

추출용매가 수용성 사과박 식이섬유의 특성에 미치는 영향

김효중 · 허재관 · 허철성 · 백영진
(주)한국야쿠르트 중앙연구소

Effects of Extractants on the Characteristic of Soluble Dietary Fiber from Apple Pomace

Hyo-Joong Kim, Jae-Kwan Hur, Chul-Sung Huh and Young-Jin Baek
R & D center, Korea Yakult Co., Ltd.

The dietary fiber was extracted from apple pomace with various concentrations of acidic, alkaline solvents and water in 24.4~29.3% yield. The extractions of water-soluble dietary fiber with acidic(6.85%) and alkaline solvent(6.55%) were more effective than the water extraction(6.0%). The higher extraction yield was obtained with increased concentration of acidic or alkaline solvents. The content of galacturonic acid was higher in the order, 0.01 M HCl(77.5%)>0.05 M HCl(76.8%)>H₂O(76.1%)>0.05 M NaOH(73.8%)> 0.01 M NaOH(69.0%) and the extraction with acidic solvent showed the highest pectin yield. The color value increased by extraction with solvent in higher concentration. And at equal concentration, the color value of alkaline extract was higher than that of acidic extract. There was no relationship between the color value and the extraction yield of dietary fiber. In the investigation on the rheological properties, the shear stress increased in proportion to galacturonic acid contents. While water-soluble dietary fiber extracted with acid and water represented Newtonian rheological properties, the alkaline extract was inclined to have converting property from pseudoplastic to Bingham pseudo-plastic with increment of alkaline concentration. In the studies on the time-dependence of apparent viscosity, the thixotropic property with hysteresis loop was observed in alkaline extract.

Kew words : apple pomace, yield, color, galacturonic acid, rheological property

서 론

식물성 식이섬유란 인간의 소화관에서 분비되는 효소에 의하여 소화되지 않는 식물성 다당류와 lignin을 말하는데, 이때 소화되지 않는 다당류는 섬유소와 비섬유질 다당류 polysaccharide인 hemicellulose, pectin질, gum질, mucilage 등의 합계치라고 할 수 있다⁽¹⁾. 식이섬유 중의 pectin은 세포막이나 세포막 사이에 존재하는 중엽에 주로 존재하며, 세포막 내부와 중엽을 매워주는 물질인 동시에 세포막 내부 및 세포와 세포사이를 결합시켜 주는 물질로서 작용한다⁽¹⁾. 국내에서 배출되는 사과박(apple pomace)은 사과주스를 만드는 과정의 부산물로서, 대부분 폐기되거나 가축의 사료로 사용되고 있다. 수많은 양의 사과가 가공되어 사과박이 배출되는데, 사과박 폐기로 인해 토양이 오염될 뿐만 아니라 매립에도 한계가 있으므로 사과박 활용에 대한 궁극적인 대책이 필요하

다. 착즙 후 생긴 사과박의 성분은 지역과 품종 및 가공방법에 따라 다른데, 개략적으로 수분이 66~78%이며 당류(9.5~22%)와 펙틴(1.5~2.5%), 조섬유(4.3~10.5%)가 비교적 많은 반면에 단백질(1.03~1.82%), 지방(0.82~1.43%), 회분(0.56~2.27%) 및 무기질(0.6~1.3%)의 양은 적은편이다⁽²⁾. 산업적으로 펙틴을 생산할 때는 감귤류나 사과박 등에 비용이 저렴한 산 용액을 처리하는 화학적 방법을 주로 사용하며, low methoxyl pectin의 제조는 중간 단계에서 알칼리로 비누화반응을 거친다⁽³⁾. 그리고 펙틴의 수율과 순도를 높이기 위해 세포벽 성분을 가수분해할 수 있는 효소를 사용하는 효소처리 방법이 있다⁽⁴⁾. 물리적인 방법으로는 autoclaving, popping, blanching, 압출성형 등 가열처리로 식품조직의 결합력을 약화시켜 불용성 상태로 존재하는 식물 세포벽의 구조를 수용화하여 수용성 식이섬유의 함량을 증가시키는 방법이 있다^(5,6).

