

소나무(*Pinus rigida* Miller) 잎 추출물의 휘발성 성분

홍원택* · 고경민 · 이재곤¹ · 장희진¹ · 곽재진¹

한국담배인삼공사 연수원, KT&G 중앙연구원¹

(2002년 5월 7일 접수)

Volatile Compounds of Pine Needle(*Pinus rigida* Miller) Extracts

Won-Tack Hong*, Gyoung-Min Go, Jae-Gon Lee¹, Hee-Jin Jang¹ and Jae-Jin Kwag¹

KT&G Central Reserch Institute¹

(Received May 7, 2002)

ABSTRACT : This study was conducted to evaluate whether pine needle extracts can be used as tobacco flavors. Yield of essential oil, absolute and oleoresin extracted from pine needles is 0.07%, 1.20% and 6.08% respectively. The volatile compounds isolated from the three types of extracts were analyzed by gas chromatography(GC) and mass selective detector(MSD). Total 72 components were identified in the three type of extracts including 26 hydrocarbons, 16 alcohols, 13 esters, 9 acids, 4 phenols, 2 aldehydes and 2 ketones compounds. The major components were β -pinene, β -caryophyllene, δ -cadinene and 4,5-dimethyl-1,3-dioxol-2-one. There were 49 volatile components in the absolute, 44 components in the essential oil and 26 components in the oleoresin. The content of hydrocarbons and alcohols was higher in the essential oil extracted by simultaneous distillation extraction(SDE) than in others, while that of esters and acids was higher in the absolute than in others. Especially, phenols and ketones were identified only in the oleoresin. The components such as β -pinene, bornyl acetate, α -terpineol and oxygenated terpenes have characteristic piney and fresh green odor. The contents of these components was higher in the essential oil and the absolute than in the oleoresin. Therefore, the essential oil and the absolute are expected to be more useful than the oleoresin as tobacco flavor.

Key words : *Pinus rigida* Miller, Essential oil, Absolute, Oleoresin

우리 문화는 소나무 문화라 불리울 만큼 소나무와 인연이 깊다. 예로부터 솔잎주, 송화주(松花酒), 송순주(松筍酒)를 담궈 그 향을 음미하였으며, 솔잎으로 차를 다려 마시기도 하였다. 솔잎의 이용은 예로부터 한의서(박종갑, 1984)나 민간요법(문화방 송편저, 1988)에 의한 의학적인 효과로써 식음료로

이미 폭넓게 사용되어 왔다. 최근에는 식품에 있어서도 전통적인 우리 고유의 것에 대한 관심이 증대되면서 솔잎 음료, 솔잎 차 등이 시판되고 있으나 이러한 제품의 성공여부는 이들 제품이 가지는 기능적 특성 못지 않게 고유의 맛과 향이 어떻게 유지될 수 있는지에 달려있다. 소나무의 활용에 대

*연락처 : 305-345 대전광역시 유성구 신성동 302 번지, KT&G 중앙연구원

*Corresponding author : KT&G Central Research Institute, 302 Shinseong-Dong, Yusong-Gu, Daejeon 305-345, Korea

한 연구로서 도 등(1997)은 솔잎의 essential oil을 약취제거용 탈취제 및 방향제로의 활용에 대해 연구한 바 있고, 솔잎 추출물의 돌연변이 억제효과(김 등, 1998) 및 흰쥐의 혈청과 간장 지질성분에 미치는 영향(강 등, 1996) 등에 관한 연구도 보고된 바 있다. 솔잎의 휘발성 성분에 관련된 연구로서 Joye (1972)는 *P. dlotii* 외 4개 품종에서 α -pinene, β -pinene, camphene, limonene, β -phellandrene, p-cymene, trans-dihydro- α -terpineol, α -fenchol, bornyl acetate 등을 확인하였고, Ekyundayo(1978)는 미국산 솔잎의 주요성분으로 α -pinene, β -pinene, myrcene, 3-carene, β -phellandrene, γ -muurolene 등을 보고한 바 있으며, Choi 등(1988)은 솔잎 essential oil의 주요 성분은 α -pinene, 1-hexen-3-ol formate, sabinene, β -pinene, β -caryophyllene, α -terpineol 등이라고 보고하였는데, 이들 보고자료들의 대부분은 솔잎을 essential oil 형태로 추출한 후, 휘발성분들을 확인한 자료로서 absolute나 oleoresin 추출형태에 대한 연구는 아직 보고된 바 없다.

본 연구에서는 솔잎 추출물을 향료로써 사용가능한 essential oil, absolute, oleoresin의 세가지 형태로 제조한 후 각 추출물별 휘발성 성분들을 비교분석하여 담배향료 및 식음료 향료로써의 활용 가능성을 살펴보고자 하였다.

