

담배 연기성분의 GC - Profile 특성비교

나효환, 한상빈, 복진영, 이운철, 백순옥, 장기철, 양광규
한국인삼연초연구원 분석부
302 - 345 대전직할시 유성구 신성동 302

Comparison of GC - Profile on Tobacco Smoke Components

Hyo Hwan Rha, Sang Bin Han, Jin Young Bock, Un Chul Lee, Soon Ock Back,
Gi Chul Jang and Kwang Kyu Yang

*Div. of Chem. Anal., KGTRI, 302 Shisung - dong Yuseong - Ku Taejeon,
Korea 305 - 345*

ABSTRACT : This study was designed to establish an analytical method for the properties of leaf tobacco smoke. Lyophilized TPM from leaf tobacco smoke was extracted with MeOH, dried under reduced pressure, and trimethyl - silylated(TMS). Gas chromatography of the material using SPB - 5 column showed 120 quantifiable peaks. Among those, 26 compounds including a hydrocarbhone, Neophytadiene, and Levulinic acid could be identified through GC - MS.

Smoke properties of 5 manufacturing grades and 2 oriental cultivars of domestic and imported leaf tobacco including AB30 - 1 were analyzed. For flue - cured tobacco, content of the compounds in the smoke was generally higher in American leaf tobacco except for glycerol compounds. For burley tobacco, domestic leaves were found to have much higher amount of smoke compound than imported leaves. Among oriental tobacco, Izmir contained slightly higher amount of smoke compounds than Basma.

Key words : GC - profile, TPM, TMS, Leaf tobacco.

서 론

기호품을 좋아하는 것은 인류가 획득한 특이한 행동의 하나로 생명유지차원에서의 의미를 부여 할 수는 없으나 심리적인 면에서의 역할은 대단하고, 그

기호품의 하나가 바로 담배인 것이다. 일반적으로 담배의 킁미는 주성분인 nicotine의 약리작용에 의한 영향으로 볼 수 있겠으나¹⁾, 최근에는 담배 특유의 향킁미성분이 킁연과정에서 더욱 복잡한 미량성분으로 열분해 및 생성에 의하여 주역할을 하는 것으로

* 연락저자 : 나효환, 305 - 345, 대전직할시 유성구 신성동 302, 한국인삼연초연구원
Corresponding Author : Hyo Whan Rha, *Korea Ginseng & Tobacco Research Institute,*
302. *Shinsong - Dong, Yusong - Ku, Taejeon City, 305 - 345, Korea.*

보는 관점이 높아지고 있다^{2, 6)}. 따라서 담배의 최종산물인 연기의 질적 평가를 객관성 있게 판단하려면 담배의 각연성분과 유해성분을 전부 분석해야만 가능하나, 4,600여 성분¹⁰⁾으로 알려진 연기성분을 일시에 분석하기는 불가능한 것이 현실이고, 특히 원료담배의 질적인 평가를 보다 구체적으로 수행하기 위해서는 종래의 일반성분 분석법을 보완하여 원료 특성에 따른 연기의 질적수준을 동시에 비교분석할 필요성이 있게 되었다. 따라서 본 연구에서는 Fraction별 개별성분 분석을 지양하고 원료담배별 연기의 질적특성을 발현할 수 있는 방법을 모색하기 위하여 TPM의 전처리방법과 GC조건을 검토하여 국내에 주요 가공등급별 원료엽의 GC - Profile을 비교분석하고자 하였다.

재료 및 방법

시료담배

황색종과 버어리종은 5개 가공등급을 국내원료담배 분류기준과 유사한 등급으로 선별 사용하였으며, 향킴미종은 2개 품종을 공시재료로 사용하였다.

실험담배 제조 및 선별

10.c.u.의 권련지로 권상 후 무천공팁페이퍼를 사용하여 cellulose acetate mono필타를 부착한 84mm 담배를 제조하고, CORESTA법^{7, 8)}에 따라 중량과 흡인저항을 측정하여 실험담배를 선별한 결과는 표 1과 같으며 품종간 중량의 차이는 보였으나 품종간이나 가공등급간 흡인저항은 대체로 근소하였다. 선별된 시료는 상대습도 60%, 20°C에서 보관 후 사용하였다.

TPM의 포집 및 전처리방법

CORESTA법^{4, 9)}에 따라 smoking machine에서 시료당 20개피의 TPM을 cambrige filter에 포집하고, -80°C의 deep freezer에 일정시간보관후 동결건조하였다. 건조된 시료는 3mg의 l - arabitol(ISTD)이 포함된 무수 MeOH 150ml로 추출, 여과한 후 이중 100ml를 분취 감압건조하였다. 건조된 시료에 1ml의 BSTFA/1% TMCS를 가하고 80°C에서 약 1시간 TMS화 시켜 시료용액을 조제 완료하였고, GC - Profile의 정량값은 ISD의 면적에 대한 각 peak의 상대값으로 환산하여 pattern coefficient를 구하였다. GC

Table 1. Physical properties of leaf tobacco depending upon the manufacturing grade and cultivars.

