J. Korean Agric. Chem. Soc.
한국농화학회지, 제32(1), 50—56(1989)

인삼으로부터 분리된 페놀성 항산화 성분의 동정

위재준 · 박종대 · 김만욱 · 이형주*
한국인삼연초연구소, 서울대학교 식품공학과*

Identification of Phenolic Antioxidant Components Isolated from *Panax ginseng*

Jae-Joon Wee, Jong-Dae Park, Man-Wook Kim and Hyong-Joo Lee*
Korea Ginseng and Tobacco Research Institute, Daejeon
*Dept. of Food Science and Technology, College of Agriculture,
Seoul National University, Suwon, Korea

Abstract

The chemical structures of four phenolic compounds isolated from *Panax ginseng* were identified to be salicylic acid, p-coumaric acid, gentisic acid and caffeic acid by spectral data of IR, MS and ^{1}H-NMR spectroscopy. Among them, gentisic acid and caffeic acid were the first compounds isolated and identified from *Panax ginseng*.

서 론

인삼의 항산화 생리활성 물질로서 maltol 및 salicylic acid 등 phenolic acid가 한 등[1,2]에 의해 분리동정된 바 있으며 저자 등도 인삼에서 새로운 페놀성 항산화 성분을 분리하기 위하여 α,α-diphenyl-β-picrylhydrazyl의 소거활성이 상대적으로 크게 나타난 인삼의 에테르 및 에칠아세테아트 가용성 산성분획(Fr. A 및 Fr. IIA)으로부터 $FeCl_3$에 양성반응을 보인 4종의 단일성분을 분리하여 보고한 바 있다.[3]

이들은 정색반응 및 UV 흡수극대가 알칼리 첨가로 이동되는 성질 등으로 보아 모두 페놀성 성분임을 알 수 있었다.

본 연구에서는 이들의 화학구조를 IR, MS 및 ^{1}H-NMR 분석을 통해 동정한 결과를 보고하는 바이다.

1988년 10월 26일 수리
Corresponding Author: J.J. Wee

재료 및 방법

시 약

IR 분석에 사용한 KBr은 Sigma 사의 IR 용을, NMR 분석용 용매 MeOH-d_4는 Fluka사 제품을 사용하였다.

기기분석

분리된 성분의 IR 분석은 KBr pellet을 만들어 Perkin Elmer 599 B spectrometer로 측정하였고 MS 분석은 Varian MAT 212 GC/MS spectrometer를 사용하여 electron impact method로 70eV에서 분석하였다. ^{1}H-NMR 분석은 Bruker FT(300MHz)를 사용하여 tetramethylsilane을 내부표준 물질로 첨가하여 MeOH-d_4 용매로 분석하였고 chemical shift는 δ(ppm)로 나타내었다.

