

## HPLC를 이용한 국내 유통품 황금의 성분패턴 비교 연구

김효선 기술연구원<sup>1</sup>, 서영혜 기술연구원<sup>1</sup>, 양선규 기술연구원<sup>1</sup>, 서창섭 책임연구원<sup>2</sup>,  
 이아영 책임연구원<sup>1</sup>, 류승목 선임연구원<sup>1</sup>, 최고야 선임연구원<sup>1</sup>, 문병철 책임연구원<sup>1</sup>,  
 이준 책임연구원<sup>1\*</sup>

1. 한국한의학연구원 한약자원연구센터
2. 한국한의학연구원 비임상연구협력팀

### Comparative Study on the Component Pattern of *Scutellaria baicalensis* roots distributed in Korea using HPLC

Hyo Seon Kim<sup>1</sup>, Young Hye Seo<sup>1</sup>, Sungyu Yang<sup>1</sup>, Chang-Seob Seo<sup>2</sup>, A Yeong Lee<sup>1</sup>,  
 Seung Mok Ryu<sup>1</sup>, Goya Choi<sup>1</sup>, Byeong Cheol Moon<sup>1</sup>, Jun Lee<sup>1\*</sup>

1. Herbal Medicine Resources Research Center, Korea Institute of Oriental Medicine
2. Research Infrastructure Team, Korea Institute of Oriental Medicine

#### Abstract

This study compares and analyzes the difference in components between the two types of *Scutellaria baicalensis* roots according to morphological discrimination. The roots of *S. baicalensis* are divided into two types, Jo-geum and Go-geum, according to the harvest time and shape, and these have been used for different therapeutic purposes. But currently, comparative studies on the chemical constituents and efficacy of them are insufficient. In this study, a total of 14 samples of *S. baicalensis* roots, distributed in Korea, were collected and divided into two types (Jo-geum and Go-geum) through morphological discrimination. Their main four components, baicalin (1), wogonoside (2), baicalein (3), and wogonin (4), were identified and analyzed using high-performance liquid chromatography with a photodiode array detector. As a result, the signal of wogonin (4) showed a significant difference between the two types. A relatively higher level of signals was detected in the Go-geum samples regardless of the origin. In addition, these component patterns were consistent with the morphological discrimination results.

#### Correspondence: 이준(Jun Lee)

Herbal Medicine Resources Research Center, Korea Institute of Oriental Medicine, Naju 58245, Rep. of Korea

Tel: +82-61-338-7129, E-mail: junlee@kiom.re.kr

Received 2020-10-29, revised 2020-11-09, accepted 2020-11-11, available online 2020-11-13

doi:10.22674/KHMI-8-2-9



**Keywords:** *Scutellaria baicalensis*, Labiatae, Jo-geum, Go-geum, Wogonin

## 서론

《대한민국약전》에서 황금(黃芩)은 꿀풀과(Labiatae)에 속하는 다년생 초본인 속씨은풀 *Scutellaria baicalensis* Georgi 의 주피를 제거하거나 그대로 말린 뿌리로 규정되어 있으며<sup>1)</sup>, 《동의보감(東醫寶鑑)》에 의하면 황금은 열독(熱毒)·골증(骨蒸)과 한열왕래(寒熱往來)를 치료하고, 열갈(熱渴)을 풀어 주며, 황달·설사·이질·담열(痰熱)·위열(胃熱)을 치료하고 소장을 잘 통하게 하며 유옹(乳癰)·등창·악창(惡瘡)과 유행성 열병을 치료한다고 기록되어 있다<sup>2)</sup>.

황금 중에서 2년근 이하의 속이 충실한 것을 자금(子芩) 또는 조금(條芩), 3년근 이상으로 속이 부스러져 푸석하고 빈 것을 고금(枯芩) 또는 편금(片芩)으로 구별하고 있으며<sup>3)</sup>, 《본초구진(本草求真)》에 의하면 마르고 속이 빈 것은 상승하여 폐를 맑게 하고, 가늘고 속이 차고 단단한 것은 하강하여 대장을 맑게 하여 이변(利便)한다고 구분하여<sup>2,4)</sup>, 황금은 예로부터 조금과 고금으로 구별하여 사용해 왔음을 알 수 있다.

