

## GC/MS에 의한 오미자 Lignan성분의 동정

손 현 주 · 복 진 영  
한국인삼연초연구소

### Identification of Lignan Compounds in Fruits of *Schisandra chinensis* BAILLON by Gas Chromatography/Mass Spectrometry

Hyun-Joo Sohn and Jin-Young Bock

Korea Ginseng and Tobacco Research Institute

#### Abstract

Eleven lignan compounds in fruits of *Schisandra chinensis* BAILLON were identified by gas chromatography/mass spectrometry(GC/MS). The GC/MS conditions were as followed: the GC column used was SPB-1 fused silica capillary (0.25mm id×30m, Supelco) and the column oven temperature was programmed from 200°C to 300°C at the rate of 4°C per minute; the MS ionization voltage was 70eV (EI mode). The compounds identified were gomisin J (M<sup>+</sup>; 388), deoxyschizandrin(M<sup>+</sup>; 416), gomisin N (M<sup>+</sup>; 400), schizandrin(M<sup>+</sup>; 432), wuweizisu C (M<sup>+</sup>;384), gomisin A (M<sup>+</sup>; 416), angeloylgomisin H (M<sup>+</sup>; 500), tigloylgomisin H (M<sup>+</sup>; 500), angeloylgomisin Q (M<sup>+</sup>; 530), gomisin B (M<sup>+</sup>; 514) and benzoylgomisin H(M<sup>+</sup>; 522), peaks of which were separated well on the GC chromatogram.

#### 서 론

오미자는 오미자나무과(*Schisandraceae*)에 속하는 오미자나무(*Schisandra chinensis* BAILLON)의 열매로서 간염·두통·신경쇠약 등의 치료 및 진해·거담효과를 나타내는 생약재의 하나이다. 오미자에는 malic acid·tartaric acid 등의 유기산 β-chamigrene·chamigenal·sesquicarene 등의 sesquiterpene류, schizandrin·gomisin A 등의 lignan류가 함유되어 있으며 이 중에서 약효를 나타내는 주성분은 lignan 화합물인 것으로 알려져 있다<sup>1,2)</sup>. 오미자의 lignan성분은 1961년 Kochetkov 등<sup>3)</sup>이 ether 추출물의 불검화물로부터 schizandrin을 최초로 분리한 이래 현재까지 30여종의 schizandrin 유도체가 동정되었는데 주요 lignan화합물의 구조는 Table 1에서 보는 바와 같다.

본 연구에서는 GC/MS를 이용하여 오미자의 chloroform-methanol 추출물을 분석하고 GC에

의한 lignan 성분의 정량 가능성을 검토하였는데 그 결과 몇 종의 lignan 화합물이 동정되었기에 이를 보고하고자 한다.

#### 재료 및 방법

##### 재 료

시료는 1988년 10월 무주지방에서 생산된 오미자를 재배농가로부터 직접 구입하여 냉동 건조한 후 사용하였고 lignan 성분의 추출용매로는 HPLC용 시약을 사용하였다.

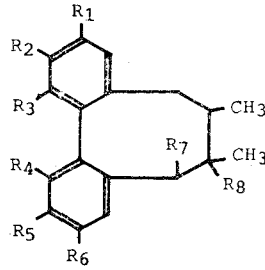
##### 방 법

시료분말 5g을 Nakajima 등<sup>4)</sup>의 방법에 준하여 chloroform-methanol (2:1, v/v) 혼합용매로 추출하고(추출물 A), 이 추출물을 Ikeya 등<sup>5)</sup>의 방법에 준하여 수증기증류한 후 잔유물을 다시 ether로 추출하였다(추출물 B). 추출물 A와 추출물 B를 capillary-GC(FID)로 분석하여 GC profile을 비교하고 chromatogram상의 각 peak 성분을 GC/

1989년 10월 16일 수리

Corresponding author : H.J. Sohn

Table 1. Structures of major lignan compounds in fruits of *Schisandra chinensis* BAILLON<sup>4)</sup>



