과일 내의 pectin 함량 및 성숙도에 따른 pectin 특성 변화에 관한 연구

Chemical and Gelation Characteristics of Pectins Obtained from Ripened and Unripened Crabapples

연세대학교 가정대학 식생활학과
교 수 문수재 · 손경희
조 교 수 윤 선
연구조교 이 명 희
Food and Nutr. Dept., College of Home Ecs., Yonsei University
Prof.; **Soo-Jae Moon, Kyung-Hee Sohn**
Assit. Prof.; **Sun Yoon**
Research Assit.; **Myung-Hee Lee**

<목 차>

Ⅰ. 서 론
Ⅱ. 실험 재료 및 방법
1. 실험 재료
2. Pectin 함량 측정
3. Pectin 특성 측정
4. Pectin gel의 특성 측정
Ⅲ. 실험 결과 및 고찰
Ⅳ. 결 론
References

<Abstract>

This study was attempted to determine the pectin contents of various fruits(Cherry, strawberry, plum, peach, apricot, apple, crabapple) and to investigate the changes in the properties of pectin and pectin gel during crabapple ripening.

Methoxyl content, acetyl content, molecular weight and intrinsic viscosity were measured in ripened and unripened crabapples. In order to determine the characteristics of pectin gel, percent sag was measured by Exchange Ridgelimeter, hardness and textural characteristics of jellies were measured by a penetrometer and a texturometer.

The experimental results are summarized as follow:

1. The pectin contents of various fruits were 1.16% for cherry, 3.17% for strawberry, 4.29% for plum, 5.51% for apricot, and pectin contents of peaches and apples varies depends on varieties from 4.54% to 5.63% and 5.61% to 6.52%, respectively. The pectin contents of unripened and ripened crabapple were 9.21% and 9.84% respectively, indicating that pectin content increased with fruit maturity.

2. The methoxyl content, which was 6.61%~6.95%, was very low and it increased significantly during fruit ripening. Further, a decrease in acetyl content, intrinsic viscosity,

molecular weight occurred during the ripening of crabapples.

3. The percent sag of crabapple jellies increased with fruit maturity from 5.26% to 5.79%, and the corresponding jelly grade decreased in ripened crabapple.

4. The hardness of jellies determined by a penetrometer was 79.15 P.U. for ripened crabapple jelly, 90.62 P.U. for unripe ned crabapple jelly.

5. In the textural characteristics of gels measured by a texturometer, the gels made from unripened crabapple were shown to have the highest values in hardness, cohesiveness, adhesiveness and gumminess.

Ⅰ. 서 론

Pectin이란 α-1,4 glycoside 결합에 의해 연결된 galacturonic acid의 중합체로,[1,2] 이는 대부분의 식물 조직, 특히 세포막 또는 세포막 사이에 존재하고 있다.[3~6] Pectin은 그 분자 내의 전체 carboxyl group에 대한 methyl ester화된 carboxyl group의 비율로 나타내어지는 methoxyl 함량에 따라 7% 이상인 경우를 high methoxyl pectin, 7% 이하인 경우를 low methoxyl pectin이라 한다.[2,3,6] High methoxyl pectin은 적당량의 pectin, 산, 당이 존재할 때에 gel을 형성한다.[3,4,7] pectin의 gel형성 성질은 pectin의 중요한 특성으로 pectin의 구조나 성분, methoxyl 함량, 분자량 등에 좌우된다.[3] 또한 pectin의 acetyl 함량도 이에 영향을 미치며,[8] 이러한 pectin 자체의 성질은 과일의 성숙도에 따라 좌우되므로 과일의 성숙도에 의해서도 jelly는 많은 영향을 받게 된다. Chang[9] 등은 복숭아에서 과일이 성숙됨에 따라 methoxyl 함량이 증가하고 분자량이 감소하여 pectin jelly sag이 커진다고 보고하였다. 또한 이로 인하여 jelly grade와 breaking pressure가 감소하는 것으로 나타나 있다. Shewfelt[10,11] 등의 연구에서는 과일이 성숙됨에 따라 protopectin이 감소하고 pectinic acid가 증가하며, 또한 분자량이 감소하여 이들이 texture의 변화를 초래케 된다고 보고한 바 있다.

