

## 한국산 식용식물의 화학성분 및 생리활성에 관한연구(I) 참죽나무 잎에서 페놀성 화합물의 분리

박종철<sup>#</sup> · 양한석\* · 유영범\*\* · 이종호\*\*

순천대학교 한약자원학과, \*부산대학교 약학대학, \*\*경상대학교 식품영양학과

(Received June 21, 1993)

### Studies on the Chemical Components and Biological Activities of Edible Plants in Korea(I)

#### Phenolic Compounds from the Leaves of *Cedrela sinensis* A. Juss.

Jong Cheol Park<sup>#</sup>, Han Suk Young\*, Young Beob Yu\*\* and Jong Ho Lee\*\*

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

\*College of Pharmacy, Pusan National University, Pusan, 609-735, Korea

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

**Abstract**—The leaves of *Cedrela sinensis* have been used for food at south area in Korea and oriental medicine for treating enteritis, dysentery and itch. Kaempferol, methyl gallate, quercetin, afzelin, quercitrin, isoquercitrin and rutin were isolated from the leaves of this plant and characterized by spectral data. These compounds are reported for the first time from this plant.

**Keywords** □ *Cedrela sinensis*, Meliaceae, kaempferol, methyl gallate, quercetin, afzelin, quercitrin, isoquercitrin, rutin.

참죽나무(*Cedrela sinensis* A. Juss.)는 멀구슬나무과에 속하며 중국원산으로 중부 이남 표고 100~600 m에 있는 마을 주변에서 식재하는 낙엽활엽교목이다. 수피가 얇게 갈라져서 적색 껍질이 나타나며 가지는 굵고 암갈색이다. 잎은 호생하고, 꽃은 백색 양성화로 6월에 개화하며 향기가 있다.<sup>1,2)</sup>

한방에서는 참죽나무의 잎을 춘엽(椿葉) 또는 향춘엽(香椿葉)으로 부르며 消炎, 解毒, 殺蟲의 효능이 있어 腸炎, 痢疾, 疥癬 등의 치료에 이용되고, 뿌리의 껍질을 춘근피(椿根皮)라하여 腸風便血, 帶下, 赤白痢, 女子血崩, 痔漏 등의 치료에, 열매는 향춘자(香椿子)라하여 大便下血, 腸風瀉血, 關節痛 등의 치료에 사

용되고 있다.<sup>3, 5)</sup> 한편 민간에서는 충남 부여지방에서 수렴제로 사용하고있고 경북 서산지방에서 피부질환 치료에 사용하기도 한다.<sup>6,7)</sup>

식용으로는 이른봄에 참죽나무 숲이 돌아 날때 붉은 색을 띄고 매우아름다우며 맛과 향과 색이 조화를 이루어 귀한 산채로 이용한다. 또한 참죽부각등은 절에서 즐겨 만드는 고급요리이기도 하다.<sup>8)</sup>

참죽나무 잎은 한방 및 민간에서 약재로 취급되며 어린잎은 식용으로도 사용되고 있으나 이의 화학성분에 대한 본격적 연구는 수행되어 있지 않다. 이에 저자 등은 성분연구를 실시하여 7종의 phenolic 화합물들을 분리, 그 구조를 동정하였기에 보고하고자 한다.

<sup>#</sup>본 논문에 관한 문의는 이 저자에게로

### 실험 방법

**실험재료**—참죽나무 잎은 91년 5월 13일 경남 산청군 생초면에서 채집하여 감정한 후 음건 세절하여 사용하였으며, 표본은 순천대 한약자원학과 생약표본실에 보관중이다.

**시약 및 기기**—용매는 특급 및 1급 시약을, column chromatography용 silica gel은 Kiesel gel 60 (70~230 mesh, Merck, Art 7734), sephadex LH-20(Farumasia)을, thin layer chromatography는 precoated kieselgel 60 F<sub>254</sub> (Merck, No.5735) 및 cellulose (Merck, No.5577)를 사용하였다. 용점은 Perkin-Elmer Electrothermal Digital MP apparatus 를 사용하였고, IR spectrum은 Hitachi 270-50 을 사용하여 KBr disk법으로, UV spectrum은 Shimadzu Mps-50L spectrophotometer, NMR spectrum은 Brucker AM 200 spectrometer, 용매는 DMSO-d<sub>6</sub>, 내부표준물질은 TMS를 사용하여 측정하였다.

