

산형과 식물에서의 falcarinol(n-heptadeca-1, 9-dien-4,6-diyn-3-ol)의 검색

손 현 주 · 장 기 철 · 나 효 환 · 이 규 승*

한국인삼연초연구소 화학부, *충남대학교 농과대학 농화학과

초록: 산형과 식물인 방풍, 천궁, 회향, 사상자, 시호, 당귀, 미나리 및 당근을 대상으로 GC/MS를 이용하여 falcarinol의 존재를 검색한 결과 방풍의 뿌리, 미나리의 줄기와 뿌리 및 당근의 뿌리로부터 이 화합물을 동정하였는데 그 함량은 각각 1,055 µg/g, 289 µg/g, 179 µg/g 및 212 µg/g이었다. 미나리에서 falcarinol이 발견된 것은 이번이 처음이며 뿌리보다도 줄기에 더 많은 양이 함유되어 있으므로 앞으로 이 화합물의 생리활성 및 생합성 연구에 미나리가 널리 활용될 수 있을 것으로 사료된다(1990년 2월 15일 접수, 1990년 5월 25일 수리).

Falcarinol(n-heptadeca-1, 9-dien-4,6-diyn-3-ol)은 산형과(Umbelliferae), 두릅나무과(Araliaceae) 및 돈나무과(Pittosporaceae) 식물에서 발견되는 폴리아세틸렌화합물로서¹⁾ 1964년 Takahashi와 Isoi²⁾에 의하여 인삼(*Panax ginseng* C.A. Meyer; Araliaceae)의 뿌리로부터 처음 동정되었다. 산형과에서는 5속 20여 종의 식물에 falcarinol이 존재하는 것으로 알려져 있는데 이 화합물은 대부분 뿌리에서 발견되며 지상부에서는 거의 검출된 바 없다³⁾. Falcarinol은 식물이 병원균의 침입을 받을 때 생성되는 타감물질(phytoalexin)의 일종으로 항균활성⁴⁻⁷⁾ 뿐만 아니라 암세포에 대한 세포독성^{8, 9)}, 인체내 혈액응고억제¹⁰⁾ 등의 약리활성도 나타낸다고 보고되고 있다.

본보에서는 8종의 산형과 식물을 대상으로 GC/MS를 이용하여 falcarinol의 존재를 검색한 결과 방풍, 미나리 및 당근에서 이 화합물이 동정되었기에 이를 보고하고자 한다.

(BL.) DC.)와 당근(*Daucus carota* var. *sativa* DC.)은 시장에서 구입한 것을 냉동건조하여 사용하였다. 한편 falcarinol의 표준품은 김⁹⁾의 방법에 준하여 홍삼으로부터 분리한 panaxynol(=falcarinol; 순도 97.3%)을 사용하였고 추출용매는 모든 특급시약을 사용하였으며 분석기기는 GC/MS(Varian MAT 212 System; 70eV, EI mode)를 사용하였다.

방 법

각 시료의 건조분말 50g을 methanol로 환류추출한 후 Fig. 1에서 보는 바와 같이 Seppak Silica column (Waters Associates; Part No. 51900)상에서 분획하고 2~5번 분획의 농축건조물을 노와 손¹¹⁾의 방법에 준하여 TMS유도체화하여 Table 1의 GC/MS조건으로 분석하였다. 이때, 2~5번 분획에서 falcarinol의 회수율은 95.4%이었다.

결과 및 고찰

방풍, 천궁, 회향, 사상자, 시호, 당귀, 미나리 및 당귀추출물의 TMS유도체를 GC로 분석하고 chromatogram상에 나타난 각 peak의 retention time을 panaxynol의 TMS유도체와 대조한 결과 방풍, 미나리 및 당근추출물에서 falcarinol의 peak가 동정되었으나 그 밖의 시료에서는 검출되지 않았다. 방풍, 미나리 및 당근추출물의 GC profile은 Fig. 2에서 보는 바와 같으며, retention time이 11.2분인 peak I 성분의

재료 및 방법

재 료

산형과 식물시료중 방풍(*Ledebouriella seseloides* WOLFF.), 천궁(*Cnidium officinale* MAKINO), 회향(*Foeniculum vulgare* GAERTNER), 사상자(*Torilis japonica* (HOUTT.) DC.), 시호(*Bupleurum falcatum* L.) 및 당귀(*Angelica gigas* NAKAI)는 시중 건재상에서 구입한 것을 그대로 사용하였고 미나리(*Oenanthe javanica*

