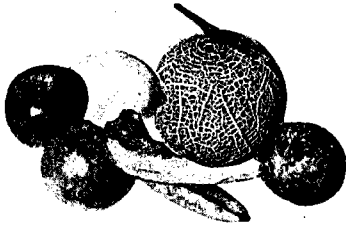


# 카로티노이드色素의 비타민A

## 活性和 食品工業에의 利用



韓國科學技術研究所

農學博士 裴 武

### 머리말

自然界에 존재하는 生物의 色素를 보면 그 成分은 카로티노이드, 크로로필과 헤모그로빈 등의 폴리린계 化合物 그리고 프라보닌이나 엑소사이아닌系 化合物이 그 대부분의 色素를 대표하고 있다.

이들 色素중에서도 카로틴이나 젠소필 등의 카로티노이드라 불리는 色素는 日常 우리의 食生活에 가장 인연이 깊고 또한 營養的으로도 主要視되는 色素임은 이미 잘 알려진 바이다.

카로틴이나 카로티노이드란 이름은 당근에 그 由來를 찾을 수 있다. 당근(Carrot root; *Daucus carota*) 色素의 主成分이 카로틴色素이며 이들 色素는 1831년에 이미 밝혀졌다. 食品중에서 그 色素의 主成分이 카로티노이드에 의해서 표현되는 것들을 보면 그 종류는 꽤 다양하다.

예를 들면 노란색을 나타내는 野菜의 대부분이 카로틴色素를 가졌고 그외에 토마토, 고추, 아프리카트, 오렌지(밀감류) 계란의 노란자위, 병아리, 뼈터, 새우, 게, 연어, 송어, 옥수수 등 노란색 혹은 빨

간색이 바로 이 카로티노이드의 色素에 의한 것이다. 이와같이 많은 種類에 걸쳐 自然界에서 매년 生合成되는 카로티노이드의 色素量은 약 1억톤이 란 엄청난 量으로 推算되고 있다.

自然界의 植物에 의해서 生合成되는 카로티노이드 色素는 인간이나 동물에 의해서 먹이를 통하여 섭취되고 代謝되어 비타민A로 變換될 수 있고 그 결과 機能을 나타내는 것이다. 動物은 体内에서 카로티노이드를 生合成할 수 없는 것으로 알려지고 있으며 일단 植物이나 微生物에서 生合成된 것이 動物体内카로티노이드의 給源이 되는 것이다.

動物의 消化管에서 베타카로틴은 쉽게 비타민A로 變換된다. 化學構造로 보아도 비타민A 두 분자를 꼬리와 꼬리를 結合시킨 것이 베타카로틴이며 두 物質이 깊은 관련을 가짐을 짐작할 수 있다.

美國에서는 日常 食生活에서 매일 평균 7500 IU (國際單位)의 비타민A를 섭취하는 것으로 알려지고 있는데 그중 약 3500 IU는 野菜나 果實 등에서 섭취하고, 2000 IU는 酪農製品과 脂肪分에 含有된 製品에서, 나머지 2000 IU는 肉類와 계란에서 섭취하는 것으로 추산되고 있다.

비타민A가 哺乳動物, 家禽, 바다고기 등의 組織에는 존재하나 植物組織에는 없는 대신 카로티노이드의 형태로 존재하는 것이 보통이기 때문에 美國人들의 日常生活에서 섭취하는 비타민A의 약 반은 비타민前驅體(카로티노이드)의 形態로서 섭취하고 있는 셈이다.

英國의 경우 비타민A 要求量을 비타민前驅體로서 섭취하는 비율은 3분의 1에서 약 반 이하의 범위이며 다른나라와 비교해서 果實이나 野菜의 消

費가 적고 肉類나 酪農製品의 消費가 많은데 그 要因을 쉽게 찾아 볼 수 있다.

인도에서는 국민食性과 關係해서 維生素A 섭취의 改善策으로서 野菜 등 植物性食品의 消費를 권장하고 있는 實情이며 維生素A의 供給源으로서의 카로티노이드계 維生素A 前驅體가 重視되고 있음은 의심할 바 없다. 維生素A 欠乏症으로는 生長및 體重減少, 食慾不振 등, 一般症候 외에도 骨格形成, 生殖器官障害, 夜盲症, 肝장해, 神經系障害, 呼吸器障害 및 泌尿器障害를 일으킨다.

