

韓國產 植物 種子油의 成分에 관한 研究(I) 하늘타리종의 스테롤

鄭 普 燮
서울대학교 藥學大學

高 英 秀
漢陽대학교 食品科學研究所

(Received January 24, 1979)

Bo Sup Chung and Young Su Ko

College of Pharmacy, Seoul National University, Seoul 151 and
Institute of Food Sciences, Hanyang University, Seoul 133

Studies on the Composition of Seed Oils of Korean Plants(I)

Composition of the sterol fraction of *Trichosanthes kirilowii*.

Abstract—“Ha-Neul-Ta-Ri” (*Trichosanthes kirilowii* Max., Cucurbitaceae) cultivated in Korea and used in popular medicine, was investigated for sterol composition of the seed oil. This seed oil contains unusual sterols having $\Delta^{7,22}$, $\Delta^{7,24}$ and $\Delta^{7,22,25}$ di- and trienols. $\Delta^{7,22}$ Stigmastadienol and $\Delta^{7,22,25}$ Stigmastatrienol were identified as the major sterols in the seed oil of *Trichosanthes kirilowii* by gas liquid chromatographic analysis. The results showed that contents of the seed sterols were campesterol 1.0~1.2%, stigmasterol 1.5~1.7%, Δ^7 campestenol 0.6~0.8%, sitosterol 10.6~11.4%, $\Delta^{7,22}$ stigmastadienol 39.1~41.8%, $\Delta^{7,22,25}$ stigmastatrienol 28.9~29.3%, $\Delta^{7,25}$ stigmastadienol 14.9~15.5% and $\Delta^{7,24}$ stigmastadienol 0.7~1.0%

하늘타리 (Ha-Neul-Ta-Ri, 귀참외, 자주꽃하늘수박, 天花粉, 栝樓根, 栝婁粉, 婁粉, 花粉, *Radix Trichosanthis*)는 박과植物(葫蘆科, Cucurbitaceae)에 속하며^{1~5)} 우리나라 全國의山野와 樹林中에 自生 함은 물론이고 中國의 四川, 廣西, 貴州, 河南 等地가 主產地로서 우리나라에서 그의 種子는 神經痛 및 祛痰, 鎮靜, 鎮咳, 解熱 기타의 感氣^{6~8)}에 利用되고 中國에서도 黃疸, 熱病口渴 등의 漢方藥으로서 그의 利用度가 높으며⁹⁾ 日本에 나는 Japonica Regel 과는 그의 種類가 다르다¹⁰⁾.

하늘타리 種子는 그의 含油量이 豊富하여(約 30~50%) 油脂資源으로서의 利用度가 높음으로^{11,12)} 그의 sterol 成分의 研究는 바람직하며 日本產 Karasu-uri 에 대해서는 土屋等^{13~18)}에 의한 報告가 發表되어 있으며 또한 Prince melon 에 관한 報告¹⁹⁾도 나와 있다.

박과 植物에 속하는 種子油를 調理用으로 使用할 수 있다는 報告는 Girgis 等²⁰⁾이 Nigeria 產

에 대해서 發表하였으며 Sucrow 等^{21~23)}은 pumpkin 種子油中에는 아직까지 究明되지 않은 Δ^{25} 位置에 二重結合이 있는 Δ^7 sterol 이 主成分임을 報告한 바 있고 이것이 栲科植物 特有의 成分이라고 하였다.

Homborg 等²⁴⁾은 *Trichosanthes kirilowii* 에는 $\Delta^{7,22}$ -stigmastadienol 과 24-ethylcholesta-7, 22, 25-trien-3 β -ol 이 主成分임을 Gas Liquid Chromatography (以下 GLC 로 略함), Mass spectroscopy, IR 및 UV Spectrometry 法에 의해서 究明하였으며 Sucrow 等²⁵⁾이 모든 栲科植物 種子에서 究明한 $\Delta^{7,24}$, (28) stigmastadienol 은 *Trichosanthes kirilowii* 에서는 檢出하지 못했다.

