

*Aconitum*屬 植物의 成分研究(I)

鹽基性 物質相의 比較檢索

金 濟 勳·吳 世 宗

서울大學校 生藥研究所

金 一 赫·金 起 昊

中央大學校 藥學大學

Studies on the Korea *Aconitum* Plants(I)

TLC patterns of total alkaloids

Jae Hoon KIM and Se Jong Oh

Natural Products Research Institute, Seoul National University, Seoul, Korea

Il Hyuk KIM, and Ki Ho KIM

College of Pharmacy, Chung Ang University, Seoul, Korea.

Basic substances were obtained from five Korean *Aconitum*, *A. koreanum*, *A. chiisanense*, *A. ciliae*, *A. pseudoproliferum* and unknown *Aconitum* species and compared TLC patterns of the substances. Soluble substances in ammonia alkali showed 8 spots on TLC, while insoluble substances in ammonia alkali 7 spots. These patterns are all similar in all species used in the investigation.

서 론

*Aconitum koreanum*은 노랑들찌기풀이란 이름과 이 植物의 塊根을 乾燥한 것을 白附子(*Aconiti Koreani* tuber)라고 하며 漢方에서 藥用으로 使用하고 있다.

白附子は 漢方에서 中風에 依한 矢音, 鎮痛, 強心, 利尿, 興奮等에 主藥으로 使用하고 있다.

*Aconitum*屬 植物에 對한 成分研究는 1833년에 GEIGER¹⁾가 혼합물인 amorphous의 alkaloid를 분리한 보고가 문헌상으로는 시초가 될 것이라 추정되며 STERN²⁾의 증설이 체계적으로 잘 기술되어 있음으로 이 이후의 문헌중에서 관련된 것만을 인용하면 1953년에 세미³⁾은 이 당시의 呼稱으로 electrochromatography에 의한 분리를 시도하였고, 落合⁴⁾은 *Aconitum* 속 植物을 확실하게 同定을 못하였으나 alkaloid의 분리연구를 하였으며 1964년에 禹⁵⁾도 PPC에 의한 여타 생약과 alkaloid screening test를 시행하여 보고한 바 있다.

1971년에 韓⁶⁾은 *Aconitum koreanum*의 alkaloid를

분리 보고한 바 있으며 1963년 JsUDA等⁷⁾은 *A. spicatum*:에서 얻은 bikhaconitine의 화학구조에 대한 연구와 1972년에 KLASEK等⁸⁾은 *A. ferox*를 이용한 연구보고가 있다.

또한 1966년에 중국의 高岩瑾等⁹⁾은 *A. koreanum*에서 甲, 乙 등으로 구분하며 5種의 alkaloid를 분리하여 이의 특성을 관찰한 보고가 있다.

더우기 1966년에 岩佐¹⁰⁾ 등은 *A. japonicum*과 *A. carmichaeli*에서 정량적으로 함유 alkaloid를 研究하여 構成比를 發表하였다.

그러나 우리나라產 *Aconitum*屬 植物에 대한 研究報告는 前述한 외에는 거의 全無한 狀態인 것이다. 白附子는 우리나라에 널리 분포되어 있으며, 또한 市販品을 求得할 수도 있으나 다른 草烏類의 混合材料가 쓰이고 있는 것으로 思料된다.

著者는 *Aconitum*屬 植物의 群落을 發見하기 위해 濟州島를 踏査한 結果 漢拏山중턱에서 大群落을 發見하였다. 이 地域에서는 약 3名の 人員이던 능히 乾燥生

藥으로서 100餘kg을 採取할 수 있었으며 또한 單一植物의 群落으로 이루어져 있음을 알 수 있었다.

그러나 이 植物의 學名을 同定하기가 現在로서는 거의 不可能하였고 이 植物에서 鹽基性 物質을 分離하기에 앞서 *Aconitum* 屬 植物中에서 容易하게 同定할 수 있는 植物을 對象으로 하였으며 더우기 白附子로 呼稱하는 *A. koreanum* 과 濟州島에서 採取한 種名 未知의 *Aconitum*과 *A. chiisanense*, *A. ciliae*, *A. pseudoproliferum* 등을 같은 時期(5月 하순부터 6月초)에 2年에 걸쳐 採取한 것을 材料로하여 鹽基性 成分相을 比較하였다.

