

<研究論文(學術)>

천연염색에 관한 연구(6) - 황벽색소의 추출, 정제 및 특성 -

김혜인 · ¹박수민

부산대학교 섬유공학과
(2002. 7. 20. 접수/2002. 8. 1. 채택)

A Study on Natural Dyeing (6) - Extract, Purification and Characters of Berberine -

Hea-in Kim and ¹Soo-min Park

Dept. of Textile Eng. Pusan National University
(Received July 20, 2002/ Accepted August 1, 2002)

Abstract—The most effective solvent for extract of dye from amur cork tree was methanol. Two protoberberine alkaloids, berberine and palmatine, were isolated from amur cork tree by Prep-TLC, and the developing solvent was Benzene : AcOEt : PrOH : MeOH : EtNH₂(8: 4: 2: 0.5: 0.5). Dyes were stable at a high temperature and there wasn't any change of color at pH 3~9 and with added metal mordants. In adsorption spectra of aqueous solution of berberine and tannin mixture, two isosbestic points(328nm, 357nm) were found and the mole fraction of reaction of components was 1:1.

Keywords : amur cork tree, berberine palmatine, Prep-TLC, H-NMR, tannin

1. 서 론

황벽(黃蘗, *Phellodendron amurense* Rupr., Amur cork tree)은 산초나무과(Rutaceae)의 낙엽 활엽교목으로 수피에는 연한회색의 코르크층이 발달하였고 내피는 황색인데 최외피에는 색소보다 이물질이 많으므로 제거하고 수피(黃柏, *Phellodendron cortex*)만을 사용하는 것이 좋다. 동북아시아가 산지로 옛날부터 일본, 한국, 중국 등에서 생약이나 천연색채로 많이 이용되어온 것이다.

황벽은 유효생약성분으로 protoberberine type, aporphine type, furoquinoline type, canthinone type, indolopyridoquinazoline type 등 수종의 알칼로이드가 함유¹⁾되어 있으며, 이 중 색소인 pro-

toberberine type은 berberine, palmatine, jatrorrhizine, coptisine 등이 있으며 항박테리아성, 항균성, 소염효과와 항염증성을 나타내고²⁻⁵⁾ 단색성의 염기성염료로서 수령별, 부위별 및 저장법에 따라 함량과 종류가 달라진다³⁾고 알려져 있다.

각종의 천연약제로부터 protoberberine type 알칼로이드의 분리, 정량이나 정제에 관해서는 TLC^{2,6-9)}, 칼럼크로마토그래피¹⁰⁻¹³⁾, 이온교환수지¹⁴⁻¹⁷⁾, HPLC^{3,4,18)}, 모세관전기영동¹⁹⁻²¹⁾, 미생물 배양^{22,23)} 및 색소와의 이온회합에 기초한 흡광도 측정^{24,25)}에 의한 방법이 보고되고 있다. 이 중에서 황벽에 관한 연구결과를 보면 berberine의 함량을 조사하는 방법에 관한 것^{4,15-17,20,21,24)}이 대부분이며 함유된 protoberberine type 알칼로이드의 종류나 함량을 조사한 것^{6,8,14,19)}은 다른 약재에 비해서 적고 또한 berberine, palmatine, jatrorrhizine,

¹Corresponding author. Tel. : +82-51-510-2412 ; Fax. : +82-51-512-8175 ; e-mail : soominpark@hyowon.pusan.ac.kr

coptisine 등의 함유 유무에 관해서도 일관된 결과는 볼 수 없다.

또한 황벽색소인 berberine은 일반적으로 물과 알칼리에는 잘 녹지 않으며 에테르와 벤젠에는 거의 불용이고 산과 알칼리에 변화하지 않는다²⁶⁾고 알려져 있으나 최근의 결과를 보면 알칼리와 금속염에 의해서 변색되기 쉽²⁷⁾ 추출용매는 메탄올, 에탄올, 아세톤이 적당하며 pH에 대해서는 전체적으로 안정하다²⁸⁾는 등의 일관성이 없는 결과들이 보고되어 이들 결과를 기본으로 하여 색소의 추출이나 염색조건을 설정하는 것은 어려움이 많다.

따라서 본 연구에서는 시중에서 많이 이용되고 있는 건조 황벽으로부터 색소를 추출, 분리, 정제하여 함유색소의 구조 및 함량을 알아보고 동시에 분리된 색소의 특성을 조사함으로써 염색 과정에 기초적인 데이터를 제공하고자 하였다.

2. 실험

2.1 염재 및 시약

황벽은 시중 건재상에서 중국산 황벽을 구입하여 사용하였으며 색소 추출용 시약, TLC 전개용매는 각 1급 시약을 사용하였다. TLC(Thin Layer Chromatography) plate는 Kieselgel 60 F₂₅₄ (Merk), preparative TLC plate는 silica gel (Aldrich, Z26582-9)을 사용하였고 NMR 측정용매는 DMSO(Aldrich, deuterium degree 99.95%)를 사용하였다. 그리고 AlNH₄(SO₄)₂(Al), SnCl₂(Sn), NiSO₄(Ni), CuSO₄(Cu), FeSO₄(Fe), CrK(SO₄)₂(Cr I), K₂Cr₂O₇(Cr II) 등의 금속염제와 tannic acid(M_w=1701.23, Aldrich, 이하 탄닌산이라고 약기)는 1급 시약을 사용하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 물 및 각종의 유기용제에 의한 색소 추출
분쇄한 황벽 1g을 100ml의 물 및 아세톤, 메탄올, 에탄올, 테트라하이드로퓨란, 에틸에테르에서 60분간 실온 및 각 용제의 끓는점에서 색소를 추출하여, 각 조건에 따른 색소추출액의 흡광도를 UV/Vis spectrophotometer에 의하여 측정하였다.