본 연구는 산이나 알칼리 용매로 사과박으로부터 식이섬유를 추출하고 이들의 특성을 조사함으로써 식품소재로서의 사과박 이용 가능성을 확인하고자 하였다.

재료 및 방법

시료 및 시약

본 연구에서 사용한 사과박은 충북원예조합에서 홍옥과 아

Corresponding author : Hyo-Joong Kim, R & D center, Korea Yakult Co., Ltd. #418-12, Kome-Ri, Kiheung-Eup, Yongin-Si, Kyunggi-Do, 449-900, Korea
Tel : 82-31-286-9600
Fax : 82-31-286-9601
E-mail : hjkim@institute.yakult.co.kr

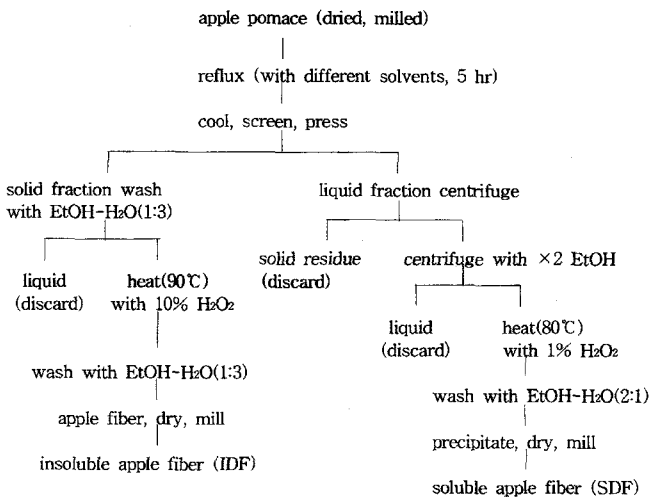


Fig.1. Flow diagram for obtaining dietary fiber from apple pomace.

오리를 주종으로 하여 농축사과주스를 제조할 때 생긴 부산물로서, 이것을 수분함량 10%로 건조한 후 hammer mill로 분쇄하여 80 mesh 체를 통과시켜 -5°C에 저장하면서 실험에 사용하였다. 실험에 이용한 추출 및 분석 시약들은 특급품 이상을 사용하였다.

사과박으로부터 식이섬유 제조

사과박으로부터 식이섬유를 Walter 등⁽⁷⁾의 방법을 참조하여 Fig. 1의 방법으로 추출하여 제조하였다. 추출용매로는 H₂O, 0.01 M HCl, 0.05 M HCl, 0.01 M NaOH, 0.05 M NaOH를 사용하였다.

불용성 식이섬유의 제조는 사과박 150 g에 각각의 용매를 700 mL씩 첨가하여 5시간 동안 105°C에서 추출하고 냉각하였다. 이것을 여과 압착한 후 pulp를 EtOH-H₂O(1:3) 용액으로 세척하고 표준망체(No.100)로 걸러 10% H₂O₂(v/v)가 혼합된 EtOH-H₂O(1:3)에 넣고 90°C로 연갈색이 될 때까지 표백시켰다. EtOH-H₂O(1:3)로 잔류 H₂O₂를 완전 세척한 다음 건조(60°C), 분쇄하여 불용성 식이섬유를 제조하였다.

수용성 식이섬유의 제조는 사과박을 각각의 용매로 같은 방법⁽⁷⁾으로 추출 한 후 여과액을 냉동 원심분리기(Sorvall RC-5B, France)로 원심분리(10,500×g, 10분)하여 침전물을 제거하고, 그 여과액에 2배의 95% EtOH(v/v)과 혼합하여 충분히 교반한 후 다시 원심분리(10,500×g, 10분)하였다. 침전물을 1% H₂O₂(v/v)가 혼합된 EtOH-H₂O(2:1)에 넣고 80°C로 연갈색이 될 때까지 표백시켰다. 이것을 EtOH-H₂O(2:1)로 잔류 H₂O₂를 완전 세척한 다음 열풍건조(60°C), 분쇄하여 수용성 식이섬유를 제조하였다.

