

β -Carotene의 熱分解에 의한 揮發性 化合物의 生成

朴 準 瓊 · 金 玉 燦 · 金 永 會

韓國人蔘煙草研究所
(1986년 3월 25일 수리)

Formation of Volatile Compounds by the Thermal Degradation of β -Carotene

Joon-Yung Park, Ok-Chan Kim and Young-Hoi Kim

Korea Ginseng and Tobacco Research Institute, Daejeon, Korea

Abstract

Thermal degradation of β -carotene, major carotenoid present in cured tobacco leaves, were carried out at 400, 600, and 800°C which are similar to temperatures existing in the combustion zones of cigarettes, and subsequent volatile degradation products were analyzed by combined gas chromatography-mass spectrometry. The volatile compounds identified from degradation products included 36 aromatic hydrocarbons, 10 β -ionone-related compounds which have trimethylcyclohexane ring, and 7 others. Of these, 37 compounds including β -cyclogeraniol had not been previously reported in the literature as thermal degradation products of β -carotene. The major compounds of degradation products at 400 and 600°C were β -xylene, α -terpinene, β -cyclocitral, ionene (1, 2, 3, 4-tetrahydro-1, 1, 6-trimethyl naphthalene), β -ionone, and dihydroactinidiolide. The major compounds at 800°C were the above six compounds plus toluene.

結 論

일담배 중에는 β -carotene 및 lutein을 포함하여 11種의 carotenoid가 존재하는 것으로 밝혀져 있으며 이들은 일담배를 수확 후 乾燥, 熟成과정에서 서서히 分解되어 低分子量的 化合物을 生成하게 된다.^{1,2)}

Carotenoid가 分解됨으로서 生成되는 化合物 중에는 分子내에 trimethylcyclohexane 骨格을 가진 것들이 많은데 일담배에서는 현재까지 약 90種이 확인되어 있다.²⁾

이러한 成分들은 일담배의 香氣成分으로서 중요할 뿐만 아니라^{3,4)} 일부의 成分들은 일담배의 香味特性을 좌우하는 key compounds로서 작용하고 있으며⁵⁾ 근래에는 紅茶를 비롯한 각종 식물체에서도 확인되고 있다.^{6~11)} 또한 이러한 成分들은 주로 酵素에 의한 酸化^{12,13)} 또는 光酸化 등의 非酵素的인 酸化^{14,15)}에 의해 carotenoid 分子내의 polyene 결사슬이 分解되어 生成되는 것으로 알려져 있다.

한편 carotenoid를 熱分解했을 때 生成되는 揮發性 化合物에 대해서는 LaRoe 등⁹⁾이 β -carotene을 100°C와 180°C에서 熱分解하여 β -ionone 外 4種의 化合物을 확인하였고, 川上¹⁴⁾는 綠茶製造工

程과 유사한 조건인 90°C, 120°C 및 150°C에서 β -carotene을 水中 熱分解하여 dihydroactinidiolide 外 33種의 化合物를 확인하고 生成된 成分들의 약 80%가 分子내에 trimethylcyclohexane 骨格을 가진 β -ionone 관련化合物이라고 보고하였으 며, Suyama 등¹⁵⁾은 Vitamin A를 110°C 및 150°C에서 熱分解했을 때 역시 β -ionone 관련化合物이 중요한 生成物이라고 보고한 바 있다. 또한 Schreir 등¹⁶⁾은 190°C 및 220°C에서 β -carotene을 熱分解하여 β -cyclocitral 外 7種의 化合物를 확인하였고, Edmunds 등¹⁷⁾은 300°C에서 熱分解했을 때 芳香族 炭化水素의 生成메카니즘에 대하여 보고하였으 며, Ishiwatari¹⁸⁾는 β -carotene을 250~350°C에서 熱分解하여 ionene(1, 2, 3, 4-tetrahydro-1, 1, 6-trimethylnaphthalene)을 포함하여 4種의 化合物를 확인한 바 있다.

그러나 담배가 燃焼할 때의 온도는 800°C 이상에 도달하기도 하며^{19, 20)} 이와 같이 높은 온도에서 熱分解할 때 生成되는 揮發性 化合物들은 온도가 낮을 때와는 차이가 있을 뿐 아니라 담배를 吸煙할 때의 官能的 特性에도 영향을 미칠 것으로 思料되어 本 實驗에서는 잎담배의 代表적인 色素成分이면서 잎담배의 品質과 밀접한 관련이 있는 β -carotene을 400°C, 600°C 및 800°C에서 각각 熱分解한 후 生成된 揮發性 成分들을 확인하고 分解溫度에 따른 生成物의 차이점을 比較하고자 하였다.

