

## 배풍등의 화학성분 및 항산화 효과에 관한 연구

심경희 · 양한석 · 이태웅 · \*최재수  
부산대학교 약학대학 · \*부산수산대학교 식품영양학과

### Studies on the Chemical Components and Antioxidative Effect of *Solanum lyratum* Thunb

Kyung Hee Shim, Han Suk Young, Tae Woong Lee and \*Jae Sue Choi  
College of Pharmacy, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea  
\*Department of Nutrition and Food Science, National Fisheries University of  
Pusan, Pusan 608-737, Korea

**Abstract**—Phytochemical study on the aerial parts of *Solanum lyratum* (Solanaceae) was carried out. On the basis of phytochemical and spectroscopic evidences, compound I was identified as mixtures of hexadecanoic acid methyl ester, 2,6,10,15-tetramethyl heptadecane, tricosane, tetracosane, pentacosane, docosanoic acid methyl ester, docosane, tricosanoic acid methyl ester, 8-hexyl pentadecane, tetracosanoic acid methyl ester, pentatriacontane, hexatriacontane, eicosane, hexacosane, hentriacontane and stigmasta-5,23-dien 3- $\beta$ -ol, and compound II, III, IV and V were identified as hexacosanoic acid methyl ester,  $\beta$ -sitosterol- $\beta$ -D-glucoside, 3-O- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-(1->2)- $\beta$ -D-glucuronopyranosyl diosgenin and 3-O- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-(1->6)- $\beta$ -D-glucopyranosyl quercetin (rutin), respectively. Rutin was identified as one of the active principles having antioxidative effect from *S. lyratum*.

**Keywords**—*Solanum lyratum* · Solanaceae · antioxidative effect · rutin

배풍등(排風藤 *Solanum lyratum* Thunb.)은 白草, 谷菜, 白毛藤, 排風藤으로 불리우는 가지과 (Solanaceae)에 속하는<sup>1)</sup> 다년생 덩굴성 半低木으로 결실기는 11월이며 도로열, 산야 혹은 低木의 수풀가운데 야생하고 한국, 중국등지에 자생한다.<sup>2,3)</sup> 신농본초경 草部에 上品으로 기재되어 있고 性味는 甘苦, 寒으로서 무독하며 민간에서는 해열, 진통약으로 사용하고 있다. 淸熱하고 濕을 利하고 風을 去하며 해독하는 효능이 있어 말라리아, 황달, 수종, 임병, 류마치스성 관절통, 단독, 소변불리, 간염, 응종, 습진의 치료에 사용하며, 단독 혹은 계지복령환 및 의의인, 산두근을 가해서 항종양작용을 목표로 사용하고 있다. 동속식물로는 千年不爛心(*Solanum dulcamara*),

왕배풍등(*Solanum megacarpum*), 좁은잎 배풍등(*Solanum japonense*) 등이 있다.<sup>4,5)</sup>

배풍등의 화학적 연구로는 Murakami 등<sup>6,7)</sup>이 본 식물의 줄기로 부터 steroidal alkaloid 배당체, Yahara 등<sup>8-10)</sup>이 본 식물의 미성숙 과실과 지상부로부터 steroidal 배당체, Yu 등<sup>11)</sup>이 본 식물의 전초에서 sesquiterpenoid와 sterol 화합물들이 보고되어 있다.

배풍등의 생화학적 연구로는 1982년 Wang 등<sup>12)</sup>은 본 식물의 지상부 물추출물이 Ehrlich ascites carcinoma (EAC)에 대한 항종양효과를 나타내었다고 보고하였고, 1984년 Murakami 등<sup>7)</sup>이 단리한 steroidal alkaloid 배당체들이 human cervical cell line (JTC-26)의 성장을 억제하였다고 보

고하였다. 또한, Kosuge 등<sup>13)</sup>이 본식물의 물 추출물이 EAC에서 투여량 150 mg/kg/d로 50~75%의 세포성장억제율을 나타내었다고 보고 하였으며 Sato<sup>14-16)</sup>는 JTC-26과 human normal embryonic cell (HE-1) lines에 대하여 본 식물이 250~500  $\mu$ g/ml의 농도에서 70% 이상 암세포의 증식을 억제하였다고 보고 하였다.

최근 천연물은 항산화제, 항돌연변이제, 항암제를 함유하는, 생물학적으로 활성이 있는 자원으로 주목을 받고 있다. 항산화제는 세포막에서, 다가 불포화 지방산을 공격하여 지질 과산화를 일으키는 oxygen radicals이나 hydroxyl radicals의 소거제이며,<sup>17)</sup> 지질 과산화는 노화나 발암과 밀접한 관계가 있다.<sup>18-20)</sup> 생체가 항산화효소에 의해 활성산소들로부터 보호된다 하더라도 더욱 효과적인 식이성 항산화제( $\alpha$ -tocopherol, vitamin C)가 필요하다. BHA(butylated hydroxy anisole)와 BHT(butylated hydroxy toluene), TBHQ (2-tert-butyl hydroquinone), propyl galate 등의 합성 항산화제가 우수한 효과와 저렴한 가격때문에 tocopherol이나 vitamin C보다 널리 사용되어 왔으나 50 mg/kg/d의 용량에서 지질변화, 발암성의 독성때문에 사용이 제한되어 왔다.<sup>21,22)</sup> 그러므로 이들 합성 항산화제를 대체할 안전하고 경제적인 천연 항산화제의 개발이 요망되고 있다.

