

Panax(인삼)속 식물의 사포닌화합물 함량 및 조성

고성룡·최강주·김석창·한강완¹
한국인삼연초연구원, ¹ 전북대학교 농과대학 농화학과
(1995년 6월 29일 접수)

Content and Composition of Saponin Compounds of *Panax* Species

Sung-Ryong Ko, Kang-Ju Choi, Seok-Chang Kim and Kang-Wan Han¹
Korea Ginseng and Tobacco Research Institute, Taejon 305-345, Korea
¹Department of Agricultural Chemistry, Jeonbuk National University, Jeonju 560-756, Korea
(Received June 29, 1995)

Abstract□The content and composition of saponin compounds of *Panax* species were analyzed according to their species, region and processing type of red and white ginseng. The species employed were Korean-, Chinese-, Japanese red ginsengs, and Korean white ginseng of *Panax ginseng*, American- and Canadian ginsengs of *Panax quinquefolium*, and *Panax notoginseng*. Twelve main saponin components in the ginseng were identified and quantified using TLC and HPLC. All three species had remarkably different content and composition. However, within each species they were similar. Twelve major ginsenosides were determined in *P. ginseng*, eight in *P. quinquefolium*, and six in *P. notoginseng*. Of the components of *P. ginseng* Rf, Rh₁, Rh₂ and Ra were not detected in *P. quinquefolium*, and Rb₂, Rc, Rf, Rh₂, Ra and Ro not detected in *P. notoginseng*. Crude saponin content and protopanaxadiol/protopanaxatriol saponin ratio were compared. They were 4.81~5.24% and 1.27~1.45 in *P. ginsengs*, 7.01~7.25% and 2.12~2.15 in *P. quinquefolium*, 9.80% and 0.99 in *P. notoginseng*. The prosapogenin and saponin content were different among the *Panax* species.

Key words□*Panax* species, *Panax ginseng*, *Panax quinquefolium*, *P. notoginseng*, saponin, ginsenoside, prosapogenin, saponin.

서 론

인삼은 오가과(Araliaceae)의 인삼속(*Panax* genus)에 속하는 다년생 음지성 초본식물로 한반도를 중심으로 한 동아시아로부터 시베리아 동부, 북미에 걸쳐 분포하고 있다.^{1,2)} 인삼속 식물 중에서도 고려인삼(*Panax ginseng* C.A. Meyer)은 주산지가 한반도이나 중국의 길림성, 흑룡강성 일대와 일본의 나가노, 후쿠시마, 시마네지방 등 지역에서 재배 생산되고 있다.^{1, 4)} 또한 인삼속 식물로 종이 다른 근연식물로는 미국북부와 캐나다의 접경 지역에서 재배되는 미국삼(*Panax quinquefolium* L.)과 중국 운남성을 중심으로 재배되

고 있는 전철삼(*Panax notoginseng* F. H. Chen) 등이 주로 해외시장에서 유통되고 있는데 이들은 *Panax*속 이긴 하나 고려인삼과는 형태, 생육환경 및 재배방법이 다르다. 지금까지 수행된 인삼연구의 대부분은 한국인삼을 대상으로 이루어졌고 외국인삼과 상호 비교한 연구보고는 그리 많지 않다.

따라서 본 연구에서는 같은 인삼속이면서 종이 다른 이종간 및 동종간 인삼류의 재배지역과 홍삼 및 백삼의 가공방법에 따른 차이점을 규명코자 *P. ginseng* 4종(한국홍삼, 중국홍삼, 일본홍삼, 한국백삼)과 *P. quinquefolium* 2종(미국삼, 캐나다삼) 및 *P. notoginseng*을 대상으로 인삼속식물 특이의 유효성분으로

여러 가지 약리효능⁵⁾이 밝혀진 사포닌화합물에 관한 비교 연구를 수행하여 그 차이점을 규명코자 하였다.

재료 및 방법

1. 재료

본 실험에 사용한 한국홍삼은 한국인삼연초연구원 수원 경작시험장에서 재배된 6년근 원료수삼을 '91년 9월말에 채굴하여 한국담배인삼공사 고려인삼창에서 홍삼제조 GMP 기준에 준하여 제조된 홍삼을 시료로 사용하였고, 한국백삼은 탈피하지 않고 상법⁶⁾에 따라 건조한 피부백삼을 시료로 사용하였다.