Lignan name	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	R <sub>6</sub>	R <sub>7</sub>	R <sub>8</sub>	MW
Gomisin J	-OH	-OCH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	-OH	-H	-H	388
Deoxyschizandrin	-OCH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	-H	-H	416
Gomisin N	-OCH <sub>2</sub> O-	-OCH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	-H	-H	400
Schizandrin	-OCH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	-H	-OH	432
Wuweizisu C	-OCH <sub>2</sub> O-	-OCH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	-OCH <sub>2</sub> O-	-OCH <sub>3</sub>	-H	-H	384
Gomisin A	-OCH <sub>2</sub> O-	-OCH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	-H	-OH	416
Angeloylgomisin H	-OCH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	-OAng	-OCH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	-H	-H	500
Thigloylgomisin H	-OCH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	-OTig	-OCH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	-H	-OH	500
Angeloylgomisin Q	-OCH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	-OAng	-OH	530
Gomisin B	-OCH <sub>2</sub> O-	-OCH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	-OAng	-OH	514
Benzoylgomisin H	-OCH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	-OBenz	-OCH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	-H	-OH	522

MS (Finigan MAT 212; EI mode)로 동정하였다. 이때, GC column은 SPB-1 fused silica capillary (0.25mm ID×30m, Supelco)를 사용하였고, column oven의 온도는 200°C부터 300°C까지 분당 4°C씩 승온하였으며, MS의 ionization voltage는 70eV이었다.

으로 예상되었다.

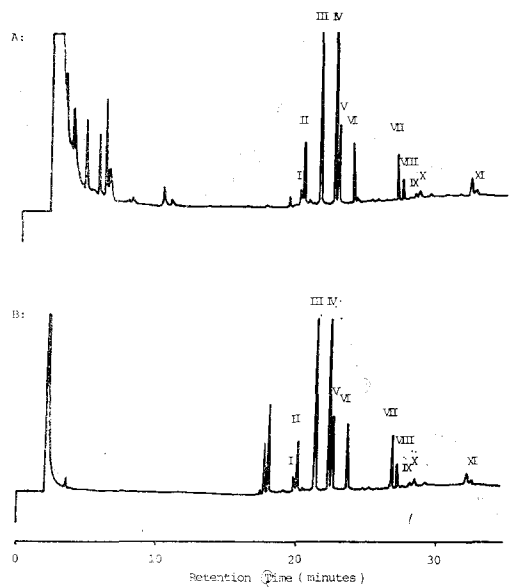


Fig. 1. GC profiles of chloroform-methanol extracts of fruits of *Schisandra chinensis* BAILLON produced at Moo-ju area.

A : Before steam-distillation and  
B : After steam-distillation

### 결과 및 고찰

#### 오미자 chloroform-methanol 추출물의 GC pattern

Fig. 1은 무주산 오미자를 chloroform-methanol 혼합용매로 추출하고 수증기증류 전·후의 GC profile을 비교한 것이다. 수증기증류 후의 GC profile은 수증기증류 전에 비하여 훨씬 단순한 pattern을 나타내었으며, 특히 15분 이하의 retention time을 갖는 peak 성분들은 거의 검출되지 않았다. Ikeya<sup>4)</sup>은 오미자의 석유 ether 추출물을 수증기 증류하여 경유성분을 제거하고 잔유물로부터 lignan 화합물을 추출·분리하였다고 보고한 바 있으므로 GC chromatogram상에서 lignan 화합물 peak의 retention time은 15분 이상일 것

GC/MS에 의한 오미자 lignan 성분의 동정

수증기증류 후의 오미자추출물을 GC/MS로 분석하고 GC chromatogram상에 나타나 있는 전 peak를 대상으로 mass fragment pattern을 검토한 결과 peak I~IX 성분이 lignan 화합물로 동정되었는데, 이들 peak 성분의 mass spectrum은 Fig. 2에서 보는 바와 같다.

Peak I 성분의 mass fragment ion은 m/z 388 ( $M^+$ ; 100), 333( $M^+-55$ ; 4), 221( $M^+-167$ ; 16), 168(7)로서 분자량이 388이고 Fig. 3의 (A), (B) 및 (C)와 같은 moiety를 가지고 있는 화합물일 것으로 추정되었으며 Ikeya등<sup>6,7)</sup>이 보고한 gomisin

의 mass data와도 잘 일치하였다.

Peak II 성분의 mass fragment ion은 m/z 416 ( $M^+$ ; 100), 361( $M^+-55$ ; 9), 235( $M^+-181$ ; 35), 182(15)로서 분자량이 416이고 Fig. 3의 (A)(D) 및 (E)와 같은 moiety를 가지고 있는 화합물일 것으로 추정되었으며 Ikeya등<sup>8)</sup>이 보고한 deoxyschizandrin의 mass data와 매우 유사하였다.

