

시트르산나트륨添加에 의한 담배의 燃燒性 및 有害物減少에 관한 研究

金基煥 · 裴孝元 · 李英鍾 · 金萬旭 · 朴澤奎*

(專賣技術研究所 · 建國大學校 化學科*)

(1977년 2월 7일 수리)

Studies on Reduction of Harmful Compound and Combustibility of Na₃ Citrate-treated Cigarette

Ki-Hwan Kim, Hyo-Won Bae, Yong-Chong Lee, Man-Uk Kim,

(Dept. of Smoke Hygienics, Central Research Institute)

Taek-Kyu Park*

(Dept. of Chemistry Kon-Kuk University)*

(Received Feb. 7, 1977)

SUMMARY

Development of new burning additives against nitrate salts used in past tobacco industry examined to reduce harmful nitrogenous compounds in smoke.

Among several additives treated, the best effect by means of elevation of combustibility and reduction of tar and nicotine contents in smoke was observed by adding sodium citrate from 0.6 to 1% in tobacco.

The following results were obtained through investigating combustibility, chemical composition, and differential thermal analysis of the tobacco treated with the burning additives.

- 1) The close relation was observed between the levels of the smoke components and combustibility of the treated tobacco.
- 2) Differential thermal analysis (D.T.A.) of citrate-treated tobacco shows an increase in H. Value and a decrease in L. Value as compared with other tobacco sample.
- 3) The D.T.A. of sodium-nitrate and sodium-citrate shows that sodium-nitrate gives endothermic reaction at 270°C and 310°C and sodium citrate gives exothermic reaction at 290°C with endothermic reaction at 170°C and 310°C.
- 4) Na₃-citrate-treated tobacco shows an increase in smoke generation between room temperature and 350°C (Zone A) and a decrease in smoke generation between 350°C and 900°C (Zone B) compared with untreated tobacco.

The smoke from these tobacco also contains lower levels of Tar, Nicotine, Phenols, Nitrogen oxides and Benzpyrene, and elevation of static Burning rate.

緒 論

最近에 와서 喫煙人口가 점점 增加하고 喫煙時 生成되는 有害物質로 因한 煙草의 有害作用이 論議됨에 따라 많은 學者들에 依해서 喫煙時 生成되는 有害物을 減少시키기 爲한 여러가지 研究가 進行되어 喫煙衛生面에서 큰 進展을 보이고 있다. 其中에서도 化學物質을 添加하여 有害物을 減少시키는 한 分野로서 燃燒劑(Burning agent)를 添加하여 燃燒性을 良化시켜 왔는바 이러한 燃燒性에는 保火力, 引火力, 燃燒의 均一度, 煙量, 灰의 性質 등이 포함된다.

이것에 關한 研究로서 小橋^{1,2)}와 Hoffmann³⁾ 등은 질산염을 添加하면 燃燒性이 좋아진다고 했으며 Benner⁴⁾ 등은 NaNO_3 添加로 燃燒溫度가 713°C 에서 686°C 로 저하한다고 하였다. 또한 Hoffmann 등은 8.3%의 NaNO_3 添加時에 T.P.M., Nicotine, Phenol, Benzpyrene 등의 煙氣成分이 減少되었다고 報告하였다. 특히 Benzpyrene은 發癌性 物質로서 Badger⁵⁾는 이와 유사한 Poly-cyclic Aromatic Hydrocarbone의 熱合成 最適溫度가 $660\sim 740^\circ\text{C}$ 이라는 點에서 Benzpyrene의 減少와 燃燒溫度 사이에는 깊은 關係가 있다고 지적하였다.

또한 Hoffmann⁶⁾ 등은 葉中에 質산염의 含量이 많은 담배의 煙氣에서는 Benzpyrene이 減少하였으며 總량도 減少했다고 報告했으며 Rath Kamp⁷⁾ 등은 KNO_3 의 添加量이 많을수록 Benzpyrene과 Tar가 점차 크게 減少하고 總량도 減少하는데 Nitro alkane系의 化合物은 增加한다고 報告했다. 그리고 Benzpyrene의 減少는 質산기가 Benzpyrene의 前驅物質을 소거시켜 주기 때문이라는 學說을 發表한바 있다.

그러나 Terrell⁸⁾ 등은 質산염을 添加할 경우 NO , NO_2 , N_2O , HCN , CH_3CN , 등의 質素化合物이 煙氣成分中에 增加되었다는 報告와 Morie⁹⁾는 Nitroso dimethyl amine의 煙氣中에서의 生成量이 增加한다고 했다.

