

## 담배연기중 일산화질소의 신속분석

이문수, 장기철, 지상운  
한국인삼연초연구소

# Simplifying Analysis of Nitric Oxide in Gas Phase Cigarette Smoke

M.S. Rhee, G.C. Jang and S.W. Ji

Korea ginseng and tobacco research institute

### ABSTRACT

Nitric oxide of gas phase in cigarette smoke was conveniently determined by Chemiluminescence NO analyzer with 20 ports rotary type smoking machine.

Data are presented to support this observation. On the basis of this method the amount of NO in the smoke from nonblended and commercial cigarettes were estimated. Gas phase NO concentration in main stream smoke was correlated well with the nitrate levels in tobacco leaves, but there was no correlation with the tar yields.

In consequence, it would be considered that the methodology in this study provided simple and rapid quantification for NO in cigarette smoke.

### 서 론

담배 연기중 질소산화물( $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_x$ )은 껀련중에 함유된 질산염( $\text{NO}_3^-$ , nitrate)의 열분해에 의해서 주로 생성되고 일부는 셀룰로오스의 연소시 공기

중의 질소를 산화하여 생성되는 것으로 알려져 있다.<sup>1)</sup> 연기중 질소산화물의 구성비는 98% 이상이 일산화질소(nitric monoxide,  $\text{NO}$ )이고 기타 이산화질소(nitrogen dioxide,  $\text{NO}_2$ )와 일산화이질소(nitric monoxide,  $\text{N}_2\text{O}$ )로 이루어졌다고 한다<sup>1)</sup>. 이러한

질소산화물은 인체에 미치는 생리적 영향<sup>13)</sup> 때문에 담배연기 뿐만 아니라 대기오염과 관련하여 Saltzman<sup>13)</sup>의 공기중 이산화질소 분석법 연구 이후 많은 연구자들에 의해서 분석법이 개선되고 있다. 대체로 담배연기중 질소산화물의 분석방법은 Griss 시약을 이용한 Sloan등<sup>14)</sup>의 분석법과 Scherbak등<sup>15)</sup>의 연구보고에 따르면 시료용액의 흡수분광도 값을 측정하기 전에 NO를 NO<sub>2</sub>로 산화시켜 특정 반응시약과 발색반응을 시켜야 한다. 이러한 분석방법은 분석소요 시간이 길고 통상적으로 많은 시료를 동시에 처리할 수 없는 단점이 있다. 신선한 담배연기에서 자외선 흡수분광도법으로 NO를 분석한 Urbanic등<sup>16)</sup>의 보고와, 비분산형 적외선 분광기를 이용하여 NO를 정량한 Williams<sup>16)</sup>의 보고도 있으나 이들 두 방법은 담배연기 중에 함유된 카르보닐 화합물들이 흡수분광도 값에 방해를 일으키고, 연소시 불감부피를 감소시키기 위해서는 Cambridge filter 집계를 별도로 제작해야 하는 단점이 있다. 1990년 Koller등<sup>17)</sup>에 의해서 FT-IR(Fourier Transform Infrared)를 이용한 분석법이 제시되기도 하였으나 아직은 실용적이지 못한 것으로 알려져 있다.

현재까지는 담배연기에서의 NO 분석은 화학발

광을 이용한 분석법<sup>2, 9, 11, 17)</sup>이 가장 많이 응용되고 있는데 담배연기에 함께 존재하는 다른 기체상 성분이 간섭을 일으키지 않아 NO 감지에 매우 높은 선택성을 갖고 있다. 그러나 감지한계와 NO의 산화성 때문에 다중 컬런집계구가 설치된 흡연장치(linear type)에 의존하는 단점이 있다. 이 연구에서는 이와같은 단점을 해결하기 위하여 NO 분석기와 회전식 자동흡연 장치(rotary type)를 연결할 수 있는 interface를 제작하여 담배연기의 기체상 성분중 NO를 직접 분석할 수 있는 방법을 제시하고, 담배의 특성에 따른 연기중 NO 이행량에 대해서 연구하였다.

## 재료 및 방법

### 1. 담배시료

제조담배는 시판품을 사용하였고, 단엽담배는 1990년도 국내에서 생산된 황색종과 버어리종 잎담배를 엽분 및 등급에 따라 선별하여 절각하고 74 mm 양질담배로 권상하여 연기성분 분석용 시료로 사용하였다.

