

Angelica속 생약의 정유성분에 관한 연구(IV)

—강활의 정유성분—

지 형 준 · 김 현 수

서울대학교 천연물과학연구소

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

—Essential Oils of *Angelicae koreanae 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 koreana* Max. (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 nine monoterpenes such as α -pinene(7.0%), camphene, β -pinene, myrcene, α -phellandrene, *A*-3-carene, *p*-cymene, limonene(2.8%), terpinolene and also found to contain *m*-cresol(11.6%), citronellol, citral b, methylcinnamate, eudesmol and osthol. 2-Hydroxy-5-methylacetophenone and twelve compounds were tentatively identified.

Keywords—*Angelica koreana* Max. • Umbelliferae • essential oils • nine monoterpenes • *m*-cresol • citronellol • citral b • methylcinnamate • eudesmol • osthol

Angelica속 식물의 정유성분에 관한 연구의 일환으로 한국산 강활(*Angelica koreana* Max. = *Ostericum koreanum* Kitagawa) 건조근의 정유성분을 분석하였다. 강활(羌活 *Qiuanghuo*)은 한방에서 거풍해표(祛風解表) 거풍습(祛風濕) 지통(止痛)의 효능이 있어 발한, 해열, 진통제로 구미강활탕(九味羌活湯) 등에 배합되는 한약재이다.¹⁾

강활의 함유성분은 지²⁾, 류³⁾ 및 우⁴⁾ 등에 의하여 osthol, imperatorin, isoimperatorin, oxypeucedanin, oxypeucedanin-hydrate, oxypeucedanin-methanolate, iso-oxypeucedanin, prangolarin, xanthotoxol, anomalin 등의 천연 쿠마린화합물과 angelikoreanone(bisabolangelone), ferulic

acid 등이 단리 보고되었다.

저자들은 강활의 정유성분을 분석하기 위하여 전보⁵⁾와 같은 방법으로 한국산 강활을 수증기증류하여 총 정유를 얻고 이를 컬럼크로마토그래피하여 물질을 각각 단리하고 GC, GC-MS, NMR 등을 써서 각 정유성분을 동정하였다.

한국산 강활의 총 정유량은 0.5% 내외이며 비극성 정유와 극성 정유의 함유비는 3 : 2이다. 정유의 조성은 monoterpene류인 α -pinene(7.0%), β -pinene, camphene, myrcene, α -phellandrene, *A*-3-carene, *p*-cymene, limonene(2.8%), terpinolene, *m*-cresol(11.6%), 2-hydroxy-5-methylacetophenone, citronellol, citral b, methylcinnamate, eudesmol, osthol 등으로 이루어졌음을 알

제 3 보 : 김현수 · 지형준, 생약학회지, 21(2), 121~125(1990).

수 있었다.

실험 방법

시약, 기기, 추출 및 분석법 등은 전보⁵⁾에서와 같다.

정유의 분리: 한약제시장에서 구입한 강활을 정선하여 세절한것 1.8 kg을 Karlsruhe장치를 써서 수증기증류하여 강활의 총 정유분획을 얻고 매시간마다 유출되는 정유의 양을 측정하였다. 강활의 총 정유(6.0 g)를 column chromatography (Kiesel gel 60, Merck Art. 7734)로 Scheme I 과 같이 용리하여 fr. I~VII을 얻고 물질 K-1~7을 각각 분리하였다. 비극성 정유들로 조성된 분획인 fr. I은 GC 및 GC-MS로 분석하여 monoterpene류를 동정하였고 benzofural 물질 K-1을 분리하였다. Fr. II~V 및 fr. VII에서 물질 K-2~6 및 K-7을 분리하였다. 분리한 물질들은 GC에서 단일 peak가 될때까지 정제하였고 GC-MS를 써서 MS spectrum을 얻었으며 이 물질들의 TLC 상은 Fig. 1과 같다.

GC 및 GC-MS에 의한 분석: 강활의 총 정유분획을 GC하고 동일조건하에서 GC-MS하여 각 peak의 분자량을 측정한 후 이 분자량에 해당되는 정유의 표준품들을 co-injection하고 측정한 GC 및 GC-MS의 peak를 비교하여 정유의 성상을 각각 동정하였고 나머지는 문헌치⁶⁻⁸⁾와 비교하여 그 성상을 추정하였다(Fig. 2).

