

栽培知母의 Saponin 含量에 관한 研究

朴 在 柱*

(Received May 6, 1971)

Chae Joo Park: The Saponin Contents of Cultivated *Anemarrhena asphodeloides* BUNGE in Korea.

Optimum condition for cultivation of *Anemarrhena asphodeloides* BUNGE and seasonal variation of saponin and sapogenin contents in the rhizome were investigated. It is confirmed that the best harvest time is 3rd year. Average contents of saponin in rhizome was 8.5% and 5.0%, in fibrous roots, being highest in winter. The factors of saponin content variation were seemed to be temperature and humidity. It was also proved that asphongin was the mixture of timosaponin A-III, timosaponin A-I and mangiferin. Mangiferin and isomangiferin were isolated from the flower.

知母(*Anemarrhena asphodeloides* BUNGE)는 지모과 (Haemodoraceae)에 屬하는 多年生草本이며, 解熱, 利尿, 鎮咳, 祛痰, 補益¹⁾ 등의 効力을 가진生藥으로서 各地方에서 栽培된다는 記錄은 있으나 栽培實驗에 對한 報文은 없다.

따라서 그의 生産實績도 없는 實情이다. ^{2,3)}

知母根莖의 saponin에 對하여서는 兒玉⁴⁾은 滿州產知母의 MeOH 엑기스의 水溶部를 酸性白土에 吸着시켜, m.p.210-225°의 粗 saponin을 分離하고 이것을 精製하여 m.p.201-203°의 無晶形 saponin을 얻어 asphonin이라 命名하고 加水分解에 依하여 asphogenin m.p. 144-150°와 galactose를 生成한다고 하였으나 川崎⁵⁾는 asphonin은 數種saponin의 混合物이라 推測하였을뿐, 實驗的 根據는 없었다.

武田等^{6,7)}은 市販品(韓國產)의 根莖에서 sarsasapogenin과 markogenin을 單離하고, 또 日本 兵庫縣에 栽培하여 7월에 採取한 根莖에서도, 上記 2種의 sapogenin을 얻었으나, 12월에 採取한 것에서는 sarsasapogenin만을 얻었다.

그러나 川崎等⁵⁾은 日本 九州에서 栽培하여 7월에 採取한 根莖에서 武田等이 얻은 sarsasapogenin, markogenin 以外에 neogitogenin을 分離하였고 또 市販品(中國產)의 根莖에서 timosaponin A-I, timosaponin A-III, timosaponin B-I 등의 새로운 saponin을 各各 分離하였다고 報告하였다.

以上으로 보아 知母의 saponin도 Russell等⁸⁾이 *Agave striata*, *Yucca schottii*, *Dioscorea mexicana* 등의 植物에서 steroidal sapogenin의 季節的인 變化를 觀察한 것으로 미루어 보아

* Graduated School, Sung Kyun Kwan University.

知母 saponin도 採取時期와 栽培地에 따라 saponin의 種類 및 含量들의 變化가 있을 것으로 推測되는 바이다.

著者は 이러한 見地에서 知母에 있어서의 steroidal saponin의 資源確保에 主眼點을 두고, 아직까지 다루지 않았던 다음 事項의 研究들을 試圖하였다. 知母根莖의 栽培生育年數에 따라서 일어나는 saponin 및 saponin의 含量變化를 把握하여 그의 最大含量獲得의 年數를 確定하였으며 (Table V), 器官別에 따른 saponin 및 mangiferin의 含量을 比較하고 (Table VII), 知母의 資源의 價値가 높은 根莖의 月別 saponin 및 saponin 含量變化의 測定 (Table VIII)과 아울러 月別에 따른 saponin의 種類를 調査하였다. (Fig. 1)

이어서 露地栽培와 溫室栽培(溫度 25—27°, 濕度 72—75%)를 比較하여 月別 saponin 및 saponin 含量變化 (Table IX)를 일으키는 外的要因을 究明하였다. (Fig. 2)

또한 栽培地에 따른 saponin의 含量과 種類의 變化를 既發表文獻⁵⁻⁷⁾과 比較하여 (Table X) 韓國產知母의 特性을 把握하는 한편 化學的으로 애매 하다고 하는 asphonin⁸⁾의 本體를 밝히고 또한 研究되지 않았던 知母꽃의 成分으로서 mangiferin과 isomangiferin을 分離 證明하였다.

實驗 方法 및 結果

I 栽 培

栽培地——知母의 栽培實驗은 서울 特別市 西大門區 磻磻洞所在 國立保健研究院藥草園에서 實施하였다.

栽培用 土壤——試驗圃의 土壤은 粘質土와 砂質壤土의 2種類를 擇하여 條件을 같이하여 栽培한 結果 植物成長에 아무런 差異가 없었다.

따라서 土壤의 栽培條件은 知母의 生長에 制限要素가 되지 않는다고 본다.

土壤의 2種類의 組成分析表는 Table I과 같다.

Table I—Composition of soil in testing farm.

