

## 우리나라 사과 일부 품종의 유기산 함량

도영숙<sup>1</sup> · 황혜정<sup>2</sup> · 구자일 · 윤광로\*

중앙대학교 식품공학과, <sup>1</sup>경기도 보건환경연구원, <sup>2</sup>천안연암대학 외식산업과

## Organic Acids Content of the Selected Korean Apple Cultivars

Young-Sook Do<sup>1</sup>, Hea-Jeung Whang<sup>2</sup>, Ja-Eel Ku, and Kwang-Ro Yoon\*

Department of Food Science and Technology, Chung-Ang University

<sup>1</sup>Gyeonggi-Do Institute of Health and Environment

<sup>2</sup>Department of Food Service Industry, Cheonan Yonam College

Total and individual organic acid contents of *Malus domestica* Borkh, cultivars, Tsugaru, Fuji, Jonathan (Hong-Ok), and New Jonagold (Sin-Heung) apples, were investigated. Average titratable acidities measured by titration method and total organic acids content determined by HPLC were 241.64-444.52 and 364.23-680.80 mg%, respectively. Average total organic acid contents were Jonathan 630.80 mg%, New Jonagold 471.04 mg%, Fuji 403.80 mg%, and Tsugaru 364.23 mg%. Contents of DL-malic, citric, fumaric, and quinic acid were 351.98 (Tsugaru)-579.88 mg% (Jonathan), 2.14 (Fuji)-12.95 mg% (Jonathan), 0.012 (Fuji)-0.060 mg% (Jonathan), and 8.91 (Tsugaru)-14.20 mg% (Fuji), respectively. Succinic acid was detected only from Jonathan (27.53 mg%) and New Jonagold (5.20mg%), while maleic acid was not detected from all cultivars. Ratio of L-malic acid and DL-malic acid contents were 0.98-1.02 in all apple cultivars.

**Key words:** organic acid, Korean apple, L-malic acid, organic acids content, apple cultivar

### 서 론

과일의 유기산은 신맛의 요인으로서 당 및 향기물질과 더불어 과일 특유의 맛을 형성하며 과즙의 산도를 결정하는 중요한 물질이다. 과일 맛의 결정에 직접 관여하는 유기산의 동태는 그 과일이나 과일가공품의 품질지표(1)로서 당연한 의미를 지니고 있다. 과일의 유기산은 과일 종류에 따라 독특한 분포 패턴을 보이지만 개별 유기산의 함량은 다른 성분과 마찬가지로 품종이나 재배조건 그리고 성숙도에 따라 차이가 크다. 그렇기 때문에 과일 또는 과일가공품의 품질지표로서의 유기산 동태는 해당 과일의 품종, 재배지역 그리고 수확시기 등에 따라 주기적으로 조사·정리되어야 하는 것이다.

사과, *Malus domestica* Borkh에 분포하는 비휘발성 유기산의 90% 이상은 L-malic acid이며 citric acid, succinic acid와 quinic acid 등이 주류를 이루는 가운데 ascorbic acid, phosphoric acid 및 lactic acid를 비롯한 식물계에 널리 분포하는 다수의 미량 유기산들이 어우러진 특징적인 유기산 패턴(2)을 보이고 있다. 다른 과일에 비하여 비교적 낮은 함량분포를 보이는 사과의 유기산은 맛의 요인으로 보다는 사과주스의 검정치표(3)라

는 관점에서 주목을 받아 왔다. 사과의 유기산 중 특히 L-malic acid의 함량분포는 citric acid 및 fumaric acid와 더불어 부정화 또는 변조된 사과주스의 검정치표(3,4)로 다루어지고 있다. 사과주스의 부정화는 당과 유기산을 적당한 비율로 조절된 용액을 첨가하여 주스의 양을 늘리거나 값싼 배주스 등을 혼합하는 방법이 가장 보편적인 것으로 알려져 있다. 이때 첨가하는 malic acid는 천연품인 L-형의 높은 가격 때문에 합성품인 DL-형을 첨가하게 된다. 결국 사과주스에서 D-malic acid가 검출되면 부정화된 제품으로 취급될 수 있다는 것이다. 이러한 관점에서 많은 연구들(5-11)이 사과나 사과주스의 D-malic acid의 분포확인 및 분석법의 개발을 모색하여 성과를 얻은바 있다. Fumaric acid는 원래 malic acid의 유기합성 전구체(4)이므로 DL-malic acid 용액에서는 상당량 검출될 수 있다. 그런데 Junge와 Spadinger(6)의 조사결과를 보면 정상적인 사과주스에서도 소량의 fumaric acid가 검출됨을 알 수 있는데 Evans 등(5)에 의하면 천연주스의 열처리 과정에서 미량의 fumaric acid가 합성될 수 있다고 한다. 이와 같이 사과주스의 malic acid 동태나 fumaric acid의 분포범위는 부정화 검정치표로서 실질적인 의미를 내포하고 있다. 한편 사과주스의 citric acid 분포범위는 배주스에 의한 부정화 검정치표(12)로 활용되고 있다.

