

식용식물자원으로부터 활성물질의 탐색-XVII. 산딸나무(*Cornus kousa* Burg.)의 열매로부터 sterol 화합물의 분리

이대영 · 송명종 · 유종수 · 김성훈¹ · 정인식 · 김대근² · 박미현³ · 권병복⁴ · 김세영 · 백남인*

경희대학교 생명공학원 및 식물대사연구센터, ¹경희대학교 한의과대학원, ²우석대학교 약학대학,
³(주)이롬라이프, ⁴한국생명공학연구원

Development of Biologically Active Compounds from Edible Plant Sources-XVII. Isolation of Sterols from the Fruits of *Cornus kousa* Burg.

Dae-Young Lee, Myoung-Chong Song, Jong-Su Yoo, Sung-Hoon Kim¹, In-Sik Chung, Dae-Keun Kim²,
Mi-Hyun Park³, Byoung-Mog Kwon⁴, Se-Young Kim and Nam-In Baek*

The Graduate School of Biotechnology & Plant Metabolism Research Center, Suwon 446-701, Korea

¹Graduate School of Oriental Medicine, Kyung Hee University, Seoul 130-701, Korea

²Department of Pharmacy, Woosuk University, Jeonju 565-701, Korea

³Erom life Co. Ltd., Seoul 135-825, Korea

⁴Korea Research Institute of Bioscience and Biotechnology, Daejon 305-333, Korea

Received March 2, 2006; Accepted March 20, 2006

The fruits of *Cornus kousa* Burg. were extracted with 80% aqueous MeOH, and the concentrated extract was partitioned with EtOAc, *n*-BuOH and H₂O, successively. From the EtOAc fraction, three sterols were isolated through the repeated silica gel and ODS column chromatographies. According to the results of physico-chemical data including NMR, MS and IR, the chemical structures of the compounds were determined as β-sitosterol (1), stigmast-4-en-6β-ol-3-one (2) and daucosterol (3). They were the first to be isolated from *Cornus kousa* Burg.

Key words: *Cornus kousa* Burg., β-sitosterol, stigmast-4-en-6β-ol-3-one, daucosterol

서 론

산딸나무는 층층나무과(Cornaceae)에 속하는 다년생 활엽교목으로 우리나라의 중부이남 및 일본, 중국에서 분포하고 있다¹⁾. 꽃은 6월에 개화를 시작하고 열매는 취과(取果)로 크기가 3~5 cm 정도로 9월에 적색으로 익는다. 맛은 약간 달고 떫으며, 속에 2~5개의 씨가 있다. 나무는 주로 관상용과 목재로 사용한다¹⁾. 한방에서는 산딸나무를 야여지(野枝)라 하여, 꽃과 열매를 약용으로 사용하고 소창 및 지사효과가 있다고 알려져 있다²⁾. 또한, 열매 추출물에서는 면역조절기능이 있다고 보고된 바 있다³⁾. 지금까지 분리 보고된 주요 성분으로는 잎에서 isoquercitrin, gallic acid, tannin 등의 페놀화합물⁴⁾들이 보고된 바 있지만, 산딸나무 열매에 대해서는 식물학적 연구가 많이 이루어져 있지 않다.

본 실험에서는 산딸나무 열매 MeOH 추출물의 EtOAc 분획으로부터 3종의 sterol 화합물을 분리하였는데 각 화합물을 chromatography를 이용한 분리, 정체 및 NMR 등을 이용한 구조 동정에 관해 보고하고자 한다. 이번에 분리한 화합물은 산딸나무 열매에서는 처음 분리 되었다.

재료 및 방법

실험재료. 본 실험에서 사용한 산딸나무(*Cornus kousa* Burg.) 열매는 2004년 9월 경희대학교 실험농장에서 채취한 것으로, 과실의 색이 전체적으로 붉었고, 과실의 직경이 약 2.5~3 cm에 가까운 상태였으며, 표본시료(KHU040916)는 경희대학교 천연물화학실에 보관되어 있다.

