

當歸中 有機酸 Ester成分에 關한 研究

許 才 斗 · 金 鏞 柱

一和技術研究所

Study on Ingredient Of Organic Acid Ester in Angelicae Gigantis Radix.

Jae-Doo HUH and Yong-Ju KIM

The contents of organic acid esters in *Angelicae gigantis radix* were studied using GC-MS. The results revealed that the concentration of propyl p-hydroxy benzoate was 3.0ppm in the head part, 10.5ppm in the main body and 3.5ppm in the lateral part.

當歸는 참當歸(*Angelica gigas* Nakai)와 日當歸(*Angelica japonica* Nakai 또는 *Angelica acutiloba* Kitagawa 등 동속식물)가 있으며 참當歸의 뿌리에 精油 및 decursin, decursinol, nodakenin, sitosterol이, 日當歸의 뿌리에는 ostenol, iso-pimpinellin, osthol, iso imperatorin 등의 성분^{1,2)}이 함유되어 있고 補血, 貧血症, 婦人病의 産後腹痛, 鎮痛의 目的으로 사용³⁾되고 있음은 잘 알려진 사실이나, 品質管理 過程에서 當歸를 含有한 製劑로부터 有機酸 ester 成分이 약간 檢出됨에 착안하여 製劑에 사용되는 全原料를 各各 취하여 保存劑 成分의 含有如否를 試驗해 본 바 當歸에서 organic acid ester類인 propyl p-hydroxy benzoate 가 소량 檢出되었음을 알았다.

이 成分을 分析하는 데는 分光分析法, GC법, HPLC법 등⁴⁾이 이용되고 있으나 어느 것이나 조작이 복잡하고 시간이 많이 걸리거나 재현성의 불량 또는 측정감도가 낮은 점 등 단점이 있다.

本 研究에서는 TMS(Trimethyl silyl ether) 誘導體를 만들지 않고도 benzoic acid, p-hydroxy benzoate ester類 및 dehydro acetic acid 등을 同時에 分析할 수 있는 GC法을 이용하여 當歸에 含有된 其他成分中 organic acid ester의 含有如否 및 含量을 調査한 結果

를 報告코저한다.

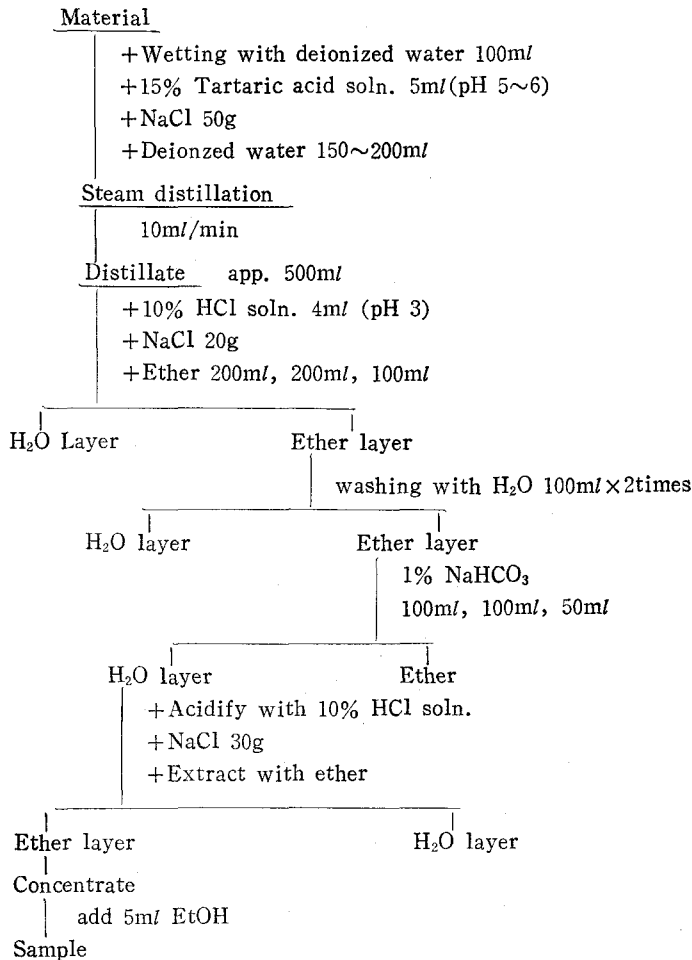
實驗 方 法

試料 및 裝置—試料는 江原道 임계에서 栽培한 當歸를 陰乾하여 頭部, 身部, 尾部를 잘라서 각각 가루로 하고, 生當歸는 그대로 썰어서 잘게 하여 사용하였다.

裝置는 Tracor 550 GC (Tracor Co., USA), Hewlett-Packard 5840A GCMS (Hewlett & Packard Co., USA)을 使用하였다.

