

無患子나무 種子の 成分에 關한 研究

金明燦 · 鄭泰明* · 梁敏錫*

慶尙大學 食品加工學科 · 農化學科*

(1976년 12월 6일 수리)

Studies on the Composition of *Sapindus Mukurossi* Seeds

Myung-Chan Kim, Tae-Myoung Jeong* and Min-Suk Yang*

Dept. of Food Processing, Dept. of Agricultural Chemistry*

Gyeongsang National University, Jinju Korea.

(Received December 6, 1976)

Summary

The composition of fatty acids and sterols from *Sapindus Mukurossi* oil were analyzed by gas-liquid chromatography and amino acids from *Sapindus Mukurossi* seed oil cake were determined by amino acid autoanalyzer.

The results obtained were summarized as follows;

1. Oil content (45.7%) was higher in *Sapindus Mukurossi* seed than in other plant seeds such as soybean, sesame and peanut.
2. From the analysis of fatty acids, it was found that oleic acid(61.6%) and gadoleic acid(20.4%) were major fatty acid and that high monoenoic acid content(82%) could be a characteristic of sample seed oil.
3. Glutamic acid contained the most amounts among all amino acids determined, and isoleucine, leucine, lysine, phenylalanine, threonine and valine were relative high amounts compared with content of other amino acids.
4. The sterol compositions of 4-desmethyl sterol, 4-monomethyl sterol and 4,4-dimethyl sterol fraction were found to be similar to those of higher plant oil, but 4-monomethyl sterol fraction was characterized by containing the unknown sterol (31.5%) with RRT 1.27.

緒 言

無患子나무는 熱帶, 暖帶에 生育하는 落葉, 常綠喬木 또는 灌木인데 우리나라에서는 中部以南에 散在하여 있고 落葉喬木이다. 地方에 따라서는 모감주나무라고 부르기도 한다.

無患子나무에는 가을에 堅質, 球形, 紫黑色, 徑 12mm 의 種子が 달리는데 그 數는 나무의 크기에 따라서 다르나 約 10年生에서 20l 以上 實 수가 있다고 한다.

無患子나무 種子是 매우 堅質이어서 過去에는 念珠를 만드는데 一部 利用하였을 뿐 그냥 버려 두었다.

그런데 著者들은 種子核을 分析한 結果 지금까지 報告된 油脂含量에 比하여서^{1,2)} 多量含有되어 있어서 油脂資源으로 利用할 目的으로 脂肪酸組成을 그리고 결 더러 Stereol成分을 Gas Liquid Chromatography(GLC) 分析하였고 脫脂粕의 利用與否를 알기 위해서 amino acid組成을 Amino acid Autoanalyzer로 分析한 結果를 報告한다.

實驗材料 및 方法

1. 實驗材料

1) 本 實驗에서 供試한 材料는 晉陽郡 集賢面 所在 凝石寺 境內에 있는 無患子나무(*Sapindus Mukurossi* 種子)를 1976年 5月에 採取하여 使用하였다.

2) GLC로서 脂肪酸을 分析하기 위한 標準脂肪酸은 日本東京化學工業製로 使用하였고 標準 Sterol은 Rike Vitamine Co.製와 植物種子油에서 分離하여 本 實驗

室에 保管中인 Sterol을 使用하였다.

2. 實驗方法

1) 種子中의 一般成分分析

一般成分은 常法에 準하여 分析하였다.

2) 油脂抽出 및 鹼化

油脂는 Soxhlet method로서 抽出하였고 溶媒는 Diethyl ether를 使用하였다. 溶媒를 溜去시켜 얻은 油脂를 鹼化하여서 鹼化物和 脂肪酸으로 分離하였다. 鹼化는 日本油化學協會에서 制定한 基本油脂試驗法에¹³⁾ 準하여 分析하였고 그 과정은 Fig. 1과 같다.

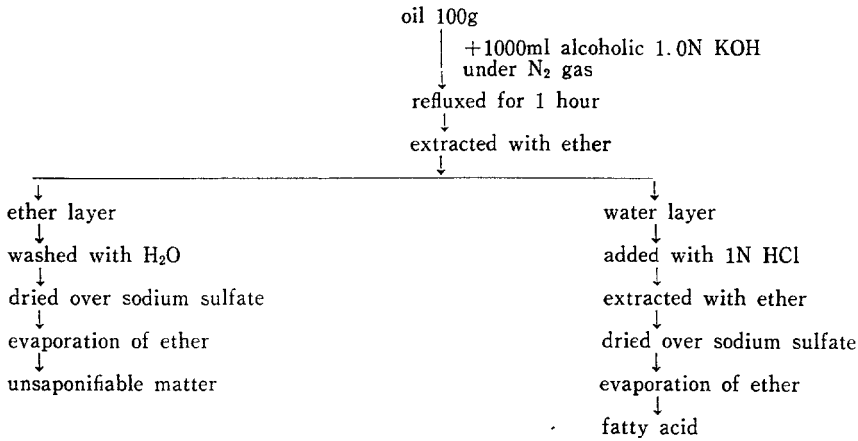


Fig. 1. Separation of Unsaponifiable Matter and Fatty Acid from *Sapindus Mukurossi* Oil after Saponification

