

담배 煙氣中の 有害成分 減少에 관한 研究

金 基 煥·裴 孝 元·朴 澤 奎*

(專賣技術研究所 衛生研究室·*建國大學校 化學科)

(1978年 3月 24日 受理)

A study on reduction of harmful compound in cigarette smoke (I)

Ki-Hwan Kim, Hyo-Won Bae, ·*Taek-Kyu Park

Dept. of Smoke Hygienics, Research Institute Office of Monopoly

*Dept. of Chemistry, Kon Kuk University

(Received March 24 1978)

SUMMARY

The effects of liquid sugar and sucrose on several characteristic of tobacco leaves, their combustibility and harmful compound in smoke were examined. results obtained were as follows.

- 1) Nicotine and total nitrogen content of tobacco leaves were reduced by sugars added to tobacco.
- 2) Nicotine and tar transferred to smoke were reduced by 4% sugars added to burley tobacco but not reduced by sugars added to hicks.
- 3) pH of smoke was reduced by sugars added but pH of tobacco shreds not reduced by sugars added.
- 4) The filling capacity and combustibility (S. B. R.) of tobacco shreds were increased by sugars treated
- 5) Nitrogen oxides transferred to smoke was reduce by sugars treated but phenols transferred was not reduce by sugar treated.
- 6) The capacities of moisture absorption and retention was increased by sugars treated.

1. 序 論

일담배나 卷煙中에서 糖類가 담배의 芳香 및 煙氣中の pH에 미치는 영향과 熱反應過程을 研究한 많은 報文이 있다 Constantinesu⁽¹⁾는 糖의 添加는 Maillard Reaction에 依해 담배의 香氣와 喫味를 改善시키며 Macleod⁽³⁸⁾는 糖이 刺戟性鹽基를 中和하는 역할을 한다고 했다.

糖의 反應에 關한 研究로서 Hodge⁽²⁾는 糖이 아미노산과 結合하여 amadori를 生成하고 Tomita⁽³⁾는 이러한 amino-sugar compound가 黃色種일담

배에서 2%以上을 차지하며 이들이 Maillard Reaction으로 pyrrol유도체를 生成한다고 했으며 Shiganatsu⁽⁶⁾는 amino-sugar compound를 熱分解하여 pyrrole-lactone과 pyrrole-acid의 生成을 확인하였다. 또한 Fujimaki⁽⁷⁾와 Heyns⁽⁸⁾는 糖과 amino acid外에도 methylamine과 ammonia로부터 1-methyl 2-formyl pyrrole과 2-formyl 1-pyrrole이 生成되며 이때 ammonia는 amino acid의 deamination으로 生成된 것이라 하였고, Langner,⁽⁹⁾ Scanlan⁽¹⁰⁾ 등은 glucose와 amino acid의 反應으로 2-acetyl pyrrole을 生成하며 Leffing

well⁽¹³⁾는 pyrrole유도체를 담배中の 重要한 香氣成分이라 하였다.

둘째로 糖의 主要反應 生成物로서 pyrazine유도체를 들수 있는데 Dilckerson⁽⁴⁾은 黃色種으로부터 5種을, Demole⁽¹⁴⁾는 Burley에서 2種의 pyrazine유도체를 各各 分離했고, Koehoer⁽¹⁵⁾, Sizen⁽¹⁶⁾, Wang⁽¹⁷⁾, Maga⁽¹⁸⁾ 등은 코코아, 커피, 밀크 튀긴 옥수수, 위스키, 땅콩 등의 食品中에서 pyrazine類를 分離하였다.

세째로 糖은 non-enzymic reaction에 依하여 oxygen-hetero cycles를 生成함을 Hodge⁽²⁸⁾와 Reynold⁽²¹⁾ 등이 報告했는데 이들은 糖에 amino acid를 添加하면 oxygen-heterocycles의 生成量이 增加한다고 하였다.

