

## 두릅 순에서 분리된 화합물의 항산화 활성

이기호<sup>1</sup>, 정지욱<sup>2</sup>, 안은미<sup>1\*</sup>

1: 대구한의대학교 한방식품약리학과 2: 대구한의대학교 한약재약리학과

### Antioxidant Activity of Isolated Compounds from the Shoot of *Aralia elata* Seem

Gi Ho Lee<sup>1</sup>, Ji Wook Jung<sup>2</sup>, Eun MI Ahn<sup>1\*</sup>

1: Department of Herbal Foodceutical Science, Daegu Haany University  
2: Department of Herbal Medicinal Pharmacology, Daegu Haany University.

#### ABSTRACT

**Objectives** : This study was performed to investigate the antioxidant activities of isolated compounds from the shoot of *Aralia elata*.

**Methods** : The methanol extract from the shoot of *Aralia elata* was fractionated into ethyl acetate, *n*-BuOH and H<sub>2</sub>O layers through solvent fractionation. Repeated silica gel, ODS column chromatography of *n*-BuOH layer afforded four flavonol glycosides. Their antioxidant activity was determined by measuring free radical scavenging activity by DPPH, ABTS and superoxide dismutase (SOD) like activity assay.

**Results** : They were identified as quercetin 3,7-di-*O*- $\alpha$ -rhamnopyranoside (1), quercetin 3-*O*- $\beta$ -D-galactoside-7-*O*- $\alpha$ -L-rhamnoside (2), kaempferol 3-*O*- $\beta$ -glucosyl(1 $\rightarrow$ 2)- $\alpha$ -rhamnoside-7-*O*- $\alpha$ -rhamnoside (3) and quercetin 3-*O*- $\beta$ -glucosyl(1 $\rightarrow$ 2)- $\alpha$ -rhamnoside-7-*O*- $\alpha$ -rhamnoside (4) on the basis of spectroscopic data. The result showed that 1 is the most active compound in the DPPH and ABTS radical scavenging test.

**Conclusions** : Isolated Compounds from the shoot of *Aralia elata* showed anti-oxidative effect.

**Key words** : *Aralia elata*, antioxidant activity, flavonol glycosides

## 서론

最近 食生活 變化에 따른 癌, 腦疾患, 高血壓 및 糖尿病 등 만성적인 生活 習慣病이 증가하고, 生體 防禦, 疾病의 예방 및 老化방지 등 健康機能性에 관한 관심이 증가하고 있다<sup>1)</sup>. 이러한 疾病과 老化는 代謝 과정 중에 생성되는 活性산소와 過酸化脂質 등 산화반응에 기인하는 것으로 알려지면서 天然物 유래의 抗氧化物質 開發에 관한 研究가 活潑히 進行되고 있다<sup>2-4)</sup>. 最近에는 각종 生藥, 食用植物 抽出物 등에서 보다 안전하고 抗氧化 效果가 뛰어난 天然 抗氧化劑를 開發하기 위한 많은 研究가 활발히 이루어지고 있으며, 특히 植物줄기의 抗氧化 活性을 가지는 生理活性 物質을 잎, 꽃, 열매, 줄기 등 식물 전체

부분에 대한 研究가 이루어지고 있다<sup>5)</sup>. 지금까지 天然 抗氧化劑로 研究 開發된 것들로는 phenolic compounds, flavonoids, carotenoids 등의 식물화합물이 주류를 이루고 있다<sup>5-7)</sup>.

두릅나무(*Aralia elata* Seem)는 두릅나무과(Araliaceae)에 속하는 낙엽관목으로 전국 산지에 자생하며 예로부터 民間과 韓方에서 糖尿病, 腎臟病, 급만성 肝炎, 胃腸疾患 개선과 強壯劑로 이용되어져 왔으며<sup>8,9)</sup> 性味는 맛은 매우며 性質은 평하고 약간의 독이 있다. 氣를 보하고 정신을 안정시키며 精을 강하게 하고 痲을 제거하며 血液 循環을 促進시키는 效能이 있다. 두릅은 또 신경쇠약, 류머티스성 關節炎, 糖尿病 등을 치료한다고 알려져 있다. 民間에서는 4월에 새순을 채취하여 나물로 식용하며 오가피(*Acanthopanax*

\* 교신저자 : 안은미, 경북 경산시 유곡동 290번지 대구한의대학교 한방식품약리학과  
· Tel : 053-819-1462 · E-mail : ahnem@dhu.ac.kr  
· 접수 : 2009년 11월 22일 · 수정 : 2009년 12월 11일 · 채택 : 2009년 12월 21일

*sessiliflorus*), 인삼(*Panax ginseng*), 음나무(*Kalopanax pictus* var. *magnificus*) 등과 같이 두릅나무에 속하는 藥用植物로 주로 藥材로서 사용되고 있으며<sup>10,11)</sup> 주요 藥理成分으로 triterpenoid saponin, 3,4-dihydroxybenzoic acid, araloside 등 다수의 化合物이 보고된 바 있다<sup>12-15)</sup>. 어린잎과 줄기는 특유의 향과 약간 쓴 맛이 있어 嗜好食品으로 각광받고 있는 가운데 食用 가능한 野生植物들의 새로운 食品學的 가치가 인정되면서 농가소득 增大를 위한 代替 作物로 생산량이 점차 증가 추세에 있는 실정이다.

