

## 참당귀지상부의 플라보노이드 성분 및 생리활성

문형인 · 안규태 · 이강노 · 지옥표<sup>#</sup>

성균관대학교 약학대학

(Received February 10, 2000)

### Flavonoid Compounds and Biological Activities on the Aerial Parts of *Angelica gigas*

Hyung In Moon, Kyu Tai Ahn, Kang Ro Lee and Ok Pyo Zee<sup>#</sup>

College of Pharmacy, SungKyunKwan University, Suwon 440-746, Korea

**Abstract** — This paper describes isolation and elucidation structure of the components from leaves and evaluate the radical scavenging activity on DPPH radical for antioxidant effect. Bioassay guided fractionation of MeOH extract afforded active EtOAc and BuOH fractions. The most active EtOAc fraction was repeatedly chromatographed over silica and Sephadex LH-20 to afford six flavonoid compounds. Studies on the antioxidant activity of these constituents showed that quercetin was the most active of these compounds. Luteolin and kaempferol are also active, These results suggested that the antioxidant activity of leaves of *Angelica gigas* may be due to flavonoid components. All the compounds were identified by spectroscopic methods and are the first report from leaves of *Angelica gigas*.

**Keywords** □ *Angelica gigas* Nakai; leaves; flavonoid; antioxidant effect.

산형과(Umbellifera)식물은 세계적으로 200속 약 3000여종이 있으며 우리나라에는 34속 67종 7변종 1 품종이 분포되어있다.<sup>1)</sup> 그 중 약용으로 많이 쓰이는 것은 참당귀, 강활, 백지, 고본등 약 6종이 있다.<sup>2)</sup> 참당귀는 생약재로서는 뿌리를 말린 것(*Angelicae gigantis Radix*)을 이용한다. 화학성분에 관한 연구로는 *Angelica*속 식물에는 천연 coumarin유도체를 함유한 것이 많아 spath등에 의하여 그 화학구조가 밝혀지기 시작한 여러 천연 coumarin유도체들이 분리되고 또한 이들 약리작용에 관한 연구도 많이 이루어져 있다.<sup>3)</sup> 지등<sup>4)</sup>에 의하여 당귀의 건조근 및 과실에서 천연 coumarin 유도체인 decursin, decursinol, nodakenin 및 umbelliferon등이 분리 확인 되었고, 그 약리작용으로서 decursin과 decursinol등은 토끼의 적출장관

및 적출심장의 운동을 마비시키며,혈압강하, 호흡억제작용이었고, 적출장관에 대하여 decursin은 흥분적으로, decursinol은 억제적으로 작용함을 보고한 바 있다.<sup>5,6)</sup> *Angelica*속의 flavonoid 성분에 관한 연구로서는 Crowden등이 1969년 300가지의 산형과중 53%가 잎 또는 조직에 페놀성 성분을 가지고 있고, 골격은 대부분 luteolin, kaempferol 또는 quercetin이며, leucocyanidin도 *Apiastrum*에서 검출되며, *Angelica peucedanum*과 *Angelica seseli*의 잎에서는 furanocoumarin이 주성분으로 검출되고, 때로는 polyacetyles과 간단한 골격의 hydroxycoumarin도 검출된다고 보고 하였으며,<sup>7)</sup> Sousa는 1969는 *angelica*속에서 acids, phenols, tanins, alkaloids, triterpenoids, flavonoids, anthocyanins, catechins, coumarins, oxanthracenes, saponins, cyanoheterocycles의 분획물로서 antibiotic activity를 측정 한 결과 *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* 과 *Monilia albicans*를 억제하는 활

<sup>#</sup> 본 논문에 관한 문의는 이 저자에게로  
(전화) 0331-290-7745 (팩스) 0331-290-7730

성을 보고 하였고,<sup>8)</sup> Basa 등은 1971년 *A. archangelica*의 뿌리로부터 archangelenone를 분리하여 mass와 NMR로서 그 구조를 규명하였으며,<sup>9)</sup> Harbone 등은 1972년 주요 산형과 식물 열매의 플라보노이드 조성을 분리 확인 결과 25종의 flavone과 flavonol glycosides를 검출하였으며, 주요 화합물은 luteolin 7-glucoside, quercetin 3-rutinoside, isorhamnetin 이었음을 보고하였다.<sup>10)</sup> Chatterjee 등은 1973년 *A. archangelica*의 뿌리에서 archangelenone, 4'-prenyloxynaringenin를 분리 보고하였고,<sup>11)</sup> Yamahara 는 1981년 *Angelicae dahuricae* Radix의 flavonoid glycoside fraction이 Cu<sup>2+</sup>-induced gamma-globulin denaturation를 저해한다고 보고하였으며,<sup>12)</sup> Alimbaeva 등은 1983년 *Angelica*속 식물의 플라보노이드의 함량과 essential oil의 함량은 반비례한다고 보고 하였고,<sup>13)</sup> Harborne 등은 1986년 5종의 *Angelica* 식물의 잎에 대하여 플라보노이드 성분 검색한 결과 apigenin과 앞의 모핵의 glycoside를 분리 보고하였다. 이러한 플라보노이드는 종에 따라 그 함량과 변이가 있으므로 식물화학적 분류에 이용될 수 있음을 시사하였다.<sup>14)</sup> 이러한 문헌을 종합하여 볼 때 *Angelica*속 식물의 플라보노이드 성분 연구는 대체적으로 미흡한 편이었다. 참당귀는 뿌리만 한약재로 이용하고 지상부는 버리는 상황으로, 참당귀 지상부의 활성을 추적하던 중 참당귀 지상부의 메탄올 엑기스가 항산화 효과 검정에 유의한 활성을 나타내었으며, 비교적 연구가 많이 진행되어 있지 않았다. 그러므로 참당귀의 지상부 잎의 항산화 활성성분을 알아보고자, 활성분획의 플라보노이드 성분을 분리하여 그 구조를 규명하였으며 그 결과를 보고 하고자 한다.

## 실험방법

### 실험재료

실험에 사용한 참당귀(*Angelica gigas* Nakai) 지상부는 1998년 7월 강원도 오대산에서 자생하는 것을 채취하여 성균관대 유승조 교수님께 정확히 확인 감정한 후에 음건하여 세절한 후 실험에 사용하였다.

