

개똥쑥(*Artemisia annua*) 열탕추출물의 Di-caffeoylquinic Acid 및 Coumarin 성분

노태웅¹ · 박찬영² · 김선희² · 윤기동^{1*}
¹가톨릭대학교 약학대학, ²주성균바이오테크 기업부설연구소

Five Di-caffeoylquinic Acid Derivatives and a Coumarin from the Hot-water Extract of *Artemisia annua*

Taewoong Rho¹, Chanyoung Park², Seon-Hee Kim², and Kee Dong Yoon^{1*}

¹College of Pharmacy, The Catholic University of Korea, Bucheon 14662, Korea

²Sungkyun Biotech Co. Ltd., Suwon 16648, Korea

Abstract – *Artemisia annua* L. (Compositae) is an annual herb, which has been traditionally used as an antipyretic and hemostatic agent with the herbal medicine name of Cheong Ho (菁蒿) in Korea and China. In this study, five di-caffeoylquinic acid derivatives and a coumarin were determined from the hot-water extract of aerial parts of *A. annua*. The structures of isolates were elucidated to be 1,3-di-*O*-caffeoylquinic acid (1), 3,4-di-*O*-caffeoylquinic acid (2), 3,5-di-*O*-caffeoylquinic acid (3), 1,5-di-*O*-caffeoylquinic acid (4) and 4,5-di-*O*-caffeoylquinic acid (5) and scopoletin (6). The presence of 1,5-di-*O*-caffeoylquinic acid (4) is firstly reported from *A. annua* in the current study.

Keywords – *Artemisia annua*, Hot-water extract, Di-caffeoylquinic acid, Coumarin

쑥속(*Artemisia* species) 식물은 국화과(Compositae)에 속하는 단년생 또는 다년생 초본으로 전 세계적으로 400 여 종이 알려져 있고 극지방에서 사막지역까지 다양한 환경에 분포한다.¹⁾ 우리나라에는 40여종의 쑥속 식물이 알려져 있는데²⁾ 특히 개똥쑥(*Artemisia annua* L.)은 종자로 번식하는 일년생 초본으로 우리나라 전역에 걸쳐 분포하고 있으며, 개사철쑥(*A. apiacea*)과 더불어 청호(菁蒿)라고 하여 전통적으로 해열약 및 지혈약으로 사용하였다.³⁾ 개똥쑥의 주성분으로 세스퀴테르펜(sesquiterpene) 계열 성분인 아르테미시닌(artemisinin)이 가장 중요한 약리성분으로 보고되며 이는 말라리아를 유발하는 원충인 *Plasmodium falciparum*을 강력하게 억제하여 현재 말라리아 치료제로 사용되고 있다.⁴⁾ 아르테미시닌 이외 쿠마린(coumarin), 플라보노이드(flavonoid), 세스퀴테르펜, 정유(essential oil) 등의 다양한 성분이 문헌에서 보고된다.⁵⁾ 현재 개똥쑥을 건강기능식품, 천연물외약품 등의 용도로 이용하려는 연구가 진행되고 있는데, 아르테미시닌¹⁾ 및 정유성분을⁶⁾ 제외하면 국내에서 자생하는 개

똥쑥 성분에 대한 보고는 찾을 수 없다. 특히 아르테미시닌은 개똥쑥의 대표적 성분이지만 국내에서 자생하는 개똥쑥의 경우 그 함량이 계절에 따라 건조중량 1g 당 0.0008-0.02%로 검출된다고 보고되지만²⁾ 열에 매우 불안정하다고 알려져 있어 냉침 방법이 아닌 열탕 추출시 함량이 줄어들거나 소실될 우려가 있다.⁷⁾ 또한 아르테미시닌은 비극성 성분이기 때문에 물을 이용한 추출방법을 이용할 때 추출효율이 매우 떨어진다. 따라서 개똥쑥을 물을 용매로 사용하여 고온으로 장시간 가열 추출하는 경우 추출방법에 따라 균일하지 않은 함량을 보일 수 있어 아르테미시닌을 지표성분으로 정하기에는 적절하지 않으며 이에 다른 성분을 표준물질로 선정해야 할 필요가 있다. 이에 본 연구는 국내 여러 곳에서 재배되는 개똥쑥을 대상으로 물을 이용한 열탕 추출을 수행하였으며, 각 개똥쑥 열탕추출물의 HPLC 분석 및 공통적으로 발견되는 성분에 대한 분리 및 구조규명을 통하여 국내 자생하는 개똥쑥의 성분 6종을 보고하고자 한다(Fig. 1).

