

人蔘 Saponin 酸加水分解物の 糖類에 關한 研究

大田初級大學

任 菊 二

=Abstract=

Identification of Sugar from Korean Ginseng Saponins by Acid-hydrolysis.

Kook YI Yim.

Dept. of Home Economics, Daejeon Junior College

In order to identify the sugars of saponin originated from Korean ginseng, experimentations were made on the four kinds of ginseng. The results are summarized as follows.

1. The starch content of Ginseng-tail, White-ginseng 3 and 6 years old-whole ginseng were 10.4, 31.5, 8.2, 25.6% and total sugar of its were 37.0, 61.5, 64.5, 62.5% and free sugar were 7.6, 10.5, 11.3, and 10.7%, respectively.

2. Saponins were separated from Ginseng-tail, White-ginseng, 3 and 6 years old-whole ginseng by modified SHIBATA method. 100mg of crude saponin was used for the Thin layer Chromatography (TLC) and thirteen to twelve spots of saponin were isolated by double development (Solvent: CHCl₃: MeOH: H₂O=65:35:10) and by two dimensional development. (Solvent: nBuOH: HOAc: H₂O=4:1:5) The pattern of spot was not significantly different according to Ginseng sample.

3. Glucose was identified from the acid-hydrolyzate of Ginseng-tail saponin by paper chromatography and isolated the unknown chromatogram seems to be pentose.

I. 緒 論

高麗人蔘(Panax Ginseng CA Meyer)은 이미 오래 전에 모든 病的 治療藥 補藥으로 使用했다는 것이 神農本草經에 기재되어 있으며 그 이후 經驗上으로 인삼의 強壯效果를 인정하게 되었고 高價의 藥材로서 너무나도 有名하게 되었다. 人蔘에 대한 研究는 우리나라를 비롯하여 특히 日本과 소련을 필두로 해서 獨逸 및 美國等地에서 高麗人蔘에 대한 研究熱이 대단하며 지금까지 數 많은 研究論文이 發表되었다. 이와같이 100餘年에 걸쳐 世界 到處에서 人蔘 效果에 關한 神秘의 베일을 벗기기 위해 藥理學者 醫學者 生化學者 有機化學者 分析化學者 食品業者들이 研究를 계속 하고 있으나 人蔘有 效成分이라고 보는 saponin의 種類 및 構造學的 特性이나 그 藥理學的 機作에 關해서는

아직까지도 명백히 糾明되지 못한 實情이다.

人蔘의 成分에 關한 科學的인 研究가 始作된 것은 Garrigues¹⁾가 美國產 Panax guiguefolium의 뿌리로부터 Saponin을 抽出하여 "Panaguilon"이라고 命名한데서 비롯된다. 人蔘成分으로 現在까지 研究 發表된 것으로는 Saponin²⁻¹²⁾ 精油, 糖¹³⁾, Amino acid¹⁴⁾, Peptide⁵⁾, Mineral¹⁶⁻¹⁷⁾, Vitamin B Group¹⁸⁻¹⁹⁾, Phytosterol, 人蔘 酸, Amylase와 Phenolase類의 酵素等이 알려져 있다. 그러나 人蔘의 主成分으로는 역시 Saponin, Sapogenin이며 이에 대한 研究가 集中되어 있는 것 같다. 人蔘의 有效成分에 關한 內外學者의 解明結果 現在까지 13種의 Saponin이 分離되었는데 그중 構造式이 알려진 것은 Panaguilon C₂₃ H₃₈ O₁₈, Panax Sapoginol C₁₇ H₄₆ O₂, Panaxin C₂₈ H₃₈ O₆, Panacene C₁₅ H₃₈ O₁₀ 등이 그 主體이다. Mey 등은 人蔘의 뿌리에서 抽出한 試料로부터 Panaxoside A (C₃₅

H₃₈ O₁₂ Monohydrate mp. 176-178°, [α]_D²⁰ 30)와 Panaxoside B (C₃₅ H₆₀ O₁₂, mp. 182-185°, [α]_D¹⁷ 12-2°)라고 하는 活性이 높은 Glycoside를 構造學的으로 闡明하였다. 한편 Elyakov²⁰⁻²¹⁾도 Methyl alcohol로 人蔘의 뿌리에서 抽出한 glycoside를 多重 Chromatography法으로 Panaxoside A (C₃₅ H₆₀ O₁₃, mp. 176-178° [α]_D²⁰ 3)와 Panaxoside B (C₃₅ H₆₀ O₁₂ mp. 182-185°, [α]_D²⁷ 12.2)를 分離하였는데 이것을 加水分解하여 Glucose와 rhamnose를 生成하였다. 이밖에 Saponin의 aglycon인 Sapogenin에 結合되어 있는 糖類에 關한 여러 論文報告가 있으나 現在까지의 發表論文을 整理 要約해 보면 다음과 같다고 볼 수 있다. 李等²²⁾은 人蔘根에는 Fructose(0.5%), Glucose(1.0%), Sucrose(8.5%)이 含有되어 있다고 報告하였으며, TAKIURA²³⁾는 日本人蔘에 1.5% Glucose와 Sucrose 3.3% 및 maltose가 存在한다고 發表하였다. 한편 Gstirner²⁴⁻²⁵⁾ 등도 P. ginseng, P. japonicus rhizomes의 뿌리에서 Dextrose, Fructose와 sucrose를 확인하였으며 朴²⁶⁾은 Paper Chromatography法을 利用하여 人蔘 Ethanol 엑기스 中에 fructose, glucose, glucuronic acid, maltose, raffinose 및 sucrose가 含有되어 있음을 實驗報告하였다. TAKIURA와 NAKAGAWA²⁷⁻²⁸⁾는 Saponin에 結合되어 있는 糖類에 關한 研究結果 人蔘 水溶性 엑기스로부터 다음과 같은 3가지의 tri saccharide를 分離하였다.

