

건조에 따른 한국산 호박의 Carotenoid 색소 변화

황 혜 정

중앙대학교 식량자원연구소

The Change of Carotenoid Pigment in Korean Pumpkin using Drying

Hea-Jeung Whang

Food Resource Institute, Chung-Ang University

Abstract

In order to study the change of carotenoid pigment in pumpkin using drying were analyzed by TLC, HPLC, column chromatography and spectrophotometry. Dehydrated pumpkin powder was prepared by hot air and freeze drying. A thin layer chromatography of the extracted carotenoid gave 5 bands. The pattern of chromatogram changed during drying and a diol groups was formed by drying. A silica gel column chromatography of the carotenoids with 2 different peaks was not changed by the drying, but peak II containing epoxide became slightly wider. Total amounts of carotenoid were calculated by the equivalance of β -carotene. The original carotenoid content of raw pumpkin was 92.3 mg%, however, it decreased to 68.2~83.6 mg% after drying. The analysis of HPLC showed that the compositions of β -carotene in total carotenoids was 31.4% in the freeze dried powder and was 28.9% of that in hot air dried powder. Lutein formed after drying consisted of 25~30%. The content of unknown compounds were about 30% of total carotenoids in the fresh pumpkin and they were not appear in the dried powder.

Key words: carotenoid, pumpkin, hot air drying, freeze drying

서 론

호박(*Cucurbita* spp.)은 박과에 속하는 일년생의 덩굴식물로서 열대 아메리카가 원산지이며 크게 동양계 호박(*C. moschata* Duch.)과 서양계 호박(*C. maxima* Duch.), 그리고 페포호박(*C. pepo* L.) 등 3가지 종류로 나눌 수 있다(이창복, 1984). 현재 우리나라에서 재배되는 호박에는 종류와 품종이 여러 가지 있지만 편의상 성숙도에 따라 애호박과 늙은 호박으로 부르고 있으나 기호면에서 반찬용으로 쓸 수 있는 동양계 호박에서 분리 육종한 애호박 전용 계통과 지나조생, 주키니등의 페포호박에 속하는 품종이 주로 재배되고 있어 완숙 후 수확하는 늙은 호박이 차지하는 비율은 20% 미만에 불과한 실정이다(강호운 등, 1978).

호박은 성숙함에 따라 당질과 비타민 A 등의 영양 성분이 증가하므로 간단한 주식이나 간식으로 많이 이용되어져 왔으며, 특히 우리나라의 경우에는 늙은 호

박이 가래, 기침, 당뇨병, 비만증, 환자의 회복기와 산후부기에도 좋다고 알려져 있으므로(정동효, 1998) 옛부터 민간요법으로 널리 사용되었다. 그러나 오늘날 국민 생활이 서구화되면서 간단한 인스턴트 식품이나 즉석 식품의 소비가 증가하여 그 이용 빈도가 감소되고 있는 실정이다. 따라서 현대인의 기호에 적합한 새로운 형태의 호박가공제품 및 가공제품을 위한 중간소재 개발은 늙은 호박의 소비를 창출함으로써 국내 부존자원의 이용 빈도를 높이고 생산농가의 소득증대를 기할 수 있을 것이다. 아울러 늙은 호박을 식품으로서 가치를 재조명하는 것도 바람직할 것으로 여겨진다.

호박에 관한 연구로는 국내의 경우 성분(김준평 등, 1978)이나 가공(석호문 등, 1990; 김길용, 1990a; 1990b)에 관한 것이 몇 편 알려져 있을 정도로 매우 미흡한 실정이나 외국의 경우에는 영양성분(Will *et al.*, 1987; Sharma *et al.*, 1979), 수확 후 처리 및 저장(Okada *et al.*, 1974), 향미물질(Schabert *et al.*, 1978; Banev *et al.*, 1977), 가공기술(Usacheva *et al.*, 1981) 등에 관하여 오래 전부터 폭 넓은 연구가 활발하게 진

행되어져 왔다. 특히 호박의 카로틴은 비타민 A 전구체로서 좋은 영양 공급원으로 평가되고 있으며 항산화제(Burton과 Ingold, 1984; Krinsky와 Deneke, 1982)나 항암작용(Coditz *et al.*, 1985; Mathews-Roth, 1985; 1991) 등의 기능성 소재로 주목받고 있다.

