

공기중에 혼합된 탄산가스 농도에 따른 저장딸기의 유기산 변화에 관하여

김동만 · 김길환 · 김창식*

한국과학기술원 식품공학연구소

On the Changes in Organic Acids of Strawberry in Air with Different CO₂ Concentration

Dong Man Kim, Kil Hwan Kim and Chang Sik Kim*

Food Science and Technology Laboratory, KAIST, Seoul

*Department of Food Technology, Dongguk University., Seoul

Abstract

Changes in pH, titratable acidity, some organic acids and brix of the strawberry stored at the different levels of CO₂ in air were measured. The changing trends in pH and the acidity of the strawberries were not clear among the storage treatments, and pH of the strawberries in all the treatments was increased ($r = 0.9615$) by contrast to decrease in the acidity ($r = -0.8483$). Ascorbic acid content of the strawberries at control lot was higher than the contents of the CA stored for the initial 2 weeks after storage. This trend was reversed after that period and the strawberries in air with 30% CO₂ showed the highest retention rate, 28% of the initial content after 5 weeks. Among the analyzed organic acids, malic acid was gradually decreased in all the treatments during storage and the decreasing rates of the strawberries in air with 30% CO₂ was somewhat stupider than those in the others. Pyruvic acid was reduced in the control lot during storage but drastically increased in the strawberries stored at the CA storage conditions between the 2nd and the 3rd week after storage, and then it was decreased.

서 론

밀폐저장용기내의 공기중 산소농도를 저하시키고 탄산가스농도를 높혀줌으로써 저장과실의 품질을 장기간 양호하게 유지시킬 수 있는 CA저장방법은 1930년대 Kidd등⁽¹⁾이 처음 시도한 이래 50여년간 연구, 개발되어왔으나 현재 장기저장을 위해 이 저장방법이 적용되고 있는 과실은 사과와 배등에 거의 한정되어 있고 이외의 과실은 현재에도 실용화를 위한 연구가 계속되고 있다.⁽²⁾

CA저장방법에 의한 과실류의 저장성 향상을 위하여 시도된 연구로는 새로운 CA저장기술의 개발 및 적정 CA저장조건 규명^(3,4) CA저장시 저장과실의 품질에 관련된 생리화학적 변화에 관한 연구⁽⁵⁻⁷⁾로 대별할 수 있는데 생리화학적 연구의 경우 저장중 과실의 유기산 변화에 관하여 연구보고된 결과는 미흡한 실정에 있다.⁽⁸⁻¹⁹⁾

과실에 함유된 유기산은 당과 더불어 과실의 품질을

결정짓는 주요인자로서⁽²⁰⁾ 과실의 세포내 액포속에 용해되어있는데 일부는 유리상태로, 일부는 염상태, 특히 K염상태로 존재하며⁽²¹⁾ 수확후 노화가 진행됨에 따라 TCA회로를 포함한 다양한 경로를 통하여 호흡기질로 이용되어 그 함량이 감소하는 것으로 알려져있다.⁽²²⁾

그러나 과실의 CA저장중 유기산 및 이에 관련된 pH와 적정산도의 변화양상은 연구자, 실험대상과실, 밀폐된 저장용기내의 탄산가스농도에 따라 상이하게 보고되어있다.

본 연구에서는 저장성이 매우 낮아 유통기간이 한정되어있는 딸기의 저장성향상을 위한 CA저장시 저장용기내의 탄산가스농도에 따른 딸기 유기산과 brix 변화를 조사하였다.

재료 및 방법

재료 및 재료의 저장처리

전보⁽²³⁾에서의와 동일한 방법으로 처리하였다.

Brix, pH 및 적정산도

각 조건에서 저장한 딸기를 1주일 간격으로 각구 공히 3반복씩 취하여 waring blender로 각각 마쇄한 후 원심분리하여 그 상등액의 pH와 brix를 측정하였다. 적정산도는 0.1N NaOH를 증류수로 일정하게 희석한 딸기즙의 pH가 8.2로 될 때까지 적가하여 이때 소요된 NaOH량을 산출한 후 구연산으로 환산, 표시하였다.

