

한국산 사과의 품종별 펙틴물질들에 관한 연구

임 화 재 · 이 혜 수

서울대학교 가정대학 식품영양학과

A Study on Pectic Substances of Korean Apple Varieties

Wha Jae Rim and Hei Soo Rhee

Dept. of Food & Nutrition, College of Home Economics, Seoul National University

Abstract

Total pectin content of Korean apple varieties at optimum harvest time was determined by carbazole reaction method and pectin fraction content in each variety was also determined. Properties of pectin extracted by 2% Sodium hexa metaphosphate were compared with commercial pectin.

Among apple varieties, pectin contents varied in the range of 0.26-0.48% on fresh basis and 1.76-4.0% on dry basis. Rall's was the highest and then high in order of Spur early blaze, Golden delicious, Fuji., Jonathan.

In each pectin fraction, soluble pectin fractions in Rall's was the lowest and in both Spur early blaze and Golden Delicious were highest but insoluble fractions in the latter were lowest.

Thus the changes in pectic substances in Spur early blaze and Golden delicious seem to be occurred during early ripening.

In the analysis of properties of isolated pectin, ash, anhydrogalacturonic acid(AUA) content and methoxyl content were different among apple varieties. Ash and methoxyl content in all isolated pectin were higher and AUA content lower than in commercial pectin. Degree of esterification(DE) in all apple varieties were above 70%.

I. 서 론

펙틴질은 불용성인 protopectin, 수용성인 pectinic acid와 pectic acid의 총칭으로 분자가 크고 다가이온에 의하여 서로 결합되어 있으므로 과일의 질감, 가공제품의 점성과 겔형성에 주된 역할을 한다.

과일은 숙성중 질이 연화됨에 따라 수용성 펙틴질은

증가하고 총펙틴질과 프로토펙틴, 에스터화의 정도, 그리고 중합도는 감소^{1,2)}한다는 보고가 있다. 과일의 펙틴질에 관한 국내 연구로서는 박³⁾ 등의 왜성사과인 Golden delicious의 수확기별에 따른 펙틴함량 변화 연구, 김⁴⁾의 전주지방 사과종의 펙틴함량에 관한 연구가 보고되고 있고 김⁵⁾에 의한 감의 품종에 따른 펙틴함량에 관한 연구 등이 있다.

이에 본 연구에서는 수확적기의 한국산 사과 품종간

의 펙틴질함량과 그 특성을 알아보려고 하였다.

II. 실험재료 및 방법

1. 실험재료

본 연구에 사용한 사과는 수원 원예시험장에서 1984년 8월 27일 스퍼 얼리 브레이크스(Spur early blaze), 10월 5일 홍옥(Jonathan)과 골덴 델리셔스(Golden delicious), 10월 23일 후지(Fuji)와 국광(Rall's)을 수확하여 다음날 실험재료로 분양 받았다. 시료들과 비교하기 위하여 사과에서 추출한 2~4%회분과 70~75%에스터화된 스위스 Fluka AG, Chemische Fabrik 제 펙틴을 구입하여 사용하였다.

2. 실험방법

1) 과일의 수분함량 측정

사과의 수분함량은 유등⁶⁾의 방법에 따라 측정하였다.

2) Alcohol Insoluble Solid (AIS)의 제조

AIS는 Chang⁷⁾의 방법에 따라 제조하였다. 사과 1kg을 칭량하여 Waring Blender에서 끓는 에탄올과 함께 5분간 마쇄하고(material: alcohol=1:3) 마쇄물을 5분간 끓인 후 여과지를 간 깔때기로 통과시켜 흡인 여과하였다. 얻은 잔여물은 2배의 80%에탄올에 넣어 30분간 상온 방치하고 다시 흡인 여과하여 80%에탄올 2번, 95%에탄올, 아세톤 순으로 세척한 후 45°C 건조기에서 48시간 건조시켰다.

AIS의 수분함량은 유등⁶⁾의 방법에 따라 측정하였다.

3) 펙틴질의 분획 및 정량

Nitta의 방법⁸⁾에 따라 증류수, Sodium hexa metaphosphate (SHMP), HCl을 차례로 사용하여 AIS로부터 수용성 펙틴질(Water soluble pectin-WSP), Sodium hexa metaphosphate 가용성 펙틴질(SHMP soluble pectin-NaSP), 염산 가용성 펙틴질 (HCl soluble pectin-HCl SP)을 분획했다.

