

유기산을 이용한 한약재의 효소적 갈변방지

강길진* · 오금순 · 고용석¹ · 서일원² · 김용재 · 박동희²

식품의약품안전청 식품평가부, ¹식품의약품안전청 의약품평가부, ²광주지방식품의약품안전청

Inhibition of Enzymatic Browning in Medical Herbs (Crude Drug Materials) by Organic Acid

Kil Jin Kang*, Geum Soon Oh, Yong Seok Go¹, Il Won Seo²,
Yong Jae Kim and Dong Hee Park²

Department of Food Evaluation, Korea Food and Drug Administration

¹Department of Drug Evaluation, Korea Food and Drug Administration

²Kwangju Regional Korea Food and Drug Administration

Inhibition effects of enzymatic browning in medical herbs (*Paeoniore radix rubra*, *Pueraria radix*, *Araliae cordatae radix*) by organic acid were investigated. The inhibition effects were in the order of citric acid > ascorbic acid > isoascorbic acid > acetic acid in 1% compound, with no significant difference observed between 1% citric acid and 1% sodium metabisulfite. Results revealed that citric acid was the most effective sulfite substitute agent for the inhibition of enzymatic browning of medical herbs.

Key words: enzymatic brown, sulfites, citric acid, medical herbs

서 론

야채나 과일을 박피하거나 세단, 마쇄 등을 할 때 그 조직이 급속도로 갈색화가 일어나는데, 그 원인은 주로 효소인 polyphenol oxidase, tyrosinase 등에 의한 polyphenol류의 산화에 기인하는 것으로 알려져 있다^(1,2). 한약재 역시 세단, 건조하는 과정에서 한약재의 색깔이 갈색 내지는 암갈색으로 되어 있는데, 이는 주로 효소적 갈색화 반응(enzymatic browning reaction)에 의한 것이며, 이러한 갈변현상은 색, 향 및 성분 등에 영향을 주어 제품의 품질을 떨어뜨리는 결과를 초래하므로 바람직하지 않는 현상이다.

한약재 건조 가공은 이러한 갈변 현상을 방지하기 위하여 아황산 염을 사용하거나 연탄건조, 유황훈증 등의 방법을 사용해 오고 있다. 그러나 연탄건조, 유황훈증으로 건조한 한약재는 현행 표백제 시험 방법인 이산화황 시험법^(3,4)에 의해 이산화황이 검출되어 아황산 염류와 혼돈을 야기하고 있다. 한편, 강 등^(5,6)이 조사한 바에 의하면 한약재 중 자연적으로 생산된 천연유래 이산화황의 함유량은 5 ppm이하로써 한약

재에서의 표백제(이산화황) 검출(검출한계 10 ppm 미만)과는 무관하였다.

한약재의 건조방법은 열풍건조와 연탄건조가 대부분인데, 열풍건조시 연료비가 많이 들어 주로 연탄건조에 의존한다. 때문에 시중에 유통중인 한약재 중에는 표백제 성분인 이산화황이 다량 검출되고 있다. 또한 표백제가 검출된 한약재를 탕제로 열수추출하였을 때 60-100%까지 감소하지만 표백제가 다량 함유된 한약재의 경우 열수추출한 탕에서 20-210 ppm 정도의 이산화황이 잔류하고 있다고 보고된 바 있다⁽⁷⁾. 이러한 표백제 성분이 사용된 한약탕제는 섭취시 위장을 자극하여 구토, 복통, 현기증, 두통을 일으킬 뿐만 아니라 천식 환자의 경우에는 기침, 호흡곤란 등으로 사망할 수도 있다^(8,9). 따라서, 한약재 건조에 있어서 인체에 무해한 갈변방지 기술의 개발은 중요하다.

따라서 본 연구는 인체 무해한 유기산을 대상으로 한약재의 갈변억제 효과를 탐색하였다.

