

# 감귤류 과피내의 Pectinesterase 작용에 의한 Low Methoxyl Pectin 조제 및 특성에 관한 연구

尹慶姬, 尹 善, 李明熙

연세대학교 가정대학 식생활과

(1982년 11월 20일 수리)

## Preparation of Low Methoxyl Pectins by Pectinesterase in Tangerine Albedo and their Chemical, Physical and Gelling Properties

Kyung Hee Yoon, Sun Yoon and Mung Hee Lee

*Dept. of Food and Nutrition, College of Home*

*Economics, Yonsei University, Seoul*

*(Received November 20, 1982)*

### Abstract

The purpose of this study was to prepare low methoxyl pectins (LMPs) by pectinesterase (PE) using waste tangerine peels and to compare the chemical, physical and gelling properties of the prepared pectins with the commercial LMP.

The LMPs were prepared by treating albedo with 0.25M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> to activate the PE. PE was then inactivated by heating. The sample was centrifuged and the supernatant was collected. LMP was obtained as precipitate by adding alcohol to the collected supernatant.

The amounts of extractible pectins in albedo were 12.71~12.98% on a dry weight basis.

Methoxyl contents of LMPs prepared by treating albedo with PE at pH 7.5 for 10min, at pH 8.5 for 10 min, 20min and 30min were 5.12%, 4.27%, 3.08%, 1.85% respectively, demonstrating that the methoxyl contents of the preparations decreased as the degree of treatment albedo with PE increased. The acetyl contents of the preparations ranged from 0.09% to 0.12%, the values of which do not interfere with gel formation. The anhydrouronic acid contents of the prepared pectins were in the range of 94.2%~94.8%. The values of viscosity and molecular weights of the prepared LMPs tend to decrease as the degree of PE action on albedo increased.

The textural value of the prepared LMP gels determined by Consistometer, Ridgelimeter and Instron demonstrated that the excess treatment of albedo with PE significantly impaired the gelling properties of the preparations.

### 序 論

우리나라 감귤류의 생산량은 지속적인 생산 증가 추세를 보여 1980년도 생산량은 16만 M/T으로 총 과실 생산량의 19%에 달한다.<sup>1)</sup> 생산된 감귤류는

대부분 생과로서 가정용으로 소비되고 일부는 공장에서 통조림 가공에 이용되고 있다. 감귤류의 폐과피는 평균 33%로서 현재 사료나 한약재에 소량 이용되고 대부분은 폐기되고 있는 실정이다.<sup>2)</sup>

감귤류의 과피는 펙틴의 우수한 급원으로, 외국

의 경우 이로부터 상품펙틴을 생산하여 실생활에서 널리 사용하고 있다. 특히 저메톡실펙틴은 저열량식이 식품에 이용될 수 있으며, 식품의 coating 물질로도 이용된다. 또한 보수력을 지니므로 제빵의 staling방지에 사용되고, 유회제와 thickener 등으로도 사용된다.<sup>3)</sup>

이에 본 연구는 감귤류 과피내에 양질의 펙틴과 pectinesterase (PE)가 함께 존재하고 있는 사실에 근거하여, 감귤류 폐과피로부터 단순하고 저렴한 저메톡실펙틴의 조제법을 수립하는데 목적을 두었다. 또한 효소의 작용에 의해 조제된 저메톡실펙틴의 물리화학적 성질 및 겔의 특성을 상품펙틴과 비교 검토하였다.

**材料 및 方法**

**1. 재 료**

펙틴 추출을 위한 시료로 신촌 시장에서 1981. 12월에 구입한 온주 밀감의 과피를 사용하였다. 과피에서 분리한 albedo를 전기 마쇄기로 갈아 냉동 보관하여 사용하였다. 본 실험에 사용한 상품펙틴은 덴마크제 (Type-102, The Copenhagen Pectin Factory Ltd.) 저메톡실펙틴을 사용하였다.

