

## Urushiol의 화학적 변화를 통한 乾漆의 炮製法 고찰

김정훈<sup>1#</sup>, 도의정<sup>2</sup>, 이금산<sup>2,3\*</sup>

1 : 부산대학교 한의학전문대학원 약물의학부, 2 : 원광대학교 한국전통의학연구소  
3 : 원광대학교 한의과대학 본초학교실

### Chemical change of urushiol during heating process of *Toxicodendron vernicifluum* resin

Jung-Hoon Kim<sup>1#</sup>, Eui jeong Doh<sup>2</sup>, Guemsan Lee<sup>2,3\*</sup>

1 : Division of Pharmacology, School of Korean Medicine, Pusan National Univ.  
2 : Research Center of Traditional Korean Medicine, Wonkwang Univ.  
3 : Dept. of Herbology, College of Korean Medicine, Wonkwang Univ.

#### ABSTRACT

**Objectives** : Heating process is the traditional processing method that has been applied to reduce the toxicity of dried resin of *Toxicodendron vernicifluum* (Anacardiaceae) used as Geon-chil (乾漆, *Lacca Rhois Exsiccata* or *Toxicodendri Resina*). Urushiol, which is found in the plants of *Toxicodendron* genus, is a toxic compound that is absorbed into the skin and induces allergic dermatitis by being contacted. Hence, the reduction of urushiol level by heating processing of Geon-chil is crucial method for its medicinal application.

**Methods** : Due to lack of Geon-chil processing-related articles, the articles researching the processing of lacquer (漆), as a coating material, were collected and analyzed to investigate the chemical change of urushiol during heating process.

**Results** : The results demonstrate that the resin which was collected from the sap of *T. vernicifluum* tree was dried under warm and humid conditions repeatedly. During primary drying process, the laccase, a copper-containing enzyme in the resin, participated in the formation of urushiol polymers and thereafter urushiol-related toxicity could be reduced by making a lacquer harder and more stable. Moreover, heating a lacquer over 200°C could cause thermo-degradation of urushiol polymers, and vaporized thermally degraded urushiol monomers and their by-products, which were determined using pyrolysis/GC-MS.

**Conclusions** : These results support that heating process being performed over 200 °C, such as stir-frying (炒) or calcination (煨), reduces the urushiol content in Geon-chil and hence, its medicinal use can be more stable without urushiol-related allergic reactions.

**Key words** : *Toxicodendron vernicifluum*, Geon-chil (乾漆), Urushiol, *Toxicodendri Resina*, *Lacca Rhois Exsiccata*, Heating process

\*Corresponding author : Guemsan Lee, Department of Herbology, College of Korean Medicine, Wonkwang University, 460 Iksandae-ro, Iksan-si, Jeonbuk, 54538, Republic of Korea.

· Tel : +82-63-850-6985 · Fax : +82-63-850-6985 · E-mail : rasfin@wku.ac.kr

#First author : Jung-Hoon Kim, Division of Pharmacology, School of Korean Medicine, Pusan National University, 49, Busandaehak-ro, Mulgeum-eup, Yongsan-si, Gyeongsangnam-do, 50612, Republic of Korea.

· Tel : +82-51-510-8456 · Fax : +82-51-510-8420 · E-mail : kmsct@pusan.ac.kr

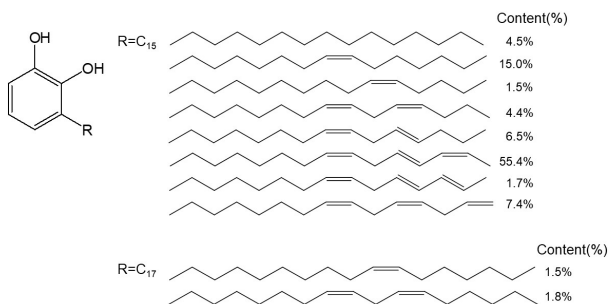
· Received : 10 Jan 2020 · Revised : 10 Feb 2020 · Accepted : 25 Mar 2020

## I. 서론

乾漆은 옷나무科(Anacardiaceae)에 딸린 옷나무 *Toxicodendron vernicifluum* (Stokes) F.A. Barkley [= *Rhus verniciflua* Stokes]의 줄기에 상처를 입혀 흘러나온 樹脂液을 건조한 덩어리로<sup>1)</sup>, 破血祛瘀, 消積, 殺蟲의 효능이 있어 婦女經閉, 癥瘕, 瘀血, 蟲積腹痛에 응용하는 活血祛瘀藥이다<sup>2)</sup>. 옷나무 樹脂에 직접 접촉할 경우 강한 알러지성 접촉 피부염이 유발되기 때문에<sup>3)</sup>, 樹脂를 채취 후 일정 온도와 습도 조건에서 건조하여 1차 가공을 마친 乾漆을 2차적으로 炮製 후 약용한다.

