

## 메타세콰이아 (*Metasequoia glyptostroboides*) 구과(毬果) 정유의 향취 및 휘발성 화학성분

연보람<sup>1</sup>, 조해미<sup>1</sup>, 정미순<sup>1,2</sup>, 김성문<sup>1\*</sup>

### Frangrance and Chemical Composition of Essential Oil in Cone of Metasequoia (*Metasequoia glyptostroboides* Hu et Cheng)

Bo-Ram Yeon<sup>1</sup>, Hae-Me Cho<sup>1</sup>, Mi-Soon Jeong<sup>1,2</sup> and Songmun Kim<sup>1\*</sup>

**ABSTRACT** Essential oil was extracted from cones of metasequoia (*Metasequoia glyptostroboides*) by steam distillation, fragrance was determined by sensorial analysis and chemical compositions were analyzed by gas chromatography-mass spectrometry with solid-phase microextraction apparatus. Metasequia contained 0.40% of essential oil in the cone. Major impact fragrances of the essential oil were woody, coniferous and herbal, and minor impact fragrances were minty, spicy and oily. There were nine constituents in the essential oil : 8 hydrocarbons and 1 oxide. Constituents were limonene (66.18%),  $\delta$ -3-carene (11.11%),  $\beta$ -caryophyllene (6.66%),  $\beta$ -myrcene (5.92%),  $\beta$ -pinene (4.14%), caryophyllene oxide (2.39%), camphene (2.32%),  $\alpha$ -caryophyllene (0.85%), and tricyclene (0.43%). Herbal and minty fragrances could be due to limonene and  $\delta$ -3-carene, spicy fragrance to caryophyllene, woody and coniferous fragrances to  $\alpha$ -pinene and  $\beta$ -pinene, and oily fragrance to camphene.

**Key words:** essential oil; fragrance; metasequoia; *Metasequoia glyptostroboides*; sensorial analysis.

#### 서 언

국내 자생식물의 꽃, 잎, 과실, 종자, 수지, 뿌리로 부터 향료(essential oil)를 추출·정제하고, 향료에 함유되어 있는 휘발성 유기화합물의 화학분석과 향

취분석을 통하여(Choe 등 2008; Song 등 2005; Yeon 등 2011a, 2011b) 부가가치가 매우 높은 향수를 개발하려는 노력이 꾸준히 시도되고 있다. 이러한 배경에는 향수가 가지는 거대한 시장성, 부가가치가 높으면서도 기술집약적인 산업적 특성, 산업 전반에

<sup>1</sup> 강원대학교 바이오자원환경학과, 200-701 강원도 춘천시 강원대학길 1(Department of Biological Environment, Kangwon National University, Chuncheon 200-701, Korea).

<sup>2</sup> 갈리마드 퍼퓸 플레버 스쿨, 135-080 서울특별시 강남구 역삼동 718-33(Galimard Perfume & Flavor School, Seoul 135-080, Korea).

\* 연락저자(Corresponding author) : Phone) +82-33-250-6447, Fax) +82-33-241-6640, E-mail) perfume@kangwon.ac.kr

(Received June 7, 2011; Examined June 14, 2011; Accepted June 20, 2011)

미치는 다양한 적용분야, 향수만이 가지는 독특한 문화·예술·심리적 특성을 들 수 있다. 국내 자생식물을 이용하여 현재까지 개발되어 시판된 향수 제품으로는 섬백리 향을 이용한 섬백리, 섬백리와 독도마린 향을 이용한 독도, 감귤꽃과 유채꽃 향을 이용한 제주, 유자와 순비기나무 향을 이용한 탐라, 옥잠화와 원추리 향을 이용한 노고단, 정향, 솔, 쑥 향을 이용한 설악, 천궁과 당귀 향을 이용한 정선 아라리틀 들 수 있다. 이러한 향수들은 비록 상업적으로 성공을 거두지는 못하였으나 자생식물의 가치를 높이는데 일조하였다고 판단된다.

국내 자생식물로부터 유래된 향료를 이용하여 향수를 개발하기 위해서는 무엇보다도 독특한 향취를 가지면서도 재료의 대량확보가 가능한 것을 탐색하는 것이 중요한데, 현재까지는 국내 자생식물 4,500여종 중 극히 일부 자생식물에 대한 탐색이 진행된 바 있다.