### 2. 기기 및 장치

연기중 NO 분석을 위해서는 Nitric Oxide Analy-

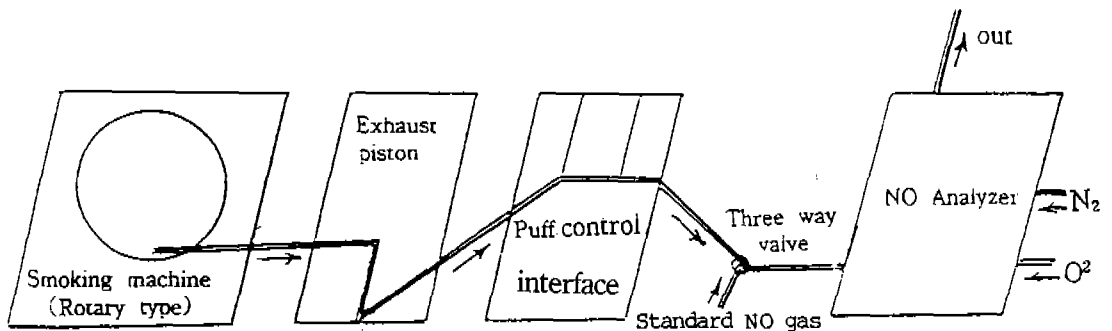


Fig. 1. Scheme of nitric oxide analyzer with rotary type smoking machine

zer(ChemLab Instruments LTD, 영국)을 사용하였으며 자동흡연장치는 Heinr. Borgwaldt사(독일)의 RM 20/CS rotary type smoking machine을 사용하였다. 자동흡연장치와 NO 분석기의 연결은 그림 1과 같이 interface를 이용하였는데 이 interface는 흡연횟수와 흡연주기를 일정범위로 설정하여 자동흡연장치와 NO 분석기에 연동시켜 일정부피의 기체상을 NO 분석기로 유입시킬 수 있도록 설계·제작하였다. 엽중 질산염(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, nitrate)분석을 위해서는 Orion사(미국)의 720A 이온메타와 이온 선택성 막전극(C/N 930700)을 사용하였다.

### 3. 분석방법

#### 1) 분석용 시료담배의 선별과 조화

담배시료는 CORESTA<sup>3)</sup> 표준조건에 따라 온도 22±2°C, 상대습도 60±3%에서 24시간 이상 조화하여 흡인저항-평균중량 선별법에 따라 선별하고 표준조건외의 보관함에 넣어 두고 분석용 시료로 사용하였다.

#### 2) 연소조건

연기중 NO 분석을 위해서 위에서 선별한 시료담배 20분을 CORESTA<sup>3)</sup> 표준조건으로 연소시켰다. 연소조건은 흡연부피 35±0.5ml, 흡연시간 2.0초, 흡연주기 60초로 하였다. 풍초길이는 양철컬런의 경우 23mm, 필터가 부착된 담배는 팁페이퍼 길이+3mm로 조절하였다.

#### 3) NO 분석방법

NO 분석기 내의 오존(O<sub>3</sub>) 발생장치에 필요한 산소공급은 관내부의 압력을 10 psi 그리고 질소 공급관내의 압력은 55 psi로 각각 조절하고 자동흡연장치로 20분의 시료담배를 연소시키면서 기체상 물질만을 interface를 통하여 흡연횟수 5회마다

NO 분석기에 자동으로 유입시키면서 NO 농도를 측정하였다. 이때의 입자상 물질은 내경 92mm Cambridge filter를 이용하여 포집하였다.

NO의 정량은 NO 표준기체를 이용하여 검량선을 작성하였으며 NO표준기체의 농도는 각각 90, 395, 685vpm(volumetric parts per million)이었고 희석재료는 질소기체로 하였다.

#### 4) NO함량 계산

시료담배 1개피당 NO함량은 다음식에 의하여 계산하였다.

$$NO(\text{ug/cig}) = \frac{A \times N \times P \times 0.01684}{(273 + \text{실내온도}) \times \text{시료수}}$$

여기에서 A : 표준 일산화질소 기체로부터 얻은  
평균농도(vpm)

N : 총 흡연횟수

P : 대기압(760mmHg)

## 결과 및 고찰

### 1. 표준 일산화질소 기체의 검량곡선

그림 2는 표준 일산화질소 기체의 농도에 따른 기록계의 감응도를 나타낸 것이다. 이 그림에서 알 수 있듯이 NO 농도에 따른 기록계의 감응도가 직선성을 유지하였다. 검량곡선에서 얻은 표준 일산화질소 기체의 농도범위는 일반 제조담배에서 측정된 NO의 함량 범위와 일치하는 범위이다.

