

연구노트

가열조리에 따른 프로비타민 A 강화 쌀의 카로티노이드 함량

이영택^{1†}

¹경원대학교 식품생물공학과

Influence of Cooking on Carotenoid Contents in Provitamin A-Biofortified Rice

Young-Tack Lee^{1†}

¹Department of Food Science and Biotechnology, Kyungwon University, Seongnam 461-701, Korea

Abstract

This study was conducted to investigate the effects of different cooking methods on the carotenoid content in genetically modified(GM) provitamin A-biofortified rice. The proximate components (moisture, protein, lipid, and ash) of GM rice were similar to those of conventional non-GM rice. Provitamin A-biofortified rice was cooked in various ways, including boiling in water and steaming/roasting. Carotenoid composition was determined by HPLC. Total carotenoid contents of provitamin A-biofortified brown and milled rice were 122.79 $\mu\text{g}/100\text{ g}$ and 125.44 $\mu\text{g}/100\text{ g}$, respectively. Compared with raw unprocessed samples, boiling caused approximately 20% carotenoid loss. In contrast, steaming/roasting decreased carotenoid content by 78%.

Key words : genetically modified(GM), provitamin A-biofortified rice, cooking, carotenoid

서 론

유전자변형(Genetically Modified, GM)작물은 콩, 옥수수, 목화, 유채 등 주요 작물들이 제초제, 해충, 병 저항성을 지니도록 개발되어 상업적으로 이용되기 시작되면서 식량 부족, 지구 환경의 변화, 농경지 및 생산성 감소 등의 문제점을 극복하는 방안으로 인식되고 있다(1). 현재 국내에서도 다양한 종의 유용 GM작물들이 개발되고 있으며 안전성 평가를 통해 상업화를 위한 단계를 준비중에 있다(2). 쌀은 전 세계 인구의 반 이상이 주식으로 이용하는 매우 중요한 작물이다. 쌀은 일반적으로 도정과정을 거쳐 백미로 가공하여 이용됨에 따라 백미에는 현미에 비해 비타민, 무기질 등 여러 가지 필수 미량영양소가 부족하다(3). 쌀의 영양학적 품질을 향상시키기 위한 중요한 접근 방법으로 유전공학 기술이 이용되고 있으며(4), 쌀 배유에 provitamin A인 베타-카로틴(β -carotene)을 생성하는 형질전환 쌀인 일명 황금쌀(golden rice)이 vitamin A 결핍을 줄이기 위한 방안으로

개발되었다(5-7). 최근 국내에서는 고추(*Capsicum*) 카로티노이드(carotenoid) 대사관련 유전자를 쌀의 배유부위에 발현시킨 베타-카로틴 생합성 벼를 개발하였다(8).

카로티노이드는 자연계에 널리 분포하는 중요한 색소물질로서 식물은 물론 세균, 미세조류, 곰팡이에서도 합성된다. 카로티노이드 물질은 비타민 A 전구체로서 이용되며, 항산화 효과가 뛰어나 인체의 노화방지, 항암 효과 등 영양성과 기능성이 우수한 생리적 기능성을 가지고 있다(9,10). 카로티노이드는 자연계에서 불안정한 구조로 존재하기 때문에 온도, 빛, 산소, 금속이온 등에 의해 영향을 받으며 추출, 분쇄, 건조, 저장 등의 가공조건에 의해 산화되거나 이성질화될 수 있다(11,12). 식품의 조리과정은 산화에 의해 카로티노이드를 분해시키거나 지속적인 열처리에 의해 이성질화를 유도하여 카로티노이드의 손실을 초래할 수 있는 것으로 알려져 있다(13).