Urushiol은 옷나무(*T. vernicifluum*)를 비롯하여 poison oak (*T. diversilobum*), poison ivy (*T. radicans*), poison sumac (*T. vernix*) 등의 樹脂에 함유된 유기화학 성분의 혼합물로, 이러한 식물의 樹脂에 접촉 시 피부로 흡수되어 항원(urushiol antigen)으로 작용함으로써 알러지성 접촉 피부염(urushiol-induced contact dermatitis)을 일으키는 주요 원인 물질로 알려져 있다<sup>4,5)</sup>.

Urushiol은 catechol을 기본 골격으로 하는 benzene ring의 3번 탄소에 0~3개의 불포화결합(이중결합)이 포함된 탄소개수 15개(C<sub>15</sub>)~17개(C<sub>17</sub>)의 alkyl 사슬이 결합되어 있는 구조이다(Scheme 1). 식물의 종류에 따라 함유된 urushiol alkyl 사슬의 포화/불포화여부 및 탄소개수에 차이를 보이는데, 이 중 옷나무에는 주로 탄소 15개의 alkyl 사슬이 주로 포함되어 있다<sup>6-8)</sup>.



Scheme 1. Chemical structures of urushiol (catechol and alkyl chains) (modified from reference 5 and 6).

특히, urushiol의 alkyl 사슬 내 존재하는 탄소-수소의 불포화결합의 정도에 따라 알러지 반응의 발현정도나 유발의 심한 정도가 결정되는데, 불포화결합이 2개 이상 존재하거나, alkyl 사슬의 길이가 길수록 알러지 유발 정도가 증가하는 것으로 보고되었다<sup>9)</sup>. 이러한 urushiol의 독성을 감소시키기 위해서 옷나무 樹脂를 채취하여 1차적으로 건조하는 과정 동안 일정 습도와 산소의 영향 하에서 urushiol의 산화(oxidation)와 중합(polymerization) 반응이 일어나게 되는데, 이를 통해 보다 안정한 형태의 漆이 만들어지고, 인체에 대한 자극도 감소하게 된다.

乾漆의 炮製 방법은 옷나무 樹脂로 인한 독성(알러지성 피부염)을 감소시키기 위한 방향으로 발전되어 왔는데, 주로 urushiol의 함량을 감소시키기 위해 열을 가하는 방법(炒製, 燉製)이 많이 활용되었다. 하지만, 기존에 보고된 연구 문헌

에서는 대부분 塗料로 사용되는 漆에 중점을 두고 이에 대한 화학적 변화를 살펴본 내용들이 대부분이고, 약재로서 乾漆에 관한 연구는 乾漆의 독성<sup>10)</sup> 및 항염<sup>11)</sup>에 관한 문헌 연구, 항암 연구<sup>12)</sup> 등으로, 乾漆 炮製에 관한 연구는 미비한 실정이다. 그러나 기존 연구들에서 보고한 urushiol에 대한 열처리 및 그에 따른 화학적 변화에 관한 내용은 乾漆의 炮製에도 적용할 수 있다고 판단하였기 때문에, 본 연구에서는 乾漆의 건조 및 가열(炮製) 과정에서 발생하는 urushiol의 화학적 변화에 대한 연구 문헌을 정리하여 乾漆의 炮製가 urushiol의 화학적 변화에 미치는 영향을 고찰하였다.

## II. 연구방법

### 1. 문헌 검색사이트 및 검색어

한국교육학술정보원(www.riss4u.net), 한국학술정보(kiss, kstudy.com), 구글학술검색(scholar.google.co.kr), Pubmed(www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed), 国立情報学研究所論文情報(ci.nii.ac.jp), 中國知識基礎設施工程(www.cnki.net) 등의 학술검색 사이트에서 ‘옷나무, 옷, 건칠, 乾漆, 漆, *Toxicodendron vernicifluum*, *Rhus verniciflua*, urushiol, lacquer’ 등의 검색어를 사용하여 검색하였다.

### 2. 문헌 선정 기준

검색된 문헌 중 옷나무 樹脂에 대한 가열, 건조 및 urushiol의 화학적 변화 등에 관한 연구가 진행된 문헌을 선정하여 정리하였다. 대부분의 연구문헌에서 가구나 목재에 칠하는 도료(lacquer)로서 옷나무 樹脂를 건조하고 가공하는 과정에 대한 실험을 진행하였기 때문에, 해당 연구 중 乾漆의 炮製와 연관시킬 수 있는 내용이 기재된 문헌을 정리하여, 건조와 가열에 의한 urushiol의 화학적 변화를 중심으로 고찰하였다.

