

熱處理에 의한 紅蔘엑기스의 成分變化

崔鎮浩 · 金友政 · 梁宰源 · 成絢淳 · 洪淳根

韓國人蔘煙草研究所

(1981년 2월 20일 수리)

Quality Changes in Red Ginseng Extract during High Temperature Storage

Jin-Ho Choi, Woo-Jung Kim, Jae-Won Yang, Hyun-Soon Sung and Soon-Keun Hong

Korea Ginseng and Tobacco Research Institute, Seoul, Korea

Abstract

The influence of high temperature storage on the chemical composition and color intensity of the concentrated red ginseng extract(RGE) was investigated. The concentrated RGE was prepared by extraction of red ginseng tails with water and concentrated under reduced pressure. Changes in free sugars, saponin patterns and brown color intensity were measured during 96 hours of heat treatment at various temperature. A decrease in the contents of glucose, fructose and sucrose was resulted as the brown color intensity increased during the storage. The sugar contents and color intensity showed rapid initial change followed by slowing down at higher temperature. A significant relationship was found between sugar content and browning rate. The saponin pattern measured by high performance liquid chromatography, particularly in the region of protopanaxtriol, was also affected significantly. The peak heights of ginsenoside -Re and -Rg₁ were decreased while those of ginsenoside -Rg₂ and -Rh group were increased.

緒 論

高麗人蔘은 옛날부터 漢方藥의 補藥으로서 湯材의 抽出液을 服用하여 왔으나 最近 人蔘 및 人蔘製品이 健康食品으로 脚光을 받게 됨에 따라 食品으로서의 安定性 維持와 嗜好的인 側面에 對한 研究가 要求되고 있다.

특히 人蔘이 加工製品으로 多樣化되어 가는 趨勢에 따라 茶類나 빅타 등과 같은 自然健康食品 내지는 嗜好食品의 性格을 가진 製品들이 消費者들의 歡迎을 받고 있어 人蔘에 關한 研究도 從來의 藥理效能方面에서 食品學的인 側面으로 研究

가 遂行되어야 할 것이다.

人蔘製品의 主原料중의 하나인 人蔘엑기스의 抽出溶媒와 抽出條件, 一般成分과 saponin 含量 및 收率 등에 대한 研究는 많이 報告¹⁻³⁾된 바 있으나 處理條件이 色相에 미치는 影響에 대해서는 別로 報告된 바가 없어 著者 등⁴⁾이 熱處理가 紅蔘엑기스의 色相變化에 미치는 影響에 대해서 報告한 바 있다.

本 研究는 紅蔘엑기스 製造時 熱處理에 의한 遊離糖의 變化를 中心으로 pH, saponin pattern 및 褐色度의 變化와 總糖과 褐色反應速度와의 關係를 比較 檢討하여 有意性있는 結果를 얻었기에 報告

한다.

實驗材料 및 方法

1. 實驗材料

專賣廳 高麗人蔘廠에서 製造한 1979年度産 6年根 製品製造原料用 紅尾蔘을 選別하여 紅蓼엑기스 製造用 原料로 使用하였다.

2. 實驗方法

(1) 紅蓼成分의 抽出

原料紅尾蔘 5kg을 細切한 후 原料量對比 5倍量의 물을 加하고 75~80°C에서 抽出(8時間×5回) 하여 各 回數別抽出液을 混合하여 東洋濾紙No. 5 A로 濾過하여 紅蓼추출물(2.6°Bx) 約 24l을 얻었다.

(2) 紅蓼엑기스의 濃縮 및 熟成

抽出된 紅蓼엑기스를 5等分하여 Table 1과 같이 減壓下에서 各 溫度別(60, 70, 80, 90, 100°C)로 9~16時間 濃縮하여 40°Bx의 紅蓼엑기스 5個를 얻었다. 또 이것은 同一溫度條件에서 調整된 恒溫槽에서 各 時間別(0, 3, 6, 10, 15, 21, 28, 36, 48, 72, 96時間)로 熟成하였다. 100°C의 경우에는 엑기스의 炭化防止를 위해 48時間이후부터는 少量의 同一溫도의 물을 添加하면서 熟成하였다.

Table 1. Concentration rate of red ginseng extract under reduced pressure at various temperature

Concentration temp. (°C)	Volume (l)		Concentration rate (ml/hours)	Bx°C
	Initial	Last		
60	5	200	300	40.2
70	5	210	340	40.9
80	5	200	400	40.0
90	4.5	180	450	40.8
100	4.5	170	520	41.6

(3) pH의 測定

各 溫度 및 時間別로 熟成이 完了된 紅蓼엑기스를 17°Bx로 調節한 후 pH meter로 測定하였다.

