

高麗人蔘 (*Panax ginseng* C. A. Meyer) 의 非澱粉性 多糖類에 關한 研究

II. Pectin質의 理化學的 性質

閔庚燦·曹哉銑*·金銀洙**

信興實業專門大學食品營養學科·慶熙大學校食糧開發研究所*, 株式會社 鄭食品**

(1984년 11월 5 일 접수)

Studies on the Nonstarchy Polysaccharides of Korean Ginseng, *Panax ginseng*, C. A. Meyer

II. Physicochemical properties of pectic substances

Kyung-Chan Min, Jae-Sun Jo* and Eon-Soo Kim**

Dept. of Food and Nutrition, M'hin Heung Junior College,

Institute of Food Development, Kyung Hee University Chung Food
Co.** (Received November 5, 1984)

Abstract

This study was conducted to investigate chemical and physical characteristics of pectin in Korean ginseng plant.

The results obtained are as follows:

1. The molecular weight of the pectin in ginseng plant was in the range of $1.1-2.4 \times 10^4$ and ahydrouronic acid content in the pectin was 97.98%.
2. The intrinsic viscosity of pectin as well as apparent viscosity of the pectin in the roots were increased with cultural period.
3. The IR spectra of ginseng pectin showed the OH stretch, C-H bending vibration and the vibration of ester group carbonyl.
4. Sugars present in galacturonic acid, glucose, arbinose, xylose, galactose and rhamnose.

I. 緒 論

Pectin은 植物 組織에 cellulose 및 hemicellulose와 함께 널리 分布되어 있으며 이는 通常 植物의 種類 및 成熟段階에서 여러가지로 變化하며 特히 植物이 成熟하면서 그 肉質이 軟化되는 것은 主로 이 pectin의 變化에 의한 것으로 생각된다. 또한 pectin은 食品의 加工에 直接 間接으로 크게 影響을 미치는 物質로 그것이 存在하는 植物 또는 同一植物의 경우라도 그 所在에 따라 性質이나 分子量 등이 상당한 差異가 있는 것으로 알려져 있다.

이와같은 事實에 비추어 人蔘의 Pectin도 널리 研究되어야 된다고 思料되나 아직껏 人蔘은 saponin의 研究가 그 主를 이루고 있으며 그 이외의 化學的인 研究^{12~12)}는 그리 活發하지가 못하다. 本 研究는 人蔘中 pectin의 物理的 性質과 化學的인 性質을 究明하였다.

II. 材料 및 實驗方法

實驗에 使用된 人蔘試料는 京畿道 江華郡에서 1983年 9月30日에 3年生, 4年生, 5年生 그리고 6年生의 뿌리, 줄기, 잎을 採取하여 水洗 細切하여 80℃에서 10分間 blanching한 다음 50℃에서 乾燥시켰다.

乾燥된 人蔘 各 部位別 採取 試料에 0.5% ammonium oxalate溶液 10배 (w/v)를 加한 다음 80~90℃에서 2時間동안 抽出한 后 遠心分離한 濾液에 같은 量의 에탄올을 加하고 CaCl₂가 2% 水溶液이 되도록 5%의 CaCl₂溶液을 加하여 pectin을 沈澱시켰다. 이를 濾過布로 濾過하고 95%의 에탄올로 洗滌했다. 0.5N-NaOH로 再次 溶解시켜 濾過한 다음 鹽酸으로 pH 5~6으로 되게 하여 同量의 에탄올과 CaCl₂溶液으로 pectin을 再 沈澱시켜 55℃로 乾燥하였다.^{13,14)} 人蔘 pectin의 構造特性을 보기 爲해서 KBr法으로 Infrared Spectrophotometer (Fourier-Transform, MX-1)를 使用하여 人蔘 pectin의 IR spectra를 얻었다.

