

## 황색종 잎담배의 휘발성 향기성분에 관한 연구

한국산 황색종 잎담배 N.C. 2326을 중심으로 -

김 영 회, 박 준 영, 김 용 태, 김 옥 찬

한국인삼연초연구소 재료분석부

### The Volatile Aroma Components of Flue-cured Tobacco

- Base on the Aroma Components of Korean Flue-cured Tobacco (N. C. 2326) -

Young Hoi, Kim·Jung Yung, Park·Yong Tae, Kim and Ok Chan, Kim

Div. of Material and Analysis

Korea Ginseng and Tobacco Research Institute, Daejon, Korea

(Received for publication, March 10, 1984)

---

### Abstract

The volatile aroma components were isolated from Korean flue-cured tobacco (N.C. 2326) by using a vacuum steam distillation method.

Individual aroma components were identified by GC/MS and comparison of gas chromatographic retention time with those of the authentic samples.

Sensory analysis showed that a vacuum steam-distilled product of Flue-cured tobacco had a typical haylike, floral and fruity aroma.

Among 62 compounds identified, major compounds included neophytadiene, benzyl alcohol, ethyl acetate, phenyl ethyl alcohol, ethyl alcohol, ethyl formate, acetic acid, solanone, 2-acetyl pyrrole,  $\beta$ -ionone epoxide, 2, 4-heptadienal (2 isomers), megastigmatrienone (4 isomers), furfural and total amounts of 13 compounds were about 80%.

### 서 론

담배의 향긋미는 잎담배에 함유되어 있는 각종 성분들이 깝연시 열분해, 열합성과 같은 열반응에 의해 생성된 화합물 또는 엽중 성분이 직접 연중으로 이행된 복합적인 성분들에 기인

하며<sup>(1,7)</sup>, 깝연자가 제조담배를 선택하는 요소로서는 외관에 의한 것도 있지만 가장 중요시 되는 것은 향긋미라 칭하는 관능 특성이다<sup>(8)</sup>

정유성분은 향긋미를 지배하는 중요한 요소로서 주로 담배를 수확 후 건조(curing), 숙성(aging)과정에서 엽중에 함유되어 있는 당, 아

미노산, 질소화합물, alkaloid, polyphenol 및 terpenoid 등이 분해되어 생성되며<sup>(9)</sup>, 따라서 정유성분에 관한 연구는 담배의 건조, 숙성시간 동안의 향기생성 기작 해명에 도움을 줄 뿐만 아니라 담배처리공정을 개선하는데에는 유효하게 이용될 수 있으며 특히 담배용 가향료 개발에 도움을 준다.<sup>(5, 20)</sup>

최근 담배의 소비추세는 저tar, 저nicotine 즉 짝미가 순한 제품의 수요가 증대하고 있으며<sup>(4)</sup>, 또한 제조담배에 하급엽을 다량 사용할 경우 상대적으로 제품의 품질저하의 원인이 되고 있다.<sup>(9)</sup>

따라서 순한제품의 향미보완 및 하급엽의 향 짝미 개선을 위한 향료의 개발이 절실히 요구되고 있다.<sup>(9)</sup>

이러한 추세에 부응하여 외국에서는 오래전부터 담배의 향기성분에 관한 연구가 행해져 1960년대 전반까지 분리 확인된 성분에 대하여는 Stedmann<sup>(17)</sup>, 담배 향기성분중 중성성분에 대하여는 Fujimori 등<sup>(5)</sup>, 질소화합물에 대하여는 Schmeltz 등<sup>(16)</sup>의 총설이 있다.

또한 황색종에 대하여는 Ishiguro<sup>(8)</sup>, 버어리 잎담배에 대하여는 Demole 등<sup>(3)</sup>, Fujimori<sup>(6)</sup>, 오리엔트엽에 대하여는 Chumann<sup>(2)</sup>의 연구가 있으며 이러한 연구결과를 바탕으로 각종 담배용 가향료가 개발되어 실용화되고 있다.

한편 국내산 잎담배의 향기성분 연구로서는 수증기 증류와 용매추출을 동시에 할 수 있는 동시추출장치를 사용하여 분리한 국내외산 향 짝미종의 정유성분 연구<sup>(13)</sup> 및 품종별 몇가지 중요 정유성분의 함량비교연구<sup>(10)</sup>가 있다.

