

가열온도에 따른 수삼의 갈변반응 특성

이종원 · 이성계 · 도재호 · 성현순 · 심기환*

한국인삼연초연구원, *경상대학교 식품공학과

(1995년 7월 29일 접수)

Browning Reaction of Fresh Ginseng (*Panax ginseng* C.A. Meyer) as Affected by Heating Temperature

Jong-Won Lee, Seong-Kye Lee, Jae-Ho Do, Hyun-Soon Sung and Ki-Hwan Shim*

Korea Ginseng & Tobacco Research Institute, Taejon 305-345, Korea

*Department of Food Science and Technology, Gyeongsang National University, Chinju 660-701, Korea

(Received July 29, 1995)

Abstract□In the browning reaction of Korean ginseng, it appears that enzymatic and non-enzymatic browning reaction occurred in the initial stage of heating fresh ginseng at low temperature, and then non-enzymatic browning reaction followed in the drying period after heating. Activation energy of the browning reaction for red ginseng was about 9.0 kcal/mol. Browning reaction of red ginseng was accelerated with an increase in steaming time, and a great extent of browning reaction occurred between 60~90 min of steaming at 100°C. Browning pigments of red ginseng were mostly water soluble substances.

Key words□*Panax ginseng*, browning reaction, enzymatic and non-enzymatic, activation energy.

서 론

식품에 있어서 갈색화 반응은 polyphenol oxidase와 같은 효소가 관여하여 일어나는 효소적 갈색화 반응과 효소가 관여하지 않는 비효소적 갈색화 반응으로 분류된다. 그 중에서 비효소적 갈색화 반응은 Maillard reaction, caramelization 및 ascorbic acid oxidation으로 세분 될수 있다.¹⁾ 갈색화 반응에 의해서 얻은 갈변물질은 식품의 풍미, 색상개선 등에 주로 사용해 왔으나 최근에는 갈색화 반응 생성물의 항산화 효과에 대해서도 많은 연구가 수행되고 있다.⁴⁻⁶⁾ 홍삼의 갈색화 반응은 그 제조과정중 100°C부근에서 증삼하고, 일광건조하는 홍삼제조 특성상 비효소적갈색화 반응, 특히 amino-carbonyl반응이 주된 반응⁷⁾이라고 보고된 이후⁸⁻¹⁸⁾, 홍삼 및 홍삼제품의 갈변과 관련된 연구가 많이 수행되었다.

본 실험에서는 홍삼의 갈색화 반응이 증삼초기에는 효소적갈색화반응, 증삼후에는 비효적 갈색화반응이 관련된 복합적 반응에 의해 이루어지며 홍삼의 갈변 물질은 대부분이 수용성물질임을 밝혀 그 결과를 보고하고자 한다.

재료 및 방법

1. 수 삼

홍삼의 갈변이 온도의존성 갈변이라는 것을 입증하기 위한 원료로서 시중에서 판매되고 있는 6년근, 중편에 해당되는 수삼을 구입하여 사용하였다.

2. 홍 삼

본 실험에 사용된 홍삼은 한국담배인삼공사에서 제조하여 판매하고 있는 양삼(30지)을 구입하여 분쇄한 후(2 mm sieve통과) 시료로 사용하였다.

3. 열처리 및 건조

수삼을 수도물로 세척한 뒤 50~100°C에서 2시간 수증기상태로 열처리하여 갈변반응에 영향을 거의 미치지 않는 40°C에서 수분함량 10~12% 정도가 될 때까지(12~15일) 건조하였다. 일반적인 제조방법에 의해 제조된 백삼과 색도를 비교하기 위하여 수삼을 박피한 뒤 40°C에서 건조, 분쇄하여 사용하였다. 건조분말에 10배량의 증류수를 가하고 실온에서 가끔 흔들어 주면서 24시간 추출, 원심분리한 후 상등액을 420 nm에서 측정 하였다.

