

# 편백 잎에서 추출한 정유와 초임계 이산화탄소 추출물의 성분 비교분석<sup>1</sup>

김재우<sup>2</sup> · 최원실<sup>3</sup> · 이성숙<sup>2</sup> · 박미진<sup>2,†</sup>

## Comparative Study on The Composition of Essential Oil by Supercritical Carbon Dioxide Extraction and Hydro-distillation from *Chamaecyparis obtusa* Leaves<sup>1</sup>

Jae-Woo Kim<sup>2</sup> · Won-Sil Choi<sup>3</sup> · Sung-Suk Lee<sup>2</sup> · Mi-Jin Park<sup>2,†</sup>

### 요약

본 연구는 초임계 이산화탄소 추출법과 증류법에 의해 얻어진 편백 정유의 수율과 화학적 조성의 변화를 비교분석하였다. 초임계 이산화탄소 추출은 40℃, 100~400 bar의 압력범위에서 수행하였다. 편백 정유의 성분 분석은 GC-MS를 이용하여 수행하였다. 초임계 이산화탄소 추출 시 300 bar 압력에서 4.4%의 최대수율을 얻었으며 이는 증류법에 의해 얻어진 1.9% 수율에 비해 높았다. 초임계 이산화탄소 추출에 의해 얻어진 추출물은 증류법에 의한 정유에 비해 sesquiterpene류의 함량이 높았다. Sesquiterpene류는 초임계 이산화탄소 추출물의 약 39%~46%를 구성하고 있으며 monoterpenes, diterpene, lignan순으로 함유되어 있다. 추출압력에 따라 각 성분의 함유율은 차이를 보였다. 따라서 초임계 이산화탄소 추출조건은 편백 정유의 수율과 함유성분에 중요한 영향을 주는 것으로 보인다.

### ABSTRACT

This study was focused on the comparison of the variations in the yield and chemical composition of *Chamaecyparis obtusa* leaf oil obtained under different pressure conditions of the supercritical carbon dioxide extraction (SCE), and by hydro-distillation. SCE was carried out varying the pressure in the range of 100~400 bar at 40℃. The chemical composition of *C. obtusa* leaf oils was determined by gas chromatography-mass spectroscopy (GC-MS) analysis. The maximum yield of 4.4% (relative to the initial mass of oven dry mass) was obtained in the extraction under 300 bar pressure, which was higher than that of the hydro-distillation method (1.9%). The contents

<sup>1</sup> Date Received March 23, 2015, Date Accepted May 13, 2015

<sup>2</sup> 국립산림과학원 임산공학부 화학미생물과. Division of Wood Chemistry & Microbiology, Department of Forest Products, Korea Forest Research Institute, Seoul 130-712, Korea

<sup>3</sup> 서울대학교 농업생명과학대학 농생명과학공동기기원. National Instrumentation Center for Environment Management, Seoul National University. Seoul 151-921, Korea

<sup>†</sup> 교신저자(corresponding author) : 박미진(e-mail: lionpmj@korea.kr)

of sesquiterpenes in the extracts obtained by the SCE were higher than those of the essential oils of *C. obtusa* by the hydro-distillation. The sesquiterpenes in the SCE extracts made up approximately 39%~46% of the total, followed by monoterpenes, diterpene, and lignan. The contents of each constituent in the supercritical carbon dioxide extracts were varied on the extraction pressure. Therefore, these results showed that the extraction condition of SCE had significant effect on the yield of *C. obtusa* oils and its chemical composition.

**Keywords :** *Chamaecyparis obtusa*, essential oil, supercritical carbon dioxide, hydro-distillation

## 1. 서 론

편백(*Chamaecyparis obtusa*)은 구과목 측백나무과(cupressaceae)에 속하며 노송나무라고 한다(Kim 등 2009). 편백은 일본과 대만이 원산지로서 목재는 재질이 우수하고 독특한 향기를 지니고 있어 건축재, 고급가구재로 사용되고 있을 뿐 아니라 잎, 목재, 가지, 뿌리 등에서 얻어진 정유(essential oil)는 방향제, 입욕제 등 다양한 용도로 사용되고 있다. 우리나라에는 1904년에 도입되어 조림 장려수종으로 주로 제주도와 남부지방에 식재되어 있다.

편백 정유는 약 66%의 monoterpene류와 25%의 sesquiterpene류로 구성되어 있으며(Hong 등 2001), 다양한 생리활성을 갖고 있는 것으로 보고되고 있다. 활성산소를 제거하는 항산화효과가 있으며(Lee 등 2012; Park 등 2008), 피부사상균, 목재부후균, 식물병원균뿐만 아니라 식중독을 야기하는 박테리아에 대한 생장을 억제하는 등 넓은 스펙트럼의 항미생물 활성을 보이는 것으로 보고되고 있다(Gwak 등 2006; Lee 등 2002; Jung 등 2010). 최근에는 편백 정유의 향아토피 피부염 개선효과(Joo 등 2010) 및 항염증 효과(An 등 2013)가 밝혀졌다.

