

Ginsenosides의 處理溫度 및 時間에 따른 反應速度論的 研究

崔鑣浩 · 金斗河 · 成絢淳 · 金友政* · 吳成基**

韓國人蔘煙草研究所, *世宗大學 食品工學科, **慶熙大學校 食品工學科
(1981년 11월 11일 수리)

Kinetic Studies on the Thermal Degradation of Ginsenosides in Ginseng Extract

Jin Ho Choi, Doo Ha Kim, Hyun Soon Sung, Woo Jung Kim* and Sung Ki Oh**

Korea Ginseng & Tobacco Research Institute, Seoul 110,

**Department of Food Technology, Sejong University, Seoul 132,*

***Department of Food Technology, Kyunghee university Seoul 131.*

(Received November 11, 1981)

Abstract

Kinetic study for the thermal degradation of ginsenosides in ginseng extract was conducted. The results indicate that the thermal degradation followed first order kinetics and rate constants varied substantially depending on the types of ginsenosides and heat treatment temperatures. Activation energy calculated by Arrhenius plots ranged from 16.80 kcal/mole to 30.10 kcal/mole and Q_{10} values ranged from 2.01 to 3.49. Correlation coefficients between the change of ginsenoside contents by thermal degradation and heat treatment temperature were 0.995~0.999. The dependence on temperatures of the decomposition rate constant of total ginsenoside can be expressed as $k = 4.574 \times 10^8 \exp(8898.8/T)$.

序 論

人蔘의 有效藥理成分으로 밝혀지고 있는 사포닌의 化學構造研究로 현재까지 14種의 ginsenosides의 構造가 밝혀져서, 人蔘사포닌은 四環式 triterpenoid의 dammarane 骨格을 가진 配糖體로서 aglycone에 대한 糖의 結合이 bisdesmosides임이 밝혀졌다. 사포닌의 化學構造研究에 薄層크로마토그래피(TLC), 管크로마토그래피(column chromatography)^(1~4) 및 液滴向流크로마토그래피(DCC)⁽⁵⁾ 등의 方法이 주로 이용되었고 최근 HPLC^(6~11)에 의한 사포닌의 純品分離方法이 開發되어

있다.

최근 人蔘製品이 健康食品으로서 그 需要가 증가함에 따라 食品學的인 研究가 要望되어 著者^(12~17)는 人蔘製品中の 遊離糖 및 비타민의 定量, 熱處理에 따른 色相變化, 製品貯藏中の 品質變化 등에 대해 報告한 바 있다. 또한 人蔘액기스의 抽出條件에 따른 成分變化 및 抽出速度 등에 대해서도 報告^(18~21)된 바 있으며 일반식품에 대한 反應速度常數 및 活性化에너지에 미치는 pH 및 溫度 등에 대한 報告^(22~27)는 많이 되어 있다.

그러나 人蔘액기스의 處理溫度 및 時間에 따른 사포닌의 熱分解에 대한 速度論的 研究는 되어 있지 않다.

따라서 물로서 抽出 및 濃縮된 人蔘엑기스의 熟成溫度 및 時間에 따른 各 ginsenosides의 含量變化로써 分解速度常數 및 半減期를 求하였고 各溫度別 速度常數로써 Arrhenius plot 에 의하여 活性化에너지 및 Q_{10} value 등을 決定하여 熟成溫度 및 時間에 따른 ginsenosides 의 分解速度常數의 溫度依存性에 대한 實驗的인 關係式을 求하여 그 結果를 報告한다.

材料 및 方法

材 料

1979年度 金浦産 6年根水蔘을 購入하여 水洗後 蒸蔘 日乾하여 人蔘엑기스製造用 原料로 사용하였다.

方 法

가. 抽出, 濃縮 및 熟成

原料蔘 2.5kg을 細切, 80 mesh 로 粉碎한 후 5倍量의 물로써 75~80°C에서 抽出(8時間×5回)하여 東洋濾紙 No. 5A 로 濾過하여 엑기스(2.6°Bx) 12l 을 製造하였다.

抽出液을 5等分하여 各溫度別(60, 70, 80, 90, 100°C)로 減壓濃縮하여 40°Bx의 엑기스 80~100 ml 을 얻었다 濃縮된 엑기스를 同一溫度條件下의 incubator 에서 時間別 (0~96時間)로 熟處理(熟成)하였다. 熟成이 完了된 엑기스를 다시 40°Bx 로 精確히 調整하여 使用하였으며 이 때의 pH는 4.2~4.6 이었다.

