

참식나무 (*Neolitsea sericea* Koidz) 수피의 염착물질 분석*1

이 상 극*2 · 조 현 진*2† · 김 윤 근*3 · 이 학 주*2 · 강 하 영*2

Analysis of Dyeing Components from *Neolitsea sericea* Koidz Bark*1

Sang-Kueg Lee*2 · Hyun-Jin Jo*2† · Yun-Geun Kim*3 · Hak-Ju Lee*2 · Ha-Young Kang*2

요 약

참식나무(*Neolitsea sericea* Koidz) 추출물의 염색특성을 구명하기 위하여 수피의 열수추출물에 대해 검토했다. 참식나무 수피의 열수추출물로부터 디에틸에테르와 에틸아세테이트로 분획하여 얻은 fraction을 TLC 및 column chromatography 처리하여 2개의 물질을 단리하였다. 기기분석을 통하여 단리물질의 구조를 해석한 결과, 알칼로이드 계열의 4H-dibenzoquinoline-2,10-diol, 5,6,6a,7-tetrahydro-1,9-dimethoxy-6-methyl (화합물 I)과 리그난 계열의 lyoniresinol (화합물 II)로 동정되었다. 이들 물질이 염색에 관여하는지 확인하기 위하여 HPLC를 사용하여 검토한 결과, 화합물(I)과 화합물(II)의 retention time이 참식나무 추출물 염색액 및 탈염액의 에틸아세테이트 fraction 중 주성분 피크의 retention time과 동일한 결과를 보였다. 따라서 화합물(I)과 화합물(II)가 참식나무 수피의 주요 염착물질임을 확인할 수 있었다.

ABSTRACT

Two compounds were isolated from the diethylether and ethyl acetate fraction of hot water extracts by TLC and column chromatography as dyeing components. The isolated compounds were characterized as H-dibenzoquinoline-2,10-diol, 5,6,6a,7-tetrahydro-1,9-dimethoxy-6-methyl (compound I) and lyoniresinol (compound II) by NMR and Mass spectrophotometry. To investigate if the isolated compounds are involved in the dyeing process, HPLC analysis was used. The retention time of the components from dye used in the study and the dye decolorized from the dyed substrate, silk by ethyl acetate were compared to conform

* 1 접수 2006년 1월 24일, 채택 2006년 2월 28일

* 2 국립산림과학원 Korea Forest Research Institute, Seoul 130-712, Korea

* 3 진주산업대학교 식품과학연구소 Food Science Research Institute, Jinju National University, Jinju 660-758, Korea

† 주저자(corresponding author) : 조현진(e-mail: j7191@foa.go.kr)

the identity of those compounds. The retention time of the components from the dye and decolorized solution were identical. As a results, those two compounds were considered as dye bound to the silk.

Keywords: *Neolitsea sericea* Koid, lyoniresinol, dibenzoquinoline, dyeing, dyeing component

1. 서 론

참식나무(*Neolitsea sericea* Koidz)는 녹나무과(Lauraceae) 참식나무속(*Neolitsea*)의 상록활엽교목으로 울릉도, 제주도를 비롯한 난대립 지역에 자라며 높이는 10 m에 달하고 작은가지는 녹색이며 처음에 털이 있으나 없어진다. 새잎은 4월에 밑으로 처지며 표면은 녹색이고 뒷면은 흰빛이다. 10~11월에 잎겨드랑이에 황백색의 꽃이 피며 열매는 장과로 둥글고 다음해 가을에 붉게 익는다. 열매가 노랗게 익는 것을 노랑 참식나무라 하며 드물게 자란다(홍성천 등, 1987). 목재는 재질이 단단하고 질기며 향기가 나서 건축재, 가구재로 사용하고 주홍색 열매는 광채가 나고 향기가 나며 기름을 내서 사용한다. 방풍림, 정원수, 풍치수로도 사용되고 지리적으로 일본, 중국, 대만 등에도 분포한다(임업연구원, 1987).

지금까지 참식나무에 대한 국내의 연구보고는 전무하며 외국의 경우 몇 가지 문헌들을 찾아볼 수 있다. Yano 등(1992)은 참식나무 잎자루로부터 몇 가지 triterpene alcohol과 sterol 외에 새로운 triterpene alcohol인 24-methylene-25-methylcycloartanol을 단리하여 보고하였으며, Sharma 등(1994)은 참식나무의 수피로부터 24Z-ethylidene으로 명명된 새로운 lanostane 형태의 triterpene 화합물을 단리하여 보고하였다. 한편, Komae 등(1971)은 참식나무 잎에서 palmitone을 단리하였으며, 가스크로마토그래피를 이용하여 목부에서 phytosterol (β -sitosterol, stigmasterol, campesterol)을 검출한 바 있으나 염색과 관련된 보고는 아직 없다.

