

## 상수리나무(*Quercus acutissima*)와 굴참나무(*Quercus variabilis*) 수피의 추출성분<sup>1</sup>

김진규<sup>2</sup>, 이상극<sup>2</sup>, 함연호<sup>3</sup>, 배영수<sup>2</sup>

### Extractives from the barks of *Quercus acutissima* and *Quercus variabilis*<sup>1</sup>

Jin-kyu Kim<sup>2</sup>, Sang-keug Lee<sup>2</sup>, Yeon-Ho Ham<sup>3</sup> and Young-Soo Bae<sup>2</sup>

#### 요약

참나무속 상수리나무와 굴참나무 수피를 채취하여 아세톤-물(7:3, v/v) 혼합용액으로 추출하고 유기용매를 제거한 후 hexane, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, EtOAc 및 수용성으로 분획하여 동결건조하였다. 두 수종의 EtOAc용성 분획물은 MeOH 수용액 및 EtOH-hexane 혼합용액을 사용하여 Sephadex LH-20 칼럼크로마토그래피를 수행하였다. 단리된 화합물의 구조는 <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C 및 2D-NMR spectrum으로 구조를 구명하였다. 화합물의 분자량은 FAB-MS로 측정하였다. 굴참나무에서는 (+)-catechin, caffeic acid, taxifolin-3-O-β-D-glucopyranoside를 단리하였으며 상수리나무에서는 (+)-catechin, (+)-gallocatechin, gallic acid, taxifolin-3-O-β-D-glucopyranoside를 단리하였다.

#### ABSTRACT

The barks of oak trees (*Quercus acutissima* and *Quercus variabilis*) were collected, extracted with acetone-H<sub>2</sub>O (7:3, v/v), fractionated with hexane, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, EtOAc and H<sub>2</sub>O, then freeze dried to give dark brown powder. The EtOAc soluble mixtures of the trees were chromatographed on a Sephadex LH-20 column using a series of aqueous methanol and ethanol-hexane mixture as eluents.

The structures of isolated compounds were characterized by <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, and 2D-NMR spectroscopy and molecular weights were determined by FAB-MS spectra.

1. 접수 2002년 5월 28일 Received on May 28, 2002
2. 강원대학교 산림과학대학 College of Forest Science, Kangwon National university, Chunchon 200-701
3. 강원도 산림개발연구원 Forest Research Institute of Kangwon Province, Chunchon 200-140

The isolated compounds from *Quercus acutissima* were (+)-catechin, (+)-gallocatechin, gallic acid and taxifolin-3-O- $\beta$ -D-glucopyranoside and the compounds from *Quercus variabilis* (+)-catechin, caffeic acid and taxifolin-3-O- $\beta$ -D-glucopyranoside.

**Keywords:** extractives, bark, column chromatography, *Quercus acutissima*, *Quercus variabilis* ethylacetate soluble

## 서론

참나무류는 세계적으로 6속 600여종이 있으며 아열대에서 온대에 이르는 지역에 분포하는데 우리나라에는 4속 15종이 분포하며 수종간의 교잡이 매우 활발하여 많은 변종이 출현하고 따라서 수종간 식별도 상당히 어려운 수목이다. 또한, 우리나라 전체 산림 축적량의 약 27%<sup>12)</sup>를 차지하며 비중이 높고 재질이 단단하고 강도가 높아서 목재로서의 가치가 크고 무늬가 아름다워 장식용 목질 제품으로 많이 사용되어왔다<sup>10)</sup>. 하지만 참나무류의 효율적 이용을 위한 연구의 대부분은 물리·해부학적 특성<sup>12)</sup>과 기초적인 화학적 조성에 관한 연구 등에 국한되어 왔으며 최근엔 숯 제조과정에서 발생하는 참나무 목초액에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 김(2000)<sup>9)</sup> 등은 떡갈나무 추출물의 항균활성 및 항산화활성에 대해 보고한 바 있으나 국내산 참나무류의 화학적 이용에 있어 가장 기초적인 추출성분에 대한 연구는 아직 보고된 바 없다.

