

담배 Mainstream Smoke중 Semi-volatile 화합물 연구

김정열* · 신창호 · 김종열 · 김영호 · 이근희
한국인삼연초연구원
(1998년 5월 18일 접수)

Study of the Semi-volatile Components in Cigarette Mainstream Smoke

Chung-Ryul Kim*, Chang-Ho Shin, Jong-Yeol Kim,
Young-Hoh Kim and Keun-Hoi Lee
Korea Ginseng and Tobacco Research Institute
(Received May 18, 1998)

ABSTRACT : The semi-volatile fraction of cigarette mainstream smoke contains the most important aroma and taste that enhance smoke flavor. The components in mainstream smoke were analyzed for commercially available cigarettes. To compare the semi-volatile components delivered from mainstream smoke of domestic cigarette with imported cigarette, we analyzed three types of filter cigarettes such as cellulose acetate mono filter, carbon dual filter and slim filter cigarette. Mainstream smoke was collected with a combination of Cambridge filter pad and liquid trap containing a small amount of acetone cooled by dry ice-methanol. We have identified 43 components from mainstream smoke by GC and GC/MS and found that benzene, toluene, 4-hydroxy-4-methyl-2-pentanone, 5-methyl-2-furaldehyde, acetic acid, nicotine and triacetin were the main peaks in mainstream smoke. Also we have compared the relative amounts of semi-volatile compounds delivered from the domestic and imported cigarettes with three different filters. From the results of this study, the relative amounts of limonene, acetic acid, 5-methyl-2-furaldehyde delivered from the imported cigarettes were generally higher than those of the domestic one's.

Key words : semi-volatile compounds, domestic and imported cigarettes, mainstream smoke

담배연기는 4,000종 이상의 성분으로 구성된 극히 복잡한 혼합물로서 가스상과 입자상으로 되어 있으며 그들의 성질을 살펴보면 매우 다종 다양하다(Heckman 등, 1981; Neurath와 Horstmann, 1963; US Dept. of Health and Human Services, 1986;

Weeks, 1985). 이들 성분에는 방향성의 화합물, 악취를 느끼게 하는 화합물, 무취인 화합물, 감미, 구수함, 쓴맛을 주는 화합물, 목과 코에 강한 자극을 주는 화합물, 입안 자극 화합물, 수용성 또는 비수용성 화합물, gas상 또는 입자상의 화합물, 휘발성,

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

* Corresponding author : Korea Ginseng & Tobacco Research Institute, 302 shinseong-Dong, Yusong-Ku, Teajon 305-345, Korea

비휘발성의 화합물등 실로 여러 가지이며 함량이 많은 것, 미량인 것, 미량이면서도 후각과 미각을 강하게 자극하는 것, 다량으로 무미 무취인것도 있다. 또한 이들 성분간 작용에 의해 smoke aroma와 taste를 상승시켜 주는 것, 서로 약하게 하는것등 담배 연기성분은 매우 복잡한 조성으로 이루어져 있으며, 그들 성분간의 다양한 상호작용으로 담배 맛과 향긋미에 깊게 관여하고 있다.

Baker(1987)에 의하면 이러한 다종다양의 담배 연기 성분들은 연소시 burning zone에서 combustion, pyrolysis, distillation 및 aerosol 형성등에 의해서 생성되며 매우 복잡한 반응들에 의해서 생성되기 때문에 tobacco smoke chemistry를 이해한다는 것은 매우 어려운 것으로 알려져있다. 그렇지만 향수와 주류등은 배합한 것을 직접적으로 그 맛과 향을 평가할수 있는데 반하여 담배는 각종의 잎담배를 배합하고 가향하여 제조된 담배를 연소시키고 연소시 복잡한 반응에 의해 생성된 연기를 평가하는 것이기 때문에 tobacco smoke chemistry의 이해는 기호성이 높은 제품의 담배를 제조하는데 중요한 분야이다. 담배 연기 성분들중 소위 semi-volatile fraction 성분 또는 semi-volatile 화합물이라고 불리는 성분은 total particulate matters(TPM) 중 5~10%를 차지하고 있으며 이들 성분의 생성 기전을 살펴보면 nicotine과 일부 alkaloids는 잎담배로부터 직접적으로 연중으로 이행(Schmeltz 등, 1979)되지만 대부분은 600℃ 이하의 온도에서 2,500종 이상의 화학적 조성으로 이루어진 잎담배 성분들의 pyrolysis에 의해 생성되는 것으로 밝혀져 있다. 또한 semi-volatile fraction에는 애연가가 흡연시 만족을 느끼게 해주는 aroma와 taste 성분들이 많이 포함되어 있기 때문에 많은 관심을 불러 일으켜 왔다. 많은 담배 과학자들이 이렇게 tobacco smoke chemistry 분야에 관심을 두어 연구해 왔음에도 불구하고 국내의 경우 이분야에 대한 연구가 부족한 실정이다. 그러므로 본 연구에서는 담배 mainstream smoke의 semi-volatile fraction에 존재하는 화합물들을 확인하고 각 제품 담배의 semi-volatile 화합물 조성을 분석하여 제품간 조성 차이를 조사하고자 하였다.

