

버어리잎담배 추출물의 열처리에 의한 화학성분 변화

이재곤 · 곽재진 · 장희진 · 김옥찬

한국인삼연초연구원 화학부

(1997년 12월 5일 접수)

Changes in Fructosazines and Major Volatile Components of Burley Leaf Tobacco Extracts by Heat Treatment

Jae-Gon Lee, Jae-Jin Kwag, Hee-Jin Chang and Ok-Chan Kim

Korea Ginseng and Tobacco Research Institute, Taejon 305-345, Korea

(Received December 5, 1997)

ABSTRACT : Burley leaf tobacco extracts has been heated at 100°C for 2 hours and changes in non-volatile fructosazines and volatile components were investigated. Major changes for the heat treatment with corn syrup of burley leaf tobacco extracts were as follows, increases in the contents of 2,5-deoxyfructosazine and 2,5-fructosazine that is produce for the heating reaction of sugar and ammonia, production of pyrazine compounds, such as 2,6-dimethyl pyrazine, 2,3-dimethyl pyrazine, ethenyl pyrazine, methylethyl pyrazine, trimethyl pyrazine, 2-ethenyl-5-methyl pyrazine, 2-acetyl pyrazine and 2-acetyl-3-methyl pyrazine, increases in the content of furfuryl alcohol derived from sugar degradation, production of 2,5-dimethyl-4-hydroxy-3(2H)-furanone and 2,3-dihydro-3,5-dihydroxy-6-methyl-4H-pyran-4-one derived from thermal degradation of Amadori compounds.

Key words : Burley tobacco extracts, heat treatment

제품담배의 제조를 위해서는 목적에 따라 많은 종류의 향료가 첨가되는데 이들 첨가되는 향료에 의해 제품담배의 외향 및 깍미 특성에는 많은 변화가 일어날 수 있다. 최근의 담배향료 사용 추세는 선진 각국에서 첨가제의 사용에 대한 규제가 강화되면서 사용 향료의 수 및 첨가량은 점차 줄어들고 있는 실정이며 특히 미국 등 일부 국가에서는 첨가제의 사용에 대한 금연운동가 및 독성학자들이 주장하는 열변성 화합물들에 대한 소비자들의 관심이 증대되면서 향료를 첨가하지 않은 무가향 담배도 시판되고 있다(Roberts, 1997). 최근

제품담배의 소비추세가 저탈, 저니코틴화 하고 담배 제조원가의 상승에 의해 관상엽, 팽화엽 등 특수 가공된 원료엽의 사용이 증대되면서 담배의 외향 및 깍미 특성은 오히려 담배다운 맛이 부족해지는 경향이 있어 담배향료는 담배고유의 향깍미를 발현할 수 있는 물질의 개발에 관심이 증대되고 있다.

버어리 잎담배는 일반적으로 제품담배의 연소성, 부풀성 등의 물리적 특성을 좋게하고 배합제품의 깍미에 chocolate, nutty 특성을 부여하기 위해 사용되나(Leffingwell, 1972) 당 함량이 낮고 니코틴,

* 연락처자 : 305-345, 대전광역시 유성구 신성동 302, 한국인삼연초연구원

* Corresponding author : Korea Ginseng and Tobacco Research Institute, Shinsung-dong, Yusong-ku, Taejon 305-345, Korea

