

## 인삼의 당 성분에 관한 연구

안 용 근

大阪市立大學 理學部 生物學科

### Sugars in Korean Ginseng(*Panax ginseng* C. A. Meyer)

Yong-Geun Ann

Lab. of Enzyme Chemistry, Dept. of Biology, Faculty of Science, Osaka City University,

Sugimoto 3-3-138, Sumiyoshi, Osaka, 558, Japan

#### Abstract

Sugars in Korean ginseng(*Panax ginseng* C. A. Meyer) were studied by HPLC, TLC and NMR. The sugars in Korean ginseng were crushed and extracted by boiling for 30 min. Korean ginseng was found to contain 3.77% of sucrose, 3.50% of maltose, 0.09% of fructose and 0.04% of glucose and 3.90% of starch. No other mono- and oligosaccharides were detected in the test of TLC and HPLC. Starch in ginseng showed only signal of  $\alpha$ -1,4-glucosidic linkage by proton NMR analysis, and showed 92% of absorbance by iodine reaction compared with amylose(DP 117). These results indicated that starch in Korean ginseng is composed by only amylose. Pectin content in ginseng showed 0.22% as galcturonic acid by carbazole analysis.

Key words : sugars of Korean ginseng, starch of Korean ginseng, pectin of Korean ginseng.

## 서 론

인삼(*Panax ginseng* C. A. Meyer)은 뛰어난 효능으로 한방에서 대표적 자리를 차지하는 선약이다. 한국은 인삼의 종주국이기 때문에 인삼을 국책사업으로 전매사업하고 있으며 수요확대를 위해 많은 노력을 하고 있다. 본 연구자도 인삼의 수요증대를 위해 효모발효법에 의한 인삼주를 개발하여 발표한 바 있다<sup>1)</sup>.

인삼의 효능은 사포닌이 나타내며, 많은 연구가 이루어져 있다. 그러나, 인삼에 가장 많이 함유된 것은 당으로, 사포닌 추출시 함께 추출되며, 전분은 추출 효율에 여러 영향을 미친다. 그런데도 사포닌의 그늘에 가려져 당에 대해서는 연구가 그다지 이루어져 있지 않다.

그리고, 보고된 결과도 서로 지나치게 차이가 많고, 대부분 일부 당성분의 결과만 제시하고 있다. 그래서 본 연구자는 수삼을 과쇄, 가열 추출 농축하여 인삼에 함유된 유리당, 전분, 펙틴을 HPLC 및 TLC로 정밀분석하고, <sup>1</sup>H-NMR로 전분의 구조를 분석하였다.

## 재료 및 방법

### 1. 재 료

수삼은 1997년 8월 수확한 금산산 4년근을 사용하였다. Invertase는 大阪市立大學 理學部 生物學科 酵素化學研究室의 飯塚勝 교수에게 *Candida utilis* 효소(51.6 unit /mg)를 받아 사용하였다.

### 2. 수삼 추출액 조제

수삼 200g을 미삼과 함께 수세 박피한 후 주서로 갈아 물 500ml를 가해 100℃에서 30분간 끓여서 여과포로 짜고, 찌꺼기에 물 150ml를 가하여 다시 짰다. 찌꺼기 짜는 조작을 3회 반복하여 얻은 추출액 900ml를 회전진공증발기로 60℃에서 농축하여 4,000rpm에서 20분간 원심분리하여 얻은 상등액 150ml를 시료로 사용하였다.

### 3. 아밀라아제 처리

수삼 추출액 25ml에 에탄올 75ml를 가해 4,000rpm에서 20분간 원심분리하여 생성된 침전에 물 20ml를 가하여 녹이고 5ml를 취해 1M 아세트산 완충액(pH 5.5) 0.5ml,  $\alpha$ -amylase(100mg/ml) 1ml,  $\alpha$ -glucosidase(15.5mg/ml) 10 $\mu$ l, isoamylase 10 $\mu$ l를 가하여 37 $^{\circ}$ C에서 2시간 가수분해한 다음 HPLC 및 TLC 분석하였다.

### 4. 수분 정량

수삼 20g을 105 $^{\circ}$ C의 항온건조기에서 48시간 건조하여 정량하였다.