(4) 遊離糖의 定量

紅蓼엑기스는 褐色 等의 많은 色素를 가지고 있기 때문에 지금까지 使用되어 온 糖의 比色定量에는 多少 問題가 있다. 따라서 HPLC를 利用한 糖의 定量方法을 開發하여 Fig. 1에서 보는 바와

같이 熟成이 完了된 紅蓼엑기스를 40°Bx(35%-solid)로 再調整한 다음 5g을 秤量하여 물 30ml에 溶解시키고 벤젠 15ml로 抽出, 脫脂한 후 다시 水層에 水飽和부탄을 70ml을 加하여 抽出한 후 水層 10ml을 取하여 rotary vacuum evaporator로 50°C에서 減壓乾燥한 다음 80%-에탄올 20ml을 加하여 vortex mixer로 30秒동안 잘 混合하여 8,000rpm에서 20分間 遠心分離하였다. 上澄液 10ml을 取하여 50°C에서 完全 減壓乾燥하여 蒸溜水 2ml로써 定容하였다.

遊離糖의 定量은 analytical HPLC/ALC-244 (Waters Associates Inc., Milford, Mass., U.S.A.)를 使用하여 다음과 같은 HPLC條件으로 25 µl씩 injection하여 sugars standard의 檢量線을 作成한 후 peak area를 計算하여 糖量으로 換算하였다.

HPLC 條件

Packing; carbohydrate analysis, Column; 3.9mm ID×30cm, Mobile phase; acetonitrile-water=84:16(v/v), Flow rate; 2.0ml/min RI detector; attenuation 8x

(5) Saponin의 定量

Fig. 1의 遊離糖 定量時 分割된 부탄을 層을 건부 50°C에서 完全 減壓乾燥한 후 메탄올 2.5ml로써 定容하여 遊離糖 定量時와 同一한 HPLC를 使用, 다음과 같은 HPLC條件으로 ginsenosides standard의 檢量線을 作成한 후 peak area를 計算하여 定量하였다.

HPLC 條件

Packing; carbohydrate analysis, Column; 3.9mm ID×30cm, RI detector; attenuation 8x
Mobile phase-Major group; acetonitrile-water=80:20(v/v) Triol group; acetonitrile-water-butanol=86:14:10(v/v/v)

Flow rate-Major group; 1.2l/min, Triol group; 2.0ml/min

Sample load-Major group; 10µl/injection, Triol group; 25µl/injection

(6) 褐色度의 測定

Fig. 1에서 보는 바와 같이 褐變色度의 變化는 紅蓼엑기스를 solid含量이 1% 以下 稀釋한 후 8,000rpm에서 20分間 遠心分離하여 上澄液에서 全體 褐變色素를 다시 分割하여 劃分된 水層에서

