

## 숙지황 (熟地黃)의 성분연구

이주영<sup>1</sup> · 이은주<sup>1,2</sup> · 김주선<sup>1</sup> · 이제현<sup>3</sup> · 강삼식<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>서울대학교 약학대학 천연물과학연구소,  
<sup>2</sup>(주) 바이오믹스, 바이오메디벤처센터 (#513), <sup>3</sup>동국대학교 한의과대학

## Phytochemical Studies on *Rehmanniae Radix Preparata*

Joo Young Lee, Eun Ju Lee, Ju Sun Kim, Je-Hyun Lee<sup>1</sup> and Sam Sik Kang\*

<sup>1</sup>Natural Products Research Institute and College of Pharmacy, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

<sup>2</sup>Biomix, Bio-medi Venture Center (#513), Ilsan, Gyeonggi 410-773

<sup>3</sup>Department of Korean Medicine, Dongguk University, Gyeongju-si, Gyeongbuk 780-714, Korea

**Abstract** – Twenty-two compounds were isolated from the 70% ethanolic extract of *Rehmanniae Radix Preparata* (Scrophulariaceae) and their structures were identified as three triterpenoids [oleanolic acid (1), pomonic acid (2) and ursolic acid (5)], an iridoid, catalpol (13), four furan derivatives [5-hydroxymethyl-2-furaldehyde acetate (3), 5-hydroxymethyl-2-furfural (6), 5-hydroxymethyl-2-furancarboxylic acid (7), and 5-( $\alpha$ -D-galactopyranosyloxymethyl)-2-furancarboxaldehyde (15)], three phenethyl alcohol glycosides [darendoside B (14), phenethyl alcohol 2-O- $\beta$ -D-xylopyranosyl(1 $\rightarrow$ 6)- $\beta$ -D-glucopyranoside (17), and salidoside (19)], four sugar derivatives [L-arabinose (11), raffinose (20), stachyose (21), and mannitol (22)], and seven others [2,5-dihydroxyacetophenone (4), succinic acid (8), daucosterol (9),  $\beta$ -sitosterol (10), adenosine (16), uridine (18) jio-cerebroside (12)]. The chemical structures of these compounds were identified on the basis of spectroscopic methods and comparison with literature values. This is the first report of the triterpenoids oleanolic acid (1), pomonic acid (2), and ursolic acid (5) from the genus *Rehmannia*, as well as the first report of compounds 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde acetate (3), 2,5-dihydroxyacetophenone (4), daucosterol (9), darendoside B (14), 5-( $\alpha$ -D-galactopyranosyloxymethyl)-2-furancarboxaldehyde (15), adenosine (16), phenethyl alcohol 2-O- $\beta$ -D-xylopyranosyl(1 $\rightarrow$ 6)- $\beta$ -D-glucopyranoside (17), and salidoside (19) from the *Rehmanniae Radix Preparata*.

**Key words** – *Rehmanniae Radix Preparata*, Scrophulariaceae, Isolation and identification

현삼과 식물인 지황(*Rehmannia glutinosa* Liboschitz ex Steudel)의 뿌리를 포제가공한 숙지황(熟地黃, *Rehmanniae Radix Preparata*)은 지황(地黃, *Rehmanniae Radix*)과 함께 대한약전 제9개정판에 수재된 한약재이다. 정제한 지황을 취하여 보통 술, 사인, 진피를 보료로 하여 속과 곁이 검게 되고 윤기가 흐르며 질이 부드럽고 연하며 점조하게 될 때까지 찌고 햇볕에 말리는 것을 반복하여 제조하고 있으며, 일반적으로 구증구폭(九蒸九曝)한 것이 양품으로 인정받고 있다. 한방에서는 작약, 천궁, 당귀 등과 함께 4대 기본한약재 중의 하나로 보혈강장제, 지혈제 및 해열제로 사용하여 빈혈, 하제, 토혈, 폐결핵, 허약증, 혈증 및 수병에 사용되고 있는 중요한 한약재 중의 하나이다.<sup>1)</sup> 숙지황의 성분으로는

당류가 주성분으로 알려져 있으며, 당이 분해하여 생성된 분해산물들과, iridoid, phenyl ethanoid 배당체 등<sup>2-6)</sup>의 화합물들이 보고되어 있다. 국내 재배생약의 일종인 지황의 성분 구명<sup>7)</sup>에 이어 이를 포제가공한 숙지황의 성분분리 및 구조확인에 관한 연구결과를 기술하고자 한다.

### 재료 및 방법

**실험재료** – 본 실험에 사용한 숙지황은 경북 군위군 우보면에서 2008년 11월에 수확한 생지황을 대경생약(주)에 제조를 위탁하여 가공한 것을 사용하였으며, 동국대학교 한의과대학 이제현교수가 감정하여 제공하였다.

**기기 및 시약** – 선광도는 Jasco P-1020 polarimeter를 사용하여 측정하였다. UV는 Hitachi U-3010을 사용하였으며,

\*교신저자(E-mail): sskang@snu.ac.kr  
(Tel): +82-2-880-2481

IR은 Jasco FT/IR-5300을 사용하여 측정하였다. NMR은 Varian Gemini 2000 (300 MHz), Bruker/Avance-400 (400 MHz) 또는 Bruker/Avance-500 (500 MHz) spectrometer를 사용하여 측정하였으며, EI-MS는 Hewlett-Packard 5989B GC/MS, FAB-MS는 Jeol JMS-700 high resolution mass spectrometer를 사용하였다. Column chromatography용 silica gel은 Merck의 Kieselgel 60 (no. 7734, 9385 또는 7729)을, 역상크로마토그래피는 Merck의 LiChroprep RP-18을 사용하였다. Gel 여과는 Sephadex LH-20 (Pharmacia)을 사용하였다. TLC plate는 Merck의 Kieselgel 60 F<sub>254</sub> RP-18<sub>254S</sub> precoated plate 또는 Merck의 precoated cellulose plate를 사용하였다.

**추출 및 분획** - 숙지황 10 kg을 70% EtOH로 실온에서 냉침 (3 L × 8) 추출하여 70% EtOH 엑스를 얻고, 이를 H<sub>2</sub>O로 현탁시켜 동량의 EtOAc를 가하여 진탕 방치하여 얻어진 EtOAc 분획을 농축 후 hexane/MeOH/H<sub>2</sub>O (10 : 9 : 1)의 비로 가한 후 진탕 방치하여 hexane 분획 (50 g)을 얻고 90% MeOH층은 농축하여 90% MeOH 분획 (223 g)으로 하였다. 처음 EtOAc 분획 후 얻은 수층에 동량의 BuOH를 가하여 진탕 방치하여 BuOH 분획 (680 g)을 얻었으며, 수층을 농축하여 H<sub>2</sub>O 분획을 얻었다.

Hexane 분획 (50 g)에 대하여 hexane/EtOAc를 용출용매로 기울기 용리시켜 silica gel (no. 7734) column chromatography를 실시하여 28개의 소분획 (H-01 ~ H-28)을 얻었다. 이 중 소분획 H-6으로부터 hydrocarbon alcohol (30 g)을 분리하였고, H-21 및 H-25 분획을 각각 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH의 혼합용매로 재결정을 반복하여 지방산 methyl ester (300 mg)와 지방산 (100 mg)을 분리하였다.

90% MeOH 분획 (223 g)을 silica gel (no. 7734) column에 걸고 hexane/EtOAc를 용출용매로 기울기 용리시켜 250개의 소분획 (M-001 ~ M-250)을 얻었다. 이 중 소분획 M-25 (495 mg)에 대하여 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>를 용출용매로 silica gel (no. 7729) column chromatography를 실시하여 소분획 M-25-27 (94 mg)을 얻었다. 이 소분획을 다시 MeOH/H<sub>2</sub>O (9 : 1)를 용출용매로 RP-18 column chromatography를 실시하여 얻은 M-25-27-27로부터 oleanolic acid (**1**, 5 mg)를 얻었다. 소분획 M-34 (524 mg)에 대하여 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>를 용출용매로 silica gel (no. 7729) column chromatography를 실시하여 얻어진 소분획 M-34-22 (69 mg)를 다시 MeOH/H<sub>2</sub>O (9 : 1)의 용출용매로 RP-18 column chromatography를 반복 실시하여 얻은 M-34-22-9로부터 pomonic acid (**2**, 22 mg)를 분리하였다. 소분획 M-36 (1.3 g)에 대하여 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>를 용출용매로 silica gel (no. 7729) column chromatography를 실시하여 얻어진 소분획 M-36-5 (200 mg)를 다시 hexane/EtOAc (100 : 3)를 용출용매로 silica gel (no. 7729) column chromatography를 실시하여 얻은 M-36-5-11로부터 5-

hydroxymethyl-2-furaldehyde acetate (**3**, 5 mg)를 분리하였다. 소분획 M-36-24 (76 mg)에 대하여 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH/H<sub>2</sub>O (7 : 0.1 : 0.1)를 용출용매로 silica gel (no. 7729) column chromatography를 실시하여 얻은 M-36-24-14로부터 2,5-dihydroxyacetophenone (**4**, 5 mg)를 분리하였다. 소분획 M-36-46 (35 mg)을 MeOH/H<sub>2</sub>O (9 : 1)를 용출용매로 RP-18 column chromatography를 실시하여 얻은 M-36-46-27로부터 ursolic acid (**5**, 15 mg)를 얻었다. 소분획 M-96 (1.2 g)에 대하여 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH (100 : 1)의 용출용매로 silica gel (no. 7729) column chromatography를 실시하여 얻어진 M-96-8로부터 5-hydroxymethyl-2-furfural (**6**, 50 mg)을 분리하였다. 소분획 M-134 (5.6 g)에 대하여 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH/H<sub>2</sub>O (7 : 0.5 : 0.5 → 7 : 1 : 0.5)를 용출용매로 silica gel (no. 9385) column chromatography를 실시하여 얻어진 소분획 M-134-27 (4 g)에 대하여 hexane/EtOAc (8 : 5)의 용출용매로 silica gel (no. 7729) column chromatography를 재차 실시하여 얻은 M-134-27-27로부터 5-hydroxymethyl-2-furoic acid (**7**, 30 mg)를 분리하였다. 소분획 M-120과 M-244를 각각 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH의 혼합용매로 재결정을 반복하여 succinic acid (**8**, 29 mg)와 daucosterol (**9**, 570 mg)을 얻었다.

