

石竹科植物의 成分檢索

鄭東奎 · 金泰姬 · 李英蘭

淑明女子大學校 藥學大學

The Chemical Screening of Caryophyllaceae Plants.

Dong Kyu CHUNG, Tae Hee KIM and Yong Ran LEE

College of Pharmacy, Sook Myung Women's University.

From phytochemical screening of the seven species of Caryophyllaceae, that is, one species of *Melandrium*, and *Dianthus* and *Pseudostellaria*, two species of *Stellaria* and *Cerastium* the following compounds were identified. 1) aldehyde, sugars, other reducing compounds and glycosides from the above mentioned seven species of Caryophyllaceae were identified by thin layer chromatography method and comparison of Rf values with the standard substances. 2) Saponins, steroids and terpenoids showed positive reaction with the Froth testing in all of seven plants. Five species of plant showed positive reaction with Liebermann-Buchard test. 3) Flavonoid and polyphenolic compounds were identified by the spots in TLC-test and chlorogenic acid showed the same Rf values with the standard substances. 4) The spots of alkaloid were shown at Rf=0.68 (*Stellaria aquatica*) and at Rf=0.71 (*Pseudostellaria palibiniana*) and at Rf=0.70, and 0.44 (*Dianthus sinensis*).

서 론

石竹科(Caryophyllaceae)에 속하는 植物中 장구채 *Melandrium firmum* (SIEBOLD & ZUCCARINI) ROHRBACH(王不留行, 女婁菜)는 止血, 鎮痛, 催乳藥으로 利用되며 배랭이꽃 *Dianthus sinensis* LINNE(瞿麥子, 石竹)은 消炎, 利尿, 通經藥으로 별꽃 *Stellaria media* (Linne) CYILLUS(繁縷)는 淨血藥, 催乳藥, 盲腸炎에 全草를 藥用하여 왔으며¹⁻⁵⁾ 쇠별꽃 *Stellaria aquatica* SCOPOLI(鵝兒腸) 큰개별꽃 *Pseudostellaria palibiniana* (TAKEDA) OHWI, 접나도나물 *Cerastium caspitosum* GILIBERT var. *glandulosum* WIRTGEN (卷耳), 좁접나도나

물 *Cerastium brachypetalum* DESPORTES ET. PERSOON 등은 食用植物로서 利用되고 있다⁶⁾.

石竹科 植物에는 saponin이 널리 분포되어 있음을 Brandt Fisher 등이⁷⁾ 報告한바 있고 또 이 科의 種子中에는 저장탄수화물을 含有하고 있는 것이 多數 있으며 Meyer는 石竹科 植物中에서 lactosin을 分離하였으며 또한 이 科에 속한 식물의 뿌리를 lactosin原料로 利用하고 있다.

岩田 및 Wehmer는⁸⁾ 별꽃 쇠별꽃의 可食部에 대하여 一般成分分析을 한바 있으며 Orechhoff는⁹⁾ *Dianthus superbus*에서 微量의 alkaloid를 증명 한바 있다.

鄭, 金¹⁰⁾ 등은 이 科 植物 8種에 대하여 amino-acid를 分離定量하였고 각 植物의 methanol抽出

물에 대하여 腸内微生物의 發育에 미치는 영향에 대하여 報告한바 있다.

著者は 韓國産 石竹科 植物 7種에 대하여 一般的으로 生理作用이 顯著한 成分으로 알려져있는 alkaloid를 中心으로하여 phenolic compound, flavonol, chalcone, lactone, aldehyde, glycoside, sugar, terpenoid, steroid, saponin 등을 檢索한바 약간의 知見을 얻었으므로 이에 報告코져 한다.

실 험 방 법

實驗材料

本 實驗에 使用한 材料는 우리나라에 自生하고 있는 石竹科 植物中 7種을 4~8月(주로 開花期)에 採集한 全草를 風乾하여 實驗에 使用하였다.

Table I. Plant Materials.

