

## Clinoptilolite의 Menthol보유성에 관한 연구

양 광 규 · 조 성 희\*

한국인삼연구초연구소 재료분석부 · 중앙대학교 화학과 \*

### A STUDY ON THE FIXATION OF MENTHOL BY CLINOPTILOLITES

K.K. Yang, and S.H. Cho\*

*Korea Ginseng and Tobacco Research Institute*

*Dept. of Chemistry, Chung-Ang University\**

*(Received for Publication, September 10, 1984)*

#### Abstract

In this study, clinoptilolites were subjected to an array of experimental conditions, such as variations in heating temperature, reaction time, and molarity of acid and base, and their responses measured. The activation levels were measured by adsorption indexes of toluene and ethyl alcohol and the X-ray spectra of clinoptilolites treated with acid and base. The effect of clinoptilolites on the menthol fixation was estimated by the amount of menthol produced after a given time of storage.

The results were as follows:

1. The optimum conditions for the clinoptilolites treatment were found to be IM HCl, IM NaOH, IMHCl-IM NaOH, and IM NaOH-IM HCl at 100°C for 2 hours.
2. It was noted that clinoptilolites, untreated or treated with HCl, could not be used for the menthol fixation since the catalytic cracking of menthol occurred with them.
3. The results from the residual menthol measurement in clinoptilolites after a specific period of storage showed that the best menthol fixation occurred in those treated with IM NaOH.
4. The menthol fixation by cigarettes with mentholated clinoptilolites was far better than that obtained by the use of mentholated tobacco column.
5. Most components in cigarettes smoke were generally reduced by the adsorption to clinoptilolites treated with IM NaOH.

#### 서 론

최근 세계적으로 menthol담배의 수요가 증가하고 있는 추세며, 1980년까지 미국의 menthol 담배 판매경향은 전 판매고의 약30%에 달하고

있다<sup>20)</sup>. menthol은 p-methane의 유도체이나 담배의 외향을 위하여 많이 사용되는 것은 주로 l-menthol이다.

Mt(Mt=menthol)가량은 각초에 직접하는 방법<sup>21)</sup>, Mt증기를 각초에 침투시키는 방법<sup>2)</sup> Mt

를 menthyl borate의 에스테르 형태로 가향하는<sup>17)</sup> 등 많은 방법이 사용되고 있다. 그러나 Mt은 강한 휘산성때문에 지속적인 보향이 어렵고 담배의 품질에 미치는 영향도 커서 최근에 와서 필터부에 가향하려는 연구가 활발히 진행되고 있다.<sup>2,7)</sup> 필터에 유, 무기물을 첨가하는 방법은 Mt의 보향성을 높임은 물론 담배 연기중의 유해성분을 선택적으로 흡착시킬 수 있어 매우 중요한 방법이다<sup>1)</sup>.

필터첨가제 charcoal은 담배연기중 volatile, semi volatile gas phase 흡착을, Mg-silicate는 HCN gas와 aldehyde류 흡착을 잘하는 것으로 알려지고 있다<sup>21)</sup>. 그리고 zeolite첨가는 CO, NO<sub>2</sub>, tar 및 nicotine을 감소시킨다<sup>10, 24, 25, 26)</sup>.

지금까지 zeolite는 40여종의 천연산과 150여종의 합성품이 알려져 있으며 우리 나라에서는 경북의 영일군과 월성군 일원에서 7종의 천연 zeolite가 산출되고 있으나<sup>15)</sup> 합성 zeolite는 아직 수입에 의존하고 있다. 그러나 천연 zeolite는 값이 싸기때문에 그 활용을 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.<sup>8, 9, 11, 13, 14, 19)</sup> 이 연구는 국내산 zeolite의 일종인 clinop (clinop = clinoptilolite)를 활용하여 Mt보향 효과를 높이려 하였다. 따라서 clinop를 산 및 알칼리처리로 활성화하여 Mt를 흡착시키고 담배에 적용 Mt보향 효과를 고찰하였으며 아울러 담배연기중 유해성분의 감소 효과를 함께 검토하였다.

## 실험 및 방법

### 1. 시약 및 기구

시약은 염산, 수산화나트륨, 아네톨은 Kanto 사제특급, 에틸알코올은 Merck제특급 그의 다른 시약은 EP grade를 사용하였다.

분석기기는 Abbe굴절계 (Erma Tokyo), X-ray Diffractometer (Rigaku Geigerflex), Thermal Analyzer (TA, Dupont 1090), 951 Thermogravimetric Analyzer (TGA, Dupont), 910 Differential Scanning Calorimeter (DSC, Dupont), Gas Chromatography (G. C, Hewlett Packard

5880A 및 5710A), 담배제조기는 Molins 9 (영국), 필터부착은 Hauni Max S (서독), cavity 필터제조는 Molins (영국)을 사용하였다. 이외에 일반 담배연구실에서 사용하는 기기를 이용하였다.

### 2. 시료 조제

#### Clinoptilolite 조제

이 연구에 사용된 clinop은 경북 영일군 구룡포읍 구룡포리에서 산출되는 광석을 25메쉬로 분쇄한 다음 물로 세척하여 미세분말을 제거하고 150°C에서 4시간 건조하여 산, 알칼리 처리를 위한 시료로 사용하였다.

#### 막걸린 제조

막걸린은 flue-cured 30%, burley 20%, puffed tobacco 10%, reconstituted tobacco 15%, puffed stem 10% 그리고 기타 15%가 되도록 배합하였고 각쪽 0.9mm의 각초로 수분함량 12± 0.5%로 하여 막걸린을 제조하였다.

