

Inductively Coupled Plasma를 이용한 사과주스 중의 무기성분 분석

황 혜 정 · 김 성 수*

중앙대학교 식품공학과, *한국식품개발연구원

Analysis of Mineral in Korean Apple Juice by Inductively Coupled Plasma

Hea-Jeung Whang and Sung-Soo Kim*

Dept. of Food Sci. and Technol., Chung-Ang University, Ansong, Korea

*Korea Food Research Institute, Seongnam, Korea

Abstract

The mineral contents were analyzed for apple juices by Inductively Coupled Plasma. The Mg contents of tested commercial apple juices ranged 6.27~32.91ppm, Ca 15.95~311.76ppm, K 231.13~1148.02ppm, Na 39.82~115.68ppm, and P 19.27~304.02ppm. The mineral contents of model apple juice were Mg 29.83~46.56ppm, Ca 16.98~30.98ppm, K 814.28~1,256.70ppm, Na 19.88~26.85ppm, and P 25.88~54.71ppm, respectively. Comparing mineral contents of model apple juices and commercial apple juice, Na, Ca and P contents of commercial apple juices were higher but Mg, K contents were lower than that of model apple juices. Among the mineral content of apple juices, K was the major element.

Key words : mineral, apple juice, ICP.

서 론

한국의 사과 생산량¹⁾은 61만 6천 M/T으로서 전체 과일생산량 193만 M/T의 약 30%를 점유하고 있으며 '90년 이후 과수산업의 활성화로 현재는 과일 생산이 우려되고 있다. 사과는 대부분 생과로 소비되고 있으나 일부는 주스류, 넥타, 사과주, 잼, 젤리 등의 원료로 이용되고 있다. 그 중 주스류가 가장 많다. 사과의 가공량²⁾은 1985년도 8천 3백 M/T에서 '90년에는 2만 8천 M/T 그리고 '91년에는 10만 7천 3백 M/T으로 급격히 증가하고 있으며 주스가공이 주종을 이루고 있다. 한국인의 식생활이 서구화되고 천연식품에 대한 선호도가 높아지고 있기 때문에 사과 가공품의 소비량은 더 높아질 것으로 보인다. 사과 주스는 원료를 국내에서 수급할 수 있고 품질이 좋아서 수입 개방화에 대처 가능한 품목이다. 그러나 농산물 수입개방으로 싼 과일이 물밀듯이 밀려와 사과의 위치가 흔들릴 수 있다. 그래서 한국산 사과주스의 특성과 우수성을 뒷받침하고 가치를 보장할 수 있는 연

구가 필요하다.

한국산 사과^{3, 4)}는 수분 85~88%, 비타민 C 4.9~9.8%, 펙틴 0.26~0.77%, 회분 0.2~0.3% 및 butyl alcohol, ethyl alcohol, ethyl butyrate 등의 향기성분이 알려져 있다. 또 가공^{5, 6)} 또는 저장^{7, 8)}에 대한 연구결과와, 무기질⁹⁾, 페놀계 물질¹⁰⁾, 유기산¹¹⁾, 유리당¹²⁾에 관하여 품종별, 지역별 연구결과가 있다.

이와 같이 한국산 사과주스의 지표 설정에 관한 결과는 미미하다. 그러나 서구에서는 19세기 중반부터 과일주스의 품질평가와 불량화 검출을 위한 기초분석이 많이 이루어져 왔다¹³⁾. 사과주스의 검정 지표도 특정성분의 함량을 기준으로 하는 이화학적 지표와 물리 화학적 자료가 활용되고 있다. 사과주스의 adulteration의 지표는 당과 그 유도체의 패턴이나 함량, 유기산 함량과 분포도, 무기질의 패턴조사, 아미노산의 분포, 페놀계 물질의 함량이나 분포 등이 유효하다.

