

## ***l*-멘솔의 열분해 특성 분석**

이창국 · 이재곤 · 장희진 · 이영택 · 곽재진\*

KT&G 중앙연구원  
(2003년 11월 10일 접수)

## **Pyrolytic Behavior of *l*-Menthol**

Chang-Gook Lee, Jae-Gon Lee, Hee-Jin Jang, Young-Tack Lee and Jae-Jin Kwag\*

KT&G Central Research Institute  
(Received November 10, 2003)

**ABSTRACTS** : This study was conducted to investigate the pyrolysis products of *l*-menthol by Curie-Point pyrolysis. The pyrolysis of *l*-menthol was performed at 160°C, 420°C, 650°C, and 920°C by Curie-Point Pyrolyzer and their pyrolysis products were analyzed by GC/MSD. In addition, tobacco leaves added *l*-menthol were pyrolyzed at the same condition in case of *l*-menthol. The beginning temperature for pyrolysis formation was in the vicinity of 420°C and the major components of the pyrolysis products identified were iso-menthol, 2-menthene, menthomenthene, and menthone. The amount of these components was increased by increasing temperature and the hydrocarbons such as hexadecene and pentadecene formed by ring cleavage were generated at 920°C. The yield of *l*-menthol in pyrolysis of tobacco leaves was decreased as the temperature of pyrolysis was raised and the pyrolysis products of *l*-menthol weren't identified in the pyrolysis of tobacco leaves. Also, to analyze the weight decrease, *l*-menthol was analysed by thermal analyzer(TA), and then the weight decrease of *l*-menthol was occurred in the vicinity of 180°C.

**Key words** : pyrolysis, *l*-menthol, tobacco

제품 담배를 제조하기 위해서는 제품의 맛이나 향의 개선과 제조과정 중의 필요성에 의해 다양한 종류의 첨가제가 사용되고 있는데, 최근 담배에 사용되는 첨가제와 관련하여 필요성, 사용이유 또는 안전성 등과 관련하여 관심이 증대되고 있다. 그 중에 하나가 담배에 특정한 물질을 첨가하였을 때 이들 물질이 담배연기의 조성에 어떻게

영향을 미치는가 하는 점이다. 첨가된 물질이 연소하는지 아니면 증류되는지 연소한다면 어떤 성분으로 변화되는지 하는 것인데 이러한 점을 쫓아내어 첨가하여 쫓아내어 연소조건에서 규명해 내기란 상당히 어렵다. 왜냐하면 대부분의 담배 첨가제는 첨가량이 매우 작아 담배 연기 내에서 양적인 변화를 예측하기가 어렵고, 첨가량 및 그 방법에 있

\*연락처 : 305-805 대전광역시 유성구 신성동 302번지, KT&G중앙연구원

\*Corresponding author : KT&G Central Research Institute, 302 Shinseong-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-805, Korea

어서 매우 복잡하고 특히 담배가 갖고 있는 다양한 성분과 관련이 있기 때문에 그 변화를 정확히 예측하기 어렵다. 담배 과학자들은 어떤 특정한 조건을 설정하여 켈런의 연소조건을 예측하고 첨가제에 의한 변화를 조사하는 기술을 발전시켜 왔다. 즉 담배에 특정한 물질을 첨가하였을 때 일어나는 변화를 조사하기 위해 특정한 장치 및 조건을 설정하여 첨가제를 열분해 한 후 생성되는 물질을 분석하여 얻어진 결과로부터 연기성분 조성에 미치는 첨가제의 영향을 추적하기 시작하였는데 이러한 기술을 열분해라 할 수 있다 (Stotesbury *et al.*, 1999).

Baker 등(2003)은 담배 첨가제로 사용되는 물질 291종을 열분해 하여 생성되는 성분을 보고하였는데 이들은 켈런의 연소조건을 furnace 형태의 열분해장치에서 300°C부터 900°C까지 30초 동안 변화시키는 조건으로 설정하여 첨가제의 열분해 생성물을 확인한 후 이들 물질들이 연기성분에 미치는 영향을 예측하였다.

