

## 솔잎(*Pinus densiflora* Sieb & Zucc)의 용매분획별 향기성분의 조성

강성구 · 강성훈\* · 최옥자\*\* · 김영환 · 김용두

순천대학교 농과대학 식품공학과

\*전남대학교 농과대학 식품공학과

\*\*순천대학교 자연과학대학 식품양학과

(1996년 6월 18일 접수)

## Volatile Flavor compounds of *Pinus densiflora* Sieb and Zucc according to extracting solvents and steam distillation method

Seong-Koo Kang, Seong-Hoon Kang, Ok-Ja Choi, Young-Whan Kim and Yong-Doo Kim

Department of Food Science and Technol., Suncheon National University, Chonnam

\*Department of Food Science and Technol., Chonnam National University, Kwangju

\*\*Department of Food and Nutrition, Suncheon National University, Chonnam

(Received June 18, 1996)

### Abstract

This study was carried out to investigate the volatile flavor compounds of *Pinus densiflora* Sieb & Zucc according to extraction solvents and steam distillation method. The research results are as follows: 29 kinds of components were extracted by extraction solvents. Hydrocarbon was the major flavor components of the *Pinus densiflora* Sieb & Zucc. When the flavor components were extracted by solvents and analyzed by GC-Mass, in the hexane,  $\alpha$ -pinene was the highest and the contents  $\beta$ -thujene, trans-caryophyllene,  $\beta$ -mercene,  $\beta$ -cubebene were higher; in the ethyl acetate, the  $\alpha$ -cubebene content was the highest and the contents  $\alpha$ -cubebene, 3,6,9,12,15-pentaoxanonadecan-1-ol, camphene were higher; in the ethanol, the  $\beta$ -D4-tetrahydropyran was the highest and the contents  $\gamma$ -cadinene, 3-ethyl-1,4-hexadiene,  $\alpha$ -cubebene were higher. When the volatile constituents were extracted by steam distillation method, 44 kinds of components were extracted. Hydrocarbon was the major flavor components of the *Pinus densiflora* Sieb & Zucc. The  $\beta$ -cubebene content was the highest and the contents trans-caryophyllene, 2-hexenal, T-murolol,  $\delta$ -cadinene were higher. This fact indicated that volatile constituents differ depending upon the extracting solvents and method.

### I. 서 론

솔잎은 장수와 건강을 위한 에너지 자원으로 옛부터 식용되어 왔으며, 솔잎에 함유된 terpene, glucokinin, rutin, apigenic acid, tannin 등의 여러 성분으로 인하여 고혈압, 신경통, 숙취, 니코틴 해독, 성인병 예방 등의 효과가 있어 최근 건강보조식품의 원료로 많이 사용되고 있다<sup>1)</sup>. 솔잎에 함유된 삼림향의 본체는 terpenes와 dienals 등으로 알려져 있고<sup>2)</sup>, pine needle oil은 주로 candy, 음료, 빙과류, 세제 등의 보향제 및 탈취제로 이용되고 있다. pine needle oil은 대부분 steam distillation 방법으로 얻고 있으나, 일반적인 정유 추출방법

인 SDE(simultaneous distillation extraction), vacuum distillation, solvent extraction, head space, gas co-distillation 등의 방법도 사용되고 있다<sup>3)</sup>. 솔잎에 대한 연구로 Zavarian 등이 부위, 계절, 연령, 기후에 따른 monoterpene의 조성을 분석하였고<sup>4-6)</sup>, 국내에서는 최 등<sup>7)</sup>이 리기다송과 적송잎 정유의 향기성분에 관하여 보고하였으며, 정<sup>8)</sup>은 솔잎의 화학성분 분석과 가공제품 개발에 관하여 보고하였다. 또한 양<sup>9)</sup>은 솔잎의 trypsin inhibitor 억제작용에 관하여, 문<sup>10)</sup>은 항암 효과에 관하여 연구하였고, 강등<sup>11)</sup>은 솔잎 추출물의 기능성에 관하여 연구한 바 있다. 본 연구에서는 솔잎차, 솔잎음료, 솔잎엑기스등 솔잎가공식품에 함유된 정유성분의

자극적인 이취성분을 제거하는데 기초자료로 이용하고자 우리나라에서 분포범위가 가장 넓은 적송잎을 각 용매분획에 따른 향기성분의 용출상태를 수증기 증류법과 비교하여 GC-Mass로 분석하였다.

