

향신재료를 이용한 Oleoresin제조에 관한 연구 2. 고추 Oleoresin의 품질안정성

배태진[†] · 최옥수^{*} · 박재림^{*} · 김무남^{*} · 한봉호^{**}

여수수산대학 식품공학과

*부산여자대학 식품영양학과

**부산수산대학교 식품공학과

Studies on Oleoresin Product from Spices 2. Quality Stability of Red Pepper Oleoresin

Tae-Jin Bae[†], Ok-Soo Choi*, Jae-Rim Bahk*, Mu-Nam Kim* and Bong-Ho Han**

Dept. of Food Science and Technology, Yosu National Fisheries College, Yosu 550-749, Korea

*Dept. of Food and Nutrition, Pusan Women's University, Pusan 607-737, Korea

**Dept. of Food Science and Technology, National Fisheries University of Pusan, Pusan 608-737, Korea

Abstract

Thermal stability and quality change during storage of red pepper oleoresin were studied. Upon heat treatment, carotenoids in oleoresin from red pepper were more stable under nitrogen than air. In the thermal stabilities, the presence of air at 100°C for 3 hours and 10 hours were 69.1% and 42.3%, respectively ; whereas, in the presence of nitrogen, 95.4% and 92.3%, respectively. In contrast, capsaicin was comparatively stable upon heat treatment in the presence of air. The retentions of capsaicin at 100°C for 3 hours and 10 hours were 84.7% and 81.3% with air, those were 90.7% and 87.5% with nitrogen, respectively. Color appearance showed close relation to the stability of total carotenoids during 60 days storage at varying temperatures ; 5°C, 25°C and 40°C were 69.4%, 48.0% and 35.1%, respectively. The degradation of total carotenoids during storage could be interpreted as a first order reaction. The activation energy obtained from the Arrhenius plot was 5.03 kcal/mole. Conversely, capsaicin was very stable under storage temperatures. More than 90% of capsaicin was remained upon completion of storage. In the mean time, pH of oleoresin was increased slightly as increasing storage temperatures.

Key words : red pepper, oleoresin, carotenoids

서 론

일반적으로 oleoresin은 원료 향신료로부터 용매를 사용하여 추출한 천연의 식물성 농축액으로 분쇄·추

출 및 용매제거 등의 공정을 거쳐 제조되며 향신료의 품질을 균일화, 표준화한 제품으로서 비교적 비점이 낮은 용매로 추출하기 때문에 향신료종의 휘발성 및 비휘발성의 맛과 향미성분을 동시에 지니게 된다¹⁾. 따라서 전보²⁾에서는 고추 oleoresin의 최적 추출조

[†]To whom all correspondence should be addressed

전을 검토하였고 본 실험에서는 고추 oleoresin의 품질 및 저장안정성을 검토하였다.

재료 및 방법

시료

시료고추 (*Capsicum annuum L.*)는 경남 창녕지역에서 재배·수확되어 일광건조시켜 수분량이 약 18% 정도인 것을 3월 및 8월경에 구입하여 꼭지를 제거하고 폴리에틸렌 필름으로 이중밀봉한 뒤 4°C 정도의 냉장고에 보관해 두고 실험에 사용하였다.

Oleoresin의 제조

일광건조시켰던 고추를 다시 50°C에서 6시간 정도 감압건조 (Fisher VF-300, 10Torr) 시켜 10~200 mesh의 입자로 분쇄하여 테시케이터에 저장, 수분량을 4% 정도로 조절한 후 전보³의 방법에 따라 oleoresin을 추출, 제조한 후 질소를 통기시켜 3±1°C에서 보관하여 두고 실험에 사용하였다.

Oleoresin의 열안정성 측정

추출한 oleoresin 50ml를 마개달린 삼각플라스크에 넣고 그 속의 공기를 질소가스로 완전히 치환시킨 것과 치환시키지 않은 것을 각각 다른 온도에서 3시간 및 10시간동안 가열시켰다. 이어서 급냉한 뒤 capsanthin과 capsaicin의 잔존율을 측정하였다.

Capsanthin의 정량

Davies법⁵에 따라 정량하였다.

Capsaicin의 정량

Gonzalez와 Tamirano⁶의 방법에 따라 정량하였다.

