

黃耆成分에 關한 研究(第3報)  
有機結晶成分抽出과 結晶確認에 關하여

孟 瑞 編\*

(1963. 8. 6 受理)

The Studies on the Components of Astragalus Membranaceus Bunge(III)  
Extraction of the Organic Components with Methanol  
and Identification of the Crystals

By Ki Suck Meang

Department of Chemical Engineering, College of Engineering,  
Chungnam National University

"Astragalus Membranaceus Bunge", which is a medical herb, grows wild in Manchuria and Korea, is cultivated today in Korea. Any literature about the organic components of "Astragalus Membranaceus Bunge" has been extracted with methanol referring to a literature of "Panax Ginseng C.A. Meyer" and two kinds of colorless crystals were obtained. After recrystallization in absolute alcohol, the melting point has been measured. The one kind was 181-182°C and the others, 184-186°C respectively. It does not contain nitrogen, sulfur and halogen. By Liebermann's reaction, the one kind was not a carbohydrate but might be a Saponin. Through paper chromatography, taste, melting point, spectrophotometry, and elemental analysis, it was concluded that the other was Sucrose. It has been notified that the compound can be crystallized at the proper temperature, purity, and concentration of the solution and also solvent system.

(A) 緒 論

黃耆의 化學成分에 關하여 研究하여 重要 結晶成分을 抽出코 分子式, 構造式을 究明하여 合成化를 期하고져 이미 著者는 Methanol로 有機結晶成分을 抽出하고 少量의 結晶을 얻어 成分元素 檢出과 몇 가지 性能을 調査한 바 있고<sup>1)</sup> 또 有機成分一部와 燐과 灰分에 關하여 研究한 바 있지만<sup>2)</sup> 黃耆의 有機結晶成分에 關한 研究文獻을 찾지 못하여 人參成分抽出에 關한 文獻을 參考로 하여 一般的인 天然物 取扱에 關한 方法 等を 適用하여 本研究에서는 Methanol로 抽出한 結晶이 Sugars임을 究明하였고 또 重要成分으로 考察되는 結晶取得의 方法과 條件에 關하여 究明하였다. 여기서 參考로 黃耆에 關한 文獻內容을 引用하여 보면 試料인 黃耆는 豆科에 屬하는 것으로 설명황기, 개황기, 영주황기, 자주황기,

계주황기, 용기(단녀상) 등이 있는데 後者인 黃耆(단녀상)가 山地 또는 高山의 上腹에 自生하며 二年 또는 多年生의 草木이나<sup>3)</sup> 藥用植物로서 最近 우리 나라에서 栽培하고 採取到截하여 乾燥後 煎劑로 하여 療行 및 一般의 痔疾, 小兒胃腹病, 帶下, 產前, 및 產後의 諸病, 月經不順等に 使用한다고 한다<sup>4)</sup>.

B) 實驗 및 그 結果

(1) 試料 및 裝置 器具

試料는 忠南溫陽溫泉近方의 新品에서 產出한 것(實驗之部其一)과 서울市中 漢藥房에서 購入(서울大學院에서)한 것(實驗之部 其二 및 其三)을 各各 使用했다. 化學試藥은 Methanol(抽出溶劑)는 工業用을 蒸溜精製하였고 그 外는 試藥一級品을 使用했으며 裝置 器具는 元素分析用인 炭水素 自動燃燒裝置(日本東京石井商店)과 Beckman Model D.U Spectrophotometer를 使用하고 其外는 一般器具를 使用했다.

\* 忠南大學校 工科大學 化工科

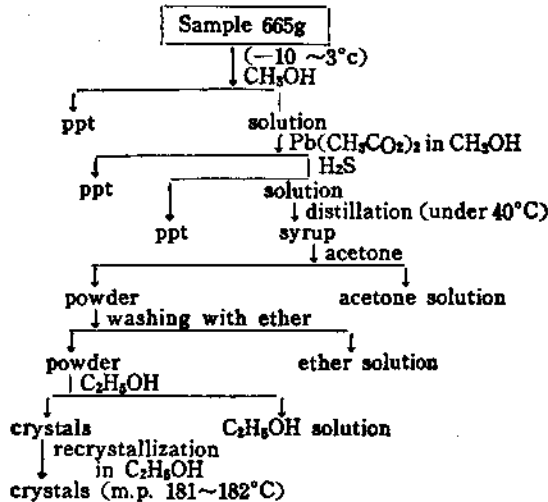
(2) 實驗之部(其一)