한편, 외국삼류는 해외 홍콩 인삼시장에서 구입이 가능하였던 중국홍삼, 일본홍삼과 미국, 캐나다삼 및 전칠삼을 구입하여 세절한 다음 cutting mill을 이용 80 mesh로 분쇄하여 분석시료로 사용하였다.

2. 방법

(1) 사포닌화합물의 추출 분리

사포닌화합물의 추출은 Ando 등⁷⁾의 방법을 참조하여 80% 메탄올로 추출하여 메탄올 엑스를 얻은 다음 에테르로 추출하여 탈지시키고 수포화 1-부탄올로 추출 분획하여 사포닌을 얻었다.

프로사포게닌은 Kaku 등⁸⁾의 방법에 따라 조사포닌에 20배(v/w)의 50% 초산을 가하여 70°C의 수욕조에서 2시간 가열하여 사포닌화합물의 C₂₀ 위치에 결합된 당결합을 선택적으로 부분 가수분해시킨 후 초산에틸로 추출 분획하고 감압농축시켜 프로사포게닌을 얻었다.

사포게닌⁷⁾은 사포닌에 20배(v/w)의 7% 황산/50% 에탄올용액(w/v)을 가하여 100°C 수욕조에서 6시간 가열 환류시켜 인삼 사포닌의 C₃, C₆ 및 C₂₀ 위치에 결합된 당결합을 전부 가수분해시킨 다음 에테르로 추출 분획하여 사포게닌을 얻었다.

(2) TLC 패턴 조사

사포닌과 프로사포게닌은 각각 5% 메탄올용액을 10 µl씩 silica gel 60 F₂₅₄ TLC plate(Merck)에 점적한 후 클로로포름/메탄올/물(65:35:10, 하층)로 전개하였으며, 사포게닌은 5% 에테르용액을 10 µl씩 silica gel 60 plate에 점적한 후 벤젠/아세톤(4:1)로 전개한 다음 각각 30% 황산을 분무하고 110°C에서 10분간 가온 발색시켜 조사하였다.

(3) 정량분석

사포닌화합물의 정량은 HPLC를 이용하여 refractive index(RI) 검출기로 검출 정량하였으며 분석하고자 하는 성분에 따라 컬럼과 이동상을 달리하여 분석하였다. 즉 사포닌은 Lichrosorb-NH₂ column(Merck Co., 10 µm, 4 mm ID×250 mm)에 아세토니트릴/물/1-부탄올(80:20:10)을, 프로사포게닌은 Lichrosorb-NH₂ column에 아세토니트릴/물(90:10)을, 사포게닌은 µ-Bondapak C₁₈ column(Waters, 3.9 mm ID×30 cm)에 아세토니트릴/물/메탄올/클로로포름(73:20:6:1)을 각각 이동상으로 하여 분석하였다.

결과 및 고찰

1. 사포닌의 함량 및 조성 비교

인삼사포닌 성분(ginsenoside)을 박층크로마토그래피 방법으로 확인하고 HPLC를 이용하여 정량분석한 결과 인삼 종별에 따라 조성 및 함량 차이가 현저하였다(Fig. 1, Table 1). 즉, 총사포닌은 *P. notoginseng*, *P. quinquefolium*, *P. ginseng*의 순으로 낮아졌고 인삼의 종류별로 함량과 패턴상의 뚜렷한 차이를 나타내었으나, 같은 종의 인삼인 경우는 재배지역이나 홍삼과 백삼간에는 함량차이가 적었다.

*P. ginseng*인 한국홍삼, 중국홍삼, 일본홍삼, 한국백삼에서는 주종사포닌 성분인 12종 ginsenosides의 조성 패턴이 유사하였으며 주종 사포닌 함량으로 보면 Rb₁, Rg₁, Re, Rc, Rb₂, Rd순으로 낮아졌고 이들 6종 ginsenosides의 함량이 전체 ginsenosides의 약 90%로 나머지 6종의 미량 ginsenosides가 약 10%를 차지하고 있음을 알수 있다. 한편 미국삼과 캐나다삼에서는 8종의 사포닌성분을 정량하였으며, 사포닌함량면에서 볼때 Rb₁, Re, Rd, Rc, Rg₁ 순으로 낮아졌고, 특히 Rb₁과 Re, Rd의 함량은 *P. ginseng*에 비하여 현저히 많은 반면에 중추흥분 및 피로회복효과가 있는 ginsenoside-Rg₁¹⁵⁾은 *P. ginseng*에 비하여 50% 수준으로 낮게 함유되었고, 항암효과가 있는 것으로 밝혀진 ginsenoside-Rh₂는 검출 정량되지 않았다. 이외에 알콜 손상 뇌의 보호활성⁹⁾ 및 항통증효과(칼슘 channel 저해작용)¹⁰⁾가 있는 것으로 밝혀진 Rf는 *P. ginseng*종인 한국홍삼, 중국홍삼, 일본홍삼, 한국백삼에서는 0.07~0.09%로 정량되었으나 미국삼, 캐나다삼 및 전칠삼에서는 검출되지 않았다. 한편 전칠삼에서는 Rg₁과 Rb₁ 2종의 함량이 전체의 약 90%를 차지하며

