

수수꽃다리 잎중의 다가 알코올과 유리 환원당의 소장에 관한 연구

金 昌 玟·柳 庚 秀

경희대학교 약학대학

Studies on the Seasonal Variation of the Polyalcohols and the Free Reducing Sugars in the Leaves of *Syringa dilatata* NAKAI.

Chang Min KIM, Kyung Soo RYU

College of Pharmacy, Kyung Hee University, Seoul, Korea

One of the indigeneous plants to this country, *Syringa dilatata* NAKAI (*Oleaceae*) is known in commerce as "Ya-Jung-Hyang"(野丁香) and has been known to be of effect as bitter stomachics. Seasonal variations in the content of polyalcohols and free reducing sugars in leaves of this plant which contains syringin glycoside, mannitol and free reducing sugars etc. were studied. Application of chromotropic acid to formaldehyde which was obtained from polyalcohols and reducing sugars by treatment with periodic acid results in reddish violet coloration and the solution has absorption maximum at wave length 570m μ . By the use of ionic exchange resin chromatography, polyalcohols were separated from the above mixture. The content of polyalcohols of this plant was plentiful in the growing season while that of free reducing sugars was decreasing vice versa.

서 론

수수꽃다리 *Syringa dilatata* NAKAI (*Oleaceae*)는 주로 황해도와 평안남도 일대에 야생하는 落葉闊葉 灌木으로서 각지에 栽植되는 특산식물의 하나이다. 이 잎을 野丁香이라 하여 고미진위제로 쓴다.^{1~4)}

분속 식물의 성분에 대하여는 F. BERNAYS⁵⁾가 유럽산 라이락 *Syringa vulgaris* L. 의 잎에서 mannitol 과 고미성분인 syringin 을 분리하였으며 그후 POWER⁶⁾는 mannitol 과 syringin 및 유리환원당이 *Oleaceae* 에 널리 분포되어 있음을 지적하였다.

수수꽃다리에 대하여는 1948년 柳⁷⁾가 처음으로 그 잎에서 mannitol 을 분리 확인하였으며 고미성분에 대하여도 연구한바 있다.

최근 多價알코올類가 腦壓降下 利尿 등에 쓰여지고 있는바 그중 mannitol 이 가장 삼투작용이 강하며 지속성이크고 또한 反跳의 度가 적은 것으로 알려졌다.⁸⁾

저자들은 식물성장 과정에 따른 成分消長에 관한 연구의 일부로써 다른 식물보다 다가알코올을 많이 함유하고 있는 수수꽃다리 잎을 재료로 하여 우선 화학적으로 밀접한 관계에 있는 다가알코올과 유리환원당의 계절에 따른 변화를 구명코자 본실험에 착수 하였다.

식물성분중의 다가알코올과 유리환원당의 분리정량에 관한 문헌⁹⁻²¹⁾은 이미 종합 고찰하였고²²⁾, 예시험을 거친 후 수수꽃다리 잎을 4월 초부터 9월 중순까지 채취하여 다價알코올과 유리환원당을 ADCOCK 법²³⁾에 의해 이온 교환수지로 분리하고 MC. FADYEN 법²⁴⁾에 의해 측정하였다.

그 결과 다가알코올과 유리환원당은 수수꽃다리 잎중에서 그 생육시기에 따라 함량에 증감이 있으며 일반적으로 상호간의 함량이 반비례하는 것을 알 수 있었다.

앞으로 본 식물에 있어서의 결합당과 syringin 배당체 및 그밖의 성분 소장에 관한 실험을 행하여 그 상호관계를 계속 구명코자 한다.

실험방법

1. 실험재료와 기기및 시약

재 료—서울 근방에서 재식되는 수수꽃다리 3그루(a,b,c)에 대하여 4월 초부터 9월 중순까지 각각 1주일 간격으로 그 잎 약 30g씩 채취하고 풍건후 굵은 가루로 하여 메시케타에 보관한 것을 썼다.

