

이온교환체에 의한 담배 주류연 중 카보닐 화합물의 선택적 흡착 특성 및 흡착 메카니즘 구명

박진원* · 이준태 · 김효근 · 지상운 · 황건중 · 이문수

KT&G 중앙연구원 분석센터

(2004년 11월 3일 접수)

Investigation of Adsorption Mechanism and Selective Adsorption of Carbonyl Compounds of Mainstream Tobacco Smoke by Ion Exchangers

Jin-Won Park*, John-Tae Lee, Hyo-Keun Kim, Sang-Un Ji, Keon-Joong Hwang
and Moon-Soo Rhee

Analysis Center, KT&G Central Research Institute

(Received November 3, 2004)

ABSTRACT : This work has been conducted to select appropriate filter materials for removing carbonyl compounds in mainstream tobacco smoke. To investigate of the usability of this filter materials, two types of bead ion exchangers were synthesized and their adsorption characteristics for carbonyl compounds were investigated. Sulfonic acid group-containing cation exchanger and ammonium group-containing anion exchanger were synthesized by the suspension polymerization of glycidylmethacrylate(GMA) and divinylbenzene(DVB) followed by the subsequent functionalization, respectively. The removal efficiency of carbonyl compounds by these two ion exchangers increased in the presence of moisture. However, the amount of carbonyl compounds adsorbed on the anion exchanger was larger than that on the cation exchanger under two levels of water contents tested. This phenomenon seems to arise from the electron delocalization in carbonyl group of the anion exchangers. There was not any significant relationship between the amount of carbonyl compounds adsorbed on ion exchangers and the length of adsorption column. From the large ion exchange capacity and rapid ion exchange reaction rate of the anion exchanger, it is suggested that the anion exchanger may be a good filter material for removing carbonyl compounds in the mainstream tobacco smoke.

Key words : ion exchanger, reduction, adsorption mechanism, mainstream tobacco smoke, carbonyl compounds

1964년 미국 공중위생국이 흡연과 건강에 관한
보고서를 발표한 이래 담배 제조와 판매에 대한

규제가 시작되었으며, 2003년에 세계보건기구
(WHO)는 담배규제기본협약(FCTC, Framework

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

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

Convention on Tobacco Control)을 회원국들에 상정하였고 다수의 국가들이 이 협약을 인준함에 따라 담배관련 규제에 대한 법적 구속력이 세계적으로 현실화될 것으로 보여진다. 또한 2004년에는 미국 식품의약품국(FDA)이 자국 내에서 생산, 유통되는 모든 담배에 대한 포괄적인 규제를 할 수 있도록 지정하는 법안이 미 상원에서 통과되었으나 하원에서 부결된 바 있다. 그러나 이러한 상황은 향후 세계 담배 산업은 유해물질 및 첨가물에 대한 엄격한 규제에 직면할 것으로 예상되며 특정 성분 함량을 선별적으로 감소시킨 새로운 담배제품의 제조 및 판매가 의무화될 전망이다.

담배 연기 중에는 포름알데히드(formaldehyde), 아세트알데히드(acetaldehyde) 및 아크로레인(acrolein) 등 8종의 카보닐 화합물(carbonyl compounds)이 존재하는 것으로 알려져 있으며, 이 화합물들은 섬모 독성(cilia toxicity)이나 세포독성(cytotoxicity)과 같은 생리활성을 지니고 있는 것으로 알려져 있다. 담배 연기 중 다른 성분들에 비해 상대적으로 많은 양이 함유되어 있고 분자량이 증가할수록 그 생리활성은 감소한다고 하였다(Smith 등, 2000). 이와 같이 분자량 증가에 따른 생리활성 감소는 각 성분의 증기압에 기인하는 특성으로 카르보닐 화합물 중 포름알데히드와 아세트알데히드의 경우 상온 및 대기압 하에서 비점이 각각 -19.2°C 와 21°C 로 매우 낮은 증기상 물질로 존재하며 수용액상태에서 대략 50%의 카르보닐 화합물과 50%의 수화물 상태를 유지하는 특성을 갖는다. 특히 세계보건기구와 미국 소비자 생산 안전 위원회(U.S Consumer Product Safety Committee) 등은 주류연의 카보닐 화합물들 중 약 40%를 차지하는 포름알데히드와 아세트알데히드를 담배 연기 중의 중요한 화합물로 분류하고 있으며 캐나다에서는 이들 성분에 대한 함량 공개론을 실시하고 있다(WHO, 2001).