## II. 재료 및 방법

### 1. 재료

본 실험에 사용한 적송잎(*Pinus densiflora* Sieb & Zucc)은 1995년 5월 전남 순천시 매곡동 야산에서 채취하여 사용하였다.

### 2. 방법

#### 1) 향기성분의 추출

솔잎 100 g을 마쇄한 후 hexane 1l를 가하여 상온에서 10시간씩 3회 반복 추출한 후 여액을 감압농축하여 hexane 추출물로 하였고, 추출하고 남은 잔사에 ethyl acetate를 가하여 hexane 추출과 같은 방법으로 3회 추출한 후 여액을 감압농축하여 ethyl acetate 추출물로 하였으며, 잔사에 ethanol를 가하여 같은 방법으로 추출한 여액을 ethanol 추출물로 하였다. 비교군으로 솔잎 100 g에 증류수 1l를 넣고 균질화시킨 후, 수증기 증류하여 여액을 취한 다음 diethyl ether로 추출하고 탈수하여 수증기증류 추출물로 하였다<sup>12,13)</sup>. 위의 모든 시료구는 각각의 용매를 사용하여 10 ml로 정용한 후, 3  $\mu$ l를 GC 및 GC-Mass에 주입하여 분석하였다.

#### 2) 향기성분의 분석

추출된 정유성분을 GC와 GC-Mass를 이용하여 각각 Table 1, 2의 조건으로 분석하였다. 함량은 적분기를 사용하여 외부 표준법으로 계산하였고, 표준품은  $\alpha$ -pinene(Sigma Co. U.S.A.)으로 하였다. 향기성분을 확인하기 위하여 표준품의 mass spectrum과 GC-Mass의 Wiley/NBS data base의 spectrum을 비교하였다.

**Table 1.** The condition of GC for analysis of flavor component

Instrument	Hewlett-packard 5890 A series II
Detector	Flame ionization detector
Column	Ultra 2 (cross-linker 5% phenyl methyl silicone gum phase) HP Co. 25 m $\times$ 0.2 mm
Oven temp.	60 $^{\circ}$ C (5 min) $\rightarrow$ 10 $^{\circ}$ C/min $\rightarrow$ 280 $^{\circ}$ C (15 min.)
Carrier gas	He 1 ml/min
Injection	10 $\mu$ l (split rate 80:1)

## III. 결과 및 고찰

### 1. 용매분획 추출에 의한 솔잎의 향기성분

솔잎을 hexane, ethyl acetate 및 ethanol로 연속적으로 각각 추출하여 향기성분을 분석한 결과는 Table 3 및 Fig. 1과 같다. Hexane 용매에 의해 24종의 향기성분이 분리, 확인되었고, 향기성분의 함량은 45.12 mg%로 나타났다. 솔잎의 향기성분은 hydrocarbon류 20종, aldehyde류 1종, alcohol류 3종이었으며 이들 함량은 각각 42.95, 0.24, 1.93 mg%로 hydrocarbon류가 주성분이었다. 주요 향기성분은  $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -thujene, trans-caryophyllene,  $\beta$ -myrcene,  $\beta$ -cubebene 등으로 각각 12.35, 5.44, 4.82, 3.42, 3.14 mg%이었다. 가장 함량이 높은  $\alpha$ -pinene은 terpene 물질로 적송과 리기다송의 주요 성분으로 알려져 있으며<sup>7)</sup>, myrcene, caryophyllene은 향돌연변이 작용을 하는 성분으로 보고된 바 있다<sup>14)</sup>.

