

韓國 人蔘과 他國 人蔘의 成分 比較 研究

韓 大 錫·朴 萬 基·林 炳 連

서울대학교 藥學大學

(Received August 11, 1978)

Dae Suk Han, Man Ki Park and Byung Ryun Lim

College of Pharmacy, Seoul National University, Seoul 151

Comparative Studies on the Components of Korean and Foreign Ginsengs

Abstract—We have compared the panaxadiol and panaxatriol contents of white ginsengs from different countries and red ginseng, by using gas and high-pressure liquid chromatographies. Oleanolic acid contents in various ginseng species were compared by gas liquid chromatography and densitometry.

Korean ginseng was found to contain greater amount of panaxadiol and panaxatriol than those of any other countries. The ginsengs from other countries, especially Chikusetsu ginseng, were found to contain far greater amount of oleanolic acid than Korean ginseng.

수천년의 유구한 역사를 지니고 있는 人蔘은 과학적인 定論도 없이 補氣救脫, 生津止渴, 養心安神, 輕身益氣 등의 仙藥 또는 靈藥으로 신봉되어 오던 것이 20세기에 이르러 근대과학적인 기술로 연구가 이루어져 基礎代謝의 促進, 抗血糖作用, 스트레스의 解消 또는 防禦 등의 生理的·藥理的 效果가 입증되면서 그 研究는 急進展을 보게 되었다. 특히 韓國人蔘에 관하여 生理的·藥理的 效果에 대한 많은 研究^{1~7)}가 實驗動物을 통하여 이루어졌고, 1957年 Brekkman은 「人蔘의 藥物學的 諸問題」라는 綜說冊子에서 人蔘의 사포닌成分이 人蔘의 有效成分이라는 것을 제시하자 人蔘成分에 관한 研究가 더욱 가속되었다. 柴田⁷⁾은 10여개의 배당체를 밝히고 이것은 dammarane 系의 基本인 panaxadiol 과 panaxatriol 에 糖의 結合位置, 糖 數의 差로 이루어진 것이라고 하였고, 禹⁸⁾ 등은 人蔘 사포닌으로서 panax saponin A, C 를 分離하였다. 大浦는 人蔘의 有效成分을 抽出하여 protosil 이라고 命名하고 이것을 實驗動物에 投與하여 각 臟器에 대한 生化學的 藥理學的 實驗을 수행하여 좋은 結果를 얻었다. 그러나 protosil 은 柴田가 分離한 panaxadiol 과 panaxatriol 의 混合物이었다. 그동안 많은 研究에서 panaxadiol 과 panaxatriol 의 配糖體인 dammarane 系 사포닌이 人蔘의 藥効物質이라는 의견으로 집약되고 있다.

人蔘의 有效成分 혹은 人蔘을 原料로 한 各種 製劑, 人蔘茶 등에서 dammarane 系 사포닌의 定量的 品質 評價法이 確立되어 가고 있다. 禹⁸⁾ 등은 앞에서 말한 人蔘 saponin A, C 를 분리하여 吸光度法에 의하여 定量하였다. 難波⁹⁾는 thinchromatography 를 이용하여 定量을 시도하였고, 坂本¹⁰⁾은 dammarane 系 사포닌의 酸加水分解 生成物을 gas chromatography 로써 定量하는 方法

으로 市販 人蔘茶 등의 品質分析에 응용을 시도하였다.

溶血性 物質로 알려진 oleanolic acid에 관하여는 thin layer chromatography^{11~12)}에 의하여 定量한 方法 등이 있다.

著者들은 各國產 人蔘의 dammarane系 사포닌을 加水分解하여, panaxadiol과 panaxatriol의 含量을 gas chromatography와 high performance liquid chromatography로 比較·檢討하고, oleanolic acid의 含量은 gas chromatography 및 thin layer chromatography 展開 후 densitometry에 의하여 定量·比較 檢討한 結果 양호한 성과를 얻었기에 이에 보고하고자 한다.

