

人蔘 polyacetylene 組成的 經時變化

韓秉勳·宋丙準·盧煥成

서울대학교 生藥研究所

Time Course Change in Composition of Ginseng Polyacetylenes

Byung Hoon HAN, Byung Joon SONG and Hwan Sung RO

Natural Products Research Institute, Seoul National University, Seoul, Korea.

It has been known that ginseng extract contains several polyacetylene components. But we found only two polyacetylene components in the freshly prepared ginseng extract. Long-term preservation of ginseng or ginseng extract produced many artifact polyacetylenes. The ratio of artifact/genuine polyacetylene was determined by TLC-densitometry on long-term preserved ginseng samples. The results indicated that the ratio was increased proportionally with the span of preservation.

서 론

人蔘의 polyacetylene成分에 關하여는 TAKAHASHI¹⁾가 panaxynol을 分離하여 報告한 以來 WROBEL等²⁾이 다른 種類의 polyacetylene成分 3種을 報告한 바 있고 車³⁾ 등은 人蔘의 cytotoxicity有效成分으로서 polyacetylene成分을 分離하여 報告한 바 있다. 이들 研究에서 볼 때 人蔘에는 多數의 polyacetylene成分이 있는 것으로 알려지고 있으며 이들 成分은 人蔘 特有의 芳香味가 있을 뿐만 아니라 最近 各種 polyacetylene系 化合物에서 血壓降下作用, 抗菌 및 抗黴作用, monoamine oxidase를 억제하는 作用등의 生理活性^{4,5)}이 報告되고 있어서 人蔘의 polyacetylene成分은 많은 關心의 對象이 되고 있다.

著者들은 polyacetylene이 高度 不飽和化合物이고 따라서 保存中 polyacetylene成分相의 變化가 일어날 것을 豫測하고 新鮮한 人蔘과 長期間 保存된 人蔘의 polyacetylene成分相을 比較하였다. 그 結果 新鮮人蔘中에는 Fig. 1에 表示된 바와같이 2個의 polyacetylene成分이 있을 뿐인데 長期保存된 人蔘中에는 多數의 polyacetylene成分이 檢出되므로 그 TLC의 Rf值의 大→小 順으로 compound A,B,C,D,E,F,G라 命名하고 이들 各 spot의 含有比를 TLC-densitometry에 依하여 測定 比較한 結果 Table II에 表示된 바와같이 新鮮한 人蔘抽出物에서는 polyacetylene成分 D와 E만이 觀測될 뿐인데 長期保存된 人蔘의 抽出物에서는 C成分과 F成分이

保存年數에 比例하여 增加하고 있고, 특히 D成分에 對한 C成分比(C/D比)와 D成分에 對한 F成分比(F/D比)는 人蔘의 保存期間에 比例적으로 增加됨을 알 수 있었다.

따라서 人蔘의 genuine polyacetylene成分은 compound D와 E 2個뿐이며 其他成分은 人蔘의 長期保存中 他成分에서 二次적으로 變異生成된 物質로 생각된다. 또한 TLC-densitometry에 依하여 C/D比와 F/D比를 求하면 人蔘採取後 保存된 期間을 評價할 수 있는 方法이 樹立될 수 있을 것으로 생각된다.

실험 방법

1. 人蔘材料

densitogram測定에 使用한 人蔘材料로는 강화産 6年 根 水蔘과 採取後 保存期間이 1年, 2年, 3年以上 經過한 白蔘 各 100gm씩 使用하였다.

2. 中性精油分割의 調製

人蔘材料를 粗末로 粉碎하고 갈색용기에서 MeOH로 數日間 冷浸하여 MeOH를 減壓溜去한 extract를 석유 ether-MeOH(1:1)混合溶液에 分配시키고 석유 ether층을 5% NaOH용액으로 數次洗滌하여 中性精油分割을 얻었다.

3. Digitonin처리

中性精油分割을 질소氣流下에서 減壓 濃縮하고 95% EtOH(試藥用)에 溶解후 過量的 1% Digitonin(EtOH) 용액을 加하고 水浴上에서 약간 加溫하여 反應시키고

晝夜 放置後 生成된 phyosterol digitonide⁹⁾를 glass filter로 여과, 除去한 여액을 polyacetylene분획으로 하였다.

