

품종 및 수확시기에 따른 당근의 Retinol Equivalent 측정

김 영 아 · 이 혜 수

서울대학교 가정대학 식품영양학과

Determination of Retinol Equivalent of Carrots according to Varieties and Harvest Time

Kim, Young A & Rhee, Heisoo

Dept. of Food & Nutrition, Seoul National University

=ABSTRACT=

An investigation was made of the effect of carrot variety and harvest time (DAP) on the composition of carotenoids and the Retinol Equivalent value by column chromatography, and of the relation of the total carotenoid content to the Retinol Equivalent by regression analysis.

The results are summarized as follows :

- There were very significant differences of total carotenoid, α -carotene, and β -carotene contents among carrot varieties and between two harvest times(90 DAP, 99 DAP). Especially, each component of carotenoids in carrots harvested at 99 DAP attained higher concentrations than 90 DAP.
- Retinol Equivalent value showed the tendency to increase as the numbers of DAP increased. The Shindaehyung-Ochon and Hongshim-Ochon varieties had the highest R.E. value.
- In the composition of carotenoids and Retinol Equivalent value, the Shamgae-Ochon variety had the nearest value to the mean of all variety. Therefore, it is most reasonable to use the Shamgae-Ochon variety for the analysis of vitamin A value in carrots.
- The regression of the total carotenoid (x) to the Retinol Equivalent (y) was $y = 0.074 + 0.12x$ ($r^2 = 0.91$). So, if total carotenoid content is determined, R.E. value can be predicted by this regression equations, saving time and labor.

서 론

최근까지 식품분석표나 영양원장량에서 vitamin A

의 단위로 International Unit (I. U.) 가 사용되어 왔다
^{1,2)}. 그런데 I. U. 는 carotene 의 retinol 로의 전환율
을 일괄적으로 1/2로 계산하였을 뿐 흡수율을 고려하

접수일자 : 1982년 10월 8일

지 않은 단위이다⁹⁾. 1967년 FAO/WHO Expert Committee에서는 이런 모순점을 개선하기 위해 I.U. 대신 equivalent weight of retinol로써 vitamin A value를 표현할 것을 제안하였다. 이후 영국에서 “ μg retinol equivalent (R.E.)”라는 용어가 제시되었고 세계 각국에서도 이 제안을 받아들이는 경향이다. 우리나라에서도 1980년에 개정한 한국인 영양권장량에서 vitamin A의 권장량을 I.U.와 동시에 R.E.로도 표시하고 있다¹⁰⁾. 그러나 식품분석표의 경우에는 아직도 I.U.로만 표시되어 있다.

식품의 영양적 구성은 품종에 따라서 달라질 수 있으며, 또한 동일 품종일지라도 재배환경 조건에 따른 영향을 받는다. 특히 녹황색 채소중 가장 좋은 provitamin A의 금원으로 알려져 있는 당근의 carotenoids 색소의 발현은 토양의 습도¹¹⁾ 및 온도등의 생육 조건에 따라 많은 차이를 나타내며¹²⁾ 품종 및 숙성정도에¹³⁾ 따른 차이도 있을 것으로 보여진다.

본 실험에서는 국내에 널리 보급되고 있는 당근 8 품종을¹⁴⁾ 시료로 하여, 품종 및 수확시기에 따른 carotenoids의 구성변화를 살펴보고, vitamin A value를 이제까지 사용하여 온 I.U.가 아닌 R.E.라는 단위로 나타내보고, 그 값의 품종 및 수확시기에 따른 변화를 관찰하고, 이 R.E. 값과 total carotenoid 함량과의 함수관계를 알아보고자 하였다.

실험재료 및 방법

1. 실험재료

시장에 널리 유통되고 있는 당근 (Carrot, *Daucus carota*) 8 품종을¹⁴⁾, 수월 원예시험장에서 가을재배한 것으로 수확시기를 파종후 90일째 (90 DAP) 와 99일째 (99 DAP)로 하여 각각 분양받아 시료로 사용하였다 (Table 1, 2).

Table 1. Carrot varieties

Level	Variety
A	Hongshim-Ochon
B	Yeorum-Ochon
C	Socheonwaldong-Ochon
D	New King Chantanay
E	Shindaehyung-Ochon
F	Yeorum-Obok
G	Shamgae-Ochon
H	Hongsham-Ochon

Table 2. Days after planting (DAP)

Growing Period	Days after planting (DAP)
1981. 8. 7 ~ 1981. 11. 5	90
1981. 8. 7 ~ 1981. 11. 14	99

2. 시약및 재료

추출용 용매로는 95% ethyl alcohol에 KOH를 녹여 15%가 되게 하고, 여기에 petroleum ether를 2 : 1의 용량비로 섞은 것을 사용하였다. Column chromatography에 사용한 흡착제는 Magnesia를 120°C에서 3시간 활성화시킨 것을 Celite 545와 1 : 1의 무게비로 섞어서 사용하였다¹⁵⁾. Column 전개용매로는 4% acetone in petroleum ether를 사용하였다.