Peak III 성분의 mass fragment ion은 m/z 400 ( $M^+$ ; 100), 345( $M^+-55$ ; 6), 219( $M^+-181$ ; 4), 166(2)으로서 문헌상의 mass data와 대조하지는 못하였으나, mass fragment pattern으로 미루어 보아 분자량이 400이고 Fig. 3의 (A), (D) 및 (G)

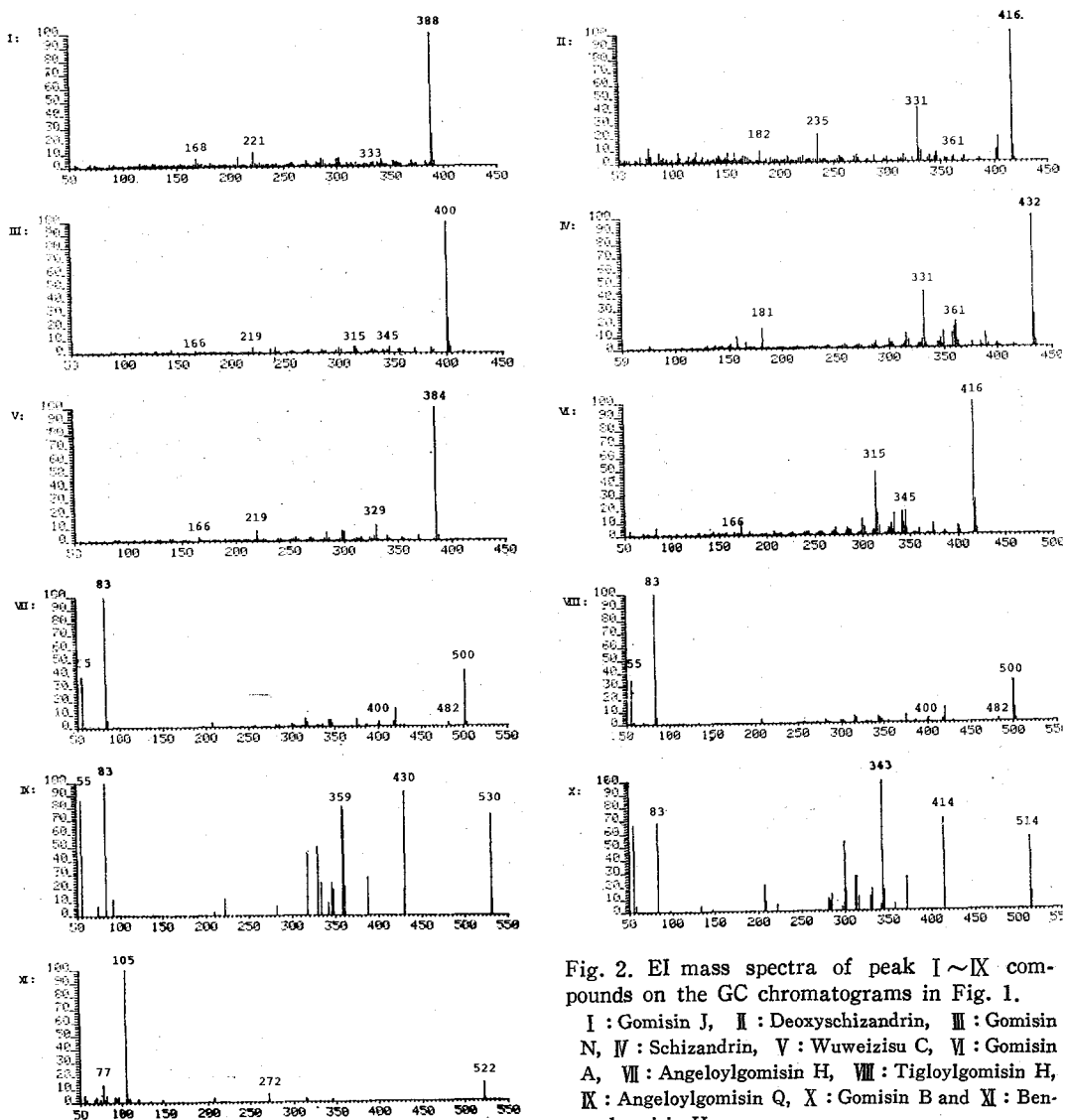


Fig. 2. EI mass spectra of peak I~IX compounds on the GC chromatograms in Fig. 1.