결과 및 고찰

Compound Ⅰ의 구조

Fr. A로 부터 백색침상 결정으로 분리한 Com-

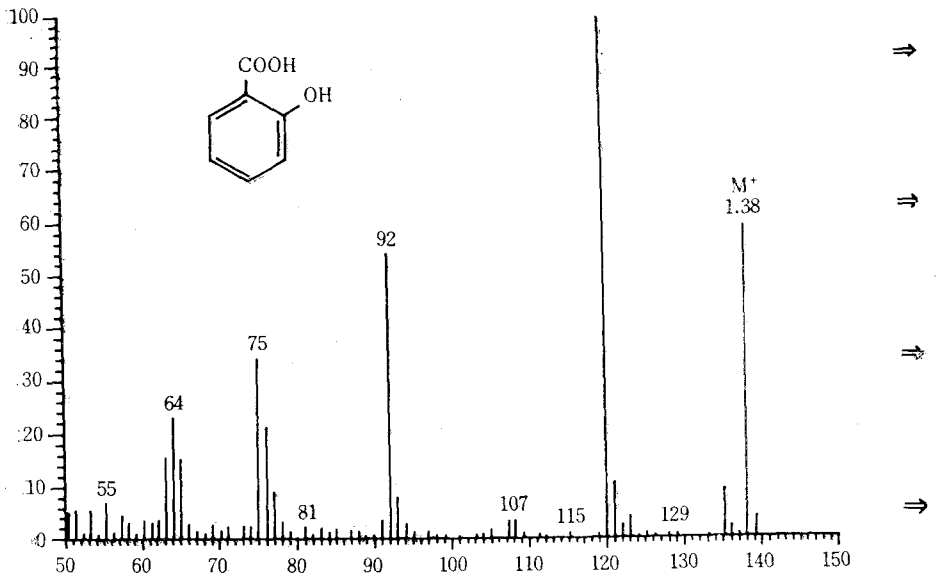


Fig. 1. MS spectrum of Compound I

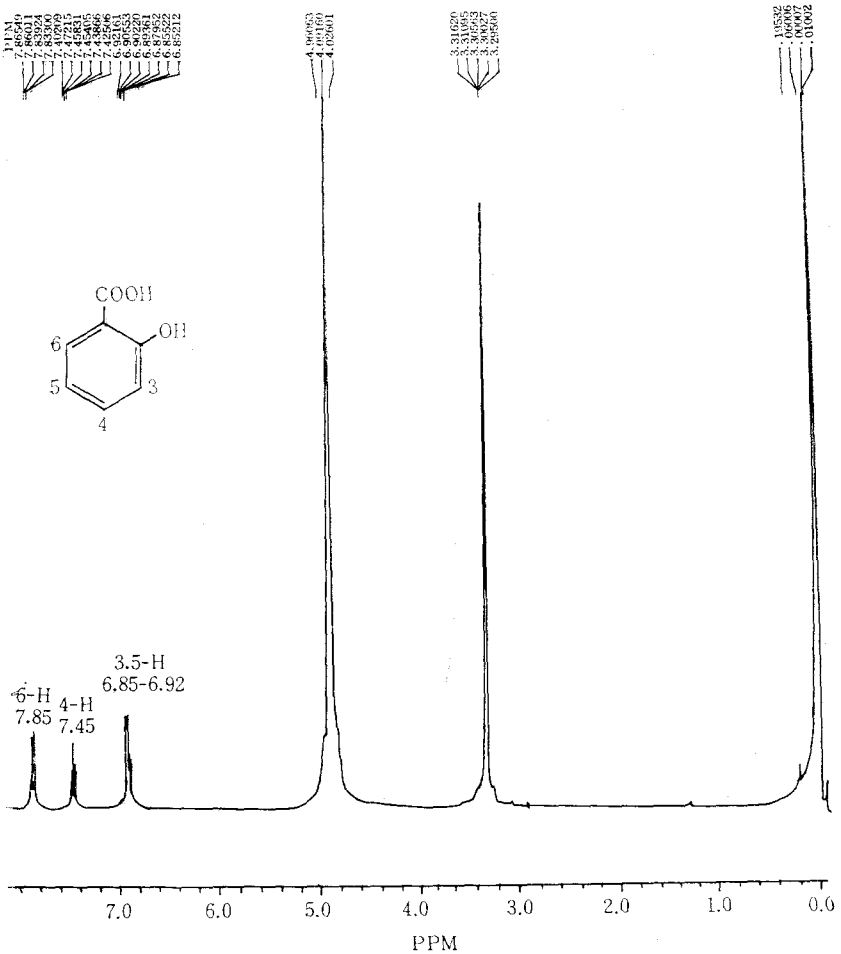


Fig. 2. ^{1}H-NMR spectrum of Compound I

pound Ⅰ은 IR 분석 결과 3,220 cm^{-1}에서 OH, 1,650cm^{-1}에서 C=O 그리고 1,600cm^{-1}에서 aromatic C=C의 흡수피크가 나타났고 MS 분석 결과 Fig. 1과 같았다. 그림에서 M^+가 m/z 138로 나타나 분자량이 138임을 알 수 있었고 물 한 분자가 떨어져 m/z 120이 base peak로 나타났고 m/z 92는 $(M-HCOOH)^+$임을 알 수 있었다. ^{1}H-NMR 분석 결과 4개의 aromatic proton이 관찰되었다 (Fig. 2). δ6.85~6.92의 multiplet(2H)은 C-3, C-5의 proton을 나타내고 δ7.42~7.48의 multiplet (1H)은 C-4의 proton을, 그리고 δ 7.85에서 double doublet(1H, J=7.8Hz)은 C-6의 proton을 나타내었다. 이상과 같은 성질들을 종합해 볼 때 Compound Ⅰ을 salicylic acid (2-hydroxybenzoic acid)로 동정하였다.