색도의 측정

Oleoresin의 색깔을 색차계 (color and color difference meter, 日本電色, ND-1001 DP)를 사용하여 측정하였으며, Hunter scale에 의한 L, a 및 b값으로 나타내었다.

결과 및 고찰

Oleoresin의 열안정성

Oleoresin 중 색소의 열안정성을 검토하기 위하여 polyethylene bag에 시료를 넣고 공기 및 질소를 채워 밀봉한 후 여러 온도에서 가열하였을 때의 총 carotenoid의 잔존율을 Fig. 1에 나타내었다.

공기의 존재하에서 가열온도가 높아질수록 carotenoid의 잔존율이 급격히 낮아졌다. 고추의 주요 적색소는 carotenoid로서^{1~3}, 이중 약 35% 정도를 carotene의 산화된 형태인 xanthophyll의 일종인 capsanthin이 차지한다⁸. Lease와 Lease⁹는 고추의 가공·저장 중 변색은 수분량, 온도, 대기조건 등에 의해 영향을 받으며, 색소보존성이 높아 65°C에서의 온도가 품질유지에 가장 적당한 조건이라고 하였고, 김과 전¹⁰은 고추의 열풍건조에서 건조온도 70°C 이상에서는 적색도가 낮아지며 capsanthin의 함량이 감소한다고 하였다.

또한 김 등¹⁰은 120°C에서 2시간 가열하였더니 고추중의 capsanthin의 잔존율은 58% 정도로서 고온에서는 안정성이 비교적 낮았다고 하였으며, Ramakirshan와 Francis¹¹는 고추를 가열할 때 가열온도가 고온 (125~150°C) 일수록, 가열시간이 길어질수록 적색도가 감소한다고 하였다.

본 실험에서는 100°C에서 3시간 및 10시간 가열하였을 때 총 carotenoid의 잔존율은 각각 69.1% 및 42.3%로 고온에서 안정성이 낮았으며 가열시간이 길어질수록 잔존율이 더 낮게 나타났다.

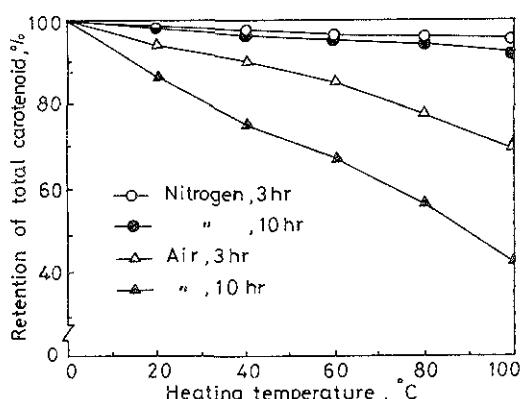


Fig. 1. Effect of temperature on total carotenoids content of oleoresin extract from red pepper powder.

고추저장중 capsanthin색소는 질소 존재하에서는 거의 감소가 일어나지 않으나 대기중에서는 심한 감소가 일어나며 이때의 변색은 주로 산화작용에 의한다^{8,11,12}. Chun과 Gutmanis¹³는 고추를 대기중에서 저장할 때 autoclaving(15 lb pressure, 15min) 한 것이 대조구에 비해 퇴색이 크게 일어나는 것으로 보아 흐소작용에 의해 촉매되는 퇴색보다는 자동산화에 의한 것이라고 하였다.

본 실험에서도 역시 대기중에서보다 질소가 존재하는 조건에서 가열한 것이 carotenoid색소가 훨씬 안정하였으며 100°C에서 3시간 및 10시간 가열하였을 때 carotenoid의 잔존율이 각각 95.4% 및 92.3%로 거의 변화가 없었다. 한편 고추의 매운 맛은 capsaicin의 함량에 의해 좌우되며¹⁴, 이것은 서로 유사한 5종의 vanillyl amide인 nordihydrocapsaicin, capsaicin, dihydrocapsaicin, homocapsaicin 및 homodihydrocapsaicin들의 혼합물로서 존재한다^{13~15}.

고추 oleoresin 중 capsaicin의 열안정성을 검토한 것을 Fig. 2에 나타내었다.