**추출 및 분리**—음건세절한 참죽나무 잎(1.44 Kg)에 메타놀(MeOH)을 가하여 수욕상에서 3시간동안 환류 냉각하면서 추출하였으며 이의 3회 추출분을 모아 rotary evaporator로 용매를 제거하여 MeOH 엑스 340 g을 얻었다. MeOH 엑스는 10% MeOH 로 녹여 잔사를 제거한 후 용매의 극성을 증가시킨 계통 분획법에 의해 크로로포름(CHCl<sub>3</sub>), 초산에틸(EtOAc), 부타놀(n-BuOH) 및 물(H<sub>2</sub>O) 분획분을 얻었다. 이중 EtOAc분획분 30g을 silica gel 35g에 흡착시키고 CHCl<sub>3</sub>으로 충전한 silica gel column의 상층에 넣은 후 CHCl<sub>3</sub>-MeOH-H<sub>2</sub>O(50 : 10 : 10, 하층), CHCl<sub>3</sub>-MeOH-H<sub>2</sub>O(25 : 8 : 5, 하층) 및 CHCl<sub>3</sub>-MeOH-H<sub>2</sub>O(70 : 30 : 10, 하층)의 용매로 용출시켜 화합물 A(1), B, C(4), D(5) 및 E(6)을 각각 분리하였다. 화합물 B는 spectral data에 의해 혼합물인 것으로 확인되어 sephadex LH-20 column으로 10% MeOH 용매를 이용하여 다시 chromatography를 실시한 결과 화합물 B-1(2), 화합물 B-2(3)를 분리하였다. 그리고 n-BuOH 분획분으로 부터는 CHCl<sub>3</sub>-MeOH-H<sub>2</sub>O(65 : 35 : 10, 하층)을 용출용매로 silica gel column chromatography를 실시하여 화합물 E(6) 및 F(7) 를 분리하였다.

**화합물 1**—mp 276~277°C

FeCl<sub>3</sub>, Mg-HCl test; positive

IR  $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$  (cm<sup>-1</sup>): 3334(-OH), 1665( $\alpha$ ,  $\beta$ -unsaturated ketone), 1623, 1575, 1515(aromatic C=C), 1386, 1317, 1251, 1227

UV; Table I

<sup>1</sup>H-NMR(DMSO-d<sub>6</sub>, 200 MHz); Table II

<sup>13</sup>C-NMR(DMSO-d<sub>6</sub>, 50.3 MHz); Table III

**화합물 2**—mp 196~198°C

IR  $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$  (cm<sup>-1</sup>): 3376(-OH), 1690(-COO), 1551, 1458, 1347

<sup>1</sup>H-NMR(DMSO-d<sub>6</sub>, 200 MHz)  $\delta$ ; 6.93(2H, S, H-2&6), 3.73(3H, S, COOCH<sub>3</sub>)

<sup>13</sup>C-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 50.3 MHz)  $\delta$ ; 163.3(C-7), 145.6(C-3&5), 138.4(C-4), 119.3(C-1), 108.5(C-2&6), 51.5(COOCH<sub>3</sub>) [gallic acid 표준품<sup>9)</sup>  $\delta$ ; 167.8(C-7), 145.6(C-3&5), 138.2(C-4), 120.8(C-1), 109.0(C-2&6)]

**화합물 3**—mp 311~313°C

FeCl<sub>3</sub>, Mg-HCl test; positive

IR  $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$  (cm<sup>-1</sup>): 3310(-OH), 1662( $\alpha$ ,  $\beta$ -unsaturated ketone), 1617, 1563, 1518(aromatic C=C), 1365, 1323

**Table I**—UV spectral data for compounds 1 and 3~7 ( $\lambda_{\max}$ , nm)

Solvent	1	3	4	5	6	7
MeOH	267	274	265	272	257	273
	367	370	344	350	358	358
+ NaOMe	276	318	274	277	273	277
	407	410	325	394	329	329
			388		396	409
+ AlCl <sub>3</sub>	271	293	274	278	276	278
	307	456	304	427	436	440
	353		348			
	424		397			
+ AlCl <sub>3</sub> + HCl	270	274	275	277	270	278
	351	426	301	351	364	299
	423		342	396	402	368
			396			401
+ NaOAc	272	294	271	277	269	278
	310	383	360	326	380	324
	374			362		383
				378		
+ NaOAc+ H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	267	298	266	277	262	276
	367	386	348	365	380	379
				377		

