

## Hydrazine 침착 흡착제의 제조 및 담배 주류연 중 카보닐 화합물의 선택 흡착 특성

이존태 · 박진원 · 이정민 · 이문수 · 황건중 · 황택성\*<sup>†</sup>

KT&G 중앙연구원 분석센터, \*충남대학교 공과대학 화학공학과  
(2005년 11월 16일 접수, 2006년 4월 19일 채택)

### Preparation of Hydrazine Impregnated Adsorbents and Selective Adsorption Properties for Carbonyl Compounds in Cigarette Mainstream Smoke

John-Tae Lee, Jin-Won Park, Jeong-Min Lee, Moon-Soo Rhee, Keon-Joong Hwang, and Taek-Sung Hwang\*<sup>†</sup>

Analysis center, KT&G Central Research Institute,  
Shin-seong Dong, Yuseong Gu, Daejeon 305-805, Korea

\*Department of Chemical Engineering, Chungnam National University,  
Gung Dong, Yuseong Gu, Daejeon 305-764, Korea

(Received November 16, 2005; accepted April 19, 2006)

**초록 :** 담배 주류연 중 카보닐 화합물의 선택적 감소를 위한 필터 물질을 제조하기 위하여 하이드라존 반응에 있어서 촉진제로 사용되는 과염소산과 인산을 2,4-dinitrophenylhydrazine (2,4-DNPH)와 dansylhydrazine (DAH)과 함께 각각의 흡착제에 침착시켰다. 제조된 침착 흡착제의 구조는 FTIR/ATR을 이용하여 확인하였으며 SEM을 이용하여 표면을 관찰하였다. 또한 침착 시간과 촉진제 그리고 침착 시약에 따른 침착량과 담배 주류연 중 카보닐 화합물의 흡착특성을 조사하였다. 침착량은 침착 시간에 따라 증가되었으며 2,4-DNPH를 침착한 흡착제의 경우 다른 흡착제에 비해 카보닐 화합물의 제거 효율이 우수하였다. 또한 폴리아크릴계 흡착제에 2,4-DNPH를 침착시킬 경우 다른 기재의 흡착제에 비해 우수한 제거 효율을 나타내었는데 이러한 결과들로부터 켈런 필터로의 적용 가능성을 확인할 수 있었다.

**Abstract :** To use the filter materials for selective removal of carbonyl compounds in cigarette mainstream smoke, hydrazine such as 2,4-dinitrophenylhydrazine (2,4-DNPH) and dansylhydrazine (DAH) impregnated adsorbents were prepared with perchloric acid or phosphoric acid as an accelerator in hydrazone formation reaction. Changes of molecular structure and morphology of adsorbents in various of impregnator were investigated by FTIR/ATR and SEM. Impregnation amount caused by reaction time, acid type and impregnation reagent, and the adsorption properties of carbonyl compounds in cigarette mainstream smoke were studied. Amounts of impregnation increased with increasing reaction time. The removal amount for vapor phase carbonyl compounds by 2,4-DNPH impregnated adsorbent was higher than that of dansylhydrazine impregnated adsorbent. The selectivity of 2,4-DNPH impregnated polyacrylic type adsorbent was superior to those of other adsorbents. This result indicates that the 2,4-DNPH impregnated polyacrylic adsorbent is applicable to cigarette filter material because of its fast reactivity and porosity.

**Keywords :** carbonyl compounds, 2,4-dinitrophenylhydrazine, dansylhydrazine, impregnation, selective removal.

## 서 론

담배 연기 성분 중 건강과 관련이 있는 성분으로 Hoffmann 등에 의해 분류되어진 카보닐 화합물에는 포름알데히드, 아세트알데히드, 아크로레인, 아세톤, 프로피온알데히드, 크로톤알데히드,

메틸에틸케톤 및 뷰틸알데히드 등 8종이 있다.<sup>1</sup> 이들 카보닐 화합물들은 섬모 독성(cilia toxicity)이나 세포 독성(cytotoxicity)과 같은 생물학적 작용을 지니고 있으며, 분자량이 증가할수록 그 생물학적 영향은 감소한다고 밝혀져 있다.<sup>2,3</sup>

World Health Organization(WHO)와 미국 소비자 생산 안전 위원회(U. S Consumer Product Safety Committee) 등에서는 담배 주류연에 존재하는 카보닐 화합물 중 저분자량의 포름알데히드와 아세트알데히드를 국제암연구재단(IARC)의 발암성

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: tshwang@cnu.ac.kr

목록 I로 분류하고 있으며, 캐나다에서는 이들 성분에 대한 규제를 실시하고 있다.<sup>4,5</sup>

이와 같은 성분규제에 따라 담배 주류연 중 특정 물질에 대한 선택적 제거에 관하여 많은 연구가 수행되어지고 있으나 카보닐 화합물의 선택적 제거에 대한 연구는 미흡한 실정이다.

현재 담배 주류연 중 특정 물질에 대한 선택적 제거를 위한 필터 물질 연구는 주로 제올라이트나<sup>6</sup> 활성탄 등의<sup>7</sup> 물리적 흡착제를 이용한 방법과 금속 촉매,<sup>8</sup> 이온교환체 등 화학적 흡착제를 이용한 방법 등이<sup>9</sup> 알려져 있다.

