

## 이온교환수지를 이용한 담배 주류연 중 시안화수소와 알데히드의 선택적 제거특성

이정래<sup>#</sup> · 현승미<sup>#</sup> · 황택성<sup>†</sup>

충남대학교 공과대학 화학공학과

(2016년 8월 2일 접수, 2016년 8월 29일 수정, 2016년 9월 17일 채택)

## Selective Removal of Aldehydes and Hydrogen Cyanide Yields in Mainstream Cigarette Smoking Using Ion Exchange Resins

Jung-Lae Lee<sup>#</sup>, Seung-Mi Hyeon<sup>#</sup>, and Tack-Sung Hwang<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University,  
99 Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34134, Korea

(Received August 2, 2016; Revised August 29, 2016; Accepted September 17, 2016)

**초록:** 본 연구는 담배 주류연 중 알데히드 화합물과 시안화수소의 선택적 감소를 위해서 몇 가지 이온교환수지 흡착제를 Ky3R4F 기준담배에 적용하였다. 그 중 CR11과 AMP16OH 이온교환 흡착제는 담배 주류연 중 시안화수소는 95%, 포름알데히드는 50%의 높은 여과 흡착선택도를 보였다. 이는 활성탄과 합성 제올라이트를 사용할 때보다 높은 감소율을 보였다. 이온교환수지에 의한 화학적 흡착은 담배 주류연에서 특정 증기상 성분의 효과적인 제거 메커니즘의 가능성을 보여준다. 본 연구에서 연구된 결과는 실제 적용되고 있는 필터 흡착제의 주류연에서의 흡착 메커니즘을 이해하고 특정성분을 선택적으로 제거하기 위한 필터를 제조하는데 도움이 될 것으로 기대된다.

**Abstract:** This study used several ion-exchange resins and showed that CR11 and AMP16OH have highly selective area and are efficient adsorbents for formaldehyde, acetaldehyde and HCN in the smoke generated from Ky3R4F reference cigarette smoke. The substantial adsorption of HCN (>95%) and formaldehyde (>50%) was also observed. The decrease in these compounds was greater than that from using an activated carbon and synthesis zeolite. The results also demonstrated that chemisorption was an effective mechanism for the adsorption of certain vapor phase constituents from cigarette mainstream smoke. The results may be helpful in designing selective filter and understanding the retention mechanism of mainstream smoke compounds in previous studies and practical filter materials.

**Keywords:** hydrogen cyanide, formaldehyde, acetaldehyde, selective adsorption, ion exchange resin.

## 서 론

담배연기는 5000여 가지의 화합물로 구성되어 있음이 밝혀졌고, 이 중 150여 화합물은 toxicological activity를 갖고 있다고 한다.<sup>1,2</sup> 특히 포름알데히드와 아세트알데히드는 IARC(international agency for research on cancer)의 발암성 분류에서 group 1과 2B로 각각 분류되었으며, 시안화수소는 respiratory와 cardiovascular toxicant로 확인되었다.<sup>3,4</sup>

담배연기 중에서 알데히드 함량에 관한 연구로는 Parrish 등의<sup>5</sup> Turnable diode laser infrared spectroscopy를 이용하여 흡연횟수 별 포름알데히드를 측정하는 방법을 연구하였는데, 저자들은 주류연 중에 포름알데히드가 lighting puff에서 전

체 30-40% 정도 생성된다고 밝혔다. Talhout 등은<sup>6</sup> 알데히드의 전구체로는 담배에 첨가되는 탄수화물에 영향이 크다고 주장한 바 있는데, Baker는 2006년에 발표한 논문에서 위 주장에 대하여 실증적 실험결과와 많은 문헌 조사를 통하여 탄수화물이 담배연기의 알데히드 이행량을 증가시키는 그 어떠한 과학적 증거가 없다는 반박논문을 발표하기도 하였다.<sup>7</sup>

담배연기 중 시안화수소의 전구체는 의심할 여지없이 잎담배에 존재하는 Nitrate와 Protein이다.<sup>8</sup> 잎담배에 함유된 질산염과 단백질이 흡연을 하는 동안 연소온도가 높게 형성되어 시안화수소가 생성되며, 반대로 낮은 연소온도에서는 담배의 자연연소 동안에 생성되는 것으로 Baker는 주장하였다.<sup>9</sup>

담배연기 중에 유해물질을 선택적으로 감소시키는 연구는 1950년대부터 이루어졌는데 영국 BAT의 Baker와<sup>9</sup> 미국 NIH Hoffmann<sup>10</sup> 그리고 American Health Foundation의 Wynder 등에<sup>11</sup> 의해서 주로 연구되었고 이들이 언급한 내용들이 담배산업에서 해결해야 할 중요한 핵심연구과제로 부각되었다.

<sup>#</sup>Equally contributing authors to this work.

