

오동나무 열매 추출물의 페놀성 화합물*1

사 전 령*2 · 김 진 규*2 · 권 동 주*2 · 배 영 수*2†

Phenolic Compounds from the Fruits of *Paulownia coreana* Uyeki*1

Chuan-Ling Si*2 · Jin-Kyu Kim*2 · Dong-Joo Kwon*2 · Young-Soo Bae*2†

요 약

오동나무 열매를 채취하여 건조시킨 후 분말로 제조하여 5.0 kg을 아세톤-물(7:3, v/v) 혼합용액으로 추출하고 유기용매를 제거한 후 헥산, 메틸렌클로라이드, 에틸아세테이트 및 물 등 네 개의 분획으로 분리하여 에틸아세테이트용성 분획물을 Sephadex LH-20으로 칼럼 크로마토그래피를 수행하였으며 용리용매는 메탄올 수용액과 에탄올-헥산 혼합액을 사용하였다. 그 결과 phenolic acid 화합물인 caffeic acid와 flavonoid 화합물인 naringenin, kaempferol, apigenin, luteolin 및 quercetin이 단리 되었으며 NMR 및 MS 스펙트럼을 이용하여 구조를 결정하였다. 각 분획물과 단리 된 화합물들 그리고 조추출물은 DPPH radical 소거법을 이용하여 항산화 실험을 실시하였으며, 분획물중에는 에틸아세테이트용성이 그리고 화합물중에는 caffeic acid, kaempferol, luteolin 및 quercetin이 우수한 항산화 효능을 나타내었다.

ABSTRACT

Paulownia coreana Uyeki fruits were collected, extracted with acetone-H₂O (7:3, v/v), fractionated with *n*-hexane, methylene chloride, and ethyl acetate, then freeze dried to give some dark brown powder. The ethyl acetate soluble mixture was chromatographed on a Sephadex LH-20 column using a series of aqueous methanol and ethanol-hexane mixture as eluents. Spectrometric analysis such as NMR and MS including TLC were performed to establish the structures of the isolated compounds. From the ethyl acetate fraction, one phenolic acid (I) and five flavonoids (II~VI) and were isolated and elucidated.

* 1 접수 2005년 11월 23일, 채택 2005년 1월 6일

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

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

The antioxidative activities were tested on the isolated compounds, crude and fractionated extractives by DPPH radical scavenging method. The result showed that caffeic acid, kaempferol, luteolin, quercetin and the EtOAc soluble fraction exhibited higher activities than those of α -tocopherol and BHT.

Keywords: antioxidative activity, column chromatography, flavonoid, *Paulownia coreana* Uyeki, phenolic acid

1. 서 론

오동나무(*Paulownia coreana* Uyeki)는 현삼과(Scrophulariaceae, 玄蔘科)의 오동나무속에 속하는 낙엽교목(落葉喬木)으로 한국 울릉도 해발 50~400 m 지역에 자생하며 전국 각처의 촌락부근(村落附近)에 참오동나무와 같이 재식한다. 오동나무는 판상수 및 밀원자원(蜜源資源)에 쓰고 목재(木材), 기구재(器具材) 및 악기재(樂器材)로 쓰며 민간에서 음창(陰瘡), 오림(五淋), 구충(驅蟲), 두풍(頭風) 및 종창(腫瘡) 등에 약으로 쓴다(김태정, 1996).

오동나무에 대한 성분연구는 Damtoft와 Jensen (1993)이 오동나무 묘목(苗木)으로부터 tomentoside와 iridoid glycoside를 분리하여 구조를 밝혔으며 오등(2000)이 오동나무 꽃에서 두 종의 sesquiterpene lactone계와 세 종의 quinone계 화합물을 분리하여 보고하였다.

