임산에너지 24(2) : 16-23. 2005
J. Kor. For. En. 24(2) : 16-23. 2005

삼지구엽초(*Epimedium koreanum* Nakai)의 추출성분[1*]

이태성[2] · 조재현[2] · 황병호[2]

Extractives from *Epimedium koreanum* Nakai[1*]

Tae-Seong Lee[2], Jae-Hyun Cho[2] and Byung-Ho Hwang[2]

요 약

삼지구엽초의 각 부분(잎, 줄기, 뿌리)을 MeOH로 추출한 후 농축하고 핵산, 클로로포름, 부탄올, 에틸아세테이트 및 수용성으로 분획하여 동결건조하였다. 각 추출물은 메탄올 수용액 및 에탄올-핵산 혼합액을 사용하여 Sephadex LH-20 칼럼크로마토그래피로 화합물을 분리한 후 TBA 및 6% 초산에 전개하는 셀룰로오스 박층 크로마토그래피로 단리물질을 확인하였다. 단리물질의 화학적 구조는 ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR 및 질량 분석으로 결정하였으며 단일화합물로 정제된 물질은 caffeic acid를 비롯하여 flavonoid와 그 배당체 화합물인 icariin, caffeic acid, hyperoside, Ikarisoside A, (+)-catechin이었다. 또한, 각 부분의 클로로포름 분획을 GC/MS (Libraries search)를 이용하여 정성분석을 실시하였다.

ABSTRACT

The air dried of *Epimedium koreanum* Nakai was extracted with MeOH and its extractives were concentrated with a vacuum evaporator. The extractives were fractionated with a series of *n*-hexane, chloroform ($CHCl_3$), butanol (BuOH), ethyl acetate (EtOAc) and water on a separatory funnel. Each fraction was freeze dried to give some dark brown powder. The EtOAc and BuOH soluble fractions were chromatographed on a Sephadex LH-20 column using a series of aqueous methanol and ethanol-*n*-hexane mixture as eluents. The isolated compounds were tested with a cellulose TLC developed with TBA and 6% acetic acid and then visualized on UV lamp or sprayed with vanillin-HCl-EtOH. The purified compounds were flavonoids and their glycosides, and organic acid as follows : (+)-catechin, icariin, hyperoside, Ikarisoside A and caffeic acid. The structures of each compounds were confirmed by ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR and Mass spectra. Also, executed qualitative analysis as use GC/MS(Libraries search) about $CHCl_3$ soluble compounds of each part.

keywords : *Epimedium koreanum* Nakai, extractives, flavonoid, icariin

---

1. 접수 2005년 9월 21일 Received on September 21, 2005.
2. 강원대학교 산림과학대학 임산공학과 Department of Wood Science & Engineering, College of Forest Sciences, Kangwon National University, Chuncheon 200-701, Korea.
* 본 논문은 화진케이케이(주)의 2004년도 연구지원에 의하여 수행된것임.

서 론

삼지구엽초(*Epimedium koreanum* Nakai)는 강원도, 경기도, 평안남도, 함경남도, 함경북도의 심산지역, 산지계곡 및 소림의 그늘에 자생하는 약용식물로써 다년생 초목이다[20]. 지상부는 「음양곽」이라하여 강장, 이뇨, 창종, 생목, 장근골, 건망증, 음위 및 강정 등에 약재로 쓰이고 있다[21]. 또한 이의 지하부도 「음양곽근」으로 지상부와는 달리 천식의 발작이나 월경부조 또는 소야맹증등의 치료 목적으로 사용되고 있는 생약이다[15]. 이들 삼지구엽초의 성분으로는 지금까지 icariin, quercetin, anhydroicaritin-3-*O*-*α*-rhamnoside, n-alkanes, phytosterols, phytosteryl glucosides, epimedoside C, epimedoside, icariside A_1, maltol, salidroside, epimedin I, icaritin-3-*O*-*α*-rhamnoside, ikarisoside A-F 등이 분리 보고되었다[2,11,12,15,16]. 이에 본 실험에서는 삼지구엽초로부터 얻어지는 천연물을 약리적 및 기능적으로 응용하기 위한 기초 자료를 얻기 위하여 추출성분을 분리 · 정제하여 화학적 구조를 결정하고, GC/MS 분석을 통하여 각 부분의 성분을 조사하였다.

