



Research Article

Monitoring of ginsenoside composition and contents in acetic acid soaking-treated *taegeuk* ginseng using response surface analysis

반응표면분석법을 이용한 초산침지처리 태극삼의 진세노사이드 성분과 함량 모니터링

Gee-Dong Lee*

이기동*

Department of Biofood Science and Technology, Joongbu University, Geumsan 327136, Korea

중부대학교 바이오식품학전공

Abstract The study aimed to use response surface methodology (RSM) to monitor changes in the composition and contents of ginsenosides as a result of soaking fresh ginseng in an acetic acid solution during the manufacturing process of *taegeuk* ginseng, resulting in investigating the dynamic changes in protopanaxadiol and protopanaxatriol ginsenosides. The R^2 of ginsenoside Rb₁, Rb₂, Re, Rf, Rg₁, and total model formulas were 0.8420 ($p < 0.1$), 0.8422 ($p < 0.1$), 0.9183 ($p < 0.05$), 0.9237 ($p < 0.05$), 0.9007 ($p < 0.05$), and 0.9236 ($p < 0.05$), respectively. Prolonged soaking of protopanaxadiol ginsenoside Rb₁, Rb₂, Rb₃, and Rc in high acetic acid concentrations released all sugars from the OH at position 20 of aglycone, resulting in relatively large amount of Rg₃ being formed. Under similar conditions, protopanaxatriol ginsenoside Re and Rf were also converted to Rg₁, Rg₂, and Rh₁ due to sugars released from OH at positions 6 and 20 of aglycone. Rg₂ increased on conversion from Re; however, at high acetic acid concentrations, it was immediately converted to Rh₁, resulting in a relative decrease. The total ginsenoside contents decreased with increase in the acetic acid solution soaking time. Thus, RSM confirmed that specific ginsenosides were reduced and other ginsenosides formed during the manufacturing process of *taegeuk* ginseng.

Keywords *taegeuk* ginseng, acetic acid soaking, ginsenosides, RSM, monitoring



OPEN ACCESS

Citation: Lee GD. Monitoring of ginsenoside composition and contents in acetic acid soaking-treated *taegeuk* ginseng using response surface analysis. Korean J Food Preserv, 29(3), 418-427 (2022)

Received: January 20, 2022

Revised: March 24, 2022

Accepted: March 26, 2022

*Corresponding author

Gee-Dong Lee

Tel: +82-41-750-6291

E-mail: geedlee@jbm.ac.kr

Copyright © 2022 The Korean Society of Food Preservation. This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서론

태극삼은 맛과 향이 홍삼과 유사하여 일본, 대만, 홍콩 등에서 세절된 얇은 절편을 따뜻한 물로 장시간 우려내면서 즐겨 마시는 중요한 수출 품목(Lee와 Oh, 1995)이지만, 태극삼이 주로 생산되고 있는 우리나라에서는 널리 알려지지 않았다.

태극삼은 동남아시아 시장에서 홍삼의 수요가 급격히 증가하던 70년도에, 우리나라의 홍삼 전매제도의 시행으로 홍삼의 공급이 부족해지자 민간업자들이 홍삼 대체 품목으로 수출상품화한 것이다(Jang과 Jeong, 2014). 태극삼은 외형적으로 홍삼과 피부 백삼의 중간적 특성이 있

으나, 국내에서는 별도의 분류체계 없이 백삼으로 분류되고 있으며, 가공방법에서 원료 수삼의 증숙과 건조를 여러번 반복하여 검붉은 색을 나타내는 홍삼과는 달리, 원료 수삼을 열탕 담금 또는 증자하여 표피층만이 갈색을 나타내고 몸통의 내부는 백색이거나 아주 연한 담갈색을 나타내는 태극 모양으로 제조된다(Jang과 Jeong, 2014; Lee와 Oh, 1995).

태극삼은 태극 본삼, 태극 미삼 그리고 기타 태극삼류로 분류하며, 열탕침지공정이 홍삼가공의 증삼공정과 같이 열의 반응에 의해 사포닌이 많이 분포된 표피조직의 호화를 일으키는 과정으로 이루어져 있다(Jang과 Jeong, 2014). 초기 태극삼의 일반적인 제조방법은 수삼을 75-90℃의 열탕에서 20-25분간 침지한 후 60℃ 이하에서 건조하여 제조했으나, 최근 열처리 방법으로 홍삼의 증숙 과정이 그대로 도입되면서 태극삼 제조업체별로 다양한 증숙 및 건조 방법이 개발되어 태극삼 제조방법으로 널리 사용되고 있다(Ko 등, 1994; Lee와 Oh, 1995).

일반적으로 가공 인삼의 항산화 효과는 태극삼, 홍삼, 흑삼 등 제품의 종류에 따라 많은 차이가 있으며, 흑삼의 경우 열처리 중 Maillard 반응에 의해 생성된 갈변 물질이 홍삼보다 2배나 더 많아 높은 항산화 효능이 있는 것으로 알려져 있으나, 갈변이 많이 진행되지 않은 태극삼은 홍삼보다 항산화 효능이 더 낮은 것으로 알려져 있다(Kim 등, 2015). 태극삼, 홍삼 및 흑삼의 폴리페놀 함량은 흑삼이 8 mg/g으로 가장 많으나, 홍삼 4 mg/g, 태극삼 3 mg/g으로, 그 함량이 상대적으로 낮은 것은 증숙횟수나 열처리 시간이 증가함에 따라 폴리페놀 함량도 증가하는 것이 그 원인으로 알려져 있다(Han 등, 1992; Kim 등, 2015).

인삼의 진세노사이드 성분 중 시판 백삼의 Rg₁, Re, Rb₁의 평균 함량은 2.32, 2.35, 2.80 mg/g으로 조사되었으나, 일부 열처리가 된 시중 태극삼의 Rg₁, Re, Rb₁은 2.62, 2.13, 2.80 mg/g으로 백삼에 비해 Rg₁과 Rb₁은 증가하고 Re는 감소하는 것으로 알려져 있다(Hwang 등, 2005). 그러나 시판 태극삼의 총진세노사이드 함량은 평균 7.55 mg/g으로 기존의 백삼 진세노사이드의 함량과 유사하여 백삼 진세노사이드가 열처리에 따라 다양한 종류로 변환되는 것으로 알려져 있다(Hwang 등, 2005; Lee 등, 2013b).

