

Isolation and Identification of Adenosine and Phlomuroside from the Aerial Parts of *Oryza sativa* L.

Rak-Hun Jeong · Dae-Young Lee · Jin-Gyeong Cho · Yoon-Su Baek · Kyeong-Hwa Seo · Dong-Geol Lee · Hee-Cheol Kang · Ji-Young Kim · Nam-In Baek*

벼(*Oryza sativa* L.)의 지상부로부터 adenosine과 phlomuroside의 분리 및 동정

정락훈 · 이대영 · 조진경 · 백윤수 · 서경화 · 이동걸 · 강희철 · 김지영 · 백남인*

Received: 15 April 2014 / Accepted: 10 June 2014 / Published Online: 31 December 2014
© The Korean Society for Applied Biological Chemistry 2014

Abstract Fresh and chopped aerial parts of *Oryza sativa* were extracted in 80% aqueous methanol, and the concentrated extract was successively partitioned in *n*-hexane, ethyl acetate (EtOAc), *n*-butanol (*n*-BuOH), and H₂O fractions. From the *n*-BuOH fraction, two compounds were isolated through repeated silica gel and ODS column chromatography (c.c.). Based on nuclear magnetic resonance (NMR), mass spectrometry and infrared spectroscopy data, the compounds were identified to be adenosine (1) and phlomuroside (2). Especially, the configuration of both the anomer hydroxyl groups was determined as β from the coupling constants of the anomer protons ($J=6.0$ and 7.6 Hz) in the ¹H-NMR spectra. This is the first report for the isolation of these compounds from *Oryza sativa* L.

Keywords adenosine · *Oryza sativa* · phlomuroside

R.-H. Jeong · J.-G. Cho · Y.-S. Baek · K.-H. Seo · J.-Y. Kim · N.-I. Baek
Department of Oriental Medicinal Materials & Processing and Graduate School of Biotechnology, Kyung Hee University, Yongin 446-701, Republic of Korea

D.-Y. Lee
Herbal Crop Utilization Research Team, National Institute of Horticultural and Herbal Science, RDA, Eumseong 369-873, Republic of Korea

D.-G. Lee · H.-C. Kang
R&D center, GFC Co., Ltd., Suwon 443-813, Republic of Korea

*Corresponding author (N.-I. Baek: nibaek@khu.ac.kr)

This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

서론

벼(*Oryza sativa* L.)는 벼과(Gramineae)에 속하는 1년생 초본식물로 아시아 전역에 널리 분포하고 있다. 높이는 50–100 cm이며 뿌리에 가까운 곳에서 가지를 쳐서 포기 형태를 형성하여 자란다. 꽃이 필 때는 곧추 서지만 익을 때는 밑으로 처지며 많은 소수가 달리고 소수는 가지에 호생하며 짧은 대가 있고 1개의 꽃으로 된다. 꽃은 7–8월경에 피며 자기수분에 의하여 결실한다(Lee, 2003).

벼에 대한 연구는 농업 재배적 측면에서 육종개발에 의한 생산성 향상과 병, 충해 질병에 대한 저항성 증대와 관련된 연구가 주로 이루어져 왔다(Moon 등, 2002). 쌀로부터 수종의 steroid, terpenoid와 alkaloid가 분리 보고되어 있으며, 그 중 ergosterol peroxide와 7-oxo-stigmasterol은 phytotoxicity 효과를 가지고 있는 것으로 보고되어 있으며(Macías 등, 2005), quinolone계 alkaloid는 항산화활성이 높은 것으로 나타났다(Chung과 Woo, 2001). 쌀의 껍질인 왕겨에서는 1-tetatriacontanol, β -sitosterol, momilactone A, momilactone B, tricic 등이 분리 보고되어 있는데(Chung 등, 2005), momilactone A는 제초제 활성이(Chung 등, 2006), momilactone B는 항암 활성이 보고되어 있다(Lee 등, 2008). 쌀겨는 영양성분이나 생리활성물질이 가장 많이 함유되어 있는 부위이다. 지금까지 쌀겨의 성분 및 생리활성에 대하여 많은 연구결과가 보고되어 있지만, 최근에만도, 쌀겨에서 분리된 tricic과 같은 flavonoid의 항염증에 대한 분자생물학적 기작 규명 연구결과가 보고되었으며(Shalini 등, 2012), 쌀겨 유래의 γ -oryzanol의 멜라닌 생성 억제에 대한 기작 연구결과가 보고되었다(Jun 등, 2012). 하지만 벼의 지상부에 관한 성분 연구는 그다지 많지 않아, flavone계인 wogonin, linarin, 및 pectolinarin을 분리 보고한 연구가 전부이다(Moon 등, 2002). 저자 등은 벼 지상부로부터 flavonolignan 화합물인