### 시약 및 기기

추출 및 분획용 시약은 EP급 용매를, TLC용, column용 시약등은 EP급 용매를 재증류하여 사용하거나, 특급시약을 사용하였다. Column packing용

silica는 Kiesel gel 60(70~230 mesh), Kiesel gel 60(finier than 230 mesh)를 사용하였고 그의 충전제는 Sephadex LH-20(Pharmacia), Lichroprep RP-18 (particle size 40~63 μm)를 사용하였으며, TLC plate는 Kiesel gel 60F<sub>254</sub>(Art. 7552, Merck), Cellulose plate(Art. 5552, Merck)를 사용하였다. 발색시약으로는 Iodine vapor, 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(in EtOH), Molish reagent, Aniline phthalate reagent를 이용하였으며, 기기는 mp는 Gallenkamp melting point apparatus(uncorrected), UV spectrophotometer는 Shimadzu UV spectrophotometer, FT-IR은 JASCO FT/IR-5300 spectrometer, H-NMR은 Bruker AMX-300 spectrometer(300 MHz), <sup>13</sup>C-NMR은 Bruker AMX-300 spectrometer(75MHz), EI-MS는 JEOL JMS-AX505 WA, FAB-MS는 JEOL JMS-AX505 WA를 이용하였다.

### 추출 및 분획

신선한 참당귀 지상부 5 kg을 음건세절하여 MeOH 5 l를 넣어 3회 수욕상에서 반복 추출한 후, 감압농축하여 MeOH엑스를 얻었다. 이 엑스에 동량의 hexane과 증류수를 가한 후 진탕 방치하여 hexane층을 취하여 감압농축하여 hexane분획 97.5g을 얻고, 수층은 CHCl<sub>3</sub>을 가해 진탕 방치하여 CHCl<sub>3</sub>분획 25.4g을 얻었다. 계속하여 수층에 EtOAc를 가해 진탕 방치하여 EtOAc분획 30g을 얻은 후, 다시 수층에 BuOH를 가해 진탕 방치하여 BuOH분획 52.3g을 얻었다. 수층은 감압농축하여 H<sub>2</sub>O분획 58g을 얻었다.

### 분리 및 정제

참당귀 지상부 추출 분획물중 항산화효과가 있는 EtOAc분획 23g을 silica gel column에 걸고 CHCl<sub>3</sub>:MeOH:H<sub>2</sub>O=8:1:0.2의 용출용매로 chromatography를 실시하여 TLC chromatogram에 의거하여 5개의 subfraction을 얻었으며, 이 중 subfraction No 3과 4에서 화합물 1(20 mg), 2(15 mg), 3(13 mg)을, subfraction No. 5에서 화합물 4(35 mg), 5(11 mg), 6(14 mg)을 얻었다.

**화합물 1** - EtOAc 가용성 분획중에서 subfraction No. 3과 4를 Sephadex LH-20 column chromatography를 이용하여 MeOH로 용출시켜 얻은 화합물을 MeOH로 재결정하여 미황색 분말인 화합물 1을 얻었다.

mp: 315~317°C, Molish test : negative, IR  $\nu_{\max}$   $\text{cm}^{-1}$ (KBr) : 3342(-OH), 1685( $\alpha$ ,  $\beta$ -unsaturated C=O), 1616, 1560(aromatic, C=C), 1246(C-O); UV  $\nu_{\max}$  nm(log  $\epsilon$ ) : MeOH: 253(4, 3), 270(sh, 4.16), 305(sh, 3.9), 372(4.3); MeOH+NaOH: 253(4.26), 270(sh, 4.16), 380(4.17); MeOH+NaOAc 270(4.24), 323(4.01), 388(4.28); MeOH+NaOAc+H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 245(4.53), 334(sh, 4.24), 388(4.51); MeOH+AlCl<sub>3</sub> 253(4.36), 351(sh, 3.86), 395(4.01); MeOH+AlCl<sub>3</sub>+HCl 250(4.35), 320(sh, 3.75), 365(3.95), 428(4.38); EI-MS(70eV) [m/z] (rel. int. %) : 302 [M]<sup>+</sup>(93), 301[M-H]<sup>+</sup>(31.3), 274[M-CO]<sup>+</sup>(10.7), 273 [M-HCO]<sup>+</sup>(16), 245[M-(CO+HCO)]<sup>+</sup>(27.5), 153[A<sub>1</sub>+M]<sup>+</sup>(59), 152[A<sub>1</sub>]<sup>+</sup>(10.1), 137[B<sub>2</sub>]<sup>+</sup>(10.1), 134[B<sub>1</sub>]+(18.1), 124[A<sub>1</sub>-CO]<sup>+</sup>(15.1), 123[A<sub>1</sub>-CHO]<sup>+</sup>(10.1), 109 [B<sub>2</sub>-CO]<sup>+</sup>, <sup>1</sup>H-NMR(300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)  $\delta$  : 6.19 (1H, d,  $J$ =1.8Hz, H-6), 6.40(1H, d,  $J$ =1.8Hz, H-8), 6.87(1H, d,  $J$ =8.4Hz, H-5'), 7.53(1H, dd,  $J$ =2.1, 8.4Hz, H-6'), 7.6(1H, dd,  $J$ =2.1Hz, H-2'), 12.50(1H, brs, 5-OH)

**화합물 2** - EtOAc 가용성 분획중에서 subfraction No. 3과 4를 Sephadex LH-20 column chromatography를 이용하여 MeOH로 용출시켜 얻은 화합물을 MeOH로 재결정하여 미황색 분말인 화합물 2를 얻었다.

mp : 274~276°C; Shindoda test: positive; IR  $\nu_{\max}$   $\text{cm}^{-1}$ (KBr) : 3428(-OH); 1655( $\alpha$ ,  $\beta$ -unsaturated C=O), 1614, 1508(aromatic, C=C), 1253(aromatic C-O); UV  $\nu_{\max}$  nm(log,  $\epsilon$ ) MeOH 267(4.7), 325 (sh, 4.53), 368(4.7). MeOH+NaOH 281(4.87), 319(sh, 4.62), 428(4.87) MeOH+NaOAc 275(4.86), 306(4.59), 387(4.78), MeOH+NaOAc+H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 266 (4.83), 315(sh, 4.58), 368(4.81), MeOH+AlCl<sub>3</sub> 270 (4.86), 303(sh, 4.43), 350(4.41), 424(4.89), MeOH+AlCl<sub>3</sub>+HCl 258(sh, 4.74), 270(4.81), 304(sh, 4.36), 350(4.51), 424(4.86); <sup>1</sup>H-NMR(300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)  $\delta$  : 6.18(1H, d,  $J$ =1.8Hz, H-6), 6.42(1H, d,  $J$ =1.8Hz, H-8), 6.92(2H, d,  $J$ =8.8Hz, H-3', 5'), 8.03(2H, dd,  $J$ =8.8Hz, H-2', 6'), 12.44(1H, brs, 5-OH)