糖과 煙氣成分과의 關係는 Spear⁽³⁰⁾ Stadman⁽³¹⁾, 金⁽³³⁾ 등이 究明하였는데 담배에 糖을 添加할 경우 Tar 및 鹽基가 減少하였음을 報告하였다.

이와 같이 糖類는 잎담배중에서 刺戟臭의 主要要因이 되는 amino acid, ammonia, amine, proteine, lipid등과 反應하여 pyrrole lactone, pyrazine, furans등과 같은 芳香을 生成시키는 것이 밝혀졌으나 여러가지 糖이 煙氣成分 및 物理性에 미치는 影響을 綜合的으로 研究한 報文은 아직 없다. 따라서 本研究은 現在 國內 生産中인 여러가지 糖製品를 添加하여 煙氣成分 및 物理性을 sucrose 添加時와 比較檢討함으로써 tar의 生成量이 많아지는 sucrose보다 tar를 減少시키면서도 糖添加效果를 充分히 발휘할 수 있는 糖類를 찾아내는 것을 目的으로 하였다.

2. 研究方法 및 材料

1) 實驗 機器

- (1) Beckman DU Spectrophotometer
- (2) Philip Morris Automated Smoking machine
- (3) Beckman Zeromatic II pH meter
- (4) Heina Borgwaldt Hamburg II Draw Resistance meter

2) 試 料

76年産 잎담배(Burley 박엽 3등)를 random sampling하여 담배의 主脈을 손으로 除去한 後 0.9mm로 절단하여 고르게 混合하고 糖을 담배의 乾物重量%로 添加하여 試料의 含水量이 12±0.5%가 되면 일부는 物理性 測定을하고 一部는 cigarette making machine으로 70mm의 兩切 卷煙을 만들어 煙氣分析을 하였다.

3) 分析方法

- (1) Tar, Nicotine : CORESTA法⁽⁴²⁾
- (2) pH(煙中) : Artho法⁽⁴⁵⁾
- (3) 煙中 NO, NO₂ : Diazo法^(46,47)
- (4) Ammonia定量 : Harrell法⁽⁴⁸⁾
- (5) 膨嵩性, 燃燒性 : 專賣廳公定分析法⁽⁵⁰⁾

3. 結果 및 考察

原料 잎담배중 黃色種(Flue cured)과 Burley種의 糖 組成比率는 Table 1과 같으며 Flue cured는 糖이 全體乾物重量의 26%이며 이중에도 單糖류가 70%를 차지하는 반면 Burley는 全糖이 1% 미만이었다.

Table 1. Carbohydrate composition of Flue cured and Burley tobacco leaves

Carbohydrate	Flue cured	Burley
Starch	4.0%	<1%
Sucrose	4.2%	
Glucose	11.0%	
Fructose	7.8%	

1) 糖類添加에 依한 Burley葉의 煙氣

成分에 미치는 影響은 Table 2와 같으며 sucrose添加時 tar의 煙氣中 移行量이 增加되는 것 외에 他 糖類의 添加로 煙氣中 有害成分을 減少시켜 주었다.

各 糖類를 담배에 濃度別로 添別하였을 때 tar의 煙氣中 移行量과의 關係는 Fig. 1.과 같고 nicotine의 煙氣中 移行量은 Fig. 2.와 같았다.

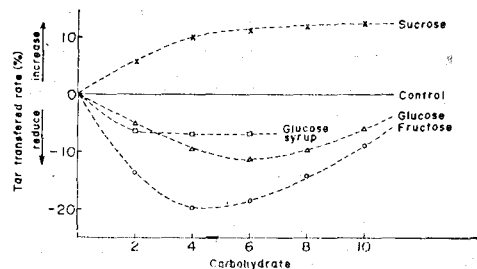


Fig. 1. Tar transferred to smoke from "Carbohydrates cigarette"

