

## 주요 지방산에 의한 한국산 옷나무屬의 분류학적 연구

정재민<sup>1)</sup>, 김삼식<sup>2)</sup>, 문창국<sup>2)</sup>, 신갑균<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup>경상대학교 농어촌개발연구소, <sup>2)</sup>경상대학교 산림과학부, <sup>3)</sup>日本 宮崎大學 農林生産科

### Taxonomical Study by the Major Fatty Acid of *Genus Rhus*(Anacardiaceae) in Korean

Jae Min Chung<sup>1)</sup>, Sam Shik Kim<sup>2)</sup>, Chang Kuck Moon<sup>2)</sup>, Gap Gyun Shin<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup>Institute of Agriculture & Fishery Development, Gyeongsang National University, Chinju, 660-701, Korea.

<sup>2)</sup>Faculty of Forest Science, Gyeongsang National University, Chinju, 660-701, Korea.

<sup>3)</sup>Wood Resources Division, Faculty of Agriculture, Miyazaki University, Miyazaki, 889-2155, Japan.

#### ABSTRACT

Through total fatty acid analysis by the Gas chromatography, 17 different fatty acids were identified from the sap extracted from bark of Korean *Rhus*(Anacardiaceae), six species. Linoleic acid(C<sub>18:2</sub>) and oleic acid(C<sub>18:1</sub>) were identified as major fatty acids for the species investigated, but except in *R. chinensis*. In the fatty acid composition for the species, one or two specific- fatty acid was detected, and its could be utilized as a useful taxonomic character. The result of cluster analysis by the 22 reliable characters in the fatty acid composition suggested that first group was *R. trichocarpa* and *R. succedanea*, the second group, *R. verniciflua*, *R. ambigua* and *R. sylvestris*, but *R. chinensis* was a greatly independent species. The possible chemotaxonomic application of the fatty acid composition of bark in the genus *Rhus* was discussed.

**Key words:** *Rhus*, gas chromatography, fatty acid composition, chemotaxonomy, cluster analysis

#### 서 언

옷나무에서 추출한 칠액은 내구성이 강한 특성 때문에 우리나라를 비롯한 일본과 중국 등에서는 전통적으로 고급 도료로서 이용해 왔다(Tsujimoto, 1931a, 1935). 그리고 칠액은 약용으로 이용해 왔을 뿐만 아니라 알레르기 접촉성 피부염을 일으키는 주요 원인이기도 하다(김 등, 1977; 정 등, 1990; Beringer, 1896). 칠액의 강한 내구성과 독성은 많은 연구자들의 관심의 대상이었으며, 이들 화학적 특성을 구명하기 위한 연구가 동양에서 뿐만 아니라 서양에서도 많이 수행되어 왔는데, 그 중 urushiol과 그 산화효소인 laccase에 대한 화학적 및 생화학적, 물리화학적 특성과 면역학적 목적으로 많은 연구가 수행되었으며(Keilin과 Mann, 1931; Sunthakar와 Dawson, 1954; Stofell 등, 1959;

홍, 1961; Blumberg 등, 1964; Du 등, 1984). 지방산에 대해서도 금세기 초에서부터 산업적 이용을 위한 기초연구가 많이 수행되었다(Tsujimoto, 1931a, 1931b, 1935; 최와 차, 1986; Xu 등, 1988, 1989, 1990).

지방산은 식물의 1차대사산물중 잠재적 대사물질로서 많은 식물의 종자와 종피에 함유되어 있으며(Ohlrogge, 1994; 신 등, 1983), 특히 옷나무屬 수종에서는 칠액과 종피에 많이 포함되어 있다(최와 차, 1986; Xu 등, 1988). 옷나무屬의 수종들은 모두 단단한 wax의 종피를 갖고 있기 때문에 그 해부학적 특징들은 분류학적 형질로도 이용되고 있으며(정과 김, 1997; Teichman과 Wyk, 1991), 또한 일본에 넓게 분포하고 있는 검양옷나무의 종피는 밀랍의 원료로서 많이 이용되어 왔다(Tsujimoto, 1931a, 1931b, 1935; Xu 등, 1989).