3) 脂肪酸 分析

無患子 種子油에서 Fig. 1과 같이 抽出하여 얻은 脂肪酸과 標準脂肪酸을 1% p-toluene sulfonic acid methanol method로서 methylation하여 얻은 脂肪酸 methyl ester와 標準脂肪酸 methyl ester를 各各 acetone 溶液으로 하여 GLC에 의하여 Table 1과 같은 條件으로 分析하였다.

Relative retention time(RRT)는 palmitate의 retention time(20min)을 基準(1.00)으로 하였을 때의 比로서 나타냈으며 各標準脂肪酸 methyl ester의 RRT와 比較하여 脂肪酸 methyl ester를 同定하였다.

同定된 各 peak 半值幅法으로 面積을 求하였고 이를 合計值에 對한 各各 積比를 %로 表示하였다.

4) amino酸 分析

200mg의 粉末試料에 10ml의 6N-HCl을 加하여 試驗管을 眞空密栓하여 110°C에서 24시간 分解後 여과하여 flask evaporator에서 3回 蒸發乾燥시켜 pH 2.2 dilute buffer 4ml로 용해 1.0ml씩 amino酸自動分析機(Beckman Model 116)에 注入하여 分析하였다. 但 Tryptophan은

Spies法¹⁴⁾에 의하여 Colorimetry에 의하여 分析하였다.

5) Sterol 分析

Thin Layer Chromatography(TLC)

TLC는 Wako gel B-10(Wako Chemical Industries, Osaka, Japan)과 蒸溜水를 1.1 : 1.9의 比率로 加하여 混들어서 20×20cm plate上에 厚 0.5mm가 되도록 塗布하여 plate를 만들었다. 이것을 室溫에서 乾燥시키고 105°C dry oven에서 1時間 活性化한 것에 Fig. 1에서 얻은 不鹼化물을 Chloroform으로서 10%溶液이 되도록 溶解하여 plate當 0.3ml 씩 一端에서 높이 2cm 위치에 line spotting하여 hexane : ether=70 : 30로써 1時間동안 展開하였다. 發色劑는 Rhallamine 6G-ethanol 溶液을 썼으며 UV light(3600Å)로 觀察하여 5個의 fraction을 分離切取한 후 各各 glass filter로서 ether抽出, ether를 溜去하여 不鹼化物中 各 fraction의 收得量으로 하였다. 이때의 TLC의 分離狀態는 Fig. 2와 같다.

위에서 부터 fraction 1은 less polar compound(hydrocarbon, 高級 alcohol等), fraction 2는 4,4-dimethyl sterol, fraction 3은 4-monomethyl sterol, fraction 4

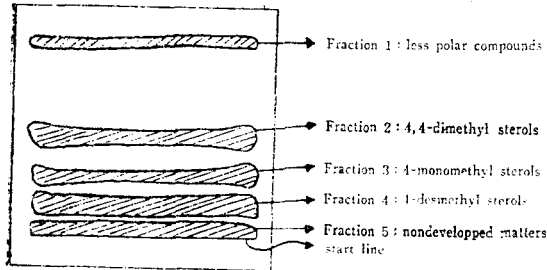


Fig. 2. Fractionation of Unsaponifiable from *Sapindus Mukurossi* Oil by TLC

는 4-desmethyl sterol, fraction 5는 Nondeveloped substances이다. 本實驗에서는 fraction 2,3,4의 sterol fraction에 관해서 分析하였다.

本實驗中 TLC로서 分離된 sterol의 各 fraction은 Δ^R -AC值⁽¹¹⁾(sterol acetate RRT/Free sterol RRT)로서 desmethylsterol \approx 1.34, 4-monomethyl sterol \approx 1.30 및 4,4-dimethyl sterol \approx 1.20임을 確認하였다.

• GLC

TLC에서 얻은 Sterol fraction인 Fraction 2,3,4와 各 sterol fraction의 acetate를 Table 1 과 같은 條件으로 GLC에 分析하였다.