## III. 결과 및 고찰

### 1. 古文獻에 기록된 乾漆의 炮製法

실험 연구를 통한 乾漆의 화학적 변화를 확인하기에 앞서 역대 본초서적에 기록된 乾漆의 炮製 방법을 정리하여 시대 흐름에 따른 炮製 방법의 변화와 주안점을 고찰하였다.

乾漆이 본초서에 기재된 것은 1-3 세기의 《神農本草經》이 최초이나 ‘生漆去長蟲’<sup>13)</sup>과 같이 효능비교가 있을 뿐 乾漆의 제조법에 대한 기술은 없었다. 그 후 5-6 세기의 陶弘景은 《名醫別錄》에서 ‘夏至後採 乾之’<sup>14)</sup>한다고 하였고, 《本草經集註c》에서 ‘生漆毒烈 人以雞子白和服之 去蟲’<sup>15)</sup>이라고도 하였으나, 위 두 문헌에서 구체적인 乾漆의 제조법은 확인할 수 없었다. 다만, 7 세기의 《新修本草》에 ‘其諸處漆桶上蓋 蓑 自然有乾者 狀如蜂房 孔孔隔者爲佳’<sup>16)</sup>라 하여 이 시기까지는 자연 건조한 것을 乾漆로 칭한 것으로 유추할 수 있다.

10 세기의 《日華子本草》에 ‘入藥須搗碎炒熟 不爾損人腸胃 若濕漆 煎乾更好’<sup>17)</sup>라고 하여 딱딱하게 굳은 것을 파쇄하여

충분히 볶아 약으로 썼다는 기록이 있으며, 이 내용은 《嘉祐本草》에 ‘臣禹錫等謹按蜀本注云 ... 日華子云 ... 入藥須搗碎炒熟 不爾損人腸胃 若是濕漆 煎乾更好’<sup>18)</sup>이라고 인용된 뒤로 《證類本草》와 같은 후대의 본초서에도 인용되었다<sup>19)</sup>. 그러나 12 세기의 《本草衍義》에 ‘乾漆 若濕漆 藥中未見用 凡用者 皆乾漆耳’<sup>20)</sup>이라 하여 乾漆과 濕漆(현재의 生漆로 추정)의 구분이 여전히 있었음을 고려해 볼 때, ‘炒熟’이라는 炮製법이 五代에 시작되었긴 했으나 宋代까지도 완전히 자리 잡지는 못한 것으로 보인다.

이후 16 세기의 《本草品彙精要》에서 ‘搗碎炒令煙盡’<sup>21)</sup>, 《本草蒙筌》에서 ‘搗作碎砂 炒以文火’<sup>22)</sup>라고 기재한 이래, 17 세기 《雷公炮製藥性解》에서 ‘炒令煙盡用’<sup>23)</sup>, 《本草彙言》에서 ‘取乾者 搗碎微炒熟’<sup>24)</sup>, 《本草乘雅半偈》에서 ‘搗碎炒熟’<sup>25)</sup>, 《本草備要》에서 ‘炒令煙盡入藥 或燒存性用’<sup>26)</sup>, 《本草述》에서 ‘抑用之 必須炒熟’<sup>27)</sup>, 《本經逢原》에서 ‘炒令煙盡’<sup>28)</sup>, 《本草易讀》에서 ‘女人經閉 繞臍疝痛 乾漆一兩 炒煙盡 爲末’<sup>29)</sup> 등으로 기재되어, ‘炒熟’에서 더 나아가 보다 구체적으로 연기가 더 이상 나지 않을 때까지炒하는 ‘炒令煙盡’을 제시하고 있는 것을 확인할 수 있었다.

현재와 같은 炒炭이나 悶燬으로 볼 수 있는 기술은 18 세기의 《本草從新》에서 ‘炒令煙盡爲度 或燒存性’<sup>30)</sup>, 《得配本草》에서 ‘炒煙盡 不宜存性’<sup>31)</sup>, 19 세기의 《本草述鉤元》에서 ‘須搗碎炒熟入藥 不爾損人腸胃 若是濕漆煎乾更好 亦有燒存性者’<sup>32)</sup>, 《本草求原》에서 ‘炒令煙盡 或燒存用’<sup>33)</sup> 등으로 기록된 내용으로 확인할 수 있는데, ‘燒存性’에 대한 언급을 통해 炮製의 정도를 제시하는 것으로 볼 수 있었다.

이와 같이 乾漆의 炮製法 중 대부분은 ‘가열’이었는데 이는 옷으로 인한 독성(알러지 반응)을 감소시키기 위한 방법이라고 할 수 있다. 특히, 초기의 ‘볶는다(炒熟)’에서 그 뒤로 ‘연기가 나지 않을 때까지 볶는다(炒令煙盡)’로 기술이 변하였고, 18 세기 문헌의 기록은 현대의 炒炭이나 悶燬과 마찬가지로 燒存性を 고려하며 고열로 가열했다는 점이 공통적으로 확인되었다.

