

식용 해조류에서 항산화 물질의 분리

박재한 · 강규찬 · 백상봉 · 이윤형 · 이규순

해태 식품연구소

Separation of Antioxidant Compounds from Edible Marine Algae

Jae-Han Park, Kyoo-Chan Kang, Sang-Bong Baek, Yoon-Hyung Lee and Kyu-Soon Rhee

Haitai Food Research Institute

Abstract

To isolate new antioxidants from twelve edible seaweeds, mixed methanol and chloroform extract of marine algae was fractionated into several subfractions and their antioxidant activities were measured by using AOM and 1, 1-diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH). Especially the aqueous-methanol soluble fractions of brown and red algae showed a considerable antioxidant effect. Their antioxidant activities were stronger than synthetic antioxidants such as BHA, BHT, under the same concentration. Further fractionation of the aqueous-methanol soluble fractions using silica gel column chromatography yielded five subfractions. Among them methanol fraction exhibited high DPPH quenching activities. Also, it was confirmed to be benzene-derivative substances of two compounds by UV, HPLC, GC/MS analysis. Its each molecular weight was about 181, 238. These results suggested the existence of two effective natural antioxidant compounds in three edible marine algae.

Key words: edible marine algae, antioxidant activity, aqueous-methanol fraction, benzene-derivative substances

서 론

산화 방지제는 식품의 자동산화 방지와 인간의 노화 억제라는 측면에서 오래 전부터 연구가 진행되어 왔다. 이는 그 기능상 유리 라디칼 저해제, 금속 제거제, 과산화물 분해제와 상충제 등으로 나눌 수 있으며, 또한 일반적으로 천연 항산화제와 합성 항산화제로 대별된다. 특히 합성 항산화제는 크게 페놀계, 아민계, 설파이드계 등으로 분류되나 항산화제의 필수요건으로 비추어 볼 때, 아민류나 설파이드류의 화합물은 부적당하며 지금은 대부분 페놀계를 다방면에 많이 사용하고 있다.

천연 항산화제는 지금까지 다종 분리되었으나 토크페롤 이외는 인체독성, 양적, 경제적 측면이 고려되어 사용되지 않고 있는 실정이다. 합성 항산화제는 거의 모두가 인체독성을 가진다고 보고되고 있어, 대부분 사용규제를 받고 있고, 지금까지 합성품에서는 케놀계 항산화제인 BHA, BHT를 많이 사용하고 있으나 이들도 50 mg/kg/day 이상을 사람이 섭취할 경우에 생체효소 및 지방의 변화로 병, 암이 유발된다고 보고되고 있다^(1,2).

그럼에도 불구하고 이들의 높은 항산화력과 저렴한 가격 등을 이유로 아직까지 많이 사용하고 있다. 따라서

인체에 무해한 천연 항산화제에 관한 연구가 절실히 요구되고 있는 실정이며 일본 등에서 많은 연구가 진행되고 있으나, 아직까지 토크페롤을 대체할 수 있는 천연 항산화제가 개발되지는 않았다. 특히, 일본의 경우는 1980년대 후의 많은 연구결과로 Kaneda와 Ando⁽³⁾에 의해 일본 해안에 생육하는 21종의 해조류 등 김에서 항산화력을 가진 phospholipids를 분리 보고하였고, Fujimoto와 Kaneda⁽⁴⁾는 36종의 해조류 중 홍조류인 빨간 검둥이과의 *Rhodomela*속과 *Polysiphonia*속에서 5-bromo-3, 4-hydroxybenzaldehyde라는 활성이 뛰어난 새로운 천연 항산화물질들을 분리 보고한 바 있다. 그러나 우리나라에서는 이에 관한 연구보고가 전혀 없는 실정이다.

이에 본 연구는 양적으로는 풍부하고, 많은 생리활성 물질을 함유하고 있는 해조류에서 천연 항산화물질을 분리하고자 우리나라 동해안 연안에 생육하고 있는 식용 해조류 12종을 채취하여 천연 항산화물질을 분리, 동정하여 그 결과를 보고하고자 한다.