따라서 본 연구는 호박을 이용한 가공제품 제조시 년중 사용이 가능하고 간단하게 이용할 수 있는 방안의 하나로 열풍건조기와 동결건조기를 이용하여 호박분말을 제조하였을때 호박 중의 카로테노이드색소 변화를 알아보고자 하였다. 생시료와 두가지 건조방법에 따라 건조된 시료를 TLC, HPLC, spectrophotometer, column chromatography 등을 이용하여 비교, 검토하였다.

재료 및 방법

재료

늙은 호박(*Cucurbita moschata*, DUHC)은 1991년 가을에 수확한 것으로 개당 평균 중량이 3~4 kg의 것을 수원 영동시장에서 구입하여 사용하였다. 호박분말의 제조는 껍질과 씨를 제거하여 4등분하고 얇게 썰어 일부는 45°C의 열풍건조기(Samic Science Co., Do-600, 한국)에서 12시간 건조하였고, 나머지 시료는 -40°C 냉동기에 호박을 급속 동결시킨 다음 실험실용 동결건조기(Leybold-Heraeus, D4A, 독일)로 건조시켰다. 건조가 끝난 호박은 분쇄기로 분쇄하고 40 mesh 체를 통과시킨 후 시료로 사용하였다.

시료의 전처리

카로테노이드의 추출은 황혜정과 윤광로(1995)의 방법에 따랐다. 생호박은 껍질과 씨를 제거한 다음, 분쇄한 후 100 g을 시료로 취하였으며, 건조시킨 분말호박은 30 g씩 칭량하여 다음과 같은 방법으로 각각 전처리 하였다. 시료에 10% methanol 용액을 가하여 교반하여 추출하고 여과액에 색이 추출되지 않을 때까지 반복하였다. 수용성 색소가 제거된 잔사에 다시 0.01% BHT가 함유된 아세톤 용액을 가하여 잔사의

색이 완전히 탈색될 때까지 추출한 다음 여과하여 얻은 용액을 40°C에서 감압, 농축하였다. 농축액을 20 mL 에테르 용액으로 용해한 후 에멀전화를 방지하기 위해 포화염화나트륨 용액을 가하여 진탕 후 정제 하였으며, 에테르 용액에 동량의 5% KOH/ethanol 용액을 가하여 하룻밤 동안 실온의 암소에서 김화시켰다. 김화된 용액을 다시 포화염화나트륨 용액을 가하여 분리, 정제하는 조작을 3회 반복한 후 농축하였으며, 이들 색소 농축물은 산화를 방지하기 위해 0.01% BHT가 함유된 클로로포름 용액 10 mL에 용해시켰다.

총 카로테노이드의 정량

Umeda *et al.*(1971)의 분광광도법을 응용하여 표준품 β -carotene을 0.01% BHT가 함유된 클로로포름에 용해한 후 465 nm에서 검량곡선을 작성하였다. 이때 검량곡선의 함수는 $Y=0.367X$ ($Y=$ mg% of β -carotene, $X=$ absorbance)이고, $E_{1\%}^{1\text{cm}}=2660$ 이었다. 추출과정에서 얻은 최종색소액을 465 nm에서 흡광도가 0.2~0.5의 범위가 되도록 클로로포름으로 희석한 다음 465 nm에서 흡광도를 측정하여 β -carotene 상당량으로 산출하였다.

색소의 예비 확인

추출된 색소액은 황혜정 등(1998)의 방법으로 TLC와 column chromatography로 색소를 분리하였다. 사용된 TLC plate는 silica gel F254(20×20 cm, 두께 0.25 mm, Merck사, 독일)를 사용하였으며, 전개용매로는 pet. ether-methanol-acetone (100:5:5, v/v)의 혼합용매를 사용하여 전개시킨 다음 형성되는 황색의 반점을 육안으로 확인한 후 10% 황산을 분무하여 110°C에서 5분간 발색시켜 반점을 확인하였다.

