

국내산 참나무속 수종 잎의 추출성분*¹

김진규*² · 배영수*^{2†}

Chemical Constituents of Domestic *Quercus* spp. Leaves*¹

Jin-Kyu Kim*² · Young-Soo Bae*^{2†}

요 약

국내산 주요 참나무류인 신갈나무, 상수리나무, 떡갈나무, 졸참나무, 갈참나무 및 상수리나무 잎의 추출성분의 구조를 규명하고 수종 상호간의 성분의 특성 및 상호 연관성 등을 조사하였다. 신갈나무에서는 gallic acid, (+)-catechin, (-)-epicatechin, (+)-galloocatechin, kaempferol, astragalin, astragalin-6''-O-gallate, isoquercitrin, isoquercitrin-6''-O-gallate 및 myricetin 등 10종의 화합물이 단리되었고 상수리나무에서는 gallic acid, kaempferol과 quercetin이 떡갈나무에서는 gallic acid, (+)-catechin, (-)-epicatechin, (+)-galloocatechin, (-)-epigallocatechin, kaempferol, quercetin, guajaverin 및 tamarixin 등 9종의 화합물이 단리되었으며 갈참나무에서는 gallic acid, caffeic acid, astragalin, quercetin과 isoquercitrin이 졸참나무에서는 gallic acid, (+)-catechin, (-)-epicatechin, kaempferol, quercitrin, isoquercitrin 및 myricetin 등 7종의 화합물이 단리되었고 굴참나무에서는 gallic acid, (+)-catechin, astragalin, astragalin-6''-O-gallate와 isoquercitrin 등 5종의 화합물이 단리되었다. Gallic acid는 모든 수종에서 단리되어 참나무류 잎 추출성분의 지표 화합물로 이용될 수 있다.

ABSTRACT

This study was carried out to investigate chemotaxonomical correlation and the chemical constituents of domestic *Quercus* spp. leaves. The leaves of *Q. mongolica*, *Q. aliena*, *Q. serrata*, *Q. acutissima*, *Q. dentata* and *Q. variabilis* were collected in the experimental forest of Kangwon National University. The combined extracts were successively fractionated with *n*-hexane, methylene chloride and ethyl acetate using a separation funnel. A portion of the ethyl acetate and H₂O

*¹ 접수 2006년 9월 25일, 채택 2006년 11월 1일

*² 강원대학교 산림과학대학 임산공학과, Dept. of Wood Science & Engineering, College of Forest Sciences, Kangwon National University, Chuncheon 200-701, Korea.

† 주저자(Corresponding author) : 배영수 (e-mail: bae@kangwon.ac.kr)

soluble materials of each species were chromatographed on a Sephadex LH-20 column using various aqueous MeOH and EtOH-hexane as washing solvents. Spectrometric analysis such as NMR and MS, including TLC, were performed to characterize the structures of the isolated compounds. Gallic acid, (+)-catechin, (-)-epicatechin, (+)-gallocatechin, kaempferol, astragalín, astragalín-6"-O-gallate, isoquercitrín, isoquercitrín-6"-O-gallate and myricetin were isolated from *Q. mongolica* leaves. Gallic acid, kaempferol and quercetin were characterized from *Q. acutissima* leaves. Gallic acid, (+)-catechin, (-)-epicatechin, (+)-gallocatechin, (-)-epigallocatechin, kaempferol, quercetin, guajaverin and tamarixin were identified from *Q. dentata* leaves. Gallic acid, (+)-catechin, (-)-epicatechin, kaempferol, quercitrín, isoquercitrín and myricetin were purified from *Q. serrata* leaves. Gallic acid, (+)-catechin, astragalín, astragalín-6"-O-gallate and isoquercitrín were isolated from *Q. variabilis* leaves. Gallic acid was isolated from all the leaves and could be a taxonomic index on *Quercus* spp.

Keywords: *Quercus* spp., gallic acid, NMR, Sephadex LH-20, flavonoid glycosides

1. 서 론

참나무는 전 세계적으로 8속 900여종이 광범위하게 분포하고, 우리나라에는 4속 15종이 있으며 450종 이상이 온대지역, 아열대 및 열대지역에 광범위하게 분포하며, 우리나라는 한반도 내륙에 분포하는 상수리나무, 굴참나무, 신갈나무, 졸참나무 등의 낙엽성 참나무류와 남해안 및 저지대에 생육하는 가시나무, 붉가시나무, 개가시나무, 종가시나무, 참가시나무 등 상록성 참나무류 11종이 있다.

참나무류는 우리나라 고유 수종으로서 전국적으로 분포하고 있으며 생장이 비교적 빠른 수종이나, 지금까지는 활잡목으로 취급되어왔다. 그러나 우리나라 전 임목축적량의 27%를 차지하고 있으며 이는 참나무류가 우리나라 산림생태계에서 차지하는 비중이 매우 높은 수종임을 의미한다고 할 수 있다. 또한 목재 가공기술의 발달로 인하여 목재이용의 가치가 높아, 가구, 악기, 펄프, 갱목, 신탄재, 표고골목 등 다양하게 이용되고 있다. 그러나 대경계의 생산이 어려워 신탄재나 펄프 등 저 부가가치의 용도에 주로 이용될 뿐이다. 이는 결국 우리나라에 많은 자원이 있음에도 불구하고 그 자원이 제대로 이용되지 않거나, 자원의 질이 낮아져서 오는 결과라고 할 수 있다(임업연구원, 1990).

그동안 참나무류에 대한 물리적 특성 및 생육 특성, 분포 등에 대한 연구는 그동안 많은 연구가 있어 왔지만 화학적 특성·추출성분에 대한 연구는 외국에 비해 보고 된 결과가 상당히 미비하며 국내에서는 주로 생리활성에 관한 연구가 대부분이다. 김 등(2000)은 떡갈나무의 부위별 추출물에 대한 항균 활성 및 항산화활성을 조사하였으며 신 등(1991)은 상수리나무 열매의 용매별 항산화 활성을 보고하였다. 최근에는 김 등(2005)이 소나무, 참나무, 백합의 화분에 대한 항산화 활성에 대한 보고에서 참나무 화분이 가장 우수한 결과를 나타내었다.

