

수삼의 증숙 횡수에 따른 페놀산 함량 변화와 라디칼 소거활성

김영찬[#] · 홍희도 · 노정해 · 조장원 · 이영경 · 임주혁

한국식품연구원

(2007년 10월 30일 접수; 2007년 11월 30일 수리)

Changes of phenolic acid contents and radical scavenging activities of ginseng according to steaming times

Young-Chan Kim[#], Hee-Do Hong, Jeonghae Rho, Chang-Won Cho, Young-Kyung Rhee and Joo Hyuk Yim
Korea Food research Institute, Seongnam, 463-746, Korea
(Received October 30, 2007; Accepted November 30, 2007)

Abstract : This study was conducted to investigate the contents of the total phenolic compounds, and DPPH, ABTS radical scavenging activities of phenolic acid fractions of ginseng according to steaming times. Also the individual phenolic acid compositions and contents were analyzed by GC. The contents of the total phenolic compounds proportionally increased from 0.530 to 2.893% according to steaming times. Phenolic acid fractions were separated according to bound types, and the insoluble bound form fraction showed the highest contents followed by ester form fraction and free form fraction. The total contents of these three fractions (1.031-1.416%) were not significantly influenced by steaming times. Salicylic, cinamic, *p*-hydroxybenzoic, gentisic, vanillic, syringic, caffeic, ferulic acid were found in each fraction, and gentisic and ferulic acid were the major phenolic acid. Each phenolic acid fraction showed over 50% of DPPH and ABTS radical scavenging activities. There were no differences between the phenolic acid fractions according to binding types. Free radical scavenging activities were affected by a number of steaming times and augmented as steaming times increased.

Key words : Korean ginseng, steaming, phenolic acid, antioxidant activity

서 론

홍삼은 수삼을 증기 및 기타의 방법으로 찌서 말린 것으로 장기 보관 및 유통을 목적으로 한 가열처리 가공제품이다. 일반적으로 식품은 가열처리에 의하여 갈변반응이 일어나 색상의 변화와 특유의 향기 성분이 생성되어 기호성이 증진된다. 한방에서는 수치(修治)라 하여 한약재의 가열처리를 통하여 독성을 경감시키거나 부작용을 최소화하며, 치료효과를 높이는 방안으로 열처리가 이용되어 왔다. 오미자¹⁾, 결명자²⁾, 치커리³⁾ 등을 볶음처리 하였을 경우 추출수율이 증대되고 이미, 이취 등이 제거 되어 기호성이 증진되며, 과실류의 경우 열처리에 의하여 폴리페놀 및 플라보노이드 함량의 증가와 더불어

항산화 활성이 증가된다고 알려져 있다⁴⁾.

특히 홍삼의 경우에는 열처리에 의하여 ginsenoside의 C-20 위치에 결합한 당이 이탈하거나, C-20 위치의 수산기의 이성화에 의하여 Rh₂, Rg₃, Rg₅, Rs₄ 등이 생성되며, 이들은 강한 항암작용을 하는 것으로 알려져 있다. 또한 Maillard 반응에 의해 생성된 Arg-Fru-Glc 중합체는 혈류개선 효과가 뛰어나며⁵⁾, maltol은 강한 활성산소 소거작용을 가지는 것으로 보고되고 있다⁶⁾. 열처리한 홍삼의 경우 천일 및 열풍 건조한 백삼과 비교할 때 외피색과 내부조직에 있어서도 큰 차이를 보이며, 다당체의 함량 및 구성당의 조성도 다르게 나타나 관능적 특성뿐만 아니라 생리활성에서도 큰 차이를 나타낸다고 알려져 있다⁷⁾.

활성산소는 인체에 해가 되는 슈퍼옥사이드 라디칼 (superoxide radical, ·O₂-), 하이드록시 라디칼 (hydroxyl radical, ·OH), 과산화수소 (hydrogen peroxide, H₂O₂), 일중항산소

[#]본 논문에 관한 문의는 이 저자에게로
(전화) 031-780-9145; (팩스) 031-780-9285
(E-mail) yckim@kfri.re.kr

(singlet oxygen, 1O_2)와 같은 산소화합물을 생성하는 것으로, 체내 활성산소의 과잉은 세포 구성성분인 지질, 단백질, 핵산, 당, DNA 등에 산화적 손상을 일으켜 세포의 정상적인 대사를 저해하기도 하며, 이로 인하여 암, 심장질환, 동맥경화, 소화기질환, 자가면역질환 등의 각종 질병과 노화를 일으키는 것으로 알려져 있다^{8,9)}. 식이에 의한 천연 항산화제의 섭취는 체내의 활성산소를 효과적으로 제거할 수 있으며, 식물체의 2차 대사산물인 polyphenol 화합물의 활성산소 소거활성이 *in vivo*와 *in vitro*에서 확인되고 있어 식품 중 항산화 물질의 존재 및 함량은 기능성과 관련하여 매우 중요한 논제가 되고 있다.

