

## 수목추출물의 생리활성에 관한 연구(V)\*1

- 일본잎갈나무 심재부의 플라보노이드 성분 분리 및 항산화활성 -

윤 순 영\*2 · 이 학 주\*3 · 이 성 숙\*3 · 최 돈 하\*3 · 백 기 현\*2

## Studies on Biological Activity of Wood Extractives(V)\*1

- Identification of Flavonoids from the Heartwood of *Larix leptolepis*  
and Their Antioxidative Activities -

Sun-Young Yoon\*2 · Hak-Ju Lee\*3 · Sung-Suk Lee\*3 · Don-Ha Choi\*3 ·  
Ki-Hyon Paik\*2

### 요 약

우리 나라 주요 조림수종의 하나인 일본잎갈나무 심재의 추출성분을 분리하여 그 구조를 구명하고, 각 단리물질의 항산화활성을 측정하였다. 일본잎갈나무 심재의 에탄올 가용부를 용매분획과 칼럼크로마토그래피를 실시하여 3종의 플라보노이드 화합물을 분리하고 기기분석을 실시하여, 3,3',4',5,7-pentahydroxyflavanone(taxifolin), 3,3',4',5,7-pentahydroxyflavone(querctetin), 3,4',5,7-tetrahydroxyflavanone(aromadendrin)으로 동정되었다. 단리물질의 항산화활성을 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl(DPPH)에 의한 프리라디칼 소거능으로 측정한 결과, aromadendrin은 낮은 프리라디칼 소거능을 나타내어 항산화활성이 없는 것으로 나타난 반면, taxifolin과 querctetin은 천연항산화제인  $\alpha$ -tocopherol과 합성항산화제인 BHT보다 높은 라디칼 소거능을 나타내어 항산화활성이 우수한 것으로 판명되었다.

### ABSTRACT

Two flavanones and one flavone were isolated from the diethylether soluble fraction of ethanol extract of *Larix leptolepis* heartwood. These compounds were identified 3,3',4',5,7-pentahydroxyflavanone(taxifolin), 3,4',5,7-tetrahydroxyflavanone(aromadendrin) and 3,3',4',5,7-pentahydroxyflavone(querctetin) by instrumental analyses using UV, IR, MS and NMR spectrometries. Antioxidative activities of these compounds were investigated by 1,1-

\*1 접수 2000년 6월 1일, 채택 2000년 8월 7일

\*2 고려대학교 산림자원환경학과 Department of Forest Resources and Environment Sciences, Korea University, Seoul 136-701, Korea

\*3 임업연구원 Korea Forest Research Institute, Seoul 130-012, Korea

diphenyl-2-picrylhydrazyl(DPPH) free radical scavenging activity. Quercetin and taxifolin indicated high free radical scavenging activities compared to  $\alpha$ -tocopherol and BHT(butylated hydroxytoluene).

**Keywords :** *Larix leptolepis*, heartwood, taxifolin, quercetin, aromadendrin, flavonoid, antioxidative activity

## 1. 서론

일본잎갈나무(*Larix leptolepis* (Sieb. et Zucc.) Gordon)는 일본 원산의 낙엽 침엽교목으로, 1904년 일본으로부터 도입된 이래 표고 1,200m 이하의 해안을 제외한 중부이남에 대량으로 식재되고 있는 우리나라 주요 조림수종의 하나이다. 목재는 질기고 단단하여 건축, 전주 등에 쓰이고, 수피는 염색제 및 탄닌 채취에 사용되며, 잎과 함께 발모(發毛), 치통(齒痛), 통경(通經) 등에 약으로 사용되고 있다(김, 1996; 이, 1987).

일본잎갈나무의 화학적 성분에 대한 연구로는 flavonoid, phenylpropanoid, phenylpropane 유도체 등에 관한 보고가 있으며(笹谷, 1994), 국내에서도 flavonoid, sterol류 및 tricyclic diterpenoid류(김 등, 1997; 최, 1985), diterpene화합물(황·趙, 1998) 및 flavonoid 배당체(김 등, 1997)에 관한 보고가 있으나, 이들 성분의 항산화활성에 대한 연구는 미미한 실정이다.

