

水蓼抽出物 및 Glucose 또는 Arginine添加 抽出物의 特性과 抗酸化作用에 대하여

崔康注·金東勲*

韓国人參煙草研究所·高麗大學校 農科大學 食品工学科*

(1981년 2월 20일 접수)

The Characteristics and Antioxidant Activity of Non-enzymatic Browning Products from Fresh Ginseng Extracts and Those with Arginine or Glucose

Kang-Ju Choi and Dong-Hoon Kim*

*Korea Ginseng & Tobacco Research Institute· Department of Food
Technology, College of Agriculture, Korea University*, Seoul*

(Received February 20, 1981)

Abstract

Color is one of the most important quality factors of red ginseng (Hong-sam) which is processed from fresh ginseng (*Panax ginseng* C. A. Meyer). Therefore, a study of characteristics of browning mixtures of aqueous fresh ginseng extracts, factors which accelerate the browning of the aqueous extracts, and the antioxidant activity of the browning mixtures may contribute to the improvement of the color and other quality of red ginseng and other ginseng products such as ginseng extracts.

In the present study, factors which affect the Maillard-type browning reaction of aqueous extracts of fresh ginseng roots were investigated firstly by adding various concentrations (0.001-0.5M) of arginine or glucose solutions, by varying the browning reaction temperatures and durations. Secondly, some characteristics such as brown color intensity, amounts of water-soluble and ether-soluble extracts, amounts of non-dialyzable materials, pH, viscosity, and reactivity with 2,2'-diphenyl-1-picrylhydrazyl and antioxidant activity of the browning mixtures of the aqueous fresh ginseng extracts with small amounts of 0.1 M arginine, 0.1 M glucose, and distilled water at various browning temperatures and reaction time were studied.

The results of the present study are as follows.

1. Color intensity (absorbance at 470 nm) of the browning mixtures was increased by adding various concentrations of arginine solution to the fresh ginseng extract, but the addition of the same amount of glucose solution did not increase the color intensity.

2. The amounts of water- or ether-soluble extracts, amounts of non-dialyzable materials were slightly greater in case of the browning mixtures of the fresh ginseng extract with 0.1M arginine solution than in case of the browning mixtures of the fresh ginseng extract with the same amount of 0.1 M glucose solution. In the process of the browning reaction, the pH of the browning mixtures of the fresh ginseng extract with 0.1 M arginine solution decreased slightly, while that of the browning mixtures with 0.1 M glucose solution was almost constant.

3. The color intensity (absorbance at 470 nm) of the browning mixtures of the fresh ginseng extract with 0.1 M arginine or 0.1 M glucose solutions did not correlate well with the reducing power or the antioxidant power of the browning mixtures. The antioxidant activity of 90% ethanol extracts from the earlier stages of the browning mixtures of the fresh ginseng extract with the arginine solution was almost comparable to that of the 90% ethanol extracts from the later stages of the corresponding browning mixtures. The browning mixtures of only the fresh ginseng extract or of the fresh ginseng extract with the glucose solution showed considerable antioxidant activity, although both showed less brown color intensity than the fresh ginseng extract with the arginine solution.

I. 緒論

金⁽¹⁾은 人蔘의 藥効에 관한 지금까지의 연구결과를 총설적으로 정리해 볼 때 人蔘의 藥効는 vitamin E(α -tocopherol)와 많은 유사작용이 있음을 考察할 수 있었다고 하였다. 그러나 인삼에 함유된 비타민類는 전부가 수용성 비타민群에 속해 있음이 특징적이고 거의 전부가 vitamin B complex와 vitamin C에 해당 된다고 한다.⁽²⁾

人蔘의 藥効를 脂溶性비타민인 vitamin E의 효과와 对比할 때 많은 유사작용이 있음을 지적한 사실은 즉 인삼이 生体内에서 비타민E와 같은 抗酸化 効果가 있다는 개념을 유도해 주는 중요한 계기가 되었다고 할 수 있다. 人蔘의 항산화 효과에 대하여 검토된 것은 극히 최근의 일로서 Schimert⁽³⁾는 老年層의 사람들에게 人蔘을 투여했을 때 血中 지방질 특히 血中 triglyceride와 지방산을 감소시키며, 저하된 탄수화물대사를 회복시키고, 피부의 色素沈着, 過角化症(hyperkeratosis)을 완화시켰다고 보고하고 있다. 韓⁽⁴⁾은 紅蔘 및 水蔘의 알콜抽出物이 생체내에서 강력한 생리적 활성이 있음을 밝히고, 아울러 인삼의 유효성분으로 밝혀진 사포닌 성분은 항산화효과가 없음을 밝혔다. 또한 그는 紅蔘 抽出物로부터 항산화 물질인 maltol을 분리하고 그 화학구조도 밝혔다.

白⁽⁵⁾과 李⁽⁶⁾는 水蔘 및 白蔘의 一部 溶媒抽出物에 대한 조사결과 *in vitro*실험에서 항산화작용이 있음을 보고하고 있으며 한편 吳들⁽⁷⁾은 白蔘 抽出液의 加熱시간에 따라 갈색도가 증가할수록 항산화효과가 증가되었다고 하였다. 上記와 같은 극히 단편적인 보고외에

는 人蔘의 항산화성에 관하여는 연구된 바가 별로 없다.

한편 최근 다른 加工食品^[5-9]이나 褐色化反應 model system^[10-21]에서는 褐色化反応生成物의 抗酸化作用에 대하여 많은 연구가 이루어지고 있다.

Kirigaya들^[22]은 마이알反応에서 형성된 레덕톤類는 뚜렷한 항산화 작용이 없고 褐色化反応이 진행되고 着色度가 증대할수록 反応生成物의 항산화작용이 커다고 보고하고 있다. 그들^[23]은 또한 ammonia와 glucose의 model system에 대한 실험결과 melanoidine 色素中의 低分子 酪分이 高分子 酪分보다도 항산화작용이 강하였다고 보고하고 있다.

한편, Evans들^[10]과 Cooney들^[11]은 amino-hexose reductones들이 항산화작용을 갖고 있음을 실험을 통하여 확인하였으며, 또한 Maillard型 갈색화반응중 형성된 reductones와 같은 반응생성물들이 가공식품이나 기타의 지방질 식품의 안정성에 기여하고 있다고 보고하고 있다. 한편 黃들^[12]과 기타의 연구자들^[13-16]은 Maillard型 갈색화반응에서 그 반응초기에 이미 상당한 항산화력을 가진 中間生成体들이 형성된다는 사실을 보고하고 있다.

