

담배 煙氣中의 有害物減少에 관한 研究[第二報]

—溶媒抽出의 影響—

朴澤奎, 金基煥*

建國大學校 化學科, *韓國煙草研究所 原料部
(1978. 11. 24. 수리)

A Study on the Reduction of Harmful Compound in Cigarette Smoke [Part II]

—Influence of solvent extraction—

Taek-Kyu Park and Ki-Hwan Kim*

Dept. of Chemistry, Kun Kuk University
Dept. of Raw Tobacco, Korea Tobacco Research Institute*
(Received Nov. 24, 1978)

SUMMARY

The solvent extracting of the tobacco has been carried out in order to find out any effects for the removal and/or reduction of nicotine from tobacco without affecting the tobacco flavor. We have now completed the physico-chemical characterization of the solvent untreated/treated tobaccos and 2) the contents of the tar and nicotine in the smoke. The results obtained are like followings;

1. 3% alcohol extraction reduced the total nitrogen content for the Bright by 36.4%. However, it could not reduce the sugar content.
2. Nicotine content in tobacco leaves was inversely proportional to the dipping time
Essentially same results were obtained in an acidic solution and even in a solution containing both alkali and acid.
3. Derivative thermogravimetric(DTG) curves indicated that extraction was effective by removing tobacco leaf components which could decompose or volatilize between the temperature of 150°C and 350°C.
4. 3% alcohol extracted leaf gave the substantial improvements as followings; (1) bulk filling power of 10% and 24% for Burley and Bright tobacco, respectively, (2) combustibility shortening of about 3 minute and 2 minute for Burley and Bright tobaccos, respectively, (3) reduction ratio(%) of nicotine was found to be about 61.5% and 54.5% for Burley and Bright tobacco, respectively, (4) reduction ratio (%) of tar was obtained to be about 25% and 15% for Burley and Bright tobacco, respectively.

1. 緒論

담배중 nicotine과 有害物을 減少시키기 위한 여러가지 研究中 담배잎을 溶媒로 하여 그 성분을 抽出하는 方法도 있다. 이것이 關한 研究로서 Matthey¹⁾와 Neukomm²⁾을 비롯한 많은 특히^{3~6)}에서 溶媒抽出로 葉中의 nicotine이 減少되고 있음을 밝혔고, Schlotzauer^{7,8)}는 hexane으로 抽出된 成分을 860°C에서 热分解한 結果 無處理 담배에서 生成된 benzopyrene의 60%가 抽出物에서 生成되었으므로 그는 抽出成分이 煙氣中 여리고리 탄화수소(P.A.H.)의 前軀物임을 報告하였다.

Bentley¹⁰⁾에 의하면 P.A.H.는 주로 燃燒過程中에 热合成된다고 報告하였다.

이것에 關한 최근 研究로서 Schlotzhauer¹¹⁾는 황색종 담배를 petroleum ether로 抽出하여 silicic acid column chromatography로 분리한 fraction을 热分析한 結果 P.A.H.의 生成量이 많은 fraction에는 sterols, steryl esters, 및 terpenes 와 특히 C45-isoprenoid alcohol과 salanesol의 含量이 많았으며 paraffin과 極性成分을 포함한 fraction의 热分解에서는 비교적 P.A.H.의 生成

量이 적었다. 또한 가장 강력한 P.A.H.의 前軀物은 soianesol이라고 報告하였다.

Burton¹²⁾은 cyclohexane과 methanol 등 溶媒로抽出된 담배의 热分解生成物을 分析한 結果 無處理區와 非極性溶媒로抽出했을 경우보다 極性溶媒일수록 炭化水素类 isoprene의 生成量이 현저히 減少되었고 aldehyde나 ketone류의 生成量은 增加하였음을 報告하였다.

本研究는 이러한 研究結果를 토대로 알콜용액으로抽出한 試料의 热分解反應 및 담배잎의 理化學性變化와 煙氣成分과의 關係를 시험하였으며 現在 재고가 누적되고 있는 下位等級葉을 이러한 處理法으로 예비추출하여 담배중의 nicotine과 전질소등의 有害物은 減少시키면서 糖類등의 수지물질을 保存하므로써 담배의 理化學性을 改善시키는 데 目的이 있다.