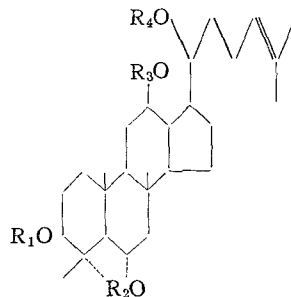
◎ tri saccharide A (0.08%, fructosyl sucrose; o- α -D-glucopyranosyl-(1→2)-o- β -D-fructofuranosyl-(1→2)- β -D-fructofuranoside)

◎ tri saccharide B (Panose; o- α -D-glucopyranosyl-(1→6)-o- α -D-glucopyranosyl-(1→4)-o- α -D-glucopyranoside)

◎ tri saccharide C(0.2%, α -maltosyl- β -D-fructofuranoside)

그 以外에도 張等²⁹⁾은 韓國人蔘根 5.9%, 美國人蔘根 6.5% 地上部 24.5% Callus tissues 6.7%의 粗纖維가 存在한다고 報告하였으며, Ovc Dov와 SOLOVEVA³⁰⁾는 人蔘多糖類에 關한 研究報告에서 DEAE cellulose column chromatography에 依한 同一한 monosaccharide로 構成된 多糖類 Fructan을 얻어냈음과 아울러 SOROCHAN等³¹⁾도 60% uronic acid (methoxyl Group, 5.0%, 분자량 25000~29000)로 구성되어 있는 Pectin과 100% uronic acid(methoxyl Group, 5.9%, 분자량 15000~20,000)를 함유한 정제된 galaturonan를 報告하였다. 한편 SHIBATA等³²⁻³⁴⁾

에 依하여 밝혀진 Saponin의 構造式을 살펴보면 다음과 같다.



위 構造式의 R₁~R₄ 位置에 結合되어 있는 Glycoside 種類에 따라 各記 다른 Saponin을 形成하게 되는 것이다. 이와같이 人蔘成分에 關한 研究로서 遊離糖類 및 Saponin에 結合되어 있는 糖類에 關한 報告는 斷編的으로 發表되었으나, 人蔘中의 炭水化物 分布狀況이나 Glycoside 結合에 依하여 配糖體를 形成하고 있는 糖類에 對하여 體系的으로 分離 동정 및 定量한 論文은 거의 찾아 볼 수 없다. 따라서 構成糖의 種類, 分布狀況 및 含量을 糾明하기 위하여 處理方法이 다른 人蔘中의 遊離糖類를 檢討하는 한편, 人蔘根에서 分離 抽出한 Saponin을 TLC로 전개하고 또한 酸 加水分解하여 生成되는 糖類를 比色法에 依해 定量하고 그 結合糖에 關한 基礎調査를 하였기에 이에 報告한다.

II. 實驗材料 및 方法

1. 試料의 調製 및 方法

(1) 水蔘(Raw Ginseng)

本 實驗에 使用한 人蔘은 1975년 9월에 金浦產 6年根과 3年根을 購入하여 Brush로 表皮가 거의 벗겨질 정도로 손질한 후 30°C~40°C로 維持되는 通風 oven內에서 2日間 乾燥한 것을 glass mortar로 磨碎하여 粉末化하여 5~10°C의 냉장고에 保管하면서 實驗에 使用하였다.

(2) 白蔘(White Ginseng)

水蔘을 脫皮하여 枝體部를 除去하고 胴體部만을 햇빛 속에서 自然乾燥시킨 金浦產 直蔘(市販用)을 試料로 하였으며 購入한 白蔘을 glass mortar로 磨碎하여 5~10°C의 냉장고에서 保存하면서 實驗에 使用하였다.

(3) 尾蔘(Ginseng tail)

上記 白蔘 製造時 切斷되는 末口直徑이 2 mm 이하되는 細尾를 乾燥 切斷 磨碎處理하여 5°C~10°C의 냉장고에 保存하면서 實驗에 使用하였다.