*교신저자(E-mail): kdyoon@catholic.ac.kr
(Tel): +82-2-2164-4091

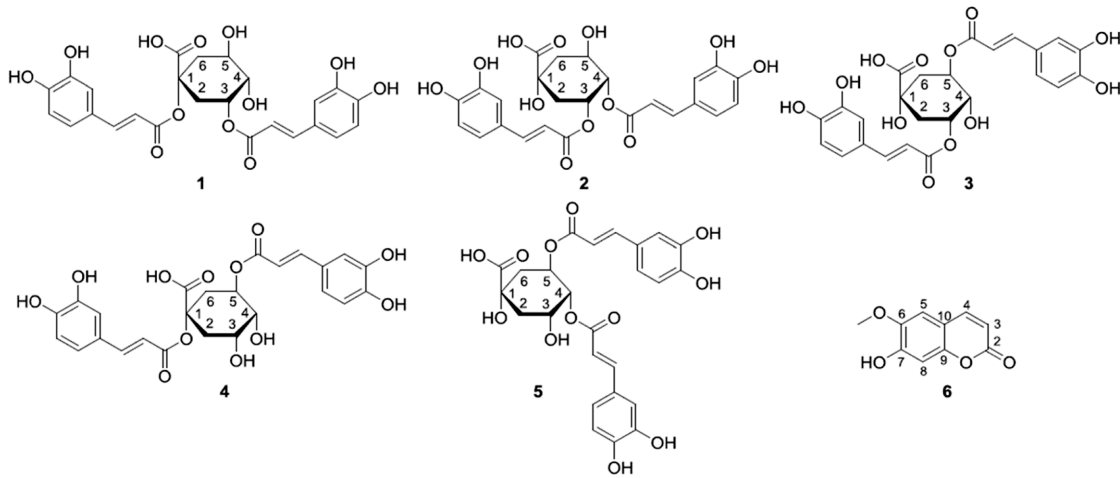


Fig. 1. Chemical structures of compounds 1–6 from *Artemisia annua*.

재료 및 방법

실험재료 – 실험에 사용한 개똥쑥의 산지는 충남 대전, 경북 대구, 경북 영천, 경남 산청, 경북 청송이고 각 재료는 해당 지역 약재상에서 구입하였으며 가톨릭대학교 윤기동 교수가 감정하여 실험에 사용하였다. 확증표본들은 가톨릭대학교 약학대학 생약표본실에 보관하였다(CUK18.Aa01–Aa05).

기기 및 시약 – 분석용 HPLC는 Waters Alliance HPLC system을 사용하였으며 분석용 컬럼으로 Luna C18(4.6×250 mm I.D., 5 μm; Phenomenex, USA)를 사용하였다. 분취용 HPLC는 Gilson HPLC system을 사용하였으며 HPLC 컬럼은 Luna C18(21.2×250 mm I.D., 5 μm; Phenomenex, USA)을 사용하였다. NMR 스펙트럼은 AVANCE 500 spectrometer (Bruker, Karlsruhe, Germany)을 사용하였으며, 질량분석기는 6530 QTOF-MS spectrometer(Agilent Technologies, USA)를 사용하였다. 탈이온수는 Milli-Q water purification system(Millipore, Billerica, USA)를 이용하여 제조하였으며, 컬럼크로마토그래피 및 HPLC 분석에 사용한 용매는 대정 화금에서 구입하여 사용하였다.

HPLC 분석 – 분석용 HPLC 조건은 0.1% TFA(A) 및 methanol(0.1% TFA, B)의 혼합액을 이용하여 용출시켰으며 용매의 농도구배는 0–40분(15 → 60% B), 40–45분(60% B)이었으며, 유속은 1.0 mL/min, 검출은 325 nm에서 수행하였다.

추출 및 분리 – 대전 산지의 건조한 개똥쑥 지상부 150 g을 물을 이용하여 80°C에서 3시간 환류추출하였으며, 추출물을 감압농축하여 개똥쑥 열탕추출물 12 g을 확보하였다. 이 중 10 g을 탈이온수 100 mL를 가해 현탁한 후 극성에 따라 클로로포름, 에틸아세테이트를 가하여 순차적으로 분획하여 클로로포름 가용물 0.9 g, 에틸아세테이트 가용물

