

Biomass 자원의 활용(II)*¹ 울추로부터 폴리페놀 성분의 분석과 항산화활성

趙鍾洙*² · 金允根*^{3†}

Utilization of Biomass Resources(II)*¹ Analysis of Polyphenol Components and Antioxidative Activities from Chestnut Inner Bark

Jong-Soo Jo*² · Yun-geun Kim*^{3†}

요 약

임산바이오매스 자원 이용의 일환으로 울추(栗殼) 열수추출물의 디에틸에테르 가용부 및 초산에틸 가용부로부터 칼럼크로마토그래피 등을 이용하여 3종의 물질을 분리하여 화학구조를 동정한 결과, 3,5-dihydroxybenzoic acid, 3,4,5-trihydroxybenzoic acid 그리고 (+)-catechin을 확인하였다. 이들 분리화합물의 항산화활성을 DPPH 라디칼 전자공여능(EDA)으로 측정한 결과, 10 ppm에서 화합물 3,4,5-trihydroxybenzoic acid (gallic acid)와 (+)-catechin은 대조구인 ascorbic acid와 α -tocopherol 보다 높게 나타났고, 특히 화합물 gallic acid는 ascorbic acid보다 약 21배, α -tocopherol보다 약 6배 높게 나타났으며 화합물 catechin보다 약 2.7배 높게 나타났다.

ABSTRACT

For the utilization of chestnut inner bark as forest biomass, this studies have been carried out clearly investigated about phenolic compounds from the diethyl ether solubles and ethyl acetate solubles of hot

*¹ 접수 2005년 6월 30일, 채택 2005년 8월 4일

*² 진주산업대학교 인테리어재료공학과, Department of Interior Material Engineering, Chinju National University, Chinju 660-758, Korea.

*³ 진주산업대학교 부설 지리산자원산업화센터 Jirisan Resources Industrilization Center, Chinju National University, Chinju 660-758, Korea.

† 주저자(corresponding author) : 김윤근(e-mail : yungun-kim@hanmail.net)

water extract from chestnut inner bark. 3 compound were isolated and their structures were identified by spectroscopic methods. They were known compounds, 3,5-dihydroxybenzoic acid, 3,4,5-trihydroxybenzoic acid and catechin. Electron donating ability (EDA) of 3 compounds were investigated. Gallic acid and catechin were found to higher EDA than control, ascorbic acid and α -tocopherol in 10 ppm, and especially gallic acid has very higher EDA, 21 times than ascorbic acid. This gallic acid of chemical structure were substituted with free phenolic hydroxyl groups at meta and para position. It was supposed that phenolic hydroxyl groups in chemical structure was a EDA factor.

Keywords: forest biomass, chestnut inner bark, gallic acid, catechin, phenolic compounds, electron donating ability (EDA).

1. 서 론

울추(栗皴)는 밤의 속껍질을 말하는 것으로서 탄닌 성분이 많아 씹은맛이 강하며, 옛날 궁중에서는 먹을 수 없어 버리게 된 울추를 모아 두었다가 울추숙수(栗皴熟水)를 끓여 즐겨 마시므로서 위장기능강화와 피부미용의 효과를 보았다고 한다. 따라서 울추숙수는 버려지는 자원을 이용하는 검소함이 돋보이는 음료이기도 하다(한국의 맛 연구회, 2001).

탄닌은 식물계에 널리 분포하며, 탄닌의 생합성경로에서 가수분해형 탄닌의 구성폴리페놀은 주로 시키믹산 경로에서 생합성되는 몰식자산 및 관련대사물이고, 축합형탄닌은 초산-마론산경로와 시키믹산 경로와의 복합경로에서 생합성되는 flavan-3-ol 및 flavan-3,4-diol류가 다수 축합한 기본구조를 갖는다. 탄닌함유 식물은 지사, 정장약으로 사용되는 것이 많고, 탄닌산은 수렴제로서 제제에 배합되며, 베르베린, 알부민과 축합시킨 제제 등으로 사용된다. 이러한 용도가 많은 탄닌의 기본적인 성질인 단백질과 염기성물질, 금속 등과의 강한 친화성과 난용성침전의 형성 등에 기초한 것으로 설명되고 있다. 이 밖에 인정되고 있는 탄닌의 생물활성에는 지질과산화억제작용, 변이원 및 발암프로모터억제작용, 마우스이식에 대한 항암작용, 항바이러스작용, 요소질소감소작용, 공존물질의 환원작용 등이 있다. 지질과산화억제작용은 유리라디칼에 대한 탄닌의 포착제로서의 작용으로 보고한 바 있다(淺川義範 등, 1995).