GM작물은 개발과정에서부터 환경방출전 환경위해성과 최종적으로 소비자에게 전달되는 과정에서 발생할 수 있는 인체위해성에 대하여 철저한 검증과정을 거쳐야 한다(14). 일반적으로 GM식품의 안전성은 그의 traditional counterpart

[†]Corresponding author. E-mail : ytleee@kyungwon.ac.kr,
Phone : 82-31-750-5565, Fax : 82-31-750-5273

와 비교시 그만큼 안전하다는 것을 확인하는 것을 목표로 하여 영양성분의 실질적동등성(substantial equivalence)에 의한 안전성 평가가 이루어 지며(15) 실질적동등성에 차이가 있을 경우 독성, 알레르기 유발 가능성 등을 평가할 필요가 있다(16). 그리고 비타민 A 강화 벼와 같은 영양성분 강화 쌀은 집에서 조리하는 경우를 포함하여 가공처리에 따른 잠재적인 효과가 고려되어야 하는데 조리나 가공 후에 주요 영양소의 함량변화 및 생체이용률 등에 변화가 일어날 수 있기 때문이다(15).

본 연구에서는 국내에서 개발된 유전자변형 프로비타민 A 강화 벼로부터 얻은 쌀을 가열조리에 의해 가공처리했을 때 카로티노이드 함량에 미치는 영향을 조사하고자 하였다.

재료 및 방법

재 료

실험에 사용한 벼 시료는 모종인 낙동벼와 수원과 군위에서 재배한 유전자변형 프로비타민 A 강화 벼로서 농촌진흥청 국립농업과학원 생물안전성과로부터 제공받아 사용하였다. 냉장보관한 벼를 제현기(Satake rice mashing Type THU, Satake, Hiroshima, Japan)를 이용하여 현미를 제조하였으며, 이 현미를 도정기(Testing rice mill VP-31T, Fujihara Factory, Tokyo, Japan)로 도정하여 백미를 제조하였다. 현미와 백미는 정선후 0.5 mm screen을 사용한 Cyclotec 1093 Sample Mill(Tecator, Hoganas, Sweden)로 분쇄하여 분석용 시료로 사용하였다.

일반성분 분석

쌀 시료의 수분, 조단백, 조지방 및 회분 함량은 각각 AACC 방법(17) 44-15A, 46-13, 30-10, 76-1에 의해 분석하였다.

가열조리

쌀 시료의 가열조리로 다음과 같이 열탕(boiling)에 의한 취반과 증자/볶음처리에 의한 두가지 방법을 사용하였다. 열탕처리로 현미 또는 백미 시료를 각각 뚜껑이 있는 알루미늄 용기(61 mm i.d × 36 mm)에 넣고 가수율을 1.4로 조절하여 증류수를 첨가한 후 1,500 mL의 증류수가 담긴 자동전기밥솥내의 금속철망위에서 30분간 취반하였으며 15분간 뜸을 들인 후 실온에서 냉각하였다. 취반 후 밥은 동결건조기(FD-5508, Ilshinlab, Korea)에서 2일간 동결건조하였다. 증자/볶음처리는 현미 또는 백미 시료에 10배량의 증류수를 첨가하여 실온에서 6시간 수침시켜 호화에 필요한 수분을 충분히 흡수시킨 다음 건조된 후 30분간 증자처

리하였으며 45℃ 열풍건조기에서 18시간 건조하였다. 건조 후 쌀 시료를 200℃로 조절된 볶음기(Tachwan Automatic Industry, Seoul, Korea)에서 12분간 볶음처리 하였다. 가열 조리한 쌀 시료는 Cyclotec sample mill을 사용하여 분쇄하여 분석 시료로 사용하였다.

