

고추나물의 항산화 활성 Flavonoid 성분

정철만, 황은주, 권학철, 김선여¹, 배기환², 지옥표, 이강노*

성균관대학교 약학대학 천연물약품화학연구실,
¹농촌진흥청 농업과학기술원, ²충남대학교 약학대학

Antioxidative Flavonoids from *Hypericum erectum*

Chil Man Jung, Eun Ju Hwang, Hak Chul Kwon, Sun Yeou Kim¹,
Ki Hwan Bae², Ok Pyo Zee and Kang Ro Lee*

College of Pharmacy, Sung Kyun Kwan University, Suwon 440-746, Korea,
¹Dept. of Sericulture & Entomology, National Institute Agricultural Science and
Technology, RDA, Suwon 441-100, Korea and
²College of Pharmacy, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

Abstract - Four antioxidative flavonoids were isolated from the aerial parts of *Hypericum erectum*. Their structures were identified as quercitrin (I), isoquercitrin (II), hyperoside (III) and orientin (IV) on the basis of spectroscopic means. Antioxidative activities for flavonoids I~IV were determined by measuring lipid peroxide using 2-thiobarbituric acid (TBA) method and by evaluation the radical scavenging activity on 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH) radical. Compound IV, orientin, was found to have strong antioxidative potency.

Key words - *Hypericum erectum*: hypericaceae: antioxidant: DPPH radical: quercitrin: isoquercitrin: hyperoside: orientin.

최근 산화적 스트레스에 기인한 많은 종류의 질병이 발생되고 있으며,¹⁾ 이와 관련하여 우수한 항산화 활성을 갖는 물질에 대한 탐색연구가 활발히 진행되고 있다. 현재 널리 사용되고 있는 항산화제는 BHA(butylated hydroxy anisole)와 TBHQ(2-tert-butyl hydroquinone)같은 합성품인데, 이들을 50 mg/kg/day 이상의 고용량으로 장기간 복용시 지질대사의 불균형과 암을 유발시킬 수 있기 때문에 이들의 사용을 제한하고 있는 실정이다.²⁾ 그러므로 이러한 합성 산화제를 대체시킬 수 있는 우수한 천연 항산화제의 개발이 시급하게 요구되고 있는 실정이다. 저자 등은 국산 천연자원으로부터 항산화 활성물질을 연구하는 과정에서 고추나물의

MeOH추출물이 항산화효과가 있음을 확인하였다. 고추나물 (*Hypericum erectum*)은 다소 습한 곳에서 자생하며 물레나물과(Hypericaceae)에 속하는 다년초 식물로서,³⁾ 어린 순을 식용하기도 하고 성숙한 것은 소연교(小連翹)라고 하여 각종 출혈 증상, 월경불순 및 타박상의 치료에 사용되고 있다.⁴⁾ 문헌조사에 의하면 고추나물에 대한 연구는 coumarin유도체인 desmethylwedelolactone과 wedelolactone,⁵⁾ phloroglucinol 유도체인 otogirin과 otogirone⁶⁾ 등이 보고되어 있을 뿐이다. 본 연구에서는 고추나물의 MeOH추출물을 용매분획한 EtOAc 엑기스로부터 4종의 flavonoids (I~IV)성분을 분리하고, 이화학적 성상 및 기기분석적 방법으로 구조를 규명하여 각각 quercitrin (I), iso-

quercitrin (II), hyperoside (III) 및 orientin (IV)으로 확인 동정하였다. 분리된 성분들의 과산화물 생성억제와 DPPH radical 소거효과를 검색하여 orientin을 비롯한 flavonoid 화합물들이 강력한 항산화 효과가 있음을 밝혔다.

재료 및 방법

실험재료 - 고추나물 (*Hypericum erectum* Thunberg)은 1996년 8월에 울릉도 나래분지에 자생하는 것을 채집하여 정확히 감정후 사용하였다. 표본(SKKU-96-19028)은 성균관대학교 약학대학 표본실에 보관되어 있다.