카보닐 화합물은 반응성이 매우 큰 물질로서 빠른 친핵성 치환 반응이나 산, 염기 등에 의해 촉매 반응을 일으키는 것으로 알려져 있으나, 이 물질들이 쉐련 내에서 어느 정도 생성되는지에 대해서는 아직 알려진 바가 없고, 단지 필터를 거쳐 이행되어지는 양은 염 배합 및 제품 물리성에 따

른 차이는 있지만 일반적인 Ky2R4F 표준담배의 경우 포름알데히드는 21.61, 아세트알데히드는 560.48 및 아크로레인의 경우 58.77 $\mu\text{g}/\text{cig}$. 정도 이행되는 것으로 알려져 있다(Chen 등, 2003). 또한 대부분이 연기의 포집(trapping)과정 또는 저장 과정에서 라디칼 또는 이온 형태로 반응하는 것으로 알려져 있을 뿐, 이온교환반응에 따른 제거에 대한 연구는 미미한 실정이다. 이들 카보닐 화합물들을 선택적으로 제거하기 위하여 특정 농도의 과산화수소 및 소수성 안정제를 처리한, 균일한 기공도 및 크기의 제올라이트 및 활성탄 등을 이용해 이들의 선택적 제거에 관한 연구가 시도되어지고 있으나 이들을 사용할 경우 선택적으로 제거하고자 하는 특정 물질이외에 니코틴 등의 일반성 분물질까지 동시에 제거되어져 각미의 감소가 유발되어지는 것으로 알려져 있다.

일반적으로 이온교환체는 합성 및 시스템의 구성이 용이하고, 균일한 관능기의 도입을 통하여 고도의 흡착능을 얻을 수 있을 뿐만 아니라, 짧은 접촉시간동안 높은 흡착능을 기대할 수 있어 모든 종류의 유체에 대하여 적용이 가능하다고 알려져 있다(Wachinski 등, 1997; Hwang 등, 2001). 또한 제거하고자 하는 특정 물질에 대해 선택적 흡착능을 갖는 관능기를 도입함으로써 해당 물질의 선택적 제거가 가능한 장점을 가지고 있다.

본 연구에서는 특히 분자량이 작으면서 라디칼 또는 이온 형태로 작용하는 카보닐 화합물에 대하여 선택적 흡착능을 나타낼 것으로 예상되는 강산성 양이온 교환체와 강염기성 음이온교환체를 합성하고, 이들의 주류연 중 카보닐 화합물에 대한 선택적 흡착능을 조사함으로써 이들을 카보닐 화합물의 선택적 제거를 위한 담배 필터재료로 적용이 가능한지를 검토하였다.

재료 및 방법

1. 장치 및 재료

이온교환체의 합성에 사용한 glycidylmethacrylate(GMA)와 divinylbenzene(DVB)은 Aldrich사의 특급시약을 사용하였고 개시제인 benzoyl

peroxide(BPO)는 Junsei chemical사 제품을 사용하였다. 관능화 시약인 trimethylammonium chloride와 sodium sulfite는 Fluka사의 특급 제품을 사용하였다.

담배 주류연 성분 중 카보닐 화합물의 흡착 특성을 조사하기 위하여, 합성한 이온교환체를 충전할 수 있는 흡착 컬럼[adsorption column : 아크릴 재질, 27 mm(Length : L)×7 mm(Diameter : D), 54 mm(L)×7 mm(D)]과 일정량의 2, 4-DNPH (dinitropheny hydrazine) 용액으로 채워진 gas washing bottle로 구성된 흡착장치를 Fig. 1과 같이 자체 제작하여 사용하였다. 이때 흡착 컬럼에 충전한 이온교환체는 200 mesh의 체(seive)를 이용하여 균일한 크기를 갖도록 조절하였으며 사용한 양은 컬럼 길이에 따라 각각 0.7 g, 1.4 g으로 고정하였다. 또한 컬럼 및 impinger를 결합한 후 자동흡연장치의 유량이 17.5 mL/s가 되도록 고정하여 흡착실험을 수행하였다.

