

毛細管 GC/MS에 의한 人蔘香氣成分의 一次的 同定

朴來正 · 金萬旭*

弘益大學校, 韓國人蔘煙草研究所*

(1984년 9월 14일 수리)

Tentative Identification of Ginseng Flavor Components by Capillary Gas Chromatography and Mass Spectrometry

Nae-Joung Park and Man- Wook Kim*

Hong IK University, Seoul 121, Korea

*Korea Ginseng and Tobacco Research Institute, Daejeon, Korea

Abstract

Volatile flavor components of raw ginseng were collected from the manufacturing process of ginseng extract. Flavor components were separated by capillary column chromatography using SE-54 stationary phase and individual components were identified by means of GC/MS. Twenty six compounds including monoterpenes, esters, ethers, and sesquiterpenoids were tentatively identified. Major flavor components characteristic to ginseng appeared to be sesquiterpenoids such as α -gurjunene, β -maaliene, α -guaiene, β -patchoulene, (-)aromadendrene, and β -elemene.

緒 論

人蔘의 香氣成分에 대한 研究는 人蔘의 藥理效
果를 내는 成分과 別로 關係가 없으리라고 생각하
였기 때문에 別로 흥미를 끌지 못하였으며 따라서
이 方面에 대한 研究는 別로 수행되지 않았다. 그
러나 最近 人蔘成分이나 人蔘香을 함유하는 食品
및 香裝品들이 商業的으로 生産되기 시작함으로써
人蔘香氣 成分에 대한 관심도가 점차 증가하고 있
다.

일부 人蔘의 藥理作用에 關여되는 有效成分이
ether可溶成分중에 함유되어 있을 것으로 추측하

여 ether抽出物中的 成分에 대한 연구는 상당히 많
이 이루어졌었다.

따라서 香氣成分을 함유하는 精油成分이 抽出物
의 重要한 分劃을 차지하므로 이에 대한 많은 研
究가 事實上 人蔘香氣成分과 關連이 있다.

香氣成分은 ether 抽出物중에서도 낮은 溫度에
서 끓는 分劃에 함유되어 있는데 Sakai(1)는 이
낮은 溫度에서 끓는 分劃(bp 71~74°C)으로부터
一群의 芳香族化合物을 分類하고 實驗式을 C₈H₈
으로 결정하였으며 이化合物의 이름을 panacene
이라고 命名하였다. 高橋等(2)은 이 낮은 끓는 點
分劃의 化合物들의 分子構造에 >C=CH₂基가 있
다는 것을 밝혔다. 高橋等(3)은 또한 이 分

劃에 대해서 더욱 연구를 계속하여 에 分割의 主成分으로서 sesquiterpene의 一種인 β -elemene을 分離한 후 物理的 常數와 赤外線스펙트럼에 의해서 確認同定하였다.

Yoshihara等(4)은 *Panax japonicum* C.A. Meyer의 뿌리에서 精油成分을 抽出한 후 赤外線스펙트럼에 의해서 sesquiterpene의 一種인 germa crene D를 分離同定하고 GC/MS에 의해서 微量의 β -santalene과 β -farnesene을 同定하였다.

高(5)는 人蔘의 特徵的인 香氣成分이 β -elemene과 같은 單一化合物이나 panacene과 같은 芳香族化合物이 아니라 monoterpene類와 sesquiterpene類의 混合物일 것이라고 추정하여 調査한 結果, linalool등 7가지의 monoterpene類를 分離同定한 바 있다.

本研究에서는 生蔘으로부터 人蔘엑기스 製造時 얻을 수 있는 揮發性 香氣成分을 蒸溜物로부터 抽出하여 高分解 모세관 칼럼 크로마토그래피法에 의해서 各成分을 分離하고 GC/MS에 의해서 그成分들을 同定하고자 하였다.

實驗方法

1. 香氣成分의 收集

Fig. 1에서와 같은 人蔘엑기스 製造工程中에서 얻을 수 있는 凝縮物의 一部로부터 人蔘香氣成分을 抽出하였다.

