

## 왕겨로부터 Daucosterol의 분리

안은미 · 이민호 · 노영덕 · 백남인\*

경희대학교 산업대학 생명자원과학부 및 생명자원과학연구원  
(1998년 9월 4일 접수, 1998년 9월 21일 수리)

### 결과 및 고찰

세계 농업의 곡물 생산량 중 20%을 차지하는 벼농사는 그 어느 농업보다 식량으로서 가장 높은 비중을 차지하는 작물이다.<sup>1)</sup> 또한 우리 나라는 쌀을 주식으로 하는 나라로 연간 쌀 생산량이 550만톤 정도이고, 그에 따른 부산물로서 왕겨는 100만 톤 가량 생산된다.<sup>2)</sup> 그러나 이렇게 많은 생산량에도 불구하고 왕겨는 월동작물의 피복, 연료나 퇴비, 또는 과실을 포장하는데 이용되고 있을 뿐이다.<sup>3)</sup> 따라서 우리 주위에서 쉽게 얻을 수 있는 왕겨에서 기능성물질을 찾아 내어, 활용도를 높이고자 본 연구를 수행하였다.

그동안 쌀 또는 쌀겨층에서는 항암이나 항돌연변이 활성을 나타내는 lipid, phenolic compound 계열의 물질들이 분리, 보고된바 있으나<sup>4)</sup> 왕겨에서는 lignin, silica 등만이 일반 성분으로 알려져 있을 뿐 활성과 관련된 성분연구는 거의 없었다.<sup>5)</sup>

따라서 왕겨로부터 활성물질을 분리하기 위해 MeOH 수용액으로 추출, 농축하였고, 얻어진 MeOH 추출물을 극성에 따라 용매 계통 분획하였다. 각 분획을 TLC 검토하였을 때 보라색으로 발색되는 물질이 뚜렷하게 확인되었다. 이 물질을 분리하기 위하여 silica gel column chromatography를 반복하였고, sterol로 추정되는 화합물을 분리하였다. 이 화합물의 NMR 측정결과 불순물이 혼입되어 있음을 확인하였고, 또한 아세틸기를 가지고 있지 않는 것이 확인되어, 분리를 용이하게 할 목적으로 아세틸화 반응을 실시하였다. Pyridine 용매 중에서 acetic anhydride로 반응시켰을 때 쉽게 아세틸화 되었으며, silica gel column으로 chromatography하여 용이하게 정제하였다.

화합물(1a)의 <sup>1</sup>H-NMR spectrum을 보면, 한 개의 hemiacetal signal( $\delta$ 4.52, d)과 다수의 oxy-methine 또는 oxy-methylene signal( $\delta$ 5.16-3.59)이 관측되어 한 분자의 당이 존재함을 알 수 있었고, 5.29 ppm에서 관측된 olefine signal과 0.6~0.9 ppm 사이에서 관측된 6개의 methyl signal의 존재로부터 sterol 화합물임을 예측하였다. 또, 2.01-1.94 ppm에서 관측된 4개의 singlet methyl signal로부터 4개의 아세틸기가 도입되었음을 알 수 있었다. <sup>13</sup>C-NMR spectrum에서

는 4개의 acetyl기의 도입에서 유래한 4개의 carbonyl( $\delta$  170.71, 170.35, 169.39, 169.30)과 4개의 methyl signal( $\delta$  20.76, 20.71, 20.63, 20.60)이 관측되었고, 1개의 이중결합( $\delta$  140.29, 122.15), 1개의 hemiacetal( $\delta$  99.59) 및 72.85, 62.04 ppm에서 5개의 산소가 결합한 탄소 signal이 관측되었는데, 이들의 chemical shift로부터 D-glucopyranose의 존재를 확인하였다. 이어서 당이 결합한 oxy-methine( $\delta$  80.04) 외에 56.70-11.81 ppm에서 acetyl기의 methyl signal을 제외한 26개의 signal이 관측되어, 이 화합물은 29개의 탄소원자로 이루어진 sterol인 sitosterol에 D-glucopyranose가 1분자 결합한 배당체로 판명되었다. 이때 glucose의 결합양식은 <sup>1</sup>H-NMR의 anomeric signal의 coupling constant( $J=8.0$  Hz)로부터  $\beta$ 로 결정되었다.

