

Quercetin의 카드뮴 착물반응에 대한 최적농도

이정호 · 신선우* · 백승화*[#]

송호대학 자연건강관리과, *원광대학교 한의학전문대학원 한약자원개발학과
(Received December 23, 2008; Revised June 22, 2009; Accepted July 1, 2009)

Optimum Concentration of the Cd(II)-Quercetin Complexation Reaction

Jeong Ho Lee, Sun Woo Shin* and Seung Hwa Baek*[#]

Department of Natural Health Management, Songho College, Hoengseong 225-801, Korea

*Department of Herbal Resources, Professional Graduate School of Oriental Medicine, Wonkwang University, Iksan 570-749, Korea

Abstract — The interaction of cadmium (II) ion with quercetin was investigated in aqueous solution at different pH. The quercetin/cadmium stoichiometries for cadmium (II) binding have been determined by UV-vis spectrophotometric method. The complexation of Cd(II) ion with 54.72 μM quercetin ($A = 1.00793$) was formed in 0.2 M NH_3 -0.2 M NH_4Cl (pH 8.0) buffer solution. 1 : 1 Cd(II)-complex had a maximum absorbance and showed the bathochromic shift of the long-wavelength band of the UV-vis spectra in the alkaline pH when interacted with quercetin in buffer solution. These results suggest that Cd(II)-quercetin complex has the optimal condition of chelation in basic buffer solution.

Keywords □ quercetin, bathochromic shift, Cd(II)-complex, UV-vis spectrophotometric method

카드뮴의 체내에 축적된 양이나 중독을 초기에 발견하기 어려워 환경오염이 심화되고 있는 현대사회에서 카드뮴의 오염방지와 중독예방에 대한 문제는 매우 중요한 실정이다. 카드뮴의 독성을 측정하는 방법은 생체내에 카드뮴을 투여하면서 중독증상과 기형유발을 측정하는 생체내 실험과 세포에 카드뮴을 처리한 후, 세포독성과 손상 및 형태의 변화를 직접 측정하는 실험관내 실험방법이 있으며, 카드뮴으로 인하여 생체내의 가장 손상이 많은 부분은 신장세포, 혈액세포, 고환간질세포, 간세포, 포피 각질세포, 대동맥 혈관내피세포, 난소세포, 섬유모세포, 신경교세포, 신경세포 등이다.¹⁾

최근에 이 등²⁾은 여성초의 구성성분중에 protocatechuic acid를 이용하여, 현재 중금속 독성에 대한 치료제로 사용되고 있는 50.07 μM EDTA 보다는 높은 최적농도에서 카드뮴(II)-protocatechuic acid의 1 : 1 착물을 형성하며, 64.22 μM protocatechuic acid($A = 1.01455$)의 최적농도에서 $\text{Cd}(\text{H}_2\text{PA})^+$ 착물이 형성된다고 보고하였다. 이 등²⁾에 의하면, 카드뮴(II) 독성이 정상세포에 유발되었을 때, 0.2 M NH_3 -0.2 M NH_4Cl (pH 8.0) 완충용액에서

64.22 μM protocatechuic acid를 처리하면 세포독성을 경감시킬 수 있으리라 생각하였다. Souza 등은 Al(III)-quercetin 착물이나 Zn(II)-quercetin 착물의 항산화 효과가 quercetin의 항산화 효과보다 증가한다고 보고하였으며,³⁾ Quercetin는 가능한 3개의 chelating site에서 경쟁반응할 수 있는 화합물로서 3-hydroxy-carbonyl group, 5-hydroxy-carbonyl group와 3'4'-dihydroxyl (catechol) 그룹들을 갖고 있다(Fig. 1). Quercetin의 세가지 관능기의 착물 형성능력은 3'4'-dihydroxyl group > 3-hydroxy-carbonyl group > 5-hydroxy-carbonyl group의 순서로 이루어졌으며,

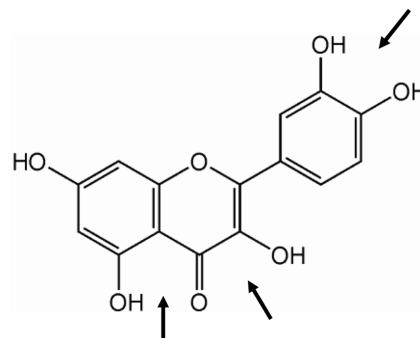


Fig. 1 – Representation and atomic numbering adopted for quercetin. The arrows indicate the potential chelating sites.

