

## 대두와 돌콩의 항산화 활성 및 성분비교

차배천,\* 박희준, 이 은, 최무영, 임태진

상지대학교 생체기능과학 연구소

### Comparison of Antioxidant Activity and Composition in *Glycine max* Merr. and *Glycine soja* Siebold et Zucc.

Bae Cheon Cha,\* Hee Juhn Park, Eun Lee, Moo Young Choi and Tae Jin Rhim

Bioscience Research Institute, Sangji University, Wonju 220-702, Korea

**Abstract** - Wildbean (*Glycine soja* Siebold et Zucc.) is known as the origin of soybean (*Glycine max* Merr.). Based on the hypothesis that the secondary transformation of chemical compound in wildbean might have occurred during its breed improvement to soybean, this study was carried out to compare the antioxidant activities and chemical composition in wildbean and soybean. The present study demonstrates that 1) Antioxidant activity was much higher in EtOAc extract of wildbean than in soybean, 2) strong antioxidant activity observed in EtOAc extract of wildbean was due to the presence of (-)-epicatechin, which was not present in the extract of soybean but isolated, for the first time, from the extract of wildbean, and 3) antioxidant activity of the isolated (-)-epicatechin was greater than that of tocopherol, the previously known antioxidant.

**Key words** - Wildbean: *Glycine soja*; Soybean: *Glycine max*; (-)-Epicatechin; Antioxidant.

대두(*Glycine max* Merr.)는 세계 각지에서 대량으로 재배되어지고 있는 주요 곡물중의 하나로서, 특히 아시아권에 있는 한국, 일본, 중국등에서는 대두 그 자체로서의 식물 이용 뿐만 아니라, 간장, 두부, 된장 등의 가공 식품으로서도 대량 소비되어지고 있다.

지금까지 알려진 대두의 일반 성분으로서는 지방 18-22%, 단백질 30-45%, 탄수화물 22-29%를 함유하고 있으며,<sup>1)</sup> 화학적 함유 성분으로서는 flavonoid,<sup>2,3)</sup> glyceolin<sup>4-6)</sup> 등의 2차 대사산물의 존재가 보고되어지고 있는 외에 체내 과산화 지질의 생성을 억제하는 등의 생리 활성 측면에서 유효한 것으로 알려진<sup>7,8)</sup> s yjasaponin 계의 올리고 배당체 성분들과<sup>9)</sup> 이들 saponin의 비당부 성분인 soyasapogenol등이 알려져 있고,<sup>10)</sup> 지용성 성분으로서는

sterol계, sterol 배당체등이 단리 보고되어져 있는<sup>11)</sup> 등 상세한 화학적 성분 연구가 행하여져 있다.

한편 일본에서는 野大豆로 불리워지며, 우리나라의 산과 들에서 야생하는 돌콩(*Glycine soja* Siebold et Zucc.)은 일년생의 덩굴성 콩과 식물의 일종으로서 대두의 원종이라고 알려져 있으며<sup>12,13)</sup> 대두와는 달리 주로 사료용으로 가축에 있어서 단백질의 공급원으로 주로 사용되어지고 있다. 돌콩의 성분에 관한 연구에 있어서는 일반 성분으로서는 단백질의 함유량이 대두에 비하여 10% 정도 고품량으로서 이들 단백질은 돌콩 전체 중량비의 45-50%에 해당되며, 반면 지방의 함유량은 대두보다 10% 정도 낮으므로 8-10%가 함유되어 있으며,<sup>14)</sup> 그의 탄수화물이 20% 내외로 알려져 있다. 반면 생리 활성 유효 성분에 관한 연구는 대두에 비하여 미약한 실정으로서 화학적 성분 연구가 거의 이루어져 있지 않

\*교신저자 : Fax 0371-730-0305

고, 다만 돌콩의 응용에 관한 연구로서는 돌콩의 유전자에 관한 연구,<sup>15,16)</sup> 돌콩의 사료학적 가치 평가에 대한 연구<sup>17)</sup> 및 돌콩의 고단백질을 대두에 도입하기 위한 실험들이 연구되어져 왔다.<sup>14)</sup>

한편 돌콩은 염색체수가  $2n=40$ 으로서 재배 대두와 동일하고 자가 수정 또는 부분 자가 수정으로 재배 대두와 자유로운 교배가 가능한 것으로 알려져 있으며, 다양한 형태학적인 특징으로 볼때에도 돌콩은 대두의 원조이며 세포 유전학적 근거에 기초하면 대두와 돌콩은 동일종이라고 할 수 있다.

