

감귤과 유자중의 펙틴질의 이화학적 성질

이 현 주 · 이 혜 수

서울대학교 가정대학 식품영양학과

Physicochemical Properties of Pectic Substances from Citrus Fruits

Hun Joo Rhee and Hei Soo Rhee

Dept of Food and Nutrition, Seoul National University

Abstract

This study was carried out in order to investigate the physicochemical properties of isolated pectic substances from Citron, Satsuma mandarin, Marumero, and Natsudaidai.

Among varieties, Citron had the highest value of insoluble pectin and Marumero had the highest ratio of soluble pectin. The total pectin contents isolated by 2% Sodium hexametaphosphate (SHMP) varied in the range of 1.85%~2.63%. Anhydrogalacturonic acid (AUA) contents were 78.64%~89.14% and were lower than commercial pectin. Isolated pectin contained above 7% methoxyl content and above 50% esterification. The apparent molecular weight of commercial pectin and isolated pectin were 72,000 and 42,000~46,000 respectively. Esterification and ester methoxyl content were the lowest and apparent molecular weight was the highest in Satsuma mandarin. Citron's values were a little higher in esterification and ester methoxyl content and lower in apparent molecular weight than the others.

I. 서 론

펙틴질은 불용성인 protopectin, 수용성인 pectinic acid와 pectic acid의 총칭으로서 food fiber가 되며, 또한 가공 식품의 점도와 겔 형성에도 영향을 주는 세포 벽 다당류이다.

특히, 감귤류에서 추출된 펙틴은 높은 물 결합 능력과 겔 형성 능력으로 잼, 젤리 가공에 가장 많이 사용되고

있으며, 제빵, 제과시 bulking agent로, 또 아이스크림류, 드레싱류, 낙농 제품, beverage bases에도 이용된다.

펙틴 물질은 과채류의 세포 성장 중 세포벽의 팽창과 숙성 과정 중 조직변화에 중요한 역할을 하는데, 숙성 도중 조직 변화가 일어남에 따라 불용성 펙틴에 대한 수용성 펙틴의 상대적 양은 증가하고 총 펙틴질의 양, 에스터화 정도, 그리고 중합도 변화에 대해 연구되어 왔고, 감귤류 펙틴에 관한 연구로서는 주스류에서의 혼

탁 문제, 그리고 시판 펙틴의 추출 방법에 관한 연구가 주로 되어져 왔다. 국내 연구로는 박동⁶⁾과 장동⁷⁾의 연구가 있었으나 펙틴 함량 정량에 국한되어 있고 유자의 경우는 향기 성분 분석이 유일하다.

따라서 본 연구는 유자 및 감귤의 펙틴 함량을 알아보고 펙틴을 추출하여 겔 형성 능력과 관련된 여러 이화학적 성질들을 조사 비교하였다.

II. 재료 및 방법

1. 실험 재료

유자(Citron; Citrus junos Tanaka)는 1988년 1월 경동시장에서 구입하였고, 감귤은 1987년 12월부터 1988년 2월에 수확된 청도은주(Satsuma mandarin; Citrus unshiu Marc. 'Aoshima'), 금감자(Marumero; Citrus obovoidea Takahashi), 하귤(Natsudaidai; Citrus natsudaidai Hayata)을 2월에 분양받아 실험 재료로 하였다. 이 때 모든 재료는 씨 만을 제거하고 과피와 과육을 Waring Blendor로 갈아서 사용하였다. 시판 펙틴으로는 스위스 Fluka chemie AG. 제품을 구입하여 사용하였다.

2. 실험 방법

1) 펙틴질의 분획 및 정량

알코올 불용성 고형분(AIS)을 Chang⁴⁾의 방법에 따라 제조하여 Nitta⁵⁾의 방법으로 각 펙틴질을 분획한 후

Blumenkrantz등⁸⁾의 방법에 따라 표준 곡선을 구하여 펙틴질을 정량하였다.

2) 총 펙틴질의 추출 및 정량

Boothby⁷⁾ 방법을 수정하여 실험하였고 Jeltema⁹⁾ 방법으로 전분을 제거 추출하였다.

3) 펙틴질의 분석

① 수분 및 회분 함량 측정

: AOAC¹⁰⁾에 따라 정량하였다

② Ester methoxyl 함량과 Anhydrogalacturonic acid (AUA) 함량 측정

: Gee등¹⁰⁾과 Schultz¹¹⁾ 방법에 따랐다.

% Ester Methoxyl

$$= 3.1 \times \text{mEq of esterified uronic acid carboxyls}$$

% AUA

$$= \frac{176 \times \text{mEq of total uronic acid carboxyls}}{1000} \times 100$$

% Esterification

$$= \frac{\text{mEq of esterified uronic acid carboxyls}}{\text{mEq of total uronic acid carboxyls}} \times 100$$

③ 분자량(Apparent molecular weight) 측정

: Smit등¹²⁾의 방법으로 No. 100 Cannon-Fenske Viscometer를 사용하여 상대 점도를 구하고 이로부터 분자량을 계산하였다 펙틴 용액의 galacturonic acid 농도 측정은 Blumenkrantz등^{8,7)}의 방법을 사용하였다.

