

한국인삼과 북미산 서양삼의 Sesquiterpene 성분 비교

위재준* · 신지영¹ · 손현주 · 허정남 · 김시관 · 김만욱

한국인삼연초연구원, ¹서울여자대학교 식품미생물공학과

(1997년 11월 13일 접수)

Comparison of Sesquiterpenes in Korean and American Ginsengs

Jae Joon Wee*, Ji Young Shin¹, Hyun Joo Sohn, Jeong Nam Heo

Si-Kwan Kim and Man Wook Kim

Korea Ginseng and Tobacco Research Institute, Taejon 305-345, Korea

¹Department of Food and Microbial Technology, Seoul Woman's University, Seoul 139-774, Korea

(Received November 13, 1997)

Abstract : Sesquiterpenes of Korean ginseng (*Panax ginseng* C.A. Meyer, KG) and American ginseng (*Panax quinquefolium*, AG) were isolated by simultaneous distillation and extraction (SDE) with 30% methanol and *n*-hexane or adsorption using C₁₈ Sep-Pak[®]. The sesquiterpenes in KG and AG were compared each other by using TLC and GC/MS. Thin layer chromatogram of KG gave 4~5 spots of terpenes colored by vanillin-sulfuric acid, while AG did one major spot. Total ion chromatogram of KG showed about 30 peaks of sesquiterpene having molecular weight 204. Among these, 9 components such as alloaromadendrene, germacrene B, isocaryophyllene, α -neoclovene, γ -muurolene and β -panasinsene together occupied 81.5% of total sesquiterpenes identified. In AG, however, only 3 components, i.e., isocaryophyllene, β -bisabolene, β -sesquiphellandrene occupied 79.3% of total sesquiterpenes identified. Especially isocaryophyllene was a dominant component of AG occupying 56.6%. Eight sesquiterpenes, including alloaromadendrene, germacrene B and α -humulene, were not detected in AG. These results indicate that sesquiterpenes could be used as indices for the chemical difference between KG and AG.

Key words : Korean ginseng, american ginseng, sesquiterpene, comparison, TLC, GC/MS.

서 론

한국인삼(*Panax ginseng* C. A. Meyer)과 미국삼 및 캐나다삼(*Panax quinquefolium*, 이하 서양삼)은 같은 인삼속(*Panax*) 식물로서 식물형태학적으로 유사하나 그 화학성분상에서는 큰 차이가 있는 것으로 알려져 있다.^{1,2)} 특히 dammarane triterpene 배당체인 진세노사이드의 함량 및 조성에서 큰 차이가 있음은 주지의 사실이다.

인삼으로부터 동시증류추출(simultaneous distillation and extraction, 이하 SDE)에 의해 얻어지는 정

유성분중에는 sesquiterpene과 sesquiterpene alcohol류 이외에 monoterpene류, aldehyde류 또는 alcohol류가 함유되어 있다고 보고된 바 있고^{3,4)} 한국인삼과 서양삼간에 이들 성분의 비교연구도 수행된 바 있다.⁵⁾

본 연구에서는 전보⁶⁾에서 확립한 간편한 분리방법에 의해 sesquiterpene계 성분을 추출하여 TLC 및 GC/MS로 비교한 결과, 한국인삼과 서양삼의 sesquiterpene계 성분의 조성 및 분포에 현저한 차이가 있는 것으로 나타나 그 결과를 보고하는 바이다.

재료 및 방법

1. 재료 및 시약

한국인삼은 시중에서 구입한 금산산 4년근 백삼을, 서양삼은 1995년 4월 미국 및 캐나다 현지농장에서 직접 수상을 원형 그대로 건조시킨 것을 구입한 시료를 사용하였다. 동시증류 추출용 ethyl ether는 GR급을 재증류하여 사용하였고 sesquiterpene 표준품은 전보⁶⁾에서 사용한 것을 사용하였다.

