

소나무와 잣나무의 잎과 수지에 함유된 정유 성분 *1

송홍근 *2 · 김재광 *3

Essential Oil Components of Leaves and Resins from *Pinus densiflora* and *Pinus koraiensis* *1

Hong-Keun Song *2 · Jae-Kwang Kim *3

ABSTRACT

The essential oils of leaves and resins from *P. densiflora* and *P. koraiensis* were analyzed to identify their components.

After each retention times of 45 known terpenoids were determined with a fixed analytical condition by GC the essential oil compounds of leaves and resins were identified by comparing their retention times with the retention times of known standards.

To confirm these results the essential oil components of leaves from *P. koraiensis* were analyzed by 2 different GC /MS.

According to these results, 36 terpenoids in essential oils of leaves from *P. densiflora* and *P. koraiensis* were identified and 15 terpenoids and 22 terpenoids were identified from *P. koraiensis* resin and *P. densiflora* resin, respectively.

The major components which are more than 2% of total amount of volatile components were as follows:

1. The major terpenoids of leaves from red pine.
 α -pinene, camphene, β -pinene, D-limonene, β -phellandrene, myrcene, terpinolene, α -terpineol.
2. The major terpenoids of leaves from korean pine.
 α -pinene, camphene, myrcene, D-limonene, 3-carene, terpinolene, bornyl acetate, β -caryophyllene, α -terpineol, borneol, δ -cardinene.
3. The major terpenoids of resin from red pine.
 α -pinene, β -pinene, myrcene, β -phellandrene, linalool, linalyl acetate.
4. The major terpenoids of resin from korean pine.
 α -pinene, β -pinene, D-limonene, β -caryophyllene, phytol.

Keywords : Essential oil, terpenoids, α -pinene, camphene, D-limonene

*1 接受 1994年 8月 3日 Received August 3, 1994
本論文은 林業研究院 一般 講題의 一部로 遂行되었음。

*2 建國大學 農科大學 College of Agriculture, Konkuk University, Seoul 133-701, Korea

*3 林業研究院 Forestry Research Institute, Seoul 130-012, Korea

1. 緒論

Terpenoids에 속하는 essential oil은 monoterpenoids와 sesquiterpenoids가 혼합된 휘발성 물질로서 소나무류의 목재, 형성층, 잎이나 가지에 많이 함유되어 있는 물질이다⁴⁾. 이 terpenoids는 수목의 생장이나 분열에는 관계치 않기 때문에 2차 대사물질로 불리워지며²⁾ 그 식물체에서의 역할은 화분수정에 필요한 곤충유인물질이나 자신의 생장영역을 지키는데 작용하는 allelopathic 물질^{5,8)} 또는 다른 해충이나 균으로부터 자신을 방어하는 생태학적 역할^{13,14)}을 한다고 알려져 있다.

정유(essential oil)에 대한 분리 구조분석 및 그 식물체에 존재하는 형태등의 연구는 이루셀 수 없을 정도로 많이 보고되고 있다. 또한 최근들어 산림욕에 대한 관심이 고조됨에 따라 식물체에서 정유를 신선한 산림향을 공급하는 방향제등으로 아시아지역에서 생산하고 있다⁹⁾. 이런 점에서 볼 때 정유에 대한 연구는 식물의 생태학적 역할 뿐 아니라 천연자원의 효율적인 경제적인 이용에도 중요하다.

소나무는 국내 고유수종일뿐 아니라 전국 어디서나 잘 자라는 주요 임산자원이다. 또한 잣나무는 해방후 남한에 조림되기 시작한 주요 조림수종이다. 정유의 성분을 분석하는 가장 일반적인 방법은 GC에 의하여 분리하여 GC/MS에 의하여 그 문자량과 fragmentation 되는 패턴을 분석하는 방법이다. 최근들어 기계의 발달과 컴퓨터의 이용으로 비슷한 화합물에 대한 MS spectra library 가 널리 보급됨으로써 정유의 성분분석을 이와 같은 방법으로 하는 것이 일반적이다. 그러나 정유 성분의 특성상 같은 문자량을 갖는 많은 이성체들이 동시에 존재하는 경우가 많기 때문에 GC/MS를 이용한 library에 의한 분석은 어느 한계를 보여준다.

소나무 잎과 잣나무잎의 성분 분석은 발표되었으나^{1,3,6,11,12)} 그들의 수지에 대한 성분은 발표되어 있지 않고 또한 GC나 GC/MS를 이용한 분석과 정등 동정에서 어려움이 많은 monoterpenoids는 표준물질을 중심으로 분석함으로써 그 분석의 정확성을 기하고자 하였고, 소나무잎과 잣나무잎의 정유성분 및 이 두 수종의 수지의 정유성분을 이 분석방법을 이용하여 분석하고자 본 연구가 수행되었다. 또한 잎에서 추출한 정유를 산림향으로서 이용가능성을 실험하였다.

