

## 桑白皮에 관한 研究 (Ⅲ)

—魯桑根皮의 成分—

柳 庚 秀 · 朴 慶 煥 · 宋 保 完

경희대학교 약학대학

Studies on Root Bark of Mulberry Tree (Ⅲ)

Constituents in the Root-bark of *Morus Lhou* Koizumi

Kyung-soo Ryu, Kyung-whan PARK and Bo-wan SONG

College of Pharmacy, Kyung-hee University

The root-bark of the mulberry tree has been used as a medicine with antitussive, antiphlogistic, diuretic etc. in Korea. Among many kinds of mulberry trees, *Morus Lhou* has been widely cultivated in our country. In this experiment, three substances were obtained from the root-bark of *Morus Lhou* removed its cork layer by column chromatography of methanol extract. One of the substances was supposed as  $\alpha$ -amyrin acetate, another was alyceride, the other was confirmed as  $\beta$ -sitosterol by chemical and physical methods.

### 서 론

桑白皮는 대한약전에 뽕나무 *Morus alba* (Moraceae) 및 같은 속 식물의 根皮로 규정하고 있으며 옛부터 鎮咳 消災 및 利尿劑등으로 桑皮散 滉白散 清肺飲등의 한방제제에 배제하여 널리 사용되어 온 생약의 하나이다<sup>1,2)</sup>.

저자들은 역대의 한방의서 본초문헌 및 치방서에 수록된 桑白皮가 어떠한 조제법과主治症狀의 변천을 거쳐 한방치료에 쓰여져 있는가를 이미 書誌學의 분석검토 하였다<sup>2)</sup>.

桑白皮를 약용하는 동양각국에서는 자국산의 *Morus*속 여러 식물의 根皮가 혼용되고 있으며<sup>2~8)</sup> 우리나라에서는 뽕나무 *M. alba*를 비롯하여 산뽕나무 *M. bombycina* 및 노상 *M. Lhou* 三大系列의 재배종과 풍고뽕나무 *M. mongolica*, 돌뽕나무 *M. tiliaefolia*등의 야생종 및 이들의 變·品種과 그 雜種등에 유래되는 갖가지 桑白皮가 서

로 섞이거나 때로는 僞和物까지 혼입되어 유통되고 있는 실정이다<sup>3,10)</sup>. 따라서 桑白皮의 각종 시판품과 직접채취한 약생품 및 기원이 확실한 基準品을 재료로하여 이들 상호간의 内部構造와 조직학적인 차이점에 의한 생약학적인 비교검토를 시행하여 보고한 바 있다.<sup>3,11)</sup>

저자들은 앞서의 보고에<sup>2,3)</sup> 이어 우리나라 뽕나무 재배 종 면적의 10.2%<sup>10)</sup>를 차지하고 있는 본 속 식물의 하나인 노상 *M. Lhou*의 根皮에 대한 성분연구 보문을 아직 접하지 못하였음에 착안하여 막대한 약용부존자원의 하나인 桑白皮를 현대의 약품으로 개발하는데 있어 기초적 자료를 얻고자 실험부에 기재한 방법으로 그 성분을 추출분리하여 화학조성을 추구하였다.

### 실험

가) 材 料: 본 실험에 사용한 재료는 1979년 10월 경기도 수원 농업진흥청 임업시험장에 재

배되어 있는 노상 *M. Lhou*의 12년생의 뿌리를 채굴하여 根皮를 벗기고 문헌<sup>12~16)</sup>에 기재한데로 그 코르크층을 제거하고 그늘에 말린것을 사용하였다.

나) 成分抽出: 재료를 細切하여 MeOH로 4시간씩 3회 추출하고 여과한 여액을 모두 합하여 1/3 가량으로 농축되었을 때 냉암소에 방치하였다. 이 때 생성된 황갈색의 침전물을 여과하여 不溶分과 可溶分으로 분리하고 우선 불용분인 침전물을 용매 CHCl<sub>3</sub> 흡착제 Kieselgel 60을 사용하여 column chromatography를 시행하였다. 용출량 20ml씩을 분취하여 TLC를 행하고 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>시액으로 발색시켜 같은 Rf 값을 나타내는 유하액을 합쳐 용매를 유기한 각각을 acetone 소량으로 처리하고 냉실에 방치하여 결정성 물질 I ~ III을 얻었다.