2. 방법

(1) 정유성분의 추출

전보⁶⁾에서 확립한 방법으로 한국인삼과 서양삼의 정유성분을 추출하였다. 즉, Likens-Nickerson 장치에서 30% 메탄올과 *n*-헥산을 사용하여 SDE하거나 70°C로 유지되는 "U"자 모양의 tube에 인삼분말을 넣고 head space 성분을 질소기류로 밀어내어 C₁₈ Sep-Pak[®]로 포집한 후 *n*-헥산으로 용출하여 GC/MS로 분석하였다.

(2) 정유성분의 TLC 및 GC/MS 분석

TLC 및 GC/MS 분석조건은 전보⁶⁾에서 사용한 조건과 동일하다. 다만 TLC 전개용매로 toluene/ethylacetate (85:15)외에 *n*-헥산을 사용하였고 GC column도 SPB-1 이외에 fused silica capillary Supelcowax-10 (0.25 mm i.d. × 30 m, 0.25 μm thickness)를 병용하였다. 이 때 초기온도 80°C에서 3분간

유지한 후 분당 2°C씩 240°C까지 승온시켰다.

결과 및 고찰

1. TLC에 의한 한국인삼과 서양삼 sesquiterpene 계 성분의 비교

30% 메탄올과 *n*-헥산으로 SDE 추출한 한국백삼과 서양삼 정유성분의 TLC profile을 비교한 결과, 전개용매 toluene/ethylacetate(85:15)에서는 표준품과 비교시 sesquiterpene으로 추정되는 성분들이 Rf 0.83에서 거의 차이가 없는 것으로 나타났으나 (Fig. 1A), 전개용매를 *n*-헥산으로 바꾼 결과 TLC 패턴은 현저한 차이를 나타내었다(Fig. 1B). 즉, 한국백삼은 Rf 값 0.40~0.68에서 4~5개의 다양한 spot가 나타난 반면, 서양삼은 Rf 0.45 spot만이 대부분을 차지하는 특징을 보였다. 이들은 모두 vanillin-H₂SO₄에 대해 청색, 갈색, 보라색 등의 정색반응을 나타내는 것으로 보아 대부분 terpene계 성분으로 추정할 수 있었다. Fig. 1B에서 Rf 0.68의 spot은 표준품과 비교한 결과 이미 알려진 α -neoclovene, α -humulene, β -panasinsene이 함유된 spot로서, 서양삼에 비해 한국인삼에 더 강하게 나타났고 그 밖에 보라색을 띠는 Rf 0.53, 0.58 spot와 청색의 Rf 0.40 spot은 한국인삼에만 강하게 나타났다.

일반적으로 SDE에 많이 사용되는 증류수와 에테

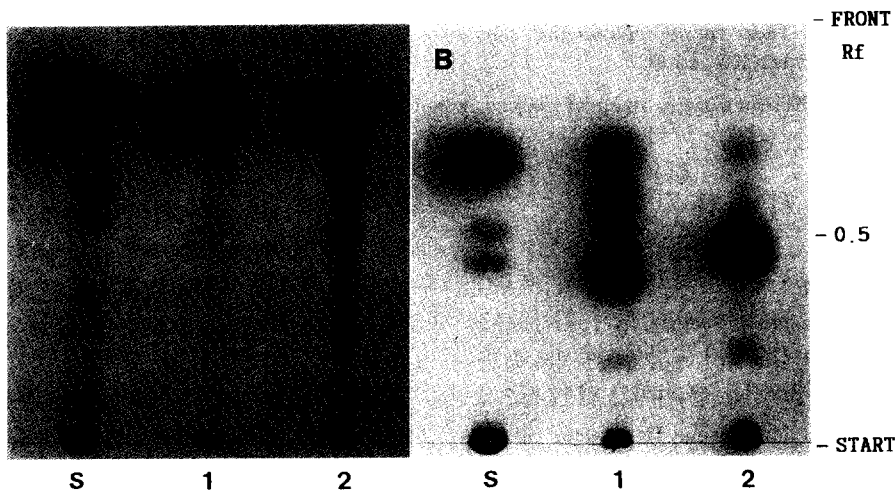


Fig. 1. Thin layer chromatograms of sesquiterpenes of Korean and American ginsengs isolated by SDE with 30% methanol and *n*-hexane. TLC plate : pre-coated silica gel 60 aluminium sheet, layer thickness 0.2 mm, Developing solvent. (A); Toluene/ethylacetate (85:15) and (B); *n*-hexane, Spraying reagent: Vanillin-sulfuric acid, Track S: Five authentic sesquiterpenes mixture, Track 1: Korean ginseng, Track 2: American ginseng.