3. 실험방법

가. Total carotenoid의 추출및 정량

당근으로부터의 total carotenoid 추출은 Moore와 Ely의 방법을 약간 수정하여^{16) 9~15)} Fig. 1과 같이 행하였다.

여기서 얻은 추출용액을 Pye Unicam SP6-400 UV spectrophotometer로 436 nm에서 흡광도를 측정하였다^{9) 10) 17)}. 당근 1 gm 당의 total carotenoid의 함량은 A.O.A.C.식을 사용해서 계산하였다^{11) 15) 16)}. 이때의 specific absorption coefficient는 196이다.

나. Column chromatography에 의한 α -, β -carotene의 정량

약 15 cm 높이로 흡착제를 충진시킨 유리 column (1.1 cm x 30 cm)에 농축시킨 시료액을 흡착시키고 전개용 용매를 주가하여 column을 전개시켰다. 색소의 분리는 column 선단에 나오는 α -, β -carotene을 각각 분리해서 수집하여 petroleum ether로 일정 용량으로 만들고 이들의 최대흡수파장인 443 nm와 450 nm에서 각각 흡광도를 측정하고 A.O.A.C.식을 사용해서 계산하였다. 이때 α -, β -carotene의 specific absorption coefficient는 각각 270, 259이다.

실험결과 및 고찰

1. 당근중 carotenoids의 정량적 분리및 회수율
당근 추출액의 column chromatogram은 Fig. 2와 같았다.

