

갈대의 INDOLE 化合物 研究

[第一報] 갈대 幼芽의 Indole 化合物 檢索

金容華 · 李春寧 · 金仁洙

서울대학교 農科大學 農化學科

(1975년 9월 3일 수리)

Studies on the Indoles in Common Reed.

[Part 1] Indole Compounds Occuring in the Shoot of
Common Reed [*Phragmites Communis* Trin.]

Y.H. Kim, C.Y. Lee and I.S. Kim

Department of Agricultural Chemistry

College of Agriculture, Seoul National University

(Received September 3, 1975).

SUMMARY

Rhizomes of the common reed (*Phragmites communis* Trin.) were incubated for three days in the dark. Methanol extract of the shoots was thin layer chromatographed with several solvent systems and visualized with five reagents. The results may be summarized as follows:

1. Serotonin, tryptophan, and tryptamine were identified by cochromatography with the respective authentic compounds. Bufotenine, N-methylserotonin, and N,N-dimethyltryptamine were tentatively identified by their Rf values and colour reactions. The presence of skatole and gramine was suggested.
2. It was esteemed that the common reed might have an active methylation/hydroxylation system of indole compounds at least for a period of time.
3. The presently devised "overlap" thin layer chromatographic technique may be a useful tool for the identification of a compound whose Rf value was diverse from that of the authentic one by the interference containing in a sample material.

緒 論

Indole amine類는 동물체의 중요한 代謝產物로 그 生合成 및 기능면에서 많은 研究가 되어 왔지만 1950年代 부터는 植物體에서도 발견되기 시작하여 동물체에 작용하는 alkaloid등과 관련하여 다수의 研究가 進行되고 있다^{1),2)}

고등식물인 Gramineae, Aceraceae, Rutaceae 및

Leguminoceae등에서 indole amine類가 발견되고 있는데 특히 Leguminoceae와 Gramineae에서 활발한 探索이 계속되고 있다. 즉 Leguminoceae에서는 *Lespedeza*, *Desmodium*, *Lupinus*등에서 bufotenine, gramine, N,N-dimethyltryptamine등이 발견되었고³⁾, 南美的 관목인 *Piptadenia peregrina*에서 bufotenine 이외에 N-methylserotonin, 5-methoxy-N, N-dimethyltryptamine등이 나타남을 밝혔으며^{4),5)},

*Grifonia simplicifolia*에서 5-hydroxytryptophan이 다량으로 존재함을 밝혔다⁹⁾. 禾本科(Graminae)에서는 *Hordeum vulgare*에서 gramine이 발견되어⁷⁾ 그 生合成 및 生理作用에 관하여 비교적 많은 연구가 되어 왔으며, 사초류인 *Arundo donax*에서 gramine, bufotenine, N,N-dimethyltryptamine 등이 分離確認되었고⁸⁾, *Phalaris* spp에서도 이와 같은 화합물들이 발견되었다^{9),10),11)}. 또 바나나¹⁶⁾, 도마도¹⁷⁾, 파인애플¹⁸⁾ 등의 과일과 *Urtica dioica*¹²⁾의 가시털 및 *Tovaria pendula*¹³⁾, 연근¹⁴⁾ 水稻¹⁵⁾ 등의幼芽에서 serotonin이 나타나고 있다. 이와 같이 식물체에서도 indole amine類가 널리 分布되어 있음이 밝혀지고 있으나, 이들의 代謝 및 生理作用에 관한 연구가 미흡한 상태에 있다.

본 연구실에서는 禾本科인 水稻의 發芽時에 serotonin이 生合成됨을 밝혔는데 그 후 禾本科의 serotonin을 檢定하던 중에 다수의 禾本科 植物이 serotonin을 含有하고 있으며 그 중에서도 特別히 갈대에 여러 종류의 indole amine이 比較의 多量으로 含有되어 있음을 알게 되어 이에 그 結果를 發表하는 바이다.

實驗材料 및 方法

1) 實驗材料

경기도 수원시 서둔동 소재 서호邊에 自生하고 있는 갈대*(*Phragmites communis* Trin)의 地下莖을 사용하고 結水期에는, 부산시 부산진구 구포동 소재 낙동강邊의 갈대를 사용하였다. 갈대의 지하경을 水道물로 씻고 한 마디씩 절단하여 증류수로 數回 씻은 후 27~28°C의 暗處에서 砂耕하였으며 증류수로 1일 1회 給濕하였다. 3일 후에 3~4cm의 길이로 자란 싹을 基部에서 절단하여 다음 과정으로 抽出하였다.

