

소나무의 정상잎, 被害잎 및 솔방울의 테르페노이드成分 分析*1

崔秋二富·黄炳浩*2

Terpenoid Analysis of the Normal, Damaged Needle and Pinecone in *Pinus densiflora**2

Choo-I-Boo Choi · Byung-Ho Hwang*2

ABSTRACT

To analyze terpene components, the essential oil were extracted with steam distillation method from normal needle, damaged needle and pinecone of *Pinus densiflora*. The extracted essential oil was analyzed by gas chromatography and gas chromatography-mass spectroscopy.

The results were summarized as follows;

1. Normal needles involve 43 kinds of terpene components, but damaged needles contained only 29 kinds. The most abundant components of normal and damaged needles were respectable α -pinene and caryophyllene oxide. α -pinene content in normal needles amounted to 15.99 percents and caryophyllene oxide in damaged was 8.15 percents.
2. Pinecone showed 23 kinds of terpene components and among them the most abundant component was β -phellandrene, of which content showed 19.31 percents.
3. In normal needles, excluding α -pinene, the contents of 8 kinds of other monoterpenes, reached to 48 percents of the total terpenes,
4. In damaged needles, excluding α -pinene, the contents of 4 kinds of other monoterpenes, reached to 11 percents of the total terpenes.
5. In pinecone, excluding camphene, the contents of 6 kinds of other monoterpenes, reached to 58 percents of the total terpenes.

Keywords : Terpenoid, essential oil, α -pinene, β -caryophyllene oxide, green air bath, phytoncide

1. 緒 論

植物界에 여러 形態로 폭넓게 존재하고 있는 terpenoid는 植物에서 生理活性物質로 중요한 作用을 하고 있으며 그 種類도 약 4,000여종이 確認

報告되고 있다.¹⁾

이 테르페노이드는 특히 植物 중 針葉樹에 精油(essential oil)로서 多量 存在하고 있는데 특히 monoterpene, sesquiterpene, diterpene 등은 芳香性을 가지고 있는 成分으로서 植物에 物理, 化學

*1 接受 2月 17日 Received on February 17, 1994

*2 江原大學校 林科大學 College of Forestry, Kangwon National University, Chuncheon 200-701, Korea

的處理가 없어도 樹木으로부터 공기 중으로 揮發散發 되어 소위 山林浴(森林浴, green air bath)成分으로 또는 phytoncide成分으로 많은 關心과 興味를 갖게 되었으며 최근 이 分野의 研究가 活潑히 이루어 지고 있다.²¹⁾

植物界에 존재하는 terpene 類는 주로 꽃, 잎, 樹幹, 뿌리등에 존재한다고 알려져 있다. 이러한 terpene 類를 單離하는 方法에는 溶媒抽出法, 蒸溜法, 壓搾法 등이 있다.²²⁾ 이 중 needle oil을 얻는 데는 蒸溜法이 일반적으로 利用되고 있으며 樹幹이나 뿌리에서는 有機 溶媒抽出法등이 주로 使用되고 있다.

또한 精油는 terpene 類중에서도 monoterpene, sesquiterpene, diterpene 등의 混合物들이다. 그리고 이들을 이루고 있는 物質들의 沸騰點은 150℃에서 270℃까지 매우 多樣하고 廣範圍하여 1개의 컬럼으로 모든 物質을 單離하는 것은 매우 어렵다.

Terpene類의 成分分離에 이용되는 컬럼에는 최근에 PEG 20M(Carbowax 20M)이 많이 쓰이고 있는데, 이 컬럼의 특징은 低分子量에서 高分子量の ethyleneglycol을 갖고 있어서 多樣的 物質이 混合된 terpene類와 같은 物質을 分離하는데는 適合한 것으로 알려져 있다.¹⁴⁾ Terpene類 중에서 monoterpene과 그 誘導體들은 芳香性을 가지고 있는 것으로 알려져 있다. Monoterpene이 芳香性을 가지는 까닭은 Ohloff의 說에 의하면 monoterpene의 官能基와 立體構造는 密接한 關聯性이 있기 때문인 것으로 報告한 바 있다.²³⁾ 이러한 terpene類가 가장 많이 함유되어 있는 것은 闊葉樹보다는 針葉樹이며 부위별로는 잎에서 가장 많은 양을 함유하고 있다고 한다.

