

바니린의 열분해에 관한 연구

— 800°C 에서 바니린의 열분해 생성물의 확인을 중심으로 —

곽재진·김옥찬·박태무

한국인삼연초연구소 재료분석부

A STUDY ON THE PYROLYSIS OF VANILLIN — IDENTIFICATION OF VANILLIN PYROLYTIC PRODUCTS AT 800°C —

Jae Jin, Kwag, Ok Chan, Kim and Tae Moo, Park

*Div. of Material and Analysis Korea Ginseng and Tobacco Research Institute,
Daejeon, Korea*

(Received for Publication, September 10, 1984)

Abstract

The pyrolytic behavior of vanillin, a flavorant for manufactured cigarettes, was examined to find its contribution to the smoke composition.

Vanillin was pyrolyzed at various temperatures (500-900°C) in a stream of nitrogen.

Pyrolytic products at 800°C were identified with GC/MS.

As increasing temperature, pyrolytic products did not appear with qualitative differences.

Component analysis of the resulting products showed that 24 compounds were identified, and phenolic compounds were major products.

The pyrolytic pathway of vanillin was also discussed.

서론

잎담배에서는 1500종 이상의 많은 성분이 존재하며 이들 성분은 복잡한 반응메카니즘에 의해 열분해 및 열합성되어 복합적인 연기중의 성분으로 이행되며 이들 성분들이 담배의 향각미를 좌우한다고 볼 수 있다.

특히 제조담배의 관능적 특성은 잎담배 자체의 이화학성이 주요한 근원이긴 하나 오랫동안 조연제나 보습제 또는 가향료에 의해 조절되어 왔으며

이들 첨가제 역시 최종 연기생성물의 분포에 많은 영향을 미치고 있다. J.C. Leffingwell 등¹⁾²⁾은 1429종의 가향료가 담배 연기의 맛과 향에 미치는 효과를 보고하였다. 따라서 제조담배에 첨가되는 물질들이 열분해되어 생성되는 물질들의 확인 및 생성경로의 추적은 담배 품질과 국민위생의 측면에서 매우 중요한 인자로 여겨지며 이에 관한 많은 연구보고가 발표되어 왔다.²⁾
374)5)67)89)16)17)18)19)20)21)

Schlottzhauer¹⁸⁾는 cocoa powder을 350 °C에서 750 °C의 온도 범위에서 열분해 하였을 때 연기성분에 미치는 영향을 고찰하였는데 코코아분은 연기 중의 phenol 성분에는 크게 영향을 미치지 않지만 palmitic acid, stearic acid 등의 지방산 함량에는 많은 영향을 주고 있다고 보고하였으며 Higman 등⁷⁾은 tonka bean powder, deertongue leaf powder 및 vanilla extracts를 800 °C에서 열분해하여 naphthalene외 26종의 화합물을 확인하였고, 또한 Schmeltz 등²⁰⁾은 malic acid, citric acid 등의 유기산들을 열분해 하였을 때 phenol 화합물들의 생성을 정량적으로 확인하였다. 그 외 amino acid와 그 계열화합물⁸⁾⁹⁾²¹⁾ 포도당 및 과당들의 탄수화물¹⁴⁾, Coumarin²⁾¹⁵⁾, 액아염제제로 사용되는 maleic hydrazide,³⁾ cellulose¹⁷⁾ 등 담배 첨가제의 열분해에 관한 연구는 여러 연구자들에 의해 발표되어 왔다.⁵⁾⁶⁾¹⁶⁾¹⁹⁾

담배향료로 사용되는 향신료 중에서 가장 지속적인 향을 갖는 것중의 하나로 알려진 바니린은 달콤한 맛과 향 때문에 단향으로서 뿐만 아니라 chocolate flavor 등의 조합향료로서 폭넓게 이용되고 있다.¹⁾¹³⁾

그러나 바니린에 관한 열분해 연구는 Kato¹⁰⁾ 등이 보고한 250 °C에서는 vanillic acid, 300 °C에서는 guaiacol, 400 °C에서는 phenol과 O-cresol이 주요 분해생성물임을 paper chromatography로 동정한 것 이외에는 알려진 바 없다.

