

국내산 약용식물의 항산화물질 탐색 및 분리

송정춘*·박남규*·허한순*·방면호*·백남인**

Examination and Isolation of Natural Antioxidants from Korean Medicinal Plants

Jung Choon Song*, Nam Kyu Park*, Han Sun Hur*

Myun Ho Bang* and Nam In Baek**

ABSTRACT : On the purpose of development of antioxidative compounds from natural sources, 38 plants known to have antioxidant activity have been examined concerning DPPH radical scavenging activity. Among 13 plants exhibiting the activity, the seed of *Carthamus tinctorius* L, was selected as resources to search for active compounds due to rareness of study. The seed of the plant has been used as edible oil or preventive and remedial drugs for osteoporosis, arthritis. To reveal the principal component manifesting the antioxidant activity, the MeOH extracts was successively solvent-fractionated with EtOAc, n-BuOH and water. In order to isolate active component from the EtOAc fractions, application of silica gel column chromatographies and activity tests were repeated for a active component to be isolated. Its chemical structure was determined to be N-feruloylserotonin, a conjugated serotonin compound, by the interpretation of spectral data, NMR, MS and the adaptation of chemical reactions.

Key words : *Carthamus tinctorius*L, Antioxidant, DPPH radical scavenging activity, conjugated serotonin, N-feruloylserotonin

서 언

식품의 가공 또는 저장중에 있어서 품질을 저하시키는 화학적 원인중의 하나는 지질의 산화이며 산화에 의해 생성되는 각종 산화물은 DNA를 손상시키거나 암을 유발하며 인간의 노화에도 관계가 있는 것으로 알려지고 있다. (藤卷正生, 1988)

지방질의 산화를 억제하는 항산화제에 대한 연

구는 오래 전부터 이루어져서 수많은 합성 또는 천연 항산화물질이 개발되어 왔으나 그 효과와 경제성 (Haumann, 1990) 및 안전성 때문에 실제로 많이 사용되고 있는 것은 합성 항산화제로 BHA (butylated hydroxyanisol), BHT (butylated hydroxytoluene)이며 천연 항산화제로는 tocopherol 정도이다.

그러나 합성 항산화제인 BHA와 BHT는 항산화력은 뛰어나지만 최근 그의 변이원성 및 독성

* 작물시험장 (National Crop Experiment Station. R. D. A., Suwon, 441 - 100, Korea)

** 경희대학교생명과학부 (Kyung-Hee University, Department of Life Science, Suwon, 449 - 701, Korea)

(2000. 1. 13 접수)

(Kasuga et al., 1988 ; Branen, 1975) 이 지적되면서 보다 안전하고 효력이 강한 천연 항산화제의 개발이 요구되고 있으며 천연물로 가장 널리 이용되고 있는 tocopherol류는 식물성 기름에 효과가 낮고 (Corl, 1974) 가격이 고가 (Haumann, 1990) 인 결점이 있다.

천연 항산화제로서 가장 많이 연구된 분야는 각종 향신료들로 이들 향신료의 정유성분을 추출하여 항산화효과를 linoleic acid를 대상으로 시험한 결과 caraway > sage > cumin > rosemary > thyme > clove 순으로 항산화효과가 있다고 하였으며 (Frag, 1989), thyme와 clove는 면실유에 대하여 산화억제 효과가 있었으며 (Frag et al., 1989), carotenoid는 peroxy radical과 반응하므로써 유지산패를 억제하며 (Burton, 1989), 색소물질로 알려진 anthocyanin의 경우도 항산화 작용에 관계 있다고 하였고 (Igarashi et al., 1989) 인삼에서도 항산화효과가 인정되었다 (Kim 등, 1981). 또한 참깨박에는 sesamol, sesaminol, sesamol 등이 항산화 효과가 있다고 보고된 바 있으며 (福田靖子, 1990) 고추과피 추출물은 마가린에 항산화 효과가 있다고 하였다 (Yu 등, 1981).

이와 같이 우리가 상용하거나 식용 또는 약재로 사용하고 있는 천연물에 상당히 효과가 있는 항산화성 물질이 함유되어 있으나 아직까지 tocopherol을 대체 할만한 천연 항산화제를 개발하지 못하고 있는 실정이다.