저자 등은 오동나무 잎에서 flavonoid류 화합물과 phenolic acid류 화합물을 분리하여 발표한 바 있다(사 등, 2005). 본 연구는 오동나무의 잎, 내·외수피, 목질부, 열매 등의 부위별 추출성분의 차이점을 분석하고자 하였으며 그 중 오동나무 열매로부터 분리된 화합물의 구조 분석과 화합물의 항산화활성에 대한 결과를 보고하고자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1. 공시재료

2003년 10월 강원대학교 구내림에서 오동나무(*P. coreana* Uyeki)의 열매를 채취하여 2주간 건조한 후 분쇄기를 사용하여 추출용 재료로 조제하였다.

2.2. 추출물의 분획

기건된 오동나무 열매 분말 5 kg을 20 l의 유리용기에 넣고 아세톤-물(7:3, v/v)의 혼합용액에 침지하여 1주일간 추출하였으며 충분한 추출물의 양을 얻기 위하여 위와 같은 방법을 4회 반복하고 추출액은 감압농축기를 이용하여 농축하였다. 농축된 추출물은 헥산, 메틸렌클로라이드, 에틸아세테이트 및 수용성으로 순차적으로 분획하였으며, 각각의 분획물은 동결 건조하여 헥산용성 4.4 g (0.09%), 메틸렌클로라이드용성 4.2 g (0.08%), 에틸아세테이트용성 20.8 g (0.41%), 수용성 화합물 232.3 g (4.65%)을 얻었다.

2.3. 칼럼크로마토그래피

EtOAc용성 분획물로부터 순수한 단일 화합물을 분리하기 위하여 칼럼크로마토그래피를 수행하였다. 충전물질은 Sigma사의 Sephadex LH-20, 용리용매는 메탄올-물 및 에탄올-헥산 혼합용액을 사용하였다. 칼럼으로부터 떨어지는 용출액은 fraction collector (Gilson FC 204)를 이용하여 순차적으로 시험관에 받았으며 칼럼이 거의 무색에 가까워지면 아세톤-물(1:1, v/v) 혼합액으로 칼럼을 세척하였다.

2.4. 박층크로마토그래피

칼럼크로마토그래피를 수행하여 분리되는 화합물의 정체 여부를 확인하기 위해 셀룰로오스 박층크로마토그래피(TLC)를 실시하였다. TLC는 Merck사의 DC-Plastikfolien cellulose F (Art. 5565)를, 전개용매는 *t*-butanol-HOAc-H₂O (3:1:1, v/v/v, solvent A)와 6% acetic acid (solvent B)를 사용하였다. 전

개된 화합물은 UV램프(254 nm, 354 nm)로 관찰 한 후, vanillin-HCl-EtOH (60:0.15:6)과 1% FeCl₃ (EtOH)의 발색제를 분무 가열하여 반응하는 색을 확인하였다.

2.5. 추출물의 구조분석

분리된 화합물의 구조분석은 강원대학교 공동실험실 습관의 Bruker Avance DPX 400 MHz NMR기기를 사용하여 ¹H-NMR과 ¹³C-NMR 및 2차원 NMR 스펙트럼을 측정하였고, 분석용매로는 CD₃OD와 (CD₃)₂CO를 사용하였다. 분리된 화합물의 분자량은 Micromass Autospec M363 질량분석기기를 사용하였으며 EI-MS를 이용하여 분자량을 확인하였다.

2.6. 화합물의 단리

오동나무 열매의 에틸아세테이트용성 추출물 16.8 g을 유리칼럼에 주입하고 용리용매 MeOH-H₂O (5:1, v/v)을 사용하여 1차 분리를 실시하여 3개의 fraction으로 분리하여 PCFE로 명명하였다. 농축 후 동결건조된 양은 PCFE-1 16.4 g, PCFE-2 100 mg, PCFE-3 131 mg을 얻었다.

2.6.1. 화합물 I

R_f: 0.75 (solvent A) 및 0.31 (solvent B). EI-MS: m/z [M]⁺ 180.