인삼으로부터 gentisic acid, ferulic acid, p-hydroxybenzoic acid 등 10여종의 페놀산이 확인되었으며, Choi 등¹⁰⁾은 백삼으로부터 유리형, 에스테르형, 결합형 페놀산을 분리하여 이들의 항산화 활성을 보고하였고, Jung 등¹¹⁾도 GC-MS를 이용하여 12종의 페놀산을 분리하였다. Han 등¹²⁾은 개별 사포닌 Rg₁, Re, Rb₁과 페놀성 물질인 maltol, salicylic acid, vanillic acid의 항산화 효과를 시험하였으며, 이외에도 인삼의 활성산소 소거활성¹³⁾, 방사선 조사시 항산화 관련 효소활성에 미치는 영향¹⁴⁾, 인체 내 지질대사에 미치는 영향¹⁵⁾ 등이 보고되었다.

현재까지의 인삼에 대한 성분조성과 항산화 활성 연구는 백삼과 홍삼을 대상으로 주로 이루어 졌으며, 열처리 (증숙) 횟수에 따른 이화학적 특성 변화, 생리활성 변화, 물성학적 변화 등에 관한 연구는 미미한 실정이다. 따라서 본 연구는 수삼의 증숙 횟수에 따라 총페놀 화합물의 함량변화, 결합 형태별 페놀산 분획의 함량을 측정하고, GC로 각 페놀산의 조성 및 함량을 조사하였다. 또한 증숙 횟수에 따른 항산화 활성의 변화를 살펴보기 위하여 메탄올 추출물을 이용하여 DPPH, ABTS 라디칼 소거활성을 시험하였다.

재료 및 방법

실험재료

실험에 사용된 인삼은 경기도 안성인삼조합에서 2007년 4월에 수확한 5년근 수삼을 사용하였다. 세척한 수삼은 1회에서 3회 증숙까지는 90°C에서 1시간 증자 후, 열풍건조기를 이용하여 50°C에서 36시간 건조하였다. 4-6회 증숙은 90°C에서 2시간 증숙 후, 열풍건조기를 이용하여 50°C에서 36시간 건조하였다. 7, 8회 증숙은 95°C에서 3시간 증숙 후, 열풍건조기를 이용하여 50°C에서 36시간 건조하였으며, 마지막 9회 증숙 후 건조 시간은 48시간으로 하였다. 건조된 시료는 분쇄기(CyclotecTM 1093, FOSS Co., Denmark)로 100 mesh

이하로 분쇄하여 4°C에서 보관하면서 실험에 사용하였다.

총페놀 화합물 함량

시료의 총페놀 화합물 함량은 Folin-denis 방법으로 비색 정량하였다¹⁶⁾. 건조 시료를 메탄올에 10 mg/ml 농도로 녹인 시료 1 ml와 Folin 시약 1 ml를 혼합하여 실온에서 3분간 정치한 뒤 10% Na₂CO₃ 용액 1 ml를 가하여 혼합한 후 실온에서 1시간 정치한 후 700 nm에서 흡광도를 측정하였다. 총페놀 화합물 함량은 gallic acid를 이용하여 검량곡선을 작성하고 gallic acid에 대한 당량으로 환산하였다.

유리형, 에스테르형 결합형 페놀산 획분의 분리

백삼으로부터 유리형, 에스테르형, 결합형 페놀산 획분은 Krygier 등¹⁷⁾의 방법에 따라 분리하였다. 즉, 일정량의 분말 시료에 methanol/acetone/water (6/6/4, v/v/v)의 혼합용매를 가하여 상온에서 12시간씩 3회 반복 추출하여 3,000×g에서 20분간 원심분리하여 상층액은 유리형, 에스테르형 페놀산 분석에 사용하였고, 잔사는 결합형 페놀산 분리 시료로 사용하였다. 위에서 분리한 상층액을 농축하여 6 N HCl로 pH 2로 조정하여 여기에 동량의 n-hexane을 가하여 3회 세척한 후 diethyl ether/ethyl acetate (1/1, v/v)를 가하여 유리형 페놀산을 추출하였다. 남은 물층은 4 N NaOH를 가하여 4시간 동안 실온에서 가수분해 한 후 6 N HCl로 pH 2로 조정하여 n-hexane으로 세척 한 후 에스테르형 페놀산을 diethyl ether/ethyl acetate (1/1, v/v)로 추출하였다. 결합형 페놀산은 원심 분리 후 남은 잔사를 4 N NaOH로 4시간 동안 실온에서 가수분해 후 에스테르형 페놀산과 동일한 방법으로 분리하였다.