펙틴 함량

펙틴 함량을 측정하는 방법은 추출된 펙틴의 galacturonic acid를 m-hydroxydiphenyl 법으로 유도체화하여 측정된 galacturonic acid 량을 시료량에 대한 백분율로 나타내었다⁽⁸⁾. 냉각된 0.01%(w/v)의 시료용액 0.5 mL에 진한 황산을 이용하여 제조한 12.5 mM의 sodium tetraborate를 3 mL를 가한 후

100°C에서 5분간 교반하였다. 실온에서 냉각시킨 위의 용액에 0.5%(w/v) NaOH에 녹인 0.15% m-hydroxydiphenyl 0.05 mL를 가하여 실온에서 20분간 교반시킨 후 발색시켜 520 nm에서 흡광도를 측정하였다. Galacturonic acid를 사용하여 작성한 표준곡선으로부터 각각의 흡광도에 대한 펙틴의 량을 산출하였다.

색도

추출액의 색깔 변화와 수용성 식이섬유 수율과의 관계 여부를 확인하기 위하여 사과박을 환류냉각한 후 여과액을 원심분리하여 침전물을 제거하고, 여기에 2배의 70% EtOH(v/v)을 혼합하여 다시 원심분리하여 생긴 에탄올 용매의 색도를 색차계(Minolta Co., model CT-210, Japan)로 측정하였다. 측정치는 Hunter's color value인 L_a* (lightness), a_b* (redness), b_b* (yellowness) 및 원점과 좌표간의 거리인 $\sqrt{L^2 + a^2 + b^2}$ 값으로 색도를 평가하였다.

유동특성

각 시료의 유동특성은 원통형 점도계(Haake Viscometer VT500, Germany)에 NV probe를 사용하여 측정하였다. 시료로는 각각의 수용성 식이섬유를 4%(w/v) 용액으로 제조하여 냉장보관 하면서 사용하였다. 일반적인 유동특성 측정을 위하여 10 mL의 시료를 20°C에서 전단속도를 0 sec⁻¹에서 600 sec⁻¹까지 변화시키면서 전단응력을 측정하였다^(9,10). 시간의존 특성을 관찰하기 위하여 일정 전단속도(500 sec⁻¹) 하에서 시료의 전단응력을 측정하였다. 또한 thixotropy(의액성) 특성을 파악하기 위하여 전단속도를 0 sec⁻¹에서 600 sec⁻¹까지 증가시켰다가 다시 600 sec⁻¹에서 0 sec⁻¹까지 연속적으로 감소시키면서 변화하는 전단응력을 측정하였다⁽¹¹⁾.

유동 특성값의 계산은 Power law model(1)⁽¹²⁾을 이용하여 점도지수(K, consistency index, Pa · sⁿ)와 유동지수(n, flow behavior index)를 구하여 해석하였고, Casson model(2)⁽¹³⁾을 이용하여 시료의 항복력을 구하였다.

$$\tau = K \cdot \dot{\gamma}^n \tag{1}$$

$$\sqrt{\tau} = \sqrt{C} + K\sqrt{\dot{\gamma}} \tag{2}$$

τ : 전단응력(shear stress, Pa)

γ̇ : 전단속도(shear rate, sec⁻¹)

C : 항복력(yield stress, Pa)

K : 점도도 지수(consistency index, Pa · Pa · sⁿ)

결과 및 고찰

사과박 식이섬유의 성분 비교

사과박으로부터 여러 가지 용매를 이용하여 수용성과 불용성 식이섬유를 제조하여 수율과 galacturonic acid 함량을 측정하였다(Table 1). 식이섬유 함량은 불용성 식이섬유(IDF)가 23.3%(A)에서 17.9%(B) 범위였다. 수용성 식이섬유(SDF)는 E(7.7%)>C(7.2%)>B(6.5%)>A(6.0%)>D(5.4%)의 순서로, 그리고 산과 알칼리 용매의 농도가 높을수록 수율이 높았으며 SDF의 평균수율은 산 추출 6.85%, 알칼리 추출 6.55%로서 0.01 M NaOH의 추출용매를 제외하고는 물 추출 6.0%보

