

韓國產人蔘成分에 關한 研究(II)

인삼정유의 구성성분에 대하여

鄭 普 燮

서울대학교 약학대학

Studies on the components of Korean ginseng (II)

On the Composition of Ginseng Essential oils

Bo Sup CHUNG

College of pharmacy, Seoul National University, Seoul, Korea.

The ether extract of the dried powdered roots of Korean ginseng was fractionated by column chromatography. Limonene, terpineol, eucalyptol, α -phellanderene and citral were identified in the essential oil fraction of the ether extract by TLC and GLC.

서 론

著者は 前報에서 韓國產人蔘 *Panax ginseng* C.A. MEYER의 methanol 엑키스로부터 sterol層만을 分離하여 GLC에 依해서 人蔘에서는 아직 報告된바 없는 sterol 組成成分의 하나인 campesterol을 分離하고 아울러 各 各의 含量을 比較 檢討한바 있다¹⁾.

本 研究의 意圖는 微量成分이나 活性成分의 意義가 날로 높히 評價됨에 따라 人蔘이 지니고 있는 特有한 香氣成分이 무엇인가 terpenoid의 組成을 보다 具體的으로 究明코져 本實驗에 着手하게 된 것이다^{2,3)}.

勿論 人蔘의 脂溶性成分에 對하여는 揮發性 成分으로서 人蔘特有의 香氣를 갖는다는 panacene이 이미 報告되었으며³⁾ 이것은 1960年代에 와서 高橋等에 依해서 所謂 panacene 分割部를 分取해서 GLC로 精製하고 3 種의 油狀物質을 얻어 그중에서 가장 低沸點인 것이 sesquiterpene 炭化水素의 하나인 β -elemene C₁₅H₂₄로 同定된바 있고 또 bp 115°~118°C의 油狀物質에 對하여는 그 構造를 決定하여 panaxynol로 命名하였다^{4,5,6)}.

이 panaxynol과 같은 acetylen系 alcohol類는 WROBEL 및 DABROWSKI등에 依해서도 alcohol 엑키스의 石油 ether, ether, CHCl₃ fraction에서 3-hydroxy-5-methyl-7-

pyron과 함께 分離報告한바도 있다⁷⁾.

그러나 著者の 見解로는 ether 엑키스의 TLC相으로 보아서도 人蔘이 갖은 香味物質이 β -elemene이나 acetylen系物質에 限定되지 않고 더욱 複雜한 여러 가지의 mono, 或은 sesquiterpene類나 其他의 carbonyl化合物에 依한 것이 아닌가 思料되어 그중 먼저 hydrocarbons나 alcohol類 및 ester類라고 생각되는 部分을 silica gel column으로 分離하고 GLC分析에 依해서 若干의 結果를 얻었으므로 報告코져 하는 바이다.

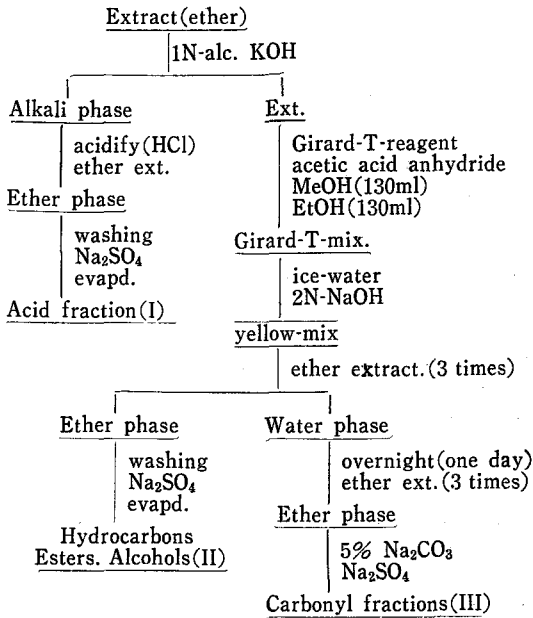
실험방법 및 결과

I) 油性成分의 抽出

材料인 尾蔘20斤을 ether로 冷浸하고 15일 間격으로 3회에 걸쳐 回收, 濾過, 濃縮하여 人蔘엑키스를 얻었다.

