

꽃바지 전초의 식물화학적 성분

장춘희 · 은재순 · 임종필 · 박희욱 · 김진욱 · 신태용 · 엄동욱 · 백남인¹ · 김대근*
우석대학교 약학대학, ¹경희대학교 생명과학부

Phytochemical Components from the Whole Plants of *Bothriospermum tenellum*

Choon Hee Jang, Jae Soon Eun, Jong Pil Lim, Hee Wook Park, Jin Wook Kim, Tae Yong Shin,
Dong Ok Eom, Nam In Baek¹, and Dae Keun Kim*

College of Pharmacy, Woosuk University, Samrye 565-701, Korea

¹Department of Life Science, Kyung-Hee University, Suwon 449-701, Korea

Abstract – From the whole plants of *Bothriospermum tenellum* (Boraginaceae) four phenolic compounds, kaempferol, caffeic acid, kaempferol-3-*O*- β -D-glucopyranoside and kaempferol-3-*O*- α -L-rhamnopyranosyl-(1 \rightarrow 6)- β -D-glucopyranoside have been isolated and characterized by physicochemical and spectral means.

Key words – *Bothriospermum tenellum*, Boraginaceae, kaempferol, caffeic acid, kaempferol-3-*O*- β -D-glucopyranoside, kaempferol-3-*O*- α -L-rhamnopyranosyl-(1 \rightarrow 6)- β -D-glucopyranoside

한국에 자생하는 지치과(Boraginaceae)의 *Bothriospermum* 속 식물로는 꽃바지(*Bothriospermum tenellum*)와 참꽃바지 *B. secundum*) 2종이 알려져 있다. 꽃바지는 국내와 일본, 대만, 중국, 인도, 만주, 우수리 및 중앙아시아 등지에 분포하고 있다.¹⁾

꽃바지는 전국에 자생하는 1~2년초로 높이 5~30 cm까지 자라고, 꽃은 4~9월에 피며 지름 2~3 mm로서 연한 하늘색이고 총상화서를 이룬다. 꽃받침은 5개로 깊게 갈라지고 열편은 피침형이며 5개로 갈라지고 과실은 분과로 타원형이다.²⁾ 중국에서 귀점등(鬼點燈)이라 하여 지해, 해독의 효능을 이용하여 咳嗽吐血, 蛇傷 등에 사용하고 있다.³⁾

저자 등은 꽃바지가 국내와 국외에 널리 분포되어 있음에도 불구하고 문헌조사 결과 꽃바지 뿐만 아니라 *Bothriospermum*속 식물에 대한 식물화학적 성분연구가 되어 있지 않음을 확인하였다. 따라서 국내 자원이 풍부한 본 식물을 이용하여 의약자원 개발 가능성과 chemotaxonomy의 일환으로 본 실험을 실시하여 꽃바지 전초로부터 4종의 화합물을 분리하고, 이들의 이화학적 성상과 NMR 등의 기기분석 자료를 이용하여 구조를 확인한 결과 kaempferol, caffeic

acid, kaempferol-3-*O*- β -D-glucopyranoside 및 kaempferol-3-*O*- α -L-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 6)- β -D-glucopyranoside로 각각 동정하였다. 이들 화합물들은 꽃바지에서 처음 분리되었다.

재료 및 방법

실험재료 – 본 실험에 사용한 꽃바지 *Bothriospermum tenellum* (Hornem.) Fischer et Meyer는 2000년 7월에 우석대학교 주변에 자생하는 것을 직접 채취하였다. 위 식물은 정확히 감정(임종필)한 후에 음건세절하여 실험에 사용하였으며, 표품(WSU-00-004)은 우석대학교 약학대학 생약표본실에 보관되어 있다.

