

열분해 조건에 의한 담배 성분과 첨가제의 열분해 특성

이창국^{*} · 이재곤 · 장희진 · 곽재진 · 이동욱
KT&G 중앙연구원
(2004년 11월 10일 접수)

The Pyrolytic Behaviors of Tobacco Constituents and Additives by Double-Shot Pyrolyzer

Chang Gook Lee^{*}, Jae Gon Lee, Hee Jin Jang, Jae Jin Kwag and Dong Wook Lee
KT&G Central Research Institute
(Received November 10, 2004)

ABSTRACT : This study was conducted to evaluate the characterization of the pyrolysis products of tobacco constituents such as cellulose, lignin and tobacco additives. The pyrolysis condition was designed to simulate the pyrolysis/distillation zone(200~600℃) and combustion zone(700~950℃) of burning corn in the smoking cigarette. The pyrolysis products were determined by GC/MS after pyrolysis using Double-Shot pyrolyzer. In the case of cellulose and lignin, the number of pyrolysis product in the condition that simulate the pyrolysis/distillation zone was much more than the combustion zone simulating one. The major products of cellulose were levoglucosan, furfural, and 1, 6-anhydro-β-D-glucofuranose and that of lignin were phenol, 2-methoxy phenol, and 1, 2-dimethoxy benzene. In the case of tobacco additives such as 2, 6-dimethyl pyrazine, maltol, and piperonal, the pyrolysis products of these additives were evaporated from the pyrolyzer at least 96% intactly. These results indicate that tobacco constituents such as cellulose and lignin were thermally degraded at the pyrolysis/distillation zone and thoroughly broke down at the combustion zone, but tobacco additives were intactly evaporated from burning corn of smoking cigarette.

Key word : double-shot pyrolyzer, pyrolysis-distillation zone, combustion zone, cellulose, lignin, 2, 6-dimethyl pyrazine, maltol, piperonal

퀵런은 각초, 보습제와 향료를 비롯한 각종 첨가물들 그리고 퀵런지 등으로 구성되며 연소 될 때 이들 구성물질들은 높은 온도에 노출됨으로서 화학적, 물리적 변화를 겪게 된다(Hajaligol *et. al.*, 2003 ; Baliga *et. al.*, 2003). 퀵런은 열분해(pyrolysis)

혹은 연소(combustion)라는 매우 복잡하고 역동적인 과정을 통해 smoking 되어지며, 이들 연기 생성물들은 약 4800여 종의 화합물들로 구성되어 있다고 알려져 있다(Baker *et. al.*, 1999). 잎담배 성분과 연기성분간의 상관관계는 매우 복잡하고 다

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

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

양하기 때문에 현재까지 뚜렷하게 밝혀지지 않았지만, 담배의 연소 기전에 대해서는 많은 연구결과가 발표되고 있다(Baker, 2004 ; Baliga *et al.*, 2004). 켈런이 연소되는 동안 burning corn의 온도 분포와 그 온도범위에서 일어나는 화학적 물리적 변화 양상에 따라 낮은 온도 부분(200°C~600°C)인 열분해/증류대(pyrolysis/distillation zone)와 높은 온도 부분(700°C~950°C)인 연소대(combustion zone)로 구분할 수 있다(Baker *et al.*, 1975 ; Woodcock *et al.*, 2002). 연소 기전을 바탕으로 실제 연소되는 켈런내부에서와 유사한 조건으로 열분해 실험을 행할 수 있다면 그 열분해 실험결과는 상당한 신뢰성을 가질 수 있으므로 이러한 최적조건을 찾기 위해 지금까지 여러 가지 조건에 따른 실험들이 수행되었다(Baliga *et al.*, 2003). 열분해 산물 확인법(Pyrolysis-GC-MS)은 담배첨가제 혹은 담배 구성물질이 연소되어지는 양상을 연구하는데 가장 많이 이용되어지는 방법이다(Dennis *et al.*, 1998 ; Su *et al.*, 2004 ; Hetper *et al.*, ; 2003 Lee *et al.*, 2000). 잎담배는 cellulose, pectin, lignin 등의 거대 섬유물질들을 함유하고 있으며 켈런 연소시 높은 온도에 노출될 경우 열분해를 겪게 된다. 반면에 휘발성이 강한 향료물질들은 높은 온도에 노출 될 때 빠르게 휘발되고 흡입에 의한 감압 증류 효과에 의해 열분해 되지 않은 상태로 켈런 rod를 빠져 나온다. 본 연구에서는 켈런에서의 온도 분포 양상을 적외선 열화상 측정장치를 이용해서 측정하고 이를 바탕으로 열분해 실험 조건을 설정하였다. 담배 구성성분인 cellulose와 lignin은 담배 연소기전을 모방(simulation)하기 위해 열분해/증류대 조건(300°C → 600°C)과 연이은 연소대 조건(800°C) 그리고 격렬한 조건에서 열분해 양상을 보기 위해 독립적인 연소대 조건(800°C)으로 열분해 실험을 시행하였고 담배첨가제는 열분해/증류대 모방 조건(300°C → 600°C)과 일부 열분해 되는 양상을 명확히 파악하기 위해 독립적인 연소대 모방 조건(800°C)으로 double-shot pyrolyzer를 이용하여 열분해 시키고 그 열분해 양상을 살펴보고자 하였다.