2) Indole 化合物的 抽出

Gmelin 등과¹⁹⁾ Schneider²⁰⁾ 등의 方法을 變개하여 메타놀로 추출하였다. 生體 1g당 사용 메타놀이 5ml이 되도록 소량씩 가하면서 藥碾에서 마쇄한 후 여과하였다. 이 여액에 메타놀의 농도가 약 80%가 되도록 소량의 증류수를 가하였다. 다음 70°C의 수욕에서 10분간 加溫한 후 상온으로 냉각시켜 -16°C의 냉장고 속에서 12~24시간 보관하

여 생긴 현탁액²¹⁾을 0°C에서 1,000×G로 15분간 원심분리한 상정액을 40°C이하에서 乾固하여 乾固시켰다. 이 건조물에 생체 1g당 0.2ml의 무수메타놀을 가하여 溶出해 내고 이 용액을 다시 원심분리하여 얻은 상정액을 TLC用 試料로 하였다.

3) Thin Layer Chromatography

Stahl²²⁾의 方法에 따라 Silica gel G (E. Merck, Darmstadt)를 500 μ m 두께로 유리판에 입혀서 실온에서 건조후, 사용 전에 110°C에서 30분간 활성화시켰다. 시료를 點相이나 帶相으로 點滴하고 20°C의 暗處에서 전개거리가 10cm가 될 때까지 아래와 같은 전개용매에서 1次元 및 2次元의 2가지 方法으로 전개시켰다. 1次元 전개용매는 (A) iso-propanol : methyl acetate : 7N-ammonia water (35 : 45 : 20), (B) n-butanol : acetic acid : water (65 : 13 : 22), (C) chloroform : methanol (93 : 7) saturated with 25% ammonia water, (D) benzene : acetone (9 : 1), (E) ethylacetate : iso-propanol : water (65 : 24 : 11)의 5가지를 사용하였고, 2次元 전개용매는 위의 A와 B 및 C와 A를 조합하여 사용하였다.

發色方法은 아래와 같이 5가지를 사용하였고 色은 Stahl의 文獻과 比較하였다²²⁾; (i) UV₂₅₀ : UV SL-25 Ultraviolet Products Inc. 製. (ii) van-Urk 시약 : 100mg의 *p*-dimethylaminobenzaldehyde를 5ml의 濃鹽酸과 5ml의 95% 에타놀에 녹여서 사용하고 분무 후 실온에서 變色을 관찰하였다. (iii) Salkowski 시약 : 3ml의 1.5M FeCl₃를 10ml의 증류수와 60ml의 濃黃酸에 녹여서 사용하고 분무후 60°C에서 5분간 가열하였다. (iv) Prochazka 시약 10ml의 35% formaldehyde와 10ml의 25% 鹽酸, 20ml의 에타놀의 混合液을 사용하고 분무 후 100°C에서 5분간 가열하였다. (V) Pauly 시약(diazotized sulfanilamide) I 液 : 3g의 sulphanilamide를 200ml의 증류수, 6ml의 濃鹽酸, 14ml의 n-butanol 혼합액에 녹인다. 분무 직전에 0.3g의 NaNO₂를 上記液 20ml에 녹인다. II 液 : 10% Na₂CO₃ 용액. 발색은 I 液 분무 후 5~10분 후에 II 液을 분무한다.

4) N,N-dimethyltryptamine의 同定

N,N-dimethyltryptamine의 존재를 확인하기 위하여 Hochstein 등²³⁾이 *Prestonia amazonicum*에서

* 현재 국내에 自生하는 *Phragmites*屬은 *Phragmites Communis* Trin(갈대), *Phragmites japonica* Steudel(달뿌리풀), *Phragmites karka* Trin(큰 달뿌리풀)이 있으며, 그 특징으로서 갈대는 물가에 자라며 地下莖으로 번식하고, 달뿌리풀은 산기슭에서 자라며, stolon으로 번식하고, 큰 달뿌리풀은 울릉도에 단 자라며, rhizome으로 번식한다²⁰⁾.