### 5. 당 정량

수크로오스, 프룩토오스, 글루코오스는 HPLC로 3회씩 분석하여 평균한 값으로 정량하였다. 말토오스와 수크로오스는 invertase 1mg을 증류수 3ml에 녹인 다음 0.5ml를 기질 0.5ml에 가하여 37 $^{\circ}$ C에서 1시간 반응시켜 수크로오스를 완전히 가수분해하여 HPLC로 구분 정량하였다.

### 6. 펙틴 정량

수삼 추출액 5ml에 에탄올 15ml를 가해 원심분리하여 4 $^{\circ}$ C에서 10일간 투석하여 유리당을 제거하여 동결건조한 다음 1% 농도로 하여 카르바졸법<sup>2)</sup>으로 펙틴을 정량하였다. 표준물질로는 갈락투론산을 사용하였다.

### 7. $^1\text{H-NMR}$

수삼 20g을 주서로 갈아 형질로 짜서 거른 액을 침전법으로 10회 반복하여 세정한 다음 동결건조한 전분 시료 3mg에 D<sub>2</sub>O 1ml를 가해 끓여 녹여서 Varian-UNITY 500 NMR spectrometer로 40 $^{\circ}$ C, 500MHz에서 분석하였다. 표준물질로 sodium-4,4-dimethyl-4-sila-pentane sulfonate를 사용하여 화학적 시프트를 측정하였다.

### 8. 전분의 요오드 반응

침전법으로 제조한 전분 3mg을 0.05N NaOH 용액 1ml에 가하여 100 $^{\circ}$ C에서 3분간 가열화해시킨 다음 그 중 0.1ml를 취해 0.05N HCl 0.1ml와 500배 희석한 0.1N I<sub>2</sub> 및 0.2N KI 용액 10ml를 가하여 660nm에서 흡광도를 측정하였다. 표준물질로는 DP 117 잔기의 아밀로오스를 사용하였다.

### 9. HPLC

당 분석은 Shimadzu LC-6A 펌프, Shimadzu Chromatopak G-R3A 적산기, Knauer 98.00 굴절률 검출기, Shimpack SCR 101N(0.75 $\times$ 30cm) 및 Superose 12(1 $\times$ 30cm) 컬럼, Shimadzu CTO-6A 컬럼온븐을 사용하여 유속 1ml/min 및 0.5ml/ml, 60 $^{\circ}$ C에서 증류수로 유출하여 분석하였다.

### 10. TLC

실리카겔 유리판(20 $\times$ 20cm)에 당시료 1~5g을 찍어서 *n*-butanol-pyridine-water(8:1:1) 용매로 37 $^{\circ}$ C에서 세 시간간 2회 전개시킨 다음 1% orcinol을 함유한 50% 황산 용액을 분무하여 100 $^{\circ}$ C에서 5분간 발색시켰다.

## 결과 및 고찰

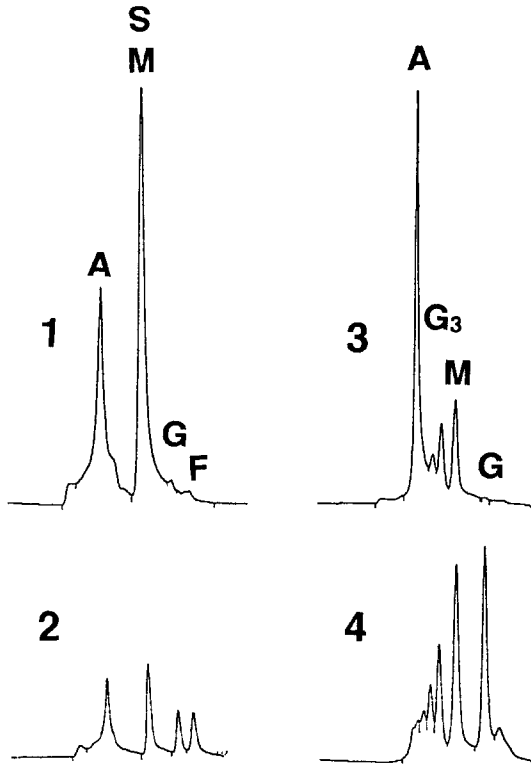
한국산 수삼을 HPLC 분석한 결과 글루코오스는 0.04%, 프룩토오스는 0.09%를 나타냈고, 이당(수크로오스와 말토오스)이 가장 높은 피크를 나타냈다(Fig. 1의 1). 수크로오스와 말토오스는 같은 위치에 겹치기 때문에 invertase 처리하여 수크로오스를 가수분해하여 전후 차이로부터 분별정량한 결과 수크로오스는 3.77%, 말토오스는 3.50%를 나타냈다. 가장 빠른 피크는 전분으로 3.90%를 나타냈다(Fig. 1).