질소성분이 높아 흡연시 자극취 및 쓴 맛이 강하여 제품담배의 원료염으로 사용하기 위해서는 버어리염 특유의 자극취를 줄이고 맛을 부드럽게할 수 있는 토스트공정이라 불리우는 고온에서의 열처리를 하고 있다. 열처리된 잎담배 특히 버어리염은 자극취 및 쓴 맛 등이 감소하고 내용성분에서 많은 변화가 일어나는 것으로 알려져 있는데 (Samejima 등, 1974; Leffingwell, 1976; Matsukura 등, 1983; Matsukura 등, 1986) 국내에서는 김 등 (1985)이 버어리염을 열처리 하여 당, 니코틴 및 아미노산의 함량 변화를 분석한 바 있고, 김 등 (1989)에 의해 버어리염 toast 조건의 최적화가 연구된 바도 있다. 버어리염을 열처리할 때에는 좋은 향각미가 생성되도록 당, 감초, 코코아, 과일농축물 등 많은 종류의 가향료가 열처리 전후에 첨가되고 있는데 버어리염을 원료로한 담배추출물 역시 가향료로서 흔히 사용되고 있다 (Abdallah, 1970; Harlee, 1979a; Harlee, 1979b; Bora, 1984).

잎담배를 원료로한 추출물의 제조 또는 열처리 시에도 내용성분의 변화가 일어나는 것으로 알려져 있는데 (Sano, 1978), 특히 버어리염을 원료로한 담배추출물을 제조하기 위해서는 버어리염에 많이 함유된 질소화합물과 자극취를 줄일 수 있는 처리공정이 필요하나 국내에서는 아직까지 잎담배추출물의 열처리시 이들 성분의 변화에 관한 연구결과 는 구체적으로 보고된 바 없다.

본 연구에서는 담배추출물을 이용한 담배향료의 제조 및 사용에 기초 자료로 활용하기 위해 버어리염 추출물을 제조한 후 버어리염의 토스트용 가향료로 흔히 사용되는 당을 첨가하여 열처리 하였을 때 버어리염 특유의 nutty, chocolate 특성에 영향을 미치는 pyrazine 화합물의 전구물질로 알려진 2,5-deoxyfructosazine 및 2,5-fructosazine 화합물 (Heckman, 1981)의 변화를 분석하고 주요 휘발성 성분의 변화를 purge and trap headspace법으로 분리하여 확인하였다.

재료 및 방법

재 료

추출물 제조에 이용된 버어리염은 1996년산 후엽 1등 및 2등의 엽설을 한국담배인삼공사 옥천

원료공장에서 수집하여 사용하였다.

추출용매로는 국내산 특급 에틸 알콜을 사용하였고, 휘발성 성분을 포집하는 흡착제로는 2,6-diphenyl-*p*-phenylene oxide를 base로 하는 Tenax GR에 graphited carbon이 30% 포함된 미국 Altech 제 Tenax GR을 사용하였다. 그 외 시험에 사용된 시약은 특급을 사용하였다.

담배추출물의 제조 및 열처리

추출물의 제조는 버어리 염설 100kg을 물과 알콜의 혼합용매를 시료의 8배로 하여 2회 연속 추출한 후 연속식 농축기로 온도를 50℃ 이하로 유지시켜 Brix 70° 까지 농축하여 추출물을 제조하였다. 추출물의 열처리는 농축된 추출물을 핵산으로 2회 씻어 주고 잔유물에 과당과 포도당이 55 : 45(w/w%)의 비율을 갖는 corn syrup을 5kg 넣고 교반하면서 100℃에서 2시간 가열시켰다.

2,5-Deoxyfructosazine 및 2,5-fructosazine 화합물의 추출 및 분석조건

열처리 전후의 버어리염 추출물 각 2g을 50% 에틸 알콜 50ml에 용해시켜 농축한 후 증류수 30ml에 용해시키고 dichloromethane 용해층을 제거한 뒤 증류수층을 여과(Toyo 5A filter)하여 그 중 25ml를 취해 건조상태 까지 농축하였다. 그 뒤 농축물을 acetonitrile과 물이 85:15%(v/v)로 혼합된 HPLC용 용매 10ml에 용해시킨 후 0.45µm의 membrane filter로 여과하여 HPLC 분석시료로 하였다. 정량은 2,5-deoxyfructosazine 및 2,5-fructosazine의 표준물질로 검량선을 작성하여 시료와 대비하여 정량하였다. 이 때 분석조건은 column은 Carbohydrate Analysis (10µm, 3.9mm x 30cm, Waters Co.), detector는 UV 275nm, solvent는 acetonitrilewater (85 : 15, v/v%), flow rate 2.5ml로 하였다.