재료 및 방법

1. 공시재료

2003년 5월 서울 경동시장에서 판매되고 있는 건조된 삼지구엽초를 구입하여 잎, 줄기, 뿌리 부분으로 분리한 후 분쇄기(Willy mill)를 사용하여 분말로 조재하였다.

2. 추출물의 조제 및 분리

기건된 삼지구엽초의 잎 분말 1.03kg과 줄기 분말 0.87kg을 10ℓ의 유리용기(Glass jar)에 넣어 MeOH용액에 침적하여 실험실에서 약 3일간 침적하였으며 추출액을 빼고 충분한 양을 얻기 위하여 이와 같은 과정을 3회 반복 실시하여 모아진 추출액은 40℃ 이하에서 감압 농축기(Rotary vacuum evaporator)로 농축하였다.

또한, 삼지구엽초 뿌리 분말 0.12kg은 MeOH로 70℃하에서 3시간 추출하였으며 충분한 양을 얻기 위하여 이와 같은 실험을 4회 반복 실시하여 모아진 추출액을 40℃ 이하에서 감압 농축하였다.

농축된 추출물은 분획깔때기내에서 먼저 *n*-hexane용성 분획을 분리하여 왁스나 수지, 지방산 등을 제거한 다음 다시 클로로필이나 엽록소 성분등을 제거하기 위하여 $CHCl_3$를 사용하여 분획 하였다. 그 후 ethyl acetate를 사용하여 flavonoid나 탄수화물 배당체 성분이 많이 함유되어있는 분획을 얻은 후 최종적으로 수용성 분획을 얻었다. 각각의 분획물들은 다시 농축하고 냉동시킨 후 동결건조기를 이용하여 건조하고 분말화하여 추출성분의 분리에 사용하였다.

3. GC/MS를 이용한 정성분석

Column chromatography를 실시하기 전 각 Fraction의 구성성분을 확인하기 위하여 GC와 GC-MS를 이용하여 Libraries search 방법으로 그 성분을 분석하였다. 분석기기는 강원대학교 공동실험실습관의 GC(8000 top series, CE instrument, U.S.A)와 MS(Autospec M365 series, Micromass, U.K.)를 사용하였고 GC/MS Total Ion Chromatogram(TIC)을 해석하였으며 조건은 아래와 같다.

◆ MS	◆ GC
Ion source : EI, 70eV	Column : HP-5MS(30m×0.25mm×0.25㎛)
Ion Source temp. : 250℃	Injertor temp. : 200℃
Trap Current : 500uA	Oven temp. : 70℃(3min)-10℃/min-280℃(2min)
Scan range : 50-500m/z	Column flow : 1.5 mℓ/min, He
Resolution : 3,000	Split ratio=1 : 30
	Injection volume : 3.0㎕
	Solvent off : 5ml

4. 칼럼크로마토그래피(Column chromatography)

삼지구엽초의 각 부분에서 얻어진 분말상의

ethyl acetate용성 분획과 BuOH분획에서 단일 화합물을 단리, 정제하기 위하여 반복적인 칼럼 크로마토그래피를 실시하였다. 사용된 칼럼은 내경 4.5, 3, 1.5 및 1cm, 길이 60과 100cm의 것을 사용 하였으며 충진물질로는 Sigma사의 Lipophilic Sephadex LH-20을 사용하였고 용리용매로는 methanol(MeOH)-H_2O(4 : 1, 2 : 1, 1 : 2, 1 : 3등, v/v)혼합액과 ethanol(EtOH)-*n*-hexane (4 : 1, 3 : 1, 2 : 1 등, v/v)혼합액을 사용하였다. 칼럼을 통하여 떨어지는 용액은 Gilson 사의 FC204 Fraction Collector를 사용하여 순차적으로 25 ㎖의 시험관에 모았으며 유리칼럼이 무색에 가까워질 때까지 용리용매로 분리하였다.

