

紅蔘抽出物 및 濃縮物の 마이야르 褐色化反應 촉진에 미치는 아미노酸 및 糖의 영향

李光承 · 崔康注 · 金萬旭 · 梁且範*

韓國人蔘煙草研究所

*瀋陽大學校 食品營養學科

(1990년 3월 12일 접수)

Effects of Amino Acids and Sugars on the Maillard Browning Reactions during Extraction and Concentration of Red Ginseng

Kwang Seung Lee, Kang Ju Choi, Man Wook Kim and Cha Bum Yang*

Korea Ginseng and Tobacco Research Institute, Taejeon 305-345 and,

*Department of Food and Nutrition, Hanyang University, Seoul 133-070, Korea

(Received March 12, 1990)

Abstract □ Browning intensity is a major factor to estimate the quality of red ginseng or red ginseng products. The Maillard type of browning reaction proceeds nonenzymatically during extraction and concentration of red ginseng. The present studies were carried out to investigate the effects of amino acids and sugars on the browning reaction during extraction and concentration of red ginseng. Red ginseng was pulverized to 115 mesh and then tenfold (v/w) of water was added to the powder to make the substrate of red ginseng. Solution (0.1M) of fourteen amino acids and of four sugars were added to the substrates of red ginseng powder and these were then extracted and concentrated to examine their browning intensities. Amino acids were more effective than sugars in accelerating the browning reaction. Acceleration of the browning reaction in the concentrate was in the order of arginine>histidine>glycine>alanine>lysine phenyl alanine>aspartic acid>leucine>threonine>glutamic acid>tyrosine>valine>isoleucine>methionine for amino acids, and was glucose>fructose>sucrose, maltose for sugars.

Keywords □ *Panax ginseng*, red ginseng, extract, browning reaction, amino acids, sugars.

서 론

紅蔘 및 紅蔘製品類의 褐色度는 品質評價¹⁾의 중요한 요인이 되어 왔으며, 또한 최근의 研究結果에 의하면 紅蔘의 褐色化反應 生成物들은 抗氧化效果^{2, 5)}와 관련하여 紅蔘에 함유된 脂肪質成分의 酸敗을 억제시켜 品質安定性에도 크게 기여할 뿐 아니라 생체내 過酸化脂質生成抑制로 老化抑制效果^{2, 7, 8)}가 있다고 밝혀졌다. 따라서 紅蔘 및 紅蔘제품류의 갈색화반응은 선택이나 紅蔘 特有的의 香味 뿐 아니라 品質安定性 및

효과와도 관련이 있다고 할 수 있다. 그간 紅蔘의 갈색화 반응에 대한 研究結果를 고찰해 볼 때 마이야르형 褐色化反應^{3, 9)}이 추가 된다고 보고된 바 있으나 구체적인 研究結果는 거의 없는 실정이다. 최 등¹⁰⁾은 水蔘 抽出物에 arginine 및 glucose를 첨가하여 갈색화반응 시험결과 arginine 첨가효과가 뚜렷하였고 갈색화반응의 지속적인 촉진은 아미노酸의 함량 부족이 제한요인이 된다고 하였다. 그러나 紅蔘의 抽出物 및 濃縮物의 마이야르 갈색화반응 特性에 대해서는 구체적으로 研究보고된 바 없다. 그러므로 본

실험에서는 우선 紅蔘의 물抽出物 및 농축물에 대하여 인삼에 함유된³⁾ 遊離아미노산 및 遊離糖類의 첨가효과를 조사함으로써 여러 가지 紅蔘 製品類의 제조과정 중 필수적인 단계라고 할 수 있는 물추출 및 농축물의 마이야르 갈색화반응의 상대적인 제한요인을 조사코자 하였다.

재료 및 방법

1. 實驗材料

본 실험에 사용된 紅蔘粉末 試料는 한국담배인삼공사의 고려인삼창에서 제조된 6年根 紅蔘을 粉碎시켜 제조한 紅蔘粉末(120메쉬)을 試料로 사용하였고 첨가용으로 사용된 아미노산류 및 당류는 sigma chemical company의 제품을 사용하였다.