Mccormick¹⁰⁾ 등은 煙草中의 質산염과 휘발성염기(二級 Amine)의 含量은 Nitroso amine의 生成량과 밀접한 關係가 있음을 報告하였고 Nitroso amine의 毒性에 關해서 Savder¹²⁾ 등은 生物學的 實驗에서 總양성이 있음을 確認했고, 人間에게는 痛을 유발한다고 했다. Witschi¹³⁾는 動物實驗에서 Nitroso amine이 肝과 肺에 축적된다고 報告한바 있다. Johnson¹⁴⁾ 등은 표지질소(¹⁵N)의 質산염 添

加實驗에서 Ammonia, Amide, Hetero Cyclic Compound, Nitrile 등이 增加함을 報告하였다. 이와같이 質산염은 燃燒性 및 Tar, Nicotine, Phenols, B(a)p의 減少效果가 큰 反面에 窒素化合物의 生成量을 增加시키므로 質산기가 없는 새로운 助燃劑를 開發할 必要性이 要請된다.

本研究에서는 이러한 問題를 解決하기 爲해 質산염과 표1. 과 같은 염증성분을 同時에 比較검토하여 有害物生成量이 적은 助燃劑를 開發하고 이를 活用하는데 目的이 있다.

Table 1. Acid and inorganic constituents in flue-cured (Tobacco leave)

Acid	Content (%)	Inorganic	Content (%)
Pectinic acid	11.0	Ca	2.8
Malic acid	9.0	K	2.7
Oxalic acid	1.0	Na	0.1
Citric acid	0.4	Mg	0.5
Formic acid	0.1	Al	0.1
Acetic acid	3.5	Fe	0.1

實驗材料 및 方法

1. 熱分解

1) 試料調製

일담배(74年產 Hicks 再乾葉)에 助燃劑를 添加(대진물%)하여 室溫에서 乾燥시킨 後 Cutting mill에서 115mesh로 분쇄하여 CaCl_2 Discicator에서 8%의 含水量으로 調和시킨 後 使用하였다.

2) 實驗裝置 및 測定條件

Shimadzu Thermal Analyzer DT-2B의 Differential Thermal Analyzer (DTA)部에서 山下¹⁶⁾의 示差熱分析 最適條件에 따랐다.

3) 試藥

Potassium Nitrate, Sodium Citrate, Sodium Tartrate, Magnesium Formate, Sodium Acetate는 Kishida製一級品을 使用하였다.

2. 卷煙의 製造 및 試料選別

1) 卷煙의 製造

專賣廳의 은하수製品の 葉配合 標準에 따라 單葉을 配合한 다음 加香液中 KNO_3 添加部分만 다른 助燃劑를 代替添加하여 0.9mm로 截刻하고 이 刻草(썰음담배)를 A.M.F. CS-11卷上機(Cigarette machine)에서 필터 20mm를 부착하여 84mm의 試料담배(卷煙)를 製造하였다.

2) 試料選別

2-1에서 製造된 試驗담배를 CORESTA法¹⁷⁾으로 選別하였다.

3. 成分分析 및 燃燒性 測定

1) 煙氣中の Nicotine, Tar 은 常法¹⁷⁾에 따라 定量했으며 吸煙條件은 다음과 같다. 自動吸煙機 (Philip Morris Automated Smoking Maching 20 Port)에서 吸煙時間 2 sec/回, 吸煙容量 30ml/回, 吸煙간격 1分1回, 燃燒長 50mm, 燃燒本數 10本이 있으며 定量値는 3回 반복 實驗한 後의 平均値이다.

2) 煙氣中 Phenol類의 定量

II-2-1)와 같이 製造한 卷煙을 吸煙條件(II-3-3)으로 吸煙할때 主流煙을 Cambridge filter (CM 113)에 捕集하여 煙의 응축물을 Lorentzen²⁶⁾의 法으로 定量하였다.

3) 煙氣의 pH

Artho^{21,22)}의 方法에 따라 測定하였다.

4) 煙氣中の NO+NO₂ 分析

分析機器²³⁾ 및 金²⁴⁾에 따라 Diazo法으로 分析하였다.

5) Benzpyrene의 分析

大西²⁵⁾와 李²⁶⁾ 등의 方法에 따라 分析하였다.