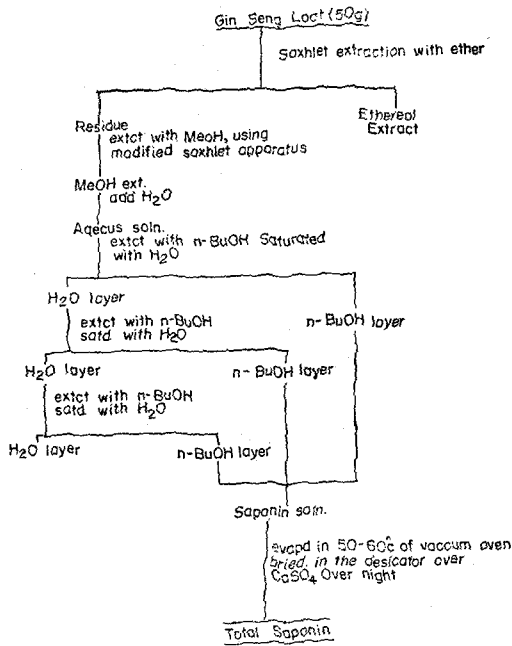


Fig. 1. Separation Ginseng Saponin.

(4) saponin 分離 및 調製

本實驗에서는 SHIBATA 等³⁴⁾의 方法과 金³⁶⁾의 方法을 응용 檢討하여 決定한 抽出方法을 使用하여 上記한 人蔘 S 試料에 關하여 人蔘 saponin 을 調製하였다. 이 方法을 略記하여 Diagram 으로 表示하면 다음 Fig. 1과 같다.

2. 實驗方法

(1) starch 定量³⁷⁾

50~80 mesh 를 通過한 試料人蔘을 250 mg 取하여 50 ml 遠心分離管에 넣고 2~3방울의 80% Ethanol 과 5 ml 의 증류수를 넣고 充分히 교반해 준 다음, 加熱한 80% Ethanol 25 ml 를 加하고 다시 完全히 교반해 준 다음 5分間 放置한 후 遠心分離하여 alcohol 용액 을 除去하고 다시 殘渣에 먼저 使用한 것과 同一한 80% Ethanol 30 ml 을 加하여 교반 경사하는 處理를 4 回 반복하여 完全히 可溶性糖을 除去한다. 糖이 除去된 殘渣에 증류수 5 ml 와 52% Perchloric acid 6.5 ml 를 넣고 계속 교반해 준 다음, 15分 동안 가끔 교반해 주면서 starch 를 完全히 溶解시킨다. 여기에 증류수 20 ml 를 加하고 遠心分離하여 溶液上의 澱粉溶液을 100 ml mass flask 에 옮겨 넣고 다시 殘渣에 Perchloric acid 6.5 ml 와 증류수 5 ml 를 加하여 남아있는

澱粉을 完全히 溶出시켜 먼저 抽出한 液을 담은 flask 에 溶液과 殘渣를 모두 옮겨 넣고 증류수로 표시까지 채운 다음 乾燥된 여지상에 여과한다. 澱粉 抽出溶液 5 ml 를 눈금이 있는 遠心分離管에 넣고 20% Sodium Chloride 5 ml 와 Iodine potassium iodide 2 ml 를 加하고 교반한 다음, 20分間 放置하고 遠心分離하여 澱粉을 침전시키고 溶液을 除去한다. 침전된 starch iodine complex 에는 洗滌用 alcoholic sodium chloride 5 ml 를 加하고 遠心分離管을 가볍게 두드려 준 다음 遠心分離하여 溶液을 除去한다. 그 沈澱物에 0.25 N alcohol sodium hydroxide 2 ml 를 加하고 遠心分離管을 교반한 후, 脫色될 때까지 가볍게 두드려 주고, 遠心分離하고 alcohol sodium chloride 5 ml 로 洗滌한다. 沈澱物에 0.7 N hydrochloric acid 2 ml 를 넣고 역류장치를 한 95°C~100°C 水浴上에서 2時間 30分 동안 加水分解하였다. 室溫으로 냉각한 후 0.05% Phenol red 2~3방울을 넣고 0.5 N sodium Hydroxide 로 中和시킨 다음 0.1 N oxalic acid 로 脫色시키고 10 ml 눈금까지 증류수로 채운 다음 遠心分離하여 糖의 濃도에 따라 10배 또는 20배로 稀釋한 溶液 2 ml 를 각 cuvet 에 取하고 0.2% Anthrone Reagent³⁸⁾ 4 ml 를 加하여 95°C~100°C 의 水浴上에서 10分間 발색시킨 다음 급명하여 620 mμ에서 Bausch and Lomb spectronic 20으로 optical Density 값을 읽어 미리 作成한 Glucose standard Curve 에서 加水分解한 Glucose 含量을 측정한 다음 그 값에 0.93을 곱하여 starch 量으로 하였다. standard curve 는 Glucose 의

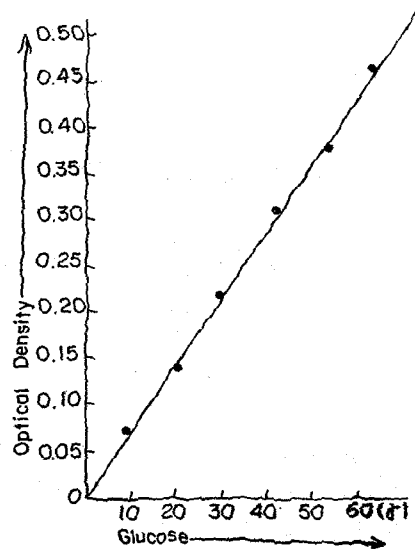


Fig. 2. Standard Curve of Glucose.

