

韓國產 高等菌類의 成分 研究(IV)

Lactarius piperatus (Fr.) S.F. GRAY로 부터 Gultorin의 分離

최 응 칠 · 김 병 각

서울대학교 약학대학 미생물약품화학교실

Studies on the Constituents of the Higher Fungi in Korea(IV)

Isolation of Gultorin from *Lactarius piperatus*(Fr.) S.F. GRAY

Eung Chil Choi and Byong Kak Kim

Department of Microbial Chemistry, College of Pharmacy

Seoul National University, Seoul, Korea

In order to isolate constituents of *Lactarius piperatus*(Fr.) S.F. GRAY, the fresh carpophore was homogenized with ethanol in a blender, stored for three years and subsequently extracted with ethanol. From the concentrated ethanol solution, a mixture of compounds was precipitated, from which a white needle crystal, named "gultorin", (mp.160~162°) was obtained. The physical and chemical characteristics of gultorin were determined.

서 론

고등균류에 속해있는 버섯류의 성분에 관한 연구는 근년에 와서 매우 활발해졌다. 특히 眞菌類에는 알칼로이드가 함유되어 있지 않다고 믿어 오던 종래의 생각을 뒤엎고, 버섯류에서도 여러가지의 알칼로이드가 분리 확인되었다.^{1~5)}

그러나 우리나라산 버섯류의 분류 및 성분에 대한 연구는 매우 적다. 1959년 尹이 83종의 버섯류에 대해 그 추출액이 抗菌作用을 나타내는가를 알아 보았으며⁶⁾ 일부 야생 식용 버섯류의 아미노산 함량에 대해 연구한 것이 있다.^{7~9)} 1970년 저자들은 우리나라에 야생하는 버섯류 41종에 대하여 알칼로이드 함유 확인실험을 하고 그중 8종이 陽性反應을 나타냈음을 보고하였으며¹⁰⁾ 1971년에 43종의 고등균류의 알칼로이드 함유 확인실험의 결과를 계속하여 보고한 바 있다.¹⁰⁾

上記 저자들의 연구에서 알칼로이드 陽性으로 나온 고등균류중의 하나인 *Lactarius piperatus*(Fr.) S.F. GRAY (굴털이=Gul-teor-i)가 우리나라에 야생한다는 것이 처음 보고된 것은 1940년이나,¹¹⁾ 그 성분에 관한 연

구보문은 발표된 바 없다.

*L. piperatus*는 *Russulaceae*에 속하는 버섯으로 大形이며, 變色하지 않는 白色의 乳液을 多量 分泌하는 것이 특징이며 強한 辛味가 있어 食用으로 하려면 일단 煮沸하거나 물에 浸漬하였다가 이용하여야 한다.

그리하여 이 버섯의 成分을 究明하고자 본 실험에 착수하였으며 結晶性 物質을 分離하여 이미 보고한 바 있으며,¹²⁾ 그후의 실험결과를 보고하는 바이다.

실 험

1. 재 료

본 실험에 使用한 재료는 1969년 8~9월에 경기도 양주군과 포천군의 光陵일대에 野生한 *L. piperatus*를 채집한 것이다.

2. 추출 및 정제

채집한 재료 400g(신선한 상태의 중량)을 blender에 넣고, 95% ethanol 1000ml를 加하여 homogenize하였으며 이를 실온에서 보존하였다. 추출을 완결시키기 위하여 3L 환저 후라스크에 재료 90g과 에탄올 600ml를 加하고 水浴上에서 환류시켜 浸出하였다. 加熱된 재료

를 溫時에 여과하였고 減壓 濃縮하였다.

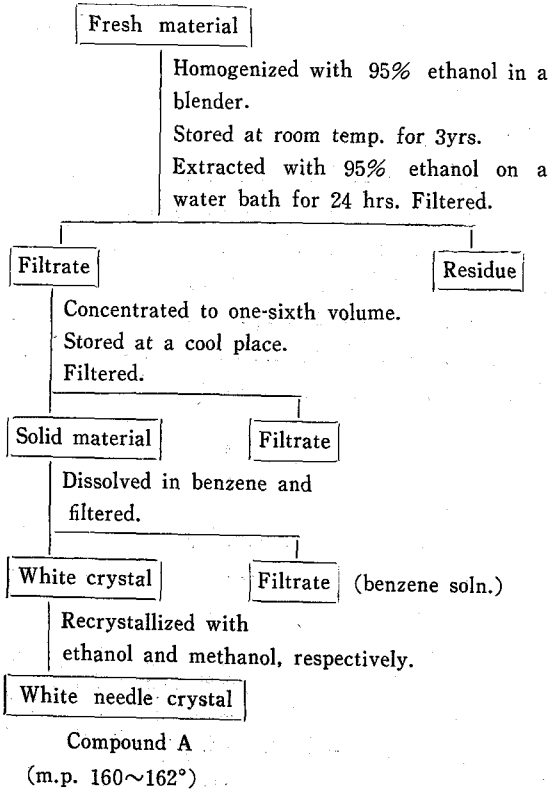
濃縮液을 冷所에 보관하였던 바 침전물이 석출하였다. 이 농축액을 glass filter를 사용하여 여과하여 여액은 별도로 보관하고 분리된 침전물을 40°C에서 건조하였다.

