GOVP 12017054

최 종
연구보고서

GA0174-0002-4

김치의 고품질 상품화 기술개발

A Comprehensive Study on Production of Kimchi Products with High Quality

김치의 숙성중 미량성분의 생성 및 분해기작 구명에 의한 품질개선연구

A study on the formation and degradation of microcomponents in kimchi during fermentation for quality improvement

연 구 기 관
한국식품개발연구원

농 림 부

대한민국
기증등록
2000. 12. 15
846224
국회도서관

제 출 문

농림부 장관 귀하

본 보고서를 " 김치의 고품질 상품화 기술개발" 과제 (세부과제 "김치의 숙성중 미량성분의 생성 및 분해기작구명에 의한 품질개선연구")의 최종보고서로 제출합니다.

2000. 10. 7.

주관연구기관명 : 한국식품개발연구원
총괄연구책임자 : 박 완 수
세부연구책임자 : 허 우 덕
연 구 원 : 하 재 호
연 구 원 : 신 동 빈
연 구 원 : 황 진 봉
연 구 원 : 구 민 선
연 구 원 : 안 혜 선
위탁연구기관명 : 동서대학교
위탁연구책임자 : 정 숙 현

여 백

요 약 문

I. 제목

김치숙성중 미량성분의 생성 및 분해기작 구명에 의한 품질개선 연구

II. 연구개발의 목적 및 중요성

본 연구는 김치의 본질적인 목적 기초연구를 통해 숙성중에 생성되는 모든 극미량 성분을 분리 동정하여 김치의 맛과 향기성분의 실체를 구명하며 이들의 전이과정을 추적하여 김치의 발효과정을 식품화학적인 차원에서 이해하고 최종적으로는 김치 맛을 주도하는 물질의 실체를 구명하여 이 맛성분의 생성을 촉진할 수 있는 발효를 유도하여 품질개선에 필요한 기초기술을 개발하는 데 있다. 또한 이제까지 식품위생학적으로 가장 문제가 되고 있는 니트로소아민의 생성 여부를 분석하고 만일 생성이 될 경우 생성반응을 억제하여 위생적인 김치를 가공할 수 있는 방안을 강구하는데 있다. 아울러 김치의 우수성을 구명하기 위해 기능성 물질을 탐색하여 기능성물질의 생성을 강화하기 위한 가공법을 개발하여 기능성과 안전성을 통한 품질개선에 연구목적이 있다.

III. 연구개발의 내용 및 범위

ㅇ 김치의 향기 및 맛성분의 정밀 분석
-휘발성 향기성분
-비휘발성 정미성분
-극미량 성분의 분리동정

ㅇ 김치 이미 이취 물질 분리
-김치 쓴맛 실체 구명

ㅇ 김치 모델 시스템 개발
 -김치 발효조건 연구용 모델 시스템 개발
 -김치 모델 시스템의 방사선살균 조건 설정

ㅇ 향미성분과 극미량 성분의 분해 및 생성경로 추적
 -안정 동위원소를 이용한 향미 및 미량성분의 분해 및 생성경로 추적

ㅇ 김치 기능성 물질 탐색
 -기능성 다당류의 검출

ㅇ 니트로조아민 분석
 -휘발성 니트로조아민류 분석
 -니트로조아민 생성억제법 연구

ㅇ 김치 발효 균주별 향미 성분의 변화 분석
 -김치 모델 시스템에 의한 발효균주별 향미성분의 변화 분석

ㅇ 김치 스타터를 이용한 실증시험
 -발효 균주의 무균접종
  발효균주별 향미성분의 차이를 분석하여 최적 생산조건 설정

IV. 연구개발의 결과 및 활용에 대한 건의

김치의 휘발성 향기성분은 가능한 여러 가지 방법을 동원하여 분석을 실시하였다. 향기성분의 동정은 주로 GC/MS와 GC-AED를 응용하여 물질의 구조를 확인하였다. 또한 향기성분의 분리는 극성, 보통 그리고 비극성 칼람을 사용하여 물질의 분리효율을 극대화하였고 향기성분의 추출 및 포집은 Likens and Nickerson 추출장치와 Dynamic Headspace Concentrator와 같은 추출방법을 다양하게 변화하며 분석조건을 실시하였다. 이 결과로 총123개로 본 연구에서 이제까지 보고된 40가지의 향기성분보다 83개의 성분을 추가로 분리 동정하였으며 각 동정된 성분을 화학적 특성에 따라 분류한 다음 각 물질별로 분자식, 구조식을 비롯한 이화학적특성을 정리하였다. 이들 성분을 화학적 분류법에 의하여 분리하면 acids(20), alcohols(24), aldehydes(3), ketones(3), sulfides(25), thiazoles(1), terpenoids(17), aromatic hydrocarbon(2),

alicyclic hydrocarbon(2), nitrogen compounds(4) 및 기타성분(22)으로 이제까지 총 123개의 성분이 다양하게 분포되어있으며 sulfide 계 화합물의 양이 가장 많이 분리되었다.

이제까지 김치에는 막연하게 기능성 물질이 존재할 것이라고 추측되어 왔다. 본 연구에서도 이러한 가정아래 휘발성 및 비휘발성 물질을 분리 동정하는 과정에서 가장 신빙성이 있는 물질이 검색되었다. 이 물질은 당알코올의 일종인 만니톨로 최근 신비의 명약으로 각광을 받고 있는 冬蟲夏草의 주성분으로 일명 중국 명으로 蟲草酸으로 불리며 동충하초, 송이버섯 등을 비롯한 각종 버섯류에 다량 함유되어 있다. 이 물질은 심장과 뇌의 혈관을 확장하는 작용이 있어 뇌혈전, 뇌쇄전, 심근경색을 예방하고 순환기 장애의 치료에도 사용되고 있다. 동충하초인 *Cordyceps sinenswis* 및 *C. barnesii*에 7.8% 및 8.7% 송이버섯에 2~3%로 상당히 많은 량이 함유되어 있다. 이제까지 버섯의 생리활성에 대하여 많은 보고가 있으며 mannitol이 주된 기능성 물질로 생각되며 김치에 존재하는 기능성 물질도 양적인 측면이나 생리적 측면에서 볼 때 여러 가지 물질 가운데 역가가 가장 뚜렷한 물질로 사료되어 김치의 기능성에 대한 과학적 구명에 크게 기여하게 된 것으로 생각된다. 더구나 mannitol은 김치의 숙성시 가장 맛있는 적숙기에 생성량이 최대가 되어 김치의 기능성을 부여하는 이외에도 김치의 맛에 큰 영향을 주는 것으로 밝혀졌다. 관능검사결과 만니톨의 함량이 많을수록 신맛과 이미 이취가 감소되고 김치 특유의 감칠맛을 증대하여 김치의 맛에 크게 기여하는 것으로 구명되었다. 따라서 김치의 숙성시 만니톨의 생성을 촉진하는 속성법을 개발하여 숙성한 결과 일반적으로 생성되는 만니톨의 함량보다 월등히 많은 mannitol의 생성이 유도되어 김치의 품질과 기능성의 두 가지 효과를 모색할 수 있었다.

한편 김치의 식품위생상 가장 큰 문제의 하나로 발암물질인 nitrosamine에 대한 연구결과는 이제까지 김치의 발암성에 대한 혐의를 일시에 불식시키는 성과로 생각된다. 식품에서 *N*-nitrosamine이 생성될 가능성에 대한 연구는 노르웨이에서 어분에 들어 있는 dimethylamine(DMA)과 아질산나트륨의 반응으로 생성된 NDMA가 반추동물에 간질환을 일으키는 원인물질임이 밝혀지면서부터 시작되었다. 불행하게도 우리의 김치에는 젓갈로부터 유래된 아민과 채소에 들어있는 아질산염과 같은 전구물질이 풍부하

게 함유되어있으며 또한 nitrosamine이 생성이 촉진되는 산성을 상태이므로 많은 연구자들이 nitrosamine의 생성을 예상하여 왔다. 따라서 이들 전구물질의 존재 및 함량에 대하여 많은 연구보고가 있으며 실제로 김치에서 nitrosamine을 분리동정한 보고서도 있다. 그러나 본 연구의 결과는 이제까지의 연구보고와 상반된 결과로 나타나 김치에 nitrosamine이 생성되지 않는 것으로 구명되었다. 뿐만 아니라 김치의 숙성중에 nitrosamine의 안정성을 조사하기 위한 연구로 김치에 인위적으로 nitrosamine 을 첨가하고 발효기간별 거동을 조사하였다. 발효가 진행됨에 따라 NDMA, NMEA 및 NDEA 모두 정도의 차이는 있으나 약간씩 감소하는 경향을 나타내어 김치의 발효에 관여하는 미생물이나 또는 이들이 생성하는 물질이 아민이나 아질산염과 같은 전구물질이 nitrosamine으로 생성되는 경로를 차단하여 다른 물질로 전이되는 것으로 추정되었다. 따라서 김치는 안전성에 문제가 없는 식품으로 정의되어야 할 것으로 생각된다.

한편 이제까지 nitrosamine의 추출은 수증기 증류로 1차 추출한 다음 liquid-liquid fractionation에 의한 전처리 방법이 보편화 되어있다. 그러나 이 방법은 증류시간과 용매추출시간 등이 오래 걸리며 용매와 시약의 소모가 많아 비경제적인 실험법으로 개선의 필요성이 제기되어왔다. 본 연구에서는 비중이 물보다 가볍고 비극성 용매만 사용이 가능한 Likens & Nickerson 연속식 추출장치를 개량하여 비중이 물보다 무겁고 극성이 강한 용매를 사용할 수 있는 연속식 추출장치를 개발하여 증류와 liquid-liquid fractionation을 동시에 수행할 수 있어 분석시간의 단축과 용매의 소모를 극소화 할 수 있는 증류장치를 개발하는 연구도 수행되었다.

한편 김치의 비휘발성 맛성분의 실체 및 생성경로를 추적하기 위하여 GC/AED를 이용하여 김치에서 숙성중 탄수화물의 변화를 추적하였다. 일반적으로 당류의 분석은 HPLC를 이용한 분석이 많으나 동위원소로 표식된 물질을 검출하거나 분해산물을 추적하기에는 부적합하여 GC를 사용하는 방법을 채택하였다. 김치를 담글 때에 안정 동위원소가 표식된 전분, fructose, glucose 및 mannitol을 각각 첨가하여 숙성 후 동위원소가 증가된 성분을 추적하여 물질의 전이과정을 추적하였다. 본 연구에서는 김치를 담을 때 첨가된 동위원소가 표식된 전분을 첨가하는 이들의 분해를 추적한 결과 김치의 숙성중 glucose는 상당량이 증가된 반면 fructose의 생성은 미미하였으며 glucose

에서 mannitol로 전이되는 전이율도 극히 낮았다. 반면 fructose에서 mannitol로 전이되는 비율은 이보다 다소 높게 나타났다. 따라서 김치의 상큼한 맛을 증대하기 위해서는 전분을 첨가하는 것보다 fructose를 첨가하는 것이 효율적이 되는 것으로 나타났다. 또한 인위적으로 첨가한 mannitol의 안정성이 극히 떨어져 첨가한 후 시간이 경과함에 따라 급격히 감소하는 경향을 나타내어 김치의 각 물질별 생성 및 분해속도가 평형상태를 유지하여 물질의 수급이 자연적으로 조절되는 것을 알 수 있었다.

이상의 연구결과로 김치의 미량성분에 대한 기초자료의 정립이 가능하였고 김치의 발암성 논쟁의 말미가 되었던 nitrosamine의 생성이 자체적으로 억제되며 혈액순환을 촉진하는 기능성물질이 발견되어 위생적이고 기능성 있는 김치의 제조에 이용될 수 있을 것이다.

V. 주요연구 실적 및 성과

가. 특허출원

- 만니톨 강화김치 및 그의 제조법

나. 논문발표

- GC/AED와 SPME를 사용한 rlacvl의 향기성분분석, 한국식품과학회 제 61차 학술발표회, 1998
- 김치의 숙성중 유리당의 변화와 만니톨 첨가가 관능적 특성에 미치는 영향, 한국식품과학회 63차 학술발표회, 1999
- nitrosamine의 신속 분석법, 한국식품과학회 63차 학술발표회, 1999

다. 논문투고

- Volatile Flavour in Kimchee : W. Hawer, A. Chesson, Food Chemistry, in progreee
- 김치의 숙성중 nitrosamine의 소장에 관한 연구, 허우덕, 안혜선, 한국식품과학회투고
- A simultaneous distillation and extraction system for analysis of

nitrosamins in foods : W. Hawer, A. Chesson, Food Chemistry, in progreee.

김치의 숙성중 mannitol 함량의 변화, 허우덕, 안혜선,A. Chesson, 한국식품과학회 투고

전분의 첨가가 김치의 유리당에 미치는 영향, 허우덕, 안혜선, A. Chesson, 한국식품과학회 투고

시판 육가공품의 nitrosamine 함량, 허우덕, 안혜선, A. Chesson, 한국식품과학회투고

-summary-

I. Title

A study on the formation and degradation of microcomponents in kimchi during fermentation for quality improvement

II. Research purpose

The aim of this project is to investigate micro-components for understanding mechanism of kimchi fermentation in chemical point of view. The research would be carried out to reveal the presence of bio-active and real flavoring components. Besides these, one of the most serious food hygienic problem in kimchi is the formation of nitrosamines from precursors of amines and nitrites. The precursors are introduced from fish sauce and vegetables and formation of nitrosamines is promoted in ambient acid state. The results could be used to produce hygienic and high quality kimchi.

III. Contents and Scope

- o analysis of flavor in kimchi
  - volatile and non-volatile flavor
  - other microcomponents

- o off flavor in kimchi
  - off flavour in kimchi
- o designing model system
  - for tracing degradation and formation of microcomponents

- o tracing degradation and formating
  - flavoring and other components

- o investigating bio-active matter in kimchi
  - bio-active carbohydrate tracing

- o Investigation of Nitrosamine

- possibility of formation
- Contents of nitrosamines in kimchi
- develope preventing method against formation

o changes of kimchi flavour by microbes
-detect difference of flavour

IV. Results and suggestion

Volatile components are analysed through various combination of instrumentation, extraction and separation process and identified by GC/MS and GC/AED. The components were separated by polar, medium polar and non-polar columns to adapt advantages of each polarity. To extract of concentration of volatile components, Likens & Nickerson Extraction and Dynamic Headspace Concentrating devices were used. In this research, 80 components were identified besides 40 components identified previously. The components were divided by chemical classes, acids(20), alcohols(24), aldehydes(2), ketones(3), sulfides(22), thiazoles(1), terpenoids(16), aromatic hydrocarbon(2), alicyclic hydrocarbon(2), nitrogen compounds(4) and miscellaneous(24).

In kimchi, the presence of some bio-active components is expected without certainty. By the analysis of micro-components, a possible component was screened. Mannitol is a sugar alcohol with low solubility than other sugar alcohol. Mannitol is found in *Cordyceps* and mushrooms about 7~8% and 2~3%, respectively. Mannitol is effective in preventing hemorrhage of the brain, high blood pressure. The amount of mannitol showed direct proportion to the good fermentation of kimchi. The highest amount was produced at the most tasty state.

대한민국국회도서관장서

The possible formation of nitrosamine is one of the most serious problem in kimchi. The presence of nitrosamine was suspicious by many food scientist. However, the research revealed that kimchi is free from nitrosamine. This might be result that formation of nitrosamines were interrupted by microorganisms or metabolites.

In the analysis of nitrosamine, samples is distilled and followed by liquid-liquid fractionation. The procedure is time and chemicals consuming. A noble simultaneous distillation/extraction apparatus were designed for using solvent with polar and high specific gravity.

To investigate the tasting compound in kimchi, stable isotope labelled starch, fructose, glucose and mannitol were added in the kimchi and analysed during fermentation. Adding starch in kimchi increased the amount of glucose but that of fructose was not so high. The rate of isomerization of glucose to fructose was not high to yield mannitol. The surplus of mannitol into kimchi was not stable. This fact reveals that each component were presence in kinetic equilibrium state.

여 백

contents

Chapter I INTRODUCTION 17

CHAPTER II ANALYSIS OF VOLATILE FLAVOUR IN KIMCHI 23

SECTION 1 SEPARATION OF VOLATILE FLVOR 23

SECTION 2 DETECTION AND IDENTIFICATION 26

SECTION 3 VOLATILE FLAVOR IN KIMCHI 35

CHAPTER III PATHWAY OF FLAVOR 51

SECTION 1 INTRODUCTION 51

SECTION 2 FLAVOR COMPONENTS IN KIMCHEE 67

CHAPTER IV FUNCTIONAL SUBSTANCES IN KIMCHEE AND FORTIFYING 81

SECTION 1 FUNCTIONAL SUBSTANCES IN KIMCHI 81

SECTION 2 KIMCHI FORTIFIED FUNCTIONALITY 83

CHAPTERV ANALYSIS AND PRESENCE OF NITROSAMINE IN KIMCHI 91

SECTION 1 FORMATION OF NITROSAMINE IN KIMCHI 91

SECTION 2 PRECURSORS 92

SECTION 3 A NOVEL METHOD FOR ANALYSIS OF NITROSAMINE 95

SECTION 4 NITROSAMINE ANALYSIS 102

SECTION 5 PRESENCE OF NITROSAMINE IN KIMCHI 106

REFERENCES 111

APPENDIX PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES VOLATILE FLAVORIN KIMCHI 119

여 백

목 차

제 1 장 서 론 17

제 2 장 김치의 휘발성 향기성분의 분석 23
제1절 김치의 휘발성 향기성분 분리동정 23
제2절 향기성분의 검출 및 동정방법 26
제3절 김치의 향기성분 및 고찰 35

제 3 장 김치의 맛성분의 변이경로 추적 51
제1절 연구수행내용 51
제2절 김치의 맛성분 만니톨 67

제 4 장 김치의 기능성 물질과 기능성 강화 김치의 제조 81
제1절 김치의 기능성물질 81
제2절 기능성 강화 김치 83

제 5장 nitrosamine의 분석조건 설정 및 김치의 nitrosamine 존재 91
제1절 김치에서 nitrosamine의 생성 가능성 91
제2절 김치에서 nitrosamine 생성 전구물질 92
제3절 nitrosamine의 새로운 분석법 개발 95
제4절 nitrosamine 분석조건 설정 102
제5절 김치에서 nitrosamine의 존재 106

참고문헌 111

부 록 김치 휘발성 향기성분의 이화학적 특성 119

여 백

제1장 서론

김치는 주원료인 배추와 무에 각종 야채류와 향신료 및 식염을 첨가하여 젖산발효를 적절하게 유도한 야채 발효 식품이다. 숙성중 여러 가지 생화학적 및 영양학적으로 매우 복잡한 기작이 수반되며 일정 단계가 지나면 과량의 산이 생성되고 펙틴질이 분해되어 조직이 연화되며 호기성 세균이나 효모의 번식으로 식품으로서의 풍미를 상실하게 된다. 이와 같이 숙성중에 발생하는 복잡다단한 김치의 숙성에 대하여 각 단계별로 연구와 해석이 부족하여 아직 숙성중에 발생하는 제반 문제와 식품으로써의 품질 유지나 저장 및 유통의 측면에서 해결되지 않은 문제가 매우 많다고 볼 수 있다.

