

Cis-9-Octadecenoic acid와 trans-9-Octadecenoic acid의

열분해에 관한 연구

이문수 · 이운철 · 곽재진

한국인삼연초연구소 화학부

STUDY ON THE PYROLYSIS OF CIS-9-OCTADECENOIC ACID AND TRANS-9-OCTADECENOIC ACID.

Moon Soo Rhee, Un Cheoul Lee and Jae Jin Kwag

Division of chemical analysis, Korea Ginseng & Tobacco
Research Institute

(Received Feb, 13. 1987)

ABSTRACT

The pyrolysis of geometrical isomers of 9-octadecenoic acid were conducted at 600°C under nitrogen, and its pyrolytic behaviors were investigated. The pyrolytic products of both fatty acids, cis-9-octadecenoic acid(oleic acid) and trans-9-octadecenoic acid(elaidic acid), were analyzed using a gas chromatograph and GC/MS spectrometer. Twenty-seven different compounds were identified from these pyrolyzates, and the chief products of them were ketones, alcohols and aromatic hydrocarbons. And also, the pyrolytic mechanisms of two geometrical isomers of this fatty acid were discussed by a comparison of experimental results.

서 론

잎담배 표면을 구성하고 있는 지방산은 약 50여종이 분리 확인되었으며¹⁾이중 oleic acid는 담배연기중에서 맛과 향기에 smoothing하게 작용하며²⁾연기 PH형성에 영향을 주는 것으로 알려져있다³⁾. 담배에서 지방산의 열적인 변화와 연기이행물에 관해서는 Haebener⁴⁾, Miyagawa⁵⁾, Schlotzhauer⁶⁾, Severson⁷⁾ 그리고 Ellington⁸⁾ 등의 보고가 있다. 이들 보고는 cis-form의 지방산에 대한 연구이고 trans-form에 대한 연구는 1975년 Waters와 Chambelain⁹⁾에 의해서 처음으로 발표되었고 그 후 본 저자들이 t-vaccenic acid의 4종의 trans-form 지방산을 발표하였다. 이러한 지방산들이 주류연으로 이행하는 평균이율은 5~15% 정도의 값을 가지며¹⁰⁾, 약 80% 정도는 담배의 연소현상에 의하여 열분해 되어서 다른 여러가지 화합물로 전환될 것이다. 따라서 이러한 열분해 생성물의 분포는 담배연기를 이해 하는데 필요할 것이다. 이러한 측면에서 Higman¹¹⁾의 triglyceride, Keith¹²⁾의 tripalmitin 열분해 연구가 발표되었고, 담배연기성분중 다핵방향족 탄화수소의 열합성에 진구체로 작용하는 영향을 고려한 연구도 있다. 최근에는 지방산¹³⁾의 열변성산화생성물들은 생태학적으로 많은^{14,15,16)} 영향을 줄 수 있기 때문에 이들 분해생성물의 분리 및 확인에 관한 연구가 활발히 수행되고¹⁷⁾있는 실정이다. 그러나 기존의 연구보고들은 185~250°C 범위에서 장시간 열변성시켜 분리된 휘발성화합물에 관한 것이며 cis-form의 지방산이 주종을 이루고 있다. 따라서 본 연구자들은 담배연기중에 존재하는 cis-form의 oleic acid와 trans-form의 elaidic acid를 권련담배의 착화점온도에 접근하는 온도범위를 설정하여 열분해하고 이들 지방산의 기하 이성질체에서 발생할 수 있는 분해생성물의 차이 및 그들의 분포조성에 관하여 연구하였다.

재료 및 방법

시 약

열분해 시료인 지방산, cis-9-octadecenoic acid (oleic acid)와 trans-9-octadecenoic acid (elaidic acid)는 Nu-Check Prep, INC (U. S. A) 사 것으로 순도가 99% 이상인 것을 사용하였다. 분해생성물의 흡착제는 Varian aerography (U. S. A) 사의 florasil (60~100mesh) 을 150°C에서 3시간 활성화 시킨것을 사용하였고 추출용매인 pentane 과 무수 ethyl ether 는 Merck 계순도 99.9% 이상의 것을 사용하였다.