최근 계통적 유연관계를 밝히는데 있어서 DNA와

Isozyme, Flavonoid같은 화학적 형질들이 크게 기여하고 있으며, 특히 DNA와 단백질의 배열에 관한 집중연구는 큰 성과를 거두고 있다(Smith, 1976). 그러나 잠재적 대사산물인 지방산은 이들 고분자물질들에 비해 많이 이용되지는 않지만, 옷나무과 등 지방산을 많이 함유하고 있는 분류군과, 또는 특정 분류군의 유연관계를 밝히거나 유전자 이입등을 구명하는데 중요한 形質로서 이용되고 있다(Maffei와 Scannerini, 1992; Dodd 등, 1993; Serrano와 Guzman, 1994; Imbs와 Pham, 1996).

본 연구는 우리나라에 자생하는 옷나무과 1屬 6수종에 대하여 지방산에 의한 분류학적 재고를 위해, 각 수종의 수피에서 추출한 수액을 Gas Chromatography로 분석하여 각 수종별 지방산의 특성을 논의하고, 이들 결과를 토대로 유집분석을 수행하였다.

## 재료 및 방법

### 1. 공시재료

본 연구를 위한 공시수종은 우리나라에 분포하고 있는 옷나무과 1屬 6種으로 표 1에서 보는 바와 같이 자생집단을 이루고 있는 경상남도 진주시와 함양군, 제주도 남제주군, 전라남도 여천군 삼산면 광도에서 각각 채취하였다. 지방산 분석을 위한 각 수종별 시료의 채취는 계절별 조성변화를 고려하여 생장 휴지기인 1994년 1월 20-25일에 실시하였다.

### 2. 지방산 분석

각 수종을 위한 자생집단에서 수종별로 수피의 일부를 박피한 후 Ice chest에 넣어 실험실로 이동하여

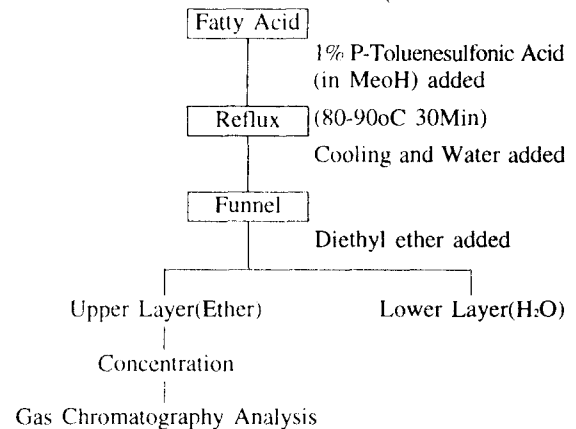
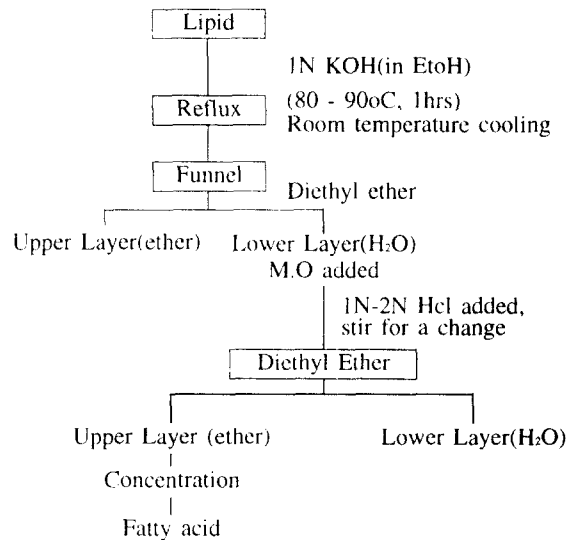


Fig. 1. Extraction and analysis of fatty acid.

Table 1. Samples of Rhus, six species collected for this study

Scientific name	Common name	Collected locality	Collected period
Rhus verniciflua (VER)	옷나무	Chinju-city, Gyeongsangnam-do, Hamyang-gun, Gyeongsangnam-do	Jan. 20, 1994 Jan. 21, 1994
R. trichocarpa (TRI)	개옷나무	Chinju-city, Gyeongsangnam-do,	Jan. 20, 1994
R. sylvestris (SYL)	산검양옷나무	Chinju-city, Gyeongsangnam-do, Nancheju-gun, Cheju-do	Jan. 20, 1994 Jan. 23, 1994
R. succedanea (SUC)	검양옷나무	Nancheju-gun, Cheju-do	Jan. 22, 1994
R. javanica (JAV)	붉나무	Chinju-city, Gyeongsangnam-do	Jan. 21, 1994
R. ambigua (AMB)	덩굴옷나무	Kwangdo, Yeochun-gun, Chollanam-do	Jan. 25, 1994

