

수목추출물의 생리활성에 관한 연구(IX)*1 - 아까시나무 심재의 항산화활성 물질 -

최 돈 하*2 · 이 학 주*2 · 이 성 숙*2† · 김 윤 근*2 · 강 하 영*2

Studies on Biological Activity of Wood Extractives (IX)*1 - Antioxidative Compounds from Heartwood of *Robinia pseudo-acacia* -

Don-Ha Choi*2 · Hak-Ju Lee*2 · Sung-Suk Lee*2 · Yun-Geun Kim*2 · Ha-Young Kang*2

요 약

항산화활성이 우수한 아까시나무 심재 에탄올 조추출물로부터 항산화물질을 탐색할 목적으로 4종의 화합물을 분리하였으며, MS, NMR 등의 분광학적 방법에 의해 그 화학적 구조를 3- β -stigmast-5-en-3-ol(daucosterol)를 비롯하여 스틸베노이드 화합물인 3,3',4',5-tetrahydroxystilbene과 후라보노이드인 3,3',4',5',7-pentahydroxyflavone(robinetin) 및 3,3',4',7-tetrahydroxyflavanone(fustin)으로 각각 동정하였다. 분리된 화합물의 프리라디칼 소거능을 측정하여 항산화활성을 검정한 결과, 페놀성 수산기가 5개인 3,3',4',5',7-pentahydroxyflavone은 천연항산화제 및 합성항산화제보다 높은 항산화활성을 나타내어 분리화합물 중 가장 항산화활성이 높은 것으로 나타났다. 또한, 페놀성 수산기가 4개인 3,3',4',5-tetrahydroxystilbene과 3,3',4',7-tetrahydroxyflavanone도 천연항산화제인 α -tocopherol보다 높은 항산화활성을 나타내었으나 3- β -stigmast-5-en-3-ol은 항산화활성이 없는 것으로 나타나 프리라디칼 소거능에 의한 항산화활성은 화합물의 페놀성 수산기수에 크게 좌우되는 것으로 판단되었다. 이상의 결과 아까시나무의 높은 항산화활성은 3,3',4',5',7-pentahydroxyflavone, 3,3',4',5-tetrahydroxystilbene 및 3,3',4',7-tetrahydroxyflavanone에 기인하는 것으로 사료되었다.

ABSTRACT

Antimicrobial and antioxidative activities on heartwood extractives of domestic species were investigated to develop a natural fungicide or preservative. One steroid, stilbene derivatives and two flavonoids were isolated from heartwood of *Robinia pseudo-acacia* which has been selected due to its high antioxidative activity among the tested species. The structures were determined as : 3- β -stigmast-5-en-3-ol(daucosterol),

*1 접수 2002년 1월 29일, 채택 2002년 4월 6일

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

† 주저자(corresponding author) : 이성숙(e-mail: lsunguk.foa.go.kr)

3,3',4,5-tetrahydroxystilbene, 3,3',4',5,7-pentahydroxyflavone(robinetin) and 3,3',4',7-tetrahydroxyflavanone (fustin) respectively on the basis of spectroscopic data and chemical correlations.

According to the results of free radical scavenging activity, 3,3',4',5,7-pentahydroxyflavone was evaluated as the highest antioxidative compound among the four compounds and showed higher radical scavenging activity than those of α -tocopherol and butylated hydroxytoluene(BHT), one of the strongest synthetic antioxidants. 3,3',4',5-Tetrahydroxystilbene and 3,3',4',7-tetrahydroxyflavanone showed higher antioxidative activities than that of α -tocopherol. However, 3- β -stigmast-5-en-3-ol did not show free radical scavenging activity. In this regard, it could be inferred that high antioxidative activity of extractives of *R. pseudo-acacia* was derived from 3,3',4',5,7-pentahydroxyflavone, 3,3',4',5-tetrahydroxystilbene and 3,3',4',7-tetrahydroxyflavanone.