常法에 따라 carbonyl group과 酸性部分을 分離하기爲해서 다음 chart I에 表示한바와 같이 먼저 IN-alcohol性 KOH로 檢화시켰다. 器底에 alkali phase로 사료되는 固狀物質이 檢화된 部分이라고 認定되므로 이것을 分液漏斗에 옮겨 HCl로 振盪, ether層을 分離하고 中性反應이 될 때까지 水洗농축시켜 酸性 fraction으로 했다¹³⁾.

Chart I.



한편 엑키스의 percentage를 알기 위해서 ether와 石油ether(1:1)로서 主根과 尾蓼을 材料로해서 浸出한 結果, 主根에서 0.792%, 尾蓼에서는 1.18%에 해당되는 量을 얻었다.

그리고 Fraction 別(I, II, III)로 얻은 量은 acid fraction이 약 2%, hydrocarbons이 54%, carbonyl fraction이 0.5%에 해당되며 殘餘部分은 處理過程에서 水層으로 移行되었다고 본다.

II) Hydrocarbons의 Column에 의한 分離

Chart I에서 얻은 Fraction(II)을 약 10g 取해서 adsorbent로서는 Kieselgel(0.2~0.5mm)를 使用하고 溶媒로서 n-hexane-ethylacetate(99:1)로 流出시켜 試驗管에 10ml씩 받아서 같은 용매로 전개시켜 얻은 TLC pattern 및 發色 試藥(anisaldehyde+H₂SO₄)으로 呈色시킨 結果는 다음 Table. II과 같다.

Table I. Rf-values and the Coloration of Each Fractions.

fraction No.	I(33-37)	II(39-45)	III(49-75)	VI(146-162)	V(165-180)
Rf-values	0.85	0.85	0.80	0.72	0.5
Colour	none	"	light yellow	yellow	light-brown
reagent-coloration	red	violet	red-violet	violet-red	red
phase	fluid	"	"	"	"

Absorbent : kiesel gel (0.2~0.5mm), Column ϕ : 2.58cm, length : 1.5m, solvent system : n-hexane-ethylacetate (99:1), coloring reagent : anisaldehyde+H₂SO₄

Table I에 表示한바와 같이 fraction I(33-37)과 II(39-45)는 Rf 値가 같고 單一한 spot인것 같이 느껴졌으나 spot의 中心部와 周邊의 呈色狀態가 달랐으며 3,4,5는 確實히 混合物임을 認定할 수 있었다(Fig.1)

各各의 spot를 分離하여 再次 preparative TLC로 展開溶媒(n-hexane; ethylacetate)(98:2)로 展開시켜 얻은 結果도 分離가 잘 안되었다.

그러므로 fraction I,II에 對해서는 이미 脂溶性成分

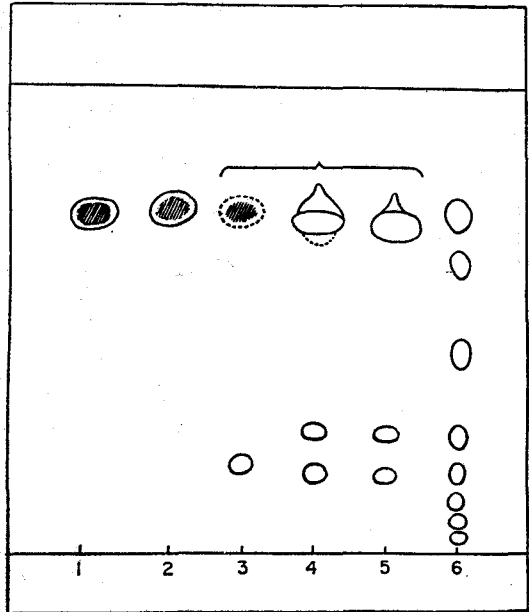


Fig.1. TLC of eluted fraction and standard substance.