Grade	Weight (mg/cig.)	Pressure drops (mmH ₂ O)	SD
Flue - cured			
AB30 - 1*	1,120 + 10	147.6	5.9
B3F	1,030 + 10	134.1	4.7
B3K	1,105 + 10	154.2	5.6
Burley			
CD3W - 1*	845 + 10	135.7	5.7
B3F	935 + 10	141.3	7.0
Oriental			
IZMIR	1,130 + 10	145.9	6.8
BASMA	1,095 + 10	145.6	5.7

* : Domestic leaf tobacco.

및 GC/MS 분석조건은 아래와 같다.

GC

Instrument	: H/P 5890A
Column	: 30m×0.32mm ID fused silica capillary column coated with SPB - 5
Inj. Temp.	: /250°C
Det. Temp.	: /250°C(FID)
Column flow	: /1ml/min. N ₂
Oven Temp.	: 40°C for 10min., programmed to 70°C at 50°C/min. and 270°C at 2°C/min., and held at 270°C for 60min.

GC/MS

Instrument	: Varian MAT 212 system and Teknivent Vector/two data system
Ion source	: 70ev, EI
Pressure	: /1.3×10 ⁻⁵ Torr
Temperature	: 220°C

결과 및 고찰

TPM 전처리방법

그림 1은 유기용매의 극성별로 TPM을 추출하여 GC chromatogram을 분석한 것으로 극성용매인 methanol이 가장 양호하였으나 TPM중에 함유된 산류, 페놀류등의 극성화합물은 비극성 컬럼으로 직접분리가 어려워 단일 유기용매 추출로는 GC-Profile의 만족할 만한 peak분리 및 정량값을 구할 수가 없는 상태로 TPM을 유도체 화합물로 만들 필요성을 느끼게 되었다.

따라서 그림 2는 BSA를 포함 몇가지 유도체시약을 이용하여 TPM을 유도체로 만든후 GC-Profile을 비교해 본 결과 BF₃/MeOH, diazomethane은 산류는 ester화 되어 잘 분리되었으나 phenol류는 반응하지 않아서 GC-pattern이 좋지 않았다. TPM을 MeOH로 추출하여 감압건조 후 BSTFA/1% TMCS로 silylation시킨것이 산류나 페놀류등이 모두 유도체로 되어 GC-pattern은 양호하였다. 그러나 TPM중의 수분으로 인하여 시약소모가 많고 머뭇름 시간 20분 이전에 나오는 성분량이 많아서 수분제거조작을 추가할 필요가 있었다.

그림 3은 TPM을 -80°C의 deep freezer상에서 일정시간 보관 후 동결건조한 다음 상기방법에 따라 GC-Profile을 조사한 것으로 정량가능한 120여 peak를 얻을 수 있다.

단일물질 확인

국내황색종 단엽담배(AB30-1)에 대한 GC-Profile(그림 4)을 GC/MS로 확인된 성분(표 2)은 4-vinylcatechol을 비롯하여 phenol류 9종, palmitic acid를 비롯 유기산류 9종, nicotine, neophytadiene등 기타 화합물 6종을 포함 26개 성분이었다. 이중 phenol, lactic acid, glycolic acid, nicotine, threonolactone, hydroquinone, quinic acid r-lactone, neophytadiene등 11개 화합물은 石黑¹⁰⁾의 연구에서 TPM중 key compound로 선정한 14개 성분에 포함되어 있는 점을 감안할 때 본 연구에서 수행된 TPM의 전처리 방법은 연기의 질적인 특성을 비교분석하는데 있어서 바람직한 방법으로 생각된다.

담배의 입자상 성분을 TMS화합물로 만들면 peak 분리는 양호하나 GC/MS에 입력된 화합물별 spec-

tra와 상이하어 단일물질을 확인하는데 있어서 다소 어려움이 뒤따르나 지속적으로 연기성분을 확인할 예정이다.

원료담배별 화학성분

GC-profile 분석에 앞서 nicotine을 포함한 6개 일반성분과 TPM을 조사한 결과(표 3) 황색종 담배는 전당과 nicotine 및 전질소함량은 국내원료엽이 미향색종 보다 높은 결과를 보인 반면에 조회분과 에텔추출물 및 TPM은 미산엽이 높은 결과를 보였고 전질소와 조회분은 국내외 원료엽간에 대등한 수준이었다.

버어리종은 국내원료엽이 미산엽보다 nicotine, 에텔추출물, TPM은 월등히 높았고, 기타성분은 대등하였다. 향긋미종은 전반적으로 황색종과 버어리종 중간수준이었으며 BASMA보다는 IZMIR담배가 다소 높은 경향을 보였다.

