

## 까치버섯 (*Polyozellus multiflex*)이 생산하는 미량 유기화합물의 화학구조

황지숙<sup>1</sup> · 류종하 · 구교철 · 박주연 · 김상인 · 유익동<sup>1</sup> · 송경식\*  
경북대학교 농과대학 농화학과, <sup>1</sup>한국과학기술연구원 생명공학연구소

### Structure Elucidation of Minor Organic Constituents from *Polyozellus multiflex*

Ji-Sook Hwang<sup>1</sup>, Jong-Ha Ryu, Gyo-Cheol Gu, Ju-Yeon Kwak,  
Sang-In Kim, Ick-Dong Yoo<sup>1</sup> and Kyung-Sik Song\*

Department of Agricultural Chemistry, Kyungpook National University, Taegu 702-701  
<sup>1</sup>Korea Research Institute of Bioscience and Biotechnology, KIST,  
P.O. Box 115, Yusong, Taejeon, Korea

**ABSTRACT:** Four minor compounds were isolated from fruiting bodies of *Polyozellus multiflex* by consecutive chromatographic separation. Their structures were identified as ergost-4,6,8,22-tetraen-3-one, 4-methoxy-6-methyl-2H-pyran-2-one, *p*-anisic acid, and *p*-hydroxybenzoic acid by spectral analysis. They could not inhibit prolyl endopeptidase nor acetylcholine esterase at the concentration up to 100 ppm.

**KEYWORDS:** Chemical Structures, Minor compounds, *Polyozellus multiflex*

버섯은 그 영양가(식품의 1차 기능)는 낮지만 기호특성(2차 기능)과 많은 생리특성(3차 기능)을 겸비한 유망한 기능성 식품자원이며 또 부작용이 적은 약품개발의 소재가 될 수 있다. 버섯류는 그 용도에 따라 식용버섯, 약용버섯, 독버섯, 감상버섯으로 나눌 수 있으며 예로부터 많은 종류가 약용으로 쓰여왔는데 한방에서는 복령(茯苓), 저령(猪苓)을 건조시킨 것을 이뇨약으로 이용하고 있다(水野와 川合 1992a). 그러나 이들 버섯의 약효 본체가 무엇인가가 해명된 것은 그리 많지 않다.

1970년대에 이르러서 주로 일본 연구자에 의해 버섯의 항종양 성분의 본체가  $\beta$ -D-glucan 이며 종래의 제암제 (화학요법제)와는 달리 숙주의 면역기능 부활에 기초한 것(면역요법제)이라는 것이 밝혀지게 되면서 버섯으로부터의 약품개발이 각광을 받게 되었다. 그 결과 krestin(구름버섯) (Ohno 등, 1975), lentinan(표고버섯) (Chihara 등, 1969) 등

의 제암제가 개발되어 대형약품으로 급성장 하기도 했다. 그 이외 영지로부터 혈당강하성분으로 ganoderan A, B, C(Hikino 등, 1985), 및 혈압강하 성분으로 ganoderic acid류(Komata 등, 1989)가, 표고버섯으로부터 탈콜레스테롤 작용을 갖는 eritadenine 등(Kamiya 등, 1972)이 분리되기도 했다. 또한 유해버섯인 *Russula subnigricans*에서 glutamate agonist로서 3-hydroxybaikiain이 baikiain과 pipercolic acid와 함께 분리된 적이 있고(Kusano 등, 1987), *Amanita muscaria*에서는 강력한 GABA agonist인 muscimol이(Konig-Bersin 등, 1970), *Clitocybe acromelalga*의 강산성 아미노산 분획에서는 glutamine synthetase 저해물질로 cytidine-5'-phosphate 유도체가 분리된 바 있다(Konno 등 1977).

우리 나라에 자생하고 있는 버섯은 총 900여종이 분류 동정되었으며 그중 약 300여종이 식용 및 약용버섯으로 활용 가능한 것으로 보고되었다(민 등, 1997). 그러나 아직까지 국내에서는 버섯에 대한 성

\*Corresponding author

분연구가 매우 미미한 실정이며 그 활용도도 매우 뒤쳐져있는 상황이다. 따라서 의약품, 건강보조식품 등의 생물소재로서 버섯류의 이용은 적극 연구되어야 하며 이를 위한 버섯류의 성분에 관한 구체적이고 체계적인 연구 역시 시급한 실정이라 할 수 있겠다.

