕ)	Total soluble solids (Bx ^o)
Control ^z	5.9	12.6
Repacking ^y	2.8	14.6
Pores ^x	4.3	14.4
Purafil ^w	7.0	14.4
Acryl Container ^v	7.4	14.3

^z 0.06 mm PE film package for the whole storage period. Five fruits were packed in a PE bag.

^y 0.06 mm PE film package. Fruits were repacked at treatment. Five fruits were packed in a PE bag.

^x 0.06 mm PE film package. Fruits were repacked at treatment. Five fruits were packed in a PE bag with 30 pores (5 mm diameter).

^w 0.06 mm PE film package. Fruits were repacked at treatment. Five fruits were packed in a PE bag with 100 g purafil.

^v five fruits were sealed in an acryl box of which atmosphere was maintained at 2% O₂ + 5% CO₂.

재포장 밀봉 처리구에 있어서 이산화탄소 농도는 비교적 높게 유지되었으

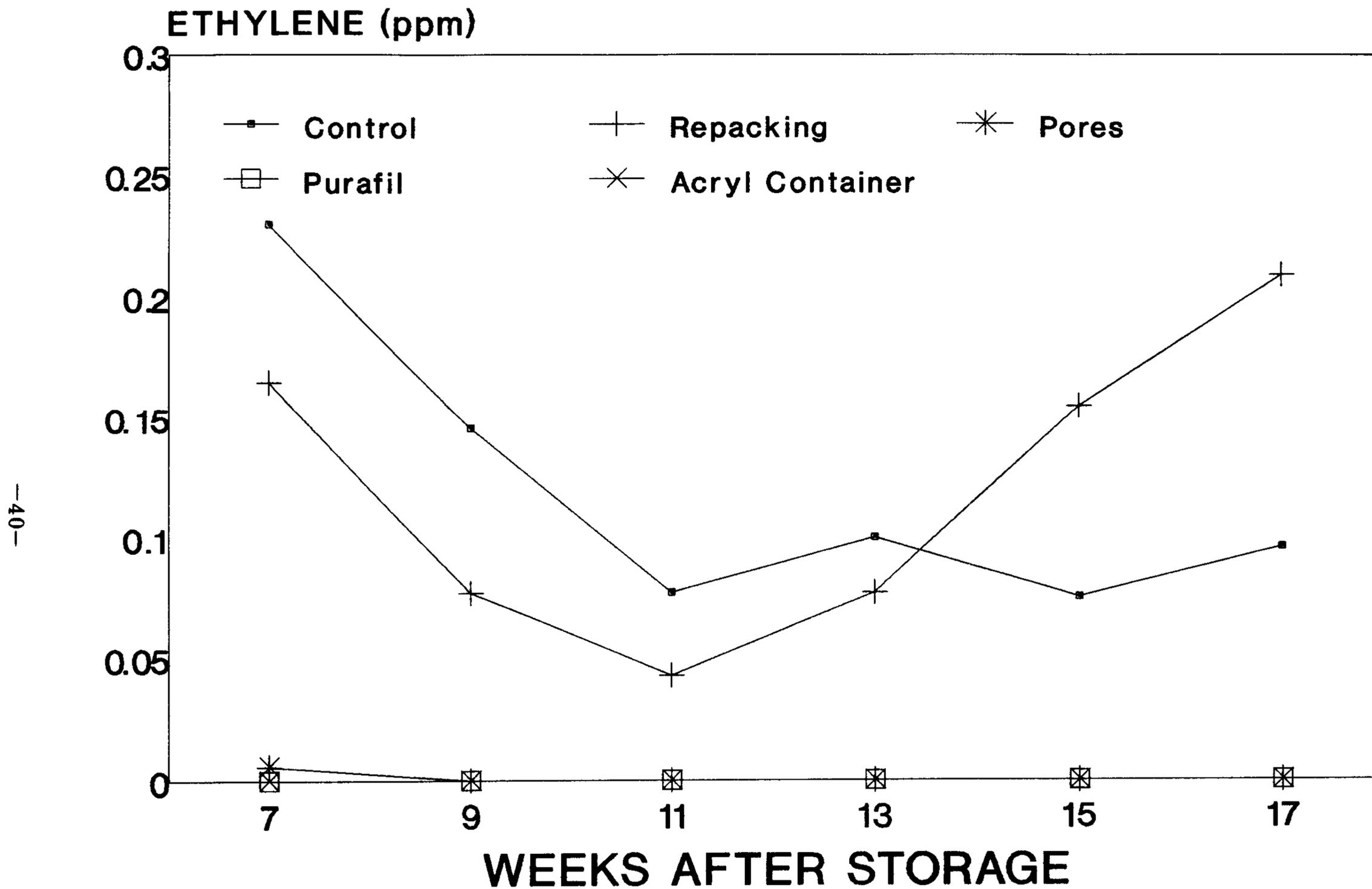


Fig. 4. Changes in ethylene concentration inside PE film bag and acryl container (CO₂: 5%, O₂: 2%) during storage of 'Fuyu' persimmon fruit at 0°C. Fruits were harvested early November 1990 and stored at 0°C.

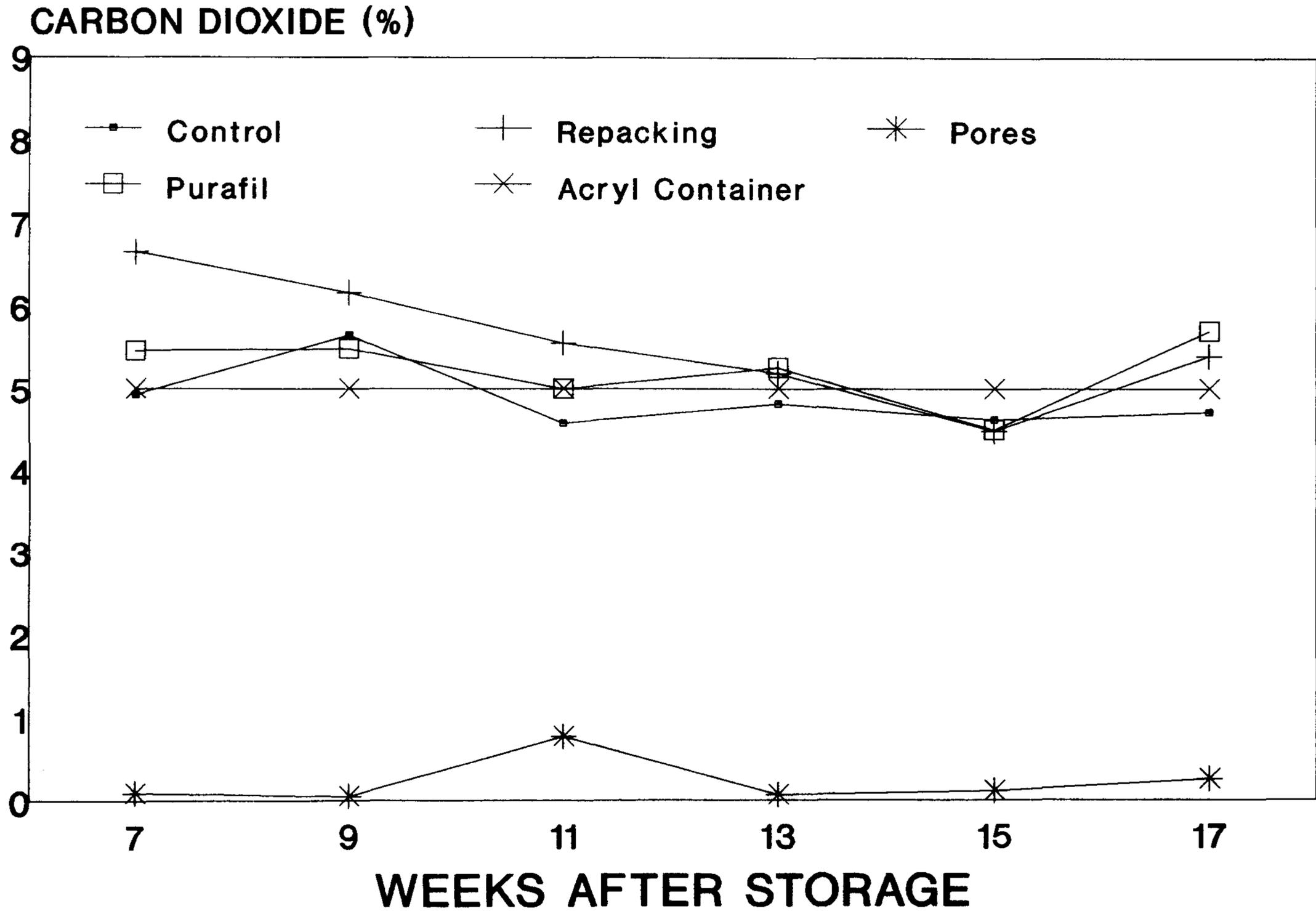


Fig. 5. Changes in carbon dioxide concentration inside PE film bag and acryl container (CO₂: 5%, O₂: 2%) during storage of 'Fuyu' persimmon fruit at 0°C. Fruits were harvested early November 1990 and stored at 0°C.

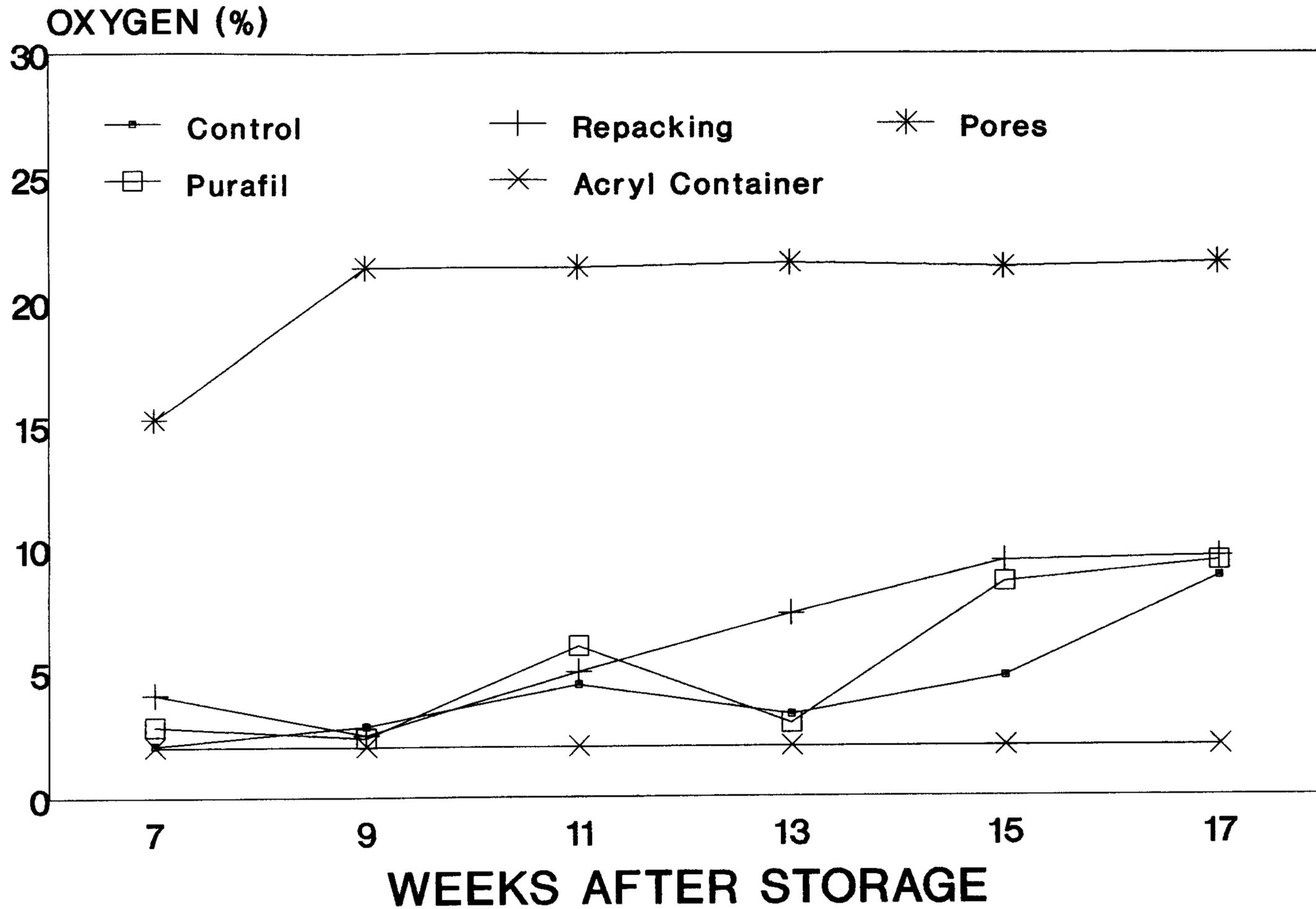


Fig. 6. Changes in oxygen concentration inside PE film bag and acryl container (CO₂: 5%, O₂: 2%) during storage of 'Fuyu' persimmon fruit at 0°C. Fruits were harvested early November 1990 and stored at 0°C.

