

澤蘭의 精油成分에 관한 研究

신순희 · 심 연 · 김유선 · 지형준* · 이은방*
덕성여자대학교 약학대학 · *서울대학교 천연물과학연구소

Studies on Essential Oils of *Lycopus lucidus* Turcz.

Soon-Hee Shin, Youn Sim, You Sun Kim, Hyung-Joon Chi* and Eun Bang Lee*
College of Pharmacy, Duksung Women's University, Seoul 132-714 and *Natural Products
Research Institute, Seoul National University, Seoul 110-460, Korea

Abstract—The essential oils of *Lycopus lucidus* have been studied. The essential oil obtained from the dried herba by steam distillation followed by fractionation by column chromatography was analysed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The compounds identified by GC-MS were carvacrol, 2,5-dimethoxy-*p*-cymene, *trans*-caryophyllene, spathurenol and *trans*- β -farnesene. Two compounds, thymol and caryophyllene were isolated by silica gel column chromatography and analyzed by TLC, IR, Mass and NMR. And the weak diuretic effects of essential oil and water extract from the dried drugs were observed in rats.

Keywords—*Lycopus lucidus* · Labiatae · essential oil · GC-MS · caryophyllene oxide · thymol · diuretic action

썩싸리(*Lycopus lucidus* Turcz.)는 꿀풀과(Labiatae)에 속하는 다년생 초본으로 야산이나 습지에서 자라며 7~8월에 경엽이 무성하고 꽃이 필때 지상부를 채취하여 건조한 것을 택란(澤蘭)이라 하여 주로 한국에서 약용으로 한다.^{1,2)}

한방에서는 택란을 주로 이뇨해독(利尿解毒), 통경거어(通經去瘀)의 목적으로 무월경(無月經), 월경통(月經痛), 산후의 어혈(瘀血), 산후의 배뇨불리(排尿不利) 등에 사용한다.³⁾

*Lycopus*속 식물의 성분에 관한 연구로는 *Lycopus europaeus*에서 ursolic acid, pimar-8(9), 15-dien을, *Lycopus virginicus*에서 luteolin 7-O-glucoside 등이, 한국산 택란인 썩싸리(*Lycopus lucidus*)로 부터는 triterpenoid 및 steroid가 분석, 보고된 바 있으며 그의 flavonoid 배당체, tannin, amino산, 유기산, saponin, 당류의 존재가 알려져 있다.⁴⁻¹⁰⁾

또한 정유도 존재하는 것으로 되어 있으나, 그 조성에 관하여는 보고된바 없기에, 본 연구에서는 택란을 수증기 증류하여 얻은 정유의 조성을 GC-MS로 분석하고, 한편 column chromatography로 단일성분을 분리하여 Mass, IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR 등의 기기분석방법으로 구조를 동정하였으며, 한편 정유 fraction이 택란의 약효에 기여하는 바를 알아보기 위하여 택란의 정유가 흰쥐의 뇨 배설량에 미치는 영향을 수침액과 비교 실험하였기에 결과를 보고한다.

실험재료 및 방법

1. 정유 추출 및 분석

정유추출의 재료인 택란은 경동시장에서 구입하여 사용하였고, 수증기 증류장치를 이용하여 5시간동안 추출하고 ethyl ether 층에 모아진 정

유를 무수 황산 나트륨으로 탈수하여 약 40°C에서 감압하에 농축하여 정유 분획을 얻었다. 정유의 column chromatography는 흡착제로 Kieselgel 60(70~230 mesh, Merck)과 Aluminium oxide 90(70~230mesh, activity II-III, Merck)을, 용매는 n-hexane-dichloromethane(gradient)를 사용하여 실행하였다.¹¹⁾

TLC는 시판품 Kieselgel 60 F₂₅₄ precoated plate (Merck Art. 5715)에, n-hexane-dichloromethane (1:1)로 전개한 후 UV lamp (254nm)로 확인하고 anisaldehyde-sulphuric acid로 발색하였다. GC-MS는 Hewlett-Packard 5985B GC-MS system을, IR은 Perkin-Elmer 1310 spectrophotometer를 사용하여 KBr thin film method로 측정하였으며, NMR측정은 Varium FT-80A spectrometer를 사용하여, ¹H-NMR은 80MHz로 ¹³C-NMR은 20MHz로 측정하였다.