이 연구에서 사용된 화학발광(Chemiluminescence)을 이용한 NO분석기는, 화학 반응에서 일어나는 발열량(ΔH)의 일부가 전자적으로 NO를 들뜨게 하는데, 들뜬 NO가 바닥상태로 되돌아 가면서 근적외선 영역의 특징적인 빛을 방출하며 이 방출된

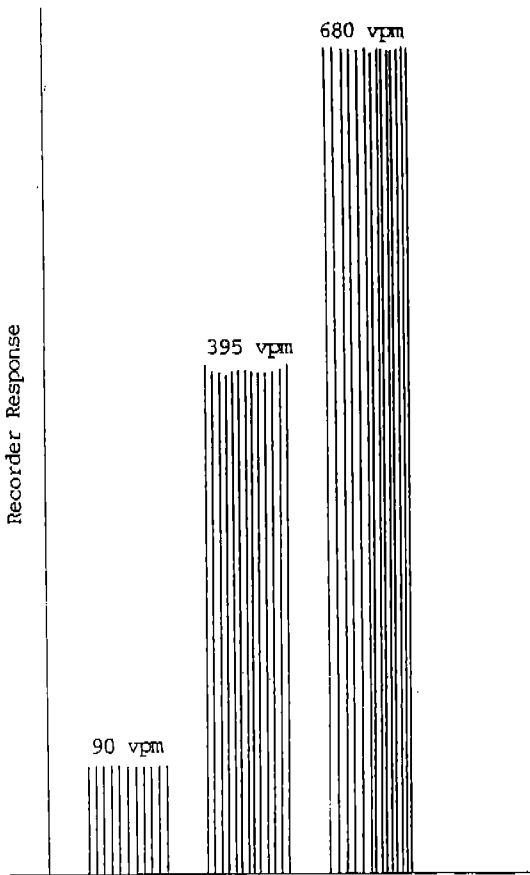
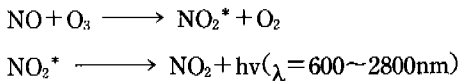


Fig. 2. Calibration curve of NO standard gas

빛을 광전자 증배관으로 검출하는 원리이며 일련의 반응은 다음과 같이 나타낼 수 있다.



이 광자에너지의 양은 NO 농도에 비례하게 되며 광전자 증배관에 특수한 필터를 사용하여 선택적으로 NO 농도를 측정할 수 있게 한 것이다.

## 2. 흡연횟수에 따른 일산화질소

그림 3은 시료담배 20본을 자동흡연장치로 연소

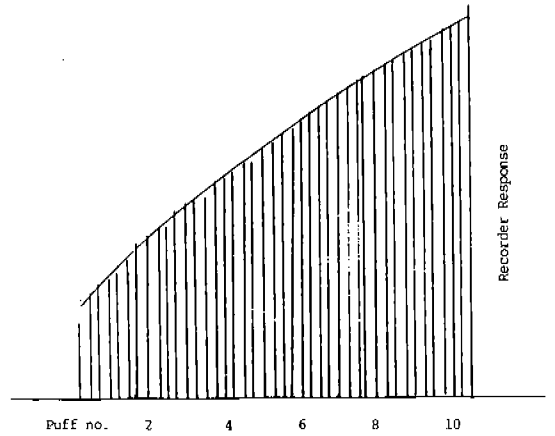


Fig. 3. NO concentration profile on the puff by puff

시키면서 발생된 기체상 성분중 NO의 농도를 흡연횟수에 따라 나타낸 것이다.

이 그림은 흡연횟수가 증가할수록, 즉 연소길이가 증가할수록 연기중 NO의 농도가 증가함을 보여준다. 초기 흡연에서 보다 나중 흡연에서는 연기중 NO의 농도가 부피당 약 2.5배 증가함을 알 수 있다. 이러한 현상은 Sloan<sup>14)</sup>의 보고와 일치하는 결과이다. 이 그림에서 얻은 NO 분석값은 20본의 시료담배를 연속적으로 흡연하면서 매 5본의 시료에서 발생된 혼합기체만을 NO 분석기에 유입시키면서 측정하였으므로 하나의 봉우리는 5본의 시료에 대한 평균 NO 농도를 의미하며 20본이 1회 연소되면 4번의 봉우리가 나타나게 된다.