實驗 方法

人蔘 材料—韓國產 紅蔘(red ginseng) 및 白蔘(金浦產, 錦山產) *Panax ginseng* C. A. Meyer, 日本產 栽培人蔘 *Panax ginseng* C. A. Meyer 및 竹節人蔘 *Panax japonicus* C. A. Meyer(栽培種, 5年根), 美國產 野生蔘의 主根, 枝根 및 栽培人蔘(4年根), *Panax quinquefolium* L. 캐나다產 野生蔘 主根 및 枝根 *Panax quinquefolium* L.를 試料로 사용하였다.

試藥—3% OV-17은 Shimadzu製 이었고, Partisil 5는 Whatman Co.製로 liquid chromatography 용이었으며, 평균 particle size가 6 μ m이었다. N-(trimethylsilyl)imidazole은 半井化學藥品株式會社製 gas chromatography용 특製 試藥을 썼으며, TLC plate는 Eastman會社製 silica gel F-254 plate를 使用하였다. 5%-H₂SO₄液은 95%-H₂SO₄ 7.15ml에 ethanol 62.5ml을 넣고 물을 가해 250ml로 하였다. 其他 試藥은 시판되는 特級 또는 一級 試藥을 사용하였다.

가스 크로마토그래프—Shimadzu gas chromatograph GC-4BM을 사용하여 flame ionization detector(FID)로 검출하고 bench type self balancing recorder로 기록하였다. syringe는 SGE製로 10 μ l用 microsyringe를 使用하였다.

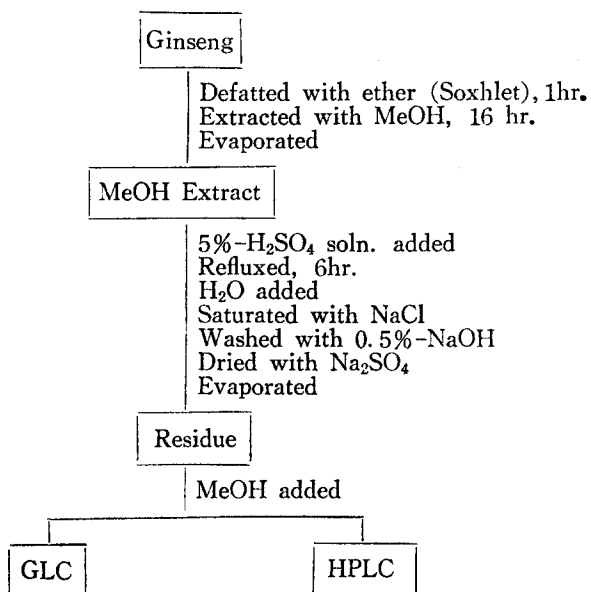
고능률 액체 크로마토그래프—Pye Unicam LC 20 separator를 使用하여 SP6-400 UV spectrometer와 Pye LCM2 FID로 檢出하였다.

농도 측정기—Cosmo densitometer, super click, Model D-101B를 사용하였다.

Panaxadiol과 Panaxatriol의 定量法—人蔘을 細切하여 약 2g을 精密히 秤量한 다음 Soxhlet 抽出器를 사용하여 ethyl ether로 1시간 동안 脫脂시킨 후 삼각 flask에 넣고 methanol 20ml을 加하였다. 40°C의 shaking water bath에서 16시간 振盪·抽出한 다음 여과하였다. 濾液을 증발 농축하여 5%-H₂SO₄液 10ml을 加하고, 水浴上에서 6시간 還流 냉각시킨 후 H₂O 15ml을 넣고 NaCl로 포화시켰다. ethyl ether로 15ml씩 3회 抽出한 다음 ether 抽出液을 합하고 0.5%-NaOH液으로 5ml씩 2회 세척하여 oleanolic acid를 제거하였다. H₂O로 2회 세척한 다음 Na₂SO₄無水物을 가하여 탈수시킨 후 蒸發乾固하였다. 여기에 methanol 5ml을 가하여 溶解한 것을 檢液으로 하였다.

