

Geranium sibiricum L. 의 成分에 對하여

中央大學校 藥學大學

柳 庚 秀

(4289年 12月 17日受理)

Geranium屬植物은 我邦山野에 自生하는 多年生草本으로서 約 20餘種이 分布되어 있음을 볼 수 있다¹⁾.

그中 Geranium sibiricum L.는 同屬植物中 가장 廣範圍하게 全國에 걸쳐 分布되어 있는 것이며 刺楸이 풀, 玄草等이라 稱하여 民間에서 흔히 止瀉劑의 妙藥으로서 利用되고있는 植物中에 하나이다²⁾.

同屬植物의 成分에 關한 研究는 1840年 歐州產 G. Sanguineum L에 對하여 Miller氏等³⁾이 綵質, 苦味質, 糖等을 分離報告하였으며 그 藥效가 顯著한 것으로 알려졌는 G. nepalense Sweet에 對하여 朝比奈, 富村諸氏⁴⁾及 其他數氏等^{5) 6)}에 依하여 沒食子酸, 琥珀酸等이 含有되어 있음을 確認하였다. 그 後 1940年 藤川及 그 協力者들은⁸⁾ 日本產 Geranium屬 數種에 對한 成分으로서 沒食子酸, Ellagic acid, Quercetin, 沒食子酸의 methylester等을 分離 確認하였으며 그中 Quercetin은 植物體中에 配糖體의 形態로 含有되어 있는 것이며 沒食子酸의 methylester는 同生體內에 含存하는 것이 아니라 材料의 化學的 處理途中에 Tannin이 分解되어 生成하는 것이라고 推定 指摘하고 있다⁹⁾.

著者는 우리나라에 豊富히 分布되어 있으나 漢方及 一般에서 그리 利用하고 있지 않은 前記 G. sibiricum L.를 日本藥局方에 收載되어 있으며 그 成分이 既히 研究되어 있는 G. nepalense Sweet, 및 同屬植物等의 成分과 그 利用價値를 比較究明코져 本實驗을 施行한바이며 이에 얻은 結果를 報告하러하는 바이다.

7-8月頃에 採取 陰乾한 全草를 既知의 方法에⁴⁾ 依據하여 沒食子酸, Quercetin等을 確認하였으나 그 收得量이 各各 0.17%, 0.01%, 內外이며 G. nepalense에 含有하는 琥珀酸의 有無를 追究한바 分離 確認지 못하였으므로 實驗部에 記載한바와 같이 methanol로서 溫浸한後 그 濾液을 溜去하여 얻은 extract를 溫湯으로 處理하고 液體浸出器를 使用하여 ether로서 浸出한 液을 濾過하여 ellagic acid를 分離하였고 그 濾液을 溜去한 殘渣를 酸性物質과 非酸性物質로 分離한後 沒食子酸, Quercetin을 各各 單離 確認하였다. 또한 ether로서 浸出한 液體浸出器中の 水層을 醋酸ester로서 轉溶浸出한 extract를 稀醋酸으로 加水分解하면 extract의 約1/4程度의 沒食子酸이 分離되었다.

다음 ether로서 浸出하고 남은 水溶液에 醋酸鉛, 鹽基性醋酸鉛溶液等을 加한後 濾過 脫鉛한 液을 蒸發시킨後 精製砂를 加하여 濃縮 乾涸後 醋酸ester로서 浸出, 琥珀酸의 存否를 試驗한바 粘稠한 syrup狀 物質을 얻었음으로서 獸炭脫色하여 氷室에 放置하였으나 結晶을 얻지 못하였다. 그 液性은 弱酸性이며 過鹽化鐵液으로서 黃褐色을 呈하고 稀암모니아水로서 中和後 硝酸銀液을 加하면 白色沈澱이 生成지 않는 것으로 미루어 本品에는 琥珀酸이 含存되어 있지않는 것이라 할수 있다.

前述한바로서 考察컨대 G. sibiricum L. 中에는 沒食子酸, Quercetin, Ellagic acid等의 含存하여 있음을 確認하였으며 G. nepalense Sweet에 含存되어있는 琥珀酸과 存在를 確認지 못한 反面에 Ellagic acid를 分離 確認하였다.

本植物과 同屬植物 數種의 成分 含有量을 比較하면 다음과 같다.

研究者	植物名	成分					名 Succinic acid
		Tannin※	Gallic acid	Quercetin	Ellagic acid		
朝比奈及協力者	G. nepalense	全草 4.65% 葉 20.32	1.00	0.14	—	+	
藤川及協力者	G. chinianum	全草 5.25	—	—	0.13		
"	G. Onoc	" 10.00	0.066	0.05	—		
"	G. Shikokianum	" 2.26	0.03	—	0.047		
著者	G. sibiricum	" 7.63	0.76	0.08	0.030	—	

※Tannin의 含量 G. nepalense는 木村氏(10)에 의한 International Association of Leather Trade's Chemists의 協定法으로 한 것이며 그 외는 醱酸ester로서 얻은 粗Tannin量임

上記한바와 같이 그 成分比較에 依하면 G. sibiricum L. 도 & nepalense와 同一한 目的에 使用될 수 있는 것이라 고 思料되는 바이며 本植物의 重要藥効成分의 하나로 볼 수 있는 Tannin의 精確한 含量에 關하여는 方今 供試部分別로 比較調査를 施行하고 있음으로 次後 報告하 려하는 바이며 Quercetin의 配糖體에 關하여도 追考하며 한다.