GC에 의한 페놀산의 분리

GC에 의한 페놀산의 분리는 Choi 등¹⁸⁾의 방법에 따라 분석하였다. 즉, 건조 시료 1 mg에 BSTFA (bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide)/pyridine (2.5/1, v/v) 1 ml 가하여 80°C에서 30분간 반응시켜 TMS 유도체를 조제하였다. 유도체화된 시료는 ZB-50 capillary column (0.25 mm×30 m, Phenomenex Co., USA)을 사용하여 GC (Hewlett Packard 6890 Series, USA)로 분석하였다. 분석조건은 초기온도 120°C (3분간 유지)에서 250°C까지 분당 6분씩 승온하고 250°C에서 3분간 유지하였다. 주입구의 온도는 230°C, 검출기 온도는 260°C였으며 flame ionization detector로 검출하였다. 운반 가스는 질소를 분당 1 ml로 흘렸으며 split ratio는 1:50이었다. 분리된 페놀산은 표준 페놀산의 retention time과 비교하였으며, 각 페놀산의 함량은 표준 페놀산의 peak area로부터

표준곡선을 작성하였다.

DPPH radical 소거능 시험

DPPH (α, α -diphenyl- β -picrylhydrazyl) 라디칼에 대한 소거활성은 Blois 등¹⁹⁾의 방법에 따라 시험하였다. 에탄올 적정량에 시험액 0.2 ml와 4×10^{-4} M DPPH 용액 0.8 ml를 가하여 10초간 혼합한 후 10분간 실온에서 방치 후 525 nm에서 흡광도를 측정하였다. DPPH 라디칼 소거활성은 대조구에 대한 시료 첨가구의 흡광도를 비교하여 다음과 같이 계산하였다.

$$\text{Inhibition (\%)} = (\text{Control O.D.} - \text{Sample O.D.}) / \text{Control O.D.} \times 100$$

ABTS radical 소거능 시험

ABTS (2,2'-azino-bis(3-ethylbenzthiazoline-6-sulfonic acid) radical 소거능은 Van den Berg 등²⁰⁾의 방법을 일부 변형하여 측정하였다. 2.0 mM AAPH (2,2'-azobis(2-amidinopropane dihydrochloride)를 radical 유도제로 사용하고, 150 μ M ABTS와 혼합하였다. 혼합액은 55°C에서 1시간 동안 반응시키고, 냉각 후 시료액과 반응시켜 734 nm에서 흡광도를 측정하였다.

결과 및 고찰

총페놀 화합물 함량 및 페놀산 획분 수율

수삼의 증숙 횟수에 따른 총페놀 화합물 함량과 페놀산 획분의 추출 수율을 조사한 결과는 Table 1과 같다. 수삼의 총페놀 화합물 함량은 0.42%였으며, 증숙 횟수가 증가함에 따라 총페놀 함량도 0.53%에서 2.89%로 증가하였으며, 5회 증숙 이후 급격한 증가를 보이는 것으로 나타났다. 현재 홍삼 가공업체의 경우 1-3회 정도 증숙하는 것으로 알려져 있으며, Lee 등²¹⁾은 홍삼을 60% 에탄올로 추출시 1.3%의 페놀화합물이 함유되었다고 보고하였는데, 본 실험에서는 9회 증숙시

2.89%로 증숙에 의한 총페놀 함량이 2배 이상 증가됨을 알 수 있다. 또한 고온 고압처리한 수삼의 경우에도 처리 온도가 높아지고, 처리 시간이 길어질수록 총페놀 화합물의 함량이 증가된다고 보고되었다²²⁾.

