

## HPLC에 의한 오미자 리그난 성분의 정량분석

구동칠 · 서원세 · 백소윤 · 심상희\*

영남대학교 생명공학부

## Quantitative Determination of Lignans from *Schizandra chinensis* by HPLC

Dong-Chil Koo, Won-Se Suh, So-Yoon Baek and Sang Hee Shim\*

School of Biotechnology, Yeungnam University, Gyeongsan 712-749, South Korea

**Abstract** – A reversed phase HPLC method was established for quantitative determination of lignans including schizandrin (1), gomisin A (2), deoxyschizandrin (3), gomisin N (4), and wuweizisu C (5) from *Schizandra chinensis* using a binary gradient of acetonitrile and water as a mobile phase with UV detection at 254nm. In result, contents of schizandrin (1), gomisin A (2), deoxyschizandrin (3), gomisin N (4), and wuweizisu C (5) in *Schizandra chinensis* from Moonkyung were  $8.41 \pm 0.30$ ,  $3.01 \pm 0.13$ ,  $1.06 \pm 0.05$ ,  $7.69 \pm 0.30$ , and  $1.68 \pm 0.06$  mg/g, respectively.

**Key words** – *Schisandra chinensis*, Quantitative analysis, Lignan, HPLC

오미자 (*Schizandra chinensis*)는 오미자과 (schizandraceae)에 속하는 붉은색을 띠는 과실로 전신쇠약, 정신적·육체적 피로, 신경쇠약, 저혈압, 심장기능 저하, 영양실조증에 효능을 나타내는 것으로 알려져 있다.<sup>1)</sup> 오미자에는 오미자 (북오미자, *Schizandra chinensis*), 남오미자 (*Kadsra japonica*), 흑오미자 (*Schizandra repanda*)가 있는데, 우리나라에서 오미자 (북오미자)는 주로 태백산 일대에 많이 자라고 남오미자는 남부 섬지방, 흑오미자는 제주도에서 자라는 것으로 알려졌다.<sup>1)</sup>

오미자에 함유되어 있는 주 성분으로는 schizandrins A-C, gomisins A-H, gomisins J-K, gomisin N 등의 lignan과<sup>2-7)</sup> wuweizidilactones G-H, schindilactones A-G, wuwerizilactone acid 등의 triterpenoid가 보고되어 있다.<sup>8)</sup>

오미자의 생리활성에 관해서도 많은 연구가 이루어져 왔는데, 이들 활성 성분은 대부분이 lignan인 것으로 알려져 있으며 그 구조의 특이성에 따라 나타내는 활성에도 영향을 미치는 것으로 알려져 왔다. 오미자에서 추출된 lignan은 공통적으로 특이적인 dibenzocyclooctadiene 골격을 지니고 있는데, 이 moiety는 항산화 효과와 인간의 암세포에 대한 증식억제 효과가 있다고 평가되었고 특히, 이들 중 하나인 gomisin N은 간암세포에 대하여 특이적인 증식 억제효과와 더불어 자가 괴사를 유도하는 효과 또한 있다고 보고되었다.

다.<sup>9-11)</sup> 그리고 gomisin C, gomisin G, gomisin D, schisandrol B, gomisin A 등과 같이 dibenzocyclooctadiene ring내에 aromatic methylenedioxy기와 hydroxyl 기를 모두 가지는 lignan류는 acetylcholinesterase에 대한 저해 효과가 있어, acetylcholine의 효능 저하로 발생하는 신경 퇴화증, 알츠하이머와 같은 치매 예방에 도움이 된다는 보고가 있다.<sup>12)</sup> 오미자에서 분리된 각각의 리그난 성분들의 활성에 관해서도 많은 연구가 되어져 왔는데, schisandrin B는 뇌 속에 존재하는 mitochondria의 항산화와 구조적 안정화에 도움을 주어 뇌빈혈 예방에 효과가 있다고 보고되었으며, schisandrin은 항염증에 효과가 있다고 검증된 바 있다.<sup>13,14)</sup>

오미자에 함유된 리그난 성분들의 정량 분석방법에 관하여도 많은 연구가 진행되어 왔다.<sup>15-17)</sup> 본 연구에서는 문경산 오미자에 함유된 10종의 리그난 성분들을 순수하게 분리, 정제하였고, 이들 중 다량으로 존재하는 5종의 화합물 즉, schizandrin (1), gomisin A (2), deoxyschizandrin (3), gomisin N (4) 및 wuweizisu C (5)에 대한 정량분석방법을 확립하고 성분함량을 확인하고자 한다. 기준에 오미자의 리그난 성분의 정량 분석에 관한 연구가 이루어졌으나, 그 대상이 중국 수입산,<sup>15,16)</sup> 우리나라 작물시험장 재배산, 또는 진안, 충주, 목포, 무주, 함양 등지에서 수집된 것이었다.<sup>17)</sup> 현재 우리나라에서 유통되는 오미자는 45%가 경북 문경에서 재배된 것으로 알려져 왔다. 그러나, 대부분을 차지하는 문경산 오미자의 리그난 정량분석에 관한 연구는 보고된 바

\*교신저자(E-mail): shshim29@ynu.ac.kr  
(Tel): +82-53-810-3028

없어 이에 본 연구에 착수하게 되었다.