재료 및 방법

재 료

본 실험에서 사용한 cellulose(catalog No : C6288)와 lignin(catalog No : 370959)은 Aldrich사에서 구입하였고 2, 6-dimethyl pyrazine, maltol 그리고 piperonal은 향료회사(Flutarom)에서 공급받은 것을 이용하였다.

켈런의 연소온도 분포 확인

흡연 장치는 Borgwaldt사의 R04를 이용하였고 연소온도 측정은 Nippon Avionic사의 Thermal Video Analyzer TVS-2000을 사용하였다. 켈런의 연소 조건은 The ONE 담배를 ISO조건에 따라 2 초 동안 35ml volume의 흡입을 1분 주기로 반복하면서 3번째 흡입에서 가장 높은 온도를 나타내는 순간을 측정하였다.

시료의 열분해

열분해는 Frontier lab사의 Double-shot pyrolyzer 2020id를 HP GC 6890/MS 5937에 연결하여 사용하였다. 실제 연소되는 켈런 내부의 온도 조건을 모방(simulation)하기 위해 pyrolysis 조건을 3가지로 분류하여 실험하였다. Cellulose와 lignin의 경우 300°C에서 600°C까지 분당 50°C로 승온 하면서 열분해 하였다(열분해/증류대 모방 실험, pyrolysis/distillation zone 조건, I). 열분해 실험 I를 실행한 후 남아 있는 시료를 800°C에서 30초간 재차 열분해 하였다(연소대 모방 실험, combustion zone 조건, II). 마지막으로 pyrolysis/distillation zone 조건, I를 거치지 않고 처음부터 800°C에서 열분해 하였다(독립적인 연소대 모방 실험, combustion zone 조건, III).

열분해 산물의 확인.

Pyrolyzer에서 열분해 된 화합물들을 직접 GC/MS로 주입하여 분석하였다. GC/MS의 분석 조건으로 column은 Innowax(50m × 0.2 mm i.d) fused silicagel capillary를 사용하였고 온도는 40°C에서 3분간 유지한 후 220°C까지 2°C/min의 속도로 승온하고 220°C에서 20분간 유지하였다. Injector와 interface의 온도는 250°C, ionizing voltage는 70eV로 하였고 운반기체로 helium 0.5ml/min으로 하였

다. GC/MS에 의해 얻어진 total ion chromatogram에서 각 성분의 mass spectrum을 표준 mass spectrum과 비교하여 성분을 확인하였다.

결과 및 고찰

Fig. 1은 연소되는 쉘런의 온도분포를 측정하여 열분해/증류대(200°C~600°C)와 연소대(700°C~900°C)로 구분하여 나타낸 것이다. 잎담배 성분물질인 cellulose를 열분해/증류대를 모방하는 조건(300°C에서 600°C까지 분당 50°C 승온, I)에서 열분해 시켰을 때 열분해 산물로 levoglucosan (68.57%)이 가장 많이 생성되었다. 그 외 levoglucosenone (0.62%), D-gluconolactone (1.57%), 1,6-anhydro-β-D-glucofuranose (4.97%), 1,2:3,6-dianhydro-α-D-glucopyranose (0.54%) 등의 탄수화물 단량체들과 2,5-dimethyl furan (0.19%), furfural (1.11%), furfuryl alcohol (0.34%), furan (10.28%), 5-methyl furfural (0.24%), 2,5-furandicarboxaldehyde (0.16%) 그리고 methyl-2-furoate (0.20%) 등의 furfural 계통의 화합물들이 많이 생성되었다(Fig. 2, Table 1). Seeman (2003)와

Sakuma (1980)는 cellulose를 구성하는 단량체인 glucose가 열분해 실험에 의해 furan, furfural 그리고 levoglucosan등의 화합물이 생성되는 것을 보고한 바 있고 또한 levoglucosan이 다른 많은 열분해 실험에서 cellulose의 특징적인 열분해 산물인 것으로 보고되었으며(Kawamoto *et al.*, 2003; Schwarzingner *et al.*, 2002) 본 실험에서도 유사한 경향을 확인할 수 있었다. Glucose 단량체들의 중합체인 cellulose는 거대 섬유질 분자로서 휘발성이 낮기 때문에 열분해/증류 모방 조건의 온도에 노출될 때 작은 단위의 단당류로 열분해 되고 이들 단당류들이 열에 의한 재배열등의 과정을 포함한 열합성(pyrosynthesis)을 겪게 되어 cellulose 특유의 열분해 산물인 furfural 계통의 열분해 산물들이 다양하게 생성되는 것을 확인하였다. 이러한 열분해/증류 모방 조건을 거치고 난 시료를 다시 연소대 모방 조건(800°C의 온도에서 30초간, II)에서 열분해 시켰을 때 levoglucosan (48.48%), benzene (22.05%) 그리고 toluene (10.8%)만이 확인되었다. 이러한 결과는 보다 격렬한 온도 조건에서 단당류들과 furfural계 등의 일차 열분해 산물들이 완전 연소되기 때문으로 판단된다. Cellulose를 열분해/

