

왕초피나무의 成分研究

金昌玟·許仁玉

濟州大學 植物學科

A Study on the Chemical Components of *Zanthoxylum coreanum* Nakai(Rutaceae)

Chang-min KIM and In-ok HUH

Department of Botany, Je-Ju National University.

The five fractions from the barks of *Zanthoxylum coreanum* in Je-ju Island are examined in detail chromatographically in this paper. 37 compounds are detected in all of the fractions, and the compounds from each of fractions are found to be presumed that this plant is classified into the same group as that of the temperate *Zanthoxylum* taxa but is different from the tropical *Zanthoxylum* taxa by its chemical components.

서 론

왕초피나무 *Zanthoxylum coreanum* Nakai는 藝香科(Rutaceae)에 속하는 落葉灌木으로서 우리나라 特産植物의 하나이다.¹⁾

本屬 植物은 近緣種인 *Fagara*屬 植物과 더불어 그 果皮를 芳香性辛味性 健胃藥²⁾으로, 그 樹皮를 백남치료제, 유충박멸제³⁾로 널리 사용하고 있고, 우리나라에는 前者가 약 5種, 後者가 약 6種 分布되어 있다.⁴⁾

外部形態學的으로 *Zanthoxylum*屬 植物은 1~2花被輪을 갖는 溫帶種과 1花被輪만을 갖는 熱帶種이고, *Fagara*屬 植物은 2花被輪을 갖는 凡熱帶種으로,⁵⁾ 이 두 屬간의 系統關係에 대해서는 形態學的, 組織學的 및 分布地理學的으로 學者들마다 見解를 달리하고 있다.⁶⁾

이에 本屬 植物의 分類에 化學的 形質을 증시하게 되었는데 Price⁷⁾는 alkaloid의 生合成 經路를 檢討하여 furoquinoline group과 benzylisoquinoline group으로 크게 나누었고, Gray등⁸⁾은 coumarine의 prenyl side chain을 증시하였으며, Sasai등⁹⁾은 精油의 組成을 分類 形質로 高찰하

였다.

Ishin등¹⁰⁾은 日本産 本屬 植物의 成分을 체계적으로 高찰하여 溫帶種의 特性을 報告하였고, Guise등¹¹⁾과 Fish등⁶⁾은 熱帶種에 관한 特性을 밝혀 分布地理學的인 差異를 보고하였다.

Fish등⁶⁾은 이들 研究를 基礎로 第二次代謝物質의 生合成 經路를 提示하고 本屬 植物에 대한 Engler分類¹²⁾가 不當함을 지적하였다. 이에 의하면 本屬 植物은 anthranilic acid經路를 거치는 現代種과 tetrahydroprotoberine의 生成經路를 原始種으로 구별되며 이들 植物의 種 分類는 이들 alkaloid와 coumarine의 함유 여부를 檢査할 필요가 있음을 시사하였다.

그러나 이를 위하여는 特産種에 대한 成分 研究와 地域的인 變異를 보완하여야 할 것이다.

著者등은 나라마다 起原植物이 다를 뿐만 아니라 흔히 混用되고 있는 本屬植物중 우리나라 特産인 왕초피나무의 成分相을 밝히므로써 그 効用에 대한 價値를 제시하고 分類學的인 相關關係를 高찰하고자 우선 그 成分을 보편적인 方法으로 分劃하고 preparative TLC로 分離한 후 UV-spectra를 측정하여 얻어진 結果를 보고한다.

실험 방법

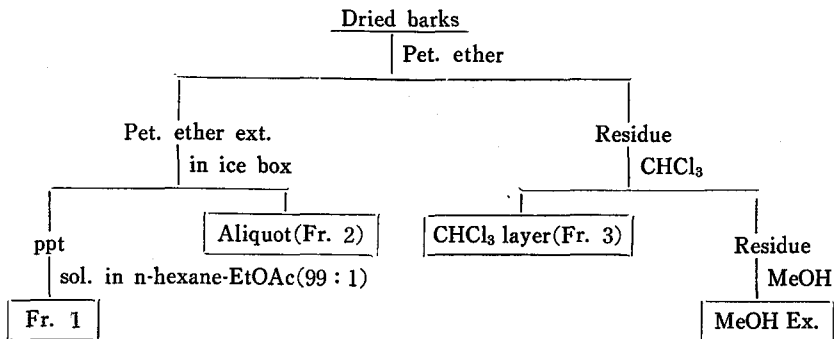
材料: 1980년 4월 濟州市 일대에서 채취한 양초피나무의 樹皮를 材料로 사용하였다.