#### 삼중필터 및 담배 제조

삼중필터의 제조는 양<sup>27)</sup> 등의 방법과 같이 cellulose acetate 부분, cavity 부분, cellulose acetate 부분으로 만들었다. cellulose acetate 필터부분은 2.9/40, 000d인 cellulose acetate tow에 10% triacetin을 가하여 가소하고 무천공 필터편지를 사용하여 제조하였다.

Cavity에는 IM NaOH 및 IMHCl-IM NaOH로 처리한 clinop에 각각 0.5, 2 및 4%로 Mt를 흡착시킨 clinop 180mg을 충전하였다. 필터담배의 제조는 필터와 막걸린을 부착하여 Fig. 1과 같이 하였다.

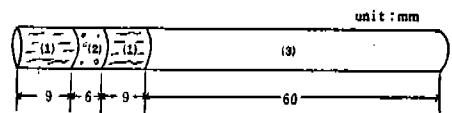


Fig. 1. A cigarette with cavity filter.

- (1) Cellulose acetate filter part.
- (2) Cavity part.
- (3) Tobacco column part.

### 3. 실험 방법

#### Clinoptilolite 처리

Clinop의 처리에는 염산과 수산화나트륨 수용액을 사용하였으며 그 농도는 각각 0.5, 1, 2, 3, 4 및 5몰농도였다. 산 및 알칼리에 의한 단독 처리는 각 농도별로 행하였고 연속처리에는 같은 농도의 산과 알칼리를 사용하여 HCl-NaOH 및 NaOH-HCl순서로 하였다. 산 및 알칼리처리를 위하여 각 농도에 대하여 가열한 온도는 40, 60, 80 및 100°C로 하고 시간은 0.5, 1, 2, 3, 4 및 5시간으로 조절하였다. clinop의 처리 방법은 다음과 같다. 환류냉각기가 부착된 2.5ℓ들이 4-neck flask에 일정농도의 염산과 수산화나트륨 수용액 1.5ℓ를 넣고 water bath에서 환류냉각하면서 서서히 가열하여 일정한 온도가 되었을 때 clinop을 100g가하고 60rpm으로 교반하면서 주어진 시간동안 가열하였다. 처리가 끝난 clinop은 중성이 될 때까지 증류수로 세척하여 150°C에서 4시간 건조시킨 다음 데시케이터에서 방냉하고 성분분석, X-ray분석 및 Mt흡착 시료로 사용하였다.

#### Clinoptilolite의 흡착지수

흡착제의 비표면적은 방향족 흡착지수 (aromatic adsorption index, AAI)를 측정하고 표면의 흡착성은 알코올 흡착지수(ethyl alcohol adsorption index, EAI)를 측정 실험적으로 비교할 수 있다.

방향족 흡착지수 측정에는 처리된 clinop 1g에 toluene과 iso-octane의 혼합액(3:7) 2cc를 가하여 잘 흔들어주고 20±0.1°C에서 2시간 방치한 후 상등액을 취하여 측정된 굴절률  $n_D^{20}$ 과 원액의 굴절률  $n_D^{20}$ 로부터 다음식에 따라 방향족 흡착지수를 구하였다<sup>16)</sup>.

$$\text{방향족 흡착지수} = n_D^{20} - n_D^{20} \times 10^4$$

알코올 흡착지수 측정에는 에틸알코올과 벤젠의 혼합액(2:8)을 사용하여 방향족 흡착지수 측정과 같은 방법으로 하였다.

#### Clinoptilolite의 성분 분석

Clinop의 가열감량과 화학성분 분석은 KSL 3120<sup>16)</sup> 방법으로 분석하였다.

#### Clinoptilolite의 X선 회절분석

산 및 알칼리로 처리한 clinop의 결정성 변화를 고찰하기 위해 10mA에서 CuK $\alpha$ (K=1.8137) 선을 사용하여 X선 회절스펙트럼을 측정하였다.

#### Clinoptilolite의 menthol 흡착

Clinop원시료와 산, 알칼리처리 clinop에 대하여 Mt을 0.5, 2, 4 및 5%가 되도록 가한 후 35°C에서 24시간 흡착시켰다. Mt흡착후 clinop을 데시케이터에 넣고 냉각하여 삼중필터담배 제조에 사용하였다.

#### Clinoptilolite의 열법분석

Clinop의 Mt흡착량과 그 보향성을 고찰하기 위하여 differential scanning calorimeter(D-SC)와 thermogravimetry(TG)실험을 하였다. 질소기체를 50ml/min의 속도로 유입하고 시료 약 4~5mg을 10°C/min의 가열속도로 실온으로부터 DSC는 600°C까지 그리고 TG는 1200°C까지 가열하여 각각 열분석도를 얻었다.

#### Menthol의 잔류량

보존기간별로 제조담배의 Mt잔류량을 측정하였다. 제조담배를 필터부와 쉘런부로 분리하여 각각 에틸알코올 용매에서 초음파기(Ultrasonic Generator Model No. KC600)를 사용하여 4.5A, 추출온도 20°C에서 8분동안 추출하고 추출된 Mt은 G.C로 정량분석하였다. G.C 정량에서 Mt정량을 위한 내부표준물질로 아네톨을 사용하였으며 column은 내경 2mm, 길이1.8m의 10% carbowax 20M chromosorb WHP 100~200메쉬를 사용하였고 오븐온도는 80°C에서 10°C/min로 200°C까지 승온한 후 30분간 유지시켰다. 운반 기체는 질소기체로서 30ml/min로 흘려보냈으며 주입구와 검출기의 온도는 각각 200°C와 230°C였다. 검출기는 불꽃이온화 검

출기를 사용하였고 시료의 주입량은 5  $\mu$ l 였다.

