

抽出溶媒 에탄올의 濃도가 紅蔘엑기스의 사포닌組成에 미치는 영향

成絢淳 · 梁且範*

韓國人蔘煙草研究所 · *漢陽大學校 食品營養學科

Effect of Ethanol Concentration on Saponin Composition of Red Ginseng Extract

Hyun-Soon Sung and Cha-Bum Yang*

Korea Ginseng & Tobacco Research Institute, Daejeon
*Department of Food and Nutrition, Hanyang University, Seoul

Abstract

The effect of ethanol concentration on saponin composition of red ginseng extract was studied during extraction at 80°C for 5 times of 8 hours. The increase in ethanol concentration from 0% to 90% resulted a gradual reduction in solids yield and an increase in the recovery of total ginsenosides. All of the ginsenosides determined were also significantly increased, but ginsenoside -Rb₁, -Rb₂ and -Rd were relatively decreased a little by raising the concentration 70% to 90%. The yield ratio of protopanaxadiol/protopanaxatriol saponin were in the range of 1.69~1.95. No significant improvement in pure saponin yield was observed between 70% and 90% ethanol. Extraction with 70% ethanol was suggested for preparation of red ginseng extract from the result of this work.

서 론

고려인삼은 옛부터 한방 처방에서 仙藥으로 사용되어 왔으며, 최근 인삼의 효능과 약효가 약리 및 인삼학적으로 입증되어감에 따라 인삼제품이 자연건강 식품으로서도 인정받게 되어 동양에서는 물론 구미주에서도 인삼의 이용이 다양하게 증가되고 있다. 따라서 인삼제품은 단일제제로서 뿐만 아니라 다른 식품과의 약품에도 첨가하여 사용하는 등 복용방법이 다양화되고 있다. 제품의 제형도 복용과 휴대의 편리성과 기호성이 강조되는 형태로 옮겨가고 있어 품질의 안정성 및 관능적 성질 등의 식품학적인 측면에서 인삼의 유효성분을 안정화시킬 수 있는 다각적인 연구가 요구되고 있다. 특히 인삼추출액을 원료로 하는 인삼엑기스류 제품은 엑기스의 추출용매의 종류, 추출시간과 온도, 그리고 여과 및 농축 등의 여러가지 조건과 방법에 따라 엑기스의 품질과 관능적 성질이 달라지게 된다^(1,2).

인삼엑기스를 추출하는 조건 및 방법에 관한 그 동안의 연구에서 보면 崔 등⁽³⁾은 3회 추출로 용출가능 고형물의 83%가 용출되며, 조사포닌으로는 86%가 된다고 하였다. 禹 등⁽⁴⁾은 직화로 가열추출하는 경우 사

포닌량의 $\frac{1}{2}$ 이 감소되며 protopanaxatriol계 사포닌이 protopanaxadiol계 사포닌 보다 분해가 더 용이하다고 하였고, 崔 등⁽³⁾도 사포닌의 열에 의한 분해에 관한 조사에서 비슷한 결과를 보고하였다. 田中 등⁽⁶⁾은 ginsenoside의 C₂₀위치의 당류가 3차 수산기에 결합하고 있기 때문에 산가수분해시 분해가 용이하다고 하였고, 梁 등⁽⁷⁾도 pH 3.0 이하에서는 그 분해가 더 촉진된다고 하였다. 韓 등⁽⁸⁾은 위액조건(37°C, pH 1.2)에서 ginsenoside-Rb₁, -Re 및 -Rg₁은 15분에 35%가 분해되고 120분에는 90%가 분해된다고 하였다.

이들의 보고를 종합하여 보면 인삼엑기스의 추출조건 및 방법이 엑기스중의 사포닌의 용출량과 ginsenoside별 조성에 커다란 영향인자가 됨을 알 수 있다. 따라서 본 연구에서는 홍미삼(紅尾蔘)을 원료로 하여 홍삼엑기스를 조제할 때 사용되는 물과 에탄올의 비율이 홍삼엑기스의 사포닌 함량과 ginsenoside별 조성에 미치는 영향을 조사하였다.

재료 및 방법

재료

본 실험에서 사용한 홍미삼은 증평시험장에서 채취

한 6년근 수삼을 홍삼제조규범⁽⁹⁾에 준하여 홍삼으로 제조하고 부위 차이에서 오는 시료개체간의 차이를 줄이기 위하여 크기와 굵기가 비슷한 세미를 선별하고 조쇄하여 시료로 사용하였다.