따라서 본 연구에서는 국내에 널리 분포되어 있는 참나무 아속의 대표적 수종인 상수리나무, 굴참나무, 졸참나무, 갈참나무, 떡갈나무의 수피부를 대상으로 추출성분을 구명하고 단리 화합물의 수종간 상호 연관성과 분류학적 연계성을 조사하고 추출성분에 대한 다양한 생리활성 시험을 수행하여 장래 이 수종들을 응용할 수 있는 자료를 얻고자 하였으며 먼저 코르크층이 발달한 상수리나무와 굴참나무 수피의 EtOAc 분획물을 대상으로 추출성분을 탐색하여 얻어진 결과의 일부를 보고 하고자

한다.

## 재료 및 실험방법

### 2.1 공시재료

본 실험에 사용된 상수리나무(*Quercus acutissima* CARRUTH)와 굴참나무(*Quercus variabilis* BLUME)의 수피부는 각각 2000년 7월과 8월에 강원대학교 연습림에서 벌채후 박피하여 실험실에서 2주간 건조하여 추출재료로 사용하였으며 수령은 각각 27년생과 24년생이었다.

### 2.2 추출물의 분획

기건된 상수리나무 수피와 굴참나무 수피 분말 5.0 kg을 각각 20 l의 유리용기에 넣고 아세톤-물(7:3, v/v)의 혼합용액에 침지하여 실험실에서 약 5일간 추출하였으며 충분한 양의 추출물을 얻기 위하여 3회 반복하여 추출하였으며 얻어진 추출액은 감압 농축하여 유기용매를 제거하였다.

농축된 추출물은 분획할때기 상에서 hexane, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, EtOAc, H<sub>2</sub>O로 분획하여 농축한 후 동결건조하여 분말로 제조하였다. 분말로 얻어진 상수리나무 수피의 hexane용성은 7.07 g, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>용성 5.09 g, EtOAc용성 47.67 g, H<sub>2</sub>O용성 192.15 g을 얻었으며 굴참나무 수피는 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>용성 8.48 g, EtOAc용성 29.13 g, H<sub>2</sub>O용성 66.81 g을 얻었다.

## 2.4 추출물의 단리

두 수종의 에틸아세테이트용성(EtOAc) 분획물로부터 순수한 단일 화합물을 단리하기 위하여 칼럼 크로마토그래피를 실시하였으며 충전물질로는 Sephadex LH-20을 사용하였다.

용리용매는 메탄올-물(1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 5:1, v/v) 혼합용액과 에탄올-헥산(2:1, 4:1, 3:1, v/v)의 혼합용액을 사용하여 칼럼크로마토그래피(Column Chromatography)를 실시하였다. 칼럼에서 충전물질을 통과하여 떨어지는 용출액은 fraction collector (Gilson FC 204)를 이용하여 순차적으로 시험관에 받았으며 칼럼의 고정상이 무색에 가까워지면 아세톤-물(1:1, v/v) 혼합액으로 칼럼을 세척하였다. 분리된 물질들의 순도를 확인하기 위해 박층크로마토그래피(TLC)를 실시하였다. TLC는 Merck사의 DC-Plastikfolien cellulose F (Art.5565) 셀룰로오스 plate를 사용하였으며 전개용매는 TBA (*t*-butanol-acetic acid-water, 3:1:1, v/v/v, solvent A)와 6% acetic acid (solvent B)를 사용하였다. TLC상에 전개된 화합물은 UV 램프(254 nm, 354 nm)에서 화합물을 확인한 후 vanillin-HCl-EtOH (60:0.15:6, v/v/v) 발색제를 분무하고 가열 건조한 후 반응하는 색을 관찰 하여 화학적 이동값( $R_f$ )을 구하였다.

