

용매 포집장치가 연기 중 Carbonyl 화합물의 분석에 미치는 영향

김효근* · 이존태 · 윤오섭¹⁾ · 이문수
KT&G 중앙연구원, ¹⁾한밭대학교 환경공학과
(2003년 12월 1일 접수)

The Effect of Solvent Trap Apparatus on the Analysis of Carbonyl Compounds in Cigarette Smoke

Hyo-Keun Kim*, John-Tae Lee, Oh-Sub Yoon¹⁾ and Moon-Soo Rhee
KT&G Central Research Institute, Taejon 305-805, Korea

¹⁾Department of Environmental Engineering, Hanbat National University, Taejon 305-320, Korea
(Received December 1, 2003)

ABSTRACT : Among the most popular means of mainstream smoke collection for specific analysis are solvent traps. Determination of the carbonyl compounds as their 2,4-dinitrophenylhydrazones(DNPHs) by HPLC offers increased sensitivity and reproducibility in the analysis of mainstream cigarette smoke. In this work, the mainstream smoke of a reference cigarette(1R4F) was collected in four kinds of gas washing bottles and their effects on the analysis of carbonyl compounds were investigated. The results show that the porosity of fritted glass filter in gas washing bottles exerted profound effect on the composition of the carbonyl compounds in mainstream smoke.

Key words : gas washing bottles, fritted glass filter, porosity, carbonyl compounds

담배연기를 포집하는 방법들은 연기성분의 분석 결과에 지대한 영향을 미친다. 분석하고자 하는 물질의 종류에 따라 여러 종류의 포집장치들, 즉 Cambridge pad, electrostatic precipitator, jet impactor, 냉각 포집장치, 고히흡착제, 용매 포집장치 등이 담배연기의 포집에 사용되고 있다. 이중 용매포집장치는 gas phase 성분의 분석을 위한 주류연의 포집에 자주 사용되는데, 컬럼에서 생성된 주류연이 하나 혹은 두 개의 gas washing bottle(또는 impinger)로 흡인되어져 특정 용액 또

는 용매에 포집될 수 있도록 구성되어 있다(Dube 등, 1981).

담배연기의 gas phase에 포함되는 carbonyl 계열의 화합물들은 담배연기의 자극성과 섬모독성에 밀접한 관련이 있는 것으로 알려져 있다. 특히 acrolein과 formaldehyde에 의한 영향이 가장 큰데, 분자량이 증가할수록 그 영향은 감소한다고 한다(Houlgate 등, 1989). 일반적으로 이 성분들은 기체크로마토그래프를 이용하여 분석하였으나, 저온에서 포집한 기체시료를 정량적으로 주입하기

*연락처자 : 305-805 대전광역시 유성구 신성동 302번지, KT&G중앙연구원

*Corresponding author : KT&G Central Research Institute, 302 Shinseong-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-805, Korea

어려운 데다가 고온분석조건에 따른 이성질체의 생성으로 인해 정량분석 값에 영향을 주는 것으로 보고되고 있다(Manning 등, 1983). 이러한 문제점들을 해결하기 위해 carbonyl 화합물들을 2,4-DNPH(2,4-dinitrophenylhydrazine)의 유도체로 만들어 HPLC로 분석하는 방법이 연구되었으며, 이러한 방법들이 담배연기 중 carbonyl 화합물들을 분석하는 표준분석법으로 정착되어 가고 있다(Health Canada, 1999).

담배연기 중 carbonyl 화합물들의 포집과 2,4-DNPH 유도체 생성반응에 있어서도 용매 포집장치를 사용하고 있는데, 이 장치는 주류연 중 carbonyl 화합물들이 gas washing bottle에 들어있는 산성의 2,4-DNPH 용액과 효과적으로 접촉될 수 있도록 구성되어 있다. 그러나 표준화된 규격이 아직 설정되어 있지 않아서 분석법을 소개한 문헌별로 다양한 형태의 gas washing bottle을 제작 또는 구입하여 사용하고 있다. 그러므로 2,4-DNPH 용액과 연기와의 접촉부위인 glass filter의 형태 및 porosity가 bottle에 따라 달라 분석결과와 재현성 확보에 많은 어려움을 겪고 있는 실정이다. 따라서 본 실험에서는 켈런의 주류연

중 carbonyl 화합물의 분석을 위해 네 종류의 gas washing bottle을 선별하고 이들을 사용하여 표준 담배(1R4F)의 주류연 중 carbonyl 화합물을 정량하였으며, 이 값들을 문헌에 보고된 값들과 비교함으로써 gas washing bottle의 종류가 분석결과에 미치는 영향을 조사 검토하였다.

