

황색종 잎담배의 연기응축물중 페놀 화합물에 관한 연구

복진영 * · 백순옥 · 김상범 · 안동명 · 조수현

한국인삼연초연구원
(2001년 11월 8일 접수)

Studies on the Phenol Compounds in Smoke Total Particulate Matters of Flue-cured Tobacco Leaves

J. Y. Bock, S. O. Baik, S. B. Kim, D. M. Ahn and S. H. Cho

Korea Ginseng and Tobacco Research Institute

(Received November 8, 2001)

ABSTRACT : This study was carried out to quantitatively determine phenol compounds in smoke total particulate matter(TPM) to evaluate the qualitative characteristics of flue-cured tobacco varieties(NC82, KF114 and KF118). After collecting The TPM by using smoking machine, the concentration of phenol compounds were analyzed by gas chromatography as their trimethylsilyl derivative on a fused capillary column bonded with a 5% PE ME siloxane stationary phase. In all the flue-cured tobacco varieties, the major phenol components were monohydroxy compounds. The order of the highest concentration of total phenol compounds in TPM was NC82, KF114 and KF118 but the contents of dihydroxy compound in the KF118 was higher than those of NC82 and KF114.

Key Word : flue-cured, phenol, catechol, hydroquinone, TPM

담배 연기는 주로 잎담배 성분의 열분해와 열합성 등의 열반응 생성물과 증류 또는 승화에 의해서 직간접적으로 잎담배에서 유리된 성분으로 구성된 대단히 복잡한 화학종의 혼합물로 이들 조성이 담배의 맛과 향기를 지배한다(石黑繁夫, 1979). 담배연기 성분은 현재까지 3800여 종류의 화합물로 구성되어 있음이 밝혀졌고, 이중 1/3은 잎담배 성분이 증류되어 변화없이 이행된 것이며, 2/3은 연소중 열반응에 의하여 생성된 것이다.(Week, 1985).

잎담배중 페놀화합물은 생체내에서 배당체 또는 에스테르 형태로 존재하고 그 구조에 따라 단순페놀, phenolic acid, flavonoid, tannin, coumarin 및 갈변반응 색소물질 등으로 분류되며 황색종 잎담배는 약 3-5%를 함유하고 있다.

이들 페놀 화합물은 담배 연기 페놀성분의 전구체 뿐만 아니라 건조 잎담배 품질에 지표가 되는 색상에 관여하는 색소를 형성한다고 알려져 있는데(Week 등, 1993; Jacobson, 1961), 최근에는 담배 연기의 catechol과 hydroquinone과 같은 dihydro-

*연락처 : 305-345 대전광역시 유성구 신성동 302 번지, 한국인삼연초연구원

*Corresponding author : *Korea Ginseng and Tobacco Research Institute, 302 Shinseong-Dong, Yuseong-Gu, Daejeon 305-345, Korea*

xybenzene의 전구체로서의 역할이 중요하게 대두되고 있다.

한편, 담배연기에는 약 180여종의 페놀화합물이 보고된 바 있는데(Robert, 1988) 일반적으로 medicinal, chemical, burnt한 향 특성과 담배연기의 품질에 중요한 인자로서 작용하며, 그중 몇가지는 cocarcinogenic activity 및 호흡기관의 섬모운동을 저해하는 것으로 알려져 있다.

Schlotzhauer와 Chortyk(1981)는 황색종 잎담배의 다양한 용매추출물의 열분해 산물에서 alkylphenol은 주로 추출잔사에, phenol과 dihydroxybenzene은 ethanol추출물과 추출잔사에 다량 분포되어 있음을 확인한 바 있고, Snook 등(1985)은 연기응축물중 주요 페놀산은 m-hydroxybenzoic acid라 하였으며, Baggett와 Morie(1973)는 여러가지 filter의 페놀제거능을 시험한 결과 cellulose acetate filter의 선택적 제거능이 가장 우수하였음을 보고한 바 있다. Lakritz 등(1969)은 연기의 pH에 따라 phenol 생성량을 조사하였고, 국내에서는 최근 황 등(2000)이 국내의 가공원료엽의 TPM중 페놀성분은 후엽이 박엽보다 높은 경향이었다고 보고한 바 있다.