본 연구에서는 바니린을 500 °C에서 900 °C의 범위에서 열분해하여 분해생성물을 G.C의 크로마토그램의 패턴을 보고 800 °C의 열분해 생성물을 GC 및 GC/MS로 확인하였으며 확인된 성분들의 생성경로를 추정해 보았다.

재료 및 방법

1. 시 약

본 실험에서 사용된 바니린은 순도 99% 이상인 Fluka(스위스) 제 특급 시약을 사용하였고 분해생성물의 흡착제인 charcoal은 Altech(U.

S.A)제 크로마토그래피용(40/60 mesh)의 것을 150 °C에서 4시간 동안 활성화시켜 사용하였다.

추출용매인 CS₂와 Ethanol은 Wako(일본)제 특급시약, Merck(독일)제 특급시약을 사용하였고 GC retention time 비교용 표준시약은 Tokyo Kasei(일본)제 크로마토그래피용을 각각 사용하였다.

2. 열분해 장치

실험에서 사용된 열분해 장치는 Park¹⁵⁾ 등, 이 사용한 장치를 다소 수정하여 Shimatzu(일본)제 glass capillary drawing machine GDM-1B furnace 중앙에 quartz tube를 고정시켜 놓고 관의 한 끝에는 N₂ gas를 연결하고 다른 한 끝에는 charcoal tube를 2개 연결하여 사용하였다.

3. 열분해 조건

시료 300 mg를 quartz tube에 넣고 charcoal tube 2개를 연결한 후 N₂ gas를 20 ml/min의 유속으로 통과시키면서 500 °C, 600 °C, 700 °C, 800 °C, 900 °C 온도에서 각각 열분해 하였으며 이때의 각 열분해 온도의 범위는 ±10 °C로 한정하였다. 열분해된 물질들은 charcoal tube에 흡착시킨 다음 CS₂와 Ethanol이 9:1(V/V)로 혼합된 용매를 사용하여 charcoal tube 2개를 1회 5 ml씩 3회 반복 추출한 후 추출된 용액은 50 ml 시험관에 넣고 40 °C에서 N₂ gas를 10 ml/min로 통과시키면서 1 ml까지 농축하여 GC 및 GC/MS 분석용으로 하였다.

4. 분석장치 및 조건

1) 온도변화에 따른 열분해 물질의 GC profile

각 온도별 열분해된 물질의 GC분석은 flame ionization detector(FID)가 장치된 Hewlett-packard(H.P) Model 5880A GC와 부착된 microprocessor를 사용하였다. column은 OV-101 fused silica capillary(12m×0.2 mm id)를 사용하였고 분석 조건은 injector 온도

250 °C, detector 온도 250 °C, column 온도는 50 °C에서 250 °C까지 10 °C/min의 속도를 증가시켰다. injection은 1 μ l를 split ratio 30:1의 split mode로 주입하였으며 chart speed는 5mm/min, carrier gas는 N₂ gas를 0.8 ml/min로 하여 사용하였다.

2) GC 및 GC/MS에 의한 열분해 생성물의 확인

GC는 F.I.D가 장치된 H.P Model 5710A를 사용하였다. Column은 OV-101 fused silica capillary (25m \times 0.2mm i.d)를 사용하였고 injector 온도 280 °C, detector 온도 280 °C, Column 온도는 70 °C에서 260 °C까지 4 °C/min의 속도로 증가시켰다. injection은 1 μ l를 split ratio 100:1의 split mode로 주입하였으며 chart speed는 5mm/min, carrier gas는 N₂ gas를 0.8 ml/min로 하여 사용하였다. GC/MS는 HP 5710A에 연결된 Hitachi M-80 mass spectrometer를 사용하였다. GC/MS에서의 GC 조건으로 column은 OV-101 fused silica capillary (50m \times 0.35mm i.d)를 사용하였고 column 온도는 70 °C에서 240 °C까지 5 °C/min의 속도로 증가시켰으며 injection은 1 μ l를 split ratio 100:1의 split mode로 주입하였다. MS 조건은 ion source pressure는 1.8 \times 10⁻⁵ torr ionizing voltage는 70ev, emission current는 1mA, ion source의 온도는 250 °C를 유지하였다.

