

三枝九葉草 Flavonoid Glycoside의 季節的 變動*

姜 三 植 · 金 周 善

서울대학교 生藥研究所

Seasonal variation of flavonoid glycosides in *Epimedium koreanum*

Sam Sik Kang and Ju Sun Kim

Natural Products Research Institute, Seoul National University, Seoul 110-460, Korea

Abstract—The seasonal variation of two flavonol glycosides, icariin and epimedeside A, in the aerial parts and underground parts of *Epimedium koreanum* from June through September was investigated. The icariin concentration was decreased with time in both parts. Epimedeside A concentration was fluctuated, being highest in June and lowest in July in the underground parts. In the aerial parts, however, it was almost same in concentration. Determinations were made of the occurrence of two new flavonol glycosides, 2''-O-rhamnosyl ikarisoside A and 2''-O-rhamnosyl icarisid II in the aerial parts and their changes in concentration were similar to those in the underground parts, being highest in July in both parts.

Keywords—*Epimedium koreanum* · flavonol glycosides · seasonal variation

三枝九葉草는 우리나라 및 만주지방에 自生하는 藥用植物으로써 이의 地上部는 「淫羊藿」으로 매우 중요한 生藥의 一種이다. 또한 이의 地下部도 「淫羊藿根」으로 地上部와는 달리 喘息의 發作이나 월경부조 또는 소아야맹증등의 치료 목적으로 사용되고 있는 生藥이다.¹⁾ 지자 등은 地上部에서 flavonoid인 icariin, icarisid II(anhydroicaritin 3-O- α -rhamnoside) 및 quercetin을 單離하여 보고한바 있으며,²⁾ 地下部에서 n-alkane인 n-nonacosane 및 n-hentriacontane, sterol인 campesterol 및 β -sitosterol과 이들의 glucoside 등³⁾과 flavonoid로써 新物質인 2''-O-rhamnosyl ikarisoside A 및 2''-O-rhamnosyl icarisid II와 기지성분들인 icariin, epimedeside A 및 ikaris-

oside A^{4,5)}를 單離하여 보고한 바 있다. Epimedium屬 植物의 flavonoid는 現在까지 20여종이상 밝혀지고 있으나 이들 成分들은 熱, 光線 또는 산소등에 의해서 쉽게 分解되며⁶⁾, 또한 계절적 변동에 의해서도 그 含量의 變化가 심한것으로 보고 되고 있으나⁷⁾ 우리나라 產 Epimedium屬 植物인 三枝九葉草에 대해서는 아직 보고된 것이 없으므로 본 실험에 착수하여 三枝九葉草의 地上部 및 地下部에 각각 主成分으로 含有된 icariin 및 epimedeside A에 대한 계절적 변동에 따른 含量變化에 관한 연구 결과를 보고 하고자 한다.

실 험 방 법

植物材料—본 실험에 使用된 三枝九葉草는 강원도 춘천근교에서 1990년 6월부터 9월까지 8

* 이 논문은 1990년도 문교부 지원 한국학술진흥재단의 자유공모과제 학술연구조성비에 의하여 연구되었음.

別로 採集하고 이를 건조한 후 地上部와 地下部로 各各 分離하여 사용하였다.

分析器機—HPLC는 Spectra-Physics의 分析用 liquid chromatograph를 使用하였다. 즉 pump는 SP 8800 ternary HPLC pump를, integrator는 SP 4270 integrator를, detector는 Spectra 100 variable wavelength detector를 使用하였고 Rheodyne社의 loop를 부착시켜 10 μ l씩 injection하여 測定하였다.

HPLC 조건—Column은 Spheri-5 RP-18 (220 \times 4.6 mm)를 使用하였으며 移動相은 THF-dioxane-MeOH-HOAc-5% H_3PO_4 - H_2O (145 : 125 : 50 : 20 : 2 : 658) 혼합용매를 使用하여 isocratic elution시켜 室溫에서 실시하였다. 溶媒의 流速은 1.0 ml/min, 感度는 0.05 AUFS, chart speed는 0.5 cm/min이고 UV detector의 파장은 350 nm로 고정시켜 使用하였다.

試藥—분석용 시약은 특급시약을 使用하였고 분석 실시전에 membrane filter로 여과하여 使用하였다. 표준물질로 使用한 5種의 flavonoid는 三枝九葉草 地下部에서 分離한 표준품^{4,5)}을 사

용하였다.

