

만형자의 성분분석

강삼식 · 김주선 · 김혜정* · 정영란* · 신승원*
서울대학교 천연물과학연구소 · *덕성여자대학교 약학대학

Phytochemical Analysis of Vitis Fructus

Sam Sik Kang, Ju Sun Kim, Hae Jung Kim*, Young Ran Jung*
and Seung Won Shin*

Natural Products Research Institute, Seoul National University, Seoul 151-747
and *College of Pharmacy, Duksung Women's University, Seoul 132-714, Korea

Abstract—From the Vitis Fructus *n*-hydrocarbons, β -sitosterol 3-O- β -*D*-glucoside and hesperidin along with the known polyoxygenated flavonoids such as vitexicarpin, artemetin and luteolin, and vanillic acid were isolated and identified by means of spectroscopic methods. HPLC analysis of the flavonoid components from the MeOH extract was established. Phytochemical analyses of the domestic plant sample and the imported ones were conducted and the flavonoid compositions of the domestic samples were greatly different from those of the imported ones.

Keywords—Vitis Fructus · *Vitex rotundifolia* · Verbenaceae · *n*-hydrocarbons · flavonoids · hesperidin · HPLC analysis of flavonoids

蔓荊子是 순비기나무 [*Vitex rotundifolia* L. (Verbenaceae)]의 건조한 과실로서 우리나라 중부이남의 바닷가에 자생하고 있으며¹⁾, 과실은 진통, 진정, 소열의 목적으로 catarrh, 만성중이염, 습진, 이명, 난청, 시력장애, 두통, 신경통 등에 사용되어온 생약^{2,3)}으로 동의보감⁴⁾에도 蔓荊子是 風頭痛과 腦鳴에 煎服한다고 기술되어 있다. 그러나 이 생약으로부터 flavonoid, labdane 제 diterpene 및 vanillic acid 등이 보고^{5,6)} 되어 있으나 유효성분은 현재까지 구명되지 못하였다. 한편 만형자의 물억스가 가토혈압에 미치는 영향을 검토한 바 혈압을 하강시킨다고 보고⁷⁾ 되었다. 또한 최근에 저자 등에 의하면 만형자의 성분인 luteolin이 *in vitro*에서 강력한 aldose reductase inhibitor로서 $IC_{50}=7.4 \times 10^{-7}M$ 이라고 보고⁸⁾된 바 있으나, 그 이상의 유효성분에 대해

여서는 구명되지 못하였다. 따라서 아직까지 확실히 구명되지 못한 유효성분을 구명하기 위하여 우선 식물화학적 성분분석이 착수하였으리 아울러 시판 만형자는 거의 대부분 수입되어 유통되고 있으므로 이 수입 만형자의 품질평가를 위하여 HPLC를 사용하여 분석법을 개발하고 만형자중에 함유된 flavonoid 성분을 분석한 결과를 보고하고자 한다.

실험 방법

검체—국내에서 자생하는 순비기나무로부터 채취한 만형자를 시중에서 구입하여 감정 후 사용하였다. 또한 비교생약으로 수입들을 시차를 두고 2회 구입하여 분석시 비교검체로 사용하였다. 추출—분쇄한 국내자생 만형자 7.5 kg을 추출

병에 넣고 *n*-hexane을 가하여 3시간씩 수욕상에서 4회 추출하였다. 추출한 후 여과하여 얻은 여액을 농축하여 hexane 엑스 31 g을 얻었다. 잔사에 다시 아세톤을 가하여 3시간씩 수욕상에서 3회 추출 여과하여 얻은 여액을 감압농축하여 아세톤엑스 117 g을 얻었다. 잔사는 MeOH로 3시간씩 3회 수욕상에서 추출하여 MeOH 엑스 52 g을 얻었다.

