

商陸成分에 關한 研究(Ⅲ)

地上部 및 Callus 組織의 成分

禹 源 植·姜 三 植

서울대학교 生藥研究所

Constituents of *Phytolacca* species (III)

Components of over-ground parts and callus tissues.

Won Sick Woo and Sam Sik Kang

Natural Products Research Institute, Seoul National University, Seoul, Korea.

Saponin was distributed in all tissues of *Phytolacca americana* and *P. esculenta*. Phytolaccoside E was a major saponin, but the callus tissues induced from stems of *P. americana* contained phytolaccoside B as a major component. Saponin contents in leaves and stems were almost similar to those in roots. Two unknown compounds, $C_{32}H_{50}O_4$ (triterpenoid) and $C_{18}H_{22}O_5 \cdot H_2O$ (polyphenol) were isolated from seeds of both plant.

서 론

우리나라에 自生하는 商陸類는 자리공 *Phytolacca esculenta*, 양자리공 *P. americana* 및 섬자리공 *P. insularis*의 3種 뿐이며 著者들은 이들 植物의 藥用部位인 根에서 強한 抗炎症性 saponin을 分離한 바 있다^{1,2)}.

著者들은 根 以外的 部位에 saponin이 어느 정도 分布되어 있는지 또한 組織培養에 依하여서도 이 saponin을 얻을 수 있는지의 여부를 檢討하기 爲하여 本 研究所 藥用植物園에서 栽培한 자리공 및 양자리공과 양자리공의 줄기에서 誘導된 callus에 들어 있는 terpenoid 系의 成分相을 比較하여 보았다. 그 結果 種子 以外的 組織 및 callus에는 成分의 差를 볼 수 없었으나 種子의 石油에테릭기스 및 에테릭기스에는 다른 組織에서 檢出되지 않은 成分이 들어 있음을 確認 하였으며 그중에서 2個의 成分을 單離하였으므로 報告 한다.

실 험 방 법

植物資料

자리공은 全北 茂朱에서, 양자리공은 全北 沃溝에서 採集한 것을 本 研究所 藥用植物園에 移植 栽培하고 11

月에 採取하여 實驗資料로 使用하였다.

Callus의 誘導

Murashige & Skoog의 處方³⁾에 pyridoxine HCl 0.5 ppm, nicotinic acid 0.5ppm, myoinositol 0.01w/v%, glycine 0.02w/v%, 효모엑기스 0.1w/v%, sucrose 3 w/v%, agar 1.5w/v% 및 成長促進劑로써 2.4-D 1ppm을 加하여 만든 培地에 양자리공의 줄기를 約 1cm의 크기로 잘라서 移植하고 28°에서 約 2주일간 培養하여 形成된 callus를 固形培地 組成에서 agar만을 제외한 液體培地을 만들어 여기에 callus를 移植하여 22일간 28°에서 150回/分 振盪培養하여 生成된 것을 本 實驗에 使用하였다.

試料의 調製 및 TLC展開

자리공 및 양자리공을 果實, 葉莖 및 根으로 나누고 果實은 물에 넣고 種子를 分離한 후 濾過하고 濾液은 石油에테 및 에테로 抽出한 다음 부탄올로 抽出하였으며, 다른 部分은 石油에테 및 에테로 抽出한 다음 메탄올로 抽出하였다. 이와같이하여 얻은 各各의 石油에테릭기스, 에테릭기스 및 메탄올엑기스(果實汁은 부탄올엑기스)에 對하여 前報²⁾와 같이 TLC展開하고 標準品과 比較하였다.

粗 Saponin의分離

양자리공의 根 및 葉莖의 메탄올엑기스에 물을 加해 生成하는 침전을 여과한 후 이 침전을 가성소다액에 溶解시킨 다음 염산酸性으로 하여 析出하는 침전을 濾過하였다. 이와같이 酸 알카리 處理를 濾液이 거의 無色 透明할 때까지(4회) 반복한 후 다시 메탄올로 溶解하여 물을 加하여 濾過하고 물로 充分히 세척한 후 건조하여 乾燥根 1kg當 平均 12g, 乾燥葉莖 1kg當 平均 8g의 粗 saponin을 얻었으며 이 粗 saponin에는 灰分이 全히 없었다.