相의 比較를 定量的으로 施行하려고 하였으나 fraction 分離에 여러段階의 實驗操作을 거치게 되고 더우기 揮發性有機溶媒를 使用함에 있어서는 그리 큰 意義를 찾을 수 없었다. 成分分離를 爲主로 할 시에는 다만 TLC의 相의 濃淡만으로도 충분히 判別이 될 것이라 思料되어 定性的인 成分相을 比較觀察하였다.

이 研究의 結果로서 岩佐等¹⁰⁾이 含有 alkaloid의 構成比研究에서 成分의 含有量을 數值로서 比較發表하였다. 여러段階의 實驗操作을 거치는 過程에서 實驗誤差

없이 0.0以下の 數值를 比較觀察하였다.

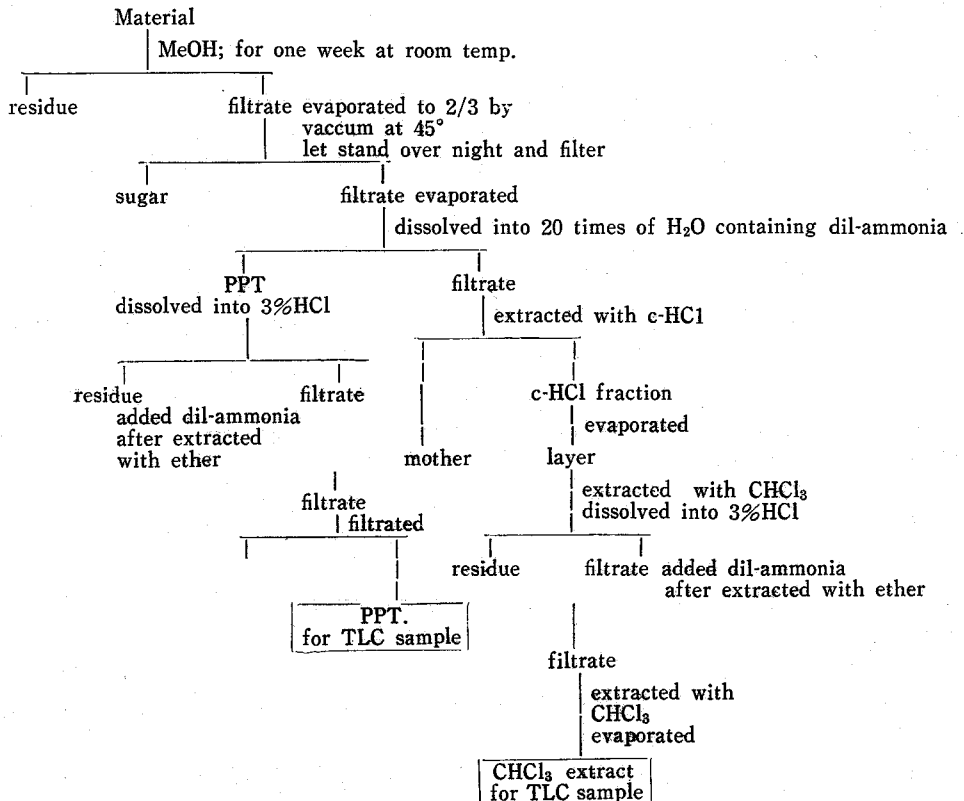
Aconitum 屬 植物은 그 採取時期에 따라 含有成分의 含量에 현저한 差가 있는 것은 周知의 事實이지만, 本研究에 着手하여 實驗的으로 認知된 事實로서 時期에 따라 同一種이라도 현저한 差가 있다는 것을 實驗的으로 알게 되었다.

岩佐等¹⁰⁾의 研究에 사용한 材料는 採集한 것이 아니고 市販品을 使用하였다고 記載되어 있다.

著者等은 alkaloid 만을 對象으로 成分研究할 때에는 種에 대하여 그리 拘限됨이 없이 成分分離하여도 무방할 것으로 思料되는 바이다.