Ky2R4F 표준담배를 ISO 3402에 따라 조화시킨 후, ISO 3308에 의거하여 선형자동흡연장치(Cerulean, ASM 500)로 흡연시켜 생성되는 주류연을 Fig. 1의 장치를 사용하여 포집하였다. 자외선

검출기(Waters 2487, 365 nm)가 부착된 고속 액체 크로마토그래프(Waters 2695 series)를 사용하여 포집용액 중 카보닐 화합물을 분석하였으며, 사용된 컬럼은 30 °C로 유지된 Lichrosphere C₁₈(Merck, 250×4 mm, 5 μm)이었다 (Kim 등, 2003).

2. 이온교환체의 합성 및 확인

본 연구에서는 Fig. 2와 같이 GMA-DVB 공중합체를 합성하고, 양이온 및 음이온교환기를 가진 이온교환체를 각각 도입하였다. 공중합체는 Fig. 2 (I)의 합성 메카니즘에 따라 합성하였으며, 술폰화 반응 및 아민화 반응을 통한 관능화 반응을 수행함으로써 각각 술폰산기와 암모늄기를 함유한 이온교환체를 합성하였다.

이때 관능화 수율은 통상의 이온교환체 합성에서 사용하는 무게 기준의 다음의 식(1)을 이용하여 계산하였다.

$$\text{Functionalization yield (\%)} = \frac{W_f - W_g}{W_g} \times 100 \quad \text{--(1)}$$

여기서, W_f는 관능화 반응 후의 공중합체의 무게

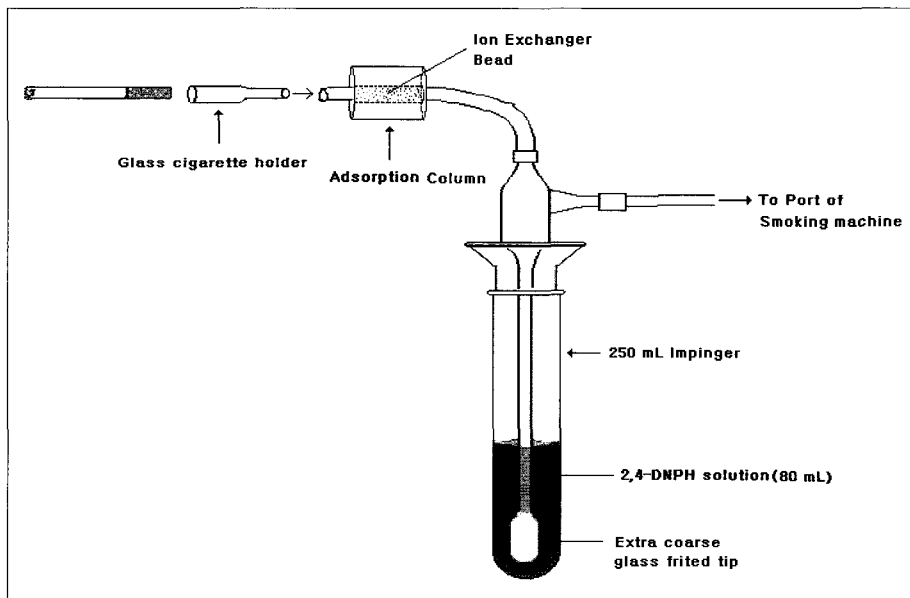


Fig. 1. Adsorption unit used for collecting mainstream tobacco smoke.

이며, W_g 는 관능화 반응 전의 공중합체의 무게를 나타낸다.

한편, 합성된 이온교환체의 이온교환용량은 다음의 식(2)을 이용하여 계산하였다.

$$\text{Ion exchange capacity (meq/g)} = \frac{(50 \times C_{HCl}) - 20(C_{NaOH} \times V_{NaOH})}{\text{수지무게} \times \% \text{ 건조무게}/100} \quad \text{----- (2)}$$

여기서, C_{HCl} 은 염산 용액의 노르말 농도이며, C_{NaOH} 및 V_{NaOH} 는 각각 적정에 사용한 수산화나트륨의 농도와 부피를 나타낸다. 한편 합성한 이온교환체의 표면과 흡착 전·후의 이온교환체의 표면 변화를 확인하기 위하여 10^{-3} torr의 진공하에서 gold coating한 후 전자현미경(ZEISS, DSM 960A)을 사용하여 $\times 10,000$ 의 배율에서 표면형태

를 관찰하였다.

결과 및 고찰

1. 이온교환체의 합성

담배 주류연 중 카보닐 화합물에 선택적 흡착 특성이 있는 이온교환체를 합성하기 위하여 Fig. 2의 합성 경로를 통해 합성하였는데 이들의 가교제 함량 변화에 따른 관능화 수율과 이온교환용량을 Table 1에 나타내었다.