Fig. 1.에 나타난 바와 같이 sucrose의 添加量과 tar의 煙氣中 移行量은 비례하여 增加하였으며 他糖類는 tar의 煙氣中 移行量을 減少시켰다. 4~5%의 添加濃度에서 tar의 減少率이 가장 크고 이 濃度 前後에서는 tar의 減少率이 감소하

Table 2. Comparison of smoke composition from tobacco and carbohydrate cigarettes

Carbohydrate	Composition				Note
	Nicotine (mg/cig)	Tar (mg/cig)	NO, NO ₂ (μg/cig)	NH ₃ (μg/cig)	
Control	22.6	1.9	405	66	Burley tobacco
Isomeric sugar	17.8	1.4	270	29	
Sucrose	24.3	1.6	310	32	
Glucose	20.4	1.5	326	53	
Glucose syrup	20.9	1.5	330	35	

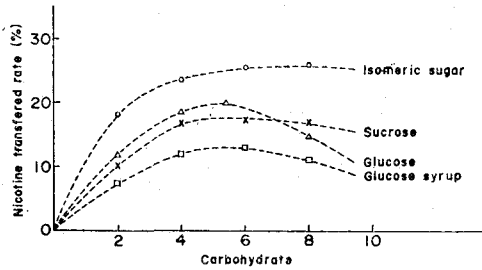


Fig. 2. Nicotine transferred to smoke from "Carbohydrate cigarette"

였다.

Fig. 2.에서 nicotine의 減少率은 이성화당이가 가장 컸고 nicotine 역시 4~6%의 添加濃度에서 減少率이 크고 이 濃度 以上에서는 減少率이 감소하였다.

2) 糖이 담배의 物理性에 미치는 效果

糖類 添加로 인한 담배의 膨嵩性과 燃燒性은 Table 3과 같이 向上되었으며, 이 物理的 效果는 glucose syrup 添加區가 가장 양호하였다. 이러한 效果는 糖을 煙草에 添加하면 煙草담배가 뻗뻗해져서 煙草담배간 空隙이 넓어져 이 空隙에 보다 많은 空氣를 保有하게 되며 이 空氣가 捲煙燃燒時에 作用하는 것과, Daniel Tyrer⁽⁵³⁾가 지적한 바대로 糖이 담배의 燃燒를 돕는 촉매적 役割을

Table 3. Effect of carbohydrate added to cigarette on physical characteristics

Carbohydrate	Filling capacity (cc/g)	combustibility (min, sec/3cm)
Control	4.4	7'59''
Isomeric sugar	4.7	7'00''
Sucrose	4.6	7'04''
Glucose	4.5	7'05''
Glucose syrup	4.9	6'30''

하기 때문인 것으로 생각된다.

3) 糖이 담배의 水分吸收 및 放濕에 미치는 영향

煙草에 4%의 糖을 添加하여 15°C RH 50%, 및 RH 80%의 試料에 넣고 매일 오전 9~10時 사이에 試料의 含水量을 測定한 결과는 Fig. 3 및 Fig. 4와 같았으며 放濕의 경우 이성화당 添加區가 가장 완만하였고 平衡含水率도 높았다. 또한 吸濕의 경우 무처리구가 吸濕速度가 가장 빠르며 다음이 설탕—이성화당 순으로 이성화당의 吸濕速度가 가장 완만하였는데 이는 15°C에서 물에 대한 용해도가 설탕보다 이성화당이 낮은데 기인한다고 생각된다. 이러한 結果로 보아 糖의 添加는 製品保存과 긴밀한 관계가 있는 것으로 생각되며 앞으로 이것에 관한 세밀한 研究를 계속할 계획이다.