본 연구에서는 우리 나라에서 인식도가 낮은 pectin gel에 관한 검토의 일환으로 우리 나라산 각종 과일류의 pectin 함량을 측정하여 상호 비교하고 그중 능금으로 성숙도에 따른 pectin 특성의 변화 및 pectin gel의 물리적 성질 변화에 대해 살펴보았기에 그 결과를 보고하는 바이다.

Ⅱ. 실험 재료 및 방법

1. 실험 재료

실험 재료로 버찌, 딸기, 자두, 살구, 복숭아, 사과(축, 홍옥)은 신촌 시장에서, 능금(덜 익은 것과 익은 것)은 이의 산지인 평창동에서 직접 구입하였다.

과일을 씻고 자른 후 표 1에 나타난 비율에 의해 적정 시간 가열하고 두겹의 cheese cloth로 걸러내어 과즙을 얻었다. 예비 실험 결과 pectin 함량은 과즙 냉동시 변하지 않았으므로 과즙을 냉동

Table 1. The amounts of water and the heating time in fruit juice preparation

Fruits	Amounts of fruit(g)	Amounts of water(g)	Heating time(min)
Hard fruit(apple, crabapple, peach, cherry, apricot)	450	120	20
Semi-soft fruit(plum)	450	80	15~20
Soft fruit(strawberry)	450	60	10

보관하여 pectin 함량 측정 및 jelly 제조에 사용하였다.

2. Pectin 함량 측정

Rouse[4,12] 등의 방법에 의해 과즙에서 pectin extract를 얻어, pectin 함량을 측정하였다.[13,14] Conc. H_2SO_4 6ml을 취해 ice bath에서 3°C로 냉각시키고 시료 1ml을 가하여 잘 섞은 후 tube를 ice bath에 넣어 5°C 이하로 냉각시켰다. Boiling water bath에서 10분간 가열한 후 20°C로 냉각시켜 0.15% carbazole 0.5ml을 가하여 실온에 25±5분간 방치하였다. Spectrophotometer를 사용하여 520nm의 파장에서 흡광도를 측정하였다. 표준 galacturonic acid(東京化成工業株式會社 제품)도 위와같은 조건 하에서 동시에 흡광도를 측정하여 standard curve를 구하였으며, 그로부터 시료 내의 pectin 함량을 산출하였다. 이때 과일 자체의 수분 함량을 구하여 dry weight basis로 계산하였다.

3. Pectin의 특성 측정

Gee[15]등과 Saeed[16]등의 방법에 의해 능금 과육으로부터 pectin marc를 추출하여 pectin의 특성을 측정하였다.

1) 수분과 회분 함량 측정

Kim[17]등의 방법에 준하여 pectin의 수분과 회분 함량을 구하였다.

2) Methoxyl 함량 측정

Pectin의 methoxyl 함량은 Owens[18] 등의 titration method에 의해 측정하였으며, 이로부터 degree of esterification(DE)를 산출하였다.

3) Acetyl 함량 측정

Acetyl 함량은 Pippen[19] 등의 방법에 준하여 측정하였다.

4) Intrinsic viscosity and molecular weight 측정

Owens[18] 등의 방법에 따라 Ostwald-Cannon Fenske Viscometer로 efflux time을 측정하여 intrinsic viscosity와 molecular weight을 구하였다.

4. Pectin gel의 특성 측정

1) Pectin jelly 제조

능금 pectin의 assumed grade를 150으로 정하고 당도 65%로 되도록 pectin양과 설탕양을 산출하여,[20] 이에 해당하는 과즙과 설탕량을 stainless steel sauce pan에 가하고 저으면서 가열하였다. 당도 65%(104~105°C)까지 가열한 후 tartaric acid를 가해 pH 2.8로 산도를 조절하였다. Jelly glass에 붓고 15분 지난 후 뚜껑을 덮어 실온에 방치하였다.