나. Ginsenosides 의 分離定量

엑기스 5g 씩을 秤量하여 著者의 方法¹⁴⁾에 따라 粗 사포닌을 分離한 다음 메탄올 2.5 ml 로 定容하여 HP LC 分析用試料로 사용하였다. HPLC(Model ALC-244, Waters Associates Inc., Milford, Mass., U.S.A)의 操作條件은 다음과 같다.

- Packing: carbohydrate analysis
- Column: 3.9 mmID×30 cm
- Mobie phase: Diol saponin; acetonitrile/water(80/20, v/v)
- Triol saponin; acetonitrile/water/n-butanol (86/14/10, v/v/v)
- Flow rate: Diol saponin; 1.2 ml/min
- Triol saponin; 2.0 ml/min
- RI Detector: attevuation 8×

이 때 各 ginsenosides 의 定量은 peak area 를 計算하여 同一條件의 標準 ginsenosides 의 檢量線과 比較, 定量하였다.

다. 分解速度常數 및 半減期の 決定

熟成溫度 및 時間에 따른 ginsenosides 의 含量變化를 semi-log paper 에 polt 한 結果 直線이 얻어졌으므로

各 ginsenosides 의 分解速度常數(k)는 最小自乘法으로 求하였고(1), 이 速度常數로부터 半減期($t_{1/2}$)를 計算하였다.

$$c = c_0 \exp(-kt) \dots\dots\dots (1)$$

$$t_{1/2} = \ln 2/k \dots\dots\dots (2)$$

라. 活性化에너지 및 Q_{10} value 의 決定

熟成溫度 및 時間에 따른 各 ginsenosides의 活性化에너지(E_a)는 分解速度常數(k)와 溫도의 逆數(1/T)로부터 Arrhenius plot 에 의하여 最小自乘法으로 求하였고⁽²⁵⁾(3) 또 Q_{10} value 는 70°C에서 80°C 까지 10°C 增加를 基準으로 하여 다음式(4)에 따라 計算하였다.

$$k = k_0 \exp(-E_a/RT) \dots\dots\dots (3)$$

$$\log Q_{10} = 2.185 E_a / T(T+10) \dots\dots\dots (4)$$

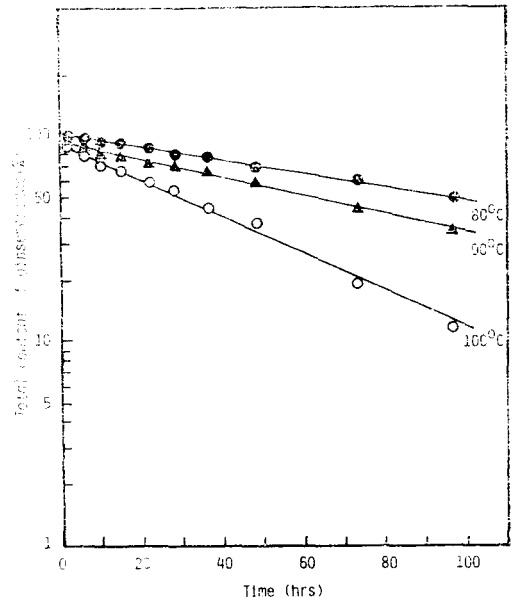


Fig. 1. Changes in total ginsenoside contents in ginseng extract during heat treatment at various temperatures

結果 및 考索

가. Ginsenosides 의 含量變化

人蔘엑기스의 抽出 및 減壓濃縮中에는 處理溫度에 따른 ginsenosides 의 含量變化가 크지 않았으므로 熟成中에 일어나는 ginsenosides 의 含量變化를 比較하였다.

熟成溫度 및 時間에 따라 分解되는 ginsenosides의 總含量變化를 比較하여 본 結果(Fig. 1), total ginsenosides 의 分解反應은 直線을 나타내므로 1次反應임을 알 수 있었으나 이 때의 生成反應은 各 ginsenosides 및 分解生成物의 組合으로서 더욱 複雜한 反應樣相을

나타내고 있었다.

