

## 사과의 성숙 중 유리당과 유리아미노산 함량 변화

최옥자·박혜령\*·조성호\*\*

순천대학교 자연과학대학 조리과학과

\*전남대학교 공과대학 공업화학과

\*\*전남대학교 공과대학 물질화학공학과

(1997년 5월 2일 접수)

## Variation of Free Sugar and Free Amino Acid Contents of Apples During the Ripening Period

Ok Ja Choi, Hye Ryoung Park\* and Sung Hyo Chough\*\*

*Department of Food and Cooking Science Suncheon National University, Chonnam*

*\*Department of Chemical Technology Chonnam National University, Kwangju*

*\*\*Department of Material chemical Engineering Chonnam National University, Kwangju*

(Received May 2, 1997)

### Abstract

A variation of free sugar and free amino acid contents of apples during the ripening period was determined by HPLC and amino acid analyzer. The research results are as follows: Fructose, glucose and sucrose were present in the apples. The contents of fructose was the highest, followed by the order of sucrose and glucose. The contents of total sugar in Red fuji was relatively higher than that of Fuji. During the ripening period, the contents of fructose increased conspicuously for the harvesting season and then it decreased gradually. The contents of glucose increased gradually for the harvesting season and then it somewhat decreased. The contents of sucrose increased continually, while, the contents of total free sugar reached the maximum for the harvesting season and then it decreased gradually. A variation in the contents of free amino acid and composition during the ripening period didn't make a significant difference. The major free amino acid of the apples was in the order of aspartic acid, serine, threonine, glutamic acid, histidine, arginine, and alanine. During the ripening period, aspartic acid, threonin, serine, alanine, histidine, and arginine increased gradually. Especially, alanine, histidine, and arginine increased remarkably after the the harvesting season. Glutamic acid, valine, isoleucine, and leucine didn't show much change. The contents of total amino acid increased little by little as the apples ripened, dranstically increased during the harvesting season and slowly increased or slightly decreased after the harvesting season.

### I. 서 론

사과는 온대북부 과수로 제주도를 제외한 전국 각도에 분포되어 재배되고 있고 재배면적 및 생산량은 전체과실의 약 50%를 차지하며, 10월 하순에서 11월 초에 수확하지만 저장성이 좋아서 이듬해 4월 까지도 저장이 가능하다<sup>1)</sup>. 사과의 성분은 수분이 약 84.4%이며 주성분은 탄수화물로 약 14.5%이고 다른 과일에 비하여

비타민 C와 무기질의 함량이 높아서 주로 생식용으로 이용되고 있고, 음료, 양조원료, 잼, 건과, 분말, 통조림 등의 가공품과 약품에도 이용되고 있으며, 상당한 열량이 있기 때문에 보조식량으로 이용이 가능하다<sup>2)</sup>. 사과의 수확기는 사과의 맛 뿐만 아니라 저장과 유통과정 중 품질에 직접 영향을 미친다. 미숙과는 저장 중 증산이 많아지고 껍질테병, 고두병등 질병에 걸리기 쉬우며, 과숙과는 저장후기에 신선도가 매우 떨어지기

\*본 연구는 농림수산부정책과제의 세부과제 "과일성숙도 신속계측을 위한 바이오센서 시스템 개발"의 일환으로 수행된 것으로 농림수산부의 연구비지원에 의한 것임.