유기산 분석

딸기절편 일정량을 마쇄하지않고 직접 원심분리(10, 000g)한 직후 상등액을 0.45 μ 의 millipore filter로 여과하였고 C₁₈ Sep-Pak(Waters Associate Co.)를 통과시킨 여액을 유기산 분석용시료로 사용하였다.

유기산은 Turkelson등⁽²⁴⁾ 및 Buslig등⁽²⁵⁾의 방법에 준하여 HPLC로 분석하였는데 적용된 분석조건은 Table 1과 같다.

결과 및 고찰

pH, 적정산도 및 Brix 변화

저장실험에 사용된 딸기의 pH는 3.51로서 국내에서 재배되고 있는 딸기로서는 비교적 pH가 낮은 편이었으나 적정산도는 1.15%로 딸기의 적정산도인 0.76-1.52%의⁽²⁶⁾ 중간정도였다.

Fig. 1은 저장조건을 달리하여 딸기를 저장하였을 때의 pH와 적정산도의 변화를 나타낸 것이다.

Apricot의 경우 공기중에 탄산가스를 2.5~10% 혼합시킨 CA저장구에 저장시 pH가 저온저장조건에서 저장된 대조구에 비해 낮게 유지되었다는 보고⁽⁹⁾와 이와 상반되는 복숭아⁽¹⁰⁾, green bean⁽¹⁴⁾ 및 시금치⁽¹⁵⁾등은 한정된 CA저장조건에서 저장시 pH가 증가되며

Table 1. Specifications and conditions of HPLC for analysis of organic acids

Instrument	Water Model 510
Column	5 μ Radial-PAK TM C ₁₈ Cartridge
Solvent	0.2 M KH ₂ PO ₄ adjusted to pH 2.4 with phosphoric acid
Flow rate	0.8 ml/min.
Detector	RI detector Model 401 UV detector Model 440 (254 nm)
Sample size	10 μ

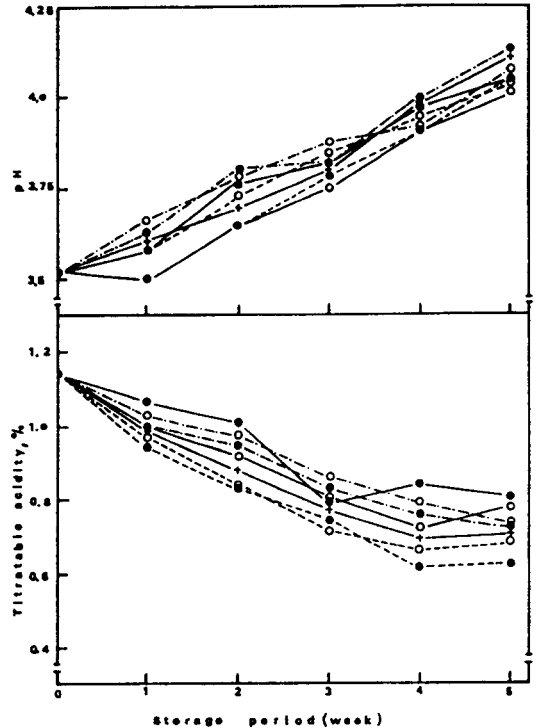


Fig. 1. Changes in pH and tiratable acidity of strawberries kept in air with the different levels of CO₂ during storage

- + — + : air
- — ● : 20% CO₂ in air
- — ■ : 40% CO₂ in air
- — ● : 60% CO₂ in air
- — ○ : 10% CO₂ in air
- — ○ : 30% CO₂ in air
- — ○ : 50% CO₂ in air

broccoli의 경우 밀폐된 저장용기내의 탄산가스농도를 증가시킬수록 cell sap내의 pH가 증가되었다는 보고⁽¹⁶⁾가 있는데 딸기의 경우 대조구와 CA저장구간 및 CA저장구 상호간의 탄산가스농도에 따른 pH변화는 뚜렷한 차이를 보이지 않고 저장기간이 경과함에 따라 높은 상관계수($\gamma = 0.9615$)를 보이며 증가되었다.