2. 材料 및 方法

2. 1 시료채취

잣나무 및 소나무 잎은 서울 임업연구원내 시험림에서 1992년 9월초에 채취하였다. 채취한 잎은 수돗물로 깨끗이 세척한 후 신선한 잎을 선별하여 길이 5~10mm로 절단하여 추출시료로 사용하였다. 또한 수지는 서울 임업연구원 내에 있는 소나무를 사구식으로 상처를 내어 5~7월중에 채취하였고, 또한 잣나무수지는 서울 임업연구원 내의 잣나무와 광릉 중부임업시험장에서 소나무수지와 같은 시기에 채취하였다.

2. 2 정유추출

시료는 ASTM D 889에 규정한 정유추출장치로 4~5시간 증자하여 추출하였다. 이 방법으로 얻어진 정유의 양은 신선한 잎의 무게 0.2~0.4% 였다. 추출시료는 냉동실에 보관하였다.

2. 3 Gas Chromatography 분석

2. 3. 1 시료의 GC분석

추출된 시료는 무수 Na_2SO_4 로 탈수시킨 후 n-hexane으로 100배 희석시켰다. 이 희석된 용액의 $2\mu\text{l}$ 을 GC에 주입하여 다음과 같은 분석조건으로 분석하였다.

Shimadzu 14-A, flame ionization detector, 50m fused silica capillary column PEG-20M, Temp. progr. : 10min at 50°C, 2°C /min 50~200°C, hold for 30min at 200°C, inject split ratio=1:60, injector temp 150°C, detector temp 200°C, carrier gas, He 3.0 Kg /cm²

2. 3. 2 표준시료의 Gas Chromatography

표준시료를 Sigma chem. CO. 와 동경화성 등에서 구입하여 원액을 각각 n-hexane에 100배로 희석하여 위와 동일한 분석조건으로 매 표준시료를 2회 반복 주입하여 분석함으로써 성분의 머무름 시간을 측정하였다.

2. 3. 3 수지의 Gas Chromatography

채취한 수지의 100mg을 n-hexane 10ml에 용해 시켜 $0.45\mu\text{m}$ 유기용매 여과지로 여과한 후 2. 3. 1의 동일조건하에서 분석하였다.

2. 4 시료의 GC/ MS에 의한 분석

채취된 시료의 성분동정을 위하여 다음과 같은 조건하에서 GC /MS에 의하여 분석하였다.

분석조건 1. Quadrapole GC /MS chemstation

HP-5800 GC / 5971 MSD / HP-UX Chemstatin, 50m fused silica column, temp. progr. 10min at 50 °C, 2 °C / min 50~200 °C, hold for 15min at 200 °C, carrier gas He 25psi, 70 eV

분석조건 2. Quardrapole GC / MS combination 2CP QP-1100Ex(shimadzu CO.) 50m fused silica column PEG 20M, temp. prog. 10min at 50 °C, 2 °C / min 50~200 °C, hold for 30 min at 200 °C, carrier gas, He 2.5 Kg / cm², 70 eV

3. 結果 및 考察

3. 1 정유의 추출량

신선한 잎의 정유추출량은 0.2~0.4%로 죄¹¹ 등은 소나무 잎의 정유추출량이 0.5%라고 보고한 것보다는 적게 추출되었다. 이는 정유추출장치의 정교함의 차이에 의한 것으로 사료된다. 실제적인 전건 중량비의 정밀추출량을 계산하기 위하여 신선한 잎의 함수율을 측정하고 또한 정교한 추출장치인 micro-distillation Kit(Aldrich chem. CO.)를 이용하여 신선한 시료 20g을 1 ml n-hexane에 녹는 휘발성분을 추출하였다. 이렇게 추출된 성분

을 직접 GC에 2μ을 주입시킨 후 chromatogram을 얻었다. 또한 ASTM D 889에서 언급한 장치로 얻은 휘발성분을 재료 및 방법에서 언급한 바와 같이 일정 비율로 회석한 추출정유의 chromatogram을 분석하였다. 이와같이 얻은 두 chromatogram의 각 성분별 면적의 합계를 산출함으로써 실질 20g내에 함유되어있는 정유함량을 산출한 결과 소나무 잎의 정유 함량은 전건중량 백분율 2.60%였고, 잣나무 잎 정유의 함량이 전건 중량 백분율 3.78%였다. 이 함유량을 정밀하게 측정한 이유는 만약 산림향을 생산할 시 실제적인 추출수율을 아는데 필요하다고 생각되었기 때문이다.

3. 2 정유의 성분분석 및 동정

본 연구에서는 시중에서 구입할 수 있는 45종의 mono-, sesquiterpenoids를 표준시료로서 구입하여 분석시료의 분리가 가장 잘 되는 GC조건을 선택후 그 일정조건하에서 각각의 표준시료를 한개씩 분석하였다. 이와같이 얻은 각 시료의 머무른 시간은 매번 일정한 수치를 보여준다는 것을 확인한 후 Table 1에서 보여준 바와 같은 머무름 시간을 얻었다.

Table 1. The standard Terpenoids and their retention times on GC chromatogram with same experimental conditions.

