

# 무궁화 품종내의 flavonoid 성분분포에 관한연구

유기억, 임학태, 김종화  
강원대학교 농업생명과학대학 식물응용과학부

## Studies on the flavonoids of the *Hibiscus syriacus* L. complex

Yoo, Ki Oug, Lim, Hak Tae and Kim, Jong Hwa  
Division of Applied Plant Sciences, Kangwon National University, Chuncheon 200-701, Korea

### ABSTRACT

Floral flavonoids of *Hibiscus syriacus* L. six complex with 68 formae all in all were examined. Thirteen flavonoids appeared on the two dimensional chromatograms. Spot 5, however, occupied more than 50% in total flavonoid contents, and other spots were invariably minor pigments in all samples examined. Ten spots among 13 spots showed the characteristics of flavones, having color of purple to dark purple under UV light and yellow under ammonia gas, while spots 1, 4 and 6 displayed those of flavonol. Comparison of purple pigments in methanol and a number of other spectral reagents suggests that 10 purple spots are 4', 5-OH aglycone type. Four spots out of 10 purple spots were possible to be identified; spot 5, saponarin, spot 7, vitexin, spot 9, xyloxyvitexin, and spot 11, rhamnosylvitexin, respectively. It was suggested that spot 13 might be apigenin-7-O-diglycoside.

**Key words** : flavonoid, *Hibiscus syriacus* L, chromatograms, flavone, flavonol, identified, saponarin, vitexin

### 서론

무궁화(*Hibiscus syriacus*)는 아욱과에 속하는 낙엽성 소교목 또는 관목으로 지리적으로는 중국, 인도 및 시베리아에 분포하며(Ohwi, 1978) 우리나라 전도에 식재한다. 무궁화의 품종들은 꽃이 아름다워 전세계에 널리 재배되고 있으며 특히 구미 각국에서는 정원수나 관상수로 각광받고 있다. 화목류로서 무궁화의 관상적 가치는 식물체 각 부위의 크기, 형태, 색채, 향기 등의 복합적인 조합에 기인하지만 가장 중요한 원인은 화색으로 알려져 있다(Radford *et al.*, 1974). 우리나라 무궁화의 anthocyanin 화합물에 관한 연구는 김 등(1991 a,b)과 Kim 등.(1989, a,b)에 의해 주로 연구되었으며 특히 후자들은 무궁화의 화색을 pink,

red, purple, blue의 4가지 계통으로 분류하고 anthocyanin 12가지 물질(cyanidin, peonidin, malvidin, petunidin, delphinidin, pelargonidin의 3-glucoside 6가지, 3-malonylglucoside 6가지)을 동정하였다. 그러나 anthocyanin 이외에 눈에 보이지 않는 flavonoid류에 관한 연구는 미비한 실정이다. 무궁화의 약용학적 이용에 관하여 "동의보감"에는 줄기와 꽃을 다려서 마시거나 차로 이용하면 장풍(腸風)과 사혈(瀉血)등에 효과가 있는 것으로 기록되어 있고 종자는 두통약으로, 뿌리는 위장에, 줄기의 껍질은 피부, 잎은 이뇨에 효염이 있는 것으로 알려져 있다(Shibata, 1957). 특히 백화품종은 목근화(木槿花)라하여 꽃잎에서 추출한 saponarin 성분을 약용으로 이용하기도 하였다(서근배, 1994). 최근에 들어서는 이러한 자원을 이용한 식품에 포함되어 있는 flavonoid를 포함한 phenolic 화합물들이 mutagenesis

나 carcinogenesis에 저항성을 가지는 효과가 있는 것으로 밝혀져 많은 관심이 집중되고 있다(Ho *et al.*, 1992).

본 연구에서는 약용, 관상용으로 이용되는 무궁화 품종들중 화색에 따른 성분분포를 밝혀 약용으로서의 이용가치가 있는 화색군을 판단하고 나아가 분류형질로서의 이용가능성을 알아보려고 수행되었다.

### 재료 및 방법

**재 료 :** 본 실험에 사용한 재료는 국내 및 외국에서 도입된 4년생 무궁화 68품종을 공시하여 강원대학교 포장에 이식하여 사용하였으며 품종들은 화색에 따라 white 14품종, white red eye 7품종, pink 3품종, violet red 13품종, purple 25품종, violet blue 6품종으로 구분하여 사용하였다.