Table 1에서 보는 바와 같이 가교제로 사용한 DVB 단량체의 함량이 증가함에 따라 얻어진 공중합체의 술폰화 수율 및 아민화 수율은 5%(w/w)까지 증가하였으며, 최대 이온교환용량은 양이온교환체의 경우 2.05 meq/g, 음이온교환체의 경우 3.20

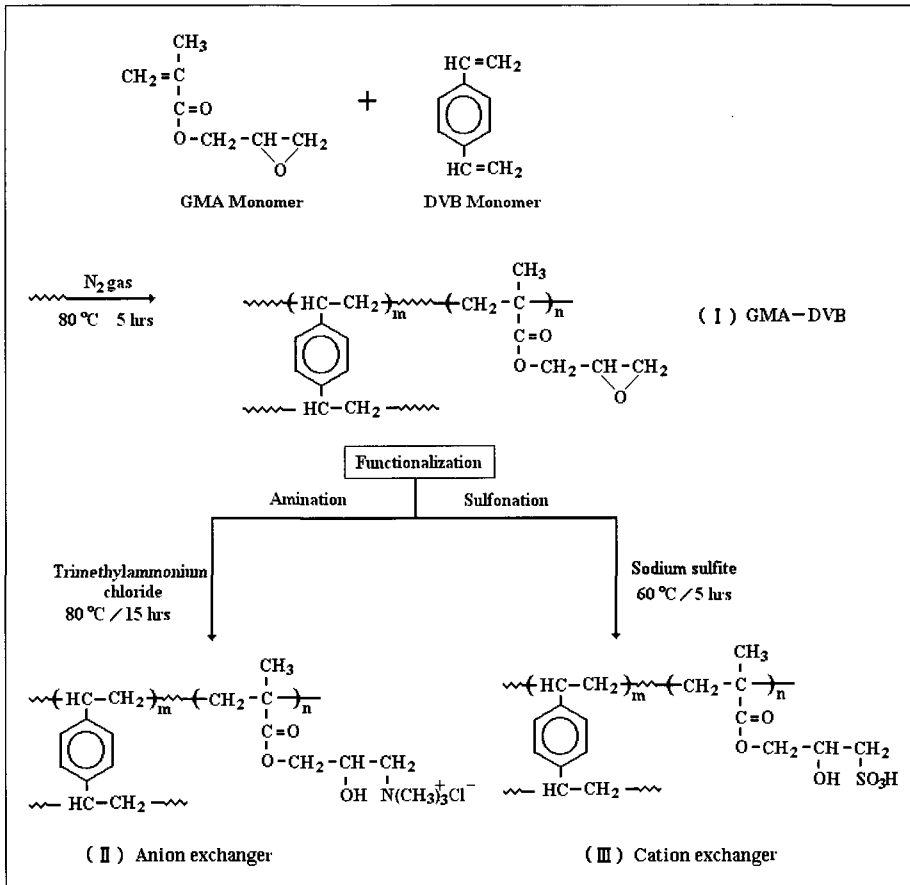


Figure 2. Synthetic route of cation and anion exchangers.

Table 1. Ion exchange capacity and functionalization yield of various ion exchanger according to the DVB content

		DVB Content(%, w/w)			
Type		1	3	5	7
Cation	Ion Exchange Capacity (meq/g)	1.18	1.94	2.05	0.21
	Functionalization yield (%)	67	98	141	41
Anion	Ion Exchange Capacity (meq/g)	1.65	2.89	3.20	0.42
	Functionalization yield (%)	118	242	321	64

meq/g을 나타내었다. 이와 같이 DVB 함량이 5%에서 최대 이온교환용량을 나타내는 이유는 5%까지는 가교 밀도가 낮아 용매에 의해 합성된 공중합체의 팽윤이 용이하고, 팽윤되어진 기공 내로 반응 시약이 침투하여 반응이 활발하게 진행되었기 때문으로 사료되었다. 반면 가교제로 사용한 DVB 단량체의 함량이 7%인 경우에는 가교밀도가 높아 용매에 의해 공중합체가 충분히 팽윤되어지기 전에 관능기가 표면에서 관능화 반응을 진행하여 기공을 막아 도입되어지는 관능기의 양이 오히려 감소하였기 때문으로 판단되었다.

