

백삼 및 홍삼의 이화학적 특성 및 말로닐 진세노사이드 함량 비교

오명환 · 박영식 · 이 환 · 김나영 · 장영부 · 박지훈 · 곽준영 · 박영순 · 박종대 · 표미경*
(재)금산국제인삼약초연구소

Comparison of Physicochemical Properties and Malonyl Ginsenoside Contents between White and Red Ginseng

Myeong Hwan Oh, Young Sik Park, Hwan Lee, Na Young Kim, Young Boo Jang, Ji Hun Park,
Jun Young Kwak, Young Soon Park, Jong Dae Park, and Mi Kyung Pyo*
International Ginseng & Herb Research Institute, Geumsan 312-804, Korea

Abstract – Korean ginseng (*Panax ginseng* C. A. Meyer) has been used as a traditional herbal medicine in East Asia and is very popular in the world, because of its health benefits. To comparison of pharmacological components and physicochemical properties between white and red ginseng from same body, we analyzed ginsenoside and malonyl ginsenoside, ash, crude lipid/protein, fatty acid, mineral contents, total/reducing sugar, and total phenolic and acidic polysaccharide contents. The general components did not show any significant difference between white and red ginseng. Whereas, the content of neutral ginsenoside Rb₁, Rb₂, Rc and Rd were higher in red ginseng than those of white ginseng. However, malonyl ginsenoside such as m-Rb₁, m-Rb₂, m-Rc and m-Rd in white ginseng were similar to neutral ginsenoside Rb₁, Rb₂, Rc and Rd in white ginseng and far higher than those of red ginseng. These results exhibit that malonyl ginsenosides were converted to neutral ginsenosides in steaming process for red ginseng. So, we suggest that malonyl ginsenoside are necessary to applies in ginsenoside analysis of Korean ginseng.

Key words – *Panax ginseng*, Malonyl ginsenoside, Ginsenoside, White ginseng, Red ginseng, Physicochemical property

고려인삼(*Panax ginseng* C. A. Meyer)은 오가피나무과(Araliaceae) 인삼속(*Panax*)에 속하는 초본류로서 동아시아에서 약초 중의 영약으로 여겨져 수천 년간 사용되어져 온 대표적인 약용식물이다.¹⁾ 고려인삼은 원기회복, 체력증강, 면역증강, 노화방지 및 강장제의 전통적인 한방의학 이론에 근거한 효능으로부터 1970년대 이후 현대 과학적 이론과 기술에 의해 조혈작용, 혈당강화, 간기능 회복, 콜레스테롤 흡수 저하, 항피로 작용, 면역력 강화, 항암 및 항산화 효과 등²⁻⁵⁾의 다양한 약리 작용들이 알려짐에 따라 의약품 및 기능성 식품의 소재로 수요가 급증하고 있는 추세이다.

인삼은 전통적으로 수삼을 햇볕 또는 그 밖의 방법으로 익히지 않고 말린 백삼(white ginseng, WG)과 수삼을 증기나 그 밖의 방법으로 찌서 익혀 말린 홍삼(red ginseng, RG)으로 분류된다.^{6,7)} 고려인삼의 명칭은 전통적으로 백삼을 근거로 한 한방의학 산물이지만, 인삼 관련 산업은 1996년

홍삼 전매제 폐지에 따라 수삼과 홍삼 시장으로 양극화되기 시작하여 2014년 인삼통계자료집에 의하면 백삼의 소비가 3.5%로 수삼 35.7%, 홍삼 60.3%에 비하여 미미한 수준에 이르렀다.

고려인삼에는 중성 ginsenoside Rb₁, Rb₂, Rc 및 Rd에 malonic acid의 carboxyl group이 ester 결합 되어 있는 산성의 malonyl ginsenoside Rb₁, Rb₂, Rc 및 Rd가 총 진세노사이드 함량의 35~60%를 차지하는 것으로 알려져 있다.⁸⁾ Malonyl ginsenoside는 온도에 민감하여 분해되기 쉽고, 산성을 띠고 있어서 분리 정제 및 분석이 매우 까다로워⁹⁻¹¹⁾ 그 동안 고려인삼의 진세노사이드 분석에서 제외되어 왔던 것이 사실이다.

따라서, 본 연구에서는 malonyl ginsenoside Rb₁, Rb₂, Rc 및 Rd를 분리정제하여 표준품을 확보하고, malonyl ginsenoside와 중성 진세노사이드를 동시에 분석할 수 있는 분석법을 확립하였다. 또한, 시료의 동등성 확보를 위하여 한 개의 수삼을 세로로 절개하여 한 개의 반은 백삼, 다른

*교신저자(E-mail): pmk67@ginherb.re.kr
(Tel): +82-41-750-1641

한 개의 반은 홍삼을 제조하여 백삼과 홍삼간의 일반성분과 말로닐 진세노사이드 및 중성 진세노사이드의 함량 비교를 통하여 고려인삼의 품질 표준화에서 말로닐 진세노사이드가 포함되어야 하는 필요성에 대하여 보고하고자 한다.

재료 및 방법

실험 재료 - 본 실험에 사용된 인삼은 2014년 충남 금산군 지역시장에서 금산에서 재배된 4년근 수삼(10 kg)을 구입하여 서울대학교 지형준 명예교수에 의해 4년근 인삼임을 검증하여 사용하였으며, 표준품은 (재)금삼국제인삼약조 연구소 표준품 보관실에 보관하고 있다(GS20141021).

분석용 시료 - 분석 시료 개체간의 차이를 줄이기 위해 비슷한 직경의 개체를 선발하였다. 선발된 수삼은 동체, 지근, 세근 구분 없이 동체의 절반을 세로로 절개하였으며, 한 쪽은 55°C에서 5일간 열풍건조를 통하여 백삼(WG)으로, 다른 한쪽은 홍삼 증숙시 일반적으로 가장 많이 이용되는 90°C 증숙기에서 6시간 동안 증숙한 후 55°C에서 5일간 열풍건조기에서 건조하여 홍삼(RG)으로 제조하였다. 각각 제조된 백삼과 홍삼 500 g을 분말화하여 일반성분 및 말로닐 진세노사이드 분석을 위한 시료로 사용하였다.

