

## 닥나무 열매 (楮實子)의 휘발성 향기성분과 지방산조성에 관한 연구

윤숙자<sup>†</sup> · 변명우\* · 장명숙\*\*

배화여자전문대학 전통조리과

\*한국원자력연구소

\*\*단국대학교 식품영양학과

### Volatile Aroma Components and Fatty acid in Fruit of *Broussonetia Kazinoki* Siebold

Sook-Ja Yun<sup>†</sup>, Myung-Woo Byun\* and Myung-Sook Jang\*\*

Dept. of Traditional Cuisine, Bae Hwa Womans Junior College, Seoul 110-735, Korea

\*Korea Atomic Energy Research Institute, Daejeon 301-600, Korea

\*\*Dept. of Food Science and Nutrition, Dankook University, Seoul 140-714, Korea

#### Abstract

Volatile aroma components and fatty acid in fruit of *Broussonetia kazinoki* Siebold were investigated. The experimental results revealed the presence of 41 volatile components. Forty one compounds, including 4 hydrocarbons (2.4%), 7 aldehydes (20%), 3 ketones (1.0%), 7 terpenes (18.0%), 8 acids (42%), 4 alcohols (4.2%) and 5 phenols (9.8%) were identified. The content of crude lipid was 28.5%. Fatty acid composition were mainly consisted of linoleic (91.61%) and followed by oleic (3.52%), palmitic (3.40%), stearic (0.85%) and linolenic acid (0.39%).

**Key words :** *Broussonetia kazinoki* Siebold, volatile aroma components, fatty acid

#### 서 론

닥나무는 우리나라 전역의 산간지방에서 야생 또는 재배되는 것으로 그 열매를 저실자(楮實子)라고 하는데 9월에 익으며 맛이 달고 붉은 색으로 모양은 딸기와 같은 핵과로서 지름이 2mm정도이다. 눈을 밝게 하며 이뇨작용의 효과가 있다고 하여 한방재료로 널리 사용되어 왔으며<sup>1)</sup> 고서의 기록<sup>2)</sup>에서는 옛날 가정에서 쇠고기를 조리할 때 저실자를 넣으면 고기가 연하게 되고 맛도 좋아진다고 하였다.

따라서 닥나무 열매를 육류조리에 적극 이용하고자 하는 목적으로 육류 조리에서의 그 효과를 보기 위하여는 먼저 이와 관련된 닥나무 열매의 성분조성을 살펴보는 것이 중요하다고 생각된다. 전보<sup>3)</sup>에서의 육류의 연화와 관련하여 닥나무 열매의 단백질 분해효소

활성도에 대한 보고에 이어 본 연구에서는 닥나무 열매의 휘발성 향기성분과 지방산을 추출, 분석하여 그 조성을 살펴보았으므로 이에 그 결과를 보고한다.

#### 재료 및 방법

##### 재료

닥나무 열매는 강원도 고성에서 채취하여 자연 건조시킨 것으로 1992년 11월에 경동시장에서 구입하여 사용하였다.

##### 향기성분의 분석

##### 향기성분의 추출

시료 250g에 1L의 증류수를 가한 후 Waring blender로 2분간 마쇄한 다음 3L의 둥근 바닥 플라스크에 넣고 Schults 등<sup>4)</sup>의 방법에 따라 개량형 simultaneous steam distillation and extraction (SDE)장치를 사용하여 상

<sup>†</sup>To whom all correspondence should be addressed

압하에서 2시간 추출하였다. 이 때 추출 용매로서는 재 증류한 n-pentane : diethyl ether (1 : 1, v/v) 50ml를 사용하고 냉각수의 온도는 1~3°C를 유지하였다. 추출 시료는 무수황산나트륨으로 탈수, 여과한 다음 Vigrex 컬럼 (20cm)를 사용하여 30°C이하에서 용매를 제거한 후 분석시료로 사용하였다. 이 때 추출 정유성분량은 12mg/250g이었다.