gas liquid chromatography¹⁰⁾의 조건은 Table I과 같았으며 chart의 速度를 10mm/min.으로 하여 얻은 gas chromatogram에서 panaxadiol의 peak와 panaxatriol의 peak를 오려내어 그 무게를 秤量하여 重量法으로 計算, 定量하였다.

high performance liquid chromatography의 조건은 Table II와 같았으며 檢액의 주입은 25 μ l의 loop를 사용하였다. chart 상에 記錄된 panaxadiol과 panaxatriol의 peak를 오려내어 그것을



Scheme I—Procedure of determination of panaxadiol and panaxatriol

Table I—Conditions of gas liquid chromatography

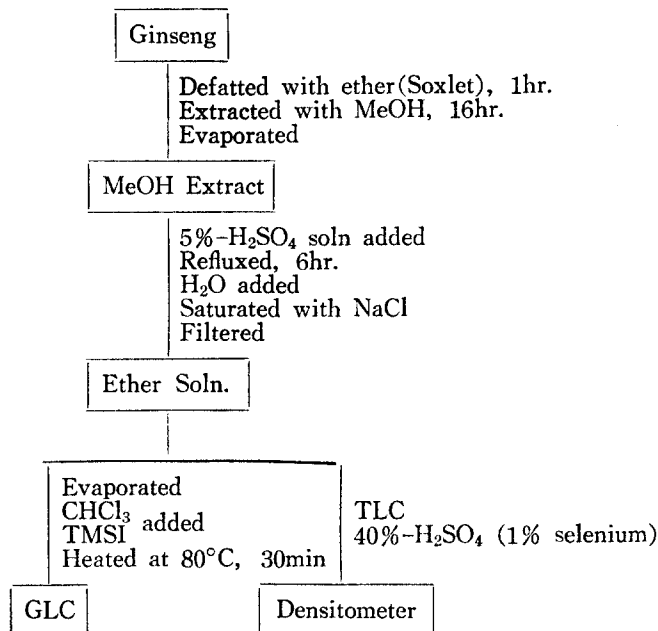
Packing material: 3% OV-17, 80-100 mesh, Shimalite W
Column: 3 ϕ mmX 1m, Boron silicate glass column
Column temp. : 290°C
Detector temp. & Injection port temp. : 310°C
Carrier gas: N ₂ , 50 ml/min.
H ₂ gas: 0.85Kg/cm ₂
Air: 1.05 Kg/cm ₂
Sample size: 2 μ l
Sensitivity: 1.6 \times 10 ⁻⁹ a. f. s.

Table II—Conditions of high pressure liquid chromatography

Packing material: Partisil 5
Column: 2.5 ϕ mm \times 25cm, glass
Elution solvent: n-Hexane: EtOH (80;20)
Solvent flow rate: 0.25ml/min (pressure 20bar, stroke 0.32)
Wave length: 270nm,
UV sensitivity: 0.5 AUFS
FID temp. : 160°C
Evaporator temp. : 150°C
Oxidiser temp. : 700°C
Cleaner temp. : 900°C
String speed: 5.0cm/sec
FID sensitivity: 1 \times 10 ⁻¹¹ a. f. s.

秤量하여 重量法으로 計算, 定量하였다.

Oleanolic acid의 定量法—人蔘을 細切하여 약 2g을 精밀히 秤量한 다음 Soxhlet 裝置를 사용하여 脫脂시킨 후 methanol 20ml을 가하여 shaking water bath에서 16시간 추출한 다음 여과하였다. 여액을 증발농축하여 5%-H₂SO₄액 10ml을 가하고 6시간 還流 冷却한 다음 H₂O 15ml을 넣고 NaCl로 飽和시켰다. ethyl ether로 15ml씩 3회 抽出한 液을 合한 후 농축하여 10ml로 만들었다(Scheme II).