BuOH 분획 (680 g)을 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH/H<sub>2</sub>O (7 : 1 : 0.5 → 7 : 2 : 0.5 → 7 : 3 : 1)의 용출용매로 silica gel (no. 7734) column chromatography를 실시하여 소분획 B-001 ~ B-400을 얻었다. 이 중 소분획 B-025를 MeOH로 재결정을 반복하여 β-sitosterol (**10**, 92 mg)을 얻었다. 소분획 B-180 (23.9 g)에 대하여 EtOAc, EtOAc/MeOH (gradient) 및 H<sub>2</sub>O 포화 EtOAc 용출용매로 silica gel (no. 7734) column chromatography를 실시하여 얻어진 소분획 B-180-27 (1.6 g)을 다시 CHCl<sub>3</sub>/MeOH/H<sub>2</sub>O = 7 : 1 : 0.5 → 7 : 2 : 0.5의 용출용매로 silica gel (no. 7729) column chromatography를 실시하여 소분획 B-180-27-32 (0.1 g)를 얻었다. 이 소분획을 MeOH/H<sub>2</sub>O = 10 : 0.5의 용출용매로 재차 RP-18 column chromatography를 실시하여 jio-cerebroside (**12**, 44 mg)를 얻었다. 소분획 B-219 (32 g)를 용출용매 EtOAc/MeOH/H<sub>2</sub>O = 100 : 8 : 6 → 100 : 40 : 20으로 silica gel (no. 7734) column chromatography를 실시하여 얻은 소분획 B-219-22 (4.3 g)를 다시 CHCl<sub>3</sub>/MeOH/H<sub>2</sub>O = 7 : 1 : 0.5 → 7 : 2 : 0.5 용출용매로 silica gel (no. 9385) column chromatography를 실시하여 소분획 B-219-22-48 (1.0 g)을 얻었다. 이 소분획을 MeOH/H<sub>2</sub>O = 2 : 8의 용출용매로 RP-18 column chromatography를 실시하여 소분획 B-219-22-48-11 (0.6 g)을 얻고 이를 용출용매 MeOH/H<sub>2</sub>O = 1 : 1로 RP-18 column chromatography를 실시하여 얻어진 소분획 B-219-22-48-11-22 (0.5 g)를 재차 EtOAc/MeOH/H<sub>2</sub>O = 100 : 16.5 : 13.5의 용출용매로 silica gel (no. 7729) column

chromatography를 실시하여 5-( $\alpha$ -D-galactopyranosyloxymethyl)-2-furancarboxaldehyde (**15**, 386 mg)를 얻었다. 소분획 B-219-281-22-72 (0.16 g)를 용출용매 MeOH/H<sub>2</sub>O = 2 : 8 로 RP-18 column chromatography를 실시하여 adenosine (**16**, 3 mg)을 얻었다. 그리고 B-219-22-93 (0.3 g)을 MeOH/H<sub>2</sub>O = 1 : 1의 용출용매로 RP-18 column chromatography를 실시하여 phenethyl alcohol 2-O- $\beta$ -D-xylopyranosyl(1 $\rightarrow$ 6)- $\beta$ -D-glucopyranoside (**17**, 20 mg)를 얻었다. 소분획 B-282 (12 g)에 대하여 EtOAc/MeOH/H<sub>2</sub>O = 100 : 4 : 3 용출용매로 silica gel (no. 7734) column chromatography를 실시하여 얻은 소분획 B-282-8 (2 g)에 대하여 CHCl<sub>3</sub>/MeOH/H<sub>2</sub>O = 7 : 0.5 : 0.5  $\rightarrow$  7 : 1 : 0.5  $\rightarrow$  7 : 2 : 0.5 용출용매로 silica gel (no. 9385) column chromatography를 재차 실시하여 소분획 B-282-8-34 (0.8 g)를 얻었다. 이를 다시 silica gel (no. 9385) column chromatography를 실시하여 물포화 EtOAc를 용출용매로 용출시켜 얻은 소분획 B-282-8-34-15 (0.4 g)를 용출용매 MeOH/H<sub>2</sub>O = 2 : 10으로 RP-18 column chromatography를 실시하여 uridine (**18**, 104 mg)과 salidoside (**19**, 10 mg)를 얻었다. 소분획 B-297 (29 g)을 EtOAc/MeOH/H<sub>2</sub>O = 100 : 3 : 2  $\rightarrow$  100 : 40 : 20의 용출용매로 silica gel (no. 7734) column chromatography를 실시하여 얻은 소분획 B-297-17 (3.6 g)에 대하여 EtOAc/MeOH/H<sub>2</sub>O = 100 : 3 : 2  $\rightarrow$  100 : 40 : 20의 용출용매로 silica gel (no. 7734) column chromatography를 재차 실시하여 소분획 B-297-17-7 (0.2 g)을 얻었다. 이 소분획을 다시 EtOAc/MeOH/H<sub>2</sub>O = 100 : 8 : 6  $\rightarrow$  100 : 16.5 : 13.5의 용출용매로 silica gel (no. 7729) column chromatography를 실시하여 얻어진 소분획 B-297-17-7-23 (80 mg)에 대하여 MeOH/H<sub>2</sub>O = 2 : 100의 용출용매로 RP-18 column chromatography를 실시하여 catalpol (**13**, 20 mg)을 얻었다. 소분획 B-297-34 (3.0 g)에 대하여 CHCl<sub>3</sub>/MeOH/H<sub>2</sub>O = 7 : 0.5 : 0.5  $\rightarrow$  7 : 1 : 0.5  $\rightarrow$  7 : 2 : 0.5의 용출용매로 silica gel (no. 9385) column chromatography를 실시하여 얻어진 소분획 B-297-34-34 (0.2 g)를 재차 MeOH/H<sub>2</sub>O = 2 : 8의 용출용매로 RP-18 column chromatography를 실시하여 darendoside B (**14**, 10 mg)를 얻었다. 소분획 B-297-47을 MeOH와 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>를 용매로 재결정을 반복하여 L-arabinose (**11**, 420 mg)를 얻었다. 소분획 B-361과 B-383 및 B-394를 MeOH와 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>를 사용하여 재결정을 반복하여 각각 raffinose (**20**, 100 mg), stachyose (**21**, 100 mg) 및 mannitol (**22**, 335 mg)을 얻었다.

**Fatty acid methyl ester** - 백색 무정형 분말. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 0.80 (br s, CH<sub>3</sub>), 1.17, 1.22 [(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>], 1.52 (m, COCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.19 (br s, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO), 3.55 (s, COOCH<sub>3</sub>), 5.24 (CH=CH); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 13.8 (CH<sub>3</sub>), 22.4, 22.5 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 24.7

(COCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 25.4, 27.0 (CH<sub>2</sub>CH=CHCH<sub>2</sub>), 28.9, 29.0, 29.1, 29.3, 29.4, 29.5, 31.3, 31.7 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 33.7 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO), 50.9 (COOCH<sub>3</sub>), 127.7, 127.8, 129.6, 129.8 (CH=CH), 173.6 (COOCH<sub>3</sub>); GC/MS t<sub>R</sub> 22.8: m/z 256 [M]<sup>+</sup>, 225, 213, 143, 87, 74 [pentadecanoic acid methyl ester (C15)]; t<sub>R</sub> 24.1: m/z 270 [M]<sup>+</sup>, 227, 143, 87, 74 [palmitic acid methyl ester (C16)]; t<sub>R</sub> 24.9: m/z 284 [M]<sup>+</sup>, 241, 143, 87, 74 [heptadecanoic acid methyl ester (C17)]; t<sub>R</sub> 25.8: m/z 296 [M]<sup>+</sup>, 264, 246, 235, 222, 180, 110, 97, 83, 74, 55 [oleic acid methyl ester (C18)]; t<sub>R</sub> 26.1: m/z 298 [M]<sup>+</sup>, 255, 199, 143, 87, 74 [stearic acid methyl ester (C18)]; t<sub>R</sub> 28.5: m/z 326 [M]<sup>+</sup>, 283, 199, 143, 87, 74 [arachidonic acid methyl ester (C20)].