전보(김윤근 등, 2004)에서는 울추에 대한 페놀화합물의 HPLC분석 결과 확인된 물질은 gallic acid, 3,

5-dihydroxybenzoic acid, 2,4,6-trihydroxybenzoic acid, protocatechualdehyde, catechin 그리고 epicatechin으로 모두 6종을 확인한 바 있다. 본 연구에서는 전보에서 얻은 결과를 토대로 울추 biomass 자원 활용의 일환으로 울추의 열수추출물로부터 칼럼크로마토그래피 및 분취 TLC 등을 이용하여 화합물을 분리하고, HPLC에서 확인된 바 있는 이들 화합물을 MS, NMR을 이용하여 구조동정하고, 이들 물질의 항산화성을 구명코자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 공시재료

공시재료는 2003년 10월 진주시 일원에서 울추 제거작업을 하는 작업장으로부터 구입한 울추를 본 실험의 시료로 사용하였다.

2.2. 열수추출 및 용매분획

전건시료 울추 약 2.6 kg을 증류수 15ℓ를 가하여 2시간 열수추출하고, 열수추출물은 다시 가열 농축을 실시하였다. 열수추출물로부터 페놀화합물을 얻기 위하여 용매분획을 실시하였으며, 용매는 헥산, 디에틸 에테르 및 초산에틸로 순차 추출하였다.

2.3. 물질분리 및 기기분석

물질단리에 사용된 분획물은 디에틸에테르 가용부 (3.6 g)와 초산에틸가용부(4.8 g)를 합한 8.4 g을 대상으로 실시하였으며, 분리에 사용한 silica gel은 Merk사의 Kieselgel 60GF₂₅₄이었다. 분석 검색용 전 개용매는 톨루엔/포름산에틸/개미산 = 5/4/1 및 초산에틸/메탄올/물=100/16.5/13.5이었으며, 검경용 UV는 254 nm이었고, 발색시약은 50% 황산으로 105°C에서 10분간 가열하여 확인하였다.

기기분석의 IR 스펙트럼은 Bruker IFS66을 사용하였으며, KBr법으로 확산반사법으로 측정하였다. MS는 JEOL JMS-700을 사용하여 측정하였으며, NMR은 Bruker DRX-500에 의해 tetramethylsilan (TMS)를 내부표준물질로 사용하였다.

2.3.1. 화합물 I

EI-MS m/z : 154[M]⁺(base ion), 137, 109, 69. IR ν KBr/max cm⁻¹ : 3213, 2360, 1690, 1610, 1480, 1416, 1209, 1003.

¹H-NMR (500 MHz, acetone-d₆) : δ 6.60(1H, t, $J = 2.3$ Hz, H-4), 7.06(2H, d, $J = 2.3$ Hz, H-2, 6), ¹³C-NMR(125 MHz, CD₃OD) : δ 108.2(d, C-4), 109.3(d, C-2, 6), 133.8(s, C-1), 159.8(s, C-3, 5), 168.0(s, C-7).

2.3.2. 화합물 II

EI-MS m/z : 170[M]⁺(base ion), 153, 125. IR ν KBr/max cm⁻¹ : 3391, 2655, 2363, 1706, 1620, 1502, 1026.

¹H-NMR (500 MHz, acetone-d₆) : δ 7.21(2H, d, $J = 2.1$ Hz, H-2, 6), ¹³C-NMR(125 MHz, CD₃OD) : δ 110.5(d, C-2, 6), 122.5(s, C-1), 139.0(s, C-4), 146.3(s, C-3, 5), 168.0(s, C-7).