定量法—檢液의 調製는 Scheme 1과 같이 日本食品衛生試驗法注解^{4~7)}에 따라 當歸粉末 또는 生當歸 100g을 취하여 round bottom flask에 넣고 증류수 약 150ml를 넣어 균일하게 혼합한 후 15% tartaric acid용액을 4~5ml 加해서 pH 약 5~6으로 맞추고 NaCl 약 50~80g

Scheme 1—Extracting process of organic acid ester in *Angelicae gigantis radix* powder



을 加한 후 수증기증류한다. 유출액을 500ml(유출속도 1분당 10ml 전후)를 받아 10% HCl 4ml를 加하여 pH 3으로 調整한 후 NaCl 20g을 넣고 ether 200, 200, 100ml로 3회 抽出한다.

水層은 버리고 ether層은 100ml의 물로 2회 세척한 후 1% NaHCO₃용액 100, 100, 50ml로 3회 抽出하여 中性物質이 含有된 ether層은 버리고 水層은 다시 10% HCl용액으로 酸性으로

Table I—Instruction and operating condition of G.C.

Instrument: Tracor 550GC
Column : 2m×3mm ID S/S PEGS 5% H ₃ PO ₄ on chromosorb w(80~100mesh)
140°C at 26/min, program 4°C/min to 190°C
Injection port temp : 240°C
Detector : 240°C
Carrier gas N ₂ : 30ml/min, air : 300ml/min
H ₂ : 25ml/min
Record chart speed : 5mm/min

Table II—Instruction and operating condition of GCMS

Instrument : Hewlett-Packard 5840A GC-MS
Column : OV-1Fused silica capillaryColumn 0.2mm i.d×25m
Injector : 280°C (split inj.)
Detector : FID, 320°C
Oven temp 1 : 100°C
Oven temp 2 : 300°C
Temp, program : 3°C/min to 10min
2°C/min 10~35min
then 20°C/min(after 35min) to 300°C
Carrier gas : N ₂ (20psi)
Column Head pressure : 6psi
Carrier gas Linear velocity : 7.7cm/sec
Attenuation : 4
Slope sensitivity : 0.05

하여 NaCl 30g을 넣고 ether 100, 50, 50ml로 각각 抽出하고 무수 Na₂SO₄로 脫水하고 減壓 濃縮하여 약 5ml의 ethanol에 녹여 GC分析用檢液으로 했다.

測定條件중 GC 및 GCMS의 測定 column 및 其他條件은 各各 Table I 및 Table II와 같이 하였다.

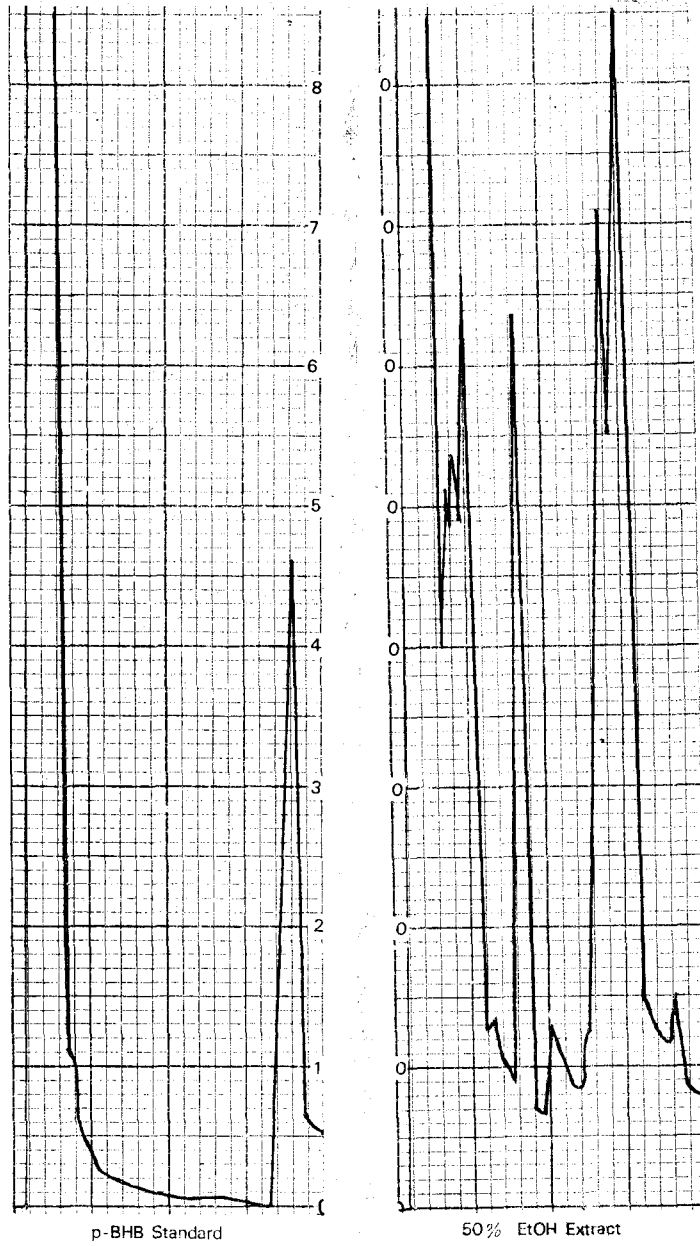


Figure 1—Propyl p-hydroxy benzoate peak of *Angelicae gigantis radix* extracted with 50% ethanol using GC.