분석 및 동정

Gas Chromatography (GC)는 Hewlett-Packard (HP) 5880A GC 및 5880A Integrator를 사용하였다. 컬럼은 DB-Wax (30m×0.32mm ID) fused silica capillary 컬럼을 사용하였고, 오븐 온도는 50°C에서 5분간 유지 후 230°C까지 2°C/min. 속도로 가온하였다. 주입구 및 검출기 (FID)온도는 250°C로 하였고 운반기체는 질소가스를 1.0ml/min.로 하여 split mode (split ratio=40 : 1)로 주입하였다.

GC-Mass Selective Detector (MSD)는 HP 5890A와 open split로 연결된 HP 5970B quadrupole MSD를 사용하였다. GC 컬럼은 FFAP (50m×0.20mm ID) fused silica capillary 컬럼을 사용하였고 오븐온도는 50°C에서 5분간 유지 후 230°C까지 2°C/min.속도로 가온하였다. 주입구 온도는 280°C로 하였으며 시료는 split mode (split ratio=100 : 1)로 주입하였다. MSD의 조건으로 ionization voltage는 70eV, electron multiplier ene-

rgy는 1600V, ion source pressure는 1.6×10<sup>-5</sup> torr, ion source temperature는 250°C, 그리고 MSD의 scan range는 50~400amu로 하였다.

각 성분은 GC-MSD를 사용하여 total ion chromatogram을 구한 후 NBS library 및 MS spectrum handbook을 이용하여 확인한 다음, 표준품을 사용하여 GC에서 retention index (RI)를 구하여 비교하였다.

RI측정용 n-alkane mixture (C<sub>8</sub>~C<sub>26</sub>)은 Alltech제 (U. S. A.)를 사용하였고 기타 성분의 표준품으로는 Hasegawa (Japan), Takasago (Japan) 및 International Flavors Tokyo Kasei (Japan) 또는 Fluka제 (Switzerland)를 사용하였다.

지방산의 GC분석

지방질 추출은 상법에 준하여 분쇄된 시료를 원통여지 (Watman cat No. 2800260)에 넣고 에틸에테일을 가하여 soxhlet 추출법으로 약 16시간 추출한 다음 추출물을 감압농축시켜 중량법으로 조지방질 함량을 조사하였다.

지방산 분석은 상기와 같이 추출하여 얻은 조지방질의 일부를 취하여 Metcalf 등<sup>3)</sup>의 방법에 준하여 0.5N-NaOH/methanol로 가수분해시킨 후 BF<sub>3</sub>-methanol을 가하여 methyl ester화 시킨 다음 GC로 분석하였으며, 지방산 표준품은 Sigma chemical Co.의 fatty acid methyl ester 표준품을 사용하였다.