**방 법 :** 물질의 추출은 10% 개미산이나 70% 메탄올을 이용하여 꽃잎에서 추출하였으며 추출한 물질은 TBA(tertiary butanol : acetic acid : water = 3:1:1), BAW(n-BuOH : HOAc : H<sub>2</sub>O = 4:1:5상층)와 15% HOAc로 종이크로마토그래피(40X40cm)에 2차 전개 후 UV light, UV와 암모니아 증기를 뿌린 후 색깔 변화와 R<sub>f</sub> 값을 측정하였다. 각 flavone의 동정을 위해 fig. 1과 같이 40매의 paper를 전개하여 각 spot를 절단하여 60℃ MeOH로 추출 농축하여 banding한 후 다른 용매를 사용해 두번 전개하여 정제하였다. Flavonoid 물질의 동정을 위해 각 spot별 R<sub>f</sub> 값을 기존 Mabry 등(1970)과 Harbone(1973)의 자료와 비교하였고, UV와 UV+ammonia gas에서의 색깔 변화로 flavone과 flavonol을 구분하였다. 정제된 각 spot의 물질을 MeOH에 λ<sub>max</sub> 0.5로 조정 한 후 NaOMe, AlCl<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub>/HCl, NaOAc, NaOAc/H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>를 사용하여 Mabry 등(1970)의 방법에 따라 spectrum의 변화를 측정하여 기발표된 spectrum data와 비교하여 동정하였다. 총 flavone 함량은 일정 면적(2.25cm<sup>2</sup> × 5)의 꽃잎을 0.1% HCl-MeOH로 상온 추출하여 농축한 후 20ml의 EtOH에 용해시켜 3.31nm에서 흡광도를 구했다. 그후 Beer-Lambert equation(ε = OD/C)에 saponarin과 vitexin의 평균 logε값 4.21과 흡광도를 대입하여 총 flavone 함량을 산출하였다(Ishikura, 1978). 각 spot별 flavone 함량은 2차원으로 전개시킨 종이크로마토그래피의 spot별 면적비로 산

출하였다.

### 결과 및 고찰

1. Flavonoid 물질 동정 : 무궁화 68개 품종별 flavonoid 성분 분석 결과 Fig. 1에서 처럼 13개의 flavonoid spot을 얻었으며, UV lamp하에서와, UV와 NH<sub>3</sub> 증기를 뿌린 후 색깔 변화와 R<sub>f</sub> 값은 Table 1과 같다.

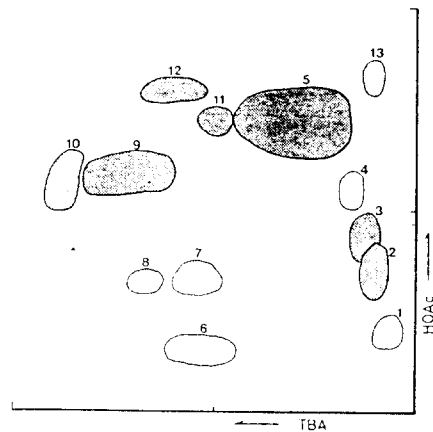


Fig. 1. Two-dimensional chromatographic patterns of flavonoid in *Hibiscus syriacus*.

각 spots의 R<sub>f</sub>치는 TBA용매에서 spot 1, 2, 3, 4, 5, 및 13은 0.5이하의 낮은 값을 나타내었고 spot 6, 7, 8, 9, 10, 11 및 12는 0.5이상의 높은 값을 나타내었다. BAW용매에서는 TBA용매에서 보다 약간 빠른 전개율을 보이지만 spot 4, 5, 9, 13에서는 TBA 보다 낮은 값을 갖는 것으로 나타났다. HOAc에서는 1, 2, 3, 6, 7, 및 8이 0.5 이하의 값을 나타내었고 4, 5, 9, 10, 11, 12와 13은 0.5 이상의 높은 값을 나타내었다 (Table 1).

