KOREAN J. FOOD SCI. TECHNOL.
Vol. 21, No. 6, pp. 851~856 (1989)

추출방법에 따른 Nutmeg Oil의 물리적, 화학적 성질에 관한 연구

장희진·나도영·김옥찬·양광규
한국인삼연초연구소

Studies on the Some Physical and Chemical Characteristics of Nutmeg Oil by Different Extraction Methods

Hee-Jin Jang, Do-Young Ra, Ok-Chan Kim and Kwang-Kyu Yang
Korea Ginseng & Tobacco Research Institute, Daejeon

Abstract

The physical properties of essential oil of nutmeg extracted in different methods (SDE, Solvent, CO_2) were investigated and also the components of essential oil were analyzed using G.C. and G.C./Mass. Solvent extraction yield was 23% and was higher than those of SDE extraction and CO_2 extraction. From the analysis result and physical properties of nutmeg oil, it was conformed that the nutmeg used in this experiment was similar to East Indies type. The content of sabinene was 3.6-14.1%, 28.4-48.7% for myristicin, 1.2-2.1% for elemicin, and 3.6-5.6% for safrole. The camphene was identified in SDE extracts but not in CO_2 extracts. The volatile components of SDE extracts and solvent extracts contained large amount of monoterpene and terpene alcohol but CO_2 extracts aminly contained aromatic compounds.

Key words: nutmeg, extraction, (SDE, solvent, CO_2) physical property, chemical property

서 론

Nutmeg(육두구 : *Myristica fragrans* Houttuyn)은 육두구과(Myristicaceae)에 속한 과실의 종인(種仁)을 건조한 것으로 과거 오랫동안 육두구가 가지는 특이한 향특성 때문에 중요한 향신료로써 뿐만 아니라 화장품 등에 쓰여져 왔고 동양에서는 약용으로도 사용되어 왔다[1-4].

육두구의 향특성과 성분은 기후조건, 숙성과정, 산지에 따라 크게 차이가 나지만 대개 West Indies type과 East Indies type으로 구분되며[5]이 두가지 형태에 대한 essential oil(정유)이 물리적, 화학적 성질도 차이가 난다. 물리적 성질로는 West Indies type이 East Indies type보다 비중과 굴절율은 낮고 비선광도는 높으며, 화학적 성질도 차이가 있지만 주로 80%의 terpene계통 화합물과 6%의 terpene alcohol로 이루어졌음이 알려져 있다[6,7]. 또 Kirch 등은 5-10%의 volatile oil과 25-40%의 fixed oil, 5-15% ash, 그리고 수분, 섬유소, 전분 등으로 구성되어 있음을 보고하고 있다[8].

그리고 육두구 중에 있는 정유의 화학적 성분도 여러 조건에 따라 정성, 정량적으로 차이가 나며 수율 역시 다소 차이가 나지만 7-16%의 범위내에 있다[9,10]. 육두구의 성분 중에서 가장 많은 비율을 차지하는 fixed oil은 nutmeg butter로 알려져 있으며 대부분 trimyristicin과 고급지방산 에스테르로 구성되어 있다. 이것을 예전에는 의학에서 흥분제로, 화장품회사에서는 헤어토닉을 만드는데 이용되었으나 지금은 거의 사용하고 있지 않은 실정이다[11,12].

지금까지는 육두구에 관한 연구 중에서 특히 정유의 분석에 대한 많은 연구가 이루어져왔고[1,13-15] 최근에는 정유 중에 있는 유독성 화합물에 대한 정량분석과 육두구의 항세균활성, 산화방지활성에 관한 연구가 활발히 이루어지고 있다[10]. 특히 정유 중에 들어있는 safrole은 발암물질로 알려져 있고 myristricin 화합물들은 독성 및 마취성이 있는 것으로 보고되었다[17].

지금까지 연구되어진 것을 살펴보면 다양한 산지에서 수집된 육두구의 정유에 대한 수율이라든가, 물리적 성질, 화학적 성분의 정량, 정성분석에 대한 비교에 대하여 연구를 하였지만, 추출방법에 따라 정유성분 분석에 대해서는 없기 때문에 본 실험에서는 추출방법을 달리

Corresponding author: Hee-Jin Jang, Korea Ginseng & Tobacco Research Institute, 302, Shinseong-dong, Yousung-gu, Daejeon, 305-345

하여 정유에 대한 수율, 물리적 성질, 화학적 성분의 특성을 비교 검토하여 보고하고자 한다.