따라서 본 실험에서는 인간의 건강을 유지하거나 질병을 치료하기 위하여 옛부터 전통적으로 사용되어 그 안전성이 확인된 38종의 생약재에 대하여 항산화력을 탐색하였으며 이중 항산화 활성이 높고 민간요법으로 골다공증 치료에 효과가 있다고 하는 홍화씨에 대하여 활성물질을 추적하여 분리된 물질의 구조를 확인하였고 천연 항산화제로서의 가능성을 검토하였다.

재료 및 방법

실험재료 및 기기

본 시험에 사용한 공시재료는 항산화활성 관련

및 질병치료의 목적으로 이용되어온 국내에서 생산된 생약재 38종을 작물시험장 특용작물과에서 추천한 약재상 (서울 경동시장) 에서 구입하여 분쇄기 (Pin type, 4,500 rpm, 3.7kW) 로 분쇄한 후 80% MeOH수용액으로 추출한것을 4℃에 저장하면서 실험에 사용하였다. ¹H-NMR (400MHz), ¹³C-NMR (100MHz), DEPT, UV흡수는 Shimadzu UV-1601 UV-spectrophotometer로 측정하였다.

추출 및 분획

1) 활성측정용 시료의 제조

공시된 생약재를 각각 30g씩 50℃열풍건조기에 서 건조하여 미세하게 분쇄한 후 그림 1과 같이 80% MeOH수용액에 1일간 실온에서 추출한 후 여지로 여과한 다음 rotary evaporator에 넣고 45℃에서 감압농축 시켰으며 이것을 분액여두에 넣고 EtOAc와 증류수를 동량으로 섞고 분배 추출한 후 비극성물질은 EtOAc층으로 극성물질은 H₂O층으로 계통분획 하여 DPPH방법으로 활성을 검정 하였다.

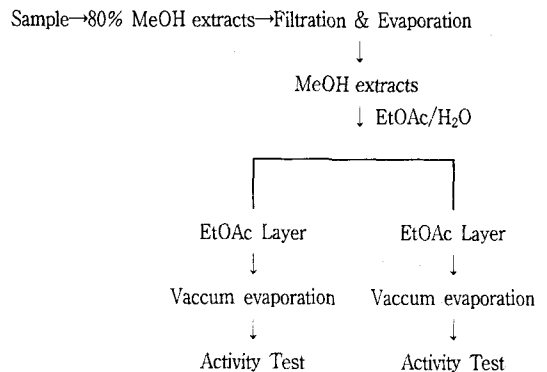


Fig. 1. Preparation of extracts for activity test.

2) 활성검정

DPPH (1, 1-diphenyl-2-picryl hydrazyl)의 최대 흡광파장을 결정하기 위하여 800~200nm 까지 파장을 달리하여 흡광도를 측정한 결과 517nm에서 최대 흡광도를 나타냈으며, 활성측정을 위한 DPPH의 적정농도를 결정하기 위하여 1×10^{-5} ~ 4×10^{-4} M까지의

Table 1. List of Korean medicinal plants used for antioxidant experiments

Scientific name	Korean name	Used part
<i>Ostericum Koreanum</i> K.	강활	Root
<i>Acanthopanax sessiliflorus</i> S.	가시오갈피	Bark
<i>Lycium chinense</i> M.	구기자	Fruit
<i>Chrysanthemum zawadskii</i> H.	구절초	Stem/Leaves
<i>Zingiber officinale</i> R.	건강	Root
<i>Sophora flavescens</i> AIT.	고삼	Root
<i>Agastache rugosa</i> O.	곽향	Stem/leaves
<i>Angelica gigas</i> N.	당귀	Root
<i>Eucommia ulmoides</i> O.	두충	Bark
<i>Codonopsis lanceolata</i> B.	더덕	Root
<i>Paeonia moutan</i> S.	목단	Root
<i>Akebia quinata</i> D.	목통(으름덩굴)	Bark
<i>Angelica dahurica</i> B.	백지	Root
<i>Atractylodes japonica</i> K.	백출	Root
<i>Ledebouriella divaricata</i> H.	방풍	Root
<i>Bupleurum falcatum</i> L.	시호	Root
<i>Cornus officinalis</i> S.	산수유	Fruit
<i>Asarum sieboldii</i> M.	세신	Root
<i>Perilla sikokiana</i> B.	소엽	Leaves
<i>Saururus chinensis (Lour)</i> B.	삼백초	Leaves
<i>Morus alba</i> L.	상백피(뽕나무)	Root
<i>Crataegus pinnatifida</i> B.	산사	Fruit
<i>Houttuynia cordata</i> T.	어성초	Stem/Leaves
<i>Achyranthes japonica</i> N.	우슬(쇠무릎)	Root
<i>Schizandra chinensis</i> B.	오미자	Fruit
<i>Rehmannia glutinosa</i> L.	지황	Root
<i>Coix lachryma-jobi</i> L.	의이인	Seed
<i>Ulmus macrocarpa</i> H.	유근피(느릅)	Root
<i>Paeonia latiflora</i> P.	작약	Root
<i>Anemarrhena asphodeloides</i> B.	지모	Root
<i>Cnidium officinale</i> M.	천궁	Root
<i>Astragalus membranaceus</i> B.	황기	Root
<i>Polygonum multiflorum</i> T.	하수오	Root
<i>Kalopanax pictum</i> N.	해동피(엄나무)	Bark
<i>Phellodendron amurense</i> R.	황백	Bark
<i>Carthamus tinctorius</i> L.	잇꽃(홍화씨)	Seed
<i>Scutellaria baicalensis</i> G.	황금	Root
<i>Polygonatum falcatum</i> A.	황정	Root