I : Gomisin J, II : Deoxyschizandrin, III : Gomisin N, IV : Schizandrin, V : Wuweizisu C, VI : Gomisin A, VII : Angeloylgomisin H, VIII : Tigloylgomisin H, IX : Angeloylgomisin Q, X : Gomisin B and XI : Benzoylgomisin H

와 같은 moiety를 갖는 gomisin N 또는 gomisin N의 optical isomer인  $\gamma$ -schizandrin일 것으로 추정되었다.

Peak IV 성분의 mass fragmentation은  $m/z$  432 ( $M^+$ ; 100), 361( $M^+-71$ ; 21), 331( $M^+-101$ ; 44), 181(16)로서 분자량이 432이고 Fig. 3의 (D)(H) 및 (I)와 같은 moiety를 갖는 화합물일 것으로 추정되었으며, Ikeya 등<sup>9)</sup>이 보고한 schizandrin의 mass data와 잘 일치하였다.

Peak V 성분의 mass fragmentation은  $m/z$  384 ( $M^+$ ; 100), 329( $M^+-55$ ; 13), 219( $M^+-165$ ; 10), 166(4)로서 문헌상의 mass data와 대조하지는 못하였으나, mass fragment pattern으로 미루어 보아 분자량이 384이고 Fig. 3의 (A)(F) 및 (G)와 같은 moiety를 갖는 wuweizisu C일 것으로 추정되었다.

Peak VI 성분의 mass fragmentation은  $m/z$  416

( $M^+$ ; 100), 345( $M^+-71$ ; 22), 315( $M^+-101$ ; 49), 166(2)로서 분자량이 416이고 Fig. 3의 (G), (H) 및 (I)와 같은 moiety를 가지고 있는 화합물일 것으로 추정되었으며 Ikeya 등<sup>9)</sup>과 Bao 등<sup>10)</sup>이 보고한 gomisin A의 mass data와 잘 일치하였다.

Peak VII 성분의 mass fragment ion은  $m/z$  500 ( $M^+$ ; 44), 400( $M^+-100$ ; 4), 83(100), 55(39)로서 분자량이 500이고 Fig. 3의 (A), (J) 및 (L)과 같은 moiety를 가지고 있는 화합물일 것으로 추정되었으며, Ikeya 등<sup>11)</sup>이 보고한 angeloylgomisin H의 mass data와 잘 일치하였다. 한편, Peak VIII 성분의 mass fragment ion은  $m/z$  500( $M^+$ ; 32), 400( $M^+-100$ ; 4), 83(100), 55(35)로서 peak VII 성분과 거의 동일한 mass fragment pattern을 나타내었는데, 오미자에는 angeloylgomisin H의 cis-trans isomer인 tigloylgomisin H가 함께 존재하며 그 함량은 angeloylgomisin H의  $\frac{1}{2} \sim \frac{1}{3}$  수준이