기기 및 시약 - 용점은 Gallenkamp melting point apparatus를 사용하여 측정하였고 UV는 Shimadzu UV₂₄₀ UV-Visible recording spectrophotometer를 사용하였다. ¹H- 및 ¹³C-NMR spectrum은 Bruker AMX-400 spectrometer, EI-MS spectrum은 VG70-VSEQ (VG ANALYTICAL, UK)으로 측정하였다. 추출 및 column chromatography용 용매는 1급시약을, 기타 시약은 1급 또는 특급을 사용하였다. Column chromatography용 silica gel은 Kiesel gel 60 (70-230 and 230-400 mesh, ASTM Art. 7734 and 9385, Merck)을 사용하였고, molecular sieve column chromatography용 충전제는 Sephadex LH-20 (Pharmacia), TLC plate는 Kiesel gel 60F₂₅₄ precoated plate (Art. 5554, Merck)를 사용하였다.

추출 및 분리 - 실온에서 음건 세절한 고추나물의 전초(550 g)를 상온에서 MeOH로 2회 추출하고 잔사를 50℃에서 5시간 동안 1회 온침한 후 감압 농축하여 MeOH 추출물(50 g)을 얻었다. MeOH추출물을 증류수에 현탁시켜 n-hexane, chloroform, ethyl acetate (EA) 및 n-butanol (BuOH)을 사용하여 순차적으로 용매분획하여 각각 7.0 g, 3.0 g, 5.4 g 및 6.0 g의 분획물을 얻었다. 이 중 EA분획을 EtOAc:MeOH (20:1)에서 EtOAc:MeOH:water (30:10:1)까지의 혼합용매로 silica gel (220 g, 70-230 mesh) column chromatography를 수행하여 6개의 소분획 H1 (0.9 g), H2 (1.8 g), H3 (2.9 g), H4 (0.5 g), H5 (0.4 g) 및 H6 (0.3

g)으로 나누었다. 소분획물 H2를 MeOH 유출용매로 Sephadex LH-20 column chromatography를 수행하여 H21 (0.2 g), H22 (1.36 g), H23 (0.2 g) 및 H24 (0.07 g)으로 나누고, H22분획물을 다시 Sephadex LH-20 (EtOAc:MeOH=1:1) column chromatography를 수행하여 H221 (259 mg) 및 H222 (130 mg)를 얻었다. H221분획은 Lobar[®]-A column (EtOAc:MeOH:Water=100:10:1) chromatography를 수행하여 정제한 후 화합물 I (20mg)을 얻었고, H222분획은 silica gel (20 g, 230-400 mesh, acetone:MeOH:water=70:10:1) column chromatography를 수행한 후 prep-HPLC(60% MeOH)로 정제하여 화합물 II (7 mg)를 분리하였다. 소분획 H3는 Sephadex LH-20 (EtOAc:MeOH=1:1) column chromatography를 수행하여 H31 (300 mg)과 H32으로 분획한 후, H31은 MeOH을 가해 생성되는 침전 H31P (50 mg)와 상등액 H31S (250 mg)로 나누었고, H31P는 ODS (50% MeOH) column으로 정제하여 화합물 III (40 mg)을 얻었다. H31S는 MeOH 용매로 재결정하여 화합물 IV (27 mg)를 얻었다.

화합물 I - Mp 250℃; UVλ_{max}(MeOH) 212, 257, 350 nm; (+NaOH) 215, 271, 328, 401 nm; (+AlCl₃) 212, 266, 380 nm; (+NaOAc) 208, 266, 356 nm; (+NaOAc/H₃BO₃) 213, 261, 295, 364 nm; ¹H-NMR (500MHz, CD₃OD)δ: 7.34 (1H, d, J=2Hz, H-2'), 7.32(1H, dd, J=2.0Hz, J=8.5Hz H-6'), 6.93(1H, d, J=8.5Hz, H-5'), 6.37(1H, d, J=2.0Hz, H-8), 6.21(1H, d, J=2.0 Hz, H-6), 5.35(1H, d, J=2.0Hz, H-1"), 4.22 (1H, dd, J=1.5Hz, 2.2Hz, H-2"), 3.75(1H, dd, J=3.5, H-3"), 3.41-3.44(1H, m, H-4"), 3.34-3.36(1H, m, H-5"), 0.94(3H, d, J=6Hz, H-6").