재료 및 방법

실험재료

본 실험에 사용한 작약은 적작약(*Paeoniore radix rubra*)으로 4년근을 전남 함평의 재배농가에서 2000년도에 생산한 것을 구입하였으며 독활(*Araliae cordatae radix*)과 갈근(*Pueraria radix*)은 전북 부안 지방에서 2000년도에 생산된 것을 구입

*Corresponding author : Kil-Jin Kang, Department of Food Evaluation, Korea Food and Drug Administration, 5 Nokbun-Dong, Eunpyung-Gu, Seoul 122-704, Korea
Tel: 82-2-380-1665
Fax: 82-2-382-4892
E-Mail: kjkang@kfda.go.kr

Table 1. The effect of browning inhibition of medical herbs by immersion for 1 hr with 1% compounds

Components	pH	Effect of browning inhibition ¹⁾		
		Paeoniore radix rubra	Pueraria radix	Araliae cordatae radix
Control (H ₂ O)	6.5	-	-	-
Sodium metabisulfite	3.5	+++	+++	+++
Aluminum ammonium sulfate	3.8	++	++	++
Ascorbic acid	2.9	++	++	++
Isoascorbic acid	3.1	++	++	++
Ascorbic acid Iron (II) salt	4.7	-	-	-
Ascorbic acid Magnesium salt	5.3	+	+	+
Ascorbic acid sodium salt	6.4	-	-	-
Calcium ascorbate	6.8	+	+	+
Citric acid	2.4	+++	+++	+++
Citric acid (Diammonium salt)	5.2	-	-	-
Citric acid sesquicalcium salt	6.0	-	-	-
Citric acid trisodium salt	8.1	-	-	-
Acetic acid	2.8	+	+	+

¹⁾As L(whiteness) of Hunter value, -: 30 less than, +: 30~40, ++: 40~50, +++: 50 more than.

하여 사용하였다.

한약재의 갈변방지제 screening

한약재를 수세·박피한 다음 2-3 mm로 슬라이스 하여 그 대로(control) 또는 슬라이스 한약재 100 g을 증류수 및 각종 유기산[ascorbic acid, isoascorbic acid, ascorbic acid iron(II) salt, ascorbic acid magnesium salt, ascorbic acid sodium salt, calcium ascorbate, citric acid, citric acid(diammonium salt), citric acid sesquicalcium salt, citric acid trisodium salt, acetic acid, Sigma Co., MO, USA] 1% 용액 500 mL에 1시간 침지한 후 갈변정도를 스크리닝하였다. 유기산과 염소이온의 병행 효과는 스크리닝후 갈변방지 효과가 있는 유기산(ascorbic acid, citric acid, acetic acid) 1% 용액에 NaCl 1~3% 농도를 함께 1시간 처리하고 갈변방지 효과를 관찰하였다. 침지온도별 갈변방지 효과는 유기산(ascorbic acid, citric acid, acetic acid) 1% 용액을 25, 40, 50°C에 1시간 동안 침지한 후 관찰하였다. 건조방법별 갈변방지 효과는 유기산(ascorbic acid, citric acid, acetic acid) 1% 용액에 상온에서 1시간 동안 침지한 후 자연건조(25°C), 40°C 열풍건조, 60°C 열풍건조하여 갈변방지 효과를 관찰하였다. 갈변정도는 색차계 (Model TC-3600, Japan)를 사용하여 Hunter 값으로 백색도(L value)를 측정하여 L값이 대조구를 기준(대조구가 완전히 갈변되었을 때, L값 30)으로 하여 30이하면 “-”로 표시하고 갈변방지효과가 없는 것으로 나타내었다. 또한, L값이 30-40이면 “+”로, L값이 40-50이면 “++”로, L값이 50이상(대조구가 갈변되지 않았을 때, L값 50)이면 “+++”로 표시하였다.