Adsorbent: Silica gel GF₂₅₄(E. Merck)

Solvent system: n-hexane-ethylacetate (99:1)

1. Column fraction No. (33-37)
2. Column fraction No. (39-45)
3. Column fraction No. (49-55)
4. Column fraction No. (56-61)
5. Column fraction No. (63-75)
6. Fractions of hydrocarbons, ether and alcohol (standard sample)

中에서 報告된 바와 같은 acetylen系物質의 有無를 알기 위해서 IR를 測定해본 結果 各各 認定할 수 없었고 UV-spectrum에 있어서도 fraction I, II 모두 吸收 peak라고 認定할 수 없는 程度의 미약한 吸收가 273nm에 있었을 뿐이다. 本物質들은 紫外線短波長部에서 강한 螢光性을 나타냈으며 보다더 상세히 分析하고자 GLC에 의한 分析을 實施하였다.

III) Gas chromatography에 의한 分析

Table I에서 얻은 5個에 preparative TLC에 依해서 分離한 各各 fraction에 對해서 검토하였다. 擔體로는 carbowax 20M(10% 6號)와 chromosorb W, (80/100 mesh)의 15% diethylene glycolic succinate (DEGS) column을 써서 Varian裝置를 利用해서 分析하였다.

精油成分의 標品으로는 프랑스 Dupon 香料會社製品 (純品) 12種을 다음과 같이 선택했다.

標品 : geraniol super, limonene, linalool, α -phellandrene, α -pinene, rhodinol, citronellal, terpineol super, eucalyptol extra, thymolcrystals-eugenol 및 citral RD등이며 大體로 鎖狀, 單環性 alcohol類나 esters 또는 hydrocarbon類라고 볼 수 있다 이들 標品과 分離하여 얻은 試料와의 GLC分析 結果는 다음 Fig. 2~5에 해당한다.

Operational Conditions:

Apparatus: Varian aerograph Model 204. with FID stationary phase: 7'x1'/8'' I.D., 15% DEGS on chromosorb W phase(80/100mesh) Column temp.: 40°C for