분리된 화합물을 확인하기 위하여 셀룰로오스박층크로마토그래피(TLC)를 실시하였다. 또한, 연속적인 칼럼크로마토그래피에 의해 비교적 순수하게 분리된 화합물에 대하여 그 순도를 조사하기 위하여 2차원 박층크로마토그래피(2D-TLC)를 실시하였다.

칼럼 크로마토그래피 분석을 위하여 삼지구엽초 잎의 BuOH용성 화합물 10g을 유리칼럼에 주입하고 용리용매로는 먼저 MeOH-H_2O (1 : 1, v/v)을 사용하여 1차 분리를 실시하여 7개의 부분으로 분리하였으며 EKB로 표기하였다. 농축 후 동결 건조된 양은 EKB-1 24.90mg, EKB-2 198.70mg, EKB-3 4.34g, EKB-4 886.70mg, EKB-5 754.00mg, EKB-6 80.70mg, EKB-7 1.81g이었으며 EKB-2를 용리용매 MeOH-H_2O(1 : 2, 1 : 4 v/v)로 연속적인 칼럼크로마토그래피를 실시한 결과 EKB-2211, 2213에서 flavonoid배당체인 화합물 **1**을 얻을 수 있었으며 EKB-5 부분을 용리용매 MeOH-H_2O (1 : 3 v/v)로 칼럼크로마토그래피를 실시하여 EKB-54에서 화합물 **2**를 얻을 수 있었다.

또한, 삼지구엽초 잎의 ethyl acetate용성 화합물 7.04g을 용리용매 MeOH-H_2O(3 : 1 v/v)을 사용하여 칼럼크로마토그래피를 실시하였으며 EKE로 표기 하였다. 농축 후 동결 건조된 양은 EKE-1 32.30mg, EKE-2 3.64g, EKE-3 2.16g, EKE-4 613.90mg 이었다. 이중 EKE-3 부분을 재 크로마토그래피를 실시하기 위하여 EtOH-*n*-Hexane에 녹이던 중에 결정이 생성되어 이것을 재결정법으로 정제하여 화합물 **3**을 얻었으며 나머지 부분을 연속적인 칼럼크로마토그래피를 실시하던 중 EKE-3412 부분에서 결정형태로 같은 화합물 **3**을 얻었으며 그 나머지 부분을 EtOH-*n*-Hexane(2 : 1 v/v)으로 칼럼 크로마토그래피를 실시하여 EKE-34123 부분에서 화합물 **5**를 얻을 수 있었다.

삼지구엽초 뿌리의 ethylacetate용성 화합물 2.59g을 유리칼럼에 주입하고 용리용매로는 MeOH-H_2O(3 : 1 v/v)을 사용하여 1차 분리를 실시하여 6개의 부분으로 분리하였으며 EKRE로 표기 하였다. 농축후 동결 건조된 양은 EKRE-1 3.4mg, EKRE-2 9.80mg, EKRE-3 130.10mg, EKRE-4 1.89g, EKRE-5 349.60mg, EKRE-6 201.10mg이었으며 EKRE-5를 용리용매 MeOH-H_2O(1 : 1 v/v)을 사용하여 칼럼크로마토그래피를 실시한 결과 EKRE-53 부분에서 화합물 **4**를 얻을 수 있었으며 EKRE-52 부분을 재 크로마토그래피를 실시하기 위하여 용매에 녹이던 중 결정이 생성되어 이것을 재결정법으로 정제하여 화합물 1을 다시 단리하였다.