또한 Maillard型 갈색화반응 진행 중 reductones외에도 각종 heterocyclic화합물들, 즉 furans, pyrans, pyrroles, pyrazines, imidazoles등이 中間生成体로써 형성되는 사실이 보고되고 있다.^[24-25]

金들^[26]에 의하여 이들 일부 중간생성물들에도 항산화작용이 있음이 밝혀졌고 그들은 Kirigaya들이 주장한 褐色色素의 抗酸化性과는 다른 측면에서 항산화효과를 立証해 가고 있다.^[27]

이 외에도 갈색화반응 생성물과 관련된 여러 항산화작용에 관하여 수많은 연구가 다각도로 수행되었으나 人蔘 水溶性抽出物 및 抽出物의 褐色化反応과 反応生成物에 대한 특성 및 항산화 작용에 대해서는 上記와 같은 여러 측면에서 검토한 연구는 거의 없는 듯하다. 따라서 本 実驗에서는 첫째로 수삼의 수용성축출물에 아미노산과 당을 첨가하여 Maillard型 褐色化反応 促進要因을 조사하였고, 둘째로는 褐色化反応 進行에 따른 몇 가지 특성 변화와 還元性 및 抗酸化作用 사이의 관계를 조사하였다.

II. 実驗材料 및 方法

1. 実驗材料

1) 水蔘 : 7월 初旬에 菜掘한 金浦產 6年根水蔘을 출을 사용하여 깨끗이 물로 세척한 후 마지막에는 증류수로 씻은 試料를 水蔘試料(水分含量: 72.5%)로 사용하였다.

2) 아미노酸 및 糖 : L-arginine(E. Merck Co.)과 D-glucose(東京化成, 特級)를 각각 사용하였다.

2. 水蔘水溶性抽出物의 褐色化反応液製造

1) 水蔘 水溶性 抽出物 : 세척된 水蔘을 잘게 절단한 후 水蔘 1kg에 대하여 증류수 2.5ℓ

을 가하고 blender로 마쇄시킨 후 압착여과시켜 여액을 5°C에서 48시간 방치하였다. 그 다음沈澱되는 물질을 완전히 제거하기 위하여 여지를 사용 여과한 후 여액을 정확하게 3ℓ로 하여 水蓼水溶性抽出物로써 본 실험에서 여러가지 갈색화반응액 제조의 基質로 사용하였다.

2) 水蓼水溶性抽出物의 褐色化反應液 製造：上記의 방법으로 만든 水蓼水溶性抽出物에 여러 濃度(0.001~0.5 Mol)의 glucose첨가 및 arginine첨가 갈색화반응액을 만들고 control과 함께 여러 온도(50~100°C), 여러 가열시간(0.5~16 hrs)에 따르는 갈색화반응액을 제조하여 사용하였다. 본실험에서 glucose 및 arginine을 선정하여 사용한것은 人蓼에 그 함량이 많으며^[28-30] 또한 갈색화반응이 각각 잘 촉진되는 점^[31-33]을 고려한 것이다.

3. 實驗方法

1) 原料水蓼의 一般成分 分析：수분, 회분, 조단백질, 조지방, 조섬유, 환원당, 全糖 등의 일반성분은 常法^[33-34]에 따라서 분석하였다. 總水溶性抽出物은 먼저 水蓼試料를 磨碎하고 10倍量의 증류수를 가하여 5°C에서 48시간 간격으로 4회 반복 추출하여 여과하였다. 그 다음 이 여액을 water bath上에서 농축하고 105°C에서 건조하여 칭량한 후 總水溶性抽出物量으로 하였다.

2) 水蓼水溶性抽出物의 褐色化反應液의 特性 調査：褐色度는 褐色化反應液을 여과후 여액을 일정량씩 취하여 490nm에서 吸光度(absorbance)를 spectrophotometer(type UV-244 Shimadzu)로 측정하였다. 또한 갈색화반응액과 同反應液의 90% ethyl alcohol抽出物에 대해서는 肉眼에 의해서도 그 褐色度를 조사하였다.^[13]

Water-soluble extract는 褐色化反應液을 여과한 후 여액을 5°C의 低温으로 48시간 방치하여沈澱시킨 다음 상동액 10mℓ를 취하여 105°C 건조기에서 蒸發濃縮 후 恒量이 될 때까지 건조시켜 秤量하였다.

Ether-soluble extract는 褐色化反應液을 여과한 후 50mℓ씩 취하여 同量의 ether로 6회 抽出하여 抽出液을 합한 다음 無水 Na₂SO₄로 脱水시켜 蒸發濃縮한 후 90°C에서 건조시켜 秤量하였다.

非透析性物質：褐色化反應液을 여과한 후 25mℓ씩 取하여 셀로фан 튜우브에 넣고 5°C에서 外液을 1日 2회씩 500mℓ증류수로 간신히 주면서 7일간 透析시킨 후 内液을 꺼내어 105°C 乾燥시켜 秤量하였다.

粘度는 褐色化反應液을 여과 후 10mℓ取하여 Ostwald粘度計에서 흘러내리는 시간을 秒(sec.)로 표시하여 粘度로 하였다.^[14]

DPPH法에 의한 還元性(水素供与性)의 測定：Kirigaya들^[15]과 韓들^[16]이 사용한 方法으로 测定하였다. 즉 DPPH(2,2'-diphenyl-1-picrylhydrazyl) 약16mg을 ethanol 100mℓ에 녹이고 적당량의 ethanol로 희석하여 DPPH溶液으로 하였다. 이때 加한 ethanol의 量은 一定量의 DPPH溶液과 同量의 control液을 加하여 20초간 진탕한 후 517nm에서 吸光度가 0.95~1.0이 되도록 하였다. 이 DPPH 試液 2mℓ와 各 試驗液 2mℓ을 시험판에 넣어서 진탕기

로 約 5초간 격렬하게 진탕한 후 517nm에서 반응시간에 따른 DPPH吸光度를 测定하였다.

各褐色化反応液의 抗酸化作用: 各褐色化反応液을 10ml를 取하여 여기에 10ml ethanol을 加하고 40±1°C에서 rotary evaporator로 減压濃縮하여 残渣를 얻었다. 이 잔사를 90% ethanol로 溶解하여 5°C에서 48시간 放置하여沈澱物을 沈澱시킨 후 여과하였다. 이 여액을 전량 大豆油60g에 넣고 잘 混合하여 溶媒를 水溶上에서 세거한다음 20g씩 3개의 petri dish에 나누어 넣고 45±1°C로 유지된 恒温器에 贯藏하여 過酸化物価測定에 사용하였다. 이때 사용한 大豆油는 市販 大豆油(過酸化物価: 0.7±0.3meq/Kg, TBA価 0.12±0.01)를 사용하였고 過酸化物価는 Wheeler法²³에 의해서 定期的으로 测定하였으며 control의 過酸化物価의 発展과 비교하여 항산화작용을 추정하였다.

III. 結果 및 考察

1. 水蔘의 一般成分

本 実驗에서 水蔘의 水溶性 抽出物 製造에 사용된 水蔘의 一般成分組成은 Table 1과 같다.

