

Angelica속 생약의 정유성분에 관한 연구(Ⅲ).

백지의 정유성분

김 현 수 · 지 형 준

서울대학교 생약연구소

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

Essential Oils of *Angelicae dahuricae Radix*

Hyun Soo Kim and Hyung-Joon Chi

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

Abstract—Essential oil of the root of *Angelica dahurica* Benth et Hook(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(4.74%), camphen, β -pinene, myrcene, α -phellandrene, Δ -3-carene(39.4%), α -terpinene, *p*-cymene, β -phellandrene, α -terpinene, terpinolene and also found to contain 4-vinylguaiaicol, *iso*-elemicin, β -elemene, caryophyllene, ligustilide, osthol and seven tentatively identified sesquiterpenes.

Keywords—*Angelica dahurica* Benth et Hook • Umbelliferae • essential oils • eleven monoterpenes • 4-vinylguaiaicol • *iso*-elemicin • β -elemene • caryophyllene • ligustilide • osthol • seven sesquiterpenes

Angelica속 식물이 정유성분에 관한 연구의 일환으로 한국산 백지(白芷 *Angelicae dahuricae Radix*)의 정유성분을 분석하였다.

백지는 우리나라의 산에 자생하는 다년생초본인 구릿대 *Angelica dahurica* Benth. et Hook.의 꽃대가 나기전에 채취한 굵은 뿌리를 말린 것으로 한방에서 진정 진통 지혈 및 정혈제로 감기 두통 안면신경통 치통 산전산후의 혈뇨, 하혈 등을 치료하는데 배합되는 주요 생약이다.¹⁾ 백지의 방향성분에 관한 연구로는 일본산 백지에서 (s)-2-hydroxy-3, 4-dimethyl-2-buten-4-olide,²⁾ γ -nonalactone, Δ -decalactone,³⁾ ligustilide⁴⁾ 등이

분리 보고된 바 있다.

저자들은 백지의 정유성분을 분석하기 위하여 전보⁵⁾와 같은 방법으로 한국산 백지를 수증기 증류하여 총 정유를 얻고 이를 카람크로마토그래피를 응용하여 물질을 각각 단리하고 GC, GC-MS 및 분광학적 방법으로 각성분을 동정하였다.

한국산 백지의 총 정유량은 0.07% 내의이며 그 조성은 Δ -3-carene 39.4%, α -pinene 4.74%를 비롯한 9종의 monoterpene류와 4-vinylguaiaicol, *iso*-elemicin, β -elemene, caryophyllene, ligustilide, osthol과 7종의 sesquiterpene류로 이루어졌음을 알 수 있었다.

제 2 보 : 김현수 · 지형준, 생약학회지, 20(1), 13-20 (1989).

실험 방법

시약 및 기기, 추출방법은 전보⁵⁾에서와 같다.

정유의 분리 : 한약재시장에서 구입한 백지를 정밀히 선별하고 세절한 것 7 kg을 Karlstrucker 장치를 써서 수증기증류하여 백지의 총 정유분획을 얻고, 매시간마다 유출되는 정유량을 측정하였다. 백지의 총 정유(5.4 g)를 column chromatography(Kiesel gel 60 Merck Art. 7734)와 preparative TLC(Kiesel gel 60GF254 Merck Art. 7734)로 scheme I 과 같이 용리하여 fr. I ~ X을 얻고 물질 D-I~4를 단리하였다. Fr. I은 비극성 정유를 주로 함유한 분획으로 GC 및 GC-MS에 의한 분석으로 monoterpene류를 동정하였고 (Table I), fr. VI, VIII, X에서 물질 D-1, D-2 ~4 및 D-5를 단리하였다. 단리한 물질들은 GC에서 단일 peak가 될 때까지 정제하였고 MS spectrum은 GC-MS에서 얻었으며 그 TLC상은 Fig. 2와 같다.