재료 및 방법

재료

본 연구에서는 우리나라의 동해안 주문진에서 채취한 잎파래(*Enteromorpha linza*), 고리메(*Scytosiphon lomentaria*), 툫(*Hizikia fusiforme*), 다시마(*Laminaria sinclairii*), 미역(*Undaria pinnatifida*), 넓미역(*Undaria peter-*

Corresponding author: Jae-Han Park, Haitai Food Research Institute, 86 5-ka, Yangpyung-dong, Youngdeungpo-ku, Seoul 150-105, Korea

seniana), 구멍쇠미역(*Agarum cribrosum*), 방사무늬김(*Porphyra yezoensis*), 동우리서실(*Chondria nidifica*), 지누아리(*Grateloupia filicina*), 실우뚝가사리(*Gelidium pusillum*), 자루다시아(*Dasya pedicellata*) 등 12종의 식용 해조류를 채취하여 시료로 사용하였다.

항산화 활성측정에는 분자에 유리 라디칼이 붙은 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl, (DPPH, Merck사)를 기질 시약으로 이용하였다.

추출 및 분획분리

건조 해조 10g을 취하여 삼각플라스크에 넣고 메탄올 200 ml를 첨가하여 70°C로 30분간 가열, 교반하면서 3회 반복 추출, 회전 진공 농축기로 농축하여 메탄올 추출물을 얻었다. 이 때 잔사에 100 ml의 클로로포름을 넣고 30분간 교반하면서 3회 반복 추출, 농축하여 클로로포름 추출물을 얻어 앞의 메탄올 추출물과 섞은 후 물 300 ml를 첨가한 후 석유 에테르 150 ml로 추출 농축하여 석유에테르 분획(I) 0.24 g을 얻었고, 계속해서 수층을 에테르 분획(II) 0.117g, 클로로포름 분획(III) 0.17g, 클로로포름 분획(IV) 0.19 g, 수용성메탄올 분획(V) 0.182g을 단계적으로 얻었다. 이 때 해조류 자체의 색소가 추출시 같이 추출되므로 활성탄을 이용 흡착 여과하여 제거하였다. 이렇게 하여 얻은 각각의 분획들을 dimethylsulfoxide에 1 mg/ml로 녹여 황산화 활성측정에 사용하였다.

활성분획 중 성분의 분리 정제

앞의 각각의 분획 중 활성이 있는 분획을 메탄올에 녹여 silica gel column을 이용하여 Fig.2와 같이 분리 정제하였다^{6,7)}. 분리에 사용된 silica gel column chromatography(SGCC)의 충전재는 silica gel 60(70~230 mesh, MERCK), column은 $\phi 2 \times 50$ cm glass column, flow rate는 0.7~1.0 ml/min으로 각 분획당 5 ml씩을 취하는 조건으로 실시하였다. SGCC에서 용출 용매는 메탄올과 클로로포름을 다섯 가지의 서로 다른 비율로 하였다. 이렇게하여 분리된 각 분획은 진공 농축기에서 농축, 정량하여 황산화 활성을 측정하였다.

항산화 활성측정

12종의 해조류를 hot-methanol로 추출, 농축하여 이를 시료로 A.O.M.(active oxygen method)으로 황산화 활성검정을 실시하였다. 이 방법은 대두유를 20g을 정확히 평량하여 AOM용 시험관에 넣은 다음 여기에 해조 추출물을 탈색한 것, 탈색하지 않은 것과 표준시료를 각각 2 mg/ml의 양으로 첨가하여 잘 섞은 후 항온조의 온도를 $97.8 \pm 0.2^\circ\text{C}$ 로 맞춘 다음, 공기를 각 시험관 당 2~3 cc/sec의 양으로 주입하면서 산화시켰다. 이렇게 하여 생성된 산화물은 4시간 마다 Barthe(1974)의 방법⁸⁾으로 시료 약 1g을 정확하게 취하여 acetic acid : chloroform

