

순무(*Brassica campestris ssp rapa*) 뿌리의 화학성분

김정숙 · 최연희 · 서지희 · 이정원 · 김영섭 · 유시용 · 강종성¹ · 김영균² · 김성훈^{3*}
한국화학연구원, ¹충남대학교 약학대학, ²국민대학교 삼림과학대학, ³경희대학교 동서의학대학원

Chemical Constituents from the Root of *Brassica campestris ssp rapa*

Jung Sook Kim, Yeon Hee Choi, Jee Hee Seo, Jung Won Lee, Young Sup Kim, Shi Yong Ryu,
Jong Seong Kang¹, Young Kyoon Kim², and Sung-Hoon Kim^{3*}

Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 305-606, Korea

¹College of Pharmacy, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

²College of Forest Science, Kookmin University, Seoul 136-702, Korea

³Graduate School of East-West Medical Science, Kyunghee University, Yongin 449-701, Korea

Abstract – Twelve constituents were isolated from the MeOH extract of the root of *Brassica campestris* L. ssp *rapa*. They were identified as linoleic acid methylester (1), palmitic acid (2), β -sitosterol (3), 1-methoxyindole-3-acetonitrile (4), indole-3-acetonitrile (5), linolenic acid (6), goitrin (7), 4-hydroxycinnamyl alcohol (8), coniferyl alcohol (9), *p*-coumaroylglucose (11) and feruloylglucose (12), on the basis of spectral data respectively.

Key words – *Brassica campestris* L. ssp *rapa*, fatty acid, β -sitosterol, indole-3-acetonitrile, goitrin, coniferyl alcohol, *p*-coumaroylglucose, isothiocyanate, glucosinolate

순무(*Brassica campestris* L. ssp *rapa* Metzg : turnip, 蕪菁, 蔓菁)는 십자화과(배추과; Cruciferae)에 속하는 두해살이풀로서 뿌리와 잎을 식용하는 채소이다. 여름철에 파종하면 가을에 발아하여 뿌리에서 잎이 무성히 나며 뿌리는 비대해진다. 월동한 다음해 봄에 꽃줄기가 높이 1.5 m 정도로 자란 후 노란 십자꽃이 핀다. 원산지는 중앙아시아와 유럽 남부지방이며 기원은 지중해연안에 자생하는 잡초 유채(油菜, *Brassica campestris* L.)라고 알려져 있다. 우리나라에 도입된 시기는 정확히 알 수 없으나 고려 중엽에 가포육영이라는 시속에 순무를 재료로 한 김치가 우리나라 문헌상 최초로 등장한다.¹⁾ 현재 우리나라에서는 강화도 등지에서 특산물로 널리 재배되고 있으며 주로 김치의 원료로 활용되고 있다.

순무에 관한 성분연구로는 순무 잎으로부터 분리된 휘발성 isothiocyanate 연구,²⁾ 씨앗으로부터 glucosinolate의 분리, 동정에 관한 연구,³⁾ 가열 전후 순무 중의 glucosinolate 함량의 변화⁴⁾ 등에 관한 연구가 미국, 일본 등지에서 보고

된 바 있으나 국내에서는 순무를 대상으로 연구 보고된 자료는 매우 미진한 실정이다. 한편 본 연구진은 순무 및 순무와 동일한 기원을 갖고 있는 배추, 유채 등의 식물에 함유된 화학성분의 차이를 규명하여 보고자 순무의 지용성 성분군에 대한 성분연구에 착수하였다.

재료 및 방법

실험재료 – 2003년 10월 강화농업협동조합으로부터 구입한 순무의 지상부를 제거한 다음 뿌리부분을 세절하여 3일간 음건시킨 후 7일간 MeOH로 추출하였다.