나 (fig. 5) 산소 농도가 높아 (fig. 6) 이것이 연화촉진요인으로 작용한 것 같다. 그리고 천공포장 처리구는 산소, 이산화탄소 농도가 대기상태와 유사하였고 (fig. 5, 6) 저장후 경도는 낮은 경향을 보였다.

한편 acryl container에 밀봉하여 산소 2%와 이산화탄소 5% 농도조건으로 저장한 과실은 가장 높은 경도를 유지함으로써 CA 저장의 가능성을 보여 주었다.

제 2 절 저장중 과실변색의 유형

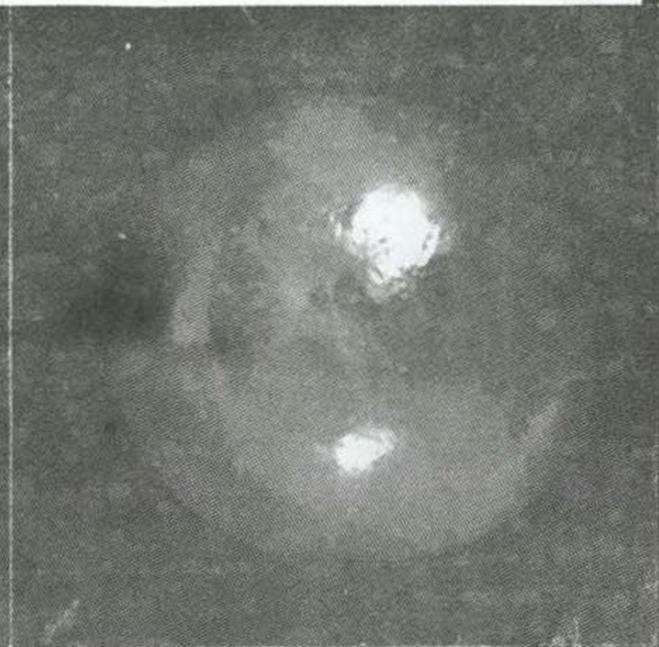
저장중 부유 단감의 변색은 크게 갈변 (fig. 7: A1, A2, A3)과 흑변 (fig. 7: B1, B2, B3)으로 구분되었다.

수확후 저장 또는 가공중에 발생되어 과실 품질 저하를 가져오는 과실변색은 여러 과실에서 그 증상이 보고되고 있다. 사과 저장중에 발생하는 scald (Anet, 1972; 강성대와 이승구, 1987), 배 금촌추 품종 저장중 발생하는 과피흑변현상 (김, 1974), 성숙된 바나나 과육에 생기는 효소적 갈변 현상 (Palmer, 1963; Weaver와 Charley, 1974; Archer와 Palmer, 1975)) 등 다양한 과실에서 장애가 나타나고 있다. 단감중 'Saijo' 품종에서의 흑변현상 유형은 *dotty*, *vertical line-like*, *vertically striped*, *cloudy*, *broken line-like*, *wavy*의 6가지 구분되었고 그 발생 기작도 각기 상이하다고 하였다 (Yamamura, 1984). 흑변의 초기 증상은 *dotty*, *vertical line-like*, *vertically striped* 등의 유형으로 나타났고 *dotty* 유형은 과실 전체에 증상을 보였으며, *vertically striped*와 *vertical line-like* 유형은 calyx 부분의 과피에 주로 나타났다. 저장이 진행되면서 *dotty* 유형은 검은 점이 *cloudy* 형태로 과피를 덮었고, *vertically striped*와 *vertical line-like*는 병반에 더 이상 진전이 없었다. 본 실험에서 관찰된 흑변현상

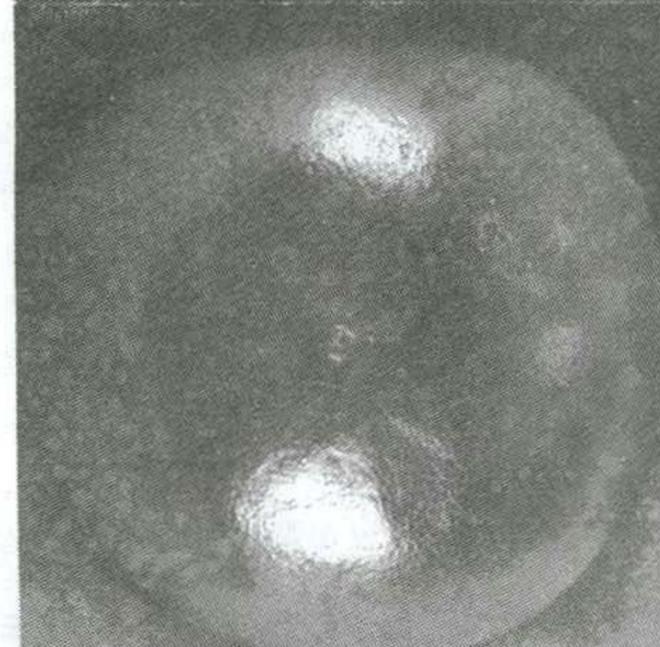
A1



B1



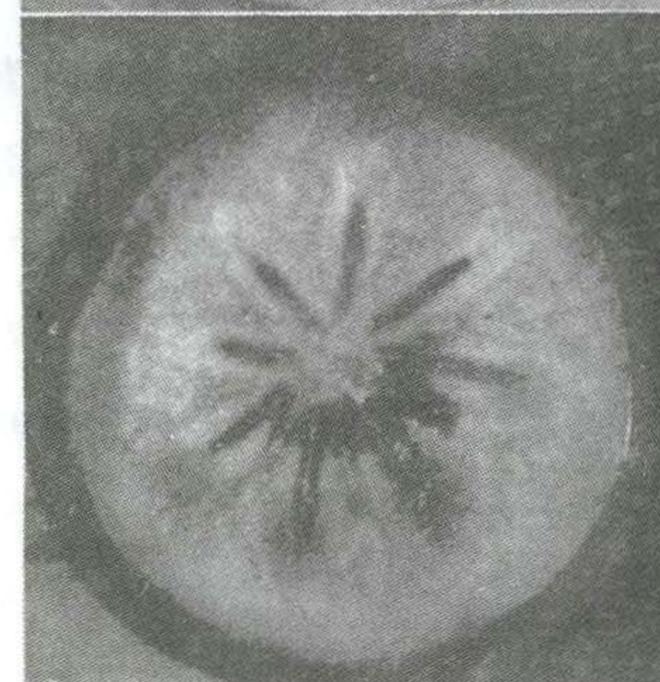
A2



B2



A3



B3



Fig. 7: Developmental stage of two type of discoloration of 'Fuyu' persimmon fruit.

A1 and B1 indicate fruit skin at the initial stages of browning and blacking, respectively.

A2 and B2 indicate fruit skin at the late stages of browning and blacking, respectively.

A3 and B3 indicate flesh of brown- and black-stained fruits, respectively.

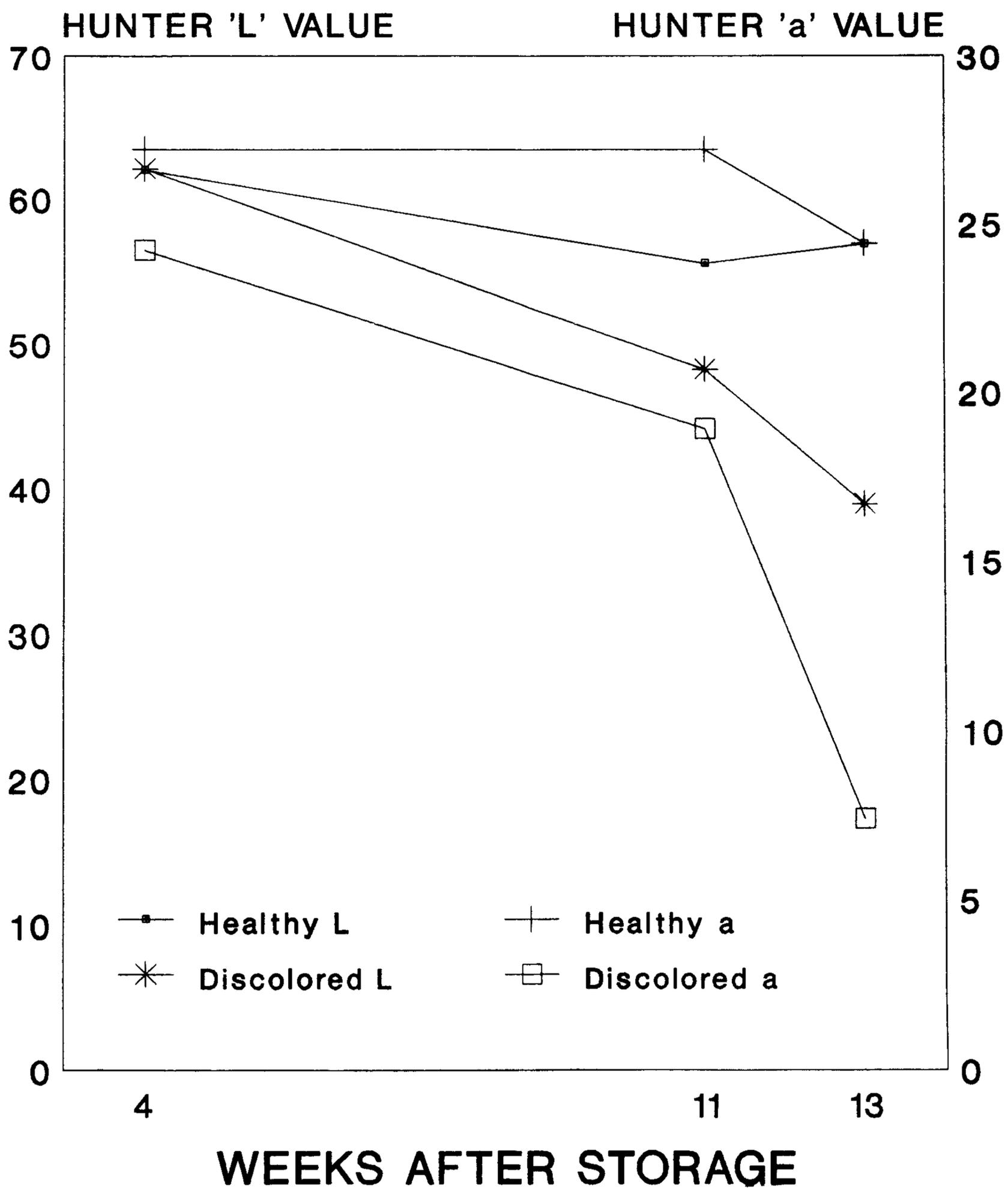


Fig. 8. Changes in chromaticity of skin color of healthy and discolored 'Fuyu' persimmon fruit in 1990-91 season. Chromaticity was expressed as Hunter 'L' and 'a' values. Fruits were harvested in early November 1990 and stored at 0°C.

은 과피 부분에만 나타나며 과피를 제거하게 되면 그 증상을 과육에서는 볼 수 없다. 이에 반하여 갈변현상은 과실 상부에 붉은색이 점차 짙어지면서 Yamamura (1984)가 보고한 broken line-like, wavy 형태의 엷은 갈색 무늬가 생기며 이 갈변부위는 점차 과실 전체로 확산되었다 (fig. 7, 8, table 3). 일반적으로 흑변현상이 갈변보다 먼저 발생되나 그 진행은 갈변이 빠르며 두 증상이 한 과실에 나타나는 것이 보통이다. 발생 초기에 두 증상은 외관상 상품성에 크게 영향을 주지 않지만, 저장 기간이 길어짐에 따라 상품성을 크게 떨어뜨리며 특히 갈변현상은 과육의 변색과 조직의 붕괴, 이취 등을 발생시킴으로 장기 저장중 더욱 큰 문제가된다.

Table 3. Chromaticity of 'Fuyu' persimmon fruit skin. Fruits were harvested early November and stored 0°C for 13 weeks.

	Hunter		
	'L'	'a'	'b'
Healthy fruit	62.38	27.22	58.83
Brown stain fruit	42.83	8.63	24.47
Black stain fruit	30.21	4.58	5.76

제 3 절 저장중 과실변색에 관여하는 요인

1. 재배적 요인

가. 과실 특성

과실 갈변이 심하게 발생하는 지역에서 수확한 과실 (S)과 적게 발생하는 지역에서 수확한 과실 (R)의 과피변색 발생율을 비교해 보면 (table 4), 과수원간 갈변현상에 대한 감응성의 차이가 뚜렷하였다. 과실의 당함량은 R 과실에서 비교적 높게 나타났으며 과피는 상대적으로 붉어 성숙도가 높은 경향이였다. 과실의 호흡율에는 차이가 없었고 에틸렌 발생율은 S와 R 과실 모두 극히 낮았다 (자료 미제시). 또한 과색이 붉은 것일수록 carotenoid의 함량이 높은 것을 고려할 때 과실색에 의한 감응도의 차이는 carotenoid의 항산화 작용에 기인되는 것으로 추정된다.

