

소나무와 잣나무잎 정유성분의 생체학적 차이*¹

송 홍 근*²

Biogenetic Differences in Essential Oil Constituents from the Leave of *Pinus densiflora* and *Pinus koraiensis**¹

Hong-Keun Song*²

ABSTRACT

The terpenoids are one of the secondary metabolities in *Pinus* species and functioned the protection them from insects or/and fungus etc. Since *Pinus koraiensis* has not any damage by Pine needle gall midge but *Pinus densiflora* has great injury by them in South Korea. It may great help to find these reasons to analyze their monoterpenoids and to compare the seasonal variation of their amounts. Terpenoids were analyzed by GC, GC/MS. Some biogenetic analysis of terpenoids also was elucidated.

The seasonal variation of terpenoid was distinguished at March and August and/or September. Most of major component of monoterpenes were increased or decreased in these periods in *Pinus koraiensis*. Especially 3-carene was showed significant variation between the period of physiological activity and the period of domain.

The effect of infection by Pine needle gall midge was significant in *Pinus densiflora* for amount of monoterpene during the period of infection.

The components of p-menthane series between *Pinus densiflora* and *Pinus koraiensis* was recognized a significant difference during the experiment. Biogenetic cooccurrence of pmenthane series also was recognized between 3-carene and terpinolene in *Pinus koraiensis*.

Keywords : Terpenoids, biogenetic, *Pinus densiflora*, *Pinus koraiensis*, monoterpene, 3-carene, terpinolene

1. 緒 論

Terpene을 함유하고 있는 분비물은 많은 침엽수의 식물체에서 상처나 균류의 침입에 대한 방어체계에 중요한 역할을 한다고 알려져 있다. 침엽수에서 병리학적인 resin의 분비를 resinosis라 하는데 이것은 초본류에서 많은 식물알렉신(phytoalexin)의

특징을 갖고 어느정도의 적극적인 방어체계를 나타낸다^{11,17)}. 또한 monoterpene의 구성변화는 항균성이거나 해충의 기피효과와 그 침엽수류의 감염이 쉽게 될 수 있는가 어려운가를 결정하고, 또한 감염이 된 뒤에 이들의 함량변화가 그 수목의 저항성 및 전염을 결정한다고 하였다. 이에 대한 대표적인 예는 grand-fir (*Abies grandies*)가 수피 풍뎡이(bark beetle)에

*1 接受 1994年 12月 3日 Received December 3, 1994

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

Table 1. The seasonal variations of the relative amounts of essential oil constituents each part of *Pinus koraiensis*.

Component	1mo	3mo	5mo	6mo	8mo	9mo	10mo	Identification
<u>α-pinene</u>	20.97	22.49	22.54	20.42	9.45	15.67	24.35	GC/MS**GC*
<u>DL-camphene</u>	6.12	6.17	6.21	6.28	3.19	4.99	8.91	" "
<u>β-pinene</u>	2.04	3.73	2.51	2.13	0.92	1.47	1.45	" "
(+) sabinene	0.15	0.15	0.11	0.12	0.10	0.13	0.19	" "
<u>β-carene</u>	0.81	3.48	2.51	7.58	6.15	7.10	1.91	" "
α -phellandrene	0.39	0.60	0.62	0.44	0.17	0.25	0.08	" "
<u>myrcene</u>	3.16	3.55	3.36	3.74	2.81	3.52	5.16	" "
α -terpinene	0.51	0.53	0.54	0.36	0.19	0.25	0.51	" "
<u>D-limonene</u>	6.86	7.49	6.97	7.27	6.22	7.62	7.45	" "
β -phellandrene	-	1.78	1.60	-	0.64	0.89	0.70	-
γ -terpinene	0.20	0.26	0.21	0.26	0.25	0.28	0.18	GC "
P-cymene	0.05	0.08	-	tr	0.14	0.15	0.19	" "
<u>terpinolene</u>	11.34	6.90	8.76	9.3	13.56	14.11	13.04	" "
cis-3-hexen-1-ol	tr	0.37	0.39	0.29	0.22	0.54	0.21	" "
α -ylangene	0.25	0.27	0.18	0.21	0.27	tr	0.19	-
α -cubene	0.38	0.36	0.35	0.36	0.41	tr	0.24	-
DL-camphor	0.07	tr	tr	tr	tr	tr	tr	GC "
linalool	0.19	tr	0.13	0.25	0.08	0.07	tr	" "
<u>bornyl acetate</u>	3.63	3.84	3.86	4.26	3.62	2.94	5.01	" "
<u>trans-caryophyllene</u>	8.10	6.34	7.14	6.86	9.14	7.28	6.25	" "
4-terpineol	tr	0.19	tr	0.20	0.18	0.20	tr	-
<u>α-caryophyllene</u>	tr	tr	0.19	tr	0.24	0.21	tr	-
<u>iso borneol</u>	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	GC "
terpinyl acetate	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	-
<u>α-terpineol borneol</u>	13.95	12.49	10.46	8.49	12.45	9.93	8.05	GC "
cis-3-hexenoic acid	1.06	0.90	0.82	0.86	0.96	0.73	0.78	" "
<u>δ-cardinene</u>	6.26	6.10	6.01	7.53	8.88	6.58	3.92	-
caryophyllene oxide	0.11	0.09	0.19	tr	0.12	0.08	0.04	GC "
trans-nerolidol	0.30	0.38	0.41	0.37	0.33	0.20	0.10	" "
benzoic acid	0.10	0.12	0.13	0.21	0.15	0.09	0.03	" "
iso-3 hexenyl ester farnesol	0.13	tr	0.14	0.07	tr	tr	tr	" "
benzyl benzoate	0.35	0.06	tr	tr	tr	tr	tr	" "