시약 및 기기 - 일반성분 분석 중 지방산 측정은 Supelco사의 sp-2560(100.0 mm×250 μm×0.25 μm) 컬럼을 장착한 gas chromatography(Agilent 7890A, Agilent, USA)/FID를 이용하였으며, 그 외에 흡광도 측정은 UV/Vis-spectrophotometer(Biomate 3s, Thermo, USA)을 사용하였다. 실험에 사용한 정량분석용 크로마토그래피 기기는 HPLC(1525 series, Waters, USA)를 사용하였고, 컬럼은 Kinetex C18 RP18(5 μm, 250 mm×4.6 mm)을 사용하였다. Ginsenoside 함량 분석을 위해 본 실험에서 사용한 ginsenoside(Rg₁, Re, Rf, Rb₁, Rc, Rb₂, Rb₃, Rd, Rk₃, Rh₄, Rg₃, Rk₁, Rg₅) 표준물질은 AMBO institute(Daejeon, Korea)에서, acetonitrile, methanol(MeOH)은 Burdick & Jackson(USA)에서 구입하였으며, 말로닐 진세노사이드(m-Rb₁, m-Rb₂, m-Rc, m-Rd)는 본 연구소에서 순수 분리하여 표준품으로 사용하였다.

수분(Moisture) 측정 - 미리 가열한 칭량접시에 시료 3~5 g을 달아 105°C 건조기에서 4시간 동안 건조시키고 데시케이터 중에서 30분간 식힌 후 무게를 측정하였다. 다시 칭량접시만 1~2시간 건조하여 30분간 식힌 다음 무게를 측정하는 105°C 상압건조법을 사용하였다.¹²⁾ 계산식은 아래와 같은 식으로 수분(%)을 측정하였다.

$$\text{수분}(\%) = (b-c)/(b-a) \times 100$$

a: 칭량접시의 무게(g)

b: 칭량접시와 검체의 무게(g)

c: 건조 후의 무게(g)

탄수화물(Carbohydrate) 측정 - 탄수화물의 함량은 식품의약품안전처의 식품공전 계산법을 이용하여¹³⁾ 시료 중에 함유된 수분, 회분, 단백질, 지질의 함량을 구한 후 다음 식을 통해 값을 산출하였다.

$$\text{탄수화물}(\%) = 100 - (\text{수분} + \text{회분} + \text{단백질} + \text{지질})$$

조단백(Crude Protein) 측정 - 조단백은 식품공전시험법으로 측정하였으며,¹³⁾ 자세히는 검체 약 1 g을 취해 분해튜브에 넣고 분해촉진제(Kjeltabs, H₂SO₄:K₂SO₄=1.4~2.0:1) 2알을 넣고 진한 황산 12~15 mL를 넣었다. 420°C의 분해 장치에서 45~60분간 분해한 뒤 상온으로 냉각시킨 후, 상온에서 냉각된 분해튜브에 80 mL의 증류수, 40% NaOH 50 mL을 첨가 후 3~4분간 증류하였다. 증류액을 포집할 플라스크에는 5 mL의 혼합지시약(H₃BO₃, 100 g, 0.1% 브로모크레졸그린용액 100 mL 및 0.1% 메틸레드용액 100 mL)를 넣어 10 L로 정용한 1% 붕산용액(을 미리 넣고 증류액을 포집하였다. 최종 증류액에 염산용액(0.1 N 또는 0.2 N)을 첨가하여 종말점이 옅은 핑크빛에 도달할 때까지 적정하고, 적정에 사용된 산의 양을 기록하였다.

조지방(Crude Lipid) 측정 - 조지방은 식품공전시험법으로 측정하였으며,¹³⁾ 자세히는 미세한 분말로 된 검체 2~10 g을 원통용과지에 넣어 100~105°C의 건조기에서 2~3시간 건조하고, 데시케이터에서 식힌 뒤, 속슬렛추출장치 및 냉각기와 연결하여 무수에테르로 8시간 추출하였다. 얻어진 추출액은 40~50°C의 수욕상에서 에테르를 완전히 증발시킨 뒤, 98~100°C의 건조기에서 약 1시간 정도를 건조한 다음 데시케이터에서 식힌 뒤 함량을 측정하였다.

회분(Ash) 측정 - 사기제 도가니를 500~550°C에서 1시간 강열한 후 방치하여 식힌 다음 도가니 무게를 측정(W₀), 검체 2~4 g을 넣고 점차적으로 500~550°C에서 4시간 이상 강열하여 회화하였다. 그 후, 방치하여 식힌 다음 질량을 측정(W₁)하는 550°C 회화법으로 회분량(%)을 측정하였다.²¹⁾

$$\text{시료의 회분}(\%) = (W_1 - W_0)/(S) \times 100$$

W₀: 도가니의 함량(g)

W₁: 시료를 도가니에 담아 회화시킨 후의 함량(g)

S: 시료의 무게(g)

지방산(Fatty Acid) 측정 - 지방산은 건강기능식품공전 시험법에 따라 측정하였으며, 자세히는 시료 25 g에 0.5 N NaOH-MeOH을 가하여 100°C에서 가열하고 냉각한 뒤, BF₃ in methanol을 가하여 5분간 100°C에서 가열하고 냉각하였다. 그리고, iso-octane을 첨가하고 진탕한 뒤, 염화나트륨 포화용액을 가한 다음 iso-octane으로 2회 반복 추출하였다. Iso-octane층을 무수 황산나트륨으로 탈수시키고, 여과한 뒤 여액을 질소농축기로 농축하여 시험용액으로 사용하였다. 최종 분석은 Supelco사의 sp-2560(100.0 mm×250 μm×0.25 μm)

컬럼을 장착한 gas chromatography/FID를 이용하였다.