재료 및 방법

필터 특성별로 mono filter, activated carbon이 함유된 carbon dual filter 및 slim type filter가 부착된 시판 담배를 구입하여 시료로 사용하였으며, 시료는 온도 25℃, 상대 습도 65%에서 조화시킨후 CORESTA 표준조건하에서 연소시켰다. Vapour phase 화합물과 semi-volatile 화합물 fraction 포집, 성분 확인 및 이들 화합물의 상대적 이행량 분석은 이미 발표한 논문(Kim등, 1997)에 제시된 방법에 따라서 수행하였으며 GC는 HP 5890II를, GC/MS는 Finnigan GCQ를 이용하여 분석하였다. 실험에 사용된 모든 시약은 미국의 Aldrich, 독일 Merck사 제품 및 일본 동경화성의 GR급을 사용하였다.

결과 및 고찰

Vapour phase 화합물과 semi-volatile 화합물 확인

Cambridge filter pad와 acetone trap에 포집된 vapour phase 및 semi-volatile fraction의 일부를 GC에 주입하여 얻어진 gas chromatogram과 GC 및 GC/MS에 의하여 확인된 성분 및 이들 성분의 smoke aroma와 taste 특성을 각각 그림 1과 표 1에 나타냈다. 그림 1에 제시한 chromatogram상의 peak들중 ethylmethylketone, 3-buten-2-one 및 benzene 화합물은 GC retention time에 의해서 확인하였으며, toluene, *o*-xylene, *p*-xylene, *m*-xylene 및 semi-volatile 성분들은 GC/MS에 의해 확인하였다. 이와같이 확인된 총 43종의 화합물중 gas chromatogram상 주 peak들을 나열하면 4-hydroxy-4-methyl-2-pentanone, acetic acid, 5-methyl-2-furaldehyde, nicotine, neophytadiene, tracetin등이며 그 다음으로는 ethylmethylketone, toluene, limonene, phenol, cresols, myosmine, xylenol, 4-vinyl guaiacol 등 이었다.

제품담배 mainstream smoke 중 semi-volatile 화합물 이행 패턴

시판중인 제품담배의 vapour phase 및 semi-volatile fraction을 포집한 후 포집액 일부를 GC에

Table 1. Vapour and semi-volatile components identified in mainstream smoke and characteristics of flavor evaluations(Leffingwell;1972)

