

고추나물의 항산화 활성 Flavonoid 성분

정칠만, 황은주, 권학철, 김선여¹, 배기환², 지목표, 이강노*

성균관대학교 약학대학 천연물약품화학연구실,

¹농촌 진흥청 농업과학기술원, ²충남대학교 약학대학

Antioxidative Flavonoids from *Hypericum erectum*

Chil Man Jung, Eun Ju Hwang, Hak Chul Kwon, Sun Yeou Kim¹,

Ki Hwan Bae², Ok Pyo Zee and Kang Ro Lee*

College of Pharmacy, Sung Kyun Kwan University, Suwon 440-746, Korea,

¹Dept. of Sericulture & Entomology, National Institute Agricultural Science and Technology, RDA, Suwon 441-100, Korea and

²College of Pharmacy, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

Abstract - Four antioxidative flavonoids were isolated from the aerial parts of *Hypericum erectum*. Their structures were identified as quercitrin (I), isoquercitrin (II), hyperoside (III) and orientin (IV) on the basis of spectroscopic means. Antioxidative activities for flavonoids I~IV were determined by measuring lipid peroxide using 2-thiobarbituric acid (TBA) method and by evaluation the radical scavenging activity on 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH) radical. Compound IV, orientin, was found to have strong antioxidative potency.

Key words - *Hypericum erectum*; hypericaceae; antioxidant; DPPH radical; quercitrin; isoquercitrin; hyperoside; orientin.

최근 산화적 스트레스에 기인한 많은 종류의 질병이 발생되고 있으며,¹⁾ 이와 관련하여 우수한 항산화 활성을 갖는 물질에 대한 탐색연구가 활발히 진행되고 있다. 현재 널리 사용되고 있는 항산화제는 BHA (butylated hydroxy anisole)와 TBHQ (2-*tert*-butyl hydroquinone)같은 합성품인데, 이들을 50 mg/kg/day 이상의 고용량으로 장기간 복용시 지질대사의 불균형과 암을 유발시킬 수 있기 때문에 이들의 사용을 제한하고 있는 실정이다.²⁾ 그러므로 이러한 합성 산화제를 대체시킬 수 있는 우수한 천연 항산화제의 개발이 시급하게 요구되고 있는 실정이다. 저자 등은 국산 천연자원으로부터 항산화 활성물질을 연구하는 과정중에 고추나물의

MeOH추출물이 항산화효과가 있음을 확인하였다. 고추나물 (*Hypericum erectum*)은 다소 습한 곳에서 자생하며 물레나물과(Hypericaceae)에 속하는 다년초 식물로서,³⁾ 어린 순을 식용하기도 하고 성숙한 것은 소연교 (小連翹)라고 하여 각종 출혈 증상, 유행불순 및 타박상의 치료에 사용되고 있다.⁴⁾ 문헌조사에 의하면 고추나물에 대한 연구는 coumarin유도체인 desmethylweddolactone과 weddelactone,⁵⁾ phloroglucinol 유도체인 otogirin과 otogirone⁶⁾ 등이 보고되어 있을 뿐이다. 본 연구에서는 고추나물의 MeOH추출물을 용매분획한 EtOAc 액기스로부터 4종의 flavonoids (I~IV) 성분을 분리하고, 이화학적 성상 및 기기분석적 방법으로 구조를 규명하여 각각 quercitrin (I), iso-

*교신저자 : Fax 0331-292-8800

quercitrin (II), hyperoside (III) 및 orientin (IV)으로 확인 동정하였다. 분리된 성분들의 과산화물 생성억제와 DPPH radical소거효과를 검색하여 orientin을 비롯한 flavonoid화합물들이 강력한 항산화 효과가 있음을 밝혔다.

재료 및 방법

실험재료 - 고추나물(*Hypericum erectum* Thunberg)은 1996년 8월에 울릉도 나래분지에 자생하는 것을 채집하여 정확히 감정후 사용하였다. 표본(SKKU-96-19028)은 성균관대학교 약학대학 표본실에 보관되어 있다.