결과 및 고찰

갈변방지제 screening

각종 유기산 및 그 유도체를 이용하여 한약재인 작약, 갈근, 독활에 대하여 갈변방지 효과를 screening 하였다. 2-3 mm로 슬라이스한 한약재를 상온의 1% 유기산 용액에 1시

간 동안 침지한 다음 꺼내어 5시간 후에 갈변정도를 백색도로 측정하여 유기산에 대한 갈변 방지효과를 조사한 결과는 Table 1과 같다.

비교구로는 메타중아황산나트륨(표백제)와 명반을 사용하였고 대조구로는 유기산 대신에 물을 사용하였다. 작약, 갈근, 독활에 대하여 갈변방지 효과를 screening한 결과, 표백제인 메타중아황산나트륨과 구연산이 가장 갈변방지 효과가 좋았으며, 그 다음으로는 표백작용이 있는 명반과 아스코르빈산, 이소 아스코르빈산 이었다. 그리고, 갈변방지 효과가 전혀 없는 것은 물과 아스코르빈산 철염, 아스코르빈산 나트륨염, 구연산 암모늄염, 구연산 칼슘염, 구연산 나트륨염 이었다. 이러한 결과는 조사한 한약재 3종 모두 비슷한 결과를 보였다. 대체적으로 유기산 용액의 pH가 낮을수록 갈변방지 효과가 좋았으나 초산의 경우는 pH가 아스코르빈산과 비슷하나 그 효과는 더 낮았다.

아스코르빈산과 에리소르빈산은 과채류의 효소적 갈변방지를 위한 아황산염류의 대체물질로 잘 알려져 있다⁽¹⁰⁻¹²⁾.

Fig. 1과 Fig. 2는 독활과 작약에 대한 각종 유기산의 갈변방지효과를 나타낸 사진이다. Fig. 1의 사진에서도 보는바와 같이 각종 유기산 중 구연산이 한약재에 대한 갈변 방지효과가 가장 좋았다. Fig. 2는 앞에서 가장 좋은 갈변효과를 보인 구연산과 대조구인 물과 비교구인 메타중아황산나트륨과 명반을 처리한 후 갈변방지 효과를 비교한 것으로 구연산의 갈변방지 효과는 구연산과는 비슷하고 명반보다는 좋았다.

지금까지 구연산으로 효소적 갈변방지를 위하여 생감자에 적용한 예는 있으나^(13,14) 한약재에서도 그 효과가 우수하다는 것은 이번이 처음이다.

염소이온의 영향

Table 2는 갈근의 갈변방지 효과에 대하여 1% 유기산 용액과 염소이온의 병행처리 효과를 조사한 결과이다. 앞에서 갈변방지 효과가 인정된 몇가지 유기산 용액에 염화나트륨을 1-3%까지 첨가하였을 때 갈근에 대하여 갈변방지 효과는

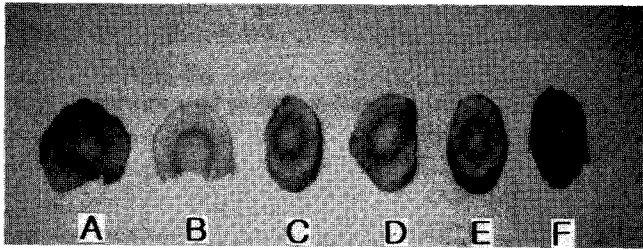


Fig. 1. The effect of browning inhibition of Araliae cordatae radix by immersion for 1hr with 1% compounds.
 A: D.W B: Citric acid C: Ascorbic acid D: Acetic acid E: Ascobate magnesium salt F: Citrate trisodium salt.