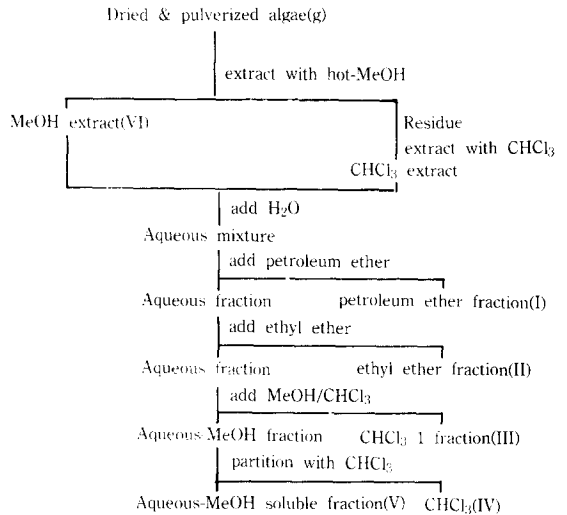


Fig. 1. Preparation of several subfraction from the methanol and chloroform extracts of the edible marine algae by solvent partitioning

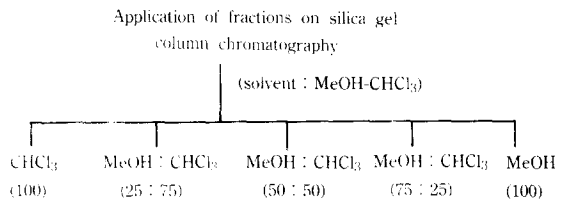


Fig. 2. Fractionation of the aqueous-methanol soluble fraction (active fraction) of marine algae

(3 : 2) 혼합액에 용해하고 포화 KI-용액 1 ml를 넣어 가볍게 넣어 0.01 N-Na₂S₂O₃ 용액으로 적정하여 과산화물 값이 100이 될 때까지를 산해 유도시간으로 하여 황산화 활성을 측정하였다.

Fig.1과 2의 방법에 의하여 분리된 각 분획의 황산화 활성은 Blois의 방법⁹⁾에 준하여 DPPH 활성을 측정하였다. 이 방법은 약 20 mg을 에탄올 150 ml에 녹여 DPPH용액으로 하였다. 그리고 이 용액 600 μl 에 DMSO 250 μl 를 가하고 적당량의 에탄올로 희석한 후 10초간 진탕한 후 517 nm의 파장에서 대조군의 흡광도가 0.94~0.97이 되도록 맞춘다. 같은 방법으로 흡광도가 0.94~0.97인 DPPH 용액 3 ml에 각 시료 1 mg/ml 용액을 100~200 μl 씩 각각 넣고 완전히 섞은 후 10분간 반응시켜 흡광도를 측정하여 대조군에 대한 흡광도 감소치를 DPPH radical 소거활성으로 하여 황산화 활성도로 나타내었다.

UV흡수 spectrum의 측정

SGCC에 의해 분리, 정제된 활성분획을 농축하여 95%

Table 1. Screening test for antioxidant activity of marine algae collected at Jumunjin

Sample	AOM test with 40 mg MeOH extract			
	POV		Induction period (hr) until POV=100	
	Untreated	Decolored	Untreated	Decolored
Control	101.54	103.08	6	6
BHA	107.38	106.21	34	34
<i>Enteromorpha linza</i>	105.02	105.64	18	24
<i>Scytosiphon lomentaria</i>	106.61	106.27	10	14
<i>Hizikia fusiforme</i>	104.07	103.98	8	9
<i>Laminaria sinclairii</i>	101.48	101.46	16	13
<i>Undaria pinnatifida</i>	103.84	103.29	34	36
<i>Undaria peterseniana</i>	102.66	102.05	26	22
<i>Agarum cribrosum</i>	106.51	105.97	8	13
<i>Porphyra yezeensis</i>	105.85	105.24	36	35
<i>Chondria nidifica</i>	107.62	101.36	18	20
<i>Grateloupia filicina</i>	103.73	102.34	19	10
<i>Gelidium pusillum</i>	108.68	106.24	16	9
<i>Dasya pedicellata</i>	103.71	103.70	28	32

UV-VIS spectrophotometer(Uvikon 810/820, Switzerland)를 이용하여 200~400 nm의 파장 범위에서 흡수 특성을 측정하였다.