4. 색도측정

(1) Hunter color value

인삼분말 시료의 색상을 조사하기 위하여 Hunter color & color difference meter(D-25L-9, Hunter Associate Lab. Inc., USA)를 이용하여 L, a, b값을 측정하였다. 이때 사용한 표준백판의 L, a, b값은 X=85.06, Y=82.93, Z=98.75였다.

(2) 흡광도

액체시료의 색도를 조사하기 위하여 spectrophotometer(Hewlett packard, 8452A, USA)를 이용하여 흡광도를 측정하였다.

5. 홍삼 갈변물질의 유기용매에 의한 추출효율조사

홍삼 갈변물질의 기본적인 특성중 여러가지 용매에 대한 용해성을 조사하기 위하여 시판되고 있는 홍삼(양삼 30지)을 구입, 분쇄한 뒤 10배량의 각 유기용매를 가하여 실온에서 가끔 흔들어 주면서 24시간 동안 추출하여 420 nm에서 흡광도를 조사하였다.

결과 및 고찰

1. 가열온도에 따른 갈색화 반응

수삼을 50, 60, 80, 90, 100°C에서 2시간동안 수증기상태로 가열처리하여 40°C의 열풍건조기에서 수분함량이 약 10~12% 정도가 될때까지(12~15일) 건조한 후 분쇄하였다. 건조분말에 10배량의 증류수를 가하고 실온에서 가끔 흔들어 주면서 24시간 추출, 원심분리한 후 상등액의 흡광도를 비교한 결과는 Fig. 1과 같으며 실험실에서 40°C에서 건조하여 제조한 백삼과도 같이 비교하였다. 50-80°C 사이에서는 가열온도가 높을수록 흡광도가 감소하다가 100°C에서는 급격히 증가하였는데 이것은 50°C, 60°C부근에서는 인삼에 함유되어있는 polyphenol oxidase에 의해서 효소적

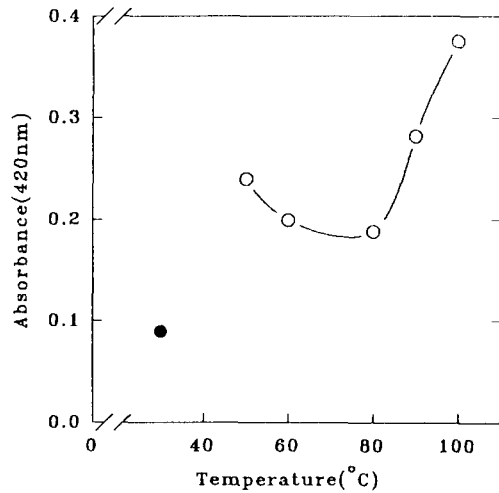


Fig. 1. Effect of heating temperature on browning reaction. Heating time was 120 min at given temperature, and dried at 40°C. ●: white ginseng.

갈색화 반응이 진행되다가 그 이상의 온도에서는 polyphenol oxidase가 실활되어 80°C에서는 가장낮은 흡광도를 보여 100°C에서는 비효적 갈색화반응, 즉 Maillard 반응이 진행된 결과라고 사료된다. 효소에 의한 갈색화 반응은 polyphenol oxidase(catecholase)에 의해 산소 분자의 존재하에서 일어 나는데 이 효소는 주로 버섯, 감자, 복숭아, 사과, 담배잎 등 과일이나 채소류에 고농도로 존재하고 있으며 기질로서 tyrosine, *p*-cresol 및 catechol 등이 이용된다.¹⁹⁾ 일반적으로 polyphenol oxidase의 작용온도는 15~40°C 부근이며, 열에 대한 안정성이 약한 편에 속해서 80°C에서 10초간의 열처리로 50%정도의 활성을 잃어버리며, 90°C에서는 99%이상이 실활된다.²⁰⁾ 인삼에 함유되어 있는 polyphenol oxidase에 관한 연구는 Park 등²¹⁾에 의해서 상세히 연구되었는데 그의 연구 결과에 의하면 수삼에서는 2종류의 polyphenol oxidase(I, II)가 존재하며, isozyme I은 기질로서 catechin, catechol을 isozyme II는 *p*-cresol과의 반응성이 가장 크고 75°C에서 2시간 열처리 했을 때 isozyme I, II의 잔존활성은 각각 90 및 80%로 열에 대한 안정성이 매우 큰 것으로 나타났다. 또 홍삼의 갈변은 polyphenol oxidase에 의해 시작되고 일광건조에 의해 최종적으로 마무리 된다고 보고하였다. 한편, Hodge는 비효적 갈색화 반응에 직접적으로 영향을 미치는 요인 중에서 당과 아미노산의 농도, 온도 및 pH가

