

## 고추 Oleoresin의 가열조리중 Carotenoid 색소의 변화

최옥수<sup>1</sup> · 하봉석

경상대학교 식품영양학과

### Changes in Carotenoid Pigments of Oleoresin Red Pepper during Cooking

Ok-Soo Choi<sup>1</sup> and Bong-Seuk Ha

Dept. of Food and Nutrition, Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea

#### Abstract

As the way of mass process of red pepper, extraction of oleoresin, which is labile during distribution and long-term storage, is alternative way to minimize markdown of red pepper quality. Changes of carotenoid pigments in modified oleoresin during cooking at high temperature were investigated. Dried red pepper was milled to 100 mesh of size particle and oily compounds were extracted by reduced pressure steam distillation. The rest part was reextracted and concentrated. The extracts were combined. The same volume of water and 4% of polyglycerol condensed ricinoleate (PGDR) were added to the combined extract, and emulsified to make oleoresin. Capsanthin among dried red pepper, was the most abundant carotenoid (97.80mg%) followed by  $\beta$ -carotene, cryptoxanthin, violaxanthin, cryptocapsin, and capsorubin. Oleoresin is acquiesce in the same order of raw red pepper. Transmittal of color components from raw red pepper to oleoresin was over 85% in cryptoxanthin, cryptocapsin, and  $\beta$ -carotene, over 70% in capsolutein and hydroxycapsolutein, and under 50% in antheraxanthin and mutatoxanthin. Cryptocapsin cryptoxanthin, and capsorubin in oleoresin red pepper were remained 72.1, 51.8, and 25.2%, respectively, after cooking for 5 hours at 100°C. Color compounds were unsteady by cooking. About 90% of color compounds were destroyed by 3 hours cooking at 150°C. But, they were more thermostable under nitrogen circumstance than air one.

**Key words** : oleoresin, red pepper, carotenoid

#### 서 론

거의 세계 전역에 걸쳐 생산되는 고추류는 전세계 생산량이 최근 10년간 700만톤에서 900만톤으로 증가(FAO생산연감)하였는데 그 중 중국이 최고 생산량 국가로서 1990년에 들어서는 전세계 생산량의 70%를 차지하였다<sup>1)</sup>. 고추는 Solanaceae과의 *Capsicum*속에 속하며 종류가 다양하고 크기, 형태, 색깔 및 매운 맛의 강도가 서로 다르기는 하지만 크게 나누어 2가지의 용도로 쓰인다. 즉 매운 맛을 이용하는 향신료(red, chilli 또는 cayenne pepper)와 매운 맛을 갖지 않는 채소류로서 또는 색 및 향미를 이용하는 경우(sweet 또는 bell pepper, paprika, pimento)이다.

우리나라의 경우 고추는 일년 총생산량이 평균 15만

톤<sup>2)</sup> 정도로 세계 7위의 주요 생산국이며 한국인의 식생활에서 중요한 위치를 차지하고 있다. 고추는 풋고추 또는 수확 직후의 붉은 생고추로 일부 이용되나 대부분은 일광이나 화력으로 건조시켜 통고추 또는 분말형태로 가공되어 식용으로 소비된다. 이때 일광건조의 경우 기후 조건이 적절하지 못하면 장기간 건조로 인하여 부패 및 변질이 일어나며<sup>3,4)</sup>, 열풍건조의 경우는 건조시 열에 노출되면 색택 및 향미의 소실이 수반된다<sup>5)</sup>. 그리고 적절하지 못한 저장 조건 및 유통 중에는 광선이나 산소 등에 의한 산화반응으로 색 및 향미의 소실과 더불어 수분흡습으로 인한 미생물의 오염 및 증식으로 품질이 저하된다.

Oleoresin은 원료향신료로부터 용매를 사용하여 추출한 천연의 식물성 농축액으로 분쇄, 추출 및 용매 제거 등의 공정을 거쳐 제조되며 향신료의 품질을 균일화, 표준화한 제품으로서 비교적 비점이 낮은 용매로

<sup>1</sup>To whom all correspondence should be addressed

추출하기 때문에 향신료 중의 휘발성 및 비휘발성의 맛과 향미성분을 동시에 지니게 된다<sup>6,7)</sup>. 분말고추보다 사용 및 보관이 간편하고, 사용 원료에 따라 색깔 및 맛의 용도 선택이 용이하며 또한 표준화를 통한 맛과 향미, 색깔의 임의 조절 및 유향제를 이용한 수용성화도 가능하여 제품의 고급화 및 규격화를 도모할 수 있는 oleoresin은 주로 육가공품, gravy soup, hot sauce, dressing, snack 등의 가공식품에 주로 사용된다.