Compound Ⅱ의 구조

역시 Fr. A로부터 백색침상 결정으로 분리한 Compound Ⅱ는 IR 분석 결과 3360cm^{-1}에서 OH, 2760~3020cm^{-1}에서 C-H, 1670cm^{-1}에서 C=O, 1600cm^{-1}에서 aromatic C=C, 1620cm^{-1}에서 aliphatic C=C의 흡수피크가 나타났고 MS 분석 결과 Fig. 3과 같았다. 그림에서 m/z 164가 base peak로서 분자량을 나타내고 있고 OH가 떨어져 m/z 147, COOH가 떨어져 m/z 119 여기서 CO가 떨어져 m/z 91 이온이 생성된 것으로 해석되었다. ^{1}H-NMR 분석 결과 4개의 aromatic proton과 2개의 olefinic proton이 관찰되었다(Fig. 4). C-3 및 C-5의 proton과 C-2 및 C-6의 proton이 coupling 하여 δ 6.81과 7.45에서 각각 doublet(2H, d, J=8.57Hz)로 나타났고 CH=CHCOOH의 두 olefinic proton은 δ 6.28과 7.61에서 각각의 J=15.9 Hz의 doublet로 나타났다. 따라서 위의 결과들로부터 Compound Ⅱ를 p-coumaric acid (3-(4-hydroxyphenyl)-2-propenoic acid)로 동정하였다.

Compound Ⅲ의 구조

Fr. ⅡA로 부터 분리한 Compound Ⅲ은 IR 분석 결과 3220cm^{-1}에서 OH, 1650cm^{-1}에서 C=O, 1600cm^{-1}에서 aromatic C=C의 흡수 피크가 나타나 Compound Ⅰ과 유사하였으며 MS분석 결과 Fig. 5와 같았다. 그림에서 m/z 154가 분자량을 나타내고 물 한분자가 떨어져 m/z 136이 base peak로 나타났고 여기서 CO가 떨어진 m/z 108 및 m/Z 80으로 보아 gentisic acid로 추정되었다. ^{1}H-NMR 분석 결과 3개의 aromatic proton이 관