한국의 경우, 가공과정이나 기초적인 분석치에 관한 기본 연구일 뿐 제품의 평가에 관한 연구는 미흡하

다. 본 연구는 국내에서 생산되고 있는 사과주스의 변조 검정지표로서 무기질 성분 함량과 분포도를 검토한 결과로, 모델주스를 생산하여 국산 시판 사과주스의 무기질을 ICP로 분리, 분석하여 함량과 분포도를 제품의 평가 척도로서 비교 분석한 결과이다.

재료 및 방법

1. 재 료

시판 사과주스는 제조일이 유사한 천연과즙 100%로 표시된 혼탁주스 6개 제품과 청징주스 1개 제품 그리고 천연과즙 회석음료 30%로 표시된 3개 제품을 1997년 4월부터 10월에 걸쳐 수집하였으며, 서울과 경기도 분당의 5개구에 걸쳐 슈퍼마켓 및 가게에서 무작위로 구입하여 시료로 사용하였다(Table 1).

모델주스는 충남 예산에서 1997년 재배된 부사품종을 선택하여 현재 국내에서 시판되고 있는 100% 천연 사과주스 공정⁵⁾을 참고하여 다음과 같은 공정으로 처리하였다.

사과 10kg을 흐르는 물에 충분히 세척한 후 이동분으로 세절하여 주스기로 착즙하였다. 착즙시키는 동안 산화에 의한 갈색화를 방지하기 위하여 주스에 아스코르브산의 최종농도가 20~30mg% 정도 함유되게 하였다. 착즙된 주스는 5점의 거즈여과포로 여과하여 품온이 65℃가 될 때까지 가열하여 혼탁주스와 청징주스를 다음과 같이 각각 제조하였다.

혼탁주스는 열처리하여 1/2을 균질기로 13,500rpm에서 5분간 처리하고 90℃에서 15초간 살균하여 병입한 후 냉장시켰다. 청징주스는 열처리한 나머지 주스에 pectinase 50ppm을 첨가하여 60℃에서 30분간 반응시킨 다음 80℃로 온도를 높여 효소를 실효시켰다. 이것을 0.45μm 막으로 여과하고 다시 90℃에서 15초간 열처리하여 병입하여 냉장시켰다.

이런 공정으로 혼탁모델주스 b, c, d와 청징모델주스 h, i, j를 제조하였다. 또한 상기와 동일하게 제조하면서 한가지 조건만 변형시켜서 혼탁모델주스 e, f와 청징모델주스 k, l, m, n를 제조하였다. 제조한 100% 모델주스를 60° Bx까지 60℃에서 농축한 다음 다시 증류수로 환원시켜 농축환원주스 a와 g를 제조하였다. 제조한 모델주스는 Table 2와 같다.

2. 시료의 전처리

전처리는 Osborne과 Voogt¹⁴⁾의 방법을 응용하였다. 사과주스는 약 10분 정도 흔들어서 Whatman No. 1여과지로 여과한 후, 약 5g 정도를 정확하게 달아서 Kjeldahl flask에 넣고 황산 10ml를 가하여 가열하여 끓기 시작하였을 때 진한 질산 5ml를 첨가하여 가열하였다. 갈색 연기가 나왔다 사라지고, 투명한 액이 될 때까지 완전히 분해시켰다. 완전분해 후 약 2

Table 2. Model juices used for analysis

Sample	Types	Treatment
a		Concentrated
b		-
c	Cloudy	-
d		-
e		Not added of vit. c
f		LTLT(65℃, 30min)
g		Concentrated
h		-
i		-
j		-
k	Clear	Enzyme clarification (100ppm, 60℃, 30min)
l		Microfiltration (0.24μm)
m		Not added of vit. c
n		LTLT(65℃, 30min)

