

녹색잎 채소류의 β -Carotene과 Lutein 함량

이 화 숙 · 김 영 남

한국교원대학교 가정교육과

Beta-carotene and Lutein Contents in Green Leafy Vegetables

Hwa-Suk Lee and Young-Nam Kim

Department of Home Economics Education, Korea Natl. Univ. of Education.

ABSTRACT

Beta-carotene and lutein contents in 7 different green leafy vegetables(perilla leaf, mugwort, chwi, lettuce, spinach, leek, and crown daisy) were analyzed by HPLC. The isocratic separation was performed on a μ -Bondapak C_{18} column with a solvent system of acetonitrile : dichloromethane : methanol = 70:20:10. To check the reliability of the method applied, precision and recovery tests were performed. Perilla leaf showed the highest β -carotene content(12,570 $\mu\text{g}/100\text{ g}$), followed by mugwort and chwi, all of those have $\leq 10,000\ \mu\text{g}\ \beta$ -carotene per 100 g vegetables. Green lettuce, spinach, leek, crown daisy and reddish brown lettuce contained 9,869, 6,689, 5,664, 3,601 and 3,299 $\mu\text{g}\ \beta$ -carotene/100 g, respectively. Lutein content was the highest in perilla leaf(13,718 $\mu\text{g}/100\text{ g}$) followed by chwi(11,989 $\mu\text{g}/100\text{ g}$), mugwort(11,522 $\mu\text{g}/100\text{ g}$), green lettuce(10,307 $\mu\text{g}/100\text{ g}$) and spinach(10,115 $\mu\text{g}/100\text{ g}$). β -carotene contents in perilla leaf, mugwort, chwi and green lettuce were 47.8~49.6% of total carotenoids, and β -carotene contents in the other green leafy vegetables analyzed were 37.7~41.4%. Vitamin A contents of green leafy vegetables analyzed by HPLC were 2~6 times higher than the vitamin A values shown in food composition tables except crown daisy.

Key words: β -carotene, lutein, green leafy vegetable, HPLC.

I. 서 론

비타민 A는 암적용 반응을 비롯하여 동물의 성장, 상피세포의 건강 유지, 생식 기능에 관여한다.¹⁾ 우리나라의 국민영양조사에 따르면 매년 지속적으로 권장량에 미달되게 섭취하는 영양소로 비타민 A가 지목되고 있다.²⁾ 94년의 조사 결과를 보면 비타

민 A 섭취량은 권장량의 62.0%로, 권장량이 제정된 영양소 중에서 섭취비율이 가장 낮은 영양소로 나타났다. 특히 식물성 식품에의 의존 비율이 79.8%나 되었으며, 식품군별로는 채소류가 53.4%를 공급하여²⁾ 비타민 A 급원 식품으로 채소류의 중요성을 확인할 수 있었다.

채소류에 들어있는 비타민 A 작용 물질은 caro-

tenoids로, 500여가지의 carotenoids 물질들 가운데 β -carotene이 비타민 A 활성도가 가장 높아 retinol의 1/6에 해당하는 활성도를 보유한다. Carotenoids는 구조에 따라 비타민 A 활성도가 각기 달라지며, 녹색잎 채소류에 다량 함유되어 있는 lutein³⁾은 비타민 A 활성도가 전혀 없다.⁴⁾ 식품 영양가표⁵⁾와 식품 성분표⁶⁾에 제시된 식물성 식품의 비타민 A 함량은 대개 특정 과장에서 흡광도를 측정하여 다음 비타민 A 작용 물질 분포표에 근거하여 계산한 간접 측정 수치로 부정확성의 소지가 크다. 그리고 식품 영양가표와 식품 성분표에는 비타민 A 총 함량과 함께 β -carotene 함량 란도 마련되어 있으나 β -carotene 함량이 제시된 식품은 극히 한정되어 있다. 가지, 고비, 근대, 당근, 미나리, 시금치, 썩, 썩갓 등 몇가지 채소에 대한 삶은 상태에서의 함량이 제시되어 있으며, 이는 일본 과학기술청 자원조사회 보고서에서 인용한 자료로 되어 있다. 즉 채소류의 β -carotene의 함량 자료가 극히 제한되며, 제시된 자료는 오래전 분석 자료이며, 또 일본 자료가 대부분으로 우리가 현재 섭취하는 녹색 채소류의 β -carotene 함량과는 차이가 있을 것으로 생각되어 분석을 수행하였다. 그리고 비타민 A 활성도는 없지만 녹색 채소류의 주 carotenoids 성분인 lutein의 함량을 분석하였다. 식품 영양가표에 대한 해설자료에는 녹색 채소류의 β -carotene 함량 비율은 75%로 되어 있으나,⁵⁾ 최근의 연구들을 참고할 때 β -carotene의 함량 비율이 26~45%에 불과하고 나머지 대부분은 lutein이다.^{7~10)}