Soil kinds	Glovel (2mm)	Coarsely (2— 0.25mm)	Fine sand (0.25— 0.05mm)	Slit (0.05— 0.01mm)	Clay (0.01mm)	Local nature (pH)
Clay loam	1.78	9.83	12.24	16.21	59.94	5.7
Sandy loam	8.73	15.16	21.34	31.52	23.35	6.1

繁殖法——種子繁殖法과 根莖繁殖法의 2法으로 繁殖시켰다.

種子繁殖法은 種子를 8~9월에 採種하여 곧 秋播시킨 것도 있고 또는 貯藏하였다가 翌年 春期에 苗床에 條播하고 두께 1.5cm로 覆土한 後 벗짚을 얹게 덮어두면 20日만에 發芽되었다.

다음 育苗한(一年生) 것을 苗床에서 越冬시켜 春期에 本圃에 定植하여 栽培하였다.

根莖繁殖法은 根莖의 눈이 附着한 部分을 切取하여 定植하였다.

種子繁殖法에 의한 知母는 根莖繁殖法에 의한 知母보다 1~2年間은 그 生長度가 低調하였으나 3年生부터는 거의 同一하였다.

이 結果로 보아 短期(1~2年) 收穫時는 根莖繁殖法을 擇하는 것이 좋다고 본다. (Table II)

Table II—The yields of rhizome with breeding method.

Method	Yields (kg)*		
	1st year	2nd year	3rd year
Rhizome-breeding (weight of rhizome 80kg)	350	760	970
Seed-breeding (weight of rhizome 45kg)	150	330	700

* Harvest area 330m²

栽培知母의 品質調査—知母의 一般成分을 調査하기 위하여 文獻記載⁹⁾와 比較分析해본 結果는 Table III과 같다.

Table III—Contents of components in two kinds of rhizome.(%)

Sample	Ash	Acid insoluble ash	Fiber	Fat	Protein	Water soluble extract	Alcohol soluble extract
Reference ⁹⁾	6.94	0.45	15.5	1.8	8.2	22.88	24.41
Cultivated	3.8	0.3	8	1.9	9.5	35.5	38.0

溫室栽培——露地栽培知母의 saponin 및 sapogenin 含量의 月別變化를 일으키는 外的要因을 究明하기 위하여 3年生의 知母根莖을 4月初 溫室(溫度 25—27°, 濕度 72—75%)에 栽培하여 6월부터 月別 saponin 및 sapogenin 含量의 測定實驗에 供與하였다.

II 化學 成分의 變化

生育年數에 따른 saponin 및 sapogenin의 含量——試驗園에서 11月 下旬에 各年數別로 知母根莖을 採取하여 風乾시켜 材料로 使用하였다.

saponin의 抽出은 大體로 武田, 川崎等^{5,7)}의 法에 따랐으며 各 材料 一定量을 取하여 MeOH로 水浴上에서 3時間씩 加熱하며 3回 抽出하고, 抽出液을 濃縮시켜 얼은 syrup 狀物質을 Et₂O와 Me₂CO의 混液으로 處理하여 可溶分을 除去하고 엿같은 엑기스를 얻었다.

이것을 冷水에 投入시키면 白濁으로 되며 結晶性沈澱이 析出하였다.

이것을 吸引濾過하여 水可溶部와 不溶部로 나누었다. 水不溶部는 물로 씻고 거의 白色으로 될때 約 80% EtOH로 加溫하여 溶解시켜 室溫에서 放置하면 結晶이 析出하였다.

이 操作을 反復하여 精製시켜 類白色의 結晶性粉末(m.p. 270—280°)인 粗 saponin을 얻었다.

위의 操作에서 水可溶部를 n-BuOH로 抽出하여 BuOH層을 分離하고 減壓蒸溜시켜 syru 狀黃褐色 物質을 얻어 50% MeOH 少量에 溶解시킨 後 多量의 Me₂CO에 注加하여 析出한 類白色의 物質을 濾取하여 乾燥시켜서 m.p. 220° (decomp.)의 粉末狀物質을 얻었다.

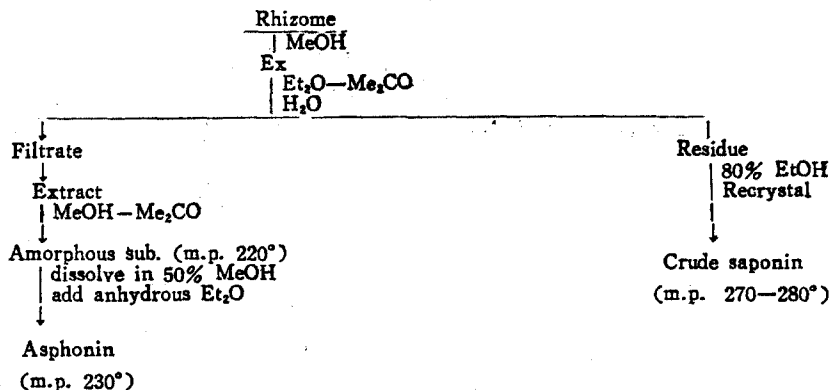
이것을 다시 50% MeOH 少量에 溶解시켜 多量의 無水 ether에 注加시켜 無晶形粉末을 얻었다.