표품시료—*d*-mannitol ($C_6H_{14}O_6$, m.p. 167° Kanto Chem. Co. 제 특급); *d*-(+)-glucose($C_6H_{12}O_6$, m.p. 149° E. Merck 제)의 2종을 재결정하여 정제한 것을 썼다.

기 기—i) 이온교환수지 원통: ADCOCK'S COLUMN.²³⁾
ii) Spectrophotometer: Beckmann model DU-2 Spectrophotometer; Junior coleman clinical spectrophotometer model 6A.

시약및 시액—i) 이온교환수지: amberlite IR-120, amberlite IRA-400 (동경 유기화학제)

ii) 과요오드산 시액: *meta*-Natricum periodicum ($NaIO_4$ E. Merck 제)을 0.25M- H_2SO_4 용액에 녹여서 0.03M로 만들름.

iii) 0.2% chromotropic acid 시액: 1,8-dihydroxy-naphthalene-3,6-disulfonic acid(chromotropic acid Koso Chem. Co. 제) 1g을 물 100ml에 녹여여과하고 진한

황산 300ml를 물 150ml에 가하여 식힌 것을 넣어 500ml로 하고 차광기밀용기에 보관, 매주마다 새로 만들름.

2. 실험방법및 성적

흡수곡선—i) 최대 흡광도: 표품 glucose와 mannitol을 물에 녹여 각각 120 γ /ml의 용액을 만들고 그 1ml씩을 2개의 시험관에 따로 정확히 취하고 0.03M- HIO_4 시액 1ml씩을 가하여 10분간 산화한다. 다음에 0.1M- $NaAsO_2$ 시액 1ml를 가하여 나머지의 $-IO_4^-$ 염을 환원하고 15분간 방치후에 물을 가하여 전량이 10ml가 되도록 한다.

이액 1ml씩을 정확히 2개의 시험관에 취하여 0.2% chromotropic acid 시액 5ml씩을 가하고 수욕중에서 30분간 반응시킨다. 반응이 끝나면 시험관을 꺼내어 실온으로 식히고 흡광도를 측정한다.

이때 Fig. 1에서와 같이 glucose와 mannitol은 570 $m\mu$ 에서 흡수최대를 보였다.

ii) 반응시간과 흡광도와와의 관계: 표품 mannitol의 120~360 γ /ml을 만들고 최대흡광도 측정시와 같이 조작하여 5분, 15분, 30분 방치후 흡광도를 측정할때 TABLE I에서와 같이 변화가 없었다.

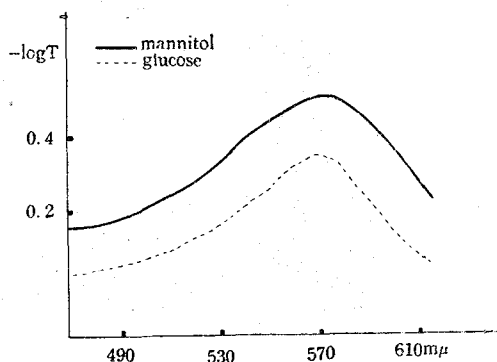


Fig. 1. Absorption curve of colored solution obtained from solution of glucose and mannitol.

TABLE I Stability of colored solution at various elapsed time(-log T)

time min.	concn. of standard samples			
	120	180	240	360
5	0.260	0.312	0.515	0.690
15	0.260	0.315	0.520	0.700
30	0.270	0.315	0.520	0.701

장애물질의 검토—i) 동일조건에서 glucose 가 mannitol의 흡광도에 미치는 영향 : mannitol 과 glucose 의 20~360 γ /ml 용액을 조제하고 산화시간을 5분으로

하여 흡광도를 측정할때 TABLE II 에서와 같이 glucose 는 mannitol의 흡광도에 영향을 주었다.