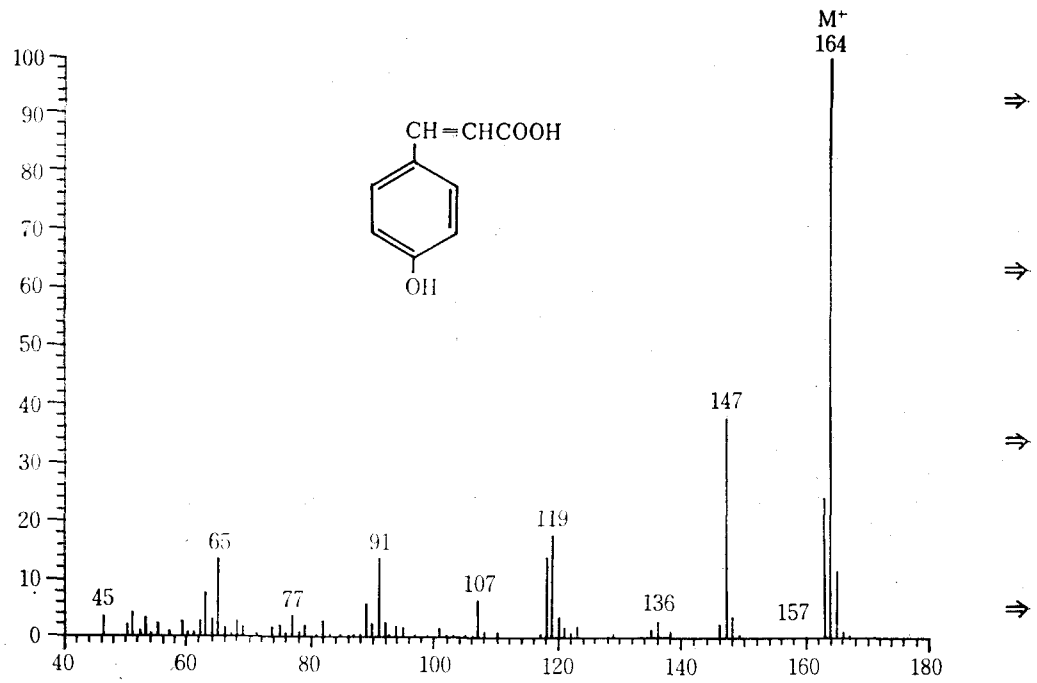


Fig. 3. MS spectrum of compound Ⅱ

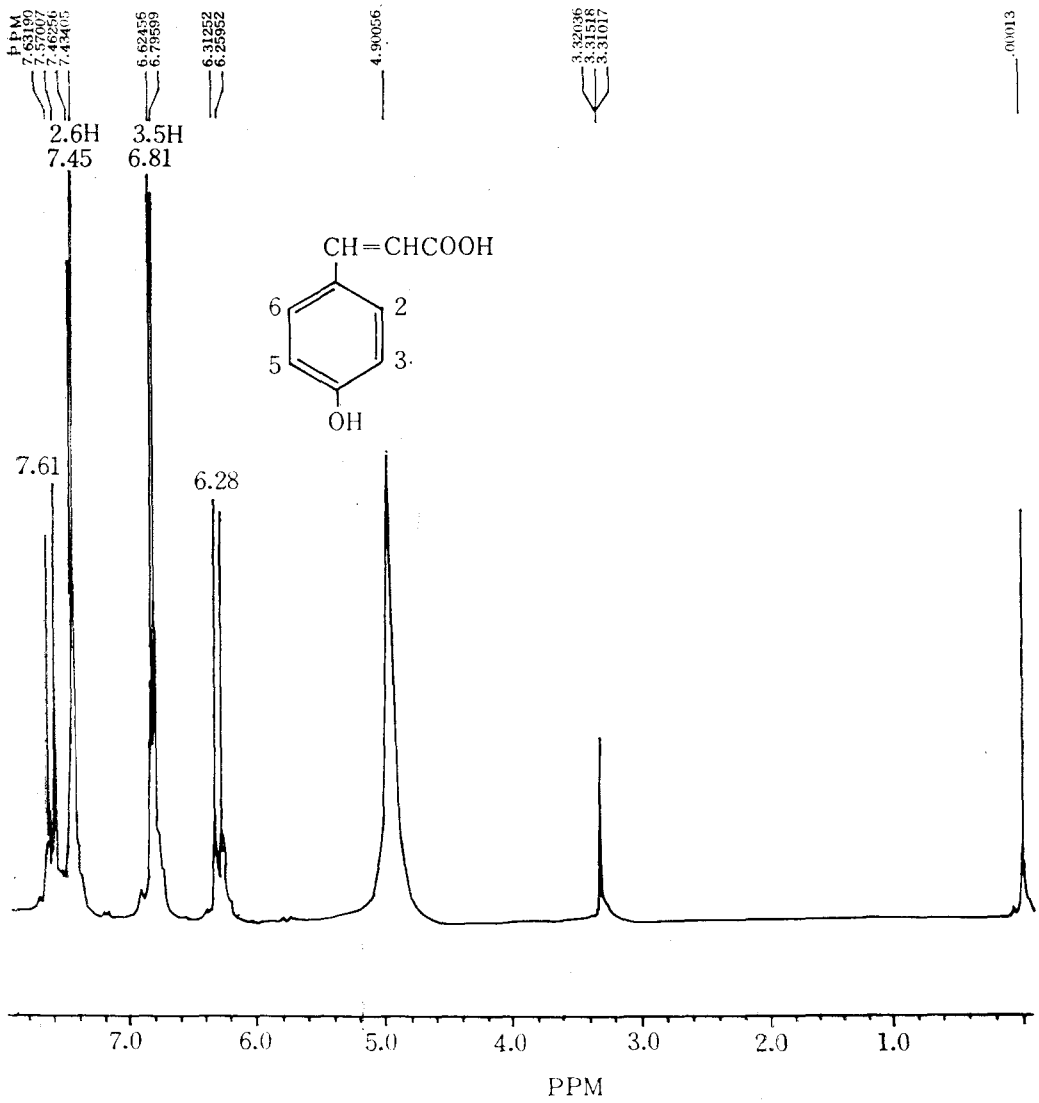


Fig. 4. ^{1}H-NMR spectrum of Compound Ⅱ

찰되었다(Fig. 6). C-3과 C-4의 proton이 서로 coupling 하여 δ 6.73과 6.99에서 각각 J=10Hz의 doublet로 나타났다. δ 6.99에서 double doublet로, δ 7.25에서 C-6 proton이 doublet로 나타난 것은 C-4와 C-6 proton이 coupling했기 때문이다. 위와 같은 결과로 볼 때 Compound Ⅲ은 gentisic acid(2,5-dihydroxybenzoic acid)로 동정하였다. 이 성분은 일반적으로 식물계에 널리 분포하나 인삼에서는 처음으로 분리 동정되었다.