본 연구는 국내에 많은 축적을 가지고 있지만 추출성분에 대한 연구가 부족한 낙엽성 참나무속 6수종의 잎을 대상으로 추출성분의 구조를 규명하고 각 수종별 추출성분의 특성을 조사하고자 수행하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 공시재료

본 실험에 사용된 공시수종은 신갈나무(*Quercus mongolica* FISCHER), 갈참나무(*Q. aliena* BLUME), 떡갈나무(*Q. dentata* THUNBERG)와 굴참나무(*Q. varia-*

bilis BLUME)는 2000년 7월 춘천시 동산면 봉명리에 서 졸참나무(*Q. serrata* THUNBERG)와 상수리나무(*Q. acutissima* CARRUTHERS)는 2000년 8월 홍천군 북방면 북방리의 강원대학교 학술림에서 벌채하여 잎을 실험실에서 약 3주간 건조한 다음 추출이 용이하도록 분쇄하여 추출용 시료로 사용하였다.

2.2. 유기용매 추출 및 분획

기건된 각 수종의 잎(1.5 kg)을 10 l의 유리용기에 넣고 아세톤-물(7:3, v/v)의 혼합용액에 침지하여 3일간 추출한 후 농축하였다. 충분한 양의 추출용액을 얻기 위하여 3회 반복하여 추출하였으며 얻어진 추출용액은 감압 농축하여 유기용매를 모두 증발시켰다.

농축된 추출용액은 분획갈매기를 이용하여 *n*-Hexane, CH₂Cl₂, EtOAc 및 H₂O로 분획하여 농축한 후 각각의 분획물을 동결 건조하였다.

2.3. 추출물의 분리 및 정제

각 시료의 EtOAc 분획물로부터 순수한 단일 화합물을 분리하기 위하여 open 칼럼 크로마토그래피를 실시하였으며 충전물질로는 Sephadex LH-20을 사용하였으며 용리용매는 메탄올 수용액과 및 에탄올-헥산 혼합액을 사용하였다.

화합물의 최종 정제 여부를 확인하기 위해서 TLC를 실시하였다. TLC 박판은 Merck사의 DC-Plastikfolien cellulose F (Art.5565)를 사용하였으며, 전개용매로는 TBA (*t*-BuOH-acetic acid-water (3:1:1, v/v/v, solvent A)와 6% HOAc (solvent B)를 사용하였다. TLC상에 전개된 화합물은 UV 램프(254 nm, 354 nm)로 관찰하여 화합물을 확인한 후, vanillin-HCl-EtOH (60:0.15:6, v/v/v), 1% FeCl₃ (in EtOH) 분무하고 가열 건조하여 나타나는 색을 관찰하였다.

2.4. 화합물의 단리

2.4.1. 신갈나무(*Q. mongolica*)

EtOAc용성 분획물 7.19 g을 MeOH-H₂O (3:1, v/v)로 칼럼크로마토그래피를 수행하여 5개의 fraction으로 분획하여 SKLE로 표기하였으며 동결 건조된 각 fraction은 SKLE-1 2.42 g, SKLE-2 1.73 g, SKLE-3 1.20 g, SKLE-4 0.42 g 및 SKLE-5 0.42 g을 얻었다. SKLE-2를 MeOH-H₂O (1:1, 1:3, 1:4, v/v)와 EtOH-hexane (2:1, 3:1, v/v)로 반복적인 칼럼 크로마토그래피를 수행하여 화합물 1 (gallic acid, 29 mg), 화합물 8 (astragalín, 76 mg), 화합물 12 (isoquercitrín, 37 mg), 화합물 9 (astragalín-6''-*O*-gallate, 10 mg)을 얻었다. 또한, SKLE-3을 MeOH-H₂O (1:1, 1:3, 1:5, v/v)과 EtOH-hexane (3:1, v/v) 혼합용액으로 정제하여 화합물 1 (gallic acid, 145 mg), 화합물 3 ((+)-catechin, 42 mg), 화합물 5 ((+)-galocatechin, 7 mg)을 얻었고 SKLE-4와 SKLE-5 fraction을 모아서 MeOH-H₂O (1:2, v/v)로 정제하여 화합물 16 (myricetin, 9 mg)을 얻었다. 농축시키는 과정에서 생긴 침전물을 EtOH-hexane (3:1, v/v)로 제크로마토그래피를 수행하여 화합물 9 (astragalín-6''-*O*-gallate, 31 mg)와 화합물 15 (isoquercitrín-6''-*O*-gallate, 44 mg)를 얻었다.

2.4.2. 상수리나무(*Q. acutissima*)

EtOAc용성 분획물 11.22 g을 MeOH-H₂O (3:1, v/v)로 칼럼크로마토그래피를 수행하여 5개로 분획하여 SSLE로 표기하였으며 동결 건조된 각 fraction은 SSLE-1 3.38 g, SSLE-2 2.40 g, SSLE-3 2.25 g, SSLE-4 0.89 g 및 SSLE-5 1.50 g을 얻었다. 그 중 SSLE-3 fraction을 MeOH-H₂O (1:1, v/v)과 EtOH-hexane (3:1, v/v)로 정제하여 화합물 1 (gallic acid, 116 mg)을 얻었으며 이 화합물은 SSLE-2를 MeOH-H₂O (1:1, v/v)로 용해시키는 과정에서 결정이 생성되어 원심분리하여 0.43 g을 얻었다. 또한, SSLE-4 fraction을 농축하는 과정에서 생성된

노란색의 침전물을 EtOH-hexane (3:1, v/v)으로 분리하여 화합물 7 (kaempferol, 44 mg)과 화합물 10 (quercetin, 21 mg)을 얻었다.