우리나라 사과의 유기산 함량분포와 관련된 연구는 비휘발성 유기산(13,14)을 다룬 70년대 자료가 알려져 있을 뿐 그 이후의 데이터는 찾아보기 힘들다. 비교적 최근 연구로는 국내산 사과주스의 D-malic acid의 분포를 추적하여 시판품의 변조가능성 여부를 고찰한 보고(15)가 있을 뿐이다. 이와 같이 우리

\*Corresponding author: Kwang-Ro Yoon, Department of Food Science & Technology, Chung-Ang University, Ansong, Gyeonggi-Do 456-756, Korea  
Tel: 82-31-670-3033  
Fax: 82-31-675-4853  
E-mail: yoonkr@post.cau.ac.kr

나라산 사과의 유기산 검색은 전반적으로 단편적인 수준에 머물러 있어서 품질지표로서의 기초데이터는 전혀 구축되지 않고 있는 실정인 것이다. 활발한 품종개량과 재배조건의 지속적인 개선노력에 힘입어 현재 우리나라에서는 매우 뛰어난 맛을 지닌 사과를 생산하고 있지만 그 품질을 구체적으로 제시할 수 있는 지표 관련 분석 데이터는 전혀 체계화 되지 않고 있다는 것이다.

따라서 본 연구는 최근 우리나라 전역에서 재배되는 사과의 성분분포를 파악하려는 연구의 일환으로 우선 유기산 분포의 조사를 시도하였다. 그러기 위하여 국내 5개 지역에서 수확된 후지, 쓰가루, 홍옥과 신흥 품종을 각각 수집하여 각 시료의 적정산도와 유기산 총량 그리고 malic acid를 비롯한 fumaric, citric, quinic 그리고 succinic acid 등 개별 유기산의 분포를 조사하였다.

## 재료 및 방법

### 재료

사과는 쓰가루(Tsugaru), 후지(Fuji), 홍옥(Jonathan) 그리고 신흥(New Jonagold) 품종을 경기도(수원), 충청남도(예산), 전라북도(정읍), 경상북도(대구) 그리고 강원도(원주) 지역에서 1997년 가을에 완숙된 것을 현지 원예협동조합에서 추천하는 과수원에서 직접 구입하였다. 모든 품종을 모든 지역에서 채집하였지만 신흥 품종만은 충남지역을 제외한 4개 지역에서 수집하였다. 사과는 수확 직후 외형이 정상적인 것만 선별하여 시료로 하였다. 선별된 사과는 물로 세척하여 표피의 불순물을 제거한 후 polyethylene 봉투에 넣어  $-20^{\circ}\text{C}$ 에서 보관하면서 실험재료로 하였다.

### 시약 및 기기

표준품인 oxalic acid, citric acid, fumaric acid, DL-malic acid, succinic acid와 quinic acid 그리고 maleic acid는 Sigma사(USA)에서 구입하였다. 전처리용 Sep-Pak<sup>®</sup> C<sub>18</sub> 카트리지는 Waters(USA)에서 구입하였다. 효소법에 따른 L-malic acid 효소정량 키트는 Boeringer Mannheim(Indianapolis, IN, USA)의 Lebensmittelanalytik Food Analysis UV test kit를 사용하였다. 그 외의 모든 시약은 특급을 사용하였다.

전처리는 SPE vacuum manifold system(Visiprep DL<sup>™</sup>, Supelco, USA)과 rotary evaporator(Büchi RE 121, Switzerland) 및 homogenizer(Janke & Kunkel D-2300 Kiel, USA)를 활용하였다. 분석은 자동적정기기(665 Dosimat, 678 EP/KF processor, Metrohm, Switzerland)와 HPLC 장치(Waters 510 HPLC, Waters<sup>™</sup> 486 tunable absorbance detector, Waters, USA) 그리고 spectrophotometer(DU 650, Beckman, USA)를 이용하였다.

### 전처리

사과를 세척하고 과피와 씨방부위를 제거한 후 과육만 약 50-60 g을 정확히 칭량하여 80% ethanol 100 mL를 가한 다음 mixer로 분쇄하였다. 분쇄 후 80% ethanol 200 mL를 더 첨가하고 13,500 rpm에서 3분간 균질 화한 균질 액을 Whatmann No. 1 여과지를 통해 흡인여과하였다. 잔사를 2회 반복하여 여과한 여액을 모아  $35^{\circ}\text{C}$ 의 진공농축기로 약 30-40 mL 정도까지 농축하였다. 이 농축액을 증류수로 정용하여 총량이 50 mL가 되도록 한 다음 밀봉용기에 넣어  $-70^{\circ}\text{C}$  냉동고에 보관하면서 분석용 시료로 사용하였다.