TLC 相에서 볼 수 있는 바와 같이 ammonia 鹽基性에서 不溶性으로 沈澱되는 部分에서는 7個의 spot, Fig. 1. A를 觀察할 수 있었으며 可溶部에서는 8個의 spot를 觀察할 수 있었다(Fig. 1 B.). 이것과 同一하지는 않으나 Case⁹⁾는 *A. ferox*에서 4個의 alkaloid spot를 觀察하였다고 하였다.

現在 C를 다시 展開劑를 바꾸어 展開한 結果 C₁, C₂, C₃, C₄로 分離됨을 觀察하였으므로 앞으로 各 符號의 物質



Scheme 1. Isolation and purification of alkaloid fractions

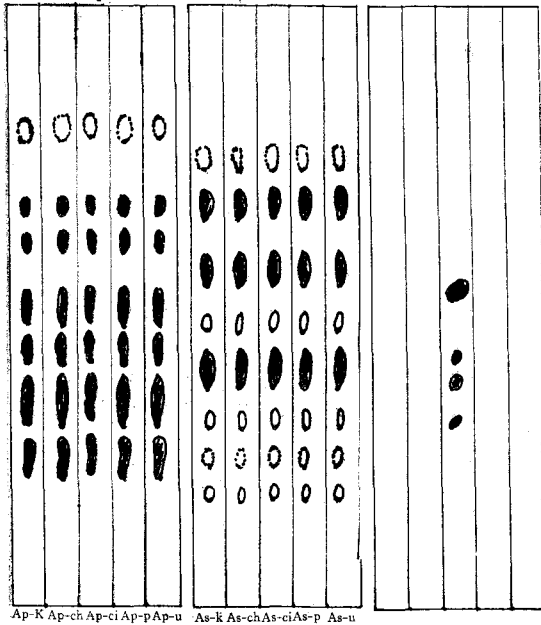


Fig. 1. Thin-layer chromatograms of *A. koreanum*, *A. chiisanense*, *A. ciliae*, *A. pseudoproliferum* and unknown *A. sp.*

A. koreanum=Ap-k, *A. chiisanense*=Ap-ch, *A. ciliae*=Ap-ci, *A. pseudoproliferum*=Ap-p, *A. unknown sp.*=Ap-u
Ap=insoluble in ammonia alkali
As=soluble in ammonia alkali

이分離될 可能性이 있으므로 이와같이 符號를 붙이기로 著者は 定하였다(Fig. 2).

한편 unknown *Aconitum sp.*에서 單一 alkaloid의 柱狀形 結晶을 2種 分離하였다. 이에 對하여 研究가 進行中임으로 結果를 얻는대로 報告할 豫定이다.

우리나라 野生 *Aconitum*屬 植物은 約 43¹¹⁾種으로 되어 있으며 植物圖鑑에 收錄된 것만도 19種으로 記錄되어 있다.

따라서 植物分類學의 으로도 恒時 論難의 對象이 되고 있으므로 chemotaxonomy의 見地에서 成分相의 비교검토한 것도 隨伴되어야 될 筈이다.

本 研究의 結果로서 TLC上에서 成分相을 觀察할 때

에 定性的인 見地에서 그리 큰 차이점을 관찰하지 못하였다.

특히 미(微)량의 함유성분을 관찰키 위하여 使用하였던 sample을 4倍, 10倍로 희석하여 전개한 후에 관찰하여도 TLC上에서 차이점을 관찰하지 못하였다.

실 험

材料處理

A. koreanum, unknown *A. sp.*, *A. chiisanense*, *A. ciliae*, *A. pseudoproliferum* 100g(全材料는 採集한 것임. 乾燥하여 半粉末로 하였음)씩을 500ml flask에 取하여 各各 methylalcohol 300ml씩을 注加하여 每日 三回씩 振盪하면서 室溫에서 一週日間 放置하여 抽出한 다음 이를 여과하여 45°의 水浴上에서 減壓下 濃縮하여 溶媒의 2/3가 除去된 다음 一晝夜 放置하였다가 析出된 遊離糖을 여과하여 除去한 다음 溶媒를 완전히 濃縮하여 約 4g씩의 extract를 얻었다.