著者等은 韓國產 *Trichosanthes kirilowii* 의 sterol 成分에 관해서 究明하였기에 이에 實驗한 것을 報告하는 바이다.

實驗方法

材料—市內 漢藥方에서 판매하고 있는 하늘타리 種子를 구입하여 물로 깨끗이 씻고 乾燥시킨 다음 껍질을 除去하여서 粉碎機로 잘 마쇄한 다음 精製砂를 混合하여 n-hexane 으로 Soxhlet extractor 를 使用하여 약 4時間동안 抽出한 후 弱한 N₂ 氣流下에서 溶媒를 除去시킨 다음²⁶⁾ 얻은 種子油를 sample 로 하였다.

方法—하늘타리 種子油 15g 을 45ml 의 2N methanolic-KOH 로 1時間동안 還流冷却器下에서 沸騰鹼化시킨 다음^{27~28)} 즉시 약 20ml 의 methanol 을 蒸溜하고 그 殘溜物은 約 50ml 의 蒸溜水로 稀釋시키고 우선 75ml 의 Ethyl ether 로 그리고 난 다음 數回 各 10ml 씩의 ether 로 充分히 抽出시켜서 얻은 全液을 3回 各 25ml 의 蒸溜水로 洗滌한 다음 無水芒硝로 건조시키고 rotary evaporator 로 蒸溜하여서 얻은 不鹼化合物^{29~30)}은 眞空 desiccator 속에 보관하였다.

하늘타리 種子油의 sterol 의 분리는 Silica gel G(E Merck) plate 를 使用하여 分離가 가장 잘 된 결과를 얻어서³¹⁾ 著者等이 韓國產 榧子中의 sterol 分離³²⁾에 利用한 方法으로 우선 0.3mm 의 두께로 plate 를 만들어서 展開液으로 hexane 과 Ethyl ether 同量(1:1)^{33~35)}을 써서 展開시켰다.

그런데 著者等이 韓國產 수유나무 種子油의 sterol 成分에 관한 研究³⁶⁾나 韓國產 榧子中의 sterol 分離³²⁾ 때에는 이러한 展開만을 하여서 sterol 층을 10%의 phosphormolybdic acid 의 ethanol 溶液으로 105~110°C 에서 發色³⁷⁾하여 Mordret 의 成分確認法³⁸⁾에 의해서 나타난 結果와 一致되는 곳에서 sterol 층이 檢出되었으나 이 하늘타리의 경우에는 Δ^5 -와 Δ^7 -sterol 의 Rf-value 의 差가 極少하여서 이 과정만으로는 不充分하여 더욱 계속 分離를 위하여 silicagel G plate 를 5%의 AgNO₃ 로 impregnation 하고 展開液으로는 CHCl₃-Me₂CO(9:1)을 使用하고 發色은 0.1%의 alcoholic dichlorfluorescein 溶液을 使用하였으며 이렇게 해서 하늘타리 種子油의 sterol 層은 start line 에서 약 6-7cm 되는 곳(Rf=0.36)에 뚜렷이 나타났으며 이 sterol 층을 끊어낸 다음 약 20ml 의 ethyl ether 로 3회 elution 하고 그 溶液을 無水芒硝로 乾燥시키고 濾過後 蒸發乾固하여 sterol 의 GLC 分析에 사용하였다.

GLC 에 의한 總 sterol 成分의 分析—以上과 같은 方法에 依해서 하늘타리 種子油中의 sterol 成分層을 preparative TLC 法에 의해서 分離시킨 다음 이 sterol 을 ethyl ether 에 溶解시키고 GLC 의 操作條件대로 分析을 하였으며 여기에 나타난 sterol 의 peak 들은 relative retention time 의 順으로 表示하였으며 GLC 의 分析條件은 다음과 같다: GLC conditions: Instrument: Fractometer F₂₂, Perkin-Elmer; Oven temperature: 265°C isotherm; Injection block temperature; FID 280°C; Column: Glasscolumn 3.5m long, i. D. 4mm filled with 3% OV-25(80-100mesh);

N₂ flow rate: 40ml/min.; minimum amount ca 2.

