

## 전통 황칠 도료 개발에 관한 연구(Ⅲ)<sup>\*1</sup>

- 전통 황칠 도료의 주성분 분석 -

임기표<sup>\*2</sup> · 정우양<sup>\*2</sup> · 홍동화<sup>\*2</sup>

## Studies on the Technical Development of the Traditional Korean Golden Varnish(Hwangchil)(III)<sup>\*1</sup>

- Main Component Analysis of Korea Golden Varnishes Traditionally  
Refined from the Exudates of *Dendropanax morbifera* Lev. -

Kie-Pye Lim<sup>\*2</sup> · Woo-Yang Jung<sup>\*2</sup> · Dong-Hwa Hong<sup>\*2</sup>

### ABSTRACT

In order to reconstruct the traditional technology of Korean golden varnish coatings, this study was carried out to separate and determine some main coloring components of the exudates of *D. morbifera* and its traditionally refined golden varnishes using a process of solvent extractions, chromatographies and spectrometries.

The results obtained are as follows:

1. The exudate and its traditional-refined golden varnishes appear to have a kind of natural polyacetylenes because it has some triple bond peaks in FT-IR spectrometry.
2. Some yellowing spots of the polar-solvent extrats from the exudates and refined varnishes separated on TLC appeared under natural drying condition, but those of non-polar solvent extract such as hexane did not.
3. A traditional refining method for reconstructing a Korea golden varnishes was thought to be better than solvent separation because the former had higher triple-bond peaks than the latter in FT-IR spectrometry.
4. One of main components in the hexane-extracts of the traditional-refined varnishes and the exudates had the same molcular weighr of 204, but the fragmentation patterns was a little different between the exudate and the refined. in LC-MS soectrometry.

Keywords : exudates, *Dendropanax morbifera*, phytoalexin, natural polyacetylene, natural drying color, traditional refining method, Korean golden varnish, Hwangchil

\*1 접수 1998년 2월 27일 February 27, 1998

본 연구는 1994년 과학기술처 특정연구개발사업중 국책연구개발사업의 일환으로 실시되었음(This study was carried out by the financial support of "National Research Programs" of Ministry of Science and Technology)

\*2 전남대학교 농과대학 임산공학과(Department of Forest Products & Technology, College of Agriculture, Chonnam National University, Kwangju, 500-757 Korea)

\*3 温古漆藝研究所長

# 1. 서 언

전통적으로 황칠기술은 황금색 도료로서 공예적으로 높이 평가하고 있으나, 그에 대한 과학적인 연구는 최근에야 시작되고 있다(1,2,3,4). 그러나 安田(1928)에 따르면 전통적으로 황칠은 옷칠과는 달리 생산되는 수량이 적고, 생리활성이 왕성한 여름에만 발생하므로 시기를 맞추어 채취한 다음, 수중에 보관하여 공기와의 접촉을 방지하여 변성을 방지하고, 도자기에 밀봉하여 더 이상을 변성을 방지하기도 하였다.

우리나라산의 황칠 도료에 대한 연구는 거의 없어 황칠기술의 재현을 위하여 실시된 본 연구 프로그램에서는 제주도에 자생하는 천연림중에서 200여본의 황칠나무를 선정하여 3개월에 걸친 채취를 통하여 개체별 황칠 분비량을 조사함과 동시에 수집된 황칠나무 삼출액을 전통적인 방법으로 정제하여 실제로 금속이나 목질재료에 도장하여 그의 재현 가능성을 검토하기로 설계되어 있다.

따라서 본 연구는 전보(1, 2)에서 밝혀진 결과를 토대로 수집한 황칠 삼출액량이 적지만 이를 원료로 하여 전통적인 방법으로 제조한 등급에 따른 도료용 전통 황칠과 원료의 주성분을 분석 하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 공 시 재 료

전보(2)에서 여름(7월,8월,9월)동안에 채취한 황칠나무의 삼출액(1995년산:저장기간<12개월)을 차광된 용기에 넣고, 밀폐하여 4°C의 냉장고에 1여년간 냉장 보관한 황칠나무 삼출액을 기준으로 1996년 여름에 갓 채취한 황칠나무 삼출액(1996년산: 저장기간<1개월)과 1993년 여름에 채취하여 알코올-벤젠용매로 추출하여 냉장 보관하고 있는 시료 일부를 분양(1993년산: 저장기간<36개월) 받아 화학적 특성변화분석에 사용하였다.

