

## 웃나무 에탄올 추출물로부터 항산화 활성 물질의 구조동정

김인원 · 신동화 · 백남인\*

전북대학교 식품공학과(농업과학기술연구소), \*경희대학교 생명과학부

### Identification of Antioxidative Components from Ethanol Extract of *Rhus verniciflua* STOKES

In-Won Kim, Dong-Hwa Shin and Nam-In Baek\*

Department of Food Science and Technology, Chonbuk National University

\*Department of Life Sciences, Kyunghee University

#### Abstract

The free phenolic acid fraction of the chloroform extract from 75% ethanol extract of *Rhus verniciflua* STOKES (RCF) showed stronger antioxidative activity than BHT, BHA and  $\delta$ -tocopherol at the same concentration. RCF components were isolated and identified by silica gel column chromatography, thin layer chromatography, mass spectrometer and  $^1\text{H-NMR}$  and  $^{13}\text{C-NMR}$ . The antioxidative activity was confirmed by electron donating activity, Rancimat method and thiobarbituric acid test in liposome system. RCF-11 could be further separated into three fractions. The antioxidative active compounds were purified and identified as gallic acid, butin and butein. The RCF-13 was purified and identified as sulfuretin.

Key words : *Rhus verniciflua* STOKES, gallic acid, butin, butein, sulfuretin, antioxidant

## 서 론

식품 첨가물로서의 산화방지제 개발을 위한 연구는 유지식품의 산패 억제 뿐만 아니라 최근 각종 질병 및 노화 등에 활성산소 및 과산화물이 직접적인 원인으로 작용한다는 사실이 밝혀지면서 이들 원인물질 제거에 관여하는 항산화제를 질병 억제 및 치료제로서의 용도를 확인하려는 연구가 많이 이루어지고 있다. 지금까지 개발되어 사용되고 있는 항산화제로는 tert-butylhydroxytoluene(BHT), tert-butylhydroxyanisol(BHA) 등과 같은 합성 항산화제, tocopherol류, carotenoid, flavonoid, tannin 등과 같은 일부 천연 항산화제가 이용되고 있거나, 이용될 수 있는 가능성이 있는 실정이다. 그런데 이들 항산화제는 독성, 낮은 활성 및 용도의 한계성<sup>(1)</sup> 등의 여러가지 문제점을 가지고 있어 사용에 제한을 받고 있다. 따라서 보다 안전<sup>(2)</sup>하면서도 강한 항산화활성을 가진 물질을 천연물<sup>(3-8)</sup> 또는 미생물 대사산물<sup>(9)</sup>로부터 탐색하려는 연구가 현재 활발히 수행되고 있다. 또한 생약재 및 식용 식물로부터 항

산화효과 뿐만 아니라 천연 항균성 물질<sup>(10)</sup>, 항암물질<sup>(11)</sup>을 개발하기 위한 연구도 활발히 진행되고 있다.

본 실험에서는 예로부터 식용으로 이용되어 온 각종 식물과 질병치료의 목적으로 사용되어온 한약재를 에탄올로 추출하여 이들의 항산화 활성을 검색하였다. 예비 검색결과 항산화활성이 비교적 우수한 것으로 확인된 웃나무 수피 추출물에 대하여 용매분획, silica gel column chromatography, thin layer chromatography 등을 통하여 활성물질을 분리, 활성을 재확인하였고, 분리된 이들 물질에 대하여 Mass spectrometer 및 NMR 등의 각 자료를 바탕으로 활성 원인물질의 구조를 동정하였다.

웃나무과(*Anacardiaceae*)에 속하는 웃나무(*Rhus verniciflua* STOKES)는 중국으로부터 도입된 낙엽활엽 소교목으로 웃나무의 수액을 웃이라 하여 도료 및 공업용으로 사용하고 한방에서는 구충, 복통, 통경, 변비 등에 약재로 사용한다<sup>(12)</sup>. 웃나무의 화학성분은 수피의 물 추출물에서 fisetin, fustin이 알려져 있고, gum 추출물에서 분리한 urushiol은 독성을 갖는데 토끼의 혈압을 낮추고 사람의 피부에 patch-test에서 양성반응을 일으킨다고 알려져 있다<sup>(13)</sup>. 이와같이 여러가지 효능과 함께 민간에서도 널리 식용하고 있는 웃나무 추출물을

Corresponding author :Dong-Hwa Shin, Department of Food Science and Technology, Chonbuk National University, Dukjindong, Chonju, Chonbuk 561-756, Korea

대상으로 항산화활성을 갖는 물질을 분리, 동정하고 항산화활성을 확인함으로써 새로운 항산화제로서 사용할 수 있는 가능성을 제시하고자 하였다.