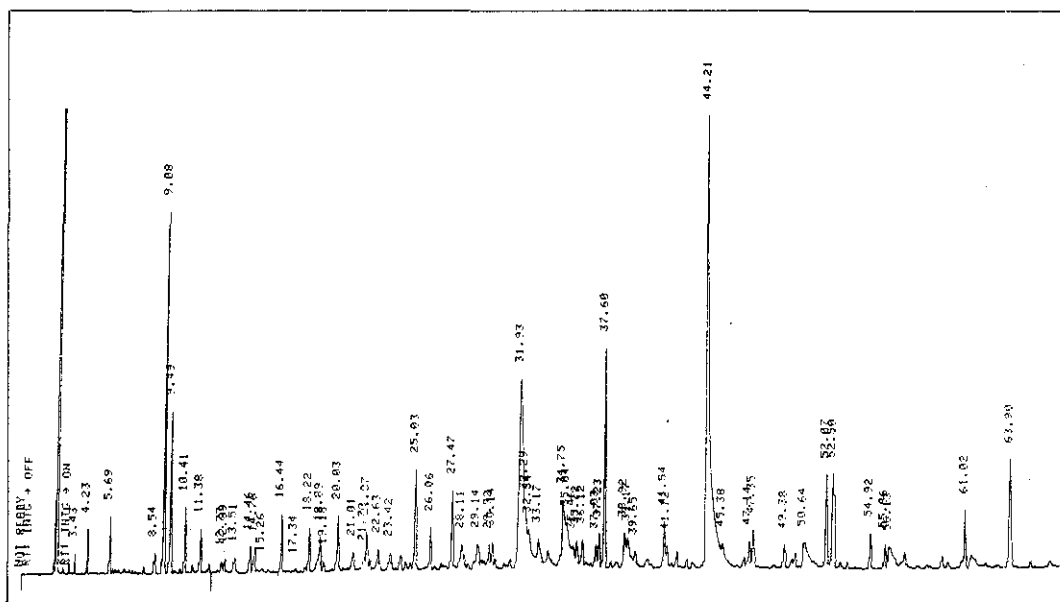


Fig. 1. GC chromatogram of the volatile components isolated from the fruit of *Broussonetia kazinoki* Siebold.

이때 사용한 GC는 Hewlett packard 5890 series II 및 Hewlett packard 3396 series II integrator를 사용하였다. GC 컬럼은 SP-2340 (30m×0.25mm ID) fused silica capillary column을 사용였고 oven 온도는 160°C에서 3분간 유지 후 3°C/min.씩 승온시킨 다음 220°C에서 10분간 유지시켜 분석하였다. GC의 주입구 및 검출기 (FID)의 온도는 240°C 및 250°C로 하였고 운반기체는 질소가스를 0.8ml/min.로 하여 split mode (split ratio =60 : 1)로 주입하였다.

### 결과 및 고찰

#### 향기성분의 GC-MS분석

SDE방법에 의해 닥나무 열매의 휘발성 성분을 GC를 이용, 분리하여 얻은 gas chromatogram은 Fig. 1과 같으며 이들중 주된 휘발성 성분인 acid류, aldehyde류 및 terpene류의 mass spectra는 Fig. 2, 3과 같다.

