

陳皮類 한약재의 Hesperidin과 정유성분 비교

함인혜¹, 정의동¹, 이경진¹, 이세현², 부영민¹, 김호철¹, 최호영^{1*}

1: 경희대학교 한의과대학 2: 동국대학교 한의과대학

Analysis of the Content of Hesperidin and Essential Oils from the Peels of Various *Citrus* Species

Inhye Ham¹, Eui-Dong Jung¹, Kyungjin Lee¹, Je-Hyun Lee², Youngmin Bu¹,
Hocheol Kim¹, Ho-Young Choi^{1*}

1: College of Oriental Medicine, Kyung Hee University
2: College of Oriental Medicine, Dongguk University

ABSTRACT

Objectives : This study was carried out to evaluate the quality of the peels of various *Citrus* species.
Method : The contents of hesperidin from fruit peels used as Citri Pericarpium such as *C. natsudaoidai*, *C. grandis*, *C. unshiu*, and *C. sunki*, were analyzed by HP-TLC, HPLC, and essential oils of those were analyzed by GC/MS.
Results : HPLC analysis showed that the hesperidin from the peel of *C. unshiu* and *C. reticulata* was satisfied the standard of Korean Pharmacopoeia. The essential oil was analyzed by GC/MS. As a result, limonene, furfural, 5-methyl-2-furfural, linalool oxide(*cis*), linalool oxide(*trans*), terpinen-4-ol, (-)- α -terpineol, germacrene D, 4-methyl-2,6-di-tert-butylphenol was detected in all 4 kinds of *Citrus* species.
Conclusions : As a result of chemotaxonomical similarity analysis with essential oils, the peels of *C. natsudaoidai* and *C. grandis* are closely related, while *C. unshiu* is distantly related to the others.

Key words : Citri Pericarpium, hesperidin, essential oil, HPLC, HP-TLC, GC/MS

서론

陳皮는 껍질 *Citrus unshiu* Markovich 또는 기타 동속 근연식물(운향과 *Rutaceae*)의 성숙한 과피^{1,2)}이다. 중국에서는 橘 *C. reticulata* Blanco 및 그 栽培變種의 乾燥한 外層 果皮³⁾를, 일본에서는 *C. unshiu* 또는 *C. reticulata*의 成熟한 果皮⁴⁾를 陳皮라고 규정하고

있다.

陳皮는 《神農本草經·上品》에 橘柚라는 항목으로 味辛 溫無毒, 主胸中痰熱逆氣 利水穀하여 久服하면 去臭, 下氣, 通神한다고 수록되어 있다⁵⁾. 이후 여러 문헌에 理氣劑로서 脾肺經에 入하여 理氣調中, 燥濕化痰, 健脾化中의 효능을 발휘함으로써 胸腹脹滿, 不思飲食, 嘔吐, 咳嗽痰多 등을 치료^{1,6)}하는 효능으로

* 교신저자 : 최호영, 서울시 동대문구 회기동 1 경희대학교 한의과대학 본초학교실
· Tel : 02-961-9372 · E-mail : hychoi@khu.ac.kr
· 접수 : 2008년 11월 29일 · 수정 : 2008년 12월 16일 · 채택 : 2008년 12월 22일

현재까지 상용되어 왔다.

陳皮에 대한 연구는 매우 다양하게 진행되고 있다. 다른 한약재와 달리 제주도의 감귤재배와 관련⁷⁻⁹⁾되기 때문에 농화학, 원예학, 식품영양학, 食品工學 등 여러 분야에서 활발한 연구가 이루어지고 있으며, 계속 새로운 품종¹⁰⁾이 개발되고 있다. 차과 梁 등^{11,12)}이 감귤류의 화학성분 함량과 糖 및 酸 조성의 시기별 변화를 밝힌 고전적인 연구부터 金 등¹³⁾의 가공품 제조를 위한 理化學的 성분 비교 연구, 金 등¹⁴⁾이 재래 감귤에서 hesperidin을 추출한 연구, 金¹⁵⁾이 在來柑橘의 학명을 확인하고 근연관계를 파악하여 분류한 연구, 고¹⁶⁾에 의한 궁천조생과 홍진조생의 물리화학적 특성 비교, 宋 등¹⁷⁾에 의한 품종과 수확시기별 품질에 관한 연구, 감귤 과피의 flavonoid, carotinoid 정량과 분리 및 그 작용에 관한 연구^{18,19)}, 감귤 과피에서 유효성분인 hesperidin을 효율적으로 추출하는 법²⁰⁾에 대한 연구, 180분간 열수추출한 陳皮가 항산화작용과 혈전용해능력이 우수하므로 건강 음료 개발에 최적하다²¹⁾는 연구 등과 같이 다양한 연구가 다각도로 이루어지고 있다.

이밖에 한국산 운향과식물에 관한 전반적인 본초학적 검토²²⁾, 靑皮가 陳皮에 비해 면역조절기능이 우수하다는 비교 연구²³⁾, 枳實, 枳殼, 靑皮, 陳皮, 橘皮를 포함한 비교에서 陳皮만 유문결찰케양에 유의한 효과가 있다는 연구²⁴⁾, 陳皮에 의해서 농도의존적으로 혈압과 국소적 뇌혈류량이 증가한다는 연구²⁵⁾ 등이 있다.

한약재로 상용되는 陳皮의 원식물에 따른 각각의 성분 및 효능 차이에 주목한 연구는 현재까지 많지 않다. 또 한약재 陳皮類의 기원이 되는 품종과 그 재배변종을 각국의 약전에서는 포괄적으로 규정하고 있고 논문이나 기타 저작물에서도 동명이물 또는 동물이명으로 여러 품종이 혼용되고 있기 때문에, 한약재 陳皮를 상용하면서도 그 정확한 기원이 무엇인가에 대해서는 명확하지 않은 점이 많다.

따라서 한약재 陳皮의 기원은 무엇이고, 그것과 기원이 다른 품종은 성분과 효능이 어느 정도의 차이가 있는가에 대한 연구를 통한 본초학적 판단이 필요할 것으로 생각된다.

陳皮의 성분 중 특히 hesperidin은 flavonoid glycoside로서 陳皮의 지표물질인데, 심장의 수축력을 증강시키며, 혈압강하 작용, 장관·기관·자궁의 평활근에 대한 이완작용, 항염작용, 항궤양작용, 이담작용, 항균작용, 약취제거작용⁶⁾ 등이 있다. 건조된 陳皮는 정량에서 hesperidin을 4.0% 이상 함유하여야

한다고 <<대한약전>>²⁾에 규정되어 있다. 또한 陳皮가 대표적인 芳香化濕性 理氣藥이므로 국내산 陳皮 4종의 정유성분에 대한 비교 연구가 필요하다고 생각된다.

그러므로, 한약재로 유통되는 국내산·수입산 陳皮를 구입하여, 각각의 hesperidin과 정유성분을 분석·비교하였다. 그 결과 하귤 *C. natsudaidai* Hay., 진귤 *C. sunki* Hort. ex Tan., 당유자 *C. grandis* (L.) Osbeck, 온주밀감 *C. unshiu* Marc의 과피가 각각 hesperidin과 精油成分 함량의 차이가 있어 보고한다.

방 법

1. 재료

陳皮로 유통되는 국내산 약재 네 가지 종류와 중국산 陳皮를 수집하였다. 국내산으로 임상에서 흔히 陳皮로 사용되는 온주밀감 *C. unshiu*의 과피(Cu)는 서울, 영천, 대구 등의 약령시장에서 유통되는 것을 사용하였고, 하귤 *C. natsudaidai* (Cn), 진귤 *C. sunki* (Cs), 당유자 *C. grandis* (Cg)의 과피는 옴니 허브(주)를 통하여 구입하였다. 중국산 陳皮는 중국의 安國과 亳州의 약재시장에서 유통되는 것을 구입하였다. 각각의 표본은 경희대학교 한의과대학 본초학교실에 보관하고 있다(Table 1).