* GC : identified by comparison with standard sample.

** GC/MS : identified by GC/MS library.

감염되면 α -pinene의 함량이 증가하며 또한 이 성분은 풍뎅이를 가장 강력하게 기피하게 하는 성분이라 하였다.⁵⁾ 또한, 풍뎅이와 공생균주에 독성이 있는 3-carene과 myrcene의 함량이 감염된 후의 resin에 많이 함유된다고 하였다.¹⁴⁾ 그외에 많은 수종에서도 상처를 입거나 감염이 되면 α -pinene이나 myrcene등의 함량이 변화한다고 하였다.^{6,9,13,16,19)}

이런 점들을 고려하여 우리나라 주요수종인 소나무에 솔잎혹파리의 피해가 극심하나 잣나무는 그 피해가 없는 점을 착안하여 이 두 수종의 잎에 함유된 monoterpene의 성분차이나 계절에 따른 성분변화를 분석함으로써 화학적 성분차이가 두 수종간의 해충의 피해 차이를 규명하는데 도움이 되는 기초자료를 얻기 위하여 본 연구를 수행하였다.

2. 材料 및 方法

2. 1 시료채취

잣나무 및 소나무 잎은 서울소재 임업연구원 시험림에서 채취하였다. 잣나무 잎은 1992년 1월부터 10월사이 정기적으로 채취하였고, 소나무 잎은 솔잎혹파리 유충이 감염되는 시기인 6월과 활동이 활발한 8월을 선택하여 채취하였다.

각각 채취한 잎은 증류수로 깨끗이 세척한 후 신선한 잎을 선별하여 길이 5~10mm로 절단하여 추출시료로 사용하였다.

2. 2 정유추출 및 성분의 동정

잎의 정유는 정유추출장치를 사용하여 추출하였

고, 성분의 동정은 GC와 GC/MS를 사용하였다. 자세한 분석조건은 전보에 사용한 분석조건과 동일하였다.²⁾

3. 結果 및 考察

3. 1 잣나무 잎 정유성분의 계절적 변화

잣나무 잎 정유의 성분은 계절에 관계없이 100여종의 성분이 GC에 의하여 검출되었으며, GC와 GC/MS에 의하여 확인 동정된 성분들의 계절적 함량변화는 Table 1과 같다.

이들의 성분들은 지역, 나무, 부위별에 따라 그 함량이 약간씩 차이가 나타나기 때문에^{3,10,18,20)} 본 실험에서는 이런 차이점을 적게 하기 위하여 같은 지역에서 다년생 잎을 비슷한 부위에서 시료로 채취하였다.

채취시기에 따른 성분들의 함량변화는 3월과 8~9월에서 뚜렷하게 차이를 나타낸다. 이는 우리나라 기후조건에서 잣나무의 생리적인 변화가 3월과 8~9월에서 일어나는 점을 고려할때 대부분의 terpenoid들은 생리적인 활동이 시작되는 3월과 생리적인 휴면이 시작되는 8~9월과 일치하여 생합성이 진행되고 있다고 생각된다.