試液의 調製: 상기 材料를 陰乾하고 細切하여 Scheme 1, 2에서와 같이 각 fraction으로 分割하여 象液으로 하였다.

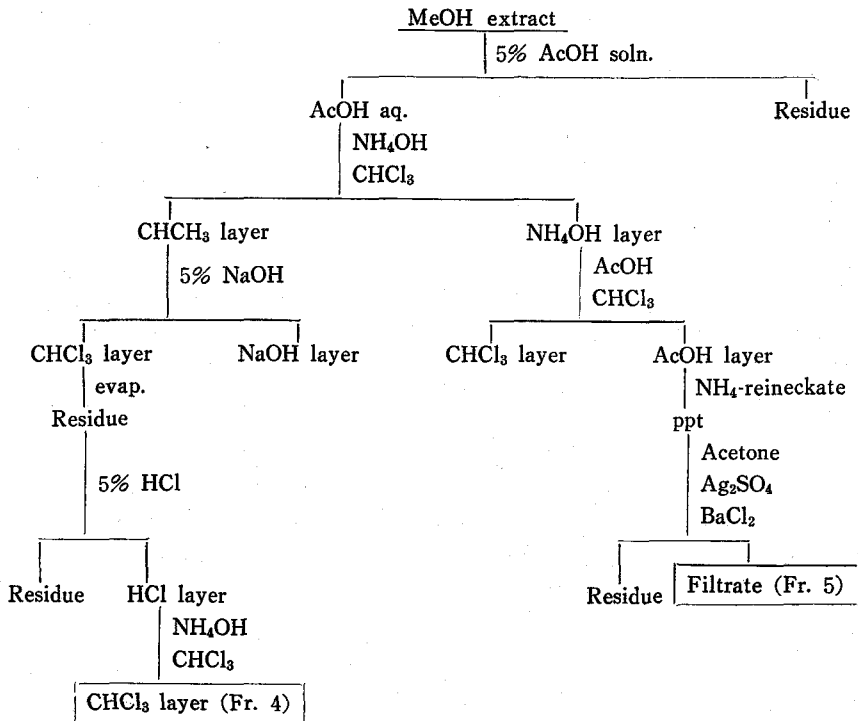
成分의 分離—상기 象液에 대하여 다음 조건으로 preparative TLC를 반복하여 分離하였다.

i) Fr. 1, 2, 3, 4—adsorbant; silica gel G (1mm), Dev; benzene-EtOAc (4 : 1), n-hexane-EtOAc (4 : 1). ii) Fr. 5—absorbant; Silicagel G(1mm), Dev.; n-BuOH-36% HCl(98 : 2) saturated with water at 20°, iso-PrOH-water(3 : 1), detect; UV lamp.

UV-spectra(Sol.: EtOH)—Varian series 634 UV spectrophotometer(Recorder: Mdl 9176) 및 Hidachi 200-10 UV spectrophotometer 로 측정하였다.



Scheme 1. Fractionation of *Zanthoxylum coreanum*.



Scheme 2. Fractionation of MeOH extract

결과 및 고찰

Scheme 1과 같이 처리하여 얻은 5개의 fraction을 preparative TLC를 반복하여 分離하고 UV-spectra를 측정 한 결과 Fig. 1~10과 같이 모두 37개의 성분이 검색되었다.

Fr. 1에서는 No. 1~7까지 7개의 성분이 검색되었는데 Gray등¹⁴⁾에 의하면 avicennol, avicennin 및 cisavicennol만을 보고하고 있으나 이들 이외의 성분도 함유되고 있음을 알 수 있었고, 粗狀의 침전물의 IR-spectrum에서 2940, 1730, 1585, 1140의 흡수를 인정할 수 있어서 avicennin이 함유되고 있음을 추정할 수 있었다.