최 등<sup>23)</sup>은 해양 천연물을 비롯한 천연물의 1,1-diphenyl-2-picryl-hydrazyl (DPPH) radical 소거 효과를 검색하여 새로운 산화 방지제의 개발 가능성을 제시하고자 하였으며 저자들은 그 중에서 배풍등에 대한 항산화 활성성분을 구명할 목적으로 화학성분 연구에 착수하여 수종의 화합물을 순수하게 분리하고 그 화학구조를 gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS), proton nuclear magnetic resonance spectrometry (<sup>1</sup>H-NMR) 및 <sup>13</sup>C-nuclear magnetic resonance spectrometry (<sup>13</sup>C-NMR), infrared absorption spectroscopy (IR), ultra violet absorption spectroscopy (UV), electron impact mass spectrometry (EI-MS), fast atom bombardment mass spectrometry (FAB-MS) 등의 기기분석학적인 방법으로 구명하였다. 또, 이들 화합물들의 DPPH

radical 소거효과를 검색하여 그 중 rutin이 강력한 항산화 효과가 있음을 밝혔다.

## 실 험

식물재료 - 본 실험의 재료는 9~10월 경남 언양 근교에서 채집한 신선한 배풍등의 지상부를 음건, 세절하여 사용하였다.

기기 및 시약 - 용점은 Electrothermal digital melting point apparatus를 사용하였고 UV spectrum은 Hitachi U-3210 spectrometer, Shimadzu UV-Vis double-beam spectrometer를 사용하였으며 IR spectrum은 Shimadzu IR-400을 사용하여 측정하였다. GC-MS는 Hewlett-Packard 5890 II를 사용하였고 FAB-MS는 Kratos MS 25 RFA spectrometer를 사용하였으며 EI-MS는 Hewlett-Packard 5985 B를 사용하여 측정하였다. <sup>1</sup>H-과 <sup>13</sup>C-NMR은 Bruker-AM 300 spectrometer를 사용하였고 추출 및 column chromatography용 용매는 시약용 1급을 사용하였으며 TLC plate는 Merck의 precoated Kieselgel 60 F<sub>254</sub> (NO.5735)를 사용하였다. Column chromatography용 silica gel은 Merck의 Kieselgel 60 (NO. 7734)을 사용하였고, Pharmacia의 Sephadex LH-20을 사용하였으며 Sigma의 DPPH, ascorbic acid, BHT를 사용하였다.

추출 및 분리 - 음건한 배풍등의 지상부 3 Kg을 세절하여 MeOH로 5시간씩 3회 추출하여 감압 농축해서 260 g의 MeOH extract (MeOH ext.)를 얻었다. 이 MeOH ext.에 *n*-hexane, CHCl<sub>3</sub>, EtOAc, *n*-BuOH 및 H<sub>2</sub>O 가용부로 용매 분획하여 hexane ext. 40 g, CHCl<sub>3</sub> ext. 43 g, EtOAc ext. 24 g, BuOH ext. 26 g, H<sub>2</sub>O ext. 120 g을 얻었다.

CHCl<sub>3</sub> 분획의 성분 분리 - 내경 5 cm의 silica gel로 충전한 column에 silica gel로 흡착시킨 CHCl<sub>3</sub> ext. 12.3 g을 CHCl<sub>3</sub>-MeOH (gradient)로 전개시켜 Fr.1, Fr.2, Fr.3을 얻었다.

화합물 1의 분리 - Fr. 1을 MeOH로 재결정하여 분말성 침전을 얻었다 (Table I). GC/MS: Condition; column; Ultra 2 (cross-linked 5% phenylmethyl silicon), split ratio; 1/80, carrier

gas; He, flow rate; 0.75ml/min, oven temperature; 15°/min 120°C (3 min) → 280°C (15 min)

화합물 II의 분리 - Fr. 2를 MeOH로 재결정하여 무색 침상 결정을 얻었다. mp: 62~65°C, IR  $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$  3380, 2880, 2710, 1730, 1465, 1455, 1426, 1410, 1375, 1325, 1315, 1300, 1288, 1272, 1260, 1246, 1232, 1220, 1205, 1190, 1165, 1110, 878, 728, 715  $\text{cm}^{-1}$ ,  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz, pyridine- $d_5$ )  $\delta$ : 3.63 (3H, s,  $-\text{OCH}_3$ ), 2.33 (2H, t,  $f=7.40$  Hz), 1.62 (2H, m), 1.32-1.26 (44H, m,  $-\text{CH}_2$ ), 0.87 (3H, t,  $f=6.76$  Hz,  $-\text{CH}_3$ ),  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.0 MHz, pyridine- $d_5$ )  $\delta$ : 174.19 (COO), 51.23 (OCH<sub>3</sub>), 34.18, 32.14, 29.00, 28.74, 28.61, 28.57, 28.37, 25.29, 22.94, 14.26 (CH<sub>3</sub>), EI-MS ( $m/z$ , %): 410 ( $M^+$ )

화합물 III의 분리 - Fr. 3을 MeOH로 재결정하여 분말성 결정을 얻었다. Liebermann Burchard test: blue → violet, Molisch test: positive, mp: 282~3°C, IR  $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$  3400(OH), 1000~1100 (glycoside)  $\text{cm}^{-1}$ ,  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz, pyridine- $d_5$ )  $\delta$ : 0.67~1.00 (6 x  $-\text{CH}_3$ ), 4.99 (1H, d,  $f=7.7$  Hz, anomeric), 5.35 (1H, m, olefin),  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.0 MHz, pyridine- $d_5$ )  $\delta$ : 37.53(C-1), 30.28(C-2), 78.24(C-3), 39.38(C-4), 140.99(C-5), 121.88(C-6), 32.21(C-7), 32.13(C-8), 50.43(C-9), 36.96(C-10), 21.48(C-11), 40.02(C-12), 42.54(C-13), 56.90(C-14), 24.53(C-15), 28.54(C-16), 56.34(C-17), 12.01(C-18), 19.28(C-19), 36.40(C-20), 19.05(C-21), 34.29(C-22), 26.54(C-23), 46.13(C-24), 29.58(C-25), 19.22(C-26), 19.98(C-27), 23.47(C-28), 12.19(C-29), 102.61(C-1'), 75.30(C-2'), 78.57(C-3'), 71.71(C-4'), 78.35(C-5'), 62.90(C-6')

