선물레나물(Hypericum perforatum L.)에라놀추출물에서 히페리찐의 분리확인

송광명, 박성철

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《…새로운 약초자원을 적극 찾아내고 그에 대한 연구사업을 강화하여 효능이 높은 고 려약을 많이 만들어내도록 하여야 하겠습니다.》(《김정일전집》제23권 201폐지)

선물레나물은 물레나물과(Hypericaceae)에 속하는 식물로서 여기에는 히페리찐, 히페르 포린을 비롯한 폴리페놀류, 플라보노이드, 유기산, 비타민 등 여러가지 유용성분들이 들어 있어 사람이나 동물유기체에서 항균 및 항비루스작용, 면역강화작용, 항산화작용, 항암작 용, 항우울작용, 진정 및 진통작용, 리뇨작용 등 많은 약리작용을 한다.[2]

우리는 우리 나라 중부이남지대에서 재배하고있는 선물레나물의 주요활성성분인 히폐 리찐을 분리확인하기 위한 연구를 하였다.

재료 및 방법

2018년 10월에 수확한 선물레나물 식물체전초를 분석시료로 리용하였다.

개별물질확인에는 자외선분광광도계(《Specord M40 GDR》), 적외선분광광도계(《Shimadzu IR-420》), 질량스펙트르분석장치(《JMS DX 300》), 녹음점측정장치(《Reichert Thermo》)를 리용하였다.

개별물질 I 은 선행방법[3]에 기초하여 분리하였다.

TLC(얇은층크로마토그라프)분석에서 흡착제로는 실리카겔G, 실루폴 UV-254(알루미니움판)를, 전개용매로는 클로로포름:초산에틸:메타놀(60:35:5 v/v/v)혼합용매를, 현색시약으로는 5% FeCl₃용액과 10% H₂SO₄용액을 리용하였다. 성분에 대한 단일성검토는 1차원 및 2차원TLC에서 1개 반점이 나타나면 단일물질로 보고 물성을 검토하였다.

제조한 선물레나물에타놀추출물(HPEEt) 10g에 50mL의 초산에틸을 넣고 상온에서 이따금씩 저어주면서 3h씩 3회 추출하였다. 초산에틸을 회수하고 남은 초산에틸추출류분 12g을 적당한 량의 메타놀에 풀고 여기에 실리카겔G 12g을 넣고 혼합하여 건조시킨 다음 미리 준비한 실리카겔G를 채운 탑(ϕ 3.0cm×60cm)의 상단에 주입하였다. 여기에 클로로포름: 초산에틸혼합용매(40:0)로 계단용출하였다. 매 용출단계에서 초산에틸농도를 3%씩 증가시키면서 100mL씩 용출하였다.

이 용출류분들을 20mL씩 받아 TLC분석을 진행하였다. 이동도(R_f)값이 같은 류분들(류분 12-23, 물질 I)을 합하고 2차탑크로마토그라프분리를 재차 진행하였다. 2차탑크로마토그라프에서는 I 성분들에 대하여 클로로포름:초산에틸($9:1\ v/v$)을 용출용매로 리용하였다. 2차탑크로마토그라프를 통하여 얻은 물질 I을 전개용매인 클로로포름:초산에틸:메타놀($60:35:5\ v/v/v$)로 TLC에 전개시켜 단일성분인가를 확인하였다.

물질 I 은 물리적 및 화학적인 방법과 함께 자외가시선흡수스펙트르분석, 질량스펙트르분석, 적외선스펙트르분석, 수소핵자기공명스펙트르분석으로 확인하였다.

결과 및 고찰

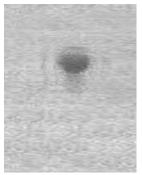
2차탑크로마토그라프를 통하여 얻은 물질 I을 전개용매인 클로 로포름:초산에틸:메타놀(60:35:5 v/v/v)로 TLC에서 전개시켰을 때 얇 은 층에서 단일성분으로 나타났다.(그림 1)

물질 I의 류분 240mL로부터 이동도가 0.76인 어두운 붉은색의 바늘모양결정 89mg을 얻었다.