2. 實驗方法

紅蔘의 抽出物 및 농축물의 褐色度 및 pH조사는 chart 1과 같은 방법으로 紅蔘粉末 5g에 증류수 50 ml을 가하여 각각의 基質 水溶液으로하고, 여기에 人蔘에 함유된³⁾ 14종의 유리아미노산류 및 4종의 유리당류 0.1 M 溶液¹⁰⁾ 50 ml씩을 각각 가하여 최종 농도가 0.05 M이 되게 한다음 추출물과 농축물의 갈색화반응을 촉진시켜 갈색도가 pH값을 조사하였다. 본 실험에서 각각의 아미노산 및 당류의 첨가농도를 0.1 M로 설정한 것은 최 등¹⁰⁾이 보고한 바와 같이 이와 같은 첨가농도에서 인삼추출물의 마이야르 갈색화반응의 촉진효과를 충분히 나타낼 수 있었기 때문에 동일 첨가농도에서 상호간의 갈색화반응 촉진효과를 비교코자하였다. 한편 pH값은 試料液을 직접 pH meter(Corning, H/ion meter)로 측정하였고, 褐色度는 spectrophotometer(shimadzu, UV-200S)로 490 mm에서 조사하였으며 측정에 방해를 주는 미세부유물의 제거를 위하여 chart 2와 같이 試料液 10 ml에 동량의 에탄올을 가하여 9,220×g, 15분간 원심분리하여 그 상등액을 측정하였다.

결과 및 고찰

人蔘에는 유리아미노산류 14종³⁾ 및 유리당류 4종³⁾이 함유되며 紅蔘의 제조과정⁹⁾ 중 마이야르 갈색화반응에 주가 된다고 하였다. 한편 최 등¹⁰⁾은 水蔘의 물추출물에 대한 glucose 및 arginine 첨가에 따른

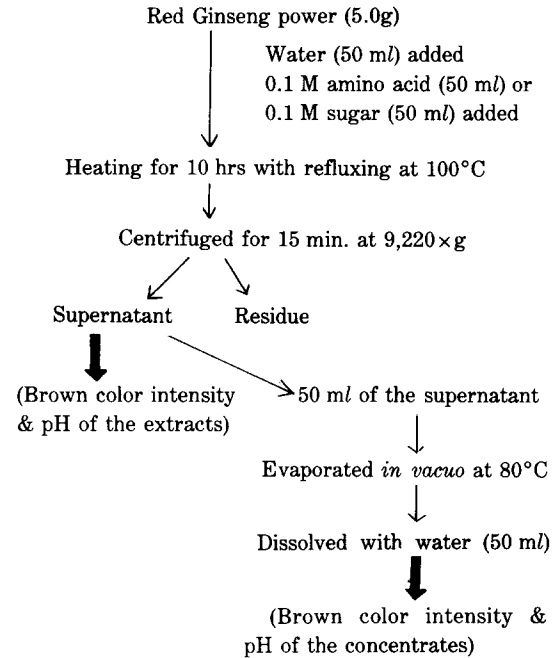


Chart 1. Preparation procedure of Maillard browning reaction products of the extracts and concentrates of red ginseng with amino acid or sugar

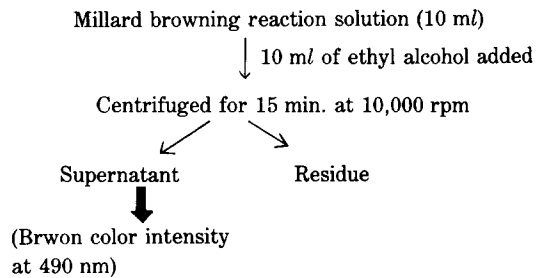


Chart 2. Measurement of brown color intensity of the extracts and concentrates of red ginseng reacted with a mono acid or sugar