시약 및 기기 – 실험에 사용한 기기로는 용점에 Electrothermal melting point apparatus(Denmark)를 UV는 Shimadzu UV-1601 UV-Visible spectrophotometer(Japan)를 사용하였으며 IR spectrum은 Nicolet model 205 FT-IR spectrophotometer(Japan)로 측정하였다. ¹H-NMR 및 ¹³C-NMR은 Jeol JMN-EX 400 spectrometer(Japan)를, EI-MS는 VG70-VSEQ(UK)로 측정하였다. 추출 및 분획용 시약은 1급 용매를 사용하였으며, TLC 및 column용 시약 등은 1급 용매를 재증류하여 사용하거나, 특급시약을 사용하였다. Column chromatography용 silica gel은 Kiesel gel 60(Art. 1.07734,

*교신저자(E-mail) : dkkim@core.woosuk.ac.kr
(FAX) : 063-290-1567

230–400 mesh, Merck)이며, molecular sieve column chromatography용 packing material은 Sephadex LH-20 (Pharmacia)을 사용하였다. TLC plate는 Kiesel gel 60 F₂₅₄(Art. 1.07752, Merck), low pressure liquid chromatography(LPLC)용 column은 Lobar-A Lichroprep Si 60 (Merck) column을 사용하였다. 발색시약으로는 10% H₂SO₄(in EtOH) 시약을 사용하였으며, UV 검색은 254, 365 nm에서 하였다.

추출 및 분리 – 신선한 꽃바지 2 kg을 음건세절하여 10 일간 상온에서 메탄올로 2회 추출하고, 수욕상(50°C)에서 5 시간씩 2회 온침하였다. 추출액을 수욕상에서 감압농축하여 메탄올 엑스 100 g을 얻었으며, 이 메탄올 엑스에 증류수 1 l를 가하여 현탁시키고 동량의 chloroform, ethylacetate 및 *n*-butanol의 순으로 용매 분획하여 각각 15.0, 4.5 및 29.5 g의 분획물을 얻었다. Ethylacetate 엑스를 CHCl₃-MeOH (4:1)을 유출용매로 silica gel column chromatography를 수행하여 5개의 소분획(E1-E5)으로 나누었다. 이중 E1 소분획을 silica gel column chromatography(CHCl₃-MeOH, 8:1)를 실시하고 Sephadex LH-20 column으로 정제하여 화합물 1(8 mg)을 얻었다. E2 소분획은 메탄올을 유출용매로 하여 Sephadex LH-20 column chromatography를 반복 실시하고 silica gel column(CHCl₃-MeOH, 7:1)으로 정제하여 화합물 2(9 mg)를 얻었다. 소분획 E4를 CHCl₃:MeOH(4:1)의 혼합용매로 Lobar-A column(silica gel)으로 정제하여 화합물 3(15 mg)을 얻었다. 소분획 E5를 silica gel column chromatography(CHCl₃-MeOH, 4:1)를 실시하고, 메탄올을 유출용매로 하여 Sephadex LH-20 column으로 정제하여 화합물 4(20 mg)를 얻었다.

화합물 1 – Yellow powder; FeCl₃ test: positive; mp 274–275°C; UV, λ_{max} (MeOH) : 260, 320(sh), 365 nm; EIMS *m/z* 286 [M⁺]; IR, ν_{max} (KBr) : 3325 (OH), 1650 (C=O), 1615, 1510 cm⁻¹; ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.98 (2H, d, *J*=8.8 Hz, H-2', 6'), 6.80 (2H, d, *J*=8.8 Hz, H-3', 5'), 6.28 (1H, d, *J*=1.9 Hz, H-8), 6.08 (1H, d, *J*=1.9 Hz, H-6); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 176.0 (C-4), 164.0 (C-7), 160.7 (C-5), 159.3 (C-4'), 156.2 (C-9), 146.9 (C-2), 135.7 (C-3), 129.5 (C-2', 6'), 121.7 (C-1'), 115.3 (C-3', 5'), 103.1 (C-10), 98.2 (C-6), 93.5 (C-8)

화합물 2 – White powder; FeCl₃ test: positive; mp 222–223°C; UV, λ_{max} (MeOH) 323, 295, 230 nm; EIMS *m/z* 180 [M⁺]; IR, ν_{max} (KBr) : 3450 (OH), 1650 (C=O), 1515 cm⁻¹; ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.53 (1H, d, *J*=15.9 Hz, H-8), 7.05 (1H, d, *J*=1.5 Hz, H-2), 6.95 (1H, dd, *J*=8.0, 1.5 Hz, H-6), 6.78 (1H, d, *J*=8.0 Hz, H-5), 6.21

(1H, d, *J*=15.9 Hz, H-7); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 171.0 (C-9), 149.3 (C-4), 146.8 (C-3), 146.7 (C-8), 127.7 (C-1), 122.7 (C-6), 116.4 (C-5), 115.6 (C-7), 115.0 (C-2).