일반적으로 천연물에서 휘발성 향기성분을 분리할 경우 상압 수증기증류법, 직접 용매추출법 등이 널리 사용되고 있다. 그러나 직접 용매추출법은 비 휘발성 성분도 동시에 추출되는 경우가 많기 때문에 분석상에 문제점이 있으며, 상압 수증기증류법은 가열에 의해 열에 민감한 성분의 변화 또는 본래 존재하지 않는 성분이 생성되어 시료자체의 향기와는 다른 향이 생성되는 경우가 많다<sup>(18)</sup>.

따라서 본 실험에서는 황색종 잎담배 품질개선용 향료개발을 위한 기초자료를 얻고저 저온에서 추출하기 때문에 가열에 의한 성분변화를 적게하고 비교적 잎담배 자체의 향기와 유사한 정유성분을 얻을수 있는 감압 수증기 증류법을 사용하여 정유성분을 분리한 다음 GC 및 GC/MS를 이용하여 성분분석을 시도하였다.

## 재료 및 방법

### 1. 시료 및 시약

시료로 사용한 잎담배는 1983년 청주산 황색종(N. C. 2326) 후엽 1등이었다.

1차 건조한 시료를 증류를 제거한 후 60°C에서 3시간 건조하여 분쇄기로 분쇄한 다음 16 mesh체 (지름 1mm이하)를 통과하는 시료만을 갈색 시료병에 넣어 실험에 사용할때까지 암소에 보관하였다.

추출용매인 ethyl ether는 특급(Wako社, 일본)을 사용하였다.

### 2. 휘발성 향기성분의 분리

Fig. 1에서와 같은 감압 수증기 증류 장치를 사용하여 분리하였다.

시료 50g을 정확히 취하여 2ℓ의 플라스크에 넣고 증류수 500ml를 넣은다음 감압하에서 수증기증류(51°C, 23mmHg)하였다. 이때 증류액의 수기는 얼음과 NaCl을 사용하여 -10°C 이하로 냉각시켰으며, cold trap은 dryice와 acetone을 사용하여 -70°C로 냉각시켰다.

4시간동안 증류하여 얻어진 2.5ℓ의 증류액은 NaCl로 포화시킨다음 ethyl ether 1ℓ 씩 3회 추출하였다.

Ethyl ether 추출액은 무수황산나트륨으로 탈수시킨다음 질소기류하에서 약 20ml 까지 농축 후 coldtrap포집액을 합하여 용매를 완전히 제거하였다.

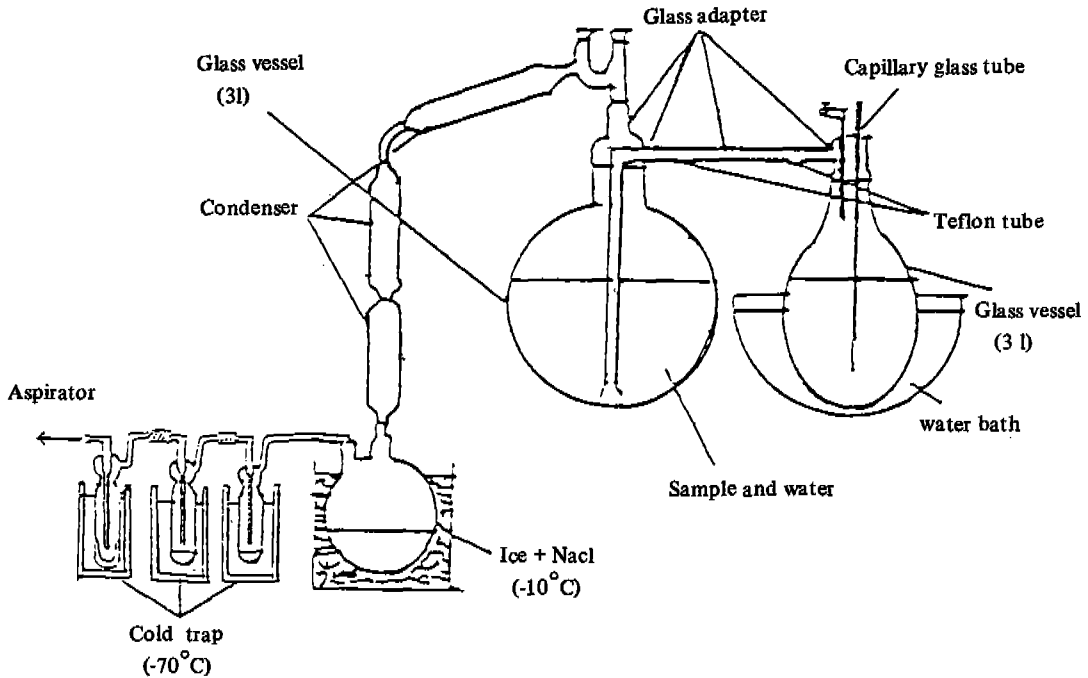


Fig. 1. Apparatus for steam-distillation under reduced pressure.