솔잎을 hexane으로 추출한 잔사에 ethyl acetate를 다시 가하여 향기성분을 분석하였을 때 10종의 성분이 분리, 확인되었고, 향기성분의 함량은 83.57 mg%로 나타났다. hydrocarbon류 8종, alcohol류 2종이었으며, 각 성분의 함량은 hydrocarbon류가 69.32 mg%, alcohol류가 14.25 mg%로 나타났다. 주요 향기성분은  $\alpha$ -cubebene, 3,6,9,12,15-pentaaxanonadecan-1-ol, camphene, trans-caryophyllene 등으로 각각 63.29, 14.02, 4.39, 0.36 mg%이었다.

솔잎을 hexane 및 ethyl acetate로 추출한 잔사에 ethanol을 다시 가하여 추출한 경우 10종의 향기성분이 분리, 확인 되었다. 솔잎에 함유된 향기성분의 함량은 18.58 mg%로 나타났고 hydrocarbon류가 9종, alcohol류가 1종으로 각각 18.33, 0.25 mg%이었다. 주요 향기성분은  $\beta$ -D4-tetrahydropyran,  $\gamma$ -cadinene, 3-ethyl-1,4-hexadiene,  $\alpha$ -cubebene, 6,10,11,11-tetrametyl-tricyclo

**Table 2.** Analytical condition of GC-Mass for flavor components

Instrument	Hewlett-packard 5970
Detector	Mass selective detector Mass range m/z 20-300 Ionization voltage 70 eV
Column	Ultra 2 (cross-linker 5% phenyl methyl silicone gum phase) HP Co. 25 m $\times$ 0.2 mm
Oven temp.	60 $^{\circ}$ C (5 min) $\rightarrow$ 10 $^{\circ}$ C/min $\rightarrow$ 280 $^{\circ}$ C (15 min)
Carrier gas	He (1 ml/min)
Injection	10 $\mu$ l (split rate 80:1)

**Table 3.** Identified compounds of volatile flavor concentrate of *Pinus densiflora* Sieb & Zucc by extracting method (mg%)

No.	RT (min)	compounds	Peak area (%)			
			A	B	C	D
1	11.646	3,6,9,12,15-pentaoxanonadecan-1-ol		14.02		
2	16.183	$\alpha$ -pinene	12.35		0.44	0.68
3	18.885	camphene	1.22	4.39		
4	20.007	2-ethylcyclobutanol				1.48
5	21.500					0.04
6	21.507	$\delta$ -3-carene	2.64			0.18
7	24.690	$\beta$ -myrcene	3.42		0.37	0.47
8	28.280	$\beta$ -thujene	5.44		0.16	1.13
9	29.446	2-hexenal	0.24			9.32
10	34.445	$\alpha$ -terpinene	1.07			0.20
11	37.835	2-butyne-1,4-diol				0.16
12	40.244	4-methyl-1-pentanol				0.12
13	42.618	3-hexen-1-ol				0.52
14	46.726	$\alpha$ -cubebene	0.14	63.29	1.68	0.17
15	47.561	3-ethyl-1,4-hexadiene		0.26	1.75	
16	48.635	$\alpha$ -copaene	0.15			0.24
17	50.595	permethylated and reduced product of degradation product from scaled				0.40
18	51.718	cis-sabinenehydrate			0.11	0.25
19	52.344	$\alpha$ -amorphene				1.10
20	52.694	bicyclo[2.2.1] heptan-2-ol, 1,7,7-trimethylacetate	0.42			3.34
21	52.785	elemene				3.66
22	53.036	bicyclo[4.4.0]dec-1-en, 2-isopropyl-5-methyl-9-methylene				0.51
23	53.248	trans-caryophyllene	4.82	0.36		10.97
24	53.752	aromadendrene				0.44
25	54.713	$\beta$ -sesquiphellandrene	0.20			0.69
26	55.325	6,10,11,11-tetramethyl-tricyclo [6.3.0.1E 2,3] undec-1(7)ene			1.42	0.40
27	55.945	$\alpha$ -humulene	0.88	0.24		2.83
28	56.505	1- $\alpha$ -terpineol				4.85
29	57.221	$\beta$ -cubebene	3.14	0.34		11.42
30	57.865	$\beta$ -chamigrene				2.11
31	58.229	germacrene B	0.56			2.24
32	58.599	$\delta$ -cadinene	1.58			6.99
33	59.004	$\gamma$ -cadinene	1.02	0.32	2.19	2.74
34	60.009	$\alpha$ -muurolene	0.20			0.64
35	61.209	$\beta$ -D4-tetrahydropyran			10.46	0.17