2.4.3. 떡갈나무(*Q. dentata*)

EtOAc 용성 분획물 5.80 g을 MeOH-H₂O (3:1, v/v)로 칼럼크로마토그래피를 수행하여 최초 5개의 fraction으로 분획하여 DKLE로 표기하였으며 동결 건조된 각 fraction은 DKLE-1 2.34 g, DKLE-2 2.78 g, DKLE-3 0.14 g, DKLE-4 0.25 g 및 DKLE-5 0.19 g을 얻었다. TLC에서 유사한 R_f를 갖는 DKLE-2와 DKLE-3을 합쳐서 EtOH-hexane (4:1, 3:1, v/v), MeOH-H₂O (2:1, 1:2, 1:5, v/v)로 반복적인 칼럼크로마토그래피를 수행하여 화합물 4 ((-)-epicatechin, 35 mg), 화합물 3 ((+)-catechin, 53 mg), 화합물 14 (tamarixin, 19 mg), 화합물 13 (gajaverin, 14 mg), 화합물 1 (gallic acid, 88 mg), 화합물 6 ((-)-epigallocatechin, 12 mg) 및 화합물 5 ((+)-galocatechin, 33 mg)을 얻었다. 또한, DKLE-4를 농축하는 과정에서 생긴 노란색의 침전물을 EtOH-hexane (3:1, v/v)으로 정제하여 화합물 7 (kaempferol, 12 mg)과 화합물 10 (quercetin, 47 mg)을 얻었다.

2.4.4. 갈참나무(*Q. aliena*)

EtOAc용성 분획물 6.90 g을 MeOH-H₂O (3:1, v/v)로 정제하여 4개의 fraction으로 분획하여 KCLE로 표기하였으며 동결 건조된 각 fraction은 KCLE-1 0.08 g, KCLE-2 2.71 g, KCLE-3 2.87 g 및 KCLE-4 0.92 g을 얻었다. KCLE-3을 MeOH-H₂O (3:1, 1:3, v/v)으로 정제하여 화합물 1 (gallic acid, 417 mg), 화합물 2 (caffeic acid, 9 mg), 화합물 8 (astragalinalin, 9 mg)을 얻었으며 농축시키는 과정에서 생긴 침전물을 재결정하여 화합물 12 (isoquercitrin, 79 mg)를 얻었다. 또한, KCLE-4를 농축하여 용매를 제거시키는 과정에서 생긴 침전물을 분석하여 화합물 10 (quercetin, 12 mg)을 얻었다.

2.4.5. 졸참나무(*Q. serrata*)

EtOAc용성 6.92 g을 MeOH-H₂O (3:1, v/v)로 칼럼크로마토그래피를 수행하여 최초 5개의 fraction으로 분획하여 JCLE로 표기하였으며 동결 건조된 각 fraction은 JCLE-1 1.93 g, JCLE-2 2.20 g, JCLE-3 0.22 g, JCLE-4 0.14 g 및 JCLE-5 0.14 g을 얻었다. JCLE-2 fraction을 MeOH-H₂O (3:1, 1:1, 1:2, 1:3, 1:5, v/v)로 반복적인 칼럼크로마토그래피를 수행하여 화합물 3 ((+)-catechin, 45 mg), 화합물 4 ((-)-epicatechin, 34 mg), 화합물 11 (quercitrin, 509 mg), 화합물 17 (myricitrin, 51 mg), 화합물 1 (gallic acid, 52 mg) 및 화합물 12 (isoquercitrin, 11 mg)을 얻었다. 또한, JCLE-3, 4, 5 fraction을 EtOH-hexane (3:1, v/v)로 정제하여 두 번째 fraction에서 화합물 7 (kaempferol, 7 mg)을 얻었다.

2.4.6. 굴참나무(*Q. serrata*)

EtOAc용성 분획물 11.50 g을 MeOH-H₂O (3:1, v/v)로 칼럼크로마토그래피를 수행하여 3개의 fraction으로 분획하여 COLE로 표기하였으며 동결 건조된 각 fraction은 COLE-1 3.02 g, COLE-2 3.75 g 및 COLE-3 3.85 g을 얻었다.

COLE-2 fraction을 MeOH-H₂O (1:1, 1:2, 1:3, 1:5, v/v)과 EtOH-hexane (3:1, 2:1, v/v)로 반복적인 칼럼크로마토그래피를 수행하여 화합물 9 (astragalinalin-6''-O-gallate, 201 mg), 화합물 8 (astragalinalin, 61 mg), 화합물 12 (isoquercitrin, 15 mg), 화합물 1 (gallic acid, 23 mg) 및 화합물 3 ((+)-catechin, 236 mg)을 얻었다.

2.5. 화합물의 구조분석

혼합물 상태의 추출용액으로부터 분리, 정제된 화합물의 구조를 규명하기 위하여 NMR (Bruker DPX 400 MHz) 스펙트럼을 이용하였으며 DMSO-*d*₆, MeOH-*d*₄ 및 CD₃COCD₃-*d*₆를 사용하여 ¹H-NMR과 ¹³C-NMR 스펙트럼으로 구조를 분석하였으며 일부

화합물은 COSY, HETCOR, HMQC 및 HMBC 등의 2D-NMR을 서로 비교하여 구조를 규명하였다. 구조가 규명된 화합물은 FAB-MS, EI-MS와 MALDI-TOF 등의 질량분석기(MS)로 분자량을 측정하여 최종적으로 구조를 확인하였으며 각각의 분석조건은 다음과 같다. FAB-MS의 matrix는 *m*-nitro benzyl alcohol (NBA)을 사용하였으며 heater current는 2.5 A, anode voltage는 26 kv, gun focus는 17 kV였다. EI-MS는 ion source 온도는 250°C, electron energy는 70 eV, trap current는 500 μ A, 범위는 50~500 *m/z*였다. MALDI-TOF는 accelerating voltage는 20,000 V, mirror voltage 비율은 1.12, 범위는 300~2000 Da였다.

낙엽성 참나무 6수종의 잎으로부터 17종의 화합물을 분리하였으며 화합물의 R_f , MS 및 NMR data는 다음과 같다.