Capsaicin의 경우는 비교적 고온에서도 안정성을 나타내었는데 가열온도 100°C의 공기중에서 3시간 및 10시간 가열처리하였을 때의 잔존율은 84.7%, 및 81.3%였고, 질소 존재하에서는 더욱 안정하여 각각 90.7%, 87.5%의 잔존율을 나타내었다. 김과 전¹⁶은 55~65°C의 온도에서 고추를 열풍건조 시켰을 때 capsaicin의 함량변화는 온도에 그다지 영향을 받지 않는다고 하였으며, 정과 강¹⁷은 100~200°C에서 30

분 가열시 capsaicin은 80~93%의 잔존율을, 김 등¹⁸은 120°C에서 2시간 가열하면 capsaicin은 87%의 잔존율을 보여 열에 상당히 안정하다고 보고하고 있어 본 실험의 결과와 비슷한 경향을 보였다.

저장중 oleoresin의 색도변화

고추의 적색소는 비교적 안정하지만 가공 및 저장 중 변색이 일어나기 쉽다. 일반적으로 고추의 변색정도, 즉 외관의 색깔이 매운 맛성분과 함께 고추 품질 평가의 판단척도¹⁹가 되고 있는데, 고추의 변색은 주로 산화, 갈변반응이 주원인이다^{11,17~22}, 갈변반응이 품질저하의 주요한 원인이 되는 색도가 낮은 채소류나 식품에 비해서 고추처럼 질은 적색도를 띠는 식품의 경우, 갈변반응은 산화변색에 비하여 큰 문제가 되지 않는다²³.

Oleoresin을 5°C, 25°C 및 40°C에서 저장하였을 때의 색도 변화를 Hunter scale에 의한 L, a 및 b값으로 Table 1에 나타내었다.

전체적으로 보아 L 및 b값은 저장일수가 경과함에 따라 다소 증가하였으나 적색도를 나타내는 a값은 약간 감소하였으며 저장온도가 높아질수록 이러한 증감변화의 폭이 조금 커지는 경향을 보였다. 이러한 결과는 oleoresin의 저장중 carotenoid의 파괴에 따라 적색도인 a값은 감소하였고, 동시에 갈변반응이 일어나 b값은 증가하게 되며 저장온도가 높아질수록, 이러한 증감의 폭은 더욱 커졌다고 생각되었다.

Table 1. Changes of color value in oleoresin during storage at 5°C, 25°C and 40°C

Storage temp.	Color ^a value	Storage time (day)			
		0	20	40	60
5°C	L	3.5	3.7	4.1	4.3
	a	10.8	10.0	9.0	8.2
	b	1.5	1.8	2.1	2.3
	L	3.5	3.9	4.2	4.7
	a	10.7	9.6	8.7	8.0
	b	1.5	1.8	2.4	2.8
25°C	L	4.0	4.2	4.8	5.3
	a	10.8	9.4	8.3	7.1
	b	1.5	2.0	2.6	3.2
40°C	L	4.0	4.2	4.8	5.3
	a	10.8	9.4	8.3	7.1
	b	1.5	2.0	2.6	3.2

^a L : (+) white, (-) black

a : (+) red, (-) green

b : (+) yellow, (-) blue

Standard plate : L, 91.6 ; a, 0.2 ; b, 2.6

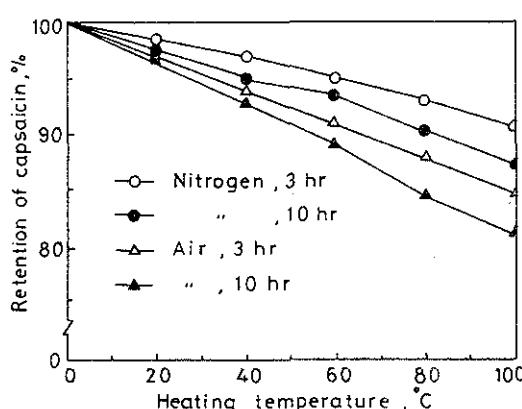


Fig. 2. Effect of temperature on capsaicin content of oleoresin extract from red pepper powder.

저장중 oleoresin의 총 carotenoid 및 capsaicin 함량의 변화

고추의 적색도는 그 속에 함유되어 있는 carotenoid의 함량에 좌우되므로^[1, 2] 가공·저장중 carotenoid의 불안정성은 큰 문제가 되고 있다.^[3, 11, 19, 20, 25, 26] 고추 oleoresin을 5°C, 25°C 및 40°C에서 저장하였을 때 carotenoid의 잔존율을 Fig. 3에 나타내었다.

