

Propylene Glycol과 glycerine의 열분해 특성

이재곤* · 이창국 · 백신 · 장희진 · 곽재진 · 이동욱

KT&G 중앙연구원
(2005년 6월 1일 접수)

Pyrolytic Behavior of Propylene Glycol and glycerine

Jae-Gon Lee*, Chang-Gook Lee, Shin Baek, Hee-Jin Jang,

Jae-Jin Kwag and Dong-Wook Lee

KT&G Central Research Institute

(Received June 1, 2005)

ABSTRACTS : This study was conducted to evaluate the characterization of the pyrolysis products of propylene glycol(PG) and glycerine alone and together with tobacco. The weight change of the samples during the pyrolysis was measured by a thermal analyzer(STD-2960). The pyrolysis products were determined by GC/MS after pyrolysis using a curie-point pyrolyzer(CPP, 220℃, 420℃, 650℃, and 920℃) and a double-shot pyrolyzer(DSP, 220℃, 420℃, 650℃, and 800℃), respectively. The pyrolysis products from tobacco with and without the addition of PG(2%) and glycerine(2%) were assayed for its pyrolytic behavior. The results showed that a dramatic change in weight of PG and glycerine was observed at 175℃ and 249℃, respectively. PG and glycerine showed different patterns for their pyrolysis products according to the method of pyrolysis. Namely, the change rate in pyrolysis with DSP was much higher than that of CPP at above 650℃. The major pyrolysis products of PG were propene, acetaldehyde, propanal, and acetol; the major pyrolysis products of glycerine were 2-propenal, 2-propenol, acetol, and acetic acid. In the pyrolysis experiments of tobacco added PG and glycerine, the pyrolysis products of PG and glycerine weren't detected additionally, except for diethyleneglycol diacetate. From these results, it can be concluded that the PG and glycerine added to tobacco would not be expected to pyrolyse extensively during smoking.

Key words : pyrolysis, propylene glycol, glycerine, tobacco

담배산업이 본격적으로 시작된 이래 잎담배가 공공정에서 유연성을 부여하여 부스러짐을 방지하고 제품담배의 수분손실을 지연시킴과 동시에 흡연시 껌미를 향상시킬 목적으로 보습제가 사용되어 왔다(Rodgman, 2002). 담배에 사용되는 보

습제로는 propylene glycol(PG), glycerine, triethylene glycol, sorbitol, 1,3-butylene glycol 등이 있으며 이중 PG와 glycerine이 오늘날 가장 많이 사용되고 있다(Rodgman, 2002). PG는 보습성, 용해성 및 변질을 막을 수 있는 방부효과를

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

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

가지며 식물체에는 함유되어 있지 않은 반면에 glycerine은 잎담배 등 식물체에 소량 함유되어 있으며 담배 맛을 부드럽게 하고 PG에 비해 보습성이 좋은 것으로 알려져 있다(Leffingwell *et al.*, 1972; Cundiff *et al.*, 1964). 이들 보습제 및 첨가제가 담배연기의 조성에 어떠한 영향을 미치는지에 대한 기전은 아직까지 명확하게 밝혀지지 않았지만 담배의 연소기전에 대해서는 많은 연구 결과가 발표되어 왔다(Baker *et al.*, 2003; Baliga *et al.*, 2004). Baker 등(2003)은 filament 형태의 열분해 장치를 이용하여 담배 첨가제로 사용되는 물질 291종을 열분해 하여 생성물을 확인한 후 이들 물질들이 연기성분에 미치는 영향을 예측하였고, Baliga 등(2004)은 담배 연소시 열분해대(pyrolysis zone)가 연소대(combustion zone)에 비해 산소 비율이 적고 재(ash) 부위에서 나트륨, 칼슘 등 무기물이 줄어든다고 보고한 바 있다. 또한 Liu(2004)는 담배에 첨가된 glycerine은 주류연 뿐만 아니라 부류연으로도 이행된다고 발표한 바 있고 Rodgman 등(2002)은 화학물질, 천연 추출물, 보습제 등의 열분해 생성물에 관해 발표된 내용을 종합해 총설로 발표한 바 있다. 첨가제의 열분해 연구로 실제 켈런이 연소되는 형태를 재현하고 연기중에서의 변화를 예측할 수 있는 열분해 조건과 장치 및 관련된 연구가 또한 수행되어 왔다(Baliga *et al.*, 2003; Wojtowicz *et al.*, 2003). 열분해 장치는 curie-point type, filament type, microfurnace type 등 3가지 형태가 있으며 microfurnace type은 전 구간의 온도에서 열분해 할 수 있는 장점이 있으나 설정한 온도에 도달하는데 다소 시간이 소요되는 단점이 있으며 filament type은 coil의 끝에 시료를 적셔 시험하는 방식으로 microfurnace와 유사한 특징을 갖는다. Curie-point type은 강자성 합금으로 제조된 pyrofoil이 정해진 온도에서만 열분해 되는 단점이 있으나 설정한 온도까지 1초 이내에 도달하고 온도조절이 정확하여 열분해 연구에 비교적 많이 이용되고 있다(Irwin and Winewordner, 1993). 지금까지 curie-point pyrolyzer를 사용하여 식물체, 오일, 중합체, 화학물질 등의 여러가지 물질의 열분해 생성물에 대해 연구된 바 있으

