

헛개나무(*Hovenia dulcis* Thunb.) 열매꼭지의 몇가지 플라보노이드성분에 대한 연구

안광일, 류기송

위대한 수령 김일성동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《고려약을 많이 생산하여 리용하면 질병을 미리막고 사람들의 건강을 더 잘 보호할 수 있습니다.》(《김일성전집》 제82권 454페이지)

갈매나무과(Rhamnaceae)에 속하는 헛개나무속(*Hovenia*)식물들의 열매꼭지에는 플라보노이드, 사포닌, 알칼로이드, 당질 등 많은 유용성분들이 들어있으며 이러한 성분들은 잎과 줄기, 뿌리 등 다른 부위들에서도 발견되였다.[1-3]

열매꼭지들은 간손상보호, 당뇨병예방, 항산화, 뼈질병의 예방과 치료, 피로회복, 알콜해독, 항암 등 여러가지 약리작용을 나타낸다.[4-10] 우의 약리작용을 나타내는 활성물질들이 여러 나라들에서 활발히 연구되고있는데 지금까지 헛개나무의 열매꼭지로부터 암펠롭신, 미리세틴, 쿠에르세틴, 라리세트린, 락시폴린, 캄페롤, 캄페롤-3-O- α -피라노람노실(1 \rightarrow 6)- β -D-피라노갈락토시드, 쿠에르세틴-3-O- α -L-피라노람노즈, 캄페롤-3-O-루티노즈, 아피게닌, 루틴, 디히드로캄페롤, 디히드로플라본, 갈로카테킨, 호베니틴 I, II 및 III이 분리동정[4, 5, 7, 11, 13, 14]되였다.

현재 우리 나라의 중부와 남부에 헛개나무가 분포[12]되어있으나 그 열매꼭지의 플라보노이드성분을 연구분석한 자료는 아직 발표된것이 없다.

이로부터 우리는 우리 나라에서 자라고있는 헛개나무의 열매꼭지추출물에서 몇가지 플라보노이드성분들을 분리확인하기 위한 연구를 하였다.

재료와 방법

구월산지구에서 자라는 헛개나무(*Hovenia dulcis* Thunb.)들에서 2011년 10월에 수확한 열매꼭지를 분석시료로 리용하였다.

총플라보노이드 및 개별물질들은 선행연구방법[7, 11]에 따라 분리하였다.

TLC분석은 다음과 같이 하였다.

흡착제: 실리카겔 G(탑용), 키젤겔 G60(유리판용)

전개용매: 클로로포름 : 초산에틸 : 메타놀(60 : 35 : 5)

현색시약: 5% FeCl₃, 10% H₂SO₄

개별물질확인에는 자외선분광광도계(《Specord M40 GDR》), 적외선분광광도계(《Shimadzu IR-420》), 질량스펙트르분석장치(《JMS DX 300》), 핵자기공명스펙트르분석장치(《Brüker WM-400》), 녹음점측정장치(《Reichert Thermo》)를 리용하였다.

결과 및 논의

1) 총플라보노이드류분 및 개별물질의 분리

가루낸 헛개나무열매꼭지(물기함량 13%) 2.0kg에 60% 에타놀 10배량 넣고 24h씩 상온에서 2회 추출한 후 1L 되게 농축하였다. 농축액에 뜨거운 증류수를 넣어 현탁시키고 여과하였다.

여액에 같은 체적의 초산에틸을 넣고 상온에서 3h씩 3회 추출하였다. 초산에틸을 회수하고 남은 초산에틸류분 12g을 적당한 량의 메타놀에 풀고 여기에 실리카겔 G 12g을 혼합하고 건조시킨 다음 실리카겔 G를 채운 탑(ϕ 3.0cm×60cm)의 상단에 넣었다.

다음 클로로포름-초산에틸혼합용매(10 : 0~7.1 : 3.9)로 계단용출하였다.