국내에서 사용되고 있는 항산화제로는 tocopherol, carotenoid계 화합물, ascorbic acid와 같은 천연항산화제와 butylated hydroxyanisole(BHA), butylated hydroxytoluene(BHT)과 같은 합성항산화제 등이 있는데, 그중 항산화활성이 우수하며 저렴한 가격으로 널리 사용되고 있는 BHA와 BHT의 경우 발암 등 안전성이 문제되면서 보다 안전하고 우수한 천연항산화제의 개발이 요망되고 있다(Baranen, 1975; Choe & Yang, 1982).

따라서, 본 연구는 수목추출물로부터 항산화물질을 탐색할 목적으로 우리나라 주요 조림수종의 하나인 일본잎갈나무 심재의 추출성분을 분리하여 그 구조를 구명하고, 분리물질의 항산화활성을 조사하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 공시재료

공시목은 1995년 2월 임업연구원 중부임업시험장(경기도 포천군 소흘면)에 식재된 수령 30년(흉고직경 : 27cm)의 일본잎갈나무를 벌채하여 박피 후 심재부만 분리하여 95% 에탄올로 72시간 실온에서 3회 추출하여 사용하였다.

### 2.2 추출 및 분획

분쇄된 목분을 95% 에탄올로 추출한 후 조추출물을 석유에테르, 디에틸에테르 및 에틸아세테이트를 사용하여 순차적으로 분획하였다. 이 중 항산화활성을 검정한 결과, 활성이 있는 디에틸에테르 용부를 Silica gel 칼럼크로마토그래피(용출용매: CHCl<sub>3</sub>:CH<sub>3</sub>OH = 30:1~5:1V/V, 용출량: 250ml)를 실시하여 66개의 분획물을 얻었다. 각 분획물은 thin layer chromatography(TLC : Silica gel 60 F254, 전개용매: toluene:ethyl formate:formic acid = 5:4:1V/V:TEF) 상에서 UV 및 발색제인 50% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>로 확인하여 5개의 분획물(Fr-1~Fr-5)로 나누었다.

### 2.3 아세틸화

단리된 시료 10mg을 0.5ml의 pyridine에 녹이고 여기에 0.5ml의 무수초산을 넣어 55℃에서 24시간 반응시킨 후 반응액을 50ml의 빙수에 떨어뜨려 10분간 방치하여 생성된 침전물을 여과하고 증류수로 세정하여 기기분석에 사용하였다.

### 2.4 기기분석

단리된 화합물들에 대한 구조동정을 위하여 자외선(UV) 흡수스펙트럼은 Hewlett Packard 8452A Diode Array Spectrophotometer로 측정하였으며, 적외선(IR) 흡수스펙트럼은 Nicolet 730 FT-IR Spectrometer로 측정하였다. 질량분

석은 Jeol JMS-600W Mass Spectrometer를 사용하였고, 핵자기공명(NMR) 스펙트럼은 단리한 화합물들을 acetone- $d_6$ 에 녹여 Bruker AMX-500 NMR spectrometer로 측정하였다.

## 2.5 단리 화합물의 성상

### 2.5.1 화합물 I

위의 Fr-4 분획물을 여과하여 Sephadex LH-20으로 충전시킨 open column( $\phi$  2.2cm  $\times$  35cm)에 메탄올을 용출용매로 사용하여 15ml씩 분취하였다. 이것을 3개의 분획물(Fr-4-1~Fr-4-3)로 나누었으며, 그중 Fr-4-1과 Fr-4-2의 부분을 메탄올과  $\text{CHCl}_3$ 로 재결정하여 백색 침상결정인 화합물 I을 얻었다. 화합물 I의 분광학적 분석 결과는 다음과 같다.