**화합물 3** - EtOAc 가용성 분획중에서 subfraction No. 3과 4를 Sephadex LH-20 column chromatography를 이용하여 MeOH로 용출시켜 얻은 화합물을

MeOH로 재결정하여 황색 침상결정 화합물 3를 얻었다.

mp : 291~292°C; Shindoda test: positive; IR  $\nu_{\max}$   $\text{cm}^{-1}$ (KBr) : 3402(-OH); 1663( $\alpha$ ,  $\beta$ -unsaturated C=O), 1605, 1508(aromatic, C=C); 1250(aromatic C-O), UV  $\nu_{\max}$  nm(log  $\epsilon$ ) : MeOH 256(4, 7), 288(sh, 4.53), 346(4.7), MeOH+NaOH 268(4.87), 319(sh, 4.62), 425(4.87), MeOH+NaOAc 271 (4.86), 325(4.59), 395(4.78), MeOH+NaOAc+H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 262(4.83), 365(sh, 4.58), MeOH+AlCl<sub>3</sub> 270(4.86), 333(sh, 4.43), 404(4.89), MeOH+AlCl<sub>3</sub>+HCl 262(sh, 4.74), 275(4.81), 295(sh, 4.36), 355(4.51), 385(4.86); <sup>1</sup>H-NMR(300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)  $\delta$  : 6.18(1H, d,  $J$ =2.0Hz, H-6), 6.44(1H, d,  $J$ =2.0Hz, H-8), 6.66(1H, s, H-3), 6.89(1H, d,  $J$ =8.0Hz, H-5'), 7.40(1H, d,  $J$ =2.0Hz, H-2'), 7.42 (1H, dd,  $J$ =8.0Hz, 2.0Hz, H-6'), 12.43(1H, brs, 5-OH)

**화합물 4** - EtOAc 가용성 분획중에서 subfraction No. 5를 Sephadex LH-20 column chromatography를 이용하여 MeOH : Acetone(2:1)용매로 용출시켜 얻은 화합물을 MeOH로 재결정하여 미황색 분말인 화합물 4를 얻었다.

mp : 196~198°C; Molish test: positive; IR  $\nu_{\max}$   $\text{cm}^{-1}$ (KBr) : 3418(-OH); 1655( $\alpha$ ,  $\beta$ -unsaturated C=O), 1606(aromatic, C=C), 1203, 1084(glycosidic C-O); UV  $\nu_{\max}$  nm(log  $\epsilon$ ) : MeOH 273(4, 5), 304(4.06), 383(3.51), MeOH+NaOH 275(4.86), 310 (4.35), 410(3.57), MeOH+NaOAc 279(4.69), 313 (4.12), 410(4.52), MeOH+NaOAc+H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 272(4.53), 299(3.85), 410(3.53), MeOH+AlCl<sub>3</sub> 280(4.80), 301 (3.86), 345(3.51), MeOH+AlCl<sub>3</sub>+HCl 278(4.59), 301(3.85), 415(3.52); Positive FAB-MS [m/z]: 465 [M+H]<sup>+</sup>, 303[M+H-(C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>)]<sup>+</sup>; <sup>1</sup>H-NMR(300 MHz, MeOH-d<sub>4</sub>)  $\delta$ : 3.12~3.34(4H, m, Glc H-2", 3", 4", 5"), 3.71(1H, dd,  $J$ =5.1Hz, 12Hz, Glc-H-6"), 3.41 (1H, dd,  $J$ =2.4, 11.4Hz, Glc-H-6"), 5.15(1H, d,  $J$ =7.5Hz, anomericH-1"), 6.19(1H, d,  $J$ =1.8Hz, H-6), 6.38(1H, d,  $J$ =1.8Hz, H-8), 6.88(1H, d,  $J$ =8.4Hz, H-5'), 7.57(1H, dd,  $J$ =2.1, 8.4Hz, H-6'), 7.84(1H, d,  $J$ =2.1Hz, H-2'); <sup>13</sup>C-NMR(75 MHz, MeOH-d<sub>4</sub>) : 148.0(C-2), 135.9(C-3), 179.7(C-4), 163.2 (C-5), 96.1(C-6), 166.6(C-7), 94.86(C-8), 158.9(C-

9), 105.3(C-10), 123.0(C-1'), 116.2(C-2'), 146.0(C-3'), 150.1(C-4'), 117.8(C-5'), 122.09(C-6'), 100.2(C-Glc-1), 73.0(C-Glc-2), 75.1(C-Glc-3), 70.02(C-Glc-4), 77.2(C-Glc-5), 61.8(C-Glc-6),

**화합물 5** - EtOAc 가용성 분획중에서 subfraction No. 5를 Sephadex LH-20 column chromatography 를 이용하여 MeOH : Acetone(3:1)용매로 용출시켜 얻은 화합물을 MeOH로 재결정하여 미황색 분말인 화합물 5를 얻었다.

mp : 216~218°C; Molish test: positive; IR  $\nu_{\max}$   $\text{cm}^{-1}$ (KBr) : 3423(-OH); 1655( $\alpha$ ,  $\beta$ -unsaturated C=O), 1606(aromatic, C=C), 1197, 1114(glycosidic C-O); UV  $\nu_{\max}$  nm(log  $\epsilon$ ): MeOH 270(4.5), 301(3.06), 350(3.55), MeOH+NaOH 275(4.68), 313(3.67), 375(3.52), MeOH+NaOAc 280(4.78), 301(3.92), 378(3.61), MeOH+NaOAc+H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 275(4.71), 302(3.49), 380(3.85), MeOH+AlCl<sub>3</sub> 284(4.91), 302(3.55), 430(3.73), MeOH+AlCl<sub>3</sub>+HCl 275(4.70), 301(3.52) 405(3.50); Positive FAB-MS [m/z]: 435 [M+H]<sup>+</sup>, <sup>1</sup>H-NMR(300 MHz, MeOH-d<sub>4</sub>)  $\delta$  : 3.45~3.50(2H, brs, Arab-H-, 3", 4"), 3.85(1H, dd,  $J=3.9$ , 5.1Hz, Arb-H-5'a), 3.91(1H, dd,  $J=3.0$ , 5.1Hz, Arb-H-5'b), 5.47(1H, brs, anomericH-1"), 6.21(1H, d,  $J=2.1$ Hz, H-6), 6.40(1H, d,  $J=2.1$ Hz, H-8), 6.91(1H, d,  $J=8.4$ Hz, H-5'), 7.48(1H, dd,  $J=2.1$ , 8.4Hz, H-6'), 7.53(1H, d,  $J=2.1$ Hz, H-2'); <sup>13</sup>C-NMR(75MHz, MeOH-d<sub>4</sub>) : 146.5(C-2), 135.9(C-3), 180.7(C-4), 163.3(C-5), 99.9(C-6), 166.2(C-7), 94.8(C-8), 158.7(C-9), 105.7(C-10), 123.2(C-1'), 116.2(C-2'), 146.5(C-3'), 148.1(C-4'), 136.8(C-5'), 123.1(C-6'), 109.2(C-Arb-1), 83.1(C-Arb-2), 78.7(C-Arb-3), 84.4(C-Arb-4), 62.2(C-Arb-5)

