

人蔘清涼飲料 製造에 關한 研究

(第二報) pH 및 處理條件이 Panaxadiol Saponin의 安定性에 미치는 影響

양재원 · 도재호 · 성현순 · 홍순근

한국인삼연구소

(1982년 5월 11일 접수)

Studies on the Manufacturing of Ginseng Soft Drink

II. Effect of pH and heat treatment on the stability of panaxadiol saponins

Jai-Won Yang, Jae-Ho Do, Hyun-Soon Sung, Soon-Keun Hong

Korea Ginseng & Tobacco Research Institute, Seoul, Korea

(Received May 11, 1982)

Abstract

This investigation was carried out to study the influence of pH and heat treatment on the ginsenosides in the white ginseng extract. Changes in ginsenosides (Rb₁, Rb₂, Rc, Rd) and free sugar were measured by the peak area variation of HPLC chromatogram during 25 hours heat treatment at the various level of pH. It was found that: (1) The peak areas of Rb₁, Rb₂, Rc and Rd on the HPLC chromatogram were decreased remarkably below pH 4.0 and more decrease was found as the temperature and heating time increased. (2) Those of glucose and arabinose were increased remarkably. It is considered that the increase of glucose and the formation of arabinose result from the hydrolysis of ginsenoside (Rb₁, Rb₂, Rc, Rd) linked with sugars.

緒 論

人蔘製品는 最近에 이르러 점차 健康食品으로 認識되고 또한 取扱되고 있기 때문에 外觀과 香味 등의 物理的 要因보다도 製品中 人蔘有效成分群의 安定化維持程度에 더 関心을 가지게 되었다. 人蔘清涼飲料는 大部分 人蔘EXT.를 主原料로 하고 甘味料 등의 添加物을 添加 混合하여 製造하고 있기 때문에 人蔘EXT.의 理化學的인 安定維持條件과 다른 條件에 直面할 수 있으며 따라서 有效成分群의 一部가 變異되는 現象을 招來할 수도 있다. 朴¹⁾ 崔²⁾ 金³⁾ 등에 의하면 인삼EXT. 製造時 加溫處理는 褐色色素 및 一部糖類의 增加와 Ginsenosides 등의 變化 要因이 되는 것으로 報告 하고 있다. 研究者들은 前報⁴⁾에서 人蔘清涼飲料의 沈澱物을 抑制 또는 防止 할 수 있는 EXT.精製方法을 이미 報告 한바 있다. 本研究에서는 清涼飲料 製造時 人蔘의 有效成分群으로 알려져 있는 Ginsenosides가 보다 安정한 형태로 유지 될수 있는 조건과 方法을 설정하기 위하여 인삼精製EXT.을 原料로하고 pH 및 처리온도와 시간을 달리하여 조사하였을 때 이들 조건이 Ginsenoside의 變化에 미치는 影響을 HPLC法으로 조사하였기에 이 結果를 보고한다.

實驗材料 및 方法

1. 인삼 extract의 調製 및 精製

6年根 白尾蔘(金浦産)을 原料로 하고 70% ethanol을 溶媒로 加하여 室温(15~20℃)에서 15日間 浸漬, 抽出하였다. 抽出液은 綿布로 1차 여과하고 50℃ 以下에서 40° Bx 로 감압농축한다 음 前報⁴⁾의 方法에 準하여 精製하고 다시 61° Bx 로 50℃ 以下에서 감압농축하여 시료로 사용 하였다. 공시시료인 精製extract의 一般成分組成은 水分39.2%, 灰分0.72%, 全糖40.44%, 유리당17.07%, 조지방1.42%, 조단백10.99% 및 pH4.6이었다.

2. 供試液調製 및 處理

試液의 pH 및 처리온도와 시간이 ginsenoside Rb₁, Rb₂, Rc, Rd의 변이에 미치는 영향을 조사하기 위하여 정제extract를 원료로 20% 試液을 調製하고 0.1N-HCl 및 NaOH로 pH를 1.0~13.0으로 調整한 다음 0, 25, 50, 75℃에서 각각 1시간씩 處理하였고 처리 시간에 따른 변이 조사를 위하여는 0℃ 및 25℃의 處理區를 다시 25時間 연장처리하여 이들 各處理試料를 檢液으로 供試하였다.

3. Panaxadiol系 Saponin의 變異調查

pH 및 處理條件別로 採取된 上記 供試液을 前報⁴⁾와 같은 方法으로 사포닌을 分離 調製하여 崔²⁾ 등의 方法에 準하여 HPLC로 分析한 다음 原照⁵⁾ 등의 方法에 準하여 peak area를 計算 比較하였다.