A band는 α -carotene, B band는 β -carotene

- 품종 및 수확시기에 따른 당근의 Retinol Equivalent 측정 -

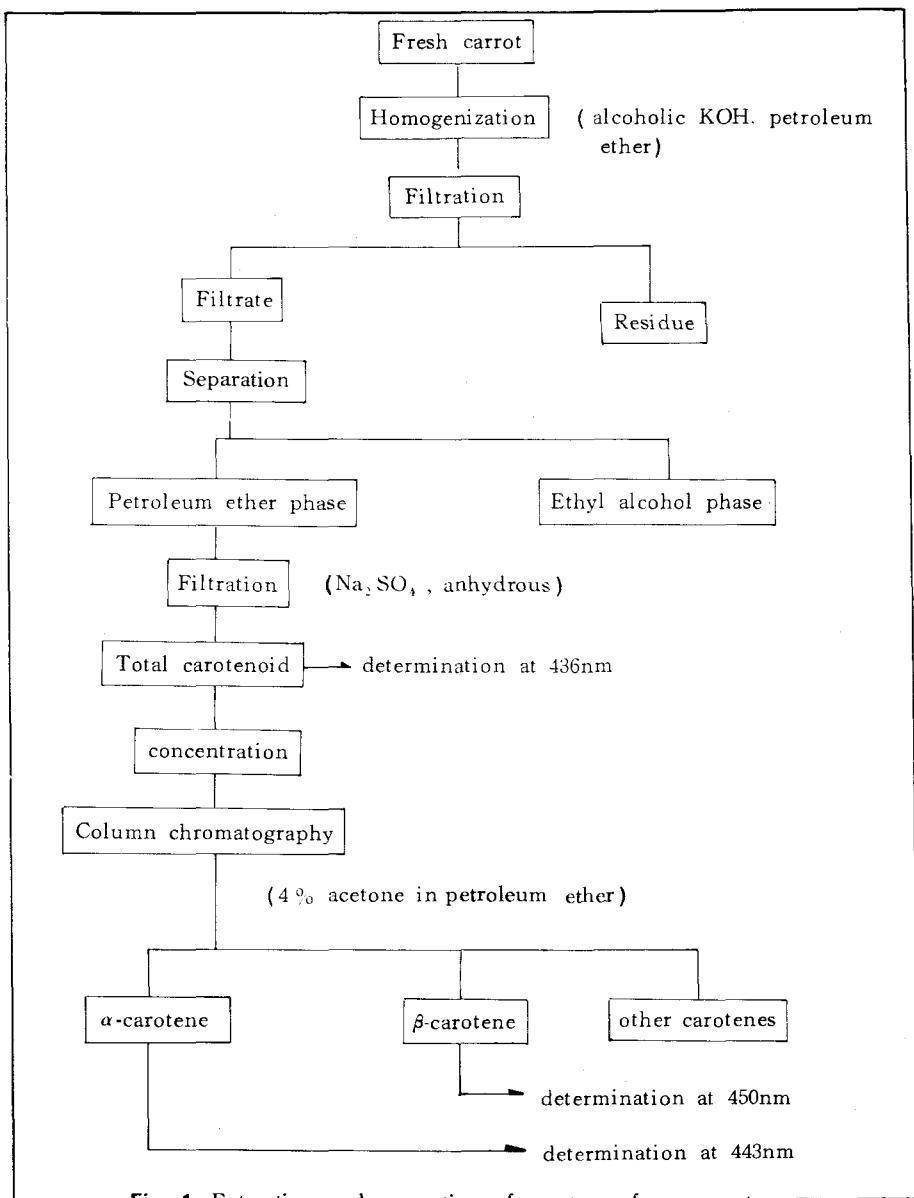


Fig. 1. Extraction and separation of carotenes from carrots.

으로 각각의 band는 뚜렷이 나뉘어지고 따로따로 용출시킬 수가 있었다. C, D, E band는 거의 서로 연이어 나타나고, 쉽게 용출되지도 않았으며 그 양도 미량에 불과하므로 이 실험에서 제외하였다.

A band (α -carotene), B band (β -carotene) 그리고 total carotenoid의 absorption spectra는 Fig. 3과 같았다.

한편 당근 추출액에 기지량의 standard β -caro-

ne 을 첨가하여 구한 회수율은 93.5 %로 비교적 정량적으로 만족할만한 것이었다¹⁰⁾.

2. 품종 및 수확시기에 따른 carotenoids 함량의 변화
Total carotenoid, α -carotene, β -carotene의 함량을 각각 품종 및 수확시기별로 모평균을 추정하고 99 % 구간추정법에²⁰⁾의 하여 그 경향을 살펴본 결과는 Fig. 4, 5, 6과 같았다.

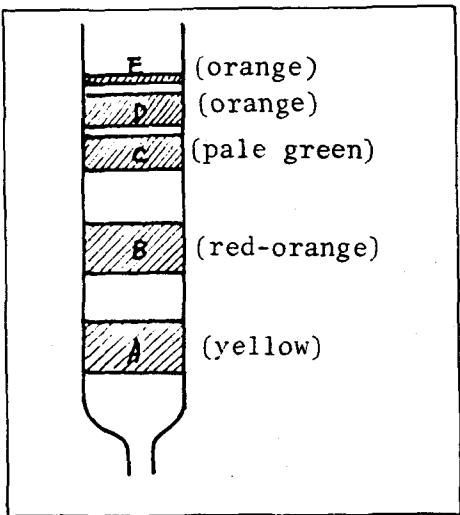


Fig. 2. Column chromatogram of carrot extract.

또한 이들 값에 대한 분산분석표를 작성한 결과, 품종 및 수확시기에 대하여 각각의 함량이 고도로 유의적인 차이를 나타내었다. 단 α -carotene의 경우, 90 DAP 수준에서는 품종간에 유의 차가 없었고, 99 DAP의 경우는 품종간에 고도의 유의 차가 있었다. 즉 α -carotene의 품종에 따른 차이는 완전히 성숙한 경우에 기대할 수 있었다. 또 β -carotene의 경우 신대형 5 촌만은 수확시기에 따른 변화가 없었는데 이것은 total carotenoid나 α -carotene의 경우와는 매우 대조적이었다. 본 실험에 사용한 8 가지 품종 중 신대형 5 촌은 조생 종인데 비해 나머지는 모두 중생 종이라는 품종특성²⁾이 현상이 어떤 상관관계가 있을 것으로 생각된다. 이상의 결과로 볼 때 당근의 carotenoids 구성은 본 실험의 범위내에서는, Weckel 등⁶⁾의 해서 보고된 바와 같이 완전히 성숙된 것이 우세하였다. 한편 완전히 성숙된 당근의 경우, Total carotenoid와 α -carotene은 신대형 5 촌이, β -carotene은 홍심 5 촌이 가장 높은 함량을 나타내었고, 평균치에 가장 가까운 품종은 total carotenoid는 소천월동 5 촌과 삼계 5 촌, α -carotene은 소천월동 5 촌과 홍심 5 촌, β -carotene은 여름 5 촌과 삼계 5 촌이었다.