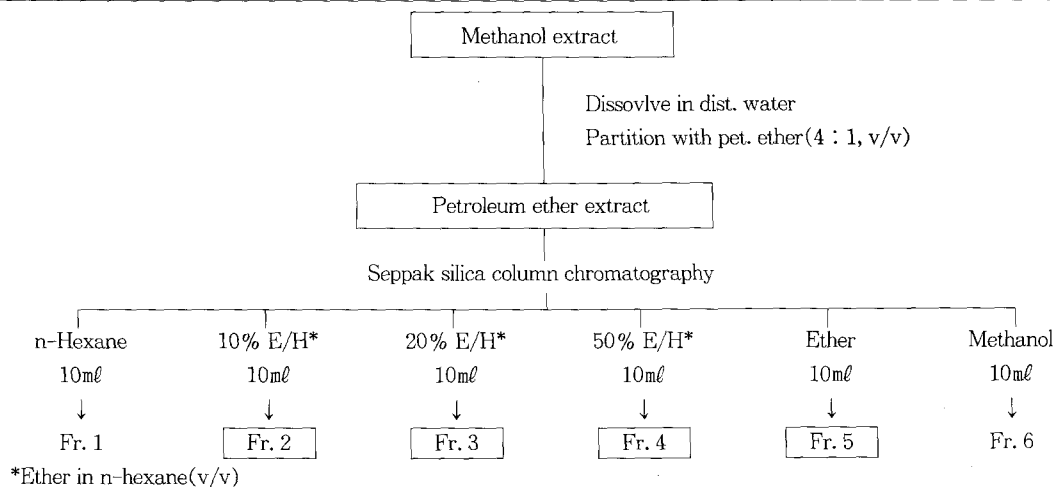


Fig. 1. Fractionation of methanol extracts from several umbelliferous plants.

Table 1. GC/MS conditions for the identification of falcarinol

GC column	SE-54 fused silica capillary, 0.25mm id × 30 m (Supelco)
Temperature	200°C (3min) - 4°C/min → 260°C
Carrier gas	He 1.0ml/min
Detector	Flame ionization detector (FID) or total ion current (TIC)
MS ionization voltage	70 eV, EI

mass spectrum은 Fig. 3과 같다.

방풍, 미나리 및 당근추출물에서 발견된 peak I 성분의 mass spectrum은 모두 동일한 pattern을 나타내었는데, mass fragment ion은 m/z 316(M^+ , 4%), 231($M^+ - C_6H_{13}$), 178($CH_2=CH-C(H)-C(H)-C\equiv C-C\equiv$
 $OTMS$
CH, 4%), 129($CH_2=CH-C^+H-OTMS$, 7%) 및 74 (TMS-H, 100%)로서 panaxynol-TMS의 mass fragment ion과도 잘 일치하였으므로 이 성분을 falcarinol의 TMS유도체로 동정하였다. 방풍의 falcarinol은 Kimiye등¹⁰⁾이 최초로 발견하였고 당근의 falcarinol은 Crosby와 Aharonson¹²⁾ 및 Yates와 England¹³⁾ 등이 동정한 바 있으나 미나리에서 falcarinol이 발견되기는 이번이 처음이다. 미나리 속(*Oenanthe*)에서는 현재까지 20여종의 식물로부터 falcarinol의 존재가 확인되었는데,³⁾ 이 화합물은 모두 뿌리에서 동정되었고 지상부에서는 동정되지 않았다. 이에 비하여 본 연구결과 미나리에서는 뿌리 뿐만 아니라 지상부인 줄기에

서도 falcarinol이 동정되었으며 Table 2에서 보는 바와 같이 줄기에서의 함량이 뿌리보다 오히려 높다는 점은 특히 주목할 만하다.