HPLC에 의한 물질 분석

SGCC에서 분리 정제된 활성분획을 model-510 pump 와 model-490E UV detector가 부착된 HPLC(Waters)를 이용하여 다음과 같은 조건^(10,11), 즉 μ -Bandapack C₁₀ (30 cm×3.9 mm I.D) column, mobile phase로는 메탄올 0.1 M KH₂PO₄를 40 : 60 혼합비율로 하고, flow rate는 1.0 ml/min, 시료물질은 메탄올에 녹여 0.45 μ m의 filter를 이용하여 여과한 후 20 μ l씩 주입하여 분석하였다. 또한 합성 항산화제인 BHT(butylated hydroxytoluene), BHA (butylated hydroxyanisole)를 표준물질로 같은 조건으로 분석하였다.

GC/MS를 이용한 구조적 특성 분석

분리, 정제된 항산화 활성분획 시료 100 μ g을 pyridine : methanol(50 : 50)용액 1 ml에 용해시킨 다음, 여기에 HMDS(Hexamethyldisilazan)를 100 μ l 첨가한 후 반응촉매인 TMSC(Trimethylsilylchloride)를 50 μ l 넣어 80 $^{\circ}$ C 수욕상에서 5분 동안 진탕하면서 반응시킨 후 1분 정도 방치하여 trimethylsilylation(TMS)시킨 다음 1400 rpm에서 원심분리하거나 1시간 정도 방치하여 상등액을 GC/MS에서 다음과 같은 조건으로 하여 분석하였다. 사용된 GC/MS는 HP 5890-A GC와 VG-TRIO 1 MS, Lab-base의 datasystem을 갖춘 것이고, column으로는 SE-52 glass capillary(20 m×0.2 mm), flow rate는 1.2 ml/min, carrier gas는 helium, injection volume 2 μ l, splitless mode, oven temperature는 50 $^{\circ}$ C에서 220 $^{\circ}$ C, rate는 10 $^{\circ}$ C/min, ion source pressure는 1.8~10⁻³ torr,

ionizing voltage는 70 eV, emission current는 1 mA, interfere는 opensplit coupling으로 하였다.

결과 및 고찰

AOM에 의한 항산화 활성검정 결과

12가지 해조류의 메탄올 추출물과 BHA를 각각 0.2%씩 대두유에 첨가한 것과 무첨가 대두유를 98 $^{\circ}$ C의 항온조에서 산소를 이용하여 자동산화로 유발시키면서 과산화물(P.O.V)를 측정 비교 검토한 결과는 아래 Table 1과 같았다. 일반적으로 과산화물값이 100이 되는 시간을 유지산패의 유도기간으로 정하는데, 본 실험결과 김>BHT, 미역>다시마>넙미역>지누아리>서실, 파래의 순으로 활성을 보여주었다. 그러나 해조 추출물의 색소로 인하여 이들의 활성에 있어서 다소간의 오차를 보이리라 생각되는데, 이는 색소가 산화를 촉진 혹은 억제하는 기능을 갖고 있기 때문이라고 생각된다. 이 결과로 색소를 제거한 뒤 DPPH법으로 활성을 측정된 것과 비교하여 확인하였다.

DPPH법에 의한 항산화 활성측정

12종의 해조류의 활성물질을 분리, 동정하고자 앞의 Fig. 1과 같이 추출, 농축, 색소제거를 하여 분자내에 자유라디칼을 갖고 있는 DPPH시약의 유리 라디칼 소거활성을 측정하였다. 추출, 분획한 물질을 최종농도 1 mg/ml으로 하여 항산화 활성을 측정된 결과는 아래 Table 2와 같았다. 위 결과와 같이 여러 추출분획 중 극성용매인 aqueous-methanol 분획, 메탄올 추출분획에서 높은 라디칼 소거활성을 보였을 뿐 다른 분획에서는 활성을 나타내지 않았다. 또한 12가지 해조류에서의 김>미역>다시마>BHA>파래>Tocopherol>넙미역>BHT 등의