Sanders 등(2003)은 포도당, 과당 등을 250°C부터 500°C까지 열분해 하여 이들 물질이 담배 연기 조성에 미치는 영향을 분석하였고, Stotesbury 등(1999)은 vanillin 등 6종류의 첨가제를 100°C부터 850°C까지 furnace 형태의 열분해 장치를 이용하여 열분해 한 후 얻어진 생성물로부터 켈런 연소 시 이들 물질의 거동을 예측하는, 설정된 장치에서 열분해에 의해 생성된 물질들이 연기성분 조성에 미치는 영향에 대해 많은 연구결과가 발표되었다. 최근에 위와 같은 기술을 종합해 Paschke 등(2002)에 의해서 총설이 발표된 바 있다.

열분해 장치는 Curie-point, microfurnace 및 filament type의 3가지 형태가 열분해 연구에 주로 사용되고 있는데 microfurnace type은 전 구간의 온도에서 온도를 변화시키면서 열분해 할 수 있는 장점이 있으나 설정한 온도에 도달하는데 다소 시간이 소요되는 단점이 있으며 filament type은 coil의 끝에 시료를 적서 시험하는 방식으로 microfurnace와 유사한 특징을 갖는다. Curie-point type은 강자성 합금으로 제조된 pyrofoil이 정해진 온도에서만 시험이 가능한 단점이 있으나 설정한 온도까지 1초 이내에 도달하고 온도조절이 정확

하여 최근까지도 열분해 연구에 많이 이용되고 있다 (Irwin *et al.*, 1993).

*l*-Menthol의 열분해 연구는 Schmeltz 등(1968), Van Duuren 등(1968), Couch 등(1999), Baker 등(2003)에 의해 열분해 생성물의 정성적인 확인 및 행태 등에 대해 연구된 바 있으나, 담배 적용 후에 *l*-menthol의 열에 의한 변화 특성에 대한 연구 결과는 발표된 바 없다. 본 연구에서는 담배 내에서 *l*-menthol의 열적 특성을 조사하기 위해 *l*-menthol을 Curie-point pyrolyzer를 이용하여 160°C, 420°C, 650°C, 920°C에서 각각 열분해 한 후 분해 생성물들을 확인하고 또한 온도 증가에 따른 중량감소 및 담배 내에서 *l*-menthol의 거동 등을 확인하였기에 결과를 보고코자 한다.

## 재료 및 방법

### 재료 및 시약

본 연구에 사용된 *l*-menthol은 2003년도에 식품 첨가물 기준에 적합한 브라질산 천연 *l*-menthol을 구입하여 20°C 이하의 어두운 곳에 보관하면서 시료로 사용하였으며, 잎담배는 황색종 후엽 1등과 버어리 후엽 1등을 분쇄하여 분석용 시료로 사용하였다. 그 외 시험에 사용된 시약은 Merck사(미국)로부터 구입해 사용하였다.

### Thermal analyzer(TA) 분석

TA에 의한 중량 감소 경향 분석(Thermal gravimetric analysis)은 미국 TA Instrument사 SDT 2960을 이용하여 분석하였다. 시료 30 mg을 넣은 다음 100 mL/min. 속도의 헬륨 기체 하에서 30°C에서 900°C 까지 온도를 20°C/min. 속도로 승온하면서 *l*-menthol의 중량감소 경향을 확인하였다.

### 열분해 및 열분해 산물 분석

열분해는 일본 JAI사 JHP-3S Curie-Point pyrolyzer 장치를 사용하였다.