Phenol계 화합물은 그림 5에서와 같이 황색종은 4-vinylcatechol을 제외하고 미산 원료엽이 다소 높은 경향이였으며, 버어리종은 국내엽이 미산엽보다 월등히 높은 결과를 보였다. 향긋미종은 IZMIR가 BASMA 보다 다소 높은 결과를 보였으며, 품종간에는 황색종, 향긋미종, 버어리종 순이었다. 특히 페놀성의 harsh한 킷미성분으로 알려진 p-cresol 함량에 있어 황색종은 국내외 원료엽간 대등하였으나 버어리종은 국내엽이 미산 엽보다 월등히 높은 경향이였다. 또한 이들 phenol계 화합물은 아미노산, 리그닌, 색소물질 및 유기산류가 열분해되면서 생성되는 것으로 보고되고 있으며, 4-ethylcatechol 이나 4-vinylcatechol은 caffeic acid의 열분해산물 이라고¹¹⁾하였다. 따라서 이는 재배방법이나 생육환경의 차이에서 오는 결과인지 아니면 열분해산물의 재분배에 의한 것인지 앞으로 검토되어야 할것으로 생각된다.

황색종과 버어리종의 유기산류(그림 6)는 페놀계 화합물과 같은 경향으로 황색종은 미산엽이 버어리종은 국내엽이 높은 결과를 보였으나, 향긋미종에서는 BASMA의 2-furoic acid함량이 IZMIR보다 현저히 높아 유기산류 전반적으로 볼때 다소 높게 함유되어 있는 것을 알 수 있었다.

Sweet하고 nutty한 향긋미에 관여하는 2-hydroxypyridine(그림 7)은 국내 황색종과 버어리종이 미산엽보다 높게 함유하였고, 향긋미종은 국내 버어종