식물체내에서 페놀산은 유리형 (free form), 에스테르형 (esterified form), amide 결합형 (insoluble bound form)으로 존재한다. 페놀산의 결합 형태에 따른 획분의 추출수율은 증숙을 7회 까지 한 경우에는 결합형 (0.43-0.56%), 에스테르형 (0.30-0.50%), 유리형 (0.13-0.32%)의 순이었다. 그러나 9회 증숙하였을 경우에는 에스테르형이 1.01%로 가장 높았고, 결합형이 0.34%, 유리형이 0.06%였다. 유리형 페놀산 획분의 경우 증숙 처리하지 않은 수삼의 경우 0.20%였으며, 5회 증숙까지는 0.16-0.18%로 큰 차이를 보이지 않고, 9회 증숙한 경우 0.06%로 급격하게 감소하였다. 에스테르형 페놀산 획분의 경우 수삼의 경우 0.43%였으며, 5회 증숙시까지는 0.30-0.40%로 거의 비슷한 함량을 보였다. 7회 이상 증숙시 에스테르형 페놀산 획분의 함량이 증가하는 경향으로, 7회 증숙시 0.50%, 9회 증숙시 1.01%로 2배 이상의 증가를 보였다. 결합형 페놀산 획분의 경우 앞의 두 결합 형태와 다소 다른 경향을 보였는데, 수삼과 1회 증숙시 함량이 각각 0.43%와 0.56%로 약간 증가하는 경향을 보이다가 3회 증숙시 0.82%로 가장 높은 함량을 나타내었다. 그러나 증숙 횟수가 증가할수록 오히려 함량이 감소하는 경향을 보여 9회 증숙시는 0.34%로 가장 낮은 함량을 보였다. 즉, 결합형 페놀산 획분의 경우 3회 증숙 시점을 기준으로 함량의 증가와 감소가 증숙 횟수에 비례하여 대칭적인 함량 구조를 나타내는 것으로 나타났다.

증숙 횟수에 따른 각 페놀산 획분의 함을 계산하면 1.07-1.41%로 3회, 7회, 9회 증숙한 경우가 유의적으로 높은 함량을 나타내었다. 이는 증숙 횟수에 따라 유리형, 에스테르형, 결합형 페놀산 획분의 분포가 다르게 나타나고 있음을 알 수 있다. 9회 증숙시 유리형 페놀산 획분의 급격한 감소를 관찰할 수 있는데 이는 증숙 횟수가 많아질수록 증숙 과정 중

Table 1. Total phenolic compound and yields of free, esterified, and insoluble-bound form phenolic acids in steamed ginseng (% dry-basis)

	Total phenol	FPA ¹⁾	EPA	BPA	Sum
F ²⁾	0.42±0.07 ³⁾	0.20±0.02	0.43±0.03	0.43±0.02	0.88±0.03
1	0.53±0.06	0.17±0.02	0.30±0.02	0.56±0.04	1.03±0.03
3	0.60±0.03	0.14±0.01	0.45±0.03	0.82±0.04	1.41±0.06
5	1.81±0.09	0.18±0.03	0.40±0.03	0.59±0.02	1.17±0.11
7	2.12±0.06	0.32±0.02	0.50±0.05	0.56±0.01	1.38±0.09
9	2.89±0.12	0.06±0.01	1.01±0.04	0.34±0.03	1.41±0.12

¹⁾ FPA : free form, EPA : esterified form, BPA : insoluble-bound form.

²⁾ F : fresh ginseng, 1-9: number of steaming times.

³⁾ Values are mean±S.E.(n=3).

Table 2. DPPH radical scavenging activity of methanol extract and phenolic acid fractions of ginseng prepared by steaming

	DPPH radical scavenging activity (%)			
	MeOH extract	FPA ¹⁾	EPA	BPA
F ²⁾	11.3±3.0 ³⁾	13.1±1.7	12.7±1.9	34.0±1.4
1	12.9±2.6	16.9±1.0	16.8±1.3	33.8±1.8
3	14.1±2.0	27.7±2.4	18.5±2.0	25.5±1.4
5	33.3±1.6	59.6±3.1	48.6±2.3	48.9±2.2
7	54.6±2.3	53.7±1.5	51.8±1.8	42.4±2.1
9	58.7±2.8	49.8±1.1	44.8±2.1	58.1±2.9

¹⁻³⁾ See foot not of Table 1.

유리형 페놀산이 인삼 동체 외부로 용출되는 것으로 생각된다. 에스테르형 페놀산의 경우 세포 조직 내에서 lignin, lignan, coumarin 등과 ester 결합 형태로 중합체를 이루고 있는데, 증숙 횟수가 증가 (7회 이상)할수록 함량이 높아지는데 이는 열처리에 의하여 ester 결합이 분해된 결과로 생각된다.