한편 저장기간중 적정산도는 pH의 증가에 반하여 전반적으로 감소되었다($\gamma = -0.8483$). 저장구간의 적정산도변화를 비교하여보면 공기중에 탄산가스를 10~40% 혼합시킨 CA저장구에서는 적정산도가 대조구에 비하여 다소 높게 유지되었으나 탄산가스를 50~60%혼합시킨 저장구에서는 대조구보다 낮게 유지되었는데 사과와 배를 CA저장시 적정산도가 증가되었다는 결과⁽¹²⁾와는 차이가 있었다.

한편 딸기의 저장초기 brix는 Fig. 2에서와 같이 8.6으로서 저장기간 경과에 따라 전반적으로 감소되었는데 저장구에 따른 변화의 양상이 pH나 적정산도의 경우보다는 다소 뚜렷하였다. 저장 2주일 후까지는 공기중에 탄산가스를 20% 혼합시킨 CA저장구의 brix가 다른 저장구에 비하여 높게 유지되었으나 그 이후부터는 공기중에 탄산가스를 30% 혼합시킨 구보다 다소 낮게 유지되었다. 그 이외의 저장구에 있어서는 각 저장구간의 차이가 뚜렷하지는 않았지만 저장기간 경과에 따라 부패가 신속히 진행된 대조구의 경우 그 변화가 심하여 저장 3주후부터는 전 CA저장구보다도 brix가 낮게 유지되었다.

유기산의 변화

딸기에 함유된 유기산을 HPLC로 분석시 TCA회로에 관련된 유기산으로는 구연산, 말산, 푸마르산이 다량 검출되었으며 저장중 과실의 조직에 축적되며⁽¹⁰⁾ 축적시 독성물질로서도 작용하는 것으로도 알려진 숙신산⁽¹⁰⁾은 미량만이 존재하는 것으로 나타났다.

한편 이 이외의 유기산으로는 피루브산, 옥살산, 주석산 및 아스코르브산이 검출되었는데 이들 유기산중에 구연산, 주석산, 푸마르산 순으로 딸기중에 다량 함유되어 있었다.

Fig. 3은 저장과실의 품질평가기준으로 사용되어지는

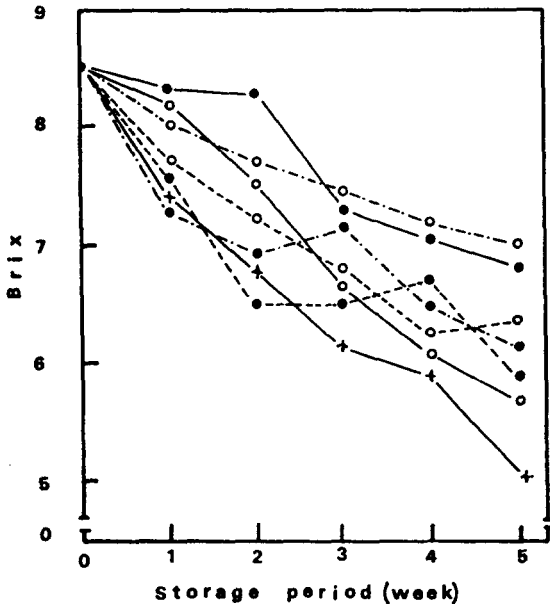


Fig. 2. Changes in brix of strawberries kept in air with the different levels of CO₂ during storage
*The symbols in Fig. are same as in Fig. 1

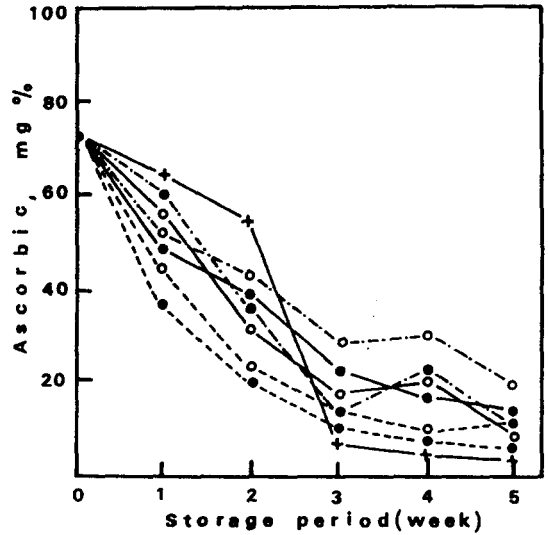


Fig. 3. Changes in ascorbic acid content of strawberries kept in air with different levels of CO₂ during storage

The symbols in Fig. are same as in Fig. 1

아스코르브산⁽²⁷⁾의 저장중 함량변화를 조사한 결과이다.