TLC로 확인한 결과 Fig. 2의 1과 같이 수삼 추출물에는 수크로오스와 말토오스만 나타났고, invertase 처리 후는 Fig. 2의 2와 같이 수크로오스는 가수분해되어 없어지고 대신 프룩토오스와 글루코오스가 검출되어 HPLC 분석 결과에 이상이 없는 것으로 나타났다(Fig. 2).

유리당의 영향을 없애기 위하여 알코올 침전법으로 다당만을 침전시켜서 HPLC로 확인한 결과 전분 외에 Fig. 1의 3과 같이 말토오스와 말토트리오스도 일부 침전되었다. 그러나, TLC분석 결과 수크로오스도 함께 침전된 것으로 나타났다.

HPLC상으로 전분과 펙틴은 같은 위치에 유출되기 때문에 구분정량하기 위하여 아밀라아제로 전분을 가수분해한 결과 Fig. 1의 4, Fig. 2의 4와 같이 글루코오스, 말토오스, 말토트리오스, 말토테트라오스 등의 말토올리고당 시리즈를 생성하고 피크 A는 거의 없어졌기 때문에 전분으로 확인되었다.

본 실험에 사용한 HPLC 컬럼은 단당에서 5당까지 밖에 분석할 수 없다. 그래서 다당을 분리할 수 있는 Superose 12 컬럼으로 침전을 분석한 결과 Fig. 3과



**Fig. 1. HPLC of sugars in Korean ginseng.**

1, Water extract ; before (1) and after (2) invertase treatment ; 3, ethanol precipitate ; before (3) and after (4) amylase treatment ; A, starch ; G<sub>3</sub>, maltotriose ; M, maltose ; S, sucrose ; G, glucose ; F, fructose. ; detector, RI Knauer 98.00 ; column, Shimpack SCR 101N ; elute, distilled water, flow rate, 1ml /min.

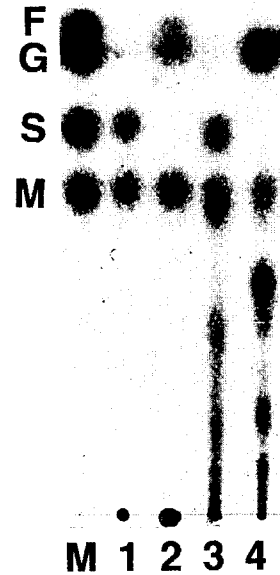
같이 S는 분자량이 큰 전분으로 나타났다. M은 말토오스, S는 다당이다(Fig. 3).

전분을 NMR 분석한 결과 Fig. 4와 같이 α-1,4-결합만을 나타냈다. A는 밀리포어 1m를 통과한 작은 분자이고, B는 여과하기 전의 전분 분자이다. 요오드 반응에서 전분은 글루코오스 117잔기인 아밀로오스의 92%를 흡광도를 나타냈다. 그러므로, 인삼에 함유된 전분은 모두 아밀로오스 만으로 구성되어 있는 것으로 분석된다(Fig. 4).

에탄올 침전을 투석하여 유리당을 제거한 다음 펙틴 함량을 분석한 결과 갈락투론산으로서 0.22%를 나타냈다. 이를 펙틴으로 계산하면 약 0.3%이다.

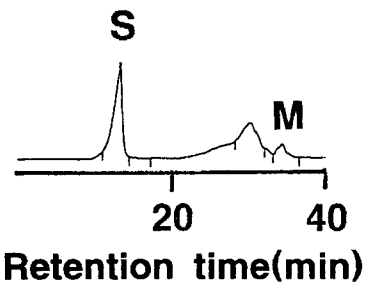
이상의 당분석 결과는 Table 1과 같다.

수삼의 총당 함량은 이 등<sup>4)</sup>이 5.7~6.3%, 이 등<sup>5)</sup>이



**Fig. 2. TLC of sugars in a Korean ginseng.**

Solvent, *n*-butanol-pyridine-water(8 : 1 : 1):developed, 2 times at 37°C. 1, Water extract ; before (1) and after (2) invertase treatment ; 3, ethanol precipitate ; before (3) and after (4) amylase treatment ; M, markers ; F, fructose ; G ; glucose ; S, sucrose ; M, maltose.