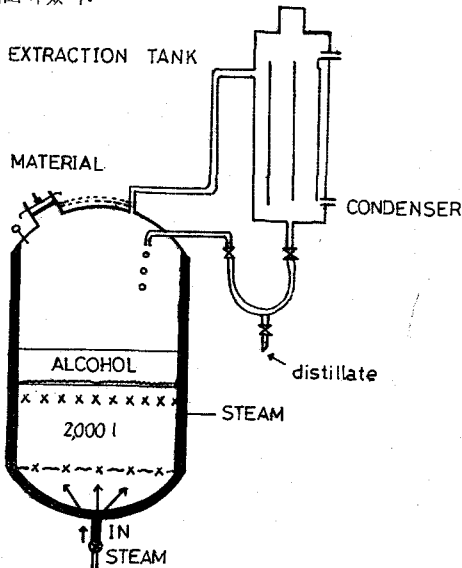


Fig. 1. Extraction apparatus for ginseng flavor components.

600kg의 生蔘을 加熱탱크에 넣은후 75% ethanol 2,000l와 混合하였다. 冷却器에서 응축되는 凝縮物의 一部를 收集하여 分別蒸溜法으로 濃縮하였다. 이 濃縮蒸溜物을 다시 hexane으로 抽出하여 非極性物質의 分割을 얻었다.

2. 가스 크로마토그래피 및 GC/MS條件

Hewlett-Packard 5880A 가스 크로마토그래프를 사용하였으며 檢出器는 FID를 사용하였다. 溶融실리카 毛細管칼럼(20m×0.32mm i.d.)을 SE-54로 코팅(coating)한 후 azo-t-butane으로 架橋시켜 사용하였다. H₂ 운반기체를 100cm/s 線速度로 하여 사용하였다. 溫度프로그래밍은 40°C에서 10분 머무른 후 2°C/min으로 150°C까지 올린후 다시 이 溫度에서 10분간 유지시켰다.

GC/MS에서 GC條件은 위에서와 같으며 溫度프로그래밍은 50°C에서 2分間 유지시킨 다음 4°C/分으로 200°C까지로 올렸다.

Hewlett-Packard 5982A 四重極子 質量分析計를 5984A레이타처리 장치와 組合하여 사용하였고 MS方式는 電子衝擊方式(70eV)를 사용하였다. 各成分의 同定은 EPA/NIH 質量 스펙트럼 목록을 사용하여 探索프로그램으로 가장 적합한 化合物을 선택하였다.

3. Kovat指數의 決定

本實驗에서 分離한 sesquiterpene類의 標準試料를 구할 수 없어서 최근 Tressl等(6)에 의해서 보고된 몇가지 sesquiterpene의 Kovat 指數를 成分 確認에 이용하고자 하였다. Carbowax 20M으로 코팅된 溶融실리카 毛細管칼럼에서 alkane 標準試料를 사용하여 分離된 人蔘香氣成分의 Kovat指數를 계산하였다.

結果 및 考察

人蔘香氣成分의 hexane抽出物을 SE-54 毛細管칼럼상에서 分離된 것을 보면 그림 2에서와 같이 약 50가지의 成分이 分離되었다. 이 중에서 26개의 피이크가 質量스펙트럼 데이타에 의해서 表 1에서와 같이 一次的으로 同定되었다. 同定된 化合物의 반가량이 ester나 ether등이었고 그 나머지가 terpene類이었다. 人蔘 ether抽出物中の ester나 ether의 존재는 여러 研究者들(5,7,8)에 의해서 이미 보고 되었다.