재료 및 방법

Health Canada의 official method(1999)에 따르면 켈런의 주류연 중 carbonyl 화합물의 정량을 위한 용매 포집장치는 Fig. 1과 같이 구성된다. 켈런 홀더를 직접 포집장치에 연결함으로써 켈런에서 생성된 주류연이 곧바로 포집용액과 접촉할 수 있도록 하였으며, 포집장치와 자동흡연장치 사이에 Cambridge pad가 존재하여 포집되지 않은 성분들에 의한 자동흡연장치의 오염을 방지코자 하였다. 그러나 예시된 trap은 유리로 만들어진 Drechsel type trap으로서 이 또한 규격화된 제품을 구하기 어려운 점을 감안하여 본 실험에서는 구득(求得)이 가능한 Fig. 2와 같은 네 종류의 gas washing bottle을 선별하여 아래의 trap 대신 사용

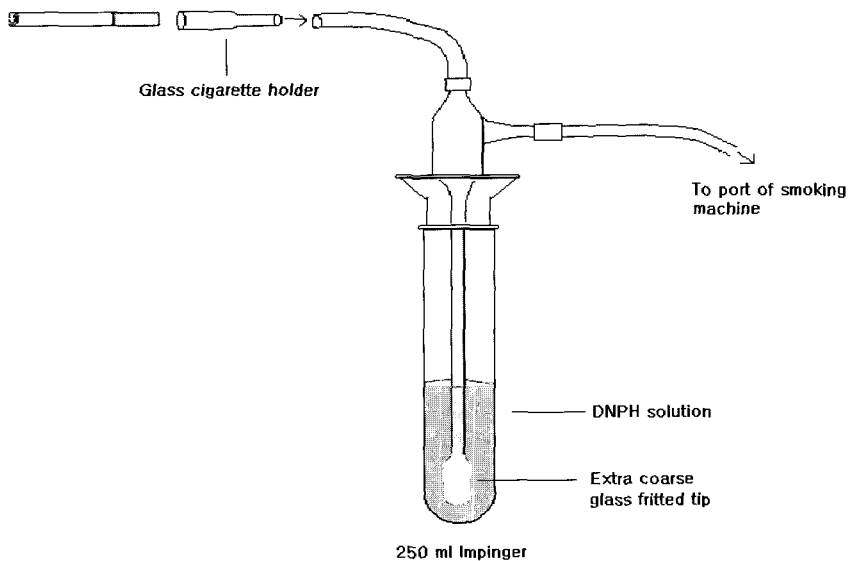


Fig. 1. Schematic diagram of solvent trap for collecting mainstream smoke constituents.

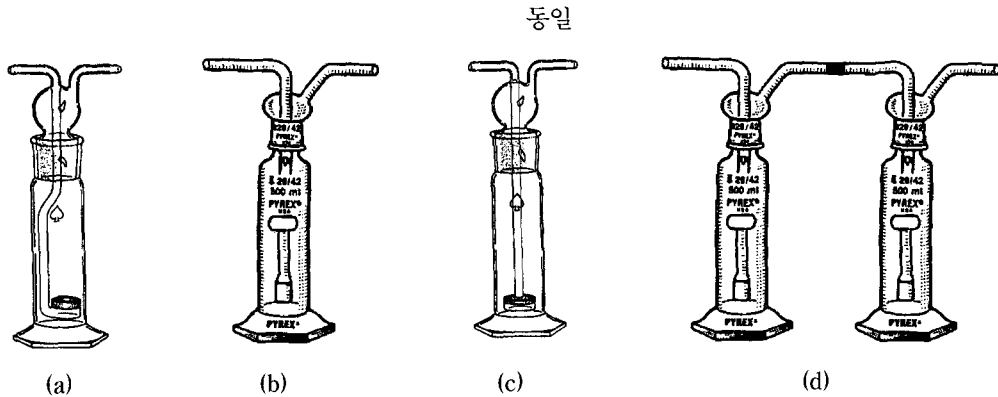


Fig. 2. The four types of gas washing bottles used for collecting mainstream smoke constituents.

- (a) Fritted disc type(250 mL) (b) Fritted cylinder type(250 mL)
 (c) Fritted glass disc type(250 mL) (d) Dual fritted cylinder type (125 mL each)

하였다.