혼합물질 4g에 벤젠 100ml를 加하여 갈색 無晶形 물질을 용해시키고, glass filter를 사용하여 여과하여 白色 結晶性 物質(成分 A)을 얻었다. 여액은 별도로 보관하고 白色 結晶인 成分 A를 벤젠 50ml로 세척하였다.

成分 A에 95% ethanol 40ml를 加하고 水浴上에서 加溫하여 용해시킨 후 活性炭을 加하고 교반하면서 2分間 더 加溫하여 溫時에 여과하였다. 濾液을 減壓濃縮한 후 冷所에 보관하여 結晶을 析出시켰다. 여과하여 40°에서 건조하였다. 結晶을 無水에탄올 및 99.5% 메탄올로 再結晶하였다.

3. T.L.C.

Silica gel G를 사용하여 常法에 따라 만든 TLC plate에 成分 A의 메탄올액을 spot하고, ① methanol ② methanol: ethyl acetate (1:1) ③ methanol: chloroform (3:1) 등 相異한 용매로 10cm 전개시키고 c-H₂SO₄를



Scheme I: Isolation Procedure of Compound A

분무하여 spot를 확인하였다.

4. 이화학적 반응

常法에 의하여 mp.를 측정하였고, 灰化시켰다. MEYER 시약과 12% silicotungstic acid 용액을 滴加하여 alkaloid 반응을 보았다. 常法에 의하여 anthrone test 및 LIEBERMANN-BÜRCHARD test를 하였고, TYLER방법에 따라 urea test를 하였다.

5. 원소 분석

Coleman Model 33을 이용하여 C,H를 분석하였으며 N,S 및 halogen원소의 존재여부는 常法에 의하여 검토하였다.

6. I.R. Spectroscopy

Beckman Model IR-20A를 이용하여 KBr disk method로 IR spectrum를 얻었다.

결 과

1. T.L.C.

세가지 相異한 溶媒係에서 서로 다른 單一 spot가 나왔다.

methanol R_f=0.8

methanol: ethylacetate (1:1) R_f=0.55

methanol: chloroform (3:1) R_f=0.36

2. 이화학적 성질

灰化 결과 잔사가 전혀 남지 않았으며 mp.는 160~2°였다. 알칼로이드 反應에서는 두가지 시약에 의해 변화가 없었으며, anthrone test와 LIEBERMANN-BÜRCHARD 반응은 모두 陰性이었다. urea test에서는 PDAB시약을 spray하였을 때 발색하는 spot가 없었다.

3. 원소 분석

원소 분석 결과 성분 A는 C:42.8%, H:7.89%였으며 N,S 및 halogen원소는 존재하지 않았다. 성분 A의 acetylate (mp. 121~2°)의 원소 분석치는 C:48.2%, H: 5.79%이었다.

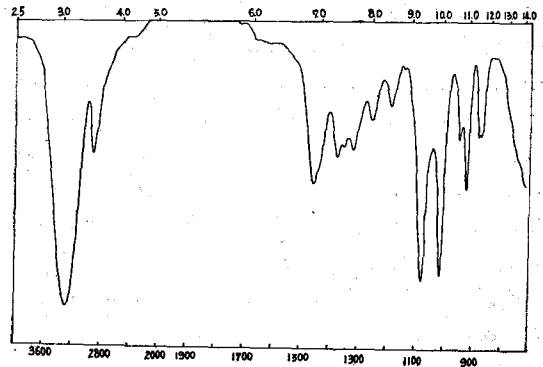


Fig. 1. Infrared Spectrum of Compound A.

4. I. R. Spectra

KBr disk法에 의해 시행한 성분 A의 IR Spectrum은 3300, 2925, 1460, 1385, 1258, 1080, 1015 및 930cm⁻¹에 peak가 나왔다 (Fig. 1).

한편 성분 A acetylate의 IR spectrum은 2960, 1755, 1375, 1225, 1030 cm⁻¹에서 peak가 나왔다(Fig. 2).

