

흑삼과 홍삼의 인삼 프로사포게닌 성분 비교

조희경 · 성민창 · 고성권*

세명대학교 한방식품영양학부

The Comparison of Ginseng Prosapogenin Composition and Contents in Red and Black Ginseng

Hee Kyung Jo, Min Chang Sung and Sung Kwon Ko*

Department of Oriental Medical Food & nutrition, Semyung University, Choongbuk 390-711, Korea

Abstract – The objective of this study is to provide basic information for developing a high-value ginseng product using ginseng saponin and prosapogenin. In order to achieve the proposed objective ginsenoside compositions of Black (BG) and Red (RG) ginseng extract with 95% ethyl alcohol were examined by means of HPLC. The crude saponin and ginsenoside composition of processed ginseng products were analyzed and compared, with BG topping the list with a crude saponin content of 7.53%, followed by RG (5.29%). Ginseng prosapogenin (ginsenosides Rg₂, Rg₃, Rg₅, Rg₆, Rh₁, Rh₄, Rk₁, Rk₃, F₁ and F₄) in BG was found to be contained almost 2.6 times as much as that in RG. Ginsenosides Rg₃, Rg₅, Rk₁, Rh₄ and F₄ in BG in particular were found to be almost 3 times as much as those in RG. Rg₆ and Rk₃ in BG were also found to be almost 4 times as much as those in RG.

Key words – Black ginseng, Red ginseng, prosapogenin, HPLC

인삼 (*Panax ginseng* C.A. Meyer)은 4,500여년 전부터 신농 황제에 의해 전승되어 왔던 동양에서 가장 오래된 약물학서인 신농본초경에 인삼은 독이 없으며, 오장을 보하고, 원기를 보충한다고 기록되어 있다.¹⁾ 인삼의 생리활성은 체계적인 약리학적 접근으로 심혈관계,²⁾ 면역계,³⁾ 신경계⁴⁾에 대한 효능과 해독작용,⁵⁾ 항암작용⁶⁾ 그리고 항당뇨작용⁷⁾ 등이 보고되었다.

인삼의 주요한 생리활성물질은 인삼사포닌 (ginsenosides), polyacetylenes, 산성다당체, 인삼단백질, 페놀성 물질 등이 알려져 있다.⁸⁻¹⁰⁾ 그 중에서 인삼사포닌은 Shibata 등⁹⁾의 연구에 의해서 그 화학구조가 명확히 확인되었고, 항당뇨 활성⁷⁾을 비롯하여 항암작용, 항산화작용, 동맥경화 및 고혈압의 예방, 간 기능 촉진 및 숙취제거효과, 항 피로 및 항 스트레스 작용, 노화방지 작용, 두뇌활동 촉진작용, 항염활성, 알레르기성 질환치료, 단백질합성능력의 촉진 등이 보고되었다.⁸⁾

특히, 수삼을 2시간 한 번 찌서 건조한 홍삼은 열에 의해서 생성되는 홍삼 특유 성분인 ginsenoside Rg₂, Rg₃, Rh₁,

Rh₂ 등이 암예방작용, 암세포성장 억제작용,^{11,12)} 혈압강하 작용,¹³⁾ 뇌신경세포 보호작용,¹⁴⁾ 항혈전작용,¹⁵⁾ 항산화작용¹¹⁾ 이 있다고 하여 홍삼만의 특 · 장점으로 주목받고 있다.

또한, 홍삼 특유 성분은 인삼사포닌 배당체가 열에 의해서 가수 분해 되어 생성되는 prosapogenin 형태의 인공물인데, 최근에 열이나 압력과 같은 물리적인 방법¹⁶⁾과 효소를 이용한 생화학적인 방법^{17,18)}에 의해서 고농도 인삼 prosapogenin 제제가 개발되고 있고, 그 활성성분으로 ginsenoside Rg₅, Rg₆, Rk₁, Rk₃, Rh₄, F₁, F₄ 등의 prosapogenin 성분이 주목받고 있다.

최근, 흑삼이라고 하는 새로운 본삼류가 출시되고 있는데, 홍삼은 한 번 찌는데 비하여 흑삼은 아홉 번 찌서 아홉 번 건조 (구증구폭, 九蒸九曝)한 것이다. 이와 같은 흑삼에 대한 성분 연구로는 한 등¹⁹⁾이 흑삼의 추출 용매별 인삼사포닌 함량을 보고하였으나, prosapogenin 성분은 ginsenoside Rg₂, Rg₃, Rh₁, Rh₂ 등 한정된 성분에 대해서만 검토하였다.