현재 대기 및 수중의 특정 물질 제거를 위한 흡착제 연구에서 흡착제의 화학적 흡착능력의 증가를 위한 기능성 물질의 침착에 대한 실험이 많이 진행되고 있는데 지금까지 알려진 화학적 처리 방법으로는 열처리법, 산화법, 염화법 및 침착법 등이 있다. 그러나 주류연 중의 카보닐 화합물을 제거하기 위해서는 흡착속도가 빠르고 흡착용량이 커야 하나 침착법 외의 방법들은 초기 흡착속도가 느린 단점을 지니고 있다. 침착법은 흡착질과 이온교환 및 화학 반응을 통하여 안정한 화합물을 형성하는 침착제를 사용하는 방법으로 다른 방법에 비해 흡착속도 및 흡착용량이 우수한 것으로 알려져 있다.

하지만 카보닐 화합물중 포름알데히드와 같은 증기상 물질들은 담배 연소 시 첫 번째 흡연에서 전체 생성량의 50% 이상이 생성되어지므로 흡착제에 의해 이들을 제거하기 위해서는 이들과 매우 빠른 화학 반응이 가능한 기능성 물질을 함유한 흡착제가 필요하다.<sup>10</sup>

또한 담배 주류연 중 포름알데히드와 아세트알데히드는 상온 및 대기압 하에서 비점이 각각  $-19.2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 와  $21\text{ }^{\circ}\text{C}$ 로 매우 낮은 증기상 물질로 존재하며 수용액 상태에서 대략 50%의 카보닐 화합물과 50%의 수화물 상태를 유지하는 특성을 가지고 있는 것으로 알려져 있다.<sup>11,12</sup>

한편, 카보닐 화합물은 하이드라진(hydrazine) 화합물과의 화학 반응을 통하여 하이드라존(hydrazone) 화합물을 형성하는 것으로 알려져 있다. 이와 같은 하이드라진 화합물 중 특히 2,4-dinitrophenylhydrazine (2,4-DNPH) 화합물과 dansylhydrzone (DAH)은 카보닐 화합물에 대하여 매우 빠른 선택적 반응을 수행하여 안정한 화합물인 2,4-DNPH와 DAH를 형성하는 것으로 잘 알려져 있는 물질로 이들 반응에 대한 많은 연구가 수행되어진 바 있다.<sup>13,14</sup>

본 연구에서는 담배 주류연 중 포름알데히드와 아세트알데히드 등의 증기상 카보닐 화합물에 대하여 선택적 흡착능을 지닌 2,4-DNPH와 DAH 침착 폴리스티렌계와 폴리아크릴계 기재 및 제오카본을 이용하여 새로운 침착 흡착제를 제조하였다. 또한 담배 주류연 중 포름알데히드와 아세트알데히드 등의 증기상 카보닐 화합물에 대한 선택적 흡착능을 평가하여 이들 물질이 카보닐 화합물의 선택적 제거를 위한 담배 필터로서의 적용 가능성을 검토하였다.

## 실 험

**시약 및 재료.** 침착 물질로 사용한 2,4-DNPH와 DAH는

Aldrich사의 특급시약을 사용하였으며, 침착시 사용한 과염소산(perchloric acid)은 인산(phosphoric acid)은 Junsei chemical사의 것을, 침착 흡착제 제조 과정 중 사용한 용매인 acetonitrile은 Merck사의 HPLC용 제품을 별도의 정제 없이 사용하였다.

기재로 사용한 폴리스티렌계 및 폴리아크릴계 물질과 제오카본은 Table 1과 같은 특성을 갖는 물질 5종을 사용하였다. 이하 각각의 시료는 Sample ID로 구분하였다.

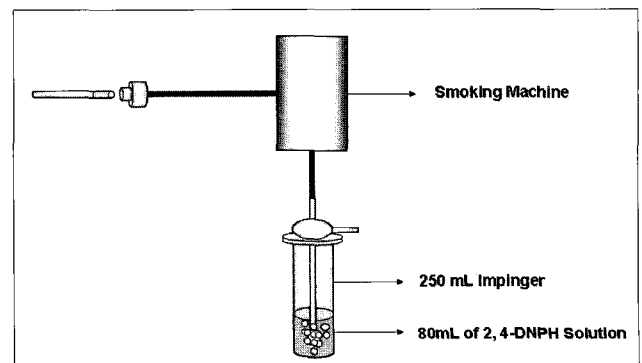
또한 담배 주류연 성분 중 카보닐 화합물의 흡착 특성을 평가하기 위해 동일 간격의 공동(cavity)을 갖는 담배를 제조하여 사용하였으며, 본 연구에서 제조한 침착 흡착제는 Xue 등의<sup>15</sup> 방법에 따라 케비티 구조의 쉘런 필터 내에 주입한 후 130 mm H<sub>2</sub>O의 흡인저항(RTD : resistance to draw)을 갖는 쉘런시료를 선별하여 사용하였다.

담배 주류연 포집에 사용한 2,4-DNPH는 침착 물질로 사용한 것과 같은 물질을, trizma base는 Carlo Erba사의 특급시약을 별도의 정제 없이 사용하였다. 기타 분석 과정 중 용매로 사용한 tetrahydrofuran 및 acetonitrile 등의 시약은 Merck사의 HPLC용 제품을 별도의 정제 없이 사용하였다.