2) Jelly sag과 견고도 측정

Sunkist 회사에서 제작한 Exchange Ridgelimeter를 사용하여 jelly의 percent sag을 측정하였다. percent sag이란 jelly가 용기 내에 들어 있을 때의 원래 높이와 용기에서 꺼내어졌을 때의 높이 차이를 원래 높이에 대한 비율로 나타낸 것으로[21] 이를 측정하여 이로부터 jelly grade를 산출하였다.[22,23]

Jelly의 견고도는 GCA 회사의 Universal penetrometer를 사용하여 측정하였다.[24]

3) Texturometer에 의한 jelly의 질감 측정

General Food 중앙연구소에서 제작한 texturometer를 사용하여 jelly의 질감을 측정하였으며 이때 얻은 곡선에서 시료의 견고성, 응집성, 점착성, gumminess를 산출하였다.[25]

이상의 모든 측정 결과는 평균±표준편차로 표시하였으며, t-test에 의해 통계적 유의성을 검정하였다.

Ⅲ. 실험 결과 및 고찰

1. Pectin 함량 측정

각 과일의 pectin 함량을 표 2에 나타내었다. 표 2에 나타난 바와같이 과일의 종류와 성숙도에 따라 차이가 있었다. 능금의 pectin 함량은 익은 경우 9.84%, 덜 익은 경우 9.22%로 과일이 성숙됨에 따라 약간 증가함을 볼 수 있다. 이는 Sinclair[26], Shewfelt[10], Pressey[28] 등의 연구결과와 일치하는 결과를 나타내고 있다.

Table 2. Pectin contents of various fruits

Fruits	Pectin content(%) $\bar{X}$ ± S.D.
Cherry	1.16 ± 0.13
Strawberry	3.17 ± 0.29
Plum	4.29 ± 0.38
$Peach_1$	4.54 ± 0.38
$Peach_2$	5.63 ± 0.20
Apricot	5.51 ± 0.62
$Apple_1$	5.61 ± 0.15
$Apple_2$	6.52 ± 0.004
Unripened crabapple	9.22 ± 0.34
Ripened crabapple	9.84 ± 0.59

$\bar{X}$: Mean value
S.D.: Standard deviation
$Peach_1$: 일월도
$Peach_2$: 전십랑
$Apple_1$: 축
$Apple_2$: 홍옥

2. Pectin 특성 측정

Pectin의 특성 측정 결과는 표 3과 같다. 능금 pectin의 methoxyl 함량은 익은 경우 6.95%, 덜 익은 경우 6.61%로 과일이 성숙됨에 따라 증가하였으며, 이는 통계적으로 유의적인 차이였다 ($p<0.05$). 이들의 DE는 각각 42.58%, 40.51%로 매우 낮았다.

Acetyl 함량은 과일이 성숙됨에 따라 0.34%에서 0.19%로 감소하였으며, 이는 통계적으로 유의적인 차이를 나타내었다($p<0.05$).

Intrinsic viscosity와 molecular weight도 과일의 성숙에 따라 다소 감소하였으며, 이는 Shewfelt[11], Smit[9], Pressey[28] 등의 결과와 일치하였다. Molecular weight의 감소는 통계적으로 유의적인 차이를 나타내었다($p<0.05$).

3. Pectin gel의 특성 측정

1) Jelly의 percent sag과 견고도

Pectin gel의 percent sag과 jelly grade, 견고도 측정 결과를 표 4에 요약하였다.

표 4에 나타난 바와같이 gel의 percent sag이 상당히 낮고 따라서 jelly grade가 높음을 알 수 있다. 이는 Gonzalez-Charriere[29]등과 비슷한 결과로 덜 익은 능금의 pectin이 익은 능금보다도 더 methoxyl 함량이 낮아 익은 능금 pectin jelly에 비해 percent sag이 낮게 나타났으나 이들은 통계적으로 유의적인 차이를 나타내지는 않았다.

또한 과일이 성숙되어 점성, 분자량이 감소하면 percent sag이 증가하고 jelly grade가 감소하는 것으로 나타났으며, 이는 Alexander[30], Deshpande[6], Smit[31] 등의 결과와 일치한다.

견고도 측정 결과도 과일이 성숙됨에 따라 감소하는 것으로 나타났으나 통계적으로 유의적인 차이는 없었다.