UV; Table I

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 200 MHz); Table II

$^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 50.3 MHz); Table III

**화합물 4**—mp 174~178°C

$\text{FeCl}_3$ , Mg-HCl, Molisch test; positive

IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ); 3420(broad, sugar-OH, phenolic OH), 1662( $\alpha$ ,  $\beta$ -unsaturated ketone), 1614, 1509, 1449(aromatic C=C), 1176, 1086 (glycosidic C-O)

UV; Table I

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 200 MHz); Table II

$^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 50.3 MHz); Table III

**화합물 5**—mp 180~182°C

$\text{FeCl}_3$ , Mg-HCl, Molisch test; positive

IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ); 3420(-OH), 1662( $\alpha$ ,  $\beta$ -unsaturated ketone), 1628, 1569, 1509, 1449(aromatic C=C), 1146, 1062, 1008(glycosidic C-O)

UV; Table I

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 200 MHz); Table II

$^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 50.3 MHz); Table III

**화합물 6**—mp 236~238°C

$\text{FeCl}_3$ , Mg-HCl, Molisch test; positive

IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ); 3344(-OH), 1665( $\alpha$ ,  $\beta$ -unsaturated ketone), 1611, 1515, 1497(aromatic C=C), 1197, 1056, 1014(glycosidic C-O) UV; Table I

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 200 MHz); Table II

$^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 50.3 MHz); Table III

**화합물 7**—mp 186~188°C

$\text{FeCl}_3$ , Mg-HCl, Molisch test; positive

IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ); 3424(OH), 1656( $\alpha$ ,  $\beta$ -unsaturated ketone), 1608, 1512, 1464(aromatic C=C), 1128, 1080(glycosidic C-O)

UV; Table I

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 200 MHz); Table II

$^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 50.3 MHz); Table III

**산가수분해**—화합물 4(30 mg), 5(50 mg), 6(30 mg) 그리고 7(50 mg)를 각각 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  30 ml로 수욕상에서 환류냉각시키면서 5시간동안 가열, 가수분해한 후 EtOAc에 이행시켜 용매를 유거한 잔사를 MeOH로

**Table II**— $^1\text{H-NMR}$  spectral data for compounds 1 and 3~7 in DMSO- $d_6$

proton	1	3	4	5	6	7
H-6	6.18, d (2.0)	6.18, d (2.0)	6.19, d (2.0)	6.20, d (1.9)	6.18, d (1.96)	6.19, d (2.0)
H-8	6.43, d (2.0)	6.40, d (2.0)	6.39, d (2.0)	6.38, d (1.9)	6.39, d (1.96)	6.38, d (2.0)
H-2'	8.03, d (9.9)	7.55, d (2.2)	7.74, d (8.7)	7.29, d (2.1)	7.56, d (2.0)	7.52, d (1.9)
H-3'	6.91, d (9.9)		6.90, d (8.7)			
H-5'	6.91, d (9.9)	6.88, d (8.6)	6.90, d (8.7)	6.86, d (8.2)	6.83, d (9.0)	6.83, d (9.0)
H-6'	8.03, d (9.9)	7.56, dd (2.2&8.6)	7.74, d (8.7)	7.26, dd (2.1&8.2)	7.57, dd (2.0&9.0)	7.53, dd (1.9&9.0)
C <sub>5</sub> -OH	12.46, s	12.46, s	12.61, s	12.64, s	12.63, s	12.05, s
H-1''			5.29, d (1.18)	5.24, d (1.4)	5.45, d (7.30)	5.33, d (6.98)
H-1'''						4.37, s
Rha-CH <sub>3</sub>			0.79, d (5.4)	0.81, d (5.6)		0.94 (6.06)

