

高麗蔘의 페놀성 분획의 成分研究(I)

— 遊離 페놀성 分劃의 GLC/MS 分析 —

金 萬 旭 · 魏 在 峻

韓國人蔘煙草研究所

(1985년 4월 6일 접수)

Studies on the Chemical Components of Korean Ginseng (I) — GLC/MS Analysis of Free Phenolic Fraction —

Man-Wook Kim and Jae-Joon Wee

Korea Ginseng & Tobacco Research Institute

(Received April 6, 1985)

Abstract

The free phenolic fraction from Korean white ginseng (*Panax ginseng* C.A. Meyer) was studied by GLC/MS as trimethylsilyl and methyl derivative. Five phenolic compounds such as 2,6-ditert butyl p-cresol, phloroglucinol, protocatechuic acid, isoferulic acid, quinic acid were identified newly. And additionally 13 organic acids and hydrocarbons were also identified in the fraction.

緒 論

人蔘의 化學成分 研究는 主로 人蔘사포닌을 中心으로 하여 이들 成分이 多角度로 檢討되고, 研究되어 왔으나 아직도 生體內에서의 舉動이나 作用機作은 分明치 않으며 人蔘의 여러 神祕한 効能을 解明하는데 있어 사포닌成分만이 有効成分인지에 對해서는 疑問의 여지가 많다. 最近研究 動向은 사포닌 外의 分割物質의 生理活性이 보다 현저하다는 것으로서 석유에테르 分割이 癌細胞 증식을 억제한다는 報告¹⁾나 Okuda 等²⁾의 研究에서 간암, 위암 또는 임파종환자에서 나타나는 脂肪分解 억제효과를 나타낸 分割도 非사포닌 分割이라는 事實로 미루어 볼때 사포닌 外의 有効成分이 人蔘中에 存在한다는 것을 짐작할 수 있으며 人蔘의 効能을 밝히는 데는 사포닌 뿐만 아니라 사포닌 外의 成分에 對해서도 現代科學의 見地에서 再照明해 볼 必要가 있다고 생각된다.

韓等^{3,4,5)}은 人蔘中 페놀系 成分의 人體老化和 관계되는 脂質의 酸化抑制 成分으로서의 重要性和 maltol, salicylic acid, vanillic acid 等を 分離, 報告한 바 있으며 著者等^{6,7)}도 cinnamic acid, ferulic acid, caffeic acid 等を 分離, 同定한 바 있다. 自然에 存在하는

페놀系 성분은 1000 여종으로 매우 多樣한 分布이나 그 作用이나 역할은 대부분 確實치 않으며 병에 대한 저항⁸⁾, 抗癌作用⁹⁾, 肝保護作用¹⁰⁾, 血壓降下作用¹¹⁾ 등이 일부 알려진 매우 有用한 成分으로 人蔘의 알려진 효능과 關係해서 고려할 때 이들 成分의 究明이 매우 意義가 있다고 생각되며 특히 生體의 老化說과 關係되는 自由分子種(free radical)을 抑制할 수 있는 成分으로서 人蔘의 페놀系 성분은 그 究明이 바람직하다. 페놀分割을 抽出 및 分割 하였을 때 TLC 나 GLC 分離패턴은 매우 複雜한 樣相을 나타내므로 이에 對한 究明을 위해 本 研究를 수행하였다.

實驗材料 및 方法

1. 材料

(1) 人蔘試料

本 實驗에 使用한 人蔘試料(*Panax ginseng* C.A. Meyer)는 84 年 증평시험장產 六年根을 常法¹²⁾에 따라 건조後 분쇄한 것을 試料로 使用하였다.

