

황색종 잎담배의 건조과정중 비휘발성 유기산과 지방산의 변화에 관한 연구

이 문 수 · 이 운 철 · 반 유 선*

한국인삼연초연구소 분석연구실, *음성시험장

Studies on the Change of Nonvolatile Organic acids and Higher Fatty acids during the curing of Flue-cured tobaccos

Rhee Moon Soo, Lee Un Chul, and * Ban Yu Sun

Lab. of Chemical Analysis, Eumseong Tobacco Experiment station

Korea Ginseng & Tobacco Research Institute

(Received for Publication, August 13, 1982)

ABSTRACT

During the process of curing of the tobacco (*Nicotiana tabacum* L.) leaves the concentration change of Nonvolatile organic acids and Higher fatty acids of the flue-cured tobacco leaves was observed.

The contents of Nonvolatile organic acids in flue-cured tobacco leaves were as follows, malic > oxalic > malonic > citric > succinic acid. Higher fatty acids was linolenic > palmitic > oleic > stearic \geq linoleic acid, Citric acid content of last curing time was increased about 4~5 times in compare to before curing tobacco.

It was concluded that significant changes of three variety flue-cured tobacco but a significant difference was observed in the composition of Daegu gold variety.

서 론

건조가 반듯이 수분의 탈수에만 착안한 것이 아니라 적당한 온습도 조건하에서 효소의 활동에 의해 내용 성분을 의도적으로 양화시키고 조정하기 때문에 생엽 중의 내용 성분이 대부분 변화⁽¹⁾를 보이지만 함량의 변화가 두드러지게 나타나는 것은 전분과 당^(11,12)이라 할 수 있으며외관으로 보아도 현저하게 나타나는 물질은 클로로필과 카로틴 같은 색소 성분이다.^(5,16)

건조 과정에 있어 이들 물질의 양적인 변화도 대단히 크며 잎담배 품질에 기여하는 역할이 또한 적지 않기 때문에 이들 화합물을 다룬 연구보고^(11,5)는 많다. 그러나 유기산은 비록 양적인 면에서 보면 비중이 작지만 기초적인 물질에 못지 않게 식물이 성장함에 있어 metabolic change와 깊은 관계⁽¹¹⁾가 있으며 최근에는 유기산 각 화합물을 분리하여 확인^(1,11)하거나 잎담배 품질과 관련시켜서 aroma와 flavor에 기여하는 면을 추구하는 보고^(1,3,4,6,8,9,10)들이 제출되고 있다. 담배

를 제품화하기 전까지 재배→건조→숙성이라는 단계를 생각하면 생업에서 제품으로 이어지는 조성변화의 추구는 대단히 중요한 문제이다. 더욱이 잎담배의 여러가지 물질은 품종, 재배방법, 환경 등의 요인에 따라 다르기 때문에¹²⁾ 우리나라에서 주로 재배하고 있는 황색종의 By-4, By 104, NC2326, DG에 대하여 건조 단계별로 비 휘발성산의 변화 과정을 추구하는 것은 우리나라 황색종 잎담배의 특성을 파악하는데 뜻이 있다고 보여진다. 특히 DG는 한국인삼연초연구원 대구시험장에서 개발한 품종으로서 이미 보급된 다른 품종과 비교하는 것도 뜻이 있으리라 생각된다. 이 연구에서는 이들 4개 품종을 건조단계별로 비 휘발성산 특히 major acid^{4,11)}로 알려지고 있는 옥살산, 시트르산, 말산과 minor acid 중 비교적 분자량이 큰 higher fatty acid를 양적으로 조사하고 품종간의 특성을 찾고자 하였다.

재료 및 방법

시 료

공시품종으로는 By-4, By-104, NC2326, DG로 하여 한국인삼연초연구원 음성 시험장에서 1982년도에 재배하였으며 생육 특성은 Table 1과 같다. 시료의 선정은 본업에 해당하는 지상 13, 14, 15 번째 잎 중 육안 판정에 의한 적숙엽을 수확하였다. 잎담배의 건조는 Bulk 건조기 내에서 관행으로 건조하였으며 건조 시기별 구분은 건조 직전 [1] 건조 24 시간 후 [2] 48시간 [3] 72시간 [4] 96시간 [5] 110시간 [6] 등 6단계로 나누어 sampling 한 후 중골을 중심으로 2등분하여, acid 추출용, 수분 보정용으로 하였다. 수분보정은 AOAC¹⁷⁾ 법에 따랐다.