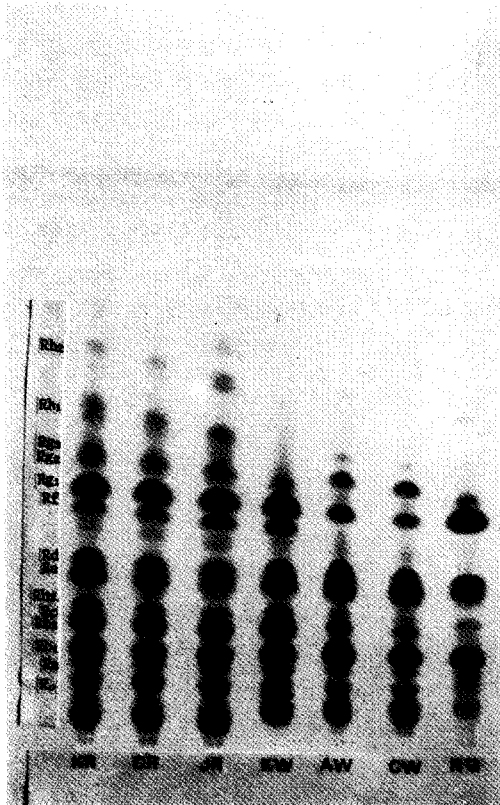


Fig. 1. Thin layer chromatograms of ginseng saponins in *Panax* species

*The abbreviations stand for; KR : Korean red ginseng, CR : Chinese red ginseng, JR : Japanese red ginseng, KW : Korean white ginseng, AW : American ginseng, CW : Canadian ginseng, S.G : Sanchi ginseng.

**Silica gel 60 F₂₅₄ plate developed in solvent system (chloroform : methanol : water = 65 : 35 : 10, v/v), and detected with Spray reagent of 30% sulfuric acid

*P. ginseng*에서 주종 사포닌에 속하는 Rb₂, Rc를 비롯하여 미량성분인 Rf, Ra, Ro와 홍삼 특이성분인 Rh₂는 검출되지 않았다.

이와 같은 결과는 森田⁴⁾의 연구보고와 대체로 일치하는 경향으로 *P. ginseng*종에서만 확인 정량된 성분중 홍삼의 제조과정중 protopanaxadiol계 사포닌 화합물의 부분 구조변형으로 생성되는 ginsenoside-Rh₂ 성분은 항암효과 등 여러 가지 유용한 약리효능을 가지고 있음이 보고되었다.^{11, 12)}

또한 인삼종에 따라 protopanaxadiol(PD)/protopanaxatriol(PT)계 사포닌의 함유비가 상이하여 *P. gin-*

*seng*은 1.27~1.45, *P. quinquefolium*은 2.12~2.15, *P. notoginseng*은 0.99로 인삼종에 따라 차이가 뚜렷한 반면에 재배지역이나 가공방법에 따라서는 대체로 유사한 함유비를 나타냈다. PD계 사포닌의 주종성분인 Rb₁과 PT계 사포닌의 주종성분인 Rg₁의 함유비율도 동종인삼의 경우는 재배지역이나 가공방법에 따라서는 그 차이가 적었으나 인삼종이 다른 경우는 그 차이가 뚜렷하였다.