Table 2. Free radical quenching activity of edible marine algae

Sample	Fractions	Decrease in A ₅₁₇	Sample	Fractions	Decrease in A ₅₁₇
<i>Enteromorpha linza</i>	I	0.094	<i>Hizikia fusiforme</i>	I	0.029
	II	0.078		II	0.040
	III	0.052		III	0.023
	IV	0.022		IV	0.020
	V	0.439		V	0.140
	VI	0.211		VI	0.122
<i>Scytosiphon lomentaria</i>	I	0.014	<i>Gelidium pusillum</i>	I	0.024
	III	0.021		II	0.021
	IV	0.082		III	0.025
	V	0.107		IV	0.040
	VI	0.150		V	0.017
	VI	0.150		VI	0.035
<i>Agarum cribrosum</i>	I	0.062	<i>Grateloupia filicina</i>	I	0.052
	II	0.073		II	0.091
	III	0.035		III	0.066
	IV	0.068		IV	0.044
	V	0.014		V	0.034
	VI	0.101		VI	0.083
<i>Laminaria sinclairii</i>	I	0.035	<i>Chondria nidifica</i>	I	0.047
	II	0.033		II	0.083
	III	0.052		III	0.069
	IV	0.058		IV	0.094
	V	0.125		V	0.102
	VI	0.098		VI	0.210
<i>Undaria pinnatifida</i>	I	0.047	<i>Porphyra yezoensis</i>	I	0.052
	II	0.038		II	0.053
	III	0.054		III	0.058
	IV	0.087		IV	0.381
	V	0.817		V	0.710
	VI	0.113		VI	0.743
<i>Undaria peterseniana</i>	I	0.043	<i>Dasya pedicellate</i>	I	0.031
	II	0.049		II	0.049
	III	0.057		III	0.062
	IV	0.038		IV	0.076
	V	0.304		V	0.690
	VI	0.179		VI	0.335
BHA(butylated hydroxyanisol)					0.545
BHT(butylated hydroxytoluene)					0.250
Tocopherol					0.429
Control					0.007

순으로 활성을 보였으며, 나머지 해조류는 항산화 효과가 없는 것으로 나타났다. 이상의 결과로 볼 때 앞의 AOM 결과와 약간 상이성을 보였는데, 이는 AOM으로 활성 측정시 색소에 의한 것으로 측정되어 진다. 12가지 해조류 중 김, 미역, 다시마, 파래 등의 aqueous-methanol 가용분획에서 추출된 물질이 기존의 합성 항산화제인 BHA, BHT와 비교해 볼 때 같은 수준이거나 우수한 것으로 측정되었고, 또한 대표적인 천연 항산화제인 tocopherol보다 우수한 항산화 활성을 보여주었다. 활성을 나타내는 분획을 정제, 정량한 결과 182 mg/10g(1.82

Table 3. Fractionation of the aqueous-methanol soluble fraction on a silica gel column and their antioxidant activity

Sample	Solvent (Methanol: Chloroform)	Yield (%)	Antioxidant activity (O.D. decreasing in A ₅₁₇)
<i>Porphyra yezoensis</i>	0 : 100	23.2	0.394
	25 : 75	4.6	0.106
	50 : 50	1.6	0.097
	75 : 25	11.3	0.241
	100 : 0	53.5	0.749
	<i>Enteromorpha linza</i>	0 : 100	8.7
25 : 75		10.1	0.078
50 : 50		16.04	0.107
75 : 25		9.3	0.208
100 : 0		51.8	0.410
<i>Dasya pedicellata</i>		0 : 100	4.8
	25 : 75	2.3	0.097
	50 : 50	7.9	0.078
	75 : 25	19.4	0.331
	100 : 0	58.7	0.689
	<i>Undaria pinnatifida</i>	0 : 100	2.3
25 : 75		5.54	0.042
50 : 50		7.4	0.074
75 : 25		15.6	0.119
	100 : 0	67.01	0.824

%)의 양을 얻을 수 있었다. 이에 본 연구는 활성을 가진 4가지 해조류에서 활성물질을 순수분리, 정제하여 활성 측정을 실시하였다.