¹H-NMR (400 MHz, δ, CD₃OD): 6.22 (1H, *d*, *J*=15.9 Hz, H-8), 6.78 (1H, *d*, *J*=8.2 Hz, H-5), 7.04 (1H, *d*, *J*=2.0 Hz, H-2), 7.53 (1H, *d*, *J*=15.9 Hz, H-7), 6.94 (1H, *dd*, *J*=2.0 Hz and *J*=8.2 Hz, H-6).

¹³C-NMR (100 MHz, δ, CD₃OD): 115.10 (C-2), 115.65 (C-8), 116.52 (C-5), 122.89 (C-6), 127.84 (C-1), 146.82 (C-7), 147.01 (C-3), 149.47 (C-4), 171.17 (C-9).

2.6.2. 화합물 II

R_f: 0.74 (solvent A) 및 0.40 (solvent B). EI-MS: m/z [M]⁺ 272.

¹H-NMR (400 MHz, δ, (CD₃)₂CO): 2.73 (1H, *dd*, *J*=3.0 Hz and *J*=17.1 Hz, H-3eq), 3.19 (1H, *dd*, *J*=12.9 Hz and *J*=17.1 Hz, H-3ax), 5.46 (1H, *dd*, *J*=3.0 Hz and *J*=12.9 Hz, H-2), 5.96 (1H, *d*, *J*=2.1 Hz, H-6), 5.97 (1H, *d*, *J*=2.1 Hz, H-8), 6.90 (2H, *d*, *J*=8.6 Hz, H-3', 5'), 7.40 (2H, *d*, *J*=8.6 Hz, H-2', 6').

¹³C-NMR (100 MHz, δ, (CD₃)₂CO): 43.49 (C-3), 79.95 (C-2), 95.85 (C-8), 96.82 (C-6), 103.25 (C-10), 116.19 (C-3', 5'), 129.05 (C-2', 6'), 130.81 (C-1'), 158.69 (C-4'), 164.39 (C-9), 165.31 (C-5), 167.30 (C-7), 197.27 (C-4).

2.6.3. 화합물 III

R_f: 0.55 (solvent A) 및 0.00 (solvent B). EI-MS: m/z [M]⁺ 286.

¹H-NMR (400 MHz, δ, (CD₃)₂CO): 6.28 (1H, *d*, *J*=1.9 Hz, H-6), 6.54 (1H, *d*, *J*=1.9 Hz, H-8), 7.03 (2H, *d*, *J*=8.8 Hz, H-3', 5'), 8.16 (2H, *d*, *J*=8.8 Hz, H-2', 6').

¹³C-NMR (100 MHz, δ, (CD₃)₂CO): 94.51 (C-8), 99.18 (C-6), 104.17 (C-10), 116.35 (C-3', 5'), 130.48 (C-2', 6'), 136.66 (C-3), 147.03 (C-2), 157.79 (C-9), 160.17 (C-5), 162.33 (C-4'), 164.98 (C-7), 176.61 (C-4).

2.6.4. 화합물 VI

R_f: 0.58 (solvent A) 및 0.00 (solvent B). EI-MS: m/z [M]⁺ 302.

¹H-NMR (400 MHz, δ, (CD₃)₂CO): 6.30 (1H, *d*, *J*=1.9 Hz, H-6), 6.55 (1H, *d*, *J*=1.9 Hz, H-8), 7.02 (1H, *d*, *J*=8.3 Hz, H-5'), 7.70 (1H, *dd*, *J*=8.3 Hz and *J*=2.1 Hz, H-6'), 7.80 (1H, *d*, *J*=2.1 Hz, H-2').

¹³C-NMR (100 MHz, δ, (CD₃)₂CO): 94.94 (C-8),

99.55 (C-6), 104.36 (C-10), 116.11 (C-2'), 116.61 (C-5'), 121.89 (C-1'), 123.84 (C-6'), 137.04 (C-3), 146.26 (C-3'), 147.89 (C-2), 148.78 (C-4'), 158.03 (C-9), 162.04 (C-5), 165.49 (C-7), 177.03 (C-4).