홍삼엑기스(RG-EXT) 제조

원료 홍미삼을 시료로 하고 추출용매로는 물과 에탄올을 사용하였다. 물은 증류수를, 에탄올은 식용주정(94%, 대한주정판매(주))을 구입하여 15°C에서 농도별(0~90%)로 조쇄하여 사용하였다. 용매의 사용량은 물의 경우는 원료삼의 중량대비로 1회에는 9배, 2~5회에는 5배량을 가하였고 에탄올의 경우에는 회수에 관계없이 매회 5배량을 가하였다. 추출온도는 80°C로 고정하고 추출시간은 매회 8시간을 기준으로 5회 추출하고 추출전액을 혼합하여 10°C에서 9,000×G로 20분간 원심분리한 다음 상정액을 50°C 이하에서 감압조건으로 농축분말화하여 각 처리구에 대한 시료로 사용하였다.

사포닌의 분리 및 정량

조사포닌의 분리 및 정량은 Fig. 1 과 같이

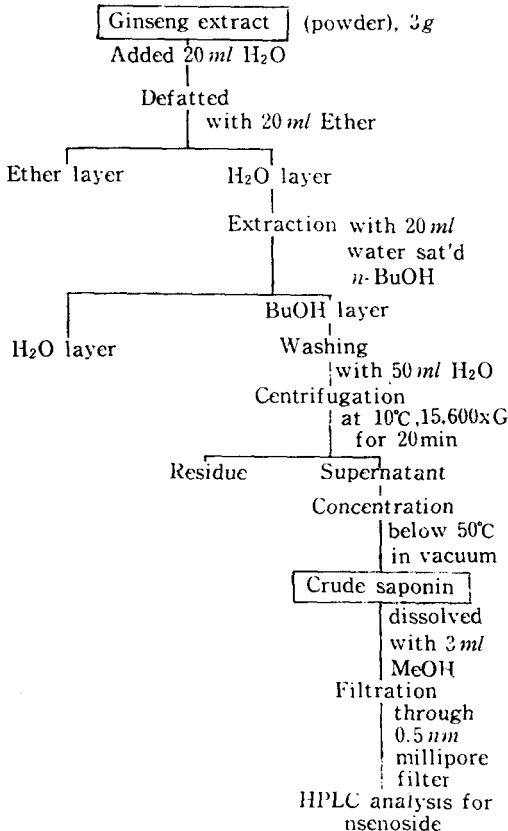


Fig. 1 Flow chfat for analysis of ginsenoside in Redg inseng extract (RG-EXT)

Namba⁽¹⁰⁾, Fujita⁽¹¹⁾등의 butanol추출중량법에 준하였고 사포닌의 획분별 분리 및 정량은 상기 조사포닌을 메탄올에 용해시켜 HPLC법⁽¹²⁾으로 측정하였다. 사포닌의 획분별 정량은 protopanaxatriol계 사포닌(PT)과 protopanaxadiol계 사포닌(PD)으로 구분하고 각각 ginsenoside-Rg₁과 -Rb₁을 표준으로 작성된 표준곡선으로 peak면적에 의하여 환산 표시하였다. 이때 HPLC의 기기 및 분석조건은 다음과 같다.