**2. 방 법**

**1) Pectinesterase (PE) 의 추출 및 pH에 따른 활성 측정**

Bellakormer 등<sup>4)</sup>의 방법에 따라 albedo : 0.25 M NaCl 을 1 : 3의 비율로하여 3분간 마쇄기로 갈고, 4℃에서 pH7.0을 유지시키면서 2시간 동안 교반한 후 0℃에서 3, 200xg로 원심분리하였다. 상층액을 회수하여 효소의 활성을 측정하기 위한 시료로 사용하였다.

효소의 활성은 Kertesz 방법<sup>5)</sup>에 의해 측정하였다. 즉, PE 1 unit는 1분간 1μm의 메톡실기를 방출시키는 PE의 능력을 나타낸다. 단백질은 Lowry방법<sup>6)</sup>으로 정량하였다.

**2) 펙틴의 추출 및 함량 측정**

고메톡실펙틴은 Crandall 등<sup>7)</sup>의 방법에 의해 albedo에서 추출하였다. 저메톡실펙틴은 Speirs 등<sup>8)</sup>의 방법을 보완하여 Fig 1과 같이 조제, 추출하였다.

온주 밀감의 albedo를 갈아서 침출시키고, 이를 30℃에서 0.25M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>로 pH를 조절하여 albedo 내의 PE를 활성화시켰다. 다음 가열에 의해 PE를 불활성화시키고 원심분리한 후, 상층액에 isopropanol을 가해 저메톡실펙틴을 침전시키고, 세척하여 조제하였다.

**3) 펙틴의 특성 측정**

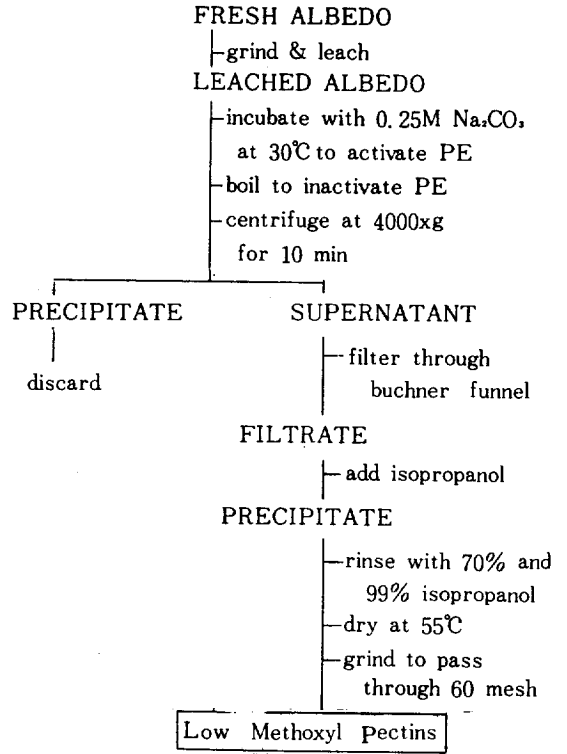


Fig.1 Extraction procedure of LMP from citrus albedo

Kim 등<sup>9)</sup>의 방법에 의해 수분과 회분함량을 측정하였다. 메톡실함량은 Owen 등<sup>10)</sup>의 적정법에 의해 산출하였으며, 아세틸함량은 Pippen 등<sup>11)</sup>의 방법에 의해 측정하였다. anhydrouronic acid 함량은 Mc Comb과 McCready 등<sup>12,13)</sup>의 비색법으로 측정하였고, Owens 등<sup>14)</sup>의 방법에 의해 상대점도를 구하였으며, 이로부터 분자량을 계산하였다.