Peak No.	Components	Smoke taste	Smoke aroma
1	Ethylmethylketone	Sweet, ketonic	Sweet, ketonic
2	Bezene		
3	3-Buten-2-one		
4	Toluene		
5	o-Xylene		
6	p-Xylene		
7	m-Xylene		
8	Pyridine	Sweet, flue-cured like	Sweet, flue-cured like
9	Cyclooctatetraen		
10	Limonene	Smoothing	Smoothing
11	2-Picoline	Adds body, burley-like	Adds body, burley-like
12	2-Methylpyrazine	Dully sweet, aromatic	Dully sweet, aromatic
13	Acetol		
14	4-OH-4-methyl-2-pentanone		
15	2-Cyclopenten-2-one		
16	3-Ethyl pyridine	Adds cigar aroma	
17	Acetic acid	Pungent, acrid	Pungent, acrid
18	3-Furaldehyde	Sweet,yeasty-bread,buttery	Sweet,yeasty,bread,buttery
19	2,3-Dimethyl-2-cyclopenten-1-one		
20	4-Vinyl pyridine		
21	2-Ethyl-5-methylfuran		
22	2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl	Sweet	Sweet
23	5-Methyl-2-furaldehyde	Sweet, adds body	Sweet, adds body
24	r-Butyro lactone	Adds body, burley notes	Adds body
25	Furfuryl alcohol	Cereal,bran,oily,adds body	Adds body
26	Nicotinonitrile		
27	Naphthalene		
28	Acetamide or 3-Cyanopyridine		
29	3-Acetyl pyridine	Buttery, harsh	Harsh
30	Nicotine		
31	Neophytadiene		
32	o-Cresol		
33	Phenol	Sweet,medicinal,burnt note	Sweet, medicinal
34	2,5-Dimethyl-4-OH-3(2H)-furanone	Sweet	Sweet
35	Triacetin	Weak	Weak
36	Xylenol	Sweet, adds body	Sweet, adds body
37	p-Cresol	Phenolic, harsh	Harsh
38	m-Cresol		
39	4-Ethyl phenol		
40	4-Vinyl guaiacol	Sweet	Sweet
41	Myosmine		
42	4-Vinyl phenol		
43	Indole	Smoothing, floral	Smoothing, floral

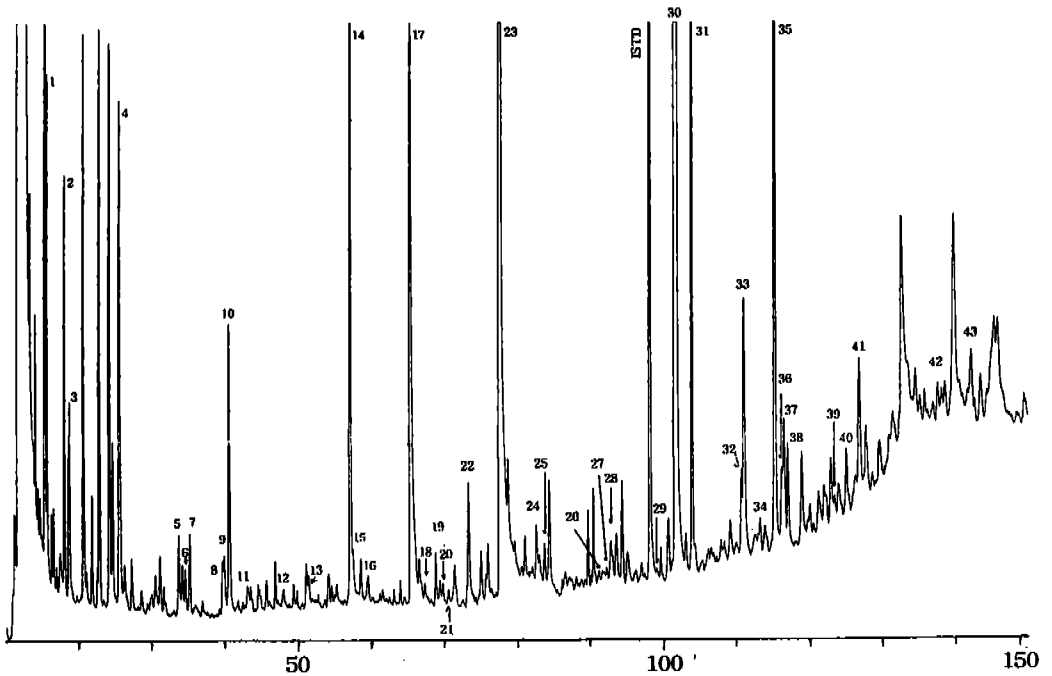


Fig. 1. Gas chromatogram of vapour phase and semi-volatile compounds in mainstream smoke.