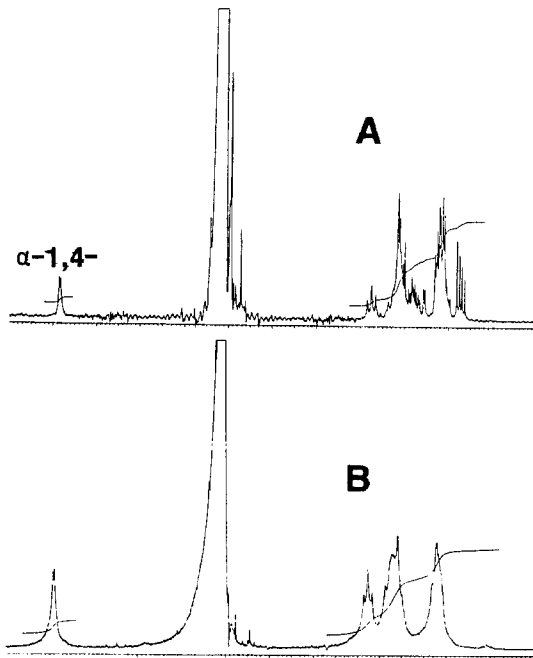


**Fig. 3. FPLC of sugars in Korean ginseng on a column of Superose 12.**

Column size, 1.0 × 30cm ; elute, distilled water ; flow rate, 0.5ml /min. detector, RI Knauer 98.00 ; A, starch ; M, maltose.

6.5%로 보고하였고, 건삼은 김 등<sup>3)</sup>이 18.9%(수삼 환산 6.2%)로 보고하였다.

유리당 함량은 瀧浦 등<sup>6)</sup>이 5.8%, 이 등<sup>7)</sup>이 건삼 2.2%(수삼 환산 0.52%), 주 등<sup>5)</sup>이 1.2%, 비환원당은 주 등<sup>5)</sup>이 5.3%로 보고하였다. 건삼의 환원당은 김<sup>3)</sup>이 3.9%(수삼 환산 1.28%)로 보고하였다. 주 등<sup>8)</sup>은 에탄



**Fig. 4. Proton NMR of starch from Korean ginseng.**

The sample was analyzed by Varian-UNITY plus 500 NMR spectrometer operating at 500MHz in D<sub>2</sub>O at 40°C. Chemical shifts were measured with sodium-4,4-dimethyl-4-sila-pentane sulfonate(DSS) as an internal standard. A, low molecular weight starch ; B, high molecular weight starch.

을 추출시 환원당 함량은 수삼 7.8%, 건삼 12.8%, 미삼 9.1%를 나타냈다고 하였다.

글루코오스 함량은 김 등<sup>3)</sup>이 1.12%, 주 등<sup>5)</sup>이 0.98%, 최 등<sup>9)</sup>이 0.95%, 이 등<sup>7)</sup>이 백삼에서 2.13%(수삼 환산 0.5%)로, 프룩토오스 함량은 김 등<sup>3)</sup>이 0.78%, 주 등<sup>5)</sup>이 0.25%, 최 등<sup>9)</sup>이 0.62%, 이 등<sup>7)</sup>이 백삼에서 2.78%(수삼 환산 0.66%)로 보고하였다. 말토오스 함량은 최 등<sup>9)</sup>이 2.18%, 이 등<sup>7)</sup>이 백삼에서 0.84%(수삼 환산 0.2%)로 보고하였다. 수크로오스 함량은 김 등<sup>3)</sup>이 0.09%, 주 등<sup>5)</sup>이 5.3%, 최 등<sup>9)</sup>이 6.97%, 이 등<sup>7)</sup>이 백삼에서 16.2%(수삼 환산 3.82%)로 보고하였다. 瀧浦 등<sup>6)</sup>은 글루코오스와 프룩토오스가 1.5%, 수크로오스와 말토오스가 3.3%, 3~4당이 0.6%, 그보다 큰 올리

고당이 0.35% 함유되어 있다고 하였다.