### 재료 및 방법

#### 재료

본 실험에 사용된 웃나무는 전주 소재 한약방에서 건조된 것을 구입, 분쇄하여 실험재료로 사용하였다. 항산화 실험에 사용한 유지는 항산화제가 첨가되지 않은 팜유와 돈지를 (주)농심에서, 대두유는 시판품(동방유량)을 구입, 냉동(-75°C) 보관하며 사용하였다.

#### 사용기기

Rancimat 679(METHROHM AG, CH-9100 Heris, Switzerland)를 이용하여 유지의 유도기간을 측정하였고, 순수 분리된 물질의 구조동정을 위하여 Electron Impact/Mass (ZEOL JMS-AX505WA, Japan), <sup>1</sup>H-NMR(400 MHz), <sup>13</sup>C-NMR(100 MHz) (ZEOL JNM-LA400, Japan)을 사용하였다.

#### 항산화 활성 물질의 분리

항산화 활성 물질은 전보<sup>(14)</sup>와 같이 분리하였다. 즉 웃나무 RCF-11 분획물(190 mg)을 아세틸화<sup>(15)</sup>한 후, preparative thin layer chromatography한 후 세 개의 fraction으로 분리하였다. 분리한 아세틸화물은 메탄올(MeOH)에 녹이고 KOH 수용액을 가하여 실온에서 탈아세틸화하여 활성 검정에 사용하였다. RCF-13(80 mg)은 헥산 : 에틸아세테이트 : 메탄올 (8 : 4 : 1, v/v/v)로 silica gel column chromatography를 이용하여 분리하였다.

#### Rancimat을 이용한 유도기간 측정

각 분리물의 항산화 정도는 전보<sup>(14)</sup>와 같이 Rancimat을 사용하여 측정하였다.

#### 1,1-diphenyl-2-picryl hydrazyl(DPPH)를 이용한 전자공여능 측정

DPPH에 대한 전자공여능(electron donating ability, EDA)<sup>(16)</sup>은 각 시료 0.2 mL에 10<sup>-4</sup>M DPPH를 2.8 mL 가하고 10초간 진탕, 10분 방치 후 흡광도를 측정하였다. EDA는 시료첨가구와 무첨가구의 흡광도차를 구하여 다음과 같이 백분율로 표시하였다.

$$\frac{\text{(Absorbance of no addition samples - Absorbance of addition samples)}}{\text{(Absorbance of no addition samples)}} \times 100$$

#### Liposome상에서의 thiobarbituric acid(TBA)값 측정

유지는 실제 식품에서 liposome 상으로 존재 할 수 있으므로 liposome 상에서의 항산화 효과는 상당한 의미가 있다. Lecithin(100 mg)에 클로로포름 2 mL를 가하여 녹인 후 감압 농축하고 10 mM potassium buffer (pH 7.4)를 10 mL 가하여 20분간 sonification(10°C)한 후 10 mM FeCl<sub>3</sub> 0.1 mL 첨가하여 liposome 상(0.5~1.5 μm)을 만들고 제조한 liposome상에 웃나무 분리물 RCF-11-1, RCF-11-2, RCF-11-3 및 RCF-13-1을 적용하였다<sup>(17,18)</sup>. 이 liposome에 각 분리물을 상에 대해 각각 2 ppm, 20 ppm 농도로 첨가하고, δ-tocopherol를 함께 첨가하여 상승효과도 시험하였다. thiobarbituric acid (TBA)는 37°C에서, 2시간 처리 후 측정하였다<sup>(19)</sup>. 즉, liposome 상을 screw cap tube에 2 mL를 취하고 BHT 0.01 mL, TBA 시약 2 mL, trichloro acetic acid 0.2 mL 가하여 20분간 끓는 수욕상에서 반응시키고 냉수로 냉각한 다음 532 nm에서 흡광도를 측정하여 TBA가로 하였다.

