

한국산 호박의 Carotenoid 색소

황혜정 · 박용곤* · 석호문*

중앙대학교 식품공학과, *한국식품개발연구원

Carotenoid Pigment of Pumpkin Cultivated in Korea

Hea-Jeung Whang, Yong-Kon Park* and Ho-Moon Seog*

Dept. of Food Sci. and Technol., Chung-Ang University, Ansong 456-830, Korea,

*Korea Food Research Institute, Seoungnam, Korea

Abstract

In order to qualify and quantify carotenoid pigment of pumpkin were analyzed by HPLC, column chromatography and spectrophotometry. Eightyseven percent of total carotenoids in the pumpkin was in the fiber amounting 65.33mg%, however flesh and skin contained 6.61 and 3.31mg%, respectively. A silica gel column chromatography of the carotenoids produced 2 different peaks. The components eluted in peak II showed blue color when treated with hydrochloric acid. The fact suggested it contained epoxide and the component in peak II was a monol. By the separation with HPLC, α and β -carotene were the major compounds in the carotenoids. In fiber the total β -carotene content was 1.6 times higher than in the flesh and skin. The fiber contained less unidentified compounds than other part which contained 27.3~32.8%

Key words : carotenoid, pumpkin, HPLC, column chromatography, spectrophotometry.

서 론

호박(*Cucurbita* spp.)은 독특한 향미와 조직감 등으로 인하여 오래 전부터 한국인에게 친숙한 식량자원이나 현재 국내 호박의 재배면적은 2,500ha에서 생산량은 43,000M/T 정도에 불과, 전체 채소중 차지하는 비중은 1%도 미치지 못하여 그 규모는 극히 미미한 실정이다¹⁾. 그러나 호박은 다른 과채류에 비해 기후조건에 대한 적용범위가 넓고 뿌리의 발달이 좋으므로 흡비력이 강하여 다른 작물의 재배가 곤란한 척박한 토양에서도 비교적 잘 자라며, 가뭄에도 강하므로 한국의 기후 풍토에서는 잠재생산 가능성이 대단히 높은 작목의 하나로 간주되고 있다²⁾.

현재 우리나라에서 재배되는 호박 종류는 여러 가지가 있지만 편이상 성숙도에 따라 애호박과 늙은 호박으로 부르고 있다. 옛부터 늙은 호박은 구수하면서도 들큰한 호박 자체의 맛을 이용한 호박죽, 호박범벅, 호박엿 등의 가공식품 형태만으로 호박의 소비

백, 물호박떡 등의 전통식품으로 전수되어져 왔으며, 위장이 약한 사람, 회복기의 환자, 산후에 부기가 난 사람들에게 좋은 식품³⁾으로 알려져 민간요법에 많이 이용되어 왔다.

호박의 영양성분^{4~6)}으로는 회분, 지질, 단백질, 유리당, 유기산, 비타민 C, 카로틴 등이 알려져 있으며, 특히 카로틴은 비타민 A 전구체로 항암능력^{7~10)}과 면역기능의 향진력^{11,12)} 그리고 심장질환에 대한 영향¹³⁾ 등이 알려진 이래 단순한 색소로서의 의미를 벗어나 기능성 성분으로써 주목받고 있다. 외국의 경우에는 호박 중의 카로틴에 관한 연구^{14~16)}가 활발히 이루어진 편이다.

우리나라의 경우, 호박과 관련된 독특한 성분이나 주요 구성성분 등에 관한 과학적인 연구결과가 거의 보고된 바 없으므로 이를 이용한 다양한 제품개발에 기초자료가 부족하다. 현재 알려져 있는 호박죽, 호박범벅, 호박엿 등의 가공식품 형태만으로 호박의 소비

* Corresponding author : Hea-Jeung Whang

를 촉진시키기에는 한계가 있다. 뿐만 아니라 농산물 및 가공식품에 대한 수입개방화로 농가소득작목의 개발이 시급한 현실을 감안할 때 한국인의 식생활에 있어 점차 잊혀져 가고 있는 호박에 대한 새로운 가공법 개발에 따른 수요 창출이 가능하게 된다면 호박은 농가소득 증대를 위한 특화작목으로서 잠재력이 클 것으로 생각되고 있다.