최근 천연물에 대한 관심이 높아지면서 건강 및 개성 지향적 제품, 친환경적 제품을 선호하는 사례가 늘어가고 있다. 이로 인하여 인체에 해가 없고 환경오염의 문제가 적은 장점을 가지고 있는 천연 염료에 대한 관심 또한 크게 고조되고 있다. 예로부터 자연색을 일

상생활에 활용하기 위하여 천연색소를 추출하여 사용해 왔는데, 특히 염색에 이용되는 천연염료는 식품이나 한약재로 사용되고 있는 것이 많으며 합성염료가 갖지 못하는 자연스러운 색상을 띠는 특징이 있다(남성우, 2000). 그러나 염색과정 및 보관의 어려움, 재현성 부족, 낮은 염착량과 견뢰도 등의 문제로 인하여 산업화에 많은 어려움을 수반하고 있다.

따라서 본 연구는 미이용 임산염료 수종을 이용한 천연염료 소재의 개발 및 다변화를 목적으로, 아직 잘 알려지지 않은 난대수종인 참식나무 수피를 이용하여 천연염료 추출 및 염색특성을 과학적으로 분석·검증하고 염색에 관여하는 염착물질에 대한 구조해석을 통하여 천연염색의 원천기술 확립 및 용도개발을 목적으로 실시하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 공시재료

2004년 4월에 국립산림과학원 제주시험림에서 자생하는 참식나무를 벌채한 후 수피를 채취하여 실험실에서 약 1주간 건조한 다음 분쇄하여 사용하였다. 피염재료는 깨끗하게 정련 처리한 실크(경사, 위사 21중3합 CDC)를 사용하였다.

2.2. 추출물의 조제 및 분리

액상추출기에 참식나무 수피 3.0 kg을 넣고 물 12 l를 가하여 상압에서 4시간씩 2회 열수추출한 다음 가열 농축하여 223.7 g의 추출물을 얻었다. 농축된 추출물은 분획갈땀기에서 헥산(1급, DaeJung), 디에틸에테르(1급, DaeJung), 에틸아세테이트(1급, DaeJung)를 사용하여 헥산 가용부, 디에틸에테르 가용부, 에틸아세테이트 가용부 및 물 가용부로 분리하고 감압농축

기로 농축하였다. 얻어진 가용부는 각각 0.9 g, 14.0 g, 30.2 g, 178.6 g이었다.

2.3. 염착물질의 확인

염착물질의 존재 여부를 확인하기 위하여 매염제 처리 없이 실크에 여러 차례 염색하여 충분히 염착시킨 후 물로 수세하였고, 염색된 실크를 다시 1% NaOH 수용액에 24시간 침적하여 탈염액을 얻었다. 추출물의 염색전 에틸아세테이트 가용부와 탈염액의 에틸아세테이트 가용부에 대한 TLC (silica gel 60F₂₅₄, Merck)를 실시하였으며 TLC 조건은 EtOAc-MeOH-H₂O (100 : 16.5 : 13.5, v/v/v)을 전개용매로 사용하여 UV램프(Beckman Du-70)로 확인하고, 50% H₂SO₄를 분무하여 105°C에서 10분간 가열하여 발색처리 하였다. TLC에 의하여 R_f값이 각각 0.35 및 0.52인 2종류의 물질을 확인하였으며 이 물질들은 디에틸에테르 가용부(14.0 g)와 에틸아세테이트 가용부(30.2 g)에 동시에 존재하였으므로, 두 가용부를 합쳐서 칼럼 크로마토그래피를 실시하였다. 충전물질로는 silica gel (Kieselgel 60GF₂₅₄, Merck)을 사용하였으며 용출용매는 benzene-acetone, CHCl₃-MeOH, CHCl₂-MeOH 혼합액을 사용하였다. 칼럼에서 분리한 물질 및 상기 에틸아세테이트 가용부를 TLC로 확인하였다. 한편, 칼럼 크로마토그래피 용출액에 결정 또는 침전물이 생기는 경우에는 EtOAc-*n*-hexane (1:1, v/v) 혼합액으로 재결정을 실시하였다.

2.4. 추출물의 분리 및 단리

디에틸에테르와 에틸아세테이트 가용부(44.2 g)를 benzene-acetone (1 : 0 ~ 0 : 1, v/v)을 사용하여 silica gel 칼럼(6.5 × 100 cm)에 통과시켜서 분취하고 이들을 TLC로 검색하여 R_f치의 유사성을 기준으로 3개의 분획물(F1 ~ F3)로 분류했다. 다시 F1 분획물(5.42 g)을 용출용매로서 CHCl₃-MeOH (50 : 1 ~ 10 : 1, v/v)을 사용하고 silica gel을 충전한 유리 칼럼(4.5 × 70 cm)에 통과시켜 3개의 분획물(F1-1 ~ F1-3)을 얻었다. 이 중에서 F1-2 분획물(1.53 g)을

EtOAc-*n*-hexane 혼합액으로 재결정을 실시하여 백색의 무정형 분말(300 mg)을 얻었다.