따라서, 흑삼을 제조할 때 생성되는 인삼 prosapogenin 성분 (ginsenoside Rg₂, Rg₃, Rg₅, Rg₆, Rk₁, Rk₃, Rh₁, Rh₂, Rh₄, F₁, F₄)을 대상으로 홍삼과 흑삼을 비교 검토함으로써, 흑삼의 prosapogenin 성분 정체성을 확인하고자 한다.

*교신저자(E-mail): skko@semyung.ac.kr
(Tel): +82-43-649-1433

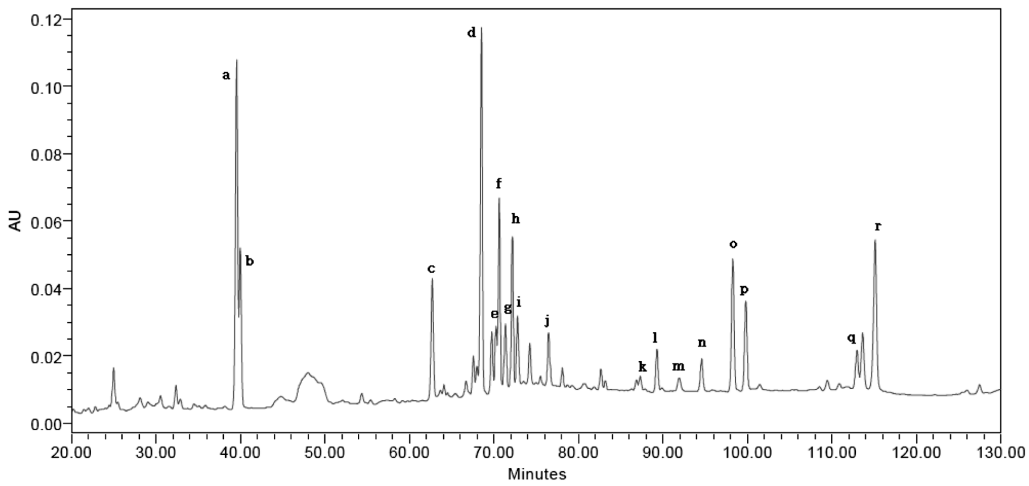
재료 및 방법

실험재료 - 흑삼은 5년근 수삼을 2009년 8월에 풍기 인삼시장에서 구입하여 가정용 증숙기로 98°C 조건에서 2시간 증숙한 후, 건조기에서 60°C 조건에서 24시간 건조하였고, 이를 9회 반복한 것을 사용하였으며, 홍삼은 2시간 1회 증숙 및 건조한 것을 사용하였다. 표본은 세명대학교 한방식품영양학부 천연물연구실에 보관하고 있다.

검액의 조제 - 흑삼, 홍삼 각각 8 g씩에 95% Ethyl alcohol (EtOH)를 각각 250 ml 씩 넣고, 각각 2시간씩 1회 환류 추출하였고, 여과후 여액을 70°C에서 감압 농축하여 95% EtOH 엑스를 얻었다.

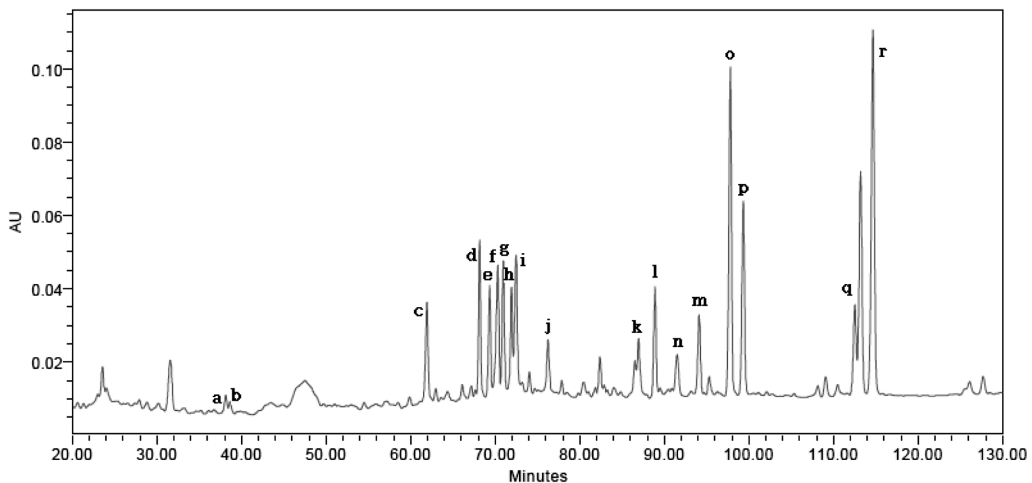
조사포닌 조제 - 검체 (sample) 각 10g을 취하여 증류수에 현탁하여 분액깔데기에 넣고, diethylether 250 ml로 3회 처리하여 지용성 물질을 제거한 후, 수가용부에 수포화 *n*-butanol 250 ml로 3회 처리하여 얻은 *n*-BuOH 층을 합하여