두릅에는 polyphenol 등 다양한 化合物이 많이 함유되어 있어 두릅 순 및 잎 추출물의 抗酸化 效果에 관한 研究가 진행되며 있으나<sup>16)</sup> 두릅나무 순에서 분리된 生理活性 物質의 抗酸化 效果에 대한 研究가 거의 없는 실정으로 본 研究에서는 두릅나무 순에서 식물 化學적 성분 연구 결과로 4종의 flavonol glycoside를 분리하였으며 이들 化合物은 두릅 순에서 처음 분리된 것이다. 이 化合物들에 대하여 DPPH, ABTS 및 SOD를 이용하여 抗酸化 活性를 검토하였다.

## 재료 및 방법

### 1. 시료

두릅 순은 제주도 지역의 재배 두릅을 제주도의 시장에서 구입하여 제주대학교 생물학과 김문홍 교수가 동정하여 사용하였으며, 표품은 대구한의대학교 한방식품약리학과 실험실에 보관하였다.

### 2. 시약 및 기기

시료의 추출과 분획에 사용한 유기 용매는 대정화학주식회사에서 생산한 1급 시약을 사용하였다. Column chromatography용 silica gel은 Kiesel gel 60 (Merck, Germany)을, octadecylsilica gel (ODS)은 LiChroprep RP-18 (Merck, Germany)을 사용하였다. TLC는 Kieselgel 60 F<sub>254</sub>와 RP-18 F<sub>254s</sub>를 사용하였고, TLC상의 물질 검출에는 UV lamp와 10% aq. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 사용하였다. NMR 스펙트럼은 Varian Inova AS 400 (Varian, USA)으로 측정하였다.

### 3. 추출 및 분획

잘 건조된 두릅 3kg을 분쇄기로 분쇄한 후 80% methanol (MeOH) 수용액(10 l)에 12시간 담가서 실온에서 추출하였다. 추출물을 여과하고 남은 것은 동일한 방법으로 1회 더 반복 추출하였다. 얻어진 여액은 모두 합쳐 40도 이하에서 감압 농축하여 MeOH 추출물을 얻었다. MeOH 추출물을 ethyl acetate (EtOAc, 1.5 l × 2)와 물(1.5 l)로 분배 추출하고, 다시 물층은 *n*-butanol (*n*-BuOH, 1 l × 2)로 분

배 추출하였다. 얻어진 각층을 감압 농축하여 EtOAc 가용분획(2.7g), *n*-BuOH (46.2g) 및 물분획을 얻었다.

### 4. 化合物의 분리

*n*-BuOH 분획 46 g을 silica gel column chromatography (CHCl<sub>3</sub>: MeOH : H<sub>2</sub>O = 7 : 3 : 1 → 6 : 4 : 1)를 실시하여 7개의 분획물(AEB1~AEB7)을 얻었다. AEB5 (5.7 g) 분획에 대하여 CHCl<sub>3</sub>: MeOH : H<sub>2</sub>O (7 : 3 : 1 → 65 : 35 : 10)로 silica gel column chromatography (c.c)를 실시하여 5개의 소분획(AEB5-1~AEB5-5)으로 나누고 그 중 AEB5-3을 ODS c.c (H<sub>2</sub>O: MeOH = 6 : 4)를 이용하여 化合物 1 (109mg)을 분리하였다. 분획 AEB6 (14.14g) 분획에 대하여 CHCl<sub>3</sub>: MeOH: H<sub>2</sub>O (7 : 3 : 1 → 65 : 35 : 10)을 기울기용리 방식으로 silica gel c.c를 실시하여 5개의 소분획물(AEB6-1~AEB6-5)을 얻었다. 소분획 AEB6-3 (6.72g)에 대하여 CHCl<sub>3</sub>: MeOH : H<sub>2</sub>O (7 : 3 : 1 → 65 : 35 : 10)의 용매로 silica gel c.c를 실시하여 소분획 (AEB6-3-1~AEB6-3-5)을 얻었다. 이 중 AEB6-3-2(3.45g)에 대하여 ODS c.c (H<sub>2</sub>O : MeOH = 6 : 4)의 용매를 이용하여 化合物 2 (47.8mg)와 化合物 3 (60mg)을 분리하였고 AEB6-3-4(350mg)에 대하여 ODS c.c (H<sub>2</sub>O : MeOH = 6 : 4)을 이용하여 化合物 4 (22mg)를 분리하였다.