**Fatty acid** - 백색 무정형 분말. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 0.88 (3H, t, J = 6.6 Hz, CH<sub>3</sub>), 1.26 [(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>], 1.63 (2H, m, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH), 2.35 (2H, t, J = 7.2 Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH); <sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 14.3 (CH<sub>3</sub>), 22.9 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 24.8 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH), 27.4, 29.2 ~ 29.8, 32.1 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 34.2 (CH<sub>2</sub>COOH), 180.0 (COOH); GC/MS m/z 270 [M]<sup>+</sup>, 239 [M - CH<sub>3</sub>O]<sup>+</sup>, 227 [C<sub>13</sub>H<sub>26</sub>COOH]<sup>+</sup>, 199 [C<sub>11</sub>H<sub>22</sub>COOH]<sup>+</sup>, 185 [C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>COOH]<sup>+</sup>, 171 [C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>COOH]<sup>+</sup>, 143 [C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>COOH]<sup>+</sup>, 129 [C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>COOH]<sup>+</sup>, 87 [C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>O]<sup>+</sup>, 74 [CH<sub>3</sub>OC(OH)=CH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>; m/z 298 [M]<sup>+</sup>, 267 [M - CH<sub>3</sub>O]<sup>+</sup>, 255 [C<sub>15</sub>H<sub>30</sub>COOH]<sup>+</sup>, 241 [C<sub>14</sub>H<sub>28</sub>COOH]<sup>+</sup>, 213 [C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>COOH]<sup>+</sup>, 199 [C<sub>11</sub>H<sub>22</sub>COOH]<sup>+</sup>, 185 [C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>COOH]<sup>+</sup>, 157 [C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>COOH]<sup>+</sup>, 143 [C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>COOH]<sup>+</sup>, 129 [C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>COOH]<sup>+</sup>, 87 [C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>O]<sup>+</sup>, 74 [CH<sub>3</sub>OC(OH)=CH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>.

**Oleanolic acid (1)** - 백색 무정형 분말. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, pyridine-d<sub>5</sub>)  $\delta$ : 0.89 (3H, s, 25-CH<sub>3</sub>), 0.94 (3H, s, 29-CH<sub>3</sub>), 1.00 (3H, s, 24-CH<sub>3</sub>), 1.01 (3H, s, 30-CH<sub>3</sub>), 1.02 (3H, s, 26-CH<sub>3</sub>), 1.23 (3H, s, 23-CH<sub>3</sub>), 1.28 (3H, s, 27-CH<sub>3</sub>), 3.30 (1H, dd, J = 3.8, 13.6 Hz, H-18), 3.43 (1H, dd, J = 5.7, 10.2 Hz, H-3), 5.49 (1H, br s, H-12); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, pyridine-d<sub>5</sub>)  $\delta$ : 39.0 (C-1), 28.1 (C-2), 78.1 (C-3), 39.4 (C-4), 55.9 (C-5), 18.8 (C-6), 33.3 (C-7), 39.8 (C-8), 48.2 (C-9), 37.4 (C-10), 23.8 (C-11), 122.6 (C-12), 144.9 (C-13), 42.2 (C-14), 28.4 (C-15), 23.8 (C-16), 46.7 (C-17), 46.5 (C-18), 42.1 (C-19), 31.0 (C-20), 34.3 (C-21), 33.2 (C-22), 28.8 (C-23), 16.5 (C-24), 15.6 (C-25), 17.5 (C-26), 26.2 (C-27), 180.2 (C-28), 33.3 (C-29), 23.8 (C-30); EI-MS m/z (rel. int., %) 456 [M]<sup>+</sup> (2), 438 [M - H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup> (1), 423 [M - CH<sub>3</sub> - H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup> (1), 410 [M - (COOH + H)]<sup>+</sup> (1), 248 [C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup> (D/E ring)] (100), 207 [C<sub>14</sub>H<sub>23</sub>O<sup>+</sup> (A/B ring)] (23), 203 [D/E ring - COOH]<sup>+</sup> (85).

**Pomonic acid (2)** - 백색 무정형 분말. [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>27</sup> = +51.5°

( $c = 0.3$ , MeOH);  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 0.77, 1.01, 1.04, 1.07, 1.19 (3H each, s, 23- $\text{CH}_3 \sim 27\text{-CH}_3$ ), 0.93 (3H, d,  $J = 6.7$  Hz, 30- $\text{CH}_3$ ), 1.25 (3H, s, 29- $\text{CH}_3$ ), 2.52 (1H, br s, H-18), 5.34 (1H, t,  $J = 3.4$  Hz, H-12);  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 39.1 (C-1), 32.3 (C-2), 217.6 (C-3), 47.5 (C-4), 55.3 (C-5), 19.6 (C-6), 34.2 (C-7), 39.9 (C-8), 46.5 (C-9), 36.8 (C-10), 23.7 (C-11), 129.0 (C-12), 138.1 (C-13), 41.1 (C-14), 28.2 (C-15), 25.4 (C-16), 47.8 (C-17), 52.9 (C-18), 73.1 (C-19), 41.3 (C-20), 26.0 (C-21), 37.4 (C-22), 27.4 (C-23), 21.5 (C-24), 14.9 (C-25), 16.8 (C-26), 24.3 (C-27), 183.3 (C-28), 26.4 (C-29), 16.1 (C-30); EI-MS  $m/z$  (rel. int., %) 470  $[\text{M}]^+$  (5.0), 452  $[\text{M} - \text{H}_2\text{O}]^+$  (1.7), 426  $[\text{M} - \text{COO}]^+$  (1), 424  $[\text{M} - (\text{COOH} + \text{H})]^+$  (27.3), 406  $[\text{M} - (\text{COOH} + \text{H}) - \text{H}_2\text{O}]^+$  (1.7), 352 (19.8), 264  $[\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_3]^+$  (D/E ring) (5.0), 246  $[\text{D/E ring} - \text{H}_2\text{O}]^+$  (12.4), 231  $[\text{D/E ring} - \text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3]^+$  (5.8), 218  $[\text{D/E ring} - (\text{COOH} + \text{H})]^+$  (18.2), 205 (29.8), 201 (27.3), 187 (18.2), 185  $[\text{D/E ring} - (\text{COOH} + \text{H}) - \text{CH}_3 - \text{H}_2\text{O}]^+$  (13.2), 146 (100), 119 (28.1).

**5-Hydroxymethyl-2-furaldehyde acetate (3)** – 미황색 오일. UV,  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) (MeOH) 204 (4.25), 275 (4.16) nm.  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 2.07 (3H, s,  $\text{CH}_3\text{CO}$ ), 5.14 (2H, s, H-6), 6.69 (1H, d,  $J = 3.5$  Hz, H-4), 7.37 (1H, d,  $J = 3.6$  Hz, H-3), 9.56 (CHO);  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 155.1 (C-2), 124.7 (C-3), 114.4 (C-4), 158.2 (C-5), 59.6 (C-6), 180.4 (CHO), 172.7 ( $\text{CH}_3\text{CO}$ ), 21.3 ( $\text{CH}_3\text{CO}$ ); EI-MS  $m/z$  (rel. int., %) 168  $[\text{M}]^+$  (2.5), 126  $[\text{M} - \text{CH}_2\text{CO}]^+$  (100), 109  $[\text{M} - \text{CH}_2\text{CO} - \text{OH}]^+$  (25.0), 97  $[\text{M} - \text{CH}_2\text{CO} - \text{CHO}]^+$  (11.7), 79  $[\text{M} - \text{CH}_2\text{CO} - \text{CHO} - \text{H}_2\text{O}]^+$  (34.2).

**2,5-Dihydroxyacetophenone (4)** – 황색 침상 결정. UV,  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) (MeOH) 226 (4.33), 256 (3.97), 363 (3.75) nm.  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 6.78 (1H, d,  $J = 8.9$  Hz, H-3), 6.99 (1H, dd,  $J = 2.9, 8.9$  Hz, H-4), 7.21 (1H, d,  $J = 2.9$  Hz, H-6);  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 121.6 (C-1), 157.3 (C-2), 120.4 (C-3), 126.7 (C-4), 151.4 (C-5), 117.2 (C-6), 206.7 ( $\text{COCH}_3$ ), 27.7 ( $\text{COCH}_3$ ); EI-MS  $m/z$  (rel. int., %) 152  $[\text{M}]^+$  (45.3), 137  $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$  (100), 109  $[\text{M} - \text{COCH}_3]^+$  (23.8), 81  $[\text{M} - \text{COCH}_3 - \text{CO}]^+$  (45.2), 53  $[\text{M} - \text{COCH}_3 - 2\text{CO}]^+$  (38.1).