연기 분석

Clinop에 의한 담배연기의 성분변화를 검토하기 위하여 total particulate matter (TPM)과 gas phase로 나누어 분석하였다.

Tar과 nicotine은 각각 CORESTA 표준법 10<sup>6</sup>과 12<sup>6</sup>에 준하여 정량하였으며 CO와 NO<sub>2</sub>의 정량은 한국연초연구소 담배연기성분 분석법<sup>23)</sup>에 준하였다. 또한 깍연장치에서 담배를 태우고 Cambridge filter를 통과한 gas phase는 G. C로 분석하였으며 분석조건은 다음과 같다. column은 내경 0.5mm, 길이 100m인 capillary column이며 stationary phase로는 Ucon 5100을 사용하였다. 오븐온도는 액체질소를 오븐에

넣어서 6분동안 -20°C까지 냉각하고 2.2°C / min씩 승온하여 90°C까지 올렸다. 운반기체는 질소기체로서 1.2ml/min로 흘러 보냈으며 주입구와 검출기의 온도는 각각 100°C와 300°C였다. 검출기는 불꽃이온화 검출기를 사용하였으며 시료의 주입량은 2ml였다.

결과 및 고찰

1. Clinoptilolite의 활성화

Clinop의 활성화를 위해 사용한 염산과 수산화나트륨 수용액의 농도와 기열온도에 따른 clinop의 활성화를 추적하고 Mt흡착과 관련하여 최적 처리방법과 처리에 의한 clinop성분의 결정성 변화를 검토하였다.

Table 1. Aromatic adsorption index of NaOH-treated clinoptilolite.

Concn (M)	Treated		NaOH	HCl-NaOH
	Temp. (°C)	Time (hrs)	AAI	
None			10	10
0.5	100	2	11	11
1	100	2	14	15
2	100	2	14	14
3	100	2	12	13
4	100	2	12	12
5	100	2	10	11
1	40	2	10	11
1	60	2	12	13
1	80	2	13	14
1	100	2	14	15
1	100	0.5	9	12
1	100	1	10	14
1	100	2	14	15
1	100	3	13	13
1	100	4	13	11
1	100	5	12	9

## 방향족 흡착지수 및 알코올흡착지수

Clinop을 산과 알칼리로 단독 및 연속 처리하고 그 처리된 clinop에 대한 방향족 흡착지수는 각각 Table 1과 2와 같다.

Table 1에 표시한 바와 같이 알칼리처리 clinop를 100°C에서 2시간 가열하는 조건에서는 단독 및 연속처리 농도가 각각 1몰일때 방향족 흡착지수가 높았다. 또 농도가 증가하면 방향족 흡착지수가 감소하는 경향을 보이는데 이는 100°C로 2시간 가열하는 조건에서 농도를 높이면 clinop의 결정성이 변하거나 또는 파괴되기 때문이라 판단된다. 이와같은 현상은 김의 보고<sup>18)</sup>와 잘 일치하며 높은 농도에서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 용출량의 증가가 주요원인으로 생각된다.

Clinop을 산으로 단독 및 연속처리한 결과는 Table 2와 같다. 산처리 효과가 가장 크게 나타난 것은 1몰의 산에서 100°C로 2시간 가열한 경우인데 이는 Barrer<sup>19)</sup> 등의 보고와 일치하는 결과이다. 또한 산의 농도가 증가함에 따라 방향족 흡착지수가 감소하고 있는 것은 농도가 크면 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 용출이 많아져 clinop의 결정도가 감소한 결과로 보며 또한 전등<sup>18)</sup>이 지적한 바와 같이 세공입구의 재배열과 양이온 교환에 기인하는 것으로 생각된다.

1몰 농도의 산 및 알칼리로 온도를 변화시키며 처리한 clinop의 알코올 흡착지수는 Fig. 2와 같다. 단독 산처리가 가장 효과적임을 보여주고 있으며 연속처리에서는 같은 값을 나타낸다.

Table 2. Aromatic adsorption index of HCl-treated clinoptilolite.

Concn (M)	Treated		HCl	NaOH-HCl
	Temp. (°C)	Time (hrs)	AAI	
None			10	10
0.5	100	2	17	14
1	100	2	19	16
2	100	2	18	16
3	100	2	16	15
4	100	2	15	14
5	100	2	15	13
1	40	2	15	12
1	60	2	16	14
1	80	2	17	15
1	100	2	19	16
1	100	0.5	15	14
1	100	1	17	14
1	100	2	19	16
1	100	3	16	15
1	100	4	16	13
1	100	5	16	13

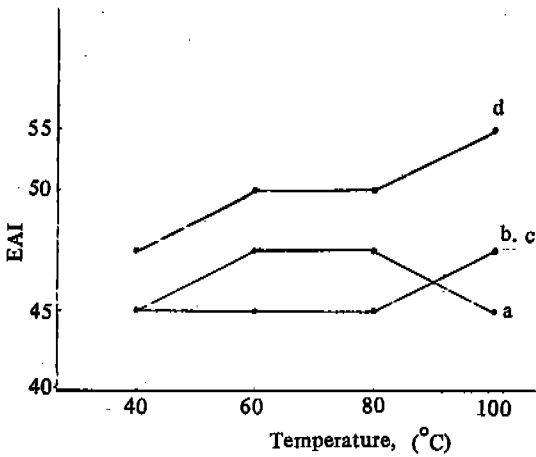


Fig. 2. Ethyl alcohol adsorption index of clinoptilolites treated with  
 a. 1M NaOH  
 b. 1M HCl-1M NaOH  
 c. 1M NaOH-1M HCl  
 d. 1M HCl

성분 분석

clinop원시료와 1몰 농도의 산과 알칼리로 단독 및 연속처리한 성분을 분석한 결과 Table3과 같다.