고추 oleoresin에 관한 연구로는 추출의 영향인자와 제조공정을 밝혀거나<sup>8-10)</sup>, carotenoid색소<sup>11)</sup>, 매운 맛 성분의 평가<sup>12)</sup>, 향미성분의 보존<sup>13)</sup> 및 저장중의 변화<sup>14)</sup> 등이 있다. 본 연구에서는 향신료로서의 고추가 갖는 다양한 용도에 비해 고추 oleoresin의 용도가 다소 제한되는 점을 보완하기 위해 고추중의 정유성분을 먼저 추출하여 oleoresin에 첨가함으로써 향미를 강화시키고, 분말고추의 대용으로 oleoresin을 이용하여 고온에서 조리를 하였을 때 일어나는 고추 oleoresin중 carotenoid 색소의 변화를 검토하였다.

## 재료 및 방법

### 시료

시료고추 (*Capsicum annuum* L.)는 경남 창녕 지역에서 재배, 수확하여 햇볕에서 건조시킨 것을 1992년 11월경에 구입하여 꼭지를 제거, 분쇄시키고 100mesh 체를 통과시켜 폴리에틸렌 필름으로 이중밀봉한 뒤 -25°C 정도의 동결고에 보관하여 두고 실험에 사용하였다.

### 고추 oleoresin의 제조

일광건조시킨 고추를 분쇄하여 100mesh의 체를 통과시킨 것을 메시케이터에 넣어 수분량을 일정하게 조절한 후 5배량의 증류수를 가하여 감압증류시켜 얻은 증류물을 농축하여 정유성분을 먼저 얻었다. 다시 잔사를 Al-foil로 둘러싸 빛을 차단시킨 2L의 삼각 플라스크에 담아 3배량의 ethyl alcohol을 가하여 25°C의 incubator내에서 3시간 동안 진탕(80strokes/min, 10cm stroke length)시키면서 추출한 뒤 여과(Toyo No.5A)하였다. 여액을 40°C 이하에서 농축시킨 후 정유물을 합하고, 유향제로서 4% PGDR과 물을 첨가하여 유향시킨 후 고추 oleoresin으로 하였다.

### 일반성분의 분석

일반성분은 상법에 따라, 그리고 조섬유는 AOAC법<sup>15)</sup>에 따라 정량하였다.

### 가열 조리 실험

향신료로서 고추 oleoresin의 조리예의 응용 실험은 다음과 같이 행하였다. 일반적으로 국이나 탕을 끓일 때처럼 분말고추를 넣는 대신에 고추 oleoresin을 첨가하여 100°C에서 가열조리를 하였을 때와 또 고추의 향신 성분을 부여하는 튀김조리를 한다고 할 경우 150°C에서 시간별로 가열을 시켰다. 그리고 조리중 온도에 의한 고추 oleoresin의 산화정도를 측정하기 위하여 Al-foil을 둘러싸 빛을 차단시킨 시험관내로 질소가스가 통기할 수 있도록 하여 시간별로 가열을 행하였다.

### Carotenoid색소의 분석

#### 총 carotenoid의 추출 및 정량

Carotenoid의 추출은 Matsuno 등의 방법<sup>16)</sup>에 따라 행하였다. 즉 분말고추 또는 고추 oleoresin에 acetone을 가해 실온에서 3회 추출시키고, 추출액을 petroleum ether와 다량의 물로써 분리 조작하여 carotenoid를 petroleum ether층으로 전용시킨 후, petroleum ether 층에 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 가하여 하룻밤 방치하여 여과, 탈수시켰다. 이어서 여액을 40°C 이하의 N<sub>2</sub>기류하에서 감압농축시키고, 60%KOH/MeOH 용액으로 검화하여 얻은 분검화물을 총 carotenoid로 하였다.

총 carotenoid 정량은 petroleum ether중에서의 가시부 흡수 spectrum의 흡수 극대치에서의 흡광도를 흡광계수 E<sub>1cm</sub><sup>1%</sup>=2400<sup>17)</sup>을 이용하여 다음의 식으로 계산하였다.

$$\text{Carotenoid (mg\%)} = \frac{\text{Absorbance} \times \text{Vol.} \times 1000}{E_{1\text{cm}}^{1\%}(2400) \times \text{sample (g)}}$$

#### Carotenoid의 분리 및 동정

Preparative-TLC는 silicagel 60G와 증류수 1 : 2의 비율로 혼합한 것을 20×20cm의 glass plate에 0.3mm의 두께로 도포하여 만든 plate를 110°C의 drying oven에서 2시간 황색화시킨 후 총carotenoid를 petroleum ether : acetone (70 : 30)의 전개용매로써 분리하였다.

한편 검화한 총 carotenoid를 MgO : celite 545 (1 : 1)를 흡착제로 하여 petroleum ether → acetone순으로 점점 극성을 증가시키면서 column chromatography로 분리하여 TLC의 pattern과 비교하였으며, column chromatography로 분리된 각 carotenoid 획분중에서 함량이 높은 주요 성분은 흡착제로서는 sephadex LH-20, 전개용매로서 chloroform 또 흡착제로는 sucrose로 하고, petroleum ether를 전개용매로 한 column chromatography

를 순차적으로 행하여 결정체를 얻었다.