## 재료 및 방법

**실험재료** – 본 실험에 사용된 오미자는 2009년 9월 문경에서 재배된 과실을 구입하여 900 g을 사용하였다. 표본은 영남대학교 생명공학과 천연물화학 연구실에 보관 중이다.

**기기 및 시약** – TLC (Thin layer chromatography)의 확인은 UV detector을 이용한 254 nm, 365 nm detection과 발색을 병행하여 이루어졌다. 선광도 측정은 JASCO DIP1000 (Tokyo, Japan) automatic digital polarimeter를 통해 이루어졌다. 분리, 정제 및 정량분석을 위해 사용된 HPLC는 Perkin Elmer series 200와 Agilent series 1200이다. HPLC에 사용된 column은 Luna C<sub>18</sub> (250 × 10.00 mm, Phenomenex)과 ZORBAX Eclipse XDB-C<sub>18</sub> column (semi-preparative 9.4 × 250 mm 5 μm, Agilent), ZORBOX Eclipse XDB-C<sub>18</sub> (semi-preparative 4.6 × 150 mm, 5 μm, Agilent)<sup>o</sup>다. NMR spectrum은 Varian VNS 600 spectrometer (<sup>1</sup>H: 600 MHz, <sup>13</sup>C: 150 MHz)와 Varian Unity INOVA FT-NMR spectrometer (500 MHz), 그리고 Bruker DPX 300 spectrometer (<sup>1</sup>H: 300 MHz, <sup>13</sup>C: 75 MHz)를 사용하여 측정하였고, NMR chemical shift value는 part per million (ppm) 단위로 나타내었다. 추출, 분획 및 column chromatography 용 용매는 시약 용 1급 (OCI company Ltd., DC chemical Co. Ltd.)을 사용하였고, HPLC 용 용매는 HPLC grade의 water, acetonitrile (ACN), 그리고 MeOH (Fisher Scientific Korea Ltd.)을 사용하였다. NMR 용 용매에는 CDCl<sub>3</sub> (Cambridge Isotope Laboratories, Inc.)가 사용되었다. Column chromatography 용 고정상은 70-230 mesh의 silica gel과 70 mesh 이하의 silica gel (Merck)를 사용하였고, TLC 용으로는 Kieselgel 60 F<sub>254</sub> (Merck)를 plate로 사용하였으며 20% *aq* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>가 발색 시약으로 사용되었다.

**리그난 성분들의 분리** – 문경오미자 건조된 과실 900 g을 MeOH로 추출한 후, 극성에 따라 순차적으로 n-Haxane, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 및 EtOAc로 분획을 실시하였다. 그 중 n-Hexane 층에 대하여 open column chromatography 및 semi-preparative HPLC를 실시하여 총 10종의 리그난 화합물들을 분리, 정제하였다.

**화합물 1 (schizandrin) 백색 분말** – <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 0.77 (3H, d, *J* = 7.2 Hz, 8-CH<sub>3</sub>), 1.21 (3H, s, 7-CH<sub>3</sub>), 1.86 (1H, m, H-8), 2.32 (2H, d, *J* = 13 Hz H-6, 9'), 2.61 (2H, d, *J* = 13 Hz H-6', 9), 3.53, 3.54, 3.75, 3.79, 3.83, 3.85 (3H each, s, 6×OCH<sub>3</sub>), 6.49 (1H, s, H-11), 6.57 (1H, s, H-4); <sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 151.9 (C-1), 140.8 (C-2), 152.4 (C-3), 110.5 (C-4), 131.9 (C-5), 40.9 (C-6), 71.9 (C-7), 41.9 (C-8), 34.3 (C-9), 133.9

(C-10), 110.0 (C-11), 152.1 (C-12), 140.2 (C-13), 151.6 (C-14), 122.8 (C-15), 124.2 (C-16), 15.9 (C-17), 29.9 (C-18), 56.1 (2×OCH<sub>3</sub>), 60.7 (2×OCH<sub>3</sub>), 61.0 (2×OCH<sub>3</sub>)

**화합물 2 (gomisin A) 백색 분말** – <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 0.79 (3H, d, *J* = 7.2 Hz, 8-CH<sub>3</sub>), 1.23 (3H, s, 7-CH<sub>3</sub>), 1.84 (1H, br s, H-8), 2.31 (1H, dd, *J* = 7.2, 13 Hz, H-9), 2.32 (1H, d, *J* = 13 Hz, H-6'), 2.55 (1H, d, *J* = 13 Hz, H-9'), 2.66 (1H, d, *J* = 13 Hz H-6) 3.46, 3.49, 3.82, 3.88 (each 3H, s, 4×OCH<sub>3</sub>), 5.94 (2H, d, *J* = 2.4 Hz, OCH<sub>2</sub>O), 6.56 (1H, s, H-11), 6.60 (1H, s, H-4); <sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 152.3 (C-1), 140.7 (C-2), 152.1 (C-3), 110.3 (C-4), 132.0 (C-5), 40.5 (C-6), 71.7 (C-7), 42.0 (C-8), 33.7 (C-9), 132.5 (C-10), 105.9 (C-11), 147.8 (C-12), 134.9 (C-13), 141.2 (C-14), 121.8 (C-15), 124.1 (C-16), 15.8 (C-17), 30.1 (C-18), 100.8 (OCH<sub>2</sub>O), 55.9, 59.7, 60.6, 61.1 (4×OCH<sub>3</sub>)

