

## Glycyrrhizic acid 와 Glycyrrhetic acid 의 열분해에 관한 연구

이 문 수 · 김 옥 찬

한국인삼연초연구소 화학부

### Study on the Pyrolysis of Glycyrrhizic acid and Glycyrrhetic acid

Moon-Soo Rhee and Ok-Chan Kim

Division of chemical analysis, KGTRI

(Received Sep. 17, 1986)

#### ABSTRACT

The pyrolytic behavior of glycyrrhizic acid and glycyrrhetic acid, which are natural flavorants for manufactured cigarettes was observed to find its contribution to the smoke composition.

Pyrolyzates of them at 800°C were identified using a gas chromatography and a mass spectrometer.

According to the analysis of the pyrolytic products, 43 different compounds were identified.

Among them the aromatic hydrocarbon compounds were found to be the major products.

#### 서 론

상품담배 제조시 가향료로 사용되는 licorice  
는 감초 (*Glycyrrhiza glabra* Linne)에서 물 또  
는 주정에 의해서 추출된 것인데, 그 주성분이

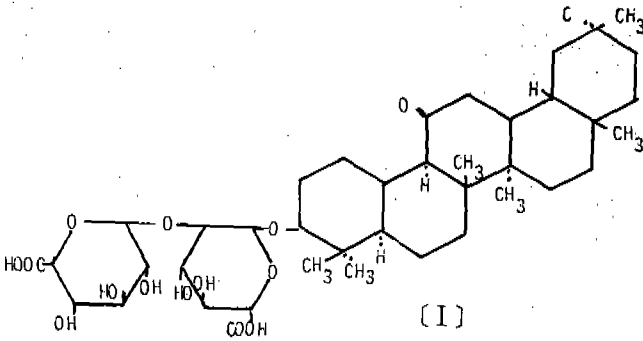
glycyrrhizin으로 즉 glycyrrizic acid (I)이다.  
이것은 두 분자의 glucuronic acid가 결합된  
aglycone으로 triterpenoid glycoside glycy-  
rrhizic acid<sup>1)</sup>이다. 또한 가수분해된 상태 즉  
glucuronic acid가 유리된 형태를 glycyrrhe-

tinic acid (II)라고 한다. 이러한 감초추출물이 담배에 가향료로 첨가되어 껍연시 담배향기와 맛을 증진시키는 효과에 대한 연구는 일본의 Sakagami<sup>2)</sup>에 의해서 검토되었는데 그 효과는 감초추출물에 함유된 당류와 amino-sugar에 의해서 기인되는 것으로 생각하였다. 그 후 Sakagami는 껍연시 glycyrrhizic acid가 주류연으로 이행되는 양을 조사<sup>3)</sup>하기도 하였다. 또한 1983년 Vora<sup>5)</sup>는 감초추출물 첨가에 의한 담배연기에의 효과는 다음 몇가지 점에서 유용하다고 주장 하였는데 그 효과는

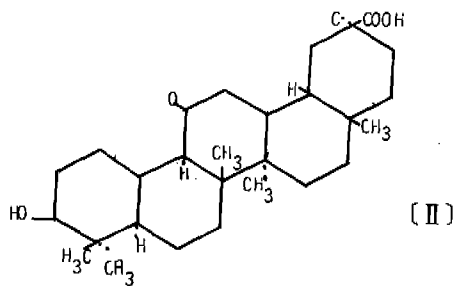
첫째, 담배연기의 강한맛을 감소 시킨다. 둘째, 일담배 특성에 따른 비조화미를 masking하

고 각 성분에 대한 조화미를 부여한다. 셋째, 담배 연기중에 단맛을 부여하고 입과 목에서 느끼는 건조미를 감소 시킨다고 보고하였다.

이러한 측면에서 전세계적으로 초저탈 담배가 더욱더 요구되는 실정에 있어서 감초추출물의 효과와 사용량도 증대될 것으로 예견된다. 따라서 감초추출물의 주요 구성성분인 glycyrrhizic acid와 그 가수분해산물인 glycyrrhetic acid의 열분해생성물의 조사는 이들이 갖는 담배연기중 맛과 향기증진 효과를 이해하는데 도움이 될 것으로 생각되어 본 연구를 수행 하였다. 또한 이들 두개의 성분에 대해서 열적인 분해양상도 함께 고찰하였다.