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

E-mail: tshwang@cnu.ac.kr

©2017 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

이러한 보고서를 종합해 보면 흡착기능을 증진시키기 위해 초기엔 활성탄을 이용하는 연구가 주로 이루어졌는데 활성탄은 비선택적 물리흡착현상을 갖고 있지만 끓는 점이  $-30^{\circ}\text{C}$  이상인 휘발성 화합물들을 흡착제거시키는데 유용성을 갖고 있어 실용적으로 많이 사용되었다.<sup>12</sup>

그럼에도 불구하고 담배필터에서의 물리적 흡착현상에 대하여 high flow rate의 조건에서 완벽한 이해가 부족하고 매우 짧은 시간 동안에 흡착제와 연기성분이 접촉하기 때문에 실용적 관점에서 gas-Solid interface에서 특이한 흡착기능을 가져야 흡착제의 효율성이 크다. 또한 흡착제 표면은 응축된 담배연기 성분들에 의해서 기공을 막는 현상이 일어나며, 특히 기체상이나 연기유해물질 등은 상온에서 높은 증기압을 갖고 있어 물리적 흡착률이 낮다는 것이 밝혀졌다. 이러한 특성을 갖는 화학종이 포름알데히드, 아세트알데히드 또는 시안화수소와 같은 연기성분들이다.

Reucroft와<sup>13</sup> Barnes 등의<sup>14</sup> 활성탄에 의한 시안화수소의 화학흡착에 대한 연구에서 담배연기 중에 시안화수소와 휘발성 알데히드의 선택적 여과현상을 가지는 메커니즘으로 해석을 함으로써 담배연기 성분들의 제거에 화학흡착 이론과 실용성에 대한 과학적 재평가가 이루어졌다.

이러한 연구와 더불어 국내에서도 Park 등의<sup>15</sup> 연구에서는 알데히드화합물에 대하여 선택적 흡착능을 확인하기 위하여 강산성 양이온교환체와 강염기성 이온교환체를 이용하여 20-50%의 선택적 제거능을 갖고 있다고 발표하였다. 이 연구에서 이온교환체와 알데히드화합물들이 이온반응을 통한 화학흡착현상으로 해석하고 이온교환수지에 함유된 수분함량에 따라서 흡착능의 차이가 있음을 밝힌 바 있다. 또 다른 Park 등의 연구에서는<sup>16</sup> hydrazine을 폴리스티렌 기재에 접착시켜 주류연 중의 카보닐화합물의 흡착현상에 대한 비교연구를 통해 선택도에 미치는 영향을 평가한 연구도 있다.

담배연기 중에서 알데히드와 시안화수소의 동시제거를 위해 선택적 흡착현상에 관한 연구는 Tharh 등이<sup>17</sup> 활성탄에 금속이온을 접착시켜 시안화수소의 흡착특성을 고찰한 연구가 있고, Lim 등에<sup>18</sup> 의하여 APS(3-amino propylsilane)를 실리카겔과 활성탄에 접착시켜 담배연기 중 시안화수소와 알데히드에 관한 선택적 흡착능을 비교한 연구가 있다.

최근 Branton 등이<sup>19</sup> amine 관능기를 부여한 이온교환수지를 이용하여 주류연 중 알데히드와 시안화수소를 제거하기 위한 연구가 보고되었다. 이 연구에서 다공성 폴리스티렌을 기본으로 하는 이온교환수지(Diaion CR 20)에 아민관능기를 부여하여 시안화수소와 포름알데히드를 80% 이상 선택적으로 주류연의 이행량을 감소시킬 수 있다고 하였다. 이 때 저자들이 각 담배 cavity에 충전한 이온교환수지의 무게는 60 mg/cig 수준이었다.

담배연기 중에 알데히드와 시안화수소에 대한 이행량 연구는 CORESTA(세계담배과학자회의)산하 Special Analytes

Task Force 공동연구팀에 의하여 Hoffmann's 성분들의 분석 연구 보고서가 발표되었다. 이 연구에서 기준담배로 2R4F와 1R5F를 사용하여 전 세계 19개 연구실이 참여하여 연소, 포집, 분석방법, 유효성 검증 등을 통해 분석방법간의 차이와 국제적 표준분석법의 제정을 위한 유용한 보고서로 평가받고 있다.<sup>20</sup>

위와 같은 여러 선행적 연구를 토대로, 이 연구에서는 몇 가지 이온교환수지 흡착제를 이용하여 담배의 주류연 중의 알데히드와 시안화수소의 연기기행량 감소를 동시에 달성하고 유효성이 검증된 분석방법을 적용하여 흡착현상을 해석하고 선택성에 미치는 영향을 고찰하였다.