salcolin B, C (Jeong 등, 2011)를 분리하고 항염증 활성을 보고 하였으며, 신규 화합물인 9"-*O*- β -glucopyranosyl salcolin B (Jeong 등, 2014)를 분리 보고하였다. 계속하여 기능성을 갖는 활성성분을 분리, 동정하고, 활성을 검증함으로써, 건강기능식품 산업 또는 기능성 소재 개발 산업의 인프라를 제공하기 위하여 본 연구를 수행하였다. 비지상부로부터 이차대사산물을 분리 및 동정하기 위하여 비지상부로부터 용매추출, 용매분획 및 column chromatography (c.c.)를 실시하여 adenosine (1)과 phlomuroside (2)를 분리하였으며, nuclear magnetic resonance (NMR), mass spectrometry (MS) 및 infrared spectroscopy (IR)등의 기기분석을 통하여 구조를 결정하였다.

재료 및 방법

실험재료. 본 실험에서 사용한 벼(*Oryza sativa* L., 품종명: 충청)의 지상부는 2009년 8월 경기도 이천시 부발읍에서 채집한 것으로, 농촌진흥청 국립식량과학원 기능성작물부 신소재개발과 조준현 박사가 품종비교 후 동정하였다. 표본시료(KHU-090827)는 경희대학교 천연물화학실에 보관되어 있다.

시약 및 기기. C.c. 용 순상(normal phase) silica gel은 Kiesel gel 60 (Merck, Germany)을, 역상(reverse phase) silica gel은 LiChroprep RP-18 (Merck)을, Lipophilic 분자체 resin은 Sephadex LH-20 (Sigma, Sweden)을 사용하였다. Thin layer chromatography (TLC)는 Kiesel gel 60 F₂₅₄와 RP-18 F_{254S} 18 (Merck)을 사용하였고, TLC상의 물질검출에는 UV lamp Spectroline Model ENF-240 C/F (Spectronics Corporation, USA)와 10% H₂SO₄를 사용하였다. NMR spectrum은 400 MHz FT-NMR spectrometer (Varian Inova AS 400, USA)로 측정하였고, NMR 용매인 pyridine-*d*₅와 CD₃OD는 순도 99% 이상의 것으로 Merck사에서 구입하여 사용하였다. IR spectrum은 Perkin model 599B (Perkin-Elmer Co., Ltd., USA)로 측정하였다. Fast atom bombardment/mass spectrometer(FAB/MS)는 JMSAX 700 (JEOL, Japan)을 사용하여 측정하였다. 비선광도는 polarimeter P-1020 (Jasco, Japan)을 사용하여 측정하였고, 용점은 Fisher-Johns 용점측정기(Fisher Scientific, USA)를 사용하여 측정하였으며, 미보정하였다.

***n*-BuOH분획으로부터 화합물의 추출, 분획 및 분리.** 벼 지상부 생체 26.7 kg을 80% MeOH 수용액(18 L)에 24시간 담가서 실온에서 추출하였다. 얻어진 추출물을 여과하고, 남은 것은 동일한 방법으로 80% MeOH로 2회 더 추출하였다. 얻어진 여액을 40°C에서 감압 농축하여 MeOH 추출물을 얻었고, 이 추출물을 *n*-hexane (3 L×3)과 H₂O (3 L)로 분배 추출하였으며, H₂O층은 ethyl acetate (EtOAc, 3 L×3)로 분배 추출하였다. 다시 H₂O층을 *n*-butanol (*n*-BuOH, 3 L×3)로 추출하였으며, 각 층을 감압 농축하여, *n*-hexane 분획(135 g, OSH), EtOAc 분획(47 g, OSE), *n*-BuOH 분획(90 g, OSB) 및 H₂O 분획을 얻었다.