화합물 II - Mp 235℃; UVλ_{max}(MeOH) 207, 257, 357 nm; (+NaOH) 209, 273, 329, 412 nm; (+AlCl₃) 209, 267, 397 nm; (+NaOAc) 207, 269, 364 nm; (+NaOAc/H₃BO₃) 208, 262, 296, 377 nm; ¹H-NMR (500MHz, CD₃OD)δ: 7.71 (1H, d, J=2Hz, H-2'), 7.59(1H, dd, J=2.0Hz, J=8.5Hz H-6'), 6.87(1H, d, J=8.5Hz, H-5'), 6.40(1H, d, J=2.0Hz, H-8), 6.21(1H, d, J=2.0

Hz, H-6), 5.25(1H, d, $J=7.5\text{Hz}$, H-1''); ^{13}C -NMR (125MHz, CD_3OD): 178.7(C-4), 165.7(C-7), 162.3(C-5), 158.3(C-9), 157.8(C-2), 149.2(C-3'), 145.2(C-4'), 134.9(C-3), 122.3(C-1'), 122.2(C-6'), 116.8(C-5'), 115.3(C-2'), 104.8(C-10), 103.6(C-1''), 99.3(C-6), 94.1(C-8), 77.6(C-5''), 77.4(C-3''), 75.0(C-2''), 70.5(C-4''), 61.8(C-6'').

화합물 III - Mp 230°C: $\text{UV}\lambda_{\text{max}}$ (MeOH) 258, 270, 300, 361 nm: (+NaOH) 217, 274, 332, 413 nm: (+ AlCl_3) 212, 274, 416 nm: (+NaOAc) 211, 260, 364 nm: (+NaOAc/ H_3BO_3) 209, 263, 297, 381 nm: ^1H -NMR (500MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 7.68(1H, dd, $J=2\text{Hz}$, 8.5Hz H-6'), 7.52(1H, d, $J=2.0\text{Hz}$, H-6'), 6.82(1H, d, $J=8.5\text{Hz}$, H-5'), 6.40(1H, d, $J=2.0\text{Hz}$, H-8), 6.20(1H, d, $J=2.0\text{Hz}$, H-6), 5.39(1H, d, $J=8\text{Hz}$, H-1''); ^{13}C -NMR(125MHz $\text{DMSO}-d_6$): 178.6(C-4), 165.4(C-7), 162.3(C-5), 157.4(C-9), 157.3(C-2), 149.6(C-3'), 145.9(C-4'), 134.6(C-3), 123.1(C-1'), 122.2(C-6'), 117.1(C-5') 116.3(C-2'), 105.0(C-10), 103.0(C-1''), 99.8(C-6), 94.6(C-8), 76.9(C-5''), 74.3(C-3''), 72.3(C-2''), 69.0(C-4''), 61.2(C-6'').

화합물 IV - Mp 262°C: FAB-MS (positive) m/z 449 $[\text{M}+\text{H}]^+$; $\text{UV}\lambda_{\text{max}}$ (MeOH) 208, 258, 270, 296, 350 nm: (+NaOH) 214, 272, 313, 410 nm: (+ AlCl_3) 217, 277, 421 nm: (+NaOAc) 207, 260, 272, 358 nm: (+NaOAc/ H_3BO_3) 207, 264, 375 nm: ^1H -NMR (500MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 13.17(1H, s, OH-5), 7.54(1H, dd, H-6'), 7.48 (1H, d, H-2'), 6.91(1H, d, H-5'), 6.64(1H, s, H-3), 6.26(1H, s, H-6), 4.69(1H, d, $J=10\text{Hz}$, H-1''); ^{13}C -NMR (125MHz $\text{DMSO}-d_6$): 183.1(C-4), 165.2(C-2), 163.6(C-7), 161.5(C-9), 157.1 (C-5), 150.7(C-4'), 146.9(C-3'), 123.1(C-1'), 120.5(C-6'), 116.8(C-5'), 105.7(C-8), 105.2(C-10), 103.5(C-3), 99.2(C-6), 83.1(C-5''), 79.9 (C-3''), 74.5(C-1''), 71.8(C-2',4''), 62.7(C-6'').

