

人蔘의 Polyphenol成分에 관한 研究

第1報 Gas chromatogram에 의한 各種 人蔘製品 및 五加皮의 Polyphenol pattern의 比較

李盛雨·小机信行*·襄孝元**·李鍾華**

漢陽大學校·日本 賢明女子學院短期大學*·高麗人蔘研究所**

(1978년 4월 8일 수리)

Studies on Polyphenol of Ginseng

1. Comparison of Polyphenol pattern of various Ginseng products & Acanthopanax with Gas chromatogram.

by

Sung Woo Lee, Nobuyuki Kozukue,* Hyo Won Bae** Jong Hwa Lee.**

Hanyang University, Kenmei Junior College(Japan)* Korea Ginseng Research Institute.**

(Received April 8, 1978)

Abstract

Gas chromatogram of standardized samples for 10 different kinds of polyphenol components, which contained universally in common vegetables and fruits, and those of polyphenol extracts from various ginseng products and Acanthopanax, were revealed, respectively.

The consequent results are as follows;

1. There were practically no obvious difference in the polyphenol pattern among white ginseng with skin of either Korean, American, Canadian products, or Korean red ginseng. There was, however, no coincidence in t_R as indicated by peaks of polyphenol pattern for these ginseng products with those expressed by the standard samples.
2. A great similarity existed in the polyphenol pattern between white ginseng and red ginseng extracts, but the number of peaks for the ginseng extracts was far less than dried ginseng.
3. The polyphenol patterns of Russian and Korean Acanthopanax showed a similarity. However, the polyphenol pattern as represented by Acanthopanax was considerably different from that of ginseng products, especially chlorogenic acid which was not present in the ginseng products was identified in Acanthopanax.

I. 緒 論

筆者들은 고추^(1,2,3), 석류⁽⁴⁾, 모과⁽⁵⁾, 담배⁽⁶⁾ 등의 polyphenol 成分에 관한 研究를 통하여 polyphenol 成分이 植物體에 있어서 防禦反應을 비롯한 多様な 生理作用을 발휘하고, 呈味成分으로서 意義가 있을 뿐 아니라, 加工에 있어서 褐變反應의 한 原因이 된다는 것

을 認知하였다.

人蔘에 있어서도 polyphenol 成分이 人體生理나 加工時의 品質에 많은 영향을 미치는 것으로 추측되기는 하나 이에 關하여 chlorogenic acid가 癌에, catechin이 高血壓에 有効하다는 巷說이 있을 뿐 구체적인 報文은 볼 수 없고, 加工時의 polyphenol 成分의 變化를 paper chromatography法으로 測定한 金⁽⁷⁾의 報告가 있을 뿐이다.

이에 筆者들은 人蔘의 polyphenol成分을 檢索하고 이들이 人體生理 및 加工時의 品質에 미치는 影響을 檢討하고자하는 一連의 研究로서, 우선 各種 人蔘製品の polyphenol成分을 抽出하여 gas liquid chromatography法으로 分析하여 얻은 gas chromatogram의 polyphenol pattern을 서로 비교하고, 한편 Russia產 五加皮와 韓國產 五加皮의 polyphenol pattern을 測定하여 若干의 知見을 얻었기에 報告한다.

II. 材料 및 實驗方法

1. 材 料

韓國產水蔘(*Panax ginseng* C. M. Meyer)과 美國產 및 Canada產水蔘(*Panax quinquefolium* Linne)을 楛질 이 붙은채로 건조한 皮付白蔘(white ginseng with skin), 韓國產 水蔘을 한번 꺼서 건조한 紅蔘(red ginseng)을 각각 粉末로 하였고, 또 市販의 白蔘 및 紅蔘

의 extract를 얻어 이들을 供試하였다.

한편 美國을 통하여 入手한 Russia產 가시오갈피나무(*Eleutherococcus senticosus* Max.; *Eleutherococcus*는 *Acanthopanax*에 統合시키고 있다.⁽⁸⁾)와 韓國 智異山產의 오갈피나무(*Acanthopanax chiisanensis* Nakai)의 뿌리 楛질인 五加皮(*Acanthopanax* root skin)를 각각 粉末로 하여 供試하였다.