현재 국내 황금 유통품의 제품명을 살펴보면, 국내산 약재의 일부가 ‘황금(1년)’으로, 중국산 약재 또한 일부만 ‘황금(고금)’으로 구분·명시되어 유통되고 있으며, 이외 다수 유통품은 조금과 고금으로 따로 구분하지 않고 ‘황금’이라는 이름으로만 유통되고 있다. 그러나 두 황금은 연근에 따라 각각 외부 형태에 차이를 나타내며<sup>3)</sup>, 또한 실제 임상에서 조금과 고금을 구분하여 서로 다른 치료에 사용하고 있으므로<sup>4)</sup> 특히 그 구성성분의 차이를 과학적으로 규명해야 할 필요성이 있다.

황금의 성분 분석 연구로서, 이<sup>5)</sup> 등은 조금과 고금으로 따로 구분하지 않은 황금의 원산지에 따른 주요성분의 정량분석 결과를 보고한 바 있으며, Cao<sup>6)</sup> 등은 조금과 고금을 구분하여 성분 비교분석 연구를 보고한 바 있으나, 이는 중국 내 수집 시료의 분석결과로, 현재 국내에서 유통되고 있는 조금과 고금의 주요성분에 대한 비교분석 연구는 미비한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 국내 한약판매업체로부터 국내산 및 중국산 황금 유통품 14점을 구입하여 전문가에 의한 형태 감별을 통해 조금(Jo-geum)과 고금(Go-geum)으로 분류·동정하였고, 광다이오드검출기가 장착된 고성능 액체 크로마토그래피(high performance liquid chromatography with photodiode array detector; HPLC-PDA) 기기를 이용하여 각 시료에 대한 주요성분 패턴분석을 수행하였다. 이를 바탕으로 조금과 고금의 성분 차이 및 원산지 차이를 통계적으로 비교 분석함으로써, 국내 유통되는 황금의 성분정보 제공 및 유통실태 개선을 위한 기초자료로 활용하고자 한다.

## 본론

### 1. 재료 및 방법

#### 1) 약재

본 실험에 사용한 황금 국내산 5점, 중국산 9점 시료는 국내 유통품을 구입하여 사용하였으며, 한국 한의학연구원 한약자원연구센터 내 분초학 전문가의 형태동정을 거쳐 기원종 확증 및 조금과 고금으로 분류하였다. 각 시료는 표본번호를 부여하여 한국한의학연구원 한약표준표본관(표본관 코드 KIOM)에



증거표본으로 보존하고 있다.

## 2) 시약 및 기기

시료의 추출 및 분석에 사용한 ethanol, acetonitrile, methanol, water 는 J.T. Baker Inc (Phillipsburg, NJ, USA)에서 구입한 HPLC 등급을 사용하였으며, formic acid 는 Sigma-Aldrich (St. Louis MO, USA) 사에서 구입하였다. Baicalin, wogonoside, baicalein, wogonin 표준품은 모두 순도 98% 이상으로 Chemfaces (Wuhan, China)에서 구입하였다. 시료 추출은 초음파 추출기(8510E-DTH, Branson ultrasonic, Danbury, CT, USA)를 사용하였다.

## 3) 검액 제조

분쇄한 황금 0.1 g 을 20 mL 바이알에 옮겨 담고 70% 에탄올 10 mL 를 넣어 흔들여 섞어 준 후 상온(25°C)에서 1 시간 동안 초음파 추출하였다. 상등액 1 mL 을 취하여 0.2 µm membrane filter 로 여과한 후 HPLC 분석에 사용하였다. 4 종 성분 표준품 각각 1 mg 을 메탄올 1 mL 에 녹여 원액을 제조하고 이를 2 µL 씩 섞어 표준품 혼합액을 제조하였다.

## 4) HPLC 분석조건

황금 70% 에탄올 추출물의 다성분 동시분석을 위하여 2695 separation module, 2998 photodiode array detector 로 구성된 HPLC system (Waters, Mildford, MA, USA)을 사용하였으며, 분석 조건은 Table 1 과 같다.

Table 1. Analytical conditions of 70% ethanol extracts of *Scutellaria baicalensis* roots

|                      |  |
|----------------------|--|
| Column               | Luna column (4.6 × 250 mm, 5 µm, Phenomenex, Torrance, CA, USA)  |
| Mobil phase          | (A) 0.1% formic acid in water, (B) Acetonitrile<br>Gradient elution: 0-10 min, 20-30% (B); 10-20 min, 30-33% (B); 20-30 min, 33-60% (B); 30-35 min, 60-100% (B); 35-40 min, 100% (B) |
| Flow rate            | 1.0 mL/min   |
| Injection volume     | 10 µL  |
| Detection wavelength | 275 nm (190-400 nm)  |
| Temperature          | 30°C   |

## 5) 통계처리

조금과 고급 간 주요성분의 피크면적값 차이를 통계학적으로 분석하기 위하여 Minitab 16 (Minitab Inc., Pennsylvania, USA)으로 일원분산분석 및 Tukey 사후검정을 실시하였으며, 유의수준은  $P < 0.05$  로 설정하였다.

