

熱處理가 紅蔘엑기스의 色相變化에 미치는 影響

崔鎮浩, 金友政, 朴吉童, 成絢淳

高麗人蔘研究所

(1980년 12월 15일 접수)

Color Evaluation of Red Ginseng Extract and its Changes during heat treatment

Jin-Ho Choi, Woo-Jung Kim Kil-Dong Park
and Hyun-Soon Sung

Korea Ginseng Research Institute, Seoul, Korea.

(Received December 15 1980)

Abstract

The concentrated red ginseng extract(RGE) which was prepared from water extract of red ginseng tails was investigated for its changes in color intensity, sugar contents and during storage at various temperatures. In order to evaluate the color of RGE, a spectrophotometric measurement in ultraviolet and visible range was applied. The concentrated RGE was divided into three fractions of aqueous, butanol and benzene layers. It was found that : (1) Increase in RGE color during heat treatment was considered to be due to nonenzymatic browning reaction. Water soluble layer showed approximately 100 times higher color intensity than those of organic solvent layers. (2) The RGE stored at 80°C showed an increase in fructose and glucose content while a rapid decrease was resulted at 100°C. (3) A rapid increase in absorbances at 400 and 460nm was shown at 90 and 100°C after an initial induction period and slowed down after 50 hours. (4) A significant relationship was found between decrease in sugar content and increase in color intensity. (5) Absorbance ratio of 400nm/460nm indicated that benzene layer has about two times higher value in violet color than those of butanol and aqueous layers.

緒 論

人蔘에 관한 研究가 活甦해짐에 따라 人蔘의 有效藥理成分으로 밝혀지고 있는 Saponin의 分離 및 構造決定 등에 관한 成分研究와 人蔘의 藥理 및 臨床實驗을 통한 效能研究가 多角的으로 進行되고 있다.

最近 人蔘製品이 健康食品으로 脚光을 받게 됨에 따라 人蔘製品에 대한 嗜好的인 側面과 製品으로서의 安定性에 대한 研究를 해야 할 必要性을 느끼게 된다. 그러나 紅蔘製

品の主原料인 紅蓼 엑기스에 대한 酸度, 糖, Saponin 및 色相变化 등에 대한 研究는 別로 報告된 바가 없다.

일반적으로 加工食品의 色相变化는 製造過程中的 非酵素의 褐變反應인 amino-carbonyl 反應이 主導的 役割을 하는 것으로 알려져 있으며 一般食品의 非酵素의 褐變反應에 대한 測定方法 및 生成物質에 관한 報告는 대단히 많다. 그 중 Spectrophotometer를 사용한 吸光度 測定方法은 波長 選擇이 多樣하며 (Table 1) 일반적으로 紫外線波長에서는 非酵素의 褐變反應時에 生成되는 roasted-nutty flavor를 가진 pyrazine을 測定할 수 있는 278nm^{1,2)} 를, 褐變物質의 前驅物質로 알려진 conjugated unsaturated carbonyl compound를 測定할 수 있는 285nm³⁾와 可視光線범위에서는 주로 褐色과 靑綠色의 波長인 400~490nm에서 褐色의 变化를 測定하고 있다.

따라서 紅蓼 엑기스의 色相变化가 製造過程中에 일어나는 非酵素의 褐變反應인 amino-carbonyl反應에 의한 것으로 보고 紅尾蓼을 原料로, 抽出溶媒를 물로 하여 비교적 低溫 (75~80℃)에서 加溫抽出한 후 各溫度別 (60℃~100℃)로 減壓濃縮한 후 各各 時間別 (0~96 hours) 熟處理 (熟成) 중에 일어나는 非酵素의 褐變 反應을 調査하였다.

특히 褐變色度の 增加와 前驅物質 및 pyrazine의 变化와의 關係를 究明하였으며, 또 色相의 变化는 水溶液, 水層 (水溶性色素), 벤젠層 (脂溶性色素) 및 부탄올層 (Saponin에 移行되는 色素) 別로 区分하여 褐色系와 靑綠色系와의 比率을 比較 하여 調査하였던바 有意性 있는 結果를 얻었기에 報告한다.

Table 1. Wavelengths used for evaluation of nonenzymatic browning.

