

고추 oleoresin의 品質安定性

金致舜 · 李奎姬 · *裴貞高 · 吳萬鎭

忠南大 食品加工學科, *大田中京工業專門大 食品營養科

(1987년 7월 30일 접수)

Studies on the Stabilities of Red Pepper Oleoresin

Chie-Soon Kim, Gyu-Hee Lee, Jung-Seul Bae, Man-Jin Oh

Dept. of Food Science and Technology, ChungNam National University

**Dept. of Food and Nutrition, Joong Kyung Junior College*

(Received July 30 1987)

Abstract

This experiment was carried out to study the preparations of red pepper oleoresin, the effects of pH and heat treatment on the stabilities of capsanthin and capsaicin in oleoresin state, and the interacting effects of ascorbic acid, metal salts and EDTA on the stabilities of capsanthin in the oleoresin-linoleate aqueous model system.

The results were as follows:

1. Acetone was the most effective solvent to extract capsanthin and capsaicin from red pepper powder. The yield of oleoresin extracted with acetone was 14.2%.
2. Capsaicin was more stable at high temperature than capsanthin in oleoresin state. Capsanthin and capsaicin in oleoresin state were comparatively stable in the range from pH 3 to pH 8.
3. Ascorbic acid acted as a prooxidant on the capsanthin oxidation reaction at concentrations up to $10^{-3}M$, but acted as an antioxidant at $10^{-1}M$.
4. The addition of Cu^{+2} and Fe^{+3} ions at all concentration increased the prooxidant activity on the degradation of capsanthin in oleoresin state.
5. EDTA showed a strong antioxidation the stability of capsanthin in oleoresin state.

緒 論

고추는 獨特한 색과 맛을 갖고 있기 때문에 오래 전부터 利用되어 온 香辛料로서 우리의 生活에 매우 중요한 位置를 차지하고 있다.

고추의 利用은 收穫後 햇볕이나 熱風으로 乾燥한 후 통고추 상태나 粉末化하여 保管하면서 사용하는 것이 一般的이라 할 수 있겠으나 저장 중 土壤으로부터 汚染된 微生物이나 昆蟲에 의하여

變質되기 쉬우며 광선과 산소에 의한 酸化反應으로 褪色과 風味의 손실이 심하게 일어난다. 乾고추의 저장에 관한 연구로는 Lease 등¹⁾, 박 등²⁾, 김 등³⁾의 건조방법, Philip 등⁴⁾의 capsanthin의 酸化기작, 장 등⁵⁾, Kanner 등⁶⁾, Chen 등⁷⁾, Ramakrishnan 등⁸⁾의 저장수분의 임계점과 포장 재료에 따른 저장효과, Lease 등⁹⁾, Chen 등⁷⁾, Van Blaricom 등¹⁰⁾의 油溶性 抗氧化劑의 첨가효과 등 많은 보고들이 있다.

이상의 보고들을 종합하여 보면 고추색소의 퇴색을 방지하고 향신성분의 분해손실이 일어나지 않도록 합리적으로 장기저장하는 것은 매우 어려운 일이며, 저장 공간과 많은 費用을 필요로 한다는 것을 알 수 있다. 고추의 저장성에 있어서의 문제점을 해결하기 위하여 고추의 색소와 辛味成分을 有機溶媒로 抽出하고 抽出香辛料(oleoresin) 形態로 보존하면 매운 맛과 風味가 잘 보존되어 장기저장이 가능하고 대량 생산을 할 수 있어 일정한 品質의 製品을 얻을 수 있으며 고추 공급의 불안정에 의한 價格變動과 貯藏費用을 줄일 수 있으리라 생각된다. 따라서 고추 oleoresin의 최적 추출 조건을 검토함과 아울러 各種 添加物質이 고추 oleoresin-linoleate aqueous model system^{11,12,13}을 이용하여 capsanthin의 變化를 측정하였고 얻어진 몇 가지 결과를 報告하는 바이다.

材料 및 方法

1. 材料

忠南 大田 近郊에서 재배된 在來種 고추(Capsicum annuum L.)를 天日乾燥하여 果肉만을 분리한 후 粉碎하여 實驗材料로 사용하였다.

2. 方法

1) 一般成分

수분, 지방, 단백질, 섬유소, 가용성 무질소물 및 회분은 AOAC法¹⁴에 따라 정량하였다.