휘발성 성분의 분리 및 분석조건

휘발성 성분은 그림 1의 purge and trap headspace 장치를 사용하여 분리하였다. 열처리 전후의 버어리염 추출물 각 10g을 온도가 60℃로 일정하게 유지되는 purging flask에 넣고 질소 기체를 분당 60ml의 유속으로 2시간 동안 불어 넣어 휘발되

결과 및 고찰

2,5-Deoxyfructosazine 및 2,5-fructosazine 함량 변화

Corn syrup을 첨가한 후 열처리한 버어리엽 추출물에서 분리된 2,5-deoxyfructosazine 및 2,5-fructosazine 화합물의 HPLC chromatogram을 열처리 전의 버어리엽 추출물과 비교한 결과를 그림 2에 나타내었고 분석된 결과는 표 1에 나타냈다.

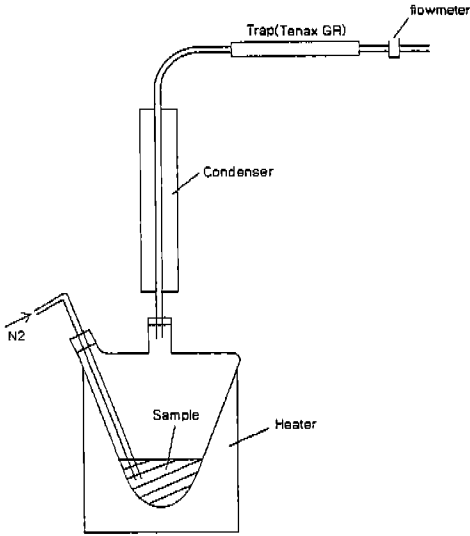


Fig. 1. Schematic diagram of purge and trap head space apparatus

는 성분을 Tenax GR에 흡착시켜 휘발성 성분 분석시료로 하였다. 이 때 환류냉각기를 부착하여 Tenax trap에 수분이 흡착되는 것을 방지하였다. 흡착된 휘발성 성분을 탈착시켜 GC/MSD에 주입시키는 장치로는 일본 Japan Analytical Industry사가 제작한 모델 JHS-100A를 사용하였으며 탈착 온도는 358℃, 탈착 및 GC에 주입되는 시간은 5초로 하였다. 분리된 휘발성 성분은 미국 Hewlett Packard사 모델 HP5890/5970B GC/MSD를 사용하여 분석하였다. 분석조건으로는 column은 Ultra-2 (50m x 0.2mm i.d) fused silica capillary를 사용하였고, 온도는 -30℃에서 3분간 유지한 후 50℃까지 분당 10℃로 승온시키고 50℃에서 3분간 유지한 후 230℃까지 2℃/min의 속도로 승온하고 230℃에서 50분간 유지하였다. Injector 및 interface 온도는 270℃, ionizing voltage는 70eV로 하였고 운반기체로는 helium을 유량 0.8ml로 하여 사용하였다. 각 성분은 GC/MSD에 의해 얻어진 total ion chromatogram에서 각 성분의 mass spectrum을 표준 mass spectrum과 비교하고 표준품과 머므름 시간을 비교하여 확인하였다.