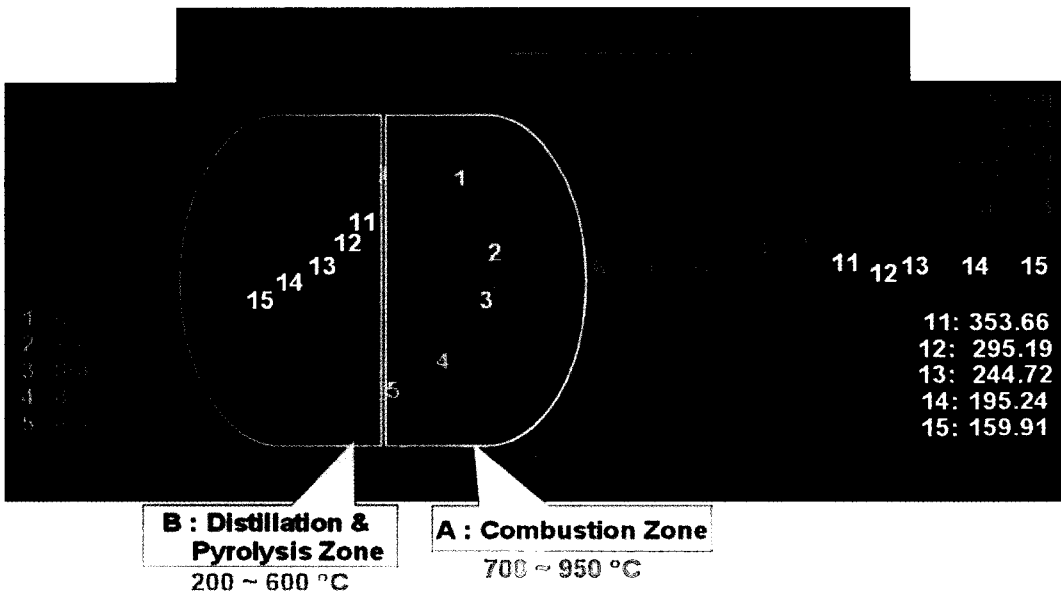


Fig. 1. Temperature profile of smoking cigarette by infrared thermal analyzer.

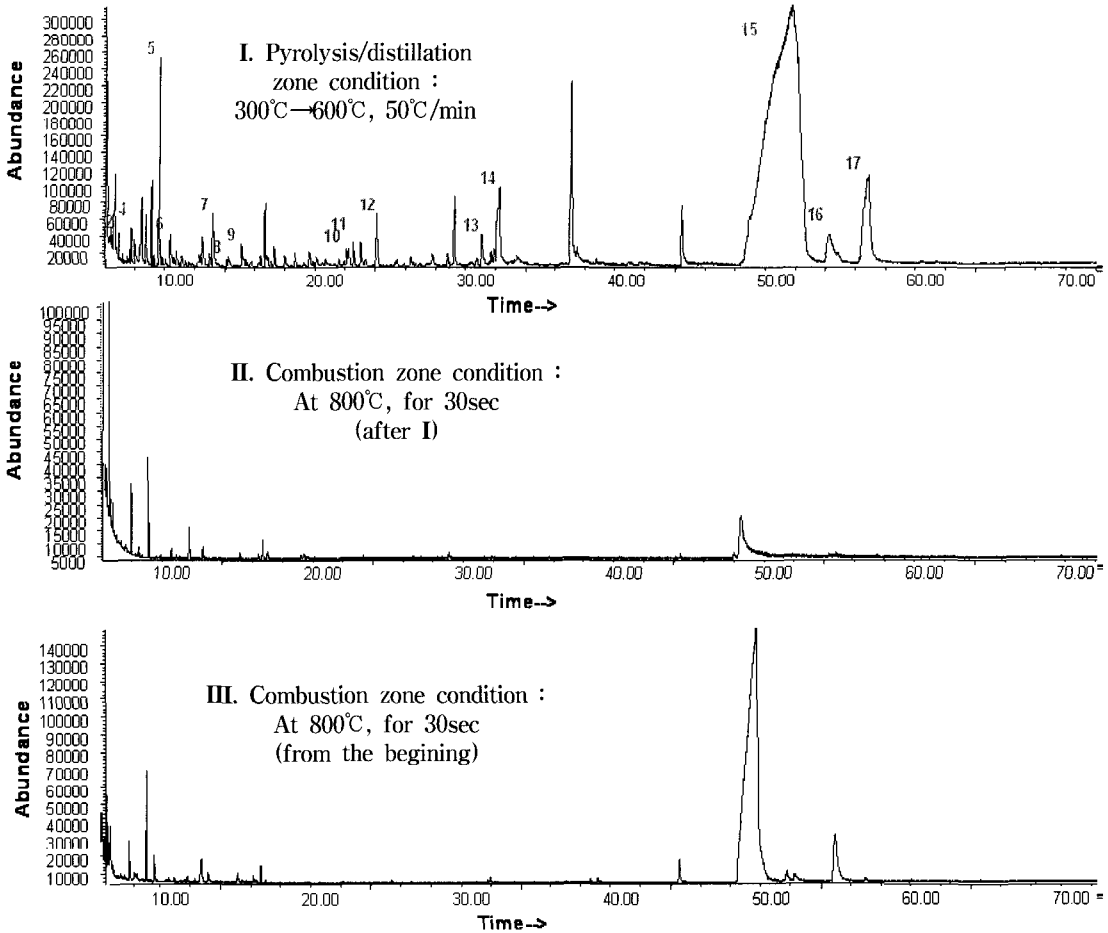


Fig. 2. Total ion chromatograms of pyrolysis products of cellulose at different conditions (I, II and III).