5. 화합물의 구조분석

분리된 화합물의 순도를 확인하기 위하여 셀루로오스 박층 크로마토 그래피(TLC)를 실시하였으며 전개용매의 이동거리에 대한 화합물의 이동거리로 화학적 이동값을 R_f를 구하였다. 전개용매로는 *t*-butanol(BuOH)-acetic acid(HOAc)-H_2O(3 : 1 : 1, v/v/v, TBA(solvent A))와 6% HOAc (solvent B)를 사용하였고 TBA는 주로 ethyl acetate용성 화합물에 그리고 6% HOAc는 주로 수용성 화합물에 대하여 적용 하였다. TLC상에 전개된 화합물은 UV램프(254와 365nm)로 관찰하였고, 발색제로는 vanillin-HCl-EtOH (4.8g : 12㎖ : 480㎖) 용액을 전개된 TLC 판에

분무하고 가열, 건조하여 발색되는 색을 관찰하였다.

단리된 화합물들의 구조결정을 위하여 Bruker Avance DPX 400 MHz NMR Spectrometer를 이용하였으며 분석용매로는 methanol-d_4, acetone-d_6 및 DMSO-d_6를 사용하였고 기준물질로는 TMS (Tetramethylsilane, $(CH_3)_4Si$)를 사용하였다. ^{1}H-NMR과 ^{13}C-NMR 스펙트럼을 분석하여 단리화합물의 구조를 결정하였다. 분리된 화합물들의 분자량 분석은 Micrimass Autospec M365 질량분석기를 사용하였으며 Electro Ionization(EI)Mass spectrometer와 Fast Atom Bomberdment(FAB) Mass spectrometer를 이용하여 분석을 실시하였다.

결과 및 고찰

1. 정성분석

삼지구엽초를 MeOH로 추출하여 얻은 추출물중 각 부분(잎, 줄기, 뿌리)의 $CHCl_3$ 용성분획을 GC-MS로 분석하여 구조를 추정하였다.

1.1 삼지구엽초 잎의 $CHCl_3$ 용성분획

삼지구엽초 잎의 $CHCl_3$ 용성분획을 EKC로 표기였으며 분리된 화합물의 전체 GC/MS Total Ion Chromatogram(TIC)을 분석하여 Libraries search된 데이터를 기준으로 피크를 검색하여 구조로 추정을 하였으며 검출된 화합물은 Table 1과 같다.

Table 1. The compounds of from *E. koreanum* Nakai(leaf).

R.T.	No.	Compounds	M.W.
1	12 : 46	Phytol	296
2	13 : 26	Methyl palmitate	270
3	13 : 44	Palmitic acid	256

Table 2. The compounds of from *E. koreanum* Nakai(stem)

No.	R.T.	Compound	M.W.
1	8.41	Maltol	126
2	8.48	3-Hydroxy-pentanoic acidmethyl ester	132
3	13.25	Vanillin	152
4	13.59	4-Hydroxy-benzeneethanol	138
5	14.19	4-Hydroxy-benzoic acid methyl ester	152
6	15.17	Dihydroactinidiolide	180
7	17.52	1-Methyl-3-[(2methylpropyl)thio]-benzene	180
8	20.11	Palmitic acid	256

1.2 삼지구엽초 줄기의 $CHCl_3$ 용성분획

삼지구엽초 줄기의 $CHCl_3$ 용성분획을 EKSC로 표기하였고 분리된 화합물의 전체 GC-MS TIC를 분석하여 8개의 peak를 Libraries search된 데이터에 의하여 나타내었고, 이것을 기준으로 검색하여 구조추정을 하였다.

1.3 삼지구엽초 뿌리의 $CHCl_3$ 용성분획

삼지구엽초 뿌리의 $CHCl_3$ 용성분획을 EKRC로 표기였으며 분리된 화합물의 전체 GC-MS TIC를 분석하여 6개의 peak를 Libraries search된 데이터에 의하여 나타내었고, 이것을 바탕으로 구조를 추정하였다.