**화합물 6** - EtOAc 가용성 분획중에서 subfraction No. 5를 Sephadex LH-20 column chromatography 를 이용하여 MeOH : Acetone(3:1)용매로 용출시킨 후 다시 50% MeOH로 Lichroprep RP-18컬럼을 통과시켜 얻은 화합물을 MeOH로 재결정하여 미황색 분말인 화합물 6를 얻었다.

mp : 251~254°C; Molish test : positive; IR  $\nu_{\max}$   $\text{cm}^{-1}$ (KBr) : 3403(-OH), 1650( $\alpha$ ,  $\beta$ -unsaturated C=O), 1606(aromatic, C=C), 1065(glycosidic C-O); UV  $\nu_{\max}$  nm(log  $\epsilon$ ) MeOH 256(4.5), 283(3.06),

347(3.32), MeOH+NaOH 262(4.63), 313(3.45), 400(3.65), MeOH+NaOAc 258(4.46), 398(3.35), MeOH+NaOAc+H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 257(4.96), 385(3.36), 370(3.76), MeOH+AlCl<sub>3</sub> 268(4.68), 327(3.07), 425(3.08), MeOH+AlCl<sub>3</sub>+HCl 263(4.57), 289(3.56), 385(3.43); <sup>1</sup>H-NMR(300 MHz, MeOH-d<sub>4</sub>)  $\delta$  : 3.15~3.34(4H, m, Glc H-2", 3", 4", 5"), 3.71(1H, dd,  $J=5.1$ Hz, 12Hz, Glc-H-6"), 3.41(1H, dd,  $J=2.4$ , 11.4Hz, Glc-H-6"), 5.07(1H, brs, anomericH-1"), 6.43(1H, d,  $J=1.9$ Hz, H-6), 6.72(1H, s, H-3), 6.78(1H, d,  $J=1.9$ Hz, H-8), 6.87(1H, d,  $J=8.4$ Hz, H-5'), 7.41(1H, d,  $J=1.9$ Hz, H-2'), 7.43(1H, dd,  $J=8.2$ , 1.9Hz, H-6'), <sup>13</sup>C-NMR(75MHz, MeOH-d<sub>4</sub>) : 164.5(C-2), 103.9(C-3), 182.7(C-4), 161.3(C-5), 99.9(C-6), 163.2(C-7), 94.8(C-8), 157.7(C-9), 105.7(C-10), 121.2(C-1'), 113.2(C-2'), 146.5(C-3'), 150.1(C-4'), 116.8(C-5'), 119.1(C-6'), 100.2(C-Glc-1), 73.1(C-Glc-2), 76.7(C-Glc-3), 68.4(C-Glc-4), 77.2(C-Glc-5), 60.8(C-Glc-1)

**화합물의 산기수분해**<sup>15)</sup> - 화합물 4, 5 및 6은 TLC에 점적하여 c-HCl chamber에 하루간 방치하여 가수분해시킨 후 꺼내어 열풍으로 건조하고 당의 표준(Aldrich co.)과 Co-TLC를 행하여 CH<sub>3</sub>Cl : MeOH : water=26 : 14 : 5로 전개시킨후 aniline phthalate시약으로 발색시켰으며 그 결과 조성당이 화합물 4, 6은 glucose(Rf=0.25), 화합물 5는 arabinose(Rf=0.26)가 구성당임을 확인하였다.

**항산화효과에 대한 O.D 측정** - 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl(DPPH)방법에 따라 다음과 같이 측정하였다.<sup>16-18)</sup> 각 분획 및 단일 성분 3 mg을 취해 MeOH로 25 ml로 정용한 후 각각의 농도를 480  $\mu\text{g}/4\text{ml}$ , 320  $\mu\text{g}/4\text{ml}$ , 160  $\mu\text{g}/4\text{ml}$ , 80  $\mu\text{g}/4\text{ml}$ , 40  $\mu\text{g}/4\text{ml}$ , 20  $\mu\text{g}/4\text{ml}$ , 10  $\mu\text{g}/4\text{ml}$ 로 희석한 용액 4 ml와 MeOH로서  $1.5 \times 10^{-4}$  M/ml 농도가 되게 한 DPPH(1,1-diphenyl-2-picryl-hydrazyl) 용액 1 ml씩을 vortex로 균일하게 혼합한 다음 실온에서 30분간 방치한 후 520 nm에서 optical density(O.D.)를 측정하였다. 항산화 효과는 대조군에 대한 50% 흡광도의 감소를 나타내는 검체의 농도(EC<sub>50</sub>)로 표시하였다.

## 실험결과 및 고찰

참당귀의 지상부를 MeOH로 추출한 후 농축하여

은 MeOH엑스를 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH) radical에 대하여 radical 소거효과를 검색하여 항산화 유무를 검색한 결과 Table I에서와 같이 MeOH엑스가 강한 항산화 작용이 있음을 인지할 수 있었다. 따라서 이 엑스를 통상적인 계통분획을 실시하고 각 분획에 대한 활성을 검토한 결과 EtOAc분획에서 강한 항산화효과가 나타나 EtOAc분획에 강한 항산화 성분이 함유되어 있음을 인지할 수 있었다. 그러므로 EtOAc분획을 column chromatography를 실시하여 EtOAc분획으로부터 6종의 플라보노이드 화합물을 분리하였고, 각 화합물의 화학구조를 물리, 화학적 방법 및 분광학적 방법을 이용하여 결정하고, 각 화합물의 항산화 활성을 검정하였다.

