생 약 학 회 지
Kor. J. Pharmacogn.
35(1) : 80 ~ 87 (2004)

시무나무(*Hemiptelea davidii*) 심재의 성분과 그 항산화 활성

장복심 · 권용수 · 김창민*
강원대학교 약학대학

The Chemical Structures and Their Antioxidant Activity of the Components Isolated from the Heartwood of *Hemiptelea davidii*

Bok Sim Chang, Yong Soo Kwon, and Chang Min Kim*
College of Pharmacy, Kangwon National University, Chuncheon 200-701, Korea

Abstract – From the $CHCl_3$ and BuOH soluble fractions of the heartwood of *Hemiptelea davidii*, eleven compounds have been isolated. On the basis of spectral data, they were identified as β-sitosterol (**1**), scopoletin (**2**), kaempferol (**3**), 4-hydroxybenzoic acid (**4**), 2-(4-hydroxyphenyl) ethanol (**5**), aromadendrin (**6**), scopolin (**7**), kaempferol 6-*C*-glucoside (**8**), aromadendrin 6-*C*-glucoside (**9**), taxifolin 6-*C*-glucoside (**10**) and quercetin 6-*C*-glucoside (**11**), respectively. Among these compounds, compounds **3**, **8**, **10**, and **11** showed potent DPPH radical scavenging activity with IC_{50} values of 11.9, 14.7, 10.3 and 6.2 μg/*ml*, respectively.

Key words – Ulmaceae, *Hemiptelea davidii*, flavonoids, antioxidants, DPPH (1, 1-diphenyl-2-picrylhydrazyl)

시무나무(*Hemiptelea davidii*)는 느릅나무과(Ulmaceae)에 속하며, 우리 나라 함경북도 이외의 낮은 지대에서 자라는 낙엽교목으로 높이가 20 m, 지름 2 m까지 자라고 가지에는 큰 침지가 있으며 어릴 때는 잔털이 있다. 잎은 호생하고 긴 타원형 또는 타원형 첨두이고, 원저. 아심장저 또는 예저이며 길이 1~6 cm로서 가장자리에 단거치가 있고 양면에 털이 없거나 뒷면 맥 위에 털이 있으며 측맥은 8~15쌍이고 엽병은 길이 1~3 mm로서 잔털이 있으며 탁엽은 일찍 떨어지고 긴 타원형이다. 꽃은 1가화 또는 잡성화로서 5월에 피며 엽액에 1~4개씩 달리고 화피는 4개로 갈라지며 길이 1~2 mm로서 연한 황색이다. 화경은 길이 1~1.5 mm로서 털이 없고 수술은 4개, 자방은 1개, 암술대는 2개이다. 열매는 한쪽에만 날개가 있는 시과로서 10월에 익으며 편평한 반월형이고 끝이 2개로 갈라지며 길이 5~6 mm이고 밑부분에 화피가 남아 있으며 종자는 구부러지고 종피가 얇다. 산울타리로 심기도 하며 수피를 식용으로 하고 잎은 사료로 사용한다.[1)]

이 나무의 근피는 刺楡皮, 잎은 刺楡葉이라하여 해독소종의 효능이 있어 독사에 물린 상처의 해독 등의 치료제로 사용되고 있으나[2)] 그 효능 성분에 관한 연구는 밝혀져 있지 않다.

*교신저자(E-mail) : kcmin@kangwon.ac.kr
(FAX) : 033-255-9041

이에 연구자 등은 시무나무의 심재를 대상으로 그 함유성분을 밝힘과 동시에 밝혀진 함유성분들의 활성을 알아보기 위하여 연구에 착수하였으며, 그 결과 시무나무 심재의 $CHCl_3$가용성 분획과 BuOH가용성 분획으로부터 11종의 화합물을 분리하여 구조를 규명하고, 이들 화합물의 DPPH (1, 1-diphenyl-2-picrylhydrazyl) radical 소거 활성을 측정하여 항산화 활성에 관한 결과를 얻었기에 이를 보고하고자 한다.

재료 및 방법

실험재료 – 본 실험에 사용된 시무나무의 심재는 2002년 8월 강원도 춘천시 삼악산 일대에서 채집, 음건하여 사용하였다. 표품은 강원대학교 약학대학 표본실에 보관중이다.

기기 및 시약 – 융점은 Fisher-Johns의 melting point apparatus를 사용하였으며 보정하지 않았다. UV는 JASCO V-530 Spectrophotometer를 사용하였다. IR은 Bio-Rad FTS-7 spectrophotometer를 사용하여 KBr disk법으로 측정하였다. ^{1}H-NMR 및 ^{13}C-NMR은 Varian Gemini-200 (200 MHz)과 Bruker DPX-400 (400 MHz)을 사용하여 측정하였다. MS는 Micromass를 이용하여 FAB positive mode 및 EI mode로 측정하였다. 추출 용매 및 column chromatography용 용매는 공업용 시약을 재 증류하여 사용하였다. TLC 전개용

매 및 기타 시약은 일급 및 특급을 사용하였고, TLC plate는 Merck의 Precoated Kieselgel 60 F_{254S} (Art. No. 5715)와 RP-8 F_{254S} (Art. No. 15424)를 사용하였으며, column chromatography의 담체는 Kieselgel 60(70 – 230 mesh ASTM, Merck, Art. No. 7734), 및 YMC gel ODS-A(70 – 230 mesh, Art. No. AA12SA5)를 사용하였다. TLC의 발색은 254 nm UV lamp 및 20% H_2SO_4용액을 사용하였다.

추출 및 분획 – 음건하여 세절한 시무나무의 심재 (4 kg)에 MeOH를 가하여 실온에서 1주일씩 2회 반복 추출한 후 추출액을 한데 모아 감압 농축하여 MeOH ext. 380 g을 얻었다. MeOH ext.를 물에 현탁하여 $CHCl_3$로 분획 (20 g)하고, 남은 수층을 다시 BuOH로 분획하여 BuOH ext. (80 g)을 얻었다. 이 중에서 $CHCl_3$ 가용성 분획 (20 g)을 대상으로 silica gel column에 걸고, *n*-hexane : EtOAc (4 : 1)에서 *n*-hexane : EtOAc (1 : 1)까지 stepwise chromatography를 실시하여 4개의 소분획을 얻었다. 이 중 소분획 1을 *n*-hexane을 용매로 silica gel column chromatography를 실시하여 화합물 **1** (124 mg)을 얻었고, 소분획 4를 $CHCl_3$: MeOH (9 : 1)을 용매로 silica gel column chromatography를 실시하여 화합물 **2** (150 mg)를 얻었다. 다시 BuOH 가용성 분획 (40 g)을 대상으로 EtOAc : MeOH : H_2O (36 : 4 : 1)을 용매로 하여 silica gel column chromatography를 실시하여 6개의 소분획을 얻었으며, 이 중 소분획 2를 대상으로 $CHCl_3$: MeOH (5 : 1)와 MeOH : H_2O (40 : 60)을 용매로 silica gel과 ODS column chromatography를 반복 실시하여 화합물 **3** (157 mg), **4** (17 mg), **5** (73 mg)를 얻었으며, 소분획 3을 MeOH : H_2O (40 : 60)을 용매로 ODS column chromatography를 실시하여 화합물 **6** (2.5 g), **7** (45 mg), **8** (630 mg)을 얻었으며, 소분획 5를 대상으로 MeOH : H_2O (20 : 80)에서 MeOH : H_2O (50 : 50)까지 linear gradient column chromatography를 실시하여 화합물 **9** (3.4 g) **10** (1.2 g) 및 **11** (120 mg)를 얻었다.