6) 燃燒速度와 吸煙回數 測定

自然燃燒速度는 燃燒性 測定機(Filtana instruments)에서 점화후 分當 몇mm 또는 몇 mg가 연 소했는가를 測定한 것이며 吸煙回數는 自動吸煙機 (Philip Morris製 20 port)에서 50cm의 燃燒長을 II-3-3)과 같은 吸煙條件으로 吸煙할때의 回數이며 10本에 對한 平均値로 나타냈다.

結果 및 考察

1. 助燃劑가 燃燒性에 미치는 效果

II-2의 方法으로 製造된 卷煙을 II-3-8)의 方法으로 燃燒性을 測定할結果는 Table 2, Table 3, Table 4와 같다.

Table 2. Effect of citrate salts added to tobacco on SBR

Type citrate (0.6% Dry basis)	SBR (mm/min)	SBR (mg/min)
None	4.0	53
Magnesium	4.4	58
Calcium	5.1	67
Potassium	5.2	68
Sodium	5.4	71

* SBR=Static Burning Rate

Table 3. Effect of burning agents added to tobacco on SBR

Burning agents (0.6% Dry basis)	SBR (mm/min)	SBR (mg/min)
None	4.0	53
Na-Carbonate	4.9	65
Na-Nitrate	5.0	66
Na-Tartrate	5.1	67
Na-Acetate	5.2	68
Na-Citrate	5.4	71

*SBR=Static Burning Rate

Table 4. Effect of Na-Citrate added to tobacco on SBR and Puff number

Na ₃ -Citrate added rate (Dry basis)	SBR (mm/min)	Puff number (No/Cig)
None	4.0	10.58
0.3	4.9	10.05
0.6	5.4	8.84
1.0	5.4	9.14
1.5	5.3	8.86
2.0	5.1	9.28
2.5	4.8	9.35

*SBR=Static Burning Rate

Table2의 여러가지 시트르산염 중에서 Mg, Ca, K, Na, 순으로 연소성이 좋고 Table3의 여러가지 Na염중에서는 시트르산염이 가장 좋았다. 이것은 Resink¹⁵⁾의 담배말음종이에 대한 실험결과와 비슷한 結果이다. 특히 지금까지 가장좋은 조연제로 알려진 질산염보다 유기산염의 燃燒性이 더 좋았는데 이것은, 담배의 煙에 관한 研究 綜說³⁵⁾중에서 有機酸 특히 말산, 시트르산, 옥살산과 같이 燃燒時에 炭酸鹽을 생성하는 것이 가장 적합하다"는 말과 일치한다. 또한 Table4의 Na₃-Citrate에 대한 연소성시험은 0.6~1.5%의 첨가농도에서 가장좋은 效果를 나타냈다.

2. 添加劑가 有害物 減少에 미치는 영향

연기중의 Tar, Nicotine의 含量을 II-3-3)에 따라 분석한 후 무처리에 대한 감소율로서 각종 첨가제의 效果를 표시하면 Fig. 1. Fig. 2.와 같다.

Fig. 1.의 시트르산염, 질산염, 탄산염에 대한 Tar, Nicotine의 감소율에서도 연소성에 대한(Table 2, Table3) 결과와 같이 Na염중 시트르산염이 가장 양호했다. 또한 Fig. 2의 시트르산 나트륨과 질산나트륨의 첨가농도별 시험에서 2%이하의 첨가에서는 시트르산염이 Tar, Nicotine,의 감소율이

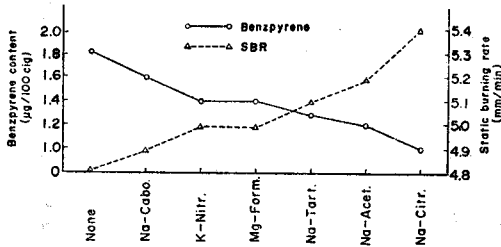


Fig. 1. Comparison of reduction agents added to tobacco on reduction rate (0.6 Dry basis).

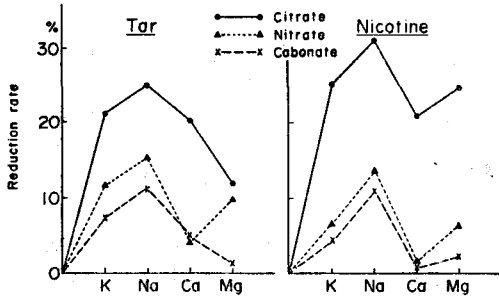


Fig. 2. Comparison of NaNO_3 and $\text{Na}_3\text{-Citrate}$ added to tobacco on reduction rate.