TABLE II Effect of concentration of glucose on absorbance of mannitol(-log T)

sample	Concn. of standard samples(γ /ml)						
	20	40	60	80	120	180	360
mannitol	0.030	0.089	0.180	0.205	0.299	0.433	0.850
glucose	0.000	0.010	0.015	0.029	0.79	0.100	0.148

ii) 반응 생성물의 영향 : formic acid, acetic acid 의 나트륨염을 formaldehyde 와 비교측정시 TABLE III 에서와 같이 아무런 영향이 없었다.

장애물질의 제거—상기한 바와 같이 순수한 다카 알코올을 측정하려면 glucose 를 비롯한 유리환원당을 제거할 필요가 있다.

TABLE III Absorbance of reaction products at wave length 570m μ (-log T)

material	absorbance	material	absorbance	material	absorbance
formaldehyde		formic acid		sod. acetate	
$\times 25$	1.25	$\times 25$	—	$\times 25$	—
$\times 50$	0.63	$\times 50$	—	$\times 50$	—

i) 유리환원당의 분해—mannitol, glucose, mannitol-glucose(1:1)의 용액을 조제하고, 그 각 1ml 씩을 취하여 $N-Na_2CO_3$ 시액 0.6ml 및 물 100ml 를 가하여 4시간 환류한후 그 흡광도를 측정한다.

ii) 유리환원당의 제거—Fig. 2 와 같은 Adcock's column 에 강산성 양이온 및 강염기성 음이온 교환수지의 전처리와 재생법²⁵⁾에 따라 정확히 R-H 형으로 한 amberlite IR-120 3g 을 A 에, R-OH 형으로 한 amberlite IRA-400 2g 을 B 에 넣어, 미리 脫鹽水로 유속을 1ml/cm²/min. 로 조절한 후, 앞 i)의 3종의 액을 유하시키고 적어도 물 200ml 를 써서 계속적으로 씻어내고 물을 가하여 정확히 250 ml 로 하고 흡광도를 측정한다. (TABLE IV)

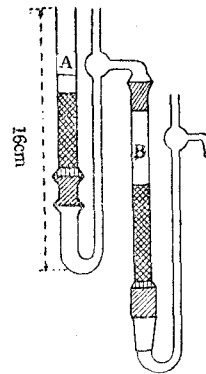


Fig. 2 Adcock's apparatus

TABLE IV Absorbance of standard samples treated with ionic exchange resins (-log T)

sample	fraction		
	A	B	C
glucose	0.082	0.086	—
mannitol	0.039	0.040	0.040
glucose : mannitol	0.060	0.060	0.020

fraction A : standard samples, B : the samples treated with $N-Na_2CO_3$ soln. and passed through the cation exchange column, C : the samples treated with $N-Na_2CO_3$ soln. and passed through the cation-anion exchange column.

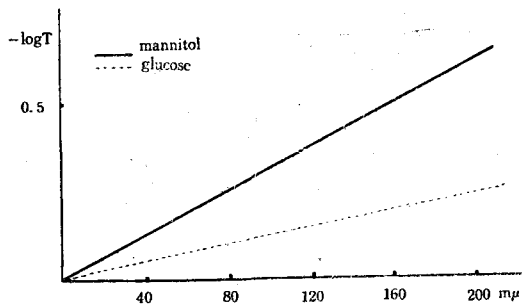


Fig. 3 Calibration curve of mannitol and glucose

표준곡선—표품 mannitol 과 glucose 의 30~200 γ /ml 의 수용액을 만들고 그 흡광도를 측정하여 표준곡선을 그린다. (Fig. 3).

재료중의 다가알코올과 유리환원당의 정량— i) 검액의 조제: 재료로 한 수수꽃다리 a, b, c, 군의 각 2g 을 정밀히 달아 끓는물 150ml 씩으로 열 수용상에서 10 분간 추출하고 20 분간 방치후 여과한다. 잔사를 뜨거

운 물 100ml 씩으로 수회 씻어 씻은액과 여액을 합하여 250ml 로 한다. 여기에 10% Pb(CH₃COO)₂ 시액 150ml 를 가하여 여과하고 잔사를 물 50ml 로 씻어 합한 후, H₂S 가스를 통하여 탈연 여과한다. 잔사를 물 200ml 씩으로 수회 씻어 여액과 씻은 액을 합하여 증발 농축하여 전량이 50ml 가 되도록 하여 검액으로 한다.

ii) 다가알코올과 유리환원당의 총량— i)의 검액 10ml 를 취하여 물을 가하여 50ml 로 하고 흡광도를 측정한다.