DPPH free radical 소거법에 의한 항산화활성⁷⁾
-시료 3 mg을 MeOH 25 ml로 용해한 후 120 $\mu\text{g}/$

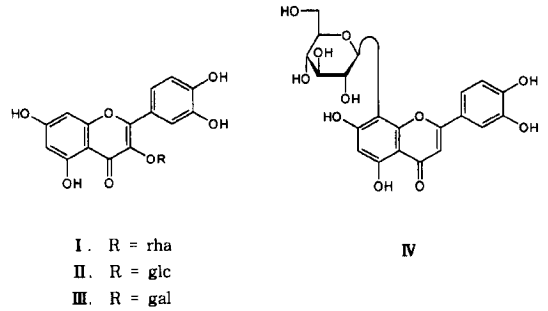


Fig. 1. Structures of compounds I~IV.

ml, $120 \times 10^{-1} \mu\text{g}/\text{ml}$, $120 \times 10^{-2} \mu\text{g}/\text{ml}$ 및 $120 \times 10^{-3} \mu\text{g}/\text{ml}$ 의 농도로 일정하게 희석하였고 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH)은 MeOH에 녹여 $1.5 \times 10^{-4} \text{M}/\text{ml}$ 농도가 되게 하였다. 각각의 시료 4 ml과 DPPH 용액 1 ml씩을 균일하게 혼합한 다음 실온에서 30분간 방치한 후 520 nm에서 흡광도를 측정하였다. 양성대조 약물은 BHA (butylated hydroxy anisole)를 사용하였다. 항산화 효과는 시료를 첨가하지 않은 대조군의 흡광도를 50% 감소시키는데 필요한 검체의 농도 (EC_{50})로 표시하였다. 각 시료에 대한 DPPH radical 소거작용을 3회 반복하여 측정하였다.

TBA법에 의한 지질과산화도 측정⁸⁾ - Urethane으로 마취시킨 흰쥐를 개복하여 혈액을 제거한 후 얻어진 간에 그 중량의 9배에 해당하는 saline buffer를 가하여 빙냉하에서 마쇄하였다. 마쇄액에 8.1% sodium dodecyl sulfate 0.2 ml과 20% acetate buffer (pH 3.5), 발색 목적으로 0.8% thiobarbituric acid 및 일정농도의 시료를 가한 후 95°C에서 1시간 동안 반응시킨 후 실온에서 냉각시켰다. 또한 n-BuOH:pyridine (15:1)을 가하여 15분간 원심분리하여 얻은 유기층에 대하여 532 nm에서 흡광도를 측정하였다. 지질의 과산화정도는 1,1,3,3-tetraethoxypropane을 표준물질로 하여 얻은 표준 검량곡선을 이용하여 간조직 1 g당 생성된 malondialdehyde를 nmole로 환산하였다.

결과 및 고찰

화합물 I은 mp. 250°C인 황색 분말로서 Mg-HCl , Zn-HCl 및 FeCl_3 반응에 양성을 보였다. ^1H -NMR 스펙트럼 중 olefinic field의 δ 6.38, 6.78은