物質 I( $\alpha$ -amyrin acetate): 粗結晶을 acetone 및 MeOH로 수회 재결정하여 mp 205~206°의 백색무정형 물질을 얻었다. 본 물질은 n-hexane-ethylacetate(3:1)를 전개제로 한 TLC에서 단일 반점을 나타내었고 Liebermann-Burchard, Salkowski, Tschugiaeff 반응에 양성이다.

GLC(column: 5% SE30, chromosorb W, 60~80 mesh, 1/8inch×5fts, S.S.; temp.: column 290°, detector 300°, injection 240°; carrier gas: N<sub>2</sub> 12psi; sensitivity: 64×11<sup>-11</sup>; chart speed: 0.75 inch/min; detector: FID; instrument: Varian 2860)에서 단일 peak를 나타내었다.

IR r KBr/max cm<sup>-1</sup>: 2919(-CH), 2848(-CH<sub>2</sub>), 1735(CH<sub>3</sub>CO-), 1455(-CH), 1245(CH<sub>3</sub>CO-), 1025(C=O) (Fig. 1-A).

NMR(in CDCl<sub>3</sub>, TMS)  $\tau$ : 9.18(-CH<sub>3</sub>), 9.15(-CH<sub>3</sub>), 9.12(-CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 9.09(-CH<sub>3</sub>), 8.99(-CH<sub>3</sub>), 8.93(-CH<sub>3</sub>), 7.97(acetyl), 5.46(CHO), 4.82(olefinic H) (Fig. 3-A).

物質 I의 加水分解: 위의 물질 I 약 200mg을 MeOH 20ml에 녹이고 10% NaOH시액 5ml를 넣어 수용중에서 환류냉각기를 달아 4시간 반응시킨 다음 묽은 HCl을 넣어 약산성으로 할 때 흰색의 결정성 물질이 석출되었다. 이것을 여과하여 물로 수회 세척하고 EtOH로 재결정하여 mp

178~179°의 백색침상의 결정을 얻었다. Liebermann-Burchard반응에 양성.

IR r KBr /max cm<sup>-1</sup>: 3400(-OH), 2940(-CH<sub>3</sub>), 2850(-CH), 1450(-CH), 1030(C=O) (Fig. 1-B).

物質 II: 粗結晶을 acetone으로 수회 재결정하여 mp 68~69°의 백색의 판상결정을 얻었다. Liebermann-Burchard 반응 및 0.1 N-NaOH를 이용한 유리산에 관한 시험에 음성이다.

IR r KBr /max cm<sup>-1</sup>: 3430(-OH), 2920(-CH), 2846(-CH<sub>2</sub>), 1755(ester), 1455(-CH), 1370, 1180, 975(-CH=CH-), 880, 750(=CH<sub>2</sub>) (Fig. 2-A).

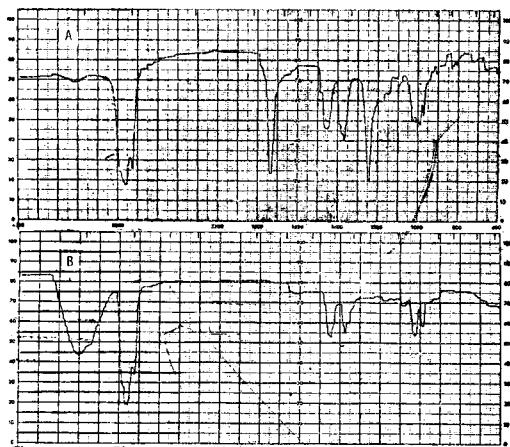


Fig. 1. Infra red spectra of subctance I (A) and its hydrolysis(B)