과실중에 함유된 아스코르브산의 함량은 과실의 pH 및 산도에 의하여 영향을 받는데⁽²⁷⁾ 딸기의 경우 저장중 pH가 증가하고 적정산도가 저하됨에 따라 아스코르브산의 함량이 감소되었다. 딸기에 72mg%가 저장초기에 함유되었던 아스코르브산은 대조구의 경우 저장 2주후에는 56mg%로 CA저장구에 비하여 잔존율이 높았으나 저장딸기의 품질이 급속히 저하됨에 따라 저장 3주후에는 초기함량의 10.8%정도만이 잔존하였다. 그러나 저장 2주후까지는 대조구보다도 아스코르브산의 잔존율이 낮았던 CA저장구의 경우 저장 3주후부터는 대조구보다도 높게 유지되었는데, 특히 공기중에 탄산가스를 30%혼합시킨 CA저장구의 경우 저장 5주후에도 아스코르브산이 28% 잔존하였다. 이러한 결과는 공기중에 함유된 탄산가스자체의 영향보다는 탄산가스에 의해 딸기의 신선도가 대조구에 비해 높게 유지되었기 때문으로 사료된다.

Fig. 4는 딸기를 각 저장조건에서 저장시 구연산을 포함한 6종의 유기산변화를 나타낸 것이다.

구연산은 저장초기 딸기즙에 5.28mg/ml가 함유되었으며 저장 2주후까지는 전반적으로 감소되었는데 그 이후부터는 저장조건에 따라 다르게 변화되었다. 대조구의 경우는 구연산이 저장기간이 경과함에 따라 계속