### 적정산도 측정

전처리된 시료 10 mL 용액에 증류수 50 mL를 가한 후 자동 적정기를 이용하여 Mattick과 Moyer의 방법(16)에 따라 0.1 N NaOH로 종말점의 pH가 8.1이 되도록 적정하였다. 분석은 3회 이상 반복하여 평균값을 구하였으며 적정산도는 malic acid 당량(mg%)으로 표시하였다.

### 유기산의 정량-HPLC

Coppola의 방법(17)을 응용하여 전처리 시료를 먼저 Sep-Pak<sup>®</sup> C<sub>18</sub> 카트리지를 이용 clean up하였다. SPE vacuum manifold system에 장착한 Sep-Pak<sup>®</sup> C<sub>18</sub> 카트리지에 메탄올 5 mL와 증류수 10 mL를 통과시켜 활성화시켰다. 이 카트리지에 전처리된 시료 1 mL를 주입하고 증류수 1 mL로 3회 통과시켜 여액이 4 mL가 되도록 하였다. 처리액은 충분히 섞어서  $0.45\ \mu\text{m}$  membrane filter로 여과하여 HPLC에  $20\ \mu\text{L}$ 씩 주입하였다.

표준품 DL-malic acid, citric acid, quinic acid, oxalic acid 및 succinic acid는 각각 증류수에 녹여 1% 용액을 만들어 냉장고에 보관하였다가 사용하기 직전에 0.1 g/100로 10배 희석하였다. Fumaric acid와 maleic acid는 1% 표준용액을 사용 직전에 0.001 g/100 mL로 희석하였다. 검량곡선은 혼합된 표준용액을 4단계 농도로 제조하여 각각 3번씩 HPLC에 주입하여 평균값으로 구하였다. 회수를 측정용 시료는 사과 추출액에 DL-malic acid, citric acid, quinic acid, maleic acid, fumaric acid와 succinic acid를 함유한 혼합된 표준용액을 농도별로 첨가한 후 시료의 경우와 같은 방법으로 Sep-Pak<sup>®</sup> C<sub>18</sub> 카트리지를 통과시켰다.

HPLC는 Shaw와 Wilson의 방법(18)을 응용하였다. 사용한 컬럼은  $\mu\text{Bondapak C}_{18}$ ( $10\ \mu\text{m}$ ,  $300 \times 7.8\ \text{mm}$ , Waters)과 ODS Hypersil( $5\ \mu\text{m}$ ,  $250 \times 4\ \text{mm}$ , HP)이 연결된 것이었으며 컬럼온도는  $25^{\circ}\text{C}$ 이었다. 이동상은 phosphoric acid로 pH를 2.8로 조정 한  $0.02\ \text{MKH}_2\text{PO}_4$ 이었으며 flow rate는  $0.7\ \text{mL}/\text{min}$ 이었다. 시료의 일회 주입량은  $20\ \mu\text{L}$ 이었으며, UV detector를 사용하여 214 nm에서 검출하였다. 이 조건에서 HPLC를 실시, 모든 시료 용액의 chromatogram을 얻었으며 3회 이상 반복 측정하였다. 측정된 유기산 chromatogram의 면적에서 개별 유기산의 함량을 산출하였으며 이들 유기산 함량을 모두 합한 값을 유기산 총량으로 하였다.

### L-Malic acid 정량

Evans 등(5)의 효소법을 적용한 Whang 등(15)의 분석방법을 이용하였다. 전처리된 사과 시료를 증류수를 사용하여 1:20으로 희석한 후 pH 10으로 조정하고 실온에서 30분간 방치한 다음 membrane filter( $0.45\ \mu\text{m}$ )로 여과한 최종 반응액의 흡광도를 340 nm에서 측정하고 함량을 계산하였다. 따로 회수를 검정을 위하여 사과 추출액 500  $\mu\text{L}$ 에 L-malic acid( $0.201\ \text{g}/\text{L}$ ) 500  $\mu\text{L}$ 를 첨가하여 3회 반복 측정하였다.

## 결과 및 고찰

### 유기산 총량과 적정산도

과일의 유기산 총량 분석은 적정법 부터 크로마토그래피법에 걸친 여러 가지 방법에 의존하고 있지만, 많은 경우 시료의 산도를 측정하여 유기산 총량을 유도하거나 예측하고 있다. 본 실험에서도 우리나라의 대표적 사과 품종인 쓰가루, 후지, 홍옥 및 신흥의 지역별 유기산 총량과 적정산도를 측정 비교하였다.

