

## 미나리의 Steroid 및 Flavonoid\*

박 중 철 · 유 영 범\* · 이 중 호\*

순천대학교 한약자원학과 · \*경상대학교 식품영양학과

Isolation of Steroids and Flavonoids from the Herb of *Oenanthe javanica* Dc.

Jong Cheol Park, Young Beob Yu\* and Jong Ho Lee\*

Department of Oriental Medicine Resources, Suncheon National University, Suncheon 540-742 and

\*Department of Food and Nutrition, Kyeongsang National University, Jinju 600-701, Korea

**Abstract**—From the herb of *Oenanthe javanica* Dc. (Umbelliferae)  $\beta$ -sitosteryl glucoside, stigmasteryl glucoside, isorhamnetin and hyperin were isolated and identified by chemical and spectral analysis.

**Keywords**—*Oenanthe javanica* Dc. · Umbelliferae ·  $\beta$ -sitosteryl glucoside · stigmasteryl glucoside · isorhamnetin · hyperin

미나리(*Oenanthe javanica* Dc.)는 미나리과에 속하는 식물로서 습지 또는 냇가에서 자라는 다년초이며 가을철에 가지의 마디에서 뿌리가 내려 번식한다.<sup>1)</sup> 미나리의 전초는 별미를 주는 식품으로 이용하고 있으며, 한방에서 이를 水芹(수근)이라 하여 해열, 이뇨효능으로서 황달, 수종, 소변불리, 고혈압 등을 치료하는데 달여서 복용하기도 하며,<sup>2)</sup> 또한 중국<sup>3)</sup>에서는 음주후 熱毒을 제거하는 곳에, 우리나라 민간에서는 변비, 두드러기에도 이를 찢어서 생즙을 마시기도 한다.<sup>4)</sup>

미나리에 대한 연구로는 형태적 특성 및 계통분류<sup>5-8)</sup>, 아미노산, 정유 등의 화학성분<sup>9-13)</sup>, 간기능회복, 소염 등의 활성<sup>14,15)</sup> 등이 보고되어져 있다. 저자 등은 식용식물에서의 생물활성물질 연구<sup>16)</sup>의 일환으로서, 미나리를 실험대상으로 하여 4종의 성분을 분리하였다.

### 실 험 방 법

**실험재료**—미나리는 1991년 8월 16일 전남 순

\*한국산 식용식물의 화학성분 및 생리활성(N)

천시 인안동에서 채집하여, 음건, 가루로 제조해서 사용하였다. 재료는 순천대 한약자원학대에 보관중이다.

**시약 및 기기**—실험에 사용한 column chromatography 용 silica gel은 Kiesel gel 60(Merck Art. 7729), thin layer chromatography 용 precoated plate는 Kiesel gel 60 F<sub>254</sub> (Merck Art. 5735), 용매는 특급 및 1급 시약을 사용하였다. 용점측정은 Gallen Kamp melting point apparatus를 사용하고 보정하지 않았다. IR은 Bomem MB 100-C15 FT-IR spectrophotometer, GC는 Hitachi 603, UV는 CE 599 universal automatic scanning spectrometer, NMR은 Bruker AM-200 spectrometer, MS는 Hewlett-Packard 5985B GC/MS spectrometer를 이용하여 측정하였다.

**추출 및 분획**—미나리(1.8 kg)을 음건후 가루로 제조하여 MeOH로 수욕상에서 4시간씩 3회 반복하여 추출하고, 이 추출액을 합하여 감압하에서 용매를 완전히 제거하여 MeOH 엑스를 얻었다. 여기에 다시 10% MeOH를 가하여 현탁시킨 후 계통분획을 실시하여 CHCl<sub>3</sub>, EtOAc, *n*-butanol(BuOH) 및 수층으로 분획하였다. 그

중  $\text{CHCl}_3$  가용부를  $\text{CHCl}_3\text{-MeOH-H}_2\text{O}$ (5:1:1, 하층),  $\text{CHCl}_3\text{-MeOH-H}_2\text{O}$ (25:8:5, 하층)의 용출용매로 silica gel column chromatography를 실시하여 화합물 1, EtOAc 가용부의 silica gel column chromatography [ $\text{CHCl}_3\text{-MeOH-H}_2\text{O}$ (7:3:1, 하층),  $\text{CHCl}_3\text{-MeOH-H}_2\text{O}$ (65:35:10, 하층)]에서는 화합물 2 및 3를 각각 분리하였다.

화합물 1—Liebermann-Buchard, Molisch 반응 : 양성, IR,  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) 3400(OH), 1005(C-O);  $^1\text{H-NMR}$ (pyridine- $d_6$ , 200MHz)  $\delta$ : 5.05(1H, d,  $J=7.55\text{Hz}$ , anomeric H);  $^{13}\text{C-NMR}$ (pyridine- $d_6$ , 50.3MHz)  $\delta$ : 102.6(C-1'), 78.6(C-5'), 78.5(C-3'), 75.4(C-2'), 71.8(C-4'), 62.9(C-6').