2.2.2 색소추출, 분리 및 정제

2.2.2.1 추출

분쇄한 건조 황벽 10g을 2% 초산을 함유한 메탄올용액 100ml에서 reflux condenser가 부착된 round-bottomed reaction flask에서 60분 동안 추

출하고 여과한 다음 동일한 용액으로 함유된 색소가 완전히 추출될 때까지 반복 추출하였다. 추출액을 합하여 rotary evaporator에 의해서 30ml의 농축액을 제조한 다음 200ml의 물에 분산시키고 3g의 NaBF₄를 첨가하여 친유성이 강한 색소 lake를 형성하고 여기에 디클로로메탄 100ml을 첨가하여 유기층을 3회 반복하여 추출하였다. 유기층을 따로 모아 여과하여 rotary evaporator에 의해서 20ml의 농축액을 제조하였다. 이 농축액을 3일간 저온 방치하여 석출된 색소 0.17g을 얻었다.

2.2.2.2 분리 및 정제

2.2.2.1의 방법에 의해서 분리된 색소를 용해시킨 메탄올 용액을 prep TLC plate에 band상으로 spot한 다음 건조하였다. benzene : AcOEt : iso-PrOH : MeOH : EtNH₂의 혼합액(8 : 4 : 2 : 0.5 : 0.5)에 의해서 전개시킨 후 UV lamp하에서 형광을 발하는 upper fraction의 색소밴드와 lower fraction의 색소밴드 각각을 긁어모았다. 각 색소밴드의 silica gel을 2% 염산을 함유한 메탄올 혼합액에 침지하여 색소를 재추출한 다음, 추출용매를 증발시켜 각 색소를 분리, 정제하였다.

이상의 황벽으로부터 색소의 추출, 분리 및 정제 과정은 Scheme 1-1과 같다.

2.2.3 TLC에 의한 색소 분리

추출 및 분리된 색소를 메탄올에 용해시킨 후 TLC plate에 spot하고 다음과 같이 혼합용매의 조성비를 변화(S1~S6)시켜 전개하였다. 또한 protoberberine type의 알칼로이드의 분리는 UV lamp하에서 확인하였다.

S1 CHCl₃ : MeOH

S2 n-BuOH : AcOH : H₂O

S3 cyclohexane : Et₂NH

S4 benzene : AcOEt : MeOH : PrOH : H₂O

S5 benzene : AcOEt : iso-PrOH : MeOH : EtNH₂

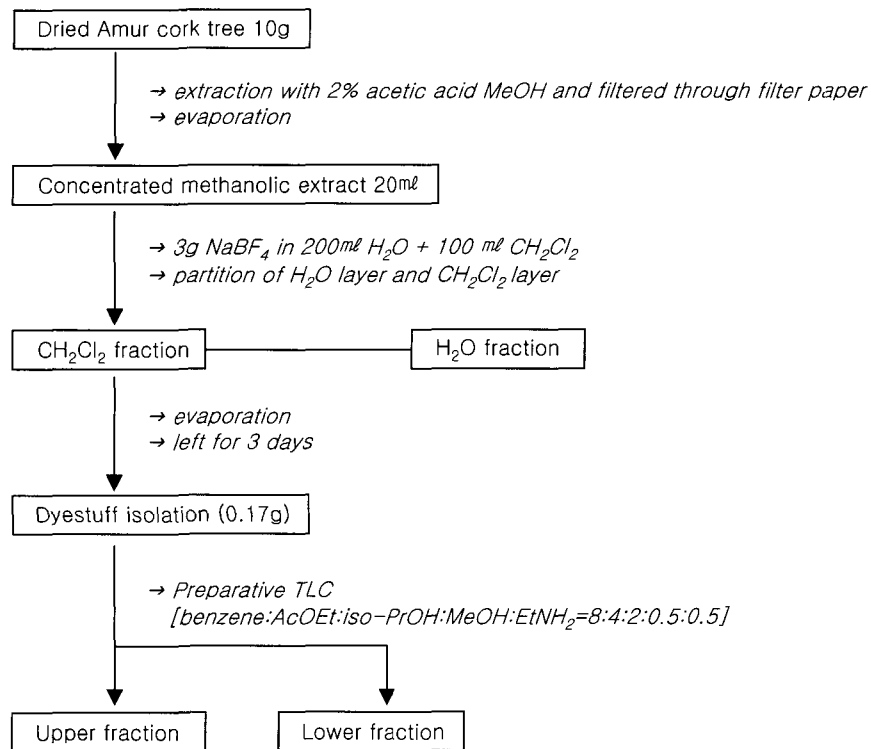
S6 BuOH : EtOH : H₂O : acetic acid

2.2.4 UV/VIS spectra

조건변화에 따른 황벽추출액의 흡광도를 UV/Vis spectrophotometer를 이용하여 측정하였다.

2.2.5 NMR spectra

500MHz Superconducting FT-NMR Spectrometer(INOVA 500)를 이용하여¹H-NMR과 ¹³C-NMR spectra는 DMSO를 용매로 500MHz와 126MHz에서 측정하였다.



