リンドウ科植物を基源とする生薬の研究 (第 6 報¹⁾) リンドウの各部位における
Gentiopicroside の含有量および、そのエゾリンドウでの
生育年数別変化について

林 輝明, 松田太郎,^{2a)} 米田該典^{2b)}
(株) 小城忠治商店研究部^{2a)} 大阪大学薬学部^{2b)}

Studies on Crude Drugs originated from Gentianaceous Plants. VI.¹⁾
Contents of Gentiopicroside in Various Parts of *Gentiana scabra*
and Accumulation of Gentiopicroside in *Gentiana triflora*

TERUAKI HAYASHI, TARO MATSUDA^{2a)} and KAISUKE YONEDA^{2b)}
Research Laboratory, Koshiro Chuji-Shōten Co., Ltd.^{2a)} and Faculty of
Pharmaceutical Sciences, Osaka University^{2b)}

(Received November 20, 1975)

The content and accumulation of gentiopicroside (I) in the fresh root of *Gentiana triflora* var. *japonica* and *Gentiana scabra* var. *buergeri* were examined by the thin-layer chromatography-densitometer method. It was found that the content of I in the fresh root of *G. triflora* var. *japonica* was 10—13% and hardly varied with growing of 1—3 years after planting but the content showed a decrease in the sample from this plant after 4 years' growth. The content of I in various parts of *G. scabra* var. *buergeri* decreased in the order of roots, flowers, stems, and leaves.

リュウタンはトウリンドウ *Gentiana scabra* BUNGE. または同属植物の根茎および根として日本薬局にも収載され、広く苦味健胃薬として利用されている。

著者は先に主苦味成分である Gentiopicroside (I) が市場の生薬中に 1—3% 含有され、採取直後の新鮮根中には 7% 以上含有されることを報告したが、²⁾ 今回さらに、収穫期の秋に根中の I の含有量が、生育年数によりどのように変動するかに興味をもち、検討を行った。生育年数の明らかな株を得るには、実生の栽培品を必要とし、現在栽培リンドウの大半が生花用であり、その主体をなすのがエゾリンドウであることから、供試料として、エゾリンドウ *G. triflora* PALLAS var. *japonica* HARA を用いた。

また、従来薬用としてかえりみられなかった地上部について、リンドウ *G. scabra* var. *buergeri* を用いて検索を行い、I が平均約 0.6% 含有されることを見出した。そこでリンドウ各部位における I の定量を行い、植物体中の I の分布についても検討を行ったので報告する。

まず長野県茅野市で栽培されるエゾリンドウの定植後 1 年—4 年株を秋期採取し、薄層クロマトグラフィー (TLC)-デンストメーター法³⁾ により根部の定量を行うとともに、重量、含水度も測定し、生育年数別の変化を検討した。その結果は Table I に示す通りである。乾燥重量に対する I の含有率は、定植後 1—3 年期には 11—13% とほとんど差が認められず、4 年期において少し低下する傾向が認められる。5 年株以後の栽培は、罹病率が高くなることなどから現在栽培されていない。⁴⁾

なお栽培株の主体はエゾリンドウであるが、一部にリンドウも栽培されている。そこで、参考に勢のもっとも

1) 第 5 報：林 輝明, 小城忠一, 薬剤学, 印刷中。

2) Location: a) Doshō-machi, Higashi-ku, Osaka; b) Yamadakami, Suita, Osaka.