2.3.3. 화합물 III

DSA, FeCl₃ : 양성. EI-MS m/z : 290[M]⁺, 167, 152, 139 (base ion), 123. IR ν KBr/max cm⁻¹ : 3213,

2360, 1690, 1610, 1416, 1162, 1003. HR-MS m/z : 290.0790 [M]⁺. (calcd for C₁₅H₁₄O₆, 290.0790). FAB-MS m/z : 291 [M+H]⁺. ¹H-NMR (500 MHz, acetone-d₆) : δ 2.43(1H, dd, $J = 8.5, 16.0$ Hz, H-4ax), 2.81(1H, dd, $J = 5.5, 16.0$ Hz, H-4eq), 3.74 (1H, OH), 3.89 (1H, m, H-3), 4.45 (1H, d, $J = 7.8$, Hz, H-2), 5.77 (1H, d, $J = 2.3$, Hz, H-6), 5.92 (1H, d, $J = 2.3$ Hz, H-8), 6.66 (2H, dd, $J = 2.0, 8.0$ Hz, H-6'), 6.70 (1H, d, $J = 8.0$, Hz, H-5'), 6.80 (1H, d, $J = 2.0$, Hz, H-2'), 7.81 (3H, OH). ¹³C-NMR(125 MHz, acetone-d₆) : δ 28.4(t, C-4), 68.7(d, C-3), 83.1(d, C-2), 95.8(d, C-6), 96.5(d, C-8), 101.0 (s, C-10), 115.6 (d, C-2'), 116.1 (d, C-2), 120.4 (s, C-6'), 132.6 (d, C-1'), 146.0 (s, C-4'), 146.0 (s, C-3'), 157.3 (s, C-9), 157.5(s, C-7), 158.1 (s, C-5). ¹H-¹H COSY correlations : H-3 \leftrightarrow H-2/H-4eq/H-4ax, H-4eq \leftrightarrow H-4ax, H-5' \leftrightarrow H-6'. NOESY correlation : H-2 \leftrightarrow H-4ax/H-6', H-3 \leftrightarrow H-2'/H-6', H-2' \leftrightarrow H-6'. HMBC correlation : H-2 \rightarrow C-3/C-4/C-9/C-1'/C-2'/C-6', H-3 \rightarrow C-2/C-1'/C-10 H-4ax/4eq \rightarrow C-2/C-3/C-5/C-9/C-10 H-6 \rightarrow C-5/C-7/C-8/C-9/C-10, H-8 \rightarrow C-6/C-7/C-9/C-10, H-2' \rightarrow C-1'/C-3'/C-4'/C-6'/. H-5' \rightarrow C-1'/C-2'/C-3'/C-4'/. H-6' \rightarrow C-1'/C-2'/C-4'/C-2.

2.4. 항산화능

항산화능은 DPPH법에 의한 전자공여능(electronic donating abilities, EDA)의 측정으로 실시하였다. DPPH는 안정한 radical로서 시료의 free radical과 결합하여 안정한 화합물을 만드는 성질을 가지고 있다.

2.4.1. 시료조제

본 연구에 사용한 공시시료는 울추로부터 단리한 화합물 I, II, III이고, 대조구는 α -tocopherol과 ascorbic acid를 사용하였다. 공시시료 및 대조구는 각각 10, 100, 1,000 ppm으로 조제하였다.

2.4.2. DPPH 시약조제

0.5 mM의 DPPH (1, 1-diphenyl-2-picrylhydrohydrazyl, $(C_6H_5)_2NNC_6H_2(NO_2)_3$)의 에탄올 용액을 조제 하였다. 0.1 M의 초산완충액은 0.1 M의 초산용액에 0.1 M의 초산나트륨을 가하면서 pH를 5.5로 조정하여 조제하였다. 위의 DPPH 및 초산완충액은 항산화활성을 측정하기 직전에 조제하여 사용하였다.

2.4.3. 항산화성 실험방법

항산화성은 안정한 자유 라디칼인 DPPH와의 반응성을 대조구인 ascorbic acid와 비교, 검토를 하였으며, 항산화성의 측정은 *in vitro* 상에서 행하였다.