$$\text{지질과산화 억제능(\%)} = \frac{(A_c - A_s)}{(A_c - A_b)} \times 100$$

A<sub>c</sub>: 시료 첨가하지 않은 대조구의 흡광도

A<sub>s</sub>: 시료를 첨가한 반응구의 흡광도

A<sub>b</sub>: 시료, FeCl<sub>3</sub>를 첨가하지 않은 공시료의 흡광도

### 결과 및 고찰

웃나무 CHCl<sub>3</sub> 분획물로부터 분리한 RCF-11, RCF-13획분의 항산화 효과

웃나무 에탄올 추출물로부터 용매분획하여 항산화 활성이 가장 우수한 클로로포름 분획물을 페놀성 화합물을 중심으로 분리하여 항산화 활성이 우수한 유리 페놀산성 성분을 분리하였으며, 이를 silica gel column chromatography 실시하여 항산화 활성이 우수한 RCF-11(190 mg)를 분리하였다. RCF-11을 아세틸화 시켜서 다시 thin layer chromatography하여 노란색의 RCF-11-1(10.6 mg), RCF-11-2(36.5 mg) 및 RCF-11-3(13.5 mg)을 얻었다. RCF-13은 헥산 : 에틸아세테이트 : 메탄올(8 : 4 : 1, v/v/v)에서 silica gel column

**Fig. 1. Thin layer chromatogram of active compounds (RCF-11, RCF-13) isolated from  $\text{CHCl}_3$  fraction of *Rhus verniciflua* STOKES.**

<sup>1)</sup>Standard, Free phenolic acid fraction of *Rhus verniciflua* STOKES. A :  $\text{CHCl}_3$  : MeOH :  $\text{H}_2\text{O}$ (20 : 4 : 1, v/v/v) B : Hexane: EtOAc :  $\text{H}_2\text{O}$ (8 : 4 : 1, v/v/v)

**Table 1. Electron donating ability(EDA) of subfractions (RCF-11-1~RCF-11-3, RCF-13-1) isolated from  $\text{CHCl}_3$  fraction of *Rhus verniciflua* STOKES**

Fraction	EDA (%) <sup>1)</sup>
	200 ppm <sup>2)</sup>
RCF-11-1	10.51
RCF-11-2	54.62
RCF-11-3	74.11
RCF-13-1	26.32
$\delta$ -tocopherol	75.48
BHT	45.19
BHA	73.47

<sup>1)</sup>Electron donating ability: (Abs. of no addition samples-Abs. of addition samples)/(Abs. of no addition samples)  $\times 100$

<sup>2)</sup>Concentration of each fraction

chromatography하여 노란색을 띄는 RCF-13-1(55.6 mg)을 얻었다. TLC를 통해 단일 spot로 확인된 4개의 분리물은 Fig. 1과 같다. 각 분리물들에 대한 항산화 활성을 전자공여능을 측정하여 비교한 결과는 Table 1과 같다. RCF-11로부터 분리한 RCF-11-1, RCF-11-2, RCF-11-3과 RCF-13으로부터 분리한 RCF-13-1을 각각 200 ppm 씩 DPPH 용액에 첨가한 후 전자공여능을 측정하여 항산화 활성을 비교한 결과 RCF-11-3이 74.1%로 가장 강한 활성을 나타내었고, RCF-11-2는 54.62%를 나타내어 같은 농도의 BHT(45.19%)보다는 높은 전자공여능을 보였으며, BHA(73.47%),  $\delta$ -tocopherol(75.48%)과는 비슷한 전자공여능을 보였다. 이는 옷나무 분획물들에 전자를 공여하는 능력이 강한 물질이 존재한다는 것을 보여준다. DPPH를 이용하여 측정하는 방법은 간단하나 전자공여능만을 가지고 항산화 활성을 측정하는 것은 변별력이 낮으므로 Rancimat을

**Fig. 2. Antioxidative activity of fraction RCF-11-1~RCF-11-3 and RCF-13-1 isolated from  $\text{CHCl}_3$  fraction of *Rhus verniciflua* STOKES by Rancimat method.**

<sup>1)</sup>AI(antioxidant index) was expressed as induction period of oil containing each fraction/induction period of natural oil. Induction period of oil was determined by Rancimat method at 120°C, 20 L (air)/1 hr

사용하여 각 분획물들의 유도기간을 측정한 결과는 Fig. 2와 같다. 돈지에서 RCF-11(200 ppm)획분의 AI(antioxidant index)는 5.57로 같은 농도에서 RCF-11-1, RCF-11-2 및 RCF-11-3획분은 각각 1.17, 1.84, 2.68로 소분획으로 분리하기 전의 Antioxidant Index(AI)와 비교해보면 분리 후에 항산화활성이 감소하였다. 이와같은 결과는 식물성유인 팜유, 콩기름에서도 마찬가지이었다. 이는 세 물질이 함께 존재할 때 상승효과로 인하여 그 활성이 높다고 할 수 있다.

