

## 솔이끼로부터 플라보노이드 성분의 분리

남정환\*, 김민영<sup>1</sup>, 유명민<sup>1</sup>, 조인숙, 김수정, 유동림, 남춘우, 서종택, 이응호, 박희준<sup>1</sup>

농촌진흥청 고령지농업연구소, <sup>1</sup>상지대학교 제약공학과

### Phytochemical Constituents of *Polytrichum commune*

Jung Hwan Nam, Min Young Kim<sup>1</sup>, Young Min Yoo<sup>1</sup>, In Sook Cho, Su Jeong Kim,  
Dong Lim Yoo, Chun Woo Nam, Jong Taek Seo, Eung Ho Lee and Hee Juhn Park<sup>1</sup>

National Alpine Agricultural Institute, Rural Development Administration, Pyong chang 232-950, Korea

<sup>1</sup>Department of pharmaceutical Engineering, Sangji University, Wonju 220-702, Korea

**Abstract** - Four compounds, luteolin (1), quercetin (2) astragalol (3), rutin(4), were isolated from the methanol extract of the all part of *Polytrichum commune*. on the basis of chemical and spectroscopic evidence. These compounds have not been isolated from this plant.

**Key words** - *Polytrichum commune*, Phenolic compound, Flavonoid

### 서 언

솔이끼(*Polytrichum commune*)는 한국, 중국 동북부, 일본 원산지이며 우리나라 산지 및 습지의 점토질 토양에 분포하며 참이끼목(一目 Bryales)에 속하고 100종(種) 이상으로 이루어진 솔이끼속(一屬 *Polytrichum*)의 식물이다. 영문명으로 pigeon wheat라고도 한다.

솔이끼는 키가 15cm 이상이며 넓은 침대나 커다란 풀숲의 형태를 이루기도 하는데, 특히 이탄 습원에서 잘 자란다. 적갈색 또는 암녹색을 띠는 잎은 길이가 12mm 정도이며, 잎 아래쪽이 잎집에 싸여 있고 끝은 날카롭다.

암수 생식기관은 각각 다른 개체에 달린다. 수 개체의 줄기 끝에 해마다 꽃처럼 생긴 기관이 달려 꽃이 몇년 간 계속해서 피는 것처럼 보인다. 밑알처럼 생긴 포자낭에는 표면이 긴 털로 덮여 있으며 밝은 갈색을 띠는 삭모가 달려 있다. 상자 모양의 포자낭은 뚜껑이 떨어진 뒤에 흰색의 막으로 덮여 있는 포자낭 입구를 볼 수 있다. 솔이끼는 종종 땅속 헛뿌리로부터 자라는데 이것으로 침대속·빛자루·먼지털이·바구니 등을 만든다. 한국에는 솔이끼를 비롯해 6종의 솔이끼속 식물들이 숲속의 그늘진 습한 곳에서 자라고 있다.

국내에서 자생하는 *Polytrichum* 선류에 대한 식물 화학적

성분 연구는 아직 수행된 바가 없다 저자 등은 국내에 자생하는 솔이끼과 식물에 대한 체계적인 연구를 수행하던 중에 솔이끼에 대한 식물화학적 연구의 필요성을 인식하여, 솔이끼의 성분 연구를 수행 하였다. 즉, 건조된 솔이끼의 메탄올 추출물로부터 용매 분획과 반복적인 칼럼 크로마토그래피를 통하여 4종의 화합물을 분리, 정제하여 이화학적 성상 및 기기분석 자료를 통해 그 구조를 규명 하였다.

### 재료 및 방법

#### 실험재료

솔이끼(*Polytrichum commune*)는 2007년 6월에 강원도 평창군 대관령면 횡계리 새봉산에 직접 채집하여 정확히 감정한 후 사용하였고, 표본은 고령지 농업연구소 유기분석실(표번호 NIHA - 004)에 보관되어 있다.

#### 기기 및 시약

용점은 Electrothermal digital melting point apparatus를 사용하여 측정하였다. NMR은 Varian Unity-Inova-500 spectrophotometer를 사용하였다. EI-MS spectrum은 JMS - 700(Jeol, Japan)와 FAB-MS는 VG70-VSEG(VG Analytical, UK)를 사용 측정하였다, Column chromatography용 silica gel은 Kiesel gel 60(Merck)와 LiChroprep

\*교신저자(E-mail) : conplab@empal.com

C-18(Merck)를 사용하였고, molecular sieve column chromatography용 packing 물질은 Sephadex LH-20(GE)을 사용하였다. TLC plate는 Kiesel gel 60 F254 precoated plate(Art.552, Merck)를 사용하였고, TLC 발색시약은 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>을 사용하였으며 UV 254nm, 365nm detection을 병행하였다. 추출 및 column chromatography용 용매는 1급 시약을, 기타 시약은 1급 또는 특급을 각각 사용하였다.