총당 측정 - 총당 함량은 phenol-H₂SO₄법으로 측정하였다.¹⁴⁾ 백삼과 홍삼 분말 2 g에 70% ethanol 50 mL을 넣고 80°C에서 2시간 동안 환류 추출하였다. Whatman 여과지로 여과한 후 여액을 증류수 500 mL로 정용하여 시료액으로 사용하였다. 시료액 1 mL에 5% phenol solution 1 mL을 가한 후 진한 황산(98%, v/v) 5 mL을 가하여 상온에서 15분간 반응시켜 UV/Vis-spectrophotometer를 사용하여 550 nm에서 흡광도를 측정하였다. 총당 함량의 검량선은 glucose를 이용하여 작성하였다.

환원당 측정 - 환원당 측정은 3,5-dinitrosalicylic acid(DNS) 시약이 환원당과 반응하여 환원당은 산화되고, 반대로 DNS는 환원됨에 따라 적갈색을 띠는 원리를 이용하여 측정하였다.¹⁵⁾ 측정하고자 하는 시험 용액을 각 시험관에 1 mL을 넣고 증류수 7 mL를 넣고 잘 혼합한 후, DNS 시약 2 mL을 넣었다. 끓는 물에 5분간 중탕한 후 즉시 얼음물에 담구어 10분간 냉각한 후, UV/Vis-spectrophotometer를 사용하여 540 nm에서 흡광도를 측정하였다. 환원당 함량의 검량선은 glucose를 이용하여 작성하였다.

무기질 함량 측정 - 시료 0.5 g에 질산 8 mL을 넣고 Microwave digestion system(Start D, Milestone, Denmark)를 이용하여 가열분해한 후, 메스플라스크에 옮겨 ICP-OES(유도결합 플라즈마)을 이용하여 분석하였다. 측정은 아르곤 가스에 고주파를 유도결합방법으로 걸어 방전되어 얻어진 아르곤 플라즈마에 시험용액을 주입하여 목적원소의 원자선 및 이온선의 발광광도 또는 질량값을 측정하여 시험용액 중의 목적원소의 농도를 구하였다. 표준용액과 시험용액 및 공시험용액을 ICP에 주입하여 시험용액의 농도로 하였다.

총페놀량 측정 - Folin-Ciocalteu 비색법에 의하여 측정하였으며,¹⁶⁾ gallic acid를 표준품으로 사용하였다. 추출물 0.5 mL에 6.5 mL의 증류수, Folin-Ciocalteu's phenol reagent 0.5 mL를 첨가하여 3분간 반응시킨 후, 1 mL의 Na₂CO₃과 증류수 1.5 mL을 첨가하여 암소에서 1시간 동안 반응시키고, UV/Vis-spectrophotometer를 사용하여 725 nm에서 흡광도를 측정하였다.

산성다당체 측정 - Carbazole-sulfuric acid 방법은 동·식물체에 함유되어 있는 hexuronic acid나 polyuronide를 구성하고 있는 uronic acid의 양을 측정하는 방법으로 알려져 있다.¹⁷⁾ 고려인삼의 산성다당체는 주로 galacturonic acid의 polymer로서 분자구조상 pectin과 유사한 물질이므로 pectin 정량에 사용되는 carbazole-sulfuric acid 방법으로 측정하였다.²⁶⁾ 즉, 각 시료 분말 1 g을 증류수 4 mL에 용해시킨 후, 9,000 rpm으로 10분간 원심분리하여 여액을 시료액으로 사용하였다. 시료액 0.5 mL에 carbazole(0.1% in ethanol) 0.25 mL을 가해 잘 혼합하고, 진한 황산 3 mL을 가하였다. 수욕상에서 85°C, 5분 동안 가열하고 상온에서 15분 동안

방냉한 후 UV/Vis-spectrophotometer를 이용하여 530 nm에서 흡광도를 측정하여 함량을 결정하였다. 이때 blank는 carbazole 대신 ethanol을 사용하였다.

Ginsenoside 함량 분석 - 인삼과 홍삼을 분쇄한 뒤, 80~100메시 체로 거른 시료 1 g을 정확하게 달아 250 mL 부피의 삼각플라스크에 취하고, 70% 에탄올 70 mL를 가하여 40°C 저온감압으로 2시간 동안 추출한 다음, 냉각하고 상징액을 여과지를 사용하여 걸렀다. 1차 추출하고 남은 잔여물에 70% 에탄올 70 mL를 가하여 위와 같은 조작을 한번 더 반복하고 농축플라스크에 합친 후, 이중 1 mL을 0.45 µm 멤브레인 필터로 여과하여 시험용액으로 사용하였다. 정량 분석시 다음의 두가지 용매계로서 농도기울기법을 사용하였다. 이동상은 0.03% trifluoroacetic acid(TFA) in water(A)와 0.03% TFA in CH₃CN(B)을 사용하여 solvent B의 비율을 18%(0분)에서 25%(30분), 32%(40분), 40%(79분), 80%(90분), 100%(95분)으로 순차적으로 변화시켜주고 다시 18%(120분)로 조절하였다. 분석기기는 Waters사의 1525 series HPL(USA)를 사용하였고, 컬럼은 Kinetex C18 100A(Phenomenex, USA), 5 µm 250 mm×4.6 mm를 사용하였다. 컬럼 온도는 40°C, 유속은 분당 1.0 mL, 시료 주입량은 20 µL, 검출조건은 PDA Detector(Water, 2998)에서 203 nm 조건하에 분석을 진행하였다.

통계분석 - 실험결과는 평균±표준편차(mean±S.D.)로 표시하였으며, 통계처리는 SPSS 21(SPSS Inc., Chicago, USA) 통계프로그램을 이용하여 Independent-Sample *t*-test에 의해 유의성을 판정하였다.