담배연기중 페놀 생성에 관한 연구에서 monophenol은 lignin과 cellulose(Stedman, 1968; Schlotzhauer 등, 1981)로부터 생성되며 catechol과 hydroquinone은 chlorogenic acid와 rutin이 전구체라는 보고와 Fiddler 등(1967)은 ferulic acid의 열분해 산물에서 guaiacol, 4-methylguaiacol 및 4-vinylguaiacol을 확인한 바 있고, Schlotzhauer 등(1982)은 polyphenol 함량이 높은 황색종에서 catechol이 현저하게 많이 발생됨을 보고하고 잎담배중 polyphenol이 catechol의 전구체라는 것을 간접적으로 증명한 바 있다. 국내에서는 박 등(1990)이 담배 향료로 사용하는 코코아 분말의 열분해 산물에서 phenol과 cresol이 생성됨을 확인한 바 있으며, 그외 carbohydrate(Schlotzhauer, 1967; Bell, 1966), 아미노산(Patterson 등, 1969), 갈색색소 등으로부터 생성된다는 보고도 있다.

따라서 본 연구는 산지에 재배되고 있는 황색종 NC82, KF114와 입고병 및 TMV저항성을 목표로 육성하여 현재 산지 실증시험중에 있는 KF118의

연기응축물중 페놀함량을 비교 조사하여 원료엽 특성의 기초자료로 제공하고자 실시하였다.

재료 및 방법

본 시험에 사용된 잎담배는 황색종 NC82, KF114 및 KF118로서 한국인삼연초연구원 음성시험장 포지에서 표준재배법에 준하여 재배하고 벌크건조 프로그램에 따라 건조한 '00년산 본엽 1등 잎담배를 시료로 사용하였다.

시제품 제조는 첨가제가 첨가되지 않은 원료 잎담배를 0.9mm로 절각, 60mm 양절권상하여 24mm 필터를 부착하였으며, 기공도 45 C.U.인 쉘런지를 사용하였고 필터는 cellulose acetate 단섬유 3.3/총섬유 35,000인 다공성이 아닌 일반 필터와 무천공 텀 페이지를 사용하였다.

제조된 시제품담배는 무게 0.965 ± 0.015 g, 흡인저항 130 ± 3 mmH₂O인 담배를 선별한후 20 ± 1 °C, 60% RH 조건에서 72시간 조화시킨 다음 자동흡연장치(Heir Borgwaldt, RM 20)를 사용하여 CORESTA 표준조건하에서 연소시켜 직경 92mm의 cambridge filter에 TPM을 포집하였다. 연기응축물중 페놀화합물 분석은 cambridge filter에 포집된 TPM을 石黑(1979)의 방법에 따라 얻은 페놀성 분획을 질소

Table 1. Operating condition of gas chromatographic separation for phenolic compounds of flue-cured tobacco leaves.

| |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|
| G C : Hewlett-Packard 5890 Serise II |
| Column : HP-5 (Crosslinked 5% PH ME siloxane, 30m lengthx0.32mm I.D. x 0.25µm film thickness) |
| Detector : FID |
| Oven Temperature : 60°C(5min)—3°C/min—250°C—(30min) |
| Injector Temperature : 250°C |
| Detector Temperature : 250°C |
| Carrier gas : N ₂ with 1.2ml/min |
| Injection volumn : 1µl |
| Spilt ratio : 30:1 |

기류하에서 농축하여 TMS화 한 후 Table 1과 같은 조건에서 기체크로마토그래프로 분석하였다.

페놀화합물의 표준용액은 phenol, o-, m-, p-cresol, 2,5-xyleneol, guaiacol, 3,4-xyleneol, catechol, resorcinol, 3-methylcatechol, 4-methylcatechol 및 hydroquinone과 내부표준물질 o-chlorophenol을 0.1 mg/ml의 농도로 조제하여 TMS화한 후 표 1과 같은 조건으로 가스크로마토그래프에 주입하여 크로마토그램을 얻고, 시료중 페놀화합물은 표준품의 머무름시간과 비교하여 동정하였으며, 함량은 표준품과 내부표준물질의 면적비를 구하고 같은 방법으로 시료에 대한 각 peak의 면적비를 계산하여 정량하였다.