2.7. DPPH radical 소거법을 이용한 항산화 실험

각 분획물과 단리된 화합물들 그리고 조추출물을 1000 ppm의 농도로 희석한 MeOH 용액 4 ml와 0.15 mM의 DPPH 1 ml를 섞은 후 상온에서 30분간 반응시킨 뒤 517 nm에서 흡광도 감소를 측정하였다. 항산화 효과는 시료 무침가 대조군에 대한 50% 흡광도의 감소를 나타내는 검체의 농도(IC₅₀)로 나타내었다. 항산화력은 합성항산화제인 BHT와 천연 항산화제인 α -tocopherol과 비교하면서 각 분획물과 단리된 화합물의 IC₅₀을 구하여 항산화력이 우수한 물질을 탐색하고자 하였다.

3. 결과 및 고찰

오동나무 열매 EtOAc용성 분획 16.8 g을 칼럼크로마토그래피법을 수행하여 Fig. 1과 같이 6개의 화합

물을 분리 정제하여 NMR과 MS를 이용하여 구조를 구명하였다. 오동나무 잎에서 화합물 apigenin (IV)과 luteolin (V)는 보고(사 등, 2005)하였다.

3.1. Caffeic Acid (I)

PCFE-1 부분을 MeOH-H₂O (3:1, v/v)을 사용하여 8개의 fraction으로 분리하여 PCFE-1-6 fraction에서 vanillin-HCl-EtOH에서 노란색으로 반응하는 phenolic acid인 caffeic acid (265 mg) (I)을 얻었다.

화합물 I의 R_f는 0.75 (solvent A)와 0.31 (solvent B)로 나타났고 EI-MS분석에서는 [M]⁺ m/z 180으로서 이 화합물의 분자량과 일치하였다.

¹H-NMR 스펙트럼에서 δ 7.53과 δ 6.22의 doublet은 H-7과 H-8로 carbonyl과 결합된 이중결합의 특징적인 피크로서 *J*값은 15.9 Hz로 *trans* 구조임을 알 수 있었다. ¹³C-NMR 스펙트럼에서는 이중결합을 이루는 C-7과 C-8은 각각 δ 146.82와 δ 115.65에서 전형적인 cinnamic acid의 피크를 보여주고 있다. 또한 δ 171.17의 피크는 carboxyl기를 지니는 C-9의 피크를 나타낸다.

¹H-NMR 스펙트럼에서 δ 6.78에서 나타난 doublet는 *J*값이 8.2 Hz로서 H-5의 피크로 이웃한 H-6과 *ortho* coupling을 이루고 있고 δ 6.94의 doublet 피크들은 *J*값이 2.0 Hz와 8.2 Hz로서 H-6이

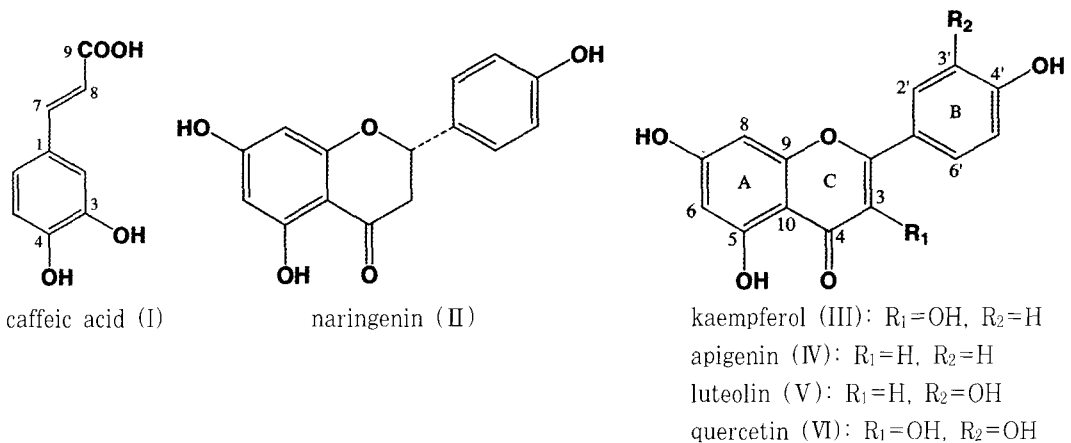


Fig. 1. Compounds isolated from *P. coreana* U. fruits.