화합물 1 – White needles, mp : 136~137°C, IR : ν_{max}^{KBr} ; 3449 (OH), 1055 (C-O) cm^{-1}, ^{1}H-NMR : (200 MHz, $CDCl_3$); δ 5.33 (1H, m, H-6), 3.51 (1H, m, H-3), 0.99 (3H, s, CH_3-19), 0.78-0.92 (9H in total, CH_3-21, CH_3-26, CH_3-27), 0.66 (3H, s, CH_3-18), ^{13}C-NMR : (50 MHz, $CDCl_3$), 140.18 (C-5), 121.20 (C-6), 71.20 (C-3), 56.14 (C-14), 55.43 (C-17), 49.52 (C-9), 45.22 (C-24), 41.69 (C-13), 39.16 (C-12), 36.63 (C-4), 35.88 (C-1), 35.51 (C-10, 20), 33.31 (C-22), 31.27 (C-7, 8), 31.02 (C-2), 28.52 (C-25), 27.61 (C-16), 25.45 (C-23), 23.66 (C-15), 22.42 (C-28), 20.44 (C-11), 19.16 (C-26), 18.74 (C-19), 18.38 (C-27), 11.33 (C-29), 11.21 (C-18), EI-MS : *m/z* 414 $[M]^+$

화합물 2 – White needles, mp : 203~204°C, IR : ν_{max}^{KBr} ; 3345 (OH), 1648, 1619 (C=O), 1502, 1432 (C=C) cm^{-1}, UV : λ_{max} (MeOH); 222, 252, 296, 341 nm, ^{1}H-NMR : (200 MHz, Acetone-d_6); δ 7.94 (1H, d, *J*=9.8 Hz, H-4), 7.29 (1H, s, H-5), 6.89 (1H, s, H-8), 6.27 (1H, d, *J*=9.8 Hz, H-3), 3.99 (3H, s, -OCH_3), ^{13}C-NMR : (50 MHz, Acetone-d_6) ; 160.65 (C-2), 151.63 (C-7), 150.29 (C-8a), 145.55 (C-4), 144.04 (C-6), 112.13 (C-5), 110.97 (C-4a), 103.03 (C-8), 55.87 (-OCH_3), EI-MS : *m/z* 192 $[M]^+$

화합물 3 – Yellow needles, mp : 277~278°C, IR : ν_{max}^{KBr} ; 3400 (OH), 1702 (C=O), 1660 (C=O), 1060 (C-O) cm^{-1}, UV : λ_{max} (MeOH); 268, 293, 321, 365 nm, UV : λ_{max} (MeOH+NaOH); 231, 277, 320, 413 nm, UV : λ_{max} (MeOH +NaOAc); 274, 312, 379 nm, UV : λ_{max} (MeOH+$AlCl_3$); 213, 226, 269, 349, 424 nm, UV : λ_{max} (MeOH+$AlCl_3$ +HCl) ; 213, 226, 269, 351, 424 nm, ^{1}H-NMR : (200 MHz, Acetone-d_6); 12.28 (1H, s, 5-OH), 8.26 (2H in total, d, *J*=8.6 Hz, H-2', 6'), 7.12 (2H in total, d, *J*=8.6 Hz, H-3', 5'), 6.63 (1H, d, *J*=2.2 Hz, H-8), 6.37 (1H, d, *J*=2.2 Hz, H-6), ^{13}C-NMR : (50 MHz, Acetone-d_6); Table I, EI-MS : *m/z* 286 $[M]^+$

화합물 4 – White needles, mp : 213~214°C, IR : ν_{max}^{KBr} ; 3432 (OH), 1648 (C=O), 1619, 1541 (C=C) cm^{-1}, UV : λ_{max} (MeOH); 224, 256 nm, UV : λ_{max} (MeOH+NaOH); 211, 245, 275 nm, ^{1}H-NMR : (200 MHz, Acetone-d_6); δ 8.02 (2H in total, d, *J*=8.4 Hz, H-3, 5), 7.02 (2H in total, d, *J*=8.4 Hz, H-2, 6), ^{13}C-NMR : (50 MHz, Acetone-d_6); δ 166.9 (C=O), 161.7 (C-4), 131.9 (C-3, 5), 121.9 (C-1), 115.1 (C-2, 6), EI-MS : *m/z* 138 $[M]^+$

화합물 5 – White needles, mp : 210~211°C, IR : ν_{max}^{KBr} ; 3440 (OH), 1645 (C=C), 1070 (C-O) cm^{-1}, UV : λ_{max} (MeOH) ; 224, 278 nm, UV : λ_{max} (MeOH+NaOH); 228, 241, 286 nm, ^{1}H-NMR : (200 MHz, Acetone-d_6); 8.19 (1H, s, OH-4'), 7.14 (2H in total, d, *J*=8.2 Hz, H-2', 6'), 6.83 (2H in total, d, *J*=8.2 Hz, H-3', 5'), 3.77 (2H, t, *J*=7.0 Hz, H-1), 2.80 (2H, t, *J*=7.0 Hz, H-2), ^{13}C-NMR : (50 MHz, Acetone-d_6); δ 155.7 (C-4'), 130.2 (C-1'), 129.9 (C-2', 6'), 115.1 (C-3', 5'), 63.4 (C-1), 38.6 (C-2), EI-MS : *m/z* 138 $[M]^+$

화합물 6 – White powder, mp : 239~240°C, IR : ν_{max}^{KBr} ; 3343 (OH), 1661 (C=O), 1598, 1438 (C=C), 1060 (C-O) cm^{-1}, UV : λ_{max} (MeOH); 216, 226, 291, 331 (sh) nm, UV : λ_{max} (MeOH+NaOH); 246, 325 nm, UV : λ_{max} (MeOH +NaOAc); 274, 312, 379 nm, UV : λ_{max} (MeOH+$AlCl_3$);

