

## 제품담배의 공기희석율에 따른 주류연중 휘발성 유기화합물의 이행특성

김미주<sup>\*</sup> · 지상운 · 황건중 · 이문수 · 신창호 · 김수호 · 김종열  
KT&G 중앙연구원  
(2004년 11월 8일 접수)

## A Study on the Delivery of Volatile Organic Compounds in Cigarette Mainstream Smoke with a Different Ventilation Rate

Mi-Ju Kim,<sup>\*</sup> Sang-Un Ji, Keon-Joong Hwang, Moon-Soo Rhee, Chang-Ho Shin,  
Soo-Ho Kim and Jong-Yeol Kim  
KT&G Central Research Institute  
(Received November 8, 2004)

**ABSTRACT** : This study was conducted to investigate the delivery pattern of volatile organic compounds(VOCs) in mainstream smoke generated by the combustion of a different ventilated cigarette.

To compare the delivery pattern and the concentration of VOCs in mainstream smoke, the six different ventilated cigarette was manufactured and analyzed VOCs using the GC/MS. As a result of this experiments, cambridge filter used to trap the particulate matter in mainstream smoke did not affect on the trapping of VOCs components, and two impinger method among the trapping methods was the best condition to trap VOCs from mainstream smoke. As the slope of the delivery of VOCs such as isoprene, acrylonitrile and toluene were higher than 1, but that of benzene was lower than other VOCs.

**Key word** : VOCs, mainstream smoke, filter ventillation, benzene, toluene, acrylonitrile, isoprene

지금까지 알려진 담배연기 성분은 4,000 여종 이상의 극히 복잡한 혼합물로 가스상, 액체상과 입자상으로 되어있으며, 그들의 특성도 다양한 것으로 알려져 있다(Heckman *et al.*, 1981; Neurath and Hostmann, 1963; US Dept. of Health and Human Services, 1986; Weeks, 1985). 이들 성분은

방향성 화합물, 악취를 느끼게 하는 화합물, 무취인 화합물, 감미, 구수함, 쓴맛을 주는 화합물, 목과 코에 강한 자극을 주는 화합물, 입안자극 화합물, 수용성 또는 비수용성 화합물, 가스상 또는 입자상의 화합물, 휘발성 및 비휘발성의 화합물 등으로 구분할 수 있다(Kim *et al.*, 1998).

<sup>\*</sup>연락처자 : 305-805 대전광역시 유성구 신성동 302번지, KT&G중앙연구원

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

담배연기 성분중 휘발성 유기화합물(Volatile Organic Compounds, VOCs)은 비점이 100 ℃ 이하이고 25 ℃에서 증기압이 10<sup>-2</sup> kPa 보다 큰 물질을 말하는 것으로서 메탄과 같은 알칸류, 메탄올과 같은 알코올류, 벤젠 및 톨루엔과 같은 방향족 화합물, 클로르벤젠과 같은 할로젠 방향족 화합물, 트리클로르에탄(TCA) 및 트리클로르에틸렌(TCE)과 같은 할로젠족 용매 등을 포함한다(백성욱, 1988). 휘발성 유기 화합물은 대기 중에서 이동성이 강하고 냄새를 유발할 뿐만 아니라 신경쇠약, 피부자극, 미취성 등이 강한 오염물질로도 알려져 있다(Brunnemann *et al*, 1990). 또한 잠재적인 독성 및 발암성을 가지고 있을 뿐만 아니라 산화질소 및 다른 화학 물질과 광화학적으로 반응하여 오존을 형성하기도 한다. 그러므로 휘발성 유기화합물은 대부분 휘발성이 강하여 증기 형태로 배출되므로 환경 오염은 물론이고 흡연자의 건강에도 큰 영향을 미친다. 그래서 이와 같은 휘발성 유기화합물들이 새로운 규제 대상에 포함될 가능성이 높으며 관심의 초점이 되고 있다.