[#]본 논문에 관한 문의는 저자에게로
(전화) 063-850-6225 (팩스) 063-841-4893
(E-mail) shbaek@wonkwang.ac.kr

납(II)은 착물의 형성능력이 가장 높은 quercetin의 catechol group에서 Pb(II)-quercetin 착물은 1:1로 형성된다고 보고하였다.⁴⁾ Cornard 등⁵⁾은 알루미늄(III)의 경우는 Pb(II)과는 다르게, 순수한 메탄올에서 알루미늄(III)은 quercetin의 3-hydroxy-carbonyl group에서 주생성물인 안정한 1:2의 dimeric complex(안정도상수 = 2×10^{12})가 형성되며, 산성 메탄올용액은 quercetin의 5-hydroxy-carbonyl group에서 알루미늄 착물(1:1)과 염기성 메탄올용액은 quercetin의 3'4'-dihydroxyl group에서 알루미늄 착물(1:2)의 화학량론적 관계로 착물이 형성된다고 보고하였다. Le Nest 등^{6,7)}은 Zn^{2+} , Cu^{2+} 이온이 quercetin, catechin과 rutin의 catechol그룹과 안정한 금속착물을 형성한다고 보고하였다. 이러한 연구결과에 의하면, 카드뮴(II)은 quercetin의 catechol 그룹에서 두자리 리간드로서 착물형성이 이루어지리라 예측된다.^{4,5)}

이에 본 연구는 정상세포에서 카드뮴 독성을 경감시킬수 있는 quercetin의 최적농도와 여러 가지의 pH 수용액의 조건하에서, 카드뮴(II)-quercetin 착물의 형성능력에 대한 화학량론적 관계를 확립하고자, 카드뮴(II)-quercetin 착물의 최적조건에 대한 농도를 측정하였기에 보고하는 바이다.

실험방법

실험재료

본 실험에 사용한 어성초는 일신약품(주)에서 건조를 구입하여 사용하였다. 실험에 사용된 식물체는 원광대학교 한의학전문대학원 천연물학 교실에 보관되어 있다.

시약 및 기기

자외선-가시광선 분광 광도계는 Hewlett Packard사의 model HP 8453A를 사용하여, 시료를 일정한 농도로 메탄올에 녹인후 190~700 nm까지 scanning하여 스펙트럼을 얻었다. 적외선 분광 광도계는 Jasco사의 model FT/IR 5300을 사용하였다. 카드뮴 착물의 분광화학적 측정에는 quercetin, $CdCl_2$, NaOH, NH_3 , NH_4Cl , NaOAc · $3H_2O$, CH_3COOH , HCl 등의 화합물을 Aldrich회사에서 구입하여 사용하였다.

시료의 조제 및 처리

카드뮴과 시료의 착물을 측정하기 위한 pH 용액은 조제하여 사용하였으며,^{8,9)} 조제한 시료는 즉시 4°C 냉장고에 저장하였다가 사용직전에 10^{-2} ~ 10^{-5} mg/ml의 농도로 희석하여 실험하였으며, 카드뮴($CdCl_2$)은 사용 당일에 증류수로 녹여 1,000 μ M의 농도를 stock solution으로 하여 필요한 농도를 희석하여 사용하였다.

카드뮴 용액

$CdCl_2$ 1.833 mg을 1.0×10^{-6} M NaOH(pH 8.0) 용액(1 ml)에

녹여 1.0×10^{-2} M $CdCl_2$ 용액이 되도록 조제한 후, 다시 1.0×10^{-2} M $CdCl_2$ 용액(1 ml)에 1.0×10^{-6} M NaOH(pH 8.0) 용액(9 ml)를 첨가하여, 1.0×10^{-3} M $CdCl_2$ 용액을 희석하여 $CdCl_2$ 용액을 농도별로 조제하였다. 위의 방법과 같이 1.0×10^{-2} M NH_3 (pH 10.6) 용액, 0.2 M NH_3 - 0.2 M NH_4Cl (pH 8.0) 용액, 0.2 M NaOAc - 0.2 M CH_3COOH (pH 4.0) 용액, 1.0×10^{-4} M CH_3COOH (pH 4.5) 용액, 1.0×10^{-4} M HCl(pH 4.0) 용액을 희석하여 $CdCl_2$ 용액을 농도별로 조제하였다.

Quercetin 용액

Quercetin 3.383 mg을 1.0×10^{-6} M NaOH(pH 8.0) 용액 1 ml에 녹여 1.0×10^{-2} M quercetin이 되도록 조제한 후, 다시 1.0×10^{-4} M quercetin 농도가 되도록 1.0×10^{-6} M NaOH(pH 8.0) 용액으로 희석 조제하여 용액의 pH를 유지시켰다. 위와 같은 방법으로 1.0×10^{-2} M NH_3 (pH 10.6) 용액, 0.2 M NH_3 - 0.2 M NH_4Cl (pH 8.0) 용액, 0.2 M NaOAc - 0.2 M CH_3COOH (pH 4.0) 용액, 1.0×10^{-4} M CH_3COOH (pH 4.5) 용액, 1.0×10^{-4} M HCl(pH 4.0) 용액으로 1.0×10^{-4} M quercetin 용액을 조제하였다.