결과 및 고찰

TPM은 담배연기의 중량에 대하여 10%를 차지하며 향각미를 특징짓는 중요한 성분으로 이 중 페놀성물질은 연기의 향각미와 생물학적 활성에 상당한 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 우선 페놀화합물을 분석하기 위하여 페놀화합물의 표준

품과 시료의 페놀성 분획을 TMS 유도체화 하여 기체크로마토그래프에서 분리한 크로마토그램을 그림 1 및 그림 2와 같다.

Elmenhorst(1972)는 페놀성분을 diazomethane으로 methylation한 후 OV-101 분리관에서 가스크로마토그래프를 이용하여 분리하였을 때, cresol 동족체의 분리가 불가능 하였다고 하였으나 본 연구에서는 그림 1에 나타난 바와 같이 페놀성분을 TMS 유도체화 한후 HP-5 분리관을 이용하여 분리하므로서 양호한 결과를 얻을 수 있었다.

표준품과 내부 표준물질의 면적비와 시료중 페놀화합물과 내부 표준물질의 비로부터 계산된 황색종 잎담배 NC82, KF114 및 KF118의 페놀 함량은 표 2와 같다.

본 연구에서 분리 정량한 황색종 잎담배의 품종별 페놀함량은 전체적으로 KF 118 < KF 114 < NC82의 순이었으나 품종간 뚜렷한 차이는 보이지 않았다.

monophenol은 품종에 관계없이 85-90%로 dihydroxybenzene과 그 유도체에 비하여 함량이 월등히 높았으며, sweet, medicinal, harsh한 향특성(Week 등, 1985)을 갖는 phenol과 cresol 동족

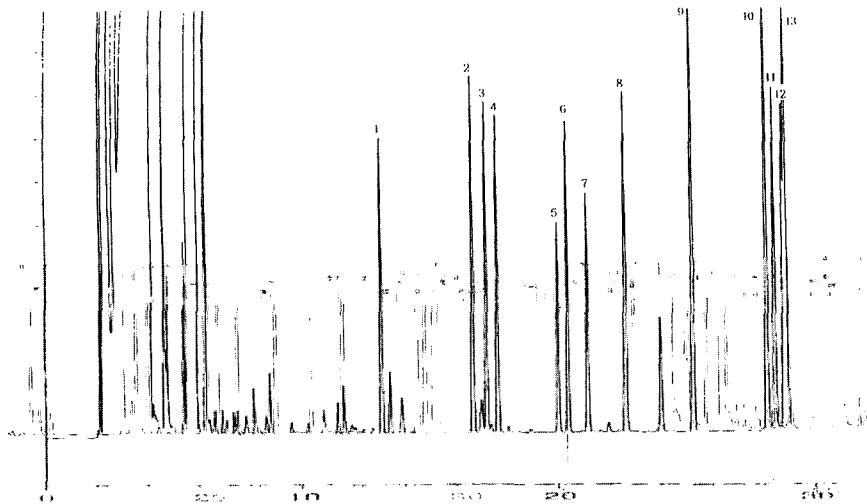


Fig. 1. Gas chromatogram of the standard phenol compounds.

- 1: phenol 2: o-cresol 3: m-cresol 4: p-cresol 5: o-chlorophenol(ISTD)
- 6: 2,5-xyleneol 7: guaiacol 8: 3,4-xyleneol 9: catechol 10: resorcinol
- 11: 4-methylcatechol 12: 3-methylcatechol 13: hydroquinone.