Table 4. Incidence of brown stain in resistant (R) and susceptible (S) 'Fuyu' persimmon fruit during low temperature storage at 0°C. Incidence of brown stain was counted after 18 weeks of storage.

	Occurrence rate(%) ^z	Total soluble solid (Bx ^o)	Hunter (a)
R	24.5	15.5	15.2
S	67.9	14.9	7.3

^z Occurrence rate = No. of brown stain fruit/No. of investigated fruit
×100.

나. 무기성분 함량

과실의 갈변현상이 많이 발생하는 과수원 (S)의 토양은 발생이 적은 과수원의 토양에 비해 질소, 칼리, 칼슘, 마그네슘 등 무기성분과 유기물 함량이 높은 경향을 보였으며 토양 산도는 두 과수원간 일정한 경향이 없었다 (table 5). 과실내 무기성분 함량에 있어서는 (table 6) 갈변이 심하게 나타나는 과수원의 과실이 갈변이 나타나지 않는 과수원의 과실보다 마그네슘 함량이 높았으며 칼리 함량은 큰 차이를 보이지 않았고 칼슘 함량은 일정한 경향이 없었다.

Table 5. Contents of mineral nutrients, organic matters, and pH in the soil of two different orchards (R: resistant, S: susceptible).

Year	TN ^z (%)	K (%)	Ca (%)	Mg (%)	OM ^y (%)	pH
1990 R ^x		0.008	0.127	0.025	0.239	5.04
S ^w		0.012	0.192	0.034	0.286	4.76
1991 R	0.08	0.003	0.045	0.006	0.202	3.94
S	0.29	0.023	0.253	0.061	0.705	4.53

^z TN: total nitrogen.

^y OM: organic matter.

^x The orchard soil with high occurrence of brown stain on persimmon fruit.

^w The orchard soil with low occurrence of brown stain on persimmon fruit.

토양 및 과실내 무기성분 함량과 과실 변색에 관한 연구는 주로 질소 및 칼리 함량과 변색 발현과의 관계 구명에 집중되어 왔다. 배 금촌추 품종에서 발생하는 과피흑변현상은 칼리 비료를 증시함으로써 감소하였고 (김, 1974) 감자의 경우 칼리 비료 증시는 조직내 polyphenol 함량을 감소시켜 흑변발생을 현저히 감소시켰다고 하였으며 (Mondy, 1967), 사과에서 칼리 비료 증시가 착색을 증진시킨다고 하였다 (Fisher와 Kwong, 1961). 또한 감자 재배시에 칼리를 증시하면 감자 가공중에 변색을 억제할 수 있다고 하였다 (Scudder 등, 1950; Mulder, 1956).

Table 6. Mineral Contents of 'Fuyu' persimmon fruit harvested from two different orchards (R: resistant, S: susceptible).

Year		TN (%) ^z	K (%)	Ca (%)	Mg (%)
1990	R ^y	0.505	1.052	0.080	0.039
	S ^x	0.620	1.125	0.048	0.046
1991	R	0.470	0.966	0.055	0.039
	S	0.855	1.008	0.108	0.046

^z TN: total nitrogen.

^y The orchard soil with high occurrence of brown stain on persimmon fruit.

^x The orchard soil with low occurrence of brown stain on persimmon fruit.

본 시험에서 갈변 발현성 과실 (S)과 낮은 과실 (S)간 무기성분함량을 보면 오히려 갈변 발생이 높은 과수원에서 함량이 높았다. 이러한 결과를 볼때 단감의 갈변현상은 배나 감자등에 나타나는 흑변현상과는 그 유기기작을 달리하는 것으로 추정된다. 한편 질소 함량에 있어서는 갈변 발현성 과실 (S)의 경우 과실내 성분이나 토양 성분의 함량이 높아 감자내 질소 함량이 높으면 칼리 함량이 상대적으로 감소하여 변색이 많이 발생한다는 Mondy 등 (1961)의 보고와는 일치하여 저장중 갈변현상은 칼리 함량보다 질소 함량과 관계된 것으로 추정할 수 있다.

토양 및 과실내 무기성분 함량을 종합적으로 고찰해 볼 때 갈변 발현이 많은 과수원은 대체적으로 토양 무기성분이나 유기물 함량이 높은 경향을 보였고 과실내 성분에서도 1990년 과실의 칼슘성분을 제외하고는 갈변 발현성 과실의 모든 무기성분이 높은 경향이였다. 따라서 부유 단감의 갈변 현상은 어느 특정 성분의 과다 혹은 결핍 증상이라기 보다는 전체 무기성분의 과다증에서 비롯된 무기성분의 불균형 피해로 보인다.

2. 생화학적 요인

가. 저장중 total phenolics 함량의 변화

과피내 phenol 함량은 저장 초기에는 적었으나 이후 증가하여 4주째 가장 높았고 5주 이후 급격히 감소하였다. 과육내 phenol 함량은 과피내 phenol 함량에 비해 매우 적었으나 저장후 약간 증가하다 감소하는 경향이였다 (fig. 9). 이것은 단감 저장 기간이 경과함에 따라 과실내 polyphenol 함량이 감소된다는 김 등의 보고 (1989)와는 다소 다른 결과이지만 홍과 이 (1988)가 단감 저온저장중의 polyphenol 함량의 변화를 관찰한 실험결과 저

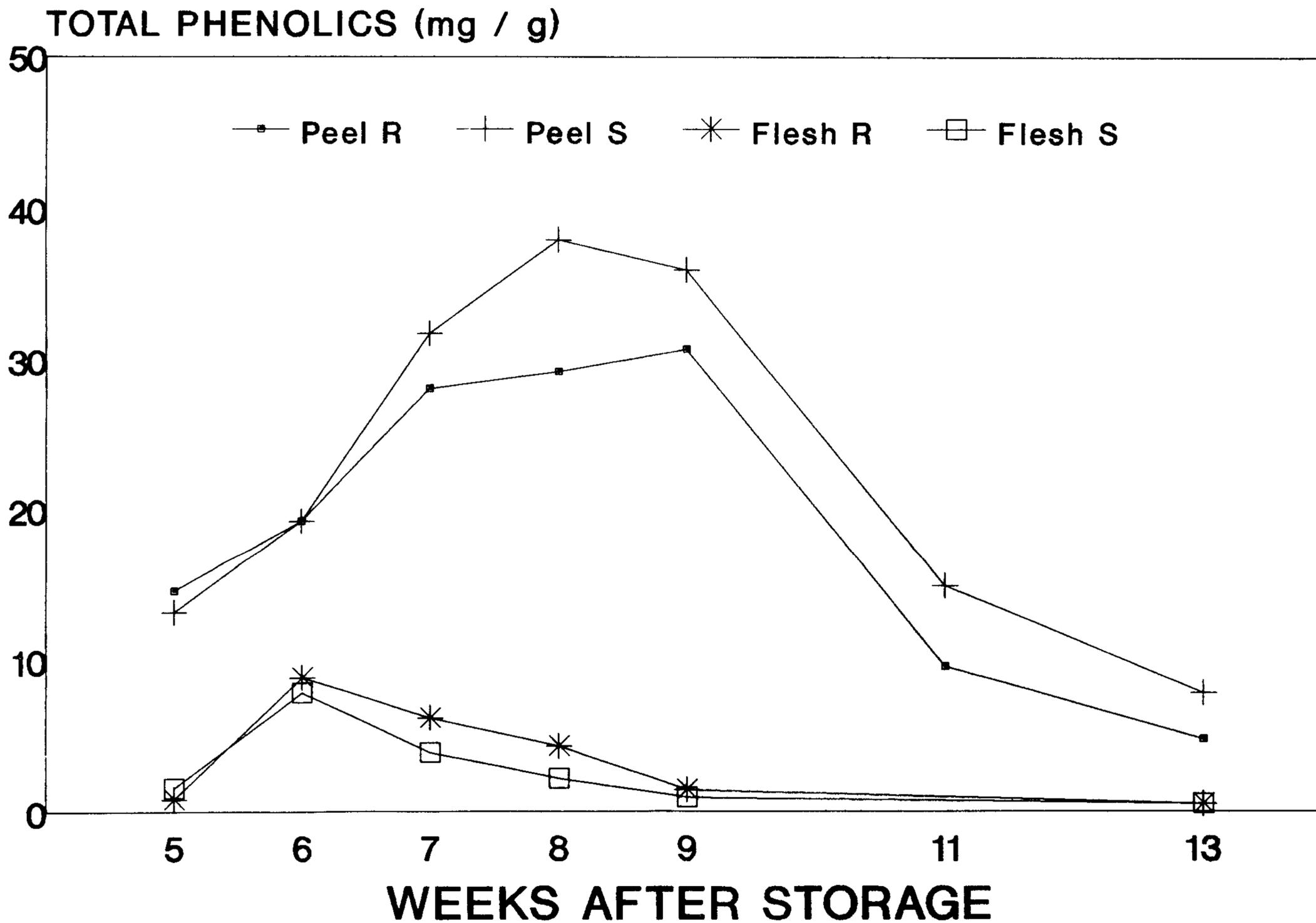


Fig. 9. Changes in the total phenolics in the peel and flesh tissues of 'Fuyu' persimmon fruit during storage. Fruits were harvested in early November 1990 and stored at 0°C
R: fruit which is resistant to browning.
S: fruit which is susceptible to browning.

장 30일에 polyphenol 함량이 증가되었다는 보고와 일치한다.

한편 S 과실과 R 과실의 phenol 함량을 비교해 보면 대체적으로 S 과실 내 phenol 함량이 R 과실에 비해 높은 경향을 보였으나 유의성있는 차이가 나타나지 않아 phenol 함량과 정의 상관관계를 보이는 흑변발현 (김 등, 1989)과는 생화학적인 유기기작이 상이한 것으로 보인다.

원에작물중 특히 과실에서 나타나는 변색은 여러가지 형태로 보고되고 있고 그 종류도 다양하다. 이에 대한 많은 연구가 진행되고 있음에도 불구하고 저장중 발생원인에 대해 명확히 구명되어 있지 않다. 사과와 경우 과피에 발생하는 scald 현상은 과피내 존재하는 α -farnesene과 그 산화물인 farnesene hydroperoxide의 함량과 밀접한 관계가 있음이 보고되어 있고 (Anet, 1969; Meigh, 1970; Anet 등, 1974), 부유 단감에 있어서 α -farnesene이 존재한다는 보고가 있지만 (홍경훈과 이승구, 1988) 관련여부는 불확실하다. 과실내 polyphenol에 관한 연구는 많은 사람들에 의하여 이루어졌으며 polyphenol과 과실의 변색과는 상관관계를 갖는다고 보고하고 있다 (Wiant 등, 1951; Craft 등, 1958; Luh 등, 1962; Thomson, 1964; Aoki 등, 1965; Mori 등, 1965; Mondy 등, 1966; Chubey 와 Nylund, 1970; Coseteng 과 Lee, 1987).

나. 저장중 polyphenol oxidase (PPO) 활성의 변화

PPO의 산화 반응은 (Mori 등, 1965; Sugiura 등, 1985) phenol 물질을 산화시켜 quinone 물질을 만들어 변색을 일으킨다고 보고되어 있으나 단감의 갈변은 그림 9에서와 같이 phenol 함량 측정 결과만으로 해석하기에는 무리가 많아 저장중 변화되는 PPO의 활성을 조사하여 비교하였다.