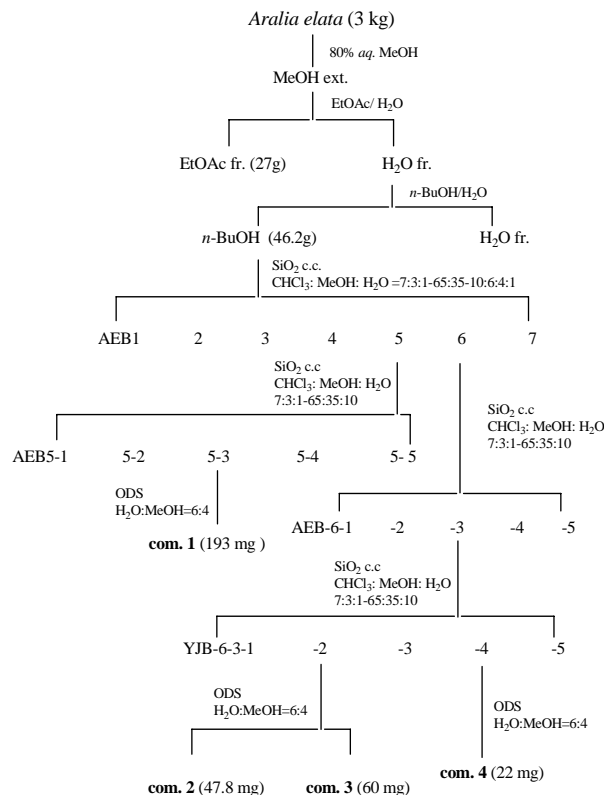


Fig. 1. Isolation procedure of flavonol glycosides from the shoot of *Aralia elata* Seem

화합물 1 (Quercetin 3,7-di-O- $\alpha$ -rhamnopyranoside) yellow amorphous powder(MeOH);  $^1\text{H-NMR}$  (400MH,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ,  $\delta_{\text{H}}$ ): 7.30 (s, H-2'), 7.24 (d, J=7.6 Hz, H-6'), 6.85 (d, J=7.6 Hz, H-5'), 6.60 (br. s, H-8), 6.36 (br. s, H-6), 5.51 (br s, H-1'''), 5.32 (br. s, H-1''), 4.21~3.31 (8H, m, sugar moieties), 1.22 (d, J=6.0 Hz, H-6''), 0.91 (d, J=6.0 Hz, H-6''').  $^{13}\text{C-NMR}$  (100MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ,  $\delta_{\text{C}}$ ): 179.41 (C-4), 163.19 (C-7), 162.64 (C-5), 159.49 (C-2), 157.68 (C-10), 149.86 (C-4'), 146.22 (C-3'), 136.28 (C-3), 122.89 (C-1'), 122.47 (C-6'), 116.83 (C-2'), 116.30 (C-5'), 100.38 (C-6), 103.37 (C-1''), 99.68 (C-1'''), 95.42 (C-8), 73.54 (C-4'''), 73.19 (C-4''), 71.99 (C-3''), 71.99 (C-5''), 71.99 (C-3'''), 71.82 (C-2''), 71.60 (C-2'''), 71.16 (C-5'''), 18.13 (C-6'''), 17.70 (C-6'').

화합물 2 (Quercetin 3-O- $\beta$ -D-galactoside-7-O- $\alpha$ -L-rhamnoside) yellow amorphous powder(MeOH);  $^1\text{H-NMR}$  (400Mz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ,  $\delta_{\text{H}}$ ): 7.83 (s, H-2'), 7.56 (d, J=8.4 Hz, H-6'), 6.84 (d, J=8.4 Hz, H-5'), 6.69 (br s, H-8), 6.40 (br s, H-6), 5.55 (br s, H-1'''), 5.18 (d, J=7.6 Hz, H-1''), 4.03 (br s, H-2'''), 3.86~3.43 (m, sugar moieties), 1.23 (d, J=6.0Hz, H-6''').  $^{13}\text{C-NMR}$  (100MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ,  $\delta_{\text{C}}$ ): 179.46 (C-4), 163.39 (C-7), 162.47 (C-5), 159.04 (C-2), 157.68 (C-9), 149.99 (C-4'), 145.63 (C-3'), 135.80 (C-3), 122.99 (C-6'), 122.50 (C-1'), 117.65 (C-2'), 116.30 (C-5'), 107.14 (C-10), 104.98 (C-1''), 100.51 (C-6), 99.74 (C-1'''), 95.41 (C-8), 77.12 (C-5''), 74.96 (C-3''), 73.55 (C-4'''), 73.10 (C-2''), 72.00 (C-3'''), 71.62 (C-2'''), 71.20 (C-5'''), 69.88 (C-4''), 61.94 (C-6''), 18.12 (C-6''').