2. 實驗材料 및 方法

2-1. 試料

담배잎은 77年度產 未乾燥葉을 使用하였다.

담배잎의 着葉位置와 品質상 等級과의 關係는 Table 1과 같다.

Table 1. Leaf position and grade.

Bright			Burley		
Leaf position	Stalk position	Grade	Leaf position	Stalk position	Grade
18	Top Leaf	5	22~21	Top Leaf	5
17~16	Leaf(本葉)	4	21~20	Leaf	4
16~14	Leaf	3	19~17	Leaf	3
13~12	Leaf	2	15~14	Leaf	2
11~10	Leaf	1	13~14	Leaf	1
9~8	Cutter(中葉)	1	11~10	Cutter	1
7~6	Cutter	2	9~8	Cutter	2
5~3	Cutter	3	7~4	Cutter	3
3~2	Cutter	4	3~2	Cutter	4
1	Lug(土葉)	5	1	Lug	5

未乾葉에서 主脈을 제거한 葉肉을 썰음폭 0.9 mm로 썰고 알콜용액에 침지하여 일정시간 경과한후 시료를 압착하여 추출물을 제거하고 오븐에서 110°±5°C, 30분 동안 乾燥하여 시료 수분이 12±0.5%되게 조절하여 사용하였다.

2-2. 热分解

열중량분석(D.T.G.)을 위해 2-1에서와 같이 제조한 시료를 105°C에서 한시간 乾燥시킨 다음

분쇄하여 115mesh로 하였다.

D.T.G.의 특성은 Shimadzu DT-2B를 사용했으며 측정조건은, 승온속도, 10°C/min atmosphere; air, air flow rate; 30ml/min sensitivity; 50μV sample; 50mg으로 하였다.

2-3. 卷煙製造 및 卷煙의 理化學性 分析

卷煙은 金¹⁵⁾의 方法에 따라 製造하였으며 理化學性分析은 常法¹³⁾으로 實驗하였다.

3. 結果 및 考察

2-1의 方法에 따라 製造된 試料를 물과 2% 알

콜용액으로 추출한 다음 이 試料 잎담배의 전질
소와 당의 含量을 分析한 결과는 Table 2와 같

다.

Table 2. Tobacco analyses of untreated/treated tobaccos.

Sample	Total nitrogen content		Sugar content	
	% Total nitrogen	% Reduction VS. control	% Sugar	% Reduction Vs. control
Hicks Leaf 5 control	3.68		9.66	
Water extraction	3.16	14.1	5.23	45.8
3% alcohol extraction	2.34	36.4	9.66	0

Table 3. Effect of alcohol concentration in removing tobaccoleaf nicotine.

Alcohol %	Extract No.	% Nicotine	% Reduction	Note
0	1	3.25		Sample;
30	1	0.80	75.6	Burle Cutter 3 Grade.
10	1	0.85	73.8	Treatment
5	1	0.89	72.6	Condition;
5	2	1.33	59.0	50°, 30min.
3	1	0.95	70.0	
3	2	1.38	55.0	

Table 4. Effect of solution temperature on removing tobacco leaf nicotine.

Condition	% Nicotine	% Reduction	Note
Burley Cutter 3, Control.	3.25		
Dry	2.48	23.6	Drying; 110°C. 30min.
25°C 30 min	0.93	71.3	
25°C 60 min	0.84	74.1	
50°C 30 min	1.00	69.8	
65°C 30 min	1.07	67.8	

Table 5. Effect of solution pH on removing tobacco leaf nicotine.

Salt Added	pH of Solution	% Nicotine	% Reduction	Note
Burley Cutter 3 control	5.5	3.17	0	Drying;
3% Alcohol	7.0	0.88	72	110°C, 30min
Citric acid	4.8	0.79	75	
Malic acid	2.3	0.80	75	
Tartaric acid	2.2	1.13	64	
Sodium Bicarbonate	8.2	0.78	75	
Ammonia Water	9.5	0.82	74	
Potassium hydroxide	10.	0.79	75	
Potassium Phosphate Tribasic	12	0.80	75	

Table 2에서 전질소의 減少量은 水浸 14.1%,
溶媒抽出 36.4%로서 溶媒抽出한 쪽이 더 많으며 糖類의 減少量은 水浸 45.8%인데 비해 알콜용액
에는 糖類가 抽出되지 않았다. 이 것은 Darkis¹⁶⁾

가 發表한 바와같이 下位等級葉의 특색인 전질소過多와 당류함량의過少에 의한品質상의 바람직하지 못한 요소를 제거시키는 역할을 하고 있다.

