

## 韓國產 수유나무의 Sterol 成分에 關한 研究 (II)

鄭 普 燮 · 高 英 秀

서울대학교 藥學大學 · 漢陽대학교 食品科學研究所

### Studies on the Sterol Components of *Evodia daniellii* HEMSLEY in Korea (II)

Bo Sup CHUNG and Young Su Ko

College of Pharmacy, Seoul National University

Institute of Food Sciences, Hanyang University, Seoul, Korea

*Evodia daniellii* HEMSLEY (Rutaceae) is cultivated in Korea and used as a folkmedicine for gastric inflammation, extermination of noxious insects, headache and anti-inflammatory. The seed oil of this plant also has been used in various diseases, for example, dermatitis, scabies and so forth. Fructus Evodiae seed oil sterols were obtained from the nonsaponifiable matters of ethereal extract of the seed. The composition of sterols have been determined by gas liquid chromatography and thin layer chromatography on the preparative plates. It was noted that  $\beta$ -sitosterol was the major sterols in the *Evodia daniellii* HEMSLEY in Korea. The results showed that contents of *Evodia daniellii* HEMSLEY sterols were campesterol 14.01%, stigmasterol 4.36%,  $\beta$ -sitosterol 71.26%,  $\Delta^7$ -sterol 9.21% and unknown sterol 1.16% by method of triangulation and campesterol 13.02%, stigmasterol 3.87%,  $\beta$ -sitosterol 74.34%,  $\Delta^7$ -sterol 8.67% and unknown sterol 1.85% by method of planimetry.

### 서 론

수유나무(*Evodia daniellii* HEMSLEY)는 Rutaceae에 屬하며 現在 우리나라의 龍門, 無等, 白羊, 德裕, 八公, 泰岐, 長壽山 等과 같은 深山地帶와 江華島, 德積島, 仙遊島 等과 같은 島嶼地方에 野生하고 南韓全域에 걸쳐서 栽培되는 資源植物로서 原產地는 中國이다<sup>1)</sup>. 그 種子는 타원型이고 검고 윤기가 나며 꽃은 8월에 피고 香氣는 적으며 열매는 10월에 익는다.

그리고 種子에서 기름을 짜서 燈油, 머리기름 또는 寄生蟲驅除 및 종양 等의 民間藥으로 또는 새의 먹이로도 쓰인다<sup>2-6)</sup>.

특히 種子에서 얻은 기름을 料理에도 利用하

고 머리의 養毛劑 및 皮膚病의 塗布 等으로 使用하고 있으나 漢方에서는 使用하지 않는다는 文獻도 있다<sup>7)</sup>.

수유나무의 種子는 中性脂肪의 含量이 豊富하여 油脂資源의 利用 및 開發의 餘지가 있어서<sup>8)</sup> 本種子油의 sterol成分의 研究는 意義가 크다고 볼 수 있으나 아직 수유나무의 sterol成分에 關한 研究가 報告되어 있지 않음으로 여기에 實驗한 것을 報告하는 바이다.

### 실험재료 및 방법

#### 1. 實驗材料

本實驗에 使用한 材料는 1976年 10월에 全羅道 白羊山에서 成熟한 種子를 獲得하여 깨끗하

게 씻어서 乾燥시킨 다음 粉碎機로 粉碎한 다음에 精製 sand를 混合하여 油性成分을 抽出하였다.

## 2. 油性成分의 不鹼化物의 檢出

植物種子中の 油性成分의 檢出法은 많이 있으며<sup>9-11)</sup> 또 油脂含量이 적은 種子의 경우는 methanol 및 chloroform으로 抽出하지만<sup>12)</sup> 수유나무의 경우는 含油量이 豊富함으로 常法에 依해서 soxhlet 抽出法으로<sup>13-15)</sup> 5時間동안 ethylether로 抽出하고 芻硝로 乾燥시킨 다음 ether을 蒸發乾固시켜서 얻은 수유나무의 油性成分을 N-alcoholic-KOH로 鹼化시키고 常法에 依하여 不鹼化物을 分離시킨 다음<sup>16-18)</sup> 薄層 chromatograph法에 依해서 sterol層을 分離하였다.