화합물(1)의 <sup>1</sup>H-NMR에 있어서 5.33 ppm에서 olefine 5.03 ppm에서 D-glucopyranose의 anomeric-H의 signal이, 또 4.02~4.56 ppm에서 당부 signal이 관측되었고, 6개의 methyl signal이  $\delta$  0.65(s), 0.93(s), 0.88(x2, d), 0.98(d), 0.86(t)에서 관측되었다. <sup>13</sup>C-NMR을 보면, D-glucopyranose의 signal 외에 1개의 이중결합과( $\delta$  140.03, 121.91), 1개의 oxy-methine( $\delta$  78.14) 및 56.84-11.98 ppm에서 26개의 signal이 확인되었는데, 이들 signal의 chemical shift는  $\beta$ -sitosterol과 잘 일치하였다.<sup>6)</sup> 따라서 왕겨에서 분리한 이 물질은  $\beta$ -sitosterol의 3번 수산기에 D-glucopyranose가  $\beta$  결합한 daucosterol로 동정되었다. Daucosterol은  $\beta$ -sitosterol과 마찬가지로 스테롤류에 다수 존재하는 물질로 지금까지는 알려진 활성이 거의 없었으나 최근에  $\beta$ -sitosterol에 대한 항바이러스<sup>7)</sup> 및 항혈전 활성(Park, H.J., 1997, Personal communication)이 밝혀져서 흥미있는 물질로 대두되고 있다. 이번에 우리는 왕겨에서 0.02%의 비교적 높은 수율로 daucosterol을 분리하였는데, 이는 왕겨의 중요한 성분으로서 이의 활용이 기대되는 바이다.

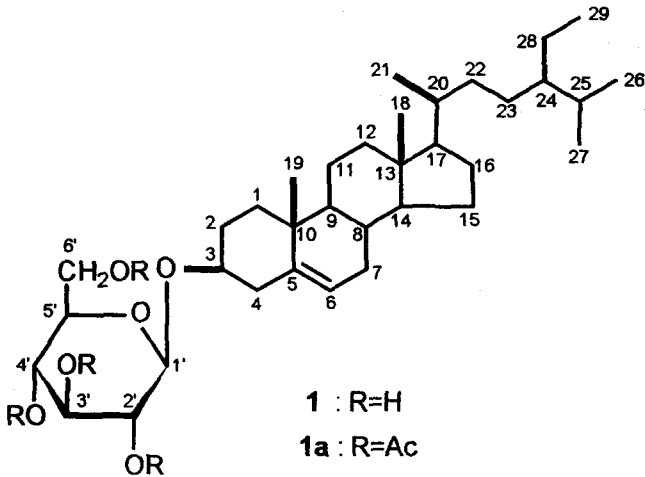
### 재료 및 방법

#### 활성물질의 분리

왕겨 700 g에 80% MeOH 수용액 7 l(x2)을 가하여 실온에서 하룻밤 추출한 후 여과하여, 여액을 감압 농축하였다

찾는말 : 벼, *Oryza sativa*, 왕겨, NMR

\*연락처



농축물을 물(1 l)과 EtOAc(1 l×2) 및 n-BuOH(700 l×2)로 순차적으로 분배, 추출하였다. n-BuOH 분획에 대하여 silica gel(250 g) column chromatography를 실시하여 용매의 극성을 높여가며(CHCl<sub>3</sub>-MeOH=5:1→3:1) 70 ml씩 분취하였다. 이 분취액을 TLC로 확인하여 8개의 분획으로 나누었다. 그 중 5번 분획을 다시 silica gel(120 g) column chromatography(CHCl<sub>3</sub>-MeOH=8:1)하여 sterol 화합물(1) 150 mg을 분리, 정제하였다.

**화합물 1의 아세틸화**

화합물 1(50 mg)을 5 ml의 pyridine에 녹인 후, 빙냉하에서 같은 양의 acetic anhydride를 적하 하였다. 실온에서 하룻밤 교반시킨 뒤 반응액을 빙수(50 ml)와 EtOAc(30 ml×3)로 분배, 추출하였다. 유기층을 5% HCl 수용액과 포화 중조 및 염수로 세척한 후, 무수 MgSO<sub>4</sub>로 탈수하고 여과, 농축하였다. 이 농축물을 silica gel(80 g) column으로 chromatography(n-hexane-EtOAc=3:1)하여 화합물1의 아세틸화물(1a, 55 mg)을 정제하였다.

화합물(1a): White powder (CHCl<sub>3</sub>-MeOH); IR, (KBr, cm<sup>-1</sup>) 3025, 2930, 1730, 1640; <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ) 5.29 (1H, br. d, J=4.6 Hz, H-6), 4.52 (1H, d, J=8.0 Hz, anomeric-H), 3.42 (1H, m, H-3), 2.01, 1.98, 1.96, 1.94 (all 3H, each s, acetyl-methyl), 0.92 (3H, s, H-18), 0.85 (3H, d, J=6.6 Hz, H-21), 0.77 (3H, t, J=6.12 Hz, H-29), 0.76, 0.74 (each 3H, both d, J=7.08, 6.84 Hz, H-26, 27), 0.60 (3H, s, H-19); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ) 170.71, 170.35, 169.39, 169.30 (all s, acetyl-carbonyl), 140.29 (s, C-5), 122.15 (d, C-6), 99.59 (d, C-1'), 80.04 (d, C-3), 72.85, 71.62 (both d, C-3', 5'), 71.41 (d, C-2'), 68.44 (d, C-4'), 62.04 (t, C-6'), 56.70 (d, C-14), 55.98 (d, C-17), 50.09 (d, C-9), 45.77 (d, C-24), 42.27 (s, C-13), 39.67, 38.86 (both t, C-4, 12), 37.14 (t, C-1), 36.67 (s, C-10), 36.09 (d, C-20), 33.87 (t, C-22), 31.89 (t, C-7), 31.80 (d, C-8), 29.39 (t, C-2), 29.06 (d, C-25), 28.21 (t, C-16), 25.95 (t, C-23),