### 3. 향기성분의 분석장치 및 조건

Gas chromatography는 FID가 부착된 Hitachi 163GC를 사용하였다.

Column은 PEG-20M fused silica capillary Column (0.25mm×50m)을 사용하였으며, injector 및 detector 온도는 250°C로 하였고, column 온도는 70°C에서 220°C까지 3°C/min.의 속도로 programming 하였다.

Carrier gas는 N<sub>2</sub> gas를 0.8ml/min.로 하였고, injection은 0.2ul를 split mode (split ratio = 50 : 1)로 주입하였다.

GC/MS는 Hitachi M-6010GC에 연결된 Hitachi RMU-6M mass spectrometer를 사용하였다.

MS의 조건은 ionization voltage 20eV, emission current 80uA, ion source temp. 200°C를 유지하였다.

분석에 의해 얻어진 각 peak의 성분은 mass

fragmentography 및 GC에 의한 표준품과의 retention time의 비교에 의해 확인하였다.

한편 GC/MS에서의 GC조건은 상기에서와 동일조건으로 하였다.

### 결과 및 고찰

본 실험에서는 비교적 저온에서 증류하기 때문에 가열에 의한 성분변화를 줄일수 있고 잎담배 자체의 향기와 유사한 정유성분을 얻을수 있는 감압 수증기 증류법을 사용하였으며 얻어진 정유성분은 Flue-cured tobacco 특유의 hay like, floral 및 fruity note<sup>(20)</sup>를 지니고 있었고 수율은 0.104% 이었다.

한편 분리된 정유의 Gas chromatogram은 Fig. 2와 같고 분리 확인된 성분은 Table 1과 같다.

Table 1. Compounds identified in the vacuum steam volatile oil of Flue-cured tobacco.

Peak No.	Compound	Identification	Peak No.	Compound	Identification
1	Acetaldehyde (GC tentatively identification)	GC	99	0-Ethyl phenol	GC, MS
			101	Phenyl ethyl acetate	GC, MS
3	Ethyl formate	GC, MS	102	Caproic acid	GC, MS
4	Ethyl acetate	GC, MS	103	$\beta$ -Damascenone	GC, MS
5	Ethyl alcohol	GC, MS	104	Geraniol	GC, MS
6	Isovaleraldehyde	GC, MS	105	Benzyl alcohol	GC, MS
7	n-Valeraldehyde	GC, MS	106	Nicotine	GC, MS
10	trans-2-Pentenal	GC, MS	109	Phenyl ethyl alcohol	GC, MS
16	Isoamyl alcohol	GC, MS	110	Maltol	GC, MS
18	trans-2-Hexenal	GC, MS	111	2-Phenyl-2-butenol	GC, MS
21	n-Amyl alcohol	GC, MS		B H T (artifact)	
32	2,6-Dimethyl pyrazine	GC, MS	112	$\beta$ -Ionone	GC, MS
33	Methyl heptenone	GC, MS	114	2-Acetyl pyrrole	GC, MS
34	n-Hexanol	GC, MS	115	Neophytadiene	MS
35	cis-3-Hexenol	GC, MS	116	$\beta$ -Ionone epoxide	MS
40	Acetic acid	GC, MS	119	Phenol	GC, MS
46	Furfural	GC, MS	123	Caprylic acid	GC, MS
47	2,4-Heptadienal	GC, MS	146	Megastigma-4,6,8-triene-3-one	MS
49	2,4-Heptadienal (isomer)	GC, MS			
56	Benzaldehyde	GC, MS	150	Megastigma-4,6,8-triene-3-one	MS
57	n-Pentadecane	GC, MS			
60	Linalool	GC, MS	156	Methyl palmitate	GC, MS
61	Isobutyric acid	GC, MS	157	Capric acid	GC, MS
62	5-Methyl furfural	GC, MS	159	Megastigma-4,6,8-triene-3-one	MS
68	4-Terpineol	GC, MS			
71	Phenyl acetaldehyde	GC, MS	161	Ethyl palmitate	GC, MS
73	0-Cresol	GC, MS	162	Megastigma-4,6,8-triene-3-one	MS
74	Acetophenone, Menthol	GC, MS			
75	Furfuryl alcohol	GC, MS	165	Dihydroactinidiolide	GC, MS
76	2-Methyl butyric acid	GC, MS	166	Diethyl phthalate	GC, MS
	Isovaleric acid		170	Indole	GC, MS
83	$\alpha$ -Terpineol	GC, MS	172	Lauric acid	GC, MS
89	Benzyl acetate	GC, MS	174	Vanillin	GC, MS
90	n-Valeric acid	GC, MS	176	Phenylacetic acid	GC, MS
91	Solanone	GC, MS	178	Dibutyl phthalate	GC, MS