Table 1. Herbal Materials used for the Analysis of Hesperidin and Essential Oil

Sample	used part	Vouchers	Locality	Date
<i>C. natsudaidai</i> (Cn)	peel	je0003	Korea: Jeju	2003. 5
<i>C. sunki</i> (Cs)	peel	je0002	Korea: Jeju	2003. 5
<i>C. grandis</i> (Cg)	peel	je0004	Korea: Jeju	2003. 5
<i>C. unshiu</i> var. <i>miyagawa</i> (Cu)	peel	je0001	Korea: Jeju	2003. 5
Citri Pericarpium (G1)	peel	je0005	China. Anguo	2003. 8
Citri Pericarpium (G2)	peel	je0006	China. Boju	2003. 8

Vouchers are in College of Oriental Medicine in Kyung Hee University

2. 정유 및 hesperidin 함량 분석

1) HP-TLC에 의한 hesperidin 확인

(1) 검액의 조제

각각의 검체 약 5 g을 정밀하게 취하여 메탄올 40 ml를 넣어 환류냉각기를 달아 수욕상에서 6시간 80°C에서 환류추출하여 여과하고, 잔류물에 메탄올 40 ml를 넣고 환류추출한 다음 메탄올을 넣어 정확하게 100 ml로 하여 검액으로 하였다.

(2) 표준액의 조제

Hesperidin 10.1 mg(순도 99.0%, KFDA)를 정밀하게 달아 메탄올 50 ml를 넣어 표준액으로 하였다. 검액 및 표준액을 가지고 다음 조건으로 박층크로마토그래프를 시행하였다.

(3) 분석 조건

- ① 분석기기 : CAMAG Series
- ② 흡착제 : 실리카겔 G F₂₅₄ (HP-TLC plate)
- ③ 전개용매 : CHCl₃ · MeOH · H₂O (10:5:1)의 하층
- ④ 발색제 : 254nm, 365nm, 20% 알코올성 황산시액

2) HPLC에 의한 hesperidin 정량법

(1) 검액의 조제

각각의 검체 5 g을 정밀하게 취하여 메탄올 40 ml를 넣고 상법으로 수욕상에서 6시간 80℃에서 환류추출하여 여과하였다. 잔류물에 메탄올 40 ml를 넣어 환류추출한 다음 메탄올을 넣어 정확하게 100 ml로 하여 검액으로 하였다.

(2) 표준액의 조제

Hesperin 11.1 mg(순도 99%)을 정밀하게 달아 메탄올 50 ml를 넣어 표준액으로 하였다. 검액 및 표준액 10 µl씩을 가지고 다음 분석 조건으로 각각의 hesperidin에 해당하는 피크의 머무름시간 RT 및 피크면적 AS를 측정하였다.

(3) 검량선 작성을 위한 표준액 조제

헤스페리딘(99.0%, KFDA) 25.2 mg을 정밀하게 달아 메탄올을 가하여 정확히 10 ml가 되게 하였다. 이 액을 2배, 4배, 8배, 16배, 32배, 64배, 128배 희석하여 농도별로 표준액을 만들고, 각각의 표준액 20 µl로 HPLC를 실시하여 피크면적 AS를 측정하였다.

(4) 분석 조건

- ① HPLC system : alliance waters 2695 module (Waters Co , USA)
- ② Detector : UV, 280nm(waters 2996)(Waters Co , USA)
- ③ Column : C₁₈ (4.6×250mm, 5 µm, xterra)
- ④ Mobile phase : MeOH · H₂O(40:60)
- ⑤ Flow rate : 1.0 ml/min.

3) 정유 추출 및 GC/MS 분석

(1) 정유 추출

정유 분석을 위한 추출은 대한약전 제8개정판의 생

약시험법 중의 정유정량법²⁾에 근거하였다. 즉 시료 약 50g을 경질 유리플라스크에 넣어 5-10배량의 물을 넣은 다음 정유정량기를 장치하여 정량기의 상단에 환류냉각기를 달고 유욕중에서 조심하여 130-150℃로 가열하였다. 정량기의 눈금이 있는 관에는 미리 물을 기준선까지 넣고 다시 크실렌 2.0 ml를 넣어 두었다. 5시간 이상 계속 끓인 후 가열을 멈추고 잠깐 방치한 다음 정량기의 활전을 열어 물을 천천히 빼낸 뒤 물과 정유가 혼합된 것을 분액깔대기에 넣었다. 여기에 에틸을 가하여 혼든 다음 에틸층을 evaporation하고 그 정유물질만을 얻었다.

(2) 분석 조건

- ① System : GC 5890/ MSD HP 5973(HP, USA)
- ② Column : DB-5MS (30 m × 0.254 mm × 0.25 µm)
- ③ Column temp. : 70℃(1분 유지) - 250℃(6분 유지), 승온 속도 10℃/min.
- ④ Injector temp. : 200℃
- ⑤ Mass range : 40-450 amu
- ⑥ Carrier gas : He(1.0 ml/min)

(3) 정유 처리 방법

시료로부터 얻은 각각의 정유를 에틸아세테이트 1.0 ml에 녹여 시료 원액으로 하고, 시료 원액 200 µl를 취하여 에틸아세테이트 1.0 ml에 희석하여 분석하였다.

(4) 정유성분 조성 및 함량에 따른 유연관계 분석

유연관계 분석은 검출되지 않은 성분은 '0'으로, 미량 함유 성분은 '1'로, 10% 미만의 함유 성분은 '2'로, 20% 미만의 함유 성분은 '3'으로, 30% 미만의 함유 성분은 '4'로, 40% 미만의 함유 성분은 '5'로, 40% 이상의 함유 성분은 '6'으로 값을 주고, 이를 NTSYS (Ver. 2.11Q) 프로그램을 이용하여 유사도를 분석하였고, 개체 상호 간 또는 개체군과 개체상호 간의 관계를 계산된 similarity coefficient의 산술평균값에 기초하여 grouping하는 방법인 UPGMA (Unweighted Pair-Group Method with Arithmetic average) 분석방법(Rohlf, 1989)을 이용하여 dendrogram을 작성하였다.

결 과

1. HP-TLC에 의한 hesperidin 확인

파장 254nm, 365nm 및 20% 황산시액으로 발색시

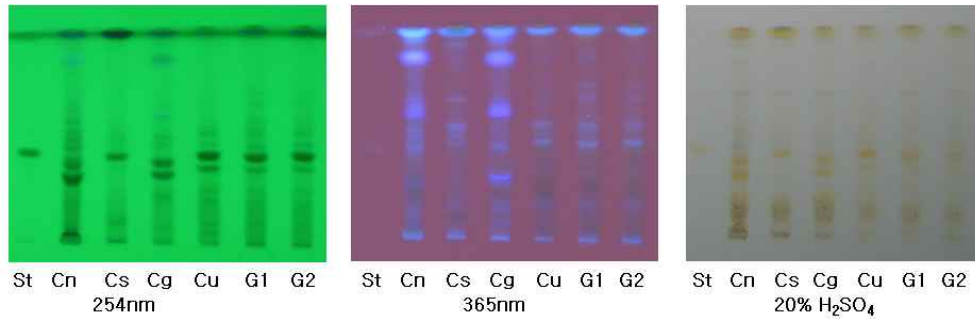


Fig. 1. HP-TLC patterns obtained from various citri pericarpium abbreviations are in Table 1

켜 전개한바, Rf 0.43에서 반점이 나타났음을 확인하였다. 또한 자외선 파장 254nm 및 20% 황산시액으로 발색한 것에서 하귤 *C. natsudaoidai*와 당유자 *C. grandis*의 과피에서는 같은 TLC pattern이 나타나고 있으나, hesperidin은 명확히 확인할 수 없었으며, 온주밀감 *C. unshiu*의 과피와 중국산 陳皮(G1, G2)에서는 같은 TLC pattern과 hesperidin 반점을 확인할 수 있었다. 진귤 *C. sunki*의 과피에서는 다른 종과 TLC pattern은 다르지만 hesperidin이 확인되었다 (Fig. 1).

