

韓國產 人蔘의 성분에 관한 연구(I)

인삼 Sterol의 구성 성분에 대하여

鄭 普 燮

서울대학교 약학대학 약용식물학교실

Studies on the Components of Korean Ginseng(I)

On the Composition of Ginseng Sterols

Bo Sup CHUNG

Department of Pharmaceutical Botany, College of Pharmacy, Seoul National University
Seoul, Korea

Sterols were obtained from the non-saponifiable matters of ethereal and methanolic extracts of the root of *Panax ginseng*. The composition of sterols has been determined by gas chromatographic analysis. It was noted that campesterol, stigmastrol and β -sitosterol were the major sterols in the ginseng. The results showed that contents of sterols were campesterol, 4.01~5.82%, stigmasterol, 18.32~19.12% and β -sitosterol, 75.11~77.74%.

서 론

韓國產 人蔘 *Panax ginseng* C.A. MEYER (*Araliaceae*)는 古來로부터 가장 重要한 漢藥中의 하나로서 常用되고 있으며, 그 성분 및 藥理學的인 研究는 많은 國內外 學者들에 의해서 報告되고 있으며 또한 계속 研究中에 있음은 周知의 事實이다. 人蔘成分에 관한 研究는 最初로 1840年 RAFINESQUE¹⁾가 *Panax quinquefolium* L.에서 camphor類 化合物을 抽出한 後, 1854年 GARRIQUES²⁾는 同植物에서 配糖體를 抽出한 바 있으며 最近의 人蔘成分에 대한 研究^{3~7)}에 이르기까지 急速히 進展되어 왔다. 特히 人蔘中에서의 glycosides, saponins, peptides, steroids, 精油 및 糖類들의 成分에 관한 報告가 全世界적으로 多數 發表되어 있다⁸⁾.

그러나 人蔘의 sterol 成分에 관한 報告는 特히 드문 편이며 現在까지 發表된 것으로는 高橋 等^{9~12)}이 2年生 野生의 白蔘의 에틸 冷浸 엑기스로 부터 β -sitosterol 및 β -sitosteryl D-glucoside를 分離하고 近藤 等¹³⁾이 얻은 phytosterol은 이 物質의 aglycone이라 報告하고 panacene의 性質의 一部에 관하여 記述하였다.

또 HÖRHAMMER 等¹⁴⁾은 column과 薄層 크로마토그라피 法으로 白蔘의 에탄올 엑기스로 부터 β -sitosterol 및 olea-

nolic acid를 單離하였으며 STABA 等¹⁵⁾은 美國 人蔘 사포닌 및 그 非糖體를 thin-layer chromatography에 의하여 確認하고 同時에 美國 人蔘根으로부터 column chromatography에 의해 β -sitosterol과 stigmasterol을 確認한 바 있다. 이들 報告에 의하면 β -sitosterol은 GLC로 檢査했을 때 1:3 比率의 stigmasterol과 β -sitosterol 및 2種의 微量 未知 成分들로 構成되어 있다고 하였다.

그러나 現在까지 韓國 人蔘 sterol 成分의 gas chromatography에 의한 分析은 報告되어 있지 않음으로 이에 實驗한 것을 報告 하는 바이다.

실험 및 결과

1. 油性 成分의 抽出法

人蔘中의 油性 成分은 柴田 等^{16~17)}이 使用한 方法이나 혹은 이들 方法을 變造하여 抽出¹⁵⁾하는 方法 外에도 많이 있으나⁸⁾ 이 實驗에서는 多量의 油性 成分을 얻기 위하여 다음과 같은 方法으로 抽出하였다. 즉 韓國產 人蔘을 우선 잘게 잘라서 粉粹機로 곱게 粉末로 만든 다음에 2L의 환저 후라스크에 人蔘 粉末 100g을 methanol 400ml에 溶解시킨 후 還流冷却器下에서 약 4~6시간 수욕상에서 加熱시킨다.

다음에 그 2배인 chloroform 800ml을 가한 후 다시 1~2시간 가열시킨 후濾過하고 그 殘渣를 다시 chloroform 400ml로 1~2시간 동안 가열한 후濾過한다.