이 extract에 20倍量의 물을 注加하여 溶解한 다음 이 水溶液에 묽은 ammonia를 液性이 鹽基性이 되도록 加하여 多量의 沈澱을 얻었다.

이를 각각 濾紙濾過하여 分離한 다음 水溶液을 $CHCl_3$ 로 3회에 걸쳐 抽出하여 합친 다음 물로서 $CHCl_3$ 의 층을 2회에 걸쳐 洗滌하여 減壓下에서 溶媒를 증발제거하였다.

3% HCl 로 殘留한 침전 및 油狀의 물질을 각각 溶解하고 ether로서 可溶分을 3회에 걸쳐 抽出한 다음 묽은 ammonia로 수용액이 열기성으로 되게 하여 다량의 침전물을 얻었다. 이를 前回와 같은 처리를 하여 계속 3회 같은 조작으로 경제처리한 것을 각각의 sample로 하였다.

展開劑 A; $CHCl_3$: MeOH : benzene=15 : 9 : 6

展開劑 B; $CHCl_3$: MeOH=40 : 20 및 濃 ammonia 0.2ml

Thin layer chromatography에는 Merck製 Silicagel G (type 60)을 使用하였다.

결 론

우리나라에 野生하고 있는 *Aconitum*屬 植物은 43種으로 報告되어 있고, 植物圖鑑에 收載된 것이 19種이나 된다.

또한 市販되고 있는 附子類도 類似種이 混入되어 있는 것이 大部分이며, 이들 鑑別에 있어서 原植物 充當에 많은 論難의 對象이 되고 있다.

Chemotaxonomy의 見地에서도 *Aconitum*屬 植物의 種間에서 成分相의 比較가 隨伴되어야 될 줄 안다.

그러나 아직 國內外에 *Aconitum*屬 植物의 種間의 成分相을 比較檢討한 報文을 接見치 못하였으며, 더욱 우리나라 *Aconitum*屬에 對한 報文은 全無하다.

*Aconitum*屬植物의 主成分이 되는 鹽基性成分을 對象으로 하여 比較的 植物鑑別이 容易하고 特徵이 있다고 思料되는 *Aconitum koreanum*, *A. chiisanense*, *A. ciliae*, *A. pseudoproliferum*과 種未詳의 *Aconitum*屬의 5種에 對하여 TLC相에서 比較觀察한 結果, 採集時期란 同一하던 種의 鑑別이 그리큰 問題가 아니라고 思料된다.

本 研究의 一部는 文敎部 研究費에 依하여 充當되었음.

<1976. 8. 30접수>

문 헌

1. GEIGER, P.L.: *Ann*, 7, 269 (1833).
2. MANSKE, H.: *The alkaloids* IV, edited by E.S. STERN, p. 275 (1954).
3. KARIYONE, T., HASHIMOTO, Y., MORI, I. and KIMURA, M.: *Yakugaku Zasshi*, 73, 805 (1953).
4. OCHIAI, E., OAMOTO., T., SAKAI, S. and INOUE, S.: *Yakugaku Zasshi*, 75, 638 (1955).
5. Woo, L.K. and KIM, H.S.: *J. Pharm. Soc. Korea*, 8, 35 (1964).
6. HAN, D.S. and KIM, J.Y.: *Kor. J. Pharmacog.*, 2, 39 (1971).
7. TSUDA, Y. and MARION, L.: *J. Chem. Canadian*, 41, 3055 (1963).
8. KLASEK, A., SIMANEK, V. and SANTARY, F.: *Lloydia*, 35, 55 (1972).
9. 高宏瑾·岳風先·朱任宏: 葯學學報, 13, 186 (1966).
10. IWASA, J. and NARUTO, S.: *Yakugaku Zasshi*, 86, 585 (1966).
11. 中井: 國立科學博物館研文報告, 32, 1 (195).
12. 鄭台鉉: 韓國植物圖鑑 (草本部), p.116 (1972).