또 total ginsenosides의 分解는 熟成溫度 및 時間에 따라 큰 差異를 나타냈으며 特히 高溫인 100°C의 경우, 96時間의 熟成에서 85%以上이 分解됨을 알 수 있었다. 이러한 現象은 ginsenosides는 酸性條件(pH 4.2~4.6)⁽¹⁴⁾에서 熱에 不安定하며 熟成溫度 및 時間에 크게 影響을 받고 있음을 알 수 있었다.

褐色色素生成이 熟成40時間에서 거의 完成段階⁽¹⁴⁾에 到達하므로 40時間을 基準으로 하여 total ginsenosides의 含量變化를 보면 100°C에서는 38%, 90°C에서는 58%, 80°C에서는 76%만이 殘存하고 나머지는 分解되어 다른 ginsenosides의 生成과 prosapogenin⁽²⁸⁾, panaxadiol 및 panaxatiol⁽²⁹⁻³⁰⁾ 등의 生成에 關與하고 이 때 脫離된 糖은 色相 및 遊離糖의 變化⁽¹⁵⁾, 맛과 香氣成分의 生成⁽¹⁴⁾ 등에 關與하는 것으로 생각된다.

나. Ginsenosides의 相互變換

diol ginsenosides는 酸性條件下에서 熟處理하면 compound K (20-0-β-D-glucopyranosyl-20(S)-protopanaxadiol)로 알려진 prosapogenin⁽³²⁾이나 prosapogenin(protopanaxadiol-3-0-β-D-glucopyranosyl (2-1)-β-D-glucopyranoside)⁽³³⁾이 된다는 事實이 알려져 있다.

本實驗條件에서 熟處理했을 때 triol saponin中에는

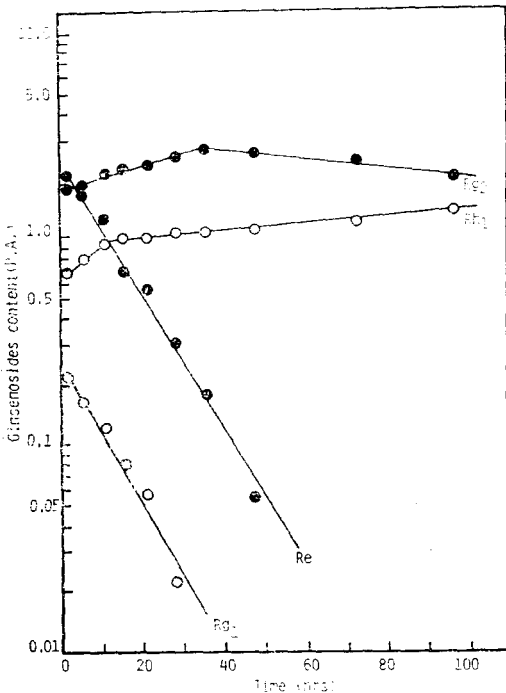


Fig. 2. First-order plots for thermal degradation of ginsenosides during heat treatment at 100°C

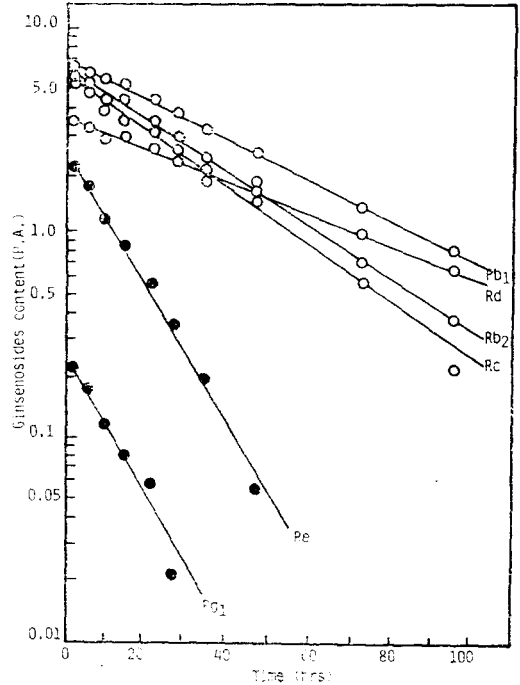


Fig. 3. Interrelationship between changes of ginsenoside-Re vs, -Rg₂ and ginsenoside -Rg₁ vs, -Rh₁ during heat treatment at 100°C.

