

젓비단 그물버섯(*Suillus granulatus*)으로부터 분리한 저분자 화합물

강희철 · 윤봉식 · 유승현¹ · 유익동*

한국생명공학연구원 항생물질연구실, ¹충남대학교 농생물학과

Chemical Structures of Compounds Isolated from Mushroom *Suillus granulatus*. Kang, Hee-Chol, Bong-Sik Yun, Seung Hun Yu¹, and Ick-Dog Yoo*. Antibiotics Research Laboratory, Korea Research Institute of Biotechnology and Biotechnology (KRIBB), Yusong, Taejeon 305-600, Korea, ¹Department of Agricultural Biology, Chungnam National University, Yusong, Taejeon 305-764, Korea – We have investigated the secondary metabolites from the mushroom *Suillus granulatus*. The methanolic extract of fruit body was separated by silica gel and Sephadex LH-20 column chromatographies. TLC and HPLC were also used for the further purification of compounds from the extracts. Nine compounds were finally isolated and their structures were assigned as 4-hydroxyphenylacetic acid, 4-hydroxybenzaldehyde, 2,5-dihydroxybenzoic acid methyl ester, 5'-deoxy-5'-methylthioadenosine, indole-3-carboxylic acid methyl ester, indole-3-carboxaldehyde, 1,3,5-trihydroxy-7-methylanthraquinone, nicotinamide and 3-geranylgeranyl-4-hydroxybenzoic acid on the basis of NMR studies.

Key words: *Suillus granulatus*, microbial metabolites, purification, chemical structure

버섯은 사상균의 일종으로 분류학상 담자균, 자낭균에 속한다. 일부분의 자낭균류를 제외하고는 대부분 담자균류이며 또한 유성생식 포자를 생성하는 기관으로 특이하게 자실체를 형성하는 미생물이다. 지구상에 현존하는 버섯의 종류는 약 15,000종 정도로 추산되며, 우리나라에서 자생하고 있는 버섯은 총 1,000여종이 보고 되었고 그 중 330여종이 식용 및 약용버섯으로 활용 가능한 것으로 알려져 있다 [14]. 최근 버섯 연구는 버섯의 생리뿐만 아니라 버섯 자실체, 균사체 및 대사산물을 의약품 및 기능성 식품 등에 이용하려는 연구가 국내외 적으로 수행되고 있다. 외국의 경우 소혀버섯(*Fistulina hepatica*)에서 항균활성 물질인 cinnatriacetins, 무변색무당버섯(*Russula subnigricans*)으로부터 항암활성을 보이는 russuphelol, 노랑느타리버섯(*Pleurotus cornucopia*)으로부터 혈액내의 콜레스테롤 양을 감소시키는 lovastatin등 다양한 생리활성을 갖는 물질들이 보고되었다 [17,12,6]. 국내에서도 우단버섯(*Paxillus* sp.)에서 항산화 물질인 leuconentin-5,6과 curtisians A-D등을 비롯하여 버섯 유래 생리활성 물질에 대한 연구가 수행되고 있다 [19,20,8].

젓비단그물버섯(*Suillus granulatus*)은 주름버섯목, 그물버섯과, 비단 그물버섯속에 속하는 버섯으로 형태학적으로 균모는 4-9 cm의 크기이며, 표면은 밤갈색으로, 관은 유액을 분비한다. 주로 송림 내 땅 위에 군생을 하며, 초여름에서 가을사이에 생육을 하는 식용이 가능한 버섯이다 [9]. 외생

균근성인 이들 균주의 생육특성 및 기주식물의 생육촉진에 관한 많은 연구가 이루어졌다 [4,18,1,11]. 또한 중국에서는 의약품으로 Kaschin-Beck 병의 치료에 사용되고 있으며, 미국에서는 피부 알러지를 유발하는 버섯으로도 보고된 바 있다 [2]. 이 버섯으로부터 분리된 화합물인 suillin이 leukemia P388 cell에 대하여 세포독성을 보이는 것으로 보고된 바 있으나 [5], 그외의 저분자 화합물에 관하여는 연구된 바 없다.

최근 국내 자생 버섯 및 버섯의 균사체를 의약품 및 기능성 식품 등으로 개발하려는 연구가 활발히 진행 중에 있고 따라서 저자들은 이의 일환으로 국내 자생버섯으로부터 유용저분자 화합물을 탐색하여 왔다. 이 과정에서 대전근교 송림군락에서 채집한 젓비단 그물버섯의 자실체 추출물로부터 다수의 저분자 화합물을 분리하고 화학구조를 규명하였다. 본 연구는 버섯 자실체의 기초적인 대사산물을 제공하여 버섯연구자 및 버섯의 산업적 이용에 기초자료를 제공하고자 한다.

