

섬고사리의 항산화 성분

박혜진 · 류세환 · 연상원 · 아이만투르크 · 이솔잎 · 이학현 · 황방연 · 이미경*

충북대학교 약학대학

Antioxidant Constituents of *Athyrium acutipinnulum*

Hye Jin Park, Se Hwan Ryu, Sang Won Yeon, Ayman Turk, Solip Lee, Hak Hyun Lee, Bang Yeon Hwang, and Mi Kyeong Lee*

College of Pharmacy, Chungbuk National University, Cheongju 28160, Korea

Abstract – *Athyrium acutipinnulum*, called as Ulleungdo ladyfern (Seom-go-sa-ri), is a native plant of South Korea. *A. acutipinnulum* has been consumed as foods and also traditionally used for the treatment of epilepsy, gonorrhea and nerve disorder. The methanolic extract and EtOAc soluble fraction of *A. acutipinnulum* showed the antioxidant activity. Fractionation using various chromatographic techniques resulted in the isolation of 13 compounds. The structures were elucidated on the basis of spectroscopic methods as seven phenolic compounds, methyl 2-hydroxy-3-phenylpropanoate (1), protocatechualdehyde (2), caffeic acid (3), *trans-p*-coumaric acid (4), (-)-4-*E*-caffeoyl-L-threonic acid (5), 5-*O*-caffeoyl shikimic acid (6) and 5-*O*-caffeoyl quinic acid (7), three flavonoids, quercetin 3-*O*- β -glucoside (8), naringenin-7-*O*- β -glucoside (9) and sutchenoside A (10), two steroids, ponasterone A (11) and ecdysone (12) and a coumarin, esculetin (13). Among them, compounds 5 and 10 were first reported from *Athyrium* spp and compounds 2, 5, 6 and 7 showed the antioxidant activity.

Keywords – *Athyrium acutipinnulum*, Phenolic compounds, Flavonoid, Steroid, Antioxidant activity

최근 나고야의정서의 중요성이 대두되면서 우리나라에 자생하는 식물에 대한 중요성이 강조되고 있다. 화산암인 울릉도는 현무암 지형으로 따뜻하고 습한 해양성 기후와 지리적으로 동해의 난류와 한류가 만나는 곳에 위치하고 있어, 온대 및 난대 식물이 혼생하는 독특하고 다양한 식물 생태계를 형성하고 있으며, 고유의 생태적 특성을 가진 식물들이 다양하게 자라고 있다.^{1,2)}

울릉도의 관속식물은 122과 465속 762종 5야종 178변종 21품종 9교잡종 총 975분류군으로 보고되었으며, 이 중 38 종류의 식물만이 울릉도에만 자생하는 한국의 특산식물로 지정되어 있다.³⁾ 특히, 울릉도의 특산물인 산채류는 건강식품으로 소비되고 있으나 성분에 대한 연구는 미흡하다. 이에 울릉미역취, 섬쭈부쟁이, 섬고사리 등 울릉도의 산채류에 대하여 항산화 및 항당뇨 효능을 측정하였으며 섬고사리가 우수한 효능을 나타내었다.

섬고사리(*Athyrium acutipinnulum*)는 개고사리과(Athyriaceae) 개고사리속(*Athyrium*)에 속하는 양치 식물로, 한반도에 자

생하는 특산, 희귀 식물이다.⁴⁾ 한국어로는 “울릉고사리, 섬고사리, 참고비”라고 불리며, 영어로는 “Ulleungdo-ladyfern”라고 불린다.

다년초로, 산지의 음습한 곳에서 나며, 뿌리줄기는 덩어리처럼 짧다. 높이는 80 cm 내외로 잎은 모여서 자라며, 잎자루와 잎몸의 길이는 40 cm 내외로 거의 비슷하고, 가장자리에 밋밋한 비늘조각이 붙어있다. 우편은 약 15쌍으로, 좁은 피침형이며, 점차 좁아져 끝이 꼬리처럼 길어진다. 포자낭군은 소우편의 중륜 가까이에 붙고, 포막은 선형 또는 갈고리형으로 길고, 가장자리가 불규칙하게 갈라진다.⁵⁾

개고사리속(*Athyrium*)은 약 230여종으로 이루어졌으며, 주로 중국-히말라야 지역과 서태평양 섬에 분포한다. 잘 알려진 식물로는 서양개고사리, 뱀고사리 등이 있다. 전 세계적으로 전통 의학에서 기침, 류머티즘 통증, 화상 등과 같은 다양한 질병을 치료하기 위해 사용되었으며, 항균, 항산화, 항증식, 에이즈 억제 효능이 보고되어 있다.^{6,7)} 생리활성 성분으로는 phenolic compound, flavonoid, alkaloid, steroid, triterpene 등이 보고되어 있으며 선형 연구에 따르면 항산화 항염증 효능이 있다고 보고되어 있다.^{8,9)}

*교신저자(E-mail): mkleee@chungbuk.ac.kr
(Tel): +82-43-261-2818

재료 및 방법

재료 - 실험에 사용한 섬고사리는 2021년 울릉도에서 채배된 것을 사용하였으며, 실험에 사용한 표본(CBNU2021-AT)은 충북대학교 약학대학 표본실에 보관되어 있다.

기기 및 시약 - NMR은 methanol- d_4 을 용매로 하여 AVANCE 400 및 500 MHz spectrometer 이용하여 측정하였으며 UV와 IR은 각각 Jasco UV-550 및 Perkin-Elmer model LE599 spectrometer를 이용하여 측정하였다. ESIMS 측정은 VG Autospec Ultima Mass spectrometers를 이용하였다. Semi-preparative HPLC는 Waters Empower software를 이용하여 Waters 515 HPLC pump, 996 photodiode array detector를 사용하였으며 컬럼은 Gemini-NX ODS-column (150×10.0 mm and 150×21.2 mm)를 사용하였다. 컬럼크로마토그래피는 silica gel (200-400 mesh, Fisher Scientific) 및 Sephadex LH-20(25-100 μ m, Pharmacia Fine Chemical Industries Co.)를 고정상으로 수행하고 Kieselgel 60 F₂₅₄ (0.25 mm, Merck, Germany) thin-layer chromatography (TLC)

로 분석 후 was 바닐린 황산(10% vanillin-H₂SO₄ and 10% H₂SO₄ in EtOH)으로 발색하여 확인하였다.

함량분석은 NaNO₂-Sodium nitrite, AlCl₃·6H₂O-Aluminium(III) chloride hexahydrate(Junsei, 일본)을 사용하였으며 효능분석에 사용한 2,2-Diphenyl-1-picrylhydrazyl 및 L-Ascorbic acid는 Sigma-Aldrich Chemical Co.(USA) 제품을 사용하였다.

추출 및 분리 - 건조된 섬고사리(5.0 kg)을 실온에서 90% MeOH(30 L)로 2회 반복 추출하였다. 추출액을 감압 여과기로 여과한 후 여액을 회전 감압 농축기로 농축하여 추출물(510.0 g)을 얻었다. 이를 증류수에 현탁 후 *n*-hexane, CH₂Cl₂, EtOAc 및 *n*-BuOH 순서로 분획을 진행하였다.