材料 및 方法

1. 材料

熱分解用 β -carotene은 Merck (West Germany) 製를 사용하였고, 分解生成物의 흡착제인 chacoal은 Allteck(U.S.A.)製의 Chromatography用(40/60 mesh)을 질소기류(30ml/min)하에 250°C에서 6시간 활성화시켜 사용하였다.

2. 熱分解 裝置

Glass capillary drawing machine(Shimatzu製, GDM-1B)에 부착된 furnace와 온도조절 장치를 사용하여 熱分解하였다. 즉 시료 100mg을 石英管(1.0×14.5cm)에 넣고 한쪽 끝에 300mg의 chacoal을 채운 pasteur tube를 연결한 다음 Fig. 1에서와 같이 石英管을 furnace에 넣은 후 공기를 20ml/min 속도로 통과시키면서 400°C, 600°C 및 800°C

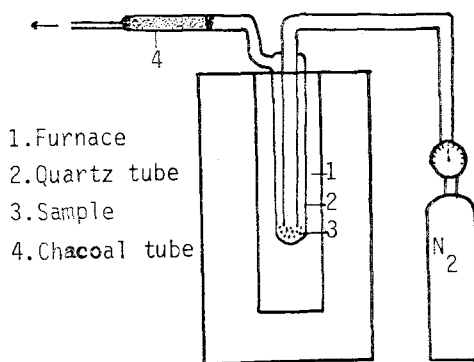


Fig. 1. Apparatus for collection of thermal degradation products

C에서 5분동안 分解하였다. 이 조작을 2회 반복하여 각 온도에서 시료 200mg씩을 分解하였으 며 分解生成物이 흡착된 chacoal tube는 dichloromethane으로 5ml씩 3회 추출한 다음 질소기류하에서 농축하여 분석시료로 하였다.

3. 分析條件

각 온도별 分解生成物의 GC에 의한 분석은 FID가 부착된 Hewlett-packard 5880A GC를 사용하였고, column은 supelcowax 10 fused silica capillary(0.32mm×30m)를 사용하였다.

Column 온도는 60°C에서 5분간 유지 후 230°C까지 2°C/min 속도로 昇溫하였고, injector 및 detector 온도는 250°C로 하였다. 시료는 0.4 μ l를 split mode(split ratio=100:1)로 주입하였고, carrier gas는 질소를 1.0ml/min로 하였다.

GC/MS는 Hewlett-packard 5710A GC에 연결된 Hitachi M-80 mass spectrometer를 사용하였다. 이때의 GC조건으로 column은 supelcowax 10 fused silica capillary(0.25mm×30m)를 사용하였고, column 온도는 60°C에서 230°C까지 3°C/min의 속도로 昇溫하였으 며 시료는 0.4 μ l를 split mode(split ratio=100:1)로 주입하였다. MS조건은 ionization voltage 70eV, emission current 1mA, ion source 온도는 250°C, ion source pressure는 1.8×10⁻⁵torr.로 하였으 며 각 成分은 NS-RDS-NBS-63 MS spectral data base와 computerized data에 의해 확인하였다.