Column chromatography—위에서 얻은 hexane 엑스 31 g을 SiO₂ 칼람에 걸고 MeOH-CHCl₃로 기울기 용리(1~5%) 시켜 화합물 1을 얻고 이를 MeOH로 재결정하여 백색 결정성분말 1.39 g을 얻었다. 아세톤엑스(110 g)도 SiO₂를 사용하여 column에 걸고 CHCl₃로 용출시킨 후 1% MeOH-CHCl₃로 계속해서 용출시켰다. 이후 MeOH의 비를 증가시켜 gradient elution시켰다. 1% MeOH-CHCl₃ 용액으로 용출시킨 분액에서 얻은 화합물 2를 MeOH를 사용하여 재결정하여 순수한 담황색결정의 화합물 2 2.1 g을 얻었다. 모액을 다시 칼람에 걸고 hexane-EtOAc(=8:5)로 용출시켜 얻은 분획 No. 2-8을 MeOH로 재결정하여 담황색결정인 화합물 3(320 mg)을 얻었다. 또한 분획 No. 2-9에서 얻은 침전을 MeOH로 재결정하여 화합물 2(680 mg)를 얻었다. 분획 No. 2-11를 Sephadex LH-20에 걸고 MeOH 및 MeOH-CHCl₃(1:1)로 용출시켜 화합물 4(10 mg)와 5(5 mg)를 각각 얻었다. 분획 No. 11도 마찬가지로 재칼람을 실시하여 물포화 EtOAc-MeOH(gradient)로 용출시켜 얻은 물질을 MeOH로 재결정을 반복하여 화합물 6(454 mg)를 얻었다. MeOH 엑스도 SiO₂ 칼람에 걸고 CHCl₃-MeOH-H₂O(=7:2:0.5)로 용출시켜 얻은 분획 No. 3-6으로부터 얻은 침전을 MeOH로 재결정을 반복하여 화합물 7(162 mg)을 얻었다.

화합물 1—mp 65~68°; IR, ν_{\max}^{KBr} 2919, 2849, 1464(CH₂), 720[(CH₂)_n] cm⁻¹; ¹H-NMR(80 MHz, CDCl₃) δ : 0.87(6H, t, *J*=9.6 Hz, 2×CH₃), 1.24[s, (CH₂)_n]; GC/MS, peak a: *m/z* 408(*n*-nonacosane); peak b: *m/z* 436(*n*-hentriacontane); peak c: *m/z* 464(*n*-trtriacontane); peak d: *m/z* 492(*n*-pentatriacontane). 이 화합물을 GC[OV-1 capillary column(25 m)]에 걸어 분석을 실시하

였다. 이때 240°C에서 2분간 방치 후 280°C까지 5°C/min로 승온 하였다.

화합물 2—Zn/HCl 및 Mg/HCl에 양성(pink)을 나타내었다.

mp 186~187°; IR, ν_{\max}^{KBr} 3440(OH), 1660(α , β -unsaturated C=O), 1610, 1595(aromatic C=C), 1370, 1290, 1273, 1225, 1142, 1067, 1026, 1003, 810, 795 cm⁻¹; UV, $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (log ϵ) 257 (4.67), 271(4.62), 347(4.72) nm; $\lambda_{\max}^{\text{MeONa}}$ 273.5 (4.81), 301(sh, 4.54), 321.5(sh, 4.41), 379 (4.51); $\lambda_{\max}^{\text{NaOAc}}$ 258.5(4.68), 270(4.65), 347.5 (4.69); $\lambda_{\max}^{\text{NaOAc+H}_3\text{BO}_3}$ 257.5(4.68), 270(4.63), 349(4.71); $\lambda_{\max}^{\text{AlCl}_3}$ 270(4.67), 278(sh, 4.64), 304 (sh, 4.34), 384 (4.71); $\lambda_{\max}^{\text{AlCl}_3+\text{HCl}}$ 267.5(4.62), 281(4.60), 299.5(sh, 4.44), 373(4.67); ¹H-NMR(300MHz, DMSO-d₆) δ : 3.737, 3.805, 3.871, 3.920(3 H each, s, OCH₃), 6.856(1 H, s, H-8), 7.102(1 H, d, *J*=9.3 Hz, H-5'), 7.581 (1 H, dd, *J*=2.4, 9.0 Hz, H-6'), 7.585(1H, d, *J*=2.0Hz, H-2'), 9.371(1H, s, 3'-OH), 12.595 (1H, s, 5-OH); ¹³C-NMR(75.5MHz, DMSO-d₆) δ : 155.56(C-2), 137.94(C-3), 178.20(C-4), 151.71(C-5), 131.58(C-6), 158.63(C-7), 91.24 (C-8), 151.61(C-9), 105.56(C-10), 122.19(C-1'), 115.05(C-2'), 146.33(C-3'), 150.26(C-4'), 111.82(C-5'), 120.33(C-6'), 55.62, 56.40, 59.64, 59.97(OCH₃); MS, *m/z*(rel. int., %) 374 [M]⁺(100), 373[M-H]⁺(51.5), 359[M-CH₃]⁺(32.5), 356[M-H₂O]⁺(7.7), 355[M-H₃O]⁺(14.9), 345[M-HCO]⁺(2.3), 344[M-2CH₃]⁺(1.6), 341[M-(CH₃+H₂O)]⁺(2.6), 331[M-CH₃CO]⁺(4.4), 329[M-3CH₃]⁺(3.0), 316 [M-(CH₃+CH₃CO)]⁺(3.8), 301[M-(CH₃CO+2CH₃)]⁺(4.7), 273[M-(CH₃CO+2CH₃+CO)]⁺(5.5), 245[M-(CH₃CO+2CH₃+2CO)]⁺(3.3), 187[M]⁺⁺(3.0), 179[A₁+H]⁺(1.3), 164[M-(H₂O+CO)]⁺⁺(9.9), 151[B₂]⁺(10.9), 148[B₁]⁺(1.6).