## 2. 결과 및 고찰

### 1) 국내 유통 황금의 형태 확인 및 동정

국내 한약판매업체로부터 황금 국내산 5 점 및 중국산 9 점 한약재를 구입하여 각각의 제품명을 확인하였으며, 형태감별을 통하여 조금 및 고금으로 판정한 결과는 표 2 와 같다. 국내산 황금 5 점의 제품명은 1 점 '황금(1 년)', 4 점 '황금'으로 표기되어 있었으며, 5 점 모두 횡단면은 황색을 띠고 중심부까지 충실하여 조금으로 판정하였다(Figure 1: A-E). 중국산 황금 9 점의 제품명은 1 점 '황금(고금)', 8 점 '황금'으로 표기되어 있었으며, 이 중 4 점은 횡단면이 황색이고 중심부까지 견실하여 조금으로 판정하였다(Figure 1: F-I). 나머지 중국산 황금 5 점은 횡단면 중앙이 흑갈색을 띠며 말라 부스러진 모양이거나 텅 비어있어 고금으로 판정하였다(Figure 1: J-N). 이상의 결과를 종합해 볼 때, 국내 유통 황금 14 점 중 12 점의 제품명은 조금과 고금으로 구별되지 않은 채 일괄 '황금'으로만 표기되어 있는 실정므로, 조금과 고금의 응용범위와 가격 차이를 고려할 때 각각의 구체적인 약재명 표기를 통한 유통실태 개선이 필요할 것으로 판단된다.

Table 2. Commercial name and morphological identification of *S. baicalensis* roots distributed in Korea

| Lable | Voucher no. | Origin | Commercial name | Morphological identification |
|-------|-------------|--------|-----------------|------------------------------|
| A     | 2-20-0319   | Korea  | 황금              | 조금                           |
| B     | 2-20-0320   | Korea  | 황금              | 조금                           |
| C     | 2-20-0321   | Korea  | 황금(1 year)      | 조금                           |
| D     | 2-20-0029   | Korea  | 황금              | 조금                           |
| E     | 2-20-0322   | Korea  | 황금              | 조금                           |
| F     | 2-20-0323   | China  | 황금              | 조금                           |
| G     | 2-20-0333   | China  | 황금              | 조금                           |
| H     | 2-20-0334   | China  | 황금              | 조금                           |
| I     | 2-20-0335   | China  | 황금              | 조금                           |
| J     | 2-20-0332   | China  | 황금              | 고금                           |
| K     | 2-20-0324   | China  | 황금              | 고금                           |
| L     | 2-20-0325   | China  | 황금(고금)          | 고금                           |
| M     | 2-20-0326   | China  | 황금              | 고금                           |
| N     | 2-20-0327   | China  | 황금              | 고금                           |