담배 연기성분의 GC-Profile 특성비교

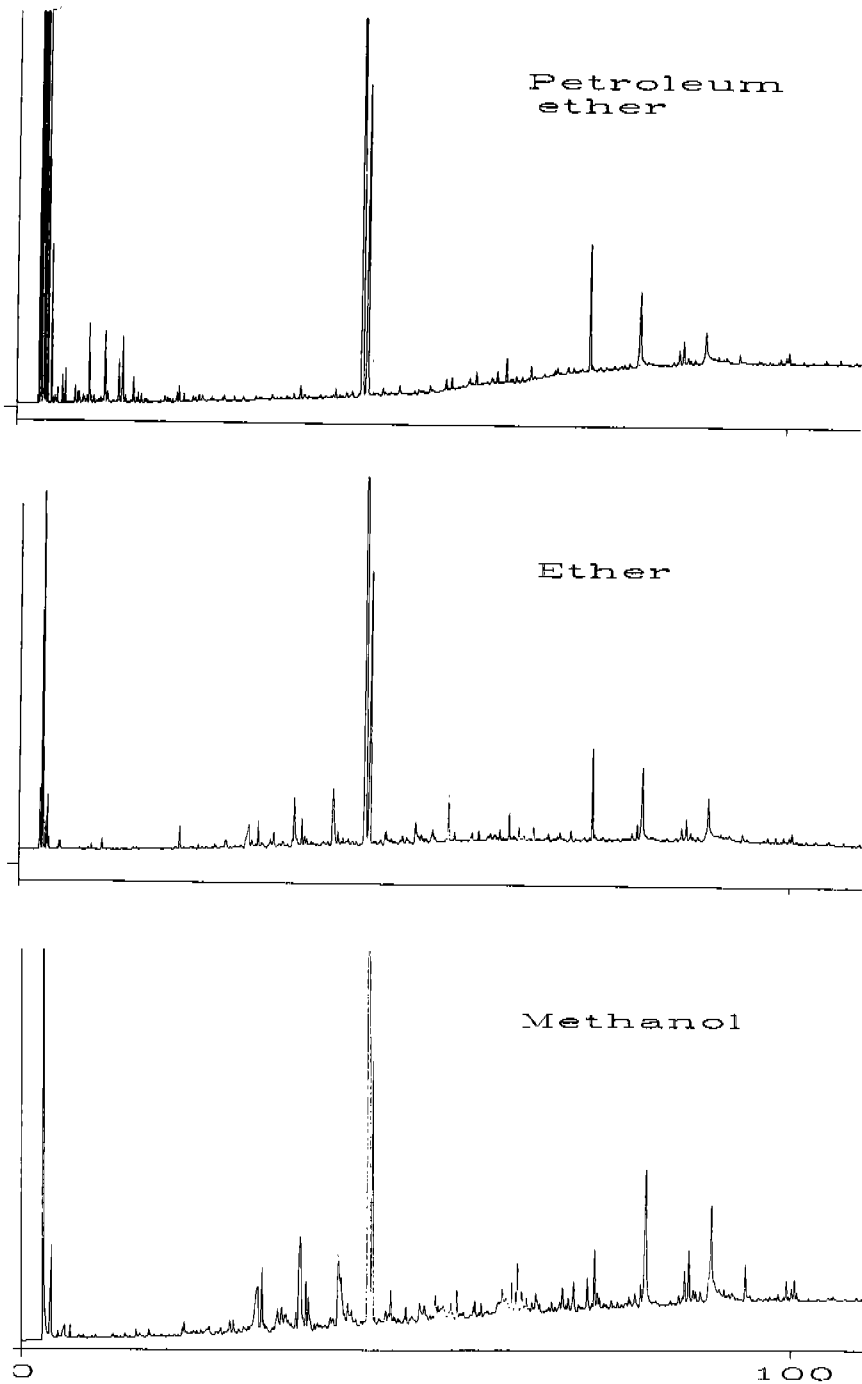


Fig. 1. Comparison of GC chromatogram of TPM extracted with different solvents.

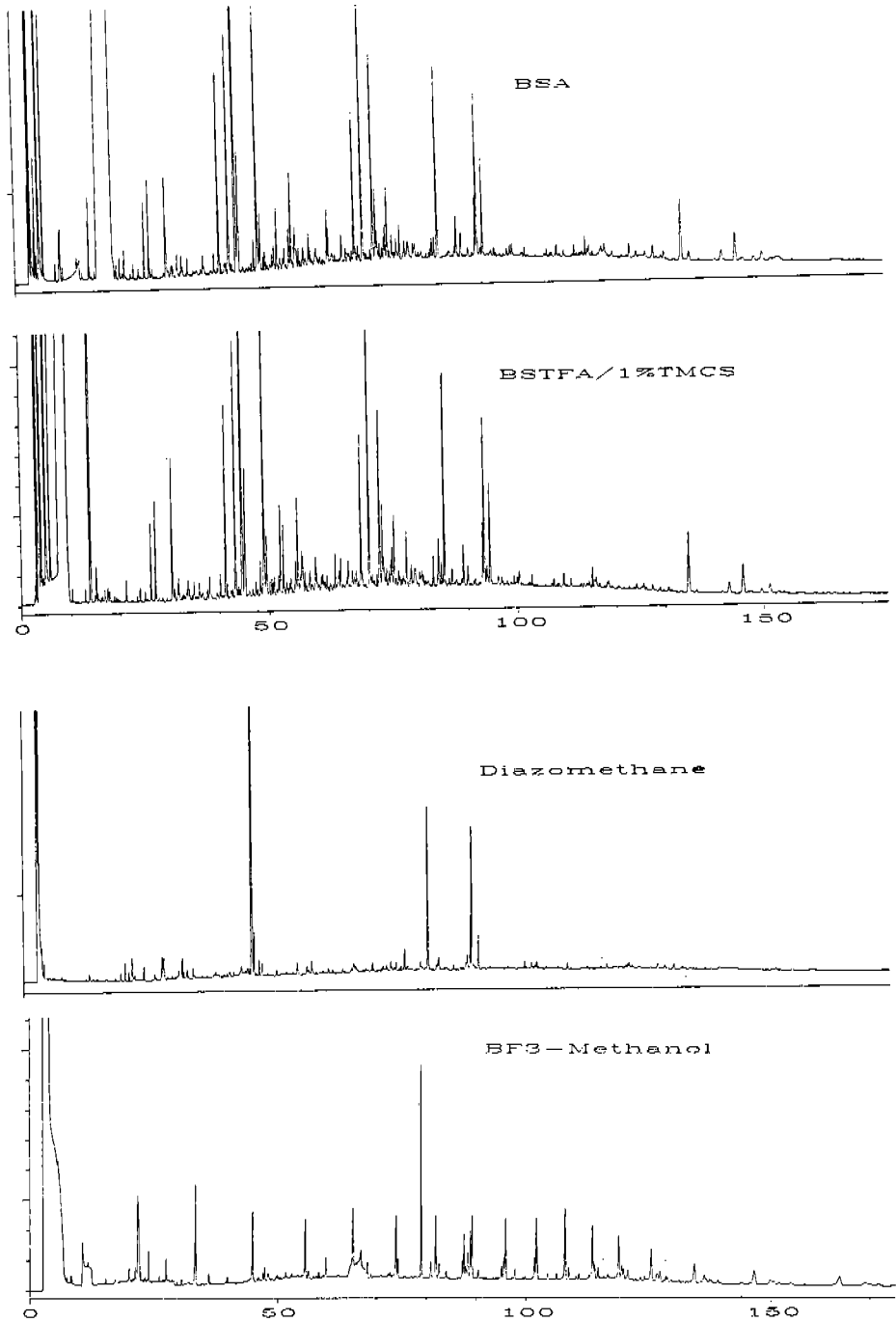


Fig. 2. Comparison of GC chromatogram of TPM treated with diazomethane & BF_3 -methanol.