一部 ginsenoside가 相互變換關係에 있는 것이 認定되었다. ginsenoside -Re 및 -Rg₁이 減少하는 대신 ginsenoside -Rg₂ 및 -Rh₁이 增加함을 定量的으로 確認할 수 있었다. Fig.2에서 보는 바와 같이 ginsenoside-Re 및 -Rg₁의 分解反應은 1次反應을 나타내고 있으나 ginsenoside -Rg₂ 및 -Rh₁의 生成反應은 熟成36時間 및 10時間을 變換點으로 하여 反應 mechanism이 바뀌고 있음을 알 수 있었다. 이것은 ginsenoside-Rg₂ 및 -Rh₁이 熟成36時間 및 10時間을 前後하여 다시 一部가 分解되기 때문으로 생각된다. 特히 化學構造에서 보면 C-20位의 水酸基에 glycoside linkage를 하고 있는 配糖體이므로 C-20位의 水酸基은 3級水酸基으로서 3級水酸基에 結合하고 있는 糖은 一般的으로 1級 및 2級水酸基에 結合한 糖에 비해 加水分解가 쉽게 일어나기 때문이다.

다. 溫度의 影響

人蔘사포닌은 一般生藥사포닌과는 달라 四環式 triterpenoid의 dammarane 骨格을 가진 中性配糖體로서 糖이 C-3位와 C-20位(diol saponin) 및 C-6位와 C-20位(triol saponin)에 glycoside linkage를 하고 있는 bisdesmosides이기 때문에 水溶液狀態에서 熱이나 酸에 의해 不安定한 것으로 알려져 있다.

Table 1. Effect of temperature on rate constant(*k*) and activation energy(*E_a*) of ginsenosides degradation during heat-treatment

Ginsenoside	Rate constant <i>k</i> (hr ⁻¹) × 10 ³			Arrhenius coefficients		Correlation coefficient <i>r</i>
	80°C	90°C	100°C	<i>E_a</i> (kcal/mole)	<i>k</i> o*	
Rb ₁	5.30	9.44	22.79	19.0	21.848	0.991
Rb ₂	5.76	10.13	27.41	20.3	23.779	0.985
Rc	6.45	11.05	32.01	20.9	24.643	0.979
Rd	4.61	5.76	16.81	16.8	18.454	0.929
Re	6.45(31.32)	38.46	63.56	30.1(9.2)	38.932(9.630)	0.956
Rg ₁	12.90(28.10)	62.18	82.45	24.4(14.1)	30.658(16.664)	0.934
Total	5.30	9.90	20.50	17.7	19.941	0.998

*frequency factor

Number in parenthesis indicate transition states

따라서 人蔘엑기스는 熱處理에 의하여 ginsenosides 의 分解가 일어날 것이 예상된다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 100°C에서 96時間까지 熟成시킬 때 主成分사포닌의 分解反應은 直線을 나타내고 있어 1次反應임을 알 수 있었다. 熟成 40時間^(14~15)을 基準으로 하여 比較하면 ginsenoside -Rb₁, -Rb₂, -Rc, 및 -Rd 등의 diol saponin 은 6.5~3.5에서 3.5~2.0으로 약 45% 정도 減少하였으며 ginsenoside-Re 및 -Rg₁은 2.2~0.22에서 0.35~0.02으로 약 85% 이상의 減少現象을 나타내므로 triol saponin 이 diol saponin 보다 熟成溫度에 더 큰 影響을 받고 있었고 또 이러한 現象은 熟成溫度가 높을수록 顯著하였다.

Table 1은 主成分사포닌의 熟成溫度에 따른 分解速度常數(*k*)와 活性化에너지(*E_a*)를 나타낸 것이다. 各 ginsenosides 別 溫度에 따른 分解速度常數를 比較하여 보면 ginsenoside -Re 및 -Rg₁이 ginsenoside -Rb₁,

-Rb₂, -Rc, 및 -Rd 보다 훨씬 높은 값을 나타내고 있으므로 triol saponin 이 diol saponin 보다 熱에 對해 더 不安定함을 알 수 있었다. 또 total ginsenosides 의 分解速度常數에 미치는 溫度의 影響을 보면 80°C에서는 5.30 × 10⁻³ hr⁻¹, 90°C에서는 9.90 × 10⁻³ hr⁻¹, 100°C에서는 20.50 × 10⁻³ hr⁻¹로서 溫度가 10°C 높아지면 2倍씩 增加하여 ginsenosides 가 熱에 對해 대단히 민감함을 알 수 있었고 이러한 傾向은 Table 2의 Q₁₀ value 와 一致하였다.