시약 및 기기. Column chromatography용 silica gel은 silica gel 60(이하 SiO₂라 함, 63~200 μm, Merck, Germany)과 octadecyl silica gel(이하 ODS라 함, Lichroprep RP-18, 63~200 μm, Merck, Germany)을 사용하였다. Thin layer chromatography(이하 TLC라고 함)는 silica gel 60 F₂₅₄(Merck, Germany)와 DC-

*Corresponding author
Phone: +82-31-201-2661; Fax: +82-31-201-2157
E-mail: nibaek@khu.ac.kr

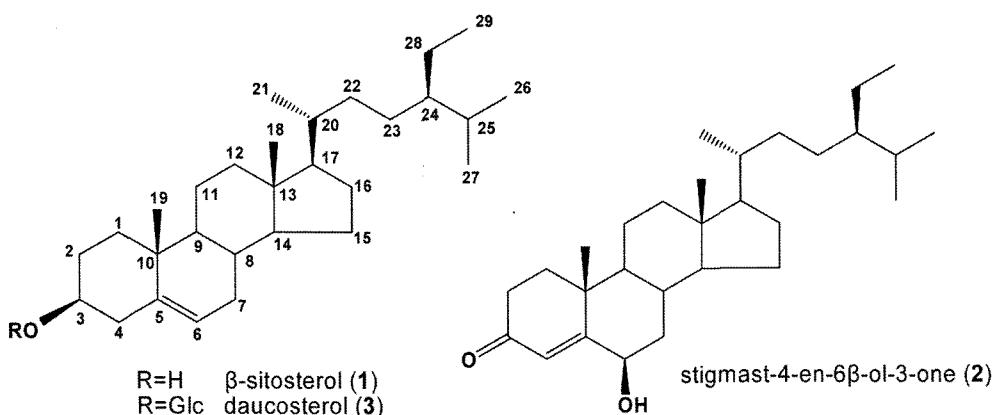


Fig. 1. Chemical structure of the steroid compounds from the fruits of *Cornus kousa* Burg.

Fertigplatten RP-18 F_{254S}(Merck, Germany)를 사용하였다.

NMR은 400 MHz FT-NMR spectrometer(Varian Inova AS 400, USA)로 측정하였고, IR spectrum은 Perkin model 599B (Perkin-Elmer, USA)로 측정하였다. EI/MS와 FAS/MS는 JMSAX 700(JEOL, Japan)를 사용하여 측정하였다. UV lamp는 Spectroline(Model ENF-240 C/F, Spectronics Corporation, USA)을 사용하였으며, 비선광도는 Polarimeter P-1020(JASCO, Japan)를 사용하여 측정하였다. 용접은 Fisher-Johns 용접측정기 (Fisher Scientific, USA)를 사용하여 측정하였고, 미보정하였다.

산딸나무 열매의 용매 추출 및 분획. 생체 1 kg을 먼저 100% MeOH 수용액(3 l)에 24시간 담가서 실온에서 추출하였다. 얻어진 추출물을 여과하고, 남은 것은 동일한 방법으로 100% MeOH로 2회 더 추출하였다. 얻어진 여액을 모두 합치고 감압 농축하여 MeOH 추출물을 얻었다. 얻어진 MeOH 추출물을 ethyl acetate(EtOAc, 600 ml × 3)와 H₂O(600 ml)로 분배 추출하였고, 다시 H₂O층을 n-butanol(n-BuOH, 600 ml × 3)로 분배 추출하였다. 각 층을 감압 농축하여, EtOAc 분획(4.0 g, CKFE), n-BuOH 분획(11.5 g, CKFB) 및 H₂O 분획을 얻었다.

EtOAc 분획으로부터 Sterol의 분리. EtOAc 분획(4.0 g)으로부터 SiO₂ column chromatography(c.c.) (ϕ 7 × 28 cm, n-hexane-EtOAc = 3 : 1 → CHCl₃-MeOH = 17 : 1 → 15 : 1 → 13 : 1 → 10 : 1 → 7 : 1 → 5 : 1 → 3 : 1)를 실시하여 70 ml씩 분취하였다. 각 분취액을 TLC(n-hexane-EtOAc = 2 : 1, CHCl₃-MeOH = 7 : 1, 3 : 1)로 확인하여, 유사한 부분들을 함께 모으고, 농축하여 21개의 분획물(CKFE-1~CKFE-21)을 얻었다.