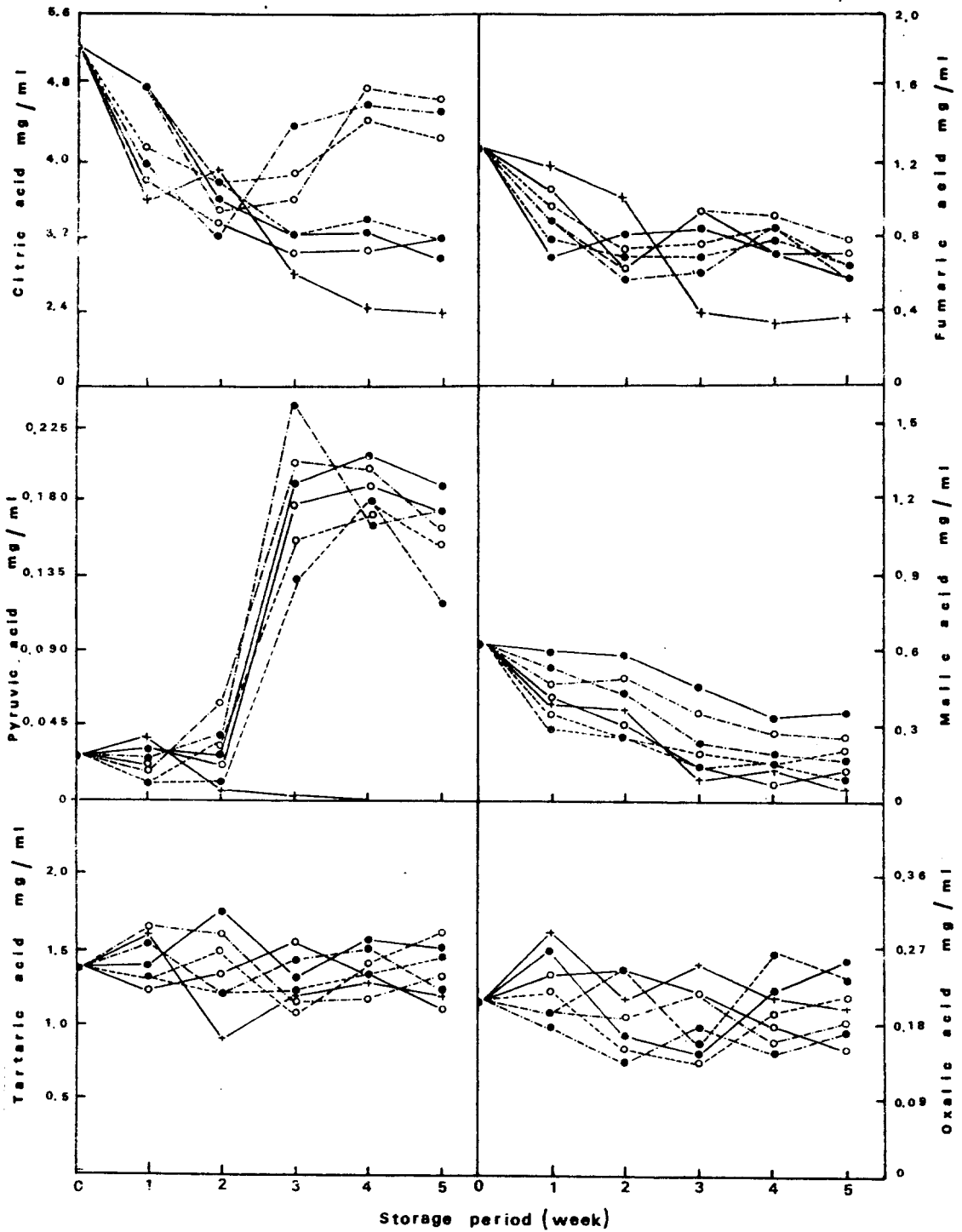


Fig. 4. Changes in some organic acids of strawberries kept in air with different levels of CO₂ during storage

*The symbols in Fig. are same as in Fig. 1

감소된 반면 CA저장구중 저장용기내의 공기를 탄산가스로 30%, 40%, 및 50%씩 치환시킨 저장구에서는 다시 증가하는 경향을 보였다.

저장초기 딸기즙에 ml당 1.28mg이 함유되었던 푸마르산은 대조구의 경우 구연산과 유사하게 저장기간이 경과함에 따라 감소되었으며 CA저장구에서도 저장 2주 후까지는 그 함량이 감소되었는데 그 이후부터는 약간의 변화는 있었으나 전반적으로 저장 2주후의 수준이 유지되었다.

포도의 경우 저장중 함량이 감소되는 것으로 보고된 옥살산과 주석산은⁽²²⁾ 저장기간 및 저장조건에 따른 뚜렷한 변화의 경향이 없이 거의 저장초기의 함량이 전 저장기간동안 유지되었다.

말산은 저장기간이 경과함에 따라 서서히 감소되었는데 CA저장구중에서는 저장용기내의 공기의 20% 및 30%를 탄산가스로 치환시킨 저장구가 다른 저장구보다 완만하게 감소되었으며 그 다음으로는 공기의 40%를 탄산가스로 치환시킨 저장구였는데 그 이외의 CA저장구와 대조구간의 말산함량차이는 뚜렷하지 않았다.

한편 탄수화물의 산화과정중 형성되는 피루브산은 대조구의 경우 저장기간의 경과에 따라 감소되어 저장 3주후에는 그 함량이 매우 미미하였던 반면 CA저장구에서는 이와 반대로 저장 2주후 1주일간 급속히 증가된 후 다소 감소하는 경향을 보였다.

이러한 결과는 일부 CA저장구에서는 저장중 구연산의 함량이 증가되었으나 적정산도가 전반적으로 감소되었고 전보⁽²³⁾에서의 경우 향기성분중 에칠알콜이 저장기간경과에 따라 증가되었던 점으로 미루어 해당작용결과 생성된 피루브산의 일부는 혐기적 대사의 기질로, 나머지의 일부는 조직내에 축적되었기 때문으로 사료된다.

