

잎담배중의 중요 휘발성 정유성분의 분석

김 신 일 · 오 영 일 · 허 일

한국인삼연초연구소, 재료분석부

Analysis of Volatile Essential Oil Playing Key Role in Tobacco Leaves

Sin Il Kim, Young Il Oh and Il Heu

Korea Ginseng and Tobacco Research Institute, Seoul, Korea Dep. of Material and Analysis

(Received for publication, September 15, 1983)

ABSTRACT

Tobacco leaves cultivated in Korea, U. S. A., Greece and Turkey were analyzed for their essential oils that are solanone, nor-solanadione, damascenone, damascone and megastigmatrienone (4-isomer).

Regardless of tobacco varieties and cultivated localities, solanone was the most abundant.

Among them particularly, Basma has the highest amounts of the solanone than other varieties.

Flue-cured tobacco leaf has much higher amount of damascenone than burley and aromatic tobacco leaf do. U. S. A. flue-cured, U. S. A. burley and Basma have much higher concentration of solanone than corresponding Korean varieties, but significant differences could not be observed in other components.

The order of total amounts of 8 essential oils in tobacco varieties were as follows;

Aromatic > Burley > Flue-cured

서 론

잎담배의 정유성분은 carotenoid, thunberganoid, labdanoid, acyclic polyisoprenoid계 고분자 화합물들이 curing과 aging과정중에서 oxidation, reduction, deamination, decarboxylation, cyclisation 등의 과정을 거쳐서 대부분이 $C_{15} \sim C_{20}$ 계 화합물이 생성된다는 사실은 이미 잘 알려져 있는 사실이다(2, 8, 19). 이들 정유성분들은 Ishiguro(10), Robert(14) 등이 황색종에 관하여, Joseph(12) Chuman(2)이 향기미종에 관하여 광범위하게 연구하여 새로운 성분들을 분리 동정하였고 이미 밝혀진 것을 합하면 그수가 300여 성분에 달한다.

담배의 향기와 격미를 연구하는 많은 연구자들은 이러한 많은 정유성분 중에서 다음과 같이 대표적인 정유성분을 특징적으로 분류하였다.

Ishiguro(10)는 그의 황색종 잎담배의 향격미에 관한 연구에서 carotenoid계에서 유래하는 성분중 damascenone과 megastigmatrienone이, thunberganoid계에서 유래하는 성분중 solanone이 대표적인 향기 성분이라 하였다.

Wahlberg등(19)은 virginia 잎담배를 curing과 aging하는 과정중에서 생성하는 정유성분중 damascenone, damascone, β -ionone, solanone과 norsolanadione의 생성경로를 설명하면서 이들 정유성분을 중요향기성분으로 취급하고 있다.

Fujimori 등(8)은 Burely 잎담배중의 증성취발성 화합물중 solanone과 megastigmatrienone이 대표적인 향기성분이라 지적하였다.

Torii 등(15)은 damascenone과 damascone의 합성 review에서 이 물질들이 담배 기타 기호품의 향료 조합에 중요한 역할을 한다고 하였다.

Mookjerjee 등(13)은 담배의 향기와 껌의 중요한 역할은 megastigmatrienone, solanone, norsolanadione, methylthio- β -damascone과 methylthio- β -damascenone이라고 주장하였으며 thio 화합물은 실제 담배중에 존재하지 않으나 β -damascone과 β -damascenone으로 합성하여 나머지 성분과 조합하여 실제 I. F. F. (International Flavor & Fragrances) 회사에서 전 세계 담배제조시장에 판매 하고있는 실정이다.

이러한 사실들을 종합해 보면 잎담배의 carotenoid계의 분해산물인 damascenone, damascone, megastigmatrienone (5-isomer)과 thunberganoid계의 분해산물인 solanone, norsolanadione으로 대별될 수 있으며 그 구조식은 그림 1과 같으며

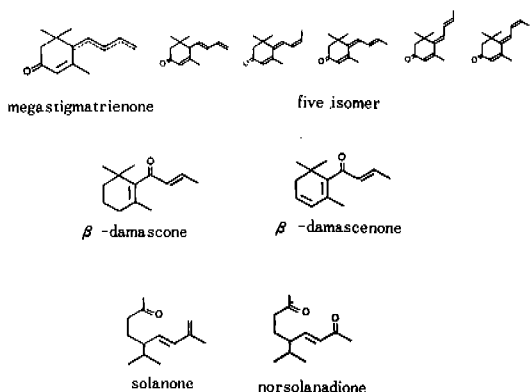


Fig. 1. Several compounds playing key role in tobacco flavor, aroma. (13)

향기의 특성은 Robert(14)등이 표 1과같이 표현하였다.