Keywords: *Robinia pseudo-acacia*, 3- β -stigmast-5-en-3-ol, 3,3',4',5-tetrahydroxystilbene, 3,3',4',5,7-pentahydroxyflavone, 3,3',4',7-tetrahydroxyflavanone, antioxidative activity

1. 서론

콩과식물에 속하는 아까시나무(*Robinia pseudo-acacia*)는 북아메리카 원산의 낙엽교목으로 수피는 황갈색이고 세로로 갈라지며 소지는 거의 없고 낙엽이 변한 가시가 있으며 우리나라 전역에 분포하고 있다. 아까시나무는 목재조각이 매우 치밀하고 생물학적 부후에 비교적 강한 특성이 있으며, 수피에는 축합형 탄닌이 다량으로 존재하여 접착제 원료로 이용이 가능한 것으로 평가되고 있으며, oleanane 유형의 triterpene류 glycosides가 존재하는 것으로 알려져 있다(Cui 등, 1992; 1993). 또한 최근의 연구에서는 수피에 말에 대한 독성이 있는 것으로도 보고(Landolt, 1997)되고 있으며, 심재로부터 2,3-*trans*-3,4-*cis*-3,4,7,3',4',5'-hexahydroxyflavan과 4'-methoxy-2,3-*trans*-3,4-*cis*-3,4,7,3',5'-pentahydroxyflavan의 후라보노이드 성분이 분리된 보고(Bae 등, 2000)도 있다. 그러나 추출성분의 생리활성에 관한 연구는 미흡한 실정므로 에탄올 조추출물의 항산화활성이 우수한 것으로 나타난 데이터(이 등, 1999)를 기초로 하여 본 연구에서는 항산화물질을 탐색하고자 물질을 단리하고 NMR 등의 분광학적 방법을 이용하여 그 화학구조를 동정하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 공시재료

공시수종으로는 홍릉수목원에서 채취한 아까시나무(수령: 27년, 흉고직경: 29 cm)를 사용하였다.

2.2. 추출 및 분획

아까시나무는 박피한 후 분쇄기로 분쇄하여 목분을 제조하였으며, 목분을 음건시킨 후 실온에서 95%에탄올에 침적시켜 72시간씩 3회 추출하여 40℃에서 감압·농축하였다. 여기서 얻어진 에탄올 조추출물은 석유에테르(petroleum ether), 디에틸에테르(Et₂O) 및 에틸아세테이트(EtOAc)로 순차연속추출하여 용매분획하였다. 이 중 항산화활성을 나타낸 에테르가 용부를 silica gel 칼럼 크로마토그래피(용출용매: CHCl₃-MeOH=20:1~0:1, v/v, 용출량: 각 300 mL)에 의해 86개의 분획물을 얻었으며, 각 분획물을 TLC (silica gel 60 F₂₅₄, 전개용매: toluene-ethyl formate-formic acid=5:4:1, v/v/v)상에 전개시킨 후, UV (254 nm) 램프 및 50% H₂SO₄으로 확인하여 8개의 분획물(R-1~R-8)로 나누었다.

2.3. 기기분석

단리한 화합물에 대해서는 핵자기공명(NMR)스펙트럼은 Bruker AM 500, 질량(EI-MS)스펙트럼은 JEOL 600W을 이용하여 측정하였다.

2.4. 향산화활성검정

향산화활성은 DPPH(1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl)에 의한 라디칼소거능을 이용하여 전보(이 등, 2000b)에 따라 행하였다.

2.5. 각 성분의 단리

2.5.1. 화합물 I (Daucosterol)

위의 R-3 분획물(8.92 g)을 benzene-EtOAc(5:1, v/v)를 용출용매로 한 silica gel 칼럼 크로마토그래피에 의해 4개의 분획물(R-3-1~R-3-4)로 나누었으며, 이 중 R-3-2 분획물로부터 EtOAc·Hexane를 사용한 재결정 방법에 의해 무색결정의 화합물I(54 mg)을 단리하였다.