이 全 chloroform溶液은 choloform으로 飽和시킨 食鹽水 (NaCl 2g을 물 300ml에 溶解시킨 것)로 처음엔 조심스럽게 진탕하여 emulsion을 除去시킨 다음 다시 強하게 진탕한다.

水層은 chloroform으로 抽出하고 殘渣를 다시 한번 chloroform에 溶解시킨 後 chloroform層을 모두 合쳐서 溶媒를 濃축기를 使用하여 濃縮시킨 다음 芒硝로 乾燥시킨 後 乾燥된 油性 成分은 sterol을 分析을 하기 위하여 不鹼化物 檢出에 使用하였다.

2. 人蔘의 不鹼化物 檢出法

油脂中에서 sterol 成分을 分離하기 위해서는 우선 不鹼化物를 檢出하여야 한다. 油 成分中의 不鹼化物를 檢出하기 위해서는 常法¹⁸⁾ 以外에도 많은 方法^{19~23)}이 報告되어 있지만 人蔘 油性 成分中에서 多量의 不鹼化物를 얻기 위해서 다음과 같은 方法²⁴⁾을 利用하였다.

즉 油分 300g을 2N KOH 메타놀液 900ml에 가한 다음 1시간동안 還流冷却器下에서 비등 檢화시킨 후 약 methanol 400ml을 수욕상에서 蒸溜시키고 남은 soap액을 물 1l로 稀釋시킨다.

冷却된 soap액을 分액어두에 옮긴 다음 ether 약 1.5l을 가한 후 흔들면서 抽出시키고 다음 ether 200ml 및 150ml로 3회 抽出한다. 이때 만일에 兩液의 分離가 明白하게 나타나지 않으면 ethanol 몇 방울을 가하면 된다.

全 ether층을 물로 洗滌한 다음 그 洗液이 페놀푸타레인 試液으로 紅色이 나타나지 않을 때까지 씻은 다음 ether를 芒硝로 乾燥시키고 다시 ether를 蒸溜시키고 그 殘溜物을 黃酸칼시움 데시케이타 내 넣어 乾燥시켜서 不鹼化物를 얻었다.

3. Sterol층의 分離

不鹼化物中에서 sterol층을 檢出하는 方法은 digitonin 折出法²⁵⁾이 있어서 直接 油脂에서 遊離 sterol을 digitonide(sterol과 digitonin의 addition product)로 하여 折出시켜 分離하여 이것을 無水 酢酸과 處理하여 分離시킨후 sterol의 acetyl化物를 얻는 方法이나 혹은 chromatography에 의해서 分離시키는 方法 등이 있는데 그中 column chromatography^{26~27)} 혹은 薄層 chromatography를 使用하여 aluminium oxide^{28~32)} 층 혹은 酸性³³⁾ 또는 鹼性³⁴⁾ silica gel 층에 의해서 報告된 것 등이 있다.

그런데 이 實驗에서는 以上の 여러 方法보다 가장 分

離가 잘되는 結果를 얻은 silica gel G로 直接 TLC로 分離하는 方法³⁵⁾을 使用하였다.

展開液으로서는 n-hexane과 ether 同量(1:1)³⁶⁾을 使用하였고 이를 10%의 磷모리브덴酸 에타놀溶液로 110°C에서 發色시켰다³⁷⁾.

이 方法으로 人蔘 不鹼化物를 分離하여 나온 spot를 MORDRET³⁸⁾의 成分 確認法에 의해서 나타낸 結果는 다음 Fig. 1과 같다.

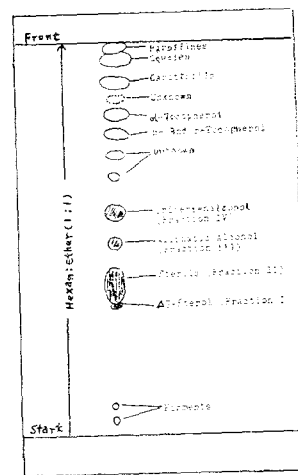


Fig. 1. Thin-layer chromatographic separation of non-saponifiable matters of ginseng.

