

장기 저장 홍삼의 마이야르 갈색화반응과 항산화효과 특성

이광승·최강주·고성룡·장진규·양차범*

한국인삼연구소, *한양대 식품영양학과

(1988년 7월 15일 접수)

Maillard Browning Reaction and Antioxidant Activity of Red Ginseng Stored for Long Periods

Lee, K.S., Choi, K.J., Ko, S.R., Jang, J.G. and Yang, C.B.*

Korea Ginseng & Tobacco Research Institute, Taejon 302-345 and Department of Food and Nutrition, Hanyang University, Seoul 133-070, Korea

(Received July 15, 1988)

Abstract

Samples of Red Ginseng, which had been manufactured and packaged by the Korean Monopoly Corporation, were stored under ambient temperatures and humidities (12-28 °C and 55-68 percent) during one to nine years to examine their browning reaction and antioxidant activity. The brown-color intensity of the Red Ginseng samples increased significantly according to increasing storage period. The pH of the aqueous extracts of the samples also increased slightly during the storage. The former seemed to indicate that extensive browning reactions had taken place in the samples during the long storage. The browning reactions seem to be due to mutual reactions of by-products in the final stage rather than to reactions between free amino acids and free sugars in the initial stage of the maillard browning reactions during the storage. The reducing powers of aqueous and ethanol extracts and antioxidant activity of ethyl acetate extracts of the Red Ginseng samples increased with increasing storage time. The increase in the reducing power and antioxidant activity appeared to be directly attributable to the increased amounts of nonenzymatic browning reaction products formed progressively during the long storage periods.

서 론

옛부터 원료수삼을 장기간 저장할 목적으로 홍삼과 백삼으로 가공하여 왔으며¹⁾ 특히 홍삼은 저장 및 유통과정중 그 품질이 매우 안정한 것으로 알려져 왔으나 이에 대한 과학적인 연구결과는 거의 없는 실정이다. 현재도 홍콩 등 해외시장에서 제조년도가 오래된 홍삼을 기피하기는 커녕 오히려 선호하는 경향이 있으며, 제조후 저장기간이 오래

경과된 홍삼은 보다 비싼 값으로 거래되고 있는 실정이다. 이것은 홍삼의 저장기간이 경과될수록 약효나 품질의 저하가 없을 뿐만 아니라 상품학적인 측면에서도 그 가치나 효과의 하락이 없기 때문이 아닌가 생각된다. 따라서 홍삼의 품질평가의 주요한 요인중의 하나인 갈색도에 대하여 장기 저장기간중에 일어나는 마이야르형 비효소적 갈색화반응의 특성과 관련성분들의 함량변화 등을 조사하였다. 아울러 갈색화반응과 관련된 홍삼의 항산화효과 특성^{2,4)}을 조사하는 일은 장기저장 홍삼의 특성과 그 품질을 이해하는데 그 의의가 매우 클 것으로 사료되어 본 연구를 수행하였다.

재료 및 방법

1. 실험재료

본 시험에 사용한 홍삼시료는 고려인삼장에서 1977년부터 1986년까지 연도별로 9~10월경에 제조 포장후 장기 저장된 홍삼(良蔘 30支, 600g)을 細切한 후 cutting mill로 80 mesh로 분쇄하여 분석용 시료로 사용하였다. 액체크로마토그래피 분석에 사용한 acetonitrile 및 증류수는 E. Merck회사의 HPLC용 용매류를 사용하였으며, 아미노산 분석과 환원성 및 항산화작용의 측정에 사용된 시약류는 특급시약들을 사용하였고 그 외의 추출용매류는 일급시약을 사용하였다.

2. 실험방법

색도의 측정은 115 mesh로 미세하게 분쇄된 시료를 color difference meter를 사용하여 ASTM committee 방법⁵⁾에 준하여 C. I. E. 표준색체계 및 Hunter 색체계법으로 조사하였으며, 물추출액의 갈색도는 490 nm에서 분광광도계로 측정하였다.

pH는 홍삼분말 2g에 증류수 100 ml를 가하여 실온에 24시간 방치 용출시킨 후 pH meter로 측정하였다.