요 약

CA저장시 탄산가스농도에 따른 딸기의 pH, 적정산도, 유기산류 및 Brix 변화를 조사하였다. 저장기간이 경과함에 따라 pH 및 적정산도는 처리구간의 명확한 차이를 나타내지않고 pH의 증가($\gamma = 0.9615$)에 반하여 적정산도는 감소하는 경향($\gamma = -0.8483$)을 보였다. 아스코르브산 함량은 대조구의 경우 저장 2주일까지는 CA저장구보다 높게 유지되었으나 그 이후부터는 급속히 감소되었으며 CA저장구중 용기내의 공기를 탄산가스로 30%치환시킨 저장구가 저장 5주일후에도 초기함

량의 28%가 보존되었다. 검출된 유기산중 말산은 전반적으로 저장중 계속 감소되었는데 공기중에 탄산가스를 30%혼합시킨 저장구가 다른 저장구에 비하여 완만하게 감소되었으며 피루브산은 대조구의 경우 저장기간중 계속 감소되었으나 CA저장구는 저장 2주일후 그 함량이 급속히 증가된 후 감소하는 경향을 보였다.

문 헌

- Kidd, F. and West, C.: *J. Pomol. Hort. Sci.*, 8, 67, (1930)
- Chiba, H., Fujimaki, M. and Iwai, K.: *Food Sci. and Technol.*, P212, Elsevier Pub. Co., (1982)
- Smock, R.M.: *Hort. Rev.*, 1, 301 (1979)
- Salunkhe, D.K. and Wu, M.T.: *CRC Crit. Revs. Food Technol.*, 4, 15 (1974)
- Pratt, H.H.: *Coll. Int. Cent. Nat. Res. Sci.*, No 238 P 153, Paris, France
- Isenberg, F.M.R.: *Hort. Rev.*, 1, 337 (1979)
- Stoll, K., Kocher, V., Gerber, H. and Bussman, A.: *Mitt. Gebiete. Lebensm. U. Hyg.*, 49, 172, (1958)
- Ranson, S.L.: *Nature* (London), 172, 252 (1953)
- Calypool, C. C and Pangborn, R.N.: *Proc. 17th Int. Hort. Cong.* (Abst), 1, 659 (1966)
- WanKiner, B.N.: Effects on CA storage on specific biochemical changes in apricot and peach, Ph.D thesis, Utah State Univ. Logan, Utah (1970)
- Singh, B., Yang, C.C., Salunkhe, D.K. and Rahman, A.R.: *J. Food Sci.*, 37, 48 (1972)
- Littlefield, N.A.: Physiochemical and toxicological studies on CA storage of certain fruits, PH.D Diss, Utah State Univ., Logan, Utah (1968)
- Thomson, N.C.: *Proc. Amer. Soc. Hort. Sci.*, 35, 200 (1935)
- Groeschel, E.C. and Nelson, A.I.: *J. Food Sci.*, 31, 486 (1966)
- Burg, H.F., McGill, J.N. and Nelson, A.I.: *Food Technol.*, 21, 1273 (1967)
- Leberman, K.W., Nelson, A.I. and Steinberg, M.P.: *Food Technol.*, 22, 143 (1968)
- Smock, R.M. and Allen, F.W.: *Proc. Amer. Soc. Hort. Sci.*, 35, 184 (1937)
- Hulme, A.C.: *Nature*, 178, 218 (1956)
- Yong R.E., Romani, R.J. and Biale, J.: *Plant Physio.*, 37, 416 (1962)

20. Burton, W.G.: *Post-harvest Physiology, of Food Crops*, Longman Group LTD (1982)
21. Buser, C. and Matile, P.: *Z. Pflanzenphysiol.*, **82**, 462 (1977)
22. 緒方邦安: 園藝食品の加工と利用, P. 56, 養賢堂版, 東京(1978)
23. 김동만, 강훈중, 김길환: 한국식품과학회지, **19**, 66 (1986)
24. Turkelson, V.T. and Richards, M.: *Anal. Chem.*, **50**, (11) 1420 (1978)
25. Buslig, B.S., Wilson, C.W. and Shaw, P.E.: *J. Agric. Food Chem.*, **30**, 342 (1982)
26. 민병용, 장건형: 한국식품과학회지 **1**(1), 62 (1969)
27. Sinclair, W.P.: *The orange; Its biochemistry and Physiology*, U. of California Press (1961)
(1985년 12월 16일 접수)