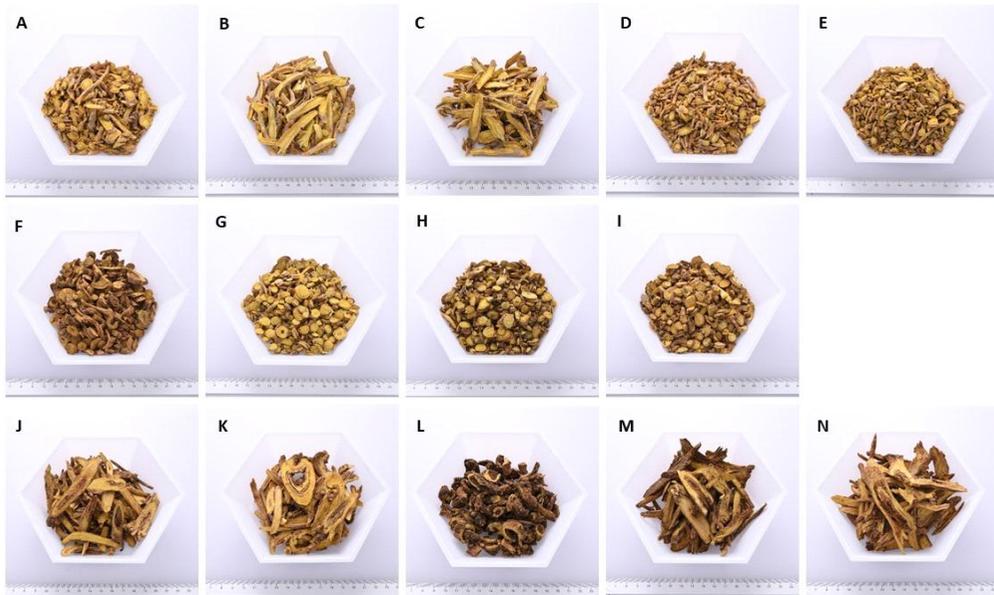


Figure 1. Photos of commercial samples of *S. baicalensis* roots distributed in Korea. A-E. cultivated in Korea; F-N. cultivated in China.

## 2) 국내 유통 황금의 HPLC-PDA 성분패턴 비교 분석

국내 황금 유통품 14 점을 수집하여 형태적 감별을 통해 국내산 조금(5 점), 중국산 조금(4 점) 및 중국산 고금(5 점)으로 동정하였으며, HPLC-PDA 를 이용하여 이들 시료의 성분패턴을 분석한 결과, 14 점의 시료에서 공통적으로 4 종의 주요 피크가 검출되었으며, 표준품의 머무름 시간과 UV 스펙트럼을 비교하여 각각 baicalin (1), wogonoside (2), baicalein (3), wogonin (4)으로 동정하였다. 세 그룹(국내산 조금, 중국산 조금, 중국산 고금) 간 HPLC 성분패턴 비교를 위하여 각 그룹별로 주요성분의 피크면적값이 평균에 가까운 1 개의 시료를 선별하여 대표크로마토그램으로 나타내었으며(Figure 2), 추출물 내 4 종 성분의 UV 스펙트럼은 Figure 3 과 같다.

국내산 조금(Figure 4), 중국산 조금(Figure 5), 중국산 고금(Figure 6)에 대한 각 시료그룹 추출물의 HPLC 크로마토그램을 살펴보면, 14 점의 모든 시료 내 4 종 성분의 피크면적값은 동일한 경향으로서 baicalin (1)이 가장 높은 수준으로 검출되었으며, 그 다음은 wogonoside (2), baicalein (3), wogonin (4) 순으로 나타났다(Figure 7). 이<sup>5)</sup> 등은 1997 년도에 조금과 고금으로 구분하지 않은 국내 및 중국산 황금의 주요성분 4 종을 분석·보고한 바 있으며, 본 연구에서 분석한 최근 국내 유통품 황금의 주요성분 4 종과 일치하는 것으로 확인되었다.

조금과 고금 간 4 종의 성분에 대한 피크면적값 차이를 비교하기 위하여, 일원분산분석 및 Tukey 사후검정을 통한 통계분석을 수행한 결과(Table 3), 국내산 조금과 중국산 조금, 국내산 조금과 중국산 고금, 중국산 조금과 중국산 고금 간의 baicalin (1), wogonoside (2), baicalein (3)의 피크면적값은 통계적으로 유의한 차이가 없었다( $P > 0.05$ ). 한편 국내산 조금과 중국산 고금, 중국산 조금과 중국산 고금 간의 wogonin (4) 피크면적값은 통계적으로 유의한 차이가 있는 것으로 확인되었고, 국내산 조금과 중국산 조금 간 유의적 차이는 없었으며, 중국산 고금의 wogonin (4) 피크면적값이 가장 높게 검출