## 실 험

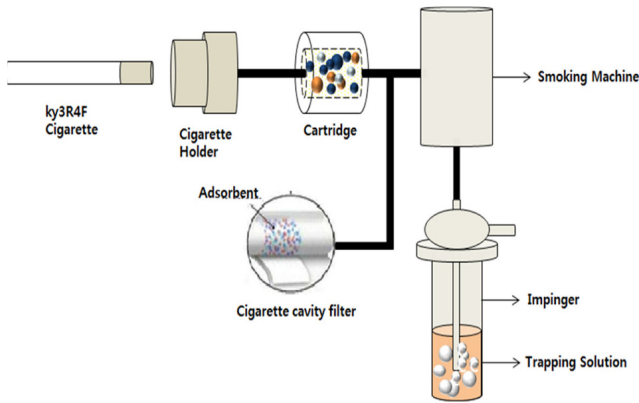
**시약 및 재료.** 시안화수소 분석을 위해 사용된 시약인 potassium cyanide(KCN), potassium phosphate monobasic, sodium phosphate dibasic과 chloramine T, bis-pyrazolone 및 DMF(*N,N* dimethylformamide), 3-methyl-1-phenyl-2-pyrazolin-5-one, sodium-4-pyridinecarboxylic acid(isonicotinic acid) 등은 Aldrich Chemical Co.(USA)사 제품을 사용하였다.

알데히드화합물 실험에서 사용한 시약은 2,4-dinitrophenyl hydrazine은 Tokyo chemical Industry Co. LTD(Japan)사 제품을 사용하였고, acetonitrile(ACN)은 Merck Co.(Germany)사 제품, perchloric acid와 buffer인 trizma base[tris(hydroxymethyl)-aminomethane] 1%를 Aldrich Chemical Co.(USA)사 제품을 사용하였다.

이 연구에서 사용된 이온교환수지는 산성, 염기성 이온교환수지 중에서 폴리스티렌을 기본으로 하는 porous type의 TRILITE CMP28과 gel type의 SCR-B Na<sup>+</sup>(Sulfonate), I type, TRILITE AMP 16 OH<sup>-</sup>(trimethyl-ammonium), DIAION CR11 OH<sup>-</sup>(polyamine)을 사용하였고, 합성된 zeolite A type의 sodium aluminosilicate Valfor 100과 Aplite 918을 각각 사용하였다.

이 연구에서 사용된 표준담배(Ky3R4F)는 Kentucky Tobacco Research & Development Center(University of Kentucky Lexington, KY, USA)로부터 구입하였다.

**Smoking 조건 및 연기흡착장치.** 본 연구에 사용된 담배연기 포집 및 흡착장치는 Figure 1과 같이 자체 제작하여 사용하였다. Figure 1에서 담배가 연소되어 연기성분이 이행하는 동안 이온교환수지에 흡착이 되도록 adsorption column에 충전시켰으며, 담배 rod에 직접 이온교환수지를 적용하기 위해서는 삼중 필터의 cavity 부분에 충전하여 흡착필터를 제조하였다. 흡착관의 균일성 확보를 위하여 충전 후 담배의 무게 및 흡인 저항을 측정하여 평균의  $\pm 5\%$  범위 내 시료를 선별하였다. 증기 상 성분의 포집용액은 시안화합물의 경우 trapping solution은 0.2 N NaOH 용액을, 알데히드 포집용액



**Figure 1.** Schematic diagram for smoke trapping and adsorption unit with IEC cavity filter.

은 2,4-DNPH 용액을 각각 사용하였다.

시안화수소와 알데히드화합물의 분석을 위하여 사용된 담배시료는 상대습도 60±3% 및 온도 22±1 °C 조건 하에서 48 시간 이상 조화한 후 사용하였다. 담배연기를 발생시키기 위해서는 국제표준화기구(ISO 4387)에서 제정된 규격에 의하여 선형 자동흡연장치(Cerulean SM 450, UK)를 이용하여 흡연주기 58초, 흡연시간 2초, 흡연부피 35 mL로 조절하여 캠브리드지 필터 패드에 전 연기응축물을 포집하고 증기상 성분은 위에서 설명한 흡착장치를 이용하여 각각 포집한 후 각 성분들의 흡착량, 여과량, 이행량 등을 계산하였다. 흡연 갯되는 선형 자동흡연장치(Cerulean SM 450, UK)를 이용하여 ISO 4387 표준조건 하에서 각 시료 별 3개비를 연소시켰다. 각 성분의 포집과정은 Park 등의 방법에 준하여 실험하였다.<sup>15</sup>

**시안화수소와 알데히드화합물의 분석.** 시안화수소의 분석은 Na 등의<sup>21</sup> 방법에 따라 자동연속흐름 분석장치(continuous flow analyzer, Bran Luebbe Co.)를 사용하였다. 또한 알데히드화합물의 분석을 위해 사용된 포집용액은 0.45 μm 실린지 필터에 의해 거른 후, 일정량을 취하여 trizma base 용액으로 희석하였고, HPLC-UV 365 nm의 검출기(Agilent Technologies Co.)를 사용하여 분석을 진행했다. LC column은 250 mm×4 mm, 100, reversed phase(RP) 18e(5 μm)이였으며, disposable guard column은 4 mm×4 mm 18e(5 μm)를 사용하였다.