Scheme 1-1. Isolation procedure of dyes from Amur cork tree

3. 결과 및 고찰

3.1 물 및 유기용매에 의한 색소추출

Fig. 1은 실온에서 극성이 다른 몇 가지 유기용매에 의한 황벽 추출액의 UV/Vis spectra를 나타낸 것이다. 그림에서 보면, 흡수파장이 유기용매에 따라 약간의 차이는 있지만 428nm 부근에서 나타났으며, 테트라하이드로퓨란, 에틸에테르 같은 용제로는 거의 추출되지 않음을 알 수 있다. 동일시간에 추출량은 메탄올 > 에탄올 > 아세톤 > 테트라하이드로퓨란 > 에틸에테르의 순으로, 극성이 강한 메탄올에 의한 경우가 가장 높게 나타났다.

Fig. 2는 동일시간에 물 및 유기용매에 의한 황벽색소 추출액 내에 황벽색소인 berberine의 함량을 나타낸 것이다. 각 추출액에 함유된 황벽색소인 berberine 양은 동일한 조건에서 추출된 각 추출액의 흡광도를 합성 시약인 berberine의 검량선으로부터 정량하였으며 428nm에서 berberine의 g 당 몰흡광계수(ϵ)는 1.36정도이었다. 추출량을 보면 극성이 강한 용매 즉 물과 메탄올에 의한 경

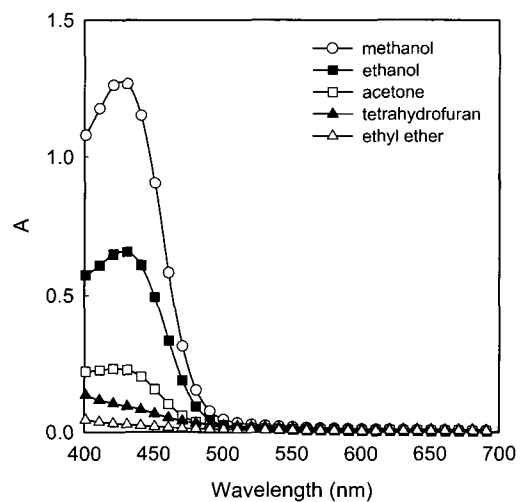


Fig. 1. UV/Vis spectra of amur cork tree extracts with water and various organic solvents.

우가 높게 나타났으며, 실온보다는 끓는점에서의 추출량이 실온에서 추출량의 약 2배이었다. 또한 황벽색소의 물 및 유기용매에서의 추출량은 berberine의

물 및 각 유기용제에서의 용해도와 같은 경향을 나타내는 것을 추가실험을 통하여 알 수 있었다. 일반적으로 염색은 물을 매체로 하여 이뤄지므로 물 이외의 유기용제에 의한 색소 추출액으로 염색을 하려면 먼저 추출액을 농축해야하는 등의 번거로움이 있다. 그러나 물 추출액은 보관과정에 곰팡이 등에 의해서 변질이 일어나기 쉬우므로, 황벽색소의 추출은 berberine의 용해도가 가장 크고 동일한 조건에서 추출량이 가장 많은 메탄올이 적당하다고 생각된다.

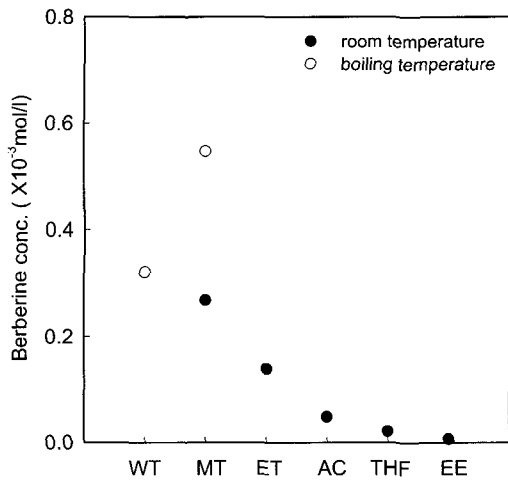


Fig. 2. Berberine concentrations in amur cork tree extracts with water and various organic solvents(WT : water, MT : methanol, ET : ethanol, AC : acetone, THF : tetrahydrofuran, EE : ethyl ether).

3.2 추출조건에 따른 색소 추출량의 변화

동일한 조건에서 가장 많은 추출량을 나타낸 황벽의 메탄올 추출에서 염재량, 추출시간 및 반복 추출에 따른 추출량의 변화를 조사하였다.

Fig. 3은 염재량을 변화시켜 메탄올로 67°C에서 60분간 추출된 황벽추출액내에 berberine의 양을 나타낸 것이다. 1g의 경우 1회 추출만으로도 함유 색소의 거의 대부분이 추출되어 이후 2회 반복 추출액에서는 425nm의 흡광도를 거의 볼 수 없었다. 또한 그림에서보면 염재량 15g까지는 추출량이 염재량의 증가와 함께 거의 직선적인 증가를 나타내다가 이후에는 그 증가율이 둔화되는 것을 볼 수 있다. 따라서 1회 추출만을 하는 경우에는 염재량이 10g을 넘지 않는 것이 경제적인 것으로 생각된다. 또한 추출시간의 변화에 따른 추출액 내에

berberine의 양을 조사한 결과, 15분 이내에 추출 가능한 색소량의 90% 이상이 추출되었으며 30min 이후에는 추출량의 증가를 거의 볼 수 없었다. 이로서 1회에 색소의 추출시간은 60분이면 충분할 것으로 생각되었다.