카로티노이드構造와 維生素A 活性

本誌를 통하여 카로티노이드의 構造와 維生素A 活

性을 상세히 考察할 必要는 없겠으나 일반적으로 食生活에서나 食品加工上 카로티노이드를 섭취하는데 常識으로 알아두면 좋을 정도로 간단히 그 兩者의 關係를 살펴보기로 하겠다.

維生素A는 一名 레티놀(Retinol;  $C_{20}H_{30}OH$ )라고도하며 베타이오논의 炭素6位로부터 炭素11의 不飽和側鎖를 가지고 그 末端이 알코올로 산화된 트란스型 化學構造를 한 物質로서 베타카로틴 構造의 中間位가 절단된 후 末端이 산화된 것이다. 다시 말하면 5개의 이소프렌單位가 결합하여 5개의  $C=C$  二重結合을 가지고 있다.

따라서 異性體가 構造上으로 많이 存在할 수 있

表1 維生素A 및 維生素A 前驅體의 研究史

年 代	研 究 內 容	研 究 者
1831	당근(Carrot)에서 카로틴 分離	Wackenroder
1906	칼럼크로마토그래피法으로 카로티노이드 分離	Tswett
1907	脂溶性 成長因子A의 發見	McCullum, Davis, Osborne 및 Mendel
1917	維生素A 결핍증	McCullum, Simmonds
1919	옥수수의 黃色카로티노이드와 維生素A 活性	steenbock 일파
1921	維生素A의 成長促進測定法	Zilva 일파
1920 - 1925	維生素A 活性과 呈色反應	Rosenheim, Drummond
1924 - 26	維生素A 要求性 家畜의 試驗	Hart 일파
1928	Care-Price 反應과 카로틴의 維生素A 活性, 카로틴 및 維生素A의 構造	Karrer 일파
1930	카로틴의 維生素A 로의 轉換	Moore
1931	維生素A의 基準確立 ( $0.6\mu g\beta$ -carotene = 1IU vitamin A)	League of Nation
1937-40	維生素A의 結晶化	Holmes, Corbett, Baxter
1947	維生素A의 合成	Isler 일파, Armns, Van Droop
1948	維生素A <sub>2</sub> 의 分離	Salah, Morton
1949-50	維生素A의 工業的生產	
1950	現維生素A의 力價基準제용 ( $0.344\mu g$ vit. A acetate = 1IU vitA 活性)	W. H. O.
1950	베타카로틴( $\beta$ -carotene)의 合成	Karrer 일파, Inhoffen 일파, Milas 일파
1951	維生素A <sub>2</sub> 合成	Farrar 일파
1954-6	베타카로틴의 工業的生產	Isler 일파
1958-9	$\beta$ -apo-8'-carotenal의 合成	Isler 일파, Rüegg 일파
1970	several quadrillion ( $10^{15}$ ) 國際單位의 vit.A가 매년 合成生產	

으나 그 異性體에 따라 生物活性도 달라진다. 앞서 말한 바와같이 소트란스型 異性體가 가장 活性이 높고 서스型 異性體는 活性이 낮다.

비타민A는 血液內에서는 蛋白質과 結合되어 있는 것이 보통이고 오늘날 工場에서 化學的으로 合成製造되는 형태는 팔메틴酸이나 초산과의 에스터 형태로서 動物의 肝에 저장되는 형태도 역시 에스터형이다. 비타민A의 化學的 合成法에 의한 生産이 되기까지는 그 供給源으로 家畜의 肝이나 魚肝 油였는데 이들 動物이 体内에 비타민A를 저장하게 되는 과정은 植物에서 볼 수 있듯이 生合成하는 것이 아니고 플라크톤이나 藻類, 貝類 기타 植物體를 먹이로 먹음으로서 섭취한 카로티노이드가 原料가 되어 있음이 확인되어 있다. 植物體內에는 원래 비타민A가 없을 뿐 아니라 이를 營養素로서 요구하지도 않는다. 그러나 植物體에 카로티노이드는 널리 분포하여 植物의 光感受性反應에 機能을 발휘하고 있는 것으로 짐작되고 있다.

비타민 A<sub>1</sub> (C<sub>20</sub> H<sub>30</sub> OH 3-dehydroretinol)는 비타민A<sub>2</sub>(보통 비타민A)보다 分子중에 水素 2 原子가 적은 것으로 淡水魚의 조직에 존재하는 것인데 그 活性은 비타민A<sub>1</sub>의 약 40%에 지나지 않는다.