재료 및 방법

실험재료

젓비단 그물버섯(*Suillus granulatus*)은 대전 유성구 어은동 근교, 송림군락에서 채집한 것으로 채집후 즉시 methanol에 침지, 추출하여 분리 정제용 시료로 사용하였다.

추출 및 분리

Chloroform 층을 감압 농축한 후 농축물 126.1 g을 silica gel에 흡착시켜 chloroform:methanol=100:1~1:1 및 50:1~1:1을 전개용매로 하여 단계적으로 silica gel column

*Corresponding author

Tel. 82-42-860-4330, Fax. 82-42-860-4595

E-mail: idyoo@mail.kribb.re.kr

(Merck, Ø4 × 20 cm) chromatography를 실시하였다. 그 결과 두 개의 주분획물을 얻었으며 그 중의 하나를 chloroform:methanol=1:1 및 methanol을 전개용매로 하여 Sephadex LH-20 (Pharmacia Co., Sweden) column chromatography 수행하였다. 상기 조건에서 얻은 분획물을 preparative silica gel TLC (Merck co. silica gel 60F₂₅₄ plate)를 사용, chloroform:methanol=15:1과 10:1의 두 조건의 전개용매로 화합물을 정제하고 Metasil C₁₈ column을 사용하여, HPLC를 수행하여 화합물을 부가적으로 정제하였다. 나머지 하나는 methanol을 전개용매로 하여 Sephadex LH-20 column chromatography 수행하였다. 뒤이어 silica TLC를 사용, chloroform:methanol=10:1을 전개용매로 하여 화합물을 얻었다. Ethyl acetate층의 농축물 54.3 g또한 silica gel에 흡착시켜 chloroform:methanol=100:1~1:1을 전개용매로 하여 단계적으로 silica gel column chromatography를 실시하였고, 뒤이어 methanol을 전개용매로 하여 Sephadex LH-20 column chromatography 수행하였다. 얻어진 분획물을 preparative silica TLC를 사용, chloroform:methanol= 6:1 조건의 전개용매로 화합물을 정제하였다. 이들 화합물의 자세한 분리 정제과정을 Fig. 1에 나타내었다.

기기분석

정제된 화합물들의 UV spectrum은 methanol을 용매로하여 UVIKON spectrophotometer 930 (Kontron instrument, Germany)으로 측정하였고 ESI-mass는 Finnigan Navigator ESI-mass spectrometer를 사용하여 측정하였다. NMR spectrum은 Varian사의 UNITY300 및 UNITY500 NMR spectro-

meter를 사용하였으며, 내부표준물질로는 TMS (tetramethylsilane)를, 측정용매로는 DMSO-d₆, CD₃OD, CDCl₃ 및 이들의 혼합용매를 사용하였다. HPLC는 Waters사의 제품으로 pump는 Waters 510, detector는 Waters 991 photodiode array detector를 사용하여 수행하였다.

시약

젓비단 그물버섯 추출물로부터 화합물을 분리하기 위하여 사용한 각종수지 및 용매는 다음과 같다. Silica gel은 70-230 mesh 크기의 silica gel을 Merck 사로부터 구입하였으며, Sephadex LH-20 resin은 Pharmacia 사로부터 구입 사용하였다. 분석용 TLC는 Merck사의 silica gel 60F₂₅₄ plate를 사용하였다. HPLC용 column은 Metasil 5 µm ODS (Ø21.2 × 250 mm)로, 용매는 HPLC 용매를 구입 사용하였다. 그 외의 시약은 일급시약을 구입하여 정제하지 않고 사용하였다.

결과 및 고찰

추출 및 분리

젓비단 그물버섯 자실체 메탄올 추출물로부터 다음과 같은 정제 과정에 의하여 9종의 저분자 화합물을 분리하였다. 젓비단 그물버섯 120 kg에 메탄올을 가하여 실온에서 2회 추출한 다음 감압 농축하여 용매를 제거하였다. 용매를 제거시킨 잔여물에 n-hexane, chloroform, ethyl acetate, n-butanol을 순차적으로 가하여 극성을 높여가며 용매분획을 실시하였다. 그 중에서 양적으로 가장 많으며 silica gel