Scheme II—Procedure of determination of oleanolic acid

gas liquid chromatography의 경우, 이 液 1ml을 취하여 蒸發乾固한 후 CHCl₃ 0.5ml 및 N-(trimethyl silyl) imidazole 0.2ml을 가하고, 80°C 恒溫에서 30分間 반응시킨다음 Table III의

Table III—Conditions of gas liquid chromatography

Packing material :	1.5% OV-1, 80-100 mesh, Shimalte W
Column :	3φmm × 2m, Boron silicate glass column
Detector :	Flame ionization detector
Column temp. :	260°C
Detector temp. & Injection temp. :	300°C
Carrier gas :	N ₂ , 30ml/min. (1.05kg/cm ²)
H ₂ gas :	0.85kg/cm ²
Air :	1.05kg/cm ³
Sample size :	2μl
Sensitivity :	4 × 10 ⁻¹¹ a. f. s.
Chart speed :	5mm/min

조건하에서 定量하였다.

densitometer를 이용하는 경우, 이 液 30 μ l을 micropipette으로 silica gel plate에 spot하여 petroleum ether : 1, 2-dichloroethane : acetic acid(50 : 50 : 0.7)의 混液으로 展開한 후 40%-H₂SO₄에 selenium 1%를 가한 試藥으로 發色시켜, 이 TLC plate를 scanning하여 吸光度로 定量하였다.

結果 및 考察

Panaxadiol과 Panaxatriol의 含量 比較—panaxadiol과 panaxatriol 약 10mg을 정밀히 秤量하여 methanol 5ml에 용해한 후 Table I의 GLC 조건하에서 얻은 gas chromatogram은 Fig. 1과 같다. Fig. 1에 나타난 바와같이 panaxadiol의 retention time은 9분 50초이였으며, panaxatriol의 retention time은 18分 10秒이였다.

또 HPLC에서 panaxadiol과 panaxatriol의 분리된 peak를 얻기 위하여 여러가지 조건을 검토하였다. 充填劑로서 Co-Pell ODS, HC-Pellosil, Partisil 10 및 Partisil 5를 택하여 검토해 본 결과, Partisil 5를 사용하였을 경우가 가장 양호하였다. Partisil 5를 tetrabromothane을 써서 slurry method로 充填하고 activation한 다음, methanol, n-hexane, n-hexane : ethanol(80 : 20) 混合溶媒를 사용하여 검토해 본 結果 n-hexane : ethanol(80 : 20)이 가장 良好하였으며, 流量을 변화시켜가며 검토해 본 結果 0.25ml/min(stroke 0.32, 20bar)이였을 때 그 分離가 가장 良好하였다. 따라서 이 實驗에서는 Partisil 5를 充填하여 n-hexane : ethanol(80 : 20)

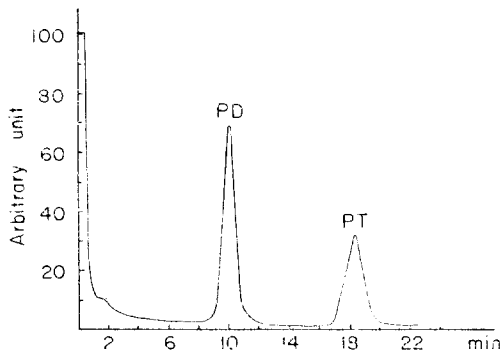


Fig. 1—Gas chromatogram of panaxadiol(PD) and panaxatriol. (PT)

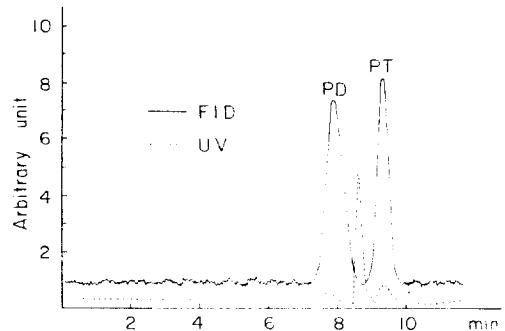


Fig. 2—High pressure liquid chromatogram of panaxadiol and panaxatriol.

