

韓國產 主要果實類의 化學成分에 關한 研究

매실, 복숭아, 포도, 사과 및 배의 主要品種別
季節的 非揮發性 有機酸 및 糖의 含量變化

李東碩 · 禹相圭 · 梁且範
漢陽大學校

(1972년 4월 4일 수리)

Studies on the Chemical Composition of Major Fruits in Korea

On Non-volatile Organic Acid and Sugar Contents of Apricot (maesil),
Peach, Grape, Apple and Pear and its Seasonal Variation

by

D. S. Lee, S. K. Woo and C. B. Yang

Hanyang University

(Received April 4, 1972)

Abstract

The contents and their seasonal changes of non-volatile organic acids and free sugars of various fruits in Korea, apricot (maesil), peach, grape, apple and pears were measured. The organic acid contents were determined by gas chromatography and the free sugars were detected by thin layer chromatography. The results were as follows:

- 1) The common non-volatile organic acids found in those fruits were oxalic, fumaric, succinic, maleic, malic, tartaric and citric acids: though their contents varied from almost none to 3430 mg/100 g.
- 2) Malic acid was contained in all the above fruits with generally the highest contents ranging 18~3430 mg/100 g among different fruits. In every fruits oxalic acid was the least contained among other organic acids, almost none to trace except apricot (maesil) which contained 10.8 mg/100 g.
- 3) It seemed that generally all the non-volatile acids contents decreased after ripening except maleic acid in the cases of an apple and a pear varieties where they increased.
- 4) Glucose and fructose were detected in all fruits both matured and unripened by thin layer chromatography. Maltose was found in apricot (maesil), peach, grape and apple. Sucrose was detected in apricot (maesil), peach, grape, apple and pear.

緒 言

植物組織 특히 葉과 生果實에는 一般的으로 비교적 간단한 有機酸을 상당량 含有하고 있다. 그중 lactic acid, oxalic acid, malic acid, citric acid, succinic acid 및 tartaric acid는 많은 植物에 널리 分布되어 있고 또 어떤 特別한 植物에는 드물기는 하나 malonic acid, fumaric acid, glycolic acid, aconitic acid 및 isocitric acid 등이 存在한다는게 알려져 있다⁽¹⁾. 果實에 있어서는 熟度와 生育條件에 따라서 이들 酸의 含量이 달라지고 酸味도 달라진다고 알려져 있다. 果實의 non-volatile organic acid의 組成에 關하여서는 일찍이 Nelson⁽²⁾⁽³⁾⁽⁴⁾을 비롯하여 Franzen⁽⁵⁾과 Helwert Hulme⁽⁷⁾ 및 Bigelow와 Dunbar⁽⁶⁾ 등의 報告가 있으며 이들은 ester-distillation, paper chromatography, silicic acid column chromatography 등의 方法에 의하여 주로 malic, citric, tartaric 및 succinic의 存在만을 報告하였다.

著者들은 韓國產 主要果實類 5種을 品種別, 時期別로 採取分析하여 生育에 따른 非揮發性 有機酸含量變化와 糖組成을 調査하여 그 結果를 여기에 報告하는 바이다.

材料 및 方法

1. 實驗材料

梅實은 晉州農大 果樹園에서 2品種을 擇하였고 복숭아, 포도, 사과 및 배는 農村振興廳 園藝試驗場 實驗園場(水原)에서 採取 하였다.

試料番號	試料名(品種名)	試料採取日	備 考
No. 1	梅實(감추채소)	5月 16日	未(熟 果)
2	" (")	6月 25日	完(熟 果)
3	梅實(백 가 하)	5月 16日	未
4	" (")	6月 25日	完
5	복숭아(大久保)	6月 4日	未
6	" (")	8月 16日	完
7	포도 (Campbell Early)	6月 4日	未
8	" (")	8月 16日	完
9	사과(紅 玉)	7月 20日	未
10	" (")	9月 28日	完
11	사과 (Starkin)	7月 20日	未
12	" (")	9月 28日	完
13	사과(國 光)	9月 28日	未
14	" (")	11月 11日	完
15	배 (長 十 郎)	7月 20日	未
16	" (")	9月 28日	完
17	배 (今 村 秋)	9月 28日	未
18	" (")	11月 11日	完
19	배 (晚 三 吉)	9月 28日	未
20	" (")	11月 11日	完