화합물 3—Mg/HCl 및 Zn/HCl 시액에 양성(pink)을 나타내었다.

mp 161~162°; IR, ν_{\max}^{KBr} 1665(α, β -unsaturated C=O), 1589, 1510, 1474(aromatic C=C), 1326, 1265, 1153, 1001, 802, 617 cm^{-1} ; UV, $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (log ϵ) 255.5(4.54), 272.5(4.50), 345.5(4.62) nm; $\lambda_{\max}^{\text{MeONa}}$ 290.5(4.68), 328.5(sh, 4.52), 371(4.19); $\lambda_{\max}^{\text{NaOAc}}$ 255.5(4.54), 272.5(4.51), 346.5(4.62); $\lambda_{\max}^{\text{NaOAc}+\text{H}_3\text{BO}_3}$ 255.5(4.56), 272(4.52), 346(4.63); $\lambda_{\max}^{\text{AlCl}_3}$ 267(4.54), 282(sh, 4.49), 300(sh, 4.31), 381.5(4.61); $\lambda_{\max}^{\text{AlCl}_3+\text{HCl}}$ 265(4.50), 283(4.49), 298.5(sh, 4.36), 372(4.59); $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6) δ : 3.743, 3.826, 3.866, 3.869, 3.991(3H each, s, OCH₃), 6.905(1H, s, H-8), 7.151(1H, d, $J=8.6\text{Hz}$, H-5'), 7.657(1H, d, $J=2.1\text{Hz}$, H-2'), 7.719(1H, dd, $J=2.1, 8.6\text{Hz}$, H-6'), 12.575(1H, s, 5-OH); $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5MHz, DMSO- d_6) δ : 155.35(C-2), 157.99(C-3), 178.17(C-4), 151.69(C-5), 131.60(C-6), 158.63(C-7), 91.38(C-8), 151.56(C-9), 105.56(C-10), 122.04(C-1'), 111.32(C-2'), 148.44(C-3'), 151.30(C-4'), 111.54(C-5'), 121.97(C-6'), 55.60, 55.64, 56.41, 59.66, 59.95(OCH₃); MS, m/z (rel. int., %) 388[M]⁺(100), 387[M-H]⁺(35.2), 373[M-CH₃]⁺(54.1), 370[M-H₂O]⁺(7.0), 369[M-H₂O]⁺(13.5), 359[M-HCO]⁺(2.8), 358[M-2CH₃]⁺(2.4), 355[M-(CH₃+H₂O)]⁺(7.0), 345[M-CH₃CO]⁺(4.2), 343[M-3CH₃]⁺(1.8), 342[M-(H₂O+CO)]⁺(2.1), 330[M-(2CH₃+CO)]⁺(3.0), 327[M-(CH₃CO+H₂O)]⁺(3.1), 315[M-(3CH₃+CO)]⁺(2.4), 299[M-(CH₃+H₂O+2CO)]⁺(2.6), 287[M-(3CH₃+2CO)]⁺(2.8), 194[M]⁺⁺(4.1), 179[A₁+H]⁺(2.7), 178[A₁]⁺(9.2), 171[M-(H₂O+CO)]⁺⁺(2.9), 165[B₂]⁺(13.3), 162[B₁]⁺(1.3), 149[A₁-HCO]⁺(8.0).