활성분획에서 물질 분리정제 및 활성측정

높은 항산화 활성을 보였던 4가지 해조류의 aqueous-methanol 가용분획을 전술한 바와 같이 SGCC하여 분리한 각각의 2차 분획 5가지를 앞의 방법과 같이 활성을 검정한 결과는 Table 3과 같았으며, 칼럼에서 분리한 5가지의 분획 중 메탄올 추출분획에서 강한 활성을 나타내었다. 이상의 결과로 보아 해조에서 분리된 물질은 극성물질로 보여지며, 어떤 물질인지를 확인하고자 이들 활성물질을 0.45 μm의 filter로 정제하여 농축한 다음, UV 흡수특성, HPLC, GC/MS 등의 화학적 분석을 실시하였다.

활성분획의 UV 흡수 spectra 특성

칼럼에서 분리된 각각의 활성물질의 UV 스펙트럼은 Fig. 3과 같았다.

미역, 다시마에서 분리된 물질은 235±5 nm, 김의 경우는 235±5 nm와 345±5 nm 파래에서 분리된 물질은 235±5 nm와 270±5 nm에서 극대흡수(λ_{max})를 나타낸 반면, 활성이 우수한 페놀성 합성 항산화제인 BHA, BHT의 경우는 각각 310±5 nm, 280±5 nm에서 극대흡수를 보여주었다. UV spectrum에서는 일반적으로 전 기음성도가 큰 물질이 분자 사슬에 치환되어 있을수록

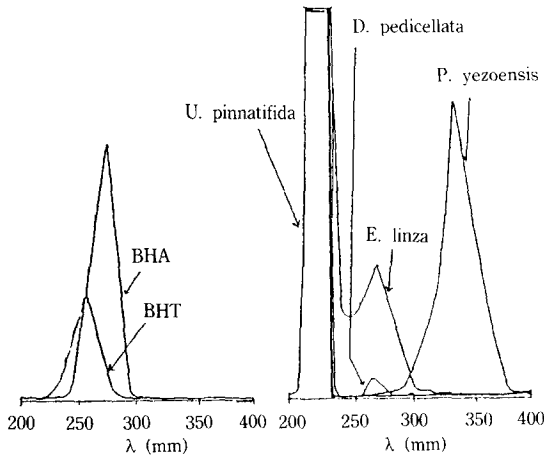


Fig. 3. Absorption spectra of active substances extracted from four marine algae, BHA and BHT in methanol

그렇지 않은 경우보다 단파장으로 극대 흡수가 이동되므로 이 결과로 볼 때 해조에서 추출된 활성물질은 BHA, BHT보다 단파장에서 극대 흡수가 일어남으로 추출된 항산화성 물질은 분자 자체에 비교적 전기음성도가 큰 물질로 구성되어 있는 화합물로 추정되어진다.

HPLC 측정에 의한 분획물질의 특성

이들 활성물질의 화학적 특성을 파악하고자 HPLC를 측정된 결과는 아래 Fig. 4와 같았다. 그 결과 A, D의 경우 각각 8.5분, 10분에서 두 개의 peak가 확인되었고, B는 25분, C는 8.5분의 retention time(RT)에서 활성물질의 peak가 각각 분리, 확인되었다. 반면, BHA와 BHT의 경우는 RT가 25분, 10분 부근에서 이들의 peak를 보였다. LC 분석에 사용한 칼럼은 비극성 물질인 μ -bandapack C₁₈이므로, A, C, D에서 분리된 물질이 B

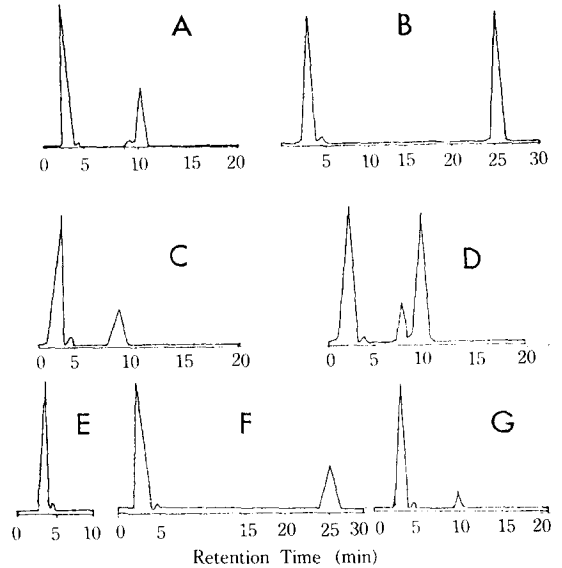


Fig. 4. HPLC chromatogram of active compounds in four marine algae, BHA and BHT

A: *E. linza*; B: *P. yezoensis*; C: *D. pedicellata*; D: *U. pinnatifida*; E: Methanol; F: BHA; G: BHT

에서 분리된 물질보다 극성인 것으로 해석되며, 표준물질인 E, F와 같은 RT값을 나타내므로 물질 특성상 유사한 성질을 가진 것으로 판단되어진다.