Table 1. The proximate composition of the fresh ginseng (unit: %)

Item Sample	Moisture	Ash	Crude fat	Crude protein	Reducing sugar	Total sugar	crude fiber	water extract	
Fresh ginseng	72.5	1.37	0.28	4.18	4.18	1.18	16.2	1.95	8.54

2. 水蔘 水溶性 抽出物의 褐色化反応液의 特性調査

褐色度: 水蔘 水溶性 抽出物에 0.001, 0.01, 0.05, 0.1, 0.5mol농도의 glucose 및 arginine를 각각 첨가하여 100°C에서 4시간 加熱한 Maillard型 갈색화 반응액의 갈색도는 Fig.1과 같다.

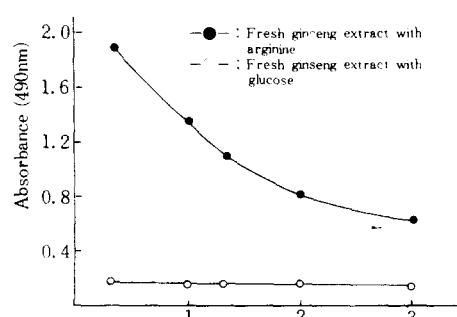


Fig. 1. Variations of absorbance (490 nm) of the browning mixtures of fresh ginseng extracts with different concentrations of arginine and glucose at 100°C

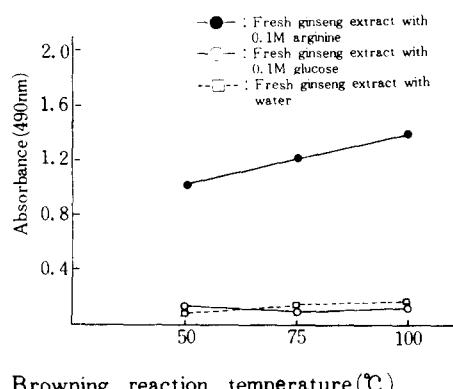


Fig. 2. Variations of absorbance (490 nm) of the browning mixtures* of fresh ginseng extracts with the same amount of 0.1M arginine, 0.1M glucose, and water, with browning reaction temperature.

*The reaction mixture was heated for 4 hrs.

*The reaction mixture was heated for 4 hrs.

여기서 볼 수 있드시 arginine의 첨가농도가 증가됨에 따라 反応液의 褐色度가 현저하게 증가되었다. 한편 glucose첨가 反応液에서는 褐色度의 증가가 거의 없었다. 또한 가열온도($50\sim100^{\circ}\text{C}$)에 따른 反応液의 褐色度는 Fig. 2와 같다.

즉 水蔘 水溶性 抽出液에 0.1 M glucose를 첨가한 反応液은 가열온도의 상승에 따라 褐色度의 증가가 저조하였으나 0.1 M arginine을 첨가한 반응액에서는 가열온도의 상승에 따라 褐色度가 현저하게 증가하였다. 100°C 에서 가열시간에 따른 反応液의 褐色度는 Fig. 3과 같았다. 즉 0.1 M glucose를 첨가한 反応液에서는 加熱時間에 따른 褐色度의 증가가 저조하였다. 그러나 0.1 M arginine을 첨가한 反応液에서는 加熱時間에 따라 褐色度가 현저하게 증가되었다.

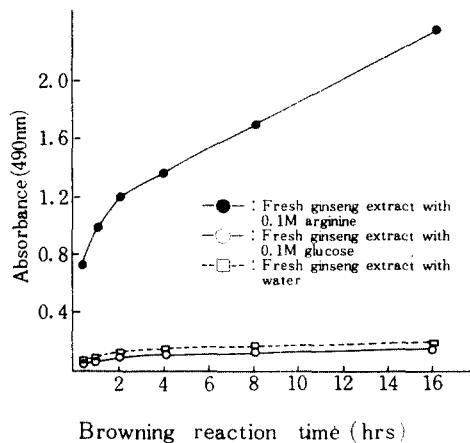


Fig. 3. Variations of absorbance (490nm) of the browning mixture of fresh ginseng extract, with the same amounts of 0.1M arginine, 0.1M glucose, and water, with browning reaction* time.

* The reaction temperature was 100°C

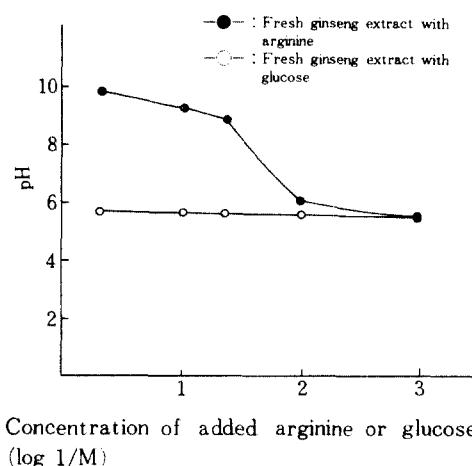


Fig. 4. Variations of pH of the browning mixtures* of fresh ginseng extracts with different concentrations of arginine and glucose at 100°C browning temperature.

* The mixture was heated for 4 hrs.

Ellis^[14]에 의하면 Maillard型 褐色化 反応液에서 형성되는 褐色色素의 量[Y]는 温度가 일정할 때 還元糖의 濃度[S]에 비례하고 유리아미노基(amino acid end group)를 가진 질 소화합물(nitrogen compound)의 濃度[A]와 경과시간[T]의 차승에 각각 비례하여 $Y = K \times [S][A]^2[T]^2$ 과 같은 식에 의해서 표시될 수 있다고 하였다.

Hodge^[15]은 還元糖과 아미노산의 褐變反応이 진행됨에 따라 아마도리 転位에 의한 반응생성물은 아마 래덕톤類의 前驅物質일 것이라고 보고하고 있다. 그들은 또한 새로운 래덕톤類의 구조에 관하여 아직 확실하게 알려져 있지는 않으나 그것은 amine과 糖類가 脱水되면서 당류의 모든 탄소가 그대로 유지된 채 附加되어 생성될 것으로 믿어진다고 하였다.

그들은 또한 還元糖과 아미노化合物의 반응에 의해서 생성된 nitrogenous reductons 은 amino acid들과 작용하여 갈색 색소를 생성하였다고 한다. 한편, 여러 스트렉커型 分解反應에서 생성된 aldehyde들도 amines, diamine, amino acids와 protein등의 질소 化合物과의 縮合에 의해서 brown polymers를 형성한다고 言及하고 있다.