본 연구는 신속하고 정확하며, 재현성이 뛰어난 HPLC를 이용하여 carotenoids가 풍부하고 우리의 식탁에 자주 오르는 녹색 채소 가운데 깻잎, 썩, 취, 상치, 시금치, 부추, 썩갓을 선정하여 β -carotene과 lutein의 함량을 분석함으로써 이들 식품의 정확한 비타민 A 함량 자료를 제공하고자 한다.

II. 재료 및 방법

1. 실험 재료

깻잎(perilla leaf), 썩(mugwort), 상치(lettuce), 부추(leek)는 인근 농지(충북 청원군 강내면)에서

취(chwi), 시금치(spinach), 썩갓(crown daisy)은 조치원 시장에서 1994년 7~8월 중 1~2주일 간격으로 3회에 걸쳐 구입하였다. 가식부 100 g씩을 취하여 잘게 자른 후 고루 섞어 10 g을 취하여 분석하였으며, 분석치는 3회 평균으로 나타냈다.

2. 실험기기 및 조건

HPLC system은 U6K injector, M510 pump, M486 tunable absorbance detector(Waters)와, HP의 3396 integrator로 구성하였고, μ -Bondapak C₁₈ stainless steel column (3.9×300 mm)을 사용하였다. 실험의 모든 과정에서 직사광선과 자외선에의 노출을 최대한 억제하였으며 모든 시료는 질소가스 충전하에 저온 보관함으로써 carotenoids의 산화파괴를 최소화하였다. 이동상으로 acetonitrile(ACN):dichloromethane(DCM):methanol (MeOH)=70:20:10 혼합 용액⁹⁾을 사용하였으며, 모든 시약 및 시료는 0.45 μ m membrane filter로 여과 후 주입하였다.

측정 조건은 flow rate:1.0 ml/min, detector λ :450nm, chart speed:0.6 cm/min, 그리고 injection vol.=70 μ l를 적용하였다.

3. β -carotene과 lutein 표준물질의 회귀식 산출

Sigma chemical company에서 구입한 β -carotene과 lutein 결정체를 petroleum ether (PE), ethanol에 각각 용해한 다음 spectrophotometer로 흡광도를 측정 후 흡광 계수를 적용하여 용액 상태에서의 함량을 측정하였다.¹¹⁾ 그런 다음 용매를 완전히 휘발시키고 HPLC 이동상에 용해시켜 HPLC에 주입하였다. HPLC chromatogram상에서의 TR 과 co-chromatography에 의거하여 β -carotene과 lutein peak를 확인한 다음 peak 면적과 주입량에 근거하여 회귀식을 산출하였다.

4. 시료의 β -carotene 과 lutein 함량 정량

김 등⁹⁾의 carotenoids 추출 방법을 적용하여 시료의 carotenoids를 추출한 다음 추출 용매(PE)를 휘발시켜 완전히 제거하고 HPLC 이동상에 용해시킨 후 HPLC에 주입하여 β -carotene과 lutein을 분리

하였으며, 추출 과정에서 채소류는 지방함량이 적기 때문에 saponification을 생략하였다. 시료내 β -carotene과 lutein 함량은 회귀식에 β -carotene과 lutein 각각의 peak 면적을 적용하여 산출한다.