結果 및 考察

담배가 燃焼할 때의 溫度는 크게 CO, CO₂, 揮發性 炭化水素 및 free radical들을 生成하는 高溫

Table. 1. Compounds identified from thermal degradation products of β -carotene

Peak No.	RT (min)	Compound	MW	Peak area (%)		
				400°C	600°C	800°C
1	4.5	Toluene	92	0.28	0.32	5.63
4	5.4	Ethylbenzene	106	—	0.19	0.21
5	5.5	<i>p</i> -Xylene	106	7.01	7.99	8.49
6	5.6	<i>m</i> -Xylene	106	0.79	1.17	1.73
7	5.8	α -Terpinene	136	3.54	4.51	6.23
10	6.2	<i>o</i> -Xylene	106	0.64	0.89	1.59
12	6.9	1,3,5-Trimethyl benzene	120	0.57	0.65	0.70
13	7.0	6-Methyl heptan-2-one	128	0.96	0.71	0.96
15	7.4	Vinylbenzene	104	—	—	0.39
16	7.5	1,2,4-Trimethyl benzene	120	0.24	0.28	0.76
17	7.7	<i>p</i> -Cymene	134	—	0.14	0.52
18	7.9	Trimethyl benzene	134	0.81	0.89	1.03
19	8.1	Methyl indan	132	—	0.04	0.08
20	8.3	1,3-Diethyl benzene	134	1.55	0.54	0.75
21	8.6	6-Methyl-5-hepten-2-one	126	0.97	0.69	0.74
22	8.8	2,2,6-Trimethyl cyclohexanone	140	2.51	1.83	0.75
23	8.9	3,5,5-Trimethyl cyclohexanone	140	0.25	0.11	0.18
24	9.1	1,2,3-Trimethyl benzene	120	0.57	0.95	1.40
25	9.4	1,2-Dimethyl-3-ethyl benzene	134	0.31	0.33	0.44
26	9.5	α -Methyl styrene	118	0.69	0.74	1.39
27	9.6	Dimethyl ethyl benzene	134	0.45	0.48	0.65
29	9.8	1,4-Dimethyl-2-ethyl benzene	134	0.49	0.29	0.45
30	9.9	Indan	118	0.79	0.55	0.47
32	10.1	1,2-Dimethyl indan	146	0.31	0.23	0.17
33	10.3	1,2-Dimethyl-4-ethyl benzene	134	0.51	0.33	0.28
35	10.8	2,6,6-Trimethyl cyclohex-2-en-1-one	138	1.60	0.87	0.19
36	10.9	Dimethyl indan	146	0.31	0.27	0.28
38	11.1	Dimethyl indan	146	0.51	0.49	0.38
40	11.5	Methyl indan	132	1.22	0.88	0.93
42	11.8	4- <i>iso</i> Propenyl toluene	132	0.39	0.35	0.39
43	11.9	Furfural	138	0.14	0.10	0.30
46	12.6	Methyl indan	132	0.25	0.09	0.09
47	12.8	Indene	116	0.25	0.41	1.04
50	13.4	Methyl indan	132	0.38	0.33	0.40
51	13.5	Dimethyl indan	146	0.48	0.43	0.45
52	13.8	3-Methyl-2-cyclopenten-1-one	96	0.77	0.52	0.44
54	14.4	2,2,6-Trimethyl cyclohexane-1,4-dione	154	1.48	0.63	0.38
58	15.5	Methyl indene	130	1.79	1.36	1.83
60	16.0	Methyl indene	130	—	0.18	0.23
61	16.2	Methyl indene	130	0.64	0.62	0.64

63	16.9	β -Cyclocitral	152	2.54	1.25	1.06
64	17.3	Tolualdehyde	120	0.65	0.51	0.36
66	17.9	Ionene(isomer)	174	1.33	0.98	0.52
67	18.7	Ionene	174	28.69	25.03	16.83
70	19.5	β -Cyclogeraniol	154	1.33	1.37	2.01
72	20.1	1, 1, 6-Trimethyl-1, 2-dihydronaphthalene	172	2.23	1.25	0.79
76	23.4	cis-6, 10-Dimethylundeca-5, 9-dien-2-one	194	0.20	0.52	1.21
79	25.5	β -Ionone	192	6.74	3.43	1.71
80	25.9	Dimethylnaphthalene	156	2.22	2.46	3.29
81	26.3	β -Ionone epoxide	208	0.63	0.40	0.08
89	35.0	Dihydroactinidiolide	180	4.92	2.79	1.47
92	39.5	Ethylvanillin	166	—	0.14	0.10
93	39.8	6, 6-Dimethyl undeca-2, 5, 10-trione	226	0.58	0.61	0.87

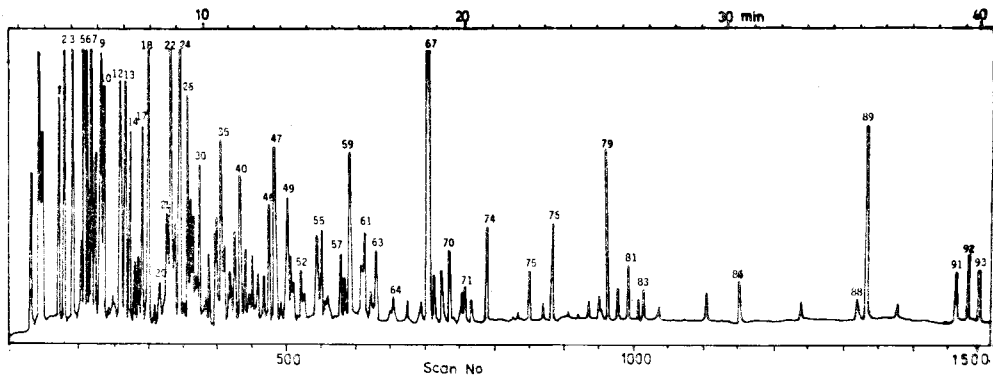


Fig. 2. TIC chromatogram of thermal degradation product of β -carotene at 800°C

帶(900~600°C)와 高溫帶에서 生成된 기체상의 물질이나 free radical들이 복잡한 반응을 일으키는 熱分解—蒸溜帶(600~100°C) 및 低溫帶(100°C 이하)의 3가지 구역으로 구분할 수 있는데,^{19,20)} 本實驗에서는 熱分解反應에 관계되는 구역인 高溫帶와 熱分解—蒸溜帶로 溫度 범위를 설정하여 分解하였다.