3. 품종 및 수확시기에 따른 Retinol Equivalent의 변화

R.E.의 값은 다음의 환산식에 의하여 산출한 것이

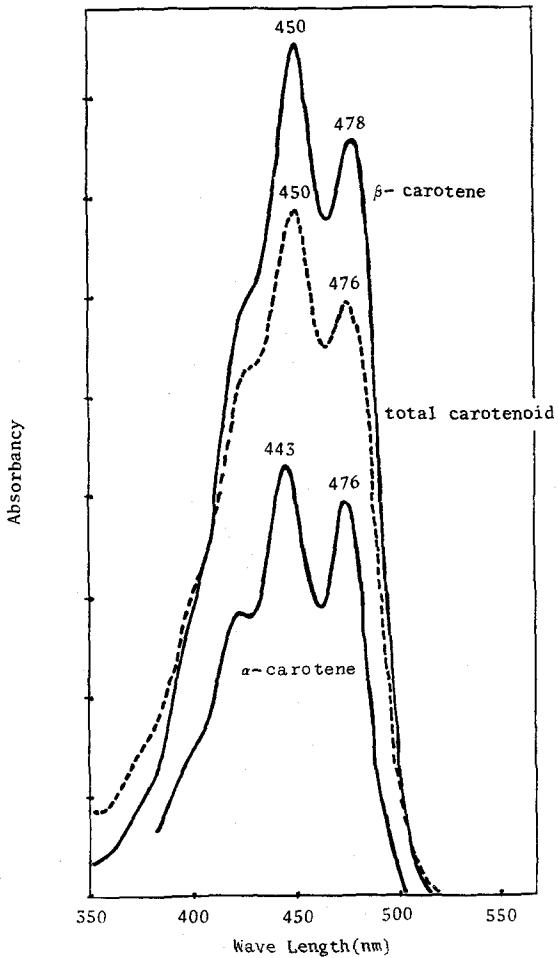


Fig. 3. Absorption spectra of α -carotene, β -carotene, and total carotenoid.

다^{4) 21)}.

$$R.E. = \frac{\mu g \text{ } \beta\text{-carotene}}{6} + \frac{\mu g \text{ other carotenoids}}{12}$$

R.E.에 대한 분산분석표를 작성한 결과 품종 및 수확시기는 고도의 유의 차가 있었다. 품종 및 수확시기 별로 모평균을 추정하여 신뢰율 99%로 구간추정을²⁰⁾

²²⁾ 한 결과는 Fig. 7과 같았다.

완전히 성숙한 당근이 월선 높은 R.E.를 나타내었으므로 99 DAP 수준에서의 품종별 모평균 차의 검정을 실시하여 각 품종간의 유의 차의 유무를 알아본 결과 (Table 3) 대개의 경우 품종간에 유의 차가 있었으나 홍심 5 촌과 신대형 5 촌, 여름 5 촌과 삼계 5 촌, 여름 5 촌과 소천월동 5 촌, 뉴킹찬타니와 홍심 5 촌등의 두 품

- 품종 및 수확시기에 따른 당근의 Retinol Equivalent 측정 -

Total Carotenoid ($\mu\text{g}/\text{gm. raw carrot}$)