유리당의 분석은 최 등의 방법^{3,6)}으로 유리당을 추출 정제한 후 HPLC로 분석하였으며, 유리아미노산은 최의 방법³⁾으로 아미노산 자동분석기로 분석하였다.

환원성은 DPPH (2, 2'-diphenyl-1-picrrylhydrazyl)용액에 대한 水素供與能(electron donating ability, EDA)^{2,3,7)}을 最大吸收波장 525 nm에서 측정하여 바탕시험에 대한 흡광도의 차를 백분율로 표시하였다.

TBA값은 최의 방법³⁾에 준하여 linoleic acid와 0.1 M phosphate buffer 기질에 항산화효과가 뚜렷한 홍삼 ethyl acetate 추출 분획물³⁾을 첨가하여 10시간 후에 흡수 최대파장인 532 nm에서 흡광도를 측정하여 TBA값(OD×100)으로 하였다. 이때 ethyl acetate 분획물 제조는 對乾物시료 0.5g 상당량을 최의 방법³⁾으로 분획하였으며 hexane으로 추출 제거후 수층을 바로 ethyl acetate로 추출하여 최³⁾의 Fr. B와 Fr. C가 합쳐진 ethyl acetate 분획물을 분리 농축하여 기질 용액에 첨가하였다.

결과 및 고찰

1. 색도 및 갈색도 측정

홍삼시료를 115 mesh로 분쇄한 후 color difference meter를 사용하여 Table 1과 같이 C.

Table 1. Measurement of color difference of the red ginsengs stored for long periods

Stored year		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Manufactured											
Value	year	1986	1985	1984	1983	1982	1981	1980	1979	1978	1977
CIE value	X	40.36	35.62	34.60	30.20	33.80	33.49	35.39	41.62	35.36	24.80
	Y	40.12	34.86	33.45	28.84	32.61	32.32	34.16	40.71	34.02	23.00
	Z	27.25	22.04	20.46	17.16	20.41	19.85	20.27	24.54	18.49	13.05
Hunter value	L	63.34	59.04	57.81	53.64	57.10	56.85	58.43	63.80	58.33	47.95
	a	2.90	4.37	5.69	6.35	5.73	5.69	5.84	4.79	6.14	8.40
	b	18.84	19.22	19.49	18.60	18.80	19.10	20.36	21.86	22.03	17.44
Yellow Index*		56.23	63.27	67.06	70.49	65.83	67.04	69.24	66.48	74.80	77.42

*Yellow Index = 100 (1.28X - 1.0682)/Y

ASTM committee; D-1925-70, D-1729-607, America Society for Testing & Materials, Philadelphia, U.S.A. (1975)

Table 2. Brown color intensity of extracts from the red ginsengs stored for long periods

Stroed year		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Sample											
Water ext.		0.129	0.150	0.210	0.240	0.214	0.240	0.228	0.261	0.284	0.331
solution*											
50% EtOH ext.		0.051	0.062	0.113	0.165	0.124	0.134	0.134	0.158	0.213	0.205
solution*											

*Each extract solution was prepared by extracting with fifty fold water or fifty fold 50% ethanol (v/w), and optical density was measured at 490nm.

I. E. 표준색체계법⁹⁾으로 X(적색 필터값), Y(녹색 필터값), Z(청색 필터값)을 측정하고 이들 측정치로부터 환산해 보았을 때 저장기간이 증가될수록 Yellow Index(황색도)가 증가되는 경향임을 알 수 있었다.

그리고 Hunter색체계법⁹⁾으로 조사결과 L값 명도는 저장기간이 증가될수록 감소되었으며, a 값 적색도는 증가되는 경향이 뚜렷하였고 b 값 청색도는 뚜렷한 경향이 없었다.

또한 물 및 50% 에탄올 추출액에 대한 490nm에서 흡광도 조사결과 Table 2에서와 같이 저장기간이 증가될수록 갈색도가 증가됨을 알 수 있었다.