Compounds	Retention time	Compounds	Retention time
01. α-pinene	0	24. DL-menthol	40.15
02. DL-camphene	1.35	25. α-caryophyllene	40.55
03. β-pinene	3.02	26. iso-borneol	41.7
04. (+)-sabinene	3.85	27. terpinyl acetate	43.1
05. Δ ³ -carene	5.6	28. α-terpineol	43.7
06. α-phellandrene	6.4	29. borneol	43.85
07. myrcene	6.45	30. C ₃ H ₅ C ₃ H ester	45.1
08. α-terpinene	7.4	31. geranyl acetate	47.3
09. D-limonene	8.55	32. 1-R-myrenol	49.25
10. cineol	9.2	33. geraniol	52.85
11. δ-terpinene	12.15	34. caryophyllene oxide	58.85
12. p-cymene	13.85	35. cis-nerolidol	61.15
13. terpinolene	14.65	36. trans-nerolidol	62.95
14. 1-hexanol	21	37. cumanyl alcohol	65.95
15. cis-3-hexene-1-ol	23.2	38. benzoate C ₃ hexenyl ester	66.9
16. 1-octen-3-ol	27.95	39. thymol	70.5
17. DL-camphor	30.8	40. farnesol	
18. linalool	34.55	41. 1-hexadecanol	74.35, 76.1
19. linalyl acetate	34.85		76.8, 77.9
20. bornyl acetate	35.55	42. cis-phytol	93.05
21. isobornyl acetate	35.95	43. cinnamic acid C-3-hexenyl ester	91.8
22. β-caryophyllene	36.25	44. benzyl benzoate	92.8
23. 4-terpineol	37.4	45. benzyl salicylate	107.1

그 다음 소나무 잎과 잣나무 잎에서 얻어진 정유를 동일한 조건하에서 분석하여 얻은 chromatogram은 Fig. 1, 2와 같다. 이렇게 얻어진 chromatograms을 표준시료에서 얻어진 chromatogram과 일치시켜서 얻어진 성분은 Table 2와 같다. 또한 이 성분들이 GC / MS에서도 같은 결과를 얻는지 확인하기 위하여 2종의 GC / MS에 의해서 분석을 하였다.

Fig. 1과 2에서 알 수 있듯이 검출된 성분은 100여 가지가 넘으나 위와같이 2종의 동정방법에 의하여 확인 동정된 성분은 Table 2와 같다. Table 2에서 알 수 있듯이 소나무 잎 정유의 경우 총 36종의 화합물이 확인되었으며 또한 잣나무 잎의 경우도 총 36종의 화합물이 확인 되었고, 이를 동정된 성분들의 상대함량은 잣나무 83.3%, 소나무 64.3%이다. 이들중 GC와 GC / MS 모두에서 확인된 것이