2) Capsanthin의 定量

Woodbury 등¹⁵이 보고한 방법에 準하여 定量하였다.

3) Capsaicin의 定量

Fujita 등¹⁶과 Kosuge 등¹⁷이 보고한 방법에 準하여 定量하였다.

3. 고추 Oleoresin의 製造

고추가루 50g을 acetone 250ml로 1시간 동안 乙醇추출하는 조작을 2회 반복하고 抽出液을 합쳐 40℃에서 진공농축하여 oleoresin을 製造하였다.

4. Oleoresin의 安定性 測定

Oleoresin 12.66g에 sucrose stearic acid ester

0.25g과 chloroform 250ml를 가하여 混合하고 均질화한 다음 chloroform을 진공농축하여 제거하고 反應液 2ml를 취하여 증류수로 희석한 후 자기 다른 pH의 emulsion 100ml를 조제하고 이것을 capsanthin과 capsaicin 安定성을 측정하기 위한 試料로 사용하여 각각 다른 온도에서 加熱하면서 경시적으로 시료 일정량을 취하여 capsanthin과 capsaicin의 殘存率을 측정하였다.

5. Oleoresin-linoleate aqueous model system에서의 capsanthin 安定性

Oleoresin 중의 capsanthin 安定성을 검토하기 위하여 Kanner 등^{11,12,13}의 방법에 따라 oleoresin 75mg과 linoleic acid $2 \times 10^{-2}M$, Tween-20 0.05%를 0.1M-Tris 완충액 (pH 7.0) 10ml에 녹인 oleoresin-linoleate aqueous model system을 製造한 다음 여러가지 濃度の ascorbic acid(A.A.), EDTA, NaCl, CuSO₄, Fe₂(SO₄)₃를 添加하고 室溫에서 암소에 보관하면서 反應時間에 따른 capsanthin 殘存率을 측정하였다.

結果 및 考察

1. 一般成分의 組成

本 實驗에서 材料로 사용한 건조고추의 成分組成은 표1과 같다. capsanthin과 capsaicin 含量은 연구자에 따라 차이가 있으나 이는 品種, 栽培方法, 收穫時期 등이 영향을 미치는 것으로 생각되어 本 實驗結果와 비교하는데 어려움이 있었다.

Table 1. Chemical compositions of red pepper powder.

Compositions	Contents, %
Moisture	13.0
Crude fat	15.3
Crude protein	11.8
Crude fiber	10.9
Nitrogen free extract	43.7
Ash	5.2
Capsanthin	0.294
Capsaicin	0.349

2. 抽出條件

1) 溶媒에 따른 抽出

溶媒에 따른 capsanthin과 capsaicin 추출수율에 미치는 영향을 검토한 결과는 그림1과 같았다. capsanthin의 추출효과는 benzene>acetone>ethyl ether>n-hexane>ethanol>methanol의 순서이었고 capsaicin은 ethyl ether>ethanol>acetone>benzene>methanol>n-hexane의 순서이였으며, ethanol과 methanol 추출물에서는 특히하게 capsanthin의 함량이 적었다. Benzene은 acetone에 비하여 毒性이 크기 때문에 차후의 實驗에서는 사용하지 않았으며, acetone에 의한 고추 oleoresin의 抽出收率은 14.2%이었다. 이와 같이 용매의 종류를 달리하면 capsanthin과 capsaicin의 추출수율이 달라지기 때문에 용도에 따라 組成을 달리하는 oleoresin을 製造할 수 있을 것으로 사료된다.

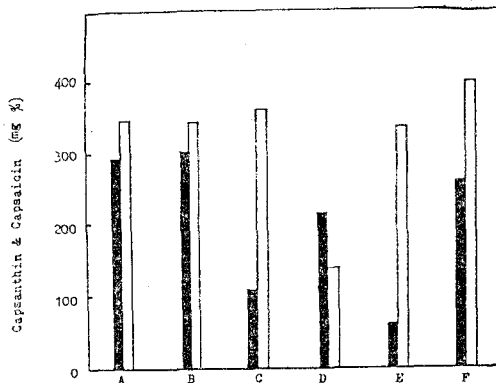


Fig. 1. Effects of different solvents on the capsanthin and capsaicin contents of red pepper oleoresin.