I. The structure of Glycyrrhizin  
(Glycyrrhizic acid, 20-carboxy-11-oxo-30 norolen-12-en-3-yl-2-O-β-D-glucopyranuronosyl-D-glycyrrhetic acid, C<sub>42</sub> H<sub>62</sub> O<sub>15</sub>  
M. W. = 822, 92)



II. The structure of Glycyrrhetic acid  
(18-Glycyrrhetic acid, 3-hydroxy-11-oxo-2D-olean-12-en-29-oic acid, C<sub>30</sub> H<sub>45</sub> O<sub>4</sub> M. W. = 470, 67)

## 재료 및 방법

### 시 약

열분해 시료인 glycyrrhizic acid(이하GH)와 glycyrrhetic acid(이하 GHA)는 Tokyo Kasei의 GR급 시약을, 열분해 생성물의 흡착제로서 Charcoal은 Alltech Assoc의 40/60me-

sh의 것을 150℃에서 4시간 동안 활성화 한것을 사용하였고 추출용매는 Merck제 GR급을 사용하였다.

### 열분해장치

열분해 장치는 Mccammon<sup>8)</sup>등과 박<sup>10)</sup>등이 사용한 장치를 다소 수정하여 사용하였고, fur-

nace는 Shimazu(Japan)계 glass capillary drawing machine GDM-1B에 부착된 자동온도 조절장치 및 pyrometer 가 있는 furnace를 사용하였다.

**열분해 방법**

시료를 각각 500mg씩 적영관의 하단에 넣고 질소가스선과 활성탄판을 2개 반복하여 연결한 후 quartz tube의 시료가 furnace중앙에 고정하고 800°C에서 질소를 20ml/min의 유속으로 통과시키면서 열분해하여 그 분해 생성물을 활성탄판에 흡착시켰다. 흡착물의 추출은 CS<sub>2</sub> : acetone:ethanol (1 : 1 : 1, V/V/V) 혼합용매 10ml로 3회 반복하여 추출하고 질소기류하에서 농축한 후 GC 및 GC/MS 분석시료로 사용하였다.

**GC에 의한 열분해물의 분석**

GC는 flame ionization detector가 장비된 Hewlett-packard Model 5880A GC와 HP 5880 A GC terminal 을 사용하였다.

Column은 Supelco wax10이 coated된 fused silica Capillary (30m×0.32mm I. D.)를 사용하였고 분석조건으로 column온도는 60°C에서 10분간 어문후 240°C까지 3°C/min으로 programming하였다. 운반기체는 1ml/min의 유속으로

질소를 사용하였다. 주입은 1μl splitless mode로 주입하였다.

**GC/MS에 의한 열분해물의 확인**

GC/MS는 Varian 3700GC에 open split로 연결된 Varian MAT212 MS를 사용하였고 GC/MS에서의 GC조건으로는, Column은 OV-101(bonded PEG-20M)이 coated된 fused silica capillary(50m×0.35mm I.D)을, 운반기체인 helium의 유속은 1ml/min, column 온도는 60°C에서 10분간 어문후 240°C까지 4°C/min programnaing하였다. MS 조건으로는 ionsowrce pressure는 1.8×10<sup>-5</sup>ton, ionizing vol.tage는 70ev, emission current는 1mA, ionsource의 온도는 250°C이었다.

**결과 및 고찰**

실험에서와 같은 조건으로 GH와 GHA를 열분해시켜 얻은 열분해생성물의 Gas chromatogram은 그림 1과 2에 나타냈다. 이 chromatogram에서 알 수 있듯이 GH에서는 약 80개의 Peaks을, GHA에서는 약32개의 Peaks을 각각 Supelao wax 10이 coated된 Capillary column에서 분리할 수 있었다.