GC 및 GC-MS에 의한 분석 : 백지의 정유분획을 GC하고 동일조건에서 GC-MS를 실시하여

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

Peak number ^{a)}	Monoterpene	M ⁺	Distinctive ions ^{b)} (% of base peak)
1	α -Pinene	136	93(100)
2	Camphene	136	93(100)
3	β -Pinene	136	93(100)
4	Myrcene	136	41(100), 93, 96
5	α -Phellandrene	136	93(100)
6	Δ -3-Carene	136	93(100)
7	α -Terpinene	136	
8	<i>p</i> -Cymene	134	119(100)
9	β -Phellandrene	136	
10	γ -Terpinene	136	93(100)
11	Terpinolene	136	121

Refer to Fig. 1.

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

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

각 peak의 분자량을 측정된 후 이 분자량에 해당하는 정유의 표준품들을 co-injection하고 측정된 GC 및 GC-MS의 peak를 비교하여 정유성분을 동정하였고 나머지는 문헌치⁶⁾와 비교하여 추정하였다(Table I).

실험 결과 및 고찰

정유의 함량 : 한국산 백지의 총정유함량은 $0.07 \pm 0.005\%$ 이며 비극성 정유와 극성 정유의 비율은 2 : 1이고 Karlstrucker 장치로 수증기증류하였을때 증류개시 5시간 이내에 총정유의 약 50%가 유출된다. (Fig. 2, 3)

Monoterpenes : 백지의 총정유를 GC 및 GC-MS에 의하여 분석한바 monoterpene류는 α -pinene(4.74%), camphene, β -pinene, myrcene, α -phellandrene, Δ -3-carene(9.4%), α -terpinene, *p*-cymene, β -phellandrene, γ -terpinene, terpinolene 등이었다.

Sesquiterpenes : 백지의 총정유를 GC 및 GC-MS의 분석치와 문헌치와를 대조하여 sesquiterpene류는 Δ -elemene, β -elemene, γ -patcholene, caryophyllene, humulene, alloaromadendrene, α -bisabolene, longifolene, aromadendrene, 2-isopropenyl-2,5-dimethyl cyclohexanone, estragal 등으로 조성되었음을 추정할 수 있었다.

Ligustilide (D-1) : Fr. VI (30 mg)을 preparative TLC하여 청색형광을 나타내는 물질 D-1 (13 mg)을 얻었으며 이는 spectral data가 이미 고

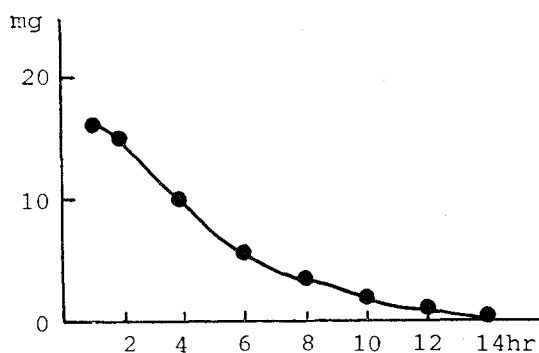


Fig. 2. Diagram of distillation volume of total essential oil of the root of *Angelica dahurica* in elapsed time.

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

Peak No. ^{a)}	Components	M ⁺	Distinctive ions ^{b)} (% of base peak)	Evidence for identification
12	4-Vinyl guaiacol(D-2)	150	150(100), 135	UV, IR, GC-MS
13	4-Elementene*	204	93(100)	MS
14	β -Elementene	204	93(100)	GC, MS
15	γ -Patcholene*	204	91(100)	MS
16	Caryophyllene	204	91(100)	GC, MS
18	Humulene*	204	93(100)	MS
20	Alloaromadendrene*	204	91(100)	MS
21	α -Bisabolene*	204	93(100)	MS
22	Longifolene*	204	91(100), 105	MS
23	Sesquiterpene	204		MS
25	Aromadendrene*	204	93(100), 105, 121	MS
33	Isoelemicin(D-3)	208	209(100), 193(85)	UV, IR, NMR, GC-MS
37	2-Isopropenyl-2,5-dimethyl cyclohexanone*	168	83(100)	MS
38	Ligustilide (D-1)	190	161(100)	UV, IR, GC-MS
39	Hydrocarbon	226	79	MS
46	Estragol*	148	148(100), 121	MS
47	Osthol(D-4)	244	229(100)	UV, IR, GC-MS

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

분⁷⁾에서 단리동정한 ligustilide와 같았다.

UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm : 213.5, 274.5; IR ν_{\max}^{Neat} cm⁻¹ : 1780(C=O), 1610, 1520 (C=O); MS *m/z*(%) : 190(M⁺, 74.1), 161(M⁺-C₂H₅, 100), 133(161-CO), 105(133-CO, 41.6), 77(105-C₂H₄), 78(105-C₂H₅).

4-Vinylguaiacol (D-2) : Fr. VIII(72 mg)을 preparative TLC하여 강한 청색형광을 나타내는 물질 D-2(22 mg)을 얻었으며 이는 spectral data가 참당귀와 고분⁷⁾에서 단리동정한 4-vinylguaiacol과 같았다.

UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm : 261; IR ν_{\max}^{Neat} cm⁻¹ : 3400(OH), 1610, 1510(aromatic); MS *m/z*(%) : 150(M⁺, 100), 135(M⁺-CH₃, 93), 107(135-CO, 30), 91, 77, 59.

Iso-Elementene (D-3) : Fr. VIII에서 4-vinylguaiacol에 이어 단리된 물질 D-3(29 mg)는 분자량이 208인 방향족화합물로 methoxyl group과 vinylic proton이 존재하는 등 그 spectral data가 iso-elementene의 문헌치⁸⁾와 같았으므로 iso-elementene으로 추정하였다.

UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm : 220, 266; UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH+NaOH}}$ nm : 220, 266; IR ν_{\max}^{Neat} cm⁻¹ : 1630, 960, 910(CH=CH, trans), 1580, 1510(aromatic ring), 1240, 1005(-C-O-C-); ¹H-NMR(CDCl₃, TMS) δ : 1.80(3H, d, =CH-CH₃), 3.75, 3.78(9H, each s, OCH₃), 5.9~6.48(4H, m, vinylic and aromatic H); MS *m/z*(%) : 208(M⁺, 100), 193(208-CH₃, 95), 165(193-CO, 20), 105, 91, 79.

Osthol(D-4)—Fr. X(230 mg)를 preparative TLC하여 진한 청색형광을 나타내는 물질 D-4(36 mg)을 얻었으며 이 물질의 spectral data 및 이화학적성상은 강활⁹⁾에서 단리된 coumarin계 화합물인 osthol에 일치하였다.

Mp : 82~84°; UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm : 224, 331; IR ν_{\max}^{Neat} cm⁻¹ : 1740(C=O), 1620, 1560, 1500(C=C); MS *m/z*(%) : 244(M⁺, 72.4), 229(M⁺-CH₃, 100), 201(229-CO, 5.1), 189, 159(189-OCH₃+H, 7.4).

한국산 백지의 총정유함량은 강활, 고분, 참당귀 및 바다나물과 비교하였을 때 그중 가장 적

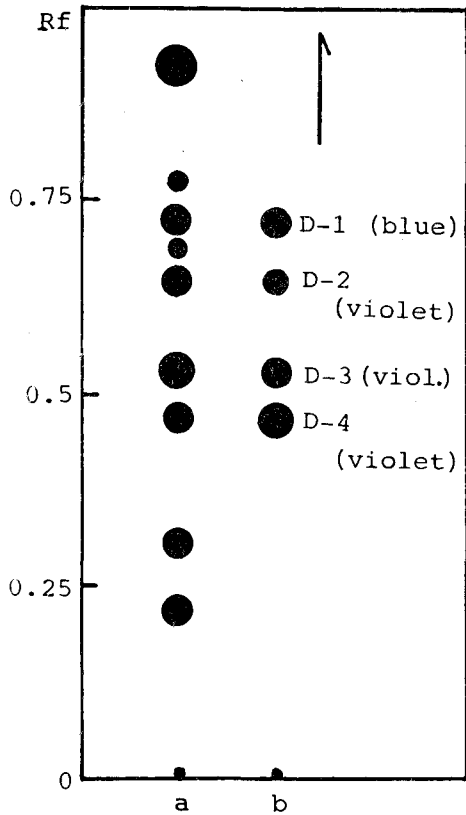


Fig. 3. TLC chromatogram of essential oils of the root of *Angelica dahurica*.