AIS에서 분획한 펙틴질은 Carbazole 용액으로 발색하여 Spectrophotometer (Pye Unicam Sp 6-400UV)로 523nm에서 흡광도를 읽고, 표준곡선으로부터 펙틴질의 함량을 구하였다. Anhydrogalacturonic acid를 사용하여 펙틴정량과 동일조건으로 처리하여 표준곡선을 구하였다.

4) 총펙틴질(Total Pectic Substances)의 추출 및 분석

Table 1. Moisture and AIS contents of fresh apples

Cultivars	Moisture (%)	AIS(%)	
		fresh basis.	dry basis.
Spur early blaze	88	2.67	22.12
Jonathan	85.35	2.04	13.92
Golden delicious	82.05	2.53	14.36
Fuji	86.53	2.16	16.06
Rall's	87.88	3.44	28.52

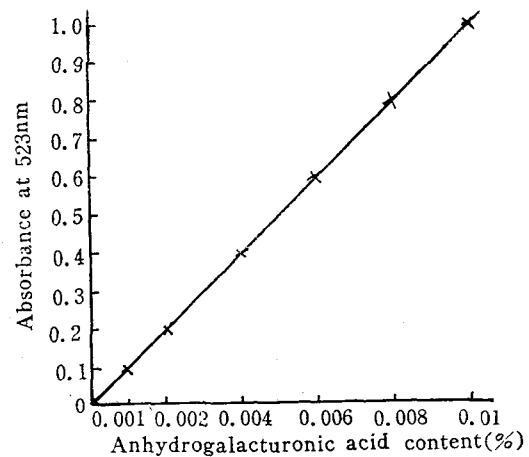


Fig. 1. Standard curve of anhydrogalacturonic acid for pectic substance.

Boothby⁹⁾의 방법으로 총펙틴질을 추출하였다. AIS 20g을 HCl로 pH 3.7로 맞춘 2% SHMP 용액 2l(20g 당 2l extractant)에 녹인 후 4시간 동안 교반시키면서 역류시키고 깔때기를 통과시켜 잔사를 제거한 후 최종농도가 80%¹⁰⁾가 되도록 에탄올을 첨가하여 10분간 교반기로 저어 펙틴질을 침전시켰다. 침전물을 원심분리기로 회수하여 80%에탄올, 아세톤 순으로 세척하고 건조시킨 후 Jeltema¹¹⁾의 방법으로 처리하여 전분을 제거시켰다. 즉 침전물을 증류수 100ml와 잘 혼합한 후 100°C 수조위에서 30분간 호화시켜 냉각한 다음 amyloglucosidase(E.C. 3.2.1.3 Sigma Chemical Co.) 100 units와 2M acetate buffer (pH 4.5) 100ml를 첨가하여 55°C 수조에서 1시간동안 호화된 전분을 분해시켰다. 여기에 농도가 70%가 되도록 에탄올을 첨가하여 100°C 수조에서 30분간 역류시켜 당을 제거하고 용액을 냉각시킨 후 원심분리하여 침전물을 얻어 70%에탄올로 3회 씻고 건조시킨 후 갈아 60 mesh 체

Table 2. Pectin content in apple varieties.

	WSP(%)		NaSP(%)		HCISP(%)		Total pectin(%)	
	fresh basis	dry basis	fresh basis	dry basis	fresh basis	dry basis	fresh basis	dry basis
Spur early blaze	0.068	0.57	0.068	0.56	0.230	1.91	0.366	3.04
Jonathan	0.027	0.18	0.042	0.29	0.189	1.29	0.258	1.76
Golden delicious	0.061	0.34	0.065	0.36	0.222	1.23	0.348	1.93
Fuji	0.032	0.24	0.056	0.42	0.212	1.58	0.300	2.24
Rall's	0.034	0.28	0.109	0.90	0.341	2.82	0.484	4.00

로 쳐서 전분이 제거된 펙틴함량을 칭량하였다.