시약 및 기기 – 본 연구에 사용된 시약은 모두 특급(GR) 및 1급(EP)급 시약을 사용하였으며 지방산표준품은 Aldrich 사로부터 구입하였다. 용점은 Haakebuchler 미량용점 측정기를 이용하여 측정하였으며 측정치는 따로 보정하지 아니하였다. 각종 proton 및 carbon NMR spectra는 Bruker의 AM-300 및 AMX-500을 이용하여 측정하였다.

추출 및 분리 – 습중량 70 kg의 순무 뿌리를 세절하고 3일간 음건한 후 상온에서 7일간 MeOH로 추출하였으며 추출액을 감압 농축하여 조 MeOH 추출물 3 kg을 얻었다. 이

*교신저자(E-mail) : sungkim7@khu.ac.kr
(FAX) : 031-205-1074

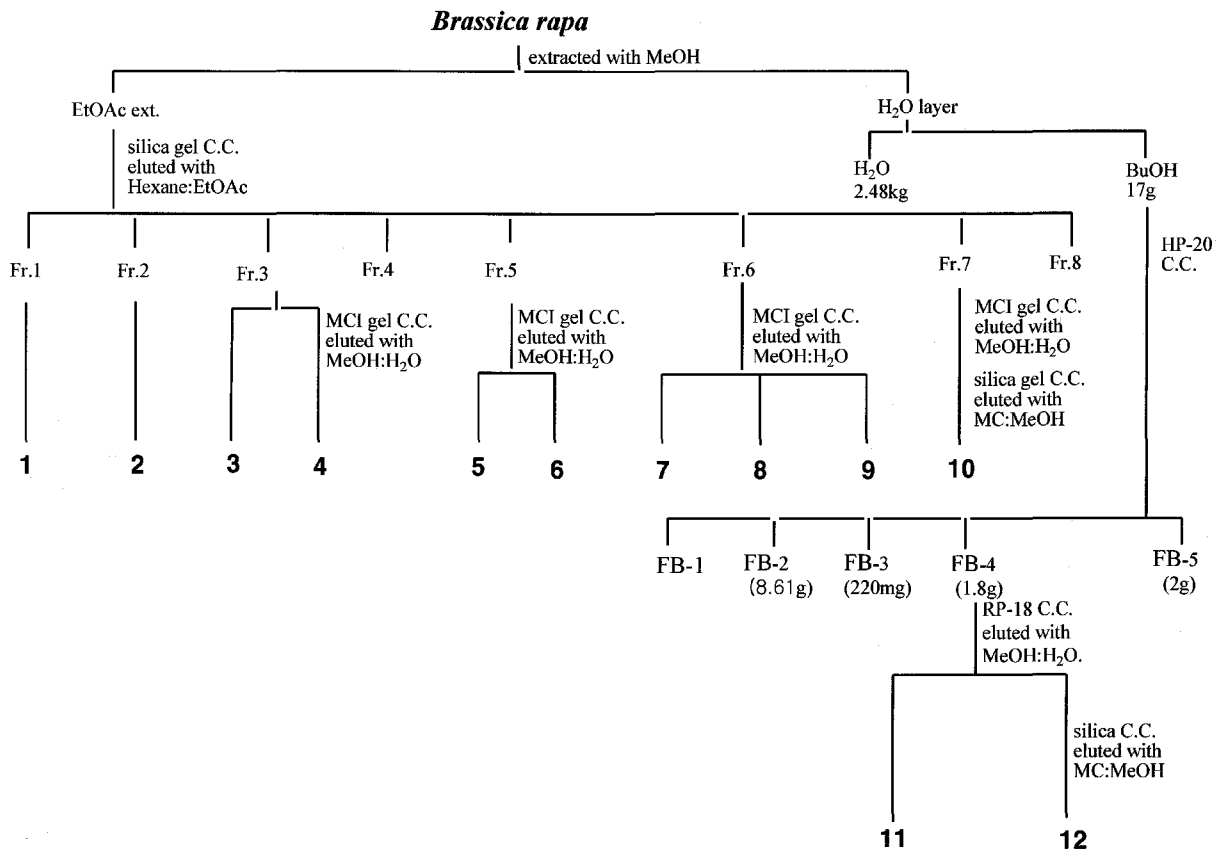
MeOH 추출물을 증류수에 현탁시킨 후 ethylacetate(EtOAc)로 수차례 반복추출하고 추출액을 감압 농축한 결과 EtOAc 가용분획 23 g을 얻었다. 잔류 물층은 butanol(BuOH)로 추출하여 BuOH 가용분획 17 g을 얻었다.