기기 및 시약 - 응점은 Gallenkamp melting point apparatus를 사용하여 측정하였고 UV는 Shimadzu UV₂₄₀ UV-Visible recording spectrophotometer를 사용하였다. ¹H- 및 ¹³C-NMR spectrum은 Bruker AMX-400 spectrometer, EI-MS spectrum은 VG70-VSEQ (VG ANALITICAL, UK)으로 측정하였다. 추출 및 column chromatography용 용매는 1급시약을, 기타 시약은 1급 또는 특급을 사용하였다. Column chromatography용 silica gel은 Kiesel gel 60 (70-230 and 230-400 mesh, ASTM Art. 7734 and 9385, Merck)을 사용하였고, molecular sieve column chromatography용 충진체는 Sephadex LH-20 (Pharmacia), TLC plate는 Kiesel gel 60F₂₅₄ precoated plate (Art. 5554, Merck)를 사용하였다.

추출 및 분리 - 실온에서 음건 세절한 고추나물의 전초(550 g)를 상온에서 MeOH로 2회 추출하고 잔사를 50°C에서 5시간 동안 1회 온침한 후 감압 농축하여 MeOH 추출물(50 g)을 얻었다. MeOH추출물을 중류수에 혼탁시켜 n-hexane, chloroform, ethyl acetate (EA) 및 n-butanol (BuOH)을 사용하여 순차적으로 용매분획하여 각각 7.0 g, 3.0 g, 5.4 g 및 6.0 g의 분획물을 얻었다. 이 중 EA분획을 EtOAc:MeOH (20:1)에서 EtOAc:MeOH:water (30:10:1)까지의 혼합용매로 silica gel (220 g, 70-230 mesh) column chromatography를 수행하여 6개의 소분획 H1 (0.9 g), H2 (1.8 g), H3 (2.9 g), H4 (0.5 g), H5 (0.4 g) 및 H6 (0.3

g)으로 나누었다. 소분획물 H2를 MeOH 유출용매로 Sephadex LH-20 column chromatography를 수행하여 H21 (0.2 g), H22 (1.36 g), H23 (0.2 g) 및 H24 (0.07 g)으로 나누고, H22분획물을 다시 Sephadex LH-20 (EtOAc:MeOH = 1:1) column chromatography를 수행하여 H221 (259 mg) 및 H222 (130 mg)를 얻었다. H221분획은 Lobar[®]-A column (EtOAc:MeOH:Water = 100:10:1) chromatography를 수행하여 정제한 후 화합물 I (20mg)을 얻었고, H222분획은 silica gel (20 g, 230-400 mesh, acetone:MeOH:water = 70:10:1) column chromatography를 수행한 후 prep-HPLC(60% MeOH)로 정제하여 화합물 II (7 mg)를 분리하였다. 소분획 H3은 Sephadex LH-20 (EtOAc:MeOH = 1:1) column chromatography를 수행하여 H31 (300 mg)과 H32으로 분획한 후, H31은 MeOH을 가해 생성되는 침전 H31P (50 mg)와 상등액 H31S (250 mg)로 나누었고, H31P는 ODS (50% MeOH) column으로 정제하여 화합물 III (40 mg)을 얻었다. H31S는 MeOH 용매로 재결정하여 화합물 IV (27 mg)를 얻었다.