### 추출 및 분획

건조 중량 약 300g의 솔이끼를 상온에서 methanol로 환류하에 3회 가열 추출하였다. 추출액을 감압 농축하여 MeOH 엑기스 5g를 얻었다. 이를 *n*-hexane, chloroform(CHCl<sub>3</sub>), ethyl acetate(EtOAc), *n*-butanol(BuOH)로 용매 분획하여 *n*-hexane(2g), chloroform(0.9g), ethyl acetate(0.7g), *n*-butanol(0.6g) 분획으로부터 화합물 4종을 분리하였다.

### 화합물의 분리

CHCl<sub>3</sub> 분획(0.9g)을 H<sub>2</sub>O:MeOH(100:0~0:100)을 유출 용매로 하여 DIAION HP-20 column chromatography를 실시하여 4개의 분획(C1~C4)으로 나누었으며, 그 중 C4 분획을 다시 CHCl<sub>3</sub>:MeOH:H<sub>2</sub>O(8:2:1)을 용매로 하여 SiO<sub>2</sub> column chromatography 실시하여 5개의 소분획(C41~C45)으로 나누었다. 이중 소분획 C44를 methanol(55%)를 용매로 하여 C<sub>18</sub> column chromatography로 정제하여 황색 분말상 화합물 1(18mg)을 얻었다. EtOAc분획(0.7g)을 CHCl<sub>3</sub>:MeOH:H<sub>2</sub>O(7:3:1) 전개 용매로 하여 SiO<sub>2</sub> column chromatography를 실시하여 20개(E1~E20) 소분획을 얻은 후, 소분획 E5~7를 농축하여 이들을 methanol(100%) 용매로 재결정하여 황색 침상 결정의 화합물 2(14mg)을 얻었다.

E9-11분획을 농축 후 methanol을 전개용매로 Sephadex LH-20 column chromatography를 실시하여 2개의 소분(EA1-2)으로 나누고 이중 EA1을 CHCl<sub>3</sub>:MeOH(4:1)을 용매로 하여 SiO<sub>2</sub> column chromatography로 정제하여 황색 침상 결정 화합물 3(12mg)을 얻었다. BuOH(0.6g) 분획은 CHCl<sub>3</sub>:MeOH:H<sub>2</sub>O(9:3:0.3)을 유출 용매로 하여 SiO<sub>2</sub> column chromatography를 실시하여 7개의 분획(B1~B7)으로 나누었으며 B7 분획을 MeOH(100%)를 용매로 하여 Sephadex LH-20 column chromatography를 실시하여 6개의 소분획(B71~B76)으로 나누고 이중 소분획 B71 분획을 MeOH(50%)로 용매로 하여 C<sub>18</sub> column chromatography로 정제하여 황색 분말상 화합물 4(30mg)을 얻었다.

### 화합물 1

Yellow powder; m.p. : 325°C~330°C; FAB-MS *m/z* : 326 [M+Na]<sup>+</sup>; <sup>1</sup>H-NMR(500 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ : 7.41(1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-2'), 7.39(1H, dd, *J* = 8.5, 2.0 Hz, H-6'), 6.18(1H, d, *J* = 8.5Hz, H-5'), 6.43(1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-8), 6.17(1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-6); <sup>13</sup>C-NMR(125 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ : 175.8(C-4), 163.8(C-7), 160.7(C-5), 156.1(C-9), 147.6(C-2), 146.7(C-4'), 145.0(C-3'), 135.7(C-3), 121.9(C-1'), 119.9(C-6'), 115.6(C-5'), 115.0(C-2), 103.0(C-10), 98.1(C-6), 93.3(C-8)

### 화합물 2

Yellow needles : m.p : 310~313°C; FeCl<sub>3</sub>, Mg-HCl, Zn-HCl : positive : IR ν max KBr, cm<sup>-1</sup> : 3380, 3300(OH), 1670(α, β - unsaturated ketone), 1610, 1510(aromatic C = C), 1360, 1315, 817 : UV λ max (MeOH)nm : 258, 305(sh), 375 : <sup>1</sup>H-NMR(500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>+D<sub>2</sub>O) δ : 6.17(1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-6), 6.39(1H, d, *J* = 2.0 Hz H-8), 6.87(1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-5'), 7.53(1H, dd, *J* = 2.0, 8.0 Hz, H-6'), 7.66(1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-2'), 12.46(1H, s, C<sub>5</sub>-OH) : <sup>13</sup>C-NMR(125 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ : 146.9(C-2), 135.7(C-3), 175.7(C-4), 160.7(C-5), 98.2(C-6), 163.9(C-7), 93.4(C-8), 156.2(C-9), 103.0(C-10), 122.0(C-1'), 115.3(C-2'), 145.0(C-3'), 147.6(C-4'), 115.6(C-5'), 120.0(C-6').