(Red ginseng)



a : Ginsenoside Rg₁ , b : Ginsenoside Re, c : Ginsenoside Rf, d : Ginsenoside Rb₁, e: Ginsenoside Rg₂, f : Ginsenoside Rh₁, g : Ginsenoside Rc, h : Ginsenoside Rb₂, I : Ginsenoside F₁, j : Ginsenoside Rd, k : Ginsenoside Rg₆, l : Ginsenoside F₄, m : Ginsenoside Rk₃, n : Ginsenoside Rh₄ , o : Ginsenoside (20S)Rg₃, p : Ginsenoside (20R)Rg₃, q : Ginsenoside Rk₁, r :Ginsenoside Rg₅

(Black ginseng)



a : Ginsenoside Rg₁ , b : Ginsenoside Re, c : Ginsenoside Rf, d : Ginsenoside Rb₁, e: Ginsenoside Rg₂, f : Ginsenoside Rh₁, g : Ginsenoside Rc, h : Ginsenoside Rb₂, I : Ginsenoside F₁, j : Ginsenoside Rd, k : Ginsenoside Rg₆, l : Ginsenoside F₄, m : Ginsenoside Rk₃, n : Ginsenoside Rh₄ , o : Ginsenoside (20S)Rg₃, p : Ginsenoside (20R)Rg₃, q : Ginsenoside Rk₁, r :Ginsenoside Rg₅

Fig. 1. HPLC profiles of ginsenosides detected from Red and Black ginseng.

감압농축 하였다. 이때 모든 조작은 정량적으로 하였다. 감압농축물의 함량을 조사포닌 (crude saponin) 양으로 하였다.²⁰⁾

HPLC 조건 - 위에서 얻은 엑스를 고 등²¹⁾의 조건을 응용하여 HPLC를 실시하고, 상법에 따라 표품과 직접 비교하여 인삼사포닌의 함량 및 조성을 각 시료당 3회 반복 실험하여 결과의 재현성을 확인하여 분석하였다. 표품은 Chromadex (U.S.A.)와 Ambo (Korea)로부터 구입한 순도 99% 이상의 ginsenoside를 사용하였다.

사용한 HPLC 장치는 Waters 1525 binary HPLC system (Waters, 미국)이며, 컬럼은 Eurospher 100-5 C18 (250×3 mm, 독일)을 사용하였다. 이동상은 acetonitrile (HPLC급, Burdick & Jackson, 미국)과 HPLC용 증류수이며, acetonitrile의 비율을 17%에서 30% (55분), 40% (80분) 그리고 60% (135분)로 순차적으로 늘려주고 마지막으로 다시 17%로 조절하였다. 전개온도는 실온, 유속은 분당 0.8 ml, 크로마토그램은 uv/vis Waters 2487 Dual λ Absorbance Detector (Waters, 미국) 검출기를 이용하여 203 nm에서 검출하였다.

결과 및 고찰

흑삼 그리고 홍삼을 대상으로 조사포닌 (crude saponin)량과 개별 ginsenoside의 함량 분포를 조사·비교함으로써 인삼류 생약의 인삼 사포닌 함유패턴을 검토하여 홍삼 및 흑삼의 인삼 prosapogenin 성분 변화에 대한 기초정보를 제공하고자 한다.