**4) 펙틴 겔의 특성 측정**

**(1) 펙틴 겔리의 제조**

IFT pectin standarization 방법<sup>14)</sup>에 따라 당도와 산도를 65%와 2.2로 조절하여 고메톡실펙틴 겔을 제조하였다. 저메톡실펙틴 겔들은 National Research Council에 의한 방법<sup>15)</sup>으로 1% 펙틴, 30% 설탕, 25mg Ca<sup>++</sup>/g 펙틴의 조건으로 조절하여 각각 제조하였다.

**(2) 겔리의 점도 측정**

위와 같은 방법으로 만든 펙틴용액 95ml을 (consistometer Central Scientific Co., U. S. A.)에 담아 일정시간 경과후, 굳은 정도를 유동거리 (cm)로 읽어 점도 (consistency)를 측정하였다.

**(3) 겔리의 Sag 측정**

Exchange Ridgelimeter (Sunkist Ltd., U. S. A.)

를 사용하여 glass에서 꺼낸 젤리의 높이에 대한 원래 높이의 비율로 2분 경과후 측정하였다.

**(4) Instron에 의한 Gel Texture 측정**

Instron (T. M. 1140, England)을 사용하여 puncture test를 하고 이때 얻어진 곡선으로부터 시료들의 견고성, 부착성, 응집성, 탄성, 점착성, 저작성 등을 산출하였다.<sup>16)</sup>

**結果 및 考察**

**1. Albedo내의 PE추출 및 pH에 따른 활성 측정**

온주밀감 albedo에서 추출한 PE의 최적 pH는 Fig.2에 나타난 바와 같이 8.5이었다. 이는 Bellakomer등<sup>1)</sup>과 Masatoshi 등<sup>17)</sup>이 보고한 PE의 최적 pH 7.5와 8.0보다는 다소 높았다.

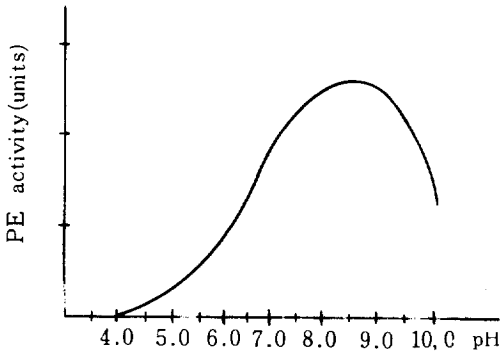


Fig.2 pH profile of PE activity

**2. 펙틴의 수율**

온주밀감 albedo에서 추출한 각 펙틴 시료의 수율은 건물 중량으로 고메톡실펙틴이 12.71% 였고, pH 7.5에서 10분, pH 8.5에서 10, 20, 30분 각각 처리된 저메톡실펙틴들은 12.92%, 12.98%, 12.86%였다. 이는 장등<sup>18)</sup>이 보고한 13.5%에 비해 다소 낮았으나, 문등<sup>19)</sup>의 결과인 9.2%보다는 높은 결과를 얻었다.

**3. 펙틴의 특성**

본 실험에서 사용한 상품 저메톡실펙틴과 추출한 감과류의 펙틴들의 특성을 상호비교한 결과는 Table 1과 같다. albedo에서 효소작용을 받지않고 추출된 펙틴의 메톡실 함량은 13.71%로 고메톡실 펙틴으로 밝혀졌다. 이에 비해 pH 7.5에서 10분, pH 8.5에서 10, 20, 30분간 효소처리한 경우 각 5.12%, 4.27%, 3.08%, 1.85%의 메톡실 함량을 지닌 저메톡실펙틴이 조제되었다. 본 실험에서 사용한 저메톡실펙틴 조제법은 Ranjini<sup>20)</sup>나 Kim등<sup>21)</sup>의 산, 암모니아처리 방법에 비해 단시간내에 그 조제가

가능하였다. 시료들의 아세틸 함량은 0.09~0.12%로 상품 저메톡실펙틴 보다는 높게 나타났으나 Phippen등<sup>11)</sup>에 의한 펙틴 겔 형성 방해 범위인 2.5%보다는 낮았다. 점도와 분자량은 효소작용을 받지 않고 추출된 고메톡실펙틴이 가장 높았고, PE의 작용을 받은 정도가 많아짐에 따라 점차 감소하였다. 이 결과는 메톡실 함량이 낮아짐에 따라 점도와 분자량이 저하된다는 Kim<sup>21)</sup>의 보고와 일치하였다.