표준시료를 사용하여 흡광도를 측정된 결과 $1.5 \times 10^{-4}M$ 에서 안정적인 최대치를 나타내었다.

따라서 각 생약재에서 얻어진 EtOAc추출물과 H₂O추출물을 vacuum drying oven에서 수분을 제거하고 시험관에 각각 H₂O추출물은 150 $\mu g/ml$, 75 $\mu g/ml$, 38 $\mu g/ml$ 가 되도록 하고, EtOAc추출물을 30 $\mu g/ml$, 15 $\mu g/ml$, 8 $\mu g/ml$ 이 되게 취한 후 MeOH 1ml로 용해하였다. 각 시료 용액 80 μl 를 시험관에 첨가한 후 $1.5 \times 10^{-4}M$ DPPH 5ml씩 가하여 vortex mixer로 잘 섞고 교반한 후 실온에서 30분간 반응시킨 다음 Spectrophotometer (Model Varian Cary 3, USA)로 흡광도 517nm에서 DPPH radical 소거활성을 검색하여 활성을 측정하였다. 각 실험은 2회 반복하여 수행하였으며, 대조용 실험은 각 시료 대신에 80 μl 를 취한 후 동일한 방법으로 실시하였다.

3) 각 생약재 추출물의 DPPH radical소거 활성에 대한 IC₅₀값

$$\frac{\text{각 시료용액 } 80\mu l}{\text{DPPH시약 } 5000\mu l + \text{각 시료용액 } 80\mu l} \times \text{Control흡광도의 } \frac{1}{2} \text{ OD값을 추출농도의 기울기와 만나는 EtOAc 추출물의 농도값}$$

4) 활성물질 분리

각 생약재로부터 분리추출된 EtOAc 분획물을 헥산과 EtOAc 10 : 1용액에 용해시켜 실리카겔 칼럼으로 통과시킨후 순차적으로 5 : 1, 3 : 1, 2 : 1의 비로 만든 헥산과 EtOAc용액을 실리카겔 칼럼에 통과시켜 시험관에 70ml씩 분취하였다. 이것을 TLC로 확인하는데 이때 전개용매는 클로로포름과 에탄올의 비를 10 : 1로 만들어 전개시켰고 전개된 물질의 높이가 같은 분획끼리 합하여 농축한 후 DPPH방법으로 활성을 검정 해가면서 활성물질을 추적분리 하였다.

결과 및 고찰

일반적으로 특정 물질에 대한 항산화 활성을 측정하는 방법에는 몇 가지가 있으나 Spectrophotometer를 이용한 DPPH radical 소거 활성법이 간단하면서 대량으로 측정이 가능한데 이물질은 radical을

갖는 물질중에서 비교적 안정한 화합물로 MeOH 용액에서는 보라색으로 발색된다. 그러나 항산화 활성을 갖는 물질을 만나면 항산화 활성물질이 DPPH의 radical을 포획하기 때문에 보라색이 소실된다. 따라서 미지의 식물추출물의 항산화 활성을 쉽게 측정할 수 있으며 실제 항산화 활성과도 연관성이 매우 높은 장점이 있다.