카로티노이드 분석

쌀 시료 0.6 g을 시험관에 취해 ethanol 3 mL를 가하여 water bath에서 5분간 추출한 다음 80% KOH 0.2 mL를 가하여 water bath에서 10분간 반응시켰다. 여기에 cold water 1.5 mL와 hexane 1.5 mL를 넣고 vortex 한 후 원심분리하여(1,200 rpm, 5분) 상등액(hexane 층)을 분리하였다. 다시 hexane 1.5 mL를 넣고 원심분리하여 상등액을 분리하는 작업을 2회 반복하여 얻은 hexane층(4.5 mL)을 질소로 증발시킨 후 methanol:dichloromethane (50:50, v/v) 250 µL에 용해시켜 시험용액으로 하였다. 카로티노이드 분석에 사용된 기기는 HPLC (Shizadzu, Kyoto, Japan)였으며 PDA detector (450 nm)를 사용하여 검출하였다. Column은 YMC column (C30, 250 mm × 4.6 mm i.d., 3 µm particle size)을 사용하였다. HPLC의 이동상은 92% methanol with 10 mM ammonium acetate (A), 100% methyl tert-butyl ether (B)를 사용하여 gradient 법으로 분석하였으며 이동상은 1.0 mL/min의 속도로 분석하였다.

결과 및 고찰

일반성분

국내에서 개발하여 본 실험에 사용한 유전자변형 프로비타민 A 강화벼(GM 벼)와 모종 벼인 낙동벼(non-GM 벼)로부터 얻은 현미와 백미의 일반성분을 분석한 결과는 Table 1과 같다. 비타민 A 강화 현미는 조단백 7.00%, 조지방 2.38%, 조회분 1.33% 였으며 이는 낙동벼 현미의 조단백 6.91%, 조지방 2.62%, 조회분 1.25%와 유사하였다. 프로비타민 A 강화 백미의 경우 조단백 6.42%, 조지방 0.90%, 조회분 0.55%로 현미에 비해 조단백, 조지방 및 조회분 함량이 감소하였으며 낙동벼 백미와는 별 차이를 보이지 않았다. 쌀의 평균 일반성분 함량에서 현미는 조단백 7.1~8.3%, 조지방 1.6~2.8%, 조회분 1.0~1.5% 범위이고 백미는 조단백 6.3~7.1%, 조지방 0.3~0.5%, 조회분 0.3~0.8% 범위인 것으로 보고(3)한 바와 비교하여 프로비타민 A 강화 쌀은 백미에서 조지방 함량 수치가 약간 높은 것을 제외하고 일반쌀의 일반성분 함량 범위 내에 있는 것으로 분석되었다.

Table 1. Proximate compositions¹⁾ of provitamin A-biofortified rice and parental rice (% , d.b.)

Component	Milled rice		Brown rice	
	Provitamin A-biofortified	Parental	Provitamin A-biofortified	Parental
Moisture	9.96	10.14	9.80	10.25
Crude protein ²⁾	6.42	6.33	7.00	6.91
Crude lipid	0.90	0.52	2.38	2.62
Crude ash	0.55	0.40	1.33	1.25

¹⁾Values are means of triplicate analyses.²⁾Nitrogen × 5.95.**프로비타민 A 강화 쌀의 카로티노이드 함량**

프로비타민 A 강화 벼와 낙동벼로부터 얻은 쌀의 카로티노이드 조성 및 함량을 HPLC에 의해 분석한 결과는 Table 2에 나타나 있다. 낙동벼 현미와 백미의 총 카로티노이드 함량은 각각 12.51, 5.83 µg/100 g으로 일반쌀의 종실에 미량의 카로티노이드가 존재하는 것으로 분석되었다. 고추 카로티노이드 유전자를 도입하여 형질전환 시킨 프로비타민 A 강화 벼의 생합성된 카로티노이드로 β-carotene, lutein, zeaxanthin, α-carotene을 분리하였으며(Fig. 1) 현미와 백미의 총 카로티노이드 함량은 각각 122.79, 125.44 µg/100 g으로 현미와 백미에 비슷한 수준으로 포함되어 있음을 알 수 있었다. 프로비타민 A 강화 벼 현미에는 lutein이 60.19 µg/100 g(총 카로티노이드의 약 49%)으로 가장 많은 부분을 차지하였으며 그 다음으로 β-carotene이 48.87 µg/100 g(총 카로티노이드의 약 40%)으로 높은 함량을 보였다. 프로비타민 A 강화 벼 백미에도 lutein과 β-carotene이 각각 66.89, 37.62 µg/100 g으로 카로티노이드의 대부분을 차지하였으며 나머지로 zeaxanthin, α-carotene을 함유하고 있었다. 국내에서 개발된 베타-카로틴 생성 형질전환된 벼로부터 얻은 쌀에는 100 g당 약 0.2 mg 정도의 카로티노이드가 생성된 것으로 보고한(8,18) 바 있으며, 카로티노이드 추출 및 분석조건에 따라 그 함량에서 다소간의 차이가 발생하는 것으로 생각되었다.