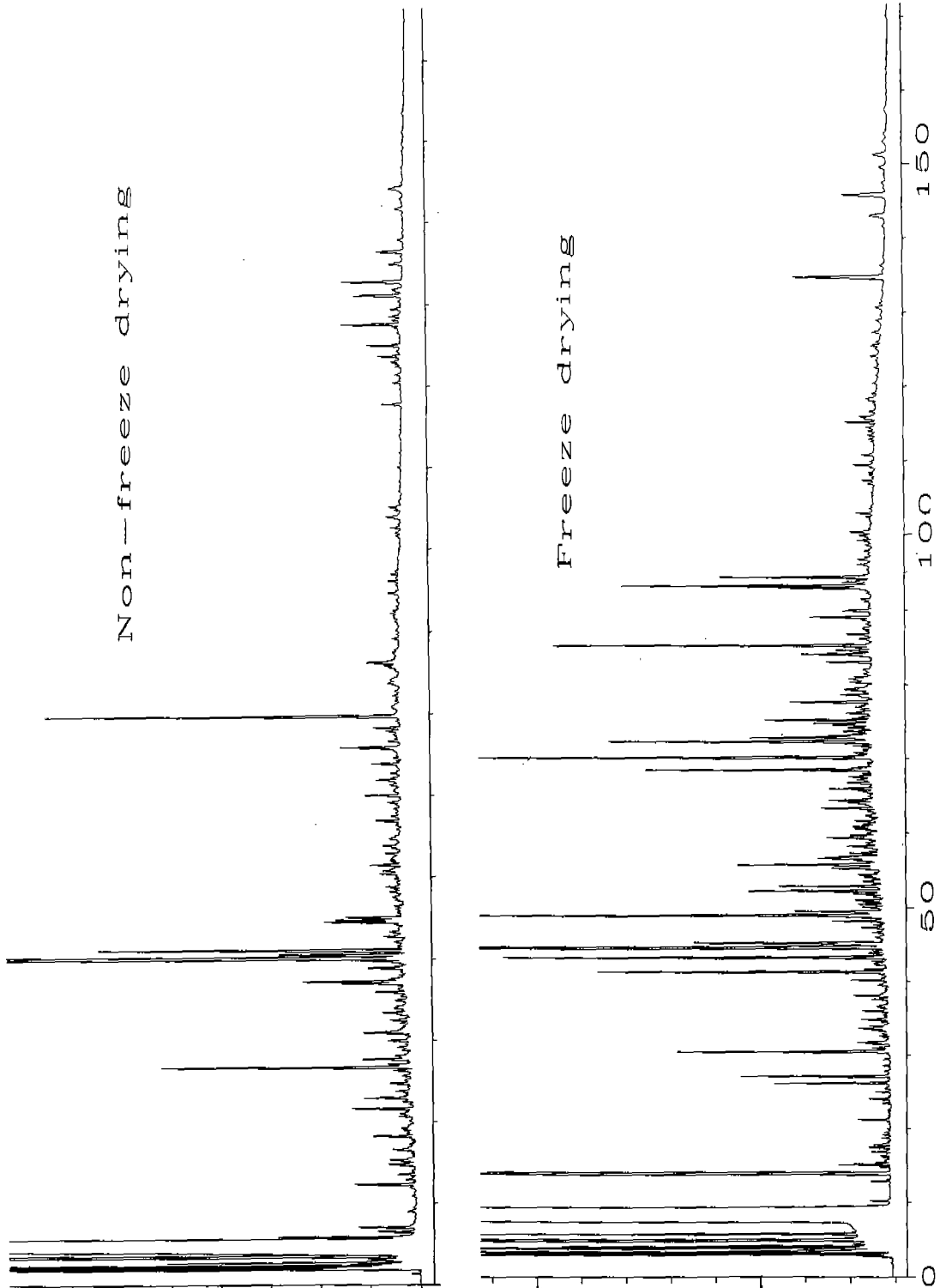


Fig. 3. Comparison of GC chromatogram of TPM treated with freeze drying

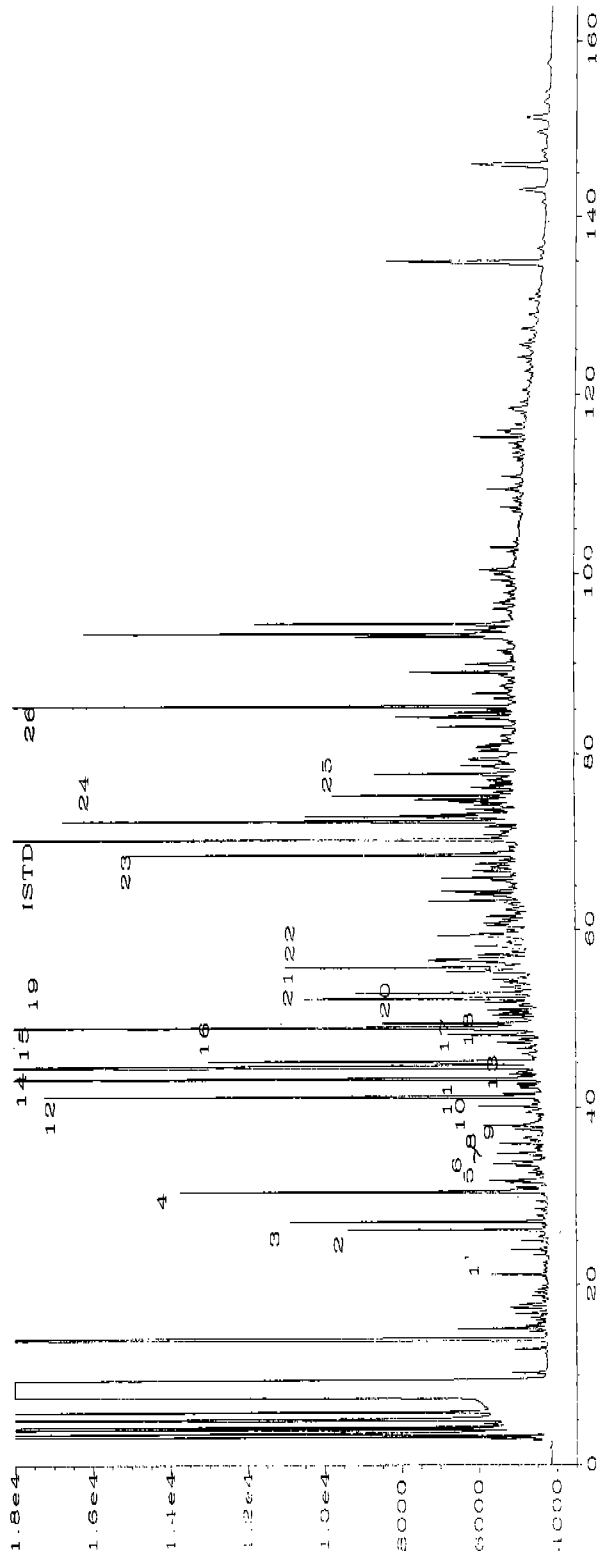


Fig. 4. GC chromatogram of TPM from flue - cured tobacco smoke.

Table 2. Components identified by GC/MS

Peak No.	Compounds	Remark
1	Phenol	Sweet, medicinal
8	p - Cresol	Phenolic harsh
9	2, 4 - Xylenol	
11	4 - Vinyl phenol	
14	Pyrocatecol	
18	3 - Methylcatechol	
19	Hydroquinone	
21	4 - Ethylcatechol	
22(9)	4 - Vinylcatechol	
2	Lactic acid	Buttery - cream, smoothing
3	Glycolic acid	Smoothing
4	2 - Furoic acid	Weak, sweet, nutty
5	2 - Hydrobutyric acid	
6	Levulinic acid	Sweet, caramel, adds body
10	Benzoic acid	Weak smoothing
13	Phenyl acetic acid	Sweet, honey
20	3, 4 - Dihydroxy butanoic acid	