결과 및 고찰

Thomas¹⁴⁾의 보고에 의하면 담배는 연소시 고온대(900 °C~600 °C), 열분해-증류대(600 °C~100 °C), 저온대(100 °C~상온)의 3 가지 반응 구역으로 구분되며 이중 고온 범위에서는 주로 CO, CO₂, CH₄ 등의 gas 성분, free radicals, 적은양의 유기화합물 등이 생성되며, 열분해-증류대에서는 기체나 유리된 radical들이 고비점 화합물과 결합하여 응축되거나 니코틴 보습제와 같은 증류 생성물들을 형성한다고 하였다.

본 실험에서는 열분해 반응에 관계되는 온도범위 즉 고온대와 열분해-증류대로 분해온도 범위를 설정하고 바니린의 비점(285 °C)을 감안하여 500 °C, 600 °C, 700 °C, 800 °C, 900 °C에서 각각 열분해 하였으며 그 분해 생성물의 크로마토그램은 Fig. 1²⁾³⁾⁴⁾⁵⁾와 같다. Fig. 1²⁾³⁾⁴⁾⁵⁾에서 보는 바와 같이 온도 변화에 따라 분해 생성물의 정성적인 차이는 크로마토그램 상에서는 찾을 수 없었으며 열분해 온도가 상승할 수록 즉 열분해-증류대에서 고온대로 올라갈 수록 분해되지 않고 증류되는 바니린의 양은 감소하고 바니린보다 비점이 낮은 화합물들의 양이 증가하는 것을 알 수 있었다. 특히 분해되지 않고 증류되는 바니린은 800 °C까지 급격히 감소하다가 800 °C 이상에서는 큰 변화를 보이지 않았으며 분해생성물의 농도 역시 800 °C 이상에서는 큰 변화를 보이지 않았다.

따라서 분해생성물의 확인은 온도를 800 °C로 고정하여 이들 분해생성물을 GC로 분리한 후 표준물질과의 retention time를 비교하고 MS spectrometer를 이용하였으며 그 결과는 Fig. 6과 Table. 1과 같다. Fig. 6의 크로마토그램에서 볼 수 있듯이 바니린 열분해 시의 분해생성

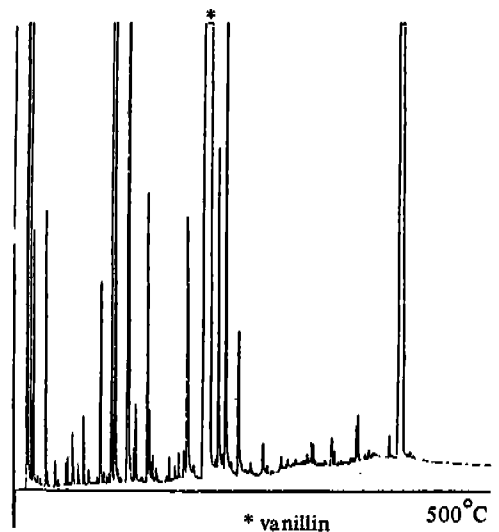


Fig. 1. GC chromatogram of pyrolyzates at 500 °C.

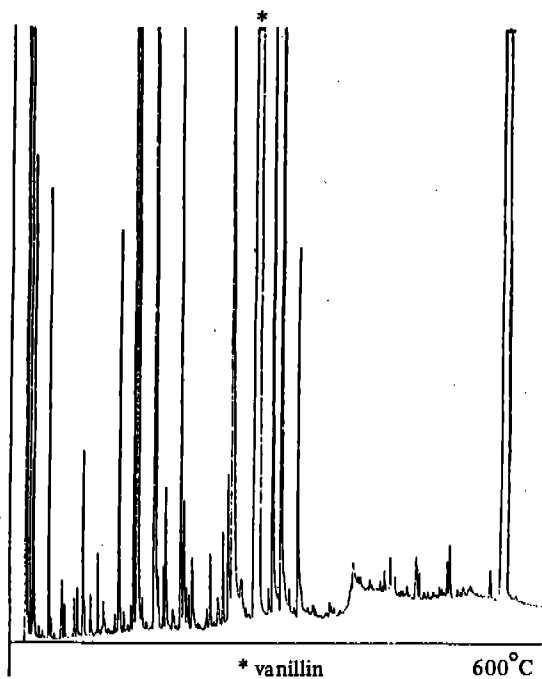


Fig. 2. GC chromatogram of pyrdyzates at 600°C.