실험결과 및 고찰

정유의 함량: 한국산 강활의 총정유함량은 0.5 ± 0.09%이며 비극성 정유와 극성정유의 비율은 3:2이고 Karlsruhe장치로 수증기증류하였을때 증류개시 5시간 이내에 총 정유의 50% 이상이 유출됨을 알았다(Fig. 3).

Monoterpenes: 강활의 총정유를 GC 및 GC-MS에 의하여 분석한 바 monoterpene류의 조성성분은 α-pinene(7.0%), limonene(2.8%), camphene, 4-3-carene, p-cymene, myrcene, α-phellandrene, β-pinene 등임을 알 수 있었다(Table I).

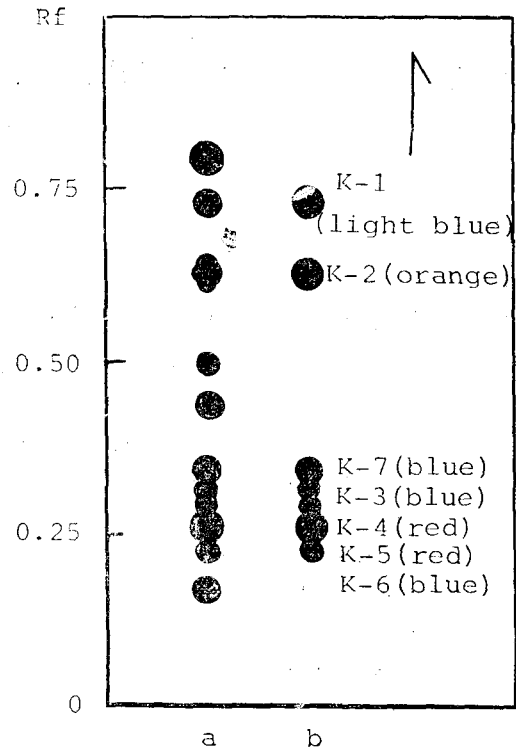


Fig. 1. TLC chromatogram of essential oil of the root of *Angelica koreana*
 a: total essential oil
 b: isolated compounds
 Plate: silica gel 60F₂₅₄
 Developer: benzene-EtOAc (19:1)
 Color reagent: anisaldehyde-H₂SO₄ (105°)
 Detector: UV lamp(365nm)

Sesquiterpenes: 강활의 총 정유의 GC 및 GC-MS의 분석치와 문헌치와를 비교 동정한바 sesquiterpene류의 조성은 citronellol, citral b, methylcinnamate 등 20여가지의 정유로 조성되었으며 단리된 화합물은 benzofural계 물질(K-1), 2-hydroxy-5-methylacetophenone, sesquiterpene alcohol(K-3, 4), m-cresol, eudesmol, osthol 등이었다(Table II).

물질 K-1: TLC상에서 청색형광을 나타내며 spectral data에 의하여 benzofural계 화합물로 추정된다.

UV, λ_{max}^{MeOH} 218, 270nm; IR, ν_{max}^{neat} 1810(CO), 1632(C=C), 1610, 1500(aromatic), 1030(C-O) cm⁻¹; ¹H-NMR(CDCl₃, TMS)δ: 1.46, 1.53, 1.59(CH₃), 2.45(C-CH₃), 4.87(1H, m, vinylic),