### 화합물 3

Yellow needles; m.p. : 187~191°C; Mg/Hcl and Zn/HCl test(양성) : UV max(MeOH) nm : 266, 298sh, 320sh, 352  
<sup>1</sup>H-NMR(500 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ : 8.04(2H, d, *J* = 8.8 Hz, H-2', 6'), 6.88(2H, d, *J* = 8.8 Hz H-8), 6.39(1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-8), 6.20(1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-6), 5.25(1H, d, *J* = 7.1 Hz, anomeric H), 3.70~3.19(sugar H) : <sup>13</sup>C-NMR(125 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ : 158.5(C-2), 135.4(C-3), 179.5(C-4), 163.1(C-5), 99.9(C-6), 166.0(C-7), 94.7(C-8), 159.1(C-9), 105.8(C-10), 122.8(C-1'), 132.3(C-2'), 116.1(C-3'), 161.6(C-4'), 116.1(C-5'), 132.3(C-6'), 104.1(C-1''), 75.7(C-2''), 78.4(C-3''), 71.4(C-4''), 78.0(C-5''), 62.6(C-6'').

### 화합물 4

Yellow powder; m.p. : 221°C ; FAB-MS *m/z* : 611 [M+Na]<sup>+</sup>; <sup>1</sup>H-NMR(500 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ : 1.13(3H, d, *J* = 6.0 Hz, H-6''), 4.35(1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-1'), 5.31(1H, d, *J*

= 7.5 Hz, H-1''), 6.22(1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-6), 6.40(1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-8), 6.89(1H, d,  $J = 8.5$  Hz, H-5'), 7.63(1H, dd,  $J = 2.0, 8.5$  Hz, H-6'), 7.65(1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-2');  $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$  : 156.7(C-2), 133.5(C-3), 177.6(C-4), 161.5(C-5), 100.1(C-6), 164.8(C-7), 93.8(C-8), 156.8(C-9), 103.8(C-10), 121.8(C-1'), 115.5(C-2'), 145.0(C-3'), 148.8(C-4'), 116.5(C-5'), 121.3(C-6'), 101.4(Glc-1), 74.2(Glc-2), 76.6(Glc-3), 70.1(Glc-4), 76.1(Glc-5), 67.1(Glc-6), 101.0(Rha-1), 70.005(Rha-2), 70.7(Rha-2), 72.0(Rha-3), 68.4(Rha-4), 17.8(Rha-6).

### 결과 및 고찰

화합물 1-4는 본 식물에서는 처음 분리되었으나 식물에서 흔히 보고되는 잘 알려진 성분들이다. 이들 성분의 구조는  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$  및 MS 스펙트럼 자료를 문헌과 비교하여 구조를 결정하였다. 화합물 1은 황색 분말상의 물질로써 m.p.는 325~330°C이며, 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{EtOH})$ 에서 노란색으로 발색되었다.  $^1\text{H-NMR}$  스펙트럼에서는 4번의 ketone기에 수소 결합을 하는 5번 위치의 OH signal 이 확인 되었으며,  $\delta$  6.18(1H, d,  $J = 8.5\text{Hz}$ , H-5'), 6.43(1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-8)에서는  $m$ -coupling하여 각각 결합상수  $J = 2.0$  Hz의 doublet으로 관찰되는 A환 6, 8번 위치의 전형적인 proton signal이 관찰되었다

$^{13}\text{C-NMR}$  spectrum에서는 총 15개의 carbon signal을 관찰할 수 있었다. 이상의 자료로부터 화합물 1은 5,7,3',4'-tetrahydroxy flavone(luteolin)으로 구조를 추정하였고 기존의 문헌을 비교하여 구조를 동정하였다.

화합물 2는 황색 침상의 물질로써 m.p.는 310~313°C이며, 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{EtOH})$ 에서 노란색으로 발색되었다. 화합물 2의 구조는 IR, UV 스펙트럼,  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$  스펙트럼 자료를 문헌치<sup>6-8)</sup>와 비교하여 3,3',4',5,7-pentahydroxy-2-phenylchromen-4-one(querctin)으로 구조를 확정하였다.

