

소나무수피 프로안토시아니딘(Proanthocyanidin)의 분리 및 구조분석^{*1}

宋 昞 權^{*2} · 吳 成 珍^{*2}

Isolation and Structure Elucidation of Proanthocyanidin in Bark of *Pinus densiflora*^{*1}

Hong-Keun Song · Sung-Jin Oh^{*2}

ABSTRACT

To elucidate the structure of procyanidin in Korean red pine (*Pinus densiflora* S. et Z.), bark, the extractives were extracted with acetone-water mixture (7:3, v/v) from inner bark of Korean red pine.

The extracts separated three fractions which were extracted by liquid-liquid extraction. The extracting solvents were chloroform and ethyl acetate and water.

The part of ethylacetate soluble was chromatographed by liquid chromatography. The ethylacetate soluble portion yielded four natural procyanidin dimers, two known epicatechin-(4 β -6)-catechin, catechin-(4 α -8)-catechin and two unknown catechin-(4 β -6)-catechin and conformational isomer of epicatechin-(4 α -6)-catechin.

The additional catechins was also isolated.

The structures of these procyanidins were elucidated by their ¹³C-NMR spectra.

Keywords : *Pinus densiflora*, flavan-3-ols, procyanidins, dimers

1. 서 론

목재의 수피에는 페놀성 화합물이 20~30% 정도 함유되어 있고 이들 성분은 리그닌과는 달리 쉽게 추출 가공 이용할 수 있는 성분들이다. 수목의 수피는 주로 연료나 화웨이보제등과 같은 저가의 폐잔재로 이용되고 있으나 여기에 함유된 성분의 연구가 진행됨에 따라 목재접착제(宋 等, 1990; 宋, 1991b), 저속방출 생물농약(slow-release biocide)(Bullard *et al.*, 1980; Harborne, 1994; Laks *et al.*, 1988), 중금속 제거제(金 · 白, 1986;

白 · 金, 1986), 산화방지제(Harborne, 1994) 등 부가가치가 높은 다양한 용도로 사용 가능하다. 이와 같은 용도로 사용하기 위해서는 수피에 함유된 페놀성 화합물의 성분구조를 밝힘으로써 가능한데 이들 페놀성 화합물 중에 가장 많은 성분은 플라바노이드 타입의 프로시아니딘이다.

프로시아니딘과 같은 천연화합물의 구조를 밝히는 이유는 위와 같이 실질적인 자원의 활용뿐 아니라 천연물 자체가 갖고 있는 수목에서의 2차 대사기능을 응용하는데 필요한 화합물의 합성방법이나 생명공학(biotechnology)에서 필요한 기술적인 문제를 풀 수 있는 자료를

*1 접수 1996년 4월 15일 Received April 15, 1996

본 연구는 1994년도 학술조성지원금(신진교수과제)에 의해서 실시되었음.

*2 건국대학교 농과대학 College of Agriculture, Konkuk University, Seoul 93-1, Korea

공급해주기 때문이다.

일반적으로 침엽수의 프로시아니딘은 플라바노이드화합물에 속하여 두개의 방향족환(aromatic ring)이 피란환(pyran ring)으로 연결되어 있는 기본 구조를 갖고 있다(Porter, 1988).

이와 같은 기본 구조가 A ring의 C-6나 C-8과 피란환의 C-4와 연속적으로 연결되어 중합체(polymer)를 형성한다. 프로시아니딘의 화학적 성질은 크게 방향족환인 A-, B-ring의 수산기 결합형태와 2, 3, 4 탄소의 입체화학(stereochemistry)에 의해서 좌우된다.

국내산 소나무 수피의 성분 연구는 김 등(1991), 송(1991a) 등이 연구한 플라바노이드에 관한 연구가 유일한 것으로서 이 연구에서는 소나무수피의 추출물 중 유리당과 단량체인 플라바노이드의 일부가 밝혀졌다. 그 외 Samejima 등(1982)에 의하여 일본산 소나무 프로시아니딘의 일부 구조가 밝혀졌다. 이들은 직접 20종의 침엽수수피에서 각종의 프로시아니딘을 각각 단리하여 밝힌 것이 아니라 HPLC분석기술을 이용하여 표준 이량체(dimer)인 B-1, 2, 3, 4와의 머무른 시간(retention time)을 비교하여 그 성분을 확인하였다. 이들이 분석한 소나무 이외의 수종에 대한 분석결과는 Porter 등(1982)이 발표한 분석결과와 불일치되는 부분이 많은데 이들은 그 이유를 식물의 계통발생학적(phylogenetic)인 차이 때문이라고 하였다. 이와같은 결과에 대하여 국내에서 자생한 소나무에 과연 이들이 밝힌 구조만의 B-1, 2, 3, 4만이 존재하는가 확인할 필요가 있다고 판단된다.

그 이유는 많은 연구자들이 침엽수류에는 C₄ - C₈의 분자간 결합형태외에 C₄ - C₆간의 결합형태도 공존한다고 하였으나 이들의 결과에서는 이들이 선정한 20종의 침엽수 모두에 C₄ - C₆간의 결합형태가 전혀 검출되지 않았다는 점이다. 그래서 본 연구에서는 소나무 수피의 페놀성분 중 그 양이 가장 많은 프로시아니딘의 구조를 밝히기 위하여 flavonoid 2량체를 단리하여 그들의 수산기의 결합위치, 말단기의 구조, 단량체간의 결합형태 등을 밝히고 또한 이 자료들이 소나무수피를 이용한 목재접착제, 중금속흡착제 등을 개발하는데 유용한 자료로서 이용될 수 있도록 하고자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1 재료

시료를 얻기 위하여 1994년 4월 경기도 광주군 무갑산에서 25년생 소나무를 벌채하였다. 벌채후 박피를 하여 내·외피를 구분하여 음건하였다. 건조된 내피를

Wiley mill을 이용하여 분쇄하고 30mesh 이하의 것을 추출용 시료로 사용하였다. 추출된 성분의 분석용 TLC는 silica gel 60F와 cellulose F TLC plate를 사용하였고 silica gel 60F는 ethylacetate : chloroform : formic acid(6 : 3 : 1, v/v)^(A)를 전개용매로 사용하였으며 cellulose F TLC는 6% acetic acid^(B)와 tert-butanol : acetic acid : water(3 : 1 : 1, v/v)^(C)를 1차 와 2차 전개용매로 사용하였다.

검색방법은 UV illuminator와 vanillin : HCl : EtOH(600mg : 1.5ml : 60ml)를 발색시약으로 사용하였다.

Column chromatography는 2.5×45cm, 2.5×60cm 크기의 open column에 Sephadex LH-20 또는 TSK gel HW-40F를 충전제로 충전하여 중력에 의한 자연 용리방법을 사용하였으며, close column은 0.9×40cm와 2.5×60cm 크기의 Pharmacia column을 사용하였으며 충전제는 TSK gel HW-40F를 사용하였다. 사용한 pump는 Gilson 306, 302였고 detector는 Gilson UV 112로 280nm에서 검출하였다. NMR은 JEOL Lamda-400였고 solvent는 methanol-d₄와 acetone-d₆를 사용하였다.