1.3 g, 물 가용물 6.95 g을 확보하였다. 물 가용물을 실리카 겔에 흡착시켜 고체상추출방법(solid phase extraction)을 이용하여 클로로포름-메탄올 혼합용액(1:1, v/v)을 충분히 흘려준 후에 메탄올로 용출시켰다. 메탄올 용출액을 RP-MPLC를 이용하여 메탄올/물 혼합액(10:90 → 50:50, v/v)으로 용출시켜 8개의 하위분획(W1–W8)으로 나누었고, W3을 메탄올-물(20:80 50:50, v/v, 유속: 5.0 mL/min, 분리시간: 50분) 혼합용액을 용출용매로 분취용 HPLC를 반복 수행하여 화합물 **1**(6.4 mg)을 분리하였다. 에틸아세테이트 가용물에 대하여 Sephadex-LH20 컬럼 크로마토그래피를 실시하여 ES1(462 mg), ES2(391 mg), ES3(182 mg), ES4(247 mg)의 네 개의 하위분획으로 나누었고, HPLC분석을 통해 화합물 **2–6**이 하위분획 ES3에 검출이 되어, ES3분획에 대한 분취용 HPLC를 반복적으로 수행하였다. 분취용 HPLC 조건은 메탄올-물(30:70 → 60:40, v/v, 유속: 5.0 mL/min, 분리시간: 50분) 혼합액을 용출용매로 사용하였으며 컬럼은 Luna C18(250×21.2 mm ID, 5 μm, Phenomenex, USA)을 사용하였다. 최종적으로 화합물 **2**(1.5 mg), **3**(7.5 mg), **4**(3.5 mg), **5**(2.2 mg), **6**(3.0 mg)을 확보하였다.

1,3-di-O-caffeoylquinic acid (1): pale yellow powder; ESI-Q-TOF-MS m/z 515.1193 [M - H]⁻; ¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ 7.49 (1H, d, $J=15.9$ Hz, H-7''), 7.47 (1H, d, $J=15.9$ Hz, H-7'), 6.93 (1H, d, $J=2.1$ Hz, H-2''), 6.82 (1H, d, $J=2.1$ Hz, H-2'), 6.75 (1H, dd, $J=8.2, 2.1$ Hz, H-6''), 6.64 (1H, d, $J=8.2$ Hz, H-5''), 6.59 (1H, dd, $J=8.2, 2.1$ Hz, H-6'), 6.51 (1H, d, $J=8.2$ Hz, H-5'), 6.19 (1H, d, $J=15.9$ Hz, H-8''), 6.12 (1H, d, $J=15.9$ Hz, H-8'), 5.38 (1H, brs, H-3), 4.23 (1H, ddd, $J=11.2, 9.5, 4.4$ Hz, H-5), 3.63 (1H, dd, $J=9.5, 3.6$ Hz, H-4), 2.88 (1H, dd, $J=15.0, 4.4$ Hz, H-6b), 2.52 (1H, brd, $J=13.2$ Hz, H-2a), 2.31 (1H, brd, $J=15.6$ Hz, H-2b), 1.85 (1H, dd, $J=15.0,$

11.2 Hz, H-6a) (o: peak overlapped); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD) δ 174.59 (C-7), 168.83 (C-9"), 167.85 (C-9"), 149.67 (C-4"), 149.28 (C-4"), 146.74 (C-3"), 146.50 (C-3'), 147.67 (C-7"), 147.14 (C-7"), 127.49 (C-1"), 127.44 (C-1'), 122.92 (C-6"), 122.02 (C-6'), 116.07 (C-2"), 115.44 (C-2'), 116.59 (C-5"), 116.57 (C-5'), 115.40 (C-8"), 115.19 (C-8'), 81.02 (C-1), 75.28 (C-4), 73.01 (C-3), 67.90 (C-5), 41.28 (C-6), 33.02 (C-2)

3,4-di-O-caffeoylquinic acid (2): pale yellow powder; ESI-Q-TOF-MS m/z 515.1187 [M - H] $^-$; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD) δ 7.56 (1H, d, $J=15.7$ Hz, H-7"), 7.55 (1H, d, $J=15.8$ Hz, H-7"), 7.03 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-2'), 7.02 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-2"), 6.92 (1H, dd, $J=8.2, 2.0$ Hz, H-6'), 6.88 (1H, dd, $J=8.2, 2.0$ Hz, H-6"), 6.76 d (1H, $J=8.2$ Hz, H-5'), 6.73 (1H, d, $J=8.2$ Hz, H-5"), 6.28 (1H, d, $J=15.7$ Hz, H-8'), 6.26 (1H, d, $J=15.8$ Hz, H-8"), 5.63 (1H, brs, H-3), 5.02 (1H, brs, H-4), 4.33 (1H, brs, H-5), 2.19 - 2.31 (4H, o, H-2a, 2b, 6a and 6b) (o: peak overlapped); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD) δ 178.33 (C-7), 168.56 (C-9'), 168.48 (C-9"), 149.62 (C-4'), 149.60 (C-4"), 146.80 (C-3'), 146.80 (C-3"), 147.37 (C-7'), 147.33 (C-7"), 127.81 (C-1'), 127.74 (C-1"), 123.20 (C-6'), 123.09 (C-6"), 115.25 (C-2'), 115.02 (C-2"), 116.5 (C-5'), 116.48 (C-5"), 115.16 (C-8'), 114.97 (C-8"), 75.38 (C-1), 76.18 (C-4), 70.16 (C-3), 66.18 (C-5), 41.97 (C-6), 37.06 (C-2)