(2) 試藥

抽出溶媒는 GR 급으로 정제없이 使用하였으며, TMS 化 試藥으로는 Pierce 社의

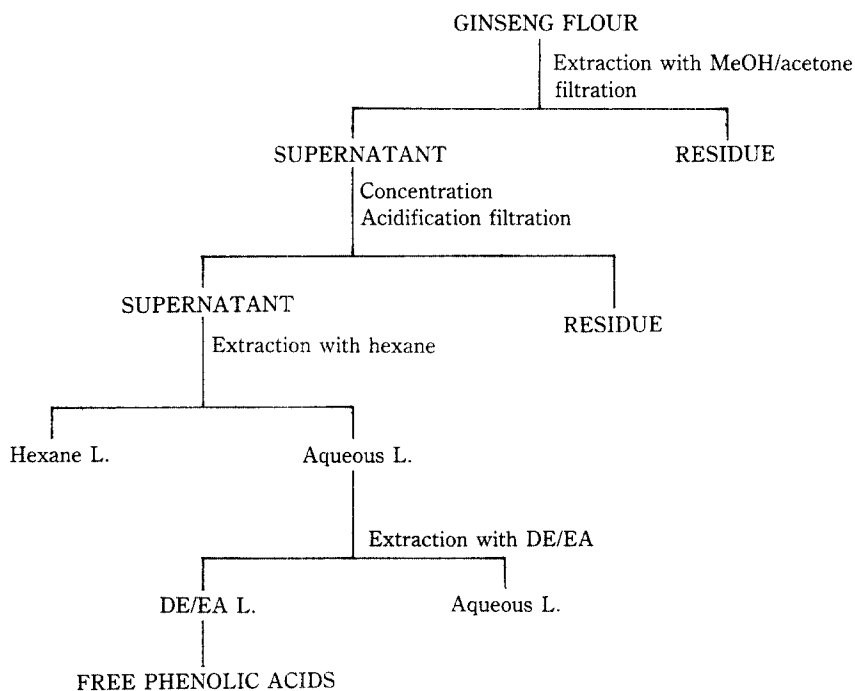


Fig. 1. Procedure for the extraction and separation of the free phenolic compounds from *Panax ginseng* C.A. Meyer (De/EA = Et₂O:EtOAc, 1:1).

BSTFA 를 사용하였고 methyl ester 化에는 Sigma 社의 14% BF_3 -methanol 을 使用하였다.

2. 實驗方法

(1) phenol 系 成分의 抽出

Krygier 等¹³⁾의 方法에 準하여 Fig. 1 과 같이 抽出하였다. 韓國白蔘 분말 200 g 을 70%-methanol-70% acetone 1:1 용매 1 l 로 실온에서 24 時間씩 4 회 抽出하였다. 상등액을 여과하여 합친 것을 45°C 이하에서 약 300 ml 로 농축하였다. 이 수층을 6N-HCl 로 pH 2 로 酸性化 시킨 後, hexane 300ml 씩 4 회 抽出하고, diethyl ether-ethylacetate 1:1 溶媒 300 ml 씩 5 회 抽出하여 Na_2SO_4 로 건조시킨 後, 30°C 이하에서 감압건조해서 遊離 phenol 性 分割을 얻었다.

(2) GLC 에 의한 phenol 系 化合物의 分離

遊離 phenol 性 分割 20 ml 中 100 μ l 를 취하여 반응 tube 에 넣고 N_2 gas 기류하에서 완전 농축 後, acetonitrile 100 μ l 와 BSTFA 100 μ l 를 가하여 약 80°C 에서 30 분간 반응시켜 TMS 유도체를 만든 후, Table 1. 과 같은 條件에서 GLC 分析하였다.

한편, 同一 分割을 Metcalf 等¹⁴⁾의 方法으로 methyl ester 化 시킨 다음, carbon disulfide 에 녹여 GLC 分析 하였으며 分析 條件은 Table 1 과 같고 column 온도는 60°C 에서 240°C 까지 分當 4°C 씩 program 하여 分析하였다.

