

濟州島 在來柑橘의 植物學的 研究 (I)

在來柑橘의 精油成分과 flavonoid成分

金 昌 玟·金 京 植·金 文 洪·許 仁 玉

濟州大學 植物學科

Taxonomical and Phytochemical Studies of *Citrus* Plants Native to Je Ju Island (I)

Flavour Patterns of the *Citrus* Peel Oils and One of the *Citrus* Flavonoids.

Chang Min KIM, Kyung Sik KIM, Moon Hong KIM and In Ok HUN

Department of Botany, Je Ju National University.

The essential oil composition by means of gas liquid chromatography, and the occurrence and distribution of flavonoid glycosides in leaves, peels and barks of citrus plants native to Je Ju island were investigated. Results indicate that the occurrence of *p*-cymene, *d,l*-limonene, linalool, geraniol and linalyl acetate in the essential oils, and of hesperidin in leaves, peels and barks are fairly common to these species.

서 론

柑橘은 漢方에서 그 果皮를 橘皮, 陳皮, 橙子皮, 枳殼, 枳實등이라 하여 健胃, 鎮咳, 祛痰, 鎮痙藥등으로 널리 이용하여 왔으며 各國의 生藥公定書에도 陳皮, 橙皮, 枳實등을 收載하고 있다¹⁻⁴⁾.

濟州島 在來 柑橘은 오랫동안 이 섬의 氣候 風土에 적응되어온 珍貴한 果實이며 眞品인 漢方藥劑로 알려져 왔으나 改良柑橘의 導入과 인 식부족으로 본래는 15種類나 되던 것이 현재는 唐柚子, 小柚子, 洞庭橘, 枳殼, 瓶橘, 山橘, 青橘, 紅橘등 약 8種만이 남아 있을 뿐이다⁵⁾.

그러나 이들도 小柚子 *Citrus junos*와 瓶橘 *C. platyamma*만을 제외하고는 起源이 不確實하며 果實로서의 優秀性이나 藥劑로서의 價値基準 및 園藝品種과의 代替可能性도 밝혀져 있지 않다.

한편 本屬 식물은 1806年 Engler가 *C. hystrix*, *C. medica*, *C. aurantium* 및 *C. nobilis*의 4種을 基本種으로 하고 기타는 亞種으로 分類하였으나 그후 Swingle (1943年)이 16種을 基本種으로 하는 大種分類體系를, 田中(1961年)가 159種을 基本種으로 하는 小種分類體系를 主張하므로써 그 表記에 混線을 빚고 있다⁷⁻⁸⁾.

Chemotaxonomy로서는 Nishiura등⁹⁾이 本屬 식물 53種과 4개의 種間雜種, 1개의 屬間雜種에 대하여 flavonoid를 검토한 보고가 있고, Teranishi등¹⁰⁾, Pieringer등¹¹⁾, Attaway등¹²⁾이 果實 및 葉의 精油를, Gross등¹³⁾이 果汁의 carotenoid를 검토한 보고가 있다.

著者등은 아직까지 起源이 밝혀지지 않은 濟州島 在來 柑橘에 대하여 生藥學的 및 成分學的인 研究를 행하므로써 그 起源을 究明하고, 生藥學的인 記載를 통일하여 藥用 및 食用資源으로서의 방안을 제시코자 본 연구에 착수하였다.

우선 本報에서는 Pieringer 등¹⁴⁾의 方法에 따라 在來 柑橘 果皮의 精油를 상호 비교하여 分類學的인 差異와 果香의 特性을 밝히고 또한 果皮, 樹皮, 葉에 共通으로 含有된 flavonoid系 成分을 分離 究明코자 하였다.

在來 柑橘 6種과 夏橘의 果皮 精油成分에 대하여는 GLC를 이용하여 비교 검색하였으며, flavonoid는 實驗部에서와 같이 $C_{28}H_{34}O_{15}$, mp 258-260°의 無色針狀晶을 單離하여 그 構造를 究明하였다.