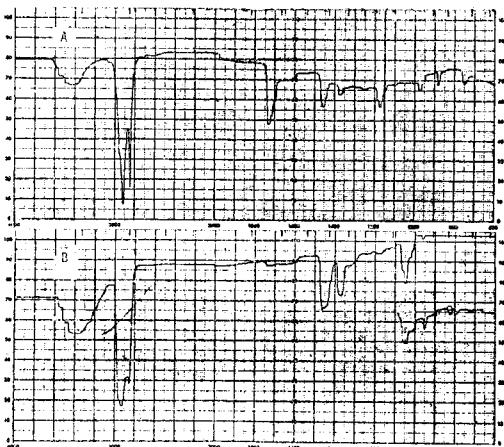


Fig. 2. Infra red spectra of subctance II (A) and III (B)

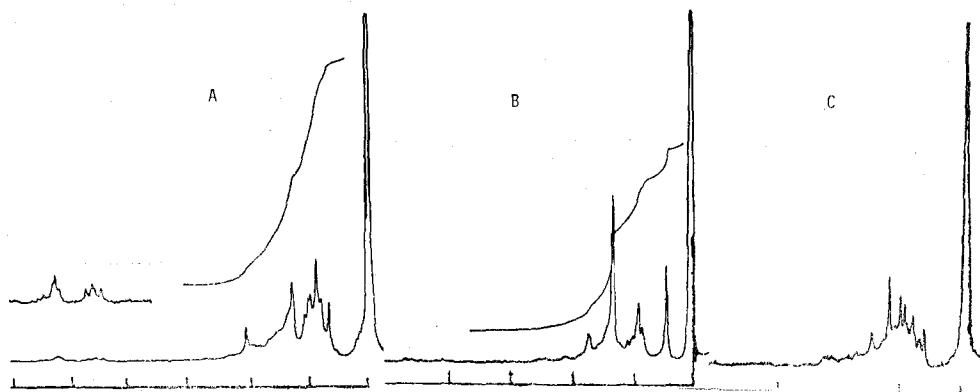


Fig. 3. Nuclear magnetic resonance spectrum substances I ~ III  
A: substance I, B: substance II, C: substance III,

NMR(in  $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\tau$ : 9.11( $-\text{CH}_3$ ), 8.72 (methylene) (Fig. 3-B).

**物質 III** ( $\beta$ -sitosterol): 粗結晶을 acetone-Me OH(1:4) 혼합액 및 acetone으로 수회 재결정하여 mp. 138~139°의 백색판상결정을 얻었다. Liebermann-Burchard, Salkowski 및 Tschugaeff 반응에 모두 양성이었다.

IR  $\tau$  KBr/max  $\text{cm}^{-1}$ : 3400, 1050( $-\text{OH}$ ), 2730( $-\text{CH}$ ), 1450( $-\text{CH}_2$ ), 1390( $-\text{OH}$ ) (Fig. 2-B).

NMR(in  $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\tau$ : 9.20, 9.05, 8.97, 8.76( $-\text{CH}_3$ ) (Fig. 3-C).

TLC에 의한 본 물질, 표품  $\beta$ -sitosterol 및 본 물질과의 혼합물의  $R_f$ 값과 GLC(물질 I의 조건과 같으나 detector temp: 250°, sensitivity:  $1024 \times 10^{-11}$ 임)에 의한 본 물질, 표품 및 그 혼합물의 각 retention time은 모두 동일하였으며  $\beta$ -sitosterol의 표품과의 혼용시험에서 융점강화가 없었다.

### 고찰 및 결론

물질 I은 Liebermann-Burchard, Salkowski 및 Tschugaeff반응에 양성이었고 NMR의 高磁場에서 methyl基의 signal이 나타나는 점으로 미루어 triterpenoid계 물질이라 예측했으며, IR에서  $1735\text{cm}^{-1}$ 와 NMR의 7.97, 5.66, 4.82 $\tau$ 에서 acetyl基의 존재를 추정할 수 있었다. 따라서 이

물질을 알칼리로 가수분해한 것의 IR소견에서  $1735$ ,  $1245\text{cm}^{-1}$ 의 acetyl基 peak가 소실됨과 동시에  $3400\text{cm}^{-1}$ 에서 水酸基의 존재가 인정됨으로써 triterpenoid계의 acetate물질임을 확증할 수 있었다.