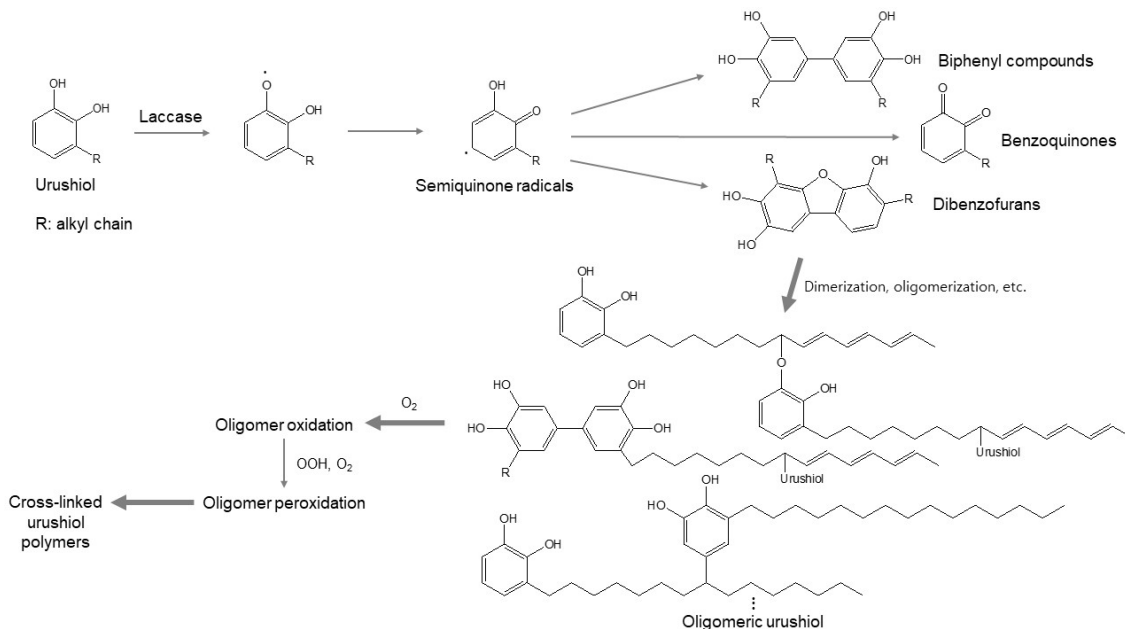
## 2. 漆液의 건조에 따른 화학적 변화

옻나무의 삼출물(sap)은 유화액(emulsion)과 같은 액상형태로 glycoprotein (2~3%)이 함유된 urushiol (55~60%) 포함층과 polysaccharide (6~7%; galactose, arabinose, rhamnose, xylose, uronic acid 등으로 구성)가 함유된 수분(20~25%) 포함층으로 크게 나뉘며, 건조과정에서 가장 중요한 화학반응을 촉매하는 laccase 는 이 두 층 양쪽에 모두 존재한다<sup>7)</sup>.

樹脂를 채취한 후 실온과 45℃ 사이에서 2~5 시간 동안 교반 과정을 통해 수분이 3%로 감소된 漆(lacquer)이 만들어지고, 이를 목재에 도포한 후 실내온도 20~25℃, 상대습도 70~80%의 건조실에서 건조를 반복하면 漆器가 완성된다<sup>7)</sup>. 한약재 乾漆의 건조 과정에서는 漆液과 같은 교반과정이 수반되지 않으나, 건조과정이라는 조건하에서 일어나는 화학적 변화는 유사할 것으로 판단할 수 있다.

Laccase 는 활성부위(active site)에 4 개의 구리원자(Cu)를 함유하고 있는 산화환원제(*p*-quinol-O<sub>2</sub> oxidoreductase)로 식물이나 균류, 박테리아 등에서 발견되는데, 다양한 방향족 기질(phenolic substrates)을 산화시킴으로써 결과적으로 분자간 교차결합(cross-linking)을 형성하는 일종의 중합성 촉매(polymeric catalyst)이다<sup>33)</sup>.

漆의 건조 과정 동안 진행되는 laccase 촉매반응(laccase-catalyzed reaction)을 통해 산화과정을 거치면서 urushiol 의 catechol 구조가 semiquinone (hydroquinone) 구조로 변경되고, 이어서 biphenyl, benzoquinone, 또는 dibenzofuran 구조를 형성한다<sup>7,8,35,36)</sup>. 이 중간체들이 반응에 참여하지 않은 urushiol 과 반응하여 oligomeric urushiol 을 형성하고, 이후 산화적 중합반응(oxidative polymerization)을 통해 benzene ring-alkyl 사슬 결합 및 alkyl 사슬-alkyl 사슬 결합 등의 교차결합(cross-linking)이 이루어져 urushiol 고분자중합체가 형성된다<sup>7,8,35,36)</sup> (Scheme 2).