획분별 페놀산 조성 및 함량

증숙 횟수에 따른 페놀산 획분 내의 페놀산 조성 및 함량을 GC로 분석한 결과는 Table 2와 같다. 유리형 페놀산 분석에서는 salicylic, cinnamic, p-hydroxybenzoic, gentisic, vanillic, ferulic acid가 확인되었으며, 함량은 22.98-4.90 mg%로 증가에 의한 함량 차이를 보였다. 반면 에스테르형과 결합형에서 검출된 syringic acid와 caffeic acid는 검출되지 않았다. Salicylic acid의 경우 수삼과 1회 증숙시까지는 검출되지 않다가 3회 증숙시 부터 검출되었다. 증숙 횟수가 증가할수록 페놀산 함량은 감소하는 경향을 보였으며, vanillic acid는 수삼의 경우 6.96 mg%에서 9회 증숙시 0.06 mg%로 급격한 감소를 보였다. 이는 유리형 페놀산 획분의 함량이 9회 증숙시 급격하게 감소하는 경향과 유사하였다. 에스테르형 페놀산 획분에서는 유리형 페놀산 획분에서 검출된 페놀산 외에 syringic acid와 caffeic acid가 더 검출되었다. 페놀산의 함량은 53.43-156 mg%로 9회 증숙시 가장 높은 함량을 보였다. Salicylic acid와 caffeic acid는 각각 5회, 7회 증숙 이후에 검출되었다. 각 페놀산 중 cinnamic, p-hydroxybenzoic, vanillic acid는 증숙 횟수가 증가할수록 감소하는 경향을 보였고, gentisic acid와 syringic acid는 증가하는 경향을 보였다. 특히 gentisic acid는 수삼의 경우 9.28 mg%에서 9회 증숙시 68.44 mg%로 급격한 증가를 보였다. 에스테르형 페놀산 획분의 경우 ferulic acid와 gentisic acid가 주된 페놀산으로 확인되었으며 증숙 횟수에 따라 약간의 차이는 있으나 이 두 페놀산의 전체 페놀산 함량의 50-90%를 차지하였다. 결합형 페놀산 획분의 경우 페놀산 함량이 2.92-13.76

mg%로 유리형, 에스테르형 획분에 비하여 낮은 함량을 보였다. 이는 crude 상태의 결합형 페놀산 획분의 함량은 오히려 유리형, 에스테르형 페놀산 획분보다 높은 결과와 비교할 때 상반된 결과를 보이고 있다. 이는 결합형 페놀산 획분의 경우 저분자 페놀산뿐만 아니라 가수분해 되지 않은 중합형 페놀 화합물이 함께 추출되어 나온 결과로 생각된다. 또한 증숙 횟수에 비례하여 페놀산 함량이 감소하는 경향을 보이고 있으며, cinnamic acid와 p-hydroxybenzoic acid는 과도한 증숙 (7회 이상)에 의해 검출되지 않았다.

이상의 결과를 볼 때 결합 형태에 따른 페놀산의 조성 및 함량은 증숙 횟수에 따라 큰 차이를 보이는 것을 알 수 있었다. 페놀산 함량은 에스테르형 > 유리형 > 결합형의 순으로 나타났다. Choi 등¹⁰⁾은 백삼의 페놀산 함량이 유리형 > 결합형 > 에스테르형 순이었다는 보고하였다. 또한, Jung 등¹¹⁾은 홍삼 페놀산 함량이 에스테르형, 유리형, 결합형이 각각 20.68, 4.14, 1.99 mg%로 함량의 차이는 있으나 본 연구 결과와 유사한 경향을 보고한 바 있다.

페놀산 획분의 라디칼 소거활성

증숙 횟수에 따른 홍삼의 메탄올 조추출물과 페놀산 획분의 DPPH, ABTS 라디칼 소거활성을 시험한 결과는 Table 3, 4와 같다. 메탄올 조추출물을 10 mg/ml 농도로 처리하였을 경우 수삼의 경우 11.3%의 소거활성을 보였고, 3회 증숙까지는 14.1%로 활성의 변화가 없는 것으로 나타났다. 그러나 5회 이상 증숙시 33.3-58.7%로 증숙에 의한 활성 변화가 관찰되었다. 유리형과 에스테르형 페놀산 획분의 경우 3회 증숙까지는 라디칼 소거활성이 크게 증가 되지 않았으나, 5회 이상 증숙시 44.8-59.6%의 라디칼 소거활성의 증가를 보였다. 반면 결합형의 경우는 수삼과 3회 증숙시 25.5-34.0%의 라디칼 소거활성을 보여 다른 획분에 비하여 다소 높게 나타났다. 그러나 5회 이상 증숙시에는 메탄올 조추출물과 유리형, 결합형 페놀산 획분과 유의적인 차이가 없는 것으로 나타났다.

ABTS 라디칼의 경우 증숙하지 않은 수삼과 1회 증숙한

Table 3. ABTS radical scavenging activity of methanol extract and phenolic acid fractions of ginseng prepared by steaming.

	ABTS radical scavenging activity (%)			
	MeOH extract	FPA ¹⁾	EPA	BPA
F ²⁾	12.2±5.2 ³⁾	7.32±1.7	10.9±2.6	51.2±4.3
1	20.7±0.9	26.8±2.6	16.9±0.9	46.3±1.7
3	67.1±0.9	43.9±2.6	14.6±1.7	34.2±0.9
5	64.6±0.9	47.6±2.6	62.2±9.5	63.4±5.2
7	67.1±1.7	51.2±1.7	68.3±7.8	52.4±6.9
9	68.3±0.8	82.9±3.4	56.1±3.4	74.4±4.3

¹⁻³⁾ See foot not of Table 1.

