

## 榧子の Desmethylsterol 組成 및 構造에 관한 研究

趙 鑄桂 · 金 景子 · 朴 貴善 · 鄭 泰明\*  
東亞大學校 食品營養科, \*慶尙大學校 農化學科  
(1981년 3월 17일 수리)

## Studies on the Composition and Chemical Structure of Desmethylsterols from *Torreya nucifera* Seeds

Yong-Goe Joh, Kyeng-Ja Kim, Kui-Sun Bark and Tae-Myoung Jeong\*

Department of Food and Nutrition, Donga University, Busan 600

\*Department of Agricultural Chemistry, Kyongsang University, Jinju 620

(Received March 17, 1981)

### Abstract

Studies on the physico-chemical properties of acetone-solubles from *Torreya nucifera* seeds, the composition, and chemical structure of desmethylsterol from the lipids are summarized as follows;

1. The acetone-soluble lipids and moisture content of *Torreya nucifera* seeds amounted to 46.6% and 9.3%, respectively.
2. The unsaponifiable content, iodine value, and saponification value of the lipids were 0.3%, 122 and 189.3, respectively.
3. The desmethylsterols comprised three components, whose Rrts (1.5% OV-17 to  $\beta$ -sitosterol) corresponded to 1.09 (trace), 1.16 (trace) and 1.33 (98%).
4. From IR, mass and NMR spectrometric features, the prominent desmethylsterol appears to be 24(?)-ethylcholesta-5-en-3 $\beta$ -ol.

### 序 論

榧子(*Torreya nucifera* Siebold et Zuccarini)는 韓國, 中共, 日本等に 널리 分布하며 우리나라에서는 濟州道, 全羅南北道, 慶尙南道에서 自生하는 常綠針葉喬木<sup>(1)</sup>으로 그 種實은 民間에서 十二支腸虫 및 寸虫驅除藥<sup>(2)</sup>으로 널리 使用되고 있다.

襄<sup>(3)</sup>, 李<sup>(3)</sup>, 김<sup>(4)</sup>, 三輪<sup>(5)</sup>의 榧子の 驅虫成分에 관한 研究報告가 있고, Sayama<sup>(6)</sup>에 의하여 diterpene系 物質인 kayadiol, torreferol, 13-epitorreferol이 分離되었으며, Murayama<sup>(7)</sup>에 의한 生理活性物質의 報告와 高<sup>(8)</sup>, 林<sup>(9)</sup>의 脂肪酸組成에 관한 報告가 있다.

Jeong<sup>(10)</sup>, Itoh<sup>(11,12)</sup>, Sucrow<sup>(13,14)</sup>는 植物種子에는  $\Delta^5$ -sterol외에  $\Delta^7$ -sterol 또는  $\Delta^{5,25}$ -,  $\Delta^{7,25}$ -sterol과 같은 特殊한 스테롤이 存在한다고 하였다.

이외 植物種實의 스테롤組成에 관한 研究報告<sup>(15-27)</sup>가 많이 있으나, 비자나무科에 속하는 植物種實의 스테롤에 관한 研究는 없는 것 같다.

本報에는 榧子の 스테롤組成과 그 스테롤構造에 관한 몇 가지 實驗을 行하여 얻어진 結果를 報告하는 바이다.

### 材料 및 方法

### 材 料

本實驗에 使用한 櫃子是 1979년에 收穫한 것을 濟州道 濟州市 東門市場에서 購入하여 脫殼해서 內用物만을 實驗에 使用했다.

方法

가. 脂肪抽出

2l 삼각 플라스크에 脫殼한 櫃子を 粉碎하여 넣고 아세톤을 가하여 2~3회 攪은 다음 窒素가스를 充填시켜 마개를 한 후 하룻밤 冷蔵庫에 放置한 다음 아세톤 可溶性成分을 抽出하고, 그 殘渣에 다시 아세톤을 가하여 같은 操作으로 2~3회 行하여 全아세톤 可溶性成分을 모아서 회전식 진공탈수기( rotary vacuum evaporator)로 窒素가스 流入下에서 아세톤을 除去하였다.

