

물레나물로부터 Steroid 및 Flavonoid 성분의 분리

박희준,* 권상혁,¹ 윤세영, 이경태¹

상지대학교 응용식물과학부, ¹경희대학교 약학대학

Isolation of Steroids and Flavonoids from the Herbs of *Hypericum ascyron* L.

Hee-Juhn Park,* Sang-Hyuk Kwon, Sei-Young Yun and Kyung-Tae Lee¹

Division of Applied Plant Sciences, Sangji University, Wonju 220-702, Korea and

¹College of Pharmacy, Kyung-Hee University, Seoul 130-701, Korea

Abstract – A sterol mixture, 3-*O*-glucosides of these sterols, 6'-*O*-fattyacyl ester of these sterol glucosides, kaempferol, quercetin and isoquercitrin were isolated from the whole plants of *Hypericum ascyron* L. The sterols were found to be a mixture of β -sitosterol, campesterol and stigmasterol by GC-MS. The kinds of fatty acids linked at 6'-OH of sterol glucoside ester mixture were shown to be palmitic acid, stearic acid, oleic acid and linoleic acid by GC-MS. Three flavonoids were identified by spectroscopic methods and comparisons of mixed mp and co-TLC with authentic specimens.

Key words – *Hypericum ascyron* L., Hypericaceae, flavonoid, steroid

서 론

물레나물속(*Hypericum* spp.)의 식물은 물레나물과(Hypericaceae)에 속하며 쌍자엽 식물로서 일년생, 다년생 초본 또는 관목으로서 세계적으로는 약 300종이 존재하며 대부분이 북반구에 분포하는 것으로 알려져 있다.¹⁾ 많은 종이 관상용으로 재배되고 있으며 약초로서 지혈이나 상처에 대한 치료에 이용되고 있다.²⁾ 국내에서는 물레나물(*Hypericum ascyron* L.) 외에 7종이 기록되어 있으며 물레나물은 초본식물로서 다년초이다. 국외로부터 관상용으로 도입되어 재배되고 있는 물레나물속 식물은 갈퀴망종화(*H. galioides* Lam.) 등이 있으며, 이 식물은 중국원산으로서 목본식물로 관상용으로 재배되고 있다. 도입종으로서 초본식물인 서양고추나물(*H. perforatum*)은 이웃 일본에서는 귀화 식물로서 취급되고 있고 한국에서는 야생상태로 자라고 있다는 보고가 아직 없으나 허브농장에서는 재배되고 있다. 그 외에 좁고추나물(*H. laxum*), 진주고추나물(*H. oliganthum*), 고추나물(*H. erectum* Thunb.) 등이 한국에 자생하고 있다.³⁾

Extended quinone은 다환성 퀴논으로 quinone car-

*교신저자 : Fax 02-822-9778

bonyl기가 다른 환에 존재하는 것으로 고등식물에서는 물레나물과(Hypericaceae)와 마디풀과(Polygonaceae)에 존재하고 또 균류에도 분포한다. 이들과의 식물로부터 hypericin, pseudohypericin, elsinochrome B, C, D 등의 extended quinone 성분이 보고되어져 왔으며 이들 성분들은 동물이 섭취하였을 때 photodynamic effect에 기인한 부종, 피부염 등의 부작용을 수반하는 것으로 알려져 있다.⁴⁾ Meruelo 등^{5,6)}은 *Hypericum triquetrifolium*으로부터 얻은 hypericin과 pseudohypericin이 탁월한 항바이러스 작용을 나타낸다고 보고하였을 뿐만 아니라 이의 유효 농도에서는 독성이 아주 약하여 사람을 대상으로 하여 임상시험을 보고한 바 있다. 최근 Lee 등^{7,8)}은 천연물의 항암 연구에서 hypericin이 다양한 암세포에 대한 항암 연구에서 높은 항암활성을 나타내었고 그 생화학적 기전을 연구하여 선택적이고 탁월한 protein tyrosine kinase (PTK) blocker임을 보고하여 천연물에서의 extended quinone이 세포내 신호전달 기전에서 항암제 개발을 위한 PTK 저해제임을 밝혔다.

본 연구에서는 한국의 물레나물속 식물을 수집하고 항암활성 화합물을 탐색하는 과정에서 먼저 steroid 화합물과 flavonoid 화합물을 분리하고 동정하게 되었

으므로 그 결과를 보고한다.