2. 實驗方法

1) Polyphenol成分의 抽出

(1) 粉末試料의 경우

① Soxhlet extractor를 준비하여, 圓筒濾紙에 試料 0.5g를 秤取하고, 脂肪定量병에는 petroleum ether 100ml를 받아, 90°C에서 5時間순환시켜 試料 속의 油脂, carotenoids, chlorophyll 등을 溶出시켰다.

② 이들 不純物을 품고 있는 petroleum ether를 除去하고, 다음은 脂肪定量병에 70% methanol 100ml를 넣어서 100°C에서 5時間 순환시켰다.

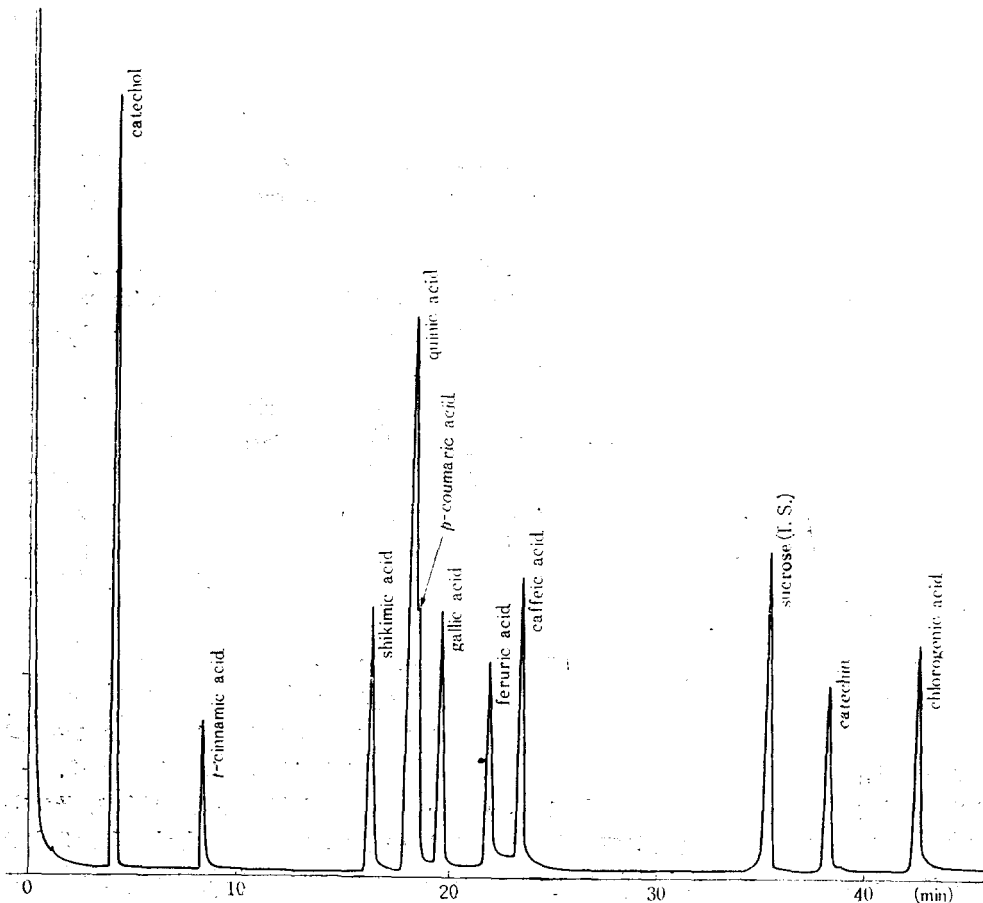


Fig. 1. Gas chromatogram of authentic polyphenol mixture.

試料속의 polyphenol成分, 糖, 有機酸, amino acid가 완전히 70% methanol에 抽出되면, 裝置를 풀어서, methanol용액을 30°C에서 減壓농축하고, 농축액에 純水 50ml를 더하여 용해시키고, 2N-HCl로 pH 2로 調整하였다.