김치에 관한 연구는 이제까지 주로 미생물학적인 측면에서 많은 연구가 수행되어 왔으나 김치의 품질에 가장 큰 영향을 미치는 향미성분이나 미량성분에 대한 연구는 극히 등한시되어 왔다. 따라서 맛있는 김치의 원인 물질이나 쓴맛을 내는 물질 등에 대한 물질의 분리 동정이나 분자구조 해석 등에 대한 연구가 전혀 없는 실정이다. 또한 김치를 담글 때 첨가되는 전분, 당류, 어패류나 젓갈의 단백질, 아미노산 등과 같은 물질의 분해경로와 이들의 분해산물이 김치의 풍미에 미치는 영향에 관한 연구는 전혀 수행되지 않았다. 최근 우리 나라 김치의 세계화를 표방하고 외국인에게 김치를 홍보할 때에 김치가 왜 우리 몸에 좋은가 하는 과학적 당위성이 미약하여 문제가 되고 있다. 수년전 정부에서 김치 종주국으로서 김치의 국제화에 대비한 홍보물을 제작한 일이 있다. 이때 김치가 우리 건강에 좋은 점을 부각시킬 수 있는 기초 과학적 자료가 부족하여 홍보물의 제작에 많은 어려움이 있었으며 또한 효과도 충분치 살리지 못한 사실이 이를 간접적으로 입증하고 있다.

이와 같은 김치는 서양의 sauerkraut, pickle류나 일본의 쓰께모노 등과 같은 야채 발효 식품보다 영양학적인 측면과 관능적인 면에서 매우 복잡한 양상을 띄고 있다. 그러나 우리 나라 식생활에서 김치가 차지하는 비중에 비하여 이에 대한 연구 실적은 그다지 활발하지 못한 것이 사실이다. 근년에 들어 국민소득의 증대와 식생활 패턴의 변화, 사회의 다변화 및 국제적 교류의 급증에 의한 영향으로 차츰 우리 나라 전통식품에 대한 관심이 고조되어 김치가 각광을 받기 시작하면서 이에 대한 연구가 활성화

되고 있으며, 심지어는 우리 나라뿐 아니라 외국에서까지 김치의 연구에 관심을 나타내고 있어 김치의 종주국으로서 김치의 과학적 연구에 더욱 박차를 가하지 않으면 곧 다른 나라에 추월 당할 우려가 매우 큰 실정이다. 따라서 김치의 연구에는 미생물에 관련된 연구에 국한하지 말고 김치의 본질적인 목적 기초 연구를 통해 숙성중에 생성되는 모든 극미량 성분을 분리 동정하고 맛과 향기성분의 실체를 구명하며 이들의 전이 과정을 추적하여 김치의 대량생산시 가장 맛있는 생산 조건을 구명하여 기호도가 높은 김치의 가공 조건을 설정하는데 두어 김치 연구의 과학화에 대한 새로운 방향을 모색해야 할 필요가 절실한 시점이다.

이제 우리의 국제적 위치가 향상되고 교류가 증진됨에 따라 김치가 외국에 널리 소개되어 한국의 대표적인 전통식품으로 널리 알려지고 있다. 그러나 최근에는 일본이나 중국에서 김치를 가공하여 수출하는 물량이 점점 늘어가고 있어 문제가 매우 심각한 실정이다. 일본은 많은 양의 대미수출량을 기록하고 있어 김치 종주국의 위상에 심각한 도전을 직면하고 있다. 또한 제품개발이나 규격제정 등 다양한 연구를 통하여 우리보다 우수한 김치를 생산 수출하고 있다. 이와 같은 사실은 아틀란타 올림픽 공식 메뉴에 우리나라의 김치가 일본의 kimuchi와 경쟁하여 겨우 근소한 차이로 공식적으로 공급하게 되었다는 충격적인 뉴스도 있었다. 비록 우리의 김치가 공식 식단으로 채택이 되었다고는 하지만 앞으로 일본의 계속적인 침투로 우리의 입지가 크게 흔들릴 것이 분명하다. 또한 일본이 김치의 CODEX 규격을 자기들 위주로 제정하려는 시도에 우리 국민들이 경악을 금치 못하였던 일까지 있었다. 일본의 이러한 태도는 과거 여러 가지 증거를 볼 때 매우 염려스러운 일이다. 과거 일본은 인삼을 ginseng으로, 두부를 tofu로, 우리 나라 제주가 원산지인 벚꽃을 sakura로 된장을 miso로 하는 등 우리의 것을 일본 화하는데 열을 올려 이미 다른 나라 사람들은 이들이 일본의 문화로 인식하고 있다. 이제 이들은 김치를 kimuchi로 일본화하기 위해 많은 투자를 아끼지 않고 있어 우리의 김치를 누가 넘보랴 하는 안일한 생각에 심각한 경종이 되고 있다. 최근 일본의 지방연구소에서는 지역주민을 대상으로 김치 담그기 연수과정을 개설하여 김치의 보급에 열을 올리고 있어 우리의 김치가 일본에 확산되고 있는 것처럼 여겨진다. 그러나 이제까지 일본의 태도로 볼 때 이러한 추세를 막연하게 반가워하거나 바람직한 현상으로만 평가하는 것은 매우 위험한 일이다.

선진국에서는 전통발효식품에 대한 향기성분, 정미성분을 비롯하여 각종 미량성분에 대한 정밀 연구와 각 미량성분의 전구물질과 새로 생성되는 물질의 변화에 대한 전이경로를 구명함으로써 모든 발효과정을 인위적으로 조절하여 산업화에 성공하였다. 그러나 우리나라의 경우 우리의 전통식품에 대한 연구가 활성화되지 못하였을 뿐만 아니라 수행된 연구도 대부분 미생물의 생성 및 소멸에 관한 연구로 편향되어왔다. 따라서 아직도 발효기작 전체에 대한 기초과학적 정리가 부족하여 인위적으로 발효과정을 조절하지 못하고 자연발효에 의존하게 됨으로서 품질관리의 불가능, 유통과정중의 품질열화 등 대량생산을 위한 산업화에 많은 문제점이 산재되어 있다. 이러한 동안 김치는 과연 우리나라 식단의 중앙에 위치하고 있다고 볼 수 있는지 의문이다. 최근 서구의 식생활 패턴에 익숙해지기 시작하는 청소년들에게 김치는 점차 멀어지는 경향이 일고 있어 오히려 김치의 세계화에 상반되고 있다. 그러나 막상 외국인에게 김치의 우수성을 소개할 때에도 실질적으로 왜 우수한 식품인지, 어떤 성분이 많아 다른 식품보다 건강에 좋은지, 안전한 식품인지 등에 대한 기초자료가 없어 설명이 곤란하게 된다.

본 연구는 김치의 본질적인 목적 기초연구를 통해 숙성중에 생성되는 모든 극미량 성분을 분리 동정하며 이들의 전이과정을 추적하여 김치의 발효과정을 과학적으로 정립하고 최종적으로는 김치 맛의 실체를 구명하여 이 맛성분의 생성을 촉진할 수 있는 발효를 유도하여 맛있고 일정한 품질의 김치를 생산할 수 있는 기술을 개발하는 데 있다. 예를 들어 우리가 김치를 담글 때 전분이나 당류, 생선 또는 패류, 젓갈 등을 첨가하는데 이들 물질이 발효과정 중에 어떠한 경로로 분해되고 어떤 분해산물이 김치의 풍미나 품질에 미치는 영향에 대한 연구도 아직 전혀 없는 실정이다.

실제적으로 김치 생산업체에서 배추의 계절별 성분의 차이로 하절기에는 김치의 맛이 동절기 배추로 담은 김치보다 심각할 정도로 맛이 떨어지는 현상으로 애로를 겪고 있다고 한다. 따라서 김치 맛을 좌우하는 성분과 이들 물질의 전구물질을 구명하면 이러한 문제는 즉시 해결되어 일정한 품질의 맛좋은 김치의 생산이 가능할 것으로 생각된다. 아울러 김치의 안전성에 대한 연구도 수행하여 김치의 위해성분으로 의심을 받고있는 nitrosamine의 존재여부를 분석하고 만일 이 성분이 발견된다면 생성 억제

방안도 강구하는 등 김치 발효과정을 과학적으로 구명하는 연구도 동시에 수행되어야 한다.

전통식품의 품질을 평가하는 항목중 휘발성 향기성분이 가장 중요한 인자의 하나로 볼 수 있다. 특히 Maillard 반응에 의해 생성된 휘발성 성분의 경우 각 성분간에 연쇄반응을 일으키고 이들 2차 내지 3차 반응에 의해 생성된 새로운 물질에 대한 연구가 수행되어 생성물 가운데 800개 성분까지 분리 동정되었을 뿐만 아니라 커피에도 이미 500여 성분이 보고되어 있다. 한편 김치 역시 함황화합물이 다량 함유되어 있을 뿐만 아니라 당류와 단백질, 지질까지 함유되어 있고 또한 미생물에 의한 발효까지 거치게 되어 매우 복잡다단한 부류의 물질이 함유되어 있을 것으로 추정된다.

이러한 물질의 분리에 기존의 GC/MS를 사용하였을 뿐만아니라 GC/AED라는 첨단의 정밀분석기기까지 동원하여 물질의 확인에 주력한 결과 이제까지 학계에 보고된 물질의 두배 이상의 성분에 대한 확인을 하였다. 연구초기 미량성분의 분석에서 일반적으로 휘발성 미량성분의 분리동정에는 GC/MS를 많이 사용하고있으나 이 기기는 sensitivity 가 낮아 함량이 낮은 물질의 동정은 매우 지난하였다. 따라서 물질의 동정시 GC/MS로 확인이 불가능한 작은 peak들은 최근에 개발되어 1990년부터 실용화된 GC/AED를 이용하여 분석하였다. 이 기기는 가스크로마토그라프의 모세관 칼람에서 분리된 물질을 helium plasma로 여기시켜 C, H, O, N, S 등 각 원소가 방출하는 고유파장의 빛을 검출하여 각 원소의 SIM mode에 대한 chromatogram을 그려 각 물질별 원소의 존재유무와 원소량을 측정하여 화학적 조성식을 구할 수 있는 새로운 분석기법이다. 이와 같은 기법을 이용하여 chromatogram에서 peak의 크기가 작고 분리가 불충분하였던 여러 가지 미량성분의 분리동정이 가능하였다. 김치의 향기성분에 관한 연구는 아직도 시작단계이다. 더구나 김치는 우리 나라 고유의 전통식품이므로 다른 나라 사람들이 크게 관심을 갖지 않기 때문에 이에 대한 연구가 활발하지 못한 실정이다. 그러나 최근 구미시장에 김치를 이용한 2차가공 제품들이 하나씩 둘씩 나타나기 시작하여 우리의 위상을 위협하고 있다. 이들 제품은 주로 일본에서 생산되는 것으로 보인다. 그러나 아직 김치 자체의 맛을 향상시키기 위한 연구로 김치 맛의 실체성분에 대한 연구는 새로운 연구분야로 생각되며 더구나 김치의 향기성분에서 이렇게 많은 성

분이 동정된 보고는 전혀 없는 실정이다. 김치의 휘발성 향기성분의 분석은 인위적인 변향을 야기시킬 우려가 적은 Purge & Trap 기법과 최근 각광을 받기 시작한 Solid Phase MicroExtraction 기법을 이용하였으며 물질의 다양한 화학적 구조를 감안하여 극성을 달리한 모세관 column을 사용하였다. 특히 극성이 강한 물질의 분리동정을 위해 극성이 강한 액상물질이 도포된 Supelcowax 모세관 칼럼을 비극성 물질의 분리는 DB-5 column을 사용하여 분리하였다. 극성 column에서 분리된 물질의 수는 비극성 column을 사용한 경우보다 많았으며 동정된 성분도 비극성 column에서 출현된 성분보다 더 많이 분리되었다. 분리된 성분 가운데 알콜류와 유기산의 출현이 두드러졌고 terpenoid의 물질이 출현되어 총 123종의 향기성분이 동정되어 이제까지 보고된 성분의 약 2배 이상의 물질이 분리되었다. 이들 성분은 산, 알코올류, 말에히드류, 케톤류, 함황화합물, 테르핀계 화합물, 방향족 탄수화물, 쇄상탄수화물, 질소화합물 그리고 기타 화합물 등 여러부류의 물질이 검출되었다. 특히 김치에서 toluene과 ether이 검출된 것은 매우 의외의 현상이지만 미생물의 탄수화물 대사과정에서 생성되는 것으로 추정되며 최근 통조림에서 발견된 포르말린의 생성과 유사한 현상으로 생각된다.

한편 김치에 첨가된 전분의 연구과정에서 김치의 대표적 기능성 물질로 간주되는 만니톨의 거동에 연구를 집중하게 되었다. 만니톨은 최근 신비의 명약으로 알려진 동충하초에 많아 중국명으로 충초산(蟲草酸)으로 불리우며 동충하초와 송이버섯 등을 비롯한 각종 버섯류에 다량 함유되어 있다. 심장과 뇌의 혈관을 확장하는 작용이 있어 뇌혈전, 뇌쇄전, 심근경색을 예방한다고 알려져 있다. 동충하초(*Cordyceps sinenswis* 및 *Cordyceps barnesii*) 함유된 만니톨의 함량은 각각 7.8% 및 8.7%로 많은 량이 함유되어 있으며 송이버섯에도 2~3%가 함유된 것으로 보고되고 있다. 동충하초와 버섯류의 기능성에 대한 보고는 상당히 많으며 이와 같은 기능성을 나타내는 주된 물질이 만니톨로 간주되고 있으며 김치의 기능성도 양적인 측면이나 기능적 측면에서 볼 때 만니톨이 가장 대표적인 기능성 물질로 간주할 수 있다. 뿐만아니라 전분의 전이과정을 추적하여 김치맛을 좌우하는 성분의 실체를 구명하였으며 또한 최근 신비의 영약으로 알려진 동충하초에 많이 함유되어 충초산으로 불리는 mannitol이 김치에도 다량 함유되어 있음을 밝히고 mannitol의 생성을 강화하는 제조법을 개발하여 김치의 기능성에

대한 실질적인 구명을 달성하였다.

특히 우리나라 김치의 발암성에 대한 의구심을 일시에 해소할 수 있는 연구성과도 얻을 수 있었다. 그간 많은 과학자들이 김치에는 nitrosamine의 전구물질이 다량 함유되어 있을 뿐만 아니라 nitrosamine의 생성이 촉진되는 산성상태가 유지되어 nitrosamine의 생성을 우려하였으며 일부 연구자들에 의해 김치로부터 nitrosamine을 분리하여 발표한 사례가 있으며 또한 nitrosamine 생성을 억제할 수 있는 특허까지 나와있는 상태이다. 그러나 본 연구 결과 김치에서 nitrosamine은 전혀 발견되지 않았으며 뿐만 아니라 인위적으로 첨가된 nitrosamine도 시간이 경과할수록 감소하는 경향을 나타내어 이들과 정반대의 연구결과가 나타났다. 이와 같이 nitrosamine이 감소하는 것은 김치의 발효를 주도하는 젖산균이 아질산염을 전환시키거나 김치숙성중 생성된 물질이 DMA와 nitrite의 결합을 방해하고 다른 안정된 화합물도 유도하기 때문인 것으로 추정된다.

이상과 같은 연구 결과 가장 대표적인 성과는 김치에서 발암성이 강한 nitrosamine의 생성에 대한 문제점을 구명하여 김치의 안전성을 증명하였고 김치의 기능성 물질로 만니톨의 존재를 확인하여 만니톨이 김치의 기능성 뿐만아니라 김치의 맛에도 중요한 영향을 미치는 사실을 확인하고 만니톨 강화 김치의 제조방법도 개발하여 특허출원을 하였다. 또한 김치의 휘발성 향기성분은 이제까지 보고된 성분의 두배 이상에 달하는 휘발성 향기성분도 동정되었다.

제2장 김치의 휘발성 향기성분의 분석

제1절. 김치의 휘발성 향기성분 분리동정

1. 재료

향기성분의 동정 실험에 사용한 김치는 주로 수퍼나 대형유통점에서 판매되고 있는 김치를 수거하여 사용하거나 당, 기능성 물질 또는 nitrosamine의 분석 등 다른 목적을 위해 담은 김치도 시료로 채택하였다. 이와 같은 이유는 편향된 가공 방법이 김치 휘발성 향기성분의 동정에 영향을 미칠 것을 우려하여 가능하면 여러 가지의 김치를 분석하려는 의도였다. 그러나 실험실에서 김치를 제조할 경우는 다음과 같은 방법으로 처리하였다.

배추를 깨끗이 씻고 4등분하여 4x4 ㎝ 크기로 썬 다음 20% 염수에 2시간 절인 후 3회 수세하고 10분간 물빼기를 하였다. 가늘게 썬 무, 다진 마늘과 생강, 그리고 나머지의 재료를 표 2-1에 표시한 비율로 절인 배추에 버무려서 김치를 제조하였다. 각각 300g씩 플라스틱 상자에 넣고 밀봉한 다음 후 김치 전용냉장고인 위니아딤채(만도공조 주식회사, 한국)에 저장하며 분석에 사용하였다. 딤채의 숙성 프로그램은 배추김치, 저온숙성, 잘 익은 맛을 선택하여 발효와 보관 조건을 설정하였다.

표2-1 The ratio of raw material for preparation of kimchi

원 부 재 료	중량
salted chinese cabbage	1000g
radish	100g
cayenne pepper	20g
green onion	20g
ginger	10g
garlic	15g
fish sauce	50g
sugar	10g

2. 휘발성 향기성분의 포집 및 분석방법

가. SIMULTANEOUS STEAM DISTILLATION EXTRACTION

용액에 혼재한 휘발성 성분의 추출에 가장 효율적으로 인정받고 있는 Likens and Nickerson 연속추출 증류장치를 사용하였다. 오른편의 시료용기에 김치 250g을 넣고 오른편의 용매수기에는 n-pentane과 ethyl ether를 50:50(V/V) 비율로 섞은 혼합용매를 넣어 향기성분의 이행을 실시하였다. 먼저 시료용기의 온도를 가열하여 Likens and Nickerson 추출관에서 응축액이 낙하를 시작한 다음에 용매측의 가열을 시작하여 양쪽 순환계의 증발 및 응축되는 양이 적당한 수준으로 순환되도록 온도를 조절하였으며 추출은 60분간 실시하였다. 추출이 완료된 후에 용매를 수거하고 질소로 농축하여 향기성분 분석시료로 GC에 주입하였다. GC의 분석조건은 다른 포집방법과 동일한 조건으로 실시하였다.

