

곰솔, 리기다소나무 및 소나무의 Monoterpenoids

강 호 남 · 김 종 희

경남대학교 자연과학대학 생물학과

The Monoterpenoids in *Pinus thunbergii*, *Pinus rigida* and *Pinus densiflora*

Kang, Ho-Nam and Jong-Hee Kim

Department of Biology, Kyungnam University

ABSTRACT

The monoterpenoids are analysed in leaves and fallen leaves of *Pinus* species (*P. thunbergii*, *P. rigida*, *P. densiflora*). The amount of total monoterpenoids of *P. thunbergii* was always the highest, and then those of *P. rigida* and *P. densiflora* were orderly decreasing ($P < 0.05$). The major monoterpenoids of *P. thunbergii*, *P. rigida* and *P. densiflora* are β -pinene, comphene and sabinene. There was no significant difference among the seasonal variation in monoterpenoids composition ($P > 0.05$), but the concentrations of fenchone and bornyl acetate were varied ($P < 0.05$).

Key words : Monoterpenoids, *Pinus densiflora*, *P. rigida*, *P. thunbergii*.

서 론

대부분의 식물화학물질들은 2차적으로 형성된 것이며, 기본적인 대사과정에 관여하지 않지만 수천 종류 중 극히 일부분만이 독성을 가지고 작용한다. 이러한 물질들은 토양미생물들에 의해 분해되거나 다른 물질로 전환됨으로써 다양한 allelochemicals로 작용하여 생태계에 영향을 미친다. Whittaker와 Feeny (1971)는 이와 같은 2차 화학물질들은 phenylpropanes, acetogenins, terpenoids, steroids 그리고 alkaloids의 5가지로 분류하였다. Horner 등 (1988)과 White(1990, 1991)의 연구에 의하면, 이들 물질 가운데 terpenoid가 토양 미생물에 영향을 미쳐 분해와 물질 순환과 같은 생태학적 과정에 관여한다고 보고하였다. 이들 물질들은 종종 선모에서 발견되는데, 독성을 내게 하여 초식자들에게 방어 기작으로 이용된다. 선모에 있는 terpenoid들은 큐티클층과 세포벽 사이에 있는 변형된 세포질 간극에 저장되어 있다 (Croteau 1988). 소나무과 식물들은 많은 양의 terpenoid를 함유하고 있다. 그 중에서도 Von Rudloff

(1972)의 보고에 의하면, 록키산맥 주위의 해변가를 따라 분포하고 있는 Dougl's fir의 monoterpenoids를 조사한 결과 β -pinene, comphene 그리고 bornyl acetate가 상대적으로 많은 양을 차지하고 있다고 보고하였고, Maares와 Kepner(1970)는 침엽수 잎에 있는 monoterpenoids성분을 계절적으로 보았을 때, citronellal, citronellyl acetate, geranyl acetate, linalool등이 계절에 따라 변이가 심하게 나타나는 것으로 보고했다. 또한 Wagner 등 (1989)은 침엽수인 *Abies glauca*에서 특히, tricyclene, camphene 그리고 linalool이 상대적으로 많은 양을 함유하고 있다고 보고한 바 있고, Tobolski와 Hanover(1971)는 *Pinus sylvestris*의 monoterpenoid를 분석한 결과, 3-carene과 α -pinene에 의해 지역별 차이가 뚜렷하다고 보고하였다. 또한 Thor와 Barnett (1974)는 Balsam fir와 Fraser fir를 구별하는데 있어서 α -pinene과 β -phellandrene이 가장 좋은 분류학적 형질이 될 수 있다고 하였다. 또한 terpenoids는 식물의 방어 물질로서 많은 연구가 활발히 수행되어 왔으며 (Mattson *et al.* 1988, Bryant *et al.* 1991, Gershenzon and Croteau 1991, Gershenzon 1993), allelochemicals로서도 잘 알려져 있다(Fis-

cher 1991, Fischer *et al.* 1994).