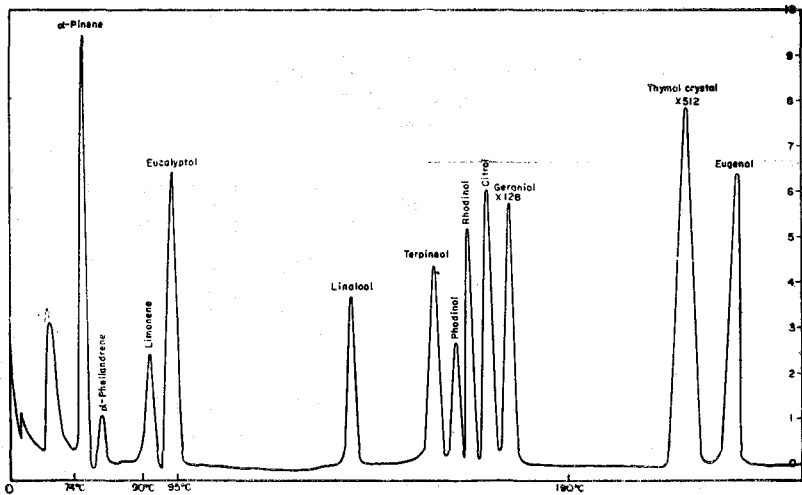


Fig. 2. Gas chromatogram of standard essential oils

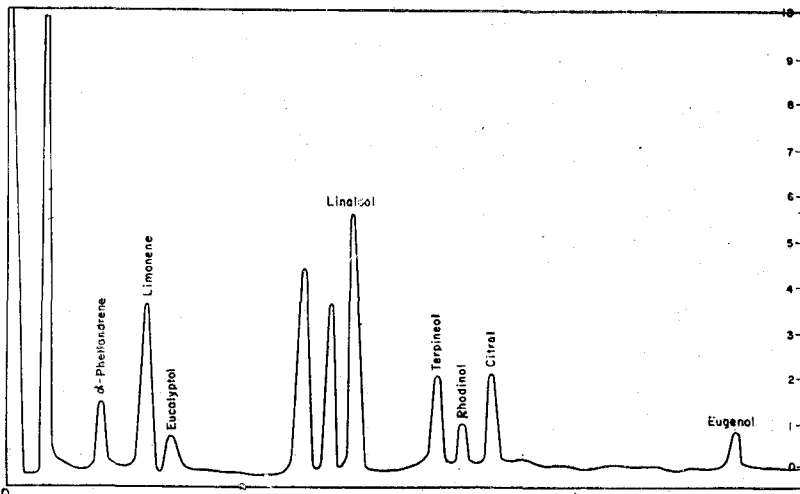


Fig. 3. GLC separation of Ginseng essential oils of Fraction 1.

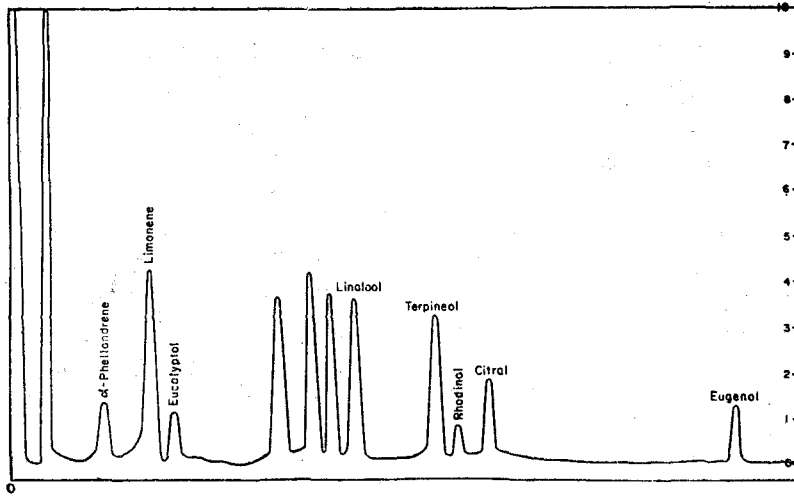


Fig. 4. GLC separation of Ginseng essential oils of Fraction 2.

고 찰

標品으로 選擇한 物質은 自然界에서 普遍的으로 나타나는 物質이며 化學的性質로 보아 個中에는 이들 相互間에서도 光學的인 不活性型, α, β 型, 또는 geraniol이 linalool의 異性體, nerol이 geraniol의 立體異性體가 된 다든가 하여 매우 複雜하며 各物質들의 香氣도 人蔘特有的 香氣와는 距離가 멀다 하겠으며 結局 이들 物質이 主가 되어 아직 밝혀진바 없는 다른 carbonyl fraction과 서로 調和되어서 人蔘의 香氣成分을 構成하고 있지 않나 思料되며 따라서 이미 報告된 acetylen系物質도 人蔘의 代表的인 香氣物質이 아닌것이 豫想된다. 그리고 香氣는 原液보다는 分離된 fraction이 더욱 微弱함을 認定할 수 있었다.

한편 酸性 fraction을 分離할때 水層과 ether層 사이에는 淡黃色의 樹脂狀物質의 生成이 顯著했으며 이 物質은 Lieberman Burchard反應이 陽性이었다. 本物質은 이미 報告된바 있는 Daucostein이 아닌지 더욱 檢討코져 한다.

