

광곽향(patchouli) 오일의 열분해 생성물 분석

이재곤* · 장희진 · 이영택 · 곽재진
KT&G 중앙연구원
(2002년 11 월 13일 접수)

Pyrolysis products of Patchouli oil

Jae Gon Lee*, Hee Jin Jang, Young Tack Lee and Jae Jin Kwag,
KT&G Central Research Institute
(Received November. 13. 2002)

ABSTRACT : This study was conducted to investigate the pyrolysis products of patchouli oil by Curie-Point pyrolysis. The pyrolysis of patchouli oil was performed at the temperature of 160°C, 420°C, 650°C, 760°C, and 920°C by Curie-Point Pyrolyzer. The pyrolysis products were analyzed by gas chromatography(GC) and mass selective detector(MSD). Total 21 components were identified in the pyrolyzates of patchouli oil. The temperature for maximum formation of most of these compounds was in the range of 760°C ~ 920°C. The major components were β -patchoulene, α -guaiene, β -caryophyllene, α -patchoulene, seychellene, δ -guaiene, and patchouli alcohol. The numbers of the pyrolyzed products of patchouli oil were increased by increasing temperature, however, the yields of major components such as patchoulene, guaiene, seychellene and patchouli alcohol decreased as the temperature of pyrolysis was raised to 920°C, the highest temperature in this experiment. The optimum temperature for formation of the pyrolysis products such as styrene, indane and naphthalene was at 920°C.

Key words : Patchouli oil, Patchouli alcohol, Pyrolysis.

광곽향은 원산지가 필리핀, 인도네시아 등의 아열대지구로 알려져 있으며, 오늘날 중국의 남부지방인 광둥 등지에서도 재배하며 일명 남곽향이라고도 한다(강소신, 1978). 광곽향의 증류 생성물인 patchouli oil은 1869년 Gal이 처음으로 얻었으며 주요 향기성분인 patchouli alcohol의 정확한 화학구조는 1963년 x-ray 분석에 의해 밝혀졌다(Fraga, 1991). 또한 Mirrington 등(1972)에 의해 최초로 합성되었고, Neszmelyi 등(1981)이 NMR를 이용하

여 확인한 구조식을 보고한 바 있다. 광곽향을 수증기 증류하여 분리한 patchouli oil은 향의 지속시간이 길어 향장용 향료에서 base note로 많이 사용되고 있으며, 세계 시장의 약 80%가 인도네시아에서 생산되고 있다(Robbins, 1983). Patchouli oil의 휘발성 성분에 관한 연구로는 Anand(1987)가 patchouli alcohol, α -guaiene, α -patchoulene, seychellene, caryophyllene 등을 확인하였고, 신 등(1996)이 patchouli alcohol의 함량은 중국산에서

*연락처 : 305-805 대전광역시 유성구 신성동 302번지, KT&G 중앙연구원

*Corresponding author : KT&G Central Research Institute, 302 Shinseong-Dong, Yuseong-Ku, Daejeon 305-805, Korea

41.7%, 인도네시아산에서 40.6%인 것으로 보고한 바 있다. 열분해 장치는 curie-point type, filament type, microfurnance type의 3가지 형태가 열분해 연구에 주로 사용되고 있는데 microfurnance type은 전 구간의 온도에서 열분해 할 수 있는 장점이 있으나 설정한 온도에 도달하는데 다소 시간이 소요되는 단점이 있으며 curie-point type은 강자성 합금으로 제조된 pyrofoil이 정해진 온도에서만 열분해 되는 단점이 있으나 설정한 온도까지 1초 이내에 도달하고 온도 조절이 정확하여 최근까지도 열분해 연구에 많이 이용되고 있다(Irwin, 1993). Williams(1862)가 고무의 열분해에서 isoprene를 발견한 이후로 열분해에 관한 많은 논문이 발표되었으며, 담배의 열분해에 관해서도 몇몇 학자들이 보고하였다(Lam, 1956; Schlotznauer, 1985). 이들 보고 자료들의 대부분은 고분자 물질이나 고체 시료를 사용했으며, Oil의 열분해에 대한 연구로는 정 등(1997)이 waste oil에 대해 연구한 바 있으나 essential oil의 열분해에 대한 연구는 아직 보고된 바 없다. 담배가 연소할 때의 온도는 800°C 이상에 도달하기도 하는데(Thomas, 1975) 이와 같이 높은 온도에서 열분해 될 때 생성되는 휘발성 화합물들은 온도가 낮을 때와는 차이가 있을 뿐 아니라 담배를 연소할 때의 관능적 특성에도 영향을 미칠 것으로 사료되어 본 연구에서는 담배첨가제로 사용되는 essential oil 형태인 patchouli oil을 curie-point pyrolyzer로 160°C, 420°C, 650°C, 760°C, 920°C에서 각각 열분해 한 후 생성되는 열분해 산물, 열분해 조건에 따른 성분변화 등을 조사하였다.