Table 1. Commercial apple juices used for analysis

Sample	Juices	Labeled additives
A	100%, cloudy, A	Vit. C, apple essence, fructose, citric acid
B	100%, cloudy, A	Vit. C, polydextrose, fructose, citric acid, Ca ⁺ -whey powder
C	100%, cloudy, A	Vit. C, apple flavor, fructose, citric acid
D	100%, cloudy, B	Vit. C, apple essence, fructose
E	100%, cloudy, C	Vit. C, apple flavor, fructose
F	100%, cloudy, D	DL-malic acid, fructose, apple flavor
G	100%, clear, B	Apple flavor, vit. C
H	30%, fruit, A	Fructose, sucrose, apple essence
I	30%, fruit, B	Fructose, sucrose, malic acid
J	30%, fruit, D	Vit. C, fructose, malic acid

분 정도 더 가열하여 종료한 후 20ml로 정용하여 혼합하고, Whatman No.1 여과지로 여과한 다음 ICP-AES에 주입하였다.

ICP-AES는 calcium은 394nm, potassium 767 nm, magnesium 280nm, sodium 588nm 그리고 phosphorus 215nm에서 측정하였다. 그리고 각 표준용액을 희석하여 검량곡선을 작성한 다음 분해된 시료를 각 파장에 맞춰 원하는 원소들을 분석하였다. 분석은 3회 이상 반복 측정한 다음 평균값으로 표기하였다.

표준 용액은 Wako사(Japan)의 1,000ppm을 사용하였다. 기기는 Inductively Coupled Plasma (Hitachi Z-8100, Japan)을 사용하였다.

결과 및 고찰

1. 검량곡선

표준물질의 검량곡선은 ICP로 작성한 결과는 Fig. 1과 같다. 검량곡선에서 흡광도는 y축으로, 농도는 x축이다. 상관계수(r^2) 0.96 이상에서 인, 마그네슘, 칼슘은 2~11ppm범위, 나트륨은 5~20ppm 그리고 칼륨은 30~180ppm 범위에서 직선상을 보였으며 검출한계는 2ppm이었다. 3회 반복 측정된 회수율은 칼슘 92%, 칼륨 88%, 마그네슘 91%, 나트륨 87%, 인 88%이었다. 시료의 실험결과에 회수율은 고려하지 않았다.

2. 시판 사과주스

사과 중의 무기질은 K가 가장 많고, 재배지역의 토양과 용수에 따라 함량분포가 2배 이상의 차이가 있는 것으로 알려져 있다¹⁵⁾. 사과에 많이 들어 있는 Ca, P, Mg, Na, K을 사과주스에서 ICP-AES를 사용하여 측정한 결과 Table 3과 같이 시판 사과주스의 무기질 함량은 Ca 15.95~311.76ppm, K 231.13~1,148.02ppm, Mg 6.27~32.91ppm, Na 39.82~115.68ppm 그리고 P 19.27~304.02ppm을 나타내었다.

김 등¹⁶⁾은 한국산 사과의 무기질 함량 평균값을 회분 0.36%, Mn 0.77ppm, Cu 0.39ppm, Fe 2.83ppm, Zn 0.36ppm, Mg 53.12ppm, Ca 37.00ppm, K 1,302.04ppm, Na 19.92ppm, P 54.02ppm, Pb 21.90ppb, Cd 8.56ppb 그리고 Cr 42.46ppb으로 발표하였다. 국광, 아오리, 조나골드, 홍옥, 후지 등을 분석한 식품 성분표¹⁷⁾나 홍옥, 후지, 육오, 세계 1, 조나골드, 스타킹을 조사한 권 등¹⁸⁾과 박¹⁹⁾의 결과는 K함량이 1,000~1,200ppm이었다. Na

은 식품연구소²⁰⁾와 식품 성분표²¹⁾의 결과는 20~40ppm이었다. 이 결과는 알려져 있는 사과의 함량분포와 유사하지만 시판 사과주스는 Na 함량이 사과보다 높았다.