A-ring의 H-6, H-8이 서로 *meta* coupling하여 doublet으로 나타났으며, δ 5.35에서의 당의 anomeric proton ($J=2\text{Hz}$)과 rhamnose의 methyl기에 대한 특징적인 peak가 δ 0.94에서 doublet (3H, $J=6.0\text{Hz}$, H $6''$)으로 관찰되었다. Shift reagent를 가한 후 UV흡수대의 변화양상을 측정된 결과 NaOH 첨가시 band II가 50 nm bathochromic shift한 점과 AlCl₃를 가했을 때 band II가 30 nm bathochromic shift, NaOAc를 가했을 때 band I이 10 nm bathochromic shift한 것, 그리고 NaOAc/H₃BO₃를 가했을 때 band II가 14 nm bathochromic shift한 것으로 보아 flavonoid 골격의 C-5, C-7, C-3' 및 C-4'에 free상태의 OH가 존재하는 화합물임을 추정할 수가 있었다. 이상의 결과로부터 화합물 I은 quercetin-3-O-rhamnose로 추정하였고, 기존 문헌⁹⁾과의 data 비교 결과 quercitrin (quercetin-3-O- α -L-rhamnose)으로 확인동정 하였다.

화합물 II는 mp. 235 $^{\circ}\text{C}$ 인 황색 분말상으로 ¹H-과 ¹³C-NMR 스펙트럼은 당에 의한 peak를 제외하고는 화합물 I과 매우 유사하였다. ¹H-NMR 스펙트럼에서 δ 5.25 ($J=7.5\text{Hz}$, d)에서의 anomeric proton과 ¹³C-NMR data에서 δ 103.6, 77.6, 77.4, 75.0, 70.5 및 61.8에서 당에 의한 탄소 피크를 관찰할 수 있었고, NaOH, AlCl₃, NaOAc 및 NaOAc/H₃BO₃ shift reagent 첨가시 UV 스펙트럼이 band I, II의 bathochromic shift하는 것으로 보아 flavonoid의 C-5, C-7, C-3' 및 C-4'에 free상태의 OH가 존재하는 화합물임을 알 수 있었다. 이상의 data를 통해서 화합물 II는 quercetin-3-O- β -glucose로 추정하였고, 문헌^{10,11)}과의 비교로부터 화합물 II는 isoquercitrin (quercetin-3-O- β -D-glucose)으로 확인동정하였다.

화합물 III는 mp. 230 $^{\circ}\text{C}$ 인 황색 분말상으로 UV, ¹H- 및 ¹³C-NMR 스펙트럼이 화합물 I과 매우 유사하였다. 단지 차이점은 ¹H-NMR 스펙트럼에서 당의 δ 5.39 ($J=8.0\text{Hz}$, d)에서의 anomeric proton과 ¹³C-NMR data의 δ 103.0, 76.9, 74.3, 72.3, 69.0, 61.2으로 당부분이 galactose로 치환됨을 추정할 수 있었다. 이상의 data를 통해서 화합물 III는 quercetin-3-O- β -galactose로 추측하였고, 기존 문헌¹¹⁾과 비교하여 화합물 III는 hyperoside (qu-

ercetin-3-O- β -D-galactose)로 동정하였다.

화합물 IV는 mp. 262 $^{\circ}\text{C}$ 인 황색 분말상으로 FAB-MS 자료로부터 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 가 449이었다. NaOH, AlCl₃, NaOAc, NaOAc/H₃BO₃ shift reagent 첨가시 UV 스펙트럼상에서 band I 및 II의 흡수가 bathochromic shift하는 것으로 보아 flavonoid의 C-5, 7, 3', 4'에 free OH가 존재함을 추정하였다. ¹H-NMR 스펙트럼에서 5번탄소의 OH가 δ 13.17로 비교적 저자장으로 이동하였고, H-3과 H-6의 피크가 δ 6.64 및 6.26에서 singlet으로 나타나는 것으로 볼 때 luteolin type glycoside인 것으로 추정되었다. 당의 결합 위치는 luteolin¹¹⁾과 ¹³C-NMR data를 비교하였을 때 C-8의 carbon signal이 δ 94.2에서 δ 105.7으로 비교적 저자장으로 이동된 것으로부터 당이 8번 위치에 결합되었음을 추측하였다. ¹H-NMR spectrum에서 당의 δ 4.68($J=10.0\text{Hz}$, d)의 anomeric proton과 ¹³C-NMR data의 δ 83.1, 79.9, 74.5, 71.8, 71.8 및 62.7에서 당이 C-glucose로 치환됨을 확인할 수 있었다. 이상의 data로부터 화합물 IV는 luteolin-8-C-D-glucose로 추정하였고, 기존문헌¹²⁾과의 비교로부터 화합물 IV는 orientin (luteolin-8-C- β -D-glucose)로 확인동정하였다.