메타세콰이아(*Metasequoia glyptostroboides* He et Cheng)는 잎과 종자에 독특한 향취가 있으며 또 개체의 크기가 매우 커서 향수개발을 위한 향료 확보에 매우 좋은 소재이다. 국내에서 메타세콰이아는 수송 또는 수삼나무라 불리우며 중국 후베이성(湖北省)과 쓰촨성(四川省)의 경계에 있는 마도 계곡에서 처음 발견된 바 있는 살아있는 화석식물로 유명하다. 메타세콰이아는 가지가 옆으로 퍼지며, 잔가지는 녹색이며 대생하고, 길이 10-23mm와 넓이 1.5-2.0mm인 잎은 선형으로 대생하며 깃처럼 배열되는데, 다 자라게 되면 높이 35m, 지름 2m에 달하는 것으로 알려져 있다(Lee 2006). 메타세콰이아의 산업적 용도로는 관상용, 가로수, 선박재, 건축재를 들 수 있다.

본 연구에서 저자들은 메타세콰이아 구과(毬果, cone)로부터 추출된 정유의 향취를 평가하고, 이에 함유되어 있는 휘발성 화학성분을 구명하였다.

## 재료 및 방법

### 식물 시료

메타세콰이아 구과의 향취 및 휘발성 화학성분 분석을 위한 시료는 2011년 3월부터 5월까지 강원도

춘천시 소재 강원대학교 교내에서 채취하였으며, 구과 표면에 묻은 흙을 제거한 후 생체중 및 구과 크기를 측정하였다. 구과는 실온에서 보관되면서 정유추출에 사용되었다.

### 정유 추출

메타세콰이아 구과로부터 정유 추출은 Choi 등(2008)의 방법에 따라 수행되었다. 수증기 증류장치(Hanil LabTech., Korea)의 수증기 발생부위에 5L의 증류수를 넣고 정유 발생부위에 메타세콰이아 시료 2kg을 넣은 다음, 냉각관에는 4°C의 냉각수를 지속적으로 흘려주었다. 증기 발생부위의 온도를 110°C로 2시간 동안 유지시키면서 발생한 수증기가 정유발생부위의 메타세콰이아 구과 시료를 통과하면서 정유가 생성되었고, 생성된 정유는 냉각관에서 응축된 후 수용기에서 증류수층과 정유층으로 분류되었다. 정유층을 anhydrous sodium sulfate가 담겨 있는 삼각깔대기를 통과시켜 물을 제거하고 성분분석시까지 4°C의 냉장고에서 보관하였다.

### 향취 평가

메타세콰이아 구과로부터 얻은 정유의 향취평가는 후각훈련이 되어 있는 강원대학교 향수개발동아리 'Rose of Sharon'의 전문패널 5명에 의해 수행되었다. 각각의 패널이 0.1%, 1%, 10%, 100% 향료를 시향지에 묻힌 후 코로부터 5cm되는 위치에 시향지를 고정시키고 향을 맡았다. 전문패널들은 각각의 향타입 0~10값이 적혀 있는 평가지를 이용하여 평가를 하였고, 그 평균값을 구하였다(0, 무향; 10, 강한 유향). 평가를 위한 향타입은 aldehyde, animalic, balsamic, citrus, coniferous, earthy, floral, fruity, green, herbal, medicinal, minty, marine, mossy, musky, oily, oriental, powdery, smoky, spicy, sweet, woody이었다.

### 휘발성 화학성분 분석

메타세콰이아 구과에 함유된 정유의 휘발성 화학성분 분석은 polydimethylsiloxane fiber가 장착된 solid phase microextraction (SPME) 장치에 흡착시

킨 다음, gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)를 이용하여 분석되었다. 휘발성 화학성분 분석을 위해 사용된 GC는 Agilent 사의 7890A이었으며, MS는 Agilent사의 5975C이었다. Headspace glass vial(25mL)에 정유 1mL를 가한 후 실리콘 septum으로 vial을 밀봉하였으며 vial 내로 SPME needle를 삽입하여 30분간 흡착시켰다. SPME 장치에 흡착된 향기성분은 GC-MS로 분석하였다. GC 분석조건은 50℃에서 5분간 유지하고, 분당 4℃씩 250℃까지 승온시킨 후 10분간 유지하였다. Carrier gas는 헬륨(He)이었으며 유속은 1mL min<sup>-1</sup>이었다. 화학성분 구조동정을 위한 MS는 Agilent 7890 GC에 연결된 5975C MSD를 이용하였다. MS의 분석조건은 ionization voltage가 70eV, 이온소스온도는 280℃이었으며 splitless mode이었다. 화학성분은 GC-MS의 mass spectrum을 토대로 Wiley 275 Library를 사용하여 비교 동정하였다.