화합물 4—mp 328°. 표준품과 직접적으로 대조(IR, UV, MS 및 $^1\text{H-NMR}$)하여 luteolin으로 확인하였다.

화합물 5—mp 210°. 표준품과 직접적으로 대조(MS 및 $^1\text{H-NMR}$)하여 vanillic acid으로 확인하였다.

화합물 6—mp 289~291°, $[\alpha]_D^{18}$ -25.6° (c=0.3, pyridine). 표준품과 직접적으로 대조(IR, $^1\text{H-NMR}$ 및 $^{13}\text{C-NMR}$)하여 β -sitosterol 3-O- β -D-glucoside로 확인하였다.

화합물 7—mp 259~260°, $[\alpha]_D^{18}$ -20° (c=0.3, pyridine); IR, ν_{\max}^{KBr} 3474(OH), 2919(CH), 1647(α, β -unsaturated C=O), 1609, 1065(glycosidic C-O); UV, $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (log ϵ) 228(3.47), 284(3.57), 328(3.63)nm; $\lambda_{\max}^{\text{MeONa}}$ 253(3.50), 287(3.57), 359(3.67); $\lambda_{\max}^{\text{AlCl}_3}$ 224(4.48), 308(4.35), 386(3.66); $\lambda_{\max}^{\text{AlCl}_3+\text{HCl}}$ 224(4.48), 301(4.34), 385(3.67); $\lambda_{\max}^{\text{NaOAc}}$ 221(4.53), 284(4.28), 328(3.56); $\lambda_{\max}^{\text{NaOAc}+\text{H}_3\text{BO}_3}$ 225(4.52), 284(4.28), 327(3.57); $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, DMSO- d_6) δ : 1.09(3H, d, $J=6.1\text{Hz}$, Rha-CH₃), 2.79(1H, dd, $J=3.2, 17.1\text{Hz}$, H-3a), 3.25(1H, m, H-3b), 3.78(3H, s, OCH₃), 4.54(1H, s, Rha H-1), 4.97(1H, d, $J=7.2\text{Hz}$, Glc H-1), 5.50(1H, dd, $J=3.2, 12.1\text{Hz}$, H-2), 6.13(1H, d, $J=2.0\text{Hz}$, H-6), 6.14(1H, d, $J=2.0\text{Hz}$, H-8), 6.90(1H, dd, $J=1.7, 8.5\text{Hz}$, H-6'), 6.94(1H, d, $J=1.7\text{Hz}$, H-2'), 6.95(1H, d, $J=8.3\text{Hz}$, H-5'), 8.98(1H, brs, 3'-OH), 11.99(1H, s, 5-OH); $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5MHz, DMSO- d_6) δ : 78.2(C-2), 42.0(C-3), 196.8(C-4), 162.9(C-5), 96.3(C-6), 165.1(C-7), 95.5(C-8), 162.4(C-9), 103.2(C-10), 130.9(C-1'), 114.1(C-2'), 148.9(C-3'), 146.4(C-4'), 112.1(C-5'), 117.8(C-6'), 99.4(Glc-1), 72.9(Glc-2), 76.2(Glc-3), 70.6(Glc-4), 75.5(Glc-5), 66.0(Glc-6), 100.5(Rha-1), 70.2(Rha-2), 69.5(Rha-3), 72.0(Rha-4), 68.2(Rha-5), 17.7(Rha-6); MS(30eV), m/z (rel. int., %) 464[M-Rha]⁺(0.5), 315[A₁+H]⁺(1.3), 302[genin]⁺(25.3), 287[M-(Rha+Glc+CH₃)]⁺(1.3), 274[genin-CO]⁺(1.1), 259[genin-(CO+CH₃)]⁺(4.9), 179(20.7), 153[(A₁+H)-162]⁺(50.9), 150[B₃]⁺(59.5), 135(53.2), 124(16.6), 107(13.8).