Table 4. Free, esterified, and insoluble-bound phenolic acids contents of steamed ginseng (mg%, dry basis)

Free phenolic acids	F ¹⁾	1	3	5	7	9
Salicylic acid	t ²⁾	t	0.84±0.1	1.28±0.6	0.96±0.3	0.08±0.0
Cinnamic acid	4.94±0.2 ³⁾	2.22±0.4	0.16±0.1	0.38±0.2	0.31±0.1	0.10±0.0
p-hydroxybenzoic acid	5.31±0.3	1.57±0.7	0.54±0.3	0.31±0.1	0.53±0.2	0.09±0.0
Gentisic acid	3.15±0.3	5.12±0.6	8.41±1.0	11.10±1.2	19.01±1.1	3.62±0.3
Vanillic acid	6.96±0.7	3.18±0.6	1.22±0.8	0.56±	0.58±0.3	0.06±0.0
Syringic acid	t	t	t	t	t	t
Caffeic acid	t	t	t	t	t	t
Ferulic acid	2.62±0.4	2.05±0.4	2.02±0.9	2.66±0.9	5.31±1.0	0.95±0.1
Sum	22.98±2.4	14.14±1.2	13.19±2.7	16.29±2.1	26.7±3.3	4.9 ±0.7
Esterified phenolic acids						
Salicylic acid	t	t	t	0.47±0.2	0.70±0.2	2.11±0.3
Cinnamic acid	11.47±1.2	6.17±1.1	6.13±1.3	5.84±0.9	3.65±0.9	4.43±0.4
p-hydroxybenzoic acid	9.42±0.9	4.30±0.7	4.41±1.2	4.47±1.0	2.58±1.2	3.46±0.7
Gentisic acid	9.28±1.3	11.89±0.5	21.61±0.9	32.12±3.2	42.63±2.5	68.44±2.4
Vanillic acid	16.54±1.1	9.17±1.3	9.40±1.0	8.91±2.1	3.29±1.0	2.64±1.0
Syringic acid	0.44±0.1	0.29±0.1	0.38±0.1	2.19±0.8	2.15±0.9	2.68±0.9
Caffeic acid	t	t	t	t	0.84±0.2	1.90±0.7
Ferulic acid	30.10±2.1	21.61±3.1	30.99±2.4	29.33±2.1	34.12±2.3	71.06±5.8
Sum	77.25±4.6	53.43±7.5	72.92±6.6	83.33±3.4	89.96±7.5	156.72±9.7
Insoluble-bound phenolic acids						
Salicylic acid	t	t	t	1.08±0.3	0.73±0.2	0.54±0.0
Cinnamic acid	0.25±0.1	1.26±0.3	0.87±0.2	0.79±0.2	0.45±0.0	t
p-hydroxybenzoic acid	t	1.29±0.2	0.80±0.2	0.54±0.1	t	t
Gentisic acid	2.68±0.3	7.52±1.0	7.86±0.8	4.35±0.9	2.44±0.6	0.53±0.1
Vanillic acid	0.17±0.1	0.69±0.1	0.93±0.2	t	t	0.39±0.1
Syringic acid	0.25±0.1	0.89±0.1	1.22±0.6	0.90±0.1	0.83±0.2	0.41±0.0
Caffeic acid	0.18±0.0	0.66±0.0	0.61±0.1	1.09±0.1	0.56±0.2	0.41±0.0
Ferulic acid	0.75±0.1	1.45±0.2	1.25±0.3	1.06±0.2	0.84±0.3	0.64±0.1
Sum	4.28±0.5	13.76±2.1	13.54±0.7	9.81±2.1	5.85±1.2	2.92±0.6

^{1,3)} See foot note of Table 1.

²⁾ t : trace.

메탄올 조추출물이 12.2-20.7%의 라디칼 소거활성을 보였고 3회 이상 증숙시 64.6-68.3%의 라디칼 소거활성을 보여 증숙에 따른 차이는 없었다. 유리형의 경우에는 증숙하지 않은 수삼(7.3%)에 비해서 3회에서 7회 증숙시 까지 43.9-51.2%로 활성이 증가하였으며, 9회 증숙시는 82.9%의 가장 높은 활성

을 보였다. 에스테르형의 경우는 5회 이상 증숙시 활성이 60% 이상 증가하는 것으로 나타났다. 반면 결합형의 경우 증숙하지 않은 수삼 뿐만 아니라 모든 처리구에서 34.2-74.4%의 라디칼 소거활성을 보여 증숙에 의한 뚜렷한 활성 차이는 없는 것으로 여겨진다. 실험에 사용된 라디칼의 종류와 각 인

삼의 페놀산 분획에서 활성의 차이를 보이는 것은 페놀산의 결합형태가 다르며, 증숙 횡수에 따라 결합형태가 다른 페놀산의 추출 양상이 다른 것에 기인한 것으로 판단된다.