## 결과 및 고찰

본 연구에 사용된 메타세콰이어 구과의 생체중은 1.20±0.09g이었으며, 가로와 세로의 길이는 각각 2.15±0.04cm와 2.25±0.07cm이었다. 그리고 구과 한 개체에 함유되어 있는 인편의 수는 22.20±0.55개이었다.

메타세콰이어 구과 정유의 회수율은 0.40%이었는데, 본 연구에서 사용되었던 동일한 수증기 증류장치를 이용하여 얻은 향모(*Hierochloe odorata*) 정유의 회수율 0.01%(Yeon 등 2011a), 망초(*Erigeron canadensis*) 정유의 회수율 0.33%(Choi 등 2008), 층꽃나무(*Caryopteris incada*) 정유의 회수율 0.06%(Kim 2008), 쑥부쟁이(*Aster yomena*) 정유의 회수율 0.03%(Yeon 등 2011b)과 비교하였을 때 메타세콰이어 구과 정유의 회수율은 매우 높은 수준이었다. 이러한 정유의 회수율 차이는 식물종간 그리고 부위간에 함유되어 있는 정유의 함량 차이에 의한 것이라 추론된다.

메타세콰이어 구과로부터 얻은 정유의 향취는

**Table 1.** Fragrance of the essential oil from cones of metasequoia (*Metasequoia glyptostroboides* Hu et Cheng). The essential oil was made by steam distillation method and fragrance of the oil was determined by sensorial analysis.

Fragrance type	Content of essential oil			
	0.1%	1%	10%	100%
Aldehyde	0 <sup>1)</sup>	0	0	0
Animalic	3	3	3	3
Balsamic	1	1	1	3
Citrus	1	1	2	3
Coniferous	5	7	8	8
Earthy	2	2	2	4
Floral	1	1	1	1
Fruity	0	0	0	1
Green	4	4	4	6
Herbal	4	5	6	6
Medicinal	0	0	0	1
Minty	2	3	4	4
Marine	0	0	0	1
Mossy	0	0	2	4
Musky	0	0	1	1
Oily	1	1	4	6
Oriental	1	1	3	4
Powdery	1	0	0	0
Smoky	2	2	2	2
Spicy	2	3	4	5
Sweet	1	1	2	2
Woody	7	7	7	9

<sup>1)</sup>0 : no fragrance; 10 : strong fragrance.

woody, coniferous, herbal, minty, spicy, oily하였다 (표 1). Woody 향취는 건조된 나무 또는 나무 껍질에서 나오는 독특한 향기로 woody 향취를 내는 정유는 남성용 향장제품의 개발과 생산에 사용되고 있다 (Jeong 2005). 본 연구에 참여한 향취 평가자들은 메타세콰이어 구과 100%, 10%, 1%, 0.1% 정유의 향취를 각각 9, 7, 7, 7로 평가하였다(0, 향기없음; 10, 가장 강한 향기). 메타세콰이어 100% 정유를 1/100 또는 1/1,000으로 희석했을 때에도 그 향취가 강하게 났기에 향후 메타세콰이어 구과 정유는 남성 향수 개발을 위한 기초향(last note)으로 활용이 가능할 것이라 판단된다.

Coniferous 향취는 수목이나 숲을 떠올리게 하는

시원한 느낌을 주는 향기이며, coniferous 향취를 내는 정유는 주로 목욕용품의 개발과 생산에 사용되고 있다(Jeong 2005). 메타세콰이아 구과 100%, 10%, 1%, 0.1% 정유의 향취는 각각 8, 8, 7, 5로 평가되었는데, 1/1,000 희석 정유에서도 그 향취가 강하게 났으므로 남성 향수 개발을 위한 기초향 또는 목욕용품으로의 활용도 가능할 것이라 판단된다.