Carotenoid의 동정은 표준과의 co-TLC 및 HPLC(Waters associated system)에 의해 분리, 비교하였다. 이때 HPLC의 분석조건으로 칼럼은  $\mu$ -Bondapak C18(30cm  $\times$  3.9mm i. d.), 이동상은 water : acetonitrile : chloroform(3 : 75 : 22), UV 450nm, flow rate 0.8ml /min이었다.

### 결과 및 고찰

#### 시료의 일반성분

건조시킨 분말고추의 일반성분을 Table 1에 나타내었다. 수분함량은 10.6%였고, 조지방의 함량은 17.8%로 고추의 파피만을 분석하였을 때 조지방 함량이 7~10.0%<sup>18)</sup>인데 비하여 다소 높게 나타났다. 본 연구에서는 oleoresin의 수율을 높이고 또한 일상적으로 고추씨까지 먹는 점을 감안하여 지방함량이 높은 고추씨(26.3~28.5%)<sup>19,20)</sup>까지 포함하여 마쇄시켰기 때문이다.

#### Carotenoid 색소의 분석

고추의 총 carotenoid를 추출, 검화하여 전개용매로서 acetone : petroleum ether(30 : 70)의 혼합용매를 사용한 TLC에서 분리한 결과 14개의 색소층으로 나누어진 것을 다시 acetone : petroleum ether의 혼합비를 10 : 90 및 5 : 95로 변화시켜 분리한 결과 34종의 색소로 분리되었다. 이때 크로마토그램의 색깔과 R<sub>f</sub>값 및 HPLC에서 표준품과의 retention time을 비교하여 고추의 carotenoid색소를 동정하고 TLC상의 carotenoid획분을 끊어 모아 용매에 추출, 농축시켜 각 carotenoid색소의 상대적인 함량비를 구하여 Table 2에 나타내었다. 고추 carotenoid색소 중 주요 색소로서는 붉은색을 나타내는 capsanthin이 33.4%로 현저히 높은 함량을 보였고 다음은 황색을 띠는  $\beta$ -carotene이 10.9%, cryptoxanthin이 6.8%, 분홍색의 violaxanthin이 6.1%, 황적색의 cryptocapsin이 5.9%였고, 붉은색을 띠는 capsorubin은 5.1%로 비교적 적은 함량을 보였다.

**Table 1. Proximate compositions of dried red pepper (%)**

Moisture	10.6
Crude protein	12.1
Crude lipid	17.8
Crude fiber	8.3
Ash	6.1
Nitrogen-free extract	43.0
Total carotenoids (mg%)	293.2

그외에 capsolutein, mutatoxanthin, antheraxanthin 및  $\alpha$ -carotene이 각각 3.9%, 3.8%, 3.8% 및 3.4%를 차지하였다.

Curl<sup>21)</sup>은 red bell pepper에서 carotenoid색소를 27종으로 분리하였으며, 또한 이<sup>22)</sup>는 추속정도에 따른 신미종 고추의 carotenoid색소를 column chromatography로 분리한 후 다시 TLC에서 54종으로 분리하고 그중에서 30종을 동정한 결과 추속정도에 따라 carotenoid색소의 양적인 증감변화가 일어났으며, 특히 완전히 붉은 색으로 성숙된 고추의 carotenoid색소는 capsanthin이 37.4%로 가장 높았고 다음으로는 capsorubin 17.4%, violaxanthin 9.67%,  $\beta$ -carotene 9.00%, mutatoxanthin 3.60%, cryptoxanthin 3.42%, cryptocapsin 3.15%, capsolutein 3.12% 등의 순이었다고 하였다.

**Table 2. Identification and percentage composition of carotenoids in dried red pepper**

TLC		Identification	Approx. amount (%)
No.	Color		
Fr. 1-1	Yellow	$\beta$ -carotene	10.9
2	Yellow	$\alpha$ -carotene	3.4
3	Yellow	Cryptoxanthin	6.8
Fr. 2-1	Pink	Violaxanthin	6.1
2	Orange-red	Antheraxanthin	3.8
3	Pink-orange	Mutatoxanthin	3.8
4	Yellow	Zeaxanthin	0.8
Fr. 3-1	Oranged-red	Cryptocapsin	5.9
2	Red	Capsanthin	33.4
Fr. 4-1	Pink-orange	-	0.2
2	Pink-orange	-	0.5
3	Pink	-	1.2
4	Pink-orange	-	0.3
5	Red-orange	Capsolutein	3.9
Fr. 5-1	Pink-orange	-	0.2
2	Pink-red	-	0.3
Fr. 6-1	Yellow	-	0.1
2	Yellow	Hydroxycapsolutein	2.7
3	Pink-orange	-	0.5
Fr. 7-1	Yellow	-	0.1
2	Pink-red	-	0.4
Fr. 8-1	Pink	-	2.9
2	Yellow	-	0.4
Fr. 9-1	Red	Capsorubin	5.1
2	Pink	-	1.0
Fr.10-1	Pink-red	-	0.7
2	Pink	-	0.9
Fr.11-1	Pink	-	0.2
2	Pink-orange	Neoxanthin	1.1
Fr.12-1	Pink	-	0.5
2	Yellow	-	0.7
Fr.13-1	Yellow	-	0.8
Fr.14-1	Pink-orange	-	0.3
2	Yellow	-	0.1