또한 이러한 terpene類가 耐蟲性和 관련이 있는 여러 因子들중 하나라는 報告⁶⁾에 따라 本論文은 솔잎혹파리의 感受性 樹種인 소나무의 被害葉과 正常葉을 比較 分析하였으며, 솔잎혹파리에 의해서 被害를 받지 않는 솔방울에 있어서의 terpene 成分을 比較 分析하였다. 이 솔잎혹파리는 리기다 소나무와 같은 경우에는 繁殖하지 않는다고 報告하고 있으며, 이러한 이유는 幼蟲이 死滅하는데에 樹脂成分을 비롯한 기타 成分이 기여하는 것으로 報告하고 있다.¹⁰⁾

樹木의 芳香成分인 terpene類에 대한 多方面의 研究들이 많이 이루어졌으며, 이러한 terpene類가 大氣 中에 어떠한 成分으로 存在하는지 또한 生材의 내부에 어떻게 存在하는지에 대한 研究도 多樣

하게 進行되고 있다.²⁴⁾

프랑스의 學者 Vezes와 Dupont²⁵⁾은 French pines로부터 精油成分을 얻어 揮發性的 主成分이 되는 物質이 α -pinene이라고 報告하였다. Mirov와 Iloff²⁶⁾은 Israel pines의 精油成分을 조사하여 主成分이 되는 化合物이 α -pinene, myrcene, sesquiterpene등이라고 報告하였다.

Iconomou, Walkanas & Buchi²⁷⁾들은 terpene의 成分들 중 9가지 成分, 즉 α -pinene, β -pinene, myrcene, limonene, Δ^3 -carene, camphene, β -phellandrene, terpinolene, γ -terpinene등을 確認하여 報告하였다.

Ekundayo¹⁰⁾는 *P. caribaea*, *P. merkusii*, *P. elliotii*와 *P. mansoniana*의 needle oil을 가지고 GLC를 이용하여 分離한 후 각 成分을 分析한 結果 α -pinene(18-83%), β -pinene(2-60%), Δ^3 -carene(6-20%)으로 나타났고, 微量成分으로 β -phellandrene, myrcene, limonene등이 存在한다고 報告한 바 있다.

Yatagai¹¹⁾는 樹木에서 大氣 中으로 放出되는 terpene類에 관하여 *Eucalyptus*류에서 放出되는 terpene類를 Tenax-GC로 捕集하여 GC, GC-MS로 그 成分과 濃度를 測定하였다. 그 結果 α -pinene, β -pinene, sabinene, myrcene, α -terpinene, limonene, 1,8-cineol, γ -terpinene, ocimene, p-cymene과 terpinolene등 11가지 物質을 確認하고 그 농도는 ppb범위 이하로 아주 少量이었다고 報告한 바 있다. Asada²⁾들은 *Thujopsis dolabrata*잎에서 水蒸氣蒸溜法에 의해 抽出한 terpene類를 GC capillary column을 利用하여 分離된 15가지 monoterpene을 MS에 내장된 標準物質과 比較하여 12가지 monoterpene을 確認하였다.

Nabeta¹²⁾들은 European oak와 Japanese oak의 3 樹種을 대상으로 揮發成分을 分析하였다. 蒸溜로 얻은 terpene類를 GC, GC-MS를 利用하여 分離 確認하였다. 그 結果 46種의 物質을 確認 報告하였다.

또한 terpene類와 耐蟲性的의 관계에 대한 研究는 Hanover¹³⁾에 의하여 이루어졌는데 Hanover는 耐蟲性 機構를 昆蟲에 대한 植物體의 反應을 중심으로 하여 1) 形態的, 解剖學的 耐蟲性, 2) 化學的 忌避, 3) 化學的 誘引, 4) 寄主의 營養關係로 나누고, 植物의 二次化學成分이 耐蟲성에 중요한 역할을 한다고 하였으며, 이런 二次產物 中에는 phenol類, alkaloid, wax등이 있으며 가장 주위를 끄는 것이 terpene類라고 報告한 바 있다.

Hanover¹⁴⁾와 Smith¹⁵⁾는 樹脂에서 가장 揮發性이 강한 monoterpene이 昆蟲에 대한 抵抗성과 直接 關係가 된다고 報告하였으며, 이 報告에 의하면 monoterpene이 耐蟲性 育種에 利用될 수 있는 가능성을 提示하였다. 金 등¹⁶⁾은 *P. thunbergii*의 選拔木과 比較木의 잎에서 limonene과 β -pinene이 솔잎혹파리 耐蟲性에 關係하는 成分이라 하였으며 이 成分이 계질에 關係없이 耐蟲性 檢定에 有效하다고 했다. 그리고 Gara 등¹⁷⁾은 sitka spruce 잎에서 spruce weevil의 寄主選擇과 産卵에 monoterpene組成이 큰 影響을 미치고 myrcene의 含量이 많은 새로운 가지보다 含量이 적은 묵은 가지에 spruce weevil이 많이 産卵한다고 報告하고 있다.

Hanover 및 Hoff¹³⁾는 *Pinus monticola* 잎에서 simple phenol과 polyphenol이 나타났다고 하였으며 耐蟲性木과 非耐蟲性木에 있어서 質적인 차이는 없다고 報告하였다. 또 Tjia 및 Houston¹⁸⁾은 eastern spruce gall aphid에 대하여 *Picea abies*의 耐蟲性木과 非耐蟲性木의 잎에서 simple phenol과 polyphenol이 나타났다고 하였으며, 耐蟲性木에서 더 많은 phenol物質이 檢出되었는데 이것이 抵抗성에 關係할 수 있다고 하였다.