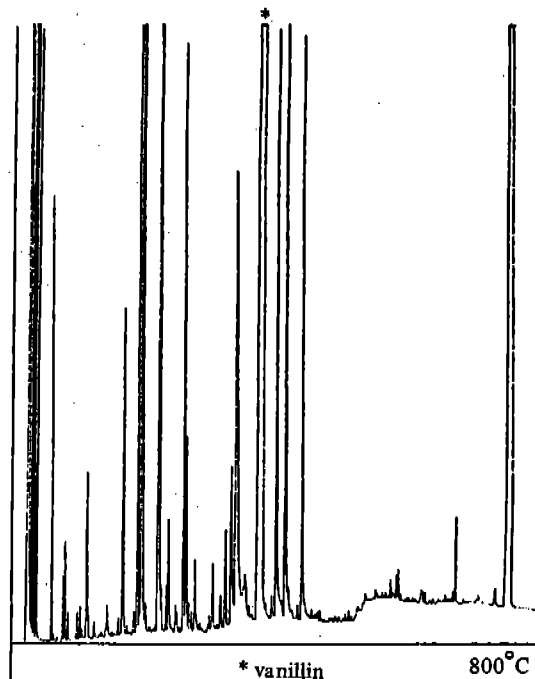


Fig. 4. GC chromatogram of pyrolyzates at 800°C.

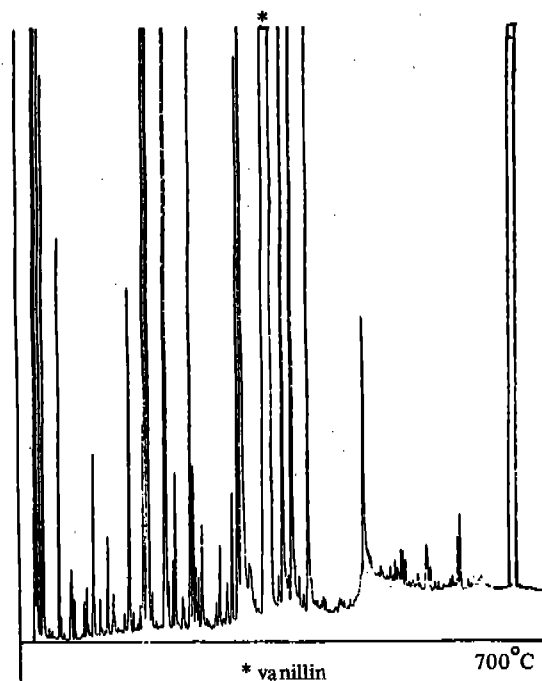


Fig. 3. GC chromatogram of pyrolyzates at 700°C.

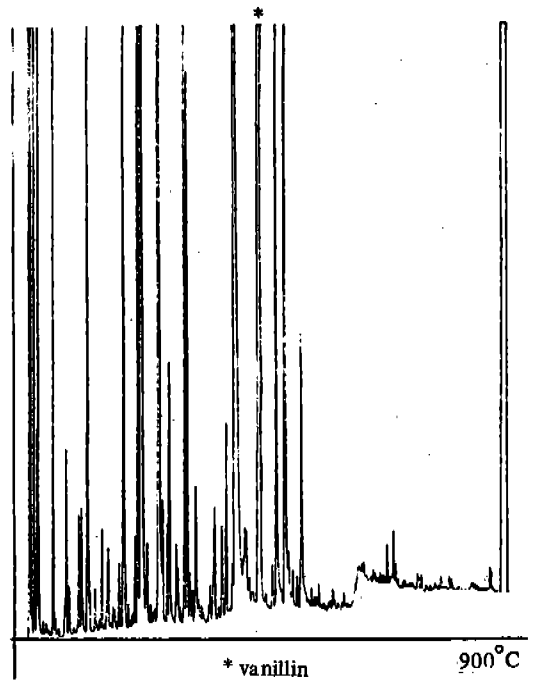


Fig. 5. GC chromatogram of pyrolyzates at 900°C.