Table 3. Continued

No.	RT (min)	compounds	Peak area (%)			
			A	B	C	D
36	61.686	7-methoxyquinoline				0.17
37	71.167	4-'inside'-methyl-endo, exo-tetracyclo [6.2.1.1.(3,6).0(2,7)]do	1.15			0.50
38	72.565	naphthalene				0.45
39	75.849	4,8,8-trimethylspiro[2.6] non-4,6-diene				0.50
40	78.823	T-cadinol	0.19			2.59
41	80.106	$\alpha$ -elemene	1.60			5.54
42	80.864	Zingiberene				0.54
43	82.270	dihydro-cis- $\alpha$ -copaene-8-ol	1.49	0.23	0.25	1.23
44	83.954	T-muurolol	0.25			7.75
45	86.399	3,6,9,12,15-pentaoxanonadecan-1-ol				0.18
46	87.500	3,6,9,12-tetraoxahexadecan-1-ol				0.16
47	98.579	isocaryophyllen	0.95	0.12		2.83
48	98.791	1,4,7,10,13,16-hexaoxacyclooctadecane				
			45.12	83.57	18.58	92.90

A; Hexane extract B; Ethylacetate extract C; Ethanol extract D; Steam distillation extract

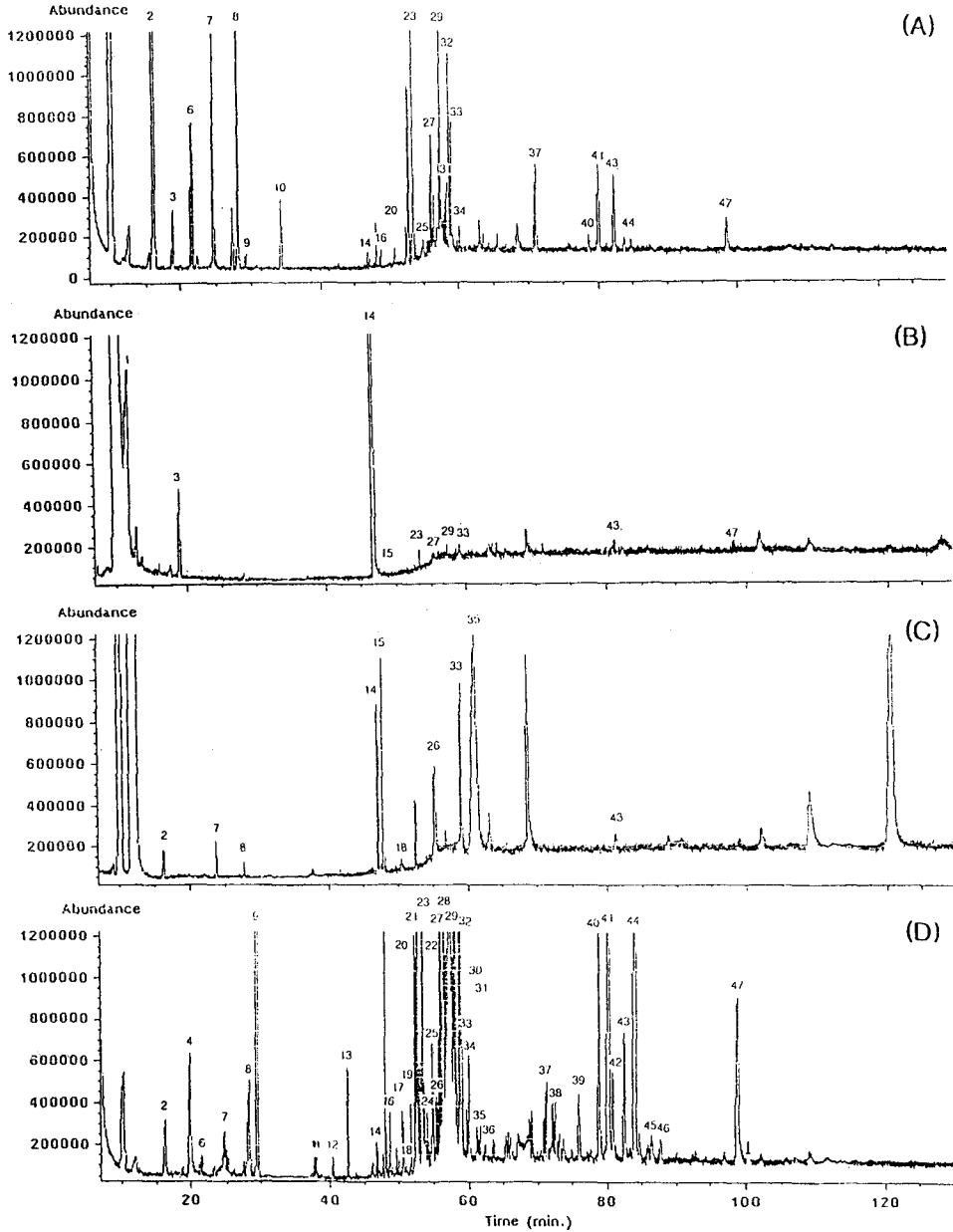