3,5-di-O-caffeoylquinic acid (3): pale yellow powder; ESI-Q-TOF-MS m/z 515.1193 [M - H] $^-$; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD) δ 7.62 (1H, d, $J=16.0$ Hz, H-7"), 7.58 (1H, d, $J=15.9$ Hz, H-7"), 7.07 (2H, o, H-2', H-2"), 6.98 (1H, dd, $J=8.2, 2.0$ Hz, H-6'), 6.96 (1H, dd, $J=8.2, 2.0$ Hz, H-6"), 6.78 (1H, d, $J=8.2$ Hz, H-5"), 6.77 (1H, d, $J=8.2$ Hz, H-5'), 6.35 (1H, d, $J=16.0$ Hz, H-8'), 6.27 (1H, d, $J=15.9$ Hz, H-8"), 5.43 (1H, brs, H-5), 5.39 (1H, brs, H-3), 3.98 (1H, brs, H-4), 2.21 - 2.31(4H, o, H-2a, 2b, 6a and 6b) (o: peak overlapped); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD) δ 177.33 (C-7), 168.85 (C-9'), 168.36 (C-9"), 149.59 (C-4'), 149.50 (C-4"), 147.27 (C-7'), 147.04 (C-7"), 146.79 (C-3'), 146.79 (C-3"), 127.95 (C-1'), 127.83 (C-1"), 123.04 (C-6'), 122.96 (C-6"), 116.48 (C-5'), 116.48 (C-5"), 115.62 (C-2'), 115.28 (C-2"), 115.17 (C-8'), 115.14 (C-8"), 74.65 (C-1), 72.56 (C-3), 72.15 (C-5), 70.62 (C-4), 37.63 (C-6), 36.01 (C-2)

1,5-di-O-caffeoylquinic acid (4): pale yellow powder; ESI-Q-TOF-MS m/z 515.1194 [M - H] $^-$; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD) δ 7.58 (1H, d, $J=15.8$ Hz, H-7"), 7.58 (1H, d, $J=15.8$ Hz, H-7'), 7.06 (1H, d, $J=2.2$ Hz, H-2"),

7.06 (1H, d, $J=2.2$ Hz, H-2'), 6.97 (1H, dd, $J=8.1, 2.2$ Hz, H-6'), 6.96 (1H, dd, $J=8.2, 2.2$ Hz, H-6"), 6.78 (1H, d, $J=8.2$ Hz, H-5"), 6.78 (1H, d, $J=8.1$ Hz, H-5'), 6.30 (1H, d, $J=15.8$ Hz, H-8'), 6.27 (1H, d, $J=15.8$ Hz, H-8"), 5.39 (1H, ddd, $J=8.1, 8.1, 3.8$ Hz, H-5), 4.29 (1H, q, $J=4.4$ Hz, H-3), 3.78 (1H, dd, $J=8.1, 3.3$ Hz), 2.57 (1H, dd, $J=13.6, 4.0$ Hz, H-2a), 2.45 (1H, o, H-2b and 6a) 2.06 (1H, dd, $J = 13.7, 8.9$ Hz H-6b) (o: peak overlapped); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD) δ 174.72 (C-7), 168.62 (C-9'), 168.02 (C-9"), 149.64 (C-4'), 149.60 (C-4"), 147.48 (C-3'), 147.28 (C-7'), 147.28 (C-3"), 146.81 (C-7"), 127.82 (C-1'), 127.82 (C-1"), 123.07 (C-6'), 123.00 (C-6"), 116.50 (C-5'), 116.48 (C-5"), 115.30 (C-2'), 115.26 (C-2"), 115.18 (C-8'), 115.15 (C-8"), 81.01 (C-1), 72.84 (C-4), 71.58 (C-5), 69.44 (C-3), 36.92 (C-6), 35.67 (C-2)