種子에서 terpenoid의分離

양자리공의 種子를 石油에틸로 抽出하고 농축 放置하여 生成된 粗結晶을 다시 메탄올로 精製하여 mp 301~

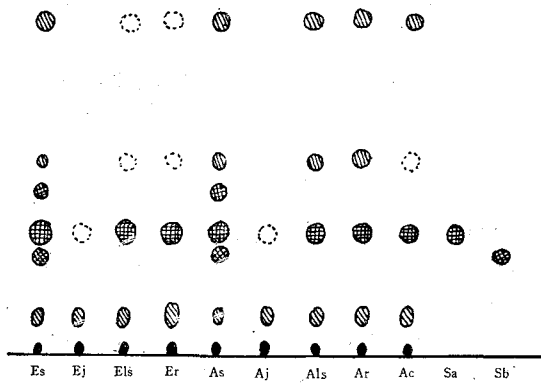
302°의 白色針狀結晶을 얻었다. Anal. Cald for C₃₂H₅₀O₄: C, 77.06; H, 10.11. Found: C, 77.40; H, 10.10. IR에는 1,687mc⁻¹(酸) 1,732 및 1,240cm⁻¹(acetate)에 peak가 나타나며 204nm에서 log E 3.84로 uv의 極大波長을 나타낸다. 이 物質은 Liebermann-Burchard test에 陽性(pink)이며 酸分解로 얻은 mp 302°의 白色針狀結晶은 oleanoic acid 標品과 混融時 融點降下가 없다. 이 酸分解物을 CH₂N₂로 methylation하여 얻은 mp 199°의 methylester는 methyloleanoic acid標品과 混融하여도 融點降下가 없었다. 元物質을 benzene:ether=4:1로 TLC展開할 경우 R_f=0.57이며 acetyloleanolic acid 標品은 R_f 0.48이며, 標品 acetyloleanolic acid (mp 263°C)와 混融하면 243~250°로 融點이 降下하였다.

種子에서 色素의分離

양자리공의 種子를 아세톤으로 抽出하고 농축 放置하여 生成된 침전을 濾過하고 acetone으로 精製하여 mp 246~7°의 微黃色 板狀化合物을 얻었다. Anal. Cald for C₁₈H₁₆O₆·H₂O: C, 62.42; H, 5.24. Found: C, 62.19; H, 5.26. 이 物質은 acetic anhydride 및 pyridine으로 mp 129~131°의 acetate가 된다. Anal Cald for C₂₄H₂₂O₆: C, 63.43; H, 4.88. Found: C, 63.08; H, 4.80. 2,4-Dinitrophenylhydrazine을 作用시키면 mp 250~251°의 hydrazone이 生成되며 Fehling 溶液을 還元시킨다. FeCl₃에 依하여 綠黃色을 呈하며 Molish test 및 Mg+HCl 還元反應은 陰性이고 酢酸鉛 및 鹽基性 酢酸鉛에 依하여 침전이 生成되지 않으며 Sn⁴⁺, Cu²⁺, Al³⁺等에 依하여 呈色하지 않는다.

결과 및 고찰

石油에틸엑기스의 成分相은 Fig. 1.의 chromatogram에서 보는 바와 같이 共通의 α-spinasterol을 含有하고 있으며 以外에도 몇 개의 未確認成分이 含有되어 있다. 그러나 果實汁의 石油에틸엑기스는 그 含量이 매우 적으며 確認하기 힘들 程度의 α-spinasterol을 含有하고 있다. 種子에는 다른 部位에서 檢出되지 않은 두 個의 成分이 더 含有되어 있으며 그 中 하나는 純粹하게 單離되었다. 이 物質은 Burke 및 Le Quesne⁴⁾가 양자리공 種子의 石油에틸엑기스에서 얻은 物質과 同一한 것 같으나 acetyloleanolic acid標品과 TLC上에서의 R_f值가 다르며* 混融試驗에서 融點降下가 있는 것으로



● brown, ● yellow, ● violet, ● sienna
● pink, ● dark-blue, ● dark-brown,

Fig. 1. Chromatogram of petrolcum ether extracts. Developer: CHCl₃

- | | |
|---|---|
| Es; <i>P. esculenta</i> (seed) | As; <i>P. americana</i> (seed) |
| Ej; <i>P. esculenta</i> (juice) | Aj; <i>P. americana</i> (juice) |
| Els; <i>P. esculenta</i>
(leaf and stem) | Als; <i>P. americana</i>
(leaf and stem) |
| Er; <i>P. esculenta</i> (root) | Ar; <i>P. americana</i> (root) |
| Sa; α-spinasterol | Ac; <i>P. americana</i> (calus) |
| Sb; Unknown terpene acetate | |

* Burke 및 Le Quesne는 本物質을 acetyloleanolic acid라고 發表한 바 있다. 그들이 使用한 展開劑 toluene-EtOAc-AcHO(12:4:0.5)로 展開하면 本物質과 acetyloleanolic acid와의 R_f值는 같다. 그래서 著者들도 처음에는 本物質이 acetyloleanolic acid 라고 誤認한 바 있다.)