열분해장치

열분해장치는 McCamom¹⁸⁾과 콕¹⁹⁾의 방법에 준하였고 furnace 는 shimazu (Japan) 제 glass capillary drawing machine GDM-IB에 부착된 자동온도 조절장치 및 pyrometer 가 있는 furnace 을 사용하였다.

열분해방법

시료를 각각 500 mg씩 석영관의 하단에 넣고 질소가스선과 florasil 관을 2개 반복하여 연결한 후 석영관 내부의 시료가 furnace 중앙에 위치하도록 고정하고 600°C에서 질소를 20 ml/min 의 유속으로 통과 시키면서 열분해하고 그 분해생성물을 florasil 관에 흡착시켰다. 흡착물의추출은 pentane-무수 ethyl ether (1:1, v/v) 10 ml씩 2회 반복하여 추출하였다. 추출된 용액은 질소가스류하에서 농축하여 GC 및 GC/MS 분석 시료로 사용하였다.

GC 에 의한 열분해생성물의 분석

GC는 flame ionization detector 가 장비된 Hewlett Packard Model 5840 AGC 와 HP 5840 AGC terminal 을 사용하였다. Column 은 SE-54 fused silica capillary (50m × 0.25mm I. D) 을 사용하였고 분석조건으로 column 온

도는 40°C에서 5분간 유지한 후 220°C 까지 4°C/min으로 programing 하였다. 운반기체는 0.9ml/min의 유속으로 질소를 사용하였다. 시료 주입은 1ul splitless로 주입 하였다.

GC / MS에 의한 열분해물질의 확인
GC/MS는 Varian MAT212MS를 사용하였고, GC/MS의 조건으로는 다음과 같다.

Column은 SE-54 glass capillary (50m × 0.35mm I.D.)을 사용하였고 운반기체인 helium은 1ml/min의 유속으로 조절하였다. Column온도는 40°C에서 5분간 머문 후 240°C까지 4°C/min으로 programing하였다. MS 조건으로는 ionsource pressure는 1.8×10^{-5} torr, ionization voltage는 70eV, emission current는 1mA, ionsource의 온도는 250°C 이었다.

결과 및 고찰

Cis-form의 oleic acid와 trans-form의 el-

aidic acid를 실험에서와 같은 조건으로 열분해하여 얻은 분해생성물의 pentane-ether혼합용매 추출물에 대한 gas chromatogram을 그림 1과 2에 나타냈다. 이 분해생성물에 대하여 SE-54 fused silica capillary column을 사용하였을 때 약 80여종의 화합물에 대한 GC profile을 얻을 수 있었다. 이 gas chromatogram에서 알 수 있듯이 cis-trans 이성질체의 열분해생성물의 분포는 크게 차이가 나타나지 않았지만 각성분의 상대적 분포비 및 몇개의 peak가 서로 달랐다. Cis-form의 지방산이 열에너지를 받게되면 기하학적 이성질체인 trans isomer을 형성하여 서로다른 분자구조를 갖게 되므로써 산화성분해생성물의 차이가 예견⁶⁾ 될수 있다. 즉 cis-form이 trans-form으로 전환할 때 cis-form의 π 결합을 절단하는데 필요한 에너지가 62Kcal/mol로서 밝혀 졌기⁶⁾ 때문이다. 그러므로 이러한 에너지의 차이는 초기의 산화생성물 즉 1차 산화생성물의 형성(LOOH)에는 영향을 받지만 2차 또는 3차 산화생성물