**화합물 1** - mp는 315~317°C 이며 Molish test에 negative를 나타내고 IR spectrum에서 3,342 cm<sup>-1</sup> 부근에서 강한 OH 흡수 band, 1685 cm<sup>-1</sup> 부근에서 α, β-unsaturated C=O 흡수 band, 1616, 1560 cm<sup>-1</sup> 부근에서 aromatic, C=C로 인한 흡수 band 가 나타나며, 1246 cm<sup>-1</sup> 부근에서 C-O 로 인한 흡수 band가 나타나며, UV spectrum은 270 nm 및 372 nm 에서 흡수 band가 나타나므로 flavonol계 화합물로 추정된다. 이 화합물의 <sup>1</sup>H-NMR spectrum에서는 δ6.19 ppm 과 6.40 ppm에 나타나는 coupling constant가 J=1.8Hz인 2개의 doublet는 meta coupling하는 A ring의 proton으로 5,7-dihydroxy인 경우 H-6이 고자장에 나타나므로 δ6.19 ppm에 나타난 signal은 H-6으로, δ6.40 ppm에 나타난 signal은 H-8로 간주할 수 있었다. 또한 B ring proton에 기인한 signal은 ABX type으로 즉, δ6.87(J=8.4Hz), δ7.53(1H, J=2.1, 8.4Hz)와 δ 7.60(dd, J=2.1Hz)ppm에서 각각 1H에 해당하는 signal이 나타난 것으로 보아 각각 H-5', H-6' 및 H-2'로 귀속시킬 수 있으며, H-3' 및 H-4' 위치에 OH가 치환되었음을 확인할 수 있었고 methoxy peak는 없었다. 또한 mass spectrum에서도 분자 이온 peak가 m/z 302에서 강하게 나타나고 [A<sub>1</sub>+H]<sup>+</sup> ion이 m/z에서, [B<sub>2</sub>]<sup>+</sup> ion이 m/z 137에서 강하게 나타나 A ring 과 B ring에 OH기가 각각 2개씩 위치하고 있음을 예견할 수 있었다. Shift reagent에 의한 흡수 파장이동을 살펴보면 추정된 대로 NaOH에 의해 band I의 흡수 peak의 장파장 이동과 흡수강도가 증가하므로 C-4' 에 free OH의 존재를 추정할 수 있었으며, NaOAc에 의해 band II의 흡수가 장파장으로

이동하고 NaOAc+H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>에 의해 band I이 장파장 이동하며, AlCl<sub>3</sub>에 의한 band I의 장파장 이동을 관찰할 수 있었다. 따라서 화합물 1은 3, 5, 7, 3', 4'-pentahydroxyflavone, 즉 quercetin임을 추정할 수 있었고, 표준품과 co-TLC를 통하여서도 동일 화합물임을 확인하였다.<sup>19-21)</sup>

**화합물 2** - mp는 274~276°C 이며 Molish test에 negative를 나타내고 IR spectrum에서 3,428 cm<sup>-1</sup> 부근에서 강한 OH 흡수 band, 1655 cm<sup>-1</sup> 부근에서 α, β-unsaturated C=O 흡수 band, 1614, 1508 cm<sup>-1</sup> 부근에서 aromatic, C=C로 인한 흡수 band가 나타나며, 1253 cm<sup>-1</sup> 부근에서 aromatic C-O 로 인한 흡수 band가 나타나며, UV spectrum은 267 nm 및 368 nm 에서 흡수 band가 나타나므로 flavonol계 화합물로 추정된다. 이 화합물의 <sup>1</sup>H-NMR spectrum에서는 δ6.18 ppm 과 6.42 ppm에 나타나는 coupling constant가 J=1.8Hz인 2개의 doublet는 metacoupling하는 A ring의 proton으로 5,7-dihydroxy인 경우 H-6이 고자장에 나타나므로 δ6.18에 나타난 signal은 H-6으로, δ6.42 ppm에 나타난 signal은 H-8로 간주할 수 있었다. 또한 δ6.92 ppm(J=8.8Hz), δ8.03 ppm(1H, J=8.8Hz)에서 각각 2개분의 ortho coupling을 하고 있는 2개의 doublet가 나타나고, 12.44 ppm에서 5-OH의 signal이 나타나고 있는 것으로 보아, H-4' 위치에 OH가 치환되었음을 확인할 수 있었고 methoxy peak는 없었다. Shift reagent에 의한 흡수 파장이동을 살펴보면 추정된대로 NaOH에 의해 band I의 흡수 peak의 장파장 이동과 흡수강도가 증가하므로 C-4'에 free OH의 존재를 추정할 수 있었으며, NaOAc에 의해 band II의 흡수가 장파장으로 이동하고 NaOAc+H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>에 의해 band I이 변화가 없으며, AlCl<sub>3</sub>에 의한 band I의 장파장 이동하고, 이 흡수 band는 HCl을 가하여도 변화가 없으므로 5' 위치에 OH기가 존재함을 추정할 수 있었고, <sup>1</sup>H-NMR spectrum의 분석을 재확인하였다. 따라서 화합물 2은 OH기가 3, 5, 7, 4'-tetrahydroxy flavone 즉 kaempferol임을 추정할 수 있었고, 표준품과 co-TLC를 통하여서도 동일 화합물임을 확인할 수 있었다.<sup>22)</sup>

**화합물 3** - mp는 291~292°C 이며 Molish test에 negative를 나타내고 IR spectrum에서 3,402 cm<sup>-1</sup> 부근에서 강한 OH 흡수 band, 1663 cm<sup>-1</sup> 부근에서 α, β-unsaturated C=O 흡수 band, 1605, 1508

