

비름으로부터 Rutin의 분리

김영희*

상지대학교 이공과대학

Isolation of rutin from *Amaranthus mangostanus*

Young Hee Kim*

College of Science and Engineering, Sangji University, Wonju 220-702, Korea

Abstract – From the whole plants of *Amaranthus mangostanus* L., rutin was isolated and identified by means of chemical and spectroscopic methods. This is the first isolation of rutin from this plant.

Key words – *Amaranthus mangostanus* L., Amaranthaceae, rutin

비름(*Amaranthus mangostanus* L., Amaranthaceae)은 집 근처에서 자라는 일년초로서 높이가 1 m에 달하며 굵은 가지가 뻗는다. 잎은 호생하고 녹색이며 사각상 넓은 난형 또는 삼각상 넓은 난형이고 길이 4 ~ 12 cm, 나비 2~7 cm로서 가장자리에 톱니가 없으며, 열매는 타원형으로 꽃받침보다 짧고 옆으로 뚜껍처럼 갈라지며 흑갈색 윤채가 있는 종자가 1개씩 들어있다. 채소로 간혹 심기도 하고 어린 순을 나물로 하며 민간에서 이질에 사용하기도 한다.¹⁾

이 식물의 지상부에는 예비실험 결과 alkaloid, flavonoid, iridoid 및 steroid 등이 존재하지 않으나 saponin은 존재한다고 보고²⁾ 되어 있는 것 이외에는 화학적 및 생물학적 연구가 전혀 보고되지 않은 식물이므로 이 식물의 화학적 성분을 구명하고자 본 연구에 착수하였다.

재료 및 방법

실험기기 – 용점은 Mitamura-Riken 미량용점측정기를 사용하여 측정하였으며 보정하지 않았다. IR spectrum은 Beckman 18-A spectrophotometer를 사용하여 KBr법으로 측정하였으며, UV spectrum은 Beckman DB-G grating spectrophotometer를 사용하여 측정하였다. NMR spectrum은 TMS를 내부표준물질로 하여 Varian Gemini 2000(300 MHz) spec-

trometer를 사용하여 측정하였다. TLC는 Merck 60 F₂₅₄ precoated plate를 사용하여 실험하였다.

실험재료 – 1995년 10월에 서울 근교에서 채집하여 건조하여 사용하였다. 실험에 사용된 식물재료는 서울대학교 천연물과학연구소 서영배 교수의 감정을 받았다.

추출 및 분획 – 건조한 비름(500 g)을 MeOH로 추출하여 얻은 엑스에 물을 가하여 hexane, CHCl₃, EtOAc 및 BuOH로 순차적으로 분획하여 얻은 분획물들을 농축하여 각각 11.1 g, 1.8 g, 2.4 g 및 21.8 g을 얻었다. 이 중 EtOAc 분획 2.4 g을 실리카겔 칼럼(Merck, No. 7735)에 걸고 불포화 EtOAc로 용출시켜 얻은 소분획 10을 MeOH로 재결정을 반복하여 TLC상에서 순수한 황색의 물질 44 mg을 얻었다. mp 185~189°; IR, ν_{\max}^{KBr} 3420(OH), 1650 (α,β -unsaturated C=O), 1600, 1500, 1440 (aromatic C=C), 1350, 1295, 1190, 1100~1000 (glycosidic C-O), 870, 800 cm⁻¹; UV, λ_{\max} (MeOH) 260(log ϵ 4.35), 268(sh, 4.34), 300(sh, 4.00), 365(4.28)nm; λ_{\max} (MeONa) 273(log ϵ 4.45), 333(4.03), 415(4.44) nm; λ_{\max} (AlCl₃) 275(log ϵ 4.46), 302(sh, 3.96), 437 (4.47) nm; λ_{\max} (AlCl₃+HCl) 270(log ϵ 4.39), 302(sh, 3.98), 365(sh, 4.21), 402(4.27)nm; λ_{\max} (NaOAc) 272 (log ϵ 4.41), 325(4.04), 405(4.32)nm; λ_{\max} (NaOAc+H₃BO₃) 264(log ϵ 4.47), 398(sh, 3.94), 387(4.37) nm; ¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆) δ : 0.97(3H, d, J=6Hz, Rha CH₃), 4.39(1H, br s, Rha H-1), 5.35(1H,

*교신저자 : Fax : 033-730-0610

d, $J=8\text{Hz}$, Glc H-1), 6.18(1H, d, $J=1.8\text{Hz}$, H-6), 6.36(1H, d, $J=1.8\text{Hz}$, H-8), 6.83(1H, d, $J=8\text{Hz}$, H-5), 7.51(1H, br s, H-2'), 7.52(1H, br d, $J=8\text{Hz}$, H-6'), 9.20(1H, br s, OH), 9.69(1H, br s, OH), 10.85(1H, br s, OH), 12.59(1H, s, 5-OH); $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 17.9(C-6''), 67.2 (C-6''), 68.5(C-5''), 70.2(C-4''), 71.6(C-2''), 70.8 (C-3''), 72.1(C-4''), 74.3(C-2''), 76.2(C-5''), 76.7 (C-3''), 93.9(C-8), 99.0(C-6), 101.0(C-1''), 101.5 (C-1''), 104.3 (C-10), 115.5(C-2'), 116.6(C-5'), 121.5 (C-1'), 121.9 (C-6'), 133.6(C-3), 145.1(C-3'), 148.8 (C-4'), 156.8 (C-2), 157.0(C-9), 161.6(C-5), 164.5 (C-7), 177.8(C-4).