이러한 관점에서 돌콩으로 부터 재배 대두로의 품종 개량시 화학적 측면에서 미루어보면 품종의 개량 과정에서 유효 성분들의 변화가 발생하였으리라 기대되어지는데, 이들의 수용성 성분들 중의 하나인 단백질 성분에 대해서는 대두와 돌콩에 대한 SDS 전기영동 Pattern 분석 결과 종간에는 성분의 변화가 전혀 발견되지 않았다는 연구 결과가 보고되어져 있다.<sup>14)</sup>

또한 대두와 그 가공 식품들에 있어서도 함유 성분들의 변환에 관한 saponin류의 정량분석 연구<sup>18,19)</sup> 및 기타 성분들에 대해서도 상세한 화학적 성분 연구가<sup>11)</sup> 수행되어져 왔지만, 반면 대두와 돌콩에 대해서는 이들의 성분에 관한 상세한 화학적 성분 비교연구 및 생리활성에 연구가 이루어져 있지 않다.

따라서 본 연구는 돌콩으로 부터 대두로의 품종 개량시 발생하였으리라 기대되는 성분의 변화를 확인하기 위한 연구의 일환으로서 대두와 돌콩의 성분에 대한 항산화활성 검토 및 상세한 화학적 성분 비교연구를 수행한 결과, 돌콩의 EtOAc분획이 대두에 비하여 강력한 항산화활성을 나타내었고, 또한 돌콩의 항산화활성의 주성분은 대두에는 존재하지 않은 물질임을 확인하고 이를 돌콩의 EtOAc 분획으로부터 분리하고 그 구조를 명확히 하였기에 이를 보고하고자 한다.

### 재료 및 방법

**실험재료** - 본 실험에 사용한 돌콩은 강원도 및 상지대 들판에서 자생하는 돌콩을 직접 채취하여 종자만을 분리하여 음건 후 세절하여 사용하였고, 대두는 일반 시판품을 구입한 후 세절하여 재료로 사용하였다.

**기기 및 시약** - 융점은 Electrothermal digital melting point apparatus를 이용하여 측정하였

으며 보정하지 않았다. 적외선 흡수스펙트럼(IR)은 Shimadzu IR-400을 사용하여 KBr disk법으로 측정하였고, 질량 spectrum은 Finnigan Mat TSQ-700의 기종으로 70 eV의 에너지로 전자충격을 주었다. UV spectrum은 Shimadzu사의 UV-160 uv/vis recording spectrometer를 사용하였고, NMR spectrum은 Bruker-AM 200 spectrometer를 내부표준물질인 TMS로 하여 측정하였다. 선광도 측정은 Rudolp Autopol III automatic polarimeter로 측정하였다. Column chromatography용 silica gel은 Kieselgel 60(70~230 mesh, Merck)을, TLC용 precoated plate는 Kieselgel 60 F<sub>254</sub>(Merck)를 사용하였고, 용매는 1급 시약, 분석용 시약은 특급 시약, 항산화시험에 사용한 DPPH (1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl)는 Aldrich사 제품을 구입하여 사용하였다.

**추출 및 분리** - 대두와 돌콩을 각각 500 g씩 추출 용기에 넣고 Hexane 용액 1l를 넣고 3회 환류 추출하여 지질 부분을 제거한 후 남은 잔사에 MeOH 용액 1l로 3회 환류 추출하여 얻어지는 용액을 농축하여 대두 MeOH 엑스(102 g)와 돌콩 MeOH 엑스(121 g)를 얻었다. 얻어진 MeOH 엑스를 EtOAc와 물 1:1로 분배하여 EtOAc 용액을 얻고 이를 농축하여 대두 EtOAc 엑스(25 g)와 돌콩 EtOAc 엑스(32 g)를 각각 얻었다.