까치버섯은 강원도 일대에 늦여름부터 가을에 걸쳐 소나무 등의 침엽수림, 또는 가문비나무 등의 활엽수림의 부식토에서 군생하는 버섯으로 알려져 있으며 자실체는 잎새버섯모양 혹은 수국모양으로 높이가 10~20 cm, 폭 7~20 cm에 달하는 청흑색, 또는 남흑색을 띠는 식용버섯이다(황 등, 1996). 또한 이 버섯은 항치매 효과가 있는 polyozellin(Hwang 등, 1997)을 주요 화합물로 함유하고 있는 것으로 알려져 있다. 본 연구진은 이 버섯의 유전자원적 가치를 높이고 기능성 식품화를 위한 기본 data를 구축하기 위하여 까치버섯의 성분에 대한 연구를 시작하였으며 그 결과 polyozellin 이외에 4종의 화합물을 단리, 동정하였다. 그러나 이들은 모두 치매와 관련이 있는 prolyl endopeptidase, acetylcholine esterase에 대한 저해효과를 나타내지는 않았다.

## 재료 및 방법

### 시약 및 기기

추출용 시약은 1급을 사용하였으며 필요시 재증류하였다. 그 외의 시약은 특급을 사용하였으며 NMR 용매는 Aldrich사의 것을 사용하였다. Open column용 silica gel 및 alumina와 TLC plate는 Merck사 제품을 사용하였다.  $^1\text{H}$  및  $^{13}\text{C}$  NMR은 Varian Unity Plus 300(300 및 75 MHz), IR은 Bruker IFS120HR/FRA106, EI-MS(70 eV)는 VG Quattro II를 이용하여 측정하였으며 FAB-MS는 JEOL JMS-DX 303으로 측정하였고 HPLC는 Shimadzu Class LC10을 사용하였다.

### 실험균주 및 응매추출

실험에 사용한 까치버섯은 1994년 9월 강원도 오대산 지역에 자생하는 버섯을 채집하거나 또는 자

생지 근처에서 구입하였다. 이 버섯 8 kg을 홑 등의 이물을 제거한 후 36 l의 메탄올에 약 2주간 4회 냉침후 감압하 농축하여 메탄올 추출물 2.2 Kg을 얻었다. 메탄올 추출물에 대하여  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 및 EtOAc (ethylacetate)로 순차적으로 분배 추출하여  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 층 69.5g 및 EtOAc 층 90.7g을 얻었다.

### 화합물의 정제

까치버섯의  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 가용성 분획 20.6g을 silica gel column chromatography(Art. 7734, 10×80 cm, *n*-Hex:EtOAc=10:1 → 100% EtOAc)하여 Fr-C-I부터 Fr-C-VII의 7개의 분획으로 나누고 그중 Fr-C-VI(4.2g)을  $\text{Al}_2\text{O}_3$  CC(Art. 1077, 2.7×44 cm, *n*-Hex:EtOAc=10:1 → 100% EtOAc)하여 compound 1, 8.5 mg을 얻었다.

한편 까치버섯의 EtOAc 가용성 분획 중 일부(32.5g)에 대하여는 silica gel CC(Art. 7734, 8×3 cm,  $\text{CHCl}_3$ :MeOH=7:1 → MeOH 100%)를 실시하여 Fr-E-I부터 Fr-E-XXI의 21개의 분획으로 나누었다. 이 중 Fr-E-I(990 mg)을 다시 silica gel CC(Merck Art. 7734, 5×35 cm,  $\text{C}_6\text{H}_6$ :EtOAc=25:1 → EtOAc 100%)에 의하여 Fr-E-I-1 및 Fr-E-I-2의 두 분획으로 나누고 이중 Fr-E-I-2에 대하여  $\text{C}_6\text{H}_6$ :EtOAc=3:1의 용매조건 하에서 다시 silica gel CC(Merck Art. 9385, 1×25 cm) 하여 무색의 유상 화합물 compound 2, 47.8 mg을 얻었다.

Fr-E-II(1.2g)에 대하여는  $\text{C}_6\text{H}_6$ :EtOAc:HOAc=50:5:1 → 5:5:1의 용매조건 하에서 silica gel CC(Merck Art. 7734, 2×40 cm)를 행하여 Fr-E-II-1부터 Fr-E-II-6의 6개의 분획으로 나눈 후 이중 Fr-E-II-4를 다시 silica gel CC(Merck Art. 9385, 1×31 cm,  $\text{CHCl}_3$ :EtOAc=20:1 → 1:1) 및 HPLC(Waters  $\mu$ Bodapak C-18, 7.8×300 mm, 40% MeOH, 2.3 ml min<sup>-1</sup>, UV254 nm)로 정제하여 무색의 분말상 화합물 compound 3, 3.7 mg을 얻었다.

