

紅蔘의 褐變에 關한 研究

金 銅 淵

全南大學校 農科大學

(1973. 3. 19 수리)

Studies on the Browning of Red Ginseng

Dong Youn Kim

College of Agriculture, Chon-Nam National University

(Received, March, 19, 1973)

SUMMARY

The non-enzymatic browning phenomenons of red ginseng were studied to identify these compounds which function as the factors for browning. The samples were classified into five divisions; Fresh ginseng, blanched ginseng, sun dried red ginseng, dehydrated red ginseng, and browning accelerated red ginseng respectively, and the various compounds in each of them were analyzed quantitatively and investigated the compounds which were thought to function for browning during the drying and the dehydration processes; the results were as follows.

1. The chemical compositions among five divisions did not show any difference except a) total and reducing sugars, b) total acids, c) water soluble extracts; a) and b) were decreased during the drying process, c) was decreased about 6-7% in red ginseng divisions.

2. Sixteen free amino acids; asp., thr., ser., glu., gly., ala., val., cys., met., ileu., leu., tyr., phe., lys., his., and arg. were identified in each division. Among them the arg. was extremely high.

All of the essential amino acids were contained, while generally these amino acids were decreased in drying period and their rates were smaller in dehydrated red ginseng than in sun dried red ginseng.

3. Three kinds of sugars; fructose, glucose and sucrose were identified and other four kinds of unidentified sugars were separated.

The content of sucrose was 80% and all kind of sugars were generally less in red ginseng divisions than in the other two divisions. The decreasing rate of sugars was higher in the sun dried red ginseng than in the dehydrated red ginseng. Especially the decreasing rate of the reducing sugars was high as compared with that of sucrose.

4. Almost all the ascorbic acid was decomposed during the blanching whereas there could'nt be shown any change of the ascorbic acid content during the period of drying.

5. Eleven kinds of volatile acids; acetic acid, propionic acid, acrylic acid, iso-butyric

acid, n-butyric acid, isovaleric acid, n-valeric acid, isoheptylic acid, n-heptylic acid, and an unknown volatile acid were identified.

They showed a little decrease during the period of blanching perhaps on account of their volatility whereas they were increased in drying period.

6. Six kinds of non-volatile acids; citric acid, malic acid, α -ketoglutaric acid, succinic acid, pyruvic acid and glutaric acid were identified.

The content of them were decreased during the drying procedures in red ginseng but only that of succinic acid was increased.

7. Three kinds of polyphenols; 3-caffeyl quinic acid, 4-caffeyl quinic acid, 5-caffeyl quinic acid and an unknown polyphenol were identified.

The content of them showed considerable decrease during the drying procedures, especially in sun drying.

8. The intensity of the browning in each division was as follows; browning accelerated red ginseng > sun dried red ginseng > dehydrated red ginseng.

9. In the process of red ginseng preparation, a certain relationship could be found between the decreasing rates of amino acids, reducing sugars, polyphenols and the intensity of browning.

Therefore the browning phenomenon may be concluded that nonenzymatic browning reactions of the amino-carbonyl reaction and autoxidation of polyphenols are the most important processes, furthermore as their reactions could be controlled it is thought to be possible to accelerate effectively browning within a relatively short period.

緒 論

人蔘의 藥理作用에 關한 報告는 많으나¹⁻⁴⁾ 化學成分에 關한 報告는 많지 않으며⁵⁻¹³⁾ 紅蔘에 關한 報告는 李¹⁴⁾의 紅蔘의 人工乾燥에 關한 研究가 있을 뿐 다른 報告가 없으며 紅蔘의 褐變現象에 關한 研究는 아직 報告된바 없다.

紅蔘의 褐變現象은 蒸煮後 乾燥時에 나타나므로 非酵素的 褐變으로 斷定되며 非酵素的 褐變에는 中林等¹⁵⁾에 依하면 ① 糖類와 amino化合物에 依한 褐變反應 ② 蛋的質이 關與하는 反應 ③ 脂質이 關與하는 反應 ④ ascorbic acid에 依한 反應 ⑤ polyphenol類에 依한 反應 ⑥ 窒素化合物이 關與하지 않는 反應等 여러 成分의 化學反應에 依해 나타난다고 한다.

따라서 著者는 紅蔘의 褐變이 人蔘中的 어느 成分에 依해 主로 形成되는가를 究明코지 水蔘, 蒸蔘 및 紅蔘類別로 褐變에 關與하는 成分의 消長을 各各 定量的으로 分析 對照하여 어느 化學反應에 依한 가를 追究하였고 아울러 이들 非酵素的 褐變現象中 몇가지 方法을 調節하면 多量生産을 爲한 人工乾燥에 依한 紅蔘製造의 缺點인 褐色度의 不足을 改善할 수 있으리라 斷定하고 人工乾燥中 및

가지 調節을 하여 褐變促進에 關한 若干의 結果를 얻었으므로 여기에 報告하는 바이다.

實驗材料 및 方法

1. 實驗材料

水蔘은 忠南 扶餘의 高麗人蔘廳 紅蔘工場에서 新鮮한 71年度 江華産 6年根 中片을 分壞 받았다.

2. 實驗方法

1) 水蔘의 洗滌方法

水蔘은 일일히 부드러운 brush로 表皮가 벗기 어지도록 깨끗이 洗滌하여 洗蔘으로 하였다.

2) 洗蔘의 蒸煮

乾燥過程에 들어가기 前에 洗蔘을 李¹⁴⁾가 行한 方法에 準하여 20分 동안 draining 한 後 싸리나무로 된 trays에 넣어 蒸蔘甌에서 steam blanching을 2時間 동안 平壓에서 行하여 蒸蔘을 만들었다.

3) 蒸蔘의 乾燥

乾燥方法은 李¹⁴⁾의 方法에 準하여 蒸蔘을 모두 乾燥室에 넣어 乾燥溫度 40~50°C, 相對濕度 10~20%, 風速 0.2~0.3m/sec로 乾燥하여 12時間 後에 自然乾燥用은 거내어 15日間 日乾하였으며 人工乾燥用은 繼續 乾燥하여 乾燥室에서 48時間 乾燥하였으며 褐變促進用은 乾燥室에서 人工乾燥를

하면서 12時間後와 24時間後의 2回 sodium glutamate 1.5%와 glucose 1.5%의 混合液을 全面이 적실정도로 噴霧하여 모두 50時間 乾燥하였으며 各 試驗區의 乾燥時間의 差異는 製品化를 爲한 所要時間임.

4) 試料의 調製 및 保存

水蓼과 蒸蓼은 蒸溜水와 함께 colloid mill에 넣어 10分間 磨碎後 乾燥用 bath에 넣어 凍結眞空 乾燥시켰다. 이의 條件은 다음과 같다.

6 1/4時間	-40°C 凍結
27時間	0°C 眞空乾燥
15時間	23°C 眞空乾燥

하였고 紅蓼類는 粗碎後 小型粉碎器로 粉碎하여 50 mesh 通過粉으로 만들었다.

위의 같이 調製한 試料는 polyethylene 皮膜으로 密封한 後 5°C에서 保存하였다. 試料區分은 다음과 같이 略記하였다.

- 水蓼區; Fresh
- 蒸蓼區; Blanched
- 天然乾燥區; Dried
- 人工乾燥區; Dehydrated
- 褐變促進區; Accelerated

5) 一般成分의 定量

水分, 粗蛋白質, 粗脂肪, 灰分, 粗纖維, 全糖, 還元糖, 總酸, pH等 一般의인 化學成分 分析은 常法^{16,17)}에 따라서 하였다. 水抽出物은 試料 10g을 300ml의 물로 24時間 간격으로 3回 5°C에서 抽出하여 濾過後 물로 씻고 濾液을 water bath上에서 蒸發濃縮하여 秤量하였다.

6) 遊離 amino acid의 定量¹⁸⁻²¹⁾

遊離 amino acid의 測定用 試料는 다음과 같이 處理하였다.

試料 2g에 75% ethanol 50ml을 加하여 75°C water bath上에서 20分間抽出을 3回 反復한 後 遠心分離하여 上澄液을 65°C의 water bath上에서 30ml 程度까지 減壓蒸溜하여 ethanol을 除去한 液에 1% picric acid 30ml을 加하여 하루밤 放置하여 조금 生成된 沈澱物을 遠心分離에 依하여 除去시킨 上澄液을 Dowex 1×8 column에 通過시켜 餘分의 picric acid를 吸收除去시킨 濾液을 65°C以下에서 rotary evaporater로 10ml까지 減壓濃縮하고 NaOH 溶液으로 먼저 pH 2.2로 마춘 다음 이것에 다시 pH 2.2의 citrate buffer를 添加하여 100ml로 定容한 後 이 가운데 1.0ml을 取하여 Technicon社製 amino acid autoanalyzer의 133cm

autoanalyzer column에 注入하여 Technicon's instruction manual AAA-1에 따라 各種 遊離 amino acid의 recording chart를 만들어 17種의 標準 amino acid으로 만든 standart curve(Fig. 7)와 比較하여 試料中の 各種 amino acid含量을 算出하였다.

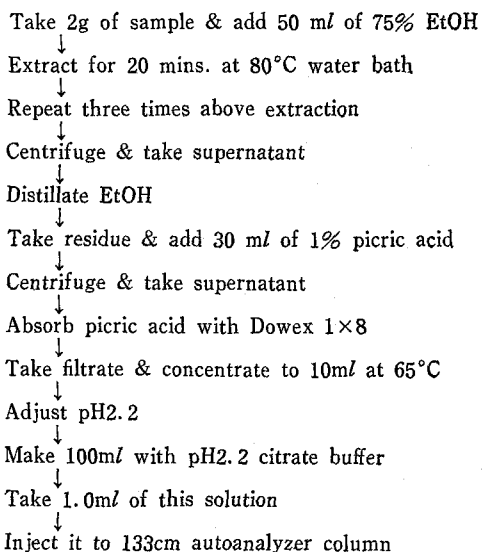


Fig. 1. Sample preparation of free amino acid for autoanalytic determination.