화합물 I의 EI-MS m/z : 414(M^+ -162), 396(base ion), 381, 329, 303, 255, 213, 173, 145, 107, 81. 1H -NMR (500 MHz, C_6D_5N): δ 0.31(3H, s, H_3 -18), 0.53(11H, m, H-9, 11a, H_3 -26, 27, 29), 0.58(3H, s, H_3 -19), 0.63(6H, m, H-1a, 15a, 24, H_3 -21), 0.73(3H, m, H-12a, 17, 22a), 0.80(5H, m, H-16a, 23a,b, 28a,b), 1.05(4H, m, H-8, 11b, 20, 22b), 1.20(2H, m, H-7a, 15b), 1.35(3H, m, H-2a, 16, 25), 1.55(3H, m, H-4b, 7b, 16b), 1.63(1H, m, H-12b), 1.79(1H, m, H-2b), 2.11(1H, m, H-4a), 2.35(1H, m, H-4b), 3.64(1H, m, H-5'), 3.69(1H, m, H-2'), 3.90(3H, m, H-3, 3', 4'), 4.03(1H, m, H-6'), 4.10(1H, m, H-6'), 4.67(1H, d, $J=7.0$ Hz, H-1'), 4.99(1H, H-6). ^{13}C -NMR (125 MHz, C_6D_5N): δ [aglycone moiety] 12.02(q, C-19), 12.21(q, C-18), 19.07(q, C-21), 19.26(q, C-27), 19.46(q, C-29), 20.01(q, C-26), 21.34(t, C-11), 23.48(t,

C-28), 24.56(t, C-15), 26.54(t, C-23), 28.56(t, C-16), 29.58(d, C-25), 30.32(t, C-2), 32.13(d, C-8), 32.23(t, C-7), 34.30(t, C-22), 36.42(d, C-20), 36.98(q, C-10), 37.54(t, C-1), 39.42(t, C-4), 40.02(s, C-12), 42.56(s, C-13), 46.15(d, C-24), 50.44(d, C-9), 56.34(d, C-17), 56.91(d, C-14), 78.23(s, C-3), 121.92(d, C-6), 141.00(s, C-5) [sugar moiety] 62.94(t, C-6'), 71.81(d, C-4'), 75.38(d, C-2'), 78.46(d, C-5'), 78.64(d, C-3'), 102.64(d, C-1'). HMBC correlations: H-1' \rightarrow C-3, H-2' \rightarrow C-3', H-3' \rightarrow C-2'/C-4'/C-5', H-4' \rightarrow C-3'/C-5'/C-6', H-4 \rightarrow C-2/C-3/C-10, H-6' \rightarrow C-4'/C-5', H-6 \rightarrow C-4/C-7/ C-8/C-10, H-18 \rightarrow C-12/C-13/C-14/C-17, H-19 \rightarrow C-1/C-5/C-9/C-10, H-29 \rightarrow C-24/C-28. NOESY correlations: H-1' \leftrightarrow H-4/H-5', H-6 \leftrightarrow H-19, H-12a \leftrightarrow H-18.

2.5.2. 화합물 II (3,3',4',5'-Tetrahydroxystilbene)

위의 R-5 분획물을 dichloromethane-MeOH(16:1, v/v)을 용출용매로 한 silica gel 칼럼으로 분리하여 3개의 분획물(R-5-1~R-5-3)로 나누었으며, 다시 R-5-2 분획물(5.29 g)로부터 $CHCl_3$ -acetone-MeOH(20:6:5, v/v/v)의 용출용매를 사용한 silica gel 칼럼 크로마토그래피에 의해 3개의 분획물(R-5-2-1~R-5-2-3)로 나누어, 이 중 R-5-2-2분획물에서 EtOAc·Hexane을 용매로 재결정하여 화합물II(12 mg)를 분리하였다.