고추나무 전초로부터 분리한 quercitrin (I), isoquercitrin (II), hyperoside (III) 및 orientin (IV)을 DPPH radical 소거법에 의해 항산화 활성을 검색하였다. 그 결과 Table I에서 보는바와 같이 분리된 네종류의 flavonoids화합물이 모두 항산화활성을 나타냈고 특히 orientin (IV)의 EC₅₀는 14.5 μg 으로 생성된 free radical을 소거시킴으로써 강력한 항산화 활성을 나타냈다. 이러한 활성은

Table I. Radical scavenging effects of compounds I ~IV on 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH) radical

sample	EC ₅₀ ^{a)} (μg)
Control (BHA)	9.5
Compound I	17.5
Compound II	17.3
Compound III	18.3
Compound IV	14.5

^{a)}EC₅₀ value represents the concentration of a compound required for 50% decreases of DPPH radicals.

Table II. Effects of compounds I~IV on the hepatic lipid peroxide contents in normal rats

Samples	($\mu\text{g/ml}$)		Inhibition activity (%)
Control		89.2 \pm 8.6 ^{a)}	0
BHA	4	77.1 \pm 0.7	14
	20	71.4 \pm 2.9	20
	40	65.7 \pm 0.7	26
	80	63.6 \pm 0.7	29
Comp. I	4	82.1 \pm 7.1	8
	20	81.4 \pm 0.0	9
	40	78.5 \pm 0.7	15
	80	64.3 \pm 0.7	28
Comp. II	4	82.9 \pm 1.4	7
	20	79.3 \pm 2.9	11
	40	75.7 \pm 1.4	15
	80	68.6 \pm 5.7	23
Comp. III	4	101.4 \pm 2.9	(-)
	20	83.5 \pm 0.7	6
	40	81.4 \pm 2.1	9
	80	60.0 \pm 3.6	33
Comp. IV	4	76.4 \pm 7.1	14
	20	77.9 \pm 4.3	13
	40	75.0 \pm 5.7	16
	80	67.8 \pm 2.1	24

^{a)}Values are mean \pm S.D.

quercetin계 화합물중에서 가장 높은 항산화 활성을 나타내는 것으로 알려진 quercetin보다는 그 효과가 미약하지만, 비교적 높은 수준의 항산화활성을 나타낸 것으로 평가할 수 있다.¹³⁾ 그리고 본 연구결과, quercetin계열의 화합물에 결합된 당의 종류는 항산화활성에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 판단된다. 또한 TBA법에 의하여 지질과산화에 대한 억제 활성을 검색한 결과, Table II에서 보는 바와 같이 4종의 화합물 모두 용량의존적으로 지질과산화 억제 활성을 나타냈다. 특히 화합물 orientin (IV)은 4 $\mu\text{g/ml}$ 의 저농도에서 양성대조약물인 BHA와 같은 수준의 지질과산화 억제작용을 나타냈다. 그리고 화합물 hyperoside (III)는 80 $\mu\text{g/ml}$ 의 고농도에서 양성 대조 약물보다 높은 33%의 지질과산화 억제작용을 나타냈다. 이미 rutin, quercetin 및 rhamnetin과 같은 quercetin계 flavonoid들은 oxygen free radical을 소거시키고 고갈된 glutathione 농도를 증가시킴으로써 인지질 불포화세포막의 지질과산화를 방지하는 항산화작용을 나타내는 것으로 알려져 있다.¹⁴⁾ 그러나 luteolin계열의 C-glycosyl flavonoid인 orientin과 isoorien-

tin 등의 lipooxygenase에 대한 산화억제 작용에 대해서는 보고된 바 있지만 free radical소거 및 지질과산화에 의한 항산화작용에 대하여는 처음 보고하는 바이다.¹⁵⁾ 이상의 결과를 종합해 보면 고추나 물전초 중의 항산화활성 주성분은 EtOAc분획물에 존재하는 flavonoid계열의 화합물임을 알 수 있었고, 순수단리한 luteolin계열의 C-glycosyl flavonoid인 orientin이 강력한 항산화활성을 나타냈다.