이러한 편백 정유의 여러 가지 생리활성 효과가 밝혀지고 임신부산물인 잎이나 잔가지 등으로부터 얻을 수 있다는 점은 편백 정유에 대한 관심을 증폭시키고 있다. 한편 편백 정유는 여러 가지 화합물로 구성되어 있으며 주요 생리활성물질들이 함유되어 있어 부가가치를 위해서는 이들 유효 물질들을 효율적으로 추출 정제할 수 있는 방법의 개발이 필요한 실정이다. 이를 위해 편백 정유의 활성물질을 쉽게 분리하거나 편백 정유 자체의 활성물질 함유율을 높

일 수 있는 방법이 강구되어야 한다.

일반적으로 편백 정유는 증류법을 이용하여 편백 잎에서 추출하고 있다. 이러한 방법은 열에 의해 성분의 변성이 발생할 수 있으며, 편백 정유 함유성분의 임의적 조절이 어려운 문제가 있다. 편백 정유로부터 활성물질을 분리하는 경우는 대부분 유기용매를 사용한다. 유기용매를 이용한 활성물질의 추출 및 분리 과정은 매우 복잡하고, 특정성분의 선택적 분리 능력이 낮다. 또한 유기용매의 잔존성으로 인해 문제가 되고 있다. 이런 이유로 편백 정유나 활성물질을 추출할 수 있는 새로운 효과적인 추출법이 요구되고 있는 실정이다.

최근 식물로부터 추출물을 얻기 위해 초임계 유체 추출방법을 사용하는데 관심이 증가하고 있다. 초임계 추출 시 이산화탄소를 유체로 많이 사용되고 있는데, 이는 이산화탄소의 높은 확산성과 낮은 점도로 추출체 내부로 쉽게 침투하여 빠르게 성분을 추출할 수 있기 때문이다. 이산화탄소는 인체에 무해하며 안정된 구조로 인해 폭발의 위험성이 없는 장점이 있다. 초임계 이산화탄소 추출은 천연물과 같은 열에 약한 물질의 추출에 유용하다. 저온에서의 조작으로 성분의 변성 없이 고유의 향을 유지하기 쉽다. 그래서 독일, 미국 등에서는 향신료, 향료 추출에 이 방법을 많이 사용하고 있으며, 국내에서는 초임계 유체 추출을 통한 참기름 생산 공정이 상업화 되어있다(Kim 2012).

초임계 이산화탄소 추출은 압력, 온도, 유속 등의 추출조건에 따라 목적 성분의 추출 선택성을 높일 수 있는 것으로 알려져 있다. 이러한 특징을 이용해 물질 정제에 사용되기도 한다. 커피원두에서의 카페인 제거는 처음으로 초임계 추출의 공업화에 성공한

사례이다. 최근 초임계 유체 기술을 다양한 생리활성물질의 추출 정제에 적용하고 있다. 주목옥에서 taxol과 baccatin III의 추출(Shin 등 1996), 포도씨에서 페놀성 화합물의 추출(Lee 등 2000), 다시마에서 지방질의 추출(Lee 등 2000) 등을 위해 초임계 추출이 적용되고 있다. 따라서 초임계 이산화탄소 추출을 통해 편백 정유의 활성을 증가시키거나 활성물질의 정제를 위해 적용할 수 있을 것으로 보여진다.

본 연구에서는 초임계 추출법에 의해 편백 잎에서 정유를 추출하여 기존의 증류법에 의해 추출된 정유와의 성분을 비교 분석하였다. 이를 통해, 선행 연구를 통해 밝혀진 편백 정유의 주요한 생리활성 물질들을 원재료부터 효율적으로 추출할 수 있는지에 대한 가능성을 확인하고자 하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 공시 재료

본 연구에 사용된 편백 잎은 2013년 5월경 제주도 서귀포시에 위치한 국립산림과학원 난대아열대산림연구소 시험림에서 채취하였다. 시료는 초임계 이산화탄소 추출과 증류법에 의한 정유 추출을 위해 사용되었으며, 사용 전까지는  $-40^{\circ}\text{C}$ 에서 보관하였다.

초임계 이산화탄소 추출법을 이용한 편백 정유 추출 시료는 동결분쇄를 실시하였다. 분쇄를 위해서 동결분쇄기 freezer/mill 6870 (SPEX co.) 모델이 사용되었다. 동결분쇄를 위해 액체질소를 이용하여 1분 동안 예비 냉각을 시킨 후 6 cps (cycles per second) 속도로 1분 동안 분쇄하였다. 초임계 추출법에는 시료의 크기가 추출 수율에 영향을 하는 것을 알려져 있어 시료의 균일화를 위해 12~18 mesh 입자 크기만을 사용하였다.

증류법(hydrodistillation)에 의한 정유 추출을 위해 편백 잎을 동결분쇄를 하지 않고 추출 실험 시작 직전에 잘게 자른 후 시료로 사용하였다.