7) 遊離糖의 定量

i) 試料로부터 遊離糖의 抽出^{12,13)}

試料 20g을 正確히 秤取하여 여기에 80% ethanol 180ml을 加하여 80°C water bath上에서 2時間 振盪抽出하고 다시 80% ethanol로 250ml로 定容한 後 濾紙로 濾過하여 濾液 100ml을 正確히 取하여 다음 實驗에 供하였다.

ii) Paper Chromatography用 試料의 調製²²⁻²⁵⁾

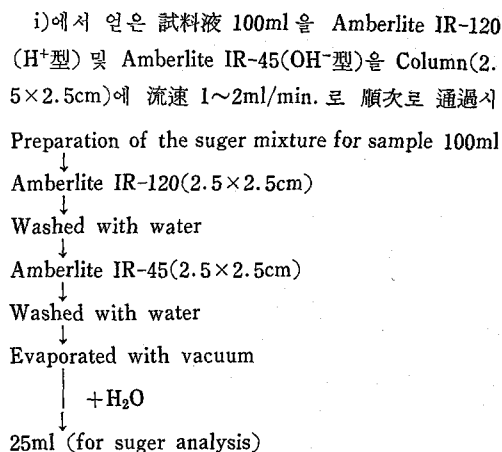


Fig. 2. Preparation of the free suger for chromatographic determination

켜 cation 및 anion 을 除去한 後 column 을 물로 充分히 水洗 Anthrone 反應에 依하여 糖의 有無를 確認한 後 液을 rotary evaporater 로 減壓濃縮하고 蒸溜水로 溶解시켜 25ml 로 定容한 後 分析用 試料로 하였다.

iii) Paper chromatography 의 試行

Ion exchange resin 을 通過시켜 얻은 試料液을 Toyo filter paper No. 51(30×40cm)을 使用하여 一次元 上昇 3回 多重展開法으로 室溫에서 展開하였고 溶媒로는 pyridine: butanol: water(4:6:3)을 使用하였으며 發色劑로는 A.H.P.(Aniline Hydrogen Phthalate)와 Seliwanoff's reagent 를 使用하여 分離同定하였다.

iv) 發色試藥의 調製

(i) A.H.P.(Aniline Hydrogen Phthalate)²⁶⁾

Water saturated butanol 100ml 에 phthalic acid 1.66g 및 aniline 0.93g 을 溶解시킨.

(ii) Seliwanoff's reagent²⁷⁾

0.4ml of 5% alcoholic resorcinol solution dissolved in 10ml of an alcoholic H₂SO₄ solution(100 ml of conc H₂SO₄ and 375ml of 95% ethanol)

v) 各種 糖類의 定量

Paper chromatography 를 利用한 比色法^{25,28)}으로 實施하였다. 即 調製한 試料 10μl 씩을 定量的으로 Toyo filter paper No. 51(30×40cm)에 spot 하고 前述한 溶媒를 써서 多重展開하고 guide strip 을 發色시켜 該當部分을 切取하여 물 4ml 을 加하여 抽出後 이를 濾紙로 濾過하여 濾液 2ml 을 正確히 採取하고 0.2% Anthrone conc H₂SO₄ 溶液 4ml 을 加하여 boiling water bath 上에서 10 分間 發色시킨後 急冷하여 620mμ 에서 Baush and Lomb Spectronic 20 을 使用, 比色定量 하였다.

標準檢量曲線은 上法에 따라 標準物質을 spot, 展開, 切取, 抽出, 發色後 比色定量하였다.

8) Ascorbic acid 의 定量²⁹⁻³¹⁾

i) Total ascorbic acid(以下 TAsA 로 略記)

試料 5g 을 5% HPO₃ 90ml 로 90 分間 浸出하고 이 液을 100ml 로 定容 稀釋하고 濾過한 濾液 2ml 을 0.2% dichlorophenolindophenol 2 滴으로 酸化시킨後 1% SnCl₂-5% HPO₃ 溶液 2ml 을 加하고 2, 4-dinitrophenylhydrazine 試藥(2% 2,4-DNPH in 25% H₂SO₄) 1ml 을 加하여 50°C 에서 正確히 1時間 反應시켜 3°C 로 冷却後 85% H₂SO₄ 5ml 을 徐徐히 添加한 30分後 生成된 bis-2,4-dinitrophenylhydrazone 의 吸光度를 532mμ 에서 Beckman Sp-

ectrophotometer Model B 로 測定하여 그 含量을 standard curve 로부터 求하였다.

ii) Dehydro ascorbic acid(以下 DAsA 로 略記)

上記 TAsA 實驗過程中에서 酸化시키는 過程만 을 빼고 同一한 方法으로 吸光度를 測定하여 含量을 求하였다.

iii) Reduced ascorbic acid(以下 RAsA 로 略記)

TAsA 에서 DAsA 의 含量을 빼서 RAsA 의 含量으로 하였다.

9) 揮發性有機酸의 定量

i) 揮發性 總有機酸의 定量

野口等³²⁾의 方法에 準하여 粉末試料 10g 에 4N-H₂SO₄ 10ml, acetone 200ml 를 넣어 shaker 로 1時間 抽出하여 抽出液을 glass filter 로 濾過하고 殘渣를 acetone 50ml 로 2回 洗滌하여 洗滌液과 濾液을 合친 것에 10% K₂CO₃ 溶液 10ml 을 加하여

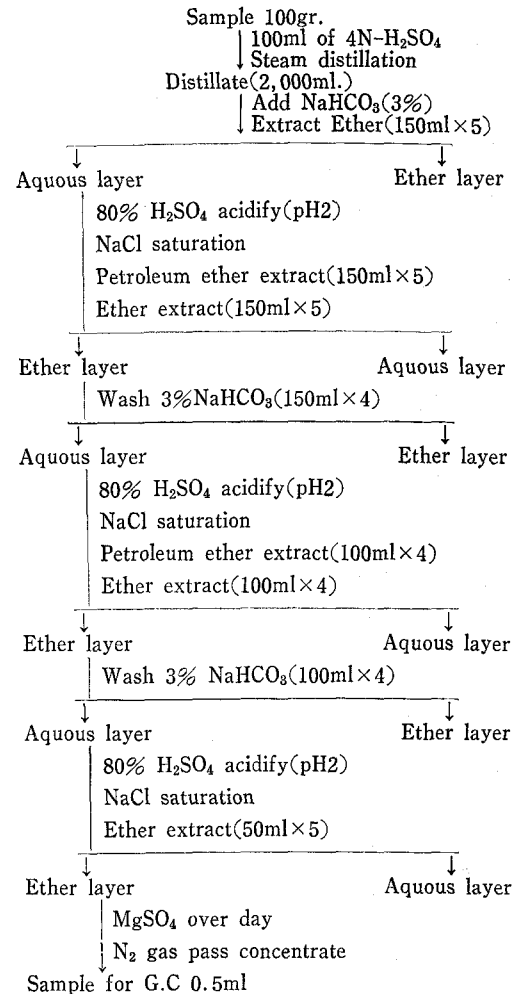


Fig. 3. Preparation of the volatile organic acid for gas chromatographic determination,

alkali 性으로 한 다음 60°C water bath 上에서 acetone 을 揮散시킨 다음 conc H₂SO₄ 50ml 을 加하여 强酸性으로 하고 蒸溜速度 3~4ml/min 으로 水蒸氣蒸溜하고 溜出液 100ml 씩을 取하여 phenolphthaleine 을 indicator 로 하고 0.02N-NaOH 로 滴定하여 揮發性 總酸量을 acetic acid 로 算出하였다.

ii) Gas chromatography 에 依한 揮發性 有機酸의 分析

崔³³⁾ 등과 Schmelz³⁴⁾ 등의 方法에 準하여 Fig. 3 과 같이 粉末試料 100g 에 4N-H₂SO₄ 100ml 을 加해 强酸性 pH 2 로 하고 水蒸氣蒸溜를 하여 溜出液 2000ml 을 取하여 NaHCO₃ 로 飽和시키고 ether 15ml 씩으로 5回 抽出하여 water bath 上에서 ether 層을 除去하고 水溶液을 80% H₂SO₄ 로 pH2 까지 酸性으로 하여 NaCl 로 飽和시켜 petroleum ether 150ml 로 4回 ethyl ether 150ml 로 4回 洗滌하여 洗滌液을 다시 80% H₂SO₄ 로 酸性化시켜 NaCl 로 飽和시켜 Petroleum ether 와 ethyl ether 로 抽出後 3% NaHCO₃ 溶液으로 反復洗滌하여 80% H₂SO₄ 로 다시 酸性化시켜 NaCl 로 飽和시키고 ethyl ether 로 抽出한後 MgSO₄ 로 脫水시켜 N₂ 氣를 通하여 濃縮시켜 精製酸性部를 0.5ml 로 하여 G.C. 試料로 하였다.

Gas chromatography 에 依한 分析條件은 다음과 같다.

Model; Varian Aerograph Model 202 IC

Column; 7' × $\frac{1}{8}$ " Stainless stell

Porapak R; 50/50mesh

Column temp.; 100~250°C

Detector temp.; 250°C

Injector temp; 250°C

Current; 150mA

Carrier gas; He 60ml/min

Chart speed; 20 inch/min

Sample size; 8μl

各 成分의 同定은 有機酸 標準物을 上記 條件과 같이 展開하여 標準物質의 peak 를 各各 確認하고 各 有機酸의 retention time 을 決定한後 調製한 試料의 gas chromatogram 과 比較 同定 確認하였다.

10) 非揮發性 有機酸의 定量

i) 非揮發性 總有機酸의 定量

襄³⁵⁾ 와 Frank³⁶⁾ 의 方法에 準하여 粉末試料 10g, 20% H₂SO₄ 10g 을 잘 混合한後 일단 乾燥시킨 다음 ether 로 Soxhlet 抽出器에서 48時間 抽出한後

蒸溜水 20ml 을 加하고 加溫하여 ether 를 蒸發시킨後 남은 混合液을 濾過하였다. 이 濾液을 anion exchange column(5g of Ionen Auscher III, glass tube 41×20cm)에 吸着시킨後 1.5N-(NH₄)₂CO₃ 100ml 로 流速 3ml/min 로 溶出하여 이 溶出液 25 ml 를 erlenmeyer flask 에 옮겨 70°C water bath 上에서 ammonia 臭가 없을때까지 加熱, 冷却한 다음 cation exchange column(5g of Dowex×50W ×2, 50~100 mesh, glass tube 1×20cm)에 流速 1ml/min 로 通過시키고 물로 洗滌한後 모아서 100ml 로 하여 phenolphthalein 을 indicator 로 0.01N-NaOH 로 滴定하였다. 한편 blank test 는 25 ml 의 1.5N-(NH₄)₂CO₃ 溶液을 cation exchange column 을 通過시켜 滴定한後 다음 式에 依하여 非揮發性 總酸을 計算하였다.

$$\text{Total acidity} = \frac{80 \times (\text{meq of NaOH tit} - \text{meq of NaOH tit. of blank})}{\text{Weight of sample (g)}}$$

ii) 非揮發性 有機酸의 paper chromatography 依한 分析

Forest³⁷⁾ 와 襄³⁸⁾ 의 方法에 準하여 paper chromatography 는 二次元展開法으로 Toyo filter paper No.50 을 使用하고 上記 i)에서 얻은 試料의 spot 量을 3Ω, 5Ω, 10Ω, 그리고 10Ω 씩 增加시켜 50Ω 까지 spot 하면서 成分을 分離하였으며 一次展開劑는 ethanol : ammonia : water(80 : 5 : 15)를 二次展開劑는 phenol : water : formic acid(75 : 25 : 1)를 各各 使用하여 20~25°C 에서 15~16時間 展開시켰다.