2.5.1. 화합물 1 (gallic acid)

R_f 0.54 (solvent A), 0.42 (solvent B). FAB-MS *m/z* [M+H]⁺ 171. ¹H-NMR (400 MHz, δ , MeOH-*d*₄) : 7.12 (2H, *s*, H-2, 6), ¹³C-NMR (100 MHz, δ , MeOH-*d*₄) : 111.33 (C-2, 6), 124.66 (C-1), 139.32 (C-4), 146.38 (C-3, 5), 173.02 (C=O).

2.5.2 화합물 10 (astragalin-6'' -*O*-gallate)

R_f : 0.48 (solvent A), 0.19 (solvent B). FAB-MS *m/z* [M+H]⁺ 601. ¹H-NMR (400 MHz, δ , MeOH-*d*₄) : 3.48 (4H, *m*, H-2'', 3'', 4'', 5''), 4.29 (2H, *m*, H-6''), 5.21 (1H, *d*, *J* = 7.0 Hz, H-1''), 6.18 (1H, *d*, *J* = 2.0 Hz, H-6), 6.34 (1H, *d*, *J* = 2.0 Hz, H-8), 6.73 (2H, *d*, *J* = 8.8 Hz, H-3', 5'), 6.95 (2H, *s*, H-2''', 6'''), 7.93 (2H, *d*, *J* = 8.8 Hz, H-2', 6'). ¹³C-NMR (100 MHz, δ , MeOH-*d*₄) : 64.24 (C-6''), 71.43 (C-4''), 75.78 (C-2'', 5''), 78.03 (C-3''), 94.96 (C-8), 99.99 (C-6), 104.41 (C-1''), 105.61 (C-10), 110.17 (C-2''', 6'''), 116.01 (C-3', 5'), 121.30 (C-1'''), 122.66 (C-1'), 132.22 (C-2',

6'), 135.27 (C-3), 139.77 (C-4'''), 146.38 (C-3''', 5'''), 158.44 (C-2), 159.59 (C-9), 161.43 (C-4'), 162.90 (C-5), 165.97 (C-7), 168.15 (C=O), 179.40 (C-4).

2.5.3. 화합물 14 (guajaverin)

R_f : 0.58 (solvent A), 0.09 (solvent B). FAB-MS *m/z* [M+Na]⁺ 457. ¹H-NMR (400 MHz, δ , MeOH-*d*₄) : 3.43-3.91 (4H, *m*, H-2'', 3'', 4'', 5''), 5.15 (1H, *d*, *J* = 6.4 Hz, H-1''), 6.20 (1H, *d*, *J* = 2.0 Hz, H-6), 6.40 (1H, *d*, *J* = 2.0 Hz, H-8), 6.87 (1H, *d*, *J* = 8.4 Hz, H-5'), 7.58 (1H, *dd*, *J* = 2.2, 8.4 Hz, H-6'), 7.74 (1H, *d*, *J* = 2.2 Hz, H-2'). ¹³C-NMR (100 MHz, δ , MeOH-*d*₄) : 66.99 (C-5''), 69.15 (C-4''), 72.90 (C-3''), 74.16 (C-2''), 94.74 (C-8), 99.93 (C-6), 104.67 (C-1''), 105.68 (C-10), 116.22 (C-5'), 117.49 (C-2'), 122.91 (C-1'), 123.08 (C-6'), 135.68 (C-3), 146.02 (C-3'), 150.00 (C-4'), 158.47 (C-9), 158.77 (C-2), 163.09 (C-5), 166.09 (C-7), 179.53 (C-4).

2.5.4. 화합물 15 (tamarixin)

R_f : 0.74 (solvent A), 0.25 (solvent B). FAB-MS *m/z* [M+Na]⁺ 501. ¹H-NMR (400 MHz, δ , MeOH-*d*₄) : 3.26~3.45 (3H, *m*, H-2'', 3'', 4'', 5''), 3.56 (1H, *dd*, *J* = 5.4, 11.9 Hz, H_b-6''), 3.43 (1H, *dd*, *J* = 2.0, 11.9 Hz, H_a-6''), 3.94 (3H, *s*, OCH₃), 5.40 (1H, *d*, *J* = 6.4 Hz, H-1''), 6.18 (1H, *br s*, H-6), 6.38 (1H, *br s*, H-8), 6.90 (1H, *br d*, *J* = 8.2 Hz, H-6'), 7.92 (1H, *br s*, H-2'). ¹³C-NMR (100 MHz, δ , MeOH-*d*₄) : 56.80 (OCH₃), 62.57 (C-6''), 71.52 (C-4''), 75.95 (C-2''), 78.09 (C-3''), 78.56 (C-5''), 94.77 (C-8), 99.90 (C-6), 103.68 (C-1''), 105.80 (C-10), 114.39 (C-2'), 116.02 (C-5'), 123.10 (C-1'), 123.85 (C-6'), 135.36 (C-3), 148.41 (C-4'), 150.86 (C-3'), 158.46 (C-9), 158.69 (C-2), 163.08 (C-5), 165.97 (C-7), 179.43 (C-4).