화합물 III의 산 가수분해 - 화합물 III (20 mg)을 4N-HCl:dioxane (1:1, 5 ml)에서 3시간 환류 냉각한 후 약 반량으로 농축하고 빙수를 가하여 석출하는 침전을 여과해서 침전물을 MeOH에서 재결정하여 mp 128~131°의 무색 침상 결정을 얻었다. 이 화합물은  $\beta$ -sitosterol과 IR 및 co-TLC에서 일치 하고 혼용하여도 융점 강하가 없었다. IR  $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$  3400 (OH), 790~840 (trisubstituted double bond)  $\text{cm}^{-1}$ ,  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,

pyridine- $d_5$ )  $\delta$ : 0.67~1.14 (6 x  $-\text{CH}_3$ ), 3.83 (1H, m, H-3), 5.43 (1H, brs, olefin),  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.0 MHz, pyridine- $d_5$ )  $\delta$ : 37.92(C-1), 32.29(C-2), 71.35(C-3), 43.57(C-4), 142.09(C-5), 121.25(C-6), 32.29(C-7), 32.71(C-8), 50.61(C-9), 36.99(C-10), 21.45(C-11), 40.12(C-12), 42.61(C-13), 57.02(C-14), 24.59(C-15), 28.59(C-16), 56.42(C-17), 12.07(C-18), 19.31(C-19), 36.47(C-20), 19.08(C-21), 34.34(C-22), 26.62(C-23), 46.17(C-24), 29.64(C-25), 19.65(C-26), 20.01(C-27), 23.52(C-28), 12.22(C-29); 모액은  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ 로 중화하고 여과, 농축하여 cellulose plate에서 전개용매 pyridine: EtOAc: HOAc:  $\text{H}_2\text{O}$  (36:36:7:21)에서 D-glucose (Rf 0.25)를 확인하였다.

EtOAc 분획의 성분 분리 - 내경 5 cm의 silica gel로 충전한 column에 silica gel로 흡착시킨 EtOAc ext. 15.9 g을 EtOAc-MeOH (gradient)로 전개시켜 Fr. 1- Fr. 8를 얻었다.

화합물 IV의 분리 - Fr. 4를 MeOH로 재결정하여 분말성 결정을 얻었다. Liebermann Burchard test: violet, Molisch test: positive, mp: 237~240°C,  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz, pyridine- $d_5$ )  $\delta$ : 0.65 (3H, d,  $f=4.99$  Hz, H-27), 0.77 (3H, s, H-18), 1.03(3H, s, H-19), 1.09 (3H, d,  $f=6.87$  Hz,  $-\text{CH}_3$  of rhamnose), 1.77 (3H, d,  $f=6.30$  Hz, H-21), 4.79 (1H, d,  $f=7.13$  Hz, anomeric), 5.29 (1H, d,  $f=3.40$  Hz, H-6), 6.09 (1H, brs, anomeric),  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.0 MHz, pyridine- $d_5$ )  $\delta$ : Table 2, FAB-MS ( $m/z$ ): 760 ( $M^+ + \text{Na} + \text{H}$ ), 738 ( $M^+ + 2\text{H}$ )

화합물 IV의 산 가수분해 - 화합물 IV (10 mg)를 화합물 III과 마찬가지로 산 가수분해하고 석출하는 침전을 여과해서 침전물을 MeOH에서 재결정하여 mp 205~7°C의 무색 침상 결정을 얻었다. 이 물질은 diosgenin과 co-TLC에서 표준품과 혼용하여도 융점 강하가 없었다. 모액은  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ 로 중화하고 여과, 농축하여 cellulose plate에서 전개용매 pyridine:EtOAc:HOAc: $\text{H}_2\text{O}$  (36:36:7:21)에서 D-glucuronic acid (Rf 0.10)와 L-rhamnose (Rf 0.45)를 확인하였다.

BuOH 분획의 성분 분리 - 내경 7 cm의 silica gel로 충전한 column에 silica gel로 흡착시킨

*n*-BuOH ext. 25 g을 CHCl<sub>3</sub>-MeOH-H<sub>2</sub>O (65:35:10)로 전개시켜 Fr. 1- Fr. 7을 얻었다.