n-BuOH분획(90 g)에 대하여 silica gel c.c. (φ 17×20 cm, CHCl₃-MeOH-H₂O=33:3:1→31:3:1→27:3:1→25:3:1→22:3:1→19:3:1→17:3:1→14:3:1→13:3:1→11:3:1→9:3:1→7:3:1→6:5:3:1→6:4:1, 각 8 L)를 실시하여 8개의 분획물(ORB-1-ORB-8)을 얻었다. ORB-8 분획(4.0 g, elution volume/total volume, Ve/Vt 0.68-1.00)에 대하여 Sephadex LH-20 c.c. (φ 2.5×70 cm, 70% MeOH 8 L)를 실시하여 7개의 분획물(ORB-8-1-ORB-8-7)을 얻

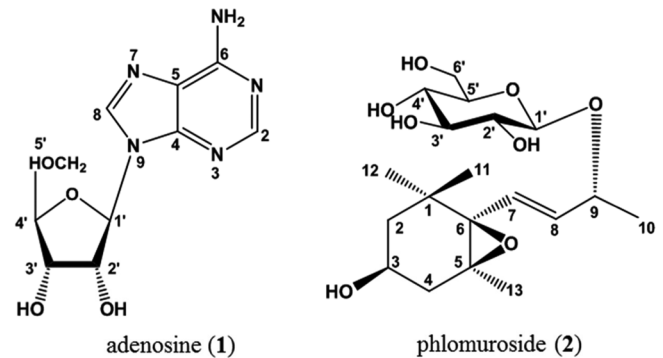


Fig. 1 Chemical structures of adenosine and phlomuroside from the aerial parts of *Oryza sativa*.

었다. 그 중에서 ORB-8-4 (2.4 g, Ve/Vt 0.18–0.29)에 대하여 RP-18 (ODS) c.c. (φ4.5×7 cm, MeOH-H₂O=1:1→2:1→3:1→5:1, 각 1.5 L)를 실시하여 25개의 분획물(ORB-8-4-1-ORB-8-4-25)을 얻었다. 그 중에서 ORB-8-4-7 (244 mg, Ve/Vt 0.19–0.28)에 대하여 Sephadex LH-20 c.c. (φ 3×55 cm, MeOH-H₂O=2:1, 1 L)를 실시하여 14개의 분획물(ORB-8-4-7-1-ORB-8-4-7-14)로 나누었고, 화합물 1 (ORB-8-4-7-7, 7 mg, Ve/Vt 0.41–0.46, ODS TLC R_f 0.60, MeOH-H₂O=1:1)을 분리하였다. ORB-8-5 (1.95 g, Ve/Vt 0.29–0.40)에 대하여 Sephadex LH-20 c.c. (φ 3×60 cm, MeOH-H₂O=1:2, 1 L)를 실시하여 19개의 분획물(ORB-8-5-1-ORB-8-5-19)을 얻었고, ORB-8-5-8 (39 mg, Ve/Vt 0.40–0.50)에 대하여 ODS c.c. (φ 3×5.5 cm, MeOH-H₂O=3:2, 1 L)를 실시하여 10개의 분획물(ORB-8-5-8-1-ORB-8-5-8-10)로 나누었고, 화합물 2 (ORB-8-5-8-1, 17.4 mg, Ve/Vt 0–0.29, ODS TLC R_f 0.35, MeOH-H₂O=3:2)를 분리하였다.

화합물 1 (Adenosine) amorphous powder (MeOH); UV (MeOH) λ_{max} 222, 253 nm; [α]_D²⁵ -67.1° (c 0.7, water); positive FAB/MS *m/z* 268 [M+H]⁺; IR (KBr, ν_{max}) 3271, 1693 cm⁻¹; ¹H-NMR (400 MHz, pyridine-*d*₅) 8.64 (1H, s, H-2), 8.57 (1H, s, H-8), 8.16 (2H, s, NH₂-6), 6.66 (1H, d, *J*=6.0 Hz, H-1'), 5.45 (1H, dd, *J*=6.0, 5.6 Hz, H-2'), 5.10 (2H, dd, *J*=5.6, 4.4 Hz, H-3'), 4.72 (1H, ddd, *J*=5.6, 4.4, 2.4 Hz, H-4'), 4.29 (1H, dd, *J*=12.4, 5.6 Hz, H-5'a), 4.11 (1H, dd, *J*=12.4, 2.4 Hz, H-5'b); ¹³C-NMR (100 MHz, pyridine-*d*₅) 157.5 (C-6), 153.4 (C-2), 149.2 (C-4), 142.0 (C-8), 121.1 (C-5), 91.2 (C-1'), 88.1 (C-4'), 75.4 (C-2'), 72.6 (C-3'), 63.4 (C-5').