증류대 모방 조건(I)을 거치지 않고 처음부터 독립적인 연소대 모방 조건(III)인 800°C에서 30초간 열분해를 하였을 때 levoglucosan (83.71%), 1, 6-anhydro-β-D-glucofuranose (6.06%), furfural (0.58%), 1, 2-cyclopentadiene (0.31%), 2, 5-dimethyl furan (0.29%), benzene (0.69%) 그리고 toluene (0.56%)이 생성되었다. Methoxy phenol기들의 중합체인 lignin을 cellulose와 같은 방법으로 열분해 하였을 때 열분해/증류 온도 조건(I)에서는 2-methoxy phenol (37.86%), 2-methyl guaiacol (1.46%), 1, 2-dimethoxy benzene (6.79%), *p*-cresol (1.74%),

2-methyl phenol (1.44%), phenol (3.14%), methoxy benzene (1.35%) 등의 열분해 산물이 확인되었고 연이은 연소대 모방 조건(III)에서는 *p*-cresol (8.95%), 2-methyl phenol (6.62%), phenol (8.64%) 등이 확인되었다. 연소대 모방 조건(II 과 III)에서는 benzene (13.03% 와 12.84%), toluene (18.12% 와 10.49%), ethyl benzene (3.49%와 1.45%)의 열분해 산물이 많이 생성되었다(Fig. 3, Table 2). Cellulose의 경우 열분해/증류대 모방 열분해 실험(I)에 연이은 연소대 모방 열분해 실험(II)에서는 발견되지 않았던 furfuryl alcohol, 1, 2-cyclopentadiene, 1,

Table 1. Pyrolysis products identified from cellulose at different conditions¹⁾

No	Compounds	R _f	Area %		
			I	II	III
1	Benzene		-	22.05	0.69
2	2, 5-Dimethyl furan	3.03	0.19	-	0.29
3	Toluene		-	10.83	0.56
4	2-Methyl-2-butenal	3.85	0.27	-	-
5	Furfural	5.67	1.11	-	0.58
6	Furfuryl alcohol	6.44	0.34	-	-
7	1, 2-Cyclopentadiene	9.27	0.64	-	0.31
8	Furan	10.28	0.15	-	-
9	5-Methyl furfural	11.17	0.24	-	-
10	2, 5-Furandicarboxaldehyde	18.17	0.16	-	-
11	Methyl-2-furoate	18.28	0.20	-	-
12	Levoglucosenone	20.16	0.62	-	-
13	1, 2:3, 6-Dianhydro- α -D-glucofuranose	27.14	0.54	-	-
14	5-(Hydroxymethyl)-2-furancarboxaldehyde	28.30	1.98	-	-
15	Levoglucosan	47.90	68.57	48.46	83.71
16	D-Gluconolactone	50.32	1.57	-	-
17	1, 6-Anhydro- β -D-glucofuranose	52.92	4.97	-	6.06

¹⁾ Pyrolysis/distillation zone condition (I) : from 300°C to 600°C with heating rate of 50°C/min.

Combustion zone condition (II) : after pyrolysis experiments I and subsequent pyrolysis at 800°C for 30sec.

Combustion zone condition (III) : at 800°C for 30sec from the beginning.

6-anhydro- β -D-glucofuranose 등의 열분해 산물들이 독립적인 연소대 열분해 실험(III)에서는 확인할 수 있었다. 반면에 lignin의 경우 독립적인 연소대 열분해 실험(III)에서 발견되지 않은 xylene, styrene, 2-methoxy phenol, *p*-cresol의 열분해 산물들이 열분해/증류대 모방 조건(I)에 연이은 연소대 열분해 실험(II)에서 생성되었다. 이러한 결과에서 cellulose는 탄수화물 단량체들의 직선 연쇄중합체이고 lignin은 methoxy phenol기들의 교차 중합체 화합물로서 구조적 특성의 차이에 기인한 열적 안정성 혹은 열적 내구성의 차이가 있기 때문에 연소대 조건의 두 열분해 실험(II, III)에서 열분해되는 정도 혹은 연소되는 정도의 차이가 있기 때문으로 판단된다. Cellulose와 lignin 중합체들이 열

분해/증류대 조건(I)의 열분해 실험에서 최초 열분해(pyrolysis)되는 개시 온도가 연이은 연소대 조건(II)의 열분해 실험에 영향을 미칠것으로 여겨진다. 이와같은 열분해 실험은 실제 잎담배에서 lignin은 cellulose와 complex를 이루어 lignocellulosic biomass형태로 존재하기 때문에 본 실험에서와 같이 단일 화합물로서의 cellulose와 lignin의 열분해 실험 결과를 실제 흡연되는 켈련에서의 이들 성분의 열분해 양상과 연관짓기에는 무리가 따른다 (González-Vila *et al.*, 2001). 담배첨가제로 사용되는 2, 6-dimethyl pyrazine을 열분해/증류대 모방 조건(I)에서 열분해 한 결과 97.04%가 열분해 되지 않고 온전하게 증류되었다. 일부 열분해 되는 양상을 명확히 살펴보기 위해서 보다 격렬한 독립적인