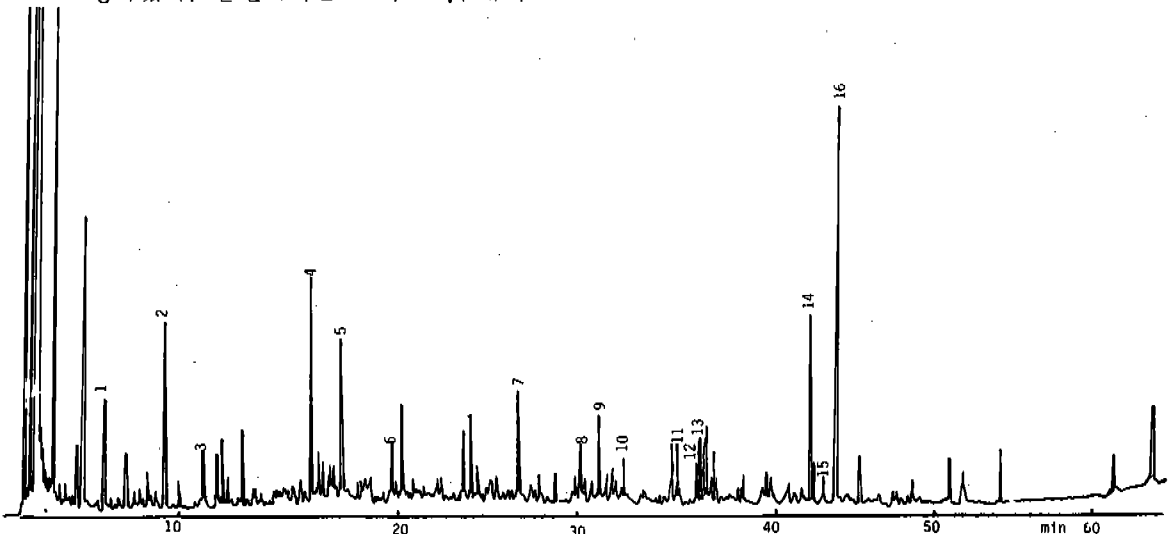


Fig. 1. GC chromatogram for the pyrolyzates of GH at 800°C.

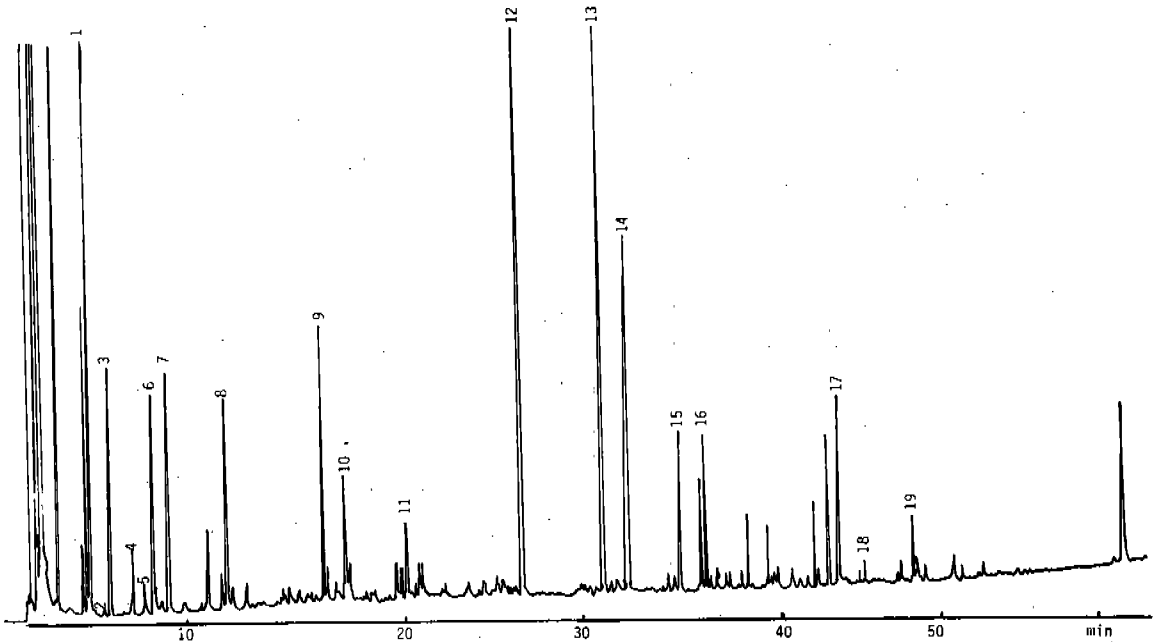


Fig. 2. GC chromatogram for the pyrolyzates of GHA at 800°C.