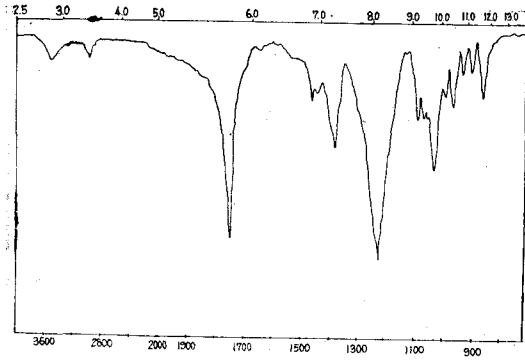


Fig. 2. Infrared Spectrum of Acetylated Compound A

고찰

성분 A의 IR spectrum에서 -OH를 나타내는 3300cm⁻¹에서의 peak가 CH를 나타내는 2925cm⁻¹에서의 peak에 비해 상당히 강하므로 이물질은 -OH가 다수 결합되어 있는 극성이 매우 강한 화합물로 사료되며 二重結合을 나타내는 peak가 없는 것으로 보아 방향족 화합물이 아니고, 지방족 화합물로 생각된다. 1080, 1015 cm⁻¹의 peak로 보아 C—O—C결합이 있는 것으로 사료된다. 성분 A는 알칼로이드 반응 결과 陰性으로 나왔으므로 알칼로이드는 아니다. 그러나 벤젠에 용해된 부분에 대해 알칼로이드 반응을 본 결과 陽性으로 나왔으므로 저자들의 보고에서 확인된 알칼로이드 성분은 벤젠분획에 존재함을 알 수 있다. *L. piperatus*의 성분혼합물은 urea 陰性이었다. 이 결과는 TYLER 등의 고등균류의 urea 존재 여부를 검토한 실험에서 *Lactarius*속이 모두 urea 陰性으로 나타난 점과 일치한다¹⁶⁾. 성분 A에 대한 anthrone test 및 LIEBERMANN-BÜRCHARD test가 陰性인 것으로 보아 이물질은 sugar, steroid, triterpenoid, saponin 등은 아닌 것으로 사료된다.

결론

Lactarius piperatus (Fr.) S.F. GRAY의 ethanol추출액에서 성분 A를 結晶 狀態로 單離하여 「Gultorin」이라命名하였다. 精製된 Gultorin은 mp.가 160~2°였다. Gultorin의 이화학적 성질을 검토하였다.

<1974. 10. 2 접수>

문헌

- 1) WIELAND, T., and MOTZEL, W.: *Ann. Chem. Liebigs* 581, 10(1953).
- 2) TYLER, V.E. Jr.: *Lloydia* 24, 71 (1961).
- 3) TYLER, V.E. Jr., and GRÖGER, D.: *Planta Medica* 12, 397 (1964).
- 4) TAKEMOTO, T., YOKOBE, T., and NAKAJIMA, T.: *Yakugaku Zassi* 84, 1186 (1964).
- 5) TAKEMOTO, T., YOKOBE, T., and NAKAJIMA, T.: *Yakugaku Zassi* 84, 1232 (1964).
- 6) 尹斗石: 國防部 科學技術研究所報告 4, 73(1959).
- 7) 金貞淑: 大韓植物學會誌 1, 7(1958).
- 8) 許鳳錫: 中央大學校大學院 碩士論文, 31pp. (1960) 中央大, 서울.
- 9) 金炳珏, 金洛斗, 崔南珠, 李泳南: 大韓藥學會誌 14, 15(1970).
- 10) 金炳珏, 林鼎漢, 尹仁姬, 朴玉珍, 金惠淑: 韓國生藥學會誌 2, 31 (1971).
- 11) 朝鮮總督府 林業試驗場刊行會: 「鮮滿實用林業便覽」, p. 354(1940), 養賢堂, 東京.
- 12) 金炳珏, 崔應七, 池亨浚: 韓國生藥學會誌 4, 39 (1973).
- 13) MILLER, M.: *The Pfizer Handbook of Microbial Metabolites*, 772pp. (1961), McGraw-Hill, N.Y.
- 14) SHIBATA, S., NATORI, S., and UDAGAWA, S.: *List of Fungal Products*, 170 pp. (1964), University of Tokyo Press, Tokyo.
- 15) WILLAMAN, J.J., and LI, Hui-Lin: *Lloydia* 33, No. 3, *Suppl.* (1970).
- 16) TYLER, V.E. Jr., BENEDICT, R.G., and STUNTZ, D.E.: *Lloydia* 28, 342 (1965).