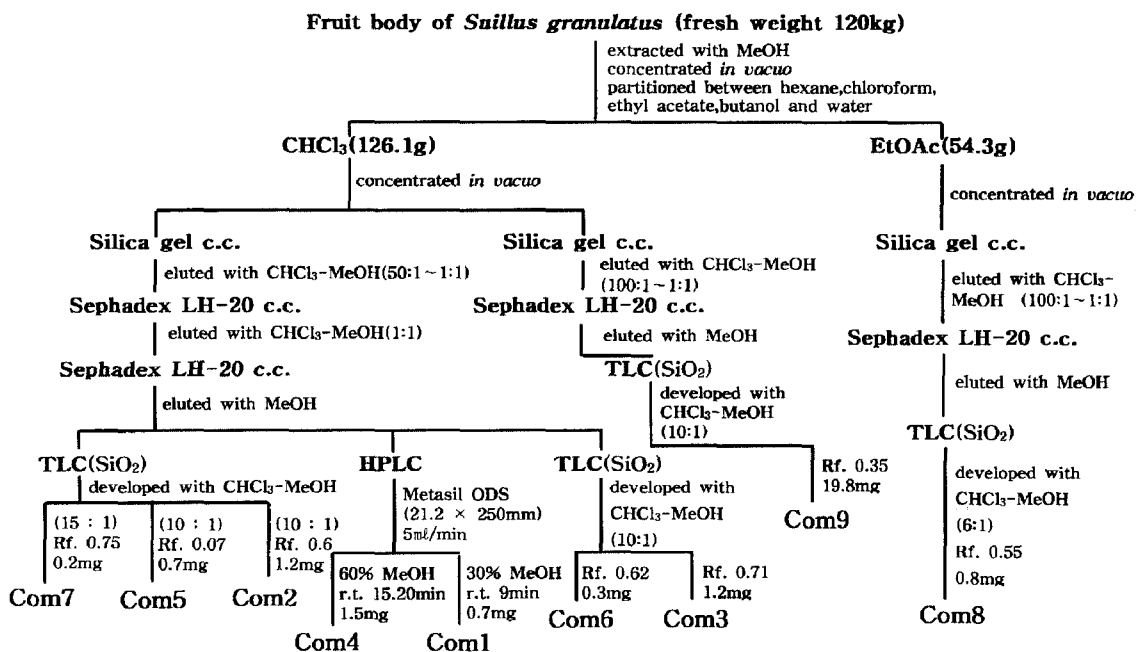


Fig. 1. Isolation procedure of compounds 1-9.

TLC상에서 다양한 화합물이 관찰되는 chloroform 층과 ethyl acetate층을 감압 농축한 후 그 중에서 chloroform 농축물(126.1 g)을 silica gel에 흡착하고 chloroform:methanol=100:1~1:1을 전개용매로 하여 silica gel column (70~230 mesh, Merck, 4×20 cm) chromatography를 실시하였다. Silica gel column chromatography를 수행하여 얻은 2개의 분획물 중 첫 번째 분획물은 chloroform:methanol=1:1을 전개용매로 하여 Sephadex LH-20 column chromatography를 실시 한 후 methanol을 전개용매로 하여 재차 Sephadex LH-20 column chromatography를 실시하였다. 그 결과 3개의 분획물을 얻었으며 그 중 첫 번째 분획을 chloroform:methanol=15:1 및 10:1을 전개용매로 silica gel TLC를 수행하여 각각 전개율 0.75, 0.07, 0.6인 화합물 2, 5, 7을 분리 정제하였다. 두 번째 분획은 30% methanol과 60% methanol을 전개용매로 하여 Metasil C₁₈ column을 사용, HPLC를 수행하여 각각 retention time 9분과 15분 대의 화합물 1과 4를 분리하였다. 세 번째 분획은 chloroform:methanol= 10:1을 전개용매

로 silica TLC를 수행하였으며 그 결과 R_f치 0.62와 0.71의 화합물 6과 3을 얻었다.

Silica gel column chromatography를 수행 후 얻은 2개의 분획물 중 두 번째 분획은 MeOH을 전개용매로 하여 Sephadex LH-20 column chromatography를 수행 하였다. 이들 분획물은 chloroform:methanol=10:1을 전개용매로 하여 silica TLC를 수행하였으며 그 결과 R_f 0.35에서 관찰되는 band를 분취하여 화합물 9를 얻었다. Ethyl acetate층 역시 chloroform:methanol= 100:1~1:1을 전개용매로 silica gel column (70~230 mesh, Merck, 4×20 cm) chromatography를 수행하였다. Silica gel column chromatography를 수행 후 methanol을 전개용매로 Sephadex LH-20 column chromatography를 수행 하였다.그 결과 한개의 분획물을 얻었으며, 얻어진 분획은 chloroform:methanol=6:1을 전개용매로 silica gel TLC를 수행 R_f 0.55의 band에서 화합물 8을 정제하였다.