담배산업은 지난 30여 년 동안 담배의 연기성분 이행량을 감소시키는 수단으로 제품담배 설계시 공기로 담배연기를 희석시키는 방법을 사용해 왔다. 제품담배 공기희석율은 제품담배의 구조와 설계 재료품의 특성에 의존하며(Keith, 1979; Rasmussen *et al*, 1997), 공기희석율 변동은 각초부 흡인저항,

필터 흡인저항, 팁페이퍼 및 필터컬러지 기공도, 천공 위치, 천공 크기 등을 포함한 많은 요인에 의해서 영향을 받는다 (Dwyer *et al*, 1987; Rasmussen *et al*, 1997; Selke, 1978). 제품담배의 공기희석율은 흡연시 입자상과 가스상 물질 등 연기 성분 이행량에 직접 영향(Markus, 1998)을 미치는 것으로 알려져 있다.

따라서 본 연구에서는 필터의 공기희석율에 따른 VOCs 성분들의 주류연 중의 휘발성 화합물질인 acrylonitrile, benzene, toluene, isoprene 등을 분석하여 필터의 공기희석율에 따른 VOCs 성분들의 이행 특성을 구명하고자 하였다.

## 재료 및 방법

본 시험에 사용된 각초 및 재료품에 대한 물리적 특성은 Table 1과 같다. 담배를 제조한 후 CORESTA 조건으로 설정되어 있는 항온 항습실에서 컬러를 조화시킨 후 선별하여 실험에 사용하였다.

담배의 공기희석율에 따른 주류연 중의 VOCs 이행특성을 확인하고자 슬제품의 각초, 컬러지 및 필터를 그대로 사용하고 팁페이퍼 및 필터컬러지 기공도를 변화시켜 0, 20, 30, 50, 60 및 70%의 공기희석율 시제품을 제조하였다.

본 연구에서 사용한 담배들의 주류연 중 VOCs

Table 1. Physical properties of used filter and manufactured cigarette

| Filter         |                                    | Cigarette      |                      |               |                  |                          |
|----------------|------------------------------------|----------------|----------------------|---------------|------------------|--------------------------|
| Tow denier (d) | Pressure drop (mmH <sub>2</sub> O) | Tip paper (cu) | Cigarette Paper (cu) | Plugwrap (cu) | Ventillation (%) | EPD (mmH <sub>2</sub> O) |
| 2.7Y/35,000    | 330                                |                | 35                   | 14,000        | 0                | 132±3                    |
| 2.7Y/35,000    | 330                                | 2RL* 200       | 35                   | 14,000        | 20±2             | 132±3                    |
| 2.7Y/35,000    | 330                                | 2RL 250        | 35                   | 14,000        | 30±2             | 132±3                    |
| 2.7Y/35,000    | 330                                | 4RL 500        | 35                   | 14,000        | 50±2             | 132±3                    |
| 2.7Y/35,000    | 330                                | 4RL 800        | 35                   | 14,000        | 60±2             | 132±3                    |
| 2.7Y/35,000    | 330                                | 4RL 1200       | 35                   | 14,000        | 70±2             | 132±3                    |

\*RL : Row Laser.

화합물 포집 절차 및 방법은 R. J. Reynolds의 in-house법(2003)과 Arista in-house법(2003)에 준하여 사용하였으며, 실험 장치의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 본 연구에서는 표준담배로 Ky2R4F를 사용하였으며 흡연시 Cambridge pad에 잔류하는 VOCs 양과 정량 분석에 사용되어질 impinger의 수를 결정하였다. VOCs는 휘발성이 매우 높은 것으로 알려져 있기 때문에 초저온(-70 ℃)을 유지하기 위해 2-propanol과 드라이 아이스를 이중 잭트 보온병에 넣어 메탄올을 냉각시킨 후 CORESTA 표준조건으로 연기성분을 포집하였다.

VOCs 분석을 위한 용매는 내부 표준물질(internal standard)로 benzene-D<sub>6</sub>(87.5mg/mL)가 함유되어 있는 메탄올 용액 50 mL를 두 개의 impinger에 25 mL 나누어 넣은 후 사용하였다.

필터 연소 후 두 개의 impinger 내의 용액을 혼합하여 일정 시간 경과 후 1 μl를 Gas Chromatography-Mass spectrometer(GC-MS) 및 Gas Chromatography(GC)에 주입하여 분석하였다.