### 2.2. 초임계 이산화탄소 추출법에 의한 정유 추출

초임계 이산화탄소 추출실험은 재순환방법을 이용한 초임계 이산화탄소 추출기(ISA-SCCO-S-050-600, ILSIN AUTOCLAVE co., korea)를 사용하였다. 동결분쇄한 편백 잎 150 g을 500 ml 용량의 바스켓에 넣고 일정 추출 온도로 유지되는 고압 챔버에 장착하였다. 고압 정량펌프에 의해 가압되어 일정 압력과 온도로 조절된 초임계 이산화탄소를 고압 챔버 내의 바스켓 내부로 흐르게 하여 정유를 추출하였다. 보조용매는 사용하지 않았다. 추출 시 온도는  $40^{\circ}\text{C}$ 로 일정하게 유지하였으며 100~400 bar 범위에서 압력을 조절함으로써 추출조건을 변화시켰다. 각 추출조건에서 30분씩 3회 연속 추출하였다. 이때 분리조(separator)에 모인 정유의 총량을 측정하여 정유의 수율로 계상하였다. 이때 얻어진 정유는 성분분석에 사용되었다.

### 2.3. 증류법(hydrodistillation)에 의한 정유 추출

잘게 자른 편백 잎 1 kg을 10 l 둥근 플라스크에 넣고 증류수 4 l를 부었다. 플라스크를 맨틀에 넣고 열을 가하여 끓였다. 수증기와 편백잎에 함유된 정유 성분들이 휘발되면 냉각기를 이용해 급속 냉각시켰으며, 이것들은 응축되어 trap에 모아지도록 하였다. trap에 모아지는 정유의 양이 더 이상 증가하지 않을 때까지 추출하였다. 이때의 정유의 양을 측정하여 수율로 계상하였다. 또한 추출된 정유는 무수황산나트륨(SAMCHUN, 98.5%)을 사용하여 최종적으로 수분을 제거한 후 성분분석에 사용하였다.

### 2.4. GC/MS 분석

내부표준물질로는 tetradecanoate methyl ester를 사용하였고, 시료 및 표준물질의 희석용액은 10  $\mu\text{l}$  tetradecanoate methyl ester를 메탄올과 디클로로메탄의 혼합액(1 : 1, v/v)에 녹여 200 ml 부피로 맞춘 용액을 사용하였다. 시료는 10 mg 수준으로 칭량하여 그 무게를 기록하고 희석용액으로 1 ml 부피를 맞

추고 균질화하고 이 중 100  $\mu\text{l}$ 를 취하고 900  $\mu\text{l}$  희석용액으로 희석하여 GC 주입 전까지  $-20^{\circ}\text{C}$ 에서 보관하였다.

GC/MS 분석은 Trace 1310/ISQ-LT GCMS 장비 (ThermoScientific, USA)로 수행하였다. 1  $\mu\text{l}$ 의 분석액을 250 $^{\circ}\text{C}$  주입구에 50 : 1 분할비로 Tr-5MS capillary column (30 m length, 0.25 mm i.d., 0.25  $\mu\text{m}$  particle size; ThermoScientific, USA)에 주입하였으며 주입구의 압력은 헬륨을 carrier 가스로 하여 정압으로 25 psi를 분석시간 동안 유지하였다. 오븐은 최초 40 $^{\circ}\text{C}$ 에서 3분간 유지하고 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 승온조건으로 200 $^{\circ}\text{C}$ 까지 올린 후 15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 승온조건으로 340 $^{\circ}\text{C}$ 까지 올리고 10분간 유지하였다. 화합물의 검출은 시료를 분할하여 FID 신호와 질량스펙트럼 모두를 기록하도록 하였다. FID는 280 $^{\circ}\text{C}$ 를 유지하였고 make-up 가스는 헬륨으로 40 ml/min의 조건으로 유지하였다. 질량분석기의 인터페이스와 이온소스의 온도는 각각 280 $^{\circ}\text{C}$ 와 250 $^{\circ}\text{C}$ 로 유지하였고, 질량스펙트럼은 EI-스캔 범위 35~360 m/z로 0.2 scans s $^{-1}$ 의 속도로 획득하였다.

시료에 존재하는 물질들은 시료의 TIC (total-ion chromatogram)에서 S/N 비율 100 이상의 피크들의 질량스펙트럼을 NIST 11 (National Institute of Standards and Technology, USA) mass spectral library와 비교하여 수행하였다. 이때 NIST library-search 프로그램의 match 값이 가장 높은 것을 선택하여 monoterpene류와 sesquiterpene류를 중점적으로 확인하였고 피크들의 RT (retention time)와 비교 확인된 화합물명을 목록화 하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 초임계 이산화탄소 추출에 의한 편백 잎 정유 수율

초임계 이산화탄소를 사용하여 100 bar에서 400 bar까지 압력을 변화시키므로써 추출되는 편백 정유 수율 변화를 조사하였다. 40 $^{\circ}\text{C}$ 의 일정 온도조건에서 30분간 3회 연속 추출하여 얻어진 정유의 총량을 최

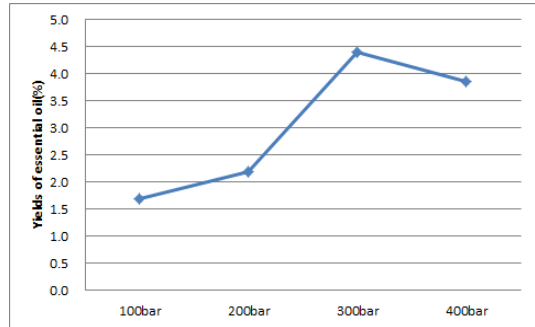


Fig. 1. Yields of *C. obtusa* oil under the various pressures of CO<sub>2</sub> at 40 $^{\circ}\text{C}$  by the supercritical fluid extraction.