한편 各 pectin의 化學組成中 methoxyl含量과 equivalent weight는 Owens等¹⁵⁾의 標準分析法에 의거하였으며, anhydrouronic acid含量은 McCready等¹⁶⁾과 Bitter等¹⁷⁾의 方法에 따라 各各 定量하였다. 그리고 各 抽出 pectin의 分子量은 IFT Committee¹⁸⁾와 Smit等¹⁹⁾의 相對粘度 測定值로부터 誘導하여 다음式에서와 같이 換算하였다.

$$MW = \frac{(\eta_r^{1\%} - 1) \times P}{CK} \quad \eta_r = ts/to$$

η_r : relative viscosity, ts : flow time of pectin solution(sec),

to : flow time of 1% (NaPO₃)₆, P: 6,

C: concentration of galacturonic acid/100ml. K: 4.7×10^{-5}

Table 1. Operating conditions of HPLC for the determination of sugars in pectin of ginseng plant

Instrument	Gradient Chromatograph 334, Beckman
Detector	RI(SE-11, showa, Japan), x2
Column	Lichrosorb-NH ₂ (4mmx30cm)
Solvent	Acetonitrile-Distill H ₂ O(80/20, v/v)
Solvent flow rate	1.8ml/min.
Chart speed	0.8cm/min.
Sample size	20 μ l

한편 各 pectin의 構成糖 組成을 알기 爲하여 抽出된 pectin을 1.5N-H₂SO₄溶液으로 5時間 加水分解하여 이를 CaCO₃로 中和하고 7,000rpm으로 20分 遠心分離하여 沈澱物을 다시 80% 에탄올로 抽出하여 遠心分離한 다음 濾液을 合해 減壓濃縮하고 純水 50ml에 녹여 IR-120(H⁺) 및 IR-45(OH⁻) 이온 交換 樹脂 column에 通過시켰다. 이를 다시 減壓濃縮하여 5.0ml로 하여 Table 1과 같은 條件으로 HPLC(model: Gradient를 使用하여 糖 組成을 測定하였다.²⁰⁻²²⁾

또한 pectin의 物理的 特性을 알기 爲하여 Ubbelohed dilution viscometer로 20.0±1℃에서 물의

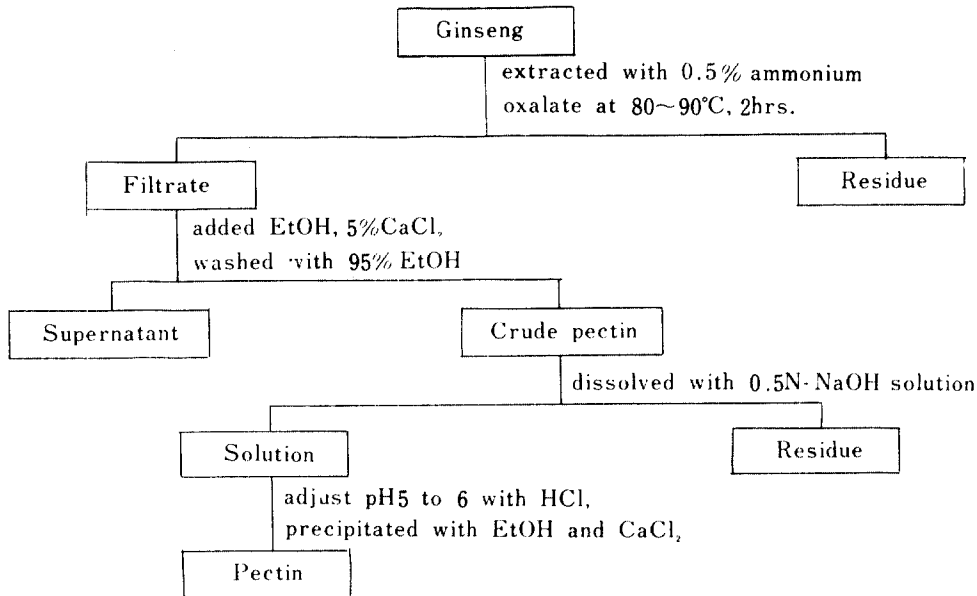


Fig. Schematic diagram for the extraction in ginseng plant.