抽出한 方法을 변경하여 다음과 같이 행하였다. 4.5g의 시료에 12ml의 증류수를 가하고 마쇄하여 얻은 여액을 0.1N-NaOH로 pH 10.4로 조절한 다음 $CHCl_3$ 로 3번 추출하였다. chloroform추출액을 물로 3번 씻은 다음, 감압 건조한 후 다시 1ml의 metanol에 녹였다. 이 methanol추출물을 TLC를 행하고 그 Rf값을 비교하여 N,N-dimethyltryptamine을 同定하였다.

結果 및 考察

(1) Thin Layer Chromatography에 의한 Indole 化合物 分離

갈대의 indole化合物의 분리에서 사용한 5가지의 용매중에서 용매계 A,B,C에서 각 化合物의 분리가 良好하였으며, 용매계 D,E에서는 각 indole化合物의 Rf값이 낮게 나타나고 있었으므로, 갈대의 indole化合物는 대부분 amine系 化合物임을 추측할 수 있었다. 따라서 본 실험에서는 용매계 A,B,C,를 중심으로 각 化合物를 同定하였는데 A용매에서 10개, B에서 11개, C에서 16개의 indole化合物를 분리할 수 있었다. 특히 A와 B, A와 C의 二次展開는 좋은 결과를 나타냈다.

Indole化合物는 Stahl²³⁾, Pillay등²⁴⁾이 지적한 바와 같이 van-Urk시약이 감도(感度)가 크고, 化合物에 따라 多様な 發色을 하므로, van-Urk시약이 주로 사용되었다. 또 試料를 點滴할 때, Stahl¹⁴⁾, Byrd등²⁵⁾이 지적한 바와 같이 點相보다는 帶相으로 하여 展開시킬 때, 分離가 良好하였으며 Silica-gel의 두께도 비교적 두터울 때(500 μ m) 분리가 좋았다.

갈대의 메타놀 추출물을 전개할때 방해물질에 의하여 Rf값에 差異가 생겼으므로 이와같은 Rf값의 차이를 검정하고, 표준품과의 同一性을 확인하기 위하여 그림 1과 같은 새로운 方法을 시도하였다. 그림 1에서 보는 바와 같이 帶相으로 試料를 點滴한 후 그 오른쪽 끝의 帶가 겹치도록 표준품을 點滴한 후 전개하였다. 이 方法에 의하여 방해물질이 많은 시료중 어떤 化合物의 Rf값이 同一化合物 표준품의 그것과 다소간의 차이가 있다고 하더라도 곡선의 연결부분이 나타나게 되어 同一物임을 확인할 수 있었다.(그림 1-A참조). 예를 들면, 본 실험에서 시료와 표준품간에 serotonin과 tryptamine의 경우, Rf값의 차이가 없으며, tryptophan은 妨害物質에 의하여 Rf값의 변동을 나타냈으나 그 Rf값의 차이를 上記方法으로 검정할 수 있었다.

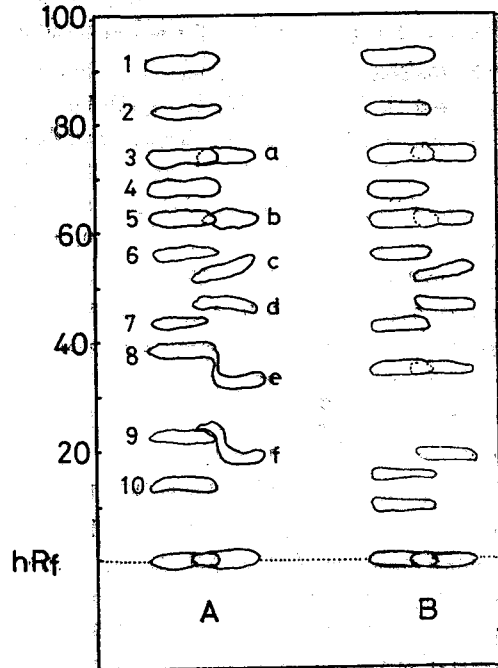


Figure 1. A new method of cochromatography tried to identify a compound from a crude extract. One third of the band from a sample is overlapped with the reference band; A: less purified sample, B: more purified sample, a: tryptamine, b: serotonin, c: indolebutyric acid, d: indole acetic acid, e: tryptophan, f: 5-hydroxytryptophan.