상수리나무 수피 EtOAc용성 분획 37.00 g을 메탄올-물(5:1, v/v) 혼합용액으로 3개의 fraction으로 분리하여 SSE-1 (4.75 g), SSE-2 (22.97 g), SSE-3 (6.77 g)을 얻었으며 세 번째 fraction을 재크로마토그래피를 수행하여 (+)-catechin (171 mg), gallic acid (60 mg), (+)-gallocatechin (90 mg)을 단리하였으며 두 번째 fraction에서 taxifolin-3-O- $\beta$ -D-glucopyranoside (544 mg)을 단리하였다.

또한, 굴참나무 수피 EtOAc용성 분획은 메탄올-물(1:1, v/v) 혼합용액으로 4개의 fraction으로 분리하여 COE1 (162 mg), COE2 (9.98 g), COE3 (5.32 g), COE4 (1.85 g), COE5

(10.7 g)을 얻었으며 COE-3과 4 fraction을 재크로마토그래피를 수행하여, (+)-catechin (171 mg), caffeic acid (17 mg), taxifolin-3-O- $\beta$ -D-glucopyranoside (50 mg)을 단리하였다.

## 2.6 추출물의 구조분석

단리한 화합물은 강원대학교 공동실험실습관의 Bruker DTX 400 MHz NMR의  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$  및 HETCOR 스펙트럼을 서로 비교 분석하여 구조를 구명하였으며 methanol- $d_4$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )와 acetone- $d_6$  ( $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ )를 분석용매로 사용하였다. 단리한 화합물은 Micromass사의 Autospec M363 질량분석기의 FAB-MS data를 이용하여 분자량을 측정하였다.

## 2.6 화합물의 단리

### 2.6.1 화합물 I: (+)-catechin

상수리나무 수피의 SSE-3 (6.77 g)을 에탄올-헥산(4:1, v/v) 혼합액으로 칼럼크로마토그래피를 실시하여 4개의 fraction으로 분리한 후 두 번째 fraction에서 (+)-catechin (171 mg)을 단리하였다.

또한, 굴참나무 수피의 COE-42 (1.51 g)를 에탄올-헥산(3:1, v/v) 혼합액으로 칼럼크로마토그래피를 실시하여 5개의 fraction으로 분리하여 네 번째 fraction에서 (+)-catechin (321 mg)을 단리하였다.

$R_f$  : 0.52 (solvent A) 및 0.40 (solvent B).  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\delta$ ,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ) : 2.50 (1H, *dd*,  $J=8.1, 16.1$  Hz,  $H_{ax-4}$ ), 2.84 (1H, *dd*,  $J=5.4, 16.1$  Hz,  $H_{eq-4}$ ), 3.97 (1H, *m*, H-3), 4.56 (1H, *d*,  $J=7.5$  Hz, H-2), 5.85 (1H, *d*,  $J=2.2$  Hz, H-6), 5.92 (1H, *d*,  $J=2.3$  Hz, H-8), 6.71 (1H, *dd*,  $J=1.9, 8.1$  Hz H-6'), 6.76 (1H, *d*,  $J=8.0$  Hz, H-5'), 6.83 (1H, *d*,  $J=1.8$ Hz, H-2').

### 2.6.2 화합물 II: (+)-gallocatechin

상수리나무의 SSE-3 (6.77 g)을 용리용매 에탄올-헥산(4:1, v/v) 혼합액으로 칼럼크로마토그래피를 실시하여 4개의 fraction으로 분리하였고 그중 세 번째 fraction에서 (+)-gallocatechin (90 mg)을 단리하였다.

$R_f$  : 0.33 (solvent A) 및 0.36 (solvent B).  
 $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\delta$ ,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ) : 2.49 (1H, *dd*,  $J=7.8$ , 16.1 Hz,  $\text{H}_{\text{ax-4}}$ ), 2.80 (1H, *dd*,  $J=5.3$ , 16.1 Hz,  $\text{H}_{\text{eq-4}}$ ), 3.96 (1H, *m*, H-3), 4.52 (1H, *d*,  $J=7.1$  Hz, H-2), 5.85 (1H, *d*,  $J=2.2$  Hz, H-8), 5.92 (1H, *d*,  $J=2.3$  Hz, H-6), 6.40 (2H, *s*, H-2',6').  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\delta$ ,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ) : 28.35 (C-4), 69.02 (C-3), 83.11 (C-2), 95.80 (C-8), 96.55 (C-6), 101.00 (C-10), 107.47 (C-2',6'), 131.83 (C-1'), 134.27 (C-4'), 147.12 (C-3',5'), 157.09 (C-9), 157.86 (C-5), 158.07 (C-7).

