

# Spectroscopic Study on the Anti-oxidant Properties of Flavonoid Galangin

Hyoung-Ryun Park<sup>1</sup>, Chul-Ho Park<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemistry, Chonnam National University, Gwangju, Korea

<sup>2</sup>Department of Cosmetology Science, Nambu University, Gwangju, Korea

\*Corresponding author: Chul-Ho Park,  
Department of Cosmetology Science, Nambu  
University, 23 Chumdanjungang-ro, Gwangsan-  
gu, Gwangju 62271, Korea  
Tel.: +82 62 970 0140  
Fax: +82 62 970 0140  
Email: chpark@nambu.ac.krr

Received May 7, 2017

Revised August 2, 2017

Accepted August 16, 2017

Published December 30, 2017



## Abstract

**Purpose:** The properties of the flavonoid galangin were investigated via ultraviolet-visible (UV-Vis) spectroscopy to obtain further insights into its anti-oxidant behavior. **Methods:** A UV-Vis spectrophotometer was employed to obtain the absorption spectra of galangin. To clarify the oxidation process of galangin, its spectroscopic behavior was examined not only in different media, such as aerated and deaerated water, but also at different pH values of solution. **Results:** After the addition of galangin to water, the UV-Vis absorption spectra of the solution changed over time. In addition, the UV-Vis absorption spectra of galangin changed not only in an aerated neutral solution but also in a deaerated basic galangin solution, indicating the occurrence of oxidation. With an increase in the pH values of the solution, the oxidation rate of galangin increased. Spectral changes were not observed for the deaerated acidic solution. **Conclusion:** The UV-Vis spectroscopy results indicated that galangin is more stable in an acidic aqueous solution than in a basic solution. The reactive oxygen species (ROS) can react with both galangin as well as normal skin cells in a human body as a result of competition. The acidic form of flavonoid is acceptable when flavonoid compounds are used as skin-care products.

**Keywords:** Antioxidant, Flavonoid, Galangin, Absorption spectrum, Ultraviolet-visible spectrophotometer

## Introduction

아름다운 피부를 갖고자 하는 인간의 욕구는 인류의 역사가 시작되면서부터 오랫동안 지속된 주요 관심사 중의 하나였다. 특히 산업사회의 발전과 보건의료기술의 발달은 인간의 수명을 지속적으로 연장시켜 왔고, 그와 더불어 아름다움을 추구하려는 인간본연의 욕망도 증가하게 되었다. 이러한 욕구를 충족시키기 위하여 다양한 화장품이 개발되었고, 사람의 성장과 함께 수반되는 피부의 노화 또한 절대로 피할 수 없기에 피부의 노화를 억제하고 감출 수 있는 다양한 방법을 발견하기 위해 노력해 왔다.

피부노화는 빛과 주로 관련되어 있는데, 빛의 직접적인 흡수에 의하여 피부세포가 손상되고 파괴된다. 태양에서 발생하는 수많은 에너지를 가지고 있는 빛들이 지구에 도달하는 스펙트럼의 측정은 1978년 미국 나사(National Aeronautics

and Space Administration, NASA)에서 처음 발표하였는데, 지구의 오존층에 존재하고 있는 오존과 대기중의 산소에 의해 강한 에너지를 가지고 있는 빛들은 차단되고, ultraviolet A (UV-A) 영역에 해당하는 대략 315 nm 이상의 파장을 갖는 빛들만이 지구의 표면에 도달한다고 알려져 있다(Willson & Mordvinov, 2003). 하지만 환경오염 증가에 따른 오존층의 붕괴로 인하여, 지구의 표면에 도달하는 빛의 세기 또한 점점 더 증가하고 있으며, 이에 따라 인간의 피부 손상도 촉진되고 있다.

생명체 내의 에너지를 생산하기 위하여 꼭 필요로 하는 산소는 호흡과정을 통해 인체 내에 공급되고, 여러 가지 대사 과정이나 또는 광화학 반응을 통해서 일항 상태의 산소분자(singlet oxygen)나 OH라디칼(Page *et al.*, 2011; Yin *et al.*, 2016), 과산화물(An *et al.*, 2015; Kim *et al.*, 2015), O<sub>2</sub><sup>-</sup>이온(Ferrari *et al.*, 2013)과 같이 화학 반응성이 큰 활

성산소종(reactive oxygen species, ROS)이 생성된다고 알려져 있다. 생성된 활성산소들은 산화력이 아주 강한 불안정한 화학종으로서 생체조직을 공격하게 된다(Facino *et al.*, 1990). 이러한 과정을 통해 정상세포들은 세포막, DNA, 그 이외 기타 다른 세포 구조가 손상되고, 손상의 범위에 따라 세포가 변질되거나 기능을 잃게 된다(Caturla *et al.*, 2003). 피부의 정상적인 세포 역시 인체내의 대사과정에서 생성된 활성산소의 공격을 받아 피부세포의 손상을 초래하여 피부노화를 가져오게 된다(Beckman & Ames, 1998). 따라서, 피부노화를 방지하고 아름다운 피부를 유지하기 위해서는 직접적인 빛의 흡수를 줄이는 것과 인체 내의 대사과정에서 발생하는 활성산소들로부터 피부 세포를 보호하는 것이 필요하다.