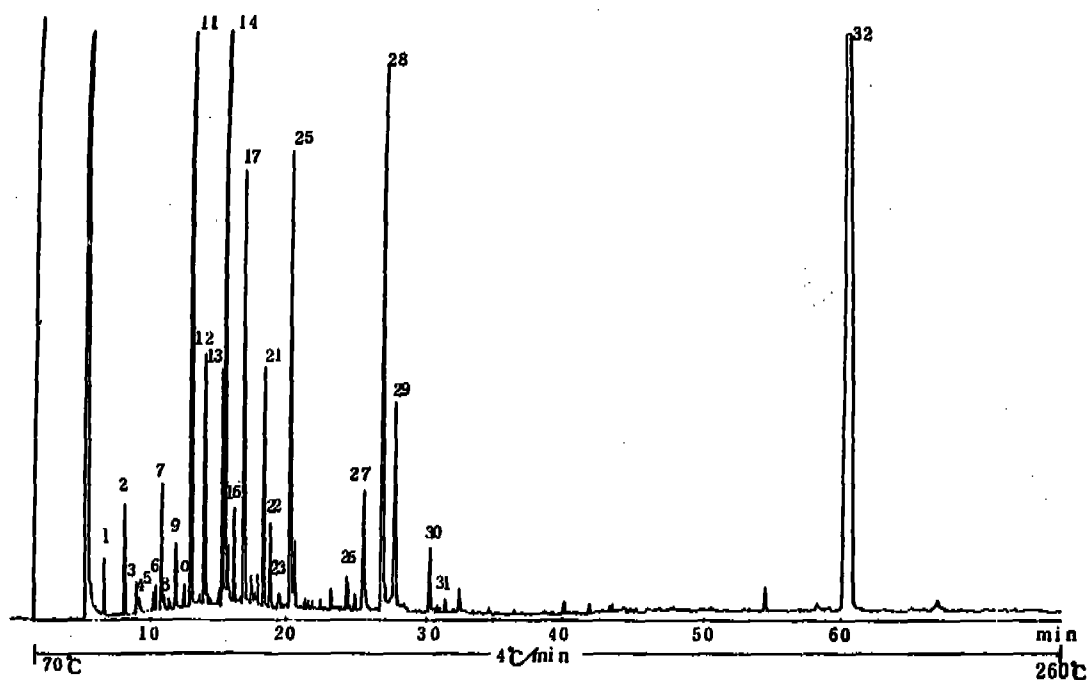





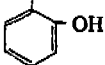
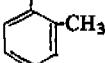
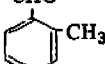
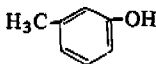
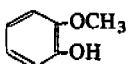


Fig. 6. Chromatograms for the pyrolyzates of Vanillin at 800°C.

Table 1. Identified pyrolyzates of vanillin.

Peak No.	Pyrolyzate	Formula	Retention time (min)	Prominent ions (m/e)
1	Unknown		6.92	
2	Toluene	<chem>Cc1ccccc1</chem>	8.41	92(M), 91
3	2-Cyclopenten-1-one	<chem>O=C1C=CC=C1</chem>	9.30	82(M), 54, 53
4	2,5-Dimethylfuran	<chem>Cc1cc(C)oc1</chem>	9.46	96(M), 82, 53, 43
5	Ethyl benzene	<chem>CCc1ccccc1</chem>	10.46	106(M), 91
6	Xylene	<chem>Cc1ccc(C)cc1</chem>	10.67	106(M), 102, 91