2. HPLC에 의한 hesperidin 분석

1) HPLC에 의한 hesperidin의 검량선

헤스페리딘을 농도별로 만든 표준액을 20 µl씩을 취하여 표준액의 농도를 x축으로 표준액의 피크면적을 y축으로 하면 Fig. 1과 같이 $y=34464425.31026x$, $R^2=0.99997$ 로 직선성을 나타내었다. 여기에서 얻은 검량선은 원점을 지나는 직선으로 헤스페리딘은 0.0195-2.4948 mg/ml 범위에서 정량성이 있었다(Fig. 2).

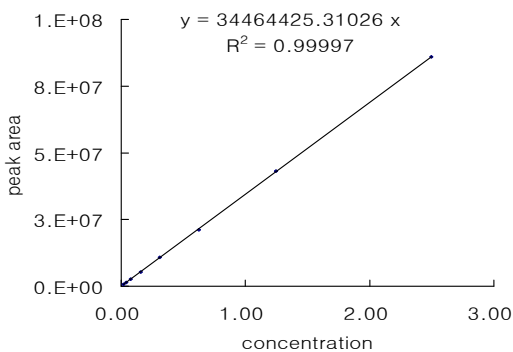


Fig. 2. Calibration curve of hesperidin

2) HPLC 측정 분석

표준품인 hesperidin은 10.3min의 머무름 시간에서 분리가 되었다(Fig. 3). 하귤 *C. natsudaoidai*과 당유자 *C. grandis*의 과피 hesperidin 함량은 각각 $0.25 \pm 0.02\%$, $0.20 \pm 0.02\%$ 로 매우 낮았으며, 진귤 *C. sunki*의 과피에서도 $2.33 \pm 0.37\%$ 로 《대한약전》의 기준에 미치지 못하였다. 그러나, 온주밀감 *C. unshiu*의 과피와 중국산 한약재 陳皮(G1, G2)는 $4.88 \pm 0.10\%$, $3.59 \pm 0.79\%$, $4.40 \pm 0.30\%$ 로 《대한약전》의 기준을 대부분 충족하고 있었다.

3. 정유 추출 및 GC/MS 분석 결과

1) 하귤 *C. natsudaoidai* 과피의 정유함량

하귤 *C. natsudaoidai* 과피의 精油成分은 다른 종에 비해서 limonene(47.40%, %는 GC 분석의 area %로 이하 동일)과 cis-linalool oxide(11.50%), trans-linalool oxide (11.50%), α-terpineol(7.71%), L-linalool (5.20%), γ-terpinene(4.40%) 등이 특징적으로 검출되었다(Table 3)(Fig. 4).

2) 진귤 *C. sunki* 과피의 정유함량

진귤 *C. sunki*의 과피에서는 다른 종에 비해서 다양한 종류의 精油成分이 검출되는데, L-linalool (14.61%), β-elemene(15.83%), 4-methyl-2, 6-di-tert-butylphenol(12.91%)이 비교적 높은 비율을 차지한다. 이밖에 δ-cadinene(7.99%), limonene(6.83%), gemacrene-D (6.72%), elemol(6.09%) 등이 5% 이상의 함량을 나타내었다(Table 4)(Fig. 5).

3) 당유자 *C. grandis* 과피의 정유함량

당유자 *C. grandis*의 과피에서는 소량 다종의 精油

Table 2. Hesperidin Contents of Various Citri Pericarpium by HPLC

	Retention Time(min.)	A.C(mg/ml)	contents(%)
<i>C. natsudaicai</i> (Cn)	10.3	51.8±1.8	0.25±0.02
<i>C. sunki</i> (Cs)	10.3	51.7±1.39	2.33±0.37
<i>C. grandis</i> (Cg)	10.3	51.4±0.46	0.20±0.02
<i>C. unshuii</i> (Cu)	10.3	50.40±0.20	4.88±0.10
Citri Pericarpium (G1)	10.3	51.1±0.53	3.59±0.79
Citri Pericarpium (G2)	10.3	51.4±0.62	4.40±0.30

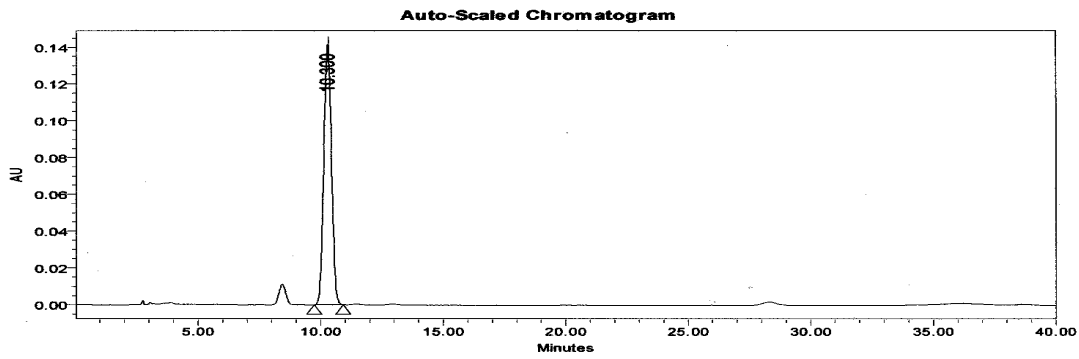


Fig. 3. HPLC chromatogram from hesperidin

Table 3. GC/MS Data of Essential Oil from TIC Data of *C. natsudaicai* peel

Peak No.	R.T(min)	Qual.	M+	M. Formula	Base Peak	Other main Fragment	Assignment	Area %
1	2:46	91	86	C ₈ H ₁₀ O	71	86, 58, 53, 43	2-methyl-but-2-ene-1-ol	2.87
2	2:95	91	96	C ₈ H ₈ O ₂	96	67, 61, 50, 43	furfural	2.71
3	5:38	98	136	C ₁₀ H ₁₆	68	136, 121, 107, 93	limonene	47.40
4	5:77	97	136	C ₁₀ H ₁₆	93	136, 121, 77, 43	γ-terpinene	4.40
5	5:95	91	170	C ₁₀ H ₁₈ O	59	111, 94, 68, 55, 43	cis-linalool oxide	11.50
6	6:18	91	170	C ₁₀ H ₁₈ O	59	155, 111, 94, 68, 55	trans-linalool oxide	8.49
7	6:32	97	154	C ₁₀ H ₁₈ O	71	121, 93, 80, 55, 43	L-linalool	5.20
8	7:60	98	154	C ₁₀ H ₁₈ O	71	154, 111, 93, 86, 55	terpinen-4-ol	2.48
9	7:79	91	154	C ₁₀ H ₁₈ O	59	136, 121, 93, 81, 43	α-terpineol	7.71
10	11:92	98	220	C ₁₅ H ₂₀ O	205	220, 189, 177, 145	butylated hydroxy toluene	3.19