한편 β -carotene을 400°C, 600°C 및 800°C에서 각각 熱分解하여 얻어진 分解生成物의 官能에 의한 香特性은 分解溫度에 따라 차이가 있었으며 400°C에서는 β -ionone과 유사한 꽃향기(floral, woody)가 강하였으나 溫度가 증가할수록 꽃향기는 약한 반면 重厚하면서 tar와 유사한 자극성의 냄새가 강하였다.

한편 대표적으로 800°C에서 熱分解生成物의 total ion current chromatogram은 Fig.2와 같고 확인된 성분 및 面積비에 의한 온도별 生成량을 비교

한 결과는 Table 1과 같다.

GC에 의해 각 分解生成物로부터 분리되는 성분들은 定性的으로 유사한 경향이었으나 일부의 성분들에 있어서는 量的으로 차이가 있었다. 400°C의 熱分解生成物 중에서 확인된 47種의 성분을 보면 분자구조상 크게 芳香族 炭化水素類와 분자 내에 trimethylcycl ohexane 骨格을 가지고 있는 β -ionone 관련화합물로 구분할 수 있는데 芳香族 炭化水素類로서는 31種이 확인되었다. 이들 중 面積比로서 1% 이상 함유된 성분은 *p*-xylene, α -terpinene, 1, 3-diethyl benzene, trimethyl benzene, methyl indan, methylindene, ionene, 1, 1, 6-trimethyl-1, 2-dihydronaphthalene 및 dimethylnaphthalene 등이었다. 특히 ionene은 400°C에서는 28.7%, 600°C에서는 25.0%, 800°C에서는 16.8%로서 각 溫度에서 가장 많이 生成되었으며 이것은 川上¹⁴⁾가 90~150°C의 分解生成物에서는 ionene이

0.2~0.5%라고 보고한 결과보다는 높았으나 300°C의 分解生成物에서는 ionene의 비율이 49.5%라고 보고한 Edmunds 등¹⁷⁾의 결과보다는 낮았으며 本 實驗에서 확인된 芳香族 炭化水素類 중에서 ionene를 포함하여 toluene, xylene, 1,1,6-trimethyl-1,2-dihydronaphthalene 및 dimethyl naphthalene 등은 β -carotene의 熱分解生成物로서 이미 확인된 바 있다.^{9,11,16,18)}

한편 分子內에 trimethylcyclohexane 骨格을 가지는 화합물로서는 2,2,6- 및 3,5,5-trimethylcyclohexane, 2,6,6-trimethylcyclohex-2-en-1-one, 2,2,6-trimethylcyclohexane-1,4-dione, β -cyclocitral, β -ionone, β -ionone epoxide, β -cyclogeraniol 및 dihydroactinidiolide 등이 확인되었다. 이러한 성분들은 이미 β -carotene의 熱分解生成物에서 확인되어 있으나¹⁴⁻¹⁶⁾ β -cyclocitral이 환원된 형태의 β -cyclogeraniol은 β -carotene의 熱分解生成物로서는 새로운 성분으로서 香 特性은 minty, fresh green odor로 표현되고 있다.²¹⁾ 또한 量的인 면에서 볼 때 400°C의 分解生成物에서 β -ionone이 6.74%로서 trimethylcyclohexane 骨格을 가진 화합물로서는 가장 많이 생성되었으며 그 다음으로 dihydroactinidiolide가 4.92%, β -cyclocitral이 2.54%, 2,2,6-trimethylcyclohexane이 2.51%이었다.