李¹⁹⁾는 소나무와 리기다소나무의 針葉내에서 幼蟲의 生育狀態, 그리고 解剖學的 및 生理學的으로 비교 研究한 바 리기다 소나무에서 幼蟲이 死滅하는 것은 樹脂成分에 基因한다는 것 같다고 하였으며 층영의 形成에 일종의 生長物質이 關係하고 있음을 報告하였다. Matsui 및 Torikata²⁰⁾는 밤나무 혹벌 研究에서 IAA의 前驅物質인 tryptophan이 幼蟲에서와 層영 部位組織에서 檢出되어 層영 形成에 生長物質이 關係한다고 報告하였다.

李 등²¹⁾은 솔잎혹파리 幼蟲에서 遊離아미노酸, 全窒素含量, 炭水化物, 脂質, 呼吸能, 酸素 등의 生化學的인 研究를 한 바 있다.

最近 本 研究室에서는 한국산 주요 針葉樹인 소나무, 잣나무, 리기다, 곰솔의 terpene類成分을 分析 報告하였으며^{22,23)}, 森林浴場의 主要針葉樹林內의 공기를 採取하여 樹木의 높이別, 時期別, 視覺別로 分析 報告한 바 있다.²⁴⁾

따라서 같은 소나무에서도 솔잎혹파리의 被害로 成長이 抑制되어 있는 被害잎과 侵害를 받지 않은 生育狀態가 良好한 정상잎 및 솔방울의 terpene成分을 分析함으로써 木材化學分野 솔잎혹파리 防除研究에 다소나마 도움을 줄 수 있는 基礎資料를 얻고자 實驗하였다.

2. 材料 및 方法

2.1 供試材料

本 實驗에 사용된 試料은 江原道 地域에서 自生하고 있는 15 年生 소나무(*Pinus densiflora*)의 잎 중 솔잎혹파리의 被害를 받은 잎(damaged needle), 被害를 받지 않은 잎(normal needle)은 10월 중순에, 一年生の 솔방울(pinecone)은 10월 초순에 採取하였다. 江原道 春川郡 東面 長學 1里 2班 貯水池附近 野山을 採取地域으로 하였으며, 本 地域은 소나무, 잣나무, 리기다 소나무 등이 혼재되어 있는 混楡林이었다.

2.2 Terpenoid의 分析方法

2.2.1 水蒸氣 蒸溜에 의한 精油採取

採取한 각 試料의 잎과 솔방울을 水蒸氣 蒸溜하기 위하여 2~3 cm 크기로 切取하거나 切片하여 잎은 60 g(氣乾重量), 솔방울은 100 g(氣乾重量)을 1000 ml 容量의 둥근 플라스크에 넣었다. 溶媒로는 2% 수산화나트륨 水溶液을 300 ml 사용하였다. 둥근 플라스크 안에서 잎과 솔방울을 溶媒에 1~2 분 均質化시킨 다음 蒸溜를 行하였다. 蒸溜裝置는 Fig. 1 에 나타내었다. 蒸溜溫度는 슬라이더스 50 V 내외로 調節하여 100±3 °C로 維持하면서

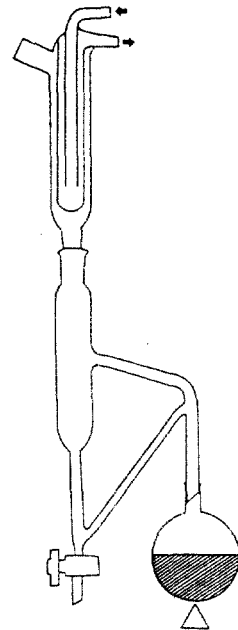


Fig. 1. Steam distillation apparatus

精油가揮發되어 나오지 않을 때까지(5-6 hr.) 蒸溜시켰다. 蒸溜로 얻어진 精油는 황산나트륨을 넣어 24 시간 脫水시킨 다음 oil 成分만을 分離하여 스크류시약병에 密閉하여 냉장고에 保管하였다.

2. 2. 2 Gas chromatography 分析

水蒸氣 蒸溜로 얻어진 精油를 分析한 GC는 Hewlett-Packard 5890A를 使用하였으며, carrier gas로는 질소를 使用하였고, 칼럼으로는 DB Wax(30 m×0.25 mm i.d.)를 使用하였고, injection 量은 1 μl 로 하였으며, 검출기로는 FID를 使用하여 分析하였다. GC의 상세한 分析條件은 Table 1 과 같다.