화합물 3 (Kaempferol 3-O- $\beta$ -glucosyl(1 $\rightarrow$ 2)- $\alpha$ -rhamnoside-7-O- $\alpha$ -rhamnoside) yellow amorphous powder (MeOH);  $^1\text{H-NMR}$  (400Mz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ,  $\delta_{\text{H}}$ ): 7.74 (d, J=8.4 Hz, H-2'), 7.74 (d, J=8.4 Hz, H-6'), 6.90 (d, J=8.4 Hz, H-3'), 6.90 (d, J=8.4 Hz, H-5'), 6.65 (d, J=2.0 Hz, H-8), 6.39 (d, J=2.0 Hz, H-6), 5.70 (s, H-1''), 5.55 (s, H-1'''), 4.30 (s, H-2''), 4.42 (d, J=7.6 Hz, H-1'''), 4.03 (s, H-2'''), 3.84 (s, H-3'''), 3.82 (s, H-3''), 3.68~3.22 (m, sugar moieties), 1.25 (d, J=6.0 Hz, H-6'''), 0.94 (d, J=6.4 Hz, H-6'').  $^{13}\text{C-NMR}$  (100MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ,  $\delta_{\text{C}}$ ): 179.33 (C-4), 163.24 (C-7), 162.62 (C-5), 162.18 (C-4'), 159.63 (C-2), 157.76 (C-9), 136.47 (C-3), 131.91 (C-2'), 131.91 (C-6'), 121.76 (C-1'), 116.69 (C-3'), 116.69 (C-5'), 107.40 (C-10), 106.95 (C-1''), 102.40 (C-1'), 100.54 (C-6), 99.67 (C-1'''), 95.45 (C-8), 82.60 (C-2''), 77.76 (C-3'''), 77.76 (C-5'''), 75.25 (C-2'''), 73.53 (C-4'''), 73.37 (C-4''), 71.98 (C-3'''), 71.93 (C-5''), 71.70 (C-2'''), 71.61 (C-3''), 71.19 (C-5'''), 70.82 (C-4'''), 62.24 (C-6''), 18.13 (C-6'''), 17.68 (C-6'').

화합물 4 (Quercetin 3-O- $\beta$ -glucosyl(1 $\rightarrow$ 2)- $\alpha$ -rhamnoside-7-O- $\alpha$ -rhamnoside) yellow amorphous powder(MeOH);  $^1\text{H-NMR}$ (400MH,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ,  $\delta_{\text{H}}$ ): 7.35 (s, H-2'), 7.30 (d, J=8.0 Hz, H-6'), 6.89 (d, J=8.0 Hz, H-5'), 6.65 (br s, H-8), 6.40 (br s, H-6), 5.62 (s, H-1''), 5.54 (br s, H-1'''), 4.38 (d, J=7.6 Hz, H-1'''), 4.28 (br s, H-2''), 4.03 (br s, H-2'''), 3.90~3.16 (m, sugar moieties), 1.25 (d, J=6.0 Hz, H-6'''), 0.97 (d, J=6.4 Hz, H-6'').  $^{13}\text{C-NMR}$  (100MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ,  $\delta_{\text{C}}$ ): 179.39 (C-4), 163.22 (C-7), 162.61 (C-5), 159.44 (C-2), 157.70 (C-9), 150.16 (C-4'), 146.39 (C-3'), 136.55 (C-3), 122.85 (C-6'), 122.21 (C-1'), 116.68 (C-2'), 116.39 (C-5'), 107.30 (C-10), 107.04 (C-1'''), 102.40 (C-1''), 100.48 (C-6), 99.64 (C-1'''), 95.38 (C-8), 82.80 (C-2''), 77.62 (C-3'''), 77.62 (C-5'''), 75.21 (C-2'''), 73.78 (C-4'''), 73.40 (C-4''), 71.93 (C-3'''), 71.93 (C-5''), 71.60 (C-2'''), 71.17 (C-5'''), 71.17 (C-3''), 70.55 (C-4'''), 61.99 (C-6'''), 18.15 (C-6'''), 17.72 (C-6'').

## 5. 화합물의 항산화능 측정

### 1) DPPH 라디칼 소거능 측정

전자공여능(Electron donating ability, EDA)은 Blois<sup>17)</sup> 방법에 따라 측정하였다. 각 시료 용액 100  $\mu\text{L}$ 에 0.15 mM 로 에탄올 희석한 2,2-diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH) 용액 100  $\mu\text{L}$ 를 넣고 교반한 후 30분간 방치한 다음 microplate reader를 이용해 517 nm에서 흡광도를 측정하였다. 전자공여능은 시료용액의 첨가군과 무첨가군의 흡광도 차이를 백분율로 나타내었다. 대조군으로는 L-Ascorbic Acid와 BHA(butylated hydroxyanisole)을 사용하였다.