### 2.6.3 화합물 III: (+)-gallic acid

상수리나무의 SSE 3 (6.77 g) fraction을 에탄올-헥산(4:1, v/v) 혼합액으로 칼럼크로마토그래피를 실시하여 4개의 fraction으로 분리하였고 그중 첫 번째 fraction에서 gallic acid (60 mg)를 단리하였다.

$R_f$  : 0.52 (solvent A) 및 0.42 (solvent B).  
 $\text{FAB-MS } m/z$   $[\text{M}+\text{H}]^+ = 171$ .  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\delta$ ,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ) : 7.07 (1H, *s*, H-2, H-6).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\delta$ ,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ) : 109.35 (C-2,6), 120.96 (C-1), 138.58 (C-4), 145.36 (C-3,5), 169.43 (acid C=O).

### 2.6.4 화합물 IV: caffeic acid

굴참나무 수피의 COE 423 (196 mg) fraction을 메탄올-물(1:2, v/v) 혼합액으로 1 시간 정도 정치한 후 재결정법을 이용하여 caffeic acid (17 mg)를 단리하였다.

$R_f$  : 0.73 (solvent A) 및 0.15 (solvent B).  
 $\text{FAB-MS } m/z$   $[\text{M}+\text{H}]^+ = 171$ .  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\delta$ ,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ) : 6.27 (1H, *d*,  $J=15.7$  Hz, H-8), 6.87 (1H, *d*,  $J=8.1$  Hz, H-5), 7.03 (1H, *dd*,  $J=1.9$ , 8.1 Hz, H-6), 7.17 (1H, *d*,  $J=1.9$  Hz, H-2), 7.54 (1H, *d*,  $J=15.9$  Hz, H-7).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\delta$ ,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ) : 115.42 (C-2), 116.15 (C-8), 116.71 (C-5), 122.87 (C-6), 127.97 (C-1), 146.36 (C-7), 146.74 (C-3), 149.16 (C-4), 168.86 (acid C=O).

### 2.6.5 화합물 V:

#### taxifolin-3-O- $\beta$ -D-glucopyranoside

COE-32324 (766 mg) fraction을 메탄올-물(1:3, v/v) 혼합액으로 칼럼크로마토그래피를 실시하여 3개의 fraction으로 분리하여 두 번째 fraction에서 taxifolin-3-O- $\beta$ -D-glucopyranoside (50 mg)를 단리하였으며 또한, 이 화합물은 상수리나무의 SSE-2222 fraction을 메탄올-물(1:2, v/v) 혼합액으로 칼럼크로마토그래피를 수행하여 두 번째 fraction에서 544 mg을 단리하였다.

