

## 植物色素의 資源

池 亨 浚·元 道 喜  
서울대학교 生藥研究所·國立保健研究院 藥品部

### Plant Pigment Resources in Korea

Hyung Joon CHU and Do Hee WON  
Natural Products Research Institute, Seoul National University and  
Division of Drugs, Korea National Institute of Health, Seoul, Korea

天然性 植物色素는 古來로 染料로서 뿐만 아니라 藥用 및 食用色素로 널리 賞用되어 왔으나 近代에 이르러 石油化學工業의 發達로서 人工合成染料가 安價하게 大量 供給됨으로써 植物色素의 利用은 一部 生藥製劑와 民藥品 등의 着色料로 應用되어 그 命脈을 維持하고 있는 實情이다.

그러나 人工合成染料가 人體에 對한 副作用(例, 癌의 發生原因, 肝機能障礙等)과 環境汚染等에 關한 問題가 發生하여 人工合成染料에 對한 再檢討가 必要하게 되었으며 이들과 代替할 수 있는 色素의 開發이 切實히 要望되고 있다.

따라서 製藥工業 및 食品工業에 있어서 必須적으로 使用되는 着色料를 古代로부터 利用하여온 天然物色素中 特別히 植物生藥中에서 開發하기 위하여 國產生藥中에서 色素資源이 될 수 있는 梔子, 紅花, 紫根, 茜根, 黃芩, 橙皮類와 現在는 輸入生藥이나 國內生産이 可能한 薑黃, 丹蔘, 蕃紅花等에 對하여 그 資源, 分布, 栽培法, 色素分離法 및 應用에 關한 基礎資料를 提示하여 天然植物色素의 開發에 寄與하고자 한다<sup>1)</sup>.

### 植物色素의 化學

植物色素는 그 化學構造에 따라서 (1) Flavonoid (2) Betacyanin (3) Carotenoid (4) Ketone (5) Quinone, (6) Benzopyran (7) Xanthone (8) Porphyrin (9) Phenazine (10) Pteridine (11) Phycobilin (12) Tripyrrylmethane類等으로 分類한다. 이들中 主要色素群에 關하여 概說할 것 같으면 다음과 같다.<sup>2)</sup>

#### 1) Flavonoids

Flavone과 이의 酸化 또는 還元型誘導體를 基本으로하

는 化合物群을 總稱한다. 植物의 葉, 花, 果實, 種子, 根에 廣範圍하게 存在하며 配糖體의 形態로 含有되어 있다. Flavonol에는 利尿作用,<sup>3)</sup> 瀉下作用, 毛細血管強化作用<sup>4)</sup> 나타내는 것이 많고 quercetin, myricetin, fukugetin, morin, butin等은 金屬鹽(例, Al<sup>III</sup>黃色, Fe<sup>III</sup>褐色)과 有色錯鹽을 形成하여 發色함으로써 染料로 應用되고있다.

#### 2) Betacyanine

含窒素配糖體性의 色素群으로 534~551m $\mu$ 에서 特有的 極大吸收를 나타내며 *Beta vulgaris* var. *rubra*(Red beat)에서 얻은 紅色 色素 betanine과 仙人掌의 一種에서 얻은 黃色 色素 indicaxanthine이 이에 屬한다. 이들은 명아주目(Centrospermae)에 屬하는 명아주科(Chenopodiaceae), 비름科(Amaranthaceae), 쇠비름科(Portulacaceae), 분꽃科(Nyctaginaceae), 자리공科(Phytolaccaceae), 석류풀科(Aizoaceae), 선인장科(Cactaceae)等에만 含有되었으며 antocyanin과 共存한 例가 없음은 興味있는 일이다. 이에 屬하는 色素는 約40種이 發見되었으나 이들의 aglycon의 種類는 比較的 적고 이에 結合된 糖이 다르거나 -COOH의 ester의 差異나 C-15의 配位에 따라서 여러가지 色素를 生成하는 것으로 推定된다.<sup>5)</sup>

#### 3) Carotenoid

葉綠素와 같이 葉綠體中에 存在하며 花, 果實, 根에 雜色體中에서 나타나는 黃, 橙紅, 紫色의 色素群이다(Phytoene, phytofluene은 無色). *Daucus carota*에는 赤色素 carotene으로 細胞液中에 結晶狀으로 存在하기도 한다. 물에 녹지 않고 脂溶性임으로 lipochrome 이라고도 하며 長鎖狀의 共軛二重結合이 發色團이므로 polyene色素라고도 한다. 高等植物뿐만 아니라 細菌類,