나. 요드값(IV) 및 비누화값(SV)

요드값은 Wij方法<sup>(15)</sup>, 비누화값은 常法<sup>(16)</sup>에 準했다.

다. 스테롤분리 및 精製

아세톤의 抽出로 얻어진 脂質에 10% KOH-EtOH를 10倍容 가하여 常法에 따라 加水分解를 行하고 디에틸에테르로 비비누화물을 얻었다. 이 비비누화물에 메탄올을 少量 가하여 스테롤을 再結晶하여 比較的 純粹하게 分離하였고 이렇게 하여 얻어진 스테롤에 digitonine<sup>(17)</sup>-EtOH 飽和溶液을 가하여 스테롤을 沈澱시켰다. 이 digitonine에 피리딘(pyridine)을 가하여 스테

롤을 遊離시켜 디-에틸 에테르로 회수하였다.

라. 스테롤의 아세틸화<sup>(8)</sup>

회수된 스테롤을 共栓 삼각 플라스크에 넣고 pyridine-acetic anhydride (1:1, v/v) 混合溶液을 20倍容 가하여 하룻밤동안 冷蔵庫에 放置하여 스테롤 아세틸이트로 만든 후 n-헥산으로 回收하였다.

마. 가스 크로마토그래피

使用한 器機는 Shimadzu GC-4BM이며 Shimadzu Gas-Chrom Z에 1.5% OV-17을 coating한 것을 3mm x 2m의 stainless column에 充填하여 使用하였고 detector는 FID였다. 컬럼溫度는 264°C, detector溫度는 280°C였고, carrier gas는 질소가스로 流速은 60 ml/min 이었다.

바. Infrared spectrometry

IR 測定은 日本分光工業의 S-5B로, KBr disc法으로 行했다.

사. Mass spectrometry

Mass spectrometer는 Hitachi M-52G型이고 測定條件은 chamber voltage 80 eV, total emission은 80 μA, ion chamber temperature는 80°C, vacuum은 5x10<sup>-7</sup> mm Hg, maximum m/e는 900이었다.