향기가 풍부하고 덜 해로운 담배를 제조하자는 시도가 최근의 세계적인 추세이고 보면 담배에 천연적으로 함유되어 있고 껌미에 중요한 이들 개개

Table 1. Characteristic properties isolated from essential oil in tobacco leaf (14)

Compound name	Smoke flavor
Solanone	Smooth, ketonic
Norsolanadione	Sweet, ketonic
Damascenone	Adds body, burley note
Damascone	Floral, adds body
Megastigmatrienone	Spice, peppery, adds body

성분 합성을 많은 연구자들이 (1, 4, 11, 16, 17) 시도하였고 앞으로 계속 연구 되어가고있는 것은 당연한 추세이다.

본 연구에서는 solanone의 이들 7개 정유성분을 Fath 등(6)이 사용한 simultaneous-distillation and extraction apparatus (S. D. A.)를 사용하여 잎담배를 추출하고 추출된 정유성분은 gas chromatograph를 사용하여 분리하고 GC/MS, G. C. retention-time 등으로 확인하였다. 그리고 확인된 성분은 pentadecane을 내 표준물질로하고 damascone의 량을 기준으로 상대적인 비로 품종간의 향기성분의 특징적 차이를 규명하고 외국산 잎 담배와 비교하여 국내산 잎담배 품질향상에 기초 자료를 얻고자본 시험을 시도하였다.

재료 및 방법

1. 시료 및 시약

시료로 사용한 잎담배는 표 2와 같다.

1차 건조한 시료를 60°C에서 3 시간 건조하고 지름이 1mm이하로 되게 분쇄하고 갈색 시료병에 넣은 후 냉 암소에 보관하였다.

추출용매로 사용한 ethyl ether는 Merk사 제품 특급시약을 사용하였으며 내 표준물질 용액 pentadecane은 Polyscience사 제품 analytical standard 100mg을 정확히 취하여 100ml 눈금 플라스크에 넣고 ethyl ether로 정확히 100ml로 한 다음 마개를 단단히 하고 냉동실에 보관하였다.

정량분석에 사용한 표준물 damascone은 Frit-

Table 2. Variety, grade and production year of sample

Variety	Crade	Site	Year
Aromatic			
Sohyang	Upper	Daegu, Suwon	78, 82
Hayngcho	Upper	Daegu, Suwon	78, 82
Izmir	B/G	Turkey	79, 82
Basma	I/III	Greece	79, 82
Flue-cured			
By4	H ₃	Daejon	82
NC2326	H ₃	Andong	82
Va. 115	H ₃	Andong	82
U. S. A.	B, F	U. S. A.	81, 82
Burley			
Br-21	L ₃	Kwangju	80, 81, 82
U. S. A.	C, F	U. S. A.	81, 82

zsche Dodge & Olcott Inc. 제품을 사용하였으며 그 밖의 시약은 1급 시약을 사용하였다.

2. 휘발성 증성부의 분리장치 및 분리방법

그림 2와 같이 동시추출장치를 사용하였으며 시료량과 추출시간은 생약요람중의 생약의 공정시험법(9)에 준하였다.

시료 100g 을 정확히 취하여 1ℓ 의 플라스크에 넣고 반대편의 250ml 플라스크에는 ethyl ether 100 ml를 넣은후 냉각시키면서 6 시간 동안 동시에 추출하였다. 추출액을 따로 취하여 Fujimori(8) 등의 휘발성 증성부 분리방법에 따라 5% 황산용액으로 씻어낸 다음 5% 탄산나트륨용액으로 씻어낸다. ethyl ether층을 취하여 무수황산나트륨으로 탈수시킨다. 저온에서 ethyl ether를 증발시키고 마개달린 10ml 눈금달린 시험관으로 옮기고 4~5 ml 정