화합물 V의 분리 - Fr. 5를 Sephadex LH-20 column에 MeOH로 전개시킨 후 방치하여 황색 침상 결정을 얻었다. mp: 184~5°C Mg/HCl, Zn/HCl test: positive, Molisch test: positive, UV ( $\lambda_{max}$ , log $\epsilon$ ): MeOH; 257 (4.02), 266 (3.98), 358 (4.04), MeOH + NaOMe; 267 (4.06), 273 (4.12), 327 (3.74), 409 (4.14), MeOH + NaOAc; 266 (4.06), 273 (4.08), 325 (3.83), 373 (3.98), MeOH + NaOAc + H<sub>3</sub>B<sub>3</sub>O<sub>3</sub>; 260 (4.15), 296 (3.67), 376 (4.12), MeOH + AlCl<sub>3</sub>; 267 (4.12), 274 (4.21), 306 (3.79), 431 (4.17), MeOH + AlCl<sub>3</sub> + HCl; 267 (4.04), 272 (4.06), 299 (3.77), 363 (3.98), 396 (3.95), <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, pyridine-d<sub>5</sub>)  $\delta$ : 0.99 (3H, d, *J*=6.0 Hz, -CH<sub>3</sub> of rhamnose), 3.05~3.70 (6H, m, sugar-H), 4.39 (1H, s, anomeric of rhamnose), 5.33 (1H, d, *J*=7.0 Hz, anomeric of glucose), 6.18 (1H, d, *J*=2.0 Hz, H-6), 6.37 (1H, d, *J*=2.0 Hz, H-8), 6.84 (1H, d, *J*=8.0 Hz, H-5'), 7.54 (1H, dd, *J*=2.0 & 8.0 Hz, H-6'), 7.56 (1H, d, *J*=2.0 Hz, H-2'), <sup>13</sup>C-NMR (75.0 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)  $\delta$ : 177.23, 164.32, 161.12, 156.45, 156.35, 148.40, 144.70, 133.23, 121.50, 121.06, 116.17, 115.16, 103.77, 101.19, 100.64, 98.67, 93.52, 76.43, 75.85, 74.00, 72.51, 71.61, 70.52, 70.28, 69.95, 68.14, 66.91, 17.62

화합물 V의 산 가수분해 - 화합물 V (10 mg)를 화합물 III과 마찬가지로 산 가수분해하고 석출하는 침전을 여과해서 침전물을 MeOH에서 재결정하여 mp 184~5°C의 황색 침상 결정을 얻었다. 이 물질은 quercetin과 co-TLC에서 표준품과 혼용하여도 용점 강하가 없었다. 모액은 Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>로 중화하고 여과, 농축하여 cellulose plate에서 전개용매 pyridine:EtOAc:HOAc:H<sub>2</sub>O (36:36:7:21)에서 D-glucose (Rf 0.25)와 L-rhamnose (Rf 0.45)를 확인하였다.

DPPH test<sup>24,25</sup> - 각 분획 및 단일성분 2 mg을 취하여 MeOH로 25 ml가 되게 녹인 후 이액 12 ml를 취하여 여기에 MeOH 4 ml를 가하였다. 각각의 농도를 320  $\mu$ g/4 ml, 160  $\mu$ g/4 ml, 80  $\mu$ g/4 ml, 40  $\mu$ g/4 ml, 20  $\mu$ g/4 ml, 10  $\mu$ g/4 ml, 5

$\mu$ g/4 ml, 2.5  $\mu$ g/4 ml로 정용한 후 여기에 DPPH 0.00592 g을 MeOH로 100 ml되게 녹인 액 1 ml씩을 가하였다. 30분간 방치한 후 흡광도를 520 nm에서 측정하여 electron donating ability (EDA) 50%를 나타내는 분획 및 성분의 농도를 구하였다. 결과는 각 시료를 3회 실시하여 평균하였다.

## 결과 및 고찰

화합물 I의 조성 - CHCl<sub>3</sub> fraction으로부터 얻은 화합물 I은 GC/MS에 의해 분석한 결과 Table 1에서 나타난 바와 같이 hexadecanoic acid methyl ester, 2,6,10,15-tetramethyl heptadecane, tricosane, tetracosane, pentacosane, docosanoic acid methyl ester, docosane, tricosanoic acid methyl ester, 8-hexyl pentadecane, tetracosanoic acid methyl ester, pentatriacontane, hexatriacontane, eicosane, hexacosane, hentriacontane, stigmasta-5,23-dien 3- $\beta$ -ol의 혼합물로 동정하였다.

화합물 II의 구조 - 이 화합물은 용점 62~65°C의 무색 침상 결정으로서 IR spectrum에서, ester기에 기인한 peak를 1730 cm<sup>-1</sup>, 1375 cm<sup>-1</sup>~1220cm<sup>-1</sup>에서 지방산의 methylene peak를 볼 수 있었다. <sup>1</sup>H-NMR spectrum에서  $\delta$  3.63 ppm에서 carbomethoxyl signal을,  $\delta$  2.33 ppm에서 carbomethoxyl기에 인접한 methylene proton signal,  $\delta$  1.62 ppm에서 methylene signal,  $\delta$  1.32 ppm에서  $\delta$  1.26 ppm 사이에 많은 수의 methylene signal을, 또한  $\delta$  0.87 ppm에서 methyl 기에 기인하는 signal을 관측할 수 있었다. 이러한 사실로 화합물 II는 지방산 ester임을 입증할 수 있으며 <sup>13</sup>C-NMR spectrum에서 나타난 각 탄소의 signal에서도 잘 알 수 있다. 즉, 174.19 ppm에서 ester에 기인하는 탄소의 signal을, 51.23 ppm에서 -OCH<sub>3</sub> signal을,  $\delta$  34.18 ppm에서  $\delta$  22.94 ppm 사이에서 methylene에 기인하는 탄소 signal을,  $\delta$  14.26 ppm에서 methyl기에 기인하는 탄소 signal을 관측할 수 있었으므로 지방산 ester임을 확인하였다. 이 화합물의 정확한 조성을 알기 위하여 MS를 측정한다.