재료 및 방법

식물재료 - 강원도 원주시 치악산 지역에 자생하는 물레나물 (표본번호 NATCHEM-16)을 1997년 7월경 채집하고 그늘에 말린 후 세절하여 식물재료로 사용하였다.

기기 및 시약 - 용점은 Electrothermal digital melting point apparatus를 사용하여 측정하였으며 보정하지 않았다. IR spectrum은 Bomem MB-100 FT-IR spectrometer로 KBr disk법으로 측정하였으며, 질량 스펙트럼은 Finnigan Mat TSQ-700으로 70 eV의 에너지로 이온화하였다. ^1H - 및 ^{13}C -NMR spectrum은 내부표준물질 tetramethylsilane (TMS)를 첨가하여 Bruker AM-300 spectrometer로 측정하였다. 실리카겔은 독일 Merck사의 Kiesel gel 60 (1.07734.1000) 제품을 사용하였고, TLC plate도 역시 독일 Merck사의 Silica gel 60F₂₅₄ (1.05715)의 제품을 사용하였다. 본 실험에 사용된 유기용매 및 기타 시약은 1급 시약을 사용하였다.

추출 및 분획 - 식물재료 2 kg을 MeOH로 환류하여 3회 가열하여 추출하였다. 이를 감압하여 농축물인 MeOH extract 220 g을 얻었다. MeOH extract 전체를 증류수에 현탁시킨 다음 CHCl_3 로 3회 분획하여 CHCl_3 가용부를 감압농축하여 CHCl_3 분획 74 g을 얻었다. 계속하여 잔류층인 수층을 EtOAc로 3회 분획하여 상층인 EtOAc층을 얻어 감압농축하여 EtOAc 분획 38 g을 얻었다. 남은 수층에 대하여 n-BuOH로 분획하여 n-BuOH 가용부를 얻고 이를 감압농축하여 n-BuOH 분획 44 g을 얻었다.

CHCl_3 분획으로부터 steroid의 분리 - CHCl_3 분획의 일부인 20 g을 silica gel을 충전시킨 내경 7 cm의 컬럼에서 n-hexane-EtOAc (10:1)로 전개하여 약 100 ml씩 분취하며 30개의 분획을 얻었다. 계속하여 n-hexane-EtOAc (10:3)으로 전개하여 100 ml씩 분취하며 30개의 분획을 얻었다. 이후 n-hexane-EtOAc (10:6)으로 전개하여 100 ml씩 분취하며 30개의 분획을 얻었다. 이 분획들을 모두 TLC하였을 때 핑크색 반점을 나타내는 분획들을 선별하였고 같은 성분군끼리 모은 다음 각각 농축하였다. 여기서 얻은 농축물들을 Rf 치가 작은 것부터 각각 HA-1, HA-2, HA-3으로 각각 표시하였다. HA-1~3을 각각 MeOH로 세척하였고 CHCl_3 -MeOH (3:1) 혼액에서 재결정을 시도하였다. 이때 HA-1은 무색침상정을 나타내었고 TLC에서 β -sitosterol과 Rf치가 일치하였으므로 이를 이하 sterol로 기술한다. 반면 HA-2, 3은 무정형이었으며 각각 표품 β -sitosterol β -glucoside 6'-palmitic acid ester 및 β -sitosterol β -glucoside와 Rf치가 일치하였으므로 이하에서 이들을 sterol glucoside ester 및 sterol glucoside로 나타낸다.

Sterol - IR ν_{max} (KBr, cm^{-1}): 3400 (broad, OH), 1640, 790 (trisubstituted double bond); ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 0.68-1.05 (each s, CH_3), 3.51 (m, H-3), 5.31 (d-like., H-6); ^{13}C -NMR (75.5 MHz, CDCl_3) δ : 140.8 (C-5), 138.3, 129.3 (C-22, 23 of stigmasterol), 121.7 (C-6), 71.8 (C-3); MS (m/z, %): 414 (45.7), 412 (18.8), 400 (7.5)

Sterol glucoside - IR ν_{max} (KBr, cm^{-1}): 3400 (broad, OH), 1100-1000 (glycoside); ^1H -NMR (300 MHz, pyridine-*d*₅) δ : 0.67-1.01 (CH_3), 5.08 (1H, d, $J=7.5$ Hz, anomeric proton), 5.36 (1H, brs, H-