크며 특히 0.6%의 시트르산염 첨가시에 가장 양호한 것으로 나타나 Table 4의 연소효과, 최적농도와 일치하였다.

3. 燃焼性と煙氣成分과의 관계

助燃劑添加에 의한 燃焼性(Table 3)과 煙氣中の Benzpyrene 함량(II-3-7)에 따라 분석)과의 관계는 Fig. 3.과 같다.

Fig. 3.에서와 같이 燃焼성이 좋으면 연기중의 Benzpyrene 함량은 감소된 것으로 나타났다.

다음은 $\text{Na}_3\text{-Citrate}$ 의 添加농도를 다르게 할 경우 연기성분의 변화에 대한 결과인데 phenols은 II-3-4)에 따라 분석하고, NO , NO_2 ,는 II-3-6)에 따라 분석하여 Nicotine과 함께 이들 연기성분의 감소율과 연소성(Table 4)과의 관계로 나타냈는데 그 결과는 Fig. 4.와 같다.

Fig. 4.에서도 연소성이 좋았던 $\text{Na}_3\text{-Citrate}$ 첨가구(참조: Table 4)에서 Nicotine, Phenols, NO , NO_2 ,의 감소효과가 좋았다. 즉 연소성이 좋으면 Benzpyrene, Tar, Nicotine, Phenols, NO , NO_2 , 등의 유해성분감소 효과가 크므로 직연위생면에서도 조연제를 첨가할 필요가 있다고 본다.

4. 열분해

II-1에 따라 열분석한 결과는 Fig. 5, Fig. 6,

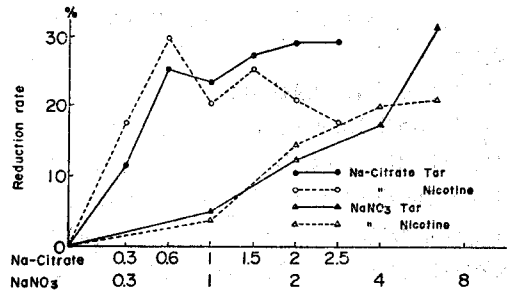


Fig. 3. Correlation between Benzpyrene content and SBR by burning agents added to tobacco.

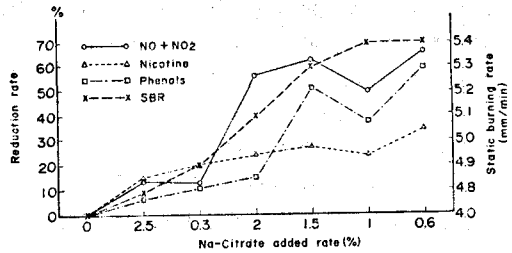


Fig. 4. Correlation between smoke composition and SBR by $\text{Na}_3\text{-Citrate}$ added to tobacco.

Fig. 7과 같다.

Fig. 5.는 담배의 示差熱分析(Differential thermal Analyzer : D.T.A) Curve인바 130°C 부근의 최대 흡열반응 Peak인 점 A와 330°C 부근의 최고 발열반응 Peak인 점 B에서 수평선과 수직선을 긋고 이 두선이 만나는 점 간의 거리를 L值라 하고 높이를 H值라 하면 $\text{Na}_3\text{-Citrate}$ 첨가구에서 L值가 가장적이고 H值는 가장 크다. 이는 嶋田³³⁾의 실험에서 담배의 연소성이 좋으면 L值가 적다는 결과와 일치하는 것으로서 Table 3의 결과는 시트르산염의

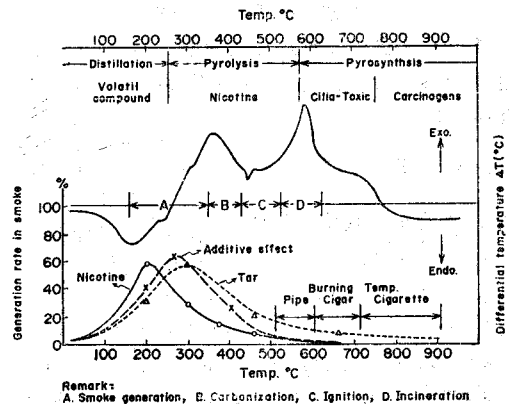


Fig. 5. DTA curve of control and burning agents added to tobacco.