### 2.2 전통적 방법에 의한 황칠도료 제조 공정

#### 2.2.1 상도용 및 중도용 황칠의 분리

(1) 황칠나무에서 채취한 황칠 원액을 장시간 차광. 밀폐하여 4°C의 저온에서 장시간 냉장 보관하여 황칠원액을 넓은 그릇에 넣고, 일광 하에서 하루에 서너번씩 저어 준 다음 진행정도를 육안으로 판정하여 적당한 시기에 거친 여과포로 거친 찌꺼기들을

분리한 다음 여과된 황칠을 원칠(生黃漆)이라 하였다

(2) 원칠로부터 분리된 투명한 오일상의 상층액을 상도용 황칠로 정제하고, 하층의 유탁액을 중도용 황칠로 구분하여 정제하였다.

#### 2.2.2 중도용 황칠 정제

(1) 구분된 현탁액을 나무그릇에 넣고, 나무주걱으로 저어 주면서 건조정도를 육안으로 확인하여 여과지포망위에 여과용 한지 1매를 놓은 2층 여과막에서 2차 여과하였다.

(2) 2차 여과된 황칠을 다시 일광하에서 나무그릇에 소량씩 가하면서 나무주걱으로 계속 저어 수분을 증발시키면서 건조정도를 육안으로 확인하여 여과용 직포위에 2겹의 여과용 한지를 올려 놓은 3층 여과막에서 다시 2차 여과하였다.

(3) 2차 여과된 황칠을 다시 일광하에서 주걱으로 저어 주면서 건조하여 여과 직포위에 3매의 여과용 한지를 올려 놓은 4층 여과막에서 3차 여과하였다.

(4) 마지막으로 3차 여과된 황칠은 여과 직포위에 1매의 여과용 한지를 올려 놓고 그위 다시 여과용 솜을 올려 놓은 특수여과막에서 여과한 다음,

(5) 차광용 유리병에 담아 칠딱지를 덮어 밀봉한 다음 냉장 보관하여 황칠 재현을 위한 도장실험에 사용하였다.

#### 2.2.3 상도용 황칠의 정제

원칠에서 분리된 투명한 상도용 원칠은 중도용 황칠과 같은 순서로 4차에 걸쳐 일광하에서 주걱으로 저어 주면서 수분을 제거한 다음 여과 정제하고, 정제가 완료된 황칠은 갈색 유리병에 밀봉,보관하여 전통 황칠 재현 실험에 사용하였다.

### 2.3 황칠나무 삼출액과 정제 황칠의 주 성분 분리 와 분석

#### 2.3.1 황칠나무 삼출액의 용매분획과 분광분석

1996년산, 1995년산 및 1993년산 황칠나무의 삼출액을 Wohlleben이 제시한 용매의 극성에 따라 헥산과 아세톤 및 메탄올로 연속 분리한 다음 분획된 황칠성분의 UV/VIS 분광분석은 미국 Perkin-Elmer사의 lambda 18에 의하여 실시하고, IR분광분석은 일본 Shimadzu사의 FT-IR 8101M에 의하여 분석하였다.

#### 2.3.2 크로마토그래피에 의한 성분분리

2.3.2.1 칼럼 크로마토그래피(CC)에 의한 성분분리 용매로 분리된 분획을 직경 1cm x 길이 60cm의

Prep용 칼람에 Merk 사의 Kiesel gel 60(40-63 $\mu$ m/230-400mesh)를 활성화후 충전하고, ISCO fraction collector (ISCO retriever 500)를 연결하여 Table 1의 조건으로 극성순서에 따라 유출분리한 다음 각 튜브를 Shimazu사의 UV-1201에서 200-350nm까지 scanning하여 분리정도를 확인하였다.