분리된 50여개의 peak중 GC-MSD에 의해 구조가 확인된 향기성분은 41종으로 Table 1과 같다. 확인된

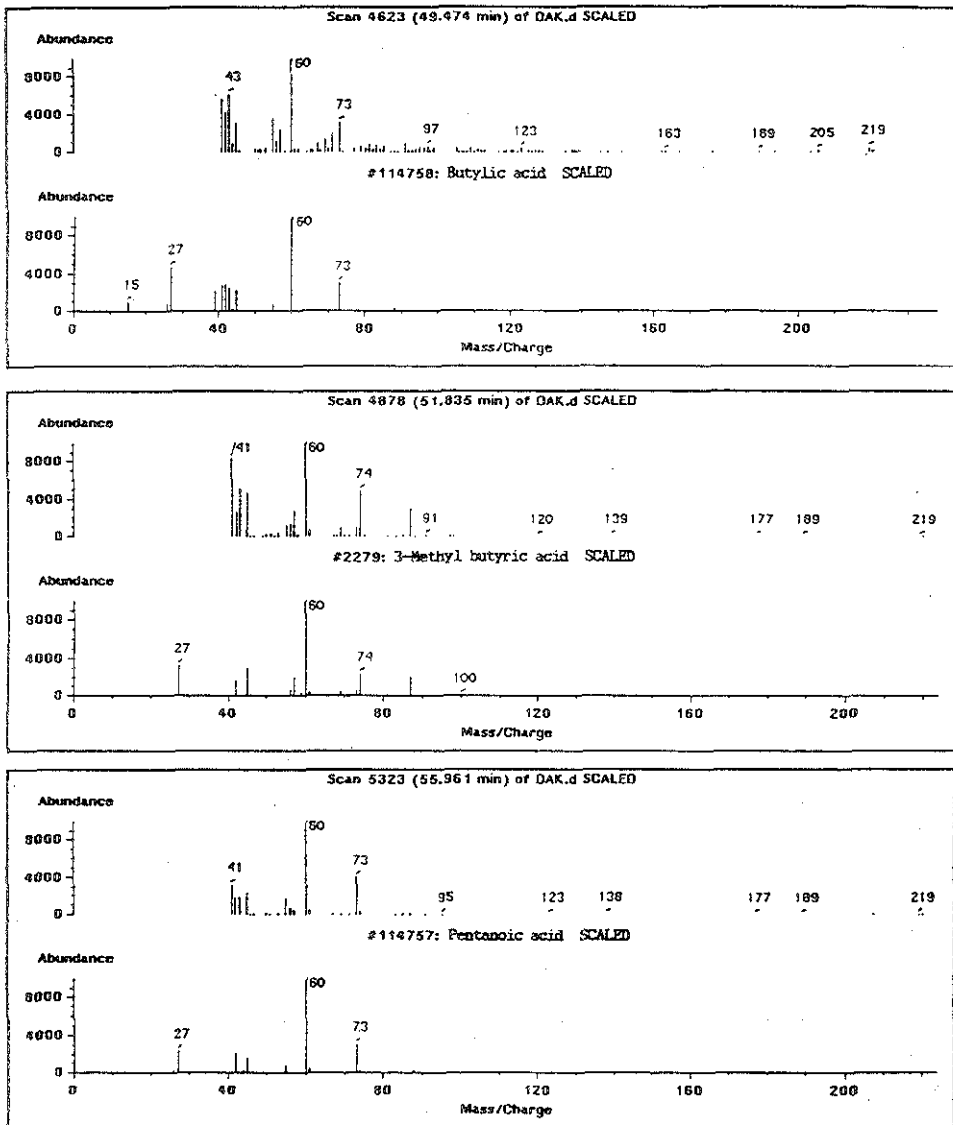


Fig. 2. Mass spectra of major volatile components isolated from the fruit of *Broussonetia kazinoki* Siebold (acidic flavor).