**Table III**—<sup>13</sup>C-NMR spectral data for compounds 1 and 3~7 in DMSO-d<sub>6</sub>

Carbon No	1	3	4	5	6	7
C- 2	146.8	146.9	157.2	157.3	156.3	156.5
3	135.6	135.7	134.2	134.2	133.3	133.3
4	175.9	175.8	177.7	177.7	177.4	177.3
5	160.6	160.7	161.3	161.3	161.2	161.2
6	98.2	98.2	98.8	98.7	98.6	98.7
7	163.8	163.9	164.3	164.2	164.1	164.2
8	93.4	93.3	93.8	93.6	93.5	93.6
9	156.1	156.1	156.5	156.4	156.3	156.4
10	103.0	103.0	104.1	104.1	104.0	104.0
1'	121.6	121.9	120.6	120.7	121.6	121.1
2'	129.5	115.1	130.6	115.9	115.2	115.2
3'	115.4	145.0	115.4	145.2	144.8	144.7
4'	159.1	147.7	160.0	148.4	148.4	148.4
5'	115.4	115.6	115.4	115.9	116.2	116.3
6'	129.5	120.0	130.6	121.1	121.6	121.5
1''			101.8	101.8	100.9	101.2
2''			70.1	70.1	74.1	74.0
3''			70.4	70.4	76.5	76.4
4''			71.2	71.2	70.0	70.5
5''			70.6	70.6	77.5	75.9
6''			17.4	17.4	61.0	67.0
1'''						100.7
2'''						70.3
3'''						70.0
4'''						71.8
5'''						68.2
6'''						17.9

재결정하여 aglycone을 얻었고, 이 aglycone들은 표준품과 대조(mmp, TLC 및 UV)에 의해 화합물 4에서는 kaempferol, 화합물 5, 6 및 7에서는 quercetin임을 확인하였다. 한편 수층은 BaCO<sub>3</sub>로 중화시키고 여과한 후 농축하여 TLC를 실시한 결과 화합물 4 및 5에서는 L-rhamnose, 6에서는 D-glucose, 그리고 화합물 7에서는 L-rhamnose 와 D-glucose가 검출되었다.

### 실험 결과 및 고찰

화합물 1과 3은 TLC, UV, <sup>1</sup>H-NMR 및 <sup>13</sup>C-NMR spectrum분석과 표준품과의 비교에 의해 각각 kaem-

pferol과 quercetin으로 확인하였다.

화합물 2는 정성반응 및 IR spectrum에서 hydroxyl기와 carbonyl기가 나타나는 aromatic 화합물임을 암시하였다. <sup>1</sup>H-NMR spectrum에서 δ6.93에서 2H (galloyl-H) 및 δ3.73에서 3H분 (COOCH<sub>3</sub>)의 singlet signal과 <sup>13</sup>C-NMR spectrum의 δ51.5 (CH<sub>3</sub>O) peak 관찰에서 gallic acid에 1몰의 methyl기가 결합하고 있는 화합물임을 추정하였다. <sup>13</sup>C-NMR spectrum 분석에서 δ199.3(C-1), 108.5(C-2), 145.6(C-3), 138.4(C-4), 145.6(C-5), 108.5(C-6)의 signal이 gallic acid 표준품<sup>9)</sup>을 같은 용매로 측정한 data와 일치하고 carbonyl기의 δ166.3 피크가 표준품 gallic acid와의 비교에서 1.5 ppm 저자장 이동함으로써 methyl기가 산에 결합하고 있는 methyl gallate로 확정하였다.

화합물 4, 5, 6 및 7는 FeCl<sub>3</sub>, Mg/HCl 및 Molisch반응에서 양성반응과 IR spectrum에 의한 hydroxyl기, unsaturated C=O, glycosidic C-O의 band관측 등으로 flavonol glycoside임을 암시하고 있다. 이 화합물들을 산 가수분해 하였을때 aglycone부분은 화합물 4로부터 kaempferol, 5, 6 및 7은 quercetin임을 각종 spectrum data분석과 표준품과의 직접 비교에 의해 동정하였다. 당 부분은 화합물 4, 5로 부터는 rhamnose, 6은 glucose, 7로 부터는 glucose, rhamnose의 혼합물임을 표준품과의 TLC비교에 의해 확인하였다. 또한 당의 결합위치는 여러 shift reagent에 의한 UV spectra 검토<sup>10)</sup>에서 flavonol의 C-3위치에 당이 결합되어 있음을 알 수 있으며, 이들 화합물들의 <sup>13</sup>C-NMR data 분석에서도 이러한 사실을 뒷받침하여 주고 있다. 그러므로 화합물 4, 5, 6은 이들의 <sup>1</sup>H-NMR 및 <sup>13</sup>C-NMR spectrum을 종합하여 볼때 각각 kaempferol 3-O-α-L-rhamnopyranoside(afzelin), quercetin 3-O-α-L-rhamnopyranoside(quercitrin), quercetin 3-O-β-D-glucopyranoside(isoquercitrin)으로 동정하였으며, 문헌치<sup>11)</sup>의 <sup>13</sup>C-NMR data와도 잘 일치하였다.