화합물 2 (Phlomuroside) amorphous powder (MeOH); UV (MeOH) λ_{max} 210 nm; positive FAB/MS *m/z* 389 [M+H]⁺; [α]_D²¹ -52.5° (c 0.8, MeOH); IR (KBr, ν_{max}) 3400, 1640 cm⁻¹; ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) 5.96 (1H, d, *J*=15.6 Hz, H-7), 5.70 (2H, dd, *J*=15.6, 6.4 Hz, H-8), 4.40 (1H, dq, *J*=6.4, 6.4 Hz, H-9), 4.35 (1H, d, *J*=7.6 Hz, H-1'), 3.74 (1H, m, H-3), 2.27 (2H, dd, *J*=14.4, 5.2 Hz, H-4a), 1.60 (2H, dd, *J*=14.4, 9.2 Hz, H-4b), 1.53 (2H, dd, *J*=12.8, 4.0 Hz, H-2a), 1.27 (3H, d, *J*=6.4 Hz, CH₃-10), 1.22 (2H, dd, *J*=12.8, 6.4 Hz, H-2b), 1.18 (3H, s, H-13), 1.11 (3H, s, H-11), 0.95 (3H, s, H-12); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) 137.1 (C-8), 127.7 (C-7), 102.6 (C-1'), 78.0 (C-3'), 77.9 (C-5'),

76.9 (C-9), 75.2 (C-2'), 71.3 (C-4'), 71.1 (C-6), 68.0 (C-5), 64.5 (C-3), 62.5 (C-6'), 47.9 (C-2), 41.5 (C-4), 35.9 (C-1), 30.1 (C-11), 25.2 (C-12), 20.9 (C-10), 20.2 (C-13).

결과 및 고찰

식물체에 함유되어 있는 이차대사산물의 추출수율이 가장 높은 것으로 알려진 80% MeOH을 이용하여 비지상부를 용매추출하고 감압농축하였다. 얻어진 추출물에 대하여 용매의 극성에 따라 *n*-hexane, EtOAc, *n*-BuOH, 및 H₂O로 순차 분획하고 각 분획을 감압 농축하여 4개의 분획을 얻었다. *n*-BuOH 분획으로부터 UV 흡수특성을 보이고 황산 발색시 남보라색으로 발색되는 물질을 분리하기 위하여 silica gel, ODS 및 Sephadex LH-20 c.c.를 반복 실시하여 2종의 화합물 adenosine (1)과 phlomoside (2)를 분리하였다.