EtOAc 분획물(19.3 g)을 Silica gel 컬럼크로마토그래피(CH₂Cl₂:MeOH = 100:1~0:100, step gradient)를 수행하여 총 8개의 분획(ACE1~ACE8)을 얻었다. ACE3 분획을 semi-preparative HPLC(CH₃CN:H₂O = 35:65)를 수행하여 화합물 1(0.9 mg)을 얻었다. ACE6 분획은 RP-MPLC(MeOH:H₂O

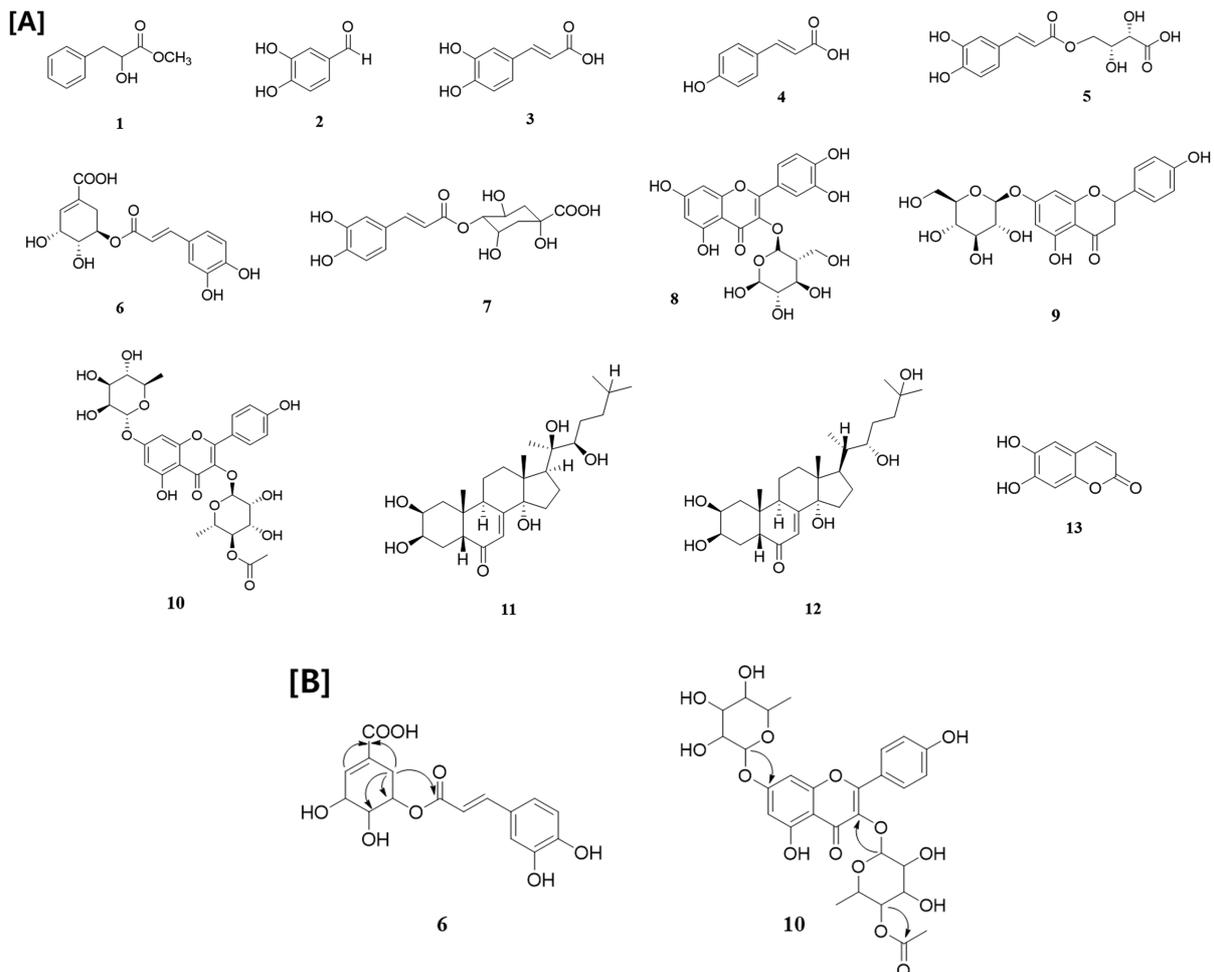


Fig. 1. [A] Chemical structures and [B] HMBC correlations of isolated compounds from *A. acutipinnulum*.

= 10:90~100:0, step gradient)를 수행하여 10개의 분획(ACE6A~ACE6J)으로 구분하였으며 ACE6D 및 ACE6F 분획을 각각 semi-preparative HPLC(CH₃CN : H₂O = 15:85)를 수행하여 화합물 **13**(2.9 mg) 및 화합물 **3**(6.5 mg), **4**(3.5 mg)을 얻었다.

화합물 **2**(4.8 mg)는 ACE5 분획은 Sephadex LH-20 컬럼 크로마토그래피(*n*-hexane : CH₂Cl₂ : MeOH = 10:10:1~5:5:1~0:0:1, step gradient)를 수행한 후 semi-preparative HPLC(CH₃CN : H₂O = 20:80)를 수행하여 정제하였다. ACE7 분획을 RP-MPLC(MeOH : H₂O = 20:80~100:0, step gradient)를 수행하여 8개의 분획(ACE7A~ACE7H)으로 나누었으며 이 중 ACE7B 분획을 semi-preparative HPLC(CH₃CN : H₂O = 20:80)를 수행하여 화합물 **5**(1.4 mg), **6**(1.9 mg), **7**(2.1 mg)을 ACE7G 분획을 semi-preparative HPLC(CH₃CN : H₂O = 25:75)를 수행하여 화합물 **11**(2.5 mg)을 얻었다.

ACE8 분획은 RP-MPLC(MeOH : H₂O = 25:75~100:0, step gradient)를 수행하여 13개의 분획(ACE8A~ACE8M)으로 구분하였다. 이 중 ACE8I 및 ACE8L 분획을 각각 semi-preparative HPLC(CH₃CN : H₂O = 18:82)를 수행하여 화합물 **8**(8.0 mg), **9**(4.6 mg) 및 화합물 **10**(2.8 mg), **12**(1.9 mg)을 확보하였다.

Methyl 2-hydroxy-3-phenylpropanoate (1) – White amorphous powder; ¹H-NMR (methanol-*d*₄, 400 MHz) δ_H 7.22 (5H, m, H-2~6), 4.37 (1H, dd, *J*=8.0, 4.8 Hz, H-8), 3.69 (3H, s, OCH₃), 3.07 (1H, dd, *J*=13.6, 4.8 Hz, H-7a), 2.93 (1H, dd, *J*=13.6, 8.0 Hz, H-7b) ppm; ¹³C-NMR (methanol-*d*₄, 100 MHz) δ_C 174.3 (C-9), 137.1 (C-1), 129.1 (C-2, 6), 127.9 (C-3, 5), 126.2 (C-4), 71.7 (C-8), 51.0 (OCH₃), 40.2 (C-7).

Protocatechualdehyde (2) – Yellowish white powder; HRESI-MS *m/z* 139.0389 [M+H]⁺; ¹H-NMR (methanol-*d*₄, 400 MHz) δ_H 9.69 (1H, s, H-7), 7.32 (1H, dd, *J*=8.0, 2.0 Hz, H-2), 7.30 (1H, d, *J*=1.6 Hz, H-6), 6.92 (1H, d, *J*=7.6 Hz, H-3) ppm; ¹³C-NMR (methanol-*d*₄, 100 MHz) δ_C 193.2 (C-7), 153.9 (C-4), 147.4 (C-3), 131.0 (C-1), 126.6 (C-6), 116.4 (C-5), 115.5 (C-2) ppm.