때문에 완숙 직전의 것을 수확하는 것이 저장성이 좋다. 일반적으로 과실 수확의 적기는 과실이 충분히 성숙되어 고유의 빛깔과 풍미를 나타낼 때라고 할 수 있는데, 적기를 판단하는 것으로 평균수확일, 만개후 성숙일수, 빛깔, 크기, 열매자루의 분리정도, 호흡량의 변화 등을 고려하게 된다. 그러나 사과는 성숙중 성분이 변화하므로 성분의 변화를 측정하여 수확기를 판단할 수 있으며, 유리당, 유기산, 유리 아미노산의 함량은 사과의 맛을 좌우하는 중요한 성분이다. 과실은 성숙 동안에 클로로필은 감소하는 반면 carotenoid는 증가하고, 세포벽 구성성분이 분해되어 과실의 물성변화를 초래하고 연화현상이 일어나며, 유리당과 유기산이 축적되고, 향기성분이 생성되어 고유의 맛과 향기, 색깔 등이 나타나게 된다<sup>3-5)</sup>. 지금까지 사과의 맛성분에 관한 연구는 사과 발육시부터 완숙때까지의 분석이 대부분으로 완숙 후 성분변화에 관한 연구는 거의 없다<sup>6-8)</sup>. 따라서 본 연구는 맛과 저장성이 좋아 전남지역에서 많이 재배되고 있는 홍부사와 후지품종을 재료로하여 사과 완숙기를 기준으로 전·후 4주 동안 변화하는 유리당과 유리아미노산 성분을 분석하였기에 보고하고자 한다.

## II. 재료 및 방법

### 1. 재료

전남 곡성군에 소재한 덕양농장에서 착색이 잘되고 육질이 단단하여 저장성이 좋아 늦은 봄에 수요가 많은 홍부사와 맛이 좋고 육질이 부드러워 수확 직후에 수요가 많은 후지 품종의 사과를 1996년 10월 6일부터 1996년 12월 1일 까지 사과 완숙기(11월 초) 전후 4주 동안 1주일 간격으로 사과 7-9개를 각각 수확하여 가식부를 시료로 하였다.

### 2. 유리당의 측정

유리당은 AOAC 방법<sup>9,10)</sup>에 따라 다음과 같이 분석하였다. 즉 시료 40g을 homogenizer로 16,000 rpm(Nihonseiki Ltd An-8)에서 30분 마쇄하여 100 ml로 정용한 다음 원심분리하여 상정액을 취하고 Sepak-18 Sepak silica를 사용하여 정제시킨 후 0.45  $\mu$ m 막여과

**Table 1.** Analytical condition of HPLC for the analysis of free sugar

Instrument: Waters M 244
Column: carbohydrate analysis
Flow rate: 2 ml/min.
Detector: RI
Solvent: Acetonitrile-water (80 : 20 v/v)

**Table 2.** Condition of amino acid analyzer for amino acid

Column: Ultrapac 11 cation exchange resin, 6 mm $\times$ 200 mm
Buffer flow: 45 ml/hr.
Ninhydrin flow: 35 ml/hr.
Column temp.: 50~80 $^{\circ}$ C
Buffer step: 4 step
Reaction bath temp.: 130 $^{\circ}$ C
Buffer pH range: 3.2~10.0
Injection volume: 80 $\mu$ l

기로 여과한 여액 20  $\mu$ l을 HPLC에 주입하였으며, 함량은 Waters 730 Data Modul을 사용하여 외부표준법으로 계산하였으며 분석조건은 Table 1과 같다.

### 3. 유리아미노산 분석

유리당 정량과 같은 방법으로 얻은 상정액을 Ohara와 Ariyoshi의 방법<sup>11)</sup>에 따라 유리 아미노산을 분석하였다. 즉 상정액 10 ml에 sulfosalicylic acid 25 mg을 첨가하여 4 $^{\circ}$ C로 4시간 동안 방치시킨 다음 원심분리하여 0.22  $\mu$ m 수용성 막여과기로 여과하고 80  $\mu$ l를 amino acid analyzer(LKB 4150 ALPHA)에 주입하였고, 함량은 LKB 2200 intergrator를 사용하여 외부표준법으로 계산 하였으며 분석조건은 Table 2와 같다.