$R_f$  : 0.61 (solvent A) 및 0.53 (solvent B).  
 $\text{FAB-MS } m/z$   $[\text{M}+\text{H}]^+ = 467$ ,  $[\text{M}+\text{Na}] = 489$ .  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\delta$ ,  $\text{CD}_3\text{ODCD}_3$ ) : 3.17-3.34 (4H, *m*, H-2",3",4",5"), 3.64 (1H, *dd*,  $J=5.7$ , 12.0 Hz,  $\text{H}_{\text{a-6"}}$ ), 3.78 (1H, *dd*,  $J=2.3$ , 12.0 Hz,  $\text{H}_{\text{b-6"}}$ ), 4.13 (1H, *d*,  $J=7.3$  Hz, H-1"), 4.95 (1H, *d*,  $J=8.6$  Hz, H-3), 5.38 (1H, *d*,  $J=8.7$  Hz, H-2), 5.97 (2H, *s*, H-6,8), 6.87 (1H, *brs*, H-5',6'), 7.06 (1H, *s*, H-2').  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\delta$ ,  $\text{CD}_3\text{ODCD}_3$ ) : 62.96 (C-6"), 71.46 (C-4"), 77.44 (C-3), 74.91 (C-2"), 77.83 (C-3"), 78.29 (C-5"), 83.55 (C-2), 96.91 (C-8), 96.98 (C-6), 102.96 (C-1"), 103.08 (C-10), 116.43 (C-2'), 116.84 (C-5'), 121.27 (C-6'), 129.03 (C-1'), 146.65 (C-3'), 147.49 (C-4'), 164.19 (C-9), 164.29 (C-5), 169.35 (C-7), 195.90 (C-4).

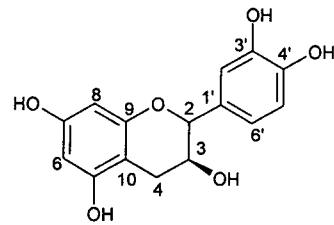
결과 및 고찰

상수리나무와 굴참나무 수피 EtOAc용성 분획에서 7개의 화합물을 단리하여 구조를 구명하였으며 그중 (+)-catechin과 taxifolin-3-O-β-D-glucopyranoside 화합물은 두 수종에서 모두 단리되었으며 화합물 I 과 II는 저자(2001)<sup>8)</sup> 등이 비자나무 잎에서 단리하여 보고한 바 있다.

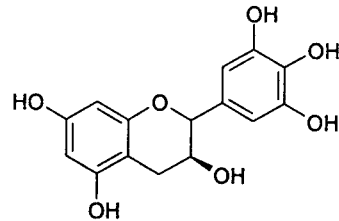
3.1 화합물 III (gallic acid)

상수리나무 수피 에틸아세테이트용성 37 g 을 용리용매 메탄올-물(5:1, v/v) 혼합액으로 3개의 fraction으로 분리한 후 SSE3 (6.77 g)을 에탄올-헥산(4:1, v/v)혼합액으로 크로마토그래피를 실시하여 SSE-31에서 gallic acid (60 mg)를 단리하였다. R<sub>f</sub>는 0.52 (solvent A), 0.40 (solvent B)이었고 발색제에는 반응하지 않았다.

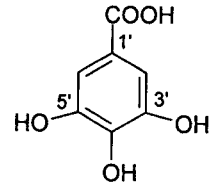
<sup>1</sup>H-NMR spectrum의 δ 7.07에서 singlet으로 나타난 peak는 H-2와 H-6의 피크로 서로 대칭인 두 개의 수소가 하나의 피크로 나타났으며 <sup>13</sup>C-NMR 스펙트럼에서 δ 109.35과 δ 145.36에서 나타난 피크들은 각각 대칭을 이루고 있는 C-2,6과 C-3,5의 피크로 두 개의 탄소가 하나의 피크로 강하게 나타나고 있다. 이러한 peak의 유형은 (+)-gallocatechin의 pyrogallol B환과도 유사한 형태를 나타내고 있다<sup>8,16)</sup>. 또한, δ 169.43에서 carboxyl 기가 나타나고 있다. 이 화합물은 층층나무와 붉나무 수피에서 단리되었으며<sup>14,15)</sup> 또한, 박(1993)<sup>11)</sup> 등이 해당화 지하부에서 분리한 methyl gallate 3-O-β-D-(6'-O-galloyl)-glucopyranoside 화합물의 galloy기와 매우 유사한 값을 나타내고 있어 이들의 data를 서로 비교하여 화합물 III의 구조를 구명하였다. FAB-MS 분석에서도 [M+H]<sup>+</sup> m/z 171로 분자량 170과 일치하였다.