카드뮴 착물의 분광화학적 측정

모든 스펙트라 측정은 실험용액의 액성 즉, pH 농도를 유지시켰으며, 온도는 17~20°C에서 실시하였다. 흡수 스펙트라의 측정범위는 190~700 nm 범위에서 측정하였으며, 흡수 분광학적 방법에 의한 복합체의 결합비의 결정은 몰비법을 사용하였다.¹⁰⁾ 몰비법은 한 성분의 농도를 고정하고 다른 한 성분의 농도를 연속적으로 변화시켜 흡광도를 측정하는 것 즉, $[M]/[L]$ 을 바꾸면서 착물의 최대흡수 파장에서 흡광도를 측정하여 흡광도 변화와 반응물의 몰비를 도출하였다.¹¹⁾

실험결과 및 고찰

식물체에 프라보노이드는 광범위하게 분포되어 있으며, 구조적 특이성 즉, pyrone고리 자체의 산소, C=O기, 페놀성 OH에 기인하여, 생체내에 강한 친화력으로 인하여 약리작용이 있는 것으로 알려져 있다.¹²⁾ 식물체에 많이 함유된 프라보노이드는 A, B, C, 3고리로 나누며, A고리 proton이 B고리나 C고리 proton보다 고자장에서 나타난다. A고리의 oxygenated pattern 가운데서 가장 많이 나타나는 5,7-dihydroxy group에서는 6번 proton이 8번 proton보다 고자장에서 나타난다.¹³⁾ Quercetin과 카드뮴(II)을 이용하여, 카드뮴(II)의 착물형성을 자외선-가시광선 분광 광도계를 사용하여 측정하였다. Quercetin과 카드뮴(II)의 농도를 변화시키면서 흡광도를 190~700 nm 파장 범위에서 측정하여, 카드뮴 착물의 화학량론과 일치하는 조성에서 최대 흡광도를 얻었으며, Mole ratio = [cadmium (II)]/[quercetin]으로 quer-

ctin과 카드뮴(II)의 결합관계와 농도에 대한 ligand-to-cadmium charge transfer에 기인된 스펙트라의 변화를 고찰하였다.^{4,10,11)}

Quercetin

1.0×10^{-6} M NaOH(pH 8.0) 용액에서의 스펙트라는 307 nm 이후에서 몰 비율이 증가함에 따라 흡광도는 흡광증가 효과로 나타났으며, 352 nm 이후에서는 421 nm 이후에서는 몰 비율이 증가할수록 흡광도는 흡광감소 효과가 측정되었다. 흡광도에서 나타난 306 nm, 350 nm, 370 nm, 420 nm의 4가지의 등흡광점이 관찰된 것은 이들 반응과정에서 나타난 중간단계의 활성착물이라 생각되며,^{4,5)} 326 nm에서 카드뮴(II)과 quercetin이 1:1로 착물이 되었으며,^{2,4)} 카드뮴 착물의 농도와 몰 흡광계수를 이용하여, 이때의 최적농도가 54.98 μ M quercetin의 농도로 착물이 형성되는 것을 알 수 있었으며, $\lambda_1 = 485$ nm, $\lambda_2 = 371$ nm, $\lambda_3 = 317$ nm에서 새로운 흡수대가 관찰되었다. 1.0×10^{-2} M NH_3 (pH 10.6) 용액에서는 306 nm, 350 nm, 371 nm, 420 nm의 4가지의 등흡광점이 관찰된 것은 이들 반응과정에서 나타난 중간단계의 활성착물이라 생각되며,^{4,5)} 1.0×10^{-6} M NaOH(pH 8.0) 용액에서의 등흡광점과 유사한 현상을 관찰할 수가 있었다. 1.0×10^{-6} M NaOH(pH 8.0) 용액보다 높은 328 nm에서 카드뮴(II)과 quercetin이 1:1로 착물되는 것을 알 수 있었고, 착물의 농도와 몰 흡광계수를 이용하여, 1.0×10^{-6} M NaOH(pH 8.0) 용액에서의 최적농도보다 낮은 54.85 μ M quercetin의 농도에서 카드뮴 착물이 형성되는 것을 알 수 있었다. 1.0×10^{-2} M NH_3 (pH 10.6) 용액은 307 nm와 372 nm 이후에서는 농도가 증가할수록 흡광도는 흡광증가 효과로 나타났고, 351 nm, 421 nm 이후에서는 농도가 증가할수록 흡광도는 흡광감소 효과로 관찰되었다. $\lambda_1 = 485$ nm, $\lambda_2 = 372$ nm, $\lambda_3 = 318$ nm 이후에서 새로운 흡수대가 나타났다. 0.2 M NH_3 - 0.2 M NH_4Cl (pH 8.0) 용액에서도 mole ratio가 증가함에 따라 흡광도가 흡광감소 효과로 나타났으며, 흡광도가 307 nm, 350 nm, 372 nm, 423 nm의 4가지의 등흡광점이 관찰된 것은 이들 반응과정에서 나타난 중간단계의 활성착물이라 생각된다.^{4,5)} 알카리 용액처럼 흡광도가 328 nm에서 카드뮴(II)과 quercetin이 착물을 형성하였으며, 카드뮴 착물의 몰 비율이 1.0에서 1:1 착물이 형성됨을 알 수 있었다. 카드뮴 착물의 농도와 몰 흡광계수를 이용하여, quercetin과 카드뮴(II)이 1:1로 착물되는 최적농도는 알카리 용액에서 가장 낮은 최적농도로 54.72 μ M quercetin임을 알 수 있었다. 카드뮴 착물은 $\lambda_1 = 485$ nm, $\lambda_2 = 373$ nm, $\lambda_3 = 313$ nm 이후에서 새로운 흡수대가 나타났으며, 308 nm 이후에서는 농도가 증가할수록 흡광도는 흡광증가 효과의 현상이 나타났으며, 351 nm 이후에서는 농도가 증가할수록 흡광도가 흡광감소 효과로 관찰되었다(Fig. 2).