종 수율로 하였다. 온도가 낮을수록 추출수율이 높다고 보고되고 있어(Uhm 등 2013) 온도를 40 $^{\circ}\text{C}$ 로 저온으로 유지하였다. 압력에 따른 편백 정유 수율 결과는 Fig. 1과 같다.

증류법에 의한 정유의 수율이 1.9%인 것과 비교하면 대체로 초임계 이산화탄소 추출에 의한 정유수율이 높게 나타났다. 초임계 이산화탄소 추출 시 압력에 따른 수율의 차이가 컸다. 100 bar, 200 bar, 300 bar, 400 bar 압력 조건에서 수율은 전건무게 기준으로 각각 1.7%, 2.2%, 4.4%, 3.9%로 300 bar에서 가장 높은 수율을 얻었다. 정유수율이 가장 낮은 100 bar에서의 수율에 비해 적게는 약 1.3배, 많게는 약 2.6배까지 압력에 따른 정유수율의 차이를 보였다. 100 bar 압력에서 얻어진 정유 수율은 Lin 등(1999)과 Lim 등(2013)에 의해 보고된 수증기 증류추출법에 의한 편백 정유 수율 1.3%, 1.2%에 비해 높게 나타났다. 본 연구에서 진행된 증류법을 이용하여 추출한 정유의 수율, 1.9%에 비해서는 낮게 조사되었다.

초임계 이산화탄소 추출수율은 추출조건에 따라 수율이 달라지는데 압력이 증가함에 따라 수율이 높아진다고 보고되고 있다(Rodrigues 등 2004; Kim 등 2008). 본 연구에서도 100 bar에서 300 bar까지 압력이 증가할수록 정유수율이 증가함을 보였다. 그러나 400 bar에서는 수율이 3.9%로 오히려 감소하였다.

천연물질의 초임계유체 추출과정에서 온도의 영

향은 추출압력에 따라서 교차현상이 있으며, 이것은 초임계 이산화탄소의 밀도와 용질의 용해도 사이의 경쟁효과로 설명하고 있다(King and Bott 1993). 즉 추출압력 300 bar 정도까지는 온도가 낮을수록 추출 용해력이 증가하고 300 bar 이상에서는 온도가 높을수록 추출 용해력이 증가한다는 것이다(Lee 등 2000).

본 실험에서는 온도를 40℃로 일정하게 유지하여 저온에서 실험한 관계로 온도가 낮아 400 bar에서는 수율이 감소한 것으로 보이며, 온도를 증가시켜 추출 용해력을 증가시킨다면 400 bar에서의 정유수율이 높아질 가능성이 있다고 보여진다.

### 3.2. 초임계 이산화탄소 추출물의 화학적 조성

초임계 이산화탄소 추출을 통해 얻어진 정유는 GC/MS분석을 통해 조사하였다. 이 추출물에는 monoterpene, sesquiterpene, diterpene, lignan 등의 물질이 검출되었으며, 각 물질군이 차지하는 비율은 Fig. 2에 나타냈다. 증류법을 통해 추출한 정유의 경우 monoterpene류가 약 64.0%, sesquiterpene류가 약 32.7%로 sesquiterpene류에 비해 monoterpene류의 화합물이 약 2배의 높은 비율을 차지하였다. 반면 초임계 이산화탄소로 추출하였을 경우 monoterpene성분에 비해 sesquiterpene류의 함유 비율이 높았다. 추출 압력에 따라 monoterpene과 sesquiterpene의 비율 차이는 있지만 monoterpene에 비해 sesquiterpene이 약 1.1배~1.6배 함유비율이 높았다. 200 bar 압력으로 추출하였을 경우 monoterpene과 sesquiterpene의 비율이 1 : 1.6으로 추출정유의 sesquiterpene의 함유비율이 가장 높았다. 증류법과 비교했을 때 초임계 이산화탄소 추출법에 의해 얻어진 정유성분의 가장 큰 특징은 분자량이 큰 diterpene이나 lignan 성분이 검출되는 것이다. diterpene류의 경우 압력이 낮을수록 그 함유비율이 높아졌으며 100 bar 추출 시 26.9%를 차지하였다.