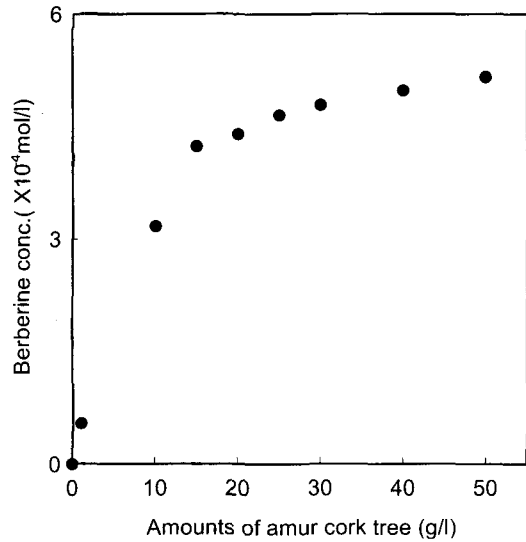


Fig. 3. Relationship between amounts of amur cork tree and berberine concentrations in extracts.

Fig. 4는 황벽 30g을 메탄올 1 l로 67°C에서 60분 추출하는 과정에 반복추출에 따른 추출액내의 색소량을 전체 함유색소에 대한 비로 나타낸 것이다. 1회 추출에서 50% 이상의 색소가 추출되었으며 추출 4회 이후에는 추출되는 색소가 거의 없음을 알 수 있었다. 따라서 3회 반복 추출하면 함유된 대부분의 색소추출이 가능할 것으로 생각된다.

이상의 결과로부터 황벽으로부터 색소추출은 황벽 30g을 메탄올 1 l로 67°C에서 60분 추출하고 동일한 조건으로 3회 반복 추출하는 것임을 알 수 있었다.

3.3 TLC에 의한 색소 분리

황벽 무게의 10배량의 2% 초산을 함유한 메탄올용액에서 반복 추출하여 이를 농축하였다. 이렇게 제조된 농축액을 물에 분산시키고 여기에 NaBF₄ 넣어 친유성의 색소lake를 형성하고 여기에 디클로로메탄을 첨가하여 다시 유기층만을 회수해서 감압 농축한 다음, 3일간 방치하여 황벽 100g에 대해서 약 1.67g의 색소를 얻었다.

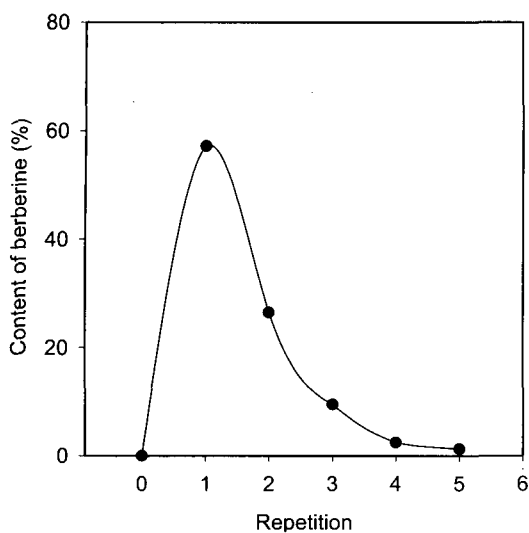


Fig. 4. Relationship between repetition of extraction by methanol and content of berberine in extracts.

이렇게 분리된 색소를 메탄올에 용해시킨 후 TLC plate에 spot하고 각종 혼합용매의 조성비를 변화시켜 전개한 것을 Fig. 5에 나타내었다. 그림에서와 같이 S6의 benzene : AcOEt : MeOH : PrOH : H₂O(6 : 3 : 1.5 : 1.5 : 0.3) 전개액과 S5인 benzene : AcOEt : iso-PrOH : MeOH : EtNH₂(8 : 4 : 2 : 0.5 : 0.5)의 전개액에서 2개로 분리되었다. 따라서 본 실험에서의 추출, 분리의 과정으로 분리된 황벽색소는 2가지임을 알 수 있었으며 또한 S5의 전개액에 의한 TLC에서 upper fraction 색소의 hRF치는 20, lower fraction 색소의 hRF치는 13이었고 S6의 경우는 각각 31과 17이었다.

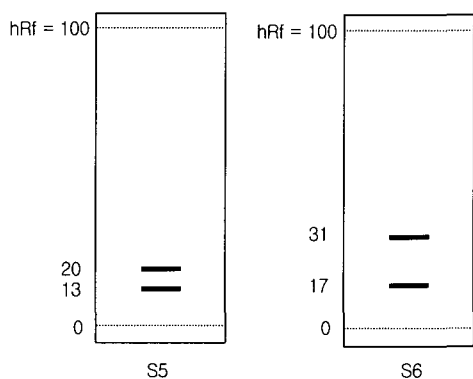


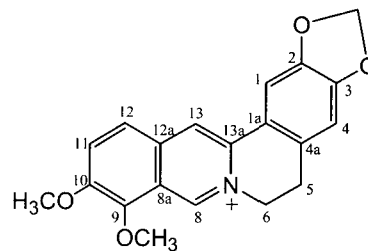
Fig. 5. TLC of dyes isolated from amur cork tree. (S5[benzene : AcOEt : iso-PrOH : MeOH : EtNH₂], S6[benzene : AcOEt : MeOH : PrOH : H₂O])

3.4 Upper fraction 색소의 구조

Fig. 6은 전개 TLC에 의해 분리된 upper fraction 색소의 ¹H-NMR을 나타낸 것이다.