일반적으로 고추중의 carotenoid색소는 capsanthin이 35%,  $\beta$ -carotene과 violaxanthin이 각각 10%, cryptoxanthin과 capsorubin이 각각 6%, 그리고 cryptocapsin이 4% 정도를 차지하며<sup>21)</sup>, 본 연구에서도 capsanthin이 33.4%로 매우 높은 함량을 보였고 capsorubin, capsolutein, antheraxanthin 및 cryptocapsin 등 붉은색을 나타내는 carotenoid들의 함량의 합이 51% 정도로 높게 나타났다.

고추 및 고추 oleoresin의 carotenoid색소를 HPLC에서 분리, 정량하여 Table 3에 나타내었다. 고추의 총 carotenoid 함량 293.16mg%중 고추의 주요 색소 12종의 carotenoid색소의 함량은 246.87mg%로 전체의 84.21%를 차지하였고, 역시 capsanthin 함량은 97.80mg%로 원동히 높았으며,  $\beta$ -carotene은 31.96mg%, cryptoxanthin은 19.99mg%, violaxanthin은 17.97mg%, cryptocapsin 17.27mg% 및 capsorubin 14.81mg% 순이었으며 neoxanthin 및 zeaxanthin은 각각 3.07mg% 및 2.46mg%로 비교적 함량이 낮았다. 고추 oleoresin의 경우는 시료고추 100g에 3배량의 ethyl alcohol을 가하여 추출, 농축시켜 얻은 15g 정도<sup>20)</sup>의 고추 oleoresin의 carotenoid를 분석한 것으로 12종의 주요색소 함량은 186.19mg%였고, 이중 역시 capsanthin의 함량이 가장 높은 72.38mg%이었으며, 다음  $\beta$ -carotene, cryptoxanthin, cryptocapsin, violaxanthin 및 capsorubin의 순으로 시료고추의 경향과 거의 일치하였다. 시료고추를 이용하여 oleoresin을 제조할 때 carotenoid색소의 이행율은 12종의 주요색소 기준으로 75.42%였으며, 이

Table 3. Recovery yield of carotenoid pigments on oleoresin production from dried red pepper

	A) Red pepper mg <sup>a)</sup>	B) Oleoresin mg <sup>b)</sup>	Recovery (B/A, %)
Neoxanthin	3.07	2.44	79.48
Capsorubin	14.81	10.05	67.86
Hydroxycapsolutein	7.83	5.52	70.50
Capsolutein	11.43	8.62	75.42
Capsanthin	97.80	72.38	74.01
Violaxanthin	17.97	12.13	67.50
Mutatoxanthin	11.17	4.02	35.99
Antheraxanthin	11.11	5.19	46.71
Zeaxanthin	2.46	2.10	85.37
Cryptocapsin	17.27	16.27	94.21
Cryptoxanthin	19.99	18.95	94.80
$\beta$ -Carotene	31.96	28.52	89.24
Total	246.87	186.19	75.42

<sup>a)</sup>mg pigment/100g red pepper

<sup>b)</sup>mg pigment/15g oleoresin

중에서 cryptoxanthin, cryptocapsin,  $\beta$ -carotene 및 zeaxanthin은 85% 이상의 매우 높은 이행율을 보였고, neoxanthin, capsanthin, capsolutein 및 hydroxycapsolutein 등은 70% 이상의 이행율을 보였으나 antheraxanthin 및 mutatoxanthin은 이행율이 매우 낮아 각각 46.71% 및 35.99%를 나타내었다. 이처럼 각 carotenoid 색소가 시료고추로부터 oleoresin으로의 이행율이 각각 다른 것은 추출용매인 ethyl alcohol에 대한 용해성의 차이로 여겨진다.