활성산소들로부터 피부를 보호하기 위한 방법으로 식물이나 식품에서 추출한 친환경적인 물질들을 이용한 연구가 진행되어 왔는데(Bergman *et al.*, 2003; Hong, 2009; Sim *et al.*, 2007), 이러한 물질들은 대부분 분자 내에 여러 개의 알코올(-OH)기를 가지고 있는 폴리페놀 화합물들로서 생리활성작용을 하여 생체의 기능을 조절해 준다고 알려져 있다(Cao *et al.*, 1996; Ito *et al.*, 2003; Maini *et al.*, 2012).

플라본(flavone)을 기본구조로 갖는 플라보노이드(flavonoid) 유도체들은 폴리페놀(polyphenol) 화합물 중의 하나로서, 플라본은 기본적으로 C링이라고 부르는 파이런링( $\gamma$ -pyrone ring)의 3번 탄소에 어떤 당이나 수산기가 결합하고 있으며, 2번 탄소위치에 결합하는 B링이라고 부르는 벤젠링이 어떠한 구조를 가지고 있느냐에 따라 다양한 성질을 갖는 플라보노이드 화합물들이 만들어진다(Liu *et al.*, 2009; Na *et al.*, 2002; Xiao *et al.*, 2008). 또한 케르세틴(quercetin, 3,3',4',5,7-pentahydroxyflavone; Park *et al.*, 2011)과 모린(morin, 2',3,4',5,7-pentahydroxyflavone; Osman & Makris, 2011)처럼 동일한 파이런링의 기본구조를 가지고 있지만 B링의 분자구조가 카테콜(catechol)이 결합되어 있느냐 아니면 리소시놀(resorcinol)이 결합되어 있느냐에 따라 서로 다른 플라보노이드 화합물로 분류되기도 한다. 전 세계적으로 많은 사람들이 음용하고 있는 녹차에는 플라보노이드 화합물 중 하나로서, C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>의 분자식을 가지고 있는 카테킨(catechin, 5,7,3',4'-tetrahydroxyflavan-3-ol)이 주성분으로 존재하고 있다고 알려져 있다(Ito *et al.*, 2003).

본 연구에서는 항산화 기능을 갖는다고 알려진 플라보노이드 화합물들의 항산화 특성을 분광학적 방법을 이용하여 연구함으로써 식물이나 채소, 과일 등 여러 식품에 존재하고 있는 플라보노이드 화합물들을 피부미용의 재료로 이용할 때 어떤 조건에서 더 나은 항산화 특성을 갖는가를 고찰해 보고자 한다. 이를 위하여 플라보노이드 유도체 중 하나인 갈랑인

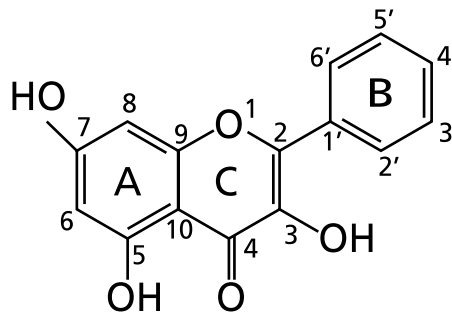


Figure 1. Molecular structure of galangin and the position numbers of its carbon atom.

(galangin, 3,5,7-trihydroxyflavone)을 모델물질로 선택하여 분광학적 특성을 여러 실험 조건에서 연구함으로써 플라보노이드 화합물들의 항산화 작용에 대한 기초적인 지식을 습득하고자 한다.

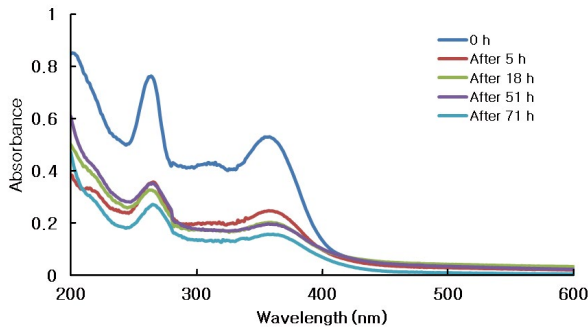
갈랑인은 플라보노이드 화합물 중에서 가장 간단한 화합물로서, 케르세틴이나 모린과는 달리 2번 탄소 위치에 결합된 벤젠링(B링)에 어떠한 알코올(-OH)기도 결합되어 있지 않는 구조를 가지고 있다(Figure 1). 따라서 갈랑인의 분광학적 특성에 대한 연구는 다른 플라보노이드 화합물에 대한 연구보다 더 쉽게 진행할 수 있어 생체 내에서 일어나는 플라보노이드의 항산화 작용에 대한 기초적인 반응 메커니즘에 대한 정보도 비교적 용이하게 얻을 수 있다. 이러한 연구 결과를 통해 천연물질 등에서 추출한 플라보노이드 화합물들을 이용한 피부미용제의 개발과 노화방지를 위한 제품의 개발에 활용될 수 있을 것으로 판단된다.