산기수분해 - 검체 16 mg을 5% $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 용액 중에서 1시간 동안 가열하여 농축하고 물을 가하여 석출하는 침전을 여과하고 여액은 BaCO_3 로 중화하였다. 중화 후 농축하여 TLC로 표준품과 같이 전개(용매: $\text{CHCl}_3\text{-MeOH-H}_2\text{O}=52:28:5$)시켜 glucose와 rhamnose를 각각 확인하였다. Aglycone은 quercetin임을 표준품과 비교하여 직접 확인하였다.

결과 및 고찰

분리한 화합물은 Shonoda test에 양성반응을 나타내며, IR spectrum에서 3420 cm^{-1} 에서 OH기가, 1650 cm^{-1} 에서 α,β -unsaturated C=O, 1600, 1500 및 1440 cm^{-1} 에서 aromatic C=C, $1100\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ 에서 glycosidic C-O로 추정되는 band들이 나타나는 것으로 보아 flavonoid glycoside로 추정되었다. 이와 같은 추정은 이 화합물의 UV spectrum을 통하여 더욱 확실하게 알 수 있었다. 즉 band I의 peak가 365 nm에서 나타나는 것으로 보아 flavonol glycoside로 추정되었으며, CH_3ONa 에 의하여 band I의 peak가 415 nm로 장파장 이동하고 강도가 증가하므로 4' 위치에 OH기가 존재함을 추정할 수 있었다. 또한 NaOAc를 가하면 band II의 peak가 12 nm 단파장 이동하므로 7위치에도 OH기가 존재함을 보여 주었다. NaOAc 및 H_3BO_3 에 의해 band I의 peak가 22 nm 장파장 이동하므로 ortho dihydroxyl기가 존재함을 추정할 수 있으며, AlCl_3 에 의해 band I의 peak가 72 nm 장파장 이동하고 이 band I의 peak는 산에 의해 37 nm 장파장 이동하였으므로 5 위치에 OH기가 있음을 알았다. 따라서 5,7,3',4' 위치에 free hydroxyl기가 존재하는 flavonol계 화합물로 추정되었으며,³⁾ 이와 같은 추

정은 이 화합물을 산기수분해하면 quercetin이 확인되므로 확실하게 증명할 수 있었다. 또한 당은 glucose와 rhamnose가 확인되므로 이들 당은 quercetin의 3 위치에 결합되어 있음을 알 수 있다. 이상의 결과는 이 화합물의 NMR spectrum에 의해 확인할 수 있었다. $^1\text{H-NMR}$ spectrum을 보면 quercetin의 H-6, 8, 2', 5' 및 6' proton signal들이 나타나며, glucose의 anomeric proton이 δ 5.35에서 $J=8\text{Hz}$ 의 doublet로, rhamnose의 anomeric proton이 δ 4.39에서 broad singlet로 나타나므로 각각 β 및 α 결합을 하고 있음을 보여주며, 각각의 chemical shift 값으로 보아 glucose가 quercetin의 3-OH에 직접 결합되어 있으며 rhamnose가 이 glucose에 결합되어 있음을 알 수 있었다.³⁾ 이들 두 당사이의 결합위치를 결정하기 위하여 이 화합물의 $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum을 측정하고 이로부터 이들 당은 rutinose임을 알았다. 즉 glucose의 C-6의 chemical shift가 methyl β -D-glucopyranoside의 값(δ 61.9)보다 5.3 ppm 저자장 이동하여 δ 67.2에서 나타나고 있으므로 rhamnose는 glucose의 C-6 위치에 결합되어 있는 rutinose임을 증명할 수 있었다.⁴⁾ 따라서 이 화합물은 quercetin 3-O- α -L-rhamnopyranosyl(1 \rightarrow 6)- β -D-glucopyranoside 즉 rutin임을 증명할 수 있었다.

이 화합물은 식물에 광범위하게 널리 분포되어 있는 화합물중의 하나이나 이 식물로부터는 처음으로 그 존재가 확인되었으며, 이 물질의 다양한 생물활성⁵⁾으로 미루어 식용으로 상용함은 매우 유용⁶⁾하다고 사료된다.

인용문헌

1. 이창복 (1989) 대한식물도감, 320, 향문사, 서울.
2. 지형준, 이숙연 (1981) 한국약용식물의 화학성분검색 (III), 생약학회지, 12(1), 15-18.
3. Mabry, T. J., Markham, K. R. and Thomas, M. B. (1970) The Systematic Identification of Flavonoids, Springer-Verlag, Berlin.
4. Markham, K. R. and Chari, V. M. (1982) Carbon-13 NMR Spectroscopy of Flavonoids. in Harborne, J. B. and Mabry, T. J. (ed.), The Flavonoids, 19-134, Chapman and Hall, London.
5. Duke, J. A. (1992) Handbook of Phytochemicals and Their Activities. 146, CRC Press, Boca Raton, Florida.
6. Deschner, E. E. (1992) Dietary Quercetin and Rutin,

Inhibitors of Experimental Colonic Neoplasia, in Huang, M.-T., Ho, C.-T. and Lee, C. Y. (ed.), Phenolic Compounds in Food and their Effects on Health II, 265-268, American Chemical Society,

Washington, DC.

(2000년 5월 3일 접수)