海藻類에도 함유되었다. 이들은 isoprene 4~8개의連鎖로 이루어진  $C_{20}H_{32} \sim C_{40}H_{64}$ 를 기본으로 하는化合物群으로 (1) Carotene類와 (2) Xanthophyll類 및 그 ester로 나눈다. Vitamin A,  $C_{20}H_{30}O$ 는  $\beta$ -carotene (Provitamin A)의 中央이 끊어져  $R-CH_2OH$ 型으로 된것으로 動物體內에서는  $\beta$ -carotene에서 約 2分子,  $\alpha$  및  $\gamma$ -carotene에서는 各各 1分子의 Vitamin A를 生成한다. 또한 葉綠의 構成成分인 phytol,  $C_{20}H_{40}O$ 도 carotenoid와 깊은關係가 있으며 carotenoid는  $-COOH$ 를 갖는것 以外에는 一般의 酸素를 吸收하기 쉬운 生體內의 酸化還元機構에 關與하는 것으로 思料된다.<sup>2)</sup>

4) Quinone

黃色 또는 赤色の 化合物이며 低分子인 것은 昇華性이 强하다. 植物中에서는 還元型의 hydroxy體의 ester이나 配糖體의 形態로 存在하며 約30種의 顯花植物의 科와 菌類에 含有한다. 稀酸에는 安定하나, alkali性에서는 敏感하며 鴉은 色을 나타내고 還元되기 쉽고 分子中에는 반드시 quinoid structure를 가지고 있다. (1) Benzoquinone (2) Naphthoquinone (3) Anthraquinone (4) Phenanthrene-quinone 誘導體와 (5) Phenoquinone은 phenol類와 附加物을 이룬것으로 暗色の 結晶을 形成하기도 한다. 抗菌性, 瀉下作用을 나타내는 것이 많고 hypericin은 皮膚炎을 이끈다.<sup>6)</sup>

5) Porphyrin

Pyrrole核 4個가 methin  $-CH=$  4個와 環狀으로 連結된 化合物을 porphyrin類라고 한다. 葉綠素와 血色素가 代表的인 것이며 葉綠素는 Mg을 含有하며 植物의 炭水化合物 光合成에, 血色素는 Fe를 含有하며 動物의 呼吸作用外에 其他 重要한 觸媒의 役割을 한다. 生體內에서는 이것에 蛋白質이 結合된 chromoproteids로서 作用하고 있다.<sup>6)</sup>

梔子 (Gardeniae Fructus)

적자나무 *Gardenia jasminoides* ELLIS (*Rubiaceae*)의 成熟한 果實로서 濟州島, 南海岸地方에서 栽培하는 小灌木이다. 장마철에 어린가지를 세마디 길이로 잘라 輕質土壤에 挿木하여 増殖시키며 寒冷 및 乾燥期를 避하여 陽地바른곳에 定植한다. 病虫害에 比較的 强하며 定植後 2年生부터 結實된다.<sup>7)</sup>

梔子에는 crocetin,  $C_{20}H_{24}O_4$ , mp. 285°, 赤色板晶이 果肉에 含有되어 있다. 生藥에서 crocetin을 抽出하려면 資料의 粗末을 水浸하여 水溶性인 黄色素를 分離하고 90% EtOH로 48時間 冷浸한 浸出液을 半量으로 濃縮하고 Et<sub>2</sub>O를 加하여 氷室에 放置하면 樹脂性의 濃赤

色 粗crocetin이 析出한다. 粗 crocetin을 濾取하여 80% EtOH로 再結晶하여 精製한다.<sup>8,9)</sup>

紅花 (Carthami Flos)

잇꽃 *Carthamus tinctorius* L. (*Compositae*)의 花冠을 乾燥한 것으로 Egypt原産의 越年草로 氣候에 對한 順應性이 커서 全國各地에 栽培할 수 있다. 南部地方에서는 秋播하는 것이 收量을 높일 수 있으며 中部地方에서는 解水後에 排水가 잘 되는 砂質壤土의 陽地바른곳에 播種하여 栽培한다. 播種後 1週일이면 發芽하므로 本葉이 3~5枚일 때 5~8cm程度의 莖間으로 刈아준다. 施肥管理는 堆肥를 充分히 쓰도록 하며 窒素分을 過量쓰면 病虫害에 걸리기 쉽다. 6月頃부터 開花한으로 꽃이 鮮紅色일때 收穫하여 乾燥한다. 紅花는 連作을 대단히 싫어함으로 連作은 避하여야 한다.

