

식용식물자원으로부터 활성물질의 탐색 XVI. 사자발쑉(*Artemisia herba*)의 전초로부터 sterol 화합물의 분리

방면호 · 정해곤 · 송명종¹ · 유종수¹ · 정선아 · 이대영¹ · 김세영¹ ·
정태숙² · 이경태³ · 최명숙⁴ · 백남인^{1,*}

강화군 특화작목연구소, ¹경희대학교 생명공학원 및 식물대사연구센터, ²한국생명공학연구원 지질대사연구실,
³경희대학교 약학대학 약품생화학교실, ⁴경북대학교 식품영양학과

Development of Biologically Active Compounds from Edible Plant Sources XVI. Isolation of Sterols from the Aerial Parts of Sajabalssuk (*Artemisia herba*)

Myun-Ho Bang, Hae-Gon Chung, Myoung-Chong Song¹, Jong-Su Yoo¹, Sun-A-Chung, Dae-Young Lee¹,
Se-Young Kim¹, Tae-Sook Jeong², Kyung-Tae Lee³, Myung-Sook Choi⁴ and Nam-In Baek^{1,*}

Ganghwa Agricultural R&D Center, Incheon 417-833, Korea

¹The Graduate School of Biotechnology & Plant Metabolism Research Center, Suwon 449-701, Korea

²National Research Laboratory of Lipid Metabolism & Atherosclerosis,

Korea Research Institute of Bioscience and Biotechnology, Daejeon 305-333, Korea

³Department of Biochemistry, College of Pharmacy, Kyung-Hee University, Seoul 130-701, Korea

⁴Department of Food Science and Nutrition, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea

Received February 16, 2006; Accepted March 30, 2006

Sajabalssuk (*Artemisia herba*) was extracted with 80% aqueous MeOH, and the concentrated extract was partitioned with EtOAc, *n*-BuOH and H₂O, successively. From the EtOAc and *n*-BuOH fractions, four sterols were isolated through the repeated silica gel and ODS column chromatographies. From the results of physico-chemical data including NMR, MS and IR, the chemical structures of the sterols were determined as β -sitosterol (1), ergosterol peroxide (2), stigmasterol (3) and daucosterol (4). They were the first to be isolated from Sajabalssuk (*Artemisia herba*).

Key words: Sajabalssuk, *Artemisia herba*, β -sitosterol, dehydroergosterol 5 α ,8 α -epidioxide, stigmasterol, daucosterol

서 론

사자발쑉은 국화과(Compositae)에 속하는 다년생 초본 식물로, 강화도 지역에서만 주로 자생하고 있다. 잎이 넓고 짙은 녹색이며, 키는 70 cm 내외로 곧게 자라고 잎은 사자발 모양으로 갈라져 마디마디 착생하며 뒷면에 흰털이 밀생하고 특유의 향을 발한다. 7-9월에 3 mm 정도의 이삭모양의 붉은 빛을 띤 연보라 빛 꽃이 핀다.¹⁾ 효능으로는 소염제, 진통제, 강심제, 진해제 및 흡입제로 쓰이며, 주요 약리작용으로는 항균 작용이 알려져 있다.²⁾ 사자발쑉은 식물학적으로 약쑉인 *Artemisia asiatica* 또는 *A. princeps*와 유사한 것으로 알려져 있지만 같지는 않은 것으로 아직까지 확실한 식물학적 동정이 되어 있지 않다. 지

금까지 약쑉(*A. asiatica*, *A. princeps*)으로부터는 다양한 성분들이 분리 보고 되어 있지만, 강화지역에 자생하고 있는 사자발쑉으로부터는 cineole, camphor 및 borneol 등의 정유(精油) 성분을 GC/MS로 분석한 결과와 flavonoid인 eupatilin, jaceosidin, epiogenin, eupafolin이 분리·보고 되어 있을 뿐이다.²⁻⁴⁾ 본 연구에서 사자발쑉의 활성연구에 선행하여 본 식물의 식물 화학적 성분연구의 결과로 4종의 sterol 화합물을 분리, 동정하였기에 보고하고자 한다.

재료 및 방법

실험재료. 본 실험에 사용한 사자발쑉 전초는 강화군농업기술센터로부터 제공받았고, 단국대학교 분자생물학과 피재호 박사가 동정하였으며, 표본시료(KHU-060107)는 경희대학교 생명공학원 천연물화학실에 보관되어 있다.