가열처리는 식품의 화학적, 물리적 변화를 가져오며, 특히 특정 성분의 감소 또는 강화와 추출수율, 생리활성의 증가를 가져온다. 고온 고압 처리한 배의 경우 폴리페놀 화합물의 함량이 증가하고 항산화 활성이 높아진다고 보고되었다⁴⁾. 인삼의 경우에도 열처리에 의하여 유리당, 폴리페놀 화합물, 산성 다당체, ginsenoside의 함량이 변화하며, 항산화 활성도 증가하는 것으로 보고되었다²²⁾. 또한 Kang 등²³⁾은 열처리한 인삼으로부터 생성된 20(S)-Rg₃, 20(R)-Rg₃, Rk₁, Rg₅의 hydroxyl radical 소거활성을 보고한 바 있으며, 서양삼의 경우에도 열처리에 의하여 갈변 물질이 2-9배 까지 증가하며, 항산화 활성 또한 유의적으로 증가하였다²⁴⁾.

이상의 결과를 볼 때 인삼의 열처리는 인삼의 물리적인 조직 변화뿐만 아니라 인삼 성분의 화학적 변화를 일으키며, 폴리페놀 화합물, 갈변 물질 등에 의한 항산화 활성의 증가를 가져오는 것으로 생각된다. 또한 열처리시 가열 온도, 시간, 열처리 횡수에 따라 다양한 양상의 물리·화학적 특성 변화를 일으키므로, 이들은 인삼의 열처리 제조 공정상의 중요한 공정 변수로 작용할 것으로 생각된다.

요 약

본 연구는 증숙 횡수에 따른 인삼의 총페놀 화합물 함량과 페놀산 획분의 DPPH, ABTS 라디칼 소거활성을 시험하고, 개별 페놀산 조성과 함량을 GC로 분석하였다. 총페놀 함량은 0.53-2.89%로 증숙 횡수에 비례하여 증가하였다. 결합 형태에 따른 페놀산 획분의 함량은 결합형 >에스테르형 >유리형 순으로 나타났으며, 이들 세 획분의 총량 (1.03-1.41%)은 증숙 횡수에 영향을 받지 않았다. 각 획분에서 salicylic, cinnamic, p-hydroxybenzoic, gentisic, vanillic, syringic, caffeic, ferulic acid가 확인되었으며, 이 중 gentisic acid와 ferulic acid가 주된 페놀산으로 50% 이상을 차지하였다. 각 페놀산 획분은 50% 이상의 DPPH와 ABTS 라디칼 소거활성을 보였으며, 결합형태에 따른 페놀산 획분 간에는 큰 차이가 없었다. 반면 각 획분별로 증숙 횡수에 따라 라디칼 소거활성이 차이를 보였으며, 증숙 횡수가 증가할수록 라디칼 소거활성도 증가하는 경향을 보였다.