며(Lee *et al.*, 2002; Gonzalezvila *et al.*, 2001; Wada *et al.*, 1995), microfurnace type에 의해서는 중합체 및 담배 첨가제의 열분해 생성물에 관하여 발표된 바 있다(Herrera *et al.*, 2003; Lee *et al.*, 2004). Stankiewicz 등(1998)은 filament type과 curie-point type의 열분해 장치를 이용하여 중합체의 열분해 생성물을 분석하면서 두 기종간의 장단점을 비교 한 바 있으며, Baker 등(2003)은 filament type을 이용하여 PG와 glycerine의 열분해 생성물을 분석한 바 있다. 그러나 curie-point type과 microfurnace type(double-shot pyrolyzer)의 두 장치를 이용하여 기종간의 차이점을 비교 분석한 결과는 아직까지 보고된 바 없다. 본 연구에서는 담배용 보습제로 사용되고 있는 PG와 glycerine의 열분해 생성물을 curie-point pyrolyzer와 double-shot pyrolyzer를 이용하여 비교 분석하고 이들 보습제를 담배에 첨가하여 double-shot pyrolyzer에 의한 열분해 생성물과 연소시 주류연 성분들을 분석하였기에 그 결과를 보고코자 한다.

재료 및 방법

재료 및 시약

본 연구에 사용된 PG와 glycerine은 Merck사(미국)로부터 구입해 사용하였다. 잎담배는 황색종(후엽1등, 80%)과 버어리(후엽1등, 20%)을 혼합, 분쇄한 시료와, 황색종과 버어리를 혼합한 엽에 PG(2%, 중량비)와 glycerine(2%, 중량비)을 각각 첨가한 후 혼합, 분쇄한 시료를 열분해 실험에 사용하였다. 또한, 황색종(후엽1등, 80%)과 버어리(후엽1등, 20%)을 사용하여 제조된 권련담배는 흡인저항을 120 ± 5 mmH₂O, 중량은 850 ± 10 mg 범위로 선별한 후 선별된 권련의 각초(560 mg) 부위에 PG(2%)와 glycerine(2%)을 syringe로 첨가한 시료와 무첨가 시료를 주류연 성분 분석에 사용하였다.

Thermal analyzer(TA) 분석

TA에 의한 중량 감소 경향 분석(thermal gravimetric analysis)은 미국 TA Instrument사

SDT 2960을 이용하여 분석하였다. 시료 30 mg 을 넣고 100 mL/min. 속도의 헬륨 기체하에서 30℃에서 900℃ 까지 온도를 20℃/min. 속도로 승 온하면서 PG와 glycerine의 중량감소 경향을 확인하였다.