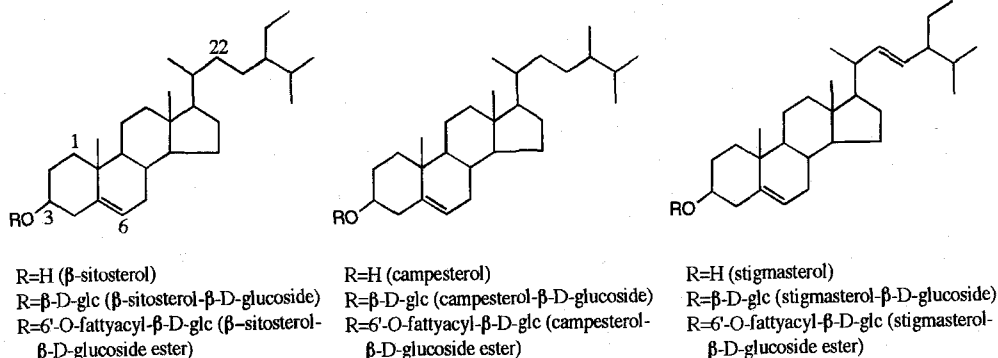


Fig. 1. Structures of sterol glucoside esters identified from *Hypericum ascyron* L. (Fatty acid moieties are palmitoyl, stearoyl, oleoyl and linoleoyl in sterol glucoside esters).

6); $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, pyridine- d_5) δ : 140.8 (C-5), 121.7 (C-6), 138.8, 129.4 (C-22, 23 of stigmasterol), 79.5* (C-3); D-glucose moiety: 102.6 (C-1'), 78.4* (C-5'), 78.2* (C-3'), 75.2 (C-2'), 71.6 (C-4'), 62.9 (C-6'), *values may be interconvertible.

Sterol glucoside의 산 가수분해 – Sterol glucoside 약 60 mg을 5%- H_2SO_4 {MeOH- H_2O (1:1)} 용액에서 3시간 가열교반하였다. 반응물을 CHCl_3 으로 분획하여 추출하고 이 추출액을 무수 Na_2SO_4 로 탈수한 뒤 감압농축하였다. 이는 GC-MS에서 β -sitosterol, campesterol, stigmasterol로 구성되어 있는 것으로 나타났다. 남은 수층은 NH_4OH 로 중화하였고 이를 전개용매 EtOAc-MeOH- H_2O -AcOH (13:6:3:3)으로 TLC하였을 때 표준품 D-glucose와 Rf치가 일치하였다.

Sterol glucoside ester – IR (KBr, cm^{-1}): 3400 (broad, OH), 980-1080 (glycoside); $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ : 0.70-1.13 (CH_3), 1.25 (CH_2), 4.39 (1H, d, $J=7.4$ Hz), 5.37 (1H, br.s, H-6); $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): 174.5 (ester), 140.3 (C-5), 122.1 (C-6), 138.4, 129.4 (C-22, 23 of stigmasterol), 79.7 (C-3); sugar moiety: 101.2 (C-1'), 73.8 (C-2'), 70.3 (C-4'), 63.4 (C-6')

Sterol glucoside ester의 알칼리 가수분해 – Sterol glucoside ester 40 mg에 5%-KOH {MeOH- H_2O (1:1)} 용액으로 5시간 환류하에 가열교반하였다. 반응물을 Dowex 50W-X8 (H^+ form)으로 중화하여 여과한 다음 감압농축하여 반응잔사 (25 mg)을 얻었다. 이를 ethereal CH_2N_2 를 가하여 24시간 반응시킨 후 감압농축하였다. 이를 n-hexane-EtOAc로 기울기 용리하여 지방산의 methylester 분획과 sterol glucoside 분획을 각각 얻었다. 이들을 각각 농축하였고 steryl glycoside 분획은 MeOH 및 CHCl_3 -MeOH 혼액으로 순차적으로 세척하여 지방산 methylester 및 sterol glycoside가 얻어졌다. Sterol glucoside는 물레나물에 존재하는 sterol glucoside와 동일하였다. 지방산의 methylester는 GC-MS에서 linoleic acid, oleic acid, palmitic acid, stearic acid의 methylester로 나타났다.