**증기상 성분의 흡착선택도 평가.** 시료의 TPM(Total Particulate Matter, 전연기응축물) 값의 변이를 고려하여 이온교환수지의 시안화합물과 알데히드화합물에 대한 선택적 흡착률은 식 (1)에 의하여 계산하였다.<sup>22</sup>

$$S_x = \left( \frac{\frac{R_x - I_x}{R_x}}{\frac{R_{TPM} - R_x}{I_{TPM} - I_x}} \right) \times 100 \quad (1)$$

식 (1)에서  $S_x$ 는 특정 화합물  $X$ 의 흡착도,  $R_x$ 은 대조구,  $I_x$ 는 sample 시안화합물과 알데히드화합물의 측정값을 나타낸다.  $R_{TPM}$ 는 대조구 TPM 값,  $I_{TPM}$ 은 sample의 TPM 값이다.

## 결과 및 토론

**이온교환수지에 의한 담배연기 성분들의 흡착.** 실험에서 제시한 이온교환수지를 이용하여 연기흡착층을 제조하고 담배를 연소시켜 이온교환수지에 흡착된 담배연기 응축물의 흡착현상을 사진으로 표시하였다. Figure 2에 보인 사진은 담배연기 응축물이 흡착되기 전(A)과 후(B)의 이온교환수지의 표면의 변화된 모습을 보여주고 있다. 연소 후 연기응축물이 이온교환수지가 채워진 카트리지를 통과하는 과정에서 이온교환수지에 흡착됨으로써 이온교환수지의 표면 색상이 현저히 변화되는 것을 알 수 있었다. 이러한 흡착은 이온교환수지의 표면 흡착현상을 보여주고 있으며 물리 화학흡착현상이 동시에 일어나는 현상으로 해석하였다. 전형적인 연기입자들의 여과현상이 일어나는 것으로 사려되었다.

Figure 3, Figure 4, Table 1은 TRILITE CMP28 이온교환수지의 연기성분 흡착 전-후에 포함된 이온들의 분포특성을 SEM-EDAX로 분석한 결과이며, 여기에서 un.C는 피크 면적을 정량화한 값을 의미하고, norm.C는 백분율로 정량화한 값을 의미한다. Figure1, Figure 2, Table 1에서 보는 바와 같이 담배연기성분이 연소되어 이온교환수지에 흡착될 때 이온

	(A) Before smoking	(B) After smoking
CR11 (Chelate Resin)		
AMP 16OH (Anion Resin)		
CMP 28LH (Cation Resin)		

**Figure 2.** Photos for adsorption of smoke condensate with ion exchanger resin.

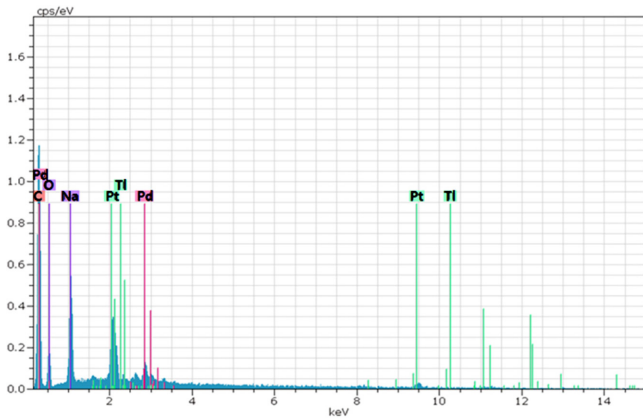


Figure 3. Different ion scattering state of ion exchanger before smoking by SEM-EDX.

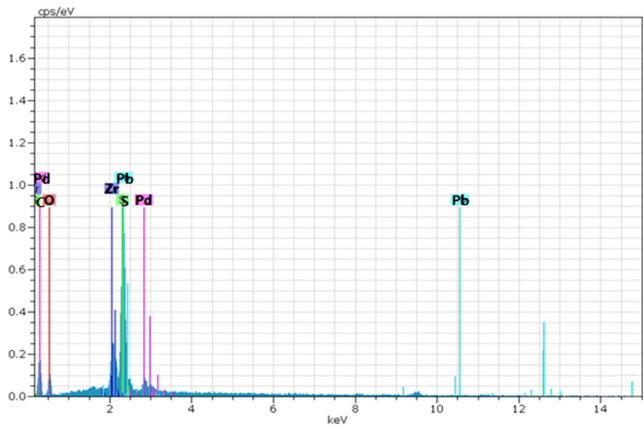


Figure 4. Different ion scattering state of ion exchanger after smoking stage by SEM-EDX.

교환수지가 어떠한 물리화학적 변화를 수반하는 가에 대한 현상을 이해하는데 유용한 정보를 주고 있다. 즉 이온교환수지가 담배연기성분을 흡착하더라도 내부 분자 구조나 조성에 영향이 크지 않음을 예측할 수 있다. 이러한 결과는 Park 등의<sup>5</sup> 보고와 Branton 등의<sup>19</sup> 보고에서 언급된 내용과 같은 현상이었다. 따라서 이온교환수지를 이용한 실용적인 담배부착

Table 1. Various Element Contents of Ion Exchange TRILITE CMP 28 Resin after Smoke Stage by SEM-EDAX Quantitative

Elements	Atom C [at%] smoking		unn.C [wt.C]		norm.C [wt.C]	
	Before	After	Before	After	Before	After
Carbon	58.7	54.4	29.3	23.4	38.5	32.2
Oxygen	30.2	26.9	19.9	5.4	26.2	21.2
Platinum	1.6	2.3	13.1	16.3	17.3	22.4
Sodium	8.5	14.5	8.1	11.9	10.7	16.4

용 필터를 개발함에 있어서 이온교환수지 내의 분자구조 변화나 전환현상이 매우 적을 것이라고 판단하였다.

