

## 고추나물의 Hypericin 함량

김선희\* · 정영재\*\* · 안준철\*\* · 황 백\*†

\*전남대학교 생물학과, \*\*서남대학교 생명과학과

### Hypericin Contents of *Hypericum erectum* Thunberg

Sun Hee Kim\*, Young Jae Jung\*\*, Jun Cheul Ahn\*\*, and Baik Hwang\*†

\*Dept. of Biology, Chonnam Natl. Univ., Gwanju 500-757, Korea.

\*\*Dept. of Life Sci., Seonam Univ., Namwon 590-170, Korea.

**ABSTRACT :** To explore the Korea native plants to substitute for St. John's wort, which produce hypericin that use commercially for the treatment of mild to moderate depression, hypericin contents of *Hypericum erectum* and *H. ascyron* collected in two mountain of Korea were examined. From TLC and TLC-densitometer analysis of hypericin contents and biosynthetic pattern, hypericin was detected in flower and leaf of *H. erectum*, but not in all organs of *H. ascyron*. The hypericin content of *H. erectum* grown 200 m high hill in Mt. Byoung-pung was higher than that of Mt. Ji-ri 500 m and 1300 m high hill. When the seasonal variation of hypericin contents in *H. erectum* leaf collected from two regions was investigated, leaf collected from both regions on July was higher than other seasons.

**Key words :** hypericin, TLC, TLC-densitometry

## 서 언

고추나물 (*Hypericum erectum* Thunberg)은 측막태좌목 물레나물과 (科)에 속하는 다년생 초본으로 우리나라 뿐만 아니라 일본, 사할린 섬 등지에 분포되어 있다. 고추나물 속 식물은 세계에 약 300종이 분포하고 있고, 우리나라에는 약 12종이 자라며, 전국 각처의 산야지의 약간 습한 곳에서 자생하는데 주로 제주도과 남부 지방에 분포하고 있다. 한방에서는 6, 8월에 식물 전체를 캐서 말린 것을 소연요라고 하며 지혈작용이 있어서 토혈, 코피, 혈변, 월경불순, 외상출혈, 타박상, 종기 등에 처방한다 (Jung *et al.*, 1999). 고추나물에 들어있는 hypericin, pseudohypericin, hyperforin 성분 등은 antidepression에 큰 효과가 있을 뿐만 아니라, 뇌질환, 신장질환, 항암, 항바이러스, 항박테리아 효과 등도 입증되고 있으며, 최근에는 체중감소를 위한 보조식품으로도 그 가능성이 시사되고 있다 (Park *et al.*, 2000). 고추나물과 유사한 종으로 서양에서는 St. John's wort (*Hypericum perforatum*)가 알려져 있다. 성 요한의 풀이라고도 불리는 St. John's wort는 고대부터 우울증을 포함한 여러 질병들을 치료하기 위한 약초로 쓰여 온 식물로 유럽, 아시아, 북부 아프리카, 북아메리카 등지에 널리 분포되어 있다 (Mulinacci *et al.*, 1999; Walker *et al.*, 2001).

Hypericin은 고추나물의 꽃과 잎의 작고 검붉은 점에 집중되어 있다. St. John's wort에도 이러한 검붉은 점이 있는데 반해, 물레나물에서는 관찰되어지지 않는다.

본 연구의 목적은 국내에 자생하는 고추나물의 hypericin 함량을 평가하고, 주요 자생지별, 고도별 및 채취 시기별 차이에 의한 hypericin 함량 변화를 분석하여 그 경제적인 가치와 St. John's wort를 대체할 수 있을 국내 약용자원으로써의 이용 가능성을 확인하고자 하였다.

## 재료 및 방법

공시재료는 지리산과 전남 담양군의 병풍산 지역에 자생하는 고추나물과 물레나물을 2003년 6월부터 8월까지 채집한 것을 사용하였다. 지리산의 고추나물은 500 m, 1000 m, 1300 m 고지별로 분리하여 채집하였고, 물레나물은 병풍산 것만 채집하였다. 채집된 샘플들은 액체질소로 급속냉동시켜 -50°C로 동결건조 시킨 후 실험재료로 사용하였다.

