

당근 카로티노이드의 자동산화에 미치는 수분활성도 및 광선의 영향

송은승·김혜경·송영옥·전영수·최홍식
부산대학교 식품영양학과

Effects of Water Activity and Light on the Oxidation of Carrot Carotenoids

Eun-Seung Song, Hae-Gyoung Kim, Yeong-Ok Song, Yeong-Soo Jeon and Hong-Sik Cheieih

Dept. of Food Science and Nutrition, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

Abstract

The effects of water activity and light on the oxidation of carotenoid were studied using both the model systems of carrot lipids and freeze dried carrot. Autoxidation of crude lipids from the freeze dried carrot and the stability of carotenoids in controlled systems varying water activities and/or lights were examined. The degree of autoxidation of crude lipid stored at 30°C for 16 days was significant ($p < 0.05$) and 71.8% destruction of carotenoid in the crude lipids were observed. When the powdered solid models of freeze dried carrot were stored at 30°C for 35 days under various water activities and the presence of light, the maximum stability of carotenoid was found at a_w 0.42 and the damaging effect of lights on the stability of carotenoid was significant ($p < 0.05$). The absorption spectra of carotenoids changed according to the degree of oxidation, but shifts of the maximum wavelength was not observed.

Key words: water activity, autoxidation, carotenoid, oxidative stability

서 론

카로티노이드의 자동산화는 식품 및 생체내에서 다양하게 일어나기 때문에 β -카로틴을 이용한 모델 시스템을 통하여 많은 연구가 진행되어 왔다^(1,2). 카로티노이드는 비효소적 산화에 의해 시스 이성체, 5,6- 또는 5,8-에포키사이드, 크립토탄신 모노에포키사이드 등으로 전환되며 이러한 카로티노이드의 자동산화는 온도, 빛, 습도 그리고 철, 구리와 같은 금속 이온에 의해 영향을 받으며 특히 수분활성의 영향을 크게 받는다고 알려져 있다^(2, 4). 탈수된 야채나 과일속에 함유된 카로티노이드는 매우 불안정하여, 건조 당근을 공기중에서 저장하였을 때 30일 만에 카로티노이드의 함량이 21%나 감소하였으며⁽¹⁾ 동결건조한 파파야를 수분활성과 온도를 달리하여 저장하였을 때 카로티노이드의 파괴 정도에 차이가 있었다⁽⁵⁾. 건조된 당근에서 카로티노이드의 파괴는 저장 수명을 결정하는 중요한 요인으로 보고되어 있으며 총카로티노이드 함량의 20~45%가 파괴되면 이취가 현저하게 발생되어 상품의 가치를 떨어뜨린다고 보고한 바 있다^(6, 8). Walter 등⁽⁹⁾은 당근을 포함한 건조된 채소를 저장할 때 건조초와 같은 냄새가 나는 것은 카로티노이드의 자동산

화에 의한 것이라고 하였다. 이러한 현상은 야채주스를 광선하에서 저장하였을 때에도 발견되었는데 카로티노이드의 파괴로 주스의 퇴색현상이 일어났다고 하였다⁽⁹⁾.

본 연구에서는 당근 카로티노이드의 자동산화에 미치는 수분활성도와 광선의 영향을 살펴보기 위하여 첫째 동결건조 당근분말로 부터 조지질을 분리하여 자동산화에 따른 카로티노이드 회복의 산화안정성을 살펴보고 둘째 포화염을 이용하여 수분 활성도를 조절한 동결건조 당근분말을 항온기에 저장하면서 반응기간에 따른 카로티노이드의 산화를 살펴보고 아울러 광선의 유무에 따른 산화양상도 살펴보았다.