시약 및 기기. Column chromatography용 silica gel은

*Corresponding author
Phone: +82-31-201-2661; Fax: +82-31-201-2157
E-mail: nibaek@khu.ac.kr

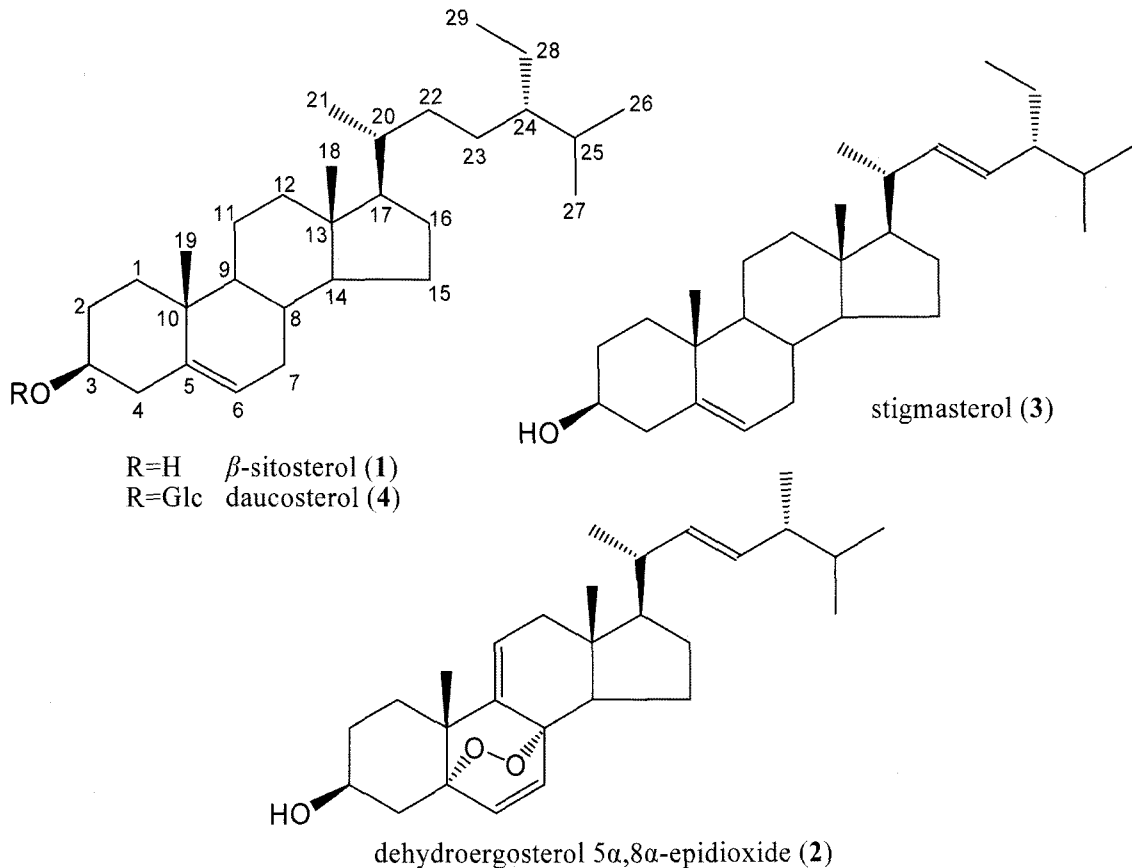


Fig. 1. Chemical structures of sterols from the aerial parts of Sajabalssuk (*Artemisia herba*).

Merck(Germany)사에서 생산한 silica gel 60(63~200 μ m)를 사용하였고, octadecyl silica gel(ODS)은 Merck사에서 생산한 Lichroprep RP-18(40~63 μ m)를 사용하였다. Thin layer chromatography(이하 TLC라고 함)는 Merck사에서 생산한 silica gel 60 F₂₅₄를 사용하였고, ODS TLC는 Merck사에서 생산한 DC-Fertigplatten RP-18 F_{254S}를 사용하였다.

NMR은 400 MHz FT-NMR spectrometer(Varian Inova AS 400, Varian, USA)로 측정하였고, IR spectrum은 Perkin model 599B(Perkin-Elmer, Massachusetts, USA)로 측정하였다. 녹는점은 Fisher-John's Melting Point Apparatus(Fisher Scientific, USA)로 측정하였으며, EI/MS와 FAS/MS는 JMSAX 700(JEOL, Japan)를 사용하여 측정하였다. UV lamp는 Spectroline(Model ENF-240 C/F, Spectronics Corporation, USA)을 사용하였으며, 비선광도는 Polarimeter P-1020(JASCO, Japan)를 사용하여 측정하였다.