이러한 GC Chromatogram profile의 차이는 GH 분자구조에 포함된 2분자의 glucuronic acid에서 유래되는 결과로 생각된다. 따라서 GH는 800°C의 열분해온도에 도달하기 전에 당분자가 먼저 분해되는 것으로 보여진다. 즉 두 분자의 glucuronic acid의 aglycone 구조가 분해되고 triterpenoid 구조가 GH와 GHA에서 서로 다른 열분해가 진행되는 것으로 추측할 수 있다. 이러한 점은 다음의 열중량분석(Therm-

ogravimetric analy 1090. Dupont, U. S A)의 결과에서도 잘 나타나고 있다. 그림 3은 GH와 GHA의 TGA의 curve을 나타낸 것인데 온도별 질량감소의 경향이 GH는 4단계로 나타나고 GHA는 2단계로 나타나고 있다. GH는 200°C ~ 300°C에서 19.0%가, 410°C에서는 72.7%가 각각 질량감소특성을 나타낸 반면, GHA는 363.3°C까지는 질량감소가 거의 일어나지 않다가 363.3°C에서 415°C까지 97.4%가 감소하는 현상을 나타냈다. 이러한 결과는 앞의 GC profile상에서와 같이 서로 다른 분해생성물의 차이와 일치하는 결과이다. 즉 GH 분자구조에서 glucuronic acid의 절단은 약 215°C 정도에서 일어나는 것을 알 수 있다. 또한 363°C에서 415°C까지는 triterpenoid 구조가 열분해되는 것으로 생각된다. 이러한 결과로 미루어 살펴보면 GH와 GHA가 430°C에 도달하면 전체의 98% 정도가 열분해하는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 일본의 Sakagami<sup>12)</sup>의 제조담배에 첨가된 GH와 GHA의 주류연중 평균 이행량이 2.4%로 나타난 결과와 일치되는 결과이다. 그림 4는 GH

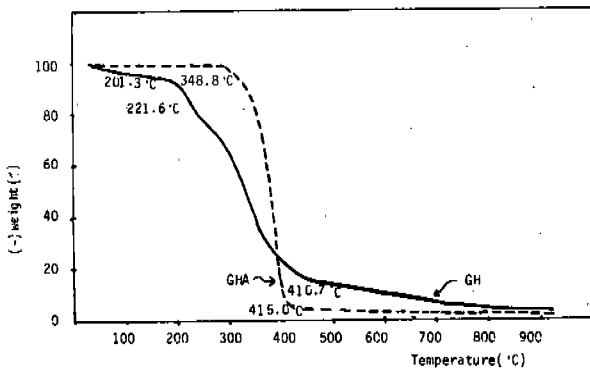


Fig. 3. TGA curves of GH & GHA in N<sub>2</sub> at 10°C/min.

A-N. O-bio-ctrimethyl silyl)-acetamide methye ester의 mass fragmentation patt-

ern이다. 이 Spectrum에서 알 수 있듯이 m/e 427, 317, 257, 276의 주요 Peaks를 나타냈다.

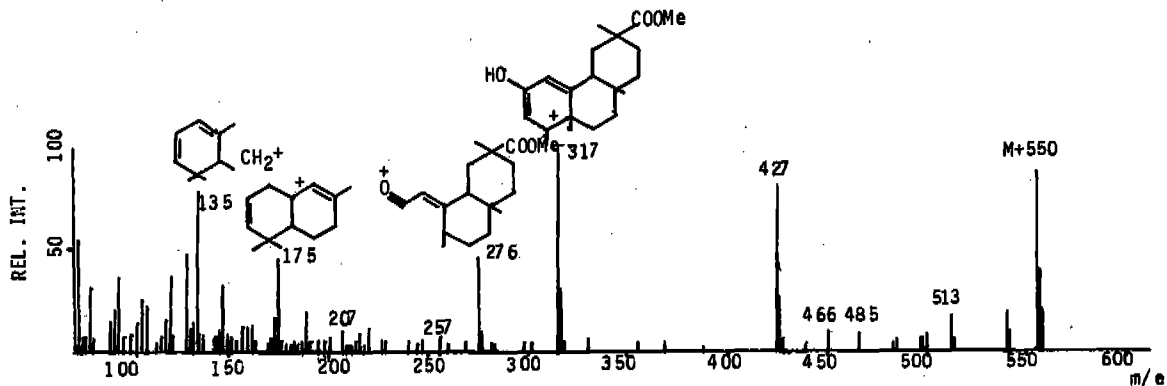


Fig. 4. Mass spectrum of Glycyrrhetic acid methyl ester.