活性化에너지(*E_a*)를 比較하여 보면(Table 1), 各 ginsenosides 의 *E_a*는 16.8~30.1 kcal/mole 의 범위안에 있으며 total ginsenoside 의 *E_a*는 17.7 kcal/mole 이었다. ginsenoside-Re 및 -Rg₁ 등 triol saponin 은 *E_a*가 各各 30.1 및 24.4 kcal/mole 로서 ginsenoside -Rb₁, -Rb₂-Rc, -Rd 등 diol saponin의 *E_a*인 16.8~20.9 kcal/mole 보다 약 1.5~2.0倍의 높은 活性化

Table 2. Effect of temperature on the half-life and Q₁₀ value of ginsenosides degradation during heat-treatment

Ginsenoside	Half-life, t _{1/2} (hrs)			Q ₁₀ value	Correlation coefficient <i>r</i>
	80°C	90°C	100°C		
Rb ₁	131	74	30	2.20	0.991
Rb ₂	20	68	25	23.2	0.985
Rc	109	63	22	2.38	0.979
Rd	150	120	41	2.01	0.929
Re	107(22)	18	11	3.49(1.47)	0.956
Rg ₁	54(25)	11	8	2.76(2.00)	0.934
Total	131	70	34	2.09	0.998

Number in parenthesis indicate transition states.

갖너지를 고 있어 熟成溫度에 더 큰 影響을 받고 있음을 알 수 있었다.

또 半減期를 比較하여 보면 (Table 2), ginsenoside -Re 및 -Rg₁ 등 triol saponin 은 80°C 에서 54~107 hrs, 90°C에서 11~18 hrs, 100°C 에서 8~11 hrs 로서 ginsenoside -Rb₁, -Rb₂, -Rc, -Rd 등 diol saponin의 80°C에서 109~150 hrs, 90°C 에서 63~120 hrs, 100°C의 22~41 hrs 보다 半減期가 훨씬 짧아 역시 熱에 더 不安定함을 알 수 있었다. total ginsensides의 熟成溫度에 따른 影響을 比較하여 보면 100°C에서는 34時間, 90°C에서는 70時間, 80°C에서는 131時間으로서 ginsenosides의 分解에 依한 含量變化를 考慮한다면 低溫熟成이 바람직할 것으로 생각된다. 이 때의 相關係數(r)가 0.929~0.998로서 높은 相關을 나타내므로 熟成溫도와 ginsenosides의 分解反應사이에는 높은 有意性이 認定되었다.

한편 人蔘액기스中的 熟成中の pH變化¹⁴⁾는 거의 없었으므로 ginsenosides의 分解速度常數에 미치는 溫度의 影響을 究明하기 위하여 各溫度別 分解速度常數를 求하여 分解速度常數(k)와 溫度의 逆數(1/T)에 對하여 semi-log paper 에 plot 한 結果, Fig. 4에서 보는 바와 같이 直線關係를 나타내므로 ginsenosides의 分

解速度常數에 對한 溫度依存性은 Arrhenius 式에 따르는 것을 알 수 있었다. 그러나 熱에 相當히 不安定한 ginsenoside -Re 및 -Rg₁은 90°C 이하에서만 直線關係를 나타내고 그 以上에서는 分解反應의 反應 mechanism이 變化하고 있음을 알 수 있었다.

따라서 熟成溫度 및 時間에 따른 total ginsenosides의 分解反應時 速度常數의 溫度依存에 對한 關係式은 $k=4.574 \times 10^8 \exp(-8898.8/T)$ 과 같이 表示할 수 있다.

일반적으로 熟成溫度가 높을수록 分解速度常數는 急激한 增加現象을 나타내므로 ginsenosides는 相當히 不安定함을 알 수 있으나 熟成 40時間을 基準으로 한다면 80°C 以下の 70°C 부근에서는 分解速度常數가 아주 낮으므로 相對적으로 安定함을 알 수 있었다. 따라서 70°C~80°C에서 熟成溫度를 設定함이 바람직하다고 생각된다.