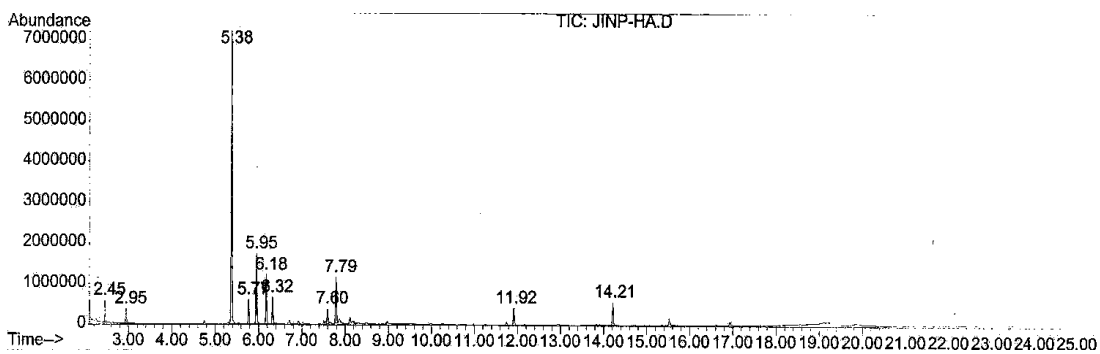
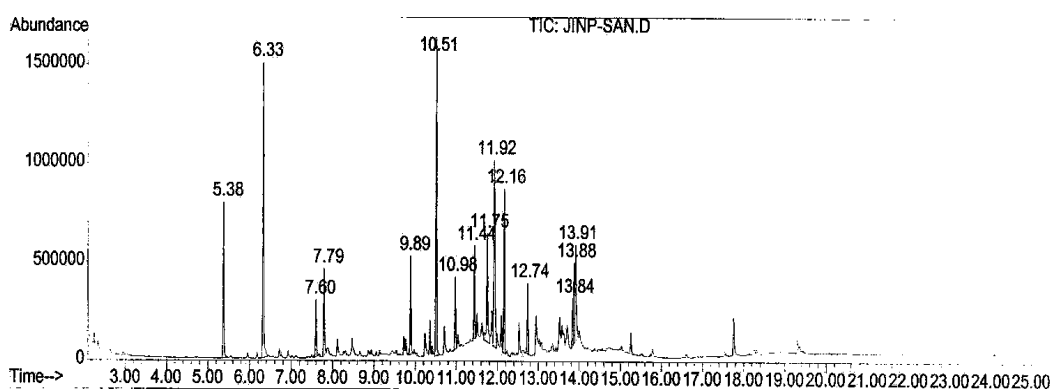


Fig. 4. GC Chromatogram of essential Oil from *C. natsudaicai* peel

Table 4. GC/MS Data of Essential Oil from TIC Data of *C. sunki* Peel

Peak No.	R.T(min)	Qual.	M+	M. Formula	Base Peak	Other main Fragment	Assignment	Area %
1	5:38	98	136	C ₁₀ H ₁₆	68	136, 121, 79, 53	limonene	6.83
2	6:33	97	154	C ₁₀ H ₁₈ O	71	121, 93, 55, 43	L-linalool	14.61
3	7:60	98	154	C ₁₀ H ₁₈ O	71	154, 111, 93, 86	terpinen-4-ol	2.68
4	7:79	91	154	C ₁₀ H ₁₈ O	59	136, 121, 93, 81	(-)- α -terpineol	4.14
5	9:89	93	136	C ₁₀ H ₁₆	121	136, 107, 93, 79	2- β -pinene	4.72
6	10:51	99	204	C ₁₅ H ₂₄	93	161, 147, 107, 81	β -elemene	15.83
7	10:98	99	204	C ₁₅ H ₂₄	93	161, 133, 69, 41	β -caryophyllene	3.21
8	11:44	99	204	C ₁₅ H ₂₄	93	147, 121, 80, 41	α -humulene	4.40
9	11:75	98	204	C ₁₅ H ₂₄	161	119, 105, 91, 81	germacrene-D	6.72
10	11:92	91	220	C ₁₅ H ₂₆ O	205	220, 189, 177, 105	4-methyl-2, 6-di-tert-butylphenol	12.91
11	12:16	99	204	C ₁₅ H ₂₄	161	204, 189, 134, 119	δ -cadinene	7.99
12	12:74	99	204	C ₁₅ H ₂₄	121	204, 161, 133, 93	germacrene B	3.49
13	13:84	86	222	C ₁₅ H ₂₆ O	95	204, 161, 121, 109	T-muurolool	2.08
14	13:88	96	222	C ₁₅ H ₂₆ O	59	204, 149, 109, 93	eudesmol	4.32
15	13:91	93	222	C ₁₅ H ₂₆ O	81	204, 189, 161, 135	elemol	6.09

Fig. 5. GC chromatogram of essential oil from *C. sunki* peelTable 5. GC/MS Data of Essential oil from TIC Data of *C. grandis* Peel

Peak No.	R.T(min)	Qual.	M+	M. Formula	Base Peak	Other main Fragment	Assignment	Area %
1	2:95	91	96	C ₅ H ₄ O ₂	96	99, 77, 70, 67, 50	furfural	4.11
2	3:10	97	98	C ₅ H ₆ O ₂	98	95, 81, 53, 41	furfuryl alcohol	1.71
3	4:39	91	110	C ₆ H ₆ O ₂	110	95, 81, 53, 43	5-methyl-2- furfural	3.22
4	4:75	96	136	C ₁₀ H ₁₆	93	136, 121, 82, 69	myrcene	6.62
5	5:38	98	136	C ₁₀ H ₁₆	68	136, 121, 107, 93	limonene	26.38
6	5:95	91	170	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	59	111, 94, 68, 55, 43	linalyl oxide	14.61
7	6:18	91	170	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	59	155, 111, 94, 68, 43	trans-linalool oxide	9.35
8	6:32	97	154	C ₁₀ H ₁₈ O	71	121, 93, 80, 55, 43	linalool L	2.74
9	7:79	91	154	C ₁₀ H ₁₈ O	59	136, 121, 93, 81, 43	α -terpineol	1.54
10	10:24	91	196	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	69	136, 121, 93, 80, 43	geraniol acetate	2.00
11	11:75	99	204	C ₁₅ H ₂₄	161	204, 133, 119, 105	germacrene D	7.77
12	11:92	96	220	C ₁₅ H ₂₆ O	205	220, 189, 177, 145	4-methyl-2, 6-di-tert-butylphenol	3.43
13	12:16	99	204	C ₁₅ H ₂₄	161	204, 189, 134, 119	δ -cadinene	1.55
14	15:53	99	218	C ₁₅ H ₂₂ O	147	161, 133, 121, 91	nootkatone	2.59
15	16:88	68	272	C ₂₀ H ₃₂	69	119,133, 147, 272	(6E,8E,10E)-2,6,11,15-tetramethyl-2,6,8,14-hexad	7.12
16	17:24	70	204	C ₁₅ H ₂₄	69	41, 93, 147, 161	(Z)- β -farnesene	3.74
17	17:76	96	328	C ₁₈ H ₃₀ O ₂ Si	313	328, 132, 117, 73	palmitic acid-monotms	1.53

