

리기다송(*Pinus rigida* Mill)과
적송(*Pinus densiflora* Sieb & Zucc) 잎 정유의 향기성분

최경숙 · 박형국 · 김정한 · 김용택* · 권익부*
연세대학교 식품공학과, *롯데 중앙연구소

Flavor Components of the Needle Oils from *Pinus rigida*
Mill and *Pinus densiflora* Sieb & Zucc

Kyoung-Sook Choi, Hyung-Kook Park, Jung-Han Kim,
Yong-Taik Kim* and Ik-Boo Kwon*

Department of Food Engineering, Yonsei University, Seoul
*Lotte R & D center, Seoul

Abstract

The needle oils of *Pinus rigida* Mill and *Pinus densiflora* Sieb & Zucc were analyzed by gas chromatography/mass spectrometry. The major components of *Pinus rigida* were α -pinene, 1-hexen-3-ol formate, sabinene, β -pinene, α -terpineol and β -caryophyllene. α -Pinene, bornyl acetate, β -pinene and β -phellandrene were the major components for *Pinus densiflora*. *Pinus densiflora* had sweeter and more greenish note than *Pinus rigida* because the bornyl acetate content of *Pinus densiflora* was about three times more than that of *Pinus rigida*.

Key words: *Pinus rigida* Mill, *Pinus densiflora* Sieb. & Zucc, essential oil, flavor, gas chromatography/mass spectrometry identification

서 론

삼림을 연상시키는 향(fresh green note)은 terpenes 과 dienals 등으로 알려졌는데⁽¹⁾, pine oil 등은 보통 세제나 비누등에 보향제로 쓰이며 deodorants, perfumes의 조합원료로 사용되고, 식품 향료로서는 빙과류나 candy 등에 사용되는 herb 계 향료에 이용되며, FEMA (Flavor Extract Manufacturer's Association) No. 2907로 분류되어 있으며, 미국의 FDA에서는 CFR 121, 1163 natural flavorings로 지정하고 있다.

Terpentine oil의 용도로는 natural terpeneol의 분리원료, synthetic anethole의 원료, mining industry에서 floatation으로, 제지공업에서 coating제로 사용되기도 한다⁽²⁾.

식물로부터 정유를 얻는 방법으로는 expression, infusion, steam distillation, solvent extraction 등이 있는데, pine needle oil은 steam distillation에 의

해 얻고 있다⁽²⁾.

Zavarian 등은 *P. halepensis*, *P. ponderosa* 와 *P. sylvestris*의 부위, 계절, 연령, 기후에 따른 monoterpene의 조성을 연구하여 소나무의 분류 유연관계를 밝히고자 하였으나, 절대적인 방법은 되지 못하고 종의 식별에만 도움이 될 뿐이었다⁽³⁻⁷⁾.

Youné 등은⁽⁸⁾ *P. sylvestris*의 비휘발성 성분을 분석하였으며, Joye는 *P. dlotti*, *P. polustris*, *P. latola*, *P. serotina*, *P. clausa*에서 α -pinene, β -pinene, camphene, limonene, β -phellandrene, P-cymene, trans-dihydro- α -terpineol, α -fenchol, bornylacetate 등을 밝혔다⁽⁹⁾.

Ekyundayo⁽¹⁰⁾와 Lapp 등⁽¹¹⁾은 *P. strobus*, *P. ivrginiana* 등의 major terpene을 분석하였다.

본 연구에서는 우리나라에서 비교적 분포 범위가 넓은 리기다송(*Pinus rigida* Mill)과 적송(*Pinus densiflora* Sieb & Zucc)이 국내의 terpentine oil의 자원으로 적합하여 두 수종의 정유를 gas chromatography/mass spectrometry(GC/MS)로 분석하였다. 또 두 수종간의 odor의 차이를 5점 관정기준법으로 비교하였다.

Corresponding author: Jung-Han Kim, Department of Food Engineering, Yonsei University, Shinchon-dong 134, Seodaemun-gu, Seoul 120-749

재료 및 방법

재료

본 실험에서 사용한 리기다송잎(*Pinus rigida* Mill), 적송잎(*Pinus densiflora* Sieb & Zucc)은 1986년 7월과 9월에 경기도 양평군 고송리에서 각 수종 공히 5그루 이상의 나무에서 잎(needle) 5Kg을 채취하여 시료로 사용하였다.