화합구조의 결정

상술한 추출, 정제과정에 의하여 분리된 9종의 화합물의 화학구조(Fig. 2)를 NMR을 비롯한 다양한 분광학적 분석 방법에 의하여 결정하였으며 이들의 구조적 특성은 다음과 같다.

화합물 1: 화합물 1을 CD₃OD에 녹여 ¹H NMR 스펙트럼을 측정된 결과 7.07, 6.72 ppm에서 각각 2H분의 방향족 methine proton이 관찰 되었고 또한 8.58 Hz의 결합 상수로부터 1,4-disubstituted benzene에 기인하는 것임을 알았다. 또한 3.52 ppm에서 methylene proton 및 3.66 ppm에서 방향족 methoxy proton이 관찰되었다. ¹³C NMR spectrum을 측정된 결과 174.6 ppm에서 ester carbonyl 탄소, 157.6 ppm에서 산소와 결합한 방향족 사급탄소, 131.3 및 116.3 ppm에서 방향족 methine 탄소, 126.3 ppm에서 사급탄소, 52.4 ppm에서 methoxyl 탄소, 40.9 ppm에서 methylene 탄소가 관찰되었다. 이들 결과로부터 본 화합물은 ester기를 지닌 페놀성 화합물로 추정되었다. HMBC 실험 결과 3.52 ppm의 methylene과 3.66 ppm의 methyl proton으로부터 174.6 ppm의 ester carbonyl 탄소에 long-range correlation이 관찰되었으며 이 결과로부터 본 화합물의 구조를 4-hydroxyphenylacetic acid로 동정하였다.

화합물 2: 화합물 2의 화학구조를 밝히기 위하여 ¹H NMR 스펙트럼을 측정하였다. 그 결과 7.67, 6.74 ppm에서 각각 2H분의 방향족 doublet methine proton이 관찰되었고 이들 proton은 8.4 Hz의 결합 상수로부터 1,4-disubstituted benzene에 기인하는 것임을 알았다. 또한 부가적으로 9.59 ppm에서 aldehyde methine proton이 관찰되었고 이들 결과로부터 본 화합물의 화학구조를 4-hydroxybenzaldehyde로 규명하였다.

화합물 3: 화합물 3을 CD₃OD, CDCl₃ 혼합용매에 녹여 ¹H NMR 스펙트럼을 측정된 결과 7.26, 6.99, 6.81 ppm에

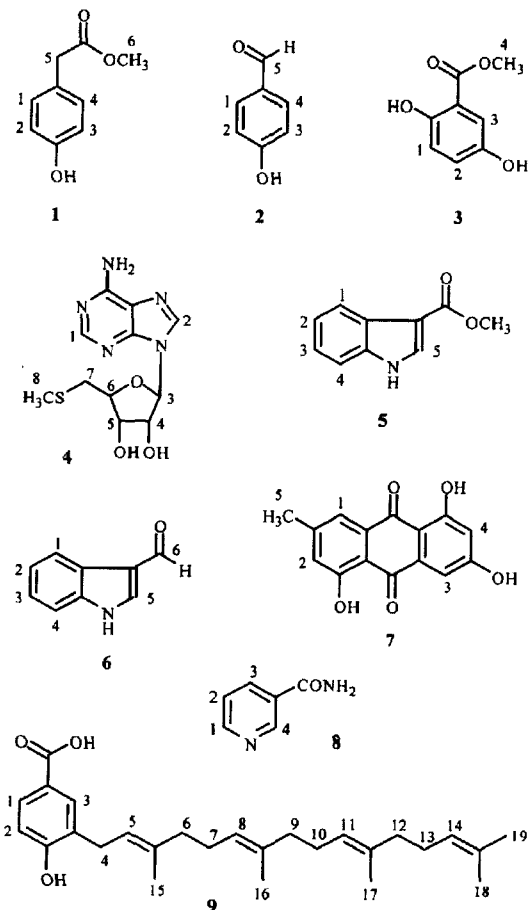


Fig. 2. Structures of 9 compounds isolated from the mushroom *Suillus granulatus*.