Table 2. Carotenoid contents¹⁾ of raw provitamin A-biofortified rice and parental rice (µg/100 g)

	Milled rice		Brown rice	
	Provitamin A-biofortified	Parental	Provitamin A-biofortified	Parental
β-Carotene	37.62	1.41	47.87	4.44
Lutein	66.89	4.35	60.19	6.65
Zeaxanthin	8.21	0.07	5.59	1.42
α-Carotene	10.07	ND ²⁾	11.79	ND
Total	122.79	5.83	125.44	12.51

¹⁾Values are means of duplicate analyses.²⁾Not detected.**가열조리에 따른 프로비타민 A 강화 쌀의 카로티노이드 함량**

카로티노이드는 빛, 열, 산소 또는 산에 의해 불안정하며 식품가공중 특히 가열과정은 식품에 존재하는 카로티노이드의 profile에 영향을 주는 것으로 알려져 있다(13). 쌀은 일반적으로 향미와 전분소화성이 향상되도록 적당한 물을 가하여 가열조리하는 밥형태로 섭취되고 있으며 곡류의 섭취형태가 다양화됨에 따라 밥 뿐 만 아니라 곡물을 볶아 가루로 만든 미숫가루나 선식 등의 다양한 형태로도 섭취할 수 있다(19). 가열조리에 따른 프로비타민 A 강화 쌀의 카로티노이드를 HPLC에 의해 분석한 chromatogram은 Fig. 1에 나타나 있다. 열탕에 의해 밥형태로 가열처리한 프로비타민 A 강화 쌀의 카로티노이드 함량을 분석한 결과 프로비타민 A 강화 쌀 백미의 총 카로티노이드 함량은 원곡의 122.79 µg/100 g에서 열탕조리 후 98.25 µg/100 g으로 감소하였으며 특히 lutein과 zeaxanthin의 감소폭이 상대적으로 크게 나타났다(Table 3). 프로비타민 A 강화 쌀 현미는 열탕조리 후 총 카로티노이드 함량에 별 차이가 없는 것으로 나타났다. 낙동벼 백미와 현미 원곡의 총 카로티노이드 함량은 5.83, 12.51 µg/100 g에서 열탕처리에 의해 각각 3.38, 10.62 µg/100 g으로 다소 감소하였다.

Table 3. Carotenoid contents¹⁾ of provitamin A-biofortified rice and parental rice after boiling treatment (µg/100 g)

	Milled rice		Brown rice	
	Provitamin A-biofortified	Parental	Provitamin A-biofortified	Parental
β-Carotene	33.91	ND ²⁾	43.01	2.6
Lutein	49.19	3.38	60.37	6.58
Zeaxanthin	4.72	ND	5.69	1.44
α-Carotene	10.43	ND	12.95	ND
Total	98.25	3.38	122.02	10.62

¹⁾Values are means of duplicate analyses.²⁾Not detected.**Table 4. Carotenoid contents¹⁾ of provitamin A-biofortified rice and parental rice after steaming/roasting treatment (µg/100 g)**

	Milled rice		Brown rice	
	Provitamin A-biofortified	Parental	Provitamin A-biofortified	Parental
β-Carotene	12.31	ND ²⁾	15.93	1.21
Lutein	8.24	ND	3.75	ND
Zeaxanthin	1.65	ND	1.29	ND
α-Carotene	4.98	ND	6.24	ND
Total	27.18	ND	27.21	1.21

¹⁾Values are means of duplicate analyses.²⁾Not detected.