225, 313, 376 nm, UV : λ_{max} (MeOH+$AlCl_3$+HCl); 224, 314, 376 nm, ^{1}H-NMR : (200 MHz, Acetone-d_6); δ 11.80 (1H, s, 5-OH), 7.52 (2H in total, d, *J*=8.6 Hz, H-2', 6'), 6.99 (2H in total, d, *J*=8.6 Hz, H-3', 5'), 6.10 (1H, d, *J*=1.6 Hz, H-8), 6.05 (1H, d, *J*=1.6 Hz, H-6), 5.18 (1H, d, *J*=11.6 Hz, H-2), 4.75 (1H, d, *J*=11.6 Hz, H-3), ^{13}C-NMR : (50 MHz, Acetone-d_6) δ Table I, EI-MS : *m/z* 288[M]$^+$

화합물 7 – White needles, mp : 218~219°C, IR : ν_{max}^{KBr}; 3420 (OH), 1660 (C=O), 1070 (C-O) cm^{-1}, UV : λ_{max} (MeOH); 229, 285, 340 nm, ^{1}H-NMR : (200 MHz, DMSO-d_6); δ 7.96 (1H, d, *J*=9.8 Hz, H-4), 7.29 (1H, s, H-5), 7.15 (1H, s, H-8), 6.32 (1H, d, *J*=9.8 Hz, H-3), 5.09 (1H, d, *J*=7.0 Hz, H-1'), 3.80 (3H, s, -OCH_3), ^{1}H-NMR : (200 MHz, DMSO-d_6) ; 160.65 (C-2), 150.01 (C-7), 149.04 (C-8a), 146.11 (C-4), 144.35 (C-6), 113.41 (C-5), 112.35 (C-4a), 109.77 (C-3), 103.10 (C-8), 99.69 (C-1'), 77.19 (C-3'), 76.82 (C-5'), 73.13 (C-2'), 69.67 (C-4'), 60.71 (C-6'), FAB-MS : *m/z* 355 [M+H]$^+$

화합물 8 – White powder, mp : 244~245°C, IR : ν_{max}^{KBr}; 3420 (OH), 1660 (C=O), 1070 (C-O) cm^{-1}, UV : λ_{max} (MeOH) ; 270, 324, 368 nm, UV : λ_{max} (MeOH+NaOH) ; 213, 280, 326, 408 nm, UV : λ_{max} (MeOH+NaOAc); 278, 313, 390 nm, UV : λ_{max} (MeOH+$AlCl_3$); 213, 230, 274, 309 (sh), 349, 426 nm, UV : λ_{max} (MeOH+$AlCl_3$+HCl); 213, 232, 273, 306 (sh), 351, 429 nm, ^{1}H-NMR : (200 MHz, DMSO-d_6); δ 13.16 (1H, s, 5-OH), 8.05 (2H in total, d, *J*=8.8 Hz, H-2', 6'), 6.92 (2H in total, d, *J*=8.8 Hz, H-3', 5'), 6.47 (1H, s, H-8), 4.61 (1H, d, *J*=9.4 Hz, H-1"), ^{13}C-NMR : (50 MHz, DMSO-d_6); Table I, FAB-MS : *m/z* 449 [M+H]$^+$

화합물 9 – White powder, mp : 190~191°C, IR : ν_{max}^{KBr}; 3420 (OH), 1660 (C=O), 1070 (C-O) cm^{-1}, UV : λ_{max} (MeOH); 226, 293, 334 (sh) nm, UV : λ_{max} (MeOH+NaOH); 222 (sh), 248, 331 nm, UV : λ_{max} (MeOH+NaOAc) : 257, 331 nm, UV : λ_{max} (MeOH+$AlCl_3$); 223, 226, 296 nm, UV : λ_{max} (MeOH+$AlCl_3$+HCl); 209, 222, 313, 380 nm, ^{1}H-NMR : (200 MHz, DMSO-d_6); δ 12.58 (1H, s, 5-OH), 7.39 (2H in total, d, *J*=8.2 Hz, H-2', 6'), 6.87 (2H in total, d, *J*=8.2 Hz, H-3', 5'), 6.00 (1H, s, H-8), 5.08 (1H, d, *J*=11.2 Hz, H-2), 4.58 (1H, d, *J*=11.2 Hz, H-3), 4.57 (1H, d, *J*=10.0 Hz, H-1"), ^{13}C-NMR : (50 MHz, DMSO-d_6); δ Table I, FAB-MS; *m/z* 451 [M+H]$^+$

화합물 10 – White powder, mp : 194~195°C, IR : ν_{max}^{KBr}; 3420 (OH), 1660 (C=O), 1070 (C-O) cm^{-1}, UV : λ_{max} (MeOH); 219, 291, 333 (sh) nm, UV : λ_{max} (MeOH+NaOH); 251, 331 nm, UV : λ_{max} (MeOH+NaOAc); 255, 284, 331 nm, UV : λ_{max} (MeOH+NaOAc+H_3BO_3); 293, 332 nm, UV : λ_{max} (MeOH+$AlCl_3$); 230 (sh), 293 nm, UV : λ_{max} (MeOH+$AlCl_3$+HCl); 227, 293 nm, ^{1}H-NMR : (200 MHz, DMSO-d_6); δ 12.47 (1H, s, OH-5), 6.80 (3H in total, m, H-2', H-5' and H-6'), 5.92 (1H, s, H-8), 5.01 (1H, d, *J*=11.2 Hz, H-2, D_2O exchanged), 4.55 (2H in total, d, *J*=11.2 Hz, H-3, H-1", D_2O exchanged), ^{13}C-NMR : (50 MHz, DMSO-d_6); δ Table I, FAB-MS : *m/z* 467 [M+H]$^+$

화합물 11 – Brown powder, mp : 153~155°C, IR : ν_{max}^{KBr}; 3420 (OH), 1660 (C=O), 1070 (C-O) cm^{-1}, UV : λ_{max} (MeOH); 213, 258, 298 (sh), 373 nm, UV : λ_{max} (MeOH +NaOH); 281, 333, 419 nm, UV : λ_{max} (MeOH+NaOAc) ; 278, 328, 391 nm, UV : λ_{max} (MeOH+NaOAc+H_3BO_3); 264, 389 nm, UV : λ_{max} (MeOH+$AlCl_3$); 212, 230, 273, 434 nm, UV : λ_{max} (MeOH+$AlCl_3$+HCl) ; 212, 227, 271, 435 nm, ^{1}H-NMR : (200 MHz, DMSO-d_6); δ 13.07 (1H, s, OH-5), 7.60 (2H in total, m, H-2', H-6'), 6.88 (1H, d, *J*=8.4 Hz, H-5'), 6.45 (1H, s, H-8), 4.60 (1H, d, *J*=9.4 Hz, H-1"), ^{13}C-NMR : (50 MHz, DMSO-d_6); δ Table I, FAB-MS : *m/z* 465 [M+H]$^+$

당의 확인 – 화합물 **7**을 TLC plate에 점적하고 c-HCl을 1 drop씩 떨어뜨린 후 hot plate에서 건조시켜 *n*-buthanol-acetic acid-water (4 : 1 : 5)를 용매로 표준품과 함께 전개시키고 20% H_2SO_4로 발색시켜 *D*-glucose를 확인하였다.