이들 결과는 본 결과에 비해 프룩토오스와 글루코오스 함량이 높다. 그것은 재료 차이, 분석 방법상의 차이도 있지만 추출 조건이 좋지 못하여 인삼에 함유된 invertase가 수크로오스를 글루코오스와 프룩토오스로 가수분해하였기 때문으로 보인다. 본 연구에서는 추출 효율을 높이고, invertase가 작용하지 못하게 가열 실행시켰기 때문에 이들보다 값이 낮다.

또, 이들중 수크로오스와 말토오스의 함량이 적은 결과는 추출 방법을 잘못 적용한 것으로 보인다. 그래서 결과에 최고 59배까지 차이가 나고 있다. 당은 수용성이기 때문에 물로 추출하는 것이 원칙이며, 에탄올 추출은 전분과 분별추출하기 위한 방법이다. 그런데도 대부분 전분과 관계없이 에탄올 추출방법을 사용하고 있다.

인삼의 펙틴에 대하여서는 보고가 거의 없다. 본결과에서 분석된 펙틴함량 약 0.3%는 인삼과 인삼제품의 미각에 영향을 미치는 양이다.

전분 함량은 김 등<sup>10)</sup>이 건삼을 대상으로 1년근 9.6%, 2년근 10.33%, 3년근 15.5%, 4년근 17.05%, 5년근 18.32%로 보고하였다. 본 결과에서 분석한 수삼의 수분함량 76.4%를 기준하여 김 등<sup>10)</sup>의 결과를 환산하면 1년근 2.26%, 3년근 3.7%, 4년근 4.02%, 5년근 4.32%가 되어 4년근 3.9%를 나타낸 본 결과와 거의 일치한다.

김 등<sup>10)</sup>은 인삼 전분의 아밀로오스 함량은 53.6~70.5%로, 요오드 반응 0.60~0.71을 나타냈기 때문에 아밀로펙틴이 함유되었다고 하였으나 본 연구자가 NMR로 α-1,4-결합과 α-1,6-결합량을 분석한 결과에서는 α-1,6-결합이 나타나지 않았기 때문에 아밀로펙틴은 함유되지 않은 것으로 확인되었다.

한편, 생전분은 에탄올과 물로 전혀 추출되지 않으며, 추출되는 것은 유리당과 사포닌인데도 주 등<sup>8)</sup>은 에탄올 추출물을 전분이라고 하였다. 또, 에탄올 추출액 기스에서 유리당을 제거하지 않고 6N HCl로 가수분해하여 전분으로 하고, 1N HCl로 가수분해한 것을 총당으로 계산하였다. 그러나 HCl 농도가 높을수록 가수분해율이 높으므로 6N HCl로 가수분해하면 1N HCl로 가수분해하였다고 하는 총당보다 거꾸로 결과가 높아져서 믿을 수 없다. 총당은 유리당, 전분 등을 모두 합한 양인 것이다. 그리고, 에탄올 추출물에 다량 함유된 사

**Table 1. Sugar content of Korean ginseng(unit ; %)**

Glucose	Fructose	Sucrose	Maltose	Starch	Pectin	Total	Moisture
0.04	0.09	3.77	3.50	3.90	0.22	11.52	76.4

포논의  $\beta$ -1,4-결합 글루코오스는 6N HCl에 가수분해되어 당으로 정량되므로 오차를 가져온다.

전분은 시료를 80% 에탄올로 추출하여 가용성 유리당을 모두 제거한 다음 끓여서 추출하거나, NaOH 용액으로 호화시켜서 추출하거나, 유리당을 모두 제거한 다음 글루코아밀라아제로 전분을 글루코오스로 완전히 가수분해하여 정량해야 한다<sup>11)</sup>.

## 고 찰

수삼의 당을 분석한 결과 주성분은 말토오스, 수크로오스, 전분으로 나타났다.

사포닌은 물로 추출하는 방법과 에탄올로 추출하는 방법이 있다. 어느 방법이나 당이 함께 추출되며, 당은 수용성이기 때문에 특별한 이유가 없는 한 물로 추출하는 것이 원칙이다. 열수로 추출하면 유리당과 전분도 모두 추출되는 데 반해 80% 에탄올로 추출하면 소당류만 추출된다. 에탄올 추출법은 에탄올 함량에 따라 당의 종류와 추출량이 달라지기 때문에 당을 분별침전, 분별추출하는 데 사용한다<sup>11)</sup>. 신빙성이 낮은 결과들은 에탄올 추출방법을 잘못 적용한 것으로 보인다.