4. 遊離糖類 分析

前報⁴⁾의 方法에 準하여 사포닌 분리 과정중 분리된 水層을 取하여 40℃ 以下에서 감압농축 하여 HPLC 측정용 檢액으로 사용하였으며 各糖類의 比較는 “3”항과 같은 方法으로 하였다. 이때 HPLC의 기기적조건은 崔²⁾ 등의 方法에 準하였다.

結果 및 考察

정제인삼 extract를 添加調製한 용액의 pH를 1.0~13.0으로 調整하고 0, 25, 50, 75℃로 1시간 및 25시간 處理한 各區에 處하여 처리조건에 따른 panaxadiol系 saponin의 패턴 변이를 조사한 결과는 다음과 같다.

1. Ginsenoside Rb₁과 Rd의 變化

처리온도별로 1시간 및 25시간 處理했을 때의 Rb₁과 Rd의 變化를 pH별로 조사한 결과는 Fig. 1 및 Fig. 2와 같다. pH5.0~13.0의 범위에서는 處理온도에 관계없이 Fig. 3의 대조구와 거의 유사한 peak면적을 보여 변이가 거의 없는 것으로 나타났으나 pH4.0이하에서는 서서히 면적이 감소되기 시작하여 pH3.0~1.0에서는 급속히 감소되는 傾向을 보였다.

특히 온도가 높을수록 감소율이 현저하여 75℃처리의 경우 pH1.0에서는 Rb₁ 및 Rd의 peak를 검출 할수가 없었다. pH 별로 시간경과에 따른 Rb₁과 Rd의 變化를 보면 Fig. 2와 같이 온도와 pH가 동일한 조건에서도 처리시간이 길수록 감소경향이 현저한 것으로 나타나 변이의 정도는 처리시간과도 관계가 큰것으로 보인다.

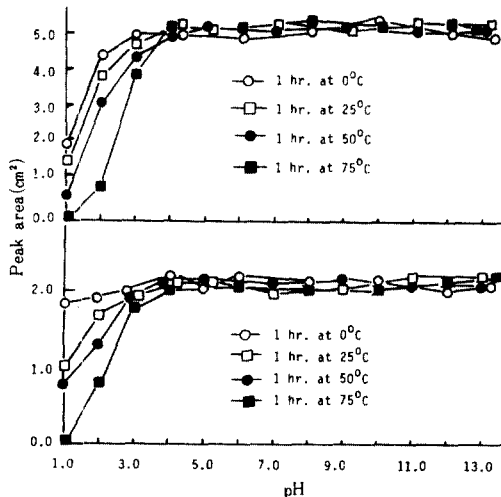


Fig. 1. Variation of peak area of Ginsenoside Rb₁ and Rd treated at various temperature and pH.

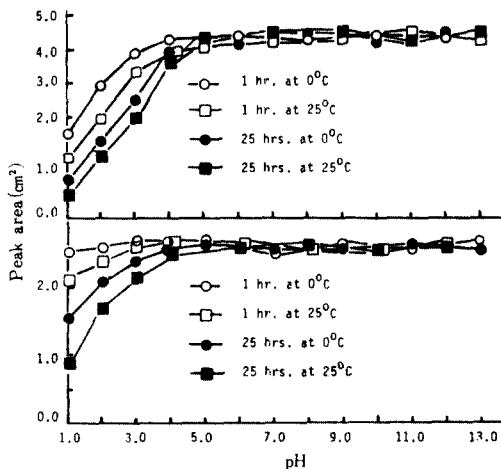


Fig. 2. Variation of peak area of Ginsenoside Rb₂ and Rd treated at various temperature and pH.

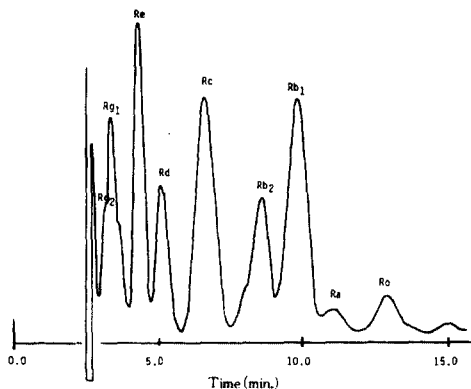


Fig. 3. HPLC chromatogram of saponins of white ginseng extract.

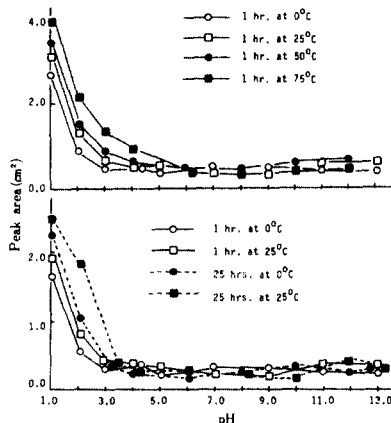


Fig. 4. Variation of peak area of glucose at various pH.