**화합물 3 (deoxyschizandrin) 백색 분말** – <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 0.69 (3H, d, *J* = 6.9 Hz, 8-CH<sub>3</sub>), 0.95 (3H, d, *J* = 6.9 Hz, 7-CH<sub>3</sub>), 1.78 (1H, m, H-8), 1.86 (1H, m, H-7), 2.01 (1H, d, *J* = 13 Hz, H-9'), 2.24 (1H, dd, *J* = 9.6, 13 Hz, H-6'), 2.45 (1H, d, *J* = 13 Hz, H-9), 2.53 (1H, d, m, H-6), 3.54 (6H, s, 2×OCH<sub>3</sub>), 3.83 (6H, s, 2×OCH<sub>3</sub>), 3.84 (6H, s, 2×OCH<sub>3</sub>), 6.50 (2H, s, H-4, 11); <sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 151.6 (C-1), 140.1 (C-2), 152.9 (C-3), 107.2 (C-4), 139.2 (C-5), 35.6 (C-6), 40.8 (C-7), 33.8 (C-8), 39.2 (C-9), 133.9 (C-10), 110.5 (C-11), 151.6 (C-12), 139.7 (C-13), 151.4 (C-14), 123.4 (C-15), 122.3 (C-16), 12.7 (C-17), 21.9 (C-18), 55.8, 55.9, 60.6 (3×OCH<sub>3</sub>), 60.9 (3×OCH<sub>3</sub>)

**화합물 4 (gomisin N) 백색 결정** – <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 0.71 (3H, d, *J* = 6.9 Hz 7-CH<sub>3</sub>), 0.94 (3H, d, *J* = 7.2 Hz 8-CH<sub>3</sub>), 1.77 (1H, m, H-8), 1.87 (1H, m, H-7), 1.99 (1H, d, *J* = 13 Hz, H-9), 2.20 (1H, dd, *J* = 9.6, 13 Hz, H-9'), 2.51 (1H, dd, *J* = 2.4, 14 Hz, H-6) 2.55 (1H, dd, *J* = 6.6, 14 Hz, H-6'), 3.52, 3.80, 3.86, 3.87 (each 3H, s, 4×OCH<sub>3</sub>), 5.90 (2H, s, OCH<sub>2</sub>O), 6.45 (1H, s, H-11), 6.53 (1H, s, H-4); <sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 151.7 (C-1), 140.1 (C-2), 151.6 (C-3), 110.7 (C-4), 134.2 (C-5), 39.2 (C-6), 33.6 (C-7), 40.8 (C-8), 35.6 (C-9), 137.9 (C-10), 103.0 (C-11), 148.8 (C-12), 134.6 (C-13), 141.1 (C-14), 121.4 (C-15), 123.4 (C-16), 21.7 (C-17), 12.9 (C-18), 100.8 (OCH<sub>2</sub>O), 55.9, 59.7, 60.7, 61.1 (4×OCH<sub>3</sub>)

**화합물 5 (wuweizisu C) 백색 침상 결정** – <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 0.70 (3H, d, *J* = 6.9 Hz, 7-CH<sub>3</sub>), 0.94 (3H, d, *J* = 6.9 Hz, 8-CH<sub>3</sub>), 1.75 (1H, m, H-8), 1.85

(1H, m, H-7), 1.97 (1H, d,  $J = 13$  Hz, H-9'), 2.22 (1H, dd,  $J = 9.3$  Hz, 13, H-6'), 2.41 (1H, d,  $J = 13$  Hz, H-9), 2.52 (1H, dd,  $J = 7.2$ , 13 Hz) 3.80, 3.82 (each 3H, s, 2×OCH<sub>3</sub>), 5.92 (2H, s, OCH<sub>2</sub>O), 5.93 (2H, s, OCH<sub>2</sub>O), 6.46 (2H, s, H-4, 11); <sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 148.8 (C-1), 134.9 (C-2), 141.2 (C-3), 100.9 (C-4), 132.9 (C-5), 38.9 (C-6), 33.8 (C-7), 40.9 (C-8), 35.5 (C-9), 138.4 (C-10), 100.9 (C-11), 141.4 (C-12), 134.5 (C-13), 147.8 (C-14), 122.3 (C-15), 121.2 (C-16), 12.7 (C-17), 21.9 (C-18), 59.8 (2×OCH<sub>3</sub>), 103.3, 106.3 (2×OCH<sub>2</sub>O)