나. DYNAMIC HEADSPACE CONCENTRATION

향기 성분을 포집하기 위하여 주로 사용하고 있는 방법은 시료의 headspace에 있는 향기성분을 밀폐된 관을 통하여 질소나 헬륨과 같은 무취의 기체로 purging을 하여 acetone과 얼음,dry ice등으로 싸여 있는 cold trap에서 향기 성분을 포집하는 방법과 물과 함께 시료를 용기에 넣고 가열한 다음 증기와 함께 비등하는 향기성분을 냉각관을 통하여 포집한 다음 용매로써 추출하는 방법 등이 있다. 위의 실험들은 방법이 복잡할 뿐만 아니라 시간 및 비용이 많이 소비되었으나, 최근에는 시료의 headspace에 있는 향기성분을 직접분석기기에 도입하는 dynamic headspace 분석법이 개발되어 실험방법이 대단히 단순하면서도 정확한 데이타를 얻을 수 있다. 또한 LIkens& Nickerson 장치가 시료의 가열로 인한 인위적인 가열취의 생성이 우려되므로 가열하지 않고 분석이 가능한 Dynamic headspace 법에 의한 향기성분의 분석을 목적으로 시도하였으며 휘발성 향기 성분의 분석방법은 허(1994)의 방법에 따라 실시하였다. 향기성분이나 공해물질에 대한 분석수요가 증가되며 headspace concentrator가 여러 분석기기 제조회사로부터 개발되어 시판되고 있다. 본 연구에서는 이 들 가운데 김치와 matrix가 비슷한 경우라고 볼 수 있는 환경물질에서 유기물의 분리농축에 효율적으로 사용되고 있는 Tekmar LSC-3000

(Tekmer사, Cincinnati, USA)을 이용하였다. 시료 병에 김치 50g을 취하고 질소로 purging 하여 시료병의 headspace 에 휘산되어 있는 휘발성 향기성분을 Tenax가 충전된 12X18"의 trap에 흡착시켰다. 이때 mount의 온도는 100℃, bottom, valve 및 line 등 각 부분의 온도는 모두 120℃로 고정하였으며 stand-by 온도는 30℃이하로 설정하였다. purging gas로서는 30psi의 질소를 분당 50cc로 급송하여 20분간 purging 하여 Tenax-GC가 들어있는 흡착관에 향기성분을 흡착시켰다. 흡착후 수분과 흡착되지 않은 향기성분을 제거하기 위하여 dry purge를 1분간 실시하였다. 흡착된 향기성분을 탈착시키기 위하여 흡착관을 50℃에서 예비가열 하고 180℃에서 3분간 가열탈착을 실시 하였다. 탈착된 향기성분은 Tekmar system 과 GC사이에 연결된 직경 0.3mm의 모세 유도관을 통하여 GC의 시료주입구로 이송되어 column에 주입되도록 장치하였다. 이때 탈착되는 휘발성성분의 확산을 막고 분리조건을 향상시키기 위해 액체질소를 사용하여 GC의 column oven의 온도를 5℃로 3분간 유지해 cryo-focusing의 효과를 도입한 다음 column oven의 온도를 3℃/min 로 승온하여 분석을 실시하였다. purge가 완료된 후에도 trap에 남아 있는 흡착물질을 제거하기 위해서 230℃에서 30분간 conditoning 시켰다. 사용한 시료병 그리고 inlet과 outlet이 부착된 stopper도 휘발성 성분들의 잔류로 인한 오염을 방지하기 위하여 세척후 120℃의 dry oven 에서 가열 건조하여 잔여성분을 제거하였다. dynamic headspace법으로 추출된 김치의 휘발성향기 성분을 Hewlett-packard사에서 제조한 GC 6890 series GC를 이용하여 분리하였고, 분석조건은 동일하게 처리하였다.

다. solid phase microextraction 에 의한 향기성분의 포집

최근 새롭게 각광받기 시작하는 solid phase microextraction (SPME)를 이용한 향기성분의 추출도 시도하였다. solid phase microextraction 은 수계에 용해된 유기물질의 추출에 이용되는 테크닉으로 분석목적물이 시료에서 적절한 고정상으로 도포된 fused silica fiber에 흡착된다. 흡착시키는 방법은 시료용액에 fiber를 담가 sample matrix에 녹아있는 분석목적물이 고정상에 흡착되기 시작하여 평형에 도달할 때까지 기다린 다음 GC에 fiber를 주입한다. 이 때 fiber에 흡착되 었던 물질은 GC injector의 열에 의해 가열탈착된다. 본 실험에선 Supelco사의 SPME를 사용하였다. 이 제품은 stainless steel barel plunger 깊이를 가늠할 수 있는 needle guide 등으로 구성

되어있으며 수작업이 가능한 제품이다. 가장 큰 장점은 가열할 수 없는 시료에 효율적이며, 특별한 장치가 필요 없어 조작이 간편하고 포집시간도 짧은 장점이 있다[4-6].

SPME에 사용되는 흡착섬유관의 재질은 polydimethyl siloxane과 polyacrylate가 주로 사용되는데 김치추출액을 5ml의 vial에 넣은 다음 약 15분 - 30분 정도 40℃에서 수조 상에서 포화시켜 분석하며 경우에 따라서 1시간 정도 포화시키는 경우도 있다. 포화가 완료되면 SPME fiber가 들어있는 holder를 GC의 주입부에 직접 주입하면 분석이 시작되고 약 2분간 정도 탈착시키며 분석을 실시하였다.

제 2절 향기성분의 검출 및 동정 방법

1. 향기성분의 분석

Dynamic headspace법으로 포집한 향기성분을 동정하기 위하여 Gas Chromatograph Mass Spectrometer(GC/MS) 및 GC/Atomic Emission Detector를 사용하여 분석하였다. GC에서 mass spectrometer(MS)로 시료를 도입하기 위한 interface온도는 200℃로 하였고, 이때 사용하는 MS의 조작조건은 향기성분의 동정에 나타내었다. GC의 검출기로 사용한 FID에서 얻어진 chromatogram과 MS에서 얻어진 Total ion chromatogram (TIC) 의 peak를 서로 비교하기 위한 표준 index물질로서 n-alkane을 사용하였다. 이 방법은 dynamic headspace법으로 headspace에서 나오는 향기성분을 배판을 통하여 GC의 injector port로 연결 시켜 분석할때 void volumn의 차이로 발생하는 머무름 시간의 오차를 보정 할 수 있는 방법이므로 본 실험에서는 이 방법을 사용하였다. 향기 성분의 동정은 Kovats Retention index를 참조하여 동정하였다.

김치의 향기성분의 양적인 변화를 비교 분석하기 위하여 GC검출기로 사용된 FID의 response(area count)를 자동 적분기 (HP3396A, Hewllet-Packard, USA)로 측정하여 상대적인 값으로 나타내었다. 이때 자동 적분기의 조작조건으로는 zero = 5, attenuation = 7, chart speed = 1.0cm/min, area rejection = 50000, threshold = 5, peak width = 0.04 로 하였다.

표 2-2 Table Working conditions of GC for flavour ananlysis in kimchi

instrument	: Hewlett-Packard 6890 Series GC
column	: BP-5(5% phenyl methyl silicone bonded,
	: 0.32mm x 50m
carrier gas	: helium, 12psi
split ratio	: 1:50
oven temp.	: 5℃(1min) - 3℃/min - 220℃
injector temp.	: 120℃
detector	: FID
detector temp.	: 230℃
makeup-gas	: helium, 30ml/min

2. 향기성분의 동정

가. GC/MSD에 의한 동정

dynamic headspace법으로 포집한 향기성분을 동정하기 위하여 Gas Chromatograph/ Mass Selective Detector (GC/MSD)을 사용하여 분석하였다. GC에서 Mass selective detector로 시료를 도입하기 위한 interface의 온도는 200℃로 고정하였고 이때 사용하는 MSD의 조작조건은 다음 표 2-3과 같다. GC의 검출기로 사용한 FID에서 얻어진 chromatogram과 MSD에서 얻어진 Total ion Chromatogram(TIC)을 상호 비교하기 위한 표준 index 물질로서 탄소수가 6인 hexane부터 20인 dodacane까지의 n-alkane류의 혼합물을 사용하였다,. 먼저 n-alkane을 GC에 주입하였을 때에 얻어지는 chromatogram으로부터 각각의 n-alkane에 대한 머무름 시간을 구하고 이들 시간을 n-alkane의 탄소수 x 100으로 치환하였다. 다음 시료에서 얻어진 각 성분의 머무름 시간을 n-alkane의 시간대에 따라 1차함수로 대입하여 linear relative index(LRI)를 구하였다. 한편 동일한 n-alkane 혼합액을 GC/MSD에 주입하여 TIC로부터 얻어지는 머무름 시간을 먼저와 동일하게 탄소수 x 100으로 대치하고 시료의 TIC에서 얻어진 각 성분의 머무름 시간에 대한 LRI를 구한다음 이를 GC의 FID에 의한 chromatogram상 각 성분의 LRI와 비교하여 GC의 chromatogram에 분리된 각 성분의 peak와 GC/MSD의 TIC에 나타난 각 성

분의 Peak를 확인하였다.

표 2-3 Operating conditions of mass selective detector

Instrument	: HP 5972 Mass Selective Detector
Setup source	
Electron Voltage	: 70 eV
Resolution	: 1000
Setup scan	
Mass range	: 50-300 m/e
Scan speed	: decade/ sec
Data handling system	: Willey NBS(Washington, D.C.)

나. GC/AED에 의한 김치 휘발성 물질의 동정

GC의 분석조건은 주입기의 온도는 250℃로 하였고 오븐온도는 40℃에서 3 분간 유지한 다음 분당 2.5℃로 200℃까지 승온하였다. 칼럼은 GC/AED의 경우 HP-5MSD (0.32 mm x 30 m)를 사용하였고 GC/MSD의 경우 극성이 동일한 DB-5 (0.32 mm x 60 m)를 사용하였다. 운반기체는 헬륨을 사용하였으며 유속은 1.5 mL/min으로 설정하였다.

GC/MSD의 분석조건은 주입부 250℃, interface온도는 280℃로 설정하였으며 mass range는 35 - 350 amu로 하였다. GC/AED에서 AED부분인 G2359A(Hewlett Packard)의 조건은 transfer line과 cavity의 온도는 250℃로 설정하였고 반응기체로 수소, 산소 및 메탄과 보충기체로 헬륨을 사용하여 분광기의 내부를 깨끗한 상태로 유지하기 위하여 질소기체를 분당 30mL 흘렸다. 플라즈마형성 에너지는 24 eV, 플라즈마 크기는 약 0.5 cm(in length) x 1 mm (in diameter)이었으며 분광기는 Czerny-Turner type으로, 측정되는 파장은 170 - 800 nm이다. 분석파장은 탄소(C)의 경우 193nm, 황(S)의 경우 181nm, 질소(N)의 경우 174nm에서 측정하였다.

향기성분을 동정하는 방법으로 가장 간편한 것은 기체크로마토그라프와 질량분석기

를 동시에 사용하는 것이다. 질량분석기를 사용하면 대부분의 성분은 확인이 가능하다. 질량분석기를 사용한 향기성분의 분석은 기체크로마토그라프의 칼럼에서 용리되어 나오는 성분을 보통 70eV의 에너지로 전자 출동시켜 깨어지는 분자의 fragment를 Willey NBS library로 비교하여 가장 잘 일치되는 성분을 그 물질로 동정한다. 이 방법은 성분의 화학적인 구조를 직접 분석하는 방법은 아니므로 잘못된 성분으로 동정되는 경우가 있을 수 있다. 이 경우 실제 성분의 분자식을 구하게되면 더욱 확실하게 그 성분임을 알 수 있으며 특히 특별한 원소(예를 들어 황, 질소, 염소 또는 산소 등과 같은 성분)의 존재를 확인하면 그 성분을 동정하는데 매우 도움이 될 수 있다.

성분을 검출하는 검출기는 기기 분석에 있어 중심적인 역할을 하지만 성분의 분리가 생명인 크로마토그라프에서는 가끔 그 중요성이 상대적으로 무시되는 경향이 있다. 칼럼은 크로마토그라프에서 가장 중요한 역할을 하지만 때로는 선택성이 뛰어난 검출기가 칼럼의 분리능을 보완하는 경우가 있다. 크로마토그라프에서는 칼럼에서 용출되는 성분의 정보를 크로마토그람을 통하여 알 수 있는데 성분의 특성을 볼 수 있는 방법으로는 분광학적인 검출기를 사용하는 것이 보편적이다. 이러한 검출기로는 질량분석검출기(mass spectrometric detector, MSD), 퓨리에변환 적외선 검출기(Fourier transfer infrared detector, FT-IR) 등이 사용된다. 성분의 특성을 나타내는 검출기는 분리된 성분의 질량, 구조 및 기능기에 대한 정보를 제공한다.

한편, 크로마토그라프에서 원자방출분광학이 주목을 끌지 못한 것은 이 방법이 주로 유기화합물 보다 무기화합물의 분석에 많이 이용되었으며 일반적인 크로마토그라프 분석에서 큰 성능을 발휘하지 못하였기 때문이다. 그러나 최근 기술의 발달로 인하여 원자방출분광학은 크로마토그라프 분석에서 매우 주목을 끌기 시작하였는데 이는 원자방출분광학에서 필수적인 플라즈마를 형성하는데 새로운 방법이 소개되면서 일반적인 유기화합물 분석에서 원자방출분광학이 이용될 수 있게 되었다. 불활성 기체로부터 만들어진 플라즈마를 원소선택성 검출기에 사용되기 시작한 것은 1960년대부터이다. GC검출기에 사용되는 플라즈마를 만드는 방법은 3가지가 있는데 상압 또는 감압상태에서 microwave로 유도되는 헬륨플라즈마 (Microwave-induced plasma, MIP), 직류전류에 의한 알곤 플라즈마(Direct current plasma, DCP) 및 유도결합 알곤 플라즈마

(Inductively coupled plasma, ICP) 등이다. 이 중 helium-MIP장치는 플라즈마를 만드는데 소모되는 기체의 양과 구조적인 면에서 가장 경제적이다. 본보에서는 최근 국내에 소개되기 시작한 GC/AED(gas chromatography atomic emission detector)의 원리에 대하여 알아보고 이를 사용하여 식품중의 향기성분을 분석하는 방법에 대하여 기술코자 한다. 특히 황화합물이 많이 함유된 김치 향기성분의 경우 이를 확인하기 위하여 주로 MSD를 사용하는데 MSD로 동정된 성분을 확인하기 위하여 사용되는 GC/AED의 원리와 김치 향기성분 분석에 실제 사용된 결과를 보고자 한다.

GC/AED는 기존의 기체크로마토그라프와 방출분광법을 결합한 것으로 GC의 칼럼에서 분리된 성분이 칼럼 끝에서 헬륨플라즈마에 의하여 들뜬 원자상태로 되고 이때 방출되는 빛을 분광기를 통하여 스펙트럼을 분리하고 diode array detector(DAD)로 빛의 세기를 검출하게 된다. GC/AED는 일반 유기화합물의 구성성분인 C, H, O, N, S 뿐만 아니라 Cl, F 와 같은 할로겐족 화합물 및 Pb, Cd, Fe등과 같은 금속이온도 검출이 가능하여 환경홀몬제 분석, 농약분석, 유기물 중의 금속이온 분석 등 그 활용범위가 매우 넓다.

GC/AED는 그림 2-1과 같은 구조로 나타낼 수 있다. GC/AED에서 GC부분은 다른 모든

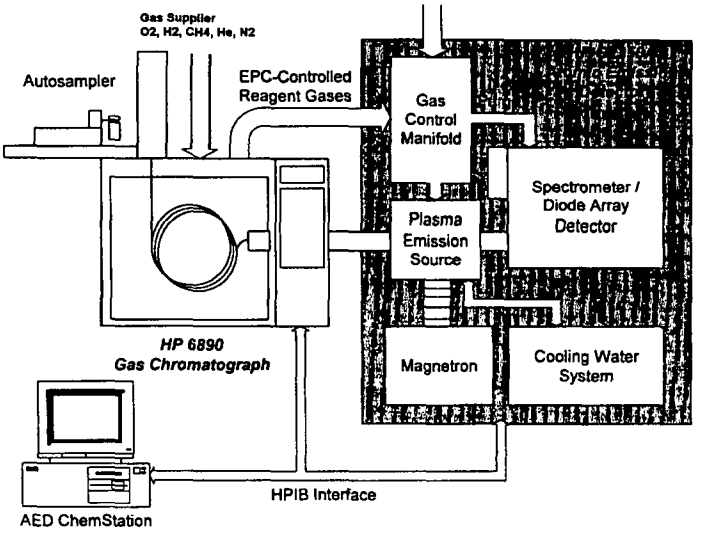


그림2-1 Scheme of GC/AED.

종류의 GC와 동일하며 칼럼의 끝은 GC/MSD에서 칼럼을 연결하는 방법과 거의 동일하게 AED로 직접 연결된다. AED로 들어온 칼럼 끝은 그림2-2와 같은 구조의 플라즈마 형성관을 지나며 여기에서 그림2-3과 같이 원소의 원자화가 일어나고 이때 방출되는 빛을 분광분석법으로 분석하는 것이다.

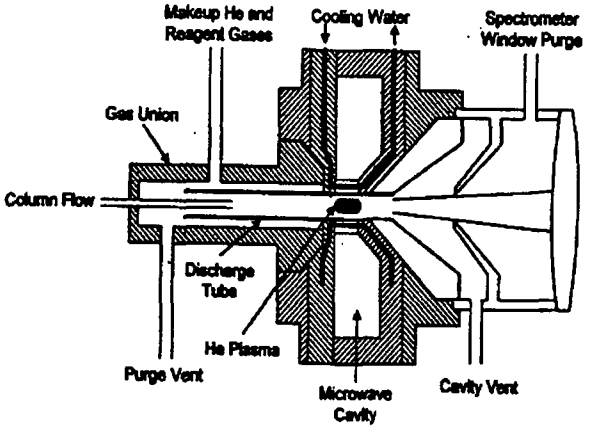


그림2-2 Helium plasma source.

GC/AED의 정성분석은 간략하게 설명하면 두 가지 방법이 있다. 하나는 크로마토그라프에서 일반적으로 활용되고 있는 것으로 표준물질과의 머무름시간을 비교하여 정성하는 방법이다. 물질의 동정이 어려울 경우 그 물질에서 얻어진 분광스펙트럼을 비교하면 그 물질인지를 확연히 알 수 있다.

다른 한가지 방법은 어떤 화합물이 특정한 원소(예를 들어 황, 질소, 염소 등)를 함유하고 있는지 측정하는 것이다. GC/AED에서는 4가지 원소를 각각 다른 채널을 통하여 동시에 분석할 수 있으며 측정된 원소를 확인하기 위하여 그 원소의 분광스펙트럼을 저장하며 정성분석에 이용한다.

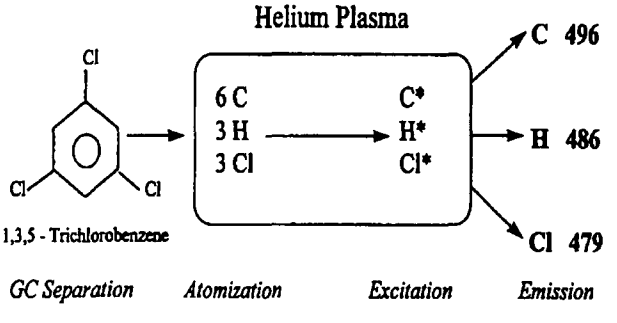


그림2-3 Atomization in helium plasma.

김치의 향기성분을 SPME로 포집한 다음 이를 GC/MSD와 GC/AED로 분석하여 얻어진 크로마토그람을 그림 2-4와 그림 2-5로 나타내었다.

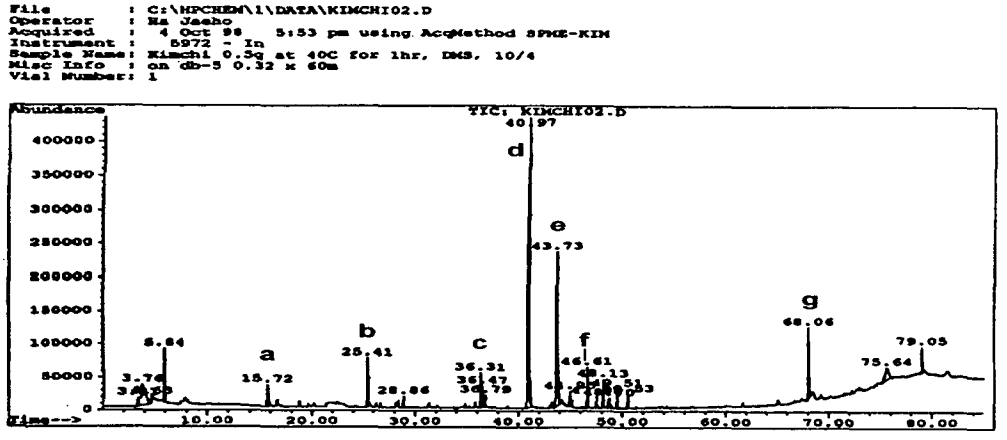


그림2-4 TIC of volatile compounds in Kimchi by GC/MSD.