SiO<sub>2</sub>성분은 산 및 알칼리에 의한 처리 결과 성분%는 최고 13% 증가하였는데 이는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO등의 성분이 용출되어 상대적으로

증가한 것이다.

산 및 알칼리에 의하여 성분변화가 큰 것은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>인데 이는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 양쪽성 산화물이기 때문이며 원시료보다 13~19%정도 감소한 것은 clinop의 세공확대에 크게 기여한 것으로 생각된다. 또한 clinop의 활성지수를 보면 산, 알칼리처리 clinop가 상당히 활성화되어 있음을 알 수 있는데 이 효과는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 용출에 의하여 나타난 효과라 할 수 있다. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>성분은 산에 의해 약 42%의 성분감소를 보여 clinop의 활성화 계수에 영향을 주고 있으며 CaO 및 MnO가 각각 80%와 60%의 성분감소를 보인 것은 산처리 결과로써 이는 Table1과 2에서 산에 의한 흡착 지수가 알칼리에서 보다 크게 나타난 것과 관련이 있는 것으로 생각된다.

X선 회절 분석

Fig. 3과 4는 clinop원시료와 산, 알칼리로 처리한 clinop의 X선 스펙트럼이다. 처리한 산과 알칼리의 농도가 1몰일 때는 clinop의 격자에 약간 변형이 있음을 알 수 있고 성분분석 결과를 확인해 주는 것으로 볼 수 있다. 그리고 가장 두드러지게 혼재되어 있는 물질로는 2θ = 25.3도에 나타난 석영피이크를 들 수 있으며 clinop은 2θ = 22.3도에 나타나있다.

Table 3. Analytical results of the activated clinoptilolites.

Samples	Ignition loss	Unit: %							
		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O
A	14.2	68.7	10.33	0.91	0.05	1.16	2.60	1.46	2.50
B	14.6	71.3	8.34	0.18	0.02	0.67	2.14	0.90	1.76
C	15.1	69.7	8.97	0.59	0.05	1.03	1.96	1.46	3.14
D	8.4	74.5	8.63	0.23	0.04	1.07	2.01	0.67	2.56
E	7.5	77.7	8.94	0.18	0.04	1.24	2.23	0.77	3.16

- A : Original
- B : treated with 1M HCl
- C : treated with 1M NaOH
- D : treated with 1M NaOH-1M HCl
- E : treated with 1M HCl-1M NaOH

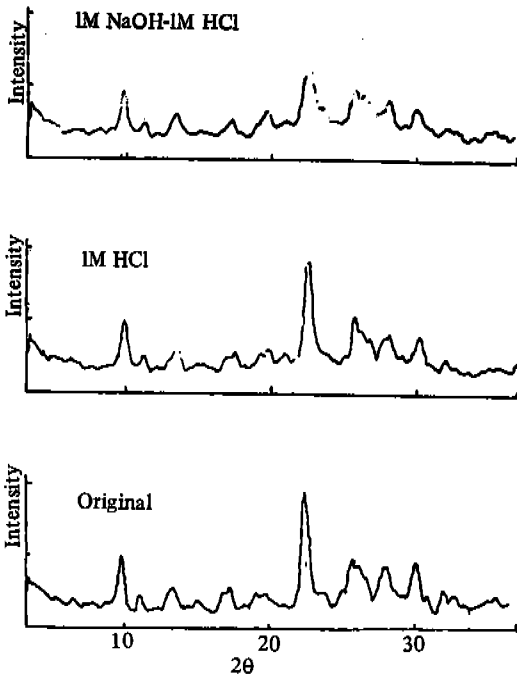


Fig. 3. X-ray diffraction of original and treated clinoptilolites.

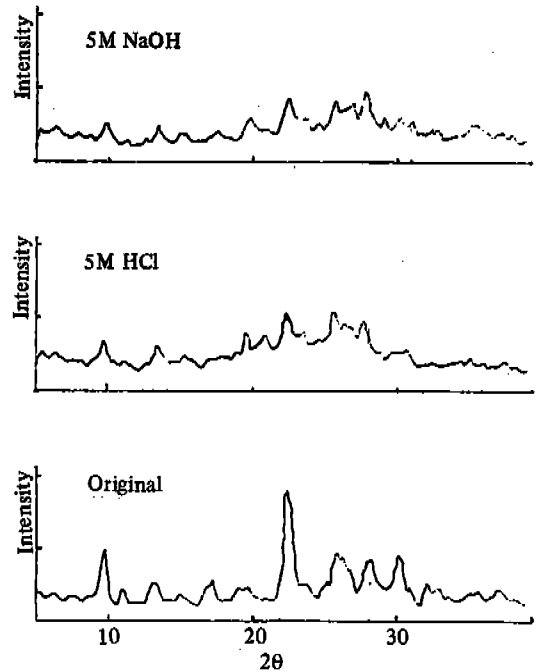


Fig. 5. X-ray diffraction of original and treated clinoptilolites.