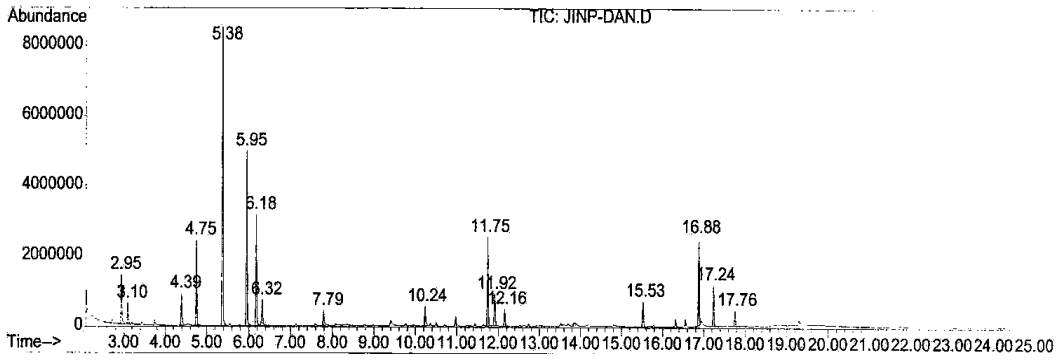


Fig. 6. GC chromatogram of essential oil from *C. grandis* peel

Table 6. GC/MS Data of Essential Oil from TIC Data of *C. unshiu* peel

Peak No.	RT(min)	Qual.	M+	M. Formula	Base Peak	Other main Fragment	Assignment	Area %
1	2:95	91	96	C ₆ H ₄ O ₂	96	67, 61, 56, 50, 43	furfural	6.13
2	8:27	91	152	C ₁₀ H ₁₆ O	109	119, 91, 79, 55, 41	trans-p-mentha-1(7),8-dien-2-ol	4.41
3	11:92	98	220	C ₁₅ H ₂₀ O	205	220, 177, 145, 105	butylated hydroxy toluene	8.09
4	13:91	90	204	C ₁₅ H ₂₄	43	204, 161, 81, 55	γ-gurjunene	2.89
5	14:21	50	126	C ₉ H ₁₈	97	69, 91, 111	1-ethyl-1-methyl-cyclohexane	36.25
6	16:93	97	278	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	149	278, 223, 121, 104	N-butyl isobutyl phthalate	5.76
7	17:65	43	236	C ₁₄ H ₂₀ O ₃	97	193, 43	3-[(furan-3-yl)hydroxymethyl]-4-isopropylcyclohexan	1.98

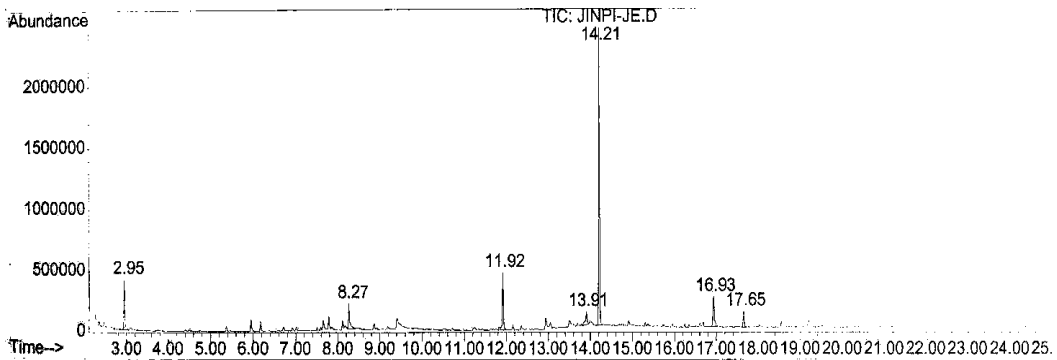


Fig. 7. GC chromatogram of essential oil from *C. unshiu* peel

成分이 검출되었는데, limonene(26.38%), linalyl oxide (14.61%), *trans*-linalool oxide(9.35%), germacrene D(7.77%), myrcene(6.62%) 등의 함량이 비교적 높았다(Table 5)(Fig. 6).

4) 온주밀감 *C. unshiu* 과피의 정유함량

온주밀감 *C. unshiu* 과피의 精油成分을 분석해 보면 상대적으로 낮은 quality의 성분이 높은 비중을 차지하고 있고, 검출된 정유성분의 종류가 적으며, sesquiterpene과 monoterpene이 각각 1종씩만 검출

되었다. 1-ethyl-1-methyl-cyclohexane(36.25%), butylated hydroxy toluene (8.09%), furfural(6.13%), N-butyl isobutyl phthalate(5.76%)의 순으로 검출되었다(Table 6)(Fig. 7).

5) 정유 성분의 비교 및 유연관계 분석

국내에서 陳皮로 사용하고 있는 네 가지 종류의 과피에서 공통으로 검출된 것은 limonene, furfural, 5-methyl-2-furfural, linalool oxide(*cis*), linalool oxide (*trans*), terpinen-4-ol, (-)-α-terpineol, germacrene-D,

Table 7. Comparison of Essential Oil Identified from Various Citri Pericarpium

Rt	Compounds	Cn	Cs	Cg	Cu
2.45	2-methyl-but-2-ene-1-ol	++	+	-	+
2.95	furfural	++	+	++	++
4.4	5-methyl-2-furfural	-	-	++	+
4.75	myrcene	-	-	++	-
5.38	limonene	+++++	++	++++	+
5.77	γ -terpinene	++	-	-	-
5.95	linalool oxide(cis)	+++	+	+++	+
6.18	linalool oxide(trans)	++	+	++	+
6.33	L-linalool	++	+++	++	-
7.6	terpinen-4-ol	++	++	+	+
7.8	(-)- α -terpineol	++	++	++	+
8.27	trans-p-mentha-1(7),8-dien-ol	-	+	-	++
10.24	geraniol acetate	-	+	++	-
10.51	β -elemene	-	+++	-	+
10.98	β -caryophyllene	-	++	+	+
11.44	α -humulene	-	++	+	+
11.75	germacrene-D	+	++	++	+
11.92	4-methyl-2,6-di-tert-butylphenol	++	+++	++	++
12.16	δ -cardinene	-	++	++	+
12.74	germacrene-B	-	++	+	-
13.84	t-murolol	-	++	-	-
13.88	eudesmol	-	++	-	-
13.91	elemol	-	++	-	++
14.21	nc	++	+	+	+++++
15.53	nootkatone	+	-	++	+
16.88	nc	-	-	++	-
16.93	N-butyl isobutyl phthalate	-	-	-	++
17.24	(Z)- β -farnesene	-	-	+	-
17.65	nc	+	-	-	++
17.76	nc	-	-	++	++
25.56	nc	-	-	-	+++
25.68	nc	-	-	-	+++

nc: unknown compound, -: not detected, +: trace, ++: peak area % less than 10%, +++: peak area % less than 20%, ++++: peak area % less than 30%, +++++: peak area % less than 40%, ++++++: peak area % over 40%. Abbreviations are in Table 1.

4-methyl-2,6-di-tert-butylphenol이며, 하귤 *C. natsudaikai*의 과피에만 있는 것은 γ -terpinene이고, 당유자 *C. grandis*의 과피에만 있는 것은 myrcene, 진귤 *C. sunki*의 과피에만 있는 것은 t-murolol, eudesmol이며, 온주밀감 *C. unshiu*의 과피에만 있는 것은 n-butyl isobutyl phthalate와 낮은 quality의 1,6-diphenyl-5-hexadiene이다. 하귤 *C. natsudaikai*의 과피에만 없는 것은 β -caryophyllene, α -humulene, δ -cardinene으로 가장 많은 3가지 성분이며, 진귤 *C. sunki*의 과피에만 없는 것은 nootkatone, 당유자 *C. grandis*의 과피에만 없는 것은 2-methyl-but, 2-ene-1-ol, 온주밀감 *C. unshiu*의 과피에만 없는 것은 L-linalool로 각각 1가지이다. 진귤 *C. sunki*의 과피에서만 monoterpene이 검출되지 않았다. 하귤 *C. natsudaikai*와 진귤 *C. sunki*의 과피에서는 주성분 limonene이 공통적으로 다량 검출되었다. 온주밀감 *C. unshiu*의 과피에

Table 8. Similarity Data Matrix Calculation with Essential oil from Various Citrus Species Using NTSYSpC(Ver. 2.11Q)

	Cn	Cs	Cg	Cu
Cn	-			
Cs	1.45	-		
Cg	1.15	1.31	-	
Cu	1.59	1.62	1.67	-

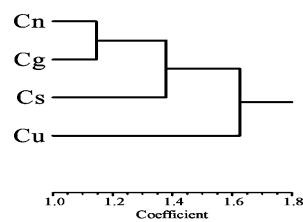


Fig. 8. Phylogram obtained from similarity matrix on essential oils using NJ method

abbreviations are in Table 1

서는 sesquiterpene과 monoterpene이 각각 1종씩만 검출되었고, 머무름 시간 15분 이후에서 몇 개의 peak가 두드러지게 검출되었다(Table 7).