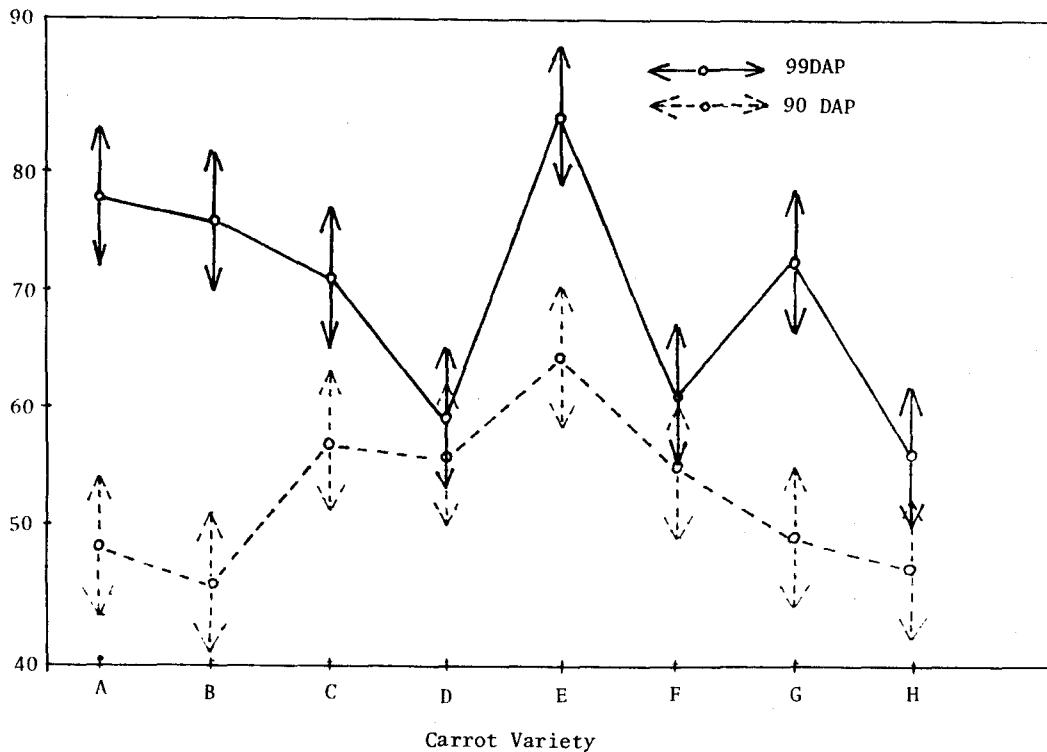


Fig. 4. Average content of total carotenoid in carrots harvested at varying numbers of days after planting (DAP).

α -carotene ($\mu\text{g}/\text{gm. raw carrot}$)