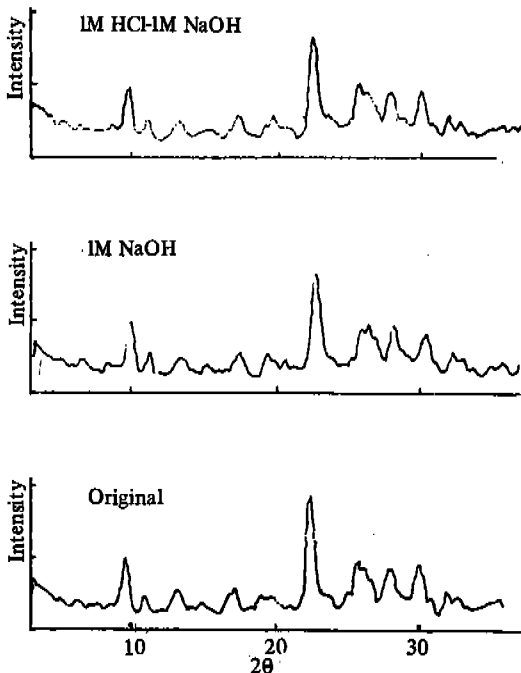


Fig. 4. X-ray diffraction of original and treated clinoptilolites.

Fig. 5는 5몰 농도의 산과 알칼리로 처리한 clinop의 X선 스펙트럼을 clinop원시료의 스펙트럼과 비교한 것이다. 5몰 농도에서는 clinop의 결정격자가 거의 파괴된 것을 알 수 있다. 이는 Barrer<sup>4,12)</sup> 등이 5몰 농도의 염산으로 clinop을 처리하여  $Al_2O_3$ 가 모두 용출된 것을 발견한 사실과 부합하고 있다. 따라서 clinop의 활성화를 크게하기 위해서는 1몰 농도의 염산과 수산화나트륨 수용액으로 단독 및 연속처리하는 것이며 100°C에서 2시간 가열하는 방법이라고 볼 수 있다.

## 2. Clinoptilolite의 menthol보함

### Clinoptilolite의 menthol 흡착

1몰 농도의 산과 알칼리로 단독 또는 연속처리한 clinop에 Mt을 0.5, 2, 4, 및 5%가 되도록 가하여 Mt을 흡착시켰다.

Clinop에 Mt을 5%이상 가하였을 때는 흡착

후 냉각하면 clinop 전시료에 Mt이 clinop표면에 석출되기 때문에 이 실험에서 clinop 원시료 및 처리 clinop의 Mt흡착능은 5%이하일 것으로 보았다. 또한 clinop를 단독 또는 연속으로 산처리한 clinop에 Mt을 가하면 Mt함외에 이취가 강하게 났으며 Mt을 많이 가할수록 clinop은 검은색으로 변하였다. 이는 Barrer<sup>4)</sup>의 보고와 같이 clinop의 촉매분해 작용으로 Mt의 분해와 재합성을 생각할 수 있으며 이때 생성된 새로운 반응물이 clinop표면에 흡착 또는 퇴적(deposition)된 것으로 생각된다.

**Clinoptilolite의 열분석**

Fig. 6은 clinop원시료와 1몰 농도의 알칼리로 단독처리한 clinop에 Mt을 가하지 않은 것과 Mt을 0.5, 2, 4%가한 시료들의 열무게 측정의 열분석도이다.

Mt을 가하지 않고 처리된 clinop와 Mt을 가한 clinop의 무게감소 곡선은 Mt과 수분이 동시에 탈착되었음을 보여주며 약 210°C에서 변곡되어 있는 것은 Mt이 그 끊는점(216.4°C)보다 약간 낮은 210°C까지 모두 탈착되었음을 의미한다. 또 0.5, 2 및 4% Mt을 가한 clinop의 무게감소로 부터 Mt량을 환산하면 각각 0.4%, 1.63%, 3.68%의 Mt이 흡착되어 있는 것으로 나타났다.

0.5% Mt을 가한 clinop에서 Mt의 탈착엔탈피와 활성화에너지를 검토하기 위하여 DSC 측정 결과는 Fig. 7과 같다.

Mt의 탈착 반응은 흡열과정이며 흡열봉우리의 넓이가 Mt 탈착반응의 엔탈피변화를 나타낸다. 이 흡열넓이로 부터 얻은 엔탈피변화는 20.3 Kcal/mole이었고 활성화 에너지는 16.1Kcal / mole이었다.