색소액 4 mL는 silica gel(Wako gel C-300, 일본)으로 충전된 컬럼(2×30 cm)에 주입하고, pet. ether-methanol-acetone(100:5:0→30, v/v)을 이동상으로 하였다. 속도는 84 mL/hr이었으며 단계적 용리법으로 용출하였다. 용출액은 튜브당 7 mL씩 fraction collector(Adventec SF 12120, 일본)로 분취한 다음 460

Table 1. Working condition for analysing carotenoids by HPLC

Instrument	:	Waters associates 6000A pumps with model 660 solvent programmer
Column	:	Two of μ Bondapak C ₁₈ (3.9×300 mm) and one of guard column (AX Corasil)
	:	Eluent #1: MeOH: H ₂ O(90:10, v/v)
	:	Eluent #2 : Acetone
Gradient	:	100% eluent #1 from 0 to 10 min, ramp to 70% eluent #2 at 70 min(linear)
Flow rate	:	1.5 mL/min
Detector	:	Waters associate fixed wavelength detector 436 nm, 0.1 A.U.F.S.

nm에서 흡광도를 측정하였다. 한편, epoxide 작용기를 확인하기 위하여 Davies(1980) 방법을 응용하여 염산 테스트 하였다. 즉 7 mL씩 분취된 튜브용액을 1 mL 씩 다른 튜브에 옮겨서 0.1N HCl/ethanol 용액 1 mL 를 첨가한 다음 15분간 방치한 후 색의 변화를 관찰 하였다.

호박분말의 색도는 색차계(Hunter Lab., Model CQ-1200x, 미국)를 이용하여 L(lightness), a(redness), b(yellowness) 값으로 나타내었으며, 이때 사용한 표준 백색판은 L = 89.2, a = 0.921, b = 0.78 이었다.

개별 카로테노이드의 분리

황혜정 등(1998)의 방법과 같은 조건에서 HPLC 하였으며 분석조건은 Table 1과 같다.

결과 및 고찰

총 카로테노이드의 함량 비교

열풍 및 동결 건조한 호박분말과 건조하지 않은 호박에서 추출한 색소액들의 총카로테노이드 함량은 Table 2에서 보는 바와 같다. 건조된 무게를 기준으로 생시료는 92.3 mg%이었으나 건조된 분말은 열풍 건조된 시료가 68.2 mg%, 동결 건조된 시료가 83.6 mg%로 감소되었다. 생시료 무게를 기준으로 Sazanova(1983)은 *Cucubita maxima* 호박의 카로틴 함량을 13.5~19 mg%, Sokolov(1984)은 *C. moschata* 호박 함량을 11.6 mg%라고 보고하였다. 또 여러 가지 채소의 carotene 함량을 조사한 결과, 호박의 경우 0.3~10.9 mg%정도 분포되어 있다고 Vyrodova *et al.*(1988)가 보고한 바 있다. 건조된 무게를 기준으로 Gopalakrishnan *et al.*(1980)는 18가지 다른 유전자형의 호박에 대해 분석한 결과 건물당 0.132~0.527%라고 하였다. 본 연구 결과와 차이가 있으나 이는 호박의 품종, 재배조건, 시료 준비시 호박부위의 선정 여부에 따라 각기 차이가 있다. 또한 녹황색 과채류(Masayo와 Ryonosuke, 1986)는 성숙 단계에 따라 카로테노이드 함량과 관계없이 녹색을 띄는 제 1단계, 클로로필 함량이 급격하게 감소하기 때문에 카로테노이드 함량은 최소이나 과피가 황색으로 변하는 제 2단계, 클로로필 함량이 소실되고 카로테노이드 함량이 증가하여 과피의 착색이 진행되어 황록

Table 2. Total corotenoid contents of hot air and freeze dried pumpkin powder (mg%, Dry weight)

Fresh	Hot air dried	Freeze dried
92.3 ¹⁾	68.2	83.6

¹⁾Mean of five measurement times.

Fig. 1. TLC of carotenoids in hot air and freeze dried pumpkin powder. A: Lutein, B: Lycopene, C: α -Carotene, D: β -Carotene, E: Carotenoid obtained from pumpkin skin, F: Carotenoid obtained from pumpkin flesh, G: Carotenoid obtained from pumpkin fiber, H: Carotenoid obtained from hot air dried pumpkin, I: Carotenoid obtained from freeze dried pumpkin.