上記와 같은 보고들을 고찰해 볼때 질소화합물은 糖類에 비하여 持続的이고 効率的으로 褐色化反應을 진행시킬 수 있다. 그러나 人蔘에는 糖類(還元糖²⁹: 4.3%, 全糖³⁰: 52.1%)에 비하여 질소 化合物(아미노酸²⁸: 0.3%, 全질소: 2.4%)은 매우 적게 함유되어 있다. 따라서 水蔘抽出物은 Maillard型 褐色化反應의 두反应物質중의 하나인 糖類에 비하여 질소화합물은 매우 부족하게 함유되어 水蔘抽出物의 褐色化反應液에서 褐色度의 진전은 糖에 비하여 아미노酸의 含量 내지는 濃度의 영향이 현저하였다는 것을 알 수 있었다. 따라서 原料水蔘에 있어서 amino acid나 질소化合物의 含有量 증가는 人蔘액기스製品製造時에 褐色化反應을 촉진시키고 아울러 紅蔘製造時에 色相이 良好한 즉 褐色度가 양호한 홍삼을 제조할 수 있을 것으로 사료된다.

2) pH의 变化: 水蔘 水溶性 抽出物의 pH는 5.48이었다. 수삼 수용성 축출물에 0.001 0.01, 0.05, 0.1, 0.5 Mol濃度의 glucose 및 arginine을 첨가한 褐色化反應 촉진液의 pH는 Fig. 4와 같다. 즉 glucose는 첨가濃度가 증가되어도 pH의 变化가 없었으나 arginine은 첨가濃度가 증가됨에 따라 pH가 현저하게 증가하였다. 이것은 Maillard型 褐色化反應이 진행됨에 따라 pH의 저하가 있으며⁽³⁹⁻⁴⁰⁾ 中間 生成体들로 여러 가지 酸類들이 生成된다는 보고⁽⁴¹⁾와는 상반된 결과였다. 이것은 水蔘 水溶性 抽出物에 첨가한 0.1M arginine溶液은 pH가 10.50이었으나 0.1M glucose溶液의 pH는 6.45인 점을 고려해 볼때 arginine 첨가濃度別 反應液에서 褐色化反應期間(100℃에서 4시간) 동안 反應중에 소비되지 않는 残余分의 arginine의 量이 증가됨에 따라 pH가 증가된 것으로 考察되었다. 실제로 人蔘中에 함유된 아미노酸의 含量 水準에서는 水蔘抽出物의 加熱온도(Fig. 5)나 加熱시간(Fig. 6)에 따른 褐色化反應液에서의 변화는 적다는 것을 알수 있었다.

水蔘 水溶性 抽出物에 0.1M glucose溶液을 첨가한 反應液의 pH는 거의 变化가 없었으나 水蔘 水溶性 抽出物에 0.1M arginine溶液을 첨가한 反應液은 加熱溫度 및 加熱時間이 증가됨에 따라 褐色度가 현저하게 증가되면서 (Fig. 2, Fig. 3 참조) pH의 미약한 감소가 있었다. (Fig. 5, Fig. 6 참조)

Maillard型 褐色化反應液에서 褐色化反應이 진행됨에 따라 pH의 급속한 저하 기간이 따른다는 보고⁽³⁹⁾와는 달리 褐色度의 증가에 비하여 pH가 매우 미약하게 감소되었던 事實은 한편으로는 本 実驗에 사용된 褐色化反應液의 濃度가 희박한데도 그 원인이 있겠으나 그 보다는 一般的의 Maillard型 褐色化反應液과는 달리 水蔘 抽出物에 함유된 여러 가지 成分들에 의한 緩衝作用에 기인될 것으로 사료되었다.

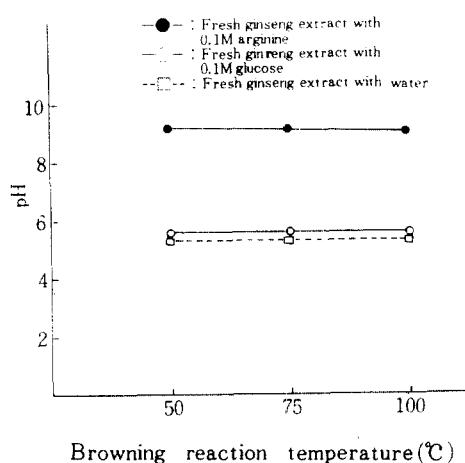


Fig. 5. Variations of pH of the browning mixtures* of fresh ginseng extracts with the same amount of 0.1 M arginine, 0.1M glucose, and water, with browning reaction temperature.

* The mixture was heated for 4 hrs.

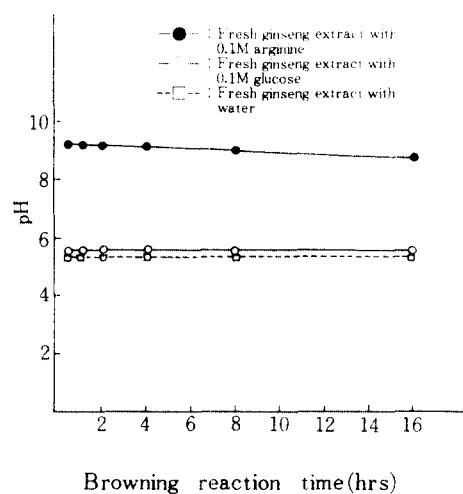


Fig. 6. Variations of pH of the browning mixture of fresh ginseng extract, with the same amount of 0.1M arginine, 0.1M glucose, and water, with browning reaction time at 100°C.

3) 水溶性 抽出物의 含量 變化 : 加熱時間에 따른 褐色化反應液의 水溶性抽出物의 量은 Fig. 7에서와 같다. 水蓼 水溶性 抽出物에 0.1M glucose溶液을 첨가한 反應液의 総固型分 含量이 0.1M arginine溶液을 첨가한 反應液의 경우보다 다소 많았음에도 불구하고 0.1M arginine첨가 反應液의 則이 水溶性抽出物 含量이 더 많았음을 알 수 있었다. Maillard型 褐色化反應液에서 褐色化反應이 촉진됨에 따라 水溶性物質이 증가 되었다는 報告^[30]를 考察해 볼 때, 水蓼 水溶性 抽出物에 0.1M arginine을 첨가한 褐色化 反應液에서는 褐色化反應이 현저하게 촉진되면서 水溶性物質들의 生成이 증가되었고 아울러 上記 反應液에서 형성된 褐色色素들은 水溶性이 강하였음을 알 수 있었다.

4) Ether-soluble extract의 含量 變化 : 加熱시간에 따른 褐色化 反應液의 ether-soluble extract量의 변화는 Fig. 8에서와 같다. 水蓼 水溶性 抽出物에 0.1M glucose溶液을 첨가한 褐色化 反應液에 비하여 同量의 0.1M arginine溶液을 첨가한 褐色化 反應液에서抽出된 ether-soluble extract의 含量이 많았다. 또한 加熱反應時間이 증가됨에 따라 反應液의 褐色度 촉진 (Fig. 3 참조)과 함께 ether-soluble extract의 含量이 다소 증가되었다.

