

한국인삼과 중국인삼의 주요 헤드스페이스성분 조성 비교

손현주* · 허정남 · 노길봉 · 김만욱

한국인삼연초연구원
(1997년 10월 14일 접수)

A Comparison of the Composition of the Major Headspace Volatiles Between the Korean Ginseng and the Chinese Ginseng

Hyun-Joo Sohn*, Jeong-Nam Heo, Kil-Bong Nho and Man-Wook Kim

Korea Ginseng and Tobacco Research Institute
(Received October 14, 1997)

Abstract : The headspace volatiles of the Korean ginseng and the Chinese ginseng were extracted using the SepPak C18 cartridge (Wasters Co.) and were analyzed using GC/MSD. The overall GC pattern of the headspace volatiles of the Chinese ginseng was similar to that of the Korean ginseng, but the composition ratios of the two major components, β -panasinsene to β -muurolene, were quite different between them. The composition ratios of β -panasinsene to β -muurolene of the Korean red and white ginseng were 1.02 ± 0.28 (n=19) and 1.49 ± 0.55 (n=14), respectively. However the composition ratios of the Chinese red and dried ginseng were 0.58 ± 0.19 (n=41) and 0.57 ± 0.17 (n=28), respectively, which were significantly lower than those of the Korean ginseng at 1% level. The composition ratio of the two major headspace volatile components, β -panasinsene to γ -muurolene, is thought to be as a useful indicator for differentiating the Chinese ginseng with the Korean ginseng.

Key words : Korean ginseng, chinese ginseng, headspace volatiles, composition ratio, β -panasinsene, β -muurolene.

서 론

인삼의 향기성분 연구는 1966년 일본의 Takahashi¹⁾가 인삼의 에테르추출물중 고비점분획으로부터 panaxynol을 분리 동정한 것이 시초라고 할 수 있으나 연구가 본격적으로 진행된 것은 capillary GC column이 널리 보급되기 시작한 1980년대초 부터이다.

Iwabuchi 등²⁾은 GC/MS를 이용하여 백삼의 염기성 분획에서 13종의 pyrazine계 화합물을 동정하고 이들 성분중 3-sec-butyl-2-methoxy-5-methyl pyrazine이 인삼의 특징적인 향기성분이라고 보고하였으며 ether추출물로부터 ginsenosol, panasinsenosol A, panasinsenosol B, (+)-spathulenol, (-)-4 β ,10 α -aro-

madendranediol, (-)-neointermedeol 등의 sesquiterpene계 알코올류와 α -panasinsene, α -panasinsene, α -neoclovene, β -neoclovene등의 sesquiterpene계 탄화수소류를 분리하였다. 또 김 등³⁾과 Zhang 등⁴⁾은 인삼의 증류성분중 β -patchoulene, (E)- β -farnesene, eremophilene, β -bisabolene등 분자량이 204인 sesquiterpene계 탄화수소류를 인삼의 주요 향기성분으로 동정한 바 있으며 박 등⁵⁾은 수삼을 냉동건조시 증류되는 성분중 pyrazine계 화합물 10여 종을 동정하였고 고 등⁶⁾은 인삼속 식물의 정유성분을 분석한 결과 재배지역에 따라 정유성분의 조성이 약간 상이하다고 보고하였다. 그러나 이들 연구는 주로 향기성분의 분리 및 동정에 치중되어 있으며

우리나라 인삼과 외국인삼 간의 향기성분 조성을 비교한 연구결과는 거의 보고되어 있지 않다.

본 연구에서는 한국인삼과 중국인삼 중 휘발성이 강한 향기성분의 조성차이를 규명할 목적으로 Sep-Pak C₁₈ cartridge를 사용하여 헤드스페이스성분을 포집하고 GC 및 GC/MSD로 분석한 결과 주요 헤드스페이스성분인 β -panasinsene과 γ -muurolene의 조성비가 한국인삼과 중국인삼 간에 현저한 차이를 나타내었기에 이를 보고하고자 한다.

재료 및 방법

1. 인삼시료

(1) 한국인삼

한국홍삼시료는 한국담배인삼공사에서 제조한 천삼(天蔘), 지삼(地蔘) 및 양삼(良蔘)을 사용하였고 한국백삼시료는 시판 직삼 및 곡삼을 시료로 사용하였다. 각 시료는 지근중 중미와 세미를 제거하고 헤드스페이스성분을 추출하기 직전에 20 mesh 크기로 분쇄하였다.