Table 2. Falcarinol contents in the umbelliferous plants

(Unit : μ g/g dry wt.)		
Sample name	Part	Content
<i>Ledebouriella seseloides</i> WOLFF.	Root	1,055
<i>Oenanthe javanica</i> (BL.) DC.	Stem	289
	Root	179
<i>Daucus carota</i> var. <i>sativa</i> DC.	Root	212

Falcarinol 및 그 유도체들은 병원균에 감염된 식물의 특정 부위에서 주로 발견되며 그 균에 대하여 항균활성 또는 살균독성을 나타내는 것으로 알려져 있다. 예를 들면, *Cladosporium fulvum* 및 *C. cacumerinum*에 감염된 토마토의 잎으로부터 분리한 falcarinol은 6 μ g/ml 농도수준에서 이들 균에 대하여 생장억제활성을 나타내며 당근저장시 falcarinol과 falcarindiol (n-heptadeca-1, 9-dien-4,6-diyn-3-ol)은 *Botrytis cinerea*의 포자발아억제활성^{6, 7)}을 나타낸다고 보고되어 있다. 최근에는 생약재로부터 분리한 falcarinol과 그 유도체들의 약리활성에 연구결과가 일부 보고되고 있는데, 김⁸⁾ 및 Hisashi등⁹⁾은 인삼이 panaxynol (= falcarinol), panaxydol (n-heptadeca-1-en-4, 6-diyn-9, 10-epoxy-3-ol) 및 panaxytriol (n-heptadeca-1-en-4, 6-diyn-3, 9, 10-triol)이 *in vitro* 조건하에서 암세포에 대하여 세포독성을 나타내었다고 보고하였으며 Kimiye 등¹⁰⁾은 방풍의 falcarinol, falcarindiol 및 n-heptadeca-1, 8-dien-4, 6-diyn-3, 10-diol이 사람의 혈액내에서

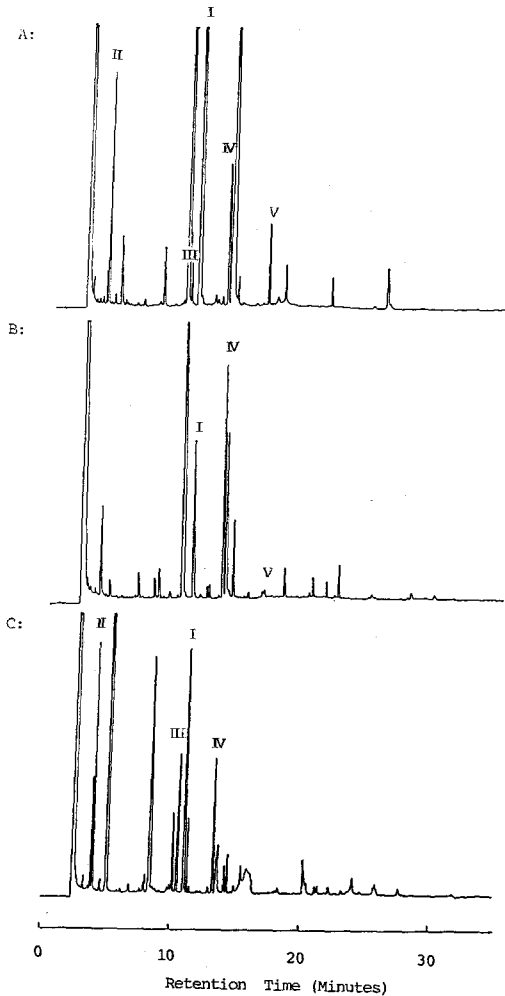


Fig. 2. GC profiles of petroleum ether-ether extracts from the umbelliferous plants.

A: *Ledebouriella seseloides*(root), B: *Oenanthe javanica*(Stem) and C: *Daucus carota var. sativa*(root).

arachidonic acid 대사에 관여하여 HHT(12-hydroxy-5, 8, 10-eicosatrienoic acid) 및 thromboxane B₂의 생성을 저해함으로써 항-혈액응고효과를 나타내었다고 보고 한바 있다. 이와 같이 falcarinol은 식물병원균에 대한 항균활성물질로서 뿐만이 아니라 난치병으로 알려진 암,혈전증 등의 치료 가능성이 있는 약리활성물질로서도 주목을 받고 있으므로 이 화합물을 많이 함유하고 있는 식물로부터 대량 분리하여 보다 광범위한 활성여부를 검토할 필요가 있다고 판단되었는데, 본 연구결과 미나리 줄기의 falcarinol함량은 289 μg/g으로 방풍이나 인삼⁵⁾에 비하여 1/4정도의 낮은 수준이었으나 당근이나 왜방풍의 어린 순⁵⁾ 보다는 높은 수준이며 대부분의 식물에서는 이 화합물이 뿌리에만³⁾ 존재하는 데에 비하여 미나리에서는 뿌리보다 지상부인 줄기에 더 많은 양이 함유되어 있는 점으로 미루어 볼 때 falcarinol의 대량 분리 또는 생합성 연구에 미나리를 활용하는 것이 바람직하다고 사료된다.