실험 방법

1. 實驗材料

唐柚子, 小柚子, 洞庭橘, 枳殼, 瓶橘, 山橘, 青橘, 夏橘의 8種類를 1978年 7월초와 9월 하순에 濟州島의 濟州市, 애월면, 서귀읍일대에서 採取하고 精油 抽出用은 細切하여 즉시 사용하였으며, flavonoid 抽出用으로는 採取한 후 바로 99% MeOH에 침지하여 1시간 끓인 것을 材料로 사용하였다.

2. 精油의 檢索

위의 本속 식물중 瓶橘을 제외한 7種의 果皮를 수증기 증류하여 精油를 抽出하고 아래의 條件하에서 GLC를 행하였으며, *d,l*-limonene, linalool, linalyl acetate의 표준(KIST) 및 문헌치와 비교 검색하였다(Fig. 1).

Instrument: Varian Aerograph Series 2700 TCD

Column: 20' × 1/4" stainless steel, 20% carbowax 20m

Oven temp.: 80° ~ 225°, 2°/min.

Chart speed: 50cm/hr., current: 150mA.

Inj. temp.: 210°, det. temp.: 230°

3. Flavonoid의 抽出과 分離

唐柚子, 小柚子, 洞庭橘, 枳橘, 瓶橘, 山橘, 青橘, 夏橘의 葉, 果皮, 樹皮 각 200g씩을 細切하고 80% MeOH 500ml씩을 가하여 5시간 환류 추출하고 감압하에서 증발 농축하였다. 각각의

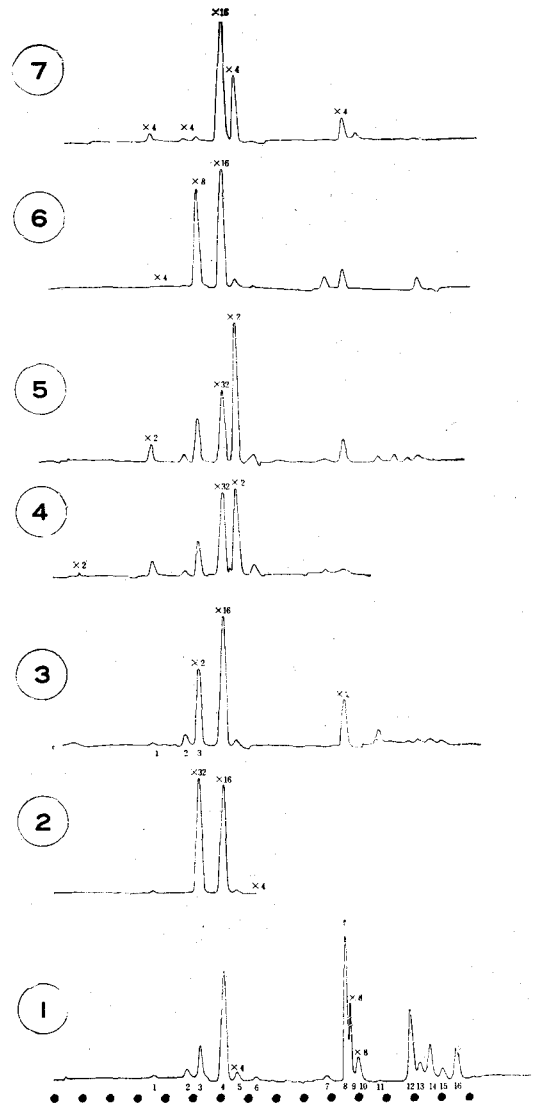


Fig. 1. Chromatograms of the essential oil of; peel

- (1) Jigak(枳殼)
- (2) Dang-yuzu(唐柚子)
- (3) Sankyul(山橘)
- (4) Hakyul(夏橘)
- (5) Cheongkyul(青橘)
- (6) Dongjeong Kyul(洞庭橘)
- (7) Yu-zu(小柚子)

농축액을 CHCl₃ 30ml씩으로 5회 추출하고 수층을 냉장고에 10일간 방치하였다.析出한 結晶을 濾別하여 TLC용 檢체로 하였으며 그중 洞庭橘 果皮에서 얻은 結晶은 hot MeOH로 수회 再結晶하였다.