매 용출단계에서 초산에틸농도를 3%씩 증가시키면서 250mL씩 용출하였다. 이 용출류분들을 100mL씩 받아 TLC분석을 진행하였다. R_f 값이 같은 류분들을 합하고 4가지 성분을 탑크로마토그래프로 분리하였다. 탑크로마토그래프에서 I, II성분들에 대하여서는 클로로포름 : 초산에틸(9 : 1(v/v))혼액을, III, IV에 대하여서는 클로로포름 : 초산에틸(8.5 : 1.5(v/v))혼액을 용출용매로 리용하였다.

탑크로마토그래프로 분리한 물질 I-IV를 전개용매인 클로로포름 : 초산에틸 : 메타놀(60 : 35 : 5(v/v/v))혼액으로 TLC분리하였을 때 밝은 층에서 단일성분이라는것이 확인되었으며 물질 I은 R_f 0.75인 밝은노란색의 바늘모양결정(33mg), 물질 II는 R_f 0.66인 무색의 바늘모양결정(89mg), 물질 III는 R_f 0.52인 누런색의 바늘모양결정(24mg)으로 얻어졌다.

2) 개별물질의 확인

물질 I의 확인 물질 I은 밝은노란색의 바늘모양결정으로서 녹음점은 307~310°C(MeOH)였다. 뜨거운 알콜과 아세톤에 풀리며 물, 석유에테르, 벤졸에는 풀리지 않는다. 염화제2철과의 반응에서 검은밤색으로 변하며 염산-마그네시움과의 반응에서 붉은색으로 된다.

UV스펙트럼에서는 $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm)가 255, 270(어깨), 302(어깨), 374이며 이것은 이 물질이 플라보놀류라는것을 보여준다.

물질 I의 IR스펙트럼은 분자내에 유리OH기(3 330~3 400 cm^{-1})와 γ -피론환(1 663 cm^{-1}), 치환벤졸고리(1 612, 1 565, 1 516 cm^{-1}) 및 C-O결합(1 096, 1 012 cm^{-1})이 존재한다는것을 보여준다.

EI-MS스펙트럼을 보면 301(M-1)⁺, 302(M⁺, 100), 286, 274, 257, 245, 229, 228, 200, 153, 137, 128, 108 등 특성봉우리들이 나타났는데 m/z 302봉우리가 기준봉우리로 나타나고 301(M-1)⁺봉우리가 높은것은 이 물질이 플라보놀임을 말하여준다.

물질 I의 ¹H 및 ¹³C-NMR스펙트럼해석자료는 표 1과 같다.

이상의 분석자료들은 물질 I이 쿠에르세틴(그림 1)임을 보여준다.

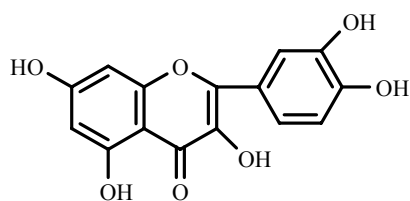


그림 1. 쿠에르세틴

표 1. 물질 I의 ^1H 및 ^{13}C -NMR스펙트르해석자료(DMSO-d₆)

C-번호	^1H - NMR /($\cdot 10^{-4}\%$)	^{13}C -NMR /($\cdot 10^{-4}\%$)	C-번호	^1H - NMR /($\cdot 10^{-4}\%$)	^{13}C -NMR /($\cdot 10^{-4}\%$)
2		147.0	2'	7.60(1H, d, J=1.6Hz)	115.8
3		135.9	3'		145.2
4		176.0	4'		147.8
5		156.3	5'	5.88(1H, d, J=8.4Hz)	115.2
6	6.18(1H, d, J=1.8Hz)	98.4	6'	7.53(1H, dd, J=8.4, 1.6Hz)	120.2
7		164.7	3-OH	9.50 (1H, S)	
8	6.31(1H, d, J=1.8Hz)	93.5	5-OH	12.55 (1H, S)	
9		160.9	7-OH	10.79(1H, S)	
10		103.2	3'-OH	9.32(1H, S)	
1'		122.0	4'-OH	9.42(1H, S)	

물질 II의 확인 물질 II는 색이 없는 바늘모양결정으로서 녹음점은 225~228°C(MeOH)였다. 뜨거운 물과 에타놀, 메타놀에 풀리며 물과 초산에틸에 약간 풀린다. 클로로포름, 석유에테르, 벤졸에는 풀리지 않는다. 색깔은 염화제2철과의 반응에서 어두운색으로, 염산-마그네시움과의 반응에서 붉은색으로 변화된다.

