

초임계유체 추출과 SDE에 의한 솔 추출물의 휘발성분 비교

우광렬 · 김공환 · 이미정* · 이양봉* · 윤정로**
아주대학교 화학 · 생물공학부, *부경대학교 식품공학과, **강릉대학교 식품공학과

A Comparison of Volatile Compounds in Pine Extracts Obtained by Supercritical Fluid Extraction with Those by Simultaneous Steam Distillation and Solvent Extraction

Gaung-Yaol Woo, Kong-Hwan Kim, Mi-Jung Lee*, Yang-Bong Lee* and Jungro Yoon**
Division of Chemical Engineering and Biotechnology, Ajou University,
*Department of Food Science and Technology, Pukyung National University,
**Department of Food Science, Kangnung National University

Abstract

Pine twigs with buds were cut into 2~3 mm long pieces and about 18g was used for each experiment. Pressure and temperature ranges employed were 100~300 bar and 35~55°C, respectively. Volatile compounds of extracts were isolated and identified by gas chromatography and mass selective detector. Twenty three compounds from the extracts were identified. Limonene and β -pinene were found to be the major components with 32.6~43.4% being limonene. Extracts obtained by supercritical fluid extraction were lower in monoterpene and higher in oxygenated terpenoids than those by steam distillation and solvent extraction (SDE). Sensory evaluation showed that the pine flavor extracted using supercritical carbon dioxide was much better in quality than that of SDE. In conclusion, it was found out that supercritical fluid extraction can successfully be applied to extract high quality flavor from pine.

Key words : supercritical, extraction, pine, flavor, distillation

서 론

솔잎은 한의서와 민간요법에 따르면 간장질환, 신경계질환, 동맥경화증 등에 효과가 있다고 알려져 왔으며⁽¹⁾ 솔 향은 솔잎차, 송편 등을 통하여 우리와 매우 친숙하다. 최근 들어 천연물에 대한 선호도가 증가하고 있으며 향료 부문에 있어서도 천연향의 수요는 점차 증가하고 있는 추세이며 이는 당분간 지속될 전망이다. 또한 식품에 있어서도 전통적인 우리 고유의 것에 대한 관심이 증대되면서 솔잎 음료, 솔잎 차 등이 시판되고 있으나 이러한 제품의 성공여부는 이들 제품이 가지는 기능성 못지 않게 고유의 맛과 향이 어떻게 유지될 수 있는지에 달려있다. 이와 관련하여 솔의 향기성분에 대한 연구로는 소나무 수종별^(2,3), 부위별⁽⁴⁾ oil 성분을 분석 비교한 몇 편의 논문이 있을 뿐

아직도 매우 부족한 형편이다.

일반적으로 식물체에서 향을 추출하는데 사용되는 전통적인 방법으로는 수증기 증류법과 용매 추출법을 들 수 있다⁽⁵⁾. 그러나 전자의 경우 열에 약한 향기 성분이 파괴되고 일부성분은 물에 의하여 가수분해되는 까닭에 향의 손실 뿐만 아니라 변질을 가져와 품질의 손상을 초래하게 된다⁽⁶⁾. 후자의 경우 용매를 회수하기 위하여 가열하여야 하며 이때 향기성분의 소실과 아울러 용매가 잔존한다는 문제점이 남아 있다. 그러나 초임계유체 추출을 행하는 경우, 비교적 온화한 온도 조건 하에서 추출이 이루어지므로 목적하는 유용물질의 변질이 없어 천연 그대로의 향을 지니며 용매가 잔존하지 않으므로 인체에 안전한 솔 향을 얻을 수 있다⁽⁷⁾. 또한 무산소 하에서 추출되기 때문에 향기성분의 산화를 억제할 수 있다는 장점이 있다. 이러한 까닭에 외국의 경우 초임계 유체에 의한 천연향료의 추출은 이미 상업적 규모로 실시되고 있다^(1,8).

본 연구에서는 초임계 이산화탄소 추출에 의하여 얻

Corresponding author: Jungro Yoon, Department of Food Science, Kangnung National University, 123 Jibyun-Dong, Kangnung, Kangwon-Do 210-702, Korea

어진 솔 향과 Likens-Nickerson 장치를 이용하여 얻어진 향의 품질을 비교함과 아울러, 여러 가지 초임계 추출 조건에서 얻어진 추출물의 향기성분을 기기분석에 의하여 동정하고 판능검사를 행하였다.