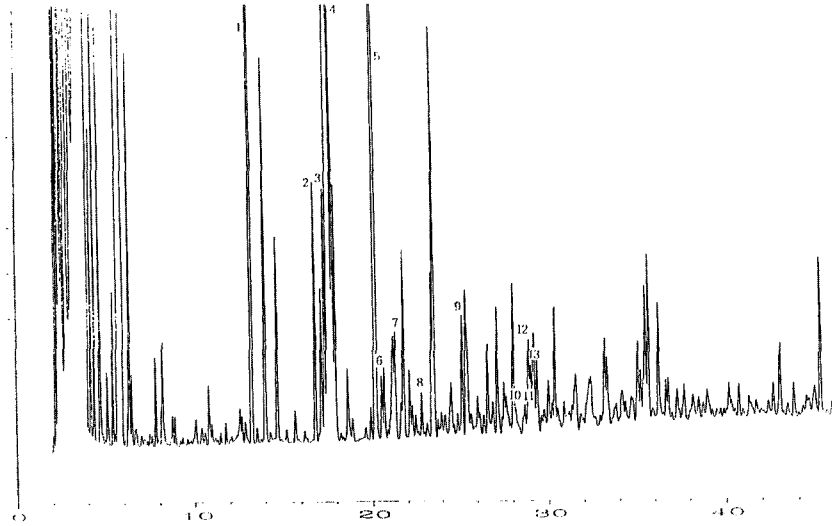


Fig. 2. Gas chromatogram of phenol compounds in smoke condensate of flue-cured NC82
 1 : phenol 2 : o-cresol 3 : m-cresol 4 : p-cresol 5 : o-chlorophenol(ISTD)
 6 : 2,5-xylenol 7 : guaiacol 8 : 3,4-xylenol 9 : catechol 10 : resorcinol
 11 : 4-methylcatechol 12 : 3-methylcatechol 13 : hydroquinone.

Table 2. Comparison of phenol compounds in cigarette smoke TPM among 3 flue-cured tobaccos.

| Components | M.W. | Molecular formula | NC 82 ($\mu\text{g}/\text{cig.}$) | KF 114 ($\mu\text{g}/\text{cig.}$) | KF 118 ($\mu\text{g}/\text{cig.}$) |
|------------------|------|-----------------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| phenol | 94 | C ₆ H ₆ O | 27.4 | 27.2 | 20.8 |
| o-cresol | 108 | C ₇ H ₈ O | 5.0 | 4.9 | 3.8 |
| m-cresol | 108 | C ₇ H ₈ O | 4.9 | 4.7 | 4.4 |
| p-cresol | 108 | C ₇ H ₈ O | 8.5 | 7.7 | 5.6 |
| 2,5-xylenol | 122 | C ₈ H ₁₀ O | 1.3 | 1.3 | 1.3 |
| guaiacol | 124 | C ₇ H ₈ O ₂ | 2.7 | 2.5 | 1.9 |
| 3,4-xylenol | 122 | C ₈ H ₁₀ O ₂ | 0.8 | 0.8 | 0.8 |
| catechol | 110 | C ₆ H ₆ O ₂ | 2.2 | 2.1 | 2.4 |
| resorcinol | 110 | C ₆ H ₆ O ₂ | 0.4 | 0.4 | 0.3 |
| 4-methylcatechol | 124 | C ₇ H ₈ O ₂ | 0.6 | 0.6 | 0.6 |
| 3-methylcatechol | 124 | C ₇ H ₈ O ₂ | 1.7 | 2.5 | 2.4 |
| hydroquinone | 110 | C ₆ H ₆ O ₂ | 0.9 | 0.9 | 1.4 |

체가 전체의 75-80%를 차지하여 주 페놀성분으로 조사되었다. 품종별 monophenol 함량은 NC82와 KF114는 비슷한 수준이었고, KF118에서 약간 낮은 경향이였다.

이 등(1988)이 황색종(NC 2326, 후엽3등) 단엽담배의 연기응축물중 주 페놀성분은 phenol과 p-cresol이었다는 보고와 일치하고 있으며, Bagget와 Morie(1973)의 결과와도 유사한 경향 이었는데, 이는 연기중 monophenol의 전구체로 알려진 lignin과 cellulose가 잎담배중 비교적 많은 함량을 차지하고 있기때문으로 생각되며, 황 등(2000)은 국내외 가공엽에서 monophenol은 박엽보다 후엽에서 함량이 높았다는 보고가 있다.

ferulic acid와 lignin의 열분해에 의하여 생성되며(Schlottzauer & Chortyk, 1981) bitter, burnt한 향 특성을 갖는(Roberts, 1988) guaiacol은 NC82와 KF114에서는 비슷한 수준 이었고, 산지 실증재배 시험중인 KF118이 1.9 μ g/cig.로 가장 낮았다.