Table 1. Yield of insoluble dietary fiber(IDF), soluble dietary fiber(SDF) content of galacturonic acid in fractions extracted from apple pomace

Solvent	Insoluble dietary fiber		Soluble dietary fiber	
	Yield(%)	Yield(%)	Yield(%)	Galacturonic acid(%)
A : H ₂ O	23.3	6.0	76.1	
B : 0.01 M HCl	17.9	6.5	77.5	
C : 0.05 M HCl	18.8	7.2	76.8	
D : 0.01 M NaOH	20.7	5.4	69.0	
E : 0.05 M NaOH	18.5	7.7	73.8	

Table 2. Hunter color values of apple pomace extract eluted by ethanol

Solvent	Hunter color value			
	L	a	b	$\sqrt{\{L^2 + a^2 + b^2\}}$
A : H ₂ O	99.5	-0.9	+4.6	99.62
B : 0.01 M HCl	99.6	-0.8	+4.5	99.71
C : 0.05 M HCl	96.5	+1.0	+10.6	97.15
D : 0.01 M NaOH	98.4	-1.5	+8.4	98.78
E : 0.05 M NaOH	88.9	-0.4	+42.9	98.90

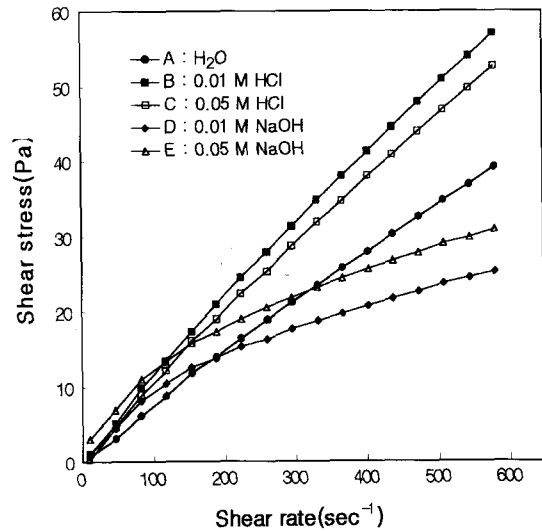
다 높았다. 전체 식이섬유 평균함량은 IDF 19.8%, SDF 6.6%로서 IDF 26%, SDF 10~18%를 추출하였다는 Walter 등⁽⁷⁾의 보고보다는 수율이 낮았지만, SDF가 3.2%였다는 Carson 등⁽¹⁴⁾의 보고보다는 2배 이상 높았다.

펙틴 함량을 알아보기 위하여 수용성 식이섬유의 galacturonic acid 함량을 측정 한 결과, B(77.5%)>C(76.8%)>A(76.1%)>E(73.8%)>D(69.0%)의 순서로 많았으며, 산 용매로 추출시 펙틴의 수율이 가장 우수하였다. 사과박을 0.05 M HCl로 추출했을 때 galacturonic acid 함량이 75.7%이었다는 이 등⁽¹⁵⁾의 보고보다 본 연구의 경우, galacturonic acid 함량이 76.8%로 약간 높게 나타났는데 성분함량의 차이는 재배 장소나 품종 또는 사용된 추출방법에 따라 상당한 차이가 있다고 사료된다⁽¹⁶⁾.

사과박 식이섬유가 식품의 구성성분으로 사용될 때 색상이 제품의 상품성에 미치는 영향은 대단히 크므로 필요에 따라 색상을 조정할 필요가 있다. 추출액의 색도와 수용성 식이섬유 수율과의 관계 여부를 확인하기 위하여, $\sqrt{\{L^2 + a^2 + b^2\}}$ 값을 측정 한 결과는 Table 2와 같다. 에탄올 용매로 용출된 사과박 추출액의 색은 E(6.15)>C(3.41)>A(1.92)>D(1.40)>B(1.32) 순서로 높게 나타났다. 추출용매의 농도가 높을수록 그리고 같은 농도에서는 알칼리추출이 산추출보다 짙은 색도를 나타내었는데 특히, 0.05 M NaOH로 추출시 색도가 높았다. 그러나 색도와 Table 1에서의 수용성 식이섬유 추출수율 간에는 상관관계가 없었다.