1) Methanol로 結晶成分抽出<sup>1,5)</sup>

試料 約 665gr 을 가늘게 切斷粉碎하여 Methanol로 6日間씩 2回 冷浸(-10~3°C)한後 濾別하여 微赤色の 黃菅 固有의 香氣있는 濾液 10ℓ를 얻어 Methanol性 醋酸鉛으로 處理하여 灰白色의 p.p.t를 完全히 濾別한 다음 溶液에 H<sub>2</sub>S를 通하여 過剩의 Pb를 PbS로 完全히 除去하여 850ml의 微赤褐色溶液을 얻었다. 이 溶液을 減壓濃縮시켜 100ml로 하여 3日間 靜置하니 微黃色 p.p.t와 油狀의 赤褐色 syrup의 粘稠液이 되었다. 이것을 Acetone과 Ether로 處理하여 無色の 無定形의 粉末을 얻어서 waterbath上에서 蒸發되기에 넣고 Alcohol로 粉末의 溶解難易의 差로 易溶部와 難溶部로 區分하여 難溶部는 結晶으로 濾막하에 남아 있으므로 이것을 Absolute alcohol로 再三結晶하여 m.p.181~182°C의 crystals를 얻었다.

上記實驗(其一)過程을 要約하면 다음 Table 1과 같다.

Table 1. Process for the extraction of the essential crystals from Astragalus M.B.



2) 性能試驗

a) 鹽素檢出:

結晶一部를 取하여 Na와 熔融한 後 물에 용해한 溶液에 對하여 普通方法으로 鹽素檢出을 試驗한 結果 檢出되지 않음.

b) 糖黃檢出:

上記 溶液一部를 取하여 糖黃檢出試驗을 한 結果 檢出되지 않음.

c) Halogen 元素檢出:

上記 溶液一部를 取하여 Halogen 檢出試驗을 한 結果

檢出되지 않음.

d) 맛은 甘味後에 苦味를 나타냄.

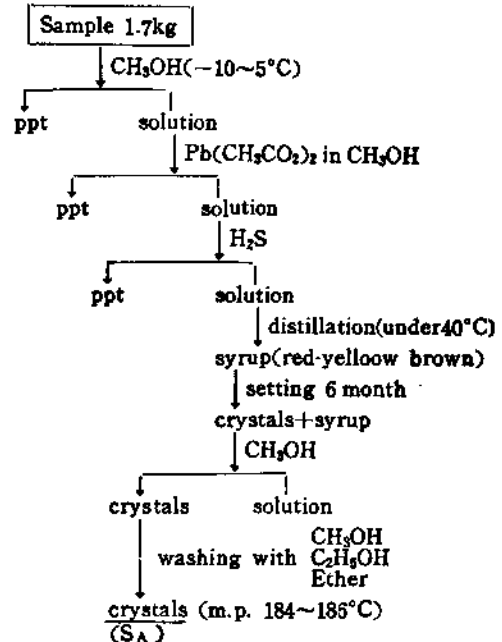
e) 結晶一部를 取하여 Conc-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 加하니 赤色에서 紫色을 거쳐 暗綠黑色을 나타냈으므로 炭水化合物이 아니고 Saponin으로 考察됨. (Lieberman's reaction)

(3) 實驗之部(其二)

1) Methanol로 成分結晶 抽出<sup>1,5,6)</sup>(糖結晶析出)