本研究에서는 terpene類의 同定에 초점을 두었는데 피이크 1번과 2번은 각각 α -pinene과 α -phel-

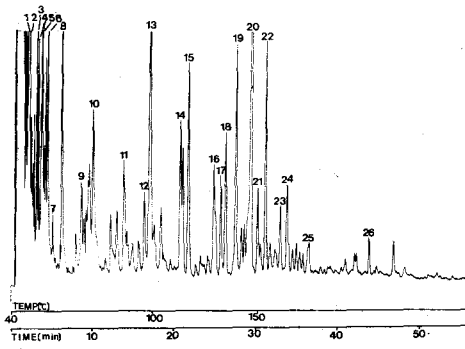


Fig. 2. Gas Chromatogram of hexane extractable ginseng flavor components.

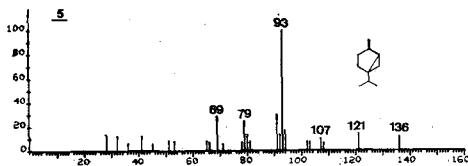


Fig. 3. Mass spectrum of peak no. 5.

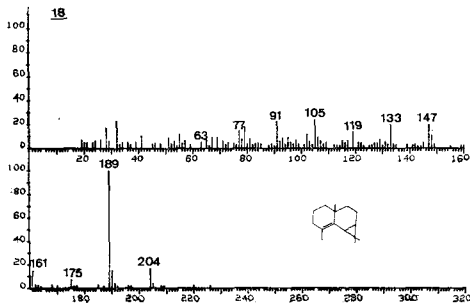


Fig. 4. Mass spectrum of peak no. 18.

landrene으로 同定되었으며 標準試料의 머무는 시간에 의해서 再確認되었다. α -phellandrene은 高(5)에 의해서 이미 보고된 바가 있다. 5번피이크는 크로마토그램 상에서 잘 分離되었고 그림 Fig. 3에서 볼수 있는 바와 같이 깨끗한 質量스펙트럼이 얻어졌다. m/z 136의 分子이온 피이크가 분명하였고 하나의 methyl基가 떨어져 나가 m/z 121의 피이크를 보였다.

이어서 炭化水素의 전형적인 토막내기 형식(fragmentation pattern)에 따라서 14質量單位의 methyl基가 연속적으로 떨어져 나간 피이크들이 나타났다. 이 피이크는 Library 探索데이터상에서 4(10)-thujene이 가장 높은 확률로 나타나 monoterpene인 thujene으로 同定하였다.

Table 1. Ginseng flavor components extracted by hexane from distillation concentrate and identified by mass spectrometry.

peak no.	molecular wt.	compound
1	136	α -pinene
2	136	α -phellandrene
3	116	isopropyl propionate
4	130	isobutyl propionate
5	136	4(10)-thujene
6	156	methyl-2-ethyl hexanoate
7	164	2-methyl-2-phenyl-1,3-dioxalane
8	170	methyl-4-oxy-6-octenoate
9	146	ethyl oxalate
10	184	butyl cyclohexyl formate
11	164	1,2-di (ethylthio) propane
12	154	ethyl-1-cyclohexenyl formate
13	154	diisopropyl sulfide
14	164	2-isopropyl-5-methyl anisole
15	156	propyl caproate
16	198	butyl caproate
17	204	α -gurjunene
18	204	β -maaliene
19	204	α -guaiene
20	204	β -patchoulene
21	204	(-)-aromadendrene
22	204	β -elemene
23	204	δ -cadinene
24	222	sesquiterpenol
25	222	sesquiterpenol
26	238	sesquiterpenediol

피이크 17번부터 23번까지는 전형적인 sesquiterpene의 토막내기 방식을 나타냈다. 물론 각 피이크의 강도 만이 서로 다르게 나타났다. 예로서 18번 피이크의 質量스펙트럼을 보면 그림 4와 같다.

m/z 204는 분명한 分子이온 피이크이며 하나의 methyl基를 잃어서 m/z 189의 피이크를 보였다. 다음부터는 전형적인 炭化水素의 토막내기 형식을 따랐다. 이 피이크는 EPA/NIH 質量스펙트럼 데