**실험 장치.** 본 연구에서 제조한 침착 흡착제의 담배 주류연 중 카보닐 화합물의 흡착 특성을 평가하기 위해서는 영국 Cerulean사의 20채널 선형 자동 흡연장치(SM 450)를 사용하였다. 흡착 실험은 Figure 1과 같이 일정량의 2,4-DNPH 용액이 채워진 impinger로 구성된 흡착장치를 자체 제작하여 사용하였으며 카보닐 화합물의 분석은 diode array detector(Waters 2487 DAD 365 nm)가 장착된 HPLC Waters 2695 series를 사용하였으며

**Table 1. Physicochemical Properties of Trunk Materials**

Sample ID	Type	Surface area(m <sup>2</sup> /g)	Average pore diameter(Å)	Particle size(mesh)	Polarity
1	Zeolite- Activate carbon	620	Approx. 60	100~150	Intermediate
2	Polystyrene	311	Approx. 90	20~60	High
3	Polystyrene	720	Approx. 90	20~60	High
4	Polyacrylic	308	Approx. 90	20~60	Intermediate
5	Polyacrylic	480	Approx. 90	20~60	Intermediate



**Figure 1.** Scheme of adsorption unit for collecting cigarette mainstream smoke.

**Table 2. Preparation Condition of Hydrazine-Impregnated Adsorbent**

Trunk materials	Polystyrene, Polyacrylic
Impregnation reagent	2,4-DNPH, DAH
Impregnation reagent concentration (mmol/mL)	24
Acids	Perchloric acid, Phosphoric acid
Acid concentration (N)	0.1 N
Impregnation time (hrs.)	0.5, 1.0, 2.0, 4.0
Impregnation temp. (°C)	25

컬럼은 30 °C가 유지되는 Lichrosphere C<sub>18</sub>(Merck, 250×4 mm, 5 μm)을 사용하였다.<sup>9</sup>

**침착 흡착제의 제조** 본 연구에서는 하이드라진 침착 흡착제를 제조하기 위하여 Table 2와 같은 조건 하에서 침착 반응을 수행하였다.

이때, 침착 시약을 포함한 acetonitrile의 총 부피가 300 mL가 되도록 하였으며 기체는 50 g을 넣고, 산성이 되도록 과염소산이나 인산을 첨가한 후 교반시켜 침착 반응을 수행하였다.

제조한 침착 흡착제에 첨가되어진 침착 시약의 양은 식 (1)을 이용하여 계산하였다.

$$W_{\text{inpreg.}} = \frac{W_{\text{after}} - W_{\text{before}}}{W_{\text{before}}} \quad (1)$$

여기서,  $W_{\text{inpreg.}}$ 는 침착량,  $W_{\text{before}}$  및  $W_{\text{after}}$ 는 각각 침착 전·후의 무게를 나타낸다.

**특성 분석.** 제조한 침착 흡착제의 구조 확인을 위한 적외선 분광 분석은 Mattson사의 FTIR/ATR spectrometer를 사용하여 주파수 4000~400 cm<sup>-1</sup>에서 주사회수를 32로 하고 resolution은 4 cm<sup>-1</sup>로 하여 스펙트럼을 분석하였다. 또한 침착 전·후의 표면 기공도 변화를 확인하기 위하여 Coulter사의 Omnisorb Brunauer-Emmett-Teller (BET) 장치를 사용하였다.

Akashi Beam Tech WB-6 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM)을 사용하여 이온교환체의 표면과 흡착 전·후의 이온교환체의 표면 변화를 확인하기 위하여 진공 하에서 gold coating한 후 배율을 10,000배로 하여 관찰하였다.

**카보닐 화합물의 선택적 흡착 실험.** 제조한 침착 흡착제의 담배 주류연 성분 중 카보닐 화합물에 대한 흡착능 평가를 위한 실험은 Kim 등의<sup>16</sup> 방법에 따라 수행하였다. 담배 주류연 포집에 사용된 Ky2R4F 표준담배는 ISO 3402에 준하여 조화한 후 사용하였으며 ISO 4387 및 ISO 3308에 준하여 주류연을 포집하였다. 이때 제조한 침착 흡착제는 공동 구조의 컬럼 필터 내에 주입하였으며 이를 이용하여 주류연 중 카보닐 화합물의 선택 흡착능을 HPLC 분석을 통해 확인하였는데, 선택 제거능은 각각의 컬럼 시료의 필터를 통과한 전연기총축물(TPM; total particulate matter)과 카보닐 화합물 생성량간의 비교를 통해 식 (2)를 이용하여 평가하였다.<sup>17</sup>

$$S_x = \frac{R_{\text{Nicotine}}}{R_x} - 1 \quad (2)$$

여기서,  $S_x$ 는 특정 화합물 x의 선택도,  $R_{\text{Nicotine}}$ 는 기준 시료 대비 nicotine 증감 분율,  $R_x$ 는 기준 시료 특정 화합물 x의 증감 분율을 나타낸다.