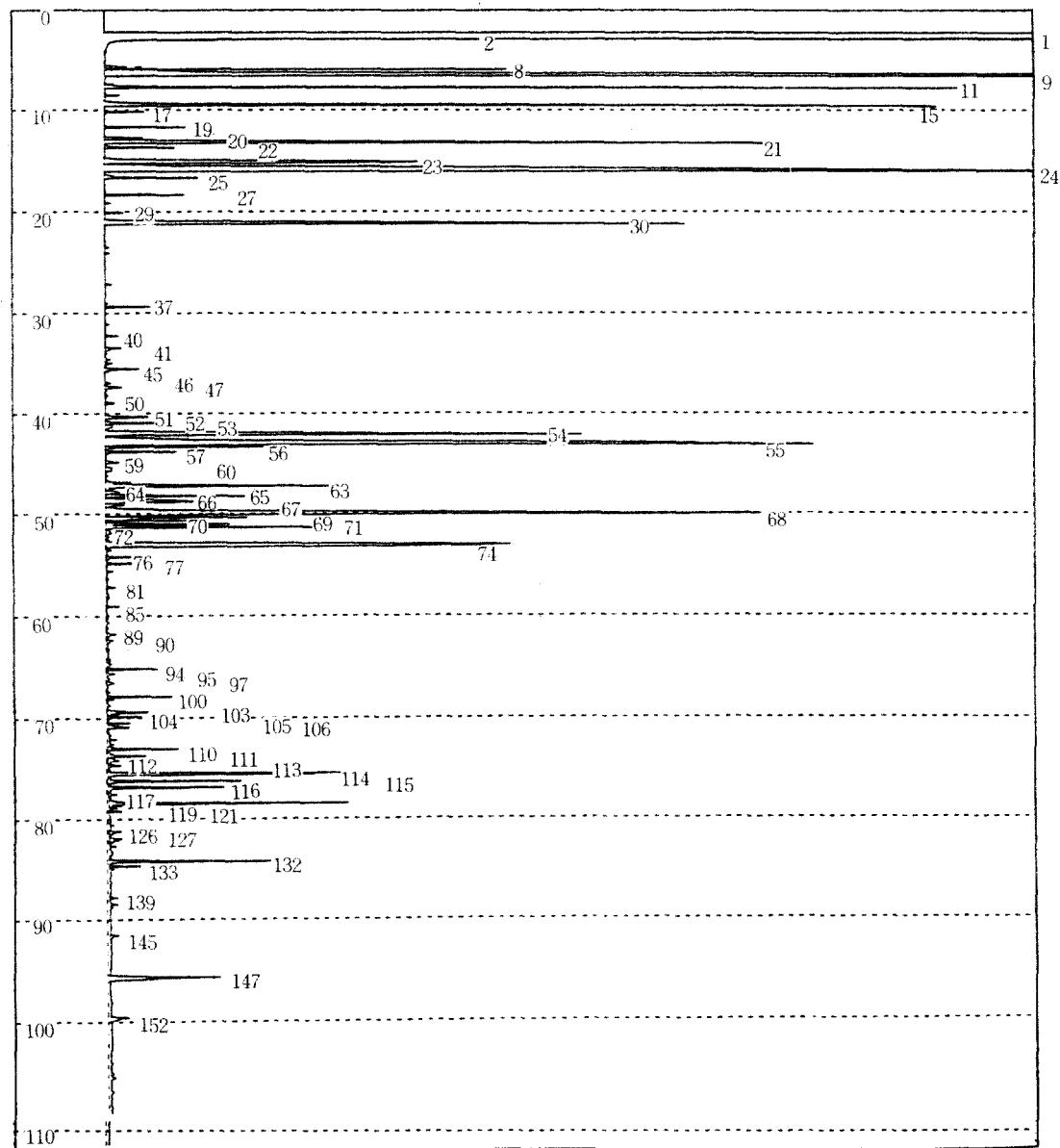


Fig. 1. Chromatogram of essential oil in korean pine needle.

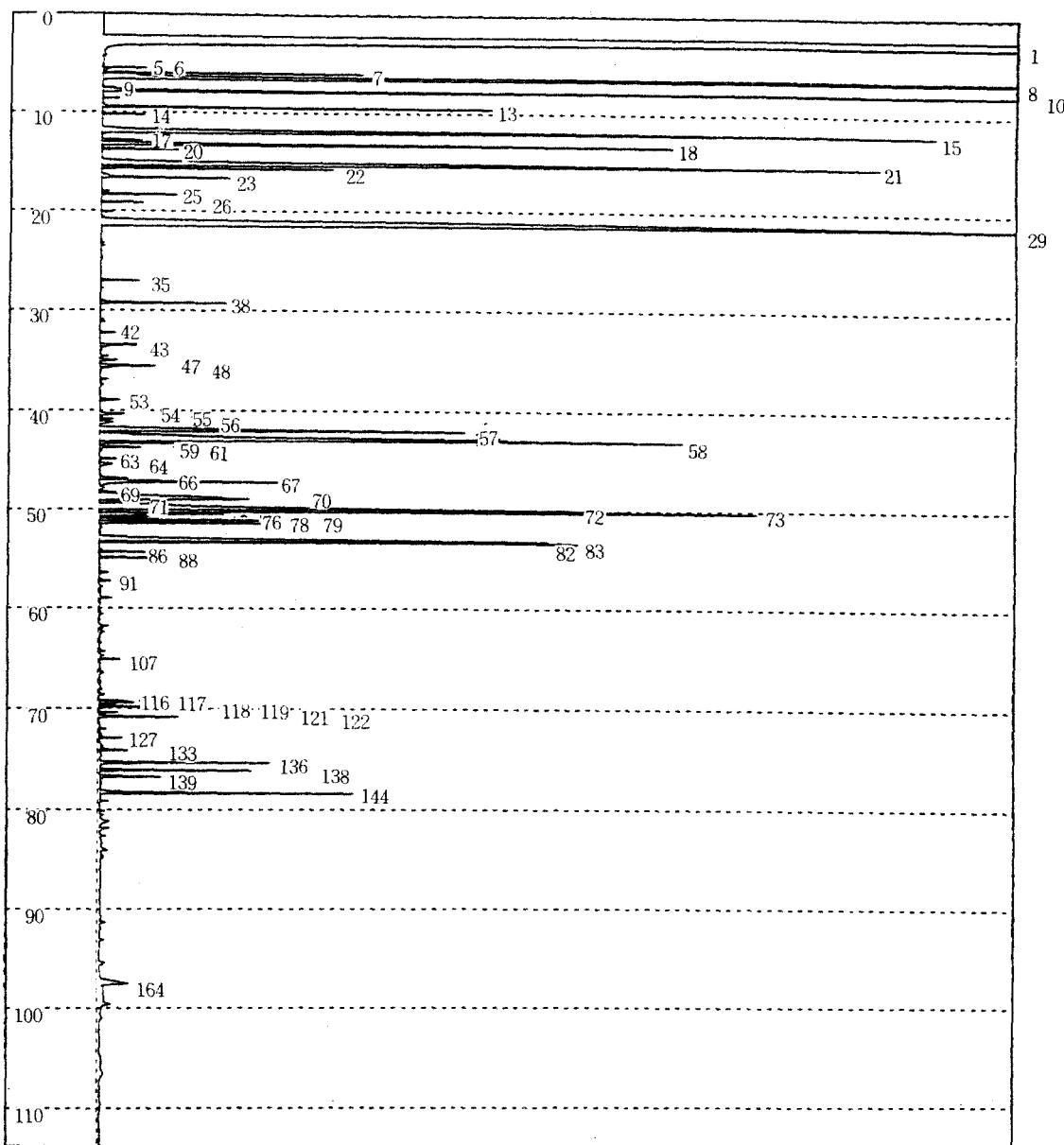


Fig. 2. Chromatogram of essential oil in red pine needle.