표 2는 생약재 38종의 EtOAc 및 H₂O 분획에 대하여 DPPH radical소거 활성측정 결과로서 EtOAc로 추출한 분획물에서는 가시오갈피, 구절초, 건강, 목단, 시호, 산수유, 산사, 유근피, 작약, 천궁, 홍화씨 및 황금등이 200 $\mu g/ml$ 이하로 항산화 활성이 있는 것으로 측정 되었으며 특히 목단, 산수유, 유근피, 작약등은 18.8~6 $\mu g/ml$ 으로 활성이 높게 검출되었다.

한편 물로 추출한 분획물중 구절초, 시호, 산수유, 산사, 천궁, 홍화씨 및 황금등은 200 $\mu g/ml$ 이상으로 물층에서는 항산화 활성이 없었으나, 삼백초는 오히려 물층에서 항산화 활성이 있고 EtOAc 층에서 활성이 없는 것으로 나타났다.

이상의 결과 항산화 활성이 확인된 13종의 생약재중 항산화활성과 관련하여 아직까지 연구가 이루어진 바가 없는 홍화씨에 대하여 활성물질을 추적 분리동정 하였다.

○ 홍화씨로부터 항산화 활성물질 분리

홍화씨의 MeOH추출물을 극성에 따라 용매 계통분획하여 얻어진 EtOAc, n-BuOH, H₂O추출물에 대해 DPPH radical소거 활성방법으로 검토한 결과는 다음표 3과 같다.

80% MeOH로 추출한 홍화씨 추출액을 회전농도기에 넣고 농도를 각각 60 $\mu g/ml$, 30 $\mu g/ml$, 15 $\mu g/ml$ 로 달리하여 DPPH 방법으로 항산화활성을 검정한 결과 control 1.63에 비해 EtOAc 분획물과 n-BuOH 분획물이 H₂O 분획물보다 활성이 높게 나타나 본 시험에서는 EtOAc 추출물에서 얻어진 분획을 사용하여 다음 그림 2와 같이 분리동정 하였으며, 각 분획들에 대한 DPPH radical소거 활성을 측정하였다.

홍화씨로부터 추출하여 얻어진 EtOAc 분획물을 silica gel column chromatography에 통과시켜 70ml씩 분취하였고 각 분취액을 박층크로마토 그

Table 2. IC₅₀ values of the extracts obtained from several plant, in DPPH radical scavenging activity
(Unit : Inhibit concentration value)

	Medicinal plants	H ₂ O Layer	EtOAc Layer
1	<i>Ostericum Koreanum</i> K.	> 200µg/ml	> 200µg/ml
2	<i>Acanthopanax sessiliflorus</i> S.	166. 9µg/ml	41. 7µg/ml
3	<i>Lycium chinense</i> M.	> 200µg/ml	> 200µg/ml
4	<i>Chrysanthemum zawadskii</i> H.	> 200µg/ml	38. 5µg/ml
5	<i>Zingiber officinale</i> R.	97. 6mg/ml	31µg/ml
6	<i>Sophora flavescens</i> AIT.	> 200µg/ml	> 200µg/ml
7	<i>Agastache rugosa</i> O.	> 200µg/ml	> 200µg/ml
8	<i>Angelica gigas</i> N.	> 200µg/ml	> 200µg/ml
9	<i>Eucommia ulmoides</i> O.	> 200µg/ml	> 200µg/ml
10	<i>Codonopsis lanceolata</i> B.	> 200µg/ml	> 200µg/ml
11	<i>Paeonia moutan</i> S.	111. 8µg/ml	10. 2µg/ml
12	<i>Akebia quinata</i> D.	173. 2µg/ml	> 200µg/ml
13	<i>Angelica dahurica</i> B.	> 200µg/ml	> 200µg/ml
14	<i>Atractylodes japonica</i> K.	> 200µg/ml	> 200µg/ml
15	<i>Ledebouriella divaricata</i> H.	> 200µg/ml	> 200µg/ml
16	<i>Bupleurum falcatum</i> L.	> 200µg/ml	62µg/ml
17	<i>Cornus officinalis</i> S.	> 200µg/ml	13µg/ml
18	<i>Asarum sieboldii</i> M.	> 200µg/ml	> 200µg/ml
19	<i>Perilla sikokiana</i> B.	> 200µg/ml	> 200µg/ml
20	<i>Saururus chinensis</i> (Lour) B.	87. 6µg/ml	> 200µg/ml
21	<i>Morus alba</i> L.	> 200µg/ml	> 200µg/ml
22	<i>Crataegus pinnatifida</i> B.	> 200µg/ml	23. 6µg/ml
23	<i>Houttuynia cordata</i> T.	> 200µg/ml	> 200µg/ml
24	<i>Achyranthes japonica</i> N.	> 200µg/ml	> 200µg/ml
25	<i>Schizandra chinensis</i> B.	> 200µg/ml	> 200µg/ml
26	<i>Rehmannia glutinosa</i> L.	> 200µg/ml	> 200µg/ml
27	<i>Coix lachryma-jobi</i> L.	> 200µg/ml	> 200µg/ml
28	<i>Ulmus macrocarpa</i> H.	13µg/ml	18. 8µg/ml
29	<i>Paeonia latiflora</i> P.	106. 2µg/ml	6µg/ml
30	<i>Anemarrhena asphodeloides</i> B.	> 200µg/ml	> 200µg/ml
31	<i>Cnidium officinale</i> M.	> 200µg/ml	26µg/ml
32	<i>Astragalus membranaceus</i> B.	> 200µg/ml	> 200µg/ml
33	<i>Polygonum multiflorum</i> T.	> 200µg/ml	> 200µg/ml
34	<i>Kalopanax pictum</i> N.	> 200µg/ml	> 200µg/ml
35	<i>Phellodendron amurense</i> R.	> 200µg/ml	> 200µg/ml
36	<i>Carthamus tinctorius</i> L.	> 200µg/ml	33. 8µg/ml
37	<i>Scutellaria baicalensis</i> G.	> 200µg/ml	36µg/ml
38	<i>Polygonatum falcatum</i> A.	> 200µg/ml	> 200µg/ml