F2 분획물(23.4 g)은 용출용매로서 CHCl₃-MeOH (50 : 1 ~ 10 : 1, v/v)을 사용하여 silica gel 칼럼(5.5 × 70 cm)을 통과시켜 5개의 분획물(F2-1 ~ F2-5)을 얻었다. 이어서 F2-4 분획물(4.7 g)을 CHCl₂-MeOH (50 : 1, v/v)로 silica gel 칼럼(4.5 × 70 cm)을 이용하여 2개의 분획물(F2-4-1 ~ F2-4-2)로 분리했다. 이 중에서 F2-4-2 분획물(1.56 g)을 CHCl₂-MeOH (25 : 1, v/v)로 silica gel 칼럼(1.5 × 70 cm)을 실시하여 순물질(5.0 mg)을 얻었다.

2.5. 단리화합물의 구조분석

단리된 화합물들의 구조결정은 NMR (Bruker AM-500, Varian UI 500 NMR)을 사용하여 ¹H-, ¹³C-NMR 스펙트럼과 COSY (Proton-proton Correlation Spectroscopy), DEPT (Distortionless Enhanced by Polarization Transfer), HMBC (Heteronuclear Multiple Bond Correlation), HMQC (Heteronuclear Multiple Quantum Correlation) 등의 스펙트럼을 분석하였다. 단리물질의 정확한 분자량 측정은 GC/MS (JEOL- DX 300, JEOL JMS-600W)를 사용하여 70 eV에서 EI-MS분석을 실시하였다.

화합물 (I) : 4H-Dibenzoquinoline-2,10-diol,5,6,6a,7-tetrahydro-1,9-dimethoxy-6-methyl

EI-MS : *m/z* (M)⁺ 327.

¹H-NMR (500 MHz, δ , MeOH-*d*₄) : 2.46 (1H, *m*, H-7eq), 2.52 (1H, *m*, H-5ax), 2.53 (3H, *s*, H-Me), 2.65 (1H, *m*, H-4eq), 2.98 (1H, *m*, H-6a), 2.99 (1H, *m*, H-7ax), 3.05 (1H, *m*, H-5eq), 3.06 (1H, *m*, H-4ax), 3.58 (3H, *s*, OMe-1), 3.88 (3H, *s*, OMe-9), 6.55 (1H, *s*, H-3), 6.74 (1H, *s*, H-8), 7.98 (1H, *s*, H-11).

¹³C-NMR (125 MHz, δ , MeOH-*d*₄) : 29.37 (C-4), 34.90 (C-7), 43.93 (C-6, Me), 54.36 (C-5), 56.62 (C-9, OMe), 60.29 (C-1, OMe), 64.09 (C-6a), 112.81 (C-11), 115.03 (C-3), 116.01 (C-8), 124.52 (C-11a), 126.58 (C-1a), 128.05 (C-1b), 130.10 (C-3a),

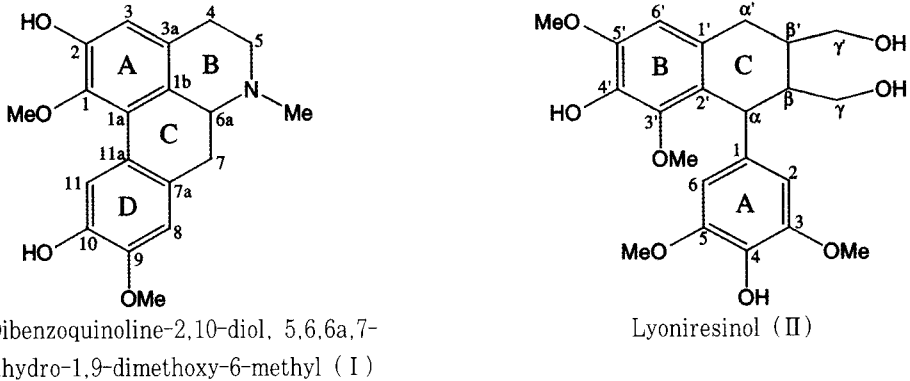


Fig. 1. Dyeing compounds isolated from *Neolitsea sericea* Koidz bark.

130.76 (C-7a), 144.43 (C-1), 147.56 (C-10), 147.97 (C-9), 150.76 (C-2).

화합물(II) : Lyoniresinol

EI-MS : m/z [M]⁺ 420.

¹H-NMR (500 MHz, δ , DMSO-*d*₆) : 1.23 (1H, *m*, H- β'), 1.65 (1H, *m*, H- β), 2.21 (1H, *dd*, $J = 11.7, 14.8$ Hz, H- α'), 2.39 (1H, *dd*, $J = 4.5, 14.8$ Hz, H- α'), 3.04 (1H, *m*, H- γ), 3.10 (2H, *m*, H- γ , γ'), 3.11 (3H, *s*, OMe-3'), 3.25 (1H, *dd*, $J = 4.3, 10.3$ Hz, H- γ'), 3.42 (6H, *s*, OMe-3, 5), 3.55 (3H, *s*, OMe-5'), 4.02 (1H, *d*, $J = 4.9$ Hz, H-a), 6.07 (2H, *s*, H-2, 6), 6.33 (1H, *s*, H-6').