Table 1. Instrument and conditions of GLC for the analysis of phenolic acid derivatives

Instrument	: Varian aerograph 3700
Column	: SE 30 WCOT capillary (0.2mm×20m) Programming temp.: 50°C for 2 min to 240°C, rate: 4°C/min
Detector	: Flame ionization detector
Injection port tem.	: 260°C, Detector temp.: 290°C

Table 2. GLC/MS conditions

GLC conditions	
Colum	: fused silica capillary coated with SE-54 (20m×0.25mm i.d.)
Flow rate	: 1.2ml/min
Colum temp	: 60°C, programmed 5°C/min to 250°C
Injection vol.	: 1 μ (split ratio=20:1)
MS conditions	
Ionization volatage	: 70 eV
Emission current	: 0.5mA
Ion source temp.	: 220°C
Ion source pressure	: 1.7×10^{-6} torr

(3) 質量分析

Varian 3700 GC 와 open slit 로 coupling 된 Varian Mat 212 MS 와 Spectro system MAT 188 Data system 을 使用하였다. 遊離 phenol 性 分割의 TMS 및 methyl ester 유도체의 GLC/MS 分析條件은 Table 2 와 같다.

結果 및 考察

(1) 페놀系 成分의 抽出

페놀系 成分의 標準品을 一定量 첨가하여 Krygier 等¹³⁾의 方法에 準하여 抽出하였을 때 回收率은 Table 3 과 같이 90% 内外의 水準이었다.

Table 3. Recovery test of authentic phenolic compounds during the extraction procedure

Phenolic compounds	Recovery %
Maltol	94.9
Cinnamic acid	88.8
Vanillic acid	93.6
m-Coumaric acid	91.4
Syringic acid	90.8
p-Coumaric acid	91.2
Ferulic acid	89.8

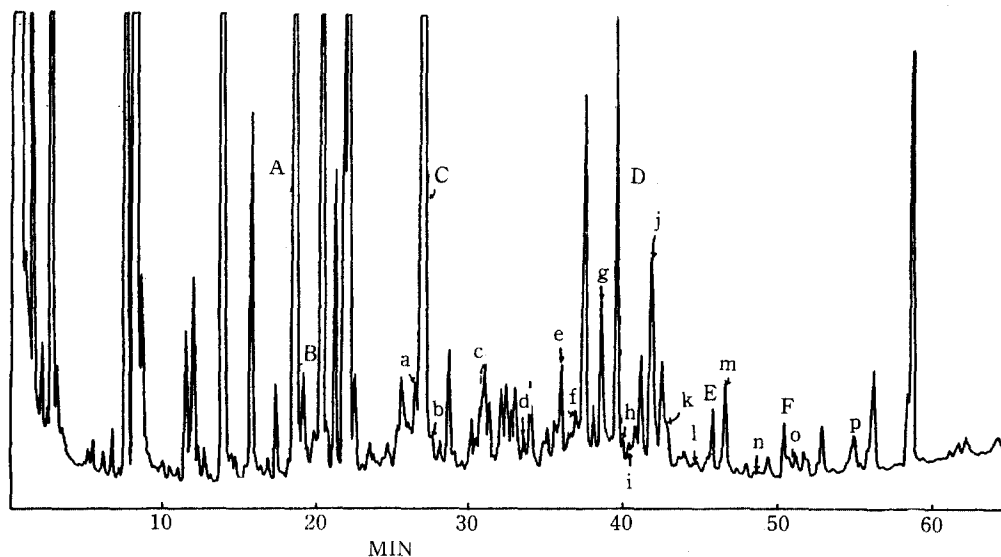


Fig. 2. Gas chromatogram of free phenolic fraction of Korean white ginseng (TMS-derivative).

a: salicylic, b: cinnamic, c: p-hydroxybenzoic, d: veratric, e: vanillic, f: umbelliferone, g: protocatechuic, H: m-coumaric, i: syringic, j: p-coumaric, k: quinic, l: phloroglucinol, m: ferulic, n: caffeic, o: sinapic, p: isoferulic acid A: succinic, B: pyruvic, C: malic, D: citric, E: palmitic, F: oleic acid