본 연구에 참여한 향취 평가자들은 메타세콰이아 구과 정유에서 풀냄새와 약초냄새가 어우러진 herbal 향취에 높은 평가치를 부여하였다. 메타세콰이아 구과 100%, 10%, 1%, 0.1% 정유의 향취는 각각 6, 6, 5, 4로 평가되었는데, herbal한 향취는 앞서 언급된 woody 향취 또는 coniferous 향취보다는 약하였다. 일반적으로 herbal 향료는 aromatic note를 나타내는 조화제로 활용되고 있으므로(Jeong 2005) 메타세콰이아 구과 정유 역시 향료개발을 위한 첨가제로 활용이 가능할 것이라 사료된다.

Minty 향취는 페퍼민트 혹은 스피아민트 치약이나 껌에서 느껴지는 상쾌하면서도 화한 향기이다(Jeong 2005; Min 등 1999). 본 연구의 향취 평가자들은 메타세콰이아 구과 100%, 10%, 1%, 0.1% 정유의 향취를 각각 4, 4, 3, 2로 평가하였다. 정유의 희석배수가 높아질수록 향취가 약해지는 특성을 보였으나 minty 향취는 약하게나마 지속되었으므로 메타세콰이아 구과 정유는 농도조절을 통해 남녀 공용의 후제야 타입 향수개발 또는 생산에 활용될 수 있을 것이다.

메타세콰이아 구과 정유가 지닌 자극적이고 따뜻한 느낌의 향은 spicy 향취에 의한 것이라 사료되었다. 메타세콰이아 구과 100%, 10%, 1%, 0.1% 정유의 향취는 5, 4, 3, 2로 낮아진다고 평가되었다. 메타세콰이아 구과 0.1% 정유에서는 비록 spicy한 향취는 약했지만 톡 쏘는 듯한 자극적인 특징은 그대로 유지되었다. Spicy 향료는 일반적으로 향수개발시에 소량을 가하여 정리되지 않은 향에 독특한 향취를 부여하는 변조제로 활용되고 있다(Jeong 2005). 그러므로 spicy한 향취가 나는 메타세콰이아 구과 정유는 향수개발을 위한 변조제로도 활용이 가능할 것이라 판단된다.

메타세콰이아 구과 정유에서는 올리브 또는 아마

**Table 2.** Chemical compositions of essential oil from cones of metasequoia (*Metasequoia glyptostroboides* Hu et Cheng). The essential oil was extracted by steam distillation method and volatile components were analyzed by gas chromatography-mass spectrometry.

Component	Compound name	R.T. <sup>1)</sup> (min.)	Area (%)
Hydrocarbon	Tricyclene	7.16	7.16
	Limonene	7.75	66.18
	Camphene	8.15	2.32
	$\beta$ -Pinene	9.14	4.14
	$\beta$ -Myrcene	9.83	5.92
	$\delta$ -3-Carene	10.40	11.11
	$\beta$ -Caryophyllene	22.67	6.66
	$\alpha$ -Caryophyllene	23.66	0.85
Oxide	Caryophyllene oxide	26.80	2.39

<sup>1)</sup>R.T. : retention time.

인유와 같은 식물성 기름에서 발향되는 느끼한 향취(Jeong 2005) 즉, oily한 향이 났다. 그러나 oily한 향취는 향취 평가자들이 100%와 10% 정유에서만 느꼈을 뿐 그 이하의 농도에서는 미약하게 느꼈다.

SPME/GC-MS를 이용하여 분석된 메타세콰이아 구과의 정유성분은 모두 9종이었으며(표 2) 다른 식물 잎의 정유성분과 비교하면 성분의 수에 있어서 매우 적었다. 예를 들어 층꽃나무 잎(Kim 2008)과 털진달래 잎(Park과 Kim 2008)으로부터 얻은 정유에는 각각 49종과 17종이 함유되어 있었다.

메타세콰이아 구과의 정유성분 9종을 화학 카테고리별로 분류해보면 탄화수소(hydrocarbon)가 8종으로 가장 많았고, 옥사이드(oxide)가 1종 함유되어 있었다.