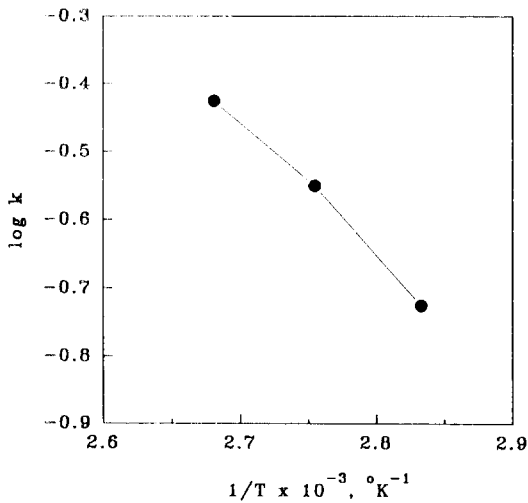


Fig. 2. Arrhenius plot for the browning reaction of ginseng.

가장 큰 영향을 미친다고 보고하고 있다.²²⁾ 따라서 본 실험의 결과에서 나타난 바와 같이 인삼의 갈변은 80°C 이하에서의 열처리는 효소에 의한 갈색화 반응이 주된 반응이고 그 이상의 증삼 온도에서 일어나는 갈변반응을 김²⁾이 보고한 바와같이 비효소적 갈색화 반응에 의해 홍삼 특유의 색상을 나타낸다고 사료된다. 그리고 홍삼의 갈색화반응에 소요된 에너지 즉 활성화 에너지를 구하기 위하여 80°C에서 100°C사이를 Arrhenius plot한 결과는 Fig. 2와 같다. 이때의 기울기를 Arrhenius 방정식²³⁾에 대입하여 홍삼의 갈색색소 형성에 미치는 활성화 에너지를 구한 결과 약 9.0 kcal로 나타났다. 이 활성화 에너지 값은 설탕, casein, 초산에틸의 산 가수분해에 필요한 활성화 에너지 13~26.5 kcal보다 작은 값이며²⁴⁾, 식용식물인 깨묵뿌리의 색소분해에 필요한 활성화 에너지 20.9 kcal보다 훨씬 작은 값으로 나타나²⁵⁾ 홍삼의 갈변에 소요되는 에너지는 비교적 낮은 에너지가 소요된다고 판단된다.

한편, 증삼조건을 달리하여 제조한 홍삼의 Hunter color value를 조사한 결과는 Table 1과 같다. 증삼 온도가 높을수록 a 값(적색도) 및 b값(황색도)은 계속 증가하는 경향이었고 L값은 감소하였다. 100°C에서 30~150분 동안 증삼하여 제조한 홍삼에 있어서 L값이 90분까지 계속 감소하다가 그이후에는 거의 일정한 값을 유지하였고, a값은 150분까지 계속 증가하는 경향이였으나 b값은 60분까지는 증가하다가 그

Table 1. Hunter color values of ginseng powder prepared by various heating conditions

Heating condition	Hunter color values		
	L	a	b
White ginseng	85.78	-4.34	14.54
Temp. (C)*	50	80.92	-2.29
	60	79.27	-1.72
	80	78.61	-1.93
	100	69.29	0.56
Time (min)**	30	75.25	-1.31
	60	73.59	-1.09
	90	71.00	0.02
	120	69.29	0.56
	150	68.99	0.60

*Heating time : 120 min.