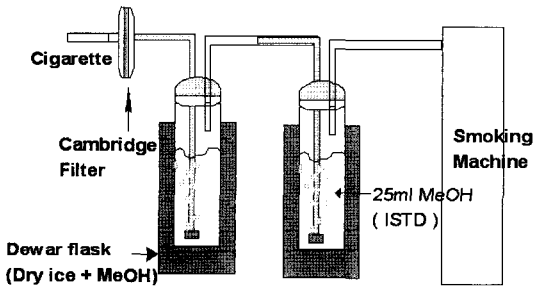


Fig. 1. VOC collection apparatus in mainstream smoke.

GC는 Hewlett-packard(HP) 5890 II를 사용하였고 gas chromatography-mass spectrometer(GC-MS)는 HP 5880형 quadropole mass selective detector(MSD)를 사용하였다. GC 분석용 칼럼은 DB-5MS(60m x 0.32mm x 1um)를 사용하였고, 칼럼의 온도는 35 ℃에서 3분간 유지한후 150℃까지 분당 3℃로 승온하였고, 160 ℃까지 분당 10 ℃로 승온

한 후 10분간 유지하였다. 주입구와 검출기 온도는 250 ℃로 하였으며, carrier gas는 He(Flow rate: 1ml/분)를 사용하여 split mode(split ratio=40:1)로 주입하였다. GC-MS분석은 GC 분석에 사용한 동일한 칼럼과 조건으로 분석하였다. 주입구와 interface 온도는 250 ℃로 하였고, carrier gas는 He(flow rate: 1ml/min), 이온화 전압(Ionization Voltage)은 70eV로 하였다. 성분 동정은 GC-MS 분석에 의해 mass spectrum을 얻은 후 HP-5970 chemstation data system에 의한 library 검색, 문헌상 mass spectrum data와 비교(Jennings과 Shibamoto, 1980; Wiley/NBS library, 1988) 및 GC를 사용하여 표준품과 머무름 시간을 비교하여 동정하였다.

## 결과 및 고찰

담배 주류연 중의 VOCs를 분석에서 얻은 GC chromatogram을 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 머무름 시간 8분에서 18분 사이에서 분석하고자 하는 4개의 VOCs 성분들이 나타난 것을 확인할 수 있었다.

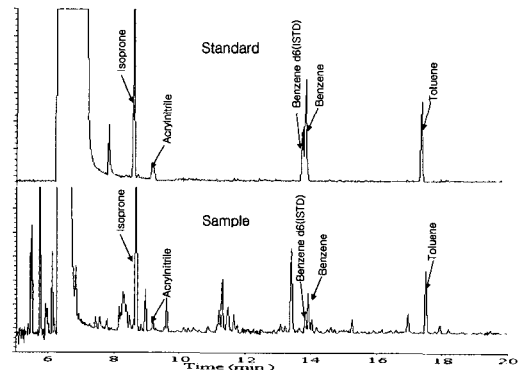


Fig. 2. Gas Chromatogram of VOCs in cigarette mainstream smoke.

또한 휘발성 유기 화합물들의 분석을 위한 포집 양을 알아보기 위해 캠브리지 필터와 impinger 수에 따른 분석 결과를 Table 2에 나타내었다. 1개

Table 2. Comparison of VOCs in mainstream smoke with a different collection system

| Collection system | Isoprene (mg/cig.) | Acrylonitrile (mg/cig.) | Benzene (mg/cig.) | Toluene (mg/cig.) |
|-------------------|--------------------|-------------------------|-------------------|-------------------|
| 1 Imp.            | 292.1±32.25        | 11.4±1.38               | 38.5±2.83         | 44.2±3.97         |
| 2 Imp. + Filter   | 339.7±23.56        | 12.9±104                | 44.8±2.06         | 53.3±4.35         |
| 2 Imp.            | 347.5±42.32        | 12.3±2.57               | 41.8±3.02         | 54.8±8.88         |