**Table 1.** Elution condition of column chromatography

flow rate : about 1 - 2mL/min
eluent series: heexane $\rightarrow$ benzene $\rightarrow$ diethyl ether $\rightarrow$ acetone $\rightarrow$ methanol
collection volume : 5 - 10mL/min

### 2.3.2.2 박층 크로마토그래피(TLC)에 의한 황칠의 성분분리

용매별로 분리된 분획의 TLC분리는 Merck사의 Kieselgel 60 F<sub>254</sub>의 박층크로마토그래피로 2차원 전개하여 구성 성분을 분리하고, UV로 확인하여 연필로 마크한 다음 대기중에 장시간 방치하여 각 spot의 발색정도를 비교하였으며, LC-MS측정시료는 UV로 위치를 확인후 즉시 methylene chloride에 용해시켜 기초과학지원센터에 보내 측정하였다.

### 2.3.3 Hexane 추출물과 액체크로마토그램-질량분석(LC-MS)

기초과학지원센터에 보유한 LC-MS (미국 VG Quattro)에서 APCI (Atmospheric Pressure Chemical Ionization)법을 이용하여 Table 2의 조건으로 분자량을 측정하였다

**Table 2.** Operation condition of Atmospheric Pressure Chemical Ionization in LC-MS (Bloor & Porter,1993)

solvent : 100% methanol	flow rate : 0.5mL/min
cone volt: 20eV	mass Range: 100--500
probe temp.: 400°C	source temp. : 120°C

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 황칠나무 삼출액의 용해특성과 분광특성

#### 3.1.1 황칠 원액의 용해 특성과 자외선 분광특성

1996년산 황칠원액과 1995년산 황칠 원액 및 1993년산 황칠원액의 알코올-벤젠추출액을 용매의 극성

에 따라 hexane- $\rightarrow$ ethyl ether- $\rightarrow$ methanol으로 연속 추출하여 분획된 성분을 UV/VIS 분광분석하고, Bohlman 등(1973)이 제시한 polyacetylene의 주요 흡광피크를 포함한 파장을 검토한 결과 갓 채취된 1996년도산 황칠나무 삼출액은 제주도산이나 완도산 모두 채취 즉시 hexane으로 추출한 분획에서는 210nm이하의 파장에서 강한 흡광도를 보이고, 212nm, 239nm, 252nm, 266nm, 282nm에서도 흡광피크를 보이며, ethyl ether분획에서는 hexane추출물과 유사하지만 210nm이하에서 강한 흡광피크가 없는 반면 312nm에서 약한 흡광피크가 생겼으며, methanol추출물에서는 ethyl ether 추출물과 같으나 제주산은 215nm이하에서 강하게 흡광하는데 반하여 완도산은 210nm이하에 강하게 흡광하여 산지의 차이를 보였다.

그러나 전통 황칠제조를 위하여 제주도에서 채취된 1995년산 황칠나무 삼출액은 petroleum ether추출물에서는 1996년산의 ethyl ether 분획과 차이가 없으나 50%petroleum ether + 50%ethyl ether 혼합 용매로 추출한 분획에서 골격피크는 같으나 227nm, 233nm, 293nm에서 작은 흡광 피크들이 추가되어 어느 정도 변성된 점을 보여 주었다. 특히 4년전인 1993년산의 알코올-벤젠으로 추출된 삼출액은 1996년산과 1995년산의 동일 용매 분획에서 UV분광도를 비교한 결과 266nm과 252nm부분이 소멸하였고, 1995년분의 petroleum-ethyl ether추출물과 비교하여도 233nm가 소멸하면서 220nm, 242nm, 246nm, 270nm등이 추가되어 상당히 변성된 것을 보였다.

이러한 결과는 식물계에서 생합성되는 polyacetylene에 대하여 연구한 Bohlmann등(1973)이 제시한 diyne의 특성 피크인 255nm + 240nm + 230nm와 diyne-ene의 특성피크인 280nm + 265nm + 251nm + 238nm + 210nm와 비교할 때 diyne-ene구분에 속하는 것으로 생각된다..

특히 일본산 다카나즈메에서 삼출되는 금칠 성분을 연구한 Terada등(1989)이 구명한 heptadeca-1,9-diene-4,6-diyne-3-ol의 특성피크인 285nm + 269nm + 254nm + 237nm + 228nm와 비교할 때 1995년산 황칠원액의 petroleum ether-ethyl ether혼합용매로 분리한 분획의 황칠과 유사하나 212nm의 흡광 피크가 존재하여 일본산과는 약간 다른 구조로 생각된다.