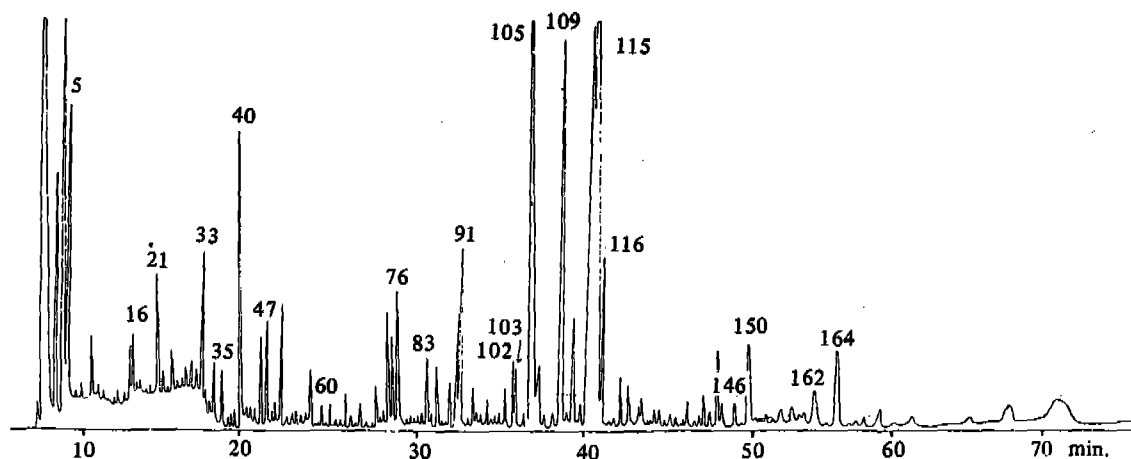


Fig. 2. Gas chromatogram of the volatile components of Flue-cured tobacco.

분리확인된 62개 성분중 1% 이상을 차지하고 있는 성분은 neophytadiene, benzyl alcohol, ethyl acetate, phenylethyl alcohol, ethylalcohol, ethyl formate, acetic acid, solanone, 2-acetyl pyrrole,  $\beta$ -ionone epoxide, 2, 4-hept-

adienal (2 isomers), megastigmatrienone (4 isomers), furfural 등 13개 성분으로서 이들의 구성비(정유성분에 대한 면적비)는 Table 2와 같다.

Table 2. Major compounds in the vacuum steam volatile oil from Flue-cured tobacco.

Peak No.	Compound	Peak area (%)
3	Ethyl formate	2.83
4	Ethyl acetate	8.10
5	Ethyl alcohol	3.76
40	Acetic acid	2.81
46	Furfural	1.32
47	2,4-Heptadienal (2 isomers)	1.68
91	Solanone	2.03
105	Benzyl alcohol	15.61
109	Phenyl ethyl alcohol	4.61
114	2-Acetyl pyrrole	1.23
115	Neophytadiene	32.73
116	$\beta$ -Ionone epoxide	1.89
146	Megastigmatri enone (4 isomers)	1.78

확인된 성분중 정유의 약 33%를 차지하고 있는 neophytadiene은 burley 잎담배 휘발성 중성 분획에서도 약 46%를 차지하고 있는 성분으로서<sup>(6)</sup> chlorophyll의 분해산물인 phytol로부터 생성되는 것으로 알려져 있으며<sup>(19)</sup>, 성분 자체가 향기를 지니고 있지는 않으나 씹미를 부드럽게 하는 효과가 있다<sup>(6)</sup>.

