

저장중 호박분말의 카로테노이드 색소 변화

박용곤[†] · 강윤한 · 이병우 · 석호문

한국식품개발연구원

Changes of Carotenoids of the Pumpkin Powder during Storage

Yong-Kon Park[†], Yoon-Han Kang, Byung-Woo Lee and Ho-Moon Seog

Korea Food Research Institute, Sungnam 463-420, Korea

Abstract

As a fundamental research for the development of pumpkin products, the changes of carotenoids were investigated in hot air dried pumpkin powder packed in PE/nylon film during storage at 20°C under the dark and bright conditions. Total amounts of carotenoids in the dehydrated pumpkin powder were reduced by 65~70 percentage without effect of light after one month. The carotenoids of pumpkin powder were separated to five spots without effect of light by TLC, but difference of color was not significant throughout the storage period. By the analysis of HPLC, lutein, under bright condition, was increased from 15 days of storage but under dark condition it was not changed for one month. Meanwhile, β -carotene, under bright condition, was decreased from 15 days of storage but under dark condition it was decreased from 25 days. The contents of lycopene and α -carotene did not show any significant change throughout the storage period. In color analysis, yellowness value was decreased in bright as well as dark condition from 10 day storage.

Key words: pumpkin powder, carotenoids, storage

서 론

호박(*Cucurbita spp.*)은 박과에 속하는 일년생의 덩굴식물로서 열대 아메리카가 원산지이며 크게 동양계 호박(*C. moschata* Duch.)과 서양계 호박(*C. maxima* Duch.) 및 페포 호박(*C. pepo* L.)으로 나눌 수 있다. 호박은 성숙함에 따라 당질과 비타민 A 등의 영양성분이 증가하게 되어 주식으로서의 가치가 높으며 특히 비타민 A의 좋은 급원인 채소로서 주요 카로틴은 β -carotene으로 알려져 있다(1). Lee 등(2)은 신선한 호박과 통조림 호박의 carotenoid를 분석한 결과에서 9가지의 carotenoid 중 pro-vitamin으로는 β -carotene 등 4종이었고, 이들의 함량은 약 73%로 나타났으나 호박을 통조림으로 가공처리하면 비타민 A값이 15~35% 정도 낮아진다고 보고하였다. 이와같은 carotenoids는 isoprene unit가 8개가 결합된 tetraterpene의 기본구조를 갖고 있고 그 구조내에는 많은 수의 conjugated double bonds가 있어 이 결합들이 색깔로 나타나는 것으로 여겨진다(3,4). Carotenoids는 불포화도가 매우 크며, 따라서 자동산화, 가열산화 및 화학약품에 의한 산화 등에 대

하여 매우 약하여 색깔변화, 퇴색 등이 일어나 식품의 품질에 나쁜 영향을 미치게 된다(5,6). 최근 연구에 따르면 비타민 A 활성을 갖는 carotenoid는 anticancer 특성을 나타내므로 그 중요성이 점차 높아져가고 있다(7,8). 우리나라에서는 옛부터 늙은 호박을 이용한 전통식품이 많이 전수되어져 왔고 특히 호박죽은 서양요리의 스프 역할을 할 수 있을 뿐 아니라 간식, 환자식 등으로 좋은 식품이나 식생활의 현대화, 서구화되어 감에 따라 그 이용빈도가 줄고 있는 실정이다. 이와같은 현실을 감안할 때 호박에 대한 새로운 가공, 조리기술 등을 개발하면 새로운 수요창출이 가능한 잠재력이 큰 소재이다.

따라서 본 연구는 호박이용에 대한 기초 연구의 일환으로 열풍건조한 호박분말을 상온저장시 카로테노이드 색소 변화에 대하여 조사하였다.