추출시료의 조제

추출시료의 조제는 W. A. Court와 Hendel¹⁶⁾의 분석법에 따라 Fig. 1과 같이 추출하였다. 추출된 시료 용액은 -4°C에서 보관하면서 GC분석용 시료로 하였다.

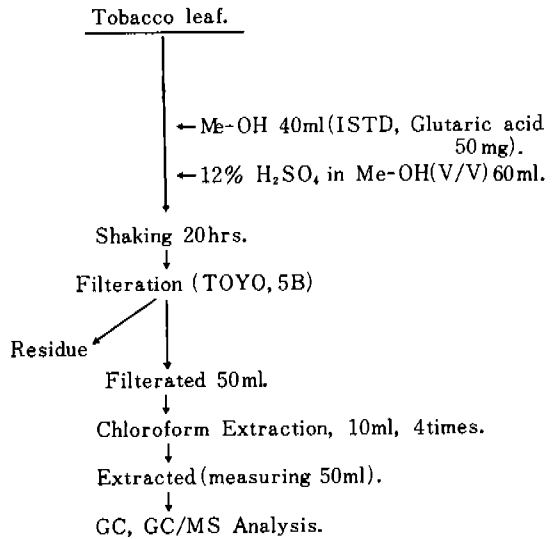


Fig. 1 Fractionation Scheme for isolation of fatty acid methyl ester from tobacco leaves.

시약 및 장치

비 휘발성 유기산 및 지방산 표준시약은 동경화성 (ToKyo Kasel, Japan) 특급시약을 그 외 용매는 Merck제 (Merck. co. Germany, for chromatography)를 사용하였다.

Gas chromatography는 flame ionization detector가 장비된 Hewlett Packard 5840 A GC와 model 5840 A GC terminal을 사용하였다.

Column은 5% silar 10C 100/200 WHP (1.8m × 6mm O. D, 2mm I. D. glass)이었다.

분석 조건은 injector temp. 230°C, detector-temp. 250°C. column oven temp.는 90°C에서 5분간 유지한 후 230°C까지 8°C/min.으로 programming하였다.

carrier gas는 30ml/min.의 N₂ gas를 사용하였다. 각 성분들의 정량은 다음 식으로 계산하였다.

$$\text{Absolute amount of } Y_a =$$

$$\left(\frac{\text{Y Area}}{\text{ISTD Area}} \right) \times \left(\frac{\text{Y Response}}{\text{ISTD Response}} \right) \times \text{ISTD amount} \times \text{DF}$$

(a) (b) (c)

- (a) = individual compound
- (b) = internal standard
- (c) = dilution factor

결과 및 고찰

적숙기에 들어간 By-4, By 104, NC2326, DG4 개 품종의 본엽 시료를 Bulk 건조기에서 건조시키면서 24시간 주기로 시료를 채취하여 각 단계별로 비휘발성 유기산의 값을 얻었다.

Table 1에서 보면 각 품종간에 다소 함량의 차이는 있을지라도 대체로 각 산들의 함유 경향은 비슷하여 malic > oxalic > malonic > citric > succinic acid의 순으로 나타났으며 이는 생엽중에서

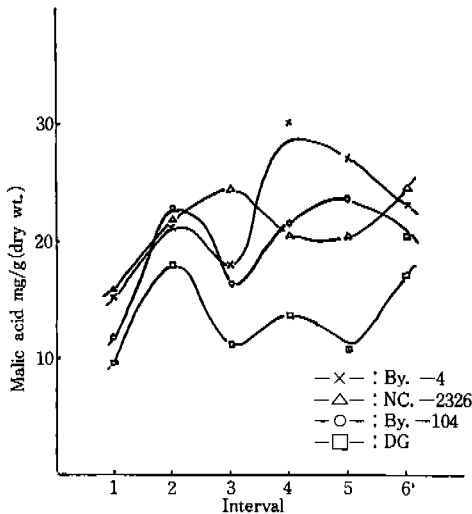


Fig. 2. The concentration change of Malic acid as a function of flue-curing time.

유기산 상호간의 경향을 조사하고 malic > oxalic > citric의 양적관계가 있음을 밝힌 Vickery⁽¹³⁾의 보고와 일치하고 있었다. 비 휘발성 유기산 중에서 양적으로 큰값을 나타낸 malic acid는 건조가 시작되고 끝날 때 까지 약 60~80%를 차지하고 있었는데 Tso⁽¹¹⁾는 건조과정 중에서 감소한다고 하였지만 건조 초기와 끝난 다음의 함량만으로는 볼 때는 결코 감소하지는 않았다.