(2) GLC 에 의한 페놀系 成分의 分離

Fig. 2.는 韓國白蔘中の 遊離 페놀性 分割을 TMS 化 시킨 後, 얻은 GLC chromatogram 으로 많은 成分이 混在함을 알 수 있었다. 既 報告된 salicylic, vanillic, p-coumaric, m-coumaric acid 等を 包含한 50 여종의 표준품을 使用하여 retention time (t_R)을 比較한 바 既 報告된 成分外에 p-hydroxybenzoic, veratric acid, umbelliferone, sinapic acid 등이 同定되었으며 protocatechuic acid, phloroglucinol 등은 質量分析에 의해서도 確認할 수 있었다 (Table 4). 本 研究에 使用한 Krygier 等の 抽出方法이 微量成分의 抽出에는 도움이 될지 모르나 chromatogram 에서 보는 바와 같이 目的하는 成分外에 有機酸類가 主要 peak 로 混在하여 나타났고 이는 column 을 교체하여도 効果的인 分離가 어려웠다. 따라서 本 抽出方法에서 얻은 페놀分割에는 페놀成分 外에 有機酸類가 主要成分으로 存在함을 考慮해야 한다.

Fig. 2.에서 認知된 바와 같이 主要 peak 가 有機酸類인 점으로 보아 methylation 하여 GLC 에 의해 chromatogram 을 얻은 結果 Fig. 3 과 같았다. chromatogram 패턴으로 보아 TMS 化에 의한 Fig. 2 와는 다른 것을 알 수 있었다. 同一成分이라도 TMS 誘導體와 methyl ester 는 column 에 對한 分離能이 다르기 때문에 당연한 結果라고 생각된다. 標準品과 比較하여 보았을 때 myristic, palmitic, stearic acid 가 同定되었고 이는 質量分析에 의해서도 確認되었다.

(3) GLC/MS 에 의한 同定

페놀性 分割을 TMS 및 methyl ester 유도체化 시킨 後, GLC/MS 分析하여 Fig. 2, 3 과 같이 分離된 peak 들 중 약 140 여종 peak 의 mass spectrum 을 얻어 NIH/EPA library 와 fragmentation 패턴을 比較 檢討하였을 때 TMS 유도체의 mass spectrum 은 phenol系 成分으로 豫測되는 spectrum 과는 상당한 差를 보였으나 protocatechuic acid, phloroglucinol, quinic acid, isoferulic acid 等 4 種의 페놀系 成分은 TMS 유도체의 특

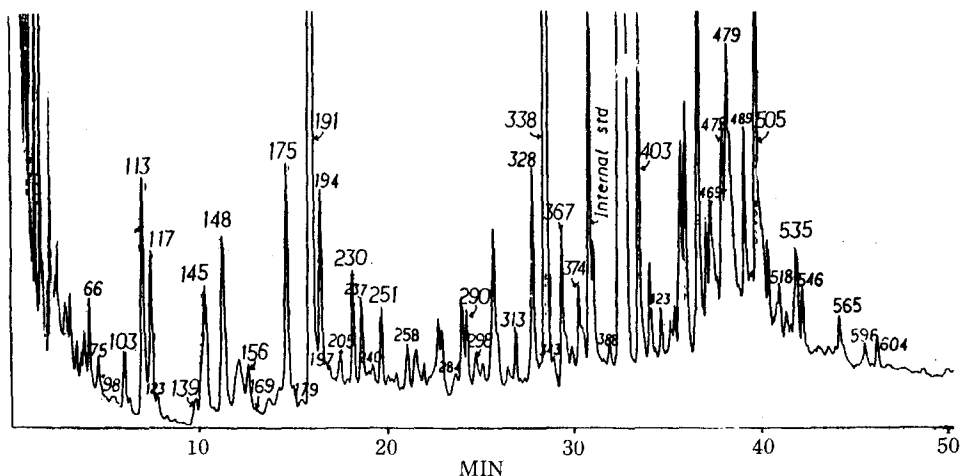


Fig. 3. Gas chromatogram of free phenolic fraction of Korean white ginseng (methyl ester deriv.).