화합물 I - Mp 250°C; UVλ_{max}(MeOH) 212, 257, 350 nm; (+NaOH) 215, 271, 328, 401 nm; (+AlCl₃) 212, 266, 380 nm; (+NaOAc) 208, 266, 356 nm; (+NaOAc/H₃BO₃) 213, 261, 295, 364 nm; ¹H-NMR (500MHz, CD₃OD) δ: 7.34 (1H, d, J=2Hz, H-2'), 7.32 (1H, dd, J=2.0Hz, J=8.5Hz H-6'), 6.93 (1H, d, J=8.5Hz, H-5'), 6.37 (1H, d, J=2.0Hz, H-8), 6.21 (1H, d, J=2.0 Hz, H-6), 5.35 (1H, d, J=2.0Hz, H-1"), 4.22 (1H, dd, J=1.5Hz, 2.2Hz, H-2"), 3.75 (1H, dd, J=3.5, H-3"), 3.41-3.44 (1H, m, H-4"), 3.34-3.36 (1H, m, H-5"), 0.94 (3H, d, J=6Hz, H-6").

화합물 II - Mp 235°C; UVλ_{max}(MeOH) 207, 257, 357 nm; (+NaOH) 209, 273, 329, 412 nm; (+AlCl₃) 209, 267, 397 nm; (+NaOAc) 207, 269, 364 nm; (+NaOAc/H₃BO₃) 208, 262, 296, 377 nm; ¹H-NMR (500MHz, CD₃OD) δ: 7.71 (1H, d, J=2Hz, H-2'), 7.59 (1H, dd, J=2.0Hz, J=8.5Hz H-6'), 6.87 (1H, d, J=8.5Hz, H-5'), 6.40 (1H, d, J=2.0Hz, H-8), 6.21 (1H, d, J=2.0 Hz, H-6).

Hz, H-6), 5.25(1H, d, $J=7.5$ Hz, H-1''); ^{13}C -NMR (125MHz, CD₃OD): 178.7(C-4), 165.7(C-7), 162.3(C-5), 158.3(C-9), 157.8(C-2), 149.2(C-3'), 145.2(C-4'), 134.9(C-3), 122.3(C-1'), 122.2(C-6'), 116.8(C-5'), 115.3(C-2'), 104.8(C-10), 103.6(C-1''), 99.3(C-6), 94.1(C-8), 77.6(C-5''), 77.4(C-3''), 75.0(C-2''), 70.5(C-4''), 61.8(C-6'').

화합물 III - Mp 230°C; UV λ_{\max} (MeOH) 258, 270, 300, 361 nm; (+NaOH) 217, 274, 332, 413 nm; (+AlCl₃) 212, 274, 416 nm; (+NaOAc) 211, 260, 364 nm; (+NaOAc/H₃BO₃) 209, 263, 297, 381 nm; ^1H -NMR (500MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.68(1H, dd, $J=2$ Hz, 8.5Hz H-6'), 7.52(1H, d, $J=2.0$ Hz, H-6'), 6.82(1H, d, $J=8.5$ Hz, H-5'), 6.40(1H, d, $J=2.0$ Hz, H-8), 6.20(1H, d, $J=2.0$ Hz, H-6), 5.39(1H, d, $J=8$ Hz, H-1'); ^{13}C -NMR(125MHz DMSO-*d*₆): 178.6(C-4), 165.4(C-7), 162.3(C-5), 157.4(C-9), 157.3(C-2), 149.6(C-3'), 145.9(C-4'), 134.6(C-3), 123.1(C-1'), 122.2(C-6'), 117.1(C-5') 116.3(C-2'), 105.0(C-10), 103.0(C-1''), 99.8(C-6), 94.6(C-8), 76.9(C-5''), 74.3(C-3''), 72.3(C-2''), 69.0(C-4''), 61.2(C-6'').