따라서 본 연구는 3 종의 소나무과 식물 (*Pinus thunbergii*, *Pinus rigida*, *Pinus densiflora*)에서 monoterpenoids의 조성성분과 그 함량에 대한 차이를 밝히고자 한다.

재료 및 방법

조사지는 행정구역상 경상남도 마산시에 속하며 해발고도가 767.4 m이고 지리적 위치는 동경 128°34' 25"~128°34' 45", 북위 35°9' 45"~35°4' 35"사이 에 위치하고 있으며, 본 연구의 조사대상인 곰솔(*Pinus thunbergii*)군락은 무학산 서원계곡에 위치하고 있다. 곰솔의 평균 DBH는 12~25 cm, 수고는 8~10 m였다. 리기다소나무(*Pinus rigida*) 군락은 중리 내서면 감천리에 위치하고 있으며, 평균 DBH는 15~26 cm, 수고는 9~11 m였다(Fig. 1)

Monoterpenoid의 분석은 수목의 성장기인 7월부터 9월 사이에 약 2주 간격으로 각 군락에서 생엽과 낙엽을 채취하여 실험에 사용하였다. 이중 3 g씩의 subsample을 취하여 pentane

으로 추출하였다. 이때 사용한 pentane은 불순물을 제거하기 위해 3회 분별 증류된 것을 사용하였다. Internal standard로서는 1% tetradecane 1 ml를 첨가하였으며, 식물체의 분쇄를 원활히 하기 위하여 식물체에 pure sand를 첨가하여 pentane에 추출시켰다(약 30~50ml). Pentane 추출액은 sodium sulfate로 여과시켜 약 1 ml가 될 때까지 질소가스로 농축시킨 후 1 μ l의 추출액을 injection 하여 Gas Chromatography-Mass Spectrophotometer (GC-MS : Hewlett Packard 5890-II)로 분석했다. 이때 GC-MS의 분석 조건은 injector 온도가 220°C이고 detector 온도는 320°C, flow rate는 1.8 ml/min이며, initial oven 온도는 37°C에서 5분간 유지하고, 320°C까지 20°C/min 속도로 올렸으며, split ratio는 20 : 1로 하였다. Terpenoid의 분석에 이용된 GC는 내경 0.25 mm, 길이 30 m HP-5MS Capillary column과 FID detector를 사용하였고, MS는 내경 0.20mm, 길이 50 m의 HP-5MS Capillary column을 사용하였다(Kim and Lamgenheim, 1994). GC로 부터 얻어진 monoterpenoids의 동정은 standard (Aldrich Chemical Co.)의 retention time과 비교하여 이루어졌다. 모든 통계적 자료는 Excel program을 이용하여 분산 분석(ANOVA) 처리하였다.