이 操作을 數回 反復하여 無晶形粉末(m.p. 230°, decomp.)을 얻었다. (Table IV)

이 物質은 水酢酸, EtOH, 물에 잘 녹고 CHCl₃, Et₂O, Me₂CO, 石油 ether 等に 不溶性이다.

물에 溶解한 것 또는 alkali에 溶解한 것을 振盪하면 持續性泡沫이 생겼다.

Table IV—Isolation of crude saponin,



그 액성은 酸性이며 맛은 刺戟性을 띄며 苦味가 있고 conc-H₂SO₄에는 黄色으로 溶解하였다가 褪色하였다.

conc-H₂SO₄에 溶解한 것을 稀釋시키면 잡시는 不變이지만 차차 褐色으로 되었다.

HCl에는 淡黄色을 띄우며 Fehling 試液을 還元시키지는 않았다.

이러한 性狀은 文獻記載의 asphonin의 것과 一致하였다. 이 物質은 少量이고 不純하므로 全體 saponin의 定量的 對象에서 除外하였다.

上記 sapogenin 抽出時 水不溶部에서 얻은 粗 saponin (m.p. 270—280°)의 一定量을 取하여 鹽酸性 EtOH에 溶解시켜 水浴上에서 6時間 加熱시킨 後 물을 넣어서 放置하고 析出하는 針狀結晶性物質을 얻었다.

이 物質을 CHCl₃—C₆H₆ (2 : 98)에 녹혀 Al₂O₃ column을 通過시켜 나오는 流液을 蒸發시킨 다음 MeOH로 再結晶시켜 m.p. 195—198°의 白色針狀結晶體를 얻었다.

이와 같이 年數別로 saponin 및 sapogenin의 含量을 20回 測定한 結果는 Table V와 같다.

이 表에서 보는 바와 같이 3年生 以後는 saponin 및 sapogenin의 含量이 一定하며 栽培試驗에서 收穫量이 많으므로 以後 各項의 實驗材料는 3年生 知母를 使用하였다.

Table V—Seasonal variation of saponin and sapcgenin of rhizome.(%)

Components	Time (year)				
	1	2	3	4	5
Crude saponin	6.19 ± 0.07	7.27 ± 0.02	9.23 ± 0.19	9.20 ± 0.18	9.16 ± 0.14
Crude sapogenin	0.43 ± 0.06	0.59 ± 0.10	0.90 ± 0.03	0.91 ± 0.01	0.91 ± 0.02

器官別 saponin 및 mangiferin의 含量——知母의 鬚根, 根莖, 根莖의 毛茸, 葉, 花床, 꽃을 各各 7月 中旬에 採取하여 風乾하여 細切하고 다만 花床 및 꽃만은 生材料를 使用하였다. saponin의 抽出 方法은 前項과 같다.

mangiferin의 抽出은 다음과 같다. 各 材料를 MeOH로 水浴上에서 2時間씩 加熱하고 2回 抽出하여 濾過하고 MeOH抽出液을 室溫에서 自然蒸發시켜 5日間 放置하면 結晶이 析出하였다.

이 結晶이 섞여 있는 syrup狀 物質에 冷 75% EtOH液을 注加시켜 可溶部와 不溶部로 나누었다.

이 中 不溶部는 熱 75% EtOH에서 再結晶하여 淡黃色의 針狀結晶[m.p. 258° decomp. $[\alpha]_D^{25} + 33.6$ (pyridine)]을 얻었다. (Table VI). 이 物質은 Mg+HCl 反應에 橙色을 나타내고 FeCl₃ 水溶液에 綠褐色을 띄었으며 NaOH에 잘 녹고 黃色 螢光을 나타냈다. conc-HCl에 分解되지 않았다.

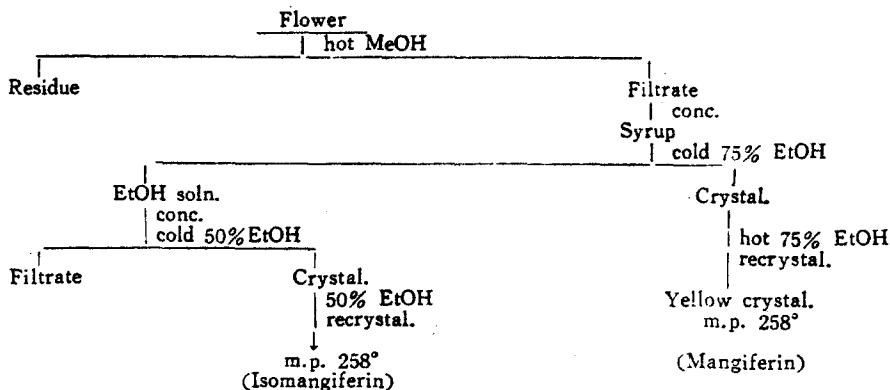
P.P.C法 [Wattman No. 1, 溶媒 BuOH-AcOH-H₂O (4:1:2), 溫度 20°]으로 R_f值 0.5이다
Anal. calcd for C₁₉H₁₈O₁₁·2H₂O: C, 54.02; H, 4.25. Found: C, 53.71; H, 4.49.