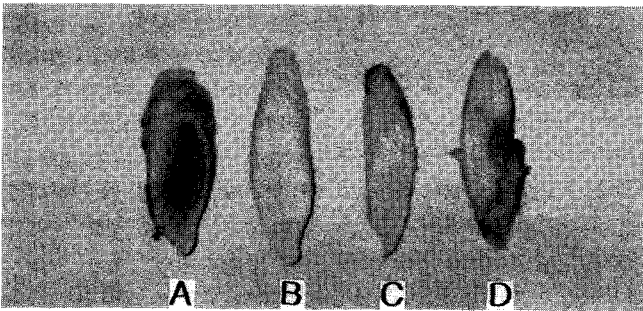


Fig. 2. The effect of browning inhibition of Paeoniore radix rubra by immersion for 1hr with 1% compounds.
 A: D.W B: Citric acid C: Sodium metabisulfite D: Aluminum ammonium sulfate.

Table 2. The effect of browning inhibition against NaCl concentration of Pueraria root by immersion for 1 hr with 1% compounds and NaCl

Compounds	Effect of browning inhibition ¹⁾			
	Concentration (%) of NaCl			
	0	1	2	3
Control (H ₂ O)	-	-	-	-
Sodium metabisulfite	+++	+++	+++	++
Aluminum ammonium sulfate	++	+	+	+
Citric acid	+++	+++	++	++
Ascorbic acid	++	++	+	+
Acetic acid	+	+	-	-

¹⁾As L(whiteness) of Hunter value, -: 30 less than, +: 30~40, ++: 40~50, +++: 50 more than.

상승되지 않았으며 오히려 약간 낮아지는 경향을 보였다.

사과 등의 갈변방지를 위해 2% 정도의 소금물에 담가두는 것이 알려져 있다⁽¹¹⁾. 하지만 한약재의 갈변방지에서 유기산과 염소이온의 상승효과는 나타나지 않았다.

침지온도의 영향

침지온도에 따른 유기산의 작용에 대한 갈변방지 효과를 조사한 결과는 Table 3과 같다. 상온인 25와 40, 50°C에서 각종 유기산에 침지한 후에도 작용에 대한 유기산의 갈변방지 효과는 차이를 보이지 않았다. 따라서 고온 침지시에는 약효 등 유효성분의 용출 우려가 있으므로 상온(25°C)에서 침지하는 것이 좋을 것으로 생각된다.

Table 3. The effect of browning inhibition against immersion temperature of Paeoniore radix rubra by immersion for 1 hr with 1% compounds

Components	Effect of browning inhibition ¹⁾		
	Immersion Temperature (°C)		
	25	40	50
Control (H ₂ O)	-	+	-
Sodium metabisulfite	+++	++	++
Aluminum ammonium sulfate	+	++	+
Citric acid	+++	+++	+++
Ascorbic acid	+	++	+
Acetic acid	±	++	-

¹⁾As L(whiteness) of Hunter value, -: 30 less than, +: 30~40, ++: 40~50, +++: 50 more than.

Table 4. The effect of browning inhibition against drying temperature of Araliae cordatae radix by immersion for 1 hr with 1% compounds

Compounds	Effect of browning inhibition ¹⁾		
	Drying Temperature (°C)		
	25	40	60
Control (H ₂ O)	-	+	++
Sodium metabisulfite	+++	+++	+++
Aluminum ammonium sulfate	++	++	+++
Citric acid	+++	+++	+++
Ascorbic acid	++	++	+++
Acetic acid	+	+	++

¹⁾As L(whiteness) of Hunter value, -: 40 less than, +: 40~50, ++: 50~60, +++: 60 more than.

25°C: Natural drying, 40 and 60°C: Heated air drying.

건조온도의 영향

건조방법과 건조온도에 따른 유기산의 독활에 대한 갈변방지 효과를 본 결과는 Table 4와 같다. 25°C 자연건조의 경우 구연산과 메타중아황산나트륨이 가장 갈변방지 효과가 좋았으며 60°C 열풍건조의 경우 자연건조 보다 갈변방지 효과가 컸는데 이는 유기산에 의하기보다는 높은 온도와 단시간 건조에 따른 결과로 보인다.

결론적으로 유기산을 이용하여 한약재의 건조시 일어나는 갈변을 방지할 수 있다는 것을 밝혔으며, 이를 토대로 향후, 유기산(구연산)을 이용하여 한약재 건조시 효과적인 갈변방지방법을 연구할 계획이다.

