

Angelica속 생약의 정유성분에 관한 연구 (I).

참당귀의 정유성분

지 형 준 · 김 현 수

서울대학교 생약연구소

Studies on Essential Oils of Plants of Angelica Genus in Korea (I).

Essential Oils of *Angelicae gigantis Radix*

Hyung-Joon Chi and Hyun Soo Kim

Natural Products Research Institute, Seoul National University, Seoul 110-460, Korea

Abstract—Essential oil of the root of *Angelica gigas* Nakai (Umbelliferae) was investigated. Essential oil was obtained from the dried roots by steam distillation and fractionated by column chromatography. Each isolate or fraction was identified by GC, GC-MS and spectral analysis. It was found to contain eleven monoterpenes such as α -pinene, camphene, β -pinene, myrcene, α -phellandrene, Δ -3-carene, α -terpinene, *p*-cymene, limonene, γ -terpinene and terpinolene and also found to contain 4-vinylguaiaicol, myristicin, elemol, β -eudesmol, α -eudesmol, four sesquiterpenes involving Δ -elemene. Four sesquiterpenes and five sesquiterpene alcohols were tentatively identified by comparison of their mass spectra.

Keywords—*Angelica gigas* Nakai · Umbelliferae · essential oil · eleven monoterpenes · 4-vinylguaiaicol · myristicin · elemol · β -eudesmol · α -eudesmol · sesquiterpenes

Angelica속 생약은 고래로부터 현재까지 한약재의 중요한 자원식물로 쓰여져 왔으며 그 화학성분으로서는 천연 coumarin 유도체를 함유한 것이 많아 이미 많은 연구가 되어 있으나^{1,2)} 주성분인 정유에 관해서는 일당귀, 중국당귀, 당고본, 유럽산 안젤리카근 등³⁻⁶⁾과는 대조적으로 국내에서는 충분한 연구가 되어있지 않다. 저자들은 Angelica속 생약 중에서 국내에서 중요한 약재로 쓰이고 있는 정유 생약들인 당귀(當歸) *Angelica gigas* Nakai, 백지(白芷) *A. dahurica* Benth. et Hook. 강활(羌活) *A. koreana* Kitagawa, 고본(藁本) *A. tenuissima* Nakai, 그리고 민간약으로 쓰이며 일본에서 전호(前胡)의 대용으로 쓰이고 있는⁷⁾ 바디나물 *A. decursiba* Fr. et Sav. 뿌리의 정유 성분을 분석하여 이들의 화

학분류학적인 지표를 얻고자 하였다. 본보에서는 먼저 참당귀의 정유성분에 관하여 보고 한다.

한국의 당귀는 참당귀(승검초) *Angelica gigas* Nakai (= *A. megaphylla* Diels)를 기원식물로 하며 산에 자생 혹은 재배하는 다년생 초본으로서 1~2년생 근을 당귀(토당귀)라 하여 한방에서 진통정혈약으로 빈혈증과 부인병 등에 쓰고 있다.⁸⁾ 화학성분에 관한 연구는 지등에 의하여 참당귀의 건조근 및 과실에서 coumarin유도체인 decursin, decursinol, nodakenin 및 umbelliferon⁹⁾ 등이 분리 확인되었고, 그 약리작용으로서 decursin과 decursinol에 관하여 보고된 바 있다.⁹⁾ 그러나 일당귀보다 정유의 함량이 20~30%가 많은¹⁰⁾ 정유 생약이면서도 아직 정유에 관한 연구는 이루어지지 않고 있어 참당귀의 뿌리를 수증기 증류

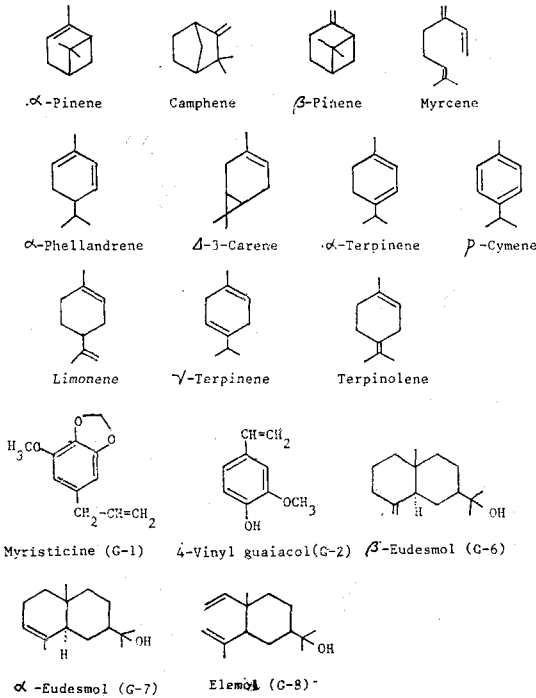


Chart 1. Identified compounds of essential oil of the root of *Angelica gigas*.