한편 Fr-E-III(2.82g)에 대하여는 silica gel column(Art. 7734, 5×40 cm) 상에서  $\text{CHCl}_3$ :MeOH=8:1에서 100% MeOH까지 용매의 농도 기울기를 주면서 용출시켜 Fr-E-III-1부터 Fr-E-

III-7까지 7개의 분획을 얻었다. 이중 Fr-E-III-3 (1.52g)에 대하여 다시 silica gel CC(Merck Art. 9385, 2×34 cm, CHCl<sub>3</sub>:MeOH=7:1)하고 최종적으로 Lobar chromatography(Merck Lichroprep RP-18, 2.7×25 cm, Art. 10625, 60% MeOH, 4 ml min<sup>-1</sup>)하여 compound 4, 73.9 mg 을 얻었다.

#### 단리된 화합물의 이화학적 특성

**Compound 1:** EI-MS m/z (rel. int.); 392 [M<sup>+</sup>] (36.1), 377 [M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>] (4.1), 349 [M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>-CO] (6.2), 268 [M<sup>+</sup>-124] (100.0), FAB-MS m/z (rel. int.); 393 [M<sup>+</sup>+H] (100.0), 377 [M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>] (3.9), 268 [M<sup>+</sup>-C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>] (27.0), <sup>1</sup>H NMR δ (ppm, chloroform-d); 6.60 (1H, d, J=9.3 Hz, H-7), 6.03 (1H, d, J=9.3 Hz, H-6), 5.74 (1H, s, H-3), 5.27 (1H, dd, J=7.8, 15.1 Hz, H-23), 5.19 (1H, dd, J=7.8, 15.1 Hz, H-22), 1.06 (3H, d, J=6.9 Hz, H-21), 1.00 (3H, s, H-19), 0.96 (3H, s, H-18), 0.93 (3H, d, J=6.9 Hz, H-28), 0.85 (3H, d, J=6.9 Hz, H-26), 0.83 (3H, d, J=6.9 Hz, H-27), <sup>13</sup>C NMR δ (ppm, chloroform-d); 199.42 (s, C-3), 164.30 (s, C-5), 156.03 (s, C-14), 134.97 (d, C-22), 133.96 (d, C-7), 132.51 (d, C-23), 124.42 (d, C-6), 124.42 (s, C-8), 122.97 (d, C-4), 55.67 (d, C-17), 44.30 (d, C-9), 43.96 (s, C-13), 42.84 (d, C-24), 39.23 (d, C-20), 36.71 (s, C-10), 35.56 (t, C-12), 34.09 (t, C-1), 34.09 (t, C-2), 33.05 (d, C-25), 27.68 (t, C-16), 25.32 (t, C-15), 21.19 (q, C-21), 19.95 (q, C-26), 19.63 (q, C-27), 18.94 (q, C-18), 18.94 (t, C-11), 17.59 (q, C-28), 16.61 (q, C-19), C-15와 C-16은 바뀔 수 있음.

**Compound 2:** EI-MS m/z (rel. int.); 140 [M<sup>+</sup>] (61.8), 125 [M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>] (61.4), 112 [M<sup>+</sup>-CO] (100.0), <sup>1</sup>H NMR δ (ppm, chloroform-d); 5.77 (1H, brd, H-5), 5.41 (1H, d, J=2.1 Hz, H-3), 3.80 (3H, s, OCH<sub>3</sub>), 2.21 (3H, s, CH<sub>3</sub>), <sup>13</sup>C NMR δ (ppm, chloroform-d); 171.33 (s, C-2), 164.99 (s, C-4), 162.06 (s, C-6), 100.37 (d, C-5), 87.38 (d, C-3), 55.80 (q, OCH<sub>3</sub>), 19.83 (q, CH<sub>3</sub>).