한편, 방풍, 미나리 및 당근추출물의 GC chromatogram상에 나타나 있는 peak II~V 성분의 MS 분석 결과는 Table 3에서 보는 바와 같다.

Table 3. Mass spectral data of peak II~V components (Refer to Fig. 2)

Peak No.	Retention Time(min)	m/z(Relative abundance %)
II	4.1	243(100), 157(1), 103(16), 55(8)
III	10.7	349(100), 334(82), 147(48), 73(60)
IV	13.5	404(2), 227(2), 129(4), 73(100)
V	16.7	404(1), 201(44), 129(6), 73(100)

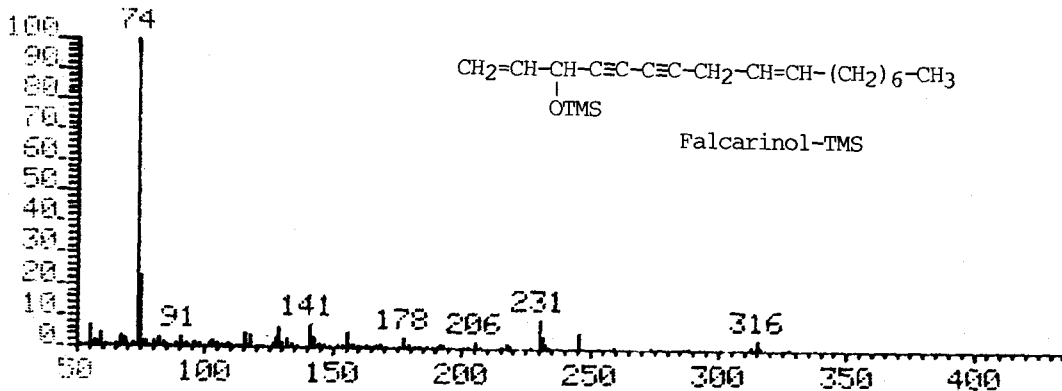
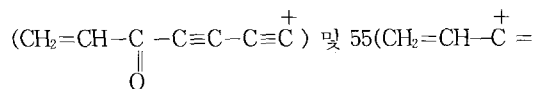
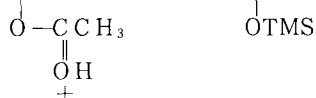


Fig. 3. Mass spectrum of peak I component(Refer to Fig. 2).

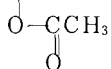
방풍과 당근추출물에서 검출된 peak II 성분의 mass fragment ion은 m/z 243($M^+ + 1$), 157($M^+ - C_6H_{13}$), 103



O)이었으므로 이 성분은 산형과 식물의 뿌리에서 흔히 발견되는 폴리아세틸렌화합물인 falcarinone(n-heptadeca-1, 9-dien-4,6-diyn-3-one)³⁾일 것으로 추정되었고 방풍과 당근추출물에서 검출된 peak III 성분의 mass fragment ion은 m/z 374(M^+)가 존재가 확인되지는 않았지만 m/z 349($C_7H_{15}-C \equiv C - C \equiv C - CH - CH =$

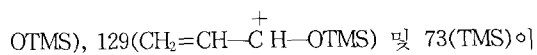


$CH-C_7H_{15}$), 334(349- CH_3), 147($CH_2=CH-CH-C \equiv C$



$-C \equiv C$) 및 73(TMS)이 존재하는 점으로 미루어 보아 이 성분은 당근에서 동정된 바 있는 acetylfalcarindiol(n-heptadeca-1, 9-dien-4, 6-diyn-3-acetyl-8-ol)¹²⁾의 TMS유도체일 것으로 추정되었으며 방풍, 미나리 및 당근추출물에서 검출된 peak IV 성분의 mass

fragment ion은 404(M^+), 227($C_7H_{15}-CH=CH-C \begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ -C \equiv C - C \equiv C \end{array} \text{O}$