하여 얻은 정유 분획들을 GC, GC-MS, column chromatography 및 분광학적 방법을 구사하여 그 구성성분을 분석한 결과 당귀에서 처음으로 주성분으로서 monoterpene계 화합물인 α-pinene을 동정하고 그의 10종의 monoterpene들을 동정하였으며 α-pinene과 비슷하게 다량으로 함유되어 있는 sesquiterpene alcohol계인 β-eudesmol을 분리 동정하였다. 이 외에 4-vinylguaiacol, myristicine, elemol, α-eudesmol을 분리 동정하였고 Δ-elemene을 비롯한 4종의 sesquiterpene을 동정하였으며 5종의 sesquiterpene alcohol도 분리하여 그 구조를 추정 중이다.

실험 방법

1. 시약 및 기기

Flash column chromatography에는 Kieselgel 60(70~230 mesh, Merck Art. 7734)를 사용하였고, Preparative TLC plate는 Kieselgel 60GF₂₅₄(Merck Art. 7730)로 만들어서 사용하였고, TLC

는 Kieselgel 60F₂₅₄(Merck Art. 5715) precoated plate를 사용하였다. AgNO₃-impregnated silica gel column, preparative TLC 그리고 TLC의 경우 1급 AgNO₃를 Kieselgel 60GF₂₅₄(Merck Art. 7730)에 흡착시켜 사용하였다. Al₂O₃ column 용으로는 Alumina (Neutral-Type, Sigma)를 사용하였다. TLC spot는 UV lamp(365 nm)로 확인하고 anisaldehyde-sulphuric acid를 spray 한 후 100°에서 3분간 구워발색시켜 확인하였다.

용접은 Mitamura Riken, Heat block(MRK)을 사용하였고 보정하지 않았다. UV는 Gilford System 2600, UV-Vis spectrometer를 IR은 Perkin-Elmer 281, spectrophotometer를 사용하여 Neat법이거나 KBr pellets로 만들어 측정하였고 NMR은 Varian FT-80A, spectrometer에서 ¹H은 80 MHz, ¹³C의 경우는 20 MHz로 측정하였다. GC는 Hewlett-Packard 5840 A, GC에서 OV-101 Fused silica capillary column(0.2 mm i.d.×25 m)를 사용하였고 GC-MS는 Hewlett Packard 5985 B GC/MS System(70e V) mass spectrometer에서 GC에서의와 같은 column과 조건으로 측정하였다.

2. 추 출

참당귀뿌리는 정확히 감별된 시판품을 세절하여 Karlsruker장치¹¹⁾로 수증기 증류하여 정유 분획을 얻었다.

이때 정유의 유출량을 측정하기 위하여 1시간 간격으로 정유를 채취하여 무게를 달았을 때 증류시간 5시간이 되면 16시간까지 유출된 정유량의 70%가 얻어지고 16시간이 지나면 0.03% 이하의 양이 얻어지므로 증류 시간을 20시간 이내로 하였다(Fig. 1).

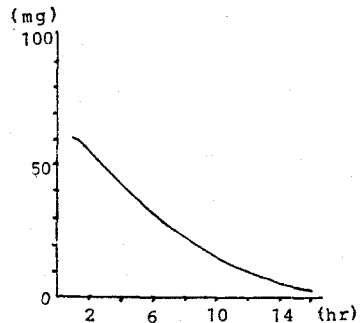
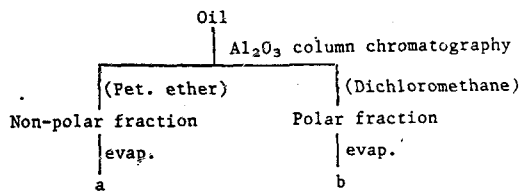


Fig. 1. Diagram of distillation volume in elapsed time



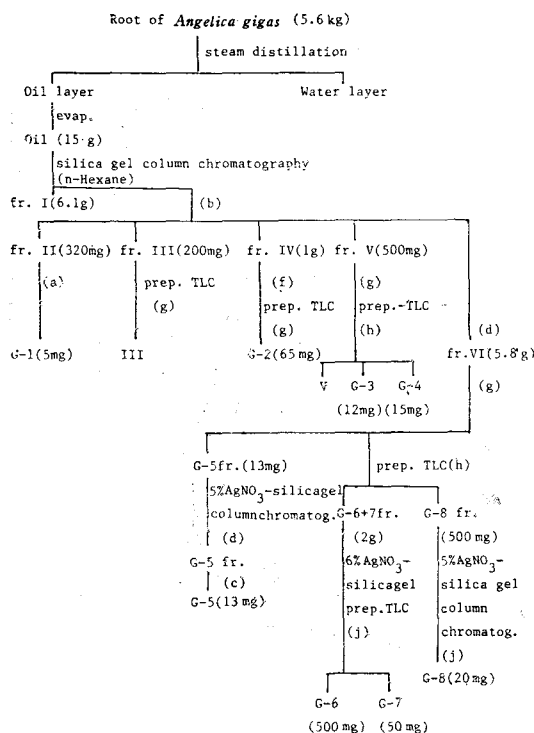
Scheme 1. Fractionation of non-polar and polar fraction from oil.

정유의 함량은 건조중량에 대한 %로 계산했을 때 0.3%(SD=±0.02%, n=3)이었다.