試料 約 1.7kg 를 切斷粉碎하여 Methanol 約 10ℓ로 10~15日間씩 冷浸(-10~5°C)濾別하여 다시 約 5ℓ씩 2回 冷浸 濾別하여 濾液을 Methanol性 醋酸鉛으로 處理하고 H<sub>2</sub>S로 過剩의 Pb를 PbS로 完全히 除去하여 40°C以下에서 減壓濃縮하여 微赤黃色의 溶液과 syrup 狀態의 것과 아주 viscosity가 큰 syrup 狀態의 赤褐色의 것等의 3種을 20~30ml씩 beaker에 담아 cabinet에 6個月間 放置하니 微赤黃色의 syrup에서 無色結晶이 下部에 析出하였으므로 2週後에 Methanol로 濃縮된 syrup 狀液을 녹혀 濾過하여 結晶과 分離하여 少量씩의 Methanol, Ether, Ethanol等으로 充分히 washing 하여 60~90°C에서 徐徐히 80分間 乾燥하여 desicator에 一晝夜 放置한 後 m.p.를 測定하니 184~186°C이다. 上記 實驗(其二) 過程을 要約하면 다음 Table 2와 같다.

Table 2. Process for the extraction of the sugar from Astragalus M.B.



2) Paper Chromatography 에 의한 糖의 檢出<sup>1,16)</sup>

a) 藥品:

Phenol, Aniline, Phthalic acid, Butanol, KCN等.

試藥一級品이며 solvent는 再蒸溜 精製하여 使用하였다. 濾紙는 Whatman No. 1으로 크기는 12×26cm이다.

b) 展 開 :

原線을 긋고 原線上에 各試料溶液(1~10%)(試料 crystals를 少量의 蒸溜水에 녹인 것)을 micro-pipet로 dia 4mm以內로 spotting 하고 密閉容器中에서 一次元上昇法으로 室溫에서 展開하였다. Spot와 spot간의 距離는 約 2cm되게 塗布하고 展開溶媒는 Phenol水溶液 [NH<sub>3</sub> 1%添加, HCN 少量添加(KCN 2~3粒)]을 使用하여 9hr間 上昇시켰다.

c) 發 色 :

Spot의 檢出을 爲한 發色試藥은 Aniline phthalate 溶液(1.66gr의 Phthalic acid와 0.93gr의 Aniline을 H<sub>2</sub>O로 飽和된 Butanol 100ml에 溶解시킨 液)을 噴霧器로 paper에 噴은다음 105°C前後에서 5~10分間 加濕하나 얇은 黃褐色의 spot를 呈示하였다.

d) Rf 值 :

Rf=0.39(0.39~0.4)를 얻었다.

3) 元素分析

Table 2의 S<sub>A</sub>의 crystals를 Methanol, Ether, Ethanol로 잘 washing 精製後의 m. p. 는 184~186°C이고 그 元素分析結果는 다음과 같다.

試料 : 3.619mg CO<sub>2</sub> : 5.692mg H<sub>2</sub>O : 2.209mg  
C : 42.17% H : 6.83%

C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub>로서의 計算値는 O : 51.42%, C : 42%,  
H : 6.48%

4) Spectrophotometer에 의한 吸收性<sup>1)</sup>

Beckman Model D.U. Spectrophotometer에 Sucrose의 標準液(1%)과 Table 2의 S<sub>A</sub> crystals의 水溶液을 만들어 sample과 standard의 兩吸收曲線은 거의 일치되는 曲線을 이루었다.

5) 性能檢出

a) N.S.X等 檢出 :

前記 (2)의 2)와같이 하여 본 結果 N.S.X 등이 없음.

b) Saponin 檢出試驗<sup>2)</sup> :

Saponin 檢出을 하였으나(時計접시에 crystals를 少量 넣고 Conc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>와 같이 混合하니) Saponin 이 아님.

c) Steroid 檢出試驗 :

Crystals 數 mg를 CHCl<sub>3</sub> 2ml에 녹이고 Conc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 3ml로 두層을 만들어 보니 無色(cholesterols 이면 CHCl<sub>3</sub>層이 赤→赤紫色이 되고 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>液層은 綠色의 Fluorescence를 發現한다)이므로 Steroid가 아님.

d) 味覺檢出 :

맛은 大端한 甘味이다.

e) 屬性確認 :

M. p. 가 184~186°C이고 paper chromatography에 걸어본 結果 2)와 같이 Sucrose와 一致되는 Rf 值와 같은 spot의 發色을 나타냈으며 3)의 元素分析結果 4)의 spectrophotometer에 의한 吸收性 등으로 보아 여기서 얻은 crystals는 Sucrose로 確認된다.

