

## 韓國產 柑橋果皮의 効率的 利用에 關한 研究

### II. 펙틴, 헤스페리딘, 나린진의 含量에 關하여

張 虎 男, 南 京 璵, 許 宗 和\*

韓國科學院 化學 및 化學工學科

\*濟州大學 食品工學科

## Studies on the Utilization of Korean Citrus Peel Waste

### II. Contents of Pectin, Hesperidin and Naringin

by

Ho-Nam Chang, Kyung-Eun Nam and Jong-Wha Hur\*

*Dept. of Applied Chemistry and Chemical Engineering*

*Korea Advanced Institute of Science, Seoul*

*\*Dept. of Food Engineering, Jeju National University, Jeju*

#### Abstract

Pectin, hesperidin and naringin were extracted from hot air-dried peel (60°C, 1 hr and air velocity 160 fpm) of citrus produced in Korea in order to see the amount of each component contained in the peel. Pectin was extracted by three different methods and the quality and contents of the pectins were determined respectively.

1. The pectin yield by the total pectic substance method was the highest (26.0% for unshiu (U) and 28.5% for natsudaidai (N) expectedly and the soluble pectic substance method the least (13.5%(U) and 15.6% (N)) The yield by method III (extraction by water at pH 1.5 followed by isopropanol precipitation) was intermediate (18.1% (U) and 20.8%(N)).

Anhydrouronic acid (AUA) content was the highest (92.0% (U) and 90.3%(N)) in those by method III. The AUA contents of the other pectins were 80.0% for soluble pectin (for both U and N), 71.6% for the commercial pectin (Sunkist Groups Inc., U.S.A.), 58.0%(N) and 63.4% (U) for total pectic substance.

2. The methoxyl content of total pectic substance was the lowest (4.81%(U) and 4.88%(N)). However, there was no significant difference in methoxyl content among the rest which were found to have low levels(5.27-7.20%).

3. The pectin by method III gave the highest jelly strength. The commercial pectin, soluble pectic substance and total pectic substance were next in order.

4. The hesperidin content of unshiu was 5.07% (dry basis) and the naringin content of natsudaidai 3.03% (dry basis).

#### 序 論

現在 飼料나 漢藥材로 사용되거나 버려지는 감귤의 廢果皮에서 有効成分을 抽出하여 果皮의 効率的 利用

을 모색해 보는 것은 意義있는 일이라 하겠다<sup>(1)</sup>.

특히 감귤과피에서 추출된 펙틴은 외국에서 오래 전 부터 상품화되어 있어 jelly, jam, marmalade 등의 제 조에 重要하게 사용되어 왔으며 최근에는 해바라기씨<sup>(2)</sup>

와 Mango peel<sup>(3)</sup>에서 펙틴 추출에 관한 연구가 보고 되고 있다. 펙틴외에도 과피중에는 나린진, 헤스페리딘, 색소 및 peel oil 등이 있어 이들까지 추출한다면 한층 더 효율성을 높일 것으로 생각된다. 우리나라에서는朴等<sup>(4)</sup>이 감귤 종류에 따른 펙틴의 함량을 CaCl<sub>2</sub>로 침전시켜 밝힌 바 있고徐等<sup>(5)</sup>이 감귤 전과(全果) 및 과피에서의 나린진 및 헤스페리딘의 함량을 밝힌 바가 있을 뿐이다.

본 연구는 온주밀감 및 하밀감의 廢果皮를 熱風乾燥시켜<sup>(6)</sup> 펙틴, 헤스페리딘, 나린진을 추출하고 펙틴의 경우 主成分인 anhydrouronic acid (AUA) content, methoxyl content, ash content, jelly strength에 의한 grade를 측정하고 헤스페리딘은 결정시켜 定量하고 나린진은 용액상태에서 定量하였다.

**材料 및 方法**

**1. 試驗材料 및 試驗**

시험재료는 市中 수퍼마켓에서 구입한 온주밀감(citrus unshiu)과 제주도에서 채취 운반한 하밀감(citrus natudaddai)을 60°C에서 한 시간 동안 열풍건조(풍속 160 fpm)하여 Wiley mill로 20 mesh 정도로 갈아서 사용하였고, 實驗에 사용된 시약은 Wako Chemicals의 EP grade를 썼고 isopropanol은 공업용을 사용하였다.

**2. 과피의 수분함량 측정**

과피를 손으로 벗긴후 함량이 된 저울병에 단층으로 깔고 vacuum oven에서 80°C, 5시간 건조한 후 무게를 측정하였다.