본 연구는 우리나라의 늙은 호박 성분에 관한 체계적인 연구가 부족하므로 우선 carotenoid에 관한 기초 정보를 확립하고자 시도하였다. 늙은 호박의 carotenoid 색소를 분리하여 column chromatography, HPLC에 의하여 분포를 조사하고, 아울러 분광광도법으로 총함량을 정량하였다.

재료 및 방법

1. 재료

늙은 호박(*Cucurbita moschata* DuRoi)은 1989년 가을에 수확한 것으로 개당 평균 중량은 3~4kg의 것을 수원 영동시장에서 구입하여 사용하였다.

2. 시료의 전처리

카로테노이드의 추출은 황과 윤¹⁷⁾의 방법으로 다음과 같다. 호박을 껍질, 과육, 내부섬유상으로 분리하여 각 시료 50g을 분쇄한 후 10% methanol 용액을 가하여 교반, 추출하고 methanol 여과액에 색이 추출되지 않을 때까지 이 조작을 반복하였으며, 수용성 색소가 제거된 잔사에 다시 0.01% BHT가 함유된 아세톤 용액을 가하여 잔사의 색이 완전히 탈색될 때까지 추출, 여과하여 얻은 용액을 40°C에서 감압, 농축하였다. 농축액을 20ml 에테르 용액으로 용해한 후 에멀선화를 방지하기 위해 포화염화나트륨 용액을 가하여 진탕후 분리, 정제하였으며, 분리, 정제시킨 에테르 용액에 동량의 5% KOH/ethanol 용액을 가하여 실온의 하룻밤 동안 암소에서 검화시켰다. 검화된 용액을 다시 포화염화나트륨 용액을 가하여 분리, 정제하는 조작을 3회 반복한 후 농축하였으며, 이들 색소 농축물은 산화를 방지하기 위해 0.01% BHT가 함유된 클로로포름 용액 10ml에 용해하였다.

3. 총 카로테노이드의 정량

위와 같이 전처리한 색소액은 Umeda 등¹⁸⁾의 분광광도법을 응용하여 표준품 β -carotene을 0.01% BHT가 함유된 클로로포름에 용해한 후 465nm에서 검량곡선을 작성하였다. 검량곡선의 기울기는 $Y=0.367X$

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

추출과정에서 얻은 최종색소액을 465nm에서 흡광도가 0.2~0.5의 범위가 되도록 클로로포름으로 희석한 다음 465nm에서의 흡광도를 측정하여 그 함량을 β -carotene상당량으로 산출하였다.

4. Column chromatography

전처리된 색소액은 황 등¹⁹⁾의 방법을 응용하여 분리하였다. 클로로포름 색소액 4ml를 silica gel(Wako gel C-300, Japan) 칼럼(2×30cm)에 주입하고, pet. ether-methanol-acetone (100 : 5 : 0 → 30, v/v)을 이동상으로 하였다. 속도는 84ml/hr로 하여 농도기울기로 용출하였다. 용출액은 튜브당 7ml씩 fraction collector(Adventec SF 12120, Japan)로 분취한 다음 460nm에서 흡광도를 측정하였다.

한편, epoxide기를 확인하기 위하여 Davies²⁰⁾ 방법을 응용하여 염산테스트 하였다. 7ml씩 분취된 튜브용액을 1ml씩 다른 튜브에 옮겨서 0.1N HCl/ethanol 용액 1ml를 첨가한 다음 15분간 방치한 후 색의 변화를 관찰하였다.