색으로 변하는 제 3단계로 각각 분류될 수 있으므로 호박의 숙성도에 따라라도 차이가 있는 것으로 여겨진다. 건조방법에 따라서는 동결건조가 열풍건조 처리에 비해 카로테노이드의 파괴가 적었다. 호박분말 제조시 이러한 카로테노이드의 양적 변화를 방지하기 위해서 향후 새로운 처리방안이 수립되어져야 한다.

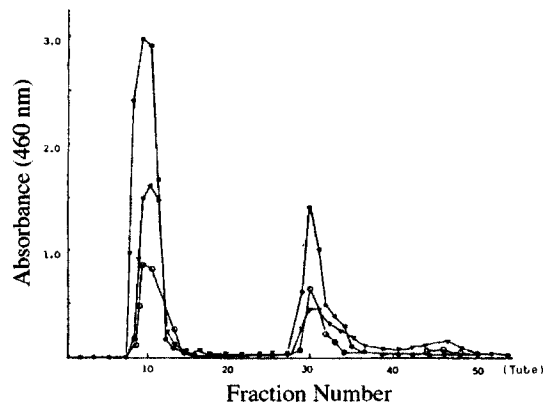


Fig. 2. Elution patterns of carotenoids in hot air and freeze dried pumpkin powder on Wako gel C-300. ● - ● : Carotenoid obtained from fresh pumpkin, ○ - ○ : Carotenoid obtained from hot air dried pumpkin, △ - △ : Carotenoid obtained from freeze dried pumpkin.

확인된 색소성분 및 건조 중의 카로테노이드 색소의 변화

열풍 및 동결 건조한 호박분말 색소액과 건조되지 않은 호박 색소액을 표준품 β -carotene, α -carotene, lycopene 및 lutein과 함께 TLC(silica gel F254, 0.25 mm)로 분리한 결과 Fig. 1과 같다. 건조된 두 시료 모두 5개의 반점으로 분리되었으며, 각 반점들은 F1, F2, F3, F4, F5으로 명명하였다. 일반적으로 TLC의 흡착능은 우선 수산기의 수에 따라 좌우되며, 수산기의 수가 많을수록 흡착능이 강하고 수산기의 수가 같을 경우에는 epoxide가 많을수록, 또한 5,6-epoxide보다는 5,8-epoxide가 결합된 계열의 흡착능이 강하다고 한다 (Umeda *et al.*, 1971). 이를 근거로 F1은 표준품 β -carotene, α -carotene과 같은 hydrocarbon 계열, F2~F4은 monol 계열, F5는 건조되지 않은 호박에는 존재하지 않으나 건조 중에 생성되는 lutein과 같은 diol 계열임을 알 수 있다. 호박분말의 경우 시료의 종류에 관계없이 모두 생호박 색소액에서 나타나지 않은 F5의 diol 계열의 반점들이 관찰되었는데 이러한 결과는 호박을 건조하는 과정 중 산소의 영향으로 호박색소에 epoxide가 생성되었다고 여겨진다.

건조된 호박분말 색소액과 생호박의 색소액을 silica gel column chromatography로 분리한 결과, Fig. 2에서 보는 바와 같이 건조된 것은 생호박과 유사한 용출곡선으로 2개의 피크로 분리되었으며 각각 피크 I 과 피크 II로 명칭하였다. 염산테스트 결과 피크 I은 반응이 없었으나 피크 II는 청색반응이 일어났다. Curt와 Bailey(1956)의 결과와 비교하면 피크 I은 수산기와 epoxide 작용기를 갖지 않은 hydrocarbon 계열, 피크 II는 수산기와 epoxide 작용기를 함유한 계열임을 알 수 있었다. 분말시료의 경우 앞서 TLC 결과에서 언급한 바와 같이 건조과정 중 epoxide가 생성되어 피크 II가 다소 넓게 분포된 것으로 여겨진다.