TLC 분석을 위해 hypericin은 동결건조 된 고추나물의 잎, 줄기 및 꽃봉오리 각각 0.2 g을 막자사발로 미세하게 분쇄하여 methanol를 5 ml씩 첨가하여 10분 동안 초음파 추출하였다. TLC 분석은 Silica gel 60 F254 (Merck)를 TLC plate

†Corresponding author: (Phone) +82-62-530-3392 (E-mail) bhwang@chonnam.ac.kr

Received January 28, 2005 / Accepted March 31, 2005

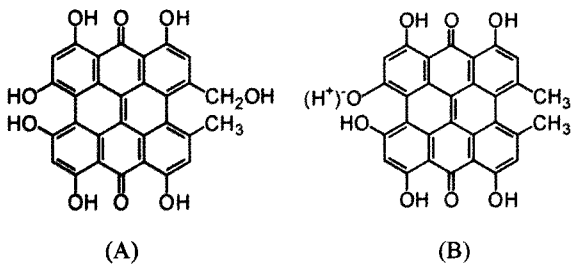


Fig. 1. Chemical structures of hypericin (A) and pseudohypericin (B).

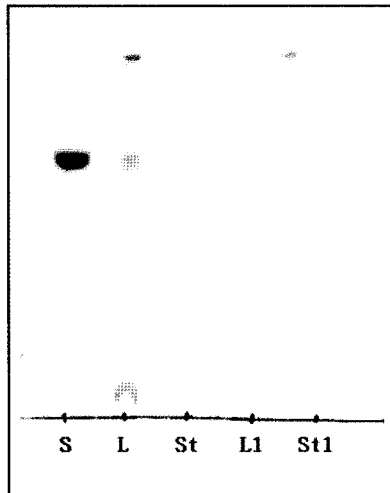


Fig. 2. TLC analysis of *H. ascyron* and *H. erectum*. Sample 0.2 g was extracted with 5 ml MeOH and an extract 1 ml spotted in TLC plate. TLC plate was used Silica gel 60 F254 and TLC running solvent used after mix toluene, acethyl acetate and formic acid (5 : 4 : 1, v/v). S : Hypericin standard. L, St : Leaf and stem of *H. erectum*, and L1, St1 : Leaf and stem of *H. ascyron*, respectively.

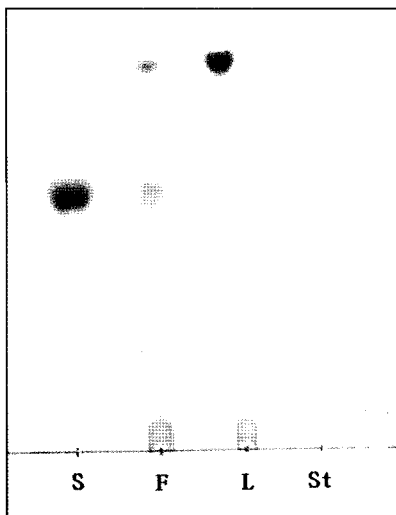


Fig. 3. TLC analysis of methanol extracts from flower, leaf and stem in *H. erectum*. S : Hypericin standard. F : Flower of *H. erectum*. L : Leaf of *H. erectum*. St : Stem of *H. erectum*.

로 사용하였으며, toluene-acethyl acetate-formic acid (5 : 4 : 1, v/v)를 전개용매로 사용하여 hypericin의 함유 여부를 조사하였다.

Hypericin을 정량하기 위해 TLC-Densitometer를 사용하였다. 각 샘플은 5  $\mu$ l씩 주입하고, band length는 6 mm, lane 사이의 거리는 1 cm로 하였다. Spot의 densitometric evaluation은 590 nm의 excitation wave length에서 수행되었고, TLC-densitometry 결과를 측정하기 위해 CAMAG TLC Scanner를 사용했다 (Mulinacci *et al.*, 1999).

## 결과 및 고찰

### 1. 고추나물과 물레나물의 hypericin 함유 확인

물레나물과 고추나물에서 hypericin 함유를 확인하였다. 물레나물과 고추나물은 잎의 뒷면에 있는 dark gland의 유무로도 식별이 가능하다. 물레나물에는 반투명의 gland만 존재하는 반면, 고추나물은 dark gland와 반투명 gland를 모두 가지고 있다. 이 dark gland 부분에 hypericin (Fig. 1)이 집중되어 있는 것으로 보고되어 지고 있다 (Briskin *et al.*, 2001). 병풍산에서 채집한 물레나물과 고추나물의 잎과 줄기에서 hypericin 함유 여부를 TLC로 조사한 결과, 물레나물에서는 잎과 줄기 모두 밴드가 보이지 않았고, 고추나물은 줄기에서는 보이지 않았지만 잎에서는 표준품 hypericin과 같은 Rf 0.683을 갖는 위치에 밴드가 있음을 확인하였다. 물레나물은 TLC와 TLC-densitometry를 통하여 hypericin의 검출이 전혀 일어나지 않음을 확인하였다 (Fig. 2).