**대두와 돌콩 엑스의 DPPH 래디칼 소거작용의 측정** - 內山 등<sup>20)</sup>의 방법을 약간 변형시킨 吉川 등<sup>21)</sup>의 방법에 의해 다음과 같이 측정하였다. 0.1 M의 초산 완충액(pH 5.5, 2.0 ml)에, 시료의 EtOH 용액(2.0 ml) 및  $2 \times 10^{-4}$  M DPPH EtOH 용액(1.0 ml)를 가하여 전량을 5 ml로 하고 실온에 방치한 후, 30분 후 517 nm에서의 흡광도 감소를 측정하였다. 시료 무첨가의 control의 흡광도를 1/2로 감소시키는데 필요한 시료의 양(mg)을 Tocopherol, BHA와 같은 기존 항산화제를 대조군으로 하여 시험하였다. 여기서 얻은 항산화 측정 시험 결과를 Table I에 나타내었다.

**대두와 돌콩의 EtOAc 엑스의 유효성분 비교실험** - 대두의 EtOAc 엑스와 돌콩의 EtOAc 엑스를 박층크로마토그래프(TLC)를 이용하여 전개용매 n-Hexane-Acetone=2:1로 전개시킨 후 UV에 의한 Rf치의 비교 및 1% Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>/10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 발색

**Table I.** Comparison of antioxidant activities between extracts of soybean and wildbean

Samples	50% reduction concentration (mg) <sup>a</sup>
Tocopherol	0.021
BHA	0.013
Soybean Hexane extract	0.692
Soybean MeOH extract	0.416
Soybean EtOAc extract	1.795
Soybean H <sub>2</sub> O extract	0.224
Wildbean Hexane extract	0.158
Wildbean MeOH extract	0.079
Wildbean EtOAc extract	0.064
Wildbean H <sub>2</sub> O extract	0.170

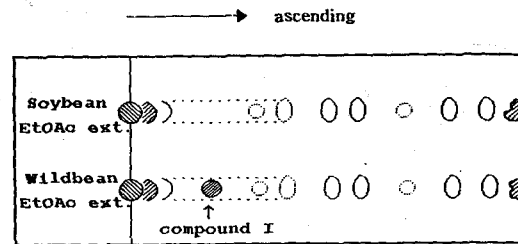
<sup>a</sup>Antioxidant activity was expressed as the amount required for 50% reduction of DPPH after 30 min.

제에 의한 Rf치의 비교를 실시하여 상호 존재하는 성분을 비교분석하여 특이한 성분의 존재 유무를 확인하였다. 대두와 들콩의 EtOAc 엑스의 TLC 비교 확인 결과를 Fig. 1에 표시하였고 화합물 1은 대두의 EtOAc에는 존재하지 않고 들콩의 EtOAc에 만 특이하게 존재하는 성분임이 확인되었다.

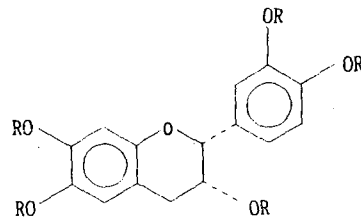
**들콩의 EtOAc 엑스로부터 화합물 1의 분리**-대두와 들콩의 EtOAc 엑스의 유효성분의 비교실험 결과 대두에는 존재하지 않고 들콩에만 특이하게 존재하는 성분이 있음을 확인한 후 이의 단리를 다음과 같이 실시하였다. 들콩 EtOAc엑스 5g을 silica gel column chromatography(용출용매: n-Hexane-Acetone=2:1)를 사용하여 분리, 정제하여 화합물 1(1.2g)을 분리하고 이하의 물리화학적 실험결과와 고찰로부터 화합물 1의 구조를 확인하였다.