¹³C-NMR (125 MHz, δ , DMSO-*d*₆) : 34.35 (C- α'), 41.24 (C- β'), 42.08 (C- α), 48.81 (C- β), 57.92 (C-5', OMe), 58.33 (OMe-3, 5), 61.09 (C-3', OMe), 64.60 (C- γ), 66.84 (C- γ'), 108.34 (C-2, 6), 108.94 (C-6'), 127.14 (C-2'), 130.79 (C-1'), 135.70 (C-4), 139.37 (C-4'), 139.88 (C-1), 148.64 (C-3'), 149.05 (C-5'), 149.73 (C-3, 5).

2.6. HPLC 분석

단리된 물질이 염색에 관여하는지를 확인하기 위해서 단리된 물질과 염색전 및 탈염액의 에틸아세테이트 가용부를 HPLC (HP series 1100)로 분석하였다. 칼럼은 waters symmetryTM C18 column (4.6 × 250 mm)을 사용하였고, 용매는 solvent A로 H₂O,

solvent B로 CH₃CN을 사용하였으며 Flow rate 0.6 ml/min, 주입량 20 μ l, wavelength 250 nm에서 분석했다. 분석조건은 처음 10분 동안 solvent A와 B를 각각 9:1의 비율로 하였고 이후 50분 동안 6:4의 비율로 조절하였다. 다시 10분 동안 solvent B를 사용하였으며 이후 15분 동안 solvent A와 B를 각각 1:9로 조절하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

참식나무 추출물의 염색특성을 구명하기 위하여 수피의 열수추출물에 대해 검토했다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 참식나무 수피의 디에틸에테르 및 에틸아세테이트 가용부로부터 알칼로이드 계열의 4H-Dibenzoquinoline-2,10-diol, 5,6,6a,7-tetrahydro-1,9-dimethoxy-6-methyl (I)과 리그난 계열의 백색 무정형 분말 lyoniresinol (II)을 단리하였다.

3.1. 화합물(I)

화합물(I)은 알칼로이드 계열의 화합물로서 먼저 ¹H-NMR에서 6.55 ppm과 6.74 ppm, 그리고 7.98 ppm에서 나타나는 signal은 각각 A환 및 D환의 H-3과 8, 그리고 H-11에 해당되는 것으로서 인접한 수소의 영향이 없기 때문에 singlet으로 보이고 있다. B환의 두 개의 methylene기의 H-4와 5의 signal들은 각각의 geminal 및 vicinal 수소의 영향으로 multiplet으로 보이고 있는데, H-4와 5의 equatorial 수소들이

2.65 ppm와 3.05 ppm, 그리고 axial 수소들이 3.06 ppm과 2.52 ppm에서 나타나고 있다. H-6a는 H-7의 두 개의 수소의 영향으로 2.98 ppm에서 다른 수소들과 겹쳐서 나타나고 있으며 C환의 methylene기인 H-7은 geminal 및 vicinal 수소와 H-6a의 영향으로 equatorial 수소가 2.46 ppm에서, axial 수소가 2.99 ppm에서 multiplet으로 나타나고 있다. 또한, A환과 C환의 methoxyl기는 각각 3.58 ppm과 3.88 ppm에서 보이고 있으며 B환의 N위의 methyl기는 탄소위에 결합되어 있을 때 보다 저자장인 2.53 ppm에서 deshielding되어 나타나는 차이를 보이고 있다. Lin 등(1999)은 *Thalictrum faberi*의 뿌리로부터 알칼로이드 계열의 6'-desmethylthalifaboramine을 단리하여 보고한 바 있으며 ¹H-NMR data는 화합물(I)과 거의 일치하는 경향을 나타내었다.

¹³C-NMR에서 OH기와 methoxyl기가 결합된 탄소들이 140 ppm 이상에서 전형적인 signal을 나타내고 있으며, A환과 D환의 C-2, C-10, 그리고 C-1, C-9가 각각 150.76 ppm, 147.56 ppm, 그리고 144.43 ppm, 147.97 ppm에서 나타나고 있다. 또한, methylene 탄소인 C-3, C-8, C-11의 signal이 각각 115.03 ppm, 116.01 ppm, 112.81 ppm에서 나타나고 있으며 methylene 탄소인 C-4, C-5, 그리고 C-7은 각각 29.37 ppm, 54.36 ppm, 34.90 ppm에서 전형적인 signal을 나타내고 있다. 한편, C-1과 C-9위의 methoxyl기의 탄소는 각각 60.29 ppm과 56.62 ppm에서 전형적인 signal을 나타내고 있으며 N위의 methyl기는 탄소위에 결합되어 있을 때 보다 저자장인 43.93 ppm에서 deshielding되어 나타나고 있다. Marsaioli 등(1999)은 aporphine계 알칼로이드의 ¹³C-NMR 분석에서 A환의 C-2와 D환의 C-10에 OH기가 아닌 methoxyl기가 결합된 형태의 화합물을 보고하였으며 화합물(I)과 거의 일치하는 경향을 나타내었다. 또한 Lin 등(1979)이 보고한 알칼로이드 화합물과도 유사한 형태를 보이고 있다.