화합물II의 EI-MS m/z : 244(M^+ , base ion), 197, 173, 137. 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD): δ 6.16(1H, t, $J = 2.1$ Hz, H-4), 6.43(2H, d, $J = 2.1$ Hz, H-2, 6), 6.73(1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 6.75(1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-7), 6.82(1H, dd, $J = 1.8, 8.0$ Hz, H-6'), 6.86(1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-8), 6.97(1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2'). ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD): δ 102.61(d, C-4), 105.75(d, C-2, 6), 113.81(d, C-2'), 116.43(d, C-5'), 120.20(d, C-6'), 126.97(d, C-7), 129.69(d, C-8), 131.05(s, C-1'), 141.29(s, C-1), 146.45(s, C-4'), 146.49(s, C-3'),

159.58(*s*, C-3, 5). HMBC correlations : H-4→C-2/C-3/C-5/C-6, H-2/6→C-7/C-2/C-3/C-4/C-5/C-6, H-2'→C-8/C-3'/C-4'/C-6', H-5'→C-1'/C-3'/C-4'/C-6', H-6'→C-8/C-2'/C-4', H-7→C-1/C-2/C-6, H-8→C-7/C-1/C-1'/C-2'/C-6'. NOESY correlations : H-4↔H-2/H-6, H-7↔H-2/H-6.

2.5.3. 화합물Ⅲ(Robinetin)

위의 R-4의 분획물(4.2 g)로부터 생성된 결정성 물질을 여과하여 화합물Ⅲ(34 mg)을 얻었다. 화합물Ⅲ의 EI-MS m/z : 302(M^+ , base ion), 229, 153, 137, 107. 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) : δ 6.89(1H, *d*, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.90(1H, *dd*, $J = 2.0, 8.0$ Hz, H-6), 7.36(2H, *s*, H-2', 6'), 7.96(1H, *d*, $J = 8.0$ Hz, H-5). ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) : δ 102.92 (*d*, C-8), 108.50(*d*, C-2', 6'), 115.42(*s*, C-10), 115.94(*d*, C-6), 123.30(*s*, C-1'), 127.49(*d*, C-5), 136.81(*s*, C-4'), 138.66(*s*, C-3), 146.72(*s*, C-5', 3'), 147.51(*s*, C-2), 158.45(*s*, C-9), 164.21(*s*, C-7), 174.35(*s*, C-4). HMBC correlations : H-5→C-4/C-7/C-9, H-6→C-8/C-10, H-8→C-6/C-7/C-9/C-10, H-2'/6'→C-2/C-2'/C-4'/C-6'.

2.5.4. 화합물Ⅳ(Fustin)

위의 R-5-1 분획물로부터 EtOAc·Hexane을 이용한 재결정방법으로 화합물Ⅳ(27 mg)를 단리하였다. 화합물Ⅳ의 EI-MS m/z : 288(M^+ , base ion), 259, 167, 149, 137, 123, 81. 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) : δ 4.47(1H, *d*, $J = 12.0$ Hz, H-3), 4.92(1H, *d*, $J = 12.0$ Hz, H-2), 6.33(1H, *d*, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.54(1H, *dd*, $J = 2.0, 8.5$ Hz, H-6), 6.80(1H, *d*, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 6.85(1H, *dd*, $J = 2.0, 8.0$ Hz, H-6'), 6.98(1H, *d*, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 7.71(1H, *d*, $J = 8.5$ Hz, H-5). ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) : δ 74.55(*d*, C-3), 85.62(*d*, C-2), 103.69(*d*, C-8), 112.10(*d*, C-6), 113.43(*s*, C-10), 115.90(*d*, C-5'), 116.06(*d*, C-2'), 120.93(*d*, C-6'), 130.08(*d*, C-5, 1'), 146.28(*s*, C-3'), 147.08(*s*, C-4'), 165.08(*s*,

C-9), 166.85(*s*, C-7), 194.47(*s*, C-4). HMBC correlations : H-2→C-3/C-4/C-1'/C-2'/C-6', H-3→C-1'/C-2/C-4, H-5→C-4/C-7/C-9, H-6→C-7/C-8/C-10, H-8→C-6/C-7/C-9/C-10, H-2'→C-2/C-3'/C-4'/C-6', H-5'→C-1'/C-3'/C-4'/C-6', H-6'→C-2/C-2'/C-4'. NOESY correlations : H-2↔H-2'/H-6', H-3↔H-2'.