Wavelengths (nm)	Measured compounds	References
278	Pyrazine Alkylated pyzazine	Shibamoto, Bernhard (1976) Koehler (1969)
285	Conjugated unsaturated carbonyl compounds Furfural, HMF	Burton (1963) Haas <i>et al.</i> (1948)
360		Lee <i>et al.</i> (1979)
400	Violet pigments	Hodge and Rist (1953)
420	Polymerization of brown pigments	Lee <i>et al.</i> (1979)
460	Bluish brown	Pokorny (1975)
490	Melanoidin	Song <i>et al.</i> (1966)

實驗材料 및 方法

1. 實驗材料

專賣庁 高麗人蔘廠에서 製造한 1979年度 6年根 製品製造原料用 紅尾蓼을 選別하여 紅蓼 엑기스 製造用 原料로 사용하였다.

2. 實驗方法

1) 紅蓼 엑기스의 製造: 紅尾蓼 5 kg을 原料로 細切한 후 乾蓼對比 5倍量의 물로써 75~

80℃에서 8시간씩 5회抽出하여 回数別 抽出液을 혼합한 후 東洋濾紙NO.5A로 濾過하여 紅蔘엑기스(2.6°Bx)24ℓ을 製造하였다.

2) 濃縮 및 熟成: 紅蔘엑기스를 5등분(각각 4~5ℓ씩)하여 各 溫度別(60°, 70°, 80°, 90°, 100℃)로 恒溫器에서 40~41°Bx가 될 때까지 濃縮한 濃縮엑기스(170~230mℓ)를 다시 同一溫度條件에서 各 時間別(0~96hours)로 熟處理(熟成)하여 試料로 사용하였다. 이 때 100℃에서 熟成하는 濃縮엑기스는 48時間以後에는 少量의 물을 添加하면서 熟成하였다.

3) 酸度의 測定: 熟成이 완료된 紅蔘엑기스를 17°Bx로 조절한 후 Coleman model-39 pH meter로 pH를 測定하였다.

4) 各種糖類의 定量: 著者 등의 方法⁴⁾에 따라 Fig. 1에서 얻은 水層을 소량의 水飽和 부탄을 溶液으로 洗滌한 후 80%-EtOH로써 8,000 r.p.m에서 20분간 遠心分離하여 除蛋白質된 上澄液을 2mℓ로 定容한 다음 HPLC/ALC-244, (Waters Associates, Inc., Milford,