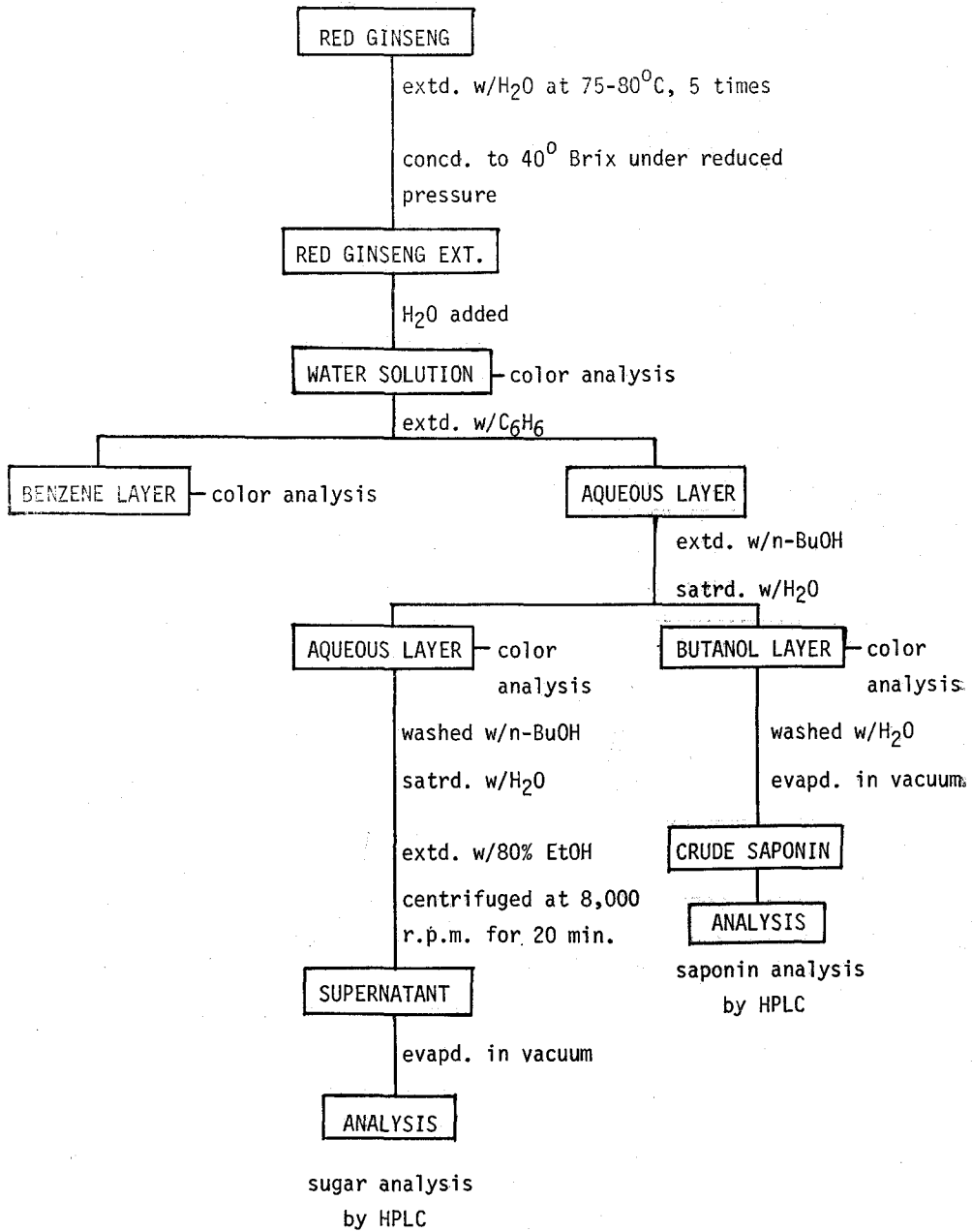


Fig. 1. Flow chart of extraction and analysis of red ginseng for organic compounds.

水溶性色素를, 벤젠層에서 脂溶性色素를, 또 부탄을層에서 saponin에 移行되는 色素를 各各 Spectrophotometer UV-200S(Shimadzu Co., Japan)을 使用하여 420nm에서 O.D를 測定하였다. 이때 color intensity는 g-solid의 1%溶液에서 分離 및 分割된 吸光度(O.D)로써 表示하였다.

結果 및 考察

1. pH의 變化

紅蔘엑기스의 熟成중의 pH變化는 Table 2와 같다. 水蔘(pH 5.7~5.8)을 蒸蔘乾燥한 紅蔘을 다시 물로 抽出하여 溫度別로 40°Bx까지 濃縮하면

pH가 5.0~4.6까지 減少하며 이것을 다시 同一條件下에서 長時間(0-96時間) 熟成한 結果, pH가 4.6~4.2로 서서히 減少하였다.

金 등¹⁰⁾은 紅蔘의 有機酸生成을 紅蔘 乾燥중 脂肪의 酸敗나 褐變중에 생긴 脂肪酸 때문이라고 報告하고 있다. 그러나 濃縮 및 熟成중의 紅蔘액기스의 pH變化는 溶存CO₂에 의한 抽出用水도 多少 影響이 있겠지만 有機酸의 前驅物質이 糖으로 분

수 있기 때문에 主로 糖이 高溫長時間의 熱處理에 의한 化學變化중에서 生成된 有機酸에 起因하며 이는 還元糖인 aldohexose의 aldehyde基가 濃縮 및 熟成중에서 서서히 酸化되어 carboxyl基가 生成되는 것으로 推定할 수 있다. 이러한 事實들은 中林 등¹¹⁾의 sucrose, glucose 등이 高溫處理에 의해 醋酸, 乳酸 등의 9개의 有機酸生成 報告가 뒷바침 하고 있다.

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

Temperature (°C)	Treated time (hours)										
	0	3	6	10	15	21	28	36	48	72	96
60	5.02	5.00	4.98	4.95	4.85	4.82	4.75	4.70	4.66	4.62	4.58
70	4.98	4.96	4.95	4.90	4.75	4.75	4.69	4.65	4.62	4.60	4.55
80	4.69	4.67	4.67	4.65	4.58	4.55	4.52	4.50	4.43	4.35	4.32
90	4.65	4.63	4.52	4.50	4.48	4.47	4.45	4.43	4.35	4.30	4.23
100	4.59	4.57	4.50	4.45	4.40	4.35	4.27	4.20	4.20	4.15	4.15

2. 遊離糖의 變化

人蔘中の 遊離糖에 대해서는 瀧浦 등¹²⁾의 Par-

tition column chromatography, 李 등¹³⁾의 GLC 方法에 의한 glucose, fructose, sucrose, maltose