濃度 10~60 r 범위내에서 作成하였다(Fig. 2.).

(2) 全糖의 定量

人蔘試料 1g을 정확히 秤取하여 500 ml 三角 flask에 넣고 증류수 200 ml와 25% HCl 20 ml를 가한 다음 역류병각관을 裝置한 95°C~100°C의 水浴上에서 5時間 酸 加水分解한 후 濾過하여 中和한 다음 증류수로 稀釋하여 全量이 500 ml되게 하여 그중 10 ml를 取하여 Fehling Lehman schoorl 變法³⁹⁾에 의하여 全糖을 定量하였다.

(3) TLC에 의한 saponin의 展開

i) TLC용 흡착제의 調製: Silicagel G 20 g와 H₂O:MeOH (2:1) 混合液 40 ml를 500 ml 三角 flask에 넣고 Para flim으로 덮은 다음 50~60초 동안 充分히 흔들어서 混合하고 이것을 0.25 mm 두께로 plate에 coating하여 약 20分間 乾燥시킨 다음 120°C의 Dry oven에서 50~60分間 activation시켰다. 이것을 乾燥器에 保管하면서 實驗에 使用하였다.

ii) 전개 및 發色; saponin 100 mg을 1 ml의 MeOH에 溶解시킨 溶液 5~10을 spotting하고 SS-B용매(CHCl₃: MeOH: H₂O=65:35:10)에서 이중전개하여 室溫에서 乾燥시킨 다음 SS-A용매(n-BuOH: HOAc: H₂O=4:1:5)에서 이차 전개한 후 乾燥시켜서 3% CeSO₄ 溶液으로 spray하고 105°C Dryoven에서 10分間 發色시킨 다음 saponin을 동정하였다.

(4) 遊離糖 및 Saponin의 Glycoside 中에 結合되어 있는 糖의 定量

i) 試料로부터 遊離糖의 抽出 및 定量法; 金⁴⁰⁾의 方法에 準하여 人蔘試料를 各各 10g씩 정확히 取하여 여기에 80% Ethanol 150 ml를 가하고 80°C 水浴上에서 2時間 浸漬 抽出하고 다시 80% Ethanol 250 ml로 定溶解한 다음 그 一部를 取하여 Anthrone 比色法³⁸⁾에 의하여 환원당을 定量하였다. 이때의 standard curve로는 Fig. 2를 利用하였다.

ii) 人蔘 saponin의 加水分解; 尾蔘으로부터 抽出한 saponin 100 mg을 5% H₂SO₄⁴¹⁾ (H₂O: Ethanol=3:1) 20 ml를 加하고 역류병각관을 장치한 95°C~100°C의 水浴上에서 酸 加水分解한 후 活性炭으로 脫色하여 濾過한 후 中和하여 一定量으로 하였다.

iii) Paper chromatography用 試料의 調製; 加水分解液을 미리 2N-HCl로 活性化시킨 强酸性 양 ion 교환수지인 Amberlite IR 120 column(RH型 column 내경 3cm, 길이 20cm)에 流速 1~2 ml/min로 통과시켜 樹脂에 아미노산 및 무기양 ion 등을 고정시키고 水洗하여 無機음이온과 糖 및 有機酸等을 分離하였다.

이때에 column內 수지층에서 全糖液이 流出되었는가를 알기 위하여 20 ml의 증류수를 통과시켜 그 일부로 糖類의 공통적인 正색반응 Molish 반응 및 anthron 반응에 의하여 糖의 有無를 확인한 후 여액과 세척액을 합쳐서 다음과 같은 3種類의 수지층으로 연속 통과시켜 여액에 共存하는 糖만을 流出하였다.

㉑ 여액을 N-Na₂CO₃용액으로 활성화시킨 Amberlite IRA-400 column(CO₃型, column內徑 3cm, 길이 20cm)에 넣고 2~3 ml/min의 流速으로 通過시켜 無機 음이온 및 有機酸等을 수지층에 固定시키고, 糖만을 流出시킨다.

㉒ 여액을 다시 Amberlite IR-120 column에 먼저와 같은 方法으로 통과시켜 殘存하는 양이온 및 아미노산等을 固定시킨다.

㉓ 마지막으로 여액을 계속해서 Amberlite IRA-45 column(ROH型, column內徑 3cm, 길이 20cm)에 流速 1~2 ml/min로 通過시켜 糖만을 流出시켰다.