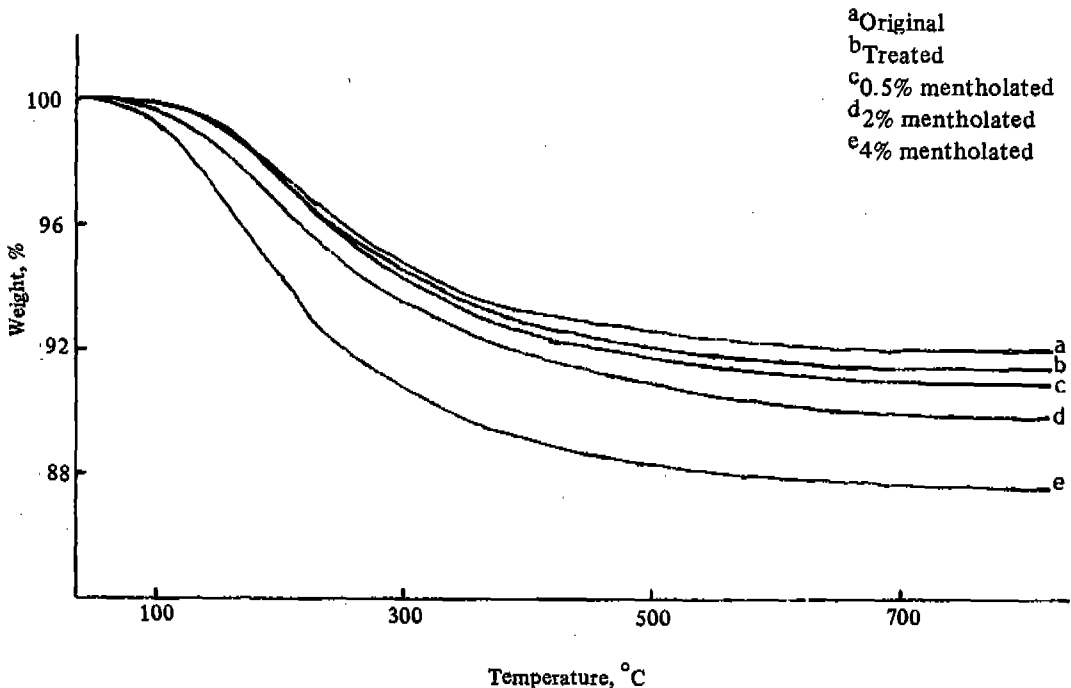


Fig. 6. TG thermograms of original and mentholated clinoptilolites



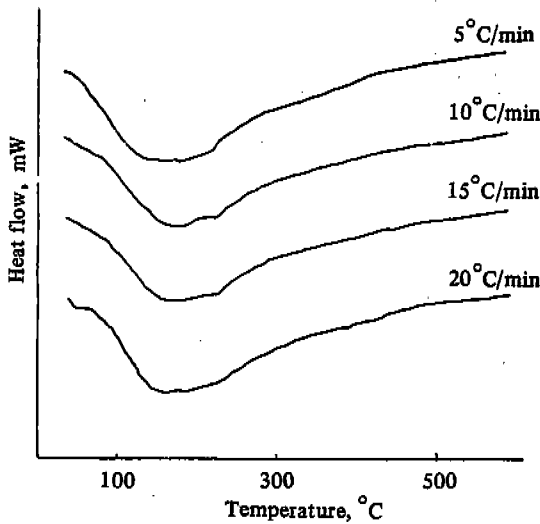


Fig. 7. DSC thermograms of mentholated clinoptilolite.

**Menthol의 잔류량**

Mt삼중필터 담배를 clinop의 Mt보향성을 검토하기 위하여 1주부터 10주까지 보존기간별로 필터부와 켈런부에 남아있는 Mt 잔류량의 결과를 켈런부에 Mt을 첨가한 담배의 Mt잔류량과 비교하여 Table 4에 나타냈다. 모든 Mt 담배는 보존기간이 지날수록 필터부의 Mt 잔류량이 감소하였으나 켈런부에 Mt을 첨가한 경우는 Mt 잔류량이 필터부에서 증가하였다.

Clinop에 0.5% Mt을 가한 삼중필터담배의 10주 후 필터부의 Mt잔류량은 78.6%이나 Mt을 켈런부에 첨가한 경우 Mt잔류량이 34.1%로 clinop의 Mt보향성이 약 2.5배 정도로 높다. 또한 단독처리와 연속처리 clinop의 Mt보향성은 10주 후의 Mt잔류량으로 알 수 있는데 각각 78.6%, 62.0%로 큰 차이를 보였다. Mt의 첨가량이 2% 및 4%로 증가하면 기간이 지날수록 Mt의 잔류량도 크게 감소하는 경향이였으나 필터부와 잔류되어 있는 Mt의 양은 Mt첨가 농도에 관계없이 거의 일정한 값을 보여주었다.

결과적으로 Mt담배의 Mt보향은 clinop에 Mt을 첨가하여 필터에 적용하는 것이 켈런부에 Mt을 첨가하는 것보다 훨씬 효과적이며 또한 1몰 농도의 HCl-NaOH연속처리 clinop을 이용하는 것보다 1몰 농도의 NaOH 단독처리한 clinop에 Mt을 첨가함으로써 보다 지속적인 Mt 보향이 가능할 것으로 생각된다.

**Menthol 이행량**

Mt삼중필터담배를 보존기간별로 방치한 후 깃연시 담배연기와 함께 이행되는 Mt을 Cambridge filter에 포집하고 에틸알코올로 추출하여 G.C로 정량하였다. 연속 또는 단독처리한 clinop에 Mt을 흡착시킨 후 담배를 제조하여 실험실에서 자연상태로 방치하고 1주부터 10주까지 기

Table 4. Menthol amount of filter part and tobacco column from gas chromatography.

Cigarette		Menthol stored(%)																			
Treated	added Menthol% to Clinop	Storage time (week)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10									
NaOH	0.5	89.6 <sup>f</sup>	0 <sup>c</sup>	87.6 <sup>f</sup>	0.8 <sup>c</sup>	85.9 <sup>f</sup>	1.6 <sup>c</sup>	84.2 <sup>f</sup>	2.3 <sup>c</sup>	83.7 <sup>f</sup>	2.8 <sup>c</sup>	82.7 <sup>f</sup>	3.3 <sup>c</sup>	82.2 <sup>f</sup>	3.5 <sup>c</sup>	80.6 <sup>f</sup>	3.5 <sup>c</sup>	79.0 <sup>f</sup>	4.0 <sup>c</sup>	78.6 <sup>f</sup>	4.2 <sup>c</sup>
NaOH	2	84.8	2.4	82.4	4.1	79.2	6.0	74.4	8.6	74.0	9.0	69.0	12.2	67.5	13.2	65.4	14.7	64.3	15.8	64.2	15.8
NaOH	4	81.2	4.0	78.7	6.0	74.9	8.5	72.5	10.1	68.8	13.0	68.1	13.4	64.4	16.3	63.9	16.6	61.8	16.6	60.0	17.1
HCl-NaOH	0.5	88.8	3.1	82.2	7.1	78.1	10.0	74.6	12.8	71.7	15.0	69.2	16.8	67.0	18.2	64.9	19.0	63.5	19.6	62.0	20.0
HCl-NaOH	2	82.7	4.3	78.3	8.0	73.8	11.5	68.4	14.6	64.2	17.5	61.5	19.5	59.4	21.0	58.1	21.9	56.7	23.0	55.8	23.5
HCl-NaOH	4	80.6	4.4	79.2	8.6	69.8	12.7	65.9	15.8	61.7	18.3	57.9	20.3	55.3	22.0	51.8	23.4	52.1	24.3	51.1	24.8
Mentholated tobacco <sup>a</sup>	0.37	12.8	62.5	17.2	61.4	21.2	49.2	23.0	44.0	25.8	40.1	28.2	37.0	28.9	36.0	33.0	35.2	29.8	34.6	30.4	34.1