재료 및 방법

실험재료

당근은 부산시 원예시험장에서 분양받은 대복당근 (*Daucus carota* L.)을 사용하여 동결건조시킨다음, 분쇄기로 마쇄하여 분말로 만든후, 40 mesh체로 걸러 입자를 균일하게 한 뒤 병에 넣어 질소 가스를 충전시킨뒤 -18°C 이하에서 보관하면서 실험에 사용하였다⁽¹⁰⁾. 상법⁽¹¹⁾에 의하여 분석한 동결건조 당근의 일반성분은 수분 5.8%, 조지질 4.7%, 조단백질 10.8%, 조지방 11.9% 그리고 총 카로틴의 함량은 73.3 mg%이었다.

조지질의 추출 및 산화 반응

Corresponding author: Hong-Sik Cheieih, Department of Food Science and Nutrition, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

동결건조 당근분말의 10배 용적의 chloroform : methanol(2 : 1, v/v)을 가하여 16시간 동안 추출하여 얻은 조지질을 Folch 등의 방법⁽¹²⁾으로 불순물을 제거하였다. 그리고 카로티노이드를 함유하고 있는 조지질 0.1g을 100 ml 삼각 플라스크에 담고 위 용매에 녹인 후 다시 용매를 휘산시킨 다음 30°C 에서 자동산화 반응을 진행시켰다.

수분활성도의 조절 및 광선의 조절

포화염 용액을 이용한 수분활성 조절은 다음과 같이 행하였다^(13,14). a_w 0.11은 Sat. LiCl로, a_w 0.23은 Sat. CH₃COOK, a_w 0.32는 Sat MgCl₂·6H₂O, a_w 0.42는 Sat. K₂CO₃, a_w 0.57은 Sat. NaBr로 해당되는 수분활성이 되게한 다음 이 용액을 시료가 들어 있는 데시케이터 내에 방치하여 시료의 수분활성도를 조절하였다. 본 실험에서 카로티노이드의 산화반응을 30°C 에서 진행하였으므로 포화염의 조제는 30°C 에서 하였다.

카로티노이드의 산화 반응에 영향을 미칠 것으로 예상되는 광선의 효과를 살펴보기 위하여 수분활성을 조절한 시료가 들어 있는 데시케이터를 24시간 조명등(250 w, 100v)이 켜지는 항온기 내에 두면서(시료와의 거리 : 30 cm) 시간별로 카로티노이드의 함량을 측정하였다.

카로티노이드의 추출 및 분석

카로티노이드의 추출은 AOAC법⁽¹¹⁾에 준하여 다음과 같이 행하였다. 즉, 동결건조 시료 1g에 40 ml acetone, 60 ml hexane 그리고 0.1g MgCO₃를 가하여 30분 동안 교반한 후 흡인 여과하고 잔사는 25 ml acetone으로 2회, 동량의 hexane으로 1회 씻어내 추출물을 모두 모았다. 분액여두를 이용하여 카로티노이드를 함유하고 있는 hexane층을 분리하고 여기에 100 ml의 증류수를 가하여 잔류되어 있는 acetone을 씻어내리는 과정을 5회 반복하였다. Hexane층을 취하여 9 ml acetone이 들어 있는 정용플라스크에 옮긴 후 hexane으로 정용하였다. 카로티노이드는 Spectrophotometer(Shimadzu, UV-2100, 일본)로 450 nm에서 흡광도를 측정하여 반응기간 동안 이들의 변화양상을 살펴보았다.

통계처리

실험자료는 ANOVA를 이용하여 통계분석하고 유의성을 검정하였다⁽¹⁵⁾.