**3. 과피의 일반성분 분석**

조단백질은 micro-kjeldahl method<sup>(7)</sup>를 썼으며 질소 계수는 6.25를 사용했고, 조지방<sup>(8)</sup>은 Labconco Gold Fish Fat Extractor에서 petroleum ether를 용매로하여 4시간 동안 추출하고, 회분은 dry ashing method<sup>(9)</sup>에 의하여 하였으며 탄수화물은 100에서 3가지 성분을 벤 값으로 하였다.

**4. Total Pectic Substance,**

**Soluble Pectic Substance의 추출**

McCready<sup>(10)</sup>의 方法에 의하여 했으며 total pectin을 sodium hexametaphosphate을 사용하여 soluble pectin은 HCl을 첨가하여 pH를 2.2로 맞추은 후 95—100°C에서 30분간 교반 후 추출하여 isopropanol로 침전시켜 건조 후 정량하였다.

**5. 펙틴의 추출(제3의 方法)**

문헌<sup>(11)</sup>에 보고된 방법중의 한 가지를 골라 추출을 시행하였는데, pH는 1.5로 맞추고 90—95°C에서 40분간 교반하여 여과하고 cation exchange resin을 일단 통과시킨 후 pH를 3.6—3.9로 조정하여 isopropanol

(최종농도 60%)을 사용 침전시켜 건조 후 정량하였다.

**6. 펙틴의 특성**

방법 4와 5에 의해 추출된 펙틴을 AUA함량은 McCready<sup>(11)</sup>의 방법에 의해서 우리나라에 수입되어 사용되고 있는 외제 펙틴(Sunkist Groups Inc., U.S.A. Grade 150)과 비교하여 정량하였고, Ash는 과피의 일반분석방법<sup>(9)</sup>에 따랐으며, Methoxyl content는 Saponification method<sup>(12)</sup>에 의해서 정량하고, jelly strength는 jelly strength test 방법에 따라 破斷되기 적절 상태의 압력으로 측정하였다.<sup>(12)</sup>

**7. 헤스페리딘의 추출**

온주밀감 과피에서 문헌<sup>(11)</sup>의 방법에 따라 시료에서 펙틴을 추출한 filter cake를 물로 두 번 씻은 다음 Ca(OH)<sub>2</sub> 및 NaOH를 乾燥果皮의 0.5% 및 1.5%를 각각 넣고 30분간 교반한다. 여과시킨 다음 pH는 12—13이므로 이것을 HCl로 pH 6.5로 맞추어 교반하면서 4시간 동안 방치하여 추출 결정시켜 건조 후 Davis method<sup>(13)</sup>에 의해 정량하였다.

**8. 나린진의 추출**

하밀감 과피에서 문헌<sup>(11)</sup>의 방법에 따라 과피에 3배의 온수를 첨가하여 10분간 교반한 후 Ca(OH)<sub>2</sub>를 건조 과피 중량의 5%로 넣고 잘 저어는 다음 여과하여 pH를 7로 맞추어 Davis method<sup>(13)</sup>에 의하여 정량하였다.

**結果 및 考察**

**1. 밀감의 과피율 및 과피의 수분함량**

우리나라에서 생산되고 있는 온주밀감의 과피율 20±5% 정도이고 기 외 감귤의 포귤 과피율은 30±7%이었다.

이 숫자는朴等<sup>(4)</sup>이 보고한 우리나라 감귤류 전체의 과피율 33%보다는 조금 낮은 값이다. 市中에서 구입한 온주밀감 과피의 수분함량은 70—73%로 껍에 따라 큰 차이가 없었고 그 외 감귤류는 60—73%로 변하고 있음이 실험결과 밝혀졌으나 果木에서 시료 채취후 실험 때 까지의 저장기간과 방법에 따라 조금씩 변할 수 있으므로 70%에서 많이 벗어나지 않는 것으로 생각할 수 있다. 온주밀감의 경우는 6% 정도가 건조과피의 무게로 볼 수 있으며 우리나라 감귤류의 과피율은 30—33%, 수분함량을 70%로 하면 生果의 9—10%가 건조된 果皮의 무게로 생각할 수 있다.

**2. 果皮의 一般分析**

온주밀감 및 하밀감 果皮의 일반분석 결과가 Table 1에 나와 있다. 組織維多 85—90%로 가장 많은 비율을 차지하고 다음 組蛋白이 5—8%로, 組脂肪이 1—2%로 가장 낮고 灰分도 3—5%나 된다. 특히 이 組脂

Table 1. Chemical Composition of Citrus Peel

Varieties	Fat	Protein	Ash	Carbohydrate
Citrus Unshiu Orange	1.03%	4.98%	2.92%	91.07%
Citrus Natsudaikai Hayata	2.06%	7.61%	5.09%	85.24%

Table 2. Amounts of Pectins Extracted by Different Methods

Varieties	Total Pectic Substance	Soluble Pectic Substance	Method Ⅲ
Unshiu	26.0%	13.5%	18.1%
Natsudaikai	28.5%	15.6%	20.8%

肪은 peel oil로 추출되어 醬料에 사용되기도 하며, juice를 잘 때 섞여 들어가 문제가 되기도 한다.