재료 및 방법

재료 : 본 연구에 사용된 patchouli oil은 2002년도에 프랑스 Biolandes사에서 직접 구입하여 사용하였으며, 시료는 구입 즉시 향기성분이 휘발되지 않도록 저온에서 보관하면서 분석용 시료로 사용하였다.

열분해 및 분석 : 열분해는 일본 JAI사 JHP-3S Curie-Point pyrolyzer 장치를 사용하였다. Syringe

를 이용하여 patchouli oil 0.5 μ l를 pyrofoil에 주입한 다음 Quartz tube에 넣고 30초 동안 헬륨으로 purging한 후 10초 동안 열분해한 후 gas chromatography(GC) 주입구에 주입하였다. 이때 열분해는 160°C, 420°C, 650°C, 760°C, 920°C에서 각각 수행하였다. 열분해 산물을 분석하기 위하여 HP 5890/5970B gas chromatography-mass selective detector(GC-MSD)를 사용하였다. 칼럼은 Innowax fused silica capillary(60m \times 0.25mm \times 0.32 μ m)를 사용하였으며, 칼럼 온도는 50°C에서 3분간 유지한 후 230°C까지 분당 2°C씩 승온하여 30분간 유지시켰다. Injector 및 interface 온도는 250°C로 하였고, carrier gas는 He(flow rate : 0.4ml/min)를 사용하여 Split mode(split ratio=100:1)로 주입하였으며 이온화 전압(EI)은 70eV로 하였다. 성분동정은 GC-MS 분석에 의해 mass spectrum을 얻은 후 HP-5970 chemstation data system에 의한 library 검색, 문헌상의 mass spectral data와 비교하여 동정하였다.

결과 및 고찰

광곽향(patchouli) oil을 160°C, 420°C, 650°C, 760°C, 920°C에서 각각 열분해하여 생성된 휘발성 성분의 Total Ion Chromatogram(TIC)은 Fig. 1과 같았고 분리된 peak를 GC/MSD로 분석한 결과를 Table 1에 나타냈다. 온도가 증가할수록 주요 성분의 함량은 줄어들고 열분해 생성물의 수는 증가하는 경향을 보였다. 신 등(1996)은 광곽향을 수증기 증류하여 얻어진 essential oil의 휘발성 성분을 분석하여 주요 성분으로 α -pinene(0.15%), β -pinene(0.35%), β -patchoulene(3.47%), α -guaiene(3.61%), seychellene(5.41%), α -patchoulene(2.65%), δ -guaiene(5.52%), patchouli alcohol (41.66%) 등을 보고한 바 있는데, 이는 본 실험의 160°C, 420°C에서 확인된 열분해 생성물과 유사한 경향을 나타내고 있다. Table 1에서 온도별 열분해 물질의 조성비를 비교해 보면 열분해 온도가 420°C 이하에서는 탄화수소 및 free radical이 생성되는 열분해 물질은 확인되지 않았으나 650°C에서 열분해 산물인 toluene이 처음으로 확인되었다. 또한 760°C에서