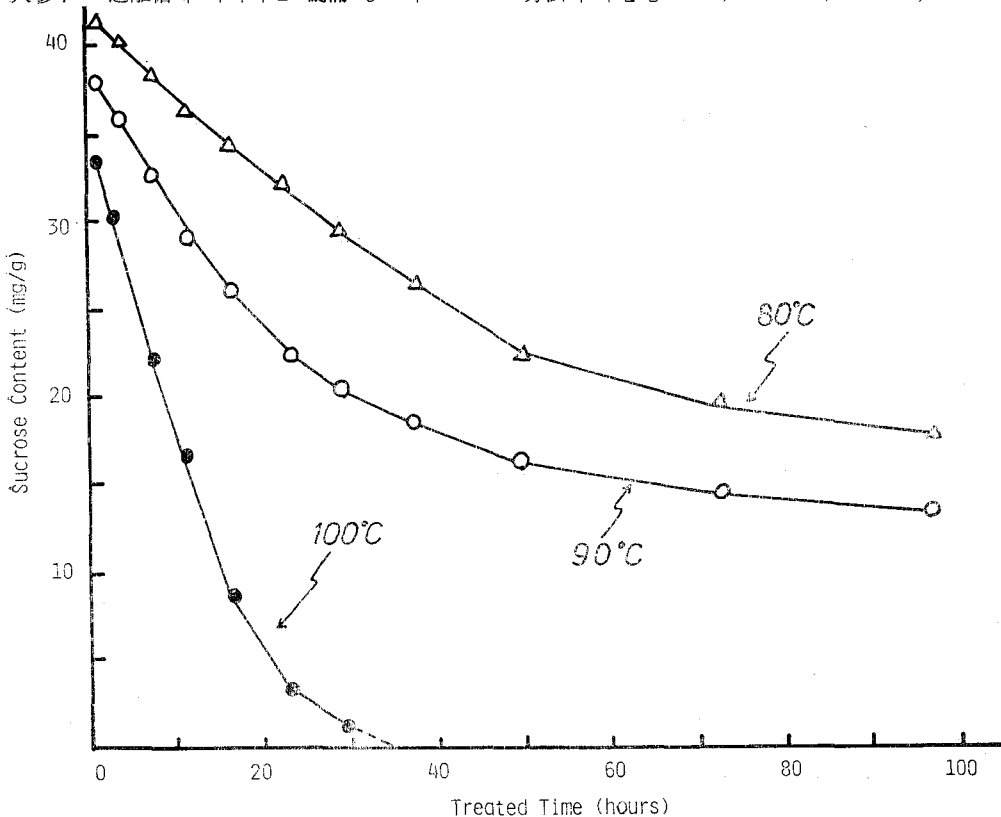


Fig. 2. Changes of sucrose in red ginseng extract by temperature during heat treatment

등의 報告가 있다. 著者 등도 HPLC를 利用하여 紅蔘의 遊離糖의 分析한 結果, glucose, fructose, sucrose, maltose 및 rhamnose 등이 定量되었다.

熟成過程중의 이들 糖의 變化는 70°C이하에서는 遊離糖의 量的變化에 큰 差異가 없으나 80°C 이상에서는 溫度上昇과 有意性있는 量的變化를 보였다.

Sucrose의 變化는 Fig. 2에서 보는 바와 같이 30時間을 基準으로 80°C에서는 30%, 90°C에서는 48%, 100°C에서는 95%이상 減少하는 現象을 보였다. 이는 溫度가 높을수록 sucrose의 加水分解가 빨라진다는 사실을 意味하며 이 때 生成된 glucose나 fructose가 amino-carbonyl反應에 關與

함은 물론 中林¹¹⁾ 등이 報告한 高溫處理에서의 sucrose의 有機酸生成에 關與하는 것으로 생각된다.

Fig. 3은 glucose의 變化를 보여주는 것으로서 80°C에서는 약 50時間까지, 90°C에서는 약 30時間까지 계속 增加하여 100°C에서는 처음부터 減少現象을 보여주고 있다. 이는 sucrose 등 二糖類의 加水分解에 의한 것으로 보며 80°C, 90°C에서 glucose의 增加를 뒷받침하고 있으며 그 이후의 減少는 amino-carbonyl 반응에 직접 關係하는 것으로 생각된다. 그러나 100°C에서는 褐變反應이 빨리 進行되어 glucose生成보다 反應에 의한 消費가 더 많기 때문에 처음부터 減少現象이 일어난 것으로 생각된다.