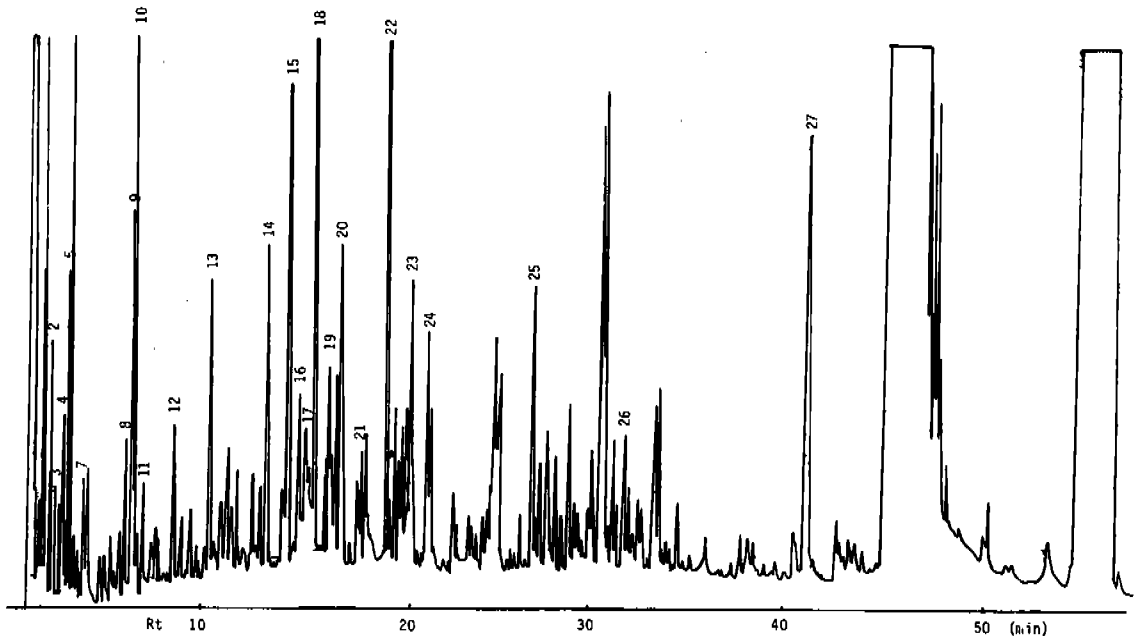


Figure 1, GC Chromatogram for the pyrolyzates of oleic acid at 600 C

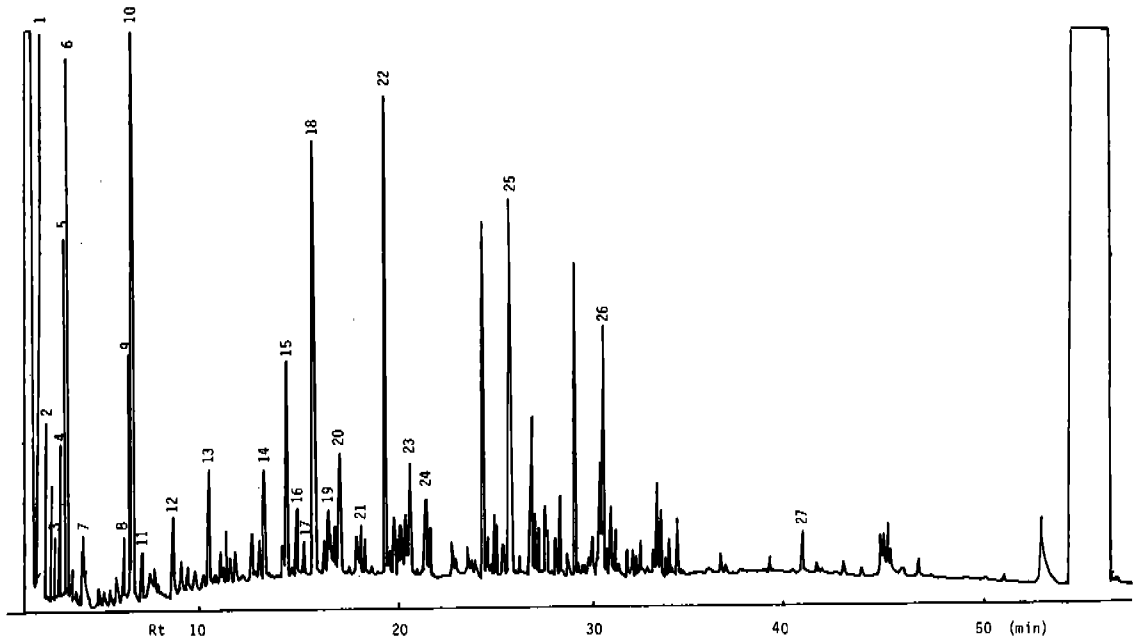


Figure 2, GC Chromatogram for the pyrolyzates of elaidic acid at 600 C.