Takagi¹³⁾는 인삼사포닌성분 중 panaxadiol계 사포닌은 중추신경계를 진정시키는 효과가 있고 panaxatriol계 사포닌은 중추흥분작용을 나타내는 등 사포닌 성분들은 상호 상반되거나 상이한 약리작용이 있는 것으로 보고하였다. 김 등¹⁴⁾은 인삼의 부위별, 년근별 panaxadiol과 panaxatriol의 비율 등을 검토하여 PD/PT비율은 차이가 있다고 보고하였고, 한 등¹⁵⁾은 total saponin의 함량보다는 PD/PT 비율의 중요성을 시사한바 있다. 따라서 외국삼은 사포닌의 종류나 그 조성면에서 고려인삼과는 상이하여 효능면에서도 동일시될수 없다는 과학적인 근거를 제시해준다고 볼수 있다.

2. 프로사포게닌의 함량 및 조성 비교

인삼사포닌의 구조적 특성을 살펴보면 protopanaxadiol계 사포닌은 기본구조가 모두 같고 단지 C₂₀ 위치에 결합된 당의 결합만이 다르다는 것을 알수 있다. Shibata¹⁶⁾ 및 Kaku 등⁸⁾은 인삼사포닌에 50% 초산을 가하여 가열 환류시켜 산 가수분해시키면 C₂₀ 위치에 결합된 당이 선택적으로 가수분해되어 protopanaxadiol계 사포닌인 Ra, Rb₁, Rb₂, Rc, Rd로부터 이성체(epimer) 혼합물인 prosapogenin-Rg₃(20S, 20R)가 생성되고 이외에 C₂₀와 C₂₂에 이중결합이 있는 20-prosapogenin이 주로 생성된다고 하였다. 또한 protopanaxatriol계 사포닌중 주된 사포닌성분인 ginsenoside-Re는 50% 초산으로 산 가수분해시키면 이성체 혼합물인 prosapogenin-Rg₂(20S, 20R)가 주로 생성된다고 보고되었다.

본 실험에서도 각국 삼의 조사포닌을 Shibata¹⁶⁾ 및 Kaku 등⁸⁾이 보고한 방법에 따라 50% 초산으로 가수분해시켜 프로사포게닌 분획을 얻은 다음 prosapogenin-Rg₃, Δ²⁰-prosapogenin, prosapogenin-Rg₂의 확인 및 정량분석조건을 설정하여 인삼속 식물의 이종간 및 동종간 인삼류의 프로사포게닌 성분들을 HPLC로 분석한 결과는 Table 2와 같다. Prosapogenin의 함

Table 1. Contents of ginseng saponins in *Panax* species (Unit : dry weight %)

Saponin	P.G.				P.Q.		P.N.
	K.R	C.R	J.R	K.W	A.W	C.W	S.G
Crude saponin	5.24	4.96	4.81	5.17	7.25	7.01	9.80
20(S)-protopanaxadiol type							
Ginsenoside-Ra	0.07	0.05	0.05	0.05	—	—	—
" -Rb ₁	0.48	0.45	0.43	0.49	1.86	1.78	1.89
" -Rb ₂	0.23	0.21	0.20	0.24	0.05	0.05	—
" -Rc	0.25	0.24	0.23	0.26	0.26	0.25	—
" -Rd ₁	0.14	0.12	0.12	0.19	0.37	0.34	0.26
" -Rh ₂	0.002	0.002	0.002	—	—	—	—
20(S)-protopanaxatriol type							
Ginsenoside-Re	0.31	0.29	0.28	0.32	0.98	0.95	0.22
" -Rf	0.09	0.08	0.08	0.07	—	—	—
" -Rg ₁	0.39	0.38	0.37	0.40	0.18	0.17	1.91
" -Rg ₂	0.07	0.06	0.06	0.05	0.02	0.02	0.03
" -Rh ₁	0.02	0.02	0.02	0.01	—	—	0.01
Oleanane type							
Ginsenoside-Ro	0.05	0.05	0.05	0.04	0.07	0.07	—
Total	2.10	1.95	1.89	2.12	3.79	3.63	4.32
PD ginsenosides	1.17	1.07	1.03	1.23	2.54	2.42	2.15
PT ginsenosides	0.88	0.83	0.81	0.85	1.18	1.11	2.17
PD/PT ratio	1.33	1.29	1.27	1.45	2.15	2.12	0.99
Rg ₁ /Rb ₁ ratio	0.81	0.84	0.86	0.82	0.10	0.10	1.01

The abbreviations stand for; P.G. : *Panax ginseng*, P.Q. : *Panax quinquefolium*, P.N. : *Panax notoginseng*, K.R : Korean red ginseng, C.R : Chinese red ginseng, J.R : Japanese red ginseng, K.W : Korean white ginseng, A.W : American white ginseng, C.W : Canadian white ginseng, S.G : Sanchi ginseng, PD : Ginsenoside-Ra + Rb₁ + Rb₂ + Rc + Rd + Rh₂, PT : Ginsenoside-Re + Rf + Rg₁ + Rg₂ + Rh₁.