抽出—건조한 檢體를 各各 MeOH로 3時間씩 4회 추출하고 농축한후 냉동 건조하여 MeOH엑스를 얻었다. 地上部の MeOH 엑스는 各各 20 mg씩 정평하여 MeOH 1 ml에 용해시켰으며, 地下部는 各各 10 mg을 정평하여 MeOH 1 ml에 용해시켜 各各을 여과한후 使用하였다.

실험결과 및 고찰

三枝九葉草의 主成分은 flavonoid glycoside로써 地上部는 icariin (1)이고⁸⁾ 地下部는 epimedeside A (2)임을⁴⁾ 이미 보고 한바 있다. 6월부터 9월까지 4개월간 月別로 채집해서 얻은 MeOH 엑스를 各各 일정량씩 취해서 MeOH로 용해시켜 HPLC를 실시한 結果 Fig. 1 및 2에서 볼 수 있는 바와같이 地上部에는 이미 그 存在가 보고된 icariin (1),²⁾ epimedeside A (2),⁹⁾ ikarisoside A (4)⁵⁾ 외에 著者 등이 地下部에서 分離하여 그 化學構造를 究명한 2''-O-rhamnosyl ikarisoside A (3) 및 2''-O-rhamnosyl icaridisid II (5)⁴⁾도

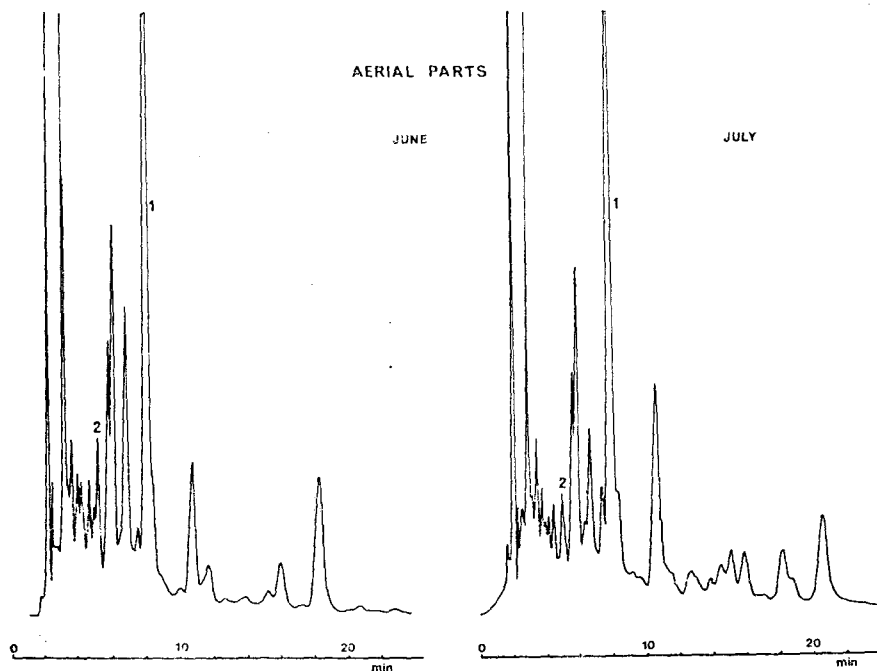


Fig. 1a. HPLC chromatograms of the MeOH extracts from the aerial parts of *Epimedium koreanum* (1: icariin, 2: epimedeside A).