本實驗의 一部는 서울大學校 生藥研究所에서 施行한 것임을 明示코저하며 物心兩面으로 指導 鞭撻하여 주신 同研究所長 吳鎮燮博士 禹麟根教授에게 衷心으로 謝意를 表하는 바이다.

實 驗 之 部

材料 約 1kg를 細切하여 methanol로서 數時間 3回 溫浸하고 濾過한後 그 濾液을 減壓溜 去한 殘渣를 溫湯으로 處理하여 不溶性物質을 除去한다음 그 水溶液을 液體浸出器를 使用하 여 ether로서 浸出시키면 먼저 帶黃褐色 結晶性物質이 ether層으로 移行하여 ether에 難溶 性인 淡黃白色結晶인 ellagic acid가 徐徐히 受器壁에 析出한다. 數日間 徹底히 浸出을 한다다음 濾集하여 ellagic acid를 分離하고 그 ether濾液을 溜去하여 얻은 黃褐色 結晶性殘渣 에 10% 重曹溶液을 注加한바 泡沫을 發生하여 溶解된다. 이 重曹溶液을 ether로서 再三振盪 하여 酸性物質과 非酸性物質로서 分離하였다.

沒食子酸: 重曹溶液을 稀黃酸으로 酸性으로하고 濾過後 ether로 再三振盪한後 그 ether溶液 을 一晝夜 無水芒硝로 脫水溜去한바 帶褐色結晶性物質을 얻는다. 獸炭으로 脫色하고 醋酸酸性 의 熱湯으로서 再結晶한바 235°C附近에서 分解熔融하는 無色針狀結晶을 얻는다. 粗結晶으로 約 7.6g, 물, 酒精에 易溶하며 그 溶液은 過鹽化鐵液에 藍青色을 呈하고 晒粉으로 磨擦시키면 褐色에서 靑綠色을 呈하고 放置시키면 褐色으로된다. 市販 沒食子酸을 再結晶한 標本과 混融 한바 그 融點의 降下가 없다.

Methylester: 沒食子酸 約 1g을 常法에 依據하여 그 Methylester를 合成하여 10% 酒精 으로 再結晶한바 mp. 198°C의 無色針狀結晶을 얻는다. Methylester標本과 混融한바 그 融 點의 降下가 없으며 其他性質이 文獻記載와 一致하다.

Quercetin: 前記 重曹液을 ether로 數回 振盪浸出시킨 ether液을 溜去한 黃綠色結晶性物 質을 50%酒精으로 再結晶한바 301—5°C 附近에서 徐徐히 分解熔融하는 淡黃色針狀結晶을 얻 는다. 粗結晶 約 0.8g. 그 酒精溶液은 過鹽化鐵液에 依하여 暗綠色 Hg—Mg—HCl로 濃紅色을 呈하며 醋酸鉛液으로 벽돌橙赤色の 沈澱이 생긴다. 純粹한 Quercetin의 標本과 混融한바 그 融點의 降下가 없다.

Pentaacetylquercetin: 抽出한 Quercetin 約 0.1g를 常法에 依據하여 處理한다음 50%酒精 으로 再結晶한바 mp. 194°C의 無色針狀結晶을 얻는다. 그 酒精溶液은 過鹽化鐵液으로 呈色

되지 않으며 純粹한 標本과 混融한바 그 融點의 降下가 없다.

Ellagic acid: 上述한 液體浸出器의 受器壁에 析出한 難溶性物質을 濾集한 淡黃色結晶性物質을 Pyridin으로서 再結晶시킨바 淡黃白色針狀結晶을 얻는다. 約 0.3g, ether, acetone等에 不溶, 酒精에 僅溶 過鹽化鐵液으로서 藍色, 亞奎酸含有한 奎酸을 加하여 加溫하면 血紅色을 呈한다. 그 融點은 350—360°C에서도 熔融되지 않으며 灰化試驗에 있어서 灰分을 남기지 않으며 諸性質이 Ellagic acid와 一致하다.

Tannin: ether로서 浸出한 液體浸出器中の 水溶液의 半을 醋酸 Ester로서 數日間 徹底히 轉溶浸出시키고 그 溶媒를 溜去하면 醋酸 Ester Extract로서의 粗 Tannin 約 39g을 얻는다. 稀 黃酸으로 加水分解하면 沒食子酸, Quercetin을 各各 分離하였으며 그 性質이 文獻記載와 一致하다.

文 獻

- 1) 藥學報: 十리나마 식물명감
- 2) 藥合誌: 韓國植物圖鑑 (下)
- 3) Miller: Arch, Pharm. 72 29 (1840)
- 4) 櫻比奈. 富村: 日藥誌 436—405 1918
- 5) 眞 谷: 日藥誌 205—213 (1897)
- 6) 吉村. 足立: 鹿島高農 3—7 (1919)
- 7) 宗定: 日藥誌 663—985 (1933)
- 8) 藤川. 伊奈: 日藥誌 60. 125 (1940)
- 9) 藤川. 中村: 日藥誌 62. 343 (1942)
- 10) 木村: 日本植物研究誌 10. 187 (1934)