화합물 1 (amorphous powder)은 TLC로 전개하고 10% H₂SO₄를 이용하여 발색 시 남보라색으로 발색되었다. UV (MeOH) spectrum에서 222와 253 nm에서 최대 흡수를 보였다. 분자량은 positive FAB/MS에서 분자이온 peak가 *m/z* 268 [M+H]⁺에서 관측되어 분자량을 267로 결정하였다. IR spectrum에서 수산기(3271 cm⁻¹)와 이중결합(1693 cm⁻¹)의 작용기를 갖는 것으로 확인되었다. ¹H-NMR (400 MHz, pyridine-*d*₅) 스펙트럼에서 olefin 영역에서 2개의 질소가 결합한 olefin methine proton signal [δ_H 8.64 (1H, s, H-2), 8.57 (1H, s, H-8)]로부터 헤테로고리 화합물내의 이중결합의 수소가 2개 존재함을 예상하였다. 또한 1개의 primary amine proton signal [δ_H 8.16 (2H, s, NH₂-6)]이 관측되었다. 그리고 산소가 치환된 영역에서 1개의 hemiacetal proton signal [δ_H 6.66 (1H, d, *J*=6.0 Hz, H-1')]과 당으로부터 유래하는 산소와 결합된 methine proton signal 3개 [δ_H 5.45 (1H, dd, *J*=6.0, 5.6 Hz, H-2'), 5.10 (2H, dd, *J*=5.6, 4.4 Hz, H-3'), 4.72 (1H, ddd, *J*=5.6, 4.4, 2.4 Hz, H-4')] 및 산소가 결합한 methylene proton signal 1개 [δ_H 4.29 (1H, dd, *J*=12.4, 5.6 Hz, H-5'a), 4.11 (1H, dd, *J*=12.4, 2.4 Hz, H-5'b)]이 관측되어 당이 한 분자 결합한 구조로 예상하였다. ¹³C-NMR (100 MHz, pyridine-*d*₅) spectrum에서 당에서 유래하는 signal을 포함하여 총 10개의 탄소 signal이 관측되었다. DEPT를 통하여 각 탄소의 다중도를 결정하였는데, quaternary 탄소 3개, methine 탄소 6개, methylene 탄소 1개가 존재하는 것으로 판명되었다. 또한 분자량으로부터 유추된 분자식 C₁₀H₁₃N₅O₄과 위의 결과를 종합하여 불포화도가 7로 결정되어 4개의 이중결합과 3개의 고리구조를 가진 화합물로 판명되었다. δ_C 157.5 (C-6), 121.1 (C-5), 149.2 (C-4)에서 질소가 결합한 olefine quaternary carbon signal이 관측되었고, δ_C 153.4 (C-2), 142.0 (C-8)에서 질소가 결합한 olefin methine carbon signal이 관측되었다. 또한 산소가 치환된 영역에서 anomeric carbon signal [δ_C 91.2 (C-1')]과 당에서 유래하는 carbon signal [δ_C 88.1 (C-4'), 75.4 (C-2'), 72.6 (C-3'), 63.4 (C-5')]의 chemical shift로부터 당의 구조가 β -ribofuranose임을 예상하였고, H-1의 coupling constant 값(*J*=6.0 Hz)과 C-4, C-8의 carbon chemical shift [δ_C 149.2 (C-4), 142.0 (C-8)]로부터 anomer carbon에 질소가 결합하였음을 확인하였다. 이를 종합한 결과 화합물 1은 purine골격에 ribofuranose한 분자가 N-결합한 구조인 adenosine (Ciuffreda 등, 2007; Song 등, 2008)으로 동정되었다. 이 화합

물은 비의 지상부에서는 지금까지 분리보고 된 바가 없다.