Burton들^[30]에 의하면 glucose-glycine 및 sucrose-glycine 褐色化 反應液에서 褐色化反應이 진행됨에 따라 ether, trichloroethylene, cyclohexane과 같은 溶媒로抽出될 수 있는 non-volatile compounds는 시간이 경과함에 따라 증가되었다고 하였다. 한편 그 증

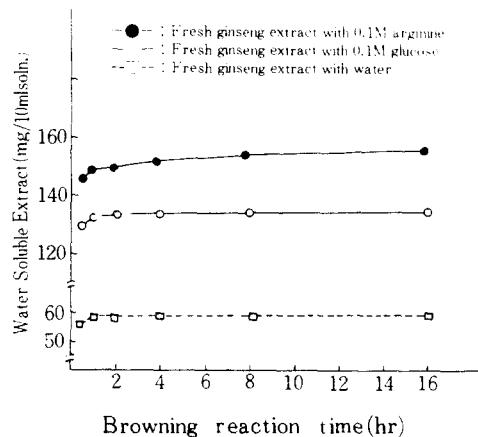


Fig. 7. Variations of the amounts of water soluble extracts from the browning mixtures of fresh ginseng extracts, with the same amount of 0.1M arginine, 0.1M glucose, and water, with browning reaction time at 100°C,

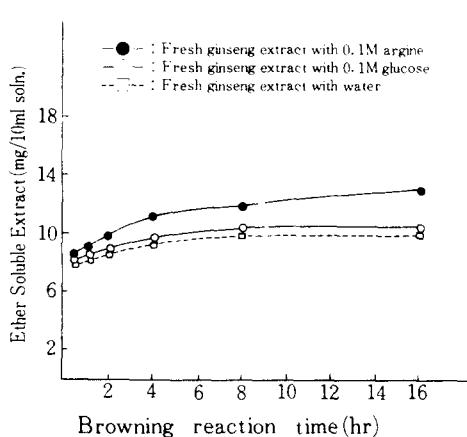


Fig. 8. Variations of the amounts of ether soluble extracts of the browning mixtures of fresh ginseng extracts, with the same amount of 0.1M arginine, 0.1M glucose, and water, with browning reaction time at 100°C.

가는 불포화 카보닐化合物, 색깔, 光을 吸收하는 特性을 가진 中間體의 生成이 많을수록 가속되었다는 報告^[39-41]에 비추어 볼 때 水蔘 水溶性 抽出物에 0.1M arginine溶液을 첨가한 褐色化 反応液에서도 上記와 같은 反応 生成物의 形成이 증가된 것으로 사료된다.

5) 非透析性 物質의 含量變化：加熱時間에 따른 褐色化 反応液의 非透析性 物質의 含量調査 結果는 Fig. 9와 같다. 水蔘의 水溶性 抽出物에 0.1M glucose溶液을 첨가한 褐色化 反応液과 同量의 물만을 첨가한 褐色化 反応液은 非透析性 物質의 含量증가가 거의 없었다. 그러나 0.1M arginine溶液이 첨가된 褐色化 反応液은 褐色化 反応이 현저하게 촉진되었으며 (Fig. 3 참조), 또한 非透析性 物質의 含量도 현저하게 증가되었다.

Burton들^[39]과 Sieffker들^[40]에 의하면 褐色化 反応液에서 褐色化 反応이 진행됨에 따라 分子量이 적고 단순한 카보닐 化合物에서 分子量이 크고 복잡한 化合物의 生成이 전전된다고 하였으며, 한편 Kirigaya들^[23]에 의하면 重量當着色度는 重合度가 커짐에 따라 증가되었다고 한다.

以上의 報告들을 비추어 볼 때 水蔘 水溶性 抽出物에 0.1M arginine溶液이 첨가된 反応液에는 褐色化反応이 촉진됨에 따라 非透析性 物質이 증가한 事實은 이 反応液에서 形成된 中間生成体들의 polymerization이 일어나 高分子 化合物들의 生成量이 증가되었을 것으로 추정된다.

6) 粘度의 變化：비교적 稀薄溶液의 粘度를 測定할 수 있는 Ostwald型毛管粘度를 이용하여 各種 褐色化 反応液의 粘度 즉 単位容積의 褐色化 反応液이 흘러내리는 時間 (单

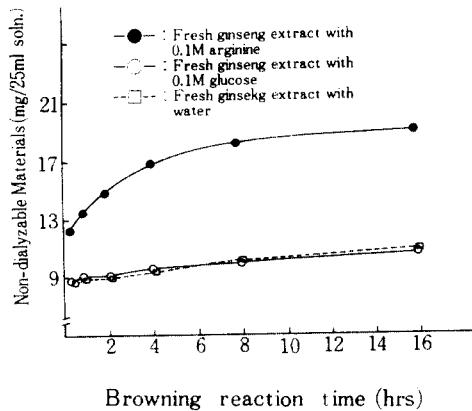


Fig. 9. Variations of non-dialyzable materials of the browning mixtures of fresh ginseng extracts, with the same amount of 0.1M arginine, 0.1M glucose, and water, with browning reaction time at 100°C.

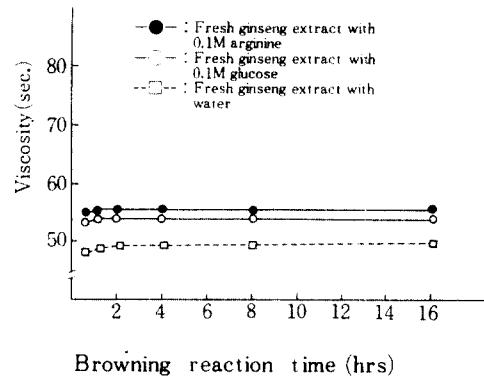


Fig. 10. Variations of viscosity of the browning mixture of fresh ginseng extract, with the same amount of 0.1M arginine, 0.1M glucose, and water, with browning reaction time at 100°C.

位：秒)을 조사한結果는 Fig. 10과 같다. 水蔘水溶性抽出物에 0.1M arginine溶液을 첨가한 褐色化反応液의 粘度가 0.1M glucose溶液을 첨가한 褐色化反応液의 粘度보다는 미소하게 높았으나 反応液의 加熱時間증가에 따른 褐色度의 증가와 粘度의 증가 사이에는 아무 相関性이 없었다.

Maillard型褐色化反応液에서 褐色化反応이 촉진됨에 따라 그 反応液의 粘度가 증가되었다는 報告^{[3]-[4]}를 考察해 볼때 水蔘水溶性抽出物의 褐色化反応液의 濃度가 너무 高박하여 粘度의 변화가 작은 것으로 사료되었다. 이와 관련하여 高濃度褐色化反応液에서의 人蔘水溶性抽出物의 褐色化反応液의 粘度에 대한 調査가 요망된다.