2. 카보닐 화합물에 대한 흡착 특성

Fig. 3에서는 합성된 이온교환체의 카보닐 화합물에 대한 이온교환 흡착 메카니즘을 도시하였는데 음이온교환반응은 카보닐기의 전자 편재화에 의한 세 단계 메카니즘을 따라 일어나며, 양이온교환반응은 카보닐기의 아세탈 형성 반응에 의한 두 단계 메카니즘을 거쳐 일어난다는 것을 알 수 있다. 또한 음이온 및 양이온교환반응 메카니즘 모두 이온교환체의 해리에 의한 반응이 먼저 선행되어야 카보닐 화합물의 제거가 가능함을 확인할 수 있었다.

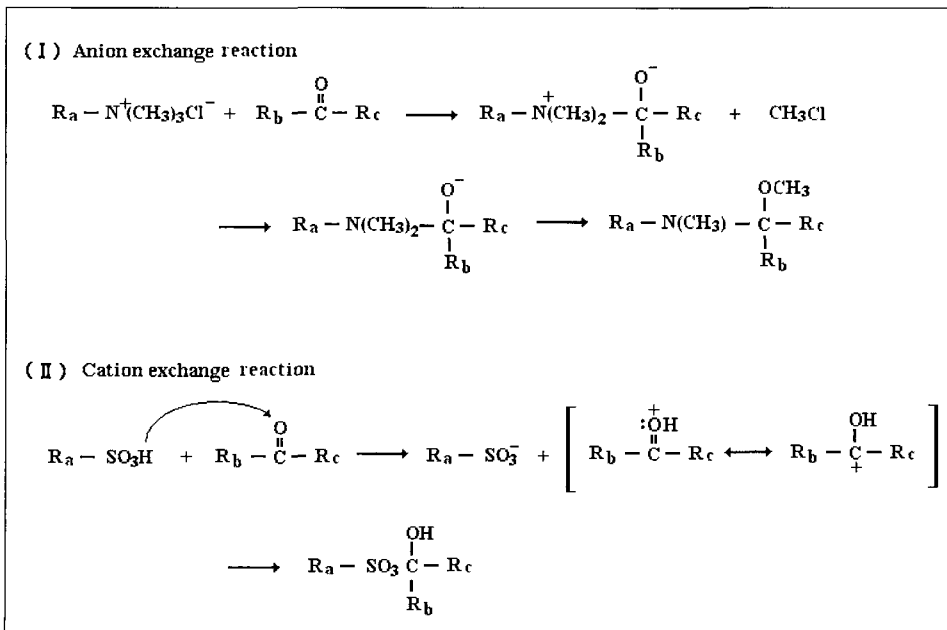


Fig. 3. Ion exchange mechanism between carbonyl compounds and ion exchangers.

Fig. 4는 본 연구에서 주류연 중 카보닐 화합물의 선택적 흡착 특성을 평가하여 각 성분별로 제거율을 나타낸 결과로서, 이온교환체에 흡착된 총 카보닐 화합물의 양은 이온교환체의 수분 함유량과 관계없이 음이온교환체에서 더 많았다. 이와 같은 결과는 주류연이 흡착 컬럼을 통과하는 동안 카보닐기에서 발생하는 전자 편재화에 기인한 음이온교환반응 속도가 아세탈 형성 반응에 의한 양이온교환 속도보다 빠르게 일어나는 것에 기인하는 것으로 보인다.

한편, 수분 함유량에 따른 카보닐 화합물의 제거율 변화를 조사하기 위하여 초기 수분 함유량을 2~3%(w/w)로 조절한 것과 70 °C의 진공 조건에서 완전히 건조되어진 이온교환체에 대한 담배 주류연 중 카보닐 화합물의 성분별 제거율을 구하였다. 이온교환체가 초기에 수분을 함유하고 있지 않을 경우의 카보닐 화합물의 총량에 대한 제거율은 수분을 함유한 이온교환체의 제거율에 비해 약 50% 낮게 나타났다. 이와 같은 차이는 초기 이온교환체에 존재하는 수분에 의해 관능기의 해리 속도가 증가하여 관능기에서 탈리된 $-H^+$ 이온이 흡연 초기에 빠르게 주류연으로 전이됨으로써 카보닐기의 전자 편재화 및 아세탈 형성 반응을

촉진하기 때문인 것으로 해석된다. 흡연 시 켈런 필터로 이행되어지는 수분의 함량이 약 10~18%인 점을 감안하면 초기에 이온교환체에 함유된 수분에 의한 카보닐 화합물의 제거율이 매우 중요한 변수로 작용함을 확인할 수 있었다.