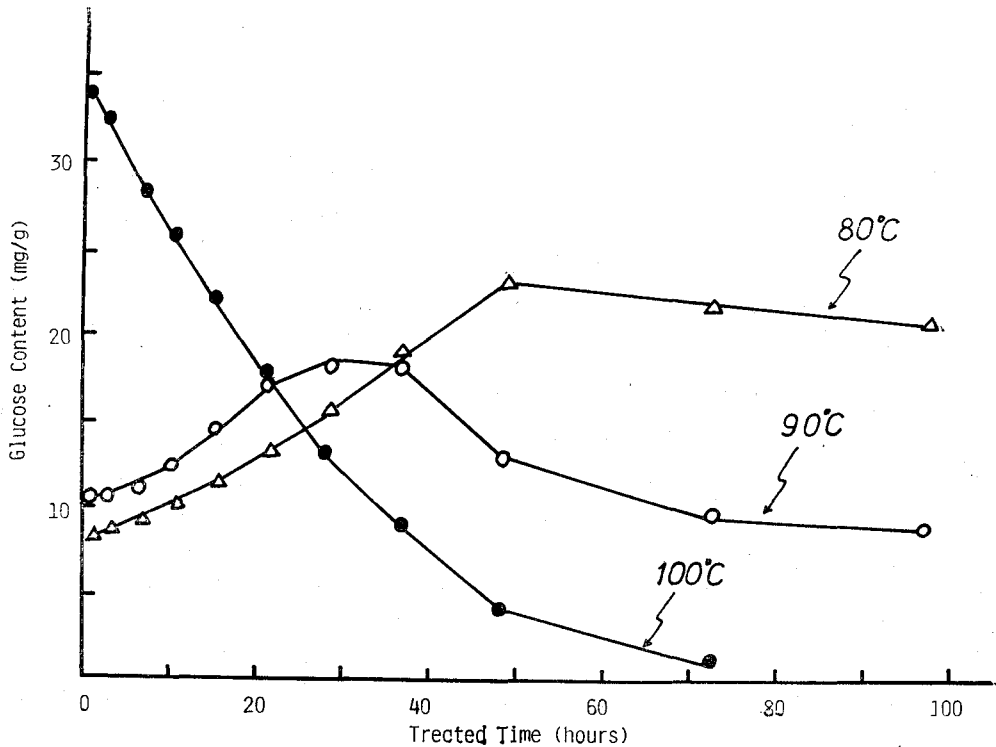


Fig. 3. Changes of glucose in red ginseng extract by temperature during heat treatment

Fructose의 경우는 Fig. 4에서 보는 바와 같이 약 10時間까지는 약간 增加되다가 그 이후는 減少되었다. 熟成 96時間 經過後 80°C에서는 8%, 90°C에서는 20% 減少하였으며 增加와 減少 現象은 100°C에서 特히 현저하여 70時間에서 85%이상의 減少現象을 나타내었다. 處理溫度가 높을수록 fructose가 褐變反應에 대한 關與度가 큰 것으로 나타났다.

Glucose와 fructose의 變化를 比較할 때 glucose의 增減現象이 더욱 뚜렷한 것은 fructose와는 달

리 glucose는 sucrose外에도 maltose 등 glucose-unit만으로 되어 있는 oligosaccharides의 加水分解로 부터도 生成되기 때문이라 생각된다.

한편 rhamnose의 경우는 약 30時間까지 아주 서서히 增加되다가 그 이후는 거의 變化가 없는 것으로 나타났다. 이런 사실은 水蔘이나 白蔘에는 없던 사실로 미루어 보아 saponin과 같은 일부 配糖體가 分解되어 生成되는 것으로 생각되며 다른 糖에 비해 褐變反應에 關與度가 적은 것으로 判

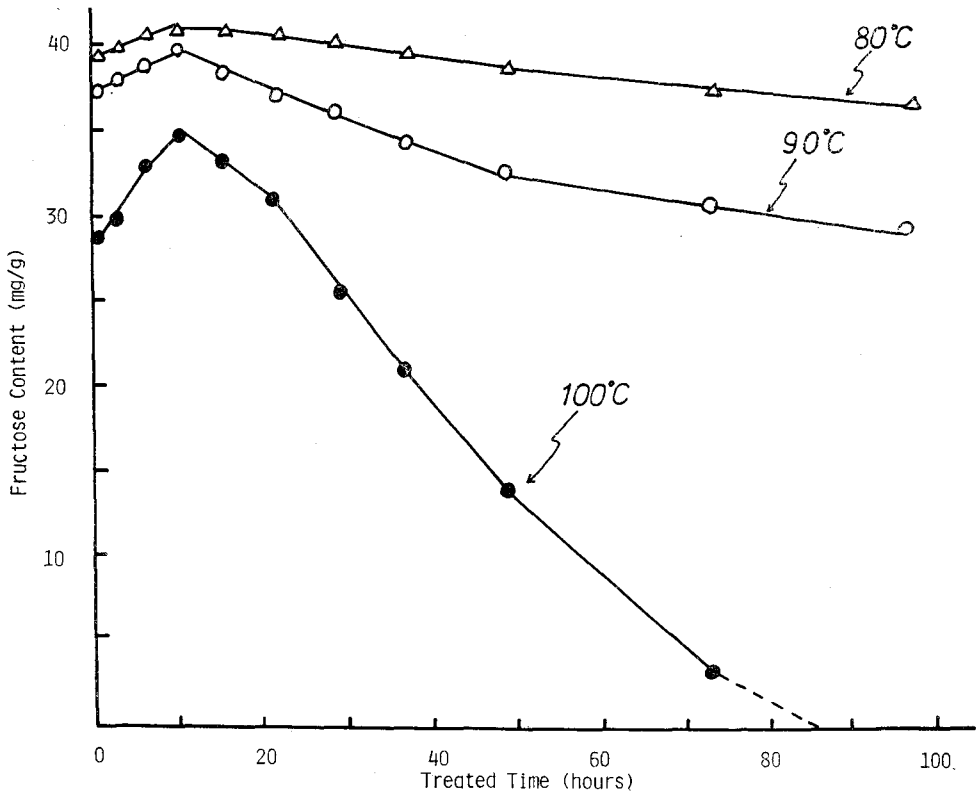


Fig. 4 Changes of fructose in red ginseng extract by temperature during heat treatment

3. Saponin pattern의 變化

Fig. 5는 주로 saponin의 triol group을 分離한 것으로 100°C에서 3時間과 48時間 동안의 熟成중 紅蔘엑기스의 saponin pattern變化를 본 것이다. pattern의 差異를 보면 熟成時間이 增加할수록 ginsenoside-Re가 減少하는 대신 ginsenoside-Rg₂가 增加하며 또 ginsenoside-Rg₁이 減少하는 대신 ginsenoside-Rh group이 增加되는 경향이 있다. 일반적으로 熟成時間이 增加할수록 prosapogenin과 unknown의 增加가 현저하였다. 따라서 100°C에서 熟成時間이 길어짐에 따라 saponin pattern상의 變異가 일어남을 알 수 있다. 이러한 사실은 20(s)-protopanaxatriol의 構造面에서 볼 때 C₆位와 C₂₀位에 glycoside bond로 結合하고 있는 일부 糖의 離脫을 意味한다.