4,5-di-O-caffeoylquinic acid (5): pale yellow powder; ESI-Q-TOF-MS m/z 515.1193 [M - H] $^-$; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD) δ 7.59 (1H, d, $J=15.8$ Hz, H-7"), 7.50 (1H, d, $J=15.9$ Hz, H-7'), 7.01 (1H, brs, H-2"), 6.98 (1H, brs, H-2'), 6.88 (2H, o, H-6', H-6"), 6.73 (1H, d, $J=8.3$ Hz, H-5"), 6.72 (1H, d, $J=8.1$ Hz, H-5'), 6.27 (1H, d, $J=15.8$ Hz, H-8"), 6.18 (1H, d, $J=15.9$ Hz, H-8'), 5.66 (1H, brs, H-5), 5.12 (1H, brd, $J=6.1$ Hz, H-4), 4.41 (1H, brs, H-3), 2.17 - 2.31 (4H, o, H-2a, 2b, 6a and 6b) (o: peak overlapped); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD) δ 175.21 (C-7), 168.55 (C-9'), 168.40 (C-9"), 149.65 (C-4'), 149.63 (C-4"), 147.71 (C-7'), 147.56 (C-7"), 146.75 (C-3'), 146.73 (C-3"), 127.73 (C-1'), 127.72 (C-2"), 127.65 (C-1'), 123.10 (C-6'), 123.10 (C-6"), 116.48 (C-5'), 116.48 (C-5"), 115.21 (C-2'), 114.77 (C-8'), 114.77 (C-8"), 76.25 (C-1), 76.19 (C-4), 70.16 (C-3), 69.04 (C-5), 39.39 (C-6), 38.68 (C-2)

Scopoletin (6): yellow powder; ESI-Q-TOF-MS m/z 191.0343 [M - H] $^-$; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD) δ 7.86 (1H, d, $J=9.4$ Hz, H-4), 7.12 (1H, s, H-5), 6.77 (1H, s, H-8), 6.21 (1H, d, $J=9.4$ Hz, H-3), 3.91 (3H, s, 6-OCH $_3$); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD) δ 164.04 (C-2), 152.93 (C-9), 151.45 (C-7), 147.09 (C-6), 146.09 (C-4), 112.63 (C-3), 112.57 (C-10), 109.99 (C-5), 103.98 (C-8), 56.84 (6-OCH $_3$)

결과 및 고찰

산지별 개똥속 열탕추출물의 HPLC 분석 - 대전, 대구, 영천, 지리산, 청송에서 채배되는 개똥속에 대하여 HPLC를 수행하였다. 각 산지의 개똥속 10 g을 80 °C에서 3시간 환류추출한 후에, 추출물을 농축한 후 고형의 농축물을 취해

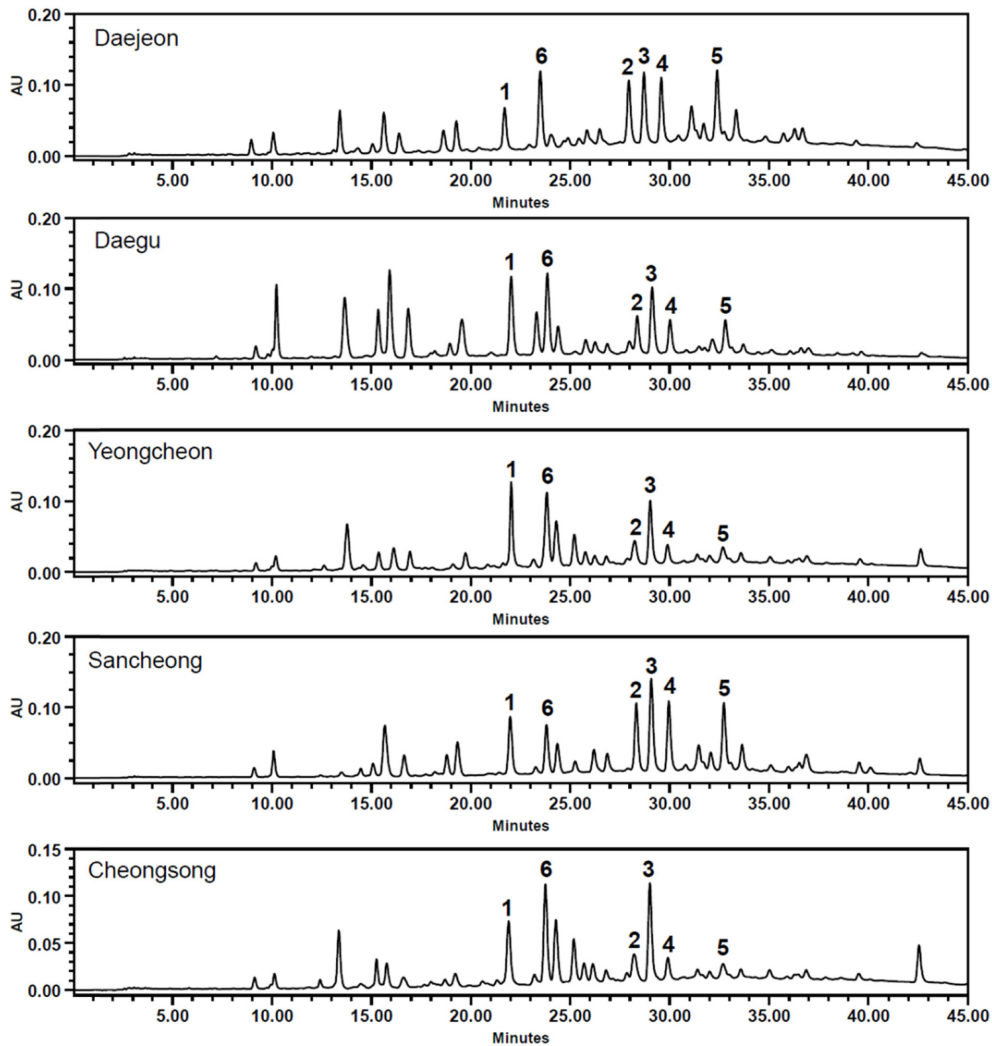


Fig. 2. HPLC analyses of hot-water extracts of *Artemisia annua*.