결과 및 고찰

당근 조지질에 함유된 카로티노이드의 산화안정성

동결건조 당근에서 추출한 조지질을 일정량 평량하여 30°C 항온기에서 두면서 시간에 따른 조지질내의 카로티노이드 함분의 변화를 관찰하였다. 카로티노이드의 산화는 저장 4일까지는 상당히 안정하였으나 이후 급격히 감소하여(p<0.05) 8일째 초기 함량의 약 46%가 감

Table 1. Oxidation stability of carotenoids in crude lipid of the freeze-dried carrot reacted at 30°C for 16 days*
(Absorbance at 450 nm)

Storage period (days)	Carotenoids fraction
0	0.886 ± 0.006 ^a (100)**
4	0.798 ± 0.001 ^b (90.1)
8	0.475 ± 0.001 ^c (53.6)
12	0.348 ± 0.001 ^d (39.3)
16	0.250 ± 0.001 ^e (28.2)

*Different letters in the same column are significantly different at the level of 5% (p<0.05)

**Values in parentheses represent the percentile amount of carotenoid retention

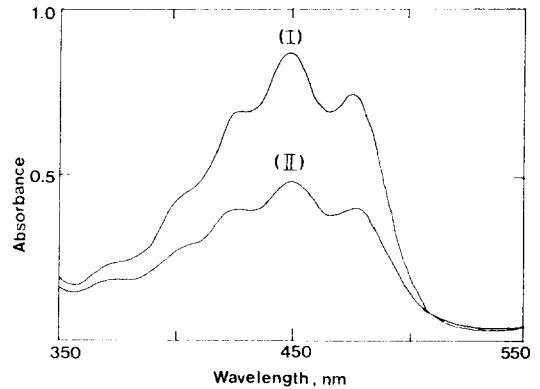


Fig. 1. Change in the absorption spectra of carotenoid in the crude lipid of freeze-dried carrot stored at 30°C for 0 and 8 days

(I) 0 day, (II) 8 days

소하였으며 16일이 경과하였을 때는 약 70% 정도가 파괴되었다(Table 1). 카로티노이드의 산화속도를 계산하였을 때 초기 4일까지는 하루에 평균 2.5%씩 산화되었으며, 4일에서 8일 사이에는 평균 9.1%로 현저하게 산화되었고 8일 이후 평균 3.6%로 상당히 둔화되었다가 12일 이후에는 하루에 평균 2.8%씩 감소하였다. 이러한 산화양상을 살펴보았을 때 초기 4일까지는 개시단계로 여겨지며 이후 산화가 급격하게 진행된 것으로 여겨진다. 산화가 상당히 진행된 8일째의 카로티노이드 흡광도의 변화를 스펙트럼상에서 살펴 보았을 때 최대파장의 이동은 일어나지 않았으며 흡광도의 변화만 관찰되었다(Fig. 1). Goldman⁽¹⁶⁾은 β -carotene를 CMC(microcrystalline cellulose, Sigmacell 50)에 도포한 모델시스템을 30°C, a_w 0.41, 산소함량 2%로 하여 40일간 저장하였을 때 저장기간에 따른 흡광도의 변화는 일어났으나 trans형에서 cis형으로의 이성화 현상이나 산화생성물의 분해 현상은 아직 일어나지 않았다고 하였으며 이는 본 실험과 유사한 결과라고 할 수 있다. 그러나 일반적으로 카로티노이드를 함유한 식품을 가공 처리할 때 가혹 조건

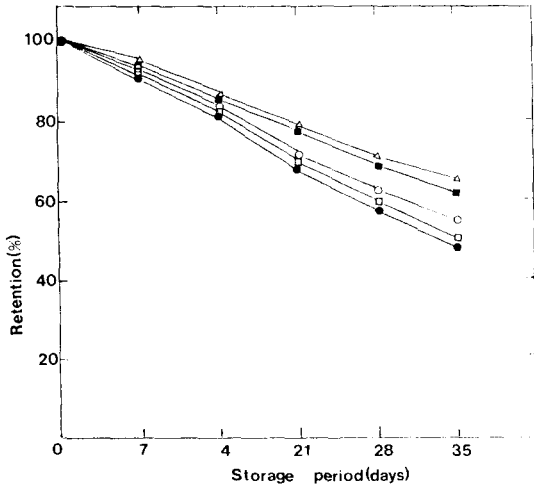


Fig. 2. Effects of water activities on the stability of carotenoids in freeze dried carrot stored at 30°C for 35 days