#### Liposome 상에서의 옷나무 획분들의 항산화효과

Huang등<sup>18)</sup>에 의하면 지질상의 물리적인 상태는 항산화제의 분산에 영향을 미치고 항산화제의 작용에 유의적으로 영향을 미치며, linoleic acid는 극성에 따른 항산화제와 농도에 영향을 받는 수용성 micelle 안에서 독특한 물리적성질을 가지기 때문에 식품항산화제를 측정하는데 적당한 기질이 아니라고 하였다. 따라서 불포화 triglyceride와 인지질이 지질식품계에서 항산화 활성을 측정하는데 적당한 기질이라고 하였다. 이에 본 실험에서는 옷나무 에탄올 추출물에서 분리한 소획분 RCF-11-1, RCF-11-2, RCF-11-3 그리고 RCF-13-1을 liposome상에 적용, thiobarbituric acid 함량을 측정하여 기질에 따른 옷나무 분획물들의 항산화 활성을 측정하고자 하였다. 인지질을 이용하여 제조된 liposome상에 분리물들을 적용하여 항산화 활성을 측

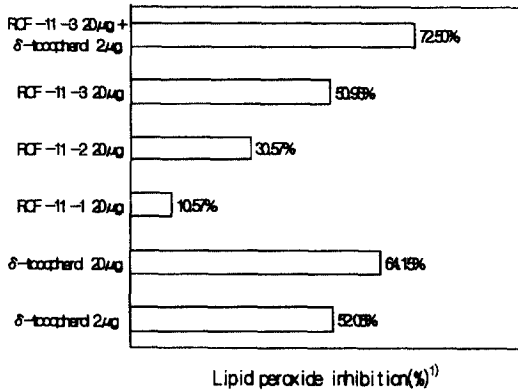


Fig. 3. Inhibition of lipid oxidation in the liposome system by fraction RCF-11-1-RCF-11-3 and RCF-13-1 isolated from CHCl<sub>3</sub> fraction of *Rhus verniciflua* STOKES.

<sup>1)</sup>(Abs. of no addition samples-Abs. of addition samples)/(Abs. of no addition samples-Abs. of no addition samples and FeCl<sub>3</sub>)×100

정하였으며, δ-tocopherol과의 상승효과를 측정한 결과는 Fig. 3과 같다. Liposome상에 대해 200 ppm의 분획물을 처리하여 lipid peroxide inhibition (%)를 측정한 결과 전자공여능이나 유도기간의 결과와 같이 옻나무 분획물 중 RCF-11-3이 유지의 산패 지연효과가 가장 높았다. 그러나 δ-tocopherol(20 ppm)보다는 낮은 산패 지연 효과를 보였다.

옻나무 CHCl<sub>3</sub> 분획물로부터 얻은 RCF-11-1 화분의 구조 결정

옻나무 에탄올 추출물로부터 분리된 RCF-11-1은 TLC에서 황산 발색시 연한 갈색을 나타내고 장파장 자외선하에서 연두색 형광색을 나타내었다. <sup>1</sup>H-NMR(Fig. 5, 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)로부터 3개의 OH기가 -OAc로 치환된 것으로 δ2.31, 2.30, 2.30(3H, s)을 알 수 있었고 δ4.37(2H, q, J=7.20 Hz)로부터 methyl기를 이웃한 oxy methylene을, δ1.37(3H, t, J=7.20 Hz)로부터 말단 -CH<sub>3</sub>의 존재가 관찰되어 ethoxy기의 존재가 확인되었다. 또한 δ7.80(1H, s)에서 benzene 탄소의 존재가 확인되었다. <sup>13</sup>C-NMR(Fig. 5, 100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)에서 δ122-143 ppm에서 benzene고리의 존재를 확인하고 164 ppm에서 carboxyl기의 signal을 관찰할 수 있었다. 또한 Fig. 4에서 보는바와 같이 EI-MS fragment pattern (m/z, 198, 170)으로부터 gallic acid<sup>(20)</sup>의 -H가 -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>로 치환된 것을 확인할 수 있었다. 이것은 메탄올로 옻나무를 추출한 후, 용매분획하고 TLC로 확인하였을 때 TLC상에서 동일한 spot이 관찰되지 않은 사

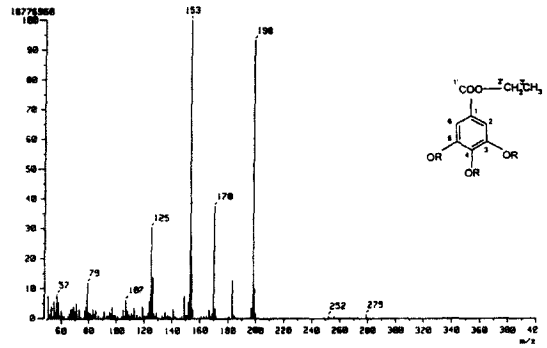


Fig. 4. EI/MS spectrum of RCF-11-1 isolated from CHCl<sub>3</sub> fraction of *Rhus verniciflua* STOKES.