**Table 1.** GC/MS spectral data of compound I

Peaks	compounds	$t_R$ (min)	$m/z$ (rel. int., %)
1	hexadecanoic acid	15.652	270(6), 227(5), 199(1), 185(1), 143(10), 129(4), 87(57), 74(100)
2	2,6,10,15-tetramethyl heptadecane	18.816	296(1), 268(1), 183(1), 155(1), 127(4), 99(10), 71(74), 57(100)
3	tricosane	22.390	324(1), 211(1), 183(1), 141(2), 99(10), 71(59), 57(100)
4	tetracosane	24.089	338(1), 294(1), 211(1), 197(1), 141(3), 113(7), 71(63), 57(100), 33(1)
5	pentacosane	25.741	352(2), 295(1), 281(1), 196(1), 155(3), 113(8), 85(45), 57(100)
6	docosanoic acid methyl ester	26.330	354(9), 311(2), 255(1), 199(3), 143(15), 74(100), 69(16)
7	docosane	27.328	310(1), 266(1), 155(4), 113(9), 85(57), 57(100)
8	tricosanoic acid methyl ester	27.901	368(40), 325(10), 269(4), 199(4), 185(3), 143(20), 87(70), 74(100)
9	8-hexyl pentadecane	28.901	296(1), 266(1), 196(13), 127(6), 85(44), 43(100)
10	tetracosanoic acid methyl ester	29.523	382(38), 339(10), 283(3), 199(4), 185(4), 143(21), 87(79), 74(100)
11	docosane	30.572	310(1), 266(1), 169(3), 127(8), 85(57), 57(100)
12	pentatriacontane	32.506	492(ND)*, 409(1), 338(1), 295(1), 268(1), 211(1), 169(1), 127(4), 85(41), 57(100)
13	hexatriacontane	34.620	506(ND)*, 310(1), 281(1), 239(1), 211(1), 183(1), 141(1), 113(6), 71(59), 57(100)
14	eicosane	37.440	282(8), 254(1), 197(2), 141(5), 99(14), 57(100)
15	hexacosane	40.358	366(6), 281(10), 238(1), 183(3), 141(5), 99(15), 57(100)
16	hentriacontane	42.539	436(1), 379(1), 253(1), 183(1), 141(4), 99(13), 57(100)
17	stigmasta-5,23-dien 3- $\beta$ -ol	45.576	412(49), 351(19), 314(29), 255(44), 213(19), 133(37), 97(44), 55(100)

\*ND: not detected

결과 분자량이  $m/z$  410에서 나타났으므로 이 화합물은 hexacosanoic acid methyl ester로 동정하였다. 직접 표준품과 혼용하여도 음점 강하가 없었다

화합물 III의 구조 - 이 화합물은 Liebermann Burchard (이하 LB) test에서 처음에는 자 주색이었으나 방치하였을 때 청색으로 변화하고 IR spectrum에서  $3400\text{ cm}^{-1}$ 에서 OH signal을,  $1000\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ 에서 glycoside bond의 흡수 peak를 나타내었으므로 이 화합물은 sterol 배당체로 추정할 수 있다. 이 화합물은 산 가수분해에 의해서 음점  $128\sim 131^\circ$ 의 genin과 D-glucose를 얻었다. Genin의  $^{13}\text{C-NMR}$  spectrum은 이미 알려져 있는  $\beta$ -sitosterol의 spectral data<sup>26)</sup>와 비교하여 보면 아주 잘 일치함을 알 수 있었다. 따라서 genin은  $\beta$ -sitosterol로 동정하였으며 표준

품과 혼용하여도 음점 강하가 없었다. 화합물 III의  $^1\text{H-NMR}$  spectrum을 보면  $\delta 4.99$ 에서  $J$ 치 7.7 Hz의 doublet는 D-glucose의 anomeric proton이  $\beta$ -결합하고 있음을 시사하고 또한  $^{13}\text{C-NMR}$  spectrum에 나타난 당부의 chemical shift치는  $\beta$ -D-glucopyranoside의 문헌치와 일치하였으므로 이 화합물은  $\beta$ -sitosterol에 D-glucose가  $\beta$ -결합으로 된  $\beta$ -sitosterol- $\beta$ -D-glucopyranoside로 동정하였다.

화합물 IV의 구조 - 이 화합물은 LB test에서 자주색, Molisch test에서 양성을 나타내고 산 가수분해에 의해서 diosgenin과 D-glucuronic acid, L-rhamnose로 분해된다. 이와 같은 결과들은 화합물 IV가 diosgenin 배당체임을 시사하고 있다. 이 화합물의  $^1\text{H-NMR}$  spectrum을 보면 diosgenin에 상응하는  $\delta 0.77$ 과  $\delta 1.00$ 에서 각각 두개

**Table 2.**  $^{13}\text{C}$ -NMR spectral data for compound IV and related compound in pyridine- $d_5$ 

	IV	A <sup>a</sup>	IV	A		
Aglycone C-	1	37.53	37.5	C- 15	32.31	32.3
	2	30.02	30.0	16	81.18	81.2
	3	77.43	76.4	17	62.99	62.9
	4	38.94	38.8	18	16.36	16.4
	5	140.99	140.9	19	19.44	19.5
	6	121.61	121.8	20	42.04	42.0
	7	32.47	32.5	21	15.05	15.1
	8	31.83	32.1	22	109.26	109.3
	9	50.38	50.3	23	31.83	32.1
	10	37.22	37.1	24	29.31	29.3
	11	21.15	21.1	25	30.64	30.6
	12	39.93	39.8	26	66.91	66.9
	13	40.54	40.5	27	17.33	17.4
	14	56.70	56.7			
Sugar moiety	1'	100.20	99.8	1''	102.01	102.1
	2'	78.89	79.0	2''	72.76	72.7
	3'	77.43	77.5	3''	72.38	72.3
	4'	73.97	73.7	4''	74.14	74.1
	5'	78.11	78.0	5''	69.43	69.5
	6'	- <sup>b</sup>	176.2	6''	18.66	18.7