의 형성에는 영향이 없는 것으로 생각된다. 이러한 결과는 地田²⁰⁾ 등의 *cis*-불포화지방산과 *trans*-form 이성질체의 자동산화메카니즘은 같으나 자동산화에 대한 속도의 차이는 개시단계에서 다르며 이중결합에 대한 O₂의 친화성은 *cis*-form에서 크다고 한 것과 같은 결과로 생각된다 또한 이러한 결과는 600°C 이상의 온도 즉 권련담배의 착화점범위에서는 기하이성질체에 의한 열분해생성물의 차이가 크게 나타나지 않는 것으로 보여진다. 그러나 분해생성물의 상대적분포비를 계산하여 major 화합물로 분리된 물질을 중심으로 살펴보면 *cis*-form에서는 3-methyl-2-norcaranone, 2(IH)-naphthalene, hexadecanoic acid, 2-methyl-1-hexene, 1,4-undecadiene 순으로 나타났으며, *trans*-form에서는 1,3,5-trimethyl cyclohexane, 2-methyl hexene, 3-methyl-2-norcaranone, 2(IH)-naphthalenone, 2-benzocycloctenone-decahydro-4- α -methyl 순으로 나타났다. 본 실험에서 확인된 열분해생성물의 상대적 분포

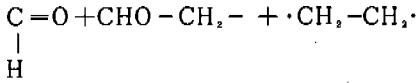
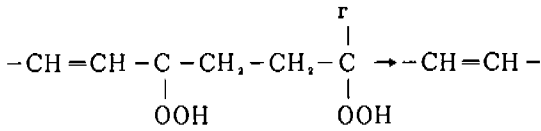
비를 표 1에 표시하였다. 이 표에 인용된 각 물질의 확인은 질량분석기를 이용하여 각 성분의 mass spectrum fragment pattern 과 EPA²¹⁾/NIH mass spectral data base 에 의하여 확인된 것이다. 이러한 방법에 의해서 확인된 화합물중 앞에서 언급한 5종의 물질이 전체 분해생성물중 약 40% 전후의 값으로 나타났으며 확인된 28종의 화합물중 major compound 로 분류할 수 있었다. 이러한 분해생성물중 1차 산화생성물에 대해서는 탄소수가 18개인 oleic acid 와 elaidic acid 는 분자중에 9번째 탄소에 이중결합을 1개씩 갖고 있기 때문에 일차산화생성물인 LOOH 중 C₉-OOH 와 C₁₀-OOH 가 생성된 다음 alkoxy radical 의 C-C 결합이 절단되어 이차 산화생성물을 생성한다고 하였다^{22,23)}. 또한 Frankel⁹⁾은 methyl oleate hydroperoxide 의 연구에서 photosensitized 나 autoxidation에서의 산화생성물 분포는 거의 유사하나 그 성분의 상대적인 분포비가 다른 것을 보고 하였다. 본 실험에서도 Frankel 이 보