Saponin의 化学的 構造와 그 種類는 Shibata⁶⁻¹⁰ 등에 의하여 그 종류는 이미 밝혀져 있으며 Rb₁의 구조는 aglycon의 C₃위치에 -Glc·Glc, C₂₀위치에 -Glc·Glc의 형태로 Rd는 C₂₀위치에 -Glc의 형태로 결합되어 있는것으로 알려져있다. ginsenoside의 C₂₀위치의 당류는 3 급수산기에 결합하고 있는 형태로써 화학적으로 불안정하여 가수분해시 일반적으로 분해가 용이한 것으로 알려져있다.¹¹⁾ 따라서 pH3.0이하에서의 Rb₁과 Rd의 급격한 감소현상은 C₂₀위치의 glucose와의 결합본드가 가수분해에 의하여 탈리되는 것으로 보며 이는 Fig. 4에서 보는 바와 같이 pH 3.0이하에서도 고온장시간 일수록 glucose의 함량이 증가되는것과도 일치된다. 그러나 glucose

의 증가요인을 Rb_1 과 Rd 만의 가수분해에 의한 결과라고는 속 단할수 없으며 증가량의 일부를 차지한것으로 생각된다.

2. Ginsenoside Rb_2 와 Rc 의 變化

Rb_2 및 Rc 의 변화는 Fig. 5, Fig. 6에서 보는바와 같다. pH5.0~13.0의 범위에서는 대조구에 비하여 거의 대차없었으나 pH4.0이하부터는 서서히 감소되기 시작하여 pH3.0~1.0에서는 급격히 감소하였으며 이는 온도가 높을 수록 처리시간이 경과될 수록 더욱 현저하게 나타나 Rc 및 Rb_2 의 변화경향은 Rb_1 과 유사하였다.

Rc 및 Rb_2 의 구조는 aglycone의 C_3 위치에 $-Glc \cdots Glc$, C_{20} 위치에 $-Glc \cdots Ara$ 의 형태로 glu-

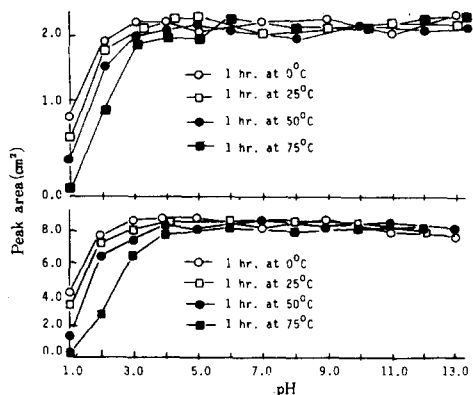


Fig. 5. Variation of peak area of Ginsenoside Rb_2 and Rc treated at various temperature and pH.

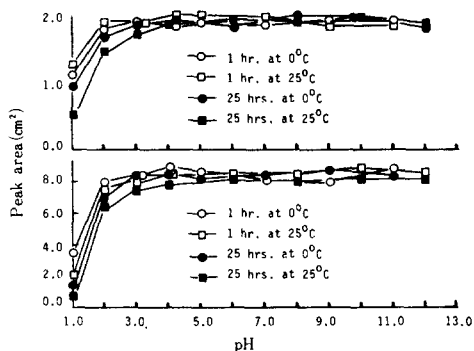


Fig. 6. Variation of peak area of Ginsenoside Rb_2 and Rc treated at various temperature and pH.

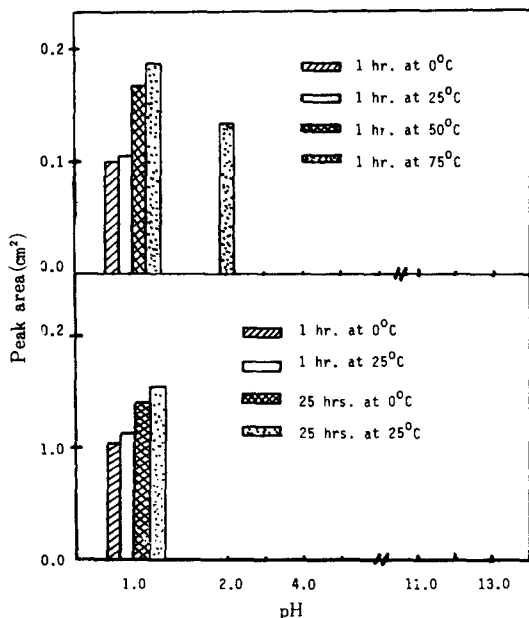


Fig. 7. Variation of peak area of arabinose at various pH.