사자발쑥 전초의 용매 추출 및 분획. 3년간 건조 저장한 사자발쑥 전초 4kg을 80% MeOH 수용액(22 l)에 24시간 담가서 실온에서 추출하였다. 추출물을 여과하고, 남은 것은 동일한 방법으로 1회 더 추출하였다. 얻어진 여액을 모두 합쳐 감압농축하여 MeOH 추출물을 얻었다. 얻어진 MeOH 추출물을 ethyl acetate(EtOAc, 4 l \times 2)로 분배 추출하였으며, 물층은 다시 *n*-butanol(*n*-BuOH, 4 l \times 2)로 분배 추출하였다. 각층을 감압농축하여, EtOAc 분획(212 g, SJBS3E), *n*-BuOH 분획(197 g, SJBS3B)과 H₂O 분획(75 g, SJBS3W)을 얻었다.

EtOAc 분획으로부터 Sterol의 분리. EtOAc 분획(212 g)으로부터 silica gel column chromatography(c.c.) (ϕ 7 \times 21 cm, *n*-hexane-EtOAc=7:1 \rightarrow 5:1 \rightarrow 3:1 \rightarrow 1:1)를 실시하여 25개의 분획물(SJBS3E-1~SJBS3E-25)을 얻었다. 그 중 SJBS3E-6(1.6 g)분획을 silica gel c.c.(ϕ 4 \times 20 cm, *n*-hexane-EtOAc=3:1 \rightarrow 1:1)를 실시하여 17개의 분획(SJBS3E-6-1~SJBS3E-6-17)으로 나누었고, 이 중에서 SJBS3E-6-9(679 mg)분획을 silica gel c.c.(ϕ 3 \times 12 cm, *n*-hexane-EtOAc-MeOH=6:1:1)하여 화합물 1(SJBS3E-3-6-9-1, 71 mg)를 분리하였다.

SJBS3E-6-15 분획(160 mg)에 대하여 ODS c.c.(ϕ 3 \times 20 cm, acetone-acetonitile=1:4)로 정제하여 화합물 2(SJBS3E-6-15-5, 34 mg)를 분리하였다.

화합물 1(β -sitosterol): white powder (*n*-hexane-CHCl₃); m.p. 140°C; [α]_D -3.7° (*c*=0.6, CHCl₃); EI/MS *m/z*: 414 [M]⁺; IR (KBr, ν) 3400, 1640, 1050, 845, 802, 830 cm⁻¹; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, δ) 5.33 (1H, br. d, *J*=4.8 Hz, H-6), 3.50 (1H, m, H-3), 0.99 (3H, s, H-19), 0.90 (3H, d, *J*=6.4 Hz, H-21), 0.82 (3H, t, *J*=7.6 Hz, H-29), 0.81 (3H, d, *J*=7.6 Hz, H-26), 0.79 (3H, d, *J*=6.8 Hz, H-27), 0.65 (3H, s, H-18); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, δ _c) 140.6 (C-5), 121.6 (C-6), 71.8 (C-3), 56.8 (C-14), 56.1 (C-17), 50.2 (C-9), 45.9 (C-24), 42.4 (C-4), 42.3 (C-13), 39.8 (C-12), 37.3 (C-1), 36.6 (C-10), 36.2 (C-20), 34.0 (C-22), 32.0 (C-2), 31.7 (C-7), 29.2 (C-8), 29.0 (C-25), 28.3 (C-16), 26.1

(C-23), 24.4 (C-15), 23.1 (C-28), 21.2 (C-11), 19.9 (C-19), 19.5 (C-26), 19.1 (C-27), 18.9 (C-21), 12.1 (C-29), 11.9 (C-18).