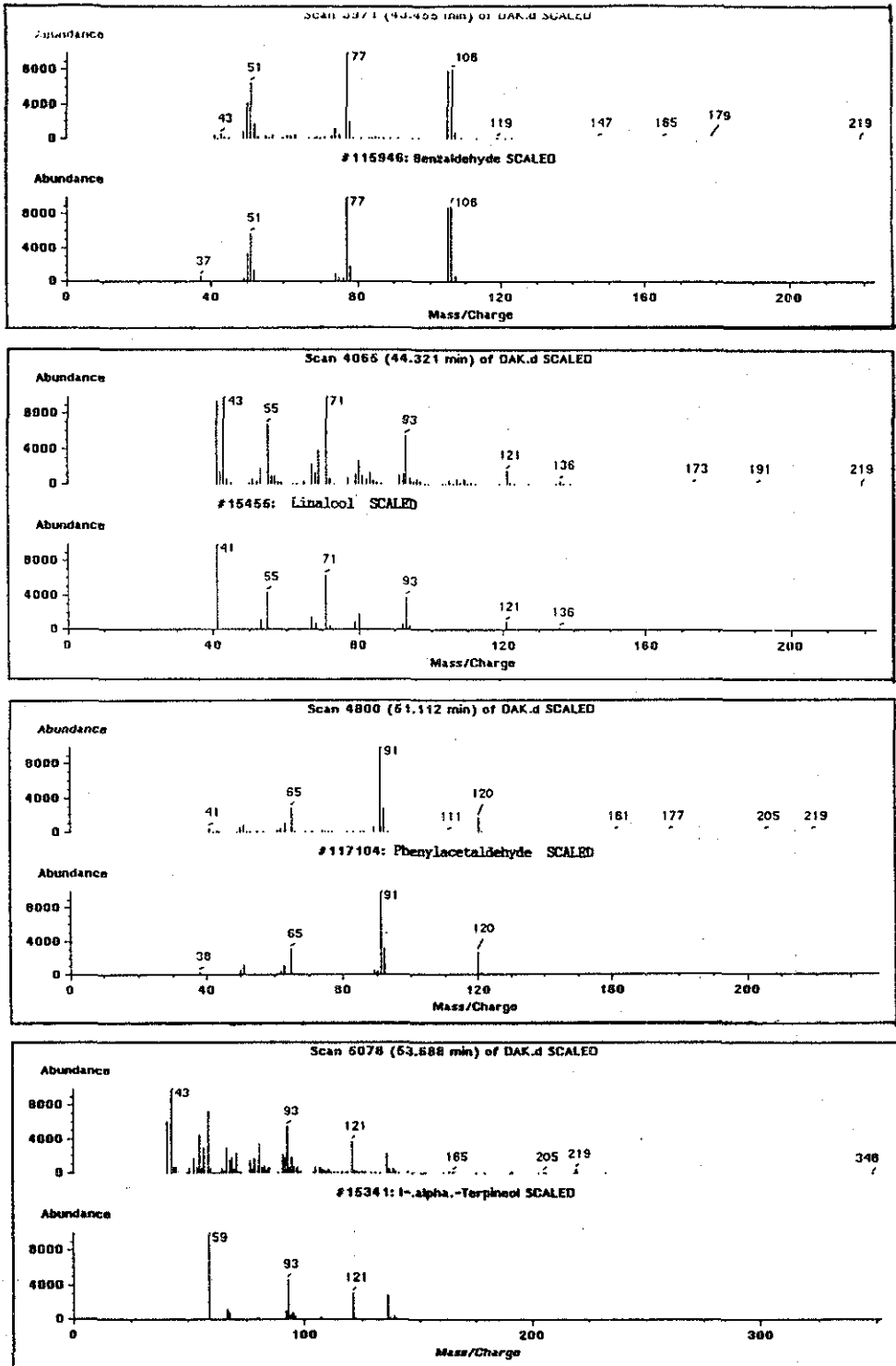


Fig. 3. Mass spectra of major volatile components isolated from the fruit of *Broussonetia kazinoki* Siebold (spicy flavor).

41개의 성분을 분류해 보면 hydrocarbon류 (2.4%)가 4종, aldehyde류 (20.0%)가 7종, ketone류 (1.0%)가 3종, terpene류 (18.0%)가 7종, acid류 (42.0%)가 8종, alcohol류 (4.2%)가 4종, phenol류 (9.8%)가 5종, 그리고 기타 (3.0%) 3종이었다.

각 관능기별 양적인 성분조성을 보면 먼저 acid류에서 전체 성분중 가장 높은 함량인 23.3%를 차지하는 n-hexanoic acid, n-pentanoic acid (4.8%) 및 octanoic acid (2.6%)를 비롯한 acid류가 42.3%로 일반향신료<sup>6,7)</sup>에서 볼 수 없는 높은 함량을 나타내었다. Aldehyde류

로는 전체성분중 2번째로 높은 함량을 보인 phenylacetaldehyde가 10.1%, benzaldehyde가 2.0%, 2, 4-decadienal이 1.1% 등으로 주요 구성성분이었고 이들의 대개가 C<sub>8</sub>~C<sub>10</sub>화합물로서 acid류와 함께 시료의 상쾌한 산취를 발생시키는 것으로 생각된다. 또한 terpene류도 전체성분 조성의 18%정도로 높았으며 그 중 terpene계 황화수소화합물인 C<sub>18</sub>, 분자량 136.22로 상쾌한 레몬향을 부여하는 limonene이 5%로 가장 높았다. 일반적으로 탄화수소가 너무 적거나 많아도 강한 향을 내지 못하여 C<sub>8</sub>~C<sub>15</sub>범위가 향기를 많이 내며, 사슬화

Table 1. Compounds identified from the volatile oil of the fruit of *Broussonetia kazinoki* Siebold