그 중 CKFE-3 분획(248 mg)에 대하여 ODS c.c.(ϕ 3 × 25 cm, MeOH-H₂O = 10 : 1)를 실시하여 10개의 분획(CKFE-3-1~CKFE-3-10)을 얻었고, 이 중에서 CKFE-3-9 분획(27 mg)에 대하여 다시 SiO₂ c.c.(ϕ 2 × 24 cm, n-hexane-EtOAc = 5 : 1)를 실시하여 3개의 분획(CKFE-3-9-1~CKFE-3-9-3)으로 나누었고, 이 중 화합물 1(CKFE-3-9-2, 15 mg)를 분리하였다.

CKFE-5 분획(160 mg)에 대하여 ODS c.c.(ϕ 3 × 25 cm, MeOH-H₂O = 10 : 1)를 실시하여 6개의 분획(CKFE-5-1~CKFE-5-6)을 얻었고, 다시 CKFE-5-5 분획(44 mg)을 ODS c.c.(ϕ 3 × 25 cm, MeOH-H₂O = 20 : 1)로 정제하여 화합물 2(CKFE-5-5-2, 17 mg)를 분리하였다.

CKFE-12(68 mg)분획을 SiO₂ c.c.(ϕ 3 × 25 cm, CHCl₃-EtOH = 8 : 1 → 7 : 1 → 5 : 1 → 3 : 1 → 1 : 1)를 실시하여 7개의 분획(CKFE-12-1~CKFE-12-7)으로 나누었고, 이 중에서 화합물 3 (CKFE-12-3, 15 mg)을 분리하였다.

화합물 1(β -sitosterol)^{5,6)}: white powder(*n*-hexane-CHCl₃); m.p. 140°C; UV λ_{max} (CHCl₃) 190 nm, 215 nm(weak); $[\alpha]_D$ -37° (*c* = 0.6, CHCl₃).

화합물 2(stigmast-4-en-6 β -ol-3-one); white powder(CHCl₃); m.p. 186°C; UV λ_{max} (CHCl₃) 238 nm(weak); $[\alpha]_D$ +11° (*c* = 0.7, CHCl₃); EI/MS(70 eV) *m/z* 428 [M^+], 413, 410, 287; IR(KBr, cm⁻¹): 3570, 1675, 1640; ¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃, δ): 5.78 (1H, br. s, H-4), 4.32 (1H, br. s, H-6), 1.34 (3H, s, H-19), 0.89 (3H, d, *J* = 6.4 Hz, H-21), 0.81 (3H, t, *J* = 7.6 Hz, H-29), 0.80 (3H, d, *J* = 6.9 Hz, H-27), 0.78 (3H, d, *J* = 6.8 Hz, H-26), 0.71 (3H, s, H-18); ¹³C-NMR(100 MHz, CDCl₃, δ): 200.4 (C-3), 168.4 (C-5), 126.1 (C-4), 73.1 (C-6), 55.9 (C-4), 55.8 (C-17), 53.5 (C-9), 45.7 (C-24), 42.4 (C-13), 39.5 (C-12), 38.5 (C-7), 37.9 (C-10), 37.0 (C-1), 36.1 (C-20), 34.2 (C-22), 33.8 (C-2), 29.7 (C-8), 29.0 (C-25), 28.2 (C-16), 25.9 (C-23), 24.1 (C-15), 23.0 (C-28), 20.9 (C-11), 19.8 (C-26), 19.5 (C-19), 19.0 (C-27), 18.7 (C-21), 12.1 (C-29), 12.0 (C-18).