카보닐 화합물과 이온교환체와의 반응여부와 접촉 시간에 따른 영향 평가를 위해 27 mm 및 54 mm 길이와 직경 7 mm의 켈럼을 이용하여 흡착 실험을 수행한 결과를 Fig. 4(a), (b)에 보였다. 켈럼 길이가 2배로 증가하여도 제거율의 변화가 2배를 나타내지는 않았는데 이는 초기 유입되어지는 카보닐 화합물의 농도가 높아 제거능이 높아지나 켈럼을 통과하면서 그 농도가 점차 낮아지고, 이온교환체의 관능기와 카보닐 화합물의 반응에 매우 큰 영향을 미치는 수분의 농도도 감소하므로 제거능이 길이에 비례하지 않는 것으로 판단되어지며 켈럼을 통과하는 주류연 내의 카보닐 화합물과 이온교환체와의 초기 이온교환반응이 매우 빠르게 진행되는 것을 확인할 수 있었다. 이 결과로부터 켈런 필터에의 적용 가능성이 높은 것으로 생각하였다.

Table 2는 물리적 흡착에 의한 영향을 조사하기 위해 담배 연기의 입자상에 존재하는 대표적 물질

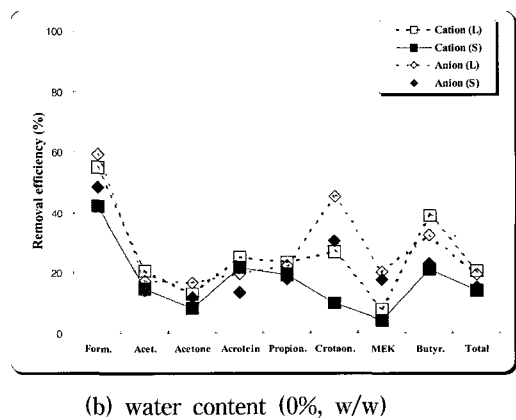
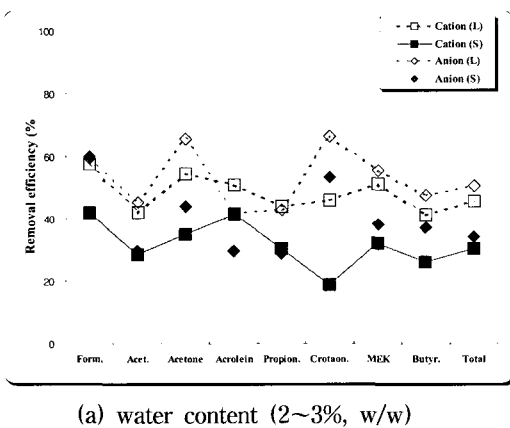


Fig. 4. Removal of carbonyl compounds in mainstream tobacco smoke according to the water contents of two ion exchangers.

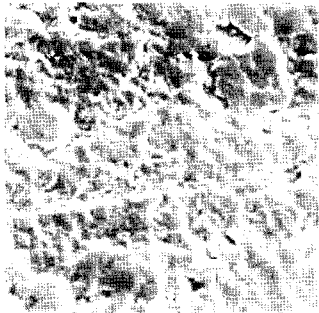
L : 54 mm(L)×7 mm(D) and S : 27 mm(L)×7 mm(D)
(L and S represent the length of adsorption columns)

Table 2. Removal efficiency of nicotine and carbonyl compounds by two kinds of ion exchangers

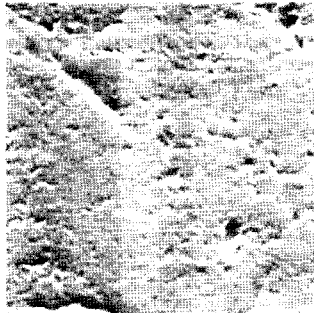
	TPM (mg/cig.)	Nicotine (mg/cig.)	Tar (mg/cig.)	Water in TPM (mg/cig.)	Removal efficiency (%)	
					Nicotine	Carbonyls
Blank (Ky2R4F)	10.10	0.70	8.19	1.21	-	-
Anion exchanger (Wet)	11.22	0.50	5.85	4.87	28.54	50.56
Cation exchanger (Wet)	10.07	0.53	6.21	3.33	24.19	45.75
Anion exchanger (Dry)	8.66	0.60	6.96	1.10	15.00	19.66
Cation exchanger(Dry)	8.91	0.62	7.29	1.00	11.00	20.58