No	Plant names	Collecting Places
1	쇠 별 꽃 <i>Stellaria aquaticas</i> Copoli	도봉산(서울)
2	큰개별꽃 <i>Pseudostellaria Pallibini-ana</i> (Takeda) Ohwi	소요산(경기)
3	패랭이꽃 <i>Dianthus sinensis</i> Linne	소요산(경기)
4	별 꽃 <i>Stellaria media</i> (Linne) Cyrillus	제룡산(충남)
5	접나도나물 <i>Cerastium caspitosum</i> <i>Gilibert var. glandulosum</i> Wirtgen	운길산(경기)
6	좁접나도나물 <i>C.brachypetalum</i> Desportes et. Persoon	운길산(경기)
7	장 구 채 <i>Melandrium firmum</i> (Siebold & Euccarini) Rohrbach	봉의산(강원)

實驗方法

7種 植物에 대하여 다음과 같은 方法에 따라 炭水化合物 및 糖類化合物, saponin類, polyphenolic 物質, alkaloid 등의 成分試驗을 하였다¹¹⁾.

炭水化合物 및 糖類化合物 1) 植物材料 각각 100g씩을 70% MeOH 300ml로 抽出하여 MeOH 액을 만들었다. 이 MeOH 액기스 1g을 증

류수 10ml에 녹여 시험관에서 15% α -naphthol (alcohol)과 섞고 c-H₂SO₄ 2滴을 가하면 접계면에 선명한 자색의 輪帶가 나타나는 것을 陽性으로 판정하였다.

2) MeOH 액기스를 증류수에 녹여 시험관에 취하고 Fehling's 시약을 가하여 5분간 가열하여 赤色の 침전이 생긴것을 陽性으로 판정하였다.

3) 1)의 溶液을 TLC (Silica gel, (250- μ)에 의하여 標準物質과 비교하였다^{12,13)} 標準物質은 D-glucose, D-fructose, D-ribose, D-sorbose, D-galactose, D-maltose, sucrose, raffinose, arabinose, 등을 使用하였으며, 展開劑로는 n-BuOH: HAc: H₂O(4:1:2)와 HAc: isopropanol: H₂O(32:17.5:8.75)를 使用하였다. 展開후 Anisaldehyde-H₂SO₄ 시약을 분무하여 100°C로 가열하면 糖 특유의 빛으로 呈色되는 것을 標準糖과 비교하여 판정하였다.

Saponin 1) Froth test: MeOH 액기스 1g을 증류수에 녹여(檢體 1) MeOH 액기스를 加하고 세계 흔들때 지속성인 거품이 나는 것을 陽性으로 판정하였다.

2) Liebermann-Burchard反應^{12,13)}: MeOH 액기스 5g을 5%HCl으로 5시간 가수분해 시킨 후 Et₂O로 2회 추출하고 Et₂O를 날려 보낸 것을 試料로 하였다. (檢體 II) 試料 0.3ml를 Ac₂O 0.5ml에 녹여 기벽을 통하여 c-H₂SO₄ 한방울을 가할 때 양액의 접계면에 적색~자주색이 나타나는 것을 陽性으로 판정하였다.

3) TLC에 의하여 Froth test와 Liebermann-Burchard 反應 陽性인 것을 다음과 같은 展開劑를 써서 시험하였다.

즉 prosaponin은 CHCl₃: MeOH: H₂O(52:15:1), saponin은 CHCl₃: MeOH: H₂O: HAc(25:17:3:2), saponim은 benzene: acetone(4:1)로 展開하였다. 展開후 10% H₂SO₄를 분무, 가열하여 紅~紫色으로 呈色되는 반점을 標準物質인 oleanolic acid, echinocystic acid, β -sitosterol, hedragenin등과 비교하여 판정하였다.