Relative viscosity(η_r)

$$\eta_r = \frac{t_s}{t_0}$$

Table 1. Contents of pectic fractions

Varities	Fresh fruit basis (%)				Dry AIS basis (%)			
	Soluble HWSP	Pectin HXSP	Insoluble Pect-in HCISP	Total	Soluble HWSP	Pectin HXSP	Insoluble Pect-in HCISP	Total
Citron	0.599 (26.76)	0.588 (29.21)	0.826 (41.03)	2.013 (100)	9.99 (29.78)	9.80 (29.21)	13.76 (41.01)	33.55 (100)
Satsuma mandarin	0.534 (33.02)	0.431 (26.05)	0.652 (40.33)	1.617 (100)	10.73 (33.04)	8.65 (26.63)	13.10 (40.33)	32.48 (100)
Marumero	0.504 (32.86)	0.555 (36.18)	0.475 (30.96)	1.534 (100)	8.58 (32.82)	9.46 (36.19)	8.10 (30.99)	26.14 (100)
Natsudaidai	0.595 (30.67)	0.605 (31.19)	0.740 (38.14)	1.940 (100)	9.65 (30.69)	9.80 (31.17)	11.99 (38.14)	31.44 (100)

() : pectic constituent ratio

t_s : flow time of pectic solution (sec)
 t_0 : flow time of 1% SHMP solution (sec)

Apparent molecular weight

$$= \left(\frac{t_s}{t_0} - 1\right) \cdot P/c \cdot k$$

$P=6$

$k=4.7 \times 10^{-5}$

c =concentration in terms of g galacturonic acid/100ml

III. 결과 및 고찰

1. 펙틴질의 분석 및 정량

분석된 펙틴질의 양과 총 펙틴질에 대한 비율을 Table 1에 나타내었다. 총 펙틴질의 양은 신선 중량으로 보았을 때 유자가 2.013%로 가장 높았고 다음이 하갈, 청도온주, 금감자의 순이었다. 총 펙틴질에 대한 각 분석의 비율 중 메톡실기 함량이 비교적 높은 Hot

water Soluble Pectin (HWSP)의 비율은 청도온주가 가장 높은 반면 메톡실기 함량이 낮은 Sodium Hexametaphosphate Soluble Pectin (HXSP)의 비율은 가장 낮았다. 용해성 펙틴과 불용성 펙틴을 비교해 보면 유자의 불용성 펙틴 함량이 가장 많았고 금감자와 용해성 펙틴 비율이 다른 품종보다 높았다. 그러나 거의 모든 품종에서 protopectin인 HCl Soluble Pectin (HCISP)의 양이 가장 높았다.

2. 총 펙틴질의 추출 및 정량

감귤류의 AIS에서 2% SHMP로 추출한 총 펙틴 함량을 Table 2에 제시하였고 유자의 총 펙틴은 신선 중량의 2.63%로 가장 많았으며 다음이 하갈이었고 청도온주와 금감자는 각각 1.85%, 1.88%로 비슷한 값을 보였다.

본 실험 방법인 2% Sodium Hexametaphosphate (SHMP)로 추출한 총 펙틴 함량이 표 1의 각 분석물들의 함보다 높은 값으로서, 추출 펙틴의 이화학적 성질 조사를 위해 좀 더 순수하고 양질의 펙틴 물질을 얻었다고 볼 수 있다.

3. 펙틴질의 특성

추출된 펙틴의 특성을 Table 3에 제시하였다. 감귤류에서 추출한 펙틴과 시판 펙틴을 비교할 때 수분 함량은 시판 펙틴이 다소 낮고 회분 함량은 크게 낮았다. 또 AUA 함량은 시판 펙틴보다 추출한 펙틴이 낮게 나타났고, 본 실험 방법으로 추출한 펙틴의 AUA 함량은

Table 2. Total pectin contents of citrus fruits

Varieties	Dry AIS basis(%)	Fresh fruit basis(%)
Citron	43.91	2.63
Satsuma mandarin	37.15	1.85
Marumero	32.07	1.88
Natsudaidai	36.64	2.26

Table 3. Properties of isolated citrus pectin

Analysis	Varieties	Citron	Satsuma mandarin	Marumero	Natsudaidai	Commercial pectin
Molsture (%)		6.30	6.99	6.49	6.25	5.80
Ash (%)		10.27	11.26	9.69	10.66	1.91
Ester methoxyl (%)*		7.99	7.10	8.09	8.15	10.75
Esterification (%)*		55.34	51.22	54.62	52.05	64.09
Anhydrogalacturonic acid (AUA) (%) *		81.96	78.64	84.11	89.14	95.23
Apparent molecular weight ($\times 10^4$)		4.17	4.61	4.38	4.17	7.16

* ash and molsture-free basis

78.64%~89.14%로 나타났으며 청도은주의 AUA 함량이 가장 적었고 하갈이 가장 많았다.