3. 결과 및 고찰

3.1. 단리물질의 화학구조

3.1.1. 화합물 I (Daucosterol)

화합물 I 은 무색결정으로 얻어졌으며 TLC상 아까시나무 심재부분의 주요성분 중의 하나로 생각되었다. 화합물 I 의 EI-MS 스펙트럼에서는 분자이온(M^+)이 나타나지 않았으며 주요이온 피크로서 m/z 414, 396, 329, 255, 213, 145, 107 등을 나타내었으며, 이 중 m/z 414(M^+-162)의 이온피크는 화합물 I 의 aglycone인 β -sitosterol 부분구조에 해당하며 m/z 329는 base ion 피크이다.

1H -NMR 스펙트럼에서는 δ 0.2~2.5 사이의 시그널들은 전형적인 스테로이드 구조의 화합물에서 유래하는 시그널 형태를 보여주고 있으며, 이 중 δ 0.31 (3H, *s*, H₃-18), δ 0.58(3H, *s*, H₃-19)에 6H에 상당하는 2개의 singlet은 tertiary methyl기에 기인하는 것으로 H-18 및 H-19에, 그리고 δ 0.53, δ 0.63에서도 4개(12H)의 secondary methyl기의 존재를 확인할 수 있었다. 그리고 δ 4.99의 시그널은 H-6의 methin proton에 귀속하였다. 또한 δ 3.64~4.67사이에서는 당에서 유래하는 시그널이 나타났으며, 이 중 δ 4.67(1H, *d*, $J = 7.0$ Hz, H-1')은 그 결합정수로부터 β -D-glucose의 아노머 proton인 H-1'로 귀속하였다. DEPT에 의한 화합물 I 의 ^{13}C -NMR 스펙트럼에서는 총 35개의 시그널이 나타났고, 이 중 methyl기가 6개, methylene이 12개, methine탄소가 13개, 이외에 quaternary탄소가 4개 있음을 확인할 수 있었다. 고자장측의 δ 12.02, 12.21, 19.07,

19.26, 19.46 및 δ 20.01의 시그널은 methyl기에서 유래하는 것으로 C-19, C-18, C-21, C-27, C-29, 그리고 C-26의 탄소에 각각 귀속하였으며 δ 121.92는 C-6의 methine, δ 102.64의 시그널은 당에서 기인하는 C-1'의 탄소에 귀속하였다.

또한 HMBC스펙트럼에서 H-19의 proton과 C-1, C-5, C-9, C-10의 탄소와의 교차피크, 그리고 H-18의 proton과 C-12, C-13, C-14 및 C-17의 탄소 시그널과 H-29위와 C-28, C-24위와의 교차피크의 존재를 확인함으로써 화합물 I은 stigmastane-type의 스테로이드골격의 화합물임을 시사하고 있다. 그리고 당에서 유래하는 아노머 proton H-1'과 C-3의 탄소사이의 교차피크 또한 NOESY스펙트럼에서 H-1'와 H-4번 proton과의 교차피크의 존재를 각각 확인할 수 있었다. 이상의 결과, 화합물 I은 β -sitosterol 부분구조의 C-3위에 D-glucose가 결합된 화합물인 3- β -stigmast-5-en-3-ol 즉 daucosterol로 동정되었다(Fig. 1).

3.1.2. 화합물 II (3,3',4',5'-Tetrahydroxystilbene)

화합물 II의 EI-MS에서는 분자이온 피크가(M^+)가 m/z 244를 나타내었다. 1H -NMR 스펙트럼에서는 δ 6.75(1H, H-7) 및 δ 6.86(1H, H-8)의 2개의 doublet의 시그널은 그 결합정수($J = 16.0$ Hz)로부터 트랜스형태의 olefinic proton의 존재를 의미하고 있으며, δ 6.16(1H, $J = 2.1$ Hz, H-4)의 1H의 triplet과 δ 6.43(2H, $J = 2.1$ Hz, H-2, 6)의 2H에 상당하는 doublet의 시그널은 meta결합에 기인하는 것으로 1, 3, 5-3치환 방향족의 존재를 시사하고 있다. 또한 화합물 II의 HMBC에서는 H-7 proton과 C-2/6 및 C-1'의 탄소 그리고 H-8 proton과 C-2', 6' 및 C-1위의 탄소와의 상관피크를 각각 확인함으로써 stilbene구조의 화합물임을 알 수 있었다. ^{13}C -NMR 스펙트럼에서는 합계 12개의 시그널이 나타났으며 이중 δ 126.97, δ 129.69은 C-7, C-8의 탄소에 유래하며 또한 δ 131.05과 δ 141.29의 시그널은 C-1', C-1위의 methine 탄소에 각각 귀속하였다. 이상의 결과, 화합물 II는 3,3',4',5'-tetrahydroxystilbene으로 동정되었다