되었다. Cao<sup>9)</sup> 등은 중국내에서 수집한 중국산 조금과 고급의 HPLC 패턴분석 및 통계 분석을 수행하여 두 황금을 구분 할 수 있는 주요 마커 성분으로서 baicalin (1), wogonoside (2), baicalein (3)을 제안한 바 있으나, 본 연구에서 수집한 국내 유통품 조금과 고급에서는 위 3종 성분의 피크면적값이 유의한 차이가 나타나지 않았으며, 상기 기술한 바와 같이 원산지에 상관없이 조금과 고급에서 유의한 피크면적값 차이를 보이는 성분으로 위 선행 문헌에서 제시되지 않은 wogonin (4)을 추가로 확인·동정하였다. 이 같은 결과들은 각기 다른 원산지의 재배환경에 따른 주요성분의 함량 차이에 기인할 수 있다. 이상의 결과를 종합해 볼 때, 황금의 주요성분 중 하나인 wogonin (4)의 피크면적값은 원산지에 상관없이 조금과 고급에서 유의적 차이를 나타내며, 특히 고급시료에서 높게 검출되었다. 이 같은 분석 결과는 본 연구를 통해서 수행한 형태감별 결과와도 일치함을 확인하였다. 이러한 조금과 고급의 주요 성분 함량차이는 임상에서 효능의 차이로 연계될 수 있으므로 서로 구분되어 유통될 필요가 있으며, 이에 다수의 국내 황금 유통품 수집을 통한 지속적인 품질평가 모니터링 연구가 필요할 것으로 판단된다.

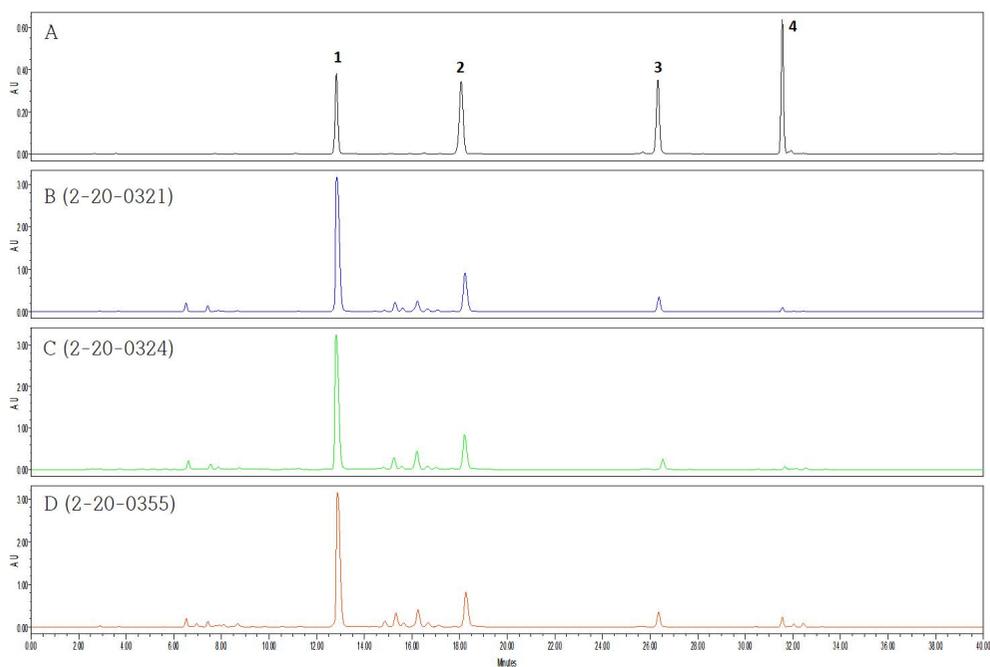


Figure 2. Typical fingerprinting chromatograms of commercial *S. baicalensis* roots samples in Korea (UV 275 nm). A. Standard mixture (1: baicalin, 2: wogonoside, 3: baicalein, 4: wogonin); B. Jo-geum cultivated in Korea; C. Jo-geum cultivated in China; D. Go-geum cultivated in China.

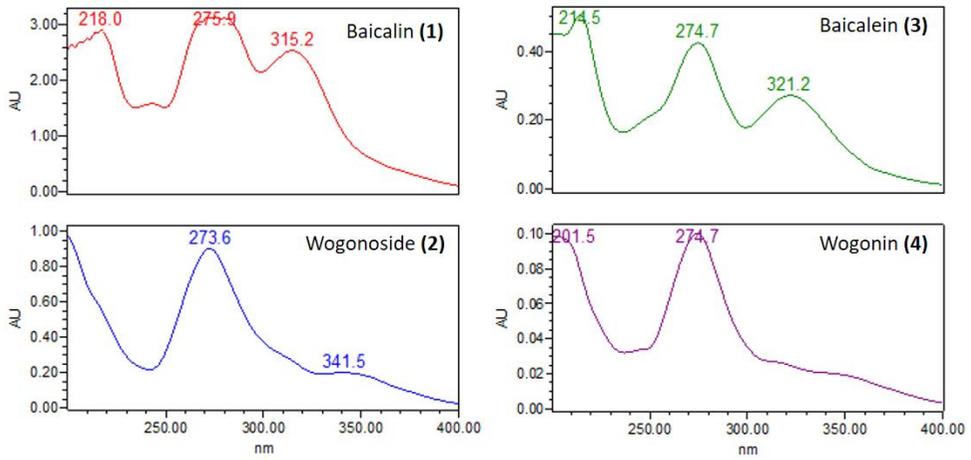


Figure 3. UV spectra of four components of 70% EtOH extract from *S. baicalensis* roots.