29종이고, 7종이 GC /MS에 의해서 확인되었다.

또한 이들 정유의 상대 함량이 2%가 넘는 주성 분들은 이 방법에 의하여 거의 동정되었으며 그 결과를 요약하면 Table 3과 같다.

최등³⁾은 소나무잎의 주요성분을 α -pinene, bornyl acetate, β -pinene, β -phellandrene 등으로 보고하였고, Latish⁷⁾은 소련산 소나무의 주성분을 α -pinene, champene, β -pinene, β -phellandrene,

myrcene으로 보고하였다. 또한 손¹¹⁾등은 강원도 지역에서 자생하고 있는 소나무와 잣나무의 성분을 분석한 결과 그들의 주성분은, 위의 성분들과 3-carene, limonene, terpinolene, β -caryophyllene, germarcrene D, humulene oxide 등이 더 많이 함유하고 있는데 반해서 myrcene이 적게 측정되었다.

안¹¹⁾에 의하면 소나무의 주요성분 중 손¹¹⁾의 결과

Table 2. The comparison of essential oil components between korean pine and red pine. (September)

Component	Korean pine (%)	Red pine (%)	Identification
α -pinene	15.7	14.5	GC GC /MS
DL-camphene	5.0	1.4	—
β -pinene	1.5	3.4	—
(+)-sabinene	0.1	tr	—
3-carene	7.1	tr	—
α -phellandrene	0.2	0.3	—
myrcene	3.5	6.0	—
α -terpinene	0.2	0.2	—
D-limonene	7.6	2.3	—
β -phellandrene	0.9	13.2	—
γ -terpinene	0.3	0.3	GC
p-cymene	tr	tr	—
terpinolene	14.1	3.3	—
cis-3-hexen-1-ol	0.5	0.1	—
α -ylangene	tr	—	—
α -cubene	tr	—	—
DL-camphor	tr	tr	GC
linalool	tr	tr	—
linalyl acetate	tr	—	—
bornyl acetate	2.9	tr	GC GC /MS
isobornyl acetate	tr	2.8	—
β -caryophyllene	7.3	6.6	—
4-terpineol	0.2	0.3	—
DL-menthol	—	tr	—
α -caryophyllene	0.2	1.9	—
iso-borneol	tr	tr	—
terpinyl-acetate	1.3	1.2	—
α -terpineol	2.2	3.3	—
borneol	4.9	0.1	—
C-3-HA C-3-HE*	0.8	0.2	—
1-R(-)-myrtenol	—	tr	—
geraniol	—	tr	—
δ -cardinene	6.6	—	—
caryophyllene oxide	tr	tr	GC
nerolidol	tr	tr	—
cuminal alcohol	—	tr	—
trans-nerolidol	0.2	—	—
benzoic acid C-3-HE	tr	0.4	—
thymol	—	0.6	—
farnesol	tr	1.8	—
benzyl benzoate	tr	—	—
benzyl salicylate	—	0.1	—

* C-3-HA C-3-HE:cis-3-hexenoic acid cis-3-hexenyl ester.

와 다른 것은 3-carene의 함량보다 myrcene의 함량이 더 많게 측정된 것이다.

본 연구에서는 α -pinene, β -pinene, D-limo-

Table 3. The comparison of major component in essential oil between korean pine and red pine. (September)

Component	Korean pine (%)	Red pine (%)
α -pinene	15.7	14.5
DL-camphene	5.0	1.4
β -pinene	1.5	3.4
3-carene	<7.1	tr
myrcene	3.5	6.0
D-limonene	7.6	2.3
β -phellandrene	0.9	13.2
terpinolene	14.1	3.3
bornyl acetate	2.9	tr
isobornyl acetate	tr	2.8
β -caryophyllene	7.3	6.6
α -terpineol	2.2	3.3
borneol	4.9	0.1
δ -cardinene	6.6	—

nene, β -phellandrene, myrcene, terpinolene, α -terpineol 등이 주요 성분으로서 검출되었으며 이는 안, 최, Latish^{1,3,7)} 등의 결과와는 비교적 잘 일치되나, 손¹¹⁾이 분석한 결과 중 3-carene, β -caryophyllene, germacrene D, humulene oxide 등은 본 연구에서는 검출되지 않았거나 극소량이었다.