결과 및 고찰

일반성분 - 백삼(WG)과 홍삼(RG)의 일반성분 함량으로 수분, 회분, 조지방, 조단백질, 탄수화물을 측정하여 Table I에 나타내었다. 수분은 고형분의 양을 제외한 것으로 WG의 수분 함량은 5.33%, RG는 7.27%로 WG보다 RG가 약 2% 높게 통계적으로 유의하게 나타났다($p < 0.001$). 회분은 500~550°C의 회화로에서 강열하여 유기물을 날리고 남은 무기물을 측정된 값으로 각각 4.90%와 4.35%로 WG의 회분값이 0.5% 정도 높은 수치를 나타냈다($p < 0.001$). 인삼의 60~70%를 차지하는 탄수화물은 WG 75.42%, RG 74.05%로 두 시료간의 큰 차이가 없게 분석되었다($p < 0.05$). 질소를 함유한 화합물을 총칭하는 조단백질은 WG 13.59%, RG 13.72%로 큰 차이가 나타나지 않았으나, 지질, 지방산, 정유, 식물스테롤, 유기산, 페놀계 화합물, 폴리아세틸린, 테르페노이드 등과 같은 지용성 성분을 포함할 수 있는 조지방 함량은 WG 0.77%, RG 0.62%로 WG에서 RG보다 0.15% 통계적으로 유의하게 높게 나타났다($p < 0.01$) (Table I). 기존 문헌에서 백삼과 홍삼 농축액에서 회분과 조단백은 백삼이,

Table I. The proximate analysis of white and red ginseng

(Unit: %)

| Ginseng | Moisture*** | Ash*** | Crude lipid** | Crude protein | Carbohydrate* |
|---------|-------------|-----------|---------------|---------------|---------------|
| WG | 5.33±0.13 | 4.90±0.02 | 0.77±0.05 | 13.59±0.50 | 75.42±0.69 |
| RG | 7.27±0.20 | 4.35±0.02 | 0.62±0.01 | 13.72±0.06 | 74.05±0.30 |

WG; white ginseng, RG; red ginseng, * $p<0.05$, ** $p<0.01$, *** $p<0.001$ by *t*-test**Table II.** The fatty acid analysis of white and red ginseng

(Unit: µg/g)

| Ginseng | Palmitic acid | Oleic acid | Linoleic acid*** | Linolenic acid |
|---------|---------------|------------|------------------|----------------|
| WG | 0.78±0.10 | ND | 2.82±0.09 | ND |
| RG | 0.90±0.04 | ND | 3.65±0.08 | ND |

WG; white ginseng, RG; red ginseng, *** $p<0.001$ by *t*-test

조지방은 홍삼이 각각 많은 함량을 나타낸다는 보고가 있었지만, 이는 백삼과 홍삼 제조 과정 중에 열처리 이외에도 농축액을 제조하는 공정에서의 추가 열처리에 의한 것으로 사료된다.⁶⁾

인삼의 주요 지방산은 linoleic, palmitic, oleic, linolenic acid이며, RG가 WG에 비해 불포화도가 높은 지방산의 감소가 상대적으로 적어 linoleic, linolenic acid의 함량이 높다고 보고되었다.¹⁸⁾ 실험 결과, WG는 palmitic acid 0.78 µg/mL, linoleic acid 2.82 µg/mL, RG는 palmitic acid 0.90 µg/mL, linoleic acid 3.65 µg/mL로 나타났다. Palmitic acid는 큰 차이가 없었으며, linoleic acid는 RG에서 0.8 µg/mL 높게 통계적으로 유의하게 나타났다($p<0.001$). 추가적으로 oleic, linolenic acid는 WG와 RG 모두에서 검출되지 않았다(Table II).

인삼의 무기질 성분으로써 Fe, K, Ca, Mg, Na, Mn, Zn, Cu, Mo, Se, Cr와 같은 미량원소를 정량한 결과, K, Mg를 제외한 Ca, Cr, Cu, Fe, Mn, Se, Mo, Zn, Na는 RG가 WG보다 더 많이 함유하고 있음을 확인하였다. 특히, 전해질의 균형 조화 및 영양소 운반에 있어 침투성 압력 조절, 제액 유지, 기타 호르몬 분비에 관여하는 Na는 WG 293.32±4.75 mg/kg, RG 348.63±12.30 mg/kg으로 홍삼에서 통계적으로 유의하게 높게 나타났다($p<0.01$) (Table III).

총당과 환원당 - WG와 RG의 총당과 환원당의 함량은 Table IV와 같다. WG는 각각 101.25±6.68 mg/g, 11.95±0.03 mg/g, RG는 126.25±6.80 mg/g, 15.63±0.14 mg/g으로 RG에서 높게 나타났다($p<0.05$, $p<0.001$) (Table IV). 이는 홍삼 증숙 과정에서 열처리에 의해 전분이 호화되고 아미노-카보닐 반응(amino-carbonyl reaction)에 의한 것으로 약 70°C에서 인삼 전분 입자의 결정성이 상실되어 겔(gel)상태를 이룬다고 보고¹⁵⁾된 것과 같은 동일한 결과를 확인하였다.

총페놀성 물질 및 산성다당체 - 페놀성 물질은 hydroxyl 그룹을 가지고 있어 단백질 또는 효소 등과 같은 거대 분자들과 결합하거나 2가 금속이온과 결합력을 가진다. 이러한 결합력은 미생물 세포와 작용하여 항균효과, 항산화효능 등

Table III. The minor component analysis of white and red ginseng

(Unit: mg/kg)

| Minerals | White ginseng | Red ginseng |
|----------|--------------------|--------------------|
| Ca* | 2,178.98 ± 18.53 | 2,317.83 ± 66.00 |
| Cr* | 0.54 ± 0.03 | 0.65 ± 0.05 |
| Cu*** | 8.28 ± 0.07 | 8.93 ± 0.12 |
| Fe*** | 88.62 ± 1.23 | 112.77 ± 3.00 |
| K*** | 20,616.85 ± 281.72 | 17,881.47 ± 177.09 |
| Mg** | 1,734.35 ± 24.68 | 1,601.73 ± 24.40 |
| Mn*** | 47.32 ± 0.73 | 55.64 ± 0.82 |
| Se** | 0.10 ± 0.01 | 0.15 ± 0.01 |
| Mo* | 0.02 ± 0.00 | 0.03 ± 0.00 |
| Zn*** | 14.26 ± 0.41 | 28.85 ± 0.68 |
| Na** | 293.32 ± 4.75 | 348.63 ± 12.30 |
| Total*** | 24,982.64 ± 331.65 | 22,356.68 ± 240.72 |