**Table 1. Titratable acidity and total organic acids content of the selected Korean apple cultivars** (unit: mg%, wet basis)

Cultivars	Growing area	Titrateable acidity	Total organic acids <sup>1)</sup>	Ratio <sup>2)</sup>
Tsugaru	Suwon Gyonggi	171.80	262.27	1.53
	Wonju Gangwon	264.69	382.51	1.45
	Yesan Chungnam	292.63	422.06	1.44
	Daegu Gyeongbuk	241.62	372.86	1.54
	Jeongeup Jeonbuk	237.46	381.43	1.60
	Mean	241.64	364.23	1.51
	SD	44.80	60.09	0.07
	CV	18.54	16.50	4.60
	Range	171.80-292.63	262.27-422.06	1.44-1.60
Fuji	Suwon Gyonggi	267.19	387.63	1.45
	Wonju Gangwon	347.03	453.45	1.31
	Yesan Chungnam	262.60	371.73	1.40
	Daegu Gyeongbuk	243.89	366.01	1.50
	Jeongeup Jeonbuk	311.93	440.18	1.40
	Mean	286.53	403.80	1.41
	SD	42.04	40.33	0.07
	CV	14.67	9.99	5.03
	Range	243.89-347.03	366.01-453.45	1.31-1.50
Jonathan (Hong-Ok) <sup>3)</sup>	Suwon Gyonggi	403.82	559.76	1.39
	Wonju Gangwon	417.10	584.24	1.40
	Yesan Chungnam	527.36	721.27	1.37
	Daegu Gyeongbuk	408.50	614.27	1.50
	Jeongeup Jeonbuk	465.82	674.48	1.49
	Mean	444.52	630.80	1.42
	SD	52.49	66.30	0.05
	CV	11.81	10.51	3.86
	Range	403.82-527.36	559.76-721.27	1.37-1.50
New Jonagold (Sin-Heung) <sup>3)</sup>	Suwon Gyonggi	311.87	435.79	1.39
	Wonju Gangwon	484.42	585.82	1.21
	Daegu Gyeongbuk	333.34	459.45	1.38
	Jeongeup Jeonbuk	292.53	403.10	1.38
	Mean	355.54	471.04	1.34
	SD	87.52	79.93	0.09
		CV	24.62	16.97
	Range	292.53-484.42	403.10-585.82	1.21-1.39

<sup>1)</sup>Sum of individual organic acids content determined by HPLC.

<sup>2)</sup>Total organic acid/titrateable acid.

<sup>3)</sup>Korean name.

경기도 수원, 강원도 원주, 충남 예산, 경북 대구 그리고 전북 정주 등 전국 5개 지역에서 수집(신홍은 4개 지역)한 사과 시료의 HPLC법에 따라 산출한 평균 유기산 총량은 홍옥 630.80 mg%, 신홍의 471.04 mg%, 후지 403.80 mg% 그리고 쓰가루 364.23mg%의 순으로 품종에 따라 뚜렷한 함량차이를 보였다. 또한 같은 품종이라 하더라도 쓰가루의 경우 경기도 수원의 262.27 mg%에서 충남 예산의 422.06 mg%까지 큰 차이를 보이는 등 재배지역에 따른 함량의 차이를 보였다(Table 1). 같은 시료에 대한 적정산도(Table 1)도 품종이나 재배지역에 따라 HPLC에 의한 유기산총량과 같은 경향성을 보였다. 그러나 분석치의 절대 값은 적정산도에 비하여 HPLC로 산출한 유기산총량이 1.2-1.5배 정도 큰 값으로 나타났다. 이러한 유기산총량과 적정산도의 절대 값 차이는 Shaw와 Wilson(18) 그리고

Shaw와 Buslig(19)의 보고에서도 지적되었듯이 적정법의 경우 유리상태의 유기산만을 대상으로 한다는 분석원리의 차이 때문인 것으로 판단된다. 그러나 이러한 절대 값의 차이도 적정산도와 HPLC에 의한 유기산총량의 사이에는 Fig. 1에서 보는 바와 같이 상관관계수가 0.956으로서 매우 높은 상관관계를 보이고 있다.