Table 2. Kovat's indices of sesquiterpenes.

peak no	identified by MS data	IK(CW-20M)	
		calculated	published
18	β -maaliene	1496	—
19	α -guaiene	1570	1569
20	β -patchoulene	1665 (1665 δ -guaiene)	
22	β -elemene	1757	—
23	δ -cadinene	1799	1704

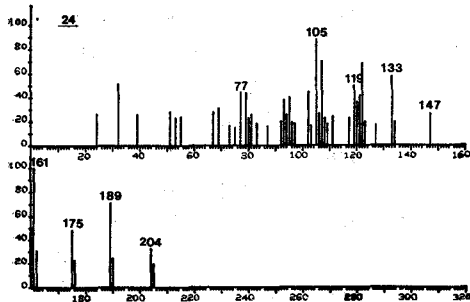


Fig. 5. Mass spectrum of peak no. 24.

이타에 의해서 β -maaliene($C_{15}H_{24}$)으로 同定되었다. 다른 피이크들도 表 1에서와 같이 質量스펙트럼에 의해서 동정되었다.

그러나 이들 sesquiterpene의 標準試料가 없어 머 무름(retention) 데이터로 확인할 수 없었으므로 Tressl等(6)이 報告한 sesquiterpene의 Kovat指數를 이용하고자 하였다. Carbowax 20M으로 코팅한 모세관 칼럼상에서 구한 몇가지 sesquiterpene의 Kovat指數를 報告된 데이터와 함께 表 2에 수록 하였다. 여기서 分離된 sesquiterpene중에서 SE-54에서 分離된 것과 정확히 관련을 지을 수가 없어서 일부는 여기에 수록하지 않았다 質量스펙트럼에 의해서 一次的으로 同定된것 중에서 일부는 Kovat指數가 보고되지 않아 확인할 수가 없었다. α -guaiene의 경우는 本實驗에서 구한 값과 報告值가 거의 일치하여 좀 더 신뢰성 있는 확인이 가능하였다. 모든 피이크중에서 가장 컸던 β -patchoulene의 경우는 보고 데이터가 없었고 보고된 δ -guaiene과 一致하는 값을 보여 δ -guaiene으로도 생각할 수가 있다. 그러나 β -patchoulene의 Kovat指數가 알려지지 않은 한가지 데이터만으로 이렇다고 단정하기는 어려웠다. 23번 피이크의 경우는 質量스펙트럼에 의해서 δ -cadinene으로 同定되었으나 Kovat指數에 있어서는 本實

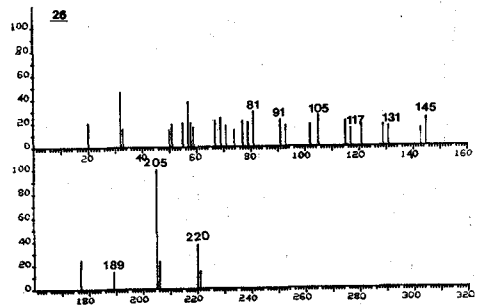


Fig. 6. Mass spectrum of peak no. 26.

驗에서 얻어진 값과 보고된 값간의 차이가 커서 δ -cadinene으로 보기가 어려웠다. β -elemene의 경우는 質量스펙트럼에 의해서만 同定이 가능했는데 이 성분은 高橋等(3)이 ether抽出物중에서 낮은 끓는점 分割의 主成分으로 分離確認한 바가 있으나 本實驗의 結果에서는 20번 피이크와 β -patchoulene으로 同定된 成分이 主成分으로 생각되었다.