DPPH Radical 소거에 의한 항산화활성 검정 – Yoshida 등[3]의 방법에 따랐으며, 약술하면 다음과 같다. 단일 성분 3 mg을 취하여 MeOH 25 m*l*에 녹여 각각의 농도를 120 μg/m*l*, 80 μg/m*l*, 40 μg/m*l*, 20 μg/m*l*, 10 μg/m*l*, 5 μg/m*l*, 2.5 μg/m*l*가 되도록 희석한 용액 4 m*l*에 MeOH로서 1.5×10^{-4} M의 농도가 되게 한 DPPH용액 1 m*l*씩을 넣고 vortex mixer로 균일하게 혼합한 다음 실온에서 30분간 방치한 후 520 nm에서 optical density를 측정하였다. 항산화 효과는 대조군에 대한 50% 흡광도의 감소를 나타내는 검체의 농도(IC_{50})로 표시하였다. 각 시료를 3회 반복 실시하여 평균하였다.

결과 및 고찰

단리된 화합물의 화학구조 – 화합물 **1**은 Liebrmann-Burchard test에 양성이고, IR spectrum의 경우, 3449 cm^{-1}에서 OH에 의한 흡수, 1640 cm^{-1}에서 olefinic absorption, 1050 cm^{-1}에서 C-O에 의한 흡수가 나타나고 있다. 이 화합

Table I. ^{13}C-NMR (50 MHz) data for compounds **3**, **6**, **8**, **9**, **10**, and **11***

Carbon \ Comp.	3	6	8	8a**	9	9a**	10	10a**	11	11a**
C-2	146.2	83.6	146.6	148.1	82.9	82.4	83.0	83.0	146.5	146.5
C-3	135.8	72.3	135.8	137.1	71.5	71.2	71.6	71.7	135.9	135.5
C-4	175.8	197.5	176.2	177.5	198.1	197.0	197.9	198.1	176.2	175.9
C-5	161.5	164.2	159.9	162.2	162.7	162.2	162.7	162.7	159.9	159.7
C-6	98.3	96.3	108.3	108.3	106.1	105.8	106.1	106.1	108.2	108.1
C-7	164.1	167.0	163.5	164.5	166.2	164.4	166.2	166.4	163.5	163.0
C-8	93.6	95.2	93.2	94.5	94.9	94.5	94.8	94.8	93.2	93.0
C-9	159.3	163.4	159.3	157.5	161.4	161.0	161.3	161.4	155.2	155
C-10	103.3	100.7	102.7	104.4	100.2	99.6	100.2	100.3	102.7	102.6
C-1'	122.5	128.3	121.8	123.9	127.6	127.2	128.0	128.1	122.0	121.8
C-2'	129.7	129.6	129.6	130.6	129.5	128.9	115.3	115.4	115.0	115.0
C-3'	115.5	115.1	115.6	116.3	115.0	114.4	145.0	145.9	145.2	145.0
C-4'	157.0	158.0	155.2	160.5	157.8	157.4	145.8	145.1	147.8	147.6
C-5'	115.5	115.1	115.6	116.3	115.0	114.4	115.4	115.2	115.7	115.5
C-6'	129.7	129.6	129.6	130.6	129.5	128.9	120.5	119.5	120.1	121.7
glucose										
C-1			73.2	75.5	73.0	72.7	73.0	73.0	73.2	73.0
C-2			70.7	72.7	70.7	70.3	70.7	70.8	70.7	70.5
C-3			79.0	80.1	79.1	78.8	79.1	79.2	79.1	78.9
C-4			70.3	71.8	70.3	69.9	70.3	70.3	70.3	70.3
C-5			81.7	82.6	81.6	81.1	81.6	81.6	81.7	81.3
C-6			61.5	62.9	61.6	61.2	61.6	61.7	61.5	61.4

*Spectra of compounds **3** and **6** were recorded in acetone-d_6 and compounds **8**, **9**, **10**, and **11** in DMSO-d_6.
Data for **8a, **9a**, **10a**, and **11a** are taken from reference [20] and [22].

물의 ^{1}H-NMR spectrum을 보면 δ 0.66 및 0.99에서 2개의 angular methyl group을 나타내는 peak가 관찰되며, δ 3.51에 저자장 shift하고 있는 multiplet은 C-3에 존재하는 proton (CH-OH)으로 추정되며, δ 5.33의 olefin proton signal은 C-6의 proton으로 추정되어, 이 화합물은 β-sitosterol로 추정되었다. 또한, ^{13}C-NMR spectrum에 의해서도 위와 같은 사실을 확인할 수 있었다. 즉, δ 140.18과 121.20에서 C-5와 C-6의 sp^2 carbon signal이 나타나고, δ 71.20에서 C-3의 signal이 나타났다. 또한, MS spectrum에서 molecular ion이 *m/z* 414에서 나타나고, 여기에서 물이 한 분자 탈리되면서 생성된 fragmentation ion이 *m/z* 396에서 base peak로 나타나므로 β-sitosterol로 추정하고, spectral data를 문헌치[4,5]와 비교하여 이 화합물을 β-sitosterol로 동정하였다. 화합물 **2**의 IR spectrum은 3345 cm^{-1}에서 OH에 의한 흡수 1650 cm^{-1} 부근에서 C=O, 1502 cm^{-1}, 1432 cm^{-1}에서 aromatic C=C 결합을 나타내는 흡수대가 나타났고, UV spectrum의 222, 252, 296, 341 nm에서 흡수 극대가 나타나는 것으로 보아, 이 화합물은 coumarin계열의 화합물로 추정되었다.[6] ^{1}H-NMR spectrum의 δ 7.94와 6.27에서 *J*=9.8 Hz로 나타나는 각각의 doublet은 coumarin 모핵의 4번과 3번 탄소에 존재하는 proton들에 의한 것임을 알 수 있었으며, δ 7.29와 6.89에서 나타나는 각각의 singlet들은 그 위치로 볼 때 coumarin의 5번과 8번의 탄소에 존재하는 proton들에 의한 것임을 알 수 있었다. δ 3.99에서 나타나는 3H에 해당하는 singlet은 한 개의 methoxyl기에 기인하는 것임을 알 수 있었다.[7] 또한, ^{13}C-NMR spectrum의 δ 145.55와 109.97에서 4번과 3번 탄소의 signal이 나타나고, δ 151.63과 144.04에서 7번과 6번 탄소의 signal이 나타나며, δ 55.87에서 한 개의 methoxyl기에 의한 탄소 signal을 확인할 수 있었다. 이상의 결과를 종합하여, 각종 spectral data를 문헌치[6-9]와 비교하여 이 화합물을 scopoletin으로 결정하였다. 화합물 **3**의 IR spectrum을 보면, 3450 cm^{-1}에서 OH에 의한 흡수, 1660 cm^{-1}에서 C=O에 의한 흡수 및 1060 cm^{-1}에서 C-O에 의한 흡수가 나타났다. UV spectrum은 268, 293, 321, 365 nm에서 흡수 극대가 나타나는 것으로 보아 이 화합물은 flavonoid 계열로 추정할 수 있었다. Shift reagent로 NaOH를 가하면 이 화합물의