Compound Ⅳ의 구조

역시 Fr. IIA로 부터 미황색침상 결정으로 분리한 Compound Ⅳ는 IR 분석 결과, 3400cm^{-1} 및 3220cm^{-1}에서 OH, 1635cm^{-1}에서 C=0, 1610cm^{-1}에서 aliphatic C=C, 1595cm^{-1}에서 aromatic C=C 흡수피크가 나타났고, MS 분석 결과 m/z 180이 base peak로서 분자량을 나타내고 m/z 163은 $(M-OH)^+$를, m/z 136은 $(M-COOH+H)^+$, m/z 135는 $(M-COOH)^+$, m/z 106은 $(M-COOH-HCO)^+$임을 알 수 있었다(Fig. 7). ^{1}H-NMR 분석 결과 3개의 aromatic proton과 2개의 olefinic proton이 관찰되었다(Fig. 8). δ 6.77(1H, d, J=8.15Hz)과 6.93 (1H, dd, J=8.15Hz)에서 C-5와 C-6의 proton이 coupling 하여 나타났다. C-2 proton은

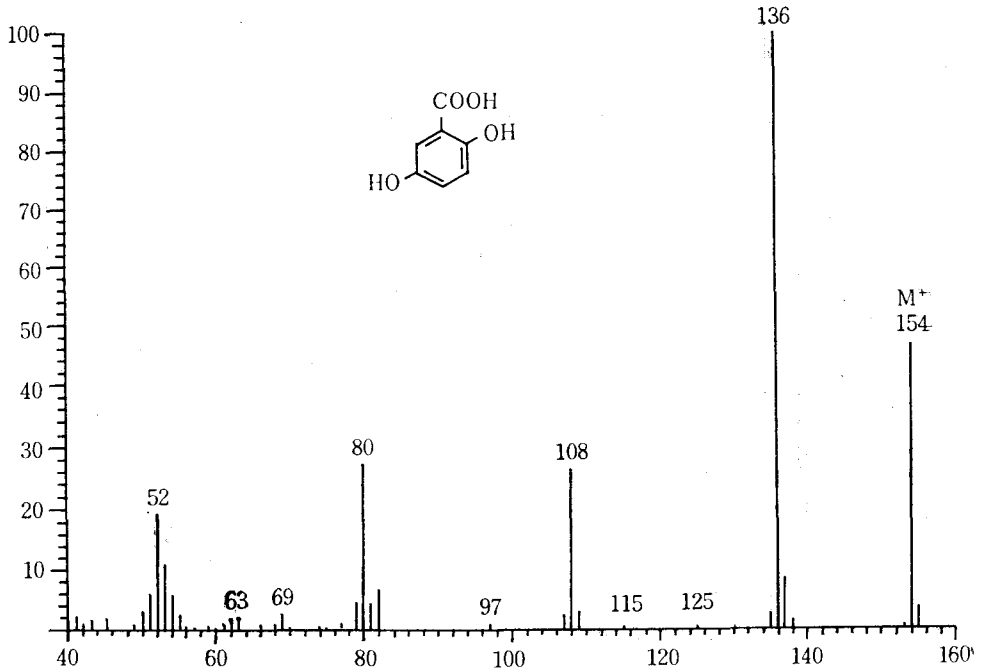


Fig. 5. MS spectrum of Compound Ⅲ

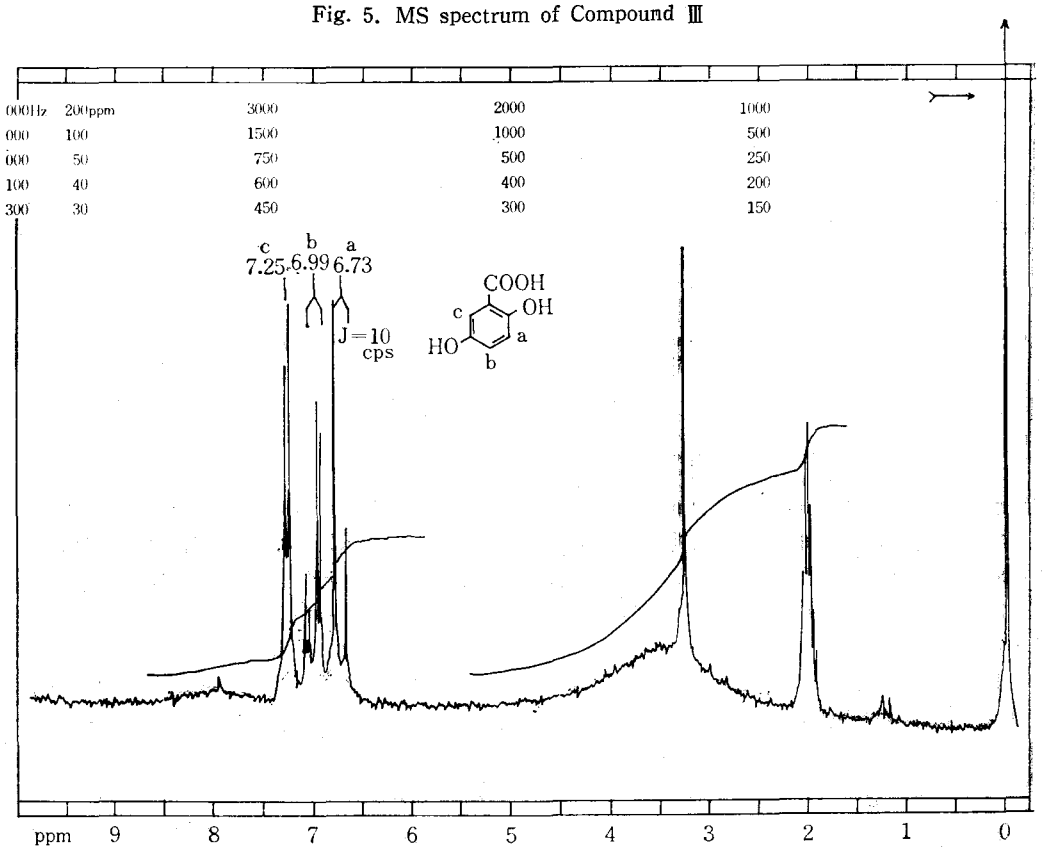


Fig. 6. ^{1}H-NMR spectrum of Compound Ⅲ

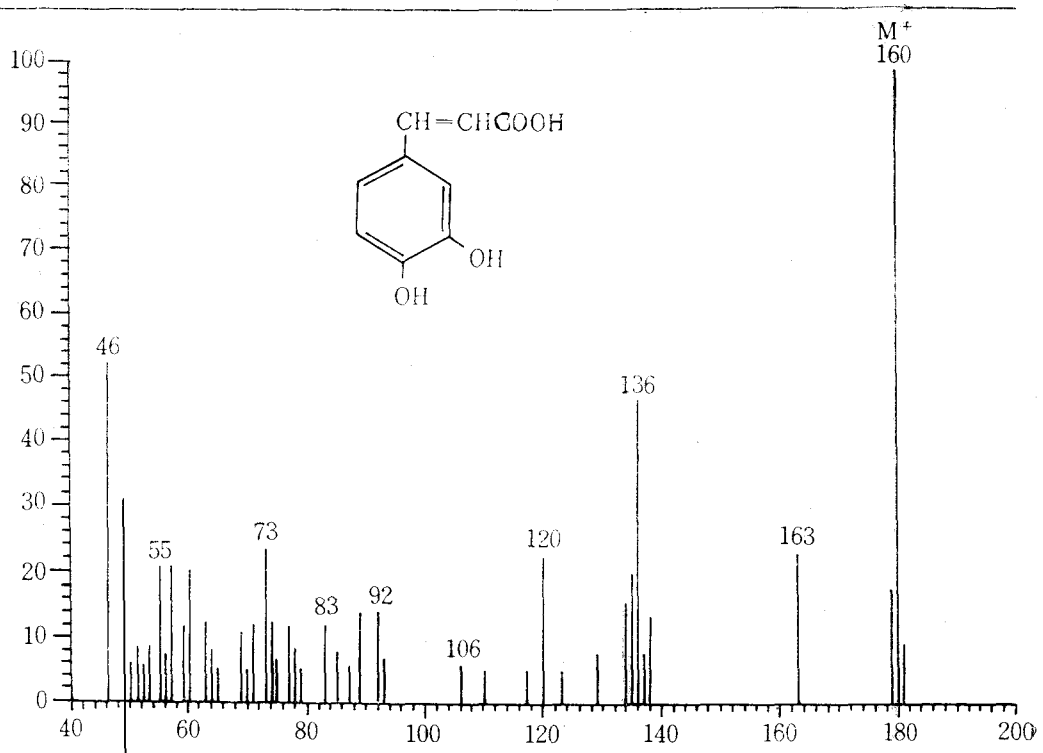
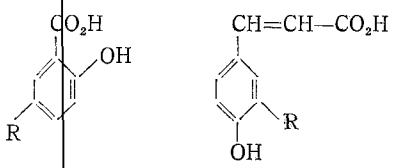