#### 고추 oleoresin의 가열조리중 carotenoid색소의 변화

식품중의 carotenoid색소가 파괴되면 색, 향미성분 및 영양가 등의 감소가 수반되며<sup>22)</sup>, 이러한 색소는 산소, 온도, 빛 등의 외부 환경요인에 대해서 매우 불안정하다. 특히 carotenoid색소는 수산기나 epoxide에 의해 산소를 함유하는 xanthophyll류 보다 탄화수소계인 carotene류가 산화에 불안정한데, 이들은 다수의 불포화 공역 2중결합을 갖는 polyene 구조를 특징적으로 가지기 때문이다<sup>23)</sup>. 고추 oleoresin의 가열조리 실험은 국이나 탕을 끓일 때처럼 분말고추를 넣는 대신에 고추 oleoresin을 첨가하여 대기하에서 100°C, 5시간까지 가열시키고, 또한 가열조리시 질소가스를 통기하여 산소를 배제한 조건에서 carotenoid 색소의 잔존율을 각각 Fig. 1 및 2에 나타내었다. Fig. 1에서 처럼 100°C의 대기하에서 5시간 가열조리시켰을 때 고추 oleores-

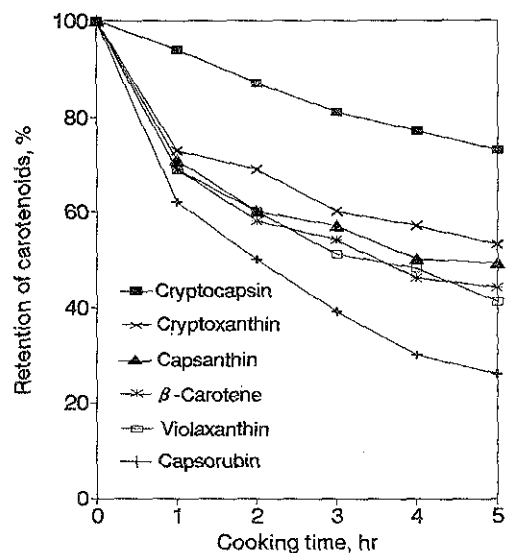


Fig. 1. Changes in carotenoid pigments of oleoresin red pepper during cooking at 100°C under air circumstance.

in의 주요 색소 잔존율은 cryptocapsin이 72.1%로 제일 안정하였고, cryptoxanthin은 51.8%, capsanthin은 48.3%,  $\beta$ -carotene은 42.6%, violaxanthin은 40.5% 그리고 capsorubin은 25.2%로 제일 낮게 나타났다. Cryptocapsin은 가열조리 시간에 따라 일정하게 감소가 일어난 반면 그 이외의 색소들은 1시간 가열만에 상당한 감소를 보였고, 그 후 가열조리 시간에 따라 완만한 감소를 보여 전체적으로 가열초기에 carotenoid 색소의 빠른 파괴가 일어났다.

Carotenoid 색소는 산소에 의한 산화가 용이하며, 특히 고추종의 지질은 불포화도가 높기 때문에 산화가 더욱 쉽게 일어난다<sup>25)</sup>. 또한 carotenoid 색소는 고온 장시간 노출에는 불안정하여, Arya 등<sup>26)</sup>은 동결전조시킨 papaya를 실온에서 8주간 저장시 총 carotenoid 잔존율은 67%로 높았으나 37°C 저장에서는 58%라 하였고, Lee 등<sup>27)</sup>은 건조고추를 40°C에서 저장하였을 때 초기에 급격한 감소를 보이는 autocatalytic chain oxidation 반응이 일어났다고 하였다.

Pro-vitamin A로서 가장 중요한 역할을 하는  $\beta$ -carotene은 불포화지질의 산화반응에서 지질의 자동산화를 촉진시킨다는 보고와 반대로 억제시킨다는 보고가 있어 지질의 산화반응에 대한  $\beta$ -carotene의 역할은 명확히 밝혀져 있지 않으나<sup>28)</sup>, 일반적으로 열에는 비교적 안정하다<sup>29)</sup>고 알려져 있다. 그러나 Baloch 등<sup>29)</sup>은  $\beta$ -carotene을 함유한 모델계 실험을 통하여 37°C에서 90

시간 방치 후 잔존율이 22% 정도로 극심한 파괴를 보였고, 또한 이들은 건조 당근을 121°C에서 30분간 가열 조리하였더니 총 carotenoid는 10.5%가 파괴되었으나 그 중에서  $\beta$ -carotene이 열에 가장 민감하여 66.6%가 파괴되었다고 하였다<sup>30)</sup>. 본 연구에서도 고추 oleoresin을 100°C에서 5시간 가열시켰을 때  $\beta$ -carotene은 잔존율 42.6%로 이와 유사한 결과를 보였다.

Fig. 2는 질소가스의 존재하에서 고추 oleoresin을 100°C에서 5시간 동안 가열 조리하였을 때 주요 carotenoid 색소의 잔존율을 나타낸 것으로 대기하에서 가열조리한 것과 마찬가지로 cryptocapsin이 열에 제일 안정하여 잔존율이 84.8%였고, cryptoxanthin은 70.2%, capsanthin은 66.3%,  $\beta$ -carotene은 63.1%, violaxanthin은 59.4%, 그리고 capsorubin은 49.5%였다.