UV하에서의 spot색깔은 1, 6번은 dark, 4번은 yellow로 관찰되었고 나머지는 다소 농도의 차이는 있었지만 모두 purple로 관찰 할 수 있었다. UV와 NH<sub>3</sub> 증기를 뿌린 후 yellow와 dark(spot 1, 4, 6)는 bright yellow로 관찰되었으며 나머지 spot는 모두 bright yellow - green으로 관찰되었다. 일반적으로 무궁화에는 anthocyanin이외에 눈에 보이지 않는 색소인 flavone 또는 flavonol계통의 색소가 분포하며 이 색

Table 1. Characteristics of flavonoids extract from *Hibiscus syriacus*. Spot numbers correspond to those in Figure 1.

Spot No.	R <sub>f</sub> value			Color	
	TBA	BAW	HOAc	UV	UV+NH <sub>3</sub>
1	0.09	0.11	0.20	dark	bright yellow
2	0.16	0.17	0.32	purple	yellow greenish
3	0.20	0.22	0.40	purple	yellow greenish
4	0.22	0.25	0.54	yellow	yellow
5	0.35	0.34	0.71	deep purple	yellow greenish
6	0.46	0.52	0.14	dark	bright yellow
7	0.50	0.50	0.30	purple	yellow greenish
8	0.61	0.62	0.28	purple	yellow greenish
9	0.67	0.68	0.53	purple	yellow greenish
10	0.79	0.78	0.50	purple	yellow greenish
11	0.54	0.50	0.76	purple	yellow greenish
12	0.64	0.59	0.79	purple	yellow greenish
13	0.22	0.24	0.81	purple	yellow greenish

Table 2. UV spectrophotometric data of flavonoids in *Hibiscus syriacus*(sh: shoulder).

Spot No.	Absorption maxima(nm)					
	MeOH	NaOMe	AlCl <sub>3</sub>	AlCl <sub>3</sub> /HCl	NaOAc	NaOAc/H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>
1	268,325,370 375sh	268,300sh,355 455	260,270,301 356,418	256,272,300 350,422	268,324,372	268,324,372
2	268,275sh,320 363	282,320,345sh 445	271,302,348 420	270,302,347 423	270,312,372	270,277sh,315 364
4	255sh,268,328 361	270,360sh 410sh,455	260sh,270,302sh 360,410sh,430sh	260sh,270,301 353,380sh,417	270,336sh 370,417	255,268,330 367
5	230sh,271,336 270,392	228sh,253sh 350,382sh	228sh,278,298 278,298,344	212sh,228sh	270,348,385	270,337
7	268,298,332	277,328,395 388	276,302,344 386	275,302,340 385	277,300sh 412sh	272,325,344
9	268,336 399	236,277,328 303,345,390sh	238sh,273,296sh 277,303,342	238sh,258sh	275,298,365 329,346,412sh	269,278sh
11	333	330,396	303,342	276,302,342 385sh	296sh,365	325,340
13	270,333	228sh,256sh 270,303sh,392	228sh,272,300 345,382sh	228sh,278,300 345,378	268,343 390sh	270,335

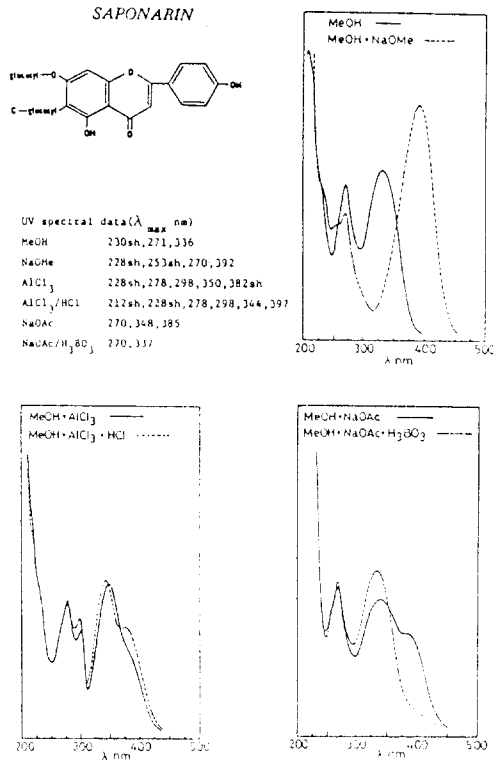


Fig. 2. Change of spectrum in each indicator. 소의 함유정도와 pH등에 따라 보색소 함량이 증가하고 보색소효과를 나타내어 화색을 지배하는 것으로 알려져 있다(김 등, 1991b). 본 연구에서 다룬 68개의 무궁화 품종에서 나타난 13개 spot들 중 spot 1, 4, 6은 flavonoid의 특징을 나타냈으며 이들을 제외한 나

머지 10개 spot는 flavone의 특징을 나타내고 있는 것으로 판단되었다(Table 2).