있으므로 이 성분은 방풍¹⁰⁾, 당근^{12, 13)} 등에서 발견된 falcarinol의 TMS유도체일 것을 추정되었다. 방풍과 미나리 추출물에서 검출된 peak V 성분의 mass fragment ion은 peak IV 성분의 MS 분석결과와 매우 유

사하였으나 m/z 201($C_7H_{15}-C \begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ -C \equiv C - C \equiv C \end{array} \text{O}$)이 존재하는 점으로 미루어 보아 이 성분은 방풍에서 발견된 n-heptadeca-1, 8-dien-4, 6-diyn-3, 10-diol¹⁰⁾의 TMS유도체일 것으로 추정되었다. 이상에서 검토한 바와 같이 방풍, 미나리 및 당근에는 falcarinol 이외에 2~4개의 폴리아세틸렌화합물이 더 존재하는 것으로 추정되나 산형과 식물에서 발견된 폴리아세틸렌화합물의 수는 30여 종에 이르며 이들은 대부분 한쪽 말단에 3-hydroxy(또는 3-oxo)-n-hept-1-en-4, 6-diyn moiety를 가지고 있는 C_{17} 또는 C_{18} 의 falcarinone유도체로 이루어져 있다고 알려져 있으므로³⁾, 앞으로 이들 화합물에 대한 보다 정확한 구조확인 연구가 진행되어야 할 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

1. Hansen, L. and Boll, P. M : Phytochemistry, 25(2) : 285 (1986)
2. Takahashi, M. and Isoi, K. : J. Pharm. Soc. Japan, 84 : 752 (1964)
3. Bohlmann, F.(Ed.) : In 'Naturally Occurring Acetylenes (II)', Chap. 6, Academic Press, N.Y. (1973)
4. De Wit, P.J.G.M. and Kodde, E. : Physiol. Plant Pathol., 18 : 143 (1961)
5. Kemp, M.S. : Phytochemistry, 17 : 1002 (1978)
6. Harding, V.K. : Physiol. Plant Pathol., 17 : 277 (1980)
7. Harding, V.K. and Heale, J.B. : Physiol. Plant Pathol., 18 : 7 (1981)
8. 김신일 : 충남대학교 박사학위논문 (1988)
9. Hisashi, M., Mitsuo, K., Hiroshi, Y., Masato, M. and Katsumi, T. : Chem. Pharm. Bull., 37(5) : 1279 (1989)
10. Kimiye, B., Tabata, Y., Kozawa, M., Kimura, Y. and Arichi, S. : Shoyakugaku Zasshi, 41(3) : 189 (1987)
11. 노길봉, 손현주 : 고려인삼학회지, 13(2) : 198 (1989)
12. Crosby, D.G. and Aharonson, N. : Tetrahedron, 23 : 465 (1967)
13. Yates, S. G. and England, R.E. : J. Agric. Food Chem., 30 : 317 (1982)

Occurrence of falcarinol(*n*-heptadeca-1, 9-dien-4, 6-diyne-3-ol) in the umbelliferous plants
Hyun-Joo Sohn, Gi-Chul Jang, Hyo-Hwan Rah and Kyu-Seung Lee*(*Department of Chemistry,
Korea Ginseng and Tobacco Research Institute, Taejon, *Department of Agricultural Chemistry,
College of Agriculture, Chungnam National University, Taejon)

Abstract : The occurrence of falcarinol(*n*-heptadeca-1, 9-dien-4,6-diyne-3-ol) in the umbelliferous plants such as *Ledebouriella seseloides* WOLFF., *Cnidium officinale* MAKINO, *Foeniculum vulgare* GAERTNER, *Torilis japonica*(HOUTT.) DC. *Bupleurum falcatum* L., *Angelica gigas* NAKAI, *Oenanthe javanica* (BL.) DC. and *Daucus carota var. sativa* DC. was investigated using gas chromatography/mass spectrometry(GC/MS). Falcarinol was found in the root of *Ledebouriella seseloides*, the stem and the root of *Oenanthe javanica*, and the root of *Daucus carota var. sativa* in which its contents were 1,055 $\mu\text{g/g}$, 289 $\mu\text{g/g}$, 179 $\mu\text{g/g}$, and 212 $\mu\text{g/g}$, respectively, while it was not found in the other plants.