사과주스도 K의 함량이 가장 높은 것으로 알려져 있다²²⁾. Ryan²³⁾은 130mg/100ml, Brause와 Raterman²⁴⁾은 116mg/100ml로 보고하였다. Mattick 등¹⁵⁾은 1979~1981년 3년 동안의 평균 함량을 Cd 6.22ppb, Ca 38.61ppm, Fe 1.09ppm, Pb 33.65ppb, P 125.36ppm, K 1,073.0ppm, Na 20.80ppm, Zn 0.37ppm 등으로 보고하였다. 시판 사과주스도 이들 결과와 같이 K 함량이 가장 높았으며 Mattick 등이 제시한 결과보다 낮았다. Brause와 Raterman²⁴⁾은 사과주스의 K함량이 900~1,100ppm 이라고 하였으나, 김⁹⁾은 우리 나라 사과주스는 품종이나 재배지역에 따라 함량 차이가 많은 것을 고려하여 K함량은 780~1,800ppm이라고 하였다. 본 결과는 대부분의 사과주스가 K함량이 김 등¹⁶⁾이 제시한 범위에 분포하지만 30% 시판 사과주스는 H사 제품 280.57ppm, J사 제품 314.84ppm, I사 제품 231.13ppm으로 매우 낮았다. 시판주스 G제품의 Na 함량은 19.98ppm으로 김 등¹⁶⁾이 제시한 결과와 유사하나 다른 시판주스에서는 더 높게 나타났다. 또한 Ca이 첨가되었다고 표기되어 있는 시판주스 B는 다른 제품보다 Ca함량과 P함량이 훨씬 높았다. 그리고 청징주스 H는 혼탁주스보다 K함량이 다소 낮았다.

3. 모델주스

실험실에서 제조한 모델주스는 Table 4와 같이 Ca 16.98~30.98ppm, K 814.28~1,204.25ppm, Mg 29.83~46.56ppm, Na 19.88~26.85ppm, P 25.88~54.71ppm을 나타내었다.

이 결과는 김 등¹⁶⁾, 식품 성분표¹⁷⁾나 권 등¹⁸⁾, 박¹⁹⁾, Na은 식품연구소²⁰⁾의 결과와 유사하다. 모델 사과주스도 K 함량이 가장 높았고, Mattick 등¹⁵⁾이 보고한 Cd 6.22ppb, Ca 38.61ppm, Fe 1.09ppm, Pb 33.65ppb, P 125.36ppm, K 1,073.0ppm, Na 20.80ppm, Zn 0.37ppm 등의 결과와 유사하였다. 또, 시판주스보다 모델주스에서 K함량이 더 높았다. 시판주스의 Na함량은 김⁹⁾이 보고한 사과나 모델주스의 함량보다 더 높았다. 김²⁴⁾은 착즙 전에 갈변방지를 위하여 1~3% 소금물에 담가두면 Na함량이 높아질 수 있다고 하였다. Brause와 Raterman²⁴⁾은 사과주스의 경우, K함량이 900~1,100ppm이라고 하였다. 김¹⁶⁾ 등은 국내산 사과주스는 사과품종이나 재배지역에 따