* $p<0.05$, ** $p<0.01$, *** $p<0.001$ by *t*-test**Table IV.** Total sugar and reducing sugar of white and red ginseng

(Unit: mg/g)

| Ginseng | Total sugar* | Reducing sugar*** |
|---------|--------------|-------------------|
| WG | 101.25±6.68 | 11.95±0.03 |
| RG | 126.25±6.80 | 15.63±0.14 |

WG; white ginseng, RG; red ginseng, * $p<0.05$, *** $p<0.001$ by *t*-test

으로 나타나게 된다.¹⁹⁾ 실험 결과 백삼은 3.90±0.04 mg/g, 홍삼은 4.38±0.06 mg/g으로 나타났다($p<0.001$) (Table V). 산성다당체는 암 환자의 지방분해 억제, 식욕부진 증상의 개선 효과 및 혈장 triglyceride 수준 감소, 면역 증강 작용이 보고되었다.^{20,21)} 실험 결과 WG 51.95±5.08 mg/g, RG 84.16±0.04 mg/g으로 RG에 산성다당체의 함량이 많은 것으로 나타났다($p<0.01$) (Table V). 이러한 결과는 홍삼의 제조

Table V. The amount of total polyphenolic and acidic polysaccharide in white and red ginseng

| Ginseng | Polyphenol*** | Acidic polysaccharide** |
|---------|---------------|-------------------------|
| WG | 3.90±0.04 | 51.95±5.08 |
| RG | 4.38±0.06 | 84.16±5.96 |

WG; white ginseng, RG; red ginseng, ** $p < 0.01$, *** $p < 0.001$ by *t*-test

과정 중에 열처리 및 건조 단계에 의한 세포벽과 같은 조직 파괴로 인한 용출의 차이로 알려진 연구 결과와 일치하였다.²²⁾

Malonyl Ginsenoside 및 Ginsenoside – 인삼 사포닌은 dammarane 골격의 terpenoid를 함유한 배당체로서 당의 결합위치에 따라 protopanaxatriol(PPT) 계열 사포닌과 protopanaxadiol(PPD) 계열 사포닌으로 구분된다. PPT 계열 사포닌은 ginsenoside Re, Rg₁, Rf 등이 포함되고, PPD 계열 사포닌은 ginsenoside Rb₁, Rb₂, Rc, Rd 등이 포함된다.²³⁾ 또한 고려인삼에는 ginsenoside Rb₁, Rb₂, Rc, Rd에 malonic acid가 결합 되어 있는 malonyl ginsenoside Rb₁, Rb₂, Rc, Rd가 총 진세노사이드 함량의 35~60%를 차지하는 것으로 알려져 있다.⁸⁾ Wu 등과 Zhang 등도 고려인삼 백삼의 malonyl ginsenoside Rb₁, Rb₂, Rc, Rd가 홍삼화 과정에서 중