**Compound 3:** EI-MS m/z (rel. int.); 152 [M<sup>+</sup>

(33.1), 137 [M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>] (61.4), <sup>1</sup>H NMR δ (ppm, methanol-d<sub>4</sub>); 7.86 (2H, d, J=8.7 Hz, H-2, 6), 6.82 (2H, d, J=8.7 Hz, H-3, 5), 3.84 (3H, s, OCH<sub>3</sub>), <sup>13</sup>C NMR δ (ppm, methanol-d<sub>4</sub>); 168.73 (s, carbonyl), 163.55 (s, C-4), 132.74 (d, C-2, 6), 122.19 (s, C-1), 116.17 (d, C-3, 5), 52.22 (q, OCH<sub>3</sub>).

**Compound 4:** EI-MS m/z (rel. int.); 138 [M<sup>+</sup>] (21.8), <sup>1</sup>H NMR δ (ppm, methanol-d<sub>4</sub>); 7.89 (2H, d, J=8.7 Hz, H-2, 6), 6.83 (2H, d, J=8.7 Hz, H-3, 5), <sup>13</sup>C NMR δ (ppm, methanol-d<sub>4</sub>); 169.07 (s, carbonyl), 162.28 (s, C-4), 131.96 (d, C-2, 6), 121.67 (s, C-1), 114.99 (d, C-3, 5).

#### 생물활성의 검정

Prolyl endopeptidase의 저해활성은 Yoshimoto 등(1987)의 방법에 의해 측정하였다. 이 때 사용한 효소는 *Flavobacterium meningosepticum* 유래의 것을 사용하였으며 기질은 합성기질인 Z-Gly-L-Pro-p-nitroanilide를 사용하였다. 이 때 positive control은 Bakker 등(1990)의 방법에 의하여 합성한 Z-Pro-prolinal을 이용하였다. Acetylcholine esterase는 소 적혈구 유래의 효소(Sigma사)를 사용하였으며 이 때 positive control로 사용한 tacrine은 한국과학기술원 광중환 박사로부터 제공 받았고 활성은 acetylthiocholine을 기질로하여 Ellman 등(1961)의 방법에 준하여 측정하였다.

#### 결과 및 고찰

Compound 1은 흰색 분말로 얻어졌으며 UV 365 nm하에서 밝은 청록색 형광을 나타내며 FeCl<sub>3</sub>에 음성이었으나 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 분무 후 가열 시 발색되었다. EI-MS spectrum에서 분자이온피크 [M<sup>+</sup>]가 m/z 392에서 검출이 되었으며 positive FAB-MS에서 [M<sup>+</sup>+1]<sup>+</sup>이 m/z 393에서 관찰되었다. <sup>1</sup>H NMR 측정결과 δ 1.00, 0.94 ppm에서 2개의 singlet methyl proton signal 및 δ 0.83, 0.85, 0.91, 1.06 ppm에서 3개의 doublet methyl signal이 관측되었으며 δ 1.2~2.6 ppm 부근에서 복잡한 중첩된 methylene 또는 methine proton

등이 관찰되었다. 또한  $\delta$  6.60 및 6.03 ppm(각각 1H, d,  $J=9.3$  Hz),  $\delta$  5.74 ppm(1H, s),  $\delta$  5.23 ppm 부근의 AB type의 중첩된 두 개의 double of doublets 등의 olefinic proton들이 관측되어 이 화합물은 sterol 골격의 3위가 ketone으로 산화되고 다수의 conjugated double bond를 갖는 ergosterol의 유도체일 것으로 판단되었다. 한편  $^{13}\text{C}$  NMR에서 모두 28개의 carbon이 관측되었으며 DEPT(distortionless enhancement by polarization transfer) spectrum으로부터 6개의 methyl, 7개의 methylene, 9개의 methine, 5개의 quaternary carbon을 확인하였다. 이중  $\delta$  199.56 ppm의  $\alpha,\beta$ -unsaturated ketone 유래로 생각되는 carbonyl carbon 이외에  $\delta$  164~112 ppm 사이에서 8개의  $\text{sp}^2$  carbon이 관측되었다. C-H COSY, COLOC 등의 각종 2D-NMR의 data(data 생략)와 이상의 결과를 종합하여 볼 때 compound 1은 ergost-4,6,8,22-tetraen-3-one으로 추정되었으며 표준품 및 기보고된 data와의 비교(Kuo 등, 1997)에 의하여 구조를 확인하였다.