③ pH 2의 試料水溶液을 分液 funnel에 옮겨, 여기에 ethyl acetate 50ml를 더하고, emulsion이 생기지 않도록 조심스럽게 1分間 攪拌하여 polyphenol成分을 抽出하였다. 靜置後 上層의 ethyl acetate를 分取하여 30°C下에서 減壓乾固하였다. 下層의 水溶液에 다시 ethyl acetate 50ml를 더하여 攪拌, 靜置, 分取, 減壓乾固를 2회 더 되풀이하여, 試料속의 polyphenol成分을 완전히 抽出하였다.

④ 減壓乾固 殘渣에 特級 ethanol 2ml를 더하여, 용해시켜, 이것을 polyphenol成分 抽出液으로서 gas liquid chromatography 分析用으로 삼았다.

(2) Extract의 경우

① 試料 (Extract) 0.1g을 秤取하여, 純水 50ml를 더하여 용해시켜서, 分液 funnel에 옮기고, 여기에 petroleum ether 50ml를 더하여, emulsion이 일어나지 않도록 조심스럽게 1分間 조용히 흔들어서, 靜置後 上層의 不純物을 품고 있는 petroleum ether를 除去하였다.

試料水溶液을 다시 petroleum ether로 3회 같은 操作을 되풀이하였다.

② 다음에 試料水溶液에 2N-HCl 몇 방울 떨어뜨려서 pH 2로 調整한다. 이것을 粉末試料의 경우와 마찬가지로 ethyl acetate 50ml로 4회 抽出하여, 減壓乾固殘渣에 特級 ethanol 2ml를 더하여 polyphenol成分 抽出液으로 삼았다.

2) Polyphenol成分의 분석

① Polyphenol成分 抽出液 500 μ l에 内部標準(internal standard, IS)으로서 sucrose 용액(22.2mg/25ml in 50% EtOH) 150 μ l를 넣고 30°C下에서 減壓乾固하였다.

② 乾固後 Drawert 등⁽⁸⁾의 方法을 변형하여, pyridine 200 μ l를 넣고 thermomixer로 3分間 攪拌하여, hexamethyldisilazane 60 μ l, trimethyl chlorosilane 20 μ l를 더하고, 混和後 1夜 放置하여 ester化(trimethylsilylation, TMS化)하였다. 그리고 이때 水分이 混和되지 않도록 특히 조심하였다.

③ GLC는 Varian Aerograph Model 1400 hydrogen flame ionization detector 를 使用하여 다음과 같은 조건으로 분석하였다.

column: glass 1/8 inch

liquid phase: OV-1

carrier gas: He 15ml/min

H₂ flow rate: 20 ml/min

air flow rate: 30ml/min

injection temp: 240°C

detector temp: 290°C

column temp: 130°C→320°C

program rate: 4°C/min

chard speed: 5mm/min

range: 10⁻¹¹ amps/mV

④ TMS化 試料 上澄液 5 μ l를 GLC에 注入하여 gas chromatogram을 얻었다.

IV. 結果 및 考察

1. 標準 polyphenol 成分의 gas chromatogram

채소, 과일에 널리 存在하는 10種의 polyphenol成分을 標準物質로 삼고, 이들을 混合한 것의 gas chromatogram은 Fig. 1과 같다.

2. 白蔘 및 紅蔘의 polyphenol成分

韓國產·美國產·Canada產의 皮付白蔘과 韓國產 紅蔘의 polyphenol成分의 gas chromatogram은 Fig. 2와 같다.

Fig. 2에서 4個의 gas chromatogram의 polyphenol pattern을 서로 비교하여 보니 retention time(*t_R*) 15~30分 사이에서는, 同 R의 peak 面積에 서로 약간의 차이가 있기는 하나 pattern이 매우 비슷하다.

그러나 *t_R* 15分 以內에서는 美國白蔘에 pattern의 특이성이 약간 보이고, *t_R* 35分以後에서는 韓國產과 美國·Canada產 사이에 pattern의 차이가 약간 보인다.