標品 mangiferin과 混融試驗에서 融點降下가 없었으며 IR spectrum에서도一致하였다. (Fig. 6)

이 物質을 pyridine-無水酢酸法으로 acetyl化시켜 m.p. 198°의 tetra-acetate를 얻었다.

이 物質은 文獻¹⁰⁾上 1, 3, 6, 7-tetrahydroxy-xanthone-9-on-tetraacetate (m.p. 198°)와 理化學的性質이 一致하였다.

Table VI—Isolation of mangiferin and isomangiferin



以上の 實驗結果로 器官別 saponin 및 mangiferin의 含量은 Table VII과 같다.

Table VII—Contents of saponin and mangiferin in each organ. (%)

Components	Fibrous root	Rhizome	Trichome of rhizome	Leaf	Receptacle	Floral leaf
MeOH extract	38	40	20	40	35	27
Crude saponin	5	8.5	1	2.5	3	
Mangiferin	0.2	0.5	0.1	0.7	1	1.5

根莖部の 月別 saponin 및 sapogenin의 含量—Table VII에서 saponin 含量이 根莖部가 他器官에 比하여 가장 많으므로 試驗栽培品中 3年生의 根莖部를 每月中旬에 採取하여 風乾하여 月別 saponin 및 sapogenin의 含量 (20回 測定)을 測定한 結果는 Table VIII과 같다.

Table VIII—The periodic variation of saponin and sapogenin contents of rhizome. (%)

	Time (month)											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Crude saponin	9.16 ±0.45	9.22 ±0.16	9.12 ±0.16	9.03 ±0.14	8.87 ±0.87	8.00 ±0.32	8.06 ±0.50	7.88 ±0.96	7.91 ±0.23	8.04 ±0.35	8.71 ±0.19	9.04 ±0.14
Crude sapogenin	0.91 ±0.02	0.91 ±0.01	0.91 ±0.04	0.78 ±0.04	0.65 ±0.02	0.64 ±0.32	0.64 ±0.02	0.65 ±0.09	0.81 ±0.01	0.89 ±0.01	0.90 ±0.01	0.91 ±0.04

根莖部の 月別 **sapogenin**의 種類——月別 sapogenin의 種類를 알기 위하여 標品과 같이 T.L.C (Thin layer chromatography)法에 依하여 分離하였다. 吸着劑로는 Kieselgel G (E. Merck製)를 使用하고 展開劑로는 CHCl₃-EtOH (95 : 5)을 쓰고 發色劑로는 SbCl₅의 CHCl₃ 飽和液을 使用하였다.

이와 같이 展開시킨 結果는 Fig. 1과 같았다.

溫室栽培材料에 있어서의 月別 saponin 및 sapogenin의 含量과 sapogenin의 種類——外的 要因(溫度 및 濕度)의 變化에 따른 saponin 및 sapogenin의 含量과 sapogenin의 種類의 變化를 確認하기 위하여 溫室栽培하여 saponin 및 sapogenin의 含量을 測定한 結果 (20回 測定)는 Table IX와 같고 sapogenin 種類는 Fig. 2와 같다.

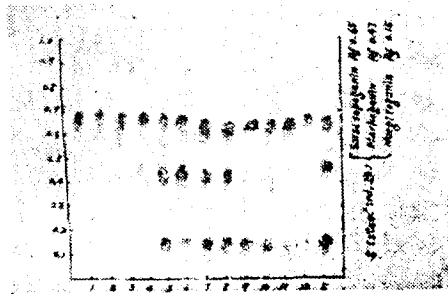


Fig. 1—Thin-layer chromatogram of steroidal sapogenins.

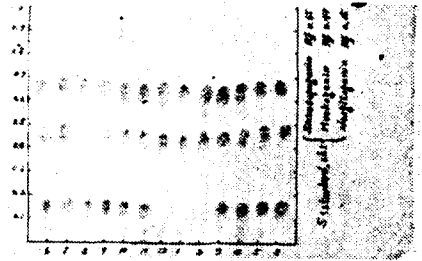


Fig. 2—Thin-layer chromatogram of steroidal sapogenins cultivated in green house.

Table IX—The periodic variation of saponin and sapogenin contents of rhizome cultivated in green house. (%)

	Time (month)											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Crude saponin	7.79 ±0.13	7.87 ±0.14	7.63 ±0.12	7.57 ±0.14	7.56 ±0.13	7.51 ±0.02	7.49 ±0.11	7.41 ±0.17	7.49 ±0.20	7.64 ±0.16	7.73 ±0.18	7.76 ±0.17
Total sapogenin	0.69 ±0.01	0.71 ±0.03	0.64 ±0.02	0.61 ±0.03	0.59 ±0.02	0.59 ±0.06	0.58 ±0.02	0.59 ±0.02	0.58 ±0.02	0.61 ±0.02	0.64 ±0.03	0.67 ±0.04

栽培地에 따른 saponin의 含量과 種類——栽培地에 따라 saponin의 變化가 있는지의 與否를 밝히고 또 本栽培品의 特性을 알기 위하여 이미 發表된 文獻中에서 栽培地와 採集 時期가 確實한 것을 擇하여 saponin의 含量 및 種類를 本實驗栽培材料와 比較하여 보면 다음과 같다.