無色針狀晶 mp 258~260°(MeOH), Anal. Calcd. C₂₈H₃₄O₁₅H₂O: C, 53.57; H, 5.73, Found C, 53.6;H, 5.15, IR_D^{KBr}/_{max}: 3380(OH), 1635, 1650 (O=C) (Fig. 2).

Mg-HCl 반응에 陽性, hesperidin標品과 混融한 融點降下 없었다.

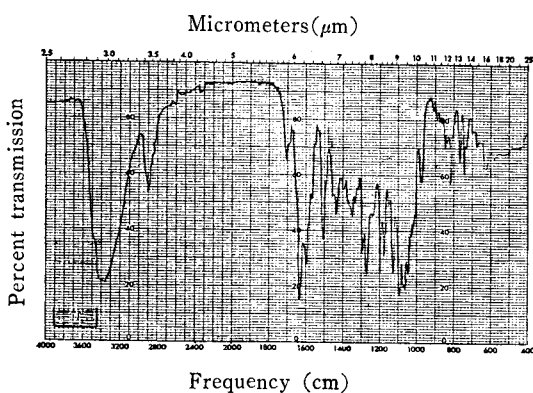


Fig. 2. IR-spectrum of sample.

4. Flavonoid의 檢索

위의 在來柑橘의 flavonoid 檢진분 약 10mg씩을 pyridine 10ml에 녹여 檢액으로 하고 洞庭橘에서 얻은 無色針狀晶 10mg을 pyridine 10ml에 녹인 액을 標準液으로 하여 常法에 따라 TLC를 행하였다. 吸着劑로는 Kieselgel G (Merck製)를 使用하였으며, 전개용매로 MeOH-nitromethane (5:2)을, 檢색제로는 FeCl₃시액과 UV를 사용하였다. 檢液과 標準液은 모두 Rf 0.50부근에서 積갈색 반점을 나타내었다.

결 과 및 고 찰

1. 精 油

濟州島 在來 柑橘인 唐柚子, 小柚子, 洞庭橘, 枳殼, 山橘, 青橘의 6種類와 夏橘의 果皮에서

얻은 精油중에는 Table I에서와 같이 적어도 16개 이상의 성분을 함유하고 있었다. 이에 따르면 이들 在來 柑橘의 果皮에는 *p*-cymene, *d,l*-limonene, linalool, geraniol, linalyl acetate (Peak No. 1, 3, 4, 5, 8)을 함유하고 있었으며 그중 linalool을 가장 많이 함유하고 있었다. 종래 본속 식물 精油의 주성분으로 취급되던 *d,l*-limonene은 linalool에 비하여 아주 적은 양이었으나 당유자와 동정할에는 그 함량이 비교적 높았다. 枳殼, 山橘, 青橘은 그 성분이 다른 것보다 다양하였으며 柚子, 夏橘, 洞庭橘은 중정도이고 당유자는 매우 단순한 것이 특징적이었다.

枳殼은 *C. aurantium*의 精油成分相¹²⁾과 類似하였으며 시중에서 類似種으로 취급되는 당유자와 소유자가 그 함유 성분이 판이한 것은 흥미 있었다. 또한 枳殼, 山橘, 青橘이 Peak No. 10以後의 성분을 많이 함유하고 있는데 반하여 夏橘, 唐柚子, 洞庭橘은 10以前의 성분을 많이 함유하고 있는 특징을 보였다.

Table I. The Chemical Composition of the Essential Oils of the Peel from Seven different Citrus.

Peak No.	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
1	0.09	0.22	0.28	0.85	0.94	t	1.14
2	0.34	t	1.04	0.41	0.52	t	0.56
3	1.46	32.20	3.13	2.09	2.56	26.09	1.47
4	45.79	64.23	86.83	90.02	83.16	58.19	84.74
5	0.85	0.36	0.62	5.14	8.42	1.04	8.58
6	0.22	—	t	3.14	0.70	t	t
7	0.27	—	—	0.30	t	1.38	—
8	32.65	—	3.64	0.51	1.43	2.52	2.86
9	5.01	—	—	—	—	—	—
10	4.50	—	—	t	t	t	0.26
11	0.03	—	1.62	—	0.41	t	t
12	3.34	—	0.88	—	0.45	t	t
13	1.05	—	0.70	—	0.69	1.55	t
14	1.86	—	0.72	—	t	—	—
15	0.68	—	0.38	—	t	—	—
16	1.61	—	t	—	—	—	—