위와같은 方法에 準하여 全糖液을 流出시킨후, 10 ml의 증류수로 column內 수지를 洗滌하고 이를 80°C에서 간압 농축하여 최종량이 100 ml되게 하여서 다음 조작의 준비 試料로 하였다.

iv) Paper Chromatography에 의한 동정; Whattman No. 1 여지(35cm×25cm)에 공시 糖液을 여지 下端部로부터 3cm 위에 4cm 간격을 두어 20入씩 試料와 standard sugar solution을 같이 spotting하였다. 전개용매로는 Pyridine: Butanol: H₂O=4:6:3⁴²⁾을 使用하여 室溫에서 15~24시간 上昇法으로 展開하여 乾燥한 것을 Aniline Hydrogen phthalate⁴³⁾로

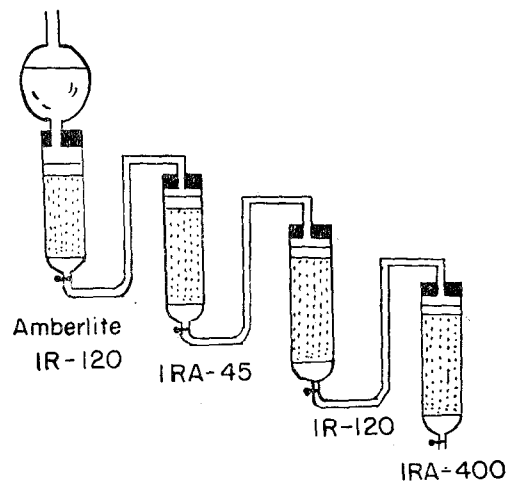


Fig. 3. Column of ion exchange resin.

Table 1. Content of starch, Total sugar and free sugar in various ginseng

Ginseng	Content	Starch (Dry weight %)	Total Sugar (Dry weight %)	Free Sugar (Dry weight %)
Ginseng tail		10.4	37.0	7.6
White ginseng		31.5	61.5	10.5
Whole Ginseng	3 year old	8.2	64.5	11.3
	6 year old	25.6	62.5	10.7

發色시켜 加水分解液中の 糖類를 比較同定하였다.

v) 糖類의 定量: 10배 稀釋한 公시당액 2 ml를 精確히 採取하여 Anthron 比色法³³⁾에 의하여 比色 定量하였다. 이때의 standard curve 로는 Fig. 2를 使用하였다.

III. 結果 및 考察

人蔘試料別 全糖, 澱粉, 遊離糖의 含量은 Table I 에 표시한 바와 같다.

生物에 있어서 營養源으로 또는 炭素源으로서 必須不可缺한 炭水化合物의 하나인 澱粉은 上記한 Table I 에서 볼 수 있는 바와 같이 3年根 水蔘이 8.2%였던 것이 6年根 水蔘은 3두배 以上으로 增加하여 25.6%에 이르렀으며 白蔘의 31.5%보다는 적은 값이나 이는 試料間 差異 및 部位別 含量差에 基因하는 것으로 보인다. 한편, 胴體部가 大部分인 白蔘이 31.5%, 微脚部가 中心을 이루고 있는 尾蔘이 10.4%로 胴體中心部쪽이 皮層部에 가까운 外脚部보다 높은 含量의 澱粉을 含有하고 있다. 全糖은 3年根 水蔘이 가장 많았으며 白蔘과 6年根 水蔘에 比較 큰 差異는 없었으며 微蔘이 가장 적었다. 遊離糖은 微蔘이 가장 적었고 3年根 水蔘이 11.3%로 第一 많았으며 白蔘은 10.5%로 水蔘과의 差異는 別로 크지 않고 遊離糖의 含量은 大體의으로 全糖 含量의 傾向과 비슷하였다. 微蔘, 白蔘, 3年 및 6年根 水蔘으로부터 얻은 saponin 을 各各 TLC法으로 展開한 結果 Fig. 4, 5, 6, 7과 같이 試料間에 Saponin Pattern 이 거의 비슷하였다.

그리하여 本 實驗에서는 微蔘으로부터 얻은 Saponin (수율 14.7%)에 대해서만 酸 加水分解하여 Ion exchange resin 을 通過시킨 糖溶液을 20入씩 Spotting 하여 Paper Chromatography 로 展開시키며 Fig. 8에서 보는 바와 같이 Glucose 만을 同定할 수 있었으며 그外에 Pentose 로 豫상되는 unknown chromatogram

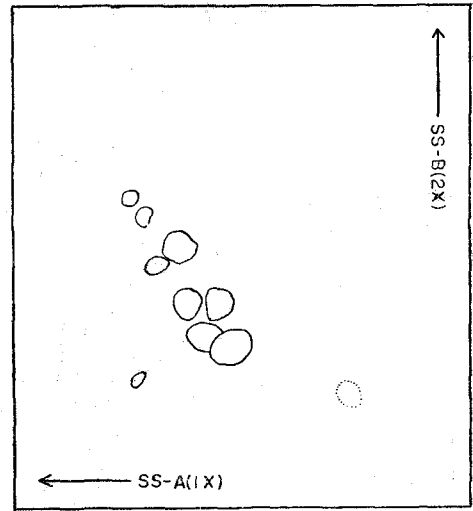


Fig. 4. Two-dimensional TLC of ginseng tail saponin.