(4) 實驗之部(其三)

1) Methanol 溶液으로 부터 成分結晶化<sup>1,5)</sup>

(3)의 1)에서 얻은 Methanol 溶液을 減壓濃縮하여 (40°C以下에서) 아주 진한 syrup 化한 것에 Acetone과 Ether로 處理하였으나 잘 作用이 되지 않아 Methanol에 dilute시켜서 上記 Acetone과 Ether로 處理하여 灰白色의 p.p.t를 얻어 Acetone과 Ether로 decantation과 washing하여 結晶과 粉末의 混合物를 얻었다. 이것을 二分하여 그 一部를 water bath上에서 Ethanol을 加溫하면서 可溶部와 不可溶部로 分離하여 glass filter로 filter하여 p.p.t는 desicator에 두고 溶液은 water bath上에서 適當히 濃縮하여 cabinte에 放置하여 20日後에 結晶이 生成되었으므로 他一部의 結晶과 粉末의 混合物를 前과 同一處理를 하여 微黃色의 結晶을 얻었으므로 charcoal로 3回 脫色시켜 濃縮放置하여 10日後에 結晶이 少量 生成되었으므로 여기에 Ether를 加하니 白色 p.p.t가 生成됨과 微黃褐色의 p.p.t가 同時에 生成되어 서로 混合하지 않고 別途로 有色物인 viscosity가 큰 덩어리로 뭉였기에 分離하여 白色 p.p.t를 濾過하고 Ethanol과 Ether로 washing後 dry하여 desicator에 두어(m. p. 174~182°C)再結晶코자 water bath上에서 Ethanol에 녹여 保溫濾斗로 filter한 後 濃縮하여 ice bath에서 cooling시켰으나 結晶이 極히 少量 生成되어 分離하고 溶液을 放置하였으나 結晶이 잘 안생기므로 Ether를 加하여 白色 p.p.t를 生成시켜서 10餘日間 放置하여 crystals를 生成하기 始作할 때 ice bath上에서 14hr間 cooling後 濾別하여 crystals를 얻고 또 solution을 放置하여 crystals를 生成시키고 있는 중이다.

上記 實驗(其三)過程을 要約하면 下記 Table 3과 같다.