- A: acetone B: benzene
- C: ethanol D: n-hexane
- E: methanol F: ether
- : capsanthin □: capsaicin

3. Oleoresin의 安定性

고추가루를 acetone으로 抽出하여 제조한 oleoresin을 emulsion 상태로 하여 안정성에 미치는 溫度와 pH의 영향을 調査한 결과는 그림2와 3과 같다. pH 6.0일 때 120℃에서 2시간 처리 후에

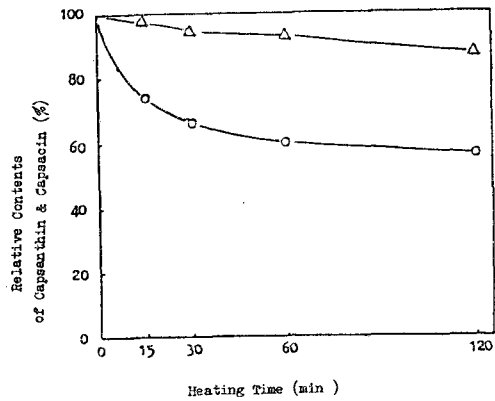


Fig. 2. Effects of heating time on the contents of capsanthin and capsaicin in red pepper oleoresin at 120°C (pH 6.0)

- : capsanthin △—△: capsaicin

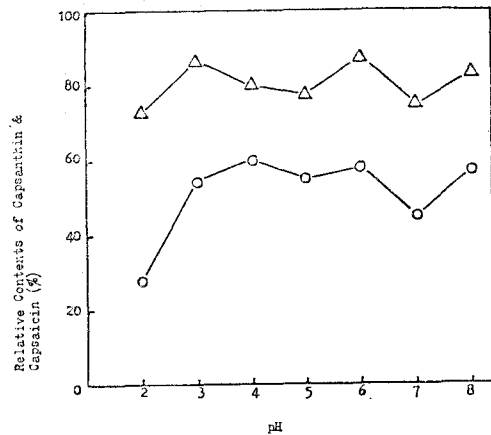


Fig. 3. Effects of the pH of red pepper oleoresin on the degradation of capsanthin and capsaicin during the heating process (at 120°C, for 20 hours)

- : capsanthin △—△: capsaicin

capsanthin 殘存率은 58%로 고온에서는 비교적 안정성이 낮았으나 capsaicin은 87%의 殘存率을 나타내어 상당히 안정함을 알 수 있었다. capsanthin과 capsaicin은 pH 2에서만 안정성이 극히 낮았을 뿐이며, 기타의 pH에서는 비교적 안정하다 할 수 있겠다. 따라서 차후의 實驗에서는 capsanthin의 안정성에 대하여 여러가지 영향을 검토하였다.

4. Capsanthin의 安定性

一般的으로 oleoresin을 제조하여 저장할 때는 장기저장의 필요성이 요구되어지고 있어 供酸化인자인 linoleic acid를 添加하여 급격한 酸化反應을 유발시켜가면서 ascorbic acid, 金屬鹽類 및 EDTA가 capsanthin의 安定성에 미치는 영향을 조사하였다.

1) Ascorbic acid의 添加 影響

고추 oleoresin-linoleate aqueous model system을 이용하여 室溫에서 ascorbic acid의 濃度에 의한 反應時間에 따른 capsanthin의 파괴율은 그림 4와 같다. 산화반응 72시간 진행 후 capsanthin의 殘存率은 ascorbic acid $10^{-1}M$ 첨가구에서는 75%, $10^{-3}M$ 첨가구에서는 5%, $10^{-5}M$ 첨가구에서는 34%이었으며, 무첨가구에서는 32%이었다. 이와 같이 ascorbic acid $10^{-5}M$ 첨가구에서는 대조구와 비슷한 安定성을 나타내고 있으나 $10^{-3}M$ 濃度에서는 반대로 antioxidant로서 作用하는 것