發色劑는 bromophenol blue 40mg 을 ethanol 100 ml 에 溶解시키고 NaOH 로 pH7 로 한다음 0.2M borate buffer 를 混合하여 發色시키는데 blue background 에 yellow spot 로 하였다.

標準液 溶液을 各 標準物質을 50% acetone 에 녹여 2% 溶液으로 만들었다. 標準曲線의 作成은 標準酸 2% 溶液을 1, 3, 5, 7, 10, 15Ω 씩 濾紙에 올려 展開하고 發色시켜 呈色部分을 planimeter 로 測定하고 測定值를 semilogarithm 紙에 呈色面積과 含量을 가지고 作圖(Fig. 18)하였다. 그 다음 試料의 呈色面積이 標準曲線의 有效部分과 一致되도록 試料量을 調節하여 各 有機酸을 定量하였다.

11) Polyphenol 類의 定量

i) Polyphenol 成分의 抽出

檢索 및 定量用 polyphenol 成分의 抽出은 李³⁹⁾ 와 中林等⁴⁰⁾ 의 方法에 準하여 粉末試料 20g 을 70% ethanol 100ml 로 15分間 煮沸抽出하고 同溶

媒로 反復抽出하여 濾過한 後 40±1°C에서 減壓濃縮하여 얻은 濃縮液을 chloroform으로 洗滌하여 다시 濾過하고 減壓濃縮한 後 20ml로 定容하여 定性 및 PPC用 檢液으로 使用하였다.

ii) Polyphenol 成分의 檢索

各 polyphenol 成分의 檢索은 李³⁹⁾, 中林等⁴⁰⁾ 및 Rivas 等⁴¹⁾의 方法에 準하여 FeCl₃ 試藥, Mg-HCl 試藥, HCl-formalin 試藥, Gelatin 試藥, Vanillin-HCl 試藥, HCl-isoamyl alcohol 試藥, Hoepfner 試藥 等에 依한 定性反應을 본 後 一次展開劑는 2% acetic acid, 二次展開劑는 n-butanol : acetic acid : water(4 : 1 : 2.2)에 依한 二次元法으로 展開 分離한 後 U.V. lamp에 依한 螢光反應과 Rf 值, FeCl₃-K₃Fe(CN)₆ 試藥 및 Vanillin-HCl 試藥 等의 噴霧時의 呈色反應으로 各 成分을 檢索하였다.

iii) Polyphenol 成分의 定量

Total polyphenol의 含量은 Folin-Denis 法⁴²⁾으로 測定하였으며 chlorogenic acid 同族體의 定量은 Hasegawa 等⁴³⁾의 方法에 準하여 paper chromatogram 上에서 螢光反應에 依하여 同定한 部位를 切

取, 細切하여 80% ethanol로 溶出, 濾過, 定容하여 320m μ 에서 吸光度를 測定 表示하였다.

12) 褐色度의 測定

紅蔘의 試驗區別 褐色度를 比較하기 爲하여 다음과 같이 試圖하였다. 即 粉末試料 2g을 75% ethanol 100ml에 넣어 70~75°C water bath 上에서 30 分間 抽出한 後 두번 濾過하여 이 濾液을 Beckman spectrophotometer Model B를 利用하여 吸光度가 가장 높은 415m μ 에서 吸光度를 測定하였다.

結果 및 考察

1. 一般成分의 變化

一般成分의 含量 및 變化는 Table 1과 같으며 水分量은 水蔘과 蒸蔘이 거의 같으며 平均 9.7%이고 乾燥方法을 달리한 세가지 紅蔘類가 또 거의 같으며 平均 13.3%이며 水蔘과 蒸蔘이 紅蔘類보다 平均 3.6%의 水分이 적은 것은 眞空凍結乾燥에 依한 結果로 紅蔘類들의 自然 및 人工乾燥에 依한 試料의 調製方法의 差異에서 온 것이며

Table 1. The analytical data of common constituents in ginseng and red ginseng.

Item	Sample	Fresh	Blanched	Dried	Dehydrated	Accelerated
		%	%	%	%	%
Moisture		9.59	9.90	12.23	13.99	13.81
Crude protein		15.45	15.41	14.87	14.83	14.82
Crude fat		2.15	2.13	2.43	2.32	2.44
Crude fiber		6.08	6.07	5.08	5.02	5.01
Ash		7.27	7.25	7.23	7.20	7.18
Total sugar		18.86	18.63	18.03	18.08	18.18
Reducing sugar		3.88	3.60	3.04	3.04	3.16
Water extract		43.94	43.80	36.86	37.64	37.96
Total acid		3.12	3.12	3.65	3.65	3.73
pH		5.60	5.60	5.75	5.75	5.78

粗蛋白質은 水蔘과 蒸蔘이 15.40% 紅蔘類가 14.8%로 조금 差異가 있으나 水分量의 差를 감안하면 試料間에 別差異가 없으며 이는 大島等⁵⁾이 韓國產의 白蔘과 紅蔘의 粗蛋白質이 17.08%(水分 9.97%), 15.54%(水分 8.86%)로 오히려 紅蔘이 1.5% 적었다고 報告한 結果와 比較할 때 紅蔘은 거의 같은 值이나 白蔘은 相異하다. 蛋白質이 糖類와 非酵素的인 反應을 하지만 느린 反應임으로 乾燥期間中에 많은 減少를 생각할 수 없으니 上記 大島의 結果는 白蔘과 紅蔘의 試料 差異에서 온 것으로 보며 本研究과 같이 同一試料의 境遇는 水蔘과 紅蔘間에 粗蛋白質에 差異가 없는 것이 옳은

것 같으며

粗脂肪은 水蔘과 蒸蔘이 平均 2.14% 紅蔘類가 平均 2.40%로 紅蔘類가 조금 增加되었으며 大島等⁵⁾의 白蔘이 2.32%, 紅蔘이 2.73%와 거의 같은 值이며 紅蔘에서 增加된 結果도 一致한다. 紅蔘에서 粗脂肪의 增加는 乾燥期間中에 生成된 褐色物質 等의 溶出에 基因한 것으로 생각되며

粗纖維는 水蔘과 蒸蔘이 같이 6.07%이며 紅蔘類는 平均 5.00%인데 이 差異는 試料 調製上의 差異이며 大島等⁵⁾은 白蔘과 紅蔘이 비슷하여 平均 9.25%로 本研究의 水蔘과는 3.2% 紅蔘과는 4.2%의 差異가 있는데 이는 試料 및 調製上의 差異에

서 은 것으로 보며

灰分은 試料間에 거의 비슷하여 平均 7.20%인데 大島等⁵⁾의 平均 5.5%와 比較할때 1.7%가 틀리는데 이도 試料의 差異에서 온 것으로 보며

總糖은 水蓼의 18.86%에서 蒸蓼으로 다시 紅蓼으로 갈수록 조금씩 減少의 傾向이나 같은 紅蓼인 褐變促進區는 蒸蓼과 같은 值이다. 이는 褐變을 爲해 糖이 處理되었기 때문에 다른 紅蓼類와 달리 減少되지 않았으며 이 總糖의 變化는 蒸蓼에서는 溶出에 依할 것이며 紅蓼類에서는 乾燥中 還元糖

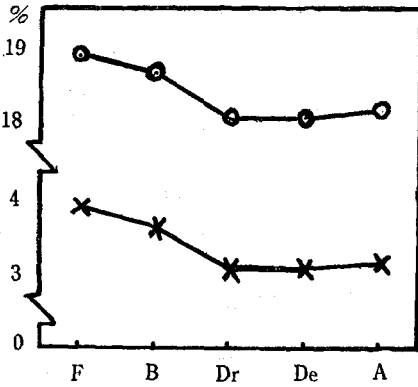


Fig. 4. Changes of total sugar & reducing sugar contents in ginseng and red ginseng
F: Fresh, B: Blanched, Dr: Dried, De: Dehydrated, A: Accelerated.
○—○: Total sugar, ×—×: reducing sugar.

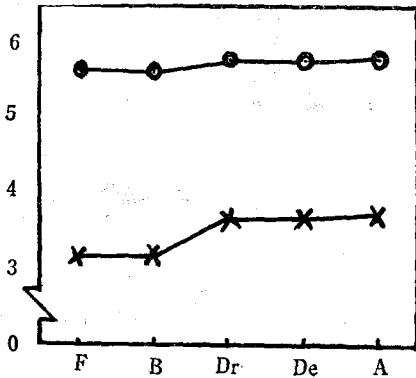


Fig. 5. Changes of total acid contents & pH in ginseng & red ginseng.
F: Fresh, B: Blanched, Dr: Dried, De: Dehydrated, A: Accelerated,
○—○: pH, ×—×: total acid.