Caffeic Acid (3) – Yellow amorphous solid; HRESI-MS *m/z* 181.0496 [M+H]⁺; ¹H-NMR (methanol-*d*₄, 400 MHz) δ_H 7.53 (1H, d, *J*=15.6 Hz, H-7), 7.03 (1H, d, *J*=2.0 Hz, H-6), 6.94 (1H, dd, *J*=8.0, 2.0 Hz, H-2), 6.78 (1H, d, *J*=8.0 Hz, H-3), 6.24 (1H, d, *J*=15.6 Hz, H-8) ppm; ¹³C-NMR (methanol-*d*₄, 100 MHz) δ_C 171.7(C-9), 149.5(C-4), 146.9(C-7), 146.6(C-3), 128.1 (C-1), 122.9 (C-6), 116.6 (C-5), 116.4(C-8), 115.1 (C-2) ppm.

trans-p-Coumaric Acid (4) – Yellow amorphous solid; HRESI-MS *m/z* 165.0546 [M+H]⁺; ¹H-NMR (methanol-*d*₄,

400 MHz) δ_H 7.60 (1H, d, *J*=16.0 Hz, H-7), 7.46 (2H, dd, *J*=8.4, 2.8 Hz, H-2, 6), 6.82 (2H, dd, *J*=8.4, 2.8 Hz, H-3, 5), 6.31 (1H, d, *J*=16.0 Hz, H-8) ppm; ¹³C-NMR (methanol-*d*₄, 100 MHz) δ_C 171.5 (C-9), 161.2 (C-4), 146.4 (C-7), 133.3 (C-2, 6), 127.5 (C-1), 116.2 (C-3, 5) 115.9 (C-8) ppm.

(-)-E-Caffeoyl-L-threonic Acid (5) – Brown amorphous solid; HRESI-MS *m/z* 321.0581 [M+Na]⁺; ¹H-NMR (methanol-*d*₄, 500 MHz) δ_H 7.05 (1H, d, *J*=2.0 Hz, H-2), 6.79 (1H, d, *J*=8.5 Hz, H-5), 6.97 (1H, dd, *J*=8.0, 2.0 Hz, H-6), 7.61 (1H, d, *J*=16.0 Hz, H-7), 6.32 (1H, d, *J*=16.0 Hz, H-8), 4.20-4.28 (4H, m, H-2'-4') ppm; ¹³C-NMR (methanol-*d*₄, 125 MHz) δ_C 176.5 (C-1'), 169.2 (C-9), 149.8 (C-4), 147.4 (C-7), 147.0 (C-3), 127.9 (C-1), 123.2 (C-6), 116.6 (C-8), 115.3 (C-5), 115.0 (C-2), 72.6 (C-2'), 71.6 (C-3'), 66.2 (C-4') ppm.

5-O-Caffeoyl Shikimic Acid (6) – Brown amorphous solid; HRESI-MS *m/z* 359.0738 [M+Na]⁺; ¹H-NMR (methanol-*d*₄, 500 MHz) δ_H 7.58 (1H, d, *J*=16.0 Hz, H-7'), 7.05 (1H, d, *J*=2.0 Hz, H-2'), 6.96 (1H, dd, *J*=8.5, 2.0 Hz, H-6'), 6.85 (1H, d, *J*=2.0 Hz, H-2), 6.79 (1H, d, *J*=8.5 Hz, H-5'), 6.30 (1H, d, *J*=15.5 Hz, H-8'), 5.26 (1H, m, H-5), 4.41 (1H, dd, *J*=3.5, 4.0 Hz, H-3), 3.92 (1H, dd, *J*=3.0, 9.0 Hz, H-4), 2.88 (1H, dd, *J*=16.5, 7.0 Hz, H-6a), 2.34 (1H, dd, *J*=16.5, 9.0 Hz, H-6b) ppm; ¹³C-NMR (methanol-*d*₄, 125 MHz) δ_C 170.1 (C-7), 168.8 (C-9'), 149.8 (C-4'), 147.4 (C-7'), 147.0 (C-3'), 138.7 (C-2), 130.8 (C-1), 127.9 (C-1'), 123.2 (C-6'), 116.6 (C-5'), 115.3 (C-2'), 115.2 (C-8'), 71.6 (C-4), 70.2 (C-5), 67.5 (C-3), 29.5 (C-6) ppm.

5-O-Caffeoyl Quinic Acid (7) – Yellow amorphous powder; HRESI-MS *m/z* 377.0843 [M+Na]⁺; ¹H-NMR (methanol-*d*₄, 500 MHz) δ_H 2.26 (2H, m, H-2), 4.20 (1H, m H-3), 3.76 (1H, dd, *J*=9.0, 2.5 Hz, H-4), 5.39 (1H, td, *J*=9.0, 4.0 Hz, H-5), 2.26 (2H, m, H-6), 6.99 (1H, d, *J*=8.0 Hz, H-5'), 6.81 (1H, d, *J*=8.0 Hz, H-6'), 6.32 (1H, d, *J*=16.0 Hz, H-7'), 7.61 (1H, d, *J*=16.0 Hz, H-8'), 7.08 (1H, s, H-2') ppm; ¹³C-NMR (methanol-*d*₄, 100 MHz) δ_C 149.7 (C-4'), 147.1 (C-3'), 147.0 (C-7'), 123.1 (C-6'), 116.6 (C-5'), 115.5 (C-2'), 115.3 (C-8'), 76.1 (C-1), 74.2 (C-5), 72.3 (C-4), 71.3 (C-3), 39.4 (C-6), 38.5 (C-2) 169.0 (C-9') 127.9 (C-1') ppm.

Quercetin 3-O-β-glucoside (8) – Brown amorphous solid; HRESI-MS *m/z* 487.0848 [M+Na]⁺, 465.1027 [M+H]⁺; ¹H-NMR (methanol-*d*₄, 400 MHz) δ_H 7.71 (1H, d, *J*=2.0 Hz, H-2'), 7.61 (1H, dd, *J*=8.4, 2.0 Hz, H-6'), 6.88 (1H, d, *J*=8.4 Hz, H-5'), 6.41 (1H, d, *J*=2.0 Hz, H-8), 6.22 (1H, d, *J*=2.0 Hz, H-6), 5.27 (1H, d, *J*=7.6 Hz, H-1''), 3.43-3.73 (6H, m, H-2''-6'') ppm; ¹³C-NMR (methanol-*d*₄, 125 MHz) δ_C 179.7 (C-4), 163.7 (C-7), 163.3 (C-5), 159.2 (C-9), 158.7 (C-2),

150.0 (C-3'), 146.1 (C-4'), 135.8 (C-3), 123.3 (C-1'), 123.2 (C-6'), 117.7 (C-5'), 116.2 (C-2'), 105.9 (C-10), 100.1 (C-5), 104.4 (C-1''), 94.9 (C-8), 78.6 (C-5''), 78.3 (C-3''), 75.9 (C-2''), 71.4 (C-4''), 62.7 (C-6'') ppm.