미야르 갈색화반응 촉진효과를 조사한 결과 glucose는 첨가효과가 거의 없었던 반면에 arginine은 첨가효과가 뚜렷하였다고 하였다. 또한 人蔘에는 당류(환원당: 4.3%, 전당: 52.1%)에 비하여 질소화합물(아미노산: 0.3%, 전질소: 2.4%)은 매우 적게 함유되어 褐色化反應液에서 褐色度의 진전은 당의 첨가효과에 비하여 아미노산의 첨가량이나 첨가농도의 영향이 현저한 점으로 미루어 볼 때 人蔘의 경우 아미노산의 함량 부족이 마이야르 갈색화반응 촉진의

제한요인이 될 것이라고 시사하였다.¹⁰⁾ 그러나 인삼에 함유된 아미노산류나 당류 각각에 대한 마이야르 갈색화반응 촉진효과에 대한 연구결과는 보고된 바 없어 본 실험에서는 우선 홍삼의 추출물 및 농축물의 갈색화반응 촉진에 미치는 아미노산류 및 당류의 첨가효과를 조사하였다.

紅蔘 물抽出物의 褐色化反應 촉진에 미치는 遊離 아미노酸類 및 遊離糖類의 영향은 Fig. 1의 extract 조사결과와 같다. 유리아미노산류의 경우 전반적으로 촉진효과가 있었으며 특히 arginine>histidine>lysine>alanine 등의 촉진효과가 현저하였고 그 외에 threonine, glycine, valine, methionine, isoleucine, leucine, tyrosine 및 phenylalanine 등도 촉진효과가 있었다. 그러나 aspartic acid와 glutamic acid를 첨가한 抽出物의 경우는 거의 촉진효과가 없었으며 褐色度는 대조구와 유사하였다. 마이야르 갈색화반응 촉진¹⁷⁾에 미치는 아미노산의 종류나 영향은 아직 확실하게 규명되지는 않았으나 아미노산 분자구조를 볼 때 대체로 아미노그룹이 유기산그룹(carboxyl group)보다 멀리 떨어져 있을수록 立體的으로 당류 또는

당류 유도체들의 카보닐그룹과의 접근의 용이하며 반응하기 쉬워지기 때문인 것으로 설명되고 있다. 실제로 arginine과 lysine 등의 鹽基性 아미노산의 분자끝에 있는 아미노기는 반응성이 큰 것으로 밝혀졌으나 heterocyclic 아미노산인 histidine과 neutral 아미노산인 alanine에 대해서는 마이야르 갈색화반응과 관련하여 보고된바가 없는 듯하나 紅蔘抽出物 및 濃縮物의 경우 이들 아미노산의 첨가효과는 매우 현저하였다. 한편 aspartic acid와 glutamic acid는 紅蔘 물抽出物에 첨가한 경우 갈색화반응 촉진효과가 거의 없었는데 이것은 이들 2종의 아미노산은 carboxyl group이 양쪽 끝에 결합된 acid-amino-acid type으로 다른 아미노산과는 구조적으로 상이한데 그 원인이 있는 듯하다. 유리당류 중 單糖類인 fructose와 glucose도 뚜렷한 촉진효과가 있었으나 이당류인 sucrose와 maltose는 거의 효과가 없었다.

紅蔘의 물抽出 濃縮物에 대한 유리아미노산 및 유리당류의 褐色化反應 촉진에 미치는 영향을 조사한바 Fig. 1의 concentrate의 조사결과와 같다. 유리아미노산류의 경우 전반적으로 촉진효과가 현저하였으며