H-5와 H-2 두 수소와 각각 *meta*, *ortho* coupling을 하고 있으며 H-2의 수소는 δ 7.04에서 doublet으로 나타났으며 J 값이 2.0 Hz다. ^{13}C -NMR 스펙트럼에서 이 화합물은 catechol 구조의 chemical shift를 나타내고 있다.

이상의 결과는 Kim 등(1999)과 김 등(2002)이 보고한 화합물의 data와 유사하였으며 따라서 caffeic acid로 구조를 구명하였다.

3.2. Naringenin (II)

PCFE-1-2 부분을 MeOH-H₂O (1:1, v/v)을 사용하여 2개의 fraction으로 분리하고 PCFE-1-2-2 fraction에서 1% FeCl₃에 청남색으로 양성반응하는 naringenin (64 mg) (II)을 분리하였다.

화합물 II는 EI-MS에서 $[\text{M}]^+$ 값이 m/z 272로 분자량 272와 일치하였다. ^{13}C -NMR 스펙트럼에서 이 화합물의 A환에서 OH기가 결합된 C-5, C-7, C-9는 각각 δ 165.31, δ 167.30과 δ 164.39에서 나타나고 있으며 C-6과 C-8은 δ 96.82와 δ 95.85에서 나타났다. ^1H -NMR 스펙트럼에서 H-6과 H-8은 각각 δ 5.96과 δ 5.97에서 *meta* coupling ($J=2.0$ Hz) 되어 doublet으로 나타났으며 이러한 유형은 앞서 설명한 화합물들과 동일한 형태의 구조를 갖고 있음을 알 수 있다.

또한 δ 6.90과 δ 7.40의 doublet 피크들은 J 값이 8.6 Hz로서 B환의 구조를 나타내며, H-2'과 H-6'이, H-3'과 H-5'가 서로 대칭으로 구성되어 있으며, H-2', 6'과 H-3', 5'가 서로 *ortho* coupling 하고 있는 phenol형의 B환 구조임을 알 수 있다. ^{13}C -NMR 스펙트럼에서 C-2'과 6' 및 C-3'과 5'가 δ 129.05와 δ 116.19에서 단일 피크로 다른 피크들보다 크게 나타난 것은 B환이 phenol형태로서 대칭 구조를 이루고 있음을 나타낸다.

^1H -NMR 스펙트럼의 δ 5.46의 피크는 H-2의 것으로서 H-3의 두 수소에 의한 영향으로 double doublet으로 나타났으며 J 값은 *cis*의 수소가 3.0 Hz, *trans*의 수소는 12.9 Hz의 J 값을 나타내며 flavanone 화합물의 전형적인 피크다. H-3의 두 수소들은 각각 δ 2.73

(equatorial)과 δ 3.19 (axial)에서 double doublet 나타나고 있으며 J 값은 vicinal 수소에 의해서 각각 3.0 Hz와 12.9 Hz의 값을 나타내며 germinal 수소에 의해서는 17.1 Hz의 값을 나타내고 있다. ^{13}C -NMR 스펙트럼에서 C-2와 C-3이 δ 79.95와 δ 43.49에서 나타난 것은 전형적인 flavanone의 heterocyclic C환 피크임을 나타내며 δ 197.27에서 나타난 피크는 C-4에 carbonyl기가 결합되어 있음을 알 수 있다.

^1H -NMR과 ^{13}C -NMR 스펙트럼 상에서의 피크유형은 Harbone과 Mabry (1982), Shen 등(1993)이 보고했던 naringenin과 유사한 피크를 보여주고 있다.