또 잣나무 잎 정유에서는 김⁶⁾의 연구 결과에 의하면 α -pinene, limonene, myrcene, terpinolene, β -pinene 등이 주성분으로 보고되었고, 손 등¹¹⁾은 α -pinene, caryophyllene, β -pinene, 3-carene, limonene, terpinolene, β -caryophyllene, borneol, α -muurolene, germacrene D, γ -cardiene, humulene oxide 등이 있으나, 본 연구에서는 이중 대부분은 유사한 결과를 얻었으나 borneol 대신에 bornyl acetate의 함량이 많이 검출되었고 γ -muurolene, germacrene D, γ -cardiene, humulene oxide 등은 검출되지 않았다.

3. 3 수지성분 분석 및 동정

채취된 수종별 수지를 n-hexane에 용해시켜 GC로 분석한 결과는 Fig. 3, 4와 같으며, 잣나무와 소나무 수지의 주성분을 비교한 결과는 Table 4와 같다. 잣나무, 소나무의 수지성분은 Fig. 3, 4에서 보는 바와 같이 잎의 정유보다는 비교적 단순한 구성분을 갖고 있다. 특히 잎의 정유와 다른 점은 sesquiterpenoid 또는 diterpenoid의 함량이 많은 것이다. 잣나무 수지의 경우 monoterpenoid의 성분은 α , β -pinene이 36%이고, diterpene으로는

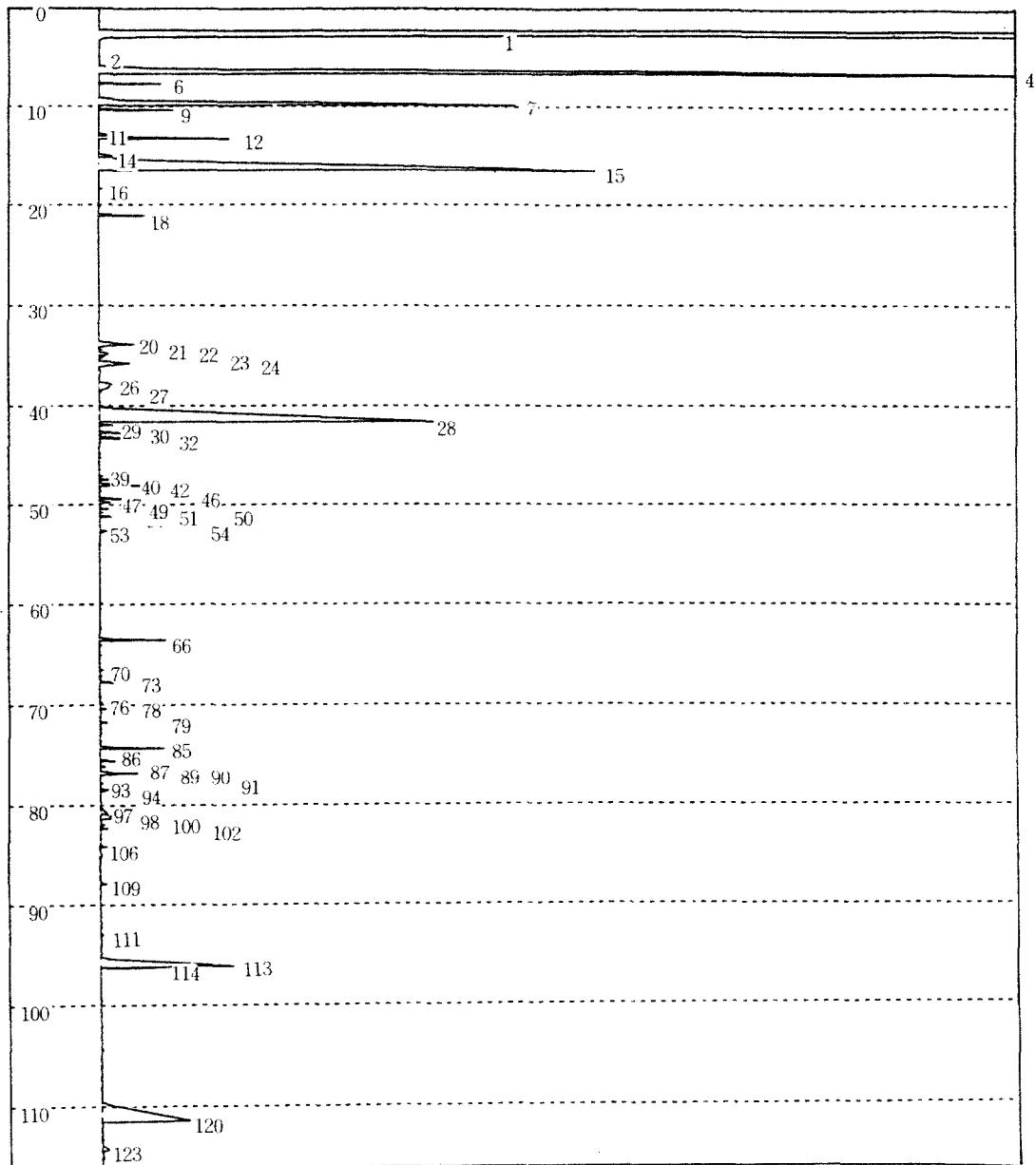


Fig. 3 Chromatogram of essential oil in korean pine resin.

phytol로 전체 함량의 43%를 차지하고 있다. 소나무 수지의 경우 잣나무 수지와는 달리 23%의 β -phellandrene과 19%의 linalool과 linalyl acetate 그리고 22%의 α -pinene과 β -pinene이 9%로 주성분을 이루어 전체 정유 함량의 73%이다.