본 연구에서는 태극삼의 제조과정 중 인삼의 표피층만

갈색으로 변화시키면서 홍삼의 우수한 기능성 성분인 ginsenoside Rg₃, Rh₁ 등이 많이 발현되도록 하고자 하였다. 따라서 원료 수삼을 증숙 전에 초산 용액에 침지하여 표피층을 갈색화할 수 있을 정도의 적은 열처리로 태극삼을 제조하였으며, 반응표면분석을 이용하여 초산용액 침지에 의한 태극삼 진세노사이드의 변화과정을 모니터링 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 재료

본 실험에 사용된 수삼은 충남 금산에서 가을에 수확한 4년근 수삼을 깨끗이 세척하여 0℃ 냉동고에 보관하면서 사용하였다. 본 실험에 사용한 시약은 acetic acid(Samchun Chemical, Seoul, Korea), methanol(JT Baker, Philipsburg, PA, USA), ginsenosides(Wako, Osaka, Japan), acetonitrile(JT Baker, Philipsburg, PA, USA), ethanol(Samchun Chemical, Seoul, Korea) 등이다.

2.2. 침지, 증숙 및 건조 방법

수삼의 침지는 원료 수삼을 37℃의 5, 10, 15, 20, 25% 초산 용액에 0.5, 1.5, 2.5, 3.5, 4.5시간 침지한 후 홍삼제조기(Red ginseng maker, HD-WH210, Habdongjeongmil gigong, Anyang, Korea)에서 95℃로 1시간 증숙하였다. 증숙된 인삼은 50℃에서 30시간 건조한 후 상온에서 수분이 14% 이하가 될 때까지 건조하였다.

2.3. 실험계획

본 실험에서는 인삼의 초산용액 침지, 증자 및 건조 과정을 통해 새로운 태극삼을 제조하면서, ginsenosides 성분 및 함량을 모니터링하고자 실험계획에 의한 반응표면분석법을 이용하였다. 실험계획은 중심합성 실험계획법(Myers, 1971; Park, 1991)에 따라 실험을 설계하였으며, 반응표면 회귀분석은 protopanaxadiol ginsenoside Rb₁, Rb₂, Rb₃, Rc, Rd, Rg₃과 protopanaxatriol ginsenoside Re, Rf, Rg₁, Rg₂, Rh₁, 그리고 총진세노사이드 함량을 SAS program(ver. 9.4, SAS Institute Inc., Cary, NC, USA)을 사용하여 반응표면분석을 하였다(SAS, 1988). 중심합성

실험계획법으로 설계된 태극삼 제조의 요인변수는 침지용 초산용액 농도(X_1)와 침지 시간(X_2)으로 -2, -1, 0, 1, 2로 다섯 단계로 부호화하여 실험값을 Table 1, 2에 나타내었다. 또한, 이들 요인변수에 영향을 받는 반응변수들은

ginsenoside $Rb_1(Y_1)$, $Rb_2(Y_2)$, $Rb_3(Y_3)$, $Rc(Y_4)$, $Rd(Y_5)$, $Rg_3(Y_6)$, $Re(Y_7)$, $Rf(Y_8)$, $Rg_1(Y_9)$, $Rg_2(Y_{10})$, $Rh_1(Y_{11})$ 및 total ginsenoside(Y_{12})로 하고, 3회 반복 측정하여 그 평균값을 회귀분석에 사용하였다.

Table 1. Central composite design and contents of protopanaxadiol ginsenosides for response surface analysis of the acetic acid soaking conditions of *taegeuk* ginseng

Exp. No. ¹⁾	Acetic acid soaking conditions		Contents of protopanaxadiol ginsenosides (mg/g)					
	Acetic acid conc. (%)	Soaking time (h)	Rb ₁	Rb ₂	Rb ₃	Rc	Rd	Rg ₃
1	20	3.5	1.38±0.08 ²⁾	0.64±0.02	0.08±0.00	0.70±0.02	0.07±0.00	0.42±0.01
2	20	1.5	2.34±0.12	1.34±0.08	0.18±0.01	1.26±0.09	0.14±0.00	0.27±0.01
3	10	3.5	1.40±0.07	0.88±0.04	0.12±0.00	0.90±0.04	0.13±0.00	0.14±0.00
4	10	1.5	2.67±0.14	1.67±0.11	0.23±0.01	1.45±0.08	0.21±0.01	0.23±0.00
5	15	2.5	2.01±0.08	1.24±0.08	0.15±0.00	1.17±0.06	0.17±0.00	0.09±0.00
6	15	2.5	1.91±0.12	1.11±0.09	0.15±0.00	0.99±0.02	0.17±0.00	0.08±0.00
7	25	2.5	3.19±0.15	2.24±0.12	0.26±0.01	1.85±0.11	0.24±0.00	0.27±0.01
8	5	2.5	2.59±0.09	1.38±0.06	0.17±0.00	1.34±0.09	0.20±0.00	0.06±0.00
9	15	4.5	2.14±0.08	0.89±0.03	0.12±0.00	1.07±0.05	0.33±0.01	0.24±0.00
10	15	0.5	3.70±0.21	2.27±0.14	0.26±0.01	1.80±0.08	0.35±0.01	0.02±0.00

¹⁾The number of experimental conditions by central composite design.

²⁾Values represent the mean±SD (n=3).

Table 2. Central composite design, and contents of protopanaxatriol ginsenosides and total ginsenoside for response surface analysis of the acetic acid soaking conditions of *taegeuk* ginseng

Exp. No. ¹⁾	Acetic acid soaking conditions		Contents of protopanaxatriol ginsenosides (mg/g)					Total ginsenoside
	Acetic acid conc. (%)	Soaking time (h)	Re	Rf	Rg ₁	Rg ₂	Rh ₁	
1	20	3.5	1.30±0.07 ²⁾	0.57±0.01	1.48±0.08	0.21±0.00	0.21±0.01	7.06±0.27
2	20	1.5	2.69±0.13	0.93±0.03	2.14±0.13	0.38±0.01	0.21±0.01	11.85±0.51
3	10	3.5	1.87±0.11	0.57±0.01	1.32±0.07	0.29±0.01	0.09±0.00	7.69±0.18
4	10	1.5	2.07±0.09	0.89±0.01	2.27±0.16	0.19±0.00	0.18±0.00	12.04±0.61
5	15	2.5	1.50±0.05	0.52±0.00	1.51±0.07	0.12±0.00	0.08±0.00	8.54±0.10
6	15	2.5	1.36±0.06	0.41±0.00	1.41±0.06	0.10±0.00	0.02±0.00	7.70±0.09
7	25	2.5	1.99±0.12	0.90±0.02	2.28±0.12	0.23±0.00	0.19±0.01	13.62±0.71
8	5	2.5	2.57±0.13	0.77±0.01	1.63±0.08	0.33±0.01	0.04±0.00	11.10±0.48
9	15	4.5	2.34±0.15	0.57±0.00	1.62±0.09	0.25±0.01	0.09±0.00	9.66±0.37
10	15	0.5	3.04±0.13	1.09±0.08	2.56±0.14	0.35±0.02	0.08±0.00	15.51±0.63

¹⁾The number of experimental conditions by central composite design.