Naringenin-7-O-β-glucoside (9) – Brown amorphous solid; HRESI-MS *m/z* 435.1285 [M+H]⁺, 457.1103 [M+Na]⁺; ¹H-NMR (methanol-*d*₄, 500 MHz) δ_H 7.33 (2H, d, *J*=8.0 Hz, H-2', 6'), 6.82 (2H, d, *J*=8.0 Hz, H-3', 5'), 6.21 (1H, d, *J*=1.5 Hz, H-8), 6.19 (1H, d, *J*=1.5 Hz, H-6), 5.40 (1H, d, *J*=12.5 Hz, H-2), 4.98 (1H, d, *J*=6.0 Hz, H-1''), 3.88 (d, *J*=12.0 Hz, H-6''a), 3.36-3.45 (4H, m, H-2''-5''), 3.68 (1H, m, H-6''b), 3.18 (1H, m, H-3a), 2.75 (1H, m, H-3b) ppm; ¹³C-NMR (methanol-*d*₄, 125 MHz) δ_C 198.7 (C-3), 165.1 (C-5), 167.2 (C-7), 164.8 (C-9), 159.3 (C-4''), 131.0 (C-1'), 129.8 (C-2', 6'), 116.5 (C-3', 5'), 105.1 (C-10), 101.4 (C-1''), 98.1 (C-6), 97.1 (C-8), 80.9 (C-2), 44.2 (C-3), 78.4 (C-5''), 78.0 (C-3''), 74.8 (C-2''), 71.3 (C-4''), 62.5 (C-6'') ppm.

Sutchenoside A (10) – A pale yellow powder; HRESI-MS *m/z* 621.1812 [M+H]⁺, 643.1626 [M+Na]⁺; ¹H-NMR (methanol-*d*₄, 500 MHz) δ_H 7.78 (1H, d, *J*=8.5 Hz, H-2', 6'), 6.74 (1H, s, H-8), 6.48 (1H, s, H-6), 6.97 (1H, d, *J*=9.0 Hz, H-3', 5'), 5.56 (1H, s, H-1''), 5.53 (1H, s, H-1'''), 1.27 (1H, d, *J*=6.0 Hz, H-6''), 0.79 (1H, d, *J*=6.5 Hz, H-6'''), 2.03 (3H, s, COCH₃) ppm; ¹³C-NMR (methanol-*d*₄, 100 MHz) δ_C 179.8 (C-4), 172.5 (COCH₃), 163.8 (C-7), 163.2 (C-5), 162.1 (C-4'), 160.2 (C-2), 158.3 (C-9), 136.0 (C-3), 132.2 (C-6'), 132.2 (C-2'), 122.5 (C-1'), 116.7 (C-3'), 116.7 (C-5'), 107.7 (C-10), 102.7 (C-1''), 100.8 (C-6), 100.0 (C-1'''), 95.8 (C-8), 75.0 (C-4''), 74.0 (C-4'''), 72.2 (C-3'''), 71.8 (C-5'''), 71.5 (C-2''), 70.1 (C-5''), 70.1 (C-2'''), 70.0 (C-3'''), 21.1 (COCH₃), 18.2 (C-6'''), 17.7 (C-6'') ppm.

Ponasterone A (11) – Yellow needles; HRESI-MS *m/z* 465.3211 [M+H]⁺; ¹H-NMR (methanol-*d*₄, 500 MHz) δ_H 5.81 (1H, d, *J*=2.5 Hz, H-7), 3.95 (1H, d, *J*=1.5 Hz, H-3), 3.86 (1H, ddd, *J*=11.5, 4.0, 3.5 Hz, H-2), 1.18 (3H, s, H-21), 0.97 (3H, s, H-19), 0.92 (3H, d, *J*=5.0 Hz, H-26), 0.93 (3H, d, *J*=5.0 Hz, H-27), 0.89 (3H, s, H-18) ppm; ¹³C-NMR (methanol-*d*₄, 125 MHz) δ_C 206.6 (C-6), 168.1 (C-8), 122.3 (C-7), 85.4 (C-14), 78.1 (C-22), 78.0 (C-20), 68.8 (C-2), 68.7 (C-3), 51.9 (C-5), 50.6 (C-17), 48.8 (overlap, C-13), 39.4 (C-10), 37.8 (C-24), 37.5 (C-1), 35.2 (C-9), 33.0 (C-4), 32.7 (C-12), 31.9 (C-15), 30.6 (C-23), 29.4 (C-25), 24.5 (C-19), 23.6 (C-27), 22.9 (C-26), 21.7 (C-11), 21.6 (C-16), 21.1 (C-21), 18.2 (C-18) ppm.

Ecdysone (12) – Yellow amorphous solid; HRESI-MS *m/z* 487.3030 [M+Na]⁺; ¹H-NMR (methanol-*d*₄, 500 MHz) δ_H

5.82 (1H, d, *J*=2.5 Hz, H-7), 3.95 (1H, d, *J*=2.0 Hz, H-3), 3.86 (1H, ddd, *J*=11.5, 4.0, 3.0 Hz, H-2), 3.60 (1H, d, *J*=9.0 Hz, H-22), 2.40 (1H, dd, *J*=8.5, 4.5 Hz, H-5), 1.20 (3H, s, CH₃-27), 1.19 (3H, s, CH₃-26), 0.97 (3H, s, CH₃-19), 0.96 (3H, d, *J*=6.5 Hz, H-21), 0.73 (3H, s, CH₃-18) ppm; ¹³C-NMR (methanol-*d*₄, 100 MHz) δ_C 206.6 (C-6), 167.7 (C-8), 122.0 (C-7), 85.1 (C-14), 75.3 (C-22), 71.4 (C-25), 68.7 (C-2), 68.5 (C-3), 51.8 (C-5), 49.9 (C-17), 49.2 (C-13), 43.5 (C-20), 42.3 (C-24), 39.3 (C-10), 37.3 (C-1), 35.3 (C-9), 32.9 (C-4), 32.1 (C-12), 32.1 (C-15), 29.7 (C-27), 29.1 (C-26), 27.0 (C-16), 25.3 (C-23), 24.5 (C-19), 21.6 (C-11), 13.3 (C-21), 16.2 (C-18) ppm.

Esculetin (13) – Brown amorphous powder; HRESI-MS *m/z* 179.0339 [M+H]⁺; ¹H-NMR (methanol-*d*₄, 500 MHz) δ_H 7.79 (1H, d, *J*=9.5 Hz, H-4), 6.93 (1H, s, H-8), 6.75 (1H, s, H-5), 6.18 (1H, d, *J*=9.0 Hz, H-3) ppm; ¹³C-NMR (methanol-*d*₄, 400 MHz) δ_C 164.5 (C-2), 150.7 (C-9), 146.2 (C-4), 146.2 (C-7), 144.8 (C-6), 113.1 (C-5), 112.9 (C-3), 112.6 (C-10), 103.8 (C-8) ppm.

총 페놀성 화합물 함량 측정 – 총 페놀성 화합물의 함량은 Folin-Ciocalteu assay 방법을 이용하여 측정하였다.¹⁰⁾ 추출물을 Folin-ciocalteu's phenol 시료와 반응한 후 7% Na₂CO₃를 가하고 이를 microplate reader를 이용하여 750 nm 파장에서 흡광도를 측정하여 판단하였다. 페놀성 화합물의 양은 gallic acid equivalent(GAE)로 환산하여 mg GAE/g extract로 나타내었다.

총 Flavonoid 함량 측정 – 분획물의 총 flavonoid 함량은 Aluminum chloride colorimetric assay 방법을 이용하여 측정하였다.¹⁰⁾ 분획물에 5% NaNO₂를 넣고 반응시킨 후 10% AlCl₃ 용액을 가하였다. 이후 1N NaOH 용액을 가한 후 microplate reader를 이용하여 510 nm 파장에서 흡광도를 측정하였다. 총 flavonoid의 양은 quercetin equivalent(QE)로 환산하여 mg QE/g extract로 나타내었다.