<sup>a</sup>3-O- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-(1-2)- $\beta$ -D-glucuronopyranosyl diosgenin

<sup>b</sup>Not detected

의 angular methyl signal을,  $\delta$  0.65와  $\delta$  1.77에서  $J$ 치 4.99 Hz와 6.3 Hz의 doublet로 methyl signal을, 그리고  $\delta$  5.29에서  $J$ 치 3.4 Hz의 doublet로 olefinic proton이 나타나며, 당부에 기인하는 2개의 anomeric proton이  $\delta$  4.79에서  $J$ 치 7.13 Hz의 doublet와 6.09에서 broad singlet로서 나타나며 L-rhamnose methyl signal이  $\delta$  1.09에서  $J$ 치 6.87 Hz로서 나타난다. 이상의 결과는 한 분자의 D-glucuronic acid와 L-rhamnose가 diosgenin의 3번 위치에 결합하고 있으며 이와 같은 사실은 FAB-MS spectrum에서 나타난  $m/z$  760 ( $M^+ + Na + H$ ) peak의 존재로서도 입증할 수 있다. Disaccharide의 결합양식은 糖部の  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum의 검토에 의해서 1 $\rightarrow$ 2 결합되어 있음을 확인할 수 있다. 즉 일반적으로 glycosylation 되면 결합 부위의 탄소는 저자장 shift하고 인접

한 탄소는 고자장 shift된다고 한다.<sup>27)</sup> Table 2에서 보는 바와 같이 sugar carbon region에 나타나는 signal 등은 이미 잘 알려져 있는 3-O- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ -D-glucuronopyranosyl diosgenin<sup>9)</sup>과 일치하며 특히 말단 L-rhamnose에 기인하는 signal은 methyl- $\alpha$ -L-rhamnopyranoside<sup>28)</sup>의 signal과 잘 일치하는 것을 볼 수 있다. 따라서 화합물 IV의 구조는 3-O- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ -D-glucuronopyranosyl diosgenin으로 동정하였으며 이 화합물은 *Solanum lyratum*의 지상부에서 이미 diosgenin과 yamogenin의 혼합물로서 발표한 바 있으나 이번에 순수하게 단리하였다.

화합물 V의 구조 - 이 화합물은 용점 184~5°C의 황색 침상 결정으로서 flavonoid 정색반응인 Mg/HCl과 Zn/HCl test에서 양성을 나타내고 Molisch test에서도 양성을 나타내었다. 이 화합물은 산 가수분해에 의해서 quercetin, D-glucose, L-rhamnose로 분해된다. 이 화합물의  $^1\text{H}$ -NMR spectrum에서 단지 두 개의 anomeric proton이 나타났으므로 한 분자의 당이 genin에 결합하고 있다. 이 화합물의 UV spectrum을 보면 355~360 nm 사이의 band I에서 나타난 3번 위치에 치환된 flavonol 화합물임을 시사한다.<sup>29)</sup>  $\text{AlCl}_3$  또는  $\text{AlCl}_3 + \text{HCl}$  존재 하에서 band I, 그리고 NaOAc 존재 하에서 band II가 장파장 shift된 것으로 유리상태의 5-OH기와 7-OH기가 있으며 NaOMe 존재 하에서 intensity가 감소되지 않는다는 사실은 유리상태의 4'-OH기가 있음을 나타낸다.<sup>29)</sup> 이상과 같은 사실로부터 두 당은 quercetin 3번 위치에 결합하고 있음을 시사한다. Disaccharide의 결합양식은  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum을 이미 알려져 있는 rutin<sup>30)</sup>과 비교하였을 때 완전히 일치하였으므로 L-rhamnose가 D-glucose의 6번 탄소에 결합한(1 $\rightarrow$ 6)결합으로 결정하였다. 따라서 이 화합물은 3-O- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)- $\beta$ -D-glucopyranosyl quercetin (rutin)으로 결정하였다.

항산화 효과 - 식품속에 함유되어 있는 지방산 (특히 다가 불포화 지방산)은 공기 중의 산소에 의해 산화되어 과산화물을 생성하기가 쉽다.

이 과산화물은 다시 휘발성 carbonyl 화합물, 중합체 또는 활성산소라디칼종과 같은 여러가지 화합물로 변하게 되어 식품에서 산패와 변패를 가져오게 된다. 지질 과산화 과정은 매우 복잡하며 여러가지 요인들이 작용하게 되고 이를 방지하기 위해서는 각각의 식품의 특성에 적합한 기술과 방법이 필요하다. 가장 효과적인 방법은 산소 가스를 없애면서 포장하거나 항산화제를 사용하는 것이다. 현재 식품의 포장기술과 산소 가스를 제거하는 기술은 괄목할 성과를 거두었으나 인체에 유해하지 않은 항산화제는 아직까지 개발되고 있지 않다. 지난 반세기동안 BHA, BHT와 같은 합성 항산화제가 사용되어 왔지만 발암성과 같은 유해성 문제가 대두되고 있어 tocopherol과 같은 천연 항산화제의 사용이 날로 증가하고 있다. 그러나 tocopherol은 BHA나 BHT에 비하여 효과가 약하고 고가이기 때문에 새로운 천연 항산화제의 개발 필요성이 요청되고 있다. 지금까지 식품 속에 함유되어 있는 유지의 산패를 방지하기 위한 천연 항산화제는 식물, 조류 그리고 미생물 대사산물들에 대해서 알려져 있지만 아직까지 이상적인 항산화제는 개발되고 있지 않다. 해양 천연물을 비롯한 천연물의 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH) radical 소거 효과를 검색하여 새로운 천연 항산화제의 개발 가능성을 제시하고자 하였으며 수 십종 이상의 천연물의 MeOH extract에 대해서 그 효과를 검색하는 과정에서 배풍등의 MeOH extract의 현저한 효과가 인정되었다. Table 3에서 보는 바와 같이 배풍등의 MeOH 추출물은 DPPH radical의 50% 소거 효과를 나타내는 농도는 172.7  $\mu\text{g}$ 이었다. 비교 대조군으로서 첨가한 ascorbic acid와 BHT의 50% 억제 농도는 각각 8.1  $\mu\text{g}$ 과 9.5  $\mu\text{g}$ 이었다. 배풍등의 MeOH extract가 나타내는 항산화 효과를 담당하고 있는 물질을 동정하기 위하여 MeOH 추출물을 hexane, chloroform, ethylacetate, butanol 및 물층으로 분획하여 DPPH radical의 50% 억제 농도를 검토하였다.