재료 및 방법

재료

본 실험에 사용한 솔잎(*Pinus rigida* Miller)은 2002년 5월 초순 대전지역에서 채취하여 3일간 음건후 분석시료로 사용하였다.

Essential oil

시료 300g을 분쇄하여 3ℓ 플라스크에 넣고 증류수 1.5ℓ를 가하여 Schultz 등의 방법(1977)에 따라 개량된 SDE 장치를 사용하여 휘발성 성분을 2시간 추출하였다. 추출용매로서는 n-pentane : diethylether 혼합용액(1:1, v/v) 60ml를 사용하였다. 추출완료 후 무수황산나트륨으로 탈수시키고

30℃에서 감압 농축하여 분석용 시료로 사용하였다.

Absolute

시료 600g을 3ℓ 삼각 플라스크에 넣고 추출용매 n-hexane 2ℓ를 가하여 충분히 잠기게 한 후 실온에서 2일 동안 추출하였다. 추출용액을 거름종이로 거른 후 감압 농축하여 얻은 concrete를 ethanol 150ml를 넣어 녹인 후 알코올 불용성 성분은 제거하고 감압농축하여 분석용 시료로 사용하였다.

Oleoresin

시료 900g을 15ℓ 통에 넣고 50% ethanol 10ℓ를 가하여 실온에서 3일간 추출하였다. 추출용액을 거름종이로 거르고 50℃이하에서 감압 농축하였다. 농축된 oleoresin중 10g을 취하여 분액깔대기에 넣고 diethyleter : 증류수 혼합용액(1:1, v/v) 140ml를 가하고 유기층을 분리하여 무수황산나트륨으로 탈수한 후 여과시켜 실온에서 감압농축하여 분석용 시료로 사용하였다.

분석

Gas chromatography-mass spectrometry(GC-MS)는 HP 5890형 GC가 부착된 HP 5970형 quadruple mass selective detector(MSD)를 사용하였다. GC/MS분석은 Innowax fused silica capillary(60m×0.25mm×0.32 μ m)를 사용하였으며, 칼럼 온도는 5℃에서 3분간 유지후 230℃까지 분당 2℃씩 승온하여 50분간 유지시켰다. Injector와 interface 온도는 250℃로 하였고, carrier gas는 He(flow rate:0.4ml/min)를 사용하여 split mode (split ratio=100:1)로 주입하였으며 이온화 전압(EI)은 70eV로 하였다. 성분동정은 GC-MS 분석에 의해 mass spectrum을 얻은 후 HP-5970 Chemstation data system에 의한 library 검색, 문헌상의 mass spectral data와 비교(Jennings과 Shibamoto, 1980;Wiley/NBS library, 2001)하여 동정하였다.

결과 및 고찰

솔잎(*Pinus rigida* Miller) 추출물의 휘발성 성분

소나무(*Pinus rigida* Miller) 잎 추출물의 휘발성 성분

을 분석한 total ion chromatogram(TIC)을 Fig. 1에 나타내었고, 분리된 peak를 GC/MSD로 분석한 결과는 Table 1과 같다. 3가지 추출물을 분석한 결과 총 72종의 성분을 확인하였으며 이를 기능기별로 분류하여 보면 hydrocarbons 26종, alcohols 16종, esters 13종, acids 9종, phenols 4종이며 aldehydes와 ketones은 각각 2종으로 나타났다. 3가지 추출물에서 oleoresin의 수율이 6.08%로 가장 높게 나타났으며 absolute 1.20%, essential oil 0.07% 순으로 나타났다.

각 추출물별 주성분은 essential oil의 경우 β -pinene, β -caryophyllene, δ -cadinene 등이고, absolute의 경우는 β -caryophyllene, germacrene D, bicyclgermacrene 등이며, oleoresin의 경우는

4,5-dimethyl-1,3-dioxol-2-one, benzoic acid, raspberry ketone 등으로 나타났다. 세가지 추출물에 공통적으로 함유되어 있는 성분으로는 β -caryophyllene, δ -cadinene, 3-hexenoic acid, nerolidol, α -cadinol, α -cadinol(isomer)로 모두 6종이 확인되었다. 우 등(1999)은 *Pinus densiflora*의 twigs를 초임계 추출방법으로 추출했을 때 주요 성분으로 limonene(32.6~43.4%), β -pinene (10.8~18.5%), β -myrcene(11.5~17.3%), α -pinene (5.3~11.7%) 등이라고 보고한 바 있는 데 이는 본 연구에서 얻은 결과와 많은 차이가 있다. 이것으로 보아 추출방법 및 분석시료의 차이에 따라 휘발성 성분의 차이가 많음을 알 수 있었다.