한편 UV/VIS광선을 이용하여 입사광과 방출광의 파장별 형광특성을 조사한 결과 입사광 파장  $\lambda_{max}$  = 365nm를 중심으로 방출광 파장  $\lambda_{max}$  = 455-

448nm에서 105에 달하는 형광성을 나타내는데 반해 입사광이나 방출광 모두 최고치를 나타내는 최고 파장 전후에서는 형광성이 감소하였다. 특히 형광 파장은 447nm를 중심으로 broad하게 분포하고, 농도에 따라서도 민감하게 증감하였다. 또한 寺田등(1993)에 따르면 황칠도료는 도막에서 형광을 나타내고, polyacetylene 농도에 따라 다르나 한국산 황칠의 도막에서도 형광성이 크다고 한다.

### 3.1.2 황칠 원액의 용해성과 적외선 분광분석 특성

泉등(1986)의 IR해석에 따르면 자연산 polyacetylene의 특성 관능기인 탄소-탄소 3중 결합( $C\equiv C$ )의 피크는 일반적으로  $2100-2260cm^{-1}$ 에서 나타나는 데 3중결합을 중심으로 대칭구조이거나 이거나 대칭치환이면 피크가 나타나지 않으나 비대칭이면 흡광 피크가 나타난다. 즉 아세틸렌구조에서 하나의 수소만 치환된 3중결합은  $2100-2160cm^{-1}$ 에서 약한 피크가 나타나고, 양쪽 수소가 모두 치환되더라도 비대칭이면  $2190-2260cm^{-1}$ 에서 피크가 나타나며, 3중결합 탄소에 결합된 치환기가 불포화 결합으로 공역되면 흡광도가 증가한다. 따라서 공역 3중결합 ( $-C\equiv C-C\equiv C-$ )을 가진 자연산 polyacetylene은  $2250cm^{-1}$  또는  $2260cm^{-1}$ 에서 흡광피크가 나타난다. 특히 일본산 금칠성분을 연구한 Terada등(1989)에 따르면 금칠액 중에 존재하는 polyacetylene의 공역 3중결합의 흡광피크는  $2250cm^{-1}$ 에서 나타나고, 그에 따른 공역 2중결합(conjugated  $-C=C-$ )의 흡광피크는  $979cm^{-1}$ 과  $955cm^{-1}$ 에서 나타나며, 시스형 2중결합(cis- $C=C$ )인 경우는  $692cm^{-1}$ 에 나타난다고 한다.

따라서 우리나라 황칠나무의 1996년산, 1995년산 및 1993년산 삼출액 중의 polyacetylene구조를 확인하기 위하여 용매의 극성에 따라 hexane-->acetone-->methanol 으로 연속 추출하여 분획된 성분을 FT-IR로 분광 분석하고, 공역 3중결합을 나타내는  $2250cm^{-1}$ 의 특성 피크를 중심으로 각 피크의 상대적 강도를 비투과광을 기준으로 FT-IR흡광피크를 분석한 결과 황칠나무 삼출액은 모든 용매 추출물에서  $2250cm^{-1}$ 의 흡광피크가 상당량 존재하여 공역 3중결합이 존재함을 알 수 있고, 모든 시료가  $692cm^{-1}$ 를 함유하므로 cis-형 2중결합이 존재함을 알 수 있었다.

특히 수소결합한 hydroxyl기를 나타내는  $3400cm^{-1}$  주변의 broad peak가 hexane분획에서는 극히 적으나 극성이 강한 acetone이나 methanol분획에서는 매

우 컸다.

또한  $2250cm^{-1}$ 의 흡광피크를 기준으로 용매에 따라 구분된 분획을 비교하면 polyacetylene 분석에 일반적으로 사용되는 hexane용매에서 추출된 성분은 극성이 높은 acetone이나 methanol으로 추출된 성분보다 3중결합이 적은 것을 나타냈으며, 저장기간에 따른 3중결합의 특성흡광피크는 갓 채취된 1996년산 황칠원액이 1995년산 황칠원액보다 강하였고, 1993년산이 가장 약한 흡광도를 나타내므로 저장기간에 따라 3중결합이 변하여 감소되는 것으로 생각된다. 특히 1993년산은 3중결합의 피크뿐만 아니라 2중결합을 나타내는  $890$ 과  $949cm^{-1}$  피크도 크게 감소한 점으로 보아 상당히 변질된 것으로 예측된다.