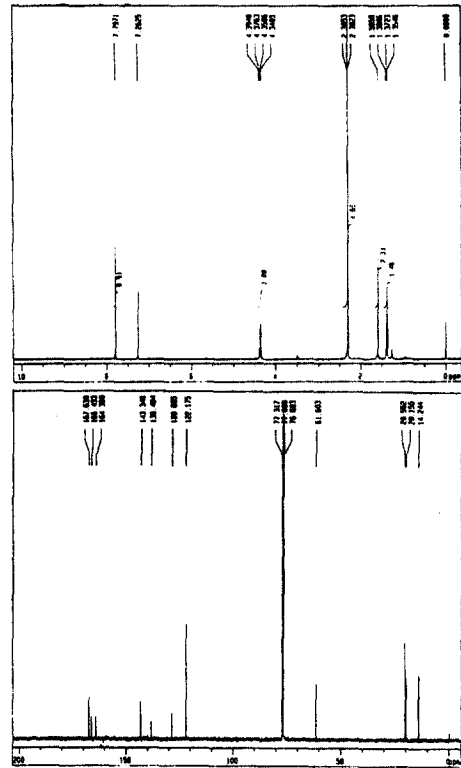


Fig. 5. <sup>1</sup>H-NMR and <sup>13</sup>C-NMR spectra of RCF-11-1 isolated from CHCl<sub>3</sub> fraction of *Rhus verniciflua* STOKES.

실로부터, 에탄올로 추출시에 추출용매에 의해 에틸기가 carboxyl기에 도입되어 나타난 것으로 확인하였다. M/z, 153에서 -OH기의 peak를, m/z 125에서 -CO의 peak를 관찰할 수 있었다. 이상의 결과로부터 옻나무에 존재하는 항산화활성 물질인 RCF-11-1은 gallic acid, 즉 3, 4, 5-trihydroxybenzoic acid 로 확인되었다.

**Table 2.**  $^1\text{H-NMR}$  and  $^{13}\text{C-NMR}$  data of RCF-11-2 and RCF-11-3 isolated from  $\text{CHCl}_3$  fraction of *Rhus verniciflua* STOKES.(400 and 100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

No.	RCF-11-2		No.	RCF-11-3	
	$\delta_c$	$\delta_H$		$\delta_c$	$\delta_H$
2	190.28	5.49, dd, $J=3.1, 13.2$ Hz	1'	29.46	
3	78.90	3.03, dd, $J=16.8, 13.2$ Hz 2.91, dd, $J=3.1, 16.8$ Hz	2'	149.63	
4	44.08		3'	117.14	7.01, d, $J=2.2$ Hz
5	128.56	7.95, d, $J=8.8$ Hz	4'	153.47	
6	115.90	7.26, d, $J=8.8$ Hz	5'	122.96	7.13, dd, $J=2.2, 8.6$ Hz
7	156.66		6'	130.74	7.72, d, $J=8.6$ Hz
8	111.15	7.79, s	$\alpha$	119.21	7.10, d, $J=16.1$ Hz
8a	162.11		$\beta$	143.30	7.53, d, $J=16.1$ Hz
4a	118.75		$\beta'$	190.02	
1'	137.22		1	133.31	
2'	121.37	7.33, d, $J=2.1$ Hz	2	125.92	7.42, d, $J=2.1$ Hz
3'	142.34		3	142.55	
4'	143.34		4	143.87	
5'	122.18	6.83, d, $J=8.4$ Hz	5	124.07	7.24, d, $J=8.4$ Hz
6'	24.15	6.81, dd, $J=2.1, 8.4$ Hz	6	126.79	7.45, dd, $J=2.1, 8.4$ Hz
acetyl	168.51, 168.12 167.89, 20.64 20.62, 20.57	2.32(3H,s) 2.31(3H,s) 2.30(3H,s)	acetyl	170.14, 169.25, 169.13, 169.10, 21.13 20.95, 20.64, 20.61	2.335(3H,s) 2.325(3H,s) 2.315(3H,s) 2.245(3H,s)