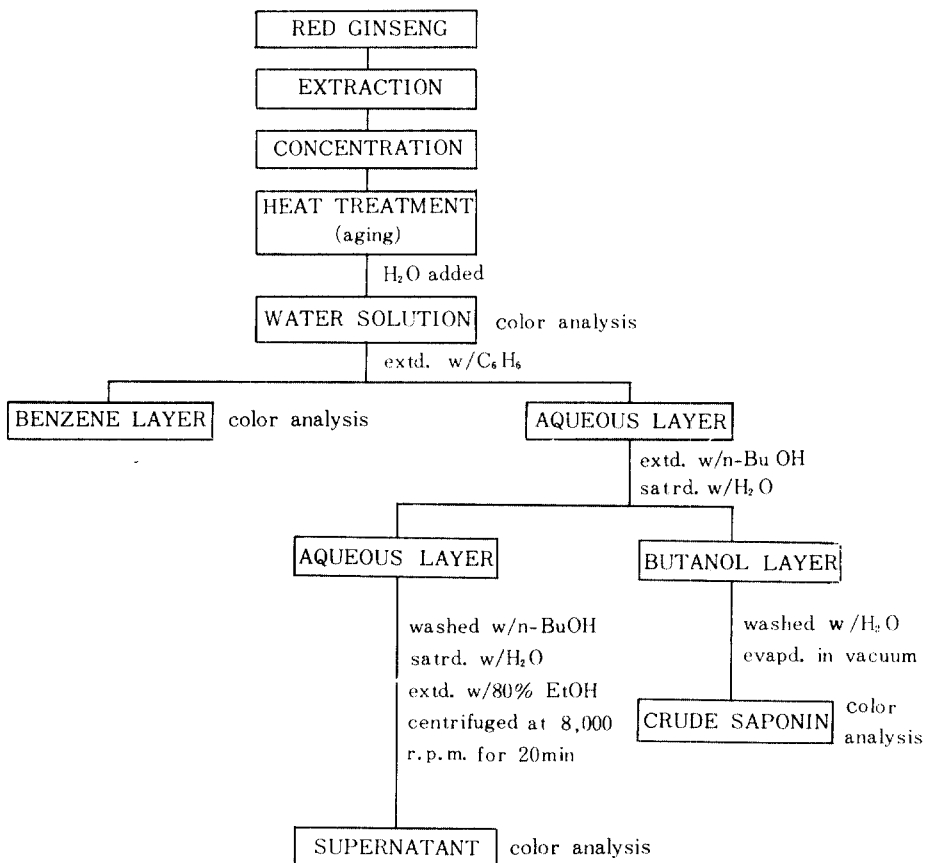


Fig. 1. Preparation of red ginseng extract for color analysis.

Mass., U. S. A)에 의하여 acetonitrile-water system (84 : 16)을 移動相으로 하고 25 μ l씩 injection하여 peak area를 計算하여 sugar standards의 檢量線에 의하여 換算, 定量하였다.

5) 色相變化의 分析: 熟成이 完了된 紅蔘액기스를 40° Bx로 精確하게 再調整한 다음 5g을 秤量하여 Fig 1에서와 같이 물 30 ml에 溶解하여 水溶液(Water solution)을 만들어 여기에 벤젠 15ml을 加하여 抽出하여 벤젠層(benzene layer)을 얻어 脂溶性色素分劑으로 하였으며 다시 水層을 水飽和부탄올 70 ml로써 抽出하여 부탄올層을 얻어 50°C에서 減壓濃縮하여 2.5ml로 定容하여 Saponin에 移行되는 色素分劑으로 하였고 또 水層을 80% - EtOH로써 8,000 r. p. m에서 20分間 遠心分離하여 除蛋白한 후 上澄液을 水溶性色素分劑으로 하여 각각 사용하였다.

分離된 水溶液 및 分劑된 水層, 벤젠層, 부탄올層은 Double beam spectrophotometer U. V-200S (Shimadzu Co., Japan)에 의하여 芳香成分인 pyrazine은 278nm에서, 褐變前驅物質인 共軛二重結合카보닐化合物 및 褐變中間生成物인 HMF, Furfural 등은 285nm에서, 또한 褐變色素은 400, 460nm에서 각각 scanning하여 測定하였다.

또 이 때 color intensity는 g-solid의 1%溶液에서 分離 및 分劑된 吸光度(O.D)로써 表示하였다.

結果 및 考察

1. 酸度의 變化

일반적으로 pH 5.7~5.8 정도의 水蔘을 原料로 紅蔘을 製造하여 低溫에서 물로 抽出하여 各溫度別로 減壓濃縮한 紅蔘액기스를 다시 同一條件에서 長時間 熟成하는 동안의 pH變化는 Fig. 2와 같다.

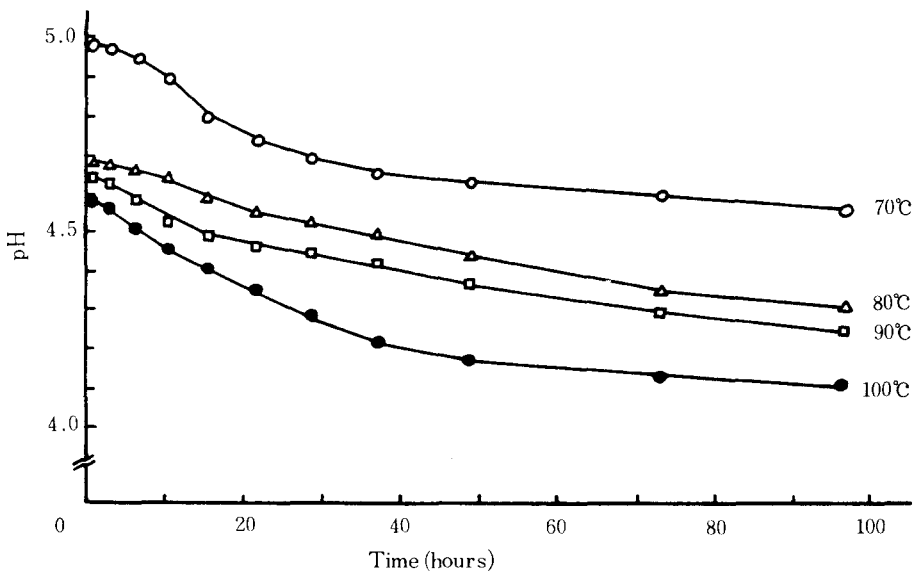


Fig. 2. Changes in pH during heat treatment.