같은 試料를 더 精製하는 경우에는 그림 1-B에서 보는 바와 같이 표준품과 시료의 Rf값이 일치하고 있음을 보여 주었다.

(2) 갈대의 Indole化合物의 同定

갈대의 indole 化合物는 TLC에 의한 發色特性 및 Rf값으로 同定하였다. 편의상 그림 2에서와 같이 A용매로 전개시켜 나타난 indole化合物를 선단으로 부터 1~10까지의 번호를 붙인후 동정의 기준으로 하였다. 이들의 發色特性 및 Rf값을 文獻에 따라 推定한 결과와, A용매에서 一次展開 후에 B용매(그림 3)와 C용매(그림 4)를 써서 각각 2次전개시킨 결과에서 Rf값이 一致한 化合物들을 同一化合物로 하였는데, 그 결과를 요약하면 表1과 같다.

번호 3, 5, 8의 化合物는 각 용매에 대한 Rf값 및 發色特性을 표준품과 비교하여 본 결과 3은 tryptamine, 5는 serotonin, 8은 tryptophan임을 확인하였다. 그런데 tryptamine과 tryptophan은 二次展開에서도 單一化合物이었으나, serotonin부분은

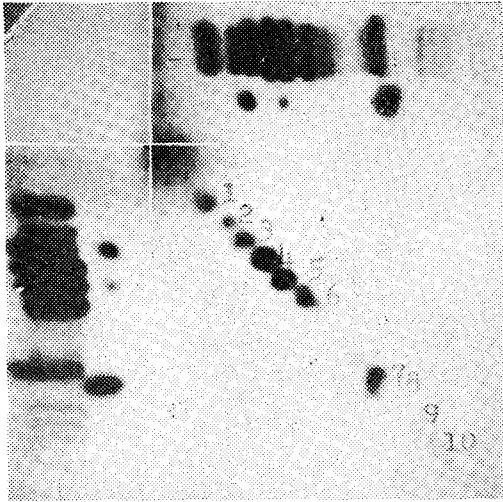


Figure 2. Two dimensional thin layer chromatogram of indoles in *Phragmites communis* Trin. Both first and second solvent were; iso-propanol: methylacetate: 7N-NH OH(35:45:20) The number from 1 to 10 indicate van-Urk positive spots separated,

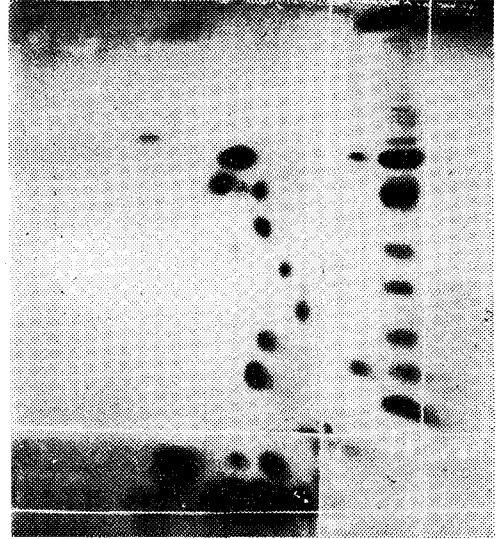


Figure 4. Two dimensional thin layer chromatogram of indoles in *Phragmites communis* Trin. Solvent systems were chloroform: methanol (93:7) saturated with 25% ammonia water and iso-propanol: methylacetate: 7N-NH₄OH. S: sample, R: reference (tryptophan, serotonin, tryptamine)

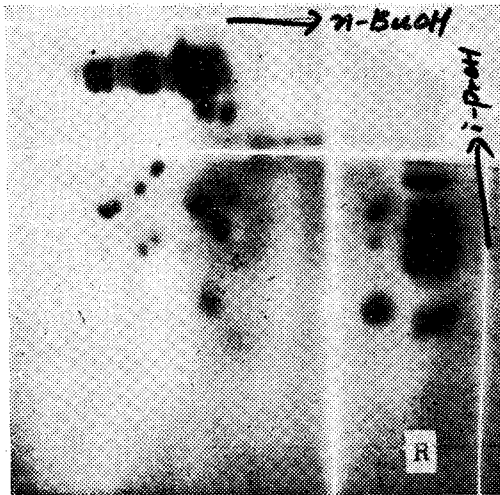


Figure 3. Two dimensional thin layer chromatogram of the shoot extract of *Phragmites communis* Trin. visualized with van-Urk reagent. Solvent systems were iso-propanol: methylacetate: 7N-NH₄OH (35:45:20) and n-butanol:acetic acid: water (65:13:22) S: sample, R: references (tryptophan, serotonin, tryptamine)