**Ursolic acid (5)** – 백색 무정형 분말.  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, pyridine- $d_5$ )  $\delta$ : 0.87 (3H, s, 25- $\text{CH}_3$ ), 0.93 (3H, d,  $J = 5.8$  Hz, 30- $\text{CH}_3$ ), 0.98 (3H, d,  $J = 6.8$  Hz, 29- $\text{CH}_3$ ), 1.00 (3H, s, 26- $\text{CH}_3$ ), 1.02 (3H, s, 24- $\text{CH}_3$ ), 1.21 (3H, s, 27- $\text{CH}_3$ ), 1.22 (3H, s, 23- $\text{CH}_3$ ), 2.09 (1H, dt,  $J = 4.0, 13.1$  Hz, H-16 $\alpha$ ), 2.30 (1H, dt,  $J = 4.8, 13.4$  Hz, H-15 $\beta$ ),

2.61 (1H, br d,  $J = 11.2$  Hz, H-18), 3.44 (1H, t,  $J = 8.8$  Hz, H-3), 5.46 (1H, br s, H-12);  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz, pyridine- $d_5$ )  $\delta$ : 39.0 (C-1), 28.0 (C-2), 78.1 (C-3), 39.4 (C-4), 55.8 (C-5), 18.7 (C-6), 34.2 (C-7), 39.9 (C-8), 48.0 (C-9), 37.2 (C-10), 23.6 (C-11), 125.5 (C-12), 139.2 (C-13), 42.2 (C-14), 28.6 (C-15), 24.8 (C-16), 48.0 (C-17), 53.5 (C-18), 39.4 (C-19), 39.3 (C-20), 31.0 (C-21), 37.4 (C-22), 28.7 (C-23), 16.5 (C-24), 15.6 (C-25), 17.5 (C-26), 23.8 (C-27), 180.0 (C-28), 17.4 (C-29), 21.4 (C-30); EI-MS  $m/z$  (rel. int., %) 456  $[\text{M}]^+$  (2.7), 441  $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$  (1.2), 438  $[\text{M} - \text{H}_2\text{O}]^+$  (2.3), 423  $[\text{M} - \text{CH}_3 - \text{H}_2\text{O}]^+$  (1.5), 410  $[\text{M} - (\text{COOH} + \text{H})]^+$  (1.6), 395  $[\text{M} - (\text{COOH} + \text{H}) - \text{CH}_3]^+$  (1.2), 248  $[\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_2]^+$  (D/E ring) (100), 207  $[\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{O}^+]$  (A/B ring) (28.9), 203  $[\text{D/E ring} - \text{COOH}]^+$  (63.3), 189  $[\text{A/B ring} - \text{H}_2\text{O}]^+$  (16.4), 133 (50.0).

**5-Hydroxymethyl-2-furfural (5-HMF, 5-hydroxymethyl-furfural, 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde) (6)** – 미황색 오일. UV,  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) (MeOH) 225 (3.63), 279 (4.29) nm; IR (KBr)  $\nu_{\text{max}}$  3399 (OH), 3121 (furan), 1674 (CHO), 1523 (furan), 1023 (furan), 811, 781 (furan)  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 4.60 (2H, s, H-6), 6.57 (1H, d,  $J = 3.3$  Hz, H-4), 7.37 (1H, d,  $J = 3.5$  Hz, H-3), 9.54 (CHO);  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 154.7 (C-2), 125.6 (C-3), 111.7 (C-4), 163.9 (C-5), 58.4 (C-6), 180.2 (CHO); EI-MS  $m/z$  (rel. int., %) 126  $[\text{M}]^+$  (69.2), 125  $[\text{M} - \text{H}]^+$  (21.7), 109  $[\text{M} - \text{OH}]^+$  (21.7), 97  $[\text{M} - \text{CHO}]^+$  (100), 81  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{O}]^+$  (10.0), 69  $[\text{M} - \text{CHO} - \text{CO}]^+$  (35.0).

**5-Hydroxymethyl-2-furancarboxylic acid (5-hydroxymethyl-2-furoic acid, Sumiki's acid) (7)** – 백색 침상 결정. UV,  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) (MeOH) 217 (sh, 3.45), 253 (4.12) nm; IR (KBr)  $\nu_{\text{max}}$  3426 (OH), 1664 (COOH), 1598, 1543 (furan), 1303, 1213, 1023 (furan), 997, 816, 763 (furan)  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 4.56 (2H, s, H-6), 6.45 (1H, d,  $J = 3.5$  Hz, H-4), 7.15 (1H, d,  $J = 3.3$  Hz, H-3);  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 146.5 (C-2), 120.7 (C-3), 111.0 (C-4), 161.5 (C-5), 58.3 (C-6), 162.6 (COOH); EI-MS  $m/z$  (rel. int., %) 142  $[\text{M}]^+$  (18.1), 125  $[\text{M} - \text{OH}]^+$  (8.7), 97  $[\text{M} - \text{COOH}]^+$  (100), 69  $[\text{M} - (\text{COOH} + \text{CO})]^+$  (11.8).

**Succinic acid (8)** – 백색 무정형 분말.  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 2.56 (4H, s, H-2, 3);  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 176.9 (C-1, 4), 30.6 (C-2, 3); EI-MS  $m/z$  (rel. int., %) 118  $[\text{M}]^+$  (not observed), 101  $[\text{M} - \text{OH}]^+$  (77.0), 100  $[\text{M} - \text{H}_2\text{O}]^+$  (54.8), 74  $[\text{M} - \text{COO}]^+$  (100), 73  $[\text{M} - \text{COOH}]^+$  (73), 55  $[\text{M} - (\text{COOH} + \text{H}_2\text{O})]^+$  (81.0).

**Daucosterol** ( $\beta$ -sitosterol 3-O-glucoside) (**9**) – 백색 무정형 분말.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz, pyridine- $d_5$ )  $\delta$ : 0.65 (3H, s, 18- $\text{CH}_3$ ), 0.85 (3H, d,  $J = 7.2$  Hz, 26- $\text{CH}_3$ ), 0.87 (3H, d,  $J = 7.4$  Hz, 27- $\text{CH}_3$ ), 0.88 (3H, t,  $J = 7.4$  Hz, 29- $\text{CH}_3$ ), 0.93 (3H, s, 19- $\text{CH}_3$ ), 0.98 (3H, d,  $J = 6.4$  Hz, 21- $\text{CH}_3$ ), 2.46 (1H, br t,  $J = 11.4$  Hz, H-4 $\beta$ ), 2.72 (1H, br dd,  $J = 2.4, 13.2$  Hz, H-4 $\alpha$ ), 3.96 (1H, m, H-5'), 3.98 (1H, m, H-3), 4.04 (1H, t,  $J = 8.2$  Hz, H-2'), 4.25 (1H, t,  $J = 8.7$  Hz, H-3'), 4.28 (1H, t,  $J = 8.4$  Hz, H-4'), 4.39 (1H, dd,  $J = 5.2, 11.6$  Hz, H-6'a), 4.56 (1H, dd,  $J = 2.0, 11.6$  Hz, H-6'b), 5.04 (1H, d,  $J = 7.7$  Hz, H-1'), 5.34 (1H, d,  $J = 4.8$  Hz, H-6);  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz, pyridine- $d_5$ )  $\delta$ : 37.6 (C-1), 30.4 (C-2), 78.7 (C-3), 39.6 (C-4), 140.2 (C-5), 122.0 (C-6), 32.4 (C-7), 32.3 (C-8), 50.6 (C-9), 37.1 (C-10), 21.5 (C-11), 40.1 (C-12), 42.7 (C-13), 57.0 (C-14), 24.7 (C-15), 28.7 (C-16), 56.5 (C-17), 12.1 (C-18), 19.4 (C-19), 36.5 (C-20), 19.2 (C-21), 34.4 (C-22), 26.7 (C-23), 46.3 (C-24), 29.7 (C-25), 19.5 (C-26), 20.1 (C-27), 23.6 (C-28), 12.3 (C-29), 102.7 (C-1'), 75.5 (C-2'), 78.6 (C-3'), 71.7 (C-4'), 78.4 (C-5'), 63.1 (C-6').

**$\beta$ -Sitosterol** (**10**) – 백색 무정형 분말.  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 0.66 (3H, s, 18- $\text{CH}_3$ ), 0.80 (3H, d,  $J = 6.8$  Hz, 26- $\text{CH}_3$ ), 0.81 (3H, d,  $J = 7.6$  Hz, 27- $\text{CH}_3$ ), 0.83 (3H, t,  $J = 7.8$  Hz, 29- $\text{CH}_3$ ), 0.90 (3H, d,  $J = 6.5$  Hz, 21- $\text{CH}_3$ ), 0.99 (3H, s, 19- $\text{CH}_3$ ), 3.50 (1H, m, H-3), 5.33 (1H, d,  $J = 5.1$  Hz, H-6);  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 37.3 (C-1), 31.7 (C-2), 71.8 (C-3), 42.3 (C-4), 140.8 (C-5), 121.7 (C-6), 31.9 (C-7), 31.9 (C-8), 50.1 (C-9), 36.5 (C-10), 21.1 (C-11), 39.8 (C-12), 42.3 (C-13), 56.8 (C-14), 24.3 (C-15), 28.2 (C-16), 56.1 (C-17), 11.9 (C-18), 19.4 (C-19), 36.1 (C-20), 18.8 (C-21), 34.0 (C-22), 26.1 (C-23), 45.8 (C-24), 29.2 (C-25), 19.0 (C-26), 19.8 (C-27), 23.1 (C-28), 12.0 (C-29).

**L-Arabinose** (**11**) – 백색 무정형 분말.  $[\alpha]_{\text{D}}^{26} +106.6^\circ$  ( $c = 0.29, \text{H}_2\text{O}$ );  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ )  $\alpha$ -form  $\delta$ : 3.51 (1H, dd,  $J = 7.8, 9.8$  Hz, H-2), 3.63 ~ 3.70 (3H, m, H-3, 5'), 3.88 (2H, dd,  $J = 2.2, 9.3$  Hz, H-5), 4.01 (2H, m, H-4), 4.51 (1H, d,  $J = 7.8$  Hz, H-1);  $\beta$ -form  $\delta$ : 3.63 ~ 3.70 (3H, m, H-5), 3.83 (1H, dd,  $J = 6.2, 9.3$  Hz, H-2), 3.88 (2H, dd,  $J = 2.2, 9.3$  Hz, H-3), 3.93 (1H, dd,  $J = 2.1, 8.4$  Hz, H-5'), 4.01 (2H, m, H-4), 5.24 (1H, d,  $J = 3.6$  Hz, H-1);  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ )  $\alpha$ -form  $\delta$ : 96.8 (C-1), 71.9 (C-2), 72.5 (C-3), 68.7 (C-4), 66.4 (C-5);  $\beta$ -form  $\delta$ : 92.6 (C-1), 68.5 (C-2), 68.6 (C-3), 68.5 (C-4), 62.5 (C-5).