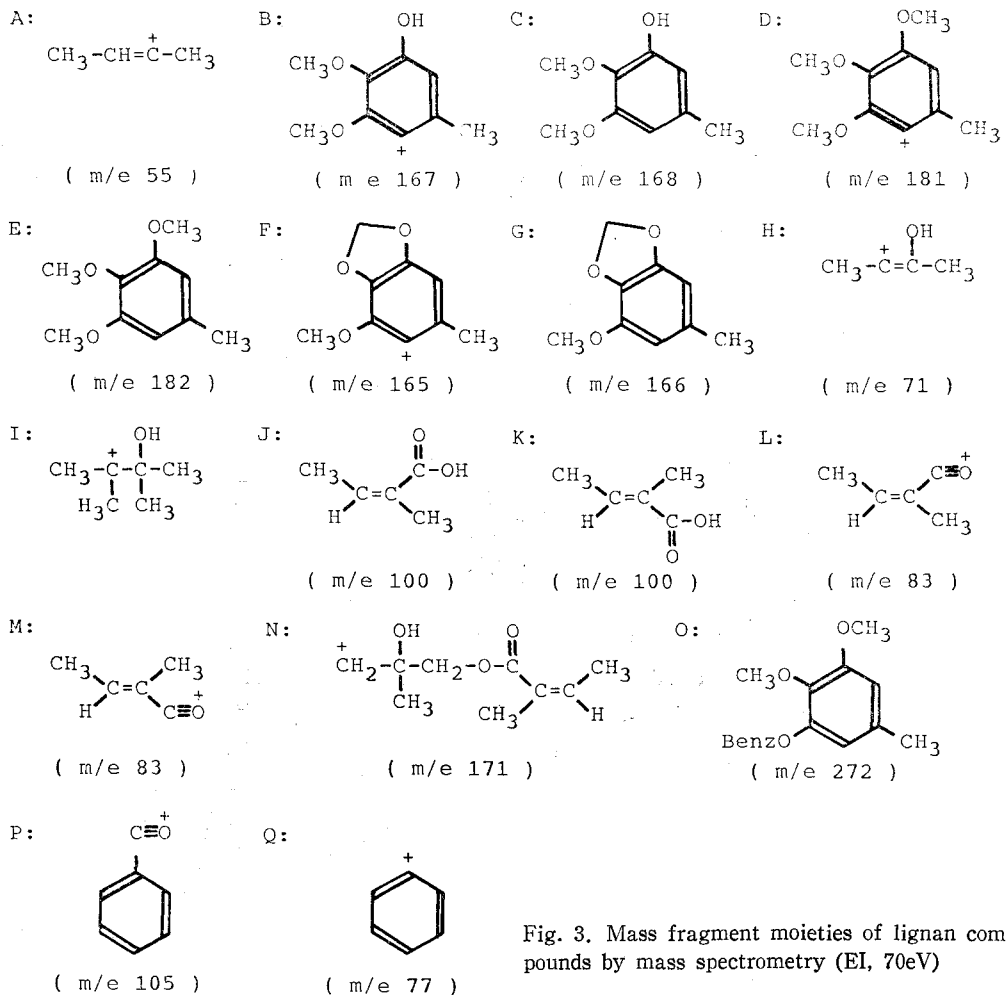


Fig. 3. Mass fragment moieties of lignan compounds by mass spectrometry (EI, 70eV)

라고 보고된 바 있으므로<sup>11)</sup> Peak VII과 Peak VIII의 면적비(Table 2 참조)로 미루어 볼 때 Peak VIII 성분은 분자량이 500이고 Fig. 3의 (A), (K) 및 (M)과 같은 moiety를 가지고 있는 tigloylgomisin H일 것으로 추정되었다.

Peak IX 성분의 mass fragment ion은 m/z 530 ( $M^+$ : 77), 430( $M^+-100$ : 96), 359( $M^+-171$ : 83), 83(100), 55(86)으로서 분자량이 530이고 Fig. 3의 (A), (J), (L) 및 (N)과 같은 moiety를 가지고 있는 화합물일 것으로 추정되었으며, Ikeya 등<sup>12)</sup>이 보고한 angeloylgomisin Q의 mass data와도 잘 일치하였다.

Peak X 성분의 mass fragment ion은 m/z 514 ( $M^+$ : 58), 414( $M^+-100$ : 70), 343( $M^+-171$ : 100), 83(69), 53(67)로서 분자량이 514이고 Fig. 3의 (A), (J), (L) 및 (N)과 같은 moiety를 가지고 있는 화합물일 것으로 추정되었으며 Ikeya 등<sup>9)</sup>과 Bao 등<sup>10)</sup>이 보고한 gomisin B의 mass data와 일치하였다. 그러나, 오미자에는 gomisin B의 optical isomer인 angeloylgomisin P와 angeloylgomisin P의 cis-trans isomer인 tiglomisin P가 함께 존재하는 것으로 보고되어 있으므로<sup>9)</sup> mass data만으로 peak X 성분이 gomisin B라고 단정하기는 어렵다.

Peak IX 성분의 mass fragment ion은 m/z 522 ( $M^+$ : 15), 272(7), 105(100), 77(14)로서 분자량이 522이고 Fig. 3의 (O), (P) 및 (Q)와 같은 moiety를 가지고 있는 화합물일 것으로 추정되었으며, Ikeya 등<sup>13)</sup>이 보고한 benzoylgomisin H의 mass data와 잘 일치하였다.

이상에서 검토한 바와 같이 Peak I~IX 성분의 m/e는 모두 오미자 lignan 화합물의 기본 골격인 dibenzocyclooctadiene의 mass fragment pattern (Fig. 3 참조)을 나타내었으므로, Peak I 성분은 gomisin J, peak II 성분은 deoxyschizandrin, peak III 성분은 gomisin N 또는  $\gamma$ -schizandrin, peak IV 성분은 schizandrin, peak V 성분은 wuweizisu C, peak VI 성분은 gomisin A, peak VII 성분은 angeloylgomisin H, peak VIII 성분은 tigloylgomisin H, peak IX 성분은 angeloylgomisin Q, peak X 성분은 gomisin B 또는 gomisin B의 isomer, peak IX 성분은 benzoylgomisin H로 각각 동정하였다. 이 때, 각 lignan 성분의 peak는 GC chromatogram상에서 미지성분 peak의 방해 를 거의 받지 않고 양호하게 분리되었던 점으로

미루어 보아 GC에 의한 이들 화합물의 정량은 가능하리라고 사료되었다.