2. Flavonoid

洞庭橘에서 분리한 無色針狀晶은 諸 理化學的

性狀으로 보아 hesperidin임을 예지할 수 있었으며 그 IR-Spectrum은 hesperidin IR-spectrum (Sadtler Research Lab. Inc. 1976)과 일치하였다. 단 실험에서 얻은 IR-spectrum중 $1,700\text{ Cm}^{-1}$ 부위의 peak는 CHCl_3 추출과 再結晶으로도 일부 제거되지 않는 lactone계 화합물의 혼입에 의한 것이었다. 따라서 본 물질은 hesperidin임을 알 수 있었다. 또한 濟州島 在來 柑橘 7種類와 夏橘의 樹皮, 葉, 果皮에 대하여 洞庭橘의 果皮에서와 같이 조각하여 얻어진 粗結晶도 TLC를 행한 결과와 같이 동일 위치에 동일한 반점으로 검출되어 이들도 모두 hesperidin이라고 推定할 수 있었다.

결 론

1. 濟州島 在來柑橘인 唐柚子, 小柚子, 山橘 枳殼, 青橘, 洞庭橘과 導入種인 夏橘의 果皮 精油중에는 공통적으로 *p*-cymene, *d,l*-limonene, linalool, geraniol, linalyl acetate를 함유하고 있었으며 그중 linalool을 가장 많이 함유하고 있었다.

2. 枳殼은 *C. aurantium*의 果皮 精油成分과 類似했으며 枳殼, 山橘, 青橘은 그 精油 成分이 다양한데 비하여 唐柚子, 夏橘, 洞庭橘은 비교적 단순하였으며 小柚子는 중간 정도였다.

3. 濟州島 在來 柑橘인 洞庭橘의 果皮에서 얻어진 flavonoid는 hesperidin이었으며 본 hesperidin은 이들 在來 柑橘 및 夏橘의 果皮, 樹皮, 葉에도 存在함을 推定할 수 있었다.

〈1978. 11. 10 接受〉

문 헌

1. 裴元植, 金在誠, 申估求, 金元勳: 國譯 東醫寶鑑, 서울, 豐年社 (1966).
2. 鄭台鉉: 韓國植物圖鑑 上卷, p.260~262, 서울, 教育社 (1972).
3. 韓國藥大協: 대한약전 제 3개정 해설, 서울, 文聖社 (1977).
4. 日本公定書協: 第九改正 日本藥局方 解説書, 東京 廣川書店 (1976).
5. 許仁玉: 濟州島 在來柑橘의 特性과 利用에 관한 研究, 아세아재단 (1976).
6. 岩政正男: 柑橘의 品種, 日本, 靜岡縣柑橘農協, p.29 (1976).
7. Webber, H.J. and Bachelor, L.D.: The Citrus Industry, Univ. of California Press, 2, 612 (1967).
8. 田中諭一郎: 日本柑橘圖譜, 東京, 養賢社, p.12 (1948).
9. Nishiura, M., Kamiya, S., Esaki, S. and Ito, F.: *Agr. Biol. Chem.*, 3 3, 1109 (1969); *ibid*, 35, 1683, 1691 (1971).
10. Teranishi, R., Schultz, T.H., Mcfadden, W.H., Lunden, R.E. and Black, D.R.: *J. Food Sci.*, 28, 541 (1963).
11. Pieringer, A.P., Edwards, G.J. and Wolford, R.W.: *Proc Am. Soc. Hort. Sci.*, 84, 204 (1964).
12. Attaway, J.A., Wolford, R.W. and Edwards, G.J.: *J. Agr. Food Chem.*, 10, 102 (1962).
13. Gross, J., Gabai, M. and Lifshitz, A.: *Phytochem*, 11, 303 (1972).