#### 개별 유기산의 분포

표준품 유기산 HPLC의 머무름 시간(retention time,  $t_R$ )은 oxalic acid 6.67분, quinic acid 7.83분, DL-malic acid 9.26분, maleic acid 13.68분, citric acid 14.58분, fumaric acid 15.97분 그리고 succinic acid 19.28분 이었다. 각각의 회수율은 quinic acid 95%, DL-malic acid 97%, maleic acid 93%, citric acid

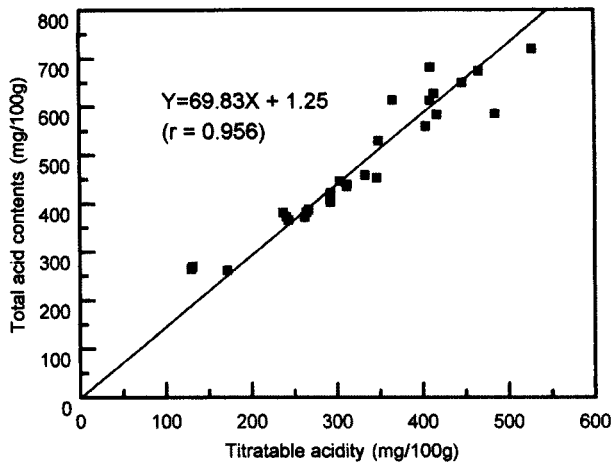


Fig. 1. Regression curve for titratable acidity by titration and the total organic acids content by HPLC in apple cultivars.

97%, fumaric acid 94% 그리고 succinic acid 95%이었으나 oxalic acid는 시료 중의 미지 peak와 겹치므로 회수율 및 함량을 계산하지 않았다. 또한 이 회수율은 본 연구에서 측정 한 사과의 유기산 함량에 반영하지 않았다.

우리나라산 사과의 개별 유기산 함량에 관하여 Table 2의 값에서 산출한 전국 평균치는 malic acid가 442.83 mg%, quinic acid 10.54 mg%, succinic acid 8.34 mg%, citric acid 5.54 mg% 그리고 fumaric acid는 0.027 mg% 순이었으며 maleic acid는 모든 사과에서 검출되지 않았다. 유기산 총량을 100으로 하였을 때, 그 구성비율을 보면 malic acid가 94.768%, quinic acid 2.256%, succinic acid 1.784%, citric acid 1.186% 그리고 fumaric acid는 0.006%이었다.

사과 유기산의 주성분인 malic acid의 분포는 DL-malic acid로서 쓰가루 251-412 mg%, 후지 342-439 mg%, 홍옥 516-667 mg% 그리고 신홍 388-567 mg%으로 품종이나 재배지에 따라 함량 차이를 보였다(Table 2). 품종이나 재배환경에 따른 어느 정도의 함량차이(2)는 일반적인 것으로 사과주스의 DL-malic acid 함량에 관하여 Ryan(20)은 545-760 mg%, Zyren과 Elkins(21)는 285-544 mg% 그리고 Evans 등(7)은 220-900 mg%로 요약한 바 있다. 또한 Lee 등(13)은 한국산 홍옥의 숙성기에 따른 유기산 함량을 GC로 분석하였는데 완숙과일의 경우 malic acid는 985 mg%로 미숙과일에 비해 증가하였다고 보고한 바 있다. 한편 전주 지역의 사과 중 숙성시기별 유기산을 TLC densitometry로 정량하였던 Yang 등(14)은 홍옥, 골든딜리셔스 그리고 후지 품종들이 완숙해갈수록 전반적으로 malic acid 함량이 낮아졌다고 보고하였다. 이 보고에 따르면 9월 말경 수확한 홍옥의 malic acid 함량은 597 mg%이었으나 10월 말경에 채취한 후지는 371 mg%로 본 연구에서의 전북 정주 지역의 홍옥 616 mg%, 후지 425 mg%와 차이가 크지 않았다.

사과주스의 검정지표로서 주목을 받는 citric acid(2,12)는 쓰가루, 후지 및 신홍에서 1.81-3.94 mg%으로 비슷한 분포이었으나 홍옥은 9.78-15.73 mg%로서 특이적으로 높았다. 그러나 이들 값은 Evans 등(5)이 제시한 순수한 사과주스의 citric acid 함량범위 10-20 mg%에서 벗어나지 않는다. 시판 사과주스의 경우 유럽에서는 citric acid의 함량(18)이 최고 40 mg%까지 허용된다고 하며 Bielig 등(20)은 순수한 사과주스의 최대 허용치로서 35 mg%를 제시한 바 있다. 또 하나의 중요한 검정지표인 fumaric acid(4)는 합성 DL-malic acid 생산시 부산물로 형성되