추출펙틴의 수분 및 회분함량은 유등⁶⁾의 방법으로, anhydrogalacturonic acid (AUA) 함량과 methoxyl 함량은 Hinton^{11,12)}의 적정 방법으로 측정하였으며, 시판펙틴도 동일한 방법으로 처리하여 추출한 펙틴과 비교하였다. 계산식은 다음과 같다. Blank와 back titration 값간의 차이가 검화에 사용된 Alkali 값으로 0.5 N NaOH 1 ml는 methoxyl (CH₃O)의 15.52 mg에 해당된다.

$$\% \text{ methoxyl} = \frac{1.55 \times \text{검화에 사용된 수} \times 0.5 \text{ N NaOH}}{\text{용액의 ml} \times f} \times \frac{\text{wt. of moisture \& ash free pectin(g)}}{\text{wt. of moisture \& ash free pectin(g)}}$$

f : 0.5 N NaOH 수용액의 역가계수

이로부터 에스터화의 정도(degree of esterification)를 구하였다.

$$\% \text{ esterification} = \frac{\% \text{ methoxyl}}{16.32} \times 100$$

% anhydrogalacturonic acid (AUA)

$$= \frac{8.8 \times 0.5 \text{ N NaOH 용액의 total ml 수} \times f}{\text{wt. of moisture \& ash free pectin(g)}}$$

0.5 N NaOH 용액 total ml 수 : initial titration에 사용한 ml 수 + saponification에 사용한 ml 수

III. 결과 및 고찰

1. 과일의 수분함량 및 AIS 함량

과일의 수분함량과 AIS 함량은 Table 1과 같다. 수분함량은 82~88%로 Golden delicious가 다른 품종보다 낮은 편이며 품종별로 보았을때 손등¹³⁾이 발표한 값과는 조금씩 차이가 난다. AIS 함량은 신선중량과 건조중량으로 보았을때 품종간에 약간의 차이가 있으며 국광이 함량이 가장 높고 홍옥이 가장 낮다.

Table 3. The ratio of soluble pectin to insoluble pectin in apple varieties.

	Soluble pectin(%)		Insoluble pectin(%)	
	WSP	NaSP	HCISP	NaSP
Spur early blaze	18.67	18.50	37.17	62.83
Jonathan	10.31	16.26	26.57	73.43
Golden delicious	17.47	18.59	36.06	63.94
Fuji	10.65	18.63	29.28	70.72
Rall's	6.96	22.51	23.47	70.53

2. 사과품종간의 펙틴함량과 펙틴질의 분획

표준곡선 (Fig. 1)을 이용하여 산출한 펙틴함량은 Table 2에서 보는바와 같이 신선중량으로 0.26~0.48%, 건조중량으로 1.76~4.0%로 품종간에 차이가 있었다. 신선중량으로 보아 국광이 0.48%로 가장 높았고 스퍼 얼리 브레이스, 골덴 딜리셔스, 후지, 홍옥의 순이었다. 사과의 성장과 저장중의 펙틴변화 연구¹⁴⁾에 의하면 따기전의 성장 마지막 단계에서 commercial picking time 까지 평균 총펙틴함량은 0.5~1.0%로 품종마다 약간의 차이가 있으며 성숙을 시작하면 펙틴함량은 감소한다고 하는데 본 연구에 사용된 사과는 commercial picking time 보다 조금 늦게 수확한 것으로 앞의 연구 결과보다는 약간 함량이 낮다.

한편 총펙틴에 대한 각 펙틴질분획의 비율을 Table 3에서 살펴보면 WSP은 국광이 6.96%로 다른 품종에

Table 4. Pectin content extracted by 2% SHMP in apple varieties.

	AIS(%)		Pectin yield/AIS (%)	Pectin content/apples(%)	
	fresh basis	dry basis.		fresh basis	dry basis
Spur early blaze	2.67	22.12	14.87	0.399	3.29
Jonathan	2.04	13.92	15.33	0.313	2.13
Golden delicious	2.58	14.36	15.77	0.407	2.26
Fuji	2.16	16.06	19.36	0.418	3.11
Rall's	3.44	28.42	20.23	0.696	5.75

Table 5. Total pectin contents in alcohol insoluble solid (AIS)

	Varieties				
	Spur early blaze	Jonathan	Golden delicious	Fuji	Rall's
Pectin (as AUA, mg/100mg AIS)	13.72	12.61	13.45	13.90	14.08
Pectin(as AUA in sodium hexa metaphosphate extract mg/100mg AIS)	14.04	13.88	14.38	16.19	16.68
% pectin extracted	102.3	110.07	106.9	111.47	118.49

Table 6. Properties of isolated apple pectins.

