

## HPLC를 이용한 고추 및 고추 가공품의 비타민 A 함량 측정\*

김 영 남 · 김 나 경  
한국교원대학교 가정교육과

### Use of HPLC for the Determination of Provitamin A Carotenoids in Red Peppers

Youngnam Kim · Na-Kyung Kim

*Department of Home Economics Education, Korea National University of Education, Seoul, Korea*

#### ABSTRACT

Provitamin A carotenoids( $\alpha$ -,  $\beta$ -carotene, lutein, capsanthin) contents in various red pepper and red pepper products were analyzed by HPLC and UV/VIS spectroscopy. The amounts of  $\beta$ -carotene and capsanthin were at its highest in powdered red pepper and lutein in red pepper leaves. There are little  $\alpha$ -carotene present in all samples analyzed. So vitamin A activity was calculated only from  $\beta$ -carotene content. Capsanthin and  $\beta$ -carotene contents of red pepper were higher than those of green pepper, whereas lutein content of red pepper was lower than that of green pepper. Vitamin A activity from colorimetric analysis was higher than that from chromatographic method, and results were not generally in accordance with the vitamin A data presented in current food composition tables. Vitamin A activities in retinol equivalent(R. E.) of green pepper, red pepper, powdered red pepper, fermented red pepper paste, and red pepper leaves were 70, 570, 1,340, 140, 980 R.E., respectively.

KEY WORDS : vitamin A · carotenoids · HPLC · red peppers · R.E.

#### 서 론

비타민 A의 1일 섭취량 조사에 따르면 우리나라 사람은 555 R.E.<sup>1)</sup>(1987)를 섭취하고 있어 한국인 성인 영양 권장량 700 R.E.<sup>2)</sup>에 미달되는 것으로 나타났으며 특히 식물성 식품에 의존도가 76%로 상당히 높다<sup>1)</sup>. 식물성 식품에는 비타민 A 활

성도가 우수한  $\beta$ -carotene을 포함하여 각종의 carotene 및 xanthophyll이 다량 함유되어 있다. 이들 각종의 carotenoids들은 비타민 A 활성도 면에서 차이가 있으며, 이들 중  $\beta$ -carotene이 가장 우수하며 기타의 carotene 또는 xanthophyll은 구조에 따라 활성도가 현저히 낮거나<sup>3)</sup> 전혀 없는 것<sup>4)5)6)</sup>도 있다. 그런데 식품 분석표에 제시된 식물성 식품의 비타민 A 함량은 대부분 특정 파장(453 nm)에서 흡광도를 측정하여 이 파장의 빛을 흡수하는 모든 carotenoids를  $\beta$ -carotene으로 간주하

채택일 : 1992년 6월 19일

\*본 연구는 1990년도 학술진흥재단 지방대 육성 연구비의 지원으로 수행되었음.

## 각종 고추 식품의 비타민 A 함량

여 정량한 것이다. 따라서 식물성 식품의 비타민 A 수치는 비타민 A 실제 활성도보다 과대 평가되어 있을 가능성이 크다.

한편 1985년 개정된 제 4차 한국인 영양 권장량<sup>7)</sup> 부터는 비타민 A 활성도 단위로 R.E.가 채택되었으나 식품 분석표에는 여전히 종전의 단위인 I.U. 함량으로 표기되어 있다. 따라서 개인 또는 국민의 1일 비타민 A 섭취량을 영양 권장량과 비교 평가하고자 할 때 I.U. 단위를 R.E. 단위로 환산하여야 하는데, 식물성 식품은 각종 carotenoids 각자의 조성을 알아야 정확한 환산이 가능하다.

따라서 본 연구는 비타민 A의 주요 급원 식품인 식물성 식품, 그 중에서도 식품 분석표상의 비타민 A 함량이 높은 고추 및 고추 가공품의 정확한 비타민 A 함량을 측정하고자 하였다. 본 연구의 목적은 첫째 식품 분석표에 수록된 풋고추, 붉은 고추, 고춧잎, 고춧가루, 고추장에 함유된 각종 carotenoids( $\alpha$ -carotene,  $\beta$ -carotene, lutein, capsanthin 등)를 HPLC를 사용하여 분별 확인한 다음 이들 각 carotenoids를 정량하고 이에 근거하여 정확한 R.E. 단위의 비타민 A 활성도를 산출하며, 둘째 colorimetric 방법과 chromatographic 방법을 적용하여 시료의 비타민 A의 함량을 계산하고 식품분석표에 제시된 수치와 비교·검토하고자 하였다.