각 재료에 대해 수회 같은 조작으로 검액을 만들고 그 흡광도를 측정하여 평균치를 낸다. (TABLE V)

iii) 다가알코올의 양: i)의 검액 5ml 를 정확히 취하여 N-Na₂CO₃ 시액 2ml 와 물 30ml 를 가하고 4 시간 수용상에서 환류시켜 여과한다. 잔사를 물로 씻어 씻은 액과 여액을 합하여 50ml 로 한다.

이액 25ml 를 취하여 Apock's column 을 1ml/cm²/min. 의 속도로 유하시키고 물로 씻어 전량이 250ml 가 되도록 한다.

증발 농축시켜 50ml 가 되도록 하고 그 흡광도를 측정한다. (TABLE VI)

TABLE V Absorbance of total polyalcohols and free reducing sugars in leaves of *Syringa dilatata* NAKAI (-log T)

sample	date	Apr. 13	Apr. 27	May 11	May 25	June 8	June 22	July 6	July 20	Aug. 4	Aug. 18	Sept. 1	Sept. 15
a		0.050	0.048	0.070	0.075	0.078	0.065	0.064	0.049	0.068	0.060	0.080	0.070
b		—	0.068	0.059	0.072	0.068	0.049	0.059	0.079	0.062	0.071	0.076	0.046
c		0.060	0.070	—	0.074	0.075	0.055	0.056	0.061	0.076	0.076	—	—
mean		0.055	0.062	0.065	0.074	0.074	0.056	0.059	0.063	0.068	0.069	0.078	0.058

TABLE VI Absorbance of polyalcohols in leaves of *Syringa dilatata* NAKAI (-log T)

sample	date	Apr. 13	Apr. 27	May 11	May 25	June 8	June 22	July 6	July 20	Aug. 4	Aug. 18	Sept. 1	Sept. 15
a		0.031	0.010	0.020	0.040	0.057	0.035	0.013	0.016	0.032	0.027	0.060	0.045
b		—	0.028	0.020	0.014	0.050	0.040	0.011	0.027	0.030	0.022	0.040	0.030
c		0.031	0.029	0.020	0.034	0.045	0.038	0.040	0.025	0.028	0.036	—	—
mean		0.031	0.023	0.020	0.029	0.051	0.038	0.021	0.023	0.030	0.028	0.050	0.038

TABLE VII Absorbance of free reducing Sugars in leaves of *Syringa dilatata* NAKAI (-log T)

sample	date	Apr. 13	Apr. 17	May 11	May 25	June 8	June 22	July 6	July 20	Aug. 4	Aug. 18	Sept. 1	Sept. 15
a		0.019	0.038	0.055	0.038	0.008	0.029	0.036	0.052	0.028	0.033	0.020	0.015
b		—	0.031	0.051	0.054	0.009	0.024	0.068	0.052	0.032	0.049	0.036	0.016
c		0.029	0.041	—	0.040	0.030	0.017	0.016	0.036	0.048	0.044	—	—
mean		0.024	0.037	0.053	0.044	0.016	0.023	0.038	0.047	0.036	0.047	0.028	0.015

TABLE VIII Amount of polyalcohols calculated for mannitol from 2g of the leaves of *Syringa dilatata* NAKAI (w/w%)

Date	Apr. 13	27	May 11	25	June 8	22	July 6	20	Aug. 4	18	Sept. 1	15
a	1.88	0.63	1.25	2.50	3.63	2.13	0.62	0.72	1.90	1.68	3.75	2.83
b	—	1.88	1.25	2.70	3.12	2.51	0.65	1.33	1.88	1.55	2.50	1.88
c	1.88	1.74	1.25	2.10	2.83	2.38	2.50	1.55	1.00	2.25	—	—
mean	1.88	1.42	1.25	1.77	3.23	2.34	0.92	1.13	1.79	1.83	2.08	2.35