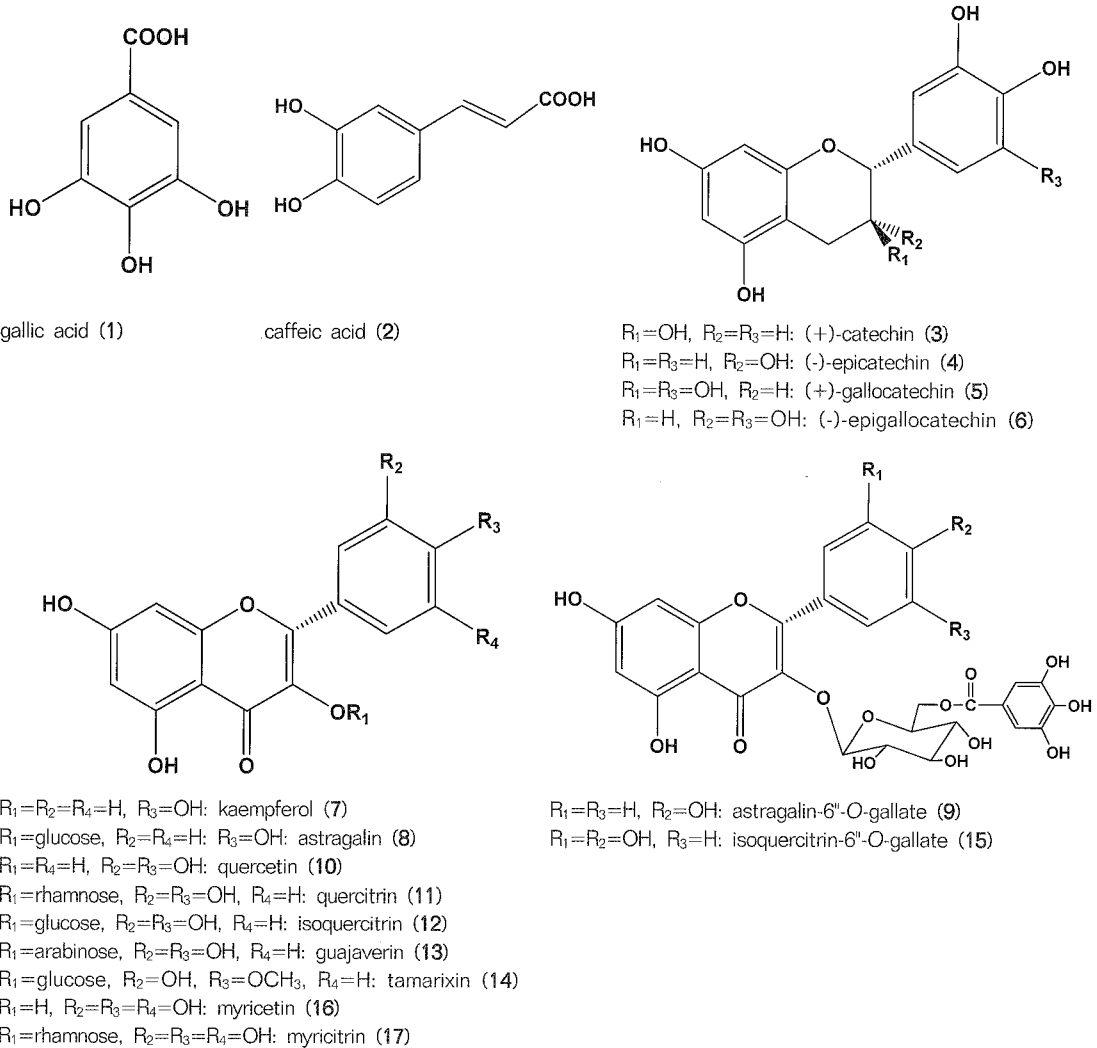


Fig. 1. Compounds from *Q. spp.* leaves.

2.5.5. 화합물 16 (isoquercitrin-6"-O-gallate)

R_f : 0.41(solvent A), 0.12(solvent B). FAB-MS m/z $[M+Na]^+$ 639. 1H -NMR (400 MHz, δ , MeOH- d_4): 3.36~3.42 (4H, *m*, H-2'', 3'', 4'', 5''), 4.23 (1H, *dd*, $J = 4.6, 11.7$ Hz, H_a-6''), 4.18 (1H, *br d*, $J = 11.1$ Hz, H_b-6''), 5.11 (1H, *d*, $J = 7.2$ Hz, H-1''), 6.07 (1H, *d*, $J = 2.0$ Hz, H-6), 6.23

(1H, *d*, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.62 (1H, *d*, $J = 8.1$ Hz H-5'), 6.84 (2H, *s*, H-2''', 6'''), 7.83 (2H, *m*, H-2', 6'). ^{13}C -NMR (100 MHz, δ , MeOH- d_4): 64.34 (C-6''), 71.46 (C-4''), 75.71 (C-2''), 75.87 (C-5''), 78.04 (C-3''), 94.88 (C-8), 99.96 (C-6), 104.28 (C-1''), 105.56 (C-10), 110.17 (C-2''', 6'''), 115.95 (C-2'), 117.24 (C-5'), 121.26 (C-1'''), 123.04 (C-1'), 123.60 (C-6'), 135.34 (C-3), 139.75 (C-4'''), 145.77 (C-3'), 146.30 (C-3''', 5'''),

149.71 (C-4'), 158.35 (C-9), 159.36 (C-2), 162.84 (C-5), 165.90 (C-7), 168.23 (C=O), 179.37 (C-4).

합물 중에서도 저자 등이 보고한 화합물이나 현재 보고 중인 화합물은 제외하고 발표되지 않은 화합물을 중심으로 구조 설명을 하였다.

3. 결과 및 고찰

국내산 참나무속 수종 잎으로부터 Fig. 1과 같이 17종의 화합물을 분리하여 구조를 규명하였다. 화합물 1 (gallic acid)은 6 수종 모두에서 분리되어 참나무속 잎의 특성을 나타내는 지표 화합물로 판단되며 화합물 4 ((+)-catechin)는 상수리나무와 갈참나무를 제외한 나머지 4 수종에서 분리되었다(Table 1). 신갈나무는 다른 수종과는 다르게 kaempferol과 그 유도체 화합물들이 분리되었으며 떡갈나무와 유사하게 flavan-3-ol계 화합물들이 분리되었다. 상수리나무는 다른 수종에 비해서 추출성분의 구성이 단순하였으며 분리된 화합물 중에서는 화합물 1 (gallic acid)의 함유량이 가장 많았다. 떡갈나무는 flavan-3-ol계 화합물이 모두 분리되어 신갈나무와 유사한 결과를 나타내었으며 또한, flavonol 화합물의 대표 물질인 화합물 8 (kaempferol)과 화합물 11 (quercetin)이 분리되었다. 특히, 배당체 화합물은 quercetin 유도체 화합물만이 분리되었다.

갈참나무는 화합물 1 (gallic acid)의 함유량이 다른 화합물과 비교해서 가장 많았으며 다른 수종에서는 분리하지 못한 화합물 2 (caffeic acid)가 미량으로 분리된 점이 특이하였다. 이 수종에서도 화합물 11 (quercetin)과 그 배당체 화합물이 떡갈나무에서와 같이 분리되었다.