유연관계 분석결과 온주밀감과 진균의 유연관계가 높게 나타난 것은 hesperidin 분석 결과와도 일치하는 것이다(Table 8)(Fig. 8).

고찰

陳皮의 기원으로 약전에 수재된 식물 이외에도 중국 의 경우 주요 변종으로 大紅袍*C. reticulata* Dahongpao와 福橘*C. reticulata* Tangerina를 들고 있으며, 또 福橘과 朱橘*C. erythroa* 등을 변종으로 제시하고 대체로 산지에서 소비가 이루어진다⁶⁾고 하여, 지역마다의 주재배 품종에 따라 변종으로 받아들이는 우선순위가 다르며, 그에 따라 陳皮의 종류별 소비량도 지역마다 다르다는 것을 알 수 있다.

문헌에서도 陳皮는 混用되고 있다. 陳皮에 관한 최초의 기록인 《神農本草經》부터 橘柚⁵⁾라는 이름으로 橘과 柚이 함께 표현되어 있으며, 한국의 재래감귤에 대한 명칭에도 橘, 柚子, 柑, 橙이라는 용어^{7-9,15)}가 뒤섞여 있다. 현재 한국에서 枳實과 枳殼에 해당되는 *C. aurantium* Linné가 일본에서는 橙皮⁴⁾로 기재되어 있다. 또한 陳皮나 柑橘類에 관한 연구에서, 구별 없이 사용되기도 한다면, 靑皮는 물론이고, 본초학적으로 명확히 다른 枳實이나 枳殼까지 자주 陳皮의 비교 대상^{14-19,24)}이 되고 있다.

혼란의 원인은 크게 두 가지 측면에서 찾을 수 있다. 일본과 한국의 온주밀감*C. unshiu*라는 표현이 중국의 지역명 温州²⁶⁾와 달다는 표현 蜜, 柑이라는 용어가 합쳐진 것에서 알 수 있듯이, 학문적 명명이 아니고, 서로 다른 지역의 비슷한 식물에 대하여 橘, 柚子, 柑, 橙 등의 유사한 이름을 붙이면, 긴 세월이 지나면서 정착하게 되어 陳皮라는 同名異種의 陳皮가 나타나게 된다.

또 補藥과 함께 하면 補藥이 되고 瀉藥과 함께 하면 瀉藥이 되며 升藥과 함께 하면 升藥이 되고 降藥과 함께 하면 降藥²⁷⁾이 되는 陳皮의 자유로운 理氣 효능 때문에 陳皮라는 이름으로 유통되는 同名異種의 약재를 투여해도 어느 정도 약효가 나타났다는 것과, 미성숙한 과피는 靑皮이고 성숙한 과피는 橘皮이며 橘皮가 오래되면 陳皮가 된다는 六陳藥으로서의 陳皮 특성이 陳皮라는 동일 한약재명과 橘皮, 靑皮, 枳實, 枳殼, 橙皮, 柚皮 등이 혼용되게 한 것이라고

생각한다.

陳皮에 대한 연구는 매우 다양하게 진행되고 있다. 陳皮의 混用과 濟州道の 감귤栽培와 관련되기 때문이다. 그러나 한약재 陳皮類의 품종별 효능 차이를 명확하게 밝힌 연구는 현재까지 많지 않다. 또한 한약재 陳皮類의 기원이 되는 품종과 그 재배변종을 각국의 약전과 교재 등에서 포괄적으로 인정하고 있어서 혼란이 더욱 심한 상황이다. 즉 공간적으로 크게는 국가별로 차이가 나고, 작게는 福橘과 朱橘, 陳皮와 廣陳皮처럼 지역별로 재배와 소비에 차이가 나며, 시간적으로 길게는 橘이나 柚에서 陳皮라는 이름으로 변천하고, 짧게는 약전 개정판에 따라 조금씩 변화하고 있기 때문이다. 그 결과 위에서 지적한 바와 같이 논문이나 기타 문헌에서도 陳皮라는 동일한 본초명으로 여러 종류의 陳皮가 混用되고 있다.

이러한 혼란을 극복하고자 국내에서 陳皮로 유통되는 하귤*C. natsudaikai*, 진균*C. sunki*, 당유자*C. grandis*, 온주밀감*C. unshiu*의 과피, 중국산 陳皮 2종에 대해서 hesperidin과 精油成分을 비교 분석하였다.

감귤류에 특이하게 많은 hesperidin은 flavonoid glycoside로서 陳皮의 지표물질로 4.0%이상 함유하여야 한다고 《대한약전》²⁾에 규정되어 있으므로, 陳皮類 한약재 6종에 대해서 HP-TLC에 의한 hesperidin 확인 실험과 HPLC에 의한 hesperidin 함량 분석 실험을 실시하였다. 또한 陳皮가 대표적인 芳香化濕性 理氣藥이기 때문에 국내산 陳皮 4종의 정유성분에 대한 GC/MS 실험을 실시하였다. 이때 온주밀감*C. unshiu*의 과피는 서울, 영천, 대구 등의 약령시장에서 유통되는 것을 섞어서 사용하였는데, 그 이유는 임상가들이 실제로 사용하는 陳皮를 분석하기 위해서이다.

陳皮類 6종에 대한 hesperidin의 HP-TLC 실험을 수행한 결과, 자외선 파장 254nm, 365nm 및 20% 황산시액으로 인한 발색에서 Rf 0.43에서 반점이 나타났음을 확인하였다. 또한 자외선 파장 254nm 및 20% 황산시액으로 발색한 것에서 하귤*C. natsudaikai*와 당유자*C. grandis*의 과피에서는 같은 TLC pattern을 확인할 수 있었으나 hesperidin은 명확히 확인할 수 없었으며, 온주밀감*C. unshiu*의 과피와 중국산 陳皮(G1, G2) 두 종류에서는 같은 TLC pattern과 hesperidin의 반점을 확인할 수 있었다. 진균*C. sunki*의 과피에서는 다른 종과 TLC pattern은 다르지만 hesperidin이 확인되었다(Fig. 1).

하귤*C. natsudaikai*와 당유자*C. grandis*의 과피는 동일한 TLC pattern을 나타내고 있으나 hesperidin은 명확히 확인할 수 없었다는 점에서, 서로 유사한 효과를

지녔다는 점과 陳皮로서의 효능은 떨어진다는 점을 추측할 수 있다. 온주밀감 *C. unshiu*와 중국산 陳皮 (G1, G2)는 같은 TLC pattern을 나타내고 있으므로 유사한 효능을 가졌다고 판단되며, 1997년 수입자유화와 유통시장 개방으로 가격폭락 상태인 감귤산업을 고려할 때⁷⁾, 임상가에서 중국산 陳皮를 별로 사용하지 않는 원인을 알 수 있다.

하귤 *C. natsudaikai*와 당유자 *C. grandis*의 과피의 hesperidin 함량은 각각 $0.25 \pm 0.02\%$, $0.20 \pm 0.02\%$ 로 매우 낮았으며, 진귤 *C. sunki*의 과피도 $2.33 \pm 0.37\%$ 로 대한약전의 기준에 미치지 못하였다. 그러나, 온주밀감 *C. unshiu*의 과피와 중국산 한약재 陳皮 (G1, G2)는 $4.88 \pm 0.10\%$, $3.59 \pm 0.79\%$, $4.40 \pm 0.30\%$ 로 《대한약전》의 기준을 대부분 충족하고 있었다 (Table 3, Fig. 7). 이것은 HP-TLC의 hesperidin 분석과도 유사한 결과로, 《대한약전》의 규정대로 hesperidin 성분만 고려하면, 임상가에서 흔히 사용하는 온주밀감류의 陳皮가 약효 측면에서 가장 우수하고, 진귤 *C. sunki*, 하귤 *C. natsudaikai*, 당유자 *C. grandis*의 순이 된다.