검출된 성분들 중 3월과 8월에 그 함량이 크게 증감하는 성분들은 Table 1의 밑줄친 성분들이다.

Table 1에서 알수 있듯이 3-carene과 terpinolene의 함량변화는 생리활동시기인 3~9월과 휴면시기인 10~2월사이에 뚜렷한 차이를 보여준다.

이상의 결과는 안⁴⁾, 손¹⁾ 등이 발표한 결과와 잘 일치되고 있으나 성분의 함량에서는 차이가 있는 것으로 나타났으며, 특히 β -pinene, myrcene, D-limonene, β -phellandrene등은 큰 차이를 보이고 있다.

3. 2 소나무 잎 정유의 계절적 변화

Table 2는 잣나무 잎의 정유성분에 대한 계절적 변화를 위하여 채취한 같은 지역에 자생하는 소나무 잎을 6월과 8월에 채취하여 분석한 정유성분의 함량비를 나타낸 것이다.

소나무 잎에서도 잣나무 잎에서와 마찬가지로 생리활동시기가 왕성한 6월보다는 생리활동 전환시기인 8월에 전체적인 주요 성분들의 함량이 감소되는 것으로 나타났다.

Table 3은 그 부위가 솔잎혹파리가 감염되어 있고 겉으로 보아서는 전혀 감염증상이 나타나지 않는 잎을 6월과 8월에 채취하여 그 정유성분의 함량을 분석한 결과이다.

이 성분들 중 상대함량이 2%이상을 함유하고 있

Table 2. The seasonal variations of major component in essential oil of *Pinus densiflora* (normal site).

Component	(%)	
	6mo	8mo
α -pinene	22.18	14.51
DL-camphene	2.96	1.38
myrcene	4.25	6.00
D-limonene	3.13	2.29
β -phellandrene	13.29	13.2
α -terpinolene	4.58	3.26
bornyl acetate	3.85	2.78
isobornyl acetate	3.85	2.78
β -caryophyllene	5.86	6.6

는 주성분들의 감염된 지역과 감염 안된 지역에서의 성분함량 변화는 α -pinene, DL-camphene, myrcene, β -phellandrene등은 월에 관계없이 증가되었으며 D-limonene, α -terpinolene, β -caryophyllene등은 감소되는 경향을 보였다. 정상 잎의 경우 α -pinene은 6월보다 8월에 심한 감소가 일어나지만 감염된 지역의 경우 그 감소량은 미미하였다.

또한 β -phellandrene는 정상 잎의 경우 안⁴⁾의 결과에 의하면 감소추세를 보이거나 여기에서는 오히려 급격한 증가를 보여주었다. 이와같은 결과는 수피 풍뎡이에 의한 감염시에 α -pinene와 myrcene등이 증가된다는 결과와 일치되고 있으며^{5,6,9,13,14,16)} 특히 소나무에서는 β -phellandrene의 변화가 독특하게 나타나고 있다. 그러나 D-limonene, terpinolene 등은 생리활동이 큰 물질로서 알려졌음에도 불구하고⁷⁾ 감염됨으로써 감소되는 경향을 보이고 있다.

3. 3 소나무 잎 정유와 잣나무 잎 정유의 6~8월 간의 차이

소나무 잎과 잣나무 잎에 함유된 정유성분들은 Ruzicka¹⁵⁾에 의하여 제안된 생합성 물질중 geranyl

Table 3. The seasonal variations of major components in essential oil of *Pinus densiflora*(infected site).

Component	(%)	
	6mo	8mo
α -pinene	30.20	29.67
DL-camphene	3.20	3.11
myrcene	8.00	9.78
D-limonene	2.02	3.13
β -phellandrene	14.05	19.67
α -terpinolene	3.44	3.03
bornyl acetate	2.51	1.33
isobornyl acetate	2.51	1.33
β -caryophyllene	4.31	4.50

pyrophosphate를 전구체로 하여 α -terpinyl cation에서 piran, bornane, carane, thujane skeleton을 거쳐 cyclic terpenoids가 생합성되거나 소나무, 잣나무 모두 thujane 계열의 monoterpene은 없거나 거의 검출되지 않았다. 또한 이들 두 수종중 p-menthane 계열의 성분들의 차가 뚜렷하게 나타나 있다. 소나무 잎 정유에는 D-limonene, β -phellandrene, terpinolene등이 다량 함유되어 있고, 잣나무 잎 정유에는 β -phellandrene이 거의 함유되어 있지 않으며 D-limonene, terpinolene등의 함량이 많다. 잣나무 잎 정유에는 계절적 함량이 크게 차이는 나지만 carene계열인 3-carene의 함량이 많으나 소나무 잎 정유에는 함유되어 있지 않다.