band I이 48 nm 장파장으로 이동하고, NaOAc를 가하면 band I이 14 nm 장파장 이동하고, band II가 6 nm 장파장 이동하므로 C-4'와 C-7에 OH가 존재함을 알 수 있었고, $AlCl_3$를 가하면 band I이 59 nm 장파장 이동하는 것으로 보아 C-5에 OH가 존재함을 알 수 있었으며, 여기에 다시 HCl을 가하면 흡수극대 파장은 거의 변화가 없고 단지 band I의 intensity가 약간 감소하는 것으로 보아 C-3에도 OH가 존재함을 알 수 있었다. 이상의 결과로부터 이 화합물은 flavonoid의 C-3, C-4', C-5, C-7에 OH가 존재함을 알 수 있었다. ^{1}H-NMR spectrum의 δ 8.26과 7.12에서 나타나는 각각 2H분의 doublet (*J*=8.6 Hz)들은 flavonoid의 B-ring의 H-6'와 H-2' 및 H-5'와 H-3'에 기인하는 것임을 알 수 있으며, δ 6.63과 6.37에서 각각 나타나는 *J*=2.2 Hz의 doublet들은 A-ring의 H-8과 H-6에 의한 것임을 알 수 있었다. 이들 signal 이외에는 다른 signal이 나타나지 않는 것으로 보아 이 화합물은 kaempferol로 추정할 수 있었다.[10] 이러한 추정은 ^{13}C-NMR spectrum에 의해서도 확인할 수 있었다. 즉, ^{13}C-NMR spectrum에서 C-2의 signal이 C-3에 치환체가 없을 경우는 δ 145~148에서 나타나는 것으로 보고되어 있다. 이 화합물의 경우 C-2의 signal이 δ 146.2에서 나타나므로 C-3에 OH가 존재함을 알 수 있고, δ 129.7과 115.5에서 나타나는 signal들의 intensity가 다른 signal들보다 약 2배정도 강하게 나타나므로 이 signal들은 각각 C-2', C-6' 및 C-3', C-5'임을 알 수 있었다.[11] 또한, MS spectrum은 *m/z* 286에서 molecular ion peak가 나타났다. 이상의 spectral data를 문헌치[10,11]와 비교하여 이 화합물을 kaempferol로 동정하였다. 화합물 **4**의 IR spectrum을 보면 3000~4000 cm^{-1} 부근의 흡수대와 1700 cm^{-1} 부근의 C=O, 1580, 1550, 1450 cm^{-1}의 C=C, 1050, 1030 cm^{-1}에서의 흡수와 UV spectrum의 224, 256 nm에서 흡수극대가 나타나는 것으로부터 분자내에 -COO, -OH, 및 benzene환의 존재를 추정할 수 있었다. MS spectrum의 *m/z* 138에서 molecular ion이 나타나고, 여기에서 OH가 탈리되면서 형성된 fragmentation ion이 *m/z* 121에서 base peak로 나타났다. ^{1}H-NMR spectrum을 보면 δ 8.02와 7.02에서 각각 2H분으로 나타나는 *J*=8.4 Hz의 doublet만이 나타날 뿐 다른 signal은 없는 것으로 보아 이 화합물은 1, 2, 4치환 benzene 화합물로 추정되었다. 이와 같은 추정은 ^{13}C-NMR spectrum에 의해서도 확인할 수 있었다. 즉, δ 166.9에서 나타나는 ester carbon signal 이외에 δ 161.7에서 산소가 결합된 sp^2 carbon signal 그리고 δ 131.9, 121.9, 115.1에서 나타나는 3개의 signal은 이와 같은 사실을 뒷받침해 주고 있다. 이상의 spectral data와 문헌치[12-15]를 비교하여 화합물 **4**를 4-hydroxybenzoic acid로 동정하였다.

화합물 **5**의 IR spectrum을 보면 3000~4000 cm^{-1} 부근의 흡수대와 1580, 1550, 1450 cm^{-1}의 C=C, 1050, 1030 cm^{-1}에서의 C-O에 의한 흡수대가 나타나고, UV spectrum의 224, 278 nm에서 흡수극대가 나타나는 것으로부터 이 화합물은 화합물 **4**와 유사한 pheol성 화합물로 추정되지만 IR spectrum으로부터 이 화합물에는 C=O가 존재하지 않음을 알 수 있었다. ^{1}H-NMR spectrum을 보면 δ 7.14와 6.83에서 나타나는 각각 2H분의 doublet이 *J*=8.2 Hz로 나타나는 것으로부터 이 화합물은 benzene ring의 1번과 4번에 치환기가 존재하는 화합물로 추정되었으며, δ 3.77과 2.80에서 2H분의 triplet이 *J*=7.0 Hz으로 나타나는 것으로부터 이 화합물에는 CH_2-CH_2가 존재한다는 것을 추정할 수 있었고, 어느 한 쪽의 CH_2는 산소 관능기가 인접해 있는 methylene으로 추정할 수 있었다. 이와 같은 추정은 ^{13}C-NMR spectrum에 의해서도 확인할 수 있었다. 즉, δ 129.9와 115.1에서 나타나는 signal들은 C-2'와 C-6' 및 C-3'와 C-5'에 의한 것으로 1번과 4번이 치환되어 있음을 확인할 수 있었고, δ 63.4와 38.6에서 나타나는 signal들은 oxygenate methylene과 benzylic methylene임을 확인할 수 있었다. MS spectrum에서 molecular ion이 *m/z* 138에서 나타나고, 여기에서 $CH_3O^{\cdot}$가 탈리되면서 형성된 fragmentation ion이 *m/z* 107에서 base peak로 나타나는 것으로부터도 위의 사실을 증명할 수 있었다. 이상의 spectral data와 문헌치[16,17]를 비교하여 화합물 **5**를 2-(4-hydroxyphenyl)-ethanol로 동정하였다. 화합물 **6**의 IR spectrum을 보면, 3460 cm^{-1}에서 OH에 의한 흡수, 1661 cm^{-1}에서 C=O에 의한 흡수 및 1060 cm^{-1}에서 C-O에 의한 흡수가 나타나고, UV spectrum의 226, 291, 331 (sh) nm에서 흡수 극대가 나타났다. ^{1}H-NMR spectrum의 δ 7.52와 6.99에서 나타나는 2H분의 각각의 doublet (*J*=8.6 Hz)들은 flavonoid의 B-ring의 H-2'와 H-6' 및 H-3'와 H-5'에 기인하는 것임을 알 수 있으며, δ 6.10과 6.05에서 각각 나타나는 *J*=1.6 Hz의 doublet들은 A-ring의 H-8과 H-6에 의한 것임을 알 수 있었다. 이와 같이 H-8과 H-6이 통상의 경우보다 high field shift하는 것으로 보아 이 화합물은 flavanone 또는 dihydroflavonol계열의 화합물로 추정할 수 있었으며, δ 5.18과 4.75에서 각각 나타나는 *J*=11.2 Hz의 존재로부터 이 화합물은 dihydroflavonol계열로 추정되었다.[10] 이와 같은 추정은 ^{13}C-NMR spectrum과 MS spectrum에 의해서 확인 할 수 있었다. 즉, ^{13}C-NMR spectrum의 δ 197.5, 83.6, 72.3에서 나타나는 signal들로부터 이 화합물은 dihydroflavonol계열임을 확인할 수 있었고,[11] MS spectrum에서 molecular ion이 *m/z* 288에서 나타나고, *retro* Diels-Alder반응에 의해 생성된 fragmentation ion이 *m/z* 134와 165에서 각각 나타나는 것으로부터도 확인 할 수 있었다. H-2와 H-3는 비교

적 큰 coupling constant로부터 이들은 *trans*로 배위하고 있음을 알 수 있었다.