3) 林 輝明, 薬誌, 96, 356 (1976)。

4) リンドウの栽培法については、別に報告する。

TABLE I. Comparison of Gentiopicroside Content in the Roots of *Gentiana triflora* var. *japonica* (grown in Nagano prefecture^{a)})

Age ^{b)}	Sample	Fresh weight (g)	Contents of water (%)	Contents of gentiopicroside ^{c)} (%)
1	a	7.1	78.24	11.22
	b	10.0	76.45	12.13
	c	12.4	76.25	12.24
2	a	15.2	81.95	11.82
	b	19.2	75.66	12.52
	c	25.5	77.70	12.40
3	a	17.3	75.17	12.32 ^{d)}
	b	26.1	72.50	13.06
	c	28.0	79.10	12.94
4	a	29.4	71.49	10.24 ^{e)}
	b	25.7	74.99	9.35
	c	43.1	72.22	10.57

a) The seeds used were collected from the plant grown in Hokkaido.

b) grown years after planting

c) The material used was dried at 40° beforehand

d) in main root 13.09%, in lateral root 4.79%

e) in main root 10.71%, in lateral root 4.42%

TABLE II. Gentiopicroside Contents in the Roots of *Gentiana scabra* var. *buergeri* (grown in Nagano prefecture^{a)})

Sample ^{b)}	Fresh weight (g)	Contents of water (%)	Contents of gentiopicroside ^{c)} (%)
1)	59.4	82.42	8.93
2)	52.0	79.55	8.11
3)	61.2	81.22	8.46 ^{d)}
4)	55.6	76.53	7.92
5)	112.2	71.43	7.20

a) The seeds used were collected from the wild plants in nagano prefecture.

b) harvested after 3 years growing

c) determined after drying at 40°

d) in main root 9.55%, in lateral root 4.45%

e) in main root 9.12%, in lateral root 4.05%

よい3年株についても、Iの含有量、重量、含水度の測定を行ない、Table IIの結果を得た。エゾリンドウの3年根に比し、1株あたりのリンドウ根の重量は大であるが、Iの含有量は7—9%とやや少ない傾向が認められる。

次に大阪府下で採集したリンドウの地上部を風乾し、葉、茎、花のMeOH抽出液につき、先に報告した³⁾条件で、TLCによるIの確認を行ない標品と同定して各部位にIの存在を認めた。さらに地上部位よりIを結晶性の良いtetraacetateとして分離するため、地上部乾燥物をエーテルで抽出後、実験の部に示すように処理してこれを分離同定した。したがって地上部にもIが存在することは明らかである。

次に開花期におけるリンドウの野生株の地上各部位並びに地下部のIの含有量を、TLC-デンストメーター法³⁾で定量し、植物体中でのIの分布をしらべた。その結果は、Table IIIに示す通りで、含有率は根>花>茎>葉の順となる。

なお根も主根と側根に区分すると、主根の方が含有率では約2倍を示す (Table I, II)。

TABLE III. Contents of Gentiopicroside in the Various Aerial Parts of *Gentiana scabra* var. *buergeri* (%)

Sample	Total aerial part	Leaves	Stems	Flowers
a)	0.24	0.18	0.29	—
b)	0.70	0.46	0.81	—
c)	0.36	0.29	0.41	—
d)	0.55	0.34	0.68	—
e)	0.81	0.33	1.00	1.14
f)	0.83	0.32	0.63	1.28
g)	0.62	0.26	0.76	0.87
h)	0.68	0.29	0.83	0.94
i)	0.59	0.24	0.73	0.85

a)–d): collected at Nose (Osaka)

e)–f): collected at Mt. Kongô (Osaka)

g)–i): collected at Tateshina (Nagano)

cf. contents of gentiopicroside in each roots: a) 7.94%, c) 9.85%, g) 8.14%, h) 7.81%, i) 8.32%

リンドウの今まで未利用であった地上部位に I が平均約 0.6% も含有されており, これは市場リュウタンの下等品の I の含有率の約半分にあたり, この地上部の利用も考えられる。