Hydrocarbons은 essential oil에서 24종으로

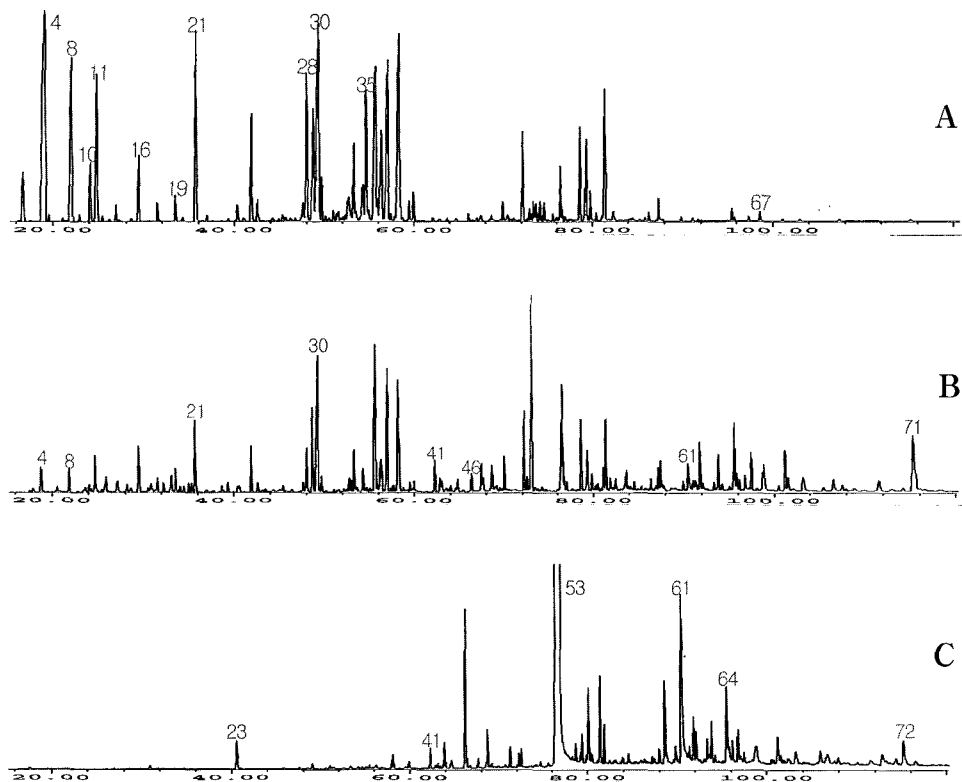


Fig. 1. Chromatograms of essential oil(A), absolute(B) and oleoresin(C) extracted from *Pinus rigida* Miller

Table 1. Volatile compounds of essential oil, absolute and oleoresin made from *Pinus rigida* Miller

Peak no.	RT (min)	Compounds	Peak area(%)		
			Essential oil	Absolute	Oleoresin
1	16.70	Camphene	1.47	-	-(a)
2	17.52	Hexanal	-	0.08	-
3	17.91	Undecane	-	0.16	-
4	19.19	β -Pinene	11.64	0.74	-
5	19.55	Sabinene	0.10	-	-
6	20.54	Butanol	-	0.15	-
7	21.07	δ -3-Carene	0.07	-	-
8	22.09	β -Myrcene	5.41	0.59	-
9	23.66	Dodecane	-	0.15	-
10	24.13	Limonene	1.37	0.20	-
11	24.89	β -Phellandrene	4.45	0.99	-
12	25.42	2-Hexenal	0.10	-	-
13	26.18	trans-Ocimene	trace	-	-
14	26.95	γ -Terpinene	0.31	-	-
15	28.61	p-Cymene	0.07	-	-
16	29.44	Terpinolene	1.36	-	-
17	30.51	Ethyl-3-Hexenoate	-	0.08	-
18	31.47	cis-3-Hexenyl acetate	0.32	0.39	-
19	33.49	Hexanol	0.47	0.57	-
20	34.25	trans-3-Hexenol	0.07	-	-
21	35.79	cis-3-Hexenol	4.39	1.82	-
22	36.96	trans-2-Hexenol	0.11	-	-
23	40.59	Acetic acid	-	0.21	0.69
24	41.95	Bicycloelemene	2.55	1.16	-
25	42.57	α -Copaene	0.39	0.27	-
26	44.23	β -Bourbonene	0.10	-	-
27	45.34	β -Cubebene	0.15	-	-
28	48.08	Bornyl acetate	3.75	1.30	-
29	48.80	β -Elemene	3.35	2.35	-
30	49.40	β -Caryophyllene	8.20	5.27	0.10
31	49.73	Aromadendrene	0.70	0.39	-
32	52.12	cis-3-Hexenyl caproate	0.05	0.08	-
33	52.75	trans- β -Farnesene	0.50	0.37	-
34	53.33	α -Humulene	1.71	1.15	-
35	54.70	α -Terpineol	3.48	-	-
36	54.98	Borneol	0.22	0.09	-
37	55.77	Germacrene D	6.31	5.61	-
38	56.42	α -Muurolene	1.75	0.99	-
39	57.12	Bicyclogermacrene	5.39	3.99	-
40	58.38	δ -Cadinene	7.44	3.12	0.26