비타민A 1그램은 3,333,000 IU로 標準化 되어 있다. 비타민A 팔메이트는 그 力價가 1그램당 1,820,000 IU (1IU는 0.55μg)이며 비타민A 아세테이트는 1그램당 2,907,000 IU (1 IU는 0.344μg)의 力價를 가진다.

다음에 비타민A 活性을 가지는 카로티노이드의 構造에는 몇몇 특성이 있다.

카로티노이드系 비타민A 前驅體는

- ① β-ionone環과 polene으로된 側鎖를 가지고
- ② β-ionone과 他末端은 環狀 혹은 開裂된 것으로 polone側鎖의 炭素數는 11以下이면 活性은 없어진다.
- ③ 兩端의 β-ionone環이 酸化되거나 兩端 모두 開裂되면 活性은 없어진다는 등의 특성을

나타내고 있다.

베타카로틴은 두개의 β-ionone環과 18개의 炭素가 直鎖狀으로 連結되어 있어 비타민A 前驅體로서는 높은 活性을 가진다.

일반적으로 비타민A 活性이 있는 카로티노이드로는 카로틴, 아포카로페날, 水酸化카로틴, 케토카로틴 및 에폭시카로틴 등 폭넓은 범위를 들 수 있다. (표2 참조)

아포카로페날은 베타카로틴의 酸化分解產物로 推定되는 物質로서 β-apo-12'-carotenal은 특히 비타민A 活性이 강하며 베타카로틴의 120%의 活性을 나타낸다.

에폭시카로틴은 β-ionone環이 變形되어 있음에도 불구하고 표2에 나타난 바와 같이 비타민A 前驅體로서 活性이 있다.

베타카로틴의 炭素1位 또는 炭素2位가 메틸기나 에칠기로 置換되어도 그 活性을 가지나 이소부틸기로 置換하면 비타민A 活性이 없어진다는 것이 알려지고 있다.

베타카로틴의 兩端의 β-ionone環이 開裂되면 活性이 없어지나 한쪽만 開裂되고 다른 한쪽이 그냥 環狀일 때는 비타민A 活性이 나타난다는 것이 확인되어 있다.

위와같이 그 構造로 活性의 有無를 알 수 있고, 筆者가 크립토크트카스酵母에서 主色素成分인 赤色카로티노이드(plectanixanthin)를 처음으로 分離하여 그 構造를 밝힌 바 있으나, 이 構造는 한쪽이 β-ionone環으로 되어있고 다른 한쪽은 環狀이 開裂되어 두개의 水酸基가 導入된 것인바 비타민A 活性이 있음이 構造上으로도 곧 推定할 수 있었던 것이다.

이 plectanixanthin과 構造가 類似한 3'4'-dehydro-17'-oxo-r-carotene이나 Torularhodin이란 카로티노이드色素도 비타민A 活性이 證明된 있음은 다행한 일이다.

食用色素로서의 카로티노이드 利用

初期의 原始的食品加工에도 美觀上的 價値를 높

기 위하여 自然界에서 食用色素를 구하였으나, 靑의 産出에는 곤란한 점이 많았다. 더욱 오늘날 靑色素의 범람으로 毒性은 無視 못할 要素가 되고 나. 이러한 時点에서 오늘날 合成카로티노이드 혹은 카로틴生産微生物의 大量培養生産에 의한 사용 가능할 뿐 아니라 合成加工에의 營養學的 側面과 아울러 衛生的 觀点에서도 크게 장려되고 있다. 카로틴류는 비타민 A 價 이외에 食品의 着色에 널리 사용되고 있다. 베타카로틴은 특히 技術의 進歩나 經濟的으로 타당한 食用色素로서 現實的으로 버터, 마아가린, 치즈, 아이스크림, 마카로니,

製빵, 植物油, 마요네이즈 각종 食用크림, 凍結 계란노란자, 캔디, 케익푸딩, 수우프, 果實쥬우스 등에 사용되고 있다. 베타아포-8'-카로테날은 약간 빨간색을 띠는 오렌지색을 원할 때 적용되는 着色料로서 캔디, 치즈, 소스, 수우프, 마요네이즈, 계란노란자 등 西洋食品에는 쓰이는 범위가 넓다.

한편 養鷄에서 닭의 皮膚를 着色하기 위하여 飼料添加劑로서도 사용된다.

켄사기산탄(Canthaxanthin)은 비타민 A 活性은 없는 카로티노이드이긴 하지만 合成되어 食用色素로서 商品化되어 있다.