재료 및 방법

실험재료

본 연구에 사용된 시료는 *Pinus densiflora*(이엽송)으로써, 1997년 10월 초순 강원도 강릉시 퇴곡면 소재 국유림에서 1년생 솔가지(twig)를 채취하여 약 70~80 g 정도씩 retort용 pouch (PET12/A19/RCPP70)에 진공 포장한 후 4°C에 냉장 보관하고 필요시마다 꺼내어 사용하였다. 솔가지에서 동정된 성분 중 12개의 순수물질은 α -pinene, β -myrcene, α -terpinene, limonene, γ -terpinene, terpineol, β -caryophyllene, α -humulene은 Sigma사 (St. Louis, MO, U.S.A.)로부터 구입하였고 camphene, β -pinene, thujone은 Aldrich사(Milwaukee, WI, U.S.A.)에서, terpinolene은 Junsei사(Tokyo, Japan)로부터 구입하여 정성분석에 사용하였다.

초임계유체 추출장치의 작동

솔가지를 2~3 mm 두께로 세절한 후 약 18 g을 80 ml의 추출조에 채우고 oven의 온도를 원하는 온도로 올려서 일정하게 유지하였다. Surge tank 및 추출조에 존재하는 공기를 낮은 압력의 이산화탄소로 3~4번 불어낸 후 이산화탄소를 원하는 압력까지 가압한 후 pumping을 중단하고 약 1시간 동안 평형을 시켰다. 압력(100, 300bar)과 온도(35, 55°C)를 달리한 각 조건에서 추출된 추출물은 micrometering valve를 통과 하면서 sampling tube (3 cm O.D, 20 cm height)에 채취되었다. 이 추출물은 5~20분 간격으로 채취되었으며 무게를 칭량함으로써 추출된 양을 계산하였다. 추

출된 향기성분의 손실을 최소화하기 위하여 sampling tube를 dry ice/acetone dewar 안에 설치하였으며 팽창된 이산화탄소는 rotameter (RMA-21-SSV, Dwyer Instruments, Inc., Mich. City, Indiana, U.S.A.)와 적산 유량계(Wet gas meter, Model No., WNK, Shinagawa Seiki Co., Ltd. Tokyo, Japan)를 통하여 유속과 유량이 측정되었다(Fig. 1). Sampling시 이산화탄소의 부피유속은 4 Std. L/min 이하가 되도록 조정하였다. Sampling tube에 채취된 추출물은 칭량 후 5 ml의 methanol을 가하여 용해하고 휘발성분의 분석을 위한 시료로 사용하였다.

초임계유체 추출시의 추출수율

추출수율은 30분간 sampling하는 동안 얻어진 각 휘발물의 총합을 추출에 사용한 시료의 총량에 대한 무게 백분율로 하여 구하였다.

Likens-Nickerson 장치를 이용한 향 추출

본 연구에서는 향의 용매추출시 일반적으로 널리 사용되는 Likens-Nickerson 장치 (Simultaneous steam distillation and solvent extraction apparatus, Catalog No. 523010-0000, Kontes, U.S.A.)를 사용하여 이 등⁽⁹⁾의 방법에 따라 솔 향을 추출하였다.

휘발성 물질의 정성·정량분석

GC-MSD 에 의하여 분리된 26개 휘발성 성분 중 12개의 순수 물질을 구입하여 동정과 정량에 사용하였다. 순수물질의 확인 후 네 가지 주요성분인 limonene, β -pinene, β -myrcene, α -pinene의 농도계산은 GC-FID를 사용하여 순수물질의 농도를 계산하여 시료 1g 당 각 성분의 μ g 수로 정량분석 하였다. 이들 4개 화합물 이외의 peak에 대해서는 limonene을 기준으로 하여 농도를 비례식으로 구하였다.