주입하여 각 제품별 GC-profile을 얻었다. Fig. 2에 제시한 gas chromatogram은 국내의 mono filter 제품에 대한 mainstream smoke의 GC-profile이다. 우선 Fig. 2을 살펴보면 일부 vapour phase 화합물과 nicotine 및 pyridine과 같은 열기성 화합물, acetic acid, phenol과 같은 산성 성분들이 함께 분석될수 있을 정도로 분리능이 우수하다는 사실을 확인할수 있고 만일 어떤 시료의 mainstream smoke GC-profile에는 나타나지 않았던 peak가 다른 시료의 mainstream smoke GC-profile에서는 나타나는지의 여부는 위 GC-profile에 의하여 확인할수 있었다. 그러나 같은 성분에 대한 이행량을 정량적으로 비교한다는 것은 어려웠다. 그래서 확인된 각 성분의 이행량을 상대적 이행량 즉 gas chromatogram상의 각 성분의 peak area / gas chromatogram상의 내부표준물질의 peak area 비로 계산하여 이들의 결과를 Fig. 3, 4, 5에 제시하였다.

Fig. 3은 시판중인 mono filter 제품에 대한 이행량을 비교 분석한 결과를 제시한 것으로 각 성분

의 상대적 이행량을 살펴보면 국내 제품보다 국외 제품에서 비점이 비교적 낮고 분자량이 작은 benzene, 3-buten-2-one, toluene, xylenes, limonene, 4-hydroxy-4-methyl-2-pentanone, acetic acid, 5-methyl-2-furaldehyde와 같은 성분들의 이행량이 차이가 많음을 알 수 있었다. Limonene, 4-hydroxy-4-methyl-2-pentanone, acetic acid 및 5-methyl-2-furaldehyde 화합물의 상대적 이행량은 국내 제품의 경우 limonene이 0.14, 4-hydroxy-4-methyl-2-pentanone 0.50, acetic acid 0.59, 5-methyl-2-furaldehyde는 0.73 수준으로 분석되었으며 국외 제품은 limonene이 0.21, 4-hydroxy-4-methyl-2-pentanone이 0.68, acetic acid가 0.72, 5-methyl-2-furaldehyde가 2.60으로 차이가 다른 화합물에 비하여 크게 나타났다. 특히, 5-methyl-2-furaldehyde 경우는 약 3배의 상대적 이행량 차이를 보여 주고 있다. 반면 semi-volatile fraction 중에서 비점이 비교적 높고 분자량이 큰 nicotine, neophytadiene, phenol, triacetin, 2,5-dimethyl-4-OH-3(2H)-furanone, cresols, 4-vinyl guaiacol과

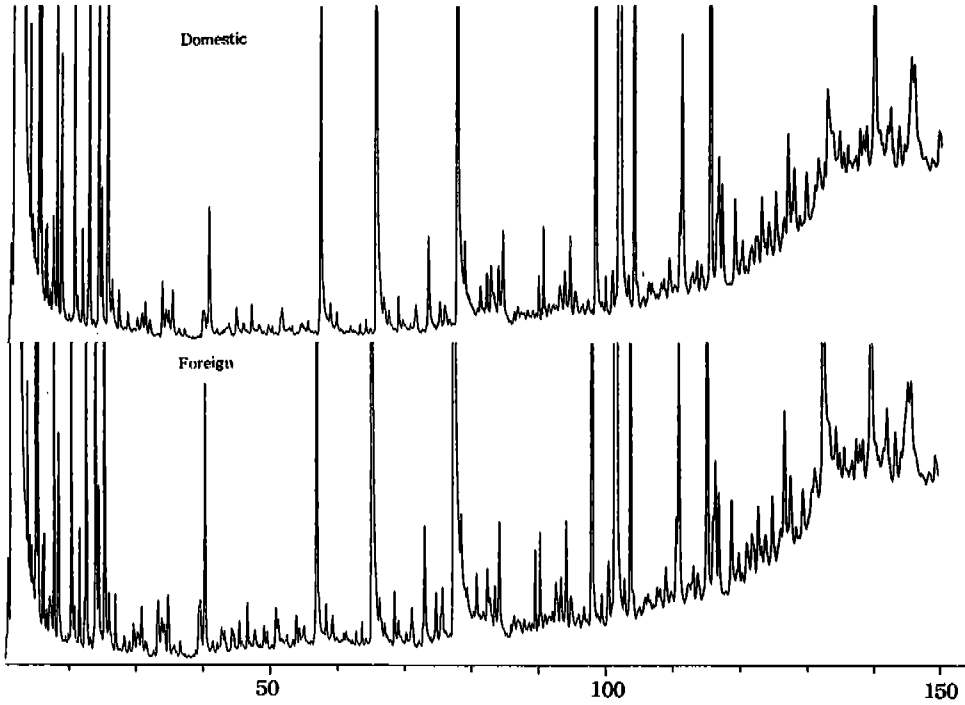


Fig. 2. Gas chromatogram of vapour phase and semi-volatile compounds in mainstream smoke of cellulose acetate mono filter cigarettes(imported and domestic).

