

“탱자”의 化學成分變化에 關한 研究

朴 明 三 · 全 順 培

(全南大學校 文理科大學 生物學科)

Studies on the change of chemical composition of *Poncirus trifoliata*

PARK, Myung Sam And Soon Bae CHUN

(Dept. of Biology, Collège of Liberal Arts and Sciences, Chonnam University)

ABSTRACT

This experimental was undertaken for the purpose to investigate the different chemical composition in developing fruit of *Poncirus trifoliata*. In the first place, the differences among the content of tannin and qualitative analysis of free sugars and organic acids in the fruit of *Poncirus trifoliata* from Kwang-ju are to be investigated and chemical components are analyzed.

- 1). The differences of the content of tannin are investigated at the four periods of time and gradual decrease in the sample 2 (July 15) take place.
- 2). In sample 1 (June 20), xylose, mannose and rhamnose are not identified and later, as the fruit age, other three sorts of sugars with the former are founded and there is a conspicuous tendency to increase in the content and especially the increase in glucose and rhamnose seems to be related with the decomposition of tannin, while the decrease in the former from sample 2 to sample 4 with the formation of the latter.
- 3). Tartaric acid, succinic acid and citric acid are appeared and then in sample 1 (June 20) these are not founded and later all of them are identified and gradual increase in the content take place and especially citric acid and succinic acid seems to be increased in the content.

These are related with the synthesis of organic materials in plant body.

緒 論

茶葉, 各種 果殼, 果肉, 果皮로부터 tannin의 分離에 對한 報告는 많으나, 탱자(*Poncirus trifoliata*)의 열매에 對한 含量變化에 對하여 별로 報告된 바 없고, 服部靜夫氏外 共同 研究者들에 依한 탱자의 葉과 果皮에 對한 配糖體의 分離에 對해서 報告된 바 있다. 本人은 韓國產 탱자의 열매에 있어서 成熟過程에 따라 化學成分의 變化中, 于先 tannin 含量의 變化와 有機酸 및 糖類의 分布를 보았고, 同時에 一般分析을 行하였으므로 그 結果를 報告 하는 바이다.

材料 및 方法

탱자의 열매는 光州 郊外로부터 4 期로 나누어, 各各 6 月 20 日 (sample 1), 7 月 15 日 (sample 2),

7月 30日 (sample 3), 8月 10日 (sample 4)에 採集된 것을 同一條件下에서 各各 5g씩 秤量, mortar로 分碎한 것을 蒸溜水 400ml를 加해 30分間 끓이면서 浸出 하여 上澄液을 石綿을 使用하여 吸引 濾過 하였다. 殘留物은 다시 2回 反覆 浸出 하여 濾液 및 洗液을 合하여 各各 500ml로 하여 tannin 定量 試料로 하였다.

1) Tannin의 定量

Löwenthal法에 依하여 實施 하였다. 위의 試料를 10ml씩 取하여 indigocarmine液 25ml, 蒸溜水 75ml를 蒸發접시 (容量 180ml)에 取하고 1.33g의 $KMnO_4$ 를 蒸溜水에 溶解 해서 1l로 하고, 力價를 0.1 N oxalic acid로 定한 $KMnO_4$ 를 1ml씩 注加해서 黃金色이 될때 終末點으로 하였다. 다음에 새로이 共檢瓶에 上記 供試液 100ml를 넣은 gelatin溶液 50ml, 酸性飽和食鹽水 100ml, 粉末 caoline 10g를 加해 數分間 흔든 뒤, 靜置 해서 上澄液을 濾過해, 濾液 25ml에 indigocarmine液 25ml, 물 75ml를 加해서 $KMnO_4$ 終液으로 前記와 같은 方法으로 滴定 했다. 이때 消費된 $KMnO_4$ 量에서 前記 消費量을 빼어 試料 中の tannin量으로 하였다.