Table 4. The phenolic compounds identified in free phenolic fraction of Korean white ginseng by GC/MS

Spec no.	M ⁺	Characteristic mass spectral ions (relative intensity %)					Structure	Name
662(g)	370	73(100)	117(8)	147(14)	193(27)	219(6)		Protocatechuic acid, TMS ester
698(k)	552	73(100)	147(20)	191(8)	255(22)	345(38)		Quinic acid, TMS ester
706(l)	342	73(100)	93(4)	147(14)	201(4)	253(2)		Phloroglucinol, TMS ester
807(p)	338	73(100)	84(27)	139(8)	219(18)	249(28)		Iso-ferulic acid, TMS ester
66	144	87(100)	59(100)	55(56)	112(34)	97(28)	PrCMe(OH)CH ₂ CHMe ₂	2,4-dimethyl-4 Heptanol
75	130	57(100)	85(32)	98(20)	115(20)	130(20)	MeOC(O)C(OMe)=CHMe	2-methoxy, 2-butenic acid, methyl ester
98	144	74(100)	87(88)	57(78)	69(70)	97(58)	Me ₂ CH(CH ₂) ₄ C(O)OMe	5-methyl 1-hexanoic acid, methyl ester
103	188	115(100)	74(68)	55(46)	69(44)	83(48)	MeOC(O)(CH ₂) ₆ C(O)OMe	Heptanedioic acid, dimethyl ester
113	186	98(100)	115(68)	130(72)	71(52)	55(36)	MeOC(O)CH ₂ CH ₂ CO(CH ₂) ₄ Me	4-oxo nonanoic acid, methyl ester
117	162	131(100)	103(62)	162(58)	77(38)	51(26)	MeOC(O)CH=CHPh	3-phenyl 2-propenoic acid, methyl ester
139	158	74(100)	83(46)	111(58)	55(54)	69(42)	Me(CH ₂) ₈ C(O)OMe	Octanoic acid, methyl ester
145	202	74(94)	129(100)	138(86)	69(84)	97(86)	MeOC(O)(CH ₂) ₆ C(O)OMe	Octanedioic acid, dimethyl ester
169	220	205(100)	57(62)	220(24)	81(16)	96(14)		2,6-di-tert-butyl p-cresol
175	200	74(100)	87(52)	57(22)	143(14)	97(4)	Me(CH ₂) ₉ C(O)OMe	Undecanoic acid, methyl ester
179	182	151(98)	182(58)	123(26)	55(12)	67(14)		4-hydroxy-3-methoxy benzoic acid, methyl ester
191	216	152(100)	75(80)	55(62)	83(62)	111(66)	MeOC(O)(CH ₂) ₈ C(O)OMe	Nonanedioic acid, dimethyl ester

徵的인 m/e 73 이 base peak 로 나타날 뿐 아니라 $-OTMS(m/e$ 89), $-COOTMS(m/e$ 117)가 한 分子 또는 두 分子 떨어져 나타나는 共通的인 分解패턴과 其他 $-OCH_3$ 또는 $-CH_3$ 가 떨어지는 pattern 을 보였다(Table 4). protocatechuic acid 와 phloroglucinol 은 anthocyanin 色素의 aglycone 이 加水分解될 때 生成되는 分解産物로서 人蔘根中 anthocyanin 色素에서 由來한 것인지는 確實치 않다.

quinic acid 는 caffeic acid 와 같이 chlorogenic acid 를 형성하는 物質로서 두 成分이 確認되는 점으로 보아 chlorogenic acid 의 存在를 推定할 수 있다. 한편 methyl ester 의 mass spectrum 을 檢討하여 Table 4 에 보는 바와 같이 2,6-ditert butyl-p-cresol, cinnamic acid, vanillic acid 등 3種의 phenol 系 成分을 同定하였으며 2,6-ditert butyl-p-cresol 은 一般 人蔘中에서 처음 同定한 것이다. cinnamic, vanillic acid 는 이미 著者 등⁵⁶⁾이 既 報告한 成分들로서 methyl ester 유도체로서도 用易하게 同定할 수 있었다. 그 밖에 表에서 보는 바와 같이 mono- 또는 dicarboxylic acid 가 主된 成分으로 이들 成分의 共通的인 fragmentation 인 $M^+ - OH$, $M^+ - COOH$ 와 다음에 $-CH_2(m/e$ 14)가 규칙적으로 떨어지는 特徵的인 패턴을 보여 carboxylic acid 임을 用易하게 判別할 수 있었다. 이미 알려진 myristic, palmitic, stearic acid 등도 檢出되었으며 2,4-dimethyl 4-heptanol 등의 alcohol, 2-methyl pentadecane 등 炭化水素 등 13種의 成分을 同定 確認할 수 있었다.