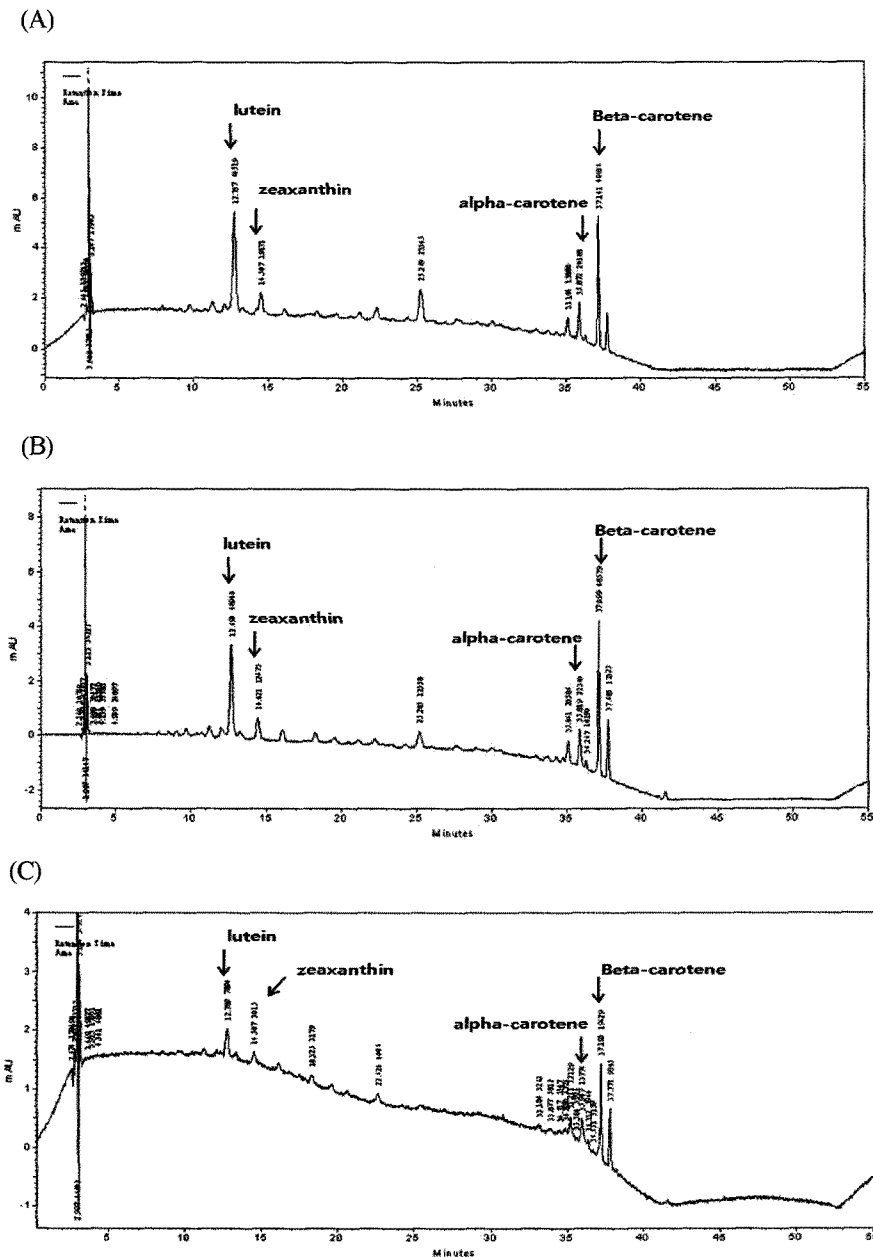


Fig. 1. Fig. 5. HPLC chromatograms of carotenoids in provitamin A-biofortified rice influenced by cooking. A, raw milled rice; B, cooked by boiling treatment; C, cooked by steaming/roasting treatment.