2. 2. 3 Gas chromatography-Mass spectrometry 分析

水蒸氣 蒸溜法으로 얻어진 精油는 GC로는 Hewlett-Packard 5710A를 使用하였고, carrier gas로는 헬륨을 사용하였다. 이에 연결시킨 MS는 Hitachi Model M-80 B를 使用하였으며, 各 成分

Table 1. Operating condition of GC.

| | |
|-----------------|--|
| Instrument | Hewlett-Packard 5890 A |
| Column | DB Wax (30 m × 0. 25 mm i. d.) Wall-coated open tubular fused-silica capillary column |
| Carrier gas | N ₂ 34 psi |
| Injection | 1μ split (ratio 1:50) |
| Oven temp. | Initial 80℃ (0 min.) Rate 2 (℃ /min.) Final 200℃ (60 min.) |
| Injection temp. | 250℃ |
| Detector temp. | 250℃ |
| Detector | FID |
| Chart speed | 5 mm /min. |

Table 2. Operating condition of GC /MS.

| | |
|------------------|--|
| GC | Hewlett-Packard 5710 A |
| Column | DB Wax (50m×0.32mm i.d.) Wall-coated open tubular fused-silica capillary column |
| Carrier gas | He |
| Injectoin | 0.5 μl split (ratio 1:30) |
| Oven temp. | Initial 80 ℃ (0min.) Rate 2 (℃ /min.) Final 210 ℃ (min.) |
| Injection temp. | 250℃ |
| Chart speed | 5 mm /min. |
| MS | Hitachi Model M-80 B |
| Ionizing voltage | 20 eV |
| Ion source temp. | 200 ℃ |

의 確認은 GC-MS에 內裝된 標準物質에 의해 確認定量 하였으며, 상세한 分析 條件은 Table 2 와 같다.

3. 結果 및 考察

3. 1 正常잎에서의 terpenoid成分

正常잎에서 採取한 精油의 GC-MS로 分析한 結果는 Table 3과 같다. 正常잎에서 分析된 terpenoid는 43 種類로 밝혀졌으며 그 結果는 손^{22,23)}의 研究結果와 비슷하였다. 化合物의 %는 손의 研究結果에서 α-pinene이 26.13 %로 가장 많은 것과 일치하여 본 實驗에서도 α-pinene(8.15 %)이 가장 含量이 많은 것으로 나타났다. 그러나 α-pinene 다음으로 β-phellandrene이 높은 것으로 손이 報告한 것에 반하여 본 實驗에서는 β-caryophyllene(12.52 %)인 것으로 밝혀졌다. 또한

Table 3. Terpenoid of the normal needle oil in *Pinus densiflora*. unit : %

| Components | Normal needle | Components | Normal needle |
|---------------------------------|---------------|----------------------|---------------|
| α-Pinene | 15.99 | δ-Muurolene | 0.56 |
| Camphene | 3.27 | Germacrene-D | 5.50 |
| β-Pinene | 3.92 | S.H. | 0.56 |
| Sabinene | 0.61 | α-Selinene | 0.41 |
| Myrcene | 4.66 | α-Muurolene | 0.70 |
| α-Phellandrene | 0.04 | Germacrene-B | 1.96 |
| Limonene | 2.80 | o-Methylacetophenone | 0.15 |
| β-Phellandrene | 5.69 | δ-Cadinene | 2.60 |
| γ-Terpinene | 0.03 | S.H. | 0.09 |
| ρ-Cymene | 0.17 | 8-Hydroxy-ρ-cyme | 0.37 |
| Terpinolene | 1.88 | Calamenene | 0.12 |
| α-Pinene oxide | 0.56 | M=222 | 0.12 |
| α-Cubebene | 0.06 | M=220 | 0.17 |
| S.H. | 0.10 | Dodecanol | 0.81 |
| α-Copaene | 0.20 | Caryophyllene oxide | 1.04 |
| β Bourbonene | 0.12 | Methyl eugenol | 0.56 |
| Octanol | 0.11 | Humulene oxide | 0.12 |
| Bornyl acetate | 1.62 | U.K. | 1.45 |
| U.K. | 0.56 | T-Cadinol | 0.50 |
| β-Caryophyllene | 12.52 | T-Muurolol | 0.50 |
| Aromadendrene | 0.14 | δ-Cadinol | 0.14 |
| Pinocaveol | 0.05 | α-Cadinol | 0.85 |
| 4-Isopropyl-2-cyclohexene-1-one | 0.29 | Farnesol | 0.30 |
| Verbenol | 0.04 | U.K. | 2.48 |
| Humulene | 3.07 | U.K. | 0.52 |
| Borneol | 1.58 | U.K. | 5.09 |
| S.H. | 0.18 | Phytol | 1.55 |
| | | U.K. | 0.52 |

* S.H. : Sesquiterpene Hydrocarbon

* U.K. : Unknown

分析結果 중에 0.5 %가 넘는 성분들 중 未知인 성분들은 총 8.15 %로 나타났으며 이중 하나의 피크가 5.10 %로 거의 α -phellandrene의 量과 같은 정도의 것도 分析되지 않은 것이 있었다. 이에 대하여는 앞으로 좀더 研究가 행해져야 할 것으로 생각된다.