결과 및 고찰

에탄올의 농도영향

홍미삼의 추출시 물과 에탄올의 비율이 홍삼엑기스의 사포닌 조성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 에탄올의 농도를 0~90% 범위로 하고 80°C에서 8시간씩 5회 추출할 때 에탄올의 농도가 엑기스의 조사포닌 수율 및 사포닌의 조성과 각각의 용출량에 미치는 영향을 비교, 조사한 결과는 다음과 같다. 조사포닌의 용출율로 보면 Table 1 과 같이 에탄올의 농도가 증가되면서 조사포닌의 수율은 대체적으로 증가되는 경향을 보였으며, 특히 70%에서 최대수율을 보였다. 이를 에탄올의 농도에 따른 엑기스의 수율대비로 보면 Fig. 2 와 같이 에탄올의 농도가 증가될수록 조사포닌의 수율은 현저하게 증가되었다. 특히 90%의 용출율은 0%에 비하여 58.54%, 30%에 비하여는 15.96%가 증가되어 3배이상의 증가차이를 보였다. 이는 40%이상의 에탄올 농도에서는 정유성분, 사포닌, 유기산 등은 잘 용해되나 단백질, 전분, 펙틴 등의 고분자 물질은 거의 용출되지 않는데에 따른 상대적인 증가수치이며⁽¹³⁾, 실제 조사포닌의 용출율은 원료건조삼대비로 환산하여 보면 Fig. 2 와 같이 일반적인 경향은 약간 증가되나 그 증가폭이 크지 않았다. 따라서 조사포닌의 용출율은 에탄올의 농도에 커다란 영향을 받지 않음을 알 수 있으며, 이러한 경향은 숭⁽¹⁾, 린⁽¹⁴⁾ 등의 연구에서도 본 결과와 일치되는 것으로 보고하고 있다. 이를 각 획분별 구성비로 보면 Table 2 와 같이 처리구별 엑기스의 총량에 대한 조사포닌의 용출비와 순수사포닌의 용출비는 에탄올의 농도가 높을수록 용출이 더 큰 것으로 나타났다. 이러한 용출비의 차이는 에탄올의 농도차이에 의한 용매의 극성차이가 엑기스를 구성하는 여러성분의 용해도를 다르게 하는데에 기인하는 것으로 추정된다.

조사포닌에 대한 순수사포닌의 비는 지속적인 경향 없이 증가함을 보였고, 획분별로는 PT계 사포닌보다 PD계 사포닌의 용출비의 증가폭이 컸다. 그러나 에탄

Table 1. The yield* of ginsenosides in RG-EXT** extracted with various ethanol concentration at 80°C

Saponin pattern	Ethanol concentration(%)				
	0	30	50	70	90
Ginsenoside) -Rg ₂	1.59	1.46	1.44	1.62	1.77
-Rg ₁	1.73	1.59	1.67	1.91	1.98
-Rf	0.96	0.75	0.74	1.28	1.30
-Re	1.83	2.41	2.51	2.81	2.90
Total PT saponin	6.11	6.21	6.36	7.62	7.95
Ginsenoside -Rd	1.83	2.12	2.14	2.39	2.36
-Rc	2.68	2.94	3.23	3.28	3.38
-Rb ₂	2.68	2.85	3.04	3.23	3.20
-Rb ₁	3.53	4.01	4.09	4.58	4.54
Total PD saponin	10.72	11.92	12.50	13.48	13.48
Total saponin	16.83	18.13	18.86	21.10	21.44
Crude saponin	94.84	93.11	108.92	112.40	106.60
Extract	473.27	439.58	427.16	414.64	368.09

*Unit: mg/g in dry weight basis

**RG-EXT: Red Ginseng extract

PT: Protopanaxatriol

PD: Proto Panaxadiol

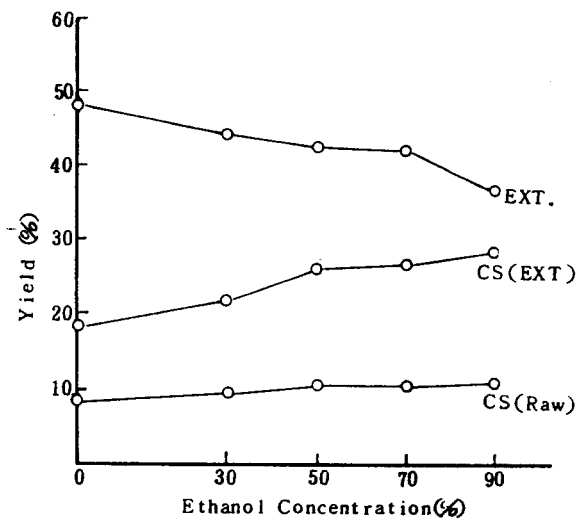


Fig. 2 Effect of various ethanol concentration on the yields of crude saponin and soluble solids in RG-EXT

EXT: Extracted solids

CS(EXT): Crude saponin content in extract

CS(Raw): Crude saponin content in raw material (Red ginseng tail)

용의 농도증가에 따른 증가경향은 50%이하 다소 낮은 비율을 보여 순수사포닌의 용출율은 조사포닌의 경우와 같이 용매의 농도에 대하여 크게 영향을 받지 않는 것으로 나타났다. 한편 순수사포닌의 총량에 대한 PT

계와 PD계의 사포닌 구성비로 보면 Table 3 과 같이 PT 계가 33.80~37.09%인데 비하여 PD 계는 62.91~66.20%로 에탄올의 농도에 따른 일정한 경향은 없었으나 조사포닌과 비슷한 변화경향을 보였으며 PD계의 용출량이 PT계에 비하여 거의 2배가 많았다. 이는 인삼의 미삼부위가 다른 부위에 비하여 PD계의 함량이 더 높다는 韓⁽¹⁵⁾, 金⁽¹⁷⁾ 등의 보고와도 일치되는 결과이었다.