Table 1. ^1H NMR spectral data of the compounds isolated from *Suillus granulatus*

No.	1	2	3
1	7.07 (2H, d, $J=8.58$) ^a	7.67 (2H, d, $J=8.40$)	6.81 (1H, d, $J=8.7$)
2	6.72 (2H, d, $J=8.58$)	6.74 (2H, d, $J=8.40$)	6.99 (1H, dd, $J=8.7, 3.0$)
3	6.72 (2H, d, $J=8.58$)	6.74 (2H, d, $J=8.40$)	7.26 (1H, d, $J=3.0$)
4	7.07 (2H, d, $J=8.58$)	7.67 (2H, d, $J=8.40$)	3.94 (3H, s)
5	3.52 (2H, s)	9.59 (1H, s)	
6	3.66 (3H, s)		
No.	4	5	6
1	8.10 (1H, s) ^a	8.07 (1H, m)	8.19 (1H, dd, $J=8.4, 2.4$)
2	8.22 (1H, s)	7.20 (1H, m)	7.27 (1H, m)
3	5.90 (1H, d, $J=5.1$)	7.20 (1H, m)	7.27 (1H, m)
4	4.68 (1H, t, $J=5.1$)	7.45 (1H, m)	7.48 (1H, dd, $J=6.9, 2.0$)
5	4.24 (1H, t, $J=5.1$)	7.95 (1H, s)	8.03 (1H, s)
6	4.13 (1H, ddd, $J=6.2, 5.4, 5.1$)	3.90 (3H, s)	9.90 (1H, s)
7	2.90 (1H, dd, $J=14.1, 5.4$)		
	2.80 (1H, dd, $J=14.1, 6.2$)		
8	2.03 (3H, s)		
No.	7	8	9
1	7.58 (1H, br. s)	8.69 (1H, br. d, $J=4.3$)	7.66 (1H, dd, $J=8.3, 2.1$)
2	7.08 (1H, br. s)	7.55 (1H, dd, $J=7.8, 4.9$)	6.73 (1H, d, $J=8.3$)
3	7.21 (1H, d, $J=1.2$)	8.29 (1H, dt, $J=7.9, 1.8$)	7.75 (1H, d, $J=2.1$)
4	6.57 (1H, d, $J=1.2$)	9.02 (1H, br. s)	3.31 (2H, d, $J=7.6$)
5	2.46 (3H, s)		5.37 (1H, br. d, $J=7.6$)
6,7,9,10,12,13			1.96-2.12 (12H, m)
8,11,14			5.07-5.13 (3H, m)
15			1.66 (3H, s)
16,17,18			1.58 (9H, s)
19			1.73 (3H, s)

Compounds **1**, **2**, **4**, **8**, **9** were measured in CD_3OD , and **3**, **5**, **6**, **7** were measured in a mixture of CDCl_3 and CD_3OD . ^aProton integration, multiplicity and coupling constants (J =Hz) in parenthesis (s, singlet; d, doublet; dd, doublet of doublets; dt, doublet of triplets; br., broad; t, triplet; m, multiplet).

서 *AMX* spin system을 나타내는 방향족 methine proton이 관찰되었다. 또한 각각의 proton의 결합상수(Table 1)로부터 이들 proton들은 1,2,4-trisubstituted benzene에 기인하는 것임을 알았다. 이들 proton들에 덧붙여 3.94 ppm에서 방향족 methoxy proton이 관찰되었다. 이들 결과로부터 본 화합물은 dihydroxybenzoic acid methyl ester로서 추정되었으며 수산기의 치환위치는 방향족 proton들의 화학이동값으로부터 상호간에 *para* 위치에 결합하고 있는 것으로 추정되었다. 따라서 기존에 보고된 2,4-dihydroxybenzoic acid, 2,5-dihydroxybenzoic acid의 ^1H NMR 스펙트럼과 본 화합물의 ^1H NMR 스펙트럼을 비교하였으며 그 결과 2,5-dihydroxybenzoic acid와 본 화합물의 스펙트럼이 동일하여 [13], 화합물 3의 구조를 2,5-dihydroxybenzoic acid methyl ester로 동정하였다.

화합물 4: 화합물 4를 CD_3OD 에 녹여 ^1H NMR 스펙트럼을 측정된 결과 8.22 및 8.10 ppm에서 각각 ^1H 분의 방향족 singlet proton이 관찰되었고 5.90, 4.68, 4.24,

4.13, 2.90, 2.80 ppm에서 각각 ^1H 분의 proton이 관찰되었다. 이들 proton의 결합형태로부터 본 화합물은 5탄당의 부분구조를 지녔음을 알았다. 또한 이들 피크에 부가적으로 2.03 ppm에서 singlet methine proton이 관찰되었다. 저자 장 영역의 8.23 및 8.12 ppm의 proton은 adenine 특유의 피크들로서 이들을 종합하여 화합물 4는 adenine과 5탄당으로 구성된 nucleoside계의 화합물로 추정되었다. 따라서 nucleoside계의 대표적 화합물인 adenosine의 NMR data와 비교 분석하였으며 그 결과 본 화합물은 5탄당의 5번위치의 methylene proton의 chemical shift가 고자장으로 이동하였고 또한 2.03 ppm에서 methyl proton이 관찰되는 점이 adenosine과 차이를 보였다. 이같은 차이점을 근거로 문헌 검색을 실시한 결과 [13], 본 화합물을 5'-deoxy-5'-methyl-thioadenosine으로 동정할 수 있었다.