따라서 화합물 II는 flavanone 화합물로서 C-5, C-7과 C-4'에 OH기들이 결합된 naringenin으로 구조를 구명하였다.

3.3. Kaempferol (III)

PCFE-2 fraction을 MeOH-H₂O (1:1, v/v)의 혼합 용액을 사용하여 PCFE-2-3에서 flavonol 화합물인 kaempferol (41 mg) (III)을 얻었다.

이 화합물은 노란색의 분말로서 UV 에서 갈색으로 보였고 vanillin-HCl-EtOH 발색제에 진한 노란색으로 반응하였다. R_f 는 0.55 (solvent A)와 0.00 (solvent B)였고 EI-MS는 $[\text{M}]^+$ m/z 286으로서 kaempferol의 분자량 286과 일치하였다.

^1H -NMR 스펙트럼에서 δ 6.28과 δ 6.54에서 두 개의 doublet은 A환의 H-6과 H-8로 서로 *meta* coupling하는 phloroglucinol의 전형적인 형태를 나타내고 있다. δ 8.16과 δ 7.03의 두 개의 피크는 B환의 H-2', 6'과 H-3', 5'에 해당하는 것으로 서로 *ortho* coupling되어 J 값이 8.8 Hz를 나타내고 있는데, 이것은 B환이 C-4' 위치에 한 개의 OH기가 결합되어 있어서 서로 대칭되는 구조를 가지는 것으로 적분값 두 개의 수소값을 나타내었다. ^{13}C -NMR 스펙트럼에서 A환의 C-6과 C-8은 δ 99.18과 δ 94.51에서 나타나고 있으나 OH기가 결합하고 있는 C-5와 C-7은 이보다 크게 downfield된 δ 160.17과 δ 164.98에서 나타나고 있다. 또한, B환의 C-2', 6'과 C-3', 5'은 δ 130.48과 δ 116.35에서 하나의 강한 피크로 나타

나고 있어 서로 대칭구조를 하고 있음을 알 수 있다. OH기가 결합한 C-4'는 이 보다 크게 downfield된 δ 162.33에서 피크를 주어 주고 있다.

한편 ^{13}C -NMR 스펙트럼에서 δ 136.66과 δ 147.03의 피크들은 각각 C-3과 C-2에 해당되며 δ 176.61의 피크는 전형적인 carbonyl 탄소인 C-4로 이것은 flavonol류 화합물의 heterocyclic C환의 특징적인 피크 형태이다.

이상의 결과는 Markham 등(1978)과 Okuyama 등(1978)이 보고한 화합물의 NMR값과 유사하였다. 따라서 화합물 III은 flavonol 화합물로서 C-3, C-5, C-7과 C-4'에 OH기가 결합된 kaempferol 구조를 구명하였다.

3.4. Quercetin (VI)

PCFE-3 fraction을 MeOH-H₂O (3:1, v/v)의 혼합 용액으로 칼럼크로마토그래피를 수행하여 PCFE-3-3 fraction에서 flavonol 화합물인 quercetin (73 mg) (VI)을 얻었다.

화합물 VI는 노란색의 분말로서 vanillin-HCl-EtOH 발색제에는 진한 노란색으로 반응을 하였다. EI-MS 분석에서는 [M]⁺ m/z 302로서 quercetin의 분자량 302와 일치하였다.

^1H -NMR에서 δ 6.30과 δ 6.55의 피크들은 H-6과 H-8에 해당되며 이웃한 수소의 영향으로 두 개의 수소가 각각 doublet으로 나타나고 있으며 J 값이 1.9 Hz로 meta 위치에 있는 구조를 갖고 있다. ^{13}C -NMR 스펙트럼에서는 C-8과 C-6은 각각 δ 94.94와 δ 99.55에서 나타나며, OH기들이 결합된 C-5와 C-7은 δ 162.04와 δ 165.49에서 나타나고 있는 전형적인 phloroglucinol A환으로 (Agrawal, 1989; Bergeron *et al.*, 1998) 화합물 III과 유사한 값을 나타내었다.