본 실험에 사용한 컬럼시료는 Ky1R4F 표준담배였으며, 250 mL gas washing bottle에 2,4-DNPH 용액 80 mL를 가한 다음, ISO 3308 표준분석방법에서 제시된 조건에 따라 2개피의 컬럼시료를 자동흡연장치(RM 20/CS, Heindr. Borgwaldt(사)를 이용하여 흡연시켰다. 주류연의 포집과 2,4-DNPH와의 반응을 위해 사용된 네 종류의 gas washing bottle을 Fig. 2에 나타내었다.

Carbonyl 성분분석을 위한 흡연을 자동흡연장치에서 시작하기 전, 2,4-DNPH 용액 80 mL를 가한 250 mL gas washing bottle을 자동흡연장치에 연결한 상태에서 실제 흡인부피가 35 mL로 되게끔 puff volume을 조절하였다. 실제 흡인부피는 유량계(Heindr. Borgwaldt(사)를 gas washing bottle의 컬럼물림부위에 연결하여 측정하였으며, puff를 1회 실시하고서 충분한 시간(1~2분)이 경과되어 안정화된 유량계의 눈금을 기준으로 조절하였다. 한편 2개피의 시료컬럼을 자동흡연장치에서 흡연시켜 주류연을 포집할 때, 주류연을 포함한 기체가 얼마만큼 gas washing bottle로 흡인되어지는가를 조사하기 위해 흡연 후 경과시간별로 흡인부피를 측정하였다. 실제 흡인부피의 측정방법과 동일하게 실시하되, puff 후 10, 20, 30초 경과후의 부피변화를 유량계로 측정하여 기록하였다. 또한

한 흡연조건에서 gas washing bottle의 종류에 따른 흡인력의 차이를 비교하기 위해 Fig. 1의 컬럼물림부에 감압계(협성계공사)를 부착시키고 35 mL의 puff volume으로 2초 동안 흡연하는 조건에서 흡연 시 컬럼에 가해지는 최대 감압의 크기를 측정하였다. Bottle별로 5회를 측정하였고, 그 평균값을 산출하여 carbonyl 성분들의 분석결과와 비교하였다.

용액에 포집된 carbonyl 성분들의 분석을 위해 흡연종료 후 bottle 내의 용액을 5분 이상 정치시킨 다음, 0.45 μ m PTFE(polytetrafluoroethylene) filter를 사용하여 여과하고 여과액 중 4 mL를 취하여 0.2 % (w/v)의 Trizma base 용액 6 mL가 들어 있는 10 mL 용량플라스크에 옮겨 잘 혼합시켰다. 혼합액의 일정량을 취하여 HPLC용 autosampler vial에 옮겨 분석하였다. HPLC는 diode array detector(Hewlett Packard 1100 DAD, 365 nm)가 장착된 HP 1100 series를 이용하였는데, 컬럼은 30 $^{\circ}$ C가 유지되는 Lichrosphere C₁₈ (Merck社, 250 \times 4 mm, 5 μ m)를 사용하였고, 이동상은 3종류(A; acetonitrile : THF : IPA : water = 30 : 10 : 1 : 59, B; acetonitrile : THF : IPA : water = 65 : 1 : 1 : 33, C; acetonitrile)의 용매를 분석시간별로 적절하게 혼합하면서 분석하였다.

결과 및 고찰

현재 국내외에서 시판중인 gas washing bottle은 glass filter 부분의 형태뿐만 아니라 glass filter의 maximum pore diameter에 따라 4~5 종류로 구분할 수 있는데, 제조회사별로 조사한 내역을 정리하면 Table 1과 같다.

Table 1과 같은 glass filter들의 규격과 함께 각 bottle들의 용량(125~500 mL) 및 형태를 감안하면 다양한 종류의 bottle들이 실제 연기성분의 분석에 사용되고 있다. 용매포집에 의한 연기성분분석과 관련된 문헌들을 살펴보면 대부분이 포집용액의 부피만 명시되어 있고 glass filter부분의 porosity까지 나타낸 경우는 드물며, 나타낸 경우에도 약어(EC, C, A 등)로 표기하고 있어서 실험자가 구체적인 정보를 얻기가 쉽지 않다. 본 실험

에 사용된 네 종류의 gas washing bottle을 각 제조회사별 카탈로그를 통해 확인한 결과, disc type(a)과 glass disc type(c)은 porosity가 각각 B(70 ~ 100 μm) 및 A(145 ~ 175 μm)인 Ace glass Inc. 제품을 사용하였고 cylinder type(b) 및 dual cylinder type(d)은 porosity가 EC(170~220 μm)인 Corning PYREX 제품을 사용하였다.