Table 1, Identified pyrolysis products of c-oleic acid & t-elaidic acid

GC peak no	Compound	Molecular Formula	MW	Yields % (v/v)		NIH/EPA Index
				Oleic	elaidic	
1	2-Methyl, 1-Hexene	C ₇ H ₁₄	98	5.83	9.81	6094-02-6
2	Cycloheptene	C ₇ H ₁₂	96	1.23	1.54	628-92-2
3	2-Vinyl-croto aldehyde	C ₆ H ₈ O	96	1.11	1.43	20521-42-0
4	2,4-Hexadienal	C ₆ H ₈ O	96	0.36	0.62	4488-48-6
5	2-Methyl, 3-heptane	C ₈ H ₁₆	112	1.86	3.32	692-96-6
6	Cyclociene	C ₈ H ₁₄	110	3.13	3.90	931-88-4
7	Hexanal	C ₆ H ₁₂ O	100	0.53	0.50	66-25-1
8	2-propenyl cyclohexane	C ₉ H ₁₆	124	1.57	1.21	2114-42-3
9	2,5-Dimethyl 1,5-Hexadiene	C ₈ H ₁₄	110	3.54	3.11	627-58-7
10	1,3,5-Trimethyl cyclohexane	C ₉ H ₁₈	126	5.16	10.54	1795-27-3
11	4,5-Dimethyl cyclohexen-1-one	C ₈ H ₁₂ O	124	1.08	1.31	5725-25-3
12	Octahydro-t-1H-indene	C ₉ H ₁₆	124	2.38	2.25	3296-50-2
13	2-Isopentyl-5-methyl-1hexene	C ₁₂ H ₂₄	168	3.70	2.58	33717-92-9
14	Cyclodecene	C ₁₀ H ₁₈	138	3.89	2.79	935-31-9
15	3,8-Nonadiene, 2-one	C ₉ H ₁₄ O	138	5.14	4.41	55282-90-1
16	4,6-Decadiene	C ₁₀ H ₁₈	138	3.19	2.35	
17	2,4-Nonadienal	C ₉ H ₁₄ O	138	3.55	2.63	6750-03-4
18	3-Methyl 2-norcaranone	C ₈ H ₁₂ O	124	10.94	8.94	29750-22-9
19	2,6-Octadienoic acid 3-methylester	C ₁₀ H ₁₆ O ₂	168	2.37	1.66	55283-13-1
20	1,4-Undecadiene	C ₁₁ H ₂₀	152	5.83	4.91	55976-13-1
21	2,6-Octadienal, 2-methyl	C ₁₀ H ₁₆ O	152	2.16	1.93	141-27-5
22	2(1H)-Naphthalenone-octahydro-1-methyl	C ₁₁ H ₁₈ O	166	10.25	7.63	21102-88-5
23	Cyclododecene	C ₁₂ H ₂₂	166	1.65	3.97	1501-82-2
24	3,9-Dodecadiene	C ₁₂ H ₂₂	166	3.45	7.39	54764-65-7
25	2-Benzocyclooctenone decahydro-4a-methyl	C ₁₃ H ₂₂ O	194	1.71	6.93	
26	1-Hexadecyne	C ₁₆ H ₃₀	222	1.79	2.32	
27	Hexadecanoic acid	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256	9.81	3.39	

고한 바 있는 2차 산화생성물중 nonadienal
과 octadienal을 확인할 수 있었는데, 2,4-

nonadienal은 다음과 같은 반응식에 의하여
생성되었을 것으로 생각된다.

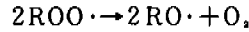
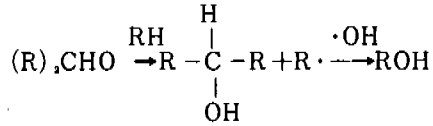
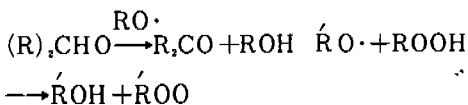


이 반응식에서 β-methylene 에서 r 까지의 ·H 가 탈리된 다음 hydroperoxide 가 생성되고 이 때 생성된 RCHO 와 ·CH₂-CH₂ 탈리에 의한 것으로 보여진다. 또한 본 실험에서 확인된 지방족탄화수소는 alkane, alkyne, alkene 등이 확인되었는데 이중 alkene 류들은 LOOH 로 부터 생성된 $\begin{matrix} \text{H} & \text{H} \\ | & | \\ \text{R}-\text{C}=\text{C} \cdot \end{matrix}$ 이가 ·H와 결합하며