재료 및 방법

재료

본 실험에 사용한 늙은 호박은 개당 평균 중량이 3~

[†]To whom all correspondence should be addressed

4kg으로 수원 영동시장에서 구입한 후 껍질과 씨를 제거한 호박을 4등분하고 얇게 썰어 45°C의 열풍건조기(Samic Science Co., Do-600)에서 12시간 건조시켰다. 건조가 끝난 호박은 분쇄기로 분쇄하고 40mesh에 통과한 분말을 사용하였다.

저장방법

호박분말을 PE/Nylon 포장지에 일정량을 넣고 한치리구는 그냥, 다른 한치리구는 알루미늄 호일로 재포장한 후 형광불빛이 있는 20°C 항온기에서 1개월간 저장하였다.

카로테노이드 추출

호박분말의 황색 색소인 카로테노이드의 추출은 Curl의 방법(9)을 응용하여 다음과 같이 하였다. 즉 호박분말 30g을 취하고 10% methanol용액을 가하여 교반, 추출하고 methanol 여과액에 색이 추출되지 않을 때까지 이 조작을 반복하였으며, 수용성 색소가 제거된 잔사에 다시 0.01% BHT가 함유된 아세톤용액을 가하여 잔사의 색이 완전히 탈색될 때까지 추출, 여과하여 얻은 여액을 methanol 추출액과 합하여 40°C에서 감압 농축하였다. 상기의 농축액을 20ml 에테르용액으로 용해한 후 에멀선화를 방지하기 위해 포화염화나트륨용액을 가하여 진탕 후 분리, 정제하였으며 분리, 정제시킨 에테르용액에 동량의 5% KOH/ethanol용액을 가하여 실온의 암소에서 검화시켰다. 검화된 용액을 다시 포화염화나트륨용액을 가하여 분리, 정제하는 조작을 3회 반복한 후 농축하여 산화를 방지하기 위해 0.01% BHT가 함유된 클로로포름용액 10ml에 용해하였다.

총카로테노이드의 정량

분말 호박으로부터 추출, 정제한 색소액의 총 카로테노이드의 정량은 분광광도법(10)을 이용하여 최종 색소액을 465nm에서의 흡광도가 0.2~0.5의 범위가 되도록 클로로포름으로 희석한 다음 465nm에서의 흡광도를 측정하여 그 함량을 β -carotene 상당의 mg%로 산출하였으며, 이때 표준 β -carotene의 검량 곡선의 기

울기는 $Y=0.367X$ ($Y=\beta$ -carotene mg%, X =absorbance)였고, $E^{1\%}=2660$ 이었다.

TLC에 의한 카로테노이드 분리

TLC에 의한 분말 호박색소의 분리는 silica gel F₂₅₄ plate(20×20cm, 0.25mm, Merck)를 이용하였으며, 전개용매로는 ether-methanol-acetone(100 : 5 : 10, v/v)의 혼합용매를 사용하여 전개시킨 다음 형성되는 황색의 반점을 확인한 후 10% 황산용액을 분무하여 110°C에서 10분간 가열, 발색시켰다.

HPLC에 의한 카로테노이드 분리

HPLC(Water 660, USA)에 의한 호박 카로테노이드 분리는 Noga와 Lenz의 방법(11)을 이용하였으며, 이때 사용한 HPLC의 분석조건은 Table 1과 같다.

색도

분말호박의 색도는 색차계(Hunter Lab., Model cq-1200X, USA)를 이용하여 L, a, b값으로 나타내었으며, 이때 사용한 표준 백색판은 L=89.2, a=0.291, b=0.78이었다.

결과 및 고찰

총카로테노이드의 함량

저장 중 호박분말의 총 카로테노이드 함량에 대한 빛의 영향을 조사한 결과 Table 2와 같이 저장시일이 경과함에 따라 두 처리구 모두 감소경향을 나타내어 저장 초기 14.46mg%이던 것이 저장 1개월 후에는 5.03~6.69mg%을 보여 약 65~70%의 감소를 나타내었다. 그러나 두처리구 사이에 있어서는 빛을 차단시킨 호박분말이 저장 전 기간을 통해 빛을 조사한 호박분말 보다 총 카로테노이드 함량의 감소폭이 적은 것으로 나타났다.