Gas chromatography (GC)의 작동조건

GC오븐 (HP-5890 plus)의 온도 조건은 초기온도 30 °C를 5분간 유지한 후 3°C/min의 속도로 200°C까지 승온한 후 200°C에서 5분간 유지하였다. 사용한 column은 DB-5(30 m length×0.25 mm I.D.×0.25 μ m film thickness)로 비극성 column을 사용하였다.

Mass selective detector (MSD)의 작동조건

휘발성 성분의 동정은 mass selective detector (Hewlett Packard 5972, Avondale, PA, U.S.A.)를 사용하였고 NBS75K.L (NIST/EPA/MSDC)의 mass 기준

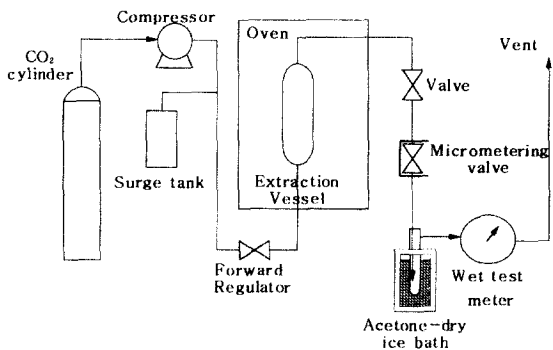


Fig. 1. Flow diagram of supercritical extraction system

자료와 비교 분석하여 각각의 휘발성 성분을 찾아내었다. MSD의 작동조건은 ion source 온도는 280°C, ionization voltage는 70 eV, mass scan의 범위(mass/charge)는 20-200 a.m.u.이었고 scanning rate 1.0 scan/sec, electron multiplier voltage는 1670 V이었다.

관능검사

관능검사원은 아주대학교 화학·생물공학부 대학원생 중 차이식별검사를 위한 기본훈련을 마친 15명의 평가요원을 대상으로 솔 향으로서의 기호 정도를 선척도법을 사용하여 관능검사를 실시하였다. 관능검사 결과는 난피법으로 분산분석하고 Duncan의 다중 비교를 실시하였다.

결과 및 고찰

초임계유체 추출시의 추출속도 및 수율

본 연구에서 행하여진 온도 (35, 55°C) 및 압력 (100, 300 bar) 범위에서 초임계유체로 추출된 솔 추출물의 수율을 사용된 이산화탄소의 양(누적량)에 대하여 도해하였다 (Fig. 2). 추출 속도는 추출 초기에는 일정하였으나 추출이 진행됨에 따라 감소하는 경향을 나타내었다. 이러한 경향은 다른 식물체에 있어서 초임계 유체에 의한 정유성분 추출에서도 나타나고 있으며⁽¹⁰⁾, 솔에 존재하는 가용성 물질들이 추출에 의하여 감소됨에 기인한 것으로 생각되었다.

추출수율은 300 bar, 35°C 와 300 bar, 55°C의 경우 각각 5.0%와 5.3%이었으며 100 bar, 35°C와 100 bar, 55°C에서 각각 3.7% 및 2.8% 이었다. 이를 조금 더

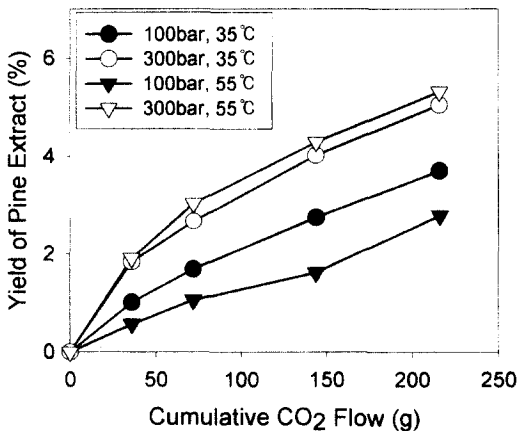


Fig. 2. Extraction of pine oils in supercritical CO₂ as a function of pressure and temperature