그러나, 시바타 법²⁰⁾에 따라 검체를 증류수에 현탁하여 분액깔데기에 넣고, diethylether로 처리하여 지용성 물질을 제거한 후, 수가용부에 수포화 *n*-butanol로 처리하여 얻은 *n*-BuOH 층을 합하여 감압농축 한 조사포닌 (crude saponin)의 함량은 흑삼이 7.53%로 가장 높았으며, 다음으로 홍삼 5.29%의 순이었다.

본 연구에서 분석한 인삼 사포닌은 ginsenoside Rb₁, Rb₂, Rc, Rd, Re, Rf, Rg₁, Rg₂, Rg₃, Rg₅, Rg₆, Rh₁, Rh₄, Rk₁, Rk₃, F₁ 그리고 F₄ 이었으며, 이들은 Fig. 1과 같이 HPLC를 통하여 표품과 직접 비교·확인하고 함량을 계산하였다.

인삼 사포닌의 함량 분포는 Table I에서 보는데와 같이 총 사포닌 (total saponin)은 분석한 ginsenoside 함량의 총 합계로서, 총사포닌의 함량은 흑삼이 2.351%로서 홍삼의 1.520%보다 높은 함량을 나타내었다.

protopanaxadiol group과 protopanaxatriol group의 비율 (PD/PT)에 있어서는 흑삼이 3.630으로 홍삼의 1.508보다 약 2.4배 높은 비율을 나타내었다. 결과적으로 흑삼은 상대적으로 protopanaxadiol group ginsenosides (ginsenoside Rb₁, Rb₂, Rc, Rd, Rg₃, Rg₅, Rk₁)가 많은 함량 비율을 나타내었다.

이와 같은 결과는 2005년 한 등¹⁹⁾이 보고한 흑삼의 인삼

Table I. The composition and contents of ginseng prosapogenin in Red and Black ginseng

(% w/w)		
Ginsenosides	Red ginseng	Black ginseng
Rb ₁	0.281±0.005	0.157±0.003
Rb ₂	0.086±0.000	0.098±0.007
Rc	0.048±0.006	0.120±0.005
Rd	0.057±0.000	0.082±0.007
Re	0.108±0.003	0.013±0.001
Rf	0.057±0.001	0.067±0.001
Rg ₁	0.202±0.003	0.015±0.001
Rg ₂	0.029±0.000	0.076±0.002
20S-Rg ₃	0.195±0.002	0.652±0.008
20R-Rg ₃	0.136±0.003	0.385±0.004
Rg ₅	0.089±0.002	0.281±0.003
Rg ₆	0.002±0.000	0.011±0.002
Rh ₁	0.184±0.007	0.248±0.007
Rh ₄	0.007±0.000	0.024±0.002
Rk ₁	0.022±0.000	0.068±0.000
Rk ₃	0.003±0.000	0.014±0.001
F ₁	0.004±0.001	0.003±0.002
F ₄	0.010±0.000	0.037±0.001
Total ginsenosides ^{a)}	1.520	2.351
Diol ^{b)} /Triol	1.508	3.630
Crude saponin	5.289	7.528
Prosapogenin ^{c)}	0.681	1.799

^{a)}Sum total of individual ginsenoside contents

^{b)}Ginsenosides Rb₁+Rb₂+Rc+Rd+Rg₃+Rg₅+Rk₁

^{c)}Ginsenosides Rg₂+Rg₃+Rg₅+Rg₆+Rh₁+Rh₄+Rk₁+Rk₃+F₁+F₄
Values represent the mean±S.E. (n=3)

사포닌 연구에서 흑삼은 protopanaxatriol group이 높은 함유율을 나타낸다고 보고하였으나, 본 연구에서는 2005년보다 인삼 prosapogenin 성분 중 ginsenoside Rg₅, Rg₆, Rh₄, Rk₁, Rk₃, F₁, F₄를 새로이 추가하여 성분 분석한 결과로서 한 등의 연구와는 상이한 결과를 보여주었다.

또한, 열에 의하여 생성되는 인공물 즉 홍삼 특유성분으로서, 항암²²⁾ 및 두뇌기능 개선작용²³⁾을 나타낸다고 알려진 인삼 prosapogenin (ginsenoside Rg₂, Rg₃, Rg₅, Rg₆, Rh₁, Rh₄, Rk₁, Rk₃, F₁, F₄) 성분의 함량이 있어서는 흑삼이 1.799%, 홍삼은 0.681%로서 흑삼이 홍삼보다 약 2.6배의 높은 함량을 나타내었다.