TLC에 의한 카로테노이드 분리

빛의 영향에 따른 저장 중 호박분말에서 추출한 카로

Table 1. Working conditions for carotenoids analysis by HPLC

Column	μ Bondapak C ₁₈ and guard column(AX corasil)
Eluant # 1	90% MeOH
Eluant # 2	Acetone
Gradient	100% eluant #1 from 0 to 10min, ramp to 70% eluant #2 at 70min(linear)
Flow rate	1.5ml/min
Detector	Waters Associate Fixed Dectors, 430nm

Table 2. Changes of total carotenoid contents in hot air dried pumpkin powder packed in PE-nylon film during storage at 20°C under the dark and bright conditions (mg%, dry basis)

Conditions	Storage period(day)									
	0	1	2	3	5	10	15	25	30	
Bright	14.46	13.76	12.29	12.05	11.67	10.13	8.11	6.24	5.03	
Dark	14.46	14.03	13.52	12.60	12.00	11.12	10.41	7.24	6.69	

Table 3. Changes of percentage of individual carotenoids in hot air dried pumpkin powder packed in PE-nylon film during storage at 20°C under the dark and bright conditions (area %)

Conditions		Storage period(day)									
		0	1	2	3	5	10	15	25	30	
Bright	Lutein	34.5	34.2	34.7	34.5	34.8	34.5	37.3	38.0	38.9	
	Unknown	3.6	4.0	3.8	3.7	4.3	5.2	6.4	7.2	7.6	
	Lycopene	3.8	3.6	3.4	3.7	3.4	3.3	3.3	3.0	3.2	
	α -Carotene	24.5	24.7	24.4	24.9	24.2	24.0	24.0	24.1	24.8	
	β -Carotene	33.6	33.5	33.7	33.7	33.3	33.0	29.0	27.7	26.1	
Dark	Lutein	34.5	34.7	34.8	34.5	34.3	34.7	34.3	34.5	34.5	
	Unknown	3.6	3.5	3.5	3.7	3.9	4.6	5.3	6.4	7.0	
	Lycopene	3.8	3.8	3.3	3.6	3.4	3.2	3.0	3.1	3.1	
	α -Carotene	24.5	24.3	24.6	24.3	24.5	24.3	24.1	24.0	23.9	
	β -Carotene	33.6	33.7	33.8	33.9	33.9	33.2	33.3	32.0	31.6	

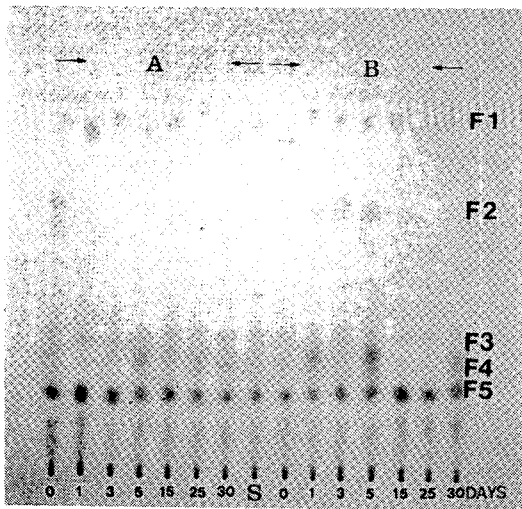


Fig. 1. TLC chromatogram of carotenoids in hot air dried pumpkin powder packed in PE/nylon film during storage at 20°C under the dark(A) and bright(B) conditions.

