

## 한국산과 중국산 藁本중 정유성분의 정성·정량에 관한 연구

박호군 · 이상인\* · 이선현\*\* · 박현미\*\* · 이재성\*\*  
한국과학기술연구원 응용과학부, \*경희대학교 한의대 한의학과  
\*\*한국과학기술연구원 특성분석센터

### A Study on the Qualitative and Quantitative Analysis of Essential oil in *Angelicae tenuissimae* Radix or *Ligustici rhizoma*

Ho-Koon Park, Sang-In Lee\*, Sun-Hyun Lee\*\*,  
Hyun-Mee Park\*\* and Jae-Seong Rhee\*\*

Applied Science Division, Korea Institute of Science and Technology

\*Department of Pytology, Kyung Hee Oriental Medical College

\*\*Advanced Analysis Center, Korea Institute of Science and Technology

#### Abstract

Major separation for the active ingredients and structural identification were performed in order for qualitative and quantitative analysis on *Ligustici rhizoma* or *Angelicae tenuissimae* Radix as an oriental herbal medicine for anodyne. The structure, composition and contents of ingredients for essential oil were determined by means of GC/MS. Several *Angelicae tenuissimae* Radix harvested in Korea were extracted, which has shown the higher crude content compared to that from China. The major component in *Angelicae tenuissimae* Radix extract was found to be Z-ligustilide (70-80%), which is very different from that in *Ligustici rhizoma* of which major component is proven to be senkyunolide (39%) with GC/MS.

Key words: *Ligustici rhizoma*, *Angelicae tenuissimae* Radix, ligustilide, senkyunolide

#### 서 론

*Ligustici rhizoma*는 산형과(Umbelliferae)에 속한 *Ligusticum sinense* Oliv. 또는 *Ligusticum jeholense* Nakai et Kitagawa의 근경과 근을 가을에 채취하여 건조한 것으로<sup>(1)</sup>, 神農本草經 中品<sup>(2)</sup>에 味辛溫, 主婦人疝, 陰中寒腫痛, 腹中急, 除風頭痛, 長肌膚, 悅顏色으로 처음 수채된 이래, 祛風散寒하고 除濕止痛시키는 효능을 가지고 있어 風寒感冒로 인한 賞頂疼痛과 風濕肢節痺痛<sup>(3)</sup>을 치료하는데 응용되는 한약재이다. 그러나 우리나라에서는 藁本の 기원식물이 분포되어 있지 않아 고본 *Angelica tenuissima* Nakai의 뿌리를 가을에 채취하여 藁本の 대용약재로 사용하고 있는 실정이다<sup>(4)</sup>. 藁本の 성분으로는  $\alpha$ -thujene,  $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -pinene, camphene,

sabinene, bergapten, myrcene, limonene,  $\gamma$ -terpinene, isoborneol, verbenone, carvone, piperitone, undecanal, carvacrol,  $\beta$ -clemene,  $\beta$ -caryophyllene, neocnidilide, ligustilide, senkyunolide, scopoletin, anthriscinol, myristicin,  $\beta$ -selinene, 3-butylphthalide, 3-butylidenphthalide, sedanolide, neocnidilide 등의 성분이 보고되었다<sup>(4-6)</sup>. 藁本の 중요한 성분 중에 하나인 butylidenephthalide는 비특이적 항경련 작용이 있다고 보고되었다<sup>(10,11)</sup>. 한편 동물실험 결과 ligustilide는 쥐의 동맥평활근의 증식억제효과<sup>(12,13)</sup> 및 choline acetyltransferase를 증대시킴으로써 Alzheimer's disease 등에 효과가 있다는 보고가 있으며<sup>(14)</sup>, ligustilide와 butylidenephthalide의 항암활성 효과도 보고되었다<sup>(15)</sup>. 그러나 한국에 분포되어 있는 고본의 뿌리와 중국산 藁本에 관한 성분과 약리효능에 관한 연구는 미흡한 실정이다. 본 연구에서는 중국산 고본과 한국산 고본뿌리의 성분을 비교 분석하고, 주요성분인 정유 성분을 분리하여 GC/MS로 구조를

Corresponding author: Jae-Seong Rhee, Advanced Analysis Center, Korea Institute of Science and Technology, P.O.Box 131 Cheongryang, Seoul 130-650, Korea

규명하고 함량을 측정하였다.