²⁾Values represent the mean±SD (n=3).

2.4. 진세노사이드 분석

제조된 태극삼의 진세노사이드를 추출 및 정제하였다 (Lee, 2020). 태극삼 100 g을 칭량 후 시료의 20배에 해당하는 80% 에탄올 2 L를 가하여 2시간 동안 환류 냉각하였다. 이는 10,000 rpm, 4°C에서 20분의 조건으로 원심분리 (Micro 12, Hanil Sci. Inc., Incheon, Korea)하여 상등액을 분리하였다. 상등액은 에탄올을 제거한 후 증류수를 첨가하여 추출액이 200 mL가 되도록 하였다. 시료는 0.2%의 농도가 되도록 메탄올을 첨가한 후, 0.2 mL를 채취해 0.1% internal standard(IS, Digoxin, Sigma, MO, USA) 0.1 mL와 혼합하여 0.45 μ m 시린지 필터로 여과하여 사용하였다. 진세노사이드 분석은 HPLC-ELSD를 이용하여 실시하였다. ELSD detector(PL-ELS 2100, Polymer Laboratories, Austin, TX, USA)가 장착된 Dionex HPLC(Ultimate 3000, Thermo Scientific, Sunnyvale, CA, USA)를 사용하였다. ELSD의 튜브 온도는 95°C이고, 유입된 nebulizing gas는 N₂로 2.0 L/min의 유속으로 하였다. Column은 Gemini 5 mm C18 column(250×4.6 mm, Phenomenex, Torrance, CA, USA)을 사용하였고, 이동상은 LC급 water를 A 용매로, LC급 acetonitrile을 B 용매로 사용하였다. Column 온도는 35°C로, flow rate는 1 μ L/min으로 유지하였고, 시료는 10 mL씩 주입하였다. Gradient 조건은 0-20분 동안 B 용매를 30%에서 40%로, 20-45분 동안 40%에서 90%로 증가시켰다.

3. 결과 및 고찰

태극삼 제조과정 중 진세노사이드의 배당 부분인 glycone

의 유리를 유도하기 위해 증숙 전에 초산에 침지하여 적은 열처리로 ginsenoside Rg₃, Rh₁ 등을 발현하고자 하였다.

3.1. 프로토파낙사디올계 진세노사이드의 변화

태극삼의 프로토파낙사디올계 진세노사이드로서 ginsenoside Rb₁, Rb₂, Rb₃, Rc, Rd, Rg₃ 등이 분석되었다. 설명될 분자식 중 당의 표기 방식은 Glc(glucose), Ara(pyranosyl arabinose), Xyl(xylose), Rha(rhamnose) 등으로 표기한다. 확인된 ginsenoside Rb₁, Rb₂, Rb₃, Rc, Rd 및 Rg₃은 Fig. 1의 프로토파낙사디올계 진세노사이드 화학구조와 같이 aglycone의 3번 위치에 Glc-Glc가 붙어 있으나, 20번 위치에는 Rb₁에 Glc-Glc, Rb₂에 Glc-Ara, Rb₃에 Xyl, Rc에 Glc-Ara, Rd에 Glc, 그리고 Rg₃에 당이 없는 형태로 수산화(OH)기만 존재하는 성분이다(Nam, 1996).

태극삼의 초산용액 침지에 따른 ginsenoside Rb₁, Rb₂, Rb₃, Rc의 변화를 분석한 결과, Rb₁, Rb₂, Rb₃, Rc의 함량은 각각 1.39-3.70, 0.64-2.24, 0.08-0.26, 0.70-1.80 mg/g의 범위로 나타났다(Table 1). 이를 회귀분석한 결과, Rb₁, Rb₂, Rb₃, Rc에 대한 모델식의 R²은 각각 0.8442, 0.8422, 0.7762, 0.7696으로 Rb₁(p<0.1), Rb₂(p<0.1)가 유의성이 인정되었다(Table 3).

Rb₁ 함량은 침지용 초산 농도의 영향력은 낮았으나 침지 시간의 영향은 유의적으로 나타나서 Rb₁ 함량 변화에 큰 영향을 미치는 것을 확인할 수 있었다(Table 3). Rb₁은 열에 약하여 고온에서 장시간 열처리 시 분해되어 감소하는 것으로 알려져 있으며(Li 등, 2009), 태극삼의 Rb₁ 또한 침지 시간이 증가할수록 점점 더 줄어들어 다른 진세노사이드 성분으로 변환되면서 감소하였다(Fig. 2). Rb₂, Rb₃, Rc 함

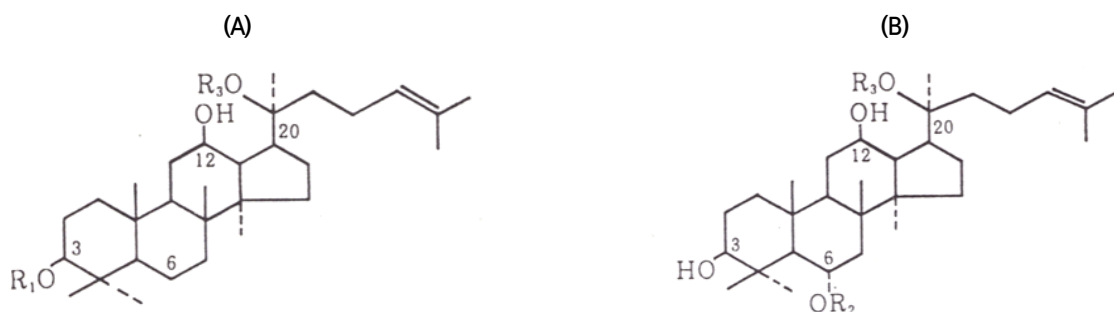


Fig. 1. Chemical structures of protopanaxadiol (A) and protopanaxatriol (B) ginsenosides.