Table 3에서 나타나 있듯이 hexane,  $\text{CHCl}_3$ , 물 분획에서는 다소 효과가 줄어들었으나 EtOAc 및 BuOH 분획물에서는 MeOH추출물보다 현저히 낮은 농도에서 그 효과가 나타났다.

**Table 3.** Effects of methanol extract and their fraction on DPPH

Samples	50% reduc. <sup>a)</sup> ( $\mu\text{g}$ )
MeOH ext.	172.7
Hexane ext.	279.8
$\text{CHCl}_3$ ext.	130.4
EtOAc ext.	21.2
BuOH ext.	67.0
$\text{H}_2\text{O}$ ext.	331.7
Vitamin C	8.1
BHT	9.5

<sup>a)</sup>Amount required for reduction of DPPH after 30 min.

**Table 4.** Effects of isolated compounds and quercetin on DPPH

Compounds	50% reduc. <sup>a)</sup> ( $\mu\text{g}$ )
$\beta$ -Sitosterol- $\beta$ -D-glucoside	320 <
Diosgenin 3-O- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-(1->2)- $\beta$ -D-glucuronopyranoside	320 <
Rutin	6.3
Quercetin	5.0

<sup>a)</sup>Amount required for 50% reduction of DPPH after 30 min

활성 성분을 찾기 위하여 EtOAc 및 BuOH 분획물로부터 분리하여 동정된 steroidal saponin과 rutin에 대한 항산화 효과를 검토한 결과는 Table 4와 같다.

Sterol 배당체와 steroidal saponin은 320  $\mu\text{g}$ 이상 농도에서도 그 효과가 없었으나 BuOH 분획물에서 분리한 rutin은 6.3  $\mu\text{g}$ 의 아주 낮은 농도에서 그 효과가 나타났다. 대조군의 ascorbic acid 및 BHT와 비교하여 보았을 때 그 효과는 거의 같았다. Rutin을 가수분해하여 얻은 genin인 quercetin은 그 보다 훨씬 낮은 농도에서 항산화 효과를 나타냈다. 여러가지 flavonoid들에 대한 항산화 활성은 잘 알려져 있다. 특히 Flavonol계 화합물들에 대해서는 hydroxyl기와 항산화 효과 사이에는 상관관계가 있다고 알려져 있다.<sup>31)</sup> Flavonol계 화합물 중에서 quercetin이

가장 효과가 현저하였으며<sup>32)</sup>, 또한 methyl quercetin과 quercetin glycoside들도 현저한 효과를 나타낸다고 알려져 있다.<sup>33,34)</sup> 이상의 결과를 종합하여 보면 배풍등의 항산화 활성성분은 대체적으로 EtOAc와 BuOH분획물에서 넓게 분포되어 있음을 확인할 수 있으며 BuOH분획물에서 순수 단리한 rutin은 배풍등의 항산화 활성을 나타내는 성분 중의 하나임을 증명하였다.

(1995년 3월 18일 접수)