Malic acid를 건조 단계별로 보면 Fig. 2과 같이 증감 현상이 단순하지가 않았다. By-4와 By 104는 Fig. 2에 보는 바와같이 증감 현상이 2단계의 기복이 있었으나 서로 pattern은 비슷하였으며 건조가 끝날 때는 감소 추세에 있었다. 그러나 NC 2326은 By-4와 By-104와는 달리 증감이

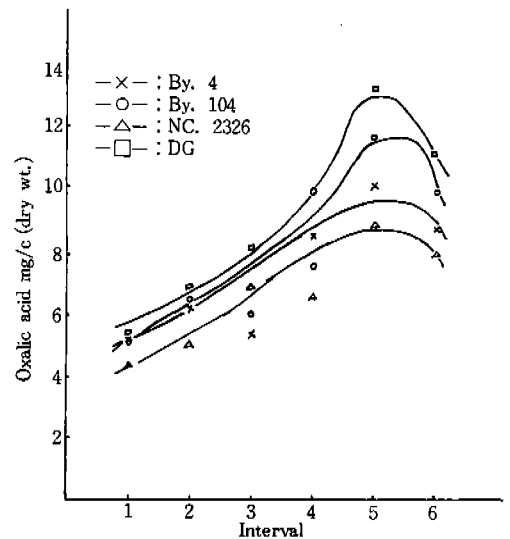


Fig. 3. The concentration change of oxalic acid as a function of flue-curing time.

Table 1. Characteristics of flue-cured tobacco leaves.

variety	seeding	trans planting	plant height (cm)	stalk length (cm)	stalk width (cm)	leafshape Index	stalk space (cm)	leaf thickness (cm)
BY-4	2.22	4.17	213	171	2.7	1.97	41	0.45
BY-104	"	"	218	162	2.6	1.97	47	0.45
NC 2326	"	"	191	151	2.6	1.88	35	0.44
DG	"	"	166	137	2.2	2.04	28	0.37

완만하게 나타났으며 건조가 종결되는 시점에서 오히려 증가하는 현상을 보였다. DG의 건조 초기는 By-4 와 By-104와 대단히 비슷한 경향이었으나 건조기 내의 온도가 최고로 높은 건조 종결 24시간 전부터는 NC2326의 pattern과 비슷하였다. 이러한 증감현상은 Bulk 건조기 내의 온도와 습도의 변화가 수반되어 잎담배의 생체 호흡작용, 효소작용 그리고 분해에 이르는 복잡한 요인들이 중첩되어 작용하는 결과로 보이며 이 때문에 항상 같은 현상이 되풀이 될 것으로 보기는 어렵다.

Oxalic acid 함량을 건조단계별로 보면 (Fig.3)

Table 2. The concentration change of non-volatile organic acids as a function of flue-curing time. (mg/g)

variety	inter-var	oxalic	citric	malic	malonic	succinic
BY-4	1	5.13	0.72	15.27	1.39	0.28
	2	6.18	0.62	21.88	1.18	0.27
	3	5.26	0.54	17.56	1.78	0.16
	4	8.52	0.87	30.29	2.30	0.08
	5	10.16	3.63	26.93	3.35	0.09
	6	8.74	3.19	23.42	2.18	0.12
BY-104	1	5.06	1.03	11.80	1.05	0.28
	2	6.40	0.80	23.00	1.78	0.34
	3	5.86	0.94	16.29	1.65	1.21
	4	7.45	1.13	21.71	2.12	0.09
	5	11.69	3.51	23.82	3.61	0.11
	6	11.00	4.77	20.24	3.08	0.17
NC-2326	1	4.32	0.94	15.45	1.21	0.26
	2	4.91	0.46	22.04	1.47	0.32
	3	6.86	1.59	24.48	2.02	0.18
	4	6.53	1.11	20.65	2.71	0.12
	5	8.87	4.03	20.58	3.03	0.08
	6	7.91	3.97	24.78	2.74	0.15
D. G.	1	5.37	0.62	9.69	1.25	0.26
	2	6.93	0.2	18.23	1.37	0.25
	3	8.07	0.56	11.29	1.81	0.12
	4	9.96	0.57	13.93	1.94	0.06
	5	12.00	1.12	10.63	2.56	0.06
	6	9.82	1.78	17.34	2.22	0.11