## III. 결과 및 고찰

### 1. 유리당의 변화

HPLC로 사과의 성숙 과정중 유리당 함량을 분석한 결과는 Table 3과 같다. 사과의 유리당을 검색한 결과 fructose, glucose, sucrose 3개의 당이 검출되었으며, fructose, sucrose, glucose 순서로 함량이 높았다. 성숙과정 중 홍부사의 당함량은 각각 fructose 4.72~6.45, glucose 1.24~2.94, sucrose 3.74~5.27%, 후지의 당 함량은 fructose 4.48~5.86, glucose 0.90~2.87, sucrose 3.62~4.97%로서, 홍부사가 후지보다 각 당의 함량은 약간 높으나, 당의 조성비율과 성숙 중 당함량의 변화 정도는 거의 유사하였다. Satoru<sup>12)</sup>는 사과의 당 함량을 fructose 5.98, glucose 1.82, sucrose 3.49%로 보고하였는데 본 실험결과와 근접하다. 그러나 사과의 당함량은 성장시기, 품종, 일조량 등에 따라 영향을 받는다고 알려져 있다<sup>7,12)</sup>. Hulme을 비롯한 기타 보고<sup>5,7,13)</sup>에서 당의 함량은 과실의 수확적기를 향해서 점점 증가한다고 하였는데, 홍부사와 후지의 수확적기는 당의 함량이 가장 높은 10. 27~11. 3일 무렵으로 간주

Table 3. Changes in free sugar of apples during ripening (g%)

	Sample No. (date)	fructose	glucose	sucrose	total sugar	F/G	F/S
Red fuji	1 (10. 6)	4.95	1.29	3.74	9.98	3.84	1.32
	2 (10.13)	5.63	1.24	3.89	10.76	4.54	1.44
	3 (10.20)	5.84	1.40	4.25	11.49	4.17	1.37
	4 (10.27)	6.42	2.94	4.53	13.89	2.18	1.42
	5 (11. 3)	6.45	2.72	4.27	13.44	2.37	1.51
	6 (11.10)	6.20	2.32	4.64	13.16	2.67	1.33
	7 (11.17)	5.81	2.19	4.55	12.55	2.65	1.28
	8 (11.24)	5.08	2.08	4.87	12.03	2.44	1.04
	9 (12. 1)	4.72	1.91	5.27	11.90	2.47	0.90
Fuji	1 (10. 6)	5.08	0.90	3.62	9.60	5.64	1.40
	2 (10.13)	5.06	1.22	3.96	10.24	4.15	1.28
	3 (10.20)	5.35	1.37	4.31	11.03	3.91	12.4
	4 (10.27)	5.73	2.84	4.33	12.90	2.02	1.32
	5 (11. 3)	5.86	2.87	4.12	12.85	2.04	1.47
	6 (11.10)	5.44	2.65	4.30	12.39	2.05	1.27
	7 (11.17)	5.27	2.34	4.82	12.43	2.25	1.10
	8 (11.24)	4.82	2.48	4.80	12.10	1.94	1.00
	9 (12. 1)	4.48	1.99	4.97	11.44	2.25	0.90

된다. 그러나 사과재배 농가에서는 이보다 이른 추석 무렵에 많이 수확하고 있는 경향이라고 하겠다. 사과가 성숙되어감에 따라 fructose의 함량은 수확적기 무렵까지는 현저하게 증가하다가 적기 이후는 점점 감소하는 경향을 보이며, glucose의 함량은 수확적기까지는 점점 증가하는 경향이며 그 이후는 약간 감소하였다. sucrose의 함량은 성숙되어 감에 따라 계속 증가하는 경향이었고, 총당의 함량은 수확적기 무렵에 최대로 증가했다가 차차 감소하였다. 따라서 fructose, glucose 같은 환원당은 수확적기까지는 현저히 증가하나, 그 이후는 약간씩 감소하고, 비환원당인 sucrose는 계속 증가한다고 할 수 있으며 이 결과는 권<sup>7)</sup>과 Matsushita<sup>8)</sup>의 보고와 유사하다. Krotov<sup>14)</sup>는 과실 형성초기인 세포분열시기에는 glucose의 양이 fructose 보다 많으나, glucose은 이 시기에 빨리 증가한 후, 그 다음은 일정 농도를 유지하게 되고, fructose은 계속 증가된다고 하였는데, 본 실험에서는 세포분열시기를 지난 10월 이후부터 시료를 채취하였으므로 각구 모두 fructose의 함량이 glucose 보다 높다고 생각된다. fructose/glucose의 함량비율은 수확적기 무렵에서 2.0~2.3로 가장 비율이 낮은 경향이었고, fructose/sucrose 함량비율은 수확적기 무렵에 1.32~1.51로 가장 비율이 높게 나타나는 특징을 보였다. 권<sup>7)</sup>은 수확적기에 fructose/glucose 비율이 1.41~3.21, fructose/sucrose 비율은 1.60~2.13 정도의 비율을 나타냈다고 하였는데, 본 실험과