이 연구에서 채택한 5회 흡연에서 혼합기체가 NO 분석기로 유입되는데 시간은 15초이다. Norman<sup>11)</sup>에 의하면 담배연기중에 산소가 10% (v/v) 정도 함유되어 있으면 10초 동안에 2%의 NO가 NO<sub>2</sub>로 산화되며, 1분 동안에는 약 4%의 NO가 산화된다. 실제로 이 연구에서는 표준 일산화질소 기체에 대하여 검량선을 작성할 때 공기를 10% (v/v) 정도

표준 일산화질소와 함께 유입하였다. 이러한 조작으로 NO의 산화에 의한 편차를 줄일 수 있었으며 재현성도 우수하였다. 따라서 rotary type 자동흡연장치를 이용한 연기중 NO의 자동분석은 신뢰성이 있는 방법이라고 생각된다.

### 3. 공기희석율과 일산화질소

표 1은 필터의 공기희석율을 변화시키면서 NO의 이행량을 조사한 것이다. 표 1에서는 공기희석율을

0%에서 65% 증가하면 Tar은 60%, 일산화탄소는 55% 정도 각각 감소하고 NO는 약 25% 감소한 것을 알 수 있다.

공기희석율 증가에 따른 담배연기 성분의 이행량 감소는 희석 효과로서 설명할 수 있으며 성분에 따라 그 감소비율이 다른 것도 짐작할 수 있는 현상이다. 이 연구에서 일산화질소의 감소폭이 일산화탄소에 비하여 크게 낮은 것은 Norman<sup>12)</sup>의 보고와는 다른 결과이었다.

Table 1. Nitric oxide level on the tip ventilation rate

Tip vent. rate	Puff No.	Tar	Nicotine mg/cig	CO	NO (ug/cig)
No dilution	7.6	15.8	1.29	18.4	204
23%	8.0	11.2	0.97	15.0	184
35%	9.1	7.8	0.68	11.4	177
65%	11.4	6.5	0.51	8.0	154

\* 84mm acetate filter cigarettes

### 4. 잎담배의 품종과 일산화질소

원료 잎담배의 대표적인 품종인 황색종과 버어리종 단엽담배를 각각 3종씩 선정하여 엽중 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 함량과 연기중 NO함량을 분석하고 표 2에 정리하였다.

표 2에서 두 품종간에 차이는 버어리종이 황색종보다 엽중 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>함량은 약 4.6배, 연기중 NO 함량은 약 3.9배 정도 높았다. 반면에 연기중 TPM 값은 황색종이 버어리종보다 높은 경향이였다. 이러한 현상은 원료 잎담배의 품종 특성에 의하여 나타난 결과로 판단된다. 연기중 NO 함량은 황색종이 154ug/cig이고 버어리종 593ug/cig인데 이러한

품종간의 차이는 Brunnemann<sup>9)</sup>, Norman<sup>11)</sup>등에 의하여 밝혀진 바 있다.

### 5. 버어리종 담배에서 등급에 따른 일산화질소

그림 4은 버어리종 단엽담배의 등급에 따른 엽중 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 함량과 연기중 NO 함량을 보여준다.

잎담배는 상위 등급 일수록 엽중 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>와 연기중 NO값이 낮음을 알 수 있다. 또한 엽분 별로는 후엽보다는 박엽의 NO함량이 약간 높은 경향이였다. 특히 엽중 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 함량과 연기중 NO 함량간에는 상관성이 매우 높다. Norman<sup>11)</sup>의 보고와 같이 황색종 잎담배에 질산 마그네슘을 4% 첨가하면 연기중 NO가 5.7배 정도 증가한 것을 보아도 NO

Table 2. Nitric oxide level in unblended cigarette smoke

Sample		Nitrate (dry base) (%)	Puff count	TPM (mg/cig)	Nitric oxide (ug/cig)
Flue-cured	#A	0.18	10.2	17.4	158
	#B	0.14	11.5	21.3	167
	#C	0.09	9.8	19.4	136
	Mean	0.14	10.5	19.4	154
Burley	#A	0.53	7.5	14.3	519
	#B	0.63	7.6	18.2	605
	#C	0.75	7.9	9.6	655
	Mean	0.64	7.7	14.0	593