0.2 M NaOAc - 0.2 M CH_3COOH (pH 4.0) 용액에서는 306 nm, 351 nm, 371 nm, 421 nm의 4가지의 등흡광점이 관찰된 것

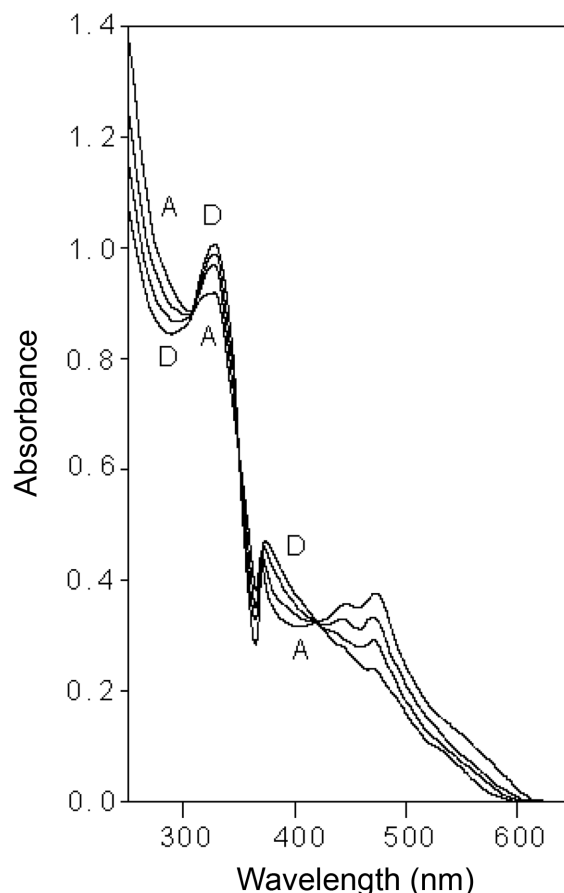


Fig. 2 - Electronic absorption spectra of 50 μ M quercetin. a) 0.2 M NH_3 - 0.2 M NH_4Cl (pH 8.0) in the presence of various concentrations of cadmium (II) at $\lambda = 328$ nm. b) $R = [\text{cadmium}]/[\text{quercetin}]$; $R = 0.0$ (A), 0.6 (B), 0.8 (C), and 1.0 (D).

은 이들 반응과정에서 나타난 중간단계의 활성착물이라 생각되며,^{4,5)} 카드뮴 착물의 농도와 몰 흡광계수를 이용하여, 카드뮴 착물의 최적농도가 54.53 μ M quercetin로 관찰되었으며, 이때 328 nm에서 카드뮴(II)과 quercetin이 1:1로 착물이 형성되는 것을 알 수 있었다. 0.2 M NaOAc - 0.2 M CH_3COOH (pH 4.0) 완충 용액은 $\lambda_1 = 485$ nm, $\lambda_2 = 376$ nm, $\lambda_3 = 316$ nm 이후에서 새로운 흡수대가 나타났으며, 348 nm 이후에 농도가 증가할수록 흡광도가 흡광감소 효과로 나타났으며, 352 nm 이후에서는 농도가 증가할수록 흡광도는 흡광증가 효과의 현상으로 나타났다(Fig. 3).