Table 2. Instruments and operation conditions for gas chromatography

Column; Alltech At-Silar 30m × 0.32mm × 0.25um
Initial temperature - 150° C
Initial Time - 2min
Programming rate - 2° C/min
Final temperature - 200° C
Injector temperature - 270° C
Detector temperature - 270° C
Dector- Flame Ionization Dector(FID)
Instruments; Gas Chromatograph(Shimadzu GC-14A)

deep freezer로 급속 냉동시키고 Wiley mill로 정밀 분쇄하여 ethyl ether로 상온에서 48시간 추출한 후 여과하였다. 추출물에서 불순물을 제거하기 위하여 silic acid가 충전된 column에 ethyl ether를 사용해서 완전히 여과하였다. 여과된 추출물은 rotary vacuum evaporator로 농축하여 시료로서 사용하고, 여분의 추출물은 냉장고에 보관하였다. 이러한 일련의 과정을 거친 지질은 다음의 과정에 의해서 순수한 지방산만을 추출하였다. 지방산의 추출(I) 및 분석과정(II)과 gas chromatography의 조작조건은 그림 1과 같다. 지방산의 정량은 각 지방산 methylester의 peak 면적을 계산하여 수량화하였으며, 면적이 너무 작아 계산되지 않는 peak는 trace로 표시하였다.

### 3. 유집분석

공시수종의 총지질에서 분석한 지방산의 gas chromatogram(그림. 3-1 - 3-7)에서 정량한 결과(표 3)에서 17개의 주요 지방산과 그리고 trace는 0.05%로 환산하여 전체 22개 양적 형질을 대상으로 SAS통계 패키지를 이용하여 종간 유연의 정도를 구명하기 위하여 euclidean distance의 비유사도 지수에 의한 완전결합방식에 의한 유집분석(cluster analysis)을 수행하고 전형질도를 작성하였다.

## 결과 및 고찰

### 종간 지방산의 정성적 특성

우리나라에 자생하고 있는 옷나무屬 6수종을 대상으로 수종간 지방산 조성에 의한 특성을 조사하기 위하여 수피에서 지방산을 추출하여 gas chromatography로 분석한 결과 표 3에서 보는 바와 같이 총 17종류

의 지방산과 미확인된 2종류의 지방산이 확인되었다. 옷나무와 덩굴옷나무는 8종류 이상의 지방산을 함유하고 있어 지방산의 조성이 복잡하였으나, 개옷나무와 산검양옷나무, 검양옷나무, 붉나무는 5-6종류의 다소 단순한 조성을 이루고 있다. 그리고 옷나무(35.69%)와 개옷나무(61.46%), 검양옷나무(47.21%)는 필수 지방산인 Linoleic acid(C18:2)를 가장 많이 함유하고 있는 반면, 산검양옷나무(44.41%)는 불포화 지방산인 Oleic acid(C18:1)를, 그리고 덩굴옷나무(21.55%)는 불포화 지방산인 Linolenic acid(C18:3)를, 붉나무(63.61%)는 특이하게 Arachidic acid(C20:0)을 가장 많이 함유하고 있다. 또한 개옷나무와 검양옷나무, 옷나무는 Linoleic acid(C18:2)를 61.46%와 47.21%, 35.69%로서 가장 많이 함유하고 있으나, 붉나무는 arachidic acid(C20:0)을 63.61%로 가장 많이 함유하고 있는 특성을 보였다. 종간의 공통적인 특징은 C18:1과 C18:2에서 높은 함량비를 나타내고 있으나, 붉나무에서는 이 두 종류 모두 전혀 나타나지 않고 Arachidic acid(C20:0)와 Stearic acid(C18:0)가 63.61%와 13.22%로 나타나 지방산 조성에 있어서 다소 이질적인 종의 특성을 보였다. 이러한 특징은 옷나무科的 다른 수종들이 알레르기 접촉성 피부염을 발생시키지만, 붉나무는 이런 피부염을 일으키지 않는 특성(정재민, 관찰자료)과 관계가 있는 것으로 판단된다. 그리고 덩굴옷나무는 다양한 지방산을 고르게 함유하고 있으며, Oleic acid(C18:1)이 이성질체인 trans-形과 cis-形이 나타났다. 또한 검양옷나무와 붉나무에서는 2종류의 알려지지 지방산이 검출되었다. 각 종간 지방산 조성에서 다른 수종에서는 발견되지 않는 1-2종류의 특이한 지방산이 검출되어 種의 고유한 특성을 나타냈다.