陳皮가 대표적인 芳香化濕性 理氣藥이라는 점에 착안하여, 정유성분을 추출하여 분석한 GC/MS 실험에서 하귤 *C. natsudaikai* 과피에서는 limonene (47.40%)과 cis-linalool oxide (11.50%), trans-linalool oxide (11.50%), α -terpineol (7.71%), L-linalool (5.20%), γ -terpinene (4.40%) 등의 정유성분이 주로 검출되었고, 진귤 *C. sunki*의 과피에서는 L-linalool (14.61%), β -elemene (15.83%), 4-methyl-2,6-di-tert-butylphenol (12.91%), δ -cadinene (7.99%), limonene (6.83%), germacrene-D (6.72%), elemol (6.09%) 등의 정유성분이 5% 이상 나타났다. 당유자 *C. grandis* 과피에서는 검출된 정유성분의 종류가 가장 많으나 limonene (26.38%), linalyl oxide (14.61%), trans-linalool oxide (9.35%), germacrene-D (7.77%), (6E,8E,10E)-2,6,11,15-tetramethyl-2,6,8,14-hexad (7.12%), myrcene (6.62%) 등에 비교적 편중되었으며, 온주밀감 *C. unshiu* 과피에서는 1-ethyl-1-methyl-cyclohexane (36.25%), butylated hydroxy toluene (8.09%), furfural (6.13%), N-butyl isobutyl phthalate (5%)의 순으로 검출되었다. 1,6-diphenyl-5-hexadiene이 낮은 quality로 38.50% 검출된 점은 임상가들의 실정을 반영하기 위해 약재를 섞은 영향이라고 생각한다.

陳皮類 4종에서 공통으로 검출된 정유성분은 limonene, furfural, 5-methyl-2-furfural, linalool oxide (cis), linalool oxide (trans), terpinen-4-ol, (-)- α -terpineol, germacrene-D, 4-methyl-2,6-di-tert-butylphenol

이며, 하귤 *C. natsudaikai*의 과피에만 있는 것은 γ -terpinene이고, 당유자 *C. grandis*의 과피에만 있는 것은 myrcene, 진귤 *C. sunki*의 과피에만 있는 것은 T-murolol, eudesmol이며, 온주밀감 *C. unshiu*의 과피에만 있는 것은 N-butyl isobutyl phthalate와 낮은 quality의 1,6-diphenyl-5-hexadiene이다. 하귤 *C. natsudaikai*의 과피에만 없는 것은 β -caryophyllene, α -humulene, δ -cardinene의 3가지 성분으로 가장 많으며, 진귤 *C. sunki*의 과피에만 없는 것은 nootkatone, 당유자 *C. grandis*의 과피에만 없는 것은 2-methyl-but-2-ene-1-ol, 온주밀감 *C. unshiu*의 과피에만 없는 것은 L-linalool로 각각 1가지이다. 하귤 *C. natsudaikai*, 당유자 *C. grandis*의 과피는 limonene, linalool oxide (cis), β -elemene, elemol 성분의 검출 유형이 서로 유사하여 상대적으로 유사한 관계와 효능을 지닐 것이라고 추측할 수 있다. 진귤 *C. sunki*의 경우 확인된 검출성분이 가장 많은데도 불구하고 monoterpene은 검출되지 않았으며, 온주밀감 *C. unshiu*의 경우는 quality가 낮아 불확실한 성분이 많은데, 이를 제외할 경우 확인된 검출 성분의 종류가 가장 적고 sesquiterpene도 1종만 검출되어 정유성분에 의한 약효가 적다고 판단된다.

精油成分 가운데서 terpene 계통은 향생, 향암, 혈압강하, 호르몬분비촉진, 이담 작용이 있다. 특히 sesquiterpenoid 화합물은 항염, 항종양, 담즙 생성 촉진, 혈압 강하, 진정, 항경련성과 같은 생물학적 특성이 우수하다. 예를 들면, humulene은 담즙 분비를 촉진해 체내의 콜레스테롤치를 낮추고 소화를 촉진하며, germacrene-D는 항지방간 작용이 있는 sesquiterpene으로서 신경통, 월경불순, 두통, 혈뇨치료 및 지혈제로 이용되고, myrcene은 미생물 억제작용이 있고, β -elemene은 중추신경계와 호르몬계를 자극하여 우울증과 남성 호르몬계 치료에 사용되며, monoterpene인 limonene은 향료의 원료, 담석용해제, 콜레스테롤 저하제, 향암제로 사용된다⁶⁾.

감귤류에서 limonone 성분은 많게는 90%까지 존재하는 것인데도 온주밀감 *C. unshiu*의 과피에는 매우 적은 양이 검출되었다. 또한 정유성분의 가지 수도 다른 종류 陳皮에 비해서 상대적으로 작았다. 온주밀감 *C. unshiu* 과피는 감귤 활용의 부산물로 대량 건조되는 과정에서 방향성 정유성분이 상당량 소실되었고 생각하며, 차후 건조 방식을 엄밀하게 처리한 실험으로 확인되어야 할 것이다. 온주밀감 *C. unshiu*의 경우 일부 임상가들이 용량을 몇 배 더 투여하여 부족한 약효를 보완하려고 시도하는 경우가 있는데, limonone이 애초에 극미량 존재하고 정유성분의 가

지 수도 작다고 할 때, 기대한 효과를 얻을 수는 없을 것이다.

위에서 하귤 *C. natsudaikai*, 당유자 *C. grandis*, 진귤 *C. sunki*, 온주밀감 *C. unshiu* 과피의 hesperidin과 精油成分을 비교 분석하였는데, hesperidin만을 놓고 보면 하귤 *C. natsudaikai*, 당유자 *C. grandis*, 진귤 *C. sunki* 과피는 모두 대한약전 규정에 적합한 陳皮라고 할 수 없으며, 온주밀감 *C. unshiu*의 과피만이 적합한 陳皮이다.

그러나 陳皮가 芳香性 理氣劑라는 점을 고려하면, 진귤 *C. sunki*의 과피는 다양한 정유성분이 골고루 포함되어 있고 다른 종류보다 sesquiterpene 성분이 많아 芳香性 효능이 우수하고, 온주밀감 *C. unshiu*의 과피는 다른 종류에 비해서 없는 정유성분이 많은데다가 sesquiterpene 성분이 1종밖에 검출되지 않아서, 芳香性 효능이 부족할 것이라고 판단된다.

위에서 陳皮類 한약재에 대해 hesperidin과 정유성분을 비교 분석한 결과, *C. unshiu*의 과피는 품질이 가장 좋을 수도 있고 가장 떨어질 수도 있다. 즉 hesperidin과 정유성분의 실험 결과가 상충되는 것이다. 한약재 陳皮는 芳香性 理氣劑라고 누구나 인정한다고 할 때, 《대한약전》의 hesperidin 규정은 陳皮에 대한 準據가 되기에 미흡하며, 차후 한약재 陳皮에 관한 연구에서는 hesperidin 규정을 보완할 수 있도록 적합한 기준에 대한 모색이 있어야 할 것이다.

결 론

陳皮로 사용되는 다양한 기원의 陳皮類 한약재를 가지고 hesperidin에 대한 HP-TLC, HPLC, 精油成分에 대한 GC/MS 비교 분석 실험을 하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 자외선 파장 254nm 및 20% 황산시액으로 발색한 것에서 하귤 *C. natsudaikai*와 당유자 *C. grandis*의 과피는 같은 TLC pattern을 나타내고 있으나, hesperidin은 명확히 확인할 수 없었으며, 온주밀감 *C. unshiu*의 과피와 중국산 陳皮(G1, G2)는 같은 TLC pattern과 함께, hesperidin의 반점을 확인할 수 있었다. 진귤 *C. sunki*의 과피는 다른 종과 TLC pattern은 다르지만 hesperidin이 확인되었다.