EtOAc층 23 g을 *n*-hexane/EtOAc 혼합용매를 용출용매로 사용하여 기울기용리 방식으로 silica gel column chromatography를 실시하여 Fr. 1 (5.5 g), Fr. 2 (1.8 g), Fr. 3(1.5 g), Fr. 4(0.4 g), Fr. 5 (0.7 g), Fr. 6 (0.9 g), Fr. 7 (8 g) 및 Fr. 8 (8 g) 등 총 8개의 분획으로 나누었다. 이 중 Fr. 1로부터 oil 상태의 화합물 **compound 1** (5.2 g)을 분리하였다. 한편 Fr. 2 (1.8 g)를 *n*-hexane/EtOAc 혼합용매에 방치한 결과 52 mg의 무색분말이 석출되었다(**compound 2**). 또한 Fr. 3 (1.5 g)을 MeOH에 녹여 방치한 결과 무색침상결정 **compound 3** (330 mg)이 석출되었다. **Compound 3**을 여과하고 남은 결정여액은 RP-18 column chromatography (용출용매: MeOH in water 기울기용리방식)를 실시하여 Fr. 321 (30 mg), Fr. 322 (80 mg), Fr. 323 (780 mg)으로 나누었으며 Fr. 322 (80 mg)으로부터 **compound 4** 40 mg을 분리하였다. 또, 같은 방법으로 Fr. 5를 RP-18 column chromatography(용출용매: MeOH in water 기울기용리방식)를 시행하여 Fr. 51

(10 mg), Fr. 52 (5 mg), Fr. 53 (20 mg), Fr. 54 (200 mg), Fr. 55 (110 mg), Fr. 56 (205 mg)으로 나누었다. 이 중 Fr. 53에서 **compound 5** (20 mg)과 Fr. 55에서 **compound 6** (110 mg)을 분리하였다.

한편 Fr. 6 (0.9 g)을 MCI gel column chromatography (용출용매: MeOH in water 기울기용리방식)를 실시한 결과 **compound 7** (100 mg), **compound 8** (48 mg) 및 **compound 9** (10 mg)을 얻었다. 또한 Fr. 7 (8 g)을 RP-18 column chromatography (용출용매: MeOH in water 기울기용리방식) 및 silica gel column chromatography를 반복실시한 결과 무색분말 200 mg(**compound 10**)을 얻었다.

BuOH 가용층 17 g을 Diaion HP-20 column chromatography (H₂O, 40%, 100% MeOH)를 실시하여 FB-1, FB-2 (8.6 g), FB-3 (0.2 g), FB-4 (1.8 g), FB-5 (2 g)으로 분획하였다. 그 중 FB-4 (1.8 g)을 RP-18 column chromatography (용출용매: MeOH in water 기울기용리방식)를 실시하여 정제하고 최종적으로 MeOH 용매 중에서 140 mg의 무색침상결정(**compound 11**)을 분리하였으며 결정여액을 CH₂Cl₂/MeOH 혼합용매를 용출용매로 사용하여 기울기용리방식으로 silica gel column chromatography를 실시하여 28 mg의



Scheme 1. Isolation of compound 1-12 from the MeOH extract of *B. campestris*.

compound 12를 얻었다(Scheme 1).

Compound 1 – colorless oil, $C_{19}H_{34}O_2$, 1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ : 0.90 (3H, t, terminal $-CH_3$), 1.20 ($(CH_2)_n$, m), 1.54 (2H, m), 1.98 (4H, m), 2.22 (2H, t), 2.74 (2H, m), 3.59 (3H, OCH_3), 5.30 (4H, m, H-olefinic protons).