**화합물 1의 구조 확인**-Column chromatography를 통해 얻어진 화합물 1를 CHCl<sub>3</sub> 및 MeOH 혼합용액으로 재결정하여 백색의 무정형 분말을 얻었다.

**화합물 1**-Colorless powder: mp 234~237°;  $[\alpha]_D -41.1^\circ$  (C 0.8, MeOH);  $\lambda_{max}^{MeOH}$  nm (log  $\epsilon$ ) 231 (2.07), 281 (0.68); IR,  $\nu_{max}$  (KBr) cm<sup>-1</sup> 3468 (OH), 1635, 1521, 1472 (aromatic C=C), 1363 (CH<sub>2</sub>), 1280, 1143; <sup>1</sup>H-NMR (200MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)  $\delta$ : 2.51 (2H, m, H-4), 4.02 (1H, t-like, J=3Hz, H-3), 4.73 (1H, brs, H-2), 5.72 (1H, d, J=2.2Hz, H-6), 5.90 (1H, d, J=2.2Hz, H-8), 6.66 (2H, brs, H-



**Fig. 1.** TLC chart of soybean and wildbean EtOAc extracts solvent: n-Hexane-Acetone=2:1 detection: UV & 1% Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>/10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.



I : R = H

II : R = Ac

5', 6'), 6.90 (1H, brs, H-2'), 8.70, 8.73, 8.82 and 9.02 (ca 1/2H each, 3'-OH, 4'-OH, 5-OH and 7-OH); <sup>13</sup>C-NMR (50MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)  $\delta$ : see Table II; MS  $m/z$  (rel.int.) 290 (M<sup>+</sup>, 9.2), 272 (M-H<sub>2</sub>O, 1.4), 152 (B ring, 40.5), 139 (A ring, 100), 123 (B ring-CHO, 39.0)

**화합물 1의 acetylation**-화합물 1 50 mg을 무수초산 10 ml 및 pyridine 10 ml를 가한 후 실온에서 24 hr 반응시킨 후 상법에 의해 후처리하여 acetate체 (2) 63 mg을 얻었다. 이를 MeOH로 재결정하여 무색침상결정을 얻었다.

**화합물 2**-Colorless needle: mp 155°;  $[\alpha]_D -17.5^\circ$  (C 0.5, CHCl<sub>3</sub>); IR,  $\nu_{max}$  (KBr) cm<sup>-1</sup> 1772, 1745, 1215 (acetate); <sup>1</sup>H-NMR (200MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 1.91 (3H, s, OAc), 2.28 (12H, s, 4 X OAc), 2.90 (2H, m, H-4), 5.11 (1H, brs, H-2), 5.39 (1H, t-like, J=2.6Hz, H-3), 6.57 (1H, d, J=2.3Hz, H-6), 6.66 (1H, d, J=2.3Hz, H-8), 7.25 (1H, d, J=2.3Hz, H-2'), 7.31 (1H, d, J=7.5 Hz, H-5'), 7.50 (1H, dd, J=2.3 and 7.5Hz, H-6'); <sup>13</sup>C-NMR (50MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : See Table

**Table II.**  $^{13}\text{C}$ -NMR(50MHz) chemical shifts of compounds 1 and 2

carbon NO.	compound 1 <sup>a</sup>	compound 2 <sup>b</sup>	carbon NO.	compound 1	compound 2
C-2	78.3	76.8	C-1'	130.8	135.8
C-3	65.2	66.6	C-2'	115.1	122.0
C-4	28.7	26.1	C-3'	144.7	142.0
C-5	156.5*	149.9	C-4'	144.7	142.1
C-6	95.2	108.5	C-5'	115.1	123.1
C-7	156.0*	149.9	C-6'	118.3	124.2
C-8	94.1	108.1	OAc		20.4
C-9	156.9	155.1			20.6
C-10	98.7	109.5			21.1
					167.8
					168.2
					168.4
					168.8
					170.3

<sup>a</sup>in DMSO-d<sub>6</sub>, <sup>b</sup>in CDCl<sub>3</sub>. \*Assignments in each carbon are reversible.

**Table III.** Comparison of antioxidant activities of compound I with other antioxidants

Samples	50% reduction concentration (mg) <sup>a</sup>
Tocopherol	0.021
BHA	0.012
(+)-Catechin	0.016
Compound 1	0.014

<sup>a</sup>Antioxidant activity was expressed as the amount required for 50% reduction of DPPH after 30 min.