요 약

한약재의 효소적 갈변방지를 위하여 기존의 방법(연탄건조, 유황훈증, 아황산염류 처리 등의 건조가공법)을 대체하여 한약재의 안전성을 확보할 수 있는 새로운 갈변방지 기술의 개발이 필요하였다. 먼저 유기산 및 그 유도체를 대상(구연산의 12종)으로 한약재의 갈변방지 효과를 실험한 결과, 1% 수준에서 구연산, 아스코르빈산, 이소아스코르빈산, 초산 순으로 효과가 있었다. 그 중에서도 구연산과 아황산염 (Na₂S₂O₃)에 대하여 독활, 갈근, 작약을 대상으로 비교 실험했을 때,

구연산은 아황산염 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)과 유사한 갈변방지 효과를 보였다. 앞으로 한약재의 갈변방지를 위하여 구연산의 사용은 기존의 방법을 대체할 수 있는 새로운 기술로 기대된다.

문 헌

1. Tong, C.C.S. and Hicks, K.B. Sulfated polysaccharide inhibition browning of apple juice diced apples. *J. Agric. Food Chem.* 39: 1719-1725 (1991)
2. Vamous-Vigyazo, L. Polyphenol oxidase and peroxidase in fruits and vegetables. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 15: 49-54 (1981)
3. AOAC. Official Methods of Analysis. 16th ed. Association of Official Analytical Chemists, Washington, DC, USA (1995)
4. Kang, K.J., Ko, K.H. and Chung, Y.C. Determination of sulfites by acid distillation-ion chromatography method. *Food Sci. Biotechnol.* 10: 149-155 (2001)
5. Kang, K.J., Oh, K.S., Kim, Y.J., and Chung, Y.C. Naturally occurring sulfur dioxide and improvement of its determination method in medical herbs. *The Annual Report of KFDA* 3: 313-326 (1999)
6. Kang, K.J., Oh, K.S., Kim, Y.J., Kim, H.I., Choi, Y.H. and Chung, Y.C. Naturally occurring of sulfur dioxide in medical herbs(crude drug materials) and its origin. *Korean J. Food Sci. Technol.* 33: 514-520 (2001)
7. Kim, C.M., Song, B.J., and Na, H.S. Determination of sulfite contents in medical herbs. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* 29: 375-379 (2000)
8. IFT Expert Panel on Food Safety and Nutrition. Sulfites as food ingredients. *Food Technol.* 40: 47-55 (1986)
9. FAO/WHO. Guide to the Safe Used of Food Additives. 2nd series (1979)
10. Ponting, J.D., Jackson, R., Watters, G. Refrigerated apple slice; preservative effects of ascorbic acid, calcium and sulfates. *J. Food Sci.* 37: 434-440 (1972)
11. Janovitz-Klapp, A.H., Richard, F.C., Goupy, P.H. and Nicolas, J.J. Inhibition studies on apple polyphenol oxidase. *J. Agric. Food Chem.* 38: 926-932 (1990)
12. Sapers, G.M., Hickes, K.B., Phillips, J.G., Seib, P.A. and Ei-Atawy, Y.S. Control of enzymatic browning in apple with ascorbic acid derivatives, polyphenol oxidase inhibitors and complexing agents. *J. Food Sci.* 54: 997-1005 (1989)
13. Langdon, T.T. Preventing of browning in fresh prepared potatoes without the sulfiting agents. *Food Technol.* 41: 64-72 (1987)
14. Duxbury, D.D. Preservative blend extends storage life of fresh potatoes. *Food Process.* 48: 84-89 (1987)
15. Rouet-Mayer, M.A. and Philippon, J. Inhibition of catechol oxidases from apples by sodium chloride. *Phytochemistry* 25: 2717-2724 (1986)

(2003년 2월 17일 접수; 2003년 5월 16일 채택)