3. 4 정유의 향기

산림향 (fresh green note)은 terpenes와 di-

enals등에 의하여 나타나는 것으로 알려져 있다. 본 실험에서 정유를 추출하여 그 향을 비교한 결과, 잣나무 잎 정유의 향기는 3-carene의 유무에 따라 크게 달라졌다. 3-carene이 없는 정유는 상쾌하고 달콤한 냄새 (fresh, soft sweet)와 함께 강한 산림향을 나타낸 반면 3-carene이 있는 정유는 특쏘는 냄새가 나며 산림향이 낮아지는 경향을 보였다.

소나무 잎 정유는 계절적 변화가 없이 상쾌하고

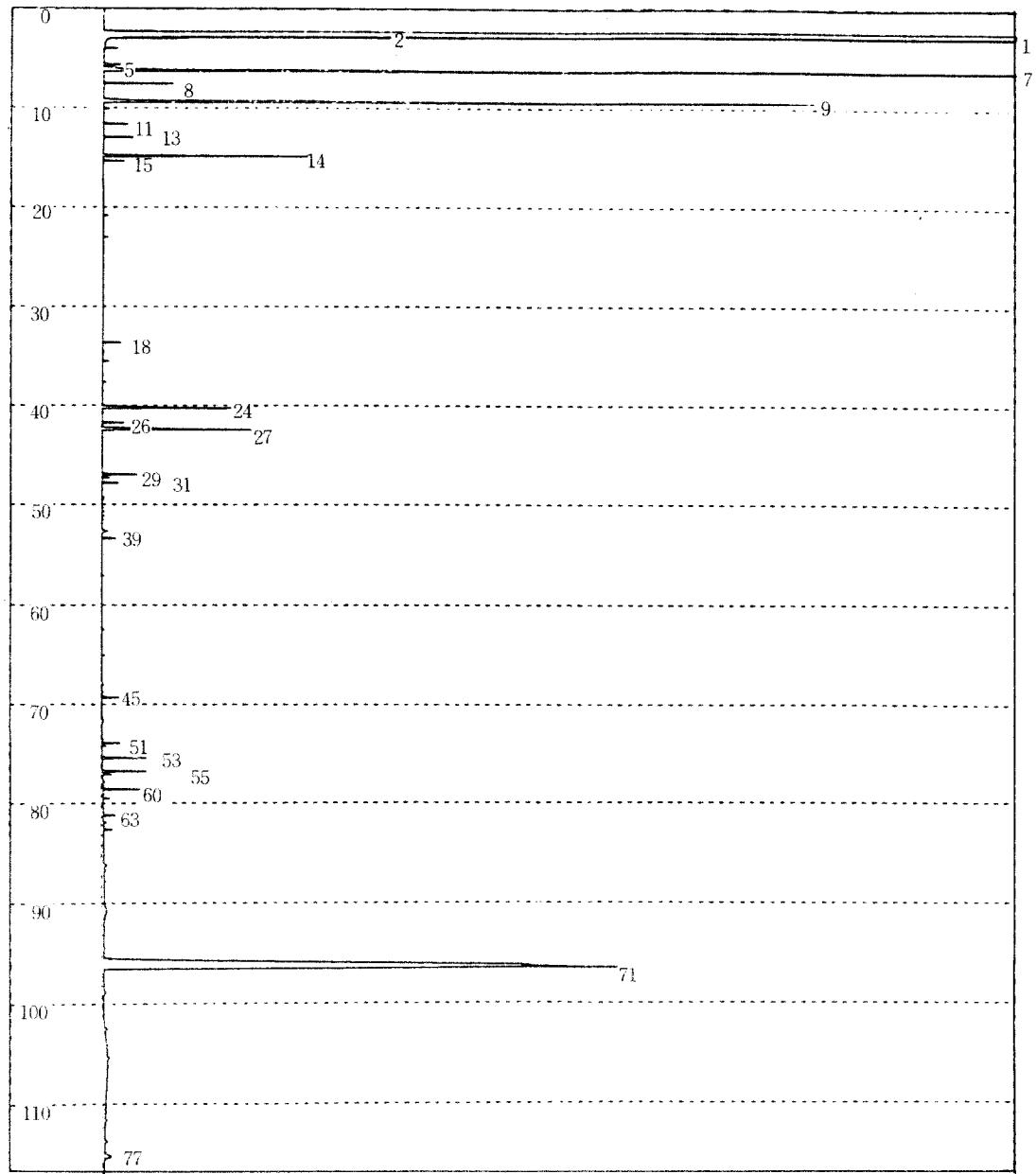


Fig. 4 Chromatogram of essential oil in red pine resin.