F1: Hydrocarbon group

F2, F3: Monol group

F4, F5: Diol group

Plate: Silica gel F₂₅₄, 20×20cm, 0.25mm

Developer: Ether-methanol-acetone(100 : 5 : 10, v/v)

테노이드 색소액을 TLC로 분리한 결과는 Fig. 1과 같다. 빛의 영향에 관계없이 두처리구 모두 5개의 반점으로 분리되었으나 저장시일의 경과에 따른 카로테노이

드 색소의 차이를 구별하기는 어려웠다. 이들 개개의 반점은 표준 β -carotene, α -carotene, lycopene 및 lutein 과 비교한 결과 F1은 표준 β -carotene, α -carotene, lycopene과 같은 탄소와 수소로만 구성되는 hydrocarbon 그룹, F2, F3는 수산기를 한개 가지는 mono 그룹, F4, F5는 lutein과 동일한 diol 그룹임을 알 수 있었다(10,12).

HPLC에 의한 카로테노이드 분리

저장 중 빛을 조사한 호박분말과 빛을 차단한 시료에서 추출, 정제한 카로테노이드 색소액을 HPLC로 분리하여 각각 카로테노이드의 구성비를 조사한 결과는 Table 3과 같다. 빛의 영향에 관계없이 두처리구 모두 구성 카로테노이드 유형은 유사하였으나 분리, 확인된 개개 카로테노이드의 구성비는 처리구사이에 다소 차이를 나타내었다. Lutein의 경우 빛을 조사한 분말은 저장 15일까지 별 변화가 없었으나 그 이후부터 함량이 다소 증가한 반면, 빛을 차단한 분말은 저장 30일까지 거의 함량의 변화가 일어나지 않는 것으로 나타났다. 미확인 물질의 경우 빛을 조사한 처리구가 저장 5일 이후부터 그 함량이 증가한 반면 빛을 차단한 처리구는 그보다 다소 늦은 10일 이후부터 증가경향을 나타내었다. Lycopene은 두처리구 모두 저장 말기까지 거의 변화가 일어나지 않았다. 한편 provitamin A의 활성이 가장 높은 β -carotene의 경우 빛을 조사한 처리구가 15일경부터 그 함량이 감소한 반면 빛을 차단한 분말은 저장말기에 가서야 감소하였으며, α -carotene은 다른

Table 4. Changes of color and difference meter readings of hot air dried pumpkin powder packed in PE-nylon film during storage at 20°C under the dark and bright conditions

Conditions		Storage period(day)								
		0	1	2	3	5	10	15	25	30
Bright	L	76.1	75.5	74.3	74.3	69.8	60.2	52.2	49.2	47.9
	a	10.9	10.3	10.3	10.2	10.1	11.2	12.3	12.7	12.8
	b	30.9	30.4	30.7	30.3	30.4	28.7	22.7	19.7	19.3
Dark	L	76.1	75.8	75.2	75.0	74.2	68.5	63.5	59.7	57.5
	a	10.9	10.8	10.9	10.6	10.2	10.8	11.3	12.8	12.3
	b	30.9	30.8	30.3	30.6	30.5	29.8	27.6	26.7	24.6

L: Lightness, a: Redness, b: Yellowness

카로테노이드 성분과는 달리 저장 전 기간을 통해 두 처리구 모두 변화를 나타내지 않았다. 호박분말의 저장 중 빛의 영향은 카로테노이드의 양적변화 뿐만 아니라 그들 개개 카로테노이드 성분의 구성비에도 영향을 미침을 알 수 있었다. 일반적으로 카로테노이드의 함량은 통조림 가공중 감소하며 그 이유는 확실하지 않으나 다량의 monohydroxy카로테노이드와 소량의 polyhydroxy 카로테노이드가 열처리 가공에 의해 생성되어지며 β -zeacarotene, neucosporene도 같은 경향으로 증가하나 provitamin A로서 활성을 갖는 카로텐은 감소하는 것으로 보고되고 있다(11).