비극성 정유와 극성정유의 함량비를 얻기 위해 참당귀로부터 얻은 정유 일정량을 정확히 달아 alumina column chromatography를 실시했을 때 먼저 석유 ether로 전개하여 얻어지는 부분은 산소를 함유하지 않는 비극성 분획이며(-a) 이어서 dichloromethane으로 전개하여 얻어지는 부분은 산소를 함유한 극성 분획(-b)으로서 그 함량비는 1 : 3이었다(Scheme 1).

3. 정유의 분리

참당귀 5.6 kg을 수증기 증류하여 얻은 정유



Scheme 2. Fractionation and isolation of substances from the root of *Angelica gigas*

Table I Solvents for column chromatography and prep-TLC in Scheme 2

| | |
|----------------------------|------------------------------------|
| a: N-Hexane-Benzene=1 : 1; | b: N-Hexane-EtOAc=10 : 1; |
| c: N-Hexane-EtOAc=6 : 1; | d: N-Hexane-EtOAc=2 : 1; |
| e: Benzene; | f: Benzene-EtOAc=50 : 1; |
| g: Benzene-EtOAc=19 : 1; | h: Benzene-EtOAc=5 : 1; |
| i: Benzene-EtOAc=3 : 1; | j: CHCl ₃ -EtOAc=10 : 1 |

약 15 g을 silica gel column chromatography를 행하였다(Scheme 2).

Column 및 TLC에 사용된 전개용매는 Table 1과 같다. n-hexane으로 용리하여 비극성 분획(fr. I)을 6.1 g을 얻고 이어 N-hexane : EtOAc (10 : 1)로 용리시켜 fr. II(320 mg), fr. III(200 mg) fr. IV(1 g), fr. V(500 mg)를 얻고 계속하여 N-hexane : EtOAc(2 : 1)로 용리시켜 fr. VI (5.8 g)을 얻었다. Fr. I은 GC 및 GC-MS로 분석하여 monoterpene들을 동정하였다(Table 2).

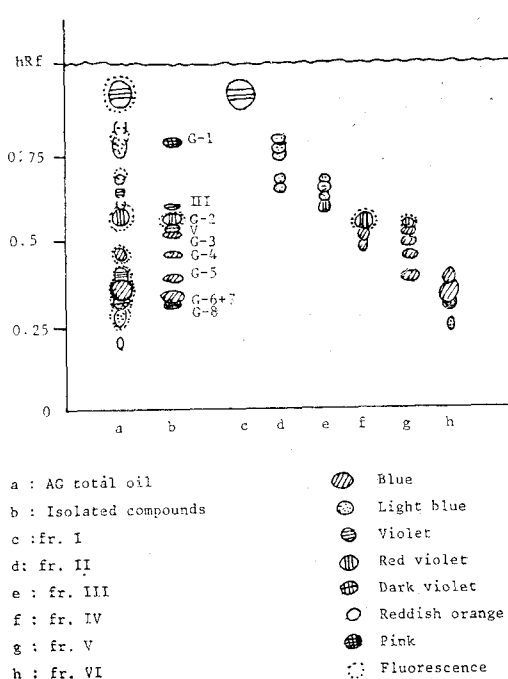


Fig. 2. TLC chromatogram of essential oil of the root of *A. gigas* (AG)
Plate: Silica gel 60F 254; Developing solvent: Benzene : EtOAc=19 : 1; Detection: Anisaldehyde-sulphuric acid; UV: 365 nm

Fr. II에서 VI까지 silica gel column chromatography 및 preparative-TLC, AgNO₃-impregnated silica gel column chromatography와 그의 preparative TLC를 반복하여 실시하여 G-1에서 G-8까지 단일 물질을 얻었으며 이들의 TLC chromatogram은 Fig. 2와 같다.

Column에서 분리한 물질들은 모두 GC상에서 단일 peak가 될 때까지 정제하였고 그 MS spectrum을 얻기 위하여는 각각 GC-MS를 행하였다.

G-1의 단리 : G-1은 fr. II(320 mg)를 column에 걸어(용매 a) 얻은 (5 mg) 무색 유상 물질로서 UV하에서 암청색 형광을 나타내며 발색시약에 의해 어두운 분홍색이 된다(GC peak No. 36).

UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm : 217, 245.5, 278, 284; UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH+NaOH}}$ nm : 217, 245.5, 278, 284; ¹H-NMR(CDCl₃, TMS) δ : 3.28(2H, d, $J=6.4$ Hz, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$), 3.88(3H, s, $-\text{OCH}_3$), 5.05(2H, m, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.92(2H, s,

methylene dioxy), 6.37(2H, brs, aromatic); MS m/z (rel. int.) : 192(M⁺, 100), 177(M⁺-CH₃ 12.2), 165(31.5), 161(24), 147(17.8), 131(33), 119(31.9), 103(15.2), 91(41.4), 77(24.2).

G-2의 단리 : G-2는 fr. IV(1 g)를 column(용매 f)에 진후 prep. TLC(용매 g)를 반복 실시하여 얻은(65 mg) 무색 유상물질로서 UV하에서 진한 청색형광을 나타내고 발색시약에 의하여 진한 적자색을 나타낸다(GC peak No. 23).

UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm : 215, 266.5; UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH+NaOH}}$ nm : 215, 290; IR ν_{\max}^{Neat} cm⁻¹ : 3400, 1120(OH), 1605, 1510(aromatic), 1630, 985(vinyllic CH=CH₂), 1270(-C-O-C-); ¹H-NMR(CDCl₃, TMS) δ : 3.90(3H, s, $-\text{OCH}_3$), 5.14(1H, dd, $J=10.74$ Hz, $-\text{CH}=\text{C} \begin{matrix} \text{H}_b \\ \text{H}_a \end{matrix}$), 5.6(1H, dd, $J=18.3$ Hz, $-\text{CH}=\text{C} \begin{matrix} \text{H}_b \\ \text{H}_a \end{matrix}$), 6.66(1H, dd, $J=17.55$ Hz, each 10.76 and 10.73 Hz, $-\text{CH}_x=\text{C}$

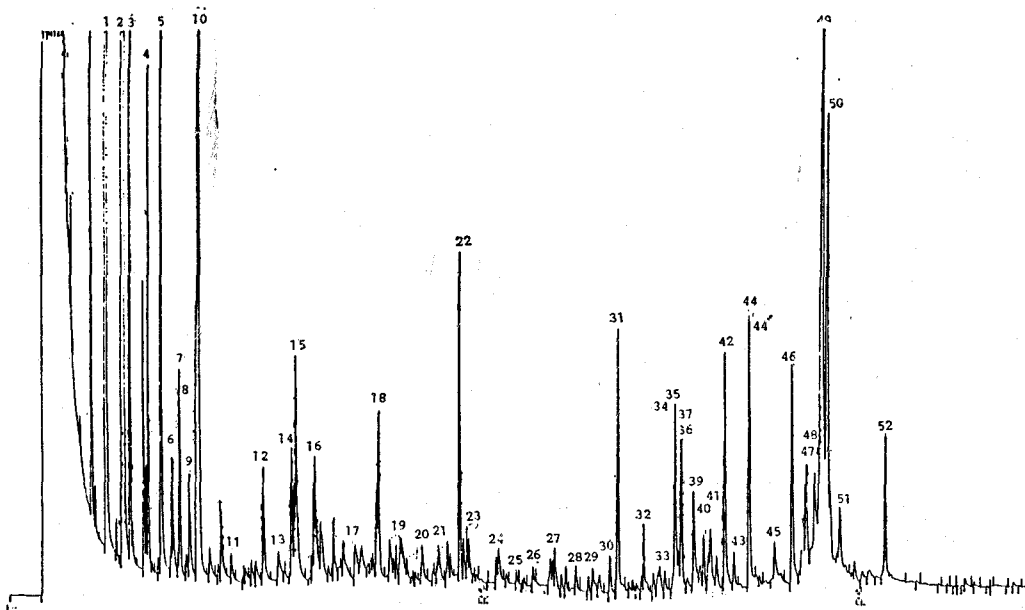


Fig. 3. GC chromatogram of essential oil of the root of *Angelica gigas*

Column: OV-101 Fused silica capillary column (0.2 mm i.d. × 25 m). Temp.: 70° (5 min), rate 3°/min until 25 min, 2°/min after 25 min, 10°/min after 40 min until 280°. Carrier gas flow rate: Helium, $\mu=23.9$ cm/sec (linear velocity). Inj. temp.: 280°. FID Temp.: 300°.

$\langle \frac{H_b}{H_a} \rangle$, 6.91~6.93(3H, aromatic H); MS m/z (rel. int.): 150(M^+ , 100), 135($M^+ - CH_3$, 92.7), 107(135 - CO, 30).

G-6과 G-7의 단리: G-6과 G-7은 fr. VI(5.8 g)을 column(용매 g)과 preparative-TLC(용매 h)로 분리하였을 때 TLC상에서는 청색의 단일 spot으로 나타나나(용매 g, $R_f=0.4$; 용매 i, $R_f=0.5$) GC상에서는 3개의 주 peak가 밀접하게 붙어 면적비가 약 1:4:2.7(t_R 33.65, 34.62, 34.86)로 나타나는 G-6과 7의 혼합물(G-6 + 7 fr., 2 g)로서 mp 66°인 백색 침상결정으로 얻어진다. 각 peak는 GC-MS 상에서도 동일한 분자량과 분열 pattern을 가지므로 이중결합의 위치가 다른 이성체의 혼합물로 생각되어 이를 다시 6% $AgNO_3$ -silica gel preparative TLC를 실시하여(용매 j) G-6 (500 mg)과 G-7(50 mg)을 각각 얻었다.

G-6은 GC상에서 t_R 34.62의 peak에 해당하는 백색 침상 결정물질로서 mp 70°이며 5% $AgNO_3$ -TLC 상에서 보라색으로 발색된다(용매 j, $R_f=0.25$, GC peak No. 49).