## Methods

### 1. 재료 및 기기

갈랑인과 메탄올은 99% 순도의 제품을 구입하였으며(Sigma-Aldrich, USA), 완충용액 및 기타 실험에 사용한 다른 액체 시약들은 1급 시약으로 구입하여 사용하였다(Duksan Pure Chemicals, Korea). 수산화나트륨(sodium hydroxide, NaOH)나 염화암모늄(ammonium chloride, NH<sub>4</sub>Cl)과 같은 고체 시약들은 98% 이상의 순도로 구입하였으며(Junsei Chemical, Japan), 아르곤(Ar) 기체는 99.999%의 순도를 갖는 pure analysis 등급의 고순도 기체(Deokyang, Korea)를 구입하여 실험하였다.

자외선 흡수스펙트럼은 UV-Vis spectrophotometer(Uvikon model 943; Kontron, Italy)를 이용하여 측정하였



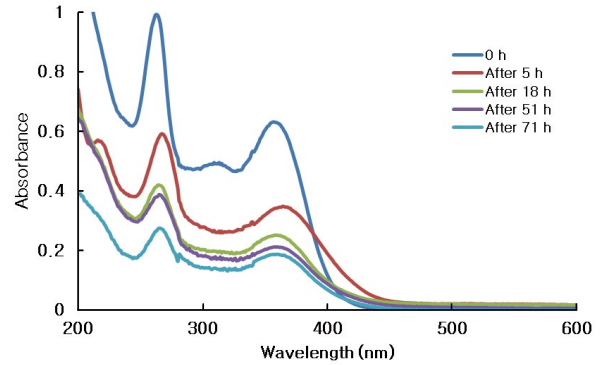
**Figure 2. UV-Vis absorption spectra of galangin in neat water at various storage times.**

The UV-Vis absorption spectra of galangin (48 mM) in neat water revealed two strong absorption maximum peaks at 261 and 351 nm and a weak absorption peak at 306 nm. The absorption spectra of galangin changed with time when the aerated aqueous galangin solution was stored. The two strong absorption peaks were shifted to longer wavelengths and the weak absorption peak at 306 nm disappeared. This indicated that the oxygen dissolved in the water affects the molecular structure of galangin. UV-Vis, ultraviolet-visible.

다. 실험에 이용된 물은 1차 증류수를 Barnstead Nanopure II Deionization Systems (Barnstead Lab Water Products, USA)에 통과시켜 재증류한 2차 증류수를 사용하였다. 메탄올을 증발시킨 메스플라스크의 표면에 존재하는 미량의 겔랑인 분자를 물에 용해시키기 위하여, 순수한 물을 메스플라스크에 첨가한 다음 60 rpm으로 회전하는 shaker (DS-SK mini; Dongseo Science, Korea)를 이용하여 교반하였다. 용액의 pH값은 유리복합전극이 장착된 pH meter (DMP-400; DMS, Korea)를 이용하여 결정하였다.

**2. 시료용액의 제조**

겔랑인은 3개의 OH기를 가지고 있는 플라보노이드 화합물로서 물에 대한 용해도가 낮기 때문에, 수용액 중에서의 분광학적 특성을 실험하기 위하여 메탄올을 용매로 이용하여 먼저  $1 \times 10^{-3}$  M (1 mM)의 농도를 갖는 저장용액을 제조하였다. 분광학적 특성을 조사하기 위해서는 용질 분자인 겔랑인 분자 사이의 상호작용을 줄이고 겔랑인 분자 자체에 의한 산란을 가능한 줄여야 한다. 따라서 낮은 농도의 겔랑인 수용액을 이용하여 실험해야 하기 때문에 메탄올에 용해시켜 준비한 겔랑인의 저장용액으로부터 대략  $5 \times 10^{-5}$  M (50  $\mu$ M)의 농도에 해당하는 양을 취한 다음, 고순도의 Ar 기체를 불어주어 용액 중의 메탄올을 증발시켰다. 그 후, 메탄올을 증발시킨 메스플라스크에 순수한 물을 넣어 실험에 필요한 낮은 농도의 겔랑인 수용액을 제조하였다. 산소가 제거된 겔랑인 수용액은 2차



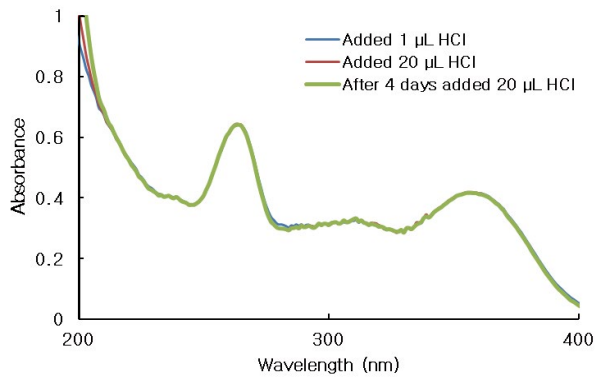
**Figure 3. UV-Vis absorption spectra of galangin in deaerated neat water at various storage times.**

The aqueous galangin (55 mM) solution was bubbled with high-purity argon to remove the oxygen dissolved in the water. Then, its UV-Vis absorption spectra were measured according to the storage times. The absorption properties of the deaerated aqueous galangin changed and they were similar to those of the aerated neutral galangin solution. This indicated that the pH values in the solution affect the molecular structure of galangin in addition to the presence of oxygen. UV-Vis, ultraviolet-visible.