Peak No.	Pyrolyzate	Formula	Retention time (min)	Prominent ions (m/e)
7	Styrene	CHCH_2 	11.15	104(M), 78, 51
8	Anisol	OCH_3 	11.70	108(M), 78, 65
9	Unknown		12.17	
10	Benzaldehyde	CHO 	12.78	106(M), 77, 51
11	Phenol	OH 	13.27	94(M), 66, 65, 55
12	P-Cresol		14.28	108(M), 90, 79, 54, 53
13	Salicylaldehyde	CHO 	15.47	122(M), 104, 93, 75, 65
14	O-Cresol	OH 	15.76	108(M), 90, 79, 77
15	Tolualdehyde	CHO 	15.95	120(M), 91, 90, 65
16	m-Cresol	H_3C 	16.35	108(M), 91, 79, 77
17	Guaiacol		17.04	124(M), 109, 81
18	Unknown		17.65	
19	Unknown		17.91	
20	Unknown		18.06	

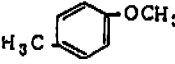
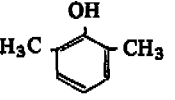
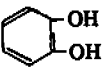
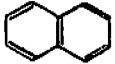
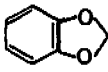
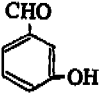
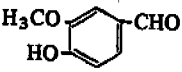
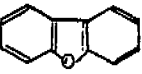
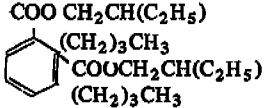
Peak No.	Pyrolyzate	Formula	Retention time (min)	Prominent ions (m/e)
21	Methoxymethylbenzene		18.55	122(M), 107, 91, 79, 77
22	Xylenol		18.96	122(M), 107, 91, 77
23	Unknown		19.60	
24	Benzenediol		20.12	110(M), 92, 81, 63, 53
25	Naphthalene		20.46	128(M), 102, 64, 63
26	Piperonal		24.59	150(M), 121, 107, 65, 39
27	3-Hydroxybenzaldehyde		25.79	122(M), 93, 65
28	Vanillin		27.22	152(M), 123, 109, 81, 65, 52
29	Unknown		28.05	
30	Unknown		30.57	
31	Dibenzofuran		31.65	168(M), 139
32	Bis (2-ethylhexyl) phthalate		61.07	390(M), 167, 149, 113, 71, 57

Table 2. Major pyrolyzates of vanillin

Peak No.	Pyrolyzate	Retention time (min)	Peak area (%)
11	Phenol	13.27	12.0
12	P-Cresol	14.28	1.83
13	Salicylaldehyde	15.47	1.73
14	O - Cresol	15.76	12.93
17	Guaiacol	17.04	3.23
21	Methoxymethyl benzene	18.55	1.77
25	Naphthalene	20.46	4.46
27	3-Hydroxybenzaldehyde	25.79	1.67
28	Vanillin	27.22	7.60
32	Bis (2-ethylhexyl) phthalate	61.07	36.4

물 중 약 32종의 화합물이 본 실험조건으로 분리 가능하였으며 이중 24종의 화합물을 확인하였다. 확인된 성분중 용매 peak를 제외하고 32개 성분 전체 peak의 누적면적 중 1% 이상을 차지하고 있는 성분은 phenol, O-cresol, P-cresol, salicylaldehyde, guaiacol, vanillin 3-hydroxybenzaldehyde, methoxymethylbenzene, naphthalene 등의 주로 phenol 계통의 화합물 이었으며 이는 바닐린의 유리기들이 제거된 고리 탄화수소형태 즉 구조적으로 바닐린보다 단순한 환상 화합물들이 주요 생성물이라 할 수 있다. 이러한 결과는 Kato 등¹⁰⁾ 과 바닐린이 주요 내용성분인 바닐라 추출물을 열분해한 Higman 등⁷⁾ 의 보고와 일치하는 결과를 얻었다. 또한 바닐린을 고온으로 열분해시 free radical들의 결합에 의해 생성된 것으로 여겨지는 dibenzofuran, bis(2-ethylhexyl) phthalate 등의 일부 생성물은 kato 등¹⁰⁾ 과 Higman 등⁷⁾ 의 보고에서는 발견할 수 없었던 성분들이며, 특히 주요 생성물로 분해생성물 중 약 36%를 차지하는 bis(2-ethylhexyl) phthalate가 다량 확인된 것은 특기할 만한 결과이다. 이들 주요 생성물을 Table. 2에 나타냈다. 이들 확인된 생성물들은 바닐린 fragment ion들과 열분해 생성물의 mo-