紅蔘액기스 製造過程中的 處理條件에 따른 pH變化는 濃縮溫度가 높아짐에 따라 紅蔘액기스의 pH는 減少하는 경향을 나타내고 있다. 즉 80°C에서 濃縮하였을 경우 pH는 5.0이었으나 90°C에선 4.7, 100°C에서는 4.6으로 低下하였다. 또 이 紅蔘액기스를 濃縮溫도와 같은 條件으로 熟成하였을 경우 pH는 서서히 減少하여 96時間後에는 모든 試料의 pH가 4.6이하로 減少하였고 100°C인 경우는 pH가 4.2로 比較的 낮은 값을 보였다.

따라서 溫度가 酸度の 變化에 중요한 因子임을 알 수 있다. 즉 pH의 變化는 非酵素的 褐變反應時 生成되는 前驅 物質인 共軛不飽和카보닐化合物的 作用과 濃縮 및 熟成期間중 糖 등의 成分變化에 의해 生成되는 有機酸에 의한 것으로 생각되며 이는 中林⁵⁾ 등의 報告와 一致한다.

2. 各種糖類의 變化

人蔘中の 糖類에 關한 研究⁶⁻⁹⁾에 의하면, glucose, fructose, sucrose 및 maltose 등에 대한 報告가 있다.

本實驗에서 褐變反應과 關係가 많은 것으로 밝혀진 糖類의 變化를 HPLC法에 의해 定量하여 熟成중의 變化를 比較하여 본 結果는 Table 2와 같다. Table 2에서 보는 바와 같이 glucose는 100°C에서는 처음부터 減少하여 70時間後에는 거의 없으며, 80~90°C에서는 40~50時間까지 增加하다가 다시 減少하고 있는데 이는 starch, maltose, sucrose 및 일부 saponin 등과 같은 配糖體가 高温, 長時間處理중에 加水分解된 것으로 보며 다시 減少하는 것은 amino-carbonyl 反應에 關與하여 소모되는 것으로 생각된다. fructose도 熟成時間이 經過할 수록 減少하는 경향이었으며 이 또한 褐變에 의한 減少로 사료된다. 한편 sucrose는 100°C에서 30時間이후에는 거의 完全히 分解되고 이때 生成된 glucose와 fructose가 褐變에 關與하고 일부는 有機酸生成에 의해 減少되는 것으로 생각된다.

Table 2. Changes in sugar contents of red ginseng extract during heat treatment at various temperature

Sugars	Temperature (°C)	Sugar contents (mg/g) during aging (hours)				
		0	21	48	72	96
Fructose	80	35,096	40,016	40,738	40,869	40,016
	90	39,360	37,064	32,144	31,160	30,504
	100	29,520	31,488	14,104	3,280	-
Glucose	80	8,856	13,120	23,944	21,648	20,336
	90	10,496	17,056	11,152	9,971	9,840
	100	32,800	15,744	4,264	1,312	-
Sucrose	80	41,656	32,800	22,304	21,648	20,336
	90	35,424	21,648	16,728	15,088	14,432
	100	30,832	2,624	-	-	-

이상의 結果에서 볼 때 glucose가 fructose보다 褐變에 많이 關與하는 것으로 보이며 이는 金동⁹⁾의 紅蓼의 乾燥實驗에서 長時間處理시에 glucose가 amino-carbonyl反應에 많이 關與한다는 報告와 一致하며 中林¹⁰⁾등의 sucrose가 高温處理에 의한 有機酸生成에 관한 報告와 一致하고 있다.

3. 色相의 變化

1) 各分劑別 色相變化 : 紅蓼엑기스 5g을 물 30ml에 녹여 8,000 r.p.m에서 20分間 遠心分離한 水溶液을 褐色色素波長인 400nm에서 吸光度를 測定하여 본 結果 color intensity ($E_{cm}^%$)는 Fig. 3에서 보는 바와 같이 溫度가 높을수록 급격히 증가하고 그 증가는 initial period(10-30 hours)에서 가장 심하였다. 역시 褐變反應도 일정한 誘導期間이 必要한 것으로 생각되며 그 誘導期間은 대체로 10時間정도이었다. 즉 100℃와 90℃에서는 50時間까지 급격히 증가되나 그 이후는 완만하였고, 80℃와 70℃에서는 완만하게 계속 증가되었다.