소나무(*Pinus rigida* Miller) 잎 추출물의 휘발성 성분

Peak no.	RT (min)	Compounds	Peak area(%)		
			Essential oil	Absolute	Oleoresin
41	62.30	Ethyl laurate	-	0.74	0.33
42	62.87	Hexanoic acid	trace	0.41	-
43	63.19	Crotonic acid	-	0.30	-
44	63.82	Guaiacol	-	-	0.57
45	64.59	Benzyl alcohol	-	0.13	0.24
46	66.39	Phenylethyl alcohol	-	0.55	trace
47	68.66	3-Hexenoic acid	trace	0.80	0.78
48	70.05	Caryophyllene oxide	0.34	0.85	-
49	71.20	Phenol	-	-	0.45
50	72.14	Nerolidol	1.54	1.73	0.24
51	72.56	Ethyl myristate	-	0.26	0.29
52	76.43	Spathulenol	1.02	3.74	-
53	76.80	4,5-Dimethyl-1,3-dioxol-2-one	-	-	57.07
54	76.93	Ethyl cinnamate	0.06	0.29	-
55	79.31	α -Cadinol	2.01	1.24	0.65
56	80.07	4-Vinyl-2-methoxy-phenol	-	-	1.66
57	81.14	Isospathulenol	-	0.64	-
58	81.36	α -Cadinol(Isomer)	3.20	1.89	1.62
59	81.88	Ethyl palmitate	-	0.32	0.62
60	88.60	4-Vinyl phenol	-	-	2.10
61	90.47	Benzoic acid	-	1.11	6.16
62	91.82	Lauric acid	-	1.14	0.87
63	93.35	Ethyl linoleate	-	0.17	0.37
64	95.50	Phenylacetic acid	-	-	2.00
65	96.76	Phytol	-	-	0.64
66	97.38	3-Hexenyl cinnamate	0.10	1.03	-
67	98.63	Benzyl benzoate	0.21	0.57	-
68	105.91	3,4-Dimethoxy phenol	-	-	0.51
69	107.53	Benzyl salicylate	-	0.33	-
70	112.80	Cinnamic acid	-	-	0.68
71	115.37	Palmitic acid	-	3.72	0.99
72	124.16	Raspberry Ketone	-	-	2.13

(a) : Not detected

absolute에서의 17종에 비해 약간 많았지만 peak area %를 비교해보면 essential oil의 hydrocarbons 이 64.76%로 absolute의 27.49%에 비해 2배이상 높았다. Alcohols은 absolute에서 11종으로 가장 많았지만 peak area %면에서는 essential oil에서 16.5%로 absolute의 12.56%보다 오히려 높게 나타

났다. Aldehydes는 essential oil과 absolute에서만 확인된 반면, ketones과 phenols은 모두 oleoresin에서만 확인되었고, 그 중 ketones의 peak area %는 59.19%에 달했다. Esters는 absolute상태에서 13종으로 essential oil 상태의 7종에 비해 거의 2배에 달하지만 peak area %는 essential oil과

absolute 상태에서 각각 4.83%, 6.38%로 큰 차이가 없었다.