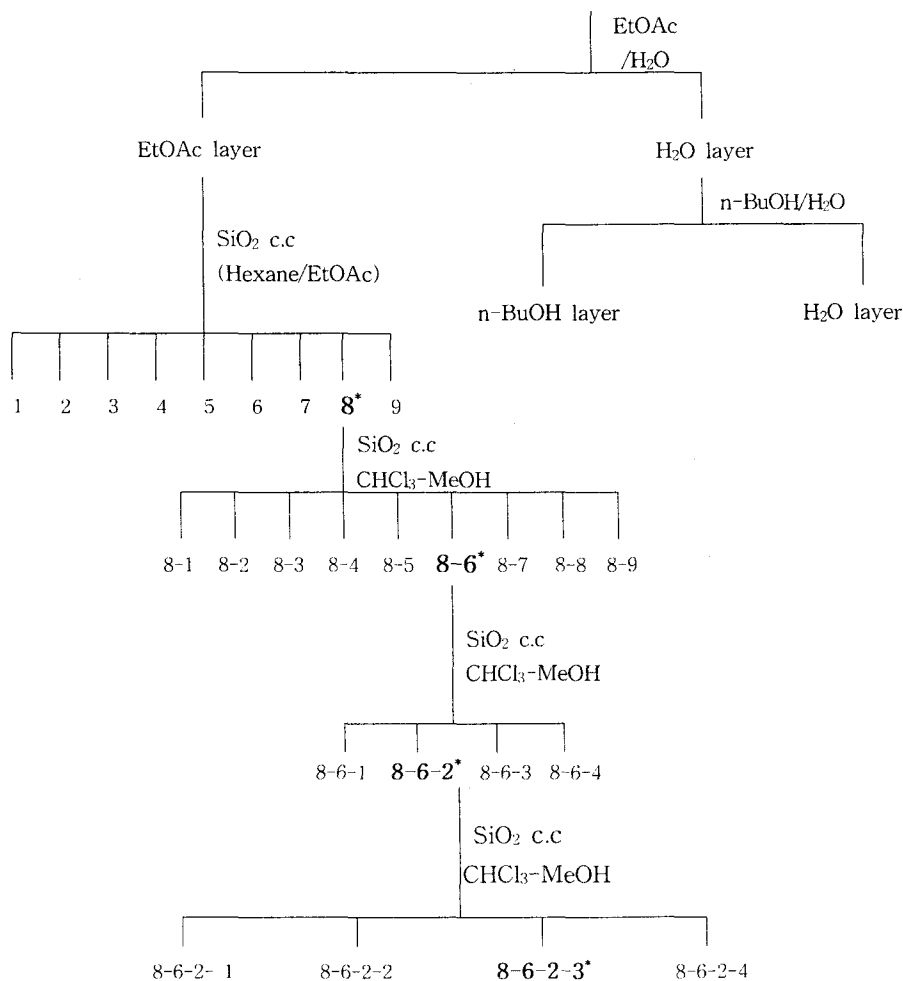
Table 3. DPPH radical scavenging activity of several fractions obtained from solvent fractionation