## 재료 및 방법

### 1. 기기 및 시약

UV/VIS Spectroscopy는 Hewlett Packard사의 HP 8452A Diode-Array Spectrophotometer를 사용하였으며, High Performance Liquid Chromatography는 Waters U6K Universal injector, Waters M510 HPLC solvent delivery system, Waters M484 tunable absorbance detector, HP 3396 integrator로 구성되었으며,  $\mu$  Bondapak C<sub>18</sub> stainless steel column(30×0.39cm)을 사용하였다. Chromatographic 이동상은 acetonitrile(AcCN), dichloromethane(DCM), methanol(MeOH)을 70 : 20 : 10<sup>8)</sup>의 비율로 혼합하여 사용하였으며, 모든 시약 및

시료는 0.45 $\mu$ m membran filter를 통과시킨 후 column에 주입하였고, flow rate : 1.0ml/min, detector wavelength : 450nm, chart speed : 0.6cm/min, injection volume : 70 $\mu$ l, sensitivity : 2.00(AUFS)에서 측정하였다. 실험의 모든 과정에서 직사광선, 자외선에의 노출을 최대한 제한하였으며, 모든 시료는 질소 gas 충전하에 저온에서 보관하였고, 가열시는 60 $^{\circ}$ C를 넘지 않게 하여 carotenoids의 산화 파괴를 최소화하였다.

### 2. Peak의 확인 및 HPLC 표준화 작업

T<sub>R</sub>(머무름 시간, retention time)의 비교 및 co-chromatography, 특정 용매에서의 spectrum 관찰 등의 방법으로 peak를 확인하였으며, HPLC의 표준화 작업으로 반복측정 정확도 시험<sup>9)</sup>, 회수율 시험<sup>10)</sup>을 실시하였다.

### 3. 정량 분석

$\alpha$ -carotene,  $\beta$ -carotene, lutein 표준 물질은 Sigma Chemical Company에서, capsanthin은 F. Hoffman La Roche에서 구입하였고, Arroyave 등<sup>11)</sup>의 방법으로 정량하였으며, 이 때 적용한 extinction coefficient(E<sub>1%<sup>1cm</sup></sub>)는  $\alpha$ -carotene,  $\beta$ -carotene(petroleum ether 용액 상태)이 각각 2,800( $\lambda_{max}$ =444nm), 2,592( $\lambda_{max}$ =453nm), lutein, capsanthin(benzene용액 상태)은 각각 2,236( $\lambda_{max}$ =458nm), 2,072( $\lambda_{max}$ =483nm)이었다<sup>12)</sup>. 다음으로 일정 농도의 carotenoids 표준물질을 HPLC에 주입하고 detection 파장에서의 peak area를 측정하여 carotenoids 각각의 회귀선을 작성하였다<sup>13)</sup>.

시료의 colorimetric 정량은 UV/VIS Spectroscopy에서 최대 흡광도가 0.0~1.0이 되도록 P.E. 용매로 희석한 다음 350~550nm에서의 흡광도를 관찰하였다. 또한 453nm에서의 흡광도를 측정하고 petroleum ether(P.E.) 용액에서의  $\beta$ -carotene extinction coefficient를 적용하여 비타민 A 함량을 산출하였다. 시료의 chromatographic 정량은 HPLC chromatogram상에 나타난 각 peak의 T<sub>R</sub> 및 peak area에 의해 분석하였으며, 매 시료마다 3회 주입하여 평균하였다.

4. 시료의 수집

풋고추, 붉은 고추, 고춧잎은 1991년 10월 중에 충청북도 청주시에 소재하는 3곳의 슈퍼마켓에서 무작위로 100g씩 3회 구입하였으며, 고춧가루는 농협에서 포장된 제품으로 500g을 무작위로 구입하였다. 고추장은 공장에서 대량 생산되어 시중에 널리 유통되는 제품 200g을 역시 무작위로 구입하였으며 그 원료는 소맥분, 고추분(12%), 식염, 정소맥으로 되어 있었다.

5. Carotenoids의 추출

풋고추, 붉은 고추는 꼭지를 따내고 씨를 제거하지 않은 상태에서, 고춧잎은 줄기 부분으로부터 잎을 분리한 다음 각각 100g 취하였으며, 이들 시료를 작게 자르고 이중 10g을 취하여 acetone을 용매로 blender에서 homogenize하였다. 고춧가루, 고추장은 색소가 없어질 때까지 acetone으로 반복 추출하였으며, 항산화제로 0.1%의 BHT를 acetone에 첨가하였다. Homogenate는 vacuum pump 작동하에 sintered glass funnel(porosity 3 : pore size 20~30µm)을 사용하여 여과하였으며, 모든 색소가 추출될 때까지 3번 이상 반복하였다. 여과 추출액을 분액깔대기에 옮기고 증류수를 첨가하여 acetone 추출물을 P.E.층으로 이동시켰다. 그리고 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>로 P.E. 추출물의 수분을 모두 제거한 다음 회전식 증발기에서 농축시켰다. 농축물에 15% KOH methanol 용액을 20ml 주입하고 상온에서 overnight saponification을 실시하였다<sup>14)</sup>. 다음 단계로 분액깔대기에서 P.E.를 용매로 carotenoids 추출 작업을 반복하였다. 검화시 사용한 alkali 물질은 증류수로 반복 세척하여 제거하였으며, pH paper를 사용하여 alkali가 완전히 제거되었음을 확인하였다. 남아 있는 소량의 수분도 desiccant로 제거하고, P.E. 용매는 완전히 휘발시켜 spectroscopy, chromatography 분석 시료를 준비하였다.