Compound 2 – 무정형분말, mp 63~64°C $C_{16}H_{32}O_2$, 1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ : 0.83 (3H, t, terminal $-CH_3$), 1.18 ($(CH_2)_n$, m), 1.58 (2H, m), 2.30 (2H, t).

Compound 3 – 무색침상결정, mp 138°C, $C_{29}H_{50}O$, 1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ : 0.61 (3H, s, H-18), 0.94 (3H, s, H-19), 3.47 (1H, m, H-3), 5.29 (1H, br s, H-6) ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ : 11.8 (C-29), 11.9 (C-18), 18.8 (C-21), 19.0 (C-27), 19.4 (C-19), 19.8 (C-26), 21.1 (C-11), 23.0 (C-28), 24.3 (C-15), 26.3 (C-23), 28.2 (C-16), 29.1 (C-25), 31.6 (C-2), 31.8 (C-8), 31.9 (C-7), 33.9 (C-22), 36.1 (C-20), 36.5 (C-10), 37.2 (C-1), 39.7 (C-12), 42.3 (C-4), 45.8 (C-13), 50.1 (C-24), 56.0 (C-9), 56.1 (C-17), 56.7 (C-14), 71.8 (C-3), 121.7 (C-6), 140.7 (C-5).

Compound 4 – $C_{11}H_{10}N_2O$, 1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ : 3.69 (2H, s, H-10), 3.98 (3H, s, $-OCH_3$), 7.08 (1H, m), 7.18 (1H, s, H-2), 7.21 (1H, m), 7.37 (1H, d, $J=7.8$ Hz), 7.47 (1H, d, $J=7.8$ Hz) ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ : 14.2 (C-10), 66.0 (OCH_3), 100.2 (C-3), 108.5, 117.8 (CN), 118.2, 120.3, 121.6, 122.3, 123.1, 132.2.

Compound 5 – 무색분말, mp 150~151°C, $C_{10}H_8N_2$, 1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ : 3.78 (2H, s, H-10), 7.12 (1H, s, H-2), 7.15 (2H, m, H-5,6), 7.38 (1H, d, $J=7.9$ Hz), 7.52 (1H, d, $J=7.9$ Hz), 8.35 (NH) ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ : 14.4 (C-10), 104.8 (C-3), 111.5, 118.1 (CN), 120.3(*2), 122.9, 123.2, 125.9 (C-9), 136.3 (C-8).

Compound 6 – Colorless oil, $C_{18}H_{30}O_2$, 1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ : 0.92 (3H, t), 1.24 ($(CH_2)_n$, m), 1.56 (2H, m), 2.02 (4H, m), 2.22 (2H, t), 2.74 (4H, m), 5.30 (6H, m, H-olefinic protons).

Compound 7 – 무색분말, mp 50°C, C_5H_7NOS , 1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ : 3.46 (1H, dd, $J=9.6, 9.6$ Hz, H-4a), 3.85 (1H, dd, $J=9.6, 9.6$ Hz, H-4b), 5.31 (3H, m, H-2', 5), 5.91 (1H, m, H-1'), 7.60 (1H, brs, NH) ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ : 49.1 (C-4), 83.7 (C-5), 120.5 (C-2'), 132.9 (C-1'), 189.5 (C-2).

Compound 8 – $C_9H_{11}O_2$, 1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ : 4.07 (2H, d, $J=5.0$ Hz, H-3'), 6.15 (1H, m, H-2'), 6.42 (1H, d, $J=15.9$ Hz, H-1'), 6.70 (2H, d, $J=8.4$ Hz, H-3,5), 7.23 (2H, d, $J=8.4$ Hz, H-2,6).