또한 잣나무 잎 정유에서는 3-carene의 계절적 함량변화와 terpinolene(1,4(8)-p-menthadiene)의 계절적 함량변화는 상관이 있는 것으로 나타났다. 이와같은 일정성분과 그와 유관된 성분의 함량변화가 동시에 상관관계가 있다고 한 연구는 Zavarin이 *Pinus* 계통의 terpene 성분들은 생합성적으로 서로 상관관계가 있다고 발표한 것과 Zafra²¹⁾ 등이 *P. sylvestris* 잎 정유에서는 sabinene와 camphene의 함량이 반비례의 관계가 있고, 또한 *A. amabilis* 수피부의 oleoresin에서 3-carene과 terpinolene 사이에 높은 상관관계가 있다고 발표한 것 등이 있다.²²⁾

또한 Zavarin²²⁾에 의하면 3-carene과 terpinolene은 1-p-menthene-8-carbonium ion (α -terpinyl-cation)의 C-5에 있는 proton을 잃어버리면서 C-3을 공격하여 형성된다고 하였다. 또한 이는 3-carene이 acid 촉매에 의하여 쉽게 m-, 또는 p-methadiene으로 쉽게 전환되며 특히 p-menthadiene이 주요 생성물로서 생성되는 것으로서도 알 수 있다²³⁾. 이런 관점에서 menthadiene에 속하는 성분 중 limonene, phellandrene, terpinene계열은 잣나무 잎 정유성분중 계절적인 변화가 뚜렷하게 나타나지 않으나, Table 1에서 보는 바와 같이 terpinolene의 함량은 3-carene의 함량과 반대로 증감현상을 보이고 있다.

그러나, 소나무 잎 정유 성분 중 menthadiene계열에 속하는 성분들의 변화는 현재까지의 연구론 뚜렷한 차이를 나타내고 있지 않다.

이상과 같이 두 수종간의 monoterpene 함량의 계절적 변화는 솔잎 흑파리의 유충이 앞에서 산란되어 유충으로 지표면에 떨어지기까지인 5월부터 8-9월 사이의 성분분석 결과 솔잎흑파리에 감염됨으로서 함유성분이 변하는 β -phellandrene과 이 시기에 잣나무에 많이 함유되는 limonene, 3-carene, terpinolene등은 (생리활성이 큰 물질임에도 불구하고) 소나무에는 감소되거나 적은 양만 함유되어 있는 것으로

봐서 이들이 깊은 상관관계가 있는 것으로 사려되어 이에 대한 연구가 더 많이 필요할 것으로 생각된다.

4. 結 論

Terpenoids는 2 차대사물질 중의 하나로서 해충이나 균류의 침입에 대한 방어체계에 중요한 역할을 한다고 알려져 있다. 또한, 우리나라 주요수종인 소나무에 솔잎흑파리의 피해가 극심하나, 잣나무는 그 피해가 없다. 그래서 그 원인중에 terpenoids의 영향이 있다고 생각되어 두 수종간의 해충의 피해차이를 규명하는데 도움이 되는 기초자료를 얻기 위하여 두 수종의 정유를 채취시기에 따라 GC와 GC-MS로 분석·정량하였다.

잣나무에서 계절별 성분의 함량변화는 3월과 8-9월사이에서 뚜렷한 변화를 나타냈다. 이때 함량변화가 큰 성분들은 α -pinene, DL-camphene, β -pinene, 3-carene, myrcene, D-limonene, terpinolene, trans-caryophyllene, bornyl acetate, α -terpineol borneol, δ -cardinene 등으로 대부분의 주요성분들이었다.

소나무의 경우 솔잎흑파리 감염지역과 비감염지역의 terpenoids 함량변화는 감염됨에 따라 α -pinene, DL-camphene, myrcene, β -phellandrene등이 증가되었고, D-limonene, α -terpinolene, β -caryophyllene등은 감소되는 경향을 보였다.

또한 이들 두 수종간의 p-menthane 계열의 monoterpene 성분들의 합성경로가 크게 차이가 있는 것으로 나타났다.