### 2. 고추나물의 조직별 hypericin 함량 분석

고추나물의 각 조직에서의 hypericin 함량을 조사한 결과, 꽃봉오리에서는 굵고 진한 밴드가 보였고, 잎에서는 미세하게 나타난 밴드를 확인할 수 있었다. 반면에 줄기에서는 아무것도 관찰되지 않았다. 꽃봉오리에서 보여지는 밴드는 두 개로 분리가 잘 되지 않고 붙어있는 것처럼 보이는데 아래쪽에 있는 밴드가 pseudohypericin인 것으로 추정되었다 (Fig. 3). TLC-densitometry 분석을 했을 때도 hypericin에 앞서 pseudohypericin의 피크가 나타나는 것이 관찰되었다 (Fig. 4). 이는 다른 HPLC를 이용한 분석에서도 보도된 바 있다 (Tara & Donna, 2000)

### 3. 고추나물의 자생지별 hypericin 함량 분석

지리적 분포를 달리하는 지리산과 전남 담양군 병풍산의 고추나물에서 hypericin 함량 차이를 비교하였다. 지리산과 병풍산 모두 고추나물의 꽃봉오리를 채집하여 비교한 결과, 지리산보다 병풍산의 고추나물에서 더 진하고 선명한 TLC 상의 밴드가 보여졌고, TLC-densitometry로의 정량에 의해서도 확인되었으며, 병풍산 고추나물에 들어있는 hypericin의 함량이

## 고추나물의 Hypericin 함량

0.32%로 지리산의 고추나물 0.18%보다 약 두 배 정도 높은 것으로 조사되었다 (Fig. 5).

Mulinacci N. 등 (1999)이 St. John's wort 지상부를 이용한 TLC-densitometry 분석에서 hypericin 함량을 2.22 mg/g으로 보고한 것과 비교했을 때, 병풍산 고추나물에서는 hypericin 함량이 3.175 mg/g로 St. John's wort보다 더 높은

것으로 확인되었다. 그리고 지리산 500 m와 1300 m 고지에서 채집한 고추나물의 꽃봉오리에서의 hypericin 함량은 고도가 높은 1300 m 고지에서 1.575 mg/g로 조사된 것보다 500 m에서 채취한 것이 1.835 mg/g으로 나타나 500 m 고지에서 자란 것에서 hypericin 함량이 더 높은 것으로 조사되었다 (Fig. 5).

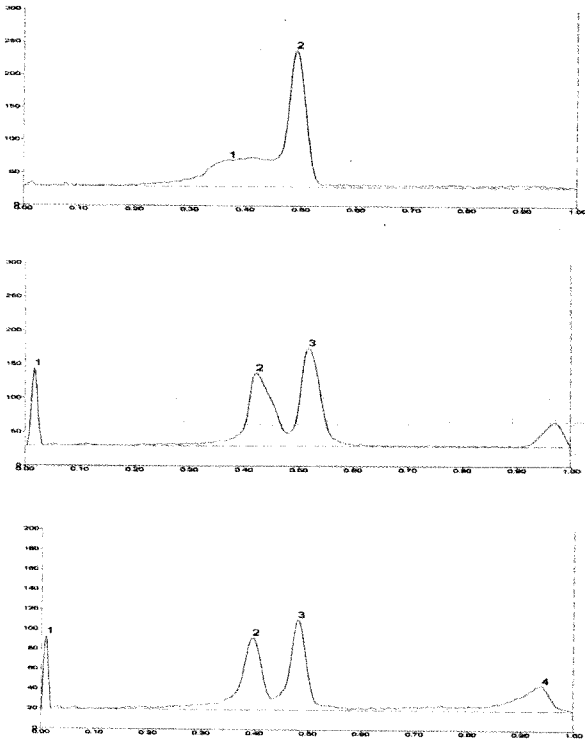


Fig. 4. TLC-densitometric profiles of *H. erectum* collected in different elevation obtained after elution with toluene-ethyl acetate-formic acid, 5 : 4 : 1. (A) : Hypericin standard, Rf 0.491, (B) : Hypericin extracted from flower of *H. erectum* in Mt. Byoung-pung 200 m, Rf 0.519, (C) : Hypericin extracted from flower of *H. erectum* in Mt. Ji-ri 1300 m, Rf 0.480.