생전분은 강한 침착성을 나타내어 구멍이나 여과포를 막아서 사포닌 등 다른 성분의 추출을 어렵게 만들고, 가열하면 호화되어 점성을 나타내기 때문에 추출효율을 더욱 떨어뜨린다. 추출시 전분을 가열 호화시킨 후 액화형  $\alpha$ -amylase 및 글루코아밀라아제를 가하여 가수분해하면 점성이 사라지므로 액기스 추출량이 훨씬 증가한다.

본 결과에서는 수삼을 주서로 간 다음 끓여서 당을 추출하였기 때문에 한 차례로 당이 모두 추출되었다. 그러나, 업체에서는 통뿌리 채 추출하기 때문에 효율이 낮아서 5~6번 반복하고 있으며, 이것은 표면적이 넓을수록 추출 효율이 높다는 원칙을 무시한 방법이다. 표면적은 재료를 갈아서 분쇄할수록 증가하기 때문이다.

시판 액기스 중에는 물추출한 것도 검은 색을 띤 것들이 많다. 그것은 추출 조건이 좋지 못하여 인삼에 함유된 polyphenol oxidase가 작용하기 때문으로 보인다. 그러나 본 실험에서 추출한 추출액은 갈변현상이 일어나지 않았다. 효소가 작용하지 못하게 가열하여 효소를 실활시켰기 때문이다.

## 요 약

한국산 수삼을 주서로 갈아 30분간 끓인 다음 착즙, 원심분리하여 당을 추출하여 HPLC 및 TLC로 당을 분석하였다. 분석 결과, 수크로오스는 3.77%, 말토오스는 3.5%, 프룩토오스는 0.09%, 글루코오스는 0.04%, 전분은 3.9%로 나타났다. 다른 소당류는 검출되지 않았다. NMR 분석 결과 전분은  $\alpha$ -1,4-글루코시드 결합만을 나타내고, 요오드 반응은 아밀로오스(DP 117) 흡광도의 92%를 나타냈기 때문에 아밀로오스만으로 이루어진 것으로 나타났다. 카르바졸법으로 펙틴을 분석한 결과 갈락투론산으로 0.22%를 나타냈다.

## 참고문헌

1. 안용근, 이석진 : 발효인삼주에 관한 연구, *한국식품영양학회지*, 9, 151~159(1996).
2. Bitter, T. and Muir, H. M. : A modified uronic acid carbazole reaction, *Anal. Biochem.*, 4, 330(1962).
3. 김동연 : 홍삼의 갈변에 관한 연구, *한국농화학회지*, 16(2), 60~77(1973).
4. 이종화, 남기열, 최강주 : 인삼의 부위별 및 연근별 성분함량에 관한 연구, *한국식품과학회지*, 10(2), 263~268(1978).
5. 주충노, 백태홍 : 제2절, 유리당류와 유기산, *한국인삼사, 한국인삼경작조합 연합회* p. 196(1980).
6. 瀧浦潔, 中川一朗, 小糖類の研究(第4報) : 朝鮮人蔘中の小糖類の分離と二糖類の同定, *藥學會誌*, 83, 298~300(1963).
7. 이성우, 小机信行, 배효원, 윤태현 : 가스 크로마토그래피에 의한 각종 인삼 제품 및 오가피의 유리당 조성에 관한 연구, *한국식품과학회지*, 11(4), 273~277(1979).
8. 주현규, 조규성, 이문수 : 알코올 농도별로 추출한 인삼 액기스의 당질과 총질소에 관한 연구, *한국영양식량학회지*, 11(1) 31~36(1982).
9. 최진호, 장진규, 박길동, 박명환, 오성기 : 고속액체 크로마토그래피에 의한 인삼 및 인삼제품의 유리당의 정량, *한국식품과학회지*, 13(2), 107~117(1985).
10. Hai-Jung Kim, Sung-Hi Nam, Hyong-Soo Kim and Suk-Kun Lee : Studies on the components of Korean *Panax ginseng*, C. A. Meyer, *Korean J. Food Sci. Technol.*, 9(1), 19~23(1977).
11. 佐佐木堯 : 植物試料中の澱粉の定量, 鈴木繁南, 中村道徳編, *澱粉科學實驗法*, 朝倉書店 p. 1~7(1979).

(1997년 9월 30일 접수)