4. TLC-densitogram의 測定

polyacetylene분획을 석유 ether-ether(2:1) 용매로 TLC한 후 黃酸黑化法으로 發色시키고 島津 二次長 TLC-densitometer(model CS-910)에 의하여 各 成分의 densitogram을 얻고 그 自動積分値를 綜合하여 Table II에 表示하였다($\lambda_1=350\text{nm}$, $\lambda_2=700\text{nm}$).

5. polyacetylene化合物의 單離

polyacetylene분획 約 10gm을 석유 ether-ether(5:1) 약 20ml에 溶解시키고 同溶媒로 製作한 silica-gel(500 gm) column을 通하였다. 석유 ether에 對한 ether의

比率를 점차로 높혀 1:1이 될때까지 展開하여 compound A,B,C,D,E,F,G를 順次的으로 分離하였다. 分離한 各 成分을 TLC 및 GLC하여 單一하게 나타나는 것만 polyacetylene確認用 檢體로 使用하였고 이들 檢體의 UV, IR, NMR 및 Mass spectra의 特性吸收帶를 Table I에 要約하였다.

결과 및 고찰

1. polyacetylene의 確認

Column으로 分離한 各 成分中 TLC 및 GLC로 單一하게 나타나는 comp. C,D,E,F,G의 UV, IR, Mass spectra의 特性 吸收帶를 綜合하여 Table I에 要約하였다.

Table I. Typical Absorption Peaks of Polyacetylenes

Compounds	Rf* values	UV		IR (cm ⁻¹)	Mass parent peak(m/e)
		absorption max. (nm)	band space (cm ⁻¹)		
C	0.62	233 268, 278, 284	820, 1285	3440(b) 1600	278(M ⁺)
D	0.52	231, 244, 258 272, 287, 300, 315	2200, 2224 1921, 1510, 1600	3400(b) 2250 1650, 1600	278(M ⁺)
E	0.36	233, 244, 257 272, 285, 300	1930, 2017 1680, 1754	3400(b) 2250 1650, 1600	220(M ^{+-?})
F	0.18	212, 226 256, 270, 286	2922 2035, 2070	3400(b) 2250 1650	
G	0.08	228, 244 256, 270, 286	2876, 1921 2025, 2070	3350(b) 2250 1650, 1600	

* solvent system: pet. ether-ether(2:1)

Table I에서 보는 바와같이 comp. D,E,F,G의 UV spectra에서 vibrating band space가 約 2000cm⁻¹内外⁷⁾의 예리한 微細構造가 나타나고, IR spectra에서는 2250cm⁻¹에서 $\nu_{C\equiv C}$ 에 의한 흡수가 나타나고, NMR spectra에서는 δ 3.07ppm(J=6Hz)⁹⁾에서 -CH=CH-CH₂-C≡C-의 methylene signal이 doublet로 나타날 뿐만 아니라 polyacetylene發色劑로 흔히 使用되고 있는 5% NBP (aceton soln.)¹⁰⁾에도 微紅色~紅色으로 發色되는 事實들로 보아 이들은 polyacetylene化合物임을 알 수 있었다. 그러나 comp. C는 上述한 polyacetylene의 特徵的 吸收를 나타내지 않지만 polyacetylene에서 二次的으로 生成된 것으로 생각되어 polyacetylene분획에 包含하여 취급한다.

2. polyacetylene분획의 TLC-densitogram

Fig.1은 試料의 中性 不鹼化분획을 digitonin처리하여 sterol을 除去한 polyacetylene분획을 석유 ether-ether(2:1)로 展開시켜 黃酸發色시킨 後의 TLC pattern이다.

Fig. 1에서 보는 바와 같이 추출後 時間이 오래 경과된 試料(e)에는 comp. A,B,C,D,E,F,G等の spot가 보이거나 新鮮品(a)에는 2個의 polyacetylene spot(D와 E)만이 檢出되고 있고 長期間 保存된 人蔘에서 抽出된 polyacetylene檢體(b), (c), (d)에서는 polyacetylene成分 C, F 및 G가 점점 많아짐을 肉眼으로도 確認할 수 있었다.

한편 Fig. 1의 TLC像을 島津 二次長 TLC-densito-

Table II. Densitogram of Polyacetylenes (Digitized).