비교하면 fructose/sucrose 비율이 본 실험보다 약간 높은 경향이다. 한편 수확적기 이후 sucrose 함량비율이 다른 당에 비하여 상대적으로 높은 것을 볼 때, 나무에서 완숙되는 사과는 계속적으로 sucrose를 합성한다고 생각된다. 따라서 나무에서 완숙되는 사과는 미리 수확하여 저장한 사과 보다 sucrose의 함량이 더 많을 것으로 생각된다. 수확적기 무렵 홍부사와 후지의 총당의 함량은 13.44~13.89%와 12.85~12.90%로 각각 나타났는데, 조생종 8.23~8.61%, 만생종 10.00%, 골드 12.14%, 왜금 8.75% 등에 비하여 홍부사와 후지의 총당 함량은 더 높았다<sup>7)</sup>.

## 2. 아미노산의 변화

사과의 성숙중 유리 아미노산 함량을 분석한 결과는 Table 4와 같다. 사과의 유리아미노산은 맛, 영양가 및 식품생화학적인 관점에서 중요한 요소의 하나이다. 10.6~12.1일까지의 홍부사와 후지의 total amino acid 함량은 430.13~582.87 mg%, 405.98~586.01 mg%으로 각각 변화 되었으며, 후지와 홍부사의 품종간 아미노산의 함량 및 조성은 거의 차이를 보이지 않았다. 홍부사와 후지 사과의 주된 유리아미노산은 aspartic acid가 각각 118.11~167.99 mg%, 114.92~170.86 mg%로 가장 높았고, serine, threonin, glutamic acid, histidine, arginine, alanine 순으로 높게 나타나 사과의 주요 유리 아미노산은 aspartic acid, serine, threonin,