이 화합물은 *Phellinus igniarius*의 균사체 배양 여액 및 *Elfvigina applanata*의 자실체로부터 다른 ergosterol 유도체와 함께 분리, 동정된 적이 있으며(水野와 川畠, 1992b) 몇 가지 tumor cell line에 대하여 세포독성을 나타내는 것으로 알려져 있다(Kuo 등, 1997).

Compound 2는 무색의 oily compound로 얻어졌으며 UV254 및 10%- $\text{H}_2\text{SO}_4$ 에 양성이었으나  $\text{FeCl}_3$ 에 음성이었다. EI-MS에서 분자이온 피크  $[\text{M}^+]$ 는  $m/z$  140에서 관측되었으며  $^1\text{H}$  및  $^{13}\text{C}$  NMR의 결과로부터 분자식은  $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_3$ 로 추정되었다.  $^1\text{H}$  NMR에서  $\delta$  5.77에서 allylic long range coupling에 의해 다소 broad해진 doublet이 관측되었고 5.41 ppm에서는 doublet(1H,  $J=2.1$  Hz)이,  $\delta$  3.80 ppm에서는 methoxyl protons(3H, s)이, 그리고  $\delta$  2.21 ppm에서는 약간 broad한 singlet(3H)이 각각 관측되었다.  $^{13}\text{C}$  및 DEPT analysis로부터 2개의 methyl, 2개의 methine 및 3개의 quaternary carbon 등 모두 7개의 탄소가 관측되었다. 이와 같은 결과로 미루어 compound 2는 4-methoxy-6-methyl-2H-pyran-2-one인 것

으로 추정되었으며 기보고된 data와의 비교(Pouchert와 Behnke, 1993)에 의하여 최종적으로 확인하였다. 이 화합물의 골격을 갖는 kawa lactone 계 화합물이 후추속의 식물로부터 분리된 적이 있으며(Haensel 등, 1967) 이 화합물을 모핵으로 하는 다수의 합성물질이 식물에 대하여 독성을 나타낸다는 보고(Fujita 등, 1994)가 있으나 이 화합물의 생물활성에 대한 정확한 보고는 아직 없다.

Compound 3은 무색의 분말로 얻어졌으며 쏘는 듯한 강렬한 냄새가 나고 UV 254 nm 하에서 검출되나 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  및  $\text{FeCl}_3$ 에는 음성이었다. 이 화합물은 EI-MS에서  $m/z$  152에서 분자이온 피크를 나타내었으며  $^1\text{H}$  NMR에서는  $\delta$  3.84 ppm에서 methoxy proton(3H, s)이 관측되었다. 또한  $\delta$  7.86 (2H, d,  $J=8.7$  Hz) 및 6.82 (2H, d,  $J=8.7$  Hz) ppm에서는 전형적인 *p*-disubstituted benzene의 proton signal이 관측되었다. 또한  $^{13}\text{C}$  NMR에서는 carboxylic acid의 carbonyl 탄소 유래로 추정되는 signal이  $\delta$  168.73 ppm에서 관측되었고  $\delta$  132.74 및 116.17 ppm에서 aromatic methine carbon signal이,  $\delta$  163.55 및 122.19 ppm에서 aromatic quaternary carbon이,  $\delta$  52.22 ppm에서 methoxy carbon이 각각 관측되었다. 이러한 data를 종합하여 볼 때 이 화합물은

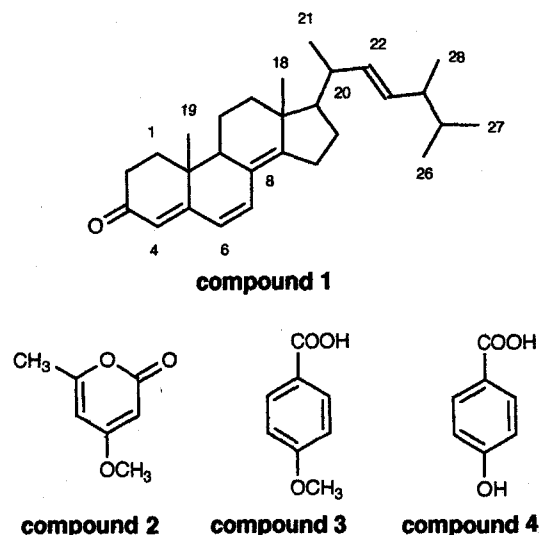


Fig. 1. Structure of isolated compounds.

4-methoxybenzoic acid(*p*-anisic acid)로 추정되었으며 기보고된 spectrum(Pouchert와 Behnke, 1993)과의 비교에 의하여 동정하였다.