최와 차(1986)은 옷나무의 지방산조성에 관한 研究에서 6종류의 total 지방산을 gas chromatography로 분리한 바 있는데, 본 연구에서는 9종류의 지방산이 분리되었다. 또한 linoleic acid(18:2)와 oleic acid(18:1)의 함량이 각각 57.8%와 21.7%로 분리되었으나, 본 연구에서는(표 3) 35.69%와 11.08%로서 차이를 보였으며, 전체적인 지방산의 조성에 있어서도 다소의 차이를 보였다. 이와 같이 같은 種에서 이러한 결과의 차이는 시료의 채취시기와 채취한 개체가 다르기 때문인 것으로 판단된다. Xu와 Kawachi(1988)는 검양옷나무 25개의 재배종과 옷나무 1재배종에 대한 종피

wax에서 지방산을 분리하여 각 재배종간 지방산의 조성을 비교하였던 바, 검양옻나무 25개 재배종에 있어서 지방산의 종류 및 함량비에 있어서 다소의 차이가 있었으며, 각 조성비에 따라 3개군으로 분류되었고. 또한 옻나무와도 차이가 인정되었다고 보고하였다. 그리고 Xu 등(1990)은 검양옻나무 종피 wax에서 추출한 지방산이 종자의 성장과 저장기간에 따라 서로 지방산의 조성과 함량비가 변하며, 종자가 성숙할수록 포화지방산은 증가하고, 불포화지방산은 점차 감소한다고 보고하였다. 이상의 결과를 종합하면 주요 지방산의 조성은 수종간에 많은 차이가 있어 種 특이성을 보였으며, 생육지와 계절에 따라서도 변이가 일어날 수 있고(Xu, 1988; Xu 등, 1990), 또한 종피와 수피의 지방산 조성에도 많은 차이가 있음을 알 수 있다(Xu, 1988; Xu 등, 1990; Tsujimoto, 1935).

Table 3. Fatty acid composition of total lipids extracted from bark of *Rhus*, six species sampled (Unit: %)

Fatty acid	Samples*					
	VER	TRI	SYL	SUC	CHI	AMB
C <sub>10:1</sub>	0	4.45	0	0	0	0
C <sub>12:0</sub>	0	0	tr	0	tr	0
C <sub>12:1</sub>	6.90	tr	tr	tr	tr	tr
C <sub>14:0</sub>	tr	0	0	tr	0	tr
C <sub>14:1</sub>	tr	0	7.23	tr	tr	0
C <sub>15:0</sub>	0	0	6.37	tr	tr	0
C <sub>16:0</sub>	5.94	6.19	tr	14.34	tr	6.52
C <sub>16:1</sub>	tr	0	12.80	tr	tr	9.53
C <sub>16:2</sub>	tr	0	tr	tr	tr	12.38
C <sub>17:0</sub>	8.61	0	tr	0	tr	18.26
C <sub>18:0</sub>	6.82	tr	12.95	tr	13.22	tr
C <sub>18:1</sub>	11.08	20.62	44.41	16.08	tr	9.37(trans-) 5.22(cis-)
C <sub>18:2</sub>	35.69	61.46	16.24	47.21	0	12.41
C <sub>18:3</sub>	9.33	7.38	tr	6.54	7.07	21.55
C <sub>18:4</sub>	0	0	0	0	5.88	tr
C <sub>20:0</sub>	tr	0	tr	0	63.61	tr
C <sub>20:2</sub>	15.63	0	tr	tr	tr	0
C <sub>20:3</sub>	tr	0	0	tr	tr	0
C <sub>22:0</sub>	0	0	0	0	tr	4.76
Unknown 1				5.45	5.25	
Unknown 2				10.38	4.97	

\*Samples showed in Table 2.

a: Data were expressed as percent and calculated from peak areas of the gas chromatogram, and fatty acid was revealed as number of carbon.

b: tr=traces (<0.05%).