2) Jelley의 질감 측정

Texturometer에 의한 jelly의 견고도는 표 5에서 보는 바와같이 익은 능금의 경우 1.06 T.U. (Texturometer Unit), 덜 익은 능금의 경우 1.07 T.U.로 나타났다. 즉 견고도는 penetrometer에

Table 3. Properties of crabapple pectins

Analysis / Crabapple	Moisture & Ash(%) $\bar{X}$ ± S.D.	Methoxyl* (%)** $\bar{X}$ ± S.D.	Acetyl* (%)** $\bar{X}$ ± S.D.	Esterification(%)** $\bar{X}$ ± S.D.	Intrinsic viscosity $\bar{X}$ ± S.D.	Apparent molecular weight** $\bar{X}$ ± S.D.
Unipened	13.3±0.004	6.61±0.002	0.34±0.06	40.51±0.01	1.11±0.01	26,604±1,837
Ripened	15.8±0.021	6.95±0.113	0.19±0.07	42.58±0.69	1.09±0.01	21,201±2,507

*: On ash and moisture free basis
**: $P<0.05$
$\bar{X}$: Mean value
S.D.: Standard deviation

Table 4. Percent sag, jelly grade and hardness of jellies

Jelly made with	Percent sag(%)	Jelly grade	Hardness(P.U.)
	$\bar{X}$ ± S.D.	$\bar{X}$ ± S.D.	$\bar{X}$ ± S.D.
Unripened crabapple	5.26 ± 0.004	266.42 ± 0.028	90.62 ± 1.80
Ripened crabapple	5.79 ± 0.269	263.05 ± 1.718	79.15 ± 2.93

$\bar{X}$: Mean value
S.D.: Standard deviation
P.U.: Penetrometer Unit

Table 5. Textural parameters of pectin jellies

Jelly made with	Hardness(T.U.)*	Cohesiveness(cm^2)	Adhesiveness*	Gumminess*
	$\bar{X}$ ± S.D.	$\bar{X}$ ± S.D.	$\bar{X}$ ± S.D.	$\bar{X}$ ± S.D.
Unripened crabapple	1.07 ± 0.02	0.42 ± 0.03	0.22 ± 0.02	44.82 ± 3.20
Ripened crabapple	1.06 ± 0.04	0.35 ± 0.03	0.16 ± 0.02	36.79 ± 3.60

$\bar{X}$: Mean value
S.D.: Standard deviation
*: $P<0.05$
T.U.: Texturometer Unit

서의 결과와 마찬가지로 덜 익은 능금의 경우 더 높은 것으로 나타났다. 응집성, 점착성, gumminess도 덜 익은 능금의 경우 가장 높게 나타났으며, 점착성을 제외한 견고도, 응집성, gumminess는 통계적으로 유의적인 차이를 나타내었다.

Ⅳ. 결 론

본 실험에서 얻어진 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 각 과일의 pectin 함량은 버찌 1.16%, 딸기 3.17%, 자두 4.29%, 살구 5.5%였으며 복숭아와 사과의 pectin 함량은 종류에 따라 각각 4.54~5.63% 5.61~6.5%의 범위였다. 능금은 덜 익은 경우 9.22%, 익은 경우 9.84%로 과일 성숙에 따라 약간 증가하였다.

2. 능금 pectin의 methoxyl 함량은 과일 성숙에 따라 6.61%에서 6.95%로 증가하였으며, 이외의 acetyl 함량, intrinsic viscosity, molecular weight은 감소하였다.

3. 능금의 jelly grade는 익은 능금의 경우 263.05, 덜 익은 능금의 경우 266.4로 매우 높았으며, 과일이 성숙됨에 따라 다소 감소하였다.

4. Penetrometer에 의한 견고도는 익은 능금의 경우 79.15 P.U.(Penetrometer Unit), 덜 익은 능금의 경우 90.62 P.U.로 덜 익은 능금의 jelly가 더 단단한 것으로 나타났다.

5. Texturometer 측정 결과는 견고성, 응집성, 점착성, gumminess 모두 덜 익은 능금의 경우가 익은 능금의 경우보다 높았다.

REFERENCES

1. Meyer, L.H.: Food Chemistry, Reinhold Book Cooperation, 1960, pp. 87-95.
2. Belle Lowe: Experimental Cookery, John Wiley & Sons Inc., 1955, pp. 152-177.
3. 김동훈 : 식품화학, 탐구당, 1973, pp.251-266.
4. Tinay, A.H.E., Saeed, A.R. and Berdi, M.F.: Fractionation and characterization of guava pectic substances, J. Food Technology, 14:343, 1979.