Analysis	Spur early blaze	Jonathan	Golden delicious	Fuji	Rall's	Commercial pectin
Moisture(%)	11.7	11.5	10.3	11.8	9.5	11.4
Ash(%)	13.6	11.0	7.8	12.8	14.1	1.5
Methoxyl*(%)	15.24	14.41	14.70	13.43	12.97	12.67
Esterification(%)	93.36	88.30	90.05	82.28	79.47	77.65
Anhydrogalacturonic acid (AUA)*(%)	94.5	90.52	91.2	83.61	82.47	96.17

* : On ash and moisture-free basis.

비해 낮은 값을 보이는 반면 스퍼 얼리 브레이크와 골덴 딜리셔스는 18.67%와 17.47%로 다른 품종에 비해 높은 편이었다. 국광은 WSP가 다른 품종에 비해 낮은 반면 NASP는 22.51%로 가장 높았다. 여기서 펙틴질을 용해성 펙틴과 불용성 펙틴으로 나누어 비교해 보면 용해성 펙틴 함량은 국광이 23.47%로 가장 낮고 스퍼 얼리 브레이크와 골덴 딜리셔스가 37.17%와 36.06%로 높은 편이다. 반면 불용성 펙틴 함량은 이 두 품종이 다른 품종보다 낮은 편이다. 이로 미루어 보았을 때 스퍼 얼리 브레이크와 골덴 딜리셔스는 수원 원에 시험장에서 수확한 후 하루 지나는 동안 다른 품종보다 비교적 빨리 불용성 펙틴이 용해성 펙틴으로 변함을 알 수 있다. 이처럼 수확후 펙틴 변화경향은 품

종마다 차이가 있을 수 있어 프로토펙틴이 숙성 초기 단계에서 빠르게 감소하거나 천천히 감소함을 알 수 있고 이러한 경향은 복숭아 품종간의 수확후 펙틴 변화 연구에서도 밝혀졌다¹⁵⁾.

3. 총 펙틴질의 추출과 성분분석

2%SHMP로 추출한 펙틴함량은 Table 4에서 보는 바와 같이 국광이 0.70%로 가장 높았으며 홍옥이 0.31%로 가장 낮았는데 이는 Nitta의 방법에 의해 정량한 결과와 일치한다. Table 5는 각종 사과 AIS 중의 총 펙틴함량을 2% SHMP로 추출하여 정량한 값과 Nitta 방법에 의해 정량한 값을 AUA 함량 기준으로 비교한 것으로 2% SHMP로 추출하여 정량한

펙틴함량이 Nitta 방법에 의해 정량한 값보다 2.3~18.5% 정도 높을때 장동¹⁶⁾의 감귤 과피 중의 펙틴 함량 정량에서 총펙틴질을 SHMP로 추출한 경우가 다른 방법으로 추출한 경우보다 수율이 높다는 보고가 있다.

한편 추출한 펙틴의 특성은 Table 6과 같다. 사과에서 추출한 펙틴과 시판펙틴의 성분을 비교해 본 결과 수분함량은 비교적 비슷한 수치를 보이나 회분함량은 추출 펙틴함량이 시판 펙틴함량보다 크게 높았다. AUA 함량은 시판 펙틴함량 보다 조금 낮아 순도가 약간 떨어짐을 알 수 있으나 추출 펙틴의 AUA 함량은 ash와 moisture-free basis로 구하였으므로 이러한 결과가 나타났다고 볼 수 있다. 메톡실함량은 시판 펙틴보다 높으며 고메톡실펙틴으로 에스터화의 정도는 79.47~93.36%로 모든 사과품종이 속성 jelly형성능력이 높다고 볼 수 있다. Gee¹⁷⁾는 골덴 딜리셔스의 경우 신선하고 단단한 질감을 가진 성숙상태에서 에스터화의 정도는 95%라고 하였는데 본 연구에서는 90.05%로 약간 낮은 편이다.