화합물 5: 화합물 5의 ^1H NMR 스펙트럼을 측정 해석한 결과 8.07, 7.95, 7.45, 7.20(2H) ppm에서 다섯 개의 방향족 methine proton이 관찰되었고 3.90 ppm에서 methoxy

proton이 관찰되었다. 방향족수소의 coupling 형태로부터 1, 2-disubstituted benzene의 존재가 추정되었으며 또한 7.95 ppm의 proton으로부터 본 화합물이 indole 구조의 지녔음을 알았다. 따라서 다양한 indole계의 화합물과 본 화합물의 NMR 스펙트럼을 비교한 결과[13], 화합물 5를 indole-3-carboxylic acid methyl ester로 동정하였다.

화합물 6: 화합물 6의 ^1H NMR 스펙트럼을 측정한 결과 8.19, 8.03, 7.48, 7.27(2H) ppm에서 다섯 개의 방향족 methine proton이 관찰되었고 이들 피크들의 결합형태 및 화학이동치가 화합물 5의 NMR 스펙트럼과 매우 유사함을 알았다. 화합물 5의 1,2-disubstituted benzene에 유래하는 피크 및 indole구조의 2번 proton에 유래하는 singlet methine의 화학이동치와 본 화합물의 피크가 잘 일치하여 본 화합물도 indole 구조를 취하고 있음을 알았다. 그러나 본 화합물은 9.90 ppm에서 aldehyde에서 유래하는 피크가 부가적으로 관찰되었고 따라서 이들 결과로부터 본 화합물을 indole-3-carboxaldehyde로 동정하였다. 또한 표준물질의 ^1H NMR 스펙트럼과 본 화합물의 ^1H NMR 스펙트럼을 비교한 결과 매우 잘 일치하였다[13].

화합물 7: CD_3OD , CDCl_3 혼합용매로 화합물 7의 ^1H NMR 스펙트럼을 측정한 결과 7.58, 7.21, 7.08, 6.57 ppm에서 방향족 methine proton이 관찰되었으며 7.58과 7.08 ppm의 proton, 7.21과 6.57 ppm의 proton이 상호간에 *meta* 결합을 하고 있었다. 이외에 2.46 ppm에서 methyl proton이 관찰되었다. DMSO- d_6 를 용매로 하여 ^1H NMR 스펙트럼을 측정한 결과 상기의 proton에 부가적으로 12.2 ppm에서 수소결합한 두 개의 수산기가 관찰되었다. 따라서 본 화합물을 quinone 계열의 화합물로 추정할 수 있었으며 최종적인 구조는 HMBC 실험에 의하여 확인되었다. 즉 7.58과 7.08 ppm의 methine proton으로부터 methyl 탄소에 long-range correlation이 관찰되었고 7.21과 6.57 ppm의 proton으로부터 상호간의 탄소에 long-range correlation이 관찰되었다. 이들 HMBC 결과와 수소결합한 두 개의 수산기로부터 본 화합물의 구조를 1,3,5-trihydroxy-7-methylanthraquinone으로 결정하였다.

화합물 8: 화합물 8의 ^1H NMR 스펙트럼을 측정한 결과 9.02, 8.69, 8.29 및 7.55 ppm에서 각각 ^1H 분의 methine proton이 관찰되었고 이들 proton들이 지닌 7.9 및 4.9 Hz의 독특한 결합상수는 본 화합물이 pyridine계 화합물임을 나타내었다. 이들 proton들의 결합상수의 해석으로부터 본 화합물은 3-monosubstituted pyridine으로 추정되었으며 이를 근거로 database를 검색한 결과[13] 화합물 8은 nicotinamide로 규명되었다.