구체적으로 살펴보면, 일정한 온도에서는 압력이 증가할수록 추출속도가 증가하였다. 이에 반하여 100 bar에서는 온도가 증가함에 따라 추출속도가 감소하였으며 300 bar에서는 온도가 증가함에 따라 증가하였다. 이러한 현상은 용매의 밀도와 용질의 휘발성간의 경쟁적 관계에 기인한 것으로, 용매밀도의 감소시 추출상의 용질분자와 용매분자간에 작용할 확률이 감소되어 용해도가 감소한 것으로 추정된다. 따라서 100 bar에서는 온도가 증가함에 따라 이산화탄소의 밀도가 급격하게 감소하여 용해도가 감소하였다. 반면에 용질의 휘발성의 증가는 용질이 응축 상으로부터 탈출하려는 경향을 증가시켜 용해도를 증가시킨다⁽¹¹⁾. 즉, 300 bar에서는 온도 증가가 밀도에 미치는 영향은 적었으나 용질의 휘발성 증가는 컸던 까닭에 용해도의 증가가 초래되어 추출속도가 증가한 것으로 설명되어질 수 있다. 동일한 현상은 달맞이꽃씨유의 초임계 추출시의 용해도 변화에서도 관찰된 바 있다⁽¹¹⁾.

초임계유체 추출물의 물리적 특성 및 관능검사

초임계유체로 추출하여 얻어진 추출물의 물리적 상태, 색상, 이취 여부를 조사하였다(Table 1). 300 bar에서 얻어진 추출물들은 상온에서 고체 상태이었으며, 100 bar에서 얻어진 추출물은 모두 액체 상태이었다. 이산화탄소의 밀도가 높은 초임계 추출조건(300 bar)에서는 이산화탄소의 용해력이 증대됨에 따라 wax류 등의 추출로 인하여 추출물이 상온에서 고체상태이었으며 이에 반하여 밀도가 낮은 추출조건(100 bar)에서는 용해력이 작아서 휘발성이 큰 향기성분들이 주로 추출되어 액체상태를 가지는 것으로 추정되었다.

또한 색깔의 경우에도 이산화탄소의 용해력이 큰 300 bar, 35°C의 경우에 색소의 추출로 인하여 가장 짙은 노란 색을 나타내었고, 반면에 100 bar 에서 얻어진 추출물의 경우는 거의 무색에 가까웠다. 이는 올리브유, 호프의 초임계 추출시 이산화탄소의 용해력이 높을수록 색상이 더욱 더 진하여졌다는 보고⁽¹²⁾와도 일

Table 1. Physical characteristics of pine extract obtained by supercritical CO₂

SCE conditions		Color* (Yellow)	Off-flavor	Physical state at room temperature
Temperature (°C)	Pressure (bar)			
35	100	3	absent	liquid
	300	1	absent	solid
55	100	3	weak	liquid
	300	2	strong	solid

*Lower value means more yellowish in color.

치하는 것이다. 이에 반하여 추출물이 가지는 이취는 압력보다는 온도에 더 큰 영향을 받아서 300 bar, 55°C에서 얻어진 추출물의 경우는 이취가 다소 강하였으며 100 bar, 55°C의 경우에는 약간의 이취가 느껴졌다. SDE 추출물의 경우 느껴지는 이취가 탄내에 가까운 특성을 가지는 반면에, 55°C 초임계추출물에서의 이취는 군덕내와 유사한 산화취로써 서로 다른 특성을 가지고 있었다. 그러나 100 bar, 35°C 그리고 300 bar, 35°C에서 얻어진 초임계 추출물의 경우는 이취가 전혀 없는 천연 그대로의 솔 향이 느껴졌다. 따라서 이들 2개의 시료와 SDE 추출물을 판능검사한 결과 100 bar 35°C에서의 초임계 추출물이 SDE 추출물보다 1% 유의수준에서 우수함이 판명되었다. 그러나 100 bar, 35°C에서의 추출물과 300 bar, 55°C 추출물 간에는 5% 유의수준에서 차이가 없는 것으로 나타났다.

초임계유체 추출물의 휘발성 향기성분 분석

초임계유체 추출에 의하여 각 조건에서 얻어진 추출물 중 첫번째 분획물을 GC로 분석한 결과는 Table

2 와 같다. 총 28개의 peak 중에서 23개의 peak가 GC-MS에 의하여 동정되었으며 이들 중 12개는 순수 물질과 비교함으로써 확인되었다. 가장 많이 함유되어 있는 휘발성 향기 성분은 limonene으로써 32.6~43.4%를 차지하였고 β -pinene (10.8~18.5%), β -myrcene (11.5~17.3%), α -pinene (5.3~11.7%)의 순이었다. 이것으로 이루어 볼 때, 초임계유체 추출조건에 따라 추출물의 휘발성 향기 성분의 조성이 상당히 달라지고 있으며 따라서 솔 향의 품질도 초임계유체 추출 조건에 따라서 달라질 수 있음을 추측할 수 있었다.