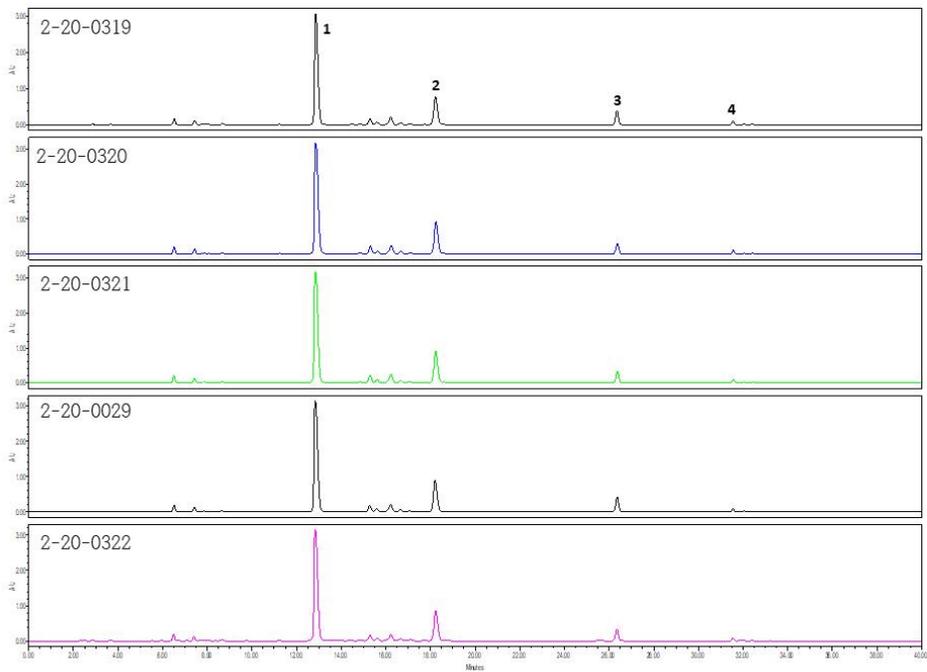


Figure 4. HPLC chromatograms of commercial 5 Jo-geum cultivated in Korea (UV 275 nm).

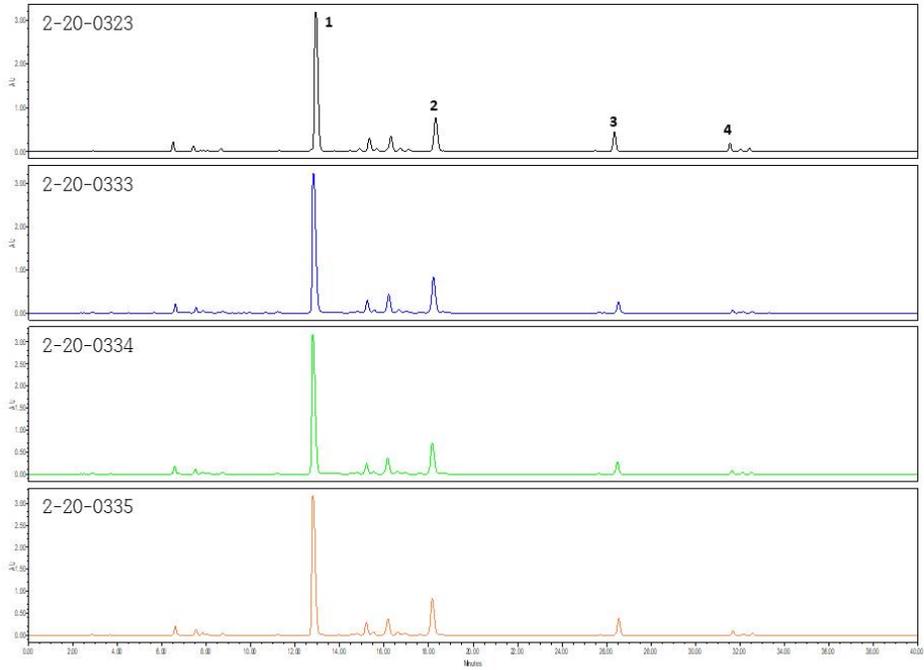


Figure 5. HPLC chromatograms of commercial 4 Jo-geum cultivated in China (UV 275 nm).