광곽향(patchouli) oil의 열분해 생성물 분석

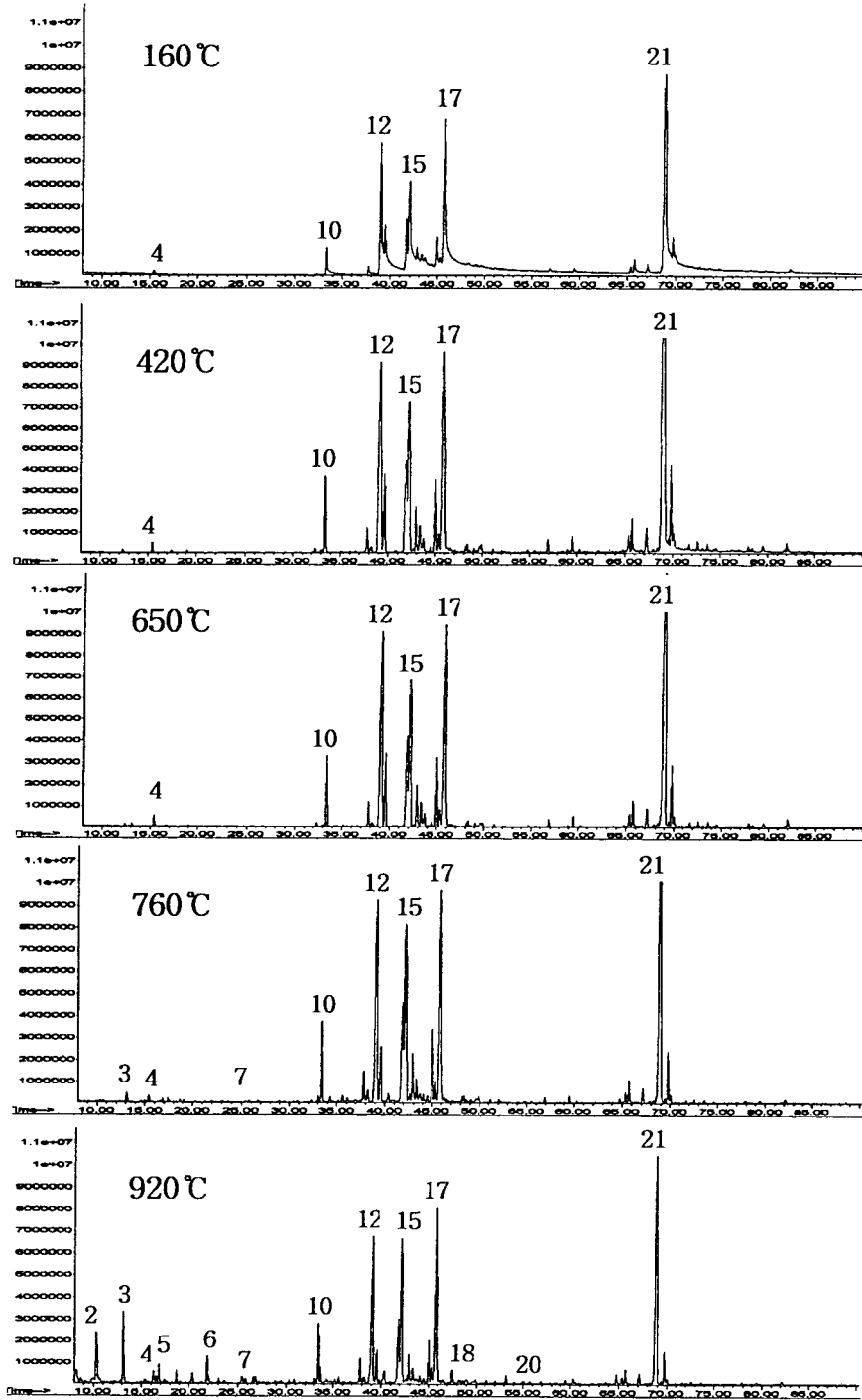


Fig. 1. Total ion chromatograms of pyrolysis products of patchouli oil at 160°C, 420°C, 650°C, 760°C and 920°C

Table 1. Pyrolysis products identified from Patchouli oil at 160°C, 420°C, 650°C, 760°C, and 920°C