열풍 및 동결 건조한 호박분말의 색도를 색차계를

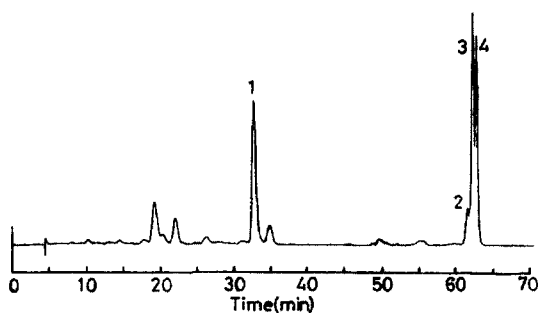


Fig. 3. HPLC separation of authentic carotenoids. Peak No. 1: Lutein, 2: Lycopene, 3: α -carotene, 4: β -carotene.

Table 3. Hunter values of hot air and freeze dried pumpkin powder

Value	Hot air dried	Freeze dried
L	77.45	77.55
a	11.24	14.95
b	29.95	32.95
ΔE	34.90	37.03

L: lightness, a: redness, b: yellowness.

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2}$$

이용하여 측정된 결과는 Table 4와 같다. 색의 밝기를 나타내는 L값은 두 시료 사이에 거의 차이가 없었으나 적색도인 a값과 황색도인 b값 그리고 ΔE 값의 경우 열풍 건조한 분말이 11.24, 29.95, 34.90이었으나 냉동 건조한 분말은 14.95, 32.95, 37.03으로 열풍 건조한 것에 비해 다소 높은 수치를 나타내었다. 과채류를 열풍 건조한 경우(황혜정 등, 1998) 카로테노이드 색소중 hydrocarbon 계열은 건조에 따른 영향을 받지 않으나 monol 및 diol 계열은 명도가, polyol 계열은 명도 뿐만 아니라 적색 및 황색도까지도 변화되는 것으로 보고한 바 있는데 색도의 측면에서 볼 때 열풍건조한 호박분말이 동결건조한 호박분말에 비해 색소의 품질 열화가 다소 많이 일어난 것으로 생각된다.

개별 카로테노이드 색소의 변화

건조된 호박분말과 생호박에서 추출한 색소액을 HPLC한 결과, Fig. 3 및 Table 3에서 나타낸 바와 같다. 구성비로 환산한 결과 β -carotene과 α -carotene이 주된 성분으로 열풍건조 및 동결건조한 시료의 크로마토그램 유형은 서로 유사하였으나 구성비는 다소 차이를 보였다. 생호박을 기준으로 건조한 호박의 경우 β -carotene이 가장 큰 감소현상을 보여 냉동건조의 것이 31.4%, 열풍건조의 것이 28.9%이었으며, α -carotene은 생호박과 별 차이가 없었다.

Hidaka *et al.*(1987)의 결과에 의하면 호박에서 발견

Table 4. Percentage of individual carotenoids in hot air and freeze dried pumpkin powder (HPLC area %)

Carotenoids	Fresh	Hot air dried	Freeze dried
Lutein	nd ¹⁾	29.8 ²⁾	25.5
Unknown	29.5	4.2	4.8
Lycopene	0.3	5.8	5.1
α -carotene	30.6	31.3	33.2
β -carotene	39.6	28.9	30.4

¹⁾Not detected.

²⁾Mean of five measurement times.

된 주된 카로테노이드는 *C. moschata*와 *C. maxima* 호박에서 α -carotene, β -carotene, β -carotene 5,6-epoxide, β -cryptoxanthin, lutein, taraxanthin, zeaxanthin, luteoxanthin 및 auroxanthin이며, 품종에 따른 패턴은 lutein, β -carotene, luteoxanthin를 제외한 다른 carotenoid는 유사한 것으로 보고된 바 있다. Lee *et al.* (1984)은 신선한 호박과 통조림한 호박의 carotenoid를 분배크로마토그래피에 의해 9종으로 분리하였는데 hydrocarbon 계열인 β -carotene이 가장 많이 존재하며, 비타민 A 전구체의 활성을 갖는 β -carotene, γ -carotene, α -carotene, β -zeacarotene은 총 카로테노이드에 대하여 상대적 분포가 각각 67%, 3%, 2% 및 1%라고 하였다. Bauernfeind(1972)는 주요한 카로테노이드로서 β -carotene이 존재하며, provitamin A로서의 활성은 β -carotene이 100%, cryptoxanthin이 50%, α -carotene 및 β -carotene, 5, 6-epoxide가 각각 50~54% 및 21%라고 하였다. Bureau와 Bushway(1986)는 호박를 포함한 미국산 과채류를 HPLC로 분석하여 α -carotene, β -carotene 및 cryptoxanthin을 확인하였다.