인용문헌

1. Mock, C. K., Song, K. T., Lee, S. K., Na, Y. J., Park, J. H.,

- Kwon, Y. A. and Lee, S. J. : Optimization of roasting process as pretreatment for extraction of omija(*Schizandra chinensis* Baillon). *Korean J. Food Sci. Technol.* **33**, 333-337 (2001).
2. Hong, M. J., Lee, G. D., Kim, H. K. and Kwon J. H. : Changes in functional and sensory properties of chicory roots. *Korean J. Food Sci. Technol.* **30**, 413-418 (1998).
3. Kim, J. K., Ha, W. D., Ha, J. H., Moon, K. D. and Chung, S. K. : Changes of volatiles flavor components on roasting conditions in *Cassia tora* seeds. *Korean J. Food Sci. Technol.* **27**, 736-741 (1995).
4. Hwang, I. G., Woo, K. S., Kim, T. M., Kim, D. J., Yang, M. H. and Jeong, H. S. : Change of physicochemical characteristics of Korean pear(*Pyrus pyrifolia* Nakai) juice with heat treatment conditions. *Korean J. Food Sci. Technol.* **38**, 342-347 (2006).
5. Okuda, H. : Medicinal Korean ginseng 95. Kyoritsu Pub. Co., Tokyo, Japan, P. 233 (1995).
6. Shin, J. G., Park, J. W., Pyo, J. K., Kim, M. S. and Chung, M. H. : Protective effects of a ginseng component, maltol(2-methyl-3-hydroxy-4-pyron) against tissue damages induced by oxygen radicals. *Korean J. Ginseng Sci.* **14**, 187-190 (1990).
7. Kwak, Y. S., Shin, H. J., Song, Y. B., Kyung, J. S., Wee, J. J. and Park, J. D. : Effect of oral administration of red ginseng acidic polysaccharide(RGAP) on the tumor growth inhibition. *J. Ginseng Res.* **29**, 176-181 (2005).
8. Zwart, L. L., Meerman, J. H. N., Commandeur, N. M. and Verneulen, N. P. E. : Biomarkers of free radical damage applications in experimental animals and in humans. *Free Rad. Biol. & Med.* **26**, 202-226 (1999).
9. Lodovici, M., Guglielmi, F., Meoni, M. and Dolara, P. : Effect of natural phenolic acids on DNA oxidation in vitro. *Food and Chem. Toxicol.* **39**, 1205-1210 (2001).
10. Choi, C. S., Kim, K. I., Hong, H. D., Choi, S. Y., Lee, Y. C., Kim, K. T., Rho, J., Kim, S. S. and Kim, Y. C. : Phenolic acid composition and antioxidative activity of white ginseng(*Panax ginseng* C.A. Meyer) *J. Ginseng Res.* **30**, 22-30 (2006).
11. Jung, M. Y., Jeon, B. S. and Bock, J. Y. : Free, esterified, and insoluble-bound phenolic acids in white and red Korean ginseng(*Panax ginseng* C.A. Meyer). *Food Chem.* **79**, 105-111 (2000).
12. Han, B. H., Park, M. H., Han, Y. N. and Shin, S. C. : Studies on the antioxidant components of Korean ginseng(), Anti-fatigue active components. *Yakhak Hoeji* **28**, 231-235 (1984).
13. Kim Y. K., Guo, Q. and Packer, L. : Free radical scavenging activity of red ginseng aqueous extracts. *Toxicol.* **172**, 149-156 (2002).

14. Kim, D. J. and Chang, C. C. : The effects of red ginseng extracts on antioxidant enzyme activities and lipid peroxidation of the kidney in γ -postirradiated mice. *Korean J. Ginseng Sci.* **18**, 25-31 (1994).
15. Kim, S. H. and Park, K. S. : Effects of panax ginseng extract on lipid metabolism in humans. *Pharmacol. Res.* **48**, 511-513 (2003).
16. AOAC. : Official methods of analysis. 15th ed. Association of official analytical chemists. Washington DC. Cd 8-35 (1990).
17. Krygier, K., Sosulski, F. and Lawrence, H. : Free, esterified and insoluble-bound phenolic acids. 1. Extract and purification procedure. *J. Agric. Food Chem.* **30**, 330-334 (1982).
18. Choi, C. S., Kim, K. I., Hong, H. D., Choi, S. Y., Lee, Y. C., Kim, K. T., Rho, J., Kim, S. S. and Kim, Y. C. : Phenolic acid composition and antioxidative activity of white ginseng (*Panax ginseng*, C.A. Meyer). *J. Ginseng Res.* **30**, 22-30 (2006)
19. Blois, M. S. : Antioxidant determination by the use of a stable free radical. *Nature.* **181**, 1199-1200 (1958).
20. Van den Berg, R., Haenen, G.R., Van den Berg, H. and Bast, A. : Applicability of an improved Trolox equivalent antioxidant capacity(TEAC) assay for evaluation of antioxidant capacity measurements of mixtures. *Food Chem.* **66**, 511-517 (1999).
21. Lee, H. O., Lee, J. W., Lee, S. K., Do, J. H. and Sung, H. S. : Antioxidant effect of Korean red ginseng extract on aqueous linoleic acid and LDL. *Agric. Chem. Biotechnol.* **40**, 283-288 (1997).
22. Yang, S. J., Woo, K. S., Yoo, J. S., Kang, T. S., Noh, Y. H., Lee, J. S. and Jeong, H. S. : Change of Korean ginseng components with high temperature and pressure treatment. *Korean J. Food Sci. Technol.* **38**, 521-525 (2006).
23. Kang, K. S., Kim, H. Y., Yamabe, N. and Yokozawa, T. : Stereospecificity in hydroxyl radical scavenging activities of four ginsenosides produced by heat processing. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **16**, 5028-5031 (2006).
24. Kang, K. S., Yamabe, N., Kim, H. Y., Okamoto, T., Sei, Y. and Yokozawa, T. : Increase in the free radical scavenging activities of American ginseng by heat processing and its safety evaluation. *J. Ethnopharmacol.* **113**, 225-232 (2007).