3. 抽出方法에 따른 펙틴 함량

朴等<sup>(4)</sup>이 밝힌 바와 같이 감귤의 품종에 따라 펙틴 함량이 다르겠지만 대개 乾燥 果皮 重量의 30—40%가 펙틴류의 물질로 보고되어 있다. 펙틴물질들은 세포막 또는 세포막 사이의 얇은 층에 존재하므로 이를 추출해 내는 것은 강한 산이나 알카리로 조직을 파괴한 다음 추출하는 방법이 대부분이다. 그러나 지나치게 강한 산이나 알카리로 처리하면 펙틴분자의 加水分解가 일어나 펙틴의 손실이 생기므로 質이 좋은 펙틴을 얻을 수 없다. 따라서 total pectic substance에서는 sodium hexametaphosphate를 써서 추출하기 때문에 펙틴질의 收率이 높다. 그리고 soluble pectic substance

의 경우는 收率이 13—16% 정도이며 total pectic substance의 26—28%에 미하여 半정도에 불과하다. 제3의 방법은 total pectin과 soluble pectin의 중간정도인 18—21%에 이른다(Table 2). 따라서 수율을 올리는 데만 목적이 있다면 강한 산이나 알카리로 처리하면 되겠으나 良質의 펙틴을 얻을 수 없는 단점이 있다.

4. 펙틴의 특성

Table 3에서는 여러가지 방법으로 추출된 펙틴의 성분을 비교하고 있다. 먼저 펙틴의 主成分인 AUA (anhydrouronic acid)는 98% 純度의 polygalactouronic acid를 decarboxylation method로 0.1 N HCl과 0.1 N NaOH를 써서 적정한 결과 125%로 나왔으므로 判定 안의 숫자는 98%로 교정한 수치이다. commercial pectin은 71.6%로 soluble pectin이나 제3의 방법으로 추출한 pectin보다 AUA함량이 낮은 것을 알 수 있다. 바꿔 말하면 제3의 방법으로 추출한 펙틴의 純度가 높은 것을 알 수 있다.

pectin의 jelly 형성에 중요한 역할을 하는 methoxyl 함량은 측정하기에 편리한 saponification method를 택하였다. 비교적 순수한 물질이므로 다른 물질의 간섭에 의한 오차는 극히 적으리라 본다. methoxyl함량이 7% 이하이면 低 methoxyl pectin이므로 우리나라 밀감과 피에서의 pectin은 低 methoxyl pectin에 속한다고 볼 수 있다.

灰分 함량은 total pectin substance의 pectin을 제외하면 매우 낮았으며 더구나 carbonate 함량을 제외한다면 灰分이 全無에 가까움을 알 수 있다. jelly power를

Table 3. Analysis of Pectins Extracted by Different Methods

Pectins	AUA <sup>2</sup> (%) <sup>3</sup>	Methoxyl <sup>4</sup>	Ash <sup>5</sup>	
Polygalactouronic Acid <sup>1</sup>	125 % (98 %)	—	—	
Commercial Pectin	91.3% (71.6)	5.12%	2.3% (0.00)	
Total Pectic Substance	Unshiu	80.9% (63.4)	4.81%	27.5% (27.50)
	Natsudaikai	74.0% (58.0)	4.88%	23.5% (23.10)
Soluble Pectic Substance	Unshiu	102.0% (80.0)	5.58%	2.0% (0.00)
	Natsudaikai	102.0% (80.0)	7.20%	4.0% (0.00)
Pectin by Method Ⅲ	Unshiu	117.4% (92.0)	5.27%	5.3% (0.00)
	Natsudaikai	115.0% (90.3)	5.50%	6.5% (0.01)

- Notes: 1. Sigma chemicals, U.S.A. (98% purity)  
 2. by decarboxylation method  
 3. Normalized with respect to polygalactouronic acid  
 4. by saponification method  
 5. less carbonate

Table 4. Jelly Power of Pectins

Pectins		Jelly Power <sup>a</sup> (psi)
Commercial Pectin		0.35±0.11
Total Pectic Substance	Unshiu	0.13±0.02
	Natsudaikai	0.33±0.02
Soluble Pectic Substance	Unshiu	0.25±0.12
	Natsudaikai	0.18±0.05
Pectin by Method Ⅱ	Unshiu	0.52±0.17
	Natsudaikai	0.51±0.04