줄참나무에서는 quercetin에 rhamnose가 결합된 화합물 12 (quercitrin)가 가장 많이 분리되었으며 화합물 18 (myricitrin)은 이 수종에서만 분리되었다.

굴참나무에서는 화합물 4 ((+)-catechin)와 화합물 10 (astragalinn-6''-O-gallate)의 함유량이 가장 많았으며 신갈나무와 유사하게 kaempferol 배당체 화합물이 분리되었다. 또한, 화합물 1 (gallic acid)과 화합물 13 (isoquercitrin)이 분리되었다.

화합물 1, 2, 3 및 5는 참나무속 수피에서 분리하여 보고(김 등, 2002)한 바 있으며 그 밖의 화

3.1. Gallic acid (1)

6수종의 잎에서 모두 분리되었다. 신갈나무에서 174 mg, 상수리나무에서 546 mg, 떡갈나무에서 88 mg, 갈참나무에서 417 mg, 줄참나무에서 52 mg, 굴참나무에서 23 mg을 분리하였다.

화합물 1은 연한 황갈색으로 R_f는 셀룰로오스 TLC에 0.54 (solvent A), 0.42 (solvent B)로 전개되었으며 1% FeCl₃에는 양성으로 반응하였고 vanillin-HCl-EtOH 발색제에서는 진한 적색으로 반응하였다. ¹H-NMR 스펙트럼에서 H-2와 H-6이 서로 대칭적인 구조로 δ 7.06에서 두개의 수소가 singlet으로 나타났으며 ¹³C-NMR에서도 C-3, C-5와 C-2, C-6이 145.38 ppm과 109.35 ppm에서 단일 signal로 나타났다. 또한, 169.45 ppm의 고자장에서 carbonyl group signal을 비롯하여 총 5개의 signal이 관찰되었다. 이상의 결과는 보고된 문헌의 결과와도 일치하였다(정 등, 1999; 권 등, 1999; Park 등, 1993). FAB-MS 스펙트럼에서 [M+H]⁺ m/z 171로서 이 화합물의 분자량 170과 일치하였다. 따라서 화합물 1은 gallic acid로 구조를 규명하였다.

3.2. Astragalinn-6''-O-gallate (9)

화합물 9는 신갈나무에서 120 mg, 굴참나무에서 144 mg을 분리하였다. 노란색 분말로 vanillin-HCl-EtOH 발색제에도 노란색으로 반응하였으며 1% FeCl₃에 양성 반응하여 페놀성 화합물임을 추정하였다. R_f는 0.48 (solvent A)와 0.19 (solvent B)로 나타났다.

¹H-NMR에서 δ 7.93과 δ 6.73에서 대칭구조를 하고 있는 B환의 H-2', 6'와 H-3', 5'가 하나의 signal로 서로 ortho coupling (J = 8.8 Hz)되어 나타났고 서로 대칭구조를 갖고 있는 gallic acid의 H-2''와 H-6'''가 δ 6.95에서 singlet으로 나타났

으며 2H의 적분값을 보여주었다. Glucose의 anomeric proton이 δ 5.21에서 doublet으로 J 값이 7.0 Hz로 β 구조를 하고 있음을 알 수 있었다. 일반적으로 glucose H-6의 두 proton은 δ 3.50과 δ 3.79에서 각각 double doublet으로 나타난다(Yamanaka *et al.*, 1995). 하지만 이 화합물은 downfield 되어 δ 4.29에서 두 proton이 겹쳐서 나타나고 있어 gallic acid의 결합이 영향을 미치고 있음을 추정할 수 있었다. 그 외의 signal은 화합물 8과 매우 유사한 값을 보여주고 있다(Kim, 2004; Do *et al.*, 1992).

^{13}C -NMR에서 대칭구조를 하고 있는 C-2', 6', C-3', 5'과 C-2'', 6'', C-3'', 5''이 각각 132.22 ppm, 116.01 ppm, 110.15 ppm, 146.38 ppm에서 각각 하나의 signal로 나타나고 있다. C-3에 glucose가 결합되어 있어 C-3이 135.27 ppm, C-2가 158.44 ppm으로 사 등(2006)이 보고한 kaempferol과 비교하여 C-3은 2 ppm 정도 upfield되었으며 C-2는 12 ppm 정도 downfield되어 glycosylation shift가 나타났다. Glucose의 C-6''은 화합물 8과 비교해서 gallic acid가 결합되어 있어 1.6 ppm 정도 downfield되었고 C-5는 2.65 ppm 정도 upfield되어 gallic acid가 glucose의 C-6'' 위치에 결합하고 있음을 예측하였다.

이러한 결과는 Liu 등이(1997)이 보고한 data와도 일치하였다. 또한, positive FAB-MS 스펙트럼에서 $[\text{M}+\text{H}]^+$ m/z 601로서 이 화합물의 분자량 600과 일치하였다.

3.3. Guajaverin (13)

화합물 13은 떡갈나무에서 노란색의 분말로 14 mg을 단리하였으며 셀룰로오스 TLC에서는 노란색으로 반응하였고 1% FeCl_3 에서는 양성으로 반응하였다. R_f 는 0.58 (solvent A)와 0.09 (solvent B)이었다.

이 화합물은 화합물 10 (quercetin)을 기본구조를 하고 있으며 C-3의 위치에 arabinose가 결합되어있는 구조로 ^1H -NMR 스펙트럼에서 A환과 B환은 quercetin과 매우 유사한 형태의 signal을 나타내고 있으며 δ 3.43~ δ 3.91에서 전형적인 탄수화물의

signal을 보여주고 있다. δ 5.51에서 나타나는 doublet은 arabinose의 H-1의 signal로 J 값이 6.4 Hz로 arabinose가 α 형태를 갖고 있음을 알 수 있다(Harborne, 1994).