26(9)	Palmitic acid	Waxy, sweet, adds body
7	2 - Hydroxy pyridine	Smoothing, sweet nutty
15(2)	Nicotine	
12	Glycerol	Very weak, sweet, smoothing
16(2)	Triacetin	Weak
17	Threonolactone	
23	Levoglucothane	
24	Quinic acid - r - lactone	
25(4)	Neophytadiene	Sweet, adds body : Total 26

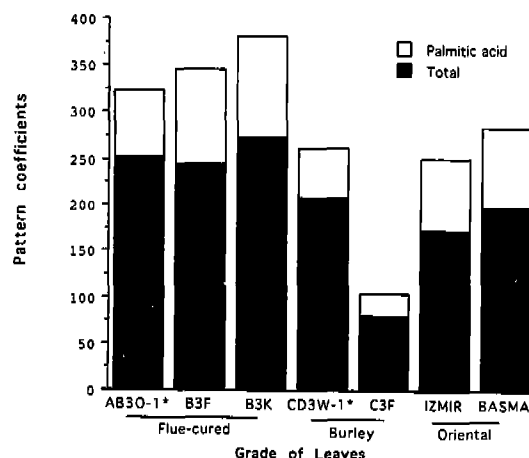
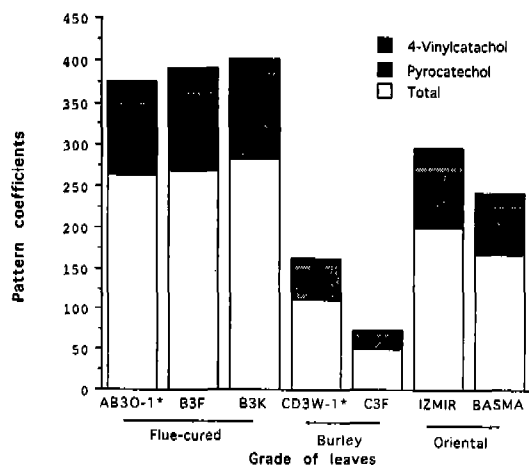


Fig. 5. Phenolic compound contents of the TPM depending upon the manufacturing grades and cultivars of leaf tobacco. * : domestics

Fig. 6. Organic acid contents of the TPM depending upon the manufacturing grades and cultivars of leaf tobacco. * : domestics

Table 3. Chemical components of leaf tobacco depending upon the manufacturing grade and cultivars.