정유성분의 약 2%를 차지하고 있는 solanone은 담배 특유의 thunbergan 골격을 지니고 있는 diterpene인 duvatriene-diol의 분해산물로서 알려져 있으며 담배 향미의 특징을 형성하는 key compound의 하나로서 중요시 되고 있다<sup>(9, 20)</sup>.

또한 유기산물로서는 약 2.8%의 acetic acid를 포함하여 10종이 확인되었으며 지방산 에스테르로서는 8.1%의 ethyl acetate를 포함하여 9종이 확인되었는데 향긋미면에서 볼 때 acetic acid와 같은 저급지방산 및 그 에스테르는 씹연시 생성되는 자극원인 물질로 알려져 있으나<sup>(7)</sup> lauric acid 나 ethyl palmitate 등의 고급지방산 및 고급지방산 에스테르는 자극억제 효과가 있기 때문에 담배용 가향료 제조에 사용되고 있는 성분들이다<sup>(9)</sup>.

알코올류로서는 benzyl alcohol을 포함하여 15종이 확인되었으며 Wilson등<sup>(20)</sup>은 phenyl ethyl alcohol이 Virginia 및 Burley엽 정유를 구성하고 있는 몇가지 주성분중의 하나라고 하였고, Ishiguro등<sup>(7)</sup>은 benzyl alcohol 및 phenyl ethyl alcohol이 잎담배의 정유성분으로서 비교적 많이 함유되어 있고 씹연시 연 중으로 쉽게 이행된다고 하였는데 본 실험에서도 benzyl alcohol이 약 15.6% phenyl ethyl alcohol이 약 4.6%로서 비교적 많이 함유되어 있었다.

특히 monoterpene alcohol로서 linalool, terpineol, geraniol 및 menthol등이 확인되었는데 이들은 양적으로는 미량이지만 잎담배의 향기를 형성하는 중요한 성분들이며 당류의 분해산물로서 알려진 furfural, 5-methyl furfural, furfuryl alcohol 및 maltol과 같은 성분도 잎담배의 caramel취 형성하는 중요한 성분으로서 알

려져 있다<sup>(7, 9)</sup>

한편 Matsukura등<sup>(11)</sup>이 황색종 정유성분 중에는 버어리엽에서 분리한 정유성분에 비해서 nicotine함량이 낮으며 이는 황색종 잎담배에는 acetic acid와 같은 저 비점 유기산함량이 높으며 따라서 pH가 낮은데 기인 한다고 보고한 바 있는데 본 실험결과에서도 정유성분중의 acetic acid비율이 약 2.8%로서 비교적 높으며 nicotine함량은 버어리 잎담배로부터 분리한 정유중의 약 45%<sup>(12)</sup>보다 낮은 약 0.4%로서 위 결과와 잘 일치하고 있다.

본 실험에서 확인된 성분들중에는 특히 2,4-heptadienal (2 isomers), trans-2-pentenal, trans-2-hexenal, n-hexanol 및 cis-3-hexenal과 같은 C<sub>6</sub>~C<sub>7</sub>의 aldehyde 및 alcohol류의 비율이 비교적 높은데 이 성분들은 주로 잎담배중에 함유되어 있는 불포화 지방산의 산화적 분해에 의해서 생성되는 화합물들로서 Schultz등<sup>(16)</sup>이 동시추출장치(SDA)를 이용한 식물중의 정유성분 추출방법 비교실험에서 상압추출보다는 감압하에서 추출했을때 비교적 열에 불안정한 상기와 같은 화합물들의 함량이 높았다고 보고한 점을 감안할때 본 실험에서도 감압하 추출했기 때문에 열에 의한 변화를 적게 받았기 때문인 것으로 추정할 수 있으며 이 성분들은 acetaldehyde, ethyl formate 및 ethyl acetate와 같은 ester류와 함께 잎담배가 지니는 청취(green) 및 과실취(fruity)를 구성하는 성분으로 추정된다.