Polyphenolic compound 1) Cyanidin test¹⁷⁾ MeOH 액기스 1g을 증류수 10ml에 녹여 시험

관에 붓고 c-HCl 0.5ml을 가하고 Mg가루를 넣을 때 10분 이내에 赤紫色을 나타내는 것과 EtOH 엑기스를 증류수에 용해(증류수에 不溶이면 타액에 용해)한 액의 一部를 취하여 10% NaOH를 가하여 黄色(flavonoid), 赤色(anthraquinone)의 形色을 관찰하였다.

2) PPC에 의한 成分檢索: 7種植物의 MeOH 엑기스를 증류수에 녹이고 여지(Whatman No.1)를 使用하여 一次元 및 二次元 상승법으로 展開하였다.

一次元展開劑로는 n -BuOH:HAc:H₂O (4:1:5)을 二次元展開劑로는 n -BuOH:HAc:H₂O(4:1:5)와 2% HAc로 展開한 후 日光, 紫外線下에서 NH₃, 1% FeCl₃ (EtOH), 1% AlCl₃(EtOH) 용액을 분무하여 形色되는 spot를 관찰하였다.

3) TLC에 의한 成分檢索^{18,19}: MeOH엑기스를 點滴하여 n -BuOH: HAc: H₂O (4:1:5)로 展開시켜 PPC와 同一한 方法으로 觀察하였고 標準物質인 rutine, quercetin, quercitrin, chlorogenic acid, caffeic acid와 比較하였다.

Alkaloid^{20,21} 1) Extracts 10g을 10% HCl에 녹이고 여과한 후 Et₂O 200ml씩을 使用하여 3~4회 진탕한 다음 水층을 분리하여 10% NH₄OH로 염기성으로 하고, 다시 CHCl₃ 30ml로 3~4회 진탕한 다음, CHCl₃층을 분취하여 증류한 잔유물을 다시 반복하여 얻은 최종 CHCl₃ 증류잔유물을 EtOH에 녹여 試料로 하였다.

2) 試料를 10% HCl산성에서 Meyer 試藥을 加할 때 백탁 또는 백색絮狀 침전이 나타나는 것을 陽性으로 하고, Dragendorff 試藥으로 橙色 침전 생성유무를 觀察하였다.

3) 試料에 요오드·요오드칼리試液을 加할 때 갈색~암갈색의 絮狀침전이 生成되는 것을 陽性으로 하였다.

4) PPC法에 의한 確認

試料를 展開溶媒 n -BuOH:HAc:H₂O (5:1:4), n -BuOH:HAc:H₂O (4:1:5), CHCl₃;MeOH(5:4)을 使用하여 20cm 전개한 후 Dragendorff 試藥을 분무할 때 즉시 橙黄色을 나타내는 반점을

확인하였다.

5) TLC法에 의한 確認

TLC plate에 上記 試料를 점적하여 展開分離 비교하였다. 展開溶媒는 n -BuOH:HAc:H₂O(5:1:4), CHCl₃:MeOH(5:3)을 使用했으며 形色試藥은 Dragendorff 試藥, potassium iodine-platinic chloride, iodine 및 紫外線下에서 觀察하였다.

실험결과 및 고찰

炭水化物 및 糖類化合物 試料의 methanol 抽出濃縮物이 α -naphthol과 c-H₂SO₄에 의하여 赤色輪帶를 나타내는 것을 觀察하였고, Fehling 試液을 加하면 亞酸化銅의 赤色沈殿 生成되었다. 또한 TLC에 의하여 각각의 試料와 標準物質 glucose, fructose, ribose, mannose, sorbose, galactose, maltose, sucrose, raffinose, arabinose, rhamnose 등 11種을 같은 方法으로 展開劑 n -BuOH:HAc:H₂O (4:1:2)에서 展開시켜 Anisaldehyde-H₂SO₄로 形色시켜 유리당을 檢索確認한 결과는 Table II, III과 같다.

Table II. The Results of Carbohydrate or Sugar Compound Test.