또 이차산화생성물에서도 같은 반응이 일어날 것으로 생각된다. 삼중결합을 갖는 화합물 1-hexadecyne 은 alkenyl radical에서 ·H이탈리되어, 즉 1-hexadecene 이 이차산화생성물의 절단과 radical 반응으로 형성된 다음 ·H이탈리되어 생성되었을 것으로 생각된다. 이러한 결과는 Smouse¹⁰⁾ 등의 보고와 같은 결과로 보여진다. 분해생성물중 alcohol의 생성은 alkoxy radical의 절단에 의해서 생성된 R-CH=CH· 과 ·OH이 결합하여 비닐알코올이 되나 호변이성으로 aldehyde로 전환될 것으로 생각되는데 이 반응은

$$\text{R}_1-\text{CH}=\text{CH}\cdot + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{R}_1-\text{CH}=\text{CH}-\text{OH} \rightleftharpoons \text{R}_1\text{CH}_2-\text{CHO}^{11)}$$

으로 될 것이다. 본 실험에서 major compound로 분류할 수 있는 ketone 류는 mono 또는 bicyclic 형의 ketone 이었다. 이러한 ketone 류의 생성은 May¹²⁾ 등의 연구와 Frankel¹³⁾의 광중감산화물에서 확인된 바 있으며 이러한 ketone 류의 생성반응은



일 것이다. 따라서 이차산화생성물이 절단되고 radical 들의 반응에 의하여 결합되어 끝은 사슬형케톤이 생성된 다음 고리화할 것이며 이는 cis-form의 oleic acid 가 고리화 하는데 더 적합할 것으로 생각되며 상대적인 생성분포도 elaidic acid 보다 많았다. 고리화화합물은 2-propenyl-cyclohexane 을 확인할 수 있었는데 이러한 고리화화합물은 Perkins¹⁴⁾, Artman¹⁵⁾ 등이 식용기름의 thermally oxidation 연구에서 cyclohexane, cyclohexene 등을 각각 확인하였고 Alencar¹⁶⁾ 등의 연구에서는 cyclopentane 과 cyclohexene 을 확인한 바 있다. 이러한 화합물의 생성반응은 300°C 이상에서 일어나는 전형적인 Diels-Alder 반응¹⁷⁾에 의한 것으로 생각된다. 디엔화합물은 undecadiene, nonadiene 등을 확인할 수 있었는데 이러한 화합물은 이차산화생성물들의 절단에 의해 생긴 R-CH=CH-radical이 서로 결합하여 생성된 것으로 보여진다. 특히 실험조건과 같은 온도에서는 CO₂, CH₂CO 및 CH₂=CH₂ 등이 탈리되어 결과지를 포함한 디엔분해생성물형성이 매우 용이할 것으로 생각된다. 이상과 같이 분리 확인된 성분을 중심으로 고찰해보면 cis와 trans-form 지방산의 열변성메카니즘은 초기 단계에서는 차이가 발생할 것으로 생각되는데 이러한 현상은 hexadecanoic acid의 상대적인 분해생성량으로서 추정이 가능하였다. 또한 분해생성물의 계열별 분포조성에서는 지방족탄화수소와 알콜류들은 trans-form에서 높게 나타났다. 앞으로의 연구방향은 지방산의 열변성에 의한 디엔화합물의 분리 및 확인에 대해서 연구할 것이다.

결 론

불포화지방산의 기하이성질체인 cis-oleic 산과 trans-elaidic 산을 600°C에서 열분해하여 분해생성물의 분포 및 분해 과정에 대해서 연구하였다. 열분해생성물의 확인은 GC 및 GC/MS를 사용하여 총 27개의 성분을 확인하였다. 이들 분해생성물은 케톤류, 알콜류 방향족 탄화수소등이 주종을 이루고 있었다. 이들 분해생성물의 분포는 기하이성질체에 따라서 서로 차이가 있었다.