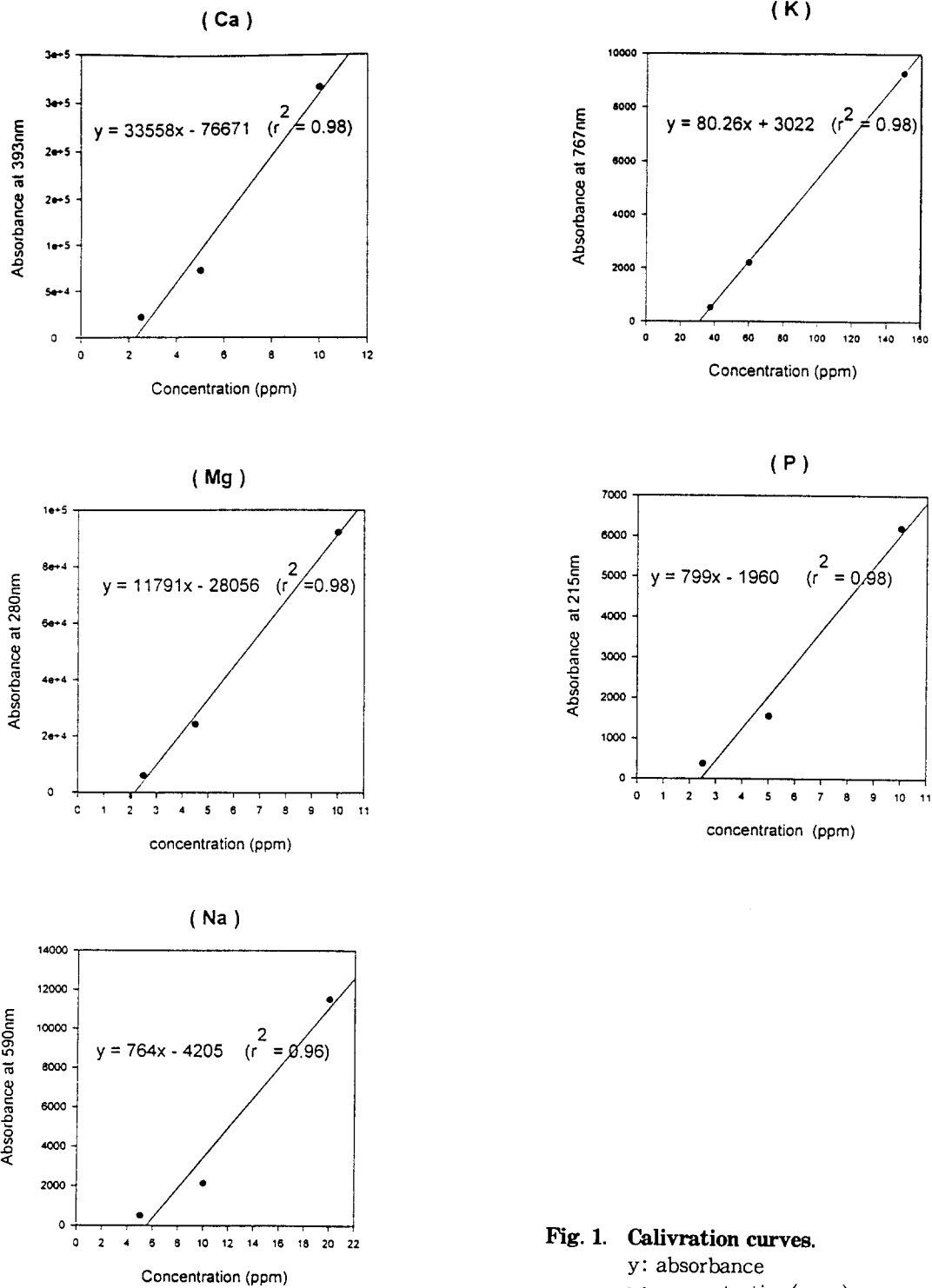


Fig. 1. Calivration curves.

y: absorbance
x: concentration(ppm)

라 함량 차이가 많으므로 K함량은 780~1,800ppm 범위라 하였다. 대부분의 사과주스에서 K함량이 김 등¹⁶⁾이 제시한 범위에 분포하고 있었다.

모델주스와 시판주스의 Mg 및 K함량은 모델주스가 더 높고, Na, Ca, P함량은 시판주스가 더 높았다. 이는 제조방법에 따라 원소성분의 첨가나 전처리 등

Table 3. The mineral contents of commercial apple juice

(Unit : ppm)