## 2. 유집분석

표 3에 나타난 한국산 옻나무屬 6수종에 대한 지방산 분석에서 17개의 주요 지방산과 trace는 0.05%로 환산하여 전체 22개의 양적형질을 대상으로 euclidean distance의 비유사도 지수에 의한 complete linkage cluster분석을 수행한 결과는 그림 2와 같았다. 거리지수 0.04에서 개옻나무, 검양옻나무群과, 0.2에서 옻나무, 덩굴옻나무, 산검양옻나무群으로 분리되었으며, 1.0에서 붉나무의 독립분류군이 분리되었다. 표 3과 이 결과에서 보는 바와 같이 개옻나무와 검양옻나무는 지방산의 종류와 조성에서 매우 가까운 유연관계가 있는 것으로 판단되며, 옻나무와 덩굴옻나무는 잎의 외부형태에 있어서는 많은 차이가 있으나 알레르기 접촉성 피부염을 일으키는 독성의 강도와 지방산의 종류에서 가까운 것으로 나타났다. 그러나 붉나무는 잎의 형태적 특성(김과 정, 1995)과 접촉성 피부염을 일으키지 않는 결과와 같이 다른 수종들과는 가장 먼 유연관계를 보여 주었다. 지방산 분석의 결과를 이용한 옻나무屬 6種에 대한 유연관계를 Euclidean distance에 따라 비유사도로 분석하였던 바 3개의 분류군으로 분리되었으나, 잎의 형태적 특징(김과 정, 1995) 및 종자의 제 형질에 의한 연구결과(정과 김, 1997)와는 다소 차이가 있었다. 앞으로

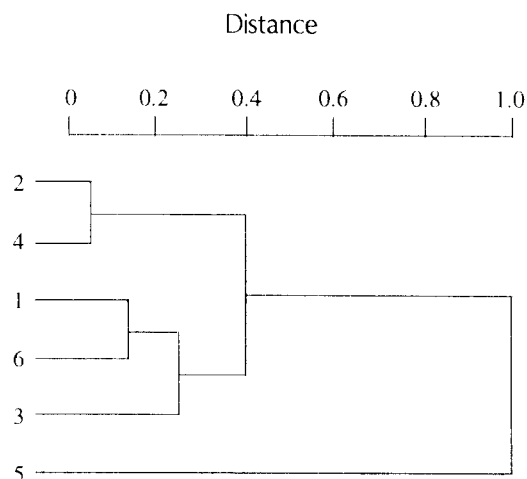


Fig. 2. Dendrogram of complete linkage cluster analysis based on the fatty acid composition.

1. *Rhus verniciflua*, 2. *R. trichocarpa*, 3. *R. sylvestris*, 4. *R. succedanea*, 5. *R. chinensis*, 6. *R. ambigua*.

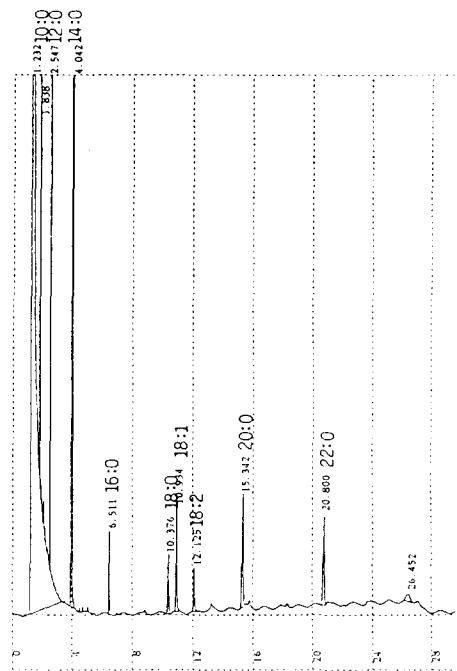


Fig. 3-1. Gas chromatogram of methylester standard of fatty acid.

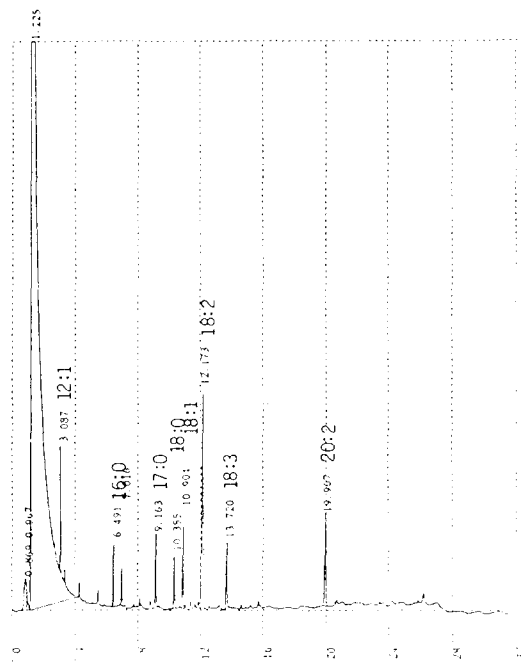


Fig. 3-2. Gas chromatogram of total fatty acid of *Rhus verniciflua*.