1.0×10^{-4} M CH_3COOH (pH 4.5) 용액은 0.2 M NaOAc - 0.2 M CH_3COOH (pH 4.0) 완충용액보다 낮은 324 nm에서 quercetin과 카드뮴(II)이 1:1로 착물이 형성되었으며, 카드뮴 착물의 농도와 몰 흡광계수를 이용하여, quercetin과 카드뮴(II) 착물이 형성되는 최적농도는 0.2 M NaOAc - 0.2 M CH_3COOH (pH 4.0) 완충 용액보다 낮은 53.15 μ M quercetin의 최적농도로 관찰되었다. 카드뮴 착물은 303 nm, 347 nm, 370 nm, 420 nm의 4가지의 등흡

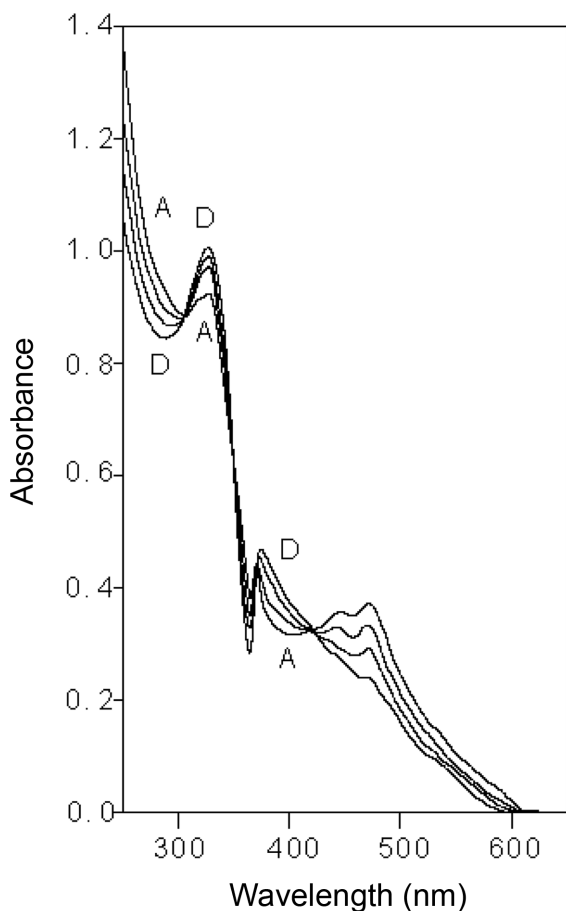


Fig. 3 – Electronic absorption spectra of 50 μM quercetin. a) 0.2 M NaOAc - 0.2 M CH₃COOH (pH 4.0) in the presence of various concentrations of cadmium (II) at λ = 328 nm. b) R = [cadmium]/[quercetin]; R = 0.0 (A), 0.6 (B), 0.8 (C), and 1.0 (D).

광점이 관찰된 것은 이들 반응과정에서 나타난 중간단계의 활성 착물이라 생각되며,⁷⁾ 1.0×10⁻⁴ M CH₃COOH(pH 4.5) 용액은 λ₁ = 480 nm, λ₂ = 372 nm, λ₃ = 311 nm 이후에서 새로운 흡수대가 나타났다. 1.0×10⁻⁴ M 초산용액은 322, 367 nm 이후에 농도가 증가할수록 흡광도가 흡광증가 효과로 나타났으며, 438, 472 nm 이후에서는 농도가 증가할수록 흡광도는 흡광감소 효과가 관찰되었다. 1.0×10⁻⁴ M HCl(pH 4.0) 용액에서는 다른 산 용액에서 보다 낮은 301 nm, 347 nm, 369 nm, 418 nm의 4가지의 등흡광점이 관찰된 것은 이들 반응과정에서 나타난 중간단계의 활성착물이라 생각되며,^{4,5)} 카드뮴 착물을 형성하는 파장도 낮은 323 nm에서 quercetin과 카드뮴(II)이 1 : 1로 착물되었다. 카드뮴 착물의 농도와 몰 흡광계수를 이용하여, 산성용액에서 가장 낮은 52.59 μM quercetin 최적농도로 관찰되었으며, 이러한 낮은 최적농도는 염산과 quercetin의 H⁺ 이온 해리작용의 경쟁반응에 기인되는 것으로 생각된다.²⁾ Cornard 등⁵⁾은 알루미늄(III)의 경우는 Cd(II)과는 다르게, 염산 용액(pH = 2)에서 1 : 2의 안정