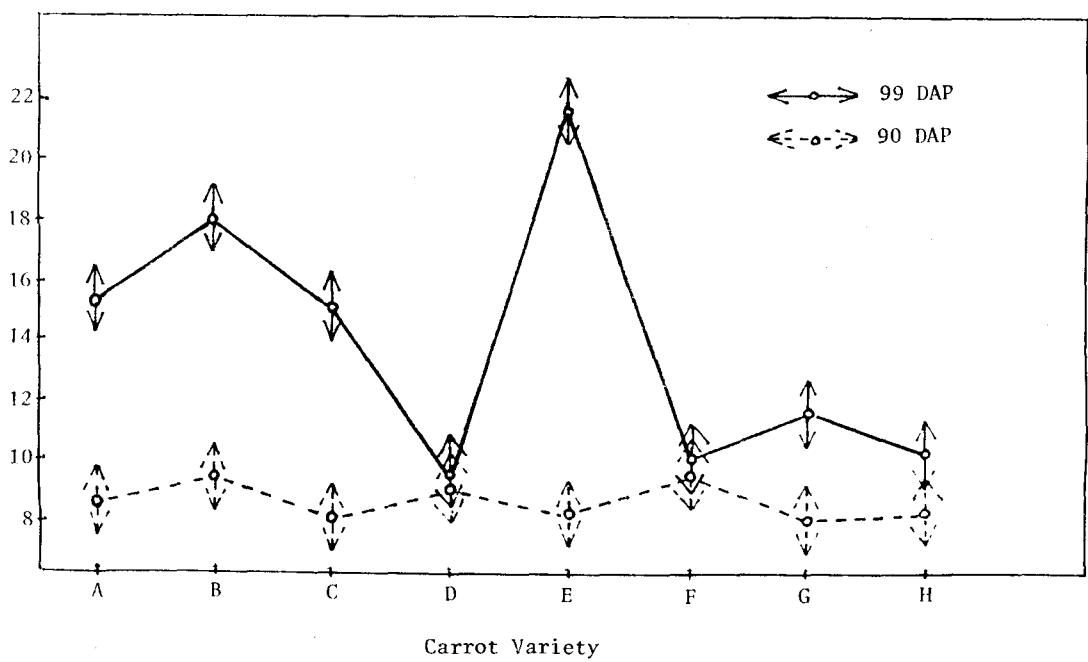


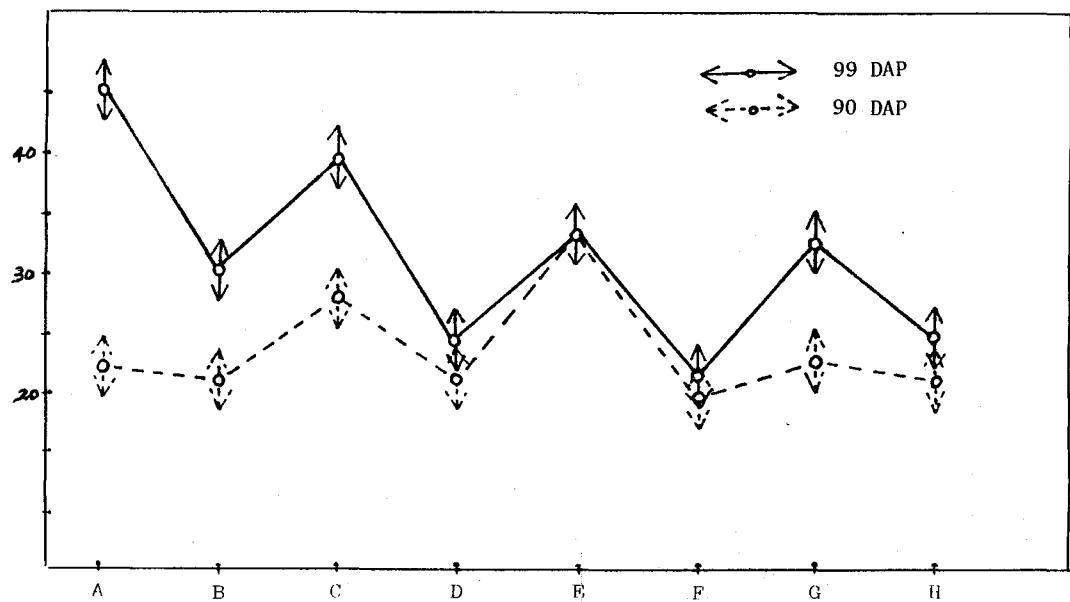
Fig. 5. Average content of α -carotene in carrots

종들 간에는 서로 유의 차가 없었다.

완전히 성숙한 당근의 경우, 최대의 R.E. 값을 갖는

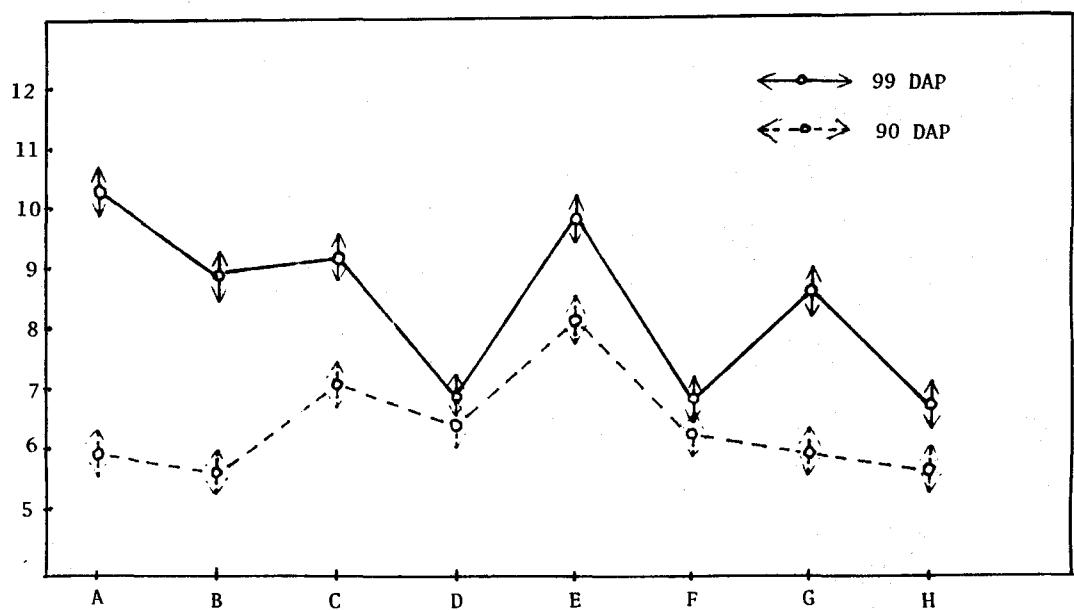
품종은 홍심 5 층과 신대형 5 층이었다 ($9.5 \sim 10.7$ R.E./gm carrot). 이 점은 total carotenoid 와 β -carot-

β -carotene ($\mu\text{g}/\text{gm. raw carrot}$)



Carrot Variety
Fig. 6. Average content of β -carotene in carrots.

Retinol Equivalent (R.E.)



Carrot Variety
Fig. 7. Average Retinol Equivalent in Carrots

- 품종 및 수확시기에 따른 당근의 Retinol Equivalent 측정 -

Table 3. Tests of difference between means for Retinol Equivalent

A	B	C	D	E	F	G
H **	**	**	-	**	-	**
G **	-	*	**	**	**	
F **	**	**	-	**		
E -	**	**	**	**		
D **	**	**				
C **	-					
B **						

* significant at $\alpha = 0.05$

** significant at $\alpha = 0.01$

ene 함량면에서 최대치를 갖는 것이 각각 신대형 5촌과 홍심 5촌이었다는 사실로 미루어보아, 같은 최대의 R.E.를 두 품종이 갖고 있지만 신대형 5촌은 other carotenoids 면에서 우세하고 홍심 5촌은 β -carotene 면에서 우세하다는 것을 알 수 있었다.