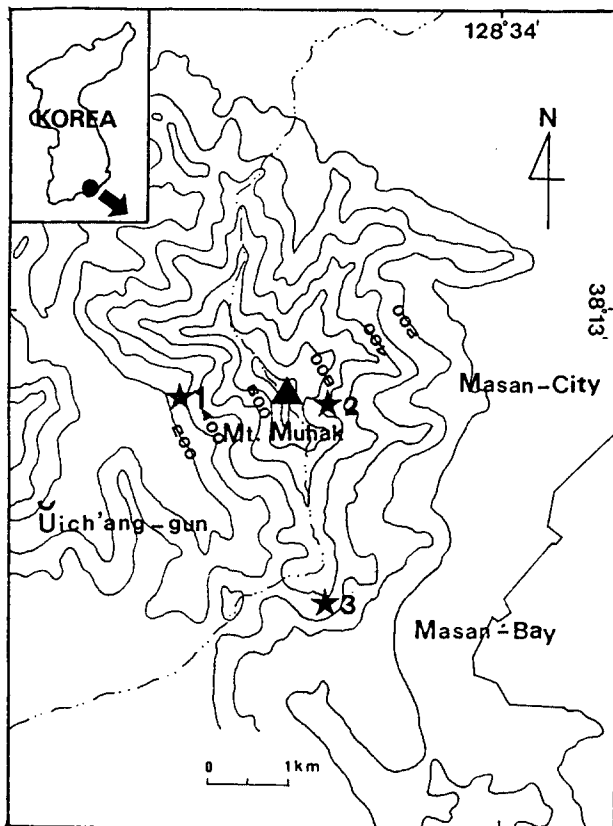


Fig. 1. Distribution of collections of *P. densiflora*(★1), *P. rigida*(★2) and *P. thunbergii*(★3).

결과 및 고찰

Fig. 2는 *Pinus thunbergii*, *Pinus rigida* 그리고 *Pinus densiflora*의 생엽에 함유되어 있는 monoterpenoid의 총함량을 성

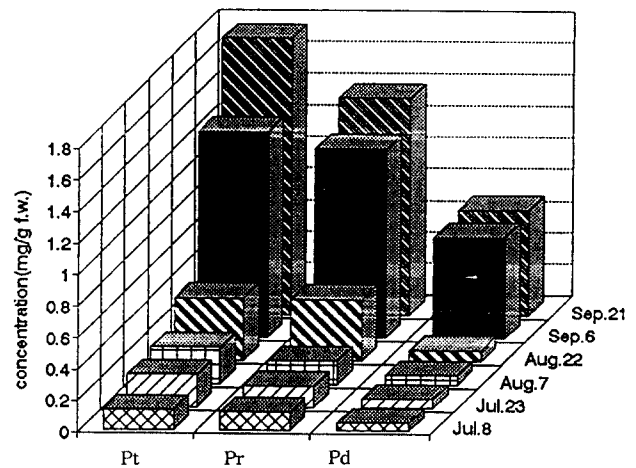


Fig. 2. The seasonal variation of the total monoterpenoid concentration in the fresh leaf *P. thunbergii*, *P. rigida* and *P. densiflora*. Means in each column come from ten measurements at ten sites.

Pt : *Pinus thunbergii*

Pr : *Pinus rigida*

Pd : *Pinus densiflora*

장기동안 나타난 것인데, 각각 10개의 측정값을 평균한 값이다. 시간이 지남에 따라 모두 증가하는 경향을 보이고 있으며, 유의적 차를 보이고 있다($F=3.31$, $P=0.03$). 그리고 곰솔이 가장 많은 함량을 나타내고 있고, 리기다소나무 그리고 소나무순으로 나타났다($P<0.05$).

Fig. 3은 낙엽에서의 monoterpeneoid의 총함량을 나타낸 것으로, 생엽과 마찬가지로 낙엽에서도 시간이 지남에 따라 monoterpeneoid의 증가하는 경향을 보였으며, 유의적 차를 보이고 있다($F=3.27$, $P=0.04$). 또한 생엽에서와 마찬가지로 곰솔이 가장 많은 monoterpeneoid의 함량을 나타냈고, 그 다음에 리기다소나무, 소나무 순으로 나타났다($P<0.05$). 생엽에서의 monoterpeneoid의 총함량이 낙엽에서는 약 10% 정도 남아 있는 것으로 볼 수가 있는데, 이것은 Hall과 Langenheim (1986)의 Redwood monoterpeneoids의 50%가 낙엽층에 남아(건량기준) monoterpeneoid의 특성이 휘발성이기도 하지만, 일부 수용성 monoterpeneoid가 낙엽층에 남아 환경에 커다란 source로 작용한다는 보고에서와 같이 본 연구에서도 소나무과 식물의 monoterpeneoid가 전이가 된 것으로 판단된다.

Fig. 4는 소나무 3수종에서 나타나는 주요 monoterpeneoid를 chromatogram으로 도식화한 표본을 나타낸 것이며, 총 15개의 주요 monoterpeneoid를 검출할 수 있었다.