## 결과 및 토론

**산 종류에 따른 침착량.** Table 3은 산 종류에 따라 0.5시간 반응시켰을 때 흡착제에 도입되어진 하이드라진 침착량을 나타낸 것이다.

Table 3에서 보는 바와 같이 일반적으로 과염소산으로 처리한 경우 더 많은 침착량의 증가를 보였다. 이와 같은 이유는 일반적으로 기공을 함유한 물질을 산으로 처리하는 화학적 활성화에서 보이는 것과 같은 경향으로 동일 농도에서 과염소산이 인산보다 pH가 낮아 기체 표면 및 기공 내부를 보다 많이 침식시킴으로써 침착 물질과 기재간의 상호 결합력이 증가하기 때문으로 사료된다.<sup>18</sup> 한편, 기체가 동일 물질인 경우(sample ID 2&3, 4&5), 기재의 비표면적이 증가함에 따라 도입되어지는 침착량 또한 증가하는 경향을 나타내었으며, 동일 비표면적에서 기재의 종류(sample ID 2&4)에 따른 침착량을 비교하여 보면 폴리 아크릴계가 폴리스티렌계 고분자보다 침착량이 높게 나타났다. 이와 같이 기재의 종류에 따른 침착량의 차이를 보이는 이유는 기재로 사용한 폴리아크릴계 물질과 침착 물질간의 극성 차이가 폴리스티렌계 물질보다 작기 때문에 상호 결합력이 증가하여 침착량이 증가한 것으로 판단된다.

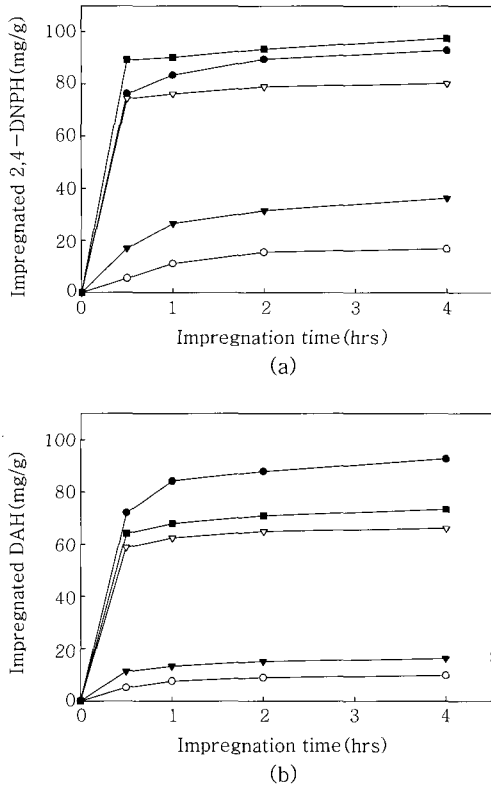
한편, 산 종류와 기재에 관계없이 2,4-DNPH 침착량이 DAH 보다 많은 침착량을 나타내었는데 이는 2,4-DNPH에 비해 분자량이 크고 구조가 복잡한 DAH가 기재의 표면에 도입되어질 때 표면 입체 장애 효과에 의해 2,4-DNPH 보다 도입되어지는 양이 적은 것으로 판단된다.

**침착 시간에 따른 침착량.** Figure 2(a), (b)는 과염소산 하에서 침착 시간의 변화에 따라 흡착제에 도입되어진 2,4-DNPH와 DAH 침착량을 나타낸 것이다.

Figure 2에서 보는 바와 같이 sample ID 1과 sample ID 4&5의 경우에는 초기 침착 0.5시간에서 대부분의 침착이 이루어졌음을 확인할 수 있었으며 이후 침착량 증가가 현저히 떨어지는 것을 확인할 수 있었다. 반면, 폴리스티렌 기재의 경우에는 침착 1시간까지 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이와 같은 이유는 앞서 언급한 침착 물질과 기재간의 극성 차이 이외에도 산에 의해 기재의 표면이 침식되어지는 차이 또한 흡착제에 도입되어

**Table 3. Amount of Impregnated Hydrazine Onto Adsorbents with Different Acid**

Sample ID	Perchloric acid		Phosphoric acid	
	2,4-DNPH	DAH	2,4-DNPH	DAH
1	76.63	72.15	76.01	70.55
2	5.53	5.01	5.08	4.55
3	16.89	11.24	7.50	8.55
4	74.36	58.86	50.12	45.35
5	89.23	64.27	62.14	60.13



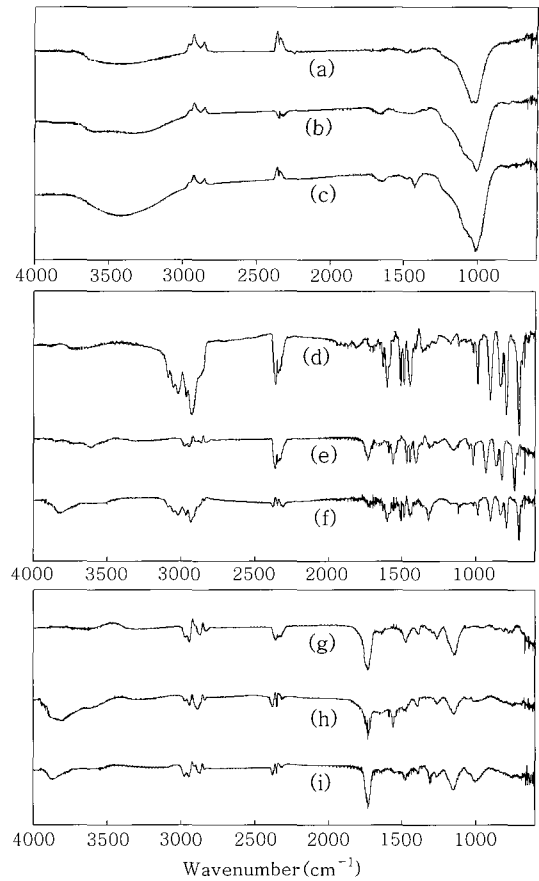
**Figure 2.** Effect of impregnated time on the amount of impregnation onto adsorbent with perchloric acid. (● Sample ID 1, ○ Sample ID 2, ▼ Sample ID 3, ▽ Sample ID 4, ■ Sample ID 5).