화합물 2는 TLC에 전개시켜 관찰한 결과, UV 흡수가 있었고, 10% 황산으로 분무하고 가열하면 남보라색으로 발색되었다. positive FAB/MS에서 분자이온 peak가 *m/z* 389 [M+H]⁺에서 관측되어 분자량은 388로 결정하였다. IR spectrum에서 수산기 (3400 cm⁻¹)와 이중결합 (1640 cm⁻¹)의 작용기를 갖는 것으로 확인되었다. ¹H-NMR (400 MHz, pyridine-*d*₅, δ_H) 스펙트럼에서 저자장 영역에서 관측된 2개의 olefin methine proton signal [δ_H 5.96 (1H, d, *J*=15.6 Hz, H-7), 5.70 (1H, dd, *J*=15.6, 6.4 Hz, H-8)]의 coupling constant 값(*J*=15.6 Hz)으로부터 *trans* 이중결합 한 개가 존재함을 알 수 있었다. 산소가 치환된 영역에서는 2개의 oxygenated methine proton signal [δ_H 3.74 (1H, m, H-3), 4.40 (1H, dq, *J*=6.4, 6.4 Hz, H-9)]을 관측하였고, 고자장 영역에서는 2쌍의 methylene proton signal [δ_H 2.27 (2H, dd, *J*=14.4, 5.2 Hz, H-4a), 1.60 (2H, dd, *J*=14.4, 9.2 Hz, H-4b), 1.53 (2H, dd, *J*=12.8, 4.0, 2.0 Hz, H-2a), 1.22 (2H, dd, *J*=12.8, 6.4 Hz, H-2b)]로부터 환내에서 geminal coupling을 이루는 methylene 이 2개 있음을 예상하였으며, 4개의 methyl proton signal [δ_H 1.27 (3H, d, *J*=6.4 Hz, CH₃-10), 1.18 (3H, s, H-13), 1.11 (3H, s, H-11), 0.95 (3H, s, H-12)]을 관측하였다. 그리고 [δ_H 4.35 (1H, d, *J*=7.6 Hz, H-1')]에서 anomeric proton signal과 당에서 유래하는 oxygenated methine 및 methylene proton signal (δ_H 4.3–3.9)이 관측된 점으로 보아 당이 결합한 구조임을 예상하였고 anomeric proton의 coupling constant 값(*J*=7.6 Hz)으로부터 β 결합임을 확인하였다. ¹³C-NMR (100 MHz, pyridine-*d*₅, δ_C) spectrum에서는 총 19개의 signal이 관측되었으며, DEPT를 통하여 각 탄소의 다중도를 결정하였다. Quaternary 탄소 3개, methine 탄소 9개, methylene 탄소 3개 및 methyl 탄소 4개가 존재하는 것으로 판명되었다. 또한 분자량으로부터 유추된 분자식 C₁₉H₃₂O₈와 위의 결과를 종합하여 불포화도가 4로 결정되어 1개의 이중결합과 3개의 고리구조를 가진 화합물로 판명되었다. 저자장 영역에서 2개의 olefin methine carbon signal [δ_C 137.1 (C-8), 127.7 (C-7)]을 관측하였고, 산소가 치환된 영역에서 oxygenated quaternary carbon signal [δ_C 71.1 (C-6), 68.0 (C-5)] 2개와 oxygenated methine carbon signal [δ_C 76.9 (C-9), 64.5 (C-3)] 2개를 관측하였다. 또한 고자장 영역에서는 2개의 methylene carbon signal [δ_C 47.9 (C-2), 41.5 (C-4)]과 1개의 quaternary carbon signal [δ_C 35.9 (C-1)], 4개의 methyl carbon signal [δ_C 30.1 (C-11), 25.2 (C-12), 20.9 (C-10), 20.2 (C-13)]이 관측되었다. 그리고 anomeric carbon signal [δ_C 102.6 (C-1')]과 당에서 유래하는 4개의 oxygenated methine carbon signal [δ_C 78.0 (C-3'), 77.9 (C-5'), 75.2 (C-2'), 71.3 (C-4')]과 1개의 oxygenated methylene carbon signal [δ_C 62.5 (C-6')]의 chemical shift로부터 glucopyranose 한 분자가 β 결합하고 있음을 확인하였다. 이상의 데이터로부터 화합물 2는 normonoterpene 화합물인 (3*S*,5*S*,6*R*,9*R*)-3-hydroxy-5,6-epoxy- β -ionol-9-*O*- β -D-glucopyranose 구조인 phlomoside (Yalcin 등, 2003)로 동정되었다. 화합물 2는 현재까지 비에서 분리되었다는 보고가 없다.

화합물 1과 2는 비의 지상부에서는 이번에 처음으로 분리되었다. Adenosine (1)에 대해서는 anti-inflammation 활성 (Gadangi 등, 1996), hACAT 및 LDL-oxidation에 대한 억제활성 (Song 등, 2008) 및 뇌졸중 대사 증상 개선 효능 (Ardiansyah

등, 2009)이 보고 되어있다. 또한 phlomoside (2)는 lipid peroxidation 억제(Zhang 등, 2004)와 anti-inflammation 활성(Li 등, 2011)이 보고되어 있다. 따라서 벼 지상부 추출물과 분획물을 이용한 기능성 소재 개발 산업의 인프라 제공에 기여할 수 있을 것이다.

초 록

벼 지상부를 MeOH 수용액으로 추출하고 이 추출물을 *n*-hexane, EtOAc, *n*-BuOH, 및 H₂O 분획으로 나누었다. *n*-BuOH 분획에 대하여 silica gel, ODS 및 Sephadex LH-20 column chromatography를 반복 실시 하여 2종의 화합물을 분리하였다. NMR, IR 및 MS data를 해석하여 각각 adenosine (1)과 phlomoside (2)로 구조 동정 하였다. 이들 화합물들은 벼에서는 처음으로 분리되었다.

Keywords adenosine · *Oryza sativa* · phlomoside

감사의 글 본 논문은 농촌진흥청 차세대 바이오그린21 사업(과제번호: PJ00957401)의 지원에 의해 이루어진 것이다.