¹H-NMR(DMSO, 500MHz) :

- 9.89(s, H8)
- 8.94(s, H13)
- 8.21(d, H11, J=9.1Hz)
- 8.00(d, H12, J=9.1Hz)
- 7.80(s, H1)
- 7.10(s, H4)
- 6.17(s, OCH₂O)
- 4.93(t, H6, J=5.9Hz)
- 4.10(s, 9-OCH₃)
- 4.07(s, 10-OCH₃)
- 3.21(t, H5, J=5.9Hz)



Scheme 1-2. Dye of upper fraction

이상으로부터 전개 TLC에 의해 분리된 upper fraction의 색소는 berberine¹⁰⁾임을 알 수 있다.

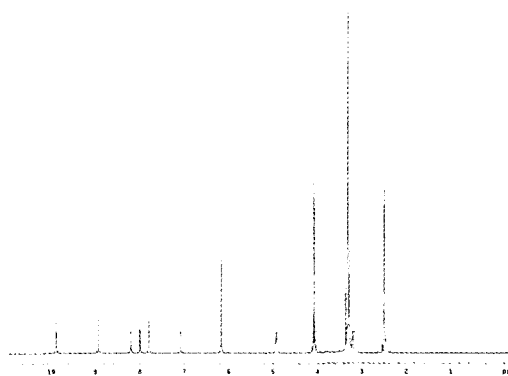


Fig. 6. ¹H-NMR spectra of upper fraction isolated from preparative TLC.

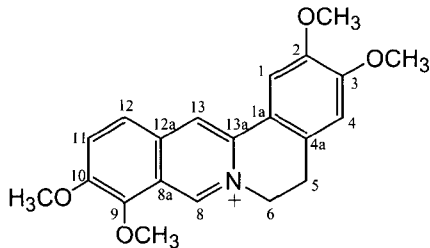
3.5 Lower fraction 색소의 구조

Fig. 7은 전개 TLC에 의해 분리된 lower fraction

색소의 ¹H-NMR을 나타낸 것이다.

¹H-NMR(DMSO, 500MHz) :

- 9.89(s, H8)
- 9.04(s, H13)
- 8.22(d, H11, J=9.3Hz)
- 8.03(d, H12, J=9.3Hz)
- 7.72(s, H1)
- 7.10(s, H4)
- 4.95(t, H6, J=6.3Hz)
- 4.10(s, 9-OCH₃)
- 4.07(s, 10-OCH₃)
- 3.94(s, 2-OCH₃)
- 3.87(s, 3-OCH₃)
- 3.21(t, H5, J=6.3Hz)



Scheme 1-3. Dye of lower fraction

이상으로부터 전개 TLC에 의해 분리된 lower fraction의 색소는 palmatine²⁹⁾임을 알 수 있다.

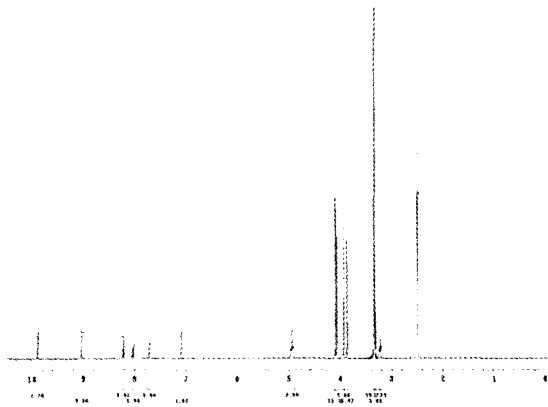


Fig. 7. ¹H-NMR spectra of lower fraction isolated from preparative TLC.

3.6 온도, pH, 금속염 첨가에 따른 색소의 변화

Berberine의 O₁과 O₃ 사이에 결합한 methylene 기 대신에 palmatine은 각각 -OCH₃가 결합하고 있으므로 흡수스펙트럼에 약간의 차이가 있고

palmatine의 극성기가 파장이동에 영향을 줄 것²⁹⁾으로 생각되고 있으나 각각 분리색소나 이들 색소의 공존에 의한 spectrum의 변화에 관한 연구는 볼 수 없다.

Fig. 8은 berberine, palmatine 및 추출색소의 UV/Vis spectra를 나타낸 것이다. berberine의 경우는 231, 266, 350, 428nm, palmatine의 경우는 228, 267, 350, 428nm, 분리전의 추출색소의 경우는 230, 266, 349, 428nm에서 흡수극대를 나타내었다. 이상의 결과로부터 보면 각 색소의 극성기가 UV 영역의 파장에는 일부 영향을 나타내어 230nm부근의 흡수스펙트럼에 약간의 차이는 있으나 Vis 영역은 염료의 종류에 관계없이 동일한 428nm에서 흡수극대를 나타내는 것을 알 수 있었다. 따라서 실제 염색과정에는 색소의 분리없이 혼합상태로 염색이 이뤄지므로 색소의 안정성에 관한 조사는 별도의 분리없이 추출액의 온도, pH 및 금속매염제 첨가에 따른 변화를 428nm에서의 흡광도로부터 조사하였다.