지는 침착량에 영향을 미치는 것으로 판단된다. 본 결과로부터 하이드라진 침착 흡착제 제조시 반응시간은 1시간이 최적 시간임을 확인할 수 있었다.

**구조확인.** Figure 3은 본 연구에서 제조한 하이드라진 침착 흡착제의 침착 여부를 확인하기 위해 분석한 시료의 FTIR/ATR 스펙트럼 결과이다.

Figure 3(a), (d), (g)는 미반응 시료의 FTIR/ATR 스펙트럼으로 (a)에서는 탄소계 물질에서 흔히 관찰되는  $3300\sim3500\text{ cm}^{-1}$ 에서 흡수된 물분자 내의  $-\text{OH}$ 의 강한 수소결합에 의한 신축 진동 피크를 확인할 수 있었으며,  $1600\text{ cm}^{-1}$  부분에서는 탄소 물질에서 관찰되는  $\text{C}=\text{C}$  특성피크를 확인할 수 있었다. 또한  $1250\sim1000\text{ cm}^{-1}$ 에서 ether, hydroxylic, phenolic 등의  $\text{C}-\text{O}$  신축 진동 피크가 확인되었다.<sup>18</sup> 폴리스티렌계 물질의 스펙트럼인 (d)에서는 비닐기의  $\text{C}-\text{H}$  신축 진동 피크가  $2800\sim3000\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나고 스티렌의 방향족  $-\text{CH}$  신축 진동 피크가  $3030\text{ cm}^{-1}$  부근에서 그리고  $\text{C}=\text{C}$  피크를  $1430\sim1670\text{ cm}^{-1}$  부근에서 확인할 수 있었다. 폴리아크릴계 물질의 스펙트럼인 (g)에서는  $\text{C}-\text{H}$  신축 진동 피크가  $3000\sim2800\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나고  $1650\text{ cm}^{-1}$  부근에서  $\text{C}=\text{O}$  신축 진동 피크를 확인할 수 있었다.

한편, 2,4-DNPH 침착 흡착제의 스펙트럼인 (b), (e)에 따른 벤젠기 특성 피크의 증가는 관찰되지 않았으나,  $-\text{NH}_2$  및  $-\text{OH}$ 기

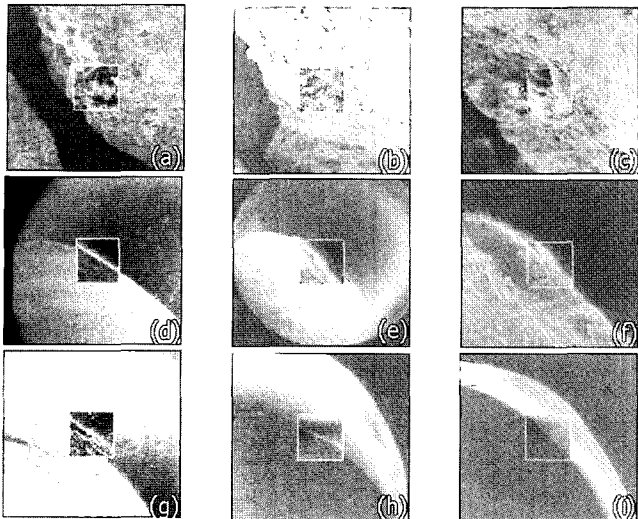


**Figure 3.** FTIR spectra of adsorbents. (a) sample ID 1, (b) sample ID 1 (impregnated with 2,4-DNPH), (c) sample ID 1 (impregnated with DAH), (d) sample ID 3, (e) sample ID 3 (impregnated with 2,4-DNPH), (f) sample ID 3 (impregnated with DAH), (g) sample ID 5 (h) sample ID 5 (impregnated with 2,4-DNPH), and (i) sample ID 5 (impregnated with DAH).

에 의한 특성 피크가  $3500\text{ cm}^{-1}$  부근에서 넓게 분포하는 것을 확인할 수 있었으며, (h)의 스펙트럼에서는 벤젠기의  $\text{C}=\text{C}$  특성 피크를  $1450\sim1600\text{ cm}^{-1}$  부근에서 확인할 수 있었으며,  $-\text{NH}_2$  및  $-\text{OH}$ 기에 의한 특성 피크가  $3500\text{ cm}^{-1}$  부근에서 넓게 분포하고 있었고,  $935\text{ cm}^{-1}$  부근에서의  $=\text{N}-\text{O}-$  특성 피크에 새롭게 나타나는 것으로 침착이 되었음을 확인할 수 있었다. 또한 DAH 침착(c), (f), (i)에 따라  $1370\text{ cm}^{-1}$  부근에서 설펡사이드 특성 피크와  $935\text{ cm}^{-1}$  부근에서의  $=\text{N}-\text{O}-$  특성 피크를 확인할 수 있었다.