화합물 3(daucosterol): colorless crystals(MeOH-H₂O); m.p. 285-288°C; $[\alpha]_D$ -43.7°(*c* = 0.9, pyridine); pos. FAB/MS *m/z* 577 [$M+1$]⁺; IR(KBr, cm⁻¹) 3320, 3030, 2937, 1640; ¹H-NMR(400 MHz, C₅D₅N, δ): 5.34 (1H, br. d, *J* = 4.8 Hz, H-6), 5.05 (1H, d, *J* = 7.6 Hz, H-1'), 3.59 (1H, m, H-3), 1.00 (3H, d, *J* = 6.8 Hz, H-21), 0.93 (3H, s, H-19), 0.90 (3H, d, *J* = 7.2 Hz, H-26), 0.88 (3H, d, *J* = 7.6 Hz, H-27), 0.85 (3H, t, *J* = 7.6 Hz, H-29), 0.66 (3H, s, H-18); ¹³C-NMR (100 MHz, C₅D₅N, δ): 140.8 (C-5), 121.9 (C-6), 102.5 (C-1'), 78.6 (C-3'), 78.5 (C-5'), 78.1 (C-3), 75.4 (C-2'), 71.7 (C-4'), 62.9 (C-6'), 56.9 (C-14), 56.3 (C-17), 50.4 (C-9), 46.1 (C-24), 42.5 (C-13), 40.0 (C-4), 39.4 (C-12), 37.5 (C-1), 37.0 (C-10), 36.5 (C-20), 34.3 (C-22), 32.2 (C-7), 32.1 (C-8), 30.3 (C-2), 30.1 (C-25), 28.6 (C-16), 26.4 (C-23),

24.6 (C-15), 23.5 (C-28), 21.4 (C-11), 20.1 (C-27), 19.5 (C-19), 19.3 (C-26), 19.1 (C-21), 12.3 (C-29), 12.1 (C-18).

결과 및 고찰

산딸나무 열매를 MeOH로 추출하였고, 추출물을 극성에 따라 EtOAc, *n*-BuOH, H₂O로 분배 추출하였다. 3개의 분획 중 EtOAc 분획에 대하여 SiO₂ 및 ODS c.c.를 이용하여 화합물 **1**, **2**, **3**을 분리하였다.

화합물 **1**(white powder)은 TLC에 전개하고, 10% 황산 빌색 시 붉은색으로 발색되었다. 얻어진 ¹H- 및 ¹³C-NMR spectrum 을 비교한 결과, 여러 가지 식물에서 널리 함유되어있는 sterol 인, stigmast-5-en-3 β -ol(β -sitosterol)로 동정하였다.^{5,6)}