化合物 중 monoterpene은 α -pinene(15.99 %), camphene(3.27 %), β -pinene(3.92 %), sabinene(0.61 %), myrcene(4.66 %), α -phellandrene(0.04 %), limonene(2.80 %), β -phellandrene(5.69 %), γ -terpinene(0.03 %) 등으로 未知物質를 제외한 全體含量 중 48 %를 차지하여 그 중요성을 알 수 있었다.

이밖에 많은 %를 차지한 化合物로는 β -pinene이 3.92 %, myrcene이 4.66 %, humulene이 3.07 %, camphene이 3.27 %, limonene 2.8 %, germacrene-D가 5.50 % 등으로 나타났으며, 이외에 나머지 성분들은 1.96~0.03 %의 範圍로 나타났다.

Table 4. Terpenoid of the damaged needle oil in *Pinus densiflora*. unit : %

| Components | Damaged needle | Components | Damaged needle |
|---------------------------------|----------------|---------------------|----------------|
| U.K. | 0.59 | δ -Cadinene | 1.70 |
| U.K. | 0.96 | U.K. | 0.72 |
| U.K. | 10.07 | U.K. | 0.60 |
| α -Pinene | 2.30 | 8-Hydroxy-p-cymene | 1.41 |
| β -Pinene | 0.77 | Calamenene | 0.07 |
| Sabinene | 0.74 | M=222 | 0.43 |
| β -Terpinene | 0.07 | M=220 | 1.43 |
| Myrcene | 0.06 | U.K. | 0.55 |
| Limonene | 0.77 | Dodecanol | 1.52 |
| U.K. | 1.08 | Caryophyllene oxide | 8.15 |
| β Bourbonene | 0.29 | U.K. | 3.44 |
| U.K. | 1.88 | Methyl eugenol | 0.70 |
| Bornyl acetate | 4.08 | Humulene oxide | 1.89 |
| U.K. | 1.02 | U.K. | 1.30 |
| U.K. | 1.09 | T-Cadinol | 0.54 |
| β -Caryophyllene | 0.55 | T-Muurolool | 0.80 |
| Aromadendrene | 0.23 | U.K. | 0.56 |
| Pinocaveol | 1.22 | δ -Cadinol | 0.25 |
| 4-Isopropyl-2-cyclohexene-1-one | 3.20 | U.K. | 1.14 |
| Vervanol | 1.99 | α -Cadinol | 1.89 |
| Borneol | 2.60 | U.K. | 0.62 |
| U.K. | 1.07 | U.K. | 0.65 |
| δ -Muurolole | 0.79 | U.K. | 0.91 |
| U.K. | 0.85 | U.K. | 1.18 |
| α -Muurolole | 0.43 | U.K. | 0.73 |
| α -Methylacetophenone | 0.53 | U.K. | 0.54 |
| U.K. | 0.95 | U.K. | 2.35 |
| | | Phytol | 0.24 |

* U. K. : Unknown

3.2 被害잎에서의 terpenoid 성분

被害잎에서 定量된 terpene類의 結果는 Table 4와 같다. 種類는 29 가지로 正常잎보다 적게 나타났는데, 被害잎에서의 未知物質은 正常잎의 8.15 %에 비해 상당히 많은 양인 34.85 %로 나타났으며, 이 중 가장 %가 높은 피크는 10.07 %로 被害잎에서 밝혀진 어떤 化合物보다도 多量인 것으로 나타났으나 構造가 決定되지 못하였다.

被害잎에서 알려진 化合物中 가장 높은 %를 나타낸 것은 caryophyllene oxide와 bornyl acetate로 각각 8.15 %와 4.08 %였으며 두 化合物 모두 monoterpene이 아니었다. 이 밖의 化合物은 3.20~0.06 %의 範圍로 나타났다.

또한 limonene과 β -pinene, myrcene의 含量은 正常잎이 각각 2.80 %, 3.92 %, 4.66 %인 것에 비해 被害잎에서는 0.77 %, 0.77 %, 0.06 %로 낮게 나타나 耐蟲性과 이러한 物質들이 관련이 있다는 김¹⁶, Gara¹⁷ 등의 報告와 일치함을 나타내었다.

被害잎에서 monoterpene은 α -pinene(2.30 %), β -pinene(0.77 %), sabinene(0.74 %), myrcene(0.06 %), limonene(0.77 %)으로 正常잎에서 monoterpene이 차지한 48 %에 비해 被害잎에서는 11 %로 상당히 낮게 나타났다.

3.3 솔방울에서의 terpenoid 성분

솔방울의 GC-MS 分析結果는 Table 5와 같다.

