

산초류 생약의 성분 검색

權昌鎬 · 洪南斗 · 金昌玟

경희대학교 약학대학

Screening Tests on the Constituents of the *Xanthoxylum* Drugs

Chang Ho K_{OWN}, Nam Doo H_{ONG} and Chang Min K_{IM}
College of Pharmacy, Kyung Hee University, Seoul, Korea

The pericarpia of *Xanthoxylum piperitum* D.C., *X. coreanum* NAKAI and *Fagara mandshurica* are used as an identical botanical drug in Korea. Although it is difficult to differentiate these three drugs on the basis of morphological characteristics, they can be easily identified by applying ethyl ether extracts of them on a silica gel thin-layer plate, using several developing solvent systems and color reagents, and comparing the component spots. The pericarpium of *F. mandshurica* gave the most spots and that of *X. piperitum* the least, which is also different from that of *X. coreanum*.

서 론

대한약전에 수재되어 있는 山椒는 「歎逆溫中 心腸流宿 腸癖下痢」 「祛邪逐於 明月殺虫」 등 여러 효능을 지니는 한방약이며 오늘날에는 苦味틴과 卞素로 제조원료 및 香辛料 등으로 이용되는 방향성 생약의 하나이다.¹⁻³⁾

본 산초는 Rutaceae에 속하는 초피나무 *Xanthoxylum piperitum* DE CANDOLLE의 성숙한 果皮를 말린 것만으로 규정하고 있으나⁴⁾ 일본약전에는 초피나무를 위시하여 동속식물로 규정하고 *X. piperitum* DE CANDOLLE f. *inermis* MAKINO, *X. piperitum* DE CANDOLLE f. *brevispinosum* MAKINO 등의 품종의 果皮도 함께 쓰고 있으며⁵⁾ 중국에서는 *X. simulans* HANCE에서 얻은 것을 花椒, 蜀椒 등의 여러 이름으로 칭하며 香味가 강하고 오래 저장하여도 퇴색치 않는 것이라 하여 實用되며 *X. Bungei* PLANCHON도 王山椒라 하여 兼用되고 있다. 또한 중국 동북지방인 만주에서는 분지나무 *Fagara mandshurica* HONDA의 果皮를 山椒로 充당하고 있다.³⁾

이와같이 산초를 사용하는 각 나라마다 그 起源을 서로 달리하는 식물의 果皮를 약용하고 있는 실정이다.

또한 *Xanthoxylum* 및 *Fagara* 속식물의 외형이 서로 엇비슷하고 생약인 果皮의 외부형태도 서로 유사하므로 이들의 상호판별도 곤란하여 混用되는 경우가 많다.⁶⁾

따라서 산초류생약의 유사성을 상호 비교 구명코자 C. HARTWICH (1890), F. FERRY (1907), SHIMOMURA (1943, 1952) 등이 自國產의 산초류 생약의 果皮 및 그 가루등에 대하여 형태학적인 비교검토한 결과를 보고한 바 있다.⁷⁻¹⁰⁾

본 대학에서는 1967년 이래 국내에 분포되어 있는 *Xanthoxylum* 및 *Fagara* 속식물의 생약학적인 검토를 시행하였으며¹¹⁾ 金 등(1970)은¹²⁾ 한국특산식물이며 제주도산의 산초가 良品이라¹³⁾ 절에 착안하여 제주도산의 왕초피나무 *X. coreanum* NAKAI와 초피나무 및 분지나무 果皮의 內形 및 가루등에 대하여 형태학적으로 이들을 비교검토하고 그 異同 및 특징등을 보고하였다.

그러나 果皮의 剖見만으로는 뚜렷한 감별이 쉽지 않았으므로 이들의 성분적인 比較연구가 필요하게 되었다.

한편 본 산초류 생약의 성분연구를 살펴보면 內田

(1912), ASHAFINA (1916)등 이 초피나무과피의 휘발성 성분에 대해서^{14,15)}, ARAKI등 (1928)은 *X. setosum*의 성분을,¹⁶⁾ MURAYAMA (1931)등 및 ASHANO등 (1949)이 산초의 辛味成分에 관해서,^{17,18)} KODOO (1941)는 분지나무 根皮에서 alkaloid를¹⁹⁾, T. AIHARA (1952)는 산초 성분인 sanshool의 화학구조를²⁰⁾, NAKAOKI (1953)등 및 MORITA (1966~67)와 그 협력자들이 *Xanthoxylum* 및 *Fagara* 속 식물의 coumarin 성분등에 대하여^{21,22)} 보고 하였으며 최근 TOMITA (1957)²³⁾ ISHII (1961)²⁴⁾ 및 L. AWAO (1968)등과 駒崎등(1967)이 이들 계열 식물의 염기성 물질에 대하여 보고^{25,26)} 한 바 있다.

그러나 아직 한국산 산초류의 성분연구에 관한 보고는 찾아 보지 못하였다.