2. pH값 조사

pH값은 저장기간이 증가될수록 pH값이 낮아지는 경향임을 알 수 있었는데 이것은 마이야르형 갈색화반응액에서 갈색화반응이 촉진됨에 따라 pH값의 저하^{8,9)}가 있었으며 중간생성체들로 여러가지 산류^{10,11)}들이 생성된다는 보고와 상관성이 높다는 것을 알 수 있다. 따라서 장기저장 홍삼의 경우 Table 1과 Table 2에서와 같이 저장기간이 증가됨에 따라 갈색화반응이 서서히 촉진되고 여러 갈색화반응 생성물들의 증가에 따라 pH값이 서서히 낮아지는 것으로 생각된다.

3. 유리당류의 함량변화

아미노기(amino group)를 가진 질소화합물과 쉽게 상호반응하여 갈색물질을 형성할 수 있

Table 3. pH value of water extracts from the red ginsengs stored for long periods

Sample	Stored year	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Water ext. solution		5.412	5.341	5.391	5.071	5.145	5.104	5.152	5.205	5.102	4.995

*Water extract solution was prepared by extracting with fifty fold water (v/w)

Table 4. Free sugar contents of the red ginsengs stored for long periods

(Unit; % of dry basis)

Free sugars	Stored year	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Rhamnose		0.588	0.569	0.780	0.805	0.668	0.699	0.802	0.814	0.690	0.748
Fructose		0.364	0.447	0.468	0.447	0.401	0.428	0.334	0.396	0.462	0.471
Glucose		0.706	0.737	0.914	0.873	0.779	0.766	0.846	0.924	0.868	0.748
Sucrose		5.272	6.288	5.906	5.659	6.677	6.538	5.409	5.686	7.245	7.314
Maltose		9.755	9.932	9.850	9.352	9.883	8.702	8.663	7.964	6.410	5.727
Total		18.485	18.873	17.918	17.136	18.408	17.133	16.054	15.784	15.225	15.108

Table 5. Free amino acid contents of the red ginsengs stored for long periods

(Unit; mg % dry basis)

Free amino acids	Stored year	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
ASP		48.13	57.15	81.22	60.16	81.22	78.21	60.16	48.13	66.18	72.19
THR		51.14	45.12	42.11	36.10	36.10	42.11	45.12	36.10	39.10	36.10
SER		33.09	33.09	33.09	33.09	30.08	36.10	34.53	30.08	39.10	36.10
GLU		9.02	12.03	12.03	15.04	15.04	15.04	21.06	12.03	15.04	21.06
GLY		6.02	6.02	3.01	6.02	6.02	3.01	3.01	6.02	3.01	3.01
ALA		60.16	45.12	36.10	24.06	27.07	25.12	24.06	24.06	24.06	24.06
CYS		24.06	27.07	27.07	30.08	33.09	33.09	33.09	30.08	30.08	33.09
VAL		27.07	24.06	24.06	24.06	21.06	18.05	21.06	24.06	21.06	24.06
MET		27.07	27.07	30.08	30.08	30.08	24.06	30.08	30.08	30.08	36.10
ILE		18.05	21.06	24.06	27.07	24.06	24.06	24.06	27.07	30.08	33.09
LEU		12.03	12.03	9.02	9.02	9.02	6.02	9.02	9.02	9.02	12.03
PHE		66.18	60.16	96.26	102.27	99.26	126.34	138.37	123.33	126.34	132.35
LYS		75.20	78.21	87.23	90.24	81.22	99.26	87.23	105.28	99.26	120.32
HIS		21.06	18.25	15.04	15.04	15.04	18.05	15.24	15.04	15.04	15.04
ARG		899.39	601.60	541.44	436.16	427.14	478.27	403.07	469.25	475.26	538.43
Total		1,377.7	1,067.8	1,061.8	938.5	935.5	1,026.5	949.0	989.5	1,022.7	1,137.0

는 유리당류의 함량변화를 조사한 결과 Table 4에서와 같다. 총유리당류와 maltose의 함량은 감소되었으나 다른 유리당류의 함량은 뚜렷한 경향이 없었다. 일반적으로 마이아르형 갈색화반응에 있어서 sucrose 보다는 hexose류나 pentose류와 같은 환원성 당류가 반응속도가 크다

는 보고¹¹⁾를 고찰해 볼 때 환원당인 maltose가 직접 갈색화반응에 소모되었거나 또는 maltose가 2분자의 glucose로 서서히 분해되면서 갈색화반응에 소모되어 그 함량이 감소된 것으로 생각된다.