以上の Fig. 1에 나타난 結果에 의하면 fraction I과 II가 sterol을 含有한 層이라고 할 수 있으며 이는 fraction II에 sterol이 含有되어 있다고 報告한 MORDRET의 보고와 一致되는 現象이다.

그리고 fraction III과 IV는 alcohol層이긴 하지만 fraction III에서는 成分의 大多數가 digitonin法으로 sterol이 析出되었으며 SAWICKI와 MORDRET³⁹⁾는 그 中에서 citrostadienol과 4-methyl sterol등을 證明한 바 있다.

이러한 方法에 의해서 sterol層을 確認한 다음 sterol만을 分離시킨다. 즉 不鹼化物中에서 sterol을 分離하기 위해서 silica gel G (E. Merck)를 使用하여 두께 0.25mm의 TLC 판을 製造하는데 30g의 吸着劑에 60ml을 混合시켜서 500ml 삼각후라스크 中에서 막대를 막고 50초 동안 強하게 진탕하여 製造한 후 約 20분간 室溫에서 乾燥시킨 後에 105~110°C에서 1시간 동안 活性化 시켰다.

약 10mg의 不鹼化合物을 pipet에 넣은 후 streaking하였으며 TLC를 올리기 위해서는 적어도 2~3개 20×20 cm의 판이 必要하다. 全 plate는 *n*-hexane : ether (1 : 1)을 展開液으로 하여 展開시켰으며 대개 1개의 판은 sterol 層을 確認하기 위해서 처음에는 methanol만으로 窒素 氣流下에서 spray하면 sterol 層은 白色으로 明白한 band가 나타남으로 즉시 表示를 해두고 다시 plate의 半만은 10%의 인모리브렌산 알코올液으로 spray한 후 110°C의 건조기속에서 약 5~10분간 놓아 두면 sterol 層은 黃色 바탕에 유색으로 band가 呈色되므로 이것은 methanol로 spray하여 表示해둔 것과 같은 位置임이 確認된다. 이렇게 한개의 판으로 sterol 層을 確認한 후에는 다른 나머지의 판은 全部 methanol로만 spray하고 (질소 氣流下에서) 즉시 表示해둔 다음 그 band만을 긁어서 약 20ml의 ether로 3회 elution하고 ether을 무수 Na₂SO₄로 건조하고 蒸溜시킨 다음 sterol 分析에 使用하였다.

4. Sterol層의 GLC 分析

以上の 方法에 의해서 人蔘中의 sterol層을 preparative TLC로 分離한 다음에는 3회 ether로 elution시키고 건조시켜 GLC로 分析하였다.

GLC에 의해서 나타난 sterol의 peak들은 relative retention time 順으로 정리하였으며 Table I과 같다.

Table I. Relative retention times of sterols.

Sterols	Relative retention time
Cholesterol	0.78
Brassicasterol	0.88
Campesterol	1.00
Stigmasterol	1.08
β -Sitosterol	1.21
Δ^7 -Sterol	1.34
Others	1.64

* All retention times relative to that of campesterol, 1.00.

GLC Conditions:

Instrument: Fractometer F 20, Perkin Elmer,
Glass column: 3.5m, ϕ 3mm filled with 3% OV-17, 265°C isotherm oven, 280°C injection-Block/FID, N₂ flow rate 40 ml/min., minimum amount, ca. 2.

以上の chromatographic condition과 같이 sterol을 GLC에 의해서 測定한 標準 sterol의 chromatogram은 다음 Fig. 2.와 같으며 같은 條件으로 測定한 韓國產

人蔘의 GLC chromatogram은 다음 Fig. 3과 같다.

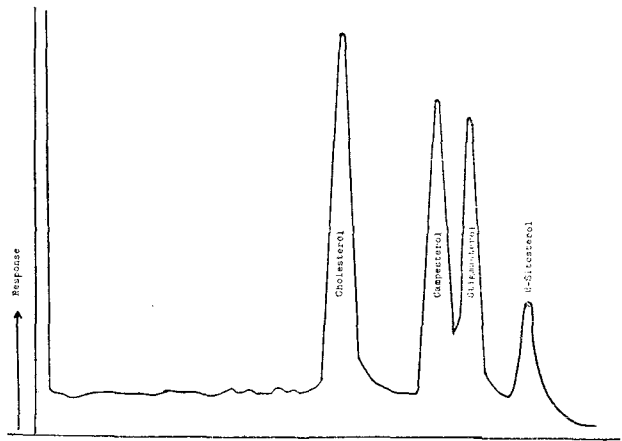


Fig. 2. Gas chromatogram of the standard mixture.