- a) Mentholated tobacco
- f) Filter part
- c) Tobacco column

간별로 측정된 Mt의 이행량은 Table5와 같다.

단독처리 clinop에 0.5%Mt을 흡착시킨 시로담배에서는 1주 방치 후 이행량이 0.07mg/cig였고 10주 후에는 0.05mg/cig로 변화가 적었으며 Mt첨가량이 2%와 4%인 경우에서도 같은 현상이었다. 이는 켈런부에 Mt을 첨가한 경우 1주부터 10주까지 Mt이행량이 각각 0.37과 0.21로써 상당히 큰 차이를 보인것과 비교하면 clinop의 Mt보향성이 보다 우수한 때문으로 보인다.

### 3. Clinoptilolite 삼중필터 담배의 연기성분

Mt흡착 clinop삼중필터담배와 mentholated tobacco인 단일 cellulose acetate필터의 연기 중 tar, nicotine, CO 및 NO<sub>2</sub>기체의 분석결과를 Table6에 나타냈다.

삼중필터담배의 연기성분이 cellulose acetate필터담배에서 보다 감소하였다. 또한 단독과 연속처리담배의 연기성분을 서로 비교할 때 단독처리 담배가 전반적으로 더 큰 감소를 보였으며 특히 NO<sub>2</sub>에서 2배이상의 감소를 나타냈다.

Table 5. Menthol delivery into smoke.

Cigarette	added Menthol % to Clinop	Storage time (week)	Menthol (%) delivered into smoke (mg/cig.)					
			1	2	4	6	8	10
NaOH	0.5		0.07	0.07	0.06	0.05	0.05	0.05
NaOH	2		0.26	0.25	0.25	0.24	0.24	0.23
NaOH	4		0.58	0.55	0.53	0.50	0.47	0.46
HCl-NaOH	0.5		0.08	0.08	0.07	0.07	0.06	0.06
HCl-NaOH	2		0.28	0.27	0.27	0.26	0.26	0.25
HCl-NaOH	4		0.61	0.50	0.59	0.55	0.53	0.49
Mentholated tobacco	0.37		0.37	0.35	0.34	0.30	0.24	0.21

Table 6. Tar, Nicotine, CO, NO<sub>2</sub>, in Smoke.

Cigarette	added Menthol % to Clinop	Smoke delivery. mg/cig.			
		Tar	Nicotine	CO	NO <sub>2</sub>
NaOH	0.5	13.2	1.07	13.0	12.5
NaOH	2	13.4	1.10	13.1	15.3
NaOH	4	13.5	1.17	13.0	26.6
HCl-NaOH	0.5	13.5	1.19	13.1	51.6
HCl-NaOH	2	13.7	1.24	13.3	50.6
HCl-NaOH	4	13.7	1.25	14.9	50.7
Mentholated tobacco	0.37	14.2	1.28	14.6	54.7

Table 7. Gas phases of cigarette smoke.

Functional group	Compounds	Cigarette sample		
		I	II	III
Alcohol	Methanol	524.5	520.5	440.5
	Propanol	3.6	3.4	2.9
	n-Butanol	5.2	5.0	4.5
Aldehyde (sat)	Propanal	60	57.9	56.6
	Butanal	29	29.3	29.2
	3-Me-butanal	12	11.6	11.1
	Pentanal	13.2	11.4	11.3
	Hexanal	16.3	15.8	14.1
Aldehyde (unsat)	2-propenal	102.6	97.1	93.3
	Methacrolein	9.8	9.5	9.5
	Butenal	16.4	16.2	14.3
Aromatic	Benzene	73.5	63.2	63.2
	Toluene	75.4	71.1	70.7
	Ethyl benzene	8.5	8.2	7.9
	p-Xylene	4.1	3.8	3.6
	m-Xylene	10.4	10.0	9.6
	o-Xylene	4.7	4.3	4.1
	Styrene	6.7	7.1	6.9
Ketone (sat)	Propanone	393.3	368.9	352.1
	Butanone	88.4	80.9	77.2
	Pentanone	19.5	18.0	16.4
	Cyclopentanone	12.3	12.5	11.2
	2,3-Butanedione	73.5	75.5	69.9
Ketone (unsat)	Butenone	50.9	48.9	45.4
	Ethyl vinyl ketone	5.2	4.9	4.7
Nitrile	Acetonitrile	143.8	146.9	125.9
	Propionitrile	19.0	18.4	16.9
	Acrylonitrile	6.6	6.4	5.8
	Methacrylonitrile	9.0	9.5	9.0
	iso-Butyronitrile	4.9	5.0	4.8
	n-Butyronitrile	4.4	4.3	4.0
	HCN	78.4	75.3	64.8
Cyclic ether	Furan	25.0	23.2	23.8
	Methyl furan	45.2	41.3	41.1
	2,5-DMF	50.4	52.3	51.7
	Tetrahydrofuran	17.6	17.5	17.6
Ester	Methyl acetate	20.7	21.9	22.0
Hydrocarbon	Octane	3	2.6	2.8
	Nonane	1.7	1.4	1.4
Hydrocarbon (unsat)	Cyclopentadiene	48	47.7	49.0
	Pentadiene	24.2	23.1	24.7