### 2) ABTS 라디칼 소거능 측정

전자공여능(Electron donating ability, EDA)은 7 mM 2,2-Azino-bis 용액과 2.4 mM potassium per sulfate 용액을 동량 혼합 후 암실에서 12시간 방치하여 ABTS<sup>+</sup>양이온을 형성시킨 후 이 용액을 700 nm에서 흡광도 값이 0.5~0.6이 되도록 EtOH로 희석하여 사용하였다<sup>18)</sup>. 희석된 ABTS<sup>+</sup> 용액 100  $\mu\text{L}$ 와 농도별 희석된 시료 100  $\mu\text{L}$ 를 96-well plate에 혼합하여 7분간 암실 방치한 후 microplate reader를 이용해 700 nm에서 흡광도를 측정하였다. 전자공여능은 시료용액의 첨가군과 무첨가군의 흡광도 차이를 백분율로 나타내었다. 대조군으로는 L-ascorbic Acid와 BHA (butylated hydroxyanisole)을 사용하였다.

### 3) SOD 유사활성 측정

Superoxide dismutase(SOD) 유사활성은 pyrogallol 자동 산화의 저해를 관찰하는 Marklund의 방법<sup>19)</sup>을 사용하였다. 각 시료용액 40  $\mu\text{L}$ 에 Tris-HCl의 완충용액(50 mM Tris +10 mM EDTA, pH 8.5) 130  $\mu\text{L}$ 와 7.2 mM

pyrogallol 10  $\mu$ L를 가하여 25°C에서 10분간 반응시킨 후 1.0 N HCl 20  $\mu$ L를 가하여 반응을 정지시키고 반응액 중 산화된 pyrogallol의 양을 420 nm에서 측정하였다. SOD 유사활성은 시료용액의 실험군과 대조군의 흡광도 차이를 백분율로 나타내었다. 대조군으로는 L-Ascorbic Acid를 사용하였다.

## 결과 및 고찰

두릅 잎으로부터 얻어진 MeOH 추출물에 대하여 용매의 극성에 따라 EtOAc, *n*-BuOH 및 H<sub>2</sub>O로 순차 분획하고 각 분획은 감압 농축하여 3개의 분획물을 얻었다. *n*-BuOH 분획으로부터 silica gel과 ODS column chromatography를 이용하여 화합물 1, 2, 3, 4를 분리하였다.

화합물 1 (yellow amorphous powder; MeOH)은 TLC에 전개시켜 관찰한 결과 UV 흡수가 뚜렷하고 10% aq. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>로 분무, 건조 및 가열하여 노란색으로 발색되었다. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD) spectrum에서 flavonoid A ring의 H-6과 H-8의 signal이 각각  $\delta$ H 6.60 및 6.36에서 broad singlet으로 관측되었으며, B ring의 ABX type의 H-2', H-5', H-6'의 signal이 각각  $\delta$ H 7.30 (s), 7.24 (d,  $J=7.6$  Hz), 6.85 (d,  $J=7.6$  Hz)에서 나타나 B환의 3', 4'이 치환된 quercetin 골격을 갖는 것으로 추정하였다. 또한 <sup>13</sup>C-NMR spectrum에서 quercetin의 특징적인 피크들인  $\delta$ C 136.28, 179.41, 146.22, 149.86이 관찰되었다. 또한 <sup>1</sup>H-NMR spectrum에서  $\delta$ H 5.32 및 5.51에서 broad singlet의 signal 및 1.22 (3H, d,  $J=6.0$  Hz) 0.91 (3H, d,  $J=6.0$  Hz)에서 doublet의 signal, 그리고 3.43~3.86에서 다수의 signal이 관측되어 두 분자의 L-rhamnose가 결합된 화합물임을 확인하였다. 이들의 결합 위치는 2D-NMR의 HMBC에서 C-3', C-7'과  $\delta$ H 5.51, 5.32의 correlation peak와 관측되어 각 결합 위치를 확인하였다. 이상의 결과 및 문헌상의 data와의 비교를 통해 화합물 1은 quercetin 3,7-di-O- $\alpha$ -rhamnopyranoside로 동정하였다<sup>20)</sup>.

화합물 2는 화합물 1의 NMR spectrum과 매우 유사한 양상을 보였으며 화합물 1의 spectrum과 비교한 결과  $\delta$ H 5.18의 anomeric proton의 coupling constant가  $J=7.6$  Hz로 관측되어 당이  $\beta$ 결합하고 있는 것을 확인하였다. 당부의 signal들을 조사한 결과 당은 galactose임을 확인하였고, 당의 결합 위치는 2D-NMR spectrum에서  $\delta$ C 135.80 (C-3)과  $\delta$ H 5.18 (C-1'')의 correlation peak 관측되어 C-3에 galactose가 결합한 quercetin 3-O- $\beta$ -D-galactoside-7-O- $\alpha$ -L-rhamnoside로 결정하였다<sup>21)</sup>.