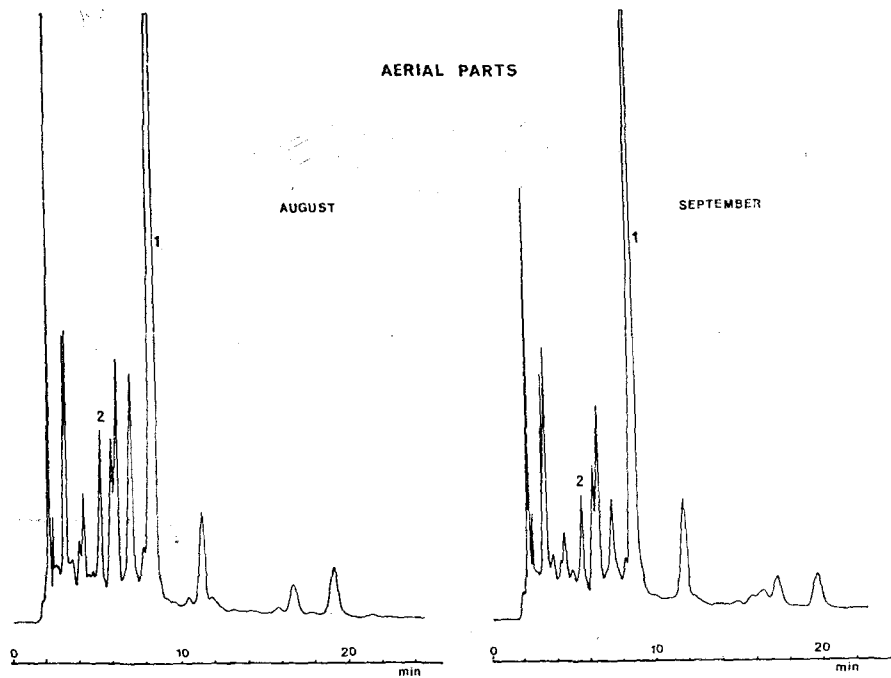


Fig. 1b. HPLC chromatograms of the MeOH extracts from the aerial parts of *E. koreanum*.

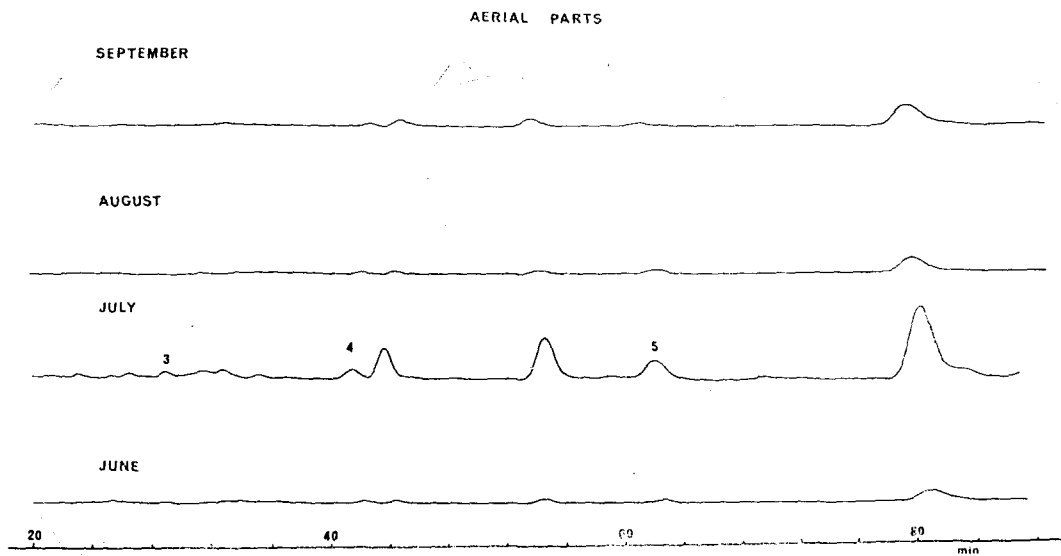


Fig. 1c. HPLC chromatograms of the MeOH extracts from the aerial parts of *E. koreanum*.
(3: 2''-O-rhamnosyl ikarisoside A, 4: ikarisoside A, 5: 2''-O-rhamnosyl icarissid II)

소량 함유되어 있음을 확인 하였다. 이들 미량 성분들인 화합물 3~5는 地上部나 地下部 모두 7월에 채집한 檢體가 다른 달보다 그 함량이 많음을 이들 chromatogram을 통해서 알 수 있었다. 主成分인 icariin (1) 및 epimedeside A (2)의

함량을 定量하기 위해서 각각 一定量씩 취하여 標準檢量線을 作成하면 Fig. 3과 같다. Icariin (1)의 회귀직선방정식은 $y=2.486x+0.236$ ($r=0.99964$)이고 epimedeside A (2)의 그것은 $y=3.249x-0.027$ ($r=0.99989$)이며, 각각 0.1~