5. High performance liquid chromatography

늙은호박 부위별로 전처리하여 얻은 색소액은 황 등¹⁹⁾의 방법과 같은 조건에서 분리하였다. 사용한 HPLC는 Gilson 305 system(USA)이었으며, μ Bondapak C18(3.9×3mm, Waters, USA)컬럼 두 개를 연결하였다. UV-visible variable wavelength detector(Gilson 119)로 436nm(0.1 A.U.F.S)에서 검출하였으며 유속은 1.5ml/min이었다. 시료의 일회 주입량은 20 μ l 이었다. 용매는 90% methanol(A용매)과 acetone(B용매)으로 linear gradient하였다. 처음 10분동안 A용매만 흐르게 한 후 10분부터 70분까지 B용매를 70%까지 높여서 흐르게 하였다.

결과 및 고찰

1. 총 카로테노이드의 함량

분광광도법으로 총 카로테노이드의 함량을 측정하였으며, 표준물질로 사용한 β -carotene의 흡광계수는 $E^{1\%} = 2660$ (λ_{max} 465nm)으로서 Umeda 등¹⁸⁾의 $E^{1\%} = 2500$ (λ_{max} 451nm), Ivan²¹⁾의 $E^{1\%} = 2505$ (λ_{max} 441nm)와 차이가 있으나 표준품 β -carotene의 순도, 용매조건, 측정파장 등에 따른 차이로 생각된다.

Table 1. Total carotenoid contents in component parts of pumpkin

(mg%, fresh weight)			
Skin	Flesh	Fiber	Total
3.31(4.4) ¹⁾	6.61(8.8)	65.33(86.8)	75.25(100)

¹⁾(): % of each fraction to the total carotenoid.

호박 부위별 총합량을 측정한 결과 Table 1과 같이 부위에 따라 큰 차이를 보였다. 내부섬유상 물질이 65.33mg%로 총 합량의 87%를 차지하였으며, 과육부위가 6.61mg%이었고 과피가 3.31mg%로 가장 낮았다. Sazanova¹⁴⁾은 *Cucubita maxima*호박 카로틴함량을 13.5~19mg%, Sokolov¹⁵⁾은 *C. moschata*호박 함량을 11.6mg%라고 하였다. 또한 여러 가지 채소의 carotene 함량을 조사한 결과, 호박의 경우 0.3~10.9 mg%정도 분포되어 있다고 Vyrodoва²²⁾가 보고한 바 있으며, Gopalakrishnan²³⁾은 18가지 다른 유전자형의 호박에 대해 분석한 결과 건물당 0.132~0.527%라고 하였다. 이들의 결과와 본 연구결과는 차이를 보이고 있으나 이는 호박의 품종, 재배조건과 시료처리시의 부위별 세편 정도의 차이에서 기인된 것으로 생각된다. 일반적인 호박가공품의 경우, 박피하여 제조하는데 호박의 과육과 내부 섬유상 물질만을 사용하더라도 호박색소 총량의 거의 95%를 취할 수 있으므로 색소측면에서 손실이 크지 않음을 알 수 있었다.

2. Column chromatography에 의한 분리

호박 추출액을 silica gel column chromatography로 분리한 결과 Fig. 1에서 보는 바와 같이 각 추출액들의 농도차에 의해 피크의 크기는 다소 다르나 호박의 부

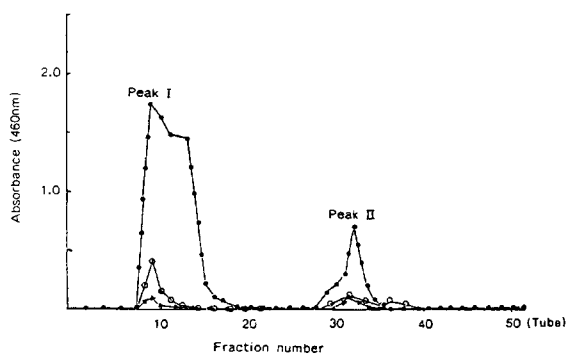


Fig. 1. Elution patterns of carotenoids in component parts of pumpkin on Wako gel C-300.