Table 5 에서 보는 바와 같이 아직 確室한 判斷은 할 수 없으나 이들 成分의 fragment 패턴을 보면 共通的으로 m/e 55, m/e 57 이 base peak 로 나타났다. 이러한 m/e 55($C_4H_7^+$ 나 $CH_2=CHC=C^+$ radical)나 m/e 57($C_4H_9^+$ 나 $C_2H_5C=O^+$ radical)이 base peak 로 나타나는 것은 alcohol 類나 ester 類에서 볼 수 있는 cleavage 特徵으로 1段階로 分子가 떨어져 $[CH_3CH=C<\begin{smallmatrix} CH_3 \\ CH_3 \end{smallmatrix}]^+$ 나 $[CH_3CH_2C<\begin{smallmatrix} CH_3 \\ CH_2 \end{smallmatrix}]^+$ 의 m/e 70 으로 나타난 後, 2段階

Table 5. Components identified in phenolic fraction of Korean white ginseng by GC/MS (continued)

Spec no.	M^+	Characteristic mass spectral ions (relative intensity %)				Structure	Name		
230	230	55(100) 199(18)	74(100) 138(26)	98(64)	86(56)	126(58)	$MeOC(O)(CH_2)_8C(O)OMe$	Decanedioic acid, dimethyl ester	
298	242	74(100) 199(2)	88(52) 213(6)	129(6)	55(12)	143(16)	116(4)	$Me(CH_2)_{12}C(O)OMe$	Myristic acid, methyl ester
338	270	75(100) 199(4)	87(56) 213(2)	270(20)	55(14)	143(16)	115(2)	$Me(CH_2)_{14}C(O)OMe$	Hexadecanoic acid, methyl ester
403	298	74(100)	88(70)	57(22)	143(30)	129(10)	$Me(CH_2)_{16}C(O)OMe$	Stearic acid, methyl ester	
405	226	57(100) 169(12)	71(74) 201(12)	211(2)	86(56)	99(28)	115(16)	$Me_2CH(CH_2)_{12}Me$	2-methyl, pentadecane
505	308	96(100) 201(24)	81(84) 277(16)	308(34)	55(68)	71(70)	151(74)	$MeOC(O)(CH_2)_7CH_2CHOCH=CHCH=CH(CH_2)_2Me$	9(1,3-nonadienyloxy)-8-nonanoic acid, methyl ester
535	390	149(100) 113(16)	167(48) 261(1)	57(30)	279(22)			$C(O)O(CH_2)_8Me$	1,2-Benzenedicarboxylic acid, dioctyl ester

Table 6. Characteristic mass data of the components unidentified in phenolic fraction by GC/MS