아. Nuclear magnetic resonance

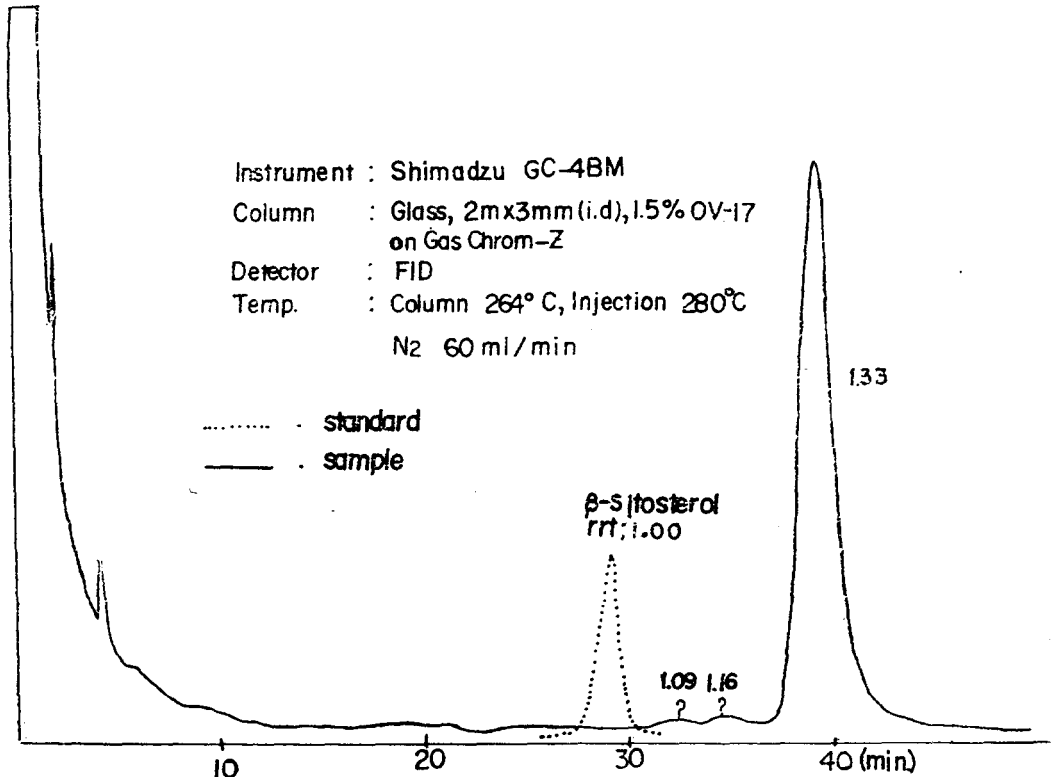


Fig. 1. GLC of sterol acetates from *Torreya nucifera* seeds

Varian EM-360型 60M Hz로 測定되었으며 sweep width는 10 ppm, 溶媒로는 CCl<sub>4</sub>를, 標準物質로는 TMS 를 각각 使用하였다.

**Table 1. Physico-chemical properties of the acetone-solubles of *Torreyia nucifera* seeds**

Oil content (%)	Moisture (%)	IV*	SV	Unsaponifiables (%)
46.6	9.3	122	189.3	0.3

\*According to Wij's method

**結果 및 考察**

**脂質의 性狀**

Table 1에 表示한 바와 같이 脂質含量은 46.6%이며 비비누화물의 含量은 0.3%이다. 요드값은 高<sup>(8)</sup>, 林<sup>(9)</sup>

의 131.2, 127보다 약간 낮고 비누화값은 林<sup>(9)</sup>의 182.2 보다 높다. 또 種子의 脂質은 特有의 香氣와 연한 褐色을 띠고 있다.

**스테롤의 組成**

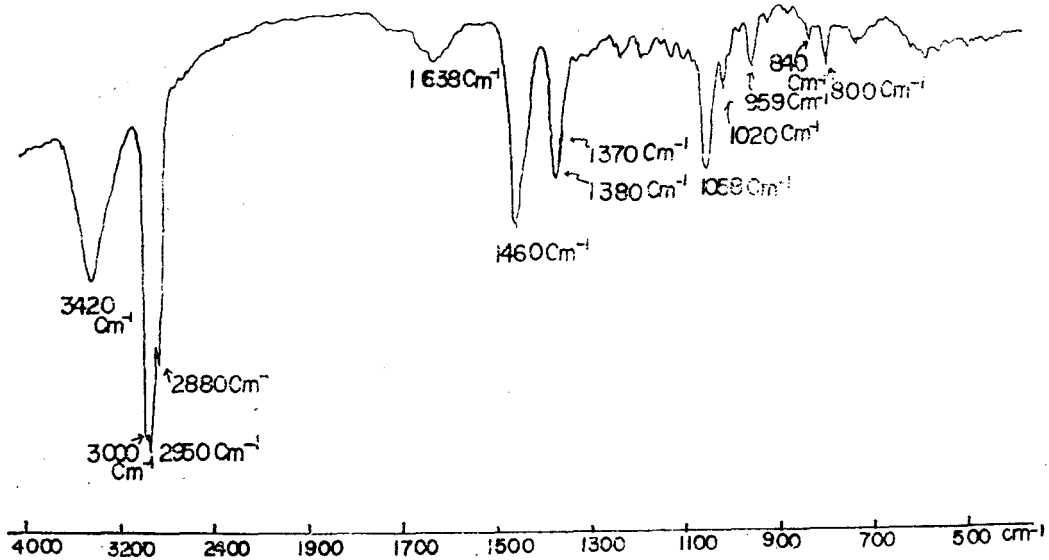
Fig. 1에 나타나 있는 바와 같이 相對保持時間(Rrt)이 1.09, 1.16, 1.33인 3種의 스테롤이 檢出되었으나, 前者의 2種의 스테롤이 極少量으로 含有되어 있고 Rrt 1.33인 스테롤이 98% 이상 含有되어 있다. 이와 같이 植物種實이 單一스테롤을 多量 含有하고 있다는 사실은 매우 흥미롭다.