## 6. by Fellers-Clague Penetrometer Method

재는 것을 크게 나누어 탄성한계(파괴강도)를 초과하여 jelly를 파괴시키는 파괴점을 찾아내는 방법과 탄성한계 범위 안에서 jelly를 변형시키는 점을 찾아내는 방법으로 두 가지가 있으나 여기서는 前者에 속하는 Fellers-Clague penetrometer와 유사한 방법을 택하여 jelly strength를 측정하였다<sup>(12)</sup>. 이 방법에 의한 결과는 Table 4로 나타났는데 commercial pectin에 비하여 total pectin과 soluble pectin은 jelly strength가 다소 떨어지나 제3의 방법에 의한 pectin은 훨씬 높은 jelly strength를 나타내 주므로 높은 jelly grade를 갖는 것을 알 수 있다.

## 5. 헤스페리딘 및 나라진의 추출

온주밀감에서 황색결정으로 얻은 헤스페리딘의量は 건조중량으로 5.07%였으며 生重當으로는 0.925%로 문헌<sup>(11)</sup>에 보고된 0.7—1%의 범위에 속한다고 볼 수 있다. 하밀감에서 추출한 나라진은 결정은 하지 못하였으나 Davis定量法에 의해서 정량한 결과 3.03%(건조중량비)로 나타났다(Table 5).

이상에서 요약하면 온주밀감과 하밀감의 펙틴의 추출법은 제3의 방법이 우수한 편이며 이 방법에 의한 펙틴의 품질이 비교적 우수하게 나타났으며 열풍건조에 의한 유효 성분의 분해, 손실이 크게 나타나지 않는 것 같았다.

## 요 약

60°C의 열풍으로 1시간 동안 유속 160 fpm의 속도로 건조한 감귤과피에서 펙틴, 헤스페리딘, 나라진을 추출하여 폐과피의 효율적 이용을 도모하고자 하였다.

(1) 추출된 펙틴의 함량은 전 펙틴질(온주밀감 26.0%, 하밀감: 28.5%)로 가장 높았고 용해 펙틴질의 제일 낮았다(온주: 13.5%, 하: 15.6%). 제3의 방법(pH 1.5에서 물로 추출 후 이소프로필 알콜로 침전)에

의한 펙틴 함량은 전 펙틴질과 용해 펙틴질의 중간 정도였다(온주: 18.1%, 하: 20.8%). 우수 유훈산의 함량은 제3의 방법에 의한 펙틴(온주: 92.0%, 하: 90.3%)에 가장 높았으며 용해 펙틴질에 80%(온주 및 하밀감), 외국제(Sunkist Groups, 미국)의 경우 71.6% 및 전 펙틴질의 경우가(온주: 58.0%, 하: 63.4%) 제일 낮았다.

(2) 전 펙틴질의 메톡실 함량이 가장 낮았고(온주: 4.81%, 하: 4.88%) 다른 펙틴들과 커다란 차이는 없었다(5.27%—7.20%).

(3) 젤리의 강도는 제3의 방법에 의한 펙틴의 경우가 가장 높았으며 그 다음은 외제 펙틴, 용해 펙틴질, 전 펙틴질의 순서였다.

(4) 온주밀감 과피의 헤스페리딘 함량은 5.07%(건조중량비)였고 하밀감 과피의 나라진 함량은 3.03%(건조중량비)였다.

## 謝 辭

본 연구는 산학협동 재단의 학술 연구 보조비(1976년도)에 의해 수행되었으며 산학협동 재단측에 감사를 드린다.

## 參 考 文 獻

- 李泳時: 新製品, 新技術, 8, 56(1976)
- Lin, M.T.Y., Humbert, E.S., and F.W. Sosulki: *Can. Inst. Food Sci. Tech J.* 9, 70(1976).
- Srirangarajun, A.N. and Shrikhande, A.J.: *J. of Food Sci.* 42, 279(1977).
- 朴薰, 梁且範, 金載勳, 李春寧: 農化學會誌 9, 97 (1968).
- 徐奇奉·李聖甲·尹仁和: 農工利用研究所·試驗報告. 1009—1037(1968).
- 張虎男, 許宗和: 제1보(열풍건조에 관하여), 식품과학회지 인쇄중.
- AOAC 47, 021—47, 023(1975).
- AOAC 10, 119(1975).
- AOAC 31, 012(1975).
- McCready, R.M.: "Pectin" in *Methods in Food Analysis*, 2nd Ed., Joslyn, M.A. (Ed.) Academic Press(1970).
- 宮崎肇, 寺田-萬士: 食品工業, 17, 81(1974).
- Kertesz, Z.I.: "The Pectic Substances", Interscience Pub.(1951)
- Davis, W.B.: *Anal. Chem.*, 19, 476 (1947).