시험관에 0.1 M의 초산완충액(pH 5.5) 2 ml, 각 ppm의 시료를 포함한 에탄올용액 2 ml 및 0.5 mM의 DPPH에탄올용액 1 ml를 가하여 총 5 ml가 되도록 하고, 혼합기로 잘 섞어서 30분간 상온에서 방치하면서 반응을 시켰다. 항산화성을 측정하기 위해 분광광도계를 사용하여 DPPH의 특이 흡수대인 517 nm에서 흡광도의 감소를 측정하였다(福澤健治 등, 1990). 전자공여능(electronic donating abilities, EDA)은 식과 같이, 시료무첨가구와 첨가구의 흡광도를 이용하여 백분율로 나타내었다.

$$\text{전자공여능 (EDA, \%)} = \frac{\text{무첨가구흡광도} - \text{첨가구흡광도}}{\text{무첨가구흡광도}} \times 100$$

3. 결과 및 고찰

3.1. 용매분획에 의한 수율

울추 열수추출물을 각 용매로 순차 분별한 결과, Table 1과 같이 hexan 가용부가 0.0007%, 디에틸에테르 가용부가 0.14%, 초산에틸 가용부가 0.18%의 수율을 나타내었다. hexan의 수율이 낮은 것은 가열추출 및 가열농축에 의해 유지 등의 휘발성분의 휘발에 기인하는 것으로 생각된다.

Table 1. The yields of the extractives from the chestnut inner bark

Solvent	Yield (%)
Hexane	0.0007*
Diethyl ether	0.14
Ethyl acetate	0.18

* : Value of the yield on the hot water extractive base.

3.2. 울추의 디에틸에테르가용부 및 초산에틸 가용부로부터 물질의 분리

디에틸에테르 가용부 와 초산에틸 가용부를 칼럼에 로딩시키기 위하여 실리카겔에 흡착시켜 이용하였으며, 용출 용매로서 벤젠/아세톤 (1/0~0/1)을 사용한 silica gel column (5.5 × 70 cm)을 통과시켜 250 ml씩 분취하고 38개의 분획물을 얻었다. 이들의 각 분획물은 박층크로마토 그래피(TLC)에서 검색하고 3개의 분획물(F1~F3)로 모았다.

3.2.1. 화합물 I

상기의 F2 분획물(2.70 g)은 실리카겔에 흡착시킨 것을 용출용매 클로로포름/메탄올(60/1~10/1)을 사용하여 silica gel column (4.5×70 cm)을 통과시켜 500 ml씩 22개를 3개의 분획물 (F2-1~F2-3)로 모았다. F2-2 분획물(1.5 g)은 디클로로메탄/메탄올(20/1)로 silica gel column (52 × 3 cm)에서 통과시켜 300 ml씩 40개를 3개의 분획물(F2-2-1~F2-2-3)로 모았다. F2-2-2 분획물은 아세톤과 hexan으로 재결정을 실시하여 백색의 무정형 분말로서 화합물 I (10 mg)을 얻었다.

화합물 I은 EI-MS분석 결과, 분자량이 m/z 154(M⁺)이었고, base ion 피크도 154이었다. IR스펙트럼에서 3500 cm⁻¹에 수산기에 유래하는 흡수대를 확인할 수 있었다. ¹H-NMR스펙트럼에서는 δ 12.6(1H, d, J = 15.8 Hz), δ 9.6(1H, d, J = 15.8 Hz), δ 6.8(1H, d, J = 15.8 Hz), δ 6.5(1H, d, J = 15.8 Hz), δ 2.3(1H, d, J = 15.8 Hz) 존재를 나타내었다 (Fig. 1). ¹³C-NMR스펙트럼에서는 167.31 ppm은 카르복시기의 탄소에 귀속되었으며, 158.35 ppm은

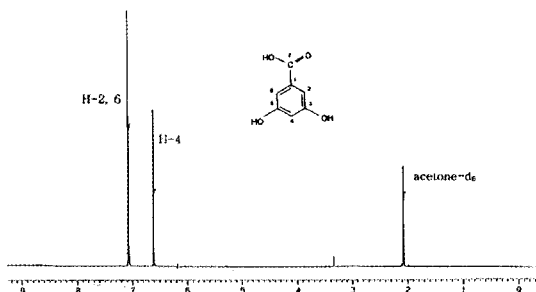


Fig. 1. ¹H-NMR spectrum of compound I.