유동특성

각 시료의 전단속도에 대한 전단응력의 변화를 관찰한 결과는 Fig. 2에서 보는바와 같이 추출용매와 용매의 mole농도에 따라 상당한 차이를 나타내었다. 전단속도를 1 sec⁻¹에서

**Fig. 2. Shear stress vs. shear rate of rehydrated colloidal solute, extracted by refluxing with different solvents at 20°C****Table 3. Rheological parameters of rehydrated colloidal solute, extracted by refluxing with different solvents at 20°C**

Solvent	Power-law model		Casson model	
	K(Pa · s ⁿ)	n	R ² (1)	C(Pa)
A : H ₂ O	0.0574	1.0400	0.99	0.0146
B : 0.01 M HCl	0.1177	0.9759	1.00	0.0593
C : 0.05 M HCl	0.0096	0.9339	0.95	0.0101
D : 0.01 M NaOH	0.1987	0.7322	1.00	0.5889
E : 0.05 M NaOH	0.9312	0.5543	1.00	2.9760

¹⁾coefficient of determination

600 sec⁻¹까지 증가시킬 때 전단응력은 B>C>A>E>D의 순서로 비례적으로 증가하였다. 이는 Table 1의 galacturonic acid 함량 순서와 비례적인 양상을 나타내었다. 알칼리에 의해 galacturonic acid의 methyl ester group이 쉽게 가수분해되어 질형성 능력이 감소한다는 결과와 일치하였다⁽¹⁶⁾. 본 실험에서도 알칼리 추출시료의 전단응력이 가장 낮게 나타났다. 각 시료의 유체곡선을 비교하면 A, B, C는 전단속도와 전단응력이 직선형으로 정비례하는 Newtonian 유동특성을 보였다. 그러나 D, E는 전단속도에 따라 전단응력이 hyperbolic하게 증가하는 pseudoplastic 유동특성으로 나타내었다. 이와같은 리올로지상의 성질변화는 그 식품 내에 존재하는 고분자 화합물의 농도 외에도 그 분자량의 크기, 형태, 용매와의 상호작용 등에 기인하는 것으로 사료된다⁽¹⁶⁾.

시료의 유동 특성을 좀더 구체적으로 분석하기 위하여 Power law model과 Casson 식에 적용한 결과는 Table 3과 같다. 유동지수(n)를 비교하면 D, E의 경우 0<n<1의 조건을 보이며 pseudoplastic 유동특성으로 해석되었다. A, B, C의 경우는 유동지수가 1에 가깝게 나타나 Newtonian 유동특성을 재확인 할 수 있었다. 또한 항복력(C)의 변화를 주목하면 D, E의 경우 각각 0.5889와 2.9760로 A, B, C 각각 0.0146, 0.0593, 0.0101에 비하여 높게 나타났다. 이로서 D, E는 항복력을 동반한 Bingham pseudoplastic 유동특성으로도 해석될 수 있다고 사료된다.

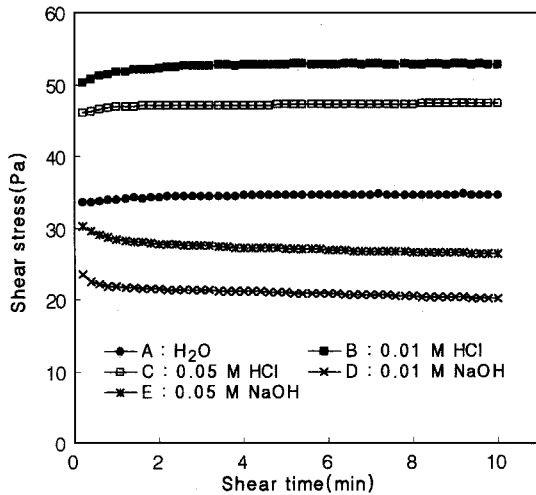


Fig. 3. Changes of shear stress as a function of shear time for rehydrated colloidal solute at 500 sec⁻¹ and 20°C