**스테롤의 同定**

本實驗에서 3種의 스테롤중 含量이 제일 많은 스테롤만 同定하고자 하며 그 純度가 98%이므로 30% AgNO<sub>3</sub>-Silicic Column<sup>(19)</sup>으로 微量으로 含有된 스테롤을 除去 시키지 않고 그대로 IR, Mass, NMR에 걸었다.

가. 가스 크로마토그래피

同定하고자 하는 스테롤 아세테이트의 相對保持時間(Rrt)이 1.33 ( $\beta$ -sitosterol=1.00)으로  $\Delta^7$ -avenaste-



**Fig. 2. IR Spectrum of the main sterol from the seeds of *Torreyia nucifera***

rol acetate의 Rrt值<sup>(10)</sup> 1.32와 거의 一致한다.

나. IR

Fig. 2는 유리 스테롤의 IR spectrum인데 1058 cm<sup>-1</sup> (21), 1638 cm<sup>-1</sup>(21,22)은 =C=CH-基의 存在를, 특히 800 cm<sup>-1</sup>, 840 cm<sup>-1</sup>(20)은  $\Delta^5,6$ 의 =C=CH-의 存在를 나타내고, 1370 cm<sup>-1</sup>, 1380 cm<sup>-1</sup>(22,23)은 gem-dimethyl 基의 存在를 나타내고 있다.

다. Mass spectrometry

Table 2와 Fig. 3에 유리 스테롤의 mass spectra를 表示하고 있는데 M<sup>+</sup>의 peak는 觀察되지 않고 m/e 396<sup>(24)</sup> [M<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>O], 381 [M<sup>+</sup>-(H<sub>2</sub>O+CH<sub>3</sub>)], 354 [M<sup>+</sup>-(H<sub>2</sub>O+isopropylene)], 295 [M<sup>+</sup>-(H<sub>2</sub>O+99+2H)], 255 [M<sup>+</sup>-(H<sub>2</sub>O+side chain)], 213 [M<sup>+</sup>-(H<sub>2</sub>O+CH<sub>3</sub>+D-ring)]<sup>(26,27)</sup>, 145 [M<sup>+</sup>-(H<sub>2</sub>O+C-ring)], 119 [M<sup>+</sup>-(H<sub>2</sub>O+B-ring)]의 peak가 觀察된다. 上記의 Mass spectra에서 이 스테롤의 分子量은 414(=396+18)이

Table 2. Partial mass spectra of the prominent sterol from *Torreya nucifera* seeds

m/e	Intensity	Relative intensity (% to base peak)	m/e	Intensity	Relative intensity (% to base peak)
396	74	100	173	6	8
394	5	7	163	8	11
382	8	11	161	11	15
381	15	20	160	9	12
354	3	4	159	10	14
295	3	4	158	4	5
289	4	5	157	5	7
288	15	20	155	6	8
281	5	7	151	4	5
279	4	5	147	36	49
275	12	16	145	21	28
256	4	5	137	10	14
255	16	22	121	19	26
228	4	5	120	14	19
214	4	5	119	10	14
213	12	16	111	16	22
199	5	7	109	18	24
185	5	7	107	20	27
177	5	7	105	10	14
175	4	5			

