

열처리에 따른 고려 홍삼의 수용성 갈변물질의 특성

이종원* · 이성계 · 도재호 · 심기환¹

한국인삼연초연구원, ¹경상대학교 식품공학과
(1998년 6월 9일 접수)

Characteristics of the Water Soluble Browning Reaction of Korean Red Ginseng as Affected by Heating Treatment

Jong-Won Lee*, Seong-Kye Lee, Jae-Ho Do and Ki-Hwan Shim¹

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

¹Gyeongsang National University, Chinju 600-701, Korea

(Received June 9, 1998)

Abstract : The purpose of this study was to investigate characteristics of the water soluble browning reaction products (WS-BRPs) from Korean red ginseng by heat treatment. Absorbance of WS-BRPs was increased with increases of heating temperature and time, but pH value were decreased. In Hunter color value L and b value were decreased, while a value was increased, and absorbance at 280 nm in spectrum of the WS-BRPs was increased according to the increase of heating temperature. When the WS-BRPs were applied on Bio-Gel P-30 column after heating and pH treatment, two major browning products increased according to the progress on time, and pH 3.0 increased in quantity of high molecular fractions and pH 8.0 increased in quantity of low molecular fractions.

Key words : *Panax ginseng*, browning reaction, water soluble browning products, melanoidin, brown pigment.

서 론

식품의 색깔은 제품의 품질 뿐만 아니라 기호를 자극하는 요인으로서 가공 식품 중에 많이 일어나는 비효소적 갈변반응인 amino-carbonyl 반응에 대한 연구는 많다. Amino-carbonyl 반응의 주 생성물인 melanoidine 색소가 항산화 작용 및 항돌연변이원성 등이 있다¹⁻³⁾는 사실이 밝혀 졌으며, 이 반응은 식품학 적인 측면에서 뿐만 아니라 노화억제 작용과도 관계가 있다⁴⁾는 점에서 약리적인 측면에서도 중요한 의미를 갖고 있다. 많은 연구자들은 amino-carbonyl 반응이 당류가 그의 반응 활성체인 furan 및 furfural 유도체로 변화하는 유도 단계와 색깔 형성 단계로 구성 되어 있다고 보고하고 있는데,⁵⁻⁹⁾ amino-carbonyl 반

응은 당류의 존재 없이는 갈색화가 거의 일어나지 않으며,¹⁰⁾ Pomeranz 등¹¹⁾은 5탄당에서 2당류의 순으로 melanoidin 형성속도가 줄어든다고 보고하고 있는 반면에 Schroeder 등¹²⁾은 갈색화 반응과 amino-carbonyl반응은 각각 독립적으로 일어난다고 보고하고 있다.

홍삼 및 홍삼 제품류의 갈색화반응은 설탕이나 홍삼 특유의 향미 뿐만 아니라 품질안정성 및 효능효과에도 관련이 있다고 할 수 있다. 이제 까지 홍삼의 갈색화 반응에 대한 연구를 고찰해 볼 때 갈변반응과 관련된 연구는 많이 이루어 졌지만,¹³⁻¹⁹⁾ 갈변물질 자체에 대한 연구는 거의 없는 실정이다. 저자²⁰⁾는 홍삼의 갈색화반응이 증삼 초기에는 효소적 갈변반응, 증삼후에는 비효소적 갈변반응이 관련된 복합적 반응

에 의해 이루어지며, 홍삼의 갈변물질은 대부분 수용성물질임을 밝혀 그 결과를 보고한 바 있다. 따라서 본 연구에서는 홍삼분말을 물로 추출하여 열처리 한 후 갈색도, pH 및 UV-스펙트럼을 조사하고, 한편으로는 이 물추출물중에 지용성물질을 포함한 사포닌류를 제거한 상태에서 열처리한 후 gel filtration을 행하였을 때 수용성 갈변물질의 분리패턴을 조사하여 그 결과를 보고하고자 한다.