2. 동물 실험¹²⁾

택란 200g을 세절하여 증류수 3l를 가하고 3시간씩 3회 추출하여 여과한 다음 증발농축하였다. 농축한 수침액기스는 실험 직전에 생리 식염수에 적당한 농도로 용해시켜 시료로 사용하였으며 실험동물에 물은 자유로이 공급하며 하루 동안 절식시킨 150~180g의 SD계 흰쥐를 metabolic cage에 한 마리씩 방치하고 2시간 안정시킨 후 수침액기스와 정유는 250 mg/kg, 생리식염수

1 ml/100 g, 대조군으로는 hydrochlorothiazide 5 mg/kg을 현탁하여 경구투여하고 2시간 마다 8시간에 걸쳐 뇨량을 측정하여 비교하였다.

피검 물질의 용량은 예비 실험을 통하여 조정 한 후에 각각 6마리씩 하여 얻은 배뇨량을 평균 하여 실험치로 하였다.

실험 결과 및 고찰

1. 정유의 추출 및 분획

정유의 함량은 건조 중량에 대한 %로 계산하였고 3회씩 반복한 평균치를 함량으로 했을 때 택란의 건조 중량에 대한 정유의 함량은 평균 0.36%이었다.

택란으로 부터 얻은 정유 일정량을 alumina column chromatography로 행했을때 petroleum ether로 용출시켜 얻어진 비극성 분획은 28%였고, dichloromethane으로 용출시켜 얻은 극성분획은 72%였다.

2. 정유 성분의 분리 및 동정

1) GC-MS에 의한 정유 조성 분석

택란에서 얻은 정유 분획의 GC pattern은 Fig. 1과 같으며, 같은 조건하에서 GC-MS를 측정 한 후 확인된 mass spectrum과 standard의 mass spectrum을 비교하여 물질을 동정한 결과 peak 4, 5, 6은 monoterpene계 화합물인 carvacrol(M⁺

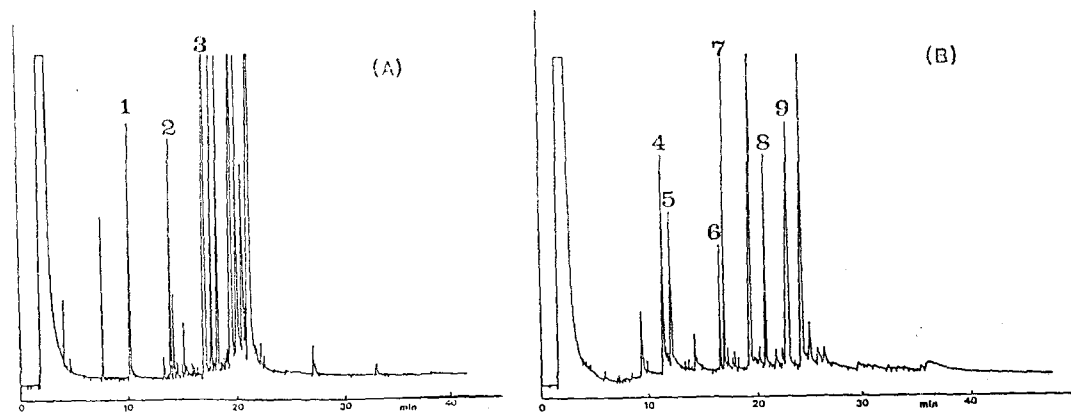


Fig. 1. Gas chromatograms of non-polar(A) and polar fractions(B) of essential oils from *Lycopus lucidus* Hewlett-Packard 5840A GC system
Column: SE-54 fused silica capillary column(0.2 mm i. d. × 25 m)
Carrier gas flow rate: helium, $\mu=23.9$ cm/sec(linear velocity)
Temp.: 80°C(5 min), rate: 3°C/min until 280°C

=150), thymol($M^+=150$), 2,5-dimethoxy- ρ -cymene($M^+=194$)로 확인되었다.^{13,14} 또한 peak 2, 3, 8, 9는 sesquiterpene계 화합물인 *trans*-caryophyllene($M^+=204$), *trans*- β -farnesene($M^+=204$), caryophyllene oxide($M^+=220$), spathulenol($M^+=220$)로 확인되었으며, peak 7은 $M^+=220$ 이며 이 외에도 m/z 150, 135(base peak) 및 m/z 91 등의 fragment를 종합분석한 결과 $C_{15}H_{24}O$ 인 sesquiterpene계 화합물로 추정되었다.¹⁵⁾

2) 분리한 compound A 및 B의 구조동정

Compound A—IR spectrum에서는 1640cm^{-1} 및 3100cm^{-1} 의 band로 aromatic 구조를, 또한 $3200\sim 3400\text{cm}^{-1}$ 의 broad한 absorption band로 hydrogen bond가 있는 hydroxy group을 추정할 수 있었다.