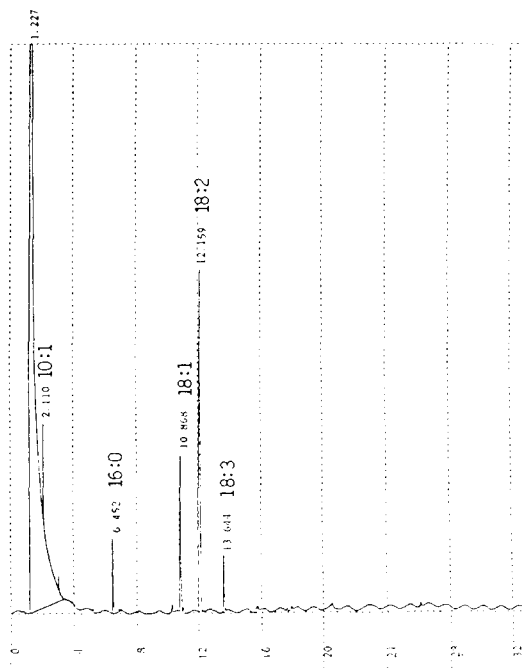


Fig. 3-3. Gas chromatogram of total fatty acid of *Rhus trichocarpa*.

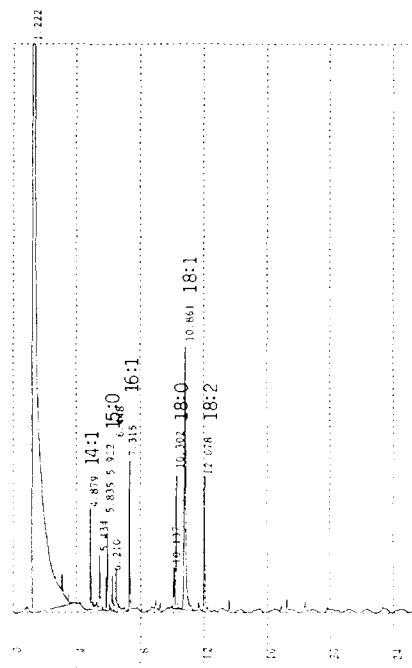


Fig. 3-4. Gas chromatogram of total fatty acid of *Rhus sylvestris*.

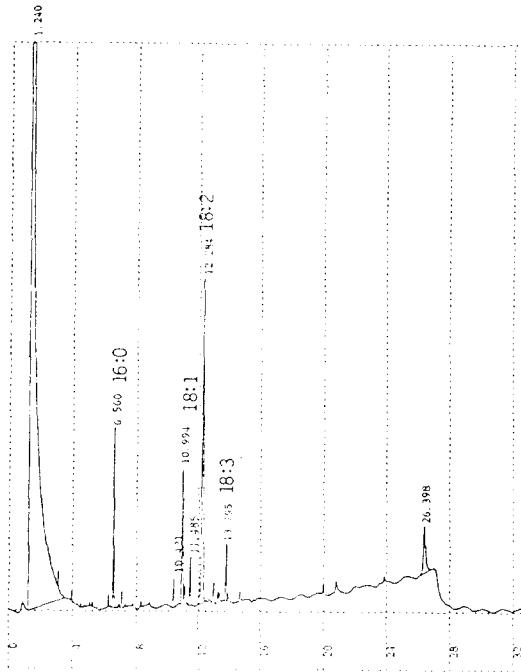


Fig. 3-5. Gas chromatogram of total fatty acid of *Rhus succedanea*.