Table 2는 이 연구에서 사용된 이온교환수지 및 합성 zeolite와 같은 흡착제를 이용한 필터의 여과 및 흡착효율을 평가하기 위하여 Ky3R4F 기준담배에서 측정된 TPM, nicotine, 포름알데히드, 아세트알데히드 그리고 시안화수소에 대한 주류 연의 이행량을 표시한 것이다. 이 표에서 알 수 있듯이 이온교환수지나 zeolite 흡착제를 cavity 형태의 필터나 adsorption column을 부착하면 기존의 필터에서 나타나는 흡인저항의 증가로 연기응축물의 TPM과 nicotine의 이행량이 감소하는 것을 알 수 있다. 즉 이온교환수지의 겉표면에 물리적인 여과 현상과 흡착에 의해서 연기 이행량이 감소하는 것이다.

특히 시안화수소의 이행량이 AMP 16OH와 킬레이트 수지인 CR 11이 부착된 담배필터 구조에서는 흡착필터가 부착되지 않은 대조구의 97.8 µg/cig에서 2.9와 2.7 µg/cig로 약 97% 범위로 절대 이행량이 감소하는 것을 알 수 있다. 또한 포름알데히드의 이행량 감소는 zeolite가 부착된 시험구조에서 16.4 µg/cig으로 대조구의 84.4 µg/cig 보다 약 80%의 높은 제거율을 보였다. 이러한 시안화수소에 대한 AMP16OH과 킬레이트 수지인 CR 11이 부착된 담배필터에서 선택적 흡착현상은 기존의 여러 선택흡착제보다 우수한 흡착효율을 보이고 있다. Jianhui 등의 연구결과에서 얻은 아세테이트 필터에서 시안화수소의 평균여과율은 24% 정도의 값을 보고한 바 있다.<sup>23</sup>

이러한 괄목할 만한 감소는 Branton 등이<sup>19</sup> macroporous polystyrene based ion-exchange resin(Diaion CR20)에 표면

Table 2. Mainstream Smoke Yields in Ky3R4F Using an Ion Exchange Resin

Components	IEC/Additive					
	None	CR11	AMP 16OH	CMP28	IEX700F	Zeolite aplite
TPM (mg/cig)	9.4	6.6	7.5	11.7	5.4	3.9
Nicotine (mg/cig)	0.7	0.4	0.5	0.5	0.3	0.2
Formaldehyde (µg/cig)	83.4	43.5	66.4	71.2	50.5	16.4
Acetaldehyde (µg/cig)	911.6	725.6	647.2	693.5	651.5	490.4
HCN (µg/cig)	97.8	2.9	2.7	75.4	24.7	22.5

을 amine 관능기로 개질하여 시안화수소를 80% 감소시킨 결과보다도 우수함을 알 수 있다. 포름알데히드, 아세트알데히드의 선택적 흡착능을 연구한 논문에서 아민관능기를 부여한 필터에서의 알데히드의 흡착은 아래와 같이 imines를 형성하여 알데히드의 친핵적 포획(nucleophilic capture)으로 설명하고  $RCHO + R'NH_2 \rightarrow R'CH=NR' + H_2O$ 와 같은 화학반응식으로 표현하였다.

또한 담배연기 중의 시안화수소의 감소는 약염기현상에 의하여 일어나는 것으로 제안하였다. 이때의 화학반응은  $R-NH_2 + HCN \rightarrow R-NH_3^+ CN^-$  또는  $R_2-NH + HCN \rightarrow R_2-NH_2^+ CN^-$ 로 표현할 수 있다. 이러한 반응에 효율성 측면에서의 제거효율은 pore size, 기질 그리고 amination 조건에 따라서 영향을 받으며 chemisorption 현상을 극대화하는 것이 향후 담배필터의 선택성을 증가시키는 핵심요소일 것으로 생각된다.

담배연기 중에 시안화수소는 낮은 끓는점(26 °C)을 갖고 있어 상온에서 매우 높은 증기압을 나타내는데 연소에 의하여 생성된 시안화수소는 기체상태와 입자상 상태의 분포비율이 1:1 정도임이 밝혀졌다. 특히 앞담배에 존재하는 여러 형태의 화합물이 전구체로 관여하고 몇 가지 염류(Ca, Mg)의 nitrates 등이 시안화수소의 생성량에 크게 관여하기 때문에 담배연기 중에서 적합한 흡착제의 선택은 매우 중요한 요소로 생각된다.