## 4. 고추나물 잎의 채취 시기별 hypericin 함량 분석

병풍산과 지리산에서 채집한 잎을 가지고 시기별 hypericin 함량 변화를 비교하였다. 병풍산에서는 6월과 7월에 약 15일 간격으로 고추나물의 잎을 채집하여 hypericin 함량 변화를 관찰하였고, 지리산은 6, 8월까지 약 20일 간격으로 채집하여 함량을 비교하였다. 그 결과, 병풍산 고추나물은 hypericin 함량이 6월 3일에 채취했을 때 0.175%, 6월 23일 0.06%, 7월 15일 0.18%, 7월 21일 0.19%로 나타났다 (Fig 6). 반면에 지리산 고추나물에서는 7월, 8일 때 0.09%로 함량이 높았고, 6월 18일 0.041%와 8월 27일 0.043%는 거의 동일하게 보였다. 이처럼 병풍산에서는 시간이 흐름에 따라 hypericin 양이 증가했지만, 지리산의 경우는 채취 시기별 변화가 다르게 나타났는데 이것은 8월 채집시기에 비가 많이 와서 hypericin이 희석된 것으로 보인다 (Fig. 7). 두 지역 고추나물의 TLC 패턴 비교에서는 Figure 6과 7에서 보는 것처럼 hypericin의 함량과 일부 밴드의 차이도 관찰이 되었다.

## 적 요

2003년 6, 8월에 지리산과 전남 담양군의 병풍산에서 자생하는 고추나물과 물레나물을 채집하여 TLC 분석을 하고, TLC-densitometry를 이용해 정량한 결과, 물레나물에서는 hypericin이 확인되지 않은 반면, 고추나물의 꽃봉오리와 잎에서는 다량의 hypericin이 확인되었다. 그리고 지리산에 자생하는 고추나물보다 병풍산 고추나물의 hypericin 함량이 더 높게 나타났고, 고도가 낮을수록 hypericin 함량이 높은 것으로 나

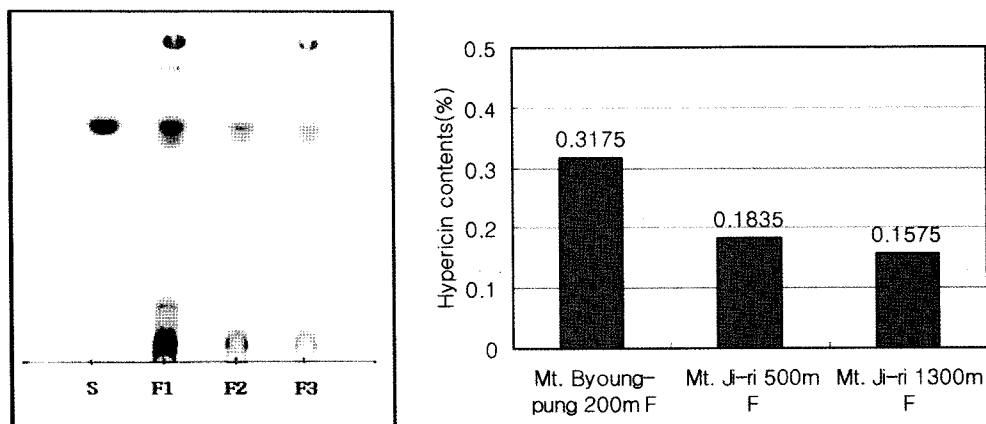


Fig. 5. Analysis of hypericin from flower of *H. erectum* by collected different latitude. S : Hypericin standard, F1 : Mt. Byoung-pung 200 m, F2 : Mt. Ji-ri 500 m, F3 : Jung-ryung-chi. 1300 m.