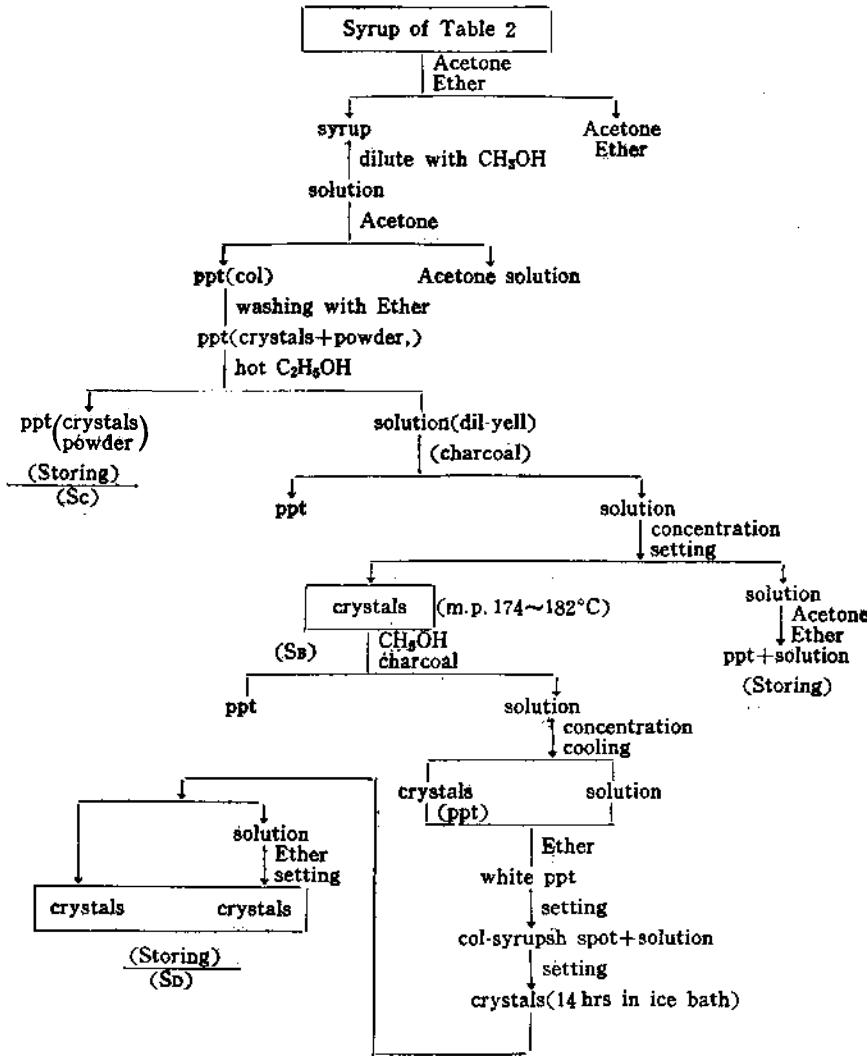
2) 性能檢出<sup>7,8)</sup>

a) Table 3의 (S<sub>B</sub>)는 paper chromatography에 걸어본 결과 (S<sub>A</sub>)의 同一한 Rf 值를 나타내어 Sucrose로 考察된다.

b) Table 3의 (S<sub>C</sub>)는 crystals와 powder의 混合體로서 Alcohol에 不溶部로서 重要成分인가 考察되어 確認中에 있음.

c) Table 3의 (S<sub>O</sub>)는 Sucrose로 考察되나 確認中

Table 3. Process for the extraction of the essential crystals from Astragalus M.B.



에 있음.

(C) 結 論

結晶을 얻는 方法이 前記方法이 있었으나 其中 定性的인 몇가지 實驗으로 Table 1에서 얻은 crystals는 Saponin으로 考察되며 Table 2에서 얻은 crystals는 m.p.와 맛(甘味)과 paper chromatography, 元素分析 및 spectrophotometer 등에 의하여 Sucrose로 確認되었다. Table 3에서 얻은 것은 Sucrose와 重要成分의 混合體로 考察되나 上記方法과 새로운 方法에 의하여 究明하고자 한다. 結晶生成에 있어서 濃度와 溫度 및 純度等 여러가지가 關聯되어 長期間을 요하여 Table 2의 境

遇는 6個月에야 結晶이 生成되는 程度이며 結晶의 量도 少量씩 生成되며 本實驗을 통하여 糖類는 Ethanol에 溶解部로 考察되며 難溶部는 糖이닌 成分으로 考察된다.

附 記

本研究를 始終 指導하여 주신 趙廣河博士와 李鍾珍博士에게 深深한 謝意를 올리며 또한 本實驗에서 元素分析을 擔當하여 주신 成大 藥學科 林中基教授에게 感謝하며 忠南大 李天增先生과 宋之優先生의 助力에 對하여 謝意를 表하는 바 입니다.

引 用 文 獻

- 1) 孟琦錫：忠南大論文集, 2, 290~295(1962)
- 2) 孟琦錫：서울大學校 教授 研究生 研究報告書 pp. 48~52 (1962)
- 3) 鄭台鉉：韓國植物圖鑑(下卷草木部) pp. 335(1956)
- 4) 西山：圖說藥用植物(日本), pp. 365(1935)
- 5) 小竹：日化誌, 51, 357(1930)
- 6) 近藤, 田中：藥學雜誌(日本), 401(1915)
- 7) 李吉相：Semimicro 有機定性分析化學, pp. 225, 246, P. 248(1958)
- 8) 石川, 三羽：有機化學實驗(日本), pp. 34(1954)
- 9) 이길상：파피어크로마토그래피 pp. 91~105(1960)
- 10) 栗田村治：페이퍼크로마토그래프法(日本), pp. 94~98(1959)
- 11) Beckman Instrument Instruction Manual, 305 A pp. 4~10(1954)