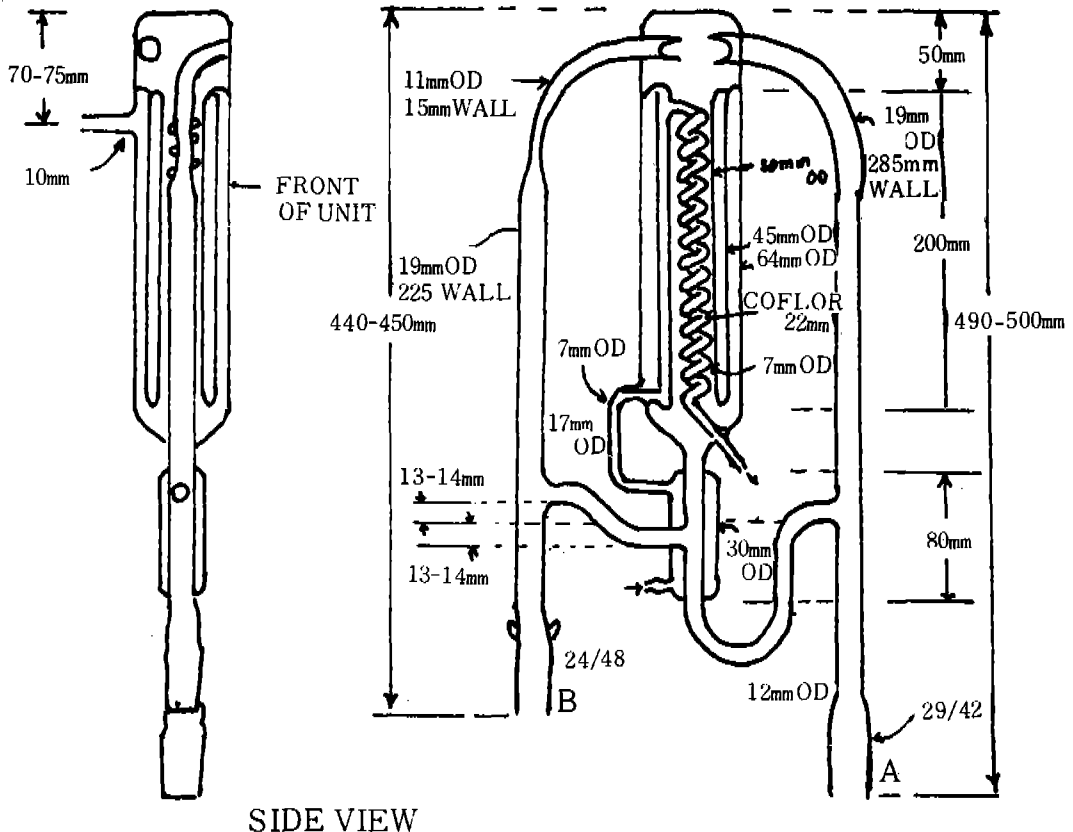


Fig. 2. Simultaneous distillation and extraction apparatus

도가 되면 내 표준 물질용액 1ml를 정확히 가한다. 질소 기류를 통하면서 정확히 2 ml가 되면 질소기류를 중단시키고 분석시료로 사용하였다.

3. 장 치

Gas chromatography는 Hewlett packard 5880 G. C.와 5880A series G. C. terminal (Level four)을 사용하였다.

분석조건은 F. I. D. detector와 SP 2100 fused silica capillary column(0.2mm×60mm)을 사용했으며 injector temp., 230°C; detector temp., 300°C; column oven temp, 100°C에서 2분간 유지한 후 180°C까지 2°C/min., 180°C에서 1분간 유지한 후 250°C까지 5°C/min., 2 단계 programing 하였다. carrier gas는 0.8ml/min.의 N₂ gas를 사용하였다.

GC/MS는 Varian 3700 G. C.에 open split로 연결된 Varian MAT 212MS를 사용하였다. MS의 조건은 ion source pressure 1.8×10^{-8} torr, ionizing voltage는 70eV, emission current는 1 mA, electron impact ionization 그리고 ion source temp.는 220°C이다.

4. 점 량

검량선 작성은 damascone 표준품 250mg을 정확히 취하여 25ml 눈금달린 플라스크에 넣고 ethyl ether를 가하여 정확히 25ml로 한다. 이 용액 0.5 ml, 1 ml, 1.5 ml, 2 ml, 2.5 ml, 3 ml를 정확히 취하여 10ml 눈금달린 플라스크에 넣고 내 표준물질 용액 (pentadecane 10mg/ml) 1ml을 가하고 잘 혼합한 다음 정확히 10ml로 한다. micro syringe로 1μl를 취하여 위의 분석 조건으로 chromatogram을 작성한다. damascone과 pentadecane의 면적비를 구하고 중량비를 y축, 면적비를 x축으로하여 검량선을 작성한다.