Fr. 2는 Fish등¹³⁾에 의하면 anthranilic acid pathway를 거치는 coumarine, flavonoid 및 alkaloid로서 canthine-6-one등을 보고하고 있으며 본 실험에서도 No. 8~17까지 10개의 성분이 검색되었다.

Fr. 3에서는 적어도 No. 18~28까지 11개 이상의 성분이 있음을 보였는데, 이 fraction에서는 chelerythrine, nitidine, N-hydrotetrahydropalmitin, canthine-6-one등의 CHCl_3 가용성 성분을 보고한 바 있으나, 본 실험결과는 더 많은 성분의 함유를 증명하고 있다.

Fr. 4는 MeOH可溶部중 NH_4OH alkali성에서 CHCl_3 에 녹고 HCl에 침전되지 않는 fraction으로 2개의 성분이 검색되었다. chelerythrine, aesculetin dimethyl ether, x-bon unknown base 1을 보고 한바 있으나¹⁵⁾ 본 실험에서는 No. 29와 30의 2개의 성분만이 검색되었다.

Fr. 5는 MeOH可溶性 四級鹽基를 함유하는 fraction으로 armpavin등의 benzyloquinoline계 alkaloid가 日本産에서 報告된 바 있다. 본 실험에서는 No. 31~36까지 6개의 성분이 검출되어 이 系列의 成分을 함유할 가능성도 보이나 더 검색함이 필요하다. UV-spectra로 확인된 成分은 표품 및 기기분석차가 더 필요하나 대체적으로 日本産 본속 식물과 유사했고 熱帶種과는 달랐다.

결론

본 식물의 樹皮를 系統 抽出하고 preparative TLC를 반복하여 分離하고 UV-spectra로 검색된 成分은 37개였다. Fr. 1에서는 pyranocoumarin인 avicennin의 존재가 인정되고, 그 이외로 7개의 성분이, Fr. 2에서는 현대종에 많은 anthranilic acid metabolites가 검출된 fraction으로 10개의 성분이 검색되어 溫帶種의 特性을 보였으며, furoquinoline fraction인 Fr. 3에서도 11개의 성분이 검색되어 含有 成分의 系統을 推定할 수 있었다. 溫帶種에서도 종종 報告되는 MeOH 可溶性 四級 鹽基도 Fr. 5에서 6개나 檢索되었다.

따라서 왕초피나무의 樹皮에 대해서 계속하여 검색된 四級 鹽基를 추적하여야 하겠지만 본 실험 결과로 benzyloquinoline계 화합물이 인정되면서도 anthranilic acid 經路를 거치는 溫帶種과 대차가 없을 것임이 예상되었다.

이 研究는 文敎部에서 支給된 1980年度 研究 助成費에 의하여 이루어졌으며 機器分析에 협조하여 주신 釜山水産大學 食品化學教室에 感謝하는 바입니다.

문헌

1. 鄭台鉉: 韓國植物圖鑑, 上卷, 205 (1965).
2. 韓國藥大協: 대한약전 III 해설, 199 (1977).
3. Brocke, M.E. and B.E. Christeusen: *J. Org. Chem.*, **23**, 587 (1958).
4. 李春寧·安鶴洙: 韓國植物名鑑, 108-109 (1957).
5. Forsberg, F. R.: *Taxon*, **8**, 103 (1959).
6. Fish, F. and P.G. Waterman: *ibid*, **22**, 177 (1973).
7. Price, J.R.: *Chemical Plant Taxonomy* (ed. Swain, T.), Academic Press, London Chapter 15 (1963).
8. Gray, A.I. and P.G. Waterman: *Phytochem.*, **17**, 845 (1978).
9. Sasaki, T., K. Yoshihara and Y. Hiroso: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **43**, 484 (1970).
10. Ishii, H., K. Hosoya, T. Isakawa, E. Udeda and J. Haginiwa: *Yakugaku Zasshi*, **94**, 322 (1974).
11. Guise, G.B., E. Ritchie, R.G. Senior and W.C.