混合溶媒로 0.25ml/min의 流速으로 panaxadiol과 panaxatriol을 분리한 다음, UV detector와 FID로 Table II의 조건하에서 얻은 결과는 Fig. 2와 같았다. Fig. 2에 나타난 바와 같이 panaxadiol의 retention time은 7분 45초, panaxatriol의 retention time은 9분 10초이였으며, UV로 檢出시 panaxadiol과 panaxatriol의 感도가 낮았고 8초 30분에 나타난 peak는 溶媒만의 blank test시에도 나타났다.

前述한 panaxadiol과 panaxatriol 定量법에 따라 各國人蔘에 대해 分析한 結果는 Table IV과 같다. Table IV에서와 같이 美國産 및 캐나다産의 野生蔘의 경우에는 枝根의 genin 含量이 主根보다 많았고 또한 panaxadiol對 panaxatriol의 比도 枝根쪽이 컸으며, 韓國産이 他國産에 비

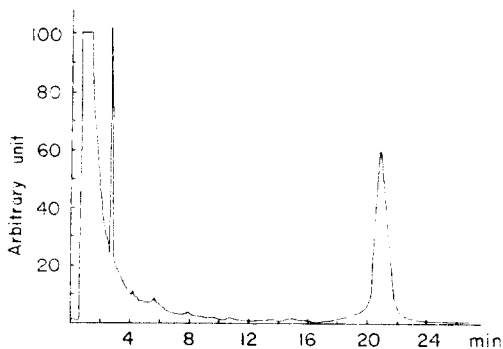
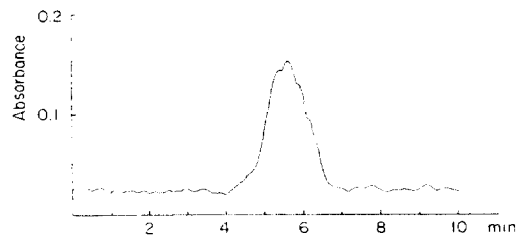
Table IV—Determination of panaxadiol and panaxatriol in various ginseng species by gas liquid chromatography and high pressure liquid chromatography.

Sample	Panaxadiol(%)			Panaxatriol(%)			Total (%)
	GLC	HPLC	Mean	GLC	HPLC	Mean	
Korean ginseng							
Red ginseng	0.26	0.27	0.265	0.24	0.26	0.25	0.515
Keumsan	0.57	0.58	0.575	0.25	0.25	0.25	0.825
Kimpo	0.45	0.46	0.455	0.34	0.32	0.33	0.785
Japanese ginseng	0.15	0.14	0.145	0.08	0.08	0.08	0.225
Chikusetsu ginseng	0.57	0.55	0.56	0.16	0.19	0.175	0.735
American ginseng							
Cultivated	0.30	0.31	0.305	0.14	0.15	0.145	0.45
main root	0.39	0.37	0.38	0.15	0.19	0.17	0.55
Wild							
lateral root	0.96	0.95	0.955	0.31	0.30	0.305	1.26
Canadian ginseng							
main root	0.40	0.41	0.405	0.22	0.21	0.215	0.62
Wild							
lateral root	0.82	0.85	0.835	0.39	0.37	0.38	1.215

해 panaxadiol 및 panaxatriol을 다량 함유하였다. 起原植物이 동일함에도 불구하고 panaxadiol 및 panaxatriol의 함량과 함유 비율에 차이가 있는 것은 産地의 氣候 및 土質管理法 등의 영향이 아닌가 사료된다.