화합물 2(5 α ,8 α -epidioxyergosta-6,9(11),22-trien-3 β -ol; dehydroergosterol 5 α ,8 α -epidioxide): white powder (*n*-hexane-CHCl₃); m.p. 180-181°C; [α]_D +59° (*c*=0.2, CHCl₃); EI/MS *m/z*: 426 [M]⁺, 408[M-H₂O]⁺, 384[M-O₂]⁺, 253, 69; IR (KBr, ν) 3370, 1450, 1380, 1040, 1030, 960, 940 cm⁻¹; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, δ) 6.56 (1H, d, *J*=8.4 Hz, H-7), 6.24 (1H, d, *J*=8.4 Hz, H-6), 5.40 (1H, dd, *J*=6.4, 2.4 Hz, H-11), 5.21 (1H, dd, *J*=15.2, 7.6 Hz, H-22), 5.12 (1H, dd, *J*=15.2, 8.0 Hz, H-23), 3.98 (1H, m, H-3), 1.06 (3H, s, H-19), 0.97 (3H, d, *J*=6.4 Hz, H-21), 0.88 (3H, d, *J*=6.8 Hz, H-28), 0.80 (3H, d, *J*=6.8 Hz, H-26), 0.79 (3H, d, *J*=6.4 Hz, H-27), 0.71 (3H, s, H-18); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, δ_c) 142.4 (C-9), 135.4 (C-6), 135.1 (C-22), 132.4 (C-23), 130.70 (C-7), 119.8 (C-11), 82.7 (C-5), 78.3 (C-8), 66.3 (C-3), 55.8 (C-17), 47.3 (C-14), 43.6 (C-13), 42.7 (C-24), 41.1 (C-12), 39.9 (C-20), 37.9 (C-10), 36.0 (C-4), 33.0 (C-25), 32.5 (C-1), 30.5 (C-2), 29.7 (C-16), 25.5 (C-19), 20.8 (C-15), 20.7 (C-21), 19.9 (C-27), 19.6 (C-26), 17.5 (C-28), 12.9 (C-18).

***n*-BuOH 분획으로부터 sterol의 분리.** *n*-BuOH 분획(SJBS3B, 197 g)으로부터 silica gel c.c.(*n*-hexane-EtOAc = 5 : 1 → 3 : 1 → 1 : 1)를 실시하여 분획하였고, 이 분획을 TLC로 확인하여 유사한 것끼리 모아 20개의 분획(SJBS3B-1~SJBS3B-20)으로 나누었다. 그 중에서 SJBS3B-2 분획(971 mg)을 silica gel c.c.(ϕ 4 × 15 cm, *n*-hexane-EtOAc = 4 : 1)를 실시하여 화합물 3(SJBS3B-2-5, 56 mg)를 분리하였다. 그리고, SJBS3B-9 분획(120 mg)에 대하여 silica gel c.c.(*n*-hexane-EtOAc = 1 : 1)를 실시하여 화합물 4(SJBS3B-9-1, 84 mg)를 분리하였다.

화합물 3(stigmasterol): colorless crystals (*n*-hexane-CHCl₃); m.p. 160-161°C; [α]_D = -42.9° (*c*=1.2, CHCl₃); EI/MS *m/z* = 412[M]⁺, 397, 394, 379, 369, 351, 273, 271, 255, 246, 231, 229, 213; IR (KBr, ν) 3465, 2932, 1651, 1556, 1337, 1062 cm⁻¹; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, δ) 5.33 (1H, br. d, *J*=4.8 Hz, H-6), 5.13 (1H, dd, *J*=15.6, 8.8 Hz, H-22), 4.99 (1H, dd, *J*=15.6, 8.8 Hz, H-23), 3.49 (1H, m, H-3), 1.03 (3H, d, *J*=6.8 Hz, H-21), 0.99 (3H, s, H-19), 0.83 (3H, d, *J*=6.4 Hz, H-26), 0.81 (3H, t, *J*=7.3 Hz, H-29), 0.77 (3H, d, *J*=6.4 Hz, H-27), 0.66 (3H, s, H-18); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, δ) 140.7 (C-5), 138.3 (C-22), 129.3 (C-23), 121.7 (C-6), 71.8 (C-3), 56.7 (C-14), 55.9 (C-17), 51.2 (C-24), 50.1 (C-9), 45.8 (C-4), 42.3 (C-13), 40.5 (C-20), 39.8 (C-12), 39.7 (C-1), 37.2 (C-10), 31.9 (C-8, 25), 31.6 (C-7), 29.1 (C-2), 28.2 (C-16), 26.0 (C-28), 24.3 (C-15), 21.2 (C-21), 21.1 (C-11, 26), 19.8 (C-19), 19.4 (C-27), 12.2 (C-29), 12.0 (C-18).