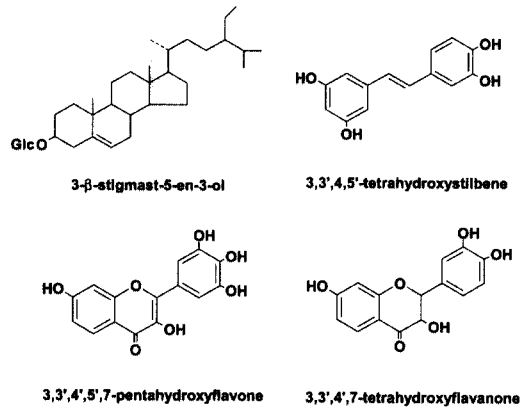


Fig. 1. Compounds isolated from heartwood of *R. pseudo-acacia*.

(Fig. 1).

3.1.3. 화합물 III (Robinetin)

화합물 III은 EI-MS에서 분자 ion 피크(M^+) m/z 302를 나타내었다. 1H -NMR 스펙트럼에서의 δ 7.36 (2H, *s*, H-2', 6')의 2개의 singlet의 시그널은 B환의 H-2'/6'의 proton에 귀속했으며, δ 6.90(1H, *dd*, $J = 2.0, 8.0$ Hz, H-6)의 1개의 double doublet, δ 7.96(1H, *d*, $J = 8.0$ Hz, H-5) 및 δ 6.89(1H, *d*, $J = 2.0$ Hz, H-8)의 2개의 doublet의 시그널은 전형적인 1',3',4'-3치환 벤젠핵의 존재를 나타내고 있다. ^{13}C -NMR의 δ 174.35의 시그널은 카보닐기에 유래하는 C-4 탄소에, 그밖에 δ 115.42, δ 158.45의 시그널은 C-9 및 C-10의 methine탄소에 각각 귀속하였다. 이상의 결과로부터 화합물 III은 3,3',4',5',7-pentahydroxyflavone 즉 robinetin으로 동정되었다(Fig. 1).

3.1.4. 화합물 IV (Fustin)

화합물 IV는 EI-MS 스펙트럼에서는 분자ion 피크(M^+) m/z 288를 나타내었다.

1H -NMR 스펙트럼의 고자장측에 나타나는 δ 4.47 (1H, *d*, $J = 12.0$ Hz, H-3), δ 4.92(1H, *d*, $J = 12.0$ Hz, H-2)의 2H에 상당하는 doublet 시그널은

flavanone부분구조의 H-3 및 H-2의 proton에 기인한다. 이는 HMBC에서 H-2의 proton과 C-4, C-2'/6'의 탄소 시그널 그리고 H-3과 C-1'와의 교차피크의 존재로부터도 확인할 수 있었다. 그리고 화합물Ⅳ의 ¹³C-NMR에서는 총 15개의 시그널이 나타났으며, 8개의 methine탄소 중 δ 74.55, δ 85.62의 시그널은 C환의 heterocyclic 부분구조에서 유래하는 C-3 및 C-2의 탄소에 각각 귀속하였다. 이상의 결과 화합물Ⅳ는 3,3',4',7-tetrahydroxyflavanon 즉 fustin으로 동정되었다(Fig. 1).