**Jio-cerebroside** (**12**) – 백색 무정형 분말.  $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = +5.7^\circ$

( $c = 0.16, \text{MeOH}$ );  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, pyridine- $d_5$ )  $\delta$ : 0.86 (6H, t,  $J = 6.6$  Hz, 18, 16'- $\text{CH}_3$ ), 1.26 ~ 1.36 (36H, m, H-11 ~ 17, 5' ~ 15'), 1.75 (2H, m, H-4'), 2.01 (2H, m, H-7), 2.17 (4H, m, H-6, 10), 3.88 (1H, m, Glc H-5), 4.01 (1H, t,  $J = 7.8$  Hz, Glc H-2), 4.19 (2H, m, Glc H-3, 4), 4.23 (1H, dd,  $J = 3.5, 10.2$  Hz, H-1a), 4.33 (1H, dd,  $J = 5.3, 11.8$  Hz, Glc H-6a), 4.49 (1H, dd,  $J = 1.8, 11.8$  Hz, Glc H-6b), 4.56 (1H, dd,  $J = 3.4, 7.6$  Hz, H-2'), 4.69 (1H, dd,  $J = 5.6, 10.2$  Hz, H-1b), 4.75 (1H, t,  $J = 5.0$  Hz, H-3), 4.78 (1H, m, H-2), 4.90 (1H, d,  $J = 7.7$  Hz, Glc H-1), 5.48 (2H, m, H-8, 9), 5.91 (1H, dt,  $J = 5.4, 15.4$  Hz, H-4), 5.98 (1H, dt,  $J = 5.0, 15.4$  Hz, H-5), 8.33 (1H, d,  $J = 8.6$  Hz, NHCO);  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz, pyridine- $d_5$ ) for C-8/9 *trans*  $\delta$ : 70.1 (C-1), 54.6 (C-2), 72.3 (C-3), 132.03 (C-4), 132.12 (C-5), 32.87 (C-6), 32.93 (C-7), 129.9 (C-8), 131.1 (C-9), 32.73 (C-10), 29.5 ~ 30.0 (C-11 ~ 15, 5' ~ 13'), 32.1 (C-16, 14'), 22.9 (C-17, 15'), 14.3 (C-18, 16'), 175.7 (C=O), 72.5 (C-2'), 35.6 (C-3'), 25.9 (C-4'), 105.6 (C-1''), 75.1 (C-2''), 78.4 (C-3''), 71.5 (C-4''), 78.5 (C-5''), 62.6 (C-6''); for C-8/9 *cis*  $\delta$ : 70.1 (C-1), 54.6 (C-2), 72.3 (C-3), 131.98 (C-4), 132.08 (C-5), 32.87 (C-6), 27.6 (C-7), 129.4 (C-8), 130.6 (C-9), 27.3 (C-10), 29.5 ~ 30.0 (C-11 ~ 15, 5' ~ 13'), 32.1 (C-16, 14'), 22.9 (C-17, 15'), 14.3 (C-18, 16'), 175.7 (C=O), 72.5 (C-2'), 35.6 (C-3'), 25.9 (C-4'), 105.6 (C-1''), 75.1 (C-2''), 78.4 (C-3''), 71.5 (C-4''), 78.5 (C-5''), 62.6 (C-6''); FABMS  $m/z$ : 736  $[\text{M} + \text{Na}]^+$ , 482  $[\text{glucosyl long chain base} + \text{Na}]^+$ , 320  $[\text{long chain base} + \text{Na}]^+$ .

**Catalpol** (**13**) – 백색 침상결정.  $[\alpha]_{\text{D}}^{27} = -92.2^\circ$  ( $c = 0.3, \text{EtOH}$ ); UV,  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) (MeOH) 203 (3.91) nm; IR (KBr)  $\nu_{\text{max}}$  3521, 3399, 3268 (OH), 1671 (CH=CH), 1090, 1054, 1036 (glycosidic C-O), 949, 913, 849, 740  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 2.26 (1H, m, H-5), 2.52 (1H, dd,  $J = 7.8, 9.6$  Hz, H-9), 3.24 (2H, t,  $J = 9.4$  Hz, H-2', 4'), 3.39 (1H, t,  $J = 8.9$  Hz, H-3'), 3.43 (1H, br s, H-7), 3.62 (1H, dd,  $J = 6.4, 12.0$  Hz, H-6'a), 3.78 (1H, d,  $J = 13.1$  Hz, H-10a), 3.89 (1H, br d,  $J = 8.9$  Hz, H-6), 3.90 (1H, dd,  $J = 1.9, 12.0$  Hz, H-6'b), 4.12 (1H, d,  $J = 13.1$  Hz, H-10b), 4.76 (1H, d,  $J = 7.9$  Hz, H-1'), 5.03 (1H, d,  $J = 9.8$  Hz, H-1), 5.06 (1H, dd,  $J = 4.9, 6.0$  Hz, H-4), 6.33 (1H, dd,  $J = 1.6, 6.0$  Hz, H-3);  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 39.1 (C-5), 43.6 (C-9), 61.6 (C-7), 62.5 (C-10), 62.9 (C-6'), 66.2 (C-8), 71.8 (C-4'), 74.8 (C-2'), 77.7 (C-3'), 78.6 (C-5'), 79.6 (C-6), 95.3 (C-1), 99.7 (C-1'), 104.0 (C-4), 141.8 (C-3); FABMS  $m/z$ : 385  $[\text{M} + \text{Na}]^+$ .

**Darendoside B (14)** – 미황색 분말.  $[\alpha]_D^{22} = -52.0^\circ$  ( $c = 0.3$ , MeOH); UV,  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) (MeOH) 225 (4.62), 280 (4.36) nm;  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 1.24 (3H, d,  $J = 6.2$  Hz, H-6), 2.80 (2H, br t,  $J = 7.0$  Hz, H-1), 3.26 ~ 3.30 (1H, overlap, H-5"), 3.28 (1H, t,  $J = 8.9$  Hz, H-2"), 3.34 (1H, t,  $J = 8.7$  Hz, H-4"), 3.39 (1H, t,  $J = 9.5$  Hz, H-4), 3.48 (1H, t,  $J = 8.8$  Hz, H-3"), 3.66 ~ 3.70 (1H, overlap, H-6"a), 3.66 ~ 3.73 (1H, overlap, H-2a), 3.69 (1H, dd,  $J = 2.9, 8.9$  Hz, H-3), 3.80 (3H, s,  $\text{OCH}_3$ ), 3.86 (1H, dd,  $J = 1.7, 11.7$  Hz, H-6"b), 3.94 (1H, dd,  $J = 1.6, 3.0$  Hz, H-2), 3.96 ~ 4.06 (2H, overlap, H-2b, H-5), 4.29 (1H, d,  $J = 7.9$  Hz, H-1"), 5.15 (1H, br s, H-1), 6.67 (1H, dd,  $J = 1.8, 8.2$  Hz, H-6'), 6.72 (1H, d,  $J = 1.8$  Hz, H-2'), 6.81 (1H, d,  $J = 8.2$  Hz, H-5');  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 36.5 (C-1), 71.9 (C-2), 133.0 (C-1'), 117.1 (C-2'), 147.4 (C-3'), 147.5 (C-4'), 112.9 (C-5'), 121.1 (C-6'), 56.5 ( $\text{OCH}_3$ ), 104.2 (C-1"), 75.6 (C-2"), 84.5 (C-3"), 70.2 (C-4"), 77.8 (C-5"), 62.7 (C-6"), 102.8 (C-1), 72.3 (C-2), 72.2 (C-3), 74.0 (C-4), 70.1 (C-5), 17.9 (C-6); FABMS  $m/z$ : 499  $[\text{M} + \text{Na}]^+$ , 476  $[\text{M}]^+$ , 330  $[\text{M} - 146]^+$ .