소나무의 경우는 D-limonene, β -phellandrene, terpinolene등이 많이 합성되었으며, 잣나무에서는 D-limonene, terpinolene등은 합성되었으나, β -phellandrene이 거의 합성되지 않았다.

또한 잣나무 경우는 carene 계열인 3-carene의 함량이 계절에 따라서 많이 생성되었으나, 소나무에서는 거의 없었다.

그리고 잣나무에서 carene 계열의 3-carene과 pmenthane계열의 α -terpinolene간의 계절별 함량변화가 상호 상관이 있는 것으로 나타났다.

參 考 文 獻

1. 손정옥, 황병호. 1990. 主要 針葉樹 精油의 테르페노이드 성분 분석 - 樹種別 테르페노이드 성분의 比較 -. 임산에너지 10(2):97~106
2. 송홍근, 김재광. 1994. 소나무와 잣나무잎과 수지에 함유된 정유성분. 목재공학 22(3): 59~67

3. 심규섭, 안원영. 1993. 잣나무(*Pinus koraiensis*) 앞의 monoterpene 組成에 미치는 因子. 임산에너지, 13(1) : 44~51
4. 안원영. 1993. 소나무 잣나무 및 리기다 소나무의 針葉 monoterpene 組成의 季節的 變化. 임산에너지 13(1) : 29~36
5. Bordasch, R. P., and A. A. Berryman. 1977. Host Resistance to the Fir Engraver Beetle, *Scorytus ventralis*(Coleptera: S. colytidae) Repellency of *Abies Grandis* Resins and some Monoterpenes. *Can. Entomol.* 109, 95~100
6. Cates, R. G. and H. Alexander. 1982. In Bark beetles in North American Conifers J. B. Mitton and K. B. Sturgeon eds. Univ. Texas Press. Austin, Texas : 212~263
7. Croteau, R. and M. A. Johnson. 1985. Bio synthesis of Terpenoid wood Extractives in Biosynthesis and Biodegradation of wood components. Ed : T.Higuchi. Academic press Inc.
8. Erman, W. F. 1990. Chemistry of the monoterpene(pont B) Marcel Debker Inc. N. Y. 861~928
9. Gollob, L. 1980. Monoterpene composition in Bark-Beetle Resistant Loblolly Pine *Naturwissenschaften* 67 : 409~410
10. Hanover, J. w. 1966. Inheritance of 3-carene concentration in *Pinus monticola*. *Forest Sci.* 12 : 447~450
11. Kue, J. and Lisker, 1978. Biochemistry of wounded plant Tissues. G.Kahled. Walterde Grayter. Berlin : 203~242
12. Kramer, P. J. and T. T. Kozlowski. 1979. Physiology of Woody Plants. Academic press
13. Raffa, K. F., and A. A. Berryman. 1982. Gustatory cues in the orientation of *Dendroctonus ponderosae* (Coleoptera : Scolytidae) to host trees. *Environ. Ent.* 11. 486~492
14. Russell, C. E. and A. A. Berryman. 1976. Host resistance to the fir engraver beetle. 1. Monoterpene composition of *Abies grandis* pitch blisters and fungus-infected wounds. *Can. J. Bot.* 54 : 14~18
15. Ruzicka, L. 1953. The isoprene rule and the biogenesis of terpenic compounds. *Experientia* 9 : 357~67
16. Schuck, H. J. 1982. *Eur. J. Path.* 12 : 175~181
17. Stoessl, A. 1980. *Phytopath. Z.* 99 : 251~272
18. Von Rudloff, E. and M. Granat. 1982. Seasonal variation of the terpenes of the leaves, buds, twigs of Balsam fir (*Abies balsamea*). *Can. J. Bot.* 60 : 2682~2685
19. Wilkinson R. C. 1980. Relationship Between Cortical Monoterpenes and Susceptibility of Eastern White pine to White pine Weevil attack. *Forest Sci.* 26. 581~589
20. Wilkinson, R. D., J. W. Hanover., J. W. Wright, and R. H.Flake. 1971. Genetic variation in the monoterpene composition of white spruce. *Forest Sci.* 17 : 83~90
21. Zafra, M and E. G. Peregrin. 1976. Seasonal variations in the composition of Pinus halepensis and Pinus sylvestris twigs and needles essential oil. *J. Agric. Sci. Camb.* 86 : 1~6
22. Zavarin, E. 1970. Qualitative and Quantitative co-occurrence of terpenoids as a tool for elucidation of their biosynthesis phytochemistry. 9 : 1049~1063