Carotenoid의 파괴속도는 산소분압의 함수로서 산소 농도에 따라 비례하며<sup>31)</sup>, Ramakrishnan과 Francis<sup>32)</sup>는 고춧가루를 125°C, 30분 가열하였더니 대기중에서는 총 carotenoid가 12.2% 감소하였고 질소가스 존재하에서 9.8% 감소를 보였으며, 고추의 붉은 색은 carotenoid 색소의 함량과 관련되므로 질소가스 존재하에서 가열시키는 것이 carotenoid 색소의 보존에 바람직하다고 하였다. 본 연구에서도 질소가스 통기하에서 가열조리시킨 것이 carotenoid 색소의 잔존율이 훨씬 높았다. 특히 대기하에서 100°C, 5시간 가열조리 후 25.2%의 잔존율을 보인 capsorubin은 질소가스하에서는 49.5%의 높

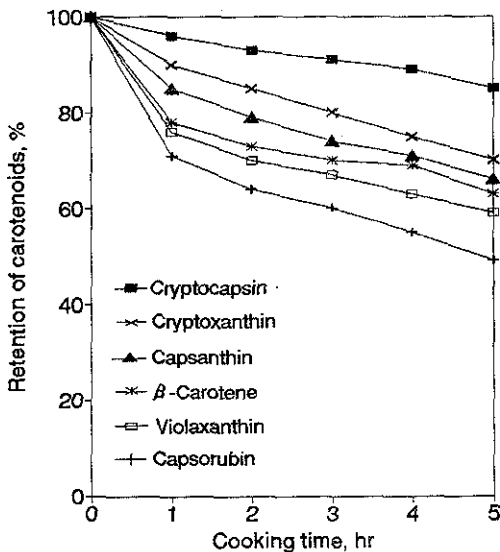


Fig. 2. Changes in carotenoid pigments of oleoresin red pepper during cooking at 100°C under nitrogen circumstance.

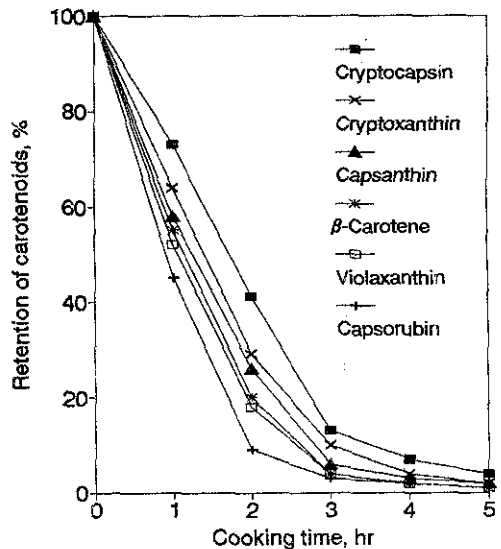


Fig. 3. Changes in carotenoid pigments of oleoresin red pepper during cooking at 150°C under air circumstance.

은 잔존율을 보였다. 전체적으로 질소가스 통기가 6가지 주요 carotenoid색소의 보존에 미치는 영향은 잔존율을 12.7~24.2% 높이는 효과를 보였다.

고추가루를 100°C에서 가열할 때는 색의 변화가 느리게 일어나지만 가열온도가 높아져 125°C에서 가열 60분 후 carotenoid색소가 크게 감소되는 반면 갈색 물질이 3배이상 크게 증가하고, 150°C에서 90분 가열 후에는 색의 변화가 극심하게 검어지는 것처럼 고추중의 carotenoid색소는 열처리 온도에 따라 큰 영향을 받는다<sup>20</sup>. Fig. 3은 고추 oleoresin을 대기하의 150°C에서 5시간 동안 가열 조리하였을 때 고추 oleoresin중의 주요 carotenoid색소의 잔존율을 나타낸 것으로, 고추 oleoresin중의 주요 carotenoid색소들의 파괴는 극심하게 일어났다. 고추 oleoresin의 주요 carotenoid색소 중 100°C에서 5시간 가열조리 후 잔존율이 84.8%로 열에 제일 안정하였던 cryptocapsin은 150°C에서 2시간 가열 후 41.2%의 잔존율을 보였고, 다음 cryptoxanthin은 28.4%, capsanthin은 25.1%,  $\beta$ -carotene은 20.7%, violaxanthin은 18.5%, 그리고 잔존율이 제일 낮은 capsorubin은 10.4%에 불과하였고, 가열 3시간 후에는 전체적으로 잔존율이 10%내외로 떨어졌다. Onyewa 등<sup>21</sup>은 모델계 실험을 통하여 200°C의 고온에서는  $\beta$ -carotene의 직접적인 분열이 일어난다고 하였고, palm oil을 이용하여 스텍 튀김을 할 때 155°C에서 60분 가열 후 palm oil 중  $\beta$ -carotene의 잔존율은 11.3%였으며, 150분 가열 후에는 불과 0.16%의 잔존율을 보인다고

하였다. 본 연구에서도 150°C에서 3시간 가열조리 후에는 잔존율이 2.3%였고 5시간 가열조리 후에는 0.8%의 잔존율을 보여 고온에서는 매우 불안정하였다.