流動時間은 210秒, 流動時間의 duplicate reading은 0.1秒에서 stop watch로 記錄하였다. 溶媒와 溶液의 密度는 20°C에서 pycnometer로 測定하였다. 이때 使用한 모든 시료는 1% sodium hexametaphosphate 溶液 100ml에 pectin 0.1g을 1時間동안 magnetic stirrer에서 低速으로 溶解시켜 使用하였다. 또한 HCl과 NaOH 溶液으로 pH를 調節하였다.

相對粘度와 固有粘度는 다음과 같은 Mark-Houwink 式에 의해 算出¹⁹⁾하였으며 固有粘度로서 軸比를 定性的으로 推定하여 分子形態를 同定하였다.

$$\text{Relative viscosity} = \eta_{rel} = \eta / \eta_0$$

η : viscosity of pure solvent

$$\text{Specific viscosity} = \eta_{sp} = (\eta - \eta_0) / \eta_0$$

η_0 : viscosity of sample solution

$$\text{Reduced viscosity} = \eta_{red} = \eta_{sp} / C$$

C : concentration of pectin(g/100ml)

$$\text{Intrinsic viscosity} = [\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \eta / C$$

또한 pectin의 粘度에 미치는 糖과 酸 및 熱安定性を 보기 爲하여 各 試料를 pH4로 調節, 1% sucrose 添加, 100°C로 30分間 處理한 것과 3條件을 함께 行한 것의 粘度를 각기 測定하여 比較 檢討하였다.

Ⅲ. 結果 및 考察

各 年根 部位別 抽出 pectin의 infrared spectra를 比較하면 Fig. 2, 3과 같다. 人參 뿌리 部位의 各 年根別 pectin의 spectral vibration은 吸收帶의 強弱 差異는 있으나 同一한 peak를 確認할 수 있었고 줄기와 잎의 vibration은 약간의 變化가 있었다. 即, O-H stretch는 뿌

리 部位에서는 모두 예리한 peak로 吸收帶 $3650\sim 3600\text{cm}^{-1}$ 에서 나타났고 앞에서는 吸收帶 $3500\sim 3200\text{cm}^{-1}$ 에서 폭넓은 peak로 나타났다. 또한 carboxylate는 吸收帶 1600cm^{-1} 로, C-H Bending vibration은 $1300\sim 1000\text{cm}^{-1}$ 로 全 部位에서 모두 vibration이 나타났다.