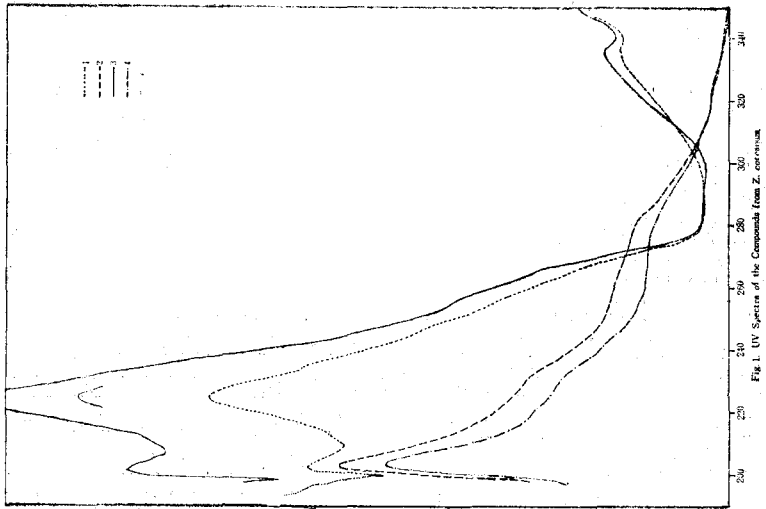
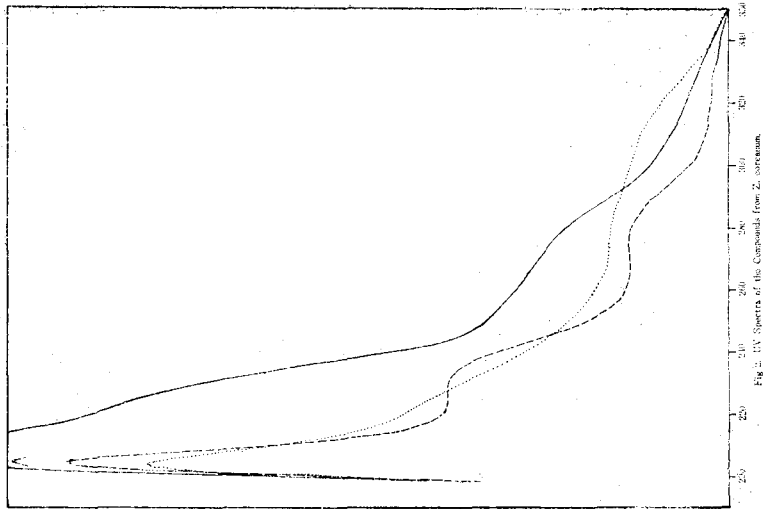
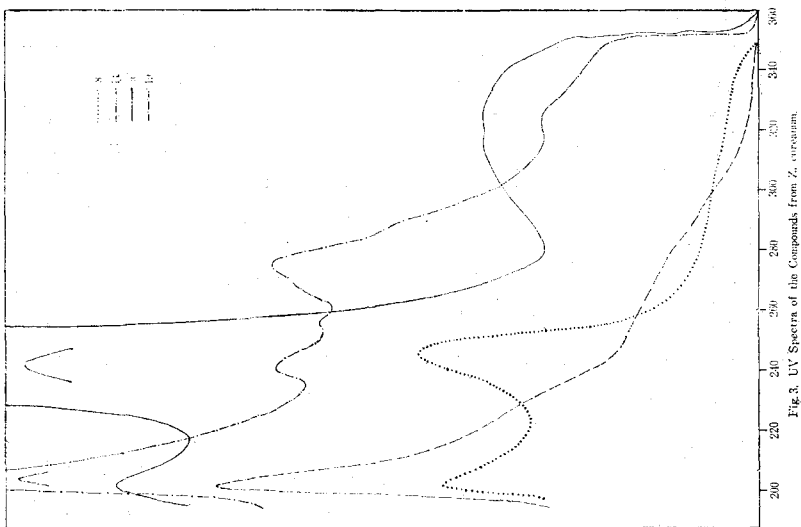