**화합물 6 (gomisin C) 백색 분말** – <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 1.18 (3H, d,  $J = 6.9$  Hz, 8-CH<sub>3</sub>), 1.38 (3H, s, 7-CH<sub>3</sub>), 2.12 (1H, m, H-8), 2.22 (1H, d,  $J = 13.8$  Hz, H-9'), 2.35 (1H, dd,  $J = 9.6$ , 13.8 Hz, H-9), 3.30, 3.57, 3.89, 3.94 (each 3H, s, 4×OCH<sub>3</sub>), 5.81 (1H, s, H-6), 5.78 (1H, d,  $J = 1.5$  Hz, OCH<sub>2</sub>O), 6.56 (1H, s, H-11), 6.81 (1H, s, H-4), 7.27~7.34 (2H, m, benzoyl), 7.46~7.53 (3H, m, benzoyl); <sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 152.3 (C-1), 141.9 (C-2), 152.1 (C-3), 109.9 (C-4), 130.4 (C-5), 84.8 (C-6), 72.3 (C-7), 42.6 (C-8), 36.3 (C-9), 135.2 (C-10), 102.4 (C-11), 148.8 (C-12), 134.3 (C-13), 140.3 (C-14), 122.3 (C-15), 121.2 (C-16), 18.8 (C-17), 28.0 (C-18), 100.4 (OCH<sub>2</sub>O), 55.9, 58.6, 60.7, 60.8 (OCH<sub>3</sub>), benzoyl 129.4, 129.6, 127.9, 133.0, 164.9 (C=O).

**화합물 7 (gomisin E) 백색 분말** – <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 0.70 (3H, d,  $J = 6.9$  Hz, 8-CH<sub>3</sub>), 0.93 (3H, d,  $J = 6.9$  Hz, 7-CH<sub>3</sub>), 1.13 (3H, d,  $J = 6.9$  Hz, 21-CH<sub>3</sub>), 1.21 (3H, s, 20-CH<sub>3</sub>), 1.85 (1H, m, H-7), 1.97 (1H, d,  $J = 13$  Hz, H-9'), 3.53, 3.72, 3.75 (each 3H, s, 3×OCH<sub>3</sub>), 3.90~4.21 (2H, m, H-22), 5.13 (1H, d,  $J = 7.0$  Hz, H-6), 5.32, 5.45 (2H, s, OCH<sub>2</sub>O), 6.42 (1H, s, H-11), 6.88 (1H, s, H-4);  $[\alpha]_D = + 32.7^\circ$  (*c* 1.0×10<sup>-3</sup> g/mL, CHCl<sub>3</sub>).

**화합물 8 (gomisin J) 백색 분말** – <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 0.75 (3H, d,  $J = 6.9$  Hz, 8-CH<sub>3</sub>), 0.99 (3H, d,  $J = 6.9$  Hz, 7-CH<sub>3</sub>), 2.0~1.7 (4H, m, benzyl), 3.50 (6H, s, 2×OCH<sub>3</sub>), 3.94 (6H, s, 2×OCH<sub>3</sub>), 6.63 (2H, s, H-4, 11).

**화합물 9 (+gomisin K3) 백색 분말** – <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 0.73 (3H, d,  $J = 7.0$  Hz, 8-CH<sub>3</sub>), 1.00 (3H, d,  $J = 7.0$  Hz, 7-CH<sub>3</sub>), 1.82 (2H, m, H-7, 8), 2.13 (2H, m, H-6), 3.63 (3H, s, OCH<sub>3</sub>), 3.90, 3.92 (each 6H, s, 4×OCH<sub>3</sub>), 6.38 (1H, s, H-11), 6.58 (1H, s, H-4); <sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 151.3 (C-1), 139.8 (C-2), 153.2 (C-3), 107.3 (C-4), 139.7 (C-5), 35.7 (C-6), 40.8 (C-7), 33.7 (C-8), 39.1 (C-9), 134.5 (C-10), 107.7 (C-11), 150.5 (C-12), 134.0 (C-13), 146.7 (C-14), 117.0 (C-15), 121.2 (C-16), 12.7 (C-17), 21.9 (C-18), 56.0, 55.9, 61.0,

61.0, 61.1 (5×OCH<sub>3</sub>);  $[\alpha]_D = + 55.7^\circ$  (*c* 1.0×10<sup>-3</sup> g/mL, CHCl<sub>3</sub>).

**화합물 10 (methylgomisin O) 백색 분말** – <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 0.85 (6H, d,  $J = 6.9$  Hz, 7,8-CH<sub>3</sub>), 1.58 (1H, m, H-8), 1.81 (1H, m, H-7), 1.95 (1H, m, H-9A), 2.37 (1H, m, H-9B), 2.97 (3H, s, 6-OCH<sub>3</sub>), 3.69, 3.72, 3.77, 3.82 (each 3H, s, 4×OCH<sub>3</sub>), 6.01, 6.03 (each 1H, s, OCH<sub>2</sub>O), 6.55 (1H, s, H-11), 6.59 (1H, s, H-4); <sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 142.6 (C-1), 137.7 (C-2), 148.4 (C-3), 107.5 (C-4), 133.7 (C-5), 90.6 (C-6), 39.5 (C-7), 37.5 (C-8), 39.3 (C-9), 137.2 (C-10), 107.4 (C-11), 154.1 (C-12), 140.8 (C-13), 152.9 (C-14), 123.5 (C-15), 124.5 (C-16), 17.1 (C-17), 17.2 (C-18), 59.5 (1-CH<sub>3</sub>), 55.9 (6-CH<sub>3</sub>), 56.1 (12-CH<sub>3</sub>), 60.6 (13-CH<sub>3</sub>), 60.5 (14-CH<sub>3</sub>), 102.1 (OCH<sub>2</sub>O).