TABLE IX. Amount of free reducing sugars calculated for glucose from 2g of the leaves of *Syringa dilatata* NAKAI (w/w%)

date	Apr. 13	27	May 11	25	June 8	22	July 6	20	Aug. 4	18	Sept. 1	15
a	3.55	4.05	9.55	4.05	1.68	5.05	6.25	9.00	4.88	5.85	3.50	2.58
b	—	5.16	8.80	9.38	1.58	4.15	10.05	8.00	5.28	8.50	6.25	6.4
c	7.13	5.05	6.95	5.23	3.00	2.78	2.64	8.30	10.05	6.22	—	—
mean	4.30	5.45	8.43	6.22	2.09	3.66	6.31	8.43	6.70	6.85	4.87	2.61

결과 및 고찰

이상의 실험 결과 양이온교환수지 amberlite IR-120 과 음이온교환수지 amberlite IRA-400 을 써서 당류를 제거할 수 있었고 (TABLE IV), HIO₄ 시액에 의한 산화 시간을 10 분으로 하면 mannitol 과 glucose 의 표준곡선은 파장 570m μ 에서 직선을 이루었고 (Fig. 3) 그밖의 별다른 지장을 인정하지 못하였다.

수수꽃다리 잎중의 다가알코올과 유리환원당을 AD- COCK 법으로 분리하고 Mc FADYEN 법으로 정량한 결과는 TABLE V, VI, VII 과 같으며 다가알코올과 유리환원당을 mannitol 과 glucose 로 환산하면 TABLE VIII, IX 과 같다.

재료로 사용한 a, b, c 群의 수수꽃다리 잎중에서 측정 한 다가알코올과 유리환원당의 소장관계를 각각 도 시하면 Fig. 4, 5, 6, 과 같다.

또 a, b, c 群을 평균한 소장관계는 Fig. 7 과 같다.

따라서 식물성분중의 다가알코올의 함량 측정은 측 정시 방해되는 유리환원당을 알칼리로 처리하여 糖酸 의 염이나 lactic acid 의 염으로 한후 이를 이온교환수 지로 제거하면 가능하다.

또한 다가알코올과 유리환원당을 동시에 HIO₄ 시액 으로 산화하고 chromotropic acid 와 반응시켜 얻은 측 정값과 순수한 다가알코올만을 분리 산화하여 얻은 값

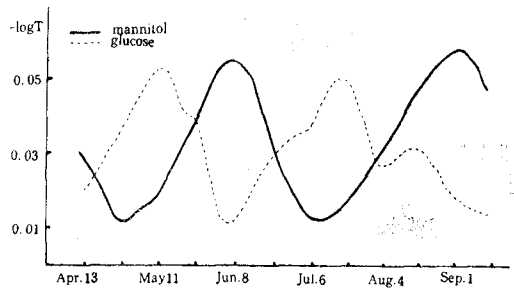


Fig. 4 Seasonal variation curve of polyalcohols and free reducing sugars in the leaves of *Syringa* plant group a.

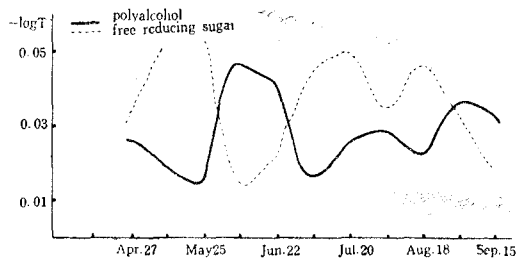


Fig. 5 Seasonal variation curve of polyalcohols and free reducing sugars in the leaves of *Syringa* plant group b.