오틀나무  $\text{CHCl}_3$  분획물로부터 얻은 RCF-11-2 획분의 구조결정

오틀나무로부터 분리된 RCF-11-2는 황산발색시 붉은색을 나타냈으며, 갈색형광을 보였다.  $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )에서 7.95(1H, d,  $J=8.8$  Hz), 7.33(1H, d,  $J=3.1$  Hz), 7.26(1H, d,  $J=8.8$  Hz), 6.83(1H, d,  $J=8.4$  Hz), 6.81(1H, dd,  $J=2.1, 8.4$  Hz) 부위에 *m,p*-3치환 benzene 고리의 존재를 관찰할 수 있었고, 5.49(1H, dd,  $J=3.1, 13.2$  Hz)에서 cyclohexane의 존재를 확인할 수 있었다.  $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )로부터 190.28 ppm에서 cyclohexanone의 peak를 관찰할 수 있었고 156.66 ppm, 142.36 ppm, 143.34 ppm에서 산소결합한 benzene 탄소의 존재를 확인할 수 있었다. 이상의 결과를 문헌<sup>(21)</sup>과 비교하여 3', 4', 7-trihydroxyflavanone (butin)으로 동정하였다.

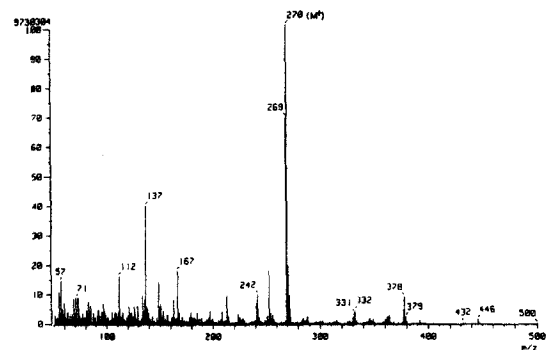
오틀나무  $\text{CHCl}_3$  분획물로부터 얻은 RCF-11-3 획분의 구조결정

오틀나무에서 분리한 RCF-11-3은 황산 발색시 황색을 나타내었고 노란형광을 나타내었다.  $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )에서 7.10(1H, d,  $J=16.1$  Hz), 7.53(1H, d,  $J=16.1$  Hz)로부터 *trans* 배치를 가진  $\alpha,\beta$ -불포화 케톤의 peak를 관찰할 수 있었으며, 7.01(1H, d,  $J=2.2$  Hz), 7.53(1H, dd,  $J=2.2, 8.6$  Hz), 7.72(1H, d,  $J=8.6$  Hz), 7.42(1H, d,  $J=2.1$  Hz), 7.24(1H, d,  $J=8.4$  Hz), 7.45

(1H, dd,  $J=2.1, 8.4$  Hz)에서 *m,p*-3치환 benzene 구조가 2개 존재함을 알 수 있었다.  $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )에서 190.02 ppm부위에  $-\text{C}=\text{O}$ 의 존재를 관찰할 수 있었다. 또한 Fig. 6과 같이 EI-MS fragment pattern  $m/z$ , 269으로 부터 benzy 위치에서 tropylium ion의 peak를 관찰하였고  $m/z$ , 71에서  $-\text{O}-\text{CH}_3$ 의 peak를 관찰할 수 있었다. 이상의 결과를 문헌<sup>(21-23)</sup>과 비교하여 2,4,3,4-tetrahydroxychalcone(butein)으로 동정하였다.

오틀나무  $\text{CHCl}_3$  분획물로부터 얻은 RCF-13-1 획분의 구조결정

오틀나무로부터 분리한 RCF-13-1은 황산 발색시 황색



**Fig. 6.** EI/MS spectrum of RCF-11-3 isolated from  $\text{CHCl}_3$  fraction of *Rhus verniciflua* STOKES.

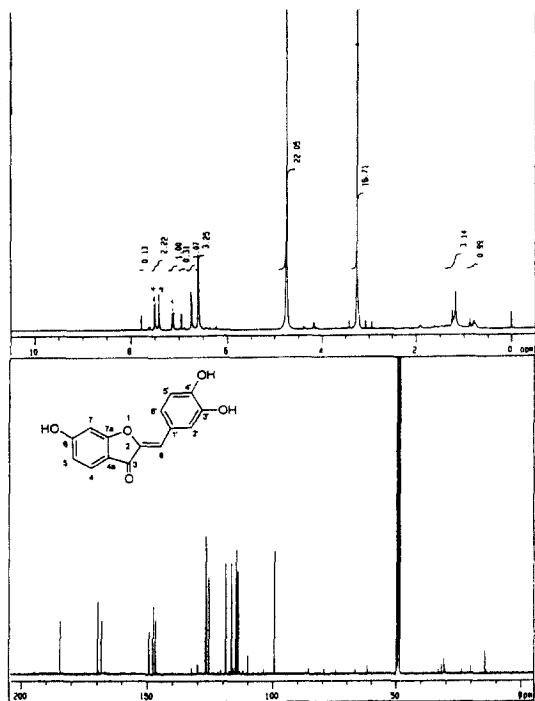


Fig. 7. <sup>1</sup>H-NMR and <sup>13</sup>C-NMR spectra of RCF-13-1 isolated from CHCl<sub>3</sub> fraction of *Rhus verniciflua* STOKES. (400 and 100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