Scheme 2. Laccase-mediated formation of cross-linked urushiol polymers (modified from reference 34, 35, and 41).

이러한 고분자 중합체 형성은 Nagase 등의 연구에서 生漆을 20~22℃, 상대습도 70~75% 조건에서 5 시간 건조하는 경우, 시간이 지남에 따라서 urushiol monomer의 함량은 약 80%에서 약 20%로 감소하고, dimer와 oligomer는 약 20%에서 약 60%로 증가 후 약 40%로 다시 감소하며, polymer는 약 0%에서 약 35% 정도로 증가하고, 동시에 漆液의 점도도 증가하는 것으로 확인할 수 있었다<sup>37)</sup>.

이와 같이 漆液은 건조가 진행됨에 따라 산화적 중합반응으로 인해 그 정도가 증가하고 안정성이 증가하여, 결과적으로 生漆로 인해 유발되는 피부자극도 감소되기 때문에, 이러한 변화는 옷나무 樹脂를 건조시켜 乾漆을 제조하는 과정에서도 유사하게 나타나는 것으로 추정할 수 있었다.

### 3. 乾漆의 가열에 따른 urushiol의 화학적 변화

위 본초 문헌 고찰을 통해 乾漆에 대한 가열 강도를 증가하는 과정을 통해 乾漆의 독성을 제거하고 약으로 활용도를 높이고자 했음을 확인할 수 있었다. 따라서, 실제로 乾漆을 가열하는 과정에서 옷의 주요 독성 성분인 urushiol의 화학적 변화에 대해 살펴볼 필요가 있다. 이에 관한 연구 문헌 역시 도료로 사용된 漆을 가열하여 분석을 진행한 논문들이 대다수였기 때문에, 해당 문헌에서 보고된 결과를 통해 乾漆의 炮製에 따른 화학적 변화를 추정할 수 있었다.

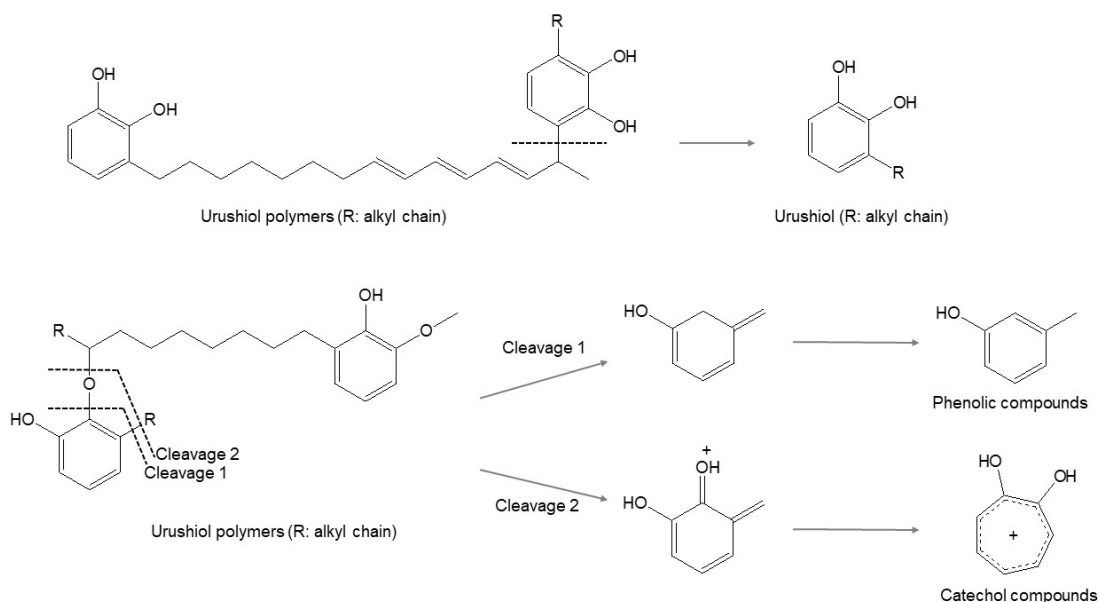
Niimura 등의 연구에 따르면, 열중량/시차열분석법(thermogravimetric/differential thermal analysis)을 통해 건조된 칠막(漆膜, lacquer film)을 50~900℃의 온도에서 가열할 때, 200℃ 근처에서 칠막이 열분해되기 시작하였고, 400~500℃에서 열분해율이 가장 빠른 것으로 나타났다<sup>38)</sup>. 그리고 열분해 산물을 확인하기 위해 열분해/가스 크로마토그래피-질량분석기(pyrolysis/GC-MS)를 이용하여 400℃로

가열된 칠막 시료를 분석한 결과, urushiol 중합체의 말단(terminal group)으로부터 분해되어 urushiol monomer인 3-pentadecylcatechol(MW 320), 3-pentadecenylcatechol(MW 318), 3-pentadecadienylcatechol(MW 316) 등이 생성된 것을 확인할 수 있었다<sup>38)</sup>.