분석용 시료의 제조

리기다송과 적송은 각 needle 1kg을 상압 수증기 증류(100 C, 6hr)하여 얻은 증류액에서 Fig. 1의 A부분으로 정유를 집적하고 무수 황산나트륨으로 탈수시킨 후, 냉동 보관하였다.

실험 직전에 dichloromethane으로 희석하였으며 적송은 향료화합물이 농축되어 있어 다른 시료보다 희석배수를 10배 증가하였다.

본 연구에서 사용한 GC는 HP 5890A(Hewlett-Packard, U.S.A.)로 column은 HP-1(50mm×0.2 mm I.D., 0.1 μ m capillary column methyl coating)이며 오븐 온도는 40°C에서 20분간 분석한 후 80°C까지 분당 2°C씩 올렸으며 80°C를 5분간 유지한 후 140°C까지 분당 1.5°C씩 올렸다.

140°C를 10분간 유지한 후 분당 3°C씩 300°C까지 올렸

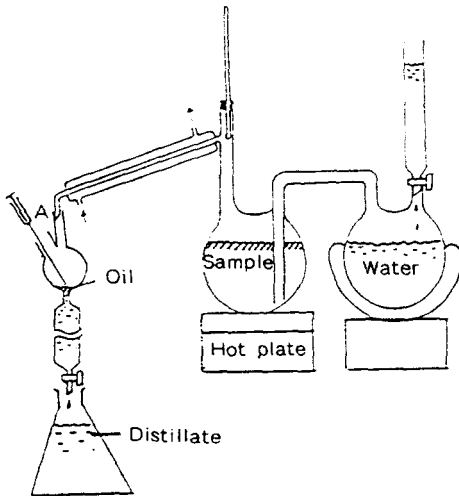


Fig. 1. Steam distillation apparatus.

으며 최종적으로 300°C에서 20분간 행했다. Split ratio는 1:40이고 사용한 mass spectrometry는 HP 59887A(Hewlett-Packard, U.S.A)이다.

결과 및 고찰

리기다송과 적송을 Fig. 1의 장치로 상압 수증기 증류한 결과, 정유의 수율은 리기다송이 0.5%, 적송이 0.8%였다.

각 정유를 dichloromethane으로 희석하여 분석한 결과 Fig. 2의 gas chromatogram을 얻을 수 있었다.

Ekyundayo⁽⁷⁾는 미국산 *Pinus rigida*의 주요 성분으로 α -pinene(10.3%), β -pinene(15.5%), myrcene(7.1%), 3-carene(9.4%), β -phellandrene(6.4%), γ -muurolene 등을 보고한 바 있으나, 본 연구에서는 α -pinene, 1-hexen-3-ol formate, sabinene, β -pinene, β -caryophyllene, α -terpineol 등이 주요 성분이었다.

Latish 등⁽¹²⁾은 소련산 *Pinus densiflora*의 주성분을 α -pinene, champene, β -pinene, β -phellandrene, myrcene으로 보고하였으나 본 연구에서는 α -pinene, bornyl acetate, β -pinene, β -phellandrene 등이 주요 성분을 이루었다.

Zavarian⁽³⁾의 연구에 의하면, 동일 기후의 같은 수종 일지라도 계절과 연령에 따라 성분의 차이가 컸으며, Hilton⁽⁴⁾은 기후에 따른 정유성분의 차이를 보고하였다. 또한 Zafra⁽⁵⁾의 연구에서는, 부위에 따른 정유성분의 현격한 차이를 볼 수 있었다.

따라서 Ekyundayo⁽⁷⁾와 Latish 등⁽¹²⁾의 결과와 본 연구의 차이는 기후, 품종, 시료의 채취시기 및 방법등의 원인에 의한 것으로 추정된다.