Compound 9 – 무색분말, mp 74~75°C, $C_{10}H_{12}O_3$, 1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ : 3.81 (3H, s, OCH_3), 4.22 (2H, d, $J=6$ Hz, H-3'), 6.15 (1H, m, H-2'), 6.45 (1H, d, $J=15.9$ Hz, H-1'), 6.81 (3H, m, aromatic H).

Compound 10 – 무색분말, mp 270~272°C, $C_{35}H_{60}O_6$, 1H -NMR (300 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 0.83 (3H, s, H-18), 0.99 (3H, s, H-19), 4.40 (1H, d, $J=7.7$ Hz, anomeric H), 5.52 (1H, m, H-6).

Compound 11 – 무색분말, 1H -NMR (300 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 3.1~3.6 (6H, m), 5.47 (1H, d, $J=7.8$ Hz, H-1'), 6.40 (1H, d, $J=16$ Hz, H-8), 6.81 (2H, d, $J=8.4$ Hz, H-3,5), 7.58 (2H, d, $J=8.4$ Hz, H-2,6), 7.65 (1H, d, $J=16.0$ Hz, H-7) ^{13}C -NMR (125 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 60.6, 69.5, 72.5, 76.5, 77.9, 94.2 (C-1'), 115.9 (C-3, C-5), 113.6 (C-8), 125.0 (C-1), 130.6 (C-2, C-6), 146.0 (C-7), 160.1 (C-4), 165.4 (C-9).

Compound 12 – 1H -NMR (300 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 2.95~3.68 (6H, Glc H), 3.80 (3H, s, $-OCH_3$), 5.45 (1H, d, $J=7.8$ Hz, H-1'), 6.47 (1H, d, $J=15.8$ Hz, H-8), 6.80 (1H, d, $J=8.2$ Hz, H-5), 7.15 (1H, dd, $J=8.2, 2.2$ Hz, H-6), 7.32 (1H, d, $J=2.2$ Hz, H-2), 7.63 (1H, d, $J=15.8$ Hz, H-7)¹⁵⁾

결과 및 고찰

십자화과 식물 순무(*Brassica campestris* L. ssp *rapa* Metzg : 蕪菁, 蔓菁)의 지상부를 제거한 뿌리(70 Kg)를 음건 후 MeOH로 7일간 추출한 MeOH 추출물을 상법에 따라 증류수에 현탁시킨 후 EtOAc, BuOH 순으로 용매분획하여 본 결과 원시료 습중량 대비 0.03%의 EtOAc 가용분획(23 g)과 원시료 습중량 대비 0.02%의 BuOH 가용분획(17 g)을 얻을 수 있었다. 따라서 순무 뿌리의 MeOH 추출물 중 EtOAc, BuOH 등 유기용매에 이행되는 지용성 성분군은 원시료 중량 대비 0.1% 미만으로 극히 소량만이 존재함을 알 수 있었다. 이 지용성 성분군 즉 EtOAc 가용분획과 BuOH 가용분획을 silica gel column chromatography, RP-18 column chromatography를 반복적으로 실시한 결과 isothiocyanate 화합물 1종(7), 2종의 steroid계 화합물(3, 10), 2종의 indole계 시안화합물(4, 5), 2종의 cinnamic acid 유도체(11, 12), 2종의 cinnamyl alcohol 유도체(8, 9) 및 3종의 지방산 및 그 유도체(1, 2, 6) 등 총 12종의 화합물을 분리하였다. 특히 EtOAc 가용분획의 경우 절반이상이 linoleic acid 등 지방산 혹은 지방산 유도체로 구성되고 있음을 알 수 있었다.