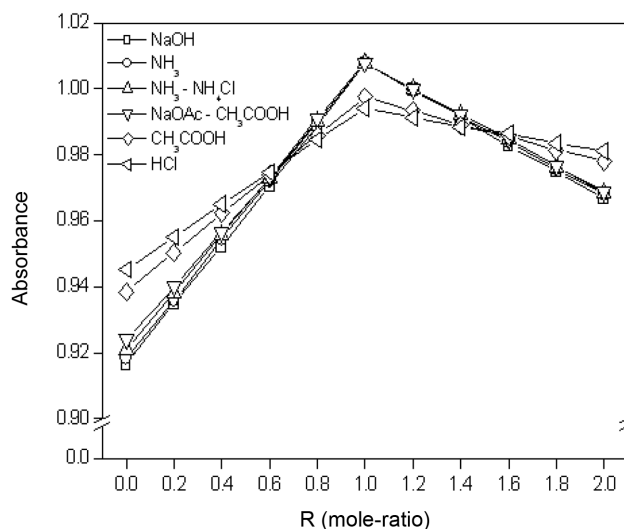


Fig. 4 – Mole-ratio plots at various pH for 1 : 1 complex of cadmium (II) and quercetin. 326 nm (□: 1.0×10⁻⁶ M NaOH, pH 8.0), 328 nm (○: 1.0×10⁻² M NH₃, pH 10.6), 328 nm (△: 0.2 M NH₃ - 0.2 M NH₄Cl, pH 8.0), 328 nm (▽: 0.2 M NaOAc - 0.2 M CH₃COOH pH 4.0), 324 nm (◇: 1.0×10⁻⁴ M CH₃COOH pH 4.5), 323 nm (◁: 1.0×10⁻⁴ M HCl, pH 4.0).

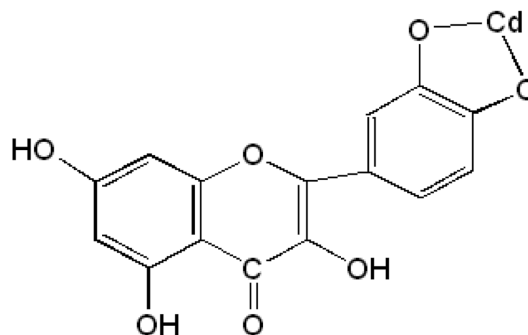


Fig. 5 – The proposed structure of 1 : 1 complex of cadmium (II) and quercetin in the presence of 0.2 M NH₃ - 0.2 M NH₄Cl, (pH 8.0) at λ = 328 nm.

한 Al(II)-quercetin 착물로 형성된다고 보고하였다. 1.0×10⁻⁴ M HCl(pH 4.0) 용액에서 카드뮴 착물은 λ₁ = 480 nm, λ₂ = 375 nm, λ₃ = 313 nm 이후에서 새로운 흡수대가 나타났으며, 302 nm 이후에서는 농도가 증가할수록 흡광도는 흡광증가 효과로 관찰되었으며, 419 nm 이후에서는 농도가 증가할수록 흡광도는 흡광감소 효과의 현상으로 나타났다. 1.0×10⁻⁶ M NaOH(pH 8.0) 용액의 결과와 0.2 M NH₃ - 0.2 M NH₄Cl(pH 8.0) 결과를 비교해보면, 등흡광점은 0.2 M NH₃ - 0.2 M NH₄Cl(pH 8.0) 용액이 1.0×10⁻⁶ M NaOH(pH 8.0) 용액보다 장파색 효과를 알 수 있었으며, 강산인 1.0×10⁻⁴ M HCl(pH 4.0) 용액에서 가장 낮은 흡광도가 나타난 것은 카드뮴(II)과 착물을 형성하는 두 자리 리간드를 갖는 catechol 그룹의 음이온 형성이 감소되는 것으로 생각

Table I – Spectral parameters of quercetin and its cadmium complex in aqueous of solution at various pH