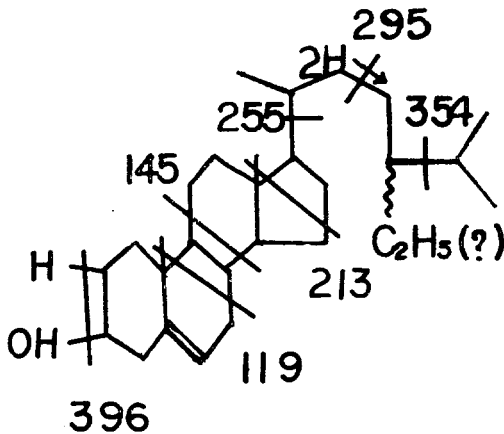


Fig. 3. The Mass spectrometric fragmentation of sterol from *Torreya nucifera* seeds Hitachi M-52G, Total emission 100 A, Chamber volt 25 eV.

로 分子式이 C<sub>29</sub>H<sub>50</sub>O로 생각되며 m/e 255<sup>(26)</sup>는 스테롤核內에 二重結合이 存在하고 있음을 나타내며, m/e 145(28%)<sup>(26)</sup>, 119(14%)<sup>(26)</sup>가 觀察되므로 스테롤核의 C-ring의 C<sub>9</sub>-C<sub>11</sub>과 C<sub>8</sub>-C<sub>14</sub>, B-ring의 C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>과 C<sub>7</sub>-C<sub>8</sub>에 二重結合이 存在하지 않고 m/e 342(M<sup>+</sup>-72), ·803(M<sup>+</sup>-111)<sup>(26)</sup>이 觀察되지 않았으므로 B-ring의 C<sub>6</sub>-C<sub>6</sub>에

二重結合이 存在하고 있음을 짐작할 수 있다. 또 m/e 295는 M<sup>+</sup>에서 脫水, C<sub>22</sub>-C<sub>23</sub>結合의 破裂 및 이로 인하여 2H 脫離를, 354는 M<sup>+</sup>에서 脫水, C<sub>24</sub>에서 脫 isopropylene을 意味한다.

라. NMR

Fig. 4에 나타난 바와 같이 一重線으로 0.73ppm에 C<sub>18</sub>-methyl基, 1.06 ppm에 C<sub>19</sub>-methyl基의 proton signal이 나타나 있고 이들의 chemical shift는 Δ<sup>5</sup>-sterol의 그것과 同一하다<sup>(28)</sup>. 三重線인 5.37 ppm (C<sub>6</sub>-proton), 多重線인 4.55 ppm (C<sub>3</sub>-proton), 二重線인 2.35 ppm (C<sub>4</sub>-proton)이 觀察되었다. 또 proton의 積分値와 chemical shift에서 0.80 ppm은 C<sub>26</sub>, C<sub>27</sub>, C<sub>28</sub>의 methyl proton이, 1.01 ppm에서 C<sub>21</sub>의 methyl proton의 signal이 重復 또는 分裂되어 나타나는 것이다<sup>(29)</sup>. 여기에서 C<sub>29</sub>의 methyl proton이 三重線(triplet)으로 나타나는 것은 -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>로 存在하기 때문이며 또 0.3~0.4 ppm에서 signal이 없는 것은 cyclomethylene基가 存在하지 않기 때문이다.

Phytosterol의 側鎖의 生成 mechanism<sup>(30,31)</sup>에서 類推해 본다면, C<sub>28</sub>, C<sub>29</sub>에 해당하는 -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>는 C<sub>24</sub>에 위치할 것으로 생각되나 本 NMR data로서는 -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>가 C<sub>23</sub>과 C<sub>24</sub>중 어디에 位置하는지 推定하기 어렵다.