Table 1은 생엽과 낙엽에서의 15개의 주요 monoterpeneoid의 평균 함량인데 생엽과 낙엽 모두에서 유의적 차를 나타내지 않았다. 곰솔과 소나무의 생엽에서는 15개의 monoterpeneoid 모

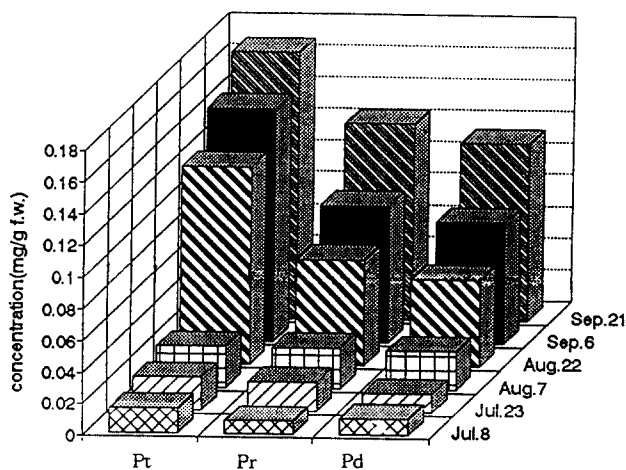


Fig. 3. The seasonal variation of the total monoterpeneoid concentration in the fallen leaf *P. thunbergii*, *P. rigida* and *P. densiflora*. Means in each column come from ten measurements at ten sites.

Pt : *Pinus thunbergii*

Pr : *Pinus rigida*

Pd : *Pinus densiflora*

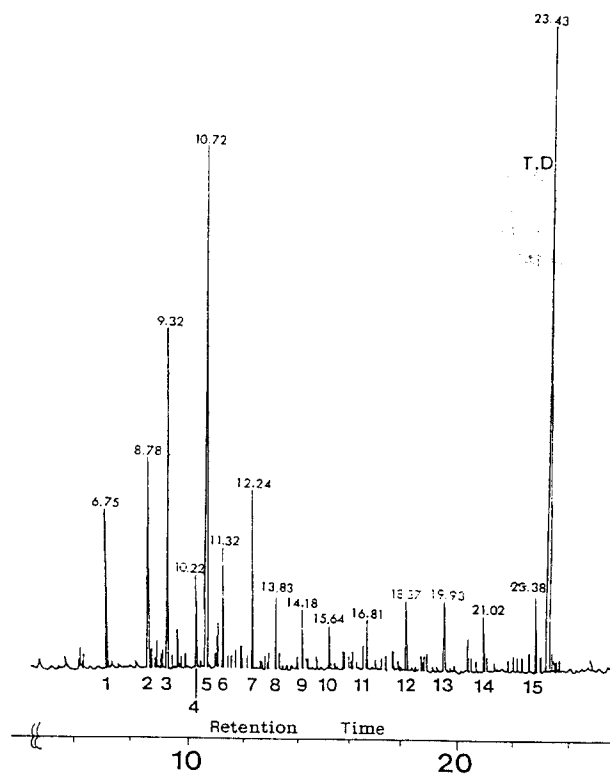


Fig. 4. Gas chromatographic assesment of the extraction from *Pinus* species. Many monoterpeneoids are present only in small or trace amounts. Number means monoterpeneoid compound with the same No. in Table 1.