要 約

人蔘製品製造用액기스의 熟成中에 일어나는 ginsenosides의 分解에 미치는 溫度의 影響을 究明하기 위하여 熟成溫度 및 時間에 따른 ginsenosides의 含量變化로서 分解速度常數 및 半減期를 求하였고 分解速度常數와 溫度에 對한 Arrhenius plot에 의하여 活性化에너지 및 Q₁₀ value를 求하여 ginsenosides의 分解速度常數의 溫度依存性에 對한 關係式을 設定하였다.

가. ginsenosides의 分解反應은 1次反應을 나타냈으며 分解時의 半減期가 100°C에서 34時間, 90°C에서 70時間, 80°C에서는 131時間이므로 ginsenosides의 含量變化만을 考慮한다면 80°C 以下の 70°C 부근에서 熟成함이 바람직하다.

나. 熟成中에 ginsenoside -Re가 減少하는 대신 ginsenoside -Rg₂가 增加하고 ginsenoside -Rg₁이 減少하는 대신 ginsenoside -Rh₁이 增加하므로 ginsenosides의 相互變換關係가 認定되었다.

다. ginsenosides의 分解時의 速度常數가 80°C에서 $5.30 \times 10^{-3} \text{ hr}^{-1}$, 90°C에서 $9.90 \times 10^{-3} \text{ hr}^{-1}$, 100°C에서는 $20.50 \times 10^{-3} \text{ hr}^{-1}$ 으로서 熟成溫度가 10°C 높아질 때마다 分解速度常數가 約 2배 增加하였고 또 Q₁₀ value도 2.01~3.49로서 熟成溫度가 높아질수록 ginsenosides는 相對적으로 不安定하였다.

라. ginsenosides 分解時의 活性化에너지(E_a)는 16.8~30.1 kcal/mole의 범위 안에 있으며 ginsenoside -Re 및 -Rg₁이 ginsenoside -Rb₁, -Rb₂, -Rc, 및 -Rd보다 훨씬 높으므로 triol saponin이 diol saponin보다 溫度의 影響을 더 많이 받고 있었다.

마. total ginsenosides의 分解反應時의 活性化에너지

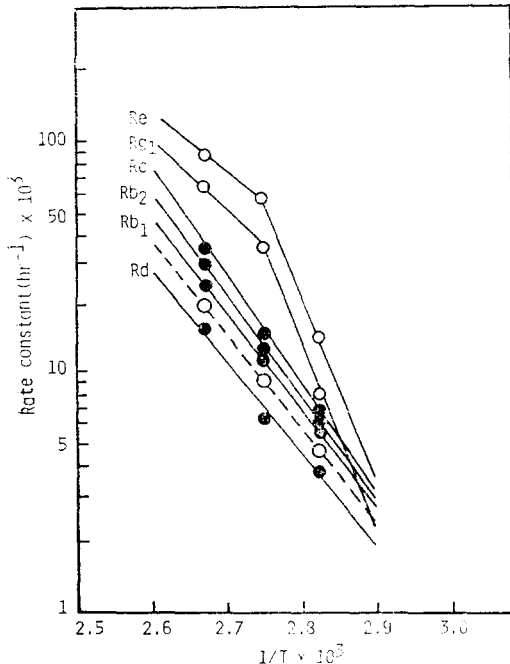


Fig. 4. Arrhenius plots of the rate constant versus temperature on the thermal degradation of ginsenosides for the determination of activation energy. Dotted line indicates total ginsenoside.

치(E_a)는 17.7kcal/mole 이었고 分解速度常數의 溫度依存性은 $k=4.574 \times 10^6 \exp(-8898.8/T)$ 의 關係式으로 表示할 수 있다.