表1 카로티노이드의 비타민A 活性과 分布

Corotenoids	活性(%)	分 布
$\alpha$ -carotene	100	당근, 고구마, 시금치, 호박, 토마토, 풋고추, 오렌지, 포도, 사과, 딸기, 복숭아, 완두, 옥수수, 계란, 고기류, 기타다수
$\gamma$ -carotene	50~54	당근, 호박, 옥수수, 수박, 풋고추, 감자, 사과, 오렌지, 포도, 바나나, 송어, 기타
$\beta$ -carotene	42~50	당근, 고구마, 옥수수, 토마토, 수박, 藻類, 효모, 기타.
$\beta$ , 8'-dihydro- $\beta$ -carotene	20~40	옥수수, 토마토, 酵母
$\beta$ -carotene-5', 6'-monoepoxide	21	植物에 널리 分布. 감자, 고추.
$\beta$ -carotene-5, 6-monoepoxide	25	꽃, 파푸리카
$\beta$ -carotene-5', 8'-monofuranoxide	50	오렌지껍질, 고추, 토마토, 고구마, 藻類.
keto- $\beta$ -carotene	44~50	藻類, 섬게, 게, 새우.
hydroxy- $\beta$ -carotene	50~60	옥수수, 풋고추, 파파야, 레몬, 오렌지, 사과, 아푸리꽃트, 딸기, 계란.
hydroxy- $\beta$ -carotene	48	새우.
apo-8'-carotenal	72	Citrus, aefalfa.
apo-12'-carotenol	120	aefalfa
linalarhodinal	~50	酵母.
copene	活性없음	토마토의 主色素成分. 당근, 풋고추.
axanthin	活性없음	시금치, 옥수수, 고추, 계란, 새우.
zeaxanthin	活性없음	옥수수, 시금치, 당근, 토마토, 오렌지, 계란.

表3 食品中の 카로틴含量과 비타민A 價

食 品 類	Carotene(mg / kg)	Vitamin A 相當 IU / g
Apple 사과	0.3	0.5
Apricot 아부리콧트	15	25
Asparagus 아스파라가스	5	8.3
Avocados 아보가도	1	1.7
Bananas 바나나	2	3.3
Beans	5	8.3
Cabbage 카벳즈	3	5
Carrots (통조림) 당근	70	116
Celery 세러리	20	33
Lettuce 렛타스	10	17
Orange and juice 오렌지	0.5	0.8
Peaches (rew) 복숭아	5	33
Peas (boiled) 완두	3	5
Pineapples 파인애플	0.6	1
Spinach 시금치	60	100
Tomato 생토마도	7	11.7
Tomato (통조림)	7	8.3
Corn 옥수수	4	7

Mc Cance 및 Widdowson(1960)의 分析值.

이 카로티노이드는 赤色着色劑로서는 펙 귀중한 材料로서 스우프, 바비큐소스, 스파게티소스, 果實 음료 사이다드레싱 등 특히 토마토製品的 着色料로 서 좋은 것이다. 또한 이 着色料는 加工中の 安定 度도 높아서 높이 평가되고 있다.

때로는 이들 카로티노이드系色素는 混合使用되 기 도 한다. 예컨대 베타아포-8'-카로테날과 베타 카로틴은 차이즈나 오렌지음료에 동시에 쓰기도 한 다.

아스클빈酸은 특히 이들 카로티노이드色素에 대 해 安定性에 크게 효과가 있다.

세계의 일부 지역에는 오늘날도 비타민A 결핍증

을 나타내고 있는 곳이 많다.

이러한 곳을 두고 말할 때는 특히 비타민A 나 카 로티노이드系 비타민A 前驅體는 蛋白質과 함께 섭취됨으로써 그 효과는 최대한 발휘될 수 있다.

따라서 비타민強化 蛋白質食品이란 형태가 극히 바 람직한 食品인 것이다. 비타민A 強化만을 目的으로 할 때는 合成法으로 大量生産되는 비타민A 에스터 등 이 經濟적으로 타당한 것이라 할 수 있다. 다만 순 수 비타민A는 着色效果가 없기 때문에 食品의 着色 (黃色)을 필요로 할 때는 베타카로틴 등의 사용을 고려함으로써 着色과 비타민A 強化의 兩效果를 동 시에 얻을 수 있는 것이다.