재료 및 방법

1. 홍삼시료

홍삼의 갈변물질 분리 및 정제를 위한 시료로서 한국담배인삼공사에서 제조하여 판매하고 있는 홍삼(양삼 30지=38뿌리/600g)을 구입하여 분쇄한 후(2mm sieve 통과) 시료로 사용하였다.

2. 시료의 전처리

홍삼에 함유되어 있는 수용성 갈변물질의 특성 변화를 조사하기 위하여 홍삼분말 100g에 증류수 1l를 가하여 4°C에서 24시간 추출하여 원심분리(8,000 rpm, 20분)한 후 상정액을 40~100°C까지 20°C 간격으로 수욕상에서 각각 4시간씩 열처리하고, 100°C에서 10~240분까지 반응시간을 달리하여 갈색도, pH 및 UV-스펙트럼을 조사하였다. 또 이 물추출물에 n-butanol을 가하여 진탕하면서 실온에서 3회 추출하여 지용성물질을 포함한 사포닌류 등을 제거한 다음 40°C에서 농축하여 수용성 갈변물질 분획을 얻었다. 수용성 갈변물질 분획을 일정량 취하여 5ml ampoule에 넣은 후 진공상태에서 밀봉하여 100°C에서 1~20일까지 열처리한 후 Bio-Gel P-30 (Bio-Rad) 칼럼크로마토그래피를 행하여 흡광도를 조사하였고, 또한 수용성 갈변물질 분획을 일정량 취하여 pH 3.0 및 pH 8.0으로 조정하고 나서 Bio-Gel P-30 칼럼크로마토그래피를 행한 후 흡광도 변화를 조사하였다.

3. 흡광도 측정

수용성 갈변물질의 갈색도를 조사하기 위하여 spectrophotometer(Hewlett Packard, 8452A, USA)를 이용하여 420 nm에서 흡광도를 측정하였다.

4. 색도 측정

홍삼으로부터 추출된 액상 시료의 색상을 조사하기 위하여 Hunter color & difference meter(D-

25L-9, Hunter Associate Lab. Inc., U.S.A)를 이용하여 L, a, b 값을 측정하였다. L값(백색)은 0(검정색)에서 100(흰색)까지, a값은 -80(녹색)에서 100(적색)까지, b값은 -70(청색)에서 70(황색)까지 이고, 이때 사용한 백판의 L, a, b값은 X=85.06, Y=82.93, Z=98.75이었다.

5. Bio-Gel column chromatography

고려홍삼의 수용성 갈변물질을 가열처리한 후 갈색도의 패턴 변화를 조사하기 위하여 열처리한 분획물을 Bio-Gel P-30(Bio-Rad)칼럼(1.2×75 cm)에 주입하여 증류수로 12 ml/hr의 유속으로 4 ml씩 fraction collector로 분취하여 흡광도를 측정하였다.

결과 및 고찰

1. 열처리에 따른 갈색도 및 pH 변화

홍삼에 함유되어 있는 수용성 갈변물질의 특성 변화를 조사하기 위하여 홍삼분말을 물로 추출한 뒤 온도 및 시간별로 수욕상에서 열처리 했을 시 420 nm에서 흡광도 및 pH 변화를 조사한 결과는 Fig. 1 및 2와 같다. Fig. 1는 20~100°C에서 각각 4시간씩 처리 했을시 20°C일때 O.D값이 3.28에서 100°C일때 3.7으로 계속 증가하는 경향이므로 온도가 높을수록 갈변반응이 촉진됨을 알 수 있었다. 온도와 시간별로 수용성 갈변물질의 pH 변화를 조사한 결과는 20°C일때 pH 5.10에서 80°C일때 pH 4.96 그리고 100°C일때 pH 4.16로 감소하였다. 즉, 온도가 증가함에 따라