2.2 시험 방법

소나무 내피의 추출은 Fig 1의 도식과 같이 추출하였다. 분액 추출된 ethylacetate 용해물질과 수용성물질은 각각 농축시켜 동결건조하여 보관하였다.

위와 같이 추출된 시료 S-1과 S-2는 더 분리하기 전에 silica gel 60 TLC와 cellulose TLC로 먼저 검색하였다. 또한 S-1을 Sephadex LH-20으로 충전한 open column에 주입하여 EtOH 100%→EtOH 50%까지 5% 비율로 낮추며 100ml씩 이동상으로 분리하였다.

컬럼을 통과한 이동상은 10ml씩 분취하여 silica gel 60 TLC로 확인하여 grouping하였다. 여기서 분리된 화합물은 NMR로 확인하였으며 solvent는 methanol-d₄를 사용하였다. 이 과정에서 순수분리된 화합물 (+)-catechin의 ¹³C-NMR spectrum data는 다음과 같다.

(+)-catechin. (1) 흰바늘상 결정.

¹³C-NMR(ppm): 28.6(C-4), 68.3(C-3), 82.5(C-2), 95.5(C-8), 96.1(C-6), 100.6(C-10), 115.2(C-2'), 115.8(C-5'), 120.1(C-6'), 132.2(C-1'), 145.6, 145.7(C-3', C-4'), 157.0, 157.2, 157.7(C-5, C-7, C-9)

시료 S-1을 Sephadex LH-20으로 충전한 open col-

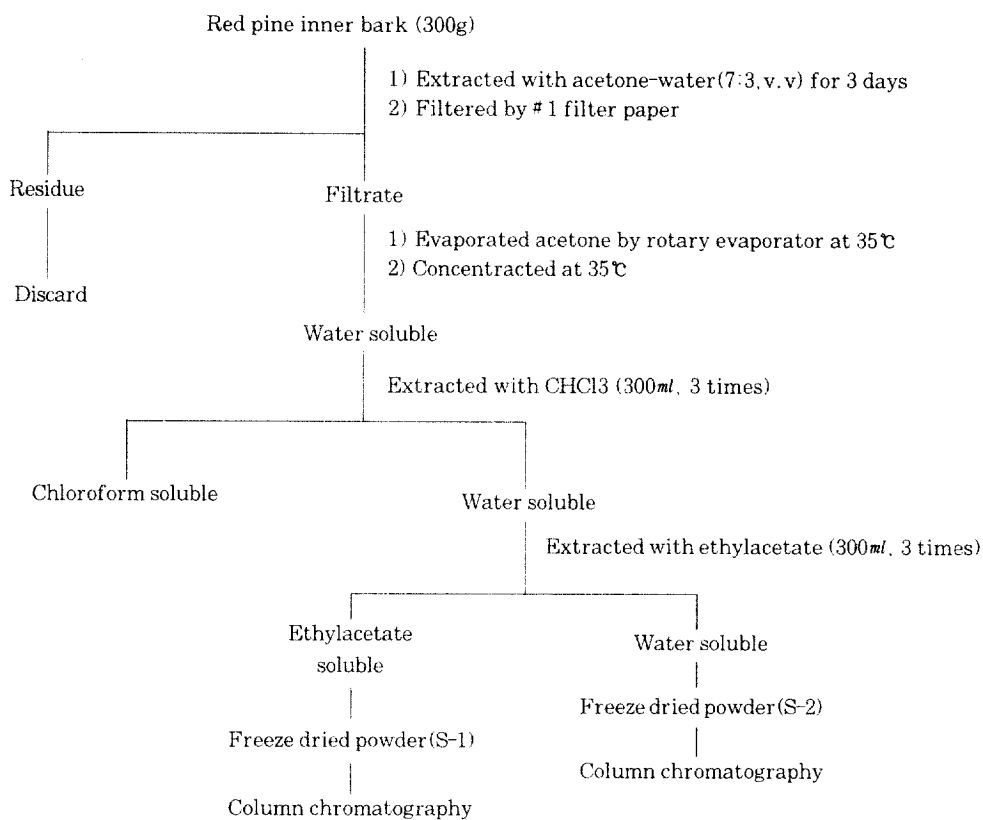
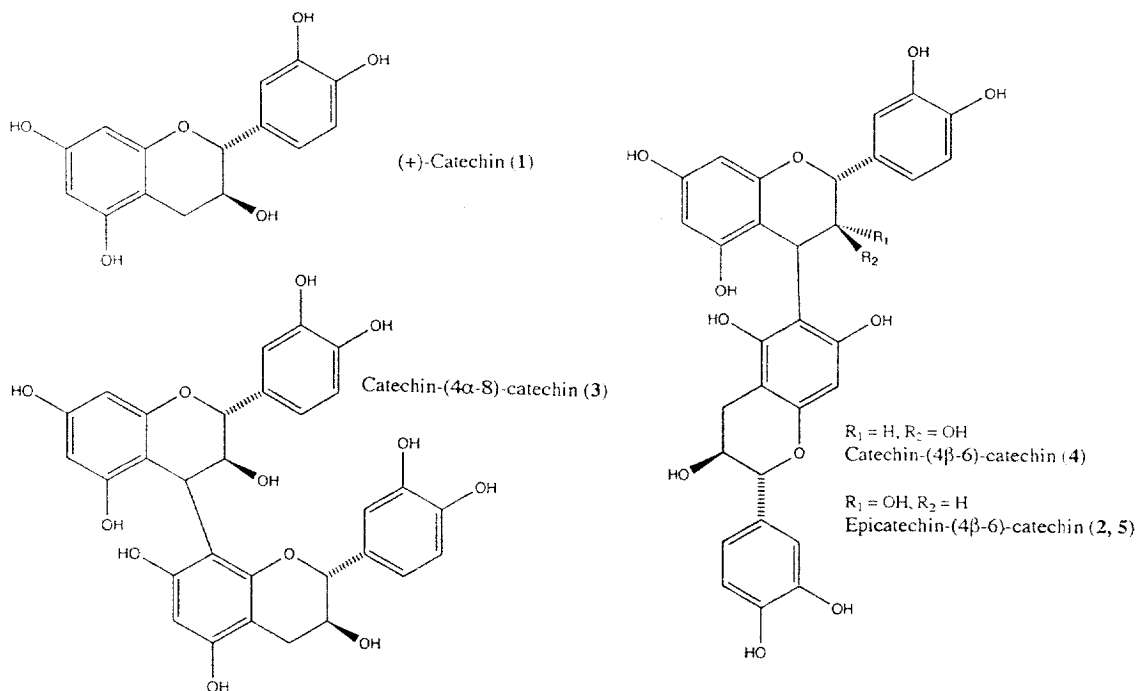


Fig. 1. Flow diagram of extraction.



umn(2.5×28cm)에 500mg을 최소량의 메탄올에 용해시켜 주입하였다. 다음에 100% ethanol을 이동상으로서 하여 200ml씩 5개의 fraction을 모은 후 EtOH : acetone(19 : 1, v/v)로 column에 남아 있는 물질을 washing하였다. 이렇게 분취한 총 6개의 fraction을 냉동 건조하여 분취된 순서대로 S-1-A, S-1-B, S-1-C, S-1-D, S-1-E, S-1-F, S-1-G로 표시하였다.