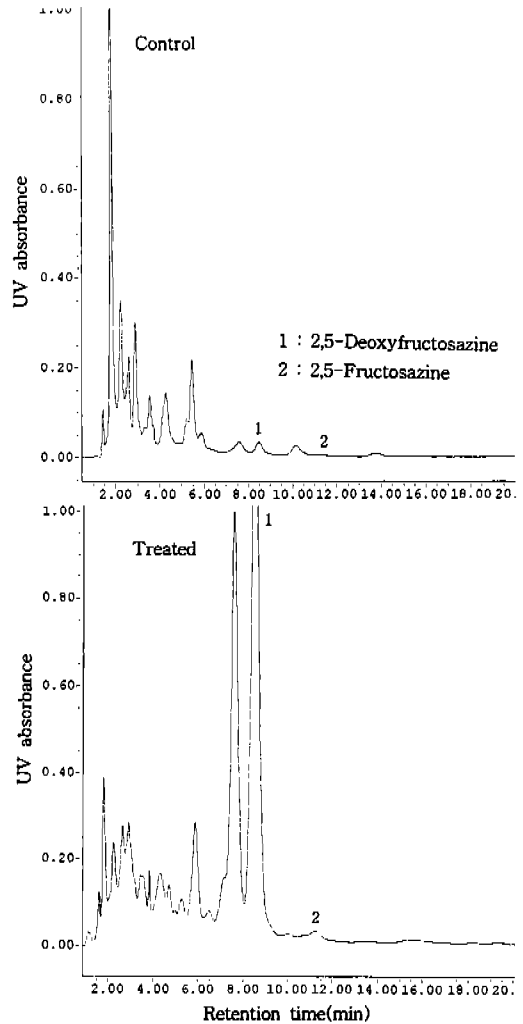


Fig. 2. HPLC chromatogram of fructosazine compounds isolated from burley extracts(Control) and heat-treated burley extracts with corn syrup (Treated)

Table 1. Comparison of fructosazine compounds composition of burley tobacco extracts and heat-treated burley extracts

Compounds	Control ¹⁾	Treated ²⁾
2,5-Deoxyfructosazine	0.02	0.81
2,5-Fructosazine	0.003	0.02

¹⁾ : Burley extracts before heat treatment
²⁾ : Burley extracts after heat treatment with corn syrup
 Unit : Weight%

표 1에서 보면 2,5-deoxyfructosazine 및 2,5-fructosazine 화합물 모두 열처리 후에 그 함량이 큰 폭으로 증가되었다. 잎담배 중의 pyrazine 화합물들의 전구물질로 알려져 있는 이들 물질들은 약산성 조건에서 glucose 또는 fructose와 ammonia 등과의 가열반응에 의해 생성되는 것으로 알려져 있어 (Tsuchida 등, 1973; Tsuchida 등, 1975; Tsuchida 등, 1976) 열처리 후 함량이 큰 폭으로 증가된 것은 corn syrup의 첨가에 기인하는 것으로 생각할 수 있다. 담배의 맛과 향을 증진시키는 것으로 알