II: MS  $m/z$ (rel.int.) 500(M<sup>+</sup>, 3.5), 440 (M-HOAc, 21.3), 398(M-(HOAc+CH<sub>2</sub>CO), 54.5), 223(A ring, 23.2), 194(B ring-2CH<sub>2</sub>CO, 28.4), 181(A ring-CH<sub>2</sub>CO, 41.5), 152(B ring-3CH<sub>2</sub>CO, 52.1), 123(152-CHO, 47.2), 139(A ring-2CH<sub>2</sub>CO, 57.2), 43(CH<sub>3</sub>CO, 100)

**화합물 1의 항산화실험**-돌콩으로부터 단리한 화합물 1에 대하여 이의 항산화 효과를 상기에 기술한 DPPH radical 소거작용 시험법에 준하여 tocopherol, BHA 및 catechin을 실험대조군으로 하여 항산화 효력을 측정하였다. 항산화 시험의 결과는 Table III에 나타내었다.

### 결과 및 고찰

돌콩은 대두의 원조 식물로서 그들의 품종개발시

화학적 변환이 수반되었으리라는 기대 속에서 그들의 추출 분획에 대하여 생리활성 및 상세한 물리, 화학적 검토연구를 수행하였다. 먼저 tocopherol 과 BHA와 같은 기존에 잘 알려진 항산화제를 대조군으로 하여 DPPH 래디칼 소거작용에 의한 항산화 시험을 실시한 결과 돌콩의 MeOH 및 EtOAc 엑스가 기존의 항산화제 보다는 약간 약한 항산화 활성을 나타내었지만, 대두의 MeOH, EtOAc 엑스에 비해 강력한 항산화 활성을 나타내었다. 이중 돌콩의 EtOAc 엑스가 가장 강한 항산화 활성을 나타내었고, 이는 돌콩의 EtOAc 엑스 성분과 대두의 E-tOAc 엑스 성분 간에 명확한 성분 변화가 발생하였음을 시사하였다. 따라서, 본연구자들은 계속하여 돌콩의 EtOAc 엑스와 대두의 EtOAc 엑스간의 성분 비교 연구를 수행하였고, 그 결과 대두의 E-tOAc 엑스에는 존재하지 않고 돌콩의 EtOAc 엑스에만 존재하는 특이 성분이 존재함을 TLC 분석 결과 확인할 수 있었다. 이 물질은 TLC 분석시 UV를 가지고, FeCl<sub>3</sub> 용액에 양성이며, 1% vanillin/HCl 용액에서 선홍색을 나타내므로 flavan-3-ol계인 catechin류로 추정하였다. 그러나 <sup>1</sup>H-NMR spectrum에서 H-2 proton 이 B ring에 의해 broad한 singlet로 δ4.73에서 나타나고, δ4.02에서 J=3 Hz 의 triplet-like로 H-3 proton 이 나타나는 것으로 미루어 (-)-cis catechin type일 가능성이 있었다. 또한, A 및 B ring에는 각각 C-5, C-7, C-3' 및 4' 위치에 OH기가 치환되어 있