저장중 R 과실의 PPO 활성은 일정한 수준을 유지하다가 저장 19주 이후

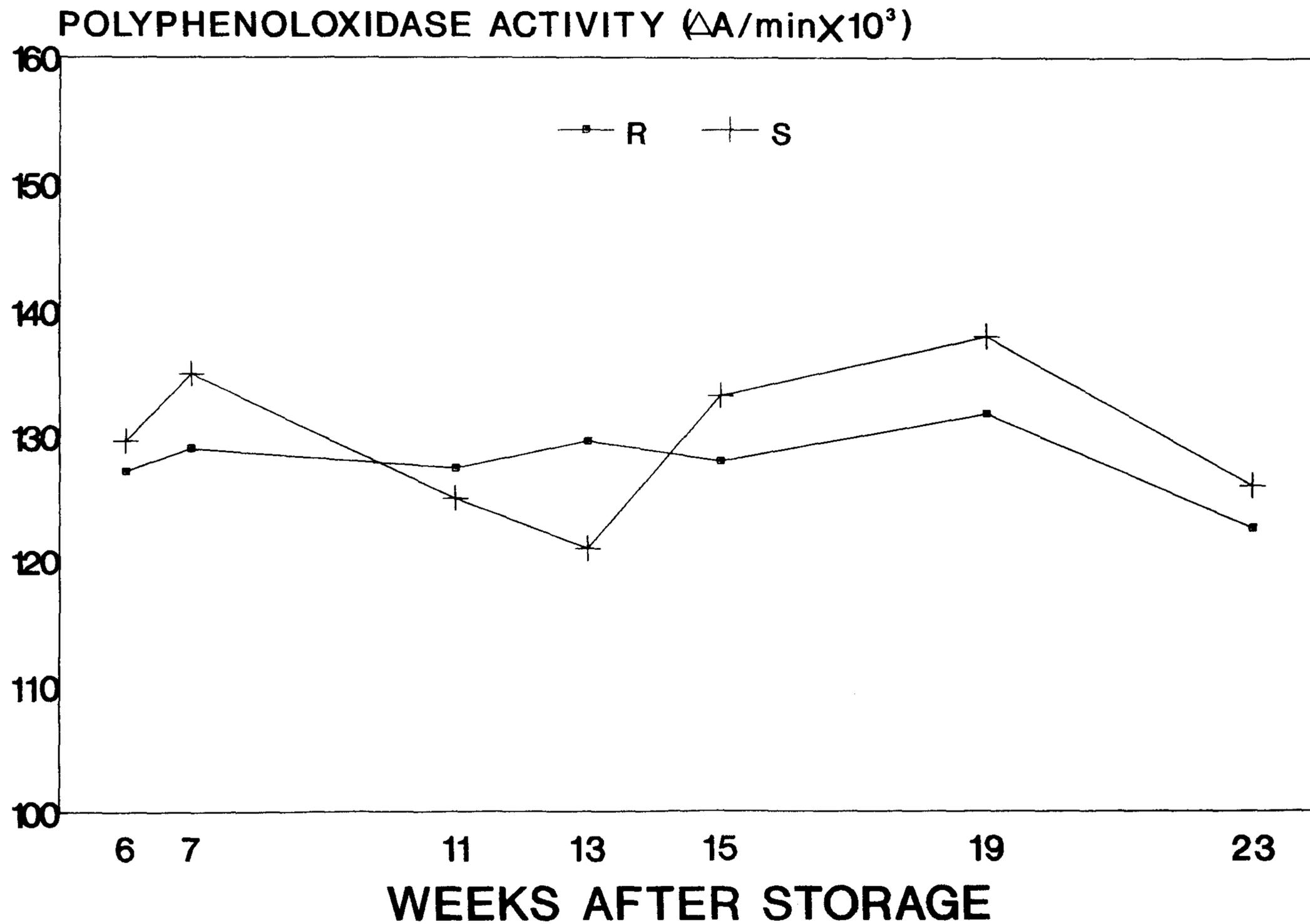


Fig. 10. Changes in PPO activity of 'Fuyu' persimmon fruit during storage. Fruits were harvested in early November 1990 and stored at 0°C
R: fruit which is resistant to browning.
S: fruit which is susceptible to browning.

부터 감소되었고, S 과실의 효소 활성은 저장 기간내 변화가 심하여 저장 13주후 최저 활성을 보였고 그 후 점차 증가하다가 19주 이후 다시 감소하였다 (fig. 10). 그러나 S 과실과 R 과실내 PPO 활성은 유의성 있는 차이를 보이지 않아 저장중 PPO의 활성이 부유 단감의 갈변 발생에 직접적인 요인으로 관여하지는 않는 것으로 보인다.

다. 저장중 가용성 tannin 함량의 변화

과실내 가용성 tannin 함량은 저장중 감소하는 경향을 보였다 (fig. 11). 갈변이 많이 발생하는 과실 (S)과 적게 발생하는 과실 (R)간 함량은 큰 차이를 보이지 않았으나 R이 S보다 약간 많은 경향을 보였다 (table 7). 감의 표피는 육질보다 가용성 tannin을 더 많이 포함하고 있다.

Table 7. Soluble tannin content and seed number in browning-resistant and -susceptible 'Fuyu' persimmon fruit.

		Seed number	Soluble Tannin (mg/g)
R	Flesh	2.35	2.6
	Peel		2.6
S	Flesh	2.65	2.3
	Peel		2.3

과실의 종자수가 표피 장해에 영향을 줄수 있는 가능성이 시사되었지만

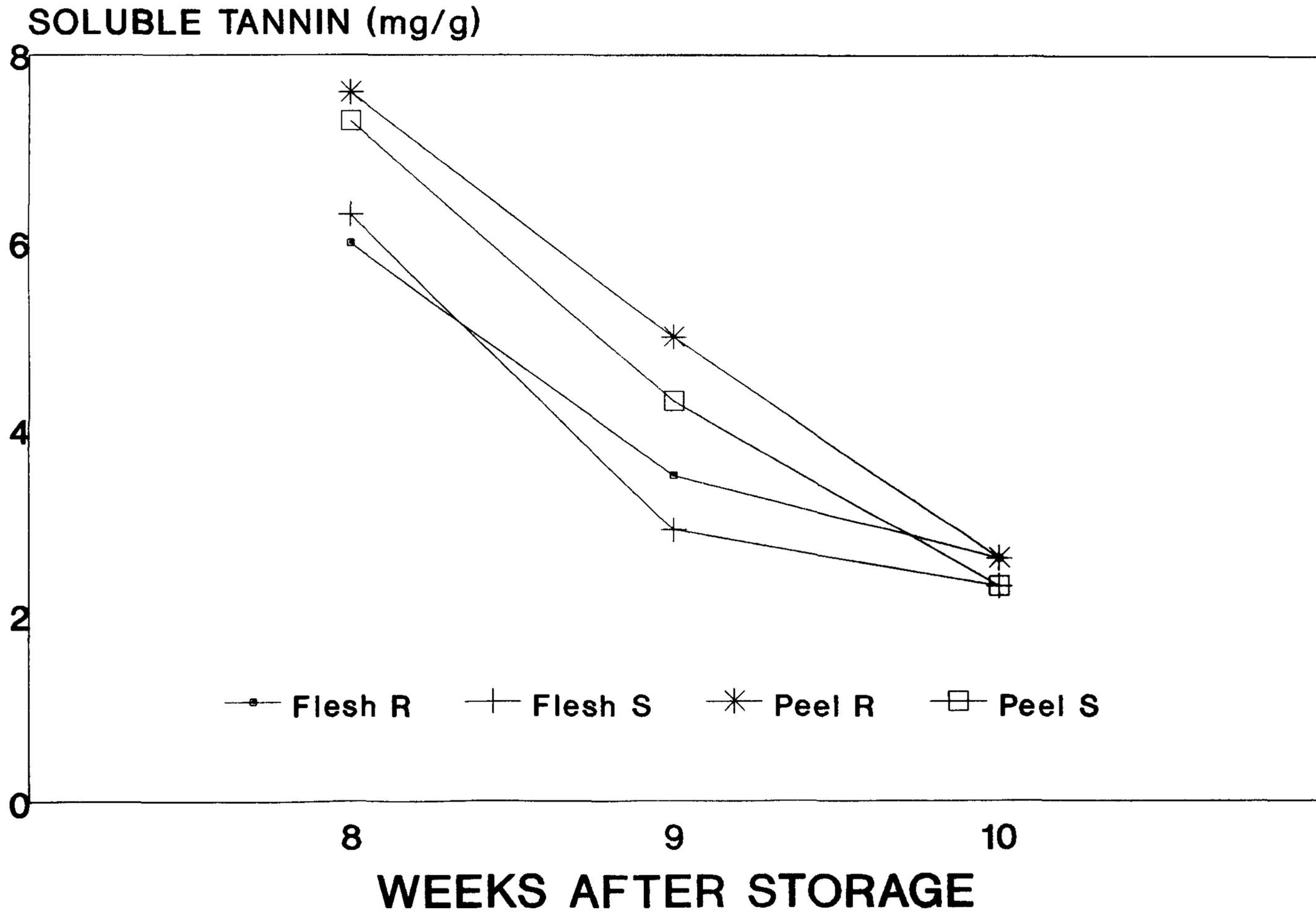


Fig. 11. Changes in soluble tannin content of 'Fuyu' persimmon fruit during storage. Fruits were harvested in early November 1990 and stored at 0°C.

R은 2.35 S는 2.65로 큰 차이가 없었다. 종자수가 많으면 과실내 ethanol 과 acetaldehyde의 생성이 많아져 가용성 tannin의 불용성화가 쉽게 진척될 수 있지만 이러한 과정이 표피 장해를 유기시키는 생리적 현상으로 보기는 어려웠다.

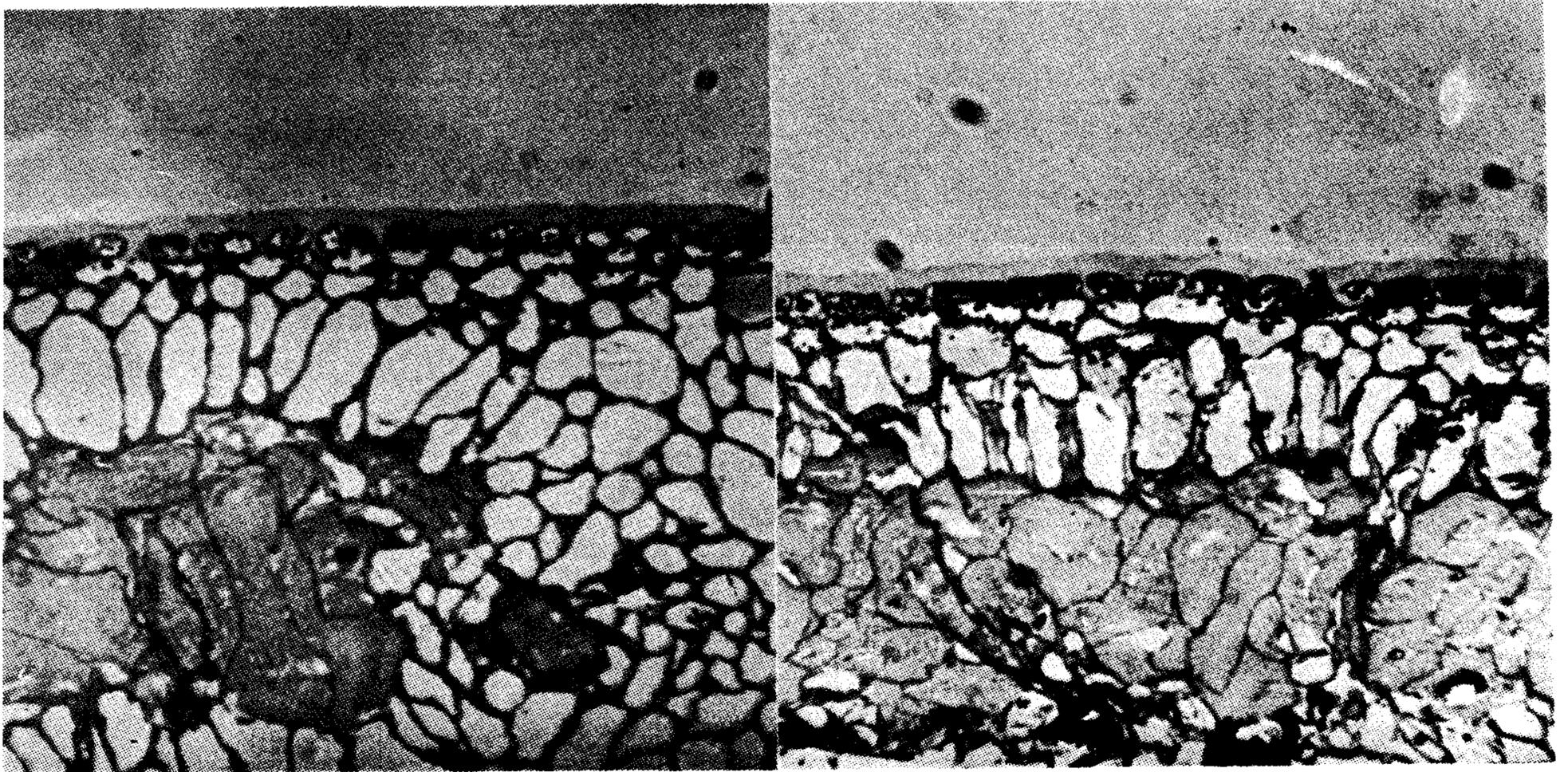
3. 조직적 요인

갈변이 적게 나타나는 과실 (R)과 많이 나타나는 과실 (S)의 표피조직을 갈변 현상이 발현되기 전에 비교해 보면 (fig. 12) 표피 하부층 (subepidermal layer)의 세포간 유합 정도에 차이가 관찰 되었다. 갈변이 적게 나타나는 과실은 세포간 간극이 적고 표피층 2-3열의 작은 세포군이 고르게 분포하는 반면 갈변이 많이 나타나는 과실은 하부층 세포간 공극이 크고 표피층 세포군은 부정형으로써 불규칙한 분포 상태를 보이며 표피 세포내에 확인되지 않은 물질이 많이 포함되어 있음이 관찰되었다.

저장중 갈변현상이 발현된 과실은 (fig. 13 B1, B2)) 건전한 과실의 조직 (fig. 13 A1, A2)에 비해 표피층과 표피 하부층을 이루는 세포들이 붕괴 되어 겹겹이 쌓여 있는 형태를 보이고 있다. 이러한 조직의 변화과정을 볼 때 갈변현상은 과실의 세포막이 파괴되어 세포내의 물질들이 산화되기 쉬운 상태로 놓이게 됨으로써 유기되는 것으로 추정되었다.