Shift reagent로 NaOH를 가하면 246, 325 nm로 장파장 이동하고, NaOAc를 가하면 274, 312, 379 nm 장파장 이동하는 것으로 보아 C-4'와 C-7에 OH가 존재함을 알 수 있었고, $AlCl_3$를 가하면 spectrum이 225, 313 nm로 장파장 이동하고, 다시 여기에 HCl을 가하면 spectrum은 변화가 없고 단지 intensity만이 변하는 것으로 보아 C-3와 C-5에도 OH가 존재하는 것을 알 수 있었다.[10] 이상의 spectral data와 문헌치[10,11,18]를 비교하여 화합물 **6**을 aromadendrin로 동정하였다. 화합물 **7**은 positive mode로 측정한 FAB-Mass spectrum에서 분자량이 *m/z* 355 $[M+H]^+$으로 나타났으며 IR spectrum을 보면, 3420 cm^{-1}에서 OH에 의한 흡수, 1660 cm^{-1}에서 C=O에 의한 흡수 및 1070 cm^{-1}에서 C-O에 의한 흡수가 나타나고, UV spectrum의 229, 285, 340 nm에서 흡수 극대가 나타나는 것으로 보아 이 화합물은 coumarin 계열의 화합물로 추정할 수 있었다.[9] ^{1}H-NMR spectrum은 화합물 **2**의 그것과 매우 유사하나 한 개의 당에 기인하는 signal이 더 관찰된다. 화합물 **2**에 당이 결합할 수 있는 위치는 7위의 OH group뿐이고 결합 배위는 anomeric proton이 δ 5.09에서 *J*=7.0 Hz의 doublet으로 나타나므로 β위임을 알 수 있었다. 또한, ^{13}C-NMR spectrum도 δ 100에서 60사이에 나타나는 당에 의한 signal들만이 다를 뿐 화합물 **2**와 매우 유사함을 알 수 있었다. 결합된 당의 종류는 가수분해한 후 TLC 분석을 통하여 *D*-glucose임을 알 수 있었다.

이상의 결과와 문헌[6,7,19]을 비교하여 scopoline으로 동정하였다. 화합물 **8**은 IR과 UV spectrum에 의해 kaempferol 유도체임을 알 수 있었고, FAB-Mass spectrum의 *m/z* 449에서 $[M+H]^+$가 나타나며, ^{1}H-NMR spectrum의 δ 4.61에서 *J*=9.4 Hz의 doublet으로부터 이 화합물은 kaempferol에 당이 한 분자 결합되어 있음을 알 수 있었으며, 그 coupling constant가 *O*-glycoside형태일 때의 일반적인 값인 *J*=7.0 Hz보다 크고, ^{13}C-NMR spectrum의 δ 73.2에서 anomeric carbon의 signal이 나타나는데 이는 *O*-glycoside 형태일 때의 일반적인 값보다 약 30 ppm정도 high field shift된 것으로 당이 *C*-glycoside 형태로 결합되어 있음을 알 수 있었다.[11,20] 또한, δ 81.7, 79.0, 70.7, 70.3, 61.5 등에서 나타나는 signal들로부터 결합된 당은 glucose임을 알 수 있었다.[11] 이상의 결과와 문헌[10,11,20,21]을 비교하여 화합물 **8**을 kaempferol 6-*C*-glucose로 동정하였다. 화합물 **9**는 FAB-Mass spectrum의 *m/z* 451 $[M+H]^+$가 나타나고 당에 해당하는 부분만을 제외하고는 화합물 **6**과 거의 일치하였다. ^{1}H-NMR spectrum의 δ 4.57에서 anomeric proton이 *J*=10.0 Hz의 비교적 큰 coupling constant로 나타나고, ^{13}C-NMR spectrum의 δ 73.0에서 anomeric carbon이 나타나므로 당이 한 분자 *C*-glycoside형태로 결합되어 있음을 알 수 있었다.[20] 이 사실과 문헌[10,11,21]을 비교하여 이 화합물을 aromodendrin 6-*C*-glucose로 결정하였다. 화합물 **10**은 FAB-Mass spectrum의 *m/z* 467에서 $[M+H]^+$가 나타나고, IR, UV, ^{1}H- 및 ^{13}C-NMR spectrum에 의하여 flavonoid의 B-ring에 모두 OH가 존재하는 diol형태라는 것을 제외하고는 화합물 **6** 및 **9**의 그것들과 매우 유사한 dihydroflavonol계열임을 알 수 있었다. 이 화합물도 화합물 **8**, **9**와 마찬가지로 ^{1}H-NMR spectrum의 δ 4.55에서 anomeric proton이 *J*=11.2 Hz의 doublet으로 나타나고, ^{13}C-NMR spectrum의 δ 73.0에서 anomeric carbon이 나타나므로 앞의 두 화합물과 같이 *C*-glycoside로 추정되었다.[20,22] 이러한 spectral data와 문헌[10,11,21,22]을 비교하여 이 화합물을 taxifoliln 6-*C*-glucose로 동정하였다. 화합물 **11**은 IR과 UV spectrum은 화합물 **10**과 유사하였으나 ^{1}H-NMR spectrum에서 H-2와 H-3에 의한 signal을 확인할 수 없고, ^{13}C-NMR spectrum에서도 C-2와 C-3의 signal이 δ 146.5와 135.9에서 나타나 화합물 **10**의 그것들보다 저자장 shift된 것으로부터 flavonol계열의 화합물임을 알 수 있었다. FAB-Mass spectrum의 *m/z* 465에서 $[M+H]^+$가 나타나고, ^{1}H-NMR spectrum의 δ 4.60에서 anomeric proton이 *J*=9.4 Hz의 doublet으로 나타나고, ^{13}C-NMR spectrum의 δ 73.2에서 anomeric carbon이 나타나므로 이 화합물도 역시 *C*-glycoside임을 알 수 있었다.[20] ^{13}C-NMR spectrum의 δ 145.2와 147.8에서 C-3'와 C-4'의 signal이 각각 나타나는 것으로부터도 C-3'와 C-4'가 diol 형태로 존재하는 flavonol계열임을 알 수 있었다.[11] 이상의 결과와 문헌[10,11,21,22]을 비교하여 이 화합물을 quercetin 6-*C*-glucose로 동정하였다.