結果 및 考察

當歸의 水性엑기스 및 濃度別 Ethanol 엑기스中 Propyl P-Hydroxy Benzoate의 含量—乾當歸 各部位別 및 生當歸에 對해 물로 溫浸하여 5시간 抽出하여 水性엑기스로 하고, 10, 30, 50, 70, 90%의 ethanol 용액으로 各各 7일간 冷浸하여 ethanol 엑기스를 만들어 Scheme 1과 같이 操作하여 Table I의 條件에 따라 一般 GC로 測定한 바 50% 以上 濃度の ethanol抽出液에서 部位別에 關係없이 Fig. 1에서와 같이 나타났으나 propyl-p-hydroxy benzoate와 butyl-p-hydroxy benzoate와 retention time의 差가 없어 分離가 불가능하므로 Table II의 GCMS 및 그 條件에 依하여 測定한 結果 Table III과 같이 70%와 90% 에탄올엑기스에서 propyl p-hydroxy benzoate 만이 微量씩 檢出되었으며 이 때 GCMS에 依해 나타난 peak는 Fig. 2과 같다.

Table III—The concentration of organic acid ester in dried *Angelicae gigantis radix*

Used part	solvent for extract	organic acid ester	retention time (min.)	contents (mg/100g)
lateral	90% alcohol	propyl p-hydroxy benzoate	27.48	1.05
main body	"	"	26.98	0.35
head	"	"	26.80	0.30
main body	70% alcohol	"	27.04	0.30

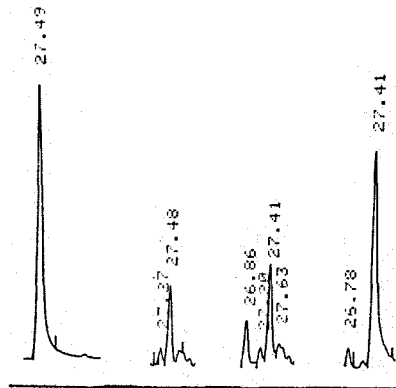


Figure 2—Propyl-p-hydroxy benzoate peak of *Angelica gigantis radix* extracted with each percent of EtOH,

當歸의 熱處理에 依한 p-Hydroxy Benzoate類 含量의 變化—當歸를 80°C에서 90% ethanol을 써서 7시간 환류하여 추출한 ethanol 엑기스를 Scheme 1과 같이 操作한 후 GC MS로 測定한 結果 Table IV와 같이 환류하지 않았을 때와 差異가 없었다.

回收率 測定—10.4mg/100ml 濃度の 標準品 propyl p-hydroxy benzoate의 ethanol 용액을 一定量の 當歸粉末에 添加한 후 Scheme 1과 같은 方法으로 操作하여 GCMS로 分析하고 그 增加量を 計算하여 回收率을 測定한 結果 Table V와 같이 實驗平均値가 80.38%였다.

Table IV—Heating effect on the contents of propyl-p-hydroxy benzoate.

Sample	Solvent	organic acid ester	Retention time(min)	Contents
Angelicae gigantis radix powder-A*	90% ethanol	propyl p-hydroxy benzoate	27.08	1.05
Angelicae gigantis radix powder-B**	"	"	27.04	0.30

Table V—The recovery of propyl p-hydroxy benzoate in Angelicae gigantis radix

Organic acid esters	Original	Added	Found	Recovery(%)	Ret. time(min)
Propyl p-hydroxy benzoate	0.52mg	0.52mg	0.856mg	80.38%*	27.41

*Average value of 3 times of experiments.

結 論

各部位別 乾當歸, 生當歸에 對하여 organic acid ester류의 含有與否를 研究한 結果는 다음과 같다.

乾當歸中에 propyl p-hydroxy benzoate가 微量 含有되어 있었으며 그 含量을 部位別로 當歸의 頭部에 3.0ppm, 身部에 10.5ppm, 尾部에 3.5ppm이 含有되어 있으며, 70% 에탄올을 使用하여 抽出했을 때 身部에 3.0ppm이 含有된 것으로 나타났다.

本 研究에 있어서 GC-MS測定에 積極적으로 協力해주신 서울大學校 生藥研究所諸位께 깊이 感謝하는 바이다.

文 獻

1. 金東淵, 韓國農力學會誌, **16**, 60~77 (1973)
2. 陸昌洙, 韓國藥品植物資源圖鑑, 進明出版社, p.283, 1981
3. 刈米達夫, 和漢生藥, 廣川書店, p.89, 1980
4. 日本藥學會, 日本衛生試驗法注解, 金原出版社, p.301, 1980
5. 金萬旭, 韓國人蔘研究所報告書, p.353~375, 1981
6. 西本者男, 上田雅產, 食術誌, **6**, 3, (1965)
7. C.P. Terweij—Groen J.C. Kraak., *J. of Chromato.*, **13**, 243(1967)