[6.3.0.1E 2,3] undec-1(7)ene 등이며 각각 10.46, 2.19, 1.75, 1.68, 1.42 mg%로 나타났다. 각 용매에서 추출된 주요성분 들은 적송의 정유성분과 대체로 유사하다<sup>1)</sup>.

솔잎을 hexane, ethyl acetate 및 ethanol로 연속 추출하였을 때 총 29종의 향기성분이 확인되었고, 각 용매에서 추출된 향기성분의 함량과 조성비는 많은 차이가 있었다. 확인된 향기성분의 함량은 hexane 용매에서 45.12 mg%, ethyl acetate 용매에서 83.57 mg%, ethanol 용매에서 18.58 mg% 추출되어 ethyl acetate 용매구에서 추출된 향기성분의 함량이 가장 높았다.  $\alpha$ -pinene, camphene,  $\delta$ -3-carene,  $\beta$ -thujene,  $\alpha$ -terpinene,  $\alpha$ -copaene등과 같은 terpene 물질들은 hexane 용매에서만 주로 추출되었고, 이것은 terpene 성분들이 유기 용매에 쉽게 빨리 추출되기 때문이라고 생각된다. 12종의 성분이 2개 이상의 용매에서 추출되었는데 camphene등 5종은 hexane과 ethylacetate 용매에서 추출되었으며,  $\alpha$ -pinene등 3종은 hexane과 ethanol 용매에서 추출되었고, 3-ethyl-1,4-hexadiene은 hexane과 ethanol 용매에서 추출되었다. 또한  $\alpha$ -cubebene,  $\gamma$ -cadinene, dihydro-cis- $\alpha$ -copaene-8-ol등 3종의 성분은 모든 용매에서 추출되었다.