¹H-NMR에서 2.0 ~ 3.0 ppm의 복잡한 multiplet에 대한 signal은 HMBC 및 HMQC, 그리고 COSY 스펙트럼에서 인접한 수소와의 상관관계와 탄소에 결합되어 있는 수소와의 교차점을 가지고 분석할 수 있었

고 ¹³C-NMR에서의 CH, CH₂, CH₃에 대한 signal은 DEPT스펙트럼으로써 구분할 수 있었다. 또한, EI-MS 스펙트럼을 측정된 결과 분자량은 [M]⁺ m/z 327로서 이 화합물의 분자량 327과 일치하였다.

3.2. 화합물(II)

화합물(II)는 전형적인 리그난 계열의 화합물로서 ¹H-NMR에서 1.23 ppm과 1.65 ppm의 두 개의 multiplet signal은 C환의 H-β'와 β의 signal로서 α와 α', 그리고 γ와 γ'의 수소의 영향으로 각각 복잡한 형태를 나타내고 있다. 2.21 ppm에서 나타나는 double doublet signal은 H-α'의 axial 수소로서 vicinal 수소인 H-β'에 의해서 11.7 Hz의 J값과 geminal 수소인 H-α'의 equatorial 수소에 의해서 14.8 Hz의 J값을 나타내고 있으며 2.39 ppm의 double doublet signal은 H-α'의 equatorial수소로서 역시 vicinal 수소인 H-β'에 의해서 4.5 Hz의 J값과 geminal 수소인 H-α'의 axial 수소에 의해서 14.8 Hz의 J값을 나타내고 있다. 3.04 ppm와 3.10 ppm의 multiplet signal은 두 개의 H-γ의 수소로서 H-α와 서로의 영향 때문에 두 개의 double doublet signal로 나타나야 하지만 복잡한 multiplet으로 나타나고 있다. 3.10 ppm의 multiplet signal은 두 개의 H-γ' 수소 중 axial 수소로서 vicinal 수소인 H-β'와 geminal 수소인 H-γ'의 equatorial 수소의 영향 때문에 double doublet signal로 나타나야 하지만 복잡한 multiplet으로 나타나고 있다. 3.25 ppm의 double doublet signal은 H-γ'의 equatorial 수소로서 vicinal 수소인 H-β'와 geminal 수소인 H-γ'의 axial 수소의 영향 때문에 각각 4.3 Hz와 10.3 Hz의 J값을 나타내고 있다. 한편 3.11 ppm과 3.55 ppm의 두 개의 signal은 각각 B환의 C-3'과 C-5'에 결합하고 있는 methoxyl기로서 전형적인 형태를 나타내고 있으며 3.42 ppm의 signal은 A환의 C-3과 C-5에 결합하고 있는 methoxyl기의 수소로서 서로 주위 환경이 같은 대칭형태이기 때문에 하나의 signal로 나타나고 있다. 한편, 4.02의 doublet signal은 H-α의 수소로서 H-β의 영향으로 4.9 Hz의 J값을 나타내고 있