한편 황칠나무의 삼출액은 실험에 사용된 모든 용매 분획에서 carbonyl기를 의미하는  $1710cm^{-1}$ 에서 강한 흡광 피크를 나타냈으며, 수소결합을 하고있는 수산기를 나타내는  $3430cm^{-1}$  흡광이 상당하고, 저장기간이 증가할수록 증가하는 경향이다. 그러나 약한 피크지만  $2320cm^{-1}$ 에서 흡광이 일어나고, 泉등(1986)에 따르면  $-C\equiv N$ 기도 이에 속하므로 원소분석에 의한 질소의 확인도 필요하였다. 따라서 우리나라의 황칠나무 삼출액은 carbonyl기를 함유하고 있어 Terada등(1989)이 일본산 다카노추메 수액에서 분리한 polyacetylene인(-)-(9Z)-1, 9-heptadecadiene-4,6-diyn-3-ol과는 다른 것으로 생각된다.

한편 전통적으로 정제된 황칠도 공역 3중결합을 나타내는  $2250cm^{-1}$ 의 흡광량은 원칠이나 상도용 황칠 및 증도용 황칠이 모두 유사한 흡광 강도를 보였으나 황칠제조시 사용된 여과재료에서 추출한 도료 성분은 흡광량이 더 많았으며, 2중 결합을 의미하는  $1603cm^{-1}$ 의 피크가 거의 보이지 않고 소멸하였다. 그러나 진술한 바와 같이 채취후 즉시 분리한 황칠나무 수액에서는 이중결합의 피크가 분명하게 나타났으나 저장기간이 길수록 그의 피크가 소멸한 점을 고려할 때에 저장 동안에 변성한 것으로 보인다.

특히  $2320cm^{-1}$ 과  $2250cm^{-1}$  피크를 제외하면 모든 피크의 흡광강도가 정제전의 원칠과 거의 일치하고, 피크크기만 다르기 때문에 정제된 상도용 황칠도료와 증도용 황칠도료의 구분은 협잡물의 함량에 따라 구분되는 것으로 생각된다.

### 3.3 황칠나무 삼출액의 TLC 분리 특성과 황금칠 성분

황칠나무의 삼출액중에서 황금색을 나타내는 화합

**Table 3.** Rf value and color of TLC spots from each fraction by non-polar solvent series in stored exudates of *D.morbifera* for Hwangchil