한편 순수사포닌과 ginsenoside별 수율에서 보면 Table 1 과 같이 용매 에탄올의 농도가 증가될수록 순수사포닌과 대부분의 ginsenosides 각각에서 증가를 보였다. 특히 90%이하에서의 용출량이 다른 이하에 비하여 현저하였다. 순수사포닌 총량에 대한 PT계와 PD계 획득 및 각 ginsenoside의 구성비율로 보면 Table 3 과 같이 ginsenoside별 용출량은 에탄올의 농도에 따라 일정한 경향이 없었으나 0%이하에서의 ginsenoside별 용출율을 보면 Rb₁>Rb₂>Rc>Rd>Re>Rg₁>Rg₂>Rf의 순이었고 PT계와 PD계의 각각의 총량대비 ginsenoside별 구성비에서도 같은 경향을 보였다. 또한 PD계 획득의 ginsenoside별 구성비율에서는 거의 차이가 없어 PD계 획득의 ginsenoside가 PT계의 것보다 더 안정하게 용출됨을 알 수 있었다.

Ginsenoside-Rb₁의 용출량을 기준으로 하여 보면 Table 2 와 같이 Re/Rb₁의 비는 용매 에탄올의 농도가 증가됨에 따라 계속 증가되었고 특히 90%이하에서

Table 2. Composition ratio* of ginsenosides in RG-EXT extracted with various ethanol concentration

Ethanol conc.	CS/Ext.	PS/Ext.	PT/Ext.	PD/Ext.	PS/CS	PT/CS	PD/CS	PT/PS	PD/PS	PD/PT	Rg ₁ /Rb ₁	Re/Rb ₁	Rd/Rb ₁
0(%)	20.03	3.56	1.29	2.26	11.77	6.45	11.31	36.29	63.71	1.75	48.99	51.88	51.91
30	21.18	4.13	1.41	2.72	19.51	6.68	12.82	34.26	65.74	1.91	39.71	60.23	52.91
50	25.49	4.42	1.49	2.93	17.35	5.86	11.48	33.80	66.20	1.95	41.04	61.57	52.45
70	27.10	5.09	1.84	3.25	18.80	6.80	12.00	36.15	63.85	1.76	41.65	61.48	52.17
90	28.95	5.82	2.16	3.67	20.12	7.46	12.65	37.09	62.91	1.69	43.59	63.84	51.98

* Ratio : %.

where Ext.: Extracted solids, CS: Crude saponin yield, PS: Pure saponin yield, PT: Protopanaxatriol saponin yield, PD: Protopanaxadiol saponin yield. Rg₁: Ginsenoside -Rg₁, Re: Ginsenoside -Re, Rd: Ginsenoside -Rd, Rb₁: Ginsenoside -Rb₁

Table 3. The comparison of ginsenoside ratio (%) to total saponin of RG-EXT extracted with various ethanol concentration at 80°C

Saponin pattern	Ethanol concentration(%)				
	0	30	50	70	90
Total saponin	100	100	100	100	100
Ginsenoside -Rg ₂	9.43	8.05	7.64	7.70	8.77
-Rg ₁	10.27	8.77	8.88	9.30	9.23
-Rf	5.72	4.14	3.96	6.09	6.07
-Re	10.87	13.30	13.32	13.33	13.51
Total PT Saponin	36.29	34.26	33.80	36.15	37.08
Ginsenoside -Rd	10.88	11.68	11.35	11.31	11.00
-Rc	15.91	16.20	17.08	15.53	15.76
-Rb ₂	15.93	15.72	16.10	15.28	14.95
-Rb ₁	20.99	22.14	21.67	21.72	21.21
Total PD Saponin	63.71	65.74	66.20	63.85	62.92

현저한 반면 Rg₁/Rb₁의 비는 용매 에탄올의 농도에 따른 경향이 없었다. 그러나 Rd/Rb₁의 비는 용매 에탄올의 농도에 관계없이 용출물에서 거의 비슷한 것으로 나타나 ginsenoside별로는 추출용매 에탄올의 농도에 따라 용해특성의 차이가 있음을 보여주었다.