$\text{cm}^{-1}$  부근에서 aromatic, C=C로 인한 흡수 band가 나타나며,  $1250 \text{ cm}^{-1}$  부근에서 aromatic C-O 로 인한 흡수 band가 나타나며, UV spectrum은 256 nm 및 346nm에서 흡수 band가 나타나므로 flavonol계 화합물로 추정된다. 이 화합물의  $^1\text{H-NMR}$  spectrum에서는 6, 8번 위치의 proton에 의하여  $\delta 6.18 \text{ ppm}$  과  $6.44 \text{ ppm}$ 에 나타나는 coupling constant가  $J=2.0\text{Hz}$ 인 2개의 doublet는 meta coupling하는 A ring의 proton으로 5,7-dihydroxy인 경우 H-6이 고자장에 나타나므로  $\delta 6.18 \text{ ppm}$ 에 나타난 signal은 H-6으로,  $\delta 6.44 \text{ ppm}$ 에 나타난 signal은 H-8로 간주할 수 있었다. 또한  $\delta 6.66 \text{ ppm}$ 에서 3번위치의 proton, 그리고 5', 2', 6'의 proton이 각각  $\delta 6.89\text{ppm}(J=8.0\text{Hz})$ ,  $\delta 7.40 \text{ ppm}(J=2.0\text{Hz})$ ,  $\delta 7.42 \text{ ppm}(dd, J=8.0\text{Hz})$ 으로 관찰되고,  $12.43 \text{ ppm}$ 에서 5-OH의 signal이 나타나고 있는 것으로 보아, H-3' 와 H-4' 위치에 OH가 치환되었음을 확인할 수 있었고 methoxy peak는 없었다. Shift reagent에 의한 흡수 파장이동을 살펴보면 추정 한대로 NaOH에 의해 band I의 흡수 peak의 장파장 이동과 흡수강도가 증가하므로 C-4에 free OH의 존재를 추정할 수 있었으며, NaOAc에 의해 band II의 흡수가 장파장으로 이동하고 NaOAc+ $\text{H}_3\text{BO}_3$ 에 의해 band I이 변화가 없으며,  $\text{AlCl}_3$ 에 의한 band I의 장파장 이동하고, 이 흡수 band는 HCl을 가하여도 변화가 없으므로 5위치에 OH기가 존재함을 추정할 수 있었고,  $^1\text{H-NMR}$  spectrum의 분석을 재확인하였다. 따라서 화합물 3은 OH기가 5, 7, 3', 4'-tetrahydroxy flavone 즉 luteolin임을 추정할 수 있었고, 표준품과 co-TLC를 통하여서도 동일 화합물임을 확인할 수 있었다.<sup>23)</sup>

**화합물 4** - mp는  $196\sim 198^\circ\text{C}$  이며 Molish test에서 positive를 나타내고 IR spectrum에서  $3,318 \text{ cm}^{-1}$  부근에서 강한 OH 흡수 band,  $1655 \text{ cm}^{-1}$  부근에서  $\alpha, \beta$ -unsaturated C=O 흡수 band,  $1606^{-1}$  부근에서 aromatic, C=C로 인한 흡수 band가 나타나며,  $1203 \text{ cm}^{-1}$  부근에서 glycosidic C-O로 인한 흡수 band가 나타나며, UV spectrum은 273 nm 및 383 nm에서 흡수 band가 나타나므로 flavonol glycoside계 화합물로 추정된다. 이 화합물의  $^1\text{H-NMR}$  spectrum에서는 methoxy group을 관찰할 수 없었고  $\delta 6.19 \text{ ppm}$  과  $6.38 \text{ ppm}$ 에 나타나는 coupling constant가  $J=1.8\text{Hz}$ 인 doublet은 A ring의 6, 8 proton으로 귀

속되며,  $\delta 6.88 \text{ ppm}$ 에 나타난 doublet,  $\delta 7.57 \text{ ppm}$ 에 doublet doublet 및  $\delta 7.84 \text{ ppm}$ 에 doublet으로 나타난 signal은 coupling constant가  $2.1\text{Hz}$ 와  $8.4\text{Hz}$ 로 ortho, meta 결합한 B ring proton으로 각각은 H-5', H-6' 및 H-2'으로 간주되었으며,  $\delta 3.12$ 에서부터  $\delta 3.81$ 사이에 sugar proton이 나타나고 있으며, anomeric proton이  $\delta 5.15$ 에서 doublet으로 coupling constant가  $7.5\text{Hz}$ 로  $\beta$ 결합을 나타내고 있다. 또한 Positive FAB-Mass spectrum에서도 분자 이온 peak가  $m/z 464$ 로 확인되었으며 1 mol의 당이 떨어져 나간  $[\text{M}+\text{H}-(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)]^+$ 의 fragment ion peak가  $m/z 303$ 에서 base peak로 나타나고 있으며, TLC plate를 이용한 산기수분해 실험에서도 glucose임이 확인되었다. Shift reagent에 의한 흡수 파장이동을 살펴보면 추정 한대로 NaOH에 의해 band I의 흡수 peak의 장파장 이동과 흡수강도가 증가하므로 C-4에 free OH의 존재를 추정할 수 있었으며, NaOAc에 의해 band II의 흡수가 장파장으로 이동하고 NaOAc+ $\text{H}_3\text{BO}_3$ 에 의해 band I이 장파장 이동하며,  $\text{AlCl}_3$ 에 의한 band I의 장파장 이동을 관찰할 수 있었다. 따라서 화합물 4은 3, 3', 4', 5, 7-pentahydroxyflavon-3-O- $\beta$ -D-glucoside, 즉 isoquercetin임을 추정할 수 있었고, proton 과 carbon peak데이터는 정확히 문헌치와 일치하였다.<sup>22)</sup>

**화합물 5** - mp는  $216\sim 218^\circ\text{C}$  이며 Molish test에서 positive를 나타내고 IR spectrum에서  $3,423 \text{ cm}^{-1}$  부근에서 강한 OH 흡수 band,  $1655 \text{ cm}^{-1}$  부근에서  $\alpha, \beta$ -unsaturated C=O 흡수 band,  $1606^{-1}$  부근에서 aromatic, C=C로 인한 흡수 band가 나타나며,  $1197$  과  $1114 \text{ cm}^{-1}$  부근에서 glycosidic C-O로 인한 흡수 band가 나타나며, UV spectrum은 275 nm 및 375 nm에서 흡수 band가 나타나므로 flavonol glycoside계 화합물로 추정된다. 이 화합물의  $^1\text{H-NMR}$  spectrum에서는  $\delta 5.47 \text{ ppm}$ 에서 anomeric proton이 나타났고, H-6, H-8 proton이  $\delta 6.21 \text{ ppm}$ 과  $6.40 \text{ ppm}$ 에 나타나는 coupling constant가  $J=2.1\text{Hz}$ 인 2개의 doublet이 관찰되었고, ortho, meta 결합한 H-5', H-2' 및 H-6' proton이  $\delta 6.91, \delta 7.48$  및  $\delta 7.53 \text{ ppm}$ 에서 coupling constant가  $8.4\text{Hz}, 2.1\text{Hz}$ 와  $8.4\text{Hz}, 2.1\text{Hz}$ 로 나타났고, anomeric proton의 signal이  $\delta 5.47 \text{ ppm}$ 에서 singlet로 나타나므로 이 화합물은  $\alpha$ 결합을 하고 있다는 사실이 확인되었다.  $^{13}\text{C-NMR}$  spectrum