Ma 등의 연구에서는 열분해/GC-MS를 이용하여 칠막을 분석한 결과, urushiol은 280℃ 이하에서는 검출되지 않았고, 500℃ 정도에서 칠막의 분해가 확인되었다<sup>39)</sup>. 그리고 발생기체량분석(evolved gas analysis) 결과, 300~500℃에서 urushiol의 열분해산물로 추정되는 peak들( $m/z=108, 123$ )의 크기가 증가하였고, 500℃ 이상의 온도에서는 해당 성분들의 peak가 확인되지 않았다<sup>39)</sup>.

박 등의 연구에서는 보다 구체적인 결과들을 확인할 수 있었는데, 발생기체량분석(evolved gas analysis)을 이용하여 건조된 칠 시료를 100~800℃ 온도로 열분해 한 결과 200℃ 근처에서 기체 발생량이 증가하기 시작하여 450℃ 근처에서 최대증가량을 보였고, 500℃ 이후에는 감소하는 것으로 보고하였다<sup>40)</sup>. 그리고 열분해/GC-MS를 이용하여 500℃로 가열된 건조 옷 시료에서 urushiol 중합체에서 유래한 것으로 추정되는 catechol 골격이나 1-tetradecene 등이 검출되어 주로 C<sub>15</sub>의 alkyl 사슬을 가지는 urushiol 중합체가 분해된 것으로 확인되었다<sup>40)</sup>. 또한 대부분의 열분해산물들이 400~700℃의 온도범위에서 온도 증가에 따라 검출량이 증가하는 것으로 보고하였다<sup>40)</sup>.

위 연구들을 종합해 볼 때, 건조된 漆에 200℃ 이상의 온도를 가할 때 urushiol의 중합체가 분해되기 시작하며, 끓는점(boiling point)이 200℃인 urushiol 및 이의 열분해산물들이 200℃ 이상에서 기화되는 것으로 정리할 수 있었다(Scheme 3).



Scheme 3. Thermal degradation of urushiol polymers (modified from reference 38 and 39)

이를 토대로, 乾漆을 일정온도 이상(200℃ 이상)의 온도로 가열하면 乾漆 내 urushiol 의 함량이 감소하여 이로 인한 독성 반응 또한 감소하는 것으로 추정할 수 있었다<sup>41)</sup>. 이는 Kawai 등의 연구에서 건조된 漆을 140℃에서 2 시간, 170℃에서 4 시간 가열한 결과, 가열 온도와 시간이 증가할수록 건조 漆 시료에서 urushiol monomer 함량은 감소하였고, 인체 피부에 대한 알러지 유발 반응도 감소한 것으로 확인되었다<sup>42)</sup>.

## IV. 결 론

옻나무 樹脂로부터 획득한 漆을 건조, 가열하는 가공 공정을 통해 乾漆의 炮製 방법에 따른 urushiol의 화학적 변화를 고찰한 결과는 다음과 같다.

1. 生漆의 건조 과정에서 laccase의 작용에 의해 漆의 알러지성 접촉 피부염 유발 성분인 urushiol이 중합체를 형성하여 漆이 경화 및 안정화되고 독성이 감소하였다.
2. 건조된 漆을 200℃ 이상의 온도로 가열하는 경우 urushiol 중합체가 열분해되어 漆 내 urushiol의 함유량이 감소하는 것을 알 수 있었다.

이러한 내용은 乾漆을 가열함으로써 독성을 제거하고 약용 가치를 높이고자 했던 본초학적 炮製 방법에 대한 근거로 활용할 수 있을 것으로 판단한다.

## 감사의 글

본 연구는 한국한의학연구원 주요사업 「지속가능한 한약표준자원 활용기술 개발」(KSN2012320)의 지원을 받았기에 이에 감사드립니다.