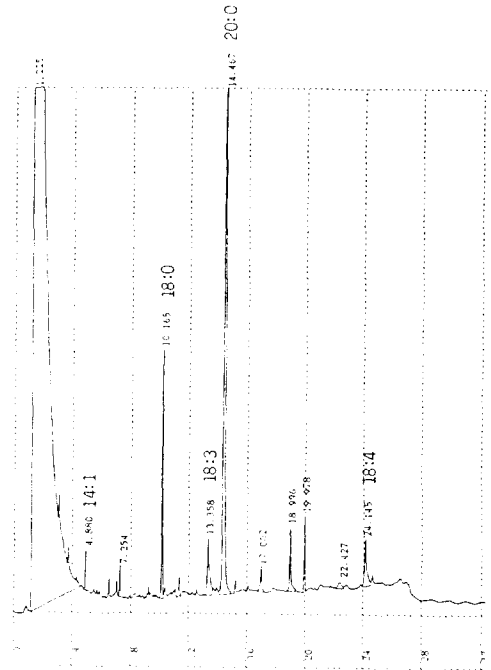


Fig. 3-6. Gas chromatogram of total fatty acid of *Rhus chinensis*.

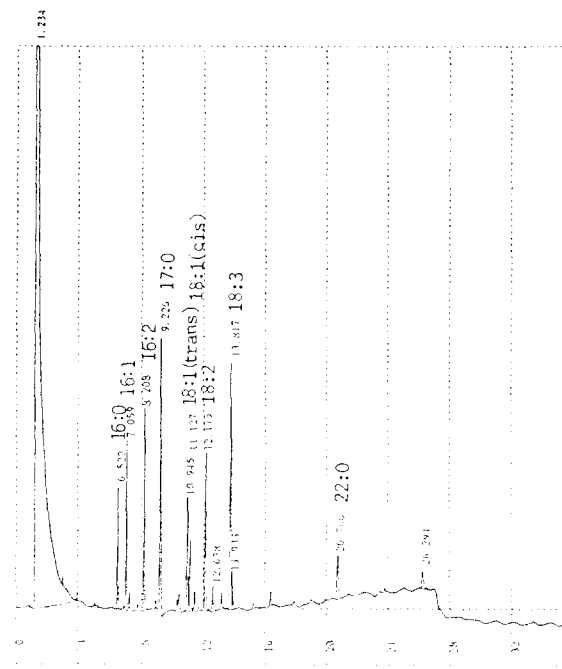


Fig. 3-7. Gas chromatogram of total fatty acid of *Rhus ambigua*.

지방산의 형질들과 종피의 wax 및 엽 지방산, urushiol의 함량과 특징 등 다양한 화학형(chemotype)을 종합하여 분류학적 연구가 수행된다면 옷나무목에 있어서 명확한 분류형질이 될 것으로 추측된다. 그리고 지방산의 조성과 특징을 독립된 형질로 이용한 Chemotaxonomic 연구는 DNA와 Isozyme, Flavonoid 등에 비해 많지는 않지만 Imbs와 Pham(1997), Scano와 Guzman(1994), Maffei와 Scannerini(1994), Dodd 등(1994)의 연구결과와 같이 옷나무屬를 포함한 많은 지방산을 함유하고 있는 특정 분류군에 대해서는 매우 유용할 것으로 판단된다.

## 적 요

Gas chromatography를 이용하여 우리나라에 자생 분포하는 옷나무屬 6種의 수피에서 총지질을 추출하여 지방산을 분석한 결과 총 17종류의 지방산이 분리되었으며, 모든 지방산 분석에서 붉나무에서는 arachidic acid(C20:0)가 높은 함량을 보였으나, 나머지 5수종에서는 linoleic acid(C18:2)와 oleic acid(C18:1)

이 대체로 높은 함량을 보였으며, 붉나무에서는 검출되지 않았다. 각 종간 지방산 조성에서 다른 수종에서는 발견되지 않는 1-2종류의 특이한 지방산이 검출되어 종의 고유한 특성을 보여 주었으며, 이들 지방산은 유용한 분류학적 형질로서 이용될 수 있었다. 지방산 조성의 22개 형질에 대한 유집분석결과 개웃나무와 검양웃나무 유집군과 웃나무와 덩굴웃나무, 산검양웃나무 유집군, 그리고 붉나무의 독립군으로 분류되어 종간 유연관계를 판별할 수 있었다.