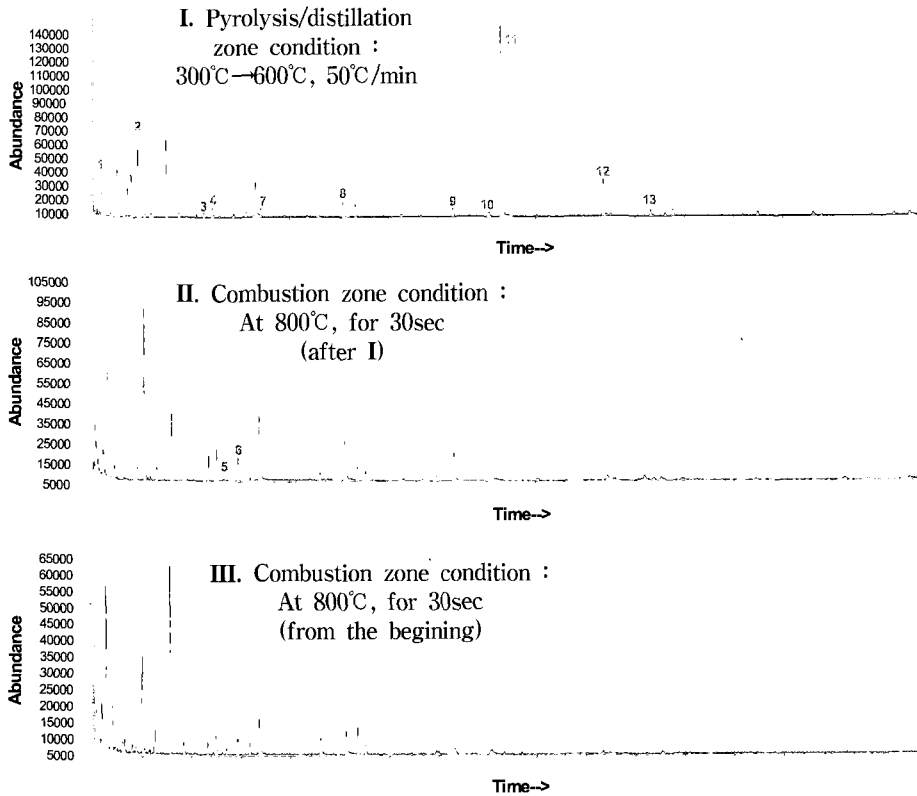


Fig. 3. Total ion chromatograms of pyrolysis products of lignin at different conditions (I, II and III).

Table 2. Pyrolysis products identified from lignin at different conditions¹⁾

No	Compounds	R _f	Area %		
			I	II	III
1	Benzene	2.41	2.06	13.03	12.84
2	Toluene	3.90	6.22	18.12	10.49
3	Ethylbenzene	6.55	0.64	3.49	1.45
4	1, 3-Dimethylbenzene	6.89	1.49	-	4.14
5	Xylene	7.08	-	6.02	-
6	Styrene	7.93	-	5.40	-
7	Methoxy benzene	8.85	1.35	-	-
8	Phenol	12.18	3.12	8.64	4.62
9	2-Methyl phenol	16.64	1.44	6.62	-
10	p-Cresol	18.11	1.74	8.95	-
11	2-Methoxy phenol	18.63	37.86	-	-
12	1, 2-Dimethoxy Benzene	22.76	6.79	-	-
13	6-Methyl guaiacol	24.66	1.46	-	-

¹⁾ Pyrolysis/distillation zone condition (I) : from 300°C to 600°C with heating rate of 50°C/min.

Combustion zone condition (II) : after pyrolysis experiments I and subsequent pyrolysis at 800°C for 30sec.

Combustion zone condition (III) : at 800°C for 30sec from the beginning.