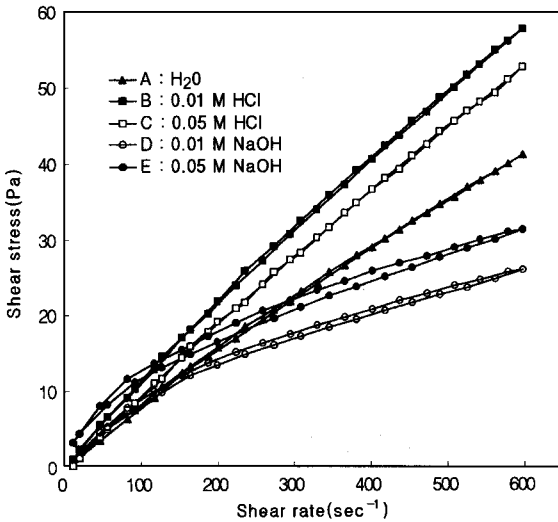


Fig. 4. Hysteresis of rehydrated colloidal solute, extracted by refluxing with different solvents at 20°C

수용성 사과박 식이섬유의 겔보기점도와 시간의존 특성을 관찰하기 위하여 500 sec⁻¹의 전단속도로 10분간 전단응력의 변화를 측정하였다. Fig. 3에서와 같이 물(A)과 산추출(B, C) 시료는 시간이 경과함에 따라 겔보기점도가 일정하거나 미세하게 증가하는 반면에, 알칼리추출 시료(D, E)는 겔보기점도가 감소하였다.

이러한 결과를 좀더 구체적으로 파악하기 위하여 Hysteresis loop에 관한 실험을 수행하였다. 즉, 전단속도를 0 sec⁻¹에서 600 sec⁻¹까지 증가시켰다가 다시 연속적으로 600 sec⁻¹에서 0 sec⁻¹까지 감소시키며 각 시료의 전단응력을 관찰하였다⁽¹⁷⁾. Fig. 4에서 나타난 결과로 보면 물(A)과 산추출(B, C) 시료는 상승곡선과 하강곡선이 일치하여 구조적 붕괴가 없음을 알 수 있었다. 그러나 알칼리추출(D, E) 시료는 hysteresis loop를 형성하였다. 이 loop으로 둘러 쌓인 면적은 시간의존성의 크기에 비례한다고 알려져 있으며 조직의 구조적 붕괴를 의미한다⁽¹⁸⁾. 이로써 알칼리 추출시료는 다소간의 thixotropy 성질을 지닌다고 사료된다.

요 약

농도를 달리한 산과 알칼리용매 및 물로 사과박에서 식이섬유를 추출하여 24.4~29.3% 범위의 총 식이섬유를 얻었다. 수용성 식이섬유는 산용매로 6.85%, 알칼리용매로 6.55%를 추출하여 모두 물추출 6.0%보다 높았으며, 산과 알칼리용매의 농도가 높을수록 추출수율이 좋았다. 수용성 식이섬유의 galacturonic acid 함량은 0.01 M HCl(77.5%)>0.05 M HCl(76.8%)>H₂O(76.1%)>0.05 M NaOH(73.8%)>0.01 M NaOH(69.0%)의 순서로 많았으며, 산용매로 추출시 펙틴의 수율이 가장 우수하였다. 추출액의 색도는 추출용매의 농도가 높을수록 그리고 같은 농도에서는 알칼리추출이 산추출보다 높았고, 색도와 수용성 식이섬유 추출수율 간에는 유의성이 없었다. 그리고 각 시료의 유동특성을 조사한 결과, 전단속도를 1 sec⁻¹에서 600 sec⁻¹까지 증가시킬 때의 전단응력은 galacturonic acid 함량이 많을수록 증가하였다. 산과 물추출에 의한 수용성 식이섬유의 물성은 Newtonian 유동특성을 나타낸 반면에 알칼리추출 시료는 pseudoplastic 유동특성에서 알칼리농도가 증가할수록 항복력을 동반한 Bingham pseudoplastic 유동특성으로 전환되는 경향을 보였다. 겔보기점도와 시간의존성의 관계에서는 알칼리 추출시료에서 hysteresis loop이 관찰되었고 thixotropy 성질을 지님을 알 수 있었다.