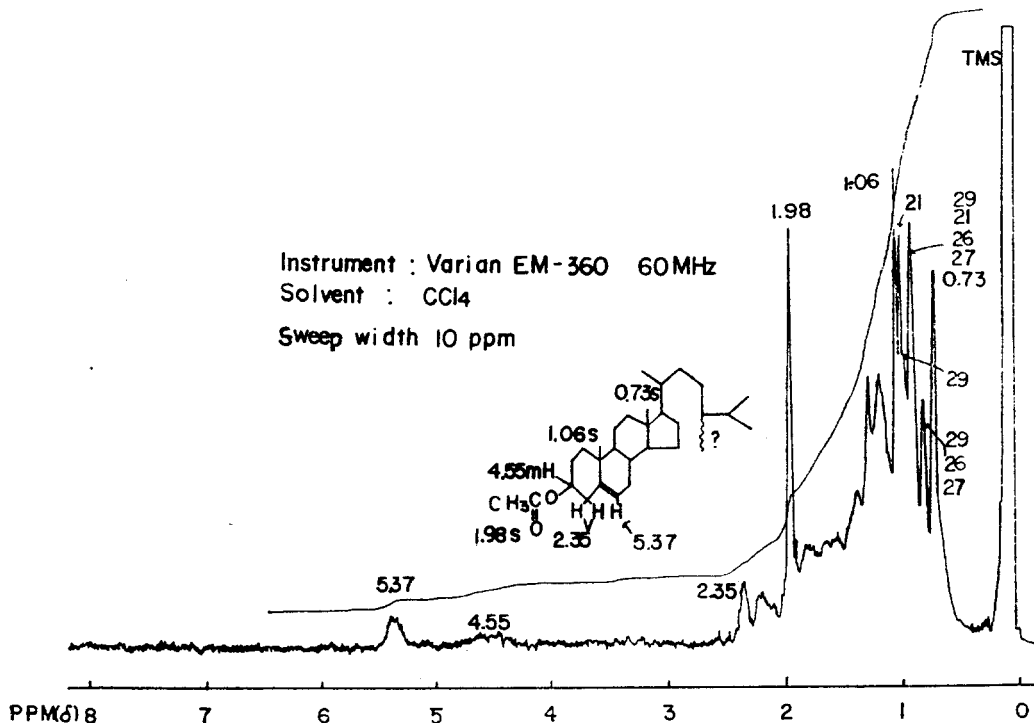


Fig. 4. NMR spectrum of sterol acetate from *Torreya nucifera* seeds

要 約

櫃子를 아세톤으로 抽出하여 얻은 脂質의 物理化學的인 特性 및 그 스테롤의 組成과 이의 구조를 다음과 같이 要約할 수 있다.

1. 아세톤 可溶脂質含量은 46.6%, 水分含量은 9.3% 비비누화물은 0.3%, 요드값은 122, 비누화값은 189.3 이다.

2. Digitonine沈澱스테롤은 거의가 4-desmethyl sterol로 가스 크로마토그래피에 Rrt 1.33 ( $\beta$ -sitosterol =1.00)인 스테롤이 98% 이상이고, 나머지 Rrt 1.09, Rrt 1.16인 스테롤이 미량 檢出되었다.

3. 櫃子の 스테롤組成중 98% 이상 含有되어 있는 스테롤은 IR, mass, NMR에서 24(?)-ethylcholesta-5-en-3 $\beta$ -ol로 생각된다.

文 獻

1. 陸昌洙, 安德均 : 現代本草學, 高文社, 서울, p. 470 (1972)  
 2. 裴鍾鎬, 徐大生, 朴英珠, 諸葛淑伊 : 韓國醫藥, 2(1), 89 (1959)