본 연구는 한국산 산초류 생약에 관한 계속연구로서 약전 수재품인 초피나무와 남해안 일대에서 자라며 한국 특산식물인 왕초피나무 및 우리나라 전역에 널리 분포되어 混用의 우려성이 큰 분지나무 果皮 3종에 대한 성분확인을 시행하여 그 chemotaxonomy에 의한 類似性を 구명코자 본 실험에 착수하였으며 우선 성분 분리와 확인시험에 앞서 이들 果皮의 에틸엑기스를 試料로하여 박층 크로마토그래피 (TLC)를 행하고 각종 전개 및 정색시약으로 성분검색을 시행하였던바 앞의 3종의 생약 상호간의 成分相이 현저하게 구별되므로 간편한 감별법으로 보고한다.

실 험

실험재료

본 실험에 사용한 재료는 1967~1970년 8~10월의 結實期에 직접 채집한 것으로서 초피나무 및 산초나무는 濟州道, 莞島등지와 서울 근교에서, 왕초피나무는 북제주군 조천면 신촌리 일대에서 채집하여 정확히 감정한 식물의 성숙한 果皮를 종자, 果柄 및 잔가지등의 異物을 제거하고 충분히 건조한후 굵은 가루로하여 건조기에 보관하여 사용하였다.

Table I. The botanical origin of materials

Sample No.	Scientific name	Korean name
1	<i>Xanthoxylum piperitum</i>	초 피 나무
2	<i>X. coreanum</i>	왕초피나무
3	<i>Fagara mandshurica</i>	분 지 나무 (산초나무)

실험방법

초피나무(1)와 왕초피나무(2) 및 분지나무(3)의 果皮의 각 재료 10g씩을 취하여 속시렐 추출기로 30시간 추출한 각 에틸엑기스를 MeOH 10ml에 각각 용해시켜 試料 1, 2, 3액으로하고 다음과 같은 조건에서 TLC를 시행하였다.

흡착제는 I, II 2종과 전개용매는 A~F 6종을 사용하여 소정시간 전개한다음 건조된 전개판을 呈色試藥 a~e 5종으로 정색반응등을 시행하여 斑點의 크기, 色稠등을 관찰하고 그 Rf 값을 구하였다.

Adsorbents

I: silica gel G. (STAHL)

II: 0.1N NaOH-silica gel G

Developing solvents

A: benzene-ethylacetate (4 : 1)

B: chloroform-methanol (9 : 1)

C: benzene-ethylacetate (1 : 1)

D: chloroform-acetone-diethylamine (5 : 4 : 1)

E: benzene-ethylacetate-diethylamine (5 : 4 : 1)

F: chloroform-acetone-methanol (5 : 4 : 1)

Color reagents

a: dragendorff's reagent

b: platinum chloride-potassium iodide T.S.

c: iodine

d: ferric chloride T.S.

e: UV-light

Condition

plate: 20×20cm

plate thickness: 300μ

developing time: 18~20 min.

temperature: 20~22°C

결 론

약전품인 山椒가 혼화될 우려가 많은 한국특산 식물인 왕초피나무 및 국내에 널리 분포되어 있는 분지나무의 각 果皮의 成分의인 異同으로 그 감별법을 구명코자 TLC에 의한 성분검색을 에틸엑기스를 시료로하여 2종의 흡착제와 6종의 전개제 및 5종의 정색시약으로 그 반점의 크기, 색조 및 Rf 값등을 관찰비교 하였다. (Table II)

그 중 용매 A [benzene-ethylacetate (4 : 1)]과 용매

Table II. Rf values of *X. piperitum* (1), *X. coreanum* (2) and *F. mandshurica* (3) by TLC

Adsorbent	Solvent system	Color reagent	Sample No.	Rf value ($\times 100$)												Total spots No.		
	A		1	00	05											2		
			2	00	05	28	31							60	82	89	7	
			3	00	06	13	27	31	38	57	72		92		9			
	B		1	00	05	44										3		
			2	00		19	31	49		54								5
			3	00	05	23	36	39	56	62	68	79	86	91	11			
	C	e	1	00	03											2		
			2	00	03	26	46		67	82		89		7				
			3	00	04	31	42	56	63	68	81				8			
	D		1	00												2		
			2	00	05	59		78	82	86	92		7					
			3	00	04	08	15	81		84	90	95		8				
	E		1	00	04											2		
			2	00		43		54	64	72	78	89	91		8			
			3	00	03	08	11	61		64	69	83	89	92		10		
	F		1	00	04											2		
			2	00		41		52	63	69	81	88	92		8			
			3	00	03	65		69	77	81	84	90	93		9			
	I	A	a	1											0			
				2	00	31										2		
				3	00											1		
A		b	1											0				
			2	00	53		71	91				4						
			3	00											0			
A		c	1	00											1			
			2	00	18	32	44		62					5				
			3	00	73										2			
A		d	1	00											1			
			2	00	52										2			
			3	00											1			
E		a		1	00											1		
				2	00	63		92				3						
				3	00	75								2				
	E	b		1											0			
				2	00	58		79	93				4					
				3	00											0		
	E	c		1											0			
				2	00	92								2				
				3	00											1		
E	d		1	00											1			
			2	00											1			
			3	00											1			
II	A	e	1	00	04	19											3	
			2	00	04	20	25	29	56		58	82		8				
			3	00	03	11	17	22	30	34	38	58		71	10			

하고 그 유연관계 등을 구명코자한다.