Table 3. Polynomial equations and F-value calculated by response surface methodology for *taegeuk* ginseng ginsenosides

Responses	Polynomial equations ¹⁾	R ²	Significance	F-value	
				Acetic acid conc.	Soaking time
Protopanaxadiol ginsenosides	Rb ₁ $Y_1 = 7.13 - 0.35X_1 - 1.95X_2 + 0.01X_1X_1 + 0.02X_1X_2 + 0.26X_2X_2$	0.8442 ²⁾	0.0901	2.22	6.44*
	Rb ₂ $Y_2 = 4.28 - 0.22X_1 - 0.98X_2 + 0.01X_1X_1 + 0.01X_1X_2 + 0.11X_2X_2$	0.8422	0.0922	1.89	6.00*
	Rb ₃ $Y_3 = 0.46 - 0.02X_1 - 0.10X_2 + 0.01X_2X_2$	0.7762	0.1722	1.24	3.77
	Rc $Y_4 = 3.19 - 0.16X_1 - 0.68X_2 + 0.01X_1X_1 + 0.10X_2X_2$	0.7696	0.1811	1.76	3.41
	Rd $Y_5 = 0.62 - 0.02X_1 - 0.24X_2 + 0.05X_2X_2$	0.6197	0.4102	0.33	2.15
	Rg ₃ $Y_6 = 0.60 - 0.04X_1 - 0.21X_2 + 0.02X_1X_2$	0.7317	0.2348	2.41	2.28
Protopanaxatriol ginsenosides	Re $Y_7 = 3.76 - 0.12X_1 - 0.78X_2 + 0.01X_1X_1 - 0.06X_1X_2 + 0.29X_2X_2$	0.9183	0.0268	6.15*	14.04**
	Rf $Y_8 = 1.98 - 0.09X_1 - 0.50X_2 + 0.08X_2X_2$	0.9237	0.0236	4.93*	14.18**
	Rg ₁ $Y_9 = 4.33 - 0.16X_1 - 1.18X_2 + 0.01X_1X_1 + 0.01X_1X_2 + 0.14X_2X_2$	0.9007	0.0389	3.01	10.65**
	Rg ₂ $Y_{10} = 0.30 - 0.01X_1 - 0.01X_2 - 0.01X_1X_2 + 0.04X_2X_2$	0.7683	0.1829	3.06	3.89
	Rh ₁ $Y_{11} = 0.28 - 0.02X_1 - 0.08X_2 + 0.01X_1X_2$	0.4439	0.6861	1.04	0.14
Total ginsenoside	$Y_{12} = 26.54 - 1.18X_1 - 6.65X_2 + 0.04X_1X_1 - 0.02X_1X_2 + 1.07X_2X_2$	0.9236	0.0236	5.24*	14.19**

¹⁾X₁, acetic acid conc. (%); X₂, soaking time (h).

²⁾R², determination coefficients of polynomial equations.

*significant at 10% level, **significant at 5% level.

량은 Rb₁ 함량과 유사한 경향을 나타내었으며, 침지 시간의 영향을 주로 받고 있었다(Table 3, Fig. 2).

Ginsenoside Rb₁, Rb₂, Rb₃, Rc 함량에 대한 능선분석 결과, 반응표면의 형태는 모두 최소점의 형태로 나타났으며 (Table 4), Rb₁ 함량은 최대의 함량을 나타내는 조건인 초산 농도 13.48%에서 0.54시간 침지할 경우 3.69 mg/g으로 높게 나타났으며, Rb₂, Rb₃, Rc 함량은 각각의 최대 조건에서 2.22, 0.27, 1.84 mg/g으로 나타났었다(Table 4). 시중에서 판매되고 있는 태극삼의 Rg₁ 함량은 초산용액을 침지한 태극삼 Rb₁에 대한 최대 함량보다 25%나 낮은 2.80 mg/g이었다(Hwang 등, 2005).

그리고 인삼 가공 중 열이나 산의 영향에 따라 당의 유리로 생성되는 Rd, Rg₃ 함량은 각각 0.13-0.35, 0.02-0.42 mg/g의 범위로 약간의 차이를 나타내었다(Table 1). 이를 회귀분석하였으나 Rd, Rg₃에 대한 모델식의 R²은 유의적이지 않았다(Table 3).

Ginsenoside Rd 함량에 대한 반응표면은 침지 시간이 경과할수록 점점 더 줄어들다가 침지 2시간 이상 경과하는 시점부터 증가하여 침지 4.5시간까지 급격히 증가하는 경향을 나타내었다(Table 4, Fig. 2). 이러한 현상은 프로토파낙사디올계 진세노사이드의 20번 위치에 있는 Rb₁의 Glc-Glc, Rb₂의 Glc-Ara, Rb₃의 Glc-Xyl 그리고 Rc의 Glc-Ara에서 Glc 1개만 남기고 각각 Glc, Ara, Xyl이 떨어져 나가면서 새롭게 생성된 성분으로 여겨진다(Nam, 1996; Nam 등, 2015). 따라서 태극삼 프로토파낙사디올계 진세노사이드의 20번 위치에 있는 2번째 당은 초산 농도가 높고 낮음에 관계없이 초산이 충분히 수삼에 침투할 때 잘 유리되는 것으로 여겨진다(Lee, 1997; Nam, 1996). 백삼과 홍삼에 공통으로 들어 있는 Rb₁, Rb₂, Rc, Rd 등은 가공 중 열처리가 많이 이루어진 홍삼에 많으나, 백삼, 태극삼 및 홍삼 추출물을 가수분해한 경우에는 상대적으로 열처리가 적은 백삼과 태극삼에서 더 많이 가수분해되어 증가한