III. 결과 및 고찰

1. Beta-carotene과 lutein의 absorption spectrum 과 HPLC chromatogram

Beta-carotene과 lutein의 absorption spectrum을 Fig. 1에 제시하였다. PE용액 상태에서의 β -carotene 흡광도를 측정 한 결과 426, 448, 476nm에서 최대치가 관찰되었다. Lutein(ethanol 용액상태)역시 424, 446, 474 nm에서 최대치가 관찰되어 peak의 형태와 최대 흡광파장이 β -carotene과 상당히 유사하였다. 즉 흡광도 spectrum 관찰만으로는 lutein과 β -carotene의 구분이 어려우며, 따라서 HPLC를 사용하여 lutein과 β -carotene를 분리시킨 후 정량하여야 이들 물질 각각의 함량을 정확히 측정할 수 있다.

Beta-carotene과 lutein의 HPLC chromatogram을 Fig. 2에 제시하였다. HPLC 이동상으로 ACN:DCM:MeOH = 70:20:10 혼합 용액을 사용하였으며, 이동상의 유속 1.0 ml/min을 적용하였을 때 xanthophyll에 해당하는 lutein이 먼저 4.1분대에 검출되었고, carotene의 일종인 β -carotene은 8.7분대에 검출되었다.

2. 녹색잎 채소류의 β -carotene과 lutein 함량

깻잎, 썩, 취, 상치, 시금치, 부추 및 썩갓에 포함된 β -carotene과 lutein의 함량은 Table 1과 같다.

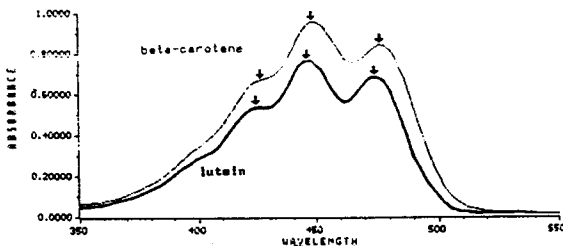


Fig. 1. UV-VIS spectra of β -carotene and lutein.

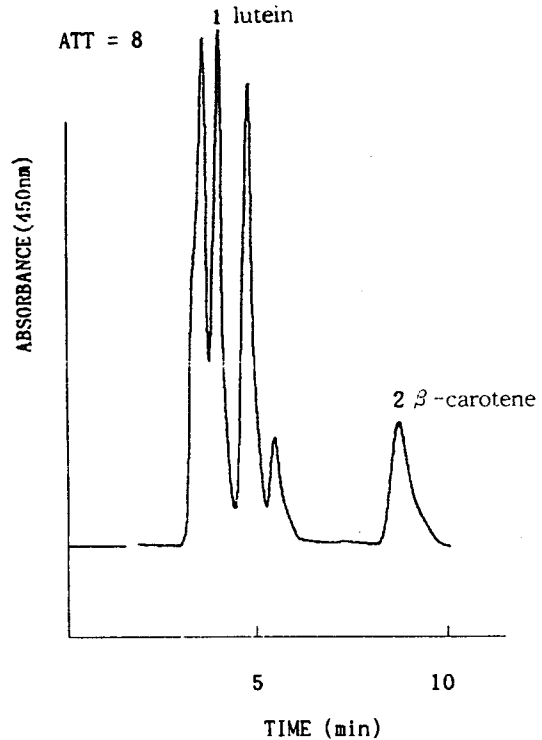


Fig. 2. HPLC chromatogram of spinach. Condition : flow rate = 1.0 ml/min, detection λ = 450nm chart speed = 0.6cm/min, injection vol. = 70 μ l