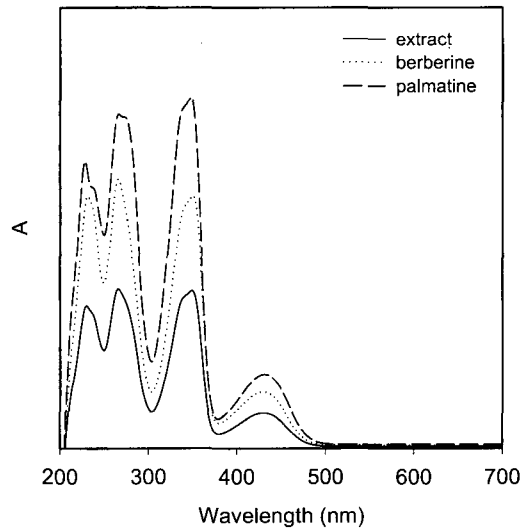


Fig. 8. UV/Vis spectra of berberine, palmatine and extract.

Fig. 9는 황벽 추출액을 70, 80, 90℃에서 일정한 시간동안 방치한 다음 색소잔존율(Degree of Remaining)을 나타낸 것이다. 색소잔존율은 t시간 후에 428nm에서 흡광도(A_t)와 원액의 428nm에서 흡광도(A₀)를 측정하여 다음의 식에 따라 구하였다.

$$aDegree\ of\ Remaining(\%) = \frac{A_t}{A_0} \times 100$$

으로 낮은 값을 나타내었으나 90°C 60분에서 색소 잔존율이 95% 이상을 나타내어 황벽색소는 다른 천연색소에 비해서 열안정성이 매우 높음을 알 수 있다.

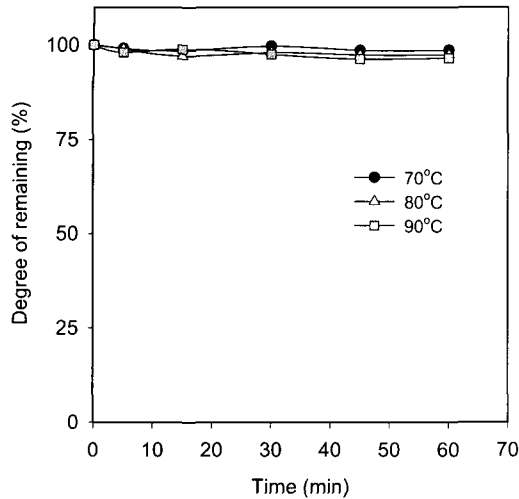


Fig. 9. Relationship between degree of remaining for dye and leaving time at 70, 80, 90 °C. ($\lambda_{max}=428nm$)

Fig. 10는 각종의 pH에서 60분 방치 후 색소의 VIS spectra를 나타낸 것이다. pH 3, 5, 7, 9에서 흡수파장의 변화는 볼 수 없었으나 강산성용액에서는 색소가 염을 형성³⁰⁾하면서 용해도가 저하되어 용액이 뿌옇게 되어 전체 visible영역에서 높은 값을 나타내었다. 반대로 pH 11에서는 색소구조 내 비공유전자의 알칼리영역에서의 $n \rightarrow \pi^*$ 전이에 기인한 hypsochromic shift³¹⁾로 다른 pH에 비해서 높은 흡광도를 나타내었다. 이상의 결과로부터 보면 색소추출액은 강산이나 강알칼리영역에서는 불안정하지만 본 실험의 pH범위에서 색상의 변화는 없음을 알 수 있었다.

Fig. 11은 각종의 금속염 5mg/10ml 첨가에 따른 황벽색소의 VIS spectra를 나타낸 것이다. 첨가된 금속염의 종류에 따른 용해도의 차이는 있으나 금속염과의 착체형성에 의한 흡수파장의 변화는 볼 수 없었다.

3.7 색소와 탄닌산의 상호작용

Fig. 12는 색소와 탄닌산의 상호작용을 검토하기 위하여 먼저 황벽의 주색소인 berberine의 농도를 $2.5 \times 10^{-4} mol/l$ 로 일정하게 하고 탄닌산의

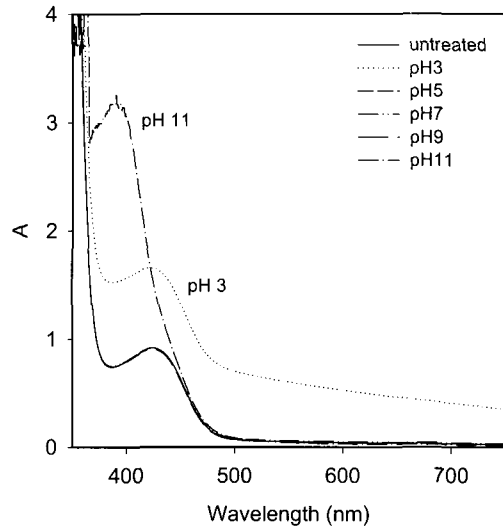


Fig. 10. UV/Vis spectra of extracts left for 60 minutes at various pH.