Compound 4는 무색의 분말로 얻어졌으며 UV 254 nm에서는 선명하게 검출되었으나 FeCl<sub>3</sub> 및 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>에서는 희미하게 발색되었다. 이 화합물은 EI-MS의 결과 *m/z* 138에서 [M<sup>+</sup>]가 관측되었으며 <sup>1</sup>H 및 <sup>13</sup>C NMR의 결과 methoxy 유래의 signal이 관측되지 않은 것 이외에는 compound 3과 매우 유사한 양상을 나타내었다. 즉 <sup>1</sup>H NMR에서 δ 7.89 (2H, d, *J*=8.7 Hz) 및 6.83 (2H, d, *J*=8.7 Hz) ppm의 *p*-disubstituted benzene signal과 <sup>13</sup>C NMR에서 δ 169.07 ppm의 carboxylic acid 유래의 signal, δ 121.67 및 115.17 ppm의 aromatic 4급 탄소, δ 132.00 및 114.99 ppm의 aromatic methine carbon들이 관측되었다. 이상의 결과로 compound 4는 3의 methoxy가 hydroxy로 치환된 *p*-hydroxybenzoic acid일 것으로 추정되었으며 기보고된 data (Pouchert와 Behnke, 1993)와의 비교에 의하여 그 구조를 확인하였다.

Compound 3 및 4는 식물, 또는 미생물 등의 천연물에서 자주 발견되는 비 특이적 2차 대사산물로 까치버섯에서 생합성되고 있는 각종 phenolic compound들의 전구물질로 사용되어질 것으로 추측된다.

이상 까치버섯의 자실체로부터 단리된 화합물들의 구조를 Fig. 1에 나타내었다.

까치버섯에는 항치매 효과를 나타내는 성분이 보고된 바 있으므로(황 등, 1996) 본 연구에서 얻어진 화합물들에 대하여 항치매 효과를 검토하여 보았다. 즉, 뇌 내에서 β-amyloid precursor protein을 절단하여, 치매증상을 유발시키는 β-amyloid를 생성하는 것으로 알려진 prolyl endopeptidase (Yoshimoto 등, 1987)에 대한 저해활성을 측정하여 본 결과 4가지 화합물 모두 최고 100 ppm의 농도에서도 주목할만한 효과를 나타내지 못하였으며 또한 치매환자의 뇌내에서 심각한 농도저하를 나타내는 신경전달 물질 acetylcholine을 가수분해하는 acetylcholine esterase에 대한 효과를 검토해 보았으나 역시 최고 100 ppm의 농도에서도 저해효과

를 나타내지 못하였다.

위 화합물들이 본 실험에서 사용한 생물 검정에서는 항치매 활성을 나타내지 않았으나 식용으로 사용하고 있는 까치버섯이 생산하는 2차 대사산물의 화학구조에 대한 연구 결과는 이 버섯을 유용 유전자원으로 이용하는 데 기초적인 자료를 제공할 수 있을 것으로 기대된다.

## 적 요

국내 자생버섯인 까치버섯(*Polyozellus multiflex*)의 메탄올 추출물로부터 이 버섯이 생산하는 2차 대사산물을 조사한 결과 기 보고된 주 2차 대사산물인 polyozellin 이외에 미량 2차 대사산물로서 4가지 화합물이 단리되었으며 이들은 각종 spectral analysis에 의하여 각각 ergost-4,6,8,22-tetraen-3-one, 4-methoxy-6-methyl-2H-pyran-2-one, *p*-anisic acid, 및 *p*-hydroxybenzoic acid로 동정되었다. 이들에 대하여 prolyl endopeptidase 및 acetylcholine esterase에 대한 저해 활성을 측정하였으나 최고 100 ppm의 농도에서도 저해 활성을 나타내지 못하였다.