본 연구결과와 직접적으로 비교할 수 있는 보고는 찾아볼 수 없으나 石黑(1979)의 황색종 (Bright, 본엽1등) non-filter담배에서 1.3 μ g/cig.이었다는 보고가 있고, Schlottzauer와 Chortyk(1981)는 황색종 NC95 용매추출 잔유물의 열분해 산물에서 guaiacol이 다량 함유되어 있음을 확인한 바 있으며, 또 Maga(1978)에 의하면 guaiacol은 ferulic acid의 열분해 단계에서 탈탄산에 의해서 4-vinylguaiacol이 생성된 후 다시 vanillin, vanillic acid를 거쳐 형성되는 것으로 추정하였으며, 그의 monophenol 중 2,5-xyleneol과 3,4-xyleneol은 품종간에 변화가 없었다.

한편, dihydroxybenzene과 그 유도체는 품종에 따라 전체 페놀화합물중 10%-15%였으며, NC82 < KF114 < KF118 순으로 산지 실증 재배 시험중에 있는 KF118에서 높은 것으로 조사되었다.

chlorogenic acid와 rutin이 전구체로 알려진 catechol과 hydroquinone은 NC82 와 KF114는 비슷한 함량이었으나 KF118에서는 각각 2.4 μ g/cig., 1.4 μ g/cig.으로 약간 높게 나타났다. 이 등(1988)은 황색종 NC 2326 후엽3등 단엽담배에서 catechol과 hydroquinone이 각각 4.2 μ g/cig., 4.7 μ g/cig.으로 보고하여 본 연구결과와 다소 차이를 보였는데 이는

원료잎담배, 연소조건 및 분석방법 등에 따른 차이라고 생각되며, 石黑(1979)은 중골담배에 비하여 엽육담배에서 dihydroxybenzene과 그 유도체가 많이 생성됨을 보고 하였다.

Sakuma 등(1983)은 황색종과 버어리종 담배연기의 주 페놀성 물질인 catrchol과 hydroquinone의 SS/MS 분포비가 각각 0.81, 0.95라 하였고, 황 등(2000)은 우리나라 황색종과 미황색종 가공엽에서 이들 화합물은 박엽보다 후엽에서 함량이 많았으며, 그의 resorcinol과 4-methylcatechol은 품종간에 변화가 없었다.

이상의 결과에서 현재 재배중인 NC82 및 KF114와 산지 실증 재배중에 있는 KF118 본엽1등 담배의 TPM중 페놀성분 함량은 품종간 뚜렷한 차이는 보이지 않았으나, 전체적으로 NC82와 KF114는 비슷한 수준이었고 KF118이 약간 낮게 나타났으나 dihydroxybenzene과 그 유도체는 오히려 높았다. 또한 NC82와 KF114의 페놀성분 함량 패턴이 유사하게 나타났는데, 이는 KF114가 NC82를 부분으로 교배 육종되었기 때문으로 생각된다

결 론

황색종 잎담배중 현재 재배중인 NC82, KF114와 산지 실증재배 시험중인 KF118의 원료엽 특성을 파악하기 위하여 황색종 표준재배법에 의하여 재배하고 벌크건조 프로그램에 따라 건조된 본엽 1등을 시료로 시제담배를 제조하여 연소시킨 후 연기응축물중 페놀화합물을 분석하여 12종의 페놀성분을 분리 정량하였다.

페놀성분의 함량은 품종간 뚜렷한 차이를 보이지 않았으나 전체적으로 KF118<KF114<NC82의 순으로 나타났으며, 그 중 monophenol이 84.5%-89.7%로 나타나 주 페놀화합물로 조사되었고 dihydroxybenzene과 그 유도체는 10.3%-15.5%였으며 NC82<KF114<KF118순으로 나타나 산지 실증 재배 시험중인 KF118에서 함량이 높게 나타났다.