**Table 4.** Changes in free amino acid of apples during repening (mg%)

Red Fuji										
A.A	S.No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Asp.	118.11	121.77	134.69	157.29	164.29	152.98	164.12	167.99	155.23	
Thr.	53.25	60.58	57.08	61.98	62.90	66.63	70.10	69.33	60.29	
Ser.	62.52	68.08	65.59	69.90	73.55	78.71	78.23	78.47	77.29	
Glu.	61.69	57.33	61.42	52.90	48.59	68.08	55.13	53.45	50.72	
Pro.	10.32	16.45	18.31	21.72	17.74	17.46	12.40	14.88	9.76	
Gly.	2.50	2.26	1.92	0.79	1.59	3.00	2.80	2.85	2.34	
Ala.	18.25	16.44	15.88	18.35	23.32	38.75	37.70	32.41	30.58	
Cys.	1.07	0.97	1.29	0.23	0.75	1.19	1.53	2.69	3.01	
Val.	9.21	9.76	8.26	8.82	9.00	8.93	8.40	9.99	7.24	
Met.	12.59	12.83	17.53	12.21	14.72	5.90	5.14	4.59	7.35	
Iso.	14.38	14.22	15.61	15.09	14.07	18.64	18.83	15.61	13.92	
Leu.	5.59	4.92	3.50	3.78	4.12	3.75	5.50	5.59	4.27	
Tyr.	1.32	1.03	1.91	1.09	1.77	1.92	1.41	1.18	2.06	
Phe.	2.85	1.96	2.77	1.38	1.24	1.39	1.47	1.31	1.11	
His.	17.78	19.01	24.43	27.09	37.26	45.29	47.26	46.42	42.39	
Try.	14.60	15.00	14.27	17.32	17.10	19.28	22.33	20.73	23.24	
Lys.	6.06	4.28	5.94	4.35	4.24	5.69	6.56	7.63	6.25	
Arg.	18.04	18.74	20.24	42.51	39.10	45.28	37.12	42.99	39.33	
Total amino acid	430.13	445.63	479.64	516.80	535.35	582.87	576.03	578.11	536.38	
Fuji										
A.A	S.No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Asp.	114.92	141.00	136.79	151.14	146.61	159.98	160.30	170.86	149.87	
Thr.	51.48	65.09	64.20	65.00	70.10	63.21	70.42	68.22	67.23	
Ser.	60.45	76.42	78.46	81.54	86.68	84.14	86.58	83.43	80.29	
Glu.	59.94	66.06	63.77	48.16	51.13	55.59	47.34	51.25	53.79	
Pro.	9.22	11.78	13.00	23.74	21.08	15.70	24.11	22.15	10.33	
Gly.	1.99	2.94	2.81	4.53	2.45	2.32	2.68	2.89	2.45	
Ala.	16.92	17.67	18.88	24.30	24.60	23.55	25.49	24.22	26.97	
Cys.	0.57	0.95	0.23	1.10	1.06	3.66	3.39	3.15	4.01	
Val.	8.64	7.51	6.63	7.28	7.53	7.47	8.96	8.31	8.24	
Met.	10.44	9.91	8.93	9.81	11.47	11.00	10.38	9.77	9.32	
Iso.	15.42	12.42	11.81	14.62	17.34	16.00	16.92	12.03	17.43	
Leu.	4.76	2.33	2.77	6.11	3.70	4.16	5.04	2.25	3.75	
Tyr.	0.31	1.37	1.57	1.56	1.94	0.95	1.40	2.48	0.49	
Phe.	3.16	2.28	1.48	0.91	0.84	1.24	0.14	1.40	1.93	
His.	17.12	21.43	20.19	31.16	42.98	43.75	43.41	45.64	39.38	
Try.	12.76	17.63	21.21	20.62	29.69	21.44	24.07	26.57	17.92	
Lys.	3.14	3.86	4.29	4.83	3.85	3.91	5.27	5.78	5.04	
Arg.	14.74	20.59	17.21	34.10	41.16	39.07	42.66	45.61	40.36	
Total amino acid	405.98	481.24	474.23	530.51	554.21	557.14	578.56	586.01	548.80	

glutamic acid 등이라고 하겠다. 권 등<sup>6)</sup>은 TLC densitometry법에 의하여 사과의 아미노산을 분석한 결과 aspartic acid, glutamic acid, asparagine, alanine 등의 함량이 높았다고 하였고, 기타 분석결과<sup>5,16)</sup>에 따르면 aspartic acid, glutamic acid, leucine 등이 주요 아미노산이라고 하였는데, 본 실험결과와 약간의 차이는 있으나, 사과의 주된 아미노산은 aspartic acid, glutamic acid라고 할 수 있고, 이는 사과의 품종, 시기, 분석법의 차이 등에 기인한다고 생각된다<sup>6,16)</sup>.

성숙과정 중 aspartic acid, threonine, serine, alanine, histidine, arginine 등의 아미노산은 계속적으로 증가하였는데 특히 alanine, histidine, arginine 등은 수확적기 이후에 현저히 증가하였다. glutamic acid, valine, isoleucine, leucine 등은 성숙과정 중 함량의 변화가 거의 없었으며, methionine은 수확적기 이후 감소경향을 나타냈다. total amino acid 함량은 사과의 성숙에 따라 함량이 점점 증가하는 경향이었는데 수확적기 무렵에 아미노산의 함량이 급격하게 증가하였고 그 이후는 완만하게 증가 되었으며, 맨 마지막 주에는 오히려 감소하는 경향을 보였다.

#### IV. 결 론

사과의 성숙과정 중 완숙기 전·후 4주 동안 유리당과 유리아미노산의 함량을 정량한 결과는 다음과 같다.