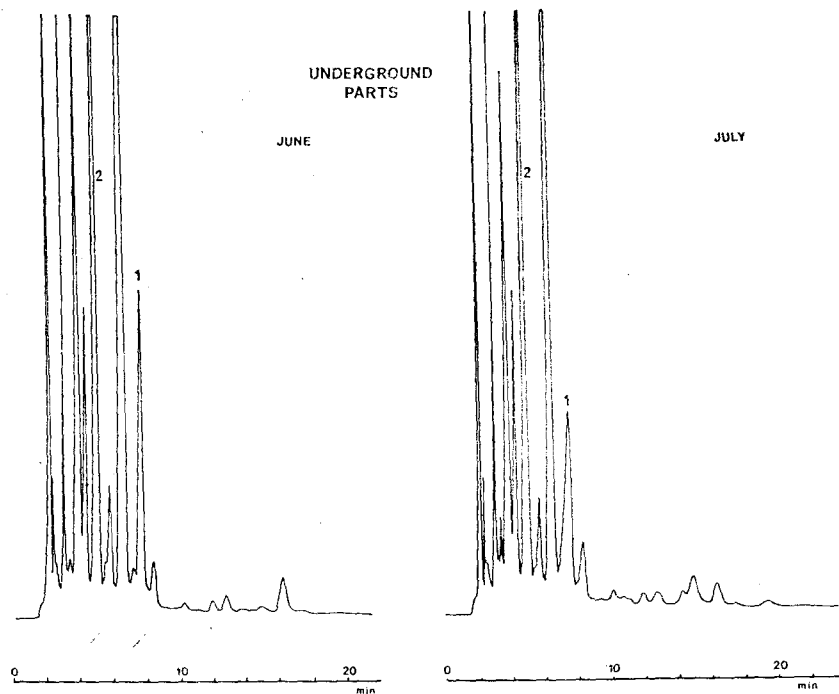


Fig. 2a. HPLC chromatograms of the MeOH extracts from the underground parts of *E. koreanum*.

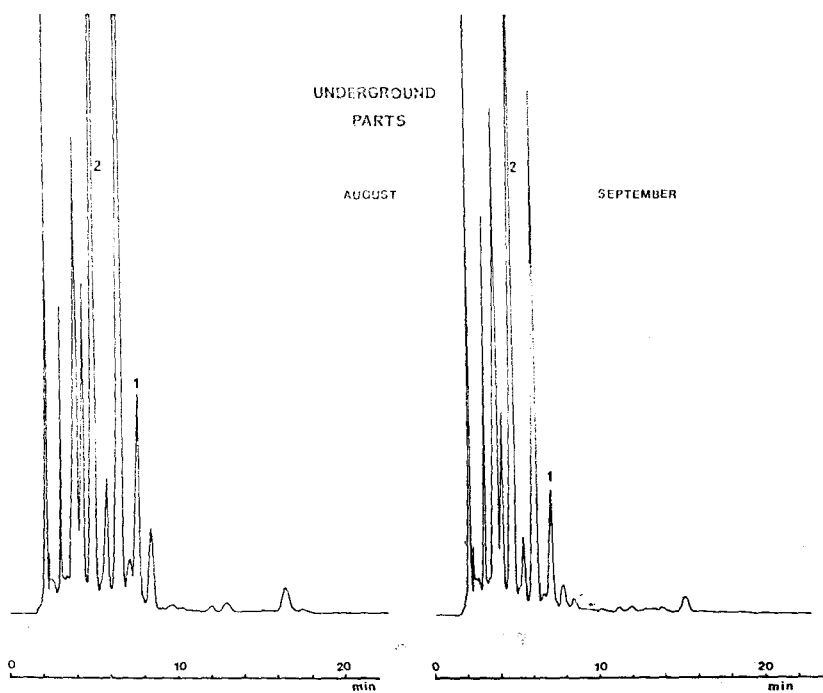


Fig. 2b. HPLC chromatograms of the MeOH extracts from the underground parts of *E. koreanum*.