열분해 조건에 의한 담배 성분과 첨가제의 열분해 특성

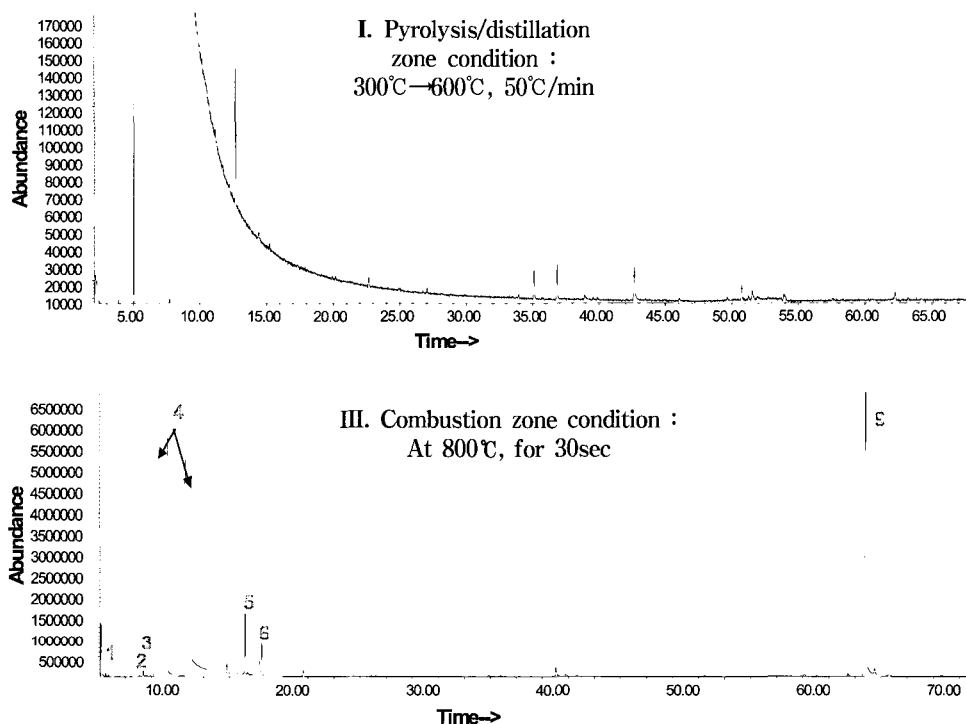


Fig. 4. Total ion chromatograms of pyrolysis products of 2, 6-dimethyl pyrazin at different conditions (I and III).

Table 3. Pyrolysis products identified from 2, 6-dimethyl pyrazine at different conditions¹⁾

No	Compounds	R _f	Area %	
			I	III
1	2, 4-Pentadienenitrile	2.68	-	0.05
2	2-Methyl pyrazin	5.39	-	0.46
3	2-Methyl pyrrol	5.95	-	0.02
4	2, 6-Dimethylpyrazin	9.56	97.04	94.46
5	2-Ethyl-6-methylpyrazin	13.78	-	0.48
6	2-Ethenyl-6-methyl pyrazin	14.84	-	0.12
7	1H-Pyrrol-3-carbonitrile	31.98	-	0.05
8	4-Methyl-pyrrol(1, 2-a)pyrazin	34.34	-	0.02
9	Hamaline	60.84	-	2.80
10	6-Methyl quinoxaline	70.12	-	0.11

¹⁾ Pyrolysis/distillation zone condition (I) : from 300°C to 600°C with heating rate of 50°C/min.
Combustion zone condition (III) : at 800°C for 30sec from the beginning.

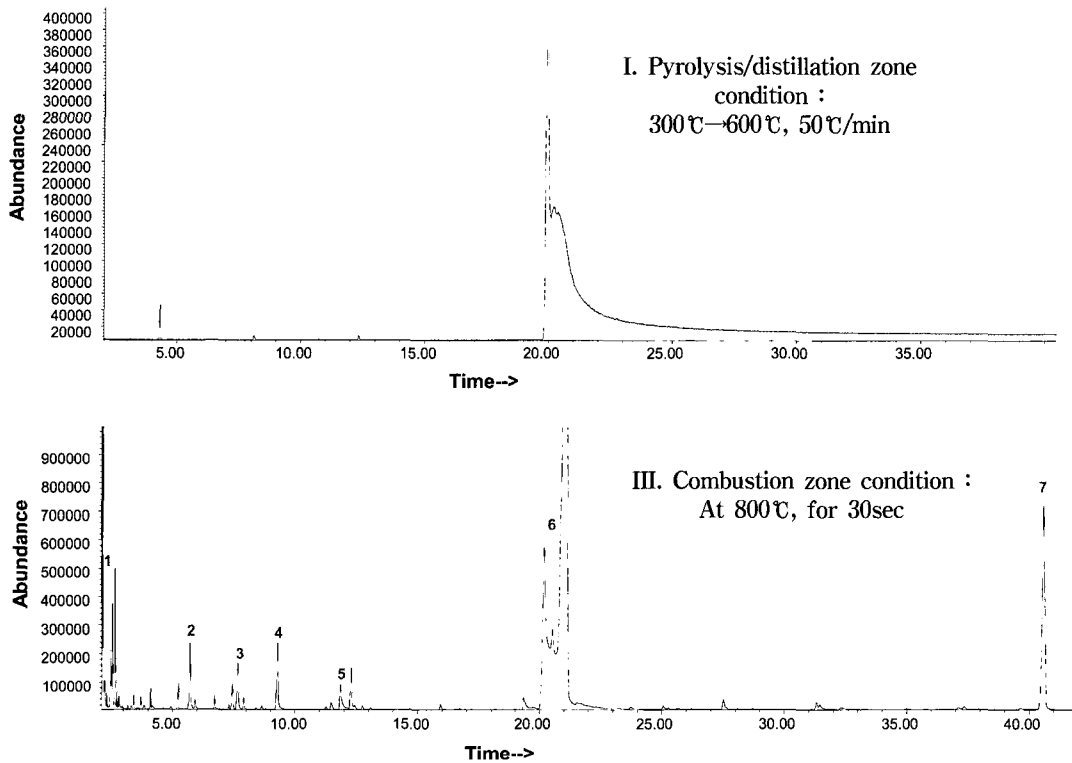


Fig. 5. Total ion chromatograms of pyrolysis products of maltol at different conditions (I and III).