화합물 3은 황색 침상의 물질로써 m.p.는 187~191°C 이며, 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{EtOH})$ 에서 노란색으로 발색되었다. 화합물 3의 구조는 Mg/Hcl and Zn/HCl test와 U.V 스펙트럼,  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$  스펙트럼 자료를 문헌치와 비교하여 kaempferol-3-O- $\beta$ -D-glucopyranoside(astragalin)로 구조를 확정하였다.

화합물 4는 황색 분말상 물질로써 m.p.는 211°C 이고 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{EtOH})$ 에서 황색으로 발색되었다. IR spectrum에서는 3350(OH), 1654(C=O), 1605, 1507 $\text{cm}^{-1}$ (aromatic C=C) 등에서 강한 흡수대를 관찰할 수 있었다.  $^1\text{H-NMR}$  스펙트럼에서는  $\delta$  6.89(1H, d,  $J = 8.5$  Hz, H-5'), 7.63(1H, dd,  $J = 8.5$  Hz, H-6') 및 7.65(1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-2')에서 flavonoid의 B ring의 proton들과 6.22(1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-6) 및 6.40(1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-8) 에서 A ring의 proton 들을 관찰할

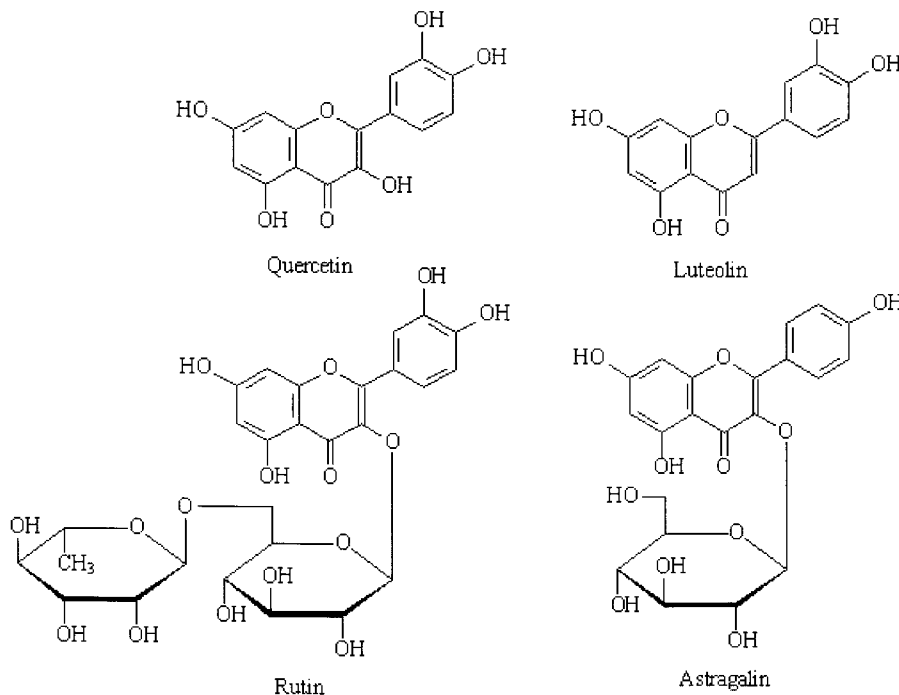


Fig. 1. Structure of flavonoid compounds isolated from *Polytrichum commune*.

수 있었다. 또한, 당 부분의  $\delta$  5.31(1H, d,  $J = 7.5$  Hz, H-1 $''$ )은 glucose의 anomeric proton이  $\beta$ 결합을 하고 있음을 알 수 있었고,  $\delta$  4.35의 singlet signal은 rhamnose의 anomeric proton으로 추정되었으며,  $\delta$  1.13(3H, d,  $J = 6.0$  Hz, H-6 $''$ )은 rhamnose의 methyl기로 추정하였다.  $^{13}$ C-NMR spectrum에서 당으로부터 기인하는 총 12개의 carbon signal ( $\delta$  101.4(Glc-1), 74.2(Glc-2), 76.6(Glc-3), 70.1(Glc-4), 76.1(Glc-5), 67.1(Glc-6), 101.0(Rha-1), 70.5(Rha-2), 70.7(Rha-2), 72.0(Rha-3), 68.4(Rha-4), 17.8(Rha-6))을 통해 2개의 당이 결합하고 있음을 확인할 수 있었고, 특히, glucose의 C-6 위치에 당이 결합되어 있음을 추측할 수 있었다. 또한, 총 27개의 carbon signal중 당의 signal을 제외하고 총 15개의 carbon signal이 관찰되었으며, 이는 flavonoid의 골격을 나타내는 signal로 추정하였으며, 177.6에서 C-4의 carbonyl기를 관찰할 수 있었다. 이상의 자료로부터 화합물 4은 quercetin-3-O-rutinoside(rutin)로 구조를 추정하였고 기존의 문헌을 비교하여 구조를 동정하였다.