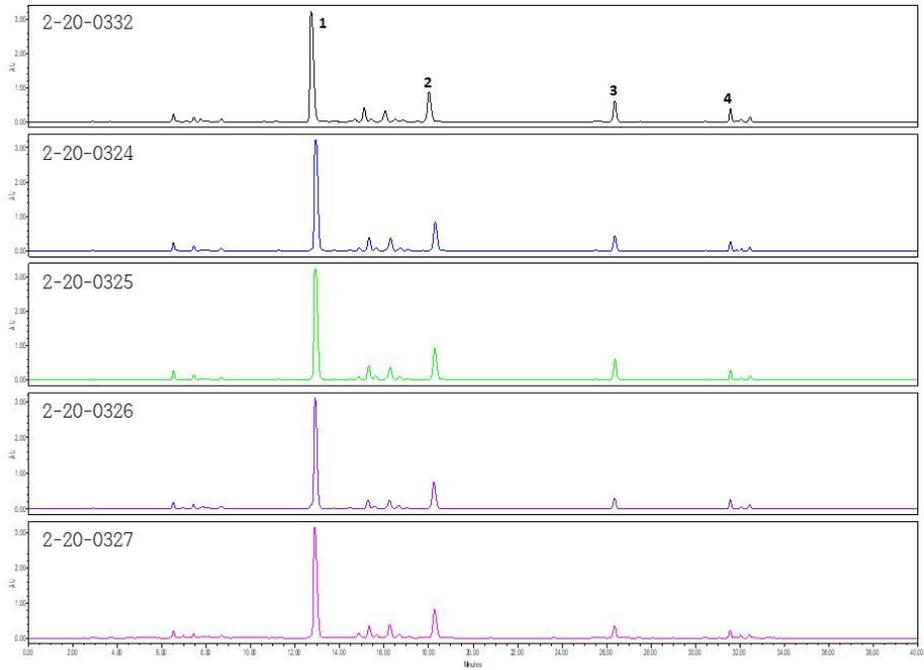


Figure 6. HPLC chromatograms of commercial 5 Go-geum cultivated in China (UV 275 nm).



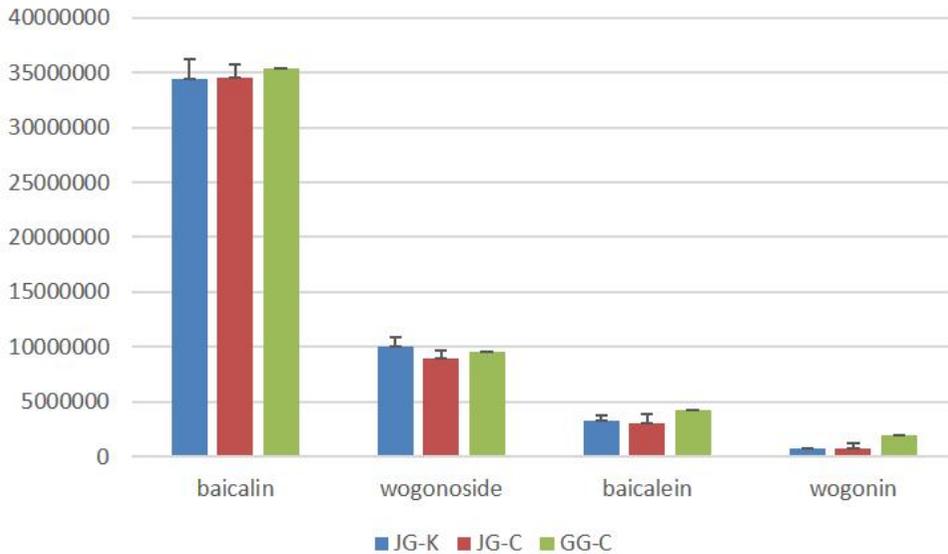


Figure 7. Bar graph represents mean±SD of peak areas for four components in 70% EtOH extract of distributed *S. baicalensis* roots in Korea. JG-K: Jo-geum cultivated in Korea; JG-C: Jo-geum cultivated in China; GG-C: Go-geum cultivated in China.