화합물 4(daucosterol): colorless crystals (MeOH-H₂O); m.p. 285-288°C; [α]_D -43.7° (*c*=0.9, pyridine); pos. FAB/MS *m/z*: 577 [M+1]⁺; IR (KBr, ν) 3320, 3030, 2937, 1640 cm⁻¹; ¹H-

NMR (400 MHz, C₃D₃N, δ) 5.34 (1H, br. d, *J*=4.8 Hz, H-6), 5.05 (1H, d, *J*=7.6 Hz, H-1'), 3.59 (1H, m, H-3), 1.00 (3H, d, *J*=6.8 Hz, H-21), 0.93 (3H, s, H-19), 0.90 (3H, d, *J*=7.2 Hz, H-26), 0.88 (3H, d, *J*=7.6 Hz, H-27), 0.85 (3H, t, *J*=7.6 Hz, H-29), 0.66 (3H, s, H-18); ¹³C-NMR (100 MHz, C₃D₃N, δ_c) 140.9 (C-5), 122.0 (C-6), 102.6 (C-1'), 78.7 (C-3'), 78.5 (C-5'), 78.2 (C-3), 75.4 (C-2'), 71.7 (C-4'), 62.9 (C-6'), 56.9 (C-14), 56.4 (C-17), 50.5 (C-9), 46.2 (C-24), 42.6 (C-13), 40.1 (C-4), 39.5 (C-12), 37.6 (C-1), 37.1 (C-10), 36.5 (C-20), 34.4 (C-22), 32.3 (C-7), 32.2 (C-8), 30.4 (C-2), 29.6 (C-25), 28.7 (C-16), 26.5 (C-23), 24.7 (C-15), 23.5 (C-28), 21.5 (C-11), 20.1 (C-27), 19.4 (C-19), 19.3 (C-26), 19.2 (C-21), 12.3 (C-29), 12.2 (C-18).

결과 및 고찰

사자발쑤은 약쑤(*Artemisia asiatica* 또는 *A. princeps*)과 유사한 것으로 알려져 있고, 아직까지 확실한 식물학적 동정이 되어 있지 않았지만, 최근 단국대학교의 피재호 박사는 서해안 일대에 자생하는 180여종의 약쑤과 사자발쑤의 유전자 배열 차이와 외부형태적인 특성, 즉 생육초기, 중기 및 개화기 등의 특성 차이를 비교하여 사자발쑤이 약쑤과는 생물학적으로 상이하다는 것을 입증하였다.⁵⁾

사자발쑤 전초로부터 얻어진 MeOH 추출물에 대하여 용매의 극성에 따라 EtOAc, *n*-BuOH 및 H₂O로 순차 분획하고 각 분획은 감압농축하여 3개의 분획을 얻었다. EtOAc 분획과 *n*-BuOH 분획으로부터 silica gel과 ODS column chromatography로 정제하여 화합물 1, 2, 3 및 4를 분리하였다.

화합물 1(white powder)은 TLC에 전개하고, 10% 황산 발색 시 붉은색으로 발색되었다. 얻어진 ¹H 및 ¹³C NMR spectrum을 비교한 결과, 여러 가지 식물에서 널리 함유되어있는 sterol인, stigmasterol-5-en-3 β -ol(β -sitosterol)로 동정되었다.^{6,7)}

화합물 2(white powder)은 10% 황산 발색 시, 짙은 회색으로 발색되었다. ¹H-NMR 스펙트럼에서 5개의 olefine methine proton [δ 6.56 (1H, d, *J*=8.4 Hz), 6.24 (1H, d, *J*=8.4 Hz), 5.40 (1H, dd, *J*=6.4, 2.4 Hz), 5.21 (1H, dd, *J*=15.2, 7.6 Hz), 5.12 (1H, dd, *J*=15.2, 8.0 Hz)] signal이 관측되었고, δ 3.98 (1H, m)에서 1개의 oxygenated methine signal이 관측되었다. δ 0.79-1.00에서 다수의 methylene과 methine signal을 비롯하여, singlet methyl signal 2개(δ 1.06, 0.71), doublet methyl signal 4개(δ 0.97, 0.88, 0.80, 0.79)가 관측되었다. 따라서, 이 화합물은 3개의 이중결합과 1개의 oxymethine을 가진 sterol로 판단되었다. ¹³C-NMR 스펙트럼에서 본 화합물이 모두 28개의 탄소를 가지고 있는 것을 확인하였고, δ 142.4에서 olefine quaternary carbon을 비롯하여, 5개의 olefine methine carbon signal(δ 135.4, 135.1, 132.4, 130.7, 119.8)을 통해 3개의 이중결합이 존재하는 것을 재확인하였다. 그리고, δ 82.7, 78.3에서 2개의 oxygenated quaternary carbon signal과 함께, δ 66.3에서 oxymethine carbon 1개가 관측되었다. 그리고, 고자장 영역에서 6개의 methyl carbon signal 6개(δ 25.5, 20.7, 19.9,