한편 전체 품종의 R.E. 평균치에 가장 가까운 것은 여름 5촌과 삼계 5촌이었다. 또한 carotenoids 구성 및 R.E. 면에서 볼 때, 전체 품종의 평균치를 알고자 하는 분석에 한 품종만을 사용하려면 삼계 5촌을 사용해야

한다는 사실도 확인할 수 있었다.

4. R.E. 와 total carotenoid 함량과의 관계

본 실험에서는 total carotenoid 와 β -carotene을 각각 측정하여 계산에 의해 R.E. 값을 구하였다. 그러나 이들 사이에 일정한 함수관계가 있다면 column chromatography에 의한 β -carotene의 분리 및 정량 과정을 생략하고, total carotenoid만을 정량하여 R.E. 값을 구할 수가 있을 것이다. 이를 확인하고자 total carotenoid를 설명 변수로 하고 R.E. 값을 목적 변수로 한 산점도를 작성해보았다 (Fig. 8).

그림에서 total carotenoid 가 증가함에 따라 R.E.도 증가하는 경향을 보였고, 이상치는 없는 것으로 나타났다. 즉 이들의 관계는 거의 직선적이며 산포도 그렇게 변화하지 않았다. 따라서 이들의 함수관계는 1차식일 것으로 추정되었다. 그러므로 1차회귀식 ($\eta_i = \beta_0 + \beta_1 x_i$)을 설정하고 회귀모수의 추정법에 의하여²⁰⁾ 그 직선의 방정계수와 절편을 구하였다:

$$\eta_i = 0.074 + 0.12 x_i$$

이 회귀직선을 산점도에 기입하여보니 적합한 것으로 미루어보아 R.E. 와 total carotenoid 사이에 단회귀 관계가 있는 것으로 생각된다.

또한 이들 사이의 결정계수, r^2 은 0.91로써 본 회귀식에 의한 예측이 비교적 정확할 것으로 보여졌다. 이

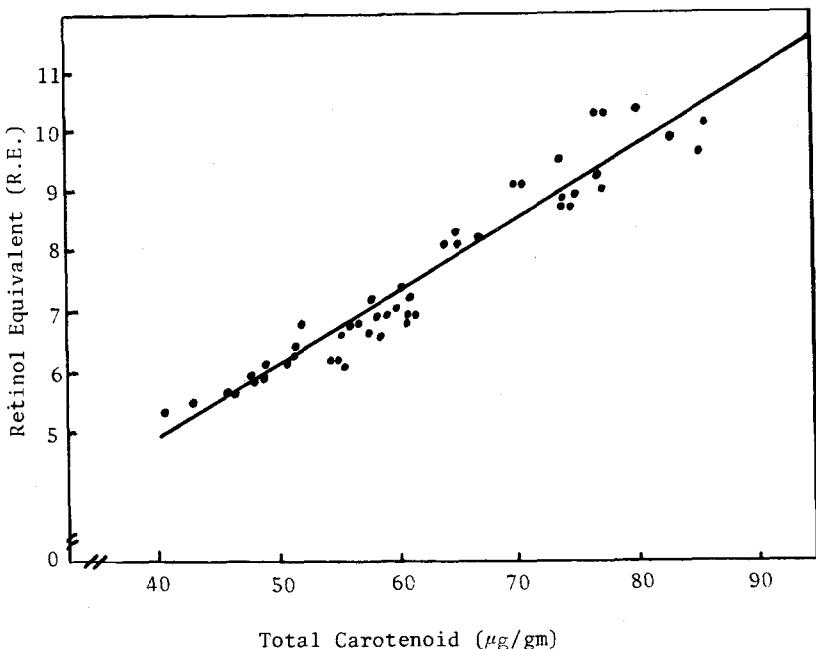


Fig. 8. The relation of total carotenoid content to Retinol Equivalent.

를 더 명확히하기 위해 회귀에 관한 분산분석표를 작성한 결과, 회귀에 의한 변동이 잔차변동에 비해 고도로 유의하고, total carotenoid 와 R.E. 사이에는 직선관계가 있다고 보아도 좋다는 것이 확인되었다.