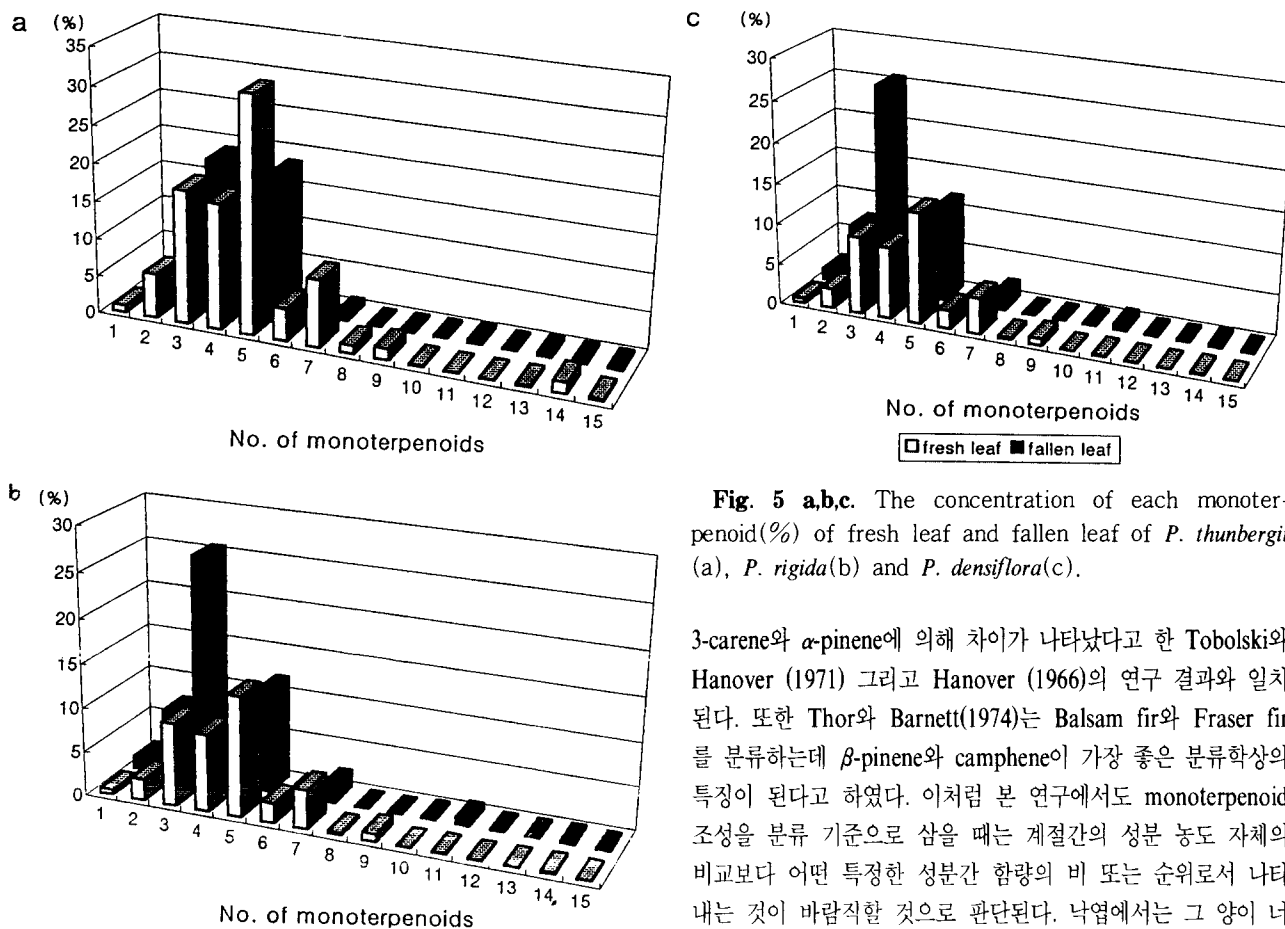
두 나타난 것을 알 수 있으나, 리기다 소나무 생엽에서는 verbenone과 carvone이 검출되지 않았다. 그리고 생엽과 낙엽에서 검출된 monoterpeneoid를 비교해 보면 리기다 소나무의 경우 limonene, geranyl acetate가 다른 두 종과는 반대의 경향을 보였다.