3. 水蔘水溶性抽出物의 褐色化反応液의 還元性 및 抗酸化作用

1) 褐色度: 이상의 褐色化反応液의 褐色度를 肉眼 調査와 490nm에서의 absorbance를 spectrophotometer로 측정하였으며, 또한 갈색화반응액의 90% ethanol抽出液에 대해서도同一한 방법으로 褐色度를 측정하였다. 그 결과는 각각 Table 2, Table 3, Table 4와 같다.

水蔘水溶性抽出物에 0.1M glucose溶液을 첨가한 褐色化反応液 그리고 同量의 물을 첨가한 反応液은 가열시간에 따른 갈색도의 증가는 극히 적었다. 그 반면에 0.1M arginine

溶液이 첨가된 反応液의 褐色度는 현저하게 증가되었음을 알 수 있었다. 그러나 上記 각反応液을 90% ethanol로抽出했을 때는 褐色色素가 거의抽出되지 않은 투명한抽出液만을 얻을 수 있었다. 따라서 水溶性抽出物의 각 褐色化反応液의 褐色色素은 水溶性이 매우 컷음을 알 수 있었다.

그러나 90% ethanol로抽出했을 때 소량의 褐色色素外의 褐色化反応生成物들이抽出되었을 可能性은 排除될 수 없다.

Table 2. Variations of color and absorbance of water extracts and 90% EtOH extracts obtained from the Maillard browning reaction mixture* of fresh ginseng extracts with the same amount of water.

Reaction time (hrs)	0	0.5	1	2	3	8	16
Color of browning reaction* mix.	pale-yellow	pale-yellow	very light yellow	very light yellow	light yellow	light yellow	light yellow
Absorbance of browning reaction mix.	0.060	0.082	0.092	0.102	0.135	0.168	0.182
Color of 90% EtOH extracts	color-less	color-less	very pale yellow	very pale yellow	very pale yellow	very pale yellow	pale yellow
Absorbance of 90% EtOH extracts	0.011	0.012	0.014	0.017	0.020	0.025	0.040

* The browning reaction was carried out at 100°C.

Table 3. Variations of color and absorbance of water extracts and 90% EtOH extracts obtained from the Maillard type browning reaction* mixture of fresh ginseng extracts with the same amount of 0.1M glucose soln.

Reaction time (hrs)	0	0.5	1	2	4	8	16
Color of browning reaction mixture	pale yellow	pale yellow	very light yellow	very light yellow	light yellow	light yellow	light yellow
Absorbance of browning reaction mix.	0.062	0.084	0.092	0.098	0.130	0.139	0.142
Color of 90% EtOH extracts	color-less	color-less	very pale yellow	very pale yellow	very pale yellow	very pale yellow	pale yellow
Absorbance of 90% EtOH extracts	0.010	0.012	0.014	0.016	0.020	0.023	0.036

* The browning reaction was carried out at 100°C.

Table 4. Variations of color and absorbance of Water extracts and 90% EtOH extracts obtained from the Maillard type browning reaction* mixture of fresh ginseng extracts with the same amount of 0.1M arginine soln.

Reaction time (hrs)	0	0.5	1	2	4	8	16
Color of browning reaction mixture	light yellow	orange	reddish brown	deep reddish brown	deep reddish brown	brownish black	deep brownish black
Absorbance of browning reaction mix.	0.120	0.720	0.980	1.200	1.363	1.680	2.400
Color of 90% EtOH extracts	color- less	color- less	very pale yellow	very pale yellow	very pale yellow	pale yellow	pale yellow
Absorbance of 90% EtOH extracts	0.012	0.014	0.018	0.020	0.025	0.320	0.048

* The browning reaction was carried out at 100°C.

2) 褐色化 反応液의 還元性: 水蓼 水溶性 抽出物의 各種 褐色化反応液에서 가열시간에 따른 갈색화반응액의 還元性의 变化를 측정한 결과는 각각 Fig. 11, 12 및 13과 같다.

水蓼 水溶性 抽出物 自体는 加熱時間의 경과에 따라 褐色化反応이 진전될 때 反応液의 還元性이 다소 증가되는 경향이 있었다. (Fig. 11 참조) 그러나 水蓼 水溶性抽出物에 0.1 M glucose溶液을 첨가한 갈색화 반응액 (Fig. 12) 과 0.1M arginine溶液을 첨가한 反応液 (Fig. 13)은 褐色度의 增加와 그 還元性의 变化 사이에는 아무 有意的인 相関性이 없었다. 0.1M glucose 및 0.1M arginine을 첨가한 反応液의 還元性은 水蓼 抽出物에 同量의

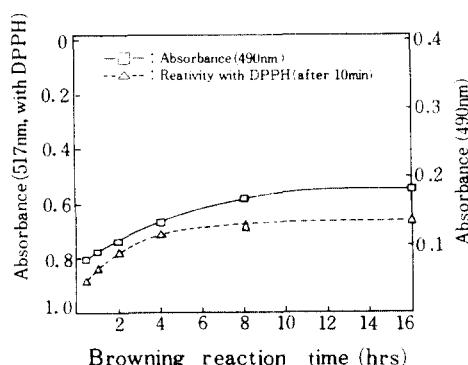


Fig. 11. Variations of the absorbance and the reactivity with DPPH of the browning mixture of fresh ginseng extract, with the same amount of water, with browning reaction time at 100°C.

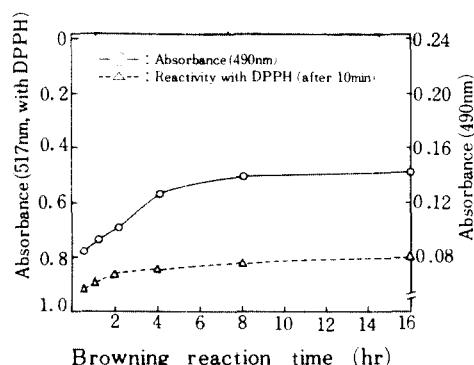


Fig. 12. Variations of the absorbance and the reactivity with DPPH of the browning mixture of fresh ginseng extract, with same amount of 0.1 M glucose, with browning reaction time at 100°C.

물을 첨가한 반응液의還元性과 비교할 때 오히려還元性的 감소를 가져왔다.

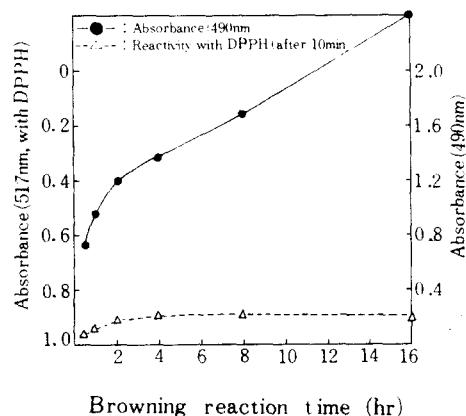


Fig. 13. Variations of the absorbance and the reactivity with DPPH of the browning mixture of fresh ginseng extract, with the same amount of 0.1M arginine, with browning reaction time at 100°C.