미국에서는 베타카로틴( $\beta$ -carotene), 베타아포-8'-카로테날( $\beta$ -apo-8'-carotenal) 및 칸사키산틴(Canthaxanthin)의 셋카로티노이드가 식품의着色料로서認可되어 있다. 添加量を 보면 베타아포-8'-카로테날이 固形食品 파운드당 15mg 이하(液相食品은 파인트당)로 되어 있고 칸사키산틴의 경우 固形食品파운드당(液相食品은파인트당) 30mg이하의 使用範圍로 되어 있다.

食品添加劑에 관한 FAO 및 WHO 專門委員會에서는 上記 세 種類의 添加劑를 最上級으로 인정

하고 있을 뿐아니라 실제 食品에 사용하는 경우도 acceptability가 좋은 것으로 평가되고 있다.

世界的實情을 보면 현재 4 種類의 카로티노이드가 食品添加劑로서 허가되어 있으며 베타카로틴을 使用認可하고 있는 나라는 46個國에 달하며 베타아포-8'-카로테날은 31個國에서, 칸사키산틴은 30個國에서 또한 베타아포카로테노인산의 에스터는 27個國에서 각각 使用認可되어 있는 實情이다. 世界의 대부분의 先進國에서는 그 使用를 인정하고 있는 것이 현실이다.

表4 食品에 첨가한 카로티노이드의 安定性和 使用例

a 印: 저장온도 23°C

b 印: 저장온도 50°C

製 品	包 裝	첨 가 Carotene	카로티노이드 첨가량 및 含量				저장온도
			加 工 直 後	2개월후	6개월후	12개월후	
아프리카트음료 배 터	금속통조림	$\beta$ -carotene	1.21mg / 6fl.	1.21	1.21	1.21	a
	왁스칠한종이	$\beta$ -carotene (emulsion)		4.2	4.2	4.2	b
치 이 즈 치 이 즈	필 립	$\beta$ -carotene		5.1	5.1	5.4	b
		$\beta$ -car-8' corenal		1.03	1.03	1.06	b
果實 주 우 스	금속통조림	$\beta$ -carotene		1.38	1.38	1.32	a
라 아 드 기 림	왁스칠한종이	$\beta$ -corotene				3.25	a
마 아 가 림	왁스칠한종이	$\beta$ -corotene				3.12	a
오 렌 지 음 료	그 라 스 병	$\beta$ -carotene		3.54	3.54	0.81	a
오 렌 지 음 료	그 라 스 병	$\beta$ -carotene					a
오 렌 지 주 으 스	금속통조림	$\beta$ -apo-8'-carot- enal		2.73	2.73		a
파인애플-	금속통조림	$\beta$ -carotene		2.64	2.64		a
오렌지 음 료	병	$\beta$ -coraten		0.85	0.85	2.60	a
팝 콘 오 일	병	$\beta$ -corotene				0.85	a
계란노란자위	필 립	$\beta$ -corotene		12.7	12.7	13.1	a
		$\beta$ -corotene		5.0	4.7	4.7	a

## 벚는말

自然界에는 100 種類 이상의 카로티노이드가 존재하며 그 대부분이 食料品이나 飼料로서 日常 消費되는 物質인 것이다. 그중 수십種이 비타민A 活性을 가지고 있어 食生活에서 비타민A 를 공급하는 功을 하고 있는 것이다. 그들 카로티노이드가 모 비타민A 活性이 강한 것은 아니지만 몇몇 카로틴과 에폭시카로틴, 水酸化카로틴, 아포카로틴에는 비인A 活性이 강한 것이 있어 食生活에서 비타민A 缺에 큰 役割을 하고 있다.

한편 合成비타민A 와 더불어 카로티노이드비타민 前驅體는 加工食品에 직접 사용할 수 있으며 그

효과는 着色과 비타민A 强化的 兩效果를 얻는다.

또한 카로티노이드는 飼料에 添加劑로서 사용함으로써 앞서말한 直接的 効果와 肉類 및 外觀上 보기 좋은 製品을 생산하는 데에도 쓰여진다. 오늘날 食品着色料에 의한 食品公害가 문제시되고 있는 점에서 보아 순수카로티노이드系 着色料은 그러한 열려가 없는 自然着色料로서 그 利用面에서의 관심과 실질적 사용이 해마다 증가추세에 있다.

따라서 金후의 우리의 食生活에 加工食品의 사용이 증가함에 따라 카로티노이드를 포함한 自然色素가 쓰여지는 機會가 많아질 것이며, 이에 대비하여 積極적 利用研究개발이 수반되어야할 것이다.