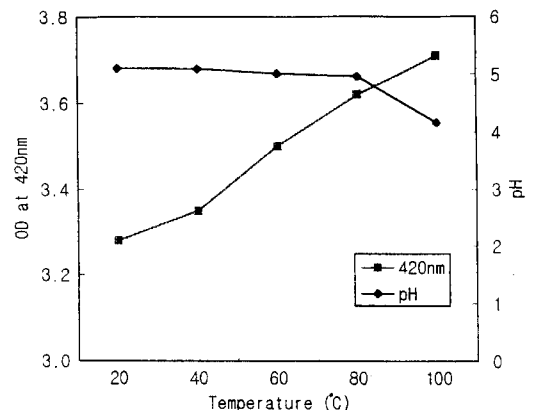


Fig. 1. Browning pigment formation and pH in red ginseng water extract at various heating temperature. Heating temperature; 4hrs.

pH는 감소하는 경향이였다. Spark 등²⁰⁾은 갈변반응이 진행됨에 따라 갈변용액의 pH가 낮아지면 분자량이 커지고, pH가 높아지면 분자량이 작아진다고 보고하였다. pH는 갈변반응의 중요한 영향 요인으로 pH 4.7~5.6 범위에서 2배이상 촉진되고, Kato 등²¹⁾은 Glycine 2 M, Xylose 2 M 및 NaHCO₃ 0.05 M를 혼합하여 90°C에서 10시간 열처리 한 결과 pH는 갈변반응의 중요한 요인으로 pH 4.7~5.6 범위에서 2배이상 촉진되고, pH 7 이상에서는 탈색되기 시작하고 pH가 낮아지면 갈변용액은 고분자화하는 것으로 보고되고 있다. 인삼의 갈변과 pH에 관한 연구에서 홍삼의 갈변시 낮아지는 pH는 제조 과정에서 생성되는 지방산이 주요 원인으로 고찰하였으며, 최 등²²⁾은 pH가 낮아지면 갈변반응이 촉진되었는데 이는 유기산의 전구물질인 당이 열처리에 의해 환원당인 aldohexose의 aldehyde기가 산화되어 생성된 carbonyl기로 추정하고 있다. 김¹³⁾ 등은 당과 염기성 amino acid의 결합에 의한 비효소적 갈변반응시 가용의 염기성 amino산의 감소 및 산성물질의 생성으로 pH가 저하된 것으로 보고하였으며, 또한 Pomeranz 등¹⁴⁾은 amino-carbonyl 반응에서 반응성이 월등하게 큰것을 제외하고는 그 반응 생성물 양은 pH, 온도 및 아미노산의 종류에 따라 달리 나타난다고 보고하여 본 실험과 비슷한 경향이였다.

Fig. 2에서는 100°C에서 10~240분까지 열처리 했을시 30분일때 O.D값이 3.4에서 120분일때 3.51, 240분일때는 3.57까지 계속 증가하였는데, 30분까

지는 급속적으로 증가하다가 그 이후는 완만하게 온도 의존적으로 증가하는 경향이였다. 이 결과는 최 등²¹⁾이 보고한 홍삼엑기스의 경우와 거의 유사하며 시료 용액내의 반응기질 또는 반응 중간 물질들이 존재하는 한 계속 진행될 것으로 생각된다. 따라서 홍삼엑기스의 색상변화는 주로 반응온도와 시간이 주도적 역할을 하고 있으며, 이는 비효소적 갈변반응인 amino-carbonyl 반응이 주로 관여하고 있음을 알 수 있었다. Okada 등²³⁾의 연구에서도 온도가 높을수록 시간이 경과할수록 반응이 촉진되어 갈변도가 증가하여 본 실험 결과와 유사한 경향이였다. 100°C에서 10~240분까지 열처리 했을시 pH 변화를 조사한 결과 10분일때 pH 5.08에서 120분일때 4.97 그리고 240분일때 pH 4.16까지 감소하는 경향이였다.