19.6, 17.5, 12.9)가 관측되었다. 따라서, ^1H 및 ^{13}C NMR을 종합하여 분석하여 본 결과, trans 배향($J=15.2$ Hz)의 이중결합과 고리상의 이중결합($J=8.4$ Hz)을 비롯하여 3개의 이중결합과 3개의 hydroxy기를 가지며, methyl기 6개를 가진 탄소수 28개의 sterol 화합물임을 알 수 있었다. 화합물 2에 대하여 EI/MS를 측정된 결과, 분자량 $[M^+]$ $m/z=426(100)$ 이 관측되었다. 분자량과 이 화합물의 불포화도를 계산하여 본 결과, oxygenated quaternary carbon의 hydroxy 기가 free hydroxy 형태를 취하지 않고, 2개의 산소가 peroxide의 형태를 취하는 구조로 판단되었다. 2D NMR을 통해서, 각 작용기의 위치 및 정확한 구조를 동정하였다. 2개의 olefine methine proton H-7(δ 6.56)과 H-6(δ 6.24) signal이 oxygenated quaternary carbon C-5(δ 82.7)와 C-8(δ 78.3)과 각각 J 및 J' correlation을 보여주었다. 또한, singlet methyl H-19(δ 1.06)은 C-1(δ 32.5), C-4(δ 36.0), C-5(δ 82.7) 및 C-9(δ 142.4)와의 사이에 J correlation을 보여주었고, H-11(δ 5.40) 이 C-9(δ 142.4)와 C-12(δ 41.1)와 J_3 correlation을 보여줌으로써, C-9와 C-11 사이에 이중결합이 있음을 확인할 수 있었다. 이를 종합한 결과, 화합물 2은 ergosterol의 C-5와 C-8 사이에 peroxide와 C3에 β 배향의 수산기를 가지고, C6(C7), C9(C11) 및 C22(C23)에 3쌍의 이중결합을 가진 5 α ,8 α -epidioxyergosta-6,9(11),22-trien-3 β -ol(dehydroergosterol 5,8-epidioxide)로 구조 결정하였다.

Dehydroergosterol 5,8-epidioxide는 해양식물⁸⁾, 해면체⁹⁾ 및 열대나무¹⁰⁾ 등에서 분리되었으며, 지금까지 식물에서 분리된 예는 매우 적다.

화합물 3(colorless crystals)은 TLC에 전개시키고 10% aq. H_2SO_4 로 분무 가열하였을 때 보라색으로 발색되었다. EI/MS를 측정하였을 때, m/z 412 $[M^+]$ 의 peak가 관측되어 $\text{C}_{29}\text{H}_{48}\text{O}$ 로 분자식이 추정되었다. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) spectrum에서 olefine methine proton signal $\{\delta_{\text{H}}$ 5.33(br. d, $J=4.8$ Hz), 5.13(dd, $J=15.6$, 8.8 Hz) 및 4.99(dd, $J=15.6$, 8.8 Hz) $\}$ 3개가 관측되었으며, oxygenated methine proton signal δ 3.49(m)이 관측되었고, 고자장 영역에서 singlet methyl proton signal(δ 0.99, 0.67) 2개와, doublet methyl proton signal(δ 1.03, 0.83, 0.77) 3개, triplet methyl proton signal(δ 0.81) 1개가 관측되어 sterol 구조의 화합물로 추정할 수 있었다. $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz) spectrum에서 29개의 탄소가 관측되었으며, 1개의 olefine quaternary carbon signal(δ 140.7)과 3개의 olefine methine carbon signal(δ_{C} 138.3, 129.3, 121.7), 그리고, 1개의 oxygenated methine carbon signal(δ 71.8)이 관측되었다. 고자장 영역에서 methine carbon signal 11개, methylene carbon signal 9개, methyl carbon signal 6개 및 quaternary carbon signal 3개가 관측되었다. 이를 종합하여 본 결과, trans 배향($J=15.6$ Hz)의 이중결합을 포함하여 이중결합 2개와 hydroxyl 기를 가진 탄소수 29개의 sterol 화합물임을 알 수 있었으며, 문헌과 비교한 결과, 화합물 3은 stigmasta-5,22-dien-3 β -ol(stigmasterol)으로 동정하였다.¹¹⁾

화합물 4(colorless crystals)는 TLC에 전개하고, 10% 황산 발색 시 자색으로 발색되었다. ^1H - 및 $^{13}\text{C-NMR}$ 스펙트럼으로부터, 화합물 1과 유사한 골격의 sterol임을 확인하였다. 단, 화