PD계와 PT계는 서로 상반되는 약리작용이 있는 것으로 알려져 있다⁽¹⁵⁾. 이들 PD/PT계의 비로 보면 Table 2와 같이 에탄올의 농도에 따른 일정한 경향은 없었으나 1.69~1.95%의 범위로 韓⁽¹³⁾, 禹⁽¹⁶⁾ 등이 보고한 主根에서의 비가 1.0 이고 尾萼부위에서는 1.5에 가깝다는 수치보다는 다소 높은 수치이었으나 이는 사용된 원료삼과 부위의 차이에서 오는 것으로 생각되며 90%, 0% 및 70%區에서의 비가 각각 1.69, 1.75 및 1.76으로 1.5 값의 근사치를 보였다. 따라서 홍미삼을 원료로 홍삼엑기스를 제조하는 경우 적정 추출용매 및 그 농도는 작업면에서 효율적이고 수율면에서 엑기스 조사포닌의 함량을 향상시킬 수 있으며 또한 PD/PT계의 비가 1.0에 가까우며 순수조사포닌의 용출율이 제

일 높은 에탄올 70%가 가장 적합한 것으로 판단된다.

요 약

홍미삼을 원료로 홍삼엑기스를 조제할 때 추출용매인 에탄올의 농도가 엑기스 및 조사포닌의 수율과 ginsenoside의 조성에 미치는 영향을 조사하였다. 그 결과 엑기스의 수율은 에탄올의 농도가 증가될수록 감소되는 반면 조사포닌은 증가되었고 이러한 경향은 90%區에서 현저하였다. 그러나 이를 원료삼대비로 보면 일반적인 경향은 증가되나 그 차이가 크지 않았다. 순수조사포닌의 수율은 70%와 90%區 사이에 크게 향상되지 않았으나 ginsenoside-Rb₁, -Rb₂와 -Rd이외의 ginsenoside는 계속 증가되는 경향이 있다. 또한 PD/PT계의 용출된 양의 비는 1.69~1.95의 범위였으며 90%, 0% 및 70%區에서 각각 1.69, 1.75, 1.76의 수치를 보여 홍삼엑기스의 수율과 작업성을 고려할 때 조사포닌과 엑기스의 용출율이 높으며 또한 순수사포

닌의 용출율이 가장 높은 에탄올 70%가 적합한 것으로 사료되었다.

문 헌

1. 김해중, 임무현, 조규성, 주현규, 이석진 : 고려인삼학회지, 4(1), 8 (1980)
2. 성현순, 양재원 : 인삼연구보고서(제품분야), 고려인삼연구소 (1980)
3. 최강주, 김만옥, 성현순, 홍순근 : 고려인삼학회지, 4(1), 88 (1980)
4. 우인희, 신현국, 우원식 : 서울대학교생약연구소업적집, 19, 4 (1980)
5. 최진호, 김두하, 성현순, 김우정, 오성기 : 한국식품과학회지, 14(3), 197 (1982)
6. 田中治壽 : 代謝・和漢藥, 臨時增冊號, p.548 (1973)
7. 양재원, 도재호, 성현순, 홍순근 : 고려인삼학회지, 6(1), 25 (1982)
8. 한병훈 : 대한약학회 추계학술발표 초록 (1978)
9. 전매청 : 홍삼 및 홍삼제품 품질교범 (1982)
10. Namba T., Yashijaki M., Tomimori T., Kobashi K., Mitsui K. and Hase J. : *Yakugaku Zasshi*, 94(2), 252 (1974)
11. Fujita M., Tokawa H. and Shibata S. : *Yakugaku Zasshi*, 82, 1634 (1962)
12. 홍순근, 박은규, 이훈영, 김명운 : 대한약학회지, 23(3 & 4), 181 (1979)
13. 한병훈 : 한국인삼심포지움, 한국생약학회, p.85 (1974)
14. 조규성, 김해중, 임무현, 주현규, 이석진 : 고려인삼학회지, 4(1), 8 (1980)
15. 배효원 : 고려인삼, 고려인삼연구소, p.96 (1978)
16. Woo, L.K., Han, B.H., Park D.S. and Lah, W.L. : *Korean J. Pharmacog.*, 4(4), 18 (1973)
17. 김해중, 남성희, Fukura Y, 이석진 : 한국식품과학회지, 9(1), 24 (1977)

1985년 5월 4일 접수