## 3. Sterol層의 分離

植物種子의 不鹼化物中에서 sterol層만을 檢出하는 方法은 直接 油脂에서 遊離 sterol을 digitonide로 하여 折出시켜서 分離하여 이것을 無水酢酸과 處理하여 分離시킨 後 sterol의 acetyl化物을 얻는 digitonin析出法<sup>19-20)</sup>이 있으며 또한 column<sup>21-22)</sup> 혹은 Thin layer chromatography (以下 TLC로 略함) 등을 使用하여 aluminium oxide層<sup>23-26)</sup> 또는 酸性<sup>27)</sup> 혹은 alkali性<sup>28)</sup> silicagel層에 依한 法을 利用해서 報告된 것 등이 있으나 本實驗에서는 어느 方法 보다도 가장 分離가 鮮明하게 잘되는 結果를 얻은 silicagel G. (E. Merck)로 直接 TLC法을 利用하여 分離하는 方法<sup>29)</sup>을 利用하였다.

TLC用으로 檢出した 不鹼化物은 0.25mm 두께인 silicagel G의 TLC-plate를 만들어서 수유나무의 不鹼化物을 benzene溶液에 溶解시키고 n-hexane과 ethyl ether의 同量(1:1)<sup>30)</sup>을 展開液으로 使用하였으며 이를 10%의 phosphor molybdic acid의 ethanol溶液으로 105~110°C에서 發色<sup>31-32)</sup>시켜서 Mordret의 成分確認法<sup>22)</sup>에 依해서 나타난 結果와 一致되는 距離가 start line에서 約 6-7cm되는 곳( $R_f=0.34$ )에 sterol層의 band가 뚜렷이 나타나며 이는 Mordret의 報告와도 一致되는 現象이다.

이렇게 sterol層이 確認된 다음에는 다른 TLC plate의 sterol層들은 모두  $N_2$ 氣流下에서 methanol溶液만으로 spray한 다음 即時 白色 band로 sterol이 나타나면 表示해둔 다음 그 sterol層만을 ethyl ether로 3回 elution하고 그 溶液을 芻硝로 乾燥시킨 다음 蒸發乾固시켜서 수유나무 sterol을 獲得 하였다.

## 4. 總 Sterol成分의 Gas liquid Chromatograph分析

위와 같이 하여 preparative TLC法에 依해서 分離시킨 수유나무의 sterol은 ethyl ether에 溶解시켜서 다음과 같은 gas liquid chromatography (以下 GLC로 略함) 法에 依해서 아래와 같은 操作條件 대로 分析하였다.

GLC conditions:

Instrument: Fractometer F<sub>11</sub> and F<sub>20</sub>, Perkin-Elmer;

Oven temperature: 265°C isotherm;

Injection-Block temperature: FID 280°C

Column: Glass column 3m long, i.D. filled with 3% OV-25 (80-100mesh)

$N_2$  flow rate: 30 ml/min., minimum amount ca. 2.

以上の 方法에 依해서 수유나무 sterol成分을 GLC法에 依해 分析하였으며 sterol의 retention time은 Table I과 같고 이는 liquid phase의 種

Table. I. Relative Retention Times<sup>+) of Sterols</sup>

Sterols	Relative retentiontime
Cholesterol	1.00
Brassicasterol	1.12
Ergosterol	1.22
Campesterol	1.30
Stigmasterol	1.40
$\beta$ -Sitosterol	1.60
Fucosterol	1.68
$\Delta^6$ -Avenasterol	1.77
$\Delta^7$ -Avenasterol	2.04

+) Relative retention time for cholesterol(retention time; 30 min.) taken as 1.00