화합물 IV - Mp 262°C; FAB-MS (positive) *m/z* 449 [M+H]⁺; UV λ_{\max} (MeOH) 208, 258, 270, 296, 350 nm; (+NaOH) 214, 272, 313, 410 nm; (+AlCl₃) 217, 277, 421 nm; (+NaOAc) 207, 260, 272, 358 nm; (+NaOAc/H₃BO₃) 207, 264, 375 nm; ^1H -NMR (500MHz, DMSO-*d*₆) δ : 13.17(1H, s, OH-5), 7.54(1H, dd, H-6'), 7.48 (1H, d, H-2'), 6.91(1H, d, H-5'), 6.64(1H, s, H-3), 6.26(1H, s, H-6), 4.69(1H, d, $J=10$ Hz, H-1'); ^{13}C -NMR (125MHz DMSO-*d*₆): 183.1(C-4), 165.2(C-2), 163.6(C-7), 161.5(C-9), 157.1 (C-5), 150.7(C-4'), 146.9(C-3'), 123.1(C-1'), 120.5(C-6'), 116.8(C-5''), 105.7(C-8), 105.2(C-10), 103.5(C-3), 99.2(C-6), 83.1(C-5''), 79.9 (C-3''), 74.5(C-1''), 71.8(C-2''), 62.7(C-6'').

DPPH free radical 소거법에 의한 항산화활성⁷⁾ - 시료 3 mg을 MeOH 25 ml로 용해한 후 120 $\mu\text{g}/$

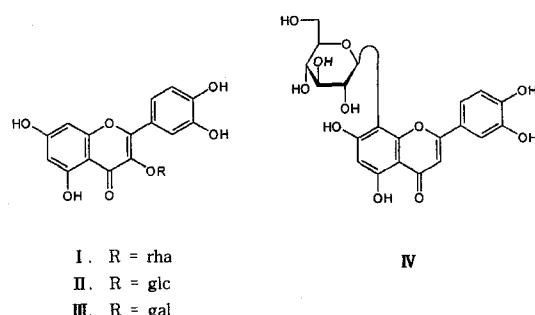


Fig. 1. Structures of compounds I~IV.

ml, $120 \times 10^{-1} \mu\text{g}/\text{ml}$, $120 \times 10^{-2} \mu\text{g}/\text{ml}$ 및 $120 \times 10^{-3} \mu\text{g}/\text{ml}$ 의 농도로 일정하게 희석하였고 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH)은 MeOH에 녹여 $1.5 \times 10^{-4} \text{ M}/\text{ml}$ 농도가 되게 하였다. 각각의 시료 4 ml과 DPPH 용액 1 ml씩을 균일하게 혼합한 다음 실온에서 30분간 방치한 후 520 nm에서 흡광도를 측정하였다. 양성대조 약물은 BHA (butylated hydroxy anisole)를 사용하였다. 항산화효과는 시료를 첨가하지 않은 대조군의 흡광도를 50% 감소시키는데 필요한 검체의 농도 (EC_{50})로 표시하였다. 각 시료에 대한 DPPH radical 소거작용을 3회 반복하여 측정하였다.

TBA법에 의한 지질과산화도 측정⁸⁾ - Urethane으로 마취시킨 흰쥐를 개복하여 혈액을 제거한 후 얻어진 간에 그 중량의 9배에 해당하는 saline buffer를 가하여 빙냉하에서 마쇄하였다. 마쇄액에 8.1% sodium dodecyl sulfate 0.2 ml과 20% acetate buffer (pH 3.5), 발색 목적으로 0.8% thiobarbituric acid 및 일정농도의 시료를 가한 후 95°C에서 1시간 동안 반응시킨 후 실온에서 냉각시켰다. 또한 n-BuOH:pyridine (15:1)을 가하여 15분간 원심분리하여 얻은 유기층에 대하여 532 nm에서 흡광도를 측정하였다. 지질의 과산화정도는 1,1,3,3-tetraethoxypropane을 표준물질로 하여 얻은 표준 검량곡선을 이용하여 간조직 1 g당 생성된 malondialdehyde를 nmole로 환산하였다.