storage (month)		<1						<12						<36					
tree location		Wan-do						Jeju-do						Wan-do					
solvent series		1st			2nd			1st			2nd			1st			2nd		
		hexane			acetone			hexane			acetone			hexane			acetone		
developer in TLC		hexane			ethyl acetate			hexane			ethyl acetate			hexane			ethyl acetate		
Rf		Rf1	Rf2	col	Rf1	Rf2	col	Rf1	Rf2	col	Rf1	Rf2	col	Rf1	Rf2	col	Rf1	Rf2	col
spot number																			
1	1	--	--	-	0.91	0.85	or	--	--	-	--	--	-	--	--	-	0.92	0.93	-
	2	--	--	-	--	--	-	--	--	-	0.89	0.86	or	--	--	-	--	--	-
		--	--	-	0.84	0.83	or	0.84	0.81	-	0.85	0.82	or	--	--	-	0.84	0.81	-
3	--	--	-	0.80	0.77	or	--	--	-	0.82	0.78	or	--	--	-	--	--	-	
	3	0.77	0.80	-	0.70	0.65	or	0.77	0.74	-	0.77	0.70	or	--	--	-	0.79	0.76	-
4	--	--	-	--	--	-	--	--	-	0.72	0.64	-	--	--	-	0.75	0.74	-	
	4	0.67	0.73	-	0.69	0.59	or	--	--	-	0.65	0.58	-	--	--	-	0.69	0.64	-
5	--	--	-	0.61	0.58	or	--	--	-	--	--	-	--	--	-	--	--	-	
	5	--	--	-	--	--	-	--	--	-	--	--	-	--	--	-	--	--	-
6	--	--	-	--	--	-	--	--	-	--	--	-	--	--	-	--	--	-	
	6	--	--	-	--	--	-	--	--	-	--	--	-	--	--	-	0.49	0.46	-
7	--	--	-	--	--	-	--	--	-	--	--	-	--	--	-	--	--	-	
	7	--	--	-	--	--	-	--	--	-	--	--	-	--	--	-	--	--	-
8	--	--	-	--	--	-	--	--	-	--	--	-	--	--	-	--	--	-	
	8	--	--	-	--	--	-	--	--	-	--	--	-	--	--	-	--	--	-
9	--	--	-	--	--	-	--	--	-	--	--	-	0.14	0.17	-	--	--	-	
	--	--	-	--	--	-	--	--	-	--	--	-	0.10	0.09	-	--	--	-	
0	0	0.06	0.03	or	--	--	-	--	--	-	0.05	0.02	-	0.06	0.05	-	0.05	0.04	or
	--	0.02	0.01	or	--	--	-	0.04	0.03	or	--	--	-	0.04	0.02	or	--	--	-
	--	--	-	0.006	0.006	or	0.03	0.006	or	--	--	-	--	--	-	--	--	-	

\* col===color; or===orange

물을 분리하기 위하여 1996년산, 1995년산 및 1993년산의 황칠원액을 hexane과 아세톤으로 연속 분획하여 TLC로 분리한 후 UV광선하에서 분리점을 연필로 표시하여 Rf치를 구하고, 대기중 그늘에서 자연 건조시켜 황색으로 변한 반점과 변하지 않는 반점을 구분한 결과 Table 3과 같았다

모든 용매분획에서 추출된 성분이 2가지이상으로 분리되어 spot가 형성되었으며, hexane으로 분리된 분획에서는 황변색spot가 없고, 구성된 성분 갯수도 적어 순수분리가 용이하였으나 acetone분획에서는 대부분의 spot가 주황색으로 변색되는 spot가 많으므로 황금색을 구성하는 화합물이 여러 가지 존재함을 나타냈다. 그러나 1993년산 황칠 원액에서는 황색으로 변색한 점이 없어 상당히 변질된 것을 나타냈

다. 따라서 황칠원액에 대한 변색 자료가 없어 비교하기 어려우나 시간이 지나면서 일상적인 대기 조건에서도 쉽게 변질되는 것으로 생각된다.

한편 정제된 황칠 도료 중의 구성 성분을 분리하기 위하여 황칠나무 삼출액의 경우와 같이 hexane과 acetone으로 연속 추출하여 분획한 후 TLC를 전개하여 Rf값에 따라 정리한 결과 Table 4와 같았다.

정제된 황칠도료의 경우도 hexane추출물은 acetone추출물보다 분리된 spot수도 적고, 자연조건에서 황변한 반점도 없었으나 acetone추출에서는 분리된 성분 갯수도 많지만 대부분이 주황색으로 변하였다. 이러한 현상은 진술한 황칠나무 삼출액의 경우와 같은 현상으로서 단일성분 분리를 위해서는 hexane 추출이 편리하나 도료중에서 함유된 황금색 성분은 분

Table 4. Rf values of each spot and coloring of traditional refined varnishes on TLC plates