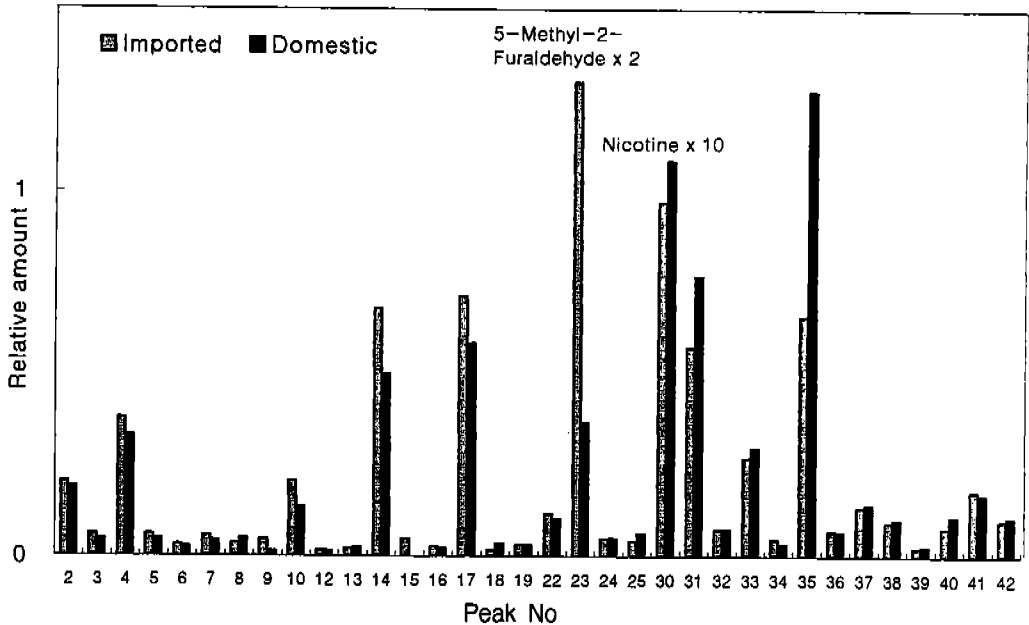


Fig. 3. Semi-volatile components in mainstream smoke of cellulose acetate mono filter cigarettes.

같은 화합물의 이행량은 국외 제품보다 국내 제품에서 비교적 높게 나타났다. Alicyclic monoterpene인 limonene은 Mookherjee와 Wilson(1988)에 의하면 orange와 lemon과 같은 과일의 주 성분이지만 잎담배에는 미량 함유되어 있다고 연구 발표하였다. Ishiguro등(1978)은 담배연기에서 발견되는 limonene은 잎담배중에 함유되어 있는 terpenoids 화합물들의 pyrolysis에 의해 생성된다고 보고하고 있으며, Kaneko(1980)는 C₄₅ terpene alcohol 또는 solanesol이 흡연하는 동안 pyrolytic conversion되어 limonene이 생성된다고 설명하고 있다. Leffingwell(1972)은 tobacco smoke flavor면에서 limonene은 담배맛을 완화시켜주는 성질이 있고 5-methyl-2-furaldehyde는 담배맛을 둥글고 조화롭게 해주는 특성을 지닌 화합물이라고 하였다. 아울러 Weeks(1985)는 담배중 dicarboxylic acid 및 그의 염은 잎담배의 pH를 조절해 주며, 담배 맛의 조화에 기여하기 때문에 간접적으로 smoke aroma와 taste에 영향을 미친다고 하였다.

Carbon dual filter가 부착된 제품의 semi-volatile

에 대한 상대적 이행량 비교분석 결과를 Fig. 4에 제시하였다. Mono filter 제품의 경우에서와 같이 limonene과 5-methyl-2-fur-aldehyde 및 myosmine은 국외제품에서 이행량이 많았으며 그외의 화합물은 국외 제품에서 보다 국내제품에서 대부분 이행량이 다소 많거나 비슷한 수준을 보여주고 있다. 그러나 국내제품의 경우 triacetin 이행량을 보면 국외 제품은 상대적 이행량이 0.29을 나타내고 있는데 비하여 국내 제품은 0.83로 약 3배 많은 이행량을 나타내고 있다.