Item	(Absorbance at 517nm)		
	60µg/ml	30µg/ml	15µg/ml
CTS-EtOAc	0.99	1.20	1.38
CTS-BuOH	0.97	1.15	1.35
CTS-H ₂ O	1.40	1.54	1.58
Control		1.63	

라피로 확인하여 유사한 분획끼리 합하고 농축하여 9개의 소분획물을 얻어 이들에 대한 DPPH radical 소거 활성을 측정한 결과 CTS-E-8분획이 0.432로 활성이 가장 높아 이것을 다시 silica gel column chromatography를 통과시켜 9개의 소분획을 얻었는데 이 중 CTS-E-8-6분획이 0.468로 활성이 가장 높았다.

활성이 가장 높은 CTS-E-8-6 소분획으로부터 silica gel column chromatography를 통과하여 4개의 소분획을 얻었는데 이 중 CTS-E-8-6-2에서 0.

Carthamus tinctorius L → 80% MeOH extract → Filtration & Evaporation → MeOH extracts



* showing DPPH radical scavenging activity

Fig. 2. Isolation of the antioxidative compound from the seed of *Carthamus tinctorius* L.

Table 4. DPPH radical scavenging activity of several fractions obtained from EtOAc extract through silica gel column chromatography

○ First fraction		○ Second fraction	
Fraction number	Abs. at 517 _{nm}	Fraction number	Abs. at 517 _{nm}
CTS-E-1	1.657	CTS-E-8-1	1.312
CTS-E-2	1.638	CTS-E-8-2	1.512
CTS-E-3	1.635	CTS-E-8-3	1.429
CTS-E-4	1.621	CTS-E-8-4	1.263
CTS-E-5	1.627	CTS-E-8-5	1.008
CTS-E-6	1.357	CTS-E-8-6	0.468
CTS-E-7	1.009	CTS-E-8-7	0.825
CTS-E-8	0.432	CTS-E-8-8	1.309
CTS-E-9	0.816	CTS-E-8-9	1.569
Control	1.687	Control	1.644

* CTS : *Carthamus tinctorius* seed. E : Ethyl acetate layer. Abs : Absorbance.

○ Third fraction		○ Fourth fraction	
Fraction number	Abs. at 517 _{nm}	Fraction number	Abs. at 517 _{nm}
CTS-E-8-6-1	1.180	CTS-E-8-6-2-1	1.234
CTS-E-8-6-2	0.139	CTS-E-8-6-2-2	1.152
CTS-E-8-6-3	1.550	CTS-E-8-6-2-3	0.102
CTS-E-8-6-4	1.514	CTS-E-8-6-2-4	1.363
Control	1.656	Control	1.674

(N-feruloylserotonin) colorless crystals (MeOH - CHCl₃), mp 118-119°C, EI/MS(m/z) : 352(M⁺), 323, 177, 176, 159, 146. IR, (KBr, max) cm⁻¹ : 3396, 3185, 1662, 1605, 1590.

¹³C-NMR(CD₃OD, 100 MHz) : 169.16(C-9'), 151.05(C-5), 149.63(C-4'), 149.15(C-5'), 141.94(C-7'), 133.05(C-7a), 129.39(C-1'), 128.27(C-3a), 124.28(C-2'), 123.14(C-2), 118.89(C-8'), 116.41(C-3'), 112.69(C-6), 112.48(C-7), 112.40(C-3), 111.58(C-6'), 103.58(C-4), 54.34(-OCH₃), 41.42(C-9), 26.37(C-8).