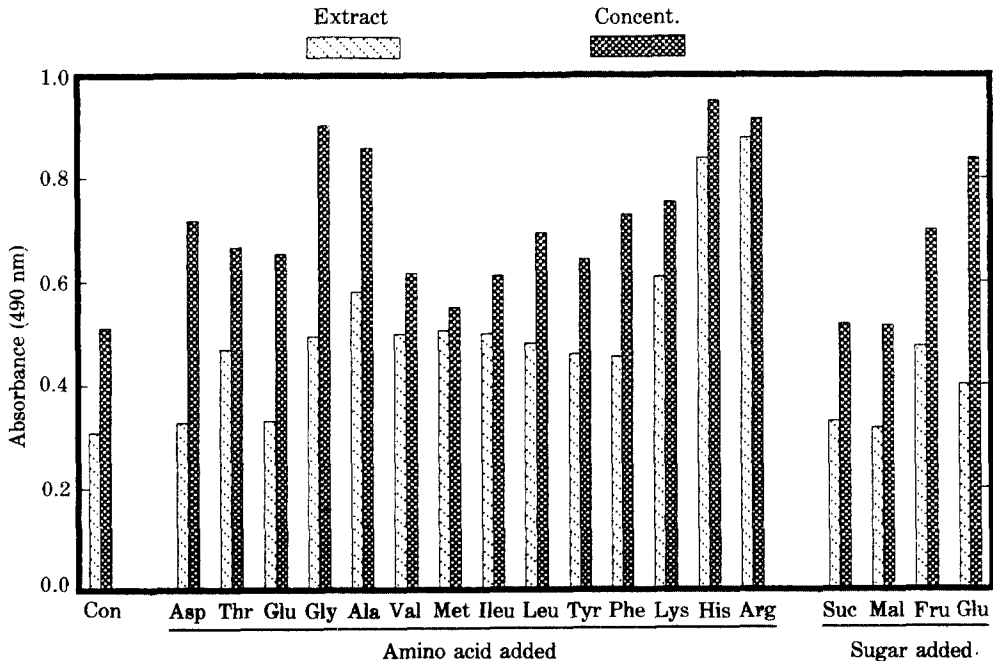


Fig. 1. Addition effect of amino acid or sugar on Maillard browning reaction of the water extract and concentrate of red ginseng. Each sample was prepared by adding 50 ml of 0.1 M amino acid or 0.1 M sugar to 5g of red ginseng powder, and then extracted and concentrated.

특히 histidine, arginine, glycine 및 alanine의 촉진 효과가 현저하였고 그 외 10종의 아미노산류도 種別로 촉진효과에 다소의 차이가 있었으나 전반적으로 뚜렷한 촉진효과가 있었다. 그리고 遊離糖類중 單糖類인 glucose와 fructose는 抽出物에 비하여 농축물의 경우 褐色化反應을 현저하게 촉진시키는 효과가 있었으나 이당류인 sucrose와 maltose는 抽出物뿐만 아니라 濃縮物의 경우도 갈색화반응의 촉진효과가 없음을 알 수 있었다. 이것은 일반적으로 마이야르 반응의 기구⁷⁾에서 이당류인 sucrose보다는 hexose나 pentose와 같은 환원성 단당류의 경우 갈색화반응의 촉진효과가 현저하다고 보고된 내용과도 일치된다고 볼 수 있었다. 또한 본 실험에서 抽出物에 비하여 농축물의 갈색화반응이 현저히 촉진된 것은 농축물의 경우 추출물의 과정(100°C에서 10시간)을 거친 다음 다시 80°C에서 감압농축과정을 거치면서 수분이 증발 농축되고 반응물질의 농도가 높아지면서 마이야르 반응의 최종단계 생성물인 갈색 색소류가 많이 형성된 것으로 사료된다.