Sample No	α -Naphthol 液	Fehling 液	Rf Values (TLC)			
			(Anisaldehyde-H ₂ SO ₄)			
1	+	+	0.44	0.67		
2	+	+	6.98			
3	+	+	0.25	0.44	0.66	0.67
4	+	+	0.25	0.34	0.78	0.94
5	+	+	0.25	0.44	0.66	0.67 0.90 0.92
6	+	+	0.44	0.66	0.67	0.90 0.92
7	+	+	0.25	0.44	0.66	0.67

Developer n -BuOH:HAc:H₂O (4:1:2)

Saponin 常法에 의해 Froth test를 한 結果, 지속성인 泡沫을 모두 나타냈으며, Liebermann-Burchard test에는 큰개별꽃과 접나도 나물은 陰性으로 나타났고 그 외는 모두 陽性이었다.

TLC에 의하여 檢體(I)(II)를 prosaponin 展開溶媒, saponin 展開溶媒, sapogenin 展開溶媒에 展開하여 10% H₂SO₄를 분무하여 標準物質과

比較하였다.

標準物質 β -sitosterol, oleanolic acid, echinocystic acid, hedragenin을 sapogenin溶媒인 benzene: acetone(4:1)에 展開시켜 10% H_2SO_4 로 發色시켰을 때의 Rf値는 아래와 같다. β -sitosterol Rf=0.96, oleanolic acid Rf=0.89, echinocystic acid Rf=0.57, hedragenin Rf=0.26.

검체(I)은 sapogenin展開劑에 의해 1~3個의 spot를 갖고 있으나, sapogenin展開劑에서는 分離되지 않아 sapogenin은 存在하지 않는 것 같다.

검체(II) 즉 각 EtOH엑기스를 加水分解하여 Et₂O에 이용된 sapogenin은 prosaponin展開劑 $CHCl_3$: MeOH: H_2O (52:15:1)에서 Rf=0.62-0.67이며 saponin展開劑 $CHCl_3$: MeOH: H_2O (25:17:3)+HAc 2ml에 Rf=0.20~0.25이며 benzene acetone(4:1)인 sapogenin展開劑에는 Rf=0.26으로 hedragenin과 同一한 Rf=0.26을 관찰하였다. (Table III).

Table III. The Results of Sapogenin Test in MeOH Extracts.

Sample No.	Froth	Liebermann Burchard	10% H_2SO_4 (100°)-TLC of Rf values						
			I			II			
			a	b	c	a	b	c	
1	+	+	0.19	0.45	0	0.62	0.20	0.26	
2	+	-							
3	+	+	0.18	0.34	0.45	0	0.62	0.21	0.26
				0.61					
4	+	+	0.19	0.36	0.42	0	0.64	0.25	0.26
5	+	-							
6	+	+	0.20	0.50	0.65	0	0.67	0.20	0.26
7	+	+	0.20	0.38	0.61	0	0.64	0.22	0.26

Developer: a- $CHCl_3$: MeOH: H_2O (52:15:1)
 b- $CHCl_3$: MeOH: H_2O (25:17:3)+HAC
 c-Benzene: Acetone (4:1)

I: Methanol extracts

II: Sapogenin

Polyphenol性 成分: 쇠별꽃, 큰개별꽃, 석죽, 장구채는 10% NaOH에 黃色으로 나타났으며 赤色을 나타내는 것은 없었다.

Cyanidin test에서는 試料 자체의 色에 의하여 反應변화를 관찰하기 어려웠으나, 큰개별꽃은

선명한 赤色을 나타냈다.

常法에 따라 PPC로 分離하여 관찰한 結果, 一次元展開 (n -BuOH: HAC: H_2O =4:1:5)에서 Rf=0.25~0.40에 해당되는 곳에 flavonoid性 成分의 분포를 확인할 수 있으며, 二次元展開(2% HAC)로 자외선등아래에서 갈색이며, NH_3 에서 橙黃色의 Rf=0.22~0.33에 해당되는 成分群과 Rf=0.45~0.54에 해당되는 成分群으로 나눌 수가 있으며 이들 spot는 모두 1% $AlCl_3$ (EtOH)를 분무한 후, 자외선등아래에서 관찰한 結果 黃色을 나타냈다. 또한 二次元展開에서 자외선등 아래에서 청색형광을 나타내며 NH_3 에 청색~물청색을 나타내는 것은 별꽃, 장구채, 큰개별꽃이며 이들의 Rf는 각각 0.65, 0.65, 0.8이다.