DPPH Radical 소거 활성 – 추출물 및 화합물의 라디칼에 대한 소거활성은 2-2-diphenyl-1-picrylhydrazyl(DPPH) 방법을 이용하여 시료의 free radical 소거능을 측정하였다.¹¹⁾ 각 시료를 DPPH 용액과 혼합하여 상온에서 10분간 방치한 후 microplate reader를 이용하여 550 nm 파장에서 흡광도를 측정하였다. 대조군으로는 ascorbic acid를 사용하였다.

결과 및 고찰

섬고사리 추출물로부터 효능 성분을 분리하고자 섬고사리 추출물을 극성에 따라 분획하였다. 각 분획물에 대한 항산화 활성 측정 결과 CH₂Cl₂, EtOAc 및 *n*-BuOH 분획에서 총메탄올 추출물보다 항산화 활성이 증가함을 확인하였다. 섬고사리의 총 페놀성 성분 및 flavonoid의 함량을 측정한다

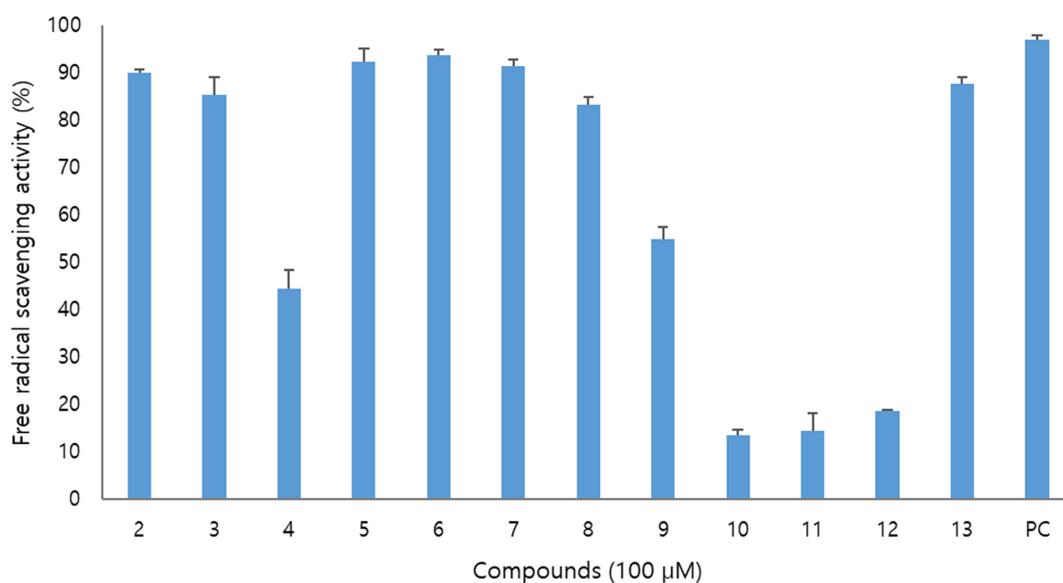


Fig. 2. DPPH radical scavenging activity of compounds isolated from *A. acutipinnulum*, protocatechualdehyde (2), caffeic acid (3) *trans-p*-coumaric acid (4), (-)-*E*-caffeoyl-*L*-threonic acid (5), 5-*O*-caffeoyl shikimic acid (6), 5-*O*-caffeoylquinic acid (7), quercetin 3-glucoside (8), naringenin-7-*O*- β -glucopyranoside (9), sutchenoside A (10), ponasterone A (11), ecdysone (12) and esculetin (13), PC: positive control, ascorbic acid.

결과 EtOAc 분획에서 가장 높은 함량을 나타내었으며 또한 HPLC를 이용하여 성분 패턴을 분석한 결과 EtOAc 분획이 다양한 성분이 함유되어 있음을 유추하였다. 이에 EtOAc 분획에 대한 성분 분리를 진행하였으며 총 13종의 화합물을 분리하였다.

화합물 1은 white amorphous powder로 분리, 정제되었다. $^1\text{H-NMR}$ spectrum과 $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum의 aromatic 영역에서 δ_{H} 7.18-7.33 (5H, m, H-2~6) 및 δ_{C} 129.1 (C-2, 6), 127.9 (C-3, 5), 126.2 (C-4)를 통해 mono-substituted aromatic ring의 존재를 예상하였다. 또한 δ_{C} 174.3(C-9)로부터 1개의 carboxyl기를, δ_{C} 51.0 (OMe)로부터 하나의 methoxy기를 관찰할 수 있었다. 이상의 spectrum data를 문헌과 비교하여, 화합물 1을 methyl 2-hydroxy-3-phenylpropanoate로 동정하였다.¹²⁾

Compound 2는 yellowish white powder로 분리, 정제되었고, HRESI-MS spectrum에서 m/z 139.0389 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (calcd. for $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_3$, 139.0390) 분자이온 peak로부터 분자식은 $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$ 임을 예상하였다. $^1\text{H-NMR}$ spectrum과 $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum의 aromatic 영역에서 δ_{H} 7.32 (1H, dd, $J=8.0, 2.0$ Hz, H-6), 7.30 (1H, d, $J=1.6$ Hz, H-5), 6.92 (1H, d, $J=7.6$ Hz, H-2)과 δ_{C} 126.6 (C-6), 116.4 (C-5), 115.5 (C-2)를 통해 1,3,4-trisubstituted aromatic ring이 존재하는 것을 예상하였으며 δ_{C} 193.2 (C-8)의 aldehyde singal을 확인할 수 있었다. 이상의 spectrum data와 문헌을 비교하여, 화합물 2는 protocatechualdehyde로 동정하였다.¹²⁾

화합물 3은 white amorphous powder로 분리, 정제되었고, HRESI-MS spectrum에서 m/z 181.0496 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (calcd. for $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_4$, 181.0495) 분자이온 peak로부터 $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$ 의 분자식을 추측하였다. $^1\text{H-NMR}$ spectrum과 $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum의 aromatic 영역에서 δ_{H} 7.03 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-2), 6.94 (1H, dd, $J=8.0, 2.0$ Hz, H-6), 6.78 (1H, dd, $J=8.0$ Hz, H-5)과 δ_{C} 122.9 (C-6), 116.6 (C-5), 115.1 (C-2)를 통해 1,3,4-trisubstituted aromatic ring이 존재하는 것을 예상하였다. 또한, δ_{H} 7.53 (1H, d, $J=15.6$ Hz, H-7), 6.24(1H, d, $J=15.6$ Hz, H-8), δ_{C} 146.9 (C-7), 116.4 (C-8)와 J value로부터 *trans* 이중결합이 존재함을 확인하였고 δ_{C} 171.7 (C-9)의 carboxyl 피크가 관찰되었다. 이상의 spectrum data와 문헌을 비교하여, 화합물 3을 caffeic acid로 동정하였다.¹⁴⁾

화합물 4는 yellow amorphous solid로 분리, 정제되었고, HRESI-MS spectrum에서 m/z 165.0546 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (calcd. for $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_3$, 165.0546) 분자이온 peak를 나타내었다. 화합물 4의 스펙트럼은 화합물 3과 유사하였으나 $^1\text{H-NMR}$ spectrum과 $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum의 aromatic 영역에서 δ_{H} 6.82 (2H, dd, $J=8.8, 2.8$ Hz, H-3, 5), 7.46 (2H, dd, $J=8.4, 2.8$ Hz, H-2, 6), δ_{C} 133.3 (C-2, 6), 116.2 (C-3, 5)을 통해 1,3,4-trisubstituted aromatic ring 대신 1,4-disubstituted aromatic ring의 존재를 확인하였으며 이를 문헌과 비교하여 화합물 4는 *trans-p*-coumaric acid로 동정하였다.¹⁵⁾