에서는 sugar region에 해당하는 signal이 862.5 ppm에서 109.6 ppm에 나타나며 C-1 chemical shift 치가 109.2 ppm, C-4 chemical shift치가 84.4 ppm 으로서 methyl- $\alpha$ -L-arabinofuranoside의 C-1 chemical shift치인 108.1 ppm, C-4 chemical shift치인 86.2 ppm의 chemical shift치와 거의 일치한다. 또한 Positive FAB-Mass spectrum에서도 분자 이온 peak 가 m/z 435로 확인 되었으며, TLC plate를 이용한 산기수분해 실험에서도 구성당은 arabinose임이 확인 되었다. Shift reagent에 의한 흡수 파장이동을 살펴보면 추정된 대로 NaOH에 의해 band I의 흡수 peak 의 장파장 이동과 흡수강도가 증가하므로 C-4에 free OH의 존재를 추정할 수 있었으며, NaOAc에 의해 band II의 흡수가 장파장으로 이동하고 NaOAc+ H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>에 의해 band I이 장파장 이동하며, AlCl<sub>3</sub> 에 의한 band I의 장파장 이동을 관찰 할 수 있었다. 따라서 화합물 5는 3, 3', 4', 5, 7-pentahydroxyflavon-3- $\alpha$ -L-arabinofuranoside, 즉 avicularin임을 추정할 수 있었고, proton 과 carbon peak데이터는 정확히 문헌 치와 일치하였다.<sup>24)</sup>

**화합물 6** - mp는 251~254°C 이며 Molish test에 서 positive를 나타내고 IR spectrum에서 3,403 cm<sup>-1</sup> 부근에서 강한 OH 흡수 band, 1650 cm<sup>-1</sup> 부근에서  $\alpha$ ,  $\beta$ -unsaturated C=O 흡수 band, 1606<sup>-1</sup> 부근에서 aromatic, C=C로 인한 흡수 band가 나타나며, 1065cm<sup>-1</sup>부근에서 glycosidic C-O로 인한 흡수 band 가 나타나며, UV spectrum은 283 nm 및 347 nm 에서 흡수 band가 나타나므로 flavonol glycoside계 화합물로 추정된다. 이 화합물의 <sup>1</sup>H-NMR spectrum 에서는 aromatic field의 86.43, 6.78 ppm에서 A-ring의 H-6, H-8이 서로 metha coupling하여 서로 다르게 나타났으며, 86.72 ppm에서는 H-3의 singlet 이 86.87 ppm에서는 H-5'가 ortho coupling하여 doublet로 나타났으며, 87.41, 7.34 ppm에서는 H-2' 및 H-6'가 ortho 및 meta coupling하여 doublet, doublet doublet으로 나타났다. 또한 85.07 ppm에서 하나의 anomeric proton peak가 관측되는데 이는 coupling constant가 7.1Hz로  $\beta$ 결합을 하고 있음을 알 수 있었다. <sup>13</sup>C-NMR spectrum에서는 sugar region에 해당하는 signal이 860.5에서 100.6에 나타나 며 C-1 chemical shift치가 100.2 ppm, C-4 chemical shift치가 68.4 ppm으로서 methyl- $\beta$ -D-glucopyra-

noside의 chemical shift치와 거의 일치한다. 또한 TLC plate를 이용한 산기수분해 실험에서도 구성당은 glucose임이 확인되었다. Shift reagent에 의한 흡수 파장이동을 살펴보면 추정된 대로 NaOH에 의해 band I의 흡수 peak의 장파장 이동과 흡수강도가 증가하므로 C-4에 free OH의 존재를 추정할 수 있었으며, NaOAc에 의해 band II의 흡수가 장파장으로 이 동하고 NaOAc+H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>에 의해 band I이 변화가 없 으며, AlCl<sub>3</sub> 에 의한 band I의 장파장 이동하고, band II의 이동은 거의 없으므로 7번 위치에 free OH가 없는 것으로 추정되었으며, 이 흡수 band는 HCl을 가하여도 변화가 없으므로 5위치에 OH기가 존 재함을 추정할 수 있었다. 따라서 화합물 6은 5, 7, 3', 4'-tetrahydroxyflavon-7-O- $\beta$ -D-glucopyranoside 임 을 추정할 수 있었고, proton과 carbon peak데이터는 정확히 문헌치와 일치하였다.<sup>25,26)</sup>

화학구조가 결정된 이들 화합물에 대하여 DPPH test를 실시한 결과는 Table I와 같다. 이 Table I에서 보는 바와 같이 이미 강한 항산화작용이 있는 것으로 알려진 quercetin이<sup>27)</sup> 가장 강한 항산화 활성을 나타내 고 있었고, kaempferol이 그 다음으로 강한 활성을 나 타내었는데 이와 같은 결과는 flavonoid중에서도 3', 4' 위치에 dihydroxy를 갖는 flavonoid들이 강한 항산화 작용을 나타낸다는 보고들<sup>28)</sup>과 잘 일치함을 알 수 있으 며, C-3이나 C-7에 O-glycosylation은 항산화작용을 약 화시킨다는 보고와<sup>29)</sup>도 같은 결과를 얻을 수 있었다.

**Table I** - Scavenging effects from *Angelica gigas* Nakai. on 1.1-diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH) radical

Sample	EC <sub>50</sub> <sup>a)</sup> ( $\mu$ g/ml)
MeOH extract	123.2
Hexane fraction	>480.0
Chloroform fraction	>480.0
Ethylacetate fraction	20.8
Butanol fraction	156.9
H <sub>2</sub> O fraction	421.0
Kaempferol	12.0
Quercetin	4.5
Luteolin	15.6
Isoquercetin	20.8
Avicularin	36.9
Luteolin -7-O- $\beta$ -glucopyranoside	42.1
L-ascorbic acid	9.6

<sup>a)</sup>The values indicate 50% decrease of DPPH radical and are the means of triplicate data.