의 減少에 依한 것으로 보며

還元糖은 總糖과 같은 傾向으로 水蓼의 3.88%에서 蒸蓼으로 다시 紅蓼으로 갈수록 조금씩 減少되었으나 褐變促進區는 上記와 같은 理由로 다른 紅蓼과 같이 減少되지 않았으며 蒸蓼에서의 減少

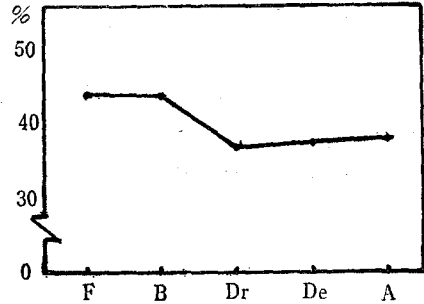


Fig. 6. Changes of water extract contents in ginseng & red ginseng.
F: Fresh, B: Blanched, Dr: Dried, De: Dehydrated, A: Accelerated

는 溶出에서 오며 紅蓼에서의 減少는 乾燥期間中の 變化에 依한 것으로 보며

水抽出物은 水蓼과 蒸蓼은 別差異없이 平均 43.97%이며 두 人工乾燥區는 거의 같으며 平均 37.8%이며 自然乾燥區는 가장 낮은 36.86%이었다. 紅蓼類가 水蓼에 비해 6~7%나 낮은 것은 長期乾燥 또는 高溫乾燥時에 可溶成分의 一部가 不溶性의 melanoidin으로 變化하여 減少되는 것으로 보이며 2時間의 blanching에도 不拘하고 水蓼과 蒸蓼間에 別로 差異가 없는 것은 湯煮가 아니라 蒸氣에 依해서 行하였기 때문일 것이며

總酸은 水蓼과 蒸蓼이 같은 3.12이고 紅蓼類가 거의 같이 조금 增加된 3.65인데 이 增加는 乾燥期間中の 脂肪의 酸敗와 褐變中에 생긴 脂肪酸에 依한 것으로 보며

pH도 水蓼과 蒸蓼이 같은 5.60에서 紅蓼類가 5.75, 褐變促進區가 5.78로 變化였는데 總酸의 增加에도 不拘하고 pH가 中性으로 떨어지는 것은 amino-carbonyl 反應時의 初期生成物인 glucosylamine이 amadori 轉位 生成物을 거쳐 3-deoxyglucosone, 또는 glucosylamine이 이 過程을 거치지 않고 glucosone으로 되면서 생긴 amine^{44,45)} 때문일 것이며 褐變促進區에서는 이 影響과 處理된 MSG의 影響이 겹쳐서 더욱 떨어지는 것으로 본다.

紅蔘製造時의 一般成分의 變化는 水抽出物의 6~7%의 많은 減少를 除外하고는 總酸이 0.5%, 粗脂肪이 0.3% 增加되고 還元糖이 0.3%의 減少를 보인 以外는 水蔘과 紅蔘 및 製造法을 달리한 紅蔘類間에 變化가 거이 없었다.

2. 遊離 amino 酸의 變化

檢出된 遊離 amino 酸과 이들의 含量과 變化는 Fig. 8, 9와 Table 2와 같이 Asp., Thr., Ser., Glu., Gly., Ala., Val., Cys., Met., Ileu., Leu., Tyr., Phe., Lys., His., Arg.의 16種이 檢出되었으며 Gly., Val. 및 含硫 amino 酸인 Cys., Met.의 含量은 적으나 100mg% 以上 含有된 것은 Asp., Thr., Glu., Tyr., 및 Arg.이며 가장 많이 含有된

것은 2551mg%의 Arg.이다. 本 研究에서는 auto-analyzer 關係로 Try.은 檢出을 할 수 없었으나 人蔘에는 必須 amino 酸이 모두 含有되어 있으며 比較의 含量도 높은 것은 特記 할만하며 total amino 酸으로 따지면 必須 amino 酸量이 훨씬 많아질 것이다.

遊離 amino 酸은 大體로 blanching 時에 減少量에 差異는 있으나 全般的으로 減少되고 또 自然乾燥時나 人工乾燥時나 減少를하나 그 量은 人工乾燥時보다 自然乾燥時가 더 많았고 特히 褐變促進區에서 더 많았다. 蒸蔘의 減少는 blanching 時의 溶出에 依한 것이며 紅蔘의 減少는 乾燥中의 變化에 依한 것으로 보며 乾燥時에 減少量이 가장 많

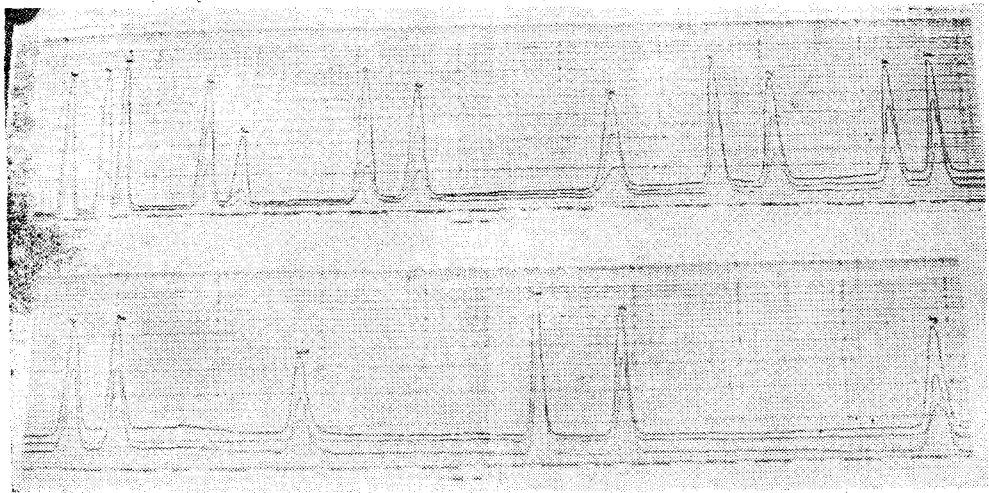


Fig. 7. Autoanalyzer chart recording of standard amino acids.

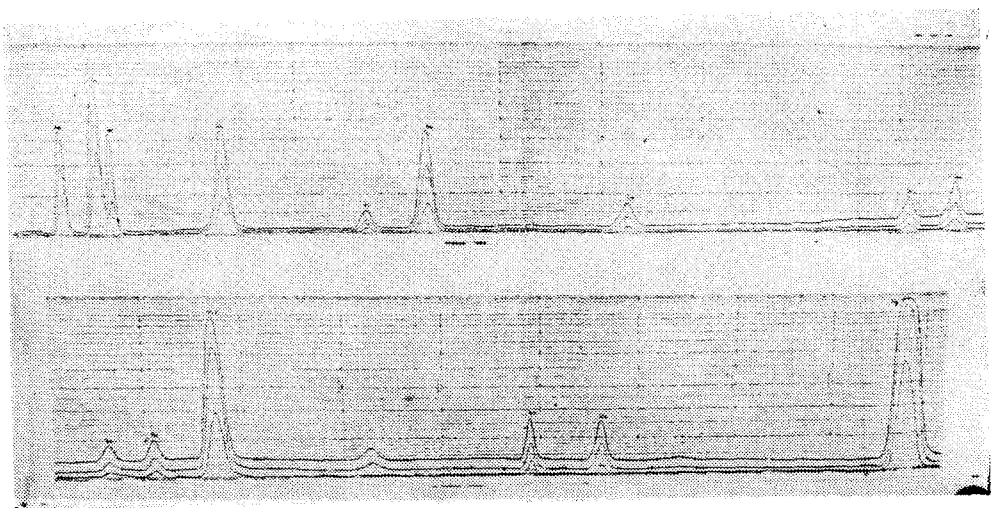


Fig. 8. Autoanalyzer chart recording of free amino acids in fresh ginseng.

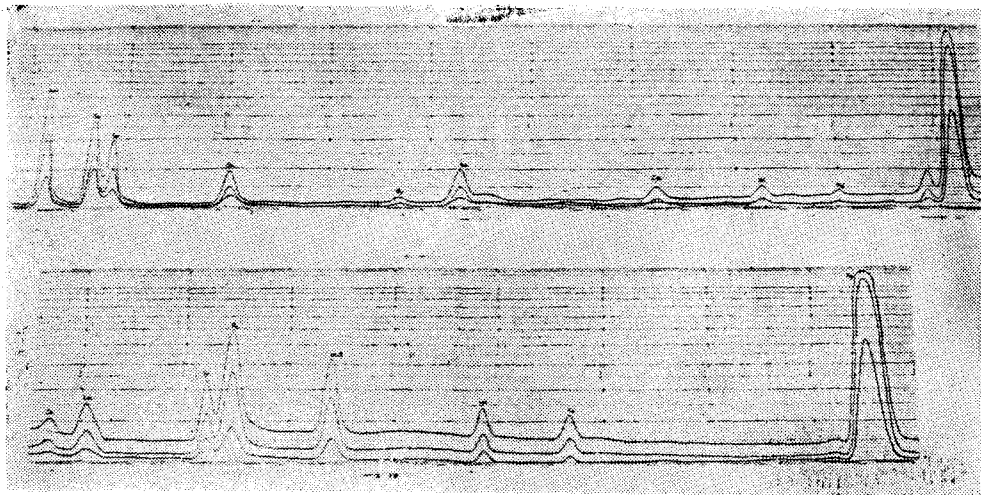


Fig. 9. Autoanalyzer chart recording of free amino acids in sun drying red ginseng.

Table 2. Free amino acid contents of ginseng and red ginseng

(mg %)

Amino acid	Sample	Fresh	Blanched	Dried	Dehydrated	Accelerated
Asp.		185.59	184.85	126.51	125.56	114.06
Thr.		140.54	78.61	58.36	69.67	45.85
Ser.		55.73	55.18	28.90	22.07	27.33
Glu.		156.02	79.25	39.62	85.85	83.54
Pro.		—	—	—	—	—
Gly.		7.89	5.63	2.29	3.91	1.84
Ala.		85.09	37.87	20.94	30.74	25.39
Val.		—	trace	8.20	10.54	5.27
Cys.		26.44	19.23	10.82	14.42	5.23
Met.		trace	5.00	3.66	10.44	3.25
Ile.		19.02	17.71	15.09	11.15	13.78
Leu.		83.06	78.06	41.98	36.74	56.42
Tyr.		48.92	25.37	15.27	16.10	—
Phe.		222.30	222.30	209.80	218.80	137.94
Lys.		58.93	57.55	31.97	31.06	20.10
His.		75.78	73.36	33.54	34.58	28.30
Arg.		2,551.00	2,527.14	1,761.45	1,799.38	1,492.81

은 것은 Arg.이며 Asp., His., Glu., Leu., Thr., Ser.順으로 減少量이 적어지며 褐變促進區에서 特히 減少量이 많은 것은 促進作用으로 더욱 많은 amino acid가 變化되었기 때문일 것이다.

紅蔘製造時의 遊離 amino acid의 變化는 減少量이 많은 自然乾燥區가 褐色도가 짙고 減少量이 적은 人工乾燥區가 褐色도가 弱하고 가장 減少量이 많았던 褐變促進區가 褐色도가 가장 짙은 結果로

미루어 遊離 amino acid가 遊離糖中の 還元糖과 amino-carbonyl 反應을 일으켜 melanoidin 色素를 生成하기 때문에 減少된 것으로 본다.