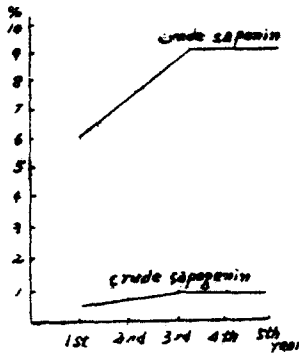


Fig. 3—Seasonal variation of saponin and saponin of rhizome.

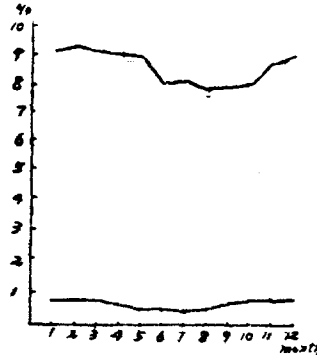


Fig. 4—The periodic variation of saponin and saponin contents of rhizome.

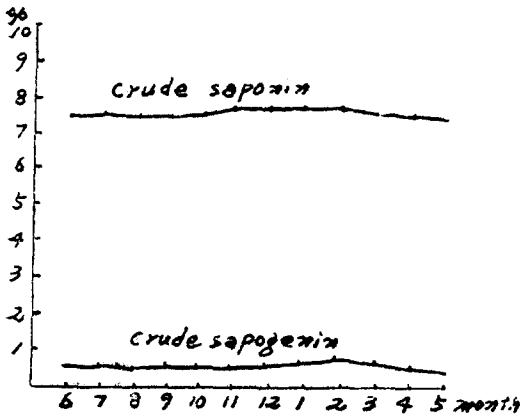


Fig. 5—The periodic variation of saponin and saponin contents of rhizome cultivated in green house.

武田⁷⁾ 등은 日本兵庫縣에서 栽培된 것을 12월에 採取하여 3個月間 陰乾시킨 根莖 500g에서 5g의 粗 genin 結晶을 얻었고 genin의 種類도 sarsasapogenin 한 種類뿐이었으며 7월에 採取한 生根莖 1.4kg에서 粗genin 結晶 1.0g을 얻었으며 genin의 種類는 sarsasapogenin과 markogenin의 2種임을 確認하였었다. 다음 川崎等⁸⁾은 九州(福岡市) 栽培知母를 7월에 採取한 生根莖 950g에서 粗genin結晶 1.09g을 얻었고 그 genin의 種類는 sarsasapogenin, markogenin, neogitogenin의 3種類임을 確認하였었다.

著者は 7월에 採取한 栽培知母의 生根莖 900g에서 粗 genin結晶 3g을 收得하고 그 genin의 種類로는 sarsasapogenin,

markogenin, neogitogenin의 3種類임을 確認하였다.

또한 12월에 採取하여 1個月間 風乾시킨 根莖 500g에서 粗 genin 結晶 4.55g을 얻었고 genin의 種類는 sarsasapogenin 1種類만을 確認하였다. 以上の 結果는 Table X 과 같다.

Table X—The variation of contents and kinds of saponin in the cultivation area.

Place of cultivation	Month of harvest	Sample (g)	Weight of saponin(g)	%	Kinds of saponin
Seoul, Korea	July	900	3	0.3	sarsasapogenin markogenin neogitogenin
	December	500	4.55	0.91	sarsasapogenin
Hyogoken, Japan	July	1400	1.0	0.07	sarsasapogenin markogenin
	December	500	5.0	1	sarsasapogenin
Hukuoka, Japan	July	950	1.09	0.11	sarsasapogenin markogenin neogitogenin

III Asphonin의 化學

抽出——saponin抽出時 얻은 水可溶部를 兒玉抽出法¹⁾에 의하여 酸性白土에 吸着시켜 5日間 放置한 다음 吸引濾過하고 水洗하여 乾燥시켰다.

이 乾燥시킨 酸性白土를 98% EtOH로 3回 熱浸하고 이 浸出液을 減壓濃縮하여 EtOH을 除去하면 黃褐色의 syrup狀物質이 생겼다.

이것을 MeOH에 녹혀 多量の Et₂O에 注加시켜 淡黃白색의 沈澱이 析出한 것을 1週間 室溫에서 放置한後 濾過하고 Et₂O로 洗滌後 초벌구이(素燒)板上에서 乾燥시키면 微黃色粉末로 되었다. (m.p. 220°)

이 物質을 70% EtOH에 溶解시켜 精製骨炭으로 脫色시키고 앞과같이 酸性白土에 吸着시켜 夾雜物을 除去하고 MeOH-Et₂O法을 3~4回 反復하여 m.p. 230°의 白色無晶形粉末을 얻었다.

이 無晶形粉末은 水酢酸, EtOH, 물에 잘 녹고 CHCl₃, Et₂O, Me₂CO, 石油 ether 등에 不溶性이며 文獻記載의 asphonin(m.p. 201—203°)과 理化學的性質이 一致하고 다만 m.p.가 相異할 뿐이다. 따라서 本物質은 asphonin의 精製品으로 推測된다.