본 실험에서 추출한 펙틴들의 anhydrouronic acid 함량은 94.2~96.8%로서 상품펙틴의 99.3%보다 낮았으나, 문헌에 의한 레몬albedo펙틴<sup>22)</sup> 오렌지펙틴, 그레이프 후르트펙틴<sup>11)</sup>의 87~95%, 92.1%, 91.7%보다 높은 순도를 나타냈다.

**Table 1.** Chemical properties of tangerine pectin

	Commercial LMP	HMP	LMP (treatment condition)			
			pH 7.5 (10 min)	pH 8.5 (10 min)	pH 8.5 (20 min)	pH 8.5 (30 min)
Moisture & ash (%)	21.3	26.2	28.1	28.0	32.1	27.3
Methoxyl content (%)	5.52	13.71	5.12	4.27	3.08	1.85
Acetyl content (%)	0.01	0.10	0.09	0.11	0.12	0.11
Relative viscosity	1.55	1.64	1.37	1.27	1.19	1.12
Apparent molecular weight	97,000	114,700	72,800	54,000	39,600	25,600
Anhydrouronic acid	99.3	95.9	94.2	96.5	96.1	96.8

\* on ash and moisture free basis

\*\* on galacturonic acid free basis

**4. 펙틴 겔의 특성**

**(1) Consistency 측정**

실온(18°C ± 1)과 냉장온도(4°C ± 1)에서 펙틴용액의 consistency를 측정된 결과는 Fig. 3, 4에 나타난 바와 같다. 겔들의 점도는 PE작용에 의해 메톡실함량과 분자량이 감소될수록 낮아졌으며, 실온상태보다는 냉장온도에서 겔화되는 속도가 더 빨랐다. 이는 저온에서 겔화되는 속도가 빠르다는 Black 등<sup>25)</sup>의 보고와 일치하였다.

**(2) %Sag 측정**

Ridgelmeter에 의해 측정된 펙틴겔의 % sag 을

Table 2. Percent sag of pection jellies

	Commercial LMP	HMP	LMP (treatment condition)			
			pH 7.5 (10min)	pH 8.5 (10min)	pH 8.5 (20min)	pH 8.5 (30 min)
% Sag	25.2	26.5	29.4	31.8	-	-