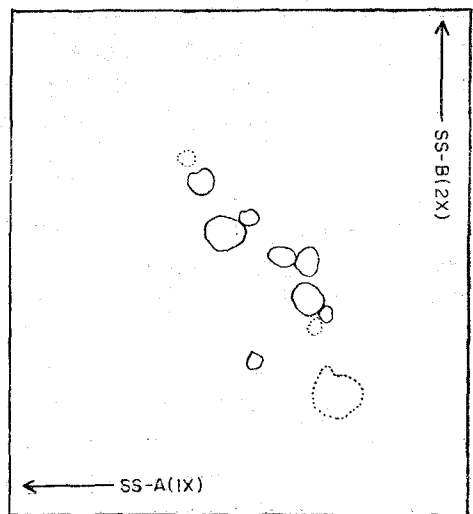


Fig. 5. Two-dimensional TLC of white ginseng saponin.

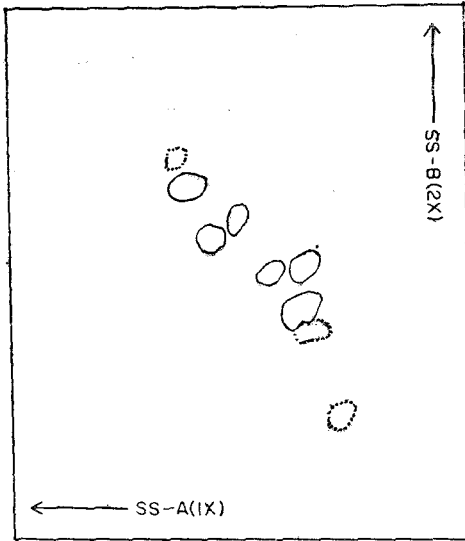


Fig. 6. Two-dimensional TLC of 3 year-old whole ginseng saponin.

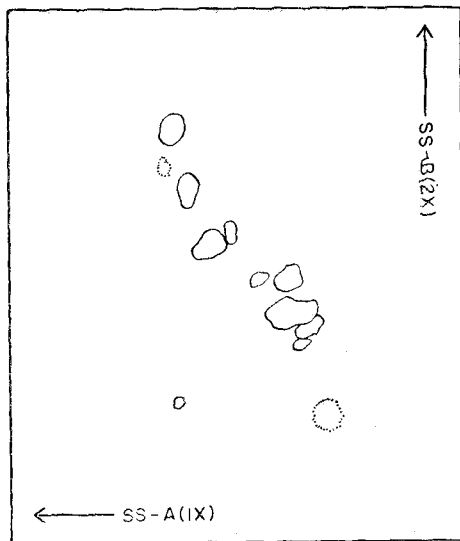


Fig. 7. Two-dimensional TLC of 6 year-old whole ginseng saponin.

을 얻을 수 있었으나 酸加水分解物로 그 이외의 hexose를 얻지 못하였다.

展開溶媒 및 展開時間等 處理條件에 따른 各 糖類의 Rf 치의 差異는 있었으나, 分離되는 程度는 항상 같았으며 本 實驗에서는 같은 Chromatography用 Paper로 同一한 展開 및 發色條件에서 比較 검토하였기 때문에 酸加水分解物中の 糖類를 定性하는데 커다란 誤差가 없었던 것으로 생각된다.

한편 微蔘 Saponin의 酸加水分解液중에 生成되는

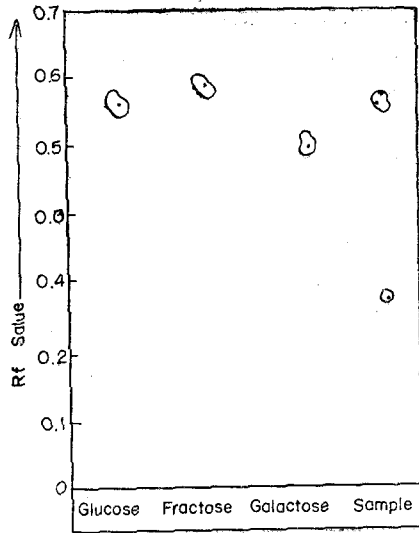


Fig. 8. Paper chromatograms of weak acid hydrolysates of ginseng saponin.