## 2. 수증기 증류법에 의한 솔잎의 향기성분

솔잎을 수증기 증류하여 향기성분을 분석한 결과는

Table 3 및 Fig. 1과 같다. 수증기증류법에 의해 44종의 향기성분이 분리, 확인되었고 향기성분의 함량은 92.90 mg%이었다. 향기성분 조성은 hydrocarbon류 33종, aldehyde류 1종, alcohol류 10종이었으며, 이들 함량은 각각 64.54, 9.32, 19.04 mg%로 나타나 솔잎의 주성분은 hydrocarbon이라고 할 수 있다. 주요 향기성분은  $\beta$ -cubebene, trans-caryophyllene, 2-hexenal, T-muurolol,  $\delta$ -cadinene 등이며 각각 11.42, 10.97, 9.32, 7.75, 6.99 mg% 순으로 높게 나타났다. 최등<sup>7)</sup>은 수증기증류 하였을 때 적송의 주성분이  $\alpha$ -pinene, bornyl acetate,  $\beta$ -pinene,  $\beta$ -phellandrene이라고 하였는데 본 보고와 차이가 있다. 그러나 동일 기후의 같은 수종이라도 계절과 연령에 따라 차이가 크며<sup>4)</sup>, 솔잎의 부위나 기후, 풍토, 채취시기 및 방법에 따라서도 많은 차이가 있다고 알려져 있는데<sup>5,15,16)</sup> 그러한 원인에 기인한다고 생각된다. 수증기 증류법으로 추출하였을 때 향기성분이 가장 많이 검색되었는데, 수증기증류법은 향기성분의 추출방법으로 이용되는 tenax-GC법, head space법, 유기용매에 의한 추출방법에 비하여 많은 성분이 검색되므로<sup>17)</sup> 향기성분을 확인할 때 효율적인 방법이라고 할 수 있다. 그러나 솔잎음료를 가공할 때 솔잎의 이취가 문제가 되기 때문에 솔잎의 정유성분의 추출방법으로 바람직하다고 할 수 없다. hexanal은 이취를 갖는 성분으로 알려져 있으며<sup>18)</sup> 수증기 증류시 많은



**Fig. 1.** GC-MS total ion chromatograms of volatile compounds in *Pinus densiflora* Sieb and Zucc by extracting solvents and steam distillation method. Numerical letter was written in Table 3. A, hexane extract; B, ethylacetate extract; C, ethanol extract; D, steam distillation extract

양이 검색됨을 알 수 있고, 또한 수증기 증류시에만 검출된 7-methoxyquinoline 및 naphthalene은 coal tar 물질로 자극적인 이취성분으로 생각된다. 이상의 결과로 볼 때 솔잎의 향기성분은 추출용매, 추출방법에 따라 향기성분의 종류와 양이 상당히 차이가 있음을 알 수

있다. 건강식품으로 시판되고 있는 솔잎 엑기스의 추출방법이 수증기증류법과 유사하다고 볼 때 자극적인 이취를 제거하기 위해서는 용매분획에 의하여 향기성분의 함량과 종류를 조절하는 것도 바람직하다고 생각된다.