문 헌

1. Lee, K.S. and Lee, S.H. Determination of dietary fiber content in some fruit and vegetables (in Korean). Korean J. Food Sci. Technol. 19: 317-323 (1987)
2. Hang, Y.D. Production of fuels and chemicals from apple pomace. Food Technol. 41: 115-117 (1987)
3. Renard, C.M.G.C., Voragen, A.G.J., Thibault, J.F. and Pilink, W. Extraction of insoluble pectin by chemical means. Carbohydr. Polym. 40: 9-25 (1990)
4. Renard, C.M.G.C., Voragen, A.G.J., Thibault, J.F. and Pilink, W. Comparison between enzymatically and chemically extracted pectins from apple cell walls. Anim. Feed Sci. Technol. 32: 69-72 (1991)
5. Nyman, M., Schweizer, T.F., Palsson, K.E. and Asp, N.G. Effect of processing on fermentation of dietary fiber in vegetables by rats. Lebensm. Wiss. Technol. 24: 433 (1991)
6. Guillon, F., Barry, J.L. and Thibault, J.F. Effect of autoclaving sugar-beet fiber on its physico-chemical properties and its *in vitro* degradation by human fecal bacteria. J. Food Sci. Agric. 60: 69 (1992)
7. Walter, R.H., Rao, M.A., Sherman, R.M. and Cooley, H.J. Edible fibers from apple pomace. J. Food Sci. 50: 747-749 (1985)
8. Blumenkrantz, N. and Asboe-Hansen, G. New method for quantitative determination of uronic acid. Anal. Biochem. 54: 484-489 (1973)
9. Lee, B.Y., Lee, Y.C., Kim, H.M., Kim, C.H. and Park, M.H. Rheological properties of the gelatinized yam starch solution (in Korean). Korean J. Food Sci. Technol. 24: 619-622 (1992)
10. Haper, J.C. and Lebermann, K.W. Viscometric behavior of tomato concentrate. J. Food Sci. 30: 470-476 (1965)
11. Ha, S.K. and Choi, Y.H. Rheological characteristics and viscosity prediction models of tomato ketchup suspensions (in Korean). Korean J. Food Sci. Technol. 20: 812-819 (1988)
12. Rao, M. A. and Anantheswaran, R.C. Rheology of fluids in food processing. J. Food Technol. 36: 116-126 (1982)
13. Charm, S.E. The direct determination of stress shear rate behavior of foods in the presence of a yield stress. J. Food Sci. 28: 107-

- 113 (1963)
14. Carson, K.J., Collins, J.L. and Penfield, M.P. Unrefined, dried apple pomace as a potential food ingredient. *J. Food Sci.* 6: 1213-1215 (1994)
15. Lee, S.C., Yuk, H.G., Bae, S.M., Hwang, Y.L., Choi, J.S. and Cho, Y.J. Extraction of pectin with Exo-polygalacturonase from apple pomace (in Korean). *Korean J. Food Sci. Technol.* 31: 68-73 (1999)
16. Kim, D.H. Food chemistry. In *Food Polysaccharide and fluidity of fluid food.*, 2nd ed., Tamgudang, Korea, pp. 319-363 (1990)
17. Bauer, W.H. and Collins, E.A. Thixotropy and dilatancy. In *rheology and applications.* Eirich, F.R.(ed), Academic Press, New York, Vol .4, pp. 423-436 (1972)

(2000년 8월 31일 접수)