피이크 24번과 25번도 다른 sesquiterpene과 매우 유사한 토막내기 형식을 나타내었으나 同位元素 피이크인 m/z 205가 유독히 높은 강도로 나타났다. 따라서 이 피이크를 同位元素피이크로 보기에 어려웠고 分子이온 피이크가 나타나지 않고 여기서 어떤 것이 떨어져 나간후 나타난 것으로 보는것이 타당할 것으로 생각되었다. 아마도 分子이온에서 OH라디칼이 떨어져 나가 m/z 205가 생기고 H_2O 가 떨어져나가 m/z 204가 생긴 것 같다. 그렇다면 이 피이크는 三次알코올기를 가진 sesquiterpenol (M.W.222)로 보는 것이 옳을 것 같다. 보통 三次알코올의 경우에는 分子이온 피이크가 나타나지 않는 것이 특징이다.

Fig. 6에서와 같이 26번 피이크도 sesquiterpene의 토막내기 형식과 매우 유사하나 m/z 221의 同位元素피이크가 예외적으로 커서 위의 예에서와 같이 三次 알코올 기를 가진 化合物로 볼수가 있다 sesquiterpendiol의 分子量은 238로서 만일 여기서 OH라디칼과 H_2O 分子가 떨어져 나가면 m/z 220과 221에서 피이크가 나타난 것이다. 이 피이크는 gas chromatograph상에서 적은 양의 成分으로 나타나긴 하였으나 sesquiterpene의 한 유도체로서 흥미있는 成分으로 생각된다. 특히 이 sesquiterpenoid중에서 몇가지 成分이 人蔘의 독특한 香氣를 내는 것으로 생각되며 이것들은 아직까지 다른 植物에서 발견되는 sesquiterpene이 아닌 새로운

sesquiterpene일 것이라고 생각된다. 또한 이들 sesquiterpene을 그 구조에 따라 분류해 보면 α -gurjunene, α -guaiene, (-)-aromadendrene, β -patchoulene 등의 azulene化合物과 β -maaliene의 naphthalene構造 및 β -elemene의 menthene系化合物로 나눌 수 있다. 특히 이 sesquiterpene類의 化合物중에는 藥理的으로 效果가 있는 成分들이 많이 알려져 있으므로 人蔘香中에서 발견되는 이들 sesquiterpene 중에서도 人蔘의 藥理效果와 관련이 있는 것이 있으리라고 추측된다.

本 研究는 質量스펙트럼에만 주로 의존하여 同定을 하였기 때문에 앞으로 標準物質의 머무름메이타를 보충하여 확인하는 것이 필요하다.

抄 錄

水蔘로부터 얻은 芳香性 化合物을 hexane으로 抽出한 分割을 모세관 칼럼 크로마토그래피법으로 分離한 結果 약 50가지의 成分이 分離되었으며 이 중에서 GC/MS에 의해서 26가지를 一次的으로 同定할 수 있었다.

이들 중에는 ester와 ether가 절반가량 되었으며 나머지는 3가지의 monoterpene과 7가지의 sesquiterpene, 2가지의 sesquiterpenol, 한가지의 sesqui-

terpenediol이 同定되었다. 報告된 Kovat指數와 비교해 본 결과 α -guaiene만이 一致하였다. 人蔘의 特有한 香氣成分은 이들 sesquiterpenoid중에서 몇 가지 성분일 것으로 추측된다.

參考文獻

1. Sakai, W.: Tokyo Igakukai Zasshi, 31 : 1, (1917).
2. 高橋三雄, 磯井廣一郎, 吉倉正博, 大杉利章 : 藥誌 81 : 771, (1961).
3. 高橋三雄, 磯井廣一郎, 木村嘉孝, 吉倉三博 : 藥誌 84 : 757, (1964).
4. Yoshihara, K. and Hirose, Y.: Phytochemistry 12 : 468, (1973).
5. 高英秀 : 專賣技術研究所報 16 : 185, (1976).
6. Tressl, R. Engel, K.H., Kossa, M. and Köppler, H.: J. Agric. Food Chem., 31 : 892, (1983).
7. 李泰寧, 安承堯, 張暉洙 : 專賣技術研究所報 16 : 89, (1976).
8. 金萬旭, 崔康注 : 人蔘研究報告(製品分野) p. 251, (1980).