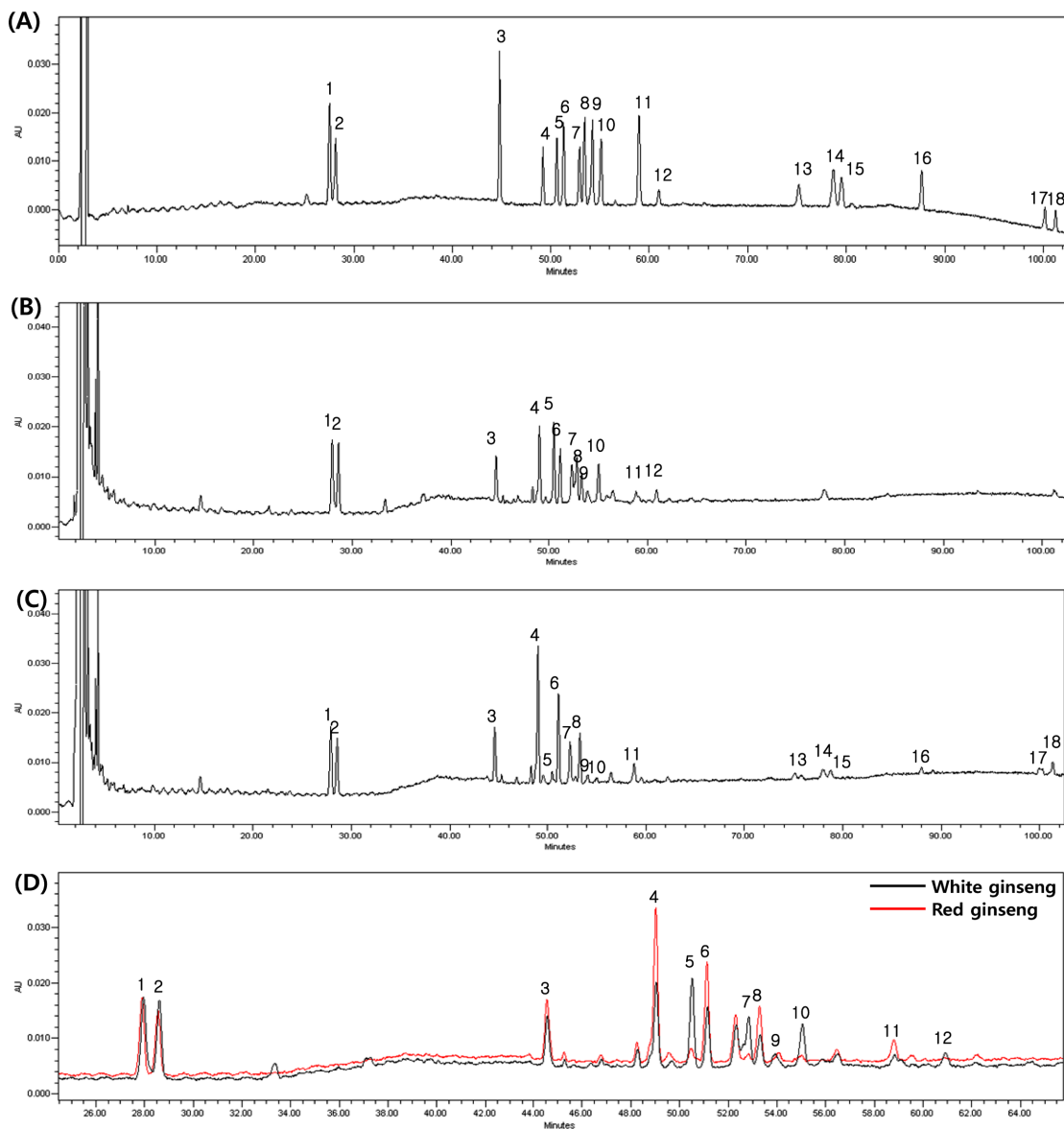


Fig. 1. HPLC chromatograms of ginsenoside standards (A), white ginseng (B), red ginseng (C) and overlap of white & red ginseng. 1: Rg₁, 2: Re, 3: Rf, 4: Rb₁, 5: m-Rb₁, 6: Rc, 7: m-Rc, 8: Rb₂, 9: Rb₃, 10: m-Rb₂, 11: Rd, 12: m-Rd, 13: Rk₃, 14: F2, 15: Rh₄, 16: Rg₃, 17: Rk₁, 18: Rg₅.

Table VI. The content of ginsenosides in white and red ginseng

| (Unit: mg/g) | | |
|-----------------------|---------------|--------------|
| Ginsenosides | White ginseng | Red ginseng |
| Rg ₁ * | 2.813±0.086 | 2.352±0.094 |
| Re** | 2.948±0.145 | 2.477±0.065 |
| Rf** | 1.161±0.029 | 1.469±0.070 |
| Rb ₁ *** | 2.676±0.136 | 4.557±0.140 |
| m-Rb ₁ *** | 3.301±0.085 | 0.575±0.185 |
| Rc* | 2.066±0.147 | 3.208±0.120 |
| m-Rc*** | 1.918±0.039 | 0.242±0.211 |
| Rb ₂ * | 1.400±0.257 | 2.073±0.050 |
| m-Rb ₂ *** | 1.995±0.076 | 0.279±0.073 |
| Rd* | 0.467±0.058 | 0.822±0.053 |
| m-Rd*** | 0.947±0.044 | N/D |
| Rb ₃ * | 0.899±0.319 | 0.419±0.096 |
| Rk ₃ * | N/D | 0.112±0.028 |
| Rh ₄ ** | N/D | 0.209±0.016 |
| Rg ₃ ** | N/D | 0.247±0.056 |
| Rk ₁ ** | N/D | 0.183±0.035 |
| Rg ₅ *** | N/D | 0.656±0.033 |
| Total*** | 22.816±0.941 | 19.998±0.514 |

p*<0.05, *p*<0.01, ****p*<0.001 by *t*-test

성 진세노사이드 Rb₁, Rb₂, Rc, Rd로 전환되고, 화학적으로 전환된 형태의 진세노사이드로 전환된다는 사실을 mass spectrometry를 활용하여 입증하였으나^{24,25)} 시판되는 각각의 백삼과 홍삼을 활용하여 시료의 동등성 확보에 한계가 있었고, 진세노사이드 함량을 mass값에 의한 상대적 함량%로 계산함으로써 정량값을 산출하지 못했다. 뿐만 아니라, 백삼과 홍삼 등의 품질평가에 mass를 활용한 방법을 범용으로 적용하기에는 한계가 있다. 따라서, 본 연구에서는 백삼과 홍삼 시료의 이질성을 극복하기 위하여 수삼을 세로로

반을 절개하여 각각 제조한 WG와 RG을 사용하였고, 본 연구진에 의해 순수 분리된 말로닐 진세노사이드 m-Rb₁, m-Rb₂, m-Rc, m-Rd의 표준품을 활용하여 malonyl ginsenosides와 ginsenosides의 함량을 분석하였다. Table VI과 Fig. 1에 나타난 바와 같이, PPT 계열 사포닌인 ginsenoside Rg₁과 Re는 RG의 2.352 mg/g과 2.477 mg/g보다 WG의 2.813 mg/g과 2.948 mg/g에서 높게 나타났다. 이러한 차이는 수삼을 고온으로 증속하는 제조과정을 거친 홍삼에서 ginsenoside Re와 Rg₁이 Rg₂, Rk₃, Rh₄와 같은 진세노사이드로 일부 전환되어 백삼보다는 홍삼에서 낮게 나타난 것으로 사료되었고, 백삼에서 검출되지 않았던 ginsenoside Rk₃와 Rh₄가 각각 RG에서 0.112, 0.209 mg/g으로 검출된 것으로도 예측할 수 있었다. 반면에 PPD 계열 사포닌인 ginsenoside Rb₁, Rb₂, Rc, Rd는 WG의 2.676, 2.066, 1.400, 0.467 mg/g보다 RG의 4.557, 3.208, 2.073, 0.822 mg/g에서 약 1.5배 가량 높게 나타났으나, 열에 의해 쉽게 분해되는 것으로 알려진 malonyl ginsenoside Rb₁, Rb₂, Rc, Rd는 WG에서 각각 3.301, 1.918, 1.995, 0.947 mg/g로 RG의 0.575, 0.242, 0.279 mg/g, 불검출보다 월등하게 백삼에서 높게 나타났으며, WG의 ginsenoside Rb₁, Rb₂, Rc, Rd 함량과 거의 비슷하거나 오히려 높게 나타나는 것을 확인할 수 있었다(Table VI). 이것은 고려인삼에 고농도로 함유되어 있는 malonyl ginsenoside Rb₁, Rb₂, Rc, Rd의 malonyl group이 열처리하는 홍삼 제조 과정에서 떨어져 중성 ginsenoside로 전환되었다는 것을 입증하였다(Fig. 2). 백삼과 홍삼에서의 malonyl ginsenoside와 malonyl기가 떨어진 중성 ginsenoside 함량의 합은 Fig. 3에서 보는 바와 같이 WG와 RG의 m-Rb₁과 Rb₁의 합이 각각 5.977 mg/g과 5.132 mg/g, m-Rc와 Rc의 합이 각각 3.984 mg/g과 3.450 mg/g, m-Rb₂와 Rb₂의 합이 각각 3.395 mg/g과 2.352 mg/g, m-Rd와 Rd의 합이 각각 1.414 mg/g과 0.822 mg/g으로 WG에서 RG보다 약간 높게 나타났는데, 이것은 홍삼을 제조하는 열처리 과정에서 ginsenoside Rb₁, Rb₂, Rc, Rd가 ginsenoside Rg₃, Rk₁, Rg₅등으로 일부