Triacetin은 필터 제조시 필터의 가소를 목적으로 사용되고 있으며 일부 phenol 화합물 흡착능도 갖고 있는 첨가제이다. 그렇지만 Kim 등(1997)의 연구 결과와 Celanese의 자료(1978)에 의하면 일반적으로 triacetin은 흡연시 담배 mainstream으로 약 3~5%가 이행되는데 만일 과량의 triacetin이 이행된다면 쓴 맛이 느껴지도록 하는 특성이 있다.

Slim type filter 담배에 대한 실험 결과를 Fig. 5에 나타냈다. Fig. 5의 결과를 보면 국내의 mono filter 제품 담배의 각 semi-volatile 화합물의 상대

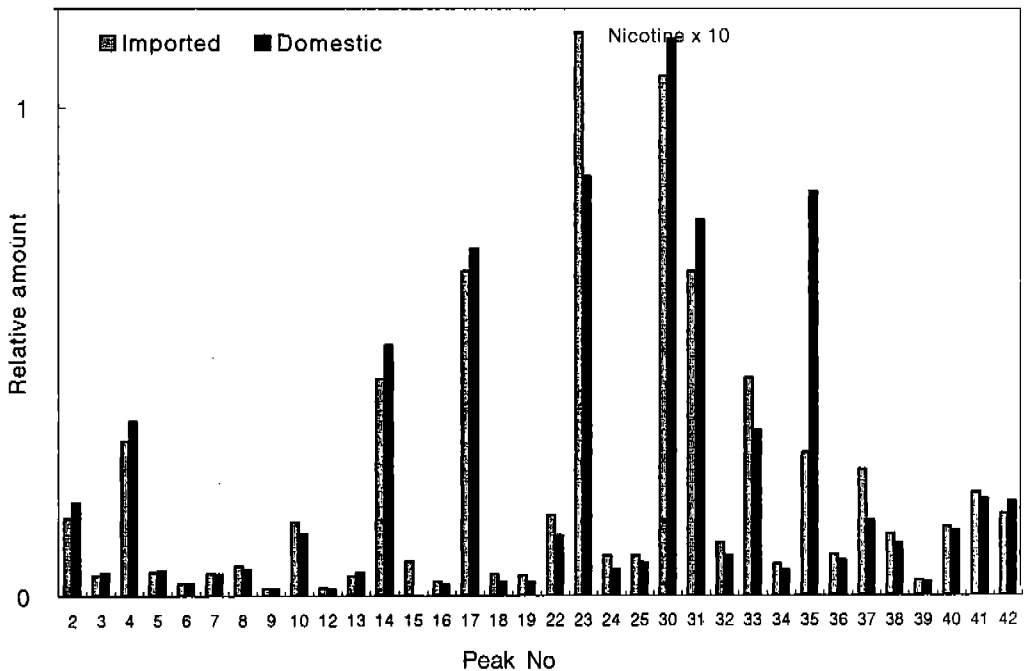


Fig. 4. Semi-volatile components in mainstream smoke of carbon dual filter cigarettes.

적 이행 패턴과 아주 비슷한 양상으로 역시 비점이 비교적 낮고 분자량이 작은 화합물들의 경우는 국내 제품보다는 국외 제품에서 이행량이 많았으며 비점이 높고 분자량이 큰 화합물들은 반대로 국내 제품에서 많았다. Mono filter 제품 담배 mainstream smoke중 semi-volatile 화합물의 상대적 이행 패턴에서와 마찬가지로 담배 맛을 등골고조화롭게 해주는 특성을 지닌 화합물인 5-methyl-2-furaldehyde의 상대적 이행량이 국내 제품은 1.10 수준임에 반하여 국외 제품은 2.66으로 현저히 높게 나타나고 있으며 가소제인 triacetin 이행량은 비슷한 수준으로 분석되었다.

필터 특성별 국내외 제품의 vapour phase 및 semi-volatile fraction에 대한 GC-profile상에서 limonene, 4-hydroxy-4-methyl-2-pentanone, acetic acid, 5-methyl-2-furaldehyde, triacetin과 같은 성분들의 상대적 이행량은 큰 차이를 보여주고 있다.