Figure 1에 나타난 각 spot들을 정제하여 일정량의 MeOH에 용해시킨 후 지시약을 첨가하여 aglycone의 기본구조를 Markham(1970)과 Voiron(1983)의 방법으로 동정한 결과는 Fig. 2와 같다.

그 결과 MeOH+NaOMe에서 흡수대의 증가로 4'-OH를 확인 할 수 있었다. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 첨가에서도 밴드1의 흡수대는 증가되었으나 변화가 일어나지 않았으므로 B환에 4'-OH만 존재하는것을 알 수 있었다. 또한 AlCl<sub>3</sub>와 AlCl<sub>3</sub>+HCl의 스펙트럼에서 밴드 1, 2가 모두 2개씩의 높은 흡수대를 보임으로서 5-OH를 확인 할 수 있었다(Table 3).

이러한 밴드패턴들을 기존 표준품의 band pattern과 흡광대를 비교 분석한 결과 spot 5는 saponarin, 7은 vitexin, 9는 xylosylvitexin, 11은 rhamnosylvitexin의 표준품 밴드양상과 일치하는 것으로 나타났으며 13은 표준품과 일치되지 않았으나 R<sub>1</sub>치와 spectrum의 변화 양상으로 미루어 apigenin-7-O-diglycoside로 추정되었다. 이 결과 spot 5 번은 saponarin으로 확인되어 기존의 결과(서근배, 1994)와 일치하였다. 그러나 13개 spot중 미량만이 검출된 spot 3, 6, 8, 10, 12번은 물질동정이 불가능하여 이들 spot에 대해서는 차후 연구가 계속되어야 정확한 무궁화의 종내 flavonoid 물질 분석이 가능하리라 생각된다.

## 2. 품종간 flavone의 분포 및 함량

각 품종에서 나타나는 flavonoid의 양을 비교하면 Figure 3과 같다. 이중 flavone의 양은 화색이 white인 종

Table 3. Flavonoid types and their oxidation patterns found in flowers of *H. syriacus*

Spot no.	Flavonoid type	Oxidation pattern	Identity
1	flavonol	4'-OH, 3-OH(?)	?
2	flavone	4'-OH, 3-OH(?)	?
4	flavonol	4'-OH, 3,5,7-OH	Kaempferol-?-glycosyl(?)
5	flavone	4'-OH, 5-OH	Saponarin
7	flavone	4'-OH, 5,7-OH	Vitexin
9	flavone	4'-OH, 5,7-OH	2"-O-xylosylvitexin
11	flavone	4'-OH, 5,7-OH	Rhamnosylvitexin
13	flavone	4'-OH, 5-OH	Apigenin 7-O-diglycoside(?)

류는 0.6378-1.5284mg을 함유하고 있었으며 white red eye 종류는 0.5298-1.2917mg, pink종류는 0.1288-0.2130mg, violet red는 0.066-0.2466mg, violet blue 종류는 1.061-1.3145mg의 분포를 보여 purple group이 가장 많은 flavone 함량을 갖는 것으로 나타났으며 pink와 red종류가 가장 낮았다. 68품종중 가장 높은 함량을 갖는 종류는 purple group의 'Suchihanagasa' (2.2395)였으며 가장 낮은 것은 red group의 'Amplissimus' (0.066)으로 나타났다.