紅花에는 carthamin,  $C_{21}H_{22}O_{11}$ , mp. 230°, 暗紅色針晶外에 safflor-yellow가 含有되어 있다. 生藥에서 carthamin을 抽出하려면 資料를 水浸하여 水溶性인 safflor-yellow를 完全히 除去하고 壓縮한 花冠을 2~3日間 醱酵시켜서 赤色으로 된 것에  $NaCO_3$ 液을 加하여 carthamin을 溶出시킨 溶液을  $H_2SO_4$ 로 酸化으로 하면 紅色素가 析出된다. 이 粗結晶을 濾取하여 乾燥하고 pyridine으로 溫浸한 浸液을 濃縮하여 蒸溜水를 加하여 放置하면 carthamin의 結晶이 析出한다. Carthamin을 稀鹽酸에 混和하여 數時間 放置하면 黃色針晶인 isocarthamin이 되며 이는 다시 加溫하거나 放置하면 尙餘히 carthamin으로 되돌아 간다.<sup>10,11)</sup>

紫根 (Lithospermi Radix)

지치 *Lithospermum erythrorhizon* SIEB. et Zucc. (*Borraginaceae*)의 根部를 採取한 것으로 韓國各地에 自生하며 栽培되고 있는 多年生 植物이다. 栽培는 野生種에서 採種하여 春秋期에 直播하면 約2週後에 發芽된다. 草高가 2~3cm되었을때 刈어주고 直射光線을 避하기 위하여 포기사이에 蓆을 깔아 주는 것이 좋다. 病蟲害는 葉에 黑色點이 생기는 것이 있으나 別히 나지지는 않는다. 2~3年生根을 收穫하여 水洗하지 말고 乾燥시킨다.

紫根에는 shikonine이 石油 ether에 可溶性인 acctyl-shikonin과 같이 根皮部에 含有되어 있으며 shikonin,  $C_{16}H_{16}O_5$ , mp. 149°. 紫褐色針晶은 berberine보다 强한 抗菌性과 發情抑制作用이 있다고 한다. 生藥에서 shikonin을 抽出하는 方法은 資料를 細切하여 benzene으로 冷浸하여 減壓濃縮한 黑紫色의 extract를 石油ether로 處理하여 石油ether 可溶部를 取하여 2% NaOH 水溶液

과 振盪하여 濃靑色の alkali層을 分取하고 1% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>로 弱酸性으로 하면 赤色結晶性粉末이 生成된다. 粗結晶을 濾取하여 水洗後 再結晶하여 精製한다<sup>12)</sup>.

黃芩 (*Scutellariae Radix*)

속삭은풀 *Scutellaria bicalensis* GEORGI (*Labiatae*)의 根部를 採取한 것으로 全國各地에서 栽培되고 있는 多年生 植物이다. 繁殖은 根頭部를 分株하거나 種子로서 하며 이른 봄에 直播하고 얇게 覆土하여 發芽가 均一하게 되도록 하며 株間은 60cm 內外로하여 栽培한다. 2~3年生을 收穫하며, 收穫當年에는 摘花하여 뿌리의 成長을 促進시켜준다. 採掘後 速히 乾燥시켜 良質의 生藥으로 調製한다.

黃芩에는 baicalin, C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>O<sub>11</sub>, mp. 223°, scutellarin, C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>O<sub>12</sub>, mp. 310° 등이 flavone 配糖體로서 含有되어 있으며 이들은 加水分解되어 glucuronic acid를 生成하므로 肝解毒劑로 應用되고 있다. 黃芩에서 flavonoids를 抽出하려면 資料를 大量의 蒸溜水로 煮沸하여 얻은 水溶液에 濃鹽酸을 1%가 되도록 加하여 24時間 放置하고 析出物을 濾取, 水洗, 乾燥하여 soxhlet抽出器에서 MeOH로 抽出하면 受器中에 baicalin이 析出된다. 濾取하여 EtOH로 再結晶한다. Wogonin은 黃芩末을 benzene으로 抽出하면 baicalin은 benzene에 不溶임으로 wogonin만이 抽出되어진다. 粗結晶은 90% EtOH로 再結晶하면 化學組成 C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>, mp. 203°의 鮮黃色 針晶을 얻을 수 있다.