저장일수의 경과에 따라 총 carotenoid의 잔존율은 감소하였으며 또한 저장온도가 높을수록 carotenoid의 파괴율이 높았다. 저장 60일 후 저장온도 5°C, 25°C 및 40°C에서의 잔존율은 각각 69.4%, 48.0% 및 35.1%로 나타나 장기저장을 위해서는 색소보존에 필요한 항산화제 등의 처리가 필요함을 보여주었다. 이때 carotenoid의 파괴는 1차 반응에 따랐다.^[27~30] 따라서 carotenoid의 파괴를 1차 반응식으로 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{dc}{dt} = -k_a \cdot C$$

$$\ln C = \ln C_0 - k_a \cdot t$$

여기서 C_0 는 $t=0$ 일때의 carotenoid의 농도, C 는 t 시간 후의 농도이다. 또 carotenoid 파괴에 대한 온도의 존성은 Arrhenius식에 따른다.

$$k_a = A \cdot \exp(-E_a/RT)$$

여기서 k_a 는 저장중 carotenoid의 파괴속도상수, A 는 빈도인자, E_a 는 활성화에너지, R 은 이상기체상수이고 T 는 절대온도이다. Fig. 4는 $\ln k_a$ 를 $1/T$ 에 대해 도시한 것이고, 이 저장온도 범위에서 구한 활성화에

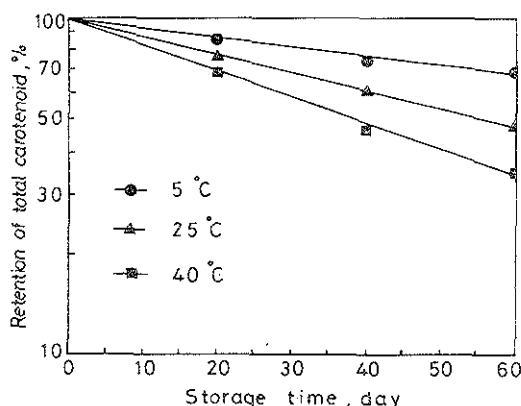


Fig. 3. First order plot for the decoloration of total carotenoids in red pepper oleoresin during storage at 5°C, 25°C and 40°C.

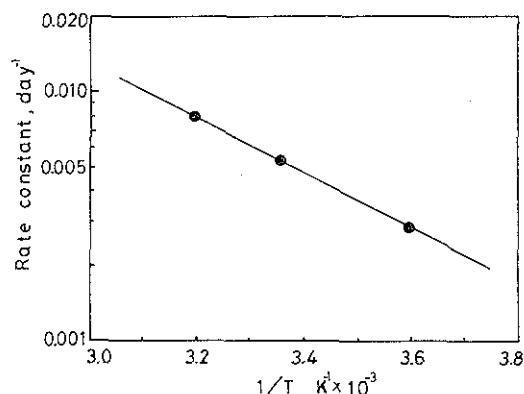


Fig. 4. Arrhenius plot of rate constant for the decoloration of total carotenoids in red pepper oleoresin vs. reciprocal absolute temperature.

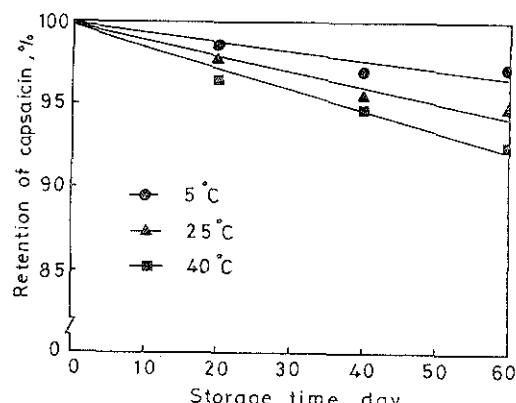


Fig. 5. Changes in capsaicin content of red pepper oleoresin during storage at 5°C, 25°C and 40°C.

너지는 5.03 Kcal/mole로 온도가 밀접한 관계를 보였다.