Compound 5는 brown amorphous solid으로 분리, 정제되었고, HRESI-MS spectrum에서 m/z 321.0581 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ (calcd.

for $C_{13}H_{14}O_8Na$, 321.0581) 분자이온 peak로부터 $C_{13}H_{14}O_8$ 의 분자식을 예상하였다. 1H -NMR spectrum과 ^{13}C -NMR spectrum에서 1,3,4-trisubstituted aromatic ring의 δ_H 7.05 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-2), 6.97 (1H, dd, $J=8.0, 2.0$ Hz, H-6), 6.79 (1H, d, $J=8.5$ Hz, H-5)과 δ_C 123.2 (C-6), 115.3 (C-5), 115.0 (C-2)를 확인하였으며 δ_H 7.61 (1H, d, $J=16.0$ Hz, H-7), 6.32 (1H, d, $J=15.5$ Hz, H-8), δ_C 147.4 (C-7), 116.6 (C-8)의 *trans* 이중결합의 피크와 δ_C 149.2 (C-9)의 carboxyl 피크를 통하여 화합물 3에서 관찰된 caffeoyl acid의 존재를 확인하였다. 추가적으로 δ_C 72.6 (C-2'), 71.6 (C-3'), 66.2 (C-4')의 3개의 oxygenated carbon 피크와 δ_C 176.5 (C-1')의 추가적인 carboxyl기의 존재를 확인하였으며 이상의 spectrum data와 문헌을 비교하여 (-)-*E*-caffeoyl-*L*-threonic acid로 동정하였다.¹⁶⁾

화합물 6은 brown amorphous solid으로 분리, 정제되었고, HRESI-MS spectrum의 m/z 359.0738 $[M+Na]^+$ 분자이온 peak로부터 $C_{16}H_{16}O_8$ 의 분자식을 예상할 수 있었다. 1H -NMR spectrum과 ^{13}C -NMR spectrum에서 δ_H 7.05 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-9'), 6.96 (1H, dd, $J=8.5, 2.0$ Hz, H-5'), 6.78 (1H, d, $J=8.5$ Hz, H-6')과 δ_C 123.2 (C-5'), 116.6 (C-6'), 115.3 (C-9')의 1,3,4-trisubstituted aromatic ring와 δ_H 7.58 (1H, d, $J=16.0$ Hz, H-3'), 6.30 (1H, d, $J=15.5$ Hz, H-2'), δ_C 147.4 (C-3'), 115.2 (C-2')의 *trans* 이중결합, δ_C 170.1이 carboxyl기 피크를 통하여 caffeoyl기의 존재를 예상하였다. HSQC spectrum을 통하여 δ_H 5.26 (1H, m, H-4), 4.41 (1H, m, H-3), 3.92 (1H, m, H-5)와 δ_C 71.6 (C-4), 70.2 (C-5), 67.5 (C-3)로부터 산소와 인접한 3개의 oxymethine을 확인하였으며 δ_H 2.88(m)/2.34 (m) 및 δ_C 29.5로부터 methylene의 존재를 확인하였다. 또한 δ_H 6.85 (d, 2.0, H-2) 및 δ_C 130.8 (C-1), 138.7 (C-2)의 추가적인 이중결합과 δ_C 170.1의 carboxyl을 통하여 shikimic acid 구조를 예상하였다. HMBC spectrum을 통하여 shikimic acid의 H-6과 caffeoyl기의 C-1'의 correlation을 통하여 shikimic acid와 caffeoyl기에 결합된 위치를 확인하였으며 이상의 spectrum data와 문헌을 비교하여 5-*O*-caffeoyl shikimic acid로 동정하였다.¹⁷⁾

화합물 7는 yellow amorphous powder로 분리, 정제되었고, HRESI-MS spectrum의 m/z 377.0843 $[M+Na]^+$ (calcd. for $C_{16}H_{18}O_9Na$, 377.0843)로부터 $C_{16}H_{18}O_9$ 분자식을 예상하였다. 1H -NMR spectrum과 ^{13}C -NMR spectrum의 aromatic 영역은 화합물 3, 5 및 6과 매우 유사하여 caffeoyl기의 존재를 예상하였다. 추가적으로 δ_H 2.26 (2H, m, H-2) 2.26 (2H, m, H-6) 및 δ_C 38.5 (C-2) 39.4 (C-6)의 피크로부터 두 개의 methylene기의 존재를, 4.20 (1H, m, H-3) 3.76 (1H, dd, $J=9.0, 2.5$ Hz, H-4) 5.39 (1H, td, $J=9.0, 4.0$ Hz, H-5) 및 δ_C 71.3 (C-3) 72.3(C-4) 74.2(C-5)에서 산소와 연결된 3개의 oxymethine의 존재를 예상하였다. 또한 δ_C 127.9 추가

적인 carboxyl 피크를 통하여 quinic acid가 존재함을 유추하였으며 이상의 spectrum data를 문헌을 비교하여 5-*O*-caffeoylquinic acid로 동정하였다.¹⁸⁾

화합물 8는 brown amorphous solid로 분리, 정제되었고, HRESI-MS spectrum의 m/z 487.0848 $[M+Na]^+$ (calcd. for $C_{21}H_{20}O_{12}Na$, 487.0847) 분자이온 peak를 통하여, 분자식 ($C_{21}H_{20}O_{12}$)을 예상하였다. 1H -NMR spectrum에서 δ_H 6.22 (1H, d, $J=2.4$ Hz, H-6), 6.41 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-8)을 통해 tetrasubstituted aromatic ring을 δ_H 6.88 (1H, d, $J=8.4$ Hz, H-5'), 7.61 (1H, dd, $J=8.4, 2.0$ Hz, H-6'), 7.71 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-2')을 통해 1,3,4-trisubstituted aromatic ring를 확인하였으며 ^{13}C -NMR spectrum을 통하여 flavonoid 계열임을 추정할 수 있었다. 또한 δ_H 5.27 (1H, d, $J=7.6$ Hz, H-1'')의 anomeric proton과 ^{13}C -NMR spectrum의 δ_C 104.4 (C-1'')의 anomeric carbon 및 78.6 (C-5''), 78.3 (C-3''), 75.9 (C-2''), 71.4 (C-4''), 62.7 (C-6'')의 glucosyl carbon을 통해 당의 존재를 확인하였으며 이상의 spectrum data를 문헌을 비교하여 quercetin 3-glucoside로 동정하였다.¹⁹⁾