(2) 중국인삼

중국산 홍삼시료는 1993년 6월 중국 길림성(吉林省) 연변조선족자치주(延 朝鮮族自治州)의 안도(安圖), 무송(撫松), 용정(龍井), 화룡(和龍), 둔화(敦化), 왕청(汪淸), 연길(延吉) 등 7개 지역에서 수집한 9종과 1994년 5월 중국 길림성의 안도, 왕청, 둔화, 교하, 용정, 장백(長白), 무송, 정우(靖宇), 통화(通化), 집안(集安), 화전(樺甸), 임강(臨江) 등 12개 지역 및 요령성(遼寧省)의 신빈(新賓), 환인(桓仁) 등 2개 지역에서 수집한 45종 등 54종을 사용하였다. 백삼시료는 1993년 6월 중국 길림성 연변조선족자치주의 안도, 무송, 용정, 화룡, 둔화, 왕청, 연길, 길림 등 8개 지역에서 수집한 10종, 1994년 5월 중국 길림성의 안도, 왕청, 둔화, 교하, 용정, 무송, 정우, 통화, 집안, 화전 등 10개 지역 및 요령성의 신빈, 환인 등 2개 지역에서 수집한 26종 등 36종을 사용하였다. 각 시료는 동체직경, 동체길이, 뇌두발육상태, 색택, 지근발달상태, 개체중량 등 외관특성과 뇌두경혼적법¹⁾으로 년근을 조사한 후 중미이하를 제거하고 헤드스페이스성분을 추출하기 직전에 20 mesh 크기로 분쇄하였다.

2. 헤드스페이스성분의 추출

인삼시료 분말 10 g을 Fig. 1에서 보는 바와 같이

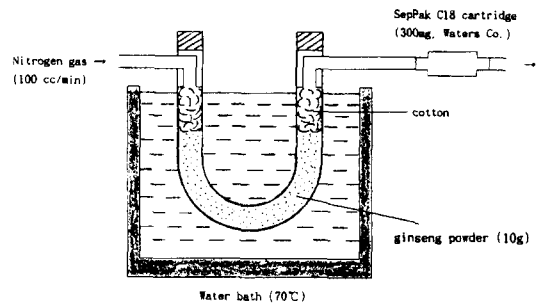


Fig. 1. The adsorption scheme of the headspace volatile components on the adsorbent, Sep-Pak C₁₈ cartridge from the ginseng samples.

U자 모양의 유리관(내경 10 mm, 높이 10 cm, 총길이 25 cm)에 넣고 분당 100 cc의 질소기체를 흘려주면서 70°C에서 2시간 가온하였다. 이때 휘발되는 헤드스페이스성분을 Sep-Pak C₁₈ cartridge(Waters사 제품)에 포집한 후 n-hexane으로 추출하여 GC(Hewlett-Packard사 제품, model 5890 Series II) 및 GC/MSD(Fison사 제품, model MD 800)로 분석하였다.

3. 헤드스페이스성분의 분석

GC 분석시 column은 Supelcowax 10 fused silica capillary(0.25 mm ID×30 μ m, 0.25 μ m, Supelco사 제품)를 사용하였고 column oven의 온도는 80°C에서 3분간 유지시킨 후 분당 2°C씩 240°C까지 승온시켰으며 검출기는 flame ionization detector(FID)를 사용하였다. GC/MSD 분석시 column과 column oven의 온도는 GC 분석시와 동일한 조건을 사용하였고 검출기는 mass selective detector(MSD)를 사용하였다. 한편 헤드스페이스성분은 GC chromatogram 상에서 표준품과 retention time을 대조하거나 GC/MSD 분석 후 mass spectrum을 Wiley Library 및 Nist Library와 대조하여 동정하였다.

4. β -panasinsene과 γ -muurolene 조성비에 대한 유의차 검정

GC chromatogram 상에서 peak 면적을 기준으로 β -panasinsene과 γ -muurolene 조성비(β -panasinsene/ γ -muurolene)를 계산하고 한국인삼과 중국인삼의 조성비에 대한 유의차를 student-t test로 검정하였다.

결과 및 고찰

한국홍삼과 중국홍삼의 헤드스페이스성분의 GC

패턴은 Fig. 2에서 보는 바와 같다. 한국홍삼과 중국홍삼에서는 각각 30여 개의 헤드스페이스성분이 검출되었는데 그 패턴은 대체로 유사하였으나 주요 헤드스페이스성분의 조성은 약간 상이하였다. 즉 한국홍삼에서는 9번, 20번, 21번 및 29번 peak 성분의 조성비가 높았던 반면에 중국홍삼에서는 16번, 20번, 21번 및 29번 peak 성분의 조성비가 비교적 높았으며 특히 9번 peak 성분과 16번 peak 성분의 조성비가 다른 것으로 나타났다.