4. 병리학적 관찰

과피면 전체에서 볼 수 있는 dotted 유형의 흑변 부위를 배양하여 동정한 결과 불완전균류 (Deuteromycotina)이며 유각균강 (Coleomycetes) 병지각균목 (Sphaeropsidales)에 속하는 Phoma 곰팡이가 발견되었다 (fig. 14).



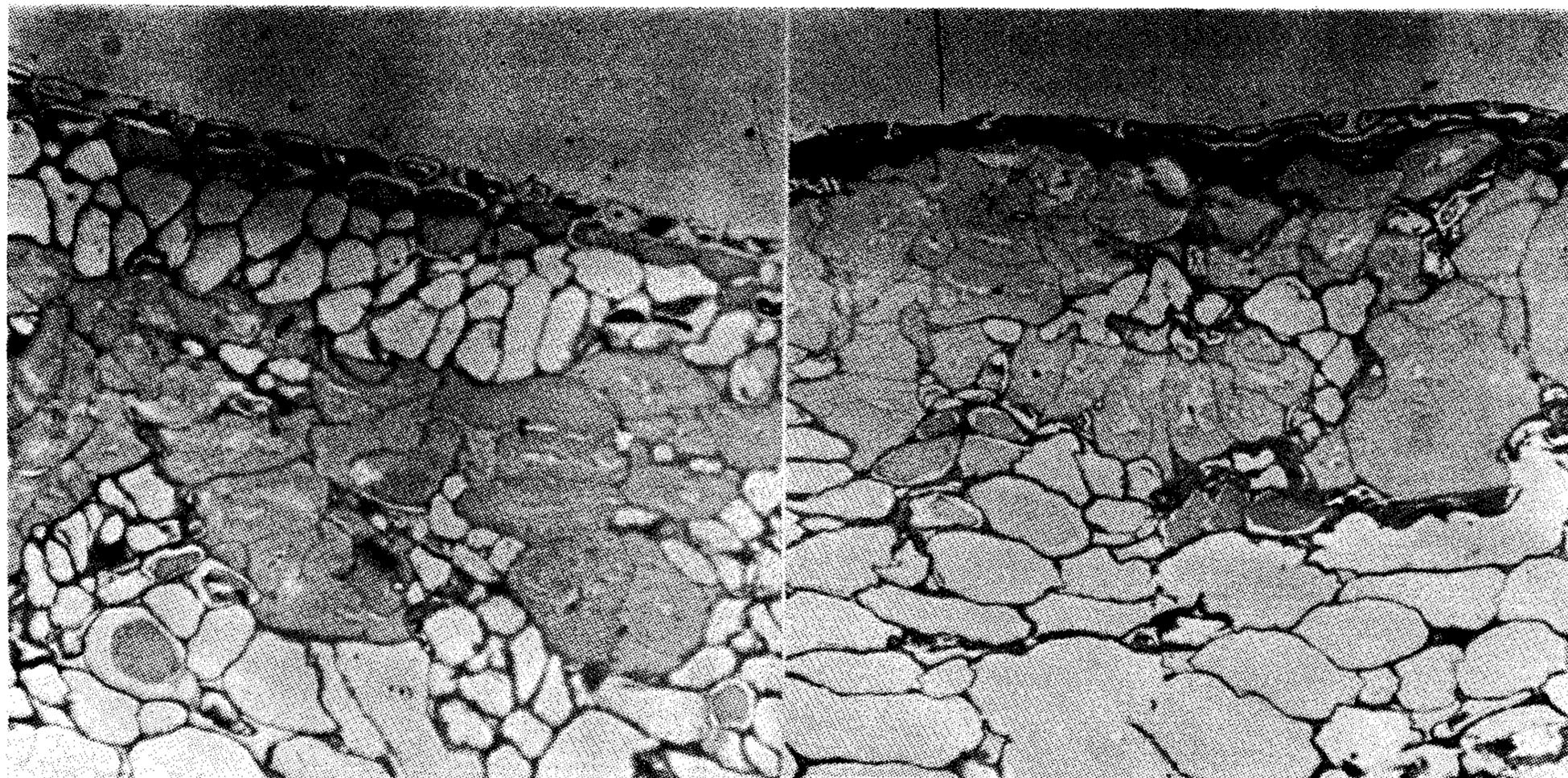
A

B

Fig. 12. Transverse sections (100 \times) of 'Fuyu' persimmon fruit skin before brown stain occurred. Fruits were harvested in early November 1990 and stored for at 0°C. Sections were cut 1 μ m thick and stained with methylene blue.

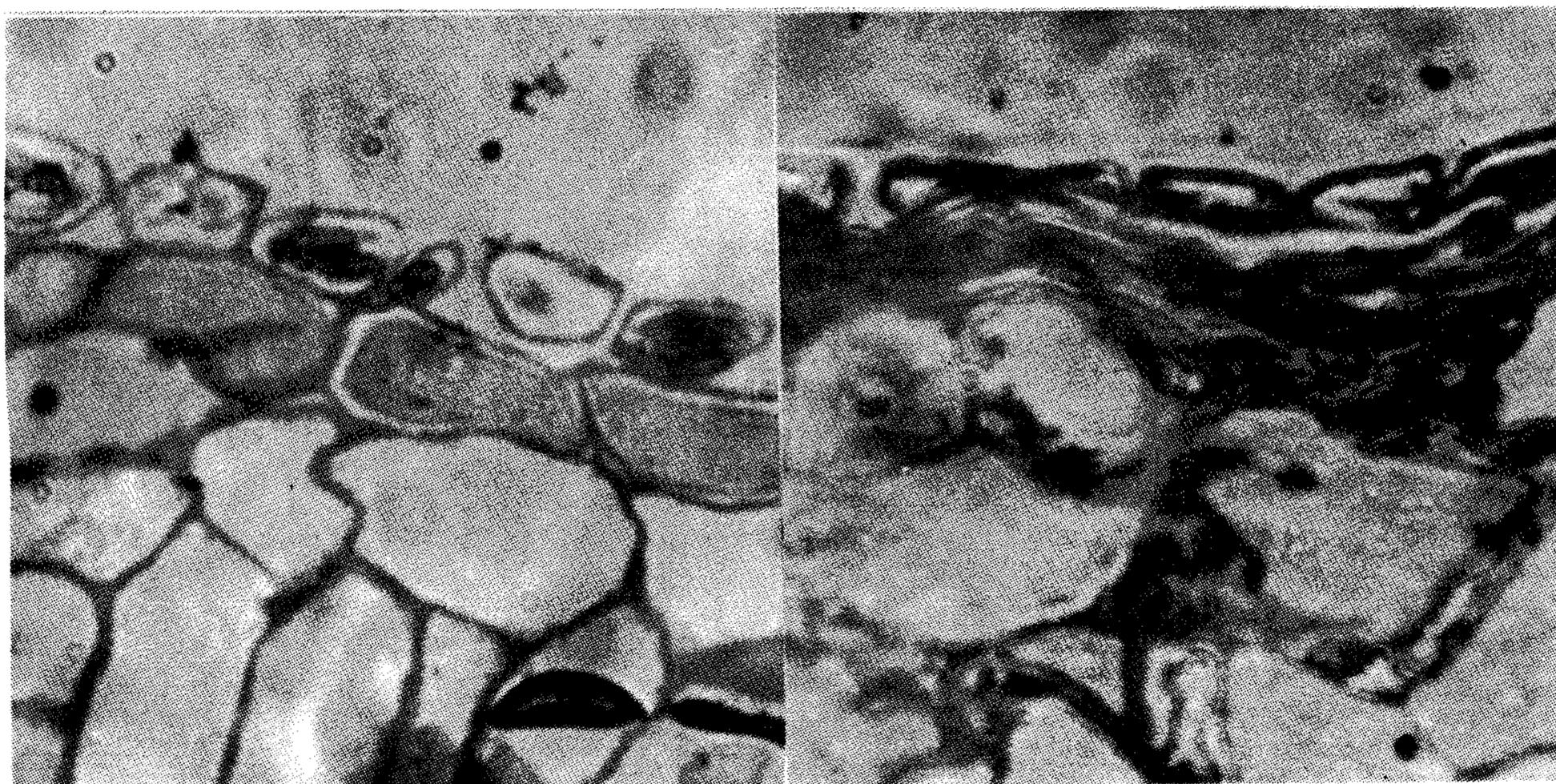
A: skin tissues from fruit which is classified as 'resistant' to brown stain.

B: skin tissues from fruit which is classified as 'susceptible' to brown stain.



A1

B1



A2

B2

Fig. 13. Transverse sections of 'Fuyu' persimmon fruit skin after brown stain developed. Fruits were harvested in early November 1990 and stored for 13 weeks at 0°C. Sections were cut 1 μm thick and stained with methylene blue.

A1: skin tissue from healthy fruit (100 \times).

A2: skin tissue from healthy fruit (400 \times).

B1: skin tissue from browning fruit (100 \times).

B2: skin tissue from browning fruit (400 \times).

Calyx 부분의 과피에 나타나는 vertically striped, vertical line-like 유형의 흑변 부위에서는 병원균이 발견되지 않았다. 흑변부에서 분리한 곰팡이를 배양하여 건전과에 접종한 과실에서는 일주일후 접종 부분 모두에서 병징이 발현하였고 반면 상처만 낸 대조과실에서는 병징발현이 없었다 (fig. 15). Yamamura 등 (1984)이 'Saijo' 품종의 흑변발현 부위중 dotted 유형의 병징에서 여러 종류의 곰팡이 (*Leptothrium pomi* Sacc, *Glomerella* sp., *Altenaria* sp.)가 발견되었다고 보고하였는데 부유 품종에서는 이와는 다른 종류의 곰팡이가 병징을 일으키는 것으로 추정되었다. 한편 calyx 부분에 발생하는 줄 무늬 흑변은 위 보고에서 언급되었던 원인인 기계적인 상처로 추정할 수 있다.

갈변부 조직에서는 세균으로 추정되는 병원균이 발견되었지만 이 세균을 분리 배양하여 건전과에 접종한 결과 병징은 발현되지 않았다. 따라서 갈변 부위에서 분리된 세균은 갈변현상을 유기시키는 균이 아니라 갈변 발생과는 직접적인 관계가 없는 2 차적인 부생 세균으로 추정되었다.

제 4 절 과실변색 방지 실험

1. 항산화제 처리가 과실변색에 미치는 영향

DPA 및 Ethoxyquin등의 항산화제 처리후 14주 저장한 과실의 변색 정도를 보면 (table 8) 무처리구가 흑변 발생을 13.3%, 갈변 발생을 67.0% 이었으며 3개의 항산화제 처리구 과실은 비교구의 40% 정도의 갈변 발생율과 30% 수준의 갈변 발생정도를 보여 부유 단감의 갈변은 항산화제 처리에 의하여 억제되었다.