## 결 론

참당귀의 지상부 앞에서 DPPH radical 소거효과 검정법을 이용하여 항산화 활성을 검색하고, 활성성분을 분리하여 그 화학구조를 물리, 화학적 및 분광학적 방법을 이용하여 결정하였다. 강한 항산화 활성을 나타낸 EtOAc분획에서 kaempferol, quercetin, luteolin, isoquercetin, Avicularin, Luteolin-7-O- $\beta$ -D-glucopyranoside를 분리하였고, 분리한 화합물의 항산화 활성을 검색한 결과 quercetin이 가장 강한 활성을 나타내었으며, 다음은 kaempferol이 강한 활성을 나타내었다. 나머지 4종의 flavonoid화합물도 활성을 나타내었다.

그러므로 본 실험의 목적인 당귀 잎으로부터 항산화 성분 탐색은 이들 플라보노이드 성분에 의한 것이라고 사료된다. 분리한 6종의 플라보노이드 화합물은 모두 참당귀의 잎에서는 처음으로 분리된 항산화활성 화합물들이다.

## 문 헌

- 1) 박만규, *한국쌍자엽식물지(초본편)*, 정음사, p.293 (1974).
- 2) 정태현, *한국식물도감(하권)*, 문교부, pp.452 (1955).
- 3) 신국현, 지형준, 천연쿠마린의 생리활성, *생약학회지* **10**, 1 (1979).
- 4) 지형준, 한국산산형류식물의 성분연구(VI), *약학회지* **13**, 47 (1969).
- 5) 지형준, 김학성, 한국산 산형과 식물의 성분연구. Decursin, Decursinol 및 Nodakenin의 일반약리작용. *생약학회지* **1**, 25 (1970).
- 6) 김학성, 박정섭, 박해자, 지형준, 참당귀 성분이 생쥐 자발운동에 미치는 영향. *생약학회지* **11**, 11 (1980).
- 7) Crowden, R. K., Harborne, J. B. and Heywood, V. H. : Chemosystematics of the Umbelliferae(a general survey). *Phytochemistry*, **8**, 1963 (1969).
- 8) Sousa, M. P., Matos, F. J. A. and Tavares, T. : Systematic analysis in phytochemistry. *Rev. Brasil. Farm.* **50**, 65 (1969).
- 9) Basa, S. C., Basu, D. and Chatterjee, Asima. : Occurrence of flavonoid in Angelica archangelone a new flavanone from the root of *Angelica archangelica*. *Chem. Ind. (London)* **13**, 355 (1971).
- 10) Harborne, J. B. and Williams, C. A. : Comparative biochemistry of the flavonoids. XVII. Flavonoid patterns in the fruits of the Umbelliferae. *Phytochemistry*, **11**, 1741 (1972)
- 11) Chatterjee, M. A., Basa, S. C. and Basu, D. : Isolation and structure of archangelone. : flavonoid constituent of *Angelica archangelica*. *Indian J. Chem.* **11**, 407 (1973).
- 12) Yamahara, J., Yamada, T., Nakanishi, H., Sawada, T. and Fujimura, H. : Inhibitory effect of crude Chinese drugs on the denaturation of human gamma-globulin induced by heat and copper(2<sup>+</sup>). *Shoyakugaku Zasshi* **35**, 103 (1981).
- 13) Alimbaeva, P. K., Nuralieva, Zh. S., Akimaliev, A. and Aslanoekova, R. : Seeking physiological active compounds in flowering plants of Kirghizia. *Deposited Doc. VINITY* 87-83, 19 pp. Avail. : VINITY (1983).
- 14) Harborne, J. B., Heywood, V. H. and Chen, X. Y. : Separation of Ostericum from Angelica on the basis of leaf and mericarp flavonoids. *Biochem. Syst. Ecol.*, **14**, 81 (1986).
- 15) Amolis, M. and Girre, R. L. : Sturcuture of two antimicrobial triterpene saponins from *Anagallis arvensis*. *Phytochemistry*. **26**, 787 (1987).
- 16) 김주선, 강삼식, 최재수, 이명환, 이택수 : 땀두릅의 항산화 성분, *생약학회지*. **29**, 13 (1998).
- 17) 한용남, 권은경. : 인삼과 가시오갈피의 지질과산화억제 작용에 관한 비교 연구, *생약학회지*. **12**, 26 (1981).
- 18) Yoshida, T. and Okuda, T. : Studies on inhibition mechanism of autoxidation by tannins and flavonoids. V. Radical scavenging effects of tannins and related polyphenols on 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl radical. *Chem. Pharm. Bull.* **37**, 1919 (1989).
- 19) Harbone, J. B., Mabry, T. J. and Marbry, H. : The flavonoids part 1. Academic press. (1975).
- 20) Porter, Q. N. : Mass spectrometry of heterocyclic compounds 2nd Ed.), John wiley & Sons, Ny, pp.248 (1985).
- 21) Agrawal P. K. : Carbon-<sup>13</sup>NMR of flavonoids, Elsevier 154 (1989).
- 22) Marbry, Y. J., Markham, K. R. and Thomas, M. B. : The systematic identification of Flavonoid, Springer-Verlag, Berlin. (1970).
- 23) 김종원, 최경숙 : 물봉선의 성분에 관한 연구, *생약학회지* **24**, 26 (1993).
- 24) Markham K. R. Ternai B. and Stauley R. Geiger H.



- and Mabry T. J. : Carbon-13-NMR studies of flavonoids-III naturally occurring flavonoid glycosides and their acylated derivatives. *Tetrahydron*, **14**, 1389 (1978).
- 25) Lee Y. H., Lee I. R., Woo W. S., Park C. H. : Flavonoids of *Elscholtzia cristata*. *Arch. Pharm Res.* **11**, 247 (1988).
- 26) Kim, Y. C., Kingstion D, J, C. : Phenolic Compounds from *Frullania nissquallensis*. *Kor. J. Pharmacon.* **26**, 248 (1995).
- 27) Pratt, D. E. and Watts B. M. : The antioxidant activity of vegetable Extract I. Flavine aglycones. *J Food Sci.* **29**, 27 (1964).
- 28) Robak, J. and Gryglewski, R. I. : Flavonoids are scavengers of superoxide anions. *Biochem pharmacol.* **37**, 837 (1988).
- 29) Damon, M., Michel F, Le Doucen C. and Creastes de P. A. : Effect of flavonoids on the release of highly reactive oxygen species by poltmorphonuclear cells. chemiluminescence study. *Bull Liaison Group polyphenols* **13**, 569 (1986).