화합물 3 – Yellow powder; FeCl₃ test: positive; mp 184–185°C; UV, λ_{max} (MeOH) 265, 350, 308 nm; IR, ν_{max} KBr 3350 (OH), 1650 (C=O), 1510, 1065 (C-O) cm⁻¹; ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 8.03 (2H, d, *J*=8.8 Hz, H-2', 6'), 6.88 (2H, d, *J*=8.8 Hz, H-3', 5'), 6.38 (1H, d, *J*=2.0 Hz, H-8), 6.19 (1H, d, *J*=2.0 Hz, H-6), 5.25(1H, d, *J*=7.1 Hz, anomeric H); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 179.3 (C-4), 165.8 (C-7), 162.9 (C-5), 161.4 (C-4'), 158.9 (C-9), 158.3 (C-6), 135.3 (C-7), 132.2 (C-2', 6'), 122.7 (C-1'), 116.0 (C-3', 5'), 105.7 (C-10), 104.0 (C-1"), 99.8 (C-6), 94.7 (C-8), 78.4 (C-3"), 78.0 (C-5"), 75.7 (C-2"), 71.3 (C-4"), 62.6 (C-6")

화합물 4 – Yellow powder (MeOH); FeCl₃ test: positive; mp 203–204°C; UV, λ_{max} (MeOH) 265, 350, 310(sh) nm; IR, ν_{max} KBr 3345 (OH), 1653 (C=O), 1105 (C-O) cm⁻¹; ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 8.05 (2H, d, *J*=8.8 Hz, H-2', 6'), 6.88 (2H, d, *J*=8.8 Hz, H-3', 5'), 6.38 (1H, d, *J*=2.0 Hz, H-8), 6.19 (1H, d, *J*=2.0 Hz, H-6), 5.12 (1H, d, *J*=7.2 Hz, Glc.-1), 4.51 (1H, s, Rha.-1), 1.11 (3H, d, *J*=6.4 Hz, Rha.-6); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 177.5 (C-4), 164.3 (C-7), 161.3 (C-5), 161.0 (C-4'), 157.0 (C-9), 156.6 (C-2), 133.3 (C-3), 131.0 (C-2', 6'), 121.0 (C-1'), 115.2 (C-3', 5'), 104.1 (C-10), 101.4 (Glc.-1), 100.9 (Rha.-1), 98.9 (C-6), 93.9 (C-8), 76.4 (Glc.-3), 75.8 (Glc.-5), 74.3 (Glc.-2), 71.9 (Rha.-4), 70.7 (Glc.-4), 70.4 (Rha.-2), 7.0 (Rha.-3), 68.4 (Rha.-5), 67.0 (Glc.-6), 17.8 (Rha.-6)

결과 및 고찰

꽃바지 전초로부터 얻은 메탄올엑스를 통상적인 방법으로 분획하여 chloroform, ethylacetate 및 *n*-butanol 엑스를 제조하였다. 이 중 TLC 검색에서 10% H₂SO₄ 분무시액에 양성 반응을 보인 ethylacetate분획물을 silica gel과 Sephadex LH-20 column chromatography를 반복 실시하여 caffeic acid와 3종의 flavonoid 성분을 단리하였다.

화합물 1은 FeCl₃ 반응에 양성으로 나타나 phenol성 화합물임을 알 수 있었으며, MS spectrum에서는 *m/z* 286에서 molecular ion peak를 확인할 수 있었다. IR spectrum에서 3325 cm⁻¹에서 OH기에 의한 흡수대를, 1615 cm⁻¹에서 carbonyl group에 의한 흡수대가 관찰되었다. UV spectrum