## References

1. Ministry of Korean Food and Drug Safety. The Korean Herbal Pharmacopoeia. The Part 1, KFDA Notification No, 2019-72.
2. Herbology editorial committee of Korean medicine schools. Herbology. Seoul : Yeonglimsa, 2016 : 477-8.
3. Jeong SH, Cho SH, Lee SC, Kim SY. Immunohistochemical study on allergic contact dermatitis and systemic contact dermatitis to urushiol (*Rhus verniciflua*). Korean J. Dermatol. 1997 ; 35(6) : 1052-8.
4. Johnson RA, Haer H, Kirkpatrick CH, Dawson CR, Khurana RG. Comparison of the contact allergenicity of the four pentadecylcatechols derived from poison ivy urushiol in human subjects. J. Allergy Clin. Immunol. 1972 ; 49(1) : 27-35.
5. Ma XM, Lu R, Miyakoshi T. Recent advances in research on lacquer allergy. Allergol. Int. 2012 ; 61 : 45-50.
6. Lee WJ, Kang JE, Choi JH, Jeong ST, Kim MK, Choi HS. Comparison of the flavonoid and urushiol content in different parts of *Rhus verniciflua* Stokes grown in Wonju and Okcheon. Korean J. Food Sci. Technol. 2015 ; 47(2) : 158-63.
7. Kumanotani J. Enzyme catalyzed durable and authentic oriental lacquer: a natural microgel-printable coating by polysaccharide-glycoprotein-phenolic lipid complexes. Prog. Org. Coat. 1998 ; 34 : 135-46.
8. Yang J, Deng J, Zhu J, Liu W, Zhou M, Li D. Thermal polymerization of lacquer sap and its effects on the properties of lacquer film. Prog. Org. Coat. 2016 ; 94 : 41-8.
9. McGovern TW, Barkley TM. Botanical dermatology. Int. J. Dermatol. 1998 ; 37(5) : 321-34.
10. Koo JS, Lee SN, Seo BI. A philological study on poisoning of herbal medicines used to activate blood flow and remove blood stasis(活血祛瘀藥). Kor. J. Herbol. 2010 ; 25(2) : 21-39.
11. Ha H, Kim Y, Kweon K, Kim J. Review of the domestic research trends in the study of Korean herbal medicine with anti-inflammation effects. Kor. J. Herbol. 2011 ; 26(4) : 15-22.
12. Choi HS. MicroRNA expression in leukemia cell line(K562 cell) using *Rhus verniciflua* Stokes. Kor. J. Herbol. 2019 ; 34(6) : 71-8.
13. unknown. Shennongbencaojing[神農本草經]. Han period, 25-220. In: Ma GH, ed. Shennongbencaojing Jijiao[神農本草經輯注]. Beijing, China: People's Medical Publishing House, 2013 : 204-5.
14. Tao HJ. Mingyibielu[名醫別錄]. Han period, 456-536. In: Shang ZJ, ed. Mingyibielu(Jijiaoben)[名醫別錄(輯校本)]. Beijing, China: People's Medical Publishing House, 1986 : 37-8.
15. Tao HJ. Bencaojingjizhu[本草經集注]. Liang period, 456-536. In: Shang ZJ, Shang YS, ed. Bencaojingjizhu(Jijiaoben)[本草經集注(輯校本)]. Beijing, China: People's Medical Publishing House, 1994 : 219-20.
16. Su J, et al. Xinxiubencao[新修本草]. Tang period, 659. In: He QH, ed. Xinxiubencao. Beijing, China: Shanxi Science & Technology Publishing House, 2012 : 271.
17. unknown. Rihuazibencao[日華子本草]. Five Dynasties and Ten Kingdoms period, 908-923. In: Shang ZJ, ed. Rihuazibencao(Jishiben) · Shubencao(Jifuben)[日華子本草(輯釋本)·蜀本草(輯復本)]. Hefei, China: Anhui Science & Technology Press, 2005 : 116-7.