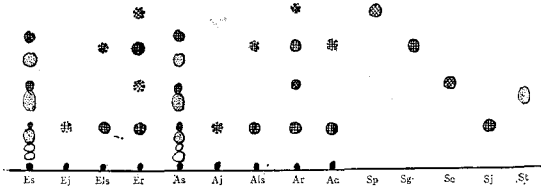


Fig. 2. Chromatogram of ether extracts (see Fig. 1)
 Developer; MeOH-CHCl₃-7%*HAc*=1 : 5 : 1
 S_p; phytolaccagenic acid S_g; phytolaccagenin
 S_e; esculentic acid S_j; jaligonic acid
 S_i; polyphenol pigment

보아서 acetyloleanolic acid가 아닌 다른 物質로 推定 된다.

에틸엑기스는 Fig. 2.에서와 같이 遊離 terpenoid가 含有되어 있다. 共通의으로 Jaligonic acid가 가장 많이 含有되어 있으며 그 다음에는 phytolaccagenin이나 dihydroxy terpenoid인 phytolaccagenic acid 및 esculentic acid는 地上部에서는 確認되지 않았다. 種子의 에틸엑기스 成分은 매우 特異하다. 遊離 terpenoid는 거의 含有되어 있지 않으며 多量의 色素物質이 含有되어 있다. 이들 色素는 商陸의 다른 어떤 部位에서도 檢出되지 않았다. 其中 純粹하게 單離한 色素는 呈色反應으로 미루워 보아 flavone, flavonol, anthocyanin, carotenoid, chalcone, aurone 등의 色素가 아닌 aldehyde基를 가진 polyphenol系 物質이라고 推定한다.

메탄올엑기스(果實汁은 부탄올엑기스에는 商陸의 藥効成分인 saponin이 主成分이며 Fig. 3.의 chromatogram에서 보는 바와 같이 모든 部位가 共通의으로 phytolaccoside E成分이 多量 含有되어 있고 그 外의 成分은 量이 적다. 根에서는 자리공이나 양자리공 모두 2번째로 量이 많은 phytolaccoside B成分이 種子나 果實汁에는 적게 含有되어 있다. 또한 양자리공의 줄기에서 誘導된 callus에는 phytolaccoside E成分이 적고 phytolaccoside B成分이 많다. 이 外에도 자리공의 種子에는 phytolaccoside F, G成分이 많은데 比較하여 양자리공은 적고 果實汁에는 자리공 및 양자리공 共に phytolaccoside F 成分이 많으며 자리공의 果實汁에는 特異的으로 phytolaccoside O 成分이 많이 含有되어 있는 것이 特異하다. Callus에는 植物組織과는 달리 B成分이 가장 많

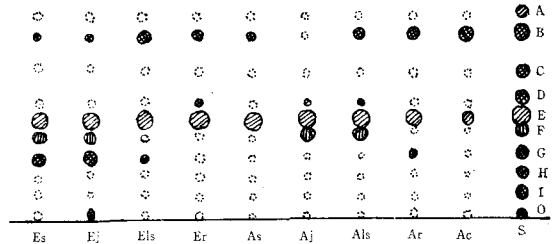


Fig. 3. Chromatogram of MeOH extracts (see Fig. 1)
 (E_j and A_j are BuOH extracts)
 Developer; MeOH-CHCl₃-NH₄OH-H₂O
 =30 : 6 : 3 : 4
 S; phytolaccosides

이 含有되어 있었다. 地上部에도 相當量의 saponin이 含有되어 있으므로 地上部도 saponin의 좋은 製造原料로 使用할 수 있다고 思料된다.

결 론

자리공 및 양자리공의 地上部에도 根과 마찬가지로 商陸의 藥効成分인 saponin이 많이 들어 있으며 이들 saponin의 成分相은 같으나 그 含量에 약간씩 差異가 있다. 植物組織에는 phytolaccoside E 成分이 가장 많으나 callus에는 B成分이 많다. 또한 자리공이나 양자리공 種子의 成分은 다른 組織과 다르며 terpenoid系物質 C₂₂H₅₀O₄ 및 polyphenol系物質 C₁₈H₂₂O₅·H₂O를 純粹하게 分離하였다.

葉莖에 들어 있는 saponin量도 相當히 많으므로 saponin 製造原料로 될 수 있다. <1976. 6. 1. 접수>

문 헌

- 1) 禹源植, 申國鉉, 姜三植 : 生藥學會誌, 7, 47 (1976)
- 2) 禹源植, 池亨浚, 姜三植 : 生藥學會誌, 7, 51 (1976)
- 3) MURASHIGE, T. and SKOOG, F.: *Physiol. Plant.*, 15, 473 (1962).
- 4) BURKE, D.E. and Le QUESNE, P.W.; *Phytochemistry*, 10, 3319 (1971).
- 5) Woo, W.S. and KANG, S.S.: *J. Pharm. Soc. Korea*, 19, 189 (1975).