한편 Table 1에서 溫度別 分解生成物の 組成比를 비교해 보면 400°C에서는 확인되지 않았으나 600°C 또는 800°C에서 확인된 성분은 ethylbenzene, vinyl benzene, *p*-cymene 및 ethylvanillin 등이었다. 또한 400°C와 800°C를 비교할 때 온도 증가에 따라 2배 이상 증가한 성분은 약 20배 이상 증가한 toluene을 포함하여 *o*-, *m*-xylene, 일부의 trimethyl benzene 유도체, α -methyl styrene, indene 및 *cis*-6,10-dimethylundeca-5,9-diene-2-one 등이었고 전체 成分에 대한 芳香族 炭化水素類의 비율은 400°C에서는 60.2%, 600°C에서는 56.6%, 800°C에서는 61.5%이었다. 반면에 온도증가에 따라 2배 이상 감소한 성분은 1,3-diethyl benzene, 1,1,6-trimethyl-1,2-dihydronaphthalene과 β -cyclogeraniol을 제외한 기타 β -ionone 관련 화합물도 감소하는 경향이었으며 특히 川上¹⁴⁾는 150°C의 分解生成物에서 약 80%가 β -ionone 관련화합물이라고 보고한 바 있으나 本 實驗結果에서는 전체 成分에 대한 β -ionone 관련화합물의 비율이 400°C에서는 22.0%, 600°C에서는

12.7%이었으나 800°C에서는 7.8%로 감소하였다.

要 約

일담배의 重要한 色素成分인 β -carotene을 400°C, 600°C 및 800°C에서 각각 熱分解한 다음 生成된 揮發性 成分들을 GC 및 GC/MS에 의해 확인하고 分解溫度에 따른 生成物の 차이점을 비교하였다. 각 溫度別 分解生成物로부터 36種의 芳香族 炭化水素 및 10種의 β -ionone 관련화합물을 포함하여 53種의 揮發性 化合物을 확인하였고 이들 중에서 β -cyclogeraniol을 포함한 37種의 化合物은 β -carotene의 熱分解生成物로서 아직까지 보고되지 않은 성분들이다. 한편 400°C와 600°C에서 熱分解했을 때의 重要 生成物은 *p*-xylene, α -terpinene, β -cyclocitral, ionene(1,2,3,4-tetrahydro-1,1,6-trimethylnaphthalene), β -ionone 및 dihydroactinidiolide 등이었고, 800°C에서는 위에서의 6種의 成分 이외에도 toluene이 많이 生成되었다.

參 考 文 獻

1. Wahlberg, I., Karlsson, K., Austin, D.J., Junker, N., Roeraade, J., Enzell, C.R. and Johnson, W.: *Phytochemistry*, 16 : 1217(1977).
2. 藤森嶺 : 化學と生物, 22(6) : 358(1985).
3. Fujimori, T., Kasuga, R., Kaneko, H. and Noguchi, M.: *Beitr. Tabakforsch.*, 9 : 317(1978).
4. 藤森嶺, 金子肇 : 日本農藝化學會誌, 53(9) : 49(1979).
5. Mookherjee, B.D.: *C. and EN.*, 4 : 27(1982).
6. Ina, K.: *Koryo*, 112 : 95(1975).
7. Renold, W., Näf-Müller, R., Keller, U., Whillhalm, B. and Ohloff, G.: *Helv. Chim. Acta*, 57 : 1301(1974).
8. Furukawa, K.: *Koryo*, 131 : 105(1981).
9. LaRoe, E.G. and Shipley, P.A.: *J. Agric. Food Chem.*, 18 : 174(1970).
10. Nursten, H.E. and Woolfe, M.L.: *J. Sci. Food Agric.*, 23 : 803(1972).
11. Schreir, P., Drawert, F. and Junker, A.: *J. Agric. Food Chem.*, 24 : 331(1976).
12. Stevens, M.A.: *J. Am. Soc. Hort. Sci.*, 95 :

- 461(1970).
13. Grosch, W., Weber, F. and Fischer, K.H.:
Ann. Technol. Agric., 26(2) : 133(1977).
 14. 川上美智子 : 日本農藝化學會誌, 56(10) : 917
(1982).
 15. Suyama, K., Yeow, T. and Nakai, S.: J.
Agric. Food Chem., 31 : 22(1983).
 16. Schreir, P., Drawert, F. and Bhiwaparkar,
S.: Chem. Mikrobiol. Technol. Lebensm., 6
: 90(1979).
 17. Edmunds, F.S. and Johnstone, R.A.W.: J.
Chem. Soc. : 2892(1965).
 18. Ishiwatari, M.: J.Anal. Appl. Pyrolysis, 2
: 153(1980).
 19. Baker, R.R.: Nature, 247 : 405(1974).
 20. Baker, R.R.: Thermo chim. Acta, 17 : 29
(1976).
 21. Arctander, S.: Perfume and Flavor Chemicals,
No.768, Montclair,N.J.(1969).