르/펜탄(1:1)으로 SDE 추출한 정유성분중에는 전보⁶⁾에서 언급한 바와 같이 sesquiterpene계 성분외에 panaxynol 또는 일부 지방산등 극성이 있는 휘발성 물질들이 상당부분을 차지하므로 TLC 분석하였을 때 sesquiterpene계 성분의 뚜렷한 profile을 얻을 수 없었다.⁷⁾ 본 연구에서는 증류수와 에테르/펜탄(1:1) 대신 30% 메탄올과 *n*-헥산을 사용하여 정유성분의 증류온도를 낮추어 sesquiterpene을 주된 정유성분으로 분리함으로써 sesquiterpene계 성분의 뚜렷한 TLC profile을 얻을 수 있었다.

2. GC/MS에 의한 한국인삼과 서양삼 sesquiterpene계 성분의 비교

전보⁶⁾에서 개발한 두 방법에 따라 한국인삼과 서양삼으로부터 sesquiterpene계 성분을 분리하여 비극성과 반극성 capillary GC 컬럼을 사용하여 비교하였다.

(1) 비극성 컬럼을 이용한 비교

30% 메탄올과 *n*-헥산을 사용하여 SDE 추출된 한국인삼과 서양삼의 sesquiterpene계 성분을 비극성 GC 컬럼인 fused silica capillary SPB-1으로 분리, 비교한 결과, 각 성분별 조성은 현저한 차이를 나타내었다(Fig. 2). Library Search 및 표준품과의 대조에 의해 동정된 30여종의 sesquiterpene계 성분들의 피크면적을 합산한 후 각 피크의 백분율(%)을 조사한 결과, 한국인삼은 alloaromadendrene(spec # 750) 17.7%, germacrene B(spec # 836) 17.5%, isocaryophyllene(spec # 755) 8.9%, α -neoclovene(spec # 720) 8.2%, γ -muurolene(spec # 683) 8.3%, β -panasinsene(spec # 561) 6.4%, α -humulene(spec # 728) 4.9% 등 10여종의 다양한 구조를 가진 sesquiterpene계 화합물들이 80% 이상을 차지하는 반면, 서양삼은 isocaryophyllene(spec # 755) 56.6%, β -bisabolene(spec # 874) 16.3%, β -sesquiphellandrene(spec # 903) 6.4% 등 3~4종에 편중된 단순한 조성패턴을 보여 주고 있다. 이러한 GC/MS 결과로부터 Fig. 1B에 나타난 서양삼의 Rf 0.45 spot는 isocaryophyllene 또는 cis-caryophyllene이 주성분임을 추측할 수 있다. 한국인삼에서 조성비가 높게 나타난 alloaromadendrene, germacrene B, cis-caryophyllene, α -humulene과 δ -elemene은 서양삼에서 검출되지 않았다. Fig. 2A에서 spec # 1654와 # 1804(Fig. 2B에서 spec # 1652와 # 1802)는 각각, palmitic acid methyl ester와 linoleic acid methyl