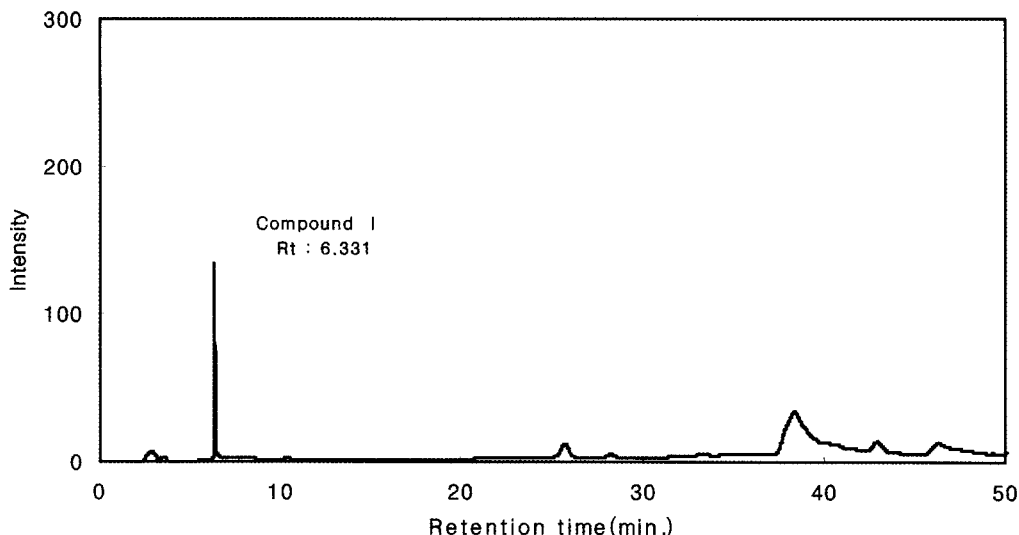


Fig. 2. HPLC chromatogram of compound (1) isolated from *Neolitsea sericea* Koidz bark.

으며 6.33 ppm의 singlet signal은 H-6'에 해당되는 것으로서 주위에 영향을 주는 수소가 없다는 것을 나타내고 있다. 6.07 ppm의 singlet signal은 A환의 H-2, 6에 해당되는 것으로서 서로 대칭이기 때문에 하나의 signal로 나타나고 있다. 상기 내용은 Hanawa 등(1997)이 *Betula maximowicziana*의 심재부에서 단리한 화합물과 Zhang 등(1999)이 *Gaultheria yunnanensis*의 뿌리에서 단리한 화합물의 data와 일치하였다.

¹³C-NMR에서 34.35 ppm와 42.08 ppm의 signal은 C- α' 와 C- α 이며 41.24 ppm와 48.81 ppm의 signal은 C- β' 와 C- β 로서 C환에 해당되는 signal을 나타낸다. 57.92 ppm, 58.33 ppm, 61.09 ppm의 signal들은 각각 C-5', C-3과 C-5, C-3'에 결합하고 있는 methoxyl기로서 전형적인 형태를 보이고 있으며 특히, C-3, C-5는 서로 대칭이기 때문에 하나의 signal로 나타나고 있다. C- γ 와 C- γ' 는 64.60 ppm과 66.84 ppm에서 CH₂OH의 특징적인 signal을 나타내고 있으며 108.34 ppm에서 서로 대칭이고 수소만 결합되어 있는 C-2와 C-6이 하나의 signal로서 나타나고 있다. 108.94 ppm에서 C-6'의 signal이 주위에 영향을 주는 수소가 없기 때문에 singlet으로 나타나고 있으며 C-1'과 C-2'은 각각 130.79 ppm와 127.14 ppm에서 signal을 주고 있는데, flavan화합물 phloroglucinol A환의 C-9, C-10과 비교해 보면 C환이

heterocyclic 형태가 아니기 때문에 20 ppm과 10 ppm씩 크게 deshielding되어 나타나는 차이를 보이고 있다. 한편, 수산기가 결합하고 있는 C-4와 C-4'는 135.7 ppm과 139.37 ppm에서 signal을 주고 있는데, 이것은 수소만 결합하고 있을 때 보다 30 ppm 이상 크게 deshielding된 것이며 양옆의 methoxyl기의 영향으로 10 ppm 정도 shielding되어 나타난 것이다. 이들 data들은 Hanawa 등(1997)과 Zhang 등(1999)이 보고한 바 있는 화합물과 일치하였다. 148.64 ppm, 149.05 ppm, 149.73 ppm의 signal들은 methoxyl기가 결합하고 있는 A환의 C-3', C-5', C-3, C-5를 나타내는 것으로 C-3, C-5의 경우 서로 대칭이기 때문에 하나의 signal로 나타나고 있으며 flavan 화합물의 pyrogallol형태와 유사한 형태를 보이고 있다. 이것은 Thongphasuk 등(2004)이 *Strychnos vanprukij*에서 단리한 lyoniresinol 배당체의 A환과 일치하였으며 Kanchanapoom 등(2001)도 *Acanthus ilicifolius*에서 이와 일치하는 lyoniresinol 배당체를 단리하여 보고하였다.

COSY 스펙트럼으로 인접한 수소 상호간의 상관관계를 확인하였고 HMBC 및 HMQC로 탄소에 결합되어 있는 수소들의 교차점을 확인하여 정확한 구조를 분석하였다. 또한, EI-MS 스펙트럼에 의한 분자량 분석은 [M]⁺ m/z 420으로서 이 화합물의 분자량 420