### 적 요

솔이끼의 MeOH 추출물을  $\text{CHCl}_3$ , EtOAc 및 BuOH로 용매 분획하여  $\text{CHCl}_3$  분획으로부터 5,7,3',4'-tetra hydroxy flavone 분리하였고 EtOAc 분획에서 3,3',4',5,7-pentahydroxy-2-phenylchromen-4-one과 kaemperol-3-O- $\beta$ -D-glucopy-ranoside를 분리하였다. BuOH분획으로부터는 quercetin-3-O-rutinoside을 분리하여 그 구조를 규명하였다. 솔이끼에서 이 물질들은 처음 분리 되어 보고되는 것이다.

### 사 사

본 연구는 농촌진흥청 고령지농업연구소의 박사후 연구자 지원에 의해 이루어졌으므로 이에 감사드립니다.

### 인용문헌

최두문.1980. 한국동식물식물도감, 790, 교육부, 서울.  
Janeczewski, E., 1978. In advances in botanical research, 195-276, Woolhouse, H, W.,Academic Press London, New York, San

Francisco.  
Kim, C. W. and K. S. Choi. 1993. Studies on the constituents of *Impatiens extori*. Kor. J. Pharmacogn. 24: 26-31.  
Kim, K. S., S. H. Lee, K. H. Kang and B. K. Kim. 2005. Flavonoid galactosides from *Artemisia apiacea*. Nat. Prod. Sci. 11: 10-1.  
Choe, S. G., B. Y. Hwang, M. S. Kim, G. J. Oh, K. S. Lee and J. S. Ro. 1998. Chemical Components of *Rumex acetosella* L. Kor. J. Pharmacogn. 29: 209-216.  
Park, J. C., J. G. Park, J. S. Hur, M. R. Choi, E. J. Yoo, S. H. Kim, J. C. Son and M. S. Kim. 2004. Inhibitory effects of methanol extract, phenolic acids and favonoids from the leaves of *Eucalyptus darylmpleana* against 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl radical. Nat. Prod. Sci. 10: 244-247.  
Huong, D. T. L., N. T. Dat, X. F. Cai and G. Shen. 2004. Phenolic components from the leaves and twings of *Rhamnus taquetii*. Kor. J. Pharmacogn 35: 139-142.  
Lee, E. H., H. J. Kim, Y. S. Song, C. B. Jin, K. T. Lee, J. S. Cho and Y. S. Lee. 2003. Constituents of the stems and fruits of *Opuntia ficus-indica* var.saboten. Arch. Pharm. Res. 26: 1018-1023.  
Lee, M. S., S. C. Lim and H. J. Park. 1994. Phthalate Ester and Flavonoids Isolated From Leaves of *Erythronium japonicum*. Kor. J.Medicinal Crop Sci. 2: 67-72.  
Won, H. M., Y. S. Kwon, J. H. Lee and C. M. Kim. 2004. Chemical Constituents of the Leaves of *Weigela subsesillis*, 3. Kor. J. Pharmacogn 5: 1-5.  
Kim, D. K., J. H. Kwak, K. W. Song, H. C. Kwon, O. P. Zee and K. R. Lee. 1996. Phytochemical Constituents from *Aconitum pseudolaeve* var. erectum. Kor. J. Phamacogn 27: 75-79.  
Agrawal, P.K. 1989. Carbon-13 NMR of Flavonoids, 335-337 Elsevier.  
Markham, K. R. and V. M. Chari. 1982 .The Flavonoids: Advances in Research, 319. Chapman and Hall, Lodon.  
Hasan, A., L. Ahmed, M. Jay and V. Voirin. 1995. Flavonoid glycosides and anthraquinone from *Rumex chulepensis*, Phytochemistry 39: 1211-1213.  
Nam, J. H., S. Z. Choi and K. R. Lee. 2004. Phytochemical Constituents of *Synurus excelsus*, 35 Kor. J. Phamacogn pp. 116-121.

(접수일 2008. 2. 1 ; 수락일 2008. 2. 5)