열분해 및 열분해 산물 분석

Curie-point pyrolyzer는 일본 JAI사 JHP-3S 장치를 사용하였으며 PG와 glycerine의 열분해는 이들 시료 각 10 g을 100 ml 용량 플라스크에 각각 넣어 용해시킨 후 syringe를 이용하여 1.0 μl 를 pyrofoil에 주입하였고 시료가 주입된 pyrofoil 을 Quartz tube에 넣은 다음 30초 동안 헬륨으로 purging한 후 6초 동안 열분해하여 gas chromatography(GC) 주입구에 주입하였다. 이때 열분해온도는 220℃, 420℃, 650℃, 920℃에서 각각 수행하였다. Double-shot pyrolyzer는 일본 Frontier lab.사의 PY-2020ID 장치를 사용하여 위와 동일한 양의 PG와 glycerine을 시료 컵에 넣고 30초 동안 헬륨으로 purging한 후 220℃, 420℃, 650℃, 800℃에서 6초 동안 각각 열분해한 후 GC 주입구에 주입하였다. PG와 glycerine이 첨가된 앞담배와 무첨가 앞담배의 열분해 생성물은 double-shot pyrolyzer에 의해 420℃와 650℃에서 각각 수행하였다. 본 실험실에서 제작한 장치(Fig. 1)를 이용하여 PG와 glycerine을 첨가한 권련과 무첨가한 권련 1개피 씩을 각각 40 mL/2 초 용량으로 10초 간격으로 3회 연소시키면서 주류연 연기성분을 흡착제(Tenax GR)에 흡착하였다. Tenax GR에 흡착된 주류연 성분은 일본 JAI 사 탈착장치(JHS-100A)를 이용하여 GC 주입구에 주입하였다. 열분해 생성물을 확인하기 위하여 HP 6890/5973 gas chromatography-mass selective detector(GC-MSD)를 사용하였다. 칼럼은 Innowax (60 m × 0.25 mm × 0.25 μm)를 사용하였으며 칼럼 온도는 50℃에서 3분간 유지한 후 230℃까지 분당 3℃씩 승온하여 10분간 유지시켰다. 주입구 온도는 250℃, MSD 연결부위 온도는 270℃로 하였고 운반 기체는 헬륨(flow rate : 1.04 mL/min)을 사용하여 split mode(split ratio 100:1)로 주입하였으며 이온화 전압(EI)은 70 eV

로 하였다. 성분은 GC-MS mass spectrum과 HP-5973 chemstation data system에 의한 library 검색, 문헌상의 mass spectral data와 비교하여 확인 하였다.

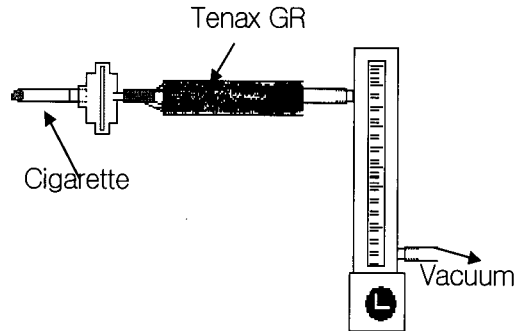


Fig. 1. The adsorption device of mainstream smoke.

결과 및 고찰

PG와 glycerine의 열분해

PG를 curie-point pyrolyzer와 double-shot pyrolyzer를 이용하여 220℃, 420℃, 650℃, 800℃, 920℃에서 각각 열분해 하여 생성된 휘발성 성분을 GC/MS로 확인하여 비교 분석한 결과를 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 나타낸 바와 같이 열분해 온도 420℃이하 에서는 peak area (%) 기준으로 열에 의해 변화되지 않는 PG의 양은 curie-point pyrolyzer에서 86.6%, double-shot pyrolyzer에서 96.9% 이상으로 비교적 PG의 열분해율이 낮았으나 650℃ 이상에서는 curie-point pyrolyzer에서 59.2%, double-shot pyrolyzer에서 12.4% 이하로 PG의 열분해율이 크게 증가하는 경향을 보였다. 또한, 열분해 온도 420℃이하에서는 curie-point pyrolyzer에 비해 double-shot pyrolyzer에서 열분해율이 약간 낮았으나 650℃ 이상에서는 double-shot pyrolyzer에서 오히려 열분해율이 높아 졌다. 확인된 열분해 생성물의 수는 double-shot pyrolyzer에 비해 curie-point pyrolyzer에서 더 많은 것으로 나타났으며 주요 열분해 생성물로는 propene, acetaldehyde, propanal,

Table 1. Comparison of PG pyrolytic products by curie-point pyrolysis and double-shot pyrolysis

Peak No.	Components	Pyrolysis temperatures(°C)							
		220		420		650		920	800
		Curie ^{a)}	Double ^{b)}	Curie	Double	Curie	Double	(Curie)	(Double)
1	Propene	-	-	2.13	-	13.53	9.96	22.79	7.51
2	Acetaldehyde	-	-	0.42	-	1.66	22.27	30.2	44.53
3	Propanal	-	-	0.56	-	2.63	13.27	3.25	1.81
4	Acetone	-	-	1.39	-	5.65	-	5.52	15.08
5	Benzene	-	-	-	-	0.12	-	1.14	1.67
6	Toluene	-	-	-	-	0.19	-	0.64	0.93
7	2-Propenal	-	-	0.06	-	0.23	-	0.38	-
8	2-Propenol	-	-	0.11	0.06	0.89	3.73	0.29	0.26
9	Ethyl benzene	-	-	-	-	0.17	-	0.25	0.64
10	Xylene	-	-	-	-	-	-	0.06	0.26
11	Styrene	-	-	-	-	0.16	-	0.33	0.90
12	Acetol	-	-	2.49	1.78	1.85	4.72	0.77	0.25
13	Acetic acid	-	-	0.15	0.09	0.30	0.06	0.84	1.56
14	Propanoic acid	-	-	0.10	-	0.48	-	0.85	-
15	Propylene glycol	94.79	98.80	86.62	96.87	59.22	12.40	37.18	0.93