β -carotene은 분석한 녹색잎 채소류 가운데 깻잎이 12,570 μ g/100 g으로 가장 많았으며, 그 다음은 썩과 취로 모두 시료 100 g당 10,000 μ g 이상 포함하고 있었다. 시금치와 부추는 깻잎, 썩, 취의 β -carotene 함량의 1/2수준이었고, 상치는 종류에 따라 β -carotene 함량이 3배나 차이가 있었다. 즉 녹색잎 상치가 적상치(일명 꽃상치)에 비하여 β -carotene 함량이 3배 정도 많았다. Heinonen¹²⁾에 따르면 lettuce의 경우 품종에 따라 β -carotene 함량이 73~930 μ g/100 g으로 13배 이상 차이가 있다고 하여 우리가 실제 섭취하는 품종의 채소류를 분석하여 식품 성분표를 작성하는 것이 매우 중요하다고 할 수 있다. 우리가 분석한 상치와 Heinonen의 lettuce는 형태와 품종이 다른 채소이다. Bureau와

Table 1. β -carotene and lutein contents in green leafy vegetables

Vegetable	β -carotene ($\mu\text{g}/100\text{g}$)	Lutein	β -carotene
			β -carotene+lutein $\times 100$
Perilla leaf	12,570	13,718	47.8
Mugwort	11,335	11,522	49.6
Chwi	11,238	11,989	48.4
Lettuce			
Green	9,869	10,307	48.9
Reddish brown	3,299	5,171	38.9
Spinach	6,689	10,115	39.8
Leek	5,664	8,024	41.4
Crown daisy	3,601	5,957	37.7

Bushway⁷⁾는 같은 시료라 할지라도 색깔에 따라 β -carotene 함량이 차이가 나며, 즉 바깥쪽 잎이 안쪽 잎보다, 녹색이 짙은 잎이 옅은 잎보다 β -carotene 함량이 많다고 하였다. 본 연구에서는 모든 시료의 겉 잎과 속 잎을 함께 잘라 섞은 후 일정량을 취하여 분석하였다.

Lutein 함량은 분석한 채소류 7종 모두에서 β -carotene보다 많았다. 깻잎, 취, 쪽, 녹색잎 상치, 시금치는 lutein 함량이 10,000 $\mu\text{g}/100\text{g}$ 이상이었다.

채소류의 주요 carotenoids는 β -carotene과 lutein이기에³⁾, 총 carotenoids 가운데 β -carotene이 차지하는 비율을 (β -carotene/ β -carotene+lutein) $\times 100$ 으로 산출해보면 분석한 녹색잎 채소류의 경

우 37.7~49.6%로 1/3~1/2 수준이었다. β -carotene 함량이 많은 즉, 10,000 $\mu\text{g}/100\text{g}$ 정도 되는 깻잎, 쪽, 취, 녹색잎 상치는 β -carotene 함량이 carotenoids 총 함량의 50%에 근접하였으며, β -carotene 함량이 이들 채소보다 낮은 시금치, 부추, 쪽갓은 40% 내외로 나타났다.

녹색 채소의 carotenoids를 분석한 연구들에 따르면 시금치, 상치, 고추 잎, 풋고추 등에서 β -carotene의 함량 비율이 26~45%⁷⁻¹⁰⁾인 반면, 식품 영양가표에 대한 해설자료에는 β -carotene 75%, 기타 carotenoids 25%로 제시하고 있다.⁵⁾

3. 녹색잎 채소류의 비타민 A 함량 비교

Table 2. Vitamin A contents of vegetables from HPLC analysis and food composition tables ($\mu\text{gRE}/100\text{g}$)

Vegetable	HPLC ¹⁾	Food Composition Table		
		Korea Nutr. Society	Rural Nutr. Institute(RNI) ²⁾	Origin
Perilla leaf	2,095	315	360	'85 RNI report
Mugwort	1,889	695	794	'88 NIH report
Chwi	1,873	307	350	'85 RNI report
Lettuce		392	448	'83 NIH report
Green	1,645			
Reddish brown	550			
Spinach	1,115	796	910	'88 RNI report
Leek	944	638	729	'88 NIH report
Crown daisy	600	580	663	'87 NIH report