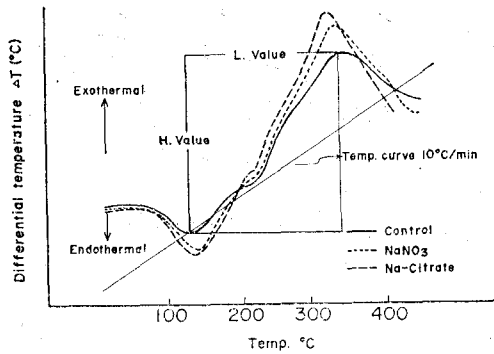


Fig. 6. DTA curve of control and burning agents added to tobacco.

Fig. 6. DTA curve of Additives

...Na₃-Citrate ...Na-Nitrate ...K-Nitrate

첨가구가 가장 연소성이 좋았다. 이러한 열특성 효과는 Fig. 6. 에서와 같이 질산염(Na)은 270°C, 310°C, 에서 흡열반응을 하는데 시트르산염은 290°C에서 발열반응이 일어나기 때문이 아닌가 생각된다. Fig.7.의 온도대 (Zone A : 25°C~350°C, Zone B : 350~900°C)에 따른 Tar생성량을 보면 0.6~1%의 Na₃-Citrate를 첨가한 경우 Zone A의 Tar생성량

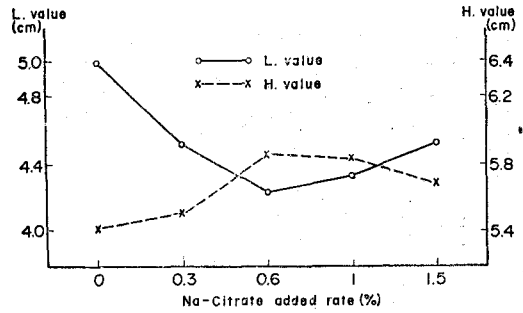


Fig. 7. Correlation between Na₃-Citrate treated rate(%) and Tar contents in smoke at each temperature zone.

이 많아진 반면 Zone B의 Tar생성량은 적어졌다. 이것은 저자의 연구보고³⁸⁾에서 밝힌바와 같이 이러한 열특성을 가지면 연소성이 좋고 Tar, Nicotine, Phenols 등의 연기성분이 감소된다고 한 것과 일치한다. (Table 4와 Fig. 4.의 결과)

單葉 및 은하수 현행 (76.7.1) 劫草에 NaNO₃와 Na-Citrate를 添加한 구와 無處理에 대한 煙氣成分變化는 Table 5. 와 같다.

Table 5. Amount of harmful compound in tobacco smoke (0.6% dry basis)

Component	Sample	Control	NaNO ₃	Na ₃ -Citrate	Unit
Tar	Shred	23.9	20.8	17.65	mg/cig
Nicotine	Shred	1.35	1.2	0.92	mg/cig
Phenois	Shred	230	175	115	μg/cig
Cilia-Toxic					
NO, NO ₂	Y.S.A.	319	461	271	ppm
	Burley	554	826	323	ppm
HCN	Burley	13.2	13.3	10.2	ppm
Carcinogens Benzpyrene	Shred	8.3 × 10 ⁻⁵	3.1 × 10 ⁻⁵	2.0 × 10 ⁻⁵	ml/l

Shred=EUNHASU Shred

要 約

담배에 질산염을 첨가하면 질소화합물이 증가되므로 질산염의 代替物을 開發하기위한 실험을 한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다. 여러가지 첨가제 중에서 0.6~1%의 시트르산나트륨을 첨가하는 것이 연소성 및 Tar, Nicotine의 減少效果가 가장 양호했다. 특히 助燃劑添加에 따른 燃燒性과 有害成分減少效果 및 熱特性에 對한 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) 연소성이 좋으면 Tar, Nicotine, Benzpyrene

Phenols, NO, NO₂, 등의 유해성분이 감소됐다.

2) 단엽에 添加된 질산염과 시트르산염의 示差熱分析效果는 시트르산염 첨가時 L值가 가장 적고 H值가 가장 컸다.

3) 순수한 질산염과 시트르산염의 示差熱分析에서 전자는 發熱反應이 없는데 후자는 發熱反應이 있었다.

4) 0.6~1%의 시트르산나트륨 첨가時에 Zone A에서는 Tar생성량이 많았고 Zone B에서는 Tar생성량이 가장 적었다. 또한 이들 담배의 연기에서는 Tar, Nicotine, Phenols, Nitrogen oxides,

Benzpyrene의 含量이 적었으며 연소성이 향상되었다.