의 impinger만 사용하였을 경우 다소의 VOCs가 휘산되어 검출되어지지 않았음을 확인할 수 있었으며, 2개의 impinger용액에 캠브리지 필터를 넣어서 사용하였을 경우와 캠브리지 필터를 사용하지 않고 2개의 impinger용액만 사용한 경우에 두 포집액에서 유사하게 VOCs 함량이 포함되어 있었다. 이와 같은 결과는 Keith(1979)등의 연구결과와 같이 VOCs는 휘발성이 매우 높고 분자체가 매우 미세하여 캠브리지 필터에 여과되지 않는다는 결과와 잘 부합되었으며, impinger 수에 따라서는 2개를 연결하여 사용함으로써 첫번째 impinger에서 미처 포집하지 못한 VOCs들이 두번째 impinger에서 포집되어지는 것을 확인할 수 있었다(Keith *et al*, 1998). 본 결과를 통하여 볼 때 담배 주류연 중의 VOCs 분석을 위한 포집 장치로는 최소 2개의 impinger가 필요하며 캠브리지 필터는 큰 영향이 없는 것을 확인할 수 있었다.

공기회석율에 따른 타르, 니코틴 및 일산화탄소 이행량을 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 공기회석율이 0%인 경우 타르 및 일산화탄소 함량이 12.8 mg/cig., 14.3 mg/cig.을 나타내었으나 공기회석율이 증가함에 따라 70 %에서는 타르 3.0 mg/cig.과 일산화탄소 3.5 mg/cig.로 약 76.6 % 및 75 %의 감소율을 나타내었다.

연기성분의 이행량은 공기회석율 증가에 따라 반비례하여 감소할 것으로 여겨지지만, 실제로는 공기회석율에 의한 흡연 부피의 감소를 고려해야 할 것이다. 공기회석율을 도입하게 되면 흡연하는 동안 여러 변화들, 즉 burning coal 주위 공기 흐름속도는 감소하게 되며 각초부를 통과하는 유속도 감소하게 됨으로써 필터를 통과하는 연기의 유속과 유속 패턴의 변화가 수반되는 것이다. 따라

서 제품담배에 공기회석율을 도입하게 되면 연소 조건 및 온도 등의 상호 작용으로 연기성분 이행 패턴에 영향을 미치게 된다고 알려져 있다(Bagget, 1978).

공기회석율에 따른 일산화탄소의 이행량은 upsream의 유속이 감소되어 압력차이가 작아짐으로써 칼럼내부로의 공기 유입이 적어지게 되고 칼럼 내에 연기의 머무름 시간이 길게 됨으로써 저분자량 기체들은 칼럼외부로 더 많은 양이 확산되는 것으로 알려져 있는데 이러한 결과와 일치하는 경향을 보였다(Morie, 1997; Mikami *et al*, 1971). 일반적으로 공기회석율에 따른 타르의 이행특성은 1:1관계로 나타나지만 본 실험결과 50% 미만의 공기회석율에서는 1:1감소율 보다 이행량이 낮게 나타나고 있는데 이는 공기회석율에 의한 이행량 감소와 유속이 감소되므로 제거능이 향상되는 것이다. 공기회석율에 따른 니코틴 이행량은 공기회석율이 증가함에 따라 주류연중 pH가 증가하게되며 비전자화된 니코틴함량이 증가되기 때문에 제거능이 증가된다는 이론(Morie, 1997; Mikami *et al*, 1971)과 일치하는 경향이었으나 타르보다는 둔화된 경향을 나타내었다.

공기회석율에 따른 주류연 중의 VOCs 이행량을 Table 4에 나타내었다. 입자상 물질의 이행특성과는 달리 VOCs는 높은 휘발성으로 인해 무친공 일 반 아세테이트 토우 필터에서는 여과되는 것이 거의 없는 것으로 알려져 있고(US Department of Health and Human Services, 1986), 공기회석율이 증가함에 따라 천공부위에서의 공기 유입량이 증가하게 되어, 주류연으로는 대기중 공기가 회석된 부피만큼 isoprene, acrylonitrile, benzene, toluene 등의 VOCs 이행량이 감소되어지는 결과를 확인할

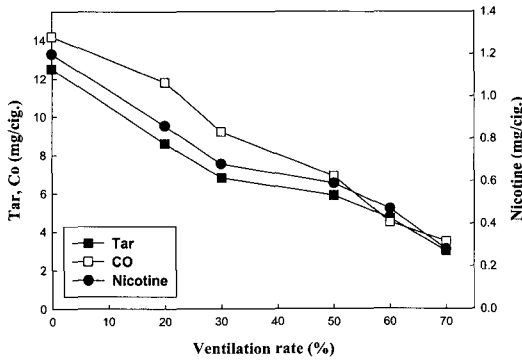


Fig. 3. Changes of tar, nicotine and CO amount delivered with a different filter ventilation rate.