Table 2. Combination ratio in total sugar of Ginseng tail.

sugars	ratio	%
Starch		28.1
Free sugar		20.5
Sugars at saponin		1.9
Others		49.5

遊離糖을 比色 定量한 結果 4.2%의 含量을 보였고 酸處理만을 除外하고 實施한 Crude Saponin의 遊離糖을 比色 定量하여 3.5%의 含量을 나타내었다. 따라서 Saponin 分子당 結合에 關여하는 構成糖은 人蔘 100g에 대해 0.7g이라는 것을 알 수 있었다. 참고적으로 微蔘의 全糖中 澱粉, 遊離糖, Saponin 分子 結合糖의 構成比를 살펴보면 Table 2와 같다. 微蔘 全糖中 澱粉과 遊離糖이 약 50%를 차지하고 있으며 Saponin 結合糖이 약 1.9%였다. 기타의 Pentose 등이 포함된 것으로 생각된다.

IV. 要 約

人蔘 Saponin의 構成糖類를 동정하기 위하여 人蔘 種類別, 年根別 試料에 대하여 實驗하였으며 다음과 같은 結果를 얻었다.

1. 尾蔘, 白蔘, 三年 및 六年根 水蔘의 澱粉含量은

各各 10.4, 31.5, 8.2, 25.6%였으며 全糖은 各各 37.0, 61.5, 64.5, 62.5%였고 遊離糖은 7.6, 10., 5 11.3, 10.7%였다.

2. 尾蔘, 白蔘, 三年 및 六年根 水蔘에서 얻은 Saponin을 TLC에 의하여 展開시킨 結果 거의 類似한 Pattern을 동정하였다.

3. 尾蔘에서 分離한 Saponin 酸加水分解物의 Paper Chromatography 結果 glucose를 동정할 수 있었고 Pentose로 예상되는 unknown chromatogram을 얻을 수 있었으며 Saponin의 構成糖은 0.7%였다.

4. 尾蔘全糖의 構成比는 澱粉, 遊離糖, Saponin分子 構成糖, 기타가 各各 28.1 2.05, 1.9, 49.5%였다.

V. 參考文獻

- 1) S. Garrigues. *Ann. Chem., Pharm.*, 90, 231 1854.
- 2) Wagner Jauregg, T. and M. Roth. *Panaxol, a new constituent of red Ginseng root Pharm. Acta Helv.*, 37:352-9. CA 57:11309. 1962.
- 3) Kotake, M. *Chemische Untersuchungen in der Saponinreiche. I. Mitteilung; über das Glucoside von Panax ginseng* CA Mey. Sci. Paper Inst. Phys. Chem. Res., (Tokoyo) (*Rikwagaku Kenkyujo*) 18 (342):1-4. 1932.
- 4) Shibata, S, Fujita, M. and H Itakawa. *The structure of panaxadiol. A Saponin of ginseng Tetrahedron Lett.*, 10 419-22 BA 41:21629. 1962.
- 5) Fujita, M., Itakawa, H. and S. Shibata, *Chemical Studies on ginseng. I. (studies on saponin-bearing drugs. W) Isolation of saponins and sapogenins from Radix Ginseng. Yaku-gaku zasshi*, 82 (12):1634-8. CA 59: 1710e. 1962.
- 6) Fujita, M. Itakawa, H and S. Shibata. *Chemical studies on ginseng. 2. (studies on saponin-bearing drugs. V.) Some properties of panaxadiol Yaku-gaku Zasshi*, 82 (12): 1638-41.
- 7) Shibata, S. Fujita, M., Itakawa, H., Tanaka, O. and T. Ishij, *Constituents of Japanese and Chinese crude drugs XI. Panaxadiol, a sapogenin of ginseng roots (I).* Chem. Pharm. Bull., 11 (6):759-61. CA 59:17105.
- 8) Shibata, S., Tanaka, O., Nagai, M. and T. Ishij. *Constituents of Japanese and Chinese crude drugs. XII. Panaxadiol a Sapogenin of ginseng roots (2).* Chem. Pharm. Bull., 11 (6):762-6 CA59 10173e, 1963.
- 9) Shibata, S., Tanaka, O., Sado. M. and S. Isuchina. *The genuine saponin of ginseng. Tetrahedron Lett.*, (12):795-800, CA 59: 756g. 1963.
- 10) Tanaka, O., Nagai, M. and S. Shibata. *Stereochemistry of protopanaxadiol, a genuine sapogenin of ginseng. Tetrahedron Lett.*, (33) :2291-7. CA 61: 13353a. 1964.
- 11) Tanaka, O., Nagai, M. and S. Shibata *Chemical studies on Oriental plant drugs. XVI. stereochemistry of protopanaxadiol, a genuine sapogenin of ginseng. Chem. Pharm. Bull.*, 14 (10):1150-6 CA 66:38079b. BA 48:46211 1966.
- 12) Shibata, S., Ando, T, and O. Tanaka *Chemical Studies on Oriental Plant drugs. XVII. Prosapogenin of the ginseng saponin (ginsenosides-Rb₁, Rb₂ and Rc).* Chem. Pharm. Bull., 14 (10):1157-6. CA 66:38201s. 1966.
- 13) Takiura K. and I. Nakagawa, *Oligosaccharides. W. separation of oligosaccharides and identification of disaccharides in ginseng root. Yaku-gaku Zasshi* 83:298-300. 1963.
- 14) 黃鍾奎, 梁熙天: 人蔘種子形成에 關한 生理化學的研究, 人蔘文獻特輯 第五卷, 91~133 1971.
- 15) F. Gstirner and H.J. Vogt. *Über peptide in weissen Koreanischen ginseng. Archiv der Pharmazie*, 299, 936-944. 1966.
- 16) Pijck, J. *Practical applications of radio activation analysis determinations of in vegetables. J. Pharm. Belg.*, 20 (3/4):131-6. 1965.
- 17) Pijck, J. and A. claeys. *The determination of trace elements in botanical material by radio activation analysis. Hededel. Lanthouwhogeschool opzoekingsstaat Gent.*, 30 (2): 1295-310. CA 66:17015u. 1965
- 18) 田桂秀: 人蔘의 B₁₂ Activity의 微生物學的 檢