Table 3. The compounds of from *E. koreanum* Nakai(root)

No.	R.T.	Compound	M.W.
1	9 : 22	2,3-Dihydro-3,5-dihydroxy-6-methyl-4h-pyran-4-one	144
2	14 : 04	4-Hydroxy benzeneethanol	138
3	16 : 39	3-Amino-4-phenyl-2-butanone	163
4	17 : 45	4-Hydroxy-3-methoxy benzeneacetic acid	196
5	20 : 08	Butyl phthalate	278
6	28 : 18	Bis(2-ethylhexyl) phthalate	390

2. 단리 화합물의 구조결정

2.1 화합물 1(Icariin)

FABMS m/z : 675[M-H]$^-$.

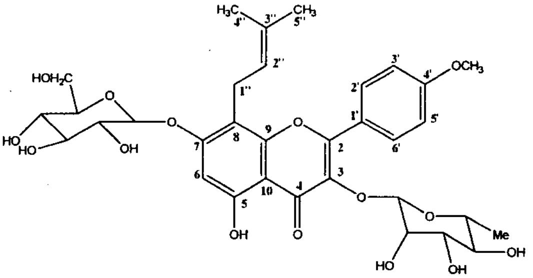
^{1}H-NMR(400 MHz, *δ*, DMSO-d_6) : 0.78(3H, d, *J*=6.1 Hz, rha Me), 3.86(3H, *s*, OMe), 4.00-5.40(m, sugar protons), 1.65, 1.72(each 3H, H-4″, 5″, Me), 5.15(1H, brt, *J*=7.2 Hz, H-11), 6.63(1H, *s*, H-6), 7.13(2H, *d*, *J*=8.9 Hz, H-3', 5'), 7.90 (2H, *d*, *J*=8.9 Hz, H-2', 6'), 12.53(1H, *s*, OH-5).

^{13}C-NMR(100 MHz, *δ*, DMSO-d_6) : 153.2(C-2), 134.6(C-3), 178.5(C-4), 160.4(C-5), 98.3(C-6), 160.7(C-7), 108.6(C-8), 158.7(C-9), 105.8(C-10), 120.9(C-1'), 130.9(C-2'), 115.7(C-3'), 160.7(C-4'), 115.7(C-5'), 130.9(C-6'), 21.7(C-1″), 122.5(C-2″), 131.4(C-3″), 25.7(C-4″), 17.7(C-5″), 102.1(rha C-1), 70.4(rha C-2), 70.6(rha C-3), 69.9(rha C-4), 71.1(rha C-5), 18.1(rha C-6), 100.8(glu C-1), 73.6(glu C-2), 76.9(glu C-3), 71.4(glu C-4), 77.4(glu C-5), 60.9(glu C-6), 55.3(OMe).

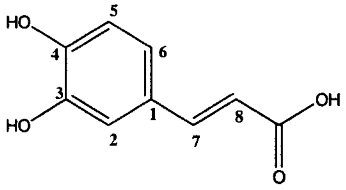
2.2 화합물 2(Caffeic acid)

EIMS m/z : 180 [M]$^+$.

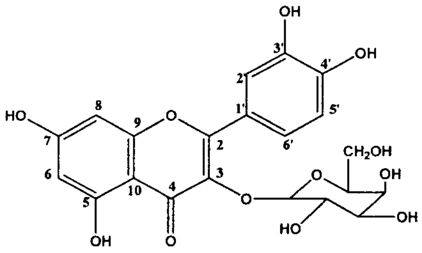
^{1}H-NMR(400 MHz, *δ*, MeOH-d_4) : 6.27(1H, *d*,



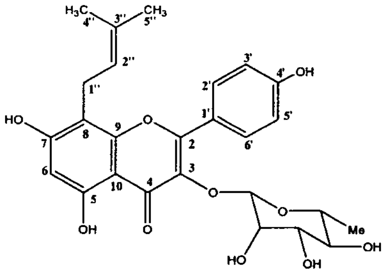
icariin(1)