Fig. 3과 Table 1에서 보듯이 리기다송의 peak 156, 157, 158, 159, 160은 모두 naphthalene의 유도체이며 benzene의 hydration의 위치 및 수소 분자의 수만 차이가 날 뿐이어서 ion화 fragment 만으로는 정확하게 구조해석을 할 수 없었다.

Bornyl acetate는 NBS mass library⁽¹³⁾와 비교하였을 때, match quality가 7569 밖에 되지 않았으나 retention index로 bornyl acetate임을 확인 할 수 있었다.

두 정유성분을 비교해 보면, 리기다송은 hex-3-enol formate, α -terpineol, elemene이, 적송은 3-carene, limonene, β -phellandrene, α -cubebene, β

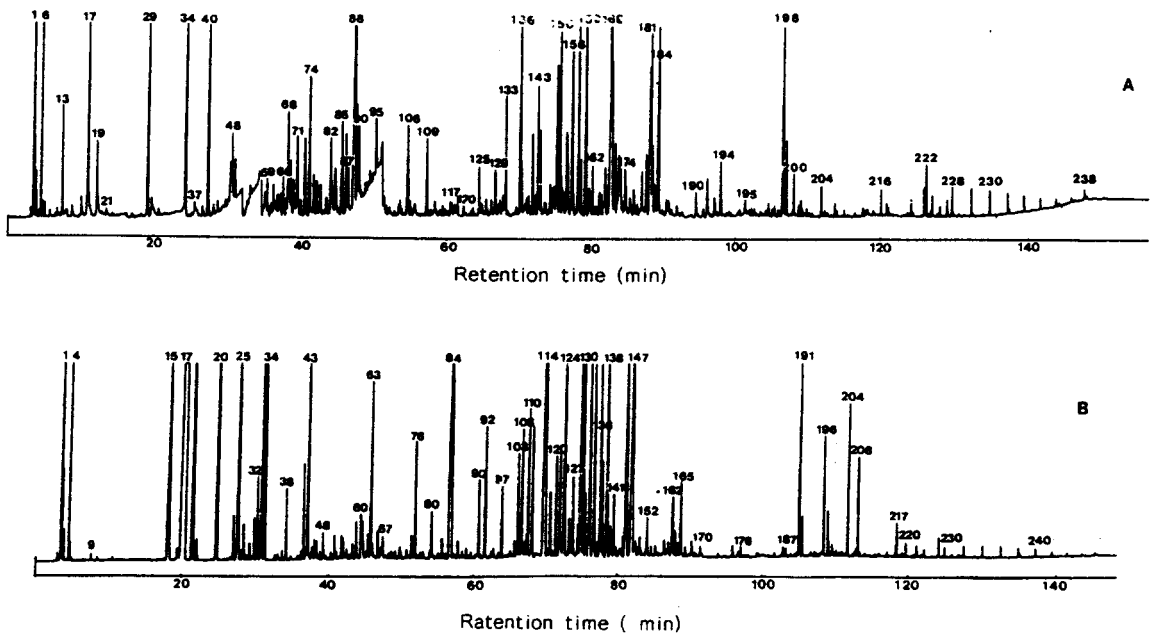


Fig. 2. GC chromatograms of the needle oils of *Pinus rigida* Mill(A) and *Pinus densiflora* Sieb & Zucc(B).