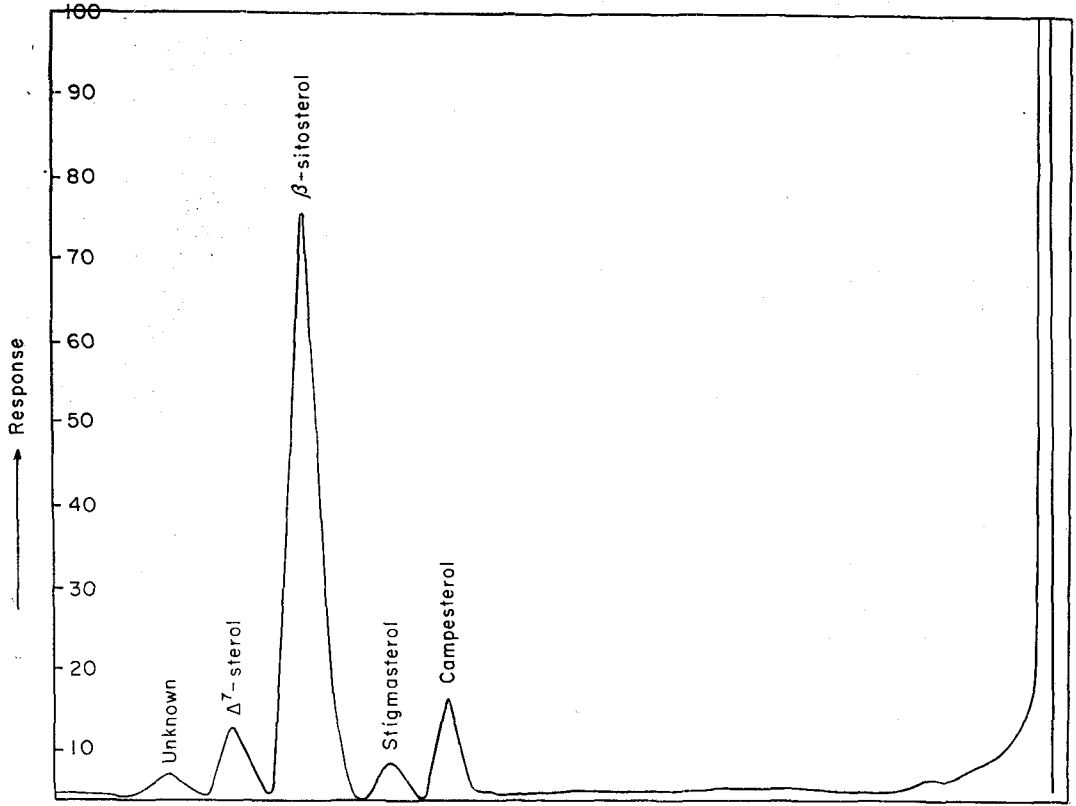


Fig. 1. GLC of Evodia Sterols

類에 따라서 若干式은 差異가 나며 모든 sterol의 relative retention time은 cholesterol을 1.00으로 하고 retention time은 30分으로 하여서 比較한 것이다.

그리고 上記와 같은 GLC condition으로 하여 cholesterol을 위시한 몇種으로 sterol 標準品으로 同定하여 수유나무 sterol의 GLC chromatogram은 다음 Fig. 1과 같다.

### 실험 결과

以上の 수유나무 sterol의 GLC chromatogram을 表示한 Fig. 1의 結果를 보면 韓國產 수유나무中에는 普通의 植物 sterol에 많이 分布되고 있는 β-sitosterol이 가장 큰 比重을 차지하고 있으며 그 밖에도 campesterol과 stigmasterol 및 Δ<sup>7</sup>-sterol과 未知의 sterol이 含有되고 있음을 알 수가

Table. II. Composition of *Evodia danielli* sterols

Sterols	Sterol contents(%)
Campesterol	a <sup>+) 14.01</sup>
	b <sup>++) 13.02</sup>
Stigmasterol	a) 4.36
	b) 3.87
β-Sitosterol	a) 71.26
	b) 74.34
Δ <sup>7</sup> -Sterol	a) 9.21
	b) 8.67
Unknown	a) 1.16
	b) 1.85

+ ) a: Method of triangulation  
b: " Planimetry

있다.

그리고 GLC법의 分析結果에 나타난 수유나무 中の 各 sterol成分의 含量을 planimetry法<sup>34-35)</sup>과 半值幅法<sup>36-37)</sup> 등으로 Peak의 面積을 測定하여 定量한 結果는 다음 Table. II.와 같다.

Table. II.에 나타난 結果를 보면 韓國產 수유 나무中에는 campesterol이 13.02~14.01%, stigmastanol이 3.87~4.36%,  $\beta$ -sitosterol이 71.26~74.34%,  $\Delta^7$ -sterol이 8.67~9.21% 그리고 未知의 sterol이 1.16~1.85%程度 이라는 것을 알 수가 있다.

## 결 론

韓國產 수유나무中에서 sterol의 成分을 GLC 및 preparative TLC에 依해서 究명한 結果 半值幅法에 依하면 수유나무中에는 campesterol이 14.01%, stigmastanol 4.36%,  $\beta$ -sitosterol이 71.26%,  $\Delta^7$ -sterol이 9.21% 그리고 未知의 sterol이 1.16%이며 planimetry法에 依하면 campesterol이 13.02%, stigmastanol이 3.87%,  $\beta$ -sitosterol이 74.34%,  $\Delta^7$ -sterol이 8.67% 그리고 未知의 sterol成分이 1.85%이었다.