Ethylacetate 분획으로부터 flavonoid 성분의 분리 – EtOAc 분획 20 g을 실리카겔을 충전시킨 내경 7 cm의 컬럼에서 전개용매 CHCl_3 -MeOH- H_2O (7:3:1, 하층)으로 전개하여 100 ml씩 50개의 분획을 얻었다. HA-4~6의 분획을 농축하였고 이들을 MeOH 용매로 재결정하여 flavonoid 1-3을 얻었다.

Flavonoid 1(kaempferol) – Yellowish needles from

MeOH, mp 277-279°C, FeCl_3 , Mg-HCl, Zn-HCl test: positive; IR ν_{max} (KBr, cm^{-1}): 3350 (OH), 1667 (α, β -unsaturated ketone), 1620, 1575, 1510 (aromatic C=C), 1375, 1245, 1175, 810; UV λ_{max} (MeOH) nm: 257 (sh), 269, 300 (sh), 330, 370; $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, DMSO- d_6) δ : 146.8 (C-2), 135.6 (C-3), 175.9 (C-4), 160.7 (C-5), 98.2 (C-6), 163.9 (C-7), 93.5 (C-8), 156.2 (C-9), 103.1 (C-10), 121.7 (C-1'), 129.5 (C-2'), 115.4 (C-3'), 159.2 (C-4'), 115.4 (C-5'), 129.5 (C-6')

Flavonoid 2(Quercetin) – Yellowish needles from MeOH- H_2O (1:1), mp 310-313°C; FeCl_3 , Mg-HCl, Zn-HCl: positive; IR ν_{max} (KBr, cm^{-1}): 3380, 3300 (OH), 1670 (α, β -unsaturated ketone), 1610, 1510 (aromatic C=C), 1360, 1315, 817; UV λ_{max} (MeOH) nm: 258, 305 (sh), 375; $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6) δ : 146.9 (C-2), 135.7 (C-3), 175.7 (C-4), 160.7 (C-5), 98.2 (C-6), 163.9 (C-7), 93.4 (C-8), 156.2 (C-9), 103.0 (C-10), 122.0 (C-1'), 115.3 (C-2'), 145.0 (C-3'), 147.6 (C-4'), 115.6 (C-5'), 120.0 (C-6')

Flavonoid 3(isoquercitrin) – Yellowish needles from MeOH, mp 234-236°C; FeCl_3 , Mg-HCl, Zn-HCl and Molisch test: positive; IR ν_{max} (KBr, cm^{-1}): 3500-3100 (broad, OH), 1650 (α, β -unsaturated ketone), 1596, 1590, 1480 (aromatic C=C), 1350, 1285, 1195, 1100-1000 (glycoside); UV λ_{max} (MeOH) nm: 258, 359; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6) δ : 5.46 (1H, d, $J=7.9$ Hz, anomeric), 6.20 (1H, d, $J=1.8$ Hz, H-6), 6.40 (1H, d, $J=1.8$ Hz, H-8), 6.85 (1H, d, $J=9.2$ Hz, H-5'), 7.58 (1H, d, $J=2.4$ Hz, H-2'), 7.58 (1H, dd, $J=2.4$ and 9.2 Hz, H-6'); $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, DMSO- d_6) δ : 156.4 (C-2), 133.4 (C-3), 177.4 (C-4), 161.3 (C-5), 98.6 (C-6), 164.4 (C-7), 93.6 (C-8), 156.2 (C-9), 103.9 (C-10), 121.6 (C-1'), 115.3 (C-2'), 144.8 (C-3'), 148.5 (C-4'), 116.2 (C-5'), 121.6 (C-6')

Flavonoid 3의 산 가수분해 – Flavonoid 3의 50 mg을 5%- H_2SO_4 용액에 가하여 환류하면서 3시간 동안 가열교반하였다. 반응액을 냉각시키고 EtOAc로 분배추출한 후 탈수시키고 감압농축하여 MeOH로 재결정하여 quercetin을 얻었다. 이 비당체는 표준 quercetin의 용점 및 co-TLC하였을 때 서로 일치하였다. 그리고, 수층은 NH_4OH 로 중화한 후 TLC하였을 때 D-glucose와 일치하였다.