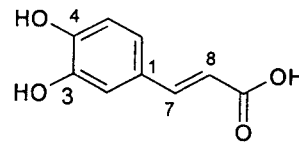
I : (+)-catechin



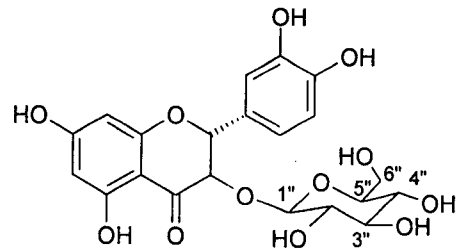
II : (+)-gallocatechin



III : gallic acid



IV : caffeic acid



V : taxifolin-3-O-β-D-glucopyranoside

Fig. 1. Chemical structures of the isolated compounds.

### 3.3 화합물 IV (caffeic acid)

굴참나무 수피 에틸아세테이트용성 28 g을 메탄올-물(1:2, v/v) 혼합액으로 5개의 fraction으로 분리한 후 COE-4 (1.85 g)을 메탄올-물(1:3, v/v) 혼합액으로 2개의 fraction으로 분리하였고 다시 COE-42 (1.51 g)을 에탄올-헥산(3:1, v/v) 혼합액으로 5개의 fraction으로 분리하였다. 그 중 COE-423 (196 mg)을 메탄올-물(1:2, v/v) 혼합용액에 결정이 생겨 1시간 정도 정치시킨후 재결정법을 사용하여 caffeic acid (17 mg)를 단리하였다.  $R_f$ 는 0.73 (solvent A), 0.15 (solvent B)이었고 vanillin-HCl-EtOH의 발색제에 적색으로 반응하였다.

$^1\text{H-NMR}$  스펙트럼에서  $\delta$  7.54와  $\delta$  6.27의 두 doublet 피크는 cinamic acid류의 H-7과 H-8의 이중결합의 전형적인 peak로 coupling constant( $J$ )는 각각  $J=15.7$ 과  $15.9$  Hz로서 Silverstein (1981)<sup>7)</sup> 등은 cis 결합은 6~12Hz, trans 결합은 12~18 Hz의 값을 갖는다고 보고하였다. 따라서 두 수소가 서로 trans 형태로 결합된 구조로 구명하였다.

$\delta$  6.86에서 나타난 doublet은  $J=8.1$  Hz로서 H-5의 피크로 이웃한 H-6과 ortho coupling을 하고 있음을 나타내고  $\delta$  7.03의 doublet 피크들은  $J=1.9$  Hz와  $8.1$  Hz로서 H-6이 H-5와 H-2 두 수소와 각각 meta, ortho coupling을 하고 있으며 H-2의 수소는  $\delta$  7.17 doublet으로 나타났으며 coupling 값은  $1.9$  Hz였다. 이상에서 살펴본 화합물 IV는 catechol 구조의 특징적인 chemical shift를 나타내고 있다<sup>8,13,16)</sup>. 또한, 이 화합물의 C-3의 위치에  $\text{OCH}_3$ 가 치환되어 있는 ferulic acid와도 매우 유사한 형태의 피크를 보여주고 있다<sup>6)</sup>.

$^{13}\text{C-NMR}$  스펙트럼에서는 이중결합을 이루는 C-7과 C-8은 각각  $\delta$  146.36과  $\delta$  116.15에서 전형적인 cinnamic acid의 피크를 보여주고 있으며 현사시나무와 버드나무 수피의 EtOAc

용성 분획에서 단리된 *p*-coumaric acid의 data<sup>16)</sup>와도 매우 유사한 피크를 나타내고 있다. 또한  $\delta$  168.86의 피크는 carbonyl기를 지니는 C-9의 peak를 나타낸다. 이 화합물은 항바이러스, 항산화, 항균활성등 약리효능이 뛰어난 것으로 알려져 있다<sup>2)</sup>.