음을  $^1\text{H-NMR}$ 은 보여 주었고, 선광도, Table II에 나타낸  $^{13}\text{C-NMR}$  및 mass spectrum을 문헌치<sup>22)</sup>와 비교 검토한 결과 이 화합물은 (-)-epicatechin임을 확인할 수 있었다. 동시에 이 물질을 상법에 따라 아세틸화 시켜 얻어지는 아세테이트 (2) 화합물도 NMR 및 mass spectrum에서 4개의 aromatic acetate 와 하나의 aliphatic acetate를 나타내었고 이는 (-)-cis type 즉 2R, 3R의 입체배치를 가지는 catechin 인 (-)-epicatechin 임을 더욱 확실히 알 수 있으며, 문헌치와의  $^{13}\text{C-NMR}$ 의 비교<sup>22)</sup>에 의해 그의 구조를 명확히 하였다. 한편, 들콩의 EtOAc 엑스로부터 단리한 화합물 1인 (-)-epicatechin을 tocopherol, BHA 및 catechin을 대조군으로 하여 항산화 효력 시험을 실시한 결과 Table III에 나타낸 것과 같이 BHA와 같은 합성 항산화제에는 못마치나 tocopherol, catechin과 같은 천연항산화제 보다는 우수한 약효를 발휘하였다. 따라서 들콩의 EtOAc 엑스의 강력한 항산화활성의 주성분은 물리, 화학적 방법에 의해 구조를 명확히 밝힌 (-)-epicatechin으로서 이는 대두에는 존재하지 않고 들콩에만 존재하는 성분을 알 수 있었다. 현재 들콩은 서두에서도 언급한 바와 같이 식용 또는 약용으로는 거의 사용되지 않고, 단지 각종 가축의 사료용으로 활용되고 있다. 그러나, 발암 및 항돌연변이 효과가 있는 것<sup>23)</sup>으로 알려진 녹차와 그의 서양산사자 (*Crataegus monogyna*) 및 나한송(*Podocarpus nagi*) 등<sup>24)</sup>에 다량으로 함유되어 있는 (-)-epicatechin 이 본 연구 결과 들콩에도 다량 함유되어 있는 것으로 밝혀졌다. 이는 들콩이 대두의 주성분 외에도 강력한 항산화 활성을 발현하는 (-)-epicatechin을 주요 성분으로 함유하고 있음을 시사하고 있으며, 따라서 현재 그들의 함유 성분인 사포닌과 식물성 스테롤에 의해 성인병 예방 및 치료제로서 사용되고 있는 대두에 비하여 훨씬 성인병 예방 및 치료제로서의 유용가치가 높은 종자식물로 사료되므로, 앞으로 이의 식용 및 약용식물로서의 개발이 절실히 요구된다.

## 결 론

들콩(*Glycine soja* Siebold et Zucc.)은 대두

(*Glycine max* Merr.)의 원조 식물로서 알려져 있으므로 이들 간에는 품종의 개량시 화학적 성분의 2차 변환이 발생하였으리라는 기대속에, 이들의 EtOAc 분획에 대하여 생리활성 및 성분 비교 시험을 수행한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. DPPH radical 소거작용에 의한 항산화 시험 결과 들콩의 EtOAc 엑스가 대두의 EtOAc 엑스에 비하여 강력한 항산화 활성을 발현하였다.
2. 들콩의 EtOAc 엑스의 강한 항산화 활성은 대두의 EtOAc 엑스에는 존재하지 않고 들콩의 EtOAc 엑스에만 특이하게 존재하는 성분인 (-)-epicatechin 에 의한 것으로서, 이의 구조는 물리, 화학적 방법에 의해 명확히 하였고 이 식물에서는 처음으로 분리된 화합물이다.
3. 분리된 (-)-epicatechin 에 대한 DPPH radical 소거작용에 의한 항산화 시험 결과 기준에 알려진 항산화제인 tocopherol 보다 우수한 항산화력을 나타내었다.

## 사 사

이 연구는 1995학년도 상지대학교 교내연구비의 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다. 그리고 본 실험중의 기기측정을 지원해주신 일양약품 중앙연구소의 조순현 박사님과 정원태 박사님께 감사드립니다.

## 인용문헌

1. 문교부(1974) 식물편(유용식물). 한국동식물도감, 15: 223-224. 삼화서적, 서울.
2. Ohta, N., Kuwata, G., Akahori, H. and Watanabe, T. (1980) Isolation of new isoflavone acetyl glucoside 6"-O-acetyl genistin from soybeans. *Agric. Biol. Chem.* 44: 469-470.
3. Ingham, J. L., Keen, N. T., Mulheirn, L. J. and Lyne, R. L. (1981) Inducibly-formed isoflavonoids from leaves of soybean. *Phytochemistry* 20: 795-798.
4. Burden, R. S. and Bailey, J. A. (1975) Structure of the phytoalexin from soybean. *Phytochemistry* 14: 1389-1390.
5. Lyne, R. L., Mulheirn, L. J. and Leworthy, D. P. (1976) New pterocarpinoid phytoalexins of soybean. *J. C. S. Chem. Comm.* 497-498.