한편 이들 추출물을 SDE 추출물과 비교하여 보았을 때 초임계 추출물의 휘발성분의 조성은 SDE 추출물과는 다르게 나타났다(Table 2). 4가지 온도, 압력조건에서 초임계 추출된 첫 번째 분획물들과 SDE 추출물을 비교하여 보면 α -pinene 과 β -pinene의 경우는 더 적었으나 germacrene D와 naphthalene 유도체(No. 26)는 더 많았다. 또한 판능검사 결과 우수하다고 판정된 100 bar, 35°C의 경우 이러한 경향은 더욱 뚜렷이 발견되었다. 즉 초임계 추출된 향이 우수한 추출물의 경우

Table 2. Profiles of pine extract volatiles obtained by supercritical CO₂ at various pressures and temperatures.

No.	Compound ¹⁾	Chemical Formula	35°C		55°C		SDE
			100 bar	300 bar	100 bar	300 bar	
1	Carene ^T	C ₁₀ H ₁₆	tr	tr	tr	tr	0.4
2	α -Pinene ^P	C ₁₀ H ₁₆	6.9	5.3	11.7	10.1	12.0
3	Camphene ^P	C ₁₀ H ₁₆	0.6	0.5	tr	0.8	1.5
4	β -Pinene ^P	C ₁₀ H ₁₆	12.5	10.8	18.5	15.6	19.1
5	β -Myrcene ^P	C ₁₀ H ₁₆	12.2	11.5	17.3	13.3	12.0
6	α -Phellandrene ^T	C ₁₀ H ₁₆	0.2	tr	tr	tr	0.6
7	α -Terpinene ^P	C ₁₀ H ₁₆	tr	tr	tr	tr	0.3
8	Limonene ^P	C ₁₀ H ₁₆	33.8	32.6	43.4	35.4	37.1
9	γ -Terpinene ^P	C ₁₀ H ₁₆	0.2	tr	tr	tr	0.3
10	Terpineolene ^P	C ₁₀ H ₁₆	0.8	0.8	tr	0.8	0.8
11	(-)-Thujone ^T	C ₁₀ H ₁₆ O	tr	tr	tr	tr	0.0
12	1-Methyl-4-(1-methylethyl)-2-cyclohexen-1-ol ^T	C ₁₀ H ₁₈ O	tr	tr	tr	tr	0.3
13	Borneol ^T	C ₁₀ H ₁₈ O	0.5	tr	tr	tr	1.4
14	4-Methyl-1-(1-methylethyl)-3-cyclohexene-1-ol ^T	C ₁₀ H ₁₈ O	0.3	tr	tr	tr	0.5
15	Terpineol ^P	C ₁₀ H ₁₈ O	tr	tr	tr	tr	1.2
16	4-(1,1-Dimethyl-ethyl)-benzenemethanol ^T	C ₁₁ H ₁₆ O	1.1	1.3	tr	1.0	0.9
17	Bornyl acetate ^T	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	1.7	2.1	1.8	1.5	2.4
18	α -Cubebene ^T	C ₁₅ H ₂₄	0.6	0.5	tr	0.5	0.2
19	Copaene ^T	C ₁₅ H ₂₄	1.6	2.2	tr	1.4	0.9
20	Longifolene ^T	C ₁₅ H ₂₄	1.1	1.4	tr	0.9	0.3
21	β -Caryophyllene ^P	C ₁₅ H ₂₄	1.9	2.5	1.7	1.7	1.2
22	unknown		0.3	0.5	tr	tr	0.2
23	α -Humulene ^P	C ₁₅ H ₂₄	0.5	tr	tr	0.4	0.3
24	Germacrene D ^T	C ₁₅ H ₂₄	9.3	11.3	5.6	6.7	2.6
25	unknown		3.3	2.4	tr	1.4	1.0
26	derivative of Naphthalene		5.0	3.7	tr	2.3	0.4
27	unknown		1.7	1.5	tr	1.0	1.1
28	derivative of Naphthalene		3.9	9.1	tr	5.4	0.9

¹⁾T: Compounds tentatively identified by GC-MS

P: Compounds positively identified by GC-MS and injection of pure compounds and matching retention time.