그리고 각 peak의 *t_R*를 표준물질의 *t_R*와 서로 대조해보니, shikimic acid와 quinic acid의 *t_R*에 매우 近接한 peak가 4個의 gas chromatogram에 다 같이 2個씩 보인다. 그러나 shikimic acid와 quinic acid가 試料속에 存在하더라도 이들이 다같이 ethyl acetate에 抽出되기 어렵기 때문에 이 2個의 peak를 shikimic acid와 quinic acid로 同定할 수 없을 것 같다.

그 밖의 peak의 *t_R*가 표준물질의 *t_R*와 一致되는 것이 하나도 보이지 않는다.

따라서 白蔘, 紅蔘에는 많은 종류의 polyphenol成分이 存在하지만, 표준물질로 이용한 채소, 과일 등에 널리 존재하는 polyphenol成分들과는 그 종류가 크게 다르다고 말 할 수 있겠다.

3. 人蔘 extract의 polyphenol成分

人蔘 extract의 polyphenol 成分의 gas chromatogram은 Fig. 3과 같다.

Fig. 3에서 보는 것처럼 紅蔘과 白蔘의 抽出物속의

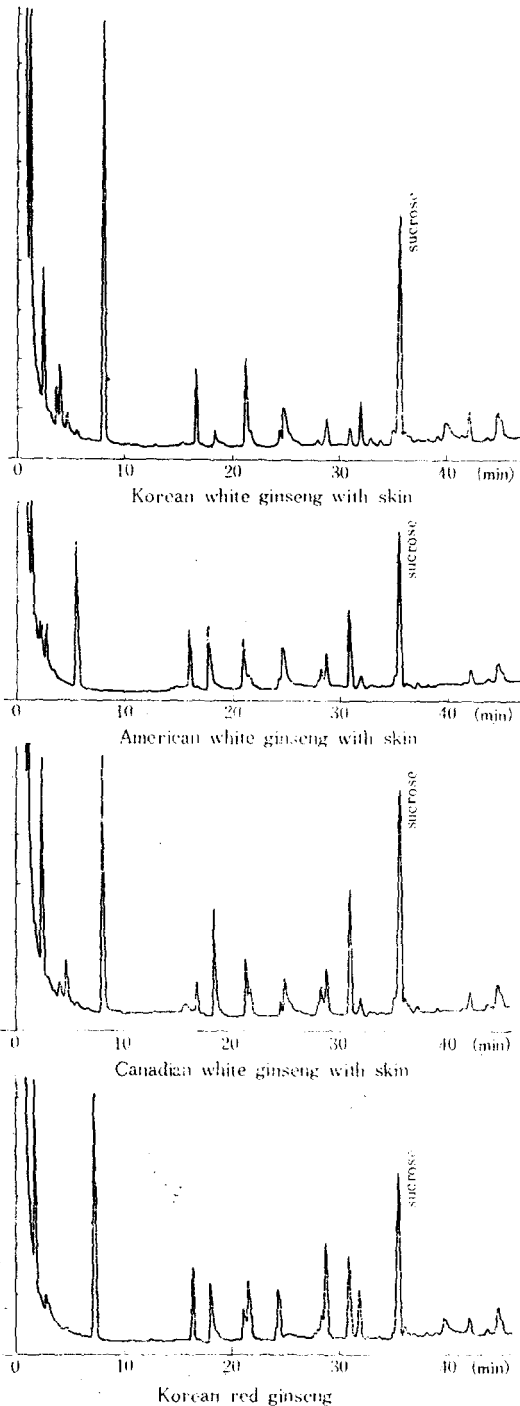


Fig. 2. Gas chromatograms of polyphenol components in white ginseng & red ginseng.

polyphenol 성분은 紅蔘 · 白蔘 보다 peak의 數가 훨씬 적고, 표준물질의 tR와 일치하는 것이 하나도 없다. 이로서 많은 종류의 polyphenol 성분이 抽出液에 溶出