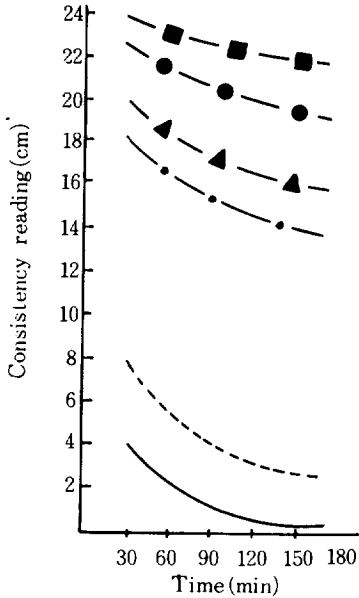


Fig. 3 Consistency of various pectin gels at 4°C ± 1

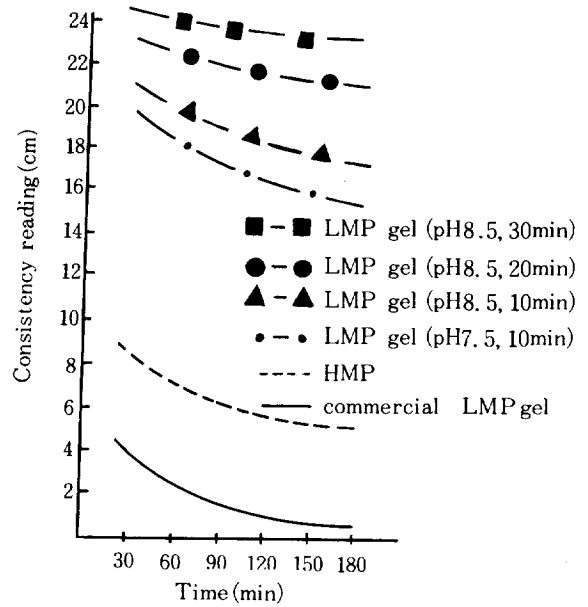


Fig. 4 Consistency of various pectin gels at 18°C ± 1

Table 2에 요약하였다. 본 실험에서 조제된 펙틴젤들의 %sag은 상품 펙틴젤보다 모두 높아 firmness가 낮았으며, pH 8.5에서 20, 30분간 처리된 펙틴들은 그 성상이 묽어 Ridgelimeter에 의한 %sag 측정이 곤란하였다.

(3) Instron으로 측정된 Gel의 Texture

Instron에 의한 겔의 texture 측정 결과는 Table 3과 같다. 견고도와 탄성은 고메톡실펙틴이 가장 높았으며, 겔의 부착성은 pH 8.5에서 10분 처리된 저메톡실펙틴이 가장 높았다. 응집성은 pH 7.5에서 10분 처리된 것이 가장 높았고, 점착성과 저작성은 상품 저메톡실펙틴보다 모두 낮게 측정되었다. pH 8.5에서 30분 처리된 펙틴은 겔의 성상이 묽어 Instron에 의한 texture 감지가 곤란하여 결과에서 제외되었다.

식품 가공시 다양하게 이용되고 있는 펙틴의 용도를 감안할 때 폐과피를 이용한 물리화학적 성질이 다른 저메톡실펙틴의 조제 및 이의 이용은 계속 연구 개발되어야 할 과제로 사려된다.

要 約

본 연구에서는 감귤류 폐과피의 효율적 이용을 위해, 온주밀감 과피내에 양질의 펙틴과 pectinesterase (PE)가 함께 존재하고 있는 사실에 근거하여 간단한 공정에 의한 저메톡실펙틴의 조제를 시도하였다. 한편 조제된 펙틴들의 물리화학적 특성과 gelling power를 조사하여 상품 펙틴과 비교하여 보았다.

(1) 온주밀감 albedo를 갈아서 침출시키고, 이를 30°C에서 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>로 pH를 조절하여 albedo내의 PE를 작용케 하였다. 가열에 의해 PE를 불활성화시키고 원심분리한 후 상층액에 알코올을 가해 저메톡실펙틴을 침전시키고, 알코올로 세척하여 조제하였다.

(2) albedo내의 펙틴 수율은 건물 중량으로 12.71%~12.98%였다.

(3) 각 펙틴 시료들의 메톡실 함량은 효소 작용을 받지않고 추출된 것이 13.71%로 고메톡실펙틴인

**Table 3.** Gelling characteristics of pectin jellies determined by Instron.

	commercial LMP	HMP	LMP (treatment condition)			
			pH 7.5 (10min)	pH 8.5 (10min)	pH 8.5 (20min)	pH 8.5 (30min)
Hardness (g)	80	153.1	38.1	37.5	21.9	-
Elastic module (g/mm)	46.87	65.62	28.75	21.97	7.81	-
Adhesiveness (erg)	0.25	0.03	0.33	0.52	0.32	-
Cohesiveness (erg)	0.51	0.38	0.68	0.65	0.58	-
Gumminess (g)	79.01	30.75	26.03	24.61	12.90	-
Chewiness	5185.35	1439.19	478.58	538.54	100.83	-

것으로 밝혀졌고, pH 7.5에서 10분 처리시 5.12%, pH 8.5에서 10분, 20분, 30분 처리됨에 따라 4.27%, 3.08%, 1.85%인 저메톡실펙틴이 조제되었다. 아세틸함량은 0.09~0.12%로서 겔 형성에 방해를 주는 범위는 아니었고, anhydrouronic acid 함량은 94.2~96.8%로 순도가 높았다. 효소 작용을 받는 정도가 많아짐에 따라 점도와 분자량은 감소하였다.