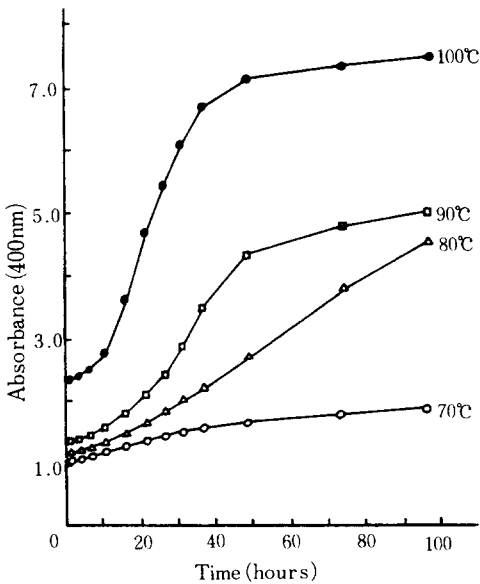


Fig. 3. Changes in color intensity in water solution during heat treatment at various temperature.

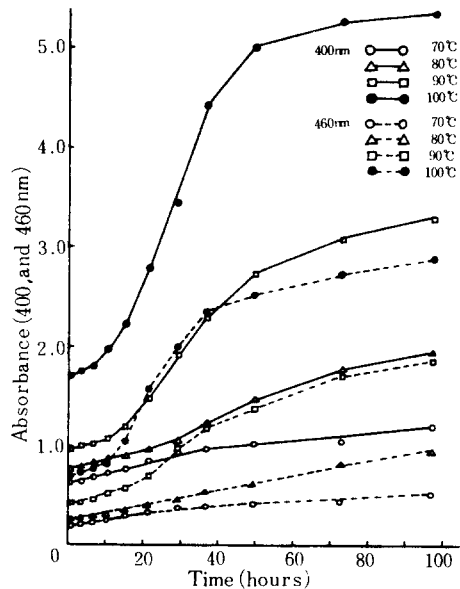


Fig. 4. Effect of heat treatment on color intensity in aqueous layer.

또 Fig. 4, 5, 6은 水溶液에서 分劑된 水溶性色素分劑인 水層, saponin과 같이 移行되는 色素分劑인 부탄올層 및 脂溶性色素分劑인 벤젠層을 褐~靑綠色吸收波長인 400nm 및 460nm에서 測定한 color intensity (g-solid/each layer)의 變化를 나타낸 것으로 다 같이 水溶液과 마찬가지로 溫度가 높을 수록 處理時間이 經過될수록 色度가 增加되는 pattern은 비슷하였다. 그러나 脂溶性色素인 벤젠層에 比하여 水溶性色素인 水層은 100-130배, Saponin에 移行되는 色素인 부탄올層은 12-16배가 높았다. 따라서 紅蓼엑기스의 色相變化는 주로 水溶性色素인 水層이 主導的 役割을 하고 있으며 이는 非酵素的褐變反應인 amino-carbonyl反應이 주로 關與하고 있음을 알 수 있다.

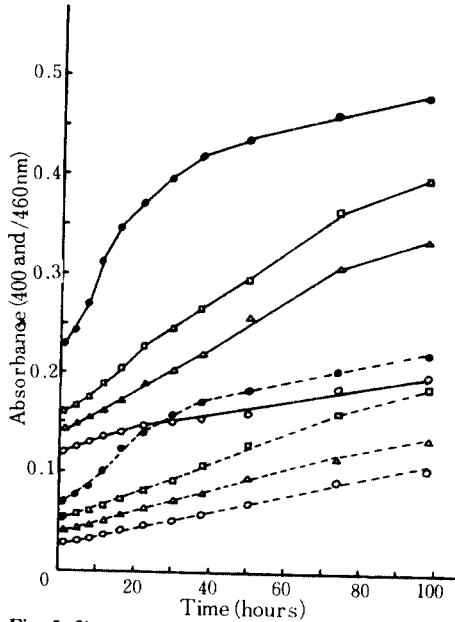


Fig. 5. Changes in color intensity in butanol layer during heat treatment at various temperature.