IR $\nu_{max}^{Neat} cm^{-1}$: 3350, 1130(OH), 3070, 1640, 880($C=CH_2$), 1435, 1370; 1H -NMR($CDCl_3$, TMS) δ ppm: 0.69(3H, s, $-C(CH_3)_2$), 1.20(6H, s, $-O-C(CH_3)_2$), 4.45, 4.72(2H, brs, $>C=CH_2$); MS m/z (rel. int.): 222(M^+), 204($M^+ - H_2O$), 189(204 - CH_3), 164($M^+ - C(CH_3)_2 OH + H$, 13.2), 59($C^+(CH_3)_2 OH$, 100)

G-7은 GC상에서 G-6 바로 오른쪽에 인접하여 나타나는 (t_R 34.86) 백색 침상결정으로서 6% $AgNO_3$ -TLC 상에서 보라색으로 정색된다(용매 j, $R_f=0.45$, GC peak No. 51).

IR $\nu_{max}^{Neat} cm^{-1}$: 3400, 1080(OH), 1630, 790($>C=C^1-H$); 1H -NMR($CDCl_3$, TMS) δ : 0.77(3H, s, $-C(CH_3)_2$), 1.20(6H, s, $-O-C(CH_3)_2$), 1.62(3H, s, $C=C-CH_3$), 5.30(1H, m, $C=C^1-H$); MS m/z (rel. int.): 222(M^+), 204, 189, 161, 149, 59(100).

G-8의 단리: G-8은 fr. VI(5.8 g)을 column

(용매 g)과 preparative TLC(용매 h)를 실시하였을 때 G-6과 7의 혼합물에 이어서 얻어지는 G-8 fr.(500 mg)을 다시 5% $AgNO_3$ -silica gel column(용매 j)으로 분리하였을 때 얻어지는 백색 침상결정(20 mg)으로서 5% $AgNO_3$ -TLC상에서 어두운 자색으로 정색된다(용매 i, R_f 0.32, GC peak No. 42). UV $\lambda_{max}^{MeOH} nm$: 211, 265; IR $\nu_{max}^{KBr} cm^{-1}$: 3200, 1120 ($->C-OH$), 3040, 1640, 900, 880 ($CH_2=C<$); 1H -NMR($CDCl_3$, TMS) δ : 0.92(3H, s, *tert*- CH_3), 1.13(6H, s, isopropylol CH_3), 1.64(3H, brs, vinylic CH_3), 4.49~4.93(4H, m, $-CH=CH_2$, $C=CH_2$), 5.58~5.93(1H, m, $-CH=CH_2$); MS m/z (rel. int.): 222(M^+ , 0), 207($M^+ - CH_3$, 0.3), 204($M^+ - H_2O$, 3.4), 189($M^+ - H_2O - CH_3$), 163($M^+ - (CH_3)_2 OH$, 8.6), 68($M^+ C_5 H_8$, 16.6), 59($HO^+ = C(CH_3)_2$, 100).

G-3의 단리: G-3은 분획 V(500 mg)를 column(용매 g)과 preparative TLC(용매 h)를 실시하였을 때 얻어지는 유상물질(12 mg)로서 TLC상에서 붉은 보라색으로 정색된다(GC peak No. 48).

IR $\nu_{max}^{Neat} cm^{-1}$: 3400(OH), 1640, 965($C=C$), 1260($-C-O-C-$), 1130, 1080, 1020($-C-O-$); 1H -NMR($CDCl_3$, TMS) δ : 0.8, 0.95(6H, *tert*- CH_3), 1.6(3H, s, olefinic CH_3), 4.7, 4.85(2H, terminal methylene); MS m/z (rel. int.): 222(M^+), 204($M^+ - H_2O$, 39), 189(204 - CH_3 , 14.6), 179($M^+ - C_3 H_7$, 91.4), 161($M^+ - H_2 O - C_3 H_7$), 147(8.9), 133(21.9), 121(63.4), 105(41.7).

G-4의 단리: G-4는 fr. V로 부터 물질 3 다 음으로 얻어지는 유상물질로서 (15 mg) TLC 상에서 청색으로 정색된다(GC peak No. 46).

IR $\nu_{max}^{Neat} cm^{-1}$: 3400(OH), 1720, 1630($C=C$), 1130, 1080($C-O$); 1H -NMR($CDCl_3$, TMS) δ : 0.86(3H, s, $-CH-CH_3$), 1.24(6H, s, *tert*- CH_3), 1.66(3H, s, $C-CH_3$), 3.46(?); MS m/z (rel. int.): 222(M^+), 204(44.8), 189(63.3), 161(100), 133(97.4), 105(55.6), 91(66.5), 59(96.3).

G-5의 단리: G-5는 fr. VI(5.8g)을 column에 걸었을 때(용매 g) 먼저 얻어지는 G-5 fr. (13mg)으로 부터 다시 5% AgNO₃-silica gel column chromatography를 실시하였을 때(용매 d, c) 얻어지는 유상물질(13mg)로서 TLC 상에서 자색으로 정색된다(GC peak No. 44).