茜根 (*Rubiae Radix*)

루두전이 *Rubia akane* NAKAI (*Rubiaceae*)의 根部를 採取한 것으로 全國各地에 自生하며 아직 栽培를 試圖한바 없다. 茜根에서 purpurin을 抽出하려면 資料를 粗末로 하여 EtOH로 溫浸한 浸出液을 濃縮後 放冷하면 赤褐色 樹脂狀物質이 生成된다. 이것을 5% NaOH 水溶液으로 振盪하여 alkali性水層을 分取하고 弱酸性으로 하면 赤褐色의 沈澱이 生成된다. 粗結晶을 80% EtOH로 再結晶하면 purpurin, C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub>, 赤色針狀 結晶을 얻는다. <sup>15~17)</sup>

橙皮 (*Auranti Pericarpium*)

감귤나무 *Citrus aurantium* L. (*Rutaceae*)의 果皮와 其他 同屬植物의 未熟果實等을 包含하며 이들은 果樹로 栽培하고 있으므로 大量 生産되므로 副產物로 果皮를 收集하여 利用하면 된다.

橙皮類에는 hesperidin, C<sub>28</sub>H<sub>34</sub>O<sub>15</sub>, mp. 261 및 neohe-

speridin, C<sub>28</sub>H<sub>34</sub>O<sub>15</sub>, mp. 235°이 含有되어있으며 hesperidin은 rutin, epicatechol, quercetin과 같이 毛細血管 強化作用이 있으며 이의 磷酸 ester인 tetra또는 penta-phosphate는 抗 hyaluronidase作用이 있어 rheumatism 性關節炎에 有效하다고 한다.

橙皮類에서 flavone glycosides를 抽出하는 方法은 資料를 細切하여 30% EtOH로 溫浸한 浸液을 半量以下로 濃縮하여 放置하면 hesperidin이 析出한다. 이는 無色 微細針晶이며, 果皮의 色은 carotenoid로서 이것과는 關係가 없다. Hesperidin을 2% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>와 5倍量의 EtOH를 써서 封管中에서 115~200°로 加熱하면 hesperetin이 生成된다.<sup>18)</sup> 또는 果皮를 多量의 물에 浸漬하여 pectin質은 可能한限 溶出시켜 除去하고 2% NaOH 水溶液이나 alcohol性 NaOH를 부어 24時間 放置한後 傾斜하여 浸液을 取하고 10% HCl을 加하여 析出物을 濾取한다. 粗沈澱을 다시 5% NaOH에 溶解시키고 不溶物을 遠心分離한 上澄液에 CO<sub>2</sub>를 通하여 飽和시켜서 12時間 放置한다. 이와같이하여 生成된 粗 hesperidin을 EtOH로 再結晶하여 精製한다. 한편 黃色素인 β-citraurin은 水浸液에 Et<sub>2</sub>O를 加하여 放置하면 樹脂狀으로 析出된다.

薑黃 (*Curcumae Rhizoma*)

올곧 *Curcuma longa* L. (*Zingiberaceae*)의 根莖 및 主根莖을 切서 말린 것으로 印度原産이며 東南亞地方에서 널리 栽培되는 宿根草本이다. 熱帶, 亞熱帶地方의 日照時間이 豊富하고 降雨量이 많고 排水가 잘 되는 곳이 適宜이지만 耐寒性이 比較的 強하므로 우리나라에서도 栽培可能한 生藥이다. 繁殖은 前年에 成長한 根莖을 分株하여 基肥를 充分히 넣은 砂質壤土에 株間 60cm 內外로 定植한다. 8~9월에 開花되며 10月中旬이던 生育이 停止됨으로 採掘하여 水洗, 乾燥한다.

薑黃에는 黃色結晶成分으로 curcumin, C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>, mp. 183°, 橙黃色結晶 0.3%와 이 生藥特有的 香氣를 나타내는 精油로서 tumerone, C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O, dehydraturmerone, C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O가 1~5% 含有되어 있다. Curcuma는 利膽藥으로 쓰이는것 外에 黃色 着色料, 食品香料等으로 널리 쓰이고 있다.