화합물 9: CD_3OD 를 용매로하여 화합물 9의 ^1H NMR 스펙트럼을 측정한 결과 7.75, 7.66 및 6.73 ppm에서 1,2,4-trisubstituted benzene에 유래하는 피크 및 5.37-5.07 ppm에서 4개의 olefin proton이 관찰되었다. 이들 외에도 3.31

ppm에서 methylene proton, 1.96-2.12 ppm사이에 12H분의 proton 및 1.73, 1.66, 1.58 ppm에서 5개의 methyl기가 관찰되었다. 이들 수소중에서 5.37-5.07 ppm에서의 olefinic methine, 1.96-2.12 ppm사이의 methylene과 1.58-1.73 ppm의 methyl기들은 isoprenyl기의 전형적인 proton의 형태를 나타내는 것으로서 본 화합물이 다수의 prenyl기를 지닌 페놀성 화합물임을 알았다. ^{13}C NMR 스펙트럼을 측정한 결과 175.9 ppm에서 ester carbonyl 탄소, 158.6 ppm에서 페놀성 수산기, 136.4-114.8 ppm사이에 다수의 방향족 혹은 olefin 탄소, 41.0-40.7 ppm사이에 6, 9, 12번의 탄소, 29.5-27.5 ppm사이에 네 개의 methylene 탄소, 25.9-16.1 ppm사이에 15, 16, 17, 18, 19번의 methyl 탄소가 관찰되었다. 최종적으로 본 화합물의 화학구조는 HMBC 실험에 의하여 규명되었다. HMBC 실험 결과 1번, 3번 proton으로부터 175.9 ppm의 카르보닐 탄소 및 페놀성 수산기와 결합한 158.6 ppm의 탄소에 long-range correlation이 관찰되어 본 화합물이 4-hydroxybenzoic acid에 prenyl기를 지닌 화합물로 추정되었다. 또한 prenyl기의 치환위치는 3.31 ppm의 methylene proton으로부터 3번 탄소 및 158.6 ppm의 탄소에 관찰된 long-range correlation으로부터 결정할 수 있었으며 이들 결과로부터 화합물 9를 3-geranylgeranyl-4-hydroxybenzoic acid로 결정할 수 있었다. 덧붙여 negative ESI-mass에서 관찰된 m/z 409의 피크로부터 본 화합물의 분자량이 410으로 나타났으며 이는 본 화합물의 구조와 잘 일치하였다. 화합물 9는 후추과 (*Piperaceae* sp.) 식물에서 최초로 분리, 보고되었으며[10], 해면(marine sponge)에서도 이와 유사한 prenyl 화합물들이 보고된 바 있다[3]. 또한 *Suillus*속 버섯에서 몇몇 prenyl 화합물들이 보고된 바 있으나[15,16], 화합물 9는 본 연구에 의하여 버섯류로부터 처음으로 분리되었다.

상술한 9종의 화합물의 ^1H NMR 피크의 귀속을 Table 1에 나타내었다.

젓비단 그물버섯(*Suillus granulatus*)은 세계적으로 넓게 분포하는 버섯으로 항암 성분 *suillin*을 함유한 것으로 보고된 바 있다[5,16]. 그러나 이것 이외의 성분 및 우리나라에서 자생하는 젓비단 그물버섯에 대한 성분 연구는 수행된 바 없다. 저자들은 버섯류에서의 저분자 화합물을 탐색하던 중 젓비단 그물버섯(*Suillus granulatus*)에서 9종의 저분자 화합물들을 분리, 정제하고 NMR 분석을 근거로 화학구조를 밝혔다. 비록 이들 화합물들이 이미 천연물 및 미생물의 대사산물로부터 분리 보고된 바 있으나 젓비단 그물버섯이 이같은 성분을 함유하고 있는 것은 본 연구에 의하여 처음으로 밝혀졌다.

요 약

버섯 유래 저분자 대사산물을 탐색하던 중 대전 근교에서 채집한 젓비단 그물버섯(*Suillus granulatus*)으로부터 9

종의 화합물을 분리하였다. 젓비단 그물버섯을 메탄올로 추출한 후 용매분획하여 그 중 대사산물이 많이 함유된 chloroform층 및 ethyl acetate층에 대하여 각각 silica gel 및 Sephadex LH-20 column chromatography를 수행하였다. 주요 대사산물을 함유하고 있는 분획물을 TLC 및 분취용 HPLC를 사용하여 정제한 결과 9종의 화합물을 분리하였다. 분리된 화합물의 화학구조를 규명하기 위하여 NMR 및 mass 분석을 수행하였으며 그 결과 이들 화합물을 4-hydroxyphenylacetic acid, 4-hydroxybenzaldehyde, 2,5-dihydroxybenzoic acid methyl ester, 5'-deoxy-5'methylthioadenosine, indole-3-carboxylic acid methyl ester, indole-3-carboxaldehyde, 1,3,5-trihydroxy-7-methylanthraquinone, nicotinamide, 3-geranylgeranyl-4-hydroxybenzoic acid로 동정하였다.