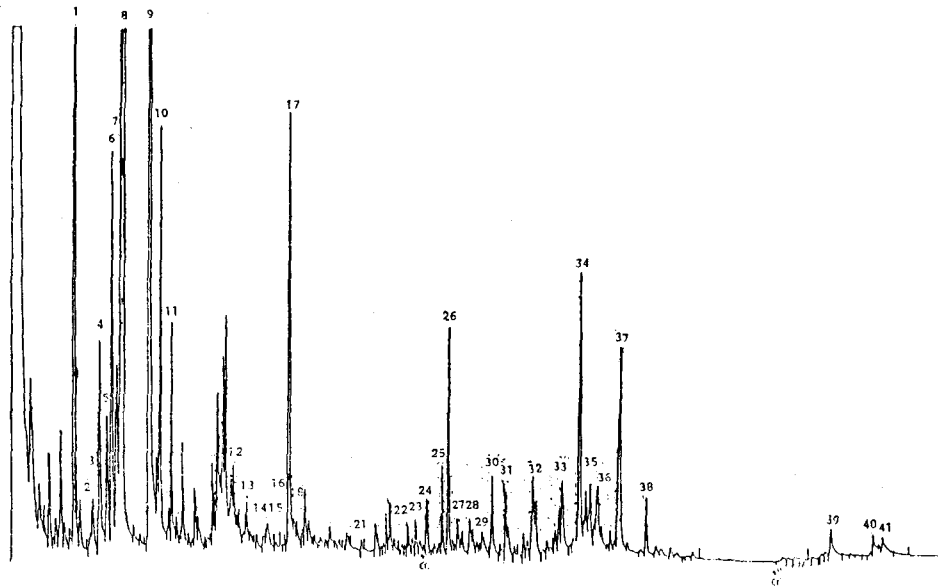


Fig. 2. GC chromatogram of essential oil of the root of *Angelica koreana*
 Column: OV-101 fused silica capillary column (0.2 mm i.d. × 25 m), Temp.: 75°C(5 min), rate 3°C/min until 25 min, 2°C/min after 25 min, 10°C/min after 45 min until 280°C, Carrier gas flow rate: helium, $\mu=13.7$ cm/sec(linear velocity), Inj. temp.: 280°C, FID temp.: 300°C.

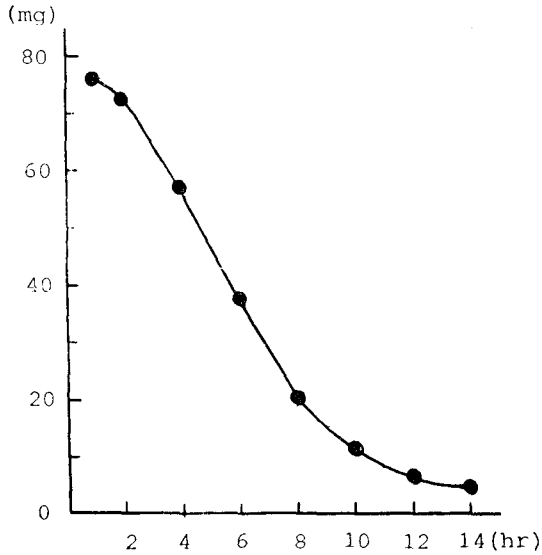


Fig. 3. Diagram of distillation volume of total essential oil of the root of *Angelica koreana* in elapsed time

6.9~7.1(aromatic); MS, $m/z(\%)$ 162(100), 147[162-CH₃], 119[147-CO], 91[119-CO].

2-Hydroxy-5-methylacetophenone(K-2):

TLC상에서 주황색을 띠우며 UV에 의하여 강한

Table I. Some mass spectral characteristics of monoterpenes in the root of *Angelica koreana*

Peak No. ^{a)}	Monoterpene	M ⁺	Distinctive ions ^{b)} (% of base peak)
1	α -Pinene	136	
2	Camphene	136	
3	β -Pinene	136	93(100)
4	Myrcene	136	93(100), 69
5	α -Phellandrene	136	93(100)
6	<i>A</i> -3-Carene	136	
7	<i>p</i> -Cymene	134	119(100)
8	Limonene	136	93(100)
10	Terpinolene	136	93(100), 121

^{a)} GC: OV-101(25m) capillary column

^{b)} GC-MS instrument: Hewlett-Packard 5985B GC-MS system, source temp.: 200°C; electron energy: 70eV, electron multiplier: 2000V