Fig. 7. MS spectrumof Compound Ⅳ

C-6 proton과 coupling 하여 δ 7.03에서 doublet로 나타났으며 δ 6.93에서 double doublet인 것도 이 때문으로 생각되었다. CH=CH—COOH의 두 olefinic proton은 δ 6.21 및 7.53에서 J=15.8Hz의 doublet로 나타났다. 이와 같은 NMR 분석 결과는 전보[4]에서 이미 보고한 바 있는 ferulic acid (4-hydroxy-3-methoxycinnamic acid)의 signal 패턴과 유사함을 알 수 있다. 이상과 같은 결과로 부터 Compound Ⅳ는 caffeic acid (3-(3,4-dihydroxyphenyl)-2-propenoic acid)로 동정하였다. 이 성분은 식물계에 널리 분포하나 인삼에서는 처음으로 분리 동정되었다.

이상과 같이 동정된 4종 성분의 화학구조는 다음과 같다.



Ⅰ : R=H　　Ⅱ : R=H
Ⅲ : R=OH　　Ⅳ : R=OH

인삼의 항산화 작용과 관련해서 앞에서 분리된 4종의 phenolic acid의 생리활성이 in vitro 및 in vivo로 연구된 바 있다. 한 등[1,2]은 mouse를 알콜중독 시키기 전에 그들이 인삼에서 분리 동정한 maltol, salicylic acid, vanillic acid 및 p-coumaric acid를 mouse에 투여하여 알콜중독에 의해 간에서 일어나는 지질과산화 반응에 대한 이들의 억제효과를 본 결과 p-coumaric acid를 제외하고 모두 현저한 활성을 보였다고 보고하였다. 그들은 또 mouse의 간 마쇄액을 일정 온도에서 배양하였을 때 시간에 따른 지질과산화 현상이 maltol 및 그 밖에 다른 여러 phenolic acid에 의해 억제되었다고 보고하였다.[5] 이중 여러 hydroxybenzoic acid(HBA)의 지질과산화 억제효과를 서로 비교해 본 결과 3,4,5-HBA(gallic acid)>2,5-HBA(gentisic acid)>3,4-HBA>3,5-HBA>2,4-HBA>2,6-HBA 순으로서 OH기의 수 및 치환 위치에 따라 활성의 차이가 있음을 알 수 있었고 또한 maltol과 phenolic acid를 비교한 결과는 gallic acid>protocatechuic acid>ferulic acid>maltol>syringic acid였다고 한다. 이들이 사용한 페놀성분은 대개 아직 인삼에서 밝혀진 것은 아니며 이중 gentisic acid가 이번에 처음으로 분리 동정된 것으로서 항산화 활성이 비교적 큰 편임을 알 수 있다. Pratt[6]는 대두중 여러 phenolic acid의