4개 품종 모두 건조 종결 24시간 전까지 증가현상을 보이다가 그 후에 감소하는 경향이였다. 특히 DG는 Fig. 2에서 보는 바와같이 malic acid의 함량이 가장 적었지만 oxalic acid는 4개 품종 중에서 가장 큰 값을 보였다. 같은 방법으로 citric acid를 보면 (Fig. 4) oxalic acid와 대단히 비슷한 경향이였다. 그러나 DG는 3개 품종이 중괄 건조기에 해당하는 4~5단계에서 급격히 증가하다가 5~6단계에서 감소하는 경향을 보이는데 반하여 건조가 종결될 때까지 완만하게 증가하는 현상을 보였다. 이러한 현상은 citric acid에서 뿐만 아니라 전담에서도 같은 경향 (Fig. 5)이었는데 DG의 건조 조건은 다른 품종과는 달리 근원적으로 검토 해야 할 필요성이 있음을 나타내고 있다. Malonic acid는 Table 2에서 보면 건조 과정 중 완만한 증가현상을 보였고 succinic acid는 완만한 감소현상을 보였는데 이들 두 가지 산은 생체 내에서 상호 생성을 억제하는 효과를 가진 물질로 보고 (14)한 것을 보아도 서로 밀접한 관계임을 알 수 있다.

Table 3은 higher fatty acid 중 palmitic, stearic, oleic, linoleic, linolenic acid를 건조단계에 따라 얻은 분석 값이다. 이들 fatty acid는 linolenic > palmitic > oleic > linoleic \geq stearic의 함량 순으로 나타났으며 unsaturated fatty acid인 linolenic이 4개 품종에서 건조가 끝난 후 7.7 mg~10.0mg/g 수준이었다. Linolenic acid를 건조 단계별로 보면 Fig. 5와 같이 황변기에 속하는 2~4단계에서 급격히 감소하여 최소의 값을 보여 Tso와 Chu(1)의 실험 결과와 일치하였다. 그러나 중괄 건조과정 (4 단계)에서는 다시 증가하다가 Bulk 건조기 내의 온도 72°C에서 다시 감소하였다. 이 중에서 DG는 다른 3개 품종과 같이 증감 현상은 비슷하였지만 타 품종에 비하여 최소 1~5mg/g이상의 함량으로서 대단히 높은 수준이었다. 또한 DG는 ether 추출물도 타 품종에 비하여 1~2% 정도의 높은 함량을 보였다. 이와는 달리 palmitic, stearic, linoleic, oleic acid는 비록 낮은 함량이었지만 건조가 진행됨에 따라 점차 증가하는 경향이었지만 이 정도의 증가는

Table 3. The concentration change of higher fatty acids as a function of flue-curing time.

Variety	Interval	(mg/g)				
		C 16:0	C 18:0	C 18:1	C 18:2	C 18:3
BY-4	1	1.07	0.09	0.46	0.45	8.56
	2	1.07	0.09	0.76	0.45	9.11
	3	0.98	0.11	0.47	0.44	0.97
	4	1.56	0.08	0.95	0.64	5.10
	5	1.80	0.26	1.41	0.88	88.20
	6	1.77	0.27	1.11	0.87	8.27
BY-104	1	1.29	0.14	0.70	0.64	10.70
	2	0.86	0.04	0.65	0.44	8.03
	3	1.11	0.04	0.46	0.40	5.34
	4	1.07	0.10	0.82	0.54	5.87
	5	2.26	0.65	1.82	1.06	9.25
	6	1.95	0.52	1.41	1.07	8.49
NC 2326	1	0.56	0.06	0.46	0.31	6.09
	2	0.60	0.06	0.55	0.21	5.47
	3	1.19	0.12	0.66	0.59	5.92
	4	1.45	0.13	1.04	0.75	4.79
	5	1.77	0.27	1.31	0.95	8.66
	6	1.95	0.45	1.12	1.11	7.73
D. G.	1	1.13	0.10	0.81	0.57	10.00
	2	1.35	0.13	0.90	0.62	11.55
	3	2.20	0.40	1.10	0.84	10.81
	4	2.08	0.44	1.73	0.89	8.70
	5	2.09	0.85	2.81	1.14	11.15
	6	2.23	0.53	1.44	1.05	10.02

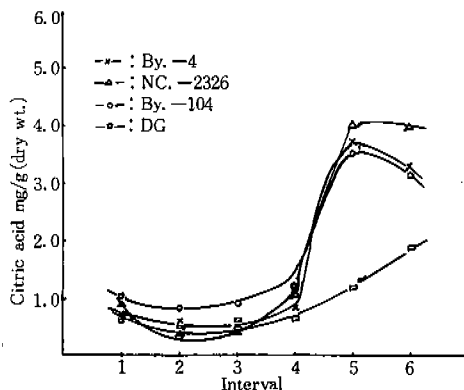


Fig. 4. The concentration change of citric acid as a function of flue-curing time.