한편, 현행 건강기능식품 공전에 홍삼의 지표물질로 되어 있는 인삼 사포닌 배당체 성분인 ginsenoside Rb₁과 Rg₁의 함량이 있어서는 ginsenoside Rb₁의 경우, 홍삼이 0.281%로 흑삼의 0.157%보다 약 1.8배 높은 함량을 보여주었고,

ginsenoside Rg₁에서도 홍삼이 0.202%로 흑삼의 0.015%보다 약 13.5배 높은 함량을 나타내었다.

따라서, 흑삼을 이용한 기능성식품 개발에 있어서는 인삼 prosapogenin 성분과 protopanaxadiol group 성분이 나타내는 생리활성을 중심으로 하는 기능성 강화 제품 개발에 기대가 모아지고 있다.

결 론

흑삼 그리고 홍삼을 대상으로 ginsenoside의 함량 분포를 조사·비교한 결과, 총사포닌의 함량은 흑삼이 2.351%로서 홍삼의 1.520%보다 높은 함량을 나타내었고, protopanaxadiol group과 protopanaxatriol group의 비율(PD/PT)에 있어서는 흑삼이 3.630으로 홍삼의 1.508보다 약 2.4배 높은 비율을 나타내었으며, 인삼 prosapogenin (ginsenoside Rg₂, Rg₃, Rg₅, Rg₆, Rh₁, Rh₄, Rk₁, Rk₃, F₁, F₄) 성분의 함량에 있어서는 흑삼이 1.799%, 홍삼은 0.681%로서 흑삼이 홍삼보다 약 2.6배의 높은 함량을 나타내었다. 따라서, 흑삼을 이용한 기능성식품 개발에 있어서는 인삼 prosapogenin 성분과 protopanaxadiol group 성분이 나타내는 생리활성을 중심으로 하는 기능성 강화 제품 개발에 기대가 모아지고 있다.

사 사

본 연구는 산림청 ‘산림과학기술개발사업(과제번호 : S211011L20130)’의 지원에 의하여 이루어진 것입니다.