▼—▼ Obtained from pumpkin skin, ●—● Obtained from pumpkin fiber, ○—○ Obtained from pumpkin flesh.

위에 관계없이 2개 피크로 분리되었으며, 각각 피크 I과 피크 II로 명명하였다. 분리된 피크들이 epoxide기를 함유하고 있는지를 확인하기 위하여 각 분획물에 알콜성 염산을 가하여 반응시킨 결과, 피크 I은 반응이 없었으나 피크 II는 청색으로 변색되었다. Curl과 Bailey²⁴⁾의 결과를 참조하면 피크 I은 수산기와 epoxide기를 갖지 않는 hydrocarbon 그룹, 피크 II는 epoxide기를 함유하는 monogroup임을 알 수 있었다.

3. 카로테노이드 종류

색소 추출액을 HPLC한 결과 Fig. 2, Fig. 3 및 Table 2와 같이 5종의 carotenoid를 확인할 수 있었다. 구성비에 대한 퍼센트로 표기한 결과 β -carotene과 α -carotene이 주된 성분으로 전체 카로테노이드 67%~96%를 차지하였다. 호박의 부위에 따른 함량을 비교하면 껍질 및 과육부위의 경우 유사한 조성 및 함량비를 나타내었으나, 내부섬유상의 경우 β -carotene이 64.5%로 다른 부위에 비해 1.6배 높았다. 특히 섬유상 부위는 호박껍질과 과육 부위의 색소액에 다량 존재하는 미확인 성분이 1.5%로 낮았다.

Hidaka 등²⁵⁾은 *C. moschata*와 *C. maxima*호박에서 α -carotene, β -carotene, β -carotene 5,6-epoxide, β -cryptoxanthin, lutein, taraxanthin, zeaxanthin, luteoxanthin 및 auroxanthin으로 분리하였으며, 구성 패턴은 lutein, β -carotene, luteoxanthin이외 다른 carotenoid와 유사한 것으로 보고하였다. Lee 등¹⁶⁾은 신선한 호박과 통조림한 호박의 carotenoid를 분배크로마토그래피에 의해 9종으로 분리하였는데 hydro-

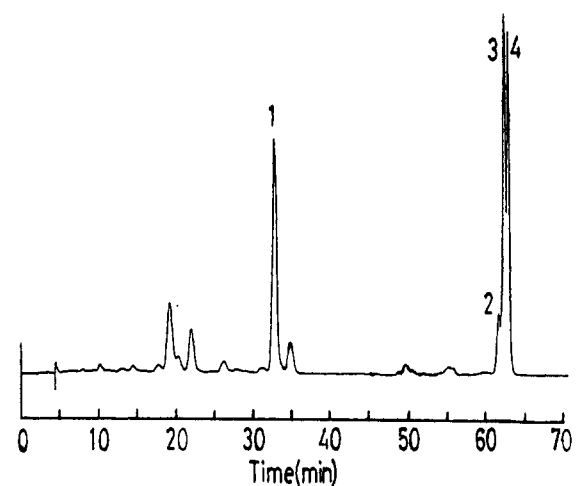


Fig. 2. HPLC of authentic carotenoids. Peak No. 1: Lutein, 2: Lycopene, 3: α -carotene, 4: β -carotene.