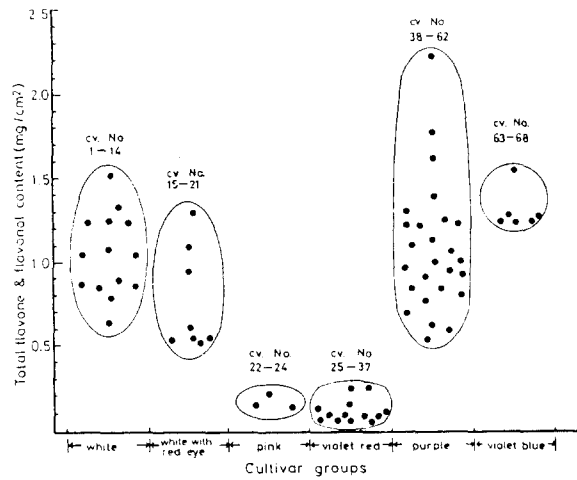


Fig. 3. Distribution map of total flavonoid content in each group.

2차원으로 전개한 크로마토그래피의 spot별 flavone양을 산출하였으며 flavone의 분포도를 계통별로 작성하면 Figure 4와 같다.

화색이 white인 종류는 14개 품종이 포함되며 총 flavone양은 품종간 약간 차이가 있었으나 무궁화에서 나타나는 13개 spot중 공통적으로 1-12번의 spot가 출현하였고 13번 spot는 나타나지 않는 것도 있었다. 이 중 spot 5번은 총 flavone함량의 50% 이상을 차지하였고 나머지는 10% 이하의 미량으로 나타났다. white red eye 종류는 7개 품종이 포함되어 있으며 spot 출현은 white group과 같았으며 5, 9번이 가장 많은 함량을 갖는 것으로 나타났다. pink 종류는 3가지 품종이 포함되며 전기한 두 group과는 1/10 정도의 낮은 flavone양을 갖는 것으로 나타났다. 출현되는 spot는 1, 2, 4, 5, 6, 9, 10, 11 및 12번이었으며 가장 많은 함

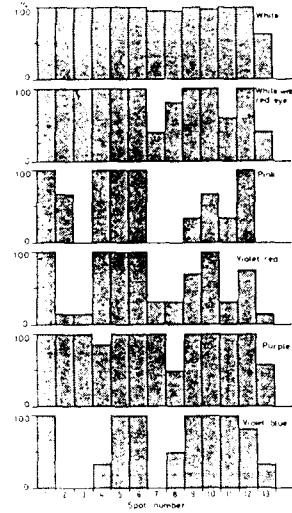


Fig. 4. Distribution of flavone in six groups of 68 cultivars.

량은 5, 6번 spot이었다. violet red 종류는 13개 품종이 포함되어 있으며 flavone 함량은 pink종류보다도 적었고 나타나는 13개의 spot는 품종마다 서로 다르게 검출되었다. 가장 많은 함량은 5, 6, 10번이었다. purple group은 25개의 품종이 포함되며 우리나라에서 가장 많이 식재되는 종류들이 포함된 group이다. 13개의 spot 중 8, 13번 spot를 제외하고 나머지 spot는 모두 검출되었으며 다른 종류와 마찬가지로 spot 5번이 50%이상의 flavone을 포함하는 것으로 나타났다. violet blue group은 6가지의 품종이 포함되어 있으며 모두가 외국에서 식재되는 종류이다. 13개 spot 중 2, 3, 7, 8, 13번은 pink와 violet blue 품종군에서는 관찰되지 않거나 일부에서만 검출되었으며 spot 5, 9, 12번이 가장 많은 함량을 갖는 것으로 나타났다. 결국 무궁화에서 나타나는 주요 색소는 spot 13을 제외한 1번 부터 12번까지의 spot라 판단되며 spot 1, 5 및 6번은 6개 group 전체에서 나타났고 함량도 많았지만 나머지는 출현 빈도에도 변이가 있는 것으로 나타났다. 또한 68개 품종에서 나타나는 13가지의 flavonoid류 중에서 가장 많이 분포하는 것은 5번이었으며 pink와 violet red group에서는 13개 spot 모두가 미량으로 존재하였다(Fig. 3).