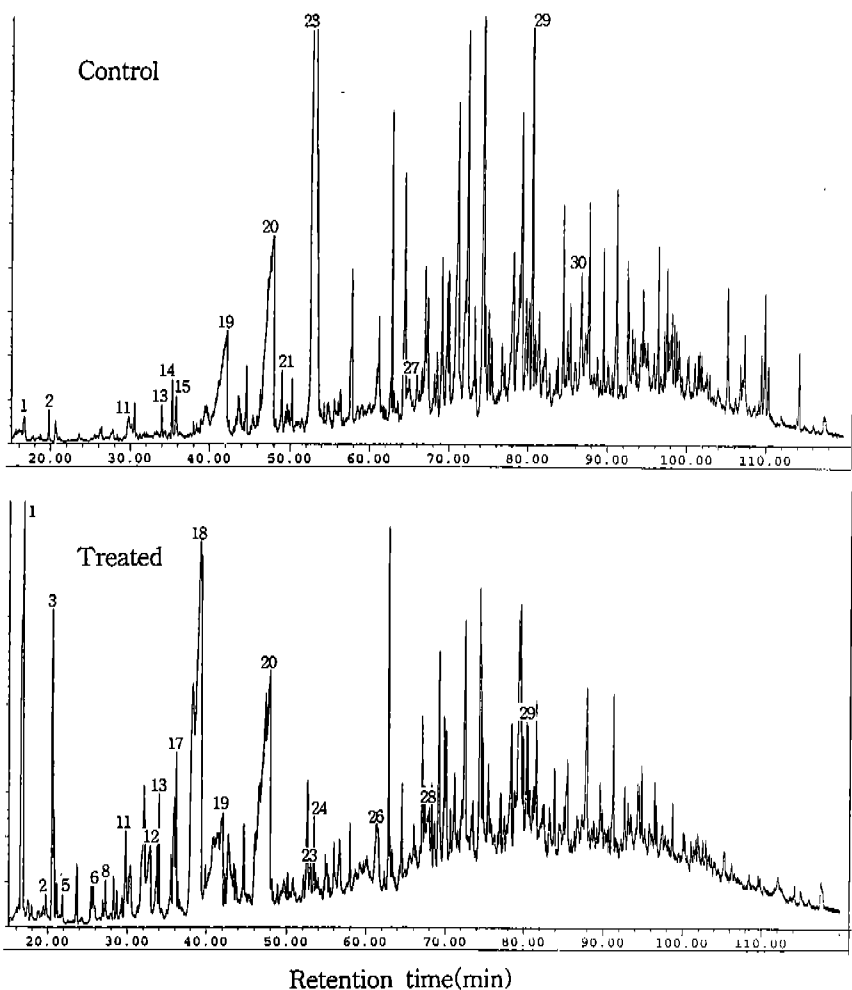


Fig. 3. Total Ion Chromatograms of volatile compounds isolated from burley extracts(Control) and heat-treated burley extracts with corn syrup(Treated)

려져 있는(Shigematsu 등, 1978a) 이 물질들은 Shigematsu 등(1978b)에 의해 잎담배 중에서도 확인된 바 있다. Koehler 등(1970)의 보고를 보면 이 화합물들은 열분해에 의해 rearrangement, cleavage 과정을 거쳐 pyrazine 화합물들을 생성하는 것으로 알려져 있다.

휘발성 성분 변화

열처리 전후의 버어리엽 추출물에서 purge and trap headspace 장치로 휘발성 성분을 분리한 결과를 그림 3에 나타내었다. 또한 그림 3에서 얻은 버어리엽 추출물의 total ion current chromatogram으로부터 확인된 주요 향기물질들을 표 2에 수록하

Table 2. Comparison of the major volatile compounds of burley tobacco extracts and heat-treated burley extracts

Peak ¹⁾ No.	Compounds	Peak area(%)	
		Control ²⁾	Treated ³⁾
1	Furfuryl alcohol	0.17	3.08
2	2-Ethyl butanal	0.12	0.11
3	2,6-Dimethyl pyrazine	- ⁴⁾	1.32
4	2,3-Dimethyl pyrazine	-	0.11
5	Ethenyl pyrazine	-	0.09
6	Phenol	0.06	0.12
7	Methylethyl pyrazine	-	0.07
8	Trimethyl pyrazine	-	0.16
9	2-Ethenyl-5-methyl pyrazine	-	0.12
10	2-Acetyl pyrazine	-	0.10
11	Benzyl alcohol	0.26	0.52
12	2,5-Dimethyl-4-hydroxy-3(2H)-furanone	-	0.83
13	2-Methoxy phenol	0.11	0.33
14	3-Acetyl pyridine	0.19	0.29
15	Phenyl acetate	-	0.39
16	Phenylethyl alcohol	0.19	0.30
17	2-Acetyl-3-methyl pyrazine	-	0.50
18	2,3-Dihydro-3,5-dihydroxy-6-methyl-4H-pyran-4-one	-	5.54
19	Benzoic acid	2.81	3.20
20	Phenylacetic acid	4.88	2.98
21	Indole	0.32	0.09
22	Hydrocinnamic acid	-	0.13
23	Nicotine	11.12	0.20
24	Solanone	0.17	0.27
25	β -Damascenone	0.24	0.16
26	2,3-Bipyridine	1.43	0.43
27	4-Hydroxybenzoic acid	0.73	0.41
28	4-Hydroxy-3-methoxybenzoic acid	-	0.93
29	Neophytadiene	1.81	0.47
30	Hexadecanoic acid	1.50	-
31	Propyl hexadecanoate	0.79	-

¹⁾ : Numbers refers to Fig 3.

