

서울키름나무 잎의配糖体에關한研究

(第一報)

韓 國 農 業 學 報

國立서울大學 校系學大學 生物化學敎室

서울키름나무는 그의學名이 *Prunus Padus* L. Var. *Seoulensis* Nakai 인데 全南, 忠南을除外한 韓國全地域에 分布하며 널리 分布되어있는 落葉潤葉喬木으로서 溪谷 및 山 谷에서 自生하고있으며 葉에와嫩葉은 食用하고 小枝는 藥에쓰인다(1)(2)

특히 「키름나무」이라고 俗稱하는것은 本植物 또는 同屬植物로서 山나물中에서도 珍貴한것의 하나인것이다

Prunus 屬植物中에는 *P. amygdalus* var. *Amara* Stook⁽³⁾⁽⁶⁾, *P. Padus* L.⁽⁴⁾⁽⁶⁾, *P. Armeniaca* L. Var. *Ansu* Maxim⁽⁵⁾, *P. Persica* S. et Z. var. *Vulgaris* Max⁽⁵⁾, *P. Pseudo Cerasus* Lindl. var. *Sieboldi* Max⁽⁷⁾ 등을 비롯하여 其他 同屬植物로서 果實의核仁, 葉, 枝等部에 有屬한 HCN 을 含有하고있는 것이 많다 따라서 *P. Padus* L. 의 一般種인本植物에도 HCN 이 들어있을것은 予測되나 種은 아직 本植物에關한 研究發表를보지 못하였다. 특히 本植物은 그잎을 食用하는關係로 HCN 中毒을 起起시킬, 憂慮가 있으므로 (未熟한 살구 복숭아는 特別 猛烈한 HCN 中毒을 이룬다) 果實에 HCN 이 들어있다) 들어있다면 如何한化合物形態로 들어있는가 그含量은 幾何이며 季節과 HCN 含量과의關係는 如何한가 등의 研究調査가 本植物을 食用하는만큼 衛生上 必要한것이다.

爲此가 일직이 本植物에對하여 營養學的的成分을 調査하고 있을때 前 日政時 林業試驗場의 校師인 高木博士로부터 本植物의 幼葉을 種切하여 竹筒에넣고 地中에埋藏하면 그竹筒地中에 寄生하고있는 昆蟲들이 全滅하며 特別 菜蔬(무 배추 등)의 뿌리를 蝕食하는벌레들이 此方法에依하여 殺虫이되니 이같은 現象은 如何한 成分이 들어있기에 如斯한 殺虫作用이 이어나는가 乃一 그의成分이 如何하게 決定이되어 科學적으로 說明

이된다면 莫大한 損害를 끼치는 葉蟊害蟲을 驅除하는데 좋은 方法이 되겠으니 그 成分을 研究하여 달라는 依頼가 있어, 葛君은 衛生上 또는 藥學的의 見地에서 그 成分究明을 痛感하고 있던 次에 如斯한 特別依頼가 있었으므로 本研究에 着手한 것이다

本研究에 있어서 予測되는 것은 前記한 바와 같이 Prunus 屬 植物에는 HCN 配糖體가 들어 있는 것이 많으므로 本植物에도 如斯한 配糖體가 存在하리라는 予測下에 予先配糖體에 因하여 研究를 始行하였다. 그 結果 本植物에는 Prunasine 이 들어 있다는 것을 確證하였다. 그리고 Prunasine 以外の 다른 HCN 配糖體의 有無가 Prunasine의 含有量 또는 季節의 HCN 含量과의 關係等を 系統研究하여 그 結果를 追後 發表하겠으나 지금까지 얻은 成績은 茲에 第一報로서 發表하는 바이다. 本研究는 葛君가 國立化學研究所에서 施行한 것으로 研究動機의 一端을 만드려 주셨을 뿐 아니라, 多量의 研究材料를 提供하여 준 高木博士에게 深甚한 謝意를 표하며 또한 實驗을 實用的으로 도와 준 金永壽氏와 分析을 担当한 朴壽基氏에게 謝意를 표하는 바이다.