1) calculated value applying 1 $\mu\text{gRE} = 6\ \mu\text{g}\ \beta$ -carotene

2) calculated value applying 1 $\mu\text{gRE} = 10\ \text{IU}$

β -carotene 함량에 근거하여 계산한 녹색잎 채소류 7종의 비타민 A 함량과 식품 영양가표(한국 영양학회)⁵⁾, 식품 성분표(농촌영양개선 연수원)⁶⁾에 제시된 이들 식품의 비타민 A 함량을 Table 2에 제시하였다.

Carotenoids 가운데 비타민 A 활성도를 지니고 있는 α -carotene은 당근, 오렌지, 바나나, 옥수수 등에 들어있고^{8,10,12)}, γ -carotene은 토마토나 토마토 케첩에^{10,13)}, 그리고 β -cryptoxanthin은 복숭아나 오렌지에 함유되어 있으며^{3,7,10)}, 녹색 채소에서는 거의 찾아볼 수 없다고 하였다. 따라서 녹색 채소의 비타민 A 함량을 계산함에 있어 β -carotene만을 고려하여도 될 것이다.

식품 성분표와 HPLC 분석치 간에 가장 크게 차이가 나는 채소는 깻잎으로 분석치가 6배 가량 높았다. 취의 경우에도 분석치가 성분표 함량보다 5배 가량 높았으며, 쑥은 2배이상 높았다. 그리고 적상치, 시금치, 부추는 분석치가 다소 높았으며, 쑥갓은 분석치와 성분표상의 함량이 유사하였다. 식품 영양가표와 식품 성분표에 제시된 비타민 A 함량 출처는 농촌영양개선연구 조사사업 보고서(RNI report) 또는 국립보건원보(NIH report)로 7가지 채소류의 경우 출처가 동일하였는데도 함량이 서로 달랐으며 식품 영양가표 함량보다 식품 성분표 함량이 다소 높았다.

4. HPLC의 반복 측정 정확도와 회수율 시험

상치 시료를 10회 반복 주입하여 변동계수를 산출한 결과¹⁴⁾ β -carotene 0.7%, lutein 1.0%로 반복 측정에 따른 오차는 매우 적었다. 그리고 표준물질 β -carotene과 lutein 일정량을 취 시료에 첨가한 다음 정량 분석을 실시하는 방법으로 회수율을 시험한 결과¹⁵⁾ β -carotene 100.5%, lutein 99.2%로 나타나 매우 양호하였다.

IV. 요약

Carotenoids 급원 식품인 녹색 채소류 중 식품 성분표상에서 비타민 A 함량이 비교적 많은 깻잎, 쑥, 취, 상치, 시금치, 부추 및 쑥갓을 시료로 HPLC를

사용하여 β -carotene과 lutein 함량 분석결과를 요약하면 다음과 같다.

1. β -carotene은 7가지 녹색잎 채소류 중 깻잎이 12,570 $\mu\text{g}/100\text{g}$ 으로 가장 많이 함유되어 있었으며, 쑥(11,335 $\mu\text{g}/100\text{g}$), 취(11,238 $\mu\text{g}/100\text{g}$), 녹색잎 상치(9,869 $\mu\text{g}/100\text{g}$), 시금치(6,689 $\mu\text{g}/100\text{g}$), 부추(5,664 $\mu\text{g}/100\text{g}$), 쑥갓(3,601 $\mu\text{g}/100\text{g}$), 적상치(3,299 $\mu\text{g}/100\text{g}$)의 순이었다.
2. Lutein의 경우 깻잎이 13,718 $\mu\text{g}/100\text{g}$ 으로 가장 많이 함유되어 있었으며, 취(11,989 $\mu\text{g}/100\text{g}$), 쑥(11,522 $\mu\text{g}/100\text{g}$), 시금치(10,115 $\mu\text{g}/100\text{g}$), 녹색잎 상치(10,307 $\mu\text{g}/100\text{g}$)의 순이었다.
3. 깻잎, 쑥, 취 및 푸른잎 상치의 β -carotene 함량은 총 carotenoids 함량의 47.8~49.6% 이었으며, 그 외의 것은 37.7~41.4% 이었다.
4. 본 연구의 녹색잎 채소류 비타민 A 함량 분석치(HPLC 분석치)는 식품 성분표 수치와 비교할 때 쑥갓을 제외하고는 2~6배 높은 것으로 측정되었다.