IR ν_{\max}^{Neat} cm⁻¹: 3300, 1080(OH), 1640, 890 (C=C); ¹H-NMR(CDCl₃, TMS) δ : 1.06(3H, s, tert-CH₃), 3.46(s, -O-CH₂), 4.69(1H, brs. OH); MS m/z (rel. int.): 220(M⁺), 205(M⁺-CH₃), 187(205-H₂O), 177, 159, 149, 131, 119, 105, 91, 43(100)

4. GC 및 GC-MS에 의한 분석

참당귀에서 얻은 정유분획을 GC를 하고 (Fig. 3) 같은 조건에서 GC-MS를 실시하여 각 peak의 분자량을 확인한 후 동일 분자량의 표준품을 시료와 함께 co-injection 하여 peak 면적의 증가를 관찰하여 표준물질에 해당하는 물질이 존재함을 확인하였고 확인된 성분의 MS spectrum을 표준품의 MS spectrum과 비교하여 물질을 동정하였다(Table II, III).

5. 정유 중의 주요 성분들의 GC에 의한 정량

Table II. Some mass spectral characteristics of monoterpenes in the root of *Angelica gigas*

| Peak number ^{a)} | Monoterpene | *M ⁺ | Distinctive ions ^{b)} (% of base peak) |
|---------------------------|------------------------|-----------------|--|
| 2 | α -Pinene | 136 | 93(100) |
| 3 | Camphene | 136 | 93(100) |
| 4 | β -Pinene | 136 | 93(100) |
| 5 | Myrcene | 136 | 41(100) 93, 69 |
| 6 | α -Phellandrene | 136 | 93(100) |
| 7 | 4-3-Carene | 136 | 93(100) |
| 8 | α -Terpinene | 136 | |
| 9 | <i>p</i> -Cymene | 134 | 119(100) |
| 10 | Limonene | 136 | 68(100) |
| 11 | γ -Terpinene | 136 | 93(100) |
| 13 | Terpinolene | 136 | 121 |

a) GC: OV-101 (25m) Capillary column

b) GC-MS Instrument: Hewlett-Packard 5985 B GC-MS System, Source temp: 200°, Electron energy: 70eV, Electron multiplier: 2000V

* Reference¹²⁾: Registry of Mass Spectral Data, Einar Stenhagen New York (1974)

당귀에서 얻은 정유중 주요 성분들의 정량은 각 표준물질의 함량과 GC상의 peak 면적과의 관계를 최소 자승법으로 계산하여 검량선을 작성하여 총정유중의 각 성분의 함량(%)을 구하였다.

실험결과 및 고찰

G-1의 구조

G-1은 GC-MS상에서 m/z 91, 77 등으로 aromatic compound임을 추정하였고 UV spectrum에서 NaOH에 의해 장파장 shift를 하지 않으므로 phenolic hydroxyl group이 없는 것을 알 수 있다. NMR spectrum에서 3.28 ppm $\cdot J=6.4$ Hz의 doublet, 5.05 ppm의 multiplet 그리고 5.7과 6.4 ppm 사이의 multiplet은 각각 allyl 기의 ^aCH₂-^cCH=^bCH₂ 중 a, b, c proton에 해당하는 것들로 추정하였고 3.88 ppm의 singlet은 methoxyl group, 5.92 ppm의 singlet은 methylene dioxy group의 peak임을 알 수 있었다. NMR spectrum의 data를 기본으로 하여 MS spectrum을 보면 m/z 192가 100%의 base peak인 분자량 192의 1-allyl-3, 4-methylene-dioxy-5-methoxybenzene과 MS spectrum¹²⁾이 일치하였다. 그러므로 G-1은 1-allyl-3, 4-methylene-dioxy-5-methoxybenzene(myristicin)으로 동정하였다.

G-2의 구조

G-2는 GC-MS에서 분자이온 peak인 m/z 150이 100%의 abundance인 base peak으로 나타나며 m/z 77인것과 IR spectrum에서 1605, 1510 cm⁻¹ 등의 흡수 band로 보아 aromatic compound임을 알 수 있고 IR spectrum의 3400, 1120 cm⁻¹에 흡수가 있으면서 UV spectrum에서 알칼리에 의해 장파장 이동이 일어나는 것으로 보아 phenolic hydroxyl group이 존재함을 알 수 있다. IR spectrum의 1630과 985 cm⁻¹에서 vinyl group의 존재를 추정할 수 있으며 이는 NMR spectrum에서 5.14, 5.6, 6.66 ppm에 각각 $J=10.74, 18.3, 17.55$ Hz인 vinyl기의 ABX system이 나타나며 3.90 ppm에 methoxyl group이 나타나고 있다. 또한 그 MS spectrum이 4-vinylguaiaicol과 일치하므로¹³⁾ G-2는 4-vinylguaiaicol