온도와 시간별로 처리한 수용성 갈변물질의 색상변화는 Table 1과 같다. 즉, 시료의 명도를 나타내는 L값은 처리온도와 시간이 증가함에 따라 무처리구의 24.99에서 계속 감소되어 100°C에서는 17.68로 어두워졌고, 녹색에서 적색까지의 색도를 나타내는 a값의 경우 3.37에서 100°C에서 4.57로 약간 증가하는 경향이었고, 청색에서 황색까지의 색도를 나타내는 b값의 경우도 약간 감소하는 값을 나타내어 황색도가 감소하고 적색도가 증가한다는 것을 알 수 있다. 또한 100°C에서 시간별로 처리했을 때에도 반응

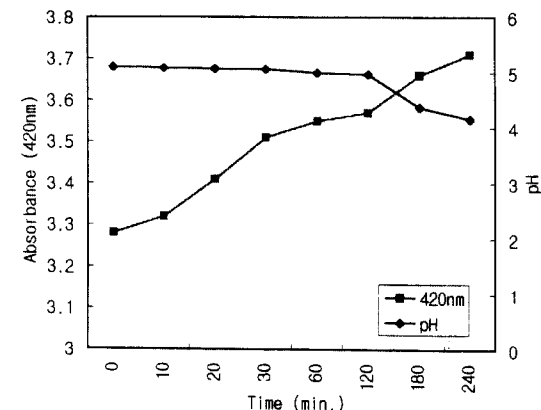


Fig. 2. Browning pigment formation and pH in red ginseng water extract at various heating temperature. Heating temperature; 100°C.

Table 1. Hunter color values of red ginseng water extract prepared by various heating conditions

Treatment condition	Hunter color values			
	L	a	b	
Temperature (°C) ^a	Control	24.99	3.37	15.40
	40	24.55	3.80	15.35
	60	23.96	3.88	15.25
	80	21.93	4.43	15.06
	100	17.68	4.57	13.52
Time (min) ^b	10	23.76	4.29	15.35
	20	23.37	4.46	15.29
	30	22.96	4.58	14.97
	60	22.13	4.73	14.87
	120	19.85	4.86	14.07
	180	18.94	5.25	13.57
	240	17.81	5.40	13.20

a; Heating time: 120 min

b; Steaming temperature 100°C

시간이 길수록 L값, b값은 감소하고, a값은 증가되었다.

2. 열처리에 따른 UV-spectrum 변화

Fig. 3은 수용성 갈변물질을 40~100°C까지 반응 온도를 달리하여 열처리한 후 200~800 nm에서 흡광도를 조사한 결과이다. 홍삼 수용성 갈변물질은 210 nm와 280 nm 부근에서 흡수극대를 가지고 있으며 반응온도가 높아짐에 따라 280 nm에서의 흡광도는 점점 높아지지만 210 nm 부근에서 흡광도는 큰 차이를 나타내지 않았다. Burton²⁶⁾들에 의하면 glucose-glycine 및 sucrose-glycine model system에서 갈색화 반응이 진행됨에 따라 280 nm에서 흡수도가 계속 증가되었고 이러한 반응 생성물은 반응하는 아미노산류 및 당류가 물과 함께 공존할 때 인산염, 황산염, 칼슘 등에 의한 영향도 크다고 보고하였으며, 과일 제품을 갈색화시킨 후 이 갈색물질들의 에틸아세테이트로 추출했을 때 furfurals의 흡수영역인 280 nm 부근에서 강한 흡수대를 가졌으며, 갈색화 반응이 진행되고 있는 과일들을 에틸아세테이트로 연속적으로 추출하면 갈색화반응이 지연된다고 보고하였다. 본 실험에서도 carbonyl 화합물인 280 nm에서 흡수도가 계속 증가하고 있는 것과 유사한 경향이였다.