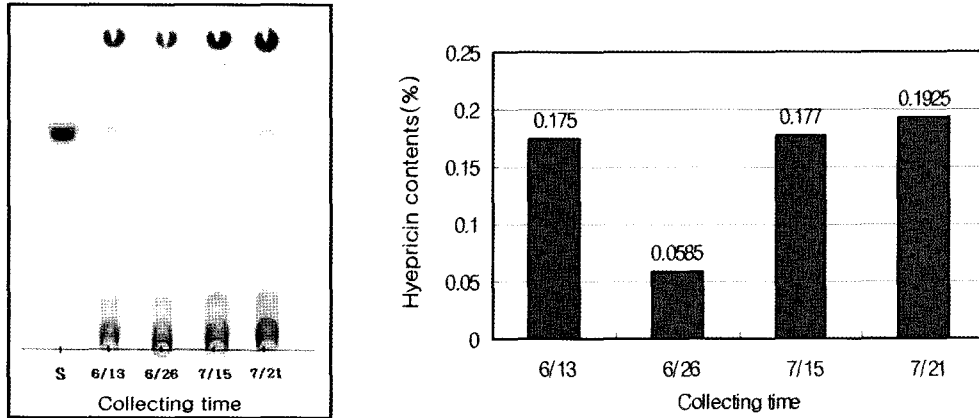


Fig. 6. Seasonal changes in hypericin contents from *H. erectum* leaf at Mt. Byoung-pung. *H. erectum* was collected at fifteen-day intervals between June and July (6/13 : June 13, 6/26 : June 26, 7/15 : July 15, 7/21 : July 21).

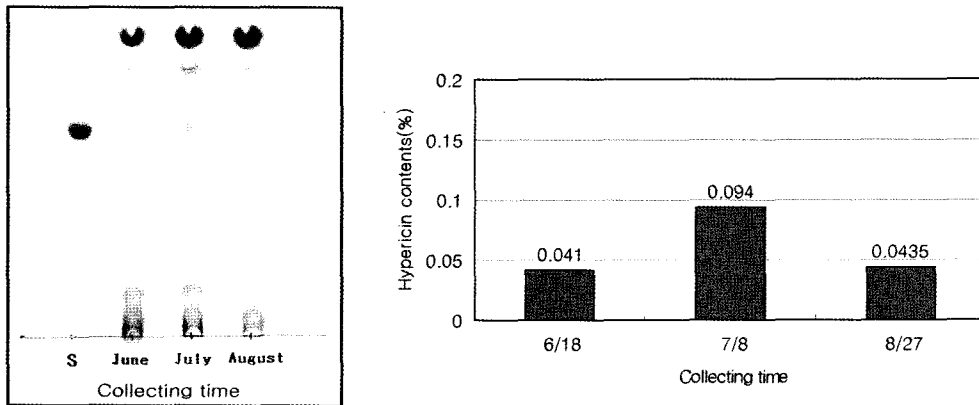


Fig. 7. Seasonal changes of hypericin contents by different collecting time from *H. erectum* leaf at Mt. Ji-ri (6/18 : June 18, 7/8 : July 8, 8/27 : August 27).

타났다. 채집 시기별로 비교했을 때, 병풍산은 6월보다 7월에  
서 hypericin 함량이 높게 나타났고, 지리산에서는 7월에 가장  
진하게 보였다. St. John's wort와 고추나물을 비교하였을 때,  
2.22 mg/l hypericin을 함유한 St. John's wort보다 3.2 mg/l의  
함량을 보이는 병풍산 고추나물에서 hypericin 함량이 더 높은  
것으로 확인되었다.

## 사 사

본 연구는 농촌진흥청 바이오그린 21 사업의 지원에 의해  
이루어졌으며 이에 감사드립니다.

## LITERATURE CITED

Jung CM, Hwang EJ, Kwon HC, Kim SY, Bae KH, Zee OP,

- Lee KR (1999) Antioxidative flavonoids from *Hypericum erectum*. Korean J. Pharmacogn. 30:196-201.
- Park HJ, Kwon SH, Yun SY, Lee KT (2000) Isolation of steroids and flavonoids from the Herbs of *Hypericum ascyron* L. Kor. J. Pharmacogn. 31:39-44.
- Mulinacci N, Bardazzi C, Romani A, Pinelli P, Vincieri FF, Costantini A (1999) HPLC-DAD and TLC-Densitometry for Quantification of hypericin in *Hypericum perforatum* L. extracts. Chromatographia 49:197-201.
- Walker L, Sirvent T, Gibson D, Vance N (2001) Regional differences in hypericin and pseudohypericin concentrations and five morphological traits among *Hypericum perforatum* plants in the northwestern United States. Can. J. Bot. 79:1248-1255.
- Briskin DP, Gawienowski MC (2001) Differential effects of light and nitrogen on production of hypericins and leaf glands in *Hypericum perforatum*. Plant Physiol. Biochem. 39:1075-1081.
- Tara S, Donna MG (2000) Rapid isocratic HPLC analysis of hypericins. J. Liq. Chrom. & Rel. Technol. 23:251-259.