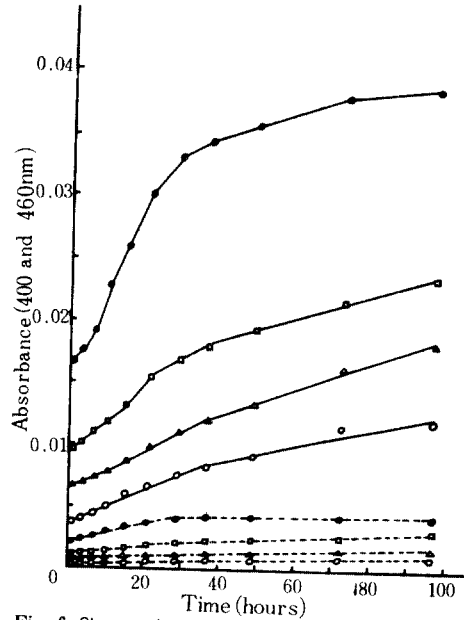
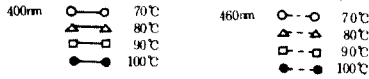


Fig. 6. Changes in color intensity in benzene layer during heat treatment at various temperature.

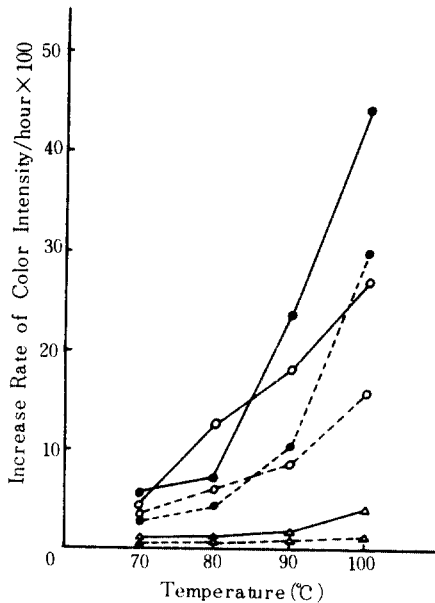
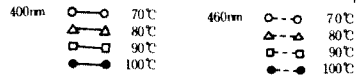


Fig. 7. Effect of temperature on the increase rate of color intensity per hour during initial period (10-30 hours) of heat treatment.

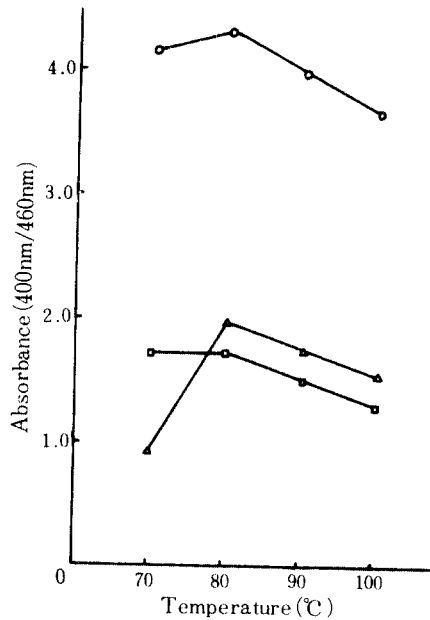
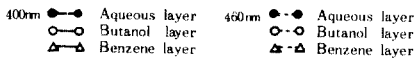
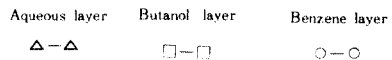


Fig. 8. Effect of temperature on the ratio of absorbance at 400 and 460 nm after 96 hours of heat treatment.



또한 褐變色素의 形成時 誘導期間을 지나 色相變化가 가장 큰 initial period(10~30 hours)에서 각 分劑別로 본 color intensity의 增加比率는 Fig. 7 과 같다. 이 때 color intensity의 增加比率 역시 水溶性色素分劑인 水層이 가장 컸으며 80℃까지는 큰 變化가 없었으나 80℃ 이상에서는 溫度가 높아 질수록 有意性있게 增加됨을 알 수 있었다. 이 現象은 400nm와 460nm 共히 水層과 부탄올層에서 급격히 增加하였고, 溫度가 褐變色素生成에 깊이 關與하고 있었다.