화합물 7의 가수분해¹²⁾—TLC plate에 검체를

c-HCl으로 포화된 TLC chamber에 1시간동안 방치한 후 TLC plate를 꺼내어 dryer로 HCl 가스를 제거한 후 당의 표준용액을 spot하여 전개용매 CHCl_3 -MeOH- H_2O (=26:14:5)에서 전개후 aniline phthalate를 분무하여 가열 발색시켜 확인한 결과 *l*-rhamnose($R_f=0.32$)와 *D*-glucose($R_f=0.14$)를 확인하였다.

HPLC의 분석조건—HPLC 분석조건은 다음과 같다.

HPLC system: Spectra-Physics, Inc. (USA) [SP 8800 ternary HPLC pump, SP 4270 integrator, Spectra 100 UV-Vis variable wavelength detector, Rheodyne model 7125 10 μ l injection loop(Rheodyne, USA)], Column: Spheri-5 RP-18 column(5 μ m, 220 \times 4.6 mm), Detector: 330 nm, Solvent: gradient elution, 1.0 ml/min, Sensitivity: 0.05 AUFS, Chart speed: 0.5 cm/min. Elution profile은 다음표와 같다.

Time(min)	MeOH(%)	0.4% H_3PO_4 (%)
0	40	60
10	40	60
20	60	40
50	60	40

HPLC용 검체의 조제—분쇄한 만형자 10 g을 취한 후 MeOH 100 ml를 가하여 수욕상에서 3시간씩 3회 추출하고 여과하여 얻은 여액을 감압농축한 후 냉동건조하여 MeOH엑스 1.279 g을 얻었다. 이 MeOH 엑스 200 mg을 취하여 소량의 pyridine을 가하여 용해한 후 MeOH을 가하여 정확히 10 ml로 한 후 0.45 μ m membrane filter (Satorius, Germany)로 여과 한 후 HPLC용 검체로 사용하였다. 분석용 비교생약으로서 만형자의 수입품에 대하여 같은 방법으로 검체를 추출하여 수입품 A로부터 0.543g, 수입품 B로부터 0.668 g의 MeOH 엑스를 얻고 동일방법으로 HPLC용 검체를 조제하여 사용하였다.

표준검량선의 작성—Vitexicarpin 및 artemetin 각 5.0 mg을 정량하여 소량의 pyridine에 용해한 후 MeOH을 가하여 25 ml로 희석하여 200 μ g/ml의 stock solution을 만들고 이를 각각 일정량씩

취하여 MeOH로 희석시켜 25, 50 및 100 μ g/ml 농도의 표준용액을 제조하였다. Luteolin의 경우에는 vitexicarpin의 경우와 똑같이 stock solution을 조제한 후 MeOH를 가하여 5, 10, 20, 50 μ g/ml 되게 표준용액을 조제 하였다. Hesperidin은 4.0 mg을 정밀하게 달아 MeOH 10 ml에 용해시킨 후 이 용액을 일정량씩 취하여 MeOH을 가해 50, 100, 200 및 400 μ g/ml가 되게 표준용액을 조제하였다. 각 표준용액 10 μ l를 취하여 HPLC를 실시하여 얻은 chromatogram으로부터 각각의 면적을 구한 후 이들 면적과 표준용액의 농도를 변수로 하여 검량선을 작성하였다.