Fig. 5a, b, c는 소나무의 생엽과 낙엽에서 나타나는 주요 monoterpeneoid의 상대적 함량을 나타낸 것인데, 주요한 것으로는 총 15개의 monoterpeneoid가 검출되었다. 생엽에서는 유일하게 fenchone과 bornyl acetate만이 세 종사이에 각각 유의적 차가 있는 것으로 나타났다($F=9.51$, $P=0.002$; $F=5.38$, $P=0.017$). 그리고 모두 많이 검출된 것은 β -pinene, camphene 그리고 sabinene 순으로 나타났다. 이것은 김 등(1975)의 보고와는 약간의 차이가 있으나 항상 β -pinene의 양이 가장 많은 결과는 일치하였다. 또한 곰솔과 소나무에서는 15개의 monoterpeneoid가 모두 나타난 반면에 리기다 소나무에서는 menthone, verbenone 그리고 carvone가 검출되지 않은 것을 볼 수가 있었다. 이러한 결과는 *Pinus sylvestris*의 지역별 차이가

Table 1. The variation of major monoterpenoids composition in fresh leaf and fallen leaf($\mu\text{g/g}$ f.w.).

Monoterpenoid	R.T.	Pt		Pr		Pd	
		Fresh	Fallen	Fresh	Fallen	Fresh	Fallen
1. Tricylene	6.75	0.00202	0.00932	0.00611	0.00093	0.00267	0.00213
2. α -pinene	8.78	0.01121	0.00695	0.00459	0.00045	0.00510	0.00078
3. Camphene	9.32	0.65900	0.02812	0.03749	0.01601	0.01897	0.03115
4. Sabinene	10.22	0.48750	0.00204	0.00141	0.00676	0.02098	0.00003
5. β -pinene	10.72	2.41891	0.03123	0.07937	0.00883	0.28334	0.04868
6. Mycene	11.32	0.07086	0.00090	0.00989	0.00010	0.02456	0.00054
7. N.I.	12.24	0.21427	0.00161	0.02327	0.00093	0.12364	—
8. Limonene	13.83	0.00229	—	0.00001	0.00002	0.01017	—
9. Fenchone	14.18	0.01377	0.00006	0.00011	0.00006	0.01895	0.00019
10. N.I.	15.64	0.00012	0.00031	0.00014	0.00036	0.00339	0.00228
11. Menthone	16.81	0.00264	0.00109	0.00037	0.00022	0.00143	0.00027
12. Verbenone	18.37	0.00172	0.00009	—	—	0.00074	0.00015
13. Carvone	19.93	0.00047	0.00006	—	—	0.00137	0.00009
14. Bornyl acetate	21.02	0.03809	0.00014	0.00040	0.00002	0.00374	0.00018
15. Geranyl acetate	23.38	0.00919	0.00100	0.00153	—	0.00195	0.00007

N.I. : non identify, — : non detected

Pt : *Pinus thunbergii*, Pr : *Pinus rigida*, Pd : *Pinus densiflora***Fig. 5 a,b,c.** The concentration of each monoterpenoid(%) of fresh leaf and fallen leaf of *P. thunbergii* (a), *P. rigida*(b) and *P. densiflora*(c).

3-carene와 α -pinene에 의해 차이가 나타났다고 한 Tobolski와 Hanover (1971) 그리고 Hanover (1966)의 연구 결과와 일치된다. 또한 Thor와 Barnett(1974)는 Balsam fir와 Fraser fir를 분류하는데 β -pinene와 camphene이 가장 좋은 분류학상의 특징이 된다고 하였다. 이처럼 본 연구에서도 monoterpenoid 조성을 분류 기준으로 삼을 때는 계절간의 성분 농도 자체의 비교보다 어떤 특정한 성분간 함량의 비 또는 순위로서 나타내는 것이 바람직할 것으로 판단된다. 낙엽에서는 그 양이 너무 작아 유의적 차가 있는 성분은 하나도 없다. 그리고 낙엽