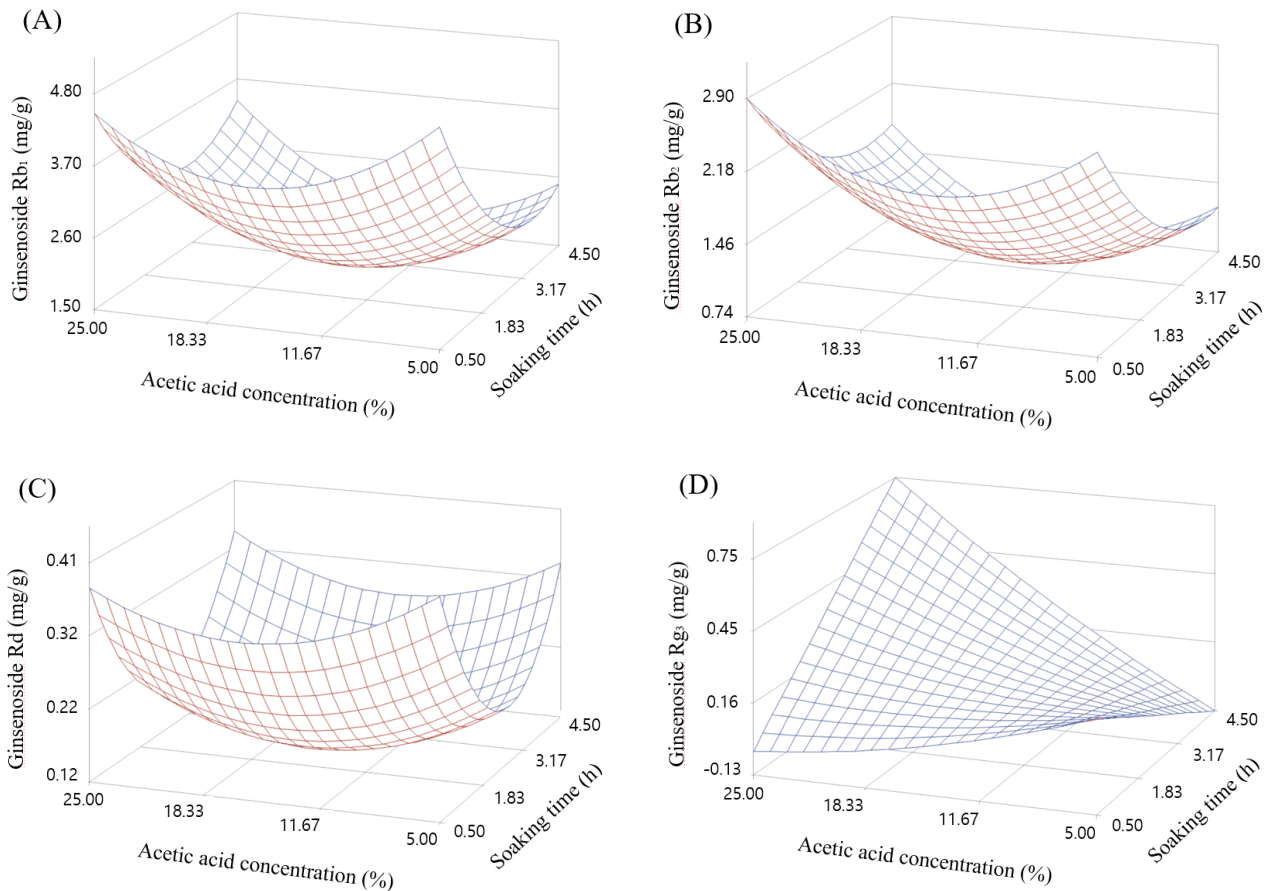


Fig. 2. Response surfaces for ginsenoside Rb₁ (A), Rb₂ (B), Rd (C) and Rg₃ (D) of *taegeuk* ginseng depending on acetic acid concentration and soaking time.

다(Lee 등, 2013a).

홍삼, 흑삼 등에서 암세포의 전이 억제에 관여한다고 알려져 있는 ginsenoside Rg₃(Mochizulki 등, 1995)은 침지용 초산 농도와 침지 시간의 영향이 모두 낮게 나타났으며, 유의성이 인정되지 않았다(Table 3). 반응표면 형태는 안장점의 형태로 나타났으며(Table 4), Rg₃ 함량에 대한 반응표면은 ginsenoside Rd 함량과는 달리 초산 농도가 증가하고 침지 시간이 경과할수록 급격히 증가하는 경향을 나타내었다(Fig. 2). 이것은 프로토포파낙사이드계 진세노사이드의 20번 위치에 Rb₁의 Glc-Glc, Rb₂의 Glc-Ara, Rb₃의 Glc-Xyl 그리고 Rc의 Glc-Ara가 떨어져 나가고 20번 위치에 OH기가 생기면서 Rg₃가 생성되는 것으로 여겨진다(Nam, 1996). Rg₃는 탈수반응으로 인하여 Rg₅, Rk₁으로 바뀌고 alycone의 3번 위치의 glucose가 유리되

면서 Rh₂로 전환하게 된다(Nam 등, 2015). 따라서 초산의 농도가 높은 조건에서 장시간 침지할 경우에는 aglycone의 20번 위치에서 당이 모두 유리되어 Rg₃가 많이 생성되는 것을 확인할 수 있었다. 홍삼과 흑삼의 면역기능 등의 기능성에 크게 관여하는 Rg₃의 함량을 증가시키기 위해서는, 초산 농도가 높은 용액에 침지하여 장시간 동안 초산 용액을 침투시키는 것이 더 효율적인 것으로 여겨진다. Nam 등(2012)은 흑삼의 증포횟수가 많아짐에 따라 Rg₃ 함량은 꾸준히 증가한다고 하였으나, Lee(2020)는 증자액에 초산 첨가 시 9번 찌고 말리는 흑삼 제조과정에서 증자 시간이 증가할수록 Rg₃ 함량이 비례적으로 증가한다고 하였다. 인삼의 가공을 통한 Rg₃의 발현은 증포횟수를 늘리고 초산 용액에서 증숙함에 따라 증가하지만, 초산의 처리 조건에 따라 Rg₃ 발현의 정도가 크게 달라지는 것을 확인할 수 있었다.

Table 4. Predicted level of the optimum acetic acid soaking conditions for the maximized and minimized ginsenosides of *taegeuk* ginseng by the ridge analysis of their response surfaces

Ginsenosides		Acetic acid soaking conditions						Morphology
		Concentration (%)		Soaking time (h)		Estimated response (mg/g)		
		Maximum	Minimum	Maximum	Minimum	Maximum	Minimum	
Protopanaxadiol ginsenosides	Rb ₁	13.48	13.90	0.52	3.27	3.69	1.49	Minimum point
	Rb ₂	18.99	13.12	0.69	4.06	2.22	0.72	Minimum point
	Rb ₃	16.65	13.34	0.53	4.27	0.27	0.10	Minimum point
	Rc	20.58	14.16	0.84	3.49	1.84	0.84	Minimum point
	Rd	14.33	15.56	0.50	2.67	0.35	0.12	Minimum point
	Rg ₃	22.74	6.53	3.77	3.56	0.46	0.03	Saddle point
Protopanaxatriol ginsenosides	Re	19.46	18.50	0.71	3.21	3.45	1.32	Minimum point
	Rf	17.92	14.53	0.59	3.29	1.16	0.46	Minimum point
	Rg ₁	14.23	10.94	0.51	3.64	2.69	1.28	Minimum point
	Rg ₂	21.24	20.59	0.94	3.64	0.49	0.13	Minimum point
	Rh ₁	24.19	7.50	3.29	3.82	0.24	0.02	Saddle point
Total ginsenosides		17.70	14.36	1.57	3.29	16.14	7.09	Minimum point