Table III. Constituents of essential oil of the root of *Angelica gigas*

| Peak No. ^{a)} | Components | M ^{+b)} | Distinctive ions (% of base peak) | Evidence for identification |
|------------------------|---|------------------|--|-----------------------------|
| 1 | N-Nonane* | 128 | 43(100), 57 | MS |
| 12 | 4,5-Dimethylnonane* | 156 | | MS |
| 14 | α -Pinene oxide* | 152 | | MS |
| 15 | N-Undecane* | 156 | | MS |
| 17 | 4,4',5-Dimethyl- Δ -2-cyclohexanone* | 138 | 56, 99, 43 | MS |
| 18 | Isopropylidene bicyclo (5,1,0) octane* | 150 | | MS |
| 23 | 4-Vinylguaiaicol (G-2) | 150 | 150(100), 135(92.7) | UV, IR, NMR, GC-MS |
| 25 | Δ -Elemene | 204 | | GC, MS |
| 27 | β -Guaiene* | 204 | | MS |
| 28 | β -Elemene | 204 | | GC, MS |
| 31 | Δ -Guaiene* | 204 | 105(100) | MS |
| 32 | β -Farnesene* | 204 | | MS |
| 33 | Sesquiterpene | 204 | | MS |
| 34 | γ -Elemene | 204 | 93(100) | GC, MS |
| 35 | α -Muurolene* | 204 | 105(100), 161 | MS |
| 36 | Myristicine (G-1) | 192 | 192(100) | UV, NMR, GC-MS |
| 37 | 2,6-Di-tert-butyl-methylphenol* | 220 | 205(100), 57, 145 | GC-MS |
| 39 | α -Elemene | 204 | 43(100) | GC, MS |
| 42 | Elemol (G-8) | 222 | 59(100) | UV, IR, NMR, GC-MS |
| 44 | Torreyol* | 222 | 43(100), 121, 161 | MS |
| 44' | Sesquiterpene alcohol (G-5) | 220 | 43(100), 205, 187, 177 | MS |
| 45 | (Unknown) | 222 | 123(100), 43, 81, 91 | MS |
| 46 | Sesquiterpene alcohol (G-4) | 222 | 161(100), 133(97.4), 59(96.3), 189(93.3) | UV, IR, NMR, GC-MS |
| 47 | Guaiol* | 222 | 59(100), 161(90.9) | MS |
| 48 | Sesquiterpene alcohol (G-3) | 222 | 161(100), 179(91.4) | IR, NMR, MS |
| 49 | β -Eudesmol (G-6) | 222 | 59(100), 149 | UV, IR, NMR, GC-MS |
| 50 | α -Eudesmol (G-7) | 222 | 59(100), 149 | UV, IR, NMR, GC-MS |
| 51 | (Unknown) | 222 | 126(100), 222, 151 | MS |

a, b): Refer to Table II. * Tentatively identified

임을 확인하였다.

G-6의 구조

G-6은 GC-MS에서 분자량이 222인 sesquiterpene-alcohol이며 m/z 204, 189, 161, 149 등의 peak와 m/z 59가 base peak인 것 등으로 보아 eudesmane 계열의 sesquiterpene alcohol임을 알 수 있었다. 그 MS spectrum은 eudesmol과 일치하였고 이를 IR spectrum의 3350, 1130 cm^{-1} 에 hydroxyl group, 1640, 880 cm^{-1} 에 terminal methylene group의 double bond가 나타나는 것

과 NMR spectrum에서 0.69 ppm에 *tert*-methyl group이 singlet으로 나타나며 1.20 ppm에 isopropyl의 6개의 proton이 singlet로, 4.45와 4.72 ppm에 terminal methylene이 각각 broad한 singlet으로 나타나는 것 등이 β -eudesmol의 문헌치와 일치하였다.²³⁾ 이는 *Magnolia ovobata*에서 이미 보고된 물질이므로 이 식물의 수피를 같은 방법으로 수증기 증류하여 얻은 정유의 GC 및 GC-MS와 비교 한 바 그 retention time과 MS spectrum이 일치하였으므로 G-6은 β -eudesmol

로 동정하였다. 이 물질은 당귀의 정유의 GC chromatogram상에서 주 peak로 나타난다.

G-7의 구조

G-7은 silica gel TLC상에서 G-6과 분리되지 않으나 6% AgNO₃-TLC상에서 분리되고 GC상에서 G-6(*t_R* 33.65) 바로 오른쪽에 인접하여 나타나며(*t_R*=34.86) MS spectrum도 G-6과 거의 같다. G-7은 G-6의 이성체로 생각되었는데 그 spectral data가 α -eudesmol의 문헌치와 일치하였다.¹⁴⁾ 즉 IR spectrum에서 3400, 1080cm⁻¹에 hydroxyl group과 1630, 790 cm⁻¹에 vinylic double bond가 나타나며 NMR spectrum에서 *tert*-methyl과 isopropylol group외에 β -endesmol과는 달리 1.62 ppm에 vinylic methyl group과 5.30 ppm에 vinylic proton이 나타나는 것으로 보아 α -eudesmol임을 동정하였다.

G-8의 구조

G-8은 MS spectrum에서 분자이온 peak가 나타나지 않으나 IR spectrum에서 hydroxyl group이 나타나며 MS에서 *m/z* 207, 204, 189 등의 data로 보아 *m/z* 204는 M⁺-H₂O에서 유래한 것으로 추정하였고 *m/z* 59가 base peak인 것으로 보아 isopropylol이 존재하는 eudesmane 계열임을 추측하였다. 그 MS spectrum이 elemol과 일치하였으므로 NMR을 비롯한 spectral data들을 비교해본 결과 elemol의 문헌치와 일치하였다.¹⁵⁾ 즉 NMR에서 1.13 ppm에 isopropylol methyl group, 1.64 ppm에 vinylic methyl group, 그외에 methylene group과 vinylic proton들의 존재를 확인하였으므로 G-8은 elemol로 동정하였다.