화합물 **2**, white powder(CHCl₃), [α]_D +11°는 IR 스펙트럼으로부터 수산기(3570 cm⁻¹), 이중결합(1675 cm⁻¹) 및 ketone(1640 cm⁻¹)의 작용기를 갖는 것으로 확인되었다. ¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃) spectrum의 olefine 영역에서 δ 5.78(1H, br. s)의 signal^o, oxygenated methine proton 영역에서 δ 4.32(1H, br. s) signal^o이 관측되었다. 또한, 고자장 영역에서 2.60~1.00 ppm 에서 methine과 methylene proton signal들이 중첩되어 관측되었으며, singlet methyl proton signal(δ 1.34, 0.71) 2개와, doublet methyl proton signal(δ 0.89, 0.80, 0.78) 3개, triplet methyl proton signal(δ 0.81) 1개가 관측되었다. 따라서 이 화합물 **2**는 이중결합이 1개, 수산기가 1개 결합하고 있는 sterol 화합물로 판단되었다. ¹³C-NMR(100 MHz, CDCl₃) spectrum에서 29개의 탄소 signal^o이 관측되었으며, δ 200.4에서 ketone signal^o이 관측되었고, δ 168.4에서 olefinic quaternary carbon과 δ 126.1 olefinic methine carbon signal^o이 관측되었다. 또한 δ 73.1에서 oxygenated methine carbon signal^o이 관측되었다. 그리고 고자장 영역에서 quaternary carbon 2개와, methine carbon 7개, methylene carbon 10개, methyl carbon 6개의 signal^o이 관측되었다. 이와 같은 결과를 종합하여, 화합물 **2**는 이중결합, 수산기 및 ketone을 각각 1개씩 갖는 탄소 수 29개의 sterone 화합물로 동정하였다. 이중결합, 수산기, ketone, 6개의 methyl 기의 결합위치를 확인하기 위하여, ¹H-¹H gCOSY, gHSQC, gHMBC등의 2D-NMR을 측정하였다. 화합물 **2**의 gHSQC spectrum을 토대로, ¹H-NMR spectrum에서 triplet으로 관측된 H-29(δ 0.81), H-26(δ 0.78), H-27(δ 0.80) 3개의 methyl signal, 그리고 singlet으로 관측된 H-18(δ 0.71), H-19(δ 1.34) 2개의 methyl signal을 정확히 assign 할 수 있었다. gHMBC spectrum에서 H-4 (δ 5.78)의 signal과 C-2(δ 33.8), C-6(δ 73.1), C-10(δ 37.9)의 signal의 사이에서 cross peak가 관측된 점으로부터, 이중 결합과 수산기의 위치를 각각 C4/C5와 C6로 확인할 수 있었다. 또한, 수산기가 치환된 위치를 확인하기 위하여, gCOSY를 측정하였는데, gCOSY spectrum에서 δ 4.32에서 관측된 signal(H-6)이, methylene의 H-7 및, methine의 H-8 과 correlation 하고 있음이 확인되어, 6번 위치에 수산기가 치환되어 있음을 확인하였다. 또한, gHMBC spectrum을 통해서 ketone의 C-3 carbon signal(δ 200.4)이 H-2의 methylene과 H-4의 이중결합 signal과 서로 correlation함을 확인하였고, 이중결

합의 H-4가 이중결합의 quaternary carbon^o C-5와 correlation 함을 확인하였다. 그리고 수산기의 H-6이 이중결합의 methine carbon^o C-4와 quaternary carbon^o C-5, methylene^o C-7와 correlation함을 보여줌으로써, ketone carbon(C-3), olefinic methine carbon(C-4), olefinic quaternary carbon(C-5), oxygenated methine carbon(C-6)으로 이어지는 결합을 결정할 수 있었다. ¹H-NMR spectrum의 coupling pattern(4.32, br. s)으로부터 6번 수산기의 입체배치가 β 결합을 하고 있는 것을 확인하였다. 이를 종합하여 화합물 **2**의 구조는 stigmast-4-en-6 β -ol-3-one으로 결정하였다.⁷⁾

화합물 **3**(colorless crystals)는 TLC에 전개하고, 10% 황산 빌색 시 자색으로 발색되었다. ¹H-NMR spectrum으로부터, 고자장 영역에서 singlet methyl proton signal(δ 0.93, 0.66) 2개 와, doublet methyl proton signal(δ 1.00, 0.90, 0.88) 3개, triplet methyl proton signal(δ 0.85) 1개가 관측되어 sterol 구조의 화합물로 추정할 수 있었다. δ 5.05에서 관측된 anomeric proton signal 외에 δ 3.5~4.5에서 당에서 유래한 oxygentaed methine 또는 methylene signal들이 관측되었다. Anomeric proton signal 의 coupling constant δ (J=7.6 Hz)으로부터 당이 β 결합하고 있는 것을 확인하였다. 또한, 당이 결합함으로써 ¹H-NMR spectrum에서 일반적으로 관측되는 β -sitosterol의 H-19와 H-21의 chemical shift의 변화가 생기는 것을 확인하였다. ¹³C-NMR 스펙트럼에서 모두 35개의 signal^o이 관측되었으며, 각 signal의 chemical shift로부터 결합한 당은 D-glucopyranose 였고, aglycone은 β -sitosterol로 확인되었다. 따라서, 화합물 **3**은 β -sitosterol의 C-3 수산기에 D-glucopyranose가 β 결합하고 있는 화합물인 daucosterol로 구조 결정하였다.⁸⁾