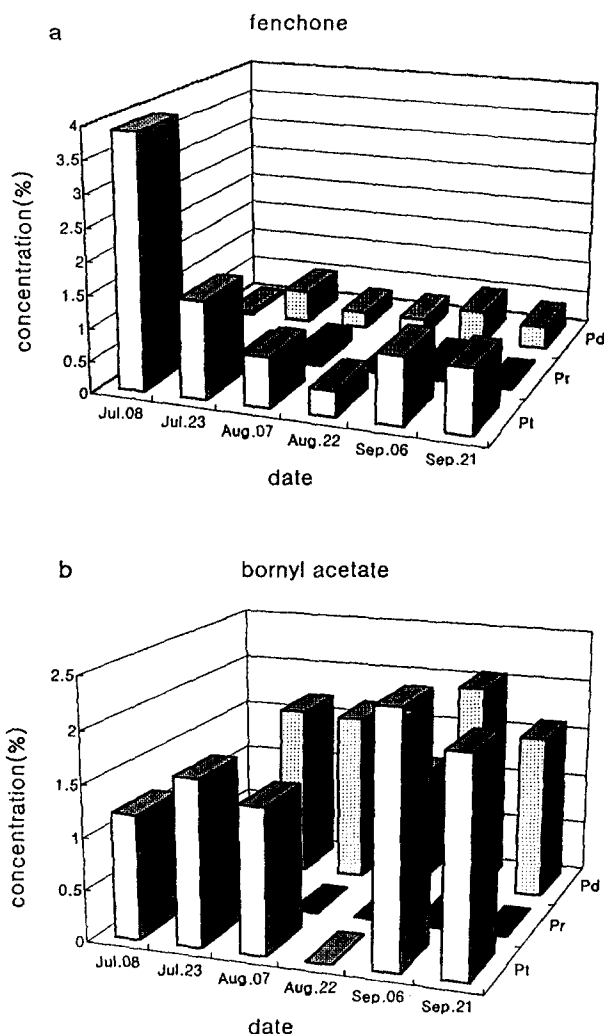


Fig. 6 a,b. The fenchone(a) and bornyl acetate(b) concentration ratio(%) in the fresh leaf of *P. thunbergii*(Pt), *P. rigida*(Pr) and *P. densiflora*(Pd).

에는 리기다소나무에서만 limonene이 검출되었으며, geranyl acetate는 리기다소나무에서만 검출되지 않았음을 알 수 있었다. 그리고 생엽에서와 마찬가지로 menthone, verbenone 그리고 carvone이 검출되지 않았다.

Fig. 6a, b는 유일하게 유의적 차가 있는 fenchone 과 bornyl acetate를 나타낸 것인데, 곰솔이 가장 많았으며, 소나무, 리기다소나무 순위였다. 이것은 monoterpene의 총합량 순위와는 좀 다른 결과를 보여주고 있다.

적 요

곰솔(*Pinus thunbergii*), 리기다소나무(*Pinus rigida*) 그리고 소나무(*Pinus densiflora*)의 생엽과 낙엽에서 monoterpene의 함량과 조성을 월별로 관찰하였다. 곰솔에 있는 monoterpene의 총합량이 가장 많았고, 그 다음 리기다소나무 그리고 소나무 순으로 나타났다. 세 종 모두 공통적으로 주요한 monoterpene으로는 β -pinene, camphene, sabinene으로 나타났다. Monoterpene의 조성에서는 계절적인 변이는 없었으나, 함량에서는 생엽에서 유일하게 fenchone과 bornyl acetate만이 유의적인 차를 보였다.