結果 및 考察

以上과 같은 GLC의 分析條件에 의해서 하늘타리 種子油의 sterol 成分을 分離하였으며 sterol의 relative retention time은 다음 Table I과 같고 이는 liquid phase로서 OV-25를 사용한 경우이며 모든 sterol의 relative retention time은 cholesterol을 1.00으로 하여 比較한 것이다.

그리고 GLC 條件으로 하여 cholesterol을 비롯한 몇種의 sterol의 標準品과 하늘타리 種子油 sterol의 GLC chromatogram을 얻었다.

Table I—Relative Retention time⁺ of sterols

Sterols	Liquid phase OV-25
Cholesterol	1.00
Campesterol	1.28
Stigmasterol	1.38
Δ^7 -Campestenol	1.50
Sitosterol	1.54
$\Delta^{7,22}$ -Stigmastadienol	1.62
$\Delta^{7,22,25}$ -Stigmastatrienol	1.70
$\Delta^{7,25}$ -Stigmastadienol	1.88
$\Delta^{7,24}$ -Stigmastadienol	2.06

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

GLC에 의한 하늘타리 種子油中の sterol의 分析結果를 半值幅法^{39~40)}과 planimetry 등으로 peak의 面積을 測定하여 定量한 結果는 다음 Table II와 같다.

Table II—Sterol composition of *Trichosanthes kirilowii* of Korea

Sterols	Sterol contents (%)	
	a) ⁺	b) ⁺⁺
Campesterol	1.2	1.0
Stigmasterol	1.7	1.5
Δ^7 -Campestenol	0.8	0.6
Sitosterol	11.4	10.6
$\Delta^{7,22}$ -Stigmastadienol	39.1	41.8
$\Delta^{7,22,25}$ -Stigmastatrienol	29.3	28.9
$\Delta^{7,25}$ -Stigmastadienol	15.5	14.9
$\Delta^{7,24}$ -Stigmastadienol	1.0	0.7

+) a: Method of triangulation

++) b: Method of planimetry

以上의 Table II에 나타난 結果를 보면 하늘타리 種子油 中には 普通의 植物 sterol에 많이 分布^{43,44)}되고 있는 campesterol, stigmasterol 및 β -sitosterol 등의 含量에 比較해서 Δ^7 -sterol이

Δ^{22} 와 Δ^{25} 및 Δ^{22} , Δ^{25} 의 混合 sterol 등이 主成分을 이루고 있어서 朴科 植物 種子油의 特色을 나타내고 있음을 確認할 수 있다.

結 論

朴科 植物 中の 하늘타리 種子油의 不鹼化合物 中에 含有하고 있는 sterol 成分을 preparative TLC 및 GLC法으로 分析한 結果 다음과 같은 結論을 얻었다.

즉 하늘타리 種子油中에는 半值幅法과 planimetry法에 依하면 $\Delta^{7,22}$ -stigmastadienol이 39.1~41.8% 그리고 $\Delta^{7,22,25}$ -stigmastatrienol이 28.9~29.3%로 主成分을 이루고 있으며 그 다음으로는 $\Delta^{7,25}$ stigmastadienol이 14.9~15.5% 그리고 sitosterol이 10.6~11.4%이며 stigmasterol 1.5~1.7%, campesterol 1.0~1.2% 그리고 Δ^7 -campestenol이 0.6~0.8%의 順으로 含有되어 있음을 알 수가 있다.