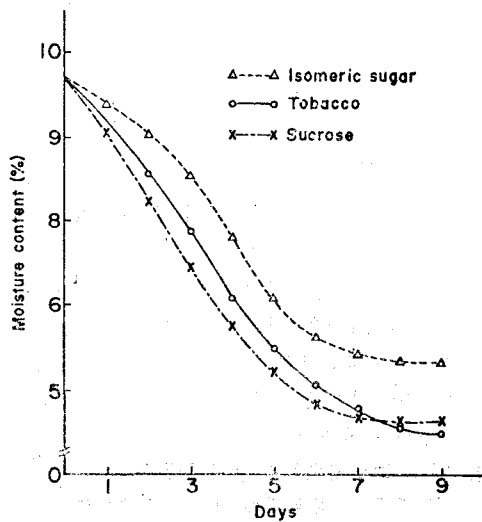


Fig. 3. Effect of carbohydrate on moisture retention of cigarette at 15°C R. H. 50%

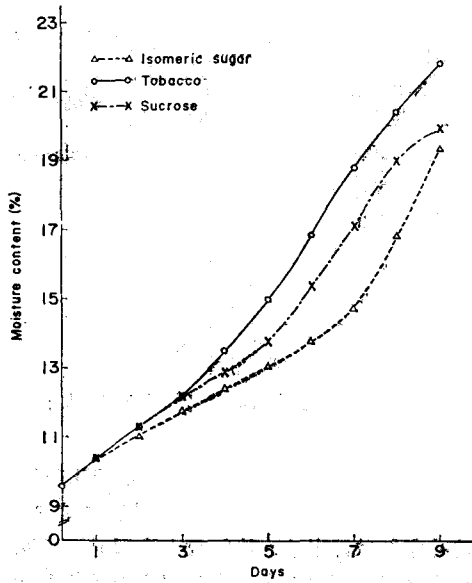


Fig. 4. Effect of carbohydrate on moisture absorption of cigarette at 15°C R.H. 80%

4) 糖添加 담배의 熱分析

2-21)의 試料를 粉碎하여 Shimadzu Thermal Analyzer DT 2B에서 熱分析하여 溫度帶別로 移行한 tar量을 調査한 결과는 Fig. 5와 같다.

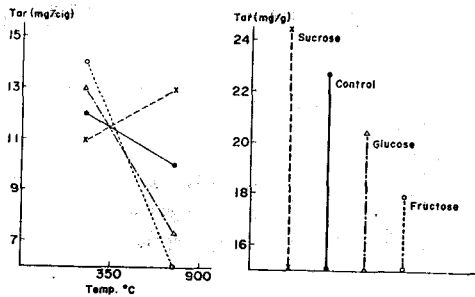


Fig. 5. Tar contents of carbohydrate cigarette on each temperature interval

Fig. 5에 나타난 바와 같이 25~350°C와 350~900°C의 두 溫度帶中에서 낮은 溫度帶의 tar 生成량이 높은 溫度帶보다 많았다. 이는 낮은 溫度帶에서 熱分解가 되는 糖이 담배의 燃燒作用을 돕는 촉매적 효과가 크기 때문인 것으로 생각되며 Table 2의 結果와도 잘 일치된다.

또한 糖類 및 糖類添加 담배의 熱分析에 依한 各 溫度帶別 nicotine移行率 및 pH와의 關係를 調査하여 Fig. 6과 같은 結果를 얻었다. 즉 nicotine의 移行率은 150~250°C에 全體의 50%, 350°C

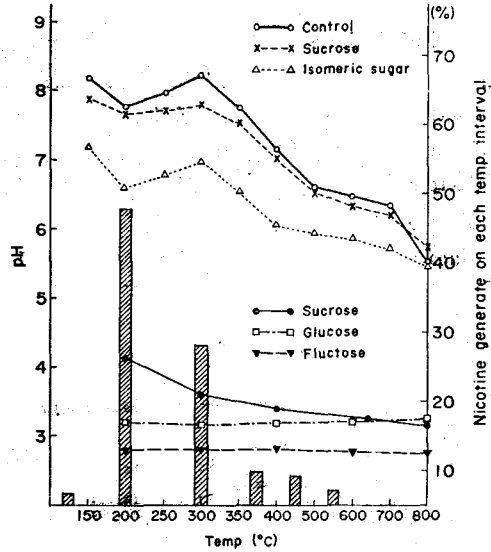


Fig. 6. pH of smoke from pyrolysis of carbohydrate and "carbohydrate cigarette"