고추 oleoresin을 질소가스 통기하의 150°C에서 5시간 동안 가열조리시켰을 때 주요 carotenoid색소의 잔존율을 Fig. 4에 나타내었다. 2시간 가열 후 잔존율은 cryptoxanthin이 40.1%, capsanthin이 34.7%,  $\beta$ -carotene이 31.2%, violaxanthin이 28.4%, 그리고 capsorubin은 21.6%의 잔존율로 대기하에서 2시간 가열시킨 경우보다 잔존율이 9.6~18.1% 높아 질소가스에 의한 산화억제 효과가 다소 있었으나 가열조리 시간이 길어져 5시간 후의 잔존율은 대기하에서 가열시킨 경우와 거의 비슷하여, 고온에서 장시간 열처리할 때는 질소가스에 의한 산화억제 효과보다는 고온에서의 직접적인 분해가 더 크게 일어나는 것으로 여겨졌다.

## 요 약

전조고추를 100mesh의 입자 이하로 분쇄하여 먼저 감압증류시켜 정유성분을 추출하고, 다시 3배량의 ethyl alcohol을 가하여 25°C에서 3시간 동안 진탕추출 후 여과, 농축시켜 정유성분을 합하였다. 여기에 같은 양의 물과 유화제를 첨가하여 유화시킨 고추 oleoresin을 고온에서 가열조리하였을 때 일어나는 carotenoid색소의 변화를 검토하였다. 고추의 주요 carotenoid색소로는 capsanthin의 함량이 가장 많아 97.80mg%였고, 다음  $\beta$ -carotene은 31.96mg%, cryptoxanthin은 19.99mg%, violaxanthin은 17.97mg%, cryptocapsin은 17.27mg% 및 capsorubin은 14.81mg%의 순서였고, oleoresin의 경우도 시료고추의 함량 순서와 일치하였다. 시료고추로부터 고추 oleoresin으로의 색소이행율은 cryptoxanthin, cryptocapsin,  $\beta$ -carotene 및 zeaxanthin은 85% 이상의 높은 이행율을 보였고, capsolutein 및 hydroxycapsolutein은 70% 이상이었고, antheraxanthin 및 mutatoxanthin은 50% 이하로 이행율이 매우 낮았다. 고추 oleoresin을 100°C에서 5시간 동안 가열조리하였을 때 주요 carotenoid색소중 잔존율은 cryptoxanthin은 72.1%,  $\beta$ -carotene은 51.8%로 비교적 열에 안정하였고 capsorubin은 25.2%로 가장 낮았다. 또 150°C에서 가열조리할 경우 색소의 파괴는 극심하여 가열 3시간 후 전색소의 잔존율이 10% 내외였다. 그리고 대기하에서 보다 질소가스 통기하에서의 가열조리가 색소안정에 다소 효과적이었다.

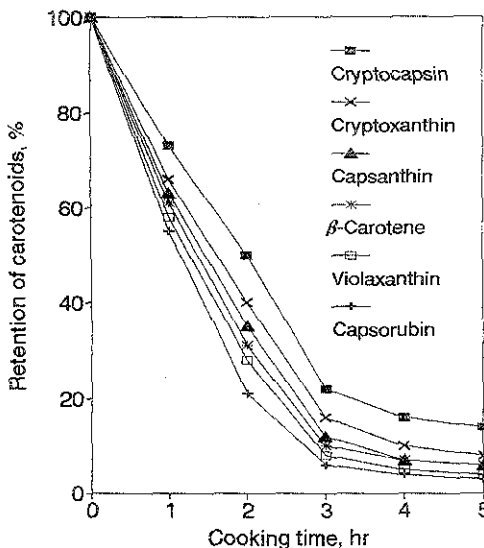


Fig. 4. Changes in carotenoid pigments of oleoresin red pepper during at 150°C under nitrogen circumstance.