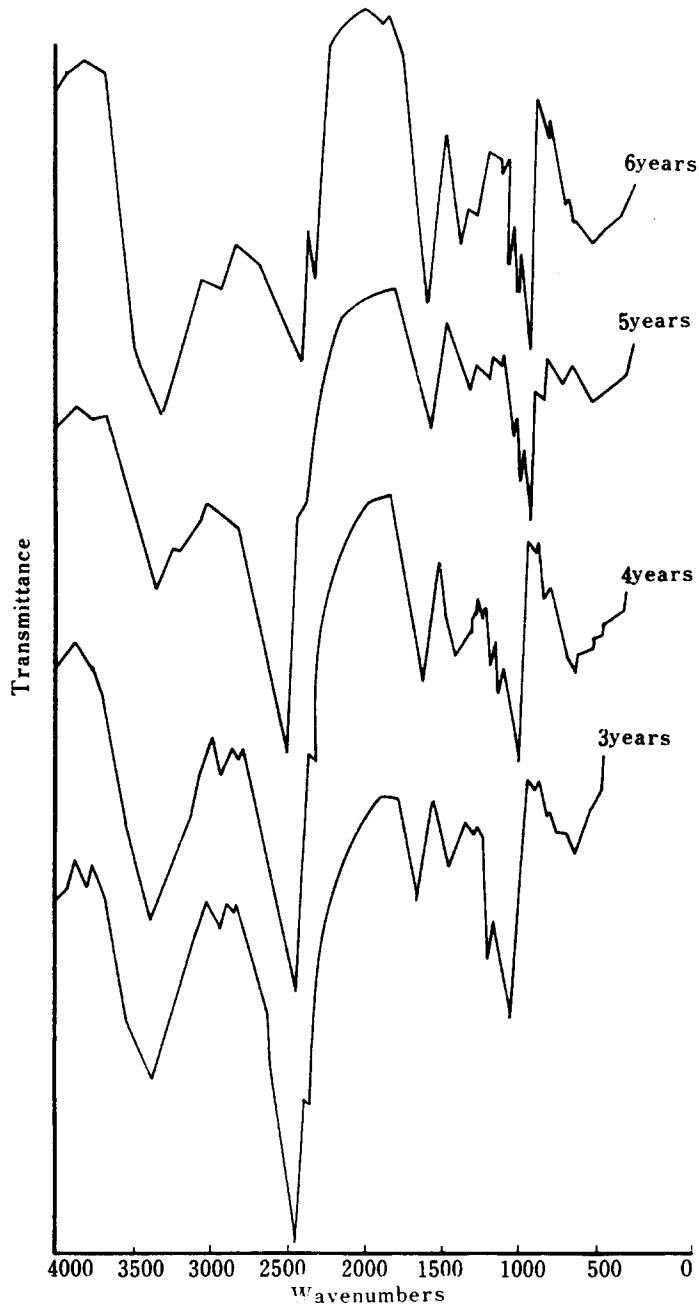


Fig. 2. IR spectra of pectin in ginseng root.

한편 뿌리와 잎 部位에서 ester group carbonyl은 1010cm^{-1} 에서 sharp peak로 강한 吸收帶를 보였으나 줄기 pectin에서는 찾아 볼 수가 없었다.

이러한 結果를 터어키 담배의 줄기 pectin과 감귤류 pectin의 IR spectra를 檢討한 Jacin²³의

報告와 比較하면 人參 줄기의 경우를 除外하고는 거의 一致하였다.

이상의 結果에서 人參根과 잎의 pectin은 ester group carbonyl이 들어 있는 pectin質 即, 構造上으로 galacturonic acid의 carboxyl基의 一部 또는 大部分이 methyl化 또는 中酸性의 ester 鹽으로 거의 構成되어 있으나 人參 줄기 pectin은 이와 달리 ester group이 거의 存在하지 않는 polygalacturonic acid인 것으로 思料되지만 보다 具體的인 確實한 構造는 앞으로 究明되어야 할 問題이다.

한편 9월에 採取한 各 年根, 部位別 抽出 pectin의 methoxyl含量, equivalent weight, 相對粘度, 分子量 및 anhydrouronic acid의 含量을 測定한 結果는 Table 2와 같다.

Table 2에서와 같이 equivalent weight는 3年根이 가장 커서 1207이었으며 줄기 pectin이 1106인데 反하여 뿌리와 잎의 pectin은 대략 590~820程度였다. 이는 Smit等¹⁹⁾이 감귤 pectin에서 抽出한 pectin의 531~682와 비슷한 것으로 나타났다. 또한 methoxyl 含量은 3年根의 잎 部