많은 식물에서 flavonoid의 종내 출현 양상은 양적인 변이는 있으나 질적인 변이는 없는 것으로 보고되어있다. 그러나 무궁화의 각 품종은 높은 heteros성

이고 중간 교잡도 섞여 있으므로 flavonoid 양상이 품종별로 약간씩은 다를수도 있다. 본 연구 결과 flavonoid의 출현 양상은 계통별로 조금씩 달라졌으나 계통내에서는 거의 동일하게 나타났다. 또한 무궁화의 약용으로서 이용은 주로 백색계통들이 이용되었는데 flavone의 함량에 있어서도 백색계통의 품종들이 다른 계통에 비해 많이 분포하는 것으로 나타났다. 특히 백색화에는 spot 5인 saponarin이 50% 이상 점유하므로 약용으로 이용되어왔던 것이 이 성분의 효능일 가능성이 있다.

### 적 요

무궁화 품종 6 계통, 총 68종류를 선발하여 flavonoid 성분을 비교하였다. 2차원으로 크로마토그래피를 전개 후 13개의 flavonoid가 관찰되었고 spot 5번의 flavonoid 함량이 전체의 50%를 차지하였으며 나머지는 미량으로 관찰되었다. 6개의 group별 spot출현 양상은 각각 차이를 보였으나 group 내에서는 거의 동일한 것으로 나타났다. 13개의 spot 중 1, 4, 6은 flavonoid의 특성을 나타냈으며 나머지 10개 spot들이 flavone의 특성을 나타내었다. 품종별 flavone함량 및 분포는 백색계통이나 자주 및 청색 계통에는 많은 양이 존재하였고 pink와 적색 group에서는 매우 적은 양이 분포하였다. Purple spot들의 flavonoid aglycone은 4', 5-OH의 aglycone 특성을 보였으며 이들 중 spot 5는 saponarin, 7은 vitexin, 9는 xylovitexin, 11은 rhamnosylvitexin으로 동정되었으며 13은 apigenin-7-O-diglycoside로 추정되었다. Saponarin은 백색무궁화에서 전체 flavone량의 50% 이상을 점유하였다.

### 인용문헌

1. Crawford, D.J. and T.J. Mabry. 1978. Flavonoid chemistry of *Chenopodium fremontii*, intra-specific level. *Biochem. Syst. Ecol.* 6:189-192.
2. Harbone, J.B. 1973. *Phytochemical methods*. Chapman and Hall, London and New York. Harbone, J.B. 1973.

3. Ho, C.T., C.Y. Lee and M.T. Huang. 1993. Phenolic compounds in food and their effects on health I. Analysis, Occurrence and Chemistry. *Amer. Chem. Soc. Washington* pp. 1-6.
4. Ishikura, N. 1978. Light absorption patterns of anthocyanin-containing cells. *Plant Cell Physiol.* 19:887-893.
5. Kim, J.H., H. Okubo, K. Fujieda and S. Uemoto. 1989a. Anthocyanidin 3-glucosides and in vitro unstable anthocyanins from *Hibiscus syriacus*. *J. Fac. Agr., Kyushu Univ.* 33(3,4):243-251.
6. Kim, J.H., H. Okubo, K. Fujieda and S. Uemoto. 1989b. Changes of petal colors during senescence in *Hibiscus syriacus*. *J. Fac. Agr., Kyushu Univ.* 33(3,4):259-265.
7. Mabry, T.J., K.R. Markham and M.B. Thomas. 1970. *The systematic identification of flavonoids*. Springer-Verlag, New York and Berlin.
8. Ohwi, J. 1978. *Flore of Japan*. Shibundo Co. LTD. Tokyo.
9. Radford, A.E., W.C. Dickison, J.R. Massey and C.R. Bell. 1974. *Vascular plant systematics*. Harper and Low, New York.
10. Shibata, K. 1957. *A cyclopedia of useful plants and plant products*. The Hokuryukan Co. Ltd, Tokyo.
11. 김종화, 이기철. 1991a. 무궁화 화색변이에 관한 연구 1. 생화판의 spectra특성과 화색분류. *한국원예학회지* 32(1):102-110.
12. 김종화, 이기철, 藤枝國光. 1991b. 무궁화 화색변이에 관한 연구 2. Anthocyanin, pH 및 co-pigmentation 과 화색과의 관계. *한국원예학회지* 32(2):247-255.
13. 서근배. 1994. *중국본초도감*(4). 여강출판사

(접수일 : 1996년 11월 5일)