분리된 각 화합물들은 각각의 물리화학적 성상, 1H -NMR 및 ^{13}C -NMR spectral data를 종합 검토하고 표품과 비교하

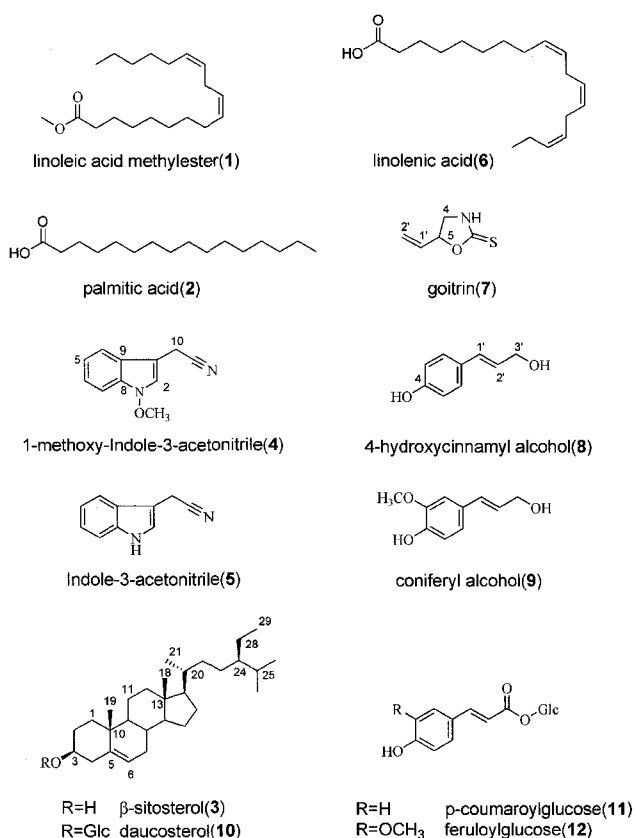


Fig. 1. Structure of compound 1-12 isolated from the extract of *B. campestris*.

여본 결과, 이들은 각각 linoleic acid methylester (1), palmitic acid (2), β-sitosterol (3),^{5,6)} 1-methoxyindole-3-acetonitrile (4),⁷⁾ indole-3-acetonitrile (5),^{8,9)} linolenic acid (6), goitrin (7, 5-vinyl-2-thioxazolidone),¹⁰⁾ 4-hydroxycinnamyl alcohol (8),¹¹⁾ coniferyl alcohol (9),¹¹⁾ daucosterol (10),¹²⁻¹⁴⁾ p-coumaroylglucose (11),¹⁵⁾ feruloylglucose (12)¹⁵⁾으로 동정할 수 있었다(Fig. 1).

1-methoxyindole-3-acetonitrile (4) 및 indole-3-acetonitrile (5)는 배추 및 십자화과 채소류에 널리 함유된 유기황배당체 화합물(glucosinolate)의 분해산물로서 glucosinolate가 추출 도중 유기용매에 의하여 혹은 식물세포에 존재하는 효소인 myrosinase의 작용에 의하여 분해된 nitrile 산물로서 항암활성 및 식물성장호르몬으로 작용한다고 알려져 있다.^{16,17)} 또한 goitrin(7, 5-vinyl-2-thioxazolidone) 역시 glucosinolate가 유기용매 혹은 myrosinase의 작용에 의하여 분해된 isothiocyanate 화합물의 유도체로서 순무의 쓴맛을 나타내는 성분의 일종으로서 항균작용을 나타낸다고 보고되고 있다.^{17,18)} 그 외 p-coumaroylglucose (11), feruloylglucose (12) 등은 sinapic acid 등과 함께 십자화과 식물에 널리 분포하는 phenolic acid계 성분으로서 항암활성, 항산

화작용, 소염작용 등 다양한 생리활성을 나타내는 성분으로 알려져 있다.¹⁹⁾

사 사

본 연구는 농촌진흥청의 바이오그린21 연구사업의 연구비지원에 의해 수행되었으며 이에 감사를 드립니다.