**Steaming temp. : 100°C.

이후에는 일정한 값을 유지하였지만, 120~150분 증삼구에서는 오히려 약간 감소하는 경향이였다.

2. 증삼시간의 효과

Maillard 반응의 가장 큰 특징중의 하나는 카라멜화 반응과 같은 다른 비효소적 갈색화 반응에 있어서는 외부로부터 가열 등의 에너지 공급이 필요하지만 외부로부터 에너지 공급이 적거나 경우에 따라서는 거의 자연 발생적으로 일어날 수 있는것이 Maillard 반응이다.¹⁾ 100°C에서 30~150분간 증삼한 후 40°C에서 건조하여 증삼시간이 홍삼 갈색화 반응에 미치는 영향을 조사한 결과는 Fig. 3과 같다. 갈색화 반응은 증삼시간이 길어짐에 따라 촉진 되었으나 증삼시간이 60분에서 90분 사이에 가장 큰 폭의 갈색화 반응이 일어났으며 그후 150분까지 계속 증가하는 경향이였다.

이러한 결과는 인삼내에 존재하는 Maillard 반응체의 기질이 될 수 있는 당류와 아미노 화합물이 존재하는 한 계속 진행될 것이다. 실제로 백삼 추출물을 100°C에서 가열했을때 15일까지도 갈변반응이 계속 증가된다고 보고되었다.²⁶⁾

3. 갈변물질의 유기용매에 의한 추출효율

앞으로 인삼의 갈변물질을 분리하여 그 특성을 구명하고자 n-hexane, acetone, ethanol, methanol, water 등의 각종 용매에 대한 추출효율을 조사한 결과 water, 50% ethanol, 50% methanol 등에서 추출효율이 높았으며 그 결과는 Table 2와 같다. 홍삼 갈변물질은 대부분 수용성 물질로 존재하고 있으며 50% ethanol이나 50% methanol에는 증류수에 비하여 약

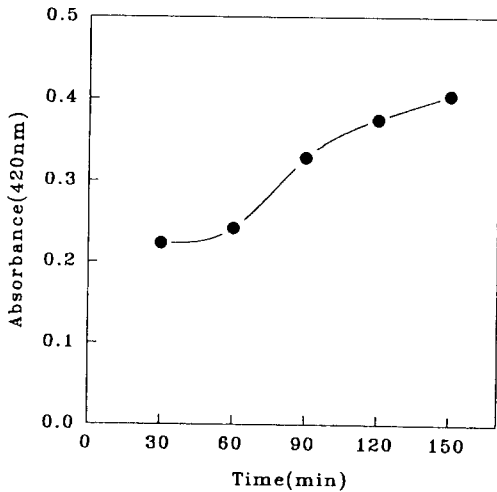


Fig. 3. Effect of steaming time on browning reaction at 100°C.

Table 2. Efficacy of various solvents to extract brown pigments from red ginseng powder

Solvent	Absorbance (420 nm)
n-Hexane	0.02
Cyclohexane	0.02
Carbon tetrachloride	0.01
Toluene	0.01
Benzene	0.03
Ethyl ether	0.02
Chloroform	0.05
Methylene chloride	0.04
Acetone	0.03
Ethyl acetate	0.22
Acetonitrile	0.02
n-Propanol	0.07
n-Butanol	0.01
Ethanol	0.08
Methanol	0.34
50% Ethanol	2.36
50% Methanol	2.35
Water	3.01

78%가 추출되었고 methanol에는 약 11%정도가 추출되었다. 이러한 결과는 홍삼 갈변물질이 극히 극성물질이며 비극성 갈변물질은 1~2% 정도에 불과하다는 것을 암시해준다.