참 고 문 헌

- Alencar, J. W. , P. B. Alves and A. A. Caveiro, J. Agric. Food Chem. , 31, 1268-1270 (1983)
- Artman, N. R. and J. C. Alexander, J. J. Am. Oil Chem. Soc. 39, 39-41 (1962)
- ibid , 45, 643-648 (1968)
- Davis, D. L. , Advance of tobacco leaf chemistry, TCRC Symposium Vol, II, 78-96 (1978)
- Ellington, J. J., P. F. Schlotzhauer and A. I. Schepartz, J. of Chroma tographic Science, 15, 295-300 (1977)
- Frankel, E. N. , Prog, Lipid Res., 22, 15-18 (1982)
- ibid, J. Am. Oil Chem. Soc., 61(12), 1908-1917 (1984)
- ibid, In Fatty acid, 4th Ed. Am. Oil, Chem. Soc. IL, U. S. A, 353 (1979)
- ibid, W. E. Neff and E. Selke, Lipids, 14, 768-771 (1979)
- Haeberer. A. F. , Beitrage zur Tabakforschung, 8(3), 141-144 (1975)
- Higman, F. B., I. Schmeltz, H. C. Higman and O. T. Chortyk, J. Agr Food, Chem. , 21(2) , 202-204 (1973)
- Kaneda. T. , 化學と生物, 21(3) , 174-180 (1983)
- Keith, C. H. and P. G. Tesh, Tob Sci., 9, 61 (1965)
- Kimoto, W. I. and A. M. Gaddis, J. Am. Oil Chem. Soc., 46, 403 (1969)
- Kwag, J. J., J. of the Kor. Soc. Tob. Sci., 6(2), 131 (1969) (1985)
- May, W. A. , R. J. Peterson and S. S. Chang, J. Am. Oil Chem. Soc., 54, 326-328 (1979)
- Matsushita, S. , 榮養と食糧, 35(6), 174-180 (1983)
- McCamon, c. s., The NIOSH Charcoal tube and other solid sorbent sampling tube Certification program, Amer. Ind. Hyg. Assoc. J. 37, 489 (1976)
- Min, D. B. and T. H. Smouse, Flavor Cemistry of Fats and Oils, AOCS, USA, 39-84 (1985)
- 池田展雄. 福住一雄, 日本油化學, 27, 33-36(1978)
- Miyagawa, M. , ¥akagaku, 18, 854-859 (1969)
- Neff, W. E. , E. N. , Frankel, C. R Schofield and D. Weisieder, Lipids, 13, 415 (1978)
- Perkins, E. G. , Food Tech., 21, 611-19 (1967)
- Rhee, M. S. , Lee, U. C. and Kim, C. H. , J. of the Kor. Soc. Tob. Sci. , 7(1), 64-74) 1985)
- Schlotzhauer, W. S. , Tob. Sci., 12, 32-33 (1978)
- Severson, R. F. , R. F. Arrendale, O. T Chortyk and M. E. Snook, Tob. Sci., 12, 130-133 (1978)
- Severson, R. F. , W. S. Schlotzhauer, R. F. Arrendale, M. E. Snook and H. C. Higman, Beitrage zur Tabakfor-schung 9(1), 23-37 (1977)

28. Shigeo, I. , *Agric. Biol. Chem.* , 40(10), 2005-2011 (1976)
29. 秋谷年見, *油化學* 14, 847 (1965)
30. Smouse, T. H. , B. D. Mookherjee and T. Kaneda, *Agric. Biol. Chem.* 46, 2293 (1982)
31. Sugai, M. L. , L. A. Whitting and H. Tsuchiyama, *Cancer Res.* , 22, 510 (1962)
32. Terao, J. and S. Matsushita, *Agric. Biol. Chem.* , 39, 2027 (1975)
33. Tso, T. C. , *Physiology and Biochemistry of Tobacco Plants*, Dewden, Hutchenson and Ross. Inc., Stroud Burg Pa, U. S. A (1972)
34. Walters, D. B. and W. J. Chamberlain, *Analytica Chmica Acta*, 77, 309-311 (1975)