**HPLC 분석 표준액 조제** – 표준품 즉 분리정제한 10종의 순수 화합물들 중 다량으로 함유되어 있는 성분들 즉, schizandrin (**1**), gomisin A (**2**), deoxyschizandrin (**3**), gomisin N (**4**) 및 wuweizisu C (**5**)를 1.0 mg씩 정확히 측량하여 HPLC용 MeOH 1 ml에 녹이고 이것을 stock solution으로 0.1, 0.05, 0.025, 0.01 µg/µl의 농도로 단계적으로 희석하여 표준용액으로 사용하였다.

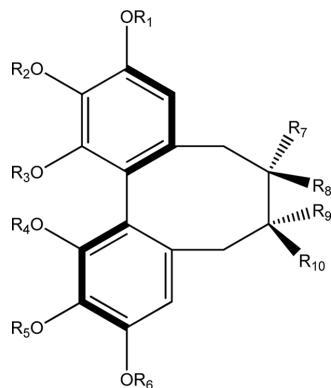
**검액 조제** – 오미자 건조과실 1g을 취하여 100% MeOH 을 추출용매로 사용하여 40±5°C에서 3시간씩 2회 진탕 추출 하였다. 얻어진 추출액을 건조 시킨 후 6 mg을 취하여 1 ml의 MeOH에 녹여 분석시료액으로 이용하였다.

**HPLC 분석조건** – HPLC 기기 조건은 C18 (semi-preparative 4.6×150 mm, 5 µm, Agilent) column을 사용하였고, UV 254 nm 검출파장에서 Acetonitrile-Water을 20:80에서 100:0으로 gradient를 주었으며 유속 1.0 ml/min으로 하였다.

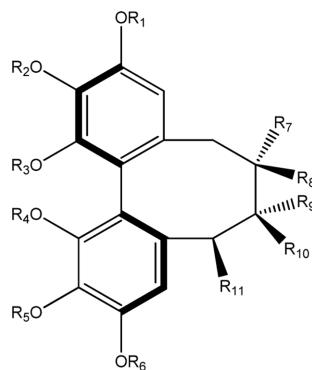
**표준품의 검량선 작성 및 검출한계 (LOD), 정량한계 (LOQ) 측정** – 각 표준액의 4가지 농도로 확립된 HPLC 조건으로 시험을 실시하였으며 검량선은  $y = ax + b$  (*y*: peak 면적, *x*: 시료의 농도)의 형태로 작성하였다. 각 표품들의 LOD (limit of detection; 검출 한계)와 LOQ (limit of quantitation; 정량 한계)는 희석한 표품을 injection한 후, signal/noise 비율을 이용하여 측정하였다.

## 결과 및 고찰

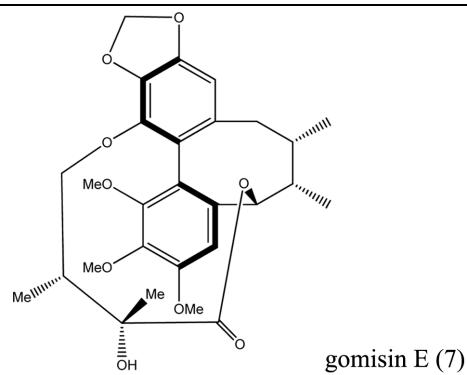
본 연구에서는 오미자 추출물의 n-hexane 충으로부터 10 종의 리그난 성분들을 분리, 정제하였고 이들을 각각의 <sup>1</sup>H 및 <sup>13</sup>C NMR data를 문헌과 비교함으로써 각각 schizandrin (**1**),<sup>5)</sup> gomisin A (**2**),<sup>4,6)</sup> deoxyschizandrin (**3**),<sup>4,5)</sup> gomisin N (**4**),<sup>4,5)</sup> wuweizisu C (**5**),<sup>2)</sup> gomisin C (**6**),<sup>5,6)</sup> gomisin E (**7**),<sup>18)</sup>



Compounds	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	R <sub>6</sub>	R <sub>7</sub>	R <sub>8</sub>	R <sub>9</sub>	R <sub>10</sub>
schizandrin ( <b>1</b> )	Me	Me	Me	Me	Me	Me	Me	H	Me	OH
gomisin A ( <b>2</b> )		CH <sub>2</sub>		Me	Me	Me	Me	H	Me	OH
deoxyschizandrin ( <b>3</b> )	Me	Me	Me	Me	Me	Me	Me	H	Me	H
wuweizisu C ( <b>5</b> )		CH <sub>2</sub>		Me	Me	CH <sub>2</sub>	H	Me	H	Me
(+)-gomisin K <sub>3</sub> ( <b>9</b> )	Me	Me	H	Me	Me	Me	Me	H	Me	H