4. 유리아미노산의 함량변화

총유리아미노산의 함량은 Table 5에서와 같이 저장기간이 증가됨에 따라 경시적으로 뚜렷한 감소경향이 있었으나 1981년(저장 5년째), 1978년(저장 8년째) 및 1977년(저장 9년째)의 홍삼시료에서 감소경향이 없게 나타난 것은 시료자체의 함량차가 큰 것으로 생각된다. 이들 유리아미노산의 함량감소가 Table 1~4의 결과들을 종합해서 고찰해 볼 때 저장기간이 증가될수록 당류와 아미노산의 함량이 감소되면서 마이야르형 갈색화반응이 서서히 촉진되었음을 알 수 있었다.

한편 총유리아미노산과 arginine, alanine, threonine 등은 1~4년까지의 저장초기에 함량감소가 많은 반면 5년이후 부터는 감소경향이 적었다. 이것은 저장초기에 유리아미노산이 소모되면서 갈색화반응이 촉진되는 초기단계¹¹⁾의 Model이라면 5년 이후의 저장 후기에는 갈색화반응 생성물들의 상호반응이나 축합에 의한 aldol type condensation이나 streker type reaction이 주가 되는 후기단계¹¹⁾의 마이야르형 갈색화반응이 촉진된 것으로 생각된다.

5. 환원성 비교

항산화작용의 구체적인 작용기전에 대해서는 아직 확정적인 설명은 없으나 가장 대표적인 작용기구조로 받아들여지고 있는 활성수소원자설¹²⁾과 관련하여 DPPH 용액에 대한 수소공여능^{2,3,7)}을 측정해 본 결과 Table 6과 같다.

홍삼의 저장기간에 따라 갈색화반응의 촉진과 함께 환원성이 증가되는 경향은 인삼추출물의 갈색화반응이 촉진될수록 환원성이 증가되었다는 보고^{13,14)}와 백삼에 비하여 마이야르형 갈색화반응이 촉진된 홍삼에서 그 작용이 현저하게 증가되었다는 연구결과³⁾와도 상관성이 많음을 알 수 있다. 이와같은 연구결과로 홍삼의 저장기간이 증가됨에 따라 마이야르형 갈색화반응이 촉

Table 6. Electron donating ability (EDA)* of extracts from the red ginsengs stored for long periods

Stored year	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Sample										
50% EtOH ext.	45.57	42.68	56.91	65.57	56.49	61.24	65.98	67.01	67.53	69.28
Water ext.	44.33	42.06	58.35	63.09	57.42	57.94	59.90	59.79	61.44	70.21

*EDA to 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl was determined by percentage decrease in absorbance at 525 nm

Table 7. Antioxidant activity* of ethyl acetate fractions from the red ginsengs stored for long periods

Stored year	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Sample										
EtOAc fr. or red ginseng	39.9 ± 1.5	36.6 ± 1.3	35.5 ± 1.2	37.5 ± 0.5	34.9 ± 0.8	35.8 ± 1.3	28.1 ± 2.4	21.0 ± 1.5	20.4 ± 1.5	19.2 ± 0.9

*TBA value of the linoleic acid-0.1M phosphate buffer substrates were determined by absorbance (O.D. 532nm × 100)

**TBA values of the controls were 65.5 ± 1.4

진되고 그 결과 갈색화반응 생성물들의 증가에 따라 환원성이 현저하게 증가된다는 것을 알 수 있었다.