3.2. 단리물질의 항산화활성

아까시나무로부터 단리한 화합물Ⅰ(3-β-stigmast-5-en-3-ol), 화합물Ⅱ(3,3',4',5-tetrahydroxystilbene), 화합물Ⅲ(3,3',4',5',7-pentahydroxyflavone) 및 화합물Ⅳ(3,3',4',7-tetrahydroxyflavanone)의 프리라디칼 소거능을 측정하여 항산화활성을 검정하였다. 그 결과 이들 화합물 중 화합물Ⅰ을 제외한 나머지 유리 페놀성 수산기를 갖는 3종의 화합물은 농도의 증가와 더불어 라디칼 소거능이 증가하는 경향을 보였다(Table 1). 대조구로 사용한 천연항산화제인 α-tocopherol과 합성항산화제인 butylated hydroxytoluene(BHT)도 같은 경향을 보였다(Table 1). 그러나 화합물Ⅰ은 농도가 증가해도 라디칼 소거능이 증가하지 않아 항산화활성이 매우 낮은 것으로 판단되었다(Table 1). 이 화합물은 구조적으로 알코올성 수산기만을 가지고 있는 구조로서 라디칼을 소거할 수 있는 부분구조가 없어 라디칼 소거능이 매우

낮아진 것으로 사료되었다.

화합물Ⅱ는 10 μg/mL의 농도에서 76.3%의 라디칼 소거능을 나타내어 우수한 항산화활성을 보였는데(Table 1) 이는 stilbene류의 항산화활성을 조사한 결과(이 등, 2000a)와도 일치하는 것이었다. 특히 화합물Ⅲ은 10 μg/mL의 농도에서 93.6%의 라디칼 소거능을 나타내어(Table 1) 대조구인 α-tocopherol 및 BHT보다 우수한 항산화활성을 보였다. 이는 페놀성 수산기가 많을수록 항산화활성이 높다고 하는 결과(이 등, 2000a)에서 보듯이 이 화합물이 5개의 페놀성 수산기를 가지고 있어 활성이 높은 것으로 사료되었다. 페놀성 수산기를 4개 가지고 있는 화합물Ⅳ도 10 μg/mL의 농도에서 51.5%의 라디칼 소거능을 나타내어(Table 1) 화합물Ⅲ보다는 낮지만 α-tocopherol 보다는 높은 항산화활성을 나타내었다.

Tutour와 Guedon(1992)도 *Olea europaea* 잎의 항산화활성을 조사하여 페놀성 화합물과 관련이 있다고 하였으며, Yagi 등(1994)이 3개의 친수(親水)성 flavonoid(quercetin 3-sulphate, isorhamnetin 3,7-disulphate, tamarixetin-3-glucoside-7-sulphate)를 *Polygonum hydropiper*의 잎으로부터 단리하여 α-tocopherol과 항산화활성을 비교한 결과, 그리고 Rice-Evans 등(1995)이 식물 유래의 후라보노이드의 항산화활성을 검정한 결과에서 보듯이 항산화활성은 페놀성 수산기의 수와 위치가 중요한 역할을 하는 것으로 사료되었다.

이상의 결과 화합물Ⅲ이 단리화합물 중 가장 항산화활성이 높았으며 그 다음이 화합물Ⅱ, 화합물Ⅳ 순이었으며 화합물Ⅰ은 항산화활성이 없는 것으로 나타

Table 1. Antioxidative activities of isolated compounds from heartwood of *R. pseudo-acacia* by DPPH free radical scavenging model.

Compounds	Free radical scavenging activity (%)		
	100 μg/mL	10 μg/mL	1 μg/mL
3-β-Stigmast-5-en-3-ol	7.2	5.5	5.2
3,3',4',5-Tetrahydroxystilbene	98.2	76.3	20.0
3,3',4',5',7-Pentahydroxyflavone	96.5	93.6	15.4
3,3',4',7-Tetrahydroxyflavanone	99.2	51.1	11.6
α-Tocopherol	92.1	41.3	11.8
Butylated hydroxytoluene (BHT)	99.3	72.8	11.9

나 프리라디칼 소거능에 의한 항산화활성은 단리 화합물의 페놀성 수산기 수에 크게 좌우되는 것으로 판단되었다.