이 각 시료들은 cellulose TLC로 확인한 결과 S-1-A와 S-1-B는 대부분이 monomeric flavonoid와 (+)-catechin으로 밝혀졌고 S-1-C~S-1-G는 dimer와 trimeric compounds가 혼합되어 있는 것이 TLC상으로 확인되었다. 이들의 정확한 구조를 알기 위하여 각 분획별로 다시 크로마토그래피를 실시하여 다음과 같이 분리하였다.

S-1-C는 TSK-gel HW-40F로 충전된 컬럼(2.4×28cm)에 주입하여 MeOH : H₂O의 혼합비율을 9 : 1부터 분리가 잘되는 비율까지 반복실험하였다. 최종분리에 사용된 혼합비는 MeOH : H₂O(75 : 25, v/v)로서 UV 검출기에 의하여 분리된 chromatogram과 10ml씩 분취한 fraction을 silica TLC로 확인하여 같은 R_f값을 갖는 것끼리 모았다. 그 외 S-1-D, S-1-F도 같은 조건 같은 방법으로 성분을 분리 하였다. 이와같은 방법으로 순수한 화합물을 얻을때까지 크로마토그래피를 반복하였으며 지금까지 분리된 화합물은 (2), (3), (4), (5)로 (2)는 S-1-C에서 (3), (4)는 S-1-D에서 (5)는 S-1-F에서 분리하였다.

epicatechin-(4β-6)-catechin. (2) 동결건조된 분말상

R_f값은 전개용매 A에서 0.27, 전개용매 B에서 0.50, 전개용매 C에서 0.27이고 ¹³C-NMR(ppm)은 Table 1과 같음.

catechin-(4α-8)-catechin. (3) 동결건조된 분말상

R_f값은 전개용매 A에서 0.21, 전개용매 B에서 0.42, 전개용매 C에서 0.29이고 ¹³C-NMR(ppm)은 Table 1과 같음.

catechin-(4α-6)-catechin. (4) 동결건조된 분말상

R_f값은 전개용매 A에서 0.35, 전개용매 B에서 0.28, 전개용매 C에서 0.41이고 ¹³C-NMR(ppm)은 Table 1과 같음.

epicatechin-(4β-6)-catechin. (5) (2)의 conformational isomer.

R_f값은 전개용매 A에서 0.06, 전개용매 B에서 0.44, 전개용매 C에서 0.29이고 ¹³C-NMR(ppm)은 Table 1과 같음.

3. 결과 및 고찰

소나무 내피에서 추출한 ethylacetate 물질(S-1)을 Sephadex LH-20으로 충전한 column을 이용하여 분리하였다. 이 컬럼은 100% EtOH에서 H₂O(50 : 50, v/v)까지 5%씩 H₂O의 비율을 높이며 각 비율별로 100ml씩을 용리액으로 용리하였다. 이와 같이 용리된 용출액을 silica gel, cellulose TLC와 ¹H-, ¹³C-NMR등으로 확인한 결과 많은 양의 (+)-catechin이 분리되었으며 Fig 2와 3은 이 화합물의 NMR spectra이다. 이 (+)-catechin은 자연에 풍부하게 존재하며 널리 알려진 화합물로 이 실험의 결과는 Porter 등(1982)이 발표한 결과와 잘 일치되고 있다. 또한 이 화합물은 Sigma Co.에서 공급되는 (+)-catechin(1)과 cellulose 2D TLC로 동시 전개시켜 확정하였다.

이 (+)-catechin은 소나무내피에 존재하는 단량체 flavonoid 중 가장 많은 화합물로서 흰결정상으로 분리가 가능하였다.

식물체에 존재하는 축합형 타닌(condensed tannin)은 식물체의 종류, 위치, 지역환경 등에 따라 그 성상이 달라지는데 이는 그 화합물이 2차 대사물질로서 자체방어기능에 이용되기 때문에 중간 생성물이 공존하며 때 수종마다 그 특성을 다르게 갖고 있다. 그래서 여기서는 그 중간생성물인 2량체를 단리시킴으로써 수산기의 결합형태, 말단기의 구조, 단량체간의 결합형태 등을 밝혔다. 소나무내피에는 많은 단량체, 2량체, 3량체, procyanidin등이 공존하나 본 실험에 의하면 2량체의 경우 ethylacetate soluble에서 용출하고 있었다.

그래서 본 실험에서는 이량체를 ethylacetate soluble부분을 이용하여 2.2와 같이 4종의 화합물을 분리하였다. 이들 이량체의 구조를 결정하기 위하여 가장 강력한 분석방법으로 알려진 ¹³C-NMR을 사용하였으며 화합물 2, 3, 4, 5의 ¹³C-NMR spectra는 Fig 4, 5, 6, 7에서 순차적으로 볼 수 있으며 이들의 chemical shift는 Table 1에 정리하였다.

상기결과에서 알수 있듯이 분리된 화합물 2, 3, 4, 5는 phloroglucinol A-ring과 catechol B-ring의 전형적인 carbon에 대한 resonance를 갖고 있다 (Czochanska *et al.*, 1980; Karchesy *et al.*, 1980). 그래서 이 모든 화합물이 그림상 상부위치나 하부위치의

Table 1. ¹³C-NMR carbon resonance of compounds 2, 3, 4, 5.

		C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10	C-1'	C-2'	C-3'	C-4'	C-5'	C-6'	
Compound 2	T	M	77.0	72.6	36.9	155.3	96.9	155.8	95.7	157.7	101.0	132.5	114.7	145.5	145.0	115.5	119.4
		m											114.9	145.3	145.2	115.7	119.4
B	M	M	82.1	67.9	29.3	155.3	107.5	155.3	96.1	158.4	--	132.2	115.5	145.3	145.3	115.3	119.4
		m											115.7	145.5	145.3	115.7	119.4
Compound 3	T	M	83.6	73.2	38.1	154.8	95.7	155.4	96.4	158.4	106.4	132.3	114.9	145.7	145.4	115.4	120.7
		m												145.5	145.2	115.9	120.7
	B	M	82.1	68.3	28.7	154.7	96.1	155.3	107.7	157.0	100.5	131.7	115.5	145.4	145.0	115.2	119.5
		m												145.2	144.9	115.2	119.3
Compound 4	T		77.1	72.0	37.3	155.3	96.6	155.5	96.0	159.4	99.1	132.1	115.6	145.7	145.4	115.3	120.1
	B		82.6	68.2	29.4	154.8	107.3	157.9	96.0	159.0	101.5	132.1	115.5	145.6	145.3	115.2	119.2
Compound 5	T		77.0	72.9	36.9	155.9	96.4	155.3	97.1	157.6	100.7	132.5	115.5	145.3	145.3	114.8	119.2
													115.7	145.5	145.1		
B		82.0	67.9	29.4	158.6	107.5	156.6	97.1	156.6	--	132.3	115.1	145.3	144.9	114.5	119.1	
					158.4		156.8		156.6		132.2						

Notes : T = top unit, B = bottom unit, M = main peak, m = rotational peak.

unit 모두 catechin이나 epicatechin 또는 같은 종류의 구조를 갖는 것을 알 수 있다. 그리고 이 두 unit의 구조는 C-2, C-3의 입체상과 C-4와 C-6나 C-8의 interflavonoid bond의 입체상을 비교 분석함으로써 밝힐 수 있다.