²⁾ : Burley extracts before heat treatment

³⁾ : Burley extracts after heat treatment with corn syrup

⁴⁾ : not detected

였다. 표 2에 수록된 분포조성비는 각 peak의 면적 조성비를 나타낸 것이다. Headspace 분석법은 휘발성 성분을 일정한 온도에서 불활성 기체를 이용하여 휘발시켜 Tenax GR, active carbon, silica gel 같은 흡착제에 흡착시킨 후 용매 등으로 추출하여 GC에 주입시키는 방법(Nunez 등, 1986; Werkhoff 등, 1987a)으로 미량의 향기성분 및 저비점 성분의 분석이 용이하고 열에 의한 내용성분의 변화가 없으며 용매를 사용하지 않아 용매와의 2차반응이 일어나지 않는 장점이 있는 것으로 알려져 있다 (Chaaralambous 등, 1978; Werkhoff 등, 1987b). 본 연구에서는 흡착된 휘발성 성분을 추출과정을 거치지 않고 바로 GC에서 탈착시켜 주입하는 방법을 이용하였다.

표 2에서 보면 열처리에 의한 버어리업 추출물의 휘발성 성분들의 변화에서 나타난 가장 큰 특징은 pyrazine 화합물들의 생성을 들 수 있다. 본 실험에서는 2,6-dimethyl pyrazine, 2,3-dimethyl pyrazine, ethenyl pyrazine, methylethyl pyrazine, trimethyl pyrazine, 2-ethenyl-5-methyl pyrazine, 2-acetyl pyrazine, 2-acetyl-3-methyl pyrazine의 8종의 pyrazine 화합물들이 corn syrup을 첨가 후 열처리한 추출물에서 확인되었으며 이들 pyrazine 화합물들은 β -hydroxyamino acids, Amadori 화합물, fructosazines 화합물의 열분해, 또는 당과 amine 화합물의 반응에 의해 생성되는 것으로 알려져 있다(Kohler 등, 1969; Heckman 등, 1981). 특히 이들 pyrazine 화합물들은 threshold가 낮아 적은 농도로도 강한 향 특성을 나타내며 담배의 맛과 향에는 chocolate, nutty한 특성을 부여하는 것으로 알려져 있고 특히 버어리업의 향 특성을 증진시키는 효과를 갖고 있다(Leffingwell, 1972; Shibamoto, 1986).

그 외에 확인된 주요 휘발성 성분들 중에서 furfural, hydroxymethylfurfural, furfuryl alcohol 등 당 화합물들의 열분해에 의해 생성되는 것으로 알려진(Schlotzbauer 등, 1985) 성분들 중에서는 furfuryl alcohol 만이 확인되었는데 표 2에 나타난 것처럼 열처리에 의해 큰 폭으로 증가하는 것으로 나타났으며 caramel 향을 갖는 것으로 알려져 있다(Fagerson, 1969).

또한 본 연구에서는 열처리된 추출물에서 2,5-

dimethyl-4-hydroxy-3(2H)-furanone, 2,3-dihydro-3,5-dihydroxy-6-methyl-4H-pyran-4-one 화합물이 peak area% 상에서 각각 0.83%, 5.54%로 비교적 많은 양이 확인되었는데 이 물질들은 Shigematsu 등(1977)에 의해 α -amino acids와 fructose의 가열 반응에 의해 생성된 1-deoxy-L-alanine-D-fructose, 1-deoxy-1-L-valine-D-fructose, 1-deoxy-1-(N- γ -aminobutyric acid)-D-fructose 등의 Amadori 화합물들이 열분해되어 생성되는 것으로 보고된 바 있으며 향 특성은 2,5-dimethyl-4-hydroxy-3(2H)-furanone은 sweet, caramel 특성을 나타내고 2,3-dihydro-3,5-dihydroxy-6-methyl-4H-pyran-4-one은 냄새는 없으나 담배 킁미의 자극취를 줄이고 부드러운 맛을 부여하는 것으로 알려져 있다 (Shigematsu 등, 1977).