결과 및 고찰

1. 시료의 HPLC 분석 및 표준화 작업

Carotenoids 표준물질의 회귀선을 작성하기 위

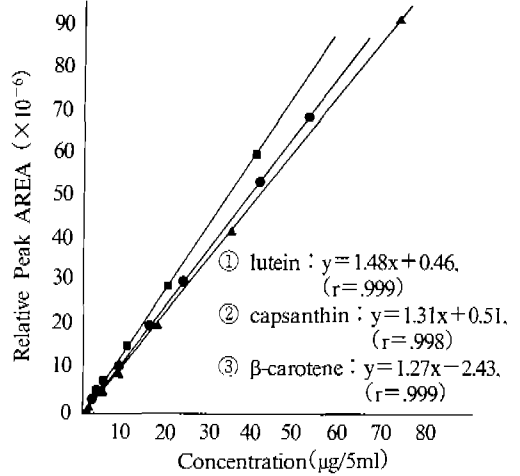


Fig. 1. Calibration curves for β-carotene, lutein and capsanthin standards(peak area vs. concentration).

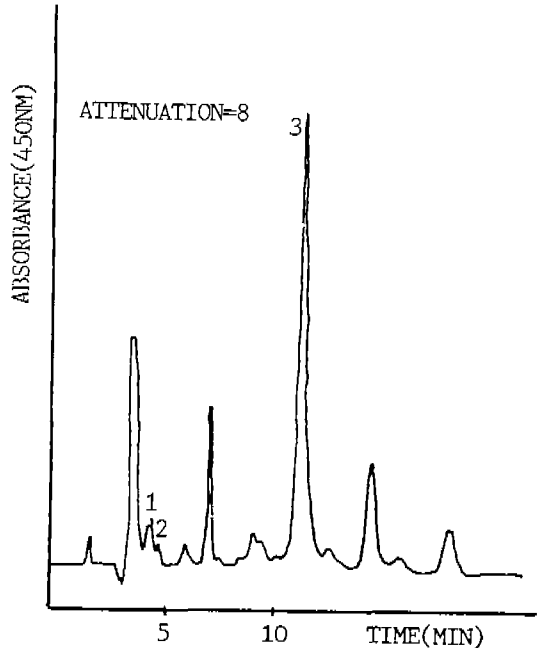


Fig. 2. HPLC Chromatogram of red pepper. peak 1 : capsanthin, peak 2 : lutein, peak 3 : β-carotene, condition : AcCN : DCM : MeOH = 70 : 20 : 10 ; flow rate, 1ml/min ; detection, 450nm.

## 각종 고추 식품의 비타민 A 함량

하여  $\beta$ -carotene, lutein, capsanthin 표준물질을 일정량 취하여 HPLC solvent system에 각각 용해한 다음 filtering하여 주입시킴으로써 detection 과정에서 area를 확인하였으며, 종축은 peak area, 횡축은 각 carotenoids 표준물질의 농도로 하여 회귀선을 작성하였다.  $\beta$ -carotene, lutein, capsanthin 표준물질 각각의 회귀식을 Fig. 1에 제시하였다.  $\beta$ -carotene은  $T_R$  11.8분, lutein은 4.6분, capsanthin은 4.2분 대에 peak가 나타났다.

시료의 HPLC 분석을 통하여 각 carotenoids를 분별하였으며, 붉은 고추 시료의 HPLC chromatogram을 대표로 Fig. 2에 제시하였다. Capsanthin ( $T_R=4.2$ , peak 1)은 붉은 고추, 고춧가루, 고추장에서 뚜렷하였으며, 반면 lutein( $T_R=4.6$ , peak 2)은 붉은 고추에는 거의 없고, 고추장과 고춧가루, 풋고추에 미량 존재하며, 고춧잎에는 특히 많은 양 있었다.  $\alpha$ -carotene( $T_R=10.8$ )은 붉은 고추에서 peak가 나타나긴 하였으나 극히 미량으로 측정이 불가능하였으며 기타의 시료에서는 peak를 확인할 수 없었다. 다섯가지 시료 모두에서  $\beta$ -carotene ( $T_R=11.8$ , peak 3)은 가장 두드러진 peak로 나타났다.