결과 및 고찰

만형자의 hexane 분획으로부터 다량의 *n*-hydrocarbon의 혼합물을 분리하였다. 이 물질을 GC후 GC/MS로 확인한 결과 일반식 $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ 에서 $n=29, 31, 33$ 및 35인 *n*-nonacosane, *n*-hentriacontane, *n*-trtriacontane 및 *n*-pentatriacontane으로 확인할 수 있었으며 각각의 면적비는 4.5, 29.9, 30.1 및 34.7%이었다. Acetone 분획에서 5종의 화합물을 얻었다. 이 중 화합물 4, 5, 6은 각각 luteolin, vanillic acid 및 β -sitosterol 3-O- β -D-glucoside로 각각 표준품과 직접적으로 대조하여 확인하였다. 화합물 2 및 3은 flavonoid 정색반응에 각각 양성(pink)을 나타내며 IR 및 UV data로부터 C-3 OH가 치환된 flavonol계 화합물로 추정되었다.⁹⁾ Shift reagent에 의한 spectra의 변화⁹⁾와 MS data 해석결과^{10,11)} 화합물 2는 5, 3'-dihydroxy-3, 6, 7, 4'-tetramethoxyflavone으로, 화합물 3은 5-hydroxy-3, 6, 7, 3', 4'-pentamethoxyflavone으로 각각 추정되었으며 NMR data 해석에 의하여 이를 확인 할 수 있었다. 따라서 화합물 2는 vitexicarpin으로, 화합물 3은 artemetin으로 각각 결정하였다. 이들 화합물 2~5는 이미 만형자로부터 분리보고⁵⁾된 바 있다.

MeOH 분획에서 분리한 화합물 7은 Zn/HCl 및 Mg/HCl 반응에서 각각 양성을 나타내며 Molisch test에서도 양성을 나타내므로 flavonoid glycoside로 추정되었다. 이와같은 추정은 IR

data에서도 추정할 수 있었으며, UV spectra에서 284 및 328 nm에서 극대 peak가 나타나므로 flavanone glycoside로 추정되었다.⁹⁾ 이 물질을 산가수분해하여 당은 glucose 및 rhamnose가 확인¹²⁾ 되었다. 화합물 7의 ¹H-¹H COSY-45을 보면 δ5.50 ppm에서 나타나고 있는 1H signal(dd, $J=3.2, 12.1$ Hz)이 3.24 ppm에서 나타나는 1H (m) 및 2.79 ppm(dd, $J=3.2, 17.1$ Hz)에서 나타나는 또 하나의 1H와 각각 cross peak를 보여주고 있으며, *meta* coupling하고 있는 A-ring proton, pyrocatechol type의 B-ring proton과 하나의 OCH₃ signal을 보여주고 있었다. 이 화합물의 EIMS data에 의해서 당의 결합위치 및 OCH₃의 결합위치를 알 수 있었다. 즉, terminal

sugar가 떨어져 생성된 ion peak가 m/z 464에서 나타나며 C-ring에서 *retro* Diels-Alder 분해에 의해 생성된 A-ring 부분인 [A₁+H]⁺ ion이 m/z 315에서, B-ring 부분인 [B₃]⁺ ion이 m/z 150에서 나타나고 있으므로 terminal sugar는 rhamnose이며 이들 당은 A-ring부분에, OCH₃기는 B-ring부분에 결합되어 있음을 알 수 있었다.^{10,11)} 이들 결과를 종합하여 화합물 7은 hesperidin으로 추정되었으며 ¹³C-NMR data¹³⁾에 의해 이를 확인하였다. 이 화합물은 지금까지 많은 *Citrus*속, *Hysopppus* sp. 및 *Mentha* sp.에서 분리 보고된 바 있으나¹⁴⁾ 마편초과 식물로부터는 처음으로

분리 확인 되었다.