물질 I미 확인 물질 I은 어두운 붉은색의 바늘모양의 결정으로 서 녹음점은 350°C(EtOH)였다. 뜨거운 알콜과 아세톤에 풀리며 물, 석 유에테르, 벤졸에는 풀리지 않았다.

염화제2철과의 반응에서 검은밤색을 띠며 염산-마그네시움과 의 반응에서는 붉은색을 나타냈다. 물질 I의 자외가시선흡수스펙트 르분석결과 590nm(λ_{max}MeOH)에서 최대흡수신호가 나타났다.(그림 2)

물질 I 의 $IR(\nu_{max}^{KBr})$ 스펙트르분석결과 3 400cm^{-1} 에서 히드록실기



1. 물질 I 의 실리 카겔G얇은층 크로마토그람

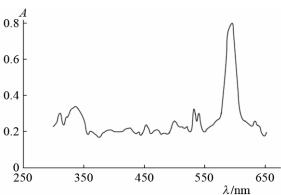


그림 2. 물질 I의 자외가시선흡수스펙트르

(-OH), 3 180cm⁻¹에서 CH_n, 3 500~3 000, 2 900, 1 640cm⁻¹에서 C=O, 1 663cm⁻¹에서 ν-피론고리, 1 585, 1 495, 1 460cm⁻¹에서 벤 졸고리 및 1 465, 1 096, 1 012cm⁻¹에서 C-O 에 해당되는 흡수띠가 나타났다.

물질 I 의 EI-MS분석결과 504(100), 497, 490, 484, 475, 462, 500, 510, 516, 530, 540, 545, 547 등에 특성봉우리들이 나타났다.(그 림 3)

그림 3에서 보는바와 같이 m/z 504봉우 리가 기준봉우리로 나타난것은 이 물질이 분 자량이 504인 폴리페놀류라는것을 말해준다.

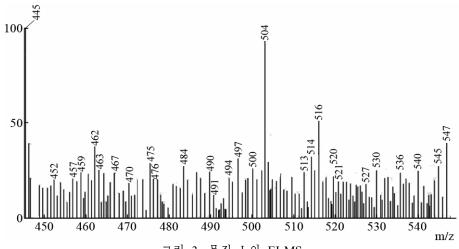


그림 3. 물질 I의 EI-MS

또한 m/z 462의 봉우리는 I-경로분렬의 [A, +H]⁺을 의미하며 m/z 516봉우리는 I-경로의 분렬과 Ⅱ -경로의 분렬이 동시에 일어나며 A고리에 2개의 OH기가 결합되여있다는 것을 시사해준다.

물질 I 의 ¹HNMR(CDCl3, ^δH(90MHz, ppm))분석결과 7.36(S, H2,5), 6.64(S, H9,6), 2.72(S, -CH₃)에서 특징적인 떠들이 나타났다.

이상의 스펙트르분석자료들은 물질 I이 히페리찐(그림 4) 이라는것을 보여주고있다.

물질 I의 분석결과들을 NIST표준자료기지[1]와 비교해본 결과 물질 I이 히페리찐의 자료와 일치하였으므로 우리는 물 질 I을 히페리찐이라고 확증하였다.

이상의 분석결과들로부터 우리 나라에서 재배하고있는 선물레나물의 에타놀추출물속에 주요생리활성물질인 히폐리찐이들어있다는것을 알수 있다.

맺 는 말

선물레나물에타놀추출물에서 주요생리물질의 하나인 히페리찐을 분리확인하였다.

참고문헌

- [1] A. G. Harrison et al.; Chemical Ionization Mass Spectrometry, CRC Press, 127~131, 2015.
- [2] K. Linde; Forsch Komplementmed, 16, 146, 2009.
- [3] 嵇杨 等; 中草药, 33, 9, 附5, 2002.

주체109(2020)년 7월 5일 원고접수

Isolation and Identification of Hypericin from Ethanol Extracts of Hypericum perforatum L.

Song Kwang Myong, Pak Song Chol

Hypericum perforatum L. is a widely distributed herbaceous perennial plant which has been well known as a medicinal plant since antiquity. The main constituents of H. perforatum extract are naphthodianthrone, phloroglucinol, flavonoid, essential oils and xanthone.

We isolated and identified the hypericin from ethanol extracts of Hypericum perforatum.

Keyword: Hypericum perforatum