

## 고속액체크로마토그래피에 의한 市販 數種果實類의 遊離糖定量

李應昊 · 具在根 · 李鍾壽\* · 河璉桓\*\*

釜山水産大學 食品工學科 · \*統營水産專門大學 水産加工科 · \*\*濟州大學校 食品工學科  
(1984년 7월 16일 수리)

### Determination of Free Sugars in Some Fruits by Liquid Chromatography

Eung-Ho Lee, Jae-Geun Koo, Jong-Soo Lee\* and Jin-Hwan Ha\*\*

Department of Food Science and Technology, National Fisheries University of Pusan,  
\*Tong Yeung Fisheries Junior College,  
\*\*Department of Food Science and Technology, Jeju University

#### Abstract

In order to estimate the basic data for the processing suitability of fruits, the contents of free sugars in citrus fruits(14 varieties) cultured in Jeju island, and peaches(4), grapes(4), pears(3) and apples(6) obtained from a local market were investigated by HPLC.

The sucrose was the most abundant sugar in citrus fruits and peaches, and followed by fructose and glucose in order. The sugar contents in citrus fruits was a wide difference according to the variety. In citrus fruit, the sucrose content was about 53 to 65% to total free sugars and the ratio of fructose to glucose was 1.0/0.8-1.1. The sugars present in grapes and pears were fructose of most abundance, glucose and sucrose in order. *Jangshiprang* pear showed 2 times higher fructose content than other variety. The free sugar in *Taeyang* and *Hongok*(Jonathan) apples were fructose, glucose and sucrose in order of abundance which fructose, sucrose and glucose in *Golden Fuji* and *Mutsu*.

#### 서 론

과실류의 재배기술 및 생산성 향상의 노력에 힘입어 매년 우리나라에서는 각종 과실류의 생산량이 증가하고 있으며 이를 이용하여 제조한 통조림,

쥬우스, 과실주 등의 가공품 생산량도 증가하고 있다. 그러나 아직도 이들 과실류는 주로 생과일로 소비되며 그 가공율은 감귤과 복숭아를 제외하고는 3%미만에 지나지 않는다<sup>1)</sup>. 그리고 이들 과실류의 맛이나 향기에 주된 구실을 하는 유리당의 정량법으로서는 GLC<sup>2)</sup> 및 HPLC<sup>3)4)</sup>를 이용한 방-

법이 주로 이용되고 있으나 GLC를 이용한 방법은 당류를 휘발성유도체로 변화시켜야 하므로 시간이 오래 걸리고 조작이 복잡한 반면에 HPLC를 이용한 유리당 분석은 그 조작이 간단하므로 현재 여러 식품 중의 유리당 분석에 이용되고 있다<sup>5)6)7)</sup>.

본 연구에서는 과실류를 이용하여 보다 나은 가공식품을 제조하기 위한 가공원료로서의 기초자료를 얻고자 우리나라에서 많이 생산되고 있는 사과, 감귤, 복숭아, 포도, 배를 품종 별로 수거하여 HPLC를 이용하여 유리당 함량을 측정하였다.

### 재료 및 방법

#### 1. 재 료

본 실험에 사용한 사과, 복숭아, 배, 포도는 1983년 9월에서 11월까지 부산청과시장에서 품종 별로 완숙과(完熟果)를 구입하여 실험에 사용하였으며, 감귤은 14품종을 제주도 산지에서 완숙된 것을 구입하여 폴리에틸렌 접 주머니에 넣어 4°C 냉장고에 보관하면서 실험에 사용하였다.

#### 2. 방 법

1) 시료의 제조 : 과피와 씨를 제거한 과육을 waring blender로 마쇄하여 Richmond등<sup>3)</sup>의 방법을 개량하여 추출하였다. 즉 20g을 삼각플라스크에 취하여 에칠알코올 농도가 80%되도록 에칠알코올을 가한 후 환류냉자기를 부착하여 80°C 수조 상에서 2시간 추출하고난 다음 Whatman No 40 여지로 여과하여 여액을 80%에틸알코올로써 100 ml로 하였다. 이중 50ml를 취하여 분액갈대기에 넣고 헥산 20ml를 가하여 진탕한 후 일정시간 방치하였다. 색소 및 지방이 제거된 하층을 받아서 회전식 감압증발기를 이용하여 감압농축한 다음 증류수로 10ml로 하였다. 이것을 Milliporefilter (0.45 $\mu$ m)로 여과한 후 HPLC 주입용 시료로 하였다.