9번 peak 성분의 mass fragment pattern은 m/z (relative intensity, %) 41(21), 55(18), 67(10), 79(19), 91(41), 122(39), 133(51), 147(30), 161(100), 175(16), 189(28), 204(M⁺, 28)를 나타내었는데 Wiley Library

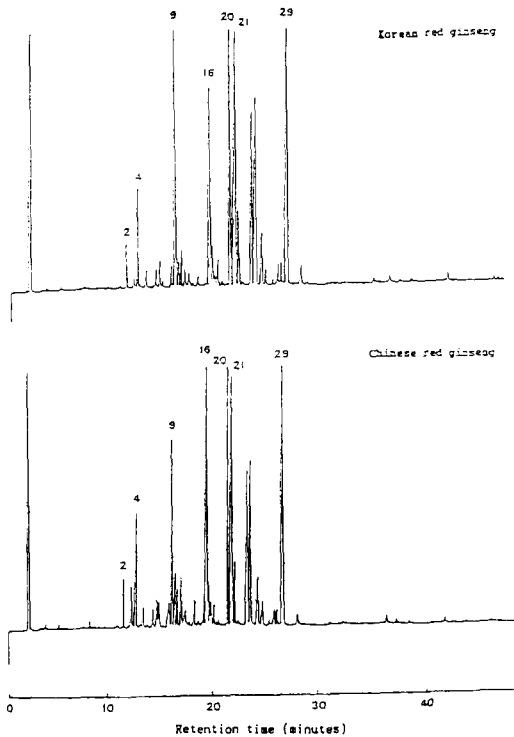


Fig. 2. The gas chromatographic patterns of the headspace volatiles extracted from the Korean red ginseng and the Chinese red ginseng. The GC column used was a Supelcowax 10 fused silica capillary(0.25 mm ID×30 m, 0.25 μ m thick, Supelco); the column oven temperature was elevated at the rate of 4°C per minute from 80°C to 240°C; and the headspace volatile components were identified using a mass selective detector (MSD). 9, β -panasinsene; 16, γ -muurolene.

및 Nist Library와 대조하고 표준품과 retention time을 대조하여 이 성분을 분자량이 204이고 sesquiterpene계 화합물인 β -panasinsene으로 동정하였고 16번 peak 성분의 mass fragment pattern은 m/z (relative intensity, %) 41(13), 55(8), 69(10), 79(11), 93(21), 105(29), 119(26), 133(21), 147(16), 161(100), 189(26), 204(M⁺, 13)로 β -panasinsene과 매우 유사하였으나 표준품과 retention time을 대조하여 이 성분을 분자량이 204이고 sesquiterpene계 화합물인 γ -muurolene으로 동정하였다.

β -Panasinsene은 1975년 일본의 Yoshihara와 Hirose¹²⁾가 고려인삼의 정유에서 처음 동정하였으며 Iwabuchi 등⁴⁾은 인삼 에테르추출물의 중성분획에서, 고 등¹⁰⁾은 인삼속 식물의 수증기증류 동시추출법(SDE법)에 의하여 추출한 정유에서 주요 sesquiterpene계 화합물로 분리 동정한 바 있다. 그러나 현재까지 고려인삼의 정유에서 동정된 40여 종의 sesquiterpene계 화합물²⁻⁸⁾ 중 γ -muurolene은 보고된 적이 없으므로 16번 peak 성분의 구조에 관해서는 앞으로 더 확인할 필요가 있다고 판단된다.

Fig. 3은 한국인삼과 중국인삼의 헤드스페이스성분 중 γ -panasinsene과 γ -muurolene 조성비(β -panasinsene/ γ -muurolene)를 비교한 것이다. 한국홍삼의 β -panasinsene과 γ -muurolene 조성비는 평균 1.29 ± 0.60 (0.68~1.63, n=9)로 β -panasinsene의 peak 면적

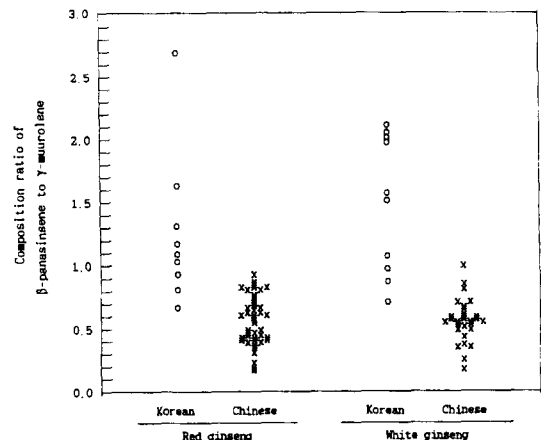


Fig. 3. The distribution of the composition ratio of β -panasinsene to γ -muurolene between the Korean ginseng and the Chinese ginseng. o, Korean ginseng; x, Chinese ginseng.