**재료 및 방법**

**시료 및 시약**

이 실험에 사용한 약재로 중국산 藁本(*Ligustici rhizoma*)은 중국 북경의 한약시장에서 구입하였고, 한국산 고본 뿌리(*Angelicae tenuissimae Radix*)는 94년 가을에 경상북도 석포와 춘양, 영천, 강원도 정선에서 채취한 후 경희대 본초학 교실에서 검증하여 사용하였다. 대량분리 및 이화학적 특성 규명실험에 사용한 약재로는 한국산 고본뿌리 중 석포산을 사용하였고, 비교실험에는 중국산 藁本 1종과 생산지가 다른 한국산 4종을 사용 하였다(Table 1). 각 시료는 음건하여 절단한 다음 분쇄기를 사용하여 40-100 mesh의 크기로 분쇄하여 사용하였다. 분석실험에 사용된 에테르, 메틸렌클로라이드등은 HPLC급(J. T. Baker, Phillipsburg, U.S.A.)을 사용하였고, 모든 물은 증류장치를 통해 3차 증류시킨 것을 사용하였다.

**기기 및 장치**

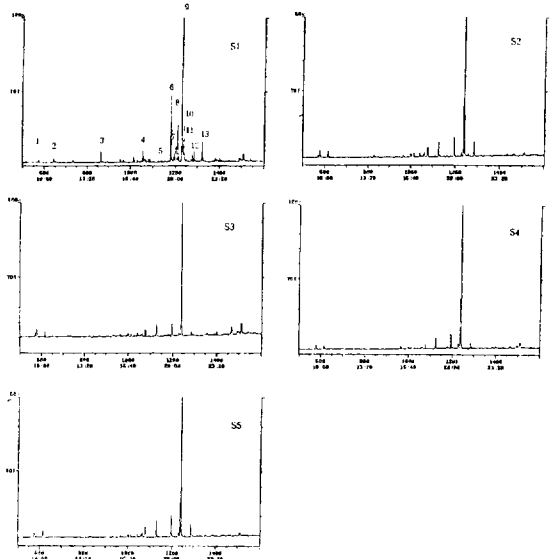
고본과 고본뿌리의 주요 성분 구조 규명을 위한 GC/MS는 Varian사의 Varian 3400 GC와 MS는 Finnigan사 Magnum Ion Trap Mass Spectrometer를 사용하였다. 분리를 위한 GC 컬럼은 DB-5 (30 m×0.25 mm×0.25 μm, J&W사)를 사용하였다. 시료분쇄기로는 Thomas사(Scientific Apparatus, Philadelphia, U.S. A.)의 제품을 사용하였다.

**실험방법**

Soxhlet 용출법에 의한 *Angelicae Tenuissimae Radix*의 주요성분 용출: Soxhlet 용출을 하기 위해 시료 5.0 g을 원통여과지에 넣고 300 mL 에테르로 5시간 동안 용출한 후 플라스크를 감압농축 장치로 농축시켜 테시케이터에서 30분간 건조시키고 플라스크의 무

게를 측정하였다. 무게를 측정한 플라스크에 10 mL 메틸렌클로라이드를 넣어 용해시켰다.

GC/MS에 의한 주요성분의 측정: Soxhlet으로 용출한 시료용액을 무수 황산나트륨으로 수분을 제거한 후 syringe filter로 여과하여 GC/MS에 주입하였다. GC/MS로 전체 이온크로마토그램(TIC)을 얻고(Fig. 1) 각 피크의 질량 스펙트럼을 얻어 피크별 성분을 확인하였다. GC/MS 조건은 Table 2와 같다.



**Fig. 1.** GC/MS chromatograms of essential oils extracted from *Ligustici rhizoma* and *Angelicae tenuissimae radix* harvested at different places. S1: China, S2: Choonyang, S3: Jungsun, S4: Suckpo, S5: Youngchun.

**Table 2.** GC/MS condition for the measurement of essential oil in *Ligustici rhizoma* and *Angelicae tenuissimae Radix*

GLC (Varian 3400)
Injector: 250°C
Column: DB-5 (30 m×0.25 mm id×0.25 μm)
Oven temperature: 80°C-(5°C/min)-150°C-(4°C/min)-250°C (8 min)
Carrier gas: He (flow rate: 3.5 mL/min).
MS (Magnum ion trap mass spectrometer)
Transfer line: 260°C
Manifold: 220°C
Ionization: EI
Emission current: 10 μA
Electron multiplier: 1,450 eV
Scan range: 45-450 a.m.u.