參 考 文 獻

- 1) 小稿友助 : (日本) 專研報, No. 103, 9-14 (1961)
- 2) 小稿友助 : (日本) 專研報, No. 108, 260-289 (1966)
- 3) Hoffmann, D. and Wynder, E.L.: *Cancer Res.*, **27**, 172-174 (1967)
- 4) Burdick, D., Benner, J.F. and Burton, H.R.: *Tob. Sci.*, 138-141 (1969)
- 5) Badger, G.M.: *Progress in Physical Organic Chemistry* No. 3, 1-40 (1965)
- 6) Hoffmann, D. and Wynder, E.L.: *Nat. Cancer Inst. Monogr.*, **28**, 151 (1968)
- 7) Rathkamp, G. and Hoffmann, D.: *Beitr. Tabakforsch.* **4**(3), 124-134 (1968)
- 8) Terrell, J.H. and Schmeltz, I.: *Tobacco Sci.*, **14**, 78 (1970)
- 9) Morie, G.P. and Sloan, C.H.: *Beitr. Tabakforsch.*, **7**(2), 61-66 (1973)
- 10) McCormick: *Nature* **244** (5413) 2370238 (1973)
- 11) Johnson, W.R., Clorgh, S.C. and Chen, P.H.: *Nature* **243** (5404) 223-225 (1973)
- 12) Sander, J.: *Williams & Wilkins Co. Baltimore*, 109-117 (1972) *Environment and Cancer Twenty-fourth Annual Symposium on Fundamental Cancer Research*
- 13) Witsch, H.: *Biochemical Journal*, **136**(3) 789-794 (1974)
- 14) Schlossing, TH.: *J. Prakt. Chemie.*: **81** 143-50 (1860)
- 15) Resnik, F.E.: *CORESTA Symposium* 47-55 (1974)
- 16) 山下雄右, 小稿友助 : (日本) 專研報, No. 107, 160-164 (1965)
- 17) COREST General Assembly Standard Method 183 (1966)
- 18) 煙草 및 材料品 分析方法(專賣廳), 19 (1967)
- 19) 山崎正雄, 木村宏子, 雙木利子 : (日本) 專研報 No. 111, 77-83 (1969)
- 20) Lorentzen and Neurath.: *Anal. Chem. Acta.* **31**, 272-278 (1964)
- 21) Artho, A.J.: *Beitr. Tabakforsch.*, **3**(7), (1961)
- 22) 林光洙, 金基煥 : 研報 專賣技術研究所), 459 (1973)
- 23) 分析機器, **9**(8) 538(1970)
- 24) 金容泰, 金萬旭 : 研報(專賣技術研究所) 499-514 (1972)
- 25) 大西昭男, 遠藤由和子, 前田和生, 上原實(日本) 專研報 **114**, 231 (1972)
- 26) 李英鍾, 研報, 507-521 (1975)
- 27) Benner, J.F., Burton, H.R. and Burdick, D.: *Tobacco Sci.*, 37-40 (1968)
- 28) Andrew, G.K., Richard, E.M. and James, E.M.: *Tob. Sci.*, 125-129(1968)
- 29) Rathkamp, G. and Hoffmann, D.: 21th, *Tob. Chem. Res. Conf. Winston-Salem N.C.*(1967)
- 30) Hoffmann, D. and Wynder E.L.: *An Experimental approach J.A.M.A.*, **192**, 88 (1965)
- 31) Hoffmann, D. and Wynder, E.L.: *Proc. Am. Assoc. Cancer Res.*, **3**, 373 (1962)
- 32) Hoffmann, D. and Wynder, E.L.: *Cancer*, **12**, 1078 (1951)
- 33) 嶋田洋子, 村松茂登彦, 小尾幸照. *Tob. Sci.*, **XV**, 15-16 (1971)
- 34) 金容泰, 李鍾國, 慎庸籍 : 研報 433 (1972)
- 35) 담배의 煙에 관한 研究綜說, <日本專賣公社> p. 170.
- 36) 堀口博 : 有機合成論 p. 70
- 37) Schmeltz, I. Hickey L.C. and Schlotzhauer W.S.: *Tob. Sci.*, **11**, 52 (1967).
- 38) 林光洙, 金基煥 : 試驗研究報告.(專賣廳), 547-559 (1974)