이상의 결과에서 녹색잎 채소류의 비타민 A 함량은 품종별로 차이가 있을 뿐 아니라 분석방법에 따라서도 그 차이가 크므로 현재 섭취되는 채소류의 함량을 정확한 분석방법으로 분석하여 개정할 필요성이 제기된다.

V. 참고문헌

1. Krause, M. V. and Mahan, L. K. : Vitamins in Food, Nutrition and Diet Therapy, 6th ed, p. 150-154, W.B. Saunders Company, 1979.
2. 보건복지부 : '94 국민영양조사 결과보고서, p. 33, p. 47, 1996.
3. Heinonen, M. I., Ollilainen, V., Linkola, E. K., Varo, P. T. and Koivistoinen, P. E. : Carotenoids in finnish foods : Vegetables, fruits, and berries, J. Agric. Food Chem. 37:655-659, 1989.
4. Simpson, K. L. and Chichester, C. O. :

- Metabolism and nutritional significance of carotenoids, *Ann. Rev. Nutr.* 1:351-374, 1981.
5. 한국 영양학회 : 한국인 영양 권장량, 제 6차 개정, p. 215-339, 1995.
 6. 농촌진흥청 : 농촌영양개선 연수원, 식품 성분표, 제 4개정판, 1991.
 7. Bureau, J. L. and Bushway R. J. : HPLC determination of carotenoids in fruits and vegetables in the United States, *J. Food Sci.* 51:128-130, 1986.
 8. Bushway, R.J. : Determination of α - and β -carotene in some raw fruits and vegetables by high-performance liquid chromatography, *J. Agric. Food Chem.* 34:409-412, 1986.
 9. 김나경, 김영남 : HPLC를 이용한 고추 및 고추 가공품의 비타민 A 함량 측정, *한국영양학회지* 25 : 389-396, 1992.
 10. Grando, F., Olmedilla, B., Blanco, I. and Rojas-Hidalgo, E. : Carotenoids composition in raw and cooked spanish vegetables, *J. Agric. Food Chem.*, 40:2135, 1992.
 11. Davies, B. H. : Carotenoids in Chemistry and Biochemistry of Plant Pigments, vol 2, Goodwin, T.W. ed., p. 149-153, Academic Press, 1976.
 12. Heinonen M. Z. : Carotenoids in finnish food : Vegetables, fruits and berries, *J. Agric. Food Chem.* 39:1094-1097, 1989.
 13. Khachik F., Goli, M. B., Beecher G. R., Holden J., Lusby W. R., Tenorio M. D., and Barrera M. R. : Effect of food preparation on qualitative and quantitative distribution of major carotenoids constituents of tomatoes and several green vegetables. *J. Agric. Food Chem.* 40:390-398, 1992.
 14. Bieri, J. G., Tolliver, T. J. and Catignani, G. L. : Simultaneous determination of α -tocopherol and retinol in plasma or red cells by high pressure liquid chromatography, *Am. J. Clin. Nutr.* 32:2143-2149, 1979.
 15. De Ruyter, M. G. M. and De Leenheer, A. P. : Determination of serum retinol(vitamin A) by high-speed liquid chromatography, *Clin. Chem.* 22:1593-1595, 1976.