3. 遊離糖의 變化

1) 遊離糖의 檢索

各 試料에 對하여 ion exchange resin 및 paper chromatography로 分離 同定된 糖의 種類와 含量은 Fig.10 및 Table 3과 같이 fructose, glucose

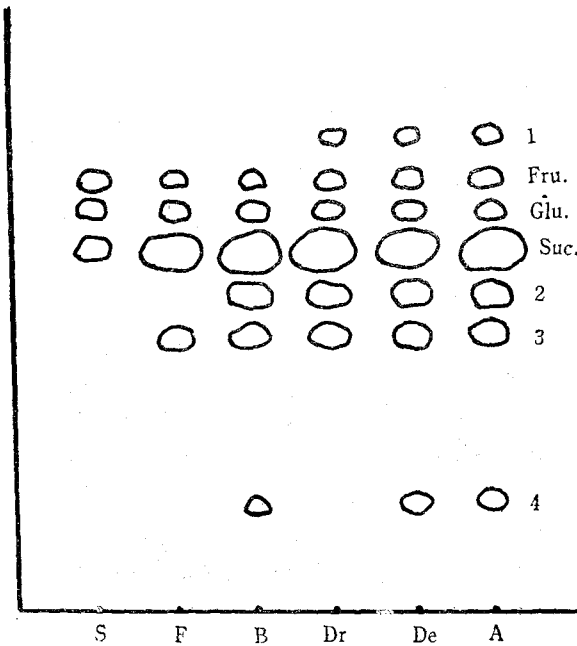


Fig. 10. Paper chromatogram of free sugars in ginseng & red ginseng.

S: Standard, F: Fresh, B: Blanched, Dr: Dried, De: Dehydrated, A: Accelerated. 1, 2, 3, 4: Un known

그 Rf 値로 미루어 未確認의 二糖類가 아닐런지 疑心스러우며 amino-carbonyl 反應에서 amino 基와의 糖의 反應性이 D-ribose > D-xylose > L-arabinose > D-galactose > D-mannose > D-glucose > disaccharide의 順⁽¹⁵⁾이라 하였는데 이들 glucose보

Table 4. Free sugars contents of ginseng and red ginseng.

Sugars	Sample	(gr/100g)				
		Fresh	Blanched	Dried	Dehydrated	Accelerated
Fructose		0.7812	0.5218	0.3104	0.2563	0.4021
Glucose		1.1200	0.8330	0.1770	0.2604	0.2083
Sucrose		0.0859	7.8516	7.4055	7.6062	7.8124

fructose와 glucose의 含量은 水蔘에 1.9% 蒸蔘에 1.3% 紅蔘類에 0.5~0.6% 含有하며 sucrose의 含量은 水蔘에 8.08% 蒸蔘에 7.8% 紅蔘類에 7.5%을 含有하며 水蔘의 遊離糖의 80%를 二糖類가 차지하고 남은 20%를 單糖類가 차지한다. 遊離糖의 減少도 蒸蔘에서는 溶出로 紅蔘類에서는 乾燥中의 變化에 依한 것으로 본다.

이 結果는 人蔘中의 遊離糖에 對하여 朴⁽¹³⁾이 sucrose, glucose 및 fructose가 多量을 이루고 이

및 sucrose의 3種이 分離 同定되었고 un known 4種이 分離 되었으며 水蔘中에 含有되지 않은 un known 1, 2, 4는 同定된 遊離糖의 褐變의 初期生成物의 amino 糖인지 또는 特異한 aglycone 인지 疑心스러우며 un known 3은 水蔘에도 含有되니

Table 3. Free sugars of ginseng and red ginseng.

Sugars	Sample		
	Fresh	Blanched	Dried
Unknown 1	-	-	+
Fructose	+	+	+
Glucose	+	+	+
Sucrose	+	+	+
Unknown 2	-	+	+
Unknown 3	+	+	+
Unknown 4	-	+	-

Sugars	Sample	
	Dehydrated	Accelerated
Unknown 1	+	+
Fructose	+	+
Glucose	+	+
Sucrose	+	+
Unknown 2	+	+
Unknown 3	+	+
Unknown 4	+	+

다 反應性이 강한 糖類는 檢出되지 않았다.

2) 遊離糖의 變化

各 糖을 paper chromatogram 上에서 分離, 切取, 細切, 溶出하여 比色 定量한 結果는 Table 4와 같이

外에 maltose와 raffinose가 少量含有된다는 報告와 相反되나 人蔘의 遊離糖類는 大部分이 sucrose이고 少量의 fructose와 glucose로 되어 있다는 李等⁽¹²⁾의 報告와 一致한다.

試料間의 遊離糖의 變化를 보면 蒸蔘에서 減少되고 乾燥時에 더욱 減少되나 fructose의 減少는 적고 sucrose 특히 glucose의 含量에 많은 減少가 있으며 自然乾燥時가 人工乾燥時보다 조금 더 많은 減少를 보이며 減少量과 紅蔘製品의 褐色度와

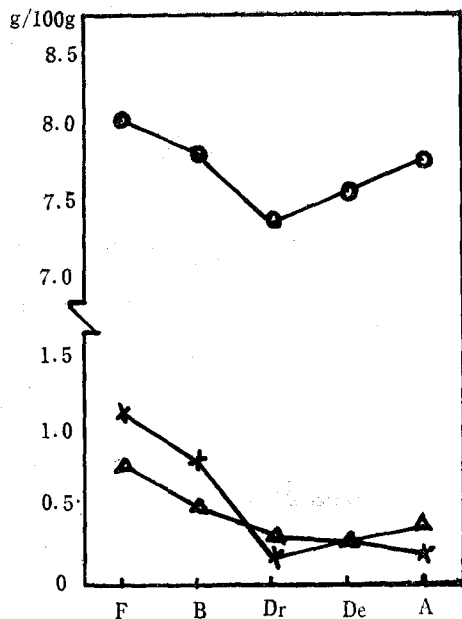


Fig. 11. Changes of free sugars contents in ginseng & red ginseng.

F : Fresh, B : Blanched, Dr : Dried, De : Dehydrated, A : Accelerated.
 ○-○ : sucrose, ×-× : glucose, △-△ : fructose.

의 關係는 遊離糖의 減少量이 많았던 自然乾燥區가 褐色이 깊고 減少量이 적었던 人工乾燥區가 弱한 것으로 보아 遊離糖이 遊離 amino 酸과 amino-carbonyl 反應을 일으켜 melanoidin 色素를 生成하기 때문에 減少하는 것으로 보며 glucose의 減量이 fructose 보다 많은 것은 糖의 amino 基와의 反應이 反應初에는 glucose가 fructose 보다 느리나 長時間後에는 glucose에 依한 amino-carbonyl 反應이 더욱 많이 進行되어 褐色度가 깊다⁴⁶⁾는 것과 一致하며 人工乾燥區에서 fructose의 減量이 오히려

Table 5. Ascorbic acid contents of ginseng and red ginseng.

Sample	(mg %)				
	Fresh	Blanched	Dried	Dehydrated	Accelerated
Total As.a.	32.0	17.0	17.0	18.0	17.0
Dehydro As.a.	29.4	15.2	14.6	18.0	16.0
Reduced As.a.	2.6	1.8	2.4	—	1.0

러 다른 試驗區보다 많은 結果는 高溫에서는 fructose의 褐變速度가 glucose 보다 더 높다⁴⁶⁾는 것 과도 一致한다.

4. Ascorbic acid의 變化

TAsA, DAsA 및 RAsA의 Table 5와 같이 TAsA는 水蓼의 32mg%에 비해 蒸蓼 및 紅蓼類에는 더 적은 17mg%만이 남아 있는데 이는 高溫에서 長時間 蒸煮하였기 때문에 破壞된 것으로 생각되며 또 本 研究에서 vitamin의 生理的 效果가 더 적은 DAsA가 水蓼에서 92%이고 RAsA는 8%이며 紅蓼類에는 어느 試料나 RAsA가 거의 含有되지 않았으며 乾燥期間의 長短에는 關係없이 DAsA의 含量은 비슷하였다.

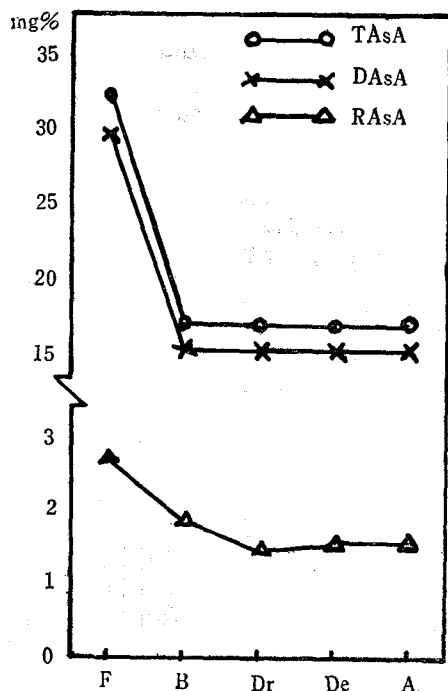


Fig. 12. Changes of ascorbic acids contents in ginseng & red ginseng.

F : Fresh, B : Blanched, Dr : Dried, De : Dehydrated A : Accelerated.

生體內에는 DAsA가 少量 存在하는데⁴⁷⁾ 本 研究에서 DAsA가 많고 RAsA가 적은 것은 分讓받은 試料가 江華에서 收納하여 扶餘까지 輸送되는 동안에 RAsA가 酸化되어 DAsA로 變化된 것으로 보며 紅蓼乾燥時에 變化가 없는 것은 amino-carbonyl 反應時에 生成된 reduction의 抗酸化性⁴⁸⁾에 基因하는 것으로 보며 乾燥中 減量이 없는 것

으로 보아 DAs와 amino 酸에서 일어나는 褐變⁴⁹⁾이나 AsA의 分解에 依한 褐變⁵⁰⁾은 일어나지 않는 것으로 보인다.

5. 揮發性有機酸의 變化

揮發性酸의 總酸은 Table 6과 같고 各 揮發性酸의 種類와 含量은 Fig. 14, 15와 Table 7과 같

Table 6. Total volatile organic acid contents of ginseng and red ginseng.