Comps.	C	D	E	F	G
New	0(0)	454(1*)	592(1.303*)	0(0)	0(0)
1 yr.	14(0.184)	76(1)	94(1.236)	37(0.486)	0(0)
2 yr.	115(1.474)	78(1)	112(1.435)	58(0.743)	0(0)
3 yr.	979(1.670)	586(1)	969(1.653)	669(1.141)	250(0.426)

*The numbers in parenthesis indicate the ratio of each polyacetylene component versus D-component.

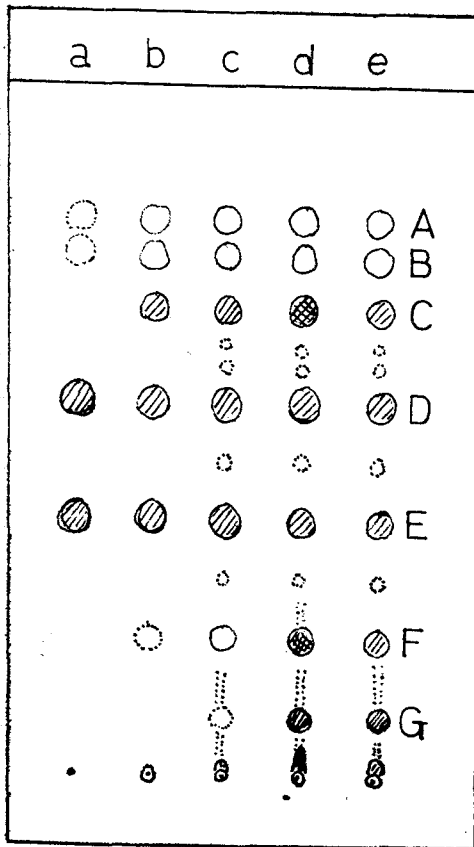


Fig. 1. TLC of polyacetylene fraction.

samples: a. 신선품 b. 1년경과품 c. 2년 경과품
d. 3년 경과품 e. 추출후 長期保存품
developer: pet. ether-ether (2:1)
spray agent: 10% H₂SO₄

meter에 의하여 각 spot의 強度를 數量化하고 Table II에 表示하였다.

Table II에 表示된 바와 같이 D成分의 含量을 基準으로 생각할 때 C成分과 F成分은 人蔘의 保存期間에 比例하여 增加하고 있고 三年 保存된 人蔘에서는 G成分

이 현저히 增加되고 있다.

결 론

1. 新鮮한 人蔘中에 存在하는 polyacetylene 成分은 compound D(Rf 0.52)와 E (Rf 0.36) 2個 뿐이다.
2. 人蔘中의 polyacetylene 成分의 TLC pattern 및 그 densitogram으로 各 成分量을 求하여 C/D比와 F/D比를 求하면 人蔘 採取後 保存期間을 評價하는 指標로 活用할 수 있을 것이다. <1976. 8. 15 접수>

문 헌

1. TAKAHASHI, M., ISOI, K., KIMURA, Y. and YOSHIKURA, M.: *Yakugaku Zasshi*, **84**, 752 (1961).
2. WROBEL, J.T., DABOWSKI, Z., GIELZYNSKA, H.K., IWANOW, A., KABZINSKA, K., POPLAWSKI, J. and RUSZKOWSKA, J.: *Thuszcz Srodki Piorace Kosmet.*, **17**, 63 (1973).
3. CHA, S.M. and HWANG, W.I.: in press
4. SCHULTE, K.E. and RÜCKER, G.: *Fortschr. Arzneimittelforsch.*, **14**, 387 (1970).
5. SCHULTE, K.E., RÜCKER, G. and BOCHME, R.: *Arzneim. Forsch.*, **17**, 829 (1967).
6. 共立出版社編: 脂質化學, **1**, 73 (1958).
7. STERN, E.S. and TIMMONS, C.J.: *Electronic Absorption Spectroscopy in Organic Chemistry*, 2nd ed., p 88 E-Arnold Ltd., London (1970).
8. NAKANISHI, K.: *Infrared Absorption Spectroscopy (Practical)*, Holdon-Day Inc., San Francisco (1962).
9. BOHLMANN, F., ZDERO, C. and THEFELD, W.T.: *Chem. Ber.*, **104**, 2030 (1971).
10. SCHULTE, K.E. and RÜCKER, G.: *J. Chromatography*, **49**, 317 (1970).