2. 實驗方法

(1) 試料의 調製

實驗材料는 한 品種當 果樹 數本中에서 골고루 健全果實 10個 以上씩을 取하여 果皮, 核을 除去한 可食部를 使用하며 各 100g을 取하여 Waring blender에 넣고 蒸溜水를 加하여 잘 磨碎한 다음 Supercel Silica gel Filter Aid를 加하여 suction filter로 透明한 濾液을 얻고 Duolite C-3 cation exchange resin(H⁺ form)⁽⁸⁾을 通過케하여 amino 酸을 分離하고 다음에 Duolite A-4 anion resin(OH⁻ form)에 걸어 有機酸을 吸着시키고 通過된 溶出液은 rotary evaporator에서 減壓濃縮시켜 5 ml정도로 하여 遊離糖의 試料로 使用 하였다.

吸着된 有機酸은 2N-NH₄OH 溶液으로 elute한 다음 다시 Duolite C-3 cation resin을 通하여 NH₄⁺을 H⁺으로 바꾸어 遊離 有機酸 抽出液을 얻었다. 이 溶液을 rotary evaporator로 乾固시킨 다음 無水alcohol로 溶出하고 alcohol分을 蒸發시켜 約 2 ml 가 될 때까지 濃縮하였다. 이 濃縮液에 0.2 ml의 conc. H₂SO₄를 加한 다음 逆流冷却管下에서 1時間 加熱하여 有機酸의 ethyl ester를 이루게 하였다. Esterification이 끝난 反應液을 冷却 後 飽和 NaHCO₃ 溶液을 加하여 中和시키고 分液 漏斗속에서 4~8 ml의 ethyl acetate로 有機酸의 ethyl ester를 抽出 하였다. 이 抽出液은 減壓下에서 空氣의 氣流로 蒸發시키면 高沸點의 有機酸 ethyl ester만이 남는다. 이것을 ethyl acetate로 2 ml 되게 만들어 gas chromatography에 供하였다.

(2) 有機酸 測定

有機酸의 定量은 gas chromatography에 의하여 Table 1에서와 같은 條件下에서 進行하였으며 昇溫式에 의하여 分離된 既知濃度의 標準 有機酸 peak와 試料의 各 peak를 對照 하고 半值幅法⁽¹⁰⁾으로 各 peak의 面積을 求하여 標準 有機酸量 (mg)에다 試料의 有機酸 peak面積 對 標準 有機酸의 peak面積比를 곱한 值를 mg으로 나타내어 定量值로 하였다.

Table 1. Gas chromatographic conditions

Instrument: Varian Aerograph Model 202 IC
Detector: Thermal conductivity detector
Column: 5' x 1/8" FFAP(10%)
Chrom W A/W DEGS(60~80 mesh)
Carrier gas: Helium 30ml/min.
Column temperature: initial 85°C, final 225°C
Program rate: 4°C/min.
Inject temperature: 200°C
Detector temperature 250°C

Chart speed : 20in/hr.

Sample size : 3~4 μ l

(3) 糖類의 測定

糖의 分離同定은 thin layer chromatography에 依하여 測定 하였다.⁽¹¹⁾ 즉 silica gel G (Merk) 30 g 와 0.1 M sodium bisulfite solution 60 ml 를 잘 混合하여 glass plate (20×20 cm) 上에 applicator 로 두께가 250 μ 되게 薄層을 만든 후 室溫에서 30分間 放置 風乾 시키고 다시 110°C 에서 30分間 加熱 乾燥하여 活性化 시켜서 desiccator 中에 保存 使用 하였다. 供試糖液을 上記 薄層에 20 λ 씩 spotting 하고 同 薄層에 9個의 標準糖液을 各 20 λ (30 μ g 含有)씩 spotting 하여 ethyl acetate : 65% isopropanol(65 : 35) 溶媒로 一次元 上昇 4回 多重展開法으로 室溫에서 展開하였다. 發色劑로는 anisaldehyde : sulfuric acid : acetic acid (5 : 1 : 50)를 使用하였으며 噴霧後 100~105°C에서 5~10分間 加熱 發色시켜 標準糖과 比較 同定하였다.