#### IV. 요약

솔잎의 향기성분을 용매분획과 수증기증류법으로 분석한 결과는 다음과 같다. 솔잎을 hexane, ethyl acetate 및 ethanol로 연속적으로 추출하였을 때, 29종의 향기성분이 분리, 확인되었고, 주요 성분은 hydrocarbon이었다. hexane 추출에 의한 솔잎의 주요 향기성분은  $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -thujene, trans-caryophyllene,  $\beta$ -mercene,  $\beta$ -cubebene 순으로 높게 나타났다. 솔잎을 hexane으로 추출한 잔사에 ethyl acetate를 가하여 향기성분을 분석하였을 경우 추출된 향기성분은  $\alpha$ -cubebene, 3,6,9,12,15-pe-taoxonadecan-1-ol, camphene, 순으로 높았고, 솔잎을 hexane 및 ethyl cetate로 추출한 잔사에 ethanol을 가하여 분석한 경우는  $\beta$ -D4-tetrahydropyran,  $\gamma$ -cadinene, 3-ethyl-1,4-hexadiene,  $\alpha$ -cubebene등이 주성분이었다. 솔잎을 수증기 증류하여 향기성분을 분석한 결과 44종의 성분이 분리, 확인되었고, hydrocarbon류가 주성분이었다.  $\beta$ -cubebene, trans-caryophyllene, 2-hexenal, T-muurolol,  $\delta$ -cadinene 순이었다. 수증기 증류법에 의한 방법으로 추출하였을 때 용매분획 추출시 보다 더 많은 성분이 검출되었고, 용매분획에 따라 추출되는 향기성분의 함량과 조성은 차이가 있었으며, 추출방법에 따라라도 향기성분의 조성비가 다르게 나타났다.

#### 참고문헌

1. 林雄圭, 柳澄滋, 李在英. 솔잎의 건강법. p. 68, 오성출판사, 1996.
2. 金容甲, 鄭奎能, 石井, 村木繁. 잣의 향기 성분과 관련된 연구. 한국식품과학회지 18(2): 105, 1986.
3. Brauw, M.C. The horizons of identification and analysis with mass spectrometry, In "Flavor 81" Walter de Gruy TER Co., New York 1, 1981.
4. Zavarian, E. Monoterpenoid differentiation in relation to the morphology of *Pinus discolor* and *Pinus johannis*. Phytochem. 10(12): 3107, 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. Ektundayo, O. Monoterpene composition of the needle oils of pinus species. J. Chromatogr. Sci. 16: 294, 1978.
7. 최경숙, 박형국, 김정환, 김용택, 권익부. 리기다송과 적송잎 정유의 향기성분. 한국식품과학회지 20(6): 773, 1988.
8. 정희종. 실용 농수산물개발사업 최종 보고서, 솔잎의 화학성분과 가공제품의 개발연구. 전라남도, p. 3, 1995.
9. 양일. 솔잎으로부터 분리한 트립신저해제의 억제제에 관한 연구. 서울대학교 대학원 석사논문, 1993.
10. 문정조. 솔잎의 항암 효과에 관한 연구. 건국대학교 농축대학원 석사논문, 1993.
11. 강유한, 박용근, 오상룡, 문광덕. 솔잎과 쪽추출물의 기능성 검토. 한국식품과학회지 27(6): 978, 1995.
12. Phillip, I. Identification of volatile food components, Mass spectrometry for flavor research. Food Tech. 23: 103, 1969.
13. Anthony, A.W., Terry, A.H. and Owen, G.T. The gas chromatographic-Mass spectrometric examination of the volatiles produced by the fermentation of a sucrose solution Z., Lebensm. Unters. Forch 172: 377, 1981.
14. 김정옥, 김영숙, 이종호, 김무남, 이숙희, 문숙희, 박건영. 쪽의 휘발성분에서 동정된 물질의 향달연변이 효과. 한국영양식품과학회지 21(3): 302, 1992.
15. Ektundayo, O. Monoterpene composition of the needle oils of Pinus species. J. Chromatogr. Sci. 16: 294, 1978.
16. Latish, V.G., Kolennikova, R.D. and Derjuzhkin, R.I. IX th International Congress of essential oils. Singapore, 247, 1983.
17. 이행재. 미나리 향미성분에 관한 연구. 전남대학교 대학원 박사학위 논문, 1993.
18. Warner, K., Evans, C.D. and List, G.R. Flavor score correlation with pentanal and hexanal contents of vegetable oil. J. Am. Oil Chem. Soc. 55: 252, 1978.