한편, 수증기증류 전의 오미자 chloroform-methanol 추출물을 GC로 분석하고 각 lignan 성분의 peak 면적을 비교한 결과, Table 2에서 보는 바와 같이 deoxyschizandrin, gomisin N, schizandrin, wuweizisu C, gomisin A 및 angeloylgomisin H의 peak 면적은 위에서 동정한 11종의 lignan 성분 총 peak 면적의 93.4%를 차지하였으며, gomisin J, tigloylgomisin H, angeloylgomisin Q, gomisin B 및 benzoylgomisin H의 peak 면적비는 0.6~2.2%의 낮은 수준이었다.

Table 2. Composition of lignan compounds in fruits of *S. chinensis* BAILLON produced at Moo-ju area<sup>a)</sup>

Peak No.	Identification	Composition(%)*
I	Gomisin J	1.9
II	Deoxyschizandrin	7.3
III	Gomisin N (and/or $\gamma$ -schizandrin)	31.7
IV	Schizandrin	31.6
V	Wuweizisu C	10.0
VI	Gomisin A	7.3
VII	Angeloylgomisin H	5.5
VIII	Tigoylgomisin H	2.2
IX	Angeloylgomisin Q	0.6
X	Gomisin B (and/or its isomer)	1.2
IX	Benzoylgomisin H	0.7
		100.0

<sup>a)</sup> Calculated from peak area on the GC chromatogram in Fig. 1A.

초 록

GC/MS를 이용하여 오미자의 chloroform-methanol 추출물로부터 11종의 lignan 성분을 동정하였다. GC column은 SPB-1 fused silica capillary (0.25mm ID×30m, Supelco)를 사용하였고 column oven의 온도는 200°C부터 300°C까지 분당 4°C씩 승온하였으며 MS의 ionization voltage는 70eV (EI mode)이었다. 동정된 lignan 성분은 gomisin J, deoxyschizandrin, gomisin N, schizandrin, wuweizisu C, gomisin A, angeloylgomisin H, tigloylgomisin H, angeloylgomisin Q,

gomisin B 및 benzoylgomisin H이었으며, GC chromatogram 상에서 이들 화합물의 분리상태는 양호하였다.

참 고 문 헌

1. 前田信也, 須藤和彦, 油田正樹, 池谷幸信, 田口平八郎, 吉岡一郎, 原田正敏 : 藥誌, 101 : 1030(1981)
2. 前田信也, 須藤和彦, 宮本吉昌, 竹田茂文, 新保眞澄, 油田正樹, 池谷幸信, 田口平八郎, 原田正敏 : 藥誌, 102 : 579(1982)
3. Kochetkov, N.K., Khorlin, A. Ya. and Chizhov, O.S.: Zh. Obshch. Khim., 31 : 3454 (1961) [Chemical Abstract, 57 : 3334(1962)]
4. Nakajima, K., Taguchi, H., Ikeya, Y., Endo, T. and Yosioka, I.: Yakugaku Zasshi, 103(7) : 743(1983)
5. Ikeya, Y., Taguchi, H., Yosioka, I. and Kobayashi, H.: Chem. Pharm. Bull., 27(6) : 1383(1979)
6. Ikeya, Y., Taguchi, H., Yosioka, I. and Kobayashi, H.: Chem. Pharm. Bull., 26(10) : 3257(1978)
7. Ikeya, Y., Taguchi, H. and Yosioka, I.: Chem. Pharm. Bull., 27(10) : 2536(1979)
8. Ikeya, Y., Taguchi, H., Yosioka, I. and Kobayashi, H.: Chem. Pharm. Bull., 27(11) : 2695(1979)
9. Ikeya, Y., Taguchi, H., Yosioka, I., Itaka, Y. and Kobayashi, H.: Chem. Pharm. Bull., 27(6) : 1395(1979)
10. Bao, T-T., Xu, G-F., Tao, G-T., Sun, R-H and Song, Z-Y.: Acta. Pharm. Sinica, 14 : 1(1979)
11. Ikeya, Y., Taguchi, H. and Yosioka, I.: Chem. Pharm. Bull., 26(2) : 682(1978)
12. Ikeya, Y., Taguchi, H. and Yosioka, I.: Chem. Pharm. Bull., 30(1) : 132(1982)