그러나 vapour phase 및 semi-volatile fraction에 대한 GC-profile상에서 몇몇 특정 성분에 의해서 그 제품 전체의 담배 향각미가 좌우된다고는 고려

치 않으며 아직 미확인 또는 비교하지 않은 미량의 화합물이 담배맛과 향각미에 큰 영향을 줄수 있기 때문에 위 결과에서 얻어진 성분의 상대적 이행량 차이는 곧 제품 품질 차이와 직결된다고 말할 수는 없지만 limonene, 4-hydroxy-4-methyl-2-pentanone, 5-methyl-2-furaldehyde, acetic acid 화합물은 smoke aroma와 taste에 직간접적으로 영향을 미치는 화합물이기 때문에 본 실험에서 얻은 국내외 제품에 대한 mainstream smoke semi-volatile 화합물의 상대적 이행량 차이 결과는 국내외 제품 각기 특성 차이에 한 원인이 될 수 있으며 smoke 품질 평가에 의미가 있는 결과로서 향후 제품 개선 및 개발에 참고 자료가 될 것으로 판단된다.

결 론

제품담배의 mainstream smoke를 포집한 다음 포집액의 일부를 GC에 주입하여 vapour phase와 semi-volatile fraction에 대한 GC-profile을 얻었으

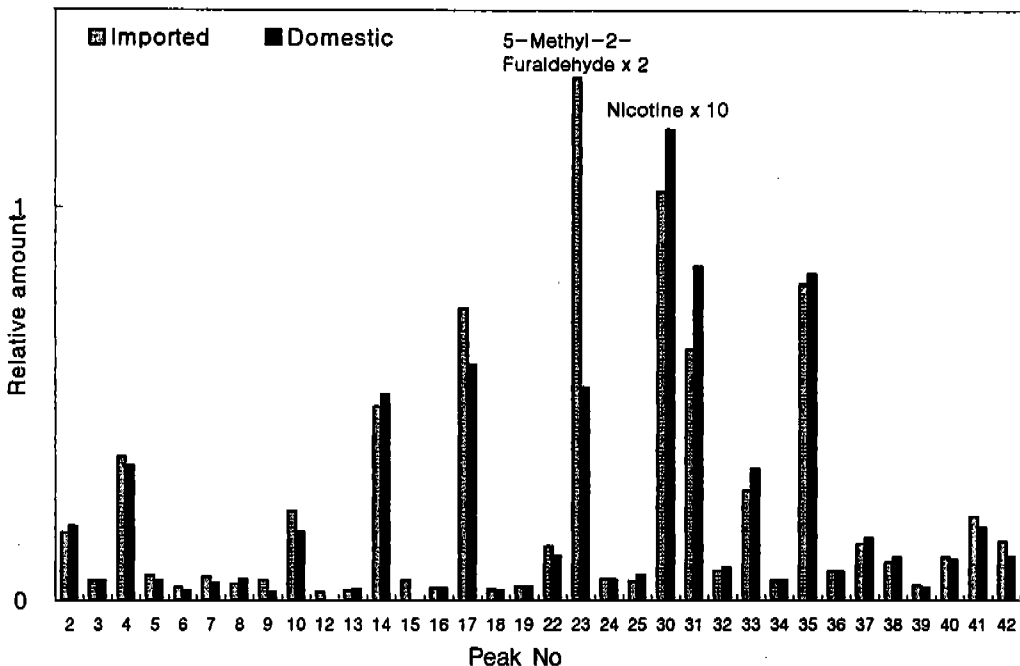


Fig. 5. Semi-volatile components in mainstream smoke of carbon dual filter cigarettes.

며 43종의 성분을 GC 및 GC/MS에 의해서 확인하였다. Gas chromatogram상에 나타난 주 peak들을 나열하면 4-hydroxy-4-methyl-2-pentanone, acetic acid, 5-methyl-2-furaldehyde, nicotine, neophytadiene, triacetin등이며 그 다음으로는 ethylmethylketone, toluene, limonene, phenol, cresol, myosmine, xylenol, 4-vinyl guaiacol 등 이었다.