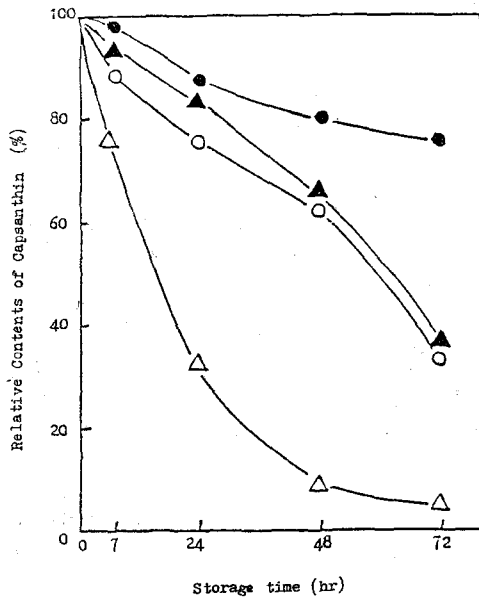


Fig. 4. Effects of ascorbic acid concentration on the degradation of capsanthin in the oleoresin-linoleate aqueous model system.

○—○: Control ●—●: AA $10^{-1}M$
▲—▲: AA $10^{-5}M$ △—△: AA $10^{-3}M$

으로 나타났다. Kanner 등^{11,12)}은 고추의 water extract와 linoleate aqueous model system에서 β -carotene의 安定성은 ascorbic acid가 $10^{-5}M$ 농도일 때 prooxidant로서의 영향이 가장 크고 농도가 더 높아지면 그 영향이 줄어든다고 보고하여 若干의 차이를 보여주고 있으나 이는 實驗材料와 反應界의 차이에서 기인된 것으로 생각된다.

2) Cu^{+2} , Fe^{+3} 이온의 影響

그림 5에서와 같이 Cu^{+2} 와 Fe^{+3} 이온 농도가 높아질수록 capsanthin에 비하여 prooxidant로서 작용하여 Kanner 등¹²⁾의 결과와 같은 경향을 나타내었다. 금속이온 첨가후 24시간 경과시 무첨가구는 capsanthin의 殘存率이 75%인데 비하여 Cu^{+2} $10^{-6}M$ 첨가구는 19%, Cu^{+2} $10^{-3}M$ 첨가구는 6%, Fe^{+3} $10^{-5}M$ 첨가구는 58%, Fe^{+3} $10^{-3}M$ 첨가구는 3%의 殘存率을 나타내었고 Cu^{+2} 이온은 저농도에서도 prooxidant로서 강력하게 작용하는 것을 알 수 있었다.

3) Ascorbic acid와 Cu^{+2} 이온 混合物의 影響

그림 6에서 보는 바와 같이 Cu^{+2} 이온과 ascorbic acid $10^{-3}M$ 농도의 混合物를 제조된 oleoresin-linoleate aqueous model system에 첨가하면 Cu^{+2} 이온 단독 첨가구보다 capsanthin의 감소율이 더욱 컸으며, ascorbic acid $10^{-1}M$ 을 Cu^{+2} 이온과 함께 첨가하면 Cu^{+2} 이온 단독 첨가구보다 capsanthin의 감소율이 작았다. 이 결과는 Kanner 등¹²⁾이 ascorbic acid와 Cu^{+2} 이온의 混合添加時 Cu^{+2} 이온이 $10^{-4}M$ 이상에서는 β -carotene-linoleate aqueous model 및 oleoresin-cellulose solid model에 antioxidant로서 作用한다는 보고와는 약간의 차이가 있으나 Kanner 등¹²⁾은 공시재료로 고추의 물추출물을 이용하여 實驗하였으므로 試料自體에 ascorbic acid가 다량 함유되어 있을 것이기 때문에 서로 비교하기 곤란하였다.

4) EDTA의 添加 影響

EDTA는 고추 oleoresin 중의 capsanthin에 대하여 酸化抑制 효과가 매우 크다는 것을 알 수 있었으며, Kanner 등^{11,13,18)}도 EDTA가 β -carotene의 분해를 강하게 抑制한다고 보고하였다.