증자 및 볶음처리하여 조리 가공한 프로비타민 A 강화 쌀의 카로티노이드 함량을 분석한 결과는 Table 4와 같다. 증자 및 볶음처리 후 프로비타민 A 강화 쌀의 총 카로티노이드 함량은 백미와 현미에서 각각 27.18, 27.21 $\mu\text{g}/100\text{g}$ 으로 원곡의 약 22% 수준으로 현저하게 감소하였다. 프로비타민 A 강화 쌀의 lutein 함량은 백미 8.24 $\mu\text{g}/100\text{g}$, 현미 60.19 $\mu\text{g}/100\text{g}$ 으로 대부분이 소실되었으며 β -carotene 함량은 1/3 수준으로 감소함을 나타내었다. 낙동벼 백미에서는 증자/볶음처리 후 카로티노이드가 거의 검출되지 않았다. 프로비타민 A 강화 쌀의 가열조리시 증자/볶음 처리가 열

탕에 의한 가열조리에 비해 현저히 카로티노이드의 손실을 초래하는 것으로 나타났다. 열처리 중에 프로비타민 A는 β -carotene의 열적분해나 trans-cis-이성화에 따른 프로비타민 A의 함량을 저하시키는 것으로 보고된(20,21) 바 있다. 프로비타민 A 강화 쌀을 밥 형태로 조리시 카로티노이드 함량의 감소가 상대적으로 크지 않은 것은 가열처리 온도와 그 정도 때문으로 판단되어 프로비타민 A 강화 쌀을 조리 가공시에 카로티노이드 손실을 최소화하기 위해 과도한 열처리를 피하는 것이 바람직할 것으로 생각되었다.

요 약

국내에서 개발된 유전자변형 프로비타민 A 강화 벼로부터 얻은 쌀(현미와 백미)을 열탕 또는 증자/볶음에 의해 가열조리했을때 카로티노이드의 함량에 미치는 영향을 조사하였다. 프로비타민 A 강화 쌀은 모종 쌀과 비교하여 일반성분 함량이 유사하였으며, 현미와 백미의 총 카로티노이드 함량이 각각 122.79, 125.44 µg/100 g으로 분석되어 현미뿐만 아니라 도정한 백미의 배유에도 비슷한 함량의 카로티노이드를 포함하였다. 열탕에 의해 밥 형태로 가열 조리한 프로비타민 A 강화 쌀 백미는 카로티노이드 함량이 20% 이내의 감소를 보인 반면 증자/볶음처리한 프로비타민 A 강화 쌀은 백미와 현미 모두에서 카로티노이드 함량이 원곡의 1/4 수준으로 떨어져 급격한 카로티노이드 함량의 손실을 초래하였다. 따라서 프로비타민 A 강화쌀의 조리과정시 가열방법 및 열처리 정도는 카로티노이드의 보존을 위해 고려해야 할 중요한 요소인 것으로 판단되었다.

감사의 글

본 연구는 농진청 바이오그린21사업의 지원과 2010년도 경원대학교 지원에 의한 결과로 이에 감사드립니다.