Table 1. The difference of the composition ratios of β -panasinsene to γ -muurolene in the headspace volatiles between the Korean red ginseng and the Chinese red ginseng according to the collection place

Sample	Collection place	n	Mean \pm S.D.	d	t_d	Remarks
Korean		9	1.29 \pm 0.60			
Chinese	Yanbian area	15	0.54 \pm 0.14	0.75	3.69**	>2.82($P_{0.01}(df=22)$)
	Fusong area	14	0.58 \pm 0.21	0.71	3.42**	>2.83($P_{0.01}(df=21)$)
	Tonghua area	7	0.66 \pm 0.21	0.63	2.93*	>2.14($P_{0.01}(df=14)$)
	Liaoning area	5	0.61 \pm 0.24	0.68	3.00*	>2.18($P_{0.01}(df=12)$)
	Overall	41	0.58 \pm 0.19	0.71	3.51**	>2.69($P_{0.01}(df=48)$)

Table 2. The difference of the composition ratios of β -panasinsene to γ -muurolene in the headspace volatiles between the Korean white ginseng and the Chinese dried ginseng according to the collection place

Sample	Collection place	n	Mean \pm S.D.	d	t_d	Remarks
Korean		10	1.50 \pm 0.54			
Chinese	Yanbian area	11	0.56 \pm 0.16	0.94	5.30**	>2.86($P_{0.01}(df=19)$)
	Fusong area	8	0.53 \pm 0.19	0.97	5.29**	>2.92($P_{0.01}(df=16)$)
	Tonghua area	4	0.67 \pm 0.27	0.83	3.81**	>3.06($P_{0.01}(df=12)$)
	Liaoning area	5	0.57 \pm 0.05	0.93	5.40**	>3.01($P_{0.01}(df=13)$)
	Overall	28	0.57 \pm 0.17	0.71	3.51**	>2.69($P_{0.01}(df=48)$)

이 γ -muurolene보다 높은 경향이였다. 이에 비하여 중국홍삼에서는 길림성과 요령성의 12개 지역에서 수집한 41개 시료 모두 γ -muurolene의 peak 면적이 β -panasinsene보다 높았으며 β -panasinsene과 γ -muurolene 조성비는 평균 $0.58\pm 0.19(0.18\sim 0.95, n=41)$ 로 한국홍삼과 1% 수준에서 유의차가 있었다(Table 1). 산지별로는 연변지역 $0.54\pm 0.14(0.36\sim 0.75, n=15)$, 무송지역 $0.58\pm 0.21(0.18\sim 0.87, n=14)$, 통화지역 $0.66\pm 0.21(0.41\sim 0.95, n=7)$, 요령성 지역 $0.61\pm 0.24(0.37\sim 0.89, n=5)$ 로 산지에 따라 큰 차이가 없었다.

한편 한국백삼의 β -panasinsene과 γ -muurolene 조성비는 평균 $1.49\pm 0.55(0.72\sim 2.12, n=14)$ 로 시료에 따라 편차가 심하였으나 대체로 β -panasinsene의 peak 면적이 β -muurolene보다 높은 경향이였다. 이에 비하여 중국건삼에서는 통화지역에서 수집한 시료 1구를 제외하고는 27개 시료 모두 γ -muurolene의 peak 면적이 β -panasinsene보다 높았으며 β -panasinsene과 γ -muurolene 조성비가 평균 $0.57\pm 0.17(0.17\sim 1.01, n=28)$ 로 한국백삼과 1% 수준에서 유의차가 있었다(Table 2). 산지별로는 연변지역 $0.56\pm 0.16(0.37\sim 0.66, n=11)$, 무송지역 $0.53\pm 0.19(0.17\sim 0.85, n=8)$, 통화지역 $0.67\pm 0.27(0.36\sim 1.01, n=4)$, 요령성지역 $0.57\pm 0.05(0.50\sim 0.61, n=5)$ 로 중국홍삼

의 경우와 마찬가지로 산지에 따라 큰 차이가 없었다.