시판 펙틴의 에스테르화 정도는 64.09%로 가장 높았고 추출 펙틴은 유자와 금감자가 청도은주와 하갈보다 다소 높아 모든 품종이 50%를 약간 넘는 high ester pectin으로 "slow set pectin" 이었다.

에스터 메톡실 함량은 시판 펙틴이 가장 높았고 추출 펙틴은 이 보다 낮았으나 모두 7% 이상의 high methoxyl pectin 이었다. 에스테르화 정도가 50%를 넘고 에스터 메톡실 함량이 7%를 넘는 이들 citrus fruits 은 잼 및 젤리 형성에 좋은 재료임을 보여준다.

Apparent molecular weight는 시판 펙틴이 72,000 정도로 가장 크고 추출 펙틴들은 약간의 차이는 있으나 42,000~46,000 정도로 비슷하게 보여진다.

유자의 경우 에스테르화 정도와 에스터 메톡실 함량이 모두 감귤류들 보다 비교적 높았고 분자량은 작았다. 또 청도은주는 에스테르화 정도와 에스터 메톡실 함량이 가장 낮았고 분자량은 가장 컸다. 일반적으로 에스테르화 정도와 에스터 메톡실 함량이 증가하고 분자량이 증가함에 따라 겔 형성 능력과 겔 strength가 커진다^{13,14)}.

IV. 요 약

유자 및 청도은주, 금감자, 하갈의 총 펙틴 함량과 추출 펙틴의 이화학적 특성을 알아 보고자 하였고 다음과 같은 결과를 얻었다.

- 1) 불용성 펙틴 함량은 유자가 가장 많았고 용해성 펙틴의 비율은 금감자가 가장 높았다.
- 2) 2% sodium hexametaphosphate로 추출한 총 펙틴은 신선 증량의 1.85%~2.63%로 품종 간에 다양했고 유자, 하갈, 금감자, 청도은주의 순이었다.
- 3) 추출 펙틴의 AUA 함량은 품종 간에 다양했고 7% 이상의 에스터 메톡실 함량과 50% 이상의 에스테르화 정도를 보여 시판 펙틴보다 높았다. Apparent molecular weight는 시판 펙틴이 72,000으로 가장 컸고 추출 펙틴은 42,000~46,000이었다.
- 4) 청도은주는 에스테르화 정도, 에스터 메톡실 함량에서 가장 낮았고 Apparent molecular weight에서 가장 컸으며, 유자는 에스테르화 정도, 에스터 메톡실 함량이 감귤류에 비해 높았고 Apparent molecular

weight는 작았다.

참 고 문 헌

- 1) Kertesz, Z.I., "The Pectic Substances", Interscience, Publishers, New York, 1951.
- 2) 박 훈, 양단범, 김재욱, 이춘병, 한국산 감귤류의 화학 성분에 관한 연구(III), 농화학회지, 9:97, 1968.
- 3) 장호남, 허종화, 한국산 감귤 과피의 효율적 이용에 관한 연구 II. 펙틴, 헤스페리딘, 나린진의 함량에 관하여, 한국식품과학회지, 9(4):251, 1977.
- 4) Chang, Y.S. and Simt, C.J.B., Characteristics of pectins isolated from soft and firm flesh peach varieties, *J Food Sci.*, 38:646, 1973.
- 5) Nitta, Y., Effects of preheating on the pectic constituents of potato tubers and some other vegetables and fruits, *대한가정학잡지*, 26:173, 1975.
- 6) Blumenkrantz, N and Asboe-Hansen, G., New method for quantitative determination of uronic acids, *Anal Chem.*, 54:484, 1973.
- 7) Boothby, D., The pectic components of plum fruits, *Phyto Chemistry*, 19:1944, 1980.
- 8) Jeltema, M.A. and Zabik, M.E., Revised Method for quantitating dietary fiber components, *J Sci Food Agric.*, 31:820, 1980.
- 9) A.O.A.C.: Methods of Analysis of A.O.A.C. 14th. ed., P. 249, The Association of Official Analytical Chemists, Washington D.C., 1984.
- 10) Gee, M., McComb, E.A and McCready, R.M., A method for the characterization of pectic substances in some fruit and sugar-beet marcs, *Food Research*, 23:72, 1958.
- 11) Schultz, T.H., Determination of the methoxyl content of pectin by saponification and titration, "methods in carbohydrate Chemistry", ed. by R.L. Whistler, Vol. 5, P. 189, Academic Press, New York, N.Y., 1964.
- 12) Smit, C.J. B and Bryant, E.F., Properties of pectin fractions separated on diethylaminoethyl-cellulose columns, *J Food Sci.*, 32:197, 1967.
- 13) Christensen, P.E., Methods of grading pectin in relation to the molecular weight (intrinsic Viscosity) of pectin, *Food Research*, 19:163, 1954.
- 14) Black, S.A and Smit, C.J.B., The Effect of dimethylation procedures on the quality of low-ester pectins used in dessert gels, *J Food Sci.*, 37:726, 1972.