그 외에 nicotine은 열처리된 추출물에서 큰 폭으로 감소하는 것으로 나타났는데 이는 대부분의 nicotine이 용매층으로 이동되거나 열처리 동안에 줄어드는 것으로 생각되며 solanone, β -damascenone, neophytadiene 등의 잎담배의 주요 향기성분들은 peak area% 상으로는 열처리 전후에 큰 변화는 없는 것으로 나타났다.

결 론

담배추출물을 이용한 담배향료의 제조 및 사용에 기초 자료로 활용하기 위해 버어리업 추출물을 제조한 후 당을 첨가하여 열처리 했을 때 나타나는 주요 성분의 변화를 분석하였다. 주요 변화로는 잎담배 중의 pyrazine 화합물들의 전구물질로 알려져 있는 2,5-deoxyfructosazine 및 2,5-fructosazine 화합물의 함량이 열처리 후에 큰 폭으로 증가하였다. 휘발성 성분들의 변화에서는 2,6-dimethyl pyrazine, 2,3-dimethyl pyrazine, ethenyl pyrazine, methylethyl pyrazine, trimethyl pyrazine, 2-ethenyl-5-methyl pyrazine, 2-acetyl pyrazine, 2-acetyl-3-methyl pyrazine의 8종의 pyrazine 화합물들이 생성되었다. 그 외에 당 분해생성물인 furfuryl alcohol, Amadori 화합물의 열분해 생성물인 2,5-dimethyl-4-hydroxy-3(2H)-furanone, 2,3-dihydro-3,5-dihydroxy-6-methyl-4H-pyran-4-one 화합물이 열처리 후의 추출물에서 주요 성분으로 확인되었다.