**Table 1.** *Ligustici rhizoma* and four *Angelicae tenuissimae Radix* harvested at different places

Species	Sample No.	Collection season	Origin of sample
<i>Ligustici rhizoma</i>	S1	commercial grade	Beijing, China
<i>Angelicae Tenuissimae Radix</i>	S2	Fall 1994	Choonyang, Kyungbuk
	S3	Fall 1994	Jungseon, Kangwon
	S4	Fall 1994	Suckpo, Kyungbuk
	S5	Fall 1994	Youngchun, Kyungbuk

결과 및 고찰

정유성분량의 비교

Table 3에서와 같이 *Ligustici rhizoma*와 *Angelicae tenuissimae Radix*를 비교한 결과 S4 (석포), S2 (춘양), S3 (정선), S5 (영천), S1 (*Ligustici rhizoma*, 중국산)의 순으로 S4가 11.32%의 가장 큰 함유량이 측정되었으나, *Ligustici rhizoma*의 경우는 총 정유성분함량이 3.49%로 분석되었다. *Ligustici rhizoma*와 *Angelicae tenuissimae Radix*의 정유성분 함량의 비율은 대략 1:3이었다.

성분 비교

*Ligustici rhizoma*와 *Angelicae tenuissimae Radix*의 정유 추출물을 동일한 농도로 희석하여 분석한 결과, *Ligustici rhizoma*에서 13가지 주요성분을 확인(Table 4)하였고, *Angelicae tenuissimae Radix*에서도 13가지 주요성분을 확인하였다.

*Ligustici rhizoma*의 경우(Fig. 1) 피크 1, 2는 분자량이 136인 monoterpene계로 추정되며, 분자피크인 136과  $[M-\{C(CH_3)_2\}]^+$ 에 해당하는 93이 base peak로 나타났다. 피크 3은 4-vinylguaiacol로 추정되는 분자 피크 150이 관측되었고,  $[M-(CH_3)]^+$ 에 해당하는 135피크와  $[135-(CO)]^+$ 에 해당하는 107피크가 확인 되었다. 피크 4와 7은 분자량이 각각 204인 farnesene과 elemene으로 추정되며, m/z가 93인  $[C=CHCH_2CH_2C=CHCH_2CH_2]^+$ 에 해당하는 106과  $[CH_3C=CHCH_2CH_2C=CH]^+$ 에 해당하는 93과  $[CHC(CH_3)CH=CH_2]^+$ 에 해당하는 67이 특성이온으로 관측되었다. 피크 5는 butylphthalide로서  $M^+$ 가 190이고  $[M-\{(CH_2)_3CH\}]^+$ 의 133과  $[ph-C=O]^+$ 의 104와  $[ph]^+$ 의 77의 특성 이온을 확인하였다. 피크 6은  $M^+$ 가 188이며,  $[M-(CH_2CH_3)]^+$ 의 159와  $[M-(CHCH_2CH_2CH_3)]^+$ 의 132와  $[ph-C=O]^+$ 의 104가 특성이온인 butylidene ph-

thalide로 동정되었다. 피크 8은  $M^+$ 가 194이고  $[M-(CO)]^+$ 인 150과  $[M-\{(CH_2)_3CH\}]^+$ 인 m/e 92인 피크가 관측되었고, cyclohexene이온의 79가 base peak인 cnidilide로 동정되었다. 피크 9는 senkyunolide로 동정하였는데,  $M^+$  192와  $[M-\{OCH(CH_3)CH_2\}]^+$ 에 해당하는 107과 dihydrobenzene의 79피크가 관측되었다(Fig. 2). 피크 10은  $M^+$ 가 194이고  $[M-(CO_2)-(CH_2CH_2CH_3)]^+$ 인 108 피크와  $[108-(CH_2CH)]^+$ 의 79가 base peak인 neocnidilide로 추정하였다. 피크 11은  $M^+$ 가 190이고  $[M-(CH_2CH_2CH_3)]^+$ 의 148과  $[M-(CH_2CH_3)]^+$ 의 161과  $[ph-C=O]^+$ 의 106의 특성이온이 나타났고, z-ligustilide로 동정되었다(Fig. 3). 피크 12는 피크 11과 동일한 질량 스펙트럼이 나타나는 것으로보아 이성질체인 E-ligustilide로 추정되었다. 피크 13은  $M^+$ 가 220인 sesquiterpene alcohol로 추정되었다.