화합물 2의 경우는 phloroglucinol A-ring에 결합된 C-4의 resonance가 $\delta 36.9$ 로 나타나므로 2,3-cis의 구조를 갖는 상부위치 unit를 가지고 있다.

또한 C-2의 resonance는 $\delta 77.0$ 으로 일반적으로 C-4의 입체상이 β -linkage인 경우 그 C-4에 치환되지 않는 화합물의 C-4 resonance 보다 upfield shift되어 나타나고 또한 phloroglucinol A-ring이 C-4에 치환될 경우에 치환된 unit의 C-10과 C-6의 chemical shift가 downfield shift(Agrawal *et al.*, 1989) 되어야 하는데 그렇지 않았으므로 β -linkage로 치환된 것을 알 수 있다. 상부위치의 unit는 epicatechin 구조이고 interflavonoid bond의 입체상은 β -linkage로 되어있다.

또한 interflavonoid bond에서 2량체의 경우 phloroglucinol A-ring의 치환된 carbon의 resonance는 $\delta 107.5$ 로 C-6의 경우와 부합된다(Agrawal *et al.*, 1989). 아래위치 unit의 모든 carbon의 resonance는 catechin과 일치하므로 이 화합물은 epicatechin-(4 β -6)-catechin이다. 이들의 결과는 Porter 등(1982)과 Moromoto 등(1986)이 발표한 결과와 일치하고 있다.

화합물 3의 경우는 전형적인 catechin-(4 α -8)-catechin으로서 C-2의 chemical shift와 C-4, C-10, C-6의 변화가 일어날수 있는 carbon의 resonance가 기존의 발표된 결과와 잘 일치되고 있다.(Brandan *et al.*, 1982; Foo *et al.*, 1982; Karchesy *et al.*, 1980; Porter *et al.*, 1982)

화합물 4는 화합물 2와 같이 phloroglucinol A-ring이 결합된 C-4의 chemical shift가 $\delta 37.3$ 으로 2,3-cis의 구조로 예측될 수 있으나(Agrawal *et al.*, 1989) 화합물 2에서 보듯이 상부위치의 unit의 C-4는 $\delta 36.9$ 에 나타나고 또한 C-4에 β -linkage를 갖는 interflavonoid bond가 있는 경우에는 upfield shift된다고 하였으므로(Agrawal *et al.*, 1989) 상부위치의 unit가 epicatechin의 경우라면 C-2의 chemical shift가 $\delta 77.1$ 보다 더 upfield shift되어야 한다. Porter 등(1982, 1988)이 발표한 결과에서도 epicatechin 4 β -linkage를 갖는 경우 C-2의 chemical shift는 76.4~76.7로 나타나고 있다. 또한 Newman 등(1987)이 발표한 결과에 의하면 catechin에 4 β -linkage도 phloroglucinol이 결합

되면 catechin의 C-2 carbon resonance가 $\delta 79.7$ 로서 4 α -linkage의 경우보다 4ppm 정도 upfield shift되어 있다. 그러나 본 실험결과에 의하면 상부위치 unit의 C-2의 chemical shift가 $\delta 77.1$ 로 나타나며 C-4의 chemical shift는 $\delta 37.3$ 이므로 epicatechin보다는 catechin이 더 타당하다고 사료된다. 또한 위에서 언급한 바와 같이 interflavonoid bond의 입체상이 β -linkage인 경우 C-2의 chemical shift가 upfield된 점과 C-10와 C-6의 carbon resonance가 downfield shift되지 않고 오히려 $\delta 99.1$ 로 upfield shift된 점으로 보아 이 화합물의 interflavonoid bond의 입체상은 β -linkage로 사료되었다. 그리고 화합물 2와 마찬가지로 A-ring의 치환된 carbon의 resonance는 $\delta 107.3$ 이므로 C-6의 위치이고 아래위치의 unit는 catechin으로서 결합되어 있다. 그래서 화합물 4의 구조는 catechin-(4 β -6)-catechin이다.

Table 1에서 보듯이 화합물 5의 C-ring에 있는 carbon의 resonance는 화합물 2와 거의 똑같다. 그러나 화합물 5의 silica TLC의 R_f값은 0.06이나 화합물 2의 R_f는 0.27이었고 또한 화합물 5는 S-1-F에서 분리하였고 화합물 2는 S-1-C에서 분리하였으며 이 두 화합물은 TSK gel-HW40F으로 충전한 column으로 분리하였을 때 용출시간이 크게 차이가 나는 점으로 보아 화합물 2와 다른 화학적 특성을 갖고 있다. 이런 점으로 보아 화합물 5는 화합물 2와 같은 성분이나 그 입체적 구조가 다른 화합물로 사료된다. epicatechin의 상부 unit의 C-ring의 입체상은 half-chair 형태로 C-2, 3 치환체가 수평위치와 수직위치에 결합된 형태가 일반적이다. 이 형태는 화합물 2와 같이 epicatechin-(4 β -6)-catechin의 경우 C-3의 -OH와 B-ring의 -OH group이 쉽게 수소결합하므로서 안정된 형태로 되어 있으나(Kolodziej *et al.*, 1985) C-ring의 입체형태가 반대로 flipping이 일어나 half-chair 형태로 되었을 때는 쉽게 상부 unit의 B-ring -OH group과 하부 unit의 A-ring의 C-5 -OH group과 쉽게 수소결합을 할 수 있는 형태이다. 그래서 Fig. 8, 9와 이들의 Table 1에 있는 chemical shift를 비교하여 보면 상부 unit의 ring에 있는 C-2' OH와 하부 unit의 A-ring에 있는 C-5 OH group과 수소결합이 일어남으로써 화합물 2의 상부 unit C-2', 하부 C-5의 resonance가 downfield shift되고 그럼에 따라 하부 unit의 A-ring의 carbon의 환경이 달라지고 회전됨에 따라 복잡하게 나타나며 하부의 C-8도 영향을 받아 downfield shift된 것으로 추정된다. 그래서 화합물 5의 구조는 화합물 2와 같은 epicatechin-(4 β -6)-