Peak number	RT	Compounds identified	Relative peak area (%)
1	3.43	Nonane (Alk)	0.102
2	5.69	n-Hexanal (Ald)	0.566
3	8.54	2-Heptanone (Ket)	0.185
4	9.08	Limonene (Ter)	5.005
5	9.49	1,8-Cineol (Ter)	3.059
6	10.41	2-Pentylfuran (Others)	0.970
7	11.38	n-Pentanol (Alc)	0.633
8	12.73	3-Octanone (Ket)	0.187
9	13.51	Tridecane (Alk)	0.267
10	14.46	1-Octen-3-one (Ket)	0.450
11	14.76	2-Heptanol (Alc)	0.660
12	16.44	n-Hexanol (Alc)	0.978
13	18.22	n-Nonanal (Ald)	0.839
14	18.89	Tetradecane (Alk)	0.946
15	20.03	Linalool oxide : pyranoid (Ter)	1.260
16	21.01	Furfural (Ald)	0.496
17	21.87	$\alpha$ -Copaene (Ter)	1.025
18	25.03	Benzaldehyde (Ald)	2.021
19	26.06	2-Nonenal (Ald)	0.925
20	27.47	Linalool (Ter)	1.653
21	28.11	2-Methylpropionic acid (Acid)	0.720
22	29.14	Butanoic acid (Acid)	0.832
23	29.92	4-Terpieol (Ter)	0.398
24	31.93	Phenylacetaldehyde (Ald)	10.058
25	32.29	3-Methylbutanoic acid (Acid)	0.832
26	34.75	$\alpha$ -Terpineol (Ter)	2.216
27	37.23	1,2-Dimethoxy benzene (Others)	0.797
28	37.60	n-Pentanoic acid (Acid)	4.762
29	38.92	1,4-Dimethoxybenzene (Others)	0.947
30	41.54	2,4-Decadienal (Ald)	1.099
31	44.21	n-Hexanoic acid (Acid)	23.247
32	45.38	2-Methoxyphenol (Phe)	0.801
33	47.14	Nonadecane (Alk)	0.607
34	47.35	2-Phenylethylalcohol (Alc)	1.125
35	49.38	n-Heptanoic acid (Acid)	0.560
36	50.64	Phenol (Phe)	0.620
37	52.07	Eugenol (Phe)	1.971
38	52.50	Octanoic acid (Acid)	2.574
39	54.92	Nonanoic acid (Acid)	0.781
40	61.02	2-(1,1-dimethyl) Phenol (Phe)	1.395
41	63.90	2-Methoxy-4-ethyl-6-methylphenol (Phe)	3.158

\*Alk : Hydrocarbons Ald : Aldehydes Ket : Ketones Ter : Terpenes Acid : Acids Alc : Alcohols Phe : Phenols Others

합물이 고리화합물보다 강한 불포화도가 많을수록 향을 많이 휘발시킨다고 한다<sup>8)</sup>. 또한 본시료에서는 1, 8-cineol이 3%,  $\alpha$ -terpineol이 2.2%, linalool이 1.7% 등 terpene계 alcohol화합물도 상당량 함유되어 있었고, 여섯고리화합물인 linalool oxide (pyranoid)도 1.3%정도 함유되었다. Linalool은 꽃향기나 상쾌한 밀감향을 내는 물질로서 녹차나 볶은 차에 많이 함유하여 상쾌한 향기를 부여하고<sup>9)</sup>, 다섯원고리 화합물인 linalool oxide (furanoid) 역시 상쾌한 향기를 부여하며 여섯원고리 화합물인 linalool oxide (pyranoid)는 조금 무거운 향기를 부여하는데<sup>10)</sup>, 본 시료에서는 여섯원고리 화합물이 추가 되었다.

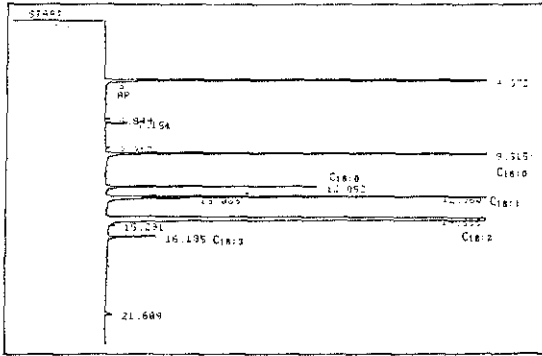


Fig. 4. GC chromatogram of fatty acid methyl esters obtained from total lipids of the fruit of *Broussonetia kazinoki* Siebold.