pH solvent		0.0 (A)	0.2	0.4	0.6 (B)	0.8 (C)	1.0 (D)	1.2	1.4	1.6	1.8	2.0
1.0×10 ⁻⁶ M NaOH pH 8.0	A	0.91656	0.93495	0.95234	0.97052	0.98891	1.00780	0.99971	0.99167	0.98282	0.97499	0.96680
	λ (nm)	328	326	326	326	326	326	326	326	326	326	326
	C (μM)		50.00	51.95	52.94	53.95	54.98	54.54	54.10	53.62	53.19	52.74
1.0×10 ⁻² M NH ₃ pH 10.6	A	0.91831	0.93597	0.95458	0.97212	0.98991	1.00788	0.99980	0.99171	0.98393	0.97564	0.96793
	λ (nm)	328	328	328	328	328	328	328	328	328	328	328
	C (μM)		50.96	51.98	52.93	53.90	54.88	54.44	54.00	53.57	53.12	52.70
0.2 M NH ₃ - 0.2 M NH ₄ Cl pH 8.0	A	0.92092	0.93814	0.95579	0.97298	0.99012	1.00793	0.99989	0.99207	0.98478	0.97640	0.96861
	λ (nm)	328	328	328	328	328	328	328	328	328	328	328
	C (μM)		50.94	51.89	52.83	53.81	54.72	54.29	53.86	53.47	53.01	52.59
0.2 M NaOAc - 0.2 M CH ₃ COOH pH 4.0	A	0.92414	0.93999	0.95659	0.97321	0.99103	1.00791	0.99999	0.99209	0.98487	0.97672	0.96872
	λ (nm)	326	328	328	328	328	328	328	328	328	328	328
	C (μM)		50.86	51.76	52.66	53.62	54.53	54.10	53.68	53.29	52.85	52.41
1.0×10 ⁻⁴ M CH ₃ COOH pH 4.5	A	0.93841	0.95030	0.96232	0.97400	0.98594	0.99761	0.99345	0.98894	0.98568	0.98137	0.97806
	λ (nm)	324	324	324	324	324	324	324	324	324	324	324
	C (μM)		50.63	51.27	51.90	52.53	53.15	52.93	52.69	52.52	52.29	51.22
1.0×10 ⁻⁴ M HCl pH 4.0	A	0.94522	0.95511	0.96501	0.97459	0.98453	0.99413	0.99123	0.98838	0.98655	0.98348	0.98122
	λ (nm)	323	323	323	323	323	323	323	323	323	323	323
	C (μM)		50.52	51.05	51.55	52.08	52.59	52.43	52.28	52.19	52.02	51.90

A: Absorbance; λ: Wavelength; C: Micromolar concentration

R = [Cd]/[Quercetin]; 0.0 (A), 0.2, 0.4, 0.6 (B), 0.8 (C), 1.0 (D), 1.2, 1.4, 1.6, 1.8, 2.0.

된다(Table I와 Fig. 5).²⁾ Quercetin에 카드뮴(II)을 농도별로 첨가하면 스펙트라가 변하는 것을 알 수 있었고, 이러한 스펙트라의 변화는 카드뮴(II)과 quercetin간의 안정한 착물 형성에 의한 것으로 판단된다. Quercetin과 카드뮴(II)을 pH 용액별 스펙트라의 변화를 물 비율법에 도시한 결과에 의하면(Fig. 4), 모든 농도에서 카드뮴(II)과 quercetin의 몰 비율이 1.0이 되면 흡광도의 변화가 최대가 되고, 몰 비율이 높거나 낮으면 흡광도가 흡광감소 효과의 현상을 보였으며, 가장 안정된 분자구조의 착물을 형성하는 것으로 생각된다.

이는 카드뮴 착물이 형성될때에 카드뮴(II)의 4d 원자궤도함수의 참여와 quercetin의 B고리에서 γ-pyrone고리를 통해서 A고리로 낮은 전하이동이 일어나며, 이때에 ligand-to-metal charge transfer로 인한 장과장 효과를 나타낸다고 생각된다. 카드뮴착물이 형성될때에 리간드로서 quercetin이 전체적으로 평면구조를 이루어, catecholate 그룹에서 카드뮴(II)과 배위공유 결합을 이루어, 이때에 C₃O₃와 C₄O₄의 결합길이는 감소하는 반면, O₃Cd와 O₄Cd의 결합길이는 증가하리라 생각된다(Fig. 5).^{4,5)} 카드뮴(II) 착물형성의 최적농도는 0.2 M NH₃ - 0.2 M NH₄Cl(pH 8.0) 완충용액이 다른 알카리 용액보다 낮은 농도에서 카드뮴(II)착물이 이루어졌으나, 흡광도의 변화는 관찰되지 않았다. 0.2 M NaOAc - 0.2 M CH₃COOH(pH 4.0) 산성 완충용액은 염기성 완충용액보다 낮은 326 nm에서 quercetin과 카드뮴(II)이 1:1로 착물이 형성되었으며, 0.2 M NH₃ - 0.2 M NH₄Cl(pH 8.0) 용액에서 카드뮴 착물의 최적농도(54.72 μM)보다 낮은 약 0.19 μM

정도로 관찰되었다. 산성 용액에서 카드뮴(II) 착물의 최적농도가 낮은 것은 quercetin의 3',4'-dihydroxycatechol function에서 탈수소화 작용이 억제되는 현상에 기인하는 것으로 생각된다(Figs. 1과 5).^{2,4)} 앞으로 여러가지의 pH용액에서 중금속과 quercetin을 포함한 프라보노이드 화합물의 화학량론적인 관계와 금속착물에 대한 분광학적인 구조규명과 활성관계는 연구할 가치가 있다고 사료된다.¹⁴⁻¹⁶⁾