GC/MS 분석에 의한 구조적 특성

분리된 활성물질의 구조적 특성을 알아보하고자 GC/MS 분석에 의해 얻어진 scanned peak를 각 유도체의 total ion chromatogram(TIC)로 확인한 후 여러 parameter를 적용하여 Fig. 5와 같이 각각의 mass spectra를 얻을 수 있었다. 이 결과 미역에서 분리된 활성분획의 항산화성 물질의 경우 분자량이 약 181 정도의 물질로 M⁺ 값이

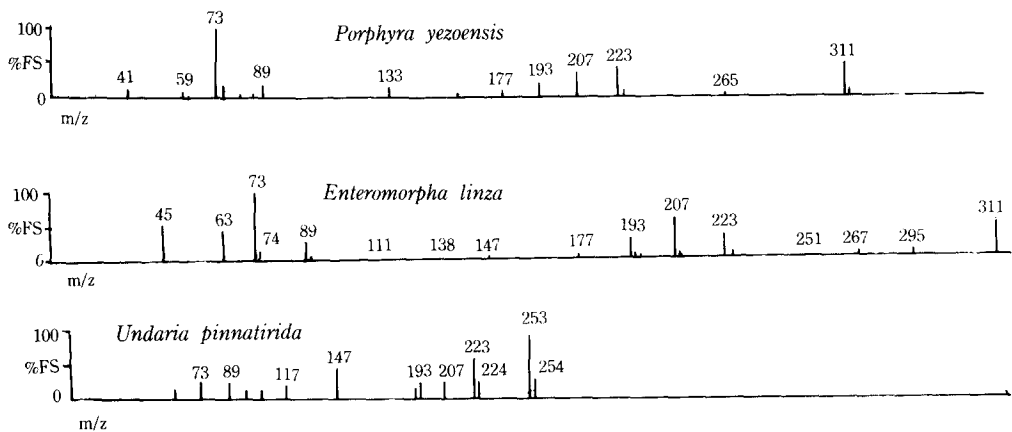


Fig. 5. Mass spectra be selected for total ion chromatogram of methyl esters of active antioxidant compounds trimethylsilyl from three marine algae on a SE-52 glass capillary column

254를 나타내며 M' -1, M' -31 및 M' -107 등의 비교적 안정한 조각이온 피크를 갖는 것이 특징인 화합물이다. 또한 김, 파래, 다시마, 미역의 TIC를 mass spectra로 전환하여 분석한 결과 4가지 모두 M' 값이 311이며, M' -88, M' -104, M' -118, M' -222 등의 안정한 조각이온 피크를 특징적으로 보여주는 것으로 분자량이 약 238 정도의 물질로 추정되어 진다. 이상의 결과로 활성이 있는 4가지 해조류에서 분리된 항산화성 물질은 분자량이 181, 238 내외의 비교적 안정한 두 가지의 물질인 것으로 해석 되어지며, 일본산 해조류 Polysiphonia속에서 분리된 항산화물질인 Bromohydroxybenzaldehyde(분자량 205)과는 다르며 활성이 우수한 새로운 천연 항산화물질로 사료되어진다.