UV스펙트르에서 $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ (nm) 는 229, 291, 332(어깨)이며 이것은 이 물질이 플라바노놀류라는것을 보여준다.

물질 II의 IR스펙트르는 분자내에 유리OH기(3 400cm⁻¹)와 치환벤졸고리(1 600, 1 520cm⁻¹) 및 C-O결합(1 465cm⁻¹)이 존재한다는것을 보여주었다.

EI-MS스펙트르에서 304(M⁺, 29), 302(10), 286(M-H₂O)+, 275(40), 166(6), 165(18), 156(26), 153(100), 152(30), 123(55), 105 등의 특성 봉우리들이 나타났다. m/z 304(M)⁺의 봉우리가 상대적으로 약하고 m/z 153[A+H]⁺이 나타나는것은 이 물질이 플라바노놀임을 말하여준다.

물질 II의 ^1H - 및 ^{13}C -NMR스펙트르해석자료는 표 2와 같다.

표 2. 물질 II의 ^1H 및 ^{13}C -NMR스펙트르해석자료(DMSO-d₆)

C-번호	^1H -NMR /($\cdot 10^{-4}\%$)	^{13}C -NMR /($\cdot 10^{-4}\%$)	C-번호	^1H -NMR /($\cdot 10^{-4}\%$)	^{13}C -NMR /($\cdot 10^{-4}\%$)
2	4.97(1H, d, J=10.9Hz)	83.12	2'	6.87(1A, brs)	115.03
3	4.49(1H, d, d, J=10.9, 5.9Hz)	71.65	3'		144.73
4		197.16	4'		145.76
5		163.24	5'	6.71(1H, d, J=8.1Hz)	115.28
6	5.85(1H, d, J=1.8Hz)	96.06	6'	6.73(1H, d, d, J=8.1, 1.9Hz)	119.20
7		162.41	3-OH	5.75(1H, d, J=5.9Hz)	
8	5.99(1H, d, J=1.8Hz)	95.04	5-OH	11.89(1H, S)	
9		162.41	7-OH	10.87(1H, S)	
10		100.54	3'-OH	9.04(1H, S)	
1'		128.05	4'-OH	8.19(1H, S)	

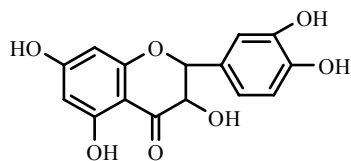


그림 2. 택시폴린

이상의 자료들은 물질 II가 택시폴린(그림 2)임을 보여준다.

물질 III의 확인 물질 III은 누런색의 바늘모양결정으로서 녹음점은 256~258°C(MeOH)였다. 뜨거운 에타놀, 에테르에 풀리고 뜨거운 물에 약간 풀린다. 찬물, 클로로포름, 벤졸에는 풀리지 않는다. 염화제2철과의 반응에서 어두운 밤색으

로, 염산-마그네시움과의 반응에서 붉은색으로 변하였다.

UV스펙트럼에서 $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm)는 254, 272(어깨), 378nm로서 이 물질이 플라보놀류라는 것을 보여준다.

IR스펙트럼은 분자내에 유리OH기(3400cm^{-1})와 γ -피론환(1660cm^{-1}), 치환벤졸고리($1590, 1520\text{cm}^{-1}$) 및 C-O결합($1450, 880, 860\text{cm}^{-1}$)이 존재한다는 것을 보여준다.