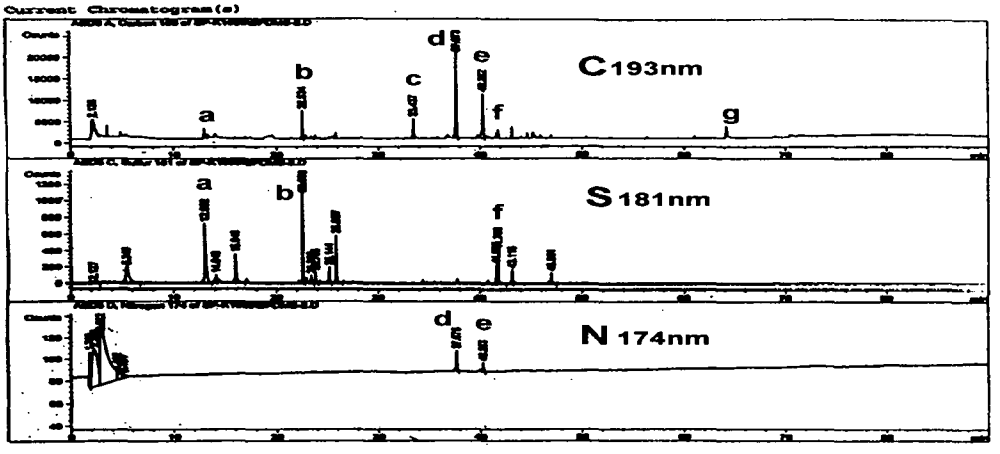


그림2-5 Chromatogram of volatile compounds in Kimchi by GC/AED.

김치 중에는 많은 양의 함황화합물이 들어 있다. 질량분석기를 사용하여 휘발성 성분을 분석한 경우 대부분의 성분을 확인 가능하지만 일부 성분은 동정에 어려움이 있다. 이 경우 GC/AED를 사용하면 그 화합물의 분자식을 구할 수 있으므로 화합물을 동정하는데 매우 유리하였다. 예를 들어 그림 4에서 머무름시간 15.72분(a)과 머무름시간 25.41분(b)은 GC/AED로 분석한 그림 5와 비교하여 보면 황이 함유된 성분임을 알 수 있다. 그리고 머무름시간 40.97(d)분과 43.73(e)분에 나오는 성분의 경우 GC/AED로 분석한 결과 황은 함유되지 않았고 질소가 함유된 성분임을 알 수 있다. 이와 같이 성

분의 동정에 있어 AED를 사용하면 질량분석기에서 충분하지 못한 정보를 더욱 자세히 알 수 있다. 표 1에 GC/MSD로 분석하여 wileynbs library로 동정한 결과를 나타내었는데 피크 4(a)와 피크 8(b)의 경우 함황화합물임을 GC/AED에서 분명히 알 수 있었다. AED로 174nm에서 질소를 분석한 크로마토그람을 보면 피크 14(d)와 피크15(e)의 경우 질소가 함유된 화합물임을 쉽게 알 수 있었다. 또한 피크 25(g)의 경우 황이나 질소를 전혀 포함하지 않는 화합물임을 알 수 있었다. 본 연구에서 향기성분의 정량은 하지 않았는데 김치 중의 성분은 대부분 C, H, O, N, S로 구성되어 있으므로 몇 가지의 표준물질을 사용할 경우 CIC방법으로 정량도 가능하였다.

Gas chromatograph-atomic emission detector(AED)를 사용하여 김치 중의 향기성분을 분석하였다. Solid phase microextraction (SPME)을 사용하여 김치 중의 향기성분이 매우 용이하게 포집할 수 있었으며 dimethylsulfide 등 25종의 휘발성성분이 분석되었다. 질량분석기로 잘 동정이 않되거나 mass spectrum의 quality가 낮은 성분도 AED로 확인하였을 때 황과 질소를 함유하는 성분임을 명확히 알 수 있어 GC/AED를 사용하면 그 물질의 구성원소를 쉽게 판별 가능하였다. 또한 AED를 사용할 경우 일반적인 정량분석과 다른 원리를 사용하는 장점이 있었다. 일반 크로마토그라프에서 주로 사용되는 정량분석방법인 면적백분비법, 면적보정 백분비법, 외부표준물질법 및 내부표준물질법으로 그 성분의 함량을 측정하는 방법이 있다. 이 방법은 분석하고자 하는 성분의 표준물질을 사용하여 검출기에서 발생되는 응신비를 이용하여 정량하는 방법으로 모든 성분의 표준물질에 대한 응신비를 구하여 정량하므로 성분종속 정량분석법(compound dependent calibration, CDC)이라 할 수 있다. 그러나 GC/AED에서는 이와는 전혀 다른 개념으로 물질의 함량을 측정할 수 있다. AED에서 사용되는 방법은 표준물질이 전부 없더라도 그 표준물질의 분자식만을 알고 있으면 함량을 측정할 수 있는 성분독립 정량분석법(compound independent calibration, CIC)을 사용한다. 시료일정량을 칼럼에 주입하면 칼럼을 통과하면서 분리된 각각의 성분은 플라즈마형성관에서 원자상태로 되고 각각의 원자는 독립된 스펙트럼을 지니므로 서로 다른 파장에서 검출이 된다. 이 때 예를 들어 탄소의 경우 어떤 화합물에서 유래되더라도 모두 동일한 탄소이므로 탄소가 지니고 있는 응신비는 성분에 무관하게 일정하다. 동일한 원리에 의하여 산소, 질소, 수소도 마찬가지로 성분에 무관하게 동일한 response factor를 지니

표 2-4 Volatile compounds in Kimchi collected by Dimethylsiloxane.

Peak	R.T.*	Compounds
1	3.76	Ethanol
2	5.85	Acetic acid
3	7.82	Dimethyl disulfide
4(a)	15.72	Methyl 2-propenyl disulfide
5	18.76	Dimethyl trisulfide
6	19.66	4-isothiocyanto-1-butene
7	20.23	Butanoic acid
8(b)	25.41	di-propenyl disulfide
9	28.14	Methyl thiodisulfide
10	31.38	Hexanoic acid
11	35.82	Trans-Geraniol
12(c)	36.31	Unknown
13	36.79	Octanoic acid
14(d)	40.96	2,4-diisocyanato-1-methyl benzene
15(e)	43.22	4-Methyl Benzimidazolone
16	43.73	1,3-dihydro 2H Bezimidazol 2-one
17	44.96	1-isothiocaynato Butane
18(f)	46.61	2-Phenylethyl isothiocyanate
19	47.50	1-(1,5-dimethyl-4-hexenyl) Benzene
20	48.13	alpha Zingibirene
21	48.78	beta Bisabolene
22	48.95	2,6-bis(1,1-dimethylethyl) Phenol
23	49.51	beta sesquiphellandrene
24	50.53	3-methylthio propanenitrile
25(g)	68.06	1,2-benzene dicarboxlyic acid
26	70.09	2,4,5-trimethyl benzaldehyde

므로 분석코자하는 화합물 중에 함유된 원소의 종류와 구성비만을 정확히 알고 있는 경우 각각의 원소에 대한 응신비를 계산하여 각 원소의 구성비와 농도를 구한 다음 이를 합하면 그 화합물의 양을 측정할 수 있다. 물론 CIC에서도 한 두개의 표준물질이 필요하다. 이 표준물질은 분석코자하는 성분에 함유된 원소가 반드시 모두 들어있어야 한다. 그러나 대부분의 유기화합물은 탄소, 수소, 질소, 산소, 황, 염소 등으로 구성

되어 있으므로 이들 원소가 들어있는 표준물질 예를 들어 hexanal($C_6H_{12}O$), allysulfide($C_6H_{10}S$), 2,3-dimethylpyrazine ($C_6H_8N_2$)를 사용하면 C, H, O, N, S가 함유된 모든 성분을 정량할 수 있어 향기성분의 정량분석에 널리 이용될 것으로 생각되었다.

제3절 김치의 향기성분 및 고찰

1. 김치향기성분의 추출방법별 차이

김치의 향기성분을 연속 증류 추출장치와 dynamic headspace concentrator 를 사용하여 추출 분석한 결과 두 방법간의 향기성분의 GC profile은 상당히 큰 차이를 나타내었다. headspace 법에서는 분자량이 낮은 화합물 부터 큰 화합물까지 골고루 나타난 반면에 연속증류추출법에 의한 GC chromatogram 은 분자량이 적은화합물 보다는 분자량이 큰 화합물의 peak 수와 크기가 월등히 많은 것으로 보아 저급화합물 보다도 고급화합물이 주로 추출되는 것을 알수있었다. 이와같이 연속증류추출법에서 저급화합물의 추출이 불량한 것은 추출용매로 사용한 n-pentane 과 ether의 극성이 너무낮아 극성이 비교적 높은 김치의 향기성분들과 친화력의 차이로 추출이 불량한 것으로 추측되었다. 전반적으로 성분수에 있어서는 headspace 법 보다도 연속증류추출법에 의한 방법이 월등히 많아 김치에 존재하는 향기성분의 동정에는 이방법이 효과적으로 생각되었다. 그러나 실험에 사용된 시료의 양을 비교할 때 headspace법의 추출이 효율적이었으며 분자량이 큰 화합물의 역치를 감안하면 연속추출법 보다는 headspace 법이 효율적이었고 연속추출법에 추출시 시료의 가열로 인하여 실제 김치의 향기성분보다 가열에 의한 가열생성물의 출현이 예상되므로 김치의 향기성분분석법으로는 부적합한 점이 있었다. 따라서 김치의 향기성분은 headspace 법으로 분석을 계속하였다.

2. 김치의 향기성분

headspace 법으로 분리된 김치의 휘발성 향기성분은 다음 표와 같다. 총 123가지의 향기성분을 확인하였으며 대부분이 sulfide이었다. 이들 sulfide 는 aklyl,

allyl, 및 alkyl ally sulfide가 대부분이었으며 이들 물질들은 배추에 함유된 sulfoxides, thioglucosides, sulfur-containing amino acid, 그리고 sulfonium compound 등의 전구물질로 부터 분리된 것으로 보인다. 배추에는 고미를 내는 함황물질이 있으며 이 성분의 함량은 계절적, 주위환경 그리고 성숙도에 따라서 달라진다.(Baildy et al., 1961) 이들은 배추에서 5종의 isothiocyanate, 5종의 sulfide, 9종의 disulfide 그리고 trisulfide 1종을 분리동정하여 보고하였다. 신선하거나 건조된 배추 또는 복원된 배추에서 allyl isothiocyanate 가 분리되었으며 이들의 존재는 이들에 상응하는 thioglucosides 가 존재하며 효소의 작용에 의해 이들로부터 분리되는 것을 말한다. 야채의 발효과정중 고미성분은 발효산물에 가리워지거나 분해되며 고미의 배당체는 가수분해되고 glucose는 산이내산물로 전이된다. Dateo 등 (Dateo, et. al.,1957)은 삶은 배추에서 dimethyl disulfide 와 hydrogen sulfide를 분리하였으며 dimethyl disulfide가 삶은 배추의 대표적인 냄새라고 보고하였다. 그리고 dimethyl disulfide의 전구물질은 S-methyl l-cysteine sulfoxide 라고 Synge and Wood 가 발표하였다. dimethyl disulfide의 생성경로는 Ostermayer 와 Tarbell 에 의해서 밝혀졌으며 이 반응은 분안정한 중간생성물인 sulfenic acid(CH_3SOH) 가 thiosulfonate($CH_3SO\text{-}S\text{-}CH_3$)가 된다은 다시 disulfide 와 thiosulfonate 로 재정열 된다고 밝혔다.

$$CH_3SOCH_2CHNH_2COOH + 2H_2O \text{ ---> } CH_3SSCH_3 + (CH_3)_2S_2 + 4NH_3 + 4CH_3COCOOH$$

양파의 중요한 향기성분으로 밝혀진 dimethyl trisulfide(Carson and Wong,1961)도 불안정한 sulfenic acid가 황화수소와 반응하여 생성되는 것으로 보고되었다.(Maruyama, 1970). 한편 dipropyl disulfide 는 배추에 함유된 S-n-propylcysteine sulfoxide 로부터 diallyl disulfude 는 S-allylcysteine sulfoxide 로 부터 생성되는 것으로 알려져 있다. 따라서 이들물질이 김치에서 분리되는 것은 배추에 함유된 이들 성분에 의한 것임을 추측할 수있다.

배추김치에서 isothiocyanate 류의 양은 그리 많지 않았으나 자체의 강력한 맛과 냄새로 인해 김치의 냄새에 상당히 큰 역활을 할 것으로 생각되며 신선한 배추에

methyl, butyl, butenyl, allyl 그리고 methylthiopropyl isothiocyanate 등이 보고된 바 있다(Bailey, et al 1961). 또한 MacLeod 와 MacLeod는 삶은 배추에서 methyl, allyl 그리고 butyl isothiocynate 등을 분리하여 발표하였다(1968). 이러한 물질들은 thioglucoside 가 전구 물질이며 이들이 myrosinase 에 의해서 동일계열의 isothiocyanate를 생성하게 된다. Challenger는 1959년 배추와 같은 엽채류의 독특한 냄새는 여러가지 thioglucoside류로 부터 가수분해된 isothiocyanate 에 의한 것이며 가수분해시 glucose와 potassium hydrogen sulfate 도 동시에 생성된다고 보고하였다. allyl isothiocyanate 도 신선한 배추의 중요한 향기성분가운데 하나이며 이물질의 전구물질은 sinigrin 이라는 allyl glucosinolate 로 알려져 있다.

ally isothiocyanate 는 비교적 불안전한 탓인지 검출되는 양이 다소 적어 효소의 활성에 의해 다른 성분으로 전이된 것인지는 계속적으로 추적할 필요가 있다고 하겠다. 한편 이 성분은 마늘의 alliin 이 alliinase 에 의해서 diallyl thiosulfinate 가 생성되며 아주 불안정한 diallyl thiosulfinate 는 곧바로 dially disulfide 가 된다,

한편 sulfide 이외에 김치에서 분리된 특이한 향기성분으로는 camphene, β-mercene, 1-phellandrene, β- phellandreen, 1,8-cineole, β-pinene 등의 monoterpenoids 와 α- curcumene, α-zingibrene, α-farnesene, β-bisabolene, β-sesquiphellandrene 과 같은 sesquiterpenoids 등이 출현되었다. 이들은 여러가지 향신료에서 흔히 분리되는 방향성 물질이며 김치에서 이들이 분리된 것은 발효과정중에 생성되는 것이 아니라 첨가된 생강과 같은 향신료에서 유리된것으로 보인다. 현재 미생물의 발효에 의한 terpene의 생성에 대해서 많은 연구가 진행되고 있으나 아직 실용화 단계는 아니다. 또한 김치에서 이들 성분의 함량은 김치의 숙성에 관계없이 거의 일정한 수준을 나타내어 이러한 사실을 뒷받침 하고 있다. 이외에도 나타나는 물질로는 알콜과 산 이 있었으며 향기성분의 추적에 계속적인 연구가 필요할 것으로 생각된다. 발현된 향기성분중 각 성분은 서로 다른 특성의 향을 나타내어 2-propene-1-thiol 부추냄새와 비슷하였고, 박하향의 β-bisabolene과 생강냄새를 띄는 α-zingerbriene, 고추냄새가 나는 α-phellandrene, 감귤류의 일종으로 약간 달고 방향

성의 냄새를 내는 myrcene이 감지되었다. 이외에 산패된 버터나 시큼한 냄새를 띄는 butanoic acid ester가 분석되었으며 양파, 배추 등의 확산성의 냄새를 내는 dimetyl disulfide, dimethyl trisulfide와 생강의 주냄새로 sulfide의 화합물로 사용되어지는 1-propyl disulfide가 분석되었으며, 향신료로 사용된 마늘에서 생성되어진 methyl allyl sulfide, diallyl sulfide, methyl allyl disulfide, methyl allyl trisulfide 등이 분석되었다.

김치의 휘발성 향기성분의 분석은 전 연구기간에 계속적으로 수행하여 동정을 하였으며 특히 분석조건을 여러 가지로 달리하여 다양한 분리에 의한 물질의 분리동정을 시도하였다. 이 결과로 이제까지 보고된 휘발성 향기성분 40개에 이어 총 126개로 86개의 성분을 추가로 분리 동정하였으며 각 동정된 성분을 화학적 특성에 따라 분류한 다음 각 물질별로 분자식, 구조식, MSD, NMR 등 각종 data를 비롯한 이화학적특성을 김치 향기성분의 사전작성을 위해 정리하여 부록에 게재하였다.

이들 성분을 화학적 분류법에 의하여 분리하면 acids(20), alcohols(24), aldehydes(3), ketones(3), sulfides(25), thiazoles(1), terpenoids(17), aromatic hydrocarbon(2), alicyclic hydrocarbon(2), nitrogen compounds(4) 및 기타성분(22)으로 123개의 성분이 다양하게 분포되어있으며 각 물질의 이들 성분은 다음과 같다.

3. 김치의 이미 이취에 대한 연구

한편 김치의 이미 이취 성분에 관한 연구는 맛이 없는 김치를 구하여 휘발성 향기성분을 분석한 결과 methyl benzene과 ether 등 석유화학 제품에서 유래되는 성분이 출현되었으며 다른 김치에 비하여 많은 양이 검출되었다. methyl benzene은 일명 toluene으로 ether와 함께 독성물질로 분류되어있어 김치에서 이들 물질의 생성이 다소 문제가 될 것으로 예상된다. 그러나 최근 통조림에서 포르말린의 검출로 크게 사회문제가 된 사실이 있어 이와 유사한 일로 사료된다. 이와같은 물질은 탄수화물이 미생물에 의해 가수분해 될 때에 생성되는 중간 생성물질로 알려져 있다. 따라서 김치의 발효기작중 젖산균에 의한 젖산발효 이외의 발효과정이 병행되어 일어나는 것으로 생각된다. 그러나 이들 물질의 생성을 인위적으로 유도하고 원인을 찾는 연구는 시도되지 맛하였다. 또한 김치의 쓴 맛의 실체를 알기위해 쓴맛이 나는 김치를 추출하여 정제를 시도하였으나 정제과정중 불안정한 탓인지 정확한 획분의 회수가 불가능하였다.