한편 저장중 capsaicin의 잔존율은 Fig. 5에 나타내었다. Capsaicin은 각 저장온도에서 매우 안정하였으며 저장 60일 후 저장온도 5°C, 25°C 및 40°C에서 91.2~97.1%의 높은 잔존율을 보였다.

저장중 oleoresin의 pH변화

Oleoresin의 저장중 pH의 변화를 Table 2에 나타내었다.

저장 60일동안 5°C 저장의 경우는 pH의 변화가 거의 없었으나 저장온도가 높을수록 pH는 다소 증가하였다. 이는 저장중 지용성 색소인 carotenoid가 산화

Table 2. Changes in pH of red pepper oleoresin during storage at 5°C, 25°C and 40°C

Storage temp.	Storage time(day)			
	0	20	40	60
5°C	3.17	3.19	3.19	3.24
25°C	3.17	3.42	3.59	3.88
40°C	3.17	3.40	3.71	4.01

에 의해 파괴되면서 색소 안정성에 기여하는 pH가 다소 증가된 것이라 생각되었다.

따라서 고추 oleoresin의 색소를 안정시키기 위해 선 저장중의 pH변화가 없는 5°C의 냉장보관이 바람직하다고 여겨졌다.

요 약

고추의 효율적인 이용의 한 방안으로서 고추 oleoresin을 제조하여 품질 및 저장 안정성에 대해서 실험하였다. 고추 oleoresin 중 carotenoid의 열안정성은 외기가 질소로 치환된 조건에서 매우 안정하였으며, 가열온도 100°C에서 3시간 및 10시간 가열 후의 잔존율은 대기중에서는 각각 61.9% 및 42.3%였고 질소 존재하에서는 각각 95.4% 및 92.3%였다. 또한 capsaicin의 경우는 열안정성이 비교적 높아 100°C에서 3시간 및 10시간 가열할 때의 잔존율은 대기중에서는 84.7% 및 81.3%였고, 질소로 치환된 조건에서는 90.7% 및 87.5%였다. 저장온도(5°C, 25°C 및 40°C)에 따른 색도의 변화는 Hunter scale로써 나타낼 경우 L 및 b값은 저장일수의 경과에 따라 다소 증가하였으나 적색도인 a값은 약간 감소하였으며 저장온도가 높을수록 증감의 변화가 다소 컸다. 각 저장온도에서의 carotenoid 파괴는 1차반응에 따랐으며 이 저장온도 범위에서의 활성화에너지지는 5.03Kcal/mole이었으며, carotenoid의 잔존율은 저장 60일 후 각각 69.4%, 48.0% 및 35.1%로 저장중 다소 불안정 하였으나, capsaicin의 경우는 각 저장온도에서 60일 후 91.2~97.1%의 높은 잔존율을 나타내어 매우 안정하였다. 저장중 pH의 변화는 저장 60일 동안 5°C 저장의 경우는 거의 없었으며 저장온도가 높을수록 pH는 다소 증가하였다.

감사의 글

본 연구는 재단법인 윤촌장학회 연구조성비에 의해 일부 이루어졌으며 이에 감사를 드린다.