증류수에 고순도의 Ar 기체를 약 90 min 동안 통과시켜 산소를 제거한 증류수를 이용하여 일정 농도의 겔랑인 수용액을 제조하였다. 산성의 겔랑인 수용액은 진한 염산(hydrochloric acid, HCl) 용액을 주사기를 이용하여 소량 첨가하여 제조하였으며, 염기성 수용액의 경우에는 암모니아수(ammonium hydroxide,  $\text{NH}_4\text{OH}$ )와  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 이 짝을 이루는 완충용액을 제조하여 여러 범위의 pH를 갖는 겔랑인 수용액을 만들어 사용하였으며 용액의 pH는 pH meter를 이용하여 결정하였다.

**3. 자외선 흡수스펙트럼 측정방법**

겔랑인의 분광학적 특성을 조사하기 위하여 용액 중에서 용매-용질 간의 상호작용을 최소화하기 위하여 0.1 mM 이하의 낮은 농도를 갖는 용액을 사용하는 것이 좋다. 따라서 먼저 메탄올을 용매로 사용하여 1 mM 농도의 겔랑인 저장용액을 제조한 다음 희석법에 의해 희석시켜 자외선 흡수스펙트럼의 측정을 위한 시료용액을 제조하였다. 산소가 제거된 겔랑인 수용액의 경우 자외선 흡수스펙트럼을 측정하기 전·후 제조된 각 시료용액들에 다시 Ar 기체를 포화시켜 산화가 일어나는 것을 방지하였다. 산성 수용액에서의 자외선 흡수스펙트럼은 먼저 용액 중의 산소를 제거한 증류수를 사용하여 제조한 수용액에 소량의 HCl을 첨가하여 측정하였다. 염기성 수용액에서의 자외선 흡수스펙트럼은 고순도의 Ar을 포화시켜 용액 중의 산소를 제거한 증류수를 사용하여 먼저  $\text{NH}_4\text{OH}$ 와  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 가 짝을 이루는 완충용액을 제조한 다음, 이 용액을 이용하여 여러 pH 범위를 갖는 염기성 완충용액에서 측정을 위



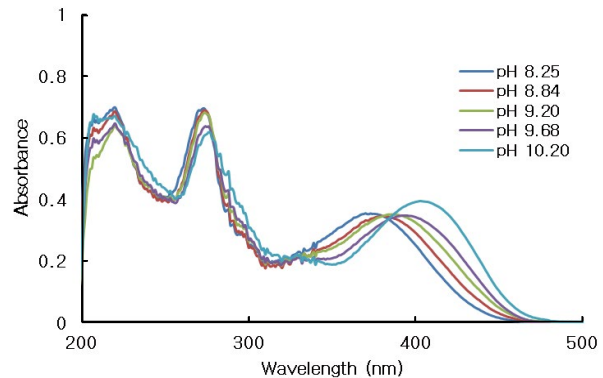
**Figure 4. UV-Vis absorption spectra of galangin in deaerated acidic solution at various storage times.**

The change of the UV-Vis absorption spectra of galangin (41 mM) was not observed in the deaerated acidic solution regardless of the acidic strength and the storage time of the solution. This indicated that the galangin molecule is very stable in deaerated acidic solution. UV-Vis, ultraviolet-visible; HCl, hydrogen chloride.

한 갈랑인 시료용액을 준비하였다. 준비된 갈랑인 수용액들은 상온에서 자외선 분광광도계를 이용하여 자외선 흡수스펙트럼을 측정하였다.

## Results and Discussion

플라보노이드 유도체인 갈랑인은 폴리페놀 화합물 중 하나로 3개의 OH기를 가지고 있으므로 갈랑인 역시 수용액 중에서 이온화가 일어날 것으로 생각되며, 이온화의 정도는 용액의 pH에 의존할 것으로 판단된다. 따라서 갈랑인의 분광학적 특성을 조사하기 위하여 대략  $5 \times 10^{-5}$  M (50  $\mu$ M) 정도의 농도를 갖는 갈랑인 수용액을 제조하여 자외선 흡수스펙트럼을 측정하였다. 그 결과 Figure 2에 나타낸 바와 같이 순수한 물에 녹은 갈랑인 수용액의 흡수특성은 261 nm와 351 nm에서 두 종류의 발색단에 기인한 강한 흡수피크와 306 nm 부근에서 아주 약한 흡수피크를 보여주고 있다. 그러나 이러한 피크의 특성은 순수한 물에 갈랑인이 첨가되어 만들어진 갈랑인 수용액의 보관 시간이 증가됨에 따라 261 nm와 351 nm에서 나타났던 최대흡수피크가 장파장 쪽으로 이동하고, 306 nm 부근에서 관찰되었던 약한 흡수피크가 사라지는 것을 확인하였다. 갈랑인 수용액 중에는 갈랑인과 증류수 그리고 증류수에 녹아 있는 산소만이 존재하고 있기 때문에 흡수스펙트럼의 변화는 산소나 갈랑인 화합물의 구조적 변화에 기인한다고 판단할 수 있다. 이를 확인하기 위하여 먼저 용액 중의 산소를 제거하고 갈랑인 수용액의 자외선 흡수스펙트럼을 측정하였다.