^{13}C -NMR에서 179.53 ppm에서 전형적인 carbonyl group이 있으며 anomeric carbon을 제외한 나머지 arabinose의 전형적인 signal이 66.99 ppm (C-5''), 69.15 ppm (C-4''), 72.90 ppm (C-2''), 74.16 ppm (C-3'')에서 나타나고 있다(Harborne and Marbry, 1982). C-3에 arabinose가 결합되어 화합물 10과 비교하여 C-3은 1.5 ppm upfield 되었고 C-2는 13.6 ppm downfield 되었다. Positive FAB-MS 스펙트럼에서 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ m/z 457으로서 이 화합물의 분자량 434와 일치하였다. 따라서 화합물 13은 guajaverin (quercetin-3-*O*-arabinopyranoside)으로 구조를 구명하였다.

3.4. Tamarixin (14)

화합물 14는 떡갈나무에서 19 mg을 단리하였으며 셀룰로오스 TLC에서는 노란색으로 반응하였고 1% FeCl_3 에서는 양성으로 반응하였다. R_f 는 0.74 (solvent A)와 0.25 (solvent B)이었다. vanillin-HCl-EtOH 발색제에는 노란색으로 반응하였다.

^1H -NMR 스펙트럼에서 flavonoid의 특징적인 signal인 A환의 H-6과 H-8의 proton에 해당하는 signal을 δ 6.18과 δ 6.38에서 나타났으며 3.94에서의 singlet은 methoxyl group의 signal로 3개의 proton을 갖는 적분값을 보여주었다. δ 5.40의 doublet은 glucose의 anomeric proton으로 J 값이 6.4 Hz로 β 구조를 확인하였으며 ^{13}C -NMR 스펙트럼에서 56.80 ppm에서 methoxyl group의 전형적인 signal이 나타났으며 C-6과 C-8은 99.90 ppm과 94.77 ppm에서 C-5와 C-7은 163.08 ppm과 165.97 ppm에서 나타나고 있어 phloroglucinol A환의 구조를 예측하였다. 또한, C-2와 C-3은 158.69 ppm과 135.36 ppm에서 나타나고 있어 Harbone과 Mabry (1982)가 보고한 tamarixetin-7-*O*-rutinoside의 값과 비교하여 C-2는 약 11.6 ppm 정도 downfield

Table 1. Compounds from *Quercus* spp. leaves

Compounds	Species						
	<i>Q. mongolica</i>	<i>Q. acutissima</i>	<i>Q. dentata</i>	<i>Q. aliena</i>	<i>Q. serrata</i>	<i>Q. variabilis</i>	
Gallic acid (1)	+++	+++	++	+++	++	++	
Caffeic acid (2)				+			
(+)-Catechin (3)	++		++		++	+++	
(-)-Epicatechin (4)	++		++		++		
(+)-Gallocatechin (5)	+		++				
(-)-Epigallocatechin (6)			+				
Kaempferol (7)	++	++	+		+		
Astragalin (8)	++			+		++	
Astragalin-6"-O-gallate (9)	++					++	
Quercetin (10)		++	++	+			
Quercitrin (11)					+++		
Isoquercitrin (12)	++			++	+	++	
Guajaverin (13)			+				
Tamarixin (14)			++				
Isoquercitrin-6"-O-gallate (15)	++						
Myricetin (16)	+						
Myricitrin (17)					++		

Yield of isolated compounds : + : < 0.001%, ++ : 0.001~0.01%, +++ : 0.01~0.1%,
 ++++ : 0.1~0.3%, +++++ : > 0.3%

되었으며 C-3은 0.7 ppm 정도 upfield 되어 당의 결합이 C-3의 위치에 있음을 예측하였으며 carbonyl carbon인 C-4는 C-2와 3이 이중결합하고 C-3에 당이 치환되어 있어 일반적인 flavonol 화합물 보다 2~3 ppm 정도 downfield되어 이 화합물에서는 179.43 ppm에서 나타났다.

또한, methoxyl group이 결합되어 있는 C-4'은 150.86 ppm에서 나타났으며 103.68 ppm에서 anomeric carbon의 signal이 나머지 당의 signal은 glucose의 전형적인 값을 나타내어 결합된 당이 glucose임을 추정하였다. Da Silva 등(2000)은 tamarixetin의 methoxyl group의 위치를 NOE를 이용하여 H-5'의 증가로 H-4'의 결합을 확인하여 보고한 바 있다.

이상의 결과로 이 화합물은 quercetin의 기본구조에 C-3에 glucose가 결합되어 있고 C-4'에 methoxyl group이 결합되어 있는 tamarixin (Norris and

Stermitz, 1970)으로 구조를 구명하였으며 positive FAB-MS 스펙트럼에서 $[M+Na]^+$ m/z 501로서 이 화합물의 분자량 478과 일치하였다.

3.5. Isoquercitrin-6"-O-gallate (15)

이 화합물은 노란색의 분말로 신갈나무에서 44 mg을 단리하였으며 1% FeCl₃에 양성반응 하였고 vanillin-HCl-EtOH 발색제에는 노란색으로 반응하였다. 셀룰로오스 TLC에서 R_f는 0.41 (solvent A)와 0.12 (solvent B)이었다.

¹H-NMR 스펙트럼에서 δ 7.83 (2H, m)에서 H-2'와 H-6'의 signal이 서로 겹쳐서 multiplet으로 나타나고 있으며 δ 6.62 (1H, d, J = 8.1 Hz)에서 H-5'의 signal이 나타나 flavonoid의 B환이 ABX type인 것을 알 수 있었으며 화합물 12과 비교해서 aromatic field의 δ 6.84에서 galloyl group에 기인하는

2H분의 singlet이 추가되어 나타났다. δ 5.11의 $J = 7.2$ Hz의 doublet signal은 당의 aromatic proton의 signal로 β 결합하고 있음을 알 수 있으며 당은 glucose로 추정하였다.