필터 특성별로 mono filter, activated carbon이 함유된 carbon dual filter 및 slim type filter가 부착된 국내의 제품간 vapour phase와 semi-volatile 화합물의 상대적 이행량을 비교한 결과 mono filter 제품 및 slim type 제품의 경우 국내 제품보다 국외 제품에서 benzene, 3-buten-2-one, toluene, xylenes, limonene, 4-hydroxy-4-methyl-2-pentanone, acetic acid, 5-methyl-2-furaldehyde와 같은 성분들의 이행량이 많았다. 특히, 담배맛을 등글고 조화롭게 해주는 특성을 지닌 화합물인 5-methyl-2-furaldehyde 화합물의 경우는 국내 제품에 비해 약 3배의 상대적 이행량 차이를 보여 주고 있다.

반면 nicotine, neophytadiene, phenol, 2,5-dimethyl-4-hydroxy-3(2H)-furanone, triacetin, cresols, 4-vinyl guaiacol과 같은 화합물의 이행량은 국외 제품보다 국내 제품에서 비교적 높게 나타났다

Carbon dual filter가 부착된 제품의 semi-volatile components의 상대적 이행량 비교분석에서는 mono filter 제품의 경우에서와 같이 limonene 과 5-methyl-2-furaldehyde 및 myosmine은 국외제품에서 이행량이 많았으며 그외의 화합물은 국외 제품에서 보다 국내제품에서 대부분 이행량이 다소 많거나 비슷한 수준을 보여주고 있다. 그러나 과량 이행시 쓴맛을 느끼게하는 특성을 지닌 triacetin 이행은 국내제품의 경우 0.83으로 외국 제품 0.29 보다 약 3배 정도 높게 분석되었다.

감사의 말씀

본 연구는 한국담배인삼공사의 출연 연구비(기본과제 연구비)로 수행되었으며 이에 감사의 뜻을 표합니다.

참고 문헌

- Baker, R. R. (1987) A review of pyrolysis studies to unravel reaction steps in burning tobacco, *J. Anal. Applied Pyrol.*, 11; 555-573.
- Celanese (1978) Fiberset plasticizers technical review, issued by Celanese fibers marketing company, Charlotte, North Carolina, USA.
- Heckman, R. A., M. F. Duke, D. Lynn and J. M. Rivers (1981) The role of tobacco leaf precursors in cigarette flavor, *Recent Adv. Tob. Sci.* 7; 107-153.
- Kaneko, H (1980) Tobacco leaf components and tobacco flavoring, *KORYO*, 128; 23-33.
- Kim, Ch. R., C. H. Shin, J. Y. Kim, Y. H. Kim and K. H. Lee (1997) A study on the delivery of semi-volatile components in cigarette mainstream smoke with the filters, *J. Korean Soc. Tob. Sci.*, 19; 124-128.
- Kim, J. Y., C. H. Shin, Ch. R. Kim, Y. H. Kim and K. H. Lee (1997) Study on some physico-chemical properties of cigarette filter rods by triacetin content. *J. Korean Soc. Tob. Sci.*, 19; 129-135.
- Leffingwell, J. C., H. J. Young and E. Bernasek (1972) Tobacco flavoring for smoking products, Winston-Salem, N.C., R. J. Reynolds Tobacco Company.
- Leffingwell, J. C. (1976) Nitrogen components of leaf and their relationship to smoking quality and aroma, *Recent Adv. In Tob. Sci.*, 2; 1-31.
- Neurath, G. and H. Horstmann (1963) Einfluss des feuchtigkeitsgehaltes von cigaretten auf die zusammensetzung des rauches und die glutzonen-temperaturen, *Beitr. Tabakfor.*, 2; 93-100.
- Schmeltz, I., A. Wenger, D. Hoffman and T. C. Tso (1979) Chemical studies on tobacco smoke. On the fate of nicotine during pyrolysis and in a burning cigarette. *J. Agric. Food Chem.*, 27; 602-608.

담배 Mainstream Smoke 중 Semi-volatile 화합물 연구

US Department of Health and Human Services,
Public Health Service Center for Disease
Control (1986) The health consequences of
involuntary smoking, *A report of the Surgeon*

General.

Weeks, W. W. (1985) Chemistry of tobacco
constituents influencing flavor and aroma,
Recent Adv. Tob. Sci. 11; 175-200.