4. 결 론

아까시나무 심재로부터 4종의 화합물을 단리하였으며 그 화학적 구조는 스테로이드의 배당체인 3- β -stigmast-5-en-3-ol(daucosterol)을 비롯하여 스틸베노이드 화합물인 3,3',4',5-tetrahydroxystilbene와 후라보노이드 화합물인 3,3',4',5',7-pentahydroxyflavone(robinetin), 3,3',4',7-tetrahydroxyflavanone(fustin)으로 각각 동정되었다. 이들 단리 화합물 중 3,3',4',5-tetrahydroxystilbene, 3,3',4',5',7-pentahydroxyflavone, 3,3',4',7-tetrahydroxyflavanone는 구조상 모두 유리 페놀성 수산기를 가지고 있기 때문에 항산화활성이 높은 것으로 사료되었다. 특히 3,3',4',5',7-pentahydroxyflavone은 대조구인 천연항산화제 및 합성항산화제보다 높은 항산화활성을 갖고 있는 것으로 나타났으며, 3,3',4',5-tetrahydroxystilbene, 3,3',4',7-tetrahydroxyflavanone도 천연항산화제보다 높은 활성을 갖고 있는 것으로 나타났다. 3- β -stigmast-5-en-3-ol은 구조적으로 페놀성의 수산기를 가지고 있지 않는 구조로서 라디칼을 소거할 수 있는 부분구조가 없어 항산화활성이 매우 낮은 것으로 나타났다. 이상의 결과 화합물 3,3',4',5',7-pentahydroxyflavone가 단리화합물 중 가장 활성이 높았으며 그 다음이 3,3',4',5-tetrahydroxystilbene, 3,3',4',7-tetrahydroxyflavanone순이었으며 3- β -stigmast-5-en-3-ol은 활성이 없는 것으로 나타나, 프리라디칼 소거능에 의한 항산화활성은 단리 화합물의 페놀성 수산기 유무에 의해 크게 좌우되는 것으로 판단되었다.

참 고 문 헌

1. 이성숙, 이학주, 강하영, 최돈하. 1999. 수목추출물의 생리활성에 관한 연구(I) -심재추출물의 항균 및 항산화활성-. 산림과학논문집 61: 82~89.
2. 이성숙, 이학주, 최돈하, 夔山正二郎, 加藤 厚. 2000a. 수목추출물의 생리활성에 관한 연구(IV) -산뿔나무 심재추출성분과 유연 합성 stilbenoid의 항균 및 항산화활성-. 목재공학 28(3): 70~77.
3. 이성숙, 최돈하, 이학주, 강하영. 2000b. 수목추출물의 생리활성에 관한 연구(II) -느티나무 심재의 항균 및 항산화물질-. 목재공학 28(2): 32~41.
4. Bae, Y. S., Y. H. Kim, and J. K. Kim. 2000. New flavan 3,4-diol derivatives from the heartwood of *Robinia Pseudoacacia*. *Mokchae Konghak* 28(4): 25~28.
5. Cui, B., J. Kinjo, and T. Nohara. 1992. Triterpene glycosides from the bark of *Robinia pseudoacacia* L. I. *Chem. Pharm Bull.* 40(11): 2995~2999.
6. Cui, B., J. Kinjo, and T. Nohara. 1993. Triterpene glycosides from the bark of *Robinia pseudoacacia* L. II. *Chem. Pharm Bull.* 41(3): 553~556.
7. Landolt, G., K. Feige, and M. Schoberl. 1997. Poisoning of horses by the bark of the false acacia. *Schweiz Arch Tierbeilkd.* 139(8): 363~366.
8. Rice-Evans, C. A., Miller, N. J., Bolwell, P. G., Bramley, P. M., and Pridham, J. B. 1995. The relative antioxidant activities of plant-derived polyphenolic flavonoids. *Free Rad. Res.* 22(4): 375~383.
9. Tutour, B. L. and D. Guedon. 1992. Antioxidative activities *Olea europaea* leaves and related phenolic compounds. *Phytochemistry* 31(4): 1173~1178.
10. Yagi, A., T. Uemura, N. Okamura, H. Haraguchi, T. Imoto, and K. Hashimoto. 1994. Antioxidative sulphate flavonoids in leaves of *Polygonum hydropiper*. *Phytochemistry* 35(4): 885~887.