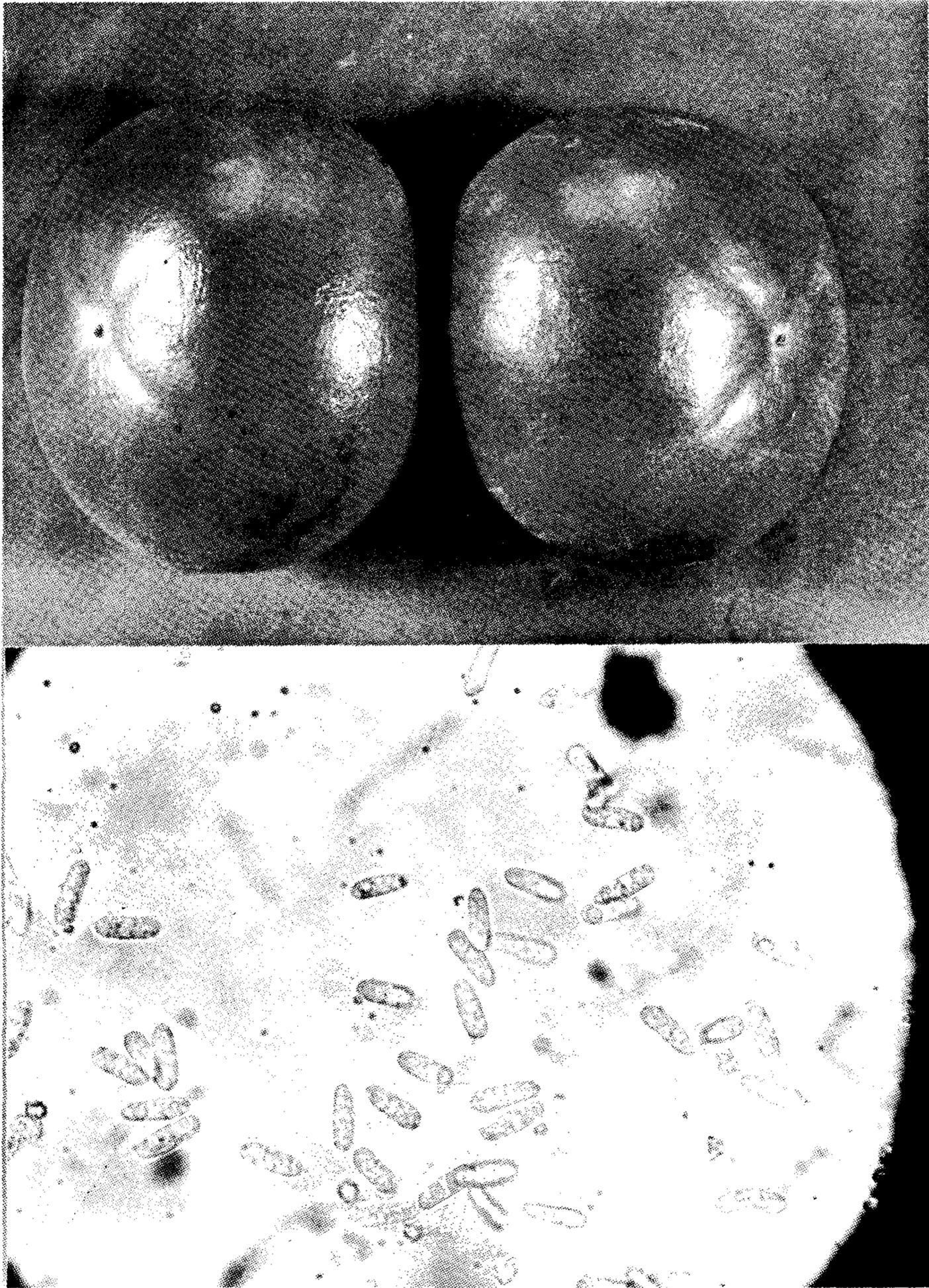


Fig. 14. 'Fuyu' persimmon fruit with black spots on the skin and fungi spores separated from the spot under the microscope (400×).



Fig. 15. Developed black spots on 'Fuyu' persimmon fruit.

Upper left: skin pieces were cut out and not inoculated.

Upper right: skin pieces were cut out and inoculated with cultured fungi separated from blacking fruit.

Lower: magnified photo of the developed black spots after inoculation

Table 8. Effects of antioxidant treatment on the incident of 'Fuyu' persimmon fruit. Fruit were treated with various antioxidants by vacuum infiltration on December 21, 1990 and stored for 14 weeks at 0 °C. Five fruits were packed in a PE bag.

Treatment	Discoloration				Softening		Marketability (%) ^x
	Black Stain		Brown Stain		OR	SE	
	OR ^z	SE ^y	OR	SE			
Control ^w	13.3	3.0	67.0	17.5	26.7	9.0	33.0
DPA ^v 1,000 ppm	64.3	14.5	33.3	5.3	40.0	14.5	20.0
DPA 2,000 ppm	73.3	14.4	20.0	4.4	20.0	4.9	46.7
EOQ ^u 2,500 ppm	80.0	20.9	26.7	3.4	33.3	9.5	40.0

^z Occurrence rate: No. of discolored fruit/No. of investigated fruit
×100.

^y Severity: (1A+3B+5C+7D+9E+0F)/9 × No. of investigated fruit×100.

Where A: 5% below occurrence. B: 5-10% occurrence.

C: 11-25% occurrence. D: 26-50% occurrence.

E: 51-100% occurrence. F: non-occurrence.

^x No. of (black stain: A + brown stain: B below + softening B below)
fruit/No. of investigated fruit.

^w 0.06 mm PE film packing through whole storage period.

^v DPA: diphenylamine.

^u EOQ: ethoxyquin.

과실의 변색이 산화작용의 결과로 유기되는 과실에 있어서는 항산화제 처리가 변색 방지에 효과적인 것으로 보고되었으며 (Gough 등, 1973;

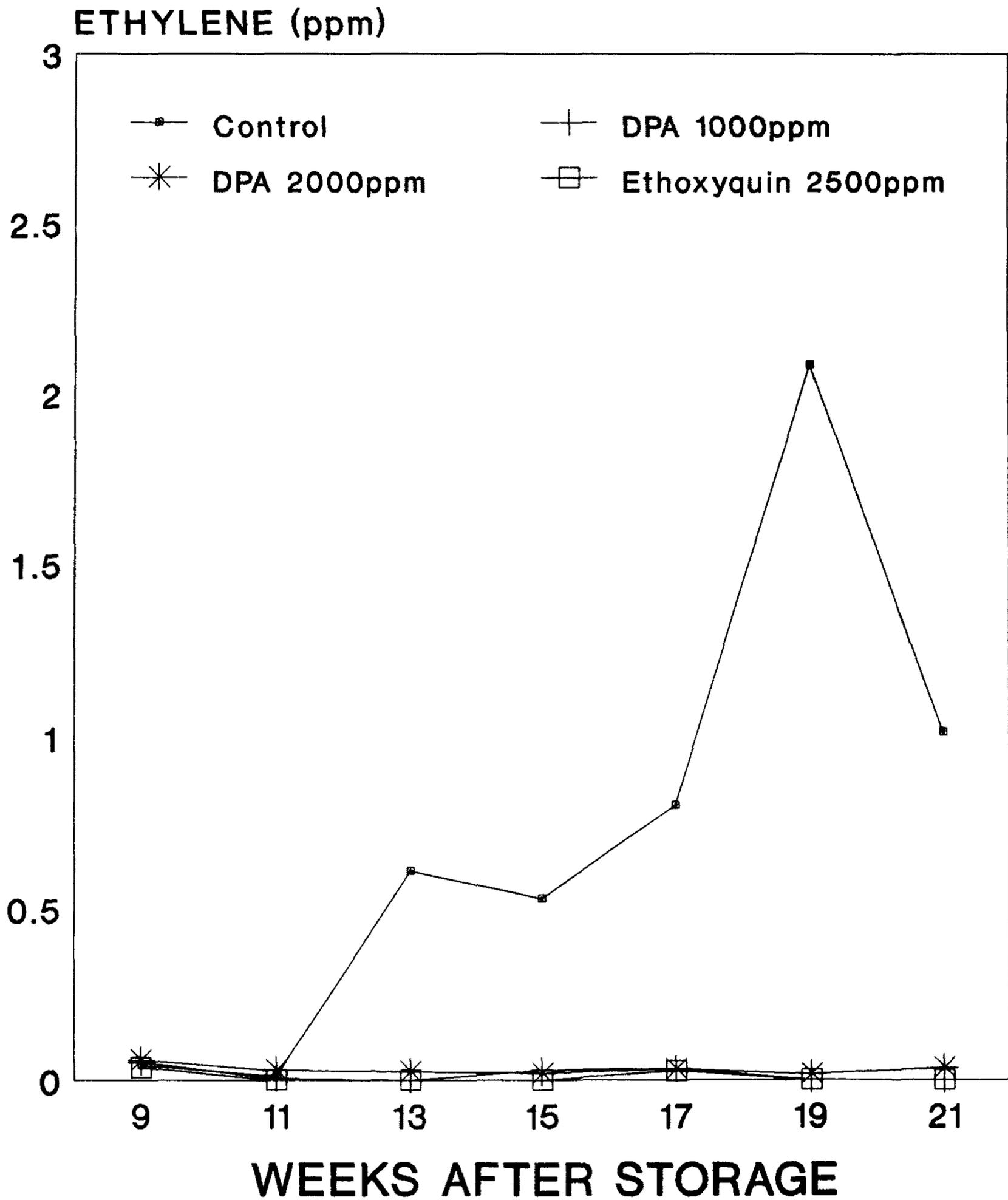


Fig. 16. Changes in ethylene concentration inside the PE film bag holding 'Fuyu' persimmon fruit treated with various antioxidants. Fruits were harvested early November 1990 and stored at 0°C.

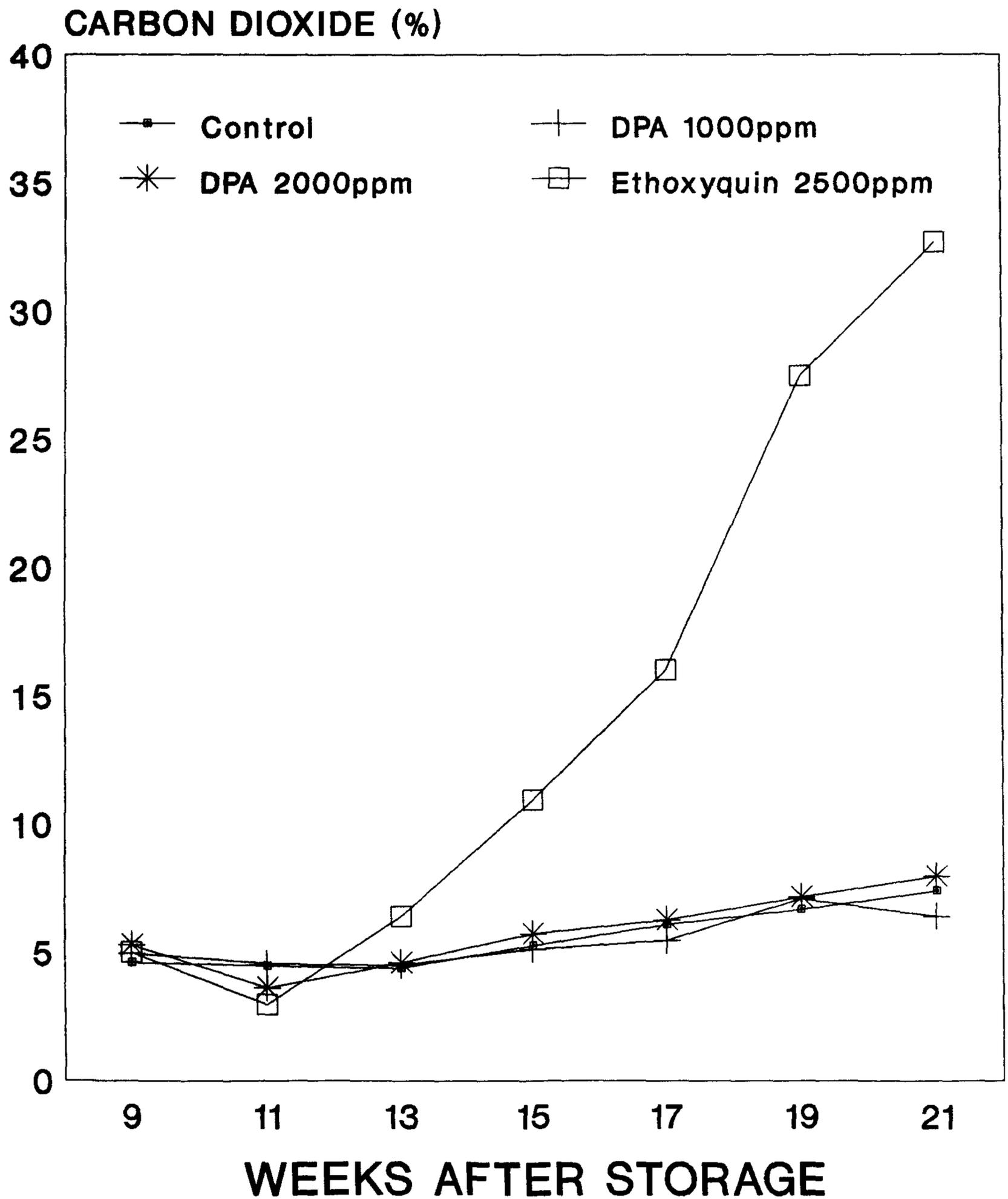


Fig. 17. Changes in carbon dioxide concentration inside the PE film bag holding 'Fuyu' persimmon fruit treated with various antioxidants. Fruits were harvested early November 1990 and stored at 0°C.