결 론

人蔘의 需要供給이 날로 늘어감에 따라 茶劑, 酒類 및 香粧原料로서는 더욱 香氣成分이 重要視되므로 어떻게 하면 더 오래 향기를 維持시킬 수 있는나가 要望된다. 이點에 留意하여 먼저 精油의 構成成分을 알아야 되겠기에 尾蔘을 材料로 하여 ether 엑기스를 얻어 이것을 column을 통해서 分取하고 다시 TLC, GLC에 依한 分析으로 limonen, linalool, terpineol, rhodinol,

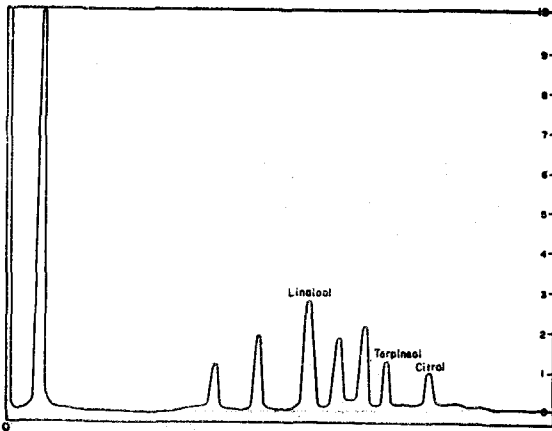


Fig. 5. GLC separation of Ginseng essential oils of Fraction 3.

9 min, 1~150° 4°C/min, Injector R. detector. temp.: 240°C, Carrier gas.: N₂ at 30ml/min, Fuel Gas: H₂ at 30ml/min., Air at 350ml/min.

以上の Fig. 3, 4, 5를 standard와 比較할때 fraction I, II에서는 모두 linalool, α -phellandrene, limonene, terpineol, eucalyptol등을 認定할 수 있었고 fraction III에서는 linalool, terpineol 및 citral을 각각 確認 할 수 있었다.

Fig. 5의 GLC분석용 fraction은 Fig. I의 fraction 3, 4, 5를 合하여 다시 preparative TLC에 依해서 分離하고 溶出하여 얻은 試料이다. 그리고 Table I의 fraction IV, V는 試料로 採擇하지 못했다.

α -phellandren, eucalyptol, citral, eugenol 등의 존재를 確認하였다.

本 研究는 文敎部에서 支給된 研究助成費에 依해서 이루어졌으며 아울러 材料提供을 하여주신 一和製藥, 研究室諸位에게 感謝하는 바입니다.

<1976. 2. 26접수>

문 헌

- 1) CHUNG, B.S.: *Korean J. Pharmacog.*, 5, 173 (1974)
- 2) 人蔘史(醫藥篇): 朝鮮總督府
- 3) KONDO, H. and TANAKA, G.: *YAKUGAKU ZASSHI*, 35, 779 (1915); 38, 747 (1918); 40, 1027 (1920)
- 4) TANAKA, O.: 和漢藥(代謝), 10, 548 (1973)
- 5) TAKAHASHI, M., ISOYI, H., YOSHIKURA, M. and OHSUGI, T.: *YAKUGAKU ZASSHI*, 81, 771 (1961)
- 6) TAKAHASHI, M., ISOYI, H., YOSHIKURA, M. and OHSUGI, T.: *ibid.*, 84, 752 (1964)
- 7) WROBEL, J.T., DABOWSKI, Z.; GIELZYNSKA, H.K.; IWANOW, A., KABZINSKA, K., POPLAWSKI, J., RUSZKOWSKA, J.: *Tluszcz Srodki Piorace Kosmet.*, 17, (2), 63 (1973)
- 8) KUBECZKA K.H. und STAHL E.: *Planta Medica*, 27, 235 (1975)
- 9) 須賀恭一・渡邊昭次: 香料의 化學, 151 (1972)
- 10) 木村清三: 香料化學(炭化水素類), (1974)
- 11) *Cosmetics and Perfumery*, 90 (April, 1975)
- 12) 伊東宏: 生藥學雜誌, 18, 24 (1964)
- 13) CHUNG, B.S.: *Kor. J. Pharmacog.*, 5, 167 (1974)