a: Total oil b: Isolated compounds
 Plate: Silica gel 60F 254
 Developer: Benzene-EtOAc (19 : 1)
 Color reagent: Anisaldehyde-H₂SO₄(105°)
 Detector: UV lamp(365 nm)

은 0.07±0.005%였으며 극성 정유와 비극성 정유의 비율은 2 : 1이었다. 총정유의 조성은 monoterpene류, sesquiterpene류, phthalide계와 coumarin계 화합물로 이루어졌으며 4-3-carene은 9.4%, α-pinene은 4.7%이었다. 백지의 총정유에서 ligustilide, 4-vinylguaiacol, iso-elemecin 및 osthol을 단리 확인하였다.

〈1990년 3월 12일 접수 : 5월 7일 수리〉

문 헌

1. 지형준, 이상인 : 대한약전의 한약(생약) 규격집 주

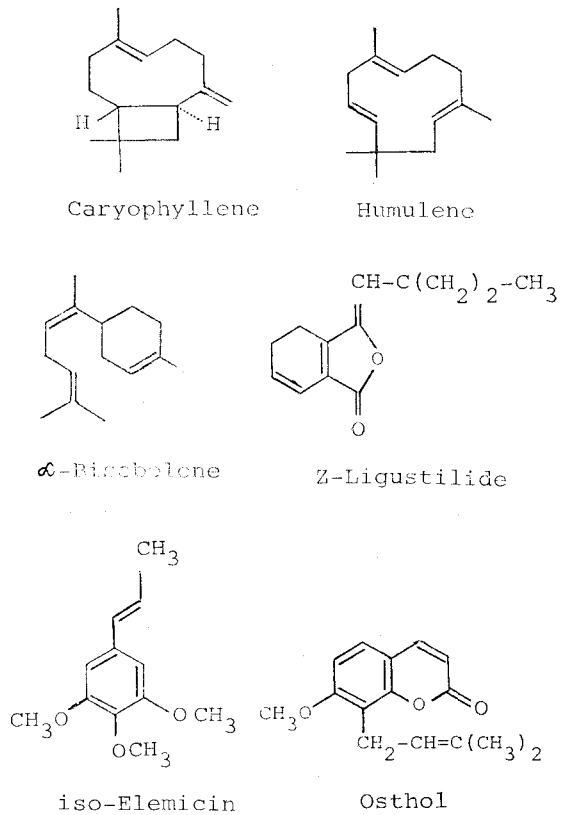


Fig. 4. Identified compounds from the root of *Angelica dahurica*

해서, 한국메디칼인덱스사, 서울 p.520 (1988).
 2. Baba K., Matsuyama Y., Fukumoto M. and Kozawa M.: *Planta Medica* 52, 64 (1985).
 3. Shohei T.J.: *Natural Products* 47, 734 (1984).
 4. Lu R.M., He L.Y., Fang H.J. and Zhang X.Q.: *C.A.* 94, 71576u (1981).
 5. 지형준, 김현수 : 생약학회지 19, 239 (1988).
 6. Stenhagen E., Abrahamsson S. and McLafferty F.W.: *Registry of Mass Spectral Data*, John Wiley & Sons, New York (1974).
 7. 김현수, 지형준 : 생약학회지 20, 13 (1989).
 8. Enríquez R.G., Chavez M.A. and Jauregui F.: *Can. J. Chem.* 43, 3437 (1965).
 9. Hata K., Kozawa M., H.J. Chi and Konoshima M.: *Chem. Pharm. Bull.* 19, 1963 (1971).