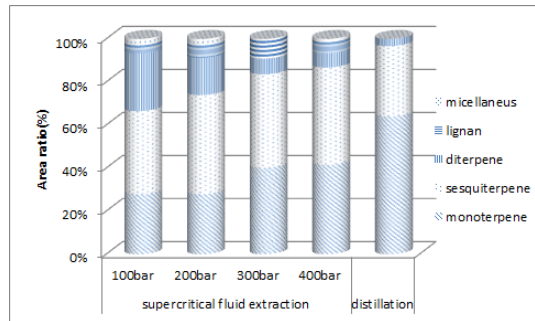


Fig. 2. Chemical composition of the supercritical carbon dioxide extracts by GC-MS analysis.

### 3.3. 초임계 이산화탄소 추출 편백 정유의 성분

초임계 이산화탄소 추출물은 GC/MS 분석을 통해 성분분석을 실시하였으며 그 결과는 Table 1과 같았다. monoterpene, sesquiterpene, lignan 계통의 약 50여 종의 화합물들이 검출되었다. 편백 잎의 초임계 이산화탄소 추출물에는 sabinene, limonene, bornyl acetate,  $\alpha$ -terpinyl acetate 등의 monoterpene과 germacrene, cubedol, elemol,  $\beta$ -eudesmol 등의 sesquiterpene을 비롯하여, stachen과 같은 diterpene이 주요성분으로 구성되어 있는 것으로 조사되었다. 이러한 성분들은 추출 압력에 따른 영향 없이 시험된 모든 압력조건의 추출물에 함유되어 있었다. 증류법에 의해 추출된 정유에는 sabinene (12.4%),  $\beta$ -myrcene (6.43%), limonene (8.94%),  $\gamma$ -terpinene (5.75%), terpinen-4-ol (5.21%), bornyl acetate (5.21%),  $\alpha$ -terpinyl acetate (10.77%)의 monoterpene 성분과 sesquiterpene류로는  $\beta$ -cubebene (2.62%), elemol (13.64%),  $\gamma$ -eudesmol (4.13%),  $\beta$ -eudesmol (4.17%) 성분이 주요 성분으로 함유되어 있다. 증류법에 의해 추출된 정유 성분과 비교했을 때 초임계 이산화탄소 추출물의 경우 대체적으로 monoterpene의 함유량이 감소되었는데, 그 예로  $\beta$ -myrcene,  $\gamma$ -terpinene, terpinen-4-ol 성분들을 들 수 있다. 예외적으로 monoterpene 성분 중 bornyl acetate와  $\alpha$ -terpinyl acetate는 초임계 이산화탄소 추출 시 오일 내 함유량이 증가하였다.

**Table 1.** Chemical Components of *C. obtusa* Oils Extracted by the Supercritical Carbon Dioxide Extraction (SCE)

Chemotype	Compound name	Retention time	Relative abundance (%)				Distillation
			Supercritical carbon dioxide extraction				
			100 bar	200 bar	300 bar	400 bar	
Monoterpene	3-thujene	7.63	0.04	0.04	0.10	0.10	0.86
	$\alpha$ -pinene	7.87	0.18	0.21	0.36	0.42	2.69
	camphene	8.60	0.03	0.04	0.07	0.09	0.52
	sabinene	9.69	2.61	2.46	5.50	5.93	12.40
	$\beta$ -pinene	9.86	0.02	0.02	0.06	0.07	0.33
	$\beta$ -myrcene	10.57	0.73	0.70	1.51	1.73	6.43
	$\alpha$ -phellandrene	11.36	-	0.01	0.01	0.01	0.18
	$\alpha$ -terpinene	11.84	0.02	0.02	0.03	0.03	2.11
	limonene	12.39	1.29	1.27	2.79	3.10	8.94
	$\gamma$ -terpinene	13.93	0.37	0.35	0.93	1.01	5.75
	sabinene hydrate	14.65	0.44	0.35	0.34	0.33	-
	$\alpha$ -terpinolene	15.18	0.19	0.15	0.34	0.37	1.81
	terpinen-4-ol	20.13	0.53	0.54	0.34	0.30	5.21
	$\alpha$ -terpineol	21.04	-	-	0.05	0.07	0.82
	delta-3-carene	23.41	0.51	0.39	1.47	1.20	-
bornyl-acetate	24.99	5.56	5.20	7.13	7.13	5.21	
$\alpha$ -terpinyl acetate	27.97	15.36	16.22	19.17	19.61	10.77	
Sesquiterpene	$\beta$ -elemene	29.58	0.41	0.59	0.60	0.68	0.23
	trans-caryophyllene	30.82	0.36	0.52	0.82	0.99	0.14
	widdrene	31.54	0.26	0.38	2.10	2.24	0.11
	$\alpha$ -cubebene	32.05	0.22	0.26	0.24	0.27	1.35
	humulene	32.45	0.20	0.31	0.50	0.58	0.09
	isolekene	32.63	0.06	0.06	0.06	0.10	0.23
	$\beta$ -cubebene	32.76	0.78	0.99	0.75	0.75	2.62
	germacrene-D	33.59	3.38	4.19	2.30	2.65	0.40
	$\alpha$ -gurjunene	34.31	0.14	0.17	0.13	0.12	1.52
	$\gamma$ -Muurokene	35.02	0.21	0.34	0.37	0.43	0.09
	delta-cadinene	35.21	0.23	0.33	0.33	0.35	1.12
	calamenene	35.37	0.19	0.28	0.16	0.14	0.07
	cubedol	35.80	10.65	12.29	7.81	9.40	1.84
	elemol	36.70	17.76	20.34	17.95	17.74	13.64
	germacrene-D-4-ol	37.70	1.35	1.92	5.37	4.95	-
santalene	38.22	0.03	0.06	0.62	0.49	-	