**5-( $\alpha$ -D-Galactopyranosyloxymethyl)-2-furancarboxaldehyde (15)** – 미황색 분말.  $[\alpha]_D^{26} = +169.1^\circ$  ( $c = 0.22$ , MeOH); UV,  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) (MeOH) 224 (3.71), 279 (4.25) nm; IR (KBr)  $\nu_{\max}$  3334 (OH), 3105 (furan), 1663 (CHO), 1523 (furan), 1083 (furan, glycosidic C-O), 1040 (furan, glycosidic C-O), 822, 790 (furan)  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 3.68 (1H, dd,  $J = 5.8, 11.4$  Hz, H-6'a), 3.79 (1H, dd,  $J = 6.2, 11.4$  Hz, H-6'b), 3.73 (1H, dd,  $J = 3.2, 10.1$  Hz, H-3'), 3.79 (1H, dd,  $J = 3.6, 10.1$  Hz, H-2'), 3.84 (1H, br t,  $J = 6.1$  Hz, H-5'), 3.89 (1H, br d,  $J = 3.2$  Hz, H-4'), 4.66 (1H, d,  $J = 13.5$  Hz, 5a- $\text{CH}_2$ ), 4.76 (1H, d,  $J = 13.5$  Hz, 5b- $\text{CH}_2$ ), 4.94 (1H, d,  $J = 3.6$  Hz, H-1'), 6.71 (1H, d,  $J = 3.5$  Hz, H-4), 7.37 (1H, d,  $J = 3.5$  Hz, H-3), 9.55 (1H, s, CHO);  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 63.5 (C-6'), 63.1 (5- $\text{CH}_2$ ), 70.9 (C-2'), 73.6 (C-5'), 72.1 (C-3'), 71.9 (C-4'), 101.0 (C-1'), 155.1 (C-2), 125.1 (C-3), 113.8 (C-4), 160.4 (C-5), 180.4 (CHO); FABMS  $m/z$ : 289  $[\text{M} + \text{H}]^+$ ; Acetylation – 검체 (15)에 무수초산 및 피리딘을 각각 동량 가하여 실온에서 하룻밤 방치한 후 질소가스를 통과시켜 건조시켜 acetate를 얻었다.  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 1.93 (3H, s, OAc), 2.00 (6H, s, 2  $\times$  OAc), 2.09 (3H, s, OAc), 4.03 (1H, dd,  $J = 6.4, 11.5$  Hz, H-6'a), 4.05 (1H, dd,  $J = 6.4, 11.5$  Hz, H-6'b), 4.22 (1H, br t,  $J = 6.6$  Hz, H-5'), 4.58 (1H, d,  $J = 13.5$  Hz, 5a- $\text{CH}_2$ ), 4.68 (1H, d,  $J = 13.5$  Hz, 5b- $\text{CH}_2$ ), 5.07 (1H, d,  $J = 3.7, 10.9$  Hz, H-2'), 5.19 (1H, d,  $J = 3.7$  Hz, H-1'), 5.30 (1H,

dd,  $J = 3.3, 10.9$  Hz, H-3'), 5.41 (1H, br d,  $J = 2.6$  Hz, H-4'), 6.50 (1H, d,  $J = 3.5$  Hz, H-4), 7.17 (1H, d,  $J = 3.5$  Hz, H-3), 9.59 (1H, br s, CHO);  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 20.5 (3  $\times$  OAc), 20.6 (OAc), 61.4 (C-6'), 61.8 (5- $\text{CH}_2$ ), 66.6 (C-5'), 67.3 (C-3'), 67.8 (C-2', 4'), 95.7 (C-1'), 111.9 (C-4), 121.7 (C-3), 152.9 (C-2), 156.4 (C-5), 169.8 (OAc), 170.1 (OAc), 170.3 (2  $\times$  OAc), 177.6 (CHO).

**Adenosine (16)** – 백색 무정형 분말.  $[\alpha]_D^{20} = -92.0^\circ$  ( $c = 0.2$ , MeOH); UV,  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) (MeOH) 214 (sh, 4.56), 259 (4.30) nm; IR (KBr)  $\nu_{\max}$  3370, 3340, 3147, 1681, 1607, 1422, 1297, 1205, 1134, 1104, 1030, 823  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 3.74 (1H, dd,  $J = 2.7, 12.5$  Hz, H-5'a), 3.88 (1H, dd,  $J = 2.5, 12.5$  Hz, H-5'b), 4.16 (1H, dd,  $J = 2.5, 5.0$  Hz, H-4'), 4.32 (1H, dd,  $J = 2.6, 5.3$  Hz, H-3'), 4.73 (1H, dd,  $J = 5.3, 6.4$  Hz, H-2'), 5.96 (1H, d,  $J = 6.4$  Hz, H-1'), 8.17 (1H, s, H-2), 8.29 (1H, s, H-8);  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 91.3 (C-1'), 75.5 (C-2'), 72.7 (C-3'), 88.2 (C-4'), 63.5 (C-5'), 153.5 (C-2), 153.7 (C-4), 150.0 (C-5), 157.6 (C-6), 142.0 (C-8);  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$ : 3.55 (1H, ddd,  $J = 3.7, 7.2, 12.1$  Hz, H-5'a), 3.67 (1H, dt,  $J = 4.0, 12.1$  Hz, H-5'b), 3.96 (1H, dd,  $J = 3.3, 6.4$  Hz, H-4'), 4.14 (1H, dd,  $J = 4.6, 7.5$  Hz, H-3'), 4.61 (1H, dd,  $J = 6.0, 11.1$  Hz, H-2'), 5.87 (1H, d,  $J = 5.9$  Hz, H-1'), 8.13 (1H, s, H-2), 8.34 (1H, s, H-8);  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$ : 87.9 (C-1'), 73.4 (C-2'), 70.6 (C-3'), 85.9 (C-4'), 61.7 (C-5'), 152.4 (C-2), 149.0 (C-4), 119.3 (C-5), 156.1 (C-6), 139.9 (C-8); FABMS  $m/z$ : 268  $[\text{M} + \text{H}]^+$ ; EI-MS  $m/z$  (rel. int., %): 267  $[\text{M}]^+$  (2.3), 237 (6.3), 178 (31.3), 164 (95.3), 136  $[\text{adenine} + \text{H}]^+$  (80.5), 135  $[\text{M} - 132]^+$  (100), 108  $[\text{adenine} - \text{HNC}]^+$  (28.9).

**Phenethyl alcohol 2-O- $\beta$ -D-xylopyranosyl(1 $\rightarrow$ 6)- $\beta$ -D-glucopyranoside (17)** – 백색 무정형 분말.  $[\alpha]_D^{23} = -41.2^\circ$  ( $c = 0.15$ , MeOH); UV,  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) (MeOH) 215 (3.51), 283 (2.64), 321 (2.58) nm;  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 2.93 (2H, t,  $J = 7.3$  Hz, H-1), 3.73 (1H, dd,  $J = 5.7, 11.2$  Hz, H-5a), 3.75 ~ 3.81 (1H, m, H-2a), 3.85 (1H, dd,  $J = 5.2, 11.4$  Hz, H-6"b), 4.07 (1H, overlap, H-2b), 4.08 (1H, dd,  $J = 2.7, 11.4$  Hz, H-6"a), 4.30 (1H, d,  $J = 7.5$  Hz, H-1"), 4.31 (1H, d,  $J = 7.2$  Hz, H-1), 7.14 ~ 7.18 (1H, m, H-4'), 7.25 ~ 7.26 (4H, m, H-2', 3', 5', 6');  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 37.2 (C-1), 71.9 (C-2), 140.1 (C-1'), 129.4 (C-2', 6'), 130.0 (C-3', 5'), 127.2 (C-4'), 104.4 (C-1"), 75.0 (C-2"), 77.9 (C-3"), 71.4 (C-4"), 77.0 (C-5"), 69.8 (C-6"), 105.5 (C-1), 74.9 (C-2), 77.7 (C-3), 71.2 (C-4), 66.9 (C-5); FABMS  $m/z$ : 439  $[\text{M} + \text{Na}]^+$ .

**Uridine (18)** - 백색 무정형 분말.  $[\alpha]_D^{23} = +25.9^\circ$  ( $c = 0.22$ , MeOH); IR  $\nu_{\max}$  3428 (NH, OH), 2925, 1682 (C=O), 1470, 1396, 1270 (C-N), 1099, 1054 (glycosidic C-O), 767  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 7.99 (1H, d,  $J = 8.1$  Hz, H-6), 5.89 (1H, d,  $J = 4.5$  Hz, H-1'), 5.68 (1H, d,  $J = 8.1$  Hz, H-5), 4.17 (1H, t,  $J = 5.1$  Hz, H-2'), 4.14 (1H, t,  $J = 4.8$  Hz, H-3'), 3.99 (1H, dd,  $J = 2.9, 7.1$  Hz, H-4'), 3.83 (1H, dd,  $J = 2.6, 12.2$  Hz, H-5'a), 3.72 (1H, dd,  $J = 3.1, 12.2$  Hz, H-5'b);  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 166.2 (C-4), 152.5 (C-2), 142.7 (C-6), 102.7 (C-5), 90.8 (C-1'), 86.4 (C-4'), 75.7 (C-2'), 71.3 (C-3'), 62.3 (C-5'); EI-MS (rel. int., %)  $m/z$  244  $[\text{M}]^+$  (2), 226  $[\text{M} - \text{H}_2\text{O}]^+$  (13), 155  $[\text{M} - 89]^+$  (9), 141  $[\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_2 (\text{B}) + 30]^+$  (22), 133 (sugar) (66), 113  $[\text{B} + 2\text{H}]^+$  (100), 112  $[\text{B} + \text{H}]^+$  (28).

**Salidroside (19)** - 백색 무정형 분말.  $[\alpha]_D^{26} = -25.1^\circ$  ( $c = 0.16$ , MeOH); UV,  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) (MeOH) 221 (3.81), 277 (3.30) nm;  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 2.82 (2H, m, H-1), 3.17 (1H, t,  $J = 8.2$  Hz, H-2''), 3.26 (1H, m, H-5''), 3.30 (1H, overlap, H-4''), 3.34 (1H, t,  $J = 8.4$  Hz, H-3''), 3.65 (1H, dd,  $J = 5.2, 10.8$  Hz, H-6''b), 3.69 (1H, dd,  $J = 8.0, 17.0$  Hz, H-2b), 3.85 (1H, dd,  $J = 1.7, 10.8$  Hz, H-6''a), 4.02 (1H, br dd,  $J = 7.8, 17.0$  Hz, H-2a), 4.28 (1H, d,  $J = 7.8$  Hz, H-1''), 6.68 (2H, d,  $J = 8.4$  Hz, H-2', 6'), 7.05 (2H, d,  $J = 8.4$  Hz, H-3', 5');  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 130.8 (C-1'), 130.9 (C-2', 6'), 116.1 (C-3', 5'), 156.7 (C-4'), 104.3 (C-1''), 75.1 (C-2''), 78.1 (C-3''), 71.6 (C-4''), 78.0 (C-5''), 62.7 (C-6''); FABMS  $m/z$ : 301  $[\text{M} + \text{H}]^+$ .