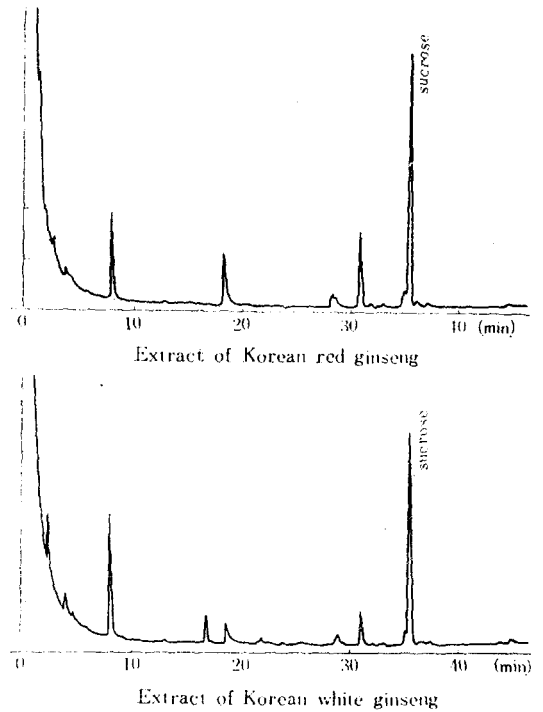


Fig. 3. Gas chromatograms of polyphenol components in ginseng extracts.

되지 않음을 알 수 있겠다.

4. 五加皮의 polyphenol 성분

Russia產과 韓國產 五加皮의 polyphenol 성분의 gas chromatogram은 Fig. 4와 같다.

Fig. 4에서 보는 바와 같이 Russia產과 韓國產의 五加皮는 polyphenol pattern이 거의 같아서 중요한 peak의 tR는 서로 완전히 一致한다.

그리고 五加皮와 人蔘의 polyphenol pattern을 비교하여 보니, 五加皮에는 人蔘보다 훨씬 많은 peak가 있고, 이들 peak 가운데서 tR가 五加皮와 人蔘 사이에 一致하는 것이 하나도 없어서 polyphenol pattern이 아주 다르다고 하겠다. 특히 人蔘에서 同定할 수 없었던 chlorogenic acid를, 五加皮에서 tR에 의하여 同定할 수 있었고, peak面積으로 미루어 polyphenol 성분 가운데서 chlorogenic acid는 가장 많은 量을 含有하고 있음을 볼 수 있다.

그런데 最近 소聯의 Brekhman은 가시오갈피가 人蔘에 비길만한 效能을 발휘한다고 主張하고 있으며, 이것이 시베리아人蔘이란 이름으로 西歐社會에 進出하고 있다.⁽¹⁰⁾ 그러나 韓⁽¹¹⁾은 人蔘의 有效成分으로 알려져 있는 dammarane系의 glycosides가 五加皮에는 없고, 五加皮의 有效成分이라고 하는 oxabicyclooctane系의