재료 및 방법

재료

싱가포르에서 수입한 Nutmeg(*Myristica fragrans* Houttuyn)을 20 mesh 정도가 되도록 분쇄한 다음 시료로 사용하였다.

Nutmeg oil의 추출

SDE(simutaneous distillation extraction)을 이용한 추출법은 Likens와 Nickerson의 연속수증기 증류장치를 개량한 Schultz[18] 등의 방법에 따라 nutmeg 6g을 8시간 추출하여 추출된 diethyl ether 층은 무수황산나트륨으로 탈수시키고 35℃ 수욕상에서 농축하여 GC 및 GC/MS 분석시료로 사용하였고 용매 추출법은 nutmeg 6g을 쏙실렛 추출기를 이용하여 dichloromethane 200 m*l*로 8시간 추출한 후 무수황산나트륨으로 탈수시키고 40℃ 수욕상에 농축하여 GC 및 GC/MS 분석시료로 사용하였다. 액체 CO_2를 이용한 추출법은 고압 쏙실렛 추출기(J & W Scientific INC.)를 이용하여 액체 CO_2를 추출기에 820 psi로 충진한 후 50℃에서 8시간 추출하여 얻은 유출액을 diethyl ether(20 m*l*×3)에 녹여 무수황산나트륨으로 탈수시킨 후 35℃ 수욕상에서 농축하여 GC 및 GC/MS 분석시료로 사용하였다.

향기성분의 절대량을 비교하기 위하여 내부표준물질로는 n-Hexanol(3 mg/m*l*)을 사용하였다.

GC 분석

실험에 사용한 GC는 Hewlett-packard 5880 A이며 Column은 Supelcowax 10 fused silica capillary column(60 m×0.32 mm)를 사용하였고 column 온도는 50℃에서 220℃까지 2℃/min로 승온하였다. Detector는 FID를 사용하였고 detector 및 injector 온도는 250℃로 하였다. 운반기체는 N_2 gas로 하여 split mode(split ratio=1/100)로 주입하였다. 각각의 추출방법으로 추출한 향기성분의 분포비율 계산은 Area %법으로 하였다.

GC/MS 분석

GC/MS는 Varian MAT 212를 사용하였으며 column은 Supelcowax 10 fused silica capillary column(60 m×0.32 mm)을 사용하고 column 온도는 50℃에서 220℃까지 3℃/min로 승온하였다. 이때 이온화 전압은 70 eV, 진공도 1.2×10^{-6} torr, ion source는 250℃로 하였으며 GC의 기타 조건은 위와 동일한 조건으로 하였다. 성분확인은 GC의 머무름시간 및 GC/MS에 의한 mass spectrum으로 비교하였고 나머지 동정되지 않은 주요 peak 성분은 GC/MS 분석결과로 얻은 mass spectrum으로부터 Reference data[20]와 비교하여 확인하였다.

Optical rotation

CARL ZEISS Polarimeter를 사용하여 20℃에서 측정하였으며 용매로는 $CHCl_3$ 사용하였다.

Refractive index

Refractometer Atago PX-IP model을 사용하여 20℃에서 측정하였다.

결과 및 고찰

Gildemeister와 Hoffmann[10]의 보고에 의하면 육두구의 정유는 7-16% 정도의 추출수율을 갖는다는 것과 관련해서 본 실험에서는 추출방법을 달리한 추출수율을 Table 1에 나타내었다.

상업적으로 육두구의 정유를 제조할 때에는 hydraulic expression으로 fixed oil을 제거한 후 증류제조하며, fixed oil을 제거한 육두구 정유와 제거하지 않은 육두구 정유의 수율을 비교하여 볼 때 제거한 정유의 수율이 낮다고 보고하였는 바[2] 이것은 fixed oil을 제거할 때 다소의 손실이 있기 때문인 것으로 생각된다.