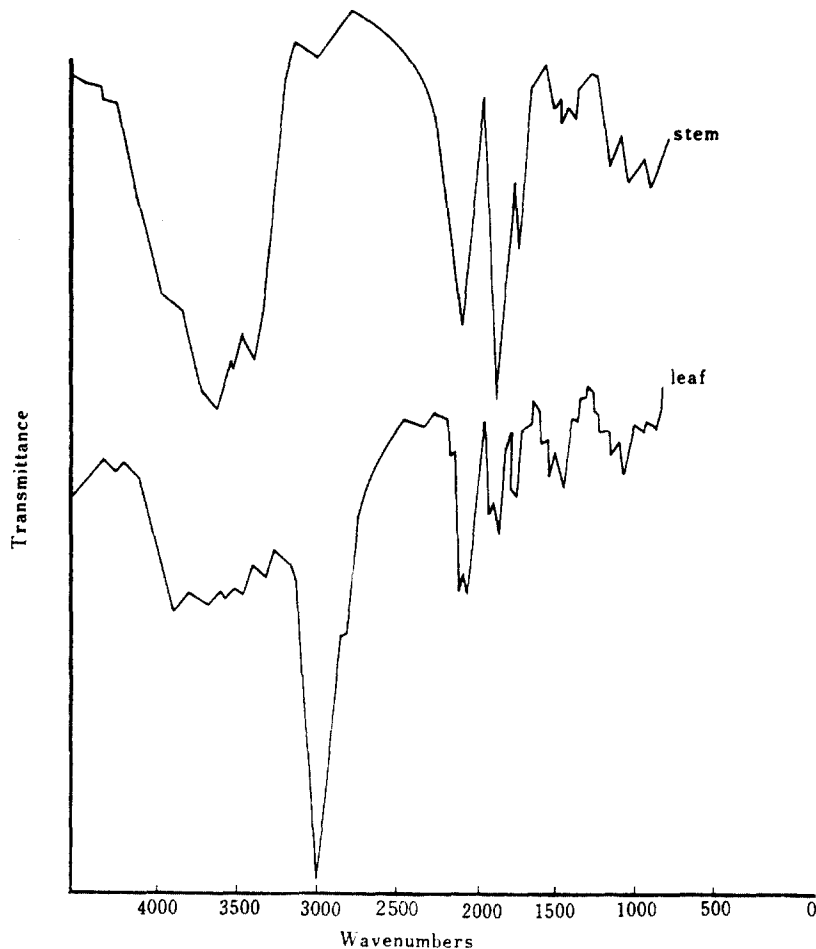


Fig. 3. IR spectra of pectin in ginseng leaf and stem. (5 years-old plant, picked on september)

位의 pectin이 13.37과 10.34로 높았으며 他部位의 pectin은 6.65~7.76%로 나타나 人參 各 部位의 pectin은 high methoxyl pectin임을 알 수 있었으며 이는 Smit等¹⁹⁾의 citrus pectin의 met-

hoxyl)含量 8.9~10.6%와 비슷하였다. 한편 相對粘度를 보면 1.09~1.16으로 年根이 높아 감에 따라 增加하였으며 부위별로는 줄기 部分이 多少 높아 1.16이었다.

各 年根 部位別 pectin의 分子量은 뿌리 部位에서 $1.1\sim 2.1\times 10^6$ 으로 栽培 年數에 比例하여 增加되었으며 잎 部位의 pectin 分子量은 1.8×10^6 이었고 줄기 pectin은 2.4×10^6 이었다. Goto等²⁴은 Sepharose CL-4 B gel을 使用, 測定한 감귤 pectin의 分子量이 1×10^6 부터 2×10^6 以上까지 넓게 分布되어 있다고 報告하였고, Kawabata等²⁵은 光散亂法으로 測定한 여름 딜감의 分子量은 4.4×10^6 이었으며 사과와 포도, pectin은 13.7×10^6 , 13.8×10^6 이라고 報告하였으며 Smit等²⁶은 粘度法으로 測定한 감귤 pectin의 分子量이 $11\sim 12.3\times 10^6$ 이라고 報告하였다.

그러나 Kawabata等²⁵에 依하면 粘度法에 따른 배, 서양배, 포도 및 감귤에서 抽出한 pectin의 分子量이 $1.6\sim 5.0\times 10^6$, 超遠心法에 依한 레몬과 꺾임에서 抽出한 pectin이 $6.2\sim 41.4\times 10^6$ 으로 報告되었다고 한다.

이를 미루어 보면 이제까지 報告된 pectin의 分子量은 $1\sim 40\times 10^6$ 이며 大部分이 $3\sim 30\times 10^6$ 으로 알려져 있다. 이에 比하면 人參의 pectin은 $1.1\sim 2.4\times 10^6$ 으로 이들 보다는 多少 적은 것으로 나타났나.

한편 年根 部位에 따른 pectin의 構成糖 組成을 比較하여 보면 Table 3과 같다. Solov'eva等²⁶은 人參 pectin의 構成糖은 galacturonic acid, galactose, arabinose, xylose, rhamnose와 未 確認 糖으로 되어 있다고 報告하였다. 그러나 本 實驗에서는 glucose가 確認되었으며 다만 man-

Table 3. Sugar composition of pectin in ginseng plant

(Unit: %)						
Cultured years	xylose	Arabinose	Rhamnose	Glucose	Galactose	Galacturonic acid
3 (root)	0.194	0.686	0.136	0.906	0.168	97.910
4 (root)	0.094	0.584	0.131	1.065	0.501	97.625
5 (root)	0.068	0.473	0.202	1.550	0.468	97.221
7 (root)	0.102	0.840	0.152	2.230	0.959	95.717
5 (leaf)	0.062	0.525	0.215	0.459	0.641	98.098
5 (stem)	0.101	0.489	0.289	0.177	0.722	98.222

nose에서는 glucose 含量이 多少 많은 것으로 나타났나.