확인된 정유성분 solanone, norsolanadione, damascenone, damascone, megastigmatrienone (4-isomer)은 검량선 작성시와 동일한 조건으로 chro-

matogram을 작성하였을 때 peak면적비를 구하고 검량선에 의하여 중량비를 환산한다.

시료중의 각 성분의 mg수는 damascone 량을 기준으로하여 상대적인 비를 구했다.

결과 및 고찰

잎담배중의 중요한 향기와 껌미의 성분들이 함유되어 있는 휘발성 중성부의 분리 방법에는 용매추출방법 (2), 흡착방법 (5), 수증기증류법 (10) 등이 많이 이용되어 왔으나 본 연구에서는 적은 량의 시료로서도 분석이 가능하고 정유성분의 회수가 용이하며 재현성이 우수한 S. D. A. 장치를 사용하였다. 이 장치를 사용하여 휘발성 중성부만 분리한 다음 G. C. 를 이용하여 정유성분을 분리하였다. 이때의 G. C. chromatogram과 mass spectrum은 그림 3, 4와 같다.

각 성분의 확인은 Fujimori (8), Ishiguro (10) 가 분석한 방법과 같은 조건하에서 얻은 G. C. retention time, mass spectrum은 Fujimori (7)의 review와 EPA/NIH Mass Spectra data base (18)를 참고하였다.

황색종 잎담배의 휘발성 중성부의 각 성분별 함량은 표 3과 같다.

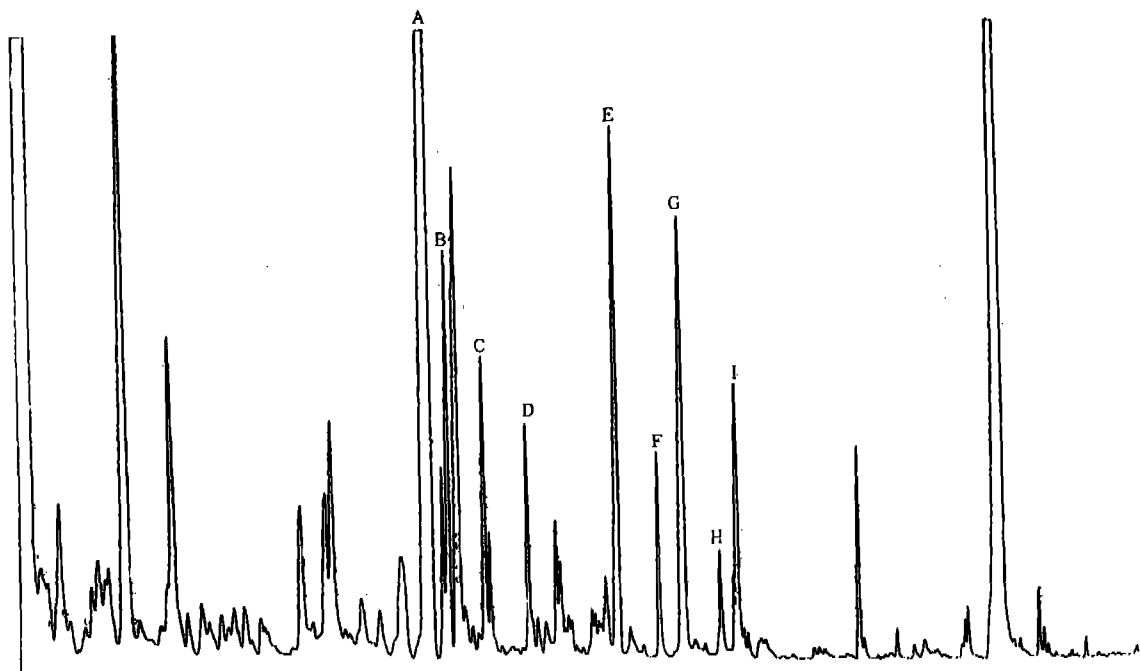
Solanone 이 미국산 황색종, BY 4와 NC 2326에서는 전 정유성분중 가장 많은 함량이나 Va. 115에서는 damascenone의 함량이 가장 많았다. damascenone은 전 황색종 품종에서 1.24~1.52 mg/100g 수준으로 타 품종에 비하여 함량이 비교적 많고 황색종 품종간의 함량 차이가 없어 이는 황색종 잎담배의 특징적 현상인 것으로 생각된다.