본 실험에서의 정유의 수율이 15-23%로 Gildemeister와 Hoffmann[4]이 보고한 7-16%보다 높은 이유는 fixed oil을 제거하지 않고 그대로 추출하였기 때문에

Table 1. The comparison of nutmeg oil yield of various extraction method

Ext. type	Volatile oil	Fixed oil	Total	Standard deviation(δ)
SDE ext.	15%	trace	15%	±0.05
Solvent ext.	23%	32%	55%	±0.10
CO_2 ext.	19%	20%	39%	±0.12

Table 2. The comparision of nutmeg oil specification

Ext. type / Spec.	British standard[20] spec. West Indies type	British standard[20] spec. East Indies type	SDE ext.	Solvent ext.	CO_2 ext.
Optical rotation	+25°-+45°	+8°+25°	+19°	+17°	+9°
Refractive index	1.4720-1.4760	1.4750-1.4880	1.4768	1.4788	1.4802

fixed oil을 제거할 때 손실되는 양이 상대적으로 적었기 때문이라고 생각된다. Table 1에 나타난 결과에서 추출된 육두구유의 수율은 용매추출, CO_2 추출이 각각 23%, 19%로, SDE 추출 15%보다 높았으나 SDE로 추출할 경우 fixed oil이 거의 추출되지 않는 잇점이 있다하겠다.

한편, 각각의 추출방법으로 얻은 정유에 대한 물리적 성질을 Table 2에 나타내었다.

Bejnarowicz와 Kirch[8]는 West Indies type, East Indies type에 따라 물리적 성질이 차이가 있다고 보고하였으며, Finnemore[6] 보고에 의하면 West Indies type의 정유가 East Indies type보다 비중이나 굴절율에서는 낮은 반면 비선광도에서는 높다고 하였으며, West Indies type이 East Indies type보다 향신료 향기같은 향특성이 적고 향기가 약한 것은 West Indies type에 많은 양의 terpenes이 품질을 낮게하는 것과 관련이 있다고 하겠다[2].

Table 2의 결과로부터 본 실험에 사용된 육두구는 굴절율, 비선광도 측정치가 East Indies type 범위에 속하므로 East Indies type의 육두구라고 추정할 수 있으며 각각의 추출방법으로 얻은 정유에 대한 향특성이나 강도면에서 액체 CO_2 추출로 얻은 정유가 다른 두 방법으로 얻은 것보다 강하게 나타난 것은 terpene계 화합물이 상대적으로 적은 양이 추출되었다고 생각할 수 있으며 이것은 비선광도가 다른 두 방법보다 낮은 값을 나타내는 것으로 확인할 수 있었다.

육두구의 화학적 성질을 알아보기 위하여 각각의 추출방법으로 얻은 육두구유의 gas chromatogram을 Fig. 1-3에 나타내었고 분리 확인된 성분의 절대량을 비교하기 위하여 각 성분의 peak 면적을 내부 표준물질의 peak 면적으로 나눈 후 100을 곱한 수치를 Table 3에 각각 나타내었다.

지금까지 행해진 West Indies type oil과 East Indies type oil의 화학적 조성에 관한 많은 연구로부터 sabinene, myristicin, elemicin 등이 주요 성분으로 알려졌기 때문에 우선 이들 화합물에 대해 고찰해 보고 다른 화합물에 대해서 살펴보겠다. sabinene은 West Indies type oil에 40-50%, East Indies type oil에 15-30% 함유되어 있는 걸로 보고되어 있다[22,23].

Table 3. Chemical composition of nutmeg oils

(Area %)

Peak No	Component	SDE ext.	Solvent ext.	CO_2 ext.
1	α-Pinene	5.3	3.6	0.03
2	Camphene	0.1	0.1	—
3	β-Pinene	7.4	6.7	0.3
4	Sabinene	13	14.1	3.6
5	Myrcene	1.6	1.6	0.2
6	3-Carene	0.3	0.3	0.03
7	Sabinene hydrate	1.5	1.6	0.9
8	Limonene	2.3	2.3	0.5
9	γ-Terpinene	3	2.8	0.5
10	p-Cymene	0.8	0.8	0.2
11	2-Carene	1	1	0.5
12	Anisyl acetate	0.3	0.1	0.1
13	Terpinen-4-01	8	4.1	5.8
14	α-Terpineol	0.9	0.7	1
15	Geranyl acetate	0.4	0.4	0.7
16	Geraniol	0.1	0.1	0.1
17	Safrole	3.8	3.6	5.6
18	Methyl eugenol	2	1.8	3.2
19	Eugenol	0.8	1	1.3
20	Elemicin	1.3	1.2	2.1
21	Myristicin	30.6	28.4	48.7
22	Isoeugenol	2.5	4.3	2.7
	Unidentified Compounds	13	19.4	22.9