Sample	(mg/10g)				
	Fresh	Blanched	Dried	Dehydrated	Accelerated
Contents	78.03	61.61	78.43	71.34	37.83

으며

揮發性酸의 總酸은 水蓼이 가장 높고 褐變促進

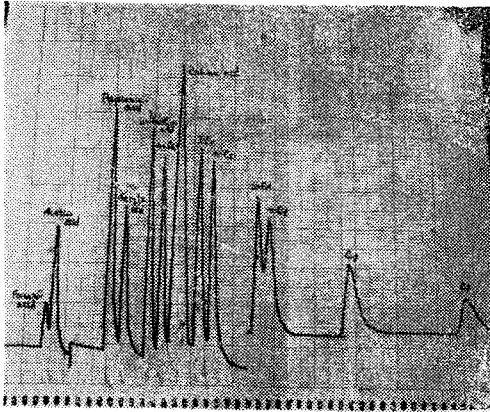


Fig. 13. Gas chromatogram of standard volatile organic acids.

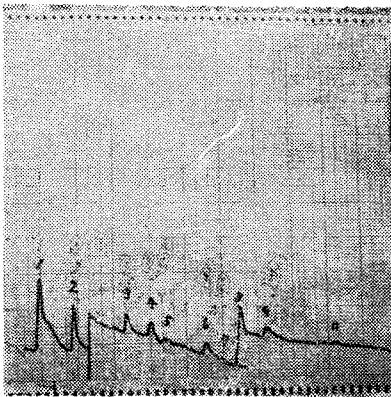


Fig. 14. Gas chromatogram of volatile organic acids in fresh ginseng.

1 : acetic acid, 2 : propionic acid, 3 : acrylic acid, 4 : iso-butyric acid, 5 : n-butyric acid, 6 : iso-valeric acid, 7 : n-valeric acid, 8 : un known, 9 : n-caproic acid, 11 : n-heptylic acid.

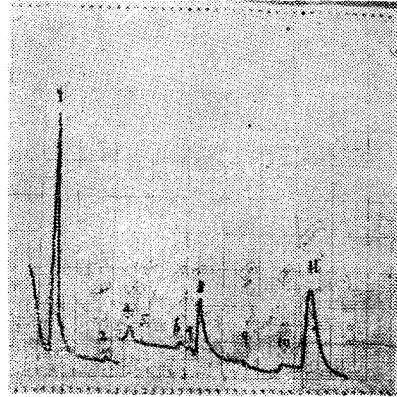


Fig. 15. Gas chromatogram of volatile organic acids in sun drying red ginseng.

1 : acetic acid, 2 : propionic acid, 4 : iso-butyric acid, 5 : n-butyric acid, 6 : iso-valeric acid, 7 : n-valeric acid, 8 : un known, 9 : n-caproic acid, 10 : iso-heptyric acid, 11 : n-heptylic acid.

區가 가장 낮으며 蒸蓼區는 水蓼區보다 낮고 自然乾燥區와 人工乾燥區는 蒸蓼區보다 높은 值이다. 蒸蓼區의 減少는 高溫 長時間 蒸煮時에 一部 揮散에 依한 結果일 것이며 褐變促進區에서는 處理한 MSG의 微 alkali 性으로 中和된 結果일 것이며 紅蓼이 蒸蓼보다 많은 것은 自然乾燥區가 人工乾燥區보다 더 많은 것으로 推하여 乾燥期間中에 脂肪의 一部 酸敗 및 褐變時에 생긴 脂肪酸에 依한 것 으로 생각된다.

揮發性酸의 種類는 acetic acid, propionic acid, crylic acid, iso-butyric acid, n-butyric acid, iso-valeri^o acid, n-valeric acid, n-caproic acid, iso-heptyric acid, n-heptyric acid의 10種과 1個의 未確認成分을 分離 確認하였다.

가장 많이 含有된 것은 acetic acid이며 가장 낮은 것은 n-butyric acid와 n-valeric acid의 2種이며 iso-heptyric acid는 水蓼과 蒸蓼에서는 分離되

Table 7. Various volatile organic acid contents of ginseng and red ginseng.

(mg/10g)

Acids	Sample	Fresh	Blanched	Dried	Dehydrated	Accelerated
Formic acid		—	—	—	—	—
Acetic acid		20.63	15.63	12.63	9.38	20.00
Propionic acid		7.56	5.00	0.44	0.38	0.13
Acrylic acid		1.00	—	—	0.38	1.13
iso-Butylic acid		0.87	1.00	1.50	1.13	0.56
n-Butylic acid		0.25	0.25	0.13	0.13	0.13
iso-Valeric acid		0.56	0.48	0.69	0.63	0.44
n-Valeric acid		0.19	0.25	0.13	0.25	0.19
Un known		8.31	7.75	6.25	4.69	10.00
iso-Caproic acid		—	—	—	—	—
n-Caproic acid		0.56	0.25	0.63	1.18	1.30
iso-Heptyric acid		—	—	0.94	3.38	3.25
n-Heptyric acid		trace	9.38	17.50	15.63	9.75

지 않았으나 세가지 紅蔘類에서만 分離된 것으로 미루어 脂肪의 酸敗時나 褐變時에 生成된 것으로 생각되며 紅蔘區에서 各種 揮發性 酸量의 增加는 역시 酸敗나 褐變時에 生成되는 酸에 基因하는 것으로 보며 特히 褐變促進區의 많은 增加는 促進作用에 依해 脂肪이 보다 많이 分解되고 또 褐變이 더욱 進行되어 보다 많은 酸이 生成된 까닭으로 본다.

脂肪 酸敗의 中間生成物인 aldehyde, methyl

keton, 2-enal, 2,4-dienal은 쉽게 褐變이 되며 또 aldehyde와 蛋白質의 遊離 amino基와 反應하여 褐變이 일어난다⁵¹⁾ 이들을 確認 못하였고 有機 酸은 增加된 酸의 種類가 많은 것으로 미루어 揮發性 酸은 人蔘의 褐變에 關與 않거나 關與한다 하 드레도 微小한 作用일 것이다.

6. 非揮發性 有機酸의 變化

非揮發性 酸의 總酸은 Table 8과 같고 非揮發性 各 酸의 種類와 含量은 Fig. 17, 18과 Table 9와

Table 8. Total non-volatile organic acid contents of ginseng and red ginseng

(mg/10g)

Sample	Fresh	Blanched	Dried	Dehydrated	Accelerated
Contents	752.12	581.12	678.84	638.72	456.32

Table 9. Various non-volatile organic acid contents of ginseng and red ginseng.

(mg/10g)

Acids	Sample	Fresh	Blanched	Dried	Dehydrated	Accelerated
Citric acid		130	80	30	63	40
Malic acid		125	120	90	110	120
Succinic acid		250	250	400	310	300
α-Ketoglutaric acid		80	80	55	50	40
Pyruvic acid		120	90	70	65	65
Glutaric acid		trace	trace	trace	trace	trace

같이

非揮發性 酸의 總酸은 揮發性 酸의 總酸과 같이 水蔘區가 가장 많고 褐變促進區가 가장 적고 蒸蔘區는 水蔘區 보다 조금 낮고 自然乾燥區와 人工乾燥區는 蒸蔘區 보다 조금 높다. 이들 含量의 變化

는 揮發性 酸의 境遇와 같이 脂肪의 一部 酸敗에 依한 것으로 보며 다만 蒸蔘區의 減少는 揮發性 酸의 境遇와는 달리 他成分과 함께 一部 溶出에 依한 것으로 본다.

非揮發性 酸의 種類는 citric acid, malic acid, suc-

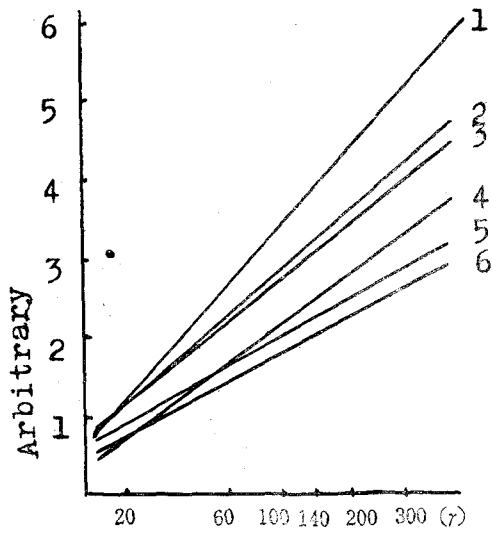


Fig. 16. Standard area curves of non-volatile acids

1 : malic acid, 2 : succinic acid,
3 : glutaric acid, 4 : citric acid,
5 : pyruvic acid, 6 : α -ketoglutaric acid.

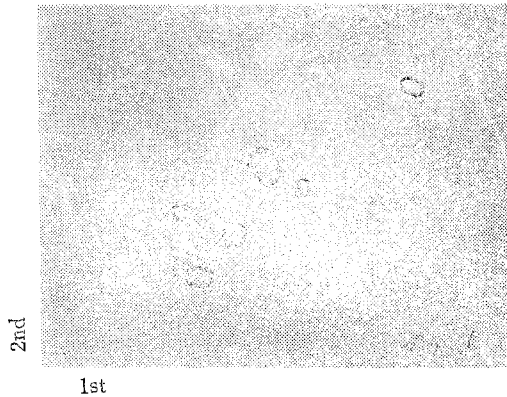


Fig. 17. Paper chromatogram of non-volatile acids in fresh ginseng.

cinic acid, α -ketoglutaric acid, pyruvic acid, glutaric acid의 6種이分離確認 되었으며 가장 많이 함유된 것은 succinic acid이며 가장 적은 것은 glutaric acid이다. 朴¹³⁾의 人蔘의 有機酸의 定性과 比較할 때 위의 glutaric acid를 除外한 5種과 tartaric acid와 iso-citric acid의 7種을 確認한 結果와 비슷하다.

各 試料間의 含量變化는 蒸蔘區 succinic acid, α -ketoglutaric acid 및 glutaric acid는 變化가 없

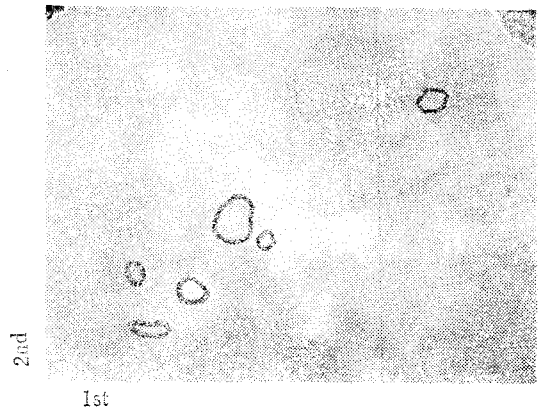


Fig. 18. Paper chromatogram of non-volatile acids in sun drying red ginseng.