*Angelicae tenuissimae Radix*의 경우에는  $M^+$ 가 136이고, base 피크는 m/e 93으로  $[M-\{C(CH_3)_2\}]^+$ 에 해당하는  $\alpha$ -pinene이 동정되었고,  $\alpha$ -phellandrene,  $\delta$ -3-carene,  $\gamma$ -terpinene은  $M^+$ 가 136이며  $[M-C(CH_3)_2]^+$ 에 해당하는 93이 base 피크로 나타났다.  $M^+$ 가 150이며  $[M-(CH_3)]^+$

Table 4. The constituents of essential oil in *Angelicae tenuissimae Radix* with major characteristic ions

Molecular Formula	Compounds	M <sup>+</sup> (m/e)	Characteristic Ions (% of base peak)
C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	$\alpha$ -pinene	136	93(100), 77(48), 41(34), 136(28)
C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	$\alpha$ -phellandrene	136	93(100), 136(44), 77(37), 121(30)
C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	$\delta$ -3-carene	136	93(100), 121(84), 136(78), 105(26)
C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	$\gamma$ -terpinene	136	93(100), 41(96), 69(38), 121(24)
C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	4-vinylguaiacol	150	150(100), 135(88), 107(53), 77(58)
C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	$\alpha$ -farnesene	204	67(100), 81(76), 93(75), 107(61)
C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	(t)- $\beta$ -farnesene	204	41(100), 69(69), 93(40), 133(28)
C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	$\gamma$ -elemene	204	93(100), 121(28), 147(31), 204(8)
C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	sesquiterpene alcohol	220	43(100), 203(96), 187(29), 159(44)
C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	sesquiterpene alcohol	220	41(100), 91(58), 202(28), 187(22)
C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	butylphthalide	190	133(100), 105(32), 77(20), 144(7)
C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	butylidene-phthalide	188	159(100), 132(44), 104(40), 188(50)
C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	butylidenedihydro-phthalide (=ligustilide)	190	148(88), 161(78), 106(89), 190(83)

Table 3. Concentration of essential oil in *Ligustici rhizoma* and four *Angelicae tenuissimae Radix* harvested at different places

Species	Weight (g)	Weight (g) of extract	Contents of essential oil (%)
<i>Ligustici rhizoma</i>	(S1) 5.0014	0.1749	3.49
<i>Angelicae tenuissimae Radix</i>	(S2) 5.0040	0.5180	10.35
	(S3) 5.0010	0.4901	9.80
	(S4) 5.0020	0.5660	11.32
	(S5) 5.0030	0.4728	9.45

S1: China, S2: Choonyang, S3: Jungsun, S4: Suckpo, S5: Youngchun.

에 해당하는 135가 특성이온인 4-vinylguaiacol을 동정하였으며, M<sup>+</sup>가 204이며 [C=CHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C=CHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>에 해당하는 106과 [CH<sub>3</sub>C=CHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C=CH]<sup>+</sup>에 해당하는 93과 [CHC(CH<sub>3</sub>)CH=CH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>에 해당하는 67이 특성이온인 α-farnesene이 관측되었다. M<sup>+</sup>가 204이고, [CH<sub>2</sub>C=CHC(CH<sub>3</sub>)CH=CH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>의 93과 [M-(CH<sub>3</sub>), (CH=

CH<sub>2</sub>), (-C(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>)<sup>+</sup>에 해당하는 121을 특성 이온으로 갖는 γ-elemene을 확인하였으며, M<sup>+</sup>가 190 이고 [M-((CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>)]<sup>+</sup>의 133과 [ph-C=O]<sup>+</sup>의 104와 [ph]<sup>+</sup>의 77의 특성 이온들로부터 butylphthalide를 동정하였다. M<sup>+</sup>가 188이며, [M-(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)]<sup>+</sup>의 159와 [M-(CHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)]<sup>+</sup>의 132와 [ph-C=O]<sup>+</sup>의 104가 특성이온인 butyridenepthalide를 관측하였고, M<sup>+</sup>가 190이고 [M-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)]<sup>+</sup>의 148과 [M-(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)]<sup>+</sup>의 161과 [ph-C=O]<sup>+</sup>의 106의 특성이온인 butyridenedihydrophthalide (=ligustilide)가 동정되었다.