MS spectrum에서는 $M^+=150$, m/z 135($M^+-\text{CH}_3$)가 base peak이며 m/z 107(M^+-43)은 isopropyl group의 존재를 나타낸다. 또한 m/z 91과 m/z 77에서 aromatic ring의 존재를 확인하였다. $^1\text{H-NMR}$ 에서는 6.6~7.24 ppm의 multiplet은 benzene ring을, 4.8 ppm의 broad peak는 phenolic OH를, 3.2 ppm의 multiplet은 isopropyl group의 $[-\text{CH}(\text{CH}_3)_2]$ 수소를 시사하였으며, 2.3 ppm의 sharp한 singlet은 benzene핵

에 치환된 methyl group을, 1.3 ppm의 doublet는 isopropyl group의 2개의 methyl group을 확인할 수 있었다. $^{13}\text{C-NMR}$ 에서는 20.78 ppm에서 CH_3 를, 23.0, 22.6, 26.8 ppm에서 isopropyl group의 탄소를 확인하였고, aromatic carbon은 116.2~136.6 ppm에 5개의 peak로 나타났으며, 특히 152.6 ppm의 peak로 OH가 치환되어 있는 benzene ring이 존재함을 알 수 있었다.

이상의 각 spectral data를 종합한 결과 compound A는 thymol($C_{10}H_{14}O$)임이 확인되었으며 문헌상의 spectrum과도 일치하였다.¹⁶⁻¹⁸⁾

Compound B—IR spectrum에서는 $1690\sim 1635\text{cm}^{-1}$ 과 $2800\sim 2900\text{cm}^{-1}$ 에서 나타나는 peak로 $\text{C}=\text{C}$ double bond 및 aliphatic group의 존재를 알 수 있었다. MS spectrum에서는 $M^+=220$, m/z 41(C_3H_5^+)가 base peak이며, m/z 177과 m/z 161의 16의 차이로 oxide 결합의 존재가 예측되었으며, m/z 205($M^+-\text{CH}_3$)로 methyl group fragment를 볼 수 있었다. $^1\text{H-NMR}$ 에서는 0.96 ppm의 doublet는 2개의 methyl group을, 1.21 ppm의 singlet은 산소와 인접한 탄소에서 치환된 methyl group을 추정할 수 있었다. 1.5~3 ppm에서 전형적인 CH_2 multiplet가 나타났으며, 4.81 ppm과 4.92 ppm의 peak로 CH-O 의 구조를 예상할 수

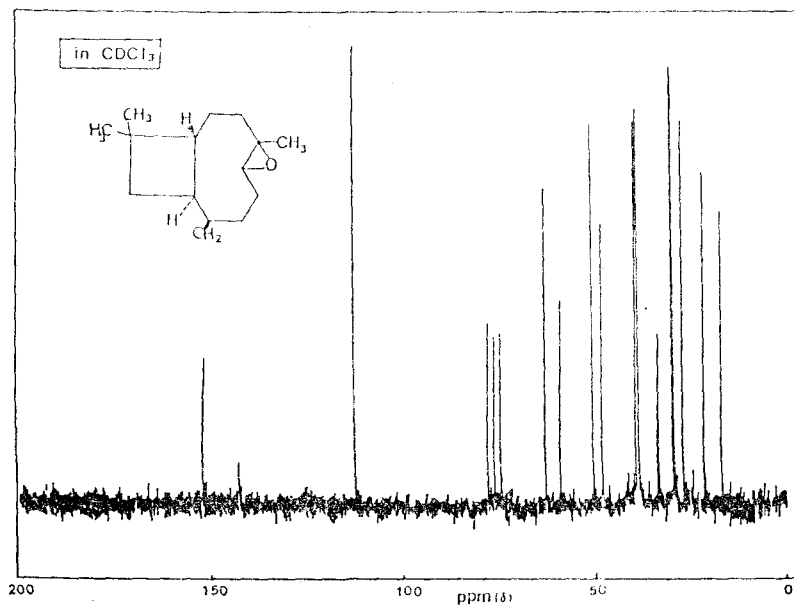


Fig. 2. $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum of compound B

Table I. Accumulated urine volume of each fraction from *Lycopus lucidus*

Treatment	Dose (mg/kg, p.o.)	Number of animal	Urine Volume			
			ml/2hrs	ml/4hrs	ml/6hrs	ml/8hrs
Saline	—	6	1.13±0.25	1.95±0.15	2.95±0.27	3.63±0.41
Water ext.	250	6	1.22±0.18	2.30±0.35	2.78±0.41	3.43±0.39
Essential oil	250	6	1.13±0.10	1.86±0.22	3.03±0.42	3.86±0.73
Compound B	50	6	0.98±0.34	1.58±0.31	2.46±0.40	4.01±0.51
Hydrochlorothiazide	5	6	2.98±0.17	4.78±0.29	5.33±0.30	5.70±0.35

These values are Mean±S.E.