4. 褐色度の 變化

紅蔘엑기스의 全體 褐色度の 變化를 보기 위하여 遠心分離된 上澄液을 褐色色素吸收波長인 420 nm에서 測定하여 본 結果, color intensity(E_{cm}[%])는 Table 3에서 보는 바와 같이 일반적으로 처음 10時間정도까지는 吸光度가 서서히 增加하여 褐

變反應速度가 增加함을 알 수 있다. 이러한 現象은 溫度가 높을수록 현저하였으며 initial induction period의 時間은 溫度에 따라 다른을 알 수 있었다. 즉 溫度가 높을수록 褐色色素의 形成이 현저하였고 30時間에서 보면 70°C에 비해 80°C에서는 1.3배, 90°C에서는 1.7배, 100°C에서는 3.8배로 增加되었다.

따라서 溫度의 增加가 褐色色素形成에 주요한 因子로 作用하고 있으며 이러한 사실은 遊離糖의 減少現象과 깊은 有意性이 있으므로 紅蔘엑기스의 褐色度の 增加가 amino-carbonyl 反應에 의한 것 이라는 사실을 더욱 뒷받침하고 있다.

다음에는 어느 劃分에서 褐色色素形成이 주로 이루어지는 가를 確認하기 위하여 Fig. 1에서와 같이 水溶液을 다시 分割하여 水溶性色素의 變化는 水層에서, 脂溶性色素의 變化는 벤젠層에서 또 saponin에 移行되는 色素는 부탄올層에서 褐色色素吸收波長인 420nm에서 測定한 color intensity (g-solid)의 變化는 Table 4와 같다. 즉 處理溫度가 높아질수록 處理時間이 길어질수록 褐色도가 增加하는 경향을 나타냈다. 100°C에서 熟成時

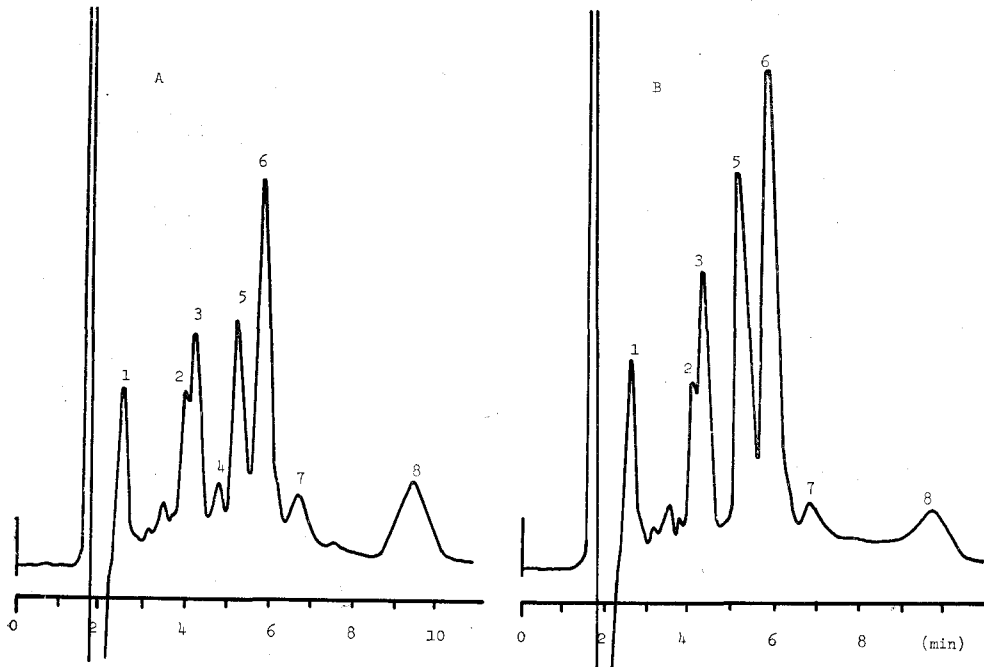


Fig. 5. Comparison of HPLC chromatograms of saponin in red ginseng extract after heat treatment at 100°C for 3(A) and 48(B) hours: 1, Rh; 2, Rg₃; 3, Rg₂; 4, Rg₁; 5, Unknown; 6, Prosapogenin; 7, Rf; 8, Re Conditions; Packing: carbohydrate analysis Flow rate: 2.0ml/min Column: 3.9mm ID×30cm RI detector: attenuation 8x Mobile phase: AcCN: H₂O: n-BuOH=86 : 14 : 10