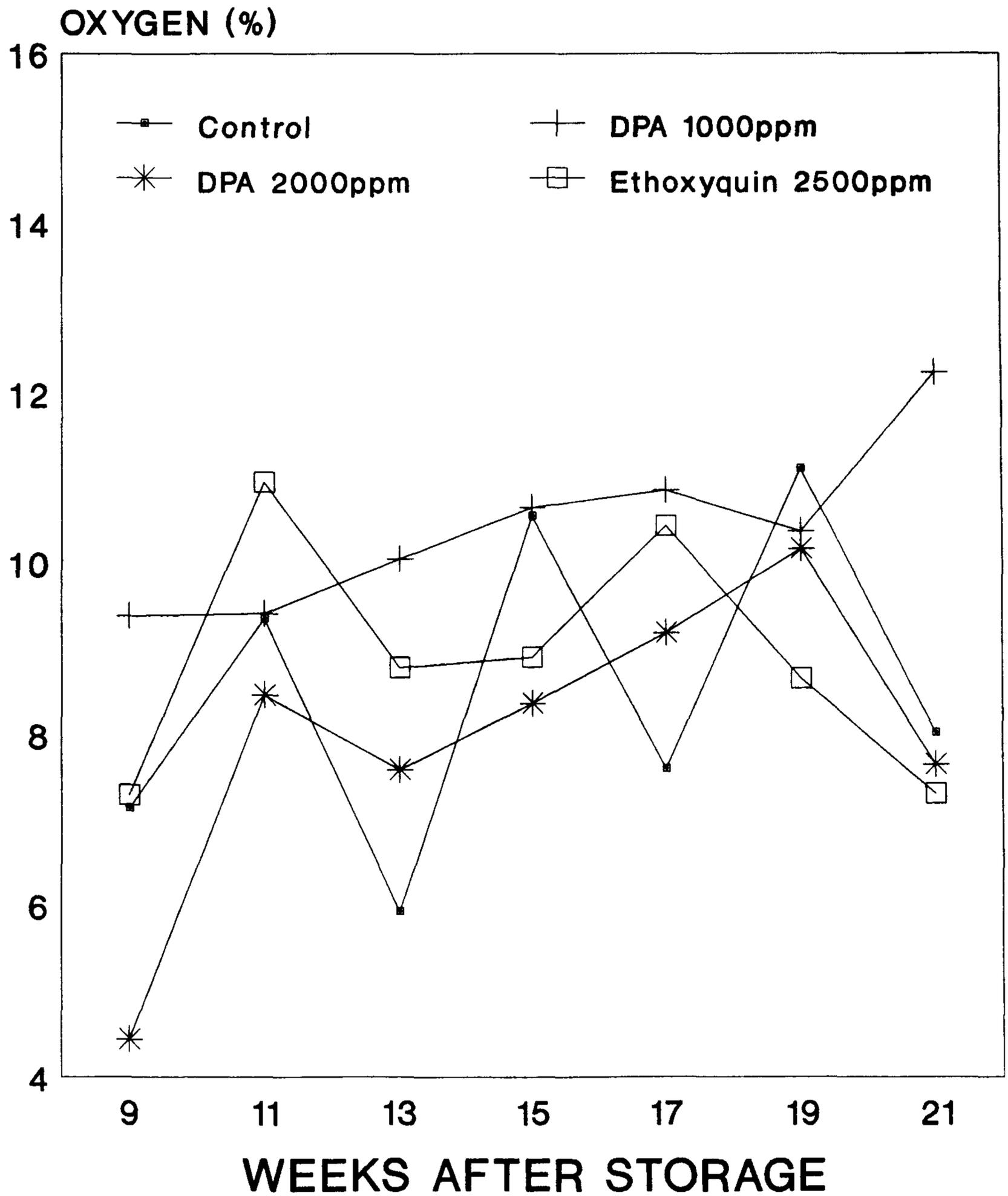


Fig. 18. Changes in oxygen concentration inside the PE film bag holding 'Fuyu' persimmon fruit treated with various antioxidants. Fruits were harvested early November 1990 and stored at 0°C.

Wills 등, 1981; Wills 와 Scott, 1982; Shimon, 1988) 효과적인 농도는 과실과 항산화제의 종류에 따라 다르지만 사과 scald의 경우 BHT (butylated hydroxytoluene)는 10,000 ppm, DPA (diphenylamine)는 4,000 ppm 이 과피변색억제에 효과적이었음이 또한 보고되고있다 (Wills 등, 1981).

본 시험에서 관찰된 항산화제 처리 과실의 높은 과피흑변발생은 곰팡이나 기계적인 상처에 의하여 발생하는 병징과는 다르게 검은 얼룩이 과피에 나타난 증상으로써 고농도의 항산화제 처리에 의한 약해로 사료되었다. 단감의 경우 항산화제 처리에 대한 보고는 많지 않아 적절한 항산화제, 그의 적정농도, 그리고 처리방법등은 앞으로 깊이 연구되어야 할 과제로 생각되었다.

한편 PE film내의 에틸렌 농도를 보면 (fig. 16), 무처리 과실 밀봉구가 항산화제 처리구보다 저장중 높은 에틸렌 농도를 보여 PE film 봉지내 에틸렌 농도가 과실의 갈변에 간접적으로 관계하는 것으로 추정할 수 있었고 항산화제 처리는 에틸렌 발생 억제에 효과가 있음을 알수 있었다. Ethoxyquin 2,500 ppm 처리구의 경우 봉지내 이산화탄소 농도가 급격히 증가되어 저장 17주에 32%의 고농도 이산화탄소가 PE film내 조성되었는데 (fig. 17) 이러한 결과는 부유 단감 저장중 고농도의 이산화탄소를 처리하면 과피가 심하게 변색된다는 보고 (홍경훈과 이승구, 1988)와 같이 Ethoxyquin 처리구에서도 항산화제의 약해와 함께 고농도의 이산화탄소 장해로 흑변이 많이 발생된 것으로 보인다. 처리별 PE film 봉지내 산소 농도 변화는 저장중 유의성 있는 차이를 보이지 않았다 (fig. 18).

2. MA, CA 및 에틸렌 흡착제 처리

0.06 mm PE film 밀봉저장은 0.03 mm PE film 밀봉저장에 비하여 갈변 발생에 억제적이었다 (table 9). 0.06 mm PE film과 0.03 mm PE film 밀봉 저장시 갈변율의 차이는 필름의 산소와 이산화탄소 투과율의 차이에 의해 봉지내 공기조성이 다른데서 기인할 것으로 풀이된다.

산소의 농도가 낮으면 산화작용이 억제되어 과실저장중 갈변이 덜 일어나고 탄산가스 농도가 적당히 높으면 이 또한 갈변을 억제하는 효과가 있다. 그러나 탄산가스 농도가 과실에 장해를 줄 정도로 높으면 오히려 갈변을 촉진하는데 이 한계농도는 10% 전후로 사료된다. 에틸렌 흡착제 처리는 대조구에 비해 연화를 억제할 뿐만 아니라 갈변 억제에도 효과적이었다. 이는 에틸렌이 간접적으로 갈변을 유기하는데 관계됨을 의미한다. CA 처리는 단감의 갈변현상을 억제하고 장기저장을 가능케한 가장 좋은 결과를 낳았다.

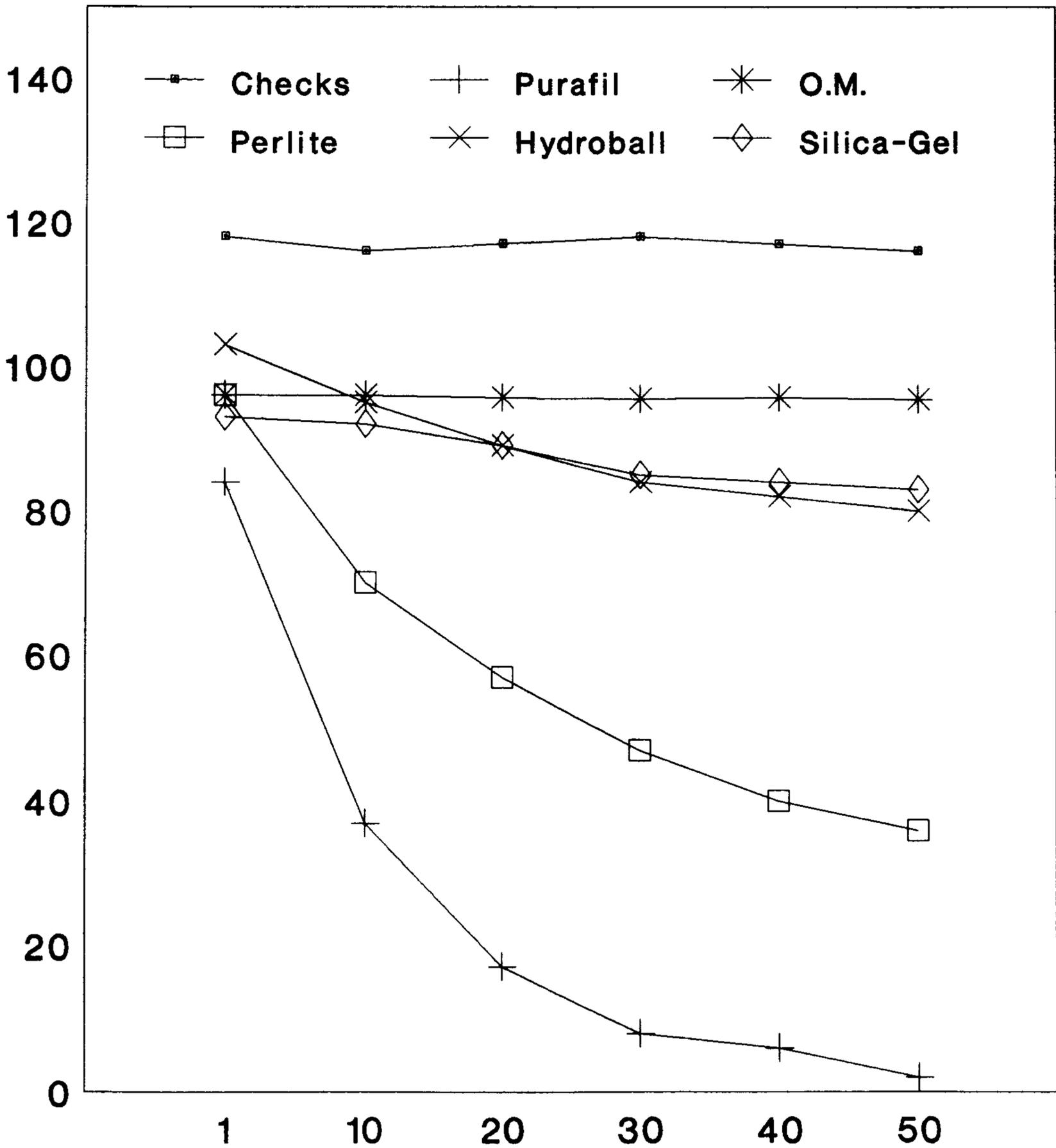
Table 9. Effect of PE film packing and CA treatment on the incidence of fruit brown stain of 'Fuyu' persimmon fruit. Fruit were treated on November 28 1990 and incidence of brown stain was investigated after 14 weeks of storage at 0°C.

Treatment	Brown stain		Hunter
	Occurrence rate	Severity	'a' value
0.06 mm PE packing	13.3	10.6	13.3
0.03 mm PE packing	49.3	18.5	6.7
CA ^z in acryl container	3.5	1.2	22.5
0.06 mm PE + Purafil	8.9	5.2	18.8

^z CA: controlled atmosphere (2% O₂ + 5% CO₂).

현재까지는 과실의 저장중 갈변 감응도를 예측할 수 있는 방안이 마련되지 않았으므로 안정적인 저장을 위해서는 CA 저장방식을 도입해야 할 것으로 사료된다. 현재 국내에서 시도되는 CA 저장방식은 membrane filter 장착형 질소 발생기를 이용하여 저장고내 공기 조성을 변화시키는 질소 치환 방식이 유망시되고 있다. 아울러 CA 저장고내 산소와 이산화탄소 농도를 적정 수준에서 조절하기 위해서는 이산화탄소 흡착기를 이용하여 이산화탄소의 지나친 상승을 막고 산소 농도가 지나치게 저하될 경우에는 공기를 공급하는 저장시설을 갖추어야 할 것이다. 단감 과실이 연화되는 이른바 ripening 현상의 방지를 위해서는 저장고내 축적되는 에틸렌을 지속적으로 감소시켜야 할 것이다. 실용화가 가능한 저장고내 에틸렌 농도 감소 방식으로는 크게 흡착식과 분해식으로 나누어 지는바, 장기적인 CA 저장고 운영을 위해서는 catalytic converter (촉매분해기기)를 설치하는 것이 바람직한 것으로 추정된다. 그러나 소형 저장시설이나 소규모 포장후 저장하는 경우에는 에틸렌 흡착제를 자체 제조하여 사용하는 방안이 검토되어야 한다. 본 시험 결과에 의하면 (fig. 19) Perlite를 이용하여 제조하는 에틸렌 흡착제가 상업적으로 제조 판매되는 Purafil에 다음가는 제거효율을 보임으로써 사용 가능성이 있었으며 그밖의 광물 소재나 유기물 소재 효과는 매우 낮아 실효성이 인정되지 않았다.

ETHYLENE CONCENTRATION (ppm)



AIR CIRCULATION FOR SCRUBBING (minutes)

Fig. 19. Efficiency of several ethylene scrubbers. Twenty gram of each scrubber was used for absorbing ethylene gas inside the 8-liter desiccator.

O.M.: mean value of three organic materials; chaff, sawdust, and the corn stalk.

제 4 장. 참고문헌

Abeles, F. B., L. E. Forrence, and G. R. Leather. 1971. Ethylene air pollution. Effects of ambient levels of ethylene on the glucanase content of bean leaves. *Plant Physiol.* 48:504-505.

Anet, E. F. L. J. 1969. Autooxidation of α -farnesene. *Aust. J. Chem.* 22:2403-2410.