配糖體의 製造

採取한 葉 10kg을 可及的速히 95% 酒精 Alcohol (미리 60g의 CaCO₃)를 加한 것) 20L 속에 漬어넣고 漚流冷却器를 附하여 30分間 絡續하여 攪拌다음 放置하였다가 翌日 Alcohol를 傾斜除去後 殘留를 다시 攪拌시켜서, 20L Alcohol (95%) 속에 넣고 다시 攪拌한다. 冷却後 前後의 浸出液을 合하여 漚過한後 漚液에다 CaCO₃ 30g를 加하고 蒸溜하여 約 1L로 濃縮한다. 다음에 漚過한 漚液에 다시 95% Alcohol 1L를 加하고 24hrs 放置하였다가 漚過한 漚液을 濾器下에서 蒸發乾酒시킨다. 이 殘渣를 每回 50cc의 Acetic Ether로 10回 浸出 (漚流冷却器를 附하고) 한後 各浸出液을 攪拌 24hrs 放置後 Acetic Ether를 蒸發시키고 殘渣를 200cc 물에 溶解시킨다. 다음 이 水溶液을 漚過한後 CaCO₃를 加하고 減壓下에서 蒸發乾酒시킨다. 이 殘渣를 다시 攪拌無水 Acetic Ether로 攪拌하여 가지고 溶媒를 蒸發除去한 Extract를 約 1週日間 放置하면 結晶이 된다. 이 結晶을 다시 約 15

0.5g의 氷水 Acetic Ether 에 溶解시킨後, 여기다 미리 氷水 Na_2SO_4 로 完全脫水한 氷水 Ether 를 混合하여, 析出되는 物質을 除去하고, 溶媒를 蒸餾하여, 남은 殘渣를, 脫水 Ether 로 흔들면, 餘까지 無色 結晶을 얻는다. 이 結晶을 取하여, 一 粒 2 粒의 Chloroform 을 加하고, 還流 冷却器를 附하여, 暫時 2 粒 1 粒을 冷却시키면, 無色 結晶을 얻는다. 得量 約 3g

Prunasine의 性質

以上 方法에 依하여, 얻은 結晶은 dil H_2SO_4 와 攪하면 「 살구 」의 臭氣가 發生하여, Alkali 性으로 한後에는 弱酸 性인 Fehling 溶液을 還元하게 되며, 配糖體의 本質을 具存한다.

本 結晶은 無色 針狀 結晶으로서, 甜苦한 滋味가 있으며, 물 Alcohol, Aceton 에는 容易하게 溶解하며, Acetic Ether 에도 可溶性이나, Chloroform 에는 難溶性이다. $138^\circ \sim 139^\circ$ 에서 熔融하기 始作한다.

(S)_D의 測定, 物質 1.5384g 을 秤取하여, 蒸溜水 50cc 에 溶解시켜 攪하고, 20°C 에서 2dm 管을 使用하여, 旋光度를 測定한즉, $[\alpha]_D^{20} = -1.66$ 이었으므로, $[\alpha]_D^{20} = -26.99^\circ$ 이다.

元素 分析, 分析에 供한 物質은 다시 한번 Acetic Ether 로부터 再 結晶하여, 充分히 乾燥한 것을 使用하였다.

92.7mg Sbst. $\text{CO}_2 = 192.5\text{mg}$ $\text{H}_2\text{O} = 50\text{mg}$

$\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{O}_6\text{N}$ 로 計算 Found C = 56.95 H = 5.8

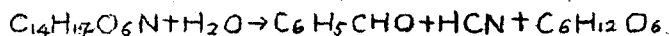
Required C = 56.70 H = 6.0

N 分析, 51.8mg Sbst. $\text{N} = 4.8\text{cc}$ (762mm 20°C)

$\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{O}_6\text{N}$ 로 計算 Found N = 4.75

Required N = 4.55

여기서, 얻은 實驗值의 後段加水 分解 反應體의 調査結果로, 本 Glycoside 는 Prunasine 에 相當함을 確認하였다. 그리고, 後段加水 分解 産物의 定量結果로, 本 Glycoside 는 酸 또는 酵素에 依하여, 다음 式과 같이 Benzaldehyde, HCN, Glucose 各 1 分子 式 生成함을 알 수 있다.