Curcumin을 抽出하려면 薑黃의 粗末을 soxhlet抽出器에서는 石油 ether로 16時間 脫脂한後 benzene으로 16, 24, 48時間씩 3回 抽出한 浸出液을 合하여 濃縮縮하면 粗 curcumin이 約 1% 얻어진다. 粗 curcumin은 column chromatography法에 依하여 精製하면 純粹한 curcumin을 單離할 수 있으나 着色料로 應用하기 위하여서는 粗curcumin을 利用하여도 無妨하다.<sup>15~21)</sup>

丹蔘 (*Salviae Radix*)

단삼 *Salvia multiorrhiza* BUNGE(*Labiatae*)의 굵은뿌리를採取하여乾燥한 것으로中國原産의多年生草本이다. 우리나라에는 이것에代替할生藥이없으며輸入品을應用하고 있다. 原産地の生態學的環境과 비슷한 곳에種子나種苗를導入하여栽培試驗할必要性이 있다.

丹蔘에는 tanshinone I,  $C_{18}H_{12}O_8$ , mp. 234°, tanshinone II,  $C_{18}H_{18}O_8$ , mp. 211° 및 cryptotanshinone  $C_{18}H_{20}O_8$ , mp. 191°의橙色結晶을含有하며 이들은濃黃酸에依하여靑,綠및褐色으로呈色됨으로區別할수 있다

丹蔘에서色素를抽出하는데는資料의粗末을10倍量의benzene으로浸出した浸液을減壓濃縮한extract를少量의EtOAc에溶解시키고n-hexane을少量씩滴下하면沈澱이生成된다.粗結晶을濾取하여EtOH로再結晶하면赤橙色의色素를얻을수 있다.이色素를Silica gel로column chromatography하면transhinone I, II 및cryptotanshinone으로各各單離할수 있다.<sup>22-24)</sup>

薔紅花 (*Saffron*)

사후란 *Crocus sativus* L. (*Iridaceae*)의花柱를開花直後에採取한 것으로,南歐州 및小亞細亞地方原産의多年生草本이다.日本에는1886년에輸入한球莖으로부터栽培하기 시작하여現在는藥用 및觀賞用으로世界的인主産地가 되고 있다.사후란은溫暖한 곳에 잘되지만比較的耐寒性이強하므로우리나라의南部地方에서는充分히栽培할수 있다.繁殖은球莖의分球에依하여서만可能하며開花後結實은되지 않는다.酸性土壤과連作을避하며球莖中開花能力이 있는 것은8g以上이나,되도록20g以上인 것을심도록 한다.開花하지 못하는小球莖은1年間肥培管理하도록 한다.따라서사후란의栽培는開花球莖을栽培하여生藥을採取하는것과開花球莖으로까지肥培成長시키는 두가지方向이 있다.種球는9月頃에定植하며約3週後에開花됨으로2~3日後부터花柱를採取하고陰乾하여着色瓶에貯藏한다.우리나라에서는試驗的으로植栽한境遇가 있었으나球莖의發育이不良하였다.球莖을導入하여栽培生産하여야 할生藥이다.

사후란에는carotenoid色素로서crocin,  $C_{18}H_{22}(COO \cdot C_{12}H_{21}O_2)_2$ , mp. 186, 褐赤色針晶, 2%와苦味配糖體인microcrocin,  $C_{16}H_{26}O_7$ , 2%와精油로서safranal이0.4~1.3%含有되어 있으며鎮靜, 通經藥으로食品, 化粧品の色香味料로應用되는高價의生藥이다.<sup>25-34)</sup>

Crocin을抽出하기 위하여서는花柱를Et<sub>2</sub>O로溫浸하여精油等を除去한 다음 처음에는70% EtOH, 다음에는96% EtOH를 써서24時間冷浸한浸出液에Et<sub>2</sub>O를加하여放置하면器壁에樹脂狀物質의析出함으로溶液을分離하고長期間冷貯所에放置하면crocin의赤褐色針晶이生成된다.<sup>35,36)</sup>

考 察

韓國産植物生藥中에서色素資源이 되는 것은梔子, 紅花, 黃芩, 茜根, 橙皮類, 紫根外에槐花의quercetin, 여러科植物의oxyanthraquinones 및indigo(*Persicaria tinctoria*), 各種植物에서anthocyanins와chlorophylls, 紫色葡萄果皮의oenin(=cyclamin), 菊實의chrysanthemine 및cyanidin, 商陸果泥의betacyanines等を例舉할수 있으며, 現在輸入에依存하고 있으나栽培生産이可能的 것으로는薑黃, 丹蔘, 薔紅花, 楊梅皮等を 들수 있다.