Table 4. Pyrolysis products identified from maltol at different conditions¹⁾

No	Compounds	R _f	Area %	
			I	III
1	Methyl vinyl ketone	2.15	-	7.11
2	2-Cyclopentene-1-one	5.71	-	1.45
3	4-Cyclopentene-1, 3-dione	7.66	-	1.20
4	1, 2-Cyclopentadione	9.29	-	1.91
5	4H-Pyran-4-one	11.85	-	0.96
6	Maltol	21.12	98.67	64.60
7	3a, 4, 7, 7a-Tetrahydro-4, 7-Methano-1H-1, 8-dione	40.61	-	9.85
8	Maltol propionate	42.79	-	0.08

¹⁾ Pyrolysis/distillation zone condition (I) : from 300℃ to 600℃ with heating rate of 50℃/min.
Combustion zone condition (III) : at 800℃ for 30sec from the beginning.

열분해 조건에 의한 담배 성분과 첨가제의 열분해 특성

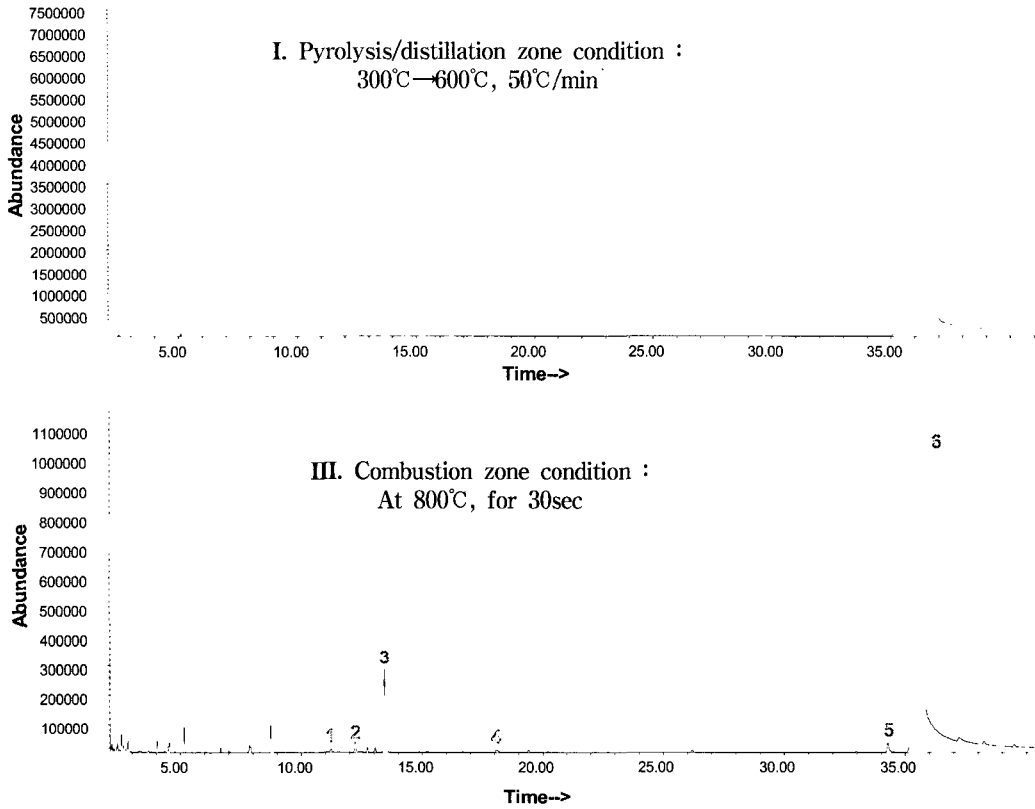


Fig. 6. Total ion chromatograms of pyrolysis products of piperonal at different conditions (I and III).

Table 5. Pyrolysis products identified from piperonal at different conditions¹⁾

No	Compounds	R _t	Area %	
			I	III
1	Bezaldehyde	11.22	-	0.02
2	Phenol	12.22	-	0.09
3	1, 3-Benzodioxole	13.44	-	0.61
4	<i>p</i> -Cresole	18.08	-	0.03
5	3-Hydroxy benzaldehyde	34.26	-	0.12
6	Piperonal	35.80	99.45	98.24

¹⁾ Pyrolysis/distillation zone conditon (I) : from 300℃ to 600℃ with heating rate of 50℃/min.
Combustion zone condition (III) : at 800℃ for 30sec from the begining.