기 때문에 인위적으로 첨가된 DL-malic acid의 존재를 암시하는 지표로서 주목되는 것이다. 이 fumaric acid는 사과 자체에는 원칙적으로 존재하지 않지만 가공과정에서 malic acid의 탈수반응(21)에 의하여 생성될 수 있다고 한다. Junge와 Spadinger(6)는 순수한 사과주스라면 fumaric acid가 3 mg/L 이상은 함유하지 않는다고 보고하였다. 그러나 Evans 등(5)은 제조과정 중 품온이 100°C에서 3시간 정도 유지되면 10 mg/L나 형성된다고 하였다. 본 연구에서 조사한 우리 사과의 fumaric acid 분포는 후지 0.008-0.017 mg%, 신홍 0.012-0.024 mg%, 쓰가루 0.017-0.024 mg%, 그리고 홍옥에서는 0.039-0.060 mg%이었다. 홍옥의 fumaric acid 함유량이 다른 품종에 비해 3배 정도 높았으나 이 값은 Lee 등(13)이 제시한 결과인 2.20-4.23 mg%보다는 훨씬 낮은 것이었다. Mattick(21)의 주장을 감안한다면 이 검출된 우리 사과의 fumaric acid는 분석을 위한 전처리 과정에서 생성된 것으로 추정할 수 있다. 사과에 널리 분포하는 chlorogenic acid(22)의 구성요소이며 수확 시기나 숙성정도에 따라 함량변동(23)이 아주 심한 quinic acid는 경기도 수원산 후지에서 21.49 mg%으로 가장 높았으나 품종 간에는 거의 차이가 없었다. 또한 succinic acid는 쓰가루와 후지에서는 검출되지 않았지만 신홍에서 평균 5.2 mg%이었으나 홍옥에서는 27.53 mg%로 특이하게 높았다.

#### L-Malic acid 함량

과일에 분포하는 malic acid는 모두 L-형이기 때문에 사과 중의 함량을 정확하게 취급하기 위해서는 L-형과 D-형을 분별할 수 있는 분석방법이 필요하다. 더구나 유기 합성된 malic acid는 DL-형이며, 사과주스의 부정화 수단으로 이 합성품이 활용될 수 있다는 사실에서 더욱 그러하다. 이러한 사과의 D-형과 L-형 malic acid를 분별할 수 있는 분석법 확립의 필요성을 감안하여 GC(10)나 HPLC(11) 그리고 효소법(5)이 등장하여 오늘에 이르고 있다. 본 연구에서는 신뢰도가 높고 평가되고 있는 Evans의 효소법(5)을 채택하였으며 실험을 통하여 측정된 이 방법의 회수율은 평균 101%이었다. 이는 97-103%의 회수율을 보고하였던 Gorin(24)의 결과와 유사한 것이었다.

본 연구에서 HPLC법으로 측정된 우리 사과의 DL-malic acid의 분포현황과 효소법에 의하여 측정된 L-malic acid의 함량을 비교한 결과는 Table 2와 같다. DL-malic acid와 L-malic acid의 함량은 최대 14.16 mg%까지 차이를 보였지만 DL-malic acid에 대한 L-malic acid의 함량 비율은 평균 1.00(0.98-1.02)으로 그 차이는 무시할 정도였다. 이러한 절대값의 차이는 분석방법에 따른 오차이거나 분석오차일 것으로 판단되었다. 부정 사과주스의 검정지표로서 DL-malic acid에 대한 L-malic acid 비율을 강조하였던 Zyren과 Elkins(25)는 그 비율이 0.90 미만인 사과주스는 변조되었을 가능성이 매우 크다고 하였으며 정상적인 주스의 비율은 0.96 이상이라고 하였다. 한편 Lee와 Wrolstad(2)는 이 비율이 0.90-1.0인 경우라 하더라도 사과주스의 부정화 여부를 판단하기 위해서는 fumaric acid와 citric acid의 함량을 참고해야 한다고 하였다. 국내산 사과주스의 유기산을 체계적으로 다루었던 Whang 등(15)은 국내산 모델 사과주스의 비율은 모두 0.90 이상이었던 시판주스의 경우 0.90 이하의 제품이 유통되고 있음을 지적한 바 있다. Junge와 Spadinger(6) 그리고 Evans 등(5)은 상업적인 사과주스라 하더라도 DL-malic acid와 L-malic acid의 함량차가 30 mg%를 초과하지는 않는다고 하였다.

Table 2. Content of the individual organic acids in the selected Korean apple cultivars

(unit: mg%, wet basis)