화합물 1의 산가수분해—화합물 1 (30 mg)를 15%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ (10 ml)에 녹이고 5시간 상탕에 따라 가수분해하여 genin를 얻었다.

GC; column: OV-1 bonded silica capillary, column length: 5 m  $\times$  0.25 mm, I.D.: 0.5  $\mu\text{m}$ , injection temp.: 200°C, column temp.: 170°C, carrier gas:  $\text{N}_2$ , flow rate: 40 ml/min,  $t_R$ (min): 5' 20''( $\beta$ -sitosterol), 4' 35''(stigmasterol)

화합물 2—mp 308~310°C,  $\text{FeCl}_3$ 반응 : 양성, IR,  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) 3520~3300(OH), 1656(C=O), 1623, 1605, 1563, 1512(C=C), 1188(C-O); UV,  $\lambda_{\text{max}}$ (MeOH)nm: 274, 369; (NaOMe) 278, 324, 415; ( $\text{AlCl}_3$ ) 277, 303, 358, 428; ( $\text{AlCl}_3 + \text{HCl}$ ) 277, 302, 359, 428; (NaOAc) 277, 321, 381; (NaOAc+ $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) 276, 372; MS,  $m/z$ (%) : 316[ $\text{M}^+$ ](100), 245(45.4), 153(32.7), 151(27.8), 69(45.4);  $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- $d_6$ , 200 MHz)  $\delta$ : 12.5(C<sub>5</sub>-OH), 10.74(C<sub>7</sub>-OH), 9.70(C<sub>3</sub>-OH), 7.74(1H, d,  $J=2.2\text{Hz}$ , H-2'), 7.68(1H, dd,  $J=2.2$  & 8.5Hz, H-6'), 6.93(1H, d,  $J=8.5\text{Hz}$ , H-5'), 6.46(1H, d,  $J=2.0\text{Hz}$ , H-8), 6.18(1H, d,  $J=2.0\text{Hz}$ , H-6), 3.83(1H, s,  $\text{OCH}_3$ );  $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- $d_6$ , 50.3MHz)  $\delta$ : 175.8(C-4), 163.9(C-7), 160.6(C-5), 156.1(C-9), 148.8(C-3'), 147.3(C-4'), 146.6(C-2), 135.8(C-3), 121.9(C-1'), 121.7(C-6'), 115.5(C-5'), 111.8(C-2'), 103.0(C-10), 98.2(C-6), 93.5(C-8), 55.8( $\text{CH}_3$ ).

화합물 3—mp 252~254°C,  $\text{FeCl}_3$ , Mg-HCl, Molisch 반응 : 양성, IR,  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) 3450~3230(OH), 1659(C=O), 1611, 1509, 1449(C=C), 1089(C-O); UV,  $\lambda_{\text{max}}$ (MeOH)nm 256, 299, 347; (NaOMe) 271, 400; ( $\text{AlCl}_3$ ) 268, 301, 377; ( $\text{AlCl}_3 + \text{HCl}$ ) 268, 300, 334, 404; (NaOAc) 271, 411; (NaOAc+ $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) 274, 428;  $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- $d_6$ , 200MHz)  $\delta$ : 7.66(1H, dd,  $J=2.1$  & 8.5Hz, H-6'), 7.56(1H, d,  $J=2.1\text{Hz}$ , H-2'), 6.81(1H, d,  $J=8.5\text{Hz}$ , H-5'), 6.39(1H, d,  $J=1.96\text{Hz}$ , H-8), 6.19(1H, d,  $J=1.96\text{Hz}$ , H-6), 5.36(1H, d,  $J=7.6\text{Hz}$ , anomeric H);  $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- $d_6$ , 50.3MHz)  $\delta$ : 177.4(C-4), 164.1(C-7), 161.1(C-5), 156.2(C-2 & 9), 148.4(C-4'), 144.7(C-3'), 133.5(C-3), 121.9(C-6'), 121.0(C-1'), 115.9(C-5') 115.1(C-2'), 103.8(C-10), 101.8(C-1''), 98.6(C-6), 93.4(C-8), 75.8(C-5''), 73.2(C-3''), 71.2(C-2''), 67.9(C-4''), 60.1(C-6'').

## 실험결과 및 고찰

화합물 1은 L-B반응, IR spectrum에서 steroid glycoside 화합물임을 암시하고 있으며, 이를 산가수분해할 때 GC에서  $\beta$ -sitosterol 및 stigmasterol의 혼합물임을 알 수 있었다.  $^{13}\text{C-NMR}$ 에서 당부분은  $\text{D-glucopyranose}$ 임을 나타내며  $^1\text{H-NMR}$  spectrum에서 anomeric proton( $\delta$  5.05,  $J=7.55\text{Hz}$ )은  $\beta$ -configuration하고 있음을 알 수 있으므로 화합물 1은  $\beta$ -sitosteryl glucoside와 stigmasteryl glucoside의 혼합물로 동정하였다.