본 물질은 SHINGU 등<sup>17)</sup>이 보고한 바와 같이 C 25, 26位 methyl基의 signal이 doublet로 각각 9.02, 8.99 $\tau$ 에서 또 C 29, 30位 methyl基의 signal이 각각 9.15, 9.09  $\tau$ 에서 나타나는 점을 고려할 때  $\alpha$ -amyrin型의 triterpenoid라 예측케 하였으며 또한 7.97 $\tau$ 에서 acetyl基를, 5.66 $\tau$ 에서의 triplet가 C 3位의 CHO로 또 4.82 $\tau$ 에서 olefinic proton으로归属되는 등이  $\alpha$ -amyrin acetate의 이화학적 성상과 spectral data가 문현기재와 일치하므로 物質 I은  $\alpha$ -amyrin型의 triterpenoid의 acetate로 확정하였다.

물질 II는 Liebermann-Burchard 반응에 대하여 음성이며 NMR의 고자장에서 signal이 나타나고 8.72 $\tau$ 의 methylene의 signal pattern으로 미루어 Kondo 등<sup>18)</sup>이 보고한대로 脂肪族化合物로 예측하였다.

IR의  $3430\text{cm}^{-1}$ 에서의 水酸基와  $1755\text{cm}^{-1}$ 에서 ester의 존재가 인정되었고, 유리산의 확인시험에는 음성이었으나 검화하지 않은 검체에서 검출되는 점으로 미루어 물질 II는 지방산의 glyceride로 단정하였다.

물질 III은 Liebermann-Burchard반응등에 양성이었으며 고자장에서의 signal로 미루어 steroid

계 물질로 예측하여 표품  $\beta$ -sitosterol과의 혼용 시험, TLC 및 GLC로 상호 비교검토했을 때 그 이화학적 성상등이 모두 표품과 일치하였으므로 물질 Ⅲ은  $\beta$ -sitosterol로 동정하였다.

우리나라에 흔히 재배되는 노상 *M. Lhou*의 根皮를 古文獻에 기록된 바 대로 그 코르크皮의 色素層을 제거한 MeOH 추출물에서 triterpenoid계의  $\alpha$ -amyrl acetate와 지방산의 glyceride 및 steroid계의  $\beta$ -sitosterol이 함유되어 있음을 알 수 있었다.

본 연구를 시행하는데 있어 기기분석에 협조를 아끼지 않은 노영수박사에 감사드린다.

본 연구는 「우리나라 약용식물의 분석」중 「桑白皮에 관한 研究의 제Ⅲ보」이다. 학술연구비를 지원하여 주신 財團法人 產學協同財團에 심심한 감사를 드린다.

## 문 헌

- 보건사회부: 대한약전 제3개정 p.734 (1976) 세문자.
- 柳庚秀等: 생약학회지 11, 85 (1980)
- 柳庚秀等 *ibid*: 11, 95 (1980)

- 清水藤太郎: 漢藥典 p-70 (1963) 廣川書店.
- ISHIDOYA T. *Chinesische Drogen* II Teil S.142 (1934)
- 江蘇新醫學院編: 中藥大辭典. 下卷 p-1968 (1968) 上海技術社.
- 日本公定書協會: 第九改正日本藥局方解說書 D.E. F. p.528 (1976) 廣川書店.
- China's pharmacopoeia* I. *Traditional Chinese Medicine* p-510 (1977)
- Federation of Asian Pharmaceutical Associations: *Asian Pharmacopeia* 1st Ed., p-69 (1978) Manila
- 金文漸: 裁桑學 p-67 (1978) 鄭文社.
- 都貞愛: 韓國生活科學研究院 論叢 第24輯 p.89 (1980)
- 孫星衍編: 神農本草經 中品 p-166 (1969) 影問經堂藏版.
- 李時珍: 本草綱目 p-1180 (1970) 文光圖書(重刊)
- 盧重禮等: 鄭藥集成方 卷 80 木部 中品 p-642 (1943) 杏林書林.
- 許浚: 東醫寶鑑 p-740 (1962) 東方書店(重刊)
- 劉時明·韓大錫: 本草學 p-56 (1962) 東明社.
- Sningu et al: *Chem. Pharm. Bull.* 21, 2252 (1973)
- Kondo et al: *Chem. Pharm. Bull.* 21, 2265 (1973)