Table 5. Terpenoid of the pinecone oil in *Pinus densiflora*. unit : %

| Components | Pinecone | Components | Pinecone |
|------------------------|----------|---------------------|----------|
| Camphene | 5.66 | Germacrene-D | 3.83 |
| U.K. | 1.36 | γ -Cadinene | 0.42 |
| Sabinene | 9.59 | α -Muurolole | 0.56 |
| Myrcene | 5.23 | δ -Cadinene | 1.32 |
| α -Phellandrene | 0.08 | Calamenene | 0.20 |
| α -Terpinene | 0.56 | Methyl eugenol | 0.16 |
| β -Phellandrene | 19.32 | U.K. | 0.82 |
| γ -Terpinene | 0.09 | M=222 | 4.50 |
| ρ -Cymene | 0.51 | U.K. | 1.41 |
| Terpinolene | 0.58 | U.K. | 0.61 |
| α -Cubebene | 0.49 | U.K. | 1.16 |
| Germacrene-B | 0.27 | U.K. | 0.81 |
| α -Copaene | 1.40 | U.K. | 0.91 |
| Longifolene | 4.26 | U.K. | 2.11 |
| Bornyl acetate | 2.28 | U.K. | 1.15 |
| U.K. | 2.53 | U.K. | 0.51 |
| β -Caryophyllene | 7.55 | U.K. | 1.57 |
| Borneol | 0.19 | U.K. | 0.50 |
| Humulene | 1.40 | | |

* U. K. : Unknown

terpenoid의 종류는 正常잎의 GC-MS의 分析結果와 비교한 結果 23 種類만이 밝혀졌으며 被害잎의 結果와 마찬가지로 未知物質이 15.44 %로 正常잎보다 많이 나타났다. 이중 높은 %를 차지하는 피크는 正常잎의 5.10 %나 被害잎의 10.07 %의 피크보다 낮은 2.53 %를 나타내었다.

솔방울에서 確認된 化合物 중에서 가장 높은 %를 차지하는 것은 monoterpene인 β -phellandrene으로 19.32 %로 높게 나타났으며, 이밖에도 sabinene, β -caryophyllene 등이 9.59 %, 7.55 %로 각각 나타났으며, 그밖의 화합물은 5.67~0.06 %의 범위로 나타났다. 솔방울에서 밝혀진 monoterpene은 未知物質을 제외한 全體化合物 70.45 % 중 40.53 %를 차지해 58 %를 나타내었다. 이 結果 또한 被害잎의 11 %보다 높은 것으로 monoterpene이 耐蟲성과 關聯이 된다는 것을 뒷받침하였다.

솔방울에서 밝혀진 monoterpene은 camphene (5.66 %), sabinene(9.59 %), α -phellandrene (0.08 %), β -phellandrene(19.32 %), myrcene

(5.23 %), α -terpinene(0.56 %), γ -terpinene (0.09 %)등 7 種類였다.

3. 4 正常잎, 被害잎 및 솔방울에서의 terpenoid 成分比較

正常잎, 被害잎, 솔방울에서의 terpenoid 成分間에는 상당한 차이가 確認되었다.

앞에서 언급한 것과 같이 가장 많은 成分으로 밝혀진 terpene類는 正常잎에서는 α -pinene(15.99 %), 被害잎에서는 caryophyllene oxide(8.15 %), 솔방울에서는 β -phellandrene(19.31 %)등으로 다르게 나타났다.

또한 正常잎에서는 나타나지 않은 被害잎의 成分으로서는 β -terpinene(0.07 %)이 있었으며 솔방울에서는 α -phellandrene(0.08 %), α -terpinene (0.06 %), longifolene(4.26 %), α -cadinene(0.41 %)등이 있었다.

이 중 특이할 만한 것은 被害잎의 成分들이 正常잎이나 솔방울의 成分에 비해 상당히 낮은 %로 나

Table 6. Comparison of terpenoid in the normal, damaged needle and pinecone oil in *Pinus densiflora*. unit : %