REFERENCES

- Bending, G. D. and D. J. Read. 1995. The structure and function of the vegetative mycelium of ectomycorrhizal plants. *New Phytol.* **130**: 401-409.
- Bruhn, J. N. and M. D. Soderberg. 1991. Allergic contact dermatitis caused by mushrooms. *Mycopathologia.* **115**: 191-195.
- Cimino, G., S. D. Stefano, and L. Minale. 1972. Prenylated quinones in marine sponges : *Ircinia* sp. *Experientia* **28**: 1401-1528.
- Fries, N. and W. Neumann. 1990. Sexual incompatibility in *Suillus luteus* and *S. granulatus*. *Mycol. Res.* **94**: 64-70.
- Geraci, C., M. Piattelli, C. Tringali, J.-F. Verbist, and C. Roussakis. 1992. Cytotoxic activity of tetraprenylphenols related to suillin, an antitumor principle from *Suillus granulatus*. *J. Nat. Prod.* **55**: 1772-1775.
- Gunde-Cimerman, N. and A. Cimerman. 1995. Pleurotus fruiting bodies contain the inhibitor of 3-hydroxy-3-methylglutaryl-coenzyme a reductase-Lovastatin. *Exp. mycol.* **19**: 1-6.
- Jianzhe, Y., M. Xiaolan, M. Qiming, Z. Yichen, and W. Huaan. 1987. Icons of medicinal fungi from China. *Science press*, Beijing, China.
- Kang, H. C., B. -S. Yun, S. H. Yu, and I. -D. Yoo. 2000. Chemical structures of the compounds isolated from the edible mushroom *Sarcodon aspratus*. *J. Korean Soc. Agric. Chem. Biotechnol.* **43**: 303-308.
- Lee, J. Y. 1988. Coloured korean mushrooms Vol Academy press. Korea.
- Maxwell, A. and D. Rampersad. 1989. Novel prenylated hydroxybenzoic acid derivatives from *Piper saltuum*. *J. Nat. Prod.* **52**: 614-618.
- Niini, S. S., M. T. Tarkka, and M. Raudaskoski. 1996. Tubulin and actin protein patterns in Scots pine (*Pinus sylvestris*) roots and developing ectomycorrhiza with *Suillus bovinus*. *Physiol. Plantarum.* **96**: 186-192.
- Ohta, T., A. Takahashi, M. Matsuda, S. Kamo, T. Agatsuma, T. Endo, and S. Nozoe. 1995. Russuphelol, a novel optically active chlorohydroquinone tetramer from the mushroom *Russula subnigricans*. *Tetrahedron Lett.* **29**: 5223-5226.
- Pouchert, C. J. and J. Behnke. 1993. *The Aldrich library of ¹³C and ¹H FT NMR spectra, 1st. ed.*, Aldrich chemical company, Inc..
- Sung J. M., Y. B. Yoo, and D. Y. Cha. 1998. Mushroom science. Chap. 2 Kyo-Hak publishing Co., Korea
- Tringali, C., C. Geraci, G. Nicolosi, J. Verbist, and C. Roussakis. 1989. An antitumor principle from *Suillus granulatus*. *J. Nat. Prod.* **52**: 844-845.
- Tringali, C., M. Piattell, C. Geraci, and G. Nicolosi. 1989. Antimicrobial tetraprenylphenols from *Suillus granulatus*. *J. Nat. Prod.* **52**: 941-947.
- Tsuge, N., T. Mory, T. Hamano, H. Tanaka, K. Shin-ya, and H. Seto. 1999. Cinnatriacetins A and B, new antibacterial triacetylene derivatives from the fruiting bodies of *Fistulina hepatica*. *J. Antibio.* **52**: 578-581.
- Wullschleger, S. D. and C. P. P. Reid. 1990. Implication of ectomycorrhizal fungi in the cytokinin relations of lobolly pine (*Pinus taeda* L.) *New phytol.* **116**: 681-688.
- Yun, B. -S., I. -K. Lee, J. -P. Kim, and I. -D. Yoo. 2000. Leucomentin derivatives from the mushroom *Paxillus panuoides*. *J. Antibiot.* **53**: 711-713.
- Yun, B. -S., I. -K. Lee, J. -P. Kim, and I. -D. Yoo. 2000. Curtisians AD, new free radical scavengers from the mushroom *Paxillus curtisii*. *J. Antibiot.* **53**: 114-122.

(Received May 25, 2001/Accepted Jul. 30, 2001)