또한 HPLC의 반복 측정 정확도 시험은 동일 시료(고춧가루)를 10회 반복 주입하여 각 carotenoids의 함량을 관찰하였다.  $\beta$ -carotene, lutein, capsanthin의 변동계수(coefficient of variance)가 각각 0.76, 0.88, 0.80%로 나타나 반복 측정의 오차가 매우 적음을 알 수 있었다. 다음으로 시료에 포함된  $\beta$ -carotene, lutein, capsanthin의 함량을 정량한 다음 각각의 carotenoids 표준물질 일정량을 시료에 첨가하고 다시 정량 분석을 실시함으로써 각 carotenoids의 회수율을 측정하였다. 시료로는 고춧가루를 사용하였으며 이때  $\beta$ -carotene, lutein, capsanthin의 회수율이 각각 98.8, 99.2, 101.5%로 나타나 양호하였다.  $\alpha$ -carotene은 모든 분석 시료에 거의 포함되어 있지 않았기에 반복 측정 정확도 및 회수율 측정이 불가능하였다.

### 2. 시료의 UV/VIS Spectrum 분석

풋고추, 붉은 고추, 고춧가루, 고추장, 고춧잎에

포함된 carotenoids mixture의 UV/VIS spectrum을 살펴보면, main absorbance maxima가 다섯가지 시료 모두 422~424nm, 446~448nm, 474~476nm로 비슷하였으며, peak pattern에 있어서는 다소 차이가 있었다.

### 3. 시료의 carotenoids 함량

풋고추, 붉은 고추, 고춧가루, 고추장, 고춧잎에 포함된  $\alpha$ -carotene,  $\beta$ -carotene, lutein, capsanthin의 함량이 Table 1에 제시되어 있다.

#### 1) 시료의 $\alpha$ -carotene 함량

$\alpha$ -carotene은 다섯 가지 시료 모두에서 거의 없는 것으로 나타나, Hcinonen등<sup>15)</sup>, Bushway<sup>16)</sup>의 결과와 일치한다. 한편 6월에 채취한 미국 풋고추의 경우 33.78 $\mu$ g/100g 함유하고 있는 것으로 보고되었으며<sup>17)</sup>, 이성우<sup>18)</sup>의 연구에서는 풋고추 30, 붉은 고추 64 $\mu$ g/100g 포함되어 있는 것으로 보고하였다.

#### 2) 시료의 $\beta$ -carotene 함량

$\beta$ -carotene은 고춧가루가 가장 많은 8,061 $\mu$ g/100g을 포함하고 있었으며, 고춧잎 5,863, 붉은 고추 3,400, 고추장 811, 풋고추는 가장 적은 406 $\mu$ g/100g을 포함하고 있었다.

풋고추의 붉은 고추를 비교해 보면, 붉은 고추의  $\beta$ -carotene 양이 풋고추보다 월등히 많은 것으로 (약 8배) 분석되었는데, 이는 Heinonen등<sup>15)</sup>이 제시한 핀란드 고추의 숙성에 따른  $\beta$ -carotene의 증가, 헝가리의 yellow pepper, paprika의 숙성에

Table 1. Carotenoids contents in various pepper samples ( $\mu$ g/100g)

	$\alpha$ -carotene	$\beta$ -carotene	lutein	capsanthin
green pepper	- <sup>1)</sup>	406	410	-
red ppper	- <sup>1)</sup>	3,400	7	1,842
powdered	- <sup>1)</sup>	8,061	941	4,084
red pepper				
fermented				
red pepper				
paste	- <sup>1)</sup>	811	105	2,597
red pepper				
leaves	- <sup>1)</sup>	5,863	5,671	-