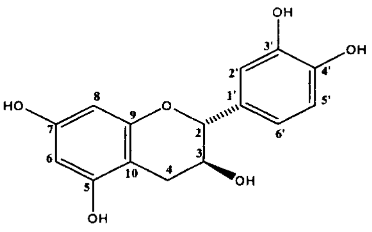
caffeic acid(2)



hyperoside(3)



ikarisoside A(4)



(+)-catechin(5)

Figure 1. Compounds isolated form the *Epimedium koreanum* Nakai.

J=15.7 Hz, H-8), 6.87(1H, d, J=8.1 Hz, H-5), 7.03(1H, dd, J=1.9, 8.1 Hz H-6), 7.17(1H, d, J=1.9 Hz, H-2), 7.54(1H, d, J=15.9 Hz, H-7).

^{13}C-NMR(100 MHz, δ, MeOH-d_4) : 127.97(C-1), 115.42(C-2), 146.74(C-3), 149.16(C-4), 116.71(C-5), 122.87(C-6), 146.36(C-7), 116.15(C-8), 168.86(acid C=O).

2.3 화합물 3(Hyperoside)

FABMS m/z : 465[M+H]$^+$.

^{1}H-NMR(400 MHz, δ, Acetone-d_6) : 3.4~4.0 (sugar protones), 5.22(1H, d, J=7.8 Hz, anomeric), 6.25(1H, d, J=1.6 Hz, H-6), 6.54(1H, d, J=1.8 Hz, H-8), 6.95(1H, d, J=8.5 Hz, H-5'), 7.60(1H, dd, J=2.1 and 8.5 Hz, H-6'), 8.09(1H, d, J=2.08 Hz, H-2').

^{13}C-NMR(100 MHz, δ, Acetone-d_6) : 158.2(C-2), 135.4(C-3), 178.9(C-4), 162.3(C-5), 99.6(C-6), 165.5(C-7), 94.6(C-8), 157.8(C-9), 105.2(C-10), 122.2(C-1'), 115.7(C-2'), 145.3(C-3'), 149.5(C-4'), 117.8(C-5'), 122.2(C-6'), 105.1(gal C-1), 72.7(gal C-2), 74.6(gal C-3), 69.1(gal C-4), 76.5(gal C-5), 61.3(gal C-6).

2.4 화합물 4(Ikarisoside A)

FABMS m/z : 501[M+H]$^+$.

^{1}H-NMR(400 MHz, δ, DMSO-d_6) : 0.83(3H, d, J=6Hz, Me-5''), 1.63 and 1.69(6H, brs, 2× Me-11), 3.18(2H, m, H-4'' and H-5''), 3.36 and 3.43(2H, br dd, J=7 and 14 Hz, 2×H-9), 3.51(1H, br dd, J= ca 4 and 8 Hz, H-3''), 4.01(1H, br, H-2''), 5.17(1H, qt, J=1 and 7 Hz, H-10), 5.30(1H, d, J=1.5 Hz, H-1''), 6.32(1H, s, H-6), 6.93(2H, d, J=9Hz, H-3' and H-5'), 7.77(2H, d, J=9Hz, H-2' and H-6').

^{13}C-NMR(100 MHz, δ, DMSO-d_6) : 156.3(C-2), 133.6(C-3), 177.2(C-4), 158.2(C-5), 97.9(C-6), 160.8(C-7), 105.5(C-8), 153.1(C-9), 103.7(C-10), 120.3(C-1'), 129.8(C-2'), 114.9(C-3'), 159.2(C-4'), 114.9(C-5'), 129.8(C-6'), 21.7(C-1''), 121.8(C-2''), 130.3(C-3''), 17.6(C-4''), 25.2(C-5''), 101.5(rha C-1), 69.8(rha C-2), 70.2(rha C-3), 70.3(rha C-4), 71.0(rha C-5), 17.3(rha C-6).