A와 B, A와 C용매에 대한 2次 展開에서 2개의 화합물이 微量으로 더 분리되었다.

번호 2는 Pauly시약에 양성 반응을 나타냄으로써 -OH기를 가진 indole 化合物로 推定되었다. 또 UV₂₅₀에서 黄色, van-Urk시약 분무 직후의 青色등은 serotonin과 같은 發色特性을 나타내고 있었으므로, serotonin과 類似한 化合物로 추정할 수 있었으며 용매 B와 C에서 bufotenine과 같은 Rf값을 나타냄으로 bufotenine으로 추정되었으나 용매 A에서는 文獻上的 bufotenine의 Rf값과는 다소간의 차이가 있었다.

번호4는 A용매에서 단일 化合物로 나타났으나, 용매 B와 C에서 2次 展開할때에 2개의 少量의 indole 化合物이 더 분리되었다. 이 중 큰 spot는 Procházka 발색후 UV₂₅₀으로 照射할 때 tryptamine과 같은 황금색의 밝은 형광을 나타내고 있었는데 그 발색특성 및 Rf값으로 볼때 N,N-dimethyltryptamine으로 추정되었다. 또 Hochstein등²³⁾이 사용한 chloroform에 의한 N,N-dimethyltryptamine의 分別抽出法을 이용하여 추출한 액을 다시 순수하게 정제하는 대신에 A용매에서 TLC를 행하여 본 결과 그 Rf값이 serotonin과 tryptamine사이에 있으며, 또 B,C용매

Table 1. Rf values and color reactions of indole compounds detected in the shoot of *Phragmites communis* Trin

No.	Rf in Solvent A	UV ₂₅₀	van Urk rgt.		Salkowski rgt.	Pauly rgt.	Prochazka rgt.		Rf in solvent B	Rf in solvent C	Probable Compound
			0	24hr.			Color	Color under UV ₂₅₀			
1	0.91		pink	grey-violet		yellow	grey	light yellow	0.41	0.70	skatole(?)
2	0.83	yellow	blue	blue	grey	brown	grey		0.37	0.60	bufotenine
3	0.76		pink	grey-blue	yellow	yellow	yellow	gold	0.66	0.80	tryptamine
4-1	0.67	blue	pink	grey-blue	grey-brown	yellow	brown	gold	0.57	0.88	NN-dimethyltryptamine
4-2			yellow blue						0.27	0.50	gramine(?)
4-3			yellow blue						0.24	0.38	
5-1	0.63	gold	blue	blue	grey-blue	brown	grey-brown	dark-red	0.60	0.30	serotonin
5-2			yellow-blue						0.40	0.36	
5-3			violet						0.09	0.39	
6-1	0.58	white pink	blue	blue	grey-brown	brown	brown-yellow	dark-red	0.50	0.38	N-methylserotonin
6-2		blue	yellow blue						0.36	0.30	
6-3			violet						0.24	0.54	
7	0.45	light blue	pink	grey-violet	grey	yellow	grey				
8	0.36	blue	pink	blue	grey	yellow	yellow-brown	light yellow	0.56	0.00	tryptohan
9	0.15	light blue	pink	grey-blue		yellow					
10	0.10	light blue	pink	grey-blue		yellow					

에서의 Rf값과 그 발색특성으로 보아서 N,N-dimethyltryptamine으로 추정할 수 있었다. 또 작은 spot 1개는 gramine으로 추정되었다. 번호 6도 2차원 전개에서 큰 spot 1개와 작은 spot 2개로 분리되었다. 그 중 큰 spot는 Pauly시약에 양성이며 UV₂₅₀에 황색을 나타내었는데, 용매 C와 chloroform : methanol : 25% ammonia water (12 : 7 : 1)³¹⁾ 용매에서의 Rf값으로 보아 N-methylserotonin으로 추정되었다. 나머지 2개의 작은 spot는 동정하지 못하였다.