DSA(diazotized sulfanilic acid),  $\text{FeCl}_3$ : 양성,  $R_f$ : 0.30 (TEF), UV  $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$  nm (log  $\epsilon$ ): 216(4.39), 290(4.29), 324(sh, 3.79), UV  $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}+0.01N \text{ NaOH}}$  nm (log  $\epsilon$ ): 214(4.38), 242(sh,

3.90), 326(4.45), IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3431, 1641, 1530, 1475, 1364, 1273, 1169, 1079, 1017, EI-MS  $m/z$ (rel. int., %): 304[M]<sup>+</sup>(88.8), 286(25.1), 275(99.8), 182(11.8), 153(100), 150(41.1), 137(9.8), 123(93.0), 69(13.2).

$^1\text{H}$ - 및  $^{13}\text{C}$ -NMR 분석 결과는 Table 1에 나타내었다.

화합물 I을 acetylation시켜 얻어진 화합물 Ia의 분광학적 분석 결과는 다음과 같다.

EI-MS  $m/z$ : 514, 472, 430, 412, 388, 346, 328, 304, 286, 192, 153, 123, 69.

$^1\text{H}$ -NMR(500MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 2.06(3H, s, alc-OAc), 2.30(3H, s, ph-OAc), 2.31(3H, s, ph-OAc), 2.32(3H, s, ph-OAc), 2.38(3H, s, ph-OAc), 5.45(1H, d,  $J=12.2\text{Hz}$ , H-3), 5.67(1H, d,  $J=12.2\text{Hz}$ , H-2), 6.62(1H, d,  $J=2.2\text{Hz}$ , H-6), 6.80(1H, d,  $J=2.2\text{Hz}$ , H-8), 7.28(1H, d,  $J=8.4\text{Hz}$ , H-5'), 7.31(1H, d,  $J=2.0\text{Hz}$ , H-2'), 7.40(1H, dd,  $J_1=8.4\text{Hz}$ ,

Table 1. Chemical shifts of  $^1\text{H}$ - and  $^{13}\text{C}$ -NMR for compound I and III.

	Compound I				Compound III			
	HMQC		HMBC		HMQC		HMBC	
	$\delta_c$	$\delta_H$	$^2J_{\text{CH}}$	$^3J_{\text{CH}}$	$\delta_c$	$\delta_H$	$^2J_{\text{CH}}$	$^3J_{\text{CH}}$
C								
4	198.12	-	H-3	H-2	198.19	-	H-3	H-2
5	164.76	-	H-6	-	164.75	-	H-6	-
7	167.88	-	H-6, H-8	-	167.86	-	H-6, H-8	-
9	164.16	-	H-8	-	164.14	-	H-8	-
10	101.46	-	-	H-6, H-8	101.46	-	-	H-6, H-8
1'	129.77	-	H-2	H-3, H-5'	129.08	-	H-2	H-3, H-5'
3'	145.71	-	-	H-5'	-	-	-	-
4'	146.52	-	-	H-2', H-6'	158.83	-	H-3', H-5'	H-2', H-6'
CH								
2	84.50	5.01(d, 11.4)	H-3	H-2', H-6'	84.36	5.07(d, 11.6)	H-3	H-2', H-6'
3	73.11	4.59(d, 11.4)	H-2	-	73.07	4.63(d, 11.6)	H-2	-
6	96.98	5.98(d, 2.1)	-	H-8	96.99	5.99(d, 2.1)	-	H-8
8	96.02	5.94(d, 2.1)	-	H-6	96.02	5.95(d, 2.1)	-	H-6
2'	115.72	7.06(d, 2.0)	-	H-2, H-6'	130.27	7.41(dd, 6.6, 2.0)	H-3'	H-2, H-6'
3'	-	-	-	-	115.88	6.89(dd, 6.6, 2.0)	-	H-5'
5'	115.82	6.86(d, 8.1)	H-6'	-	115.88	6.89(dd, 6.6, 2.0)	-	H-3'
6'	120.80	6.90(dd, 8.1, 2.0)	-	H-2, H-2'	130.27	7.41(dd, 6.6, 2.0)	H-5'	H-2, H-2'

\* Chemical shift( $\delta$ ) and coupling constants( $J$  in Hz, in parenthesis) were obtained from the one-dimensional spectrum. Multiplicity of signal of carbon atoms were deduced by comparative analysis of DEFT- $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -COSY 2D-NMR.