한편 各 年根 部位別 pectin 試料의 겔보기粘도와 相對粘度는 Table 4와 같다.

人參根의 경우 年根別로 오랜 것일수록 密度가 거의 비슷한 反面 粘度는 一律적으로 增加하는

Table 4. Viscosity of pectins of ginseng plant with various picking month and cultured years

Sample*	Flow times (sec.)	Density (g/cm ³)	Apparent viscosity (cP)	Relative viscosity
3 (root)**	215.40	1.0113	1.0921	1.0513
4 (root)	220.09	1.0114	1.1169	1.0752
5 (root)	223.84	1.0110	1.1326	1.0903
6 (root)	225.59	1.0100	1.1403	1.0977
5 leaf)	222.34	1.0112	1.1295	1.0873
5 (stem)	229.20	1.0090	1.1609	1.1175
Solvent***	205.71	1.0090	1.0388	

*0.1g of pectin was dissolved in 100ml of 1% sodium hexametaphosphate.

Cultured years. *1% sodium hexametaphate.

傾向이었으며 換算粘度도 이와같이 높아지고 있었다. 한편 잎과 줄기 部位를 보면 잎인 경우는 4, 5年根과 類似하였으나 줄기는 他 部位보다 훨씬 높은 값으로 나타났다. 따라서 줄기에서 抽出된 pectin이 잎이나 뿌리와 같은 他 部位에서 抽出된 pectin보다 粘度가 높은 것을 알 수 있었다.

또한 年根別 試料의 濃度에 따른 겔보기粘도와 換算粘도를 測定하여 固有粘도를 算出한 結果는 Table 5, 6과 같다. 이들 Table에서 보는 바와 같이 各 試料의 濃度の 增加에 따라 流體的

Table 5. Viscosity of pectin in ginseng roots according to its concentration.

Cultured years	Concentration (%)	Flow times (sec.)	Density (g/cm ³)	Apparent viscosity (cP)	Relative viscosity
3	1.0	365.07	1.0220	1.8673	0.80
	0.8	322.90	1.0181	1.6454	0.73
	0.5	269.83	1.0153	1.3712	0.64
	0.3	239.86	1.0132	1.2164	0.57
	0.1	215.40	1.1030	1.0921	0.51
4	1.0	425.53	1.0189	2.1660	1.08
	0.8	368.57	1.0181	1.8781	1.01
	0.5	293.27	1.0155	1.4906	0.88
	0.3	225.98	1.0127	1.2975	0.83
	0.1	220.09	1.0140	1.1169	0.75
5	1.0	647.02	1.0186	3.2966	2.17
	0.8	510.25	1.0185	2.6011	1.88
	0.5	352.58	1.0184	1.7919	1.45
	0.3	276.21	1.1029	1.4003	1.16
	9.1	223.84	1.0110	1.1326	0.90
6	1.0	663.21	1.0190	3.3824	2.25
	0.8	521.87	1.0181	2.6593	1.95
	0.5	360.84	1.0152	1.8334	1.53
	0.3	280.08	1.0133	1.4205	1.25
	0.1	225.59	1.0100	1.0977	0.97

Note : Intrinsic viscosity of the pectins in 3, 4, 5, 6 years-old ginseng roots are 0.4764, 0.7121, 0.7461 and 0.8247 cm³/g, respectively.

Table 6. Viscosity of pectin in ginseng leaf and stem according to its concentration.