2.5 화합물 5((+)-Catechin)

^{1}H-NMR(400 MHz, δ, MeOH-d_4) : 2.50(1H, dd, J=8.1, 16.1 Hz, H_{ax}-4), 2.84(1H, dd, J=5.4, 16.1 Hz, H_{eq}-4), 3.97(1H, m, H-3), 4.56(1H, d, J=7.5 Hz, H-2), 5.85(1H, d, J=2.2 Hz, H-6), 5.92(1H, d, J=2.2 Hz, H-8), 6.71(1H, dd, J=1.8, 8.1 Hz H-6'), 6.76(1H, d, J=8.0 Hz, H-5'), 6.83(1H, d, J=1.8Hz, H-2').

^{13}C-NMR(100 MHz, δ, MeOH-d_4) : 28.94(C-4), 69.23(C-3), 83.27(C-2), 95.91(C-8), 96.69(C-6), 101.22(C-10), 115.66(C-2'), 116.49(C-5'), 120.46 (C-6'), 132.63(C-1'), 146.64(C-4'), 146.66(C-3'), 157.33(C-7), 158.00(C-5), 158.25(C-9).

결 론

삼지구엽초의 잎, 줄기, 뿌리를 MeOH의 추출용매로 추출한 후 n-hexane, chloroform, ethyl acetate, butanol을 이용하여 추출혼합물에 대한 분획을 실시하였으며 각 분획에 대하여 Sephadex LH-20 칼럼크로마토그래피를 실시하였고 재결정법을 수행하여 순수한 화합물을 단리 하였다.

또한 각 부분의 chloroform용성 화합물에 대하여 GC-MS (Libraries search)를 이용하여 정성분석을 실시하였다. 이상의 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 삼지구엽초 잎의 chloroform용성 화합물을 GC-MS(Libraries search)를 이용하여 정성분석을 실시한 결과, 다량성분인 palmitic acid를 비롯한 3개의 화합물이 검출 되었으며 ethyl acetate용성 분획 및 butanol용성 분획을 칼럼크로마토그래피를 실시하여 icariin과 caffeic acid, hyperoside 그리고 (+)-catechin을 단리 하였다.

2. 삼지구엽초 줄기의 chloroform용성 화합물을 GC-MS(Libraries search)를 이용하여 정성분석을 실시한 결과, 다량성분인 1-methyl-3-[(2-methylpropyl)thio]-benzene을 비롯한 8개의 화합물이 검출 되었다.

3. 삼지구엽초 뿌리의 chloroform용성 화합물을 GC-MS(Libraries search)를 이용하여 정성분석을 실시한 결과, 다량성분인 3-amino-4-phenyl-2-butanone를 비롯한 6개의 화합물이 검출 되었으며 ethylacetate용성 분획을 칼럼크로마토그래피를 실시하여 icariin과 ikarisoside A를 단리 하였다.

4. 삼지구엽초의 각 부분을 GC-MS(Libraries search)를 이용하여 분석한 결과 잎과 줄기의 공통성분으로는 음양곽의 지방산중 다량 성분으로 알려져 있는 palmitic acid가 분석 되었으며 줄기와 뿌리의 공통성분으로는 4-hydroxy-benzenethanol이 분석되었다.

이상의 화합물들은 삼지구엽초를 차로서 달여 음용할 때 용출되는 물질로서 강장, 이뇨, 창종, 생목, 장근골, 건망증, 음위 및 강정 등의 효과성분과 관련있을 것으로 예측할 수 있었다.