Prunasine의加水分解

의 2g의 Glycoside 를 100cc 水中에 溶解시켜서 이에 約 0.5g의 Emulsin을 加하여 室溫에 放置하면 特異한 臭氣를 發散한다. 此기다 水蒸氣를 通하여 蒸溜한 油液에 對하여 다음과 같은 試驗을 한다. 그리고 蒸溜殘液에 對하여는 (D)에 記載한 方法에 依하여 糖을 證明한다.

A. Benzaldehyde의 證明

1. Silber-mirror Test⁽⁹⁾

油液一部에다 Tollen-Reagent⁺를 2~3滴 加하여 室溫한處 鮮美한 Silber mirror (銀鏡)이 나타난다.

2. Nitroprussidnatrium-Reaction⁽⁹⁾

油液一部에다 새로 만든 0.3% Nitroprussidnatrium 溶液을 加하여 Potassiumlye sol. (S.p.g. 1.14)로 Alkali性으로 하면 처음에는 美麗한 赤色이 나타나고 다음 次々 黃色으로 變한다.

3. Phenylhydrazone의 生成⁽¹⁰⁾

油液一部에다 새로 만든 Phenylhydrazine의 Acetic Acid 溶液을 加하여 生成된 結晶을 모아서 稀 Alcohol로 부터 2~3次 再結晶하여 充分히 結晶시킨後 mp를 測定한處 156°이며 Benzaldehydphenylhydrazone과 混融하여도 融點의 降下가 없다.

4. Semicarbazone의 生成⁽¹⁰⁾

油液一部에다 Semicarbazidchlorhydrate 1分과 Potassium acetate 1分을 3分을 加하여 溶解시킨 溶液을 加하고 放置하면 無色 結晶을 生成하므로 이것을 充分히 乾燥하여 mp를 測定한處 214°이며 Benzaldehyde의 Semicarbazone과 混融하여도 融點의 降下가 없다.

5. P-Bromphenylhydrazone의 生成⁽⁹⁾

油液一部에다 P-Bromphenylhydrazone을 加한處 黃色 針狀 結晶이 生成하므로 이것을 再結晶하여 乾燥한 다음 mp를 測定한處 129°로서 Benzaldehyde의 P-Bromphenylhydrazone과 混融하여도 融點이 降下가 없다.

B. HCN의 証明

油液一部에다 NaHSO_3 를 加하여 Benzaldehyde를 結合시킨 後 受器에다 5% KOH 溶液을 담고 水蒸氣蒸溜에 依하여 얻은 油液에 처하여 다음과 같은 試驗을 한다

1. Berlin-Blue-Reaction

油液一部에다 3滴의 Ferrosulfate 溶液을 加하고 1-2分間 加熱한 後 冷却한 다음에 Ferrichloride 溶液을 加하고 HCl 로 酸性으로 하면 靑色沈澱을 生成한다

2. Rhodan-Reaction⁽¹¹⁾

油液一部에다 1% Sodium-Tetrathionate 溶液을 加하고 4~5滴의 10% NH_4OH 를 加한 다음 5分間 Water Bath 中에서 $50 \sim 55^\circ$ 로 加溫한다 冷却後 2cc의 4-N- HCl 과 Ferrichloride 溶液 3滴을 加하면 赤血色으로 變한다

C. HCN의 定量⁽¹²⁾

1. HCN의 蒸餾과 吸收

Glycoside 0.957g를 精確하게 秤量하여 內容이 100 cc되는 Distillation Flask (A)에 담고 蒸餾수 50cc를 加하여 溶解시킨 다음 H_2SO_4 로써 pH를 4.5로 調整하고 Emulsion oil를 加한 後 直轉 攪拌기(C)로 密閉한다 攪拌기에는 銅子管(B)을 裝고 이 管을 蒸餾하여 濃厚한 KOH 溶液과 CaCl_2 溶液을 通過한 空氣를 吸引 Pump로써 徐々히 吸引하기 爲 12hrs 동안 繼續한다 Flask (A)는 水浴 上에서 內容液이 恒常 30°C 를 維持하도록 加溫하며 受器는 3個(D, E, F)를 下圖와 같이 銅子管으로 連結하고 (D)에는 5% KOH 溶液 5cc (E), (F)에는 5% KOH 溶液 各 5cc를 加하여 HCN gas를 完全히 吸收시킨다 (G)는 空瓶