Saponin의 加水分解——위의 無晶形粉末을 取하여 鹽酸酸性 EtOH에 녹여 水浴上에서 6時間 加熱後 물을 넣고 放置하여 析出하는 針狀結晶物을 얻었다.

이 物質을 CHCl₃-C₆H₆(2:98)에 녹여 Al₂O₃ column(2×50cm)에 걸어 通過된 液體을 받아 溶媒를 蒸發시켜 MeOH로 再結晶하여 m.p. 198°의 白色針狀結晶體를 얻었다. 이 物質은 CHCl₃, Me₂CO, EtOH, MeOH, C₆H₆ 등에 잘 녹고 石油 ether 등에는 잘 녹지 않으며 Salkowski反應, Rosenheim反應, Balzch反應에는 陰性이고 Lieberman-Burchard反應에서는 螢光을 내면서 徐徐히 黃色을 더우다가 黃綠→赤褐→褐色으로 變하였다. 또 強酸에 依하여 褐色으로 着色되며 螢光을 나타냈다.

標品 sarsasapogenin과 混融試驗하여 融點降下가 없었으며 ir spectrum도 一致하였다. m.p. 198°, $[\alpha]_D^{20} - 76$ (c=1.00, CHCl₃),

Anal. calcd for C₂₇H₄₄O₃: C, 77.83; H, 10.65. Found: C, 77.76; H, 10.64. 이 物質을 pyridine-無水酢酸法으로 acetyl化시켜 m.p. 142° [$[\alpha]_D^{15} - 67.6$ (c=1.00, CHCl₃)]의 物質을 얻었다.

Anal. calcd. for $C_{29}H_{46}O_4$: C, 75.98; H, 10.01, Found: C, 75.32; H, 9.88.

糖의 確認—加水分解後의 水溶液에서 鹽酸을 除去하고 濃縮한 다음 常法에 依하여 osazone을 만들어 黃色結晶析出物을 얻었다. 이것을 冷後 濾別하고 물로 씻어 乾燥시켜 冷 acetone으로 處理하여 acetone 可溶分과 不溶分으로 區分하고 不溶分에서는 稀EtOH로 再結晶하여 黃色針狀結晶을 얻었고(m.p.210°, glucosazone), 可溶分에서는 Me_2CO 을 蒸發시킨후 溫水處理하여 可溶分과 微量의 不溶分으로 區分하고 이 可溶分을 EtOH로 再結晶하여 黃色針狀結晶을 얻었다.(m.p.193—194°, D-galactosazone), 이 두 物質을 標品の D-glucose, D-galactose의 osazone과 各各 混融試驗한 結果 融點降下가 없었다.

saponin의 分割—m.p.230°(decomp.)의 物質 500mg을 取하여 Al_2O_3 column(2×50cm)에 걸어 BuOH-AcOH- H_2O (4:1:2)로 展開시켜 처음 流液 50ml를 모았고(i) 다음 水飽和 BuOH로 展開시켜 流液 100ml를 모은(ii) 다음 AcOEt-EtOH- H_2O (10:3:3)로 展開시켜 流液 200ml를 모았다.

이 流液을 다시 silica gel(Wako Co. 200mesh, 50g) column(3×30cm)에 걸어 AcOEt-EtOH H_2O (10:3:3)로 展開시켜 流液 100ml를 모아 濃縮시킨 後 水飽和 BuOH 및 70%EtOH의 混液에서 數回 反復시켜 再結晶하여 無色板狀 物質[m.p.317—320°(decomp.), $[\alpha]_D^{27} - 41.6$ (c=0.27, dioxane)]을 얻었다.

Anal. calcd. for $C_{29}H_{54}O_{13}$: C, 63.32; H, 8.71. Found: C, 62.5; H, 8.83. 以上과 같은 實驗結果로 文獻記載⁹⁾의 timosaponin A-III와 흡사하였다.

이것을 한층 더 確認하기 위하여 加水分解시켜 析出하는 物質을 再結晶한 것을(m.p.198°) 標品 sarsasapogenin과 混融試驗한 結果 融點降下가 없었다. 또 加水分解後의 水層을 脫鹽酸後 濃縮하여 標品과 같이 P.P.C [Watman No. 1, 20°, 下降法, BuOH-Pyridine- H_2O (6:2:3), 發色劑(0.1% $KMnO_4$ +0.1% Na_2CO_3)]로 Rf值를 測定하여 다음 數値를 얻었다.

即, D-glucose는 Rf 0.39이며 D-galactose는 Rf 0.44이다.

또 이 物質(m.p.317°) 一定量에 물 및 Emulsin(E.Merck製)을 加하여 25°에서 4日間 放置하여도 아무런 變化가 없었다.