합물 3에서는 관측되지 않았던 당 한분자의 signal들이 관측되었으며, 당이 결합함으로써 H-3의 signal이 δ 3.59에서 나타나는 것으로 보아, glycosidation shift가 인정되었다. 구성당 signal의 chemical shift를 검토한 결과, δ 5.05에서 관측된 anomeric proton(d, $J=7.6$ Hz)의 값으로부터 당이 β -sitosterol에 β 결합하고 있는 것을 확인하였으며, $^{13}\text{C-NMR}$ data로부터 D-glucopyranose의 형태임을 알 수 있었다. 따라서, 화합물 3은 β -sitosterol의 C-3의 hydroxyl기(-OH)에 D-glucopyranose가 β 결합하고 있는 화합물로서, daucosterol로 구조 결정하였다.¹²⁾

한편, stigmastane골격을 갖는 β -sitosterol 또는 daucosterol의 경우 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼에서 6개의 methyl기의 chemical shift가 문헌마다 일치하지 않게 나타나고 있다. 또한, β -sitosterol과 daucosterol의 1개의 methyl기의 chemical shift도 서로 일치하지 않는 경우가 있어, 이를 정확히 동정하고, 제시하였다. 화합물 1과 3은 같은 stigmastane골격의 sterol이지만, 당이 결합함으로써 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼에서 H-19와 H-21의 chemical shift의 변화가 생기는 것을 확인하였다.

위에서 분리한 4가지 화합물 β -sitosterol, dehydroergosterol 5 α ,8 α -epidioxide, stigmasterol 및 daucosterol은 사자발쑤에서 이번에 처음으로 분리, 동정되었다. 사자발쑤로부터 분리한 sterol 화합물 중 β -sitosterol, daucosterol, stigmasterol은 많은 식물에 존재하는 물질이지만, dehydroergosterol 5 α ,8 α -epidioxide는 드물게 존재하는 것으로 주로 해양식물에서 분리된 것으로 보고되어져 있다.^{8,9)}

문헌에 의하면, β -sitosterol이 자궁에 존재하는 acid phosphate 활성을 촉진시킴으로서 uterotrophic 효과가 있음을 보고하였으며, 항바이러스작용, 항염증과 해열작용을 나타내는 것으로 보고되어 있다.¹³⁾ 그리고 daucosterol은 암세포에 대한 세포독성작용,¹³⁾ 암세포 발생과 관련된 활성인 FPTase 저해효과⁶⁾ 및 살충효과와 관련된 항섭취효과¹⁴⁾가 보고되어진 바 있다. 그리고 ergosterol peroxide는 쥐에서 12-O-tetradecanoylphorbol-13-acetate (TPA)에 의해 유도된 염증에 대한 억제효과와 DMBA(7,12-dimethylbenz[α]anthracene)를 처리한 쥐에서 TPA에 의한 tumor promotion을 억제하는 효과가 있음이 보고되었다.¹⁵⁾ 따라서 강화도에서 매우 쉽게 구할 수 있으며 식용으로 쓰이고 있다는 점에서 사자발쑤의 폭넓은 약리학적 이용가능성을 시사하고 있다. 앞으로 이들 화합물들에 대한 다양한 생리적 및 약리적 활성을 검토함으로써 건강기능성 식품 또는 의약품의 소재로서의 충분한 가치가 있다고 여겨지며, 추후 이의 활용과 관련된 연구가 활발히 추진될 것으로 기대된다.

초 록

사자발쑤의 전초를 80% MeOH 용액으로 추출하고, 얻어진 추출물을 EtOAc, *n*-BuOH 및 물로 용매 분획 하였다. 이 중 EtOAc 분획과 *n*-BuOH 분획으로부터 silica gel과 octadecyl silica gel(ODS) column chromatography로 정제하여 4종의 sterol 화합물을 분리하였다. 각 화합물의 화학구조는 NMR, MS 및 IR 등의 스펙트럼 데이터를 해석하여, β -sitosterol (1), dehydroergosterol 5 α ,8 α -epidioxide (2), stigmasterol (3),

daucosterol (4)으로 동정하였다. 이 화합물들은 사자발쑥에서 처음 분리되었다.

Key words: 사자발쑥, β -sitosterol, dehydroergosterol 5 α ,8 α -epidioxide, stigmasterol, daucosterol

감사의 글

본 연구는 강화군에서 지원하는 강화 특화 작목의 생리활성 탐색 및 효능 검증 연구비로 수행되었음.