3. 李宗珍, 中村功 : 日本藥物學報誌, 31(2), 117 (1941)  
 4. 김낙두 : 韓國藥學會誌, 10, 30 (1966)  
 5. 三輪清三, 長島豊晴 : 寄生虫學會誌, 3(1), 89 (1954)  
 6. Sayama, Y., Kyogoku, K. and Murayama, H. : *Agr. Biol. Chem.*, 35(7), 1068 (1971)  
 7. Murayama, S, Kyogoku, K. and Fukushima, I. : *Japan Patent*, 71-31, 218 (1971)  
 8. 高英秀 : 韓國生活科學研究院論叢(梨花女大), 7, 143 (1971)  
 9. 林姬洙, 尹光老, 鄭東孝 : 韓國食品科學會誌, 12 (4), 324 (1980)  
 10. Jeong, T. M., Itoh, T., Tamura, T. and Matsumoto, T. : *Lipids*, 9, 921 (1974)  
 11. Itoh, T., Tamura, T. and Matsumoto, T. : *J. Am., Oil Chem. Soc.*, 50, 122 (1973)  
 12. Itoh, T., Tamura, T. and Matsumoto, T. : *Lipids*, 9, 921 (1974)  
 13. Sucrow, W. : *Chem. Ber.*, 99, 2765 (1966)  
 14. Sucrow, W. : *Chem. Ber.*, 99, 3559 (1966)  
 15. 日本油化學協會 : 基本油脂分析試驗, 朝倉書店, 東京, p. 147 (1966)

16. 日本油化學協會：基本油脂分析試驗，朝倉書店，東京，p. 143 (1966)
17. 日本油化學協會：基本油脂分析試驗，朝倉書店，東京，p. 194 (1966)
18. Teshima, S., Kanazawa, A. and Ando, A. : *Mem. Fac. Fish, Kagoshima Univ.*, **20**(1), 131 (1971)
19. Vroman, H. F. and Cohen, C. F. : *J. Lipid Res.*, **8**, 150 (1967)
20. Gibbons, G. F., Goad, L. J. and Goodwin, T. W. : *Phytochem.*, **7**, 983 (1968)
21. Williams, D. H. and Fleming, I. : *Spectroscopic Methods in Organic Chemistry*, McGraw-Hill, New York, p. 54 and p. 66 (1966)
22. Idler, D. R. and Fagerlund, U. H. M. : *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 4142 (1955)
23. 田村利武, 竹島俊博, 松本太郎 : 油化學, **11**, 212 (1962)
24. Hügel, M. F., Vetter, W., Audier, H., Barbier, M. and Lederer, E. : *Phytochem.*, **3**, 7 (1964)
25. Williams, D. H. and Fleming, I. : *Spectroscopic Methods in Organic Chemistry*, McGraw-Hill, New York, p. 77 (1966)
26. Friedland, S. and Lane, G. H. Jr. : *Anal. Chem.*, **31**(2), 169 (1959)
27. Tökes, L., Jones, G. and Dierassi, C. : *J. Am. Chem. Soc.*, **90**(20), 5465 (1968)
28. Scallen, T. J. and Krueger, W. : *J. Lipid Res.*, **9**, 120 (1968)
29. Thomson, M. T., Dutky, S. R., Patterson, G. M. and Gooden, E. L. : *Phytochem.*, **11**, 1781 (1972)
30. Goad, L. J., Hammam, A. S. A., Dennis, A. and Goodwin, T. W. : *Nature*, **210**, 1322 (1966)
31. Beastall, G. H., Tyndall, A. M., Rees, H. H. and Goodwin, T. W. : *Eur. J. Biochem.*, **41**, 301 (1974)
32. Thompson, M. J., Robbins, W. E. and Beker, G. L. : *Steroids*, **2**, 505 (1963)
33. Nishioka, I., Ikegawa, N., Yagi, A., Kawasaki, T. and Tsukamoto, T. : *Chem. Pharm. Bull.*, **13**, 379 (1965)
34. Wallis, E. S. and Chakravorty, P. N. O. : *J. Org. Chem.*, **2**, 335 (1937)
35. Elliott, C. G., Hendrie, M. E., Knight, B. A. and Parker, W. : *Nature*, **202**, 427 (1964)
36. Idler, D. R., Kandutsch, A. A. and Bauman, C. A. : *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 4325 (1953)
37. Bergmann, W. and Feeney, R. J. : *J. Org. Chem.*, **15**, 812 (1950)