Ellis 등¹⁾에 의하면 마이야르형 褐色化反應液에서

형성되는 褐色色素의 量[Y]는 溫度가 일정할 때 還元糖의 溫度[S]에 比例하고 遊離아미노基(amino acid end group)을 가진 窒素化合物(nitrogen compound)의 濃度[A]와 경과시간[T]의 자승에 각각 비례하여 $Y = K \times [S][A]^2[T]^2$ 과 같은 식에 의해서 표시될 수 있다고 하였다. 또한 Hodge¹²⁾ 등은 還元糖과 아미노酸의 褐色化反應이 진행됨에 따라 Amadori 轉位에 의한 反應生成物 amine과 糖類가 脱水되면서 레덕톤類의 前驅物質이 형성될 것이라고 하였다. 따라서 마이야르型 褐色化反應에 있어서는 溫度와 時間이 일정할 때 反應物質인 유리아미노산과 유리당류의 농도는 生成되는 褐色色素의 量과 직접적인 상관관계가 있음을 알 수 있다. 특히 紅蔘에는 유리아미노산^{3,9)} 및 유리당류^{3,13)}의 함량이 적기 때문에 紅蔘의 물抽出物 및 농축물의 경우 유리아미노산류 및 유리당류의 첨가에 따른 褐色化反應의 촉진효과는 뚜렷하였다. 따라서 이와 같은 유리아미노산류와 유리당류의 함량이 紅蔘의 물抽出物 및 濃縮物의 갈색화반응촉진에 있어서 상대적으로 제한요인이 된다는 것을 알 수 있었다.

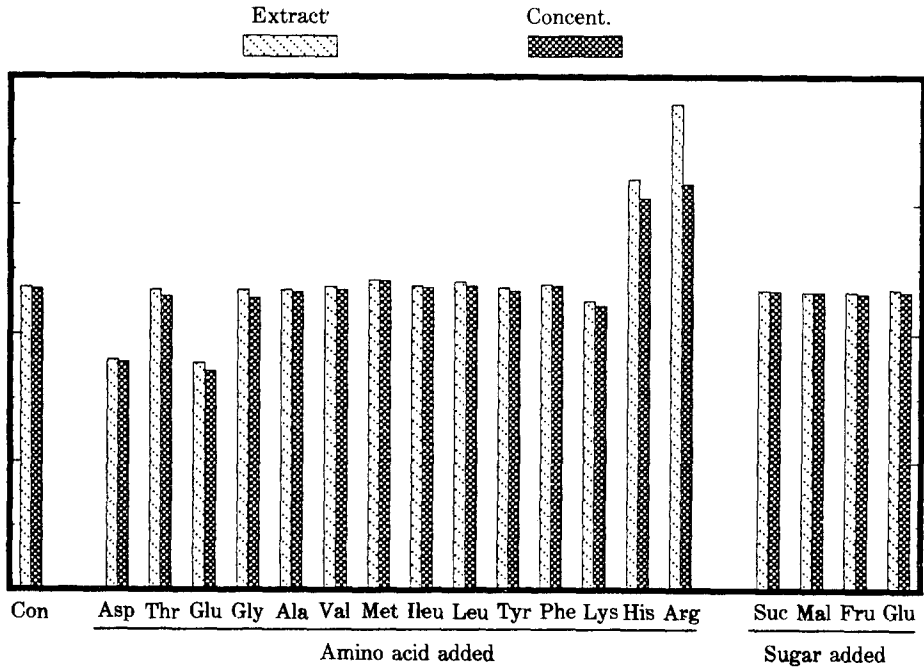


Fig. 2. Addition effect of amino acid or sugar on pH of the water extract and concentrate of red ginseng. Each sample was prepared by adding 50 ml of water and 50 l of 0.01 M amino acid or 0.01 M sugar to 5g of red ginseng powder, and then extracted and concentrated.