各 peak는 sito sterol retention time(30min.)를 基準(1.00)하여서 標準 sterol의 RRT와 比較하여 同定하였고 또한 同定된 各 peak의 定量은 脂肪酸定量法과 同一하다.

Acetylation은 各 sterol fraction量 10mg에 對해서 Pyridine 0.5ml와 無水酢酸 0.5ml을 加하여 一夜放置한 후 Rotary evaporator 上에서 溶媒를 溜去시켜 ether로 抽出, ether를 溜去시켜 各 sterol fraction acetate를

Table 1. Gas Liquid Chromatography (Shimadzu GC-4 BM) Conditions

Analytic material Items	Analysis of fatty acid methylate	Analysis of sterols
Column	2% DEGS stainless 3m×3mm ID	1.5% OV-17 glass 2mm×3mmID
Detector	Flame Ionization Detector	Flame Ionization Detector
Column Temp.	80—180°C Program rate 4°C/min.	263°C
Detector Temp.	200°C	280°C
Carrier gas	30ml/min.	60ml/min.

얻었다.

結 果

1. 一般成分組成

Table 2는 無患子核의 一般成分과 油脂의 特性을 調査한 結果이다. 油分含量의 45.7%는 植物中에서도 大豆油(16~20%)보다는 많고 菜種油(38~45%)나 해바라기油(40~50%)와 비슷하여⁽⁴⁾ 含油量의 面에서는 油脂資源으로서의 利用價値가 있다고 생각된다. 그러나 沃素價(64.6)는 낮은 便으로 油脂의 分類上 不乾性油에 屬한다. 酸價로 봐서 遊離脂肪酸은 많지 않을것 같다.

2. 脂肪酸組成

昇溫 GLC로서 無患子油의 脂肪酸 ester를 分析한 結果는 Table 3에서 表示한 바와 같다.

一般的으로 알려져있는 바와같이 DEGS와 같은 極性 Column으로서는 같은 C數의 飽和와 monoene은 아주 隣接해서 나타나며 飽和의 뒤에 monoene이 流出된다. 恒溫 GLC로서 分析하면 C₂₀:0와 C₂₀:1은 混合 peak

Table 2. General Compositions in Seed, Phosphatide, Unsaponifiable in Oil, and Several Characteristic Value of *Sapindus Mukurossi* Oil

Oil content(Soxxhelt method) ^a (%)	45.7
Crude protein(%)	16.2
Total carbohydrate(%)	23.0
Moisture(%)	11.4
Ash(%)	3.7
Phosphatide(colorimetric method)(%)	1.9
Unsaponifiable(%)	0.6
Saponification value	218.5
Iodine value	64.6
Acid value	1.8

a; Solvent :Diethyl ether

로 流出되었으므로 本實驗에서는 C₁₆:0와 C₁₆:1, C₁₈:0와 C₁₈:1 및 C₂₀:0와 C₂₀:1의 例가 있으나 이들의 分離를 良好하게 하기 위하여서 昇溫法을 利用하였다^(5,6)

分析結果에 의하면 oleate가 61.1%로서 主成分을 이루고 있으며 gadoleate가 20.4%로서 다음가는 含量이었다. 食用油로서 바람직한 Linolate와 Linolenate는 各各 5.1, 0.9%로서 少量이었다.

Table 3. Composition of Fatty Acid Methylate from *Sapindus Mukurossi* Oil by Programmed Temperature GLC

Fatty acid methylate	Percentage ^a	RRT ^b
C ₁₆ : 0 Palmitate	4.9	1.00
C ₁₆ : 1 Palmitoleate	0.5	1.03
C ₁₈ : 0 Stearate	2.1	1.21
C ₁₈ : 1 Oleate	61.1	1.30
C ₁₈ : 2 Linolate	5.1	1.32
C ₁₈ : 3 Linolenate	0.9	1.43
C ₂₀ : 0 Arachidate	4.9	1.49
C ₂₀ : 1 Gadoleate	20.4	1.53

a : Triangular method

b : RRT=Relative retention time. Retention time for palmitate(20min.) is taken as 1.00

3. Amino酸 組成

無患子나무種子 脫脂粕의 Amino酸 組成을 調査한 結果는 Table 4와 같다.

蛋白質 含量은 귀리⁽⁷⁾(17%), 수수⁽⁸⁾(15~18%), 大麥⁽⁹⁾(15%)에 比하여 無患子나무種子脫脂粕에서는 32.59%로 비교적 높은 含量을 나타내었다.

Amino酸組成은 17種의 Amino酸을 含有하고 있으며 總 Amino酸量도 귀리, 수수, 大麥보다도 비교적 많은 含量을 含有하고 있었다.