**SEM 관찰.** Figure 4는 본 연구에서 제조한 침착 흡착제의 대표적 SEM 분석 결과를 나타낸 것이다.

Figure 4(a)~(c)는 반응 전·후의 sample ID 1의 표면 형태 변화를 관찰한 결과로서 침착 전 표면(a)에서 많은 미세기공을 확인할 수 있었으며, 2,4-DNPH 침착(b)과 DAH 침착(c)에 의해 표면의 미세기공 막힘 현상이 관찰되었다. 더욱이 Figure 4(c)에서 보는 바와 같이 침착 반응에 따라 표면에 DAH가 부분적으로 응집되어 있는 것이 관찰되었다.



**Figure 4.** SEM photographs of adsorbents. (a) sample ID 1, (b) sample ID 1 (impregnated with 2,4-DNPH), (c) sample ID 1 (impregnated with DAH), (d) sample ID 3, (e) sample ID 3 (impregnated with 2,4-DNPH), (f) sample ID 3 (impregnated with DAH), (g) sample ID 5, (h) sample ID 5 (impregnated with 2,4-DNPH), and (i) sample ID 5 (impregnated with DAH).

**Table 4. BET Surface Area for Impregnated Adsorbents Prepared Using Perchloric Acid (for 30 min)**

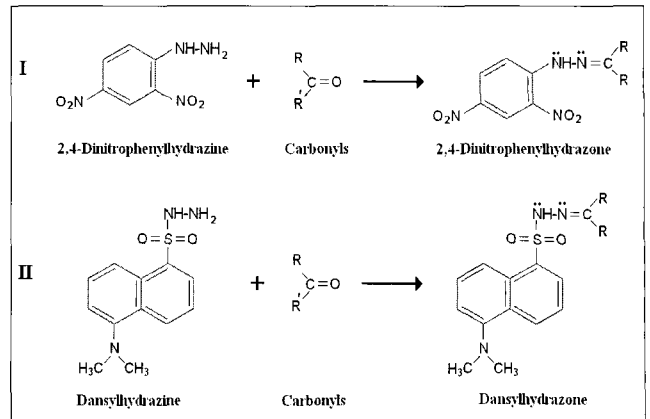
Sample ID	Impregnation reagent		
	Not-treatment	2,4-DNPH	DAH
1	620	362	386
2	311	105	143
3	720	480	512
4	308	241	183
5	480	423	356

Figure 4(d)~(f)는 반응 전·후의 sample ID 3의 표면을 관찰한 결과로서 미반응(d) 표면보다 침착 반응(e), (f)에 따른 표면의 매끄러운 층이 형성된 것을 확인할 수 있었다. 또한 침착 반응에 따라 표면에 도입되어진 양이 적어 비교적 얇은 층이 관찰되었으며 이와 같은 결과는 앞의 침착량 결과와도 매우 잘 부합되었다.

Figure 4(g)~(i)는 sample ID 5의 표면을 관찰한 결과로서 침착 반응(h), (i)에 따라 도입되어진 침착 물질에 의해 매끄러운 면에서도 두꺼운 층이 형성되어 있는 것을 관찰할 수 있었다. 또한 침착 반응에 의해 침착 물질이 기체의 기공에 침투함으로써 표면 뿐만 아니라 기체의 내부 기공까지 기공 막힘 현상이 관찰되었다.

**BET 표면적 분석.** Table 4는 침착 반응에 따른 기체의 비표면적 변화를 나타낸 것이다.

Table 4에서 보는 바와 같이 침착 반응에 따라 기체의 종류에 관계없이 비표면적의 감소가 확인되었다. 침착 시약에 따른 기체의 비표면적 변화는 평균 기공 크기가 작은 sample ID 1의 경우에는 2,4-DNPH 침착시 더 큰 감소를 보였는데 이는 DAH에 비해 2,4-DNPH가 분자량이 작아 입체 장애 요인이 적기 때문



**Figure 5.** Adsorption mechanism of carbonyl compound in mainstream smoke by impregnated adsorbents.

에 미세 기공 내부까지 침착되었기 때문에 판단된다. 반면, sample ID 2~5의 고분자계 기재들의 경우에는 평균 기공 크기가 증기공을 나타내고 있어 침착에 따른 비표면적의 감소는 침착 시약과 기재에 따라 서로 다르게 나타났다. 즉, 폴리스티렌계 기재의 경우에는 DAH 침착시 더 큰 비표면적 감소를 보였으며 폴리아크릴계 기재의 경우에는 2, 4-DNPH 침착시 비표면적의 감소가 크게 나타났다.

이와 같은 결과는 앞서 설명한 바와 같이 침착 물질의 크기에 의한 표면 입체 장애 효과와 기재와 침착 물질간의 극성 차이에 기인한 것으로 판단되어진다.