^{a)} Curie-point pyrolysis, ^{b)} Double-shot pyrolysis.

acetone, acetol 등이 확인되었다. 열분해에 의해 생성되는 탄화수소 및 free radical에서 유래되는 것으로 알려진 대표적 열분해 물질들인 benzene, toluene, styrene 등은 curie-point pyrolyzer에서는 650°C 이상에서 확인되었고 double-shot pyrolyzer에서는 800°C에서 확인되었다. Baker 등(2003)은 filament type 열분해기를 이용하여 300°C부터 900°C까지 1초에 30°C씩 승온하면서 PG을 열분해 하였을 때 PG 86.3%, 1,3-propylene glycol 6.2%, acetol 4.7%, pyruvaldehyde 2.8% 라고 보고한 바 있다. 이러한 결과는 본 실험에서 나타난 열분해 생성물과 다소 차이가 있는데 이는 열분해 방식이 다르고 실험한 온도조건의 차이 때문으로 판단된다. glycerine을 위에서의 PG와 같은 조건에서 열분해 하여 얻어진 생성물을 GC/MSD로 확인하여 비교 분석한 결과는 Table 2에 나타내었다. Peak area(%)에 의한 온도별 생성물을 비교하여 보면 온도 증가에 따라 2-propenal, 2-propenol, acetic acid 등의 열분해

화합물들은 함량이 증가한 반면에 glycerine의 함량은 감소하는 것으로 나타났다. glycerine은 curie-point pyrolyzer에 의해 220°C에서 99.4%, 420°C에서 86.6%, 650°C에서 79.0%, 920°C에서 62.7%로 열분해 온도가 220°C에서 920°C로 상승하면서 약 36.7%의 glycerine이 다른 열분해 생성물로 변화된 것으로 나타났으며, double-shot pyrolyzer에 의해서는 220°C에서 99.0%, 420°C에서 99.0%, 650°C에서 52.9%, 800°C에서 2.4%로 열분해 온도가 420°C까지는 glycerine의 열분해율이 낮았으나 800°C에서는 220°C에 비해 약 96.6%의 glycerine이 열분해 되어 다른 생성물로 변화된 것으로 나타났다. 이와 같이 650°C 이상에서 curie-point pyrolyzer에 비해 double-shot pyrolyzer에서 열분해율이 상당히 높게 나타난 것은 시료 컵(cup)의 재질과 온도의 가열방식이 다르기 때문으로 판단된다. Baker 등(2003)은 filament type으로 300°C부터 900°C까지 1초에 30°C씩 승온하면서 glycerine을 열분해 하였을 때

Table 2. Comparison of glycerine pyrolytic products by curie-point pyrolysis and double-shot pyrolysis

Peak No.	Components	Pyrolysis temperatures(°C)							
		220		420		650		920	800
		Curie ^{a)}	Double ^{b)}	Curie	Double	Curie	Double	(Curie)	(Double)
1	Toluene	-	-	-	-	0.76	0.09	0.43	0.04
2	2-Propenal	-	-	-	-	-	7.27	-	22.99
3	2-Propenol	-	-	2.61	0.01	8.67	9.77	26.65	23.49
4	Styrene	-	-	-	-	0.30	1.02	0.14	1.15
5	Acetol	-	-	2.67	0.11	1.70	5.35	1.73	11.82
6	Acetic acid	-	-	0.41	0.21	1.16	5.34	1.85	6.77
7	Propanoic acid	-	-	0.22	-	0.45	-	0.74	-
8	Phenol	-	-	-	-	0.29	0.15	0.41	0.17
9	glycerine	99.36	98.98	86.58	98.98	78.97	52.90	62.67	2.42

a) Curie-point pyrolysis, b) Double-shot pyrolysis.