含量이 가장 높은 Amino酸은 귀리, 수수, 大麥등에서와 마찬가지로 Glutamic acid였으며 無患子나무種子에서는 6.673%로서 大麥에서의 含量보다 約 倍程度의 量을 含有하고 있었다. 必須 amino酸들인 Isoleucine(1.255%), Leucine(2.145%), Lysine(2.191%), Phenylalanine(1.536%), Threonine(1.171%), Valine(1.772%)로 比較的 높은 含量을 나타낸 것이 amino acid 組成의 特性이었다.

이러한 amino acid組成을 갖고있는 脫脂油粕을 家畜 飼料로 利用하면 amino酸 強化劑로서 매우 效果的인 것으로 思料된다.

4) Sterol 組成

油脂의 食用與否에 關係는 Sterol의 組成은 直接關係가 없는 것으로 생각되지만 本實驗에서는 油脂의 成分分析의 一環으로 Sterol成分調査를 시도하였다.

Table 4. Amino acid composition of seed oil cake from the *Sapindus Mukurossi*

Amino acid	Content mg%/mg
Lysine	2.191
Histidine	0.647
Arginine	3.019
Tryptophan	0.438
Aspartic acid	2.704
Threonine	1.171
Serine	1.435
Glutamic acid	6.673
Proline	1.212
Glycine	1.845
Alanine	1.392
Valine	1.772
Methionine	0.512
Isoleucine	1.255
Leucine	2.145
Tyrosine	0.985
Phenylalanine	1.536

Total	30.935
Crude protein(%)	32.591
Moisture(%)	10.87

Fig. 1과 같은 過程을 밟아 얻은 下鹼化物은 TLC에 의해서 5個의 fraction으로 나누어졌는데 各 fraction의 收得量은 Table 5와 같다.

Sterol fraction(Fr. 2, 3, 4)에서 보면 4-desmethyl sterol(Fr. 4)의 含量이 가장 많고 4-monomethyl sterol(Fr. 3), 4,4-dimethyl sterol(Fr. 2)의 순서이다. 3個의 sterol fraction의 成分은 GLC로 分析한 結果는 Table 6과 같다.

Table 5. Yield of Each Fraction from Unsaponifiable by TLC

Fraction ^a	1	2	3	4	5
Yield(%)	15.5	6.4	15.6	43.4	19.0

a) Fraction 1; less polar compounds(hydrocarbon, aliphatic alcohols, etc.); fraction 2 : 4,4-dimethylsterols(triterpenealcohols); fraction 3: 4-monomethylsterols; fraction 4 : 4-desmethylsterols; fraction 5 : nondevelopped matters

Table 6. Sterol Composition from Unsaponifiable of *Sapindus Mukurossi* Oil by GLC(OV-17)

RRT ^a	Compounds	Position of double bond	Other structural characteristics	% ^b
4-desmethylsterol fraction				
0.70	Brassicasterol	5,22	24R-CH ₃	tr ^c
0.81	Campesterol	5	24R-CH ₃	21.8
0.88	Stigmasterol	5,22	24S-C ₂ H ₅	17.2
1.00	Sitosterol	5	24R-C ₂ H ₅	52.7
1.12	Δ^5 -Avenasterol	5,24(28)	24Z-C ₂ H ₄	8.3
4-monomethylsterol fraction				
0.76	Unknown			tr
0.82	Unknown			tr
0.95	Obtusifoliol	8,24(28)	14 α -CH ₃ , 24-CH ₂	12.0
1.11	Cycloeucaenol	24(28)	14 α -CH ₃ , 24-CH ₂	56.5
1.27	Unknown		9:19-cyclo	31.5
4,4-dimethylsterol fraction				
0.51	Unknown			12.3
0.81	Unknown			1.7
1.01	Cycloartanol	—	9:19 ^d -cyclo	6.6
1.32	Lupeol	—	—	37.3
1.37	24-Methylenecycloartanol	24(28)	24-CH ₂ , 9:19-cyclo	42.1

a: RRT=Relative retention time. retention time for sitosterol(30min.) is taken as 1.00

b: %=Area percentage by triangular method.

c: tr=Trace, less than 0.5%

d: 9:19-cyclo; 9:19-cyclopropane ring

考 察

無患子나무 種子核에는 比較의 많은 油脂(45.7%)를 含有하고 있어 油脂資源이 不足한 우리나라로서는 食用油脂로서 期待되는 바 크다. 그러나 脂肪酸組成을 檢討해 본 결과 Olein酸이 61.1%로서 主成分을 이루고 있고 Gadolein酸 20.4%로서 本油脂는 Olein酸-Gadolein酸型油脂라고 할 수 있다. 여기에 Palmitolein酸을 합치면 monoene酸이 모두全體脂肪酸의 82%가 되는 셈이다. 食用油脂로서는 Linol酸 및 Arachidon酸같은 必須脂肪酸의 含量이 높은 것이 바람직스러우나 本油脂에서는 Arachidon酸, Linol酸과 Linolen酸들이 다같이 그 含量이 적다. 食用油脂로서 널리 利用되고 있는 大豆油(Linol酸; 55%, Olein酸; 34%)⁽⁴⁾나 菜種油(Eruca酸=C₂₂:1; 55%, Linol酸; 24%)⁽⁴⁾보다는 質적으로 떨어진다 고 생각된다.