전 정유성분의 함유량은 미국산 황색종, NC2326 BY 4, Va. 115의 순이었다.

Burley종 잎담배중에 함유된 휘발성 중성부의 각 성분의 함량은 표 4와 같다.

역시 황색종과 마찬가지로 solanone의 함량이 전체 정유성분중에서 다른 성분보다 큰 비중을 차지하고 있다. damascenone의 량은 0.25~0.76 mg/100g 수준으로 황색종에 비하여 1/2~1/6의 수준이

인담배종의 중요휘발성 함유성분의 분석



Gas chromatogram of essential oil in Burley tobacco leaf

A : Solonone, B : Damascenone, C : Damascone D : Norsoladione, E : Internal St. (Pentadecane). F- I : Megastigmatrienone (4 isomers)

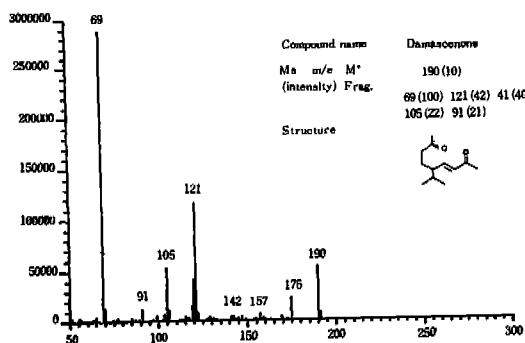


Fig. 4-1 Mass spectrum of Damascenone (18)
*EPA/NIH Mass spectra data base (1978)

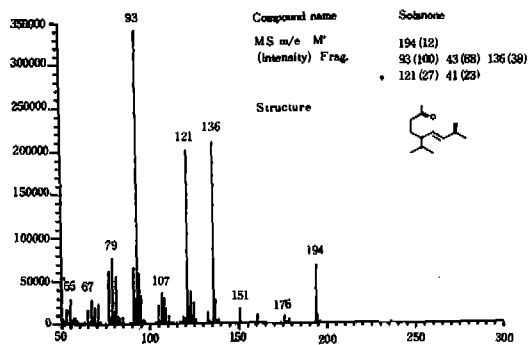


Fig. 4-2 Mass spectrum of solonone (7)
*Takane F. et al., Beitrage zur Tabak Forschung (1978)

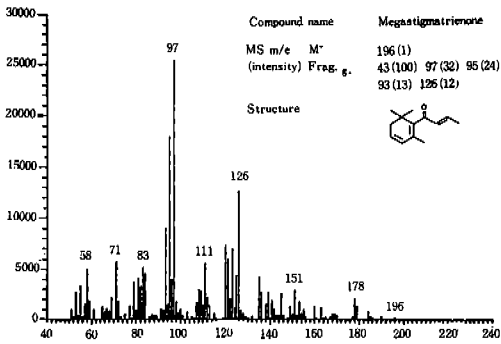


Fig. 4-3 Mass spectrum of Norsolanadione (7)
 *Takane F. et al., Beiträge zur Tabak Forschung (1978)

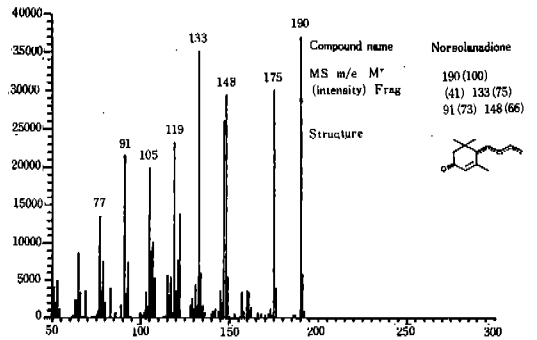


Fig. 4-4 Mass spectrum of Megastigmatrienone(7)
 *Takane F. et al., Beiträge zur Tabak Forschung (1978)

다. 미국산 Burley종과 국내산 Bureley종과의 차이는 solanone과 megastigmatrienone 이성체 화합물들이 미국산엽이 국내산엽 보다 그 함량이 다소 많으며 2배 수준인 것도 있다. 황색종과의 비교는 thunberganoid계 화합물에서 차이를 보였다. 즉 so-

lanone과 norsolanadione의 함량은 Burley종 품종이 황색종 품종보다 함량이 높은것이 특징이었다.