2) 검량선 작성 : sucrose, glucose, fructose(Wako社製, 특급)를 순수로써 농도별로 (5mg/ml~40mg/ml) 희석하여 5 $\mu$ l씩 주입하고 integrator (system-1000, 柳本社製)를 사용하여 peak면적으로 검량선을 작성하였다(Fig. 1).

3) HPLC조건 : 실험에 사용한 HPLC는 HPLC/ALC-244(Waters Associate Inc.)를 사용하였으며, R1 detector(differential refractometer R-401, Waters Associates Inc.)를 사용하였다. 이때

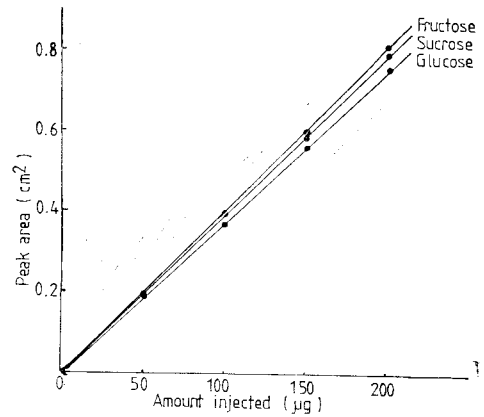


Fig. 1. Calibration curves for fructose, glucose and sucrose

Table 1. Conditions for HPLC analysis of sugars

Column	Carbohydrate analysis (30.0cm×3.9mm)
Mobile phase	Acetonitril: water=83 : 17(v/v)
Flow rate	1.5ml/min
Chart speed	0.5cm/min
Detector	RI-32X
Sample load	10 $\mu$ l
Temperature	25°C

HPLC분석조건은 Table 1과 같다.

4) 유리 및 수분의 정량 : 유리당의 동정은 표준물질의 retention time과의 비교 및 시료에 표준물질을 첨가하는 방법으로 하였으며, 검량선을 이용하여 정량하였다. 수분은 상압건조법으로 정량하였다.

### 결과 및 고찰

#### 1. HPLC조건건의 검토

칼럼은 당분석 전용 칼럼인 carbohydrate analysis칼럼을 사용하였고, 이동상은 acetonitril-water(83 : 17) 혼합계를 사용하였는데 acetonitril의 함량이 83%보다 적을때는 fructose와 glucose가 완전분리되지 않았으며 83%보다 많을때는 용출시간이 길어졌다. 표준용액 혼합액 및 감귤의 HPLC 크로마토그램을 Fig. 2에 나타내었다.

2. 과실류의 유리당 함량

1) 감귤류: 제수산 감귤 14종류의 유리당 함량을 분석한 결과를 Table 3에 나타내었다. 감귤류의 유리당은 품종에 관계없이 fructose, glucose, sucrose 3종류가 검출되었으며 그 함량은 sucrose, fructose, glucose순으로 많았다. 차등<sup>9)</sup>의 보고에 의하면 한국산 감귤류에는 fructose, glucose, sucrose, maltose가 검출되고 그 중 maltose의 함량은 미량이라고 하였으나 본 실험의 결과에 의하면 maltose는 검출되지 않았다. 또 그 함량은 sucrose, fructose, glucose순으로 함량이 많았는데 이는 Richmond등<sup>10)</sup>이 orange중의 유리당 함량은 sucrose, fructose, glucose순으로 많다고 보고한 것과 같은 경향이였다. 각각의 유리당 함량을 품종에 따라 살펴보면 진물량 기준으로 fructose는 *Citrus(C.) ohalii unshiu*(尾張濶州)가 15.89±2.947%로 가장 많았고, *C. aurantium*(지자)이 7.48±0.966%로 가장 적었으며, glucose는 *C. hassaku*(八朔)이 14.32±0.622%로 가장 많았고, *C. sudachi*가 7.19±0.388%로 가장 적었다. 그리고 sucrose는 *C. miyakawa unshiu*(宮川早生濶州)가 45.12±2.304%로 가장 많았고, *Fortunella margarita*(長實金柑)이 9.74±2.020%로 가장 적었다. 이처럼 각 유리당의 함량이 품종에 따라 차이가 가장 심하였으며, 총유리당 함량을 품종별로 살펴보면 *C. ohalii unshiu*(尾張濶州)와 *C. miyakawa unshiu*(宮川早生