Cultivars	Growing area	Citric acid	Fumaric acid	Succinic acid	Quinic acid	Malic acid		
						DL-form <sup>1)</sup>	L-form <sup>2)</sup>	L/DL <sup>3)</sup> ratio
Tsugaru	Suwon Gyonggi	3.94	0.018	ND	7.30	251.01	250.64	1.00
	Wonju Gangwon	2.86	0.017	ND	7.20	372.43	376.23	0.99
	Yesan Chungnam	2.93	0.017	ND	7.48	411.63	405.12	0.98
	Daegu Gyeongbuk	3.01	0.023	ND	10.86	358.97	353.20	0.98
	Jeongeup Jeonbuk	3.84	0.024	ND	11.69	365.88	360.11	0.98
	Mean	3.32	0.020	-	8.91	351.98	349.06	0.99
	SD	0.53	0.003	-	2.18	61.82	58.54	0.03
	CV	15.92	17.275	-	24.53	17.37	16.77	2.99
Range	2.86-3.94	0.017-0.024	-	7.20-11.69	251.01-411.63	250.64-405.12	0.98-1.0	
Fuji	Suwon Gyonggi	2.21	0.008	ND	7.95	377.46	372.96	0.99
	Wonju Gangwon	1.81	0.009	ND	12.36	439.27	443.88	1.01
	Yesan Chungnam	2.06	0.017	ND	16.57	353.08	358.60	1.02
	Daegu Gyeongbuk	2.20	0.014	ND	21.49	342.49	341.72	1.00
	Jeongeup Jeonbuk	2.41	0.014	ND	12.65	425.10	431.04	1.01
	Mean	2.14	0.012	-	14.20	387.48	389.64	1.01
	SD	0.22	0.004	-	5.09	43.03	389.64	1.01
	CV	10.37	30.496	-	35.83	11.10	45.26	0.01
Range	1.81-2.41	0.008-0.017	-	7.95-21.49	342.49-439.27	341.72-443.88	0.99-1.02	
Jonathan (Hong-Ok) <sup>4)</sup>	Suwon Gyonggi	13.43	0.066	22.19	8.31	515.96	514.65	1.00
	Wonju Gangwon	9.78	0.039	16.64	7.48	553.79	553.71	1.00
	Yesan Chungnam	15.73	0.076	29.31	9.59	666.56	652.39	0.98
	Daegu Gyeongbuk	12.65	0.057	35.37	10.00	563.65	563.70	1.00
	Jeongeup Jeonbuk	13.15	0.063	34.13	10.88	599.42	595.63	0.99
	Mean	12.95	0.060	27.53	9.25	579.88	576.02	0.99
	SD	2.13	0.014	7.99	1.36	56.84	51.56	0.01
	CV	16.45	22.76	29.02	14.65	9.80	8.95	0.89
Range	9.78-15.73	0.039-0.076	16.64-35.37	7.48-10.88	515.96-666.56	514.65-562.39	0.98-1.00	
New Jonagold (Sin-Heung) <sup>4)</sup>	Suwon Gyonggi	3.36	0.021	3.50	10.44	418.47	420.90	1.01
	Wonju Gangwon	3.81	0.012	3.74	10.96	567.30	573.88	1.01
	Daegu Gyeongbuk	3.72	0.013	8.92	9.59	437.21	429.26	0.98
	Jeongeup Jeonbuk	2.54	0.012	4.64	7.45	388.46	387.63	1.00
	Mean	3.36	0.014	5.20	9.61	452.86	452.92	1.00
	SD	0.58	0.004	2.53	1.55	114.09	82.62	0.17
	CV	17.23	30.06	48.62	16.10	26.67	18.24	15.89
	Range	2.54-3.81	0.012-0.021	3.50-8.92	7.45-10.96	388.46-567.30	387.63-573.88	0.98-1.01

<sup>1)</sup>Determined by HPLC.<sup>2)</sup>Determined by enzymatic method.<sup>3)</sup>Ratio of L-malic acid to DL-malic acid content.<sup>4)</sup>Korean name.

ND: Not detected.

## 요 약

한국산 사과의 유기산 분포를 조사하기 위하여 경기도 수원, 강원도 원주, 충남 예산, 경북 대구 그리고 전북 정주에서 1997년 가을에 수확한 사과, 후지, 홍옥, 신흥 품종의 완숙과일을 재료로 하여 적정산도, HPLC에 의한 유기산총량과 개별 유기산 그리고 효소법에 따라 L-malic acid를 분석, 고찰하였다. 사과의 적정산도는 172-527 mg%으로, HPLC에 의한 유기산 총량 260-739 mg%보다 낮았지만 두 값 사이에는 분명한 상관관계가 인정되었다. 품종별 유기산총량은 홍옥 630.80 mg%, 신흥의 471.04 mg%, 후지 403.80 mg% 그리고 사과 364.23 mg%의

순으로 품종에 따라 뚜렷한 함량차이를 보였으며 같은 품종이라도 재배지역에 따른 함량차이가 있었다. 유기산 분포는 malic acid 251.01-666.56 mg%, quinic acid 7.2-21.49 mg%, succinic acid 0-35.37 mg%, citric acid 1.81-15.73 mg% 그리고 fumaric acid 0.008-0.076 mg%이었고 maleic acid는 검출되지 않았다. 구성비율로 보면 malic acid가 94.768%로 가장 많았고, 다음은 quinic acid 2.256%, succinic acid 1.785%, citric acid 1.186%, fumaric acid 0.006% 순이었다. HPLC로 측정된 DL-malic acid 함량에 대한 효소법에 의한 L-malic acid 함량 비율은 평균 1.00(0.98-1.02)으로 그 차이는 무시할 정도로서 품종이나 산지에 따른 차이는 없었다.