Grade	Nicotine	Total sugar	Total nitrogen	Crude fiber	Crude ash	Ether extract	TPM
 %						mg/cig.
Flue-cured							
AB30-1*	2.09	19.7	2.24	6.3	12.6	4.68	18.0
B3F	1.81	14.2	1.93	8.8	9.6	7.56	24.2
B3K	1.81	13.0	2.16	9.5	10.2	7.22	26.8
Burley							
CD3W-1*	2.11	-	3.88	10.3	19.7	7.82	19.7
C3F	1.50	-	3.73	11.8	23.6	4.12	12.6
Oriental							
IZMIR	0.75	8.7	1.85	12.5	16.7	6.94	21.2
BASMA	2.00	3.6	2.83	10.3	17.2	8.38	21.6

* Domestic leaf tobacco

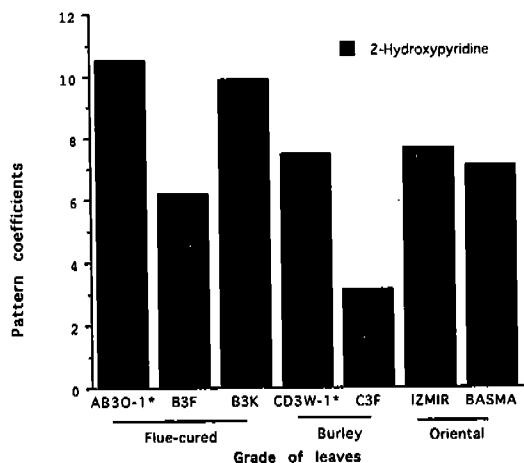


Fig. 7. 2-Hydroxypyridine contents of the TPM depending upon the manufacturing grades and cultivars. *: domestics

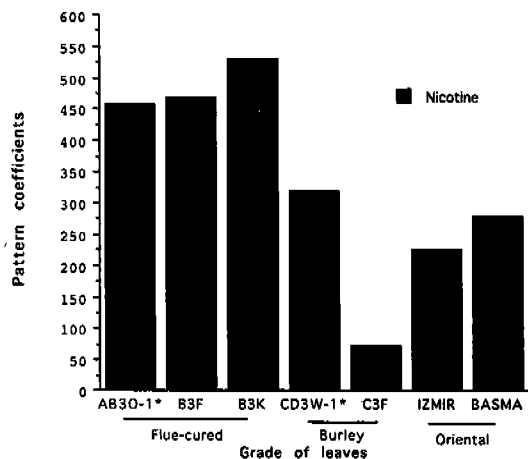


Fig. 8. Nicotine contents of the TPM depending upon the manufacturing grades and cultivars of leaf tobacco. *: domestics

수준과 대등하였다.

Nicotine(그림 8)에 있어 황색종은 미산엽과 대등하거나 다소 높은 반면에 버어리종은 국내엽이 미산엽보다 약 3.5배 이상의 수준으로 표 3의 일반성분 분석결과에서는 국내엽 2.11%에 대하여 미산엽은 1.

50%였으나 열분해되면서 현저히 감소한 결과를 보였다. 이는 nicotine이 열분해되면 pyridine이나 quonoline을 생성한다고 한 Chortyk¹⁾의 연구결과를 감안하여도 미 버어리종의 특징적인 감소결과는 보다 구체적인 검토가 수행되어야 할 것으로 판단되었다.

향각미종은 BASMA가 IZMIR보다 다소 높은 결과를 보였다.

Glycerol계 화합물(그림 9)역시 nicotine과 같은 경향으로 국내 황색종과 버어리종이 미산업보다 높은 결과를 보였으며, 향각미종은 미황색종 원료엽과 대등하거나 다소 높은 수준이었다. 특히 sweet하고 향각미를 부드럽게 하는 것으로 알려진 glycerine 함

량이 IZMIR나 BASMA가 다른 품종에 비하여 높은 결과를 보였다.

담배 고유의 각미를 더해주는 탄화수소류의 neophytadiene등 기타 화합물에 대한 조사(그림 10)에서 neophytadiene은 한, 미 황색종간에 대등한 수준이었으나 levoglucosane과 quinic acid-r-lactone의 함량은 미 황색종이 현저히 높게 함유된 결과를 보였다. 버어리종은 국내엽이 전반적으로 높은 경향이었고, 향각미종은 국내 황색종과 대등하거나 다소 낮은 수준이었다.

