

국산 *Zizyphus* 속 식물의 성분검색

陸 昌 洙

경희대학교 약학대학

Screening Test on the Components of the Genus *Zizyphus* in Korea

Chang Soo Yook

College of Pharmacy, Kyung Hee University, Seoul, Korea

Zizyphus jujuba, *Z. jujuba* var. *inermis*, and *Z. jujuba* for. *hoonensis* were cultured in Korea. *Zizyphus* seeds are used for insomnia, sedation and sleeping-dropsy in many oriental medical prescriptions. Three *Zizyphus* species in Korea were investigated for their chemical composition. The components in methanol extracts of the fruit and seed were separated by TLC, PPC and were identified with known compounds. Sucrose, galactose, glucose, fructose and β -sitosterol were isolated from the fruit of *Zizyphus jujuba* for. *hoonensis*.

서 론

Zizyphus 속식물은 갈매나무과 Rhamnaceae 에 속하는 낙엽활엽교목으로 우리나라에 1 속 3 종류로 뽕대추나무 *Zizyphus jujuba* MILLER, 대추나무 *Z. jujuba* var. *inermis* REHDER, 보은대추 *Z. jujuba* forma *hoonensis* C.S. YOON 등이 분포하고 있으며 과육 및 인은 옛부터 지금까지 약용 및 식용으로 하고 있으며¹⁾ 白棘(大棗)는 神農本草經中品에 수재되어 있고 味甘平 主心腹邪氣 安痛中養 脾助十二經平胃氣 通九竅 補少氣少津液 身中不足 大驚四肢重和藥 久服輕身延年, 酸棗는 本經上品에 心腹寒熱 邪結氣聚 四肢酸痛濕痺 久服安五臟輕身延年 등에 有効하다고 하였으며 특히 산조인과 과육은 약효면에 있어서 반대작용을 한다고 수록되어있다.²⁾

일반적으로 산조인은 다면 및 불면을 치료하는 신경강장약으로, 백추는 소화완화강장약으로 광범히하게 이용되는 한방요약이다.³⁾

본 *Zizyphus* 속에 대한 剖見은 1937년 藤田, 沈⁴⁾ 등에 의하여 검토되었고, 대추나무 *Zizyphus jujuba* var. *inermis* 의 과실성분연구에 관하여는 1969년 박, 한, 이⁵⁾ 등은 아미노산, 당, 등을 PPC 및 colorimetry 을 이용하여 검색하였고, 1970년 友田, 朝倉⁶⁾ 등은 점액질, 당, 능급산, 주석산에 대하여 논급하였다. 1961년 洪, 河⁷⁾ 등은 virus 에 감염된 대추나무의 羅病葉과 健全葉에 있어서 유리아미산의 정상적 비교를 검토한 바있다.

뽕대추나무 *Zizyphus jujuba* 성분연구는 1965년 ESKIL HULTIN⁸⁾ 씨가 Mayer, Dragendorff, Wagner, Hager 등의 정색시약에 의하여 alkaloid 가 함유되어 있다고 예지한 바 있으며 1964년 SUBBARAN, RAJAGOPAL⁹⁾ 등은 지방산에 대하여, 1968년 RAO, SUNDARA¹⁰⁾ 등은 (-)epicatechin, (-)leucocyanidin, 3,3',4-tri-o-methylellagic acid 등을 분리하였고, 1970년 AKHMEDOV, KHALMATOV¹¹⁾ 등은 carotene, tannin, flavone glycosides, saponin, coumarin derivs., lipid, resin, tartaric acid, mucilage 및 앞에서 rutin, malic acid, tartaric acid 등을, 잎 및 과실에서 vitamin C 을 달리고 하였다.

같은 해 SIBATA, NAGAI¹²⁾ 등은 지방유, sitosterol, betulin, betulic acid, ebelinlactone 등을, 1969년 SHANMUGAVELU¹³⁾ 등은 종자에서 식물성장 hormone 인 auxin 의 존재를 확인하였고, 1967년 BURWOOD¹⁴⁾ 는 인도, 동남아시아산 *Zizyphus jujuba* 에 기생하는 1종의 *Laccifer lacca* 의 분비물색소 laccaic acid₂(anthraquinone 유도체)의 구조를 밝혔으며 그 밖에 1970년 BARROS, GLAUCE¹⁵⁾ 등은 브라질산 *Z. joazeiro* 에는 cardioresperatory activity 가 있다고 보고하였고, 1963년 MENARD¹⁶⁾ 는 *Z. oenoplia* 에서 peptide 인 zizyphinin, zizyphin 을 분리하여 그 보구조를 확인 하였다.

그러나 한국산 *Zizyphus* 속식물에 대한 전반에 걸친 상세한 보문은 아직 없고 또한 이들 3 종류(뽕대추, 대추, 보은대추)는 형태학적으로 서로 비슷하고 약용부위

인 과실의 모양은 상호 유사하므로 감별이 곤란하다.