수 있었다. 또한 VOCs는 매우 높은 휘발성을 갖고 있어 필터 내에서 smoldering 기간 중에 필터의 천공 부위에서도 휘산하는 것으로 사료된다.

Fig. 4는 공기희석율의 변화에 따른 VOCs의 감소율을 도시한 결과이다. isoprene, acrylonitrile 및 toluene의 감소율 기울기는 거의 1을 나타냈으며, benzene의 경우에는 공기희석율이 증가함에 따라 감소율의 기울기가 1보다 낮게 나타났는데, 이는 공기희석율에 의해 감소되어지는 양이 다른 화합물보다 켈런지 및 천공위치에서 발산효과가 적기 때문으로 판단된다. 반면 Bagget(1978)와 Pankow *et al.*(2003)가 보고한 바에 의하면 공기희석율에 따른 VOCs의 이행량 분석 결과에서 benzene의 이

행량이 toluene 보다 큰 영향을 받는다고 보고한 내용과 달리 본 연구에서는 toluene이 더 큰 영향을 받는 것으로 분석되었는데 향후 이 부분에 대한 좀 더 심도있는 연구가 필요한 것으로 생각되어진다.

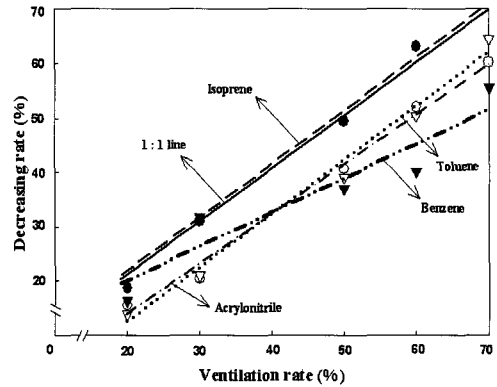


Fig. 4. Effect of ventilation rate on VOCs delivery rate.

## 결론

GC/MS를 이용하여 공기희석율에 따른 담배주류연중 VOCs의 이행 특성을 조사하였다. VOCs 분석을 위해서는 impinger 2개를 사용하는 것이 우수한 결과를 나타내었으며, 캠브리지 필터의 영향은 거의 없는 것으로 확인할 수 있었다. 주류연중 타르 및 니코틴, 일산화탄소의 이행량은 공기

Table 4. Changes of VOCs concentration with a different filter ventilation rate

| ventilation rate (%) | Isoprene (mg/cig) | Acrylonitrile (mg/cig) | Benzene (mg/cig) | Toluene (mg/cig) |
|----------------------|-------------------|------------------------|------------------|------------------|
| 0                    | 347.5±42.32       | 12.3±2.57              | 41.8±3.02        | 54.8±8.88        |
| 20                   | 282.2±28.99       | 10.4±1.81              | 35.0±2.01        | 47.2±8.88        |
| 30                   | 239.7±29.04       | 9.8±1.63               | 26.3±2.12        | 43.3±8.62        |
| 50                   | 175.5±19.77       | 7.3±1.54               | 28.5±1.70        | 33.4±3.21        |
| 60                   | 127.8±15.61       | 5.9±0.70               | 25.0±2.92        | 27.2±3.64        |
| 70                   | 96.5±12.04        | 4.9±0.86               | 18.6±1.87        | 19.5±2.16        |

회석율이 증가함에 따라 감소되는 추세를 나타내었고, 공기회석율이 50%이상에서는 타르 및 니코틴 이행량이 다소 급격한 감소추세를 나타내었다. 또한 공기회석율에 따른 주류연 중 isoprene, acrylonitrile, benzene 및 toluene의 이행특성을 조사한 결과 공기회석율에 따른 VOCs 화합물의 이행량에 대한 감소율 기울기는 isoprene을 제외한 화합물의 경우 1이하임을 확인하였고, 공기회석율이 50%이상일 경우에는 benzene이 이행량의 기울기가 가장 낮게 나타났다.