결과 및 고찰

화합물 I은 mp. 250°C인 황색 분말로서 Mg-HCl, Zn-HCl 및 FeCl₃ 반응에 양성을 보였다. ^1H -NMR 스펙트럼 중 olefinic field의 86.38, 6.78은

A-ring의 H-6, H-8이 서로 *meta* coupling하여 doublet으로 나타났으며, δ5.35에서의 당의 anomeric proton ($J=2\text{Hz}$)과 rhamnose의 methyl기에 대한 특징적인 peak가 δ0.94에서 doublet (3H, $J=6.0\text{Hz}$, H6")으로 관찰되었다. Shift reagent를 가한 후 UV흡수대의 변화양상을 측정한 결과 NaOH 첨가시 band II가 50 nm bathochromic shift한 점과 AlCl₃를 가했을 때 band II가 30 nm bathochromic shift, NaOAc를 가했을 때 band I이 10 nm bathochromic shift한 것, 그리고 NaOAc/H₃BO₃를 가했을 때 band II가 14 nm bathochromic shift한 것으로 보아 flavonoid 골격의 C-5, C-7, C-3' 및 C-4'에 free상태의 OH가 존재하는 화합물임을 추정할 수가 있었다. 이상의 결과로부터 화합물 I은 quercetin-3-O-rhamnose로 추정하였다. 기존 문헌⁹⁾과의 data 비교 결과 quercitrin (quercetin-3-O- α -L-rhamnose)으로 확인동정 하였다.

화합물 II는 mp. 235°C인 황색 분말상으로 ¹H-과 ¹³C-NMR 스펙트럼은 당에 의한 peak를 제외하고는 화합물 I과 매우 유사하였다. ¹H-NMR 스펙트럼에서 δ5.25 ($J=7.5\text{Hz}$, d)에서의 anomeric proton과 ¹³C-NMR data에서 δ103.6, 77.6, 77.4, 75.0, 70.5 및 61.8에서 당에 의한 탄소 피크를 관찰할 수 있었고, NaOH, AlCl₃, NaOAc 및 NaOAc/H₃BO₃ shift reagent 첨가시 UV 스펙트럼이 band I, II의 bathochromic shift하는 것으로 보아 flavonoid의 C-5, C-7, C-3' 및 C-4'에 free상태의 OH가 존재하는 화합물임을 알 수 있었다. 이상의 data를 통해서 화합물 II는 quercetin-3-O- β -glucose로 추정하였고, 문헌^{10,11)}과의 비교로부터 화합물 II는 isoquercitrin (quercetin-3-O- β -D-glucose)으로 확인동정하였다.

화합물 III는 mp. 230°C인 황색 분말상으로 UV, ¹H- 및 ¹³C-NMR 스펙트럼이 화합물 I과 매우 유사하였다. 단지 차이점은 ¹H-NMR 스펙트럼에서 당의 δ5.39 ($J=8.0\text{Hz}$, d)에서의 anomeric proton과 ¹³C-NMR data의 δ103.0, 76.9, 74.3, 72.3, 69.0, 61.2으로 당부분이 galactose로 치환됨을 추정할 수 있었다. 이상의 data를 통해서 화합물 III는 quercetin-3-O- β -galactose로 추측하였고, 기존 문헌¹¹⁾과 비교하여 화합물 III는 hyperoside (qu-

ercetin-3-O- β -D-galactose)로 동정하였다.

화합물 IV는 mp. 262°C인 황색 분말상으로 FAB-MS 자료로부터 [M+H]⁺가 449이었다. NaOH, AlCl₃, NaOAc, NaOAc/H₃BO₃ shift reagent 첨가시 UV 스펙트럼상에서 band I 및 II의 흡수가 bathochromic shift하는 것으로 보아 flavonoid의 C-5, 7, 3', 4'에 free OH가 존재함을 추정하였다. ¹H-NMR 스펙트럼에서 5번탄소의 OH가 δ13.17로 비교적 저자장으로 이동하였고, H-3과 H-6의 피크가 86.64 및 6.26에서 singlet으로 나타나는 것으로 볼 때 luteolin type glycoside인 것으로 추정되었다. 당의 결합 위치는 luteolin¹¹⁾과 ¹³C-NMR data를 비교하였을 때 C-8의 carbon signal이 δ94.2에서 δ105.7으로 비교적 저자장으로 이동된 것으로부터 당이 8번 위치에 결합되었음을 추측하였다. ¹H-NMR spectrum에서 당의 δ4.68 ($J=10.0\text{Hz}$, d)의 anomeric proton과 ¹³C-NMR data의 δ83.1, 79.9, 74.5, 71.8, 71.8 및 62.7에서 당이 C-glucose로 치환됨을 확인할 수 있었다. 이상의 data로부터 화합물 IV는 luteolin-8-C-D-glucose로 추정하였고, 기존문헌¹²⁾과의 비교로부터 화합물 IV는 orientin (luteolin-8-C- β -D-glucose)로 확인동정하였다.