Figure 5는 담배필터의 소재와 적용무게, 음이온교환수지에 의해 제조된 복합기능의 담배필터에 대한 시안화수소의 이행량 차이를 비교한 것이다. 즉 카트리지에 이온교환수지를 충전한 시료와 담배에 부착된 acetate filter 공간에 직접 이온교환수지를 충전한 시료간의 상대적 비교를 한 것이다. 이러한 비교는 부착된 필터의 흡인저항의 차이와 담배연기의 흐름속도의 차이에서 오는 흡착현상을 해석하기 위하여 수행된 실험이다. 이 그래프에서 알 수 있듯이 CR11과 AMP16OH의 이온교환수지는 시안화수소의 이행량 감소현상이 기준시료(Ky3R4F)의 경우에 아세테이트 필터에 적용하였을 때 보다 cavity filter에 적용하였을 때 이온교환수지에 의한 시안화수소의 흡착량이 높은 것을 알 수 있었다.

Table 3은 대표적인 음이온교환수지인 IXE 700과 양이온

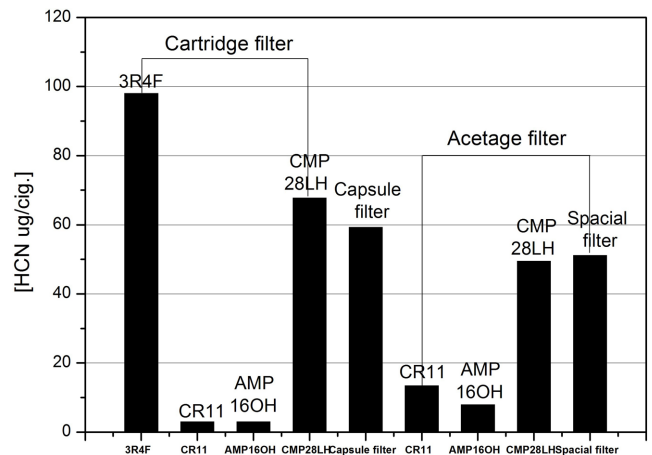


Figure 5. Entire experiment compared to HCN.

교환수지인 CMP28LH, 그리고 합성 zeolite V-100, 활성탄 흡착제를 담배에 부착된 필터의 cavity 공간에 충전하여 주류연의 연기이행 값을 측정된 결과이다. 이 표에서 알 수 있듯이 흡착제에 따라서 TPM의 흡착량은 IXE 700과 합성 zeolite에서 50% 이상의 감소효과가 있었으나 포름알데히드에 대한 감소현상은 큰 차이를 발견할 수 없었다. 그러나 아세트알데히드의 경우에는 이 연구에서 사용된 흡착제에 의하여 50% 전후의 감소효과를 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 Tharh 등의<sup>17</sup> 활성탄소에 특정 무기흡착제를 결합시켰을 때 몇 가지 증기상 화합물의 이행특성을 실험한 결과와 유사한 경향이였다. Lim 등의<sup>18</sup> 점착활성탄과 아민기로 기능화시킨 실리카겔 입자들로 제조된 담배필터에서 시안화수소와 알데히드류의 이행특성을 실험한 결과에서 시안화수소와 알데히드류의 이행특성은 흡착제의 미세세공에 의한 제거능이 관능기의 도입여부보다 크다는 결과를 보고하기도 하였다.

담배연기는 매우 복잡한 매트릭스로 구성되어있기 때문에 특정연기성분에 대한 선택적 흡착현상을 예측하기 위해서는 각 성분의 제거에 부합하는 흡착제의 혼합사용에 의한 복합 필터의 개발이 필요함을 시사하고 있다.

Table 3. Main Stream Smoke Yields in Ky3R4F Using Several Adsorption Filter

Components	Filter/IEC				
	None	CMP (Cation)	IXE700 (Anion)	Zeolite V-100	Active carbon
TPM (mg/cig)	9.8	10.1	5.4	4.1	12.7
Tar (mg/cig)	8.2	8.4	4.3	3.4	9.5
Nicotine (mg/cig)	0.7	0.7	0.3	0.2	0.6
Water in filter (mg/cig)	0.9	1.2	0.8	0.5	49.6
Formaldehyde (µg/cig)	55.9	51.1	50.5	39.7	49.6
Acetaldehyde (µg/cig)	1132.8	693.5	651.5	627.0	518.9

Table 4. Effect of IER Mass in the Filter on Mainstream Smoke Yields

Sample	TPM (mg/cig)	Nicotine (mg/cig)	Formaldehyde ( $\mu$ g/cig)	Acetaldehyde ( $\mu$ g/cig)
3R4F	9.8	0.7	59.5	1096.4
AMP 0.3 g	6.2(37) <sup>a</sup>	0.5(29)	21.4(64)	802.9(27)
AMP 0.6 g	7.3(26)	0.6(15)	24.7(58)	870.6(21)
AMP 0.8 g	6.8(31)	0.5(29)	13.3(78)	555.9(50)
SCR-B 0.3 g	8.3(15)	0.6(15)	18.1(70)	686.6(37)
SCR-B 0.6 g	8.6(12)	0.6(15)	29.5(50)	1001.0(8)
SCR-B 0.8 g	6.9(30)	0.5(29)	18.8(68)	771.7(30)

<sup>a</sup>% Reduction.