결론

본 연구에서는 원료담배별 연기의 질적특성을 발현할 수 있는 방법을 모색하였던바, TPM을 동결건조한 후 MeOH로 추출하여 감압건조한 용액을 TMS화 시켜 SPB-5 column으로 분석, 120여개의 정량가능한 peak를 얻을 수 있었다. 이중 탄화수소류의 neophytadiene을 비롯 levulinic acid 등 26개 성분을 GC/MS로 확인할 수 있었으며, 황색종 가공담배 AB30-1등 국내의 주요원료담배 5개 가공등급과 2개 향각미종에 대한 연기의 특성을 비교분석하였다.

황색종은 glycerol계 화합물을 제외하고 미산업이 다소 높았으며, 버어리종은 국내엽이 계열화합물 전반적으로 월등히 높은 결과를 보였다. 향각미종은 IZMIR가 BASMA보다 다소 높은 결과를 보였다.

감사의 말씀

본 연구는 한국담배인삼공사 출연금에 의하여 수행되었으며 시료담배 지원에 협조하여주시는 충주, 남원원료공장 관계 임직원께 감사드립니다.

참고문헌

1. Chortyk, O.T. and W.S. Schlotzhauer. 1973. *Beit. Tabak.* 7(3), 165 - 178.
2. Formella, K., Tb. Braumann, and H. Elmenborst. 1992. *Tabak. Intern.* 15(3), 123 - 128.
3. Fujimori, T. and H. Kaneko. 1979. *Nippon Nogeikagaku Kaishi.* 15(9), 15 - 121.

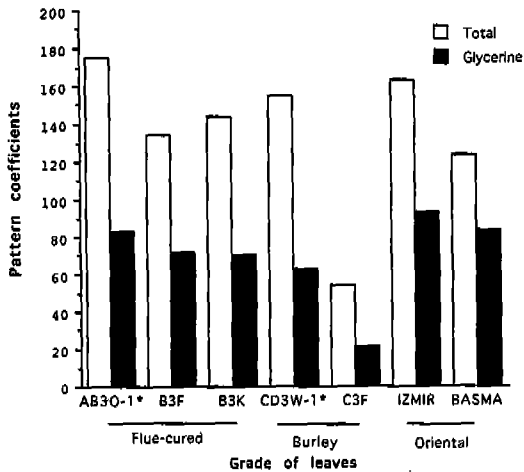


Fig. 9. Glycerols content of the TPM depending upon the manufacturing grades and cultivars of leaf tobacco. * : domestics

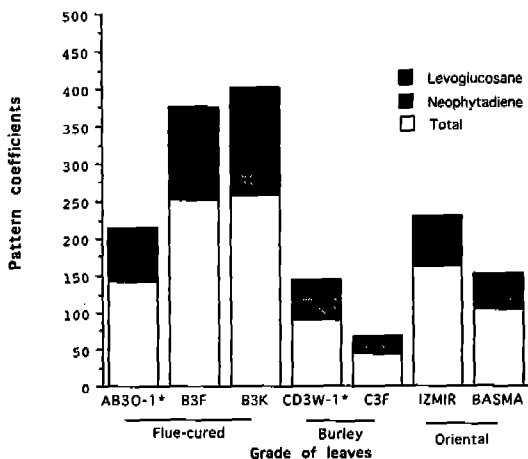


Fig. 10. Hydrocarbone and the other compound contents of the TPM depending upon the manufacturing grades and cultivars of leaf tobacco. * : domestics

4. Guidelines for Collaborative Procedures. 1988.
J. Assoc. Off. Anal. Chem. 7(1), 161 - 171.
5. Heinzer, F., H.P. Matre, M. Rigaux, and J. wild. 1988. Tabak Intern. 14(2), 93 - 103.
6. 藤桑 嶺, 金子 峯. 1979. Nippon Nogeikagaku Kai-shi, 53(9), 49 - 75.
7. ISO 8243. 1991(E).
8. ISO 3308. 1991(E).
9. ISO 4387. 1991(E).
10. 石黑繁夫. 1979. 專賣中年報, 13 - 72.
11. Ishizu, Y., K. Kaneki, and K. Lzawa. 1991. Beit Tabak. 15(1), 1 - 10.
12. John, C.L., J.Y. Harvey, and B. Edward. 1972. Tob. Flavoring for Smoking Product. R.J. Reynolds Tob. Company. 10 - 60.
13. 김찬호 외 12명, 1990. 담배성분 분석법. 38 - 42, 78 - 81, 144 - 147, 175.
14. Sone, Y., H. Takahashi., M. Fujiwara., T.Sakaki, and Y.Ishuzu. 1993. 47th TCRC Presented. 108 - 115.
15. Stedmann, R.L., R.C. Benedict., M. Dymiky, and D.G. Baily. 1969. Beit. Tabak. 5(3), 97 - 103.