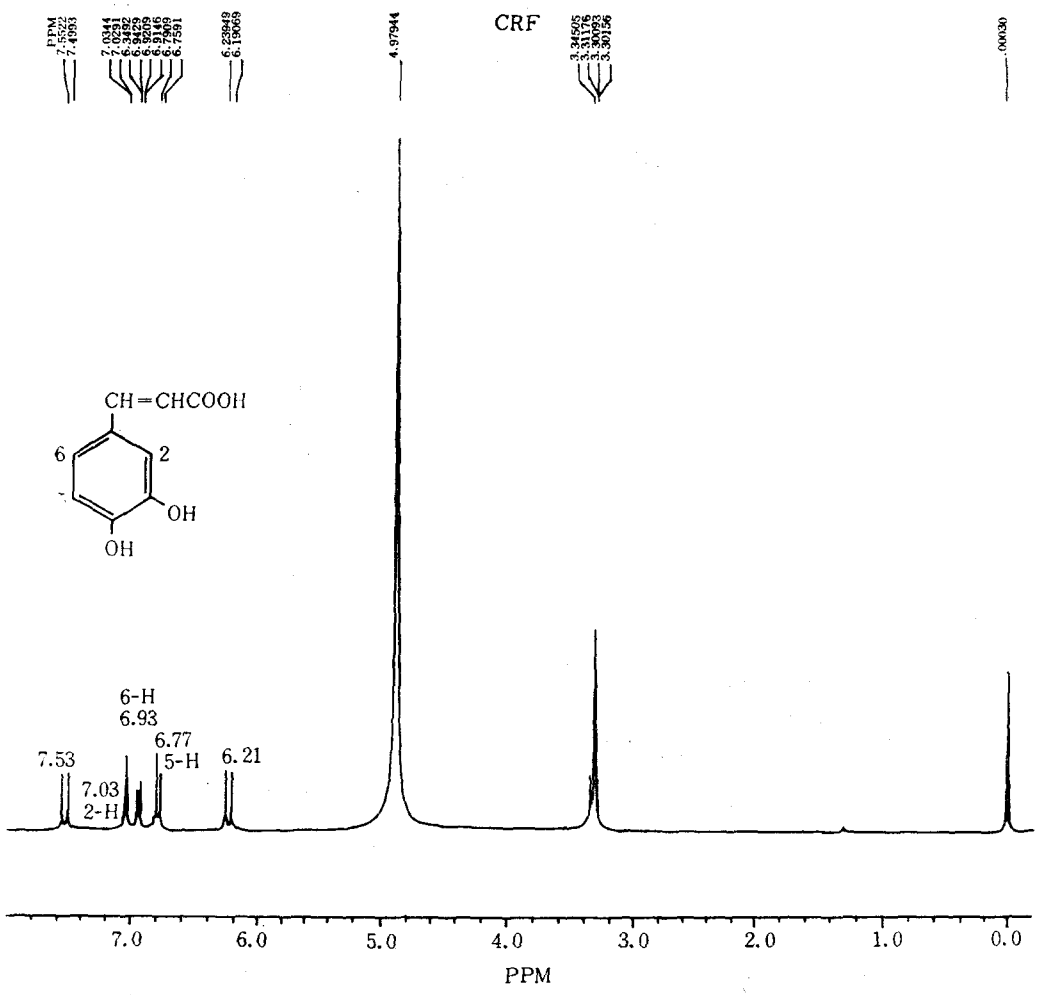


Fig. 8. ^{1}H-NMR spectrum of Compound Ⅳ

β-carotene과 linoleic acid에 대한 산화억제효과를 비교한 결과 caffeic acid가 ferulic acid 및 p-coumaric acid 보다 항산화 활성이 더 컸으며, chlorogenic acid(3-caffeoylquinic acid)와 더불어 대두의 주요 항산화제라고 보고하였다.

따라서 본 연구를 통해 인삼으로 부터 2종의 새로운 페놀성분이 분리 동정됨에 따라 페놀성분이 인삼의 항산화 활성에 중요한 역할을 하고 있음을 시사해 주었다.

초　록

인삼으로 부터 분리된 4종의 페놀성성분을 IR, MS 및 ^{1}H-NMR 분석한 결과 salicylic acid, p-coumaric acid, gentisic acid 및 caffeic acid로 동정되었다. 이중 gentisic acid 및 caffeic acid는 인삼에서 처음으로 분리 동정되었다.

참 고 문 헌

1. Han, B.H., Park, M.H., Woo, L.K., Woo, W.S. and Han, Y.N.: Proc. 2nd Int'l Gin. Symp., Seoul, Korea, p.13 (1978)
2. Han, B.H., Park, M.H. and Han, Y.N.: Arch. Pharm. Res. (Korea), 4 : 53(1981)
3. 위재준, 박종대, 김만욱, 이형주 : 한국농화학회지, 32(1) : 44(1989)
4. Kim, M.W., Wee, J.J., and Park, J.D.: Kor. J. Food Sci. and Technol., 19 : 392 (1987)
5. Chang, H.M., Yeung, H.W., Tso, W.W. and Koo, A.: Advances in Chinese Medical Materials Research, World Scientific, p.485 (1985)
6. Min, D.B. and Smouse, T.H.: Flavor Chemistry of Fats and Oils, American Oil Chemists' Society, p.149 (1985)