50% 메탄올로 녹여 최종농도가 20 mg/mL이 되게 희석한 후 HPLC에 적용하였다. HPLC 분석결과 성분의 차이는 다소 있었으나 1-6 성분의 피크가 모든 시료에 일관되게 검출되고 있음을 확인할 수 있었으며, 특히 1, 3, 6 성분에 해당하는 피크는 모든 산지의 개똥쑥 시료에서 상대적으로 뚜렷이 검출되었다(Fig. 2). PDA로 측정된 각 피크의 UV 흡수 스펙트럼의 경우 1-5 성분은 200-220 nm 그리고 320-330 nm에서 동일한 양상의 흡수극대를 보여주고 있어 이들 성분이 서로 비슷한 구조임을 추정하였다. 또한 6 성분은 204, 227, 296, 341 nm에서 특이적인 흡수극대를 보이고 있어 이는 개똥쑥 성분연구에 대한 문헌을 검색하였을 때 스코폴레틴(scopoletin)일 것이라 예측하였다(Fig. 3). 본 HPLC 분석에서 1-6 성분이 개똥쑥 열탕추출물에 대한 특이성분이라 판단되었으며 이에 1-6 성분을 규명하고자 컬럼크로마토그래피를 이용한 성분분리를 수행하였다.

화합물 1-6의 구조분석 - 고체상추출법 및 역상 컬럼크로마토그래피를 이용하여 개똥쑥에서 공통적으로 발견되는 주요 성분 6종을 분리하였다. 화합물 1의 경우 negative ESI-Q-TOF-MS에서 m/z 515.1193 [M-H]⁻의 수치를 통해 구조식을 C₂₅H₂₄O₁₂로 추정하였다. ¹H-NMR 스펙트럼에서 *trans* 구조로 결합하는 두 쌍의 이중결합에 위치한 수소 신호들과 [δ_H 7.47(1H, d, $J=15.9$ Hz, H-7'), 6.12(1H, d, $J=15.9$ Hz, H-8') 7.49(1H, d, $J=15.9$ Hz, H-7''), 6.19(1H, d, $J=15.9$ Hz, H-8'')], 두 개의 벤젠고리의 1,3,4 치환체를 [δ_H 6.82(1H, d, $J=2.1$ Hz, H-2'), 6.59(1H, dd, $J=8.2, 2.1$ Hz, H-6'), 6.51(1H, d, $J=8.2$ Hz, H-5') 및 6.93(1H, d, $J=2.1$ Hz, H-2''), 6.75(1H, dd, $J=8.2, 2.1$ Hz, H-6''), 6.64(1H, d, $J=8.2$ Hz, H-5'')]에서 확인하여 화합물 1은 두 개의 카페인(caffeic acid) 구조가 있음을 추정하였다. 또한 ¹H-NMR 스펙트럼과 더불어 ¹³C-NMR 스펙트럼에서는 δ_C 81.02(C-1),