향각미종 잎담배중에 함유된 휘발성 중성부 각 성분 함량은 표 5와 같다.

잎담배중 향기와 각미 성분중 가장 많이 함유된

Table 3. Comparison of essential oil in Flue-cured tobacco varieties. (mg/100g: calculated as damascone)

	BY4 NC2326		Va115		Flue-cured B, F U. S. A. (81) (82)
	H ₃ Daejeon (82)	H ₃ Andong (82)	H ₃ Andong (82)	H ₃ U. S. A. (81)	
Solanone	2.68	2.34	0.80	3.56	3.38
Norsoladion	0.30	0.22	0.23	0.45	0.41
Total A (Thunberganoids)	2.98	2.56	1.03	4.01	3.79
Damascenone	1.24	1.47	1.46	1.52	1.38
Damascone	0.35	0.31	0.23	0.38	0.37
Megastigmas-	0.12	0.19	0.09	0.22	0.25
trienone (I)	0.47	0.57	0.33	0.95	0.96
(II)	0.23	0.15	0.03	0.18	0.15
(III)	0.07	0.22	0.12	0.65	0.46
(IV)	2.48	2.91	2.26	3.90	3.57
Total B (Carotenoids)	5.46	5.47	3.29	7.91	7.36
Total A+B					

Table 4. Comparison of essential oil in Burley tobacco varieties. (mg/100g: calculated as damascone)

	BrL, Kwangu		BrC, F Kwangu		BrC, F U.S.A. (81) (82)
	BrL, Kwangu (82)	BrL, Kwangu (81)	BrL, Kwangu (80)	BrC, F Kwangu (81)	
Solanone	2.77	4.49	2.61	6.87	4.85
Norsoladione	0.64	0.46	0.73	0.60	0.39
Total A (Thunberganoids)	3.41	4.95	3.34	7.47	5.24
Damascenone	0.76	0.65	0.56	0.43	0.25
Damascone	0.47	0.33	0.63	0.66	0.49
Megastigatri-	0.30	0.17	0.22	0.49	0.30
enone (I)	0.78	0.52	0.82	1.23	1.62
(II)	0.15	0.06	0.15	0.23	0.17
(III)	0.40	0.22	0.45	0.63	0.58
(IV)	2.86	1.95	2.83	3.67	3.41
Table B (Carotenoids)	6.27	6.90	6.17	11.14	8.65
Total A+B					

Table 5. Comparison of essential oil in aromatic tobacco varieties. (mg/100g : calculated as damascone)

	Sohyang		Hanygcho		Izmir		Rasma	
	Upper		Upper		(B/G)		(I/III)	
	Daegu (78)	Suwon (82)	Daegu (78)	Suwon (82)	Turkey (79)	(82)	Greece (79)	(82)
Solanone	3.63	4.28	3.10	3.14	4.77	6.15	8.88	11.55
Norsolanone	0.84	0.44	0.60	0.58	0.42	0.36	0.55	0.46
Total A (Thunberganoids)	4.47	4.72	3.70	3.72	5.19	6.51	9.43	12.01
Damascenone	1.26	0.80	1.04	1.21	0.60	0.47	1.00	1.10
Damascone	0.72	0.30	0.67	0.59	0.20	0.20	0.51	0.21
Megastigmatrienone (I)	0.44	0.07	0.38	0.15	0.11	0.14	0.22	0.25
(II)	0.86	0.52	1.34	0.57	0.31	0.25	0.68	0.78
(III)	0.30	0.03	0.26	0.09	0.05	0.05	0.13	0.13
(IV)	1.05	0.43	0.76	0.33	0.14	0.10	0.39	0.33
Total B (Carotenoids)	4.63	2.15	4.45	2.94	1.41	1.21	2.92	2.80
Total A+B	9.10	6.87	8.15	6.66	6.60	7.72	12.35	14.81

solanone은 Basma, Izmir, 소향, 향초의 순이며 특히 Basma는 국내엽에 비하여 2~3배의 수준에달했다.

그러나 damascone등 carotenoid계 화합물은 국내엽인 소향과 향초가 Basma, Izmir보다 오히려 2배의 수준인것도 있었다.

전체의 정유 함량은 Basma가 가장 많으며 소향, 향초 그리고 Izmir는 비슷한 수준이었다.