△-△; a_w 0.42, ■-■; a_w 0.32, ○-○; a_w 0.23, □-□; a_w 0.57, ●-●; a_w 0.11

*The initial amount of freeze dried carrot carotenoids was 73.3 mg per 100g powder

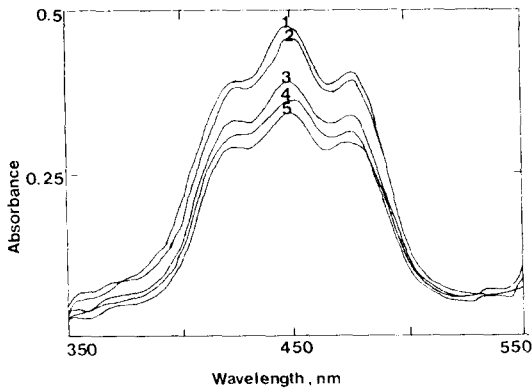


Fig. 3. Changes in absorption spectra of freeze-dried carrot carotenoid at various water activities stored at 30°C for 35 days

1; a_w 0.42, 2; a_w 0.32, 3; a_w 0.23, 4; a_w 0.57, 5; a_w 0.11

에서는 이성화현상이 일어나 흡광도의 최대 파장의 이동이 일어난다고 알려져 있다⁽¹⁾.

고형 당근분말 모델에 있어서 카로티노이드의 산화에 미치는 수분활성도의 영향

수분활성도가 카로티노이드의 산화에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 동결건조 당근 분말을 수분활성도가 단계별로 조정된 데시케이터에 넣은 후 이를 30°C 항온기에 두면서 산화 양상을 관찰하였다. 저장 35일 동안 카로티노이드의 산화는 전 수분활성도에서 진행되었으

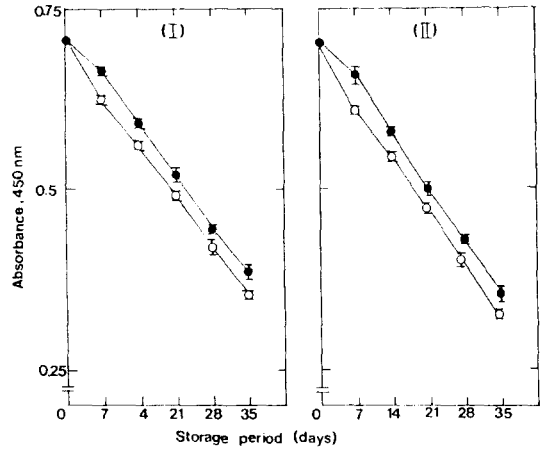


Fig. 4. Effects of lights on the stability of carotenoid in the freeze-dried carrot stored at 30°C for 35 days

The water activity of the model system was controlled to be 0.23 with sat. CH₃ COOK solution(I) and 0.57 with sat. NaBr solution(II).

●-●; dark, ○-○; light

Table 2. Effects of lights on the carotenoids retention in the freeze dried carrot powder stored at 30°C for 35 days*

Storage period(days)	a _w 0.23		a _w 0.57	
	dark	light	dark	light
0	100**	-	-	-
7	93.3 ^a	87.8 ^b	92.2 ^a	85.1 ^b
14	82.9 ^a	78.7 ^b	81.6 ^a	76.0 ^b
21	72.5 ^a	68.3 ^b	69.7 ^a	65.9 ^b
28	62.3 ^a	58.9 ^b	59.9 ^a	56.7 ^b
35	54.3 ^a	48.4 ^b	49.8 ^a	45.7 ^b

*Different letters on the same water activity and row are significantly different at the level of 5% (p<0.05)