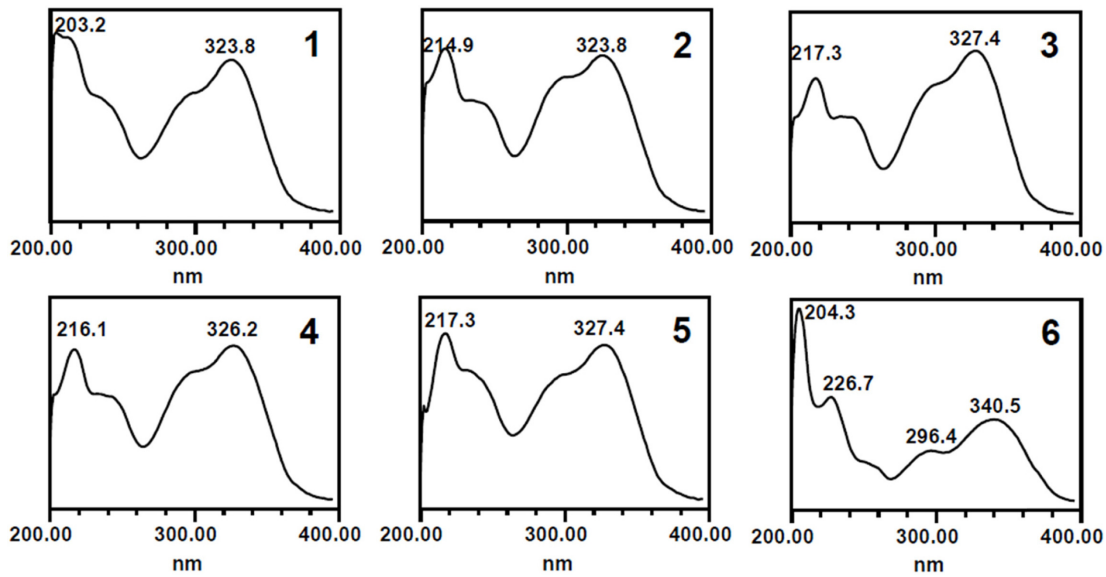


Fig. 3. UV spectra of compounds 1-6.

33.02(C-2), 73.01(C-3), 75.28(C-4), 67.90(C-5), 41.28(C-6), 174.59(C-7)의 특징적인 신호를 통해 퀴산(quinic acid)의 구조를 추정하였다. 따라서 화합물 1의 구조는 di-caffeoylquinic acid 유도체로 유추할 수 있었으며, HMBC 스펙트럼을 통해 두 개의 카페산은 퀴산의 C-1 및 C-3번 위치에 결합하고 있음을 확인하였고, 이를 문헌치와 비교하여 화합물 1의 구조를 1,3-di-*O*-caffeoylquinic acid로 결정하였다.^{8,9)}

앞서 UV 흡수 스펙트럼의 비교를 통해 언급하였듯이 1-5 성분은 서로 비슷한 구조를 가질 것으로 유추하였다. 화합물 2-5의 negative ESI-Q-TOF-MS 스펙트럼을 통해 이들 성분의 분자식이 모두 C₂₅H₂₄O₁₂로 추정되었고, ¹H-, ¹³C-NMR 스펙트럼을 비교하였을 때 2-5 성분은 두 개의 카페산이 하나의 퀴산에 연결된 구조라 판단하였으며 따라서 이들 구조를 화합물 1과 같은 di-caffeoylquinic acid 유도체라 예측하였다. 이는 두 개의 카페산과 하나의 퀴산의 결합위치 차이에 따라 서로 다른 성분으로 구별되는데, 결합 위치는 각 성분의 HMBC 스펙트럼에 의하여 결정할 수 있었다. 이에 따라 2-5 성분은 3,4-di-*O*-caffeoylquinic acid(2), 3,5-di-*O*-caffeoylquinic acid(3), 1,5-di-*O*-caffeoylquinic acid(4) 그리고 4,5-di-*O*-caffeoylquinic acid(5)으로 구조를 결정하였다.⁸⁻¹⁰⁾ 화합물 1, 2, 3, 5의 경우 Zhao 등에 의해 중국에서 자생하는 개똥쑥 성분으로 보고된 바 있으며,⁹⁾ 4는 *A. vulgaris*에서 보고된 바 있지만¹¹⁾ 개똥쑥에서는 처음 분리 규명되는 성분이다.

화합물 6은 ESI-Q-TOF-MS에서 *m/z* 191.0343[M-H]⁻의 이온피크를 보여 구조식을 C₁₀H₈O₄으로 예측하였다. ¹H-NMR 스펙트럼에서는 *cis* 구조의 이중결합 구조에서 유래하는 두 개의 수소 신호를 δ_H 7.86(1H, d, *J* = 9.4 Hz, H-

4), 6.21(1H, d, *J* = 9.4 Hz, H-3)에서 확인하였으며, 벤젠고리의 *para* 위치에 해당하는 두 개의 수소 신호를 확인하였다[δ_H 7.12(1H, s, H-5), 6.77(1H, s, H-8)]. 또한 한 개의 메톡시기에 해당하는 신호를 δ_H 3.91(3H, s, 6-OCH₃)에서 확인하였는데 이러한 ¹H-NMR 스펙트럼은 앞선 HPLC 분석에서 예측하였듯이 쿠마린 구조를 가지는 스코플레틴의 특징적인 신호이며 최종적으로 ¹H-, ¹³C-NMR 스펙트럼과 문헌치와의 비교를 통해 6 성분은 스코플레틴으로 결정하였다.^{12,13)} 스코플레틴은 쑥속 식물에서 잘 알려진 쿠마린 구조의 성분이며, 아르테미시닌과 같은 세스퀴테르펜 계열의 성분과 더불어 개똥쑥의 주요성분으로 알려져 있다.¹⁴⁾