Fig. 1~3. UV spectra of the compounds from *Zanthoxylum coreanum*

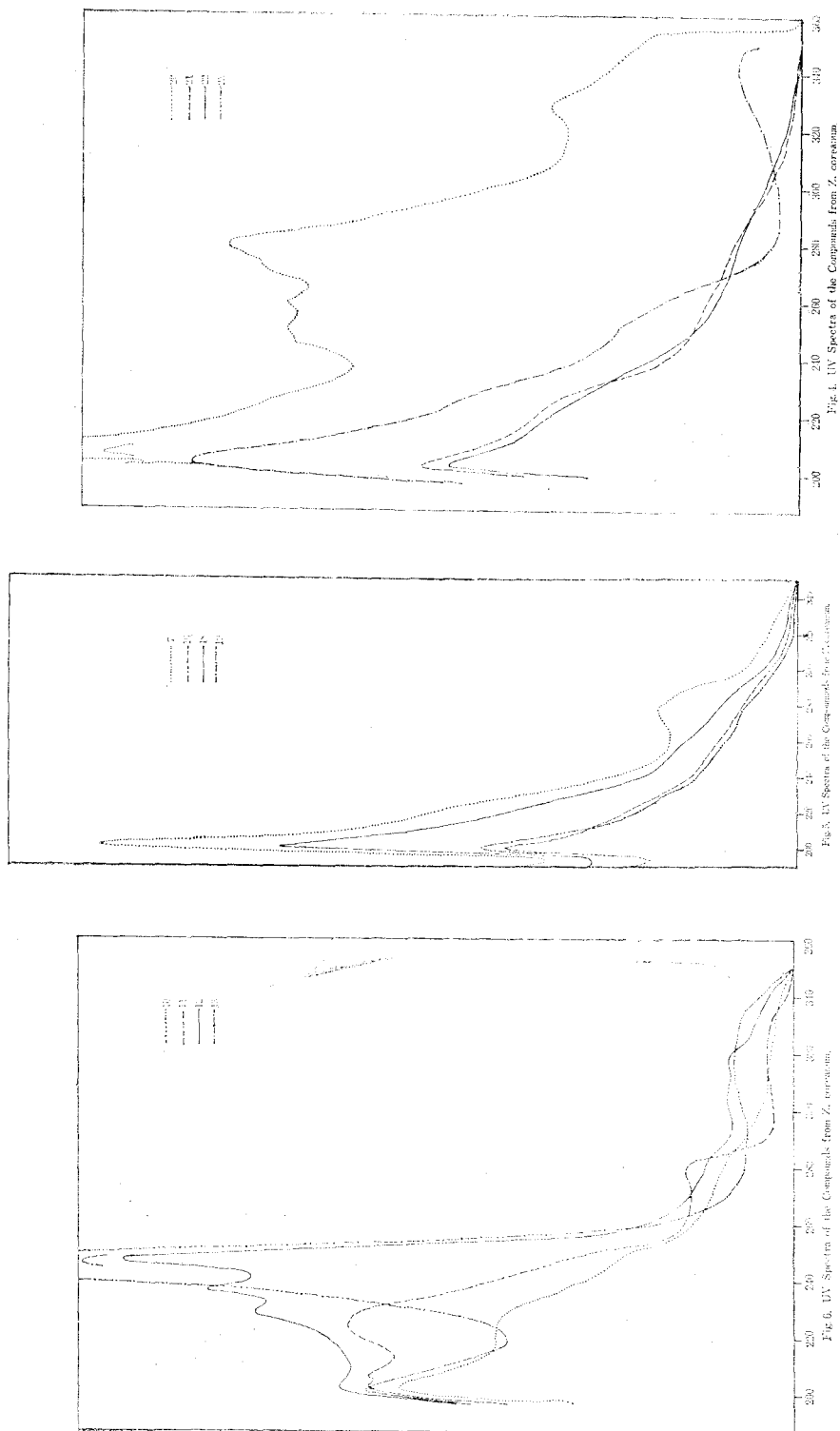


Fig. 5~7. UV spectra of the compounds from *Zanichoxylum coreanum*

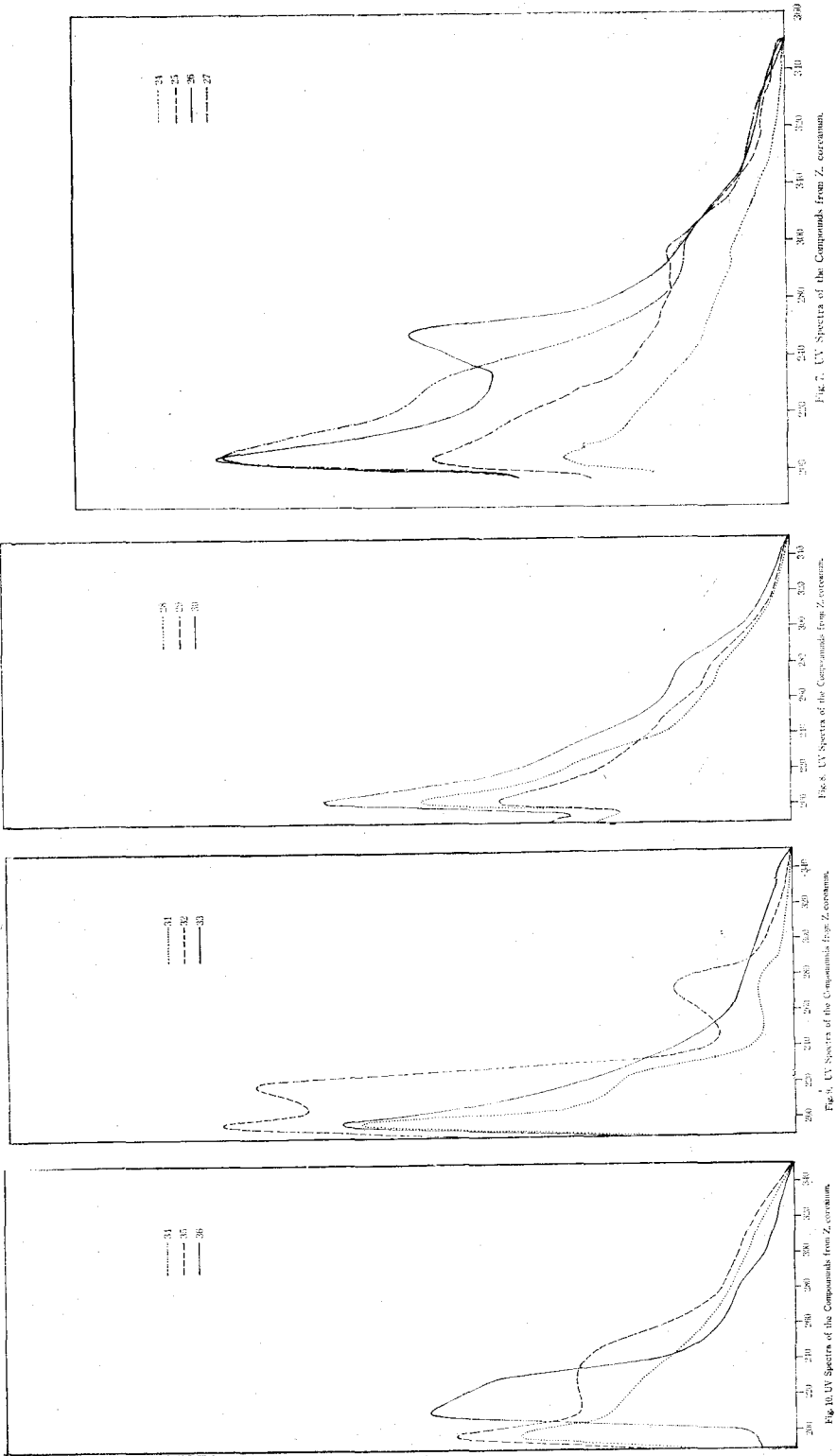


Fig. 8~11. UV spectra of the compounds from *Zanthoxylum coreanum*

Taylor: *Aust. J. Chem.*, 20, 2429 (1967).

12. Engler, E.: *Syllabus der Pflanzenfamilien* (ed. Melchior), Borntrager, Berlin 2, 262~266. (1964).
13. Frsh, F., A.I. Gray and P.G. Waterman: *Phytochem.*, 11, 3007 (1972).
14. Gray, A.I., R.D. Waigh and P.G. Waterman: *J.C.S. perkin I*, 488 (1974).
15. 石井, 大井田, 萩庭: *日薬誌*, 92, 118 (1972).
16. Fish, F. and P.G. Waterman: *J. Pharm. Pharmac.* 23, 132 (1971).