국내에서 재배되고 있는 잎담배의 정유성분함량 특징은 solanone이 향kick미종에서 가장 많으며 Burley종 황색종의 순이었다. damascenone은 황색종, 향kick미종, Burely종 순이며 정유성분중에 비교적 많은 비율을 차지하고 있는 megastigmatrienone 이성체 합은 향kick미종, Burley종, 황색종의 순이었다. 중요하다 생각되는 8개 정유성분의 총량은 향kick미종이 가장 많고 Burley종 황색종의 순이었다.

특히 향kick미 종으로서의 Basma는 관능적으로 우수한 향기와 kick미의 담배로서 객관적으로 평가되고 있는 이유는 한개의 정유성분으로 향기를 좌우한다고 할 수 없지만 solanone의 함량이 타 품종에 비

하여 월등하게 많기 때문이라 생각된다. solanone은 thunberganoid계 화합물 1(S)-thunbega-2E, 7E, 11E, -triene-4,6-diol등이 curing과 aging 과정중에 C₈~C₉, C₉~₁₀, C₁₁~₁₂ cleavage과정(2)을 거쳐 생성되는 대표적인 화합물이다. 이들 고분자 화합물은 생엽의 trichome에서 분비되는 수지상 물질과 중요한 관계에 있기 때문에 육종, 재배환경, 건조, 숙성등 다각적인 노력이 경주 되어야 할 것이다.

결 론

황색종, Burley종 및 향kick미종에 함유되어 있는 몇가지 정유성분 solanone, norsolanadiene, damascenone, damascone, megastigmatrienone(4-isomer)의 함량을 조사하였다.

품종에 관계없이 이들 정유성분중 solanone 함량(0.8~11.6mg/100g)이 가장 많으며 특히 Basma에는 그중 최고 함량(8.9~11.6mg/100g)을 나타내었다.

damascenone은 전 황색종 품종에서 함량비율이 크며 타 품종에 비하여 많이 함유 되어있다.

미국산 황색종, 미국산 Burely 종, Basma는 대응하는 국내엽보다 solanone 함량이 많으나 타 정유성분에서는 특징적 차이는 찾아볼 수 없었다.

이들 8개 정유성분의 총량은 향각미종이 가장 많으며 Burely종, 황색종의 순이었다.

참 고 문 헌

1. Büchi, G. and H. Wüest Helv. Chim. Acta 54 : 1767 (1971).
2. Chumann, T. Jap. Mono. Cor. Cent. Res. Inst. Sci. 119 : 45 (1977).
3. Demole, E. and D. Berthet Helv. Chim. Acta 55 : 1866 (1972).
4. Demole, E. and D. Enggist Helv. Chim. Acta 53 : 541 (1970).
5. Dirinck, P. and N. Schamp J. Agric. Food chem. 27 : 1337 (1979).
6. Fath, R. A. and R. Forrey J. Agric. Food. Chem. 25 : 103 (1977).
7. Fujimori, T. Jap. Mono. Cor. Cent. Res. Inst. Sci. 118 : 85 (1976).
8. Fujimori, T. R. Kasuga, H. Kanaro and H. Noguch. Beiträge zur Tabakforschung 9 : 317 (1978).
9. 한국생약학회. "생약요람" 263쪽지사. (1980).
10. Ishiguro, S. Jap. Mono. Cor. Cent. Res. Inst. Sci. 121 : 12 (1979).
11. Johnson, R. R. and John A. Nicholson J. Org. Chem. 30 : 2918 (1965).
12. Joseph, N. Schumacher and L. Vestal, Tob. Sci. X V III : 43 (1974).
13. Mookherjee, B. D., C. and EN. Oct. 4 : 27 (1982).
14. Robert, A. Lloyd, Charles W. Miller, Donald L. Robert and J. A. Giles, Tob. Sci. XX : 40 (1975).
15. Torii, S., K. Uneyama and T. Inokuchi, Perfume 125 : 47 (1979).
16. Torii, S., T. Inokuchi and H. Ogawa, Bull. Chem. Soc. Jap. 52 : 1233 (1979).
17. Tsujino, Y., M. Shibagaki, H. Matsushita and H. Kaneko, Agric. Biol. Chem. 45 : 1731 (1981).
18. U. S. Department of Commerce, EPA/NIHM Mass Spectral Data Base 2 : 1046 (1978).
19. Wahlberg, I. and K. Karesson, phytochemistry 16 : 1217 (1977).