Sample	P	Mg	Ca	Na	K	
Cloudy	A	59.56	23.56	42.94	51.45	822.43
	B	304.02	32.91	311.76	71.22	804.81
	C	67.57	25.44	39.28	59.40	892.53
	D	97.93	30.02	27.71	42.60	1,148.02
	E	88.44	31.13	44.27	59.06	1,077.57
	F	63.26	20.91	19.98	69.51	809.91
Clear	G	47.52	20.89	36.12	54.12	723.14
30%, fruit	H	21.71	8.75	26.73	60.84	280.57
	I	19.27	6.27	15.95	39.82	231.13
	J	24.47	10.89	32.01	115.68	314.84

Table 4. The mineral contents of model apple juice

(Unit : ppm)

Sample	P	Mg	Ca	Na	K	
Cloudy	a	35.99	41.71	30.98	23.02	1,204.25
	b	25.83	35.64	25.24	21.31	1,121.58
	c	47.66	36.70	25.87	20.72	1065.44
	d	39.17	33.30	23.96	19.99	1,038.24
	e	32.01	41.88	25.13	20.92	1,099.39
	f	54.71	37.85	26.23	21.02	1,105.78
Clear	g	41.97	38.70	23.85	21.29	1,229.90
	h	43.18	29.90	24.01	26.85	1,256.70
	i	41.32	29.83	24.09	20.24	1,000.24
	j	54.71	32.50	22.38	19.88	850.23
	k	41.22	46.56	23.59	20.21	894.34
	l	36.69	42.21	20.40	20.45	814.28
	m	34.87	37.23	16.98	20.24	881.90
	n	37.22	42.01	20.95	26.26	923.01

으로 나타난 차이로 생각된다.

4. 무기성분비

김⁹⁾은 사과와 사과주스의 경우, 재배지역과 품종에 따라 Na와 K함량이 차이가 있으나 Na/K함량비는 0.01로 일정한 값을 나타내고 있다고 하였다. 그리고 사과주스의 경우도 0.02~0.03으로 일정한 값을 나타내 변조 검정지표로서 사용할 수 있다고 한 바 있다. 본 연구에서는 Table 5와 같이 모델주스의 함량비는 0.02로 일정하지만 시판 사과주스는 일정하지 않았다.

대부분의 사과주스에서 K함량이 김 등¹⁶⁾이 제시한 범위에 분포하였으나 H, I, J제품은 Na/K함량비가 매우 높았다. B제품은 각각 P함량 304.02ppm, Ca함량 311.76ppm으로 나타나 임의로 첨가한 것을 알 수 있다.

사과성분은 품종, 재배지역, 계절, 기후, 숙성도, 수확 후 취급 조건 그리고 가공조건 등에 따라 영향을 받기 때문에²⁶⁾ 주스가공에도 영향이 미친다. 따라서

사과와 사과주스의 물리적 함량치를 더 지속적이고 넓게 분석해야 하며 한두가지의 성분만으로 변조 검정을 하기보다는 여러가지 성분함량을 비교 분석해야 된다. 이에 대한 지속적인 연구가 좀 더 이루어져야 한다.

요 약

사과주스 중의 Ca, P, Mg, Na, K의 함량을 ICP를 이용하여 측정하였다. 무기질 함량은 Ca 19~311ppm, K 231~1,441ppm, Mg 6~46ppm, Na 19~115ppm 그리고 P 19~304ppm이었다. 그리고 Na/K함량비는 모델주스의 경우 Na/K 비율이 0.02로 일정한 값을 나타내고 있지만 시판 사과주스는 0.06~0.37을 나타내고 있다. 무기질이 강화된 시판 주스는 P와 Ca함량이 매우 높았으며 30% 시판주스는 Na/K 비율이 매우 높았다.