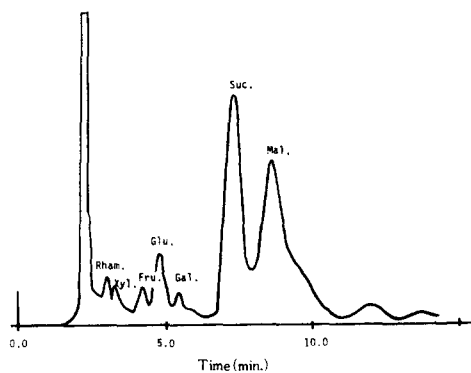


Fig. 8. HPLC Chromatogram of carbohydrates of white ginseng extract.

cose와 arabinose가 결합하고 있는 형태로 알려져 있다. Rc 및 Rb₂의 변화는 Rb₁과 같이 C₂₀ 위치의 glucose와 arabinose의 결합본드가 가수분해되면서 감소되는 것으로 추정된다. 이는 Glucose의 함량이 Fig. 4에서와 같이 증가되며 arabinose의 함량이 Fig. 7에서와 같이 검출되는 것보다 일치되는 결과이다.

대조구 extract中 함유된 유리당류는 Fig. 8에서 보는 바와 같이 rhamnose, xylose, fructose, glucose, galactose, sucrose, maltose로 구성되어 있고 sucrose와 maltose가 대부분 차지하고 있으며 arabinose는 유리당류로서 검출되지 않고 있으나 pH 1.0에서 온도별로 1시간 및 25시간 처리에서는 Fig. 7과 같이 상당량의 arabinose가 검출되며 또한 pH 2.0의 75°C 처리구에서도 검출되나 pH 3.0이상에서는 검출되지 않은 것으로 보아 이는 Rb₂를 구성하고 있는 C₂₀ 위치의 결합당의 본드가 가수분해되면서 arabinose가 유리된 것으로 추정된다. 특히 aglycone의 C₂₀ 위치의 결합당으로 glucose나 arabinose는 낮은 pH와 높은 온도에서 용이하게 탈리되는 것으로 볼수 있다. 따라서 용액조제시 pH 3.0이하의 酸性液化와 高温處理는 人蔘사포닌의 분획별 安定化維持에 큰 阻害要因임을 알수 있다.

要 約

人蔘清涼飲料 製造時 添加 saponin의 安定化 維持를 위한 條件을 設定코져 pH 및 處理溫度와 時間이 安定性에 미치는 영향을 조사하였다.

白尾蔘 精製 extract의 saponin pattern은 R₀, Ra, Rb₁, Rb₂, Rc, Rd, Re, Rf, Rg, Rg₂의 10종이 확인 되었으며 유리당으로는 rhamnose, xylose, fructose, glucose, galactose, sucrose, maltose로 구성되어 있다.

Panaxadiol系 saponin Rb₁, Rb₂, Rc 및 Rd는 試液의 pH에 따라 변이差異가 큰것으로 나타나 pH 5.0~13.0의 범위에서는 비교적 안정 하였으나 pH 4.0以下에서는 변이현상이 심하였으며 이는 處理溫度가 높고 時間이 경과 될수록 더욱 현저하게 나타났다.

遊離精類中 glucose는 正反對의 增加現象을 보였으며 pH 2.0以下에서는 arabinose가 상당량 檢出되었었다.

参 考 文 献

1. Park, M. H., Sung, H. S., Lee, C. H. : *Korean J. Ginseng Sci.*, 5 (2) 155 (1981)
2. Choi, H. H., Kim, W. J., Yang, J. W., Sung, H. S., Hong, S. K. : *J. Korean Agr. Chem. Soc.*, 24 (1) 50 (1981)
3. Kim, M. W., Park, N. J. : *Korean J. Ginseng Sci.*, 5 (2) 122 (1981)
4. Yang, J. W., Sung, M. S., Park, M. H., Kim, W. J., Hong, S. K. : *Korean J. Ginseng Sci.*, 4 (1) 72 (1980)
5. 原照二, 辻章夫 : 最新液体Chromatography, 南山堂, 東京, pp 108~110p (1978)
6. 紫田承二, 安藤利夫, 田中治 : *Chem, Pharm, Bull.*, 14, 595 (1966)
7. 永井田美子, 田中治, 紫田承二 : *Tetrahedron*, 27, 881 (1971)
8. 永井正博, 安藤利夫, 田中信寿, 田中治, 紫因承二 : *Chem, Pharm, Bull.*, 20, 1212 (1972)
9. 紫田承二, 田中治, 安藤利夫, 佐渡昌子 : *Chem, Pharm, Bull.*, 14, 595 (1966)
10. 紫田承二, 田中治, 相馬清, 飲田由美子, 中村仁司 : *Tetrahedron Lett.*, 3579 (1967)
11. 田中治寿 : 代謝, 和漢藥 10, 臨時増刊号 548 (1973)