**Raffinose (20)** - 백색 무정형 분말. 표준품과  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O} = 6 : 4 : 1$ 을 전개용매로 사용하여 2회 전개시켜 TLC로 확인하였다 ( $R_f = 0.21$ ).

**Stachyose (21)** - 백색 무정형 분말. 표준품과  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O} = 6 : 4 : 1$ 을 전개용매로 사용하여 2회 전개시켜 TLC로 확인하였다 ( $R_f = 0.11$ ).

**Mannitol (22)** - 백색 침상결정.  $[\alpha]_D^{24} = +1.2^\circ$  ( $c = 0.24$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ );  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ )  $\delta$ : 3.62 (2H, dd,  $J = 6.1, 11.8$  Hz, H-1a, 6a), 3.70 (2H, ddd,  $J = 2.7, 6.1, 8.6$  Hz, H-2, 5), 3.74 (2H, d,  $J = 8.6$  Hz, H-3, 4), 3.81 (2H, dd,  $J = 2.7, 11.8$  Hz, H-1b, 6b);  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ )  $\delta$ : 63.6 (C-1, 6), 69.7 (C-3, 4), 71.3 (C-2, 5); FABMS  $m/z$ : 183  $[\text{M} + \text{H}]^+$ .

**화합물 14, 15, 17 및 19의 산가수분해** - 각각의 화합물 약 2 mg을 취하여 3% HCl-60% dioxane 수용액 2 ml를 가하고 수욕상에서 2시간 가열한 후  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ 를 가하여 중화시켰다. 원심분리한 후 수용액을 감압 농축시켜 cellulose

plate를 사용하여 pyridine/EtOAc/HOAc/ $\text{H}_2\text{O} = 36 : 36 : 7 : 21$  용매를 사용하여 TLC한 결과 화합물 14로부터 glucose ( $R_f = 0.40$ )와 rhamnose ( $R_f = 0.64$ )를, 15로부터 galactose ( $R_f = 0.34$ )를, 17로부터 glucose와 xylose ( $R_f = 0.52$ )를, 19로부터 glucose를 각각 표준품들과 직접적으로 대조하여 확인하였다.

## 결과 및 고찰

숙지황의 hexane분획으로부터 얻은 지방산 ester는 C15 ~ C18 및 C20의 *n*-fatty acid methyl ester와 oleic acid methyl ester의 혼합물로서 주성분은 palmitic acid methyl ester, oleic acid methyl ester, stearic acid methyl ester임을 GC/MS로 확인하였다. 또한 지방산도 이를  $\text{CH}_2\text{N}_2$ 로 methylation 시킨 후 GC/MS 분석결과 palmitic acid가 주성분이며 약간의 stearic acid가 혼합되어 있음을 확인하였다. 숙지황의 성분으로 지황에 다량 함유되어 있는 당 성분들이 분해하여 생성된 화합물로 알려진 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde (5-HMF, 6)<sup>8,9)</sup>가 주성분중의 하나로 함유되어 있음을 확인하였다. 5-HMF 이 외에도 이 성분으로부터 유래되었다고 판단되는 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde acetate (3),<sup>10)</sup> 5-hydroxymethyl-2-furancarboxylic acid (7)<sup>9,10)</sup>와, 5-HMF에 galactose가  $\alpha$ -결합으로 결합하고 있는 5-( $\alpha$ -D-galactopyranosyloxymethyl)-2-furancarboxaldehyde (15)<sup>8,11-13)</sup>를 분리하여 구조를 구명하였다. 이 화합물 (15)을 통상적인 방법으로 acetylation시켜 얻은 acetate에 대하여 NMR을 측정하여 이 화합물의 구조를 더욱 확실하게 확인할 수 있었다. Lin 등<sup>14)</sup>은 최근에 숙지황으로부터 새로운 성분인 5-( $\alpha$ -D-glucopyranosyl(1 $\rightarrow$ 6)- $\alpha$ -D-glucopyranosyloxymethyl)-2-furancarboxaldehyde를 5-( $\alpha$ -D-glucopyranosyloxymethyl)-2-furancarboxaldehyde 및 5-HMF와 함께 분리하였다고 보고한 바 있으며, 이 중 5-( $\alpha$ -D-glucopyranosyl(1 $\rightarrow$ 6)- $\alpha$ -D-glucopyranosyloxymethyl)-2-furancarboxaldehyde는 겸상적혈구빈혈(鎌狀赤血球貧血, sickle cell anemia)에 대하여 제1상 임상중이라고 발표한 바 있으나, 본 실험에서는 분리하지 못하였다. 한편 대한약전에서 지표성분으로 설정되어있는 5-HMF (6)에 대하여 많은 연구가 수행되었다. 그러나 이 성분은 이미 잘 알려진 바와 같이 당이 분해되어 생성된 것으로 열에 의해서 또는 장시간 보관에 의하여 생성되는 전형적인 분해산물의 하나로 현재 WHO, EU 등에서는 식품 등에 함유량을 제한하고 있는 추세이다.<sup>15-17)</sup> 또한 대표적인 triterpenoid계 성분들인 oleanolic acid (1)와 ursolic acid (5)의 존재를 확인할 수 있었으며, 이 외에도 pomonic acid (2)<sup>18,19)</sup>를 확인할 수 있었다. 이 화합물의  $^1\text{H-NMR}$  spectrum을 보면 전형적인 19 $\alpha$ -hydroxyurs-12-ene 계열의 특징적인 signal들이 각각  $\delta$  2.52 (1H, br s, H-18) 과 5.34





phenethyl alcohol glycoside와 매우 유사하나  $\delta$  3.80 ( $\delta_c$  56.5)에서 하나의  $OCH_3$ 기의 존재가 확인되었다. 따라서 이 화합물의 aglycon은 3,4-dihydroxyphenethyl alcohol이 아니라 3-hydroxy-4-methoxyphenethyl alcohol임을 추정할 수 있었으며, 당부분은 dcaffeoyl acteoside와 동일함을 확인할 수 있었다. 따라서 화합물 **14**의 화학구조는 2-(3-hydroxy-4-methoxyphenyl)ethanol- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl(1 $\rightarrow$ 3)- $\beta$ -D-glucopyranoside 즉 darendoside B<sup>23)</sup>임을 확인하였다. Darendoside B (**14**)는 *Scutellaria orientalis* subsp. *pinnatifida*<sup>23)</sup>와 *Clerodendrum inerme*<sup>24)</sup> 등으로부터 분리 보고된 바 있으나 *Rehmannia*속으로부터는 처음으로 분리된 화합물임을 알았다. 화합물 **17**도 darendoside B (**14**)와 매우 유사하였으므로 phenethyl alcohol glycoside로 추정하였다. 다만 darendoside B (**14**)와 달리 당이 glucose와 xylose임을 확인할 수 있었고, 말단당인 xylose가 glucose의 C-6 위치에 결합하고 있음을 확인할 수 있었으므로 phenethyl alcohol 2-O- $\beta$ -D-xylopyranosyl(1 $\rightarrow$ 6)- $\beta$ -D-glucopyranoside<sup>22,25)</sup>로 확인하였다. 이 화합물은 이미 지황으로부터 분리 보고<sup>22)</sup>된 바 있으나 숙지황으로부터는 처음으로 분리 확인된 성분이다. 화합물 **19**도 darendoside B (**14**)나 phenethyl alcohol 2-O- $\beta$ -D-xylopyranosyl(1 $\rightarrow$ 6)- $\beta$ -D-glucopyranoside (**17**)와 매우 유사하였으므로 phenethyl alcohol glycoside로 추정하였다. 그러나 당은 glucose만이 확인되었고, phenethyl alcohol의 *para*-위치에 OH가 결합되어 있음을 확인할 수 있으므로 tyrosol glucoside 즉 2-(4-hydroxyphenyl)ethanol- $\beta$ -D-glucopyranoside (salidroside)<sup>22)</sup>로 확인할 수 있었다. 이 화합물도 phenethyl alcohol 2-O- $\beta$ -D-xylopyranosyl(1 $\rightarrow$ 6)- $\beta$ -D-glucopyranoside (**17**)와 마찬가지로 이미 지황으로부터 분리 보고<sup>22)</sup>된 바 있으나 숙지황으로부터는 처음으로 분리 확인된 성분임을 알았다.