수산기가 결합한 벤젠링의 3, 5번 탄소에 귀속되었고, 132.48 ppm은 1번 탄소, 107.31 ppm은 2, 6번 탄소, 106.81 ppm은 4번 탄소에 귀속되었다. 따라서 화합물 I은 3, 5-dihydroxybenzoic acid인 기질물질로 동정되었다.

3.2.2. 화합물 II

상기의 F2-2-3 분획물은 분취 TLC를 사용하여 전개용매 벤젠 : 아세톤을 사용하여 분리하였으며 화합물 II는 15 mg, 화합물 III는 10 mg을 얻었다. 화합물 II는 무색의 침상결정이었고, 화합물 III는 무색의 침상결정이었다. 이들 화합물의 기기분석에 의한 결과, 화합물 II는 EI-MS분석에서 분자량이 m/z 170(M⁺) 이었고, base ion 피크도 170이었다. IR스펙트럼에서 3500 cm⁻¹에 수산기에 유래하는 흡수대를 확인할 수 있었다. ¹H-NMR스펙트럼에서는 δ 7.21은 벤젠링의 2, 6번의 프로톤에 귀속되었다(Fig. 2). ¹³C-NMR스펙트럼에서는 168.07 ppm은 카르복시기의 탄소에 귀속되었으며, 146.38 ppm은 수산기가 결합한 벤젠링의 3, 5번 탄소에 귀속되었고, 139.03 ppm은 4번 탄소, 122.50 ppm은 1번 탄소, 110.54 ppm은 2, 6번 탄소에 귀속되었다. 따라서 화합물 II는 기질물질인 gallic acid로 동정되었다. gallic acid는 홍경천(*Rhodiola sachlinensis*) (심 등, 2004)과 호프(김 등, 2001)에서 단리·동정한 바 있다.

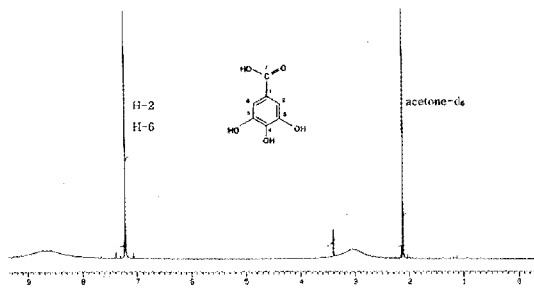


Fig. 2. ¹H-NMR spectrum of compound II.

3.2.3. 화합물 III

화합물 III은 EI-MS분석 결과, 분자량이 m/z 290(M⁺)이었고, base ion 피크는 139이었다. IR스펙트럼에서 3500 cm⁻¹에 수산기에 유래하는 흡수대를 확인할 수 있었다.

화합물 III은 TLC상 주요 성분의 하나로 여겨지며, DSA, FeCl₃ 등의 정색반응에서 양성을 나타내어 페놀성 화합물임을 확인시켜주었다. EI-HR-MS에서는 m/z : 290.0790[M]⁺ (calcd for C₁₅H₁₄O₆, 290.0790)를 나타내었으며, 화합물의 EI-MS에서는 분자이온 피크(M⁺)가 m/z 290이었으며, 주요이온 peak로서는 167, 152, 139, 123 등을 나타냈으며, 이 중 m/z 139가 base ion이었다. 이는 RDA (Retro-Diels-Alder) 계열에 기인하는 것으로 flavonoid 화합물임을 시사하고 있다(Markham, 1982).