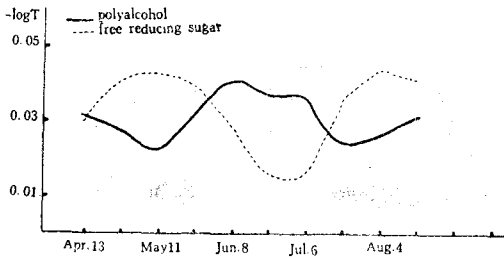


Fig. 6 Seasonal variation curve of polyalcohols and free reducing sugars in the leaves of *Syringa* plant group c.

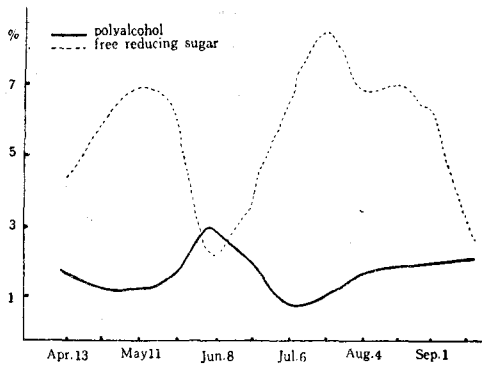


Fig. 7 Seasonal variation on the content of polyalcohols and free reducing sugars in leaves of *Syringa* plant (%)

의 차로 부터 유리환원당의 함량을 구할 수 있다.

위에서와 같이 수수꽃다리 일종의 다가알코올과 유리환원당의 소장을 측정 한 결과 다가알코올은 식물의 생장조건이 좋고 광합성이 왕성한 시기에는 증가하며 이에 反하여 유리환원당은 감소하여 상호 반비례하고 있음을 알 수 있었다.

Syringin 배당체와 다가알코올이 화학적으로 밀접한 관계에 있으며, 그중 다가알코올과 유리환원당의 함량

이 상호 반비례 하고 있는 것으로 미루어 보아 일부의 환원당은 결합당으로 되고 그 일부는 중간체를 거쳐 다가알코올 또는 식물체내의 대사과정에 참여 하고 있는 것이라 예측할 수 있다.

<1970. 4. 20 접수>

문 헌

- 1) 鄭 : 韓國植物圖鑑 上 443(1957)
- 2) 安,李 : 우리나라 植物 名鑑 163 (1965)
- 3) 鄭 : 韓國森林植物圖說 608 (1943)
- 4) 鄭,都 : 韓國植物鄉名集 134 (1936)
- 5) F. BERNAYS : *Lieb. Ann.* 401, 3199 (1841)
- 6) POWER *et al* : *Pharm. J.* 275, 1901 (1841)
- 7) 柳 : 藥誌 1, 5 (1948)
- 8) OGIHARA : 藥局 20, 115 (1969)
- 9) EDMONDWICZ *et al* : *J. Biol. Chem.* 238, 3539(1969)
KHYM : *J.A.C.S.* 2090 (1952)
- 10) SOMOGYI : *J. Biol. Chem.* 69 (1945)
- 11) TODD : *ibid.* 269 (1939)
- 12) SMITH : *ibid.* 231 (1940)
- 13) WEST, LAPPAPORT : *Proc. Soc. Expl. Med.* 141 (1949)
- 14) LAMBERT, NEISH : *Can. J. Research* 83 (1950)
- 15) DAVID GLICK : *Methods of Biochem. Analysis* 111 (1957)
- 16) KHYM *et al* : *J.A.C.S.* 1339 (1953)
- 17) *Chem. Abst.* 4972 (1964)
- 18) MARINO *et al* : *Chem. Abst.* 12589 (1964)
- 19) MC.NEELY : *J.A.C.S.* 527 (1945)
- 20) LEW *et al* : *ibid.* 1449 (1946)
- 21) GEORGES *et al* : *ibid.* 2169 (1946)
- 22) 金 : 慶藥會誌 4, 35 (1968)
- 23) ADCOCK *et al* : *Analyst* 427 (1957)
- 24) MC.FADYEN : *J. Biol. Chem.* 107 (1945)
- 25) 化學實驗研會 : 化學實驗操作書 202 (1965)