原料葉을 여러가지 처리조건 즉, 알콜의 농도, 추출온도, 시간 및 pH 등을 달리했을 때 잎담배의 nicotine 제거에 미치는 효과를 시험한 결과는 Table 3~5와 Fig. 1과 같다.

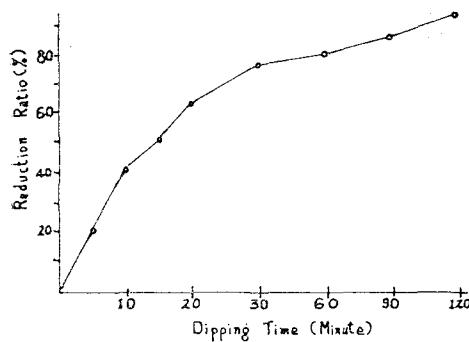


Fig. 1. Reduction ratio of nicotine in according to dipping time.

Table 3에서 3~30% 범위의 알콜농도간 추출효과 및 Table 4의 25~65°C 범위의 용액온도간 추출효과에는 뚜렷한 차이가 없었다. 그리고 동일용액으로 2회 추출하면 처리효과는 1회보다 감소되거나 50% 이상의 nicotine이減少되었다.

Fig. 1에서 잎담배의 침지시간이 길면 nicotine 추출효과가 증가하여 이때 처음 20분까지는 급격히 감소되고 30분 이상에서는 nicotine减少폭이 적었다.

Table 5에서 nicotine 추출효과는 용액의 pH가 2.3~4.8인 산성부와 pH가 8.2~12의 알칼리성부에서 비슷하게 나타났으며 산파 알칼리를 알콜용액에 침가하지 않은 때보다 nicotine减少가增加되었다. 이상의結果에서 보는 바와같이 西方保弘⁽¹⁷⁾과 미국특허^(18,19)에서 溶媒의 pH를增加시키면 nicotine의 抽出效果가 크다는 報告와 本實驗의 알칼리부와는 일치되나 산성부에 대한結果와는 다르다. 그러나 특허⁽²⁰⁾ U.S. patent

3,336,126에서 산성첨가용액이나 알칼리용액 및 산파 알칼리 동시 첨가용의 경우 nicotine抽出效果가 같다는 報告와는 일치하고 있다.

이상의結果를 종합하면 알콜용액의 抽出條件은 3%의 알콜농도에서 pH는 3 이상으로 25°C에서 20분간이 적당하다고 생각된다.

2-2의 熱分解條件에 따라 溶媒抽出前條의 잎담배를 열중량분석(DTG)한結果는 Fig. 2와 같다.

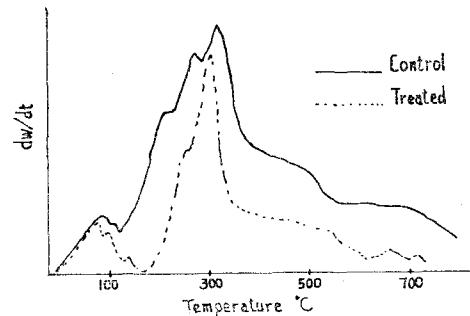


Fig. 2. Derivative thermogravimetric (DTG) curves of modified tobacco.

Fig. 2는 알콜용액추출에 의해 잎담배중 150~150°C 사이에서 分解되는 成分이나 휘발되는 成分이 추출되었음을 나타내 주었다. 이結果는 Burton⁽²¹⁾의 methanol 추출 실험결과와 비슷하였다.

용액추출 실험중 nicotine의 분포는 Fig. 3과 같다.

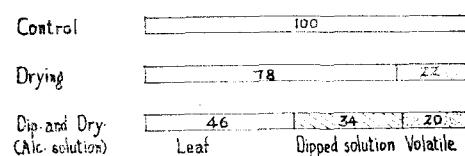


Fig. 3. Distribution of nicotine in treatment

또한 담배 품종별, 등급별 알콜용액 추출에 의한 filling capacity 증가 및 製造된 卷煙의 한개비당 평균중량은 Table 6과 같다.