자동흡연장치로 쉘렌을 흡연하는 조건에서 1회 흡연시 각 bottle별로 흡인되어지는 부피를 경과시간별로 조사한 결과는 Table 2와 같았다.

자동흡연장치에서 1회 puff후 각 bottle에 흡입되는 기체의 부피는 경과시간 뿐만 아니라 bottle의 종류에 따라서도 많이 변화하였다. 30초 경과후의 흡인부피는 disc type을 제외한 세 종류의 bottle에서 유사한 값을 보였으나 disc type에서는 다른 종류에 비해 10% 가까이 감소하였다. ISO

Table 1. The classification of glass filters in gas washing bottles according to their porosity and manufacturing companies

Company	Ace Glass Inc.	Kimble Glass Inc.	Corning PYREX
Designation and porosity (maximum pore diameter range, μm)	A(145~175)	Extra coarse, EC(170~220)	Extra coarse, EC(170~220)
	B(70~100)	-	-
	C(25~50)	Coarse, C(40~60)	Coarse, C(40~60)
	D(10~20)	Medium, M(10~15)	Medium, M(10~15)
	E(4~8)	Fine, F(4~5.5)	Fine, F(4~5.5)

Table 2. Puff volume variation according to types of gas washing bottles and elapsed time (unit: mL, mean of 5 replicates)

Time(sec) \ Type	Disc(a)	Cylinder(b)	Glass disc(c)	Dual cylinder(d)
10	31.1±0.37	36.2±0.12	34.9±0.07	34.7±0.09
20	31.8±0.44	35.4±0.05	35.0±0.07	34.9±0.04
30	32.9±0.21	35.0±0.07	35.0±0.05	35.0±0.04

Table 3. Calibration curve of carbonyl-DNPH derivatives and their recovery rate

Carbonyls-DNPH	Calibration curve	R ²	Recovery(%)*
Formaldehyde	y=2.9953x + 0.2429	1	98.8
Acetaldehyde	y=2.9415x + 1.4061	0.9999	99.9
Acetone	y=2.6651x + 0.7433	1	99.6
Acrolein	y=2.9878x + 0.5240	1	97.7

* Based on laboratory fortified matrixes(LFM), mean of two replicate.

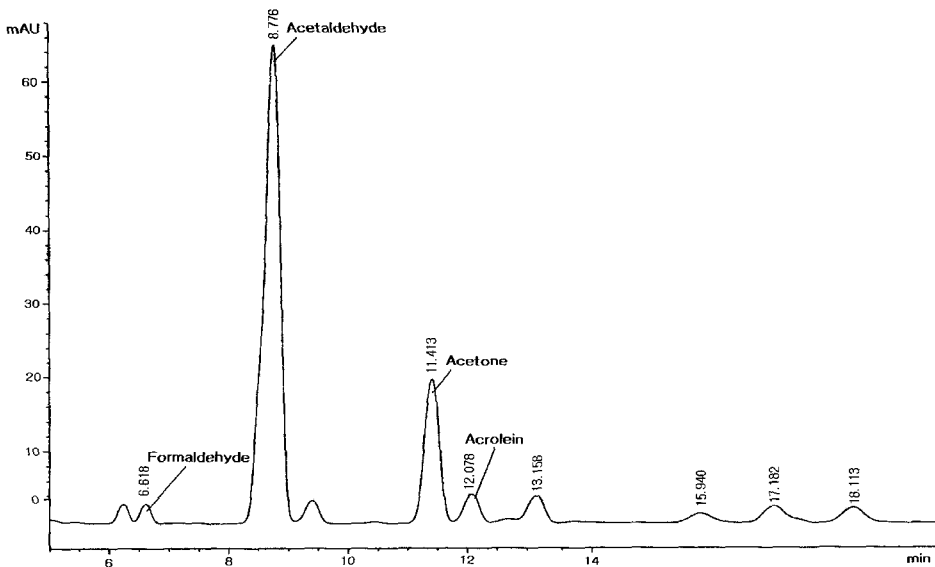


Fig. 3. Analytical chromatogram of carbonyls in DNPH extract of mainstream tobacco smoke (1R4F).