Anet, E. F. L. J. 1972. Superficial scald, a functional disorder of stored apples. IX. Effect of maturity and ventilation. *J. Sci. Food Agric.* 23:763-767.

Anet, E. F. L. J. and I. M. Coggiola. 1974. Superficial scald, a functional disorder of stored apples. X. Control of α -farnesene autooxidation. *J. Sci. Food Agric.* 25:293-298.

Aoki, S., C. Araki, K. Suzuki, and K. Osodo. 1965. Studies on the cold storage of white peaches. Part 4. Changes in polyphenol contents, polyphenol oxidase activity, and pectin contents during cold storage. *J. Japan. Food Sci. Tech.* 12(10):415-420.

Archer, M. C. and J. K. Palmer. 1975. An experimental in enzyme characterization: banana polyphenoloxidase. *Chemical Education* 3:50-52.

Arpaia, M. L., F. G. Mitchell., A. A. Kader, and G. Mayer. 1986. Ethylene and temperature effect on softening and white core inclusions of kiwifruit stored in air or controlled atmosphere. *J. Amer. Soc. Hort. Sci.* 111(1):149-153.

Blanpied, G. D. 1985. Low-ethylene CA storage for 'Empire' apples. p.95-102. In: S.M. Blankenship (ed.). Proc. 4th Nat'l. Controlled Atmosphere Res. Conf. Hort. Rpt. 126. North Carolina State Univ., Raleigh.

Blanpied, G. D. 1990. Low-ethylene CA storage for apples. Postharvest News and Information 1: 29-34.

Burren, J. V. 1970. Fruit phenolics. 269-300. In: A. C. Hulme (ed.). The biochemistry of fruit and their products. Volume I. Academic Press, London.

Chubey, B. B. and R. E. Nylund. 1970. The effect of maturity and environment on phenolic compounds and oxidative browning in carrots. J. Amer. Soc. Hort. Sci. 95(4):393-395.

Cornwell, C. J. and R. E. Wrolstad. 1981. Causes of browning in pear juice concentrate during storage. J. Food Sci. 46:515-518.

Coseteng, M. Y. and C. Y. Lee. 1987. Changes in apple polyphenol oxidase and polyphenol concentration in relation to degree of browning. J. Food Sci. 52(4):985-989.

Craft, C. C., H. W. Siegel, and W. L. Butler. 1958. Study of the phenolic compounds in potato during storage. Amer. Potato. J. 35:651-666.

Dostal, H. C. and J. E. Hoff. 1968. Feasibility of use of paraffin oil or purification of storage atmosphere. HortScience 3:46-48.

Fatma, K. A., A. B. Abou Aziz., F. A. El-Latif, and M. A. Maksoud. 1983. Behaviour of persimmon fruits under cold storage. *Annals Agric. Sci. Fac. Agric.* 28(1):287-299.

Faust, M. 1964. The relation between leucoanthocyanins and anthocyanins in McIntosh apples. *Proc. Amer. Soc. Hort. Sci.* 85:85-90.

Faust, M. 1965. Physiology of anthocyanin development in McIntosh apple. II. Relationship between protein synthesis and anthocyanin development. *Proc. Amer. Soc. Hort. Sci.* 87:10-20.

Fisher, E. G. and S. S. Kwong. 1961. The effect of potassium fertilizer on fruit quality of McIntosh apple. *Pro. Amer. Soc. Hort. Sci.* 78:16-23.

강성대, 이승구. 1987. 저온 저장중 발생하는 사과 scald의 특성과 방제에 관한 연구. 서울대학교 석사학위 논문.

정대성, 손영구, 조광동, 윤인화. 1991. 감 및 생대추의 CA 저장시험. 농진청 농기연 시험연구보고서.

조광동, 손영구, 정대성, 조재욱, 권성균, 이승구. 1990. 양다래 및 감 CA 저장 실험. p. 462-467. 농진청 농기연 시험연구보고서.

Gough, R. E., V. G. Shutak., C. E. Olney, and H. Day. 1973. Effect of butylated hydroxytoluene (BHT) on apple scald. *J. Amer. Soc. Hort. Sci.* 98(1):14-15.

Guadagni, D. G., D. G. Sorber, and J. S. Wilbur. 1949. Enzymatic oxidation of phenolic compounds in frozen peaches. *Food Technol.* 3:359-364.

Hamachi, F., M. Tsuneto, and A. Morita. 1974. Causes and control of black stain on the fruit skin of Japanese persimmon. I. *Agr. and Hort.* 49:533-536.

Hamachi, F., M. Tsuneto, and A. Morita. 1974. Causes and control of black stain on the fruit skin of Japanese persimmon. II. *Agr. and Hort.* 49:653-655.

Harada, N. 1961. Studies on the chestnut in storage. III. On the polyphenolic substance and the oxidizing enzymes of chestnut in storage. *J. Japan. Soc. Hort. Sci.* 30:125-129.

홍경훈, 이승구. 1988. 감의 효과적 탈삼방법과 저온저장시 일어나는 생리적 변화. 서울대학교 석사학위 논문.

Hsu, A. F., J. J. Shieh., D. D. Bills, and K. White. 1988. Inhibition of mushroom polyphenol oxidase by ascorbic acid derivatives. *J. Food Sci.* 53:765-767.

Ito, S. 1971. The persimmon. p. 281-301. In A. C. Hulme (ed.). *The biochemistry of fruits and their products*. vol. 1. Academic Press, London and New York.

Kato, I. Y. and Y. Nishioka. 1972. Studies on CA storage of fruit and vegetables. Part I. Effect of CA storage on the inhibition of sprouting and browning of chestnut. *J. Food Sci. and Tech.* 19(8):371-375.

김정호. 1974. 동양배 금촌추품종의 저장중에 발생하는 과피흑변과 현상의 유기요인 및 그 방지에 관한 연구. *한원지* 16(1):1-25.

김용석, 정상복, 손동수, 이경국, 이운식. 1989. 단감 저장중에 발생하는 과피흑변현상의 발생원인과 그 방지에 관한 연구. 농시논문집 31(3):62-72.

Luh, B. S., C. O. Chichester, and S. J. Leonard. 1962. Brown discoloration in canned freestone peaches. In Proceedings First International Congress of Food Science and Technology, Sept. 18-21, 1962, London, (ed.). Leith, J. M., P. 401. Gordon & Breach, Sci. Publ, Inc. London.

Maotani, T., M. Yamada, and A. Kurihara. 1982. Storage of Japanese persimmon of pollination constant non-astringent type in polyethylene bags with ethylene absorbent. J. Japan. Soc. Hort. Sci. 51(2):195-202.

Massey, L. M. and W. b. Robinson. 1965. The mechanism of sulfite inhibition of browning caused by polyphenol oxidase. J. Food Sci. 30:753-758.

Matsui, T. and H. Kitagawa. 1988. Effect of ethylene absorbent on invertase activity of persimmon fruit. J. Japan. Soc. Hort. Sci. 57(3):507-512.

Meigh, D. F. 1970. Apple scald. p. 555-569. In A. C. Hulme (ed.). The biochemistry of fruit and their products. Academic Press. London and New York.

민병용. 1985. 감의 탈삼과 저장기술. 농수산물 저온 저장기술 교육과제. p.120-148.

Mondy, N. I., B. P. Klein, and L. I. Smith. 1960. Effect of maturity and storage on phenolic content, enzymatic activity and discoloration of potatoes. Food Research 25:693-705.

Mondy, N. I. and B. P. Kelin. 1961. The interrelationships of potato discoloration, polyphenol oxidase activity, and nitrogen content of potatoes. *J. Amer. Potato* 38:14-20.

Mondy, N. I., E. O. Mobjety, and S. B. Geade-Dahl. 1967. Influence of potassium fertilization on enzymatic activity, phenolic content and discoloration of potatoes. *J. Food Sci.* 32:378-381.

Mori, M., Y. Harada, and Y. Tsuboi. 1965. Studies on the enzymatic browning during cold storage of white flesh colored peaches. I. Changes in polyphenolic compounds with maturities and the characteristics of polyphenol oxidase. *J. Japan. Food Sci.* 12:88-94.

Mulder, E. G. 1956. Effect of the mineral nutrition of the potato plants on the biochemistry and physiology of the tubers. *Netherlands J. Agr. Sci.* 4:333-359.

나중엽. 1990. 개인 견해. 경남 창녕. 현대 농산.

Osido, K., C. Ariki., S. Aoki, and K. Suzuki. 1965. Studies on the cold storage of white peaches. Part II. Effect of cold storage on the quality of polyphenolic substances and polyphenoloxidase activity. *J. Japan. Food Sci. Tech.* 12(2):54-58.

Palmer, J. K. 1963. Banana polyphenoloxidase preparation and properties. *Plant Physiol.* 38:508-513.

Reyes, P. and B. S. Luh. 1960. Characteristics of browning enzymes in Fay Elberta freestone peaches. *Food Technol.* 14:570-575.

Sacurai, H. 1967. Food processing and storage. Kosengkwon Tokyo, 200-201.

Saltveit, M. E. 1980. An inexpensive chemical scrubber for oxidizing volatile organic contaminants in gases and storage room atmospheres. HortScience 15:759-760.

Salunkhe, D. K. and B. B. Desai. 1984. Postharvest biotechnology of fruits. Volume 2. p. 105-107. CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida.

Scudder, W. T., W. C. Jacob, and H. C. Thompson. 1950. Varietal susceptibility and the effect of potash on incidence of black spot in potatoes. Pro. Amer. Soc. Hort. Sci. 56:343-348.

Shaybany, B., I. Rouhani, and H. Azarakhsh. 1978. Effect of storage temperature and container type on storage and shelf life of persimmon fruit. J. Agric. Res. 6(2):123-127.

Shimon, M. and W. J. Bramlage. 1988. Antioxidant activity in 'Cortland' apple and susceptibility to superficial scald after storage. J. Amer. Soc. Hort. Sci. 113(3):412-418.

Siegelman, H. W. 1955. Detection and identification of polyphenol oxidase substrates in apple and pear skins. Arch. Biochem. Biophys. 56:97.

Sugiura, A., S. Taira, K. Ryugo, and T. Tomana. 1985. Effect of ethanol treatment on flesh darkening and polyphenoloxidase activity in Japanese persimmon cv. 'Hiratanenashi'. J. Japan. Soc. Hort. Sci. 32(8):586-589.

Swain, T. and W. E. Hillis. 1959. The phenolic constituents of *Prunus domestica*. I. The quantitative analysis of phenolic constituents. J. Sci. Food Agric. 10:63-68.

Tarutani, T. 1960. Effect of some packing materials in the cold storage on the fruit quality of 'Fuyu' variety. J. Japan. Soc. Hort. Sci. 29:212-218.

Tarutani, T. 1961. Effect of the composition of atmosphere in the cold storage on the fruit quality of 'Fuyu' variety. J. Japan. Soc. Hort. Sci. 30(5):95-102.

Tate, J. N., B. S. Luh, and C. K. York. 1964. Polyphenol oxidase in Bartlett pears. J. Food Sci. 29:829.

Thomson, R. H. 1964. Structure and reactivity of phenolic compounds. In. J. B. Harbornes (ed.). Biochemistry of phenolic compounds. Academic Press, London.

Ueno, H. and M. Ishisaki. 1963. Black spot on 'Fuyu' persimmon Reserch Report of Hwagayamaker. Fruit Tree Reaserch Station 137-140.

Uratani, K. 1963. The phenolic constituents of *Prunus domestica*. J. Food Agri. 10:135-144.

Weaver, C. and H. Charley. 1974. Enzymatic browning of ripening bananas. J. Food Sci. 39:1200-1202.

Wiant, J. S., H. Findlen, and J. Kaufman. 1951. Effect of temperature on black spot in Long Island Red River Valley potatoes. Amer. Potato J. 28:753-759.

Wills, R. H. H., G. Hopkirk, and K. J. Scott. 1981. Reduction of soft scald in apples with antioxidants. *J. Amer. Soc. Hort. Sci.* 106(6):569-571.

Willis, R. H. H., T. H. Lee, D. Graham, W. B. McGlasson, and E. G. Hall. 1981. *Postharvest: an introduction to the physiology and handling of fruit and vegetables.* AVI Publishing Co. Westport, CT.

Wills, R. H. H. and K. J. Scott. 1982. Use of dips containing diphenylamine and edible oils to reduce soft scald of apples. *HortScience* 17(6):964-965.

Wong, J. N., B. S. Luh, and J. R. Whitaker. 1971. Isolation and characterization of polyphenol oxidase isozymes of clingstone peach. *Plant Physiol.* 48:19.

Yamamura, H., H. Bessho, and R. Naito. 1984. Occurrence of black stain on fruit skin (black spots) in relation to growth and development of pericarp tissues in Japanese persimmon. *J. Japan. Soc. Hort. Sci.* 53(2):115-120.

Yamashita, T., H. Ueno, and M. Ishizaki. 1963. Black stain in Japanese persimmon (cv. Fuyu) fruit. *Abst. Japan. Soc. Hort. Autumn Meet.* 1963. 5.