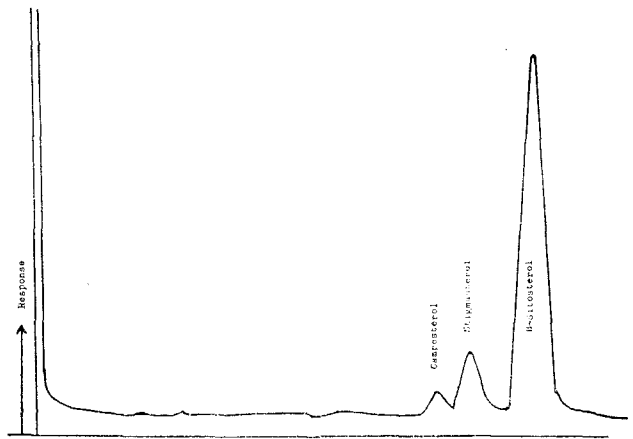


Fig. 3. Gas chromatogram of Korean ginseng sterols.

결 과

Fig. 3에 나타난 結果에서와 같이 韓國產 人蔘의 sterol 成分은 普通 植物 sterol에 많이 分布되어 있는 campesterol, stigmasterol 및 β -sitosterol이 存在한다는 것을 알 수 있다.

韓國人蔘中에 含有되어 있는 3種의 sterol 含有率은 planimetry法⁴⁰⁾과 半值幅法^{41~42)} 등으로 peak面을 測定하여 그 含量을 定量하였는데 그 結果는 다음 Table II와 같다.

Table II. Composition of Korean ginseng sterols.

Sterols	% of Sterol mixtures	
Campesterol	a*	5.82
	b**	4.01
Stigmasterol	a	19.12
	b	18.32
β -Sitosterol	a	75.11
	b	77.74

* a: Method of triangulation.

** b: Method of planimetry.

以上 Table II에 나타난 결과를 보면 韓國產 人蔘中에는 campesterol이 4.01~5.82%, stigmasterol이 18.32~19.12% 그리고 β -sitosterol이 75.11~77.74%로 β -sitosterol의 含量이 가장 많았다.

결 론

韓國產 人蔘中의 不飽和物 속에서 sterol 成分을 GLC에 의하여 分析하였으며 그 結果 韓國人蔘中에는 普通 植物 sterol 속에 存在하고 있는 campesterol, stigmasterol 및 β -sitosterol이 含有되어 있음을 確認하였고 그 含有率은 campesterol이 4.01~5.82%, stigmasterol이 18.32~19.12%, 그리고 β -sitosterol이 75.11~77.74%였다.

<1974. 8. 30 접수>

문 헌

- 1) 中央專賣 技術研究所, 人蔘文獻 特輯 (1962). 서울
- 2) GARRIQUES, S.: *Ann. Chem. Pharm.* 90, 231 (1854).
- 3) Woo, L.K., HAN, B.H., PARK, D.S. and LAH, W. L.: *Kor. J. Pharmacog.* 4, 181 (1974).
- 4) NAMBA, T., YOSHIZAKI, M., TOMIMORI, T., KOBASHI, K., MITSUI, K. and HASE, J.: *Yakugaku Zasshi* 94, 252 (1974).
- 5) SANADA, S., KONDO, N., SHOJI, J., TANAKA, O. and SHIBATA, S.: *Chem. Pharm. Bull.* 22, 421 (1974).
- 6) JHANG, J.J., STABA, E.J. and KIM, J.Y.: *In Vitro* 9, 253 (1974).
- 7) WROBEL, J.T. et al.: *Pluszcze Srodki Piorace Kosmet.* 17, 63 (1973).
- 8) MANKI, T. and TOMIMORI, T.: *Shoyakugaku Zasshi* 21, 21 (1966.)