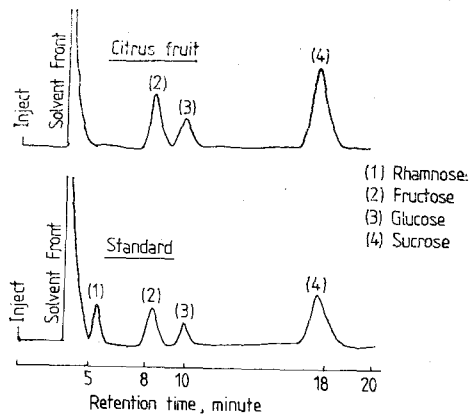


Fig. 2. HPLC chromatogram of standard mixture of sugars and the extract of citrus fruit

濶州)가 각각 72.19%, 68.23%로 함량이 많았고, *C. sudachi*와 *C. aurantium*(지자)은 각각 26.88%, 34.08%로 함량이 적었다. 또한, 유리당의 조성비도 품종에 따라 차이가 심하였으나 fructose와 glucose의 비율은 품종에 관계없이 약 1:0.8~1.1의 비율이었다.

2) 복숭아: 복숭아의 유리당 함량을 분석한 결과는 Table 3과 같다. 복숭아의 경우도 감귤류와 마찬가지로 sucrose, fructose, glucose 세종류가 검출되었으며, 함량은 sucrose가 가장 많고, 다음

Table 2. Contents of free sugars in citrus fruits

Sample	Moisture (%)	Sugar content, % dry weight (Mean±S.D.)			
		Fructose	Glucose	Sucrose	Total
<i>Citrus aurantium</i>	92.89	7.48±0.966	8.48±0.499	18.12±1.740	34.08±1.185
<i>Citrus grandis heiko</i>	89.49	12.89±0.608	13.14±0.095	31.00±1.832	57.03±1.116
<i>Citrus grandis madow</i>	90.49	12.79±1.436	11.59±1.764	28.39±2.672	52.77±2.026
<i>Citrus Hassaku</i>	90.39	14.67±0.571	14.32±0.622	35.46±2.340	64.45±1.436
<i>Citrus leiocarpa</i>	90.83	12.05±1.184	11.13±0.781	33.63±0.991	56.81±0.999
<i>Citrus miyakawaunshiu</i>	88.61	12.87±0.384	10.24±0.455	45.12±2.304	68.23±1.374
<i>Citrus natsudaidai</i>	91.07	10.64±1.227	10.16±0.509	39.15±2.356	59.95±1.562
<i>Citrus ohaliiunshiu</i>	91.54	15.89±2.947	13.19±1.873	43.11±8.638	72.19±5.379
<i>Citrus reticulata</i>	88.74	12.45±0.967	11.53±0.761	41.59±1.858	65.57±1.287
<i>Citrus sinensisfukuhara</i>	91.27	13.44±1.029	12.15±0.943	35.75±1.111	61.34±1.030
<i>Citrus sudachi</i>	91.58	8.93±0.506	7.19±0.388	10.76±0.490	26.88±0.464
<i>Citrus Tamuranaijo</i>	89.47	14.66±0.282	13.13±0.326	33.43±0.740	61.22±0.494
<i>Fortunella margarita</i>	83.40	12.27±1.375	13.11±1.345	9.74±2.020	35.12±1.610
<i>Navel orange</i>	89.36	14.89±1.039	12.50±0.766	32.48±2.574	59.87±1.663