以下에서는 全體의 80%였다. 또한 Burley種의 煙氣中 pH는 350°C以下에서 7.5~8.5로 가장 높았으며 糖添加로 pH가 낮아진다. 특히 이성화당의 添加는 pH 강하효과가 他 糖類에 비하여 큰데 이는 sucrose보다 glucose나 fructose가 低溫에서 熱分解되어 低溫에서 많이 生成되는 煙기상물질을 效果의으로 中和시켜 주기 때문인 것으로 생각된다.

煙中 pH와 喫煙衛生과의 關係를 살펴보면 다음과 같다.

糖添加 卷煙의 pH로서 Henderson-Hasselback의 座標에 의하여 unprotonated nicotine과 protonated nicotine의 煙中 組成比率를 計算하면 Table 4와 같다.

Armitage(1970) Aoffman(1967)이 보고한 바

Table 4. Theratio of monoprotonated and unprotonated nicotine in smoke from carbohydrate cigarette

Carbohydrate	pH	Unprotonated nicotine(%)	Monoprotonated nicotine(%)
Control	7.5	35	65
Isomeric sugar	6.5	5	95
Sucrose	7.4	30	70
Glucose	6.8	10	90
Glucose syrup	7.0	15	85

와 같이 unprotonated nicotine은 protonated nicotine보다 인체내 吸着과 吸收가 빨라 nicotine의 毒作用이 크기 때문에 煙中 pH의 강하는 喫煙衛生面에서 매우 중요하다고 하겠다.

4. 結 論

Burley單葉에 糖類를 添加하여 담배의 物理性 및 煙氣成分을 分析 調査한 結果 다음과 같은 結論을 얻었다.

1) 異性化糖은 他糖類에 比하여 tar, nicotine, NO·NO₂, NH₃ 등의 煙中 有害物 減少效果가 가장 컸다.

2) 糖添加로 煙中 pH가 낮아지며 따라서 protonated nicotine이 많아져 nicotine의 毒性이 減尠되었다.

3) 糖添加로 膨嵩性 및 燃燒性이 向上되었으며 이때 glucose syrup添加區가 가장 좋았다.

4) 4~5% 糖添加濃度에서 tar, nicotine의 減少率이 가장 컸다.

5) 糖의 熱分解과정에서 單糖류는 sucrose보다 낮은 溫帶에서 tar 移行率이 높았고 pH도 낮았다.

6) 糖添加로 保濕效果가 있었다.