Table 2. Prosapogenin contents of 50% acetic acid hydrolyzates in *Panax* species (Unit : dry weight %)

Prosapogenin	P.G.				P.Q.		P.N.
	K.R	C.R	J.R	K.W	A.W	C.W	S.G
Prosapogenin-Rg ₂	0.08	0.06	0.05	0.11	0.26	0.25	0.26
Δ20-Prosapogenin	0.17	0.14	0.13	0.18	0.31	0.30	0.37
Prosapogenin-Rg ₃	0.29	0.26	0.24	0.28	0.40	0.38	0.58
Total	0.54	0.46	0.42	0.57	0.97	0.93	1.21
Pro-Rg ₂ /Pro-Rg ₃	0.27	0.23	0.21	0.39	0.65	0.65	0.44

The abbreviations stand for; P.G. : *Panax ginseng*, P.Q. : *Panax quinquefolium*, P.N. : *Panax notoginseng*, K.R : Korean red ginseng, C.R : Chinese red ginseng, J.R : Japanese red ginseng, K.W : Korean white ginseng, A.W : American white ginseng, C.W : Canadian white ginseng, S.G : Sanchi ginseng.

량은 *P. ginseng*은 0.42~0.57, *P. quinquefolium*은 0.93~0.97, *P. notoginseng*은 1.21로 인삼종간에 함량 차이가 현저하였고, 또한 panaxadiol계인 prosapogenin-Rg₂에 대한 panaxatriol계인 prosapogenin-Rg₂

함유비율을 볼때 *P. ginseng*은 0.21~0.39, *P. quinquefolium*은 0.65, *P. notoginseng*은 0.44로 인삼종간에는 함량이나 패턴상에 뚜렷한 차이를 나타내어 미량의 인삼 사포닌 확인 및 정량방법이나 또는 생약

Table 3. Sapogenin contents of 7% sulfuric acid hydrolyzates in *Panax* species (Unit : dry weight %)

Sapogenin	P.G.				P.Q.		P.N.
	K.R	C.R	J.R	K.W	A.W	C.W	S.G
Panaxadiol	0.43	0.36	0.34	0.47	0.89	0.84	0.80
Panaxatriol	0.32	0.28	0.27	0.34	0.43	0.41	0.77
Total	0.75	0.64	0.61	0.81	1.32	1.25	1.57
PD/PT ratio	1.34	1.29	1.26	1.38	2.07	2.05	1.04

The abbreviations stand for; P.G. : *Panax ginseng*, P.Q. : *Panax quinquefolium*, P.N. : *Panax notoginseng*, K.R. : Korean red ginseng, C.R. : Chinese red ginseng, J.R. : Japanese red ginseng, K.W. : Korean white ginseng, A.W. : American white ginseng, C.W. : Canadian white ginseng, S.G. : Sanchi ginseng, PD : panaxadiol, PT : panaxatriol.

복방제 제조시에 사용된 원료인삼의 인삼종별 구별 방법으로도 그 활용이 가능할 것으로 사료된다.

3. 사포게닌의 함량 및 조성 비교

인삼사포닌을 7% 황산/50% 에탄올용액(w/v)으로 가열 가수분해하면 C₃와 C₆의 glucose 결합과 C₂₀ 위치의 glucose 결합이 산가수분해되면서 탈수되어 C₂₀ 위치의 결사슬(side chain)이 폐환(cyclization)됨으로써, protopanaxadiol계 사포닌으로부터 panaxadiol이 생성되고 protopanaxatriol계 사포닌으로부터 panaxatriol이 생성된다고 보고되었다.^{7, 16, 17)}

각국 인삼의 사포닌을 7% 황산/50% 에탄올용액(w/v)으로 가수분해시켜 사포게닌 분획을 얻은 다음 인삼 시료별 sapogenin 함량을 HPLC로 정량분석하였을 때 panaxatriol에 대한 panaxadiol의 함유비는 Table 3에서와 같이 *P. ginseng*은 1.26~1.38, *P. quinquefolium*은 2.05~2.07, *P. notoginseng*은 1.04로 인삼종간에 함량이나 패턴이 상이하여 사용된 원료 인삼의 인삼종별 확인 및 정량이나 구별방법으로도 그 활용이 가능할 것으로 사료된다.