있었다. ^{13}C -NMR(Fig. 2)에서는 151.8, 112.5 ppm 에서 나타나는 두개의 peak로 ring에 치환된 methylene의 C가 확인되었고, 또한 63.5, 59.5 ppm 에서 epoxide에 연결된 C의 peak와 16.2 ppm에서 methyl group의 peak가 있었다.¹⁹⁾

이상의 spectral data를 종합한 결과 compound B는 caryophyllene oxide($\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$)임이 확인되었으며, 문헌상의 spectrum과도 일치하였다.²⁰⁾

3. 택란의 이뇨작용

택란이 흰쥐의 노배설량에 미치는 영향은 정유 및 수침액을 투여했을 때 대조군 보다 증가 경향을 나타내었으나 유의성은 없었다. 반면 대조약물인 hydrochlorothiazide의 투여시에는 대조군에 비하여 유의성있는 노량의 증가를 관찰할 수 있었다.

특히 정유는 지용성물질로 경구 투여시 흡수가 느리므로 4시간 까지는 노량이 적지만 6시간이 후 부터는 증가경향을 나타내었다(Table I).

결 론

택란의 정유의 함량은 건조중량당 평균 0.36%였고, 정유성분중 비극성분획과 극성분획의 함량비는 28:72였으며, 정유로부터 두개의 결정성분을 분리하여 구조를 동정한 결과, thymol 및 caryophyllene으로 확인되었으며, 또한 GC-MS로 분석하여 monoterpenoid인 carvacrol, thymol, 2,5-dimethoxy-*p*-cymene과 sesquiterpenoid인 *trans*-caryophyllene, *trans*- β -farnesene 및 spathurenol이 확인되었다.

택란의 정유성분이 흰쥐의 노배설량에 미치는 영향에 관한 실험에서는 saline을 투여한 군 보다

약간의 노량의 증가경향을 나타내었다.

(1992년 2월 8일 접수: 3월 2일 수리)

문 헌

- 李昌福: 大韓植物圖鑑, 향문사, p.657 (1979).
- 채용복 외: 한국 유용 식물 자원 연구 총람, 한국 화학연구소, p.470 (1988).
- 陳存仁: 圖說漢方醫學大事典(中國藥學大典), 東都文化社. 第2卷, pp.182-185 (1984).
- Ryabinin, A.A. and Matyukhina, L.G.: *Zhur. Obshchei Khim.* 31, 1033 (1961).
- Jeremic, D., Macura, S. and Milosavljevic, S.: *Tetrahedron* 41, 357 (1985).
- Aufmkolk, M., Ingbar, J.C., Amir, S.H., Sourgens, H., Winterhoff, H., Hesch R.D. and Ingbar, S.H.: *Endocrinology* p.115, 527 (1984).
- 江蘇新醫學院: 中藥大辭典, 上海科學技術出版社, p.697 (1978).
- Do, J.C., Chai, J.Y. and Son, K.H.: *Kor. J. Pharmacogn.* 22(3), 162 (1991).
- 金在佶: 原色天然藥物大事典, 南山堂. 上, p.174 (1984).
- 陸昌洙 外: 漢藥의 藥理·成分·臨床應用, 發丑文化社, p.549, p.630, (1982).
- Pavia, D.L., Lampman, G.M. and Kriz, G.S.: Introduction to organic laboratory techniques, second edition, W. B. Saunders Company (1976).
- 羽野壽 外: 藥理學實驗實習教本, 廣川書店 (1978).
- McLafferty, F.W. and Stauffer, D.B.: NBS Registry of Mass Spectral Data (1988).
- McLafferty, F.W.: Interpretation of Mass Spectra, 2nd ed., W.A. Benjamin Inc. (1973).
- Jennings, W. and Shibamoto, T.: Qualitative

- analysis of flavor and fragrance volatiles by glass capillary gas chromatography, Academic Press (1980).
16. Asahi Research Center: Handbook of Proton-NMR Spectra and Data, Academic Press (1985).
 17. 奥田 治: 香料化学總覽 2, 廣川書店, p.704 (1980).
 18. Arctander, S.: Perfume and Flavor Chemicals (Aroma chemicals) II, Published by the author, 2944 (1969).
 19. Kalinowski, H., Berger, S. and Broun, S.: Carbon-13 NMR Spectroscopy, John Wiley & Sons (1988).
 20. Pouchert, C.J.: The Aldrich Library of NMR Spectra, Edition II, Aldrich Chemical Company (1983).