*l*-Menthol 열분해는 *l*-menthol 10 g을 100 mL 용량 플라스크에 넣고 녹인 후 syringe를 이용하여 0.5  $\mu$ L를 pyrofoil에 주입하였다. 잎담배 열분

해는 황색종 80%, 버어리종 20%로 배합된 잎담배에 *l*-menthol을 잎담배 중량의 0.7% 첨가한 후 분쇄하여 가루로 만든 다음 2 mg을 pyrofoil에 주입하고 시료가 주입된 pyrofoil을 Quartz tube에 넣은 다음 30초 동안 헬륨으로 purging한 후 5초 동안 열분해 하여 gas chromatography(GC) 주입구에 주입하였다. 이때 열분해 온도는 160°C, 420°C, 650°C, 920°C이었다. 열분해 생성물을 분석하기 위하여 HP 6890/5973 gas chromatography-mass selective detector(GC-MSD)를 사용하였다. 칼럼은 DB-5 fused silica capillary(30 m×0.25 mm×0.25 μm)를 사용하였으며, 칼럼 온도는 50°C에서 3분간 유지한 후 250°C까지 분당 2°C씩 승온하여 10분간 유지시켰다. 주입구 온도는 250°C, MSD 연결부

위 온도는 270°C로 하였고, 운반 기체는 헬륨(flow rate : 1.04 mL/min)을 사용하여 split mode(split ratio 100:1)로 주입하였으며 이온화 전압(ED)은 70 eV로 하였다. 성분확인은 GC-MS mass spectrum과 HP-5973 chemstation data system에 의한 library 검색, 문헌상의 mass spectral data와 비교하여 하였다.

## 결과 및 고찰

### *l*-Menthol 열분해

*l*-Menthol을 160°C, 420°C, 650°C, 920°C에서 각각 열분해 하여 생성된 휘발성 성분의 total ion chromatogram(TIC)은 Fig. 1과 같다. 분리된 peak