결 과

CHCl₃ 분획에서 얻어진 Steroid는 TLC에서 황산으로 분무하였을 때 violet 색상을 나타내었으며 Libermann-Burchard 반응을 하였을 때 양성으로 나타났으므로 이들은 steroid 화합물들로 추측되었다.

Sterol은 ¹H-NMR spectrum에서 δ 0.68-1.05에서 메틸기로 보이는 피크들이 다소 복잡하게 나타났다. 수산기가 결합하는 C-3에 결합한 H-3이 δ 3.51에서 비교적 저자장 영역에서 나타났다. 그리고, 이중결합상의 수소가 δ 5.31에서 나타났으므로 Δ^5 -stigmastene 골격을 가지는 sterol 화합물로 보였다.⁹⁾ 이 proton의 resonance는 doublet-like로 관측되었는데 이는 이론적으로 doublet-doublet로 나타나야 하나 이것이 변형되어 나타난 것으로 보인다. ¹³C-NMR spectrum에서는 이중결합에 기인한 탄소가 δ 140.8과 121.7에서 나타났으며 이들 중 더 저자장 쪽인 δ 140.8이 더 많이 치환하는 C-5의 탄소에 기인한 피크이다. δ 71.8에서 나타난 피크는 산소가 결합하는 탄소, 즉 C-3에 기인하는 피크이다. 이상의 ¹³C-NMR spectral data는 β -sitosterol의 그것과 아주 근사적으로 일치하였다.¹⁰⁾ GC-MS에서 주요한 3개의 피크가 나타나고 이들은 각각 mass spectra에서 분자이온이 각각 m/z 414, 412, 400으로 나타났다. 분자이온 m/z 412를 나타내는 화합물은 β -sitosterol에서 한 분자의 탈수소화가 일어난 것으로 보인다. ¹³C-NMR spectrum에서 δ 138.3, 129.3에서 나타나는 olefinic carbon들은 stigmasterol의 수치와 일치하였다.¹⁰⁾ 그러므로, 몰레나볼에서 얻어지는 sterol은 β -sitosterol, stigmasterol, campesterol로 구성되어 있음을 확인하였다.

Sterol glucoside는 sterol의 경우와 같이 TLC 및 Libermann-Burchard 반응에서 양성을 나타내었으므로 steroid로 추측되었고, 또한 IR spectrum에서 1100-1000 cm⁻¹에서 glycoside bond에 의한 흡수로 추측되는 밴드들이 나타났다. 이상의 이 물질의 거동에서 sterol glucoside로 보였다. 계속하여 이 물질의 ¹H-NMR spectrum을 측정하였을 때 복잡한 메틸 피크들이 δ 0.67-1.01에서 나타나고 이중결합상의 수소에 기인한 피크가 δ 5.36에서 broad singlet로 나타났다. Sterol의 경우에는 H-6의 피크가 doublet-like로 관측되는 반면 sterol glucoside의 경우에는 broad singlet로 나타났다. 이러한 사실은 sterol glucoside ester의 H-6가 δ 5.37에서 broad singlet로 나타난 사실에서 알 수 있듯이 NMR 측정용매에 따라 피크의 분열패턴

이 다르게 나타나 것으로 보인다. 그리고 δ 5.08에서 당의 anomeric proton 하나가 J value가 7.5 Hz로 분열되어 doublet로 나타났다. 이 물질을 산기수분해하였을 때 얻어진 비당체의 분광분석치 및 gas chromatogram이 sterol의 그것과 일치하였다. 그리고 당부는 TLC 결과 D-glucose로 확인되었다. ¹³C-NMR spectrum에서도 D-glucose에 기인한 피크들이 나타났다.¹⁰⁾ 이 당의 결합양식은 ¹H-NMR spectrum에서 anomeric proton의 coupling constant의 크기(J=7.5 Hz)로 β -결합을 하고 있음을 알 수 있었다. 그러므로 몰레나볼에서 분리된 sterol glucoside는 β -sitosterol, campesterol 및 stigmasterol의 β -D-glucoside임을 알 수 있었다.