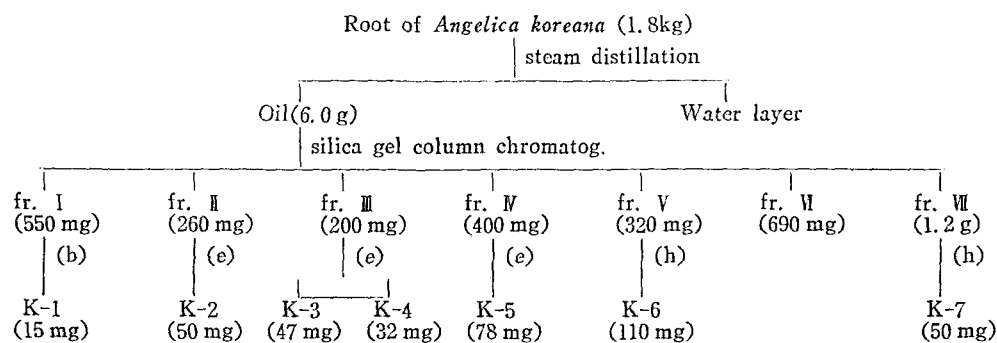
청색형광을 나타낸다. MS 및 IR spectrum에서 aromatic ring에 hydroxyl과 carbomethyl기가 존재함을 알 수 있으며 NMR spectrum이 2-hydroxy-5-methylacetophenone에 일치된다.

UV, $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ 219.5, 260.5, 325nm; IR, ν_{\max}^{MeOH} 3400(OH), 1640, 1510(aromatic), 1050, 1630(C-O)cm⁻¹; ¹H-NMR(CDCl₃, TMS) δ : 2.35(3H, s,

Table II. Constituents of essential oil of the root of *Angelica koreana*

Peak No. ^{a)}	Components	M ⁺	Distinctive ions ^{b)} (% of base peak)	Evidence for identification
9	<i>m</i> -Cresol (K-5)	108	108(100)	UV, IR, NMR, GC-MS
12	Heliotropine*	150		MS
13	Citronellol	154		GC, MS
14	Anethol*	148		MS
15	Citral b	152		GC, MS
17	2-Hydroxy-5-methyl-acetophenone(K-2)*	150	135(100)	UV, IR, NMR, GC-MS
18	Carvacrol*	150	135(100), 95	MS
20	Methyleinnamate	162	91(100), 134	GC, MS
21	Sesquiterpene	204	91(100), 105	MS
22	4- <i>Tert</i> -butylpyrocatechol*	166	151(100)	MS
23	α -Bisabolene*	204	93(100)	MS
24	Clovene*	204	91(100), 105, 189(70)	MS
25	Sesquiterpene	204	93(100)	MS
26	α -Santalol*	220	93(100), 109	MS
27	α -Curcumene*	202	119(100), 132	MS
28	Sesquiterpene alcohol (K-3)	222	93(100), 79, 109	UV, IR, NMR, GC-MS
29	α -Guaiene*	204	105(100)	MS
30	Sesquiterpene	204	93(100)	MS
31	Sesquiterpene alcohol	222	69(100)	MS
32	Nerolidol*	222	69(100)	MS
33	Driminol*	222	109(100)	MS
34	K-1	162	162(100)	UV, IR, NMR, GC-MS
35	Eudesmol(K-6)	222	59(100), 149	UV, IR, GC-MS
37	Sesquiterpene alcohol(K-1)	222		UV, IR, NMR, GC-MS
38	<i>p</i> - α -Cumylphenol*	212	197(100)	MS
39	Osthol(K-7)	244		UV, IR, NMR, GC-MS
40	α, β -Unsaturated aldehyde	280		MS

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



Scheme I. Fractionation and isolation of substances from the root of *Angelica koreana*
Eluting solvents: b(*n*-hexane-EtOAc=10:1), e(benzene), h(benzene-EtOAc=19:1)

CH₃), 2.59(3H, s, CH₃CO), 6.8~7.66(3H, aromatic H), 12.25(1H, s, OH, D₂O exchange disappeared); MS, *m/z*(%) 150[M⁺](32.6), 135[M⁺-CH₃](100), 107, 91, 77, 63.

물질 K-3: TLC상에서 청색을 띠우며 분자량 236인 sesquiterpene alcohol로 추정된다.

IR, ν_{\max}^{MeOH} 3300, 1020(OH), 1260(-C-O-C-) cm⁻¹; ¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ : 1.13(6H, s, C(CH₃)₂), 1.63(3H, brs, olefinic CH₃), 5.25(1H, m, olefinic H); MS, *m/z*(%) 236[M⁺], 220, 204, 287, 278, 209, 69, 43(100).

물질 K-4: TLC상에서 청색을 띠우며 분자량 222로서 그 분열 pattern이 guaiol과 유사한 물질로 추정된다.