화합물 3은 <sup>1</sup>H-NMR spectrum에서  $\delta$ H 7.74와 6.90에서 2 H분 각각의 doublet ( $J=8.4$  Hz)이 관측되어 flavonoid B-ring의 H-2', 6' 및 H-3', 5'에 의한 것임을 알 수 있으며,  $\delta$ H 6.39와 6.65에 나타나는  $J=2.0$  Hz의 각각의 doublet은 A-ring의 H-6과 H-8에 의한 것임을 알 수 있

었다. 또한  $\delta$ H 4.42에서(d,  $J=7.6$  Hz)에서 관측된 signal 및 5.70, 5.55에서 관측된 signal, 그리고 3.22~4.30 ppm 부근에서 산소와 결합된 다수의 signal들이 관측되어 당의 존재를 확인하였으며, 각각의 signal들은 4.42 ppm에서 glucose가  $J=7.6$  Hz로  $\beta$  결합하고 있으며 5.70 및 5.55 ppm에서 두 분자의 rhamnose가  $\alpha$ 결합하고 있는 것을 확인하였으며 각각의 chemical shift들을 문헌과 비교하여 화합물 3은 kaempferol 3-O- $\beta$ -glucosyl (1 $\rightarrow$ 2)- $\alpha$ -rhamnoside-7-O- $\alpha$ -rhamnoside로 구조 동정하였다<sup>22)</sup>.

화합물 4는 화합물 3과 매우 유사한 양상을 보였으며 <sup>1</sup>H-NMR spectrum에서  $\delta$ H 7.35 (s, H-2'), 6.89 및 7.30에서 각각의 doublet ( $J=8.0$  Hz)이 관측되어 flavonoid B-ring의 H-2' 및 H-5', 6'에 의한 것임을 확인하여 quercetin 골격을 갖는 화합물임을 확인하였고, 당부분의 chemical shift들은 화합물 3과 유사하여 각각의 chemical shift들을 문헌과 비교하여 화합물 4는 quercetin 3-O- $\beta$ -glucosyl(1 $\rightarrow$ 2)- $\alpha$ -rhamnoside-7-O- $\alpha$ -rhamnoside로 구조 동정하였다<sup>23)</sup>.

두릅 순으로부터 4종(quercetin 3,7-di-O- $\alpha$ -rhamnopyranoside(1), quercetin 3-O- $\beta$ -D-galactoside-7-O- $\alpha$ -L-rhamnoside(2), kaempferol 3-O- $\beta$ -glucosyl(1 $\rightarrow$ 2)- $\alpha$ -rhamnoside-7-O- $\alpha$ -rhamnoside(3), quercetin 3-O- $\beta$ -glucosyl(1 $\rightarrow$ 2)- $\alpha$ -rhamnoside-7-O- $\alpha$ -rhamnoside (4))의 화합물을 분리하여 구조를 동정하였으며 이들 화합물은 본 식물에서 처음 분리 보고되었다.

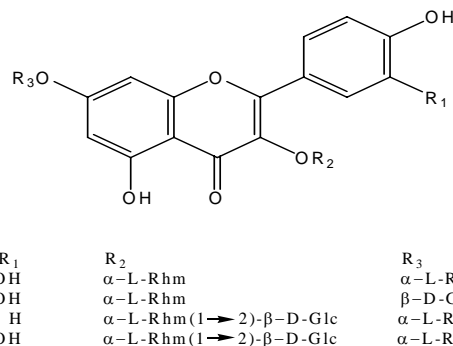


Fig. 2. Structures of compounds 1-4 from the shoot of *Aralia elata*

Table 1. DPPH Radical Scavenging Effect of Isolated Compounds from the Shoot of *Aralia elata*

Samples	Radical scavenging activity <sup>a</sup> (%)		
	100 $\mu$ g/ml	50 $\mu$ g/ml	10 $\mu$ g/ml
1	91.0 $\pm$ 0.25	90.9 $\pm$ 0.14	37.8 $\pm$ 1.49
2	47.9 $\pm$ 0.61	27.2 $\pm$ 1.10	8.30 $\pm$ 1.55
3	69.1 $\pm$ 0.37	38.8 $\pm$ 0.41	12.3 $\pm$ 0.24
4	88.3 $\pm$ 0.28	67.2 $\pm$ 0.47	17.7 $\pm$ 0.65
L-ascorbic Acid <sup>b</sup>	96.9 $\pm$ 0.34	77.4 $\pm$ 0.34	21.5 $\pm$ 0.60
BHA <sup>b</sup>	95.3 $\pm$ 0.10	71.5 $\pm$ 0.88	22.2 $\pm$ 1.16

a : Data represent the mean $\pm$ SD three replications.  
b : Positive control.

**Table 2. ABTS Radical Scavenging Effect of Isolated Compounds from the Shoot of *Aralia elata***

Samples	Radical scavenging activity <sup>a</sup> (%)		
	100 $\mu$ g/ml	50 $\mu$ g/ml	10 $\mu$ g/ml
1	98.1 $\pm$ 0.17	93.0 $\pm$ 0.21	27.4 $\pm$ 1.15
2	55.8 $\pm$ 0.46	32.8 $\pm$ 0.09	12.6 $\pm$ 0.65
3	52.2 $\pm$ 0.42	31.2 $\pm$ 0.41	12.6 $\pm$ 0.52
4	87.4 $\pm$ 0.62	51.4 $\pm$ 0.28	16.4 $\pm$ 1.36
L-ascorbic Acid <sup>b</sup>	100.0 $\pm$ 0.16	84.9 $\pm$ 0.48	23.1 $\pm$ 0.10
BHA <sup>b</sup>	99.9 $\pm$ 0.19	99.8 $\pm$ 0.10	33.8 $\pm$ 0.85

a : Data represent the mean $\pm$ SD three replications.  
b : Positive control.