24.25 (t, C-15), 23.00 (t, C-28), 20.99 (t, C-11), 20.76, 20.71, 20.63, 20.60 (all s, acetyl-methyl), 19.80 (q, C-27), 19.32 (q, C-19), 18.98 (q, C-26), 18.73 (q, C-21), 11.94 (q, C-29), 11.81 (q, C-18).

**화합물 1a의 탈아세틸화**

화합물 1a (50 mg)에 6 ml의 MeOH 및 5% KOH 1 ml를 가한 뒤 2시간 환류하였다. 이 반응액에 Dowex 50w×8 (H<sup>+</sup> form)를 적당량 가하여 중화시킨 뒤, 여과하고 감압, 농축하였고, silica gel (50 g) column chromatography (n-hexane-EtOAc=2:3)하여 화합물1 (36 mg)을 얻었다.

화합물(1): Colorless crystal (Py.-MeOH-H<sub>2</sub>O), mp 285~286°C (dec.); [α]<sub>D</sub> -44.6° (c=0.9, Py.); IR, (KBr, cm<sup>-1</sup>) 3320, 3030, 2935, 1645; <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, pyridine-d<sub>5</sub>, δ) 5.33 (1H, br. s, H-6), 5.03 (1H, d, J=7.4 Hz, anomeric-H), 3.95 (1H, m, H-3), 0.98 (3H, d, J=6.3 Hz, H-21), 0.93 (3H, s, H-18), 0.86 (3H, t, J=7.08 Hz, H-29), 0.88 (3H×2, d, J=8.08 Hz, H-26, 27), 0.65 (3H, s, H-19); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, pyridine-d<sub>5</sub>, δ) 140.03 (s, C-5), 121.91 (d, C-6), 102.59 (d, C-1'), 78.61, 78.46 (both d, C-3', 5'), 78.14 (d, C-3), 75.34 (d, C-2'), 71.72 (d, C-4'), 62.86 (t, C-6'), 56.84 (d, C-14), 56.27 (d, C-17), 50.36 (d, C-9), 46.06 (d, C-24), 42.50 (s, C-13), 39.97, 39.35 (both t, C-4, 12), 37.49 (t, C-1), 36.93 (s, C-10), 36.39 (d, C-20), 34.23 (t, C-22), 32.19 (t, C-7), 32.07 (d, C-8), 29.96 (t, C-2), 29.50 (d, C-25), 28.54 (t, C-16), 26.43 (t, C-23), 24.51 (t, C-15), 23.41 (t, C-28), 21.29 (t, C-11), 19.97 (q, C-27), 19.42 (q, C-19), 19.22 (q, C-26), 19.02 (q, C-21), 12.17 (q, C-29), 11.98 (q, C-18).

**참고문헌**

1. Korea FAO Association (1998) Statistical reports of demand and supply for major crops (USDA). *World Food & Agriculture*, **40**(17), 67-68.
2. The Ministry of Agriculture & Forestry, Korea (1998) Statistical reports in agriculture and forestry, 244-247.
3. Han, In-Kyu (1993) Feed Science, p.219 Hyangmoon-Sa, Seoul.
4. Kim, I.-H., H.-S. Chun and T.-W. Moon (1995) Constituents of Antimutagenic Factor from Brown Rice, *Agric. Chem. and Biotech.*, **37**(5), 478-483.
5. Woo, M.-H., E.-H. Lee, S.-O. Chung and C.-W. Kim (1996) Constituents of *Spiraea prunifolia* var. *simpliciflora*, *Kor. J. Pharmacognosy*, **27**(4), 389-396.
6. Ko, B. S., H. K. Kim, H. K. Moon, J. M. Chun, B. H. Kim, B. J. Kang and G. J. Park (1998) Isolation of anti herpes virus (HSV) compound from *Raphanus sativus*. *Abstracts of Spring Annual Meeting of the Korean Soc. Agric. Chem. Biotech.* (Kyungju), 93.

---

**Isolation of daucosterol from the rice hull of *Oryza sativa* L.**

Eun-Mi Ahn, Min-Ho Lee, Young-Duck Rho and Nam-In Baek\*(*Kyung Hee University, College of Industry, School of Life Science & Resources, Institute of Life Science & Resources, Suwon, 449-701, Korea*)

---

Key wards : rice, *Oryza sativa*, rice hull, NMR

\*Corresponding author