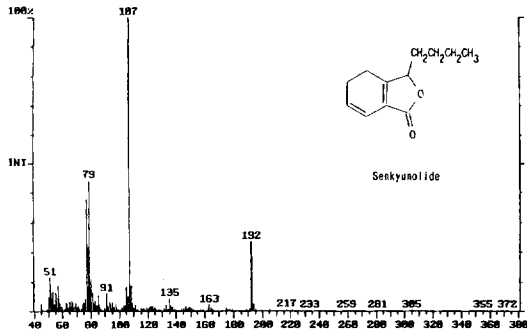


Fig. 2. Mass spectrum of senkyunolide which is a major compound in *Ligustici rhizoma*.

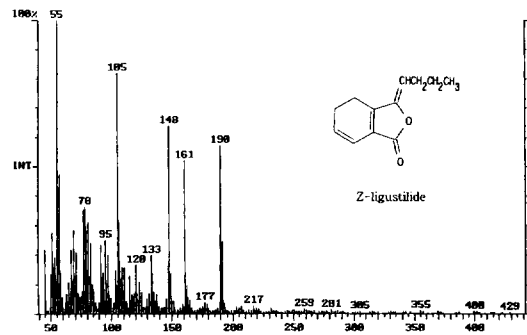


Fig. 3. Mass spectrum of ligustilide which is a major compound in *Angelicae tenuissimae Radix*.

조성비의 비교

*Ligustici rhizoma*와 *Angelicae tenuissimae Radix* 4종의 정유성분에 대한 조성비를 Table 5에 나타내었다. *Ligustici rhizoma*의 경우는 전체감응면적에 대하여 senkyunolide가 38.7%로 주성분이었으며, *Angelicae tenuissimae Radix*의 경우는 Z-ligustilide가 주성분으로 출양산은 77.3%, 정선산은 66.9%, 석포산은 72.3%, 영천산은 80.4%이었다. *Ligustici rhizoma*는 주성분인 senkyunolide외에 butylphthalide 17%, cnidilide 8.8%, Z-ligustilide 8.8%를 함유하였다. 한국 석포산은 주성분인 Z-ligustilide외에 Z-butyridenepthalide가 6.9% sesquiterpene이 5.3%였으며, *Ligustici rhizoma*에서 주성분이었던 senkyunolide는 2.9%에 불과하였다. 이상과 같은 결과로부터 *Ligustici rhizoma*와 *Angelicae tenuissimae Radix*의 주성분이 서로 상이하며, 그 조성비도 상당한 차이가 있음을 확인할 수 있었다.

요 약

*Angelicae tenuissimae Radix*의 정유성분에 대한 구

Table 5. Comparison of constituents identified by GC/MS for *Ligustici rhizoma* and *Angelicae tenuissimae Radix* (% fraction)

Compound	Retention time(min.)	<i>Ligustici Rhizoma</i>		<i>Angelicae tenuissimae Radix</i>		
		S1*	S2	S3	S4	S5
4-vinylguaiacol	14.24	2.88	4.94	6.28	6.85	5.51
(S,R)-butylphthalide	19.40	17.19	1.44	2.62	2.86	1.14
Z-butyridenepthalide	19.56		77.37	66.91	72.28	80.40
terpene oil	20.04	4.87	3.84	1.96	3.88	3.43
cnidilide	20.11	8.82				
senkyunolide	20.29	38.7				
neocnidilide	20.32	3.66				
Z-ligustilide	20.39	8.75				
E-ligustilide	21.25	3.15				
sesquiterpene alcohol	22.02	6.69				