인용문헌

1. 강인희(1991) 한국식생활사(제2판), 197: 삼영사.
2. Itoh, H., Yoshida, R., Mizuno, T., Kudo, M., Nikuni, S. and Karki, T. (1984) Study on the contents of volatile isothiocyanate of cultivars of Brassica vegetables. *Report of the National Food Research Institute* **45**: 33-41.
3. Ju, H., Chong, C., Mullin, W. and Bible, B. (1982) Volatile isothiocyanates and nitriles from glucosinolates in rutabaga and turnip. *J. Am. Soc. Horticultural Sci.* **107**: 1050-1054.
4. Sones, K., Heaney, R. and Fenwick, G. (1984) An estimate of the mean daily intake of glucosinolates from cruciferous vegetables in the UK. *J. Sci. Food Agric.* **35**: 712-720.
5. Goad, L. J. and Akihisa, T. (1997) Analysis of sterols. 388. Blackie Academic & Professional. Chapman Hall. London.
6. Rubinsein, I., Goad, J. L., Clague, D. H. A. and Mulheim, J. L. (1976) The 220 MHz NMR spectra of phytosterols. *Phytochemistry* **15**: 195-200.
7. Nomoto, M. and Tamura, S. (1970) *Agric. Biol. Chem.* **34**: 1950.
8. Chowdhury, B. K. and Chakraborty, D. P. (1971) 3-formylindole from *Murraya exotica*. *Phytochemistry* **10**: 481-483.
9. Kenji, M., Mitsuo, T. and Akira, S. (1995) Three sulphur-containing stress metabolites from Japanese radish. *Phytochemistry* **39**: 581-586.
10. Tapper, B. A. and MacGibbon, D. B. (1967) Isolation of (-)-5-allyl-2-thioxazolidone from *Brassica napus* L. *Phytochemistry* **6**: 749-753.
11. Stobart, A. K. and Thomas, D. R. (1968) Chlorophyllase in tissue cultures of *kalanchoë crenata*. *Phytochemistry* **7**: 1963-1972.
12. Xu, Y. N., Kim, J. S., Kang, S. S., Son, K. H., Kim, H. P., Chang, H. W. and Bae, K. H. (2002) Components from the Roots of *Chaenomeles japonica*. *Kor. J. Pharmacogn.* **33**: 267-271.
13. Du, S. J., Pierluigi, G. and Giancarlo, J. (1986) Constituents of Shashen (*Adenophora axilliflora*). *Planta Med.* **52**: 317-320.
14. Gohar, A. A., Olemly, M. M., Sattar, E. A., Said, M. and Niwa, M. (2000) Cardenolides and β-sitosterol glucoside from *Pergularia tomentosa* L. *Nat. Prod. Sci.* **6**: 142-146.
15. Mark, A., Bernards, W. D., Fleming, D. B., Llewellyn, R. P.,

- Xiaolong, Y., Anitta, S. and Guy, L. P. (1999) Biochemical characterization of the suberization-associated anionic peroxidase of potato. *Plant Physiology* **121**: 135-145.
16. Loub, W. D., Wattenberg, L. W. and Davis, D. W. (1975) Aryl hydrocarbon hydroxylase induction in rat tissues by naturally occurring indoles of cruciferous plants. *J Natl Cancer Inst.* **54**(4): 985-988.
17. Maskell, I. and Smithard, R. (1994) Degradation of glucosinolates during *in vitro* incubations of rapeseed meal with myrosinase (EC 3.2.3.1) and with pepsin (EC 3.4.23.1)-hydrochloric acid, and contents of porcine small intestine and caecum. *Br. J. Nutr.* **72**: 455-466.
18. Hashem, F. A. and Saleh, M. M. (1999) Antimicrobial components of some cruciferae plants (*Diplotaxis harra* Forsk. and *Erucaria microcarpa* Boiss.) *Phytother Res.* **13**: 329-332.
19. Stagos, D., Kouris, S. and Kouretas, D. (2004) Plant phenolics protect from bleomycin-induced oxidative stress and mutagenicity in *Salmonella typhimurium* TA102. *Anticancer Res.* **24**: 743-745.

(2004년 8월 20일 접수)