Peak No.	Components	Peak area %				
		160°C	420°C	650°C	760°C	920°C
1	α -Pinene	0.05	0.11	0.13	-	-
2	Benzene	-	-	-	0.15	3.41
3	Toluene	-	-	0.11	0.41	3.91
4	β -Pinene	0.33	0.49	0.38	0.30	0.29
5	Xylene	-	-	-	0.13	0.83
6	Styrene	-	-	-	-	1.27
7	α -Methyl styrene	-	-	-	0.07	0.24
8	Methyl indane	-	-	-	-	0.12
9	2-Methyl propenyl benzene	-	-	-	-	0.20
10	β -Patchoulene	2.02	2.64	2.87	3.60	3.04
11	Indene	-	-	-	-	0.68
12	α -Guaiene	14.43	14.30	15.94	15.00	10.77
13	β -Caryophyllene	6.50	3.30	3.47	2.49	1.71
14	α -Patchoulene	3.97	5.77	6.10	6.90	4.69
15	Seychellene	12.59	8.93	10.30	11.96	10.72
16	Patchoulene	1.68	1.42	1.51	1.94	1.35
17	δ -Guaiene	15.57	14.40	15.40	15.52	12.44
18	Naphthalene	-	-	-	-	0.82
19	1,2,3-Trimethyl indene	-	-	-	-	0.12
20	Methyl Naphthalene	-	-	-	-	0.40
21	Patchouli alcohol	29.34	28.49	26.86	22.41	18.94

열분해물로 새로 확인된 성분은 benzene, xylene, styrene 등이었고, 920°C에서 methyl indane, indene, naphthalene 등 가장 많은 종류의 열분해 물질이 확인되었다.

Sakuma 등(1980)은 cellulose의 열분해에서 질소 purging 때 열분해 온도 550~650°C 범위에서 열분해 물질이 대부분 형성되고, 공기 purging 때는 450~550°C에서 열분해 생성물이 가장 많으며 650°C 이상에서는 온도가 증가할수록 열분해 물질의 수가 적어진다고 보고한 바 있다. 또한 이 등(2000)이 보고한 논문에서도 황색종 잎과 주맥을 헬륨 purging 하에 330°C, 650°C, 920°C에서 각각 열분해 했을 때 650°C에서 열분해 물질이 가장 많이 형성되며, 920°C에서는 새로운 열분해 물질은

형성되지 않는 것으로 보고하였는데 이는 본 실험에서 열분해 물질이 가장 많이 생성되는 온도인 920°C와 비교하면 다소 낮은 온도 범위임을 알 수 있다. 즉 cellulose나 잎담배는 열분해 온도 550~650°C 범위에서 열분해 물질이 주로 생성된 반면에 patchouli oil은 650°C 이상에서 열분해 물질이 생성되기 시작하여 920°C 주변에서 열분해 물질이 가장 많이 생성되는 것으로 나타났다. 이것으로 보아 essential oil 형태인 patchouli oil은 일반적인 재료에 비해 열에 안정한 것으로 사료된다. 또한 면적비에 의한 온도별 생성물을 비교하여 보면 온도증가에 따라 benzene, toluene, xylene, styrene, indene, naphthalene 등의 열분해 화합물들은 함량이 증가한 반면에 patchouli oil의 주요 성분들인

pathoulene, guaiene, caryophyllene, seychellene, patchouli alcohol 등은 감소하였다. Benzene과 toluene은 760℃에서 각각 0.15%, 0.41%에서 920℃에서 3.41%, 3.91%로 크게 증가하였으나 patchouli oil의 주성분인 patchouli alcohol은 160℃에서 29.34% 이었으나 920℃에서 18.94%로 감소하였다. 휘발성이 강한 α -pinene은 열분해 온도 160~650℃ 범위에서는 확인되었으나 650℃ 이상에서는 확인되지 않았는데 이는 열에 불안정하여 다른 열분해 물질로 변화된 것으로 사료된다. 담배가 연소할 때의 온도는 크게 CO, CO₂, 휘발성 탄화수소 및 free radical들을 생성하는 고온대(600~900℃), 고온대에서 생성된 기체상의 물질이나 free radical들이 복잡한 반응을 일으키는 열분해-중류대(100~600℃) 및 저온대(100℃ 이하)의 3가지 구역으로 구분할 수 있는데(Thomas 1975), 본 실험에서 patchouli oil은 열분해-중류대(100~600℃)에서 새로운 열분해 물질의 생성이 확인되지 않았고 고온대(600~900℃)에서 benzene, toluene, xylene, α -methyl styrene 등 4개의 열분해 화합물이 확인되었으며 고온대 보다 높은 920℃에서 styrene, methyl indane, indene, naphthalene 등 11개 성분의 가장 많은 열분해 생성물이 확인되었다. 이상의 실험결과로 보면 patchouli oil은 고온대 이하에서 비교적 적은 양의 열분해 산물이 생성되는 비교적 열에 안정한 물질임을 알 수 있다.