**카보닐 화합물 흡착 특성.** Figure 5는 본 연구에서 제조한 하이드라진 침착 흡착제와 주류연 중 카보닐 화합물간의 화학 반응을 도시한 것으로 하이드라존 형성 반응 메카니즘으로 수행되는 것을 확인할 수 있다.

이때 반응 중 존재하는 산은 하이드라진과 카보닐 화합물에 의해 생성된 하이드라존 형성 반응에 있어 촉매로서 작용한다고 알려져 있다.<sup>14</sup>

Figure 6은 본 연구에서 제조한 침착 흡착제의 담배 주류연 중 카보닐 화합물에 대한 선택 제거능을 산의 종류와 침착 물질의 종류를 변화시켜 평가한 결과를 도시한 것이다.

Figure 6(a)는 침착 흡착제 제조시 사용한 산의 종류에 따른 담배 주류연 중 증기상 카보닐 화합물의 제거능을 평가한 결과로서 2,4-DNPH 침착 시료에 대한 분석 결과를 도시한 것이다.

Figure 6(a)에서 보는 바와 같이 모든 기재에 대하여 과염소산을 사용한 경우 인산에 비해 우수한 증기상 카보닐 화합물 제거능을 보였다. 또한 흡착제 내에 침착량이 많은 sample ID 5의 경우가 가장 우수한 카보닐 화합물 제거능을 나타내었다. 반면, sample ID 1의 경우에는 침착량이 높음에도 불구하고 미처리 시료보다도 낮은 제거능을 나타내었는데 이는 미세 기공에 의해 물리적으로 제거되어지는 카보닐 화합물의 양보다 오히려 침착에 의해 화학적으로 제거되는 카보닐 화합물의 양이 적었기 때문으로 판단된다.

Figure 6(b)는 침착 시약의 종류에 따른 증기상 카보닐 화합물 제거능을 평가한 결과로서 모든 기재에 대하여 2,4-DNPH가

DAH 보다 높은 제거능을 나타내었다. 이와 같은 결과는 2,4-DNPH와 카보닐 화합물간의 반응이 DAH과 카보닐 화합물간의 반응보다 빠르게 진행되어지기 때문으로 판단되어진다.

Table 5는 본 연구에서 제조한 침착 흡착제의 담배 주류연 중 카보닐 화합물의 선택적 흡착 특성을 평가한 결과를 나타낸 것이다. 8종의 카보닐 화합물 전체에 대한 선택도는 2,4-DNPH가 침

착된 sample ID 5가 가장 높았으며, 입자상 카보닐 화합물에 대해서는 DAH이 침착된 sample ID 5가 가장 우수하였다. 또한 폴리스티렌계 기재 물질보다는 폴리아크릴계 기재 물질에서 높은 선택도를 나타내었는데 이는 침착되어진 양이 증가함에 따라 제거능이 증가한 것으로 판단되어진다.

한편 제오카본을 기재로 사용한 sample ID 1의 경우에는 선택도가 약간 증가하거나 오히려 감소하는 경향을 나타내었는데 이는 침착에 의해 흡착제 표면의 미세기공이 감소하여 물리 흡착에 의한 제거능이 감소하였기 때문으로 판단되어지며, 앞서 설명한 BET 결과와도 잘 부합되었다. 또한 이와 같은 결과는 동일한 기재에서 비표면적을 달리하여 제조한 sample ID 4와 5의 경우에도 확인할 수 있었다. 이와 같은 결과로 볼 때 카보닐 화합물의 선택적 제거를 위한 흡착제의 선정에 있어 하이드라진과 같은 화학적 반응에 의한 제거뿐만 아니라 기공에 의한 물리 흡착까지 중요한 변수로 작용하는 것을 확인할 수 있었다.

결론

담배 연기성분 중 카보닐 화합물의 선택적 흡착을 위해 하이드라진 침착 흡착제를 제조한 후 이들의 물리화학적 특성 및 흡착 특성을 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 기재에 도입되어진 침착량은 과염소산으로 처리한 경우와 기재의 비표면적이 증가할수록 도입 침착량 또한 증가하는 경향을 나타내었다. 또한 동일 비표면적에서는 폴리아크릴계가 더 많은 침착량을 나타내었다. 동일 조건에서는 2,4-DNPH 침착량이 DAH보다 많은 침착량을 나타내었다. 침착시간에 따른 침착량은 침착 반응 초기(0.5~1.0 시간)에 대부분의 침착이 이루어졌다.

2) SEM과 BET 분석을 통해 침착반응에 따라 표면에 침착 물질에 의한 층과 일부 기공 막힘 현상이 발생되어지는 것을 확인할 수 있었으며 비표면적의 감소도 확인되었다.

3) 담배 주류연 중 카보닐 화합물 흡착 실험 결과, 과염소산을 사용한 경우 인산에 비해 우수한 증기상 카보닐 화합물 제거능을 보였으며, 2,4-DNPH가 DAH보다 높은 선택도를 나타내었으며 폴리스티렌계보다 폴리아크릴계 기재 물질에서 높은 선택도를 나타내었다.