*Internal standard deviation (δ) - ±15.5

본 실험에서 얻은 sabinene 함량은 SDE 추출에서 13%, 용매추출에서 14.1%, CO_2 추출에서 3.6%로 상당히 낮았으며 이것은 sabinene 함량이 적을수록 optical rotation 값이 낮다고 한 Sarath-Kumara 등[5]의 보고와 일치하는 결과를 얻었고 East Indies type oil의 sabinene 함량값에 가까운 것을 알 수 있었다.

이것은 Table 2에서 본 실험에 사용된 육두구의 물리적 성질을 고려해 볼 때 East Indies type에 가깝다는 것을 확인해 주었다. myristicin과 elemicin 함량은 육두구의 관능적 성질에 상당한 영향을 미치기 때문에 중요한 것으로 여겨지고 있으며[5] 본 실험에서의

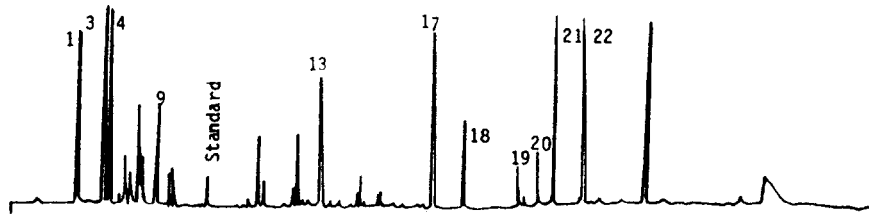

Fig. 1. Gas chromatogram of nutmeg oil (Solvent ext.).

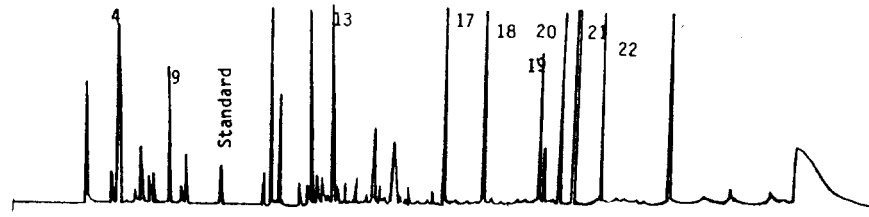

Fig. 2. Gas chromatogram of nutmeg oil (CO_2 ext.).

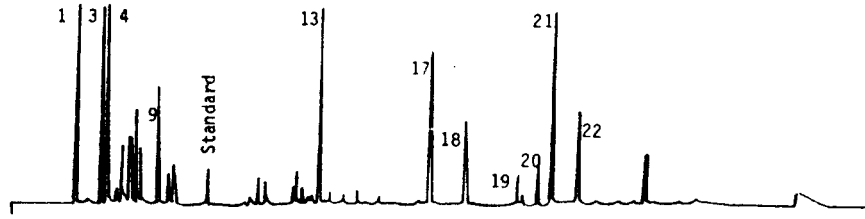

Fig. 3. Gas chromatogram of nutmeg oil (SDS ext.).

myristicin과 elemicin 함량은 SDE 추출에서 30.6%, 1.3%, 용매추출에서 28.4%, 1.2%, CO_2 추출에서 48.7%, 2.1%로 김 등[19]이 보고한 myristicin 함량 19.98%, Sarath-Kumara 등[5]이 보고한 elemicin 함량 0.9-1.2%보다 많은 양이 검출되고 있음을 Table 3을 통해서 알 수 있다.