Spec no.	M* (proposed)	Characteristic mass spectral ions (relative intensity %)						Proposed compound
7	118	57(100)	63(4)	71(4)	87(40)	100(4)	118 (1)	
14		57(100)	63(2)	71(6)	75(8)	87(22)	100 (4)	Iso-Bu-O(CO)CH ₂ CH ₃ ,
17	115	57(50)	71(2)	75(3)	87(12)	100(2)	115 (100)	SCN(CH ₂) ₃ Me
123		55(14)	71(8)	75(100)	97(10)	101(11)	129 (6)	MeOCH ₂ CH ₂ C(O)CH ₂ CH(OMe)CH(OMe),
148		57(100)	74(28)	86(32)	102(4)	113(14)	119 (20)	
		129(4)	145(14)	163(8)				
156		59(8)	71(34)	87(10)	99(100)	117(10)	128 (18)	
		161(20)						
194	210	55(16)	74(14)	81(46)	96(36)	111(16)	126 (14)	
		140(100)	151(16)	179(8)	185(8)	210(14)		
197		47(100)	71(24)	85(23)	98(100)	115(100)	130 (80)	
		143(10)	153(8)	133(10)				
205		55(28)	67(34)	80(34)	93(46)	105(54)	121 (28)	
		159(70)	187(42)	202(100)				
237		57(68)	71(100)	85(28)	102(26)	128(44)	163 (60)	
		175(24)						
240		57(100)	67(18)	75(28)	87(20)	97(24)	127 (90)	
251	136	55(54)	59(58)	69(100)	74(72)	81(62)	85 (58)	
		96(60)	105(60)	111(36)	119(44)	136(44)		
258		57(28)	75(100)	87(62)	97(10)	130(8)	143 (30)	
		199(20)	243(24)					
284		57(100)	69(54)	83(52)	87(98)	98(44)	115 (54)	
		137(24)						
287		57(100)	71(62)	87(46)	99(22)	116(24)	157 (8)	
290	210	55(100)	67(54)	74(58)	88(62)	98(50)	109 (42)	
294		57(25)	69(25)	87(75)	98(105)	100(20)	125 (10)	
		157(20)						
313		57(24)	69(6)	87(14)	106(4)	134(8)	150 (100)	
		177(30)	208(38)	223(14)				
328		55(100)	74(84)	88(54)	98(52)	111(18)	208 (14)	
343		57(100)	74(42)	85(34)	101(24)	126(8)	153 (16)	CH ₃ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃)(CH ₂) ₆ CH ₃ ,

Table 7. Characteristic mass data of the components unidentified in phenolic fraction by GC/MS

Spec no.	M* (Proposed)	Characteristic mass spectral ions (relative intensity %)						Proposed compound
367	308	55(52)	83(28)	98(78)	115(54)	130(100)	151 (8)	MeOC(O)CH ₂ CH ₂ CO(CH ₂) ₁₁ Me
		185(12)	209(16)	240(2)	308(4)			
374		55(12)	70(28)	77(10)	83(16)	92(4)	113 (12)	
		135(6)	150(54)	164(100)	181(36)	201(2)		
388		57(100)	71(48)	85(64)	100(50)	125(34)	185 (26)	
423		57(96)	67(98)	81(80)	96(80)	109(44)	121 (26)	EtC(O)OCH ₂ CH ₂ CHMeCH ₂ CH ₂ CH = CHe ₂ ,
		135(14)						
426		57(88)	71(100)	85(52)	99(16)	113(10)	127 (8)	Hydrocarbon
461		55(1)	67(4)	82(34)	96(100)	109(8)	125 (10)	
		133(8)	153(94)	168(24)				

Spec no.	M* (Proposed)	Characteristic mass spectral ions (relative intensity %)						Proposed compound
466	290	55(60)	71(100)	92(70)	97(100)	109(64)	117 (28)	Derivative of androstan
		133(28)	149(26)	161(14)	186(24)	290(28)		
469	290	55(100)	69(76)	83(46)	98(58)	125(86)	149 (48)	Derivative of androstan
		168(44)	185(56)	238(8)	290(60)			
475		57(100)	71(98)	86(58)	99(32)	113(24)	127 (18)	Hydrocarbon
		141(12)	183(10)	237(8)	367(6)			
479	291	55(100)	83(64)	97(62)	125(84)	147(22)	186 (64)	Derivative of androstan
		238(8)	291(26)					
481	291	55(72)	67(64)	79(62)	92(100)	119(34)	133 (24)	Derivative of androstan
		147(26)	161(16)	185(10)	291(36)			
489		57(100)	71(64)	86(40)	99(18)	113(8)	185 (2)	Hydrocarbon
499		57(100)	71(44)	85(38)	100(46)	125(32)	153 (16)	
		200(30)	228(10)					
508		57(100)	73(94)	86(44)	97(56)	115(16)	137 (16)	Derivative of androstan
		154(34)	186(34)	201(12)				
518		57(100)	71(86)	85(56)	99(28)	113(24)	149 (20)	Hydrocarbon
		167(8)	199(8)	279(2)				
523		57(100)	71(64)	85(40)	99(26)	113(18)	253 (4)	Hydrocarbon
		380(6)						
546		57(100)	71(92)	85(68)	99(44)	113(28)	127 (26)	Hydrocarbon
		197(8)	211(6)	366(14)				
570		57(100)	71(72)	85(46)	99(20)	127(6)	169 (2)	Hydrocarbon
596		57(100)	71(70)	85(44)	100(22)	127(10)	211 (4)	
565		57(86)	81(100)	96(66)	108(44)	121(40)	133 (34)	Derivative of ergostane
		147(86)	397(16)	159(34)				
604		57(72)	81(88)	95(44)	108(72)	121(64)	133 (34)	Derivative of ergostane
		145(100)	397(76)	159(44)	201(16)	213(28)		
		275(56)						