Table 3. Relative percentage of various classes of compounds in volatile pine oil obtained either by supercritical extraction or by simultaneous steam distillation and solvent extraction

Compound Class	Supercritical Extraction				SDE
	35°C		55°C		
	100 bar	300bar	100bar	300bar	
Monoterpenes	67.2	61.4	91.0	76	84.2
Sesquiterpenes	14.9	18.0	7.2	11.5	5.5
Oxygenated terpenoids	3.6	3.4	1.8	2.5	6.7
Miscellaneous compounds	14.3	17.2	0	10.0	3.6

휘발성이 강한 주요 성분들 중 α -pinene과 β -pinene은 SDE 추출물보다 각각 5.1%, 6.6%가 적었다. 또한 휘발성이 다소 약한 성분인 germacrene D와 naphthalene 유도체는 각각 6.7%, 4.6%가 많았다. 이들 화합물은 상대적으로 휘발도가 낮은 물질들로서 수증기 증류시 일부 분해되어 SDE 추출물 경우에는 낮게 나타난 것으로 추정되었다.

휘발성분 중의 terpene 류와 oxygenated terpene 의 구성비율

일반적으로 herb, spice, citrus fruits 등 대부분의 식물체에서 얻어진 terpene 류를 함유하는 정유에 있어서 독특한 향에 영향을 미치는 것은 terpene (hydrocarbon)이 아니고 alcohol 또는 ester 등을 포함하는 합산소 터핀(oxygenated terpene)으로 알려져 있다^(13,14). 예를 들어 citrus oil의 주요 향기성분은 monoterpene인 limonene이지만 각 품종의 독특한 향을 결정짓는 것은 약 5% 밖에 되지 않는 합산소 terpene으로 알려져 있다⁽¹⁴⁾. 따라서 본 연구에서 얻어진 휘발성성분의 분석결과를 monoterpene ($C_{10}H_{16}$), sesquiterpene($C_{15}H_{24}$), 합산소 terpene과 아직 분자구조를 밝혀내지 못한 기타물질로 분류하여 그 조성을 살펴 보았다(Table 3). 본 연구에서 얻어진 합산소 terpene의 경우 분자량이 monoterpene과 sesquiterpene의 중간에 위치하고 있음이 밝혀졌다(Table 2). 또한 아직 구조를 밝히지 못한 기타 물질들은 GC Chromatogram에서 sesquiterpene 부근 또는 그 이후에 나타나는 것으로 미루어 sesquiterpene 이상의 분자량을 가지는 것으로 추정된다. 이산화탄소의 용해력이 큰 300 bar, 35°C에서는 휘발성이 monoterpene보다 작은 sesquiterpene 류와 기타물질들이 각각 18.0%, 17.2%로 상당량 추출되고 있음에 반하여 용해력이 매우 낮은 100 bar, 55°C에서는 monoterpene이 91.0%로서 대부분을 점하고 있으며

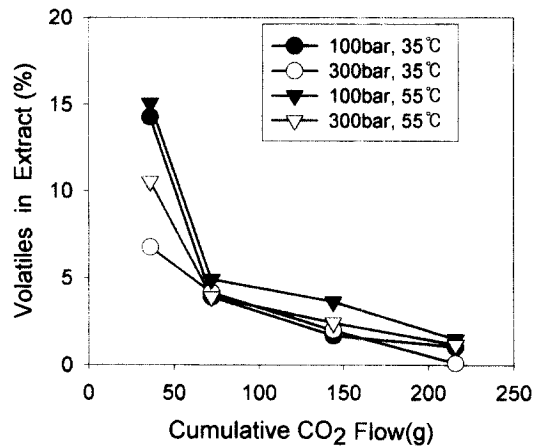


Fig. 3. Ratio of total volatile substances to extract with extraction time during supercritical extraction