2) 糖類의 分離 檢出

탕자 열매를 各各 5g씩 取하여 磁製 mortar에서 磨碎 하여 5倍量의 80% alcohol 50ml를 넣고 30分間 water bath上에서 80~85°C로 溫浸하고, 各各 24時間 동안 放置한 後, 上澄液을 試料로 使用 하였다. 위 試料 40ml를 取하여 强酸性 陽 Ion 交換樹脂인 Amberite-120(70~80 meshes)를 內徑 1cm, 길이 15cm의 column에 裝인 後, 每分 流出速度를 1~2ml로 하고 水洗後, 洗液과 合쳐 50ml로 하였다. 이것을 다시 Amberite IRA-400을 內徑 0.8cm, 길이 15cm의 column에 넣어 試料를 每分 2~3ml로 通過시켜 濾液을 5ml로 濃縮하여 Paper chromatography의 試料로 하였다. 濾紙는 Whatman 濾紙 No. 1 (28×35cm)에 下端에서 4cm上에 4cm 間隔으로 各各 sample를 micropipette로 0.02ml씩 取하여 濾紙上에 spotting 하였으며, 이때 spot의 直徑은 0.4cm以內로 하였다. spotting한 濾紙를 25±2°C로 維持한 室內에서 n-butanol : acetic acid : water (4:1:2%) 溶媒로 飽和 시킨 二次 展開 유리 容器內에서 一次元 上昇法으로 展開 後, 室溫에서 風乾 하고, 같은 溶媒에서 28~30cm까지 2回 反覆 展開 하였다. 展開가 끝난 濾紙는 風乾하여 還元糖의 發色試藥은 주로 Aniline-Hydrogenphthalte 溶液을 使用 하고 其外 Horrock 試藥을 使用 하였다. ketose를 包含한 二糖類, 多糖類의 發色試藥으로는 Urea-2N HCl 溶液을 使用하여 濾紙에 均等하게 噴霧 한 것을 105~110°C의 oven에서 5分間 加熱 發色 시켰다. 그리하여 同時에 展開한 標準糖과 比較 하고 Rf 值로서 糖의 存在를 固 定하였다.

3) 有機酸의 分離 檢出

Amberite IRA-400에 固定된 有機酸은 1N Na_2CO_3 溶液 20ml를 흘러 내려 有機酸을 炭酸 Ion으로 溶出케 하였다. 이것을 다시 Amberite IR-120에 通過시킨 濾液을 有機酸이 든 試料로 하였다. 標準酸과 試料를 같은 濾紙上에 spotting하여 n-butanol : formic acid : water (4:1:2%) 溶媒에서 48

Table 1. The general composition of *Poncirus trifoliata* fruit.

composition	percent (%)
Water	70.45
Crude protein	4.18
Crude fat	6.37
Crude cellulose	10.52
Ash	3.55
Nitrogen-free extract	4.93

時間 展開 한 것을 110°C의 oven 中에서 20 分間 放置 後, 0.2% bromocresol—green alcohole 溶液 에 1% alcohol KOH 를 滴下 하여 pH 5.5 로 調定한 發色試藥은 靑綠色을 나타 냈고 이것을 濾紙에 噴霧한 後 室溫에서 風乾 시켜 靑色 바탕에 黃色의 chromatogram 을 얻었다.

4) 一般 分析

씨를 除外한 탱자 열매의 一般分析值는 다음 Table 1 과 같다.

結果 및 考察

Tannin 의 含量은 Table 2 에서와 같이 6 月 下旬(sample 1)에서는 量的增加가 있었으나, 7 月 中旬부터 8 月 初旬까지 漸次 減少 하였는데 이것은 服部靜夫氏外 共同 研究者들이 報告 한 것과 一致 함을 보여 주었으며, 잎에 있어서도 오래된 것일 수록 tannin 의 含量이 減少 하였다는 것도 밝히고 있다. Table 3 에서와 같이 糖類로서는 五炭糖인 xylose 가 確認 되었는데, 이것은 一般的으로 植物體에 널리 分布되어 있는 것으로 6 月 下旬(sample 1)에는 전혀 檢出 되지 아니했다. 六炭糖으로는 mannose,

Table 2. Tannin in *Poncirus trifoliata*.

Collection date	Sample No.	Amount of tannin (g/g)
June 20	No. 1	0.1859
July 15	No. 2	0.1720
July 30	No. 3	0.1571
August 10	No. 4	0.1432

Table 3. Free sugars in fruit of *Poncirus trifoliata*.

Sample No.	Xylose	Rhamnose	Mannose	Glucose	Galactose	Fructose	Sucrose
No. 1	—	—	+	+	+	++	++
No. 2	+	—	+++	++	++	++	++
No. 3	++	++	+++	+++	+++	+++	+++
No. 4	+++	+++	+++	++++	+++	++++	++++

Table 4. Organic acids in *Poncirus trifoliata*.

Sample No.	Succinic acid	Citric acid	Tartaric acid
No. 1	+	—	—
No. 2	++	+	+
No. 3	+++	++	+
No. 4	++++	+++	++

galactose, fructose, glucose 등이 檢出 되었는데, mannose 는 6 月 下旬(sample 1)에는 檢出되지 아니했고, 7 月 中旬부터 8 月 初旬까지는 增加함을 볼 수 있었다. methyl pentose 인 rhamnose 가 檢出 되었는데 6 月 下旬과 7 月 中旬(sample 1, 2)에서는 전혀 檢出되지 아니했으나, 7 月 下旬과 8 月 初旬(sample 3, 4)에서 增加하는 傾向이었다. Table 4 에서와 같이 有機酸은 3 가지 種類가 檢出 되었는데, spot 의 크기와 色의 濃淡으로 보아서 tartaric acid 가 含量에 있어서 가장 적었다. 檢出된 全有機酸은 6 月 下旬에는 전혀 檢出되지 아니했고, 7 月 下旬에 檢出되고 8 月 初旬에는 增加함을 볼 수 있었다.