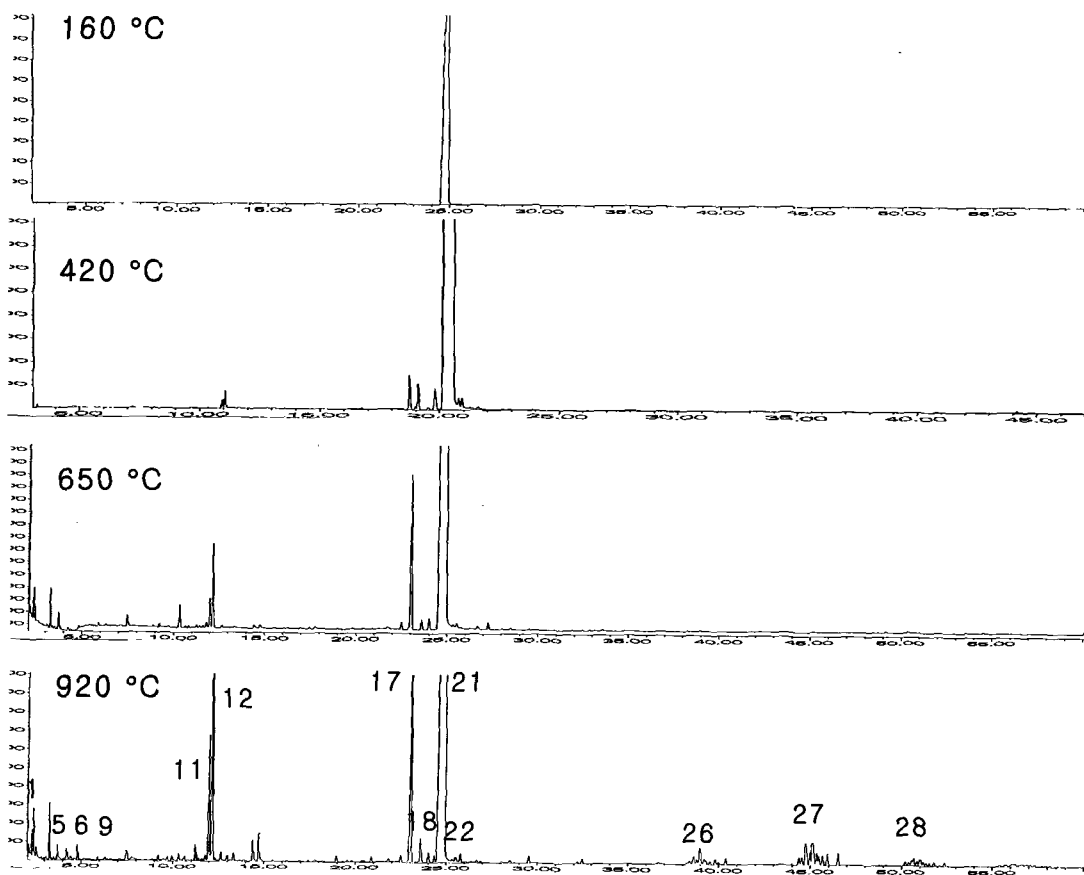


Fig 1. Total ion chromatograms of pyrolysis products of *l*-menthol at 160°C, 420°C, 650°C, and 920°C.

를 GC/MSD로 확인한 결과는 Table 1과 같다. *l*-Menthol의 경우 열분해 온도가 증가할수록 *l*-menthol의 양은 줄고 열분해 생성물의 수는 증가하는 경향을 보였는데 Table 1에 나타난 온도별 열분해 물질들의 peak area %에 의한 조성비를 비교해 보면 420°C부터 *l*-menthol과 유사한 특성을 갖는 2-menthene, menthomenthene, *trans*-

menthone, *cis*-menthone, neomenthol 등이 생성되었으며 650°C 이상으로 온도가 높아지면서 이들 물질들의 상대적인 양은 증가하는 것으로 나타났다. 열분해에 의해 생성되는 탄화수소 및 free radical에서 유래되는 것으로 알려진 대표적 열분해 물질들인 benzene, toluene, styrene 등은 *l*-menthol의 경우 650°C에서 확인할 수 있었다.

Table 1. Pyrolysis products identified from *l*-menthol at 160°C, 420°C, 650°C, and 920°C

Peak No.	Components	Peak area%			
		160°C	420°C	650°C	920°C
1	Benzene	-	-	0.09	0.15
2	1,3-Cyclohexadiene	-	-	0.15	0.26
3	Heptene	-	-	-	0.07
4	4-Methyl cyclohexene	-	-	-	0.25
5	Toluene	-	-	0.10	0.11
6	Octene	-	-	-	0.11
7	Ethyl benzene	-	-	-	0.02
8	Xylene	-	-	-	0.01
9	Styrene + Nonene	-	-	0.12	0.13
10	3-Methyl cyclohexanone	-	-	0.20	0.08
11	2-Menthene	-	0.08	0.24	1.18
12	Menthomenthene	-	0.18	0.75	2.85
13	Decene	-	-	-	0.03
14	Carvomenthene	-	-	-	0.21
15	Undecene	-	-	-	0.07
16	Isopulegol	0.06	0.10	0.05	0.08
17	<i>l</i> -Menthone( <i>trans</i> )	-	0.23	1.26	2.37
18	<i>l</i> -Menthone( <i>cis</i> )	-	0.04	0.17	0.28
19	Neomenthol	0.06	0.13	0.13	0.13
20	<i>p</i> -Menth-4-en-3-one	-	-	-	0.10
21	<i>l</i> -Menthol	99.68	96.90	93.91	84.76
22	Dodecene	-	-	-	0.10
23	Pulegone	-	-	-	0.03
24	Piperitone	-	-	-	0.09
25	Tridecene	-	-	-	0.06
26	Tetradecene isomer	-	-	-	0.75
27	Pentadecene isomer	-	-	-	1.81
28	Hexadecene isomer	-	-	-	0.58