IV. 요약

수확적기의 한국산 사과품종별 총펙틴함량과 각 펙틴 fraction 함량을 알아 보고 2% Sodium hexa metaphosphate (SHMP)로 추출한 펙틴의 품종간 그리고 시판 펙틴과의 성분을 비교하였다.

Nitta 방법에 의해 정량한 사과와 품종별 펙틴함량은 건조중량으로 1.76~4.0%로 품종간에 차이를 보여 국광이 4.0%로 가장 높았으며 스퍼 얼리 브레이크 골덴 딜리셔스, 후지, 홍옥의 순이었다. 각 펙틴 fraction을 보면 용해성 펙틴함량은 국광이 가장 낮았고 스퍼 얼리 브레이크와 골덴 딜리셔스가 가장 높았다. 한편 스퍼 얼리 브레이크와 골덴 딜리셔스의 불용성 펙틴함량이 낮은 것으로 보아 이 두 사과는 속성초기에 펙틴물질이 많이 변하는 것 같다.

2% SHMP로 추출한 총펙틴질의 성분 분석에서 회분함량은 사과품종간에 차이를 보이며 시판 펙틴보다 높았다. Anhydrogalacturonic acid (AUA) 함량은 시판 펙틴보다 낮으며 품종간에 범위가 다양했다. 메톡실함량은 시판펙틴보다 높으며 모든 사과품종이 70% 이상의 에스터화정도를 가졌다.

참고 문헌

- Kertesz, Z.I., The pectic substances. New York, Interscience Publishers, 1951.
- McCready, R.M. and E.A., McComb, Pectic constituents in ripe and unripe fruit, Food Research, 19:530, 1954.
- 박노풍, 김년진, 김성기, 이종욱, 왜성사과의 저장성과 과실의 형질조사, 농공이용연구소 시험연구보고서, 531, 1975.
- 양철희, 권용주, 김중만, 전주 지방산 사과의 화학성분에 관한 연구 I. 불휘발성 유기산과 펙틴함량의 변화에 관하여, 전북대학교 농대논문집, 7:75, 1976.
- 김연순, 감의 영양적 성분 및 켈화효소 함량조사 연구. 한국 영양학회지. 4(1):19, 1975.
- 유태중, 이동석, 김형수, 권혁인, 식품학 실험(식품분석) 수확사, 1977.
- Chang, Y.S. and C.J.B., Smit, Characteristics of pectins isolated from soft and firm fleshed peach varieties, J. Food Sci., 38:646, 1973.
- Nitta, Y., Effects of preheating on the pectic constituents of potato tubers and some other vegetables and fruits, 가정학잡지, 26(3):173, 1975.
- Boothby, D., The pectic components of plum fruits. phytochemistry, 19:1949, 1980.
- Barrett, A.J. and D.H., Northcote, Apple fruit pectic substances, Biochem. J., 94:617, 1965.
- Jeltema, M.A. and M.E., Zabik, Revised Method for Quantitating Dietary Fibre Components, J. Sci. Food Agric., 31:820, 1980.
- Stier, E.F., C.O., Ball and W.A., McClinn, Changes in pectic substances of tomatoes during storage, Food Tech, 10:39, 1956.
- 손영구, 윤인화: 경제작물 저장 가공에 관한 연구-사과저장에 관한 실험, 농촌 진흥청 농공이용연구소 시험보고서, 714, 1980.
- Hume, A.C., Some aspects of the biochemistry of apples and pear fruits, Advances in Food Research. 8: 297, 1958.
- Pressey, R., D.M., Hinton and J.K., Avants, Developments of polygalacturonase activity and solubilization of pectin in peaches during ripening, J. Food Sci., 36:1070, 1971.
- 장호남, 남경은, 허중화, 한국산 감귤과피의 효

- 을적 이용에 관한 연구, 한국식품과학회지, 41: 251, 1977.
17. Gee, M., R.M., Reeve, and R.M., McCready, Reaction of Hydroxylamine with Pectinic Acids. Chemical studies and Histochemical estimation of the Degree of Esterification of Pectic Substances in Fruit, J. Agric. and Food chem., 7:34, 1959.
-