문 현

- Pagington, J. S. : A review of oleoresin black pepper and its extraction solvents. *Perfumer and Flavorist*, 8, 29 (1983)
- 배태진, 최옥수, 박재림, 김무남, 한봉호 : 향신재료를 이용한 oleoresin제조에 관한 연구. 1. 고추 oleoresin의 추출. *한국영양식량학회지*, 20(6), 603(1991)
- Davies, G. H., Mathews, S. and Kirk, J. T. : The nature and biosynthesis of the carotenoids of different color varieties of *Capsicum annuum*. *Phytochemistry*, 9, 797 (1970)
- Gonzalez, A. T. and Tamirano, C. W. : A new method for the determination of capsaicin in capsicum fruits. *J. Food Sci.*, 38, 342 (1973)
- A.O.A.C. : *Official methods of analysis*, 13th ed., Association of official analytical chemists, Washington, D. C. (1980)
- Curl, A. L. : The carotenoids of red bell peppers. *J. Agric. Food Chem.*, 10, 504 (1962)
- Nakayama, R. M. and Mata, F. B. : Extractable red color of chili peppers as influenced by fruit maturity and alar, giberellic acid and ethephon treatment. *Hort. Sci.*, 8, 16 (1973)
- Lease, I. C. and Lease, J. E. : Effect of drying conditions on initial color, color retention and pungency of red pepper. *Food Technol.*, 16, 104 (1962)
- 김홍한, 전재근 : 고추의 열풍전조가 품질에 미치는 영향. *한국식품과학회지*, 7, 69 (1975)
- 김치순, 이규희, 배정설, 오만진 : 고추 oleoresin의 품질 안정성. *한국영양식량학회지*, 16, 85 (1987)
- Chen, S. L. and Gutmanis, F. : Autoxidation of extractable color pigments in chili pepper with special reference to ethoxyquin treatment. *J. Food Sci.*, 33, 274 (1968)
- 김동연, 이종욱 : 전조고추 저장중의 변색에 관한 연구. *한국식품과학회지*, 12, 53 (1980)
- Bennett, D. J. and Kirby, G. W. : Constitution and biosynthesis of capsaicin. *J. Chem. Soc.*, 442 (1968)
- Crombie, L., Dandegoanker, S. H. and Simpson, K. B. : Amides of vegetable origin. Part 4. Synthesis of capsaicin. *J. Chem. Soc.*, 1025 (1955)

15. Masada, Y., Hashimoto, K., Inoue, T. and Suzuki, M. : Analysis of the pungent principles of *Capsicum annuum* by combined gas chromatography-mass spectrometry. *J. Food Sci.*, **36**, 858 (1971)
16. 정병선, 강근옥 : 생고추와 고추 가공시의 capsaicin 함량변화. *한국영양식량학회지*, **14**, 409(1985)
17. Van Blaricom, L. O. and Martin, J. A. : Retarding the loss of red color in Cayenne pepper with oil antioxidants. *Food Technol.*, **5**, 337(1951)
18. Lease, J. G. and Lease, E. J. : Factors affecting the retention of red color in peppers. *Food Technol.*, **10**, 368(1956)
19. Budowski, P. and Bondi, A. : Autoxidation of carotene and vitamin A. Influence of fat and antioxidants. *Arch. Biochem. Biophys.*, **89**, 66(1960)
20. De La Mar, R. R. and Francis, F. J. : Carotenoid degradation in bleached paprika. *J. Food Sci.*, **34**, 287
21. Kanner, J. and Mendel, H. : Carotene oxidizing in red pepper fruits (*Capsicum annuum L.*) : Peroxidase activity. *J. Food Sci.*, **42**, 1549(1977)
22. Philip, T. and Francis, F. J. : Isolation and chemical properties of capsanthin and derivatives. *J. Food Sci.*, **36**, 823(1971)
23. Chun, J. K. and Suh, C. S. : The effect of sun light on color bleaching of red pepper powder. *Korean J. Food Sci. Technol.*, **12**, 82(1980)
24. Cholnoky, L. V., Gyorgyfy, K., Nagy, E. and Panczel, M. : Carotenoid pigments. I. Pigments of red pepper. *Acta. Chim. Sci. Hung.*, **6**, 143 (1955)
25. 이정해, 최언호, 김영래, 이서래 : 고추가루의 저장성과 방사선 처리 효과. *한국식품과학회지*, **9**, 199(1977)
26. Philip, T., Nawar, W. W. and Francis, F. J. : The nature of fatty acids and capsanthin esters in paprika. *J. Food Sci.*, **36**, 98(1971)
27. Chou, H. E. and Breen, W. M. : Oxidative decoloration of beta-carotene in low-moisture model systems. *J. Food Sci.*, **37**, 66(1972)
28. Haralampu, S. G. and Karel, M. : Kinetic model for moisture dependence of ascorbic acid and beta-carotene degradation in dehydrated sweet potatoes. *J. Food Sci.*, **48**, 1776(1983)
29. Martinez, F. and Labuza, T. P. : Rate of deterioration of freeze-dried salmon as a function of relative humidity. *J. Food Sci.*, **33**, 241(1968)
30. Pesek, C. A. and Warthesen, J. J. : Photo-degradation of carotenoids in a vegetable juice system. *J. Food Sci.*, **52**, 744(1987)

(1991년 6월 27일 접수)