위에서 확보한 vitexicarpin, artemetin, luteolin

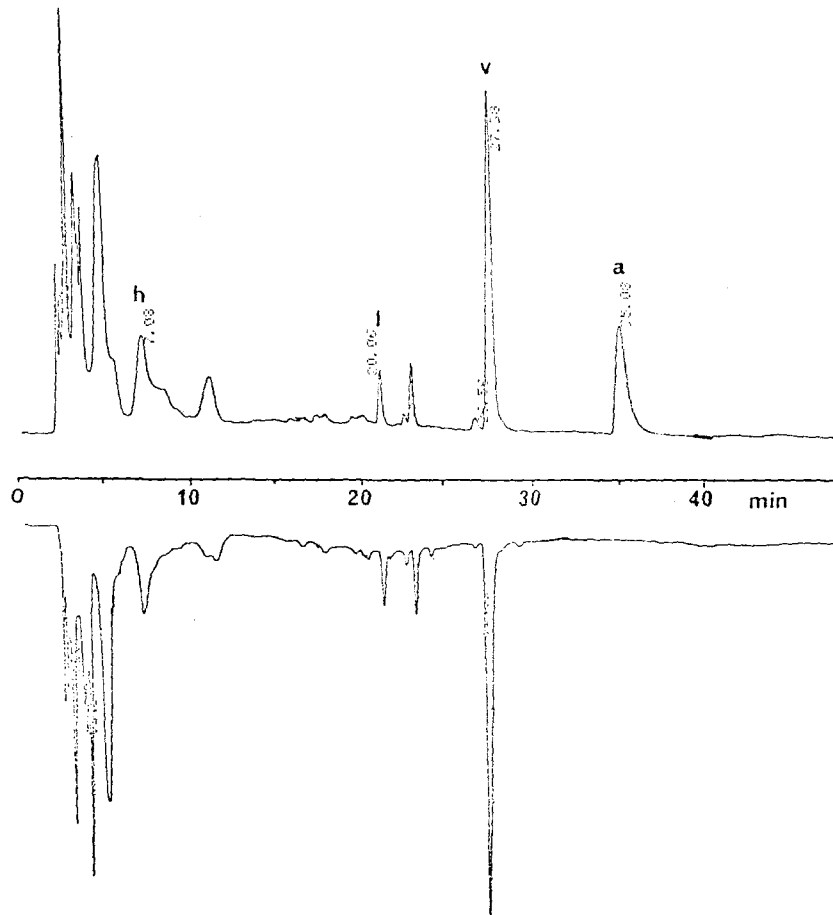


Fig. 1. HPLC chromatogram of MeOH extract from *Vitidis Fructus*
 Upper trace: domestic sample
 lower trace: imported sample
 h: hesperidin; l: luteolin; v: vitexicarpin; a: artemetin

Table I. 국내산 및 수입품 만형자 중 flavonoid의 함량 비교

검 체	MeOH 엑스양*	Vitexicarpin(%)	Artemetin(%)	Luteolin(%)	Hesperidin(%)
국내산	1.279	0.08	0.04	0.008	0.17
수입품A	0.543	0.05	—	0.006	0.10
수입품B	0.668	0.04	—	0.004	0.10

*g/검체 10g

및 hesperidin을 지표물질로하여 만형자의 분석법을 개발하고자 HPLC를 이용한 분석을 시도하였다. 분석조건으로는 실험부에 기술한 바와 같이 C₁₈ 역상칼럼을 사용하여 330 nm에서 MeOH 및 0.4% H₃PO₄ 용액을 gradient elution 시켜 분석하였으며 이때의 elution profile은 실험부에 기술하였다. 실험재료는 우선 화학적 실험에 사용한 국내산 만형자를 MeOH로 추출하여 농축한 후 냉동건조하여 만형자 10g으로부터 1.279g의 MeOH 엑스를 얻을 수 있었다. 이 MeOH 엑스 200mg을 취하여 MeOH 10ml에 용해시켜 이 액 10 μ l를 취하여 분석을 행하여 Fig. 1에서와 같은 chromatogram을 얻을 수 있었다. 이 chromatogram에서 볼 수 있는 바와 같이 vitexicarpin은 t_R 27.4분에서, artemetin은 35.1분, luteolin은 20.1분, hesperidin은 7.1분에서 각각 peak가 나타남을 표준품과 직접적으로 spike test를 실시하여 확인할 수 있었다. 다음에 지표물질을 사용하여 검량선을 작성한 결과 vitexicarpin 및 artemetin은 25~200 μ g/ml 범위에서, luteolin은 5~50 μ g/ml에서, hesperidin은 50~400 μ g/ml에서 각각 직선성이 인정되었으며 각각의 회귀직선 방정식은 $y=6247.17x+16470.7$ ($r=0.9991$), $y=6275.71x+7747.3$ ($r=0.9976$), $y=7594.10x-9609.5$ ($r=0.9999$) 및 $y=909.90x+1123.9$ ($r=0.9991$)이었고, 이때 상관계수는 각각 1.0에 접근하므로 직선성이 인정되었다.