Phenol류로는 2-methoxy-4-ethyl-6-methylphenol이 3.2%, eugenol이 2%, 2-phenol (1,1-dimethylphenol)이 1.4% 등 방향족 ester화합물도 상당량 함유되어 있었다. Alcohol류로는 강한 꽃향기를 띄는 2-phenylethylalcohol이 1.1%로 가장 높았으며 그외 n-hexanol이 1.0%이었고 n-phenanol, n-heptanol 및 n-octanol 등 저비점의 C<sub>5</sub>~C<sub>10</sub>로 구성되어 있었다. 본 시료에서 ketone류도 일부 포함되어 있었는데 그중 C<sub>8</sub>화합물로 버섯류에서 주로 볼 수 있는<sup>11,12)</sup> 1-octen-3-one이 0.45%로 가장 높았고 3-octanone과 2-heptanone도 함유되

어 있었다. 기타 성분으로는 hydrocarbon인 tetradecane (1%)을 비롯한 nonadecane, tridecane 등의 decane화합물과 2-pentylfuran (1%)도 함유되어 있었다. 이상의 결과로 볼 때 다나무 열매의 향기성분을 종합해보면 acid류(42%), aldehyde류 (20%) 및 terpene류 (18%)가 전체 향기성분중 80%를 차지하는 주성분임을 알 수 있으며, acid류와 alcohol류에 의한 상쾌한 산취와 aldehyde류의 spicy한 풍미 및 terpene류, phenol류와 ketone류에 의한 향긋한 과채향이 다나무 열매의 풍미를 조화시키는 것으로 생각된다.

지방산의 GC분석

다나무 열매의 조지방함량은 28.5%였고, 다나무 열매의 지방산 조성을 분석한 결과의 gas chromatogram은 Fig. 4와 같으며 지방산 조성은 Table 2와 같다. 지방산 조성 분석에서는 7종의 구성지방산이 확인되었는데 주요지방산은 linoleic acid (18 : 2, 91.61%), oleic acid (18 : 1, 3.52%), palmitic acid (16 : 0, 3.40%), stearic acid (18 : 0, 0.85%) 및 linolenic acid (18 : 3, 0.39%)의 순이었으며, 이들 함량으로 보아 TSFA는 4.25%, TUFA는 95.74%, PUFA는 92.00%, 그외 기타 2가지는 0.22%였다. 특히 다나무 열매에 함유된 지방산의 대부분을 차지하는 linoleic acid (91.61%)는 이중결합수가 많아서 산화가 가장 용이하므로, 이들의 함량조사는 다나무열매의 지방질성분의 안정성 평가에 주요한 척도가 될 수 있다. 또한 P/S ratio는 21.6%의 높은 수치를 보였다.

요 약

우리나라 전역의 산간지방에서 야생 또는 재배되는 다나무의 열매는 옛날 가정에서 질긴 쇠고기를 조리할 때 사용하였는데 본 연구에서는 다나무 열매의 향기성분과 지방산의 조성을 분석하여 다음과 같은 결과를 얻었다. 향기성분 분리시 추출 정유성분량은 12mg/250g이었다. SDE방법에 의해 다나무 열매의 휘발성

Table 2. Percent fatty acid composition of total lipids of the fruit of *Broussonetia kazinoki* Siebold

Others	Palmitic acid (C <sub>16</sub> : 0)	Stearic acid (C <sub>18</sub> : 0)	Oleic acid (C <sub>18</sub> : 1)	Linoleic acid (C <sub>18</sub> : 2)	Linolenic acid (C <sub>18</sub> : 3)
0.22	3.40	0.85	3.52	91.61	0.39
TSFA (Total saturated fatty acid)			: 4.25%		
TUFA (Total unsaturated fatty acid)			: 95.74%		
PUFA (Poly unsaturated fatty acid) (C <sub>18</sub> : 2 + C <sub>18</sub> : 3)			: 92.00%		
Others			: 0.22%		