은 260, 320(sh), 365 nm에서 흡수대를 나타냈고, 이 중 band I의 위치가 장파장 영역에서 나타나는 것으로 보아 이 화합물이 flavonol계로 추정되었다.⁴⁾ ¹H-NMR spectrum에서는 δ 7.98(2H, d, $J=8.8$ Hz)과 6.80(2H, d, $J=8.8$ Hz)의 proton signal은 4' 위치가 치환된 B-ring의 2'와 3' 및 5'와 6' proton간의 o-coupling에 기인한 것으로 δ 7.98의 proton signal은 2'와 6'의 proton으로 δ 6.80의 proton signal은 3'와 5'의 proton으로 추정하였다.⁵⁾ 또한 δ 6.28(1H, d, $J=1.9$ Hz)과 6.08(1H, d, $J=1.9$ Hz)의 proton signal은 5,7-dioxygenated A-ring에서 나타나는 proton signal로 각각 A-ring의 8, 6 위치의 proton으로 추정하였다.⁵⁾ 이상의 자료와 ¹³C-NMR spectrum 자료를 종합한 결과 화합물 1을 kaempferol로 추정하였으며 문헌⁶⁾과 비교하여 이를 확정하였다.

화합물 2는 FeCl₃ 반응에 양성으로 나타나 phenol성 화합물임을 알 수 있었으며, MS spectrum에서는 m/z 180에서 molecular ion peak를 볼 수 있었다. IR spectrum에서 3450 cm⁻¹에서 OH기에 의한 흡수대를, 1650 cm⁻¹에서 carbonyl group에 의한 흡수대가 확인되었다. ¹H-NMR spectrum에서는 δ 7.53(1H, d, $J=15.9$ Hz)과 6.21(1H, d, $J=15.9$ Hz)에서 trans coupling하는 proton signal이 관찰되었으며, δ 6.95(1H, dd, $J=8.0, 1.5$ Hz), 6.78(1H, d, $J=8.0$ Hz)와 7.05(1H, d, $J=1.5$ Hz)의 signal이 전형적인 ABX type의 coupling system으로 나타났다. ¹³C-NMR spectrum에서는 1개의 carbonyl signal(δ 171.0)과 8개의 olefinic carbon signal(δ 149.3, 146.8, 146.7, 127.7, 122.7, 116.4, 115.6, 115.0)이 관찰되었다. 이상의 자료를 종합한 결과 화합물 2는 caffeic acid로 추정하였으며 문헌⁷⁾상의 자료와 비교하여 이를 확정하였다.

화합물 3은 FeCl₃ 시액에 양성반응을 보임으로 phenol성 화합물임을 알 수 있었으며, IR spectrum에서는 3350 cm⁻¹에서 OH기에 의한 흡수대를, 1650 cm⁻¹에서 carbonyl group에 의한 흡수를 확인할 수 있었으며, glycoside linkage(1000~1100 cm⁻¹) 영역인 1065 cm⁻¹에서 peak가 관찰되어 화합물 3은 flavonoid glycoside임을 추정할 수 있었다. ¹H-NMR spectrum에서는 δ 5.25(1H, d, $J=7.1$ Hz)에서 anomer H로 추정되는 proton signal이 관찰되었으며, aromatic 영역의 proton signal은 화합물 1과 거의 유사한 양상으로 나타났고, 그 외에 aliphatic 영역에서는 sugar proton으로 추정되는 signal들이 관찰되었다. ¹³C-NMR spectrum의 양상도 화합물 1과 유사한 양상으로 나타났으며, anomer carbon으로 추정되는 δ 104.0의 peak 외에 5개의 signal이 확인되었다. 5% H₂SO₄(MeOH) 시액으로 가수분해하여 얻은 aglycone과 당은 표품과 직접 co-TLC 하여 kaempferol과 glucose임을 확인하였다. 이상의 자료를 문헌⁸⁾과 비교한 결과 화합물 3을 kaempferol-3-O- β -D-glucopyranoside로 확인 동정하였다.