참고문헌

- James C. (2007) Global status of commercialized biotech/GM crops, ISAAA Briefs No. 37-2007, ISAAA, Ithaca, N.Y.
- Woo HJ, Lim SH, Lee KJ, Won SY, Kim TS, Cho HS, Jin YM. (2006) Current development status on the genetically modified crops in Korea. *Korean J. Int. Agric.*, 18, 221-229
- Juliano BO, Bechtel DB. (1985) The rice grain and its gross composition. In: *Rice Chemistry and Technology*, Juliano, B.O. (Editor). AACC, St. Paul, MN, p.37-50
- Yonekura-Sakakibara K, Saito K. (2005) Review: genetically modified plants for the promotion of human health. *Biotechnol. Lett.*, 28, 1983-1991
- Ye X, Al-Babili S, Klott A, Zhang J, Lucca P, Beyer P, Potrykus I. (2000) Engineering the provitamin A (β -carotene) biosynthetic pathway into (carotenoid-free) rice endosperm. *Science*, 5, 287-303
- Hoa TTC, Al-Babili S, Schaub P, Potrykus I, Beyer P. (2003) Golden Indica and Japonica rice lines amenable to deregulation. *Plant Physiol.*, 133, 161-169
- Paine JA, Shipton CA, Chaggar S, Howells RM, Kennedy MJ, Vernon G, Wright SY, Hinchliffe E, Adams JL, Silverstone AL, Drake R. (2005) Improving the nutritional value of Golden Rice through increased pro-vitamin A content. *Nature Biotechnol.*, 23, 482-487
- Ha SH. (2009) Recombinant PIC gene including internal ribosome entry site sequence of crucifer-infecting Tobamovirus for β -carotene biosynthesis, expression vector comprising thereof and a transformant cell. Korean Patent, 10-2009-0084137
- Edge R, McGarvey DJ, Truscott TG. (1997) The carotenoids as antioxidants-a review. *J. Photochem. Photobiol.*, 41, 189-200
- Ziegler RGA. (1989) A review of epidemiologic evidence that carotenoids reduce the risk of cancer. *J. Nutr.*, 119, 116-122
- Minquez-Mosquera MI, Hornero-Mendez D. (1994) Comparative study of the effect of paprika processing on the carotenoids in peppers (*Capsicum annum*) of the Bola and Agridulce varieties. *J. Agric. Food Chem.*, 42, 1555-1560
- Markus F, Daood HG, Kapitany J, Biacs PA. (1999) Change in the carotenoid and antioxidant content of spice red pepper(paprika) as a function of ripening and some technological factors. *J. Agric. Food Chem.*, 47, 100-107
- Chandler LA, Schwarz SJ. (1988) Isomerization and losses of trans- β -carotene in sweet potatoes as affected by processing treatments. *J. Agric. Food Chem.*, 36, 129-133
- Lee KP, Kim DH, Kweon SJ, Baek HJ, Ryu TH. (2008) Risk assessment and variety registration of transgenic crops. *J. Plant Biotechnol.*, 35, 13-21
- OECD. (1993) Safety considerations of foods derived by modern biotechnology: concepts and principle. OECD, Paris
- Kim HC, Kim HM. (2003) Risk assessment of genetically modified organism. *J. Toxicol. Pub. Health*, 19, 1-12
- AACC. (2000) Approved Methods of the AACC. 10th ed., American association of cereal chemists, St. Paul, MN, U.S.A.
- Lee YT, Kim JK, Ha SH, Cho HS, Suh SC. (2010) Analyses of nutrient composition in genetically modified β -carotene biofortified rice. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.*, 39, 105-109
- Kim JH, Park PS, Kim JK. (2005) Manufacture of nutritionally balanced "Sunsik" for the moderns: Its quality characteristics. *Korean J. Food Preserv.*, 12,

- 123-129
20. Thakkar SK, Huo T, Maziya-Dixon B, Failla ML. (2009) Impact of style of processing on retention and bioavailability of β -carotene in cassava (*Manihot esculanta*, Crantz). J. Agric. Food Chem., 57, 1344-1348
21. Imsic M, Winkler S, Tomkins B, Jones R. (2010) Effect of storage and cooking on β -carotene isomers in carrots (*Daucus carota* L. cv. 'Stefano'). J. Agric. Food Chem., 58, 5109-5113

(접수 2010년 7월 15일, 수정 2010년 11월 3일, 채택 2010년 11월 5일)