화합물 9는 brown amorphous solid로 분리, 정제되었고, HRESI-MS spectrum의 m/z 435.1285 $[M+H]^+$, 457.1103 $[M+Na]^+$ (calcd. for $C_{21}H_{23}O_{10}$, 435.1285, $C_{21}H_{22}O_{10}Na$, 457.1105)을 통하여 $C_{21}H_{22}O_{10}$ 분자식을 예상하였다. 1H -NMR spectrum의 aromatic 영역에서 δ_H 6.19 (1H, d, $J=1.5$ Hz, H-6), 6.21 (1H, d, $J=1.5$ Hz, H-8)을 통해 tetrasubstituted aromatic ring을 δ_H 6.82 (2H, d, $J=7.5$ Hz, H-3', 5'), 7.33 (2H, d, $J=8.0$ Hz, H-2', 6')을 통해 1,4-disubstituted aromatic ring의 존재를 확인하였다. 또한, δ_H 5.40 (1H, d, $J=12.5$ Hz, H-2), 2.73-2.77 (1H, m, H-3a), 3.14-3.20 (1H, m, H-3b)를 통해 flavanone 계열임을 추정하였다. δ_H 4.98 (1H, t, $J=6.0$ Hz, H-1'') anomeric proton과 ^{13}C -NMR spectrum의 δ_C 101.4, 78.4, 78.0, 74.8, 71.3, 62.5를 glucose의 존재를 추측하였다. HMBC spectrum에서 H-1''과 C-7 사이의 correlation을 통해 glucose의 위치를 확인하였으며 이상의 spectrum data를 문헌을 비교하여, naringenin-7-*O*- β -glucopyranoside로 동정하였다.²⁰⁾

화합물 10은 a pale yellow powder로 분리, 정제되었고, HRESI-MS spectrum에서 m/z 643.1626 $[M+Na]^+$ (calcd. for $C_{29}H_{32}O_{15}Na$, 643.1633) 분자이온 peak를 나타내었으며, 이로부터 분자식은 $C_{29}H_{32}O_{15}$ 임을 예상하였다. 1H -NMR spectrum의 aromatic 영역에서 δ_H 6.48 (1H, s, H-6), 6.74 (1H, s, H-8)을 통해 tetrasubstituted aromatic ring을 δ_H 6.97 (2H, d, $J=9.0$ Hz, H-3', 5'), 7.78 (2H, d, $J=8.5$ Hz, H-2', 6')을 통해 1,4-disubstituted aromatic ring 존재를 추정하였으며 ^{13}C NMR을 통하여 flavonoid 계열임을 추측하였다. 1H -NMR spectrum에서 flavonoid에 해당하는 피크 이외에 또한 δ_H 5.56 (1H, s, H-1'')와 5.53 (1H, s, H-1''')의 두개의

anomeric proton과 δ_H 1.27 (1H, d, $J=6.0$ Hz, H-6'')와 0.79 (1H, d, $J=6.5$ Hz, H-6''')를 통하여 두개의 rhamnose의 존재를 추측하였으며 $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum에서 δ_C 102.7 (C-1'), 100.0 (C-1''') 두 개의 anomeric carbon과 75.0 (C-4''), 74.0 (C-4'''), 72.2 (-3'''), 71.8 (C-5'''), 71.5 (C-2''), 70.1 (C-5'', 2'''), 70.0 (C-3''), 18.2 (C-6'''), 17.7 (C-6'')를 통해 이를 확인하였다. Flavonoid와 두 개의 rhamnose에 해당하는 피크 이외에 δ_H 2.03 (3H, s) 및 δ_C 172.5 (COCH_3) 21.1 (COCH_3)의 피크를 통하여 추가적인 acetyl기의 존재를 유추하였다. 이상의 결과를 종합하여 화합물 **10**은 flavonoid 골격에 두 개의 rhamnose와 1개의 acetyl기를 포함하는 구조로 예상하였다. Flavonoid와 당의 결합은 HMBC spectrum에서 H-1''과 C-7 사이의 correlation, H-1'''과 C-3 사이의 correlation을 통하여, acetyl기의 위치는 rhamnose의 H-5'''과 acetyl기의 172.5 (COCH_3)의 correlation을 통하여 결정하였으며 이상의 spectrum data를 문헌을 비교하여 sutchenoside A로 동정하였다.²¹⁾

화합물 **11**은 yellow needles로 분리, 정제되었고, HRESI-MS spectrum에서 487.3032 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ (calcd. for $\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{O}_6\text{Na}$, 487.3030) 분자이온 peak 및 ^{13}C NMR을 분자식을 $\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{O}_6$ 로 예상하였다. ^1H 및 $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum에서 δ_H 0.89 (3H, s, H-18) 0.97 (3H, s, H-19) 1.18 (3H, s, H-21) 0.92 (3H, d, $J=5.0$ Hz, H-26) 0.93 (3H, d, $J=5.0$ Hz, H-27) 및 δ_C 18.2 (C-18) 24.5 (C-19) 21.1 (C-21) 22.9 (C-26) 23.6 (C-27)의 피크를 통하여 5개의 methyl기의 존재를 확인하였으며 δ_H 5.81 (1H, d, $J=2.5$ Hz, H-7) 및 δ_C 122.3 (C-7) 168.1 (C-8)의 이중결합 피크를 관찰하였다. $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum δ_C 206.6 (C-6)에서 carbonyl기의 존재와 δ_C 68.8 (C-2) 68.7 (C-3) 85.4 (C-14) 78.0 (C-20) 78.1 (C-22)의 5개의 hydroxyl기의 존재를 유추하였다. 이상의 결과를 통하여 화합물 **11**은 steroid 골격에 1개의 이중결합, 1개의 carbonyl, 5개의 hydroxy기를 가지는 물질로 추정하였으며 문헌을 비교하여 ponasterone A로 동정하였다.²²⁾

화합물 **12**는 yellow amorphous solid로 분리, 정제되었고, HRESI-MS spectrum에서 m/z 487.3030 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ (calcd. for $\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{O}_6$, 487.3030) 분자이온 peak를 나타내었으며, 이로부터 분자식은 $\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{O}_6$ 임을 예상할 수 있었다. 화합물 **12**의 스펙트럼은 화합물 **11**과 매우 유사하였으나 화합물 **11**의 δ_H 0.92 (3H, d, $J=5.0$ Hz, H-26) 0.93 (3H, d, $J=5.0$ Hz, H-27)의 피크가 δ_H 1.19 (3H, s, H-26) 1.20 (3H, s, H-27)로 치환됨을 확인하였다. 따라서 화합물 **12**는 화합물 **11**의 구조에 hydroxy기가 치환된 구조로 예상하였으며 문헌을 비교하여 ecdysone으로 동정하였다.²³⁾

화합물 **13**는 brown amorphous powder로 분리, 정제되었고, HRESI-MS spectrum에서 m/z 179.0339 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 을 통하여 분자식($\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_4$)을 예상하였다. $^1\text{H-NMR}$ spectrum의

aromatic 영역에서 δ_H 6.18 (1H, d, $J=9.0$ Hz, H-3), 7.79 (1H, d, $J=9.5$ Hz, H-4)을 통해 coumarin 계열 화합물임을 예상하였으며 문헌과 비교하여 esculetin으로 동정하였다.²⁴⁾

분리한 화합물에 대하여 항산화 활성을 측정한 결과 페놀성 화합물과 flavonoid 계열 화합물이 전체적으로 우수한 효능을 나타내었으며 sterol 화합물의 효능은 미약하였다. 페놀성 화합물 및 flavonoid 화합물의 경우 dihydroxyl 치환기를 가지고 있는 화합물의 활성이 우수하여 dihydroxyl 치환기가 항산화 효능에 중요함을 확인하였다. 이상과 같이 섬고사리는 우수한 항산화 효능을 나타내었으며 섬고사리의 페놀성 및 flavonoid 성분이 항산화 효능에 기여함을 알 수 있다.