Table 5. The Na/ K ratios of apple juice

Sample		Na /K ratios		
Commercial juice	Cloudy	A	0.06	
		B	0.09	
		C	0.07	
		D	0.04	
		E	0.07	
		F	0.06	
	Clear	G	0.09	
		H	0.22	
		30%, fruit	I	0.17
			J	0.37
Model juice	Cloudy	a	0.02	
		b	0.02	
		c	0.02	
		d	0.02	
		e	0.02	
		f	0.02	
	Clear	g	0.02	
		h	0.02	
		i	0.02	
		j	0.02	
		k	0.02	
		l	0.02	
		m	0.02	
		n	0.02	

참고문헌

1. 농수축산신문: 한국식품연감. 농림수산물 수출입동향. p.133~135 (1998).
2. 보건사회부: 1991년도 식품 및 첨가물 생산 실적. p.13 (1991)
3. 김동연, 양희천, 김우정, 이영춘, 김성곤: 농산가공학. 영지문화사. 서울. p.216 (1990).
4. 정동효: 식품의 생리활성. 선진문화사. 서울. p.106 (1998).
5. 오상룡, 김성수, 강수기, 최태동: 경북농금농협의 사과 주스제조 기술개발 및 사업타당성. 한국식품개발연구원 연구보고서. p.23~36 (1991).
6. 은덕우, 최용희: 과일주스의 농축공정에 영향을 미치는 인자의 물리적 특성, 한국식품과학회지, 23, 605~610 (1991).
7. 이양희, 구운서: 적석용 사과네타의 제조방법. 특허공보 제225호 (1971).
8. 유병언: 사과의 숙성가공가공 방법. 특허공보 제 1054

- 호. p.19 (1985).
9. 김태량: 대표적인 한국산 사과와 사과주스의 무기질 함량. 중앙대학교 석사학위논문 (1994).
10. 황혜정: 한국산 사과와 사과주스의 페놀계 분포. 중앙대학교 박사학위 논문 (1996).
11. 도영숙: 한국산 사과와 사과주스의 유기산함량. 중앙대학교 석사학위 논문 (1994).
12. 김천희: 몇가지 한국산 사과품종의 당함량. 중앙대학교 석사학위 논문 (1996).
13. Nagy, Steven, Attaway, J.A. and Rhodes, M.E.: Adulteration of fruit juice beverages. Marcel Dekker Press. New York. (1988).
14. Osborne D.R. and Voogt P.: The analysis of nutrients in foods, In Food science and technology, edited. Stewart G.F., Mrak E.M., Chichester C. O., Scott J.K., Hawthorn J., Von sydow E. Academic Press. London. p.166~169 (1981).
15. Mattick, L.R., and Moyer, J.C.: Composition of apple juice, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 66 1251~1255 (1983).
16. 김태량, 황혜정, 윤광로: 한국산 사과와 사과주스의 무기질함량, *한국식품과학회지*, 28, 90~98 (1996).
17. 농촌진흥청 농촌영양개선 연구원: 식품성분표 제 4개정판. 서울. p.21 (1991).
18. 권혁희, 이연수, 김소희, 권오란, 김길녀, 윤보규, 최혜숙: 한국 식품의 영양 성분에 관한 연구, *국립보건원보*, 26, 385~389 (1992).
19. 박종식: 한국 식품중 무기질 함량에 관한 연구, *덕성여대논문집*, 7, 195~201 (1978).
20. 한국식품공업협회 식품연구소: 가공 식품중 영양가 분석 연구, 139~143 (1991).
21. Withy, L.M., Heatherbeli, D.A. and Starchan G.: The chemical composition of Some New Zealand apples and their juices, *New Zealand Journal of Science*, 21, 91~96 (1978).
22. Ryan, J.J.: Chemical composition of canadian apple juice, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 55, 1104~1110 (1972).
23. Brause, A.R., and Raterman, J.M.: Verification of authenticity of apple juice, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 65, 846~854 (1982).
24. 김명환: 사과와 삼투압농축과 열풍건조시 갈색화 반응에 미치는 효과, *한국영양과학회지*, 19, 121~127 (1990).
25. Sharkasi, T.Y., Bendel, R.B., and Swanson, B.G.: Dilution and solids adulteration of apple juice, *Food Qual.*, 5, 59~68 (1981).

(1999년 7월 24일 접수)