- 9) TAKAHASHI, M. et al.: *Yakugaku Zasshi* 81, 771 (1961).
- 10) TAKAHASHI, M. et al.: *ibid.* 84, 752(1964).
- 11) TAKAHASHI, M. et al.: *ibid.* 84, 757(1964).
- 12) TAKAHASHI, M., ABE, K. and SATO, T.: 東北藥科大學 研究年報 14, 1 (1966).
- 13) KONDO, H. and AMANO, U.: *Yakugaku Zasshi* 40, 1027 (1920).
- 14) HÖRHAMMER, L. et al.: *Pharm. Zgt.* 106, 1307 (1961).
- 15) Kim, J.Y. and STABA, E.J.: *Kor. J. Pharmacog.* 4, 193 (1973).
- 16) SHIBATA, S.: *Tampakushitsu, Kakusan, Kosa* 12, 32 (1967).
- 17) FUJITA, M., ITOKAWA, H. and SHIBATA, S.: *Yakugaku Zasshi* 82, 1634 (1962).
- 18) *Deutsche Einheitsmethoden zur Untersuchung von Fetten, Fett Produkten und verwandten Stoffen*, Abt. C und F., Stuttgart: Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft 1950-1971.
- 19) SCHWARTZ, D.P., BURGWARD, L.H. and BREWINGTON, C.R.: *J. Amer. Oil Chemists Soc.* 43, 472 (1966).
- 20) GEOHAGEN, J.T. and Rodson, M.: *J. Amer. Oil Chemists Soc.* 45, 533 (1968).
- 21) UCCIANI, E., CHANET, J. and BUSSON, F.: *Oleanoux* 18, 777 (1963).
- 22) WALBECQ, M.: *Rev. Franc. Corps Gras* 11, 213 (1964).
- 23) ZAITOUM, G.: *Peintures, Pigments, Venus* 42, 448 (1966).
- 24) MACINI, F., PANATTA, G.B. and ANGELLI, L.: *Boll. Soc. Ital. Biol. Sper.* 39, 2105 (1963).
- 25) WINDAUS, M.: *Ber.* 42, 238 (1906); *Z. physiol. Chem.* 65, 110 (1910).
- 26) MORDRET, F.: *Rev. Franc. Corps Gras* 16, 639 (1969).
- 27) FIRESTONE, D.: *J. Amer. Oil Chemists Soc.* 45, 210 A (1968).
- 28) Walbecq, M.: *Rev. Franc. Corps Gras* 12, 41 (1965).
- 29) WALBECQ, M.: *Rev. Franc. Corps Gras* 12, 41 (1965).
- 30) CAPELLA, P., FEDELI, E., CIRIMELE, M., LANZAN

Vol. 5, No. 3, 1974

- A. and JACINI, G.: *Riv. Ital. Sostanze Grasse* 40, 660 (1963).
- 31) AUDIAU, E. and WOLFF, J.P.: *Rev. Franc. Corps Gras* 14, 589 (1967); 165 (1966).
- 32) ARMANDOLA: *Ind. Aliment. Agr. (Paris)* 5, 64 (1966).
- 33) FEDELI, E.: *Rev. Franc. Corps Gras* 15, 281(1968).
- 34) MORDRET, F.: *Rev. Franc. Corps Gras* 14, 589 (1967).
- 35) HOMBERG, E. and SEHER, A.: *Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und Forschung*, Band 148, 133~137 (1972).
- 36) 橋本, 廣谷, 向井: 油化學 14, 343 (1965).
- 37) KAUFMANN, H.P. and MAKUS, Z.: *Fette, Seifen. Anstrichmittel* 62, 1014 (1960).
- 38) MORDRET, F.: *Rev. Franc. Corps Gras* 16, 639 (1969).
- 39) SAWICKI, J. and MORDRET, F.: *Rev. Franc. Corps Gras* 17, 685 (1970).
- 40) JENTZSCH, D.: *Gas Chromatographie, zweite, veränderte und erweiterte*, Johannes Illig, Buch-und Offsetdruck, Göppingen, 1968.
- 41) 松居: *Shimadzu Review* 28, 45 (1971).
- 42) 池川・松居: 衛生化學 15, 61(1969).