을 띠는 붉은색을 나타내었으며, 장파장의 자외선하에서 노란형광을 나타내었다. Fig. 7의 <sup>1</sup>H-NMR(400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)에서 7.50(1H, d, J=8.3 Hz), 7.13(1H, dd, J=8.3, 2.0 Hz), 7.41(1H, d, J=2.0 Hz), 6.59(1H, d, J=8.3 Hz), 6.74(1H, d, J=8.3 Hz)부위에 benzene고리가 존재함을 확인하였으며, <sup>13</sup>C-NMR(100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)에서 184.49 ppm에서 ketone의 peak를 168.19 ppm, 149.36 ppm, 146.69 ppm, 147.68 ppm부위에 산소와 결합한 benzene 탄소 signal을 관찰하였다. 또한 Fig. 7과 같이 EI-MS fragment pattern에서 m/z, 270, 253으로부터 -OH기의 peak, m/z, 242에서 -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>를 m/z, 213에서 -C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>C=O를 m/z, 91에서 C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>+peak를 관찰할 수 있었다. 이상의 결과를 문헌<sup>(24)</sup>과 비교하여 3,4,6-trihydroxyaurone(sulfuretin)으로 동정하였다.

### 요 약

진철(*Rhus verniciflua* STOKES)은 웃나무과(*Anacardiaceae*)에 속하는 웃나무(*Rhus verniciflua* STOKES)의 수액으로 한방에서는 구충, 복통, 통경, 변비의 목적으로 사용되어 왔다. 웃나무 75% 에탄올 추출물의 클로

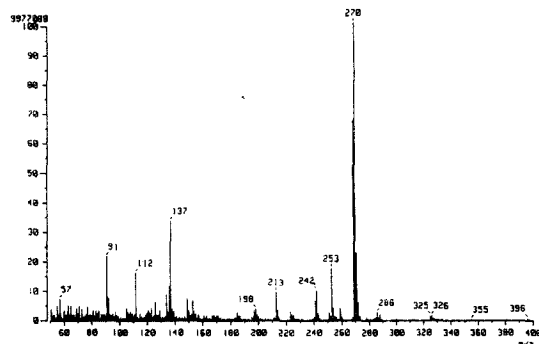


Fig. 8. EI/MS spectrum of RCF-13-1 isolated from CHCl<sub>3</sub> fraction of *Rhus verniciflua* STOKES.

로포름 분획물을 phenolic 성분을 중심으로 분리하여 항산화 활성이 우수한 free phenolic acid 성분(RCF)을 가지고 silica gel column chromatography를 실시하여 RCF-11, RCF-13로 이름 붙이고, 분리된 획분은 Rancimat method에서 다른 획분보다 강한 항산화활성을 보였다. RCF-11은 다시 3개의 물질로, RCF-13은 1개의 물질로 분리되었다. 소분획으로 분리된 물질들은 전자공여능, Rancimat을 통한 유도기간의 측정과 liposome상에서의 TBA test를 통해 항산화 활성을 측정하였다. RCF-13-1은 74.1%로 가장 강한 활성을 나타내었고, RCF-11-2는 54.62%를 나타내어 같은 농도의 BHT(45.19%) 보다는 높은 전자공여능을 보였으며, BHA(73.47%), δ-tocopherol(75.48%)과는 비슷한 전자공여능을 보였다. Rancimat test에서도 돈지를 기질로 하였을 때 RCF-11-1, RCF-11-2, RCF-11-3, RCF-13-1획분의 AI는 같은 농도에서 각각 1.17, 1.84, 2.68, 1.54로 RCF-11-3의 유도기간이 가장 길었다. Liposome상에 적용하였을 때도 RCF-11-3의 lipid peroxide inhibition(%)이 전자공여능과 유도기간의 결과와 같이 유지의 산패 지연 효과가 가장 우수하였다. 이 물질들은 mass 및 <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR 통해 각각 gallic acid, butin, butein, sulfuretin으로 확인되었다.