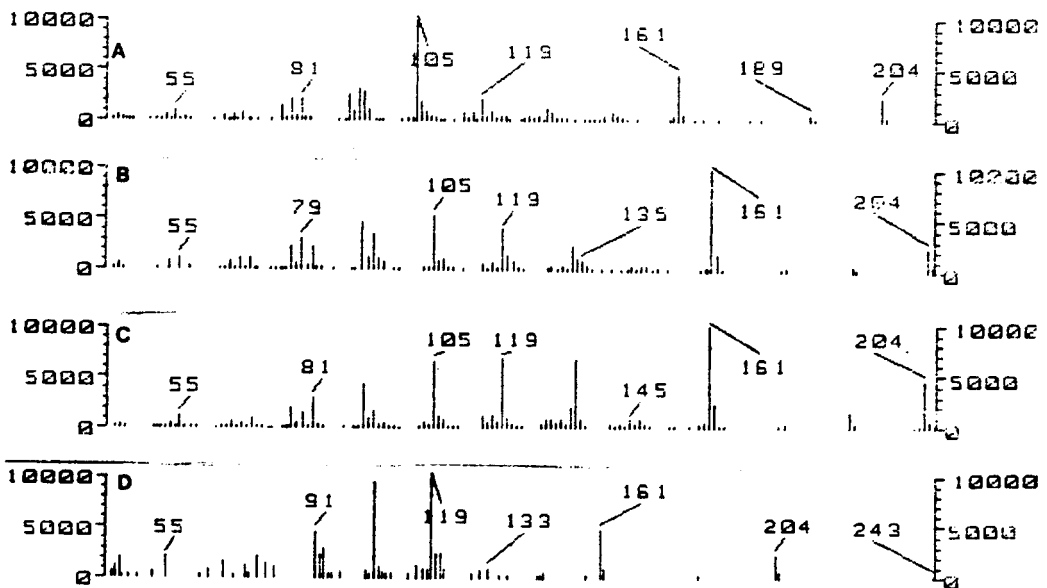


Fig. 3. Mass spectra of peak No. 156(A), 157(B), 159(C) and 160(D) in *Pinus rigida* Mill.

Table 1. The identified compounds in the needle oils *P. rigida* Mill and *P. densiflora* Sieb & Zucc by GC/MS

Chemical name	# of <i>P. rigida</i>	# of <i>P. densiflora</i>
1-Methyl L-histidine	15	
Hex-3-enol formate	17	
4-Methylene decane	19	
α -thujene		15
α -Pinene	29	17
Benzaldehyde	30	
Camphene		18
Sabinene	34	20
Frusemide		24
β -Pinene	40	25
Benzyl alcohol	47	
3-Terpinene	48	33
Limonene		34
β -Phellandrene		34
β -Terpineol acetate	49	
Methyl benzene		42
α -Terpinene	66	43
Phenethyl alcohol	68	
Linalool	69	
Fency alcohol deriv.	70	
Cyclopent-3-en-1-ace- taldehyde	71	48
Camphor	73	
β -Terpineol	74	51
Borneol	82	
Benzofulvene	83	
3-Methyl L-histidine	84	60
2'-Methyl acetophenone		61
γ -Terpinen-4-ol	85	
(+)-Myrtenal	86	
Methyl-2-hydroxy benzoate	87	
α -Terpineol	88	64
Bicyclo[3.1.1]hept-3-ene-2- one deriv.	89	65
Myrceneol	90	66
Benzothiazole:		67
4-tert-Butyl-2-methyl phenol		76
Bornyl acetate	109	84
Bicyclo[2.2.2]octane derivative	116	
6-Oxabicyclo[3.2.1]oct-2- ene deriv.	117	
α -Cubebene		97
2,6-Dihydroxy benzoic acid deriv.	125	
4-Hydroxy benzaldehyed deriv.	127	

α -Copaene	129	103
β -Bourbonene		106
Elemene	133	110
3-Caryophyllene	136	114
(-)-Aromadendrene	141	
3-Cubebene		117
3-Phenylethyl 2-propenoic acid	143	122
Undeca-5,9-dien-2-onederiv.	143	
α -Humulene	144	124
1,2-dimethoxy benzene deriv.	150	
3-Phenyl 2-propenoic acid deriv.	151	
1H-3a,7-methanozulene deriv.	154	
Ledene	155	130
Naphthalene deriv.	156	134
Naphthalene deriv.	157	136
Naphthalene deriv.	158	137
Naphthalene deriv.	159	138
Naphtalene deriv.	160	
Benzenethamine deriv.	164	
Trideca-3,7,11-trienoic acid deriv.	193	
Benzyl benzoate	194	
Trietracontane	201	
Tetraetracontane	204	
1-Docosanol acetate	205	
Phytol		206

-cubebene, β -bourbonene 이 특징적으로 존재하였고, 적송의 α -pinene, bornyl acetate, β -caryophyllene, humulene 의 함량이 리기다에 의해 월등히 높았다.