Table 6. Filling power and cigarette weight of untreated/treated tobacco.

Sample	Cigarette weight (g/cigt)			Filling power (cc/g)		
	Untreated	Treated	Improvement (%)	Untreated	Treated	Improvement (%)
Burley Cutter 5	0.67	0.62	7.5	5.87	6.15	5
Burley Leaf 5	0.80	0.64	20.0	5.58	6.44	15
Hicks Cutter 5	1.20	0.80	33.3	4.41	5.40	22
Hicks Leaf 5	0.90	0.65	27.8	4.96	6.23	26

Table 6에 나타난 바와 같이 용액추출로 filling power는 增加되었으며 filling dower 및 개비당 평균중량의 改善効果는 下位着葉보다 上位着葉係가 品種別로는 burley 보다 황색종이 컸다. 이것은 葉中의 성분이 용액에 의해 추출되어 시료의 동일중량에 대한 잎담배의 부피(Filling power)가

당연히 증가된 결과라고 볼 수 있다. 잎담배 filling power를 증가시키는 방법중 용매를 이용하는 것도 있는데 U.S. patent^(22~26) 등이 이러한 방법이다.

2-3에 따라 製造된 卷煙의 理學化性을 测定한結果는 Table 7~9와 같다.

Table 7. Puff number and static burning rate (SBR) of untreated/treated tobaccos.

Sample	Puff number (Puffs/cig)			S.B.R. (min·sec/3cm)		
	Untreated	Treated	Shortening No.	Untreated	Treated	Improvement(%)
Burley Cutter 5	5.00	4.3	0.70	6' 46"	3' 34"	3' 12"
Burley Leaf 5	7.95	4.8	3.15	7' 06"	3' 66"	3' 09"
Hicks Cutter 5	10.65	7.7	2.90	6' 35"	5' 30"	1' 05"
Hicks Leaf 5	12.40	8.3	4.10	8' 53"	6' 02"	2' 51"

Table 8. Some analysis of untreated and treated tobacco.

Sample	Tar(mg/cig) Content			Nicotine content (mg/cig)		
	Untreated	Treated	Reduction (%)	Untreated	Treated	Reduction (%)
Burley Cutter 5	16.3	13.3	20	1.1	0.4	63
Burley Leaf 5	22.7	15.7	30	1.4	0.5	60
Hicks Cutter 5	18.0	15.2	14	1.0	0.5	50
Hicks Leaf 5	23.7	20.5	16	1.7	0.7	59

Table 9. pH in some from cigarette of untreated and treated tobacco.

Sample	pH in smoke		Note
	Untreated	Treated	
Burley Cutter 5	7.4	6.4	
Burley Leaf 5	8.1	7.1	
Hicks Cutter 5	5.6	5.3	
Hicks Leaf 5	5.6	5.1	

Table 7에서 보는 바와 같이 吸煙回收는 無處理보다 處理한 卷煙이 0.7~4.1 단축되었고, 自然燃燒速度(S.B.R.)도 1분 5초~3분 12초 단축되었다. 處理品의 경우 담배 한개비당 충진된 셀음담배의 밀도가 적어 卷煙內部에 보다 많은 공기를 保存하여 好煙時 산소공급원이 되기 때문에 잘 타게 되며, 또한 용매추출에 의해 잎의 内部成分이 추출될때 糖類等의 炭水化合物만 추출되지 않아 可燃性成分이 상대적으로 增加되어 助燃作用을 하기 때문에 것으로 간주된다.

Table 8에 나타난 바와 같이 煙氣中 tar, nic-

otine 減少率은 處理 製品에서 tar 14~30%, nicotine 50~60%이었으며 황색종보다 burley 종에서 減少率이 커다. 즉 溶媒抽出로 製品의 物理性이 改善되어 燃燒性이 向上되기 때문에 燃燒成分이 완전 燃燒될 가능성이 커서 燃燒生成物中 임자상태보다 기체상태의 成分이 增加하여 tar이 減少되고 이러한 助燃作用에 의해 nicotine도 減少된 결과라 생각한다. Burton⁽²¹⁾은 溶媒로抽出된 담배의 热分解生成物에서 CO 및 CO₂의 含量이 無處理보다 增加하였다고 報告하였다.