### 3.5 화합물 V :

#### (taxifolin-3-O- $\beta$ -D-glucopyranoside)

굴참나무의 COE-32324 (766 mg) fraction을 메탄올-물(1:3, v/v) 혼합액으로 3개의 fraction으로 분리하여 두 번째 fraction에서 taxifolin-3-O- $\beta$ -D-glucopyranoside (50 mg)을 단리하였으며 상수리나무 SSE-2222 fraction을 메탄올-물(1:2, v/v)로 분리하여 두 번째 fraction에서도 화합물 V 554 mg을 단리하였다.  $R_f$ 는 0.61 (solvent A), 0.53 (solvent B)이었고 발색제에 적색으로 반응하였다.

화합물 V의 aglycone은 taxifolin으로서  $^1\text{H-NMR}$ 과  $^{13}\text{C-NMR}$  스펙트럼을 비교하면 B 환은 거의 동일한 피크형태를 보여주고 있으나 glucose가 결합된 C환이 많은 차이를 나타내고 있다<sup>13,16)</sup>.

$^1\text{H-NMR}$  스펙트럼에서  $\delta$  3.17~3.78의 signal은 glucose의 H-2"~6"의 피크들을 나타내고 있고  $^{13}\text{C-NMR}$  스펙트럼에서는  $\delta$  74.91, 77.83, 71.46, 78.29과 62.96에서 C-2"~6"의 피크들이 나타나고 있으며 전형적인  $\beta$ -D-glucopyranose의 피크 형태를 보여준다.  $^1\text{H-NMR}$  스펙트럼에서  $\delta$  4.13의 doublet은 glucose의 H-1"을 나타내며  $J=7.3$  Hz로  $\beta$  결합<sup>3)</sup>하고 있음을 알 수 있다.  $^{13}\text{C-NMR}$  스펙트럼에서  $\delta$  103.08은 C-1" signal을 나타내고 있으므로  $\beta$ -D-glucopyranose의 C-1"이 acetal 결합되어 있음을 알 수 있다.

H-2와 H-3은  $\delta$  5.38과  $\delta$  4.95에서 doublet으로  $J=8.68, 8.64$  Hz로 두 수소가 서로 trans 형태를 취하고 있음을 알 수 있으며 현사시나무 수피에서 단리된 taxifolin과 비교<sup>16)</sup>해서 화

합물 V는 glucose의 영향으로 H-2는 0.59 ppm, H-3은 glucose의 영향으로 0.44 ppm downfield 되었다. <sup>13</sup>C-NMR 스펙트럼 상에서 C-3은 δ 77.44에서 나타났으며 taxifolin과 비교해서 3.6 ppm downfield 되었다. <sup>13</sup>C-NMR 스펙트럼에서 이(2001)<sup>13)</sup> 등이 산벚나무에서 단리한 taxifolin의 C-2, 3, 4의 chemical shift 가 각각 δ85.11, δ 73.66, δ198.37인 반면에 화합물 V의 값은 각각 δ83.55, δ 77.44 (C-3), δ 195.90으로 C-2, 4는 1.56 ppm, 2.47 ppm upfield 되었으며 C-3은 3.78 ppm downfield 되었다. HETCOR 스펙트럼으로 C-3 (δ 77.44), C-2" (δ 74.91), C-1" (δ 102.96), C-10 (δ 103.08)의 chemical shift를 구명하였다.

Agrawal (1989)<sup>1)</sup>은 C-3에 glucose가 ether 결합하면 C-3은 약 3.5 ppm downfield되고 C-4와 2는 1.5~5 ppm 정도 upfield 한다고 보고한 바 있다. 또한, Ishimaru (1988)<sup>5)</sup> 등이 굴참나무 수피로부터 단리한 화합물과도 유사한 NMR data를 나타내었다. 따라서 화합물 V는 β-D-glucopyranose가 taxifolin의 C-3에 있는 수산기와 acetal 결합을 하고 있는 taxifolin-3-O-β-D-glucopyranoside로 구조를 구명하였다. FAB-MS 분석에서 [M+Na]<sup>+</sup>의 m/z는 489이고 [M+H]<sup>+</sup>의 m/z가 467로써 이 화합물의 분자량인 466과 일치하였다.