우리나라 인삼의 주요 헤드스페이스성분 조성비가 중국인삼보다 시료에 따라 개체편차가 심하게 나타난 원인은 인삼의 수확시기와 관련이 있을 것으로 추측된다. 즉 중국에서는 대부분 9월 중순에 인삼을 수확되는 반면에 우리나라의 인삼 수확적기는 홍삼포가 9~10월, 백삼포가 8~10월로 중국보다 비교적 길므로 주요 헤드스페이스성분 조성비가 인삼의 수확시기에 따라 달라질 가능성이 있다.^{13,14)} 그러나 중국의 인삼 재배지역이 우리나라보다 위도상 5~7도 북쪽에 위치하고 있어 연평균 기온, 무상기일, 일조시간, 강수량 등의 기후조건이 우리나라와 큰 차이가 있으며 지역에 따라서는 재배방식도 우리나라와 다르므로 중국인삼의 주요 헤드스페이스성분 조성비가 우리나라 인삼과 차이를 나타낸 원인은 인삼의 수확시기보다는 이러한 재배환경의 차이에 기인하는 것으로 추정된다.^{14, 16)}

결론적으로 인삼의 헤드스페이스성분 중 β -panasinsene과 γ -muurolene의 조성비는 한국인삼과 중국인삼을 구별하는 지표로 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

초 록

한국인삼과 중국인삼의 헤드스페이스성분을 Sep-

Pak C₁₈ cartridge를 이용하여 추출하고 GC 및 GC/MSD로 분석한 결과 한국산 홍삼과 백삼의 주요 헤드스페이스성분인 β -panasinsene과 γ -muurolene 조성비(β -panasinsene/ γ -muurolene)가 각각 1.02 ± 0.28 (n=19)와 1.49 ± 0.55 (n=14)이었던 반면에 중국산 홍삼과 전삼의 조성비는 0.58 ± 0.19 (n=41)과 0.57 ± 0.17 (n=28)로 한국인삼과 1% 수준에서 유의차를 나타내었다. 따라서 헤드스페이스성분 중 β -panasinsene과 γ -muurolene 조성비는 한국인삼과 중국인삼을 구별하는 지표로 활용될 수 있을 것으로 판단된다.

인 용 문 헌

1. Takahashi, M. and Yoshikura, M. : *Yakugaku Zasshi* **86**, 1051 (1966).
2. Iwabuchi, H., Yoshikura, M., Obata, S. and Kamisako, W. : *Yakugaku Zasshi* **104(9)**, 951 (1984).
3. Iwabuchi, H., Yoshikura, M., Ikawa, Y. and Kamisako, W. : *Chem. Pharm. Bull.* **35(5)**, 1975 (1987).
4. Iwabuchi, H., Yoshikura, M. and Kamisako, W. : *Chem. Pharm. Bull.* **36(7)**, 2447 (1988).
5. Iwabuchi, H., Yoshikura, M. and Kamisako, W. : *Chem. Pharm. Bull.* **37(2)**, 509 (1989).
6. 김만옥, 최강주, 위재준 : Proc. 4th Int'l Ginseng Symp. 185 (1984).
7. 김만옥, 박래정 : 한국농화학회지 **27(4)**, 259 (1984).
8. Zhang, H. X., Sun, Y. X., Wang, S. Q., Jiang, W. P. and Yang, L. R. : *KeXue Tongbao* **30**, 195 (1985); in Tang, W. and Eisenbrandt, G.(Eds.), "Chinese Drugs of Plant Origin", Springer-Verlag, Berlin (1992), pp. 721-722.
9. 박훈, 손현주, 조병구 : 고려인삼학회지 **14(3)**, 353 (1990).
10. 고성룡, 최강주, 김영희 : 고려인삼학회지 **20(1)**, 42 (1996).
11. 이장호, 이명구, 최광태, 이성식 : 고려인삼학회지 **20(1)**, 72 (1996).
12. Yoshihara, K. and Hirose, Y. : *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **48(7)**, 2078 (1975).
13. 박명규편 : 고려인삼, 한국인삼연초연구원, 대전, p. 25 (1993).
14. 박명규편 : 최신고려인삼(재배편), 한국인삼연초연구원, 대전, pp. 126-128 (1996).
15. 李向高主編 : 人參史話, 中國農業科技出版社, 北京, pp. 4-5 (1992).
16. 楊繼祥主編 : 葯用植物栽培學, 農業出版社, 北京, p. 139 (1993).