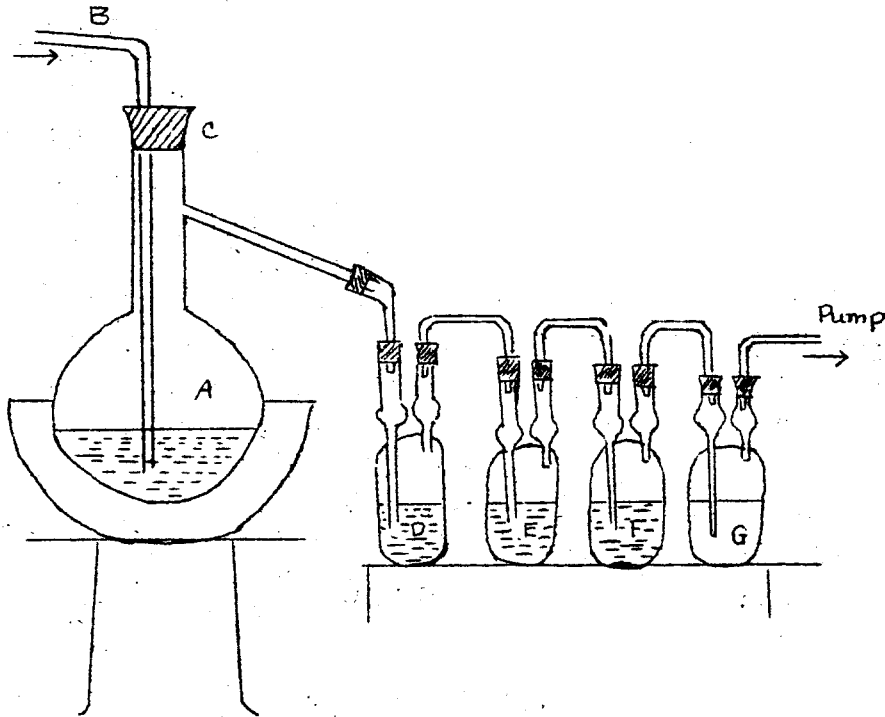
2. Titration⁽¹³⁾

受器 D, E, F의 內容物을 合하여 Flask에다 옮기었고 各受器는 蒸溜水로 完全히 씻어낸 洗은 器를 前記 溶液에 合친 다음 10% NH_4OH 2cc를 加하고 KI 水 結晶 3個를 加한 後 $\frac{1}{10}\text{A}_3\text{NO}_3$ 溶液으로 微澆濁이 出할 때까지 滴定한다

$\frac{1}{10}\text{A}_3\text{NO}_3$ 溶液 消費 cc 16.0 cc

0.957g SbSt

實驗值 HCN = 86.4 mg 對試料 9.02 %
 理論值 HCN = 94.3 mg " 9.85 %



D. 糖의 証明과 定量

1. Glucose 의 証明

上記한 水蒸氣蒸溜에 依하여 HCN과 Benzaldehyde 를 駢合한 殘液을 減圧下에 什 Syrup 狀態가 될때까지 蒸發시킨 後 殘渣에 對하여 다음 試驗을 行한다 卽 殘渣 1 分에 對하여 2 分의 Phenylhydrazine Hydrochloride 와 3 分의 Na-Acetate 와 20 分의 水를 加하고 冷所에 放置한즉 何等의 析出物을 得수 없으므로 Mannose 가 存在하지 아니함을 알수 있다 (Mannose 가 存在하면 難溶性 Mannosehydrazone 을 生成한다)

다음 上記 混液에 水를 加하여 Water Bath 上에 什 加溫하면 多量의 黃色 針狀 結晶이 生成한다 이 結晶을 濾過하여 乾燥시킨다음 Acetone 으로 溫浸한즉 Acetone 液은 黃色으로 着色하였을 辨이 且 Acetone 을 除去하면 極히 火熱의 變褐色 殘渣를 남기나 mp 는 約 200°C 임으로