요 약

본 실험은 동해 주문진 해안에 생육하는 12가지의 식용 해조류에서 새로운 천연 항산화물질을 분리하고자 여러 용매로 추출, column chromatography로 분리, 정제하고 항산화 활성측정(AOM법, DPPH법), UV-spectrophotometer 측정, HPLC, GC/MS 분석 등의 실험을 실시한 결과 12가지의 식용 해조류를 hot-methanol로 추출하여 AOM법으로 활성측정한 결과 김>미역, BHT >다시마>넙미역>지누아리>서실 순으로 활성을 보였으며 나머지 해조류는 활성을 나타내지 않았다. 또한 클로로포름 추출액과 메탄올 추출 혼합액을 석유 에테르, 에테르, 클로로포름, 메탄올, 물 등의 용매로 순차적으로 추출, 색소제거, 농축하여 DPPH법으로 항산화 활성을 측정한 결과 aqueous-methanol 가용분획에서 강한 항산화 활성을 나타내었고, 다른 추출분획에서는 활성을 나타내지 않았으며, 이 때 김>미역>다시마>BHA>파래>Tocopherol>넙미역>BHT의 순으로 활성을 보였다. 특히 김, 미역, 다시마, 파래는 같은 양에서 BHA, BHT보다 높거나 대등한 수준의 항산화 활성을 보여주었다. 활성물질의 회수율은 1.82%였다. 이들이 극성 용매에서 분리된 분획에서 강한 항산화 활성을 나타내므로 극성을 띤 물질로 보여진다. 또한 이들 활성분획 각각을 silica gel column chromatography로 분리, 정제하여 DPPH법으로 항산화 활성을 측정한 결과 메탄올 분획에서 분리된 물질에서 강한 항산화 활성을 나타내었다. 이와 같이 분리 정제된 항산화성 물질의 UV 흡수특성을

측정한 결과 BHA나 BHT의 흡수파장 보다 단파장인 235 ± 5 nm, 270 ± 5 nm에서 극대흡수(λ_{max})의 이동을 보였는데, 이는 활성물질 분자에 전기음성도가 비교적 큰 분자가 치환되어 있음을 알 수 있었다. HPLC분석에서는 다시마, 미역, 파래의 경우 retention time이 8.5분, 10분인 극성물질이 분리되었고, 김에서는 25분인 대체로 비극성에 가까운 물질이 분리되었다. 이것이 BHA, BHT와 거의 같은 RT에서 분리되는 것으로 보아 유사한 화학적 성질을 가진 물질로 해석 되어진다. 분리된 항산화성 물질의 분자량은 GC/MS 분석으로 얻은 mass spectrum을 해석한 결과 181, 238의 두 가지 물질로 비교적 작은 안정한 항산화성 물질로 사료되어 진다.

문 헌

1. Branen, A.L.: Toxicology and biochemistry of butylated hydroxyanisole and butylated hydroxytoluene. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **52**, 59 (1975)
2. Fujimoto, K. and Kaneda, T.: Screening test for anti-oxygenic compounds from marine algae and fractionation from *Eisenia bicyclis* and *Undaria pinnatifida*. *Bull. Jap. Soc. Sci. Fish.*, **46**, 1125 (1980)
3. Kaneda, T. and Ando, H.: Component lipids of purple laver and their antioxidigenic activity. *Proc. Int. Seaweed Symp.*, **7**, 553 (1971)
4. Fujimoto, K. and Kaneda, T.: Separation of antioxidant compounds from marine algae. *Hydrobiologia*, **116** (1984)
5. Han, B.H., Park, M.H. and Han, Y.N.: Studies on the antioxidant components of Korean ginseng (III). *Arch. Pharm. Res.*, **4**, 53 (1981)
6. 한병훈, 박명환, 한용남, 신상철: 한국 인삼의 항산화 활성성분에 관한 연구. *약학회지*, **28**, 231 (1984)
7. 위재준, 박종대, 김만옥, 이형주: 인삼으로부터 페놀성 항산화 성분의 분리. *한국농화학회지*, **32**, 44 (1989)
8. Barthel, G. and Grosch, W.: Peroxide value determination comparison of some methods. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **51**, 540 (1974)
9. Blois, M.S.: Antioxidant determinations by the use of a stable free radical. *Nature*, **181**, 1199 (1958)
10. 박진우: GC/MS에 의한 잎 담배 중 Phenolic acid의 분석. *약학회지*, **26**, 129 (1982)
11. 박진우: Direct Inlet/MS를 이용한 잎 담배 중 폴리페놀 화합물의 열분해에 관한 연구. *약학회지*, **26**, 123 (1982)

(1990년 12월 6일 접수)