Table 3. Optical densities (E_{cm}[%]) at 420nm of water solution of heat treated red ginseng extract

Temperature (°C)	Treated time (hours)										
	0	3	6	10	15	21	28	36	48	72	96
70	0.638	0.668	0.745	0.879	0.896	0.920	0.954	0.984	1.054	1.167	1.267
80	0.752	0.775	0.812	0.912	0.945	1.058	1.228	1.192	1.770	2.383	3.125
90	0.829	0.851	0.875	1.008	1.187	1.354	1.612	2.229	2.912	3.154	3.341
100	1.515	1.575	1.658	1.842	2.434	3.070	3.420	4.408	4.758	4.908	5.010

間 30時間에서의 벤젠層을 基準으로 하여 본 結果, 부탄올層은 10배, 水層은 100배정도 높은 現象을 나타내므로 水溶性色素가 紅蔘액기스의 褐變反應의 主導의 役割을 하고 있음을 알 수 있었다.

5. 總糖과 褐變反應速度와의 關係

熱處理에 따라 變化되는 遊離糖의 總量과 褐變反應速度(dC/dT)와의 關係는 Fig. 6에서 보는 바와 같이 100°C에서는 20時間前後에서 褐變反應速度가 가장 높은 0.2로 나타났고 이 때 褐變反應의 基質로 생각되는 總糖은 約 50% 減少되었다. 한

편 90°C에서는 40時間前後에서 褐變反應速度가 가장 높은 0.12였으며 이 때 總糖의 減少率은 30% 정도로 나타났다.

따라서 褐變反應에 의한 褐色度の 增加는 溫度가 주요한 因子임을 알 수 있었고 또한 反應速度의 變化에 따른 總糖의 減少와의 사이에는 相關性이 認定되어 褐變反應이 製品의 品質維持에 要求되는 커피, 茶 및 紅蔘액기스 등의 경우에는 糖의 量을 調節함으로써 褐變反應速度調節에 應用할 수 있을 것으로 생각되므로 더욱 研究할 必要가

Table 4. Optical densities(g-solid) at 420nm of aqueous, butanol and benzene layers fractionated from heat treated red ginseng extract

Fract-ions	Tempe-rature (°C)	Treated time (hours)										
		0	3	6	10	15	21	28	36	48	72	96
Aqueous layer	70	0.424	0.432	0.456	0.480	0.512	0.560	0.632	0.659	0.688	0.712	0.800
	80	0.496	0.512	0.544	0.568	0.600	0.648	0.712	0.824	0.992	1.168	1.296
	90	0.656	0.672	0.696	0.720	0.800	0.984	1.280	1.536	1.824	2.056	2.184
	100	1.136	1.168	1.200	1.320	1.496	1.856	2.288	2.944	3.328	3.504	3.544
Butanol layer	70	0.083	0.086	0.089	0.092	0.093	0.096	0.0993	0.100	0.106	0.125	0.130
	80	0.096	0.099	0.102	0.106	0.115	0.126	0.1340	0.145	0.172	0.204	0.222
	90	0.109	0.112	0.116	0.120	0.138	0.152	0.1627	0.177	0.196	0.243	0.263
	100	0.154	0.164	0.171	0.210	0.232	0.248	0.2647	0.278	0.286	0.306	0.319
Benzene layer	70	0.002	0.002	0.003	0.003	0.004	0.004	0.005	0.006	0.007	0.008	0.008
	80	0.004	0.004	0.005	0.005	0.006	0.007	0.007	0.008	0.009	0.011	0.012
	90	0.005	0.006	0.007	0.008	0.009	0.010	0.011	0.012	0.013	0.014	0.016
	100	0.011	0.012	0.012	0.015	0.017	0.020	0.022	0.023	0.024	0.025	0.026