-<sup>1)</sup>not detected at a detection limit of 1 $\mu$ g/100g

따른  $\beta$ -carotene의 증가<sup>14)19)</sup>, 그리고 T.L.C 법으로 고추 추속에 따른 carotenoids 함량 변화를 측정한 이성우<sup>18)</sup>의 결과와도 일치한다.  $\beta$ -carotene 함량에 있어서는 핀란드의 풋고추가 240, 붉은 고추는 2,900 $\mu\text{g}/100\text{g}$ 로 제시되어<sup>15)</sup> 본 연구 결과와 차이를 보이며 이는 고추의 품종에 따른 차이로 생각된다. 또한 이성우<sup>18)</sup>의 연구에서는 6월에 채취한 우리나라 풋고추의  $\beta$ -carotene 함량으로 125.4, 붉은 고추는 3,215.5 $\mu\text{g}/100\text{g}$ 을 보고하여 본 연구와 차이를 보였다. 이는 첫째로 sampling 시기의 차이로 보인다. Heinonen등<sup>15)</sup>과 Adriana의 연구<sup>20)</sup>에서 수확 계절에 따른 carotenoids 함량 차이를 보여 주고 있다. 특히 붉은 고추의 경우 본 연구에서는 자연 상태에서 그대로 숙성되어 붉어진 고추를 구입한 반면 이성우의 연구에서는 풋고추를 수확한 후 상온에서 숙성시킨 것이므로 carotenoids 조성에도 차이가 생길 수 있으리라 본다. 둘째로 실험 방법상의 차이를 들 수 있다. 이성우는 T.L.C.로 정량하였으나 본 연구에서는 분석 시간이 짧고, 빛, 산소와의 접촉이 차단된 stainless steel column을 사용하여 분석함으로써 carotenoids의 산화 파괴도를 최소한으로 억제하였으며 또한 측정의 정확도가 탁월하고 반복 측정의 오차도 아주 적은 HPLC를 적용하였다. 세제 이성우<sup>18)</sup>, Gayle등<sup>21)</sup>, Luis등<sup>22)</sup>은 고추의 씨를 제거하고 과피만을 시료로 사용하였으나 본 연구에서는 일상 섭취 방법을 참고하여 씨까지 포함시켰다. 고추씨는 고추 중량의 16%(적변 전)~23%(적변 후) 함유되어 있음을 고려할 때<sup>18)</sup> 이러한 씨의 포함 여부 또한 영향을 미쳤을 것으로 짐작된다. 결과적으로 품종간, 지역간, 시료 수집시기, 분석방법의 차, 시료에 고추씨의 포함 여부 등 여러 요인들이 복합되어  $\beta$ -carotene 함량에 영향을 미쳤으리라 보인다<sup>17)</sup>. 고춧가루는  $\beta$ -carotene 함량이 시료 100g당 8,061 $\mu\text{g}$ 으로 붉은 고추의 2배가 넘는데, 이는 수분 함량이 붉은 고추보다 훨씬 적은 때문일 것이다. 고추장은 고춧가루를 사용하여 만든 가공식품으로 고춧가루와 비교하였을 때  $\beta$ -carotene의 함량이 10% 미만으로 나타났다. 이는 고춧가루의 함량이 12%로 조사되었고 고추장의 원료가 고추

분 외에 다른 소맥분, 물엿, 식염 등이 첨가되었기 때문으로 해석된다.

### 3) 시료의 lutein 함량

Lutein 함량을 살펴보면 풋고추가 410 $\mu\text{g}/100\text{g}$ 으로 Heinonen등<sup>15)</sup>의 700, 이성우의<sup>18)</sup> 224.5 $\mu\text{g}/100\text{g}$ 과는 다소 차이가 있다. 고춧잎의 경우 가장 많은 5,671 $\mu\text{g}/100\text{g}$ 으로 풋고추보다 16배 많은 양이 포함되어 있었다. 붉은 고추, 고추장, 고춧가루에는 각각 7, 105, 941 $\mu\text{g}/100\text{g}$ 이 포함되어 있는 것으로 나타났다. 특히 붉은 고추는 lutein 함량이 매우 적은 것으로 분석되었는데, 이는 Heinonen등<sup>15)</sup>, 이성우<sup>18)</sup>의 연구 결과와도 유사하다. 풋고추와 붉은 고추를 비교했을 때, 풋고추에 많이 포함되어 있던 lutein이 붉은 고추에서는 거의 나타나지 않았는데, 이는 일반적으로 고추가 숙성함에 따라 lutein의 양이 감소하는<sup>14)18)</sup> 때문이다. 고춧가루는 붉은 고추보다 훨씬 많은 양을 포함하고 있었으며, 이는 수분 함량 차이에 기인하는 것으로 사료된다. 고추장은 고춧가루보다 그 양이 적었는데, 고추장에는 고춧가루 이외의 다른 원료가 다량 첨가 되는 때문으로 해석된다.

### 4) 시료의 capsanthin 함량

Capsanthin의 함량은 고춧가루가 4,084 $\mu\text{g}/100\text{g}$ 으로 가장 많았고, 고추장 2,597, 붉은 고추 1,842 $\mu\text{g}/100\text{g}$ 으로 나타났으며, 풋고추와 고춧잎에서는 거의 없는 것으로 조사되었다. 붉은 고추의 경우 capsanthin양이 13,299.6 $\mu\text{g}/100\text{g}$ 으로 나타난 이성우<sup>18)</sup>의 연구에 비하여 월등히 그 양이 적으며, Heinonen등의 3,200 $\mu\text{g}/100\text{g}$ <sup>15)</sup>, Luis등의 2,920~5,680(평균 4,487) $\mu\text{g}/100\text{g}$ <sup>22)</sup>보다 역시 적은 양을 함유하고 있었다. 이는 본 시료 중에는 고추씨가 포함되어 있어 붉은 색의 과피의 함량이 타 연구보다 적으며 또한 고추씨의 lipxygenase의 작용으로 capsanthin의 양이 감소된 결과일 수 있다. 풋고추와 붉은 고추를 비교하였을 때 숙성함에 따라 capsanthin의 양이 증가하였는데, 이성우<sup>18)</sup>, péter등<sup>19)</sup>과 일치되었다.