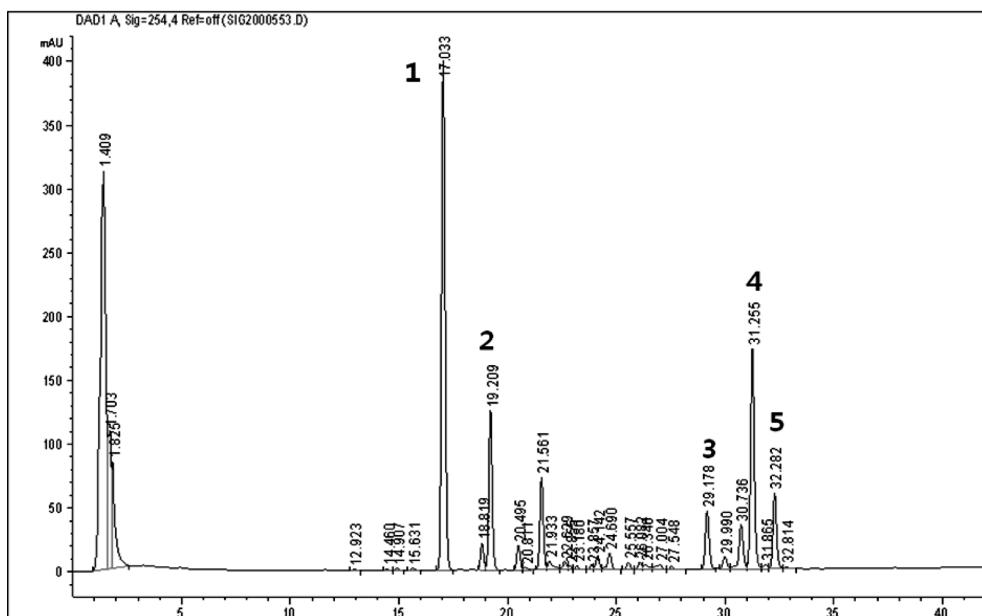
Compounds	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	R <sub>6</sub>	R <sub>7</sub>	R <sub>8</sub>	R <sub>9</sub>	R <sub>10</sub>	R <sub>11</sub>
gomisin N ( <b>4</b> )		CH <sub>2</sub>	Me	Me	Me	Me	Me	H	Me	H	H
gomisin C ( <b>6</b> )		CH <sub>2</sub>	Me	Me	Me	Me	Me	H	OH	Me	Benzyl
gomisin J ( <b>8</b> )	H	Me	Me	Me	Me	H	Me	H	Me	H	H
methylgomisin O ( <b>10</b> )	CH <sub>2</sub>		Me	Me	Me	Me	Me	H	Me	H	OMe



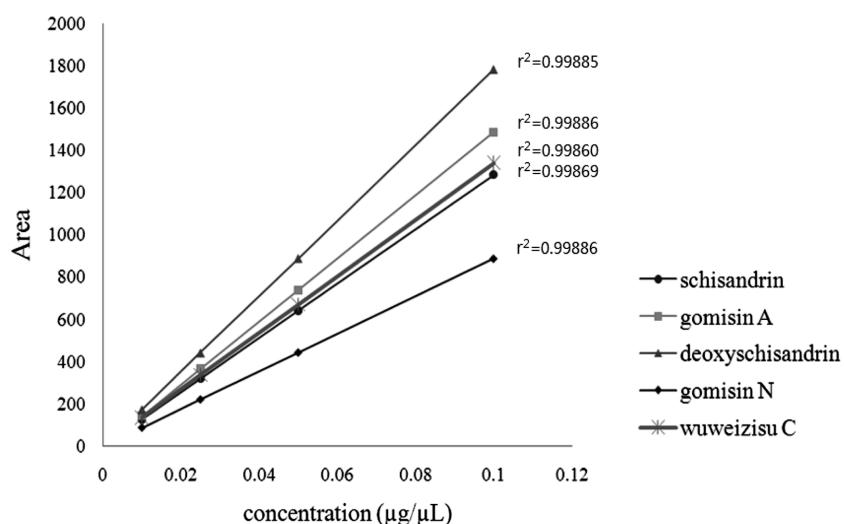
**Fig. 1.** Chemical structures of the lignans (1-10) isolated from *Schizandra chinensis*.

gomisin J (**8**),<sup>4)</sup> (+)-gomisin K<sub>3</sub> (**9**)<sup>19)</sup> 및 methylgomisin O (**10**)<sup>20)</sup>로 규명하였다 (Fig. 1). 분리된 10종의 리그난 중 methylgomisin O (**10**)는 이 식물에서 처음으로 분리, 보고

되는 물질이었다. 분리된 화합물들 중 다량으로 존재하는 5 종의 화합물 즉, schizandrin (**1**), gomisin A (**2**), deoxyschizandrin (**3**), gomisin N (**4**) 및 wuweizisu C (**5**)에 대하-



**Fig. 2.** HPLC chromatogram of MeOH extract of *Schisandra chinensis*. (1:schizandrin, 2:gomisin A, 3:deoxyschizandrin, 4:gomisin N, 5:wuweizisu C)



**Fig. 3.** Calibration curve of five lignans (1-5)

여 정량분석을 실시하였다.