99.5%가 열분해를 겪지 않고 증류된다고 보고한 바 있다. 이러한 결과는 filament의 온도를 300°C 부터 승온하기 시작하여 약 420°C에 도달했을 때 대부분의 glycerine이 증류되기 때문으로 판단된다. 또한 PG와 glycerine의 증량감소 경향을 조사하기 위해 thermal analyzer(TA)을 이용하여 30°C에서 900°C 까지 온도를 높이면서 분석한 결과 (Fig. 2) PG는 175°C 부근에서, glycerine은 249°C

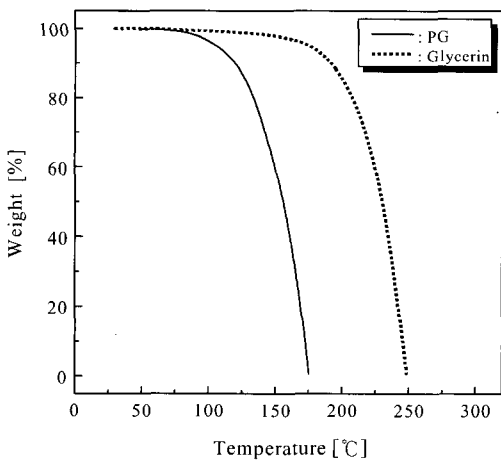


Fig. 2. The weight change of PG and glycerine by thermal analyzer.

부근에서 대부분의 증량감소가 일어났는데 이러한 결과는 이들 물질의 승화 특성에 기인한 것으로 생각된다.

PG와 glycerine의 첨가와 무첨가 담배의 열분해

PG(2%)과 glycerine(2%)을 첨가한 잎담배와 무첨가 잎담배를 double-shot pyrolyzer로 420°C와 650°C에서 각각 열분해 하여 얻은 total ion chromatograms(TIC)를 Fig. 3에 나타내었고 분리된 성분들을 GC/MS로 확인한 결과는 Table 3과 같다. PG와 glycerine를 첨가한 담배를 420°C에서 열분해 했을 때 peak area(%) 기준으로 PG 1.8%, glycerine 5.9%가 증류되는 것으로 나타났으며, 650°C에서는 PG 0.4%, glycerine 6.0%가 열분해 되지 않고 증류되는 것으로 나타났다. 즉, 열분해 온도가 420°C에서 650°C로 상승될 때 glycerine의 경우는 별 영향을 받지 않았으나, PG는 1.8%에서 0.4%로 감소되는 경향을 나타냈는데 이는 PG가 glycerine에 비해 열에 덜 안정하기 때문으로 판단된다. 또한, 보습제가 무첨가된 담배에 비해 첨가된 담배에서 새로 생성되는 열분해 물질은 추가로 확인되지 않았다. 담배가 연소할 때의 온도는 크게 CO, CO₂, 휘발성 탄화수소 및 free radical들을 생성하는 고온대(600~900°C), 고온대