### 4. 정량 방법에 따른 시료의 비타민 A 함량과 식품 분석표상의 함량 비교

각종 고추 식품의 비타민 A 함량

Table 2. Comparison of vitamin A contents analyzed by colorimetric, chromatographic procedure, and food composition table values (I.U./100g of sample)

	colorimetric analysis	HPLC analysis	food composition table
green pepper	849	677	13,500(1,151)
red pepper	11,317	5,677	920
powdered red pepper	18,609	13,435	7,475 <sup>2)</sup>
fermented red pepper paste	1,743	1,352	- <sup>3)</sup>
red pepper leaves	17,683	9,771	15,000

<sup>1)</sup>green pepper, improved

<sup>2)</sup>vitamin A content of powdered red pepper was not presented in food composition tables, so this datum is that of dried red pepper.

<sup>3)</sup>not determined

시료의 비타민 A 함량을 colorimetric 방법과 chromatographic 방법으로 정량 분석하였으며, 이들 분석치를 식품 분석표에 제시된 비타민 A 함량과 비교하였다(Table 2). Colorimetric 방법으로 측정된 흡광도는 여러 종류의 carotenoids 흡광도가 복합되어 나타난 결과이지만 이를 모두  $\beta$ -carotene에 기인한 것이라 가정하고 계산하였다. 반면 chromatographic 방법은 비타민 A 활성도가 서로 다른 각각의 carotenoids를 분별하고, 이들 각각의 함량을 정량 분석하여 비타민 A 활성도를 산출하는 방법으로 colorimetric 방법에서 한 단계 진보한 분석 방법이며 따라서 보다 정확한 비타민 A 함량 산출이 가능하다. 본 연구에서는  $\beta$ -carotene의 양만으로 비타민 A 함량을 계산하였다.

UV/VIS spectrum 상에서의 수치가 HPLC 측정 수치보다 높게 나타났는데, 이는 UV/VIS spectrum에서의 양은 chromatogram에서의  $\beta$ -carotene 수치 이외에 비타민 A 활성도가 낮거나 없는 기타의 carotenoids까지 포함되어 계산된 양이기 때문이다.

Colorimetric 방법으로 계산한 비타민 A 함량을 chromatographic 방법으로 산출한 함량과 비교하였을 때, 풋고추에서는 UV/VIS spectrum 상에서의 비타민 A 양의 80% 정도를  $\beta$ -carotene이 차지하는 것으로 밝혀졌으며, 나머지는 lutein을 비롯한 기타 carotenoids들이 차지하고 있었다. 붉은 고추에서는 비타민 A 함량의 50%, 고춧가루 72%, 고추장

78%를  $\beta$ -carotene이 차지하는 것으로 계산되었으며, 이들 시료의 나머지 함량은 푸른 색의 고추, 고춧잎에 비해 capsanthin이 많이 기여하고 있는 것으로 나타났다. 고춧잎의 경우는 55%만이  $\beta$ -carotene에 기인하는 것이고 나머지 45%는 기타의 carotenoids에 기인하는 것으로 나타났는데, 이는 다른 고추 시료들과 비교하여 lutein을 월등히 많은 양 포함하고 있는 것으로 설명할 수 있다.

식품분석표상의 수치와 비교하였을 때 식품분석표상에서의 비타민 A 양은 고춧잎이 15,000 I.U.로 전 채소류 중 가장 높고, 풋고추는 재래종이 13,500, 개량종은 1,151 I.U.로 제시되어 품종에 따라 12배의 차이를 보였다. 그 다음이 말린 통고추 7,405 I.U., 붉은 고추 920 I.U. 순으로 제시되어 있었다. 반면 HPLC로 정량분석한 본 연구에서는 고춧가루(13,435 I.U.), 고춧잎(9,771 I.U.), 붉은 고추(5,667 I.U.), 고추장(1,352 I.U.), 풋고추(677 I.U.) 순으로 함량이 감소하는 것으로 나타나고 있다. 각 시료의 비타민 A 함량을 colorimetric 방법으로 정량 분석하였을 때에도 HPLC 분석과 마찬가지로 고춧가루, 고춧잎, 붉은 고추, 고추장, 풋고추의 순으로 함량이 감소하고 있다. 특히 풋고추의 비타민 A 함량은 식품 분석표상에 13,500(재래종), 1,151(개량종) I.U.로 제시되어 본 chromatographic 방법으로 분석한 수치 677 I.U.와는 커다란 차이가 있었으며, colorimetric 분석에 의한 함량(849 I.U.)보다도 월등히 많은 양임을 알 수