인 용 문 헌

1. Brasseur, T. and Angenot, L. 1987. Four acylated flavonol glycosides from leaves of *Strychnos variabilis*. Phytochemistry, 26(12) : 3331-3334.
2. Fukai, T. and Nomura, T. 1988. Seven prenylated Flavonol Glycosides from two *Epimedium* species. Phytochemistry, 27(1) : 259-266.
3. Imperato, F. 1982. Kaempferol 3-sulphate in the fern *Adiantum Capillus-Veneris*. Phytochemistry, 21(8) : 2158-2159.
4. Kaneko, M., Nakata, H., Takada F., Matsumura, M., Kitagawa, C., Sakashita, S., Nuno, M. and Saitoh, T. 1987. Isoflavones from the gall and wood of *Wisteria brachybotrys*. Phytochemistry, 27(1) : 267-269.
5. Li, W. K., Lu, M. J., Xiao, P. G. and Zhang, R. Y. 1995. A Difuranoflavone from *Epimedium koreanum*. Phytochemistry, 38(3) : 807-808.
6. Li, W. K., Pan, J. Q., Lu, M. J., Xiao, P. G. and Zhang, R. Y. 1995. A 9,10-Dihydrophenanthrene derivate from *Epimedium koreanum*. Phytochemistry, 39(1) : 231-233.
7. Li, W. K., Pan, J. Q., Lu, M. J., Xiao, P. G. and Zhang, R. Y. 1996. Anhydroicaritin 3-*O*-Rhamnosyl(1→2)Rhamnoside from *Epimedium Koreanum* and a reappraisal of other Rhamnosyl(1→2, 1→3 and 1→4)Rhamnoside structures. Phytochemistry, 42(1) : 213-216.
8. Li, W. K., Xiao, P. G. and Pan, J. Q. 1998. Complete assignment of 1H and 13C-NMR spectry of Ikarisoside A and Epimedoside C. Magnetic Resonance in Chemistry 36 : 303-304.
9. Li, W. K., Zhang, R. Y. and Xiao, P. G. 1996. Flavonoid from *Epimedium wanshanense*. Phytochemistry, 43(2) : 527-530.
10. LI, W. K., Xiao, P. G., Tu, G. Z., Ma, L. B. and Zhang, R. Y. 1995. Flavonol glycosides from *Epimedium koreanum*. Phytochemistry, 38(1) : 263-265.
11. Mizuno, M., Hanioka, S., Suzuki, N., Iinuma, M., Tanaka, T., Liu, X. S and Min, Z. D. 1987. Flavonol glycosides from *Epimedium sagittatum*. Phytochemistry, 226(3) : 861-863.
12. Sun, P., Ye, W. Zhao, J. Pei, Y., Wang, Z., Chen, Y,. Ogihara, Y. and Takeda, T. 1995. Studies on the constituents of *Epimedium koreanum*. Chem, Pharm. Bull. 43(4) : 703-704.
13. 강삼식. Epimedium속 식물의 Flavonoid성분. 1992. 생약학회지, *Kor. J. Pharmacogn.* 23(1) : 1-8.

14. 강삼식. 외 1인. 2000. 천연물 성분 구조 결정법. 서울대학교 출판부, p. 596-598.
15. 강삼식. 외 3인. 1990. 음양곽의 성분에 관한 연구(II)-삼지구엽초 지하부의 성분. 생약학회지, Kor. J. Pharmacogn. 21(1) : 56-59.
16. 강삼식. 외 3인. 1998. 음양곽의 Flavonoid 성분에 관한 연구. 생약학회지 Kor. J. Pharmacogn. 21(1) : 93-96.
17. 김진규, 배영수. 2001. 비자나무 잎의 추출 성분. 목재공학 29(4) : 53-59.
18. 김진규, 이상극, 함연호, 배영수. 2002. 상수리나무와 굴참나무 수피의 추출성분. 임산에너지학회지 21(1) : 41-48.
19. 김창민, 신민교, 안덕균, 이경순. 1988. 중약대사전. 도서출판 정담. pp.4400-4406.
20. 문관심. 약초의 성분과 이용. 1994. 일월서각. p.250
21. 정진섭, 신민규. 1992. 도해 향약(생약)대사전. pp.461.