총총나무과(Cornaceae) *Cornus*속 식물 중에서 산수유나무 (*Cornus officinalis*)의 열매인 산수유(*Corni fructus*)는 항암⁹⁾, 항균, 항산화효과¹⁰⁾와 같은 다양한 효능이 있고, 성분과 활성에 관한 많은 연구가 이루어져 있는 유명한 한약재이지만^{8,9)}, 산딸나무는 같은 *Cornus*속에 속하면서도 현재까지 그 추출물의 면역활성에 관한 연구결과³⁾ 외에는 전혀 연구가 이루어져 있지 않다. 따라서 산딸나무로부터 활성 소재를 탐색하고자 하였다.

상기 3개의 화합물, β -sitosterol, stigmast-4-en-6 β -ol-3-one, daucosterol은 산딸나무에서 이번에 처음으로 분리, 동정되었다. 산딸나무 열매로부터 분리한 sterol 화합물 중 화합물 **1**(β -sitosterol), **3**(daucosterol)은 많은 식물에 존재하는 물질이지만, 화합물 **2**(stigmast-4-en-6 β -ol-3-one)은 화합물 **1**을 골격으로 하여, C3의 수산기가 산화되어 ketone로 변하였고, C5/C6 사이의 이중결합이, C6에 수산기가 치환되면서, C4/C5로 이동하여 생성된 것으로 추정된다. 화합물 **2**는 드물게 존재하는 것으로 주로 해양식물에서 분리된 것으로 보고되어져 있으나, 지상식물에는 매우 드물게 존재하는 것으로 보고되고 있다.^{7,13)}

Daucosterol은 암세포에 대한 세포독성작용,¹⁴⁾ 암세포 발생과 관련된 활성인 FPTase 저해효과⁶⁾ 및 살충효과와 관련된 항生育효과¹⁵⁾가 보고되어진 바 있다. 그리고 β -sitosterol은 항바이러스작용, 항염증과 해열작용을 나타내는 것으로 보고되어 있다.¹⁶⁾ 지상식물에 드물게 존재하는 stigmast-4-en-6 β -ol-3-one는 공역 ketone을 이루는 구조로써, 여러 가지 활성을 가질 것으로 기대

되어 현재, 항산화 활성을 비롯한 활성을 검정하고 있다.

따라서, 산딸나무 열매는 우리나라 중부이남 지역에서 매우 쉽게 구할 수 있으며, 식용으로 사용가능 하다는 점에서 산딸나무 열매의 폭넓은 약리학적 이용가능성을 시사하고 있다. 앞으로 이들 화합물들에 대한 다양한 생리적 및 약리적 활성을 검토함으로써 건강기능성 식품 또는 의약품의 소재로서 충분한 가치가 있다고 여겨지며, 추후 이의 활용과 관련된 연구가 활발히 추진될 것으로 기대된다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단에서 지원하는 경희대학교 식물대사 연구센터와 농촌진흥청에서 지원하는 바이오그린 21 사업 연구비로 수행되었음.

초 록

산딸나무 열매를 100% MeOH로 추출하고, 얻어진 추출물을 EtOAc, *n*-BuOH 및 물로 용매 분획 하였다. 이 중 EtOAc 분획으로부터 silica gel과 octadecyl silica gel(ODS) column chromatography를 반복하여 3종의 sterol 화합물을 분리, 정제하였다. 각 화합물의 화학구조는 NMR, MS 및 IR 등의 스펙트럼 데이터를 해석하여, β -sitosterol(1), stigmast-4-en-6 β -ol-3-one(2), daucosterol(3)으로 동정하였다. 이 화합물들은 산딸나무에서 처음 분리되었다.