결론

국내 각 산지별 개똥쑥 열탕추출물에 대한 HPLC 분석을 통해 6개의 성분이 주요성분으로 검출되었으며 이는 컬럼 크로마토그래피와 분광학적 기기분석법을 수행하여 1,3-di-*O*-caffeoylquinic acid, 3,4-di-*O*-caffeoylquinic acid, 3,5-di-*O*-caffeoylquinic acid, 1,5-di-*O*-caffeoylquinic acid, 4,5-di-*O*-caffeoylquinic acid 그리고 스코플레틴으로 확인하였다. 특히 1,5-di-*O*-caffeoylquinic acid는 개똥쑥에서 처음 규명되는 성분이다. 본 연구결과를 통해 향후 개똥쑥을 이용한 다양한 제품들의 품질평가를 위한 성분자료로 활용될 수 있을 것으로 생각된다.

사사

본 연구는 농림축산식품부의 재원으로 농림식품기술기획

평가원의 고부가가치식품기술개발사업의 지원을 받아 수행되었다. (과제번호 117053-3).

인용문헌

- Lee, J. H., Lee, S. H., Park, C. G., Park, C. B., Kim, O. T., Choi, A. J., Kim, Y. J. and Cha, S. W. (2013) Cultivation characteristics and variation of artemisinin contents by harvest time of *Artemisia annua* L. distributed in Korea. *Korean J. Medicinal Crop Sci.* **21**: 433-438.
- Lee, J. H., Park, C. B., Park, C. G., Son, Y. D. and Moon, S. G. (2010) Studies on major agronomic characteristics of Korean *Artemisia annua* L. *Korean J. Medicinal Crop Sci.* **18**: 46-50.
- 생약학교재편찬위원회 (2014) 생약학, pp. 520-522. 동명사, 서울.
- Abdin, M. Z., Israr, M., Rehman, R. U. and Jain, S. K. (2003) Artemisinin, a novel antimalarial drug: Biochemical and molecular approaches for enhanced production. *Planta Med.* **69**: 289-299.
- Luz Estella Mesa, L. E., Lutgen, P., Velez, I. D., Segura, A. M., and Robledo, S. M. (2015) *Artemisia annua* L., potential source of molecules with pharmacological activity in human diseases. *Am. J. Phytomed. Clin. Ther.* **3**: 436-450.
- 김현철, 길봉섭, 이영행 (2001) 개똥쑥의 천연화합물질에 의한 항균효과와 성분확인. *한국생태학회지* **24**: 137-140.
- Sixt, M. and Strube, J. (2017) Systematic and model-assisted evaluation of solvent based- or pressurized hot water extraction for the extraction of artemisinin from *Artemisia annua* L. *Processes*, **5**: 86; doi:10.3390/pr5040086.
- Park, H. J., Nugroho, A., Lee, J. H. and Kim, J. D. (2009) HPLC analysis of caffeoylquinic acids in the extract of *Cacalia firma* and peroxynitrite scavenging effect. *Kor. J. Pharmacogn.* **40**: 365-369.
- Zhao, Y. W., Ni, F. Y., Song, Y. L., Wang, S. Y., Huang, W. Z., Wang, Z. Z. and Xiao, W. (2014) Chemical constituents from *Artemisia annua*. *Zhongguo Zhong Yao Za Zhi* **39**: 4816-4821.
- Chunpeng Wan, C., Li, S., Liu, L., Chen, C. and Fan, S. (2017) Caffeoylquinic acids from the aerial parts of *Chrysanthemum coronarium* L. *Plants* **6**: doi:10.3390/plants6010010.
- Carnat, A., Heitz, A., Fraisse, D., Carnat, A. P. and Lamaison, J. L. (2000) Major dicaffeoylquinic acids from *Artemisia vulgaris*. *Fitoterapia* **71**: 587-589.
- Ahn, M.-J., Hur, S.-J., Kim, E.-H., Lee, S.-H., Shin, J.-S., Kim, M.-K., Uchizono, J. A., Whang, W.-K. and Kim, D.-S. (2014) Scopoletin from *Cirsium setidens* increases melanin synthesis via CREB phosphorylation in B16F10 cells. *Korean J. Physiol. Pharmacol.* **18**: 307-311.
- Filippini, R., Piovan, A., Innocenti, G., Caniato, R. and Cappelletti, E.M. (1998) Production of coumarin compounds by *Haplophyllum patavinum* in vivo and in vitro. *Phytochemistry* **49**: 2337-2340.
- Zhang, X., Zhao, Y., Guo, L., Qiu, Z., Huang, L. and Qu, X. (2017) Differences in chemical constituents of *Artemisia annua* L. from different geographical regions in China. *PLoS One* **12**: e0183047.

(2018. 7. 10 접수; 2018. 8. 3 심사; 2018. 8. 20 게재확정)