번호 1은 용매계 A, C에서 skatole의 Rf치와 일치하나, 용매계 B에서 문헌상의 Rf치보다 다소 낮게 나타났다. 그러나 그 발색특성으로 보아 skatole과 類似化合物로 추정하였다.

소량으로 나타난 번호 7, 9, 10, 과 번호 4, 5, 6의 2차전개에서 분리된 미량의 화합물 등은 본 실험에서 同定하지 못하였다.

이상과 같이 갈대의 발아기에 나타난 indole화합물중 serotonin, tryptophan, tryptamine의 3개 화합물이 同定되었고, bufotenine, N-methylserotonin, N,N-dimethyltryptamine, gramine이 발색 특성 및 그 Rf치에 의해 예비 확인되었다.

Indole amine類는 고등식물에서의 생合成기작은 잘 밝혀져 있지 않지만 식물에 따라서 대사과정의 相異할 것으로 생각된다. 우선 tryptophan과 serotonin의 生成은 식물체에서 2가지 경로로 될 가능성이 발견되고 있는데, 그 하나는 동물체에서와 같이 tryptophan, →5-hydroxytryptophan→serotonin의 경로로서 *Paneolus*,²⁶⁾ *Uglans*,²⁷⁾ 연근¹⁴⁾ 수도¹⁵⁾ 등에서 나타나고 다른 하나는 tryptophan→tryptamine→serotonin의 경로로 *Amanita*,²⁸⁾ *Piptadenia*²⁹⁾에서 존재가능을 보여주고 있다. 본 실험에서는 갈대의 *in vivo*에서 5-hydroxytryptophan이 검출되지 않고 tryptamine만이 다량으로 나타나는 것으로 보아 후자의 경로를 밟을 것으로 추측된다. Serotonin 이후의 경로에 대하여는 *Piptadenia peregrina*의 싹에서 Fellow등²⁹⁾이 tryptophan, serotonin, bufotenine, N-methylserotonin을 검출하고, 등위 원소를 이용하여 대사과정의 추적한 결과 bufotenine은 tryptophan→tryptamine→serotonin→N-methylserotonin→bufotenine의 경로로 생合成됨을 시사하였다.

갈대의 싹에서 발견된 indole 化合物들은 tryptophan의 methyl化 및 hydroxyl化 유도체들이므로 갈대에서도 indole化合物의 methyl化 및 hydroxyl

化的 대사계가 활발함을 나타내 주었다. 그 상호생성관계는 각 化合物의 정량적인 변화를 관찰하므로서 추측할 수 있을 것으로 생각된다. 그 정량적인 변화는 다음 報告에서 발표될 것이다.

Indole amine類의 식물체내 존재 이유에 대하여는 ① 단백질 대사의 중간 산물 ② 동물에 대한 자기 방어 ③ 생체내 대사 산물의 除毒作用 ④ 식물생장 호르몬으로서의 역할등^{27), 32), 33)} 여러가지로 추측하고 있으나 아직 정확한 존재이유가 밝혀지지 않고 있다. 그러나 본 실험의 결과에 의하면 發芽初期에 다량의 indole amine이 나타나고 있으며 이것은 *Tovaria pendula*, 연근, 버 등의 화분과 수생식물의 幼芽에서 serotonin이 발견되고 있어 이들의 역할이 식물의 發芽生理와도 관계 있을 것으로 생각된다.

摘 要

갈대 (*Phragmites communis* Trin.)의 地下莖을 暗所에서 3일간 기른 싹의 메타놀 抽出物을 TLC로 分離同定하였으며, 아래와 같은 결과를 얻었다.

1. 檢定된 化合物은 주로 indole amine類였으며, serotonin, tryptamine, tryptophan등은 표준화합물과의 co-chromatography에 의해 동정되었고, 용매계를 달리하여 구한 Rf치 및 발색특성을 문헌과 비교하여 추정한 것으로는 bufotenine, N-methylserotonin, N,N-dimethyltryptamine이었으며, Skatole 및 gramine의 存在의 가능성도 推測되었다.