(4) 저메톡실 펙틴들은 효소 작용을 받은 정도가 많음에 따라 consistency가 낮아졌으며 18℃에서 측정한 값이 4℃에서 측정한 값보다 낮았다.

(5) 겔들의 %sag은 상품 펙틴겔보다 높았다.

(6) Instron에 의한 texture 측정 결과는 고메톡실 펙틴 겔의 경우 견고도와 탄성이 가장 높은 것으로 나타났다. 겔의 부착성은 pH 8.5에서 10분 처리한 것이, 응집성은 pH 7.5에서 10분 처리한 것이 가장 높았다. 겔들의 점착성과 저작성은 상품 저메톡실펙틴이 높았다.

文 獻

1. 농수산부 : 농림통계연보 (1981)
2. 장호남, 허종화 : 한국식품과학회지, **9**, 245 (1977)
3. Steven Nagy : *Citrus Science and Technology* The AVI publishing company (1977)
4. Bellakormer, Gideon Zimmermann and Zeki Berk : *J. Food Sci.*, **45**, 1203 (1980)
5. Kertesz, Z. I. : *Pectic Enzymes, Method of Enzymology*, 158 (1955)
6. Lowry, O. H. Rosebrough, N. J., Farr, A. L. : *J. Biol. Chem.*, **193**, 265 (1951)
7. Crandall, P. G. Braddock, R. J. and Rouse, A. H. : *Proc. Fla. State Hort. Soc.*, **91**, 1 (1978)
8. Speirs, C. Blackwood, G. and Mitchell, J. : unpublished

9. Kim, W. J., Mac, V. N. M. and Smit, C. J. B. : *J. Food Sci.*, **43**, 572 (1978)
10. Owens, H. S. et al. : U. S. Dept Agriculture, Bureau of Agricultural and Industrial Chemistry (1952)
11. Phippen, E. L., McCready, R. M. and Owens, H. S. : *Anal. Chem.*, **22**, 1457 (1952)
12. McComb, E. A. and McCready, R. M. : *Anal. Chem.*, **24**, 1630 (1952)
13. McCready, R. M. and McComb, E. A. : *Anal. Chem.*, **24**, 1986 (1952)
14. IFT Committee : *Food Technol.*, **13**, 496 (1959)
15. National Research Council : Pectin in "Food Chemical Codey", *National Academy of Science* (1972)
16. William M. Breene : *J. Texture Studies.*, **6**, 53 (1975)
17. Masatoshi Manabe : *Agr. Biol. Chem.*, **37**, 1487 (1973)
18. 장호남, 허종화 : 한국식품과학회지, **9**, 251 (1977)
19. 문수재, 손경희, 윤선등 : 한국식품과학회지, **14**, 1 (1982)
20. Ranjini, A., Pedival, S. Ranganna and S. P. Manjrekar : *J. Food Technol.*, **14**, 333 (1979)
21. Kim, W. J., F. Sosulski and S. C. K. Lee : *J. Food Sci.*, **43**, 5 (1978)
22. Phippen, E. L., McCready, R. M. and Owens, H. S. : *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 813 (1950)
23. Lowe, B. : *Experimental Cookery, John Wiley & Sons*, (New York) (1955)
24. Joslyn, M. A. : *Adv. Food Res.*, **2**, 1 (1962)
25. Black, S. A. and Smit, C. J. : *J. Food Sci.*, **37**, 726 (1972)