화합물의 ¹H-NMR 스펙트럼(Fig. 3)에서는 모두 9H에 해당하는 proton 시그널이 나타나있다. ¹H-NMR의 고자장측의 δ 2.43 (1H, dd, J = 8.5, 16.0 Hz, H-4ax) 및 δ 2.81 (1H, dd, J = 5.5, 16.0 Hz, H-4eq)에서 나타나는 2H에 해당하는 2개의 doublet의 시그널이 나타나 있는데, 이들 proton들은 geminal 및 vicinal 관계에서 기인하는 것으로, H-4ax (J = 8.5, 16.0 Hz)와 H-4eq (J = 5.5, 16.0 Hz)의 proton으로 각각 귀속하였다. 이는 화합물의 DEPT (135°)법에 의한 측정에서 위로 향하는 peak의 존재로부터도 methylene 탄소에서 유래하는 proton임을 확인할 수 있었다. δ 3.89 (1H, H-3)의 1개의 multiplet의 시그널과 δ 4.45 (1H, J = 7.8 Hz, H-2)

에서 나타나는 1H분에 상당하는 doublet의 시그날은 후라보노이드 화합물에서 보여지는 특징적인 heterocyclic 부분구조에 유래하는 것으로 H-2 및 H-3의 proton에 귀속하였다(Harborn, 1994, 1982). δ 5.77 (1H, *d*, $J = 2.3$, Hz, H-6), δ 5.92 (1H, *d*, $J = 2.3$, Hz, H-8)에서의 2H에 기인하는 2개의 시그날은 그 결합상수 ($J = 2.3$ Hz)가 meta 결합에 의한 것으로 A환의 H-6 및 H-8 위의 proton에 유래하였다. 그리고 ¹H-NMR 스펙트럼의 저자장측에 나타나는 δ 6.66 (2H, $J = 2.0, 8.0$ Hz, H-6')이 시그날은 *ortho*, *meta* 결합에 기인한 2H분의 double doublet, δ 6.70(1H, *d*, $J = 8.0$, Hz, H-5')의 *ortho*결합의 1H의 doublet의 시그날은 전형적인 1, 3, 4-3치환 벤젠핵인 catechol 부분구조 형태의 화합물임을 시사하였다(Mabry *et al.*, 1970).

DEPT (45°, 90°, 135°)법에 의한 단리 화합물의 ¹³H-NMR 스펙트럼에서는 모두 15개의 탄소 시그날이 나타나 있는데, 이는 secondary 탄소가 1개, 그리고 tertiary 및 quaternary 탄소가 각각 7개씩 존재함을 확인할 수 있었다.

이 중 δ 28.4 (t, C-4)의 methylene 탄소 δ 68.7 (d, C-3) 및 δ 83.1 (d, C-2)의 methine탄소 시그날들은 특징적인 flavan 화합물에서 볼 수 있는 heterocyclic 부분구조 C환의 C-4, C-3, C-2의 탄소에 각각 귀속하였다. 또한 저자장측의 방향핵 영역에서 나타나는 δ 115.6 (d, C-2'), δ 116.1 (d, C-5'), δ 120.4 (d, C-6')의 시그날은 화합물 C환에 존재하는 1, 3, 4 치환 벤젠핵의 탄소로 C-2', C-5'에, 그리고 δ 120.4는 C-6'의 탄소에 각각 유래하였다(Harborn, 1988). δ 95.8은 C-6, δ 96.5은 C-8위에, 그 외의 탄소 시그날인 δ 101.0 (s, C-10), δ 132.6 (s, C-1'), δ 146.0 (s, C-4'), δ 146.0 (s, C-3'), δ 157.3 (s, C-9), δ 157.5 (s, C-7), δ 158.1 (s, C-5)의 탄소에 각각 귀속하였다(Agrawal, 1989).

화합물의 ¹H-¹H COSY 스펙트럼에서는 H-3 proton과 H-2, H-4eq 및 H-4ax, proton과의 상관 peak, 그리고 catechol 부분구조의 H-5'와 H-6' proton과의 상관 peak를 확인할 수 있었다. 또한 NOESY 스펙트럼에서는 H-2 proton과 H-4ax, H-6' proton 그리고 H-3

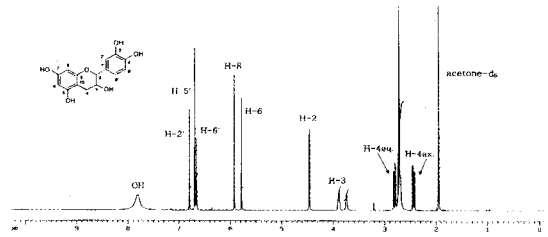


Fig. 3. ¹H-NMR spectrum of compound III.