Portion	Concentration (%)	Flow times (sec.)	Density (g/cm ³)	Apparent viscosity (cP)	Relative viscosity
leaf	1.0	488.14	1.0210	2.4994	1.40
	0.8	410.81	1.1085	2.0942	1.27
	0.5	326.79	1.0151	1.6101	1.10
	0.3	263.77	1.0129	1.3379	0.96
	0.1	222.34	1.0115	1.1295	0.87
stem	1.0	725.86	1.0200	3.8435	2.70
	0.8	590.19	1.0183	3.0080	2.37
	0.5	396.30	1.1049	2.0130	1.87
	0.3	298.17	1.1035	1.5125	1.52
	0.1	229.20	1.0120	1.1609	1.17

Note : Intrinsic viscosity of the pectins in leaf and stem are 0.7892, and 1.0086 cm³/g respectively

移動速度를 비롯하여 密度, 粘度 및 換算粘度가 增加하는 것을 알았다. 이로부터 얻은 固有粘度

[7]는 3年根에서는 他 部位보다 낮은 0.4764cm/g인데 반하여 4, 5, 6年根의 pectin은 0.7121, 0.7461 및 0.7247cm/g으로 小幅度增加에 그쳤으며 앞 部位는 3, 4年根의 그것과 비슷하였으나 줄기 pectin의 경우는 가장 큰 값을 나타냈다. 이 結果로 부터 分子量과 粒子的 形態 變化를 定性的으로 알아 볼 수가 있었다. 固有粘度는 分散質의 分子量과 軸比(axial ratio)에 比例한다고 한다.* 따라서 年根에 따라 固有粘度가 增加되는 것은 이미 確認한 分子量의 增加와 合致한다 할 수 있다. 또한 定性的으로 軸比도 커진다는 것을 推定할 수 있다.

各 pectin 試料에 따른 濃도가 換算粘度 即, 固有粘度에서 漸次 濃도를 增加시킨 試料에 따른 換算粘度의 變化는 Fig. 4와 같다.

各 濃度에서 본 固有粘度에서 出發된 換算粘度는 거의 모두 直線을 나타내면서 增加되었다. 特히 3, 4年根과 앞에서 抽出된 pectin의 경우는 curve 傾斜가 완만한 反面 5, 6年根과 줄기에서 抽出된 pectin은 그 기울기가 急해 그 變化가 심한 것을 알 수가 있었다.

各 年根 部位別 pectin의 酸度, 糖液 및 加熱에 따른 粘度의 變化를 測定한 것은 Table 7과 같다. Table에서 나타난 것을 綜合해 보면 各 部位의 pectin이 거의 비슷하게 酸性에서와 糖液을 添加하였을 때에는 粘度가 增加하는데 反하여 加熱에는 거의 變化가 없었다. 그러나 pH4로 調節된 pectin液에 1% 糖을 加한 試料區에서의 粘度는 가장 變化가 많고 粘度도 높았다.

Table 7. Effect of acid, sugar and heat treatment on the viscosity of ginseng pectins.*

Cultured years	Viscosity (cP)			
	Condition1**	Condition 2	Condition 3	Condition 4
3 (root)	1.272	1.1365	1.1452	1.2946
4 (root)	1.1212	1.1234	1.1420	1.2589
5 (root)	1.1448	1.5167	1.1976	1.2407
6 (root)	1.1623	1.1608	1.1859	1.1903
Heaf)	1.1436	1.1414	1.1835	1.3262
5 (stem)	1.1991	1.1389	1.2546	1.3011
Water	1.0050			

*0.1g of pectin was dissolved in 100ml of 1% sodium hexametaphosphats.

**Condition 1 : pH 4, Condition 2 : pH and 100°C/30min. heating treatment.

Condition 3 : pH 4 and 1% sucrose. Condition 4 : pH 4, 1% sucrose and 100°C heating treatment.

IV. 要 約

人參 pectin의 理化學的 性質을 고찰한 結果는 다음과 같다.

1 人參 pectin의 分子量은 $1.1 \sim 2.4 \times 10^6$ 였고 pectin 中の anhydrouronic acid의 含量은 97~98%였다.

2 pectin의 固有粘度는 栽培期間이 길수록 增加되었으며 뿌리 部位보다 앞과 줄기 部位에서 增加되었다.