가. Acid

No.	compounds	RI	M.W.	Molecular Formula or Structure
1	acetic acid		60.05	CH_3COOH
2	acetic acid methyl ester		74.08	CH_3COOCH_3
3	acetic acid 2-phenylethyl ester	1245	164.20	$PhCH_2C(O)OEt$
4	butanoic acid		88.11	$PrCO_2H$
5	butanoic acid ethyl ester		116.16	$EtOC(O)Pr$
6	butanoic acid 2-methyl-		102.13	$CH_3CH_2CHCH_3CO_2H$
7	butanoic acid methyl ester		102.13	$CH_3OC(O)Pr$
8	butanoic acid 2-methyl ethyl ester		130.19	$CH_3CH_2CH(CH_3)CO_2CH_2CH_3$
9	ethyl acetate	612	88.11	$CH_3COOC_2H_5$
10	ethyl hexanoate	1152	144.21	$CH_3(CH_2)_4COOC_2H_5$
11	formic acid		46.02	$HCOOH$
12	formic acid ethyl ester		74.08	$O=CHOEt$
13	formic acid hexyl ester		130.19	$CH_3(CH_2)_5OCH=O$
14	hexanoic acid(n-caproic acid)	1010	116.16	$C_6H_{12}O_2$
15	hexanoic acid methyl ester		130.19	$C_7H_{14}O_2$
16	octanoic acid ethyl ester	1199	172.27	$CH_3(CH_2)_6CO_2C_2H_5$
17	propanoic acid	714	74.08	HO_2CEt
18	propanoic acid 3-allylthio		145	$CH_2=CHCH_2SCOOC_2H_5$
19	propanoic acid ethyl ester		102.13	$EtOC(O)Et$
20	thiocyanic acid methyl ester	710	73.12	CH_3SCN

나. Aldehydes

No.	Compounds	RI	M.W.	Molecular Formula or Structure
1	acetaldehyde	955	44.05	$OCHCH_3$
2	2-pentenal(E)-		84.12	$CH_2=CHCH_2CH_2CHO$
3	2-butenal, 2-methyl		84.12	$CH_3CH=CCH_3CHO$

다. Alcohols

No.	Compounds	RI	M.W.	Molecular Formula or Structure
1	1-butanol	657	74.12	$CH_3CH_2CH_2CH_2OH$
2	1-butanol 2-methyl acetate		130.19	$CH_3CO_2-CH_2CH_2CH(CH_3)_2$
3	1-butanol 3-methyl	730	88.15	$CH_3CHCH_2CH_2OH$ (CH3 above CH)
4	1-butanol 3-methyl acetate		130.19	$CH_3CO_2-CH_2CH_2CH(CH_3)_2$
5	2-butanol 3-methyl	676	88.15	$CH_3CH(OH)CH(CH_3)_2$
6	3-buten-1-ol 3-methyl	724	86.13	$CH_3=C-CH_2CH_2-OH$ (CH3 above C)
7	ethanol		46.07	C_2H_5OH
8	2-furan methanol		68.08	C_4H_4O
9	heptanol	971	116.20	$CH_3(CH_2)_5CH_2-OH$
10	5-hepten-2-ol 6-methyl	986	126.20	$CH_3CH_2CH=CHCH_2CH_2OH$
11	1-hexanol	867	102.17	$CH_3(CH_2)_4CH_2OH$
12	1-hexene-1-ol		100.16	$(CH_3)_2C=CHCH_2CH_2CH(OH)CH_3$
13	2-hexene-1-ol		74.12	$CH_3CH_2CH_2C=CCH_2OH$ (H above C, H below CH2OH)
14	6-nonanol		144.26	$CH_3(CH_2)_7CH_2OH$
15	1-octanol	1072	130.23	$CH_3(CH_2)_6CH_2OH$
16	3-octanol	996	130.22	$EtCH(OH)(CH_2)_4CH_3$
17	1-octen-3-ol		128.21	$CH_3(CH_2)_4CHCH=CH_2$ (OH above CH)
18	7-octen-4-ol		128.21	$PrCH(OH)CH_2CH_2CH=CH_2$
19	pentanol	763	88.15	$CH_3(CH_2)_4OH$
20	1-penten-3-ol		86.13	$(CH_3)_2C=CHCH_2CH(OH)CH_3$
21	2-pentene-1-ol(E)-	749	86.13	$CH_3CH_2-C=C-CH_2OH$ (H H above C=C)
22	1-propanol		60.09	$CH_3CH_2CH_2OH$
23	1-propanol 2-methyl		74.12	CH_3CHCH_2OH (CH3 below CH)
24	thiacyclobutan-2-ol		89	$CH_2SCHCHOH$

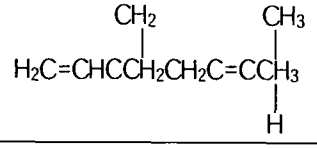
라. Sulfides

No.	Compounds	RI	M.W.	Molecular Formula or Structure
1	sulfur dioxide		64.06	SO_2
2	3-butenyl isothiocyanate		113	$CH_2=CHCH_2CH_2NCS$
3	N-butyl benzene sulfonamide		215	$PhSO_2NH(CH_2)_3CH_3$
4	allyl isothiocyanate		99.16	$CH_2=CHCH_2NCS$
5	allyl mercaptan methanethiol		75	$CH_2=CHSCH_3$
6	allyl propyl disulfide		147	$CH_2=CHCH_2SSC_3H_7$
7	diallyl sulfide		114.21	$(Ch_2=CHCH_2)_2S$
8	diallyl disulfide		146.28	$H_2C=CHCH_2SSCH_2CH=CH_2$
9	diallyl trisulfide		178.34	$H_2C=CHCH_2SSSCH_2CH=CH_2$
10	dimethyl sulfide		62.14	CH_3SCH_3
11	dimethyl disulfide		94.20	CH_3SSCH_3
12	dimethyl tetrasulfide		158.33	$CH_3SSSSCH_3$
13	dimethyl trisulfide		126.27	CH_3SSSCH_3
14	ethane isothiocyanato-		87.12	SCNEt
15	methyl allyl disulfide		88.17	$CH_2=CHCH_2SSCH_3$
16	methyl allyl sulfide		120.25	$CH_2=CHCH_2SCH_3$
17	methyl allyl trisulfide		152.31	$CH_3SSSCH_2CH=CH_2$
18	methyl isothiocyanato		73.12	$SCNCH_3$
19	methyl propyl sulfide		90.20	CH_3SPr
20	methyl propyl trisulfide		122.26	CH_3SSSPr
21	methyl propyl trisulfide		154.32	CH_3SSSPr
22	3-methylthio 1-propene		89	$CH_2=CHCH_2SCH_3$
23	2-penyl propyl disulfide		184	$C_6H_5SSC_3H_7$
24	trans propenyl methyl sulfide		126	$C_6H_5SCH_3$
25	n-propyl 1-propenyl sulfide		115	$CH_2=CHCH_2SC_3H_7$

마. Thiazoles

No.	Compounds	RI	M.W.	Molecular Formula or Structure
1	isothiazole 3-methyl		99	C_4H_5NS

바. Terpenoids

No.	Compounds	RI	M.W.	Molecular Formula or Structure
1	bisabolene		204.36	$C_{15}H_{24}$
2	borneol		154.25	$C_{10}H_{18}O$
3	camphene		136.24	$C_{10}H_{16}$
4	1,8-cineol		154.25	$C_{10}H_{18}O$
5	farnesene		204.36	$C_{15}H_{24}$
6	α-curcumene		202.34	$C_{21}H_{20}O_6$
7	dl-limonene		136.24	$C_{10}H_{16}$
8	β-myrcene		136.24	
9	noneol		136.24	$C_{10}H_{16}$
10	1-phellandrene		136.24	$C_{10}H_{16}$
11	β-phellandrene		136.24	$C_{10}H_{16}$
12	α-pinene	970	136.24	$C_{10}H_{16}$
13	β-pinene		136.24	$C_{10}H_{16}$
14	sabinene		136.24	$C_{10}H_{16}$
15	β sesquiphellandrene		136.24	$C_{10}H_{16}$
16	ϒ-terpinene		136.24	$C_{10}H_{16}$
17	α-zingibrene,		194.23	$C_{11}H_{14}O_3$

사. Ketones

No.	Compounds	RI	M.W.	Molecular Formula or Structure
1	4-hydroxy-3-hexanone		116.16	$OCHCH_3$
2	6-methyl-5-hepten-2-one		126.20	$CH_3COCH_2CH_2CH{=}C(CH_3)_2$
3	3-pentanone	700	86.13	EtCOEt

아. Aromatic hydrocarbon

No.	Compounds	RI	M.W.	Molecular Formula or Structure
1	1,3 dimethyl benzene		106.17	C_8H_{10}
2	methyl benzene	759	92.14	$PhCH_3$

자. alicyclic hydrocarbon

No.	Compounds	RI	M.W.	Molecular Formula or Structure
1	cyclohexane ethoxymethoxy			$C_9H_{18}O_2$
2	cyclohexene 3-methyl		96.17	C_7H_{12}

차. Nitrogen compounds

No.	Compounds	RI	M.W.	Molecular Formula or Structure
1	3-butenenitrile		67.09	$H_2C=CHCH_2CN$
2	2-butanamine, 2-methyl-		87.16	$EtC(CH_3)_2(NH_2)$
3	trans-1-nitro-propene		87.08	$CH_3CH=CHNO_2$
4	pentanedinitrile		94.12	$NC(CH_2)_3CN$

카. Miscellaneous

No.	Compounds	RI	M.W.	Molecular Formula or Structure
1	2-butanone, 3-methyl		86.13	$CH_3CH_3CHCOCH_3$
2	1,3-dioxolane, 2,4,5-trimethyl-		116.16	$C_6H_{12}O_2$
3	1,3 dithiane 2-methyl		134	$C_5H_{10}S_2$
4	1,4-dithiane		120.24	$C_4H_8S_2$
5	ether		74.12	$CH_3CH_2-O-CH_2CH_3$
6	3-fluoro-1-propene		60.07	$FCH_2CH=CH_2$
7	1,5-hexadiene, 3-methyl		96.17	$CH_2=CHCH_2CH_2CCH_3=CH_2$
8	hydrazine trimethyl-		74.13	$CH_3N(H)N(CH_3)_2$
9	1-methylthio ethyl methyl		95	$CH_3-S-CH_3C_2H_5$
10	octatriene, dimethyl		136.24	$C_{10}H_{16}$
11	trans-2-pentanoate, ethyl		132	$CH_3(CH_2)_3C(O)OEt$
12	2-propanone		58.08	CH_3COCH_3
13	1-propene 1-methylthio-(Z)-		88.17	$CH_3CH=CHSCH_3$
14	1-propene 3-(methylthio)-		88.17	$CH_2=CHCH_2SCH_3$
15	proene trimethyl		94	$(CH_3)C_3H_7$
16	pyrazine methyl		94.12	$C_5H_6N_2$
17	2-(3-pyridyl)azetidine, 1-methyl		95	$CH_2=CHCHCH_2CCH_3=CH_2$
18	spiropentane		68.12	C_5H_8
19	2-thiazolidinethione		119.21	$C_3H_5NS_2$
20	thiirane methyl		74.15	C_3H_6S
21	thiourea		76.12	H_2NCSNH_2
22	urea n,n'-dimethyl-		88.11	$CH_3NHCONHCH_3$

3. 향미전이 연구용 모델시스템 개발

연구의 초기에 김치의 숙성중 물질의 전이를 양적 변화의 방향에서 연구할 계획이었으나 연구과정중 물질의 분해 및 생성과정을 구명하는 데에는 정량적 의미보다 정성적 의미가 더욱 중요하게 대두되었다. 또한 김치 자체의 숙성조건을 인위적으로 변화한 조건에서 밝혀진 연구결과가 자연적 발효조건에서도 동일한 결과를 기대할 수 없을 것으로 추정되었다. 아울러 각종 양념이 풍부히 첨가된 김치의 경우는 숙성중에 생성되는 여러 가지 방해물질에 의해 정확한 물질의 생성 및 분해경로의 추적이 불가능하여 원부재료가 간단하고 실험의 용이성이나 균질성이 적합한 물김치를 향미 전이 연구용 모델시스템으로 설정하였다. 김치의 제조는 시중에서 구입한 배추를 정선하여 4등분으로 절단하고 15% 소금물에 5시간 절인 후 세척하였다. 세척후 물빼기를 시키고 다음과 같은 비율로 김치를 제조하여 4℃의 가정용 냉장실에서 숙성시키며 분석하였다.

표 2-5 동위원소 전이 연구용 김치의 원부재료 혼합비율

원부재료	첨가량, %
배추	50
전분	3
물	44
식염	3

4. 전분의 첨가가 김치의 휘발성 향기성분에 미치는 영향

김치를 담글 때에 흔히 전분이나 찹쌀을 호화해서 넣는 경우가 많으며 이러한 목적은 김치의 맛이 더욱 시원하고 감칠맛이 증대된다고 한다. 실제로 김치의 숙성중 당류의 변화는 매우 커 숙성중 계속 공급과 소모의 평형을 이루다가 김치로서의 상품가치가 떨어지게 되면 이들의 함량도 떨어지게 된다. 전분의 첨가가 김치의 향미성분에 미치는 영향을 조사하기 위해 전분이 첨가된 동치미와 대조구의 주요 향기성분의 분포를 비교하였다.

표 2-6 전분첨가에 의한 동치미 향기성분

Peak No.	Retention Time	Compounds	전분 첨가구		대조구	
			Relative Abundance	area %	Relative Abundance	area %
1	3.30	ethanol	2581	10.58	2141	8.71
2	3.60	acetic acid methyl ester	496	2.03	304	1.24
3	3.82	1-propanol	575	2.36	568	2.31
4	4.26	ethyl acetate	2456	10.07	2251	10.07
5	4.49	1-propanol, 2-methyl	2415	9.90	2521	9.16
6	5.21	1-butanol	91	0.37	100	0.44
7	5.52	1-penten-3-ol	230	0.95	269	1.09
8	5.87	ethanethioic acid, S-methyl ester	4555	18.67	5185	21.10
9	6.18	propanoic acid ethyl ester	46	0.19	74	0.30
10	7.40	disulfide, dimethyl	6888	28.23	6348	25.84
11	7.78	1-butanol, 2-ethyl-	164	0.68	349	1.42
12	15.94	1-butanol, 3-methyl, acetate	229	0.94	351	1.43
13	16.13	1-Butanol, 2-methyl-, acetate	102	0.42	62	0.25
14	18.51	disulfide, methyl 2-propenyl	490	2.01	556	2.26
15	19.69	dimethyl, methyl propyl	65	0.27	141	0.57
16	20.32	disulfide, trans propenyl methyl-	45	0.18	75	0.31
17	22.51	trisulfide, dimethyl-	957	3.93	1343	5.47
18	23.87	1-octen-3-ol	32	0.43	21	0.18
19	25.32	ethyl hexanoate	72	0.30	24	0.30
20	34.59	trisulfide, methyl 2-propenyl	179	0.73	134	0.09
21	38.72	octanoic acid ethyl ester	141	0.58	184	0.58
22	39.58	tetrasulfide, dimethyl-	11	0.05	23	0.05
23	42.23	acetic acid, 2-phenylethyl ester	36	0.15	34	0.15

동치미 향기성분의 특성은 다른 김치에 비하여 알코올류의 양이 많고 방향성이 있는 에스테르 화합물의 양도 많은 특성이 있다. 이러한 현상은 무에서 용출된 당이 주로 이상발효경로를 거치며 이상발효 과정이 다소 활발한 데에 원인이 있는 것으로 보인다. 그러나 동치미에 전분을 첨가한 경우 향기성분이 대조구와 비교할 때 뚜렷한 차이

가 나타나지 않아 전분첨가 영향은 휘발성 향기성분 보다는 비휘발성 정미성분에 집중적으로 연구할 필요가 있는 것으로 생각되었다.

전분의 첨가에 의한 향기성분의 면화는 그다지 큰 영향을 미치지 못하였다. 따라서 김치에 전분을 직접 첨가할 때에 젖산균의 발효에 의해 젖산이 되는 거나 만니톨로 변화하나 주로 순상발효에 의해 주로 젖산이 생성되는 것으로 추정되었다. 문에 유산발효로 전환된다는 것이라 볼 수 있다. 한편 hetero형 발효균은 aldolase(EMP경로의 key enzyme)의 활성이 없는 것이 특징이다. 따라서 hetero형에서는 산화적인, pentose phosphate경로를 거쳐서 glucose를 분해한다. 따라서 숙성 초기에는 homo형에서와 마찬가지의 과정을 지나 젖산이 되고 acetyl phosphate는 acetaldehyde를 거쳐서 환원되어 ethanol이 된다.

아울러 hetero형 유산균인 *L. brevis*와 *L. buchneri*는 혐기적으로 glucose를 분해하지 않고 호기적인 대사과정으로 glucose를 발효하여 젖산과 CO_2 외에 초산도 생성시킨다. 따라서 발효균인 *Lactobacillus plantarum* 이 발효과정중 정상 발효산물인 젖산을 생성하지만 우리나라의 김치에서는 정상 발효 이외에도 *Leuconostoc mesenteroldes*와 *Lactobacillus brevis* 에 의해 주원료인 배추와 무의 당으로부터 이상 발효산물인 젖산, 초산, 알코올, 탄산가스, 만니톨, 덱스트린 등이 생성되는 것이다. 그러나 전분의 첨가로 향기성분에 큰 차이점은 보이지 않았다.

5. 향미성분과 극미량성분의 분해 및 생성 경로추적 실험

김치의 향미성분과 극미량 성분의 분해경로를 추적하기 위하여 Gas Chromatograph에 의한 김치의 당류를 분석하기 위한 실험을 실시하였다. 일반적으로 당은 HPLC에 의한 분석이 많으나 동위원소로 표식된 당을 검출하거나 분해산물을 추적하기에는 부적합하여 GC를 사용하는 방법을 채택하였다. 당의 분석은 김치를 담글 때에 안정 동위원소가 표식된 전분, fructose, glucose 및 mannitol을 각각 첨가하여 숙성후 동위원소가 증가된 성분을 추적하여 물질의 전이과정을 추적하였다. 시료의 처리는 김치의 국물을 취하여 여과한 다음 여과액 5㎖ 동결건조하고 pyridine 300㎕,

hexamethyl disilizane(HMDS) 270㎕, trifluoroacetic acid(TFA) 30㎕를 가한 다음 40℃에서 30분간 반응시켜 trimethylsilyl 유도체를 만들었다. 이때 정량분석을 위하여 내부표준물질로서 methyl stearate가 들어있는 pyridine용액을 일정량의 표준 환원당과 시료에 가하여 GC로 분석하였으며 분석조건은 다음 표 2-7과 같다.

표 2-7 Analytical Condition of Gas Chromatograph for Monosaccharides

Gas Chromatograph	Hewlett-Packard 5890
column	BP-10, 0.32mm x 25m
oven temperature	170℃(1min) - 5℃/min - 230℃(10min)
carrier gas	He, 12psi
injection	0.3㎕
split ratio	1:100
make-up gas	nitrogen, 30㎖/min
detector	flame ionization detector
injector temperature	250℃
detector temperature	270℃

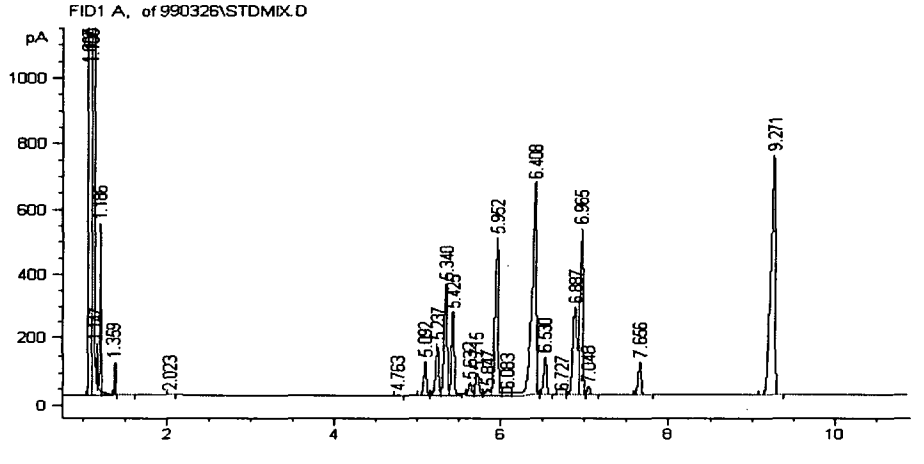


그림 2-6 Gas Chromatogram of Monosaccharides

맛있는 김치와 맛없는 김치의 차이는 여러 가지 인자에 의해 좌우될 것으로 생각된다. 김장김치 특유의 청량감은 발효산물인 용존 탄산가스에 의한 것이며 약간 달콤한 맛은 당류나 아미노산에 의한 것으로 생각된다. 본 연구에서는 김치를 담을 때 전분을 첨가하는 경우 이러한 김치 특유의 맛이 향상되는 점을 착안하여 당류의 생성 및 분해경로를 추적하고 맛있는 김치를 선도하는 성분을 구명하기 위하여 당류의 분석에 치중하고 있다. 본 분석이 끝나면 동위원소가 표식된 전분을 김치에 첨가하여 숙성중

표 2-8 김치 숙성중 전분 첨가에 의한 당의 변화 mg/100g

당		숙성기간, 일				
		0	7	14	21	28
무첨가	glucose	7.8	4.7	2.2	2.0	-
	fructose	2.1	1.1	0.5	0.2	0.1
첨 가	glucose	23.1	685.7	257.4	62.7	77.0
	fructose	5.6	91.6	54.9	53.0	50.8

전분의 분해경로와 생성된 당과의 함량변화와 맛과의 상관관계를 확인하였다.