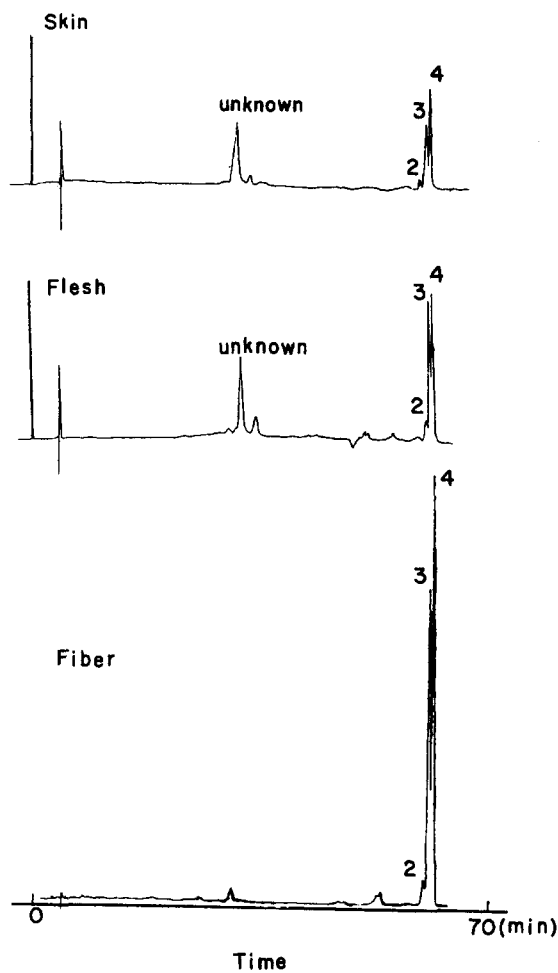


Fig. 3. HPLC of carotenoids in component parts of pumpkin. Peak No. 2: Lycopene, 3: α -carotene, 4: β -carotene.

carbon그룹인 β -carotene이 가장 많이 존재하며, 비

Table 2. Percentage of individual carotenoids in component parts of pumpkin

Peak No.	Rt (min)	Carotenoids	Pumpkin (HPLC area %) ¹⁾		
			(HPLC area %) ¹⁾		
			Flesh	Fiber	Skin
1	32.3	Lutein	-	-	-
2	33.2	Unknown	32.8	1.5	27.3
3	64.2	Lycopene	t	2.6	t
4	65.0	α -carotene	31.6	31.4	31.5
5	65.5	β -carotene	35.6	64.5	41.2

¹⁾ Expressed as the percentage of the total carotenoid recovered.

타민 A전구체의 활성을 갖는 β -carotene, γ -carotene, α -carotene, β -zeacarotene은 총 카로테노이드에 대한 상대적 분포가 각각 67%, 3%, 2% 및 1%라고 하였다.

요 약

우리나라 늙은 호박의 carotenoid함량을 확인하기 위하여 silica gel column chromatography, HPLC 및 분광광도법을 행하였다. 부위별 호박의 총카로테노이드 함량은 내부섬유상 물질이 65.33mg%로 호박 총카로테노이드의 87%를 차지하였고, 과육, 껍질은 6.61, 3.31mg%였다. Silica gel column chromatography 결과 2개의 피크로 분리되었고 이 중 피크 II는 염산반응 시 청색을 나타내어 epoxide 기를 함유하는 그룹으로 나타났으며 피크 I은 hydrocarbon 그룹으로 판명되었다. 호박 색소액을 HPLC로 분리, 정량한 결과 β -carotene과 α -carotene이 주된 성분으로서 껍질과 과육부위는 유사한 조성비를 나타내었으나 섬유상은 β -carotene이 64.5%로 이들 부위보다 1.6배나 높았고, 또한 섬유상 부위는 다른 부위에서 다량(27.3~32.8%) 존재하는 미확인 성분의 함량이 극히 낮았다.