¹H-NMR(CDCl₃, TMS) δ : 1.08, 1.18(6H, s, C(CH₃)₂), 1.24 (6H, s, CH₃), 1.67(3H, brs, olefinic CH₃) 4.98(2H, t, terminal methylene), 5.04(1H, m, olefinic); MS, *m/z*(%) 222[M⁺], 204, 189, 161, 133, 59(100).

***m*-Cresol(K-5):** TLC상에서 선홍색을 띠우고 cresol 특유한 냄새가 나며 spectral data가 *m*-cresol에 일치된다.

UV, $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ 222, 274, 281nm; IR, ν_{\max}^{neat} 3350, 1150(OH), 1610, 1590, 1510 (aromatic)cm⁻¹; ¹H-NMR(CDCl₃, TMS) δ : 2.31(3H, s, CH₃), 4.98(1H, brs, OH), 6.67~7.22(4H, m, aromatic); MS, *m/z*(%) 108[M⁺](100), 107(97), 90[M⁺-H₂O](9.9), 79(23.3), 77, 63, 51.

Eudesmol(K-6): TLC상에서 청색을 띠우고 분자량이 222이다. 이 물질은 이미 참당귀에서 분리한 eudesmol과 spectral data가 일치되었다.⁵⁾

IR, ν_{\max}^{neat} 3380, 1130(OH), 1650, 895(C=CH₂), 1450, 1380cm⁻¹; MS, *m/z*(%) 222[M⁺], 204 [M⁺-H₂O], 189[204-CH₃], 161, 149, 59 [C⁺(CH₃)₂OH](100).

Osthol(K-7): TLC상에서 강한 청색형광을 나타내고 mp 80~82°인 백색침상결정이다. 이 물질은 이미 강활에서 분리한 osthol과 spectral data가 일치되었다.

UV, $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ 213, 250, 258, 322nm; IR, ν_{\max}^{KBr} 1730 (C=O), 1610, 1580, 1500(aromatic), 1120, 1090 (C=O)cm⁻¹; ¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ : 1.79 [6H, d, *J*=13.7Hz, CH=C(CH₃)₂], 3.52(2H, m, pH-CH₂-CH=C<), 3.91(3H, s, OCH₃), 5.22 (1H, m, pH-CH₂-CH=C), 6.21, 7.60(2H, d, *J*=9.4Hz, aromatic H), 6.82, 7.28(2H, d, *J*=8.6Hz, aromatic H); MS, *m/z*(%) 244[M⁺](100), 229 [M⁺-CH₃](68.7), 213[M⁺-OCH₃](38.1), 201 [229-CO](54.8), 189(76.1), 159[189-(OCH₃+H)](25.2).

한국산 강활은 총 정유함량이 참당귀, 고본, 백지중 가장 많았고 주성분인 *m*-cresol은 강활 특유의 냄새를 갖게하는 물질이며 이는 2-hydroxy-5-methylacetophenone이 *m*-cresol로 변화된다는 사실을 TLC 및 GC에 의하여 확인할 수 있었다. 강활의 총 정유분획중에 혼재하는 osthol은 coumarin계 화합물이나 용점이 낮아 수증기증류할 때 다른 정유와 함께 유출되는 것이라고 생각된다.

<1993년 3월 3일 접수 : 3월 12일 수리>

참 고 문 헌

1. 지형준, 이상인 : 대한약전의 한약(생약)규격집 주해서, 서울, 메디칼인덱스사, p. 45 (1988).
2. Hata, K., Kozawa, M., Baba, K., Chi, H.J. and Konoshima, M.: *Chem. Pharm. Bull.* **19**, 1963 (1971).
3. 류경수, 육창수 : 약학회지 **12**, 59 (1968).
4. 이정규, 우원식 : 생약학회지 **13**, 10 (1982).
5. 지형준, 김현수 : 생약학회지 **19**, 239 (1988).
6. Charles, J.P. and John, R.C.: *The Aldrich Library of NMR Spectra*, Vol. VI, Aldrich Chemical Co., U.S.A. (1974).
7. Murayama, M. and Seto, E.: *Chem. Pharm. Bull.* **20**, 741 (1972).
8. Stenhagen, E., Abrahamsson, S. and McLafferty, F.W.: *Registry of Mass Spectral Data*, John Wiley & Sons, New York (1974).