文 獻

1. Illustrated Woody Plants of Korea(韓國 植物 圖監), 林業試驗場 發行(1966).
2. 韓國動植物圖監, 植物群(木草本類) 三和出版社 發行(1969).
3. C. Y. Lee and H. S. Ahn, "Nomina Plantarum Korearum," Bumhak Pub. Co. p. 220(1963).
4. 石戶谷, 北中國之藥草(1931).
5. R. Hegenaue, "Chemotaxonomie der Pflanzen," Birkhäuser Verlag, Basel und Stuttgart, Bd. I, (1962).
6. S. J. Lee, "Korean Folk Medicine," Publishing Center of Seoul National University, Seoul, Korea, p. 137(1966).
7. 大塚敬節, 漢方科 民間藥百科, 主婦의友社 發行(1967).
8. 山西潔, 野山の 藥草, 北隆館 發行(1969).
9. Pharmazeutische Materiallehre, 7 Auflage, Cram de Cryter & Co., Hamburg, 665(1958).
10. 村越, 藥用植物事典, 福材書店 發行 (1954).
11. Y. S. Ko and J. S. Kim, *J. Korean Res. Inst. Better Living*. (Ewha Womans Univ.) **4**, 103(1970).
12. W. P. Bembs *et al.*, *J. Amer. Oil Chemists Soc.*, **44**, 429(1967).
13. 土屋, 木之材, 東工試, **45**, 231(1950).
14. 外山, 土屋, 工化, **39**, 457(1935).
15. 外山, 於崎, 工化, **39**, 559(1937).
16. 土屋, 金子, 東工試, **49**, 141(1954).
17. 外山, 高木, 名大工紀, **13**, 29(1961).
18. 加藤, 油化學, **10**, 174(1961).
19. 遠藤, 山本, 尾形, 油化學, **19**, 30(1969).
20. P. Girgis and F. Said, *J. Sci. Food Agri.*, **19**, 615(1969).
21. W. Sucrow and A. Reimerdes, *Z. Naturforsch.*, **23**, b, 42(1968).
22. W. Sucrow, *Tetrahedron Lett.*, **20**, 2443(1968).
23. T. Matsuno and S. Nagata, *Phytochemistry*, **10**, 1949(1971).
24. E. E. Homberg und A. Seher, *Phytochemistry*, **16**, 288(1977).
25. W. Sucrow und B. Raduechel, *Phytochemistry*, **9**, 2003(1970).
26. Deutsche Einheitsmethoden zur Untersuchung von Fetten, Fettprodukten und verwandten Stoffen, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart (1950~1975).

27. 日本油化學會編, 基準油脂分析試驗法, 朝倉書店, 東京, p.163(1966).
28. 日本藥學會編, 衛生試驗法註解, 金原出版, 東京, (1973).
29. DGF-Einheitsmethoden C-III Ia. (1973).
30. 小原哲二郎 外編, 食品分析叢書, 第2版, 建帛社 發行(1977).
31. E. Homberg und A. Seher, *Z. Lebensmittel-Unters. Forsch.*, **149**, 129(1972).
32. B. S. Chung and Y. S. Ko, *Yakhak Hoeji*, **22**, 87(1978).
33. E. Stahl, *Dünnschicht Chromatographie*, Zweite Auflage, Springer Verlag(1973).
34. 橋本, 廣谷, 向井, 油化學(日) **14**, 343(1965).
35. E. Homberg und A. Seher, *Z. Lebensmitt. Untersuch.*, **148**, 133(1972).
36. B. S. Chung and Y. S. Ko, *Kor. J. Pharmacogn.*, **8**, 149(1977).
37. H. P. Kaufmann und Z. Makus, *Fette. Seifen. Anstrichmittel*, **62**, 1014(1960).
38. F. Modret, *Rev. Franc. Corps. Gras*, **16**, 639(1969).
39. J. W. Robinson, *Undergraduate Instrumental Analysis*, (1970).
40. 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, (1969).
41. 松居, *Shimadzu Review*, **28**, 45(1971).
42. 池川, 松居, 衛生化學, **15**, 16(1969).
43. H. Kanematsu, *et al.*, *Japan Yukagaku*, **22**, 814(1973).
44. B. A. Knights and A. M. M. Berrie, *Phytochemistry*, **10**, 131(1971).