Table 1. Continued

Chemotype	Compound name	Retention time	Relative abundance (%)				Distillation
			Supercritical carbon dioxide extraction				
			100 bar	200 bar	300 bar	400 bar	
	<i>α</i> -cedrol	39.13	0.15	0.22	0.98	0.95	0.15
	cubenol	39.31	0.12	0.12	0.09	0.07	0.45
	10-epi- <i>γ</i> -eudesmol	39.60	-	-	0.01	0.01	0.23
	<i>γ</i> -eudesmol	40.06	0.34	0.43	0.78	0.67	4.13
	tau-cadinol	40.57	0.01	0.15	0.02	0.03	0.11
	tau-muurolol	40.66	-	0.02	-	-	-
	beta-eudesmol	40.99	1.72	2.01	1.44	1.65	4.17
Diterpene	unknown 1*	48.95	0.35	0.41	0.15	0.20	0.02
	unknown 2*	49.61	0.86	0.44	0.29	0.42	0.17
	stachen	50.90	15.06	7.53	3.60	3.54	2.44
	sandaracopimaradiene	51.20	0.77	0.39	0.21	0.24	0.12
	trachybane	53.27	3.30	1.68	0.65	0.40	0.46
	dehydroabietane	58.43	0.23	0.12	0.07	0.07	0.01
	unknown 3*	59.33	1.33	1.07	0.31	0.23	-
	unknown 4*	59.55	0.24	0.17	0.07	0.04	0.01
	totarol	59.72	1.66	1.84	0.71	0.58	0.01
	ferruginol	60.09	3.11	3.79	1.23	1.00	0.02
Benzoid	unknown 5*	64.91	1.05	1.16	0.74	0.53	-
Lignan	hinokinin	65.39	0.75	1.08	0.71	0.68	-
	asarinin	65.86	0.59	1.14	2.90	2.08	-
	racemic savinin	66.20	1.34	2.60	2.91	2.26	-
Lipid	octadecyl hexadecanoate	67.12	1.91	1.94	0.87	0.42	0.01

\* No significantly identified results by NIST library search program on mass spectrum of GC/MS analyses.

Sesquiterpene류의 경우 증류법에 의해 추출된 정유에 함유된 주요성분들이 초임계 이산화탄소 추출 오일에서도 확인되었다. *α*-, *β*-Cubebene과 *delta*-cadinene, *β*-, *γ*-eudesmol을 제외하고는 증류법에 의해 추출된 오일의 sesquiterpene 성분의 함량보다 초임계 이산화탄소 추출 오일의 sesquiterpene 성분의 함유량이 높았다. Sesquiterpene 성분 중에는 특히 cubedol과 elemol의 함량이 높았는데, cubedol은 약 7.8%에서 12.23%, elemol은 17.7%에서 20.3%의 함량을 보였다. 함량의 최대값을 기준으로 할때 초임계 이산화탄소추출에 의해 cubedol과 elemol의 함량이 각각 약 6.7배, 1.5배 상승하였다. 피부사상균에 대한 편백

정유의 항균활성과 항알리지효과는 elemol, cedrol, eudesmol 등의 sesquiterpene에 의해 나타난다고 보고되고 있다(Park 등 2005; Choi 등 2006). 초임계 이산화탄소 추출물의 경우 monoterpene보다는 sesquiterpene의 함유량이 높고, 특히 항알리지 효과물질인 elemol의 함유율이 증가하는 것으로 볼 때, 증류법에 의한 편백 정유에 비해 항균활성이나 항알리지효과가 증가될 것으로 보인다.

초임계 이산화탄소를 이용하여 편백 잎 오일을 추출하였을 경우 증류법에 의해 추출된 정유에는 함유되어 있지 않은 성분들 또한 검출되었다. sabinene hydrate와 *delta*-3-carene의 monoterpene성분과 ger-

macrene D-4-ol과 santalene의 sesquiterpene 성분, hinokinin과 같은 lignan 성분들은 초임계 이산화탄소 추출의 경우에만 확인되었다.

리그난 성분 중 hinokinin은 1933년 편백 목재의 에테르 추출물에서 처음 단리된 무색결정의 화합물로 림프성 백혈병(P-388), 대장 선암(HT-29), 전이성 흑색종(B16F10), 경부암(HeLa), 위 선암(MK-1)세포 등에 대한 항암효과가 있는 것으로 알려진 물질이다 (Marcotullio 등 2014).