**Table 3.** Contents of free sugars in peaches

Sample	Moisture (%)	Sugar content, % dry weight (Mean±S.D)			
		Fructose	Glucose	Sucrose	Total
<i>Hwangdo</i> No. 1	90.14	11.83±2.063	10.18±1.319	36.61±6.225	58.62±3.862
<i>Heungjin yudo</i>	89.33	6.23±0.356	5.34±0.443	43.71±3.008	55.28±1.767
<i>Kwando</i> No. 5	90.42	7.57±0.628	5.87±0.748	44.93±2.350	58.37±1.469
<i>Sumildo</i>	90.11	9.58±1.017	7.69±0.877	59.43±3.079	76.70±1.939

**Table 4.** Contents of free sugars in grapes

Sample	Moisture (%)	Sugar content, % dry weight (Mean±S.D)			
		Fructose	Glucose	Sucrose	Total
<i>Campbell Early</i>	91.02	47.30±3.602	32.14±1.824	6.15±0.604	85.56±2.357
<i>Delaware</i>	89.84	42.20±3.646	36.41±4.873	2.16±0.203	80.77±3.525
<i>Geu-bong</i>	87.16	43.29±0.651	41.41±1.160	4.47±0.167	89.17±0.774
<i>Neo Mascat</i>	91.38	42.39±2.017	36.18±0.475	trace	78.57±1.465

**Table 5.** Contents of free sugars in pears

Sample	Moisture (%)	Sugar content, % dry weight (Mean±S.D)			
		Fructose	Glucose	Sucrose	Total
<i>Jangshi-prang</i>	91.34	61.49±2.139	28.70±2.459	5.38±1.273	95.57±2.020
<i>Joseng-jeuok</i>	88.06	33.49±0.882	32.97±0.533	5.85±0.929	72.31±0.801
<i>shingo</i>	88.57	33.07±8.072	23.09±3.850	13.73±5.469	69.89±6.052

이 fructose, glucose순이었는때, Richmond등<sup>3)</sup>도 이와 비슷한 경향이 있는 결과를 보고한바 있다. 또한, 각 유리당 함량을 품종별로 살펴보면 fructose의 함량이 가장 많은 것은 황도 1호(黃桃 1號)였고, 적은 품종은 흥진유도(興津油桃)였다. glucose도 fructose와 같이 황도 1호가 많았고, 흥진유도가 적었다. sucrose는 수밀도(水密桃)가 59.43±3.079%로 가장 많았고 황도1호가 36.61±6.225%로 가장 적었다. 또한 전체 유리당 함량도 수밀도가 가장 많았다.

3) 포도 : 포도의 유리당 함량은 Table 4에 나타낸 바와 같이 fructose, glucose, sucrose순으로 함량이 많았으며 fructose의 함량이 많은 품종은 47.30±3.602%인 *campbell early*이고 glucose함량이 많은 품종은 41.41±0.160%인 거봉이며, sucrose의 함량은 *Neo Mascat*의 경우엔 거의 나타나지 않음을 알 수 있다. 그리고 총유리당의 함량은 거봉의 경우 가장 많았다.

4) 배 : 배의 유리당 함량은 Table 5에 나타내었다. Hurst<sup>4)</sup>등의 보고에 있어서는 배의 유리당 함량이 fructose, glucose, sucrose순으로 주량이 많다고 보고하였으나, Richmond등에 의하면 배에 있어서는 sorbitol함량이 많이 존재한다고 함과 동시에 배의 유리당 함량은 fructose, sorbitol sucrose, glucose순으로 그 함량이 많다고 하였다. 본 실험에 있어서 유리당 함량은 fructose, glucose, sucrose순이었는데 이는 Hurst등<sup>4)</sup>의 방법과 본 실험의 방법에 있어서는 sorbitol과 glucose의 분리가 되지 않기 때문에 sorbitol의 함량이 glucose에 포함되어 나타나므로 Richmond등<sup>3)</sup>이 보고한 결과와 본 실험의 결과가 차이가 난다고 생각되나 확실하게 sorbitol유무를 동정하지 못하였으므로 앞으로 좀 더 검토되어야 할 것으로 생각된다. 배의 유리당중 가장 함량이 많은 fructose의 경우에 있어서는 장십랑(長十郎)이 61.49±2.139%로 그 함량이 다른 품종에 비해 2배가량 많았고, sucrose