연소대 모방 조건(III)에서 열분해 실험을 시행했을 때 94.46%가 열분해를 겪지 않고 증류되었고, 2-methyl pyrazine (0.46%), 2-methyl pyrrole(0.02%), 2-ethyl-6-methyl pyrazine (0.48%), 2-ethenyl-6-methyl pyrazine (0.12%) 그리고 4-methyl-pyrrole(1, 2a)pyrazine (0.02%) 등 열변형된 화합물들을 미량 확인할 수 있었다(Fig. 4, Table 3). 또 다른 향료 물질인 maltol의 경우 열분해/증류대 모방 조건(I)에서는 98.67%가 증류되었고 연소대 모방 조건(III)에서는 64.60%만이 이행되고 maltol propionate(0.08%), 4H-pyran-4-one (0.96%), 1, 2-cyclopentadione (1.91%), 4-cyclopentene-1, 3-dione (1.20%), 2-cyclopentene-1-one (1.45%), methyl vinyl ketone(7.11%) 등의 열분해산물이 생성되는 것을 확인할 수 있었다(Fig. 5, Table 4). Piperonal의 경우 열분해/증류대 모방 조건(I)에서는 99.45%가 이행된 반면에 연소대 모방 조건(III)에서는 98.24%가 이행되고 극히 일부분만 이 benzaldehyde(0.02%), phenol(0.09%), 1, 3-benzodioxole (0.61%), *p*-cresol (0.03%) 그리고 3-hydroxy benzaldehyde (0.13%) 등으로 열분해되어 지는 것이 확인되었다(Fig. 6, Table 5). 이러한 결과에서 보면 잎담배의 구성성분인 cellulose와 lignin은 쉽게 열분해 되나 담배첨가제로 사용되는 향료물질인 2, 6-dimethyl pyrazine, maltol 그리고 piperonal 등은 낮은 온도에서 쉽게 증류되어 열에 의한 변화가 잘 일어나지 않는 비교적 열에 안정한 물질인 것으로 판단된다.

결 론

적외선 열화상 측정장치를 이용하여 연소되는 필련의 온도 분포 양상을 측정하고 이를 200°C에서 600°C에 이르는 열분해/증류대와 700°C에서 950°C에 이르는 연소대로 구분하였다. 잎담배 성분과 담배 첨가제가 이 온도 범위에 열분해 되는 양상을 비교하기 위하여 double-shot pyrolyzer-GC-MS를 이용하였다. 열분해/증류대를 모방하기 위해 시료를 300°C에서 600°C까지 분당 50°C로 승온하면서 열분해 하였고 연소대를 모방하기 위해 800°C에서 30초간 열분해 하였다. 잎담배 성분인

cellulose와 lignin은 연소대 모방 열분해 조건에서 보다 열분해/증류대 모방 열분해 조건에서 더 많은 열분해 생성물이 확인되었다. 담배첨가제인 2, 6-dimethyl pyrazine, maltol 그리고 piperonal은 열분해/증류대와 연소대를 모방한 열분해 실험에서 거의 대부분 온전하게 증류되었다.

참 고 문 헌

- Baliga, V. L., Sharma, R., Miser, D., McGrath, T. and Hajaligol, M. (2003) Physical characterization of pyrolyzed tobacco and tobacco components. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 66 ; 191-215.
- Baliga, V. L., Thurston, M. E., Miser, D. E., Sharma, R. K., Chan, W. G. and Hajaligol, M. R. (2004) Physical characterization of the cigarette coal Part II. Puff burn. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 72 ; 83-96.
- Baker, R. R and Bishop, L. J. (2004) The pyrolysis of tobacco ingredients *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 71 ; 223-311.
- Baker, R. R. (1999) Tobacco : Production, Chemistry and Technology, Chapter 12 Smoke Chemistry. p.398-493. Blackwell Science Ltd.
- Dennis, M. J., Wilson, P., Kelly, S. and Parker, I. (1998) The use of pyrolytic techniques to estimate site specific isotope data of vanillin. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 47 ; 95-103.
- González-Vila, F., Tinoco, P., Almendros, G. and Martín, F. (2001) Pyrolysis-GC-MS analysis of formation and degradation stages of charred residues from lignocellulosic biomass. *J. Agric. Food. Chem.* 49 : 1128-1131.
- Hajaligol, M. R., Baliga, V. L., Miser, D. E., Sharma, R. K., Thurston, M. E. and Chan, W. G. (2003) Physical characterization of the cigarette coal : part 1-smolder burn. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 68-69 ; 443-465.
- Hetper, J. and Sobera, M. (2003) Pyrolysis-gas

- chromatography-mass spectrometry of cured phenolic resins. *J. Chrom. A.* 993 : 131-135.
- Lee, J. G., Jang, H. J., Kwag, J. J. and Lee, D. W. (2000) Comparison of pyrolytic components in lamina and midrib of flue cured tobacco leaves. *J. Korean Soc. Tobacco Sci.* 22 : 176-183.
- Sakuma, H., Munakata, S. and Sugawara, S. (1980) Volatile products of cellulose pyrolysis. *Agric. Bio. Chem.* 45 ; 443-451.
- Schwarzinger, C. and Schmidt, I. T. H. (2002) Levoglucosan, cellobiose and their acetates as model compounds for the thermally assisted hydrolysis and methylation of cellulose and cellulose acetate. *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 62 ; 179-196.
- Seeman, J. I., Sanders, E. B. and Goldsmith, A. I. (2003) A model that distinguishes the pyrolysis of D-glucose, D-fructose, and sucrose from that of cellulose. Application to the understanding of cigarette smoke formation. *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 66 ; 29-50.
- Su, Q., Wang, S. and Liu, Baizhan. (2004) Pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry as a useful technique to evaluate the pyrolysis pathways of phenylalanine. *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 71 ; 393-403.
- Woodcock, D. and Liu, C. (2003) Observing the peripheral burning of cigarette by an infrared technique. *Bertr äge zur Tabakforschung International/Contributions to Tobacco Research.* 20 : 257-264.