초임계 이산화탄소의 추출압력에 따라 오일 내 함유되어 있는 성분 함량에도 차이를 보였다.  $\alpha$ -Pinene, sabinene,  $\beta$ -myrcene, limonene,  $\gamma$ -terpinene,  $\alpha$ -terpinolene, bornyl acetate,  $\alpha$ -terpinyl acetate, widdrene의 경우 초임계 이산화탄소 추출압력이 100 bar에서 400 bar로 증가함에 따라 그 함유율도 증가하였다. Widdrene의 경우 100 bar의 함유율에 비해 400 bar의 함유율이 약 8.6배 증가하였다. Bornyl acetate,  $\alpha$ -terpinyl acetate의 경우 그 함유율이 추출압력의 증가에 따라 최대 약 1.3배 상승하였으며 나머지 성분들은 약 2배 이상 함유율이 증가하였다. Germacrene D, cubedol, elemol,  $\beta$ -eudesmol의 경우는 200 bar 추출시 가장 함유량이 높았다. 추출된 오일 중 분자량이 큰 물질인 stachen, trachybane, totarol 등은 압력이 낮을수록 오히려 함유율이 더 높아졌다.

이러한 결과를 통해볼 때 초임계 이산화탄소 추출시 추출조건에 따라 특정성분의 함유율을 높일 수 있을 것으로 사료된다.

#### 4. 결 론

본 연구는 초임계 이산화탄소 추출을 통해 얻어진 편백 정유의 성분분석을 통해 추출조건에 따른 성분의 변화를 분석하고자 하였다. 기존에 사용되는 증류법에 비해 초임계 이산화탄소 추출법은 정유의 고유한 향을 유지하고 열에 의한 물질의 변성을 막을 수 있을 뿐만 아니라 선택적 물질 추출이 가능한 특징이 있기 때문이다.

초임계 이산화탄소 추출은 증류법에 비해 최대 약 2배 이상 수율이 높은 것으로 조사되어 정유의 수율

을 높일 수 있는 하나의 방법으로 보여진다. 초임계 이산화탄소를 이용하여 40℃에서 편백 정유를 추출한 경우, 압력이 증가함에 따라 정유의 수율이 증가하였다. 300 bar 압력에서 4.4%로 최대 수율을 얻었으며 추출압력이 400 bar로 증가하였을 경우 오히려 수율이 감소하는 것으로 조사되었다. 이러한 결과로 볼 때 40℃에서 편백 정유의 수율을 높이기 위해서는 300 bar의 압력이 가장 적절할 것으로 판단된다.

증류법에 의해 추출된 정유와 초임계 이산화탄소 추출을 통한 편백 정유 성분에 차이가 있으며, 초임계 이산화탄소 추출의 경우는 정유 내 diterpene과 리그난 성분의 함유율이 증가하였는데 증류법에 의해 추출된 정유에서 발견되지 않는 리그난 성분들이 다량 검출되었다는 것은 특이할 만한 사항이다. 정유에 함유되어 있는 각 성분들은 추출압력이 증가함에 따라 함량이 증가하는 성분, 감소하는 성분, 특정 압력에서 함량이 높은 성분 등 추출압력에 따라 그 함량에 차이를 보였다. 초임계 이산화탄소 추출시 추출조건에 따른 성분함량 변화의 특성을 이용한다면 편백 정유의 항균활성 물질이나 항아토피활성 물질의 편백 정유내 함량을 높일 수 있을 것으로 보인다. 또한, 이를 통해 편백 정유 자체의 활성 증대효과도 가져올 수 있을 것으로 판단된다.

#### ACKNOWLEDGEMENT

This study was supported by the Research Fellowship of the Korea Forest Research Institute in 2015 and the financial supports of Korea Forest Research Institute (FM 0400-2010-01).

#### REFERENCES

- An, B.S., Kang, J.H., Yang, H., Jung, E.M., Kang, H.S., Choi, I.G., Park, M.J., Jeung, E.B. 2013. Anti-inflammatory Effects of Essential Oil from *chamaecyparis obtusa* Via the Cyclooxygenase-2 Pathway in Rats. An International Journal Devoted to Molecular Medicine 8(1): 255-259.