참고문헌

- Lee, T. B. (2003) In Coloured Flora of Korea, Hyang Mun Sa, Korea.
- Cho, Y. H. and Chiang, M. H. (2001) Essential oil composition and antibacterial activity of *Artemisia capillaris*, *Artemisia argyi*, and *Artemisia princeps*. *Korean J. Intl. Agri.* **13**, 313-320.
- Ryu, S. N., Kang, S. S., Kim, J. S. and Ku, B. I. (2004) Quantitative analysis of eupatilin and jaceosidin in *Artemisia herba*. *Korean J. Crop Sci.* **49**, 452-456.
- Bang, M. H., Kim, D. H., Yoo, J. S., Lee, D. Y., Song, M. C., Yang, H. J., Jeong, T. S., Lee, K. T., Choi, M. S., Chung, H. G. and Baek, N.-I. (2005) Isolation and identification of flavonoids from the aerial parts of Sajabalssuk (*Artemisia herba*). *J. Korea Soc. Appl. Biol. Chem.* **48**, 418-420.
- Pyee, J. H. (2005) Taxonomic study and phylogenetic analysis of genus *Artemisia* and *Brassica rapa* based on RAPD and metabolite profiling. Ganghwa Agricultural R&D Center. Research Report. 12-27.
- Kim, D. H., Song, M. J., Han, K. M., Bang, M. H., Kwon, B. M., Kim, S. H., Kim, D. K., Chung, I. J., Park, M. H. and Baek, N.-I. (2004) Development of biologically active compounds from edible plant sources-X. Isolation of lipids from the flower of *Campsis grandiflora* K. Schum. and their inhibitory effect on FPTase, *J. Korea Soc. Appl. Biol. Chem.* **47**, 357-360.
- Song, M. J., Hong, Y. H., Kim, D. H., Kim, D. K., Chung, I. S., Lee, Y. H., Kim, S. H., Park, M. H., Kim, I. H., Kwon, B. M. and Baek, N.-I. (2003) Development of biologically active compounds from edible plant sources-VI. Isolation of sterol compounds from the aerial parts of garland (*Chrysanthemum coronarium* L.), *J. Korea Soc. Agric. Chem. Biotechnol.* **46**, 376-379.
- Greca, M. D., Mangoni, L., Molinaro, A., Monaco, P. and Previtiera, L. (1990) (20S)-4 α -methyl-24-methylenecholest-7-en-3 β -ol, an allelopathic sterol from *Typha latifolia*. *Phytochemistry*. **29**, 1797-1798.
- Im, K. S., Nam, K. I., Sim, Ch. J. and Jung, J. H. (2000) Sterol peroxide derivatives from the marine sponge *Spirastella abata*. *Kor. J. Pharmacogn.* **31**, 401-406.
- Anis, I., Ahmed, S., Malik, A., Yashin, A. and Choudary, M. I. (2002) Enzyme inhibitory constituents from *Duranta repens*. *Chem. Pharm. Bull.* **50**, 515-518.
- De-Eknamkul, W. and Potduang, B. (2003) Biosynthesis of β -sitosterol and stigmasterol in *Croton sublyratus* proceeds via a mixed origin of isoprene units. *Phytochem.* **62**, 389-398.
- Ahn, E. M., Lee, M. H., Rho, Y. D. and Baek N.-I. (1998) Isolation of daucosterol from the rice hull of *Oryza sativa* L. *J. Korea Soc. Agric. Chem. Biotechnol.* **41**, 486-488.
- Hyun, J. W., Yang, Y. M., Sung, M. S., Chung, H. S., Paik, W. H., Kang, S. S. and Park, J. G. (1996) The Cytotoxic activity of sterol derivatives from *Pulsatilla chinensis* regal. *J. Korean Cancer* **28**, 145-150.
- Carlos, R. P., Matias, G., Jose, C. G., Marta, E. S. and Carlis, E. T. (2005) Insecticidal and antifeedant effects of *Junellia aspera* (Verbenaceae) triterpenes and derivatives on *Sitophilus oryzae*. *J. Stored Prod. Res.* **41**, in press.
- Yasukawa, K., Akihisa, T., Kanno, H., Karninaga, T., Izumida, M., Sakoh, T., Tamura, T. and Takido, M. (1996) Inhibitory effects of sterols isolated from *Chlorella vulgaris* on 12-O-tetradecanoylphorbol-13-acetate-induced inflammation and tumor promotion in mouse skin. *Biol. Pharm. Bull.* **19**, 573-576.