180°C附近에서 熔融하는 Rhamnoseozazone 라는 全히 相違되므로 Rhamnose 는 存在치 아니한다

다름 Acetone 에 不溶性인 黄色針狀結晶을 50% Alcohol 로서 再結晶하여 mp를 測定한즉 正確히 202°C이며 昔者가 製造한 d-Glucosephenylosazone (mp 203°C) 과 混融하여도 融點이 低下되지 아니한다 Acetyl-誘導體는 mp=131°C 로서 昔者가 製造한 β-Pentaacetyl-Glucose (mp=132°C) 과 混融하여도 融點降下가 없다

다름 Galactose 의 存在를 確認키爲하야 새로히 前記糖液을 蒸發하여 Syrup 狀態로 만든後 稀HNO₃를 加하여 數回 稀釋시킨후 물에 可溶性인 物질을 얻을뿐이 Z Galactose 變性生成物에 固有한 물에 難溶性粉末結晶性인 Mucic Acid 를 얻지 못하였다

따라서 Prunasine 의 加水分解에 依하여 生成된糖은 右 症性葡萄糖別이라는 것을 確認하였다

2. Glucose 의 定量

1g의 Glucoside를 10cc 물에 溶解시킨後 여기에 約0.2g의 Emulsin 을加하여 (pH 4.9, 30°C) 24hrs 放置하였다가 그 溶液을 減壓下에서 Syrup 狀態가 될때까지 蒸發시켜서 Bitteralmond oil 과 HCN 을 完全히 驅逐한다음 물을加하여 正確하게 50cc 로한다

此 溶液 5cc 를 正確하게 採取하여 Fehling 氏 溶液으로 Bertrand 法에 依하여 Glucose 를 定量한즉 그 結果는 다음과 같다

% KmnO₄ 溶液 消費 cc 17.1 cc

0.1g Sbst

實驗値 Glucose = 58 mg

理論値 Glucose = 61 mg

文 獻

- (1) 柳台鉉: 朝鮮森林植物圖解
- (2) 森島三: 朝鮮植物名彙
- (3) Robiquet: Ann. d. Chem. 25 (1838)
- (4) Riegel: Ann. d. Chem. u. Pharm. 48 (1844)

- (5) C. Wehmer : Die Pflanzenstoffe
- (6) Van Rijn-Dieterle : Die Glykoside
- (7) 長井 : 日本薬学雑誌 117 (10)
- (8) 韓龜東 : 朝鮮薬学雑誌 22 (1942)
- (9) G. Klein : Handbuch d. Pflanzenanalyse Bd II
- (10) ibid Bd. II
- (11) Kolthott : Ztschr. f. anal. Chem. 63 (1923)
- (12) Bishop : Bioch. Journ. 21. (1927)
- (13) Deniges : Pharm. Zent. 38.

蒼朮의 成分研究

(附 白朮의 成分에 對하여)

許 鈴 洪 恩 岳

保健部中央化學研究所生藥部

(稿紀4279年10月記)

蒼朮은 *Atractylis ovata*, Thumb 의 根莖으로서⁽¹⁾ 漢方에서 是 芳香性健胃劑 或은 發汗劑로서 使用하고있다. 本品의 成分에 關하여서는 該藥莖由成分에 對한 研究가 있을뿐이다. 卽 高木氏等은⁽²⁾ 本品의 揮發油에서 *Atractylol* 及 *Atractylon*을 分離하였다. 本品의 藥理作用에 關하여서는 金商泰氏⁽³⁾에 依하면 本品의 精製의 力量으로서 金線蛙에 對하여 鎮靜作用을 示한다 고 한다. 金商泰氏等은 今般 本品의 成分에 對하여 精油以外의 成分에 對한 研究를 施行하였다. 이에 關한 成績을 報告하려 하는 바이다.

而內 市場에 什入한 蒼朮의 細切物에 對하여 實驗部에 記載한 것과 같이 本品의 酒精抽出에서 葡萄糖을 *Glucosazone* 으로서 確認하였으며 又 本品의 에틸抽出을 알카리로 処理하여 알카리에 移行하는 部分에서 揮發性脂肪酸을 調査한 結果