- Choi, I.G., Kim, K.J., Kim, Y.M., Park M.J., Lee, Y.S., Jeung, D.I. 2006. Fractions of *Chamaecyparis obtusa* Display Antiallergic Effect in RBL2H3 Cells. The Korean Society for Microbiology and Biotechnology 16(11): 1747-1752.
- Gwak, K.S., Park, M.J., Jeung, E.B., Chang, J.W., Choi, I.G. 2006. Comparison of Antifungal Activities of Monoterpenes and Sesquiterpenes in Essential Oil from *Chamaecyparis obtusa* Against Dermatophytes. Journal of The Korean Wood Science and Technology 34(3): 46-55.
- Hong, C.U., Kim, C.S., Kim, N.G., Kim, Y.H. 2001. Composition of Essential Oils from the Leaves and the Fruits of *Chamaecyparis obtusa* and *Chamaecyparis pisifera*. Korean Society of Agricultural chemistry and biotechnology 44(2): 116-121.
- Jung, J.Y., Kim, G.S., Kim, K.R. 2010. Studies on Antioxidative and Antimicrobial Activity from Hinoki Cypress Oil. The Journal of Cosmetological Science 6(4): 407-417.
- Joo, S.S., Yoo, Y.M., Ko, S.H., Choi, W.S., Park, M.J., Kang, H.Y., Choi, K.C., Choi, I.G., Jeung, E.B. 2010. Effects of Essential Oil from *Chamaecyparis obtusa* on the Development of Atopic Dermatitis-like Skin Lesions and the Suppression of Th Cytokines. Journal of Dermatological Science 60(2): 122-125.
- King, M.B., Bott, T.R. 1993. Extraction of Natural Products Using Near-critical Solvents. Blackie Academic and Professional. London.
- Kim, G.C. 2012. Supercritical Fluid Extraction Technology for Food Industry. Journal of Food Industry and Nutrition 17(1): 17-24.
- Kim, H.S., Sang, K.H., Joo, Y.M. 2009. Evaluations on the Deodorization Effect and Antibacterial Activity of *Chamaecyparis Obtusa* Essential Oil. Korean Journal of Odor Research and Engineering 8(3): 111-117.
- Kim, W.J., Cho, J.Y., Choi, C.S., Yoon, G.S., Lee, W.K., Ryu, Y.W. 2008. Antimicrobial Activity of Extracted by Supercritical Fluid from *Origanum vulgare*, *Cinnamomum cassia*, *Chamaecyparis obtusa* and *Scutellariae baicalensis*. Korean Society for Biotechnology and Bioengineering Journal 23(2): 147-152.
- Lee, D.S., Lim, M.S., Kwan, S.S., Kim, S.Y., Park, S.N. 2012. Antioxidative Activity and Componential Analysis of *Chamaecyparis obtusa* Leaf Extract. Journal of The Industrial and Engineering Chemistry 23(1): 93-99.
- Lee, M.H., Lee, K.H., Kim, K.T., Kim, S.S. 2012. Antimicrobial Activity of Ginger (*Zingiber officinale Roscoe*) Oleoresin by Supercritical Fluid Extraction. Journal of Food Hygiene and Safety 27(2): 109-116.
- Lee, S.H., Cheon, J.K., Ju, C.S. 2000. Lipid Extraction of Sea Tangle with Supercritical Carbon Dioxide. Korean Society for Food Engineering 4(1): 19-24.
- Lee, S.S., Kang, H.Y., Choi, I.G. 2002. Studies on Biological Activities of Woody Essential Oils. Journal of The Korean Wood Science and Technology 30(1): 48-55.
- Lee, W.Y., Chang, K.S., Choi, Y.H. 2000. Extraction of Phenolic Compounds from Grape Seed Using Supercritical CO<sub>2</sub> and Ethanol as a Co-solvent. The Korean Society of Food Preservation 7(2): 177-183.
- Lim, G.S., Kim, R., Cho, H., Moon, Y.S., Choi, C.N. 2013. Comparison of Volatile Compounds of *Chamaecyparis obtusa* Essential Oil and its Application on the Improvement of Atopic Dermatitis. Korean Society for Biotechnology and Bioengineering Journal 28: 115-122.
- Lin, T.C., Fang, J.M., Cheng, Y.S., 1999. Terpenes and Lignans from Leaves of *Chamaecyparis*

- formosensis*. phytochemistry 51(6): 793-801.
- Marcotullio, M. C., A. Pelosi and M. Curini. 2014. Hinokinin, an Emerging Bioactive lignan. Molecules 19: 14862-14878.
- Park, M.J., Choi, W.S., Min, B.C., Kim, H.Y., Kang, H.Y., Choi, I.G. 2008. Antioxidant Activities of Essential Oils from *Chamaecyparis obtusa*. Journal of The Korean Wood Science and Technology 36(6): 159-167.
- Park, M.J., Lee, S.M., Gwak, K.S., Jeung, E.B., Chang, J.W., Choi, I.G. 2005. Investigation of Active Antifungal Compounds of Essential Oil from *Chamaecyparis obtusa* Against Dermatophytes, *Microsporum canis* and *Trichophyton mentagrophytes*. Journal of The Korean Wood Science and Technology 33(3): 72-78.
- Rodrigues, M.R.A., Krause, L.C., Caramao, E.B., Dossantos, J.G., Dariva, C., De Oliveira, J.V. 2004. Chemical Composition and Extraction Yield of the Extract of *Origanum vulgare* obtained from Sub- and Supercritical CO<sub>2</sub>. Journal of Agricultural and Food Chemistry 52: 3042-3047.
- Shin, H.W., Chun, M.K., Lee, H. 1996. Extraction of Taxol and Baccatin III from Needles of *Taxus Cuspidata* by Using Supercritical Carbon Dioxide with Cosolvents. The Korean Society for Biotechnology and Bioengineering 11(1): 100-106.
- Uhm, J.T., Kim, N.G., Lee, Y.J., Yoon, W.B. 2013. Optimization of Yield of Extracting Oil Components from Soy been Power using Supercritical Carbon Dioxide Fluid and High Pressure Process. Journal of Food Engineering Progress 17(1): 84-90.