**Figure 5. UV-Vis absorption spectra of galangin in various deaerated basic solutions at the initial state.**

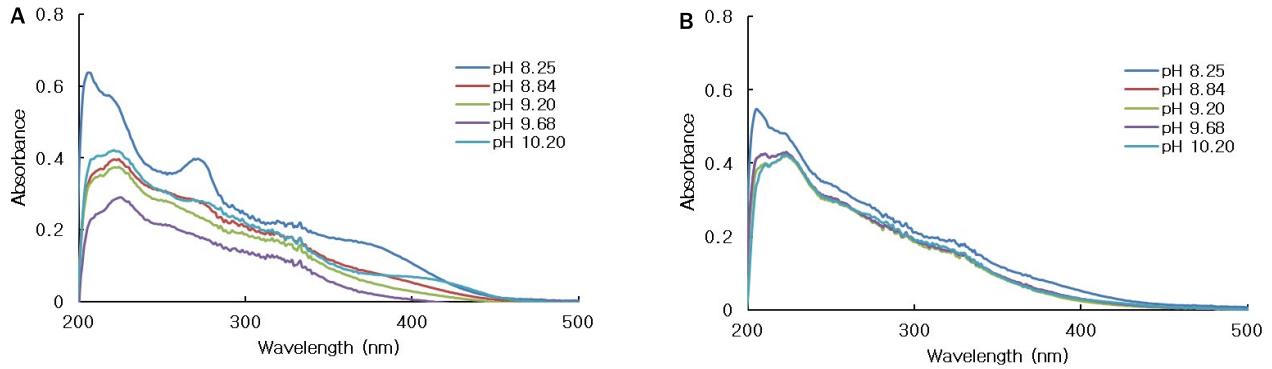
The UV-Vis absorption spectra of deaerated basic galangin (44.4 mM) solution changed. The absorption peaks were shifted to higher wavelengths and the weak absorption peak at 306 nm disappeared. The higher pH values of the solution increased its spectral shift. This indicated that the deaerated basic galangin solution is very unstable. UV-Vis, ultraviolet-visible.

산소가 제거된 갈랑인 수용액의 자외선 흡수스펙트럼에서도 Figure 3에 나타낸 바와 같이 산소가 존재하는 경우와 마찬가지로 증류수에 갈랑인이 첨가되어 만들어진 갈랑인 수용액의 보관시간이 증가됨에 따라 두 종류의 최대 흡수피크도 장파장 쪽으로 이동하고, 306 nm 부근에서 관찰되었던 약한 흡수피크가 사라지는 것을 보여주고 있다. 이는 갈랑인 분자도 순수한 물에서 화학반응이 일어나고 있음을 나타내는 결과이다.

수용액 중에서 일어날 수 있는 갈랑인의 화학반응은 폴리페놀류의 화합물인 갈랑인 분자 내에 존재하고 있는 OH기의 이온화이다. 페놀의 OH기는 수용액 중에서 페녹사이드 이온 (phenoxide ion)과 하이드로늄 이온(hydronium ion)으로 이온화될 수 있다. 이러한 이온화의 정도는 갈랑인 수용액의 자외선 흡수스펙트럼을 변화시킬 수 있다고 알려져 있다(Bark *et al.*, 2011). 페놀류의 이온화는 용액 중의 pH에 의존하기 때문에 산성과 염기성 수용액에서 갈랑인 수용액의 흡수스펙트럼을 측정하였다. 산성 수용액에서 갈랑인의 흡수스펙트럼은 갈랑인 수용액에 소량의 진한 HCl을 첨가하여 pH를 변화시킨 다음 측정하였다. 그 결과, Figure 4에 나타낸 바와 같이, 산성 수용액 중에서 갈랑인의 흡수스펙트럼은 산성도의 세기나 보관시간에 관계없이 일정한 피크형태를 유지하고 있음을 확인하였다. 산성용액 중에서는 페놀의 이온화가 거의 일어나지 않고 분자상태로 존재하게 되는데, 산성 수용액 중에서 갈랑인의 흡수스펙트럼이 변하지 않는다는 결과는 갈랑인 분자 자체는 어떤 화학적 변화도 없이 매우 안정하게 존재한다는 것을 의미한다.