결 론

광곽향(patchouli) oil을 curie-point pyrolyzer로 열분해한 후 GC/MSD로 분석한 결과 21개의 휘발성 생성물을 확인하였다. 온도별 열분해 물질의 조성비를 비교해 보면 열분해 온도가 420℃ 이하에서는 탄화수소 및 free radical이 생성되는 열분해 물질은 확인되지 않았으나 650℃에서 열분해 산물인 toluene이 처음으로 확인되었다. 또한 760℃에서 열분해물로 새로 확인된 성분은 benzene, xylene, styrene등 이었고, 920℃에서 methyl indane, indene, naphthalene 등의 가장 많은 종류의 열분해 물질이 확인되었다. 온도증가에 따라 benzene, toluene, xylene, styrene, indene, naphthalene 등의 열분해

화합물들은 함량이 증가한 반면에 patchouli oil의 주요 성분들인 pathoulene, guaiene, caryophyllene, seychellene, patchouli alcohol 등은 감소하였다.

참 고 문 헌

- 강소신 (1978) 중약대사전, 상해과학기술출판사, 상해 : 2710-2712 Anand, A., K. S. Pradeep and S. T. Raghunath (1987) 1,2-Hydrogen shifts during the biosynthesis of patchoulenes in pogostemon cablin. *photochemistry*. 26(10) ; 2705-2707
- Chung, S. H., S. G. Kim, D. H. Shin and D. C. Kim (1997) Co-pyrolysis of waste tire/waste oil for the oil recovery. *J. Korea Waste Engineering*. S. 14(5) ; 484-490
- Fraga, B. M. (1991) Sesquiterpenoids, In Charl wood, B.V. and Banthorpe. D.V. (ed.), *Methods in plant biochemistry*. Vol. 7, p.145-185. Academic Press, London
- Irwin, W. J. and J. D. Winewordner (1993) *Treatise on analytical chemistry. Thermal Methods*. Vol. 13. p.309-325. Wley. New York, U.S.A.
- Lam, J. (1956) Isolation and identification of 3,4-benzopyrene and a number of other aromatic hydrocarbons in the pyrolysis products from diacetyl. *Acta. Pathol. Microbiol. Scand*. 39 ; 198-206.
- Lee, J. G., H. J. Jang, J. J. Kwag and D. W. Lee (2000) Comparison of pyrolytic components in lamina and midrib of flue cured tobacco leaves. *J. of Korean Society of Tobacco S*. 22 ; 176-183.
- Mirrington, R. N. and K. J. Schmalzl (1972) Studies with bicyclo(2,2,2)octens. V., The total synthesis of patchouli alcohol. *J. Org. Chem*. 37 ; 2871-2877
- Nezmelyi, A. and G. Lukacs (1981) Natural abundance ¹³C-¹³C coupling constant for

- carbon connectivity pattern determination and N.M.R. spectral analysis : Patchouli oil. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 999-1001
- Robbins, S. R. J. (1983) Natural essential oils. Current trends in production, marketing and demand. *Perfumer and Flavorist.* 8 ; 75-82.
- Sakuma, H., S. Munakata and S. Sugawara (1980) Volatile products of cellulose pyrolysis. *Agric. Bio. Chem.* 45 ; 443-451.
- Schlotznauer, W. S., R. F. Arrendale and O. T. Chortyk (1985) The rapid pyrolytic characterization of tobacco leaf carbohydrate material. *Beitrage Zur Tabak.* 13 ; 74-80
- Shin, M. K. and S. K. Hee (1996) Comparison of volatile flavor compounds from different source of kwakhyang. *J. of Herbology* 11(1) ; 1-11
- Thomas, S. O. (1975) Reaction mechanism in the burning cigarette. p.41-59. Philip Morris, U.S.A.
- Williams, C. (1862) *J. Chem. Soc.* 15 ; 100