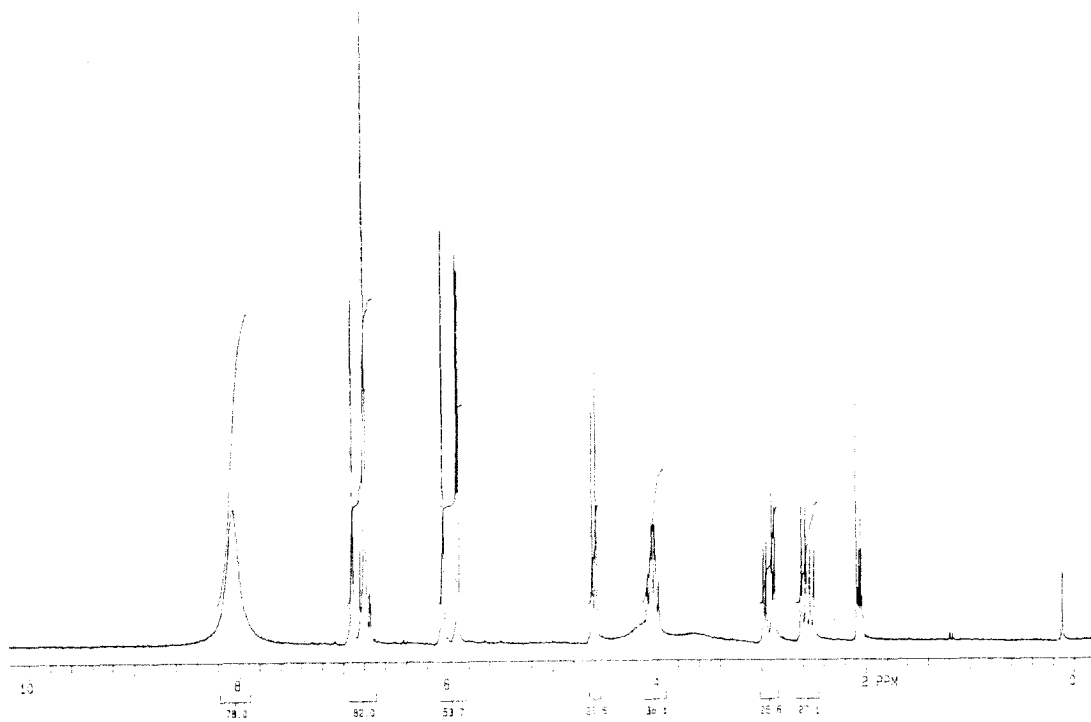


Fig. 2. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of the compound 1 in methanol- d_4 .

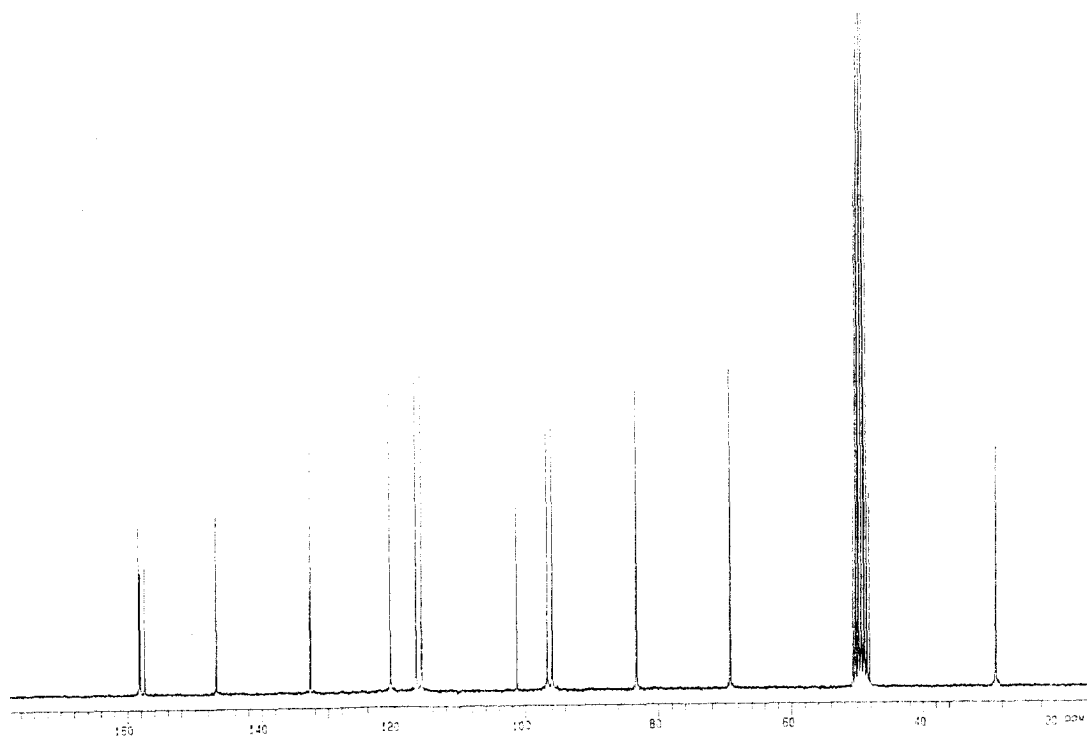


Fig. 3. $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum of the compound 1 in methanol- d_4 .

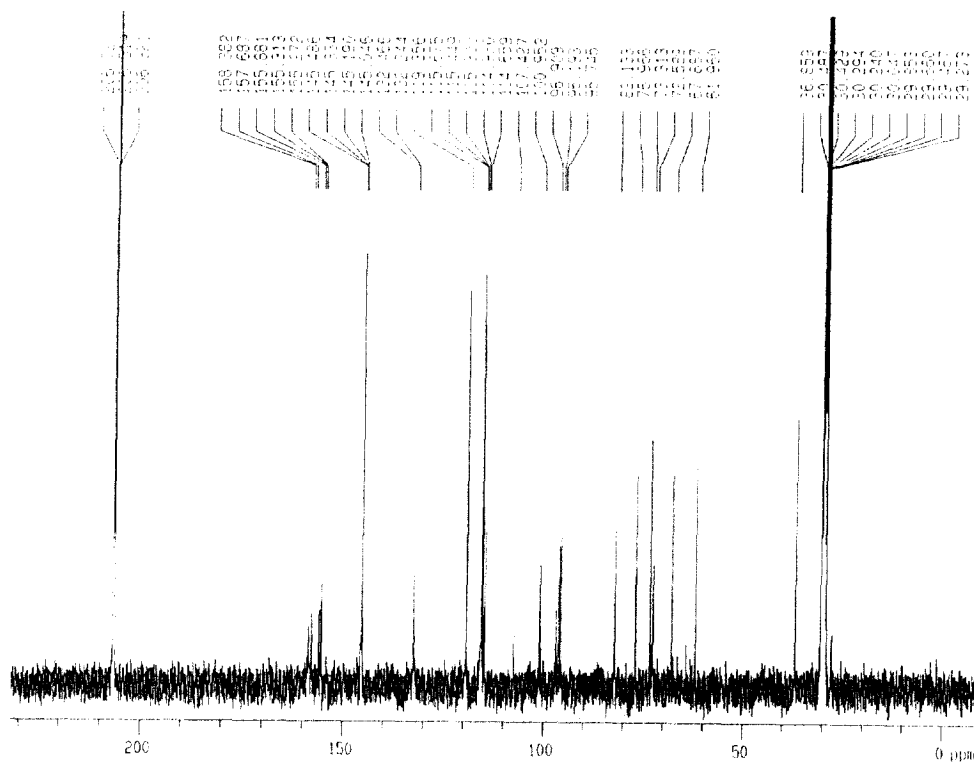


Fig. 4. ^{13}C -NMR spectrum of the compound 2 in acetone- d_6 .