결 론

어성초에 함유되어 있는 quercetin을 0.2 M NH₃ - 0.2 M NH₄Cl pH 8.0 완충용액으로 328 nm에서 카드뮴(II)-quercetin의 1:1 착물 형성의 농도는 54.72 μM quercetin로 가장 높은 흡광도(A = 1.00793)로 관찰되었다. 카드뮴(II)-quercetin의 착물형성의 최적농도는 표준물질로 사용된 카드뮴(II)-EDTA의 최적농도보다 높은 농도에서 안정한 카드뮴 착물을 형성하였으며, 이러한 연구결과에 의하면, 카드뮴(II) 독성이 정상세포에 유발되었을 때, quercetin과 같은 프라보노이드 화합물을 처리하여 세포독성을 경감시킬 수 있으리라 사료된다.

참고문헌

- 1) Jin, T. and Nordberg, G. F. : Acta Pharmacol. ed. Toxicol. *In Vitro*. pp. 137-149 (1983).

- 2) Lee, J. H., Shin, S. W. and Baek, S. H. : Optimum concentration of the Cd(II)-protocatechuic acid complex. *J. Phram. Soc. Korea* **52**, 426 (2008).
- 3) Souza, R. F. V. D. and Giovani, W. F. D. : Antioxidant properties of complexes of flavonoids with metal ions. *Redox Report* **9**, 97 (2004).
- 4) Cornard, J. P., Dangleterre, L. and Lapouge, C. : Computational and spectroscopic characterization of the molecular and electronic structure of the Pb(II)-quercetin complex. *J. Phys. Chem. A* **109**, 10044 (2005).
- 5) Cornard, J. P. and Merlin, J. C. : Spectroscopic and structural study of complexes of quercetin with Al(III). *J. Inorg. Biochem.* **92**, 19 (2002).
- 6) Le Nest, G., Caille, O., Woudstra, M., Roche, S., Burlat, B., Guerlesquin, F. and Lexa, D. : Zn-polyphenol chelation: complexes with quercetin, (+)-catechin, and derivatives: I optical and NMR studies. *Inorg. Chim. Acta* **357**, 775 (2004).
- 7) Le Nest, G., Caille, O., Woudstra, M., Roche, S., Burlat, B., Belle, V., Guerlesquin, B. and Lexa, D. : Zn-polyphenol chelation: complexes with quercetin, (+)-catechin, and derivatives: II Electrochemical and EPR studies. *Inorg. Chim. Acta* **357**, 2027 (2004).
- 8) Dean, J. A. : *Lange's Handbook of Chemistry*. McGraw-Hill Book Company, p. 90 (1985).
- 9) Oxtoby, D. W. and Freeman, W. A. : *Chemistry Science of Change*, 3rd eds. Saunders Golden Sunburst Series, p. 317 (1998).
- 10) Skoog, D. A., West, D. and Holler, F. J. : *Fundamentals of Analytical Chemistry*, 6th. ed, Saunders College Publishing, p. 22 (1992).
- 11) Bullatov, M. I. and Kalinkin, I. P. K. : *Practical Manual of Photometric Analysis*, Chemistry, 5th ed., Leningrad (1986).
- 12) Dinya, D. and Hetenyi, E. Y. : *Topics in Flavonoid Chemistry and Biochemistry*, Elsevier Scientific Publishing Comp, p. 589 (1975).
- 13) Mabry, T. J., Markharn, K. R. and Thomas, M. B. : *The Systematic Identification of Flavonoids*, Springer-Verlag, p. 253 (1970).
- 14) Choi, J. H. and Rhee, S. J. : Effects of green tea catechin on cadmium accumulation in chronic cadmium poisoned rats. *Kor. Nutr. Soc.* **34**, 384 (2001).
- 15) Bernal, M., Garcia-Vazquez, J. A., Romero, J., Gomez, C., Duran, M. L., Sousa, A., Sousa-Pedrares, A., Rose, D. L., Maresca, K. P. and Zubieta, J. : Electrochemical synthesis of cobalt, nickel, copper, zinc and cadmium complex with N[(2-hydroxy phenyl)methylidene]-N-tosylbenzene-1,2-diamine. The crystal structures of {(1,10-phenanthroline)[N-(2-oxophenyl)-methylidene]-N-tosylbenzene-1,2-diaminato}nickel(II) and {(1,10-phenanthroline)[N-(2-oxophenyl)-methylidene]-N-tosylbenzene-1,2-diaminato}copper(II). *Inorg. Chem. Acta* **295**, 39 (1999).
- 16) Bodini, M. E., Copia, G., Tapia, R., Leighton, F. and Herrera, L. : Iron complexes of quercetin in aprotic medium. Redox chemistry and interaction with superoxide anion radical. *Polyhedron* **18**, 2233 (1999).