인 니코틴과 카보닐 화합물의 제거율을 상대적으로 비교한 것으로, 이온교환체에 의해 제거된 카보닐 화합물의 제거율은 니코틴의 제거율에 비해

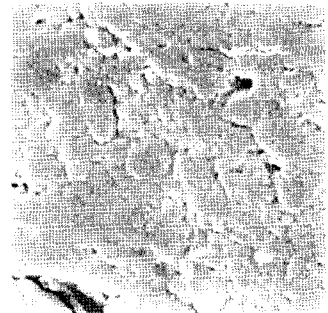
매우 높은 값을 보여주었다. 이는 통상적인 컬럼에서 타르함량이 감소할 때 수반되는 카보닐 화합물의 감소율보다 훨씬 높으며, 이로부터 카보닐



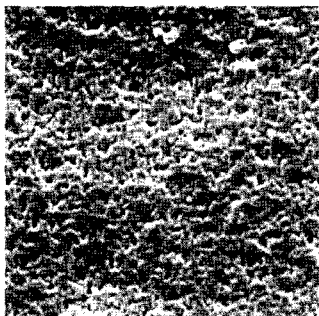
(a) Cation exchanger
(before adsorption)



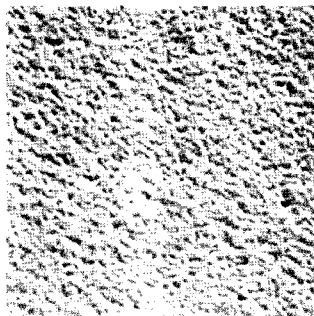
(c) Cation exchanger
(After adsorption ;
dry condition)



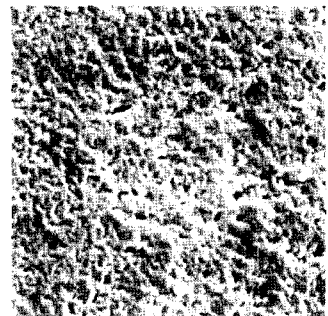
(e) Cation exchanger
(After adsorption ;
wet condition)



(b) Anion exchanger
(before adsorption)



(d) Anion exchanger
(After adsorption ;
dry condition)



(f) Anion exchanger
(After adsorption ;
wet condition)

Fig. 5. SEM photographs of ion exchangers.

화합물이 입자상 물질인 니코틴처럼 단순한 물리적 흡착 메카니즘인 Van der Waals 인력에 의해서만 흡착되어지는 것이 아니라 이온교환체에서 해리되어진 $-H^+$ 이온이 참여하는 화학 반응에 의하여 흡착되어지기 때문으로 판단되며, 이 결과로부터 본 연구에서 합성한 이온교환체가 담배 연기 중 카보닐 화합물과 같은 특정 성분에 대하여 선택적 흡착능을 나타낸다는 사실을 확인할 수 있었다.

본 연구에서 합성한 양이온 및 음이온교환체가 주류연 중 카보닐 화합물을 흡착하기 전후에 나타내는 표면 morphology 변화를 전자현미경(SEM)으로 조사한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 이 그림에서 볼 수 있듯이 흡착 전 양이온교환체의 표면 [Fig. (a)]에서는 슬론화 반응에 의한 관능화 반응이 표면에서만 일어나 표면 기공 막힘 현상을 관찰할 수 있었으나, 음이온교환체의 표면 [Fig. 5(b)]은 그 내부까지 관능화 반응이 일어나 기공이 발달되어져 있음을 확인할 수 있었다.

Fig. 5(c)와 (d)는 수분을 함유하지 않은 상태에서 주류연 중 카보닐 화합물에 대하여 흡착 반응을 수행하고 표면의 입자상 물질을 제거한 후 조사한 SEM 분석 결과인데 양이온교환체 표면 기공이 Fig. 5(c)에서 보는 바와 같이 완전히 사라졌으며, 음이온교환체의 경우에는 표면 기공은 감소하고 연기성분이 표면에 고르게 흡착되어진 것을 확인할 수 있었다. 이로부터 음이온교환체의 경우에는 화학흡착뿐만 아니라 기공에 의한 물리적 흡착 반응까지 동시에 수반되어진 것으로 생각되어진다. 반면 수분을 함유한 상태로 흡착 실험을 수행한 후 메탄올로 세척하여 입자상 물질을 제거하고 SEM으로 조사한 결과를 Fig. 5(e)와 (f)에 나타내었다. 이 경우 양이온교환체의 표면에서 일부 흡착질이 과밀하게 분포되어 있음을 관찰할 수 있었는데 이는 이온교환체의 표면 중 수분이 많은 부분에서 용해성이 큰 화합물들의 화학적 흡착 반응이 격렬하게 진행된 결과로 생각되었다.