성분을 분리하여 얻은 gas chromatogram에서 닥나무 열매의 대표적인 향기성분은 spicy하고 약간 산취가 있는 향기였으며 gas chromatogram과 GC-MSD에 의해 구조가 확인된 41개의 향기성분을 분류해 보면 hydrocarbon류(2.4%)가 4종, aldehyde류(20.0%)가 7종, ketone류(1.0%)가 3종, terpene류(18.0%)가 7종, acid류(42.0%)가 8종, alcohol류(4.2%)가 4종, phenol류(9.8%)가 5종, 그리고 기타(3.0%) 3종이었다. 양적으로 나타난 조성비(%)에서 살펴보면 acid류가 전체성분의 42.3%를 차지하고 있었고 spicy flavor의 성분인 aldehyde류와 향긋한 채소류에 많은 terpene류가 다음으로 높은 함량(%)을 보여 이들이 닥나무 열매의 향기 성분중 80%를 차지하는 주성분임을 알 수 있다. 닥나무 열매의 조지방함량은 28.5%였고, 닥나무 열매의 지방산 조성을 분석한 결과 7종의 구성지방산이 확인되었는데 주요지방산은 linoleic acid(18 : 2, 91.61%), oleic acid(18 : 1, 3.52%), palmitic acid(16 : 0, 3.40%), stearic acid(18 : 0, 0.85%) 및 linolenic acid(18 : 3, 0.39%)의 순이었으며, 이들 함량으로 보아 TSFA는 4.25%, TUSA는 95.74%, PUFA는 92.00%, 그외 기타 2가지는 0.22%였다. 특히 닥나무 열매에 함유된 지방산의 대부분은 linoleic acid(91.61%)가 차지하였다. 또한 P/S ratio는 21.6%의 높은 수치를 보였다.

## 문 헌

1. 육창수 : 한국 약품식물자원도감. 진명출판사, p.78

- (1981)
2. 빙허각이씨 : 규합총서. 보음재(1815)
3. 윤숙자, 오평수, 장명숙 : 닥나무 열매에서 추출한 단백질 분해효소의 활성도에 관한 연구. 한국영양식량학회지, **22**(6), 803(1993)
4. Schults, T. H., Flath, R. A. and Mon, T. R. : Isolation of volatile components from a model system. *J. Agr. Food. Chem.*, **25**(3), 446(1977)
5. Metcalf, L. D., Schmitz, A. A. and Pelka, J. R. : Rapid preparation of fatty acid esters from lipids for gas chromatographic analysis. *Anal. Chem.*, **38**, 514(1966)
6. 김현위, 허경택, 최춘언 : 숙성에 의한 육두구의 향기 성분변화. 한국식품과학회지, **21**(6), 760(1989)
7. Henry, B. H. : *Source book of flavors*. AVI Publishing Co. Inc. Westport(1981)
8. Kefford, J. F. and Chandler, B. V. : *The chemical constituents of citrus fruits*. Academic Press, USA(1970)
9. 藤卷正生 : 香料の辭典. 朝倉書店, 東京, p.351(1982)
10. 竹井瑤子, 石川洋子, 平尾測子, 測之上弘子, 山西貞 : 耗培條件による緑測香氣の差異について. 日本農藝化學會誌, **52**, 505(1978)
11. Chen, C. C., Chen, S. D., Chen, J. J. and Wu, C. M. : Effects of pH value on the formation of volatiles of Shiitake (*Lentinus edodes*), an edible mushroom. *J. Agr. Food Chem.*, **32**, 999(1984)
12. Maclead, A. J. and Panchasara, S. D. : Volatile aroma components, particularly glucosinolate products of cooked dried mushroom. *Phytochemistry*, **22**, 705(1983)

(1993년 12월 24일 접수)