그밖에 청색형광을 나타내는 Rf는 0.08, 0.20, 0.41로 관찰할 수 있었다(Table IV).

Table IV. The Results of Polyphenolic Compounds.

Sample No.	10% NaOH	Cyanidin test	PPC method of two dimension						
			Flavonoids			polyphenolic compound			
			UV light, UV light With NH_3 (Brown, Yellow) $AlCl_3$Yellow			UV light, UV light with NH_3 (Blue, Yellowish green) $FeCl_3$Gray			
1	+	±	0.30	0.44	0.45	0.70			
2	+	+	0.30	0.50			0.2	0.80	
3	+	±	0.24	0.33	0.45	0.60			
4	±	±	0.22	0.28	0.33	0.48	0.67	0.08	0.65
5	±	±	0.24	0.54				0.08	0.41
6	±	±	0.13	0.17	0.26	0.52		0.08	0.41
7	+	±	0.20						0.65

Table V. Rf. Values Standard Substances.

Standards	P.P.C.		
	Rf Value	UV light	UV light with NH_3
Chlorogenic acid	0.65	Bule	Yellowish blue
Caffeic acid	0.5	Blue	Blue
Quercetin	0.8	Yellow	Yellow
Quercitrin	0.65	deep Brown	Yellow
Rutin	0.71	deep Brown	Yellow

Developer: BuOH: HAC: H_2O (4:1:5)

Table VI. The Results of Alkaloidal Test.

Sample No.	Meyer 試藥	Dragendorff 試藥	I ₂ +KI 試藥	PPC (Rf value)		TLC (Rf value)	
				UV lamp of color	Dragendorff's reagent of color	UV lamp of color	Dragendorff's reagent of color
1	卅	+	+	0.87 Y	0.87 Or	0.73 Y	0.69 Or
				0.74 B	0.74 Or	0.69 Y	
				0.59 Y		0.49 B	
						0.338 Y	
2	卅	+	+	0.85 Y	0.85 Or	0.71 Y	0.71 Or
				0.75 B	0.75 Or	0.62 Y	
				0.59 Y			
3	+	+	+			0.84 R	0.70 Or
						0.80 Y	0.44 Or
				0.85 Y	0.85 Or	0.70 Y	
						0.44 B	
						0.36 Y	
4	-	-	-				
5	-	-	-				
6	-	-	-				
7	-	-	-				

Meyer's reagent and observation

- 1) Slight turbidity or opacity(+)
- 2) Definite turbidity but no flocculation(卅)
- 3) Heavy precipitate or heavy flocculation(卅)

Chromatograms were developed with *n*-BuOH: HAc: H₂O(5:1:4) on a matrix paper and silica gel G; R=Red. Y=Yellow. Or=Orange. B=Blue.

Alkaloid Meyer 및 Dragendorff 試藥에서 陽性으로 나타내는 것은 쇠별꽃, 큰개별꽃, 석죽에서 확인하였다.

이들을 PPC 및 TLC에 의하여 각각 alkaloid 展開劑에서 展開하여 UV lamp, Dragendorff 試藥으로 呈色한 結果는 Table IV와 같다.

결 론

석죽과 Caryophyllaceae(너도개미자리과 Alsinnaceae)에 속하는 *Melandrium sp.* 1種, *Cerastellaria sp.* 2種, *Pseudostellaria sp.* 1種, *Cerastium sp.* 2種, 總 5屬 7種에 對하여 탄수화물 및 糖類化合物 saponin類, phenol性 成分, alkaloid等 實驗을 한 結果 다음과 같은 結論을 얻었다.