NaCl 1M, $Cu^{+2}10^{-4}M$, $Fe^{+3}10^{-4}M$ 과 ascorbic acid $10^{-2}M$ 을 동시에 混合하여 첨가하였을 때 EDTA 첨가효과 등의 결과는 그림 7과 같이 capsanthin 잔존율은 반응 72시간 경과 후 무첨가구에

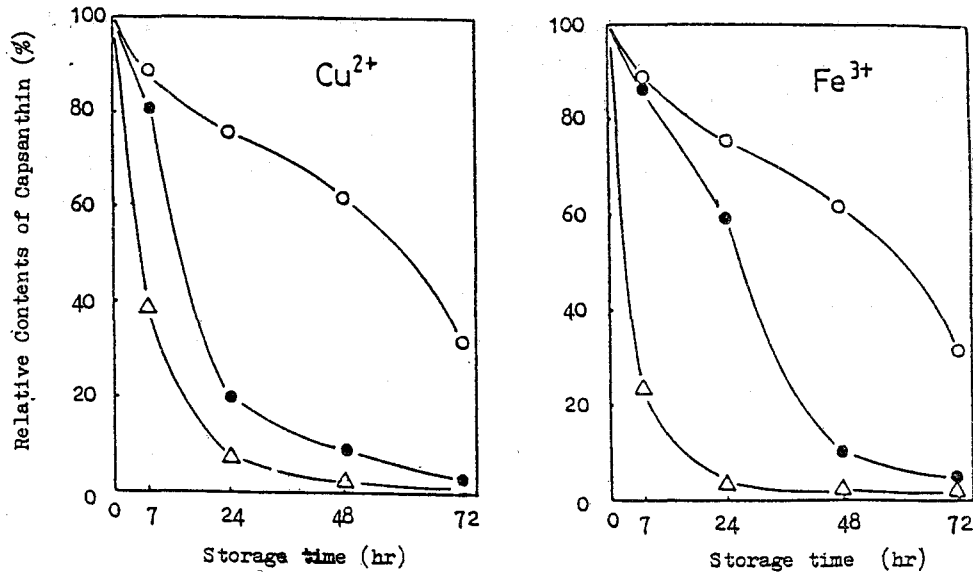


Fig. 5. Effects of concentrations of Cu²⁺ and Fe³⁺ on the degradation of capsanthin in the oleoresin-linoleate aqueous model system.

- : Control
- △—△: Cu²⁺ 10⁻³M
- : Cu²⁺ 10⁻⁶M
- : Control
- △—△: Fe³⁺ 10⁻³M
- : Fe³⁺ 10⁻⁵M

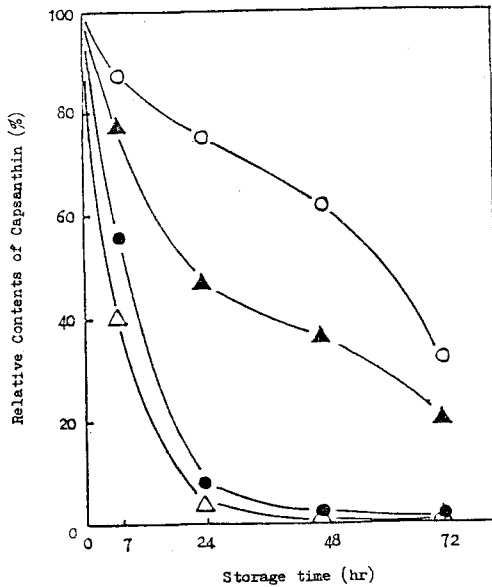


Fig. 6. Effects of Cu²⁺ and AA-Cu²⁺ couple on the degradation of capsanthin and capsacin in the oleoresin-linoleate aqueous model system.

- : Control
- : Cu²⁺ 10⁻⁴M
- ▲—▲: A.A. 10⁻¹M + Cu²⁺ 10⁻⁴M
- △—△: A.A. 10⁻³M + Cu²⁺ 10⁻⁴M

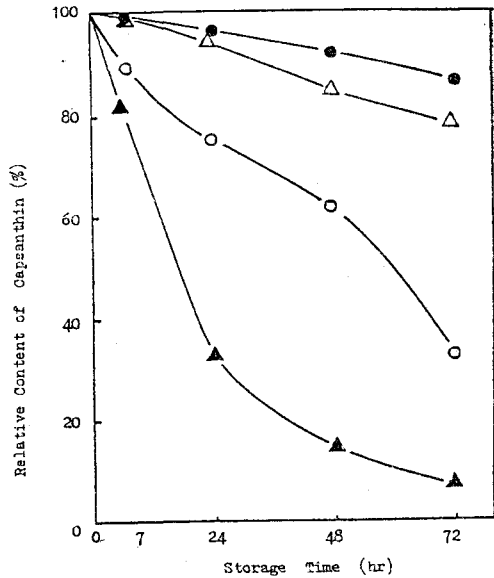


Fig. 7. Effects of EDTA on the degradation of capsanthin in the oleoresin-linoleate aqueous model system.