3308에서 정하고 있는 표준 흡연부피가 35 ± 0.15 mL 입을 감안하면 본 실험에 사용된 disc type의 bottle은 연기성분 분석에 적합하지 않음을 알 수 있다. 본 실험에서는 1개 또는 1조의 용매 포집장치를 대상으로 자동흡연장치에서 2개피의 쉘련을 동시에 흡연시켰으므로 gas washing bottle을 기준으로 할 때는 30초 간격으로 puff가 이루어지게 되므로 disc type에서의 puff volume 감소와 더불어 puff 회수 증가를 예상할 수 있다.

자동흡연장치에서 쉘련을 흡연할 때 Fig. 1의 용매포집장치의 쉘련 물림부에 가해지는 최대 감압의 크기를 5회에 걸쳐 측정된 결과, 조사회수와는 무관하게 gas washing bottle의 종류별로 일정한 값을 보였는데, disc type은 -4.5 cmHg, cylinder type은 -6.5 cmHg, glass disc type은 -6.0 cmHg, dual type은 -5.5 cmHg의 값을 각각 나타내었다. 이와 같은 결과는 puff 후 10초 경과했을 때 각 bottle에 흡인되어진 기체부피(Table

2)와 정확하게 일치하였으며, 켈런 물림부에 가해지는 감압이 glass filter의 porosity와 밀접한 연관이 있음을 감안하면(ASTM E 128-94), 각 bottle에 흡인되는 부피는 glass filter의 porosity에 의해 좌우됨을 알 수 있다.

HPLC를 이용하여 각 gas washing bottle에 포집된 carbonyl-DNPH 용액을 분석한 결과, Table 3과 같이 직선성이 우수한 검량선과 높은 회수율을 얻었으며, 1R4F 담배의 주류연 중 carbonyl 화합물의 chromatogram을 Fig. 3에 보였다.

서로 다른 네 종류의 gas washing bottle을 사용, 표준담배(1R4F)의 주류연을 포집하여 주류연 중 carbonyl 성분들의 함량을 분석한 결과 및 puff 횟수와, 동일한 담배에 대해 이미 문헌에 보고되어 있는 값들을 조사하여 Table 4에 나타내었다.

표에서 볼 수 있듯이 disc type의 gas washing bottle을 사용한 경우의 주류연 중 carbonyl 함량은 다른 세 종류의 bottle을 사용하여 구한 함량에 비해 훨씬 낮았다. 그리고 나머지 세 종류는 서로 유사한 값들을 나타내었다. 이러한 carbonyl 함량의 차이는 Fig. 2에서 나타낸 gas washing bottle 별 흡연부피의 변화에 비해 훨씬 큰데, 이는 주류연의 포집에 사용된 gas washing bottle의 종류에

따라 주류연의 성분변화에 큰 영향을 미칠 수 있는 켈런의 연소온도 등이 변화한데서 기인한 결과가 아닌가 하고 추측된다. 흡연 시 관찰된 puff 회수가 disc type에서 유의성 있게 높았던 것도 이러한 추측을 뒷받침한다. 한편 각 성분별 차이도 크게 나타났는데 함량이 많은 acetaldehyde와 acetone에서 그 차이가 컸고 편차 또한 acetaldehyde의 경우 23.25 ~ 67.18 µg/cig.에 달하였다. 특히 acetone의 성분별 차이 및 표준편차는 acetaldehyde의 그것과 유사하였다. 그러나 acrolein의 함량에 있어서는 보고된 값에 비해 많은 차이를 발견할 수 있는데 이것은 담배시료와 흡연조건의 차이에서 기인하는 것으로 생각된다. Disc type을 제외한 세 종류의 bottle 중에서 dual type은, 문헌에 기 보고된 carbonyl 함량값, 반복간 편차의 크기를 감안할 때 가장 만족스러운 결과를 나타내었으므로, 선별한 gas washing bottles 중 제일 적합한 주류연 용매포집장치라고 판단되었다.