| Components | A | B | C | Components | A | B | C |
|------------------------|-------|------|-------|-----------------------|------|------|------|
| α -Pinene | 15.99 | 2.30 | - | Verbenol | 0.04 | 1.99 | - |
| Camphene | 3.27 | - | 5.66 | Humulene | 3.07 | - | 1.40 |
| β -Pinene | 3.92 | 0.77 | - | Borneol | 1.58 | 2.60 | 0.19 |
| Sabinene | 0.61 | 0.74 | 9.59 | δ -Muuroleone | 0.56 | 0.79 | - |
| Myrcene | 4.66 | 0.06 | 5.23 | γ -Cadinene | - | - | 0.41 |
| β -Terpinene | - | 0.07 | - | Germacrene-D | 5.50 | - | 3.83 |
| α -Phellandrene | - | - | 0.08 | α -Selinene | 0.41 | - | - |
| Limonene | 2.80 | 2.77 | - | α -Muuroleone | 0.70 | 0.43 | 0.56 |
| β -Phellandrene | 5.69 | - | 19.31 | Germacrene-B | 1.96 | - | 0.27 |
| α -Terpinene | - | - | 0.06 | σ Methylaceto- | 0.15 | 0.53 | - |
| γ -Terpinene | 0.03 | - | 0.09 | phenone | | | |
| ρ -Cymene | 0.17 | - | 0.51 | δ -Cadinene | 2.60 | 1.70 | 1.32 |
| Terpinolene | 1.89 | - | 0.59 | 8-Hydroxy-p- | 0.37 | 1.41 | - |
| α -Pinene oxide | 0.05 | - | - | cymene | | | |
| α -Cubebene | 0.06 | - | 0.49 | Calamenene | 0.11 | 0.07 | 0.20 |
| α -Copaene | 0.20 | - | 1.40 | Dodecanol | 0.81 | 1.52 | - |
| β -Bourbonene | 0.12 | 0.29 | - | Caryophyllene | 1.04 | 8.15 | - |
| Longifolene | - | - | 4.26 | oxide | | | |
| Octanol | 0.11 | - | - | Methyl eugenol | 0.06 | 0.70 | 0.16 |
| Bornyl acetate | 1.62 | 4.08 | 2.28 | Humulene oxide | 0.12 | 1.89 | - |
| β -Caryophyllene | 12.52 | 0.55 | 7.55 | τ -Cadinol | 0.50 | 0.54 | - |
| Aromadendrene | 0.14 | 0.23 | - | τ -Muurolol | 0.50 | 0.80 | - |
| Pinocaveol | 0.05 | 1.22 | - | δ Cadinol | 0.25 | 0.50 | - |
| 4-Isopropyl-2- | 0.29 | 3.20 | - | α -Cadinol | 0.85 | 0.89 | - |
| cyclohexene-1- | | | | Farnesol | 0.30 | - | - |
| one | | | | Phytol | 1.55 | - | - |

A : Normal needle B : Damaged needle C : Pinecone

타났다는 것이다. 被害잎에서 가장 높은 %를 차지하는 caryophyllen oxide가 8.15 %로 정상잎의 α -pinene의 15.99 %나 솔방울에서의 β -phellandrene 19.31 %에 비하여 낮았으며, 다른 성분들도 또한 정상잎에서는 5.50~0.03 %로 나타났고 솔방울도 5.67~0.06 %로 나타난 반면에 被害잎에서는 3.20~0.06 %로 높은 %를 차지하는 化合物들이 정상잎에서나 솔방울에 비해 적게 나타났다.

또하나의 특이할만한 것은 monoterpene 중에서 가장 많은 %를 차지하는 化合物中에 하나인 α -pinene과 β -pinene이 솔방울의 Mass spectrum에 나타나지 않은 점이다.

4. 結 論

소나무의 정상잎과 솔방울 및 被害잎의 terpene 成分을 分析하기 위하여 試料를 水蒸氣 蒸溜法으로 精油를 採取하여 GC에 의해 分離하고 GC-MS에 의해 定量分析하였으며, 그 結果는 다음과 같다.

1. 정상잎에서 分析된 terpene은 43 種類이며, 가장 많은 含量을 나타낸 것은 α -pinene으로 99 %를 나타내었다.
2. 被害잎에서 分析된 terpene은 29 種類이며, 가장 많은 含量을 나타낸 것은 caryophyllene oxide로 8.15 %를 나타내었다.
3. 솔방울에서 分析된 terpene은 23 種類이며, 가장 많은 含量을 나타낸 것은 β -phellandrene으로 19.31 %를 나타내었다.
4. 정상잎에서의 monoterpene은 α -pinene(15.99 %) 외에 8 種類가 밝혀졌으며, 밝혀진 全體 terpene 중 48 %를 차지하였다.
5. 被害잎에서의 monoterpene은 α -pinene(2.30 %) 외에 4 種類가 밝혀졌으며 정상잎이 차지한 48 %에 비해 상당히 낮은 11 %를 보였다.
6. 솔방울에서 알려진 monoterpene은 camphene(5.66 %) 외에 6 種類가 밝혀졌으며 全體 terpene이 차지한 %중 이들이 58 %를 차지하는 壓倒的인 分布를 보였다.
7. 정상잎, 被害잎, 솔방울의 terpene은 각각 서로 상당한 差異를 보였으며, 특히 被害잎의 成分들은 상당히 낮은 %를 보였다.
8. 主要 terpene成分인 α -pinene과 β -pinene이 솔방울에서 나타나지 않았다.
9. 被害잎에만 存在하는 成分으로서는 β -terpinene이 있었다.

10. 솔방울에만 存在하는 成分으로서는 α -phellandrene, α -terpinene, longifolene, γ -cadinene 등이 있었다.