(1973. 12. 1. 접수)

문헌

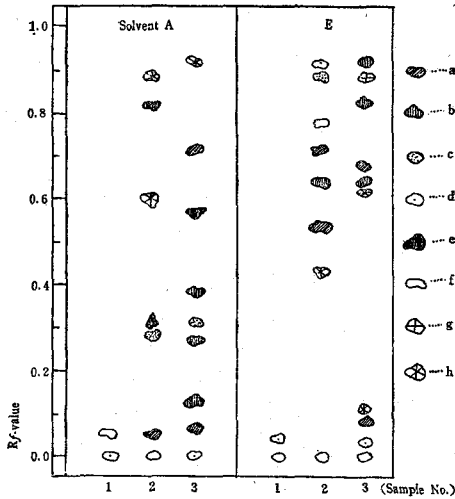


Fig. 1. Thin layer chromatogram of pericarpia of *X. piperitum* (1), *X. coreanum* (2) and *F. mandshurica* (3) on silica gel plates.

Solvent A: benzene-ethylacetate (4 : 1), E: benzene-ethylacetate-diethylamine (5 : 4 : 1); detection: UV-light; plate thickness. 300 μ ; developing time: 18~20 min.; temperature: 20~22°C.

Color a: yellowish blue, b: faint blue, c: blue, d: bluish green, e:reddish black, f: reddish brown, g: purple, h: pink.

E [benzene-ethylacetate-diethylamine (5 : 4 : 1)]의 2 혼합용매가 각 성분의 분리에 효율적일뿐 아니라 다른 전개용매에 비하여 UV-lamp 밑에서 가장 많은 반점을 나타 내었다. (Fig. 1)

또한 山椒類 생약중 초피나무, 왕초피나무 및 분지나무의 껍질을 형태학적으로 비교할때 그 차이점을 찾기는 쉬운일이 아니나 본 분석법으로서서는 각 생약의 기준표본을 구비하면 標徵成分의 표품이 없어도 쉽게 상호감별이 될을 알수 있었다.

앞으로 본 실험을 바탕으로 산초류생약의 성분분리를 진행하여 상호간의 성분적인 차이점에 대하여 확인

- 1) 鈴木: 日譯本草綱目 7, 17 (1938)
- 2) 李 등: 대한약전주해 D-64 (1962)
- 3) J. SATO: *On the chinese medical plants* p. 295 (1959).
- 4) 보건사회부: 대한약전 제II개정판 1부 p. 169 (1959).
- 5) 일본공정서협회: 제 8 개정 일본약국방 제 2 부 p. 291 (1971).
- 6) 金 등: 약품자원식물학 p. 205 (1965).
- 7) C. HARTWICH: *Archiv der Pharmazie* (1898).
- 8) F. FRERT: *Fruchte and Samen* (1907).
- 9) SHINOMUR: *J. Pharma. Soci. Japan* 63, 427 (1943).
- 10) 下村: 식물학연구잡지 27, 297 (1952)
- 11) 柳 등: 대한약학회 학술대회발표요지 p.14 (1967), 15 (1968), 11 (1969).
- 12) 金·柳: 생약학회지 1, 125 (1970).
- 13) 劉·韓: 本草學 p. 179 東明社版 (1964).
- 14) 內田: 工業化學雜誌 15, 941, 1066 (1912).
- 15) ASHAHINA, et al.: *J. of Pharma. Soc: Japan* 36, 801 (1916).
- 16) ARAKI, et al.: *ibid.* 48, 437 (1928).
- 17) MURAYAMA et al.: *ibid.* 51, 379 (1931).
- 18) ASHAND et al.: *ibid.* 69, 79 (1949).
- 19) KODOO et al.: *ibid.* 61, 43 (1941).
- 20) T. AIHARA: *ibid.* 70, 405 (1950); 71, 112, 1323 (1951).
- 21) NAKAOKI, et al.: *ibid.* 73, 770 (1953).
- 22) MORITA, et al.: *ibid.* 86, 732 (1966); 87, 1017 (1967).
- 23) TOMITA: *ibid.* 77, 810 (1957); 79, (1959).
- 24) H. ISHII, et al.: *ibid.* 81, 1633 (1961); 92, 118 (1972).
- 25) L. AWAO, et al.: *ibid.* 88, 717 (1968).
- 26) 駒崎 등: 日本化學雜誌 56, 279 (1967).