2. 하귤 *C. natsudaikai*과 당유자 *C. grandis* 과피의 hesperidin 함량은 각각 0.25±0.02%, 0.20±0.02%로 매우 낮았으며, 진귤 *C. sunki* 과피의 경우도 2.33±0.37%로 《대한약전》의 기준에 미치지 못하였다. 그

러나 온주밀감 *C. unshiu*의 과피와 중국산 한약재 陳皮(G1, G2)의 hesperidin 함량은 4.88±0.10%, 3.59±0.79%, 4.40±0.30%로 《대한약전》의 기준을 충족하고 있었다.

3. 하귤 *C. natsudaikai*의 과피에서는 limonene(47.40%)과 cis-linalool oxide(11.50%), trans-linalool oxide(11.50%), α-terpineol(7.71%), L-linalool(5.20%), γ-terpinene(4.40%) 등의 정유성분이 주로 검출되었다. 진귤 *C. sunki*의 과피에서는 L-linalool(14.61%), β-elemene(15.83%), 4-methyl-2,6-di-tert-butylphenol(12.91%), δ-cadinene(7.99%), limonene(6.83%), germacrene-D(6.72%), elemol(6.09%) 등의 정유성분이 5% 이상 나타났다. 당유자 *C. grandis*의 과피에서는 검출된 정유성분의 종류가 가장 많으나 limonene(26.38%), linalyl oxide(14.61%), trans-linalool oxide(9.35%), germacrene-D(7.77%), (6E,8E,10E)-2,6,11,15-tetramethyl-2,6,8,14-hexad(7.12%), myrcene(6.62%) 등에 편중되었다. 온주밀감 *C. unshiu* 과피의 정유성분은 1-ethyl-1-methyl-cyclohexane(36.25%), butylated hydroxy toluene(8.09%), furfural(6.13%), N-butyl isobutyl phthalate(5%)의 순으로 검출되었고, 1,6-diphenyl-5-hexadiene이 낮은 quality로 38.50% 검출되었다.

4. 陳皮類 4종에서 공통으로 검출된 정유성분은 limonene, furfural, 5-methyl-2-furfural, linalool oxide(cis), linalool oxide(trans), terpinen-4-ol, (-)-α-terpineol, germacrene-D, 4-methyl-2,6-di-tert-butylphenol이며, 하귤 *C. natsudaikai*의 과피에만 있는 것은 γ-terpinene이고 당유자 *C. grandis*의 과피에만 있는 것은 myrcene, 진귤 *C. sunki*의 과피에만 있는 것은 T-muurolol, eudesmol이며, 온주밀감 *C. unshiu*의 과피에만 있는 것은 N-butyl isobutyl phthalate와 낮은 quality의 1,6-diphenyl-5-hexadiene이다.

5. 陳皮類 한약재 4가지 종류의 hesperidin과 정유성분 조성을 비교하여 유연관계를 분석하였을 때, 하귤 *C. natsudaikai*과 당유자 *C. grandis*는 근연관계였다.

陳皮類 한약재 4종류의 hesperidin과 정유성분 분석 결과는 한의학 임상에서 상용되는 陳皮類 한약재의 감별과 품질관리에 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글

이 논문은 2008년도 2단계 두뇌한국21사업의 지원으로 연구되었음

참고문헌

1. 전국한의과대학 본초학교수. 本草學. 서울 : 영림사. 1998 : 347-49.
2. 약학대학협의회 약전분과회. 대한약전 제8개정 해설서. 서울 : 신일상사. 2003 : 1248-9.
3. 國家藥典委員會. 中華人民共和國藥典(2005年版 一部). 北京 : 化學工業出版社. 2005 : 132.
4. 日本藥局方解説書編輯委員會. 第十四改正 日本藥局方解説書. 東京 : 廣川書店. 2001 : D774-7, D807-10.
5. 吳普等述. 神農本草經. 北京 : 科學技術文獻出版社. 1996 : 42.
6. 國家中醫藥管理局 中華本草編委會. 中華本草. 上海 : 上海科學技術出版社. 1999 ; 4 : 885-99.
7. 제주감귤농업협동조합. 감귤과 주요 품종집. 2002 : 1-149.
8. 이성우. 한국식품문화사. 교문사. 1984 : 203-6.
9. 이승녕. 한국의 전통적 자연관. 서울대학교출판부. 1994 : 107-44.
10. Hyang-Sook Choi. Character Impact Odorants of *Citrus* Hallabong[(*C. unshiu* Markovich×*C. sinensis* Osbeck)×*C. reticulata* Blanco] Cold- Pressed Peel Oil. *J Agric Food Chem.* 2003 : 2687-92.
11. 梁且範, 朴薰, 金載勗. 韓國產 감귤류의 화학성분에 관한 연구(I). *農化學會誌.* 1967 ; 8 : 29-37.
12. 朴薰, 金泳燮, 金載勗. 韓國產 감귤류의 화학성분에 관한 연구(II). *農化學會誌.* 1968 ; 9 : 41-57.
13. 김병주, 김호선, 강영주. 감귤 품종별 이화학적 성분 비교. 1995 ; 2(2) : 259-68.
14. 金昌玟, 金京植, 金文洪, 許仁玉. 제주도 재래감귤의 식물학적 연구(I). *生藥學會誌.* 1979 ; 10(1) : 13-6.
15. 金漢鎔. 濟州 在來 감귤(*Citrus spp.*)의 분류와 유용형질 및 유전표식에 관한 연구. 全南大學校. 1988.
16. 고정삼. 제주산 조생은주의 품종 간 품질특성. *濟州大 亞農研.* 1994 ; 11 : 15-22.
17. 송은영, 최영훈, 강경희, 고정삼. 제주산 감귤류의 품종 및 수확시기별 품질특성. *한국농화학회지.* 1997 ; 40(5) : 416-21.
18. 김택제, 이재성, 이경미. 陳皮와 靑皮 중 Flavonoid Glycosides의 분리와 정량. *Journal of Korean Society of Analytical Science.* 1991 : 4(2).
19. 은종방, 정영민, 우건조. 감귤과육 및 과피의 식이 섬유와 플라보노이드 검색 및 정량. *한국식품과학회지.* 1996 ; 28(2).
20. 張虎男, 南京王恩, 許宗和. 한국산 감귤과피의 효율적 이용에 관한 연구. *한국식품과학회지.* 1977 ; 4.
21. 민성희, 박희옥, 오혜숙. 국내산 陳皮 열수추출물의 특성과 陳皮 음료 개발에 관한 연구. *한국조리과학회지.* 2002 ; 18(1).
22. 盧永得, 辛民教, 宋旻竣. 韓國產 운향(산초나무)과 식물에 관한 本草學의 연구. *大韓本草學會誌.* 1997 ; 12(1) : 135-64.
23. 葉正열, 은재순. 陳皮 및 靑皮가 생쥐의 면역세포에 미치는 영향. *생약학회지.* 1998 ; 29(3) : 173-8.
24. 金榮權. 枳實·枳殼·靑皮·陳皮·橘皮의 효능에 관한 실험적 비교연구. *慶熙大學校.* 1993.
25. 康城溶. 陳皮의 뇌혈류역학에 관한 研究. *大韓本草學會誌.* 2000 ; 15(1) : 59-65.
26. 牧野富太郎. 新訂原色和漢藥草大圖鑑. 東京 : 北隆館. 1988 : 246-9.
27. 黃宮繡. 本草求真. 北京 : 人民衛生出版社. 1987 : 129-30.