## 문헌

1. Lee HS, Yoon KR. Detection of adulterated fruit juice. *Food Sci. Ind.* 27: 63-73 (1994)
2. Lee HS, Wrolstad RE. Detection of adulteration in apple juices. pp. 343-376 In: *Adulteration of fruit juice beverages*. Nagy S, Attaway JA, Rhodes ME (ed). Marcel Dekker, New York, USA (1988)
3. Wrolstad RE. Chemistry of apple juice, contaminants and adulterations. *Flüss. Obst.* 53: 302-307 (1985)
4. Elkins ER, Heuser JR. Detection of adulteration in selected fruit juices. pp. 317-341 In: *Adulteration of fruit juice beverages*. Nagy S, Attaway JA, Rhodes ME (ed). Marcel Dekker, New York, USA (1988)
5. Evans RH, van Soestbergen W, Ristow KA. Evaluation of apple juice authenticity by organic acid analysis. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 66: 1517-1520 (1983)
6. Junge C, Spadinger C. Providing an addition of L(-)- and DL-malic acid in apple and pear juices by determining the quantity of fumaric acid. *Flüss. Obst.* 49: 57-62 (1982)
7. Jeuring HJ, Brands A, Doorninck P. Rapid determination of malic and citric acid in apple juice by high performance liquid chromatography. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 168: 185-187 (1979)
8. Agarwal VK. Simultaneous determination of D- and L-malic acids in apple juice by gas chromatography. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 71: 466-468 (1968)
9. Doner LW, Cavender PJ. Chiral liquid chromatography for resolving malic acid enantiomers in adulterated apple juice. *J. Agric. Food Chem.* 53: 1898-1899 (1988)
10. Eisele TA, Heuser JA. Rapid method for separation and quantitation of D-malic acid in fruit juice. *J. Food Sci.* 55: 1614-1619 (1990)
11. Lee HS, Wrolstad RE. Apple juice composition: sugar, nonvolatile acid and phenolic profiles. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 71: 789-794 (1988)
12. Blumenthal A, Helbling J. The detection of pear juice in apple juice. *Mitt. Geb. Lebensm. Helunters. Hyg.* 68: 419-430 (1977)
13. Lee DS, Woo SK, Yang CB. Studies on the chemical composition of major fruits in Korea. *Korean J. Food Sci. Technol.* 4: 134-140 (1972)
14. Yang HC, Kwon YJ, Kim JM. Studies on the chemical composition of apple cultivated in Jongju. *J. Agric. College Jonbuk Nat. Univ.* 7: 75-81 (1976)
15. Whang HJ, Kim SS, Yoon KR. Analysis of organic acid in Korean apple juice by high performance liquid chromatography. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* 29: 181-187 (2000)
16. Mattick LR, Moyer JC. Composition of apple juice. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 66: 1251-1255 (1983)
17. Coppola ED. Use of HPLC to monitor juice authenticity. *Food Technol.* 4: 88-91 (1984)
18. Shaw PE, Wilson CW III. Organic acids in orange, grape fruit and cherry juices quantified by high performance liquid chromatography using neutral resin or propylamine columns. *J. Sci. Food Agric.* 34: 1285-1288 (1983)
19. Shaw PE, Buslig BS. Total citrate content of orange and grape fruit juices. *J. Agric. Food Chem.* 31: 182-188 (1983)
20. Bielig HS, Faethe W, Koch J, Wallrauch S, Wucherpfenig K. Standard values and ranges of specific reference numbers for apple juice, grape juice and orange juice. *Flüss. Obst.* 49: 188-193 (1982)
21. Mattick LR. An evaluation of the methodology for determining the authenticity of apple juice and concentrate. pp. 175-193 In: *Adulteration of fruit juice beverages*. Nagy S, Attaway JA, Rhodes ME (ed). Marcel Dekker, New York, NY, USA (1988)
22. Whang HJ, Han WS, Yoon KR. Quantitative analysis of total phenolic content in apple. *Anal. Sci. Technol.* 14: 377-383 (2001)
23. Ryan JJ. Chemical composition of Canadian apple juice. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 55: 1104-1110 (1972)
24. Gorin, N. L-Malate and sucrose content of golden delicious apples: A comparison between enzymatic analysis using whole apples and apple juice. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 167: 327-328 (1978)
25. Zyren J, Elkins F. Interlaboratory variability of methods used for detection of economic adulteration in apple juice. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 68: 672-676 (1985)

---

(2005년 8월 29일 접수; 2005년 11월 6일 채택)