3. 수용성 갈변물질 분획의 열처리 후 column chromatogram 패턴

수용성 갈변색소를 일정량 취하여 5 ml ampule에서 진공으로 탈기한 후 밀봉하여 100°C에서 1, 2, 3, 5, 11 및 20일까지 열처리한 후 Bio-Gel P-30 column

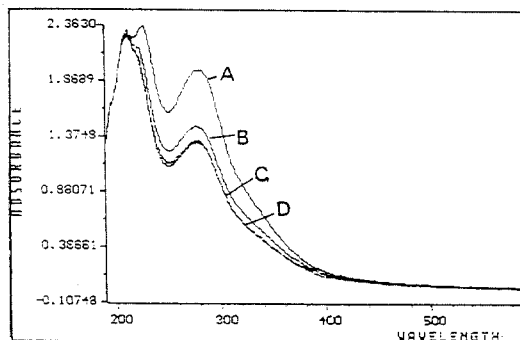


Fig. 3. Change of UV spectrum during browning reaction of red ginseng water extract at various heating temperature. A; 100°C, B; 80°C, C; 60°C, D; 40°C. Heating time; 4hrs.

chromatography하여 패턴을 조사한 결과는 Fig. 4와 같다. 주요 갈변물질의 패턴을 보면 초기에 용출되는 주 갈변물질의 피크가 1일째 O.D값이 약 0.70에서, 5일째 2.40, 20일째 3.20으로 계속 증가하는 패턴을 보이고 있으며, 두 번째 용출되는 주 갈변물질의 피크도 1일째 O.D값이 3.0, 5일째 3.90 그리고 20일째 5.0으로 계속 증가하는 결과를 보이고 있다. 즉, 가열 시간이 길어질수록 주 갈변물질의 O.D값이 계속 증가하는 결과였다. 이러한 결과는 이 등²⁹⁾이 보고한 고려홍삼의 수용성 갈변 물질 분리에서 두 개의 주된 피크로 분리되었는데, 그때 주 갈변물질속에 환원당, 총당, Folin 양성물질이 존재되어 있다고 보고하고 있다. 이 결과는 본 실험에 나타난 주 갈변물질을 열처리 했을 시 갈변물질의 양이 계속 증가되는 것은 환원당, 총당, Folin 양성물질이 축합반응이 되면서 주 갈변물질의 양이 증가되는 것으로 사료된다. Okada 등²⁹⁾은 glucose, glycine 및 탄산수소나트륨의 혼합용액을 120°C에서 10~180분까지 가열한 후 Sephadex G-75로 분리했을 때, 가열시간이 길어짐에 따라 분자량이 큰 물질로 변화된다고 보고하여 본 실험과 유사한 경향이였다.

4. 수용성 갈변물질 분획의 pH 처리에 따른 column chromatogram 패턴

수용성 갈변물질을 일정량 취하여 pH 3.0 및 8.0으로 조정하고 나서 Bio-Gel P-30 칼럼크로마토그래피를 행하고 나서 420 nm에서 흡광도를 조사한 결과는 Fig. 5와 같다. 무처리군과 비교할 때 pH 3.0에서는 저분자성 갈변물질의 양은 거의 변하지 않았으나 고분자성 갈변물질이 대량으로 생성되었고, pH 8.0에서는 고분자성 갈변물질은 거의 소실된 반면 저분자성 갈변물질의 양은 무처리군에 비해 약 20배 증가되었다. Wolfrom 등³⁰⁾은 반응 용액 산도가 높아짐에 따라 HMF의 형성은 촉진된다고 하였으며, 또한 amino-carbonyl 반응에서 염기성인 아미노기가 감소됨에 따라 반응액의 pH는 감소하며, 일반적으로 아미노산들은 그 등전점 이상의 pH에서 반응에 관여하게 된다고 하였다. Kato³¹⁾는 당과 아미노산을 사용한 model system에서 amino-carbonyl 반응이나 환원당만의 반응이 pH 3.0 이하에서는 pH가 증가할수록 갈변반응이 증가한다고 보고 하였으며, 中林³²⁾은 빛이 reductone의 산화를 촉진하기 때문에 갈변이 촉진된다고 보고하였다.