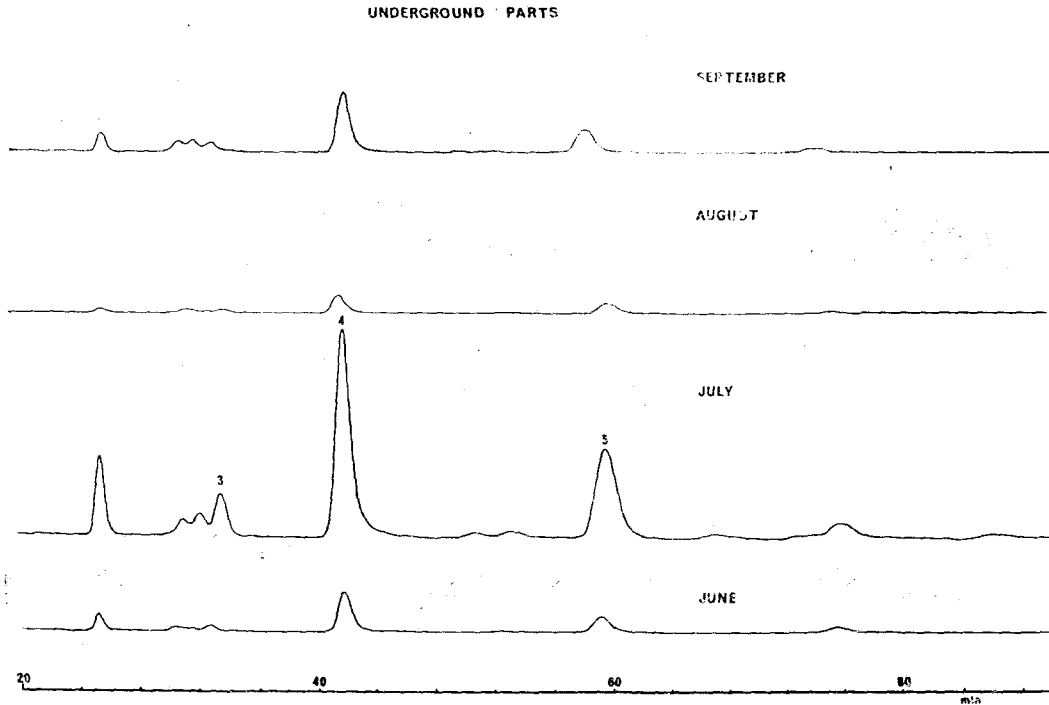


Fig. 2c. HPLC chromatograms of the MeOH extracts from the underground parts of *E. koreanum*.

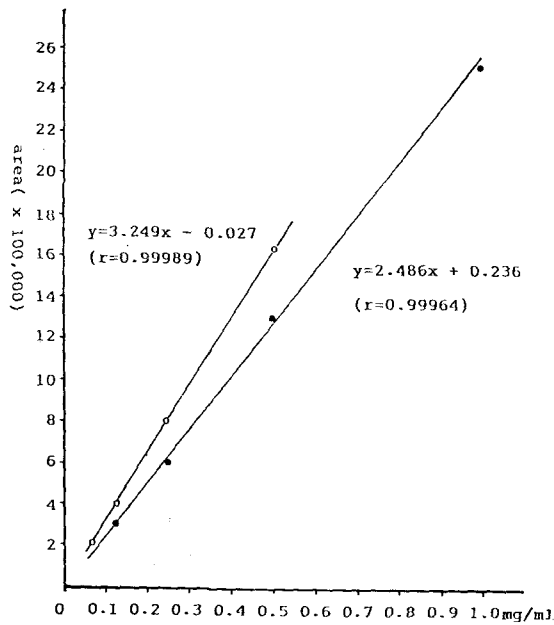


Fig. 3. Calibration curves for icariin (●-●) and epimedeside A (○-○).

1.0 mg/ml 및 0.05~0.5 mg/ml 범위에서 直線性이 인정되었다. Fig. 1~2으로부터 얻은 icariin

(1) 및 epimedeside A (2)의 면적을 각각 구하고 이를 회귀직선방정식에 대입해서 月別로 icariin (1) 및 epimedeside A (2)의 含量을 求

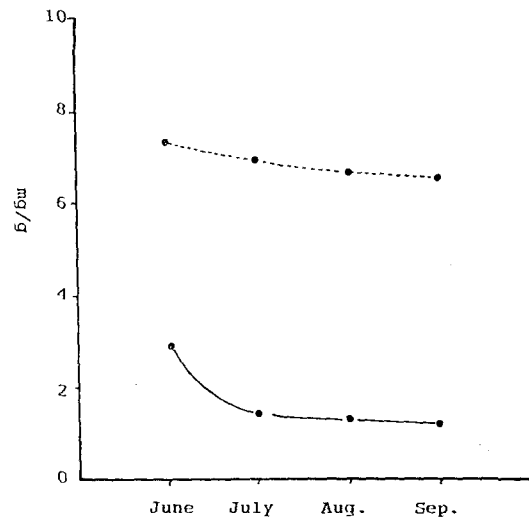


Fig. 4. Seasonal variation of icariin content in *E. koreanum*.