화합물 2는 UV spectra에서 C-3, C-5, C-7, C-4'에 유리 hydroxyl기가 존재하는 flavonol임을 알 수 있었다.<sup>17)</sup> 이와 더불어  $\delta$ 3.83에 나타나는 3H분의 methoxy signal은 B-ring에서의  $\delta$ 7.74(d,  $J=2.2\text{Hz}$ ), 7.68(dd,  $J=2.2$  & 8.5 Hz), 6.93(d,  $J=8.5\text{Hz}$ )에서 proton signal이 나타나므로써 C-4' 또는 C-3' 위치에 존재할 것으로 추정된다. 그러나 MS에서 molecular ion peak가 isorhamnetin의 분자량인  $m/z$  316에서 나타나고 또한  $^{13}\text{C-NMR}$  data에서도 문헌치<sup>18)</sup>와 잘 일치하므로 화합물 2는 isorhamnetin으로 동정하였다.

화합물 3은 정성반응, UV, IR spectrum에서 flavonol glycoside임을 암시하고 있다.  $^1\text{H-NMR}$  spectrum에서  $\delta$ 6.39, 6.19의 *meta* coupling signal 과,  $\delta$ 7.66, 7.56, 6.81에서 B-ring의 2차환 benzene signal 관측으로 이는 quercetin glycoside임을 알 수 있다. 당은  $^{13}\text{C-NMR}$  spectrum ( $\delta$ 75.8, 73.2, 71.2, 67.9, 60.1)에서 D-galactopyranose<sup>19)</sup>로 동정하였으며, anomeric proton ( $\delta$ 5.36)은  $\beta$ -configuration ( $J=7.6\text{Hz}$ )을 하고 있으므로 화합물 3은 hyperin(quercetin 3-O- $\beta$ -D-galactopyranoside)으로 결정하였다. 또한 이 화합물은 해당화에서 분리한 표준품<sup>20)</sup>과 잘 일치하였다.

## 결 론

미나리를 MeOH로 추출하고 그 엑스를  $\text{CHCl}_3$ , EtOAc, *n*-BuOH 및 수층으로 계통분획 하였으며, 그 중  $\text{CHCl}_3$  분획을  $\text{SiO}_2$  칼럼으로 화합물 1, 그리고 EtOAc 분획에서는 화합물 2, 3를 각각 분리하였다. 이들의 화학구조는 각종 이화학적 성질 및 분광학적 방법을 이용하여 각각  $\beta$ -sitosteroyl glucoside 및 stigmasteryl glucoside, isorhamnetin과 hyperin으로 결정하였다.

감사의 말씀—이 연구는 한국과학재단 연구비 지원(과제번호: 931-0600-015-2)에 의한 결과의 일부이며 저자중 박종철은 이에 깊이 감사드립니다.

<1993년 7월 29일 접수: 8월 3일 수리>

## 문 헌

1. 이창복: 대학식물도감, 향문사, p.581 (1985).
2. 김재길: 원색천연약물대사전(상), 남산당, p.244 (1984).
3. 강소신의학원: 중약대사전(4권), 소학관, 동경, p.2771 (1985).
4. 문화방송: 한국민간요법대전, 금박출판사, p.90 (1987).
5. 양승열: 순천대 논문집<sup>2</sup>, 193 (1983).
6. *Idem*: 순천대 논문집 3, 421 (1984).
7. *Idem*: 순천대 논문집 4, 107 (1985).
8. *Idem*: 순천대 농업과학연구소 1, 115 (1987).
9. Tsuguo, S., Joji, U., Toshihiko, T. and Mitsuo, T.: *Yakugaku Zasshi* 94, 412 (1974).
10. Tsuguo, S., Toshiki, K. and Mitsuo, T.: *Yakugaku Zasshi* 97, 698 (1977).
11. 양승열: 순천대 논문집 5, 123 (1986).
12. 문숙임, 조용제, 류홍수: 한국영양식량학회지 19, 133 (1990).
13. 송근섭, 권용주: 한국영양식량학회지 19, 311 (1990).
14. 서화중, 이명렬: 한국영양식량학회지 14, 72 (1985).
15. Ji, G., Yao, X., Zang, Z. and Huang, Z.: *Chung Kuo Chung Yao Tsa Chih* 15, 429 (1990).
16. 박종철, 양한석, 유영범, 이종호: 한국영양식량학회지, 인쇄중 (1993).
17. Mabry, T.J., Markham, K.R. and Thomas, M. B.: *The Systematic Identification of Flavonoids*, Springer, N.Y. (1970).
18. Harborne, J.B. and Mabry, T.J.: *The Flavonoids-Advances in Research*, Chapman and Hall, N.Y., p.72 (1982).
19. Markham, K.R., Ternai, B., Stanley, R., Geiger, K. and Mabry, T.J.: *Tetrahedron* 34, 1389 (1978).
20. 박종철, 옥광대: 약학회지, 투고중 (1993).