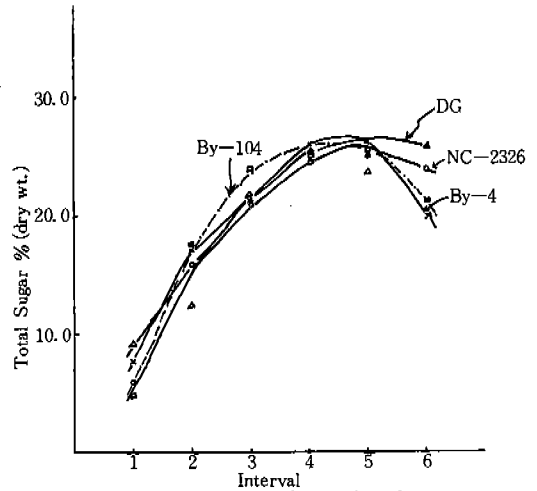


Fig. 5. The concentration change of total sugar as a function of flue-curing time.

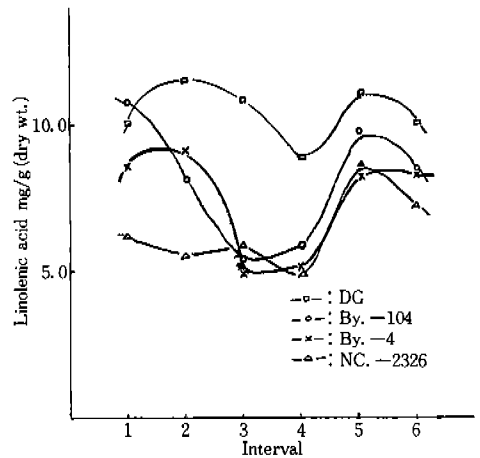


Fig. 6. The concentration change of linolenic acid as a function of flue-curing time.

Scheparty와 그의 공동연구(7)들의 지적과 같이 잎담배 중의 휘발성 물질의 감소로 인하여 나타나는 상대적인 증가 현상으로 보인다.

적 요

황색종 잎담배의 건조과정 중 비 휘발성 유기산과 지방산의 변화에 대하여 관찰하였다. 황색종 잎담배의 비휘발성 유기산 함량은 malic > oxalic > malonic > citric > succinic acid의 순이었으며 지방산은 linolenic > palmitic > oleic > stearic > linoleic acid 순이었다. Citric acid는 건조 직전

의 함량보다 4~5배가 건조 종료시에 증가하였다. DG는 citric acid, linolenic acid, total sugar의 건조에 따른 함량 변화가 다른 3개 품종에 비하여 다소 차이가 있었다.

참 고 문 헌

1. Chu, H., and T. C. Tso : Plant Physiol. 43, 428 (1968)
2. Elliot, T. M., and E. L. Birch ; can. J. Plant Sci., 38, 1, 78 (1958)
3. Hoffmann, D., and H. Woziwodislc ; Bert. Zur Tobakforsch, 4, 4, 167 (1968)
4. Kallianos, A. G, Presented at the 30th T. C. R. C. Nashville, Tennessee (1976)
5. Kim, C. H. J. O. Kim and Y. S. Suk ; J. of Kor. Soc. of Tob. Sci. 1, 1, 56 (1979)
6. Mold, J. D. R. E. Means and J. M. Ruthi ; Phytochem. 5, 59 (1966)
7. Schepaptz, A. I. J. J. Ellington R. L. Wilson and J. F. Chaplin; Tob. Sci. XVI, 47 (1982)
8. Stedman, R. L; Chem. Rev. 68, 153 (1968)
9. Stedman, R. D. A. P. Swain M. Dymsky, and B. I. Dlrir · ARS 73-31, USDA Estern Reg. Res. and Dev. Dir. Philadelphia (1960)
10. Swain, A. P. and R. L. Stedman; J. Ass. off. Agr. Chem. 45, 536 (1960)
11. Tso, T. C. ; physiology and Biochemistry of Tobacco plants, Dowden, Hutchison Ross, Inc, 171 (1972).
12. Tso T. C. and H. Chu ; Agron. J. 62, 512 (1970)
13. Vickery, H. B. ; J. Biol. Chem. 238, 2453 (1963)
14. ibid and J. K. pacmer ; J. Biol. Chem. 225, 629 (1957)
15. Weybrew, J. A. and P. E. Greeni; Tr. Tob. 146, 24 (1958)
16. William, A. C. and J. G. Hendel ; J. of Choma. Sci. 16, 314 (1978)
17. Willists, C. O. ; J. AOAC, 36, 1004 (1953)