두 정유의 odor 를 표현하면, 리기다송은 적송에 비해 pungent 하나, 적송은 fresh, soft sweet 와 함께 greenish note 를 나타내었다.

Kim⁽¹⁴⁾은 잣나무(*Pinus Koraiensis*)의 강한 삼림향이 다른 수종에 비해 bornyl acetate 의 함량이 많은 것과 관계가 있음을 시사하였다.

따라서 리기다송에 bornyl acetate 만을 첨가한 시료와 적송송 어느 것이 더 삼림향이 강한지를 후각기능이 정상인 18인에게 측정하도록 하였다.

Table 2에서 보듯이, 리기다송에 bornyl acetate 를 첨가한 것이 적송보다 더 삼림향이 강하였으며, bornyl acetate 희석액은 fresh 한 느낌은 있으나 자연스럽게 못하였다.

Table 2. Sensory evaluation for *P. rigida*, *P. densiflora*, bornyl acetate enriched *P. rigida* and Bornyl acetate only by Five Score Method.

Sample	Average
<i>Pinus rigida</i>	2.28
<i>Pinus densiflora</i>	3.06
<i>Pinus rigida</i> +bornyl acetate	3.56
Bornyl acetate dilute	1.83

1, very weak; 2, weak; 3, median; 4, strong; 5, very strong

요 약

소나무과의 리기다송(*Pinus rigida* Mill)과 적송(*Pinus densiflora* Sieb & Zucc)의 needle oil을 gas chromatography/mass spectrometry(GC/MS)로 분석하였다. 리기다송의 주요 성분은 α -pinene, 1-hexen-3-ol formate, sabinene, β -pinene, α -terpineol, β -caryophyllene 등 이었으며, 적송은 α -pinene, bornyl acetate, β -pinene, β -hpellandrene 등이 주성분이었다. 적송은 리기다송에 비해 fresh, soft sweet 하며 삼림을 연상시키는 효과가 컸는데, 리기다송에 bornyl acetate를 첨가하였더니 적송보다 더 강한 삼림향을 나타내었다.

문 헌

1. Kim, Y.K, Chung K.N., Ishi H. and Muraki S. : Volatile components of Pine nuts, *Korean J. Food Science and Technology*, 18(2), 5(1986)

2. Brauw, M.C. : The horizons of identification and analysis with mass spectrometry, In "Flavor 81", Walter de GruyTER Co., New York, 1(1981)

3. Zavarian, E. : Monoterpenoid differentiation in relation to the morphology of *Pinus discolor* and *Pinus johannis*, *Phytochem.*, 10(12), 3107(1986)

4. Hilton, R. : *Planta Med.*, 28(3), 315(1986)

5. Zafra, M. : Seasonal variations in the composition of *Pinus halepensis* and *Pinus sylvestris* twigs and needles essential oils, *J. Agric. Sci.*, 1, 1(1976)

6. Kovar, K.A. : Identification of intoxication and additive substances as well as drugs of abuse in the pharmaceutical laboratory, *J. Chromatogr.*, 274(2), 356(1982)

7. Ektundayo, O. : Monoterpene composition of the needle oils of *Pinus* species, *J. Chromatogr. Sci.*, 16, 294(1978)

8. Youne, M.E. : *J. Chem. U.A.R.*, 13(3), 331(1970)

9. Joye, N.M. : *Chromatogr. Sci.*, 10(9), 590(1972)

10. Ekyundayo, O. : Analysis of Table Mountain pine(*Pinus pungens* Lamb) needle oil by GC/MS, *Z. Pflanzenphysiol.*, 99(3), 235(1980)

11. Lapp, M.S. and Rudloff, E.V. : Chemosystematic studies in the genus *Pinus* IV., *Can J. Bot.*, 60(12), 2762(1987)

12. Latish, V.G., Kolennikova, R.D. and Derjuzhkin, R. I. : "IX th International Congress of Essential Oils", Singapore, 247(1983)

13. NBS library

14. 김용택 : Pine needle의 향기성분 분석, 연세대학교 석사논문(1987)

(1988년 5월 18일 접수)