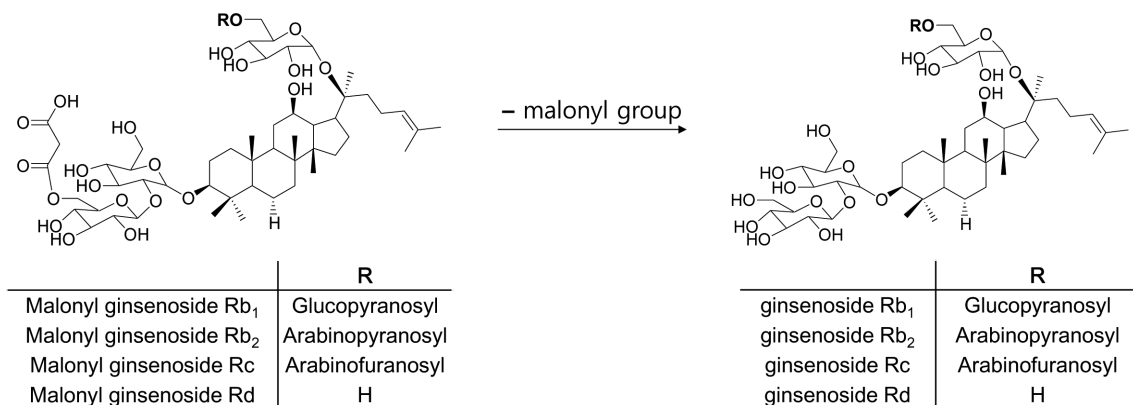


Fig. 2. The conversion process of ginsenoside Rb₁, Rb₂, Rc and Rd from malonyl ginsenoside Rb₁, Rb₂, Rc and Rd.

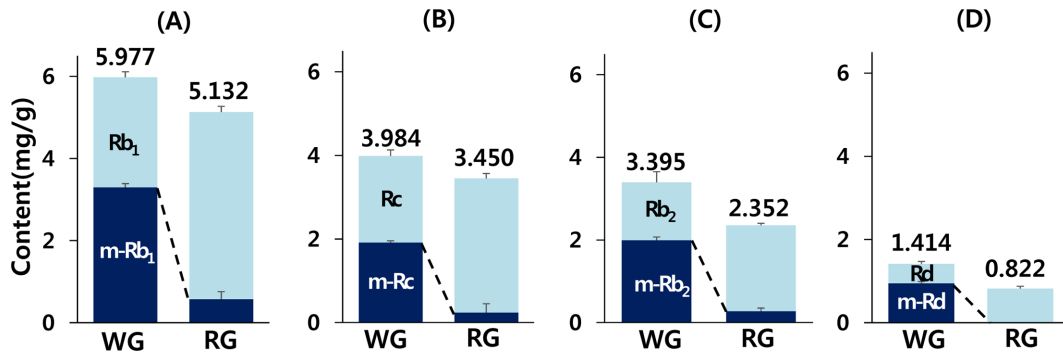


Fig. 3. Comparison of ginsenoside m-Rb₁ and Rb₁ (A), m-Rc and Rc (B), m-Rb₂ and Rb₂ (C), and m-Rd and Rd (D) in white and red ginseng. WG; white ginseng, RG; red ginseng.

전환되었기 때문인 것으로 사료되었다(Table VI, Fig. 1). 이러한 결과는 백삼의 품질규격을 위한 ginsenoside 분석시 malonyl ginsenoside가 반드시 포함되어야 한다는 것을 시사하였고, 향후 고려인삼의 부위별, 연근별, 추출방법별 등과 같은 다양한 응용연구를 수행할 필요성이 제시되었다.

결론

백삼과 홍삼을 비교한 기존 문헌들은 서로 다른 재배 환경의 수삼을 가공하거나 특정 제조사의 농축액 등을 이용함으로써 동등성 비교에 대한 한계점을 가지고 있었다. 본 연구는 백삼과 홍삼의 동등성 확보를 위하여 수삼을 세로로 절개하여 한쪽은 백삼, 다른 한쪽은 홍삼을 제조하여 두 시료의 일반성분 및 ginsenoside 함량을 분석하였다. 그 결과, 백삼과 홍삼의 이화학적 특성은 큰 차이가 없었으나, ginsenoside의 함량은 의미있는 차이를 확인했다. 특히, 백삼에 다량 함유되어 있는 m-Rb₁, m-Rb₂, m-Rc, m-Rd는 열처리 공정을 거치는 홍삼의 제조 과정 중에 분해되어 중성 ginsenoside Rb₁, Rb₂, Rc, Rd의 함량이 크게 증가하는 것을 확인하여 백삼의 품질규격을 위한 ginsenoside 분석시 ginsenoside Rg₁ 및 Rb₁의 함 뿐만 아니라 malonyl ginsenoside가 반드시 포함되어야 한다는 것을 강하게 시사하였다.

사사

본 결과물은 농림축산식품부의 재원으로 농림수산식품기술기획평가원의 수출전략기술개발사업(No.315049-05-1-SB010)의 지원을 받아 연구되었으며 이에 감사드립니다.

인용문헌

1. Son, H. J. and Ryu, G. H. (2009) Chemical compositions and antioxidant activity of extract from a extruded white ginseng.