사 사

NMR 측정에 도움을 주신 기초과학연구소 방은정 및 서정주님께 감사드립니다.

인용문헌

1. Yagi, K. (1987) Lipid peroxides and human disease. *Chem. Phy. Lipids* 45: 337-341.
2. Brannen, A. L. (1975) Toxicology and biochemistry of butylated hydroxy anisole and butylated hydroxy toluene. *J. Am. Oil. Chem. Soc.* 52: 59-63.
3. 李昌福 (1989) 大韓植物圖鑑, 546. 鄉文社, 서울.
4. 김창민, 신민교, 안덕균, 이경순 (1997) 중약대사전, 3122. 정담출판사, 서울.
5. Kosuge, T., Ishida, H. and Satoh, T. (1985) Studies on antihemorrhagic substances in herbs classified as hemostatics in chinese medicine. IV. on antihemorrhagic principles in *Hypericum erectum*. *Chem. Pharm. Bull.* 33 (1): 202-205.
6. Tada, M., Chiba, K., Yamada, H. and Maruyama, H. (1991) Phloroglucinol derivatives as competitive inhibitors against thromboxane A_2 and leukotriene D_4 from *Hypericum erectum*. *Phytochemistry* 30(8): 2559-2562.
7. Yoshida, T., Mori, K., Hatano, T., Okumura, T., Uehara, I., Komagoe, K., Fujita, Y. and Okuda, T. (1989) Studies on inhibition mechanism of autooxidation by tannins and flavonoids. V. Radical scavenging effects of tannins and related polyphenols on 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl radical. *Chem. Pharm. Bull.* 37(7): 1919-1921.
8. Ohkawa, H., Ohishi, N. and Yagi, K. (1979) Assay for lipid peroxide in animal tissues by

- thiobarbituric acid reaction *Anal. Biochem* 95: 351-358.
9. Harborne, J. B. (1994) *The flavonoid*. 454. Chapman and Hall.
 10. Slimestad, R., Andersen, O. M., Francis, G. W., Marston, A. and Hostettmann, K. (1995) Syringetin 3-O-(6"-acetyl)- β -glucopyranoside and other flavonols from needles of Norway spruce, *Picea abies*. *Phytochemistry* 40(5): 1537-1542.
 11. Markham, K. R., Ternai, B. and Stanley, R. (1978) Naturally occurring flavonoid glycosides and their acylated derivatives. *Tetrahedron* 34: 1389-1397.
 12. Hwang, Y. J., Lee, S. H., Ryu, S. Y., Ahn, J. W., Kim, E. J., Ro, J. S. and Lee, K. S. (1994) Chemical study on the phenolic compounds from *Glechitsia japonica*. *Kor. J. Pharmacogn.* 25: 11-19.
 13. Shim, K. H., Young, H. S., Lee, T. W. and Choi, J. S. (1995) Studies on the chemical components and antioxidative effects of *Solanum lyratum thunb.* *Kor. J. Pharmacogn.* 26(2): 130-138.
 14. Younes, M. and Siegers, C. P. (1981) Inhibitory action of some flavonoids on enhanced spontaneous lipid peroxidation following glutathione depletion. *Planta Medica* 43: 240-245.
 15. Budzianowski, J., Pakulski, G. and Robak, J. (1991) Studies on antioxidative activity of some C-glycosylflavones. *Pol. J. Pharmacol. Pharm.* 43: 395-401.

(1999년 3월 27일 접수)