설정된 HPLC 분석조건 하에서 retention time 16.3, 18.5, 28.4, 30.6 및 31.7분에서 각각 schizandrin (**1**), gomisin A (**2**), deoxyschizandrin (**3**), gomisin N (**4**) 및 wuweizisu C (**5**)의 peak들이 나타났다 (Fig. 2).

분리된 표준물질을 이용한 검량선을 작성한 결과는 Fig. 3와 같다. Correlation efficiency 값들은 모두 0.998 이상으로 양호한 직선성을 나타냈다. 검량선을 이용하여 오미자 MeOH 추출물에 함유되어 있는 리그난 함량을 구한 결과, schizandrin (**1**), gomisin A (**2**), deoxyschizandrin (**3**), gomisin

N (**4**) 및 wuweizisu C (**5**)<sup>a</sup> 각각,  $8.41 \pm 0.30$ ,  $3.01 \pm 0.13$ ,  $1.06 \pm 0.05$ ,  $7.69 \pm 0.30$  및  $1.68 \pm 0.06$  mg/g<sup>a</sup>인 것을 확인하였다. 검출한계는 각각 1, 1, 0.5, 1, 1 μg/ml로 나타났고 정량한계는 각각 3, 3, 1.5, 3, 3 μg/ml으로 미량의 성분을 검출과 정량이 가능하다는 것을 확인하였다 (Table I). 오미자에 함유되어 있는 리그난은 schizandrin이 가장 많고, 그 다음으로 gomisin N의 함량이 높은 것으로 나타났고, deoxyschizandrin의 함량은 가장 낮은 것으로 나타났다. 중국산 오미자, 우리나라 작물시험장 재배 오미자, 진안, 충주, 목포, 무주, 함양 등지에서 수집된 오미자의 리그난 성분을

**Table. I.** Calibration data for analysis of five lignans (1-5) in *Schizandra chinensis*

Compound	Regression equation <sup>a</sup> y=ax+b		Contents (mg/g)	LOD ( $\mu\text{g}/\text{ml}$ )	LOQ ( $\mu\text{g}/\text{ml}$ )	$r^2$
	Slope(a)	Intercept(b)				
schizandrin (1)	17118.7440	27.7324	8.41±0.30	1	3	0.99869
gomisin A (2)	14930.2809	-5.7902	3.01±0.13	1	3	0.99886
deoxyschizandrin (3)	17900.2173	-5.1423	1.06±0.05	0.5	1.5	0.99885
gomisin N (4)	8909.7907	-1.6774	7.69±0.30	1	3	0.99886
wuweizisu C (5)	13374.8236	2.7151	1.68±0.06	1	3	0.99860

정량분석한 문헌은 이미 보고되어 있다.<sup>15-17)</sup> 문경 오미자의 경우도 schizandrin과 gomisin N의 함량이 높은 것이 공통적이었고, 다른 리그난 성분들의 함량도 유사하게 나타났다. 그리고 중국산 오미자의 정량 분석 결과와 비교해도 비슷한 패턴을 나타내는 것을 확인할 수 있었다.<sup>16)</sup>

## 결 론

본 연구에서는 오미자로부터 총 10종의 리그난 성분들 schizandrin (1), gomisin A (2), deoxyschizandrin (3), gomisin N (4), wuweizisu C (5), gomisin C (6), gomisin E (7), gomisin J (8), (+)-gomisin K<sub>3</sub> (9) 및 methylgomisin O (10)를 분리하였고, 이들 중 methylgomisin O (10)은 본 식물에서 처음으로 분리, 보고되었다. 분리된 화합물들 중 다량으로 존재하는 화합물 (1-5)에 대하여 RP-HPLC를 이용한 정량분석방법을 확립하였다. 이들의 함량을 분석한 결과, schizandrin (1)<sup>a</sup> 8.41 ± 0.30 mg/g으로 가장 높게 나타났고, deoxyschizandrin<sup>a</sup> 1.06 ± 0.05 mg/g으로 가장 낮게 나타났다. 중국산 오미자와 우리나라 타지역의 오미자의 리그난 성분들의 정량분석을 실시한 문헌들과 비교하여 볼 때, 문경 오미자의 성분 함량도 비슷한 양상을 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

## 사 사

이 연구는 2010년 경북청정 약용작물클러스터사업단의 연구비 지원을 받아 수행한 연구결과로 이에 감사드립니다.

## 인용문헌

1. 문관심 (1999) 약초의 성분과 이용, 247. 일월서각, 서울.
2. Shi, L., He, X., Pan, Y., Han, L., Yang, X. and Zhao, Y. (2007) Chemical constituents of fruit handles from *Schisandra chinensis*. *Zhongyaocai* **32**: 1054-1056.
3. Lu, Y. and Chen, D. F. (2008) Analysis of *Schisandra chinensis* and *Schisandra sphenanthera*. *Chromatogr. A* **1216**:

1980-1990.