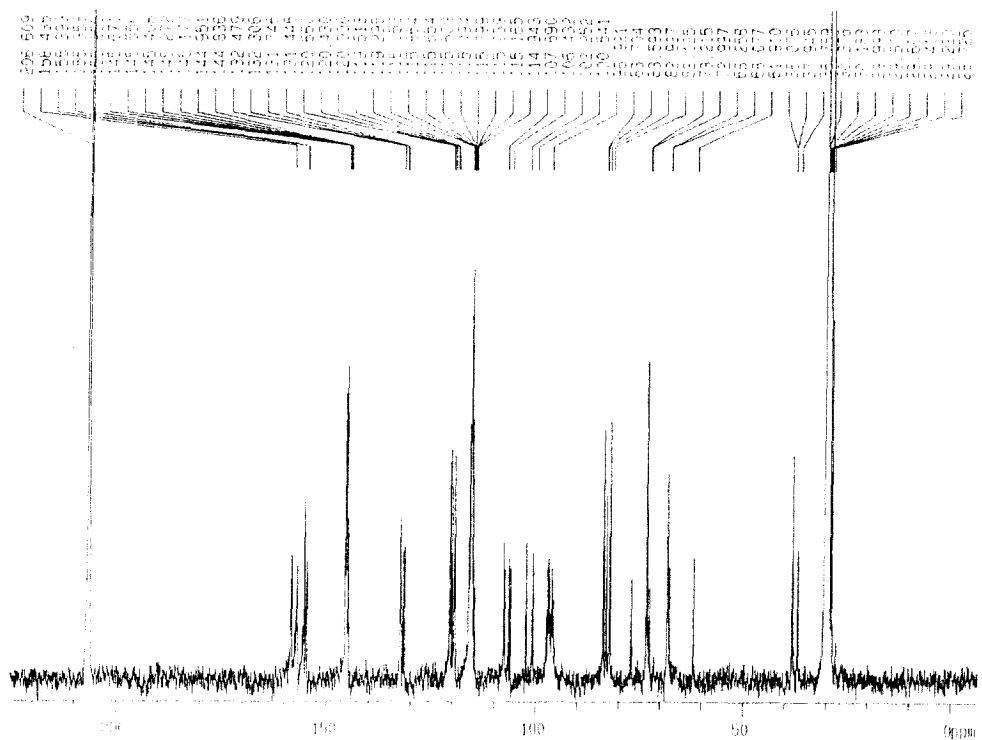


Fig. 5. ^{13}C -NMR spectrum of the compound 3 in acetone- d_6 .

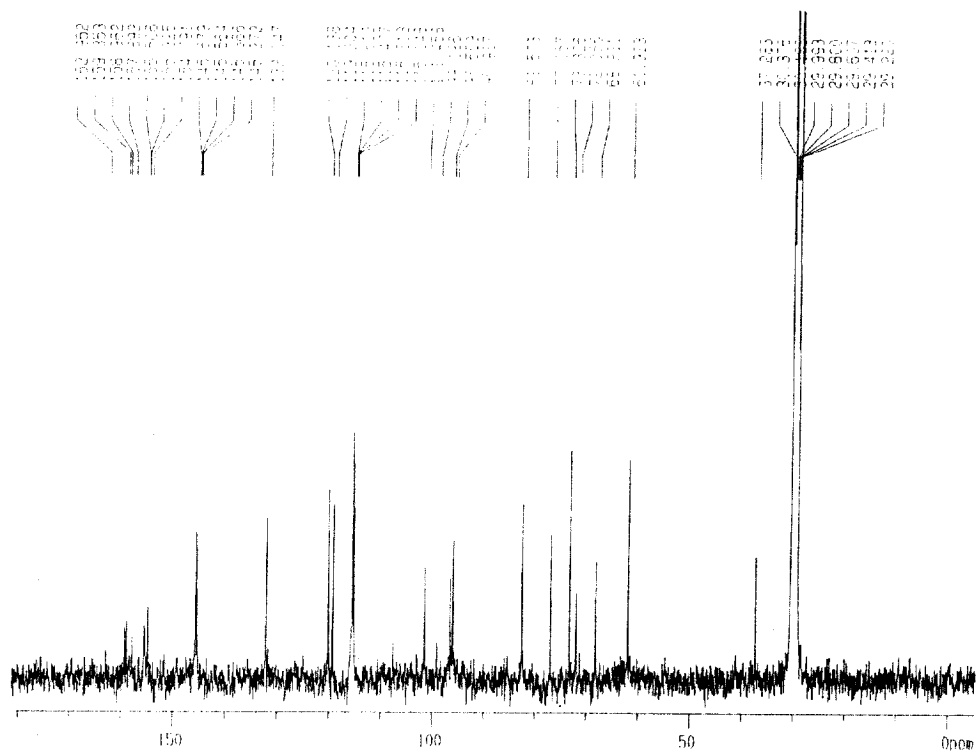


Fig. 6. ^{13}C -NMR spectrum of the compound 4 in acetone- d_6 .

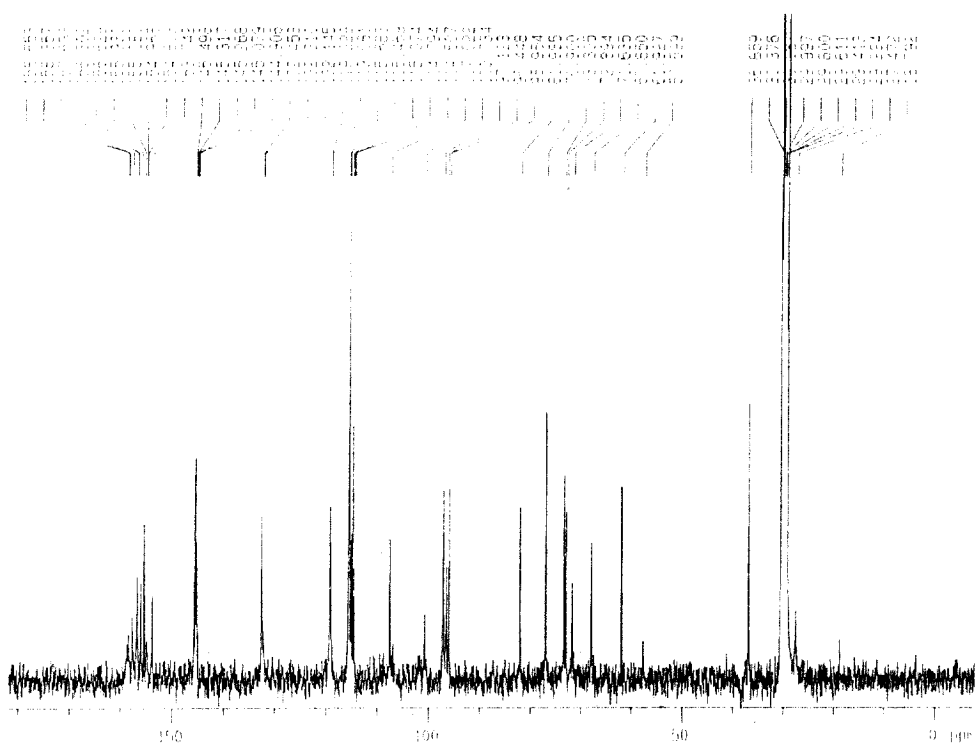


Fig. 7. ^{13}C -NMR spectrum of the compound 5 in acetone- d_6 .