이 物質은 sarsasapogenin이 糖으로서 D-glucose 1mol, D-galactose 1mol을 가진 saponin이며 標品 timosaponin A-III와 混融試驗한 結果 融點降下가 없고 IR spectrum도 一致하였다. 처음의 流液(i)을 蒸發시키고 殘渣를 MeOH性물에 녹여 Et_2O 을 加하여 Et_2O 可溶分을 除去하고 下層液을 濃縮시켜 75%EtOH에서 再結晶하여 얻은 m.p.258°의 微黃色結晶體는 標品 mangiferin과 混融試驗한 結果 融點降下가 없었고 IR spectrum(Fig6)도 一致하였다.

流液(ii)을 蒸發시켜 얻은 少量의 殘渣는 m.p.278°이었고 이것을 timosaponin A-I의 標品과 混融試驗한 結果 融點降下가 없었고 IR spectrum도 一致하였다.

IV 知母꽃의 成分

栽培試驗知母의 滿花期(6月中旬)에 꽃잎만을 採取하여 使用하였다.

生꽃잎 100g을 Table VI과 같이 操作하여 冷 75%EtOH 不溶部에서 mangiferin을 分離시켜 確認하고 冷 75%EtOH 可溶部를 濃縮시켜 冷 50%EtOH를 加하여 약간 흔들여 EtOH溶解部를 濾別하고 殘渣를 熱 50%EtOH에 溶解시켜 室溫에서 放置하면 微黃色的 結晶이 析出되었다.

이 物質을 50%EtOH로 再結晶시켜 m.p.258°의 微黃色結晶을 얻었으며 一般性質은 man-

giferin과 거의 같으나 ir spectrum(Fig. 6, 7)을 比較할때 $\text{irv}_{\text{KBR}}^{830\text{cm}^{-1}}$ 領域에서 相異한 peak를 나타냈으므로 mangiferin의 異性體일 것으로 推測하고 isomangiferin의 標品과 混融試驗한 結果 融點降下가 없고 ir spectrum(Fig. 7)도 一致하였다.

위와 같이 知母꽃의 色素成分은 mangiferin(1.5g)과 isomangiferin(0.5g)임을 確證다.

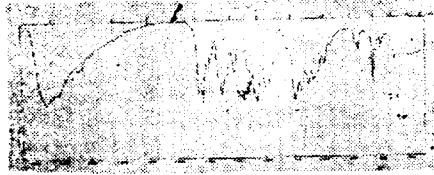


Fig. 6—Infrared absorption spectrum of mangiferin

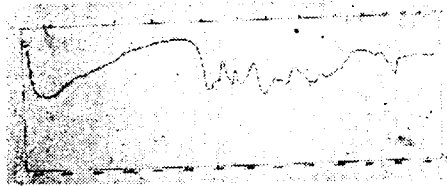


Fig. 7—Infrared absorption spectrum of isomangiferin

考察 및 結論

知母의 栽培試驗과 그에 따르는 成分消長에 對한 報文이 없고 또 知母의 資源開發에 對한 問題가 未解決로 남아있는 實情임으로 著者는 이 見地에서 效果的인 栽培法, 採取器官選擇, 栽培地選擇, 採取時期를 定하는 意味에서 實驗한 結果를 다음과 같이 考察과 더불어 結論을 맺는 바이다.

栽培試驗에 있어서 첫째 種子繁殖法과 根莖繁殖法을 實施하여본 結果 1, 2年生에서는 根莖繁殖法이 優秀한 成長을 하였으나 3年生 以上에는 差異가 없다. 이것으로 보아 短期採取에 있어서는 根莖繁殖法으로 栽培하는 것이 좋은 것을 알수 있고 長期에는 두 方法이 다같은 成果임으로 繁殖에 있어서는 根莖繁殖法을 取하는 便이 有利함을 알수 있다.

둘째로 栽培地의 土壤構造와 生長의 關係를 보면 粘質및 砂質壤土에서 栽培한 結果 生長度가 同一한 것으로 보아 土壤構造의 條件이 栽培의 制限要素가 되지 않는 것을 알수 있었다.

以上の 栽培試驗으로 미루어 보아 知母는 根莖繁殖法으로 繁殖시킨 것을 栽培하면 土壤種類에 不拘하고 多濕異常乾燥地 以外の 土地에서는 栽培可能함을 알수 있다.

知母根莖部의 生育年數에 따른 saponin 및 sapogenin의 含量은 Table V에서 보는 바와 같이 1, 2年生에서는 saponin 및 sapogenin의 含量이 低調하나 3, 4, 5年生에서는 많아지고 또 年

間 含量變動이 거의 없음을 알 수 있다.

따라서 栽培試驗(Table II)에서도 3年生이 收穫量이 가장 많으므로 steroidal sapogenin의 資源面으로나 生藥知母의 收穫面으로나 栽培知母根莖의 採取時期는 3년이 가장 適當하다고 본다.

器官別 saponin 및 mangiferin의 含量은 Table VII과 같으며 粗 saponin 含量은 根莖部(8.5%)가 가장 많고 다음으로 鬚根部(5%)이므로 saponin의 資源面으로 볼때 鬚根이 붙은根莖을 使用하는 것이 좋고 또 生藥으로는 根莖部만을 使用하므로 이때 加工時 副產物로나오는 鬚根을 亦是 saponin의 資源으로 活用할 수 있다고 본다.

그리고 꽃잎에서는 saponin이 檢出되지 않았다.