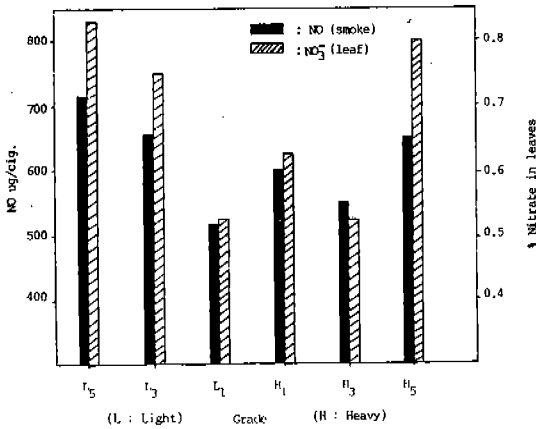


Fig. 4. NO and NO<sub>3</sub><sup>-</sup> level on the grades (burley).

함량에 대한 엽중 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 영향이 큰 것을 알 수 있다. 또한 Umemura<sup>17)</sup> 등이 부류연의 NO 전구체에 대한 연구에서도 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>가 경의 상관성이 나타났다. 이들의 보고는 자연상태에서 켈련이 연소할 때 NO의 형성온도가 210~360°C와 360~550°C의 두 영역임을 지적할 수 있다. Hardy와 Hobbs<sup>6)</sup>의 연구에서도 <sup>15</sup>NO<sub>3</sub><sup>-</sup>을 첨가한 켈련에서 NO, N<sub>2</sub>O 그리고 HCN이 생성되는 것을 밝히기도 하였다.

이러한 몇가지 연구결과를 종합해 볼 때 연기중 NO 또는 NO<sub>2</sub>의 이행량을 줄일려면 원료 잎담배에 존재하는 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 함량을 감소시키는 것도 한 방법이라 생각된다.

### 6. Toasting과 일산화질소

원료 잎담배를 가공할때 열처리하는 과정을

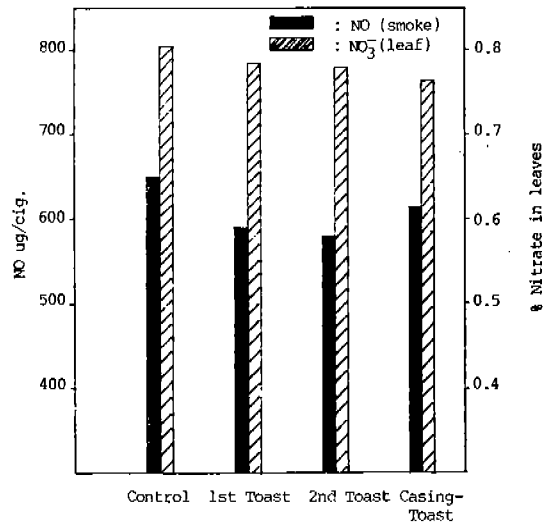


Fig. 5. NO and NO<sub>3</sub><sup>-</sup> level on the toasting (burley)

Toast라고 하는데 이때 일반적으로 120~150°C의 온도로 20~30분간 가열한다. 이 때 탄수화물을 첨가하는 경우가 있는데 이를 Casing이라고 한다. 이러한 두 과정에 의해 잎담배를 가열하면 탄수화물과 잎담배에 함유된 질소화합물이 Maillard 반응을 일으켜 피라진계 화합물을 생성하고 동시에 질소화합물은 감소하는 것으로 알려져 있다<sup>4)</sup>. 이러한 점을 감안하여 버어리종 담배를 Toasting-Casing하고 엽중 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 함량과 연기중 NO함량을 분석하였으며 그 결과를 그림 5에 보였다.

Toasting에 의하여 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>와 NO는 약 10% 정도 감소하였으며 또한 두 성분의 감소현상도 같은 경향이였다.

7. 상품담배에서의 일산화질소

필터 공기회석율이 20~30%, 범위인 국내산 시판담배 3종과 외국산 제품담배 3종을 선정하여 연기중 Tar와 NO를 분석하고 그 결과를 표 3에 나타내었다.