^1H -NMR 스펙트럼 상에서 δ 7.02에서 doublet으로 나타난 피크는 H-5'으로서 J 값이 8.3 Hz로 이웃한 H-6'과 ortho coupling 되었음을 알 수 있다. δ 7.70의 double doublet 피크는 H-6'이 H-5'와 ortho coupling, H-2'와는 meta coupling되어 나타나고 있는 것으로 J 값이 각각 2.1 Hz와 8.3 Hz였으며 δ

Table 1. Antioxidative activities (IC₅₀ values) of the isolated compounds, crude and fractionated extractives from *P. coreana* Uyeki fruits

| Samples | | IC ₅₀ (μg) |
|----------------------|--|------------------------------------|
| Controls | α -tocopherol | 25 μg |
| | BHT | 23 μg |
| Crude extractive | Crude | 27 μg |
| Fraction extractives | Hexane soluble fraction | 26 μg |
| | CH ₂ Cl ₂ soluble fraction | 66 μg |
| | EtOAc soluble fraction | 20 μg |
| | H ₂ O soluble fraction | 28 μg |
| Isolated compounds | Caffeic acid | 13 μg |
| | Naringenin | 120 μg |
| | Kaempferol | 13 μg |
| | Apigenin | 50 μg |
| | Luteolin | 14 μg |
| | Quercetin | 14 μg |

7.80의 피크는 H-2'가 H-6'와 meta coupling되어 doublet으로 나타났으며 J 값은 2.1 Hz였다. 이것은 catechol B환의 전형적인 피크를 나타내는 것이다. 또한 ^{13}C -NMR 스펙트럼에서는 C-3'과 C-4'의 피크가 각각 δ 146.26과 δ 148.78에서 나타나고 있어 화합물 III과는 달리 C-3', C-4'에 OH기가 결합되어 있는 구조임을 알 수 있었다. δ 116.16, δ 116.61, δ 123.84에서는 각각 C-2', 5', 6'에 해당하는 피크들이 나타나고 있다. 이것은 화합물 III과 B환의 차이가 있음을 알 수 있다. ^{13}C -NMR 스펙트럼에서는 δ 137.04에서 C-3이 나타났으며, δ 177.03에서는 전형적인 carbonyl 탄소인 C-4를 보여주고 있다.

따라서 화합물 VI는 flavonol 화합물로서 C-3, C-5, C-7, C-3'와 C-4'에 OH기들이 결합된 quercetin 구조로 Lee 등(1997), Wenkert와 Gottlieb (1977) 및 Ternai와 Markham (1976)이 보고한 값과 일치하였다.

3.5. 분획물 및 단리된 화합물의 항산화 효과

오동나무 열매의 각 분획물과 단리된 화합물 및 추출물을 DPPH radical 소거법을 이용하여 기초적인

항산화 실험을 실시하였다. 기준물질로는 합성 항산화제인 BHT와 천연 항산화제인 α -tocopherol을 사용하여 항산화효능을 비교하였다.

조추출물 그리고 분획물들 중 헥산, 물과 에틸아세테이트용성 분획은 기준물질과 거의 같은 매우 우수한 항산화 효능을 나타내었고 단리된 화합물들 중에서는 caffeic acid, kaempferol, luteolin 및 quercetin이 기준물질보다 더 우수한 항산화 활성을 나타내었으며 나머지는 활성이 없는 것으로 나타났다. 이것은 caffeic acid, kaempferol, luteolin 및 quercetin이 포함되어 있는 에틸아세테이트용성 분획물이 우수한 활성을 나타내는 것에 관련이 있음을 알 수 있었다.

4. 결 론

오동나무 열매를 아세톤-물(7:3, v/v)의 추출용매로 추출한 후 EtOAc용성 화합물을 Sephadex LH-20으로 반복적인 칼럼크로마토그래피를 수행하여 NMR 및 MS등을 통해 구조를 구명하였다. 단리된 화합물은 단순 phenolic 화합물인 caffeic acid (265 mg) (I), flavanone 화합물인 naringenin (64 mg) (II), flavonol 화합물인 kaempferol (41 mg) (III)과 quercetin (73 mg) (VI), 그리고 flavone 화합물인 apigenin (32 mg) (IV)와 luteolin (33 mg) (V)였다.