## 문헌

1. Macrae, R., Robinson, R. K. and Sadler, M. J. : *Encyclopedia of food science food technology and nutrition*. Academic Press, New York, Vol. 5, p.3504 (1993)
2. 농림수산부 : 농림통계연보. p.104 (1992)
3. Lall, M. S., Bahlerao, S. D., Rane, V. R. and Amla, B. L. : Studies on the sun drying of chillies(*Capsicum annum* L.). *Indian Food Packer*, **24**, 22 (1970)
4. 전재근, 서정식 : 일광 노출이 고추 가루의 탈색에 미치는 영향. *한국식품과학회지*, **12**, 82 (1980)
5. 김동연, 이종옥, 신수철 : 고추의 건조 및 분쇄방법에 따른 변색. *한국농화학회지*, **25**, 1 (1982)
6. Pagington, J. S. : A review of oleoresin black pepper and its extraction solvents. *Perfumer & Flavorist*, **8**, 29 (1983)
7. Farrell, K. T. : Spices, condiments, and seasonings. Van Nostrand Reinhold Company, New York, p.261 (1985)
8. Mathew, A. G. : Oleoresin capsicum. *Flavour Ind.*, **2**, 23 (1971)
9. 조길석, 김현구, 박무현, 남은숙, 강국희 : 고추 oleoresin의 추출에 영향을 미치는 몇가지 인자. *한국식품과학회지*, **24**, 137 (1992)
10. 배태진, 최옥수, 박재림, 김무남, 한봉호 : 향신재료를 이용한 oleoresin 제조에 관한 연구. 1. 고추 oleoresin의 추출. *한국영양식량학회지*, **20**, 603 (1991)
11. Gere, D. R. : Separation of paprika oleoresin and associated carotenoids by supercritical fluid chromatography. *Hewlett-Packard Application Note*, AN, p. 800 (1983)
12. Govinarajan, V. S., Narasimhan, S. and Khanaraj, S. : Evaluation of spices and oleoresins. 2. Pungency of capsicum by Scoville Heat Units-A standardized procedure. *J. Food Sci. Technol.*, India, **14**, 23 (1977)
13. Zilberboim, R., Kopelman, I. J. and Talmon, Y. : Microencapsulation by a dehydrating liquid : Retention of paprika oleoresin and aromatic esters. *J. Food Sci.*, **51**, 1301 (1986)
14. 배태진, 최옥수, 박재림, 김무남, 한봉호 : 향신재료를 이용한 oleoresin 제조에 관한 연구. 2. 고추 oleoresin의 품질안정성. *한국영양식량학회지*, **20**, 609 (1991)
15. A.O.A.C. : *Official methods of analysis*. 13th ed., Association of official analytical chemists. Washington, D. C., p.134 (1980)
16. Matsuno, T., Higashi, E. and Akita, T. : Carotenoid pigments in gobies and five related fishes. *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.*, **39**, 159 (1973)
17. McBeth, J. W. : Carotenoid from nudibranchs. *Comp. Biochem. Physiol.*, **41B**, 55 (1972)
18. Kanner, J., Mendel, H. and Budowski, P. : Carotene oxidizing in red pepper fruits (*Capsicum annum* L.) ; Oleoresin-cellulose solid model. *J. Food Sci.*, **43**, 709 (1978)
19. Kim, J. C. and Rhee, J. S. : Studies on processing and analysis of red pepper seed oil. *Korean J. Food Sci. Technol.*, **12**, 126 (1980)
20. 이강자, 한재숙, 이성우, 박춘란 : 고추의 지질에 관한 연구. 1. 고추 종자의 중성지질. *한국식품과학회지*, **7**, 91 (1975)
21. Curl, A. L. : The carotenoids of red bell peppers. *J. Food Agric. Food Chem.*, **10**, 504 (1962)
22. 이성우 : 신미종고추의 추수에 관한 생리화학적 연구. 5. 색소의 변화. *한국농화학회지*, **14**, 149 (1971)
23. Chou, H. E. and Breene, W. M. : Oxidative decoloration of betacarotene in low-moisture model systems. *J. Food Sci.*, **37**, 66 (1972)
24. 山口宗助 : 冷蔵清凉飲料水への天然色素利用の最新技術. *フドケミカル*, **4**, 41 (1988)
25. Philip, T. and Francis, F. J. : Oxidation of capsanthin. *J. Food Sci.*, **36**, 96 (1971)
26. Arya, S. S., Natesan, V. and Vijayaraghavan, P. K. : Stability of carotenoids in freeze dried papaya (*Carica papaya*). *J. Food Technol.*, **18**, 177 (1983)
27. Lee, D. S., Chung, S. K. and Yam, K. L. : Carotenoid loss in dried red pepper products. *Inter. J. Food Sci. Technol.*, **27**, 179 (1992)
28. Garnevale, J., Cole, E. R. and Crank, G. : Photocatalyzed oxidation of paprika pigments. *J. Agric. Food Chem.*, **28**, 953 (1980)
29. Baioch, A. K., Buckle, K. A. and Edwards, R. A. : Stability of  $\beta$ -carotene in model systems containing sulphite. *J. Food Technol.*, **12**, 309 (1977)
30. Baioch, A. K., Buckle, K. A. and Edwards, R. A. : Effect of processing variables on the quality of dehydrated carrot. *J. Food Technol.*, **12**, 285 (1977)
31. Ncto, R. O. : Oxygen uptake and  $\beta$ -carotene decoloration in dehydrated food model. *J. Food Sci.*, **46**, 665 (1981)
32. Ramakrishnan, T. V. and Francis, F. J. : Color and carotenoid changes in heated paprika. *J. Food Sci.*, **30**, 25 (1973)
33. Onyewa, P. N., Henry, K. D. and Ho, C. T. : Formation of two thermal degradation products of  $\beta$ -carotene. *J. Food Agric. Food Chem.*, **30**, 1147 (1982)

(1994년 1월 7일 접수)