갈랑인과 같은 폴리페놀류 화합물들은 염기성 용액 중에 존





**Figure 6. UV-Vis absorption spectra of galangin in various deaerated basic solutions and at various storage times.**

(A) UV-Vis absorption spectra at 24 h after the addition of galangin (44.4  $\mu\text{M}$ ) to the various deaerated basic solutions. (B) UV-Vis absorption spectra at 48 h after the addition of galangin (44.4  $\mu\text{M}$ ) to the various deaerated basic solutions. The UV-Vis absorption spectra of galangin were monitored with time in the deaerated basic solution to obtain further information on the stability of the galangin solution. The UV-Vis absorption spectra changed with the storage time of the solution. The higher pH values of the solution increased the change in their absorption spectra. The shapes of the absorption spectra changed very rapidly at 48 h after the addition of galangin to the solutions. This indicated that the deaerated basic galangin solution is very unstable owing to anionic species of galangin and further chemical reaction occurred in the solution. UV-Vis, ultraviolet-visible.

재하는 하이드록사이드 음이온(hydroxide ion)에 의하여 알코올(-OH)기의 이온화를 촉진하고 더 많은 페놀사이드 음이온이 생성될 수 있다. 따라서 염기성 용액에서 겔랑인 수용액의 흡수스펙트럼은 먼저 여러 pH를 갖는 염기성 완충용액을 제조하여 측정을 위한 겔랑인 수용액을 준비하였다. 염기성 수용액에서 겔랑인 수용액의 흡수스펙트럼은 Figure 5에 나타난 바와 같이 용액 중의 pH값에 크게 의존하고 있음을 보여주고 있다. 염기성의 성질이 증가함에 따라 겔랑인 수용액의 흡수스펙트럼은 점점 장파장 쪽으로 이동하고 있으며, 흡광도도 증가하는 경향성을 나타내고 있다. 더욱이 산성 수용액에서 관찰되던 306 nm 부근에서 관찰되었던 약한 흡수피크가 사라지는 것을 보여주고 있다. 이러한 스펙트럼의 변화는 겔랑인이 이온화되어 겔랑인 음이온이 더욱 많이 생성되기 때문이라고 해석할 수 있다.

염기성 수용액 중에서 겔랑인의 안정성을 고찰하기 위하여 일정 pH를 갖는 염기성 완충용액에 겔랑인을 첨가시켜 용액을 제조한 다음, 시간을 변화시키면서 흡수스펙트럼을 측정하였다. 그 결과 Figure 6에 나타난 바와 같이 염기성 완충용액에 겔랑인을 첨가시킨 후, 시간이 지남에 따라 겔랑인 수용액의 흡수스펙트럼의 형태는 크게 변화하였다(24 h, Figure 6A; 48 h, Figure 6B). 이는 염기성 수용액 중에서 생성된 겔랑인 음이온이 안정한 상태로 존재하지 않고 또 다른 화학반응이 계속 진행된다는 것을 의미한다. 실제로 알코올의 산화반응은 유기화학에서 매우 중요한 반응으로서 보편적으로 관찰되는데, 페놀류 화합물의 경우 생성된 페놀사이드 음이온은 공명구조에 의해 더욱 안정화되고, ortho와 para위치의 음전하

밀도를 증진시켜, 퀴논(quinone) 계열의 화합물로 변화한다고 알려져 있다(Morrison & Boyd, 1973). 폴리페놀류의 화합물인 겔랑인의 분자에서도 비슷한 화학반응이 진행되어 생성된 겔랑인 음이온이 산화반응에 의해 퀴논 계열의 화합물로 쉽게 변화할 수 있다. 이러한 겔랑인의 산화반응은 염기성 수용액에 존재하고 있는 하이드록사이드 이온뿐만 아니라 생체 내에서 생성되는 ROS에 의해서도 진행될 수 있다. 자외선의 흡수나 인체의 대사과정에서 생성된 ROS는 분자상태의 겔랑인과 반응하여 산화반응을 진행시킴으로써, 피부나 다른 정상세포와의 반응을 억제하는 항산화 작용을 하게 된다고 판단한다.

## Conclusion

항산화제의 역할은 태양빛의 조사나 인체 내의 대사과정에서 생성되는 반응성이 매우 큰 ROS가 피부나 다른 인체의 정상세포를 공격하지 못하도록 방해하는데 있다. 플라보노이드인 겔랑인은 이러한 항산화 작용을 하는 화합물 중 하나로서, 겔랑인의 항산화 능력은 겔랑인 분자의 안정성에도 관련이 있다. 따라서 자외선 분광광도계를 이용한 분광학적 방법을 이용하여 순수한 물에서 겔랑인의 흡수스펙트럼을 측정할 결과, 261 nm와 351 nm에서 두 종류의 발색단에 기인하여 나타난 강한 흡수피크가 순수한 물에 겔랑인이 첨가되어 만들어진 겔랑인 수용액의 보관시간이 증가됨에 따라 장파장 쪽으로 이동하고, 306 nm 부근에서 관찰되었던 약한 흡수피크가 사라지는 것을 확인하였다. 이러한 흡수피크의 특성으로부터 순수한