J. Korean Soc. Food Sci. Nutr. **38**: 946-950.
 2. Park, J. D., Wee, J. J., Kim, Y. S., Kim, S.K. and Park, K. H. (1996) A comparative biological study of the rhizome and main root from red and white ginsengs. *Korean J. Ginseng Sci.* **20**: 256-261.
 3. Yun, T. K., Lee, Y. S., Lee, Y. H. and Yun, H. Y. (2001) Cancer chemopreventive compounds of red ginseng produced from *Panax ginseng* C.A. Meyer. *J. Ginseng Res.* **25**: 107-111.
 4. Lee, S. E., Lee, S. U., Bang, J. K., Yu, Y. J. and Seong, R. S. (2004) Antioxidant activities of leaf, stem and root of *Panax ginseng* C.A. Meyer. *Korean J. Medicinal Crop Sci.* **21**: 184-190.
 5. Nam, K. Y. (2005) The comparative understanding between red ginseng and white ginsengs, processed ginsengs (*Panax ginseng* C.A. Meyer). *J. Ginseng Res.* **29**: 1-18.
 6. Kong, B. M., Park, M. J., Min, J. W., Kim, H. B., Kim, S. H., Kim, S. Y. and Yang, D. C. (2008) Physic-chemical characteristics of white, fermented and red Ginseng extracts. *J. Ginseng Res.* **32**: 238-243.
 7. Im, B. O., Cho, B. O. and Ko, S. K. (2014) Changes in the contents of prosapogenin in the skin white ginseng(*Panax ginseng*) depending on extraction batches. *Kor. J. Pharmacogn.* **45**: 315-319.
 8. Liu, Z., Li, Y., Li, X., Ruan, C. C. Wang, L. J. and Sun, G. Z. (2012) The effects of dynamic changes of malonyl ginsenosides on evaluation and quality control of *Panax ginseng* C.A. Meyer. *J. Pharm. Biomed. Anal.* **64-65**: 56-63.
 9. Du, X. W., Wills, R. B. H. and Stuart, D. L. (2004) Changes in neutral and malonyl ginsenosides in American ginseng (*Panax quinquefolium*) during drying, storage and ethanolic extraction. *Food Chemistry.* **86**: 155-159.
 10. MacCrehan, W. A. and White, C. M. (2013) Simplified ultrasonically- and microwave-assisted solvent extractions for the determination of ginsenosides in powdered *Panax ginseng* rhizomes using liquid chromatography with UV absorbance or electrospray mass spectrometric detection. *Anal. Bioanal.*

- Chem.* **405**: 4511-4522.
11. Han, J. S., Lee, G. S., Tak, H. S., Kim, J. S., Ra, J. W. and Choi, J. E. (2014) Change of neutral ginsenoside contents in red and fresh ginseng (*Panax ginseng* C. A. Meyer) by hydrolysis. *Korean J. Medicinal Crop. Sci.* **22**: 23-31.
 12. Kim, H. J., Kwak, I. A., Kim, H. J., Ahn, J. S. and Son, Y.B. (2013) A study on the amendment scheme of ginsenoside content standard regulation for red ginseng products in Korea. *J. Food Hyg. and Safety.* **28**: 24-30.
 13. 식품의약품안전청(2014) 식품공전, 서울
 14. Dubois, M., Gillers, K. A., Hamilton, K., Rebers, P. A. and Smith, F. (1956) Colorimetric method for determination of sugar and related substance. *Anal. Chem.* **28**: 350-352.
 15. Son, H. J. and Ryu, G. H. (2009) Chemical compositions and antioxidant activity of extract from a extruded white ginseng. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* **38**: 946-950.
 16. Slinkard, K. and Singleton, V. L. (1977) Total phenol analyses: automation and comparison with manual methods. *Am. J. Enol. Vitic.* **28**: 49-55.
 17. Bitter, T. and Muir, H. M. (1962) A modified uronic acid carbazole reaction. *Anal. Biochem.* **4**: 330-334.
 18. Choi, K. J. and Kim, D. H. (1985) Studies on the lipid components of fresh ginseng, red ginseng and white ginseng. *Kor. J. Pharmacogn.* **15**: 141-150.
 19. Lee, J. H. and Lee, S. R. (1994) Some physiological activity of phenolic substances in plant foods. *Korean J. Food Sci. Technol.* **26**: 317-323.
 20. Lee, S. D. and Okuda, H. (1990) Effect of acidic polysaccharide of Korean red ginseng on lipolytic action of toxohormone-L from cancerous scites fluid. *J. Ginseng Res.* **14**: 67-73.
 21. Kwak, Y. S., Shin, H. J., Song, Y. B., Kyung, J. S., Wee, J. J. and Park, J. D. (2005) Effect of oral administration of red ginseng acidic polysaccharide (RGAP) on the tumor growth inhibition. *J. Ginseng Res.* **29**: 176-181.
 22. Ha, D. C. and Ryu, G. H. (2005) Chemical components of red, white and extruded root ginseng. *Korean Soc. Food Sci. Nutr.* **34**: 247-254.
 23. Seol, S. Y., Kim, B. R. Hong, S. C., Yoo, J. H., Lee, K. H., Lee, H. J., Park, J. D., and Pyo, M. K. (2014) The effective preparation of protopanaxadiol saponin enriched fraction from ginseng using the ultrafiltration. *Nat. Prod. Sci.* **20**: 58-64.
 24. Wu, W., Sun, L., Zhang, Z., Guo, Y. and Liu, S. (2015) Profiling and multivariate statistical analysis of *Panax ginseng* based on ultra-high-performance liquid chromatography coupled with quadrupole-time-of-flight mass spectrometry. *J. Pharm. Biomed. Anal.* **107**: 141-150.
 25. Zhang, H. M., Li, S. L., Zhang, H., Wang, Y., Zhao, Z. L., Chen, S. L. and Xu, H. X. (2012) Holistic quality evaluation of commercial white and red ginseng using a UPLC-QTOF-MS/MS-based metabolomics approach. *J. Pharm. Biomed. Anal.* **62**: 258-273.

(2015. 12. 31 접수; 2016. 1. 25 심사; 2016. 2. 2 게재확정)