- 定, 人蔘文獻特輯. 第二卷, 27-30 1964.
- 19) 安丙俊: 人蔘中の Nicotin 酸 및 葉酸의 微生物學的 檢定, *ibid* P31-37 1964.
 - 20) C.A. Mey., G.B. Elyakov, L.I. Strigina, A. Ya. Kohorlin, and N.K. Kochetkov: *Glycoside of Panax ginseng. Akad. Naak. SSSR, otd. khim. Nauk.* 1962. 1125 CA 57, 12901h. 1962.
 - 21) Elyakov, G.B. strigina, L.I., shapkina, E.V., Aladyina, N.T., Kornilova, S.A. and A.K. Dzizenko. *The Probable structure of the true aglycones of Ginseng glycosides. Tetrahedron*, 24 (16): 5483-91. CA. 69: 59496, 1968.
 - 22) Lee, C.Y. and T.Y. Lee: *Symp. Phytochem., Proc. Meeting (Abstracts), Univ. of Hong Kong. Hong Kong.* 171 1961
 - 23) TAKIURA, K. and I. NAKAGAWA: *Yakugaku Zasshi* 83, 298 1963.
 - 24) GSTIRNER, F. and W. Braun *Arch. Pharm. (weinheim)* 296, 348 1963
 - 25) GSTIRNER, F. and H.J. Vogt, *Arch. pharm. (weinheim)* 300, 371 1967.
 - 26) Park, M.S.: *Insam Munhun Teukjip. central Research Institute of Monopoly, seoul*, 1 1967.
 - 27) Takiura, K. and I. Nakagawa: *Yakugaku Zasshi* 8330 1963.
 - 28) Takiura, K. and I. Nakagawa: *Yakugaku Zasshi* 83, 305 1963.
 - 29) Jhang, J.J., Staba, E.J. and J.Y. Kim: *In Vitro*, 9253, 1974.
 - 30) OvoDov, Yu. S. and T.F. Solove VA: *Khim, Prir. Soedin.* 2, 299 1966.
 - 31) Sorochan, V.D., Dziznko, A.K., Bodin, N.S. and Yu. S. OvoDov: *Carbohydr. Res.* 20, 243 1971.
 - 32) Nagaz, M., Ando. T., Tanaka, O. and S. Shibata: *Tetrahedron Lett*, No. 37, 3579 1967.
 - 33) Shibata, S., Ando, T., Taoaka, O., Meguro, Y., Soma, K. and Y. Iida: *Yakugaku Zasshi* 85, 753 1965.
 - 34) Shibata, S. etal: *Chem. Pharm. Bull*, 14, 595 1966.
 - 35) Toshio Ando, Osamu Tanaka and Shoji Shibata. *Chemical studies on the Oriental Plant Drugs. XXV Comparative studies on the saponins and Sapogenins of ginseng and Related Crude Drugs.* 생약학회지, 25 (1), 28 32 1971.
 - 36) 김정연, 이존스데비: 人蔘植物에 관한 研究(I), 미국 인삼 Saponin 및 그 배당체, 생약학회지, 4 (4): 193 1973.
 - 37) W.G. Pucher, C.S. Leaoen Worth, and H.B. Vickery, *Anal Chem* 20, 850 1948.
 - 38) R. Drey wood: *Ind and Eng, Chem., Analytical Ed.*, 18:499 1946.
 - 39) 東京大學農化學教室: 實驗農藝化學, 587 1952.
 - 40) 金銅淵: 紅蔘의 褐變에 관한 研究. 韓國農化學會誌. 16(2), 62-77 1973.
 - 41) Ikurori Sakamoto, Kazuyoshi Morimoto and Osamu Tanaka. "Quantitative Analysis of Dammarane Type Saponine of Ginseng and Its Application to the Evaluation of the commercial ginseng Joa and Ginseng Eytract."
 - 42) R.J. Block, et. al. *A manual of paper Chromatography and paper electrophoresis*, (2nd ed.) 193 Academic press inc publishers 1958.
 - 43) Heftmanne *Chromatography* (2nd Ed.) P581 Rein hod Publishing Corporation 1967.