6. 항산화효과 비교

홍삼의 항산화효과가 뚜렷한 ethyl acetate 추출분획물³⁾에 대한 항산화효과 비교결과 Table 7에서와 같이 저장기간이 증가됨에 따라 그 효과가 현저하게 증가되었다. 인삼의 항산화효과 특성은 인삼추출물^{13,14)}의 갈색화반응이 촉진될수록 증가되었고, 또한 백삼에 비하여 홍삼³⁾에 그 효과가 뚜렷하였다고 보고되고 있다. 홍삼의 경우는 인삼에 원래 함유된 자연항산화성분¹⁵⁾ 들 외에 마이아르형 갈색화반응이 촉진됨에 따라 maltol과 같은 항산화성분들^{2,3)}이 생성되어 그 활성이 증가된다고 보고되고 있다. 이와같이 저장기간중에 형성된 환원성 및 항산화효과 활성물질들은 홍삼의 노화억제효과²⁾와 상관성이 있을 뿐만 아니라 홍삼자체에 함유된 지방질성분들의 산화를 억제⁴⁾시켜 장기 저장기간중 홍삼의 품질 안정성에도 크게 기여하는 것으로 생각된다.

요 약

한국전매공사에서 연차별로 제조 포장된 홍삼시료를 실온조건(12~18°C, RH 55~68%)에서 1년에서 9년까지 장기간 저장하면서 갈색화반응의 특성과 항산화효과를 조사하였다.

홍삼의 저장기간이 경과됨에 따라 갈색도는 뚜렷한 증가 경향을 보였고 pH값은 다소 감소되는 경향이었는데, 이들 변화는 장기저장 홍삼에 있어서 갈색화반응이 촉진되었음을 시사해 준다. 저장 홍삼의 갈색화반응은 유리아미노산과 유리당이 직접 반응하여 촉진되는 마이아르 갈색화반응 초기단계의 경우 보다는 여러 갈색화반응 중간생성물들의 상호반응에 의한 후기단계의 특성이라고 볼 수 있다.

또한 50% 에탄올 추출물 및 물 추출물에 대한 환원활성과 에칠아세테이트 추출물에 대한 항산화효과는 저장기간이 증가됨에 따라 그 활성이 증가되었다. 이들 활성의 증가는 홍삼의 제조 및 저장기간동안 비효소적 반응생성물들의 활성증가에 따른 효과에 기인되는 것으로 생각된다.

인용문헌

1. 한국인삼경작조합연합회 : 한국인삼사(상권), 삼화인쇄주식회사, 서울, p.497-500(1980).
2. Han, B.H., Park, M.H., Woo, L.K., Woo, W.S. and Han, Y.N.: *Proceedings of the 2nd international ginseng symposium*, Korea ginseng research institute, Seoul, 13 (1978).
3. 최강주 : 고려대학교 대학원 박사학위논문(1983).
4. 최강주, 김만옥, 홍순근, 김동훈 : 한국농화학회지, **26**, 8(1983).
5. ASTM committee: D-1925-70, D-1729-607, *America Society for Testing & Materials*, Philadelphia, U.S.A. (1975).
6. Choi, J.H., Jang, J.G., Park, K.D., Park, M.H. and Oh, S.K.: *Korean J. Food Sci. Technol.* **13**, 107 (1981).
7. Kirigaya, N., Kato, H. and Fujimaki, M.: *Agr. Biol. Chem.* **32**, 287 (1968).
8. Burton, H.S., McWeeny, D.J. and Bilt Cliffe: *J. Food. Sci.*, **28**, 631 (1963).
9. Siefker, J.A. and Pollock, G.E.: *Proc. Am. Soc. Brewing Chem.* **5** (1956).

10. Stewart, T.F.: *Scientific and Technical Survey* **61**, 29 (1969).
11. 김동훈 : 식품화학, 탐구당, 서울, p. 306-318(1979).
12. 김동훈 : 식품화학, 탐구당, 서울, p. 474-492(1979).
13. Choi, K.J. and Kim, D.H.: *Korean J. Ginseng Sci.* **5**, 8 (1981).
14. 오훈일, 김상달, 도재호, 이승재, 노혜원 : 홍삼 제조방법 개선 연구, 인삼 연구보고, 고려인삼연구소, 서울, p. 3(1979).
15. Han, B.H., Park, M.H., Woo, L.K., Woo, W.S. and Han Y.N.: *Proceedings of the 2nd international ginseng symposium*, Korea ginseng research institute, Seoul, 13 (1978).
16. 최진호 : 경희대학교 대학원 박사학위논문(1982).
17. 최강주, 이광승, 고성룡, 김경희 : 한국생약학회지, **19**(3), 201(1988).