m/e 427은 molecular ion으로부터  $\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{OTMS}$ 을 잃은 pattern이며, 257은  $\text{HCOOCH}_3$ 의 fragment이고 175, 135, 129등이 기본적인 pattern으로 나타났다. 이러한 결과

는 Budzikiewicz<sup>3)</sup>와 Bombardelli<sup>2)</sup>의 결과와 유사한 것이다. 표 1은 GH의 열분해 생성물 중 질량분석기를 이용하여 각 성분의 mass spectrum fragment pattern과 EPA/NIH

Table 1 Identified pyrolyzates of Glycyrrhizic acid.

GC peak No.	Pyrolyzate	Formula (M. W)	Rt(min)	Prominent ions (m/e)
1	Ethylbenzene	106.17	5.13	106(M)91
2	1, 2, 4-trimethyl benzene	120.20	9.21	120(M)105,91
3	1, 2, 3-trimethyl benzene	120.20	11.21	120(M)105,27
4	Acetic acid	60.05	16.59	60(M)43
5	Furfural	96.09	18.18	96(M)39
6	Indene	116.16	20.79	116(M)76
7	Furfuryl alcohol	98.10	27.16	98(M)81, 41
8	Naphthalene	128.17	30.37	128(M)102 78
9	Dimethyl naphthalene	156.23	31.33	158(M)143,128
10	Trimethyl naphthalene	170.26	32.57	170(M)155,184
11	2-methyl naphthalene	142.20.	35.97	142(M)115,131
12	Trimethyl dihydro-naphthalene	144.20	36.39	170(M)155,184

13	1-Methyl naphthalene	142.20	36.59	142(M)115,207
14	0-Ethyl phenol	122.17	42.07	122(M)107,155
15	Trimethyl naphthalene	144.20	42.79	170(M)155
16	Trimethyl naphthalene	144.20	43.36	170(M)155,184

Table 2 Identified pyrolyzates of Glycyrrhetic acid.

GC. Peak No.	Pyrolyzate	Formula (H. W.)	Rt(min)	Prominent ions (m/e)
1	Toluene	92.14	5.12	92(M)91
2	Xylene	106.17	5.49	106(M)102, 91
3	"	"	6.17	"
4	"	"	7.34	"
5	Styrene	104.25	7.94	104(M)78, 51
6	1,2,4-trimethyl benzene	120.20	8.38	120(M)105, 91
7	1,2,3-trimethyl benzene	120.20	9.20	120(M)105, 27
8	Indane	118.18	12.14	118(M)103, 91
9	Indene	116.16	17.03	116(M)89, 63
10	Aromatic hydro carbone		18.16	134(M)119, 91
11	1-methyl indene	131.28	21.25	130(M)115, 79
12	Naphthalene	128.17	27.14	128(M)102, 64, 63
13	2-methyl naphthalene	142.20	31.31	142(M)115, 131
14	1-methyl-naphthalene	142.20	32.55	142(M)115, 91
15	Dimethyl naphthalene	156.23	35.26	158(M)143, 128
16	"	156.23	36.48	158(M)143, 91
17	Acenaphthalene	152.20	43.34	152(M)126
18	Trimethylnaphalene	144.20	44.64	184(M)170, 155
19	Fluorene	166.23	47.27	166(M)139, 58
20	Anthracene	178,24	57.85	178(M)152
21	Methyl anthracene	192,26	59.79	192(M)176

mass spectral data base에 의하여 확인된 성분을 표시한 것이다. Ethylbenzene의 15성분을 확인할 수 있었으며 furfuryl alcohol, furfural 등은 Osdene<sup>9)</sup>, Sakuma<sup>10)</sup> 등이 sugar와 cellulose를 열분해하여 확인된 성분으로서 본 실험에서도 2분자의 glucuronic acid에서 유래된 것으로 보여진다. 또한 naphthalene과 그의 유도체들이 주요 열분해 생성물로 나타났다. 즉 GH는 열에 의하여 2분자의 glucuronic acid에서는 당류의 열분해 경로를, triterpenoid 구조에서는 다량의 방향족화합물을 생성하는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 표 2에서 확인된 GHA의 열분해 생성물과 비교해 보면 확실해 알 수 있다. 표 2에서 보는바와 같이 GHA에서는 naphthalene, xylene의 이성질체, anthra-