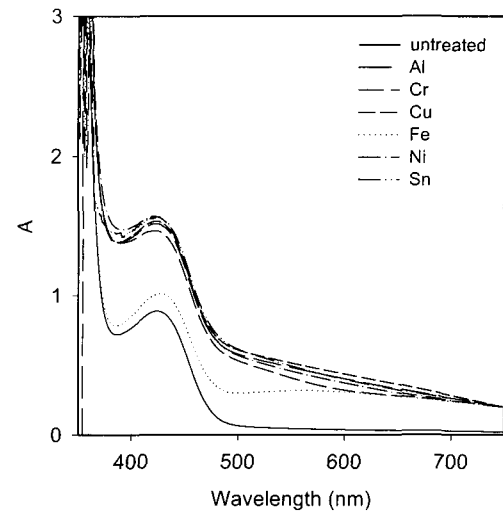


Fig. 11. UV/Vis spectra of extracts containing 5 mg/10ml metal mordants.

농도를 변화시킨 혼합수용액의 파장별 흡수스펙트럼의 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 보면 berberine 단일수용액의 346nm에서의 λ_{max} 가 탄닌산의 첨가에 따라 장파장측으로 이동하면서 328nm와 347nm에서 2개의 등흡수점이 나타나고 있음을 볼 수 있다. 이것으로부터 berberine과 탄닌산 사이에 일정한 성분의 복합체가 형성되고 있음을 확인할 수 있다.

Berberine과 탄닌산의 복합체 형성의 과정에 결합의 물비를 결정하기 위하여 연속변화법³²⁾을 적

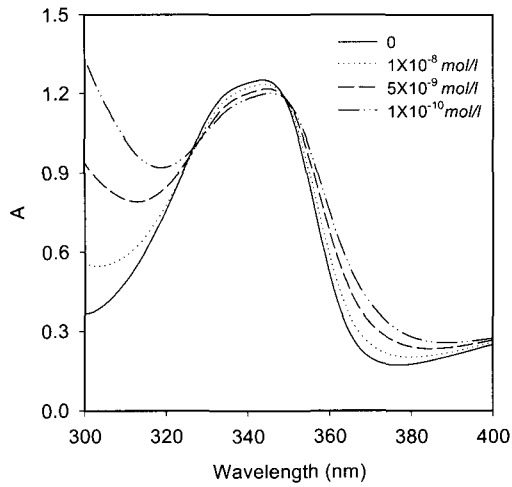


Fig. 12. UV/Vis spectra of $2.5 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ berberine aqueous solution containing various amounts of tannic acid.

용하였다. berberine과 탄닌산 혼합수용액의 몰비합을 $2.5 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ 으로 유지하면서 탄닌산에 대한 berberine의 몰비를 0에서 1까지 변화시킨 혼합수용액을 제조하였다. 제조된 berberine과 혼합수용액을 반응시키면 불용성의 복합체가 형성되어 침전물이 가라앉는다. 형성된 침전물의 상등액인 미반응 berberine의 흡광도(A)와 반응전 berberine의 흡광도(A_0)로부터 복합체 형성에 사용된 berberine의 분율(X_{b-comp})을 다음의 식으로부터 구하였다.

$$X_{b-comp} = \frac{A_0 - A}{A_0}$$

Fig. 13은 berberine과 탄닌산 혼합수용액의 몰

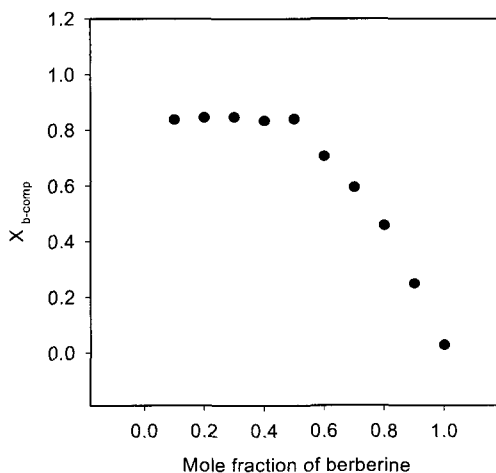


Fig. 13. Effect of mole fraction of berberine on complex formation.

비에 대한 복합체 형성에 사용된 berberine의 분율을 나타낸 것이다. 몰비 0.5까지는 0.85이상으로 일정한 값을 나타내다가 이후에는 직선적으로 감소하였다. 이것은 몰비 0.5까지는 혼합수용액내의 berberine이 거의 대부분 복합체 형성에 이용되었기 때문이며 0.6부터는 증가하는 berberine에 대해서 탄닌산의 양이 상대적으로 작기 때문에 나타난 결과라고 생각된다. 따라서 복합체 형성에 탄닌산과 berberine의 몰비는 1:1임을 알 수 있었다.

4. 결 론

황벽으로부터 색소를 추출, 분리, 정제하여 함유된 색소의 구조 및 함량을 알아보고 동시에 분리된 색소의 안정성 및 기타 조제와의 상호작용력 등의 특성을 조사한 결과 다음의 결론을 얻을 수 있었다.