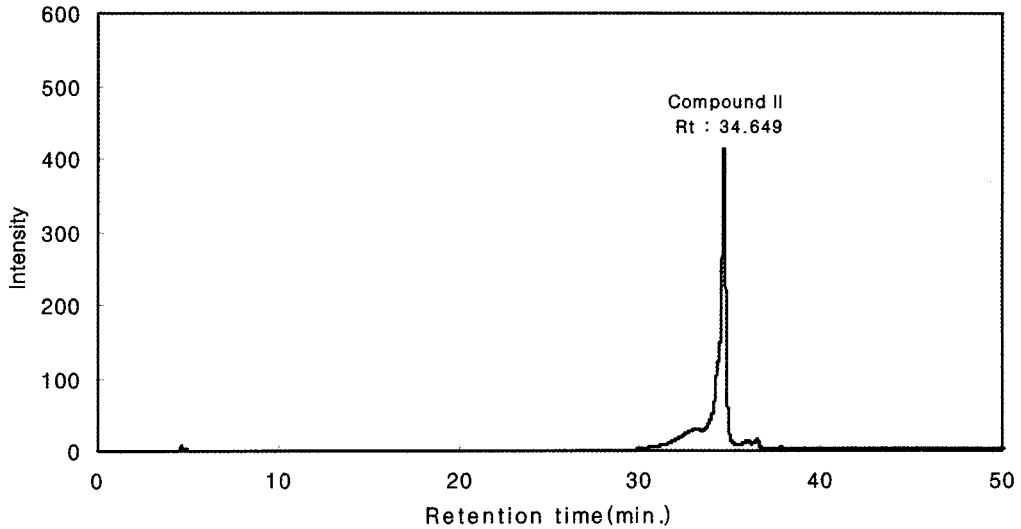


Fig. 3. HPLC chromatogram of compound (II) isolated from *Neolitsea sericea* Koidz bark.

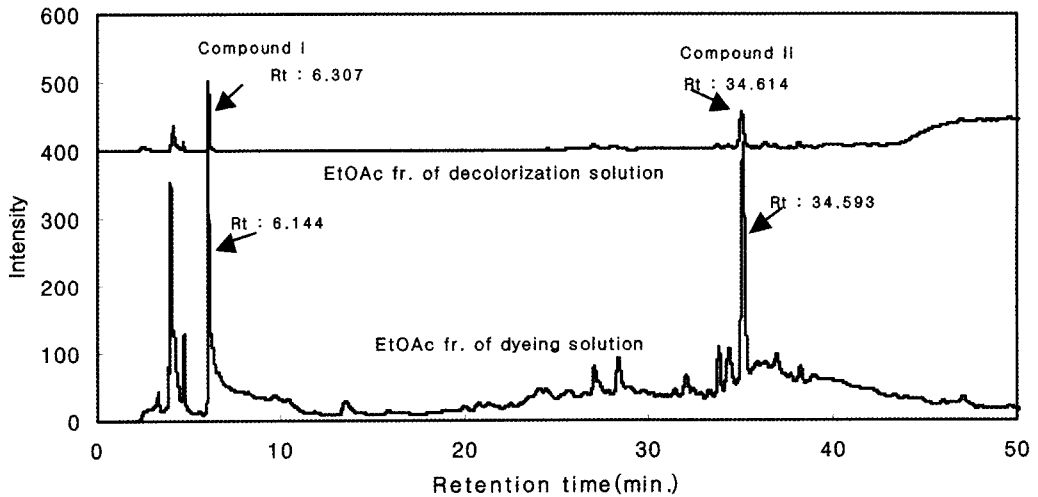


Fig. 4. HPLC chromatogram of EtOAc fraction of dyeing solution and decolorization solution extracted from *Neolitsea sericea* Koidz bark.

과 일치하였다.

화합물(II)에 대한 활성시험 관련 연구보고로는 Haq 등(2005)이 *Vitex negundo* Linn.의 뿌리에서 단리한 리그난 화합물들 중 lyoniresinol이 가장 높은 tyrosinase 억제능을 나타내었다고 보고한 바 있고 Rehman 등(2005)은 *Indigofera hetrantha*로부터 단리한 lyoniresinol 배당체가 enzyme lipoxygenase에 대한 억제능이 있다고 보고하였다. 또한, Piyanuch

등(2004)은 *Strychnos vanprukii*로부터 단리한 lyoniresinol 배당체가 항산화 활성을 갖는다고 보고하였다.

3.3. HPLC를 이용한 염색물질 확인

참식나무 수피에서 단리된 두 개의 화합물이 염색에 관여하는지의 여부를 확인하기 위하여 두 화합물

을 standard물질로 하여 추출된 염색액 및 탈염액의 에틸아세테이트 가용부를 가지고 HPLC 분석을 실시하였다. Fig. 2와 3에서 보는 바와 같이 화합물(I)과 화합물(II)의 retention time은 각각 6.33과 34.64분이었다. 또한, Fig. 4에서 보는 바와 같이 염색액의 에틸아세테이트 가용부에서는 6.14 및 34.59분, 그리고 탈염액의 에틸아세테이트 가용부에서는 6.30 및 34.61분에 main peak가 나타나는 것으로 미루어 염색액 및 탈염액의 주성분은 2개의 동일 성분으로 추정할 수 있었다. 이들 물질은 각각 화합물(I)과 화합물(II)의 retention time과 거의 일치하였기 때문에 참식나무 수피에 함유되어 있는 염색관련 주요 성분을 기지물질인 4H-dibenzoquinoline-2,10-diol, 5,6,6a,7-tetrahydro-1,9-dimethoxy-6-methyl과 lyoniresinol로 결정할 수 있었다.