화합물 7의 당부분은 <sup>1</sup>H-NMR spectrum에서 δ5.33, 4.37에서 2몰의 anomeric proton이 관측되며, 이중 glucose의 coupling constant는 6.98 Hz로서 β-configuration를 하고 있음을 알 수 있다.

<sup>13</sup>C-NMR spectrum에서 δ67.0에 나타난 glucose의 C-6 peak는 quercetin 3-O-β-D-glucopyranose와의 비교에서 6 ppm 저자장 이동한 것으로 보아 이 위

치에 rhamnose의 anomeric carbon이 결합하고 있는 rutinose임을 알 수 있다. 따라서 UV,  $^1\text{H-NMR}$  및  $^{13}\text{C-NMR}$  spectrum을 종합하여 볼 때 화합물 7은 quercetin 3-O- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl(1-6)  $\beta$ -D-glucopyranoside (rutin)으로 결정하였다.

이 화합물들은 참죽나무 잎에서 처음으로 분리된 화합물들이다. 이중 화합물 5는 column chromatography를 행하지 않고서 용매의 계통분획중에서 많은 양의 결정으로 석출되었으며 이 결정은 MeOH에 의한 재결정으로서 순수한 quercitrin을 쉽게 얻을 수 있었다. 따라서 참죽나무 잎은 quercitrin의 자원식물로서 개발 가능성을 암시하고 있다고 사료된다.

## 결 론

참죽나무 잎중에 존재하는 Phenol성 화합물들을 분리하기 위하여 MeOH추출물을 계통분획한 EtOAc 엑스 및 n-BuOH엑스를 silica gel 및 sephadex LH-20 column chromatography로 분리하여 7종의 화합물을 얻었다. IR, UV,  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$  등의 분석을 행하여 화학구조를 밝힌 결과 이들 화합물은 각각 kaempferol, methyl gallate, quercetin, kaempferol 3-O- $\alpha$ -L-rhamnopyranoside(afzelin), quercetin 3-O- $\alpha$ -L-rhamnopyranoside(quercitrin), quercetin 3-O- $\beta$ -D-glucopyranoside(isoquercitrin) 및 quercetin 3-O- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl(1-6)  $\beta$ -D-glucopyranoside (rutin)으로 각각 결정하였다.

## 감사의 말씀

이 연구는 한국과학재단 연구비 지원(과제번호 :

931-0600-015-2)에 의한 결과의 일부이며 저자중 박종철은 이에 깊이 감사드립니다.

또한 귀중한 gallic acid 표준품을 제공해 주신 한국화학연구소 이 승호 박사님께 감사드립니다.

## 문 헌

- 1) 이창복: 대한식물도감, 향문사, p. 506 (1989).
- 2) 조무연: 원색한국수목도감, 아카데미서적, p. 284 (1989).
- 3) 정보섭, 신민교: 도해향약대사전(식물편), 영림사, p. 771-773 (1990).
- 4) 김재길: 원색천연약물대사전(상), 남산당, p. 346 (1984).
- 5) 강소신의학원: 중약대사전, 소학관, 3717 (1985).
- 6) 문화방송: 한국민간요법대전, 금박출판사, 서울 p. 87 (1987).
- 7) Lee, S. J.: Korea Folk Medicine, Seoul Nat'l. Univ., p. 90 (1966).
- 8) 최영진: 산나물 재배와 이용법, 오성출판사, 서울 p. 206 (1992).
- 9) 안병태, 이상철, 박용량, 이승호, 노재섭, 유응걸: Euphorbia ebracteolata에 대한 생약학적연구(II), 생약학회지 **23**, 211-217 (1992).
- 10) Mabry, T. J., K. R. Markham and M. B. Thomas: The Systematic Identification of Flavonoid, Springer, N. Y., p. 28-223 (1970).
- 11) Markham, K. R., B. Ternai, R. Stanley, K. Geiger and T. J. Mabry: Carbon-13 nmr study of flavonoids-III, Naturally occurring flavonoid glycosides and their acylated derivatives. *Tetrahedron*, **34**, 1389-1397 (1978).