1) Aldehyde, sugar 및 기타 환원성 物質, 配糖體類 및 糖類는 TLC에 의하여 11種의 標準物質과 Rf值를 비교 확인 하였다.

7種 植物中 큰개별꽃 외에는 모두 sucrose, glucose, fructose를 확인하였고 석죽, 별꽃, 점나도나물, 장구채는 raffinose를 확인할 수 있었다.

2) Saponin, steroid, terpenoid類는 7種 植物 모두가 泡沫試驗에 陽性이었으나 Liebermann-Burchard反應에는 쇠별꽃, 석죽, 별꽃, 쯤점나도나물, 장구채만이 陽性이었다.

3) Flavonoid成分은 7種에 공통적으로 含有되어 있다.

별꽃은 5個의 spot, 쇠별꽃, 석죽, 쯤점나도나물에는 4個, 큰개별꽃, 점나도나물에는 2個, 장구채에는 1個가 나타났다. Polyphenol性 物質로 推定되는 成分은 큰개별꽃, 석죽에 3個, 쯤점나

도나물, 접나도나물은 2個, 장구채 2個의 spot를 확인하였다.

또한 벌꽃, 장구채에서는 chlorogenic acid와 同一한 Rf值를 갖는 spot를 확인하였다.

4) Alkaloids 成分으로는 TLC에서 쇠별꽃(Rf=0.69), 큰개별꽃(Rf=0.71), 석죽(Rf=0.44)이 陽性이었다.

TLC plate上에서 色과 Rf值에 의해서 쇠별꽃에 있어서는 sucrose, glucose, fructose를 확인하였고, 패랭이꽃은 raffinose, glucose, sucrose, fructose를 벌꽃은 raffinose, 접나도나물에는 raffinose, sucrose, glucose, fructose를 좁점나도나물에서는 sucrose, glucose, fructose, 그리고 장구채에서는 raffinose, sucrose, glucose, fructose를 확인하였다.

또한 큰개별꽃에서는 Rf 0.98에서 赤色으로 呈色되는 spot를 관찰하였고, 벌꽃에서는 Rf 0.34, 0.78, 에 미지의 糖이 含有되어 있는 것으로 추정되며 접나도나물과 좁점나도나물은 Rf 0.90, 0.92 위치에서 標準物質 이외의 spot를 관찰할 수 있었으며 또한 이들을 raffinose 含有有無에 따라 分類할 수 있었다.

〈1978. 5. 1. 接受〉

문 헌

1. 鄭台鉉：韓國植物圖鑑
2. 陸昌洙外共著：藥用植物學各論 111 (1976).
3. 李昌福：植物分類學, 147 (1973).
4. 刈米達夫·木村：最新和漢藥用植物, 321 (1970).
5. 赤松金芳：和漢藥, 469~471(1974).
6. 鄭台鉉·林泰治：朝鮮產野生植物 林業試驗場報告, 33 (1942).
7. *Chemotaxonomie der pflanzen* 206, 343, 378.
8. 平尾子之吉：日本植物總覽, 2, 148(1954).
9. Orechoff, A.: *Arch. Pharm.* 272, 673(1934).
13. 鄭東奎·金泰姬：Caryophyllaceae 資源에 관한 研究 (1976).
11. 禹麟根：生藥研究所業績集, (1972).
12. Stahl E.: *Thin-Layer-Chromatography*
13. 石川·原·古谷：薄層크로마토그래피
14. 宮道悅男：植物成分研究法, (1967).
15. Harry, H. and Fong, S.: *Phytochemical Screening*
16. Durkee, A. B.: *Phytochemistry* 1085, 12 (1973).
17. Geissman: *The Chemistry of Flavonoid Compound*
18. 金泰姬：生藥學會誌, 6, 23(1975).
19. 森田·福田：生藥學雜誌, 8, 1 (1965).
20. 山口一孝：植物成分分析法, (1959).
21. 禹麟根：植物成分學, 103(1959).