인용문헌

- Namba, T. (1980) The Encyclopedia of Wakan-Yaku with Color Pictures (I), 1-5, *Hoikusha*, Osaka.
- Lee, D. C., Lee, M. O., Kim, C. Y. and Clifford, D. H. (1981) Effect of ether, ethanol and aqueous extracts of ginseng on cardiovascular function in dogs. *Can. J. Comp. Med.* **45**: 182-187.
- Jie, Y. H., Cammisuli, S. and Baggolini, M. (1984) Immunomodulatory effects of *Panax ginseng* C.A. Meyer in the mouse. *Agents Actions* **15**: 386-391.
- Kim, Y. C., Kim, S. R., Markelonis, G. J. and Oh, T. H. (1998) Ginsenosides Rb₁ and Rg₃ protect cultured rat cortical cells from glutamate-induced neurodegeneration. *J. Neurosci. Res.* **53**: 426-432.
- Joo, C. N., Koo, J. D., Kim, D. S. and Lee, S. J. (1977) Biochemical studies of ginseng saponins. XI. The effects of ginseng saponins on alcohol dehydrogenase. *Hanguk Saenghwa Hakhoe Chi* **10**: 109-120.
- Tahara, M., Kono, H., Mune, S. and Odashima, S. (1985) Action of ginsenosides on tumor cells. Growth inhibition and redifferentiation of neoplasia. *Wakan Yaku Gakkaishi* **2**: 170-171.
- Yokozawa, T., Kobayashi, T., Oura, H. and Kawashima, Y. (1985) Studies on the mechanism of the hypoglycemic activity of ginsenoside-Rb₂ in streptozotocin-diabetic rats. *Chem. Pharm. Bull.* **33**: 869-872.
- Park, J. D. (1996) Recent studies on the chemical constituents of Korean ginseng. *Korean J. Ginseng Sci.* **20**: 389-415.
- Sanata, S., Kondo, N., Shoji, J., Tanaka, O. and Shibata, S. (1974) Studies on the saponins of ginseng. I. Structure of ginseng-R₀, Rb₁, Rb₂, Rc and Rd. *Chem. Pharm. Bull.* **22**: 421-428.
- Kitagawa, I., Taniyama, T., Shibuya, H., Nota, T. and Yoshikawa, M. (1987) Chemical studies on crude drug processing. V. On the constituents of ginseng radix rubra (2); Comparison of the constituents of white ginseng and red ginseng prepared from the same *Panax ginseng* root. *Yakugaku Zasshi* **107**: 495-505.
- Keum, Y. S., Park, K. K., Lee, J. M., Chun, K. S., Park, J. H., Lee, S. K., Kwon, H. and Surh, Y. J. (2000) Antioxidant and anti-tumor promoting activities of the methanol extract of heat-processed ginseng. *Cancer Lett.* **150**: 41-48.
- Kim, S. E., Lee, Y. H., Park, J. H. and Lee, S. K. (1999) Ginsenoside-Rs₃, a new diol-type ginseng saponin, selectively elevates protein levels of p53 and p21WAF1 leading to induction of apoptosis in SK-HEP-1 cells. *Anticancer Res.* **19**: 487-491.
- Kim, W. Y., Kim, J. M., Han, S. B., Lee, S. K., Kim, N. D., Park, M. K., Kim, C. K. and Park, J. H. (2000) Steaming of ginseng at high temperature enhances biological activity. *J. Nat. Prod.* **63**: 1702-1704.
- Bao, H. Y., Zhang, J., Yeo, S. J., Myung, C. S., Kim, H. M., Kim, J. M., Park, J. H., Cho, J. S. and Kang, J. S. (2005) Memory enhancing and neuroprotective effects of selected ginsenosides. *Arch. Pharm. Res.* **28**: 335-342.
- Jung, K. Y., Kim, D. S., Oh, S. R., Lee, I. S., Lee, J. J., Park, J. D., Kim, S. I. and Lee, H. K. (1998) Platelet activating factor antagonist activity of ginsenosides. *Biol. Pharm. Bull.* **21**: 79-80.
- Kwon, S. W., Han, S. B., Park, I. H., Kim, J. M., Park, M. K. and Park, J. H. (2001) Liquid chromatographic determination of less polar ginsenosides in processed ginseng. *J. Chromatogr.* **921**: 335-339.
- Hasegawa, H., Sung, J. H., Matsumiya, S. and Uchiyama, M. (1996) Main ginseng saponin metabolites formed by intestinal bacteria. *Planta Med.* **62**: 453-457.
- Hasegawa, H., Sung, J. H. and Benno, Y. (1997) Role of human intestinal *Prevotella oris* in hydrolyzing ginseng saponins. *Planta Med.* **63**: 436-440.
- Han, S. T., Whang, W. K., Kim, I. H., Yang, B. W., Cho, S. H. and Ko, S. K. (2005) Analysis of ginsenosides of black ginseng. *Yakhak Hoeji* **49**: 490-494.

20. Shibata, S., Tanaka, T., Ando, T., Sado, M., Tsushima, S. and Ohsawa, T. (1966) Chemical studies on oriental plant drugs (XIV). Protopanaxadiol, a genuine saponin of ginseng saponins. *Chem. Pharm. Bull.* 14: 595-600.
21. Ko, S. K., Lee, K. H., Hong, J. K., Kang, S. A., Sohn, U. D., Im, B. O., Han, S. T., Yang, B. W., Chung, S. H. and Lee, B. Y. (2005) The change of ginsenoside composition in ginseng extract by the vinegar process. *Food Sci. & Biotechnol.* 14: 509-513.
22. Keum, Y. S., Park, K. K., Lee, J. M., Chun, K. S., Park, J. H., Lee, S. K., Kwon, H. and Surh, Y. J. (2000) Antioxidant and anti-tumor promoting activities of the methanol extract of heat-processed ginseng. *Cancer Lett.* 150: 41-48.
23. Bao, H. Y., Zhang, J., Yeo, S. J., Myung, C. S., Kim, H. M., Kim, J. M., Park, J. H., Cho, J. S. and Kang, J. S. (2005) Memory enhancing and neuroprotective effects of selected ginsenosides. *Arch. Pharm. Res.* 28, 335-342.

(2011. 10. 19 접수; 2011. 11. 22 심사; 2011. 11. 28 게재확정)