물에서 화학반응이 일어나고 있음을 확인하였는데, 이는 수용액 중에 존재하고 있는 산소에 의해 산화되기 때문이라고 판단하였다. 또한 수용액 중에서 껀랑인의 안정성은 용액 중에 존재하는 산소 이외에 이온화된 껀랑인 음이온에 의해서도 영향을 받음을 알 수 있었다. 껀랑인의 이온화에 의해 생성된 껀랑인 음이온은 퀴논 계열로 산화되고, 껀랑인 음이온의 농도가 진해지면 껀랑인이 산화되는 정도는 훨씬 빨라진다는 것도 확인하였는데 이러한 결과는 껀랑인의 안정도에 용액 중의 pH가 중요한 요소로 작용하고 있다는 것을 나타내는 결과이다. 특히 산소가 제거된 산성 수용액 상태에서는 껀랑인의 흡수스펙트럼이 산성도의 세기나 보관시간에 관계없이 흡수피크의 형태가 일정하게 유지되었는데, 이는 분자 상태의 껀랑인의 경우에는 산화제가 없는 경우 산화반응이 거의 진행되지 않고 비교적 안정하게 존재할 수 있음을 의미한다. 이러한 결과는 껀랑인과 같은 플라보노이드 화합물을 피부미용제로 이용하는 경우에는 염기성의 상태보다는 산성 상태에서 보관하고 제조하였을 경우에 훨씬 더 안정한 상태로 존재할 수 있고, 빛의 조사나 인체의 대사과정에서 생성되는 ROS와 더 큰 반응확률로 반응함으로써 정상피부세포를 보호하여 피부노화를 억제할 수 있을 것으로 판단된다.

### Acknowledgements

이 논문은 2017년도 남부대학교 학술연구비의 지원을 받아 연구되었음.

### References

- An F, Cao X, Qu H, Wang S. Attenuation of oxidative stress of erythrocytes by the plant-derived flavonoids vitexin and apigenin. *Pharmazie*, 70: 724-732, 2015.
- Bark KM, Yeom JE, Yang JI, Yang IJ, Park CH, Park HR. Spectroscopic studies on the oxidation of catechin in aqueous solution. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 32: 3443-3447, 2011.
- Beckman KB, Ames BN. The free radical theory of aging matures. *Physiological Reviews*, 78: 547-581, 1998.
- Bergman M, Perelman A, Dubinsky Z, Grossman S. Scavenging of reactive oxygen species by a novel glucurinated flavonoid antioxidant isolated and purified from spinach. *Phytochemistry*, 62: 753-762, 2003.
- Cao G, Sofic E, Prior RL. Antioxidant capacity of tea and common vegetables. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 44: 3426-3431, 1996.
- Caturla N, Vera-Samper E, Villalain J, Mateo CR, Micol V. The relationship between the antioxidant and the antibacterial properties of galloylated catechins and the structure of phospholipid model membranes. *Free Radical Biology and Medicine*, 34: 648-662, 2003.
- Facino RM, Carini M, Franzoi L, Pirola O, Bosisio E. Phytochemical characterization and radical scavenger activity of flavonoids from *Helichrysum italicum* G. Don (Compositae). *Pharmacological Research*, 22: 709-721, 1990.
- Ferrari GV, Montaña MP, Dimarco FC, Debattista NB, Pappano NB, Massad WA, García NA. A comparative photochemical study on the behavior of 3,3'-dihydroxyflavone and its complex with La(III) as generators and quenchers of reactive oxygen species. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 124: 42-49, 2013.
- Hong JK. A study on skin aging caused by free-radical and on efficacy of antioxidant vitamins. *Asian Journal of Beauty and Cosmetology*, 7: 51-62, 2009.
- Ito R, Yamamoto A, Kodama S, Kato K, Yoshimura Y, Matsunaga A, Nakazawa H. A study on the change of enantiomeric purity of catechins in green tea infusion. *Food Chemistry*, 83: 563-568, 2003.
- Kim SY, Kim MJ, Ahn KJ, An IS, An S. Antioxidant effects of kinetin on HaCaT human keratinocytes damaged by hydrogen peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). *Asian Journal of Beauty and Cosmetology*, 13: 59-64, 2015.
- Liu HB, Yu D, Shin SC, Park HR, Park JK, Bark KM. Spectroscopic properties of quercetin derivatives, quercetin-3-O-rhamnoside and quercetin-3-O-rutinoside, in hydro-organic mixed solvents. *Photochemistry and Photobiology*, 85: 934-942, 2009.
- Maini S, Hodgson HL, Krol ES. The UVA and aqueous stability of flavonoids is dependent on B-ring substitution. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 60: 6966-6976, 2012.
- Morrison RT, Boyd RN. Organic chemistry (3rd edition). Allyn and Bacon, Boston, p798, 1973.
- Na MK, An RB, Min BS, Lee SM, Kim YH, Bae KH. Chemical constituents from *Sorbus commixta*. *Natural Product Sciences*, 8: 62-65, 2002.
- Osman A, Makris DP. Oxidation of morin (2',3,4',5,7-pentahydroxyflavone) with a peroxidase homogenate from onion. *International Food Research Journal*, 18: 1085-

1089, 2011.

Page SE, Arnold WA, McNeill K. Assessing the contribution of free hydroxyl radical in organic matter-sensitized photohydroxylation reactions. *Environmental Science & Technology*, 45: 2818-2825, 2011.