Oleanolic acid의 함량 비교—panaxatriol과 oleanolic acid의 peak를 分離시키기 위하여, column의 溫度 및 carrier gas인 N_2 의 流量을 변화시켜 가며 검토해 본 결과, $260^\circ C$, 30ml/min에서 두 物質의 分離가 가장 양호하였다. oleanolic acid 약 10mg을 精稱하여 ethyl ether에 용해시켜 10ml로 만든 다음, 1ml을 정확히 취하여 蒸發乾固한 후 N-(trimethylsilyl)imidazole로 TMS화하여 Table III GLC 조건하에서 얻은 gas chromatogram은 Fig. 3과 같다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 oleanolic acid의 retention time은 20분 50초이었다.

TLC의 경우 oleanolic acid의 R_f 値는 0.10이었으며, 발색 부위를 잘라서 densitometer로 검출한 결과는 Fig. 4와 같다.

**Fig. 3**—Gas chromatogram of TMS-oleanolic acid.**Fig. 4**—Densitometer chart of oleanolic acid.

各國 人蔘을 前述한 oleanic acid 정량법항에 따라 GLC 및 densitometry 로 分析한 結果를 Table V에 나타내었다. Table V에서 보는 바와 같이 他國產 人蔘의 oleanolic acid 含量이 韓國產에 비해 훨씬 많았고, 특히 日本 竹節人蔘의 경우 0.233%로 韓國產의 약 15배나 함유하였으며, 紅蔘이 0.013%로 가장 적었다.

Table V—Determination of oleanolic acid in various ginseng species by gas liquid chromatography and densitometry

Sample	GLC(%)	Densitometry (%)	Mean(%)
Korean ginseng			
Red ginseng	0.013	0.013	0.013
Keumsan	0.014	0.016	0.015
Kimpo	0.019	0.019	0.019
Japanese ginseng			
Chikusetsu ginseng	0.234	0.232	0.233
American ginseng			
Cultivated			
main root	0.065	0.062	0.0635
Wild			
lateral root	0.060	0.061	0.0605
lateral root	0.082	0.082	0.082
Canadian ginseng			
main root			
Wild lateral root	0.055	0.057	0.056
lateral root	0.096	0.099	0.0975

結 論

韓國 人蔘과 他國產 人蔘과의 成分上의 차이를 2가지 면에서 비교 검토하였다.

GLC 및 HPLC에 의해 panaxadiol과 panaxatriol을 定量·分析해 본 結果 韓國產이 타국산에 비해 비교적 含量이 많았다. oleanolic acid는 韓國產보다 他國產에 매우 다량 함유되어 있으며, 특히 竹節人蔘이 韓國產의 약 15배로 가장 많이 함유하였고, 紅蔘이 가장 적은 含量을 나타내었다.

以上은 韓國產 人蔘의 우수성을 입증하여 주는 것으로 사료된다.

이 研究의 一部는 專賣技術研究所의 研究費에 의하여 지원되었다.

文 獻

1. 金夏植, 朝鮮醫學會誌, **2**, 1131(1931).
2. 大浦彦吉, 日本臨床, **25**, 2849(1967).
3. 吳鎮燮 外, 대한약리학잡지, **4**, 27(1968).
4. 박원호 외, 가톨릭대학 의학부 논문집, **19**, 83(1970).
5. 박원호 외, 최신의학, **13**, 81(1970).
6. 韓德龍 外, 中央大學校 論文集, **19**, 34(1974).

7. Shibata *et. al.*, *Chem. Pharm. Bull.*, **22**, 421(1974).
8. 禹麟根 외, *藥學會誌*, **17**, 129(1973).
9. 難波恒雄 외, *Yakugaku Zasshi*, **94**, 252(1974).
10. 坂本征則 외, *Yakugaku Zasshi*, **95**, 1456(1975).
11. J. Y. Kim and E. J. Staba, *Kor. J. Pharmacogn.*, **4**, 193(1973).
12. T. Manki and T. Tomimori, *Shoyakugaku Zasshi*, **21**, 21(1966).