참 고 문 헌

- 김기환, 이태호 (1989) Burley 잎담배의 Toast 조건의 최적화에 관한 연구, 한국연초학회지, 11: 93-102
- 김영희, 장희진, 박준영, 김용태 (1985) 하급 잎담배의 열처리에 의한 성분변화연구, 한국연초학회지, 7:49-55.
- Abdallah, F. (1970) Can tobacco quality be measured. Lockwood Publishing Co, New York, USA.
- Bora, P. S. (1984) Characteristics and applications of licorice products in tobacco. *Tobacco Int.*, April 27: 13-20.
- Charalambous, G. (1978) Analysis of food and beverages headspace volatiles, Academic Press, N. W., USA.
- Fagerson, I. S. (1969) Thermal degradation of carbohydrate-A review. *J. Agric. Food Chem.*, 17:747-750.
- Harlee, G. C. and J. C. Leffingwell (1979a) Casing materials-cocoa. *Tobacco Int.*, March 9:40-52.
- Harlee, G. C. and J. C. Leffingwell (1979b) Casing materials-cocoa. *obacco Int.*, March 23:18-43.
- Heckman, R. A. and M. F. Dube (1981) The role of tobacco leaf precursors in cigarette flavor. *The 35th T.C.R.C.*, 7:107-153.
- Koehler, P. E., M. E. Mason. and J. A. Newell (1969) Formation of pyrazine compounds in sugar-amino acid model system. *J. Agric. Food Chem.*, 17:393-396.
- Koehler, P. E. and G. V. Odell (1970) Factor affecting the formation of pyrazine compounds in sugar-amine reaction. *J. Agric. Food Chem.*, 18:895-898.
- Leffingwell, J. C. (1976) Nitrogen components of leaf and their relationship to smoking quality and aroma, *The 30th T.C.R.C.*, 2:1-31.
- Leffingwell, J. C., H. J. Young and E. Bernasek (1972) Tobacco flavoring for smoking products. R.J.Reynold Tobacco Co, Winston-Salem, USA.
- Matsukura, M., K. Takahashi and S. Ishiguro (1983) Composition of semivolatiles from roasted tobacco. *Agric. Biol. Chem.* 47:2281-2285.
- Matsukura, M and S. Ishiguro (1986) Improvement to aroma and taste by adding roasted tobacco volatiles to cigarette. *Agric. Biol. Chem.*, 50: 3101-3106.
- Nunez, A. J. and H. Maarse (1986) Headspace methods for volatile components of grapefruit, *Chromatographia*. 21:44.
- Roberts, D. L. (1997) Development of cigarette flavors : Now and in the future. *Proceedings of the International Conference on Tobacco Science*. '97 KOSTAS, 114-133.
- Samejima, I., K. Takemasa, F. Mushiake, T. Hamashima and N. Honda (1974) Effects of heat treatment on the nicotine content and smoking quality of flue-cured tobacco. *Bulletin of the Okayama Tobacco Experiment Station*, 34:71-80.
- Sano, M. and S. Matsuyama (1978) Heating reaction of tobacco leaf extracts. *Sci. papers Cent. Res. Inst. Japan Tobacco & Salt Publ. Corp.*, 120:1-6.
- Schlottzbauer, W. S., R. F. Arrendale and O. T. Chortyk (1985) The rapid pyrolytic characterization of tobacco leaf carbohydrate material. *Beitr. Tabakforsch. Int.*, 13:74-80.
- Shibamoto, T. (1986) Odor threshold of some pyrazines. *J. Food Sci.*, 51:1098-1099.
- Shigematsu, H. (1976) Studies on compounds of roasting flavor formed in heating reaction between amino compounds and sugars. *Sci. papers Cent. Res. Inst. Japan Tobacco & Salt Publ. Corp.*, 118:119-182.
- Shigematsu, H., S. Shibata, T. Kurata, H. Kato and M. Fujimaki. (1977) Thermal degradation products of several Amadori compounds. *Agric. Biol. Chem.*, 41:2377-2385.
- Shigematsu, H., M. Kawamoto and H. Tsuchida (1978a) Polyhydroxyalkyl pyrazines as tobacco flavorants, *Japan Kokai Tokyo Koho.*, 78:401.
- Shigematsu, H. and H. Kitami (1978b) dentification of Polyhydroxyalkyl pyrazines in tobacco

- leaves and tobacco flavor prepared by sugar-amine reaction, *Sci. papers Cent. Res. Inst. Japan Tobacco & Salt Publ. Corp.*, 120:7-14.
- Tsuchida, H., M. Komoto, H. Kato and M. Fujimaki (1973) Formation of deoxyfructosazine and its 6-isomer on the browning reaction between glucose and ammonia in weak acidic medium. *Agric. Biol. Chem.*, 37: 2571-2578.
- Tsuchida, H., M. Komoto, H. Kato and M. Fujimaki (1975) Isolation of deoxyfructosazine and its 6-isomer from the nondialyzable melanoidin hydrolyzate, *Agric. Biol. Chem.*, 39:1143-1148.
- Tsuchida, H., S. Tachibana, K. Kitamura and M. Komoto (1976) Formation of deoxyfructosazine and its 6-isomer by the browning reaction between fructose and ammonium formate, *Agric. Biol. Chem.*, 40:921-925.
- Werkhoff, P. and W. Bretschneider. (1987a) Dynamic headspace Gas Chromatography: Concentration of volatile components after thermal desorption by intermediate cryofocusing in a cold trap, *J. Chromatogr.*, 405:87-98.
- Werkhoff, P. and W. Bretschneider. (1987b) Dynamic headspace Gas Chromatography: Concentration of volatile components after thermal desorption by intermediate cryofocusing in a cold trap, *J. Chromatogr.*, 405:99-106.