고추나물 전초로부터 분리한 quercitrin (I), isoquercitrin (II), hyperoside (III) 및 orientin (IV)을 DPPH radical 소거법에 의해 항산화 활성을 검색하였다. 그 결과 Table I에서 보는바와 같이 분리된 네종류의 flavonoids화합물이 모두 항산화활성을 나타냈고 특히 orientin (IV)의 EC₅₀는 14.5 μg으로 생성된 free radical을 소거시킴으로써 강력한 항산화 활성을 나타냈다. 이러한 활성은

Table I. Radical scavenging effects of compounds I ~IV on 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH) radical

sample	EC ₅₀ ^{a)} (μg)
Control (BHA)	9.5
Compound I	17.5
Compound II	17.3
Compound III	18.3
Compound IV	14.5

^{a)}EC₅₀ value represents the concentration of a compound required for 50% decreases of DPPH radicals.

Table II. Effects of compounds I~IV on the hepatic lipid peroxide contents in normal rats

Samples	($\mu\text{g}/\text{ml}$)	Inhibition activity (%)
Control		89.2 \pm 8.6 ^{a)}
BHA	4	77.1 \pm 0.7
	20	71.4 \pm 2.9
	40	65.7 \pm 0.7
	80	63.6 \pm 0.7
Comp. I	4	82.1 \pm 7.1
	20	81.4 \pm 0.0
	40	78.5 \pm 0.7
	80	64.3 \pm 0.7
Comp. II	4	82.9 \pm 1.4
	20	79.3 \pm 2.9
	40	75.7 \pm 1.4
	80	68.6 \pm 5.7
Comp. III	4	101.4 \pm 2.9
	20	83.5 \pm 0.7
	40	81.4 \pm 2.1
	80	60.0 \pm 3.6
Comp. IV	4	76.4 \pm 7.1
	20	77.9 \pm 4.3
	40	75.0 \pm 5.7
	80	67.8 \pm 2.1

^{a)}Values are mean \pm S.D.

quercetin계 화합물중에서 가장 높은 항산화 활성을 나타내는 것으로 알려진 quercetin보다는 그 효과가 미약하지만, 비교적 높은 수준의 항산화활성을 나타낸 것으로 평가할 수 있다.¹³⁾ 그리고 본 연구결과, quercetin계열의 화합물에 결합된 당의 종류는 항산화활성에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 판단된다. 또한 TBA법에 의하여 지질과산화에 대한 억제활성을 검색한 결과, Table II에서 보는 바와 같이 4종의 화합물 모두 용량의존적으로 지질과산화 억제활성을 나타냈다. 특히 화합물 orientin (IV)은 4 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 의 저농도에서 양성대조약물인 BHA와 같은 수준의 지질과산화 억제작용을 나타냈다. 그리고 화합물 hyperoside (III)는 80 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 의 고농도에서 양성 대조 약물보다 높은 33%의 지질과산화 억제작용을 나타냈다. 이미 rutin, quercetin 및 rhhamnetin과 같은 quercetin계 flavonoid들은 oxygen free radical을 소거시키고 고갈된 glutathione 농도를 증가시킴으로써 인지질 불포화세포막의 지질과산화를 방지하는 항산화작용을 나타내는 것으로 알려져 있다.¹⁴⁾ 그러나 luteolin계열의 C-glycosyl flavonoid인 orientin과 isoorientin