참고문헌

- 농림수산부 : 농림통계연보(1997).
- 강호윤, 박승중, 신연표, 여인호, 유근배, 정연규 : 채소 원예학. 학문사, 서울, p.201(1978).
- 정동효: 식품의 생리활성. 선진문화사, 서울, p. 95(1998).
- Wills, R. B. H., Lim, J. S. K. and Greenfield, H.: Composition of Australian foods. 39. Vegetable fruits. *Food Technology in Australia*, 39, 488~492(1987).
- Sharma, B. R., Daljeet Singh, Saimbhi, N. S., Bawa, A. S. and Shukla, F. C.: Varietal variation in the chemical composition of summer squash. *Indian Journal of Agricultural Sciences*, 49, 30~36(1979).
- Kiziriya, K. P. and Kaishauri, G. N.: Technological characteristics of pumpukin varieties, *Kartofel'i Ovo-shchi*, 1, 37~44(1983).
- Rouseff, R. L., and Nogy, S.: Health and nutritional benefits of Citrus fruit components. *Food Technol.*, 10, 125~129(1994).
- Burton, G. W., and Ingold, G. W.: β -carotene : An unusual type of lipid antioxidant. *Science*, 224, 56~63(1984).
- Krinsky, N. I., and Deneke, S. M.: Interaction of oxygen and oxy-radicals with carotenoids. *J. Nat.*

- Cancer Inst.*, 69, 205~210(1982).
10. Peto, R., Doll, R., Buckley, I. D., Sporn, M. B.: Can dietary beta-carotene materially reduce human cancer rates. *Nature*, 290, 201~208(1981).
 11. Bendich, A.: Crotenoids, In *Chemistry and Biology*, Krinsky, N.Y., Mathews-Roth, M.M., Taylor, R.F.(ed.), New York, p.323~342(1990).
 12. Mathews-Roth, M. M.: Recent progress in the medical applications of carotenoids. *Pure Appl. Chem.*, 63, 147~152(1991).
 13. Gerster, H.: Potential role of β -carotene in the prevention of caroliovvascular disease. *Int. J. Vit. Nutri. Res.*, 16, 277~283(1991).
 14. Sazanova, N. M. : New pumpukin varieties. *Kartofel'i Ovoshchi*, 1, 35~39(1983).
 15. Sokolov, D. I. : Khersonskaya pumpukins. *Kartofel'i Ovoshchi*, 2, 35~41(1984).
 16. Lee, C. Y., Smith, N. L. and Robinson, R. W. : Carotenoids and vitamin A value of fresh and canned winter squashes. *Nutrition Reports International*, 29, 129~133(1984).
 17. 황혜정, 윤광로 : 한국산 감귤의 carotenoid계 색소. *한국식품과학회지*, 27, 950~957(1995).
 18. Umeda, K., Tanaka, Y., and Ohira, K.: Carotenoid pattern of Citrus Unshiu flesh analysis of orange juice (I). *Nippon Shokuhu Kogyo Gakkaishi*, 18, 13~20(1971).
 19. 황혜정, 박용근, 석호문 : 열풍건조에 따른 감귤과피의 Carotenoid색소 변화. *산업식품제조학회지*, 2, 91~99(1998).
 20. Davies, B. H. : Carotenoids. In *Chemistry and Biochemistry of Plant Pigment*, Vol. 2, T. W. Goodwin, (ed.), Academic Press, London, p.38~165(1980).
 21. Ivan, S.: Provitamin A and carotenoid content of orange juice. *J. Agr. Food Chem.*, 25, 1132~1139(1977).
 22. Vyrdova, A. P., Andryushchenko, V. K. and Zatuliveter, V. I. : Contents of β -carotene in various vegetables. *Fiziologiyai Biokhimiya kul'turnykh Rastenii*, 20, 167~173(1988).
 23. Gopalakishnan, T. R., Gopalakrishnan, P. K. and Peter, K. V. : Variability, heritability and correlation among polygenic characters in pumpkin. *Indian Journal of Agricultural Sciences*, 50, 925~932(1980).
 24. Curl, A. L., and Bailey, G. F.: The state of combination of the carotenoid of valencia orange juice. *Food Res.*, 20, 371~377(1956).
 25. Hidaka, T., Anno, T. and Nakatsu, S. : The composition and vitamin A value of the carotenoids of pumpkins of different colors. *J. Food Biochemistry*, 11, 59~65(1987).

(1999년 8월 10일)