6. Ingham, J. L. and Markham, K. R. (1980) Identification of the *Erythrina* phytoalexin cristacarpin and a note on the chirality of other 6a-hydroxypterocarpan. *Phytochemistry* 19: 1203-1207.
7. 北川 勳, 吉川雅之 (1983) 食物の中の生物活性物質 - 大豆サポニンと脂質代謝. *化学と生物* 21: 224-232.
8. Ohminami, H., Kimura, Y., Okuda, H., Arichi, S., Yoshikawa, M. and Kitagawa, I. (1984) Effects of soyasaponins on liver injury induced by highly peroxidized fat in rats. *Planta Medica* 50: 440-441.
9. Kitagawa, I., Yoshikawa, M. and Yosioka, I. (1976) Saponin and sapogenol. XIII. Structures of three soybean saponins: soyasaponin I, soyasaponin II, and soyasaponin III. *Chem. Pharm. Bull.* 24: 121-129.
10. Kitagawa, I., Yoshikawa, M., Wang, H. K., Saito, M., Tosirisuk, V., Fujiwara, T. and Tomita, K. (1982) Revised structures of soyasapogenols A, B, and E, oleanene-sapogenols from soybean. Structures of soyasaponins I, II, and III. *Chem. Pharm. Bull.* 30: 2294-2297.
11. Cha, B. C. (1994) Comparison of lipid constituents in soybean and beanpaste. *Kor. J. Pharmacogn.* 25: 342-347.
12. Hoymowitz, T. (1970) On the domestication of soybean. *Econo. Bot.* 24: 408-421.
13. Hiroshi, Y. and Fumio, M. (1987) *Glycine. Resource-handbook of Legumes*, 204-205. Uchida Rokakuho Publishing Co., LTD., Tokyo.
14. 松尾孝嶺 (1989) 植物遺傳資源集成, 2: 450-457. 講談社, 東京.
15. Zakharova, E. S., Epishin, S. M. and Vinetski, Yu. P. (1989) An attempt to elucidate the origin of cultivated soybean via comparison of nucleotide sequences encoding glycinin B4 polypeptide of cultivated soybean, *Glycine max.* and its presumed wild progenitor, *Glycine soja*. *Theor. Appl. Genet.* 78: 852-856.
16. Kolchinsky, A. and Gresshoff, P. M. (1992) Nucleotide sequence of the 5S rRNA gene from *Glycine soja*. *Plant Mol. Biol.* 19: 1045-1047.
17. Lee, S. K., Lee, E. and Choi, I. (1993) Studies on the domestication of field bean (*Glycine soja* Sieb. and Zucc.) for forage crop. *J. Korean Grass. Sci.* 13: 86-92.
18. 北川 勳, 吉川雅之, 林 輝明, 谷山登志男 (1984) 各種大豆中のサポニン成分の探索および ガスクロマトグラフィーによる大豆サポニンの定量. *薬学雑誌* 104: 162-168.
19. 北川 勳, 吉川雅之, 林 輝明, 谷山登志男 (1984) 高速液体クロマトグラフィーによる各種大豆および大豆加工食品中のsoyasaponin類の定量. *薬学雑誌* 104: 275-279.
20. 内山 充, 鈴木康男, 福澤健治 (1968) Tocopheronolactoneの生理活性について. *薬学雑誌* 88: 678-683.
21. 吉川雅之, 原田英美子, 三木晶子, 塚本貴庸子, 梁 思潛, 山原條二, 村上啓壽 (1994) ベトナム産マンゴスチン (*Garcinia mangostana* L.)果皮の抗酸化活性成分. *薬学雑誌* 114: 129-133.
22. Do, J. C., Son K. H. and Kang, S. S. (1988) Studies on the constituents of the roots of *Rubus parvifolius* (L). Isolation of (-)-epicatechin. *Kor. J. Pharmacogn.* 19: 170-173.
23. 富田 勳 (1995) 茶の科学. *ファルマシア* 31: 36-41.
24. Harborne, J. B. and Baxter H. (1993) A handbook of bioactive compounds from plants. *Phytochemical Dictionary*, 374. Taylor & Francis.

(1996년 7월 6일 접수)