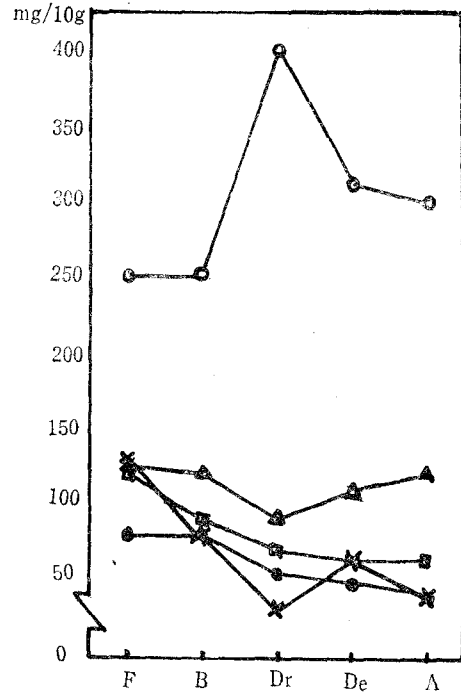


Fig. 19. Changes of non-volatile acids contents in ginseng & red ginseng.

F : Fresh, B : Blanched,
Dr : Dried, De : Dehydrated
A : Accelerated

○—○ : succinic acid, ×—× : citric acid,
△—△ : malic acid, □—□ : pyruvic acid,
●—● : α -ketoglutaric acid.

으나 citric acid, malic acid, pyruvic acid는 조금 減少되었으며 두 人工乾燥區에서는 malic acid와 glutaric acid는 變化가 없으나 citric acid, α -ketoglutaric acid 및 pyruvic acid는 더욱 減少되었으나 succinic acid는 增加하였고 自然乾燥區는 glutaric acid만 變化가 없고 남은 다른 酸은 減少되었으나 succinic acid는 人工乾燥區보다 더욱 많은 增加가 있었다. succinic acid의 增加量은 減少되는 酸量과 反比例하고 있으니 이들 減少되는 酸이 變化되어 succinic acid가 增量되었는지 疑心스럽다.

有機酸은 糖과 作用하여 褐變을 하기도 하고⁵²⁾ 또 amino-carbonyl反應에 對해 燻煤作用을 한다고 하였으나 本 研究에서는 乾燥期間中 有機酸과 糖 사이에 褐變이 일어날만큼 高溫乾燥가 아니었으니 人蔘中の 有機酸이 糖과 反應하여 褐變에 關與한다고는 볼 수 없으며 amino-carbonyl反應을 促進시키는지는 確認 못하였다.

7. Polyphenol 類의 變化

1) Polyphenol 成分의 檢索

Methanol로 抽出한 檢液을 定性實驗한 結果는 Table 10과 같으며 polyphenol類는 一般的으로 金屬鹽類에 依하여 沈澱하며 特히 鐵鹽 即 $FeCl_3$ 의 中性檢液에 對한 呈色差로 catechol과 pyrogallol의 分別이 容易한데 本 研究에서는 green으로 呈色되었으므로 catechol type의 polyphenol이 存 Table 10. Qualitative responses of polyphenol compound in ginseng.

Reagents	Result
$FeCl_3$	green
Mg-HCl	—
HCl-formalin	—
Gelatin	—
Vanillin-HCl	—
HCl-isoamyl alcohol	—
Hoepfer	reddish orange

在함을 알 수 있었으며 또 檢液이 黃~黃褐色을 나타냄으로 flavonoid에 依한 呈色인가를 確認키 爲

Table 11. Spot color under U.V. lamp.

Spot No.	1	2	3	4	5	6
Color	Brown	light Blue	Blue	Blue	light Blue	Blue

1, 3의 spot는 呈色치 않음으로 polyphenol 成分이 아님을 推定할 수 있으며 spot 4, 5, 6은 中林等⁴⁰⁾에 依하여 3-caffeyl quinic acid(chlorogenic

하여 flavonoid 特有의 反應인 Mg-HCl反應을 보았는데 negative이었으니 flavonoid에 依한 呈色이 아니고 褐變된 試料에서 溶出된 褐色色素에 依한 呈色임을 確認하였고 또 試料中에 flavonol type의 polyphenol 成分의 有無를 確認키 爲하여 HCl-formalin反應, gelatin反應, vanillin-HCl反應, HCl-isoamyl alcohol反應等 여러 反應이 모두 negative이었으므로 flavonol type의 polyphenol은 存在치 않음을 確認하였다. 또 Hoepfner 試藥에 依하여 本 試料가 reddish orange로 呈色되었는데 chlorogenic acid類의 depside type의 polyphenol이 purplish red로 呈色⁽³⁰⁾되는데 本 研究에서의 呈色差는 前記한 試料에서 溶出된 褐色色素와의 混合 때문에 나타나는 差異로 보이며 따라서 本 試料에서는 chlorogenic acid類가 存在함을 確認하였다.

이를 더욱 檢索키 爲해 PPC를 行한 結果는 Fig. 20과 같으며 paper chromatogram上에서와 같이 6個의 spot를 分離하였는데 U.V. lamp에 依한 螢光의 色相은 Table 11과 같다. 그리고 $FeCl_3-K_3Fe$

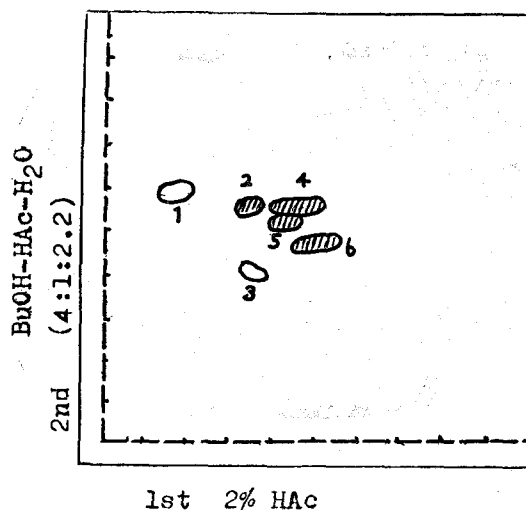


Fig. 20. Paper chromatogram of polyphenol compound in ginseng.

(CN)₆의 噴露時 spot No. 2, 4, 5, 6을 除外한

acid), 4-caffeyl quinic acid, 5-caffeyl quinic acid (neochlorogenic acid)로 各各 同定하였으며 spot 2는 同定치 못하였다.

2) Polyphenol 成分의 變化

各 試料別 total polyphenol 含量을 測定한 結果는 Table 12 와 各 polyphenol 成分의 含量은 Table 13 과 같이

Total polyphenol 含量은 水蓼區가 460mg%로 가장 많고 다음이 蒸蓼區의 380mg%이며 두 人工乾燥區는 250~270mg%이며 自然乾燥區는 180mg%로 가장 낮은 含量이었다.

Table 12. Total polyphenol contents of ginseng and red ginseng.

Sample	Fresh	Blanched	Dried	Dehydrated	Accelerated
Contents	460	380	180	250	270

Table 13. Various polyphenol contents of ginseng and red ginseng.

Spot No.	Sample	Fresh	Blanched	Dried	Dehydrated	Accelerated
2		0.05	0.01	—	—	—
4		0.15	0.10	0.06	0.09	0.07
5		0.03	0.01	—	—	—
6		0.12	0.09	0.04	0.06	0.05

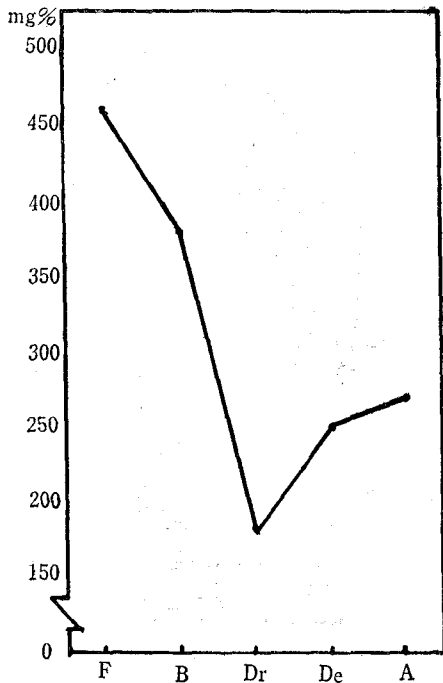


Fig. 21. Changes of total polyphenol contents in ginseng & red ginseng.

F: Fresh, B: Blanched Dr: Dried, De: Dehydrated A: Accelerated.

各 polyphenol 의 含量은 吸光度로 보아 人蓼는 chlorogenic acid 가 가장 많이 含有되었으며 다

음이 neochlorogenic acid 이며 가장 적은 것은 4-caffeyl quinic acid 이었으며 試料別로는 水蓼區가 가장 많고 다음은 蒸蓼區, 人工乾燥區, 褐變促進區 順으로 減少되며 가장 적은 것은 自然乾燥區이고 水蓼에 적게 含有되었던 4-caffeyl quinic acid 와 spot 2 는 세 개의 紅蓼試驗區에는 含有되지 않았다. 蒸蓼의 減少는 他 成分과 같이 溶出에 依한 것으로 보며 紅蓼類의 減少는 乾燥期間中의 變化에 依한 것으로 본다.

Polyphenol 의 變化는 polyphenol oxidase 에 依한 것과 水分 存在下에 空氣中의 酸素에 依한 自動酸化에서 오는 褐變이 있는데 本 研究에서는 90°C 內外에서 2時間에 걸친 steam blanching 으로 모든 酵素가 破壞되어 있으니 酵素에 依한 變化는 있을 수 없고 polyphenol 成分이 酸素에 依한 自動酸化에 依하여 생긴 褐色色素를 生成하면서 減少되었을 것이며 polyphenol 의 減少量이 많은 自然減少區가 褐色도는 길고 減少量이 적은 人工乾燥區는 褐色도가 弱하였다.

8. 褐色度の 差

紅蓼類의 褐色도를 比較하기 爲하여 測定한 吸光度는 Table 14 와 같이 自然乾燥區와 人工乾燥區間에 褐色에 差異가 있었으며 褐變促進區는 같은 人工乾燥方法이지만 自然乾燥區 보다 길은 褐色을 나타냈다.

紅蓼의 褐色도는 上記의 여러가지 研究에서 본 바와 같이 여러 成分의 變化와 相關關係가 있으며 amino 酸, 糖類, polyphenol 等的 減少가 많았던 自

Table 14. Brown intensity of ginseng and red ginseng.