sesquiterpene의 경우 단지 7.2%만이 추출되었고 기타 물질의 경우는 추출되지 않고 있다. 한편 향의 품질 특성에 결정적인 역할을 하는 것으로 알려진 합산소 terpene의 경우 100 bar, 35°C의 경우가 가장 많아서 3.6%를 차지하였으며 300 bar, 35°C의 경우에도 3.4%로써 300 bar, 55°C의 2.5%, 100 bar나 55°C의 1.8%보다 많았다. 이러한 사실은 앞서서 관능검사에서 얻어진 결과와 일치하고 있다. 그러나 현시점에서 분자구조가 아직 밝혀지지 않은 성분들도 상당량을 차지하고 있기 때문에 정확한 해석은 이러한 분석이 완료된 후에야 가능하리라고 생각된다.

SDE 추출물의 경우 합산소 terpene의 경우 6.7%를 차지하여 초임계추출물보다도 훨씬 많은 양을 나타내고 있다. 합산소 terpene의 경우 산소의 존재로 인하여 terpene의 경우보다 극성을 띠고 있어서 비극성인 초임계이산화탄소보다 물에 더 잘 추출된 것으로 생각되었다. 이는 Nykänen 등⁽¹⁵⁾이 angelica root oil의 수증기증류에 의한 추출의 경우가 초임계추출 경우보다 합산소 terpene의 추출량이 더 많았다고 한 보고와도 일치하는 것이다. 본 연구에서는 sesquiterpene 류 또는 그 이상의 분자량을 가지는 것으로 추정되는 성분들이 초임계추출시보다 SDE 추출 시에 훨씬 적게 나타나고 있다. 이는 이들 성분들이 상대적으로 휘발도가 낮아서 수증기 증류시 파괴되거나 일부는 물에 가수분해되었음을 시사하며 이로 인하여 향의 변질과 품질의 손상이 일어났을 것으로 생각되어진다.

분획물에서의 총 휘발성 물질의 비율

솔로부터 정유성분을 추출함에 있어서 비록 추출되

는 양이 많더라도 휘발성 물질의 양이 적다면 이는 향료로서 부적합할 가능성이 매우 크다. 따라서 각 분획물에서 휘발성 물질총량이 추출물 총량에서 차지하는 비율을 추출에 소요된 이산화탄소의 양에 대하여 도해하였다(Fig. 3). 이를 추출시간에 대한 것으로 환산하여 보면, 추출초기(추출시작 후 5분)에는 6.8~15.1%로 상당량을 차지하고 있으나, 추출이 진행됨에 따라 빠른 속도로 감소하여 30분 경과 시에는 0.1~1.5%로 감소하였다. 이는 추출이 진행됨에 따라 얻어지는 분획물의 향료로서의 품질이 점차 떨어지고 상대적으로 많은 양의 불필요한 비휘발성 물질들이 얻어짐을 말한다. 따라서 초임계 추출시 향료의 수율의 증대만을 고집하여 추출시간을 장시간 지속할 경우 향료의 품질은 상대적으로 저하하게 될 것임을 알 수 있었다. 이는 향료의 품질과 수율을 동시에 높게 유지함에 있어서는 최적 압력, 온도 조건 외에도 최적 추출시간이 존재함을 시사하는 것으로 이에 대한 지속적인 연구가 필요하리라고 생각된다.