cene와 같은 방향족화합물이 주요 분해생성물로 나타났다. 이러한 방향족화합물의 생성은 terpenoid구조를 갖는 화합물은 열변성에 의하여 쉽게 형성되는 것으로 다른 연구자<sup>1,5,6,11)</sup>들에 의해서도 이미 확인된 바 있다. 이들의 주요 열분해생성물은 표 3에 수록하였는데 그 순서는 naphthalene, toluene, xylene, anthracene, acetic acid, o-ethyl naphthalene순으로 나타났다. 이러한 결과는 담배제조시 가향료로 첨가되는 감초추출물의 GH와 GHA의 함량<sup>7,15)</sup>이 약 30% 전후의 값을 갖는다는 점을 감안하던 적정 사용량에 대한 검토 뿐만 아니라 감초추출물에서 유래되는 각종 essential oil<sup>4)</sup>에 의한 끄미 증진 효과와 더불어 미시적인 연구가 병행되어야 할 것이다.

Table 3 Major pyrolyzates of GHA & GH

Pyrolyzate	Peak area (%)	Source
Toluene	0.518	GHA
Xylene	0.205	GHA
Ethylbenzene	0.094	GH
Acetic acid	0.121	GH
Furfural	0.096	GH
Styrene	0.070	GHA
Furfuryl alcohol	0.073	GH
O-Ethyl naphthalene	0.119	GH
Aromatic hydrocarbhone	0.162	GHA
Fluorene	0.083	GHA
Anthracene	0.202	GHA
Methylantracene	0.080	GHA
Naphthalene	1.270, 0.039	GHA GH

## 결 론

담배향료로 쓰이는 감초추출물중 triterpenoid saponien인 Glycyrrhizin(GH)과 그 가수분해산물인 Glycyrrhetic acid(GHA)를 800°C

에서 열분해 하였다.

GH에서는 80여성분을 supelco wax 10 capillary column에서 분리할 수 있었으며, 이중 trimethyl naphthalene의 19개 성분을 질량분석기로 확인 하였으며, GHA에서는 32개 성분중

anthracene의 24개 성분을 확인하였다. 또한 이들 화합물의 열적분해양상을 TGA로 조사하였으며, 이들 분해생성물은 furfural, furfuryl alcohol, o-ethyl phenol, anthracene 등 수종의 화합물이 서로 달랐다.

## 참 고 문 헌

1. Badger, G. M., S. D. Jolad and T. M. spotswood, *Aust. J. chem.*, 17, 771 (1964).
2. Bombardelli, E., B. Gabetta, E. M. Martinelli and G. Mustich, *Fitoterpia*, 50, 11 (1979).
3. Budzikiewicz, H., *J. Amer. chem. Soc.* 85, 3688 (1963).
4. Frattini, C., C. Bicchi, C. Baretini, and G. M. Nano, *J. Agric. Food chem.*, 25(6), 1238 (1977).
5. Hall, R. L., *Toxicants Occurring Naturally in Foods*, National Academy of Sciences, Washington, D.C., 452 (1973)
6. Kwag, J. J., *J. of the Kor. Soc. Tob. Sci.*, 6(2), 131 (1985).
7. Maeda, T., *Koryo*, 134, 53 (1981).
8. Mccammon, C. S., *The NIOSH Charcoal tube and other Solid Sorbent Sampling tube certification program*, *Amer. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 37, 489 (1976).
9. Osdene, T. S., *Philip Morris, Sci., Syn.*, 43 (1975).
10. Park, J. Y., C. O. Kim and J. W. Park, *J. of the Kor. Soc. of Tob. Sci.*, 4(2), 63 (1982).
11. Rodger, F. C., *Pyrolytic methods in Organic Chemistry*, Academic Press, INC, New York, 8-19 (1980).
12. Sakagami, H., *日本 農化*, 47(10), 623 (1973).
13. Nishi, H. *日本 農化*, 45(11), 507 (1971).
14. Sakuma, H., *Agric, Biol, chem.*, 45(2), 443 (1981).
15. Vora, P. S., *Presented at the International Tobacco Exhibition Conference*, Richmond Virginia 14th (1983).