참 고 문 헌

1. 박준영, 김옥찬, 나도영, 장희진,김용태(1990)

- 담배향료로 쓰이는 코코아 분말의 열분해 생성물에 관한연구. 한국연초학회지. 12(2):381-389.
2. 이문수, 임흥빈, 장기철(1988) 담배 연기응축물 중 phenolic fraction의 분리와 확인. 한국연초학회지. 10(1):
 3. 황건중, 이문수, 나도영, 장기철(2000) 잎담배 종류 및 등급에 따른 담배 연기응축물의 acid 및 phenol 화합물 비교. 한국연초학회지. 22(1):84-90.
 4. Bagget, M. S. and G. P. Morie(1973) Quantitative determination of phenol and alkylphenols in cigarette smoke and their removed by various filters. *Tob. Sci.* 17:30-32.
 5. Bell, J. H., A. O. Saunder, and A. W. Spear (1966) The contribution of tobacco constituents to phenol yield of cigarettes. *Tob. Sci.* 10:138-142.
 6. Elmenhorst, H.(1972) Säuren und phenole in der "Semi-Volatile" Fraktion des Rauches von Blend-, Virginia-, Burley-, und Orient-Cigaretten. *Beitr. Tabakforsch.* 6(4):182-188.
 7. Fidder, W., W. E. Parker, A. E. Wasserman, and R. C. Doerr(1967) Thermal decomposition of ferulic acid. *J. Agric. Food Chem.* 15(5): 757-761.
 8. 石黒繁夫(1979) 黄色種 たばこの 香喫味に 關する 研究.
 9. Jacobson, J. S.(1961) The brown pigments of autolyzed tobacco leaves. *Arch. Biochem. Biophys.* 93:580-590.
 10. Lakritz, L., R. L. Stedman, and E. D. Strange (1969) Composition studies on tobacco XXX. *Beitr. Tabakforsch.* 5(3):104-108.
 11. Maga, J. A.(1978) Simple phenol and compounds in food flavor. *CRC Crit. Rev. Food Sci.& Nutr.* 10(4):323-372.
 12. Patterson, J. M., M. Baedeker, R. Musick, and W. T. Smith(1969) An investigation of some factors affecting phenol production in tobacco pyrolyses. *Tob. Sci.* 13:26-29.
 13. Roberts, D. L.(1988) Natural tobacco flavor. *Rec. Adv. Tob. Sci.* 14:49-81.
 14. Sakuma, H., S. Matsushima, S. Munakata, and S. Sugawara(1982) Pyrolysis of chlorogenic acid and rutin. *Agric. Biol. Chem.* 46(5): 311-317.
 15. Sakuma, H., M. Kusama, S. Munakata, T. Obsumi, and S. Sugawara(1983) The distribution of cigarette smoke components between mainstream and sidestream smoke. *Beitr. Tabakforsch.* 12(2):63-71.
 16. Schlotzhauer, W. S., I. Schmeltz, and L. C. Hickey(1967) Pyrolytic formation of phenols from some high molecular weight tobacco leaf constituents and related non-tobacco material. *Tob. Sci.* 11:31-34.
 17. Schlotzhauer, W. S. and O. T. Chortyk(1981) Pyrolytic studies on the origin of phenolic compounds in tobacco smoke. *Tob. Sci.* 25:6-10.
 18. Schlotzhauer, W. S., R. Martin, M. E. Snook, and R. E. Williamson(1982) Pyrolytic studies on the contribution of tobacco leaf constituents to the formation of some catechol. *J. Agric. Food Chem.* 30:372-374.
 19. Snook, M. E., O. T. Chortyk, and R. F. Arrendale(1985) Isolation and identification phenolic acid of tobacco smoke. *Tob. Sci.* 29:25-31.
 20. Stedman, R. L.(1968) The chemical composition of tobacco smoke. *Chem. Rev.* 68:153-207.
 21. Weeks, W. W., M. P. Campos, and S. Moldoveanu(1993) Biochemical and model chemical reaction for the basis of red pigment in flue-cured tobacco. *J. Agric. Food Chem.* 41(8):1321-1328.