한편  $\beta$ -ionone 관련 화합물인 megastigma-trienone (4 isomers) 및  $\beta$ -ionone epoxide도 각각 1.8% 및 1.9%정도로서 비교적 많이 함유되어 있는데 이들은  $\beta$ -carotene이나 lutein과 같은 carotenoid가 담배의 건조 또는 숙성과정에서 광화학적 또는 효소적 산화반응에 의해서 생성되는 것으로 알려져 있으며<sup>(6)</sup> 이외에도  $\beta$ -damascenone,  $\beta$ -ionone, dihydroactinidiolide 등도 carotenoid관련 화합물로서 양적으로는 미량이지만 특징적인 hay like, woody, floral note를 지니면서 담배의 향긋미 형성에 중요한 역할

을 하며 특히 하급엽과 같이 향각미가 저열한 원료의 품질을 향상시키는 key compound로서 중요한 역할을 한다는 점에서 외국에서는 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있고 일부는 담배용 가향료로서는 실용화되고 있다<sup>10)</sup>.

특히 향의 강도나 질은 반드시 가장높은 비율로 존재하고 있는 성분에 의해서 결정되는 것은 아니며 전체의 향에 대한 각 성분의 관능적 공헌도는 각 성분의 농도를 그 성분의 최소감량치(threshold)로 나눈 값 즉 odor unit<sup>11)</sup>에 의해서 평가되어야 하며, 잎담배중에는 carotenoiu thunberganoid 또는 labdanoid 관련 화합물과 같이 양적으로는 미량이지만 odor unit 즉 관능적 공헌도가 높고 특징적인 향기를 지니는 성분이 많다는 점에서 담배용 가향료 개발을 위해서는 향기성분에 관한 보다 많은 연구가 행해져야 할 것으로 판단된다.

## 결 론

감압 수증기 증류법을 사용하여 국내산 황색종 잎담배(N.C. 2326)의 휘발성 향기 성분을 분리하고 각 성분을 GC/MS 및 표준품과의 retention time 비교에 의해서 확인하였다.

분리된 향기성분은 관능적으로 잎담배 자체의 향기와 유사한 haylike, floral, fruity aroma를 지니고 있었고, 확인된 62개 성분중 neophytadiene, benzyl alcohol, ethyl acetate, phenyl ethyl alcohol, ethyl alcohol, ethyl formate, acetic acid, solanone, 2-acetyl pyrrole,  $\beta$ -ionone epoxide, 2, 4-heptadienal (2 isomers), megastig matrienone (4 isomers) 및 furfural 이 본 시험에서 분리된 향기성분의 약80%를 차지하였다.

## REFERENCES

1. Chortyk, O.T. and W.S. Schlotzhauer, Beitr. Tabakforsch., 7(3): 165-177 (1973).
2. Chumann, T., 일전매중연보 119: 45-92 (1977).
3. Demole, E. and D. Berthet, Helv. Chim. Acta, 55:1866-1882 (1972).
4. Federici, N.J., Tobacco International, 30: 36-39 (1977).
5. Fujimori, T. and H. Kaneko, Nippon Nogeikagaku kaishi, 53(9):49-75 (1979).
6. Fujimori, T., 일전매중연보 118:85-117 (1976).
7. Ishiguro, S. and S. Sugawara, Koryo, 130(1): 31-39 (1981).
8. Ishiguro, S., 일전매중연보 121:13-71 (1979).
9. Kaneko, H., Koryo, 128 (6):23-33 (1980).
10. 김신일, 오영일, 허 일, 한국연초학회지, 5(2) : 47 - 54 (1983)
11. Matsukura, M., K. Takahashi, S. sugawara, H. Matsushita and W. Miyauchi, Agric. Biol. Chem., 47(10):2281-2285 (1983).
12. Matsushima, S., S. Ishiguro and S. sugawara, Nippon Nogeikagaku Kaishi, 54 (12): 1027-1035 (1980).
13. 박진우, 이운철, 김용태, 허 일, 한국연초학회지, 4(1) : 61 - 66 (1982)
14. Samfield, M., Tobacco Journal International, 4:314-316 (1981).
15. Schmeltz, I. and D. Hoffmann, Chem. Rev., 77:295-319 (1977).
16. Schultz, T.H. D.R. Black, T.R. Mon and R. Teranishi, J. Agric. Food Chem., 28: 1255-1258 (1980).
17. Stedmann, R.L., Chem. Rev., 68:153-207 (1968).
18. Tsugita, T. and H. Kato, Food Chemistry, 2:57-64 (1983).
19. Wahlberg. I., K. Karlsson and D.J. Austin, Phytochem., 16:1217-1231 (1977).
20. Wilson, R.A., B.D. Mookherjee and J.F. Vinals, Tobacco Reporter, Oct.: 42-26 (1983).