Table 4는 카트리지에 AMP16OH와 SCR-B 이온교환수지를 0.3, 0.6, 0.8 g을 각각 충전하여 TPM, nicotine, 포름알데히드의 표준시료(Ky3R4F)대비 각 성분들의 흡착량을 확인한 결과 양이온교환수지에서도 이온교환수지의 충전량의 증가에 따라 감소 폭이 증가하는 결과를 보였다. 또한 AMP16OH 음이온 이온교환수지가 전반적으로 TPM, nicotine 흡착량이 컸으나 알데히드류의 감소폭은 대체적으로 유사한 값을 보였다. 따라서 음이온 이온교환수지가 양이온교환수지보다 일반적인 담배 연기성분의 물리화학적 흡착현상이 높은 것을 알 수 있다. 그러나 이온교환수지의 충전량에 따라서 선형적으로 각 성분들의 감소현상은 나타나지는 않았다.

이온교환수지를 카트리지에 적용하여 실험한 결과 TPM은 표준시료 Ky3R4F보다는 최소 1 mg에서 최대 4 mg 정도의 흡착량 차이가 있었으며, nicotine은 0.1에서 0.2 mg/cig 차이를 확인할 수 있었다. 또한 음이온 이온교환수지에서는 이온교환수지 무게 비에 상관없이 일정량을 흡착한 반면에 양이온 이온교환수지는 무게가 많아질수록 흡착량이 일정하게 증가하는 값을 보였다. 즉, 양이온교환수지도 음이온교환수지와 비슷하게 흡착을 하지만, 이온교환수지의 충전량이 상대적으로 많아야 된다는 점을 시사하고 있다.

Lim 등의 연구에서 활성탄에 아민기 APS와 AEAPS(*N*-2-aminoethyl-3-aminopropyl triethoxysilane)를 처리하여 시안화수소와 알데히드의 선택적 감소현상이 낮아지는 결과를 얻었는데, 연구자들은 이러한 현상이 활성탄의 세공이 APS나 AEAPS에 의하여 일부 막히는 결과로 해석하였다.<sup>18</sup> 따라서 활성탄에 특정작용기를 부여하는 것이 특정성분을 선택적으로 흡착하는 특성이 실용적 관점에서는 한계를 갖고 있다는 것을 시사하고 있다.

Branton의 연구에서는 amine기로 개질된 Diaion CR20 이온교환수지를 필터에 적용하였을 때 아세트알데히드, 포름알데히드 등이 수지의 양을 증가시키에 따라 선형적으로 감소 제거율이 증가하는 결과와는 차이가 있었다. 이러한 결과는 이온교환수지의 충전조건, 수분 함량, aging 현상들에 의하여

영향을 받을 것으로 해석하였다.<sup>18</sup>

이 연구에서도 Branton 등이 제시한 CR 20 amination된 이온교환수지에 의한 연기성분 흡착현상을 pseudo-first order model 테스트에서 시안화수소, 포름알데히드, 아세트알데히드가 활성탄보다 CR 20이 흡착제 속에 머무는 시간이 길어진다는 실험결과 일치하는 현상으로 판단하였다. 물론, 흡착 제거율은 흡착성분들의 증기압에 영향을 받는 현상과 같은 메커니즘으로 볼 수도 있었다.<sup>18</sup>

담배연기 중에 시안화수소와 알데히드 화합물들은 화학적 특성과 독성에 대한 많은 보고서가 발표되었지만 아직까지도 연소 시 생성되는 이들 화합물에 대한 사회적 과학적 논란은 계속되고 있다.<sup>12,24</sup> 특히 열분해와 열합성에 의하여 생성되는 휘발성 화합물에 대한 정확한 메커니즘의 해석이 필요하다. 또한 담배필터에 의한 선택적 제거 및 감소는 새로운 흡착제의 개발과 응용을 요구하고 있다. 즉, 화학적 반응에 의한 특정성분의 감소 및 제거를 위하여 이온교환수지에 의한 흡착제의 개발과 기공에 의한 물리흡착현상까지 부여하는 연구가 요구된다.

## 결 론

담배연기 중 증기상 성분인 시안화수소와 알데히드화합물의 흡착현상에 의한 이행량 감소를 달성하기 위하여 이온교환수지 흡착관을 제조하여 수행한 연구결론은 아래와 같다.

킬레이트 수지 CR11과 음이온교환수지 AMP16OH는 담배연기 중 시안화수소의 흡착효율이 기존의 acetate filter 및 zeolite 흡착제보다 약 33배 정도 높은 흡착률을 보였으며, 흡착선택도( $S_x$ )는 69.7~78.9%이었다.

음이온교환수지 AMP16OH는 포름알데히드와 아세트알데히드에 대해서 양이온교환수지인 SCR-B 수지보다 약 2.2배 더 높은 흡착량을 보였다. 따라서 음이온교환수지 AMP16OH는 알데히드화합물의 선택적 화학흡착현상을 확인하였다.