lecular ion이 일치하는 것이 많아 열분해와 electron impact에 의해 유도된 fragmentation bond breaking의 유사점을 추정하여 분해생성물의 생성경로를 추정할 수 있다. 이와같이 추정된 분해생성물의 생성경로는 바닐린의 hydroxyl, carbonyl, methoxy radical들이 유리되어 benzene, toluene, phenol, cresol 등의 물질들이 생성되고 다시 복잡한 반응메카니즘에 의해 이들 물질들의 벤젠환에 hydroxyl, carbonyl, methoxy radical들이 결합되면서 많은 생성물을 형성한다고 볼 수 있다. 즉 열분해 생성물질들은 크게 free radical의 유리에 의해 생성되는 물질, 유리된 radical이 결합하여 생성되는 물질, benzene과 같이 열분해생성물이 반응 중간체로 작용하여 생성되는 물질로 구분지을 수 있다. 또한 상당히 큰 분자량을 갖는 bis(2-ethylhexyl) phthalate가 다량 생성되는데 이는 분해생성물의 결합에 의한 것으로 생각된다. 이와같은 유기화합물의 열분해 시 열분해된 물질의 생성경로 및 반응 메카니즘의 추적은 상당히 복잡하여 이에 관한 정확한 규명을 위해서는 열분해조건 및 비점이 낮고 분자량이 적은 물질과 상온에서 휘발하는 물질 등의 확인에 관한 보고가 뒤따라야 할 것이다.

참 고 문 헌

1. Arctander, S., *Perfume and Flavor Chemicals*, II; 3067 (1969).
2. Brent, D.A., Hriber, J.D. and Dejongh, D.C., *J. Org. Chem.*, 35, 1:135-137 (1970).
3. Chopra, N.M., *Tob. Sci.*, 23:29-30 (1979).
4. Gardiner, D., *J. Chem. Soc.*, 1473-1476 (1966).
5. Geisinger, K.R., T.C. Jones and I. Schmeltz., *Tob. Sci.*, 14:89-90 (1970).
6. Higman, E.B., *J. Agri Food Chem.*, 21: 202-204 (1973).
7. Higman, H.C., Higman, E.B. and Chortyk, O.T., *Tob. Sci.*, 18:136-138 (1974).
8. Johnson, W.R. and Kang, J.C., *J. Org. Chem.*, 36:189-192 (1971).
9. Johnson, W.R., Nedlock, J.W. and Hale, R.W., *Tob. Sci.*, 17:89-92 (1973).
10. Kato, K. and Shibayama, Y., *日本專賣研報*, 104:115-121 (1962).
11. Leffingwell, J.C., *Tob. Sci.*, 18:55-57 (1974).
12. Leffingwell, J.C., Young, H.J. and Bernasek, E., *R.J. Reynold press.*, 47-48 (1972).
13. Nozaki, M., *Flavor*, 138:231-234 (1983).
14. Osdene, T.S., *Philip Morris. Sci. Sym.*, 43-59 (1975).
15. 박준영, 김옥찬, 박진우, *한국연초학회지*, 4 (2): (1982)
16. Patterson, J.H., Haidar, N.F., Papadopoulos, E.P. and Smith, W.T., *J. Org. Chem.*, 38(4); 663-666 (1973).
17. Sakuma, H., Munakata, S. and Sugawara, S., *Agri. Biol. Chem.*, 45(2):443-451 (1981).
18. Schlotzhauer, W.S., *Tob. Sci.*, 22:1-2 (1978).
19. Schlotzhauer, W.S., Schmeltz, I. and Hickey, L.C., *Tob. Sci.*, 11:31-34 (1967).
20. Schmeltz, I., Hickey, L.C. and Schlotzhauer, W.S., *Tob. Sci.*, 11:52-53 (1967).
21. Smith, W.T., Haidar, N.F. and Patterson, J.M., 19:142-144 (1975).