proton과 H-2', H-6' proton 사이의 상관 peak의 존재로부터 이들 proton들이 서로 인접하고 있는 구조의 화합물임을 의미하고 있다(Silverstein, 1996)

분리 화합물의 HMBC 스펙트럼에서는 H-2위 proton과 C-3, C-4, C-9, C-1', C-2' 및 C-6' carbon과의 교차 peak, 그리고 H-3 proton과 C-2, C-1', C-10 탄소 H-4ax/4eq proton과 C-2, C-3, C-5, C-9, C-10 탄소와의 교차 peak, 또한 방향핵 영역의 H-6 proton과 C-5, C-7, C-8, C-9, C-10, H-5' proton과 C-1', C-2', C-3' 및 C-4' 탄소와의 교차 peak의 존재를 각각 확인할 수 있었다. 이상의 기기분석 결과, 분리 화합물은 3,3',4',5,7-pentahydroxyflavan, 즉(+)-catechin으로 동정하였다. (+)-catechin은 작약의 뿌리(정명근 등, 2002), 생강나무의 수피(박완근 등, 1997), 사시나무속(함연호 등 2002) 그리고 노간주나무의 잎(이상극 등, 2004)에서 분리·동정한 바 있다.

3.2.4. 항산화 활성

DPPH법을 이용한 DPPH 라디칼 전자공여능(EDA)을 측정된 결과는 Table 2에서 나타내는 바와 같다. 10 ppm에서 화합물 II (gallic acid)와 III(catechin)은 대조구인 ascorbic acid와 α -tocopherol 보다 높게 나타났다. 특히 화합물 II에서 EDA가 가장 높게 나타났는데, ascorbic acid보다 약 21배, α -tocopherol보다 약 6배 높게 나타났고 화합물 III보다 약 2.7배 높게 나타났다. 그러나 화합물 I은 농도를 높여 100, 1,000 ppm 에서도 EDA가 화합물 II와 III보다 훨씬 낮게 나타났다. 화합물 I과 II의 화학적 구조의 공통점은 벤젠링에 수산기가 meta위에 모두 치환되어 있으나, 화

Table 2. Antioxidative activity of compounds from chestnut inner bark

ppm	Compound I	Compound II	Compound III	Ascorbic acid	α -Tocopherol
10	4.0	86.5	32.2	4.0	14.5
100	5.2	95.0	89.3	95.2	89.0
1,000	12.7	99.5	88.4	95.9	89.1

합물 II는 para위에도 수산기가 치환되어 있는 점이 달랐다.

화합물 II, III은 천연에 널리 존재하는 물질로서 화합물 II는 탄닌유래의 물질에 다량 존재하는 물질이며, 화합물 III은 녹차에 많이 존재하는 물질로 알려져 있다.

최 등(2002)은 아카시나무 심재에서 단리·동정한 플라보이드류의 프리라디칼 소거능에 의한 항산화활성은 페놀성 수산기의 수에 크게 좌우된다고 하였다. 즉 페놀성수산기가 4개인 robinetin과 fustin보다 페놀성수산기가 5개인 3, 3', 4', 5', 7-pentahydroxyflavone이 항산화활성이 높은 것으로 나타났으며 모두 천연항산화제인 α -tocopherol보다 높은 항산화활성을 나타내었다고 하였다. 또한 박 등(2003)은 회화나무잎으로부터 단리한 hypogallic acid, kaempferol 및 quercetin도 DPPH 라디칼 EDA로 측정된 항산화 활성에서 hypogallic acid와 kaempferol은 합성 항산화제인 BHT보다 높은 항산화 활성을 나타내었다고 하였다.

이상의 사실로부터 플라보노이드류의 페놀성수산기의 수에 좌우되는 DPPH 라디칼 EDA에 의한 높은 항산화성은 울추로부터 단리한 (+)-catechin에서도 높은 항산화성을 확인할 수 있었다. 또한 benzoic acid를 기본골격으로 하는 화합물 즉 3,5-dihydroxybenzoic acid와 gallic acid (3,4,5-trihydroxybenzoic acid)간에는 10 ppm에서 약 21배의 차이를 보였는데, para위의 페놀성 수산기를 갖는 쪽이 크게 항산화성이 높은 결과를 보였다.