実験の部

栽培地 栽培株は長野県茅野市米沢において栽培した株である。

野生株は大阪府 (能勢, 金剛山) および長野県 (蓼科) において採集した株である。

実験材料 a) エゾリンドウ, *G. triflora* var. *japonica*——北海道より移植し, (昭和 30 年頃) 自家採種により継代栽培し, 昭和 45, 46, 47, 48 年秋期播種し, 生育開花させ, 摘花後 45—50 日の株の地下部を用いた。

b) リンドウ, *G. scabra* var. *buergeri*——長野県小県郡で野生のリンドウを移植し (昭和 30 年頃), 系統選抜化が試みられた。継代栽培後, 自家採種により, 昭和 46 年秋期, 播種し, 生育開花させ, 摘花後 25—30 日の株の地下部を試料とした。

c) 野生のリンドウ, *G. scabra* var. *buergeri*——部位別含量を知るため, 開花期の全草を試料とした。

含水度の測定 リンドウの各生育年別, ならびに野生根の新鮮時の重量を測定し, 日本薬局方生薬試験法による乾燥減量試験法により, 含水度を測定した。

Gentopicroside の定量 上記の実験材料を, 40° 以下で減圧乾燥し, ハンディミルで連続 30 秒を限度として, 粉末化する。さらに 40° にて恒量になるまで乾燥し, 試料とした。定量法は第 1 報⁵⁾ 記載の二波長クロマトスキャナーを用いる TLC-デンストメーター法で行なった。

標準品 Gentopicroside——第 1 報⁵⁾ と同じ gentopicroside 標品を用いた。

Gentopicroside Tetraacetate——第 3 報⁵⁾ と同じ gentopicroside tetraacetate 標品を用いた。

薄層クロマトグラフィー 風乾したリンドウの葉, 茎, 花を 40° でさらに減圧乾燥し, 日局 48 号篩を通過する粉末とし, それぞれ 3 g に MeOH 10 ml を加え, 1 夜冷浸して得た滲液を試料液とした。

担体は Wakogel B-5FM (和光純薬), 厚さ 0.25 mm, 110° で 1 時間活性化したものを用いた。展開溶剤は CHCl₃·MeOH·H₂O (30:10:1) を用い, 展開距離 15 cm で上昇法展開をした。検出は PAN-UV-Lamp (250—400 nm 東京光学製) を照射し, R_f 約 0.4 に標品 gentopicroside と同定される赤色スポットを分離, 確認した。

リンドウ地上部より Gentopicroside Tetraacetate の分離 風乾したリンドウ地上部 500 g を細切し, さらに 40° で減圧乾燥し, 3 liter のエーテルで 2 日間冷浸し, 滲別し残留物を乾燥した。乾燥物を 2 liter の無水 MeOH で 3 回, 2 時間づつ 50° で抽出し, 抽出液を減圧で 200 ml 迄濃縮し, かく拌しながら 2 liter の無水アセトン中に注入した。アセトン可溶部を, 減圧濃縮し, 乾固して, シロップ状残留物 14 g を得た。この残留物を 40° で 24 時間乾燥し, pyridine 100 ml, Ac₂O 100 ml を加えて 2 日間放置して, 常法でアセチル化した。反応生成物をシリカゲル ((Silica gel 60 (Merck), 70—230 mesh, 350 g, 径 5 cm)) 柱上, CHCl₃ 2 liter, CHCl₃—AcOEt (9:1) 2.5 liter を順次展開溶剤として, カラムクロマトに付した (1 fraction (以下 fr. と略) 100 ml)。

5) 林 輝明, 東野正行, 薬誌, 96, 362 (1976)。

fr. 14—20 より gentiopicroside tetraacetate の粗結晶 0.9 g を得た。これを EtOH より再結晶して mp 139° の無色板状晶を得た。これは標品 gentiopicroside tetraacetate と混融, TLC, IR, NMR で完全に一致し同定された。

謝辞 種々有益な御助言と御鞭撻を賜りました大阪大学薬学部 吉岡一郎教授に厚く御礼申し上げますと共に、リンドウの株、種子の入手、栽培に御尽力下さいました茅野市米沢の小松竹人氏に深謝致します。