따라서 저자들은 본속식물의 상호간 성분에 의한 chemical taxonomy의 자료를 얻고자 이 연구를 착수하였으며 성분규명이 되어 있지 않은 보은대추 과육은 MeOH로 추출하고 column chromat.을 시행하여 phytosterol, sucrose, glucose, galactose, d-fructose을 분리확인하였으며 그 밖에 alkaloid, lacton 화합물, 유기산 등을 검색하였고 아울러 한국산 *Zizyphus* 3속 3종류에 대하여 TLC⁽¹⁷⁾, PPC⁽¹⁸⁾, 정색시약 등에 의하여 상호 성분관계를 검토하였다.

실 험

실험재료와 추출: 본실험에 사용한 재료는 1971~1972년 10월에 완숙한 과실을 채취하였고 대추는 서울근교에서, 보은대추는 충북보은, 뒫대추는 재배품 및 시판품을 구득하여 과육과 종자로 분리하고 과육은 세절 및 종자, 인은 분말로 하여 각각의 재료 300g을 MeOH로 4시간씩 2회 추출하고 농축한 다음 검체로 사용하여 TLC, PPC를 시행하였다. (TABLES I, II, III) 보은대추과육은 MeOH로 추출한 후 氷室에 방치하여 粗結晶을 얻었고 다시 MeOH로 재결정하여 물질(I)을 단리 하였다.

결정을 분리한 여액을 흡착제 silica gel (Wako Co. 100~200 mesh)로 column chromatography를 행하였고 전개계는 일차 hexane: Acoet(3:1)로 유화시켜 물질(II)을 단리하고, 다음 MeOH:H₂O(85:15)로 유화하여 물질(III), (IV), (V),를 분리하고 미량의 sucrose를 얻었다.

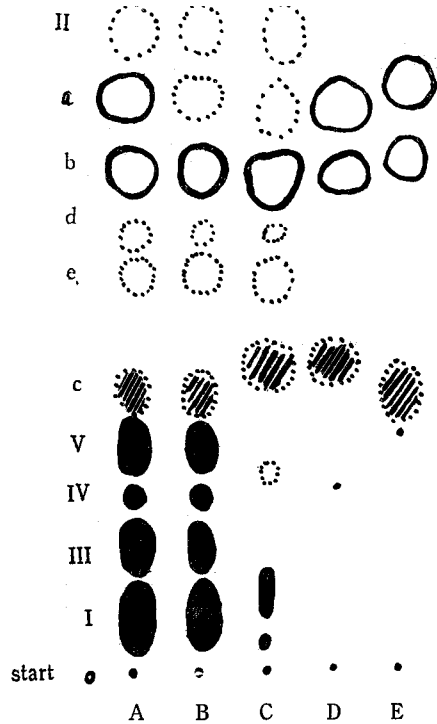


Fig. 1. Spots detected MeOH Ex. by TLC

A : *Z. inermi* Fructus D : *Z. inermi* Semen
B : *Z. hoonensi* Fructus E : *Z. hoonensi* Semen
C : *Z. Semen*

develop. solv.: BuOH-AcOH-Water(4:1:2)

I : sucrose II : β -sitosterol III : galactose

IV : fructose V : glucose

I, III, IV, V : anisaldehyde(+)
II : SbCl₅(+)

a~c: UV-ray d~e: I₂ absorp.

TABLE I. R_f values of the spots detected from MeOH Ex. by TLC

Sample	R _f Values (×10)				
	Anisaldehyde reagent	under UV-ray		I ₂ absorp.	SbCl ₅
A	0.07b.b 0.16g.y 0.23b.b 0.30g.y	0.37b	0.73y.b 0.83y.b	0.59g.y 0.64g.y	0.92o.r
B	0.07b.b 0.16g.y 0.23b.b 0.30g.y	0.37b	0.73y.b 0.83y.p	0.59g.y 0.64g.y	0.92o.r
C	0.03, 0.09 0.82b.b ?	0.26y.p 0.4b	0.73y.b	0.59g.y 0.64g.y	0.92o.r
D	0.24	0.4b	0.73y.b 0.83y.b	—	—
E	0.31	0.37b	0.75y.b 0.85y.b	—	—
sucrose (standard)	0.07b.b				
d-galactose	0.16g.y				
d-fructose	0.23b.b				
d-glucose	0.3g.y.				
β -sitosterol					0.92o.r

g.y: greenish-yellow, b.b: brownish-black, b: blue y.p: yellowish-purple, y.b: yellowish-blue o.r: orange-red
developing solvent: BuOH-AcOH-water(4:1:2); hours: 120min; temp. 20°C thin layer: 250 μ .