용매 포집장치를 이용, 주류연을 포집하여 각종 성분들을 분석하는 경우, 자동흡연장치에서 설정한 표준흡연조건이 gas washing bottle을 거쳐 켈런시료의 흡연과정에 전달되므로 bottle의 규격

Table 4. Carbonyl contents in the main stream smoke of 1R4F cigarette and puff number (µg/cig., mean of 3 replicates)

Type	Carb.	Formaldehyde	Acetaldehyde	Acetone	Acrolein	Puff No.
Disc type		7.5±1.86	321.3±23.25	125.4±8.95	20.5±0.80	9.1±0.14
Cylinder type		14.2±0.44	548.1±34.91	203.6±17.91	37.2±0.70	8.5±0.41
Glass disc type		14.7±0.80	566.7±67.18	209.9±30.97	33.7±5.58	8.4±0.29
Dual type		14.2±0.84	588.7±28.49	226.5±10.35	35.1±1.22	8.9±0.05
Reference(1)*		11.8	682	272	72	-
Reference(2)**		18.3±2.40	709±58.70	299±23.30	55.0±3.87	-

* M. F. Borgerding et al, Food and Chem. Toxicol., Vol 36, 172, (1997).

** UK smoke constituents study, January 2002.

및 상태는 분석결과와 밀접한 관련이 있다. 따라서 반복간의 차이를 최소화하기 위하여 흡연을 시작하기 전에 포집용액을 넣은 bottle을 연결한 상태에서 자동흡연장치의 puff volume을 조절하도록 되어 있으나, bottle의 glass filter 부분의 porosity가 상이할 경우 puff당 실제 흡인부피 및 puff profile이 변화하게 되어 분석결과에 차이가 발생하게 된다. 그러므로 규격화된 용매포집장치의 사용을 통해서만 이러한 차이를 최소화시킬 수 있을 것이다.

결 론

용매포집장치가 켈런의 연기성분 분석에 미치는 영향을 구명하기 위해 표준담배(1R4F)의 주류연을 4종류의 gas washing bottle에 각각 포집하여 주류연 중 carbonyl compounds의 함량을 HPLC로 정량하였다. 주류연의 포집과정에서 켈런 시료와 자동흡연장치 사이에 위치하는 gas washing bottle로부터 기인하는 오차를 줄이기 위해 자동흡연장치에서 흡연을 시작하기 전에 80 mL의 DNPH 용액을 담은 bottle들을 연결한 상태에서 자동흡연장치의 puff volume을 조절하였다. 그러나 puff당 실제 흡인부피 및 켈런부위에 가해지는 감압의 크기는 bottle의 종류별로 많이 달랐으며 이는 glass filter 부위의 porosity와 밀접한 관련이 있음을 알 수 있었다. Carbonyl compounds의 분석결과도 gas washing bottle의 종류별로 큰 차이를 보였는데 문헌에 보고된 분석값과 반복간 편차의 크기를 고려할 때 dual type이 가장 적절할 것으로 판단되었다. 그러므로 용매포집장치를 이용한 연기성분의 분석에 있어서 정확도와 재현성이 높은 결과를 얻기 위해서는 gas washing bottles의 규격에 대한 이해와 더불어 filter 부위의 porosity가 일정하게 유지되도록 하는 유지 및 보수노력이 필요할 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

Ace Glass Inc. (1984) Catalog 900, 147-148.

- American Society for Testing and Materials (1994) Standard test method for maximum pore diameter and permeability of rigid porous filters for laboratory use. ASTM Standard E 128-94.
- Borgerding, M. F., Bodnar, J. A., Chung, H. L., Mangan, P. P., Morrison, C. C., Rinser, C. H., Rogers, J. C., Simmons, D. F., Uhrig, M. S., Wendelboe, F. N., Wingate, D. E. and Winkler, L. S. (1997) Chemical and biological studies of a new cigarette that primarily heats tobacco. Part 1. Chemical composition of mainstream smoke. *Food and Chemical Toxicology* 36 : 169-182.
- Corning Glass Inc. (1997) Labware & Equipment, '97~'98, T23-T25.
- Dube, M. F. and Green, C. R. (1981) Methods of collection of smoke for analytical purposes. *Proc. Tob. Chem. Res. Conf.*, 34th, 42-102.
- Health Canada (1999) Determination of selected carbonyls in mainstream tobacco smoke. Tobacco Control Programme, Health Canada-Official Method T-104.
- Houlgate, P. R., Dhingra, K. S., Nash, S. J. and Evans, W. H. (1989) Determination of formaldehyde and acetaldehyde in mainstream cigarette smoke by high-performance liquid chromatography. *Analyst* 114 : 355-360.
- ISO 3308:2000(E) Routine analytical cigarette-Smoking machine-Definitions and standard conditions
- Manning, D. L., Maskarinec, M. P., Jenkins, R. A. and Marshall, A. H. (1983) High performance liquid chromatographic determination of selected gas phase carbonyls in tobacco smoke. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 66 : 8-12.