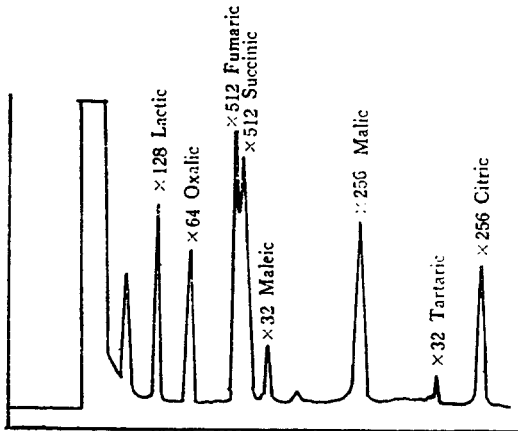


Fig. 1. Gas chromatogram for standard acids

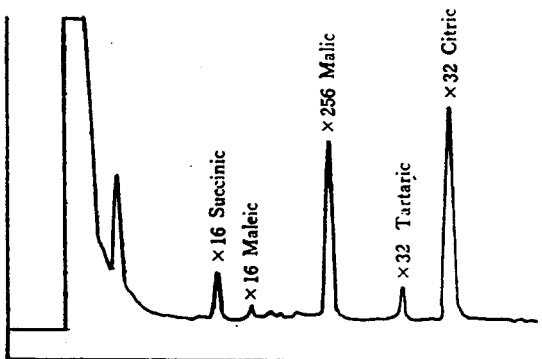


Fig. 2. Gas chromatogram for acids in apricot (maesil)

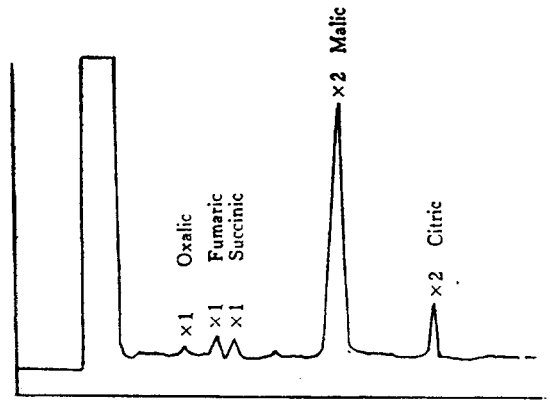


Fig. 3. Gas chromatogram for acids in peach (ripened)

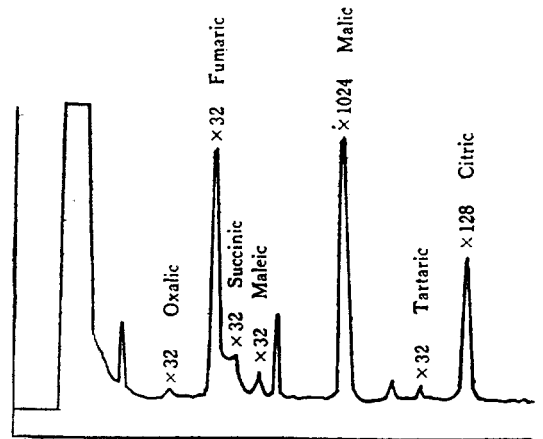


Fig. 4. Gas chromatogram for acids in grape (unripened)

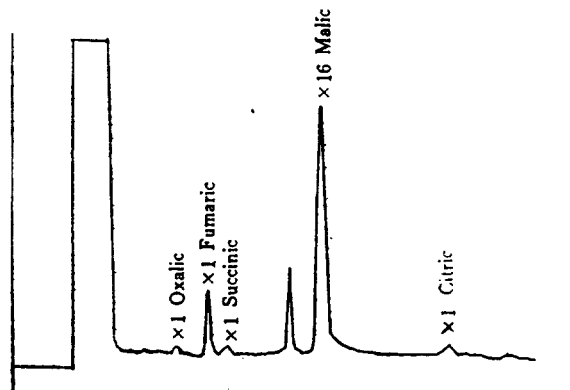


Fig. 5. Gas chromatogram for acids in apple (Hong ok, ripened)