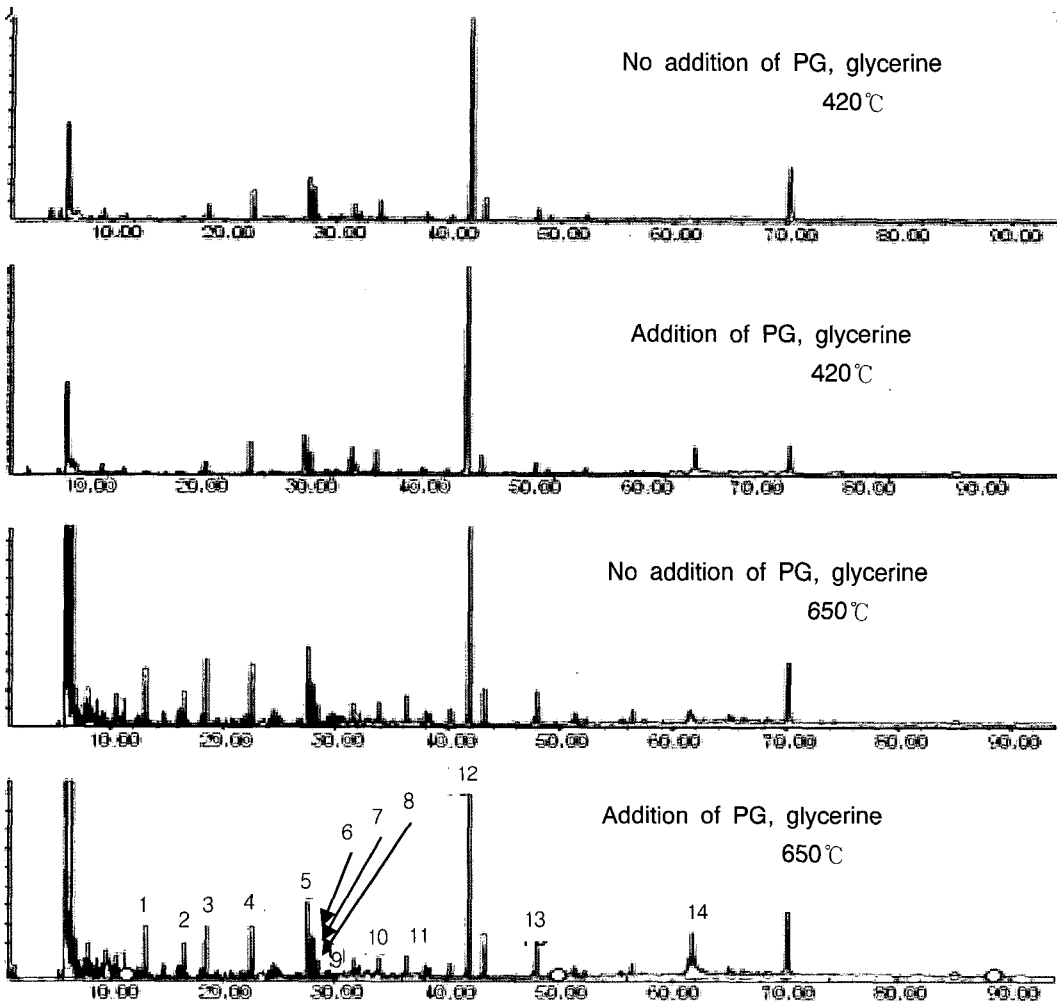


Fig. 3. TIC of tobacco pyrolytic products by double-shot pyrolyzer.

에서 생성된 기체상의 물질이나 free radical들이 복잡한 반응을 일으키는 열분해-중류대(100~600°C) 및 저온대(100°C 이하)의 3가지 구역으로 구분할 수 있다(Thomas 1975). 본 실험에서는 열분해-중류대에 비해 고온대에서 새로운 열분해 생성물은 확인되지 않았고, 다만 peak area(%) 기준으로 nicotine의 함량이 27% 수준에서 8% 수준으로 크게 줄어드는 경향을 나타내었다. PG(2%)와 glycerine(2%)을 첨가한 담배와 무첨가한 담배를 본 실험실에서 제작한 장치(Fig. 1)로 연소시킨 후 주류연 성분들을 흡착제(Tenax GR)에 흡

착시킨 후 탈착장치(JHS-100A)를 이용하여 분석한 TIC는 Fig. 4와 같고, 분리된 이들 성분들을 GC/MS로 확인한 결과는 Table 4와 같다. Peak area(%) 기준으로 PG(0.72%), glycerine(0.04%), diethyleneglycol diacetate(0.33%) 등은 PG와 glycerine을 첨가하지 않은 담배에서는 확인되지 않았으나 이들 보습제를 첨가한 담배에서는 확인되었다. 이러한 결과로부터 실제 흡연조건에서 PG와 glycerine은 주류연으로 이행됨을 알 수 있고, diethyleneglycol diacetate는 PG와 glycerine의 열분해에 의해 새로 생성된 물질로 추정된다.

Propylene Glycol과 glycerine의 열분해 특성

Table 3. Comparison of pyrolytic products by double-shot pyrolysis from the tobacco with and without the addition of PG and glycerine

Peak No.	Components	Pyrolysis temperatures(°C)			
		420		650	
		No addition ^{a)}	Addition ^{b)}	No addition	Addition
1	Toluene	0.41	0.34	1.87	1.63
2	Xylene	0.14	0.15	1.12	1.06
3	Limonene	1.27	0.72	1.86	1.56
4	Acetol	2.53	2.15	2.23	2.06
5	Acetic acid	5.98	5.33	4.40	4.06
6	Furfural	2.51	1.30	1.42	1.35
7	3-Vinyl pyridine	0.17	0.15	0.78	0.68
8	Pyrrole	0.32	0.33	0.65	0.56
9	Propylene glycol	-	1.81	-	0.41
10	5-Methyl furfural	1.48	0.72	0.87	0.73
11	Furfuryl alcohol	1.82	1.74	1.06	0.81
12	Nicotine	27.08	27.58	8.31	7.81
13	Phenol	1.39	1.13	1.75	1.63
14	glycerine	-	5.94	-	5.95

^{a)} Sample without the addition of PG(2%) and glycerine(2%) in the tobacco.

^{b)} Sample with the addition of PG(2%) and glycerine(2%) in the tobacco.