### 문 헌

- Hudson, B.J. F. Food Antioxidants. pp. 253-307, Elsevier Applied Science, New York, USA, (1990)
- Hahn, T.S., King, D.L. and Min, D.B. Food antioxidants. Foods Biotech. 2: 1-18 (1993)
- Choi, U., Shin, D.H., Chang, Y.S. and Shin, J.I. Screening of natural antioxidant from plant and their antioxidative effect. Korean J. Food Sci. Technol. 24: 142-148 (1992)
- Chipault, J.P., Mizuno, G.R., Hawkins, J.M. and Lund-

- berg, W.O. The antioxidant properties of natural spices. Food Res. 17: p. 46 (1952)
5. Miyake, T. and Shibamoto, T. Antioxidative activities of natural compounds found in plants. J. Agric. Food Chem. 45: 1819-1822 (1997)
  6. Shahi, F. and Amarowicz, R. Antioxidant activity of protein hydrolyzates from aquatic species. J. Am. Oil Chem. Soc. 73: 1197-1199 (1996)
  7. Kasuga, A., Aoyagi, Y. and Sugahara, T. Antioxidant activity of edible plant. Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi. 35: p.828 (1988)
  8. Kim, S.Y., Kim J.H., Kim, S.K., Oh M.J. and Jung M.Y. Antioxidant activities of selected oriental herb extracts. J. Am. Oil Chem. Soc. 71: 633-640 (1994)
  9. Yen, G.C. and Lee, C.A. Antioxidant activity of extracts from mold. J. Food Protect. 59: 1327-1330 (1996)
  10. Han, D.C. and Kyung, K.H. Antimicrobial activity of autoclaved cabbage juice(in Korean). Kor. J. Food Sci. Technol. 27: 74-79 (1995)
  11. Paek, J.D., Lee, Y.H., Baek, N.I., Kim, S.I. and Ahn, B.Z. Isolation of antitumor agent from the heartwood of *Dalbergia odorifera*. Kor. J. Pharmacol. 26: 323-326 (1995)
  12. Shin, M.K. Limsangbonchohak. p.460-461. Nam-San Dang, Seoul, Korea (1986)
  13. Chae, Y.B., Kim, W.J., Ji, O.P., Ahn, M.J. and No, Y.J. Comprehensive Korean useful plants resources. pp.52-55. Korean Research Institute of Chemical Technology, Seoul, Korea (1988)
  14. Kim, I.W., Shin, D.H. and Choi, U. Isolation of antioxidative components from the bark of *Rhus verniciflua* STOKES screened from some Chinese medicinal plants(in Korean). Kor. J. Food Sci. Technol. 31: 855-863 (1999)
  15. Kim, I.W. Isolation and identification of antioxidative components from ethanol of *Rhus verniciflua* STOKES and application to different to different oil system. M.S. thesis, Chonbuk National Univ. of Chon-Ju, Chonbuk, Korea, (1999)
  16. Blois, M.S. Antioxidant determinations by the use of a stable free radical, Nature, 181: 1199 (1958)
  17. Yi, O.S., Meyer, A.S. and Frakel, E.N. Antioxidant activity of grape extracts in a lecithin liposome system. J. Am. Oil Chem. Soc. 74: 1301-1307 (1997)
  18. Huang, S.W., Hopia, A., Schwarz, K., Frankel, E.N. and German, J.B. Antioxidant activity of  $\alpha$ -tocopherol and trolox in different lipid substrates: Bulk oil vs oil-in-water emulsions. J. Agric. Food Chem. 44: 444-452 (1996)
  19. Kosugi, H., Kojima, T. and Kikugawa, K. Characteristics of the thiobarbituric acid reactivity of oxidized fats and oils. J. Am. Oil Chem. Soc. 68: 51-55 (1991)
  20. Gupta, S.R., Rarindranath B. and Seshadri, T.R. The glucosides of *Butea monosperama*. Phytochemistry 9: 2231-2235 (1970)
  21. Adrian, P.N.B., Edward, V.B. and David, D.R. O-dibenzo- $\alpha$ -pyrones from *umtiza listerana*. Phytochemistry 22: 2813-2817 (1983)
  22. Almeida, M.E.L and Gottlieb, O.R. Iso-and n-flavonoids from *Dalbergia inundata*. Phytochemistry 13: 751-752 (1974)
  23. Yang, E.B., Zhang, K., Cheng, L.Y. and Mack, P. Butein, a specific protein tyrosine kinase inhibitor. Biochemical and Biophysical Research Communications 245:435-438 (1998)
  24. Nicholls, K.W. and Bohm, B.A. Flavonoids and affinities of *Coreopsis bioelvh*. Phytochemistry 18: 1076 (1979)

---

(1999년 3월 12일 접수)