2. 갈대 생육의 일정기간 동안 indole 化合物의 methyl化 및 hydroxyl化 代謝의 活性이 강하게 나타나고 있다고 생각된다.

3. 본 실험에서 처음 시도된 "overlap"點滴법을 사용한 TLC方法은 시료중의 妨害物質의 영향으로 시료와 표준품 간에 동일 化合物이 Rf치에 差異를 나타낼 때 시료중의 同一 化合物의 검정에 유용한 방법이 될 것이다.

References

1. Leete, E.; in "Alkaloid biosynthesis", Annual Review of Plant Physiology, **18**, 179(1967).
2. Schults, R.E.; in "The botanical and chemical distribution of hallucinogens", *ibid*, **22**, 571 (1971).
3. Morimoto, H., and H. Oshio; *Liebigs Ann. Chem.*, **682**, 212(1965).
4. Stromberg, V.L.; *J. Am. Chem. Soc.*, **76**,

- 1707(1954)
5. Legler, G., and R. Tschesche; *Naturwiss.*, **50**, 94(1963).
 6. Fellows, L.E., and E.A. Bell; *Phytochem.*, **9**, 2389(1970).
 7. Bowden, K., and L. Marion; *Can. J. Chem.*, **29**, 1037(1951).
 8. Dutta, S.K., and S. Ghosal; *Chem. Ind.*, **48**, 2046(1967).
 9. William, M., R.F. Barnes, and J.M. Cassady; *Crop Sci.*, **11**, 213(1971).
 10. Barker, R.E., and A.W. Hovin; *Crop Sci.*, **14**, 50(1974).
 11. Marten, G.C., R.F. Barnes, A.B. Simons, and F.J. Wooding; *Agron. J.*, **65**, 199(1973).
 12. Collier, H.O.J., and G.B. Chesher; *Brit. J. Pharmacol.*, **11**, 116(1956).
 13. Schraudolf, H.; *Naturwiss.*, **56**, 462(1969).
 14. 趙仁鎬; 전북대학교, *文理科學論文集* **1**, 127(1974).
 15. 李春寧, 金仁洙; 大韓民國學術院會誌 **XIII**, 253(1974).
 16. Udenfriend, S.; *Science*, **127**, 648(1958).
 17. West, G.W.; *J. Pharm. Pharmacol.*, *supp.* **11**, 275T(1959).
 18. Bruce, D.W.; *Nature*, **188**, 147(1960).
 19. Gmelin, R., and A.I. Virtanen; *Ann. Acad. Sci. Fennicae Ser. A*, **107**, 255(1961).
 20. Schneider, E.A., R. A. Gibson, and F. Wightman; *Plant growth substances*, Springer Verlag, New York, Berlin, Heidelberg, 1972, 82p.
 21. Anderson, J.A.; *J. Chromatogr.*, **33**, 537(1968).
 22. Stahl, E.; *Thin Layer Chromtography "A laboratory handbook"*, Springer-Verlag, New York, Heidelberg, Berlin, 1969, pp. 471.
 23. Hochstein, F.A., and A.M. Paradies; *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 5735(1957).
 24. Pillay, D.T.N., and M. Rafia; *J. Chromatogr.*, **32**, 592(1968).
 25. Byrd, D.J., W. Kochen, D. Idzko, and E. Knorr; *J. Chromatogr.*, **94**, 85(1974).
 26. Tyler, V.E., and A.H. Smith; *Abhandl. Deut. Acad. Vis Berlin*, 1963, pp. 45.
 27. Bergmann, L., W. Grosse, and H.G. Ruppel; *Planta (Berl.)*, **94**, 47(1970).
 28. Tyler, V.E., and D. Groeger; *Planta Med.*, **12**, 397(1964).
 29. Fellows, L.E., and E.A. Bell; *Phytochem.*, **10**, 2083(1971).
 30. Lee, Y.N.; *Manual of the Korean Grasses*, Ewha Womans Univ. Press, Seoul, pp. 236-240(1966).
 31. Plaut, J; *J. Chromatogr.*, **57**, 433(1971).
 32. Kirberger, E., L. Braun; *Biochem. Biophys. Acta*, **49**, 391(1961).
 33. Salisbury, F.B., C. Ross; *Plant Physiolgy*, Wadsworth Pub. Co., Belmont, 1969.