Table 3. Vitamin A activities(R.E.) of samples

	R.E <sup>1)</sup> /100g
green pepper	68
red pepper	567
powdered red pepper	1,344
fermented red pepper paste	135
red pepper leaves	977

<sup>1)</sup>1R.E. = 6 $\mu$ g  $\beta$ -carotene

있었다. 또한 붉은 고추에는 920 I.U. 함유되어 있다고 하였으나 본 연구에서는 이보다 훨씬 많게 5,667 I.U.로 나타나고 있다. 붉은 고추와 풋고추를 비교하였을 때에도 식품분석표에서는 붉은 고추의 함량이 재래종 풋고추보다 15배 적었으나 본 연구 결과 붉은 고추의 함량이 풋고추보다 8배나 많은 것으로 나타났다. 고춧가루의 비타민 A 함량을 식품 분석표의 말린 통고추와 비교하였을 때 HPLC로 정량한 비타민 A 수치가 2배 많이 나타나며, 식품분석표상에 나타난 고춧잎의 비타민 A 함량은 UV/VIS spectrum으로 분석한 양과 비슷하였다. 수치가 애매하거나 미·쌍을 의미하여 “-”로 표시된 고추장에도 1,352 I.U.나 포함되어 있는 것으로 나타났다.

5. 시료의 R.E. 단위의 비타민 A 활성도

식품분석표의 비타민 A 단위는 영양 권장량과 동일한 R.E.로 수정되어야 마땅하며, 우리가 섭취하는 고추식품 중 비타민 A의 양이 가장 많은 것은 고춧가루로 1,344 R.E., 그 다음이 고춧잎으로 977, 붉은 고추 567, 고추장 135, 풋고추 68 R.E. 순으로 나타났다(Table 3). 식품 분석표에서 그 함량이 표시되지 않은 고추장에도 비타민 A가 실제 많이 함유되어 있음을 알 수 있다.

결 론

본 연구에서는 HPLC를 이용하여 풋고추, 붉은 고추, 고춧가루, 고추장, 고춧잎의 carotenoids를 분별한 다음 정량하여 비타민 A 활성도를 산출하였다. HPLC의 반복 측정 정확도를 시험한 결과

$\beta$ -carotene, lutein, capsanthin의 변동계수가 각각 0.76, 0.88, 0.80%로 나타났으며, 회수율을 측정한 결과 각각 98.8% (n=8), 99.2% (n=7), 101.5% (n=8)로 나타나 양호하였다.

UV/VIS spectrum에서의 최대 흡광도는 풋고추, 붉은 고추, 고춧가루, 고추장, 고춧잎 모두 비슷하였다. Colorimetric 방법에 의거하여 비타민 A 함량을 계산하였을 때 고춧가루가 가장 많아 시료 100g당 18,609 I.U., 그 다음이 고춧잎으로 17,683 I.U. 이었으며, 붉은 고추는 11,317 I.U., 고추장은 1,743 I.U. 그리고 풋고추는 함량이 가장 적어 849 I.U.로 조사되었다.

HPLC로 정량분석하였을 때,  $\alpha$ -carotene은 모든 시료에 나타나지 않았으며,  $\beta$ -carotene은 고춧가루에서 가장 많이 나타나 8,061 $\mu$ g/100g, 그 다음이 고춧잎 5,863, 붉은 고추 3,400, 고추장 811, 풋고추 406 $\mu$ g/100g 순으로 나타났다. 이 수치를 I:U. 단위의 비타민 A 양으로 환산하면 고춧가루가 13,435 I.U.로 가장 많고, 고춧잎 9,771, 붉은 고추 5,667, 고추장 1,352, 풋고추 677 I.U.로 계산되어 식품 분석표에서 제시된 수치와는 상당한 차이가 있는 것으로 밝혀졌다. Lutein 양은 고춧잎에서 5,671 $\mu$ g/100g으로 가장 많이 나타났으며, 고춧가루, 풋고추, 고추장, 붉은 고추 순으로 각각 941, 410, 105, 7 $\mu$ g/100g 함유되어 있었다. Capsanthin의 양은 풋고추, 고춧잎에서는 나타나지 않았고, 고춧가루에 4,084  $\mu$ g/100g으로 가장 많았으며, 고추장 2,597, 붉은 고추 1,842 $\mu$ g/100g 함유되어 있었다.