색도

Table 4는 저장 중 빛에 대한 호박분말의 색도변화를 조사한 결과이다. 색의 밝기를 나타내는 L값은 저장 초기 76.1이던 것이 저장 1개월 후에는 빛을 차단한 호박분말이 57.57, 빛을 조사한 처리구가 47.93으로 감소하여 빛에 대한 처리구간의 L값의 차이를 나타내었고, 적색도인 a값의 경우 빛 차단구는 저장 10일까지는 별 변화가 없었으나 그 후 다소 증가한 반면 빛 조사구는 차단구 보다 다소 빠른 저장 5일 이후부터 증가 경향을 나타내었다. 황색도인 b값은 두처리구 모두 저장 10일 이후부터 감소하였으나 빛 차단구의 경우가 그 감소폭이 적은 것으로 나타났다. 이러한 결과는 호박분말을 저장할 경우 카로테노이드 색소의 일부가 변화하여 분말의 표면색도가 점차 적색을 강하게 띠게 됨을 말해주는 것으로 호박분말의 저장시 품질안정을 위해서는 방습포장지 뿐만 아니라 포장지가 빛을 차단시킬 수도 있어야 함을 말해주는 것으로 생각된다.

요 약

열풍건조한 호박분말을 20°C에서 1개월 저장하였을 때 저장 초기 총 카로테노이드 함량이 14.46mg%이던 것

이 저장 1개월후 빛의 유무에 관계없이 약 65~70% 감소하였으며, TLC 분리에서 빛의 영향에 관계없이 5개의 반점으로 분리되었으나 저장시일의 경과에 따른 카로테노이드 색소의 차이를 구별하기는 어려웠다. HPLC에서 lutein의 경우 빛을 조사한 분말은 저장 15후부터 함량이 다소 증가하였고, 빛을 차단한 분말은 1개월간 함량 변화가 일어나지 않았으며, lycopene은 모두 저장 말기까지 거의 변화가 일어나지 않았다. β -Carotene의 경우 빛을 조사한 처리구가 15일경부터 그 함량이 감소한 반면 빛을 차단한 분말은 저장말기에 가서야 감소하였으며, α -carotene은 저장 전 기간을 통해 두 처리구 모두 변화를 나타내지 않았다. 색도조사에서 황색도인 b값은 두처리구 모두 저장 10일 이후부터 감소하였으나 빛 차단구의 경우가 그 감소폭이 적은 것으로 나타났다.

문 헌

1. 강호윤, 박승중, 신연표 : 채소원예학. 학문사, 서울, p.53 (1978)
2. Lee, C. Y., Smith, N. L. and Robinson, R. W. : Carotenoids and vitamin A value of fresh and canned squashes. *Nutrition Reports International*, **29**, 129(1984)
3. Bunnell, R. H. : Chemistry, uses and properties of carotenoids in foods. *Food Technol.*, **62**, 2808(1962)
4. Borenstein, B. and Bunnell, R. H. : Carotenoids, properties and utilization in foods. *Advances in Food Research*, **15**, 195(1966)
5. 安田 薺 : 和色と生理. 訂正版, 内田老鶴園新社, 東京, p.23(1980)
6. Takeda, K. : Chemistry of flower pigments : a review. *Kagaku-no Ryoiki*, **36**, 69(1982)
7. Cilditz, G. A. and Branch, L. G. : Increased green and yellow vegetable intake and lowered cancer deaths in an elderly population. *Am. J. Clin. Nutr.*, **41**, 32(1985)
8. Mathews, R. M. : Carotenoids and cancer prevention experimental and epidemiological studies. *Pure Appl. Chem.*, **57**, 717(1985)
9. Curl, A. L. : The carotenoids of apricots. *Food Res.*, **25**, 190(1960)

10. Umeda, K. and Kawashima, K. : Studies on citrus carotenoids. *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaish*, **18**, 147(1971)
11. Noga, G. and Lenz, F. : Separation of citrus carotenoids by reversed phase HPLC. *Chromatographia*, **17**, 139 (1983)
12. 석호문, 박용곤, 허우덕, 하재호 : 호박의 활용도 개발연구. 한국식품개발연구원 연구보고서, E1117-0208, p.5(1991)
(1996년 5월 25일 접수)