3.2. 프로토파낙사트리올계 진세노사이드의 변화

태극삼의 ginsenoside Re, Rf, Rg₁, Rg₂, Rh₁ 등은 프로토파낙사트리올계 진세노사이드 성분으로 정량되었다. Re, Rf, Rg₁, Rg₂, Rh₁ 등은 aglycone의 6번 위치와 20번 위치에 당의 종류에 따라 분류된다(Nam, 1996). 프로토파낙사트리올계 진세노사이드 화학구조(Fig. 1)에서 Re는 6번에 Glc-Rha와 20번에 Glc, Rf는 6번에 Glc-Glc와 20번에 OH, Rg₁은 6번에 Glc와 20번에 Glc, Rg₂는 6번에 Glc-Rha와 20번에 OH, 그리고 Rh₁은 6번에 Glc와 20번에 OH가 붙어 있다.

태극삼의 초산용액 침지에 따른 Re, Rf, Rg₁, Rg₂, Rh₁의 변화를 분석해 본 결과, Re, Rf, Rg₁, Rg₂ 및 Rh₁ 함량은 각각 1.30-3.04, 0.52-1.09, 1.32-2.56, 0.10-0.38, 0.02-0.21 mg/g으로 그 차이가 크게 나타났다(Table 2). 이를 회귀분석한 결과 Re, Rf, Rg₁, Rg₂, Rh₁에 대한 모델식의 R²은 각각 0.9183(p<0.05), 0.9237(p<0.05), 0.9007(p<0.05), 0.7683, 0.4439로 나타났으며, Re, Rf, Rg₁만 유의성이 인정되었다(Table 3).

먼저, Re 함량에 대한 침지용 초산 농도의 영향은 F값이 6.15(p<0.1)로 높게 나타났으며, 침지 시간은 F값이 14.04

(p<0.05)로 Re의 함량 변화에 아주 크게 영향을 미치고 있었다(Table 3). 그리고 반응표면 형태는 최소점의 형태로 나타났으며(Table 3), 초산 농도가 높고 침지 시간이 길어 질수록 Re 함량이 점점 더 줄어들어 다른 진세노사이드로 전환되는 것으로 나타났다(Fig. 3). Re 함량에 대한 최대값은 3.45 mg/g으로 시중에서 판매되고 있는 태극삼의 Re 함량의 평균 2.13 mg/g(Hwang 등, 2005)보다 높은 수치를 나타내어 초산용액 침지 효과가 있는 것으로 확인되었다. 그리고 Rf 함량에 대한 침지용 초산 농도의 영향은 F값이 4.93(p<0.1)으로 10% 이내의 유의수준에서 유의성이 인정되었으나, 침지 시간의 영향은 F값이 14.18(p<0.05)로 아주 높게 나타나 Rf의 함량 변화에 크게 영향을 미치고 있었다(Table 3). Rg₁ 함량에 대한 침지용 초산 농도의 영향은 F값이 3.01로 낮게 나타났으나, 침지 시간은 F값이 10.65(p<0.1)로 Rg₁ 함량 변화에 크게 영향을 미치고 있었다(Table 3). 따라서 Rf와 Rg₁ 함량 변화는 침지 시간의 영향을 크게 받고 있었고 침지 시간이 경과할수록 급격히 줄어들었다(Table 2, 3).