5. Deshpande, S.N. et al.: Role of pectic constituents and polyvalent ions in firmness of canned tomatoes, J. Food Sci., 30: 594, 1965.
6. Baker, G.L.: The chemistry of propectin, Advances in Food Research, Vol. 1, Academic Press.
7. 유태종외 공저 : 식품 화학, 수학사, 1975, pp.86-98.
8. Pippen, E.L., McCready, R.M. and Owens, H.S.: Gelation properties of partially acetylated pectins. J. Am. Chem. Soc., 72: 813, 1950.
9. Smit, C.J.B. and Chang, Y.S.: Characteristics of pectins isolated from soft and firm fleshed peach varieties, J. Food Sci., 38:646, 1973.
10. Shewfelt, A.L. and Smit, C.J.B.: An estimates of the relationship between firmness and soluble pectin of individual peaches during ripening, Technology, 3:175, 1972.
11. Shewfelt, A.L., Paynter, V.A. and Jen, J.J.: Textural changes and molecular characteristics of pectic constituents in ripening peaches, J. Food Sci., 36:573, 1971.
12. Rouse, A.H., Atkins, C.D. and Moore, E.L.: Seasonal changes occurring in the PE activity and pectic constituents of component parts of citrus fruits, I. Valencia Oranges, J. Food Sci., 27:419, 1962.
13. McCready, R.M. and McComb, E.A.: Extraction and determination of total pectic materials in fruits, Anal. Chem., 24: 1986, 1952.
14. McComb, E.A. and McCready, R.M.: Colorimetric determination of pectic substances, Anal. Chem., 24:1630, 1952.
15. 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 Res., 25:72, 1958.
16. Saeed, A.R., Tinay, A.H. and Khattab, A.H.: Characterization of pectic substances in mango marc, J. Food Sci., 40:205, 1975.
17. Kim, W.J., Mao, V.N.M. and Smit, C.J.B.: Effect of chemical composition on compressive mechanical properties of low methoxyl pectin gels, J. Food Sci., 43:572, 1978.
18. Owens, H.S. et al.: Methods used at Western Regional Research Laboratory for Extraction and Analysis of Pectic Materials, U.S. Dept. Agriculture, Bureau of Agricultural and Industrial Chemistry, 1952.
19. Pippen, E.L., McCready, R.M. and Owens, H.S.: Determination of acetyl in pectin, Anal. Chem., 22:1457, 1950.
20. IFT Committee: Pectin standardization, Food Technology, 13:496, 1959.
21. 박혜원 : 묵의 식품과학적 연구, 연세대학교 대학원 석사학위 논문, 1976.
22. Cox, R.E. and Higby, R.H.: An improved method for determining the grade of commercial pectins, Food Manufacture, 19:199, 1944.
23. National Research Council: Pectin in "Food chemical codex", National Academy of Sciences, 1972.
24. 윤서석, 안명수 : 백설기 갱도에 관한 연구, 대한가정학회지, 13:65, 1975.
25. Friedman, H.H., Whitney, J.E. and Szczensniak, A.S.: The texturometer-A new instrument for objective texture measurement, J. Food Sci., 28:390, 1963.
26. Sinclair, W.B. and Jolliffe, V.A.: Pectic substances of Valencia Oranges at different stages of maturity, J. Food Sci., 26:125, 1961.
27. Shewfelt, A.L.: Changes and variations in the pectic constituents of ripening peaches as related to product firmness, J.

Food Sci., 30:573, 1965.

28. Pressey, R., Hinton, D.M. and Avants, J.K.: Development of polygalacturonase activity and solubilization of pectin in peaches during ripening, J. Food Sci., 36: 1070, 1971.
29. Gonzalea-Charriere, R. and Petit, R.: Pectin 물질의 특성—이의 정의, 구조, 특성에 관하여, 식품 공업(ㅂ), 1976.
30. Alexander, M.M. and Sulebele, G.A.: Pectic substances in onion and garic skins, J. Food Agric., 24:611, 1973.
31. Smit, C.J.B. and Bryant, E.F.: Changes in molecular weight of pectin during methylation with diazomethane, J. Food Sci., 34:191, 1969.