References

- Ardiansyah, Shirakawa H, Shimeno T, Koseki T, Shiono Y, Murayama T et al. (2009) Adenosine, an identified active component from the Driselase-treated fraction of rice bran, is effective at improving metabolic syndrome in stroke-prone spontaneously hypertensive rats. *J Agric Food Chem* **57**, 2558–64.
- Chung HS and Woo WS (2001) A quinolone alkaloid with antioxidant activity from the aleurone layer of anthocyanin-pigmented rice. *J Nat Prod* **64**, 1579–80.
- Chung IM, Ali M, Ahmad A, Lim JD, Yu CY, and Kim JS (2006) Chemical constituents of rice (*Oryza sativa*) hulls and their herbicidal activity against Duckweed (*Lemna paucicostata* Hegelm 381). *Phytochem Anal* **17**, 36–45.
- Chung IM, Ali M, and Ahmad A (2005) Oryzasesterpenolide from the hulls of *Oryza sativa* and complete NMR assignments of momilactones A, B and tricin. *Asian J Chem* **17**, 2467–78.
- Ciuffreda P, Casati S, and Manzocchi A (2007) Complete ¹H and ¹³C NMR spectral assignment of α- and β-adenosine, 2'-deoxyadenosine and their acetate derivatives. *Magn Res Chem* **45**, 781–4.
- Gadangi P, Longaker M, Naime D, Levin RI, Recht PA, Montesinos MC et al. (1996) The Anti-inflammatory mechanism of sulfasalazine is related to adenosine release at inflamed sites. *J Immunology* **156**, 1937–41.
- Jeong RH, Lee DY, Cho JG, Lee SM, Kang HC, Seo WD et al. (2011) A New flavonolignan glucoside from the aerial parts of *Oryza sativa* L. inhibits NO production in RAW 264.7 macrophage cells. *J Korean Soc Appl Biol Chem* **54**, 865–70.
- Jeong RH, Lee DY, Cho JG, Seo KH, Lee JW, Lee MH et al. (2014) New flavonolignan glucoside from the aerial parts of *Oryza sativa*. *Chem Nat Comp* **49**, 1003–5.
- Jun HJ, Lee JH, Cho BR, Seo WD, Kang HW, Kim DW et al. (2012) Dual inhibition of α-oryzanol on cellular melanogenesis: Inhibition of tyrosinase activity and reduction of melanogenic gene expression by a protein kinase A-dependent mechanism. *J Nat Prod* **75**, 1706–11.
- Lee SC, Chung IM, Jin YJ, Song SY, Park BS, Cho KH et al. (2008) Momilactone B, an allelochemical of rice hulls, induces apoptosis on human lymphoma cells (Jurkat) in a micromolar concentration. *Nutr Cancer* **60**, 542–51.
- Lee TB (2003) In *coloured flora of Korea*. HyangMunSa, Korea.
- Li XS, Zhou XJ, Zhang XJ, Su J, Li XJ, Yan YM et al. (2001) Sesquiterpene and norsesquiterpene derivatives from *Sanicula lamelligera* and their biological evaluation. *J Nat Prod* **74**, 1521–5.
- Macías FA, Chinchilla N, Varela RM, and Molinillo JMG (2005) Bioactive compounds from *Oryza sativa* L. *Steroids* **71**, 603–8.
- Moon KI, Min BS, Lee HK, and Zee OP (2002) Antioxidant compounds of *Oryza sativa* L. *Kor J Pharmacogn* **33**, 173–6.
- Shalini V, Bhaskar S, Kumar KS, Mohanlal S, Jayalekshmy A, and Helen A (2012) Molecular mechanisms of anti-inflammatory action of the flavonoid, tricin from Njavara rice (*Oryza sativa* L.) in human peripheral blood mononuclear cells: possible role in the inflammatory signaling. *Int Immunopharmacol* **14**, 32–8.
- Song MC, Yang HJ, Jeong TS, Kim KT, and Baek NI (2008) Heterocyclic compounds from *Chrysanthemum coronarium* L. and their inhibitory activity on hACAT-1, hACAT-2, and LDL oxidation. *Arch Pharm Res* **31**, 573–8.
- Yalcin FN, Ersoz TF, Akbay P, Calis I, Donmez AA, and Sticher O (2003) Phenolic, megastigmane, nucleotide, acetophenone and monoterpene glycosides from *Phlomis samia* and *P. carica*. *Turk J Chem* **27**, 703–11.
- Zhang Y, Cichewicz RH, and Nair MG (2004) Lipid peroxidation inhibitory compounds from daylily (*Heimerocallis fulva*) leaves. *Life Sciences* **75**, 753–63.