^{13}C -NMR에서 화합물 12과 마찬가지로 aglycone인 화합물 10과 비교해서 C-3은 upfield 되었고, C-2는 약 12 ppm 정도, C-4는 1.5 ppm 정도 downfield 되어 C-3에 당이 치환되어 glycosylation shift가 일어난 것을 확인할 수 있었다. 또한, galloyl group이 glucose의 C-6'' 결합하여 C-5''가 2.2 ppm 정도 upfield되어 나타났으며 C-6''은 downfield 되어 64.54 ppm에서 나타나고 있다. 이러한 경향은 gallic acid가 glucose의 6번과 결합하고 있음을 예측할 수 있다. 또한, HMQC 스펙트럼에서 proton과 직접 결합되어 있는 carbon을 확인하였으며 positive FAB-MS 스펙트럼에서 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ m/z 639로서 이 화합물의 분자량 616과 일치하였다. 이상의 결과와 문헌(Collins 등, 1975)등을 비교하여 화합물 15는 isoquercitrin-6''-O-gallate로 구명하였다.

4. 결 론

본 연구는 국내에 자생하고 있는 주요 낙엽성 참나무류인 신갈나무, 상수리나무, 떡갈나무, 졸참나무, 갈참나무 및 상수리나무 잎의 추출성분을 아세톤-물(7:3, v/v)로 추출한 후 EtOAc용성 분획물을 Sephadex LH-20으로 칼럼크로마토그래피를 수행하여 NMR 및 MS 등으로 구조를 규명하고 수종 상호간의 성분의 특성을 조사하였다. 그 결과 신갈나무에서는 gallic acid, (+)-catechin, (-)-epicatechin, (+)-galloocatechin, kaempferol, astragalol, astragalol-6''-O-gallate, isoquercitrin, isoquercitrin-6''-O-gallate 및 myricetin 등 10종의 화합물이 분리되었고 상수리나무에서는 gallic acid, kaempferol과 quercetin이 떡갈나무에서는 gallic acid, (+)-catechin, (-)-epicatechin, (+)-galloocatechin, (-)-epigallocatechin, kaempferol, quercetin, guajaverin 및 tamarixin 등 9종의 화합물이 분리되었다. 갈참나무에서는 gallic acid, caffeic

acid, astragalol, quercetin과 isoquercitrin이 졸참나무에서는 gallic acid, (+)-catechin, (-)-epicatechin, kaempferol, quercitrin, isoquercitrin 및 myricetin 등 7종의 화합물이 그리고 굴참나무에서는 gallic acid, (+)-catechin, astragalol, astragalol-6''-O-gallate와 isoquercitrin 등 5종의 화합물이 분리되었다.

모든 수종에서 분리된 gallic acid는 참나무류 잎의 지표 화합물로 생각되며 다양한 종류의 flavonol 배당체 화합물들이 분포되어 있었다.

참 고 문 헌

1. 권오근, 김성환, 천병열, 박채규, 손건호. 1999. 목단피로부터 항균활성 성분의 분리. 생약학회지 30: 340~344.
2. 김민영, 김윤근, 김태홍, 조중수, 양재경. 2000. 떡갈나무 추출물의 항균활성 및 항산화활성. 목재공학 28(3): 42~51.
3. 김석중, 윤광섭, 박희성. 2005. 송화분, 참나무 및 백합화분 추출물의 항산화 효능. 한국식품과학회지. 37(5): 833~837.
4. 김진규, 이상극, 함연호, 배영수. 2002. 상수리나무 (*Quercus acutissima*)와 굴참나무(*Quercus variabilis*) 수피의 추출성분. 임산에너지 21(1): 41~48.
5. 사전령, 김진규, 권동주, 배영수. 2006. 오동나무 열매 추출물의 페놀성 화합물. 목재공학 34(1): 79~85.
6. 신두호, 조정순. 1991. 상수리(橡實)의 각종 용매 추출물이 linoleic acid의 항산화력에 미치는 영향. 한국유화학회지. 8(1): 79~83.
7. 임업연구원. 1990. 참나무 資源의 綜合利用 開發에 關한 研究(III). 과학기술처 특정개발사업 연구보고서.
8. 정선채, 황방연, 오갑진, 강신정, 김미정, 최우희, 이경순, 노재섭. 1999. 붉나무 수피의 성분. 생약학회지. 30: 295~300.
9. Collins, F. W., A. B. Bruce, and K. W. Cornelius. 1975. Flavonol glycoside gallates from *Tellima grandiflora*. Phytochemistry. 14(4): 1099~1102.
10. Da Silva, B. P., R. R. Bernardo, and J. P. Parente. 2000. Flavonol glycosides from *Costus spicatus*. Phytochemistry 53: 87~92.
11. Do, J. C., K. Y. Jung, and K. H. Son. 1992. Flavonoid glycosides from the fronds of *Pyrrhosia lingua*.

- Kor. J. Pharmacogn. 23(4): 276~279.
12. Harbone, J. B. and T. J. Marby. 1982. The Flavonoids: Advanced in Reserch. pp. 19~134.
 13. Kim, H. Y. B. H. Moon, H. J. Lee, and D. H. Choi. 2004. Flavonol glycosides from the leaves of *Eucommia ulmoides* O. with glycation inhibitory activity. Journal of Ethnopharmacology 93: 227-230.
 14. Liu, Y., Y. Wu, K. Yuan, C. Ji, A. Hou, T. Yoshida, and T. Okuda. 1997. Astragalin 2', 6"-di-O-gallate from *Loropetalum Chinense*. Phytochemistry. 46(2): 389~391.
 15. Norris, F. A. and F. R. Stermitz. 1970. 4'-O-methylquercetin 3-glucoside from *Astragalus miser* var *oblongifolius*. Phytochemistry. 9(1) : 229~230.
 16. Park, W. Y., S. C. Lee, B. T. Ahn, S. H. Lee, J. S. Ro, and K. S. Lee. 1993. Phenolic compounds from *Acalypha australis* L. Kor. J. Pharmacogn. 24: 20~25.
 17. Yamanaka, M, K. Shimomura, K. Sasaki, K. Yoshihira, and K. Ishimaru. 1995. Glucosylation of Phenolics by Hairy Root Cultures of *Lobelia Sessilifolia*. Phytochemistry. 40(4): 1149~1150.