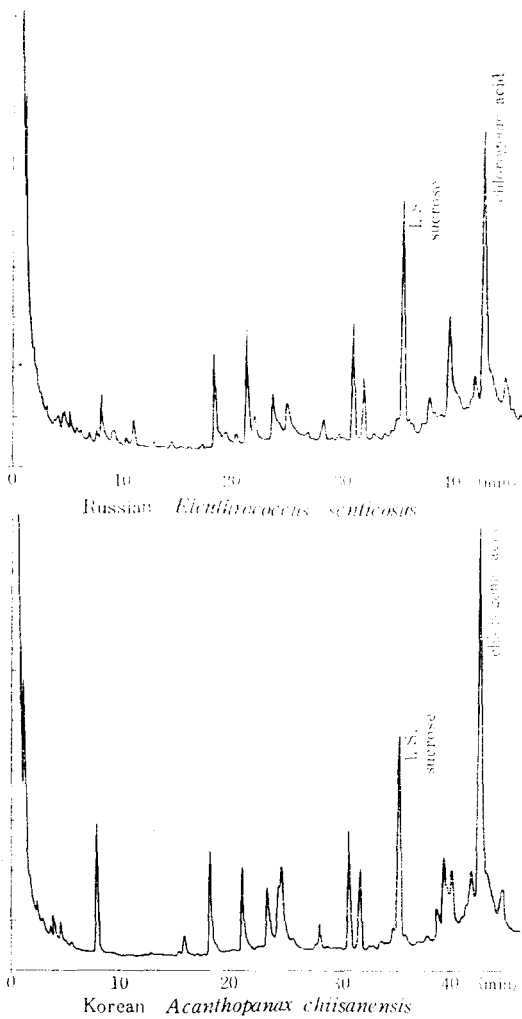


Fig. 4. Gas chromatograms of polyphenol components in *Acanthopanax*

lignan glycoside가 五加皮 아닌 다른 植物에도 存在하고 있으며, 다만 五加皮와 人蔘의 ether 可溶部에서 얻은 polyacetylene의 chromatogram에서 서로 共通되는 一種의 成分을 認知하였으나 이것으로 人蔘과 五加皮의 生物活性的 類似性を 論할 단계는 아니라고 하였다.

筆者들의 人蔘과 五加皮의 polyphenol pattern 比較 實驗에서도, 이들이 아주 다른 pattern을 보였고, 韓國產과 Russia產의 五加皮 사이에는 같은 pattern을 보여 주었으니, 적어도 polyphenol pattern이란 立場에서 볼 때, 유독 Russia產 五加皮만에 人蔘에 비길만한 効能이 있다고 主張할 수 있을지 의심스럽다.

또 五加皮에는 人蔘에서 同定되지 않았던 chlorogenic acid가 gas chromatogram上에 뚜렷이 나타나기 때문에, 이것을 人蔘과 五加皮의 分析上의 識別에 利用할 수 있을 것 같다.

IV. 摘 要

채소·과실 속에 널리 存在하는 10種의 polyphenol 成分의 표준물질 混合物와 각종 人蔘製品 및 五加皮의 polyphenol抽出物에서 얻은 gas chromatogram를 통하여, 각각의 polyphenol pattern을 비교한 결과는 다음과 같다.

1. 韓國·美國·Canada產의 皮付白蔘 및 韓國產紅蔘 사이의 polyphenol pattern에는 서로 약간의 차이가 있을 뿐 매우 비슷하다. 그리고 이들 人蔘製品의 polyphenol pattern의 peak 가운데서 t_R 가 표준물질의 t_R 와 一致되는 것이 없었다.
2. 白蔘 extract 및 紅蔘 extract의 polyphenol pattern은 서로 매우 비슷하다. 그러나 peak數는 人蔘乾燥品에 비하여 훨씬 적었다.
3. Russia產과 韓國產 五加皮의 polyphenol pattern은 서로 같다. 그러나 이들의 polyphenol pattern이 人蔘製品과는 서로 다르고, 특히 人蔘製品에서 同定되지 않았던 chlorogenic acid가 五加皮에서는 同定되었다.

文 獻

1. 李盛雨·小机信行·緒方邦安: 日本園藝學會發表要旨集 1969(秋) 278(1969)
2. 小机信行·緒方邦安·李盛雨: 日本園藝學會發表要旨集 1969(秋), 280 (1969).
3. 李盛雨·韓國食品科學會誌, 3(1), 29,37,44 (1971)
4. 李盛雨·金光秀·金順東: 韓國園藝學會誌, 15(1), 57, 64 (1974).
5. 金榮液·李盛雨·李甲郎·金光秀·曹秀悅·李重熙: 韓國食品科學會誌, 3(3), 163 (1971).
6. 裴孝元: 한국농화학회지 13(1), 1 (1970).
7. 金銅淵: 한국농화학회지, 16(2), 60 (1973).
8. 陸昌洙: 생약학회지 8(1), 38 (1977).
9. Drawet, E. & Leupold, G., *Chromatographia*, 9 (2), 605 (1976).
10. 劉承兆: 생약학회지, 8(1), 36 (1977).
11. 韓秉勳: 생약학회지, 8(1), 39 (1977).