요 약

고려 인삼의 갈색화 반응은 증삼 초기에는 효소적

갈색화 반응이 관여하고 완전 증삼 후 건조기간에는 비효소적 갈색화 반응이 일어난 것으로 판단된다. 홍삼의 갈변에 소요된 활성화 에너지는 약 9.0 kcal/mol이며, 증삼시간이 길어짐에 따라 갈색화 반응이 증가되었으며 100°C에서 60~90분 사이의 증삼구가 가장 큰 폭의 갈색화 반응이 일어났다. 홍삼의 갈변 물질은 대부분 수용성 물질이며, 비극성 갈변물질은 1~2%에 불과하였다.

인 용 문 헌

1. 김동훈 : 식품화학, 탐구당, 서울, p. 401 (1990).
2. Fusimaki, M. and Namiki, M. : *Amino-carbonyl Reaction in Food and Biological Systems*, Kodansha Ltd., Tokyo, p. 335 (1986).
3. Fusimaki, M. and Namiki, M. : *Amino-carbonyl Reaction in Food and Biological Systems*, Kodansha Ltd., Tokyo, p. 353 (1986).
4. 食品化學新聞社 : 天然添加物と新食品素材, 上毛印刷(株), 東京, p. 26 (1988).
5. Fusimaki, M. and Namiki, M. : *Amino-carbonyl Reaction in Food and Biological Systems*, Kodansha Ltd, Tokyo, p. 273 (1986).
6. Fusimaki, M. and Namiki, M. : *Amino-carbonyl Reaction in Food and Biological Systems*, Kodansha Ltd, Tokyo, p. 291 (1986).
7. 김동연 : 한국농화학회지, **16**, 60 (1973).
8. 최진호, 김우정, 박길동, 성현순 : 고려인삼학회지, **4**, 314 (1980).
9. 김상달, 도재호, 오훈일 : 한국농화학회지, **24**, 161 (1981).
10. 최강주, 김동훈 : 고려인삼학회지, **5**, 106 (1981).
11. 김만옥, 박래정 : 고려인삼학회지, **5**, 96 (1981).
12. 도재호, 김상달, 오훈일, 홍순근 : 한국농화학회지, **25**, 295 (1982).
13. 김상달, 도재호, 오훈일 : 한국농화학회지, **25**, 300 (1982).
14. 박명환, 성현순, 이철호 : 고려인삼학회지, **5**, 129 (1981).
15. 최강주, 이광승, 고성룡, 김경희 : 한국생약학회지, **19**, 201 (1988).
16. 이광승, 최강주, 고성룡, 장진규, 양차범 : 고려인삼학회지, **12**, 121 (1988).
17. 도재호, 김경희, 장진규, 양재원, 이광승 : 한국식품과학회지, **21**, 480 (1989).

18. 이광승, 최강주, 김만욱, 양차범 : *고려인삼학회지*, **14**, 117 (1990).
19. Reed, G. : *Enzymes in Food Processing*, Academic Press Inc., New York, p. 236 (1975).
20. Macrae, R., Robinson, R. K. and Sadler, M. J. : *Encyclopedia of Food Science, Food Technology and Nutrition*, Academic Press Inc., San Diego, p.500 (1993).
21. Park, E. Y., Luh, B. S. and Branen, A. L. : *Proceeding of the 4th International Ginseng Symposium*, Korea Ginseng & Tobacco Research Institute, Daejeon, Korea, p.257 (1984).
22. Hodge, J. E. : *J. Agric. Food Chem.*, **1**, 928 (1953).
23. Segel, I. H. : *Biochemical Calculations*, John Wiley & Sons, Inc., New York, p.203 (1976).
24. 정동효, 남상열, 정호권, 양차범, 김용휘, 최우영, 강순선, 홍순덕 : *생화학*, 선진문화사, 서울, p.263 (1995).
25. 최동열, 도재호, 이광승, 양차범 : *한국식품과학회지*, **25**, 417 (1993).
26. 이광승, 도재호, 장진규, 노길봉, 이성계, 한중순, 임순빈 : *인삼 연구보고서(제품분야)*, 한국인삼연초연구소, p.249(1990)