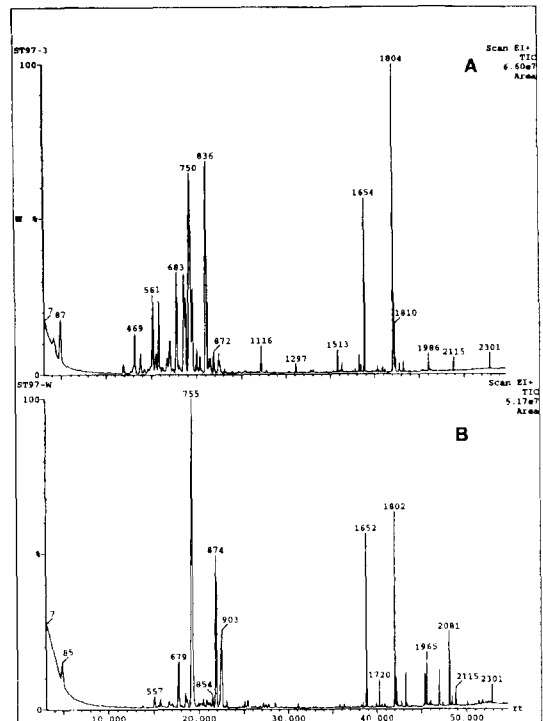


Fig. 2. Total ion chromatograms of sesquiterpenes of Korean and American ginsengs isolated by SDE with 30% methanol and *n*-hexane. GC column: fused silica capillary SPB-1 (0.25 mm i.d. \times 30 m, 0.25 μ m thickness). A: Korean ginseng, B: American ginseng.

ester로 동정되었으나, 이들 화합물이 인삼 고유의 성분인지 증류중에 생성된 것인지는 확실치 않으므로 추후 구명코자 한다.

(2) 반극성 컬럼을 이용한 비교

C₁₈ Sep-Pak[®]에 흡착시켜 *n*-헥산으로 용출한 sesquiterpene계 성분을 반극성 컬럼인 fused silica capillary Supelcowax-10을 사용하여 비교한 결과, 한국인삼과 서양삼간의 sesquiterpene계 성분조성은 현저한 차이가 있는 것으로 나타났고 10여종의 피크는 서양삼에서 거의 검출되지 않았다(Fig. 3). Fig. 3A에서 spec # 358은 β -panasinsene, # 451은 γ -muurolene, # 515은 α -neoclovene, # 560은 α -humulene, # 576은 isocaryophyllene(Fig. 3B에서 spec # 580) 또는 cis-caryophyllene으로 각각 동정되었다. Fig. 2와 비교해 보면 sesquiterpene계 성분의 분리에는 비극성보다 반극성 GC 컬럼이 보다 효과적이라는 사실을 알 수 있다.

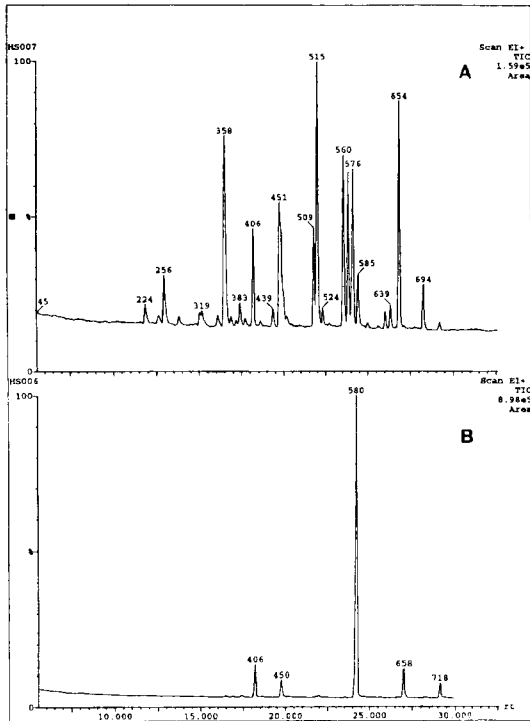


Fig. 3. Total ion chromatograms of head space volatiles of Korean and American ginsengs isolated by adsorption with C_{18} Sep-Pak[®] and elution with *n*-hexane. GC column: fused silica capillary Supelcowax-10 (0.25 mm i.d. \times 30 m, 0.25 μ m thickness). A: Korean ginseng, B: American ginseng.

Fig. 2B에서 서양삼의 주된 sesquiterpene계 성분으로 나타난 spec # 755 피크(isocaryophyllene 또는 cis-caryophyllene)는 질량스펙트럼의 대조에 의해 Fig. 3B에서는 spec # 580로 나타났음을 알 수 있었다.

이상의 결과를 종합하여 볼 때, 서양삼의 sesquiterpene계 성분은 그 조성 및 분포에서 한국인삼과 현저한 차이가 있으며 특히, TLC에 의한 비교 방법은 신속, 간편하고 시각적으로 뚜렷한 차이가 있는 것으로 나타나므로 한국인삼과 서양삼의 sesquiterpene계 성분차이를 비교함에 있어 매우 효과적이라고 사료된다.