G-3, 4, 5의 구조

G-3, G-4는 분자량이 222인 sesquiterpene alcohol들로서 그 MS spectrum은 각각 torreyol, guaial과 비슷하나¹²⁾ NMR과 IR의 spectral data에서 상반되는 점들이 있어 그 구조를 추정중이며 G-5는 분자량 220인 sesquiterpene alcohol로서 IR과 MS spectrum의 pattern은 caryophyllene oxide¹⁶⁾와 일치하나 NMR상에 차이가 있어 역시 구조를 추정중이다.

GC 및 GC-MS에 의한 분석결과

참당귀의 정유에서 monoterpene으로서 α -pi-

nene을 비롯한 11종을 동정하였고(Table II), 단리하여 동정한 5종의 물질들 외에 4-element를 비롯한 4종의 sesquiterpene들도 동정하였다. 한편 4종의 hydrocarbon류 외에 3종의 산소 함유 물질들과 4종의 sesquiterpene류 그리고 5종의 sesquiterpene alcohol들은 그 MS spectrum을 문헌¹²⁾과 비교하였을 때 일치하는 것으로서 추정하였다(Table III).

정유 중의 주요 성분들의 함량

참당귀 정유는 β -eudesmol이 9.49%, α -pinene이 9.47%, limonene이 3.16%, elemol이 1.47%의 조성을 이루고 있다.

이상과 같이 참당귀의 정유를 분석한 결과를 볼때 참당귀는 일당귀, 중국산 당귀와는 달리 phthalide계 물질의 존재를 GC-MS상에서 확인할 수 없었고 GC상에서 주요 peak로 나타나는 monoterpene계인 α -pinene과 sesquiterpene alcohol인 eudesmol을 주요성분으로 함유하고 있음을 밝혔다. 식물에 함유된 정유량은 채취시기와 처리 방법에 따라 차이가 있으므로 이를 고려하여 성분의 함량의 변화를 검토하는 것이 타당하리라 사료되나 요즘의 생약은 그 채취시기와 조제방법이 거의 일정하므로 현재 한약재로 많이 쓰이고 있는 참당귀의 정유성분을 분석한 결과는 생약의 규격화를 이화학적으로 수행할 수 있는 지표로 삼을 수 있을 것이며 또한 식물분류학적으로 속간의 위치에 이점이 많은 산형과 식물군의 분류에 있어서 형태학적인 지표와 더불어 식물화학적 분류의 지표로 응용할 수 있으리라 생각된다.

〈1988년 10월 29일 접수; 11월 19일 수리〉

문헌

1. Söine, O.: *Jour. Am. Pharm. Sciences* 53, 231 (1964).
2. 지형준: 약학회지 11, 39 (1967); 13, 47 (1969).
3. Mitsuhashi, E. et al.: *Chem. Pharm. Bull.* 11, 1317 (1963).
4. Tao, J., Ruan, Y., Mei, Q., Liu, S., Tain, Q., Chen, Y., Zhang, H. and Duan, Z.: *Yaoxue Xuebao* 19, 561 (Ch) (1984) [C.A., 101, 183814 q (1984)].

5. Senanayake, U.M., Edwards, R.A. and Lee, T. H.: *Perfume and Flavorist*, **1**, 31 (1977); Jyrke T.: *Acta Chemica Scandinavica B* **29**, 637, 999 (1975).
6. Yasushisa, S., Masako, O., Akira, U., Mitsuo, U. and Seigo, F.: *Yakugaku Zasshi* **90**, 344 (1970).
7. Keijiro, T., Masayasu, K., Masatoshi, H. and Yasuo, O.: *Pharmacology of Medicinal Herbs in East Asia*, Nanzando Company, Limited, Tokyo, p.118 (1982).
8. Kariyone, T. and Kimura, Y.: *Wakanyakuyoshokubuzugaku* Hirokawa, Tokyo, p.142 (1959).
9. 지형준 : 약학회지 **9**, 108 (1978).
10. 한대석 : 약학회지 **6**, 21 (1962).
11. Egon Stahl: *Thin-Layer Chromatography*, 2nd edition, George Allen & Unwin, Springer-Verlag, p.208 (1973).
12. Stenhagen, E., Abrahamsson S. and McLafferty F.W.: *Registry of Mass Spectral Data*, Vol. 2, John Wiley & Sons, New York (1974).
13. Philip, E. Shaw and Manuel, G. Moshonas: *Mass Spectrometry Reviews*, **4**, 397 (1985).
14. Fujita, M., Itokawa, H. and Sashida, Y.: *Yakugaku Zasshi* **93**, 415 (1973).
15. Halsall, T.G., Theobald, D.W. and Walshaw, K.B.: *J. Org. Chem.* 1029 (1964).
16. Mitsui, S., Kobayashi, S. Nagahori, H. and Ogiso, A.: *Chem. Pharm. Bull.* **24**, 2377 (1976).