한편 紅蓼의 드링크 등 液劑 製品類와 엑기스를 原料로 하는 여러 製品類의 品質과도 직접적인 관계가 있는 pH값을 조사해본 결과 Fig. 2에서와 같이 遊離 糖類와 일부 遊離아미노산류는 pH값의 變化에는 거의 영향을 주지않았다. 다만 acid-amino-acid type인 aspartic acid와 glutamic acid 첨가구는 pH값이 현저하게 낮아서 抽出物 및 濃縮物은 酸性이 강하였는데 이것은 基質水溶液에 첨가된 이들 아미노산이 褐色化反應에 일부 소모되고 남은 아미노산의 영향 때문에 pH값이 낮음을 알 수 있었다. 반면에 鹽基性 아미노酸인 histidine과 arginine 첨가구는 pH값이 높고 염기성이 강하였는데 이들 첨가구 역시 첨가된 염기성 아미노산이 褐色化反應에 일부 소모되고 남은 아미노산의 영향 때문임을 알 수 있었다. 또한 histidine 및 arginine 첨가구는 抽出物에 비하여 濃縮物의 경우가 Fig. 1에서와 같이 褐色化反應이 현저하게 촉진되면서 추출물에 비하여 농축물의 경우가 이들 鹽基性 아미노酸이 추가로 소모되어 pH값이 낮아졌음을 알 수 있었다. 또한 전반적으로 볼 때 抽出物에 비하여 濃縮物에 경우가 Fig. 1에서와 같이 마이야르형 褐色化反應이 진행됨에 따라 pH값은 약간씩 감소되는 경향이었는데 이것은 마이야르형 갈색화반응의 model system에서 갈색화반응의 中間生成體들로 여러 종의 有機酸類들이 微量씩 生成되면서 pH값의 저하가 있었다는 보고¹⁴⁻¹⁶⁾와 相關性이 있을 것으로 사료된다.

요 약

홍삼 및 홍삼제품류의 갈색도는 품질평가의 중요한 요인이 되고 있으며, 홍삼의 추출 및 농축과정에 따른 갈색화반응은 비효소적 마이야르 갈색화반응이 추가 되는 반응으로서 아미노산 및 당류가 갈색화반응에 미치는 영향을 조사하였다. 홍삼을 115메쉬로 분쇄후 10배량(v/w)의 물을 첨가하여 기질로 하고 유리아미노산류 14종과 유리당류 4종의 0.1 M 용액을 동량씩 첨가하여 추출물 및 농축물의 갈색화반응을 조사한 결과 당류에 비하여 아미노산류의 촉진효과가 뚜렷하였다. 최종 농축물의 경우 아미노산류의 촉진효과는 arginine>histidine>glycine>alanine>lysine>

phenyl alanine>aspartic acid>leucine>threonine >glutamic acid>tyrosine>valine>isoleucine>methionine의 순이었고, 당류의 촉진효과는 glucose>fructose>sucrose, maltose 순이었다.

인용문헌

1. 한국담배인삼공사 : 홍삼제조 GMP 기준서 (제품표준서) p.85-132(1988).
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, p. 13 (1978).
3. 최강주 : 고려대학교 대학원 박사학위논문(1983).
4. 최강주, 김만옥, 홍순근, 김동훈 : 한국농화학회지, **26** (1), 8(1982).
5. 김만옥, 최강주, 조영현, 홍순근 : 한국농화학회지, **23** (3), 173(1990).
6. 최강주, 이광승, 고성룡, 김경희 : 생화학회지, **19**(3), 201(1988).
7. Han, B.H., Park, M.H. and Han Y.N.: *Arch. Pharm. Res.*, **4**(1), 54 (1981).
8. 최진호 : 경희대학교 대학원 박사학위논문(1982).
9. Kim, D.Y.: *J. Korean Agricultural Chemical Society*, **16**, 2 (1973).
10. 최강주, 김동훈 : 고려인삼학회지, **5**(1), 8(1981).
11. Ellis, G.P.: *Adv. Cbrbohydrate Chem. Soc.*, **14**, 63 (1959).
12. Hodge, J.E. and Rist, C.E.: *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 316 (1953).
13. Choi, J.H., Jang, J.G., Park, K.D., Park, M.H. and Oh, S.K.: *Korean J. Food Sci. Technol.*, **13**(2), 107 (1981).
14. Burton, H.S., McWeeny, D.J. and Bilt Cliffe: *J. Food Sci.*, **28**, 631 (1963).
15. Siefker, J.A. and Pollock, G.E.: *Proc. Am. Soc. Brewing Chem.*, **5** (1956).
16. Stewart, T.F.: *Scientific and Technical Survey*, **61**, 9 (1969).
17. 김동훈 : 식품화학, 탐구당, 서울 p.414~416(1988).