3) 褐色化 反応液의 90% ethanol 抽出物의 抗酸化作用 : 가열시간에 따른 各種 갈색화 반응액을 90% ethanol로抽出하여 갈색색소가 거의抽出되지 않은 抽出物들의 抗酸化作用을 調査한 결과는 Fig. 14, 15, 16과 같다.

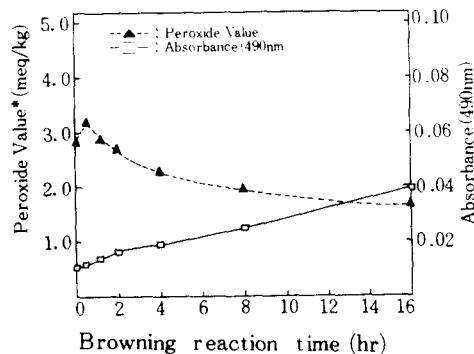


Fig. 14. Variations of the absorbance (490 nm) and the antioxidant activity of 90% EtOH extracts of the browning mixture of fresh ginseng extract, with the same amount of water, with browning reaction time at 100°C.

*The peroxide values of 90% EtOH extracts were determined on the 7 th day of the storage period(open circles)

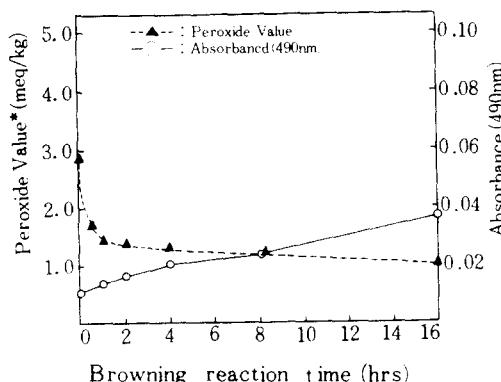


Fig. 15. Variations of the absorbance (490 nm) and the antioxidant activity of 90% EtOH extracts of the browning mixture of fresh ginseng extract, with the same amount of 0.1M glucose, with browning reaction time.

*The peroxide values of the 90% EtOH extracts were determined on the 7 th day of the storage period(open circles)

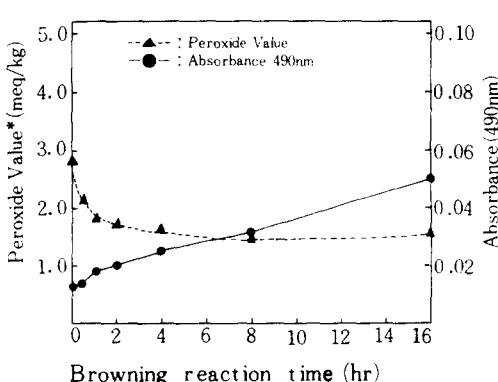


Fig. 16. Variations of the absorbance (490 nm) and the antioxidant activity of 90% EtOH extracts of the browning mixture of fresh ginseng extract, with the same amount of 0.1M argine, with browning reaction time.

*The peroxide values of the 90% EtOH extracts were determined on the 7 th day of the storage period(open circles)

水蔘 水溶性 抽出物을 100°C에서 0.5~2時間 加熱한 反応液에서 얻은 90% ethanol 抽出物에서는 抗酸化效果의 증가를 볼 수 없었으나 加熱時間이 증가됨에 따라 反応液의 抽出物들은 抗酸化作用이 서서히 증가됨을 알 수 있었다.

Anderson¹⁹은 穀類 乾燥時에 热風乾燥(260°F hot air)된 穀類의 酸敗安定度는 低温乾燥되거나 煮은 穀類보다 못하였다고 報告하고 있다. 이들은 热風乾燥된 穀類의 경우 그热風에 의해서 自然 抗酸化剤의 파괴를 가져오는 반면에 褐色化 反応은 미약하게 촉진되어 그 抗酸化作用은 별 뜻이 없기 때문이라고 설명하고 있다.

한편 韓들⁴과 李¹⁶에 의하면 **水蔘** 抽出物이 *in vivo*와 *in vitro*에서 抗酸化作用이 있었다고 보고하고 있다. 따라서 本 実驗에서 사용한 **水蔘** 水溶性 抽出物은 還元糖과 아미노化合物의 量이 적은데다가 加熱時間도 짧아서(0.5~2時間) Maillard型 褐色化 反応의 진전은 매우 미약한 반면에, **水蔘** 抽出物에 함유된 일부 热에 불안정한 自然抗酸化剤는 파괴되어 오히려 抗酸化作用의 감소만을 초래하게 된 것이 아닌가 사료된다.

이에 反하여 **水蔘** 水溶性 抽出物에 0.1M glucose 溶液을 첨가한 褐色化反応液 그리고 0.1M arginine溶液을 첨가한 褐色化反応液들은 褐色度가 거의 증가하지 않은 反応 초기의 褐色化反応液의 90% ethanol 抽出物에서도 벌써 상당한 抗酸化作用을 볼 수 있었다.

이 事実은 Maillard型 및 キラエル化型 褐色化反応液(還元糖과 アミノ酸의 濃度는 대부분의 실험의 경우 0.1M 또는 그 以上)에서 褐色度의 진전이 적은 反応初期에 이미 상당한 抗酸化力を 가진 中間生成体들이 形成되고 있는듯 하다는 보고들의 結果와도 일치되는 듯하였다.¹²⁻¹⁶

이러한 結果들을 考察해 볼 때 **水蔘** 水溶性 抽出物에 0.1M glucose 및 0.1M arginine溶液을 첨가한 褐色化反応液의 抗酸化作用 역시 褐色色素보다는 褐色化反応 초기에 生成되는 中間生成体들이 抗酸化作用과 상관성이 많은 것으로 사료된다.

또한 **水蔘** 水溶性 抽出物에 0.1M glucose溶液을 첨가한 褐色化反応液은 反応液에 아미노酸을 위시한 질소化合物의 부족으로 Maillard型 褐色化反応에는 寄与를 못하여 褐色度의 진전이 없었음을 이미 言及한 바와 같다. 그러나 反応初期에 이미 상당한 抗酸化作用을 나타낸 実驗結果는 キラエル化型 褐色化反応의 初期 生成物의 抗酸化作用에 대한 報告들¹⁴⁻²⁷을 考察해 볼 때 **水蔘** 抽出物에 0.1M glucose溶液을 첨가한 褐色化反応液에서도 褐色度의 진전은 미약하였으나 Maillard型 또는 キラエル化型 褐色化反応이 진행되어 反応 生成物에 의한 抗酸化作用 特性이 나타난 것으로 사료된다.