그러나 米糖油(Olein酸; 38%, Linol酸; 38%)⁽⁴⁾. 遊離酸과 不純物을 많이 함유하고 있어 精製의 難點을 무릅쓰고 食用으로 利用되고 있는 實情으로 본다면 이 無患子나무種子油는 芳香이 있고 不純物이나 遊離脂肪酸

이 적은 것을 아울러 생각한다면 若干의 必須脂肪酸을 強化하여 食用油로서 利用할 수 있는 것으로 생각된다.

한편 Sterol의 成分으로서는 4-desmethyl sterol, 4-monomethyl sterol 및 4,4-dimethyl sterol의 各 fraction 成分이 다같이 普遍的인 植物油에서 보는 成分^(12,13)으로 되어 있다.

단지 4-monomethyl sterol fraction의 未同定된 RRT: 1.27의 成分의 存在는 좀 特異하다고 하겠다.

그리고 脫脂한 無患子나무種子의 amino acid 組成은 必須 amino acid을 含有하고 있으며 比較의 우수한 組成을 하고 있다. 따라서 無患子나무種子의 脫脂副産物인 油脂를 家畜飼料의 有効 amino acid의 強化材料로서 利用하면 매우 効果의 일 것으로 생각된다.

要 約

1. 無患子나무種子中の 油脂含量은 45.7%로서 콩, 참깨, 땅콩에 비해서 많은 편에 속한다.

2. 脂肪酸은 Oleic acid(61.1%)와 Gadoleic acid(20.4%)로서 主要成分을 이루고 있고 monoene酸이全體脂肪酸의 82%를 차지하고 있는 것이 特徴的이다.

3. Amino酸組成은 Glutamic acid의 含量이 6.673%로서 가장높고 대체적으로 必須 amino酸인 Isoleucine (1.255%), Leucine(2.145%), Lysine(2.191%), Phenylalanine(1.536%), Threonine(1.171%), Valine(1.772%)등이 含量이 높았다.

4. Sterol組成은 4-desmethyl sterol, 4-monomethyl sterol fraction에서 다 같이 一般高等植物中の 成分과 大差가 없었으며 단지 4-monomethyl sterol fraction에 있는 RRT 1.27(31.5%)의 未同定物質이 있다는 것이 特異하였다.

References

- 1) Dermer, O.C., and Crews, L.T.: *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 2697(1938)
- 2) Eokey, E.W.: *Vegetable Fats and Oils Reinbord Publishing Cooperation*(1954)
- 3) 日本油化學協會編, 報準油脂試驗分析(1670)
- 4) " , 油化學便覽, 改訂二版, 丸善株式會社(1971)
- 5) Metacalfe, L.D. and Schmitz, A.A.: *Analytic. Chem.*, **33**, 363 (1961)
- 6) Shepard, A.J. and Iversion J.L.: *J. of Chromato.*, **13**, 448(1975)
- 7) Robbins, G.S., Pomeranz Y. and Briggie, L.W.: *J. Agr. Food Chem.*, **19**, 536(1971)
- 8) Virupaksha, T.K. and Sastry L.V.S.: *J. Agr. Food Chem.*, **16**, 199(1968)
- 9) Pomeranz, Y. Robbins, G.S., and Wensenker, D. M.: *J. Agr. Food Chem.*, **21**, 218(1973)
- 10) 鄭泰明, 田村利式, 伊藥後博, 松本太郎, 油化 (日本), **22**, 153(1973)
- 11) Itoh, T., Tamura, T. Iida, T. and Matsumoto, T.: *Steroids*, **23**, 687(1974)
- 12) Itoh, T., Tamura, T. and Matsumoto, T.: *JAOCS.*, **50**, 122(1973)
- 13) Jeong, T., Itoh, T. Tamura, T. and Matsumoto, T.: *Lipids*, **9**, 921(1974)
- 14) Spies, J.R. and Chambers, D.C.: *Anal. Chem.*, **21**, 1249(1949)