이번 실험에선 김치를 담글 때 호화된 전분을 첨가한 김치와 첨가하지 않은 물김치를 대상으로 당류의 변화를 분석하였다. GC로 분석한 당류의 숙성중 변화는 다음 표 2-8과 같다. 전분을 첨가한 경우 발효초기에 유리당의 함량이 급격히 증가하여 glucose의 경우 첨가구의 함량은 무첨가 처리구에 비하여 약 10배 가량 많은 양이 검출되었으며 fructose 역시 상당량이 검출되었다. 김치의 숙성이 진행되면서 이들의 함량도 감소하기 시작하여 김치의 숙성이 진행됨에 따라 이들 성분이 다른 성분으로 분해됨을 알 수 있었다.

이제까지 보고된 연구에 의하면 젖산발효에는 정상발효와 이상발효의 두 가지 경로가 있으며 정상발효 경로에서 pyruvate 까지는 alcohol 발효의 경우와 같이 Embden-Meyerhof-Parnas (EMP) 식의 해당과정을 거치지만 그 이후에는 lactic dehydrogenase에 의해 NADH + H 의 존재 하에 환원되어 lactic acid가 생성된다고 한다. 따라서 주정발효와 유산발효의 차이는 유산균에서는 carboxylase가 결여되어 있

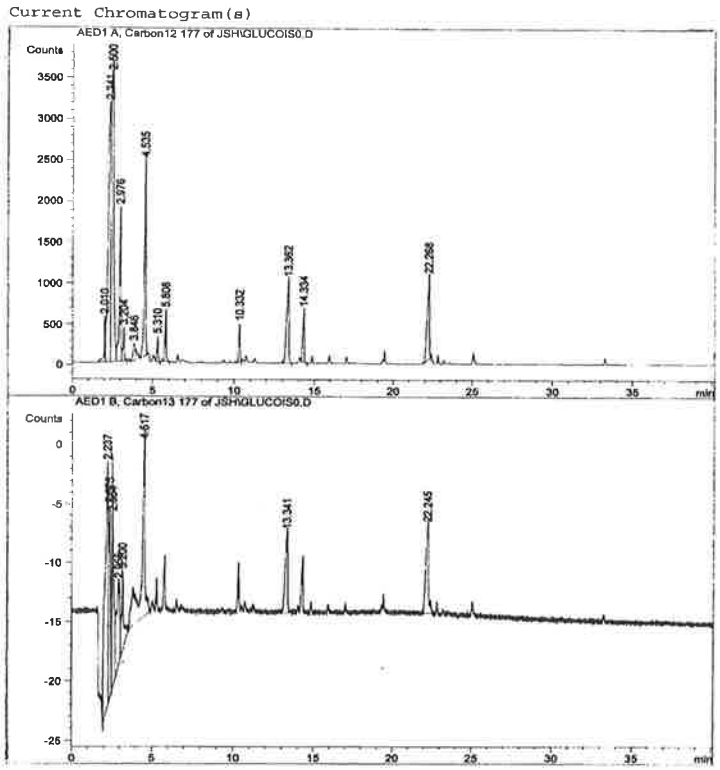


그림 2-7 Stable Isotope Profiles of Monosaccharides

기 때문에 유산발효로 전환된다는 것이라 볼 수 있다.

한편 hetero형 발효균은 fructose-1,6-diphosphate를 triose로 분해하는 aldolase(EMP 경로의 key enzyme)의 활성이 없는 것이 특징이다. 따라서 hetero형에서는 산화적인, pentose phosphate경로를 거쳐서 glucose를 분해한다. 즉, glucose-6-phosphate는 CO_2와 ribulose-5-phosphate로 분해되고 ribulose -5-phosphate는 다시 C_2-화합물인 acetyl-phosphate와 C_3-화합물인 glyceralde-phosphate로 나누어진다. Glyceraldehyde-3-phosphate는 homo형에서와 마찬가지의 과정을 지나 젖산이 되고 acetyl phosphate는 acetaldehyde를 거쳐서 환원되어 ethanol이 된다.

아울러 hetero형 유산균인 *L. brevis*와 *L. buchneri*는 혐기적으로 glucose를 분해하지 않는다. 그러나 flavoprotein enzyme에 의해 산소를 소비하여 NADH를 재산화(reoxidation) 함으로써 호기적인 대사과정으로 glucose를 발효하여 젖산과 CO_2 외에 초산도 생성시킨다.

$$GLUCOSE + O_2 = LACTATE + ACETATE + CO_2$$

한편 서양의 sauerkraut에서 주 발효균인 *Lactobacillus plantarum* 이 발효과정 중 정상 발효산물인 젖산을 생성하지만 우리나라의 김치에서는 정상 발효 이외에도 *Leuconostoc mesenteroldes*와 *Lactobacillus brevis* 에 의해 주원료인 배추와 무의 당으로부터 이상 발효산물인 젖산, 초산, 알코올, 탄산가스, 만니톨, 덱스트린 등이 생성되는 것이 가장 큰 차이점으로 볼 수가 있다.

본 연구에서는 서양의 sauerkraut의 발효기작과 차이가 있는 김치에서 숙성과정 중 김치에 첨가된 다당류의 거동을 분석하기 위해 안정동위원소가 표식된 다당류를 김치에 첨가하여 발효시키고 이들의 계속된 분해과정을 추적하기 위한 실험으로 안정 동위원소 C^{13}으로 치환된 당을 분석하였다. 아래 그림 2-7과 같이 상단부의 크로마토그람은 당에 포함된 C^{12}의 검출결과를 나타낸 것이며 하단부에는 안정동위원소인 C^{13}의 출현을 나타낸 크로마토그람이다. 이와 같은 실험의 결과로 김치의 숙성시 당류의 거동에 대한 추적이 가능하며 이를 응용하여 김치의 맛을 주도하는 성분의 생성 및 분해 경로를 구명하여 이 성분의 생성을 촉진하는 발효공정을 설정할 수 있을 것으로 생각된다.

제3장 김치의 맛성분의 변이경로추적

제 1절 연구수행 내용

한국의 전통식품이라면 당연히 첫번째로 꼽히는 김치는 그 제조상의 역사와 전통에 비하여, 과학적인 측면에서의 고찰은 그 역사가 그렇게 깊다고 할 수는 없다. 그러나 근래에는 김치에 관한 여러 측면에서의 연구결과 들이 속속 발표되어 김치의 우수성이 과학적으로 잘 뒷받침되고 있다. 또한 김치의 발효 식품으로서의 우수성은 세계적으로 인정받아 일본을 위시한 여러 국가에서의 관심있는 건강 식품으로 자리 매김을 하고 있는 중이다. 그러나 김치는 대부분의 발효식품이 그러하듯이 살아 있는 식품으로서 살아 있다는 것은 어느 때에는 종말이 있음을 의미한다. 즉 저장에 따라 김치의 식품으로서의 가치는 증가와 감소의 경과를 따르게 마련이다. 본 연구는 지금까지 연구들에서는 크게 다루지 않았던 내용중 김치의 저장에 따라 나타나는 좋지 못한 냄새나 맛(뭇내 혹은 굿내라고 부름)의 원인 물질을 밝혀내고, 나아가서는 그들의 생성과정을 밝혀 생성을 제어하는데 그 목적을 둔 연구로서 우선 일차적으로는 이러한 맛의 원인 물질이리라 예측되는 휘발성, 비휘발성 유기산의 분석 방법의 확정과 그들의 동정에 촛점을 맞추었다.

1. 유기산의 분석법 조사 및 확정

김치가 젖산 발효 식품이라는 관점에서 lactic acid, succinic acid, malic acid, citric acid 등의 몇 종의 유기산 분석으로 그 초점을 맞추어 왔다. 그러나 김치는 숙성과정 수많은 미생물 등의 복합적인 작용으로 유기산의 성분에 많은 변화가 있으리라 추측된다. 물론 이러한 유기산의 생성은 김치의 저장이나, 원료의 조건과 크게 상관이 있으리란 것은 당연한 것이다. 그리하여 본 연구는 이러한 생물학적인 기작에 의하여 생성될 수 있는 유기산의 분석에 초점을 맞추어 분리능이 좋은 gas chromatography를 이용하여 다양한 유기산을 그 함량이 미미한 것까지 분석하기 위한 방법을 찾도록 하였다.

가) TBDMS(Tributhyldimethyl silyl)ester의 유도체화로의 분석

휘발성 및 비휘발성 유기산이 동시에 분석 가능한 것으로 보고된 김등의 방법으로 김치의 유기산을 분석하였다. 이 방법은 추출된 유기산을 triethylamine으로 반응시켜 triethylammonium 염으로 만든 후 종래의 methyl ester유도체나 TMS(trimethylsilyl) ester의 방법을 통한 유도체가 수분에 불안정함을 해결시킨 TBDMS(Tributhyl dimethyl silyl)ester의 유도체화로 GC분석용 시료 준비과정으로 한다는 것이 중요하다.

(1) 분석방법

시중에서 구입한 배추김치 시료를 자연스럽게 draining시킨 후 시료 50g을 취하였다. 여기에 증류수 100ml을 첨가하여 homogenizing 시킨다. 이어서 여과지를 이용하여 여과액을 받고, 잔사는 다시 증류수 100ml을 첨가한 후 homogenizing시켜 여과지로 여과한 후 여액은 앞의 것과 합한다. 합쳐진 여액은 NaOH를 이용하여 pH를 8.6-8.9로 조정하여 감압하에서 60℃의 온도로 농축하여 약 5ml이 되도록 한다. 이어서 diethyl ether 2ml로 2번 씻어낸 후 수용액 부분은 다시 혼합용액(diethyl ether : methanol = 9 : 1) 2ml로서 2번 씻어내고, 수용액의(여과액) pH를 진한 황산을 이용하여 pH 2이하로 떨어뜨린다. 그리고 NaCl로 포화시키고 diethyl ether 10ml로 3번 추출한다. 이때 추출된 유기 용매의 1/5을 취한 후 triethylamine 10μl를 첨가한 후 60℃에서 약 200μl가 되도록 농축시킨다. 이어서 소량의 $MgSO_4$로 탈수시키고 N-methyl-N-(tert.-butyldimethylsilyl)trifluoroaceamide(MTBSTFA) 20μl와 isooctane 20μl를 첨가하여 60℃에서 TBDMS유도체로 만든후 0.5μl GC에 주입하여 분석한다. 그림 3-1에 전과정을 정리 하였다. GC조건은 표 3-1에 나타내었다.

kimchi 50g

↓ addition 100ml D.W

homogenizing

↓

filteration with filter paper(TOYO avantec no.2)

↓ ↓

filtrate residue

↓ ↓ addition 100ml D.W.

↓ ↓ homogenizing

↓→→→→→→→→ ↓

filteration with filter paper

↓

filterate

↓ basify to pH 8.6-8.9 with NaOH

↓ concentrate to 5ml at 60℃ under reduced

↓ pressure

wash with diethyl ether (2ml X 2)

↓ ↓

aqueous layer organic layer

↓ wash with diethyl ether : methanol(9:1)

↓ (2ml X 2) ↓

aqueous layer organic layer

↓ acidify to pH2 with conc. H_2SO_4

↓ saturation with NaCl

extraction with diethyl ether(10ml X 3)

↓ ↓

organic layer aqueous layer

↓ take 1/5 organic layer

↓ addition 10μl triethylamine

concentrate to 200μl

↓ derivatization(addition 20μl MTBSTFA and

↓ 20μl isooctane), reaction at 60℃ for 2hours

GC injection

그림 3-1 Organic acid analysis for kimchi by TBDMS derivatization

(2) 분석의 결과

상기의 방법으로 행해진 TBDMS유도체화에 의한 유기산 분석의 반응 시간의 적정화를 위한 결과는 아래와 같게 나타났다. Table 2의 결과에서 본 유기산 분석의 유도체화 반응의 적정 시간은 30분은 부족하고, 2시간과 3시간의 반응시간에는 크게 변동이 없음으로 2시간을 반응의 적정 시간으로 결정하였다.

표 3-1 Conditions of GC analysis for TBDMS derivative of organic acid

Instrument	HP5890 series II
Column	Ultra 2 (HP) (0.32mm X 25m)
Oven temp.	60℃(2min) to 280℃(20min) at 4℃ /min
Carrier gas	Helium, 5.7psi
injection	0.5μl
Detector	FID
Injector temp	280℃
Detector temp	300℃

표 3-2 Area percentage on the total intergraed area according variation TBDMS derivatization time(%) and tentative identification of peaks

no. of peak	% of area		
	30min	2hrs	3hrs
1(formic acid)	15.05	10.87	11.90
2(acetic acid)	1.23	0.71	0.87
5(oxalic acid)	1.08	0.70	0.66
7(lactic acid)	8.08	6.90	6.32
9(malonic acid)	2.76	2.82	2.66
10(pyroglutamic acid)	0.50	0.63	0.34
11	0.27	0.21	0.26
12(succinic acid + ?)	42.09	54.00	52.33
15	0.25	0.44	0.39
17	0.11	0.43	0.56
18	0.38	0.55	0.58
19(propyl malonic acid)?	1.37	2.00	2.11
20	1.22	2.31	2.43
21(fumaric acid)	0.58	0.76	0.82
22(itaconic acid)	0.22	0.18	0.17
23	0.31	0.35	0.20
24	0.86	1.27	1.32
32	0.26	1.08	1.06
33(octadecenoic acid)	0.62	0.82	0.88
37(fatty acid)	0.26	1.59	1.45

상기의 방법으로 시중 판매 김치를 구입하여 분석한 결과 종래의 방법에서는 10개의 peak내외를 분리 할 수 있었으나 본 실험에서는 20개 이상의 peak를 분리 할 수 있었다. 특히 이 방법은 유기산중 휘발성이 강한 formic acid와 acetic acid도 분석이 가능한 것으로 나타난다. 저장기간이 다른 배추김치의 유기산을 분석하여 lactic acid의 면적을 100으로 하여 나타낸 결과를 표 3-2에 나타내었다.

표 3-3 TBDMS derivatives of organic acids in Kimchi.

no. of peak	% normalized peak area	
	Kimchi A	Kimchi B
1(formic acid)	177.396	211.541
2(acetic acid)	20.378	*
5(oxalic acid)	20.018	23.205
7(lactic acid)	100.000	100.00
9(malonic acid)	44.809	36.146
10(pyroglutamic acid)	8.179	4.264
11	3.899	0.645
12(succinic acid + ?)	803.066	554.127
15	5.361	3.277
17	5.978	0.487
18	0.438	5.123
19(propyl malonic acid)?	29.478	16.836
20	40.223	4.145
21(fumaric acid)	11.792	8.341
22(itaconic acid)	2.887	1.268
23(lauric acid)	4.502	3.267
24	16.764	0.698
32	14.907	3.911
33(octadecenoic acid)	10.981	0.457
37(fatty acid)	24.331	4.214

T : trace

Kimchi A : 1 week fermented commercial cabbage kimchi in the refrigerator

Kimchi B : 2 weeks fermented same commercial kimchi

* : the peak is not integrated

본 실험에서는 triple로 행한 실험에서 각 peak의 면적은 5-20%의 편차를 나타내었다. 그러나 본실험중 succinic acid, oxalic acid에서 편차가 크게 나타났고, 이것은

blank test에서 TBDMS 유도체화 반응중 나타나는 peak가 비슷한 retention time대에서 나타남을 확인하였다.

(3) 유기산의 확인

GC-MSD를 통한 김치중의 유기산의 확인 작업중이며, 특히 lactic acid(peak No. 7), succinic acid(peak No.12)는 표준품을 이용한 mass spectrum을 통하여 확인하였다. 그 외의 peak의 동정은 표준품을 통하여 retention time은 확인되었다. 앞으로 표준품의 유도체를 통한 mass spectrum의 확인이 필요하다. 표 3-3에 12종의 동정된 유기산의 명명을 표시하였다. 김치시료의 total ion chromatogram과 peak 7과 peak 12 그리고 lactic acid 와 succinic acid의 표준품의 mass spectrum을 구하였다.

나) methyl ester 유도체화를 통한 분석

Methyl ester반응이 수분의 함량에 민감하여 쉽게 역가수분해가 일어나는 등의 몇몇의 문제점이 지적되고 있지만 실험방법의 간단함 등으로 널리 사용되는 GC를 이용한 유기산 분석방법중의 하나다.

(1) 분석방법

유기산의 추출방법에 2가지로 실험을 하였다. 첫째는 앞의 TBDMS (Fig.1)유도체화 과정에서와 동일하게 하였다. 즉 diethyl ether로 추출된 추출물을 감압 농축기로 완전히 농축한 후, 소량의 methanol으로 녹여 4ml의 vial에 옮겨서, 수분을 제거하기 위하여 105℃ dry oven에서 8시간 건조 시켰다. methyl ester 유도체 반응과정은 하등의 방법으로 하였다. 즉 시료가 건조된 vial에 BF_3/methanol 혼합용액 2ml, $CHCl_3$ 2ml을 첨가하여 60℃ 에서 30분 반응시키고, 여기에 포화된 ammonium sulfate용액 4ml을 첨가한 후 유기용매층을 분리하여 GC에 0.5μl injection 하였다. 두번째는 본 연구를 수행하면서 유리당의 분석도 동시에 실행한다. 그러므로 여기서 당분석용 시료를 준비함에 이온교환수지를 이용하게되고, 여기서 이온교환수지가 유기산도 흡착함으로, 이렇게 흡착된 유기산을 탈착시켜, methyl ester유도체로서 GC분석을 시도하였다. 즉 유리당 실험의 전체과정인 Fig.10 에서 유기산이 흡착된 resin A와 B에 각각 6N의 개미산 용액을 50ml 첨가하여 상온에서 4시간동안 약하게 진탕한 후 용액을 취하고 다시

6N 개미산 용액 50ml을 첨가하여 1시간 진탕한 후 여과하여 여액을 감압 농축기로 60℃에서 완전히 농축하여 소량의 methanol로 녹여 vial에 옮긴 후 105℃ 의 dry oven에서 8시간동안 완전히 건조 시킨 후 methyl ester 유도체화 반응을 앞에서 설명된 방법으로 처리한 후 GC로서 분석한다. 이때 GC조건은 표 3-4에 나타내었다.