단리된 화합물들의 항산화 활성 – 시무나무의 심재로부터 분리된 화합물들을 대상으로 DPPH (1, 1-diphenyl-2-picrylhydrazyl) radical을 이용한 free radical scavenging activity를 측정하는 것으로 항산화 활성의 유무를 판단하였으며, 그 결과를 Table II에 나타내었다. Table II에서 보듯이 항산화 활성은 kaempferol (**3**), kaempferol 6-*C*-glucoside (**8**), taxifolin 6-*C*-glucoside (**10**) 및 quercetin 6-*C*-glucoside (**11**)에서만 대조물질로 사용한 BHA 및 ascorbic acid 보다 강하거나, 거의 같은 수준의 DPPH radical scavenging activity를 나타내었으며, 그 IC_{50} value는 각각 11.9, 14.7, 10.3 및 6.2 μg/ml였다. 활성을 나타내지 않은 화합물 중에서 4-hydroxybenzoic acid (**4**)는 Netella 등[23]이 methoxyl기가 치환되어 있는 경우에만 항산화 활성을 나타내고, 4-hydroxybenzoic acid (**4**)와 같이 methoxyl기가 없는 경우는 항산화 활성이 없다는 보고와 일치하였으며, scopoletin (**2**)과 scopolin (**7**)같은 coumarin계열의 화합물들도 최근 Fernandez-

Table II. DPPH radical scavenging acivity of the isolated compounds from the heartwood of *Hemiptelea davidii*.

Tested compounds	IC_{50} (μg/m*l*)[a)]
β-Sitosterol (**1**)	>480
Scopoletin (**2**)	>480
Kaempferol (**3**)	11.9
4-Hydroxybenzoic acid (**4**)	>480
2-(4-Hydroxyphenyl) ethanol (**5**)	>480
Aromadendrin (**6**)	>480
Scopolin (**7**)	>480
Kaempferol 6-*C*-glucoside (**8**)	14.7
Aromadendrin 6-*C*-glucoside (**9**)	>480
Taxifolin 6-*C*-glucoside (**10**)	10.3
Quercetin 6-*C*-glucoside (**11**)	6.2
BHA*	14
Ascorbic acid**	6.5

* and ** : positive control
a) Concentration giving a 50% decrease of DPPH radical. The values are the means of triplicate experiments.

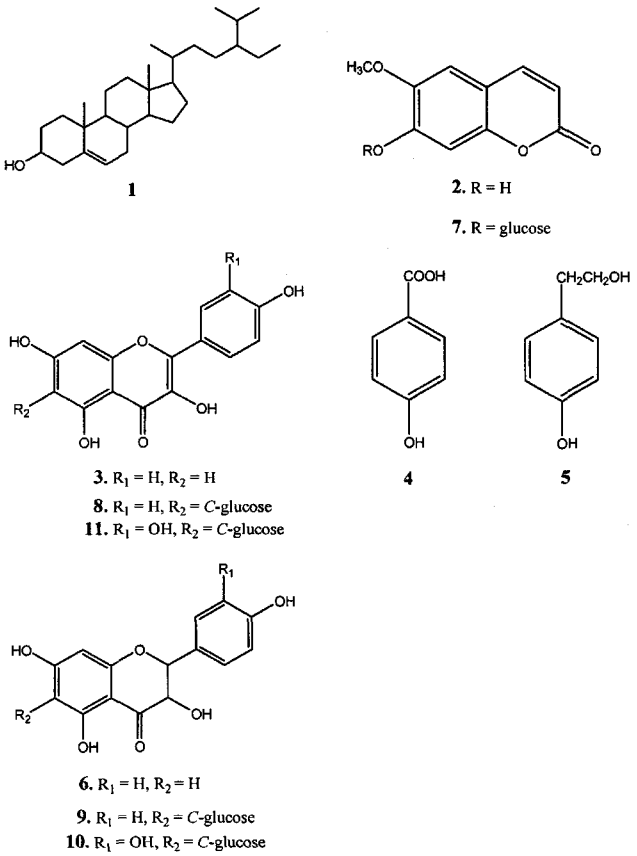

Fig. 1. The structures of 1-11.

Funtero 등[24]이 발표한 fraxetin의 항산화 작용에 관한 연구나 Ng 등[25]이 발표한 수종의 coumarin계열의 화합물들에 대한 anti-lipid peroxidation 효과 등이 있으나 그 효과는 그다지 크지 않은 것으로 보고되었다. 시험한 화합물 중에서 flavonoid계열의 화합물들만이 항산화 활성을 나타내었으며, 이 활성 실험의 결과는 flavonoid계열의 화합물이 강한 radical scavenging activity를 가지기 위해서는 B-ring에 *O*-dihydroxy 구조가 존재해야하며, C-ring의 2번과 3번에 이중결합이 존재하면서 4-oxo형태일 것, 그리고 3번과 5번에 hydroxy기가 존재하면서 4-oxo형태여야 한다는 보고와 일치하고 있다.[26-28]

결 론

시무나무(*Hemiptelea davidii*)의 함유성분을 밝히고, 분리된 화합물들을 대상으로 DPPH를 이용한 항산화 활성을 측정하여 약용자원으로서의 사용 가능성을 검토하기 위하여 시무나무의 심재를 MeOH로 추출, 농축하고 $CHCl_3$ 및 BuOH 순으로 분획하여 얻은 각각의 분획을 대상으로 성분연구에 착수하였다. 각종 column chromatography를 이용하여 성분을 분리한 결과 $CHCl_3$ 분획으로부터 2종의 화합물을 분리하였고, BuOH 분획으로부터 9종의 화합물을 분리하였다.

이들 화합물에 대하여 UV, IR, Mass, ^{1}H-NMR 및 ^{13}C-NMR spectrum과 문헌치를 대조하여 그 구조를 규명한 결과, 그 구조는 각각 β-sitosterol (**1**), scopoletin (**2**), kaempferol (**3**), 4-hydroxybenzoic acid (**4**), 2-(4-hydroxyphenyl) ethanol (**5**), aromadendrin (**6**), scopolin (**7**), kaempferol 6-*C*-glucoside (**8**), aromadendrin 6-*C*-glucoside (**9**), taxifolin 6-*C*-glucoside (**10**) 및 quercetin 6-*C*-glucoside (**11**)이었다. DPPH radical scavenging activity를 이용하여 측정한 항산화 활성은 kaempferol (**3**), kaempferol 6-*C*-glucoside (**8**), taxifolin 6-*C*-glucoside (**10**) 및 quercetin 6-*C*-glucoside (**11**)에서만 나타났으며, 그 IC_{50} value는 각각 11.9, 14.7, 10.3 및 6.2 μg/m*l*였다. 이상의 결과로부터 시무나무(*Hemiptelea davidii*)는 천연 항산화제로서의 개발가능성이 높다고 예상할 수 있으며, 분리된 화합물을 대상으로 다양한 활성에 관한 연구도 필요하다고 사료된다.