結 果 및 考 察

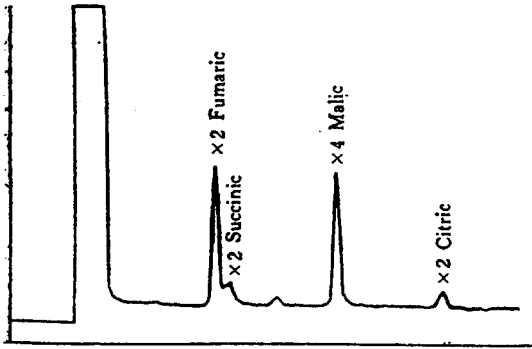


Fig. 6. Gas chromatogram for acids in pear (Jang ship rang, ripened)

Gas chromatography에 의해 昇溫式으로 分離 同定된 果汁의 有機酸 分析 結果는 Fig. 2, Fig. 3, Fig. 4, Fig. 5, Fig. 6 에, 標準 有機酸의 gas chromatogram은 Fig. 1에 圖示하였고 昇溫式으로 溶出된 各 peak의 面積에서 求한 各種 有機酸의 定量值를 生果實 100 g當 mg으로 나타낸 結果는 Table 2 와 같았다.

이 結果로 보면 梅實은 未熟果의 試料調製 잘못으로 完熟果만을 다루었다. 백가하는 citric, maleic, tartaric 및 malic의 順으로 0.25~3.1% 정도 많은 含量을 보이고 그밖에 oxalic, fumaric, succinic로 少量씩 含有되었다. 이에 比하여 品種이 다른 감추체소는 全體적으로 훨씬 적은 含量을 보이고 더욱 oxalic, fumaric은 發見되지 않아 品種間에 差異가 심하였다. Nelson⁽²⁾의 報告

Table 2. Organic acid contents in fruits

(unit : mg/100 g)

Organic acids Sample No	Oxalic acid	Fumaric acid	Succinic acid	Maleic acid	Malic acid	Tartaric acid	Citric acid
No. 2 Apricot(maesil)	—	—	0.16	3.3	18	17	4
4 "	10.8	4.6	5.04	480	247	471	3103
5 Peach	—	5.6	0.93	22	389	30	153
6 "	trace	1.2	0.51	—	159	—	34
7 Grape	trace	36.1	6.1	338	3430	210	289
8 "	trace	0.2	0.47	—	491	—	64
9 Apple	trace	4.23	0.6	22	934	—	13
10 "	trace	2.2	0.54	—	985	—	0.95
11 "	—	10.2	—	13	107	29	26
12 "	—	3.4	23	17	57	27	—
14 "	trace	28	1.6	—	519	—	31
15 Pear	—	0.2	0.21	2.4	109	9	41
16 "	—	6.4	0.67	—	160	—	17
17 "	trace	32	1.7	—	104	—	15
18 "	trace	8.7	1.7	—	40	—	13
19 "	—	0.37	0.28	—	101	—	40
20 "	trace	8.6	12	23	34	157	10

에서 apricot는 malic과 citric을 각각 0.81%, 0.35%로 含有하고 그 외에 微量의 oxalic이 存在 한다고 하였는데 本 試驗 結果에서 더 많은 種類의 有機酸이 檢出되었다는 것은 分析方法의 差異와 또한 品種이 다르고 試料 個體間의 差異때문이라 생각 된다. 복숭아에서는 生育中의 未熟果에서 malic, citric, tartaric, maleic fumaric 및 succinic의 順으로 含有되었고 여기서 제일 많은 malic이 0.39% 정도였다. 完熟果에서도 未熟果와 비슷한 경향으로 나타났으나 全體적으로 減少를 보이었고 maleic, tartaric은 發見되지 않았다.