**Values represent the percentile amount of carotenoid

며, 카로티노이드의 산화안정성은 a_w 0.42, 0.32, 0.23, 0.57, 그리고 0.11순으로 감소하였다(Fig. 2). 산화에 따른 카로티노이드의 파괴 정도는 35일 저장 후 a_w 0.42일 때 초기 함량의 34.8%가 감소하였으며, a_w 0.11에서는 51.3%의 감소가 관찰되었다. Arya 등⁽⁶⁾은 카로티노이드의 자동산화에 미치는 수분활성의 영향에 대한 보고에서 카로티노이드는 a_w 0.43 부근에서 최대 안정성을 보였으며, 그 이상과 이하의 수분활성 범위에서는 안정성이 감소하여 파괴율이 증가한다고 보고하였고, 특히 수분이 완전히 제거될 경우 카로티노이드의 함량의 손실은 가장 심하다고 하였다. 그러나 수분이 카로티노이드의 자동 산화에 미치는 영향에 관한 보고들에서 함유되어 있는 수분이 자동산화를 방지하는 효과가 있다는 보고와 수분

함량이 높을수록 자동산화가 가속화된다는 상반된 보고가 있다⁽¹⁷⁻¹⁹⁾. 수분함량이 증가할 시에는 반응계내의 pro-oxidant들이 이동하여 산화를 촉진시키거나 수분에 따른 팽윤 현상에 의해 감추어져 있던 새로운 부위가 공기 중으로 노출됨으로써 산화가 촉진된다고 설명하고 있다. 이와같이 카로티노이드는 여러 인자들- 산소, 온도, 빛, 효소, 그리고 리놀레산 등-에 의해 산화되어 산패취를 내거나, 영양학적인 손실을 초래하는 등의 바람직하지 못한 변화를 일으키고 있어 이를 최소화하기 위한 연구가 식품가공 공정의 개선을 통해 많이 진행되고 있다.

수분활성도를 조절한 당근 카로티노이드의 산화(30°C, 35일간)에 따른 흡수 스펙트럼의 변화(Fig. 3)를 살펴본 것을 Fig. 1의 경우와 마찬가지로 흡광도의 변화는 보였으나 최대파장의 이동은 일어나지 않아 당근 카로티노이드의 이성화 현상은 어느 수분활성대에서도 일어나지 않았다.

카로티노이드의 자동산화에 미치는 광선의 영향

카로티노이드의 자동산화에 미치는 광선의 영향을 살펴보기 위하여 a_w 0.23과 0.57로 조절된 시료를 택하여 24시간 조영되어 있는 30°C 항온기에서 35일간 실험하였다. 저장 35일 후 카로티노이드의 함량의 감소는 a_w 0.23에서 초기 함량의 51.6%, a_w 0.57에서는 54.3%의 감소를 보여, 수분활성이 높은 시료에서 카로티노이드의 파괴가 증가하는 경향이였다(Fig. 4). 동일한 수분활성을 가진 시료의 카로티노이드 파괴에 미치는 광선의 효과를 살펴본 것을 a_w 0.23에서는 실험군이 대조군에 비해 5.9%, a_w 0.57에서는 4.1% 만큼 더 파괴되었다. 역시 수분활성이 높은 시료군에서 카로티노이드의 파괴율이 증가하는 경향이였으며 광선의 유무에 따른 카로티노이드의 파괴정도는 통계적인 유의성이 있었다(Table 2)($p < 0.05$). 일반적으로 카로티노이드는 광선에 민감하여 빛의 존재하에서 산화가 촉진된다고 알려져 있으며, 그 산화의 정도는 존재하는 산소의 농도에 의존적이라고 보고되어 있다^(1,2,20). 본 연구의 실험 조건에 있어서 카로티노이드의 산화 안정성은 광선보다는 수분활성도에 더 크게 영향을 받은 것으로 생각되었다.