謝 辭

本 實驗의 精油成分의 GC-MS分析에 協助하여 준 日本 小川香料(株)分析室 關係者들에게 感謝드립니다.

參 考 文 獻

1. Fengel, D. and G. Wegener. 1984. Wood : chemistry, ultrastructure, reactions., Walter de gruyter Berlin & New York:184~192
2. Takayoshi Higuchi. 1985. "Biosynthesis and Biodegradation of Wood Components". Wood Research Institute, Kyoto University, Uji, Kyoto, Japan
3. Takayuki Asada, Hiriuyuki Kuroda and Kazuo Sumiya. 1988. Quantitative variation of monoterpenes in the foliage of *Thujopsis dolabrata* var. *hondai*, *Mokuzai Gakkaishi* 34(5):443~450
4. Masada, Y., 1976. In analysis of essential oils by gas chromatography and Mass spectrometry. John Wiley and sons, New York:302
5. Ohloff, G. and Giersch, W. 1980. Stereochemistry activity relationships in olfaction, Odorants containing a oroton donor /proton acceptor unit. *Helv. Chim. Acta.* 63(8):76
6. 류장발, 최 철, 김종수. 1976. 솔잎혹파리 내충성 품종육성에 관한 연구 II. 솔잎혹파리 내충성 *P. thunbergii*의 침엽내 monoterpene의 계절적 변화. *Korean J. Breeding* 8(3):137~142
7. Vezes, M. and G. Dupont. 1922. Les constituants de la gemme de pin dalep. *Chimie et Industrie* 8:318~319
8. Mirov, N. T. and P. M. Iloff, Jr. composition of gum turpentine of Pines, XXIII. A report on three mediterranean species, *Pinus Pinea*(cultivated in California), *P.*

- halepensis*(from Israel) and *P. brutia*(from Cyprus). *American Pharmaceutical Association J. Sci. Ed.* 43:378~381
9. Iconomou, N. G. Walkanas and J. Buchi. 1964. Composition of gum turpentine of *Pinus halepensis* and *Pinus brutia* grown in Greece. *J. chromatography* 16:29~33
 10. Ekundayo, O., 1978. "monoterpene composition of the needle oils of *Pinus* species", *J. chromatogr. Sci.* 16:294~295
 11. Mitsuyoshi Yatagai. 1984. Terpenes emitted from tree. *Mokuzai Gakkaishi* 30(2):190~194
 12. Kensuke Nabata, Jun Yonekubo and Motoo Miyake. 1986. Analysis of volatile constituents of European and Japanese oaks. *Mokuzai Gakkaishi* 32(11):921~927
 13. Hanover, J. W. and R. J. Hoff. 1966. A comparison of phenolic constituents of *Pinus monticola* resistant and susceptible to *Cronartium ribicola* physiol. *Plant* 19:554~562
 14. Hanover, J. W. 1971. Genetics of terpenes II, *Cronartium ribicola* physiol
 15. Smith, R. H. 1961. The fumigant toxicity of three pine resins to *Dendroctonus brevicomis* and *D. jeffreyi*. *J. Eco. Ent.* 15(2):113~115
 16. 김정석, 홍성호, 최 철, 김종완, 류장발, 박문한. 1975. 솔잎혹파리 내충성 품종육성에 관한 연구 I. 내충성 선발목의 충영형성도 및 함유 monoterpene 조성. *육종지* 7(3):135~142
 17. Gara, R. I., R. L. Carlson and B. F. Hrutfiord. 1971. Influence of some physical and host factors on the behavior of the Sitka spruce weevil, *Pissodes sitchensis* in south Western Washington. *Ann. Ent. Soc. Amer.* 64:467~471
 18. Tjia, B and D. B. Houston., 1975. Phenolic constituents of Norway spruce resistant or acceptable to the eastern spruce gall aphid. *Forest Sci.* 21(2):180~184
 19. 이돈구. 1970. 소나무와 리기다소나무에 대한 솔잎혹파리 가해현상의 생리학적 비교연구. *육종연구보고* 8:33~47
 20. Matsui and H. Torikata. 1970. Studies on the resistance of chestnut trees to chestnut gall warps III. plant growth regulators contained in chestnut gall warps and host gall tissues, *J. Jap. Soc. Hort. Sci.* 39(2):113~115
 21. 이경노, 이종진. 1976. 침투성살충제의 수간주입에 솔잎혹파리 구제시험. *임시연보* 14:9~20
 22. 손정옥, 황병호. 1990. 주요 침엽수 정유의 테르페노이드 성분분석(계절별). *임산에너지* 10(2):84~96
 23. 손정옥, 황병호. 1990. 주요 침엽수 정유의 테르페노이드 성분분석(수종별). *임산에너지* 11(2):97~106
 24. 김재평, 황병호. 1992. 주요수목으로부터 방출되는 테르펜 성분. *임업연구원 연구보고* 45:1~8