요 약

*P. ginseng*을 기원식물로 하는 한국홍삼, 중국홍삼, 일백삼의 가공방법에 따른 차이점을 규명할 목적으로 *P. ginseng* 기원식물로 하는 한국홍삼, 중국홍삼, 일본홍삼과 한국백삼, *P. quinquefolium*인 미국삼과 캐나다삼 및 *P. notoginseng*인 전칠삼의 사포닌화합물을 비교분석한 결과는 다음과 같다. 인삼속의 주종 사포닌성분 12종을 HPLC로 분석결과 인삼의 종별에 따라 함량과 조성의 뚜렷한 차이를 나타내었으나 동종의 인삼인 경우는 재배지역 및 홍삼과 백삼의 가

공방법에 따라서는 대체로 유사하였다. *P. ginseng*종에서 확인 정량된 12종 성분중 *P. quinquefolium*에서는 Rf, Rh₁, Rh₂, Ra가, *P. notoginseng*에서는 Rb₂, Rc, Rf, Rh₂, Ra, Ro가 검출 정량되지 않았다. 조사포닌 함량, protopanaxadiol/protopanaxatriol 사포닌의 함유비율을 볼때 *P. ginseng*은 4.81~5.24%, 1.27~1.45, *P. quinquefolium*은 7.01~7.25%, 2.12~2.15, *P. notoginseng*은 9.80%, 0.99로 사포닌함량과 그 조성이 상이하였다. Prosapogenin과 sapogenin의 경우도 인삼종에 따라 함량 및 그 조성이 현저하게 차이가 있었다.

인 용 문 헌

- Hu, S. Y. : *Proceedings 2nd International Ginseng Symposium*, Korea Ginseng Research Institute, Seoul, p. 49 (1978).
- 홍문화 : 한국인삼사(상권), 삼화인쇄주식회사, 서울, p. 48 (1980).
- 松浦廣道 : 廣島大學 大學院 醫學系研究科 博士學位論文 (1985).
- 森田俊信 : 廣島大學 大學院 醫學系研究科 博士學位論文 (1986).
- 한국인삼연초연구원 : 인삼효능·제품연구결과 요약집(제1집), 한국인삼연초연구원, 대전, p. 177 (1993).
- 성현순 : 한국인삼사, 삼화인쇄주식회사, 서울, p. 690 (1980).
- Ando, T., Tanaka, O. and Shibata, S. : *Syoyakugaku Zasshi*, **25**(1), 28 (1971).
- Kaku, T. and Kawashima, Y. : *Arzneim-Forsch(Drug Res.)* **30**, 936 (1980).
- Okamura, N., Kobayashi, K., Akaike, A. and Yagi, A. : *Biol. Pharm. Bull.*, **17**(2), 270 (1994).

10. Nah, S. Y., Park, H. J. and McCleskey, E. : *Proc. Natl. Acad. Sci.* in Press (1995).
11. Odashima, S., Ohta, T., Kohno, H., Matsuda, T., Kitagawa, I., Abe, H. and Arichi, S. : *Cancer Research*, **45**, 2781 (1985).
12. Ota, T., Fujikawa, Y. K., Zong, Z., Yamazaki, M., Odashima, S., Kitagawa, I., Abe, H. and Arichi, S. : *Cancer Research*, **47**, 3863 (1987).
13. Takagi, K. : *Proceedings of International Ginseng Symposium*, The Central Research Institute, Office of Monopoly, Seoul, p. 119 (1974).
14. 김만옥, 고성룡, 최강주, 김석창 : *고려인삼학회*, **11** (1), 10 (1987).
15. 한병훈, 우린근 : *한국생약학회지*, **5**(1), 31 (1974).
16. Shibata, S. : *Proceedings of International Ginseng Symposium*, The Central Research Institute, Office of Monopoly, Seoul, p. 69 (1974).
17. Choi, K. J., Ko, S. R., Kim, S. C. and Kim, M. W. : *Proceedings of the 6th International Ginseng Symposium*, Korea Ginseng and Tobacco Research Institute, Taejeon, p. 206 (1993)