이온교환수지의 연기응축물 흡착현상을 관찰하기 위하여

SEM-EDAX로 이온교환수지의 표면을 측정, 분석한 결과 수지표면의 색상변화는 있었으나, 수지 내부의 분자구조 및 표면에 포함된 이온들의 분포특성 변화가 정성적으로 큰 변화가 없음을 알 수 있었다.

AMP16OH 음이온 수지의 경우, 흡착관에 삽입된 흡착제량에 따라서 포름알데히드와 아세트알데히드의 흡착량이 선형적으로 증가하여 selectivity를 갖고 있었으나, 양이온 수지인 SCR-B는 음이온 수지에 비해 흡착현상이 적게 나타났다.

담배연기 중의 증기상 성분인 시안화수소와 아세트알데히드의 이행량을 동시에 감소시키기 위해서는 킬레이트 수지 CR11과 음이온교환수지 AMP16OH 수지의 적절한 혼합사용이 요구된다.

**감사의 글:** 이 논문은 미래창조과학부의 재원으로 연구성과실용화진흥원(2016, 산학연공동연구개발인 지원사업), 충남대학교 자체연구, 2015년 교육부와 한국연구재단의 지역혁신창의인력양성사업의 지원을 받아 수행된 연구(NRF-2015H1C1A1035652)로 이에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

1. J. Fowles and E. Dybing, *Tob. Control.*, **12**, 424 (2003).
2. C. R. Green, J. N. Schumacher, R. A. Lloyd, and A. Rodgman, *Beiträge zur Tabakforschung. Contrib. Tob. Res.*, **22**, 258 (2014).
3. US Food and Drug Administration, *Reporting Harmful and Potentially Harmful Constituents in Tobacco Products and Tobacco Smoke Under Section 904 (a)(3) of the Federal Food, Drug, and Cosmetic Act.*, Food and Drug Administration, Center for Tobacco Products, 2012.
4. World Health Organization International Agency for Research on Cancer, *IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks of Humans*, Lyon, France, 2006.
5. M. E. Parrish and N. H. Charles, *Appl. Spectrosc.*, **54**, 1664 (2000).
6. R. Talhout, A. Opperhuizen, and J. G. Van Amsterdam, *Food Chem. Toxicol.*, **44**, 1789 (2006).
7. R. R. Baker, *Food Chem. Toxicol.*, **44**, 1799 (2006).
8. V. Norman, A. M. Ihring, T. M. Larson, and B. L. Moss, *J. BTFI GmbH*, **12**, 55 (1983).
9. R. R. Baker, in *Tobacco: Production, Chemistry and Technology*, D. L. Davis and M. T. Neilsen, Editors, Blackwell Science, Oxford, Chap. **12**, p 398 (1999).
10. D. Hoffmann, I. Hoffmann, and K. Ei-Batoumy, *Chem. Res. Toxicol.*, **14**, 767 (2001).
11. E. L. Wynder and D. Hoffmann, *N. Engl. J. Med.*, **300**, 894 (1979).
12. P. J. Branton, K. G. McAdam, M. G. Duke, C. Liu, M. Curle, C. J. Proctor, and R. H. Bradley, *Adsorption: Science & Technology*, **29**, 117 (2011).
13. P. J. Reucroft and C. T. Chiou, *Carbon*, **15**, 285 (1977).
14. P. A. Barnes, M. J. Chinn, E. A. Dawson, and P. R. Norman, *Adsorption: Science & Technology*, **20**, 817 (2002).
15. J. W. Park, J. T. Lee, H. K. Kim, S. U. Ji, K. J. Hwang, and M. S. Rhee, *J. Korean Soc. Tob. Sci.*, **26**, 159 (2004).
16. J. W. Park, T. S. Hwang, M. S. Rhee, J. T. Lee, and K. J. Hwang, *J. Korean Soc. Tob. Sci.*, **27**, 178 (2005).
17. D. Nguyen-Thanh and T. J. Bandosz, *Carbon*, **43**, 359 (2005).
18. H. J. Lim, C. H. Shin, B. H. Yang, J. Y. Hong, D. K. Ko, and Y. T. Lee, *J. Korean Soc. Tob. Sci.*, **27**, 171 (2005).
19. P. J. Branton, K. G. McAdam, D. B. Winter, C. Liu, M. G. Duke, and C. J. Proctor, *Chem. Cent. J.*, **5**, 1 (2011).
20. M. Introp, S. Purkis, M. Whittaker, and W. Wright, *Beiträge zur Tabakforschung Int.*, **23**, 161 (2009).
21. S. J. Na, S. J. Eo, D. Y. Kim, J. Y. Bock, and K. J. Hwang, *J. Korean Soc. Tob. Sci.*, **31**, 39 (2009).
22. G. P. More, U.S. Patent 8,101,431 (1976).
23. W. Jianhui, D. Wen, P. Bin, Z. Xiaobing, X. Fuwei, L. Huimin, and Z. Kejun, *Beiträge zur Tabakforschung Int.*, **26**, 121 (2014).
24. A. Rodgman and T. A. Perfetti, *The Chemical Components of Tobacco and Tobacco Smoke*, CRC Press, 2013.