1. 사과의 유리당을 검색한 결과 fructose, glucose, sucrose 3개의 당이 검출되었고, fructose, sucrose, glucose 순으로 높게 나타났다. 총당의 함량은 홍부사가 후지에 비하여 약간 높게 나타났다. 성숙되어감에 따라 fructose의 함량은 수확적기 무렵까지는 현저하게 증가하다가 적기 이후는 점점 감소하는 경향을 보이며, glucose의 함량은 수확적기 까지는 점점 증가하는 경향이던 그 이후는 약간 감소하였다. sucrose의 함량은 성숙되어 감에 따라 계속 증가하는 경향이었고, 총당의 함량은 수확적기 무렵에 최대로 증가했다가 차차 감소하였다.

2. 홍부사와 후지의 아미노산 함량, 조성 및 성숙 중 변화정도는 거의 유사한 결과를 나타냈다. 사과의 주된 유리아미노산은 aspartic acid가 가장 높았고, serine, threonine, glutamic acid, histidine, arginine, alanine 순으로 높게 나타났다. 성숙과정 중 aspartic acid, threonine, serine, alanine, histidine, arginine 등의 아미노산은 계속 증가하였는데 특히 alanine, histidine, arginine 등은 수확적기 이후에 현저히 증가하였으며, glutamic acid, valine, isoleucine, leucine 등은 크게 변화가 없었다. total amino acid 함량은 사과의 성숙에

따라 함량이 점점 증가하는 경향이었는데, 수확적기 무렵에 total amino acid의 함량이 급격하게 증가하였고 그 이후는 완만하게 증가되거나 약간 감소하는 경향을 보였다.

#### 참고문헌

1. 김성복, 심경구, 한상경. 낙엽 과수재배 각론. p10, 선진출판사, 1985.
2. 김정호, 김중천, 고광출, 박홍섭, 김규래, 이재창. 삼정 과수원에각론. p23, 1988.
3. 김영지, 김창식. 사과의 성숙에 따른 pectin질의 변화. 한국영양식량학회지, 17(1): 63, 1988.
4. 문광덕, 신승렬. 토마토 과실의 성숙 중 세포벽 성분 및 조직의 변화. 한국영양식량학회지, 25(2): 274, 1996.
5. 오중환. 사과홍육의 발육에 따르는 화학성분의 변화 조사. 안성농업전문대학 논문집, 18: 93, 1986.
6. 권용주. 전주 지방산 사과의 화학성분에 관한 연구, II. TLC Densitometry법에 의한 아미노산 정량. 전북대학교 농대 논문집, 7: 81, 1976.
7. 권용주, 양희천. 전주산 사과의 화학성분에 관한 연구, III. 당류의 함량변화에 대하여. 전북대학교 논문집(자연과학편), 18: 53, 1976.
8. Matsushita, A. Variation of free sugar contents during the ripening period of seeds and fruits. Nippon Nogeikagaku Kaishi, 45(1): 49, 1971.
9. A.O.A.C. Official Methods Analysis 14th ed, Association of official analytical chemists. Washington D.C., 1984.
10. Wilson, A.M., Work, T.M., Bushway, A.A. and Bushway, R.J. HPLC determination of fructose, glucose and sucrose in potatoes. J. Food Sci., 46: 300, 1981.
11. Ohara, I. and Ariyoshi, S. Comparison of protein precipitants for the determination of free amino acids in plasma. Agric. Biol. Chem., 43(7): 1473, 1979.
12. Satoru, K.: Effect of environmental conditions on the contents of sugar and ascorbic acid in 'Senshu' apple fruit. Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi, 39(12): 1112, 1992.
13. Hulme, A.C. Advances in Food Research. 8: 316, 1958.
14. Krotov, G., and Helson, V. Carbohydrate metabolism of McIntosh apple during their development on the free and in cold storage. Can. J. Research C24: 126, 1946.
15. 농촌진흥청. 식품분석표. 농촌영양개선연구원, 제 3개정판, p115, 1986.
16. 松下 アヤコ. 果實中の 遊離 アミノ酸含有量に關する 研究, 第2報 秋冬の果實について. 日本農藝化學會誌 31(12): 921, 1957