Table 6. Contents of free sugars in apples

Sample	Moisture (%)	Sugar content, % dry weight(Mean±S.D.)			
		Fructose	Glucose	Sucrose	Total
<i>Fuji A</i>	87.15	37.89±1.663	13.33±0.702	15.03±1.183	66.25±1.246
<i>Fuji B</i>	88.53	43.67±5.087	8.70±4.266	13.60±4.092	65.97±4.503
<i>Golden</i>	86.05	37.55±1.506	8.54±0.766	21.49±2.808	67.58±1.892
<i>Indo</i>	84.60	31.62±0.592	7.65±0.515	23.04±0.496	62.31±0.535
<i>Jonathan</i>	88.64	42.56±2.627	81.71±3.089	16.46±3.738	77.73±3.184
<i>Mutsu</i>	87.85	30.24±1.619	13.33±0.702	15.03±1.183	58.60±1.227
<i>Tae yang</i>	88.49	42.71±2.758	18.71±0.720	16.27±6.498	77.69±4.097

의 경우는 신고(新高)가 13.73±5.469%로 다른 품종에 비해 2배 이상 많았다.

5) 사과 : 사과의 유리당 함량을 Table 6에 나타내었다. 사과의 경우도 Richmond등<sup>3)</sup>의 보고에 의하면 sorbitol이 존재한다고 하나, 배와는 달리 미량 존재하므로 glucose함량에 그다지 영향을 미치지 않을 것으로 생각된다. 태양과 홍옥은 fructose, glucose, sucrose순으로 함량이 많았고, 골덴, 부사, 인도, 육오의 경우는 fructose, sucrose, glucose순으로 함량이 많았다. 또 각 유리당을 품종별로 살펴보면 glucose는 육오의 경우 4.33±0.777%로 가장 적었고, 함량이 많은 태양, 홍옥의 경우는 그 함량이 각각 18.71±0.720, 18.68±3.089%로 육오의 약 4배 이상이었다. 또 총유리당 함량은 태양과 홍옥이 약 75%로 많았고 육오는 약 60%로 그 함량이 적었다.

요 약

우리나라에서 가을에 수확되는 과실의 가공적성(加工適性)에 대한 자료를 얻기 위하여 사과, 배, 복숭아, 포도 및 감귤종의 유리당을 HPLC법으로 정량하였다.

감귤류에 있어서 함량이 많은 것은 sucrose, fructose 및 glucose순이었으며, 품종에 따라 유리당함량의 차이가 심하였고, sucrose는 품종에 따라 약간의 차이는 있지만, 총유리당 함량의 약 53~65%를 차지하였다. 복숭아도 감귤과 마찬가지로 함량이 많은 것은 sucrose, fructose, glucose순

이었다. 포도와 배의 경우는 fructose, glucose sucrose순으로 함량이 많았고, 특히 장실판의 fructose함량은 다른 품종보다 2배 이상 높았다. 사과의 경우 태양과 홍옥은 fructose, glucose, sucrose순으로 함량이 많았으나, 골덴, 부사, 인도, 육오는 fructose, sucrose, glucose순으로 함량이 많았다.

참 고 문 헌

1. 농어촌개발공사 : 한국식품산업편람, p.164, (1982).
2. Conrad, E.C. and Dalmer, J.K.: Food Technol., 30 : 86(1976).
3. Richmond, M.L., Branado, S.C.C., Gray, J.I., Markakis, P. and Stine, C.M.: J. Agric. Food Chem., 29 : 4(1981).
4. Hurst, W.I., Martin, R.A. and Zomas, B.L.: J. Food Sci., 44 : 892(1979).
5. Wilson, A.M., Work, J.M., Bushwary, A.A. and Bushway, R.J.: J. Food Sci., 46 : 300 (1981).
6. 阿南豊正, 高柳博次, 池ヶ谷賢次郎, 中川致之 : 日本食品工業學會誌, 28 : 623(1981).
7. 崔鎮浩·張辰奎·朴吉童·朴明漢·吳成基·韓國식품과학회지, 13 : 107(1981).
8. 朴 薰·梁且範·金載勳·李春寧 : 韓國農化學會誌, 9 : 97(1968).