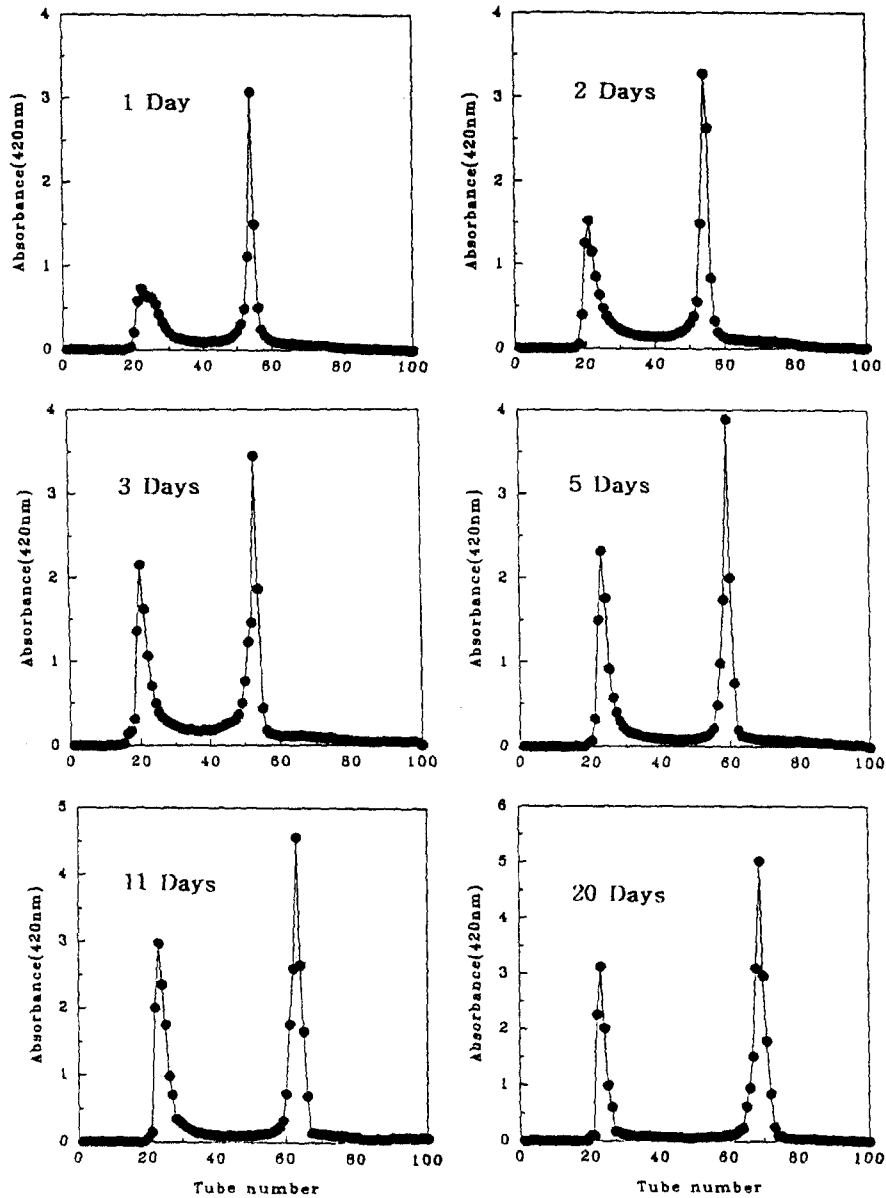


Fig. 4. Change in pattern of Bio-Gel P-30 column chromatography at different heating time ranges of red ginseng water extract. The column (1.2×75 cm) was eluted with distilled water, and 4 ml per each tube was collected at a flow rate of 12 ml/hr.