### 참 고 문 헌

- Bagget, M. S. (1978) Private communication.
- Brunnemann, K. D., M. R. Kagan, J. E. Cox, and D. Hoffmann. (1989) Determination of benzene, toluene and 1,3-butadiene in cigarette smoke by GC-MSD. Analysis of 1,3-butadiene and other selected gas-phase components in cigarette mainstream and side stream smoke by gas chromatography-mass selective detection. *Exp. Pathol.* 11 : 108-11.
- Kim, C. R., C. H. Shin, J. Y. Kim, Y. H. Kim and K. H. Lee. (1998) Study of the Semi-volatile Components in Cigarette Mainstream Smoke. *J. Korean Soc. Tob. Sci.* 20(1) : 115-123
- Dwyer R. W., K. A. Cox, and J. E. Bickett. (1987) Source of Pressure Drop and Ventilation Variability in Cigarettes. *Recent Advances in Tobacco Science* 13 : 82-118
- Heckman, R. A., M. F. Duke, D. Lynn and J. M. Rivers. (1981) The role of tobacco leaf precursors in cigarette flavor. *Recent Adv.In Tob.Sci.* 7 : 147-153
- Jennings, W. and T. Shibamoto. (1980) Qualitative analysis of flavor and fragrance volatiles by glass capillary gas chromatography. Academic Press. New York.
- Keith C. H. (1979) The Use of Pressure Drop Measurements for Estimating Ventilation and Paper Porosity. *Beitrage zur Tabakforschung International* 10(1) : 7-16
- Keith G. Darrall, John A. Figgins, Richard D. Brown and Geoffrey F. Phillips. (1998) Determination of benzene and associated volatile compounds in mainstream cigarette smoke. *Analyst* 123 : 1095-1101
- Markus Voges (1998) The influence of Filter on Quality. *Tobacco Journal International* May : 95-10011.
- Mikami, Y., N. Naito and Y. Kaburaki. (1971) Some factor affecting carbon monoxide concentration in cigarette smoke. JT. Central Research Institute Science Paper 113 : 99-105
- Morie, G. P. (1997) Selective filtration of tobacco smoke components, *Proc. Am. Chem. Soc. Symp.* : 552-583
- Neurath, G. and H. Horstmann. (1963) Einfluss des feuchtigkeitsgehaltes von cigaretten auf die zusammensetzung des rauches und die glutzontemperaturen, *Beitr.Tabakfor. International* 2 : 93-100
- Pankow, James F., Wentai Luo, Ameer D, Tavakoli, Cai Chen, and Lonrne M. Isabelle. (2004) Delivery levels and behavior of 1,3-butadiene, acrylonitrile, benzene, and other toxic vilatile organic compounds in mainstream tobacco smoke from two brands of commerical cigarettes. *Chem. Res. Toxicol.* 17 : 805-813
- Ramussen G. T. (1997) The Effects of Cigarette Component Variability on Filter Ventilation Variability by Monte Carlo Analysis. Paper presented at the Meeting of CORESTA Smoke and Technology Groups, pp 79-86, Hamburg, Germany. 7-11, September.
- Selke W. A. (1978) Dilution of Cigarette Smoke through Ventilation of Filters. *Beitrage zur Tabakforschung International* 9(4) : 190-192

- R. J. Reynolds company (2003) Analysis of 1,3-butadiene, isoprene, acrylonitrile, benzene, toluene and styrene in mainstream smoke. p102-121
- Selke W. A. and J. H. Mathews (1978) The Permeability of Cigarette Papers and Cigarette Ventilation. *Beitrage zur Tabakforschung International* 9(4) : 193-200
- 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. In Tob. Sci.* 11 : 175-200
- Wiley/National Bureau Standard(NBS) (1989) Registry of mass spectra data. Wiley Science, New York.
- 백성옥 (1988) 대기환경과 휘발성 유기화합물질, 제6장 실내의 환경에서의 휘발성 유기화합물의 농도분포와 관리방안. *한국대기 보전학회* : 134-158