이러한 성분들의 확인으로부터 *l*-menthol의 경우 다른 물질들에 비해 650°C 이하에서는 비교적 열에 안정한 물질인 것으로 추정할 수 있다. 또한 열분해에 의해 생성된 radical들과 fragment 분자들 간의 pyrosynthesis 같은 2차적 열분해에 의해 생성되는 것으로 알려진 4-methyl cyclohexene, ethyl benzene, piperitone 등과 같은 물질들이 본 실험에서는 650°C까지의 온도에서는 생성되지 않다가 920°C에서 일부 생성되었다. 이와 같은 결과도 *l*-menthol이 다른 첨가물에 비해 비교적 열에 안정한 물질임을 나타내주는 결과라 생각된다. 고온의 열분해에서 주로 ring cleavage에 의해 생성되는 것으로 알려진 tetradecene, pentadecene, hexadecene 등의 탄화수소 물질들 또한 본 실험에서는 920°C 온도에서만 확인 할수 있었다(Sufang, 2003). 이러한 결과는 BAT사 등 5개 담배회사의 열분해 working group(1999)에 의해서 연구된 *l*-menthol의 열분해 생성물 경향과 같은 결과이다. 이 연구에서는 *l*-menthol을 300°C, 600°C, 900°C에서 microfurnace type으로 열분해 하여 온도 300°C 부근에서 *l*-menthol 관련 물질인 menthene, menthone, neomenthol 등이 생성되고 900°C 부근에서 benzene, toluene, styrene, menthol 이성체 등이 생성된다고 보고하였다. *l*-Menthol의 peak area% 값을 기준으로 한 열분해 온도 증가에 따른 *l*-menthol의 열분해율(%)은 160°C에서 99.7%, 650°C에서 93.9%, 920°C에서 84.8%로 온도가 160°C에서 920°C로 상승하면서 *l*-menthol 중 약 15% 정도가 열분해에 의해 다른 물질로 변화되었다. 이는 Baker 등(2003)은 약 1%, Schmeltz 등(1968)은 22%, Van duuren 등(1968)은 약 2% 정도의 *l*-menthol이 열분해를 일으키는 것으로 보고한 결과와는 차이를 나타내었는데 이러한 결과는 열분해에 사용된 장치의 차이에 의한 것으로 생각된다.

또한 *l*-menthol의 증량감소 경향을 조사하기 위해 thermal analyzer(TA)을 이용하여 30°C에서 900°C 까지 온도를 높이면서 분석한 결과 Fig. 2에서와 같이 *l*-menthol의 끓는점 보다도 낮은 180°C 부근에서 대부분의 증량감소가 일어났는데 이러한 결과는 *l*-menthol의 승화 특성에 기인한 것으

로 생각된다.

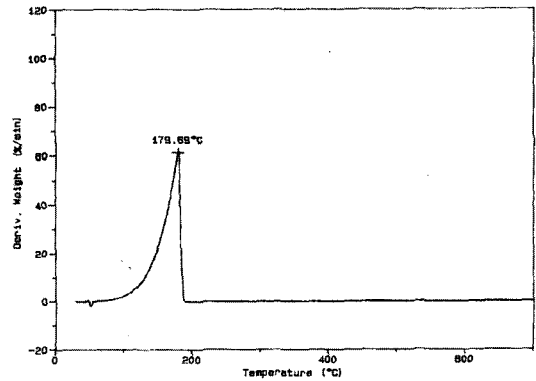


Fig. 2. Pulse thermal analysis of *l*-menthol

***l*-Menthol을 첨가한 잎담배 열분해**

담배가 연소할 때의 온도는 크게 CO, CO<sub>2</sub>, 휘발성 탄화수소 및 free radical들을 생성하는 고온대(600~900°C), 고온대에서 생성된 기체상의 물질이나 free radical들이 복잡한 반응을 일으키는 열분해-중류대(100~600°C) 및 저온대(100°C 이하)의 3가지 구역으로 구분할 수 있는데(Thomas 1975), 본 실험에서는 *l*-menthol을 첨가한 잎담배를 앞에 예시한 온도조건에서 열분해 하여 얻어진 total ion chromatogram을 Fig. 3에 나타냈다. 또한 분리된 성분을 GC/MSD로 확인한 결과는 Table 2와 같다. Table 2에서 보면 잎담배 역시 420°C 이상에서 열분해가 일어나는 것을 알 수 있고, 주로 생성되는 물질들은 furfural, furfuryl alcohol 같은 당의 열분해에 의한 생성물과(Schlotzhauer 등, 1982) nicotine, neophytadiene, megastigmatrienone 등과 같은 잎담배 중의 주요 휘발성 성분들로 나타났다, *l*-menthol의 열분해에서 유래된 성분들인 neomenthol, 2-menthene, menthomenthene, *trans*-menthone, *cis*-menthone 등은 확인할 수 없었다.