4. Ikeya, Y., Taguchi, H., Sasaki, H., Nakajima, K. and Yosioka, I. (1980) The constituents of *Schizandra chinensis* Baill. VI. Carbon-13 nuclear magnetic resonance spectroscopy of dibenzocyclooctadiene lignans. *Chem. Pharm. Bull.* **28**: 2414-2421.
5. Piao, L., Lee, Y., PhamPhu, T. T. and Shin, J. (2005) Dibenzocyclooctene lignan compounds isolated from the fruits of *Schisandra chinensis* Baill. *Nat. Prod. Sci.* **11**: 248-252.
6. Ikeya, Y., Taguchi, H., Yosioka, I. and Kobayashi, H. (1979) The constituents of *Schisandra chinensis* Baill. I. Isolation and structure determination of five new lignans, gomisin A, B, C, F and G, and the absolute structure of schizandrin. *Chem. Pharm. Bull.* **27**: 1383-1394.
7. Shi, L., He, X., Pan, Y., Han, L., Wang, Z. and Zhao, Y. (2009) Chemical constituents of *Schisandra chinensis* rattan. *Zhongcaoyao* **40**: 1707-1710.
8. Huang, S. X., Han, Q. B., (2008) Isolation and characterization of miscellaneous terpenoids of *Schisandra chinensis*. *Tetrahedron* **64**: 4260-4267.
9. Choi, Y. H., Takamatsu, S., Khan, S., Srinivas, P. V., Ferreira, D., Zhao, J. and Khan, I. A. (2006) Schisandrene, a Dibenzocyclooctadiene Lignan from *Schisandra chinensis*: Structure-Antioxidant Activity Relationships of Dibenzocyclooctadiene Lignans. *J. Nat. Prod.* **69**: 356-359.
10. Min, H. Y., Park, E. J., Hong, J. Y., Kang, Y. J., Kim, S. J., Chung, H. J., Woo, E. R., Hung, T. M., Youn, U. J., Kim, Y. S., Kang, S. S., Bae, K. and Lee, S. K. (2008) Antiproliferative effects of dibenzocyclooctadiene lignans isolated from *Schisandra chinensis* in human cancer cells. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **18**: 523-526.
11. Yim, S. Y., Lee, Y. J., Lee, Y. K., Jung, S. E., Kim, J. H., Kim, J. E., Kim, H. J., Son, B. G., Park, Y. H., Lee, Y. G., Choi, Y. W. and Hwang, D. Y. (2009) Gomisin N isolated from *Schisandra chinensis* significantly induces anti-proliferative and pro-apoptotic effects in hepatic carcinoma. *Mol. Med. Rep.* **2**: 725-732.
12. Hung, T. M., Na, M., Min, B. S., Ngoc, T. M., Lee, I., Zhang, X. and Bae, K. (2007) Acetylcholinesterase inhibitory effect of lignans isolated from *Schisandra chinensis*. *Arch. Pharm.*

- Res. **30**: 685-690.
13. Chen, N., Chiu, P. Y. and Ko, K. M. (2008) Schisandrin B enhances cerebral mitochondrial antioxidant status and structural integrity, and protects against cerebral ischemia/reperfusion injury in rats. *Biol. Pharm. Bull.* **31**: 1387-1391.
14. Guo, L. Y., Hung, T. M., Bae, K. H., Shin, E. M., Zhou, H. Y., Hong, Y. N., Kang, S. S., Kim, H. P. and Kim, Y. S. (2008) Anti-inflammatory effects of schisandrin isolated from the fruit of *Schisandra chinensis* Baill. *Eur. J. Pharmacology* **591**: 293-299.
15. Avula, B., Choi, Y. W., Srinivas, P. V. and Khan, I. A. (2005) Quantitative determination of lignan constituents from *Schisandra chinensis* by liquid chromatography. *Chromatographia* **61**: 515-518.
16. Deng, X., Chen, X., Cheng, W., Shen, Z. and Bi, K. (2008) Simultaneous LC-MS quantification of 15 lignans in *Schisandra chinensis* (Turcz.) Baill. Fruit. *Chromatographia* **67**: 559-566.
17. Kim, K.-S., Kang, S. S. and Ryu, S.-N. (2002) Quantitative analysis of lignans from fruits of *Schizandra chinensis*. *Kor. J. Pharmacogn.* **33**: 272-276.
18. Ikeya, Y., Taguchi, H., Yosioka, I. and Kobayashi, H. (1979) The Constituents of *Schizandra chinensis* Baill. V. The Structures of Four New Lignans, Gomisin N, Gomisin O, Epigomisin O and Gomisin E, and Transformation of Gomisin N to Deangeloylgomisin B. *Chem. Pharm. Bull.* **27**: 2695-2709.
19. Ikeya, Y., Taguchi, H. and Yosioka, I. (1980) The Constituents of *Schizandra chinensis* Baill. VII. The Structures of Three New Lignans, (-)-Gomisin K<sub>1</sub>, and (+)-Gomisin K<sub>2</sub> and K<sub>3</sub>. *Chem. Pharm. Bull.* **28**: 2422-2427.
20. Lei, C., Huang, S.-X., Chen, J.-J., Pu, J.-X., Yang, L.-B., Zhao, Y., Liu, J.-P., Gao, X.-M., Xiao, W.-L. and Sun, H.-D. (2007) Lignans from *Schizandra propinqua* var. *propinqua*. *Chem. Pharm. Bull.* **55**: 1281-1283.

(2011. 4. 20 접수; 2011. 9. 26 심사; 2011. 9. 26 개재확정)