18. Zhang YX, *et al.* Jiayoubencao[嘉祐本草]. Song *period*, 1060. In: Shang ZJ, *ed.* Jiayoubencaojiiaoben[嘉祐本草輯復本]. Beijing, China: Traditional Chinese Medicine Classics Press, 2009 : 282-3.
19. Tang SW, *et al.* Jingshizhenghezhengleibeiyingbencao [經史政和證類備用本草]. Song *period*, 1116. In: Guo JS, Jin XM, Zhao YM, *ed.* Zhengleibencao[證類本草]. Beijing, China: China Medical Science Press, 2011 : 390-1.
20. Kou ZS. Bencaoyanyi[本草衍義]. Song *period*, 1116. In: Zhang LJ, *ed.* Bencaoyanyi[本草衍義]. Beijing, China: China Medical Science & Technology Press, 2012 : 52.
21. Liu WQ, *et al.* Bencaopinhuijingyao[本草品彙精要]. Ming *period*, 1505. In: Lu Z, Li ZY, *ed.* Bencaopinhuijingyao[本草品彙精要]. Beijing, China: China Press of Traditional Chinese Medicine, 2013 : 393-4.
22. Chen JM. Bencaomengquan[本草蒙筌]. Ming *period*, 1565. In: Zhang RX, Han XJ, Zhao HL, *ed.* Bencaomengquan[本草蒙筌]. Beijing, China: China Press of Traditional Chinese Medicine, 2008 : 236.
23. Li ZZ. Leigongpaozhiyaoxingjie[雷公炮製藥性解]. Ming *period*, 1622. In: Bao LF, *ed.* Lihongzi Yixuequanshu[李中梓醫學全書]. Beijing, China: China Press of Traditional Chinese Medicine, 1999 : 622.
24. Ni ZM. Bencaohuiyan[本草彙言]. Ming *period*, 1624. In: Zheng JS, Zhen XY, Yang MX, *ed.* Bencaohuiyan[本草彙言]. Beijing, China: China Press of Traditional Chinese Medicine, 2005 : 358-9.
25. Lu ZY. Bencaochengyabanji[本草乘雅半偈]. Ching *period*, 1647. In: Zhang YP, *ed.* Bencaochengyabanji[本草乘雅半偈]. Beijing, China: China Medical Science and Technology Press, 2014 : 63.
26. Wang A. Bencaobeiyao[本草備要]. Ching *period*, 1683. Beijing, China: People's Medical Publishing House, 2005 : 155-6.
27. Liu RJ. Bencaoshu[本草述]. Ching *period*, 1691. Beijing, China: China Press of Traditional Chinese Medicine, 2005 : 551.
28. Zhang L. Benjingfengyuan[本經逢原]. Ching *period*, 1695. In: Gu M, Yang YZ, *ed.* Benjingfengyuan[本經逢原]. China: China Medical Science & Technology Press, 2011 : 176-7.
29. Wang RA. Bencaoyidu[本草易讀]. Ching *period*, Beijing, China: People's Medical Publishing House, 1987 : 296.
30. Wu YL. Bencacongxin[本草從新]. Ching *period*, 1757. In: Qu JF, Dou QH, *ed.* Bencacongxin[本草從新]. China: Tianjin Science & Technology Press, 2004 : 100.
31. Yan J, Shi W, Hong W. Depeibencao[得配本草]. Ching *period*, 1761. In: Zheng JS, *ed.* Depeibencao[得配本草]. China: People's Medical Publishing House, 2007 : 216.
32. Yang ST. Bencaoshugouyuan[本草述鉤元]. Ching *period*, 1833. In: Huang X, Cui XY *ed.* Bencaoshugouyuan Shiyi[本草述鉤元釋義]. China: Shanxi Science & Technology Press, 2009 : 678-80.
33. Zhao QG. Bencaoqiuyuan[本草求真]. Ching *period*, 1848. Beijing, China: China Press of Traditional Chinese Medicine, 2016 : 229.
34. Lee SK, George SD, Antholine WE, Hedman B, Hodgson KO, Solomon EI. Nature of the intermediate formed in the reduction of O<sub>2</sub> to H<sub>2</sub>O at the trinuclear copper cluster active site in native laccase. *J. Am. Chem. Soc.* 2002 ; 124(21) : 6180-93.
35. Watanabe H, Fujimoto A, Takahara A. Characterization of catechol-containing natural thermosetting polymer "Urushiol" thin film. *J. Polym. Sci.* 2013 ; 51 : 3688-92.
36. Oshima R, Yamauchi Y, Watanabe C, Kumanotani J. Enzymic oxidative coupling of urushiol in sap of the lac tree, *Rhus vernicifera*. *J. Org. Chem.* 1985 ; 50 : 2613-21.
37. Nagase K, Kamiya Y, Kimura T, Hozumi K, Miyakoshi T. The relationship between the change of progress time in the urushi liquid by the enzymic polymerization and the natural drying property occurring under a low humidity environment. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2001 ; 10 : 587-93.
38. Niimura N, Miyakoshi T. Structural study of oriental lacquer film during the hardening process. *Talanta*, 2006 ; 70(1) : 146-52.
39. Ma XM, Lu R, Miyakoshi T. Application of pyrolysis gas chromatography/mass spectrometry in lacquer research: A review. *Polymers*, 2014 ; 6 : 132-44.
40. Park J, Ahn SA. Analysis of dried Asian lacquer by pyrolysis/GC/MS. *Anal. Sci. Technol.* 2018 ; 31(2) : 78-87.
41. Cheong SH, Choi YW, Min BS, Choi HY. Polymerized urushiol of the commercially available *Rhus* product in Korea. *Ann. Dermatol.* 2010 ; 22(1) : 16-20.
42. Kawai K, Nakagawa M, Kawai K, Miyakoshi T, Miyashita K, Asami T. Heat treatment of Japanese lacquerware renders in hypoallergenic. *Contact Dermatitis*, 1992 ; 27(4) : 244-9.