건조된 호박분말은 상기의 TLC결과에서 나타난 바와 같이 건조과정 중 산소의 영향으로 생성된 epoxide 작용기의 영향으로 생호박에서는 검출되지 않은 lutein의 함량이 25~30%를 차지하였다. 그러나 생호박의 경우 총카로테노이드 구성비의 거의 30%를 차지한 미확인 물질이 건조 호박에서는 4% 정도로 낮게 나타났다. 이와 같이 호박 건조에 의해 그들의 카로테노이드 유형이 건조전과 서로 상이한 것은 이들 색소들이 천연에서는 trans형으로 존재하나 가열이나 산소의 영향으로 cis 또는 epoxide 형, 5,6-epoxide는 5,8-epoxide 형으로 변화되므로(김동훈, 1990) 건조과정 중 산소의 영향에 의해 비타민 A의 활성을 가진 성분들은 그 함량이 다소 감소하고 생시료에서는 검출되지 않는 diol 계열의 lutein함량이 증가한 것으로 여겨진다. 또한 건조 방법에 따라 구성패턴이 같은 것은 isoprenoid 유도체인 카로테노이드 색소(김동훈, 1990)가 산소에 가장 많은 영향을 받으므로 건조 중의 열은 직접적인 영향보다는 간접적으로 산소가 존재할 때 촉매역할을 하기 때문이다.

요 약

열풍 및 동결 건조한 호박분말의 총 카로테노이드 함량은 건조에 의해 이들 성분들이 감소하였고, 추출 색소액을 TLC로 분리한 결과 생호박에서는 확인되지 않은 1개의 diol 계열이 건조과정 중 생성되어 5개의 반점으로 분리되었다. 호박분말 색소액을 silica gel column

chromatography로 분리한 결과 생호박과 동일한 용출곡선을 나타내었으나 epoxide 작용기를 함유하는 피크 II의 분포가 다소 넓었다. HPLC로 분석한 결과 색소액의 카로테노이드 구성비 중 β -carotene의 경우 동결 건조 시료가 31.4%, 열풍건조 시료는 28.9%로 생호박보다 함량이 낮았다. 건조과정 중 생성된 lutein함량은 25~30%를 차지하였고, 생호박에서 거의 30%를 차지한 미확인 물질은 건조된 호박분말에서는 검출되지 않았다.