요 약

홍삼에 함유되어 있는 수용성 갈변물질의 특성 변화를 조사하기 위하여 홍삼분말을 물로 추출한 후 온도 및 시간별로 열처리했을 시 온도가 높을수록 시간이 경과할수록 갈변반응이 촉진되었고, pH는 온도가

높을수록 시간이 경과할수록 낮아졌다. 색도는 L, b값은 감소하고, a값은 증가되었으며, UV-spectrum는 반응온도가 높아지면 280 nm 흡수대에서 흡광도가 증가되었다. 수용성 갈변물질 분획을 열처리 및 pH 처리에 따라 Bio-Gel column chromatography하여 패턴을 조사한 결과 가열시간이 길어질수록 초기에

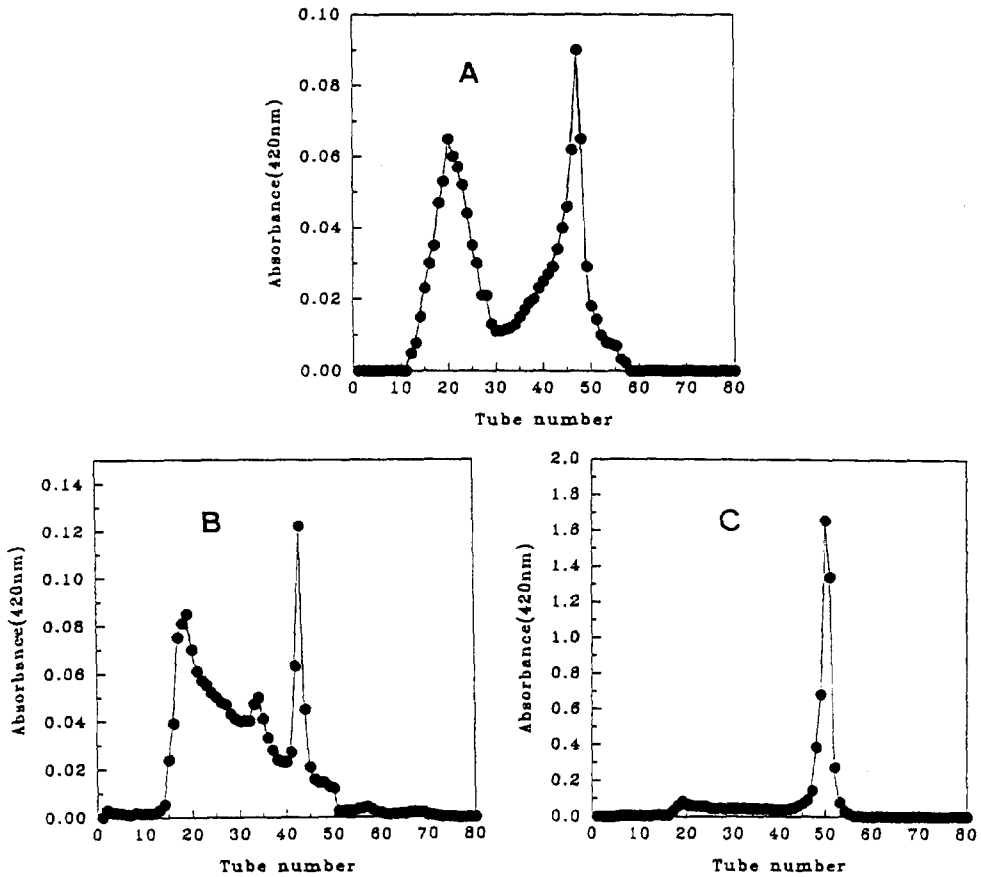


Fig. 5. Change in pattern of Bio Gel P-30 column chromatography at different pH treatment of red ginseng water extract. The column (1.2×7.5 cm) was eluted with distilled water, and 4 ml per each tube was collected at a flow rate of 12 ml/hr. A; control (pH 4.79), B; pH 3.0, C; pH 8.0.