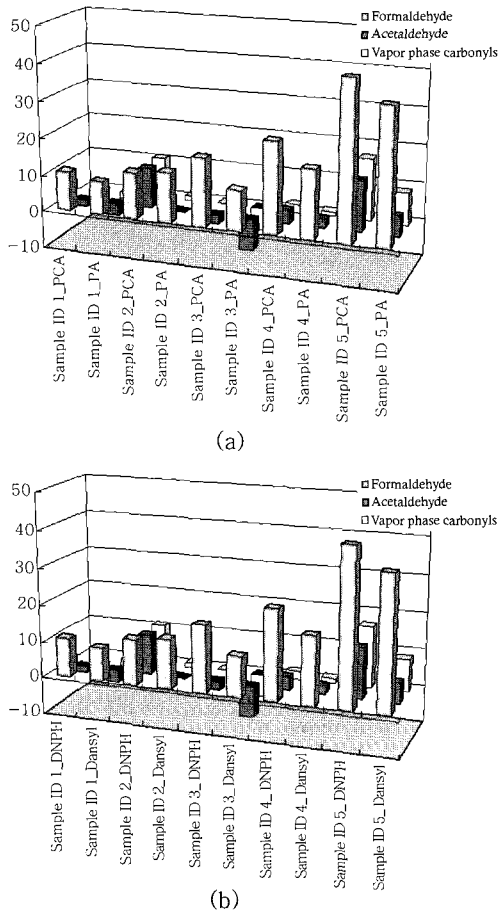


Figure 6. Vapor phase carbonyl compounds removal efficiency(%) of various adsorbent according to the change of (a) acid and (b) impregnated reagent.

Table 5. Selective Adsorption of Various Adsorbent for Carbonyl Compounds in Mainstream Smoke

Sample ID	Type	Form-aldehyde	Acet-aldehyde	Acetone	Propion-aldehyde	Croton-aldehyde	M.E.K*	Butyr-aldehyde
1	2,4-DNPH	0.11	0.03	-0.01	-0.07	0.00	-0.01	-0.13
	DAH	0.18	0.04	-0.05	-0.05	-0.05	-0.12	-0.19
2	2,4-DNPH	-0.01	-0.03	-0.02	-0.05	-0.04	0.02	-0.06
	DAH	0.15	-0.01	0.01	0.00	0.03	0.00	0.05
3	2,4-DNPH	0.27	0.03	-0.03	0.01	0.00	-0.08	-0.01
	DAH	0.16	-0.02	-0.07	-0.0	-0.03	-0.12	0.03
4	2,4-DNPH	0.49	0.12	0.18	0.10	0.25	0.08	0.22
	DAH	0.43	-0.11	0.18	0.11	0.16	0.06	0.20
5	2,4-DNPH	0.72	0.32	0.28	0.16	0.18	0.56	0.30
	DAH	0.64	-0.07	0.20	0.30	0.18	0.52	0.35

\*Methyl ethyl ketone.

## 참 고 문 헌

1. D. Hoffmann, I. Hoffmann, and K. El-Bayoumy, *Chem. Res. Toxicol.*, **14**, 767 (2001).
2. C. J. Smith and C. Hansch, *Food Chem. Toxicol.*, **38**, 637 (2000).
3. P. R. Houlgate, K. S. Dhingra, S. J. Nash, and W. H. Evans, *Analyst.*, **114**, 350 (1989).
4. D. Hoffmann, U.S Consumer Product Safety Commission, Vol. **5**, Chapter F (1993).
5. World Health Organization, *Advancing Knowledge on Regulating Tobacco Products*, World Health Organization conference, Geneva, Switzerland, 2001.
6. Y. Xu, J. H. Zhu, L. L. Ma, A. Ji, Y. L. Wei, and X. Y. Shang, *Micropor. Mesopor. Mat.*, **60**, 125 (2003).
7. T. S. Hwang, J. H. Lee, K. Y. Kim, K. S. Kang, and M. S. Rhee, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **12**, 329 (2001).
8. P. Ling, F. Rasouli, and M. R. Hajaligol, *Betr. Tabakforsch. Int.*, **21**, 1 (2004).
9. J. T. Lee, J. W. Park, M. S. Rhee, K. J. Hwang, and T. S. Hwang, *Polymer(Korea)*, **29**, 74 (2005).
10. K. A. Wagner, R. Higby, and K. Stutt, *Betr. Tabakforsch. Int.*, **21**, 273 (2004).
11. S. Budavari, *The Merck Index*, 12th ed., Merck & Co., Inc., Whitehouse Station, N. J, 1996.
12. W. P. Jencks, *Catalysis in Chemistry and Enzymology*, **Part 1**, 72 (1999).
13. K. Kato, *J. Appl. Polym. Sci.*, **15**, 2115 (1971).
14. *U.S. Environmental Protection Agency*, **625**, R-96/010b (1999).
15. L. Xue, C. E. Thomas, and K. B. Koller, *Betr. Tabakforsch. Int.*, **20**, 251 (2002).
16. H. K. Kim, J. T. Lee, O. S. Yoon, and M. S. Rhee, *J. Kor. Soc. Toba. Sci.*, **25**, 137 (2003).
17. G. P. Morie, *Recent Advances in the Chemical Composition of Tobacco and Tobacco Smoke*, 553-583 (1976).
18. S. J. Park, S. Y. Jin, and J. Kawasaki., *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **14**, 1111 (2003).