그리고 第1報에서는 韓國產 수유나무의 成分에 關한 研究로서 C.H.O分析, UV, I.R 그리고 N.M.R spectra에 依해서 수유나무中에는 methyl sinapate, bergapten과 evodiamine이 存在한다는 것과 수유나무成分의 不鹼化合物中에는 sterol成分, hydrocarbones 그리고 focopherols 등이 含有되어 있음을 報告한바 있다<sup>38)</sup>.

(1977. 10. 1 接受)

## 문 헌

- 1) 石戶谷: 北中國之藥草 (1931).
- 2) Illustrated Woody Plant of Korea (韓國植物도감) 林業試驗場發行 (1966).
- 3) 韓國 動植物도감, 植物편 (木草, 本類) 삼화出版社發行 (1969).
- 4) LEE, S.J.: Korea Folk Medicine, Seoul National University, Seoul, Korea, p. 87 (1966).
- 5) LEE, C.Y. and AHN, H.S.: Nomina plantarum Korearum, Bumphak Pub. Co. 108 (1963).
- 6) Pharmazeutische Materiallehre, China p. 861 (1961).
- 7) 山西澳著: “野山の藥草” 北降館發行 (1969).
- 8) Ko Y.S. and CHUNG, B.S.: *The journal of Korean Research Institute for better living*, 3, 129 (1969).
- 9) Deutsche Einheitsmethoden zur Untersuchung von Fetten, Fettprodukten und verwandten Stoffen, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1950-1975, Methode C-III, Ia (53).
- 10) KAUFMANN, H.P.: “Analyse der Fette und Fettprodukten” Band I und II, Springer Verlag (1958).
- 11) 小原哲二郎 外 共同責任編集: “食品分析ハンドブック” 建帛社 (1969).
- 12) CHUNG, B.S.: *Kor. J. Pharmacog.*, 5, 175 (1974).
- 13) 永原太郎 外 共著: 食品分析法, 柴田書店
- 14) Official Method of Analysis-A.O.A.C.-Association of Official Agricultural Chemists, Ninth Edition.
- 15) 日本油化學協會編: “基準油脂分析試驗法”, 朝倉書店發行 163 (1966).
- 16) 日本藥學會編: “衛生試驗法 註解”, 全原出版株式會社 (1973).
- 17) 林實 外 共著: “圖說 食品, 營養學 實驗書” 光生館 (1967).
- 18) 西田壽美: “改訂 食品化學實驗書” 光生館 (1967).
- 19) WINDAUS, M.: *Ber.*, 42, 238 (1906).
- 20) *E. Physiol. Chem.*, 65, 110 (1910).
- 21) FIRESTONE, D.J.: *Amer. Oil Chemist's Soc.*, 45, 210 A (1968).
- 22) MORDRET, F.: *Rev. Franc. Corps Gras*, 16, 639 (1969).
- 23) CAPELLA, P., FEDELI, E., CIRIMELE, M., LANZANI, A. and JACINI, G.: *Riv. Ital. Sostanze Grasse*, 40, 660 (1963).
- 24) WALBERG, M.: *Rev. Franc. Corps Gras*, 12, 41 (1965).
- 25) AUEIAU, E. and WOLFF, J.P.: *Rev. Franc. Corps Gras*, 14, 589 (1967).
- 26) ARMANDOLA: *Ind. Aliment Agr.* (Paris) 5, 64 (1966).
- 27) FEDELI, E.: *Rev. Franc. Corps Gras*, 15, 28 (1968).
- 28) MORDRET, F.: *Rev. Franc. Corps Gras*, 14, 589

- (1967).
- 29) HOMBERG, E. and SEHER, A.: *Z. Lebensmittel Unters. u. Forsch.*, **149**, 129 (1972).
- 30) 橋本, 廣谷, 向井: *油化學* **14**, 343 (1965).
- 31) STAHL, E.: *Dünnschicht Chromatographie*, Zweite Auflage, Springer Verlag (1973).
- 32) KAUFMANN, H.P. and MAKUS, Z.: *Fette Seifen Anstrichmittel*, **62**, 1014 (1960).
- 33) SEHER, A. AND HOMBERG, E.: *Fette. Seifen. Anstrichmittel*, **70**, 481 (1968).
- 34) 池川, 松居: *衛生化學*, **15**, 16 (1969).
- 35) 松居: *Shimadz Review*, **28**, 45 (1971).
- 36) ROBINSON, J.W.: *Undergraduate Instrumental Analysis* (1970).
- 37) 日本分析化學會, 近畿支部編: *機器分析實驗法(下)* 化學同人, p. 702~3 (1969).
- 38) CHUNG, B. S.: *The Korean J. Pharmacog.*, **2**, (1971).