**Table 3. Superoxide Dismutase(SOD)-like Activity of Isolated Compounds from the Shoot of *Aralia elata***

Samples	SOD-like activity <sup>a</sup> (%)		
	1000 $\mu$ g/ml	500 $\mu$ g/ml	100 $\mu$ g/ml
1	48.3 $\pm$ 4.49	46.4 $\pm$ 2.51	36.9 $\pm$ 0.95
2	25.2 $\pm$ 3.30	23.9 $\pm$ 1.90	23.5 $\pm$ 1.60
3	54.9 $\pm$ 2.35	47.2 $\pm$ 1.64	34.2 $\pm$ 1.08
4	51.2 $\pm$ 3.06	46.0 $\pm$ 2.24	36.1 $\pm$ 2.24
L-ascorbic Acid <sup>b</sup>	99.4 $\pm$ 0.00	97.9 $\pm$ 1.47	85.2 $\pm$ 2.36

a : Data represent the mean $\pm$ SD three replications.  
b : Positive control.

이들 플라보노이드 화합물은 식물화학물질 중 가장 주목을 받고 있는 생리활성물질군의 하나로 항산화<sup>24)</sup>, 항암<sup>25)</sup>, 항혈전<sup>26)</sup>, 항염증<sup>27)</sup>, 항균작용<sup>28)</sup> 등 다양한 생리활성을 보여주고 있다. 이와 같이 플라보노이드 화합물들의 생리활성이 널리 알려지면서 이들 물질을 이용한 식품 및 의약품 개발에 관심과 연구가 지속적으로 증가하고 있다. 따라서 두릅에서 분리한 플라보노이드 화합물의 항산화 활성을 확인하기 위하여 DPPH, ABTS 라디칼 소거능 활성 및 SOD 유사 활성을 측정하였다.

두릅에서 분리된 화합물들의 항산화 활성을 측정한 결과 DPPH 라디칼 소거능 활성은 화합물 1과 4는 50  $\mu$ g/ml의 농도에서 50% 이상의 라디칼 소거 활성을 나타내었으며 화합물 1은 91% 이상의 높은 활성을 나타내었다. ABTS 라디칼 소거능 활성 역시 시료의 농도 의존적으로 활성이 증가되었으며 100  $\mu$ g/ml의 농도에서 화합물 모두 50% 이상의 소거 활성을 나타내었으며 그 중에서도 화합물 1, 4가 가장 높은 활성을 보였으며 대조구인 BHA의 소거능과 거의 유사한 정도의 활성을 나타내었다. SOD를 이용한 항산화 활성 테스트에서는 Table 3에 나타낸 바와 같이 화합물 3이 positive control인 L-ascorbic acid보다는 약하지만 두릅에서 분리한 화합물 중 가장 강한 활성을 나타내었다.

이상의 결과로 보아 두릅에서 분리된 flavonoid 배당체 화합물은 높은 항산화 활성을 나타내었으며, 두릅은 매우 쉽게 구할 수 있으며 식용으로 쓰이고 있다는 점에서 두릅의 폭넓은 이용 가능성을 시사하고 있다. 이들 flavonoid 화합물에 대한 다양한 생리적 및 약리적 활성이 검토됨으로써 건강기능성 식품 또는 의약품의 소재로서의 개발

가능성이 있다고 여겨지며, 추후 이와 관련된 연구가 활발히 추진 될 것으로 기대된다.