4. 결 론

울추 열수추출물의 디에틸에테르 가용부 및 초산에틸 가용부로부터 3개의 물질을 단리하여 GC/MS,

NMR 등의 기기분석에 의한 구조를 밝혔다. 그 결과 3,5-dihydroxybenzoic acid, gallic acid, 그리고 (+)-catechin의 3종을 확인하였다. 또한 단리화합물의 항산화활성을 DPPH 라디칼 전자공여능(EDA)으로 측정한 결과, 10 ppm에서 화합물 gallic acid와 catechin은 대조구인 ascorbic acid와 α -tocopherol보다 높게 나타났고, 특히 화합물 gallic acid (3,4,5-trihydroxybenzoic acid)는 ascorbic acid보다 약 21배, α -tocopherol보다 약 6배 높게 나타났고 화합물 catechin보다 약 2.7배 높게 나타났다.

참 고 문 헌

1. 한국의 맛 연구회. 전통건강음료. 2001. 대원사. pp. 45~46.
2. 淺川義範 外 8人. 1995. 藥用天然物化學. 廣川書店. pp. 77~87.
3. 김윤근, 조종수. 2004. Biomass자원의 활용(Ⅰ)-울추의 유효이용을 위한 화학적 조성분의 HPLC분석. 목재공학 32(20) : 58~64.
4. 福澤健治, 寺尾純二. 1990. 지질과산화실험법. pp. 79~83.
5. 심창주, 이규희, 정재홍, 이상덕, 김영호, 오만진. 2004. 紅景天(*Rhodiola sachlinensis*)에서 항균성 물질의 분리 및 동정. 농산물저장유통학회지 11(1) : 63~70.
6. 김용욱, 최철우. 2001. 호프의 탄닌과 폴리페놀류의 분리. 한국국제농업개발학회지 13(3) : 215~223.
7. Markham, K. R. 1982. Technicals of flavonoid identification. Academic press. New York, p. 113.
8. Harborn, J. B. 1994. The flavonoids. Chapman & Hall. New York, p. 676.
9. Haborn, J. B. and T. J. Mabrt. 1982. The flavonoids : Advances in Reserch. Chapman & Hall. New York, pp. 19~134.
10. Mabry, T. J, K, R. Markham, and M. B. Thomas.

1970. The systematic identification of flavonoids. Spring-Verlag, New York, p. 253.
11. Haborn, J. B., T. J. Mabry, and H. Mabry. 1988. The flavonoids. Chapman & Hall, New York, p. 621.
 12. Agrawal, P. K. 1989. Carbon-13NMR of flavonoids. Elsevier, New York, p. 564.
 13. Silverstein R. M. and F. X. Webster. 1996. Spectrometric identification of organic compounds. p. 116.
 14. 정명근, 안영남, 강광희, 김재현. 2002. 건조처리 조건에 따른 작약근 생리활성 성분 함량 변화. 한국작물학회지 47(6): 459~464.
 15. 박완근, 배영수, 이상극. 1997. 생강나무 수피의 Procy-anidins. 목재공학 25(2): 110~116.
 16. 함연호, 배영수, 김진규, 이상극. 2002. 몇가지 사시나무속 수종 수피의 추출성분. 목재공학 30(1): 63~71.
 17. 이상극, 김진규, 함연호, 배영수. 2004. 노간주나무 (*Juniperus rigida* Siebold et Zuccarini) 잎의 추출성분 및 항산화 활성. 목재공학 32(1): 59~66.
 18. 최돈하, 이학주, 이성숙, 김윤근, 강하영. 2002. 수목추출물의 생리활성에 관한 연구(IX) 아까시나무 심재의 항산화활성 물질. 목재공학 30(4): 51~57.
 19. 박영기, 이학주, 이성숙, 최돈하. 2003. 수목추출물의 생리활성에 관한 연구(XIII) 회화나무잎의 化學成分과 抗氧化 活性. 목재공학 31(5): 43~48.