文 獻

1. Sanada, S., Kondo, N., Shoji, J., Tanaka, O. and Shibata, S.: *Chem. pharm. Bull.* (Tokyo), **22**, 421(1974)
2. Sanada, S., Kondo, N., shoji, J., Tanaka, O. and Shibata, S.: *Chem. pharm. Bull.*(Tokyo), **22**, 2407(1974)
3. Sanada, S. and Shoji, J.: *Chem. pharm. Bull.* (Tokyo), **26**, 1964(1978)
4. Yahara, S., Kaji, K. and Tanaka, O.: *Chem. pharm. Bull.*(Tokyo), **27**, 88(1979)
5. Nagai, T., Tanaka, O. and Shibata, S.: *Tetrahedron*, **27**, 881(1971)
6. Choi, J. H., Nagasawa, T., Nishino, Y. and Oura, H.: *The 100th Annual Meeting of phamaccutical society of Japan*(Tokyo), 556(1980)
7. Nagasawa, T., Oura, H., Choi, J.H. and Bae, H.W.: *The 3rd International Ginseng Symposium* (Seoul), 207 (1980)
8. Nagasawa, T., Choi, J.H., Nishino, Y. and Oura, H.: *Chem. pharm. Bull.* (Tokyo), **28**, 3701(1980)
9. 崔鎮浩, 金友政, 裴孝元, 吳成基, 大浦彥吉: 韓國農化學會誌, **23**, 199(1980)
10. 崔鎮浩, 金友政, 洪淳根, 吳成基, 大浦彥吉: 韓國農化學會誌, **23**, 206(1980)
11. 崔鎮浩, 金友政, 洪淳根, 吳成基, 大浦彥吉: 韓國食品科學會誌, **13**, 57(1981)
12. 崔鎮浩, 張辰奎, 朴吉童, 朴明漢, 吳成基: 韓國食品科學會誌, **13**, 107(1981)
13. 崔鎮浩, 朴吉童, 成絢淳, 吳成基: 韓國農化學會發表(大邱), **5**, 16~17(1981)
14. 崔鎮浩, 金友政, 朴吉童, 成絢淳: 高麗人蔘學會誌, **4**, 165(1980)
15. 崔鎮浩, 金友政, 梁宰源, 成絢淳, 洪淳根: 韓國農化學會誌, **24**, 50(1981)
16. 朴吉童, 崔鎮浩, 金友政, 梁宰源, 成絢淳: 高麗人蔘學會誌, **5**, 1(1981)
17. 朴吉童, 崔鎮浩, 金玉燦, 朴澤奎: 韓國食品科學會誌, **13**, 202(1981)
18. 朱玆圭, 曹圭成: 高麗人蔘學會誌, **3**, 40(1979)
19. 梁宰源, 成絢淳, 朴明漢, 金友政, 洪淳根: 高麗人蔘學會誌, **4**, 72(1980)
20. 崔康注, 金萬旭, 成絢淳, 洪淳根: 高麗人蔘學會誌, **4**, 88(1980)
21. 柳洲鉉, 劉承坤, 卞裕亮: 產業技術研究所論文集, **8**, 127(1978)
22. 李在興, 高重煥, 金洪軌, 裴鍾燦, 柳洲鉉: 韓國食品科學會誌, **13**, 188(1981)
23. 卞裕亮, 朴炫貞, 曹亨勇, 李英燁: 韓國科學會誌, **13**, 188(1981)
24. Shinohara, T. and Shimizu, J.: *Nippon Nogeikagaku kaishi*, **55**, 679(1981)
25. Labuza, T. P.: *J. Food Sci.*, **44**, 1162(1979)
26. Hansen, L. P. and Millington, R. J.: *J. Food Sci.*, **44**, 1173(1979)
27. sagur, I., Kopelman, I. J. and Mizrahi, S.: *J. Food. Sci.*, **45**, 230(1980)
28. Shibata, S., Ando, T. and Tanaka, O.: *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo), **14**, 1157(1966)
29. Nagai, M., Tanaka, O. and Shibata, S.: *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo), **19**, 2349(1971)
30. Shibata, S., Tanaka, O., Soma, K. and Iida, Y.: *Tetrahedron Lett.*, 391(1967)
31. 岩波雄二郎: 岩波理化學辭典(第3版), 岩波書店, 827, 1463(1971)
32. Yosioka, I., Sugawara, T., Imai, K. and Kitagawa, I.: *Chem. pharm. Bull.*(Tokyo), **20**, 2418(1972)
33. Shibata, S., Ando, T. and Tanaka, O.: *Chem. pharm. Bull.*(Tokyo) **14**, 1157(1966)