포제가공으로 인한 숙지황의 성분들은 대부분 분해된 것으로 추정되고 있다. 원시료인 지황성분의 함량변화에 관한 연구결과도 다수 보고되고 있다. 즉 주성분중의 하나로 알려진 iridoid 성분들과 phenethyl alcohol 배당체들은 포제가공으로 인하여 완전히 분해되거나 또는 그 함량이 크게 감소하나, 다당체들의 분해로 인한 단당류 성분들은 함량이 오히려 증가함이 보고<sup>5,26,27)</sup>된 바 있다. 그러나 ionone 배당체, monoterpene 배당체 및 cerebroside들의 함량변화는 거의 나타나지 않는다고 보고<sup>5)</sup>하였다. 예를 들면 catalpol (**13**)의 함량은 생지황 함량의 1/20 ~ 1/30 정도만 숙지황에 존재한다고 보고된 바 있으며, 숙지황이 검은색으로 변화하는 것도 이 catalpol의 함량과 관계가 있다는 연구결과가 발표<sup>6)</sup>된 바도 있다. 또한 주성분중의 하나로 phenethyl alcohol 배당체들인 acteoside와 purpureaside C의 함량도 숙지황에서는 각각 생지황의 1/21 및 1/12로 감소된다는 연구결과가 발표된 바도 있다.<sup>28)</sup> 그러나 이들 분해산물들은 포제방법에

따라 함량변화가 매우 크다는 연구결과도 보고되었다.<sup>3,5)</sup> Chang 등<sup>29)</sup>은 NMR과 FT-MS를 이용하여 지황과 숙지황 성분들의 변화를 검토하여 보고하였다. 이들의 보고에 의하면 환경변이에 따라서 지황의 성분상의 차이를 확인할 수 있었다. 또한 지황의 주요성분들로 알려진 catalpol 및 raffinose와 stachyose의 가공횟수에 따른 함량변화 등을 검토한 결과 이들 성분들은 가공횟수에 따라 점차 감소하며 5회 이상에서는 함량변이가 거의 나타나지 않음을 밝혔다. 반면에 glucose와 galactose같은 단당류는 숙지황에 그 함량이 더 많이 존재함을 밝혔다.

## 사 사

본 연구는 식품의약품안전청 과제인 한약재 평가기술과 화학 연구사업 중 “한약재 생리활성성분 분리 및 효능연구 (6) - 숙지황” 과제의 일환으로 수행되었다. 또한 BK21사업에 의해 일부 지원되었으며 이에 감사드린다.

## 인용문헌

1. 한국약학대학협의회 약진분과회 (1998) 대한약전, 7개정, 문성사, 서울.
2. Morota, T., Nishimura, H., Sasaki, H., Chin, M., Sugama, K., Katsuhara, T. and Mitsunashi, H. (1989) Five cyclopentanoid monoterpenes from *Rehmannia glutinosa*. *Phytochemistry* **28**: 2385-2391.
3. Sasaki, H., Nishimura, H., Morota, T., Chin, M., Mitsunashi, H., Komatsu, Y., Maruyama, H., Tu, G.-R., He, W. and Xiong, Y.-L. (1989) Immunosuppressive principles of *Rehmannia glutinosa* var. *hueichingensis*. *Planta Medica* **55**: 458-462.
4. Sasaki, H., Morota, T., Nishimura, H., Ogino, T., Katsuhara, T., Sugama, K., Chin, M. and Mitsunashi, H. (1991) Norcarotenoids of *Rehmannia glutinosa* var. *hueichingensis*. *Phytochemistry* **30**: 1997-2001.
5. Kitagawa, I., Fukuda, Y., Taniyama, T. and Yoshikawa, M. (1995) Chemical studies on crude drug processing. X. On the constituents of *Rehmanniae Radix* (4): Comparison of the constituents of various *Rehmanniae Radixes* originating in China, Korea, and Japan. *Yakugaku Zasshi* **115**: 992-1003.
6. Zhang, R.-X., Li, M.-X. and Jia, Z.-P. (2008) *Rehmannia glutinosa*: Review of botany, chemistry and pharmacology. *J. Ethnopharmacol.* **117**: 199-214.
7. Lee, S. Y., Yean, M. H., Kim, J. S., Lee, J.-H. and Kang, S. S. (2011) Phytochemical Studies on *Rehmanniae Radix*. *Kor. J. Pharmacogn.* **42**: 127-137.
8. Urashima, T., Suyama, K. and Adachi, S. (1988) The condensation of 5-(hydroxymethyl)-2-furfuraldehyde with some aldoses on heating. *Food Chemistry* **29**: 7-17.
9. Jellum, E., Børrensen, H. C. and Eldjam, L. (1973) The pres-

- ence of furan derivatives in patients receiving fructose-containing solutions intravenously. *Clin. Chim. Acta* **47**: 191-201.
10. Jadulco, R., Proksch, P., Wray, V., Sudarsono, Berg, A. and Grfe, U. (2001) New macrolides and furan carboxylic acid derivative from the sponge-derived fungus *Cladosporium herbarum*. *J. Nat. Prod.* **64**: 527-530.
  11. Martin, D. and Lichtenhaler, F. W. (2006) Versatile building blocks from disaccharides: glycosylated 5-hydroxymethylfurfurals. *Tetrahedron: Asymmetry* **17**: 756-762.
  12. Aplin, R. T., Durham, L. J., Kanazawa, Y. and Safe, S. (1967) 2-O- $\alpha$ -D-galactopyranosylglycerol from *Laurencia pinnatifida*. *J. Chem. Soc. (C)* 1346-1347.
  13. Khan, K. M., Perveen, S., Ayattollahi, S. A. M., Saba, N., Rashid, A., Firdous, S., Haider, S. M., Ullah, Z., Rahat, S. and Khan, Z. (2002) Isolation and structure elucidation of three glycosides and a long chain alcohol from *Polianthes tuberosa* Linn. *Nat. Prod. Lett.* **16**: 283-290.
  14. Lin, A.-S., Qian, K., Usami, Y., Lin, L., Itokawa, H., Hsu, C., Morris-Natschke, S. L. and Lee, K.-H. (2008) 5-Hydroxymethyl-2-furfural, a clinical trials agent for sickle cell anemia, and its mono/di-glucosides from classically processed steamed *Rehmanniae Radix*. *J. Nat. Med.* **62**: 164-167.
  15. Khalil, M. I., Sulaiman, S. A. and Gan, S. H. (2010) High 5-hydroxymethylfurfural concentrations are found in Malaysian honey samples stored for more than one year. *Food Chem. Toxicol.* **48**: 2388-2392.
  16. Durling, L. J. K., Busk, L. and Hellman, B. E. (2009) Evaluation of the DNA damaging effect of the heat-induced food toxicant 5-hydroxymethylfurfural (HMF) in various cell lines with different activities of sulfotransferases. *Food Chem. Toxicol.* **47**: 880-884.
  17. Gaspar, E. M. S. M. and Lucena, A. F. F. (2009) Improved HPLC methodology for food control - furfurals and patulin as markers of quality. *Food Chemistry* **114**: 1576-1582.
  18. Brieskorn, C. H. and Wunderer, H. (1967) Pomol- und Pomonsäure. *Chem. Ber.* **100**: 1252-1265.
  19. Brieskorn, C. H. and Suss, H. P. (1974) Die Triterpenoide der Birnen- und Apfelschale. *Arch. Pharm.* **307**: 949-960.
  20. Cheng, D.-L. and Cao, X.-P. (1992) Pomolic acid derivatives from the root of *Sanguisorba officinalis*. *Phytochemistry* **31**: 1317-1320.
  21. Lee, S.-H., Shim, S. H., Kim, J. S., Shin, K. H. and Kang, S. S. (2005) Aldose reductase inhibitors from the fruiting bodies of *Ganoderma applanatum*. *Biol. Pharm. Bull.* **28**: 1103-1105.
  22. Nishimura, H., Sasaki, H., Morota, T., Chin, M. and Mitsuhashi, H. (1990) Six glycosides from *Rehmannia glutinosa* var. *purpurea*. *Phytochemistry* **29**: 3303-3306.
  23. Calis, I., Saracoglu, I., Basaran, A. A. and Sticher, O. (1992) Two phenethyl alcohol glycosides from *Scutellaria orientalis* subsp. *pinnatifida*. *Phytochemistry* **32**: 1621-1623.
  24. Kanchannapoon, T., Kasai, R., Chumsri, P., Hiraga, Y. and Yamasaki, K. (2001) Megastigmane and iridoid glucosides from *Clerodendrum inerme*. *Phytochemistry* **58**: 333-336.
  25. Otsuka, H., Takeda, Y. and Yamasaki, K. (1990) Xyloglucosides of benzyl and phenethyl alcohols and Z-hex-3-en-1-ol from leaves of *Alangium platanifolium* var. *trilobum*. *Phytochemistry* **29**: 3681-3683.
  26. Kubo, M., Asano, T., Matsuda, H., Yutani, S. and Honda, S. (1996) Studies on *Rehmanniae Radix*. III. The relation between changes of constituents and improvable effects on hemorheology with the processing of roots of *Rehmannia glutinosa*. *Yakugaku Zasshi* **116**: 158-168.
  27. Oshio, H., Naruse, Y. and Inouye, H. (1981) Quantitative analysis of iridoid glycosides of *Rehmanniae Radix*. *Shoyakugaku Zasshi* **35**: 291-294.
  28. Seto, T., Yasuda, I., Hamano, T., Takano, I., Takahashi, N., Watanabe, Y. and Akiyama, K. (1991) Processing influence on the constituents of crude drugs (I). Analysis on the phenethyl alcohol glycosides in various processed roots of *Rehmannia glutinosa*. *Ann. Rep. Tokyo Metr. Res. Lab. P. H.* **42**: 21-26.
  29. Chang, W.-T., Choi, Y. H., Van der Heijden, R., Lee, M.-S., Lin, M.-K., Kong, H.-W., Kim, H. K., Verpoorte, R., Hankemeier, T., Van der Greef, J. and Wang, M. (2011) Traditional processing strongly effects metabolite composition by hydrolysis in *Rehmannia glutinosa* roots. *Chem. Pharm. Bull.* **59**: 546-552.

(2011. 4. 14 접수; 2011. 6. 16 심사; 2011. 6. 16 게재확정)