## 감사의 글

본 연구는 지식경제부 지역혁신센터사업(대구한의대학교 한방생명자원연구센터)의 지원에 의하여 이루어졌음

## 참고문헌

1. Creager MA, Luscher TF, Cosentino F, Beckman JA. Diabetes and vascular disease: pathophysiology, clinical consequences and medical therapy: Part I. *Circulation*. 2003 ; 108 : 1527-32.
2. Jialal I, Grundy S. Effect of dietary supplementation with alpha-tocopherol on the oxidative modification of low density lipoprotein. *J Lipid Res*. 1992 ; 33 : 899-06.
3. Vinson JA, Hontz BA. Phenol antioxidative index: Comparative antioxidant effectiveness of red and white wines. *J Agric Food Chem*. 1984 ; 43 : 401-3.
4. Wong SF, Holliwell B, Richmond R, Skowronek WR. The role of superoxide and hydroxyl radical in the degradation of hyaluronic acid induced by metal ions and ascorbic acid. *J Toxicol Pub Health*. 1981 ; 14 : 127-34.
5. Park JC, Choi JS, Cho JW. Effect of the fraction from the leaves, fruits, stems and roots of *Cudrania tricuspidata* and flavonoids on lipid peroxidation. *Kor J Pharmacogn*. 1995 ; 26 : 377-84.
6. Cha JY, Cho YS. Effect of potato polyphenolics on lipid peroxidation in rats. *J Korean Soc Food Sci Nutr*. 1999 ; 28 : 1131-6.
7. Chen YT, Zheng RL, Jia ZJ, Ju J. Flavonoids as superoxide scavengers and antioxidants. *Free Radical Biol*. 1990 ; 9 : 19-21.
8. Terao J. Autoxidation activity of  $\beta$ -carotene-related carotenoids in solution. *Lipids*. 1989 ; 24 : 657-61.
9. 육창수. 한국약품식물자원도감. 서울 : 진명출판사. 1981 ; 272.
10. 이창복. 대한식물도감. 서울: 향문사. 1985 ; 575.
11. 김창민, 신민교, 안덕균, 이경순 외. 중약대사전. 서울 : 정담출판사. 1997 : 3548.
12. Kim NH, Yang DC, Eom AH. A phylogenetic relationships of Araliaceae based on PCR-RAPD and ITS sequences. *Korean J Plant Res*. 2004 ; 17 : 82-93.

13. Ma SJ, Ko BS, Park KH. Isolation of 3,4-dihydroxybenzoic acid with antimicrobial activity from bark of *Aralia elata*. Korean J Food Sci Technol. 1995 ; 27 : 807-12.
14. Song SJ, Nakamura N, Ma CM, Hattori M, Xu SX. Five saponins from the root bark of *Aralia elata*. Phytochemistry. 2001 ; 56 : 491-7.
15. Lee EB, Kim OJ, Kanf SS, Jeong CS. Araloside A, an antiulcer constituent from the root bark of *Aralia elata*. Biol Pharm Bull. 2005 ; 28 : 523-6.
16. Cha JY, Ahn HY, Eom KE, Park BK, Jun BS, Cho YS. Antioxidative activity of *Aralia elata* shoot and leaf extracts. J Life Sci. 2009 ; 19 : 652-8. .
17. Blois MS. Antioxidant activity determination by the use of a stable free radical. Nature. 1958 ; 181 : 1199-200.
18. Pellegrin ReRN, Proteggente RA, Pannala A, Yang M, Catherine RE. Antioxidant activities applying an approved ABTS radical caution decolorization assay. Free radical Biology & medicine. 1999 ; 26 : 1231-7.
19. Stefan M, Gudrun M. Involvement of the superoxide anion radical in the autooxidation of pyrogallol and a convenient assay for superoxide dismutase. Eur J Biochem. 1974 ; 47 : 469-74.
20. Toker G, Memisoglu M, Yesilada E, Aslan M. Maim flavonoids of *Tilia argentea* DESF ex DC. leaves. Turk J Chem. 2004 ; 28 : 745-9.
21. Tomas Lorente F, Garcia Grau MM, Nieto JL, Tomas Barberan FA. Flavonoids from *Cistus ladanifer* bee pollen. Phytochemistry. 1992 ; 31 : 2027-9.
22. Ibrahim LF, Kawashty SA, Baiuomy AR, Shabana MM, El-Eraky WI, El-Negoumy SI. A comparative study of the flavonoids and some biological activities of two *Chenopodium* Species. Chemistry of Natural Compounds. 2007 ; 43 : 24-8.
23. Barakat HH, El-Mousallamy AMD, Souleman AMA, Awadalla S. Flavonoids of *Ochradenus baccatus*. Phytochemistry. 1991 ; 30 : 3777-9.
24. Lee MW, Lee YA, Park HM, Toh SH, Lee EJ, Jang HD, Kim YH. Antioxidative phenolic compounds from the roots of *Rhodiola sachalinensis* A. Bor. Arch Pharm Res. 2000 ; 23 : 455-8.
25. Kashiwada Y, Nonada G, Nishioka I, Chang JJ, Lee KH. Antitumor agents, 129 tannins and related compounds as selective cytotoxic agents. J Nat Prod. 1992 ; 55 : 1033-43.
26. Choo MK, Park EK, Yoon HK, Kim DH. Antithrombotic and antiallergic activities of daidzein, a metabolite of puerarin and daidzin produced by human intestinal microflora. Biol Pharm Bull. 2002 ; 25 : 1328-32.
27. Theoharides TC, Alexandrakis M, Kempuraj D, Lytinas M. Anti-inflammatory actions of flavonoids and structural requirements for new design. Int Immunopathol Pharmacol. 2001 ; 14 : 119-27.
28. Middleton R, Drzewiecki G. Flavonoid inhibition of human basophil histamine release stimulated by various agents. Biochem Pharmacol. 1984 ; 32 : 3333-8.