¹H-NMR(CD₃OD, 400 MHz) : 7.45(1H, d, J=15.9 Hz, H-7'), 7.18(1H, d, J=8.8 Hz, H-3'), 7.07(1H, d, J=2.4, H-4), 7.03(1H, s, H-2), 7.01(1H, d, J=2.2 Hz, H-6'), 6.99(1H, dd, J=8.2, 2.4 Hz, H-6), 6.81(1H, d, J=8.2 Hz, H-7), 6.70(H, dd, J=2.2, 8.8 Hz, H-2'), 6.41(1H, d, J=15.9 Hz, H-8'), 3.83(3H, s, -OCH₃), 3.58(2H, t, J=7.3 Hz, H-9), 2.93(2H, t, J=7.3 Hz, H-8).

139로 가장높아 이것을 다시 silica gel column chromatography를 통과시켜 4개의 소분획을 얻었는데 이중 CTS-E-8-6-2-3분획이 0.102로 가장 높았다. 따라서 활성이 집중된 CTS-E-8-6-2-3의 소분획을 NMR로 data를 해석한 결과 N-feruloylserotonin으로 동정되었다. (H. Saito et al 1985)

표 5는 현재 식품 또는 공업용에 가장 많이 사용

Table 5. Comparison of IC₅₀ value in DPPH radical scavenging activity between N-feruloylserotonin and commercial antioxidative

B H A	B H T	α -Tocopherol	N-Feruloylserotonin
7.4 μ g/ml	12.2 μ g/ml	10.0 μ g/ml	6.6 μ g/ml

하고 있는 합성항산화제인 BHT와 BHA 그리고 천연 항산화제인 α -tocopherol을 N-feruloylserotonin 대하여 DPPH radical소거 활성을 비교시험한 결과로서 N-feruloylserotonin이 6.6 μ g/ml로 활성이 가장 높은 것으로 밝혀졌다.

적 요

천연물로부터 새로운 항산화물질을 구명하기 위하여 국내에서 생산된 약용작물 38종을 수집하여 항산화 활성물질을 탐색한 결과 가시오갈피, 구절초, 건강, 목단, 시호, 산수유, 삼백초, 산사, 유근피, 작약, 천궁, 홍화씨, 및 황금등 13종이 항산화 활성이 높은 생약재로 선발되었다.

선발된 13종의 생약재중 홍화씨에 대한 활성물질을 추적, 분리하여 NMR로 물질구조를 동정한 결과 N-feruloylserotonin이 항산화 물질이라는 것을 처음 밝혀냈다. DPPH radical소거 활성에 의한 기존 항산화제인 α -tocopherol, BHA 및 BHT를 N-feruloylserotonin과 항산화력을 비교한 결과 N-feruloylserotonin이 6.6 μ g/ml로 활성이 가장 높은 것으로 밝혀졌다.

LITERATURE CITED

- Branen, A. L. 1975. Toxicological and biochemistry of butylated hydroxyanisole and butylated hydroxytoluene. *JAOCS*, 52 : 59-62
- Burton, G. W. 1989. Antioxidant action of carotenoids. *J. of Nutrition*, 119. 109
- Corl, M. M. 1974. Antioxidant activity of tocopherols and ascorbyl palmitate and their mode of action. *JAOCS*, 51. 321-325
- Farag, R. S. A. Z. M. A. Badei, and G. S. A. Baroty, 1989. Influence of thyme and clove essential oils in cotten seed oil oxidation. *JAOCS*, 66 : 800
- Haumann, B. F. 1990. Firms seeking products they can label as 'natural'. *Inform*, 1 : 1002-1006
- Igarashi, K., K. Takanashi, M. Makino, and T. Yasui. 1989. Antioxidative activity of major anthocyanin isolated from wild grapes. *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi*, 36 : 852-856
- Kasuga, A., Y. Aoyagi, and T. Sugahara, 1988. Antioxidants activities of edible plants. *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi*, 35 : 22-25
- Sang-dal Kim, Jae-ho Do and Hoon-il Oh 1981. Antioxidant activity of panax ginseng browning products. *J. Korean Agricultural Chemical Society* 24 (3) : 161-164
- Saito H. et al., 1985. *Agr. Biol. Chem.*, 42, 1805, 1978; 44, 12, 2951, 1980; 49, 10, 2969.
- 藤卷正生 1988. 食品機能, 機能性食品創製の基盤. 學會出版センター, 344.
- 福田靖子 1990. ゴマ種子の抗酸化成分に關する食品化學的研究. *日本食品工業學會誌*, 37, 74