Ginsenoside Rg₂ 함량에 대한 침지용 초산 농도와 침지 시간의 영향은 유의적이지 않은 것으로 나타났다(Table

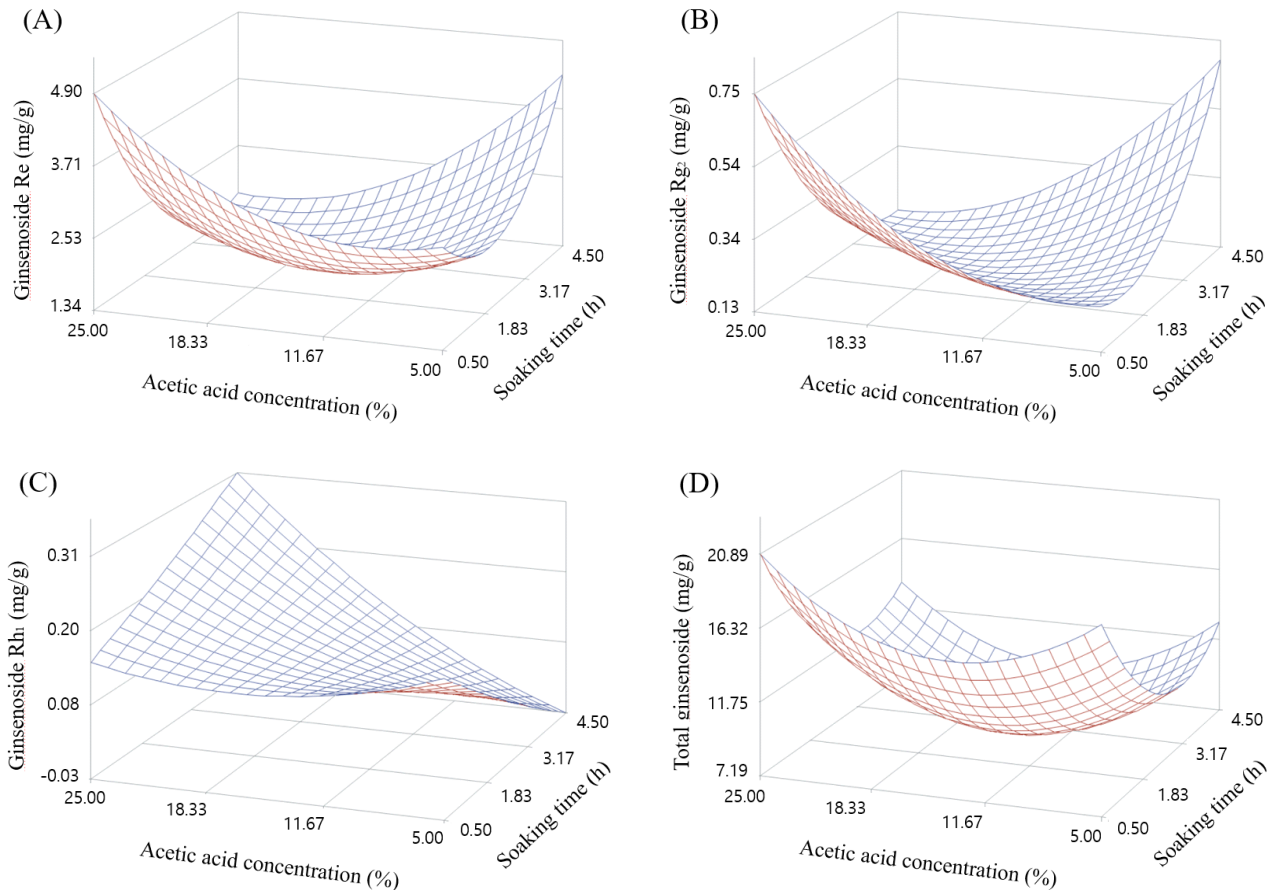


Fig. 3. Response surfaces for ginsenoside Re (A), Rg₂ (B), Rh₁ (C) and total ginsenosides (D) of *taegeuk* ginseng depending on acetic acid concentration and soaking time.

3). 반응표면 형태는 최소점의 형태로 나타났으며(Table 4), 3차원 반응표면은 낮은 초산 농도에서 침지 시간이 경과할수록 급격히 증가하였으나, 높은 초산 농도에서는 정반대로 침지 시간이 경과할수록 급격히 감소하는 경향을 나타내었다(Fig. 3). 이 경우, 낮은 초산 농도에서 Re의 20번 위치 Glc가 떨어져 나가면서 Rg₂로 전환되어 생성속도가 빠르게 증가하지만, 높은 초산 농도에서는 Re의 20번 위치 Glc가 떨어져 나가면서 전환되는 속도보다 Rg₂ aglycone의 6번 위치의 Rha가 떨어져 나가면서 Rh₁으로 전환되는 속도가 더 빨라서 급격히 감소하는 것으로 여겨진다(Nam, 1996). 산에 의한 가수분해 반응은 수소이온 촉매로 일어나며, 가수분해 속도는 산의 수소이온의 농도와 반응 온도의 증가에 따라 증가한다(Lee, 1997).

그리고 프로토파낙사트리올계 진세노사이드의 최종 생

성물인 Rh₁ 함량은 침지용 초산 농도와 침지 시간의 F값이 유의적이지 않았다(Table 3). 3차원 반응표면 형태는 안장점의 형태로 나타났으며(Table 4), Rh₁의 반응표면은 초산 농도가 증가하고 침지 시간이 경과할수록 급격히 증가하는 경향을 나타내었다(Fig. 3). Rh₁은 Re, Rf, Rg₁, Rg₂ 등의 6번 위치와 20번 위치의 당이 떨어져 나가면서 생길 수 있는 진세노사이드로서, 높은 초산 농도에서 침지 시간이 장시간 경과할 경우 급격히 생성되는 것을 확인할 수 있었다. Re, Rf, Rg₁ 및 Rg₂는 열처리에 따라 궁극적으로 Rh₁으로 전환되면서 많이 감소하는 것으로 볼 수 있다(Nam, 1996). 이처럼 초산 농도, 침지 시간 등 조건변수의 변화에 따른 결과변수의 동적변화를 반응표면분석법을 통하여 모니터링 함(Lee, 2018)으로써 산과 열처리에 따른 진세노사이드의 변화과정을 확인할 수 있었다.

3.3. 총진세노사이드 함량의 변화

태극삼의 초산용액 침지에 따른 총진세노사이드의 함량 변화를 분석해 본 결과, 총진세노사이드 함량은 7.07-15.51 mg/g의 범위로 큰 차이를 보였다(Table 2). 이를 회귀분석한 결과 모델식의 R^2 은 0.9236($p < 0.05$)로 유의성이 인정되었다(Table 3).

태극삼의 총진세노사이드 함량에 대한 침지용 초산 농도의 영향은 F값이 5.24($p < 0.1$)였으나, 침지 시간의 F값이 14.19($p < 0.05$)로 아주 높게 나타나, 총진세노사이드 함량 변화에는 침지 시간이 더 크게 관여하였다(Table 3). 총진세노사이드 함량에 대한 능선분석 결과, 반응표면 형태는 최소점의 형태로 나타났으며(Table 4), 반응표면은 침지 시간이 짧은 조건에서 총진세노사이드 함량이 가장 높았으나, 침지 시간이 경과하면서 최저점인 2.45시간까지 감소하다가 다시 증가하는 경향을 나타내었다. 그러나 초산 농도에 따른 총진세노사이드 함량의 변화는 크지 않았다(Fig. 3). 이것은 인삼에 들어 있는 진세노사이드는 어떤 형태로든 가열처리가 되면 다른 진세노사이드로 변환되면서, 백삼에 많이 존재하는 진세노사이드 함량은 상대적으로 줄어드는 것을 보여준다. 그러나 홍삼이나 흑삼과는 달리 최소의 가공형태인 태극삼의 총진세노사이드 함량은 크게 변화되지 않고, 다른 진세노사이드로 변환되면서 다양한 진세노사이드가 생성되는 것으로 여겨진다.

태극삼은 법적으로 백삼으로 분류되고 있지만, 대만, 홍콩 등에서 기호성 차로 즐겨 마시고 있는 건강식품으로 한정되지 않도록, 국내에서도 건강 및 기호성 차로 개발되어 상품화되어야 할 것으로 여겨진다. 본 연구에서는 태극삼의 제조과정 중 초산 용액에 원료삼을 침지함으로써 백삼에서는 거의 발견되지 않는 Rg₃, Rg₂, Rh₁ 등의 성분이 많이 발견되는 것을 확인할 수 있었으며, 반응표면분석법을 통해 태극삼 제조과정 중 초산용액 침지가 백삼에 많이 들어있는 진세노사이드가 줄어들고, 상대적으로 홍삼에 들어있는 다양한 진세노사이드가 발견되는 과정을 확인할 수 있었다.