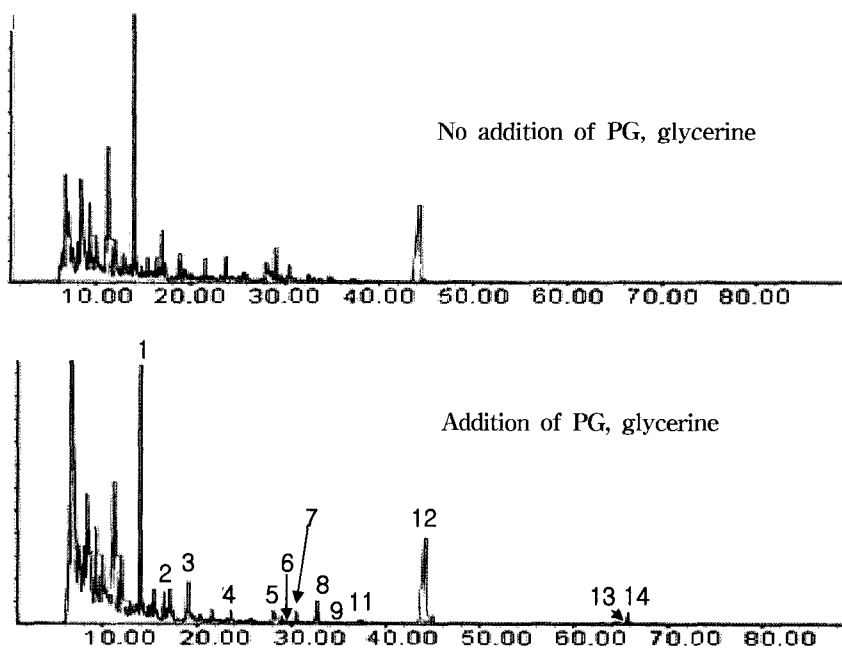


Fig. 4. TIC of mainstream smoke products under burning cigarette.

Table 4. Comparison of mainstream smoke compounds from the cigarette with and without the addition of PG(2%) and glycerine(2%)

Peak No.	Components	Smoking of 1 cigarette	
		No addition ^{a)}	Addition ^{b)}
1	Toluene	8.75	6.91
2	Xylene	2.29	1.09
3	Limonene	1.56	1.27
4	Acetol	0.96	0.31
5	Acetic acid	0.98	0.55
6	Furfural	1.09	0.13
7	Pyrrrole	0.46	0.22
8	Propylene glycol	-	0.72
9	5-Methyl furfural	0.17	0.01
10	Furfuryl alcohol	0.17	0.02
11	Solanone	0.11	0.01
12	Nicotine	8.94	7.08
13	glycerine	-	0.04
14	Diethylene glycol diacetate	-	0.33

^{a)} Sample without the addition of PG and glycerine in tobacco.

^{b)} Sample with the addition of PG(2%) and glycerine(2%) in tobacco.

또한 double-shot pyrolyzer로 열분해한 결과 (Table 3)와 실제 연소되는 조건에서의 변화와 차이점을 확인하기 위해 Fig. 1의 장치로 연소시킨 결과(Table 4)를 비교하여 보면 3-vinyl pyridine 과 phenol 성분은 double-shot pyrolyzer 방식에서만 확인되었고 solanone은 Fig. 1의 장치로 연소시킨 방식에서만 확인되었다. 그러나 furfural, 5-methyl furfural, furfuryl alcohol 같은 당의 열분해에 의한 생성물(Schlottzhauer 등, 1982)과 hydrocarbons, alcohols 성분들은 두 방식 모두에서 확인되었다. 이와 같이 double-shot pyrolyzer로 실험한 결과가 실제 연소와 유사한 조건(Fig. 1)에서 실험한 결과와는 다소 차이는 있으나 대부분 유사한 결과를 나타내어 첨가제의 열분해

경향을 연구하는데 double-shot pyrolyzer는 좋은 방식인 것으로 판단된다. 열분해 장치를 이용하여 PG와 glycerine 자체만을 고온에서 열분해 하였을 때 여러가지 열분해 생성물이 확인되었으나 이들 보습제를 담배에 첨가하여 열분해 하였을 때는 diethyleneglycol diacetate만 열분해 생성물로 확인되었고 그 외 성분들은 확인되지 않았다. 이런 결과를 보면 PG와 glycerine은 담배에 첨가시 열에 의해 변화가 크게 일어나지 않는 비교적 열에 안정한 물질인 것으로 판단된다.