solvent series	raw Hwangchil						refined varnish									extractives from filter fabric								
	hexane			acetone			intermediate coat.			top coat.						hexane			acetone					
	Rf1	Rf2	col	Rf1	Rf2	col	Rf1	Rf2	col	Rf1	Rf2	col	Rf1	Rf2	col	Rf1	Rf2	col	Rf1	Rf2	col	Rf1	Rf2	col
1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.90	0.93	-	-	-	-	0.91	0.92	-	-	-	-	0.98	0.94	-
2	-	-	-	0.89	0.86	or	0.87	0.78	-	-	-	-	-	-	-	0.88	0.90	or	0.83	0.83	-	0.88	0.93	or
	0.84	0.81	-	0.85	0.82	or	-	-	-	0.85	0.89	or	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	0.82	0.78	or	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	0.81	0.73	or	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3	0.77	0.74	-	0.77	0.70	or	0.77	0.73	-	0.79	0.85	or	0.79	0.81	-	0.79	0.89	or	-	-	-	0.76	0.92	or
	-	-	-	0.72	0.64	or	-	-	-	0.77	0.81	or	-	-	-	0.73	0.83	or	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.70	0.79	or	-	-	-	-	-	-
4	-	-	-	-	-	-	0.69	0.69	-	0.69	0.76	-	0.68	0.75	-	0.64	0.75	-	0.69	0.72	-	0.68	0.89	or
	-	-	-	0.65	0.58	-	-	-	-	0.63	0.72	-	-	-	-	-	-	-	0.65	0.63	-	0.66	0.84	or
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.63	0.81	or
5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.58	0.70	-	-	-	-	0.54	0.79	or
6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.40	0.58	-
7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.24	0.36	-
9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.12	0.06	-	0.12	0.16	or
0	0.04	0.03	or	0.05	0.02	-	0.08	0.03	or	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.08	0.03	or	0.06	0.12	or
	0.03	0.01	or	-	-	-	0.01	0.01	or	0.01	0.01	or	0.03	0.02	or	-	-	-	0.03	0.01	or	0.01	0.01	or

\* col===color; or===orange

리하는 acetone추출이 유리하며, 아세톤분획을 ethyl acetate로 전개할 때 Rf 0.8-0.9정도까지 분리 상승한 성분도 황색으로 변하는 것이 많았다.

### 3.4 원료 황칠 및 정제 황칠 도료의 Hexane추출물과 LC-MS 특성

polyacetylene계 phytoalexin분석에 일반적으로 사용되는 hexane용매를 사용하여 1996년산 황칠나무 삼출액과 전통적인 방법으로 정제된 상도용 황칠과 중도용 황칠을 추출한 다음, Prep용 TLC에서 다시 전개하여 성분별로 분리하고, 면적이 가장 넓은 주 spot를 긁어 내어 hexan으로 용해시켜 LC-MS로 분

자량이온과 프래그먼트의 분자량을 측정한 결과 3종류 모두 분자량이 M = 204의 화합물로 추정되었다(Fig.1).

그러나 MS차트에서 모든 시료가 분자량 M=204 이면서도 fragment ion의 분자량은 1996년산의 경우 m/z=121이 93%에 달하나 1995년산의 정제된 황칠 도료는 상도용과 중도용 모두 주 fragment ion 분자량이 149로서 100%에 달하여 hexane 추출물중에 저장기간에 따라 전자이동으로 분자 구조가 약간 다른 3중결합의 공역화가 예상된다.

따라서 전술한 용매별 TLC 전개에서 20-30가지 정도의 성분으로 구분되는 황칠나무의 삼출액중에서

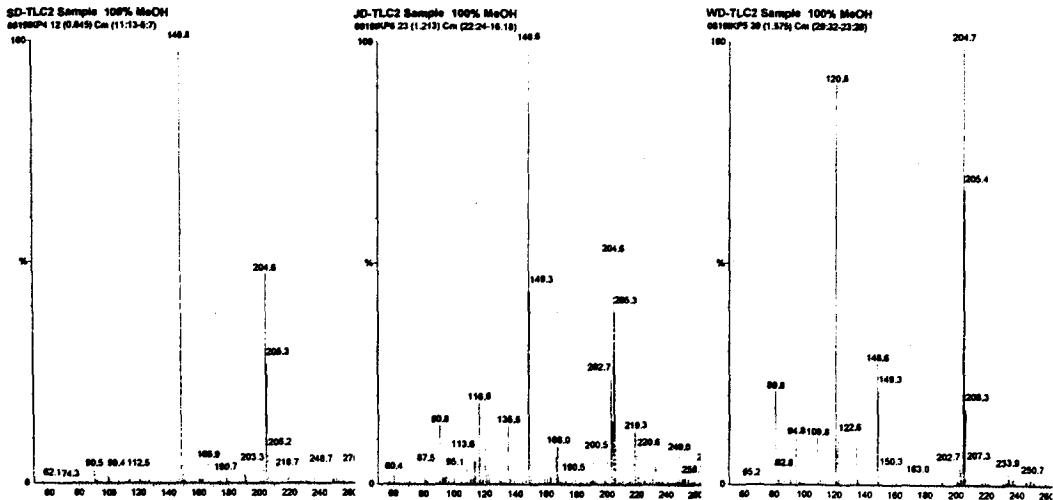


Fig. 1. LC-MS chart of a main spot of Prep TLC in hexane extractives of refined varnish for top coatings made from the exudates of *D. morbifera*