4. 요약

본 연구에서는 태극삼의 제조과정 중 원료 수삼의 초산 용액 침지에 따른 진세노사이드의 성분 및 함량 변화를 반

응표면분석법을 통해 모니터링해 보았으며, 프로토파낙사디올계와 트리올계 진세노사이드의 동적 변화과정을 조사하였다. 프로토파낙사디올계 ginsenoside Rb₁, Rb₂, Rb₃, Rc 및 Rg₃에 대한 모델식의 R^2 은 각각 0.8442, 0.8422, 0.7762, 0.7696, 0.7317로 Rb₁, Rb₂에서 유의성이 인정되었다($p < 0.1$). 프로토파낙사트리올계 ginsenoside Re, Rf, Rg₁, Rg₂, Rh₁에 대한 모델식의 R^2 은 각각 0.9183, 0.9237, 0.9007, 0.7683, 0.4439로 Re, Rf, Rg₁에서 유의성이 인정되었다($p < 0.05$). 총진세노사이드의 R^2 은 0.9236($p < 0.05$)으로 유의적이었다. 프로토파낙사디올계 ginsenoside Rb₁, Rb₂, Rb₃, Rc는 초산 농도가 높은 조건에서 장시간 침지할 경우 ginsenoside Rg₃로 많이 전환되었다. 프로토파낙사트리올계 ginsenoside Re, Rf는 초산의 농도가 높은 조건에서 장시간 침지할 경우 ginsenoside Rg₁, Rg₂, Rh₁으로 전환되었으며, 특히 Rg₂ 및 Rh₁으로 많이 전환되었다. Ginsenoside Rg₂는 Re로부터 전환되어 증가하였으나, 높은 초산 농도에서는 곧바로 Rh₁으로 전환되어 상대적으로 감소하였다. 총진세노사이드는 초산용액 침지 시간이 경과할수록 감소하였다. 태극삼 제조과정 중 초산용액 침지는 각종 진세노사이드를 변환시켜 ginsenoside Rg₃, Rh₁를 증가시켰으며, 반응표면분석을 통해 특정 진세노사이드의 감소와 다른 진세노사이드의 생성과정을 확인할 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 2021년 중부대학교 학술연구비 지원으로 이루어진 것입니다. 이에 감사드립니다.

Conflict of interests

The authors declare no potential conflicts of interest.

Author contributions

Conceptualization; Data ceation; Formal analysis; Methodology; Validation; Writing: Lee GD.

Ethics approval

This article does not require IRB/IACUC approval because there are no human and animal participants.

ORCID

Gee-Dong Lee (First & Corresponding author)

<https://orcid.org/0000-0002-6840-1770>

References

- Han BH, Park MH, Han YN, Sub DY. Chemical and biochemical studies on non-saponin constituents of Korean ginseng. *Korean J Ginseng Sci*, 16, 228-234 (1992)
- Hwang J, Ha J, Hawer W, Nahmgung B, Lee B. Ginsenoside contents of Korean white ginseng and *taegeuk* ginseng with various size and cultivation years. *Korean J Food Sci Technol*, 37, 508-512 (2005)
- Jang JK, Jeong CM. *Korean Ginseng Processing*. Jungbu Publishing, Cheongju, Korea, p 214-217 (2014)
- Kim GD, Jang S, Choi KM, Kim K. Comparison of total polyphenol content and antioxidant activity in *taegeuk*, red, black ginseng. *Collection of Academic Papers of Korean J Medicinal Crop Sci*, 23, 284-285 (2015)
- Ko GY, Kim YS, Kim HY, Na KC, Do YH, Park JD, Park JK, Park HJ, Baek NI, Lee SS, Lee JH, Lee JO, Jeong KT. *Korean Ginseng*. Korean Ginseng and Tobacco Research Institute, Daejeon, Korea, p 44-48 (1994)
- Lee BY, Oh SY. Survey on the status of Taiwan's ginseng market (centering on *taegeuk* ginseng). *Bull Food Technol*, 8, 222-228 (1995)
- Lee GD. Free amino acids extracted from dried *Gugija* (*Lycium chinensis*) under different extraction conditions. *Korean J Food Preserv*, 25, 212-220 (2018)
- Lee GD. Optimization of formation of the ginsenoside Rg₃ in black ginseng steamed with acetic acid solution. *Korean J Food Preserv*, 27, 66-73 (2020)
- Lee GH. *Food Chemistry*. Hyungseol Press, Seoul, Korea, p 177, 473 (1997)
- Lee GS, Han JS, Kim JS, Tak HS, Nam KY, Choi JE. Changes of neutral and acidic ginsenoside content of white, *taegeuk* and red ginseng. *Collection of Academic Papers of Korean J Medicinal Crop Sci*, 21, 7-8 (2013a)
- Lee GS, Nam KY, Choi JE. Ginsenoside composition and quality characteristics of red ginseng extracts prepared with different extracting methods. *Korean J Medicinal Crop Sci*, 21, 276-281 (2013b)
- Li X, Han JS, Park YJ, Kang SJ, Kim JS, Nam KY, Lee KT, Choi JE. Extracting conditions for promoting ginsenoside contents and taste of red ginseng water extract. *Korean J Crop Sci*, 54, 287-293 (2009)
- Mochizulki M, Yoo YC, Matsuzawa K, Sato K, Saiki I, Tono-OKa S, Samukawa K, Azuma I. Inhibitory effect of tumor metastasis in mice by saponin, ginsenoside-Rb₂, 20(R)- and 20(S)- ginsenoside-Rg₃ of red ginseng. *Biol Pharm Bull*, 18, 1197-1202 (1995)
- Myers RH. *Response Surface Methodology*. Allyn and Bacon Inc, Boston, USA, p 127-134 (1971)
- Nam KY. *The Latest Korean Ginseng (Ingredients and Efficacy)*. Korean Ginseng and Tobacco Research Institute, Daejeon, Korea, p 13-18 (1996)
- Nam KY, Kim YS, Shon MY, Park JD. Recent advances in studies on chemical constituents and biological activities of Korean black ginseng (*Panax ginseng* C. A. Meyer). *Kor J Pharmacogn*, 46, 173-188 (2015)
- Nam KY, Lee NR, Moon BD, Song GY, Shin HS, Choi JE. Changes of ginsenosides and color from black ginseng prepared by steaming-drying cycles. *Korean J Medicinal Crop Sci*, 20, 27-35 (2012)
- Park SH. *Modern Experimental Planning Method*. Minyoungsa, Seoul, Korea, p 600-603 (1991)
- SAS. *SAS/STAT: User's Guide Version 6*. 4th ed, Statistical Analysis System Institute, Cary, NC, USA, p 1457-1478 (1988)