$J_2=2.0\text{Hz}$ , H-6').

2.5.2 화합물 II

위의 Sephadex LH-20 칼럼크로마토그래피에 의한 3개의 분획물(Fr-4-1~Fr-4-3) 중 Fr-4-3으로부터 노란색 분말인 화합물 II를 얻었다. 화합물 II로 분리된 물질의 분석 결과는 다음과 같다.

DSA,  $\text{FeCl}_3$ :양성,  $R_f$ :0.45(TEF), UV  $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$  nm(log  $\epsilon$ ):214(4.52), 256(4.45), 294(4.11), 370(4.43), UV  $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}+0.01\text{N NaOH}}$  nm(log  $\epsilon$ ):212(4.56), 256(sh, 4.34), 274(4.40), 324(4.26), 384(4.37), IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ):3424, 3375, 3285, 1613, 1509, 1433, 1357, 1315, 1246, 1164, 1093, 1003, EI-MS m/z(rel. int., %):302[M]<sup>+</sup>(100), 275(26.4), 165(11.1), 153(45.0), 137(9.5), 123(12.5).

<sup>1</sup>H- 및 <sup>13</sup>C-NMR의 분석 결과는 Table 2에 나타내었다.

2.5.3 화합물 III

위의 Silica gel 칼럼크로마토그래피에 의한 Fr-3 분획물을 메탄올로 세정·여과한 후 메탄올과  $\text{CHCl}_3$ 로 재결정하여 백색 분말인 화합물 III을 얻었으며 화합물 III 및 아세틸화시킨 화합물 IIIa의

Table 2. Chemical shifts of <sup>1</sup>H- and <sup>13</sup>C-NMR for compound II.

C	HMQC		HMBC	
	$\delta_c$	$\delta_H$	$^2J_{\text{CH}}$	$^3J_{\text{CH}}$
C				
2	146.94	-	-	H-2', H-6'
3	136.68	-	-	-
4	176.51	-	-	-
5	162.09	-	H-6	-
7	165.10	-	H-6, H-8	-
9	157.80	-	H-8	-
10	104.04	-	-	H-6, H-8
1'	123.72	-	H-2'	H-5'
3'	145.82	-	H-2'	H-5'
4'	148.33	-	H-5'	H-2' H-6'
CH				
6	99.12	6.26(d, 2.0)	-	H-8
8	94.47	6.51(d, 2.0)	-	H-6
2'	115.68	7.80(d, 2.1)	-	H-6'
5'	116.16	6.99(d, 8.5)	-	-
6'	121.45	7.69(dd, 8.5, 2.1)	-	H-2'

\* The same as Table 1.

분석 결과는 다음과 같다.

DSA,  $\text{FeCl}_3$ :양성,  $R_f$ :0.45(TEF), UV  $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$  nm(log  $\epsilon$ ):216(4.45), 292(4.29), 326(sh, 3.80), UV  $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}+0.01\text{N NaOH}}$  nm(log  $\epsilon$ ):216(4.43), 250(sh, 3.77), 326(4.38), IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ):3429, 3257, 1633, 1513, 1474, 1367, 1275, 1162, 1142, 1082, 1016, EI-MS m/z(rel. int., %):288[M]<sup>+</sup>(48.7), 270(13.6), 259(67.2), 165(25.3), 153(100), 134(35.2), 107(45.4), 69(9.2).

<sup>1</sup>H- 및 <sup>13</sup>C-NMR의 분석 결과는 Table 1에 나타내었다.