표 3에서 Tar 함량은 비슷하지만 NO함량은 약 100 ug/cig이상으로 큰 차이가 있음을 볼 수 있다. 특히 국내산의 #C는 다른 제품에 비하여 그 함량이 135ug/cig로 매우 낮았다. 이러한 특징은 이 제품이 버어리종 잎담배를 포함하고 있지 않은 탓으로 생각되며 앞의 품종별 NO 함량 특성과의 관련이 있는 것으로 보인다. 국내산과 외국산을 비교하면 국내산 제품이 Tar 함량은 20% 정도 낮았으며 특히 NO함

Table 3. Nitric oxide level in commerical brand cigarette

Sample		Tip	Wt.	Leaf		Smoke			
		vent.		Total N	Nicotine	Tar	Nicotine	CO	NO
		(%)	(mg/cig)	.....%	.....	.....mg/cig.....			(ug/cig)
Domestic	#A	26	695	2.58	1.77	10.6	0.88	11.8	172
	#B	31	690	2.47	1.73	8.4	0.70	10.8	204
	#C	30	714	2.15	1.41	9.0	0.71	10.8	135
Foreign	#A	30	724	2.76	1.28	9.6	0.72	11.8	205
	#B	30	709	1.98	1.34	10.6	0.84	12.8	285
	#C	20	788	2.14	1.75	13.2	0.96	16.1	273

량은 50% 정도 낮은 수준이었다.

결 론

주류연의 gas phase중 nitric oxide에 대하여 ChemLab NO analyzer와 rotary type automatic smoking machine을 interface시켜 NO 함량을 신속히 정량할

수 있는 방법을 연구하였다.

이 분석법을 국내외산 상품담배와 단엽담배에 적용하여 연기중 NO 함량을 분석한 결과, 상품담배는 135~285ug/cig 수준이었고, 단엽담배의 버어리종은 519~655ug/cig, 황색종은 136~167ug/cig 정도이었다. 연기중 NO 함량은 Tar 함량과는 상관성이 낮았으나 엽중 nitrate type nitrogen과는

상관성이 매우 높았다. 따라서 주류연중 NO 발생은 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>가 주요 전구체임을 확인할 수 있었으며, Toasting이나 Casing처리를 하면 연기중 NO 함량은 약 10% 정도의 감소현상을 보였다.

### 참고문헌

1. Brunnemann, K.D., and D. Hoffmann, 36th TCRC, Recent Advances in Tobacco Science, 8, 103~140(1982)
2. Cumming, E.M., Beitr. Tabakforsch., 8, 153~157(1975)
3. CORESTA Recommended Method No. 22, No. 25(1991)
4. Chamberlain, W.J., W.S. Scholtzhauer and O.T. Chortyk, J. Agric. Food Chem., 36, 48~50 (1988)
5. Doull J., C.D. Klassen and M.O. Amdur, Toxicology, Macmillan Pub. Co., Inc., N.Y. 2nd ed., 622~625(1980)
6. Hardy, D.R., and M.E. Hobbs, Symposium on recent advances in the chemical composition of tobacco and tobacco smoke, New Orleans, La. 489~510(1977)
7. Johnson, W.R, R.W. Hale, S.C. Clough and P.H. Chem, Nature, 243, 223~225(1973)
8. Koller, K.B., C.E. Thomas, M.E. Parrish and D.E. Leyden, Proceeding of CORESTA Symposium, Kallithia, Greece, Oct., (1990)
9. Klimisch, J.H., and E. Kirchheim, Z. Lebensm, Untersuch, u. forsch., 163, 48~52(1977)
10. Morie, G.P., and M.S. Baggett, Eastman Kodak, FTR-57(1980)
11. Norman, V., A.M. Ihrig, T.M. Larson and B.L. Moss, Beitr. Tabakforsch., 12, 55~62(1983)
12. Norman, V., Beitr. Tabakforsch., 7, 282~287 (1974)
13. Saltzman, B.E., Anal. Chem., 32, 135~136(1960)
14. Sloan, C.H., and J.E. Kiefer, Tob. Sci., 13, 180~182(1969)
15. Scherbak, M.P., and T.A. Smith, Analyst, 95, 964~968(1970)
16. Urbanic, J.E., and R.F. Shutt, Paper presented at 23rd TCRC, Philadelphia, Oct., 22~24(1969)
17. Umemura, S., M. Muramatsu and T. Okada, Beitr. Tabakforsch., 13(4), 183~190(1986)
18. Williams T.B., Beitr. Tabakforsch., 10(2), 91~99(1980)