HPLC로 정량 분석한 수치에 근거하여 R.E. 단위의 비타민 A 활성도를 산출했을 때 풋고추 70, 붉은 고추 570, 고춧가루 1,340, 고추장 140, 고춧잎 980 R.E.로 나타났다.

Literature cited

- 1) 이기열 · 이양자. 지용성 비타민의 권장량, 제5차 한국인 영양권장량 개정을 위한 심포지움, 1989년도 춘계 심포지움. 한국영양학회, 1989
- 2) 한국인구보건 연구원. 제5차 개정 한국인의 영양권장량, 고문사, 1989

각종 고추 식품의 비타민 A 함량

- 3) Simpson KL. Relative value of carotenoids as precursors of vitamin A. *Proc Nutr Soc* 42 : 7-17, 1983
- 4) Zakaria M, Simpson KL, Brown PR, Krstulovic A. Use of reversed phase HPLC analysis for the determination of provitamin A carotenoids in tomatos. *J Chromatogr* 176 : 109-117, 1979
- 5) Kim Y, English C, Reich P, Gerber LE and Simpson KL. Vitamin A and carotenoids in human milk. *J Agric Food Chem* 38 : 1930-1933, 1990
- 6) 김상순. 최신 식품화학-식물성 식품의 색소. 고문사, p204, 1986
- 7) 한국 인구보건 연구원. 제4차 개정 한국인 영양 권장량. 고문사, 1985
- 8) Nelis HJCF and De Leenheer AP. Isocratic non-aqueous reversed-phase liquid chromatography of carotenoids. *Anal Chem* 55 : 270-275, 1983
- 9) Bieri JG, Tolliver TJ and Catignani GL. Simultaneous determination of  $\alpha$ -tocopherol and retinol in plasma or red cells by high pressure liquid chromatography. *Am J Clin Nutr* 32 : 2143-2149, 1979
- 10) Deruyter MGM and De Leenheer AP. Determination of serum retinol(vitamin A) by high-speed liquid chromatography. *Clin Chem* 22 : 1593-1595, 1976
- 11) Arroyave G, Chichester CO, Flores H, Glover J, Hejia LA, Olsen JA, Simpson KL and Underwood BA. Biochemical methodology for the assessment of vitamin A status. A Report of the IVACG, 1982
- 12) Davies BH. Carotenoids in chemistry and biochemistry of plant pigments. Vol. 2, I.W. Goodwin ed. Academic Press, pp38-165, New York, 1983
- 13) Kim Y, Reich P and Simpson KL. Comparison of AOAC and HPLC methods for determination of retinol and beta-carotene in bovine milk. AOAC production Regulation and Analysis of Infant Formula, pp145-151, 1976
- 14) Zoltan Matus, Jözsef Deli, and Jözsef Szabolcs. Carotenoid composition of yellow pepper during ripening : Isolation of  $\beta$ -cryptoxanthin 5, 6-epoxide. *J Agric Food Chem* 39(11) : 1907-1914, 1991
- 15) Heinonen MI, Ollilainen V, Linkola EK, Varo PT and Koivistoinen PE. Carotenoids in Finnish foods : Vegetables, fruits, and berries. *J Agric Food Chem* 37 : 655-659, 1989
- 16) R.J. Bushway. Determination of  $\alpha$ -and  $\beta$ carotene in some raw fruits and vegetables by High Performance Liquid Chromatography. *J Agric Food Chem* 34(3) : 409-412, 1986
- 17) Janice LB and RJ Bushway. HPLC determination of carotenoids in fruits and vegetables in the United States. *J of Food Sci* 51(1) : 128-130, 1986
- 18) 이성우. 신미종. 고추의 추숙에 관한 생리화학적 연구. *한국농화학회지* 14(2) : 149-163, 1971
- 19) Péter A Biacs, Hussein G. Daood, Anna Pavisá, and Félix Hajdu. Studies on the carotenoid pigments of paprika(*Capsicum annum* L. Var Sz-20). *J Agric Food Chem* 37(2) : 350-353, 1989
- 20) Adriana Z. Mercadante and Delia B. Rodriguez-amaya. Carotenoid composition of a leafy vegetable in relation to some agricultural variables. *J Agric Food Chem* 39(6) : 1094-1097, 1991
- 21) Gayle K Gregory, Tung-Shan Chen, Thomas Philip. Quantitative analysis of carotenoids and carotenoid esters in fruits by HPLC. *J Food Sci* 52(4) : 1071-1073, 1987
- 22) Luis Almela, José M. López-Roca, María E. Candela, and María D. Alcázar. Carotenoid composition of new cultivars of red pepper for paprika. *J Agric Food Chem* 39(9) : 1606-1609, 1991