참 고 문 헌

- Constantinescu, T.: Ind. Alimentara (Bucharest), 24, 136-139, 1973
- Hodge, J. E. and Rist, C. E.: J. Am. Chem. Soc., 75, 316-322, 1953
- Tomita, H., et al.: Agr. Biol. Chem., 29, 959-961, 1976
- Dicherson, F. pl. et al.: Tob. Sci. 71, 75-77, 1976
- Shigematsu, H., et al: Agr, Biol. Chem., 35, 2097-2105, 1971
- Kato, H. and Fujimaki, M., : J. Food Sci., 33, 663-449, 1968
- Fujimaki, M., et al: Agr. Biol. Chem., 36, 663-668, 1972
- Heyns.K., et al: Z. Lebensm. untere Frsch., 154, 193-200, 1974
- Langner, E. H. and Tobias, J.: J. Food Sci., 32, 495-502, 1967
- Scanlan, R. A. and Libbey, L. M.: J. Agr, Food Chem., 19, 570-571, 1971
- Kato, H.: Agr, Biol, Chem., 31, 1086-1090, 1967
- : ibid., 31 1091-1096, 1967
- Leffingwell, J. C., et al: Tobacco Flavoring for Smoking Products. R. J. Reynolds Tobacco Co. Pub. 1972
- Demole. E. and Berthet. D.: Helv. Chim. Acta, 55, 1866-1882, 1972
- Koehler, P. E., et al.: J. Agr. Food Chem., 17, 393-396, 1969
- Sizer, C. E., et al.: J. Agr. Food Chem. 21, 1775, 1969
- 1973 17. Wang, Pl et al: Agr, Biol, Chem., 33, 1775, 1969
- Maga, J. A., and Sizer, C. E.: CRC Crit. Rev. Food Technol., 4 39-115, 1973
- Nake, G. M. and Dirks, B. M.: U. S. P. No. 3579, 353
- U. S. P., 3, 169, 210 (1971)
- Reynolds T. M.: Advances in Food Research, 12, 1-52, 1963
- Johnstone, R. A. and phmmer, J. R.: Chem. Rev., 59, 885-936 (1959)
- Stedman, R. L.: Chem. Rev. 68. 153-207, 1968
- Ferretti, A., et al: J. Agr. Food Chem., 18, 13-18, 1970
- Anet, E. F. L. J.: Chem, Ind., 262, 1962
- Hodge, J. E., et al: Am, Soc, Brewing Chemists Proc.; 84-92, 1963
- Noguchi, M., et al.: Agr. Biol, Chem., 35, 65-70, 1971
- Yamamoto, K, and Noguchi, M., Ibid. 37. 2185-2187, 1973
- Yamamoto, K. and Noguchi, M. Ibid., 37. 2185-2187, 1973
- 籾木揚 et al, : 專研報(日本) 111. 135-141, 1969
- Spears. CORESTA Symposium. 65-76, 1974
- Stadman, F. H., et al.: J. A. C. S., 74. 3194-6, 1952
- Hans Dittman, : Chem, Abs., 3416, 1964
- 金基煥 : 建國大 論文集. 第三輯 317-325, 1975
- Kimland, B., dt al: Acta. Chem. Scand. 26, 2177-2184, 1972
- Kimland, B., et al: Phytochemistry, 12,

- 835-847, 1973
36. Roberts, D. L. and Rhode, W.A.: *Tob. Sci.*, 16, 107-112, 1976
37. Schumacher, J. N. and Larry Yestal.: *Tob. Sci.*, 43-48, 1974
38. MacLeod, A. J.: *Chemistry and Industry*, 1035-6, 1973
39. U. S. patent. 2, 914, 072
40. 櫻井芳人, et al.: *総合食料工業*, 184-200, 1970
41. 田村太郎, et al.: *澱粉糖技研公報*, 24, 45-56, 1961
42. CORESTA, Standard method No. 13, 1968. Reprinted from the CORESTA Information Bulletin 1962-2
43. 吉谷宏, et al.: *專研報(日本)*, 111, 89-97, 1969
44. Pillsbury, H. C., et al.: *J. AOAC* 52, 458-462, 1969
45. Artho, A. J.: *Beitr. Tabakforsch.* 3(7), 31-33, 1961
46. 金容泰, 金萬旭, *研報(專賣廳)* 499-514, 1972
47. *分析機器* 9(8), 538, 1970
48. Lorentzen, G. und Neurath, G.: *Anal. Chem. Acta.*, 31, 272-8, 1964
49. Harrell, T. C., et al.: *Tob. Sci.*, 154-6, 1976
50. 煙草喫 材料品 分析方法(專賣廳) 19, 1976
51. 増尾裕, 篠崎松江: *日本專賣研報* 13, 43-47, 1971
52. 鈴木努男: *澱粉糖技研公報* 23, 52-62, (1961)
53. Daniel Tyrer U. S. P 2,914,072