EI-MS스펙트럼에서는 319(M+H, 20), 318(M⁺, 100), 317(10), 289(5), 273(6), 245(5), 216(7), 166(6), 153(10), 136(10), 108, 69, 51의 특성봉우리들이 나타났다. m/z 318봉우리가 기준봉우리로 나타난 것, m/z 153봉우리가 센 것은 이 물질이 플라보놀임을 보여준다.

물질 III의 ¹H- 및 ¹³C-NMR스펙트럼해석자료는 표 3과 같다.

표 3. 물질 III의 ¹H 및 ¹³C-NMR스펙트럼해석자료(DMSO-d₆)

C-번호	¹ H-NMR / (·10 ⁻⁴ %)	¹³ C-NMR / (·10 ⁻⁴ %)	C-번호	¹ H-NMR / (·10 ⁻⁴ %)	¹³ C-NMR / (·10 ⁻⁴ %)
2		147.09	2'	7.24(1H, s, C-H)	107.56
3		137.57	3'		146.00
4		176.12	4'		136.11
5		161.05	5'		146.00
6	6.18(1H, d, J=1.9Hz)	98.49	6'	7.24(1H, s, C-H)	107.56
7		164.72	3-OH	9.36(1H, s)	
8	6.37(1H, d, J=1.9Hz)	93.51	5-OH	12.50(1H, s)	
9		156.43	7-OH	10.79(1H, s)	
10		103.30	4'-OH	8.80(1H, s)	
1'		121.08	3',5'-OH	9.03(2H, s)	

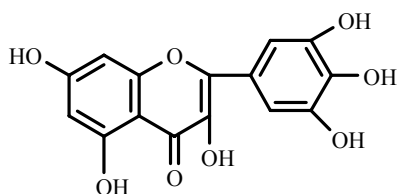


그림 3. 미리세틴

이상의 스펙트럼자료들은 물질 III이 미리세틴(그림 3)이라는 것을 증명해준다.

맺는 말

헛개나무열매꼭지의 에타놀추출물에서 쿠에르세틴, 락시폴린, 미리세틴을 분리 확인하였다.

참고문헌

- [1] Martin Crawford; Fruit Trees, Nut Trees, Plants, Seeds, Books & Sundries, Agroforestry Research Trust, 10, 2010.
- [2] Rafael Andrade Buono et al.; Oxford Journals (Annals of Botany), 1, 1, 2008.
- [3] Tang Zhonghai; CN201110026484 A, 2011.
- [4] J. Du et al.; Pharm. Biol., 48, 953, 2010.
- [5] Kumar Mayank; International J. of Pharmacognosy, 1, 1, 9, 2014.
- [6] A. P. Gadelha et al.; Parasitol. Res., 97, 5, 399, 2005.
- [7] Y. Shen et al.; CN102138998 B, 2013.

- [8] Zhang Zhuangxin et al.; CN201110183878 A, 2011.
- [9] Zhong Hongguang et al.; WO2013013497 A1, 2013.
- [10] Zhuang Xiaoxi; CN201210001954 A, 2012.
- [11] Y. Shen et al.; Journal of Neuroscience, 32, 1, 390, 2012.
- [12] Ra Ung-Chil et al.; Red Data Book of DPR Korea (Plant), MAB National Committee of DPR Korea, 124, 2005.
- [13] 张洪 等; 广东药学院学报, 19, 2, 111, 2003.
- [14] 吉川雅之史 等; 薬学雑誌, 117, 2, 108, 1997.

주체104(2015)년 5월 5일 원고접수

Several Flavonoids Components in the Peduncles of *Hovenia dulcis* Thunb.

An Kwang Il, Ryu Ki Song

We studied separating and identifying flavonoid components in the peduncles of *Hovenia dulcis*. In the ethyl acetate fractions, TLC was done, substances of which R_f values were 0.75, 0.66 and 0.52 respectively were obtained, their spectra were measured by UV, IR, MS and ^1H - and ^{13}C -NMR and flavonoids, namely quercetin, taxifolin and myricetin were identified.

Key words: *Hovenia dulcis*, peduncle, quercetin, taxifolin, myricetin