인 용 문 헌

- 김정석, 홍성호, 최철, 김종완, 박문환. 1975. 솔잎혹파리 내충성 품종 육성에 관한 연구 I. 내충성 선발목의 충영형성도 및 함유 monoterpene의 조성. 육성학회지 7:135.
- Bryant, J.P., F.D. Provenza, J. Pastor and P.B. Reichardt. 1991. Interactions between woody plants and browsing mammals mediated by secondary metabolites. *Ann. Rev. Ecol. Syst.* 22:431-446.
- Croteau, R. 1988. Catabolism of monoterpenes in essential oil plants. In *flavors and fragrances: A world perspective* (Mookerjee, B.D. and Willis, B. J., eds), pp. 65-84. Elsevier Science Publishers, Amsterdam.
- Fischer, N.H. 1991. Plant terpenoids as allelopathic agents. In *ecological chemistry and biochemistry of plant terpenoids* (Harborne, J.B. and Tomas-Barberan, F.A., eds), pp. 65-84. Clarendon Press, Oxford.
- Fischer, N.H., G.B. Williamson, J.D. Weidenhamer and D.R. Richardson. 1994. In search of allelopathy in the Florida scrub. The role of terpenoids. *J. Chem. Ecol.* 20:1355-1380.
- Gershenzon, J. 1993. The cost of plant chemical defenses against herbivory, pp. 105-173. Clarendon Press, Oxford.
- Gershenzon, J. and R. Croteau. 1991. Terpenoids in herbivores, their interactions with secondary metabolites. *Biochemical Sys. and Ecol.* 1:165-219.
- Hall, G.D. and J.H. Langenheim. 1986. Temporal changes in the leaf monoterpenes of *seguoia sempervirens*. *Biochemical Sys. and Ecol.* 14:61-69.

- Hanover, 1966. Genetics of terpenes. I. Gene control of monoterpene levels in *Pinus monticola* Dougl. Heredity 21:73.
- Horner, J.D., J.R. Goz and R.G. Cates. 1988. The role of carbon based plant secondary compounds in decomposition in terrestrial ecosystem. Amer. Nat. 132:867-883.
- Kim, J. H. and J. H. Langenheim. 1994. The effects of *Pseudotsuga menziesii* monoterpenoids on nitrification. Korean J. Ecol. 17:251-260.
- Maarse, H. and R.E. Kepner. 1970. Changes in the composition of volatile terpenes in Douglas-fir needles during maturation. J. Agric. Food Chem. 18:1095-1101.
- Mattson, W.J., J. Levieux and C. Bernard-Vagan. 1988. Mechanisms of woody plant defense against insects: search for pattern. Springer-Verlag, Berlin.
- Rockwood, D.L. 1973. Variation in the monoterpene composition of two oleoresin systems of loblolly pine. Forest Sci. 19(2):147.
- Sokal, R.R. and F.J. Rohlf. 1973. Introduction to biostatistics. W.H. Freeman, San Francisco. pp. 134-217.
- Thor, E. and P.E. Barnett. 1974. Taxonomy of *Abies* in the southern appalachians: variation in balsam monoterpenoids and wood properties. Forest Sci. 20:32-39.
- Tobolski, J.J. and J.W. Hanover. 1971. Genetic variation in the monoterpenes of scotch pine. Forest Sci. 17(3):293.
- Von Rudloff E. 1972. Chemosystematic studies in the genus *Pseudotsuga* IV. Inheritance and geographical variation of Douglas -fir. Can. J. Bot. 50: 225-240.
- Wagner, M., K. Clancy and R. Tinus. 1989. Matyrational variation in needle essential oils from *Pseudotsuga menziesii*, *Abies concolor*, *Picea engelmannii*. Phytochem. 28: 765-770.
- White C.S. 1991. The role of monoterpenes in soil nitrogen cycling processes in ponderos pine. Biogeochem. 12:43-68.
- White, C.S. 1990. Comments on effect of terpenoids on nitrification in soils. Soil Sci. Soc. Amer. J. 54:296-297.
- Whittaker, R.H. and P.P. Feency. 1971. Allelochemicals: Chemical interaction between species. Sci. 171:757-770.

(1997년 5월 27일 접수)