熟成中の 溫度變化에 따른 96時間까지의 熟成이 끝난 후 紫色系와 靑綠色系의 吸光比(400/460nm)는 Fig. 8 에서 보는 바와 같이 벤젠層이 가장 높고 水層과 부탄올 層은 비슷하였으며 일반적으로 各 分劑이 다 같은 패턴으로 有意性있는 變化를 보여 주었다. 80℃를 終點으로 하여 다 같이 吸光比가 減少하는데 이는 紅蓼엑기스의 色相에서 紫色色素보다는 靑綠色色素가 더 많이 關與하고 있음을 알 수 있다. 따라서 褐色色素 形成의 마지막 단계에서는 靑綠色色素가 增加함을 意味한다.

2) 前驅物質과 褐變과의 關係: 褐變色素의 前驅物質로 알려진 共軛不飽和카보닐化合物 및 褐變色素의 中間生成物인 HMF, furfural 등의 吸收波長인 285nm에서의 變化는 Fig. 9 와 같다. 100℃에서는 40時間, 90℃에서는 70時間까지 增加되다가 서서히 減少하는 傾向인데 이를 褐變色素吸收波長인 400nm (Fig. 5)와 比較하여 보면 이때의 吸光度가 서서히 增加하므로 이들 285nm와 400nm사이에는 有意性을 認定할 수 있었다. 이와 같은 사실은 褐變前驅物質인 共軛不飽和카보닐化合物이나 褐變中間生成物인 HMF, fu-

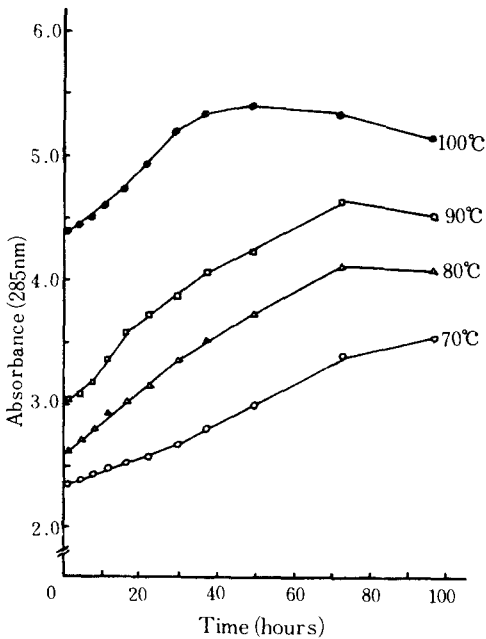


Fig. 9. Changes in O.D. at 285nm of butanol layer during heat treatment.

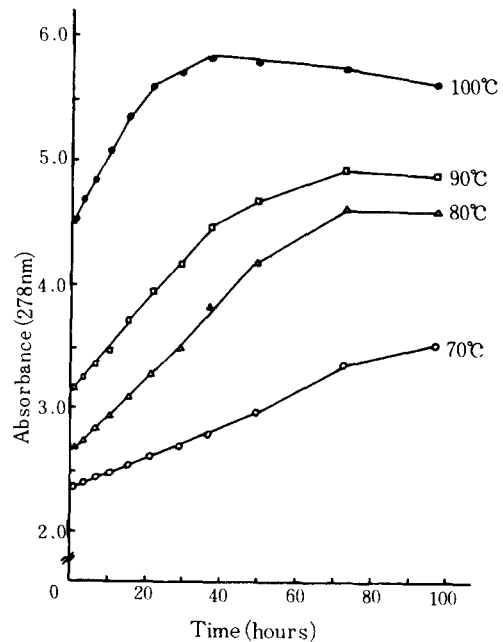


Fig. 10. Effect of temperature on the pyrazine formation in butanol layer during heat treatment.

r-fural 등이 대단히 不安定하여 이들이 酸化, 縮合 및 重合 등에 의해 褐變色素가 生成 되었음을 推定할 수 있으며 또 溫度가 높을수록 增加하고 있는 것은 Luh¹¹⁾ 등의 報告와 一致하였다.