메타세콰이아 구과 정유에 함유된 휘발성 유기화합물은 limonene, 3-carene,  $\beta$ -caryophyllen,  $\beta$ -myrcene,  $\beta$ -pinene, caryophyllene oxide, camphene,  $\alpha$ -caryophyllen, tricyclene이었다. 이들 휘발성 유기화합물 중 가장 함량이 높았던 것은 limonene으로 66.18%를 차지하고 있었으며, 3-carene,  $\beta$ -caryophyllene,  $\beta$ -myrcene,  $\beta$ -pinene의 함량은 각각 11.11%, 6.66%, 5.92%, 4.14%이었다. 메타세콰이아 구과 정유에 함유된 휘발성 유기화합물 중 가장 함량이 높았던 limonene은

신선한 시트러스 향으로 감귤류에 주로 함유되어 있으며(Indou 1996; Park 등 2009), 향취는 citrus, sweet, herbal 한 것으로 알려져 있다. Limonene은 메타세콰이어 구과 정유의 향취 중 herbal한 향취에 기여했을 것이라 추론된다. 산업적으로 limonene은 다른 향기성분들의 특성을 어우러지게 하는 변조제의 역할을 하는 것으로 알려져 있어서(Song 등 2005) 다양한 향장품의 제조에 많이 활용되고 있다.

$\delta$ -3-Carene은 D/L-limonene과 유사한 citrus, sweet, herbal한 향취를 내는 무색의 액체로서 테르펜류의 주 성분 중 하나이다(Choi 등 2008; Park 등 1997). 메타세콰이어 구과 정유의 향취 중 herbal한 향취에는  $\delta$ -3-carene이 어느 정도 기여했을 것이라 판단되었다.

메타세콰이어 구과 정유에는 2종류의 caryophyllene이 함유되어 있었는데  $\alpha$ -caryophyllene은 나무냄새가 아주 강한 woody 향취를 띠고,  $\beta$ -caryophyllene은 정향, 소나무 냄새가 나는 woody, spicy 향취를 내는 것으로 알려져 있다(Oh 등 2006). 그러므로 메타세콰이어 구과 정유의 woody, coniferous, spicy 향취의 발현에 caryophyllene이 기여했을 것이라 추론되었다.

Myrcene은 메타세콰이어 구과 정유에 5.92% 함유되어 있었으며, 그 향취는 sweet, balsamic, must한 것으로 알려져 있다(Lee 등 2007). 메타세콰이어 구과 정유의 향취 중 oily한 향취의 경우 myrcene에 의한 것이라 추론되었다.

메타세콰이어 구과 정유에는 침엽수림에 많이 함유되어 있는 것으로 알려져 있는  $\beta$ -pinene이 4.14% 함유되어 있었다.  $\beta$ -Pinene의 향취는 소나무의 잎에서 나는 pine, coniferous한 향취와 연관이 있을 것이다.

Camphene은 환상 테르펜계 탄화수소로 허브에서 나는 쓴 향취로 한약재의 대표적인 향기성분으로 알려져 있다. 본 연구에서 메타세콰이어 구과 정유에 대한 평가에서 평가자들은 oily한 향취가 나는 것으로 보고하였는데, 이는 camphene에 의한 것이라 판단된다.

## 요 약

메타세콰이어(*Metasequoia glyptostroboides*)의 구

과로부터 수증기증류법을 이용하여 정유를 추출하였고, 정유의 향취를 분석하였으며 이에 함유되어 있는 휘발성 화학성분을 solid-phase microextraction 장치가 장착된 gas chromatography-mass spectrometry를 이용하여 분석하였다. 메타세콰이어의 구과에 함유된 정유는 0.4%이었다. 정유의 주향취는 woody, coniferous, herbal이었으며, 부향취는 minty, spicy, oily이었다. 정유에는 총 9종의 휘발성 유기화합물이 함유되어 있었는데 이들을 화학성분별로 구분하면 탄화수소가 8종 그리고 옥사이드가 1종이었다. 정유에 함유된 휘발성 유기화합물은 limonene(66.18%),  $\delta$ -3-carene(11.11%),  $\beta$ -caryophyllene(6.66%),  $\beta$ -myrcene(5.92%),  $\beta$ -pinene(4.14%), caryophyllene oxide(2.39%), camphene(2.32%),  $\alpha$ -caryophyllene(0.85%), tricyclene(0.43%)이었다. 메타세콰이어 구과로부터 얻은 정유의 herbal과 minty 향취는 limonene과  $\delta$ -3-carene, spicy 향취는 caryophyllene, coniferous 향취는  $\alpha$ -pinene과  $\beta$ -pinene, oily 향취는 camphene에 의해 발현된 것이라 판단된다.