- weight of icariin in aerial parts.
- weight of icariin in underground parts.

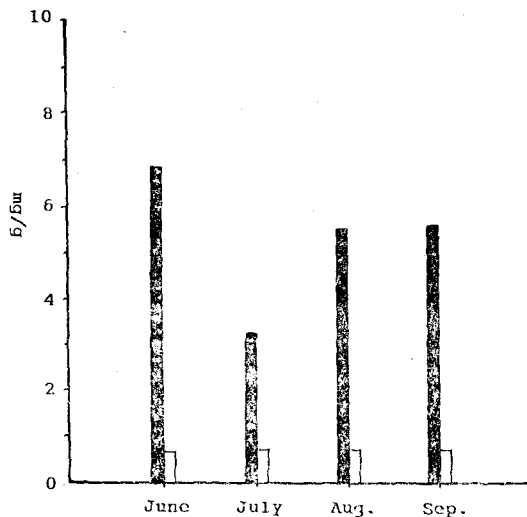


Fig. 5. Seasonal variation of epimedeside A content in *E. koreanum*.

- weight of epimedeside A in underground parts.
- weight of epimedeside A in aerial parts.

해서 Fig. 4, 5에 나타내었다. Fig. 4에서 볼 수 있는 바와같이 icariin (1)의 함량은 6월에 檢體 g當 7.4 mg (0.74%)으로 가장 많으며 9월에는 6.6 mg (0.66%)으로 시간이 지남에 따라 감소하며 平均 함량은 0.69%임을 알았다. 또한 地下部에서는 6월의 3 mg (0.3%)에서 9월의 1.2 mg (0.12%)로 平均 0.17%로 地上部 含有量의 25%밖에 含有되어 있지 않음을 알 수 있었다. 이와 반대로 epimedeside A (2)의 함량을 Fig. 5에서 볼 수 있는 바와 같이 6월에 檢體 1g當 6.9 mg (0.69%)으로 가장 많이 含有되어 있고 7월에 최저로 3.2 mg (0.32%)이 含有되어 平均 0.53%가 含有되어 있었으며 地上部에는 월별로 거의 일정량 含有되어 平均 0.07%가 含有되어 있음을 알았다. 또한 지상부 및 地下部の 전체

적인 flavonoid 含量도 이들 chromatogram에서 볼 수 있는 바와 같이 시간이 지남에 따라 점차 감소되는 경향을 알 수 있었다. 따라서 三枝九葉草의 채집 및 수확시기는 6월과 7월에 걸친 초여름이 최적기라고 생각된다.

감사의 말씀—이 논문은 학술진흥재단의 자유공모과제(1990년도) 학술연구 조성비의 지원에 의하여 연구되었음을 감사드립니다. 또한 식물재료 채집에 협조해 주신 강원대학교 약학대학 김창민 교수에게 감사드립니다.

〈1991년 4월 18일 접수 : 5월 2일 수리〉

문헌

1. 江蘇新醫學院, 中藥大辭典, Vol. 1, 上海科學技術出版社, pp. 46-49 (1975).
2. Kang, S.S., Shin, K.H., Chung, S.G. and Cho, E.H.: *Kor. J. Pharmacogn.* 19, 93 (1988).
3. Kang, S.S., Kim, J.S., Kang, Y.-J. and Han, H.K.: *Kor. J. Pharmacogn.* 21, 56 (1990).
4. Kang, S.S., Kang, Y.-J. and Lee, M.W.: *J. Nat. Prod.* 54, 542 (1991).
5. Kang, S.S.: *Proc. 10th Symp. Org. Chem.*, Feb. 7~9, Dae Jeon, pp. 67-72 (1991).
6. Mizuno, M., Iinuma, M., Tanaka, T., Sakakibara, N., Hanioka, S. and Liu, X.-S.: *Chem. Pharm. Bull.* 36, 3487 (1988).
7. Mizuno, M., Iinuma, M., Tanaka, T., Iwashima S. and Sakakibara, N.: *Yakugaku Zasshi* 109, 271 (1989).
8. Shin, K.H., Kang, S.S., Chung, S.G. and Cho, E.H.: *Kor. J. Pharmacogn.* 20, 21 (1989).
9. Pachaly, P., Schönherr-Weißbarth, C. and Sin K.-S.: *Planta Med.* 56, 277 (1990).