Sakuma 등(1980)은 cellulose의 열분해에서 열분해온도 450~650°C 범위에서 열분해 물질이 대부분 형성되고, 650°C 이상에서는 열분해 물질에 큰

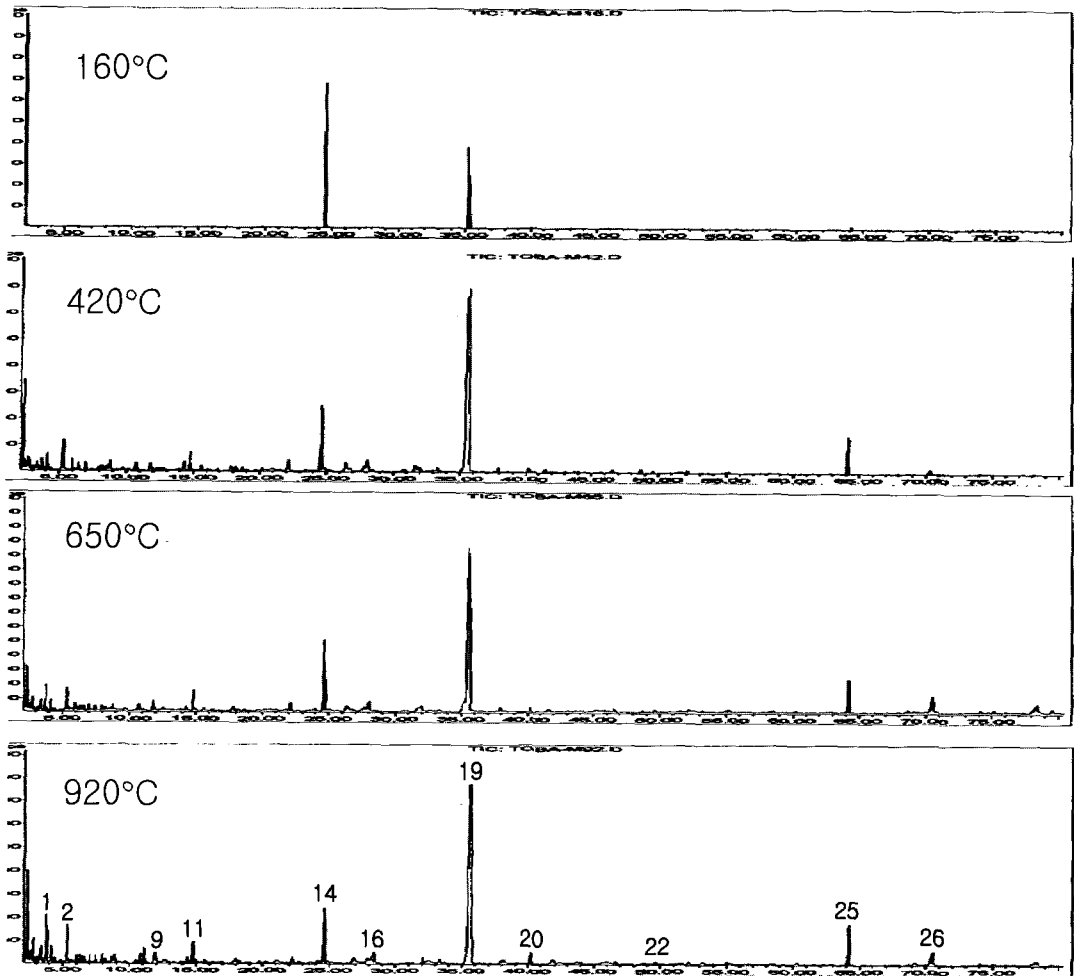


Fig 3. Total ion chromatograms of pyrolysis products of tobacco added *l*-menthol at 160°C, 420°C, 650°C, and 920°C.