문 헌

- 강호윤, 박승중, 신인표, 여인호, 유근배, 정연규. 1978. 채소원예학. 학문사, 서울, p201
- 김길용. 1990a. 호박잼의 제조방법. 특허공보, 90-3549
- 김길용. 1990b. 납과주(호박술)의 제조방법. 특허공보, 90-3706
- 김동훈. 1990. 식품화학, 탐구당, 서울, p50
- 김준평, 이영자, 남궁석. 1978. 호박씨의 지방산 및 단백질의 조성에 관한 연구. 한국식품과학회지 **10**: 83-87
- 석호문, 박용근, 하재호, 남영중. 1990. 호박의 이용기술 개발연구. 한국식품개발연구원, E 1077
- 이창복. 1984. 과수원에대사전, 양현당, 서울, pp99-106
- 정동효. 1998. 식품의 생리활성. 선진문화사, 서울, p95
- 황혜정, 박용근, 석호문. 1998. 열풍건조에 따른 감귤과피의 carotenoid 색소 변화. 산업식품공학 **2**: 91-99
- 황혜정, 윤광로. 1995. 한국산 감귤의 carotenoid계 색소. 한국식품과학회지 **27**(6): 950-957
- Banev, B., O. Dyuboa and Zh. Rigo. 1977. Composition of the aroma substances of pumpkins. B'lgarski Plodove Zelenchutsi I Konservi **10**: 12-19
- Bauernfeind, J.C. 1972. Carotenoid vitamin A precursors and analogs in foods and feeds. *J. Agric. Food Chem.* **20**: 456-461
- Bureau, J.L. and R.J. Bushway. 1986. HPLC determination of carotenoids in fruits and vegetables in the United States. *J. Food Sci.* **51**: 128-135
- Burton, G.W. and G.W. Ingold. 1984. β -carotene: An unusual type of lipid antioxidant. *Science* **224**: 56-63
- Colditz, G.A., L.G. Branch, R.J. Lipnick, W.C. Willett, B. Rosner, B.M. Posner and C.H. Hennekens. 1985. Increased green and yellow vegetable intake and lowered cancer deaths in an elderly population. *American J. Clinical Nutrition* **41**: 32-38
- Curl, A.L. and G.F. Bailey. 1956. The state of combination of the carotenoid of valencia orange juice. *Food Res.* **20**: 371-377
- Davies, B.H. 1980. Carotenoids. In Chemistry and Biochemistry of Plant Pigment, Vol. 2. T. W. Goodwin (ed.). Academic Press, London, pp38-165
- Gopalakishnan, T.R., P.K. Gopalakrishnan and K.V. Peter. 1980. Variability, heritability and correlation among polygenic characters in pumpkin. *Indian Journal of*

- Agricultural Sciences* **50**: 925-932
- Hidaka, T., T. Anno and S. Nakatsu. 1987. The composition and vitamin A value of the carotenoids of pumpkins of different colors. *J. Food Biochemistry* **11**: 59-65
- Krinsky, N.I. and S.M. Deneke. 1982. Interaction of oxygen and oxy-radicals with carotenoids. *J. Nat Cancer Inst.* **69**: 205-210
- Lee, C.Y., N.L. Smith and R.W. Robinson. 1984. Carotenoids and vitamin A value of fresh and canned winter squashes. *Nutrition Reports International* **29**: 129-133
- Masayo, K. and S. Ryonosuke. 1986. Seasonal changes of carotenoid and chlorophyll in citrus hassaku peel and leaves. *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi* **33**: 473-479
- Mathews-Roth, M.M. 1991. Recent progress in the medical applications of carotenoids. *Pure Appl. Chem.* **63**: 147-152
- Mathews-Roth, M.M. 1985. Carotenoids and cancer prevention-experimental and epidemiological studies. *Pure and Appl. Chem.* **57**: 717-723
- Okada, S., T. Negishi and Y. Fujino. 1974. Changes in composition of lipids of pumpkin during storage. *Research Bulletin of the Obihiro Zootechnical University* **8**: 485-490
- Sazanova, N.M. 1983. New pumpkin varieties. *Kartofel'i Ovoshchi* **1**: 35-39
- Schabert, J.C. 1978. Cucurbitacin 19-hydroxylase in *Cucurbita maxima*. *Phytochemistry* **17**: 1062-1069
- Sharma, B.R., Daljeet Singh, N.S. Saimbhi, A.S. Bawa and F.C. Shukla. 1979. Varietal variation in the chemical composition of summer squash. *Indian Journal of Agricultural Sciences* **49**: 30-36
- Sokolov, D.I. 1984. Khersonskaya pumpkins. *Kartofel'i Ovoshchi* **2**: 35-41
- Umeda, K., Y. Tanaka and K. Ohira. 1971. Carotenoid pattern of Citrus Unshiu flesh analysis of orange juice(I). *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi* **18**: 13-20
- Usacheva, G.G. 1981. Improvement of technology and layout of equipment for pumpkin beverage. *Konservnaya I Ovoshesushil'naya Promyshlennost* **7**: 25-31
- Vyrdova, A.P., V.K. Andryushchenko and V.I. Zatuliveter. 1988. Contents of β -carotene in various vegetables. *Fiziologiyai Biokhimiya kul'turnykh Rastenii* **20**: 167-173
- Wills, R.B.H., J.S.K. Lim and H. Greenfield. 1987. Composition of Australian foods. 39. Vegetable fruits. *Food Technology in Australia* **39**: 488-492