4. 香氣成分의 變化

코오피나 볶은 땅콩 등의 主要香氣成分으로 밝혀진 알킬화 pyrazine 誘導體 들은 非酵素的 褐變反應인 amino-carbonyl 反應의 結果 形成되는 것으로 알려져 있다. Fig. 10에서 보는 바와 같이 이들 香氣成分의 變化는 100℃에서는 40時間, 90℃에서는 70時間까지 대부분 生成되는 것을 알 수 있으며 그 이후는 거의 變化가 없고 溫度가 높을수록 약간 減少하는 것으로 보아 일부가 褐變에 關與하는 것으로 생각된다.

따라서 香氣成分도 溫度에 의한 影響이 크며 溫度가 높아질수록, pH 및 糖의 變化가 減少할 수록 pyrazine系의 生成이 增加됨을 알 수 있다. pyrazine의 生成이 amino-carbonyl 反應에 의한다는 Koehler¹¹⁾의 報告와 一致하고 있다.

要 約

熱處理가 紅蔘엑기스의 色相變化에 미치는 影響을 究明할 目的으로 熟成過程중의 酸度 糖의 變化에 따른 色相變化를 調査하기 위하여 紅蔘엑기스에서 分離한 水溶液과 거기에서 分劑된 水層, 벤젠層 및 부탄올層 등의 分劑別로 区分하여 前驅物質과 褐變과의 關係, 褐色色素의 變化 및 香氣成分의 變化 등을 調査한 結果는 다음과 같다.

1) 紅蔘엑기스의 酸度(pH)는 濃縮 및 熟成溫度와 時間經過에 따라 차차 減少 하였으며 高温, 長時間處理에서 pH가 4.2까지 減少하는 경향을 보였다.

2) 紅蔘엑기스의 熟成過程중의 糖의 變化는 溫度가 높고 處理時間이 길어질 수록 減少하는 경향이 뚜렷하였으며 이의 變化와 褐色色素와의 사이에는 有意성이 認定되었다.

3) 紅蔘엑기스의 color intensity는 水層(水溶性色素) > 부탄올層(saponin에 移行되는色素) > 벤젠層(脂溶性色素)의 順으로 水溶性色素가 脂溶性色素의 100배정도 강하므로 紅蔘엑기스의 色相은 水溶性色素가 主導的 役割을 하고 있음을 알 수 있다.

4) 熟成이 完了된 紅蔘엑기스의 紫色系와 靑綠色系の 吸光比(400/460nm)가 80℃ 이상에서 有意성있게 減少하는 것으로 褐變最終段階에서는 靑綠色色素가 紫色色素 보다 깊이 關與함을 알 수 있으며 또한 벤젠層이 다른 層보다 紫色系色素가 約 2倍 이상 높았다.

5) 褐變前驅物質의 增減과 褐變色素의 增加를 比較하여 본 結果 一定溫度와 時間이 經過한 후에는 前驅物質이 서서히 減少하고 褐變色素의 계속 增加사이에는 有意성이 認定되었다.

6) roasted-nutty flavor를 가진 pyrazine과 관계있는 278nm에서는 50-60時間까지는 계속적인 增加現象을 보였으나 그 후에는 別變化가 없었다.

参 考 文 献

1. P. E. Koehler, M.E. Mason and J. A. Newell : *J. Agric. Food Chem.*, **17**(2), 393 (1969).
2. T. Shibamoto and R. A. Berzhard : *J. Agric. Food Chem.*, **24**(4), 847 (1978).
3. H. S. Burton : *J. Food Sci.*, **28**, 631 (1963).
4. 崔鎮浩, 金友政, 朴吉童, 成絢淳; 韓國農化學會發表(10. 17-19 1980)
5. 中林敏郎: 日本食品工業學會誌, **25**(5), 257 (1978) .
6. 龍浦潔, 中川一朗; 日本藥學雜誌, **83**, 298, 301, 305 (1963).
7. 李泰寧, 權泰完; 大韓化學會誌, **5**, 73 (1961).
8. 李盛雨, 小机信行, 襄孝元, 尹泰憲: 韓國食品科學會誌, **11**(4), 173 (1979).
9. 金銅洵; 韓國農化學會誌, **16**(2), 66 (1973).
10. 中林敏郎, 渡辺千賀子: 日本食品工業學會誌, **24**(3), 124 (1977).
11. B. H. L. uh : *Food Technol.* **12**, 380 (1966)