3 人參의 뿌리 및 앞의 pectin은 赤外線分光分析 結果 ester group을 形成하는 carbonyl 基를 갖고 있으나 줄기 pectin은 이를 거의 갖고 있지 않은 것으로 推定된다.

4 人參 pectin은 galacturonic acid를 비롯하여 glucose, arabinose, xylose, galactose 및 rhamnose로 構成되어 있었으며 特히 다른 pectin에 거의 없는 glucose의 含量이 1~2%나 含有되어 있었다.

References

1. Kertesz, Z.I.: The Pectic Substances, Interscience Publishers, New York (1961).
2. Jung, B.S., *Kor. J. Pharmacog.*, **5** (3), 173 (1974).
3. Jung, B.S. *Kor. J. Pharmacog.*, **7** (1), 41 (1976).
4. Cook, C.H. and An, S.H. *Kor. J. Pharmacog.* **6** (1), 15 (1975).
5. Takahashi, M., Isoi, K., Yoshikura, M. and Osugi, T. *Yakugaku Zasshi*, **81** (5), 771 (1961).
6. Solov'eva, T.F., Arsenyuk, L.V. and Ovodov, Yu. S. *Carbhyd. Res.*, **10**, 13 (1963).
7. Takitura, K. and Nakagawa, I. *Yakgaku Zasshi*, **83** (3), 298 (1963). An, B.J. *Insam Munhun Teukjip* (Seoul), **2**, 31, (1964).
8. Kim, Y.E., Juhn, K.S. and An, B.J. *J. Pharm. Soci. (Kor.)*, **8** (3), 80 (1964).
9. Gstirner, F. and Vogt, H.J. *Arch. Pharm.*, **299** (11), 936 (1966).
10. Cho, H.O., Lee J.H., Cho, S.H. and Choi, Y.H.: *J. Food Sc. Technol. (Korea)*, **8** (2), 95 (1976).
11. Oh, H.I., Lee, S.J., Do, J.H., Kim S.D. and Hong, S.K. *Kor. J. Ginseng Sci.*, **5** (2), 114 (1981).
12. Yu, J.H., Kim, H.J., Pyun, Y.R. and Nam, S.H. *J. Food Sci. Technol. (Korea)*, **9** (4), 313 (1977).
13. Hatanaka, C. and Ozawa, J., *Agr. Biol. Chem.* **28** (9), 627 (1964).
14. Hatanaka, C. and Ozawa, J., *J. Agr. Chem. (Japan)*, **40** (11), 421 (1966).
15. Owens, H.S., McCready, R.M., Shepherd, A.D., Schutz, T.H., Pippen, E.I., Swenson, H.A., Miers, J.C., Erlandsen, R.F. and Maclay, W.D., USDA Bureau Agric. and Ind. Chem. Report N. 340 (1952).
16. McCready, R.M. and McComb, E.A., *Anal. Chem.*, **24** (12), 1986 (1952).
17. Bitter, T. and Muir, H.M., *Anal. Biochem.*, **4**, 330 (1962).
18. IFT Committee *Food Technol.*, **13**, 496 (1959).
19. Smit, C.J.B. and Bryant, E.F., *J. Food Sci.*, **32**, 197 (1967).
20. Eda, S. and Kato, K., *Agric. Biol. Chem.*, **44** (12), 2793 (1967).
21. Yang, M.T., Milligan, L.P. and Mathison, G.W., *J. Chromatog.*, **209**, 316 (1981).
22. Voragen, A.G.J., Schols, H.A., Devries, J.A. and Pilnik, W., *J. Chromatog.*, **244**, 327 (1982).
23. Jacin, H., Mosby, R.J. and Fiore, J.V., *J. Agr. Food Chem.*, **15** (6), 1057 (1967).
24. Goto, A., Araki, C. and Izumi, Y., *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi*, **29** (3), 155 (1982).
25. Kawabata, A. and Sawayama, S., *J. Agri. Chem. (Japan)* **51** (1), 15 (1977).
26. Lee, C.H., *J. Food Sci. Technol. (Kor.)* **12** (1), 66 (1980).