인용문헌

1. 이창복(1985) 대한식물도감, p. 282, 향문사, 서울.
2. 國家中藥管理局 中華本草 編委會(1999) 中華本草 vol. 2, p. 445, 上海科學技術出版社, 上海.
3. Yoshida, T., Hatano, K., Okumura, T., Uehara, I., Komagoe, K., Fujita, Y., and Okuda, T. (1989) Studies on inhibition mechanism of autoxidation by tannins and flavonoids. .

Radical scavenging effects of tannins and related polyphenols on 1, 1-diphenyl-2-picrylhydrazyl radical. *Chem. Pharm. Bull.*, **37**: 1919-1921.
4. Hayashi, S., Okude, T., Shimizu, A., and Matsuura, T. (1969) Neutral Constituents of the Methanol Extract from Twigs of *Metasequoia glyptostroboides* Hu et Cheng. *Chem. Pharm. Bull.*, **17**: 163-167.
5. Rubinsein, I., Goad, J. L., Clague, D. H. A., and Mulheirn, J. L. (1976) The 220 MHz NMR spectra of phytosterols. *Phytochemistry*, **15**: 195-200.
6. Goodwin, R. H. and Pollock, B. M. (1954) Ultraviolet absorption spectra of coumarin derivatives. *Arch. Biochem. Biophys.*, **49**: 1-6.
7. Steck, W. and Mazurek, M. (1972) Identification of natural coumarins by NMR spectroscopy. *Lloydia*, **35**: 418-439.
8. Shafizdeh, F. and Melnikoff, A. B. (1970) Coumarins of *Artemisia tridentata* ssp. *vaseyana*. *Phytochemistry*, **9**: 1311-1316.
9. Rondest, J., Das, C. B., Ricroch, M. N., Kan-Fan, C., Potier, P., and Polonsky, J. (1968) Plantes Malgaches-III, Etude Des Constitutants De *Evodia belahe* Ballon (Rutacees). *Phytochemistry*, **7**: 1019-1026.
10. Mabry, T. J., Markham, K. R., and M. B. Thomas (1970) The systematic Identification of Falvonoids, Springer-Verlag, Berlin.
11. P. K. Agrawal (1989) Carbon-13 NMR of Flavonoids. Elsevier, New York.
12. Dey, P. M. and Harborne, J. B. (1989) Method in plant Biochemistry, vol. 1, plant phenolics, Academic press, London.
13. Charles J. Pouchert (1993) The Aldrich Library of ^{13}C and ^{1}H FT NMR Spectra vol. 2 : 1084 A. Aldrich Chemical Company, Inc.
14. Ito, C., Mizuno, T., Matsuoka, M., Kimura, Y., Sato, K., Kjiura, I., Omura, M., Motoharu, J. I., and Furukawa, H. (1988) A New flavonoid and other new components from *Citrus* Plants. *Chem. Pharm. Bull.*, **36**: 3292-3295.
15. Alfatafta, A. A., Abu Zarga, H. M., Sabri, S. S., Freyer, J. A., and Shamma, M. (1989) An investigation of *Bongardia chrysogonum*. *J. Nat. Prod.*, **52**: 818-821.
16. Bisset, G. N., Choudhury, K. A., and Houghton, J. P. (1989) Phenolic glycosides from the fruit of *Strychnos nux-vomica*. *Phytochemistry*, **28**: 1553-1554.
17. Hiraoka, N. and Carew, P. D. (1981) Biotransformation of 2-(p-Methoxyphenyl) ethylamine by *Catharanthus roseus* and *Strobilanthes dyerianus* cell cultures. *J. Nat. Prod.*, **44**: 285-288.
18. Malterud, E. K., Bremenes, E. T., Faegri, A., Moe, T., Sandanger Dugstad, K. E., Anthonsen, T., and Henriksen, M. L. (1985) Flavonoids from the wood of *Salix caprea* as inhibitors of wood-destroying fungi. *J. Nat. Prod.*, **48**: 559-563.
19. Kwon, Y. S. and Kim, C. M. (1996) A Study on the chemical constituents from Leaves of *Fraxinus rhynchophylla*. *Kor. J. Pharmacogn.*, **27**: 347-349.
20. Ingham, L. J., Mkarkham, R. K., Dziedzic, Z. S. and Pope, S. G. (1986) Puerarin 6"-*O*-β-apiofuranaoside, a *C*-glycosylisoflanone *O*-glycoside from *Pueraria mirifica*, *Phytochemistry*, **25**: 1772-1775.
21. Hayashi, Y., Ohara, S., and Takahashi, T. (1987) Isolation of new 3-hydroxylated flavonoid *C*-glucosides from the heartwood of *Zelkova serrata* Makino and other *Zelkova* species. *Mokuzai Gakkaishi*, **33**: 511-520.
21. Tanyi Mbafor, J., Tanee Fomum, Z., Promasattha, R., Sanson, R. D., and Tempesta, S. M. (1989) Isolation and characterization of taxifolin 6-*C*-glucoside from *Carcinia epunctata*. *J. Nat. Prod.*, **52**: 417-419.
22. Fang, N., Yu, S., and Mabry, T. (1986) Flavonoids from *Ageratina calophylla*. *Phytochemistry*, **25**: 2684-2686.
23. Natella, F., Nardini, M., Felice, D. M., and Scaccini, C. (1999) Benzoic and cinnamic acid derivatives as antioxidants : structure-activity relation. *J. Agric. Food Chem.*, **47**: 1453-1459.
24. Fernandez-Funter, B., Barroso, I., Iglesias, I., Benedi, J., and Villar, A. (2001) Antioxidant activity of fraxetin: *In vivo* and *ex vivo* parameters in normal situation versus induced stress. *Biol. Pharm. Bull.*, **24**: 777-784.
25. Ng, T. B., Liu, F., and Wang, Z. T. (2000) Antioxidative activity of natural products from plants. *Life Sci.*, **66**: 709-723.
26. Husain, R. S., Cillard, J., and Cillard, P. (1987) Hydroxyl radical scavenging activity of flavonoids. *Phytochemistry*, **26**: 2489-2492.
27. Torel, J., Cillard, J., and Cillard, P. (1986) Antioxidant activity of flavonoids and reactivity with peroxy radical. *Phytochemistry*, **25**: 383-385.
28. Rice-Evans, A. C., Miller, J. N., and Paganga, G. (1996) Structure - antioxidant activity relationships of flavonoids and phenolic acids. *Free Radic. Biol. & Med.*, **20**: 933-956.

(2004년 1월 19일 접수)