Table 3. Statistical analysis by one-way analysis of variance and Tukey's post-hoc test using four components of *S. baicalensis* roots.

| Group*                       | Mean±SD                            |                                  |                                  |                                 |
|------------------------------|------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|
|                              | Baicalin                           | Wogonoside                       | Baicalein                        | Wogonin                         |
| JG-K                         | <sup>‡A</sup> 34426863<br>±1708043 | <sup>A</sup> 10087203<br>±746057 | <sup>A</sup> 3277159<br>±458604  | <sup>B</sup> 684936<br>± 93154  |
| JG-C                         | <sup>A</sup> 34787232<br>±1239675  | <sup>A</sup> 9000078<br>±653454  | <sup>A</sup> 3060117<br>±864249  | <sup>B</sup> 798903<br>±446559  |
| GG-C                         | <sup>A</sup> 35367796<br>±2790753  | <sup>A</sup> 9466979<br>±760862  | <sup>A</sup> 4254260<br>±1354426 | <sup>A</sup> 1906138<br>±384493 |
| <i>p</i> -value <sup>†</sup> | 0.775                              | 0.124                            | 0.180                            | 0.000 <sup>***</sup>            |

\*JG-K: Jo-geum cultivated in Korea; JG-C: Jo-geum cultivated in China; GG-C: Go-geum cultivated in China; <sup>†</sup>Statistically difference between groups by one-way analysis of variance (<sup>\*\*\*</sup>*P* < 0.001); <sup>‡</sup>Mean values with different superscript letters (A and B) in a column were significantly different at *P* < 0.05 as assessed by Tukey's post-hoc test.

## 결론

황금은 고문헌 및 현대 임상에서 조금과 고금으로서 구분되어 사용되고 있는 약재로 국내 유통 중인 황금 국내산 시료 5 점 및 중국산 시료 9 점을 수집하여 형태적 감별을 통해 조금과 고금으로 구분·동정하고, HPLC-PDA 를 이용하여 두 종류의 성분패턴 분석을 실시하였다. 그 결과, 국내산 조금과 중국산 조금, 국내산 조금과 중국산 고금, 중국산 조금과 중국산 고금 각 세 그룹 간 3 종(baicalin, wogonoside, baicalein) 주요성분의 피크면적값은 통계적으로 유의한 차이가 나타나지 않았으나, wogonin 의 피크면적값은 원산지에 상관없이 고금에서 더 높은 수준으로 검출되었으며, 이는 통계적으로 유의한 차이가 있음을 확인하였다. 따라서 현재 거의 구분되어 유통되지 않고 있는 황금의 경우 조금과 고금으로 구분하여 유통될 필요가 있으며, 이에 대한 지속적인 이화학 품질평가 모니터링 연구 및 효능연구가 필요할 것으로 사료된다.

## 감사의 글

본 연구는 한국한의학연구원 주요사업인 「지속가능한 한약표준자원 활용기술 개발」 과제 (KSN2012320)의 지원을 받아 수행하였습니다.

## 참고문헌

1. Korea Institute of Oriental Medicine. *Defining Dictionary for Medicinal Herbs* [Korean, 'Hanya k Giwon Sajeon'](2020). Published on the Internet; <http://boncho.kiom.re.kr/codex/> (accessed 2020-07-20).
2. Korea Institute of Oriental Medicine. Oriental Medicine Advanced Searching Integrated System. Available from: <https://oasis.kiom.re.kr/> (accessed 2020-08-06).
3. 문병철, 최고야, 위안위안. 한약재 위품과 유통실태, 한국한의학연구원. 2017:240.
4. 김효선, 한효상, 이영종. 황금의 형태에 관한 연구. 대한본초학회지. 2008;23(2):33-40.
5. 이재성, 우은란, 김남혁, 이은주, 안덕균, 이재현, 박성규, 박호균. 황금의 주요 성분의 정성 및 정량분석에 관한 연구. 한국분석과학회지. 1997;10(2):91-104.
6. Cao X, You G, Li H, Li D, Wang M, Ren. Comparative Investigation for Rotten Xylem (kuqin) and Strip Types (tiaqin) of *Scutellaria baicalensis* Georgi Based on Fingerprinting and Chemical Pattern Recognition. *Molecules*. 2019;24(13):2431.