발암물질로 알려졌고 FDA의 사용금지물질인 safrole은 SDE 추출에서 3.8%, 용매추출에서 3.6%, CO_2 추출에서 5.6%가 각각 추출되어 김 등[19]이 보고한 3.56%와 비슷한 결과를 얻었으며 많은 양을 섭취하지 않도록 하는 것이 바람직하다고 생각된다. 한편 terpene계 화합물인 α-, β-pinene의 경우 SDE 추출이나 용매추출에서는 3-7% 정도였지만 CO_2 추출에서는 0.03-0.3%로 추출율이 상당히 낮았으며, SDE 추출, 용매추출에서 검출된 camphene은 CO_2 추출에서는 확인할 수 없었다. limonene 역시 SDE 추출이 14.1%로 용매추출에서 2.3%, CO_2 추출에서의 0.5%보다 많은 양이 검출되었다.

반면에 myristicin, elemicin, safrole, methyl eugenol, eugenol 등은 SDE 추출이나 용매추출에 비해 CO_2 추출에서 많은 양이 검출되어 향신료 향기같은 향 강도면에서 CO_2 추출이 강하게 나타난 것은 앞서 언급한 물리적 성질에서와 같은 결과를 얻었다고 생각한다. 그밖에 문헌에 보고되어 있지않은 thymol, tetradecanoic acid 등의 화합물이 각각의 추출에서 소량 검출되었다. 앞서 말한 각각의 추출방법으로 분리 확인된 성분결과를 종합해보면 Table 4와 같다.

Table 4에서 나타난 결과와 같이 monoterpene hy-

Table 4. Composions of nutmeg oil

Composition	SDE ext.	Solvent ext.	CO_2 ext.
Monoterpene hydrocarbons	34.8%	33.3%	6.9%
Monoterpene alcohols	10.4%	6.4%	7.7%
Esters	0.7%	0.5%	0.8%
Aromatics	41.1%	40.4%	63.7%

drocarbon이 SDE 추출 및 용매추출에서 각각 34.8%, 33.3%로 액체 CO_2 추출 6.9%보다 많이 추출되었다. 이 결과는 nonoxygenated terpene 화합물이 수증기증류보다 CO_2 추출에서 많이 추출된다는 Tateo 등[24]이 보고한 문헌과 일치하는 결과라 하겠으며 용매추출은 추출되는 범위가 광범위하여 추출수율이 높은 장점은 있으나 색소 및 고분자물질 등이 추출되는 단점이 있을 뿐만 아니라 식품첨가물로 사용하기에는 용매잔량 때문에 적합하지 않다고 생각되고 방향족 화합물은 SDE 추출이나 용매추출에 비해 CO_2 추출에서 많이 추출되는 장점이 있어 더욱 강한 향신료 향기같은 향을 얻기 위해서는 CO_2 추출이 더 효과적인 방법이라고 생각된다.

요 약

추출방법을 달리하여 얻은 육두구 정유에 대한 물리적 성질을 측정하고, GC와 GC/MS를 이용하여 분석하였다. 추출수율은 용매추출이 23%로 가장 많았고 SDE 추출, CO_2 추출순이었다.

육두구유에 대한 물리적 성질과 GC 분석결과에서 본 실험에 사용한 육두구는 East Indies type에 가까운 것을 확인할 수 있었고 각각 추출물의 분석결과로부터 sabinene은 3.6-14.1%, miristicin은 28.4-48.7% elemicin은 1.2-2.1%이 함유되어 있음을 알 수 있었다. 또 발암물질로 알려진 safrole은 SDE 추출에서 3.8%, 용매추출에서 3.6%, CO_2 추출에서 5.6% 함유하고 있는 것으로 나타났다.

SDE 추출이나 용매추출에서 확인된 camphene은 CO_2 추출에서 확인할 수 없었고 monoterpene, terpene alcohol 계통의 화합물은 SDE 추출이나 용매추출에 많았다. 방향족 화합물은 CO_2 추출에서 많이 추출됨을 확인할 수 있었다.