결 론

PG와 glycerine을 curie-point pyrolyzer와 double-shot pyrolyzer를 이용하여 220℃, 420℃, 650℃, 800℃ 또는 920℃에서 각각 열분해 했을 때 열분해 온도가 420℃ 이하에서는 curie-point pyrolyzer에 비해 double-shot pyrolyzer에서 열분해율이 약간 낮았으나 650℃ 이상에서는 double-shot pyrolyzer에서 오히려 열분해율이 높게 나타났다. Thermal analyzer(TA)을 이용하여 PG와 glycerine의 중량감소를 분석한 결과 PG는 175℃ 부근에서, glycerine은 249℃ 부근에서 대부분의 중량감소가 일어났다. 또한, PG(2%)와 glycerine(2%)을 첨가한 실험담배와 무첨가한 실험담배를 double-shot pyrolyzer로 420℃, 650℃에서 각각 열분해 했을 때 PG와 glycerine에 의한 열분해 생성물은 확인되지 않았으며 PG와 glycerine의 대부분은 증류되는 것으로 나타났다. 그리고 실제 연소되는 조건과 유사한 실험을 위해 본 실험실에서 제작한 장치로 주류연 성분을 분석했을 때는 PG와 glycerine이 주류연으로 이행됨을 알 수 있었고 PG와 glycerine의 열분해 생성물로는 diethyleneglycol diacetate(0.3%)만이 소량 확인되었다. 이러한 결과로부터 PG와 glycerine은 담배에 첨가시 열에 의해 변화가 크게 일어나지 않고 비교적 열에 안정한 물질인 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

Baker, R. L. and Louise, J. B. (2003) The

- pyrolysis of tobacco ingredients. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 71: 223-311.
- Baliga, V. L., Miser, D. E., Sharma, R. K., Thurston, M. E., Chan, W. G. and Hajaligol, M. R. (2003) Physical characterization of the cigarette coal. Part I. Smolder burn. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 68: 443-465.
- 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.
- Cundiff, R. H., Greene G. H. and Laurene, A. H. (1964) Column elution of humectants from tobacco and determination by vapor chromatography. *Tob. Sci.* 8: 163-168.
- Gonzalezvila, F. J., Tinoco, P., Almendros, G. and Martin, F. (2001) Pyrolysis-GC-MS analysis of the formation and degradation stages of charred residues from lignocellulosic biomass. *J. Agric. Food Chem.* 49: 1128-1131.
- Herrera, M., Matusch, G. and Krtrrup, A. (2003) Fast identification of polymer additives by pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 70: 35-42.
- Irwin, W. J. and Winewordner J. D. (1993) Treatise on analytical chemistry. *Thermal Methods.* 13: 309-325.
- Lee, J. G., Jang, H. J., Lee, Y. T. and Kwag, J. J. (2002) Pyrolysis products of patchouli oil. *J. Kor. Soc. Tob. Sci.* 24: 101-106.
- Lee, C. G., Lee, J. G., Jang, H. J., Kwag, J. J. and Lee, D. W. (2004) The pyrolytic behaviors tobacco constituents and additives by double-shot pyrolyzer. *J. Kor. Soc. Tob. Sci.* 26: 141-151.
- Liu, C. (2004) Glycerol transfer in cigarette mainstream smoke. *Beitr. Tabakforsch. Int.* 21: 111-116.
- Leffingwell, J. C., Young, H. J. and Bernas, E. (1972) Tobacco flavoring for smoking products. p. 16-19, R.J. Reynolds Tobacco Company, Winston-Salem, N.C.
- Rodgman, A. (2002) Some studies of the effects of additives on cigarette mainstream smoke properties. II. Casing materials and humectants. *Beitr. Tabakforsch. Int.* 20: 279-299.
- Schlotzhauer, W. S., Martin, R. M., Snook, M. E. and Williamson, R. E. (1982) Pyrolytic studies on the contribution of tobacco leaf constituents to the formation of smoke catechols. *J. Agric. Food. Chem.* 30: 372-374.
- Stankiewicz, B. A., Bergen, P. F., Smith, M. B., Carter, J. F., Briggs, D. E. G. and Evershed, R. P. (1998) Comparison of the analytical performance of filament and curie-point pyrolysis devices. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 45: 133-151.
- Thomas, S. O. (1975) Reaction mechanism in the burning cigarette. p. 41-59. Philip Morris, USA.
- Wada, M., Fujishige, S., Uchino, S. and Ohguri, N. (1995) Gas chromatography of styrene oligomers using a curie-point pyrolyzer. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 33: 149-156.
- Wojtowicz, M. A., Bassilakis, R., Smith, W. W., Chen, Y. and Carangelo, R. M. (2003) Modeling the evolution of volatile species during tobacco pyrolysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 66: 235-261.