## 인 용 문 헌

- 김삼식, 정재민. 1995. 한국산 웃나무과의 분류학적 연구. 한국임학회지 84:151-165.
- 김홍직, 박윤기, 이성낙. 1977. 옷의 복용에 의한 혈행성 접촉성 피부염 1 예. 대한피부과학회지 15(4):505-507.
- 신수철, 서재신, 정현숙. 1983. 초피나무 수피의 지질 성분에 관한 연구. 순천대학논문집 2:223-228.
- 정대교, 송홍근, 김훈. 1990. 한국산 웃나무 수액의 알레르기 유도물질의 특성에 관한 연구 - 웃나무 수액의 분취방법 -. 농시론문집(농업산학협동편) 33:675-682.
- 정재민, 김삼식. 1997. 한국산 웃나무屬 과실과 종자 및 화서의 분류학적 재고. 한국임학회지 86:288-300.
- 최재환, 차원섭. 1986. 옷의 지방산 조성에 관한 연구. 상주농업 전문대학논문집 24:119-122.
- 홍사약. 1961. 칠즙(Urushiol)의 화학적 및 약리학적 연구. 서울의대잡지 2(3):99-117.
- Beringer, G. M.. 1896. Rhus poisoning. Am. J. Pharm. 68:18-20.
- Blumberg, W. E., W. G. Levine, S. Margolis, J. Peisach. 1964. On the nature of copper in two proteins obtained from *Rhus vernicifera* latex. Chemical and Biophysical Research Communications 15(3):277-283.
- Dodd, R. S., Z. A. Rafii, E. Zavarin. 1993. Chemosystematic variation in acorn fatty acids of California live oaks(*Quercus agrifolia* and *Q. wislizenii*). Biochemical Systematics and Ecology 21:279-285
- Du, Y., R. Oshima, H. Iwaatsuki. 1984. High-resolution gas liquid chromatographic analysis of urushiol of the lac tree, *Rhus vernicifera*, without derivatization. J. of Chromatography 295:179-186.
- Imbs, A. B. and L. Q. Pham. 1996. Fatty acids and triacylglycerols in seeds of Pinaceae species. Phytochemistry 42:1051-1053.
- Keilin, D. & T. Mann. 1939. Laccase, a blue copper-protein oxidase from the latex of *Rhus succedanea*. Nature 143:23-24.
- Maffei, M. and S. Scannerini. 1992. Fatty acid variability in some *Mentha* species. Biochemical Systematics and Ecology 20:573-582.
- Ohlrogge, Jhon B. 1994. Design of new plant products: Engineering of fatty acid metabolism. Plant Physiol. 104:821-826.
- Serrano, S. E. and C. A. Guzman. 1994. Phytochemical and chemotaxonomic studies on seeds of Cactaceae, subfamily Cereoideae grown in Argentina. Biochemical Systematics and Ecology 22:79-83.
- Smith, Philip M.. 1976. The Chemotaxonomy of Plants. Elsevier, New York.
- Stoffel, W., C. Florence, E. D. Ahrens, Jr. 1959. Analysis of long-chain fatty acids by gas chromatography. Analytical Chemistry 31(2):307-308.
- Sunthakar, S. V. & C. R. Dawson. 1954. The structural identification of the Olefinic components of Japanese Lac Urushiol. Jour. of the Amer. Chem. Soc. 76:5070-5074.
- Teichman I. v. and A. E. v. Wyk. 1991. Taxonomic position of *Rhus problematodes* (Anacardiaceae): Evidence from fruit and seed structure. S. Afr. J. Bot. 57:29-33.
- Tsujimoto, M. 1931a. On the Dibasic acids in Japan wax. Bull. Chem. Soc. Japan. 6:325-337.
- Tsujimoto, M. 1931b. On the Dibasic acids in a few sumach berry waxes. Bull. Chem. Soc. Japan. 6:337-341.
- Tsujimoto, M. 1935. On the fatty acids of Japan wax. Bull. Chem. Soc. 10:212-219.
- Xu, J., S. Meguro, S. Kawachi. 1988. Characteristics of major fatty acid components of haze wax from different cultivars and habitats. Mokuzai Gakkaishi

34(5):436-442.

Xu, J., S. Meguro, S. Kawachi. 1989. Some physical properties of haze wax correlated with major fatty acids. Mokuzai Gakkaishi 35:754-760.

Xu, J., S. Meguro, S. Kawachi. 1990. Major fatty acid contents of haze wax-changes during the growth and storage periods of haze seeds-. Mokuzai Gakkaishi 36:133-138.