Fig. 9에 나타난 바와 같이 처리제품의 煙氣中 pH 강하는 溶媒抽出에 의해 niconine과 염기성 성분은 抽出되고, 糖類와 같은 추출잔여성분이 燃燒할 때 acid 류를 生成하기 때문에 것으로 생각된다.

이와 같이 처리하면 애연가의 기호추세에 알맞게 nicotine이나 전질소동의 嫌喫味 성분은 減少시키고 糖類는 제거시키지 않으면서 담배의 理化學性을 改善 시킬 수 있다. 그러나, 이러한 實驗은 抽出物中에 有効成分의 손실이 있으므로 추출

물중의 有害成分만을 제거할 수 있는 方法을 研究하여 抽出物을 再利用하게되면 공해 문제가 해결되고 보다 큰 효과가 있을 것으로 기대된다.

4. 要 約

담배 향기 성분에는 영향을 미치지 않고 葉中の nicotine 이 溶媒抽出로서 제거되는 효과를 규명하고 연기 중의 tar, nicotine 含量 및 無處理와 處理 담배에 대한 理化學性을 시험하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) 3% 알콜추출로 황색 종 담배의 전질소합량은 36.4%가 감소되었고 糖은 감소되지 않았다.

2) 용액의 침지시간이 길수록 葉中 nicotine 含量은 감소되었고 산성용액이나 알칼리성용액을 첨가한 용액에서도 대체로 같은 결과를 얻었다.

3) 열중량분석(DTG) 풀선은 담배 성분 중 150° ~350°C에서 分解되거나 휘발되는 성분이 추출되었음을 나타냈다.

4) 3% 알콜용액 추출에서 ① filling power는 황색 종과 burley 각각 10%와 24%의 改善效果가 있었으며, ② 燃燒性은 burley와 황색 종 담배에 각각 3분과 2분이 단축되었으며, ③ nicotine의 감소率은 burley와 황색 종 담배에 각각 61.5%와 54.5%이었고, ④ tar의 감소率은 burley와 황색 종 담배에 각각 25%와 15%였다.

參 考 文 獻

1. Mat they, E.; Z präventivmed, **6**, 428(1961)
2. Aust. Patent; No. 229,942
3. Can. Patent; No. 646,439
4. Brit. Patent; No. 959,190
5. U.S. Patent; No. 3,046,997
6. Brit. Patent; No. 934,007
7. Schiotzhauer, W.S. and Schmeltz, I., Beitr. Tabakforsch., **5**, 5(1969)
8. ibid.; **4**, 176(1968)
9. I. Yamamoto, K. Nagai, H. Kimura and K. Iwatsubo; Jap. J. Pharmacol. **16**, 183~190 (1966)
10. Bentley, H. R., Burgan, J.G.; Analyst, **85**, 723(1960)
11. Schlotzhaure, W.S., Severson, R. F., Chortyk, O.K. Arrendale, R.F. and Higman, H.C.; J. Agric. Food Chem., **24**(5), 992~7(1976)
12. Burton, H.R. and Childs, G.6r J.; Beitr. Tabakforsch., **8**(4) 174~180(1975)
13. 煙草 및 材料品 分析方法(專賣廳)(1967)
14. CORESTA General Assembly standard Method, 183(1966)
15. 金基煥 外 四人; J. Korea Agric. Chemi. Soc. **20**(1), 117~122(1977)
16. Darkis, F.R. Dixon, L.F., Wolf, F.A. and Gross, P.M.; IND. ENG. CHEM, **28**, 1214~1220(1936)
17. 西方保弘, 村永徹, 大江治子, 大塚園子, 福澄哲夫; 日本專賣中研報, No. 114, 213~7(1972)
18. U.S. Patent, No. 2,822,306.
19. Ibid, No. 3,338,248
20. Ibid, No. 3,366,126
21. Burton. H.R.; Beitr. Tabakforsch., **8**(2), 78~83(1975)
22. U.S. Patent, No. 3,683,937(1972)
23. Ibid No. 3,524,451(1970)
24. Ibid No. 3,753,440(1973)
25. Ibid No. 3,693,631(1972)
26. Ibid No. 3,524,452(1970)