- : Control
- : EDTA 0.05%
- △—△: EDTA 0.05% + NaCl 1M + Cu²⁺ 10⁻⁴M + Fe³⁺ 10⁻⁴M + A.A. 10⁻²M
- ▲—▲: NaCl 1M + Cu²⁺ 10⁻⁴M + Fe³⁺ 10⁻⁴M + A.A. 10⁻²M

서는 35%이었으나 EDTA 0.05% 첨가구에서는 88%이었다. 이와 같은 EDTA의 첨가효과는 oleoresin 중에 存在하는 金屬이온과 EDTA가 반응하여 chelate 化合物을 형성하므로 酸化를 촉진시키는 金屬이온이 제거되기 때문이라고 생각되었다.

要 約

고추가루로부터 acetone을 抽出溶媒로 하여 oleoresin을 제조한 후 capsanthin과 capsaicin의 安定性を 檢討하고, oleoresin-linoleate aqueous model system을 이용하여 ascorbic acid, 金屬鹽類, EDTA 등을 첨가하여 capsanthin의 變化를 測定한 결과는 다음과 같다.

1. 抽出溶媒로는 acetone이 가장 효과적이었으며, 고추가루로부터 oleoresin의 수율은 14.2%이었다.

2. Capsaicin은 capsanthin에 비하여 고온에서 상당히 안정하였으며 pH 3~8에서 oleoresin 중의 capsanthin과 capsaicin도 比較的 안정하였다.

3. Ascorbic acid를 10^{-3} M 첨가시 capsanthin의 산화반응에 prooxidant로서 작용하였으나 10^{-1} M 첨가시에는 antioxidant로서 작용하였다.

4. Cu^{+2} , Fe^{+3} 이온은 capsanthin의 酸化反應을 촉진시켰으며 濃도가 높을수록 영향이 컸다.

5. EDTA는 capsanthin에 대하여 抗酸化 效果를 나타내었다.

參 考 文 獻

1. Lease, J.G. and Lease, E.J.: *Food Tech.*, **16**, 104, (1962).
2. 박춘란: 한국영양학회지, 8(4), 27, (1975).

3. 김공환 · 천재근: 한국식품과학회지, 7(2), 69, (1975).
4. Philip, T. and Francis, F.J.: *J. Food Sci.*, **36**, 96, (1971).
5. 장규섭: 한국농화학회지, 19(3), 145, (1976).
6. Kanner, J., Harel, S., Paievitch, D. and Ben-Gera, I.: *J. Food Technol.*, **12**, 59, (1977).
7. Chen, S.L. and Gutmanis, F.: *J. Food Sci.*, **33**, 274, (1968)
8. Ramakrishnan, T.V. and Francis, F.J.: *J. Food Sci.*, **38**, 25, (1973).
9. Lease, J.G. and Lease, E.J.: *Food Tech.*, **10**, 368, (1965).
10. Van Blaricom, L.O. and Martin, J.A.: *Food Tech*, **5**, 337, (1951).
11. Kanner, J. and Mendel, H.: *J. Food Sci.*, **41**, 183, (1976).
12. Kanner, J. and Mendel, H.: *J. Food Sci.*, **42**, 60, (1977).
13. Kanner, J. and Budowski, P.: *J. Food Sci.*, **43**, 524, (1978).
14. A.O.A.C.: Official Methods of Analysis, 13th ed., Association of Official Analytical Chemists, Washington D.C., (1980).
15. Woodbury, J.E.: *J. AOAC*, **60**(1), 1, (1977).
16. Fujita, M., Furuya, T. and Kawana, A.: *J. Pharm. Japan*, **74**(7), 766, (1954).
17. Kosuge, S. and Inagaki, Y.: Determination of Pungent Principles, (1), 33(6), 470, (1959).
18. Kanner, J., Mendel, H. and Budowski, P.: *J. Food Sci.*, **43**, 709, (1978).