1. 색소추출에 가장 효과적인 용매는 메탄올이었으며 황벽 30g을 메탄올 1ℓ로 67℃에서 60분 추출하고 동일한 조건에서 3회 반복 추출하면 함유된 색소의 95%이상을 추출할 수 있었다.
2. BF_4^- 와 친유성의 색소 lake를 형성하여 유기 용매 중에서 재결정화한 색소를 benzene : AcOEt : iso-PrOH : MeOH : Et(NH)₂(8 : 4 : 2 : 0.5 : 0.5)의 전개액에 의해서 TLC로 분리할 수 있었으며 또한 prep-TLC에 의해서 각각의 색소를 분리, 정제한 결과 황벽색소는 quarternary amine형의 berberine과 palmatine임을 알 수 있었다.
3. 색소 추출액, berberine, palmatine의 흡수스펙트럼은 UV영역에서는 약간의 차이가 있으나 428nm에서 동일한 최대흡수피크를 나타내었다.
4. 색소의 온도안정성은 높으며 pH의 변화나 금속염의 첨가에 따른 색상의 변화는 볼 수 없었다.
5. 황벽의 주색소인 berberine과 탄닌산 혼합수용액의 흡수스펙트럼에서 328nm와 357nm부근에 2개의 등흡수점을 나타내었으며 이로써 일정한 성분의 복합체를 형성함을 알 수 있었고 이 과정에 berberine과 탄닌산의 결합몰비는 1:1이었다.

감사의 글

이 논문은 2001년도 두뇌한국 21사업 핵심분야

에서 지원받아 수행한 연구임

참고문헌

1. A. Ikuta, T. Nakamura, H. Urabe, *Phytochemistry*, **48**(2), 285(1998).
2. T. Sawada, J. Yamahara, K. Chinlija, *Syoyakugaku Zasshi*, **27**(1), 12(1973).
3. S. Tosa, S. Ishihara, Y. Nose, T. Tomimatsu, *Syoyakugaku Zasshi*, **43**(1), 28(1989).
4. H. S. Lee, Y. E. Eom, D. O. Eom, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, **21**, 59(1999).
5. K. Kishi, K. Yoshikawa, S. Arihara, *Phytochemistry*, **31**(4), 1335(1992).
6. Y. Hashimoto, K. Ando, M. Mizuno, *Syoyakugaku Zasshi*, **30**(2), 127(1976).
7. T. Hattori, M. Inoue, M. Hayakawa, *Syoyakugaku Zasshi*, **97**(11), 1263(1977).
8. A. Ikuta, A. Kobayashi, H. Itokawa, *Syoyakugaku Zasshi*, **38**(3), 279(1984).
9. N. H. Paik, M. K. Park, B. R. Lim, *Seoul University of Pharmaceutical Sciences*, **1**, 121(1976).
10. R. Verpoorte, J. Siwon, M. Tieken, A. Svendsen, *Journal of natural products*, **44**(2), 221(1981).
11. A. Ikuta, H. Itokawa, *Journal of natural products*, **47**(1), 189(1984).
12. W. N. Wu, J. L. Beal, R. P. Leu, R. W. Duskotch, *Llydia*, **40**(4), 384(1977).
13. J. P. Kim, M. Y. Jung, J. P. Kim, S. Y. Kim, *J. Agric. Food Chem.*, **48**, 1058(2000).
14. T. Sawada, J. Yamahara, C. Iwao, *Syoyakugaku Zasshi*, **26**(1), 15(1972).
15. T. Sawada, J. Yamahara, E. Morioka, *Syoyakugaku Zasshi*, **27**(2), 106(1973).
16. T. Sawada, J. Yamahara, Y. Shintani, *Syoyakugaku Zasshi*, **28**(2), 150(1974).
17. K. Kimura, Y. Noro, S. Handa, *Syoyakugaku Zasshi*, **26**(2), 141(1972).
18. N. Okamura, H. Miki, S. Ishida, H. Ono, A. Yano, T. Tanaka, Y. Ono, A. Yagi, *Biol. Pharm. Bull.*, **22**(10), 1015(1999).
19. Y. Akada, N. Ishi, *Bunseki Kagaku*, **46**(6), 491(1997).
20. H. M. Liebich, R. Lehmann, C. Stefano, H. Haring, J. H. Kim, K. R. Kim, *Journal of Chromatography A*, 795, 388(1998).
21. X. Ji, Y. Li, H. Liu, Y. Yan and J. Li, *Pharmaceutica Acta Helveticae*, **74**, 387(2000).
22. Japanese Patent, 60-227690(1985).
23. T. Sawada, J. Yamahara, N. Ohashi, H. Tutihashi, *Syoyakugaku Zasshi*, **26**(1), 12(1972).
24. D. O. Eom, Y. C. Jeong, *J. Pharm. Soc. Korea*, **45**(1), 34(2001).
25. K. Arai, M. Kimura, F. Kusu, K. Takamura, *Bunseki Kagaku*, **45**(8), 783(1996).
26. 刈米達夫, *植物化學*, 廣川書店, 212(1976).
27. K. S. Kim, *建國技術研究論文誌*, **24**, 215(1999).
28. H. O. So, "A Study of extracting of the coloring matters and standardizing of the dyeing conditions about the vegetable natural dyestuffs", Ministry of Science & Technology, 112(1995).
29. T. Narao, I. Kinuko, K. Miyoko, *Chem. Pharm. Bull.*, 25(6), 1426(1977).
30. D. J. Pasto, C. R. Hohnson, *Organic Structure Determination*, Prentice-Hall Inc., 96(1976).
31. T. Hirashima, *Dyeing Industry*, **37**(3), 142(1987).
32. 西久夫, *色素の化學*, 共立出版, 89(1989).
33. S. Yoshikawa, E. Doi, *Sen-i Gakkaishi*, **31**(10), T-191-193(1975).