다. 이와같은 사실은 clinop의 흡착효과에 기인하는 것으로 보이며 양<sup>27)</sup> 등의 보고에서 보다도 그 감소폭이 적게 나타났는데 이는 clinop에 이미 Mt이 흡착되어 있었기 때문이라고 생각된다.

Table 7은 CO와 NO<sub>2</sub>를 제외한 기체상의 연기성분에 대한 측정치인데 sample I은 cellulose acetate 필터를 부착한 켈런이며 sample II와 III은 Mt을 2%씩 흡착시킨 clinop을 넣은 삼중필터 켈런으로 sample II의 clinop은 1M-HCl-1MNaOH 연속처리한 것이며 sample III은 1MNaOH 단독처리한 것이다. clinop 삼중필터 담배의 각 연기성분이 cellulose acetate 필터담배에서 보다 전반적으로 감소하는 경향이며 또한 연속처리보다 단독처리 clinop의 삼중필터에 의하여 더 많은 감소를 보여준다. 특히 알코올, 케톤 및 니트릴등에서 두드러진 감소를 보인 것은 이 성분들의 극성때문인 것으로 생각된다.

## 결 론

이 연구에 사용한 clinoptilolite를 염산과 수산화나트륨 수용액으로 단독 또는 연속처리하고 그 활성화도를 검토하였으며 여기에 menthol을 첨가하여 삼중필터 담배를 만들어 clinoptilolite의 menthol보향성을 연구한 결과는 다음과 같다.

1. Clinoptilolite의 활성화는 1몰 농도의 염산과 수산화나트륨 수용액으로 100°C에서 2시간 단독 또는 연속처리하는 것이 가장 좋았다.

2. Clinoptilolite 원시료와 산으로 처리한 clinoptilolite는 menthol을 가하면 menthol이 촉매분해하므로 menthol의 보향을 위한 목적으로는 사용할 수 없었다.

3. 보존기간별로 clinoptilolite에 남아있는 menthol량은 1몰 NaOH로 처리한 clinoptilolite가 제일 크고 menthol의 보향성이 가장 좋았다.

4. 필터부와 켈런부에 남아있는 menthol의 전체 양은 보존기간별로 측정하였을 때 clinoptilolite를 단독처리시와 연속처리시 별 차이가

없었다.

5. Menthol을 흡착시킨 clinoptilolite 삼중필터담배와 켈런부에 menthol을 가한 담배의 menthol 잔류량이 기간별로 차이를 보여 clinoptilolite 삼중필터 담배의 보향성이 양호하였다.

6. TPM과 기체상으로 나누어 측정한 연기 성분은 clinoptilolite에 의하여 감소하였다.

## 참 고 문 헌

1. Baumgartner Papiers SA (1980).
2. 박준영, 양광규, 유광근, 연구보고서, 한국연초연구소, 375(1979)
3. Banks, J.F., U.S. Pat. 3,800,806, Apr.: 2 (1974).
4. Barrer, R.M., and M.B. Makki, Canadian J. Chem., 42:1481 (1964).
5. CORESTA standard method, No. 10 (1968).
6. CORESTA standard method, No. 12 (1968).
7. Curran, J.G., Tobacco Sci., 28:75 (1975).
8. 高橋活, 西村陽一, 日本化学雑誌, 88 : 528 (1967)
9. 高橋活, 西村陽一, 日本化学雑誌, 89 : 374 (1968)
10. 畑俊彦, 日本化学会誌, 3 : 413 (1979)
11. 白崎高保, 小林正弘, 岡崎洪, 森川清, 工業化学雑誌, 日本, 72 : 1041 (1969)
12. 全学濟, 徐鯤, J. Korean Chem. Soc., 20: 469 (1976)
13. 김면섭, J. Korean Chem. Soc., 16 : 241 (1972)
14. 김면섭, 화학과 공업의 진보, 19 : 86 (1979)
15. 金鍾煥, 文熙壽, 광산지질학회지, 11 : 59 (1978)

16. KSL 3120 (1962) . . . . .
17. 이영중, 최유흥, 研報. 전매기술연구소, 15 : 211 (1974)
18. 水谷嘉之, 阪口和雄, 工業化学雜誌, 日本, 59 : 1399 (1956)
19. 宮田康夫, 岡崎進, 工業化学雜誌, 日本, 72 : 1041 (1699)
20. Norman, V., Recent Advances in Tobacco Sci., 8:171 (1982).
21. Reynolds, M.L., Recent Advances in Tobacco Sci., 4:47 (1978).
22. 新開考哉, 高原廣康, 大丸日南子, 森下功, 專賣中研報, 110 : 83 (1968)
23. 신영국, 채쾌, 담배연기분석법, 한국연초연구소 : 47 (1980)
24. U.S. Pat. 3,674,429, July: 4 (1972).
25. U.S. Pat. 3,608,563, Sep.: 28 (1971).
26. U.S. Pat. 3,658,069, Apr.: 3 (1973).
27. 양광규, 송치현, 김찬호, 한국연초학회지, 2 : 8 (1980)