결 론

울릉도는 기후적, 지리적 특징으로 독특하고 다양한 식물 생태계를 형성하고 있으며 울릉도에만 자생하는 한국의 특산식물이 지정되어 있다. 이러한 특산 식물은 다양한 효능으로 건강식품으로 소비되고 있으며 중요한 식물자원으로 활용이 기대되고 있다. 이에 본 연구에서는 우수한 항산화 및 항당뇨 효능을 나타낸 섬고사리에 대하여 성분 및 효능 연구를 수행하였다. 다양한 크로마토그래피법을 이용하여 총 13개의 물질을 분리하였으며 분리한 성분의 구조는 분광학적 분석법을 이용하여 7개의 페놀성 화합물, 3개의 flavonoid, 2개의 steroid, 1개의 coumarin으로 동정하였다. 이 중 (-)-*E*-caffeoyl-*L*-threonic acid (**5**) 및 sutchenoside A (**10**)은 개고사리 속에서 처음으로 보고되는 화합물이었으며 분리한 화합물 중 페놀성 화합물과 flavonoid 계열 화합물은 우수한 항산화 효능을 나타내었다. 본 연구결과는 섬고사리의 성분 및 효능에 대한 정보를 기초자료로 활용될 것으로 기대된다.

사 사

이 논문은 과학기술정보통신부 한-중동 협력기반 조성사업(NRF-2019K1A3A1A80113178) 및 2020학년도 충북대학교 연구년제 지원에 의하여 연구되었음.

인용문헌

1. Park, S. J., Park, J. H., Kim, B. S., Chung, Y. H., Lee, D. J., Kwon, O. H., Park, S. D. and Lee, S. H. (2016) Assessing soil fertility status of edible wild plants fields in Ulleung Island. *Kor. J. Soil Sci. Fertil.* **49**: 368-374.
2. Chung J. M., Shin, J. K. and Kim, H. M. (2020) Diversity of vascular plants native to the Ulleungdo and Dokdo Islands in

- Korea. *J. Asia-Pacific Biodiv.* **13**: 701-708.
3. Song, H. K., So, S. K., Kim, M. Y., Park, J. M., Lee, S. H. and Park, G. S. (2007) Vegetation-environment relationships in forest community of Ulleung Island. *Kor. J. Environ. Ecol.* **21**: 82-92.
 4. Shin, H. T., Yi, M. H. and Yoon, J. W. (2011) Distribution of vascular plants in the Ulleung forest trail area (Namyang to Taehyeong). *J. Kor. Nat.* **4**: 263-271.
 5. Chung, G. Y., Chang, K. S., Chung, J. M., Choi, H. J., Paik, W. K. and Hyun, J. O. (2017) A checklist of endemic plants on the Korean peninsula. *Kor. J. Plant Taxon.* **47**: 264-288.
 6. 이창숙, 이강협, 한국의 양치식물, **2018**, 서울, 지오북.
 7. Salehi, B., Ezzat, S. M., Fokou, P. V. T., Albayrak, S., Vlasisavljevic, S., Sharifi-Red, M., Bhatt, I. D., Sharifi-Rad, M., Belwal, T., Ayatollahi, S. A., Kobarfard, F., Ata, A., Baghalpour, N., Martorell, M., Setzer, W. N. and Sharifi-Rad, J. (2019) *Athyrium* plants – Review on phytopharmacy properties. *J. Trad. Complemen. Med.* **9**: 201-205.
 8. Lee, S. O., Lee, H. J., Yu, M. H., Im, H. G. and Lee, I. S. (2005) Total polyphenol contents and antioxidant activities of methanol extracts from vegetables produced in Ulleung Island. *Kor. J. Food Sci. Technol.* **37**: 233-240.
 9. Bae, H. B., Kim, J. C. and Lee, J. T. (2011) Cosmeceutical effect from native medicinal plants of blue belt Ulleung islands, *Kor. J. Herbol.* **26**: 67-73.
 10. Ahn, J. H., Ryu, S. H., Lee, S., Yeon, S. W., Turk, A., Han, Y. K., Lee, K. Y., Hwang, B. Y. and Lee, M. K. (2021) Aromatic constituents from the leaves of *Actinidia arguta* with antioxidant and α -glucosidase inhibitory activity. *Antioxidants* **10**: 1896.
 11. Sharma, O. P. and Bhat, T. K. (2009) DPPH antioxidant assay revisited. *Food Chem.* **113**: 1202-1205.
 12. Antomio, E., S., Nicola, I., Antonio, S. and Giuseppe, S. (1990) Isolation of β -phenyllactic acid related compounds from *Pseudomonas syringae*, *Phytochemistry* **29**: 1491-1497.
 13. Kang, H. S., Choi, J. H., Cho, W. K., Park, J. C. and Choi, J. S. (2004) A sphingolipid and tyrosinase inhibitors from the fruiting body of *Phellinus linteus*. *Arch. Pharm. Res.* **27**: 742-750.
 14. Jeong, C. H., Jeong, H. R., Choi, G. N., Kim, D. O., Lee, U. K. and Heo, H. J. (2011) Neuroprotective and anti-oxidant effects of caffeic acid isolated from *Erigeron annuus* leaf, *Chin. Med.* **6**: 25.
 15. Renata, W., K. Malgorzata, W., Monika, K. and Wlodzimierz, L. (2012) Spectroscopic (FT-IR, FR-Raman, ^1H and ^{13}C NMR) and theoretical studies of *p*-coumaric acid and alkali metal *p*-coumarates, *J. Spect.* **27**: 35-48.
 16. Hahn, R. and Adolf, N. (1993) Hydroxycinnamic acid derivatives, caffeoylmalic and new caffeoylaldonic acid ester, from *Chelidonium majus*. *Planta Med.* **59**: 71-75.
 17. Ngyueon, P. T. M., Ngo, Q. V., Nguyen, M. T. H., Maccarone, A. T. and Pyne, S. G. (2020) Glucosidase inhibitory activity of the extracts and major phytochemical components of *Smilax glabra* Roxb. *Nat. Prod. J.* **10**: 26-32.
 18. Han, T., Li, H., Zhang, Q., Zheng, H. and Qin, L. (2006) New thiazinodiones and other components from *Xanthium strumarium*. *Chem. Nat. Comp.* **42**: 567-570.
 19. Kazuma, K., Naonobu, N. and Masahiko, S. (2003) Malonylated flavonol glycosides from the petals of *Clitoria ternatea*. *Phytochemistry* **62**: 229-237.
 20. Ehab, A. R., Hosny, M., Kadry, H. A. and Ammar, H. A. (2010) Flavanone Glycosides from *Gleditsia caspia*. *J. Nat. Prod.* **3**: 35-46.
 21. Mizuo, M., Iinuma, M., Tanaka, T. and Yamamoto, H. (1991) Sutcheuenoside A, a new kaempferol glycoside from the aerial parts of *Epimedium sutchuenense*, *J. Nat. Prod.* **54**: 1427-1429.
 22. Andras, S., Erika, L. B., Gabor, T., Zoltan, K., Judit, G. and Maria, B. (2008) Additional minor phytoecdysteroids of *Serratula wolffii*. *Helv. Chim. Acta* **91**: 1640-1645.
 23. Girault, J. P. and Lafont R. (1988) The complete ^1H -NMR assignment of ecdysone and 20-hydroxyecdysone. *J. Insect Physiol.* **34**: 701-706.
 24. Yukimitsu, M., Ando, H., Murata, Y., Shimoichi, Y., Tada, M. and Takahata, K. (2003) Mushroom tyrosinase inhibitory activity of esculetin isolated from seeds of *Euphorbia lathyris* L. *Biosci. Biotechnol. Biochem.* **67**: 631-634.
- (2023. 4. 24 접수; 2023. 5. 19 심사;
2023. 5. 25 게재확정)