화합물 IIIa의 EI-MS m/z:456, 414, 372, 354, 330, 312, 288, 270, 208, 178, 136, 107, 69, <sup>1</sup>H-NMR(500MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ :2.03(3H, s, alc-OAc), 2.31(3H, s, ph-OAc), 2.32(3H, s, ph-OAc), 2.39(3H, s, ph-OAc), 5.45(1H, d,  $J=12.2\text{Hz}$ , H-3), 5.73(1H, d,  $J=12.2\text{Hz}$ , H-2), 6.62(1H, d,  $J=12.2\text{Hz}$ , H-6), 6.80(1H, d,  $J=12.2\text{Hz}$ , H-8), 7.18(2H, dd,  $J_1=6.5\text{Hz}$ ,  $J_2=1.9\text{Hz}$ , H-3', 5'), 7.50(2H, dd,  $J_1=6.6\text{Hz}$ ,  $J_2=1.9\text{Hz}$ , H-2', 6')

2.6 항산화활성검정

항산화활성은 DPPH(1,1-diphenyl-2-picryl-hydrazyl)에 의한 프리라디칼 소거능을 이용하여 전보(이 등, 2000)에 따라 행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 각 성분의 단리

3.1.1 화합물 I

화합물 I은 백색 침상결정으로 전개용매 TEF에서  $R_f$  값은 0.30이었으며, DSA,  $\text{FeCl}_3$ 에 의한 정색반응에서 양성을 나타내었다. UV 스펙트럼의 경우 중성용매에서는  $\lambda_{\text{max}}$  216nm와 290nm에서 나타나며, 324nm에서 shoulder가 나타났다. 또한, 알칼리성 용매에서는  $\lambda_{\text{max}}$  326nm로 심색이동(bathochromic shift)을 나타내어 화합물 I의 부분구조 중에 페놀성 수산기의 존재를 확인할 수 있었다.

화합물 I의 EI-MS 스펙트럼에서는 molecular

ion peak가 m/z 304(M)<sup>+</sup>에서 나타났으며, 주요 이온 peak는 275, 165, 153, 137이었고, base ion peak는 m/z 153으로 나타났다. 또한, m/z 165 및 153의 fragment ion peak는 RDA(Retro-Diels-Alder)개열에 의한 것으로, 이로부터 화합물 I의 구조가 flavonoid임을 알 수 있었다.

화합물 I의 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼에서는 δ 4.59(1H, J=11.4Hz)과 δ5.01(1H, J=11.4Hz) 두 개의 doublet signal은 flavanone의 각각 H-2 및 H-3에 유래하며 그 결합정수로부터 diaxial 구조를 확인할 수 있었다(Harbone *et al.*, 1975). 또한, 저자장측의 δ6.86(1H, J=8.1Hz) 및 7.06(1H, J=2.0Hz)의 두 개의 doublet signal과 δ6.90(1H, J<sub>1</sub>=8.1Hz, J<sub>2</sub>=2.0Hz)의 double doublet signal은 B환의 5', 2', 6' 위에 각각 귀속하였으며, 이는 전형적인 1', 3', 4'-3치환 벤젠핵의 존재를 시사하고 있다. 화합물 I을 아세틸화시킨 Ia의 <sup>1</sup>H-NMR의 7.28(1H, d, J=8.4Hz, H-5'), 7.31(1H, d, J=2.0Hz, H-2') 및 7.40(1H, dd, J<sub>1</sub>=8.4Hz, J<sub>2</sub>=2.0Hz, H-6')의 signal의 경우 아세틸화에 의해 H-6'가 H-2'보다 더 많은 deshield 효과를 보여 free 상태의 signal보다 저자장측에 나타난 것으로, 이는 결합정수 및 2D-NMR인 <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H COSY에 의해 확인할 수 있었다. 그리고 고자장측의 δ2.06 signal은 alcohol성 acetyl 기에, 그리고 δ2.30, 2.31, 2.32, 2.38 4개의 signal은 phenol성 acetyl 기에 각각 귀속하였다.