### 결 론

참나무류 추출성분의 화학적 분류 조사의 일환으로 상수리나무 수피와 굴참나무 수피의 EtOAc용성 분획에 대한 칼럼크로마토그래피를 수행하여 상수리나무 수피로부터 (+)-catechin, gallic acid, (+)-gallocatechin, taxifolin-3-O-β-D-glucopyranoside을 단리하였으며 굴참나무 수피에서는 (+)-catechin, caffeic acid, taxifolin-3-O-β-D-glucopyranoside를 단리하였다. (+)-catechin과 taxifolin-3-O-β-D-glucopyranoside은 두 수종

모두에서 단리되었으며 이 외에 다른 페놀성 혼합물들이 많이 존재하고 있어 이후 다른 참나무류 수종에 대한 연구 결과를 토대로 추출 성분의 상관성에 대해 조사할 예정이다.

### 참고문헌

1. Agrawal, P. K. 1989. Carbon <sup>13</sup>C-NMR of flavonoid Elsevier. pp. 283-449.
2. Beecher, C. W. W., N. R. Farnsworth and C. Gyllenhaal. 1989. Pharmacologically Active Secondary Metabolites from Wood. In: Natural Products of Wood Plants II. ed. J. W. Rowe. Springer Berlin Heidelberg. pp. 1059~1163.
3. Harborne, J. B. 1994. The Flavonoids. Chapman and hall, pp. 441-471
4. Hefeng, P. and N. Nennart. 1996. Phenolics from inner bark of *pinus sylvestris*. *Phytochemistry*. 42(4) : 1185-1189.
5. Ishimaru, K., M. Ishimatsu, Makoto, G. Nonaka, K. Mihashi and Y. Iwase. 1998. Tannis and Related Compound. LXXI. Isolation and Characterization of Mongolicins A and B, Novel Flavonellagitannins from *Quercus mongolica var. grosseserrata*. *Chem. Pharm. Bull.* 36(9) : 3312-3318.
6. Kanchanapoom, T., R. Kasai, K. Yamasaki. 2002. Phenolic glycosides from *Markhamia stipulata*. *Phytochemistry*. 59 : 557~563.
7. Silverstein, R. M., G. C. Bassler and T. C. Morill. 1981. Spectrometric Identification of Organic compounds. Fourth Edition. John Wiley & Sons, Inc. pp. 235~236.
8. 김진규, 배영수. 2001. 비자나무 잎의 추출 성분. 목재공학 29(4) : 53~59.

9. 김민영, 김윤근, 김태홍, 조종수, 양재경. 2000. 떡갈나무 추출물의 항균활성 및 항산화활성. 목재공학. 28(3) : 42~51.
10. 김태욱. 1996. 한국의 수목. 교학사. pp. 64~80.
11. 박종철, 양한석, 이승호. 1993. 해당화 지하부에서 분리한 탄닌 화합물. 생약학회지. 24(4) : 319~321.
12. 오승원. 1998. 참나무 아속 주요 수종의 조직적 성질과 종압축강도와의 관계. 목재공학. 26(3) : 63~69.
13. 이학주, 이성숙, 최돈하, 加藤厚. 2001. 수목추출물의 생리활성에 관한 연구(VI). - 산벚나무 심재의 Flavonoids- 목재공학 29(2) : 133~139.
14. 장현민, 황방연, 김민수, 이동호, 강신정, 노재섭, 이경순. 1998. 층층나무 수피의 성분. 생약학회지. 29(3) : 225-229.
15. 정선채, 황방연, 오갑진, 강신정, 김미정, 최우희, 이경순, 노재섭. 1999. 붉나무 수피의 성분. 생약학회지. 30(3) : 295-299.
16. 함연호. 2000. 사시나무속과 버드나무속 주요 수종 수피의 추출성분에 관한 연구. 강원대학교대학원 임산공학과 박사학위논문.