한편細菌의代謝産物인iodinin (*Chromobacterium* sp.), 真菌類에서citreoresin, spinulosin, phoenicin (*Penicillium* sp.), 地衣類에서telephoric acid(*Zobaria* sp.), anthraquinones (*Cladonia* sp., *Sclorina* sp., *Nephromopsis* sp.)等도 그應用과生産의關하여研究할必要가 있다.

植物色素로서黃色, 赤色, 褐色, 靑色系統은資源이比較的豐富하지만靑色, 綠色系統은資源을開發하여야 할 것이다.

또한天然植物色素는色調의安定성과生體에對한副作用有無에關하여서充分히檢討한後에實用化하도록하여야 된다고 생각된다.

문 헌

- 1) 池亨浚·元道喜: 國立保健研究誌, 10, 427 (1973).
- 2) 服部靜夫·下郡山正巳: 生體色素, 朝倉書店, 東京 (1968).
- 3) 中村: 日藥誌 56, 569 (1936).
- 4) 小澤: 日藥誌 71, 1173 (1951).
- 5) MABRY, T. J.: *Comparative Phytochemistry*, p. 231 Academic Press, London (1965).
- 6) 稻垣勲: 植物化學, p. 186, 醫齒藥出版社, 東京 (1972).
- 7) 朴在柱: 藥用植物栽培論, 梨花文化社, 서울 (1971).
- 8) 宗定哲二: 日藥誌, 42, 666 (1922).
- 9) KUHN, R. WINFSTEIN, A. and WIEGARD, W.: *Helv.*

- Chim.* 11, 716 (1928).
- 10) 龜高德平, PERKIN, A.G.: *J. Chem. Soc.* 97, 1415 (1910).
  - 11) 黒田チカ: 日化 51, 237, 256 (1930).
  - 12) 眞島利行・黒田チカ: *Ber.* 521, 1 (1935), *Acta Phytochim. Japan*, 1, 43 (1922).
  - 13) 紫田桂太・服部静夫: *Acta Phytochem. Japan*, 2, 1 (1923); 5, 117, 219 (1930).
  - 14) 服部静夫: 日化誌, 50, 275 (1929); 59, 472 (1930).
  - 15) HILL, R. and RICHTER, D.: *Proc. Roy. Soc.* 13, 121, 547 (1937).
  - 16) STENHOUSE, J.: *Ann.* 130, 325 (1864).
  - 17) 近藤平三郎: 日薬誌 19, 527 (1899).
  - 18) McCLENDON, J. F.: *J. Bior. Chem.*, 11, 435 (1912).
  - 19) LANPE, V.: *Ber.* 51, 1347 (1918).
  - 20) SRINIVASAN, K. R.: *J. Pharm. Pharmacol.* 5, 448 (1953).
  - 21) BOSE, J.: *J. Indian Chem. Soc.* 44, 985 (1967).
  - 22) 中尾萬三: *Bull. Shanghai Sci. Inst.* 4, 103 (1934).
  - 23) 中尾萬三・福島忠勝: 日薬誌, 54, 844 (1934).
  - 24) 瀧浦潔: 日薬誌 61, 475, 482 (1941); 63, 40 (1943).
  - 25) ASCHOFF, L.: *Berliner Jahrb.* 51, 142 (1918).
  - 26) QUADRAT, B.: *J. Prakt. Chem.* 56, 68 (1852).
  - 27) ROCHLEDER, Fr.: *ibid.* 74, 1 (1858).
  - 28) WEISS, B.: *ibid.* 101, 65 (1867).
  - 29) KASYER, R.: *Ber.* 17, 2228 (1884).
  - 30) FISCHER, E.: *Ber.* 21, 988 (1888).
  - 31) SCHUNK, E. and MARCHLEWSKI, L.: *Ann.* 278, 349 (1894).
  - 32) DECKER, F.: *Arch. Pharm.* 252, 139 (1915).
  - 33) KARRER, P. and SALOMON, H.: *Helv. Chim. Acta* 10, 397 (1927); 11, 513, 711 (1928); 16, 643 (1933).
  - 34) KARRER, P. and MIKI, K.: *Helv. Chim. Acta* 12, 985 (1929).
  - 35) 刈米達夫: 植研誌, 10, 184 (1934).
  - 36) 木村雄四郎・西川洋: 日薬誌, 73, 25 (1953).
  - 37) 李善宙・李容柱: 生薬学, 東明社, 서울 (1968).
  - 38) 林基興: 薬用植物学, 東明社, 서울 (1965).