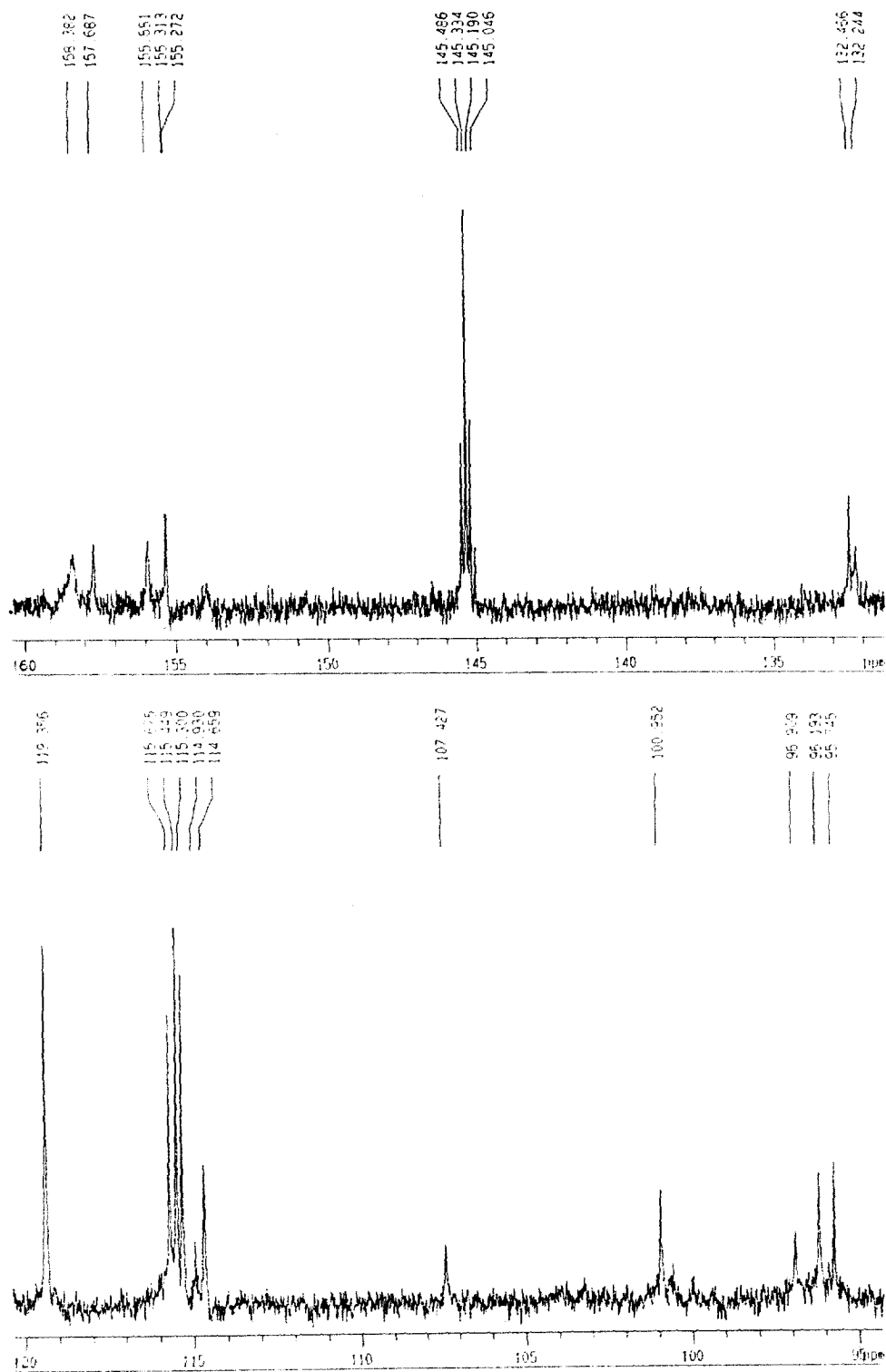


Fig. 8. The part of ^{13}C -NMR spectrum of the compound 2 in acetone- d_6 .

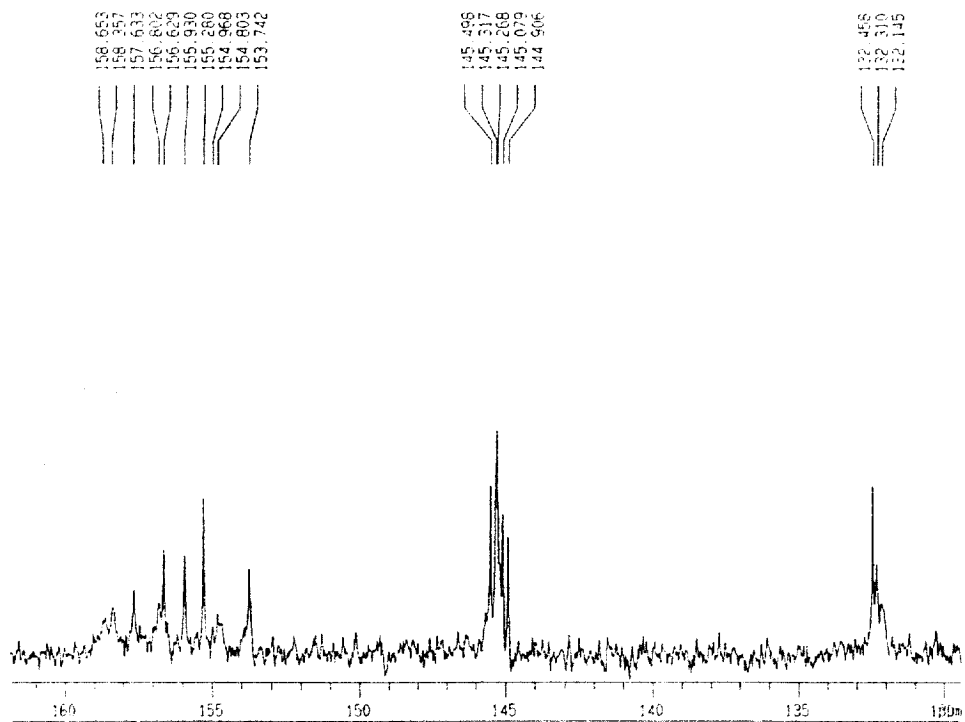
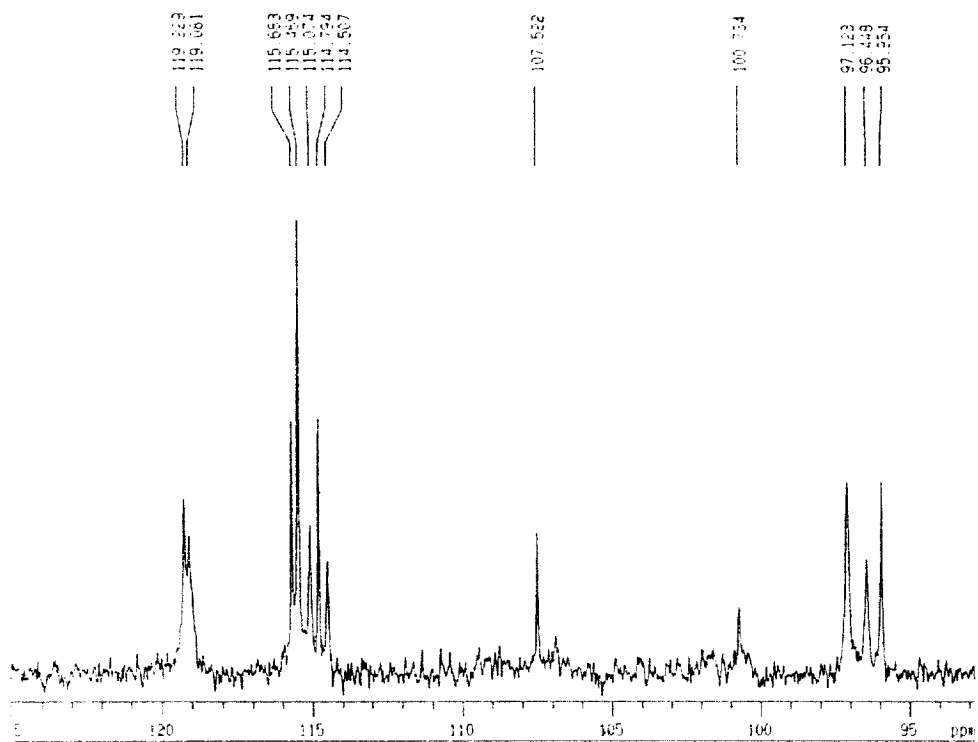