Key words: 산딸나무, *Cornus kousa* Burg., β -sitosterol, stigmast-4-en-6 β -ol-3-one, daucosterol

참고문헌

- Lee, T. B. (2003) In *Coloured Flora of Korea*. Hyang Mun Sa, Seoul, Korea.
- So, B. K. (1994) The Pictorial Book of Chinese Medicinal Herbs. Yeogang Press, Seoul, Korea.
- Kim, J. S., Oh, C. H., Jeon, H., Lee, K. S. and Ma, S. Y. (2002) Immuno-regulatory property of fruit-extracts of *Cornus kousa* Burg. *Korean J. medicinal Crop Sci.* **10**, 327-332.
- Ryu, K. S. and Yook, C. S. (1971) On the constituents of leaves of *Cornus kousa* Burg. *Kor. J. Pharmacogn.* **2**, 41-42.
- Song, M. C., Hong, Y. H., Kim, D. H., Kim, D. K., Chung, I. S., Lee, Y. H., Kim, S. H., Park, M. H., Kim, I. H., Kwon, B. M. and Baek, N. I. (2003) Development of biologically active compounds from edible plant sources-VI. Isolation of sterol compounds from the aerial parts of garland (*Chrysanthemum coronarium* L.). *J. Korea Soc. Agric. Chem.* **46**, 376-379.
- Kim, D. H., Song, M. C., Han, K. M., Bang, M. H., Kwon, B. M., Kim, S. H., Kim, D. K., Chung, I. S., Park, M. H. and Baek, N. I. (2004) Development of biologically active compounds from edible plant sources. X. Isolation of lipids from the flower of *Campsis grandiflora* K. Schum. and their inhibitory effect on FPTase. *J. Korea Soc. Agric. Chem.* **47**, 357-360.
- Greca, M. D., Mangoni, L., Molinaro, A., Monaco, P. and Previtera, L. (1990) (20S)-4 α -methyl-24-methylenecholest-7-en-3 β -ol, an allelopathic sterol from *Typha latifolia*. *Phytochemistry* **29**, 1797-1798.
- Ahn, E. M., Lee, M. H., Rho, Y. D. and Baek N. I. (1998) Isolation of daucosterol from the rice hull of *Oryza sativa* L. *J. Korea Soc. Agric. Chem.* **41**, 486-488.
- Kim, B. H., Park, K. W., Kim, J. Y., Jeong, I. Y., Yang, G. H., Cho, Y. S., Yee, S. T. and Seo, K. I. (2004) Purification and characterization of anticarcinogenic compound from *Corni fructus*. *Korean J. Food Sci. Technol.* **36**, 1001-1007.
- Seo, K. I., Lee, S. W. and Yang, K. H. (1999) Antimicrobial and antioxidative activities of *Corni fructus* extracts. *Korean J. Postharvest Sci. Technol.* **6**, 99-103.
- Kim, Y. H. (1999) Isolation of constituents from the fruits of *Cornus officinalis*. *Siebold* **14**, 287-292.
- Lee, T. C., Kim, Y. E., Lee, B. Y. and Kim, C. J. (1992) Chemical compositions of *Corni fructus* and separating properties of its flesh by drying. *Korean J. Food Sci. Technol.* **24**, 447-450.
- Im, K. S., Nam, K. I., Sim, Ch. J. and Jung, J. H. (2000) Sterol peroxide derivatives from the marine sponge *Spirastrella abata*. *Kor. J. Pharmacogn.* **31**, 401-406.
- Anis, I., Ahmed, S., Malik, A., Yashin, A. and Choudary, M. I. (2002) Enzyme inhibitory constituents from *Duranta repens*. *Chem. Pharm. Bull.* **50**, 515-518.
- Carlos, R. P., Matias, G., Jose, C. G., Marta, E. S. and Carlis, E. T. (2005) Insecticidal and antifeedant effects of *Junellia aspera* (Verbenaceae) triterpenes and derivatives on *Sitophilus oryzae*. *J. Stored Prod. Res.* **41**, in press.
- Hyun, J. W., Yang, Y. M., Sung, M. S., Chung, H. S., Paik, W. H., Kang, S. S. and Park, J. G. (1996) The Cytotoxic activity of sterol derivatives from *Pulsatilla chinensis* regal. *J. Korean Cancer* **28**, 145-150.