요 약

카로티노이드의 산화에 미치는 수분활성도와 광선의 영향을 살펴보기 위하여 첫째, 동결건조 당근분말로 부터 조지질을 분리하여 30°C 에서 산화시켰을 때 산화반응에 따른 카로티노이드 회복의 산화안정성을 살펴보고 둘째, 포화염을 이용하여 수분 활성도를 조절한 동결건조 당근을 30°C 에 저장하면서 반응기간에 따른 카로티노이드의 산화를 살펴본다. 그리고 광선의 유무에 따른 산화정도도 측정하였다. 당근 조지질을 16일 동안 저장하였을 때 조지질내에 들어 있는 카로티노이드 회복은 초기 함량의 71.8%가 파괴되어 자동산화가 현저하게 일어남을

알 수 있었다($p < 0.05$). 이러한 카로티노이드의 자동산화에 미치는 수분활성도와 광선의 영향을 살펴본 것을 저장기간 35일 동안 모든 수분활성도 범위에서 자동산화는 계속되었으며 이중 a_w 0.42에서 최대 안정성을 나타내었고, 광선에 의한 카로티노이드의 파괴율은 비교군에 비해 더 높았으며 통계적인 유의성이 있었다($p < 0.05$). 이와 같은 산화반응에 따른 카로티노이드의 흡수 스펙트럼상의 변화는 흡광도의 차이만 있을뿐 최대파장의 이동은 일어나지 않았다.

문 헌

1. Eskin, N.A.M.: Isoprenoid derivatives: Carotenoids. In *Plant pigments, Flavors and Textures*. Academic Press, New York, p.17(1981)
2. Gross, J.: *Pigments in Vegetables: Chlorophylls and Carotenoids*. Van Nostrand Reinhold, New York, p.93 (1991)
3. Marty, C. and Berset, C.: Degradation of trans- β -carotene during heating in sealed glass tubes and extrusion cooking. *J. Food Sci.*, 51, 698(1986)
4. 김혜경, 최홍식: 베타-카로틴과 알파-토코페롤의 산화 안정성에 대한 리폭 시계나아제의 영향. *한국식품과학회지*, 24(1), 37(1992)
5. Arya, S.S., Natesan, V. and Vijayaraghavan, P.K.: Stability of carotenoids in freeze dried papaya(Carica papaya). *J. Food Technol.*, 18, 177(1983)
6. Arya, S.S., Natesan, V., Parihar, D.B. and Vijayaraghavan, P.K.: Stability of carotenoids in dehydrated carrots. *J. Food Technol.*, 14, 579(1979)
7. Lee, C.Y.: Changes in carotenoid content of carrots during growth and post-harvest storage. *Food Chem.*, 20, 285(1986)
8. Walter, W.M. and Purcell, A.E.: Lipid autoxidation in precooked dehydrated sweet potato flakes stored in air. *J. Agric. Food Chem.*, 22, 298(1974)
9. Pesek, C.A. and Warthesen, J.J.: Photodegradation of carotenoids in a vegetable juice system. *J. Food Sci.*, 52, 744(1987)
10. 송은승: 모델시스템에 있어서 당근 carotenoids의 산화 안정성에 관한 연구. 부산대학교 석사학위논문(1993)
11. A.O.A.C.: *Official Methods of Analysis*, 15th ed., Association of Official Analytical Chemists, Washington, D. C., p.1048(1990)
12. Folch, J., Lees, M. and Stanley, G.H.S.: A simple method for the isolation and purification of total lipids from animal tissues. *J. Biol. Chem.*, 226, 497(1957)
13. Strolk, E.O. and Cording, J.Jr.: Moisture equilibria of dehydrated mashed potato flakes. *Food Technol.*, 19, 171(1965)
14. Rockland, L.B.: Water activity and Storage stability. *Food Technol.*, 23(10), 11(1969)
15. Steel, R.G.D. and Torrie, J.H.: *Principles and Procedures of Statistics*. McGraw-Hill Book Co., New York, p. 137(1980)
16. Goldman, M., Horev, B. and Saguy, I. : Decolorization of β -carotene in model systems simulating dehydrated foods: Mechanism and kinetic principles. *J. Food Sci.*