TABLE II. R_f value of the spots detected from MeOH Ex. by PPC

Sample	R _f values (×10)						
	Anisaldehyde reagent				under UV-ray		
A	0.07b.b	0.13y.b	0.16y.b	0.22b.b	0.32p.b	0.53b	0.76p.b
B	0.07b.b	0.13y.b	0.16y.b	0.22b.b	0.32p.b	0.53b	0.76p.b
C	0.03b.b	0.09y.b			0.40b	0.52b.v	0.57b.v 0.84p.y
D				0.21 ?		0.52b.v	0.89p.b
E		0.14 ?			0.32p.b	0.50b.v	0.89p.b
sucrose (standard)	0.07b.b						
d-galactose		0.13y.b					
d-glucose			0.16y.b				
d-fructose				0.22b.b			

b.b: brownish-black, y.b: yellowish-brown b: blue, p.b: pale-blue, b.v: blue-violet b.v: brownish-violet p.y: pale-yellow
develop solvent: BuOH-AcOH-water (4 : 1 : 1) paper: whatman No. I (2×40cm); temp. 20°C; hours: 9.

물질 I (Sucrose): 조결정을 3회 재결정, mp 180°C 백색결정 덩어리, 수량 105 g, 약 29% 표품 sucrose 와 IR 및 혼용시험결과 용점강하가 없었으며 TLC, PPC R_f치로 일치하였다.

물질 II (β-sitosterol): 조결정을 EtOH 로 2회 재결정 mp. 138°, 백색판상결정, NMR(CDCl₃, TMS): 0.6ppm(18-CH₃), 1.01 ppm(19-CH₃) 3.54 ppm(-OH), 5.37 등 표품일당귀뿌리에서 얻은 β-sitosterol 과 일치하였고, steroid 정색시약에 양성, 표품과 혼용결과 그 강하가 없었다.

물질 III (d-galactose): 조결정을 MeOH 로 재결정 mp. 145°(무수), 표품과 혼용하여 용점강하가 없으며 IR 및 TLC, PPC R_f치 등도 일치하였다.

물질 IV (d-fructose): 조결정을 MeOH 로 재결정 mp. 103~104°, IR 및 TLC, PPC R_f치 등이 표품과 일치하였고 혼용시험에서 그 강하가 없었다.

물질 V (d-glucose): 조결정을 MeOH 로 재결정, mp. 145°(무수), IR 및 TLC, PPC R_f치 등이 표품과 일치하였고 d-glucose 표품과 혼용시험과 그 용점강하가 없고 Fehling, Molish 반응에 양성이었다. 물질 I~V 는 보은대추과육에서 분리한 성분이며 그 밖에도 Dragen-dorff 및 Meyer 시약에 양성인 alkaloid 물질이 함유되어 있음을 예지하였고, 또 lacton 化合物, vitamin B₂, 유기산, 아미노산 등을 豫知하였으나 이 물질에 대하여 현재 일을 계속 중에 있으며 이 실험결과 대추 및 보은 대추는 표징물일당, lacton 化合物로 보아 큰 차이가 없었고 췌대추는 성분상으로 보아 약간의 상이점이 있었으며 그 감별에 있어서 용이하다고 보며, 동속식물인 3 종류의 대추류 생약은 형태학적으로도 류사하지만 성

분상 호간에도 공통적인 성분이 함유하고 있음은 매우 흥미있는 일이다.

끝으로 본실험에 적극협력하여 주신 본대학 조영식 총장님과 약대 허금학장님, IR 측정을 하여주신 노영수 교수님께 따뜻한 감사를 드립니다.

본 연구는 1972년 대학원 연구비에 의하여 충당되었음. <1972. 2. 20 접수>

문 헌

- 1) 정태현: 한국식물도감 (상권) 325~326 (1956)
- 2) 장중경: 신농본초경
- 3) 嵯 米: 化 藥 生 藥 129-130 (1971)
- 4) 藤田, 沈: 日 藥 誌 58, 852 (1937)
- 5) 박한동: 연구논문집 (춘천농대) (1969)
- 6) 友田, 朝倉: 生 藥 23, 45 (1970)
- 7) 홍순우, 등: Kor. of Bot. 4, 9 (1961)
- 8) E. HULTIN: Acta Chem. Scand. 19, 1297~1300 (1965)
- 9) SUBBARM 등: J. Sci. Food Agr. 15, 645~52 (1964)
- 10) RAO 등: Chem. Abst. 70, 48632 (1969)
- 11) AKHMEDOV, et al: Chem. Abst. 72, 82925 (1970)
- 12) SHIBATA, et al: Phytochemistry 9, 677 (1970)
- 13) SHANMUGAVELU, et al: Sci. Cult. (India) 35 (1969)
- 14) I.R. BURWOOD, et al: J. Chem. Soc. 6067 (1965)
- 15) BARROS, et al: J. Pharm. Pharmacol. 22, 116 (1970)
- 16) MENARD, E. L., et al: Helv. Chim. Acta 46, 1801 (1963)
- 17) 岡田 등: 化 藥 生 藥 59, 121-131 (1968)
- 18) SHIBATA: PPC 법의 실제 82-111 (1968)