달콤한 냄새와 함께 산림향을 나타냈으나 잣나무 잎 정유에 3-carene이 함유된 향과 유사하였다. 각 수종의 수지의 향은 상쾌한 산림향을 나타내었다.

4. 結 論

소나무와 잣나무의 잎과 수지에 함유된 정유성 분들을 GC와 GC / MS에 의해서 동정하였다. 45

종의 알려진 terpenoids의 GC 머무름 시간을 일정 조건하에서 각각 검출한 후 그 머무름 시간과 잎과 수지의 정유성분의 머무름 시간과 비교하여 각각의 성분을 동정하였다. 이 결과를 확인하기 위하여 2종의 GC / MS로 잣나무 잎의 정유성분을 분석하였다.

위의 분석결과로 소나무와 잣나무 잎의 정유에서는 각각 36종의 terpenoids가 확인 동정되었으

Table 4. The comparison of major volatile components in resins between korean pine and red pine.

Korean pine	Content	Red pine	Content (%)
α -pinene	22.7	α -pinene	22.0
β -pinene	14.3	β -pinene	9.2
D-limonene	3.2	myrcene	1.6
β -caryophyllene	3.3	β -phellandrene	22.6
phytol	42.8	linalool]	18.7
		linalyl acetate	

며, 잣나무 수지에서는 15 terpenoids가, 소나무 수지에서는 22 terpenoids가 동정되었다. 전체 휘발성분간의 2%가 넘는 주요성분을 보면 다음과 같다.

1. 소나무 잎의 주요 terpenoids.
 α -pinene, champene, β -pinene, D-limonene, β -phellandrene, myrcene, terpinolene, α -terpineol.
2. 잣나무 잎의 주요 terpenoids.
 α -pinene, compene, myrcene, D-limonene, 3-carene, terpinolene, bornyl acetate, β -caryophyllene, α -terpineol, borneol, δ -cadinene.
3. 소나무 수지의 주요 terpenoids.
 α -pinene, β -pinene, myrcene, β -phellandrene, linalool, linalyl acetate.
4. 잣나무 수지의 주요 terpenoids.
 α -pinene, β -pinene, D-limonene, β -caryophyllene, phytol.

参考文献

1. 안원영. 1993. 소나무 잣나무 및 리기다 소나무의 针葉 monoterpane 組成의 季節的 變化. 임산에너지 13(1):29~36
2. Benayoun, J. and R. Ikan, 1980. The formation of terpenoids and their role in the metabolism of *Pinus halepensis* Mill. Ann. Bot. 45:645
3. 최경숙, 박형국, 김정한, 김용택, 권의부. 1988. 리기다송(*Pinus rigida* Mill)과 적송

(*Pinus densiflora* Sieb & Zucc) 잎 정유의 향기성분. 한국식품과학회지, 20(6):769~773

4. Fracheboud M. J., J. W. Rowe, R. W. Scott, S. W. Fanega, A. J. Buhl, and J. K. Toda. 1968. New Sesquiterpenes from yellow wood of Slippery Elm, *Forest Prod. J.*, 18:37
5. Harborne, J. B. 1989. Distribution and evalution of flavonoids in the monocotyledons. *Natural Products Reports* 6:85
6. 김용택, 1987, Pine needle의 향기성분분석. 연세대학교석사학위논문
7. Latish, V. G., R. D. Kolennikova and R. Derjuzhkin I. 1983. :IXth International Congress of Essential oils, Singapore:247
8. Margaris, N. S and D. Vokou. 1982. Structural and physiological features of woody plants in phryganic ecosystems related to adaptive mechanisms. *Ecologia Mediterranea* 8:449~459
9. Miyazaki, Y., M. Yataki, and K. Kamiyama, 1988. Personal communication
10. Qurisson, G. 1990. The general role of terpenes and their global significance. *Pure and Appl. Chem.* 62:1401
11. 손정옥, 황병호. 1990. 主要 针葉樹 精油의 테르페노이드 成分 分析 -樹種別 테르페노이드 成分의 比較 -. 임산에너지 10(2):97~106
12. 심규섭, 안원영. 1993. 잣나무(*Pinus koraiensis*) 잎의 monoterpane 組成에 미치는 因子. 임산에너지 13(1):43~50
13. Vokou, D., N. S. Margaris, and J. M. Lynch. 1984. Effects of volatile oils from aromatic shrubs on soil microorganisms. *Soil. Biol. Biochem.* 16(5):509~513
14. Yashphe, J., I. Feuerstein, S. Barel, and R. Segal. 1987. The antibacterial and antispasmodic activity of *Artemisia herba alba* Asso. II. Examination of Essential oils from various Chemotypes. *Int. J. Crude Drug. Res.* 25(2):89~96