화합물 I의 <sup>13</sup>C-NMR 스펙트럼에서는 합계 15 개의 signal이 나타났으며, 이 중 δ84.50 및 73.11의 signal은 flavanone 구조에 특징적인 signal로 각각 C-2 및 C-3의 methin 탄소에 귀속하였으며(Agrawal, 1989). 또한 δ198.12의 signal은 4위의 carbonyl 기 탄소에 유래한다. 이는 IR 스펙트럼에서의 1643cm<sup>-1</sup>의 공역 carbonyl 기에 유래하는 흡수대의 존재로도 확인되었다.

이상의 결과로부터 화합물 I은 3,3',4',5,7-pentahydroxyflavanone, 즉 taxifolin(dihydroquercetin)으로 동정되었다(Fig. 1).

### 3.1.2 화합물 II

노란색 분말로 단리되어진 화합물 II의 R<sub>f</sub> 값은

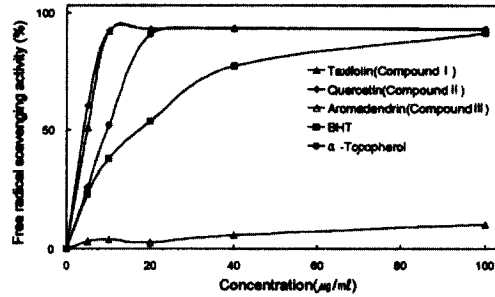


Fig. 1. Structure of compounds isolated from heartwood extractives of *L. leptolepis*.

0.45(TEF)이었으며, EI-MS 스펙트럼에서는 m/z 302(M)<sup>+</sup>에 분자이온 peak를 보이며, CI-MS에서는 [M+H]<sup>+</sup> 303을 나타내었다. 또한 정색반응, UV 및 IR 스펙트럼으로부터 페놀성 수산기뿐만 아니라, 방향족 C=C 및 C=O 등의 구조를 가진 화합물임을 알 수 있었다.

화합물 II의 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼에서는 δ 6.26(1H, J=2.0Hz)과 6.51(1H, J=2.0Hz) 두 개의 doublet signal은 A환의 6위와 8위의 proton에 귀속하였으며, 2D-NMR인 <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H COSY에서 meta coupling(J=2.0Hz)에 의한 상관 peak의 존재를 확인하였다. 또한 저자장측의 δ 6.99(1H, J=8.5Hz) 및 7.80(1H, J=2.1Hz) 두 개의 doublet signal과 δ7.69(1H, J<sub>1</sub>=8.5Hz, J<sub>2</sub>=2.1Hz)의 double doublet signal은 B환의 5', 2', 6' 위에 각각 귀속하였다. <sup>13</sup>C-NMR에 의한 탄소의 귀속은 DEPT, HMQC 및 HMBC를 측정함으로써 알 수 있었으며, 특히 C-4'로 귀속되어진 δ148.33의 signal은 HMBC 스펙트럼에서 H-5', H-2' 및 H-6'의 상관 peak로부터 확인할 수 있었다(Agrawal, 1989). 이상의 결과, 화합물 II는 3,3',4',5,7-pentahydroxyflavone, 즉 quercetin으로 동정하였다(Fig. 1).

### 3.1.3 화합물 III

화합물 III은 백색 분말로 단리되었으며, R<sub>f</sub> 값은 0.45(TEF)로 EI-MS 스펙트럼에서는 m/z 288(M)<sup>+</sup>에 분자이온 peak를, CI-MS에서는 [M+H]<sup>+</sup> 289를 나타내었다. 화합물 III을 아세틸화시킨 IIIa의 EI-MS에서는 [M]<sup>+</sup> 456을 나타내 화합물 III의 구조 중에는 수산기가 4개 존재함을 확인할 수 있

었으며, 이는 DSA, FeCl<sub>3</sub>에 의한 정색반응, UV 및 IR 스펙트럼에서의 심색이동 및 흡수대(3,424cm<sup>-1</sup>) 등의 존재로도 확인할 수 있었다.