(O.D.)

Sample	Fresh	Blanched	Dried	Dehydrated	Accelerated
O.D.	0.06	0.05	0.09	0.08	0.10

然乾燥區가 윤이 있는 길은褐色을 나타내고 反對로 이들 成分의 減少가 적은 人工乾燥區가 윤이 없는 弱한褐色을 나타냈으나 褐變促進區는 自然乾燥區 보다 더 짙은褐色이었다.

李¹⁴⁾는 人工乾燥에 依한 紅蔘의 褐色度를 自然乾燥紅蔘의 褐色에 가까운 것을 만들 수 있다고 하였으나 褐變에 關與하는 成分의 變化와 褐色度의 差異로 보아 人工乾燥時에는 高溫處理를 하여 褐變을 促進하고 있으나 이것만으로는 短時間處理에서 오는 褐變度의 不足을 補充기 어려우며 長時日에 걸쳐 太陽光線下에서 徐徐히 褐變이 일어난 自然乾燥時의 褐色과 같을 수 없다고 본다.

위의 여러 結果로 미루어 紅蔘의 褐變은 amino 酸과 糖類에 依한 amino-carbonyl 反應과 polyphenol의 自動酸化에 依하여 主로 褐變되는 非酵素的褐變이며 褐變促進區에서 본 바와 같이 乾燥期間中 이들 反應을 調整하면 短時間 乾燥하는 人工乾燥時에도 長時間 乾燥하는 自然乾燥에 依한 紅蔘과 同一한 紅蔘의 生産이 可能함을 알 수 있다.

要 約

紅蔘의 褐變에 關한 研究를 하기 爲하여 이의 褐變을 非酵素的 褐變으로 斷定하고 어떤 成分의 作用으로 일어나는 褐變인가를 追究하고자 水蔘, 蒸蔘, 自然乾燥紅蔘, 人工乾燥紅蔘, 人工乾燥時 褐變促進紅蔘으로 區分하여 이들의 成分中 褐變에 關與하는 化學成分들의 消長을 定量的으로 分析 對照하였고 紅蔘의 人工乾燥時 褐變促進에 關한 研究에서 다음과 같은 結果를 얻었다.

1. 一般成分은 大體로 試驗區間에 別差異가 없었으며 總糖과 還元糖은 조금 減少하고 總酸은 紅蔘類가 조금 높았고 水抽出物은 紅蔘區들이 6~7% 낮았다.

2. 遊離 amino 酸으로 Asp., Thr., Ser., Glu., Gly., Ala., Val., Cys., Met., Ileu., Leu., Tyr., Phe., Lys., His., Arg.의 16種이 檢出 確認되었으며 Arg.이 뛰어난게 많이 含有되어 있고 必須 amino 酸이 모두 含有되며 一般的으로 乾燥中에 減少되고 自然乾燥區가 人工乾燥區 보다 많은 減少率을 보였다.

3. 遊離糖으로 fructose, glucose, sucrose의 3種을 分離 同定하였고 未確認成分 4種을 分離하였으며 含量에서는 sucrose가 80%이고 紅蔘區들이 一般的으로 含量이 적었으며 自然乾燥區가 人工乾燥區 보다 많은 減少率을 보였으며 特히 還元糖이 많은 減少를 보였다.

4. Vitamin C는 蒸蔘時에 거이 破壞되고 乾燥中에는 別로 變化가 없었다.

5. 揮發性酸으로 acetic acid, propionic acid, acrylic acid, iso-butyric acid, n-butyric acid, iso-valeric acid, n-valeric acid, n-caproic acid, iso-heptylic acid, n-heptylic acid 등 11種과 未確認成分 1種이 檢出 確認되었으며 蒸蔘時에 一部 揮發 減少를 보였으나 乾燥中에는 一般的으로 增加를 보였다.

6. 非揮發性酸으로 citric acid, malic acid, succinic acid, α -ketoglutaric acid, pyruvic acid, glutaric acid 등 6種을 分離 同定하였으며 非揮發性酸은 乾燥中 減少되어 紅蔘區들이 含量이 적으나 succinic acid만은 增加하였다.

7. Polyphenol 類로 3-caffeyl quinic acid, 4-caffeyl quinic acid, 5-caffeyl quinic acid의 3種과 未確認成分 1種을 分離 同定하였으며 polyphenol은 乾燥中 많은 減少가 있었으며 特히 自然乾燥區에서 많은 減少가 있었다.

8. 紅蔘들의 褐色度는 褐變促進區가 가장 짙고 다음이 自然乾燥區이며 人工乾燥區가 가장 弱한褐色이었다.

9. 紅蔘製造時 成分의 減少量이 많은 것은 amino 酸 糖類 및 polyphenol이며 또 이들의 減少量에 따라 紅蔘의 褐色에 差가 있는 것으로 미루어 紅蔘의 褐變은 主로 amino-carbonyl 反應과 polyphenol의 自動酸化에 依한 非酵素的 褐變임이 確實하며 따라서 이들 反應을 調整하면 短時間 乾燥하는 人工乾燥時에도 自然乾燥時와 같은 褐色度의 紅蔘을 만들 수 있음을 알았다.

本 研究의 一部는 1972年度 文教部 研究助成費의 支援를 받아 이루어진 것이다. 本 研究를 着手할 수 있도록 協助하여 주신 專賣廳 當局과 前中

中央專賣技術研究所長 裴孝元博士에게 深甚한 謝意를 表하며 實驗을 도와 준 國立工業標準試驗所 食品試驗課의 尹壯植, 朴京台 研究士와 全南大學校 大學生 金鎭右君에게 謝意를 表한다.

參 考 文 獻

- (1) 韓國中央專賣技術研究所; 人參文獻輯, Vol. 1 (1962)
- (2) *ibid*, Vol. 2(1964)
- (3) *ibid*, Vol. 3(1967)
- (4) *ibid*, Vol. 4(1971)
- (5) 大島芳生, 野野村茂子; 朝鮮醫學雜誌, 20, 3 (1930)
- (6) 小竹無二雄; 理化學研究所彙報 11(1931)
- (7) 大島芳生, 野野村茂子; 朝鮮醫學雜誌, 21, 4 (1931)
- (8) 高橋富雄; 日本藥理學雜誌, 54, 5(1958)
- (9) " ; " , 55, 2(1959)
- (10) " ; " , 55, 6(1959)
- (11) 金瑩洙; 韓國農化學會誌 1, 37(1960)
- (12) 李泰寧, 權泰完; 大韓化學會誌, 5, 73(1961)
- (13) 朴明三; 全南大學論文集, 10, 279(1964)
- (14) 李陽熹; 韓國科學技術研究所, CG 84-162(1970)
- (15) 中林敏郎, 木村進, 加藤博通; 食品の變色とその化學, P 223 光琳書院, (1967)
- (16) 京都大學食品工學教室編; 食品工學實驗書. 上卷, p534 養賢堂(1970)
- (17) 小原哲二郎, 鈴木隆雄, 岩尾裕氏編; 食品分析ハンドブック, p17 建帛社(1970)
- (18) 波多野博行; Amino 酸自動分析法, p62 化學同人(1964)
- (19) " ; " p69 " 同人(1964)
- (20) J.H. Bradbury; Nature, 178, 912(1956)
- (21) 朴啓仁; 韓國農化學會誌, 15, 96(1972)
- (22) 渡邊敏幸, 麻生清; 日釀工誌, 38, 435(1960)
- (23) 本間伸夫, 明田川太七郎; 日釀工誌, 33, 490 (1955)
- (24) 吉田政次, 竹內德男; 日釀工誌, 44, 171(1966)
- (25) 張智鉉; 韓國農化學會誌, 7, 35(1966)
- (26) Heftmann E.; Chromatography,(2nd edition) p581 Reinhold Publishing Corporation(1967)
- (27) R.J. Block, et. al. A manual of Paper Chromatography and paper electrophoresis, (2nd edition) p193 Academic press INC publishers (1958)
- (28) 張智鉉; 韓國農化學會誌, 9, 9(1968)
- (29) 小原哲二郎, 鈴木隆雄, 岩尾裕之編; 食品分析ハンドブック, p.297 建帛社(1970)
- (30) 金瑩洙, 金永植, 朴京台; 原子力研究論文集, 9, 111(1969)
- (31) 崔春彥; 과학취보, 1, 9(1956)
- (32) 野國正雄; 日專研報, 109, 9(1967)
- (33) 崔榮鉉; 수연 9, 9(1968)
- (34) I. Schmeltz, R.L. Stedman. and R.I. Miller; Jour. Assoc. of Agr. Chem., 46, 779(1963)
- (35) 裴孝元; 韓國農化學會誌, 13, 6(1970)
- (36) Frank, E. Resnik, Leonard A. Lee, and W. Allan Powell; Anal. Chem., 27, 928(1955)
- (37) Forest G. Houston; Anal. Chem., 24, 415 (1952)
- (38) 裴孝元; 韓國農化學會誌, 13, 7(1970)
- (39) 李盛雨; 韓國食品科學會誌, 3, 30(1971)
- (40) 中林敏郎, 木村進, 加藤博通; 食品の變色とその化學 p.76 光琳書院(1967)
- (41) Rivas. N., Luh. B.B.; Food Sci., 33, 358 (1968)
- (42) D. Folin.; Jour. Biol. Chem., 22, 305(1915)
- (43) Hasegawa S., Johnson.R. M., Gould. W.A.; Jour. Agr. Food Chem., 14, 165(1966)
- (44) 櫻井芳人, 滿田久輝, 柴崎一雄編; 食品保存, p.292 朝倉書店(1966).
- (45) 松下雪郎; 食品生化學, p.368 共立出版(1968)
- (46) 中林敏郎, 木村進, 加藤博通; 食品の變色とその化學, p.249 光琳書院(1967)
- (47) White. E. Smith; Principle of Biochemistry, p.412 Mc Graw Hill(1968)
- (48) P.M. Cooney., J.E. Hodge., C.D. Evans.; Jour. Agri. Oil Chemist's Soc., 35, 167(1958)
- (49) 倉田忠男, 櫻井芳人; 榮養と食糧, 19, 120 (1966)
- (50) 神谷眞太郎; 日本農藝化學會誌, 33, 402(1959)
- (51) 中林敏郎, 木村進, 加藤博通; 食品の變色とその化學 p.256 光琳書院(1967)
- (52) G.E. Livingston.; Jour. Ame. Chem. Soc., 75, 1343(1953)