根莖部の 月別 saponin과 sapogenin의 含量 및 sapogenin의 種類는 Table VIII, Fig. 1에서 보는바와 같이 時期的으로 현저한 變化가 있음을 알 수 있다. 卽 1月~12月間에 saponin 含量을 測定한 結果 1, 2, 3月과 12月에는 含量이 가장 많은데 比하여 6, 7, 8, 9月에는 saponin 含量이 가장 低下하고 있다.

4, 5月과 10, 11月은 多少 差異는 있으나 큰 變化는 없다. 이러한 saponin 含量의 時期的인 變化가 氣候上 卽 栽培에 있어서 外的要因인 溫度와 濕도에 基因되는 것인지를 究明코져 3年生 根莖部를 溫室(溫度 25—27°, 濕度 72—75%)에 4月 移植하여 6月부터 翌年 5월까지 1年間 saponin 含量을 測定한 結果 Fig. IV 및 Table IX에서 보는바와 같이 露地栽培品의 saponin 및 sapogenin의 含量이 가장 많았던 冬期에도 溫室栽培品에서는 低下하여 年中 거의 等量의 saponin을 含有하고 있다. (Fig. 5)

이러한 現象으로 보아 saponin 含量은 溫度와 濕度の 影響을 받는다고 볼 수 있다.

또 露地栽培에 있어서는 植物의 生長이 旺盛하고 生長이 停止되지 않을 때는 糖의 貯藏物質로서의 根莖 saponin 含量이 上昇치 않고 冷寒期가 되어 氣溫이 冺下로 내려가서 植物의 地上部의 枯死하고 生活力이 停止될 때 saponin 含量이 增大하는 것으로 思料된다.

sapogenin의 含量은 saponin의 含量에 比例함을 알 수 있다. sapogenin의 種類는 Fig. 1에서 보는 바와 같이 月別로 差異가 있으며 夏期(6, 7, 8月)에는 含量이 적기는 하나 3種類의 sapogenin이 共存함을 알 수 있었고 冬期에는 sarsasapogenin 單一種만 確認되었다.

溫室栽培에 있어서 sapogenin의 種類가 Fig. 2에서 보는 바와 같이 冬期(12, 1, 2月)에는 2種의 sapogenin(sarsasapogenin, markogenin)이 檢出되었다.

그리고 steroidal sapogenin의 資源面으로 볼 때는 sapogenin 含量이 年中 가장 많고 또 sarsasapogenin 一單만을 含有하는 冬期에 栽培知母根莖을 採取하는 것이 有利한 것으로 본다.

栽培地에 따른 sapogenin의 含量과 種類는 Table X에서 보는 바와 같이 武田等^{6,7)}의 日本 兵庫縣 栽培知母와 比較하여 本栽培品이 sapogenin 含量에 있어서 많은 傾向임을 보여주며 sapogenin의 種類는 冬期(12月)는 다같이 單一種(sarsasapogenin)이고 7月에는 差異를 나타낸다.

또 川崎⁵⁾ 등의 九州(福岡)栽培品과 比較할때 sapogenin 含量은 亦是 많으며 그 種類는 7월에 있어서 同一하다.

따라서 本栽培品은 sapogenin 含量에 있어 外國品에 比하여 많은 傾向을 나타냄을 알 수 있다.

兒玉⁴⁾의 無晶形物質인 所謂 asphonin은 그 精製過程으로 보아 몇가지 saponin의 混合物로 된 것으로 推測하고 追求한 結果 timosaponin A-III, A-I 및 少量의 mangiferin의 混合物임을 確認하였다.

知母꽃의 成分은 mangiferin과 isomangiferin을 含有하고 있음을 確認하였다.

以上을 綜合하여 보면 韓國은 知母栽培의 適地이며 栽培知母를 冬期(12, 1, 2月)에 3年生 根莖과 鬚根을 採取하여 sarsasapogenin의 原料로 使用하는 것이 生産의 意義가 있다고 思料된다.

끝으로 本 研究를 始終 指導하여 주신 李容柱教授와 助言하여 주신 李南淳教授, 서울大學校 生藥研究所 禹麟根所長께 深甚한 謝意를 드리며 steroidal sapogenin等 標品을 提供해 준 日本鹽野義製藥研究所 武田健一所長, mangiferin, timosaponin等의 標品을 提供하여 준 日本九州大學 川崎敏男博士께 感謝드립니다.

文 獻

1. 李, 本草綱目 第十二部上, 6, 9(1909)
2. 鄭, 韓國植物圖鑑(下), 939 新潮社 서울(1956)
3. 保健社會部, 保健社會統計年報, 1955~1969
4. 兒玉, 滿州醫誌, 21, 211(1934)
4. 武田等, 日藥誌, 83, 892(1963)
6. 武田等, 日藥誌, 73, 1, 29(1953)
7. 川崎等, 日藥誌, 74, 12, 1371(1954)
8. E.M.Russell, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 69, 2357(1947)
9. 木村等, 第二改正國民醫藥品集註解, 422 南江堂 東京(1959)
10. 森田, 日藥誌, 85, 375(1965)