표 3-4 Conditions of GC analysis for methyl ester of organic acid

Instrument	HP5890 series II
Column	HP20M(HP, 0.32mm X 25m)
Oven temp.	60℃(2min) to 210℃(20min) at 4℃ /min
Carrier gas	Helium, 5.7psi
injection	0.5μl
Detector	FID
Injector temp.	250℃
Detector temp.	270℃

(2)분석결과

Diethyl ether로 추출된 methyl ester유도체를 통한 유기산의 chromatogram과 분석 결과를 Fig. 8 와 table 5에 나타내었다. 유기산의 확인은 단지 표준품을 통한 retention time으로만 확인하였다. Table 5 는 lactic acid의 peak 면적을 100으로 하여 계산한 결과를 나타낸 것이다. 우선 김치A와 김치B는 시중에 판매되는 김치를 구입하여 제조일로부터 각각 1주일과, 2주일 저장된 시료, 김치C는 가정에서 제조된 김치로서 상온에서 상당기간 저장되어 " 뭇내"가 아주 많이 나는 시료였다. TBDMS 유도체화를 위한 것과 동일한 방법으로 유기산을 추출하여 methyl ester 유도체로서 분석한 것이다. methyl ester 유도체화의 반응 chromatogram이 TBDMS의 그것보다는 훨씬 단순하게 나타남을 한눈에 알 수 있다. 그리고 A 와 B의 김치에서 저장 기간이 적은(1주일) 시료A는 유기산의 종류가 다양하고 풍부함을 볼 수 있다. 표 3-5를 보면 lactic acid와 succinic acid의 비율이 1주일 저장된 시료와 장기간 저장된 시료에서 반대로 나타난 것을 알 수 있다.

표 3-5 Methyl ester of organic acid in kimchi

Samples / No. of peak	% normalized peak area		
	Kimchi A	Kimchi B	Kimchi C
1(lactic acid)	100	100	100
2	0.086		
3(oxalic acid)	0.238	1.542	
4(malonic acid)	0.599	T	
5	0.824	1.979	4.268
6(fumaric acid)	0.940	3.930	
7(levulinic acid)		T	
8		1.867	
9(succinic acid)	4.887	41.962	126.753
10			
11			
12	3.997	T	7.757
13	2.331	T	5.526
14(malic acid)	0.170	1.777	
15		T	
16		T	6.375
17	0.312	T	52.496
18	0.755		18.753
19		2.721	14.099
20	0.116	T	11.409
21	1.010	7.367	76.189
22(citric acid)	0.505		
23(pyroglutamic acid)	0.738	4.630	T

T : trace

Kimchi A : 1 week fermented commercial cabbage kimchi at 5 and the organic acid is extracted by the same method as TBDMS derivatives preparation

Kimchi B : same extraction for organic acid with 2 week stored Kimchi

Kimchi C : Home made cabbage kimchi which is overfermented(off-flavour and off-taste)

이온교환 수지를 이용하여 유기산을 회수한 후 추출하는 방법으로 김치의 유기산의 분석결과는 표 3-6에 나타내었다. 처리결과 resin A 에서 월등히 많은 양의 유기산이 추출되나, resin B에서 회수되는 양도 상당히 높게 나타났다. 특히 malonic acid, peak 8, peak 20은 resin B에서 resin A보다 많은 양을 추출하는 결과를 나타내고 있

다. 또한 resin을 이용하지 않고 직접적으로 추출한 것과 비교할 때(표 3-5), resin을 이용한 유기산의 분석법이 다양한 peak 를 보여줌으로 resin회수에 의한 유기산의 추출율이 높다는 것을 알 수 있다. 여기서 연구자는 유기산 모델 수용액을 이용한 resin의 유기산의 회수율을 확인하고자 한다.

표 3-6 Organic acid analysis using ion exchange resin in Kimchi

No. of peak	Peak Area		RB/RA	Normalized peak area*
	RA	RB		
1(lactic acid)	14183392	1625637	0.115	100
2	569526	48999	0.086	3.912
3(oxalic acid)	27692	14982	0.542	0.270
4(malonic acid)	15038	17282	1.149	0.204
5	48857	23528	0.482	0.458
6(fumaric acid)	28441	14658	0.515	0.273
7(levulinic acid)	104830	21625	0.206	0.800
8	131934	444577	3.379	3.647
9(succinic acid)	654151	72305	0.111	4.600
10	33490	10157	0.303	0.276
11	97479	T	T	0.617
12	415888	11475	0.028	2.703
13	261916			1.657
14(malic acid)	47735			0.302
15	33378			0.211
16	34777	T	T	0.220
17	111392	15658	0.141	0.804
18	182190			1.152
19	145557	87644	0.602	1.475
20	80875	229864	2.842	1.966
21	12735			0.081
22(citric acid)	76311			0.483
23(pyroglutamic acid)	1453495	323619	0.223	11.241

R1 : Methyl ester of organic acid from resin A(AG501-X8 mixed bed resin) in Kimchi
R2 : Methyl ester of organic acid from resin B(AG1-X4 anion exchange resin) in Kimchi
* : sum of each peak area from RA and RB is normalized by the value of sum of lactic acid area from RA and RB

다) 이온교환수지에 의한 유기산의 회수율

모델 유기산 수용액을 조제하여 각각의 이온교환 수지에 의한 유기산의 회수율을 methyl ester 유도체로서 분석 확인하였다.

(1) 실험 방법

유기산 수용액 혼합액은 lactic acid 13.15mg, succinic acid 7.7mg, malic acid 3.5mg, citric acid 5.15mg, pyroglutamic acid 3.9mg을 탈이온수 50ml로 정용하여 준비하였다. 이렇게 준비된 유기산 수용액에 혼합이온교환수지 (resin A로 , AG501-X8 mixed bed resin, 20~50mesh, Bio-rad) 10g을 첨가하여 상온에서 약하게 4시간 진탕한 후 원심 분리하여 상등액을 취하고, 다시 한번 더 20ml의 탈이온수로서 resin A을 세척하여 세척수를 앞의 수용액과 합쳐서 여기에 음이온 교환수지(resin B, AG1-X4 anion exchange resin,100~200mesh, Bio-rad)를 6g 첨가하여 1시간 상온에서 진탕한 후 원심 분리하여 상등액을 취하고, resin B에 다시 탈이온수 20ml을 첨가하여 세척한 후 앞의 상등액과 합하여 감압 농축한 후 건조시켜 methyl ester 유도체로 처리하여 회수되지 못한 유기산을 분석하였다. 이렇게 유기산이 흡착된 resin A와 B는 앞의 나) methyl ester 유도체화를 통한 분석의 두번째 이온교환수지를 이용한 실험과 동일하게 하여 resin A와 resin B의 유기산 회수율을 분석하였다. 이때 5종의 유기산의 정량적 계산은 각각의 유기산에 대한 표준곡선을 산출하여 계산하였다.

(1)이온교환수지의 유기산 회수율에 대한 결과

Resin A와 B의 유기산 회수 효과를 위한 실험결과는 표 3-7에 나타내었다. Resin A에서 평균 54.15%, resin B에서 6.79%의 회수율을 보이고 있다. 즉 2가지 사용 resin A 와 B를 합쳐서 전체적으로 볼 때 총 60.94%의 회수율을 보인다. 유기산중에서는 pyroglutamic acid의 회수율이 가장 높고, malic acid가 가장 낮게 나타났다. Resin B에서 pyroglutamic acid의 회수율이 아주 높게 나타났다.

표 3-7 Organic acid recovery by ion exchange resin					
Organic acid	Acid in Model sol. (mg)	Resin A recovered cont. (mg)	Resin B recovered cont. (mg)	Total(A + B) recovered cont. (mg)	Stds curve equation
lactic	13.15	7.39(56.20*)	1.47(9.95)	16.25(61.79)	y=2.53E5X+4.9E3
succinic	7.7	5.13(66.62)	0.92(8.97)	11.18(72.60)	y=5.52E5X+4.7E2
malic	3.5	2.09(59.71)	0.08(1.91)	4.26(60.86)	y=3.15E5X+2.7E3
citric	5.15	2.43(47.18)	0.10(2.06)	4.96(48.16)	y=2.56E5X+2.8E3
pyroglutamic	3.9	2.77(71.02)	1.11(20.04)	6.65(85.26)	y=1.08E5X+3.0E3
Av. recovery rate(%)		54.15	6.79	60.94	

* : recovery rate

라) 유기산 분석에 관한 결론

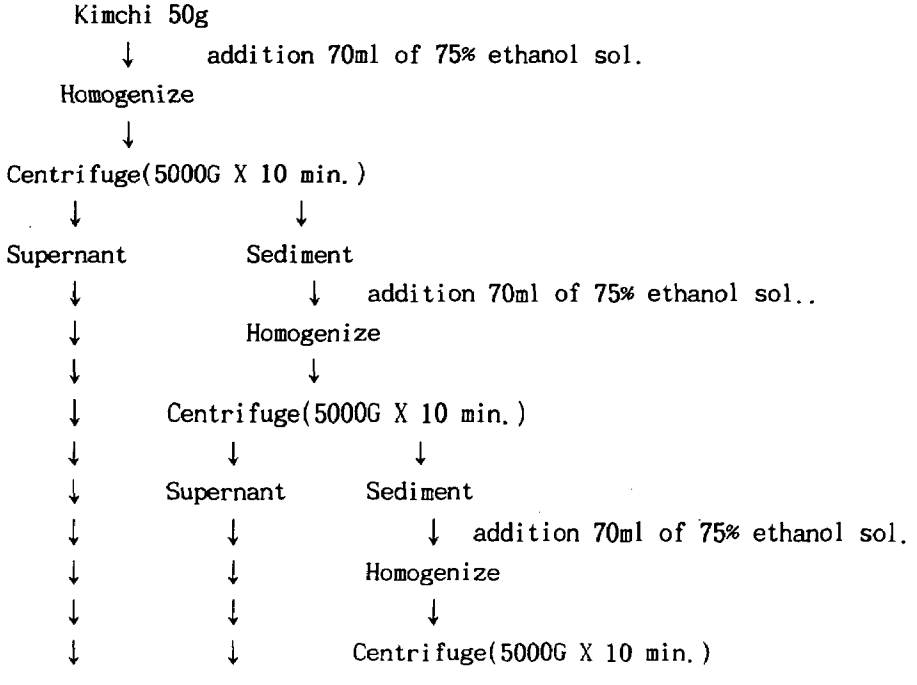
유기산의 분석 방법에 관하여 TBDMS유도체와 methyl ester 유도체로서 GC를 통한 분석법에 관하여 실험한 결과, methyl ester 유도체를 통한 분석이 방법이 간단하면서 깨끗한 chromatogram을 나타내는 것으로 나왔다. TBDMS의 방법은 유도체화의 반응중에 불순물이 생성되어 문제가 되었다. 유기산의 분석은 단순히 유기 용매에 의한 추출후 분석하는 것보다는 이온 교환 수지를 이용하여 유기산을 회수한 후 분석함이 효율적인 것으로 나타났다. 이때 본 실험에서 이용된 2종류의 수지를 모두 이용하는 것이 수율을 더욱 높일 수 있다.

2. 유리당의 분석 및 확인

채소 발효식품인 김치는 그 맛에서 유기산이 중요한 역할을 하고 또한 유기산은 당이 기질이 되어 미생물이 대사과정중 생성되고, 동시에 당 자체도 김치의 맛에서 중요한 역할을 한다. 그러나 당의 분석은 HPLC를 이용하거나 당유도체를 만들어 GC를 이용한 단당 혹은 이당류에서 주로 연구되어 왔다. 본 연구에서는 여러 가지 생리적인 특성으로 그 중요성이 강조되고 맛에도 영향을 끼치는 oligo당의 분석을 하고자한다.

가)분석방법

시중에서 구입한 배추김치 시료를 자연스럽게 draining시킨 후 시료 50g을 취하였다. 여기에 100ml의 75% ethanol용액을 첨가하여 homogenizing 시킨다. 이어서 10분간 5000G로 원심분리를 시행한 한 후 상등액은 취하고, 잔사에 다시 70ml의 75% ethanol용액을 첨가하여 앞의 방법과 동일하게 2번 반복하였다. 이렇게 얻은 상등액은 여과지를 통하여 여과하고, 그 여액을 취하여 이것을 탈이온수로서 250ml로 정용하고, 이중 50ml을 취한 후 여기에 resin A 10g을 넣고 실온에서 4시간 동안 천천히 진탕하여 이온성 물질을 흡착 시켰다. 이를 5000G에서 원심분리하여 상등액을 취하고, 잔사(resin A)에 다시 탈이온수 10ml을 첨가하여 세척하고, 세척수는 앞의 상등액에 합한다. 이 상등액에 resin B 6g을 첨가하여 상온에서 천천히 1시간 진탕시킨 후 원심분리하여 상등액을 취하고 다시 잔사(resin B를 탈이온수 10ml로서 세척하고, 세척수는 앞의 상등액과 합한다. 이 상등액은 60℃, 감압에서 10ml로 농축하고, 0.2 μm membrane filter로 여과한 후 HPLC와 ion chromatography(IC)로 분석한다. IC분석은 농축액을 다시 20배 희석하여 사용한다. 실험의 전체과정은 아래의 그림 3-2에 정리하였다. 그리고 HPLC와 IC 조건은 표 3-8과 3-9에 설명하였다.



↓ ↓ ↓ ↓

↓ ↓ Supernant Sediment

↓ ↓ ↓ ↓

Filtration with filter paper(TOYO avantec no.2)

↓ ↓

Filtrate Residue

↓

Concentrate to 50ml under reduced pressure at 60℃

↓

Adjust to 250ml with D.W

↓

Take 50ml of filtrate

↓

Shaking with 10g of AG501-X8 mixed bed resin(20~50mesh, Bio-rad) for 4hrs

↓ at room temp.

Centrifuge(5000G, 10min.)

↓ ↓

Supernant Sediment

↓ ↓

↓ Shaking with 10ml D.W.

↓ ↓

↓ Centrifuge(5000G, 10min.)

↓ ↓ ↓

↓ Supernant Sediment(ResinA for organic analysis)

↓ ↓

Shaking with 6g of AG1-X4 anion exchange resin(100~200mesh, Bio-rad)for 1hrs

↓

Centrifuge(5000G, 10min.)

↓ ↓

Supernant Sediment

↓ ↓

↓ Shaking with 10ml D.W.

↓ ↓

↓ Centrifuge(5000G, 10min.)

↓ ↓ ↓

↓ Supernant Sediment(Resin B for organic analysis)

↓ ↓

Concentrate to 10ml under reduced press at 60℃

↓

Filtration with 0.2 μm membrane syringe filter

↓

HPLC and IC analysis

그림 3-2 Preparation of samples for free sugar analysis in kimchi

표 3-8 Operation Conditions for free sugar analysis by HPLC

Instrument	Waters associate HPLC
Detector	Waters RI 410
Column	Sugar Pak(Waters, 3.9mm i.d. X 30cm)
Eluant	Water
Flow rate	0.5ml/min.
Tem.	90℃
Injection	5 μl

표 3-9 Operation conditions for oligosaccharide analysis by IC

Instrument	Dionex Bio LC
Column	Carbopac PA1(4.0 X 250mm)
Eluant #1	100mM NaOH
Eliant #2	100mM + 1M Sodium acetate
Gradient	Eluant #1 from 0 to 6min., ramp to 100%
	Eluant #2 at 46min.
Flow rate	1.0ml/min.
Chart speed	1.0cm/min.
Detector	PAD(3K)
E1	0.1 volts t1 : 2(300msec)
E2	0.6 volts t2 : 2(120msec)
E3	0.8 volts t3 : 5(300msec)

나)분석결과

HPLC를 통하여 분석한 결과는 표 3-10에 나타내었다. 9개의 peak(Fig.11)가 나타났고 그중 sucrose, glucose, fructose, mannose는 표준품을 통한 retention time 확인되었다. 오래 저장된 김치에서 전반적으로 당이 감소하는 것으로 나타나고, 단지 mannose는 크게 증가하였다. 나타난 peak 가운데 maltose 앞에 있는 두 peak는 oligo 당으로 추측되어, ion chromatography를 통하여 확인하였다. 그 결과는 HPLC를 통하여 확인한 glucose, fructose, sucrose외에 oligo당인 1-kestose, 1-nystose, 1-F-fructo-nystose를 확인 할 수 있었다. IC를 이용하여 분석된 Oligo당은 표 3-11에 설명하였다.

표 3-10 free sugar analysis by HPLC in Kimchi(mg/100g)

Peak no.	Kimchi A	Kimchi B
4(sucrose)	53.2	8.8
5(glucose)	510	220
6(fructose)	520	88.6
9(mannose)	0.5	105.6

Kimchi A : 10 days fermented commercial cabbage kimchi in the refrigerator

Kimchi B : 27 days fermented same commercial kimchi

표 3-11 Oligosaccharide analysis by IC in Kimchi(mg/100g)		
Oligosaccharide	Kimchi A	Kimchi B
1-kestose	0.032	0.044
1-nystose	0.132	0.14
1-F-Fructosyl nystose	0.006	0.024

Kimchi A : 10 days fermented commercial cabbage kimchi in the refrigerator

Kimchi B : 27 days fermented same commercial kimchi

3. 결론

본 연구를 통하여 아래와 같은 결론을 얻었다.

첫째 김치중의 유기산 분석은 TBDMS유도체보다는 methyl ester 유도체로 반응시켜, GC로 분석함이 결과가 안정된 것으로 나타났다.

둘째 유기산 분석시 이온 교환 수지를 이용하여 유기산 회수한 다음 methyl ester 유도체를 생성하여 분석함이 유기산의 추출율을 높여 분석에 더욱 효과적이다.

셋째 유리당의 분석은 그 양적인 차이로 인하여 단당류는 HPLC를 통하여, 미량 존재하는 oligo당은 IC를 사용하여 분석함이 효과적이었다. 시료의 전처리는 동일하게 하여, 최종 시료의 농도만 조절하면 분석이 가능하다.

제 2절 김치의 맛성분 만니톨

만니톨은 당알콜류의 일종으로 해조류 특히 갈조류나 만나나무의 단맛을 가진 분비물인 만나에서 얻어지는 주요성분으로 만나나무의 추출액에서 결정으로 얻는다. 구조식은 D-Sorbitol과 비슷하며 공업적으로는 포도당에 수소를 첨가하여 얻는데 환원성이 있다. 비교적 높은 융점(166℃)을 가지고 있으며 결정형으로 흡습성은 없고 단 맛은 포도당과 비슷한 69이다. 또한 다른 당알콜류에 비하여 흡습성이 없는 것이 특징이

다. 향료조제에 향료희석, 추출제. 향료피막제, 향료증진제로 사용되며 인공감미료의 증량제로 사용되기도 한다. 특히 만니톨은 용해도와 흡습성이 낮으므로 인체내 흡수가 잘 않되기 때문에 다이어트용으로 특수 다이어트 식품에 첨가한다. 이외에도 만니톨은 인공감미료, anticaking agent. flavoring agent, lubricant and release agent, stabilizer and thickener, nutritive sweetener, 신장기능 진단시약 등 다양하게 이용되며 감미와 그의 좋은 기능적 특성으로 인하여 식품산업에 있어서 fructose 또는 sucrose를 이용하거나 포도당에 수소를 첨가하여 공업적으로 만니톨을 합성하기도 한다.