## 참고문헌

- 민지영, 김은미, 민태진, 1997. 버섯중 항균활성물질 개발. 한국균학지 25(4): 354-361.
- 황지숙, 송경식, 김양섭, 석순자, 이태호, 유익동. 1996. *Polyozellus multiflex*가 생산하는 지질과산화 저해물질. Kor. J. Appl. Microbiol. Biotechnol. 24(5): 591-596.
- 水野 卓 1992a. 總論. Pp. 3-9., 1992b. 韓方で用いる 藥用キノコ. Pp 258-259. In: キノコの化學・生化學, 水野 卓, 川合 正允 Eds. 學會出版センター. 東京.
- Anke, H. 1984. New terphenylquinones from mycelial cultures of *Punctularia atropurpurea* (Basidiomycetes) [1]. Z. Naturforsch. 39c: 695-698.
- Bakker, A. V., Jung, S., Spencer, R., Vinick, F. J. and Faraci, W. S. 1990. Slow tight-binding of prolyl endopeptidase by benzyloxycarbonyl-prolyl-prolinal. Biochem. J. 271: 559-562.
- Chihara, G., Maeda Y., Hamuro J., Sasaki T. and Fukuoka F. 1969. Inhibition of mouse

- Sarcoma 180 by polysaccharides from *Lentinus edodes*. *Nature* **222**: 637-688.
- Ellman, G. L., Courtney, K. D., Andres, V., Jr. and Featherstone, R. M. 1961. A new and rapid colorimetric determination of acetylcholinesterase activity. *Biochem. Pharmacol.* **7**: 88-95.
- Fujita, T., Nishimura, H., Kaburagi, K. and Muzutani, J. 1994. Plant growth inhibiting  $\alpha$ -pyrones from *Alpinia speciosa*. *Phytochemistry* **36**(1): 23-7.
- Haensel, R., Langhammer, L. and Rimpler, H. 1967. Components of Piper species. XIV. UV-absorption analysis of kawa lactones. *Arch. Pharm. Ber. Dtsch. Pharm. Ges.* **300**(2): 157-68.
- Hikino, H., Konno, C., Mirin, Y. and Hayashi, T. 1985. Isolation and hypoglycemic activity of ganoderan A and B, glycans of *Ganoderma lucidum* fruit bodies. *Planta Med.* **51**: 339-340.
- Hwang, J.-S., Song, K.-S., Kim, W.-G., Lee, T.-H., Koshino, H. and Yoo, I.-D. 1997. Polyozellin, a new inhibitor of prolyl endopeptidase from *Polyozellus multiflex*. *J. Antibiotics* **50**(9): 773-777.
- Kamata, Y., Shimizu, M., Sonoda, Y. and Sato, Y. 1989. Ganoderic acid and its derivatives as cholesterol synthesis inhibitors. *Chem. Pharm. Bull.* **37**(2): 531-533.
- Kamiya, T., Saito, Y., Hashimoto, M. and Seki, H. 1972. Hypocholesterolemic alkaloids of *Lentinus edodes*. I. Structure and synthesis of eritadenine. *Tetrahedron* **28**(4): 899-906.
- Konig-Bersin, P., Waser, P. G., Langemann, H. and Lichtensteiger, W. 1970. Monoamines in the brain under the influence of muscimol and ibotenic acid, two psychoactive principles of *Amanita muscaria*. *Psychopharmacologia* **18**(1): 1-10.
- Konno, K., Hayano, K., Shirahama, H., Saito, H., Matsumoto, T. 1977. Structure and synthesis of clitidine, a new pyridine nucleoside from *Clitocybe acromelalga*. *Tetrahedron Lett.* (5): 481-482.
- Kuo, Y. H., Chang, C. I., Li, S. Y., Chou, C. J., Chen, C. F., Kuo, Y. H. and Lee-KH. 1997. Cytotoxic constituents from the stems of *Diospyros maritima*. *Planta-Med.* **63**(4): 363-5.
- Kusano, G., Ogawa, H., Takahashi, A., Nozoe, S. and Yokoyama, K. 1987. A new amino acid, (2S,3R)-(-)-3-hydroxybaikiain from *Russula subnigricans*.
- Ohno, R., Inmai, K., Yokomaku, S. and Yamada, K. 1975. Antitumor effect of protein-bound polysaccharide preparation, PS-K, against 3-methylcholanthrene-induced fibrosarcoma in C57BL/6 mice. *Gann* **66**: 679-681.
- Pouchert, C. J. and Behnke, J. Eds. 1993. The library of  $^{13}\text{C}$  and  $^1\text{H}$  FT-NMR spectra. Aldrich Chemical Co. Inc., USA.
- Yoshimoto, T., Kado, K., Matsubara, F., Koriyama, N., Kaneto, H. and Tsuru, D. 1987. Specific inhibitors for prolyl endopeptidase and their anti-amnesic effect. *J. Pharmacobio-Dyn.* **10**: 730.