IV. 要 約

水蔘 水溶性 抽出物에 arginine 또는 glucose를 여러 가지 濃度別(0.001~0.5M)로 첨가하여 加熱溫度(50~100°), 加熱時間(0~16hr)에 따른 Maillard型 褐色化反応을 촉진시키는 要因을 調査하고 **水蔘** 水溶性 抽出物에 0.1M arginine 또는 0.1M glucose를 첨가하여

褐色化反應 촉진에 따른 反應液의 褐色度, 水溶性抽出物, 埃爾抽出物, 非透析性生物質, pH, 粘度등의 特性調査와 아울러 還元性 및 抗酸化作用을 檢討하여 다음과 같은 몇 가지 結果를 얻었다.

1. 水蓼 水溶性 抽出物에 여러 濃度別로 arginine을 첨가한 反應液은 加熱反應에 따라 褐色度를 현저하게 증가시켰으나 glucose添加 反應液은 褐色度의 증가가 없었다.

2. 水蓼 水溶性 抽出物에 0.1M glucose첨가 反應液에 비하여 0.1M arginine첨가 反應液에서 水溶性 抽出物, 非透析性物質등의 含量 증가가 있었다.

또한 pH는 0.1M arginine첨가 反應液에서 加熱時間이 증가됨에 褐色度는 현저하게 증가되면서 pH는 다소 감소되는 경향이었으나, glucose첨가 反應液에서는 變化경향이 없었다.

3. 水蓼 水溶性 抽出物 및 0.1M arginine 또는 0.1M glucose添加 反應液에서 褐色度의 증가와 그 還元性의 變化사이에는 아무 有意的인 相関性이 없었다. 그러나 0.1M arginine添加 反應液에서 加熱反應 初期의 90% ethanol 抽出物은 褐色度가 현저하게 증가된 反應後期의 90% ethanol 抽出物과 거의 대등한 抗酸作用을 나타내었으며, 또한 褐色度의 증가가 미약한 水蓼 水溶性 抽出液 및 0.1M glucose를 添加한 褐色化 反應液의 90% ethanol 抽出物도 상당한 抗酸作用을 나타내었다.

參 考 文 獻

1. 金貞済: 藥業新聞('75. 10. 2 ~ 11. 2), 藥業新聞社, 서울(1975)
2. 韓国人蔘耕作組合聯合會: 韓国人蔘史(下卷), 156(1980)
3. Shimert, G. : *Fortschr. Med.*, **70**(1), 11(1970)
4. Han, B. H., Park, M. H., Woo, L. K., Woo, W. S. and Han Y. N. : Proceedings of the 2nd International Ginseng Symposium, 13(1978)
5. Paik, D. H., Hong, J. T. and Hong, S. Y. : *Korean J. Food Sci. Technol.*, **11**(3), 212(1979)
6. 李熙鳳: 忠北大學校論文集, **17**, 232(1978)
7. 吳勲一 外 4人: 人蔘研究報告, 高麗人蔘研究所, 서울, 3(1979)
8. Lips, H. J. : *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **28**, 58 (1951)
9. Anderson, R. H., Moran, D. H., Huntley T. E. and Holahan, J. L. : *Food Technol.*, **17**, 1587(1963)
10. Evans, C. D., Moser, H. A., Cooney, P. M. and Hodge, J. E. : *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **35**, 84(1958)
11. Cooney, P. M., Hodge, J. E. and Evans, C. D. : *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **35**, 167(1958)
12. Hwang, C. I. and Kim, D. N. : *Korean J. Food Sci. Technol.*, **5**(2), 84(1973)
13. Lee, S. S., Rhee, C. and Kim, D. H. : *Korean J. Food Sci. Technol.*, **7**, 37(1975)
14. Lee, D. I., Heo, T. R. and Kim, D. H. : *Korean J. Food Sci. Technol.*, **7**, 43(1975)
15. Kim, D. H. : Theses Collection of Agriculture and Forestry, College of Agriculture, Korea University, **17**, 223(1977)
16. Lee, H. H. and Kim, D. H. : *Korean J. Food Sci. Technol.*, **10**, 350(1978)
17. Yamaguchi, N., Yokoo, Y. and Koyama, U. : *J. Food Sci. and Technol. (Japan)*, **11**(5), 184(1964)

18. Kirigaya, N., Kato, H. and Fujimaki, M. : *J. Agr. Chem. Soc.*, (Japan), **43**, 484 (1969)
19. Yamaguchi, N. and Koyama, U. : *J. Food Sci. and Technol.*, (Japan), **14**(3), 106 (1967)
20. Yamaguchi, N. and Fugimaki, M. : *J. Food Sci. and Technol.*, (Japan), **17**(4), 136 (1970)
21. Yamaguchi, N. and Fujimaki, M. : *J. Food Sci. and Technol.*, (Japan), **17**(4), 142 (1970)
22. Kirigaya, N., Kato, H. and Fugimaki, M. : *Agr. Biol. Chem.*, (Japan), **3**(3), 287 (1968)
23. Kirigaya, N., Kato, H. and Fujimaki, M. : *J. Agr. Chem. Soc.*, (Japan), **45**(6), 292 (1971)
24. Newell, J. A., Mason, M. E. and Maltok, R. S. : *J. Agr. Food Chem.*, **15**, 767 (1967)
25. Hodge, J. E. : *J. Agr. Food Chem.*, **1**, 928 (1953)
26. Kim, D. H., Yoon, J. W. and Paik, H. D. : Theses collection of Agriculture and Forestry, College of Agriculture, Korea University, **19**, 141 (1979)
27. Rhee, C. and Kim, D. H. : *J. Food Sci.*, **40**, 3 (1975)
28. 田中治：代謝，和漢藥，臨時增刊号，**10**. 86 (1974)
29. Kim, D. Y. : *J. Korean Agricultural Chemical Society*, **16**, 2 (1973)
30. 韓大錫：「아카데미」論叢, **4**, 242 (1976)
31. 金萬旭, 崔康注, 曺榮鉉：人蔘研究報告, 高麗人蔘研究所, 347 (1979)
32. 金相達, 都在浩：人蔘研究報告, 高麗人蔘研究所, 275 (1978)
33. 鄭東孝 外3人：最新食品分析法, 三中堂, 서울 (1983)
34. 柳洲鉉 外3人：食品工学実験(第一巻), 探求堂 (1979)
35. Wheeler, D. H. : *Oil and Soap*, **9**, 89 (1932)
36. Ellis, G. P. : *Adv. Carbohydrate Chem.*, **14**, 63 (1959)
37. Hodge, J. E. and Rist, C. E. : *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 316 (1953)
38. Lee, C. H., Nam, K. Y. and Choi, K. J. : *Korean J. Food Sci., Technol.*, **10**(2), 263 (1978)
39. Burton, H. S., McWeeny, D. J. and Bilt Cliffe : *J. Food Sci.*, **28**, 631 (1963)
40. Siefker, J. A. and Pollock, G. E. : *Proc. Am. Soc. Brewing Chem.*, **5** (1956)
41. Stewart, T. F. : Scientific and Technical Survey, **61**, 29 (1969)