최근 손 등²⁰도 본 연구에서 사용한 방법에 따라 한국인삼과 중국인삼의 head space 정유성분을 C_{18} Sep-Pak[®]에 포집하여 GC profile을 비교한 결과 β -panasinsene과 γ -muurolene의 조성비가 한국인삼과

중국삼간에 통계적으로 유의한 차이가 있다고 보고 하였다.

Terpene계 성분은 크게 monoterpene, sesquiterpene, diterpene, triterpene, sterol, carotenoid 색소로 분류된다.⁹⁾ 인삼에서 많이 연구되어진 terpene계 성분은 비휘발성 dammarane계 triterpene 배당체인 진세노사이드이며 한국인삼과 서양삼의 진세노사이드의 함량 및 조성은 현저히 다르다고 알려져 있다.^{1,2)} 본 연구 결과에서 나타났듯이 휘발성 terpene인 sesquiterpene계 성분의 조성과 분포가 현저히 다르게 나타난 결과는 같은 terpene계 물질의 차이라는 점에서 식물생화학적인 관점에서 상호 관련이 있는 흥미로운 결과라고 사료된다.

요 약

고려인삼과 북미산 서양삼 분말로부터 추출한 sesquiterpene계 성분을 TLC 및 GC/MS로 비교한 결과 현저히 다른 패턴을 나타냈다. 한국백삼에서는 vanillin-황산에 의해 4~5개의 다양한 terpene계 화합물 spot들이 관측되는 반면, 서양삼은 하나의 spot만이 주종을 이루는 것으로 관측되었다. GC/MS에 의해 동정한 30여종의 sesquiterpene계 성분들의 조성을 비교한 결과 한국인삼은 alloaromadendrene, isocaryophyllene, α -neoclovene, γ -muurolene, β -panasinsene, α -humulene 등 9종의 sesquiterpene계 화합물들이 고르게 분포하여 81.5%를 차지한 반면, 서양삼은 isocaryophyllene, β -bisabolene 등 3종에 편중되어 79.3%를 차지하는 단순한 조성패턴을 나타냈다. 한국인삼에서 조성비가 높게 나타난 alloaromadendrene, α -humulene, germacrene B 등 8종은 서양삼에서 검출되지 않았다. 이상과 같이 서양삼의 sesquiterpene계 성분조성 및 분포는 한국인삼과 현저한 차이를 나타내었다. 한편, TLC에 의한 sesquiterpene계 성분의 비교 방법은 신속, 간편하고 시각적으로 현저한 차이를 보이므로 한국인삼과 서양삼의 sesquiterpene계 성분을 비교함에 있어 좋은 방법이라고 사료된다.

인 용 문 헌

1. 森田俊信: 아시아産 Panax(ニンジン) 屬 植物の化

- 學的研究, 廣島大學院 醫學系研究科 分子藥學系 博士學位論文, p. 6 (1986).
2. 남기열 : 최신고려인삼(성분 및 효능편), 천일인쇄사, 대전, p. 192~197 (1996).
 3. Kim, M. W., Choi, K. J. and Wee, J. J. : *Proc. Int'l. Ginseng Symp.*, Seoul, Korea, p. 185 (1984).
 4. Zhang, H., Sun, Y., Mao, K., Jang, W., Li, F., Wang, M., Zhou, W. and Sun, Z. : *Proc. Int'l Ginseng Symp.*, p. 87 (1990).
 5. 고성룡 : Panax(인삼)속 식물의 화학성분과 생리활성. 전북대학교 박사학위논문 (1994).
 6. 위재준, 신지영, 손현주, 허정남, 김시관, 김만옥 : 고려인삼학회지 (1997) 투고중.
 7. 위재준 : 미발표자료.
 8. 손현주, 허정남, 위재준, 김만옥 : 고려인삼학회지 (1997) 투고중.
 9. 우원식 : 천연물화학연구법, 민음사, 서울, p. 123 (1984).