용출되는 주 갈변물질 peak와 그 다음에 용출되는 peak 분획물의 갈변도가 계속 증가하였으며, pH 3.0에서는 고분자성 갈변물질의 양이 증가되었으나 pH 8.0에서는 저분자성 갈변물질의 양이 증가되었다.

인 용 문 헌

1. 市川朝子, 藤井聰, 河本正彦 : 日本食品工業學會誌, **22**, 159 (1975).
2. 山口直彦, 藤卷正生 : 日本食品工業學會誌, **21**, 6 (1974), *ibid*, **20**, 507 (1973), *ibid*, **20**, 159 (1973).
3. Kato, H., Kim, S. B., Hayase, F. and Chuyen, N. V. : *Agric. Biol. Chem.*, **49**, 3093 (1985).
4. Kawashima, S. : *Nagoya J. Med. Sci.*, **32**, 303 (1970).
5. Cole, S. J. : *J. Food sci.*, **32**, 246 (1967).
6. Rice, R. G., Kertesz, Z. I. and Stotz, E. H. : *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 1798 (1947).
7. Tan, T. L., Wolfrom, M. L. and Langer, A. W. : *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 5090 (1950).
8. Singh, B., Dean, G. R. and Cantor, S. M. : *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 517 (1948).
9. Wolfrom, M. L., Schuetz, R. D. and Cavalieri, L. F. : *J. Am. Chem., Soc.*, **71**, 3518 (1949).
10. Schroeder, L. J., Iacobellis, M. and Shellenberger, J. A. : *J. Food Sci.*, **27**, 350 (1962).
11. Pomeranz, Y., Jonson, J. A. and Shellenberger, J. A. : *J. Biol. Chem.*, **212**, 973 (1955).
12. Schroeder, L. J., Iacobellis, M. and Smith, A. H. : *J. Biol. Cehm.*, **27**, 350 (1962).
13. 김동연 : 한국농화학회지, **16**, 60 (1973).
14. 김상달, 도재호, 오훈일 : 한국농화학회지, **24**, 161 (1981).

15. 최강주, 김동훈 : 고려인삼학회지, **5**, 106 (1981).
16. 박명환, 성현순, 이철호 : 고려인삼학회지, **5**, 129 (1981).
17. 이광승, 최강주, 고성룡, 장진규, 양차범 : 고려인삼학회지, **12**, 121 (1988).
18. 도재호, 김경희, 장진규, 양재원, 이광승 : 한국식품과학회지, **21**, 480 (1989).
19. 도재호, 김상달, 오훈일, 홍순근 : 한국농화학회지, **25**, 295 (1982).
20. 이종원, 이성계, 도재호, 심기환 : 고려인삼학회지, **19**, 244 (1995).
21. 최강주, 김만옥, 홍순근, 김동훈 : 한국농화학회지, **26**, 330 (1983).
22. Okada, N., Ohata, T. and Ebine, H. G. : *Nippon Nogeigaku Kaishi*, **56**, 93 (1982).
23. Spark, J. J. : *J. Sci. Food Sci.*, **20**, 308 (1969).
24. Kato, H., Gomyo, T., Udaka, K. and Fujimaki, M. : *Nippon Nageigaku kaish.*, **25**, 559 (1971).
25. 최진호, 김우정 : 한국농화학회지, **25**, 51 (1981).
26. Burton, H. S., McWeeny, D. J. and Biltliffe : *J. Food Sci.*, **28**, 631 (1963).
27. Kato., H. : *Bull. Agr. Chem. Soc., Japan*, **20**, 273 (1958).
28. 中林敏郎 : 食品の變色とその化學, p. 226, 光學全書 (1967).