Nelson⁽²⁾은 복숭아에 malic과 citric의 2가지가 存在하고 거의 같은 比率로 0.37% 含有되어 있다고 報告하였으며 本 試驗에서는 少量이기는 하나 tartaric, maleic, fumaric 및 succinic이 더 發見되었고 微量의 oxalic이 存在하였다. 포도에서는 未熟果에서 malic이 3.4%로 현저히 많고 maleic 0.34%, citric 0.29%, tartaric 0.21%의 順으로 含有되고 그 외에 少量의 fumaric succinic이 含有되었고 oxalic이 微量 存在하였다. 完熟果에는 현저히 감소되었고 maleic, tartaric은 發見되지 않았다. 以上の 結果에서 grape fruits의 citric, malic의

함량이 1.33%, 0.08%이 다는 Bridges⁽¹²⁾ 등의 報告와 反對 傾向을 보이나 他報告⁽¹³⁾에서 malic, citric 및 tartaric이 4 : 1 : 3의 比率로 存在 한다는 結果를 볼 때 같은 grape에서도 品種間에 또 個體間에 差異가 크다고 생각 된다.

사과를 보면 紅玉에서 malic이 0.94%로 가장 많고 그 다음 maleic, citric 이 少量 들어 있고 fumaric, succinic 그리고 oxalic 이 微量 含有되었다. 完熟果에서는 malic 이 0.98%로 未熟果 보다 약간 더 많은 量보이 었다. 이는 試料 個體間의 差異 때문이 아닌가 생각된다. 그 외의 他 有機酸들은 익어감에 따라 감소를 보이였다.

Starkin에서는 malic 이 0.1%정도 含有되고 그 다음으로 tartaric, citric, maleic, fumaric의 順이며 이들은 익어 감에 따라 감소를 보이였다. 國光은 未熟果에서 前處理 試料의 不足으로 分析하지 못하였고 完熟果 만을 보면 malic이 0.52%로 가장 많고 citric, fumaric 이 少量 含有되고 그 외에 微量의 oxalic이 나타나 紅玉과 비슷한 傾向 보이였다.

以上的 結果에서 사과 3 品種中 가장 많이 含有된 malic 을 비교해 보면 紅玉이 0.98%로 가장 많고 그 다음 國光 0.52%, Starkin 0.11%의 順이며 이는 他報告⁽¹²⁾에서 Crah (1.02%), Delicious (0.27%), Golden (0.72%), Jonathan (0.75%), Rome Beauty (0.78%) 등과 비교 할때 紅玉은 많은 편이나 國光, Starkin은 적은 편이다. 배의 品種에서는 全體적으로 malic 이 0.1% 정도로 제일 많은 含量이고 그외에 citric, succinic fumaric 이 少量 含有되고 oxalic acid 가 微量 存在 하였다. 晚三吉에서는 未熟果에 없었던 tartaric 과 maleic 이 相當量 含有되었는데 그 理由는 알수가 없다. Nelson⁽⁴⁾의 報告에서 배에는 주로 malic과 citric 2個의 酸이 0.2% 内外로 存在 한다는 結果와 비슷한 傾向 보이 었다.

果汁中の 遊離糖類는 thin layer chromatography에 의

해서 分離 同定하였으며 그 結果는 Table.3. 및 Fig. 7 과 같았다.

모든 試料中에서 거의 同一하게 fructose와 glucose 가 많이 含有되었고 sucrose 및 maltose는 비교적 적은량이었으며 分布가 다르게 나타났다. 이들 spot 의 크기는 fructose, glucose 가 크고 sucrose, maltose 는 작았으며 品種間에 glucose와 fructose의 差異는 認定되지 아니하였으나 maltose와 sucrose의 含量에는 差異가 인정되었다. 이는 他果實의 分析報告^(14,11)와 대체로 같은 傾向을 나타냈으나 maltose 및 sucrose 에서는 약간의 差異를 인정하였다.