S1: China, S 2 : Choonyang, S3: Jungsun, S4: Suckpo, S5: Youngchun

조규명과 채취장소에 따른 정유성분의 정량실험 결과 및 *Ligustici rhizoma*와의 정성·정량적 차이점에 관한 실험을 하여 다음과 같은 결론을 얻었다. *Ligustici rhizoma*와 *Angelicae tenuissimae Radix* 산지별 네가지 시료의 용출함량을 비교한 결과 경북 석포에서 채집한 시료가 11.32%로 가장 높은 값을 나타내었고, 중국산 *Ligustici rhizoma*가 3.49%로 가장 낮은 용출함량을 나타냈다. GC/MS로 구조를 분석한 결과 *Angelicae tenuissimae Radix*의 정유성분은  $\alpha$ -pinene,  $\alpha$ -phellendrene,  $\delta$ -3-carene,  $\gamma$ -terpinene, 4-vinylguaiaicol,  $\alpha$ -farnesene, (t)- $\beta$ -farnesene,  $\gamma$ -elemene, sesquiterpene alcohol, butylphthalide, senkyunolide, butylidenephthalide, z-butylidenedihydrophthalide (z-ligustilide) 등을 확인할 수 있었는데. *Ligustici rhizoma*의 정유성분에서는 *Angelicae tenuissimae Radix*와 다르게 senkyunolide가 38.7%로 주성분이었으며, butylphthalide (17%), cnidilide (8.8%), z-ligustilide (8.8%) 등을 함유하였다. 따라서 *Ligustici rhizoma*와 *Angelicae tenuissimae Radix*의 주성분이 서로 상이하며, 그 조성비도 큰 차이가 있음을 확인할 수 있었다. 본 연구 결과로부터 고본의 주성분은 ligustilide (한국산 고본)와 senkyunolide (중국산)로서 앞으로 임상실험을 통하여 이들 성분의 정확한 약리효과를 규정함으로써 藥本을 규격화 하여야 할 것으로 생각된다.

문 헌

1. 中華人民共和國衛生部藥典委員會：中華人民共和國藥典一部，北京，p.341 (1985)
2. 손성연 撰：神農本草經，文立出版社，臺北，p.55 (1986)
3. 黃達征 外：川芎根莖揮發油化學成分的研究，*Acta Pharmaceutica Sinica*, **23**(6), 426 (1989)
4. 黃達征 外：機種藥本屬植物揮發油化學成分的分析，藥

物分析雜誌, **9**(3), 147 (1989)

5. 黃達征 外：川芎葉精油的化學成分，*Acta Botanica Yunnanica*, **10**(2), 227 (1988)
6. 小澤 貢：唐藥本の成分研究，*Shoyakugaku Zasshi*, **37**(4), 418 (1983)
7. Masaru, K., Miyuki, F. and Hiroshi, M.: Components of *cnidium officinale* makino occurrence of pregnenolone, coniferyl ferulate, and hydroxyphthalide., *Chem. Pharm. Bull.*, 3770 (1984)
8. Masaru, K., Miyuri, F. and Hiroshi, M.: Studies on the constituents of umbelliferae plants. XV. Constituents of *cnidium officinale*: occurrence of pregnenolone, coniferyl ferulate and hydroxyphthalides., *Chem. Pharm. Bull.*, **35**(4), 1427 (1986)
9. Mourad, K., Francine, P., Corinne, P., Albert, J.C.: Three additional phthalide derivatives, an epoxy monomer and two dimers, from *Ligusticum Wallichii Rhizomes*, *J. Nat. Pro.*, **49**(5), 872 (1986)
10. Ko, W.: A newly isolated antispasmodic-butylidenephthalide. *Japan. J. Pharmacol.* **30**, 85-91 (1980)
11. Ozaki, Y., Ma, J.: Inhibitory effects of tetramethylpyrazine and ferulic Acid on spontaneous movement of rat uterus in situ., *Chem. Pharm. Bull.* **38**(6), 1620 (1990)
12. Shinjiro, K.: Antiproliferative effects of the traditional chinese medicine shimotsu-to, Its component *cnidium rhizome* and derived compounds on primary cultures of mouse aorta smooth muscle cells. *Japan. J. Pharmacol.*, **60**(4), 397 (1992)
13. Shinjiro, K.: Chemical structure-activity of *cnidium rhizome*-derived phthalides for the competence inhibition of proliferation in primary culture of mouse aorta smooth muscle cells., *Japan. J. Pharmacol.*, **63**, 353 (1993)
14. 日本國特許廳：Kokai Japan, 05.247.022, 261 (1993)
15. Nishino, A., Takayasu, J. and Iwashima, A.: Studies on the antitumor promoting activity of naturally occurring substances. 2. Inhibition of tumor promoter enhanced phospholipid metabolism by umbelliferous materials. *Chem. Pharm. Bull.*, **38**(4), 1084 (1989)

(1996년 7월 23일 접수)