## 감사의 글

본 연구는 농촌진흥청 15개 어젠다과제 “화학농약 대체기술”의 연구비(과제번호 PJ0068201002) 지원에 의해 수행되었음. 본 연구 중 향료 추출은 강원대학교 농업생명과학연구소의 continuous steam distillation apparatus를 이용하여 수행되었음.

## 인 용 문 헌

- Choe, S. H., S. I. Im, E. Y. Jang and Y. S. Jo. 2008. Volatile components of flower and seed of safflower. Kor. J. Food Sci. Technol. 36:196-201.
- Choi, H. J., H. Y. Wang, Y. N. Kim, S. J. Heo, N. K. Kim, M. S. Jeong, Y. H. Park and S. Kim. 2008. Composition and cytotoxicity of essential

- oil extracted by steam distillation from horseweed (*Erigeron canadensis* L.) in Korea. J. Kor. Soc. Appl. Bio. Chem. 51(1):55-59.
- Indou, M. 1996. Synthetic perfumes. Chemical Industry Ilbo. p. 1001.
- Jeong, M. S. 2005. Private perfume for you. Nexus Books Co. Ltd. p. 198.
- Kim, S. 2008. Composition and cell cytotoxicity of essential oil from *Caryopteris incana* Miq. in Korea. J. Kor. Soc. Appl. Biol. Chem. 51(3):238-244.
- Lee, J. Y., L. F. Wang, J. H. Baik and S. K. Park. 2007. Changes in volatile compounds of green tea during growing season at different culture areas. Kor. J. Food Sci. Technol. 39(3):246-254.
- Lee, Y. N. 2006. New flora of Korea (I). Kyo-Hak Publishing Co. Ltd. Seoul. pp. 182-183.
- Lee, T. B. 2006. Coloured flora of Korea (I). Hyang-Mun Publishing Co. Ltd. Seoul. p. 143.
- Min, Y. K., H. S. Yoon, J. Kim and H. S. Jeong. 1999. Aroma characteristics of applemint (*Mentha rotundifolia* (L.) Huds) with different extraction methods. Kor. J. Food Sci. Technol. 31:1465-1470.
- Oh, H. S., J. H. Kim and M. Y. Choi. 2006. The volatile flavor components of fresh *Codonopsis lanceolata* cultivated on a wild hill. Kor. J. Food Cookery Sci. 22(6):774-782.
- Park, E. R., H. J. Lee, M. Y. Lee and K. S. Kim. 1997. Volatile flavor components in various edible portions of *Angelica keiskei* Koidz. Kor. J. Food Sci. Technol. 29(4):641-647.
- Park, M. H., M. J. Kim, W. I. Cho, P. S. Chang and J. H. Lee. 2009. Effects of treatments on the distribution of volatiles in *Artemisia princeps* Pampan. Kor. J. Food Sci. Technol. 41(5):587-591.
- Park, Y. H., and S. Kim. 2008. Composition and cytotoxicity of essential oil from Korean rhododendron (*Rhododendron mucronulatum* Turcz. var. *ciliatum* Nakai). J. Kor. Soc. Appl. Bio. Chem. 51(3):233-237.
- Song, H. S., Y. H. Park and D. G. Moon. 2005. Volatile flavor properties of hallabong grown in open field and green house by GC/GC-MS and sensory evaluation. J. Kor. Soc. Food Sci. Nutr. 34(8):1239-1245.
- Yeon, B. R., M. S. Jeong, H. S. Noh and S. Kim. 2011a. Volatile fragrant chemicals in Hyang-mo (*Hierochloa odorata* (L.) P. Beauv.) J. Agric. Life Environ. Sci. (accepted).
- Yeon, B. R., S. E. Lee, H. S. Noh and S. Kim. 2011b. Fragrance and chemical composition of essential oil of *Aster yomena* Makino in Gangwon, Korea. J. Agric. Life Environ. Sci. 23(1):16-21.