등의 lipooxygenase에 대한 산화억제 작용에 대해서는 보고된 바 있지만 free radical소거 및 지질과산화에 의한 항산화작용에 대하여는 처음 보고하는 바이다.¹⁵⁾ 이상의 결과를 종합해 보면 고추나 물전초 중의 항산화활성 주성분은 EtOAc분획물에 존재하는 flavonoid계열의 화합물임을 알 수 있고, 순수단리한 luteolin계열의 C-glycosyl flavonoid인 orientin이 강력한 항산화활성을 나타냈다.

사 사

NMR 측정에 도움을 주신 기초과학연구소 방은정 및 서정주님께 감사드립니다.

인용문헌

- Yagi, K. (1987) Lipid peroxides and human disease. *Chem. Phy. Lipids* 45: 337-341.
- Branen, A. L. (1975) Toxicology and biochemistry of butylated hydroxy anisole and butylated hydroxy toluene. *J. Am. Oil. Chem. Soc.* 52: 59-63.
- 李昌福 (1989) 大韓植物圖鑑, 546. 鄭文社, 서울.
- 김창민, 신민교, 안덕균, 이경순 (1997) 중약대사전, 3122. 정답출판사, 서울.
- Kosuge, T., Ishida, H. and Satoh, T. (1985) Studies on antihemorrhagic substances in herbs classified as hemostatics in chinese medicine.IV. on antihemorrhagic principles in *Hypericum erectum*. *Chem. Pharm. Bull.* 33 (1): 202-205.
- Tada, M., Chiba, K., Yamada, H. and Maruyama, H. (1991) Phloroglucinol derivatives as competitive inhibitors against thromboxane A₂ and leukotriene D₄ from *Hypericum erectum*. *Phytochemistry* 30(8): 2559-2562.
- Yoshida, T., Mori, K., Hatano, T., Okumura, T., Uehara, I., Komagoe, K., Fujita, Y. and Okuda, T. (1989) 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(7): 1919-1921.
- Okawa, H., Ohishi, N. and Yaki, K. (1979) Assay for lipid peroxide in animal tissues by

- thiobarbituric acid reaction *Anal. Biochem.* 95: 351-358.
9. Harborne, J. B. (1994) *The flavonoid*. 454. Chapman and Hall.
10. Slimestad, R., Andersen, O. M., Francis, G. W., Marston, A. and Hostettmann, K. (1995) Syringetin 3-O-(6"-acetyl)- β -glucopyranoside and other flavonols from needles of Norway spruce, *Picea abies*. *Phytochemistry* 40(5): 1537-1542.
11. Markham, K. R., Ternai, B. and Stanley, R. (1978) Naturally occurring flavonoid glycosides and their acylated derivatives. *Tetrahedron* 34: 1389-1397.
12. Hwang, Y. J., Lee, S. H., Ryu, S. Y., Ahn, J. W., Kim, E. J., Ro, J. S. and Lee, K. S. (1994) Chemical study on the phenolic compounds from *Glechysia japonica*. *Kor. J. Pharmacogn.* 25: 11-19.
13. Shim, K. H., Young, H. S., Lee, T. W. and Choi, J. S. (1995) Studies on the chemical components and antioxidative effects of *Solanum lyratum thunb.* *Kor. J. Pharmacogn.* 26(2): 130-138.
14. Younes, M. and Siegers, C. P. (1981) Inhibitory action of some flavonoids on enhanced spontaneous lipid peroxidation following glutathione depletion. *Planta Medica* 43: 240-245.
15. Budzianowski, J., Pakulski, G. and Robak, J. (1991) Studies on antioxidative activity of some C-glycosylflavones. *Pol. J. Pharmacol. Pharm.* 43: 395-401.

(1999년 3월 27일 접수)