Park HR, Liu HB, Shin SC, Park JK, Bark KM. Spectroscopic properties of quercetin-3-O-rhamnoside and quercetin-3-O-rutinoside in aerosol-OT reverse micelles. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 32: 981-987, 2011.

Sim GS, Lee BC, Cho HS, Lee JW, Kim JH, Lee DH, Kim JH, Pyo HB, Moon DC, Oh KW, *et al.* Structure activity relationship of antioxidative property of flavonoids and inhibitory effect on matrix metalloproteinase activity in UVA-irradiated human dermal fibroblast. *Archives of*

*Pharmaceutical Research*, 30: 290-298, 2007.

Willson RC, Mordvinov AV. Secular total solar irradiance trend during solar cycles 21-23. *Geophysical Research Letters*, 30: 1199, 2003.

Xiao J, Suzuki M, Jiang X, Chen X, Yamamoto K, Ren F, Xu M. Influence of B-ring hydroxylation on interactions of flavonols with bovine serum albumin. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56: 2350-2356, 2008.

Yin L, Zhou H, Lian L, Yan S, Song W. Effects of C<sub>60</sub> on the photochemical formation of reactive oxygen species from natural organic matter. *Environmental Science & Technology*, 50: 11742-11751, 2016.

## 국문초록

### 플라보노이드 껌랑인의 항산화 작용에 대한 분광학적 연구

박형련<sup>1</sup>, 박철호<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>전남대학교 화학과, 광주, 한국

<sup>2</sup>남부대학교 향장미용학과, 광주, 한국

**목적:** 본 연구에서는 항산화 기능을 갖는다고 알려진 플라보노이드 껌랑인의 항산화 특성을 분광학적 방법을 이용하여 고찰해 보고자 한다. **방법:** 산성과 염기성 수용액에서의 껌랑인 분자의 흡수스펙트럼을 자외선 분광광도계를 이용하여 측정하였다. **결과:** 껌랑인의 흡수스펙트럼 형태는 수용액 중에 존재하고 있는 산소나 이온화된 껌랑인 음이온의 생성에 의해 크게 변화하였는데, 이는 껌랑인이 퀴논 계열로 산화되기 때문이라는 것을 알 수 있었다. 이러한 껌랑인의 산화반응은 용액의 pH에 의존하는데, pH가 증가하여 껌랑인 음이온의 농도가 진해지면 껌랑인이 산화되는 정도는 훨씬 빨라졌다. 반면에 산소가 제거된 산성 수용액 상태에서는 산성도의 세기나 보관시간에 관계없이 흡수피크의 형태가 일정하게 유지되어 산화제가 없는 경우 산화반응이 거의 진행되지 않고 비교적 안정하게 존재할 수 있음을 확인하였다. **결론:** 껌랑인과 같은 플라보노이드 화합물을 피부미용제로 이용하는 경우에는 산성 상태에서 보관하고 제조하였을 경우에 훨씬 더 안정한 상태로 존재할 수 있어 더 나은 항산화제의 역할을 할 것으로 판단된다.

**핵심어:** 항산화제, 플라보노이드, 껌랑인, 흡수스펙트럼, 자외선 분광광도계

이 논문은 2017년도 남부대학교 학술연구비의 지원을 받아 연구되었음.

---

## 참고문헌

김수연, 김민정, 안규중, 안인숙, 안성관. 과산화수소(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)에 의해 유도된 인간 각질형성세포주 손상에 대한 키네티 및 상(Kinetin)의 항산화 효과. *아시아뷰티화장품학술지*, 13: 59-64, 2015.

홍재기. 활성산소에 의한 피부노화와 항산화비타민의 효능에 대한 이론적 고찰. *아시아뷰티화장품학술지*, 7: 51-62, 2009.



## 中文摘要

### 黄酮类化合物-高良姜精的抗氧化性的光谱研究

朴炯鍊<sup>1</sup>, 朴哲浩<sup>2</sup>

<sup>1</sup>全南大学化学科, 光州, 韩国

<sup>2</sup>南部大学香妆美容学科, 光州, 韩国

**目的:** 本研究旨在利用光学分析法研究黄酮类化合物-高良姜精的抗氧化性能。**方法:** 在酸性和碱性条件下, 利用紫外-可见分光光度计测定高良姜精分子的吸收光谱。**结果:** 高良姜精的吸收光谱根据水溶液中存在的氧气和高良姜精阴离子的生成产生变化, 这与高良姜精氧化成醇类相关。高良姜精的这种氧化反应依赖于溶液的pH值, 随着溶液的pH值增加, 高良姜精阴离子浓度增加, 高良姜精的氧化速率也随之增加。相反, 除氧酸性溶液中, 不管pH酸性程度和保管时间, 未观察到的光谱变化。说明没有氧化剂, 几乎不进行氧化反应, 高良姜精比较稳定存在。**结论:** 像高良姜精这种黄酮类物质作为皮肤美容剂使用时, 在酸性条件下保管和制备时, 更稳定存在, 更具有抗氧化能力。

**关键词:** 氧化剂, 类黄酮, 高良姜精, 吸收光谱, 紫外线, 紫外可见分光光度计