Fig. 9. The part of ^{13}C -NMR spectrum of the compound 5 in acetone- d_6 .

catechin이나 C-ring의 형태(conformation)가 다른 입체이성체로 추정된다.

이상의 결과로서 한국산 소나무 내피에 존재하는 2량체의 구조는 모두 말단기가 catechin으로 되어 있고 top unit는 epicatechin과 catechin이 모두 존재하며 그들간의 결합형태는 C(4 β)-C(6)와 C(4 α)-C(8)로 되어 있었다.

4. 결 론

소나무 수피에 함유되어 있는 프로시아니딘의 구조를 밝히기 위하여 소나무 내피에 있는 성분을 컬럼크로마토그래피에 의해 분리하였다.

분석 추출물은 acetone-water(7:3, v/v)를 이용하여 추출하였고 이중 ethylacetate 용해물을 시료로 사용하였다.

이 시료에서 분리하여 구조를 규명한 화합물들은 epicatechin-(4 β -6)-catechin, catechin-(4 β -8)-catechin, catechin-(4 β -6)-catechin이고 epicatechin-(4 β -6)-catechin의 입체이성질체로 추정되는 화합물을 분리하였다. 또한 (+)-catechin을 순수결정으로 분리하였다.

이 화합물들의 구조는 ¹³C-NMR data로 분석 규명하였다.

참 고 문 헌

1. 金京直, 白起鉉. 1986. 樹皮에 의한 重金屬 吸着效果. 1. 樹皮를 利用한 廢水중 Fe⁺⁺과 Ni⁺⁺의 除去效果. 한국환경농학회지 5(1) : 55~60
2. 金薰, 宋 昉 權, 鄭 大 教. 1991. 針葉樹 樹皮의 Flavonoid에 관한 成分分析(I)-소나무 樹皮의 Flavonoids-. 목재공학 19(4) : 73~79
3. 白起鉉, 金京直. 1986. 樹皮에 의한 重金屬 吸着效果. 2. -소나무와 신갈나무 樹皮에 의한 Cu⁺⁺과 Cd⁺⁺의 除去效果. 한국환경농학회지 5(1) : 1~7
4. 宋 昉 權, 李學州, 趙晟宅. 1990. 針葉樹 樹皮 縮合타닌과 페놀수지의 공축합에 의한 목재접착제 개발. 임연연보 40 : 105~114
5. 宋 昉 權. 1991a. 結晶性 Dihydroquercetin의 새로운 分取方法. 목재공학 19(3) : 72~76
6. 宋 昉 權. 1991b. 針葉樹 樹皮 縮合타닌과 메틸올화 페놀 混合系의 接着性能. 임연연보 43 : 52~58
7. Agrawal, P.K., M.C. Bansal, L.J. Porter

and L. Y. Foo. 1989. Flavanoids in carbon-13 NMR of flavonoids. Ed. P.K. Agrawal. ELSEVIER.

8. Brandan, M.J., L. Y. Foo, L.J. Porter, and P. Meredith. 1982. *Phytochemistry* 21 : 2953
9. Bullard, R. W., M.V. Garrison, S. R. Kilburn, and J. D. York. 1980. Laboratory comparisons of polyphenols and their repellent characteristics in bird-resistant sorghum grains. *J. Agric. Food Chem.* 28 : 1006
10. Czochanska, Z., L. Y. Foo, R.H. Newman, and L.J. Porter. 1980. Polymeric proanthocyanidins. Stereochemistry, structural units, and molecular weight. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* 1 : 2278
11. Foo, L. Y., and L.J. Porter. 1982. Leucocyanidin: Synthesis and properties of (2R, 3S, 4R)-(+)-3, 4, 5, 7, 3', 4'-hexahydroxyflavan. *Phytochemistry* 21(12) : 2947~2952
12. Harborne, J. B. (ed). 1994. The flavonoids-advances in research. Chapman & Hall.
13. Karchesy, J.J., and R.W. Hemingway. 1980. Loblolly pine bark polyflavonoids. *J. Agric. Food Chem.* 28 : 222
14. Kolodziej, H., D. Ferreira, D. G. Roux, . 1985. Synthesis of condensed tannins. Part 12. Direct access to [4,6]- and [4,8]- all cis procyanidin derivatives from (-)-epicatechin: Assessment of bonding positions in oligomeric analogues from Crataegus oxyacantha L. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* 1 : 343
15. Laks, P. E., P. McKaig and R. W. Hemingway. 1988. Flavonoid biocides: wood preservatives based on condensed tannins. *Holzforchung* 42(5) : 299
16. Laks, P. E. 1988. Wood preservation as trees do it. Proceedings of the American Wood Preservers' Association, Minneapolis : 147
17. Morimoto, S. G. Nonaka, and I. Nishioka. 1986. Tannins and related compounds. XXXVIII. Isolation and characterization of flavan-3-ol glucosides and procyanidin oligomers from cassia bark. *Chem. Pharm. Bull.* 34(2) : 633~642

18. Newman, R.H., L.J. Porter., L. Y. Foo., S. R. Johns, and R. I. Willing. 1987. High-Resolution ^{13}C -NMR studies of Proanthocyanidin Polymers(condensed tannin). *Magnetic Resonance in Chem.* 25 : 118
19. Porter, L.J. 1988. Flavans and proanthocyanidins. *In*: Harborne, J.B. (ed.) The Flavonoids. Advances in Research Since 1980. Chapman and Hall. London : 21~62
20. Porter, L.J., R.H. Newman, L. Y. Foo, H. Wong, and R. W. Hemingway. 1982. Polymeric Proanthocyanidins. ^{13}C -NMR studies of procyanidins. *J. Chem. Soc. Perkins Trans I* : 1217
21. Samjima, M., T. Yoshimoto. 1982. Systematic studies on the stereochemical composition of proanthocyanidins from coniferous bark. *Mokuzai Gakkashi* 28 : 67
22. Schmidt, E.L. and W.R. Lotz. 1988. Tropical wood extracts as preservatives for southern pine. Proceedings of the American Wood Preservers' Association, Minneapolis : 173