화합물 III의 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼에서 δ 6.89(2H, J<sub>1</sub>=6.6Hz, J<sub>2</sub>=2.0Hz)와 7.41(2H, J<sub>1</sub>=6.6Hz, J<sub>2</sub>=2.0Hz)의 double doublet signal은 각각 *ortho* 및 *meta* coupling에 기인하는 것으로 H-3', 5'(2H)와 H-2', 6'(2H)에 귀속하였다. 이는 1', 4'-2치환 대칭구조를 이루는 벤젠핵의 전형적인 signal로 <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H COSY에서 H-3'와 H-5' 및 H-2'와 H-6'와의 상관 peak의 존재로 확인되었으며, Agrawal(1989)의 결과와도 유사하였다.

화합물 III의 <sup>13</sup>C-NMR 스펙트럼은 DEPT, HMQC 및 HMBC 스펙트럼으로 확인하여 각 탄소 signal을 귀속하였으며, 그 결과 화합물 III은 3,4',5,7-tetrahydroxyflavanone, 즉 aromadendrin(dihydrokaempferol)으로 동정하였다(Fig. 1).

### 3.2. 항산화활성

일본잎갈나무로부터 분리한 물질의 항산화활성을 DPPH에 의한 프리라디칼 소거능에 의하여 검토하였다. 즉, 천연항산화제인 α-tocopherol, 합성항산화제인 butylated hydroxytoluene(BHT), 분리물질인 taxifolin, quercetin, aromadendrin의 프리라디칼 소거능을 비교, 측정하였다. 그 결과, 20μg/ml 이상의 농도에서는 aromadendrin을 제외한 모든 물질이 90% 이상의 프리라디칼 소거능을 나타내었는데(Fig. 2), 이는 시료의 농도가 너무 높아 DPPH에 의한 라디칼 소거능의 차이가 나타나지 않은 것으로 사료되었다. 따라서, 각 물질의 농도를 5 및 10μg/ml로 조제하여 측정한 결과, 5μg/ml의 농도에서는 taxifolin 51.1%, quercetin 60.7%, aromadendrin 3.1%, α-tocopherol 25.8%, BHT 23.0%의 프리라디칼 소거능을, 10μg/ml 농도에서는 taxifolin 92.3%, quercetin 92.4%, aromadendrin 4.1%, α-tocopherol 52.4%, BHT 38.0%의 프리라디칼 소거능을 나타내었다(Fig. 2). 이상의 결과, 분리물질 중 aromadendrin은 프리라디칼 소거능이 낮은 것으로 나타난 반면, taxifolin과 quercetin은 α-tocopherol과 BHT

보다 높은 라디칼 소거능을 나타내어 항산화활성이 우수한 것으로 판명되었으며, 일본잎갈나무 심재 추출물의 우수한 항산화활성(이 등, 1999)은 quercetin과 taxifolin에 기인하는 것으로 판단되었다. 이들 quercetin(3,3',4',5,7-pentahydroxyflavone)과 taxifolin(3,3',4',5,7-pentahydroxyflavanone)은 3',4' 위치에 OH 기가 있는 물질로, flavonoid 중에서도 3',4' 위치에 dihydroxyl기를 갖는 flavonoid들이 강한 항산화작용을 나타낸다는 보고(Cooper-driver & Bhattacharya, 1998; Rice-evans *et al.*, 1995)와도 일치하는 결과이다. 또한, taxifolin의 3'위에 OH 기가 없는 aromadendrin(3,4',5,7-tetrahydroxyflavanone)이 프리라디칼 소거능이 낮아 항산화활성이 낮은 것으로 나타났는데 이는 3'위의 OH 기 유무에 따라 라디칼 소거능의 차이가 생기는 것으로, 이와 같은 예로서는 quercetin의 3'위에 OH 기가 없는 kaempferol(3,4',5,7-tetrahydroxyflavone)이 quercetin보다 항산화활성이 낮다는 보고가 있다(Larson, 1988).