다음에 만형자 10g으로부터 얻은 MeOH 엑스 200mg을 소량의 pyridine을 가해 용해시킨 후 MeOH 10ml에 용해시켜 얻은 검액을 사용하여 HPLC를 실시하여 얻은 chromatogram으로부터 면적을 구하여 회귀직선 방정식으로부터 각각의 함량을 구하면 Table I과 같다.

만형자는 다른 많은 생약과 같이 국내산보다는 중국에서 수입된 수입품이 많이 시판되고 있

으며 이들 수입품은 국내산보다는 크기가 약간 작다는 것 이외에는 차이가 없어 실제로 식별이 용이치 않다. 따라서 이를 HPLC를 이용하여 chromatogram 상에 차이가 있는지를 알아보기 위하여 국내산과 똑같은 방법으로 실험을 실시하였으며 그 분석결과도 Table I에 같이 표시하였다.

표에서 볼 수 있는 바와같이 수입품은 MeOH 엑스의 양이 국내산의 절반 밖에 되지 않았으며 flavonoid의 함량도 국내산보다는 매우 적다는 것을 알 수 있었다. 특히 수입품에는 artemetin은 함유되지 않았음을 확인할 수 있었다. 이상의 결과로 볼 때 무분별하게 수입되고 있는 생약에 대하여 함유성분의 분석이 이루어져 동질성이 확인되어야 하며 아울러 약리 및 독성 등의 객관적인 평가도 절실히 요망된다고 사료된다.

감사의 말씀—이 논문의 일부는 선도기술개발 과제(G7 프로젝트)의 지원을 받아 수행하였으며 이에 감사드립니다.

(1994년 5월 31일 접수 : 6월 10일 수리)

참 고 문 헌

1. 이창복 : 대한식물도감, 향문사, 서울, p. 644 (1989).
2. 상해과학기술출판사 소학관 편 : 중약대사전, p. 2456 (1985).
3. Perry, L.M.: *Medicinal Plants of East and Southeast Asia, Attributed Properties and Uses*, The MIT Press, London, p. 431 (1980).
4. 동의보감, 남산당, 서울, p. 238 (1991).
5. Kondo, Y., Sugiyama, K. and Nozoe, S.: *Chem. Pharm. Bull.* 34, 4829 (1986).
6. Kouno, I., Inoue, M., Onizuka, Y., Fujisaki, T. and Kawano, N.: *Phytochemistry* 27, 611

- (1988).
7. 고석태, 문영희, 고옥현 : 생약학회지 8, 55 (1977).
 8. Shin, K.H., Kang, S.S., Kim, H.J. and Shin, S.W.: *Phytomedicine* 1, in Press (1994).
 9. Mabry, T.J., Markham, K.R. and Thomas, M.B.: *The Systematic Identification of Flavonoids*, Springer-Verlag, New York, Berlin (1970).
 10. Mabry, T.J. and Markham, K.R.: *Mass Spectrometry of Flavonoids*, in *The Flavonoids*, Part I (ed. by Harborne, J.B., Mabry, T.J. and Mabry, H.), AP, pp. 78~126 (1975).
 11. Drewes, S.E.: *Chroman and Related Compounds*, Verlag Chemie, Weinheim, pp. 41~47 (1974).
 12. Amoros, M. and Girre, R.L.: *Phytochemistry* 26, 787 (1987).
 13. Markham, T.R. and Chari, V.M.: *Carbon-13 NMR Spectroscopy of Flavonoids*, in *The Flavonoids*, Advances in Research (ed. by Harborne, J.B. and Mabry, T.J.), Chapman and Hall, London, pp. 19~134 (1982).
 14. Bohm, B.A.: *The Minor Flavonoids*, in *The Flavonoids*, Advances in Research since 1980 (ed. by Harborne, J.B.), Chapman and Hall, London, pp. 329~388 (1982).