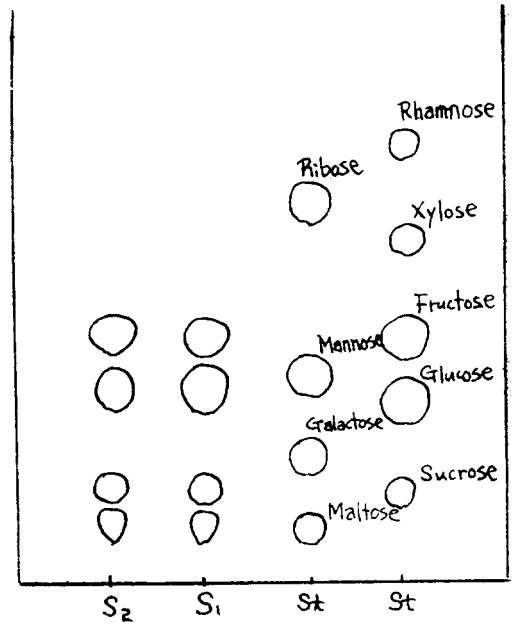


Fig. 7. Sugar pattern by thin layer chromatography

Table. 3. Sugar contents in fruits

Sample No.	Sugars					Remark
	Glucose	Fructose	Maltose	Sucrose		
No. 2	+	+	±			Apricot (Maesil)
4	++	++	+	+		"
5	###	++	+	++		Peach
6	###	###	++	++		"
7	++	++				Grape
8	###	###				"
9	+	++		+		Apple
10	++	###		++		"
11	++	++				"

12	卅	卅	卅	Apple
13	卅	卅	卅	"
14	卅	卅	卅	"
15	+	卅	+	Pear
16	+	卅	卅	"
17	+	卅		"
18	+	卅		"
19	+	卅		"
20	+	卅		"

要 約

韓國產 主要 果實類로 未熟 및 完熟의 매실, 복숭아, 포도, 사과 및 배의 主要 品種別 非揮發性 有機酸 및 糖의 含量變化를 究明하기 위하여 非揮發性 有機酸은 gas chromatography 法으로 糖은 thin layer chromatography 法으로 分析하여 다음과 같은 結果를 얻었기에 報告하는바 이다.

- 1) 이들 果實中의 非揮發性 有機酸은 oxalic, fumaric, succinic, maleic, malic, tartaric 및 citric acid 이고 含量은 0~3430 mg/100 g 이었다.
 - 2) 위 果實에 含有된 有機酸 中 malic acid가 18~3430 mg/100 g 로 가장 많다. 梅實에 含有된 10.8 mg/100g 를 除外하고는 oxalic acid가 가장 적었다.
 - 3) 一般의으로 모든 非揮發性 有機酸 含量은 成熟과 더불어 그 量이 減少되었다. 단 例外로서 사과 및 배의 各 一品種에서는 增加 하였다.
 - 4) Glucose 및 fructose는 모든 果實中에 多量 含有되어 있으며 maltose와 sucrose는 少量씩 含有되었다.
- 本實驗은 1971年度 文敎部學術研究助成費에 依하여 이루어진 것이다.

(1950).

- 2) Nelson, E. K.: *J. Am. Chem. Soc.*, 46, 2337 (1924).
- 3) Nelson, E. K.: *J. Am. Chem. Soc.*, 47, 1177 (1925).
- 4) Nelson, E. K.: *J. Am. Chem. Soc.*, 49, 1300 (1927)..
- 5) Nelson, E. K.: *J. Am. Chem. Soc.*, 46, 2506 (1925)..
- 6) Franzen and Helwert, : *Z. Physiol. Chem.*, 127, 14 (1923).
- 7) Hulme, A. C.: *Nature*, 168, 254 (1951).
- 8) Bigelow and Dunbar: *J. Ind. Eng. Chem.*, 9, 726; (1917).
- 9) 金浩植, 曹惠鉉, 李春寧: Seoul Univ. J (B) 14, 1 (1963).
- 10) 日本化學會: 實驗化學講座 續 9, Gas Chromatography (丸善出版社) p.13 (1965).
- 11) 李熙鳳, 梁且範, 劉太鍾: 한국식품과학회지, 4(1), 36 (1972).
- 12) Meyer: *Food Chemistry*, Reinhold, 276 (1966).
- 13) 櫻井芳人: 食品化學, 同文書院, 東京 p.106(1971)..
- 14) 朴薰, 梁且範, 金載勳, 李春寧: 한국농화학회지, 9, 97 (1968).

引用 文 獻

- 1) Joslyn, M.A: *Food Analysis*, Academic, p. 339