변화가 없는 것으로 보고한 바 있고, Lee 등 (2000)도 황색종 잎과 주맥을 헬륨 purging 하에 330°C, 650°C, 920°C에서 각각 열분해 했을 때 650°C에서 대부분의 열분해 물질이 형성되며, 920°C에서 새로운 열분해 물질은 형성되지 않는 것으로 보고한 바 있다. 본 실험에서도 650°C 이상에서 성분상의 조성에 큰 변화가 일어나지 않는 유사한 경향을 보였다. *l*-menthol은 C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O의 monoterpenoid secondary alcohol 구조를 갖는 녹

는점 43°C, 끓는점 216.5°C의 승화성 물질(Clark *et al.*, 1988)로 Table 2에서와 같이 160°C에서 *l*-menthol은 peak area% 값을 기준으로 48.8%로 가장 높은 값을 보이며 420°C 이상에서 peak area% 값은 3.4%에서 5.3% 수준으로 큰 변화가 없었는데 이러한 결과에서 보면 *l*-menthol은 담배에 첨가 시 낮은 온도에서 쉽게 증류되며 열에 의해 변화가 크게 일어나지 않는 비교적 열에 안정한 물질인 것으로 추정할 수 있다.

*l*-멘솔의 열분해 특성 분석

Table 2. Pyrolysis products identified from tobacco added *l*-menthol at 160°C, 420°C, 650°C, and 920°C

Peak No.	Components	Peak area%			
		160°C	420°C	650°C	920°C
1	Toluene	-	0.97	1.17	1.73
2	Furfural	-	1.34	0.95	1.34
3	Furfuryl alcohol	-	0.05	0.46	0.35
4	Xylene	-	0.11	0.50	0.40
5	4-Cyclopentene-1,3-dione	-	0.46	0.47	0.40
6	2-Methyl-2-cyclopentenone	-	0.42	0.58	0.58
7	1,2-Cyclopentandione	-	0.86	0.55	0.61
8	3-Vinyl pyridine	-	0.05	0.28	0.79
9	Phenol	-	1.26	1.03	0.85
10	Cyclotene	-	0.92	0.36	0.63
11	Limonene	-	1.21	1.07	1.06
12	p-Cresol	-	0.72	0.56	0.83
13	2,3-Dihydro-3,5-dihydroxy- -6-methyl-4H-pyran-4-one	-	1.50	0.86	0.71
14	<i>l</i> -Menthol	48.78	5.34	5.23	3.43
15	1,2-Benzenediol	-	1.79	1.12	1.18
16	5-Hydroxymethyl furfural	-	1.95	1.26	2.05
17	Indole	-	1.33	0.68	0.52
18	2-Methoxy-4-vinylphenol	-	0.34	0.41	0.55
19	Nicotine	30.14	39.90	29.13	29.33
20	Myosmine	-	0.32	0.38	0.81
21	2,3-Dipyridine	-	0.25	0.32	0.28
22	Megastigmatrienones isomer	-	0.19	0.30	0.19
23	Megastigmatrienones isomer	-	0.29	0.43	0.29
24	Myristic acid	-	-	0.22	0.29
25	Neophytadiene	1.33	2.66	2.12	2.36
26	Palmitic acid	-	0.59	2.47	1.56
27	Linoleic acid	-	0.07	0.43	0.25
28	Stearic acid	-	-	0.54	0.35

결론

*l*-Menthol을 Curie-point 열분해 장치로 열분해한 후 GC/MSD로 분석한 결과 온도가 증가할수록 *l*-menthol의 양은 줄어들고 열분해 생성물의 수는