요 약

본 연구에서 행하여진 온도(35, 55°C) 및 압력(100, 300 bar) 범위에서 초임계 추출된 솔 추출물의 수율은 300 bar, 35°C와 300 bar, 55°C의 경우 각각 5.0%와 5.3%이었으며 100 bar, 35°C와 100 bar, 55°C에서 각각 3.7% 및 2.8%이었다. 300 bar에서는 wax류 등의 추출로 인하여 얻어진 추출물들은 상온에서 고체 상태이며 노란 색이었고, 100 bar에서 얻어진 추출물은 모두 액체 상태이고 무색에 가까웠다. 관능검사 결과 100 bar, 35°C에서의 초임계 추출물이 SDE 추출물보다 1% 유의수준에서 우수함이 판명되었다. 그러나 100 bar, 35°C에서의 추출물과 300 bar, 55°C 추출물 간에는 5% 유의수준에서 차이가 없었다. 가장 많이 함유되어 있는 휘발성 향기 성분은 limonene으로써 32.6~43.4%를 차지하였고 β -pinene(10.8~18.5%), β -myrcene(11.5~17.3%), α -pinene(5.3~11.7%)의 순이었다. 한편 향의 품질 특성에 결정적인 역할을 하는 것으로 알려진 합산소 terpene의 경우 100 bar, 35°C의 경우가 가장 많아서 3.6%를 차지하였으며 300 bar, 35°C의 경우에도 3.4%로서 300 bar, 55°C의 2.5%, 100 bar, 55°C의 1.8%보다 많았다. SDE 추출물의 경우는 6.7%를 차지하여 초임계 추출물보다도 훨씬 많은 양을 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 1997년도 보건의료 기술연구 개발사업(HMP-97-F-3-0007)의 지원에 의하여 이루어진 결과의 일부이며, 이에 감사드립니다.

문 헌

1. Kang, Y.H., Park, Y.K., Oh, S.R. and Moon, K.D. Studies on the physiological functionality of pine needle and mugwort extracts. Korean J. Food Sci. Technol. 27: 978-984 (1995)
2. Kim, Y. T. Composition of the volatile needle oils of *Pinus* species. M.S. thesis, Yonsei University, Seoul, Korea (1987)
3. Ahn, K.M., Kong, Y.T. and Jo, J. M. Essential oils of coniferous leaves grown in Korea. J. Kor. For. Eng. 5(1): 19-22 (1985)
4. Choi, C. Terpenoid analysis of the normal, damaged needle and pine cone in *Pinus densiflora*. M.S. thesis, Kangwon National University, Chunchon, Korea (1993)
5. Guenther, E. The production of essential oils, pp. 85-187. In: The Essential Oils. Robert E. Krieger Publishing Company, New York, U.S.A. (1972)
6. Reverchon, E. Supercritical fluid extraction and fractionation of essential oils and related products. J. Supercritical Fluids 10: 1-37 (1997)
7. Moyler, D.A. Extraction of flavours and fragrances with compressed CO₂, pp. 140-183. In: Extraction of Natural Products Using Near-critical Solvents. M.B. King and T.R. Bott (eds.). Blackie Academic & Professional, London, UK, (1993)
8. Sankar, K.U. Supercritical fluid carbon dioxide technology for extraction of spices and other high value bio-active compounds, pp. 155-167. In: Supercritical Fluid Processing of Food and Biomaterials. Phizvi, S. S.H. (Ed.), Blackie Academic & Professional, London, UK, (1994)
9. Lee, M.J., Lee, Y.B., Yang, J.Y., Kwon, H.S. and Yoon, J. Isolation and identification of volatile compounds extracted from twigs of *Pinus densiflora* with Likens-Nickerson apparatus. J. Korean Soc. Food Sci. Nutr. 27(4): 568-573 (1998)
10. Reverchon, E., Porta, G.D. and Senatore, F. Supercritical CO₂ extraction and fractionation of lavender essential oil and waxes. J. Agric. Food Chem. 43: 1654-1658 (1995)
11. Lee, B.C., Kim, J.D., Hwang, K.Y. and Lee, Y.Y. Extraction characteristics of evening primrose oil with supercritical carbon dioxide. Hwahak Konghak 27(4): 522-530 (1989)
12. Rizvi, S.S.H., Daniels, J.A., Benado, A.L. and Zollweg, J.A. Supercritical fluid extraction: Operating principles and food applications. Food Technol. 40(7): 57-64 (1986)
13. Eskin, N.A.M. Terpenoids and flavonoids. pp. 65-93. In: Plant Pigments, Flavors and Textures : The Chemistry and Biochemistry of Selected Compounds. Aca-

- demic Press, New York, U.S.A. (1979)
14. Fisher, C. and Scott, T.R. Flavour compounds. pp. 15-55. In: Food Flavours: Biology and Chemistry. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK (1997)
15. Nykänen, I., Nykänen, L. and Alkio, M. Composition

of Angelica root oils obtained by supercritical CO₂ extraction and steam distillation. J. Ess. Oil Res. 3:229-236 (1991)

(1999년 4월 28일 접수)