$$\text{로 } [^+\text{CH}_3 - \overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}} = \text{CH}_2 \leftrightarrow \text{CH}_2 = \overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}} - ^+\text{CH}_2]$$
 일때 나타나는 것으로 推定 할 수 있으나 실제 fragment ion 패턴은 m/e 71, 85, 87...혹은 96/97 등 多樣하게 出現하여 正確한 糾明은 追後 더 研究해야 될 줄로 생각된다. 다만 그 fragment ion 패턴으로 보아 alcohol 類나 ester 혹은 炭化水素類로 推定되는 成分임을 알 수 있었다.

要 約

韓國白參에서 Krygier 等の 方法에 따라 抽出分解한 遊離페놀성分을 trimethylsilylation 및 methylation 하여 GL/MS 分析한 結果, 그 分割에서 5種의 페놀系成分, 즉 2,6-ditert butyl p-cresol, phloroglucinol, protocatechuic acid, isoferulic acid 및 fuinic acid 와 13種의 有期酸 및 炭化水素類를 새로이 同情하였다.

引用文獻

1. Hwang, W. I., Oh, S. K. : Kor. J.Ginseng Sci. 8(2), 153 (1984).
2. Hiromichi Okuda, Hiroshi Masuna, and Song Jae Lee : Proc. 4th Int'l Ginseng Symp., 145-152 (1984).
3. Han, B. H., Park, M. H., Woo, L. K., Woo, W. S., Han, Y. N. : Proc. 2nd Int'l Ginseng Symp., 13 (1978).
4. Han, B. H., Park, M. H. : Kor. J. Pharmacog. 9,169 (1978).
5. Han, B. H., Park, M. H. : Han, Y. N. : Arch. Pharm. Res. 4(1), 53 (1918).
6. 金萬旭, 李炯奎, 李貞淑 : 韓國人蔘煙草研究所報, 145 (1982).
7. 金萬旭, 李貞淑, 魏在俊 : 韓國人蔘煙草研究所報 (1983).
8. Friend, I. and Threlfall, D. R. : "Biochemical Aspects of Plant-Parasite Relationships", Academic, London (1976).
9. Schwarting, A. E. : "Dimeric natural Compounds with Pharmacological Activity", New Natural Products and Plant Drugs with Pharmacological, Biological or Therapeutical Activity, 197-211 (1977).
10. Pelter, A. and Hansel, R. : Chem. Ber. 108, 790 (2975).
11. Sik, C. J., Ravikumar, P. R., Huang, F. L. : J. Am. Chem. Soc. 98, 5412 (1976).
12. 人蔘事業法施行規則, 138, 專賣廳 (1972).
13. Krygier, K., Sosulski, F., Hogge, L. : J. Agric. Food Chem. 30(2), 330 (1982).
14. Metcalf, L. D., Schmitz, A. A., Pelka, J. R. : Ancl. Chem. 38,514 (1966).