hexane 추출물은 자연 조건하에서 황금색으로 변하는 주성분은 아니지만 저장기간중에 분자량 변화없이 전자기동에 의하여 화학적 입체구조가 변한다는 것을 암시해 준다.

그러나 우리나라 고유의 황금색을 발현하는 황칠의 화학적 구성 성분과 그의 화학 구조변화에 대한 연구는 보다 자세한 연구가 필요하였다

#### 4. 결 론

우리나라 고유의 전통 황칠기술을 재현하기 위하여 그의 기초 및 응용연구로서 우리나라 남부 해안 지방에서만 자생하는 황칠나무에 상처를 준 다음 발생하는 삼출액의 주성분을 구명하기 위하여 용매분획 후 TLC 및 LC로 분하여 UV/VIS 분광분석 및 FT-IR 분광분석과 LC-MS 분석한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 황칠나무 삼출액과 전통적인 방법으로 정제된 전통 황칠은 UV 및 FT-IR 분광 분석결과 3 중결합을 가진 일종의 식물성 polyacetylenes 계 화합물을 함유하고 있었다.
2. 황칠나무 삼출액과 전통적으로 정제된 황칠을 TLC 분리하여 자연건조한 결과 황색으로 발색한 분획은 주로 극성 유기용매인 메탄올, 아세톤, 에틸에테르분획에 함유되고, 극성이 극히 약한 헥산 분획에서는 자연 발색성분이 나타나

지 않았다.

3. 원료황칠과 정제된 황칠도료를 FT-IR 분광분석 결과 정제된 황칠도료가 원료 황칠보다 3중결피크 함량이 많아 효과적인 정제법이라고 사료된다.
4. 정제된 상도용 및 중도용 황칠도료의 헥산 추출물은 TLC전개 결과 주로 2가지 성분으로 구성되고, 그중 주성분의 LC-MS 분석결과 분자량이 MW=204이었으며, 프라그먼트이온의 발생양식도 동일하였다.
5. 따라서 우리나라 고유의 황칠도료중 황금색으로 변하는 성분의 화학구조 규명은 보다 면밀한 분리기술 개발이 필요하였다.

<사사>: 장기간(36개월정도) 보관된 황칠나무 삼출액중 추출물을 제공해 주신 진주 산업대학교 임산공학과 조종수교수와 FT-IR분석을 지원해 준 전북대학교 문성필 교수에게 감사 드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. 임기표, 김운수, 정우양(1997), 전통 황칠 도료 개발에 관한 연구; 2. 황칠나무 수피 및 삼출액의 화학적 조성 및 도료용 오일 특성, 목재공학, 투고중

2. 조종수, 권상오(1995), 韓國の黃漆について(1), 世界漆文化, 5號: 8-12
3. 寺田 晁, (1988), 古代塗料 “金漆”の研究, 日本漆工, 428號: 8-14
4. 寺田 晁, (1990), 研究物語 - 古代塗料 “金漆”の謎を追って, 化學, 45(12): 851-855
5. 寺田 晁, 増本 勳, 島元晴治, 田上保博, (1993), “金漆塗り”について, 日本漆工, 496號: 15-21
6. 泉 美治, 小川雅彌, 加藤俊二, 鹽川二郎, 芝 哲夫, (1986), 機器分析のてびき, 4卷 テ-タ集, 化學同人, 東京
7. Bloor, S.J., & Porter, L.J., (1993), Mass Spectrometry, in “Bioactive Natural Products”, ed. by S.M.Colegate and R.J. Molyneux, CRC Press, London, pp 105-123