4. 결 론

참식나무 추출물의 염색특성을 구명하기 위하여 수피의 열수추출물에 대해 검토했다. 참식나무 수피의 열수추출물로부터 디에틸에테르와 에틸아세테이트로 분획하여 얻은 fraction을 TLC 및 column chromatography 처리하여 2개의 물질을 분리하였다. 기기분석을 통하여 분리물질의 구조를 해석한 결과, 알칼로이드 계열의 4H-dibenzoquinoline-2,10-diol, 5,6,6a,7-tetrahydro-1,9-dimethoxy-6-methyl (화합물 I)과 리그난 계열의 lyoniresinol (화합물 II)로 동정되었다. 이들 물질이 염색에 관여하는지 확인하기 위하여 HPLC를 사용하여 검토한 결과, 화합물(I)과 화합물(II)의 retention time이 참식나무 추출물 염색액 및 탈염액의 에틸아세테이트 fraction 중 주성분 피크의 retention time과 동일한 결과를 보였다. 따라서 화합물(I)과 화합물(II)가 참식나무 수피의 주요 염착물질임을 확인할 수 있었다.

참 고 문 헌

- 남성우. 2000. 천연염색의 이론과 실제(1). 보성문화사. pp.1~15.
- 임업연구원. 1987. 한국수목도감. pp.496.
- 홍성천, 변수현, 김삼식. 1987. 원색한국수목도감. 계명사. pp.93.
- Hanawa, F., M. Shiro, and Y. Hayashi. 1997. Heartwood constituents of *Betula maximowicziana*. *Phytochemistry*. 45: 589~595.
- Haq, A., A. Malik, A. T. H. Khan, A. Haq, S. B. Khan, A. Ahmad, and M. I. Choudhary. 2005. Tyrosinase inhibitory lignans from the methanol extract of the roots of *Vitex nejundo* Linn. and their structure-activity relationship. *Phytomedicine*. 7: 235~240.
- Kanchanapoom, T., M. S. Kamel, R. Kasai, K. Yamasaki, C. Pichansoonthon, and Y. Hiraga. 2001. Lignan glucosides from *Acanthus ilicifolius*. *Phytochemistry*. 56: 369~372.
- Kanchanapoom, T., R. Kasai, and K. Yamasaki. 2001. Lignan and phenylpropanoid glycosides from *Fernandoa adenophylla*. *Phytochemistry*. 57: 1245~1248.
- Komae, H. and N. Hayashi. 1971. Palmitone and phytosterols from *Neolitsea sericea*. *Phytochemistry*. 10: 1953~1954.
- Lin, L. Z., S. F. Hu, M. Chu, T. M. Chan, H. Chai, C. K. Angerhofer, J. M. Pezzuto, and G. A. Cordell. 1999. Phenolic aporphine-benzylisoquinoline alkaloids from *Thalictrum faberi*. *Phytochemistry*. 50: 829~834.
- Marsaioli, A. J., F. A. M. Reis, A. F. Magalhaes, and E. A. Ruveda. 1979. ¹³C-NMR Analysis of aporphine alkaloids. *Phytochemistry*. 18: 165~169.
- Piyanuch, T., S. Rutt, B. Rapepol, and V. Robert. 2004. Antioxidant lignan glucoside from *Strychnos vanprukii*. *Fitoterapia*. 75: 623~628.
- Rehman, A. U., M. Abdul, R. Naheed, A. Habib, N. S. Ahmad, and C. M. Iqba. 2005. Lipoxgenase inhibiting constituents from *Indigofera hetrantha*. *Chemical & Pharmaceutical Bulletin*. 53(3): 263~266.
- Sharma, M. C., T. Ohira, and M. Yatagai. 1994. Lanostane triterpenes from the bark of *Neolitsea sericea*. *Phytochemistry*. 37: 201~203.
- Thongphasuk, P., R. Suttisri, R. Bavovada, and R. Berpoorte. 2004. Antioxidant lignan glucosides from *Strychnos vanprukii*. *Fitoterapia*. 75: 623~628.

15. Yano, K., T. Akihisa, R. Kawaguchi, T. Tamura, and T. Matsumoto. 1992. 24-Methylene-25-methylcycloartanol and 24 α -ethyl-5 α -chlestan-3 α -ol from *Neolitsea sericea*. *Phytochemistry*. 31: 1741~1746.
16. Zhang, Z., D. Guo, C. Li, J. Zheng, and K. Koike. 1999. Gaultherins A and B, two lignans from *Gaultheria yunnanensis*. *Phytochemistry*. 51: 469~472.