김 등(1987)은 솔잎의 휘발성 성분 중 bornyl acetate는 강한 산림향을 발현한다고 보고한 바가 있으며, 이번 연구결과에서 bornyl acetate는 essential oil과 absolute에 각각 3.75%, 1.30% 함유되어 β -pinene, α -terpineol 등과 더불어 특징적인 솔향을 발현하는 데 중요한 역할을 하는 것으로 확인되었으나 oleoresin에서는 이러한 성분들은 확인되지 않았다. 또한 Eskin(1979)과 Fisher(1997)는 herb, spice, citrus fruits 특성을 갖는 식물체의 essential oil에서 독특한 향에 영향을 미치는 것은 terpene(hydrocarbon)이 아니고 alcohols과 esters기를 갖는 oxygenated terpene인 것으로 보고한 바 있으며 oxygenated terpene 물질인 2-hexenal, hexanol, cis-3-hexenol, trans-2-hexenol 등은 강한 특징적인 green, leafy odor를 발현하는 것으로 알려져 있으며 본 연구에서도 이러한 성분들은 oleoresin에 비해 essential oil과 absolute에 3~4배 정도 많은 것으로 나타났다. 이처럼 본 연구에서 특징적인 솔향과 산림향을 발현하는 성분들은 oleoresin에 비해 essential oil과 absolute에 더 많이 함유되어 있는 것으로 확인되어 솔잎의 3가지 추출물중 essential oil과 absolute가 oleoresin에 비해 담배향료로서의 활용가능성이 더 높은 것으로 생각된다.

결 론

소나무(*Pinus rigida* Miller)의 잎을 이용한 제조 향료의 수율은 oleoresin이 6.08%로 가장 높았고 absolute 1.20%, essential oil 0.07% 순으로 나타났으며, 휘발성 성분은 총 72종이 확인되었다. 각 추출물별 주성분으로는 essential oil의 경우 β -pinene, β -caryophyllene, δ -cadinene 등이고, absolute의 경우는 β -caryophyllene, germacrene D, bicyclogermacrene 등이며, oleoresin의 경우는 4,5-dimethyl-1,3-dioxol-2-one, benzoic acid, raspberry ketone 등으로 나타났다. Essential oil과 absolute에서 특징적인 솔향과 산림향을 발현하는 것으로 알려진 β -pinene, bornyl acetate, α

-terpineol과 oxygenated terpenes 성분들이 oleoresin에 비해 더 많이 함유되어 있는 것으로 확인되어 담배 향료로서의 활용가능성이 더 높은 것으로 생각된다.

참 고 문 헌

- 박종갑 (1984) 한방대의전, 동양종합통신교육원출판부, 대구 : 134
- 문화방송편저 (1988) 한국민간요법대전, 금박출판사, 서울 : p21
- Fenaroli, G. (1975) Fenaroli's Handbook of Flavor Ingredients, 2nd Ed., CRC Press. Inc. Ohio, U.S.A. : 248-251, 578,
- 김용택(1987) Pine needle의 향기성분(연세대학교 석사논문)
- E. J. Kim (1998) Inhibitory Effect of Main Pine Needle Extracts on the Chemically Induced Mutagenicity. *Korean J. Food Sci. Technol.* 30 : 450-455.
- Ekyundyo, O. (1978) Monoterpene composition of the needle oils of *Pinus species*, *J. Chromatogr. Sci.*, 16 : 294
- Eskin, N. A. M.(1979) Terpenoids and flavonoids. 65-93. In: Plant Pigments, Flavors and Textures : The Chemistry and Biochemistry of Selected Compounds. Academic Press, New York, U.S.A.
- Fisher, C. and Scott, T.R.(1997) Flavour compounds. 15-55. In:Food Flavours: Biology and Chemistry. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, U.K
- G. Y. Woo (1999) A Comparison of Volatile Compounds in Pine Extracts Obtained by Supercritical Fluid Extraction with Those by Simultaneous Steam Distillation and Solvent Extraction, *Korean J. Food Sci. Technol.*, 31 : 1268
- Joye, N. M (1972) *Chromatogr. Sci.*, 10, 590
- K. S. Choi (1988) Flavor Components of the Needle Oils from *Pinus rigida* Mill and

소나무(*Pinus rigida* Miller) 잎 추출물의 휘발성 성분

- Pines densiflora* Sieb & Zucc, *Korean J. Food Sci. Technol.*, 20 : 769
- K. S. Doh (1997) A Basic Study on the Development of Deodorants Using Pine Needle Oil, *Korea Solid Wastes Engineering Society*, 14 : 747
- K. S. Kim (2001) Comparison of Essential Oil Composition Extracted from *Agastache rugosa* by Steam Distillation and Supercritical Fluid Extraction, *Journal of the Korea Society of Tobacco Science*. 23 : 65-70
- Schultz, T. H., R. A. Flath, T. R. Mon, S. B. Enggling and R. Teranishi(1977) Isolation of volatile components from a model system. *J. Agric. Food Chem.* 25 : 446-451
- Y. H. Kang (1996) Effects of Pine Needle Extracts on Serum and Liver Lipid Contents in Rats Fed High Fat Diet. *J. Korea Soc. Food Nutr.* 25 : 367-373