DPPH radical 소거법을 이용한 항산화 실험에서 분획물들 중에서는 에틸아세테이트용성 분획이 매우 우수한 활성을 나타내었고, 단리된 화합물들 중에서는 caffeic acid, kaempferol, luteolin 및 quercetin이 기준물질보다 더 우수한 항산화 활성을 나타내었다. 산소는 대사과정 중에 일부분은 유해산소로 변환된다. 피부 노화 원인 중의 하나는 이러한 유해산소 등에 의한 피부세포의 산화라고 여겨지고 있다. 따라서 오동나무 열매의 EtOAc 용성 및 단리된 화합물은 화장품 첨가제로의 이용 가능성이 높은 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

1. 김태정. 1996. 한국의 자원식물(V). 서울대학교 출판부. p. 76~77.

2. 김진규, 이상국, 함연호, 배영수. 2002. 상수리나무 (*Quercus acutissima*)와 굴참나무(*Quercus variabilis*) 수피의 추출성분. *임산에너지*. 21(1): 41~48.

3. 사전령, 김진규, 권동주, 배영수. 2005. 오동나무 잎의 페놀성 화합물. *산림과학연구*. 21: 23~40.

4. 오좌섭, 문형헌, 지옥표. 2000. 오동나무 꽃의 항암성분. *생약학회지*. 31(4): 449~454.

5. Agrawal, P. K. 1989. Carbon-13 NMR of flavonoids. Elsevier Science Publishing Company INC. 445~447.

6. Bergeron, C., A. Marston, S. Antus, R. Gauthier, and K. Hostettmann. 1998. Flavonoids from *Pyrola elliptica*. *Phytochemistry*. 49(1): 233~236.

7. Damtoft, S. and S. R. Jensen. 1993. Tomentoside and 7-hydroxytomentoside, two iridoid glucosides from *Paulownia tomentosa*. *Phytochemistry*. 34(6): 1636~1638.

8. Harborne, J. B. and T. J. Mabry. 1982. The flavonoids: advances in research. Chapman and Hall Ltd. 35~37.

9. Kim, S. Y., Y. S. Kwon, and C. M. Kim. 1999. Chemical constituents from *Dipsacus asper*. *Kor. J. Pharmacogn.* 30: 420~422.

10. Lee, S. K., W. G. Park, and Y. S. Bae. 1997. Procyanidins from *Lindera obtusiloba* bark. *Mokchaekonhak*. 25(2): 110~116.

11. Markham, K. R., B. Ternal, R. Stanly, H. Geiger, and T. J. Mabry. 1978. Carbon-13 NMR studies of flavonoids-III. Naturally occurring flavonoid glycosides and their acetylated derivatives. *Tetrahedron*. 34: 1389~1397.

12. Okuyama, T., K. Hosoyama, Y. Hiragami, G. Kurono, and T. Takemoto. 1978. The constituents of *Osmunda* spp.: A new flavonol glycoside of *Osmunda asiatica*. *Chem. Pharm. Bull.* 26: 3071~3074.

13. Shen, C. C., Y. S. Chang, and L. K. Ho. 1993. Nuclear magnetic resonance studies of 5,7-dihydroxyflavonoids. *Phytochemistry*. 34(3): 843~845.

14. Ternai, B. and K. R. Markham. 1976. Carbon-13 NMR studies of flavonoids-I: flavones and flavonols. *Tetrahedron*. 32: 565~569.

15. Wenkert, E. and H. E. Gottlieb. 1977. Carbon-13 nuclear magnetic resonance spectroscopy of flavonoid and isoflavonoid compounds. *Phytochemistry*. 16: 1811~1816.