문 헌

1. Guenther, E.: *The Essential Oils,* Vol. V, D. Van Nostrand Co., New York, N.Y., (1952) [*Perfumery Essential Record,* Ber. Schinmel & Co., 7, 76(1916)]
2. Guenther, E.: *The Essential Oils,* Vol. V, D. Van Nostrand Co., New York, N.Y., p.59(1952)
3. 이상인 : 본초학, 수서원, 서울, pp. 179-180(1980)
4. Bejnarowicz E.A. and Kirch E.R.: Gas Chromatographic Analysis of Oil of Nutmeg. *J. Pham. Sci.,* 52(10), 988(1963) [*The Volatile Oils,* Vol. II, John Wileyand Sons, Inc., New York, N.Y., p.18(1948)]
5. Subaddrage J. Sarth-Kumara, Errol R. Jansz and Hearth M. Dharmadasa: Some physical and chemical characteristics of SriLanKan nutmeg oil. *J. Sci. Food Agric.,* 36, 93(1985)
6. Bejnarowicz E.A. and Kirch E.R.: Gas Chromatographic Analysis of Oil of Nutmeg. *J. Pham. Sci.,* 52(10), 988(1963) [*The Essential Oils,* D. Van Nostrand Co., Inc. New York, N.Y., p.273(1926)]
7. Bejnarowicz E.A. and Kirch E.R.: Gas Chromatographic Analysis of Oil of Nutmeg. *J. Pham. Sci.,* 52(10), 988(1963) [*J. Chem. Soc.,* 91, 2040(1907)]
8. Bejnarowicz E.A. and Kirch E.R.: Gas Chromatographic Analysis of Oil of Nutmeg. *J. Pham. Sci.,* 52(10), 988(1963)
9. Guenther, E.: *The Essential Oils,* Vol. V, D. Van Nostrand Co., New York, N.Y., (1952) [*J. Assocn, Official Agr. Chem.,* 18, 611(1935)]
10. Guenther, E.: *The Essential Oils.* Vol. V, D. Van Nostrand Co., New York, N.Y.(1952) [*Die Ätherischen Öle,* 3d Ed., Vol. I, 134]
11. Bejnarowicz E.A. & Kirch E.R.: Gas Chromatographic Analysis of Oil of Nutmeg. *J. Pham. Sci.,* 52(10), 988(1963) [*J. Chem. Soc.,* 93, 1653(1908)]
12. Guenther, E.: *The Essential Oils,* Vol. V, D. Van Nostrand Co., New York, N.Y.(1952) [*Spices and Condiments,* London, Pitman and Sons, Ltd, p. 295(1933)]
13. Sammy, G.M. and Narwar, W.W.: Identification of the major components of nutmeg oil by gas chromatography and mass spectrometry. *Chem. Ind.,* 38, 1279(1968)
14. Sandford, K.J. and Heinz, D.E.: Effect of storage on

the volatile oil composition of nutmeg. *Phytochemistry.* 10, 1245(1971)

15. Baldry, J. Dougan, J., Mattews, W.S., Nabney, J., Pickering, G.R. and Robinson, F.V.: Composition and Flavor of nutmeg oils. *Int. Flavors and Food Additives.*, 7, 28(1976)
16. Nakatani, N. and Kikuzaki, H.: Antibacterial and antioxidant activities of nutmeg and mace. *Gekkan Fudo Kemikaru,* 4(2), 70(1988)
17. Archer, A.W.: Determination of safrole and myristicin nutmeg and mace by HPLC. *J. Chromatography,* 438, 117(1988)
18. Schultz, T.H., Flath, R.A., Mon, T.R., Egghing, S.B. and Teranishi, R.: Isolation of volatile components from a model system. J. Agri. Food Chem., 25, 446(1977)
19. 김현위, 허경택, 최춘언 : 향신료의 휘발성 향미성분에 관한 연구, 한국식품학회지, 21(1), 127(1989)
20. Heller, S.R., Miline, G.W.A. and Gevantman, L.H.: EPA/NIH Mass Spectral Data Base, U.S. Department of Commerce, Washington, D.C.
21. British Srandard Specifications for Essential Oils BS 2999/37 and BS 2999/38, (1971)
22. Datta, P.P. and Susi, H.: Use of gas chromatography to identify geographical origin of spices. *Ind. Spices.* 8, 2(1971)
23. Shulgin, A.T.: Composition of the myristicin fraction from oil of nutmeg. *Nature,* 197, 379(1963)
24. Fernando Tateo, Maurizio Fellin: Production of rosemary oleoresin using supercritical carbon dioxide. *Perfumer and Flavorist,* Vol. 13(Oct./Nov.) p. 127(1988)

(1989년 8월 28일 접수)