김치의 숙성은 주로 젖산발효에 의해 진행되며 이제까지 보고된 연구에 의하면 젖산발효에는 정상발효와 이상발효의 두가지 경로가 있으며 정상발효 경로에서 피루베이트(pyruvate) 까지는 알콜 발효의 경우와 같이 EMP(Embden-Meyerhof-Parnas) 식의 해당과정을 거치지만 그 이후에는 젖산탈수소효소(lactic dehydrogenase)에 의해 NADH + H 의 존재하에 환원되어 젖산(lactic acid)이 생성된다. 따라서 주정발효와 유산발효의 차이는 유산균에서는 카복실레이스(carboxylase)가 결여되어 있기 때문에 유산발효로 전환되는 것으로 볼 수 있다.

한편 헤테로(hetero)형 발효균은 프락토스-1-6-디포스페이트(fructose-1,6-diphosphate)를 트리오스(triose)로 분해하는 알돌레이스(aldolase)의 활성이 없는 것이 특징이다. 따라서 헤테로형에서는 산화적인 펜토스포스페이트(pentose phosphate)경로를 거쳐서 글루코스(glucose)를 분해한다. 즉, 글루코스-6-포스페이트(glucose-6- phosphate)는 CO_2와 리블로스-5-포스페이트(ribulose-5-phosphate)로 분해되고 리블로스-5-포스페이트는 다시 C_2-화합물인 아세틸 포스페이트(acetyl-phosphate)와 C_3-화합물인 글리세랄데히드-포스페이트(glyceraldehyde-phosphate)로 나누어 진다. 그리세랄데히드-3-포스페이트는 호모형에서와 마찬가지의 과정을 지나 젖산이 되고 아세틸 포스페이트(acetyl phosphate)는 아세트알데히드(acetaldehyde)를 거쳐서 환원되어 에타놀이 된다. 아울러 헤테로형 유산균인 엘 브레비스(L. brevis)와 엘 부크네리(L. buchneri)는 혐기적으로 글루코스를 분해하지 않는다. 그러나 플라보프로테인 효소(flavoprotein enzyme)에 의해 산소를 소비하여 NADH를 재산화(reoxidation) 함으로써 호기적인 대사과정으로 글루코스를 발효하여 젖산과 CO_2 외에 초산도 생성시킨다.

$$GLUCOSE + O_2 = LACTATE + ACETATE + CO_2$$

또한 서양의 싸우어크라우트(sauerkraut)에서 주 발효균인 락토바실러스 프란타리움(*Lactobacillus plantarum*)이 발효과정중 정상 발효산물인 젖산을 생성하지만 우리나라의 김치에서는 정상 발효 이외에도 류코노스톡 메센터롤드(*Leuconostoc mesenteroldes*)와 락토바실러스 브레비스(*Lactobacillus brevis*)에 의해 주원료인 배추와 무의 당으로부터 이상 발효산물인 젖산, 초산, 알코올, 탄산가스, 만니톨, 덱스트린 등이 생성되는 것이 가장 큰 차이점으로 볼 수가 있다.

본 연구는 김치숙성중 물질의 전이가운데 생성되는 김치의 맛성분을 추적하고자 다음과 같이 연구가 수행되었다.

- 김치의 숙성중 만니톨 생성 추적
- 비교적 원부재료가 간단하여 김치에 영향을 줄 수 있는 여러인자의 배제가 가능한 백김치와 전분을 첨가하는 경우 김치특유의 맛이 향상되는 점을 착안하여 찹 쌀을 김치에 첨가했을때 김치의 당류 생성 및 만니톨 생성 추적
- 김치의 맛성분으로 규명되어진 만니톨을 김치에 농도별로 첨가하여 pH, 산도, 미생물, 유리당 및 만니톨 생성에 미치는 영향 고찰
- 김치에 만니톨을 첨가하여 발효기간에 따른 관능적 특성 고찰

1. 김치숙성중의 만니톨 생성 추적

김치중의 mannitol의 생성경로를 추적하기 위하여 김치를 숙성시켜 mannitol을 분석한 결과는 표 과 같다. 김치의 숙성중 glucose와 fructose는 발효가 진행됨에 따라 점차 감소하는 데 특히 적숙기 이후 감소의 폭이 커지는 것을 알 수 있었다. 반면 mannitol은 숙성 초기에 검출이 되지 않다가 숙성이 진행되며 생성량은 급격히 증가하였다. mannitol의 생성은 김치의 맛이 가장 좋은 적숙기 가까이에 이르러 생성되기 시작하는 것으로 보아 mannitol 함량이 김치의 맛과 관련되는 것으로 사료된다.

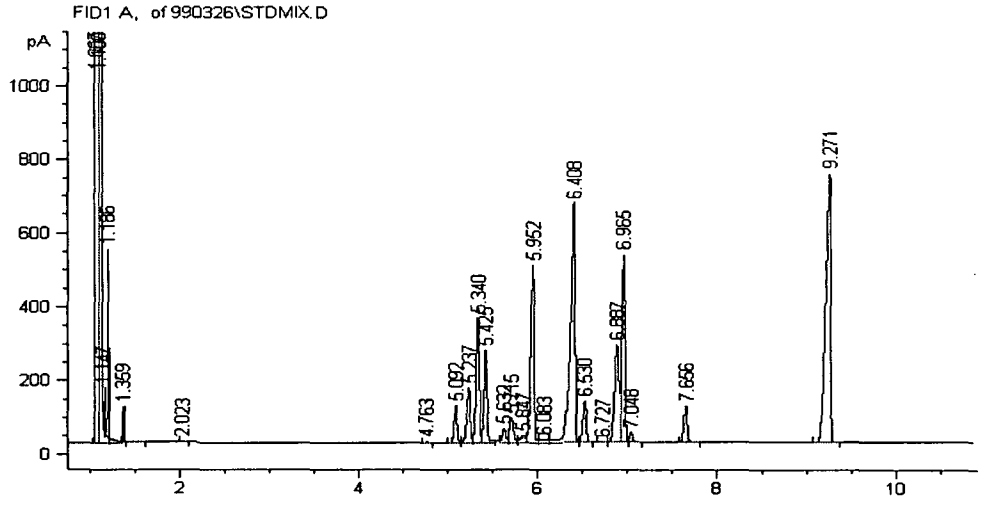


그림 3-3 Gas chromatogram of mannitol

2. 백김치 및 찹쌀을 첨가한 김치의 만니톨 생성 추적

김치맛의 향상을 위해 첨가되는 당류에는 설탕을 비롯한 감미료가 주류를 이루고 있으며 sucrose의 대치품으로써 물엿, 솔비톨 등이 당류를 대신하여 첨가되기도 하는데 솔비톨은 김치 국제규격의 Codex Alimentarius에서 첨가제로 포함되어 있다(구경형 등 1999). 반면, 일반 가정에서 김치를 담글때 당류의 첨가는 주로 밀가루나 찹쌀로 풀을 만들어 첨가하였는데 특히 열무와 같이 당이 부족한 재료에 첨가해서 당을 보충함으로 말미암아 발효작용을 촉진하고 점성을 부여할 목적으로 첨가 되었다. 즉 김치에 전분의 첨가는 미생물의 생육을 촉진시켜 젖산발효를 돕고 산도와 환원당함량을 변화시킬 뿐 아니라 김치의 맛을 개선시켜 풋내를 제거하여 김치 특유의 맛을 향상시키는 것으로 알려져 있다. 그러므로 본 연구에서는 전분의 첨가와 mannitol의 생성관계를 추적하기 위하여 김치에 찹쌀풀 2% 첨가하여 숙성시켰다.

백김치(표 3-12)와 김치에 찹쌀(표 3-13)을 첨가하여 유리당의 변화 및 만니톨의 생성과정을 살펴본 결과 백김치에서의 유리당 및 만니톨의 생성은 배추김치와 차이가 없

표 3-12 Changes in free sugars of kimchi during fermentation

mg/100g

		Fermenta tion day					
		0	5	7	9	15	21
CT	Glu	897.28	776.04	720.24	585.44	491.48	462.83
	Fru	583.49	608.57	503.56	397.99	203.26	173.17
	Man			91.19	146.45	207.90	260.33
GRS	Glu	1075.03	991.71	911.65	1012.10	1130.13	1021.20
	Fru	663.12	635.66	515.74	506.26	374.97	217.53
	Man		52.37	89.99	128.73	193.91	221.51

CT; baechu kimchi, GRS; glutinousrice syrup

었으며 찹쌀을 처리한 군에 있어서도 첨가한 처리구와 첨가하지 않은 처리구 모두 만니톨 함량의 차이는 관찰되지 않았다.

표 3-13 Changes in free sugars of kimchi during fermentation

mg/100g

		Fermenta tion day					
		0	5	7	9	15	21
WK	Glu	952.49	947.91	975.94	948.60	861.24	805.28
	Fru	747.92	731.96	702.59	430.90	211.48	163.23
	Man			50.13	141.76	217.06	174.77
BK	Glu	1103.69	1150.10	994.40	935.41	883.09	753.07
	Fru	622.01	631.25	619.51	429.23	250.08	160.25
	Man		19.70	69.31	245.48	179.68	177.01

WK; white kimchi, BK; bauchu kimchi

이는 Lentinus edodes의 만니톨대사에 관한 연구에서 fructose로부터 만니톨이 합성된다는 Kulkarni RK(1990)의 결과가 설명하듯이 만니톨의 생성에는 주로 fructose형태의 당이 이용되며 김치에 전분의 첨가시 glucose는 김치 맛성분의 주체가 아닌 보조적인 역할을 하는 것으로 해석할 수 있다. 이와 관련하여 김치에 당류인 glucose, lactose, sucrose, potato starch를 첨가하여 발효에 미치는 영향을 살펴본 정 등(1985)의 연구에서는 당류의 첨가가 대조군보다 높은 pH와 대체적으로 낮은 산도를 나타냈고 젖산균의 발육상태에 있어서는 시료간의 유의적인 차이가 없었으나 김치의 풍미는 당을 첨가한 김치가 높은 선호도를 보였다고 보고 하였다.

3. 김치에 만니톨 첨가시 pH, 산도, 미생물 및 유리당의 변화에 미치는 영향

배추김치, 백김치, 찹쌀을 첨가한 김치의 당류 생성 및 분해경로를 추적한 결과 맛있는 김치를 선도하는 성분으로 검색된 만니톨을 김치에 농도별로 첨가하여 숙성시키면서 pH 및 산도에 당알콜인 만니톨이 어떠한 영향을 미치는지 알아보고 총균수와 젖산균수를 측정하여 만니톨 첨가에 다른 미생물의 활동을 알아보고 유리당의 변화에 대해 고찰 하였다.

pH 및 적정산도

김치에 만니톨의 첨가에 따른 pH(Fig 1)의 전반적인 경향은 숙성초기에는 완만하게 감소하다가 어느시기가 지나면 급격히 감소하는 것으로 나타났고 산도(Fig. 2)는 그 반대경향을 나타냈다. 만니톨의 농도별 첨가에 따른 pH는 발효초기에는 큰 차이가 없었으나 발효가 진행되어 적숙기에 이르러서는 만니톨의 농도가 높을수록 즉 5%, 3%, 1%의 순으로 더 높은 경향의 pH를 나타내었다. 그러나 발효중기이후부터는 별 차이를 보이지 않았다. 만니톨이 산도에 미치는 영향은 대조군과 만니톨 1%, 3%첨가군에 비하여 5%첨가군이 발효전반에 걸쳐 산의 생성이 다소 낮은 것으로 나타났다. 이러한 낮은 산생성과 관련하여 만니톨은 김치의 발효속도를 지연시킬수 있음을 추정해 볼 수 있다.

미생물수의 변화

만니톨의 농도별 첨가에 따른 총균수의 변화(Fig. 3)는 발효에 따른 각군간에 큰

차이가 없었다. 젖산균수의 변화(Fig. 4)는 전체적으로 발효9일경까지 증가하다가 적숙기 이후로 감소하였는데 만니톨 첨가에 따른 각군들의 차이는 발효 15일경 대조군의 젖산균수가 6.0 x 10^8CFU/ml인데 비하여 만니톨을 1%, 3%, 5%첨가한 군들은 각각 1.1 x 10^9CFU/ml, 1.0 x 10^9CFU/ml, 1.1 x 10^9CFU/ml로 다소 증가한 양상을 보였다. 나타났다. 이는 미생물이 당류에 있어서도 glucose나 fructose와 같은 형태의 당을 활발히 이용하며 당알콜의 첨가는 미생물의 영양원이기보다는 맛을 내는 성분으로써의 기능을 갖는 것으로 여겨진다. 이는 김치에 설탕첨가가 젖산균의 생육을 촉진하는 것으로 보고(박 등 1991)된 것과 관련하여 만니톨의 첨가가 젖산균의 생육에 영향을 미친 것으로 여겨진다. 그러나 만나톨을 첨가한 농도에 따른 차이는 보이지 않았다. 이는 만니톨의 첨가가 산도의 증가속도를 다소 늦추어 대조구보다 다소 높은 수준의 젖산균수를 유지한 것으로 보인다. 김치에 있어서 미생물의 변화를 살펴보면 Leu. mesenteroides가 초기에 많이 번식하여 젖산과 이산화탄소를 많이 생성하며 국물을 산성으로 만들고 혐기조건을 만들어 호기성균의 생육을 억제하고 당이 소모된이후에는 섬유소나 펙틴질 등이 일부 분해되어 발효중기까지 생존하며 그 다음에는 L. brevis, L. plantarum 순으로 번식하는 것으로 알려져있다(강 등 1992). 따라서 만니톨의 첨가는 젖산균의 활동에 영향을 미칠수 있는 요인으로 시사된다.

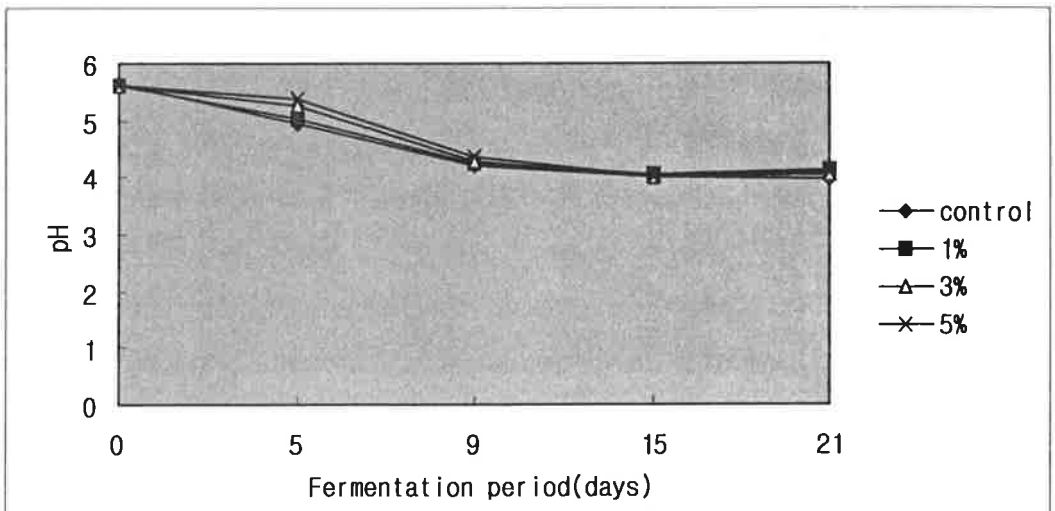


Fig. 1 Effects of mannitol on pH of baechu kimchi during fermentation at 10°C

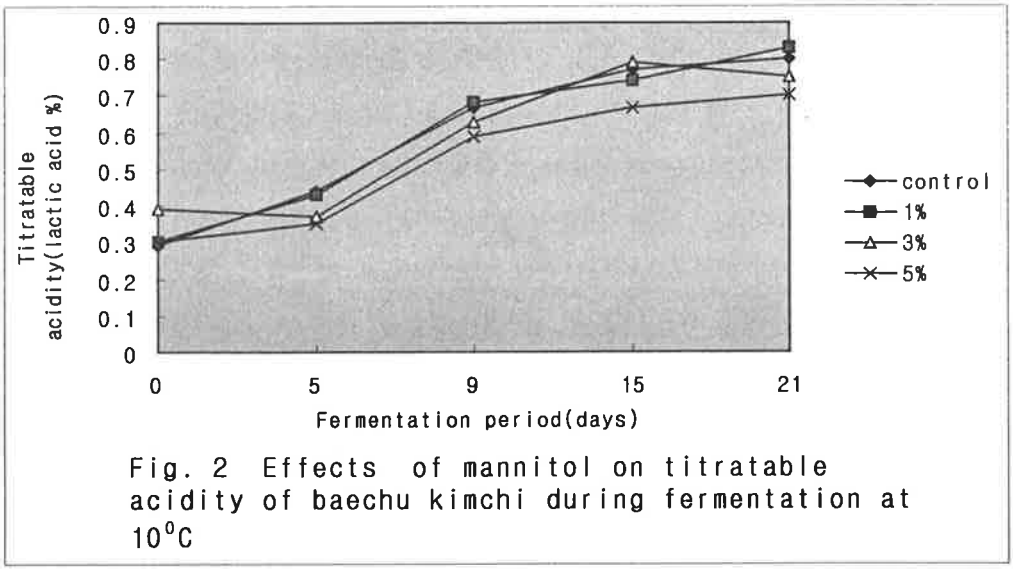


Fig. 2 Effects of mannitol on titratable acidity of baechu kimchi during fermentation at 10°C

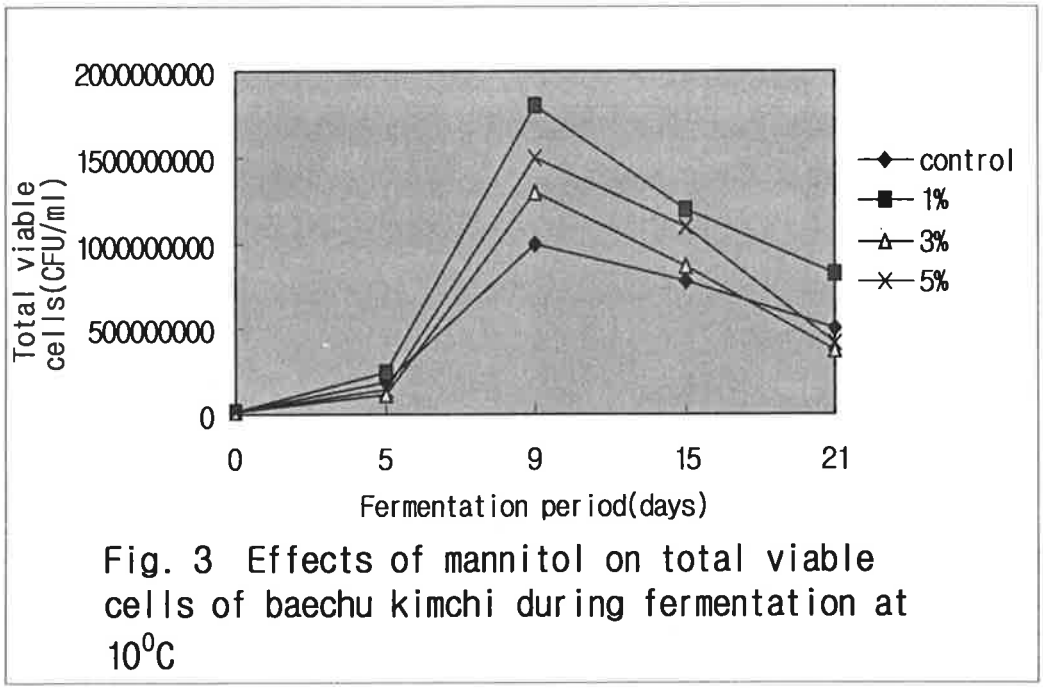