화합물 4는 FeCl₃시액에 양성반응을 보여 phenol성 화합물임을 알 수 있었으며, IR spectrum에서는 3345 cm⁻¹에서 OH기에 의한 흡수대를, 1653 cm⁻¹에서 carbonyl group에 의한 흡수를 확인할 수 있었으며, glycoside linkage 영역인 1105 cm⁻¹에서 peak가 관찰되어 화합물 4는 flavonoid glycoside임을 추정할 수 있었다. ¹H-NMR spectrum은 화합물 3과 유사한 양상으로 나타났는데 δ 5.12(1H, d, $J=7.2$ Hz)에서 glucose의 anomer H로 추정되는 proton signal과 δ 4.51(1H, s)에서 rhamnose의 anomer H로 추정되는 signal이 관찰되었다. Aromatic 영역의 proton signal은 화합물 3과 거의 유사한 양상으로 나타났고, 그 외에 aliphatic 영역의 proton signal은 좀 더 복잡한 양상으로 나타났는데 δ 1.11(3H, d, $J=6.4$ Hz)에서 전형적인 rhamnose의 methyl signal이 관찰되었다. ¹³C-NMR spectrum의 양상도 화합물 3과 유사한 양상으로 나타났으며, glucose와 rhamnose의 anomer carbon으로 추정되는 peak(δ 101.4, 100.9) 외에 10개의 signal이 aliphatic 영역에서 확인되었다. 5% H₂SO₄(MeOH) 시액으로 가수분해하여 얻은 aglycone과 당은 표품과 직접 co-TLC 하여 kaempferol 및 glucose와 rhamnose임을 확인하였다. 이상의 자료를 문헌¹⁰⁻¹³⁾과 비교한 결과 화합물 4를 kaempferol-3-O- α -L-rhamnopyranosyl-(1 \rightarrow 6)- β -D-glucopyranoside로 확인 동정하였다.

결 론

꽃바지 전초의 메탄올 엑스로부터 4종의 화합물을 분리하고, 이들의 이화학적 성상과 NMR 등의 기기분석 자료를 이용하여 구조를 확인한 결과 kaempferol(1), caffeic acid(2), kaempferol-3-O- β -D-glucopyranoside(3) 및 kaempferol-3-O- α -L-rhamnopyranosyl-(1 \rightarrow 6)- β -D-glucopyranoside(4)로 각각 동정하였다. 이들 화합물들은 꽃바지에서 처음 분리되었다.

사 사

본 논문은 우석대학교 학술연구조성비에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

인용문헌

1. 李愚喆(1996) 原色韓國基準植物圖鑑, 295. 서울.
2. 李昌福(1989) 大韓植物圖鑑, 640. 鄉文社, 서울.
3. 蕭培根(1994) 中國本草圖鑑(第4卷), 287. 麗江出版社, 서울.
4. Marby, T. J., Markham, K. R. and Thomas, M. B. (1970) The

- systemic identification of flavonoids, 265. Springer-Verlag, New York.
5. Marby, T. J., Markham, K. R. and Thomas, M. B. (1970) The systemic identification of flavonoids, 267-273, Springer-Verlag, New York.
 6. Kim, B. H. and Kim, C. M. (1995) A study on the constituents of stem of *Lespedeza × maritima* Naki. *Kor. J. Pharmacogn.* **26**: 18-22.
 7. Kwon, Y. S., Won, H. M. and Kim, C. M. (2000) Flavonids from *Indigofera pseudo-tinctoria* stem. *Kor. J. Pharmacogn.* **31**: 280-283.
 8. Do, J. C., Jung, K. Y. and Son, K. H. (1992) Flavonid glycosides from the fronds of *Pyrrosia lingua*. *Kor. J. Pharmacogn.* **23**: 276-279.
 9. Do, J. C., Yu, Y. J., Jung, K. Y. and Son, K. H. (1992) Flavonids from the leaves of *Polygala japonica*. *Kor. J. Pharmacogn.* **23**: 9-13.
 10. Whang, W. K., Oh, I. S., Lee, M. T. and Kim, I. H. (1994) Flavonoids from the aerial part of *Aconitum jaluense* for. album. *Kor. J. Pharmacogn.* **25**: 336-341.
 11. Lee, S. C., Ahn, B. T., Park, W. Y., Lee, S. H., Ro, J. S., Lee, K. S. and Ryu, E. K. (1992) Pharmacognostical study on the *Euphorbia ebracteolata*(I); On the flavonoidal constituents. *Kor. J. Pharmacogn.* **23**: 126-131.
 12. Harbone, J. B. and Mabry, T. J. (1982) The flavonoids, 47. Chapman and Hall, New York.
 13. Chaurasia, N. and Wichtl, M. (1987) Flavonolglykoside aus *Urtica dioica*, *Planta medica*, **53**: 432-434.

(2003년 1월 20일 접수)