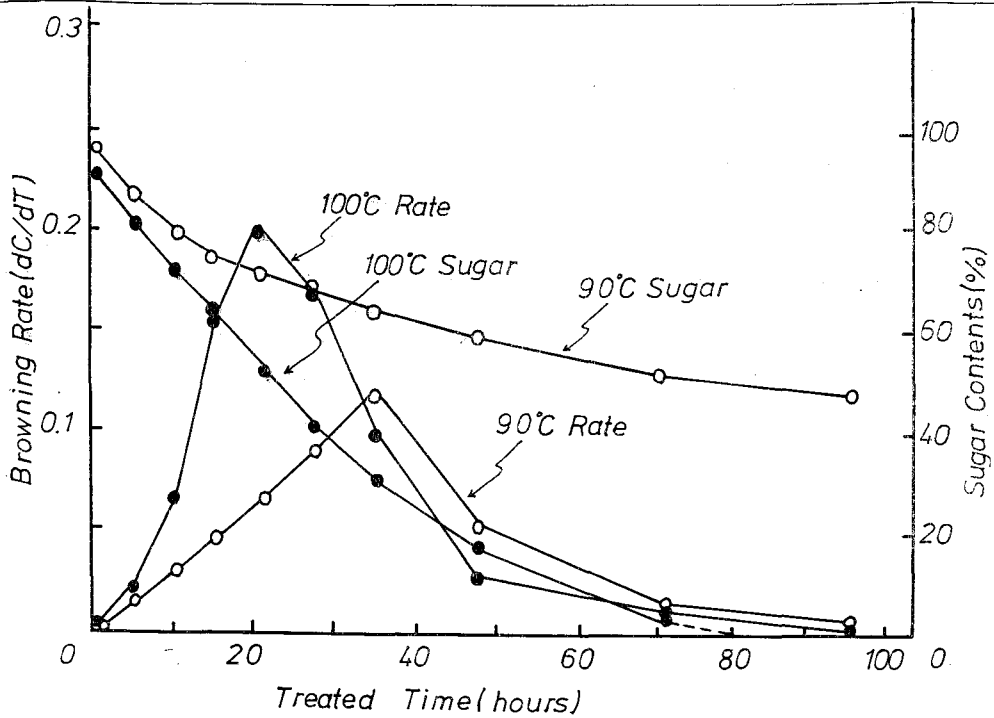


Fig. 6. Relationship between the changes in browning reaction rate and total sugar content in red ginseng extract during heat treatment.

있다고 사료된다.

要 約

熱處理가 紅蔘엑기스의 成分變化에 미치는 影響을 調査하기 위하여 低溫에서 抽出, 調製된 紅蔘

엑기스를 各溫度別로 40°Bx까지 濃縮하고 다시 溫度別, 時間別로 熟成시켜 熟成過程中에 일어나는 pH, 糖, saponin 및 色相 등을 調査하여 다음과 같은 有意性있는 結果를 얻었다.

(1) 紅蔘엑기스의 pH는 濃縮 및 熟成중에 차차

減少하였으며 100°C에서 96時間까지 熟成하면 pH가 4.15까지 減少하였다.

(2) HPLC에 의한 方法으로 rhamnose, glucose, fructose, sucrose, maltose 등의 糖을 同定 및 定量하였으며 100°C에서의 糖의 變化는 sucrose가 30時間에서 95%이상 減少하였고 glucose는 50時間까지는 增加하다가 減少하였고 fructose는 10時間까지 약간 增加되다가 減少하였으며 rhamnose는 큰 變化가 없었다.

(3) 水蓼이나 白蓼에는 없는 rhamnose가 紅蓼 엑기스중에서는 同定되었으며 이는 人蓼中の 일부 配糖體의 分解에 의한 것으로 생각되며 溫度의 變化에 따라 큰 變化가 없는 것으로 보아 다른 糖에 비해 amino-carbonyl 反應에 格게 關與하는 것으로 생각된다.

(4) 熱處理中の 紅蓼엑기스중의 saponin은 ginsenoside-Re와 -Rg₁이 減少하는 反面 ginsenoside -Rg₂와 -Rh group은 增加되어 saponin group間的 相互變換으로 推定할 수 있다.

(5) 熱處理에 의한 紅蓼엑기스의 褐變色素는 벤젠층에 비해 水層이 約 10倍, 水層이 約 100倍로 나타나 紅蓼엑기스의 褐變色素形成은 非酵素的 褐變反應인 amino-carbonyl 反應이 主導的 役割을 하고 있음을 알 수 있다.

(6) 總糖과 褐變反應速度는 有意性이 있었으며 100°C의 경우 20時間에 가장 色度가 높아 褐變反應速度가 0.2로 나타났다.

參 考 文 獻

1. 朱鉉圭, 曹圭成 : 高麗人蔘學會誌, 3(1), 40(1

979)

2. 梁宰源, 成綯淳, 朴明漢, 金友政, 洪淳根 : 高麗人蔘學會誌, 4(1), 72(1980)

3. 崔康注, 金萬旭, 成綯淳, 洪淳根 : 高麗人蔘學會誌, 4(1), 88(1980)

4. 朴明漢, 成綯淳, 金友政 : 高麗人蔘學會誌, 4(1), 96(1980)

5. Nagasawa T., Oura H., Choi J.H. and Bae H.W.: The 3rd International Ginseng Symposium p.207, Seoul, Korea, Sept. 8~10 (1980)

6. Nagasawa T., Choi J.H., Nishino, Y. and Oura H.: Chem, Pharm, Bull., 28(12), 3701(1980)

7. Choi J.H., Bae H.W., Kim W.J., Oh S.K. and Oura H.: J. Korean Agr. Chem. Soc. 23(4), 199-205, (1980)

8. Choi J.H., Kim W.J., Hong S.K., Oh S.K. and Oura H.: J. Korean Agr. Chem. Soc. 23(4), 206-210, (1980)

9. 崔鎮浩, 金友政, 朴吉東, 成綯淳 : 高麗人蔘學會誌, 4(2), 165-174, (1980)

10. 金銅淵 : 韓國農化學會誌, 16(2), 60(1973)

11. Nakabayashi T.: Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi, 25(5), (1978)

12. Takiura K. and Nakagawa I.: Yakugaku Zasshi, 83, 298~308, (1963)

13. 李盛雨, 小和信行, 裴孝元, 尹泰憲 : 韓國食品科學會誌, 14(4), 273(1979)