以上の 所見을 綜合해 보면, 于先 6 月 下旬부터 8 月 初旬(sample 1~4)까지 tannin 의 含量變化로서 減少하는 傾向을 나타 냈으며, 反面에 糖類는 增加 함을 보여 주었다. 그리고 有機酸에 있어서도

漸次 增加하는 것이 뚜렷하였다. tannin 과 糖類의 增減을 보면 탱자 열매가 成熟함에 따라 tannin 의 減少와 糖類의 增加가 일어났는데, 이는 tannin 分解와 相關한 것으로 본다. 服部靜夫氏의 탱자 葉과 果皮의 配糖體에서 밝힌 바와 같이 4 가지 種類의 配糖體를 抽出 했는데, 이중 naringen 과 poncilin 이 탱자 열매가 成熟함에 따라 全收量이 變化 한다는 事實을 밝힌 바 있다. 따라서 6 月 初旬에 glucose 와 rhamnose 의 含量 減少는 naringen 과 poncilin 配糖體 生成에 關與한 것으로 생각된다.

그리고 열매 중의 有機酸은 生體內에 있어서 糖의 新陳代謝와 關聯 한다는 것은 大端히 興味 있는 것으로서 鈴木氏에 依한 成熟 하는 夏密柑의 有機酸에 對한 實驗에서도 大部分 植物有機酸으로서 分布 하는 citric acid 를 비롯하여 4 種類의 有機酸을 定量 했으며 그중에서도 citric acid 가 主成分을 이루고 生長期에 따라 有機酸의 量이 다르다는 것을 明白히 하고 있다. 本人도 탱자中에 有機酸 分析에서 보여 주는 바와 같이 (Table 4) 6 月 下旬頃 試料에서는 거의 檢出되지 아니 했으나, 7 月 中旬頃부터는 漸次 3 種類의 有機酸의 增加를 뚜렷이 볼 수 있었다. 特히 citric acid 와 succinic acid 는 많은 含量을 보여 주었다. 이와 같이 有機成分으로서 tannin 含量 및 糖類 그리고 有機酸에서 볼 때, 大體로 탱자가 成熟 함에 따라서 糖類가 많이 檢出되는 것은 tannin 이 糖類로 分解한 것으로 생각되며 有機酸도 糖類와 더불어 다른 有機物質 合成에 關與하는 植物 有機酸으로서 檢出되여지는 것으로 볼 수 있다.

摘 要

이 實驗은 탱자 열매의 成熟過程에 있어서 여러가지 化學成分들을 調査하는데 目的이 있다. 于先 tannin 의 含量의 差와 糖類와 有機酸의 定性的인 分析과 同時에 一般分析도 實施 하였다.

- 1) Tannin 含量의 差는 4 期로 나누어 보았으며 sample 2(7 月 15 日)에서 漸次的인 減少가 일어난다.
- 2) sample 1 (6 月 20 日)에서는 xylose 와 mannose 그리고 rhamnose 가 檢出 되지 아니했는데 그後, 열매가 成熟 함에 따라 前者와 같이 다른 3 種類가 確認 되고 含量增加의 傾向도 明白했다. 特히 glucose 와 rhamnose 의 增加는 tannin 의 分解와 關係한 것 같고 反面에 前者의 減少는 後者の 形成과도 關聯된 것 같다.
- 3) Tartaric acid, succinic acid, citric acid 가 나타났는데 sample 1(6 月 20 日)에서는 이들이 檢出 되지 아니했으나, 그後 全部가 檢出 되고 含量의 增加도 일어나고 特히 citric acid, succinic acid 의 含量 增加가 있는 것 같다. 이것은 植物體에서 有機物質의 合成과 關聯된 것이다.

文 獻

1. F. Brown and L. P. Hall; 1950. Separation of Carboxylate Ions on the Paper Chromatogram. Nature, 166. 66.
2. 服部靜夫 長谷川男 下郡山正己; 1947. 日本化學會誌. 65, 61.
3. R. H Horrock; 1949 Nature. 164, 44.
4. Official Methods of Analysis of A.O. A. C. 1955. 14—38 Tannin (6)-Official, 8th ed. p 241.
5. S. M. Partridge; 1919 Nature, 164, 443.
6. 鈴木達雄; 1941. 成熟せる夏密柑の有機酸に就て. 日本化學會誌 Vol. 62, p 1197.
7. W. A. Bulen, J. E. Varner, and R. C. Burrell; 1952. Separation of Organic Acids from Plant Tissues. Anal. Chem., 24, 187.
8. J. B. Stark, A. E. Goodban, and H. S. Owens; 1951. Paper Chromatography of Organic Acids. Anal. Chem., 23, 413.
9. E. P. Kenndy and H. A. Barker; 1951. Paper Chromatography of Volatile Acids. Anal. Chem., 23, 1033.
10. M. L. Waltrom and J. B. Miller; Anal. Chem. 20, 1033