증가하는 경향을 보였다. 420°C에서 *l*-menthol 관련 물질인 2-menthene, menthomenthene, *trans*-menthone, *cis*-menthone 등이 생성되었으며, benzene, toluene, styrene 등은 650°C에서 확인할 수 있었고, 920°C에서 확인된 열분해 성분들은

pyrosynthesis로 인해 생성된 4-methyl cyclohexene, ethyl benzene, piperitone 등과 ring cleavage에 의해 생성되는 것으로 예견되는 tetradecene, pentadecene, hexadecene 등의 탄화수소 물질들로 확인되었다. *l*-Menthol은 160℃에서 약 99.7%에서 920℃에서 약 84.8%로 약 15% 정도가 열분해 되어 *l*-menthol 관련물질 및 탄화수소 물질로 전이되었고, 대부분의 중량감소는 180℃ 부근에서 일어났다. *l*-Menthol을 담배에 첨가한 후 담배와 함께 열분해 할 때 일어나는 pattern 변화를 분석한 결과 neomenthol, 2-menthene, *trans*-menthene 등 *l*-menthol의 열분해에 의해 생성되는 물질들은 확인할 수 없었으며 대부분의 *l*-menthol은 160℃에서 쉽게 증류가 일어나는 것을 확인할 수 있었다.

## 참 고 문 헌

- Baker, R. L. and Louise, J. B. (2003) The pyrolysis of tobacco ingredients. *J. Anal. Appl. Pyrolysis. In Press.*
- Clark, G. S. (1994) An aroma chemical profile. *Perfumer & flavorist* 19: 41-45.
- Couch, A. and Stotesbury, S. (1999) The pyrolysis of menthol, sugar and liquorice. no. 1. p. 2075174781. British American Tobacco, UK.
- Irwin, W. J. and Winewordner J. D. (1993) Treatise on analytical chemistry. *Thermal Methods* 13: 309-325.
- Lee, J. G., Jang, H. J., Kwag, J. J. and Lee, D. W. (2000) Comparison of pyrolytic components in lamina and midrib of flue cured tobacco leaves. *J. Kor. Soc. Tob. Sci.* 22: 176-183.
- Paschke, T., Eberhardt, H. J., Heller, W. D. and Scherer, G. (2002) Ingredients added to cigarette tobacco. Effects on smoke composition and on biological activity: A literature overview. Abstr. 1-9, Forschungsgesellschaft rauchen und gesundheit mbH, D-53227 Bonn, Germany.
- Sakuma, H., Munakata, S. and Sugawara, S. (1980) Volatile products of cellulose pyrolysis. *Agric. Biol. Chem.* 45: 443-451.
- Sanders, E. B., Goldsmith, A. I. and Seeman, J. I. (2003) A model that distinguishes the pyrolysis of D-glucose, D-fructose from that of cellulose. Application to the understanding of cigarette smoke formation. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 66: 29-50.
- Schlotzhauer, W. S., Martin, R. M., Snook, M. E. and Williamson, R. E. (1982) pyrolytic studies on the contribution of tobacco leaf constituents to the formation of smoke catechols. *J. Agric. Food Chem.* 30: 372-374.
- Schmeltz, I. and Schlotzhauer, W. S. (1968) Benzo(a)pyrene, phenols and other products from pyrolysis of the cigarette additive, menthol. *Nature* 219: 371.
- Stotesbury, S., Digard, H., Willoughby, L. and Couch, A. (1999) The pyrolysis of tobacco additives as a means of predicting their behaviour in burning cigarette. *Beitr. Tabarforsch. Int.* 18: 147-163.
- Sufang, W., Baizhan, L. and Qingde, S. (2003) Pyrolysis-GC/MS as a useful technique to evaluate the pyrolysis pathway of phenylalanine. *J. Anal. Appl. Pyrolysis. In Press.*
- Study group (1999) Pyrolysis of menthol, sucrose, and liquorice. no. 326. p. 2075174824. Imperial Tobacco limited, USA.
- Thomas, S. O. (1975) Reaction mechanism in the burning cigarette. p.41-59. Philip Morris, USA.
- Van Duuren, B. L., Sivak, A., Langseth, L., Goldschmidt, B. M. and Segal, A. (1968) Initiators and promoters in tobacco carcinogenesis. *National Cancer Institute Monograph* 28: 173-180.