결 론

Column chromatography 법에 의하여 품종및 수확시기에 따른 당근의 carotenoids 구성과 R.E. 값의 변화를 관찰하고, total carotenoid 함량과 R.E. 값의 관계를 회귀분석을 하여 알아보았다. 그 결과는 다음과 같다:

- 1) 당근의 품종및 수확시기에 따른 total carotenoid, α -carotene, β -carotene 함량은 각각 매우 유의적인 차이가 있었다. 특히 수확시기에 따른 특성치는 모든 품종에 있어서 완전히 성숙한 것이 각각 더 높은 함량을 나타내었다.
- 2) R.E. 역시 완전성숙한 당근이 각각의 품종에서 높은 값을 나타내었고, 신데형 5 촌과 흥심 5 촌이 그 함량면에서 가장 우세하였다.
- 3) Carotenoids 구성및 R.E. 값에서 공통적으로 전체 품종의 평균치에 가장 가까운 품종은 삼계 5 촌이었다. 따라서 당근의 vitamin A value 분석에는 삼계 5 촌을 시료로 사용하는 것이 바람직하다고 생각된다.
- 4) Retinol Equivalent (y) 와 total carotenoid (χ) 는 $y = 0.074 + 0.12\chi$ 라는 회귀관계를 가지고 있다 ($r^2=0.91$). 이 회귀식을 사용하면 total carotenoid 값만을 측정함으로써 시간과 노력을 절약하고 R.E. 값을 비교적 정확하게 예측할 수 있다고 본다.

REFERENCES

- 1) Sebrell W.H. & Harris, R.S.: *The vitamins*, vol. 1, 2nd.: 114 - 117, Academic press, N.Y., 1967.
- 2) Sherman, H.C. & Smith, S.L.: *The vitamins*, The chemical catalog company, Inc. 1931.
- 3) Goodman, D.S., Huang, H.S. & Shiratori, T.: Mechanism of the biosynthesis of vitamin A from β -carotene. *J. Biol. Chem.* 241 (9): 1929 - 1932, 1966.
- 4) FAO 한국협회: 한국인 영양 권장량, 1980.
- 5) Weckel, K.G., Santos, B., Hernan, Ed., Laffriere, L. & Gabelman, W.H.: Carotene components of frozen and processed carrots. *Food Tech.*: 91 - 93, 1962.
- 6) 농촌 진홍청: 표준영농교본 46 - 새로운 채소 재배 기술. 원예시험장 채소 제 1과: 106 - 118, 1978.
- 7) 농수산부: 채소품종등록 특성일람표, 1980.
- 8) Gross, J., Gabal, M. & Lifshitz, A.: Carotenoids in juice of shamouti orange. *J. Food Science*. 36 : 466 - 473, 1971.
- 9) Borchgrevink, N.C. & Charley, H.: Color of cooked carrots related to carotene content. *J. American Dietetic Association*. 49 : 116 - 121, 1966.
- 10) DellaMonica, E.S. & McDowell, P.E.: Comparison of β -carotene content of dried carrots prepared by three dehydration process. *Food Tech.* 1965.
- 11) A.O.A.C. methods of analysis. 13: 1980.
- 12) Strain, H.H.: The basis of selectivity in chromatography, electrochromatography and continuous electrochromatography. *Anal. Chem.* 33 (12) : 1733 - 1741, 1961.
- 13) 이태녕: A study on carotene (1)(2). 과연획보, 1957.
- 14) Eskin, N.A.M.: Plant pigments, flavors, and textures-The chemistry and biochemistry of selected compounds. *Food Sci. and Tech., A series of monographs*, 17 - 27, Academic press, 1979.
- 15) Paulus, K. & Saguy, I.: Effect of heat treatment on the quality of cooked carrots. *J. of Food science*. 45 : 239 - 241, 1980.
- 16) Beadle, B.W. & Zscheile, F.P.: Studies of the carotenoids 2. - The isomerization of β -carotene and its relation to carotene analysis. *J. Biol. Chem.* 144 : 21, 1942.
- 17) Assn. of vitamin chemists : Methods of vitamin assay. Interscience publishers, N. Y., 1951.
- 18) Assn. of Official Agric. Chemists : Official methods of analysis. 9th : Washington, 1960.
- 19) Bickoff ; Stereo isomeric analysis of β -carotene.

— 품종 및 수확시기에 따른 당근의 Retinol Equivalent 측정 —

- J. Assoc. Offic. Agr. Chem. 32 : 766, 1949.
- 20) 한국공업 표준협회 : 실험 계획법 I, II.
- 21) Rodriguez, M.S. & Irwin, M.I. : A conspectus of research on vitamin A requirements of man. The J. of Nutrition. 102 (7) : 909 - 968,
- 1972 .
- 22) Steel, R.G.D. & Torrie, J.H. ; Principles and procedures of statistics with special reference to the biological sciences. McGraw-Hill book company.