이와 같은 결과는 앞서 설명한 바와 같이 음이온교환체의 표면사진인 Fig. 5(f)에서도 관찰되었으며 이로 인해 일부 표면에서는 기공이 막히는 현상까지 확인할 수 있다.

결 론

담배 주류연 성분들 중 카보닐 화합물의 선택적 흡착이 가능하도록 이온교환체를 현탁중합에 의해 합성한 후 이들의 물리 화학적 흡착특성을 조사하였다.

양이온 및 음이온교환체의 이온교환용량은 5%(w/w)의 DVB를 사용하였을 때 2.50 meq/g, 3.02 meq/g으로 최대이었으며, 이 때의 관능화 수율은 각각 320% 및 120%를 나타내었다. 최대 이온교환용량을 나타내는 이온교환체를 사용하여 주류연 중 카보닐 화합물에 대한 흡착 실험을 수행한 결과 음이온교환체에 의한 카보닐 제거율이 더 높게 나타났는데, 이는 카보닐기의 전자 편재화에 기인한 음이온교환반응이 양이온교환반응을 유도하는 아세탈 형성반응보다 더 빨리 진행되기 때문인 것으로 판단되었다. 이온교환체 내에 수분이 존재하면 이온교환기의 해리 속도가 빨라지고, 해리된 관능기에서 탈리된 H^+ 이온의 카보닐기로의 전이가 용이해져 제거율이 높아지는 것을 확인할 수 있었다.

접촉 시간에 따른 이온교환체의 카보닐 화합물 제거효율을 평가한 결과 카보닐 화합물과 이온교환기와의 화학 반응이 매우 빠르게 진행되어지는 것을 확인할 수 있었다. 또한 이온교환체의 표면 morphology의 변화를 전자현미경으로 분석한 결과, 이온교환체와 카보닐 화합물과의 흡착은 이온교환반응에 의해 이루어진다는 사실을 관찰할 수 있었으며, 이러한 결과들로부터 이온교환체가 주류연 중 카보닐 화합물에 대하여 선택적 흡착능을 확인할 수 있었다.

참고 문헌

- Budavari S. (1996) The Merck Index, 12th ed., Merck & Co., Inc., Whitehouse Station, N.J., USA.
- Chen P. X. and Moldoveanu S. C. (2003) Main-stream Smoke Chemical Analyses for 2R4F Kentucky Reference Cigarette. *Beiträge zur Tabakforschung International* 20 : 448-458

- Health Canada (1999) Determination of Selected Carbonyls in Mainstream Tobacco smoke. Tobacco Control Programme, Health Canada-Official Method T-104.
- Helfferich F. (1962) Ion Exchanger, p. 25-39 McGraw-Hill Company, New-York, USA.
- Hwang T. S., Lee S. A. and Lee M. J. (2001) Synthesis of Aminated GMA-DVB Copolymer and Their Adsorption Properties for Nitrate. *Polym.-Korea* 25 (3) : 311-318
- ISO 3308:2000(E) Routine Analytical Cigarette Smoking Machine-Definitions and Standard Conditions.
- Kim H. K., Lee J. T., Yoon O. S. and Rhee M. S. (2003) The Effect of Solvent Trap Apparatus on the Analysis of Carbonyl Compounds in Cigarette Smoke. *J. Kor. Soc. Toba. Sci.* 25 (2) : 137-143
- Surgeon General's report (1964)
- Smith C. J. and Hansch C. (2000) The Relative Toxicity of Compounds in Mainstream Cigarette Smoke Condensate. *Food Chem. Toxicol.* 38 : 637-646
- Wachinski A. M. and Etzel J. E. (1997) Environmental Ion Exchange : Principles and Design. Lewis Publishers, New-York. USA.
- World Health Organization, Advancing Knowledge on Regulating Tobacco Products. (2001) World Health Organization, Geneva, Switzerland.