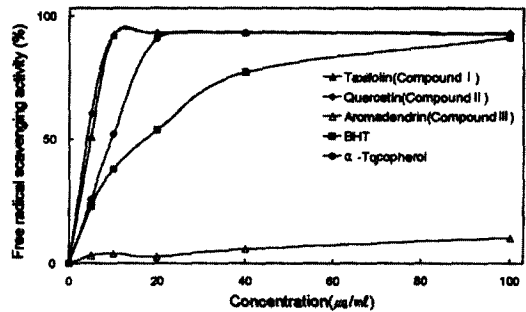


Fig. 2. Antioxidative activities of flavonoids isolated from the heartwood extractives of *L. leptolepis*.

## 4. 결론

일본잎갈나무 심재의 추출성분을 분리하여 그 구조를 구명하고, 분리물질의 항산화활성을 조사한 결과는 다음과 같다.

1. 일본잎갈나무 에탄올 추출물로부터 3종의 플라보노이드를 분리하여 그 구조를 동정한 결과, 화합물 I은 3,3',4',5,7-pentahydroxyfla-

vanone(taxifolin), 화합물 II는 3,3',4',5,7-pentahydroxyflavone(querctin), 화합물 III은 3,4',5,7-tetrahydroxyflavanone(aronadendrin)으로 동정하였다.

2. 단리된 플라보노이드의 항산화활성은 aronadendrin이 낮은 프리라디칼 소거능을 나타내어 항산화활성이 없는 것으로 나타난 반면, taxifolin과 querctin은 천연항산화제인  $\alpha$ -tocopherol과 합성항산화제인 BHT보다 높은 라디칼 소거능을 나타내어 항산화활성이 우수한 것으로 판명되었다.

## 참 고 문 헌

1. Agrawal, P. K. 1989. Carbone-13 NMR of Flavonoids. Elsevier Science Co. New York. p. 564.
2. Baranen, A. L. 1975. Toxicology and biochemistry of butylated hydroxyanisole and butylated hydroxytoluene. J. Am. Oil Chem. Soc. 52 : 59-63.
3. Choe, S. Y and K. H. Yang. 1982. Toxicological studies of antioxidants, butylated hydroxytoluene(BHT) and butylated hydroxyanisole(BHA). Korean J. Food Sci. Technol. 14(3) : 283-288.
4. Cooper-driver, G. A. and M. Bhattacharya. 1998. Role of phenolics in plant evolution. Phytochemistry 49(5) : 1165-1174.
5. Harborne, J. B., T. J. Marby and H. Marby. 1975. The Flavonoids. Academic Press. New York. p. 68.
6. Larson, R. A. 1988. The antioxidants of higher plants. Phytochemistry 27(4) : 969-978.
7. Rice-evans, C. A., N. J. Miller, P. G. Bolwell, P. M. Bramley and J. B. Pridham. 1995. The relative antioxidative activities of plant-derived polyphenolic flavonoids. Free Rad. Res. 22(4) : 375-383.
8. 笹谷宜志. 1994. 樹木抽出成分に學ぶ. 北海道大學農學部 森林科學科木質資源化學講座. pp. 6-36.
9. 김진규, 박완근, 배영수. 1997. 일본잎갈나무 잎의 후라보노이드 배당체. 한국목재공학회지 25(2) : 81-87.
10. 김태정. 1996. 한국의 자원식물 I. 서울대학교 출판부. 서울. p. 46.
11. 이성숙, 이학주, 강하영, 최돈하. 1999. 수목추출물의 생리활성에 관한 연구(I) 심재추출물의 항균 및 항산화활성. 산림과학논문집 61 : 82-89.
12. 이성숙, 최돈하, 이학주, 강하영. 2000. 수목추출물의 생리활성에 관한 연구(II) 느티나무의 항균 및 항산화물질. 목재공학 28(2):32-41.
13. 이창복. 1987. 한국수목도감. 임업연구원. 서울. p. 12.
14. 최형주. 1985. 낙엽송 추출물의 단리. 강원대학교 대학원 석사학위논문. p. 30.
15. 황병호, 趙菊蘭. 1998. 일본잎갈나무재로부터 Diterpene의 단리. 한국목재공학회지 26(4):71-77.