### 참고문헌

- 김재길: 원색천연물대사전(상), 남산당, p. 151 (1984).
- 上海科學技術出版社 小學館編: 中藥大辭典 제3권, 小學館, p. 2103-2104 (1985).
- 이창복: 대한식물도감, 향문사, p. 665 (1985).
- 이춘녕, 안학수: 한국식물도감, 범학사, p.174 (1965).
- 赤松金芳: 和漢藥, 醫齒藥出版社, p. 137-138 (1980).
- Murakami, K., Saijo, R., Nohara, T. and Tomimatsu, T.: Studies on the constituents of *Solanum* plants. I. On the constituents of the stem parts of *Solanum lylatum* Thunb. *Yakugaku Zasshi*, **101**(3), 275-279 (1981).
- Murakami, K., Ezima, H., Takaish, Y., Takeda, Y., Fujita, T., Sato, A., Nagayama, T. and Nohara, T.: Studies on the constituents of *Solanum* plants.V. The constituents of *S. lylatum* Thunb. II. *Chem. Pharm. Bull.*, **33**(1), 67-73 (1985).
- Yahara, S., Murakami, N., Yamasaki, M., Hamada, T., Kinjo, J.E. and Nohara, T.: A furostanol glucuronide from *Solanum lyratum*. *Phytochemistry*, **24**(11), 2748-2750 (1985).
- Yahara, S., Morooka, M., Ikeda, M., Yamasaki, M. and Nohara, T.: Two new steroidal glucuronides from *Solanum lyratum*, II-1. *Planta Med.*, **6**, 496-498 (1986).
- Yahara, S., Ohtsuka, M., Nakano, K. and Nohara, T.: Studies on the constituents of solanaceous plants.XIII. A new steroidal glucuronide from Chinese *Solanum lyratum*. *Chem. Pharm. Bull.*, **37**(7), 1802-1804 (1989).
- Yu, S.M., Kim, H.J., Woo, E.R. and Park, H.K.: Some sesquiterpenoids and 5 $\alpha$ ,8 $\beta$ -epidioxysterols from *Solanum lyratum*. *Arch. Pharm. Res.*, **17**(1), 1-4 (1994).
- Wang, K.R., Zhao, Y.L., Wang, D.S. and Zhao, M.L.: Effects of traditional Chinese herbs, toad tincture and adenosine 3',5', cAMP on Ehrlich ascites tumor cells in mice. *Chin. Med. J.*, **95**(7), 527-532 (1982)
- Kosuge, T., Yokota, M., Sugiyama, K., Yamamoto, T., Ni, M.Y. and Yan, S.C.: Studies on antitumor activities and antitumor principles of Chinese herbs.I. Antitumor activities of Chinese herbs. *Yakugaku Zasshi*, **105**(8), 791-795 (1985).
- Sato, A.: Studies on anti-tumor activity of crude drugs.I. The effects of aqueous extracts of some crude drugs in short term screening test (1). *Yakugaku Zasshi*, **109**(6),407-423 (1989).
- Sato, A.: Studies on anti-tumor activity of crude drugs.II. The effects of aqueous extracts of some crude drugs in short term screening test(2). *Yakugaku Zasshi*, **110**(2), 144-154 (1990).
- Sato, A.: Cancer chemotherapy with oriental medicine. I. Antitumor activity of crude drugs with human tissue cultures in *in vitro* screening. *Int. J. Orient Med.*, **15**(4), 171-183 (1990).
- Aust, S.D. and Sringen, B.A.: The role of ion in enzymatic lipid peroxidation. In "Free radicals in biology", Pryor, W.A. (ed.), Academic Press, Orlando, vol. 5, chap. 1 (1982).
- Harman, D.: The free-radical theory of aging. In "Free radicals in biology", Pryor, W.A.(ed.), Academic Press, Orlando, vol.5, chap. 8(1982).
- Cutler, R.G.: Antioxidants, aging, and longevity. In "Free radicals in biology", (Pryor, W.A.(ed.), Academic Press, Orlando, vol. 6, chap. 11 (1984).
- Yagi, K.: Lipid peroxides and human disease. *Chem. Phys. Lipids*, **45**, 337-341 (1987).
- Branen, A.L.: Toxicology and biochemistry of butylated hydroxy anisole and butylated hydroxy toluene. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **52**, 59-63 (1975).
- Ito, N., Fukushima, S., Hasegawa, A., Shibata, M. and Ogiso, T.: Carcinogenicity of butylated hydroxy anisole in F344 rats. *J. Natl. Cancer*



- Inst.*, **70**, 343-347 (1983).
23. 최재수, 박혜진, 이지현, 양한석: 천연물 및 해양 천연물로 부터 항산화제의 검색과 그 활성 성분. 제41회 대한약학회 학술대회, p.183 (1992).
  24. Blois, M.S.: Antioxidant determinations by the use of a stable free radical. *Nature*, **181**, 1199-1200 (1958).
  25. Yoshida, T., Mori, K., Hatano, T., Okumura, T., Uehara, I., Komage, K., Fujita, Y. and Okuda, T.: Studies on inhibition mechanism of antioxidation by tannins and flavonoids. V. Radical-scavenging effects of tannins and related polyphenols on 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl radical. *Chem. Pharm. Bull.*, **37**(7), 1919-1921 (1989).
  26. Chang, I.M., Yun(Choi), H.S. and Yamasaki, K.: Revision of  $^{13}\text{C}$ -NMR assignments of  $\beta$ -sitosterol and  $\beta$ -sitosteryl-3-O- $\beta$ -D-glucopyranoside isolated from *Plantago asiatica* seed. *Kor. J. Pharmacogn.*, **12**, 12-14 (1981).
  27. Ushi, T., Yamaoka, N., Matsuda, K., Tuzimura, K., Sugiyama, H. and Seto, S.:  $^{13}\text{C}$  Nuclear magnetic resonance spectrum of glucobioses, glucotrioses and glucans. *JCS(Perkin D)*, 2425 (1973).
  28. Gorin, P.A.J. and Mazurek, K.: Further studies on the assignment of signals in  $^{13}\text{C}$  magnetic resonance spectra of aldoses and derived methyl glycosides. *Can. J. Chem.*, **53**, 1212 (1975).
  29. Mabry, T.J., Markham, K.R. and Thomas, M.B.: "The systematic identification of flavonoids", Springer, N.Y. (1970).
  30. Harborne, J.B. and Mabry, T.J.: *The flavonoids. Advances in research*, Chapman and Hall, p.102 (1982).
  31. Pratt, D.E.: Role of flavones and related compounds in retarding lipid-oxidative flavor changes in foods. In "Phenolic, sulfur and nitrogen compounds in food flavors", Charalambous, G. and Katz, I.(eds.), American Chemical Society, Washington, DC (1976).
  32. Torel, J., Cillard, J. and Cillard, P.: Antioxidant activity of flavonoids and reactivity with peroxy radical. *Phytochemistry*, **25**, 383-385 (1986).
  33. Miura, K. and Nakatani, N.: Antioxidative activity of flavonoids from Thyme (*Thymus vulgaris* L.). *Agric. Biol. Chem.*, **53**, 3043-3045 (1989).
  34. Takahama, U.: Suppression of lipid peroxidation by quercetin and its glycosides in illuminated spinach chloroplasts. In "Oxygen radicals in chemistry and biology", Bors, W., Saran, M., and Tait, D. (eds.), de Gruyter, Berlin (1984).