Sterol glucoside ester는 TLC 및 Libermann-Burchard 반응에서 steroid 화합물로 추측되었다. 이 물질의 TLC에서는 sterol과 sterol glucoside 사이에서 반점을 나타내었다. IR spectrum에서는 sterol glucoside의 경우와 같이 1100-1000 cm⁻¹에서 강한 흡수 밴드들을 보임으로써 이 물질이 배당체임이 확실해 보였다. 이 물질의 ¹H-NMR spectrum에서는 sterol glucoside와 유사한 경향을 나타내나 1.25 ppm 부근에서의 커다란 흡수 피크들을 나타내고 있었으므로 지방산이 결합하고 있는 sterol glucoside의 ester화물인 것으로 추측되었다. ¹³C-NMR spectrum에서는 지방산이 결합하고 있는 것을 시사하는 ester bond의 carbonyl 탄소에 의한 δ 174.5에서 피크가 나타났으며, 그 외 이중결합에 의한 δ 140.3 (C-5), δ 122.1 (C-6)의 피크들과 C-3의 δ 79.7의 피크들이 나타났다. 그리고, 당부에 기인한 피크들이 sterol glucoside의 그것들과 유사한 수치들로 나타났으나 일부의 피크들이 CDCl₃의 피크들과 중첩되어 관찰할 수 없었다. ¹³C-NMR spectrum에서 pyridine-d₅로 측정된 sterol glucoside의 chemical shift와 sterol glucoside ester의 그것을 비교했을 때 약 0.3~1.0 ppm 정도 후자가 약간 고자장 영역에서 관찰되었다. 그러나 C-6의 피크는 오히려 0.5 ppm 정도 저자장 이동하여 나타났는데 이러한 사실로 미루어 지방산은 sterol glucoside의 당의 C6'-OH에 결합하고 있는 것으로 판단하였다. 이 물질을 알칼리 가수분해하였을 때 sterol glucoside와 지방산을 생성하였으므로 이 물질은 sterol glucoside의 지방산 에스테르로 간주하였다. 지방산의 종류는 GC-MS에서 linoleic acid, oleic acid, palmitic acid, stearic acid으로서 포화 및 불포화지방산의 수종으로 구성되어 있는 것으로 나타났다. 그러므로, 이 물질은 sterol로서 β -sitosterol, cam-

pesterol, stigmasterol로 구성되고 당은 C-3에 D-glucose가 결합하고 지방산이 C₆-OH에 결합하는 6'-fatty acyl sterol glucoside의 혼합물로 밝혀졌다.

Ethyl acetate 분획에서 silica gel column chromatography에서 성분분리를 시도한 결과 3종의 flavonoid 성분이 분리되었다. 세 화합물 모두 TLC에서의 발색과 Mg-HCl, Zn-HCl test 결과 flavonoid 성분으로 나타났다. TLC에서의 Rf치의 크기나 Molish 반응의 결과 flavonoid 1, 2를 제외한 flavonoid 3는 flavonoid glycoside로 나타났다.

Flavonoid 1과 2는 용점 및 ¹³C-NMR data가 각각 kaempferol¹¹⁾ 및 quercetin¹¹⁾과 일치하였다. 또한 표품의 혼용시험 및 co-TLC하였을 때 일치하였으므로 flavonoid 1과 2는 각각 kaempferol 및 quercetin과 일치하였다. 그리고 flavonoid 3은 배당체이었으므로 이를 가수분해하였을 때 quercetin과 D-glucose로 생성하였다. 이 생성물은 직접 표품 quercetin 및 D-glucose와 co-TLC하여 확인되었다. ¹H-NMR spectrum에서 δ 6.85, 7.58과 또 하나의 δ 7.58에서 나타나는 피크들은 그 coupling constant들을 고려하였을 때 같은 aromatic ring에 존재하는 것으로 나타났으며 이는 quercetin의 B-고리에 기인하는 3개의 수소로 간주되었다. 다른 두 개의 수소인 δ 6.20 및 δ 6.40에서 나타나는 J=1.8 Hz로 coupling하는 것을 보아 이들은 meta-위치로 서로 존재하는 것으로 각각 A-고리의 H-6과 H-8이다. 당부의 anomeric proton이 δ 5.46에서 나타났고 J는 7.9 Hz이었으므로 D-glucose의 결합양식은 β-configuration하고 있다. ¹³C-NMR spectrum을 측정하였을 때 isoquercitrin (quercetin 3-O-β-D-glucoside)의 그것과 잘 일치하였으므로¹¹⁾ flavonoid 3는 isoquercitrin으로 동정되었다. 이 화합물은 표품과의 혼용시험 및 co-TLC에서 동일함을 확인하였다.

고찰 및 결론

세계의 Hypericum속 식물로부터 각종의 항균성 및 항암성물질이 보고됨에 따라 저자들은 국산의 물레나물로부터 이러한 성분을 얻고자 하는 기대로 식물화학적 연구를 시도하였으나 extended quinone계 물질을 얻지 못한 대신 β-sitosterol, campesterol, stigmasterol과 그것의 3-O-glucoside 및 6'-O-fatty acyl sterol glucoside(지방산 조성: palmitic acid, stearic acid, oleic acid, linoleic acid)를 steroid 성분으로 확인하였고 flavonoid 성분으로 kaempferol, quercetin 및 iso-

quercitrin을 분리하였다. Flavonoid 성분으로는 이 이외의 성분들도 TLC에서 존재하는 것으로 나타났으므로 좀 더 연구할 필요성을 남기고 있다.

가축에 맹독성을 일으켜 사망에도 이르게 하며 강한 세포독성 및 세포분화효과를 일으키며 아주 값비싼 시약으로 시판되는 extended quinone계의 hypericin과 몰레나물 추출물과 직접 TLC 하였을 때 UV 365 nm에서의 발색의 양상이 홍색의 형광을 나타내어 이 식물에 존재하는 다종의 chlorophyll과 아주 유사하게 나타나며 분리를 시도하였을 때에도 chlorophyll의 특성만이 나타났으며, 현 연구에도 불구하고 hypericin 유사체의 존재는 아직 의문으로 남아있다. 적어도 현 실험결과 몰레나물은 hypericin의 수득을 위한 자원식물로서는 부적당할 것으로 생각되었다.

몰레나물이 連珠瘡, 止血, 外傷, 驅蟲, 부스럼 등에 민간에서 사용되어 온 기록이 있으므로²⁾ 본 연구에서 밝혀진 flavonoid는 그 활성물질의 하나일 가능성이 있다고 하겠다.

사 사

본 연구는 1998학년도 상지대학교 교수연구비에 의해 수행되었습니다.

인용문헌

- Hotta, M., Ogata, K., Nitta, A., Hoshikawa, K., Yanagi, M. and Yamazaki, K. (1989) Useful Plants of the World, 543-544, Heibonsha, Tokyo.
- 김태정 (1990) 한국의 자원식물 III, 116-118, 서울대학교출판부, 서울.
- 윤세영 (1995) 한국자원식물도감, 329-330, 아카데미서적, 서울.
- Ian, A. S. and Campbell, M. H. (1991) Hypericin content variation in *Hypericum perforatum* in Australia, 30: 475-478.
- Meruelo, D., Lavie, G., and Lavie, D. (1988) Therapeutic agents with dramatic antiretroviral activity and little toxicity at effective dose: Aromatic polycyclic diones hypericin and pseudohypericin. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 85: 5230-5234.
- Lavie, G., Valentine, F., Levine, B., Mazur, Y., Galo, G., Lavie, D., Weiner, D. and Meruelo, D. (1989) Studies of the mechanisms of the action of the anti-retroviral agents hypericin and pseudohypericin. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 86: 5963-5967.

7. Lee K. T., Kil, K. S., Yum, Y. N., and Seo, S. H. (1996) Antitumor activities of hypericin as a protein kinase blocker. *Arch. Pharm. Res.*, 19: 490-496.
8. Lee, K. T., Kim, J. I., Rho, Y. S., Chang, S. G., Jung, J. C., Park, J. H., Park, H. J. and Miyamoto, K. (1999) Hypericin induces both differentiation and apoptosis in human promyelocytic leukemia HL-60 cells. *Biol. Pharm. Bull.* 22: : 1271-1274.
9. 김범해, 김창민 (1995) 해변싸리 줄기의 성분연구, 생약학회지, 26: 18-22.
10. 박희준, 양한석, 김정옥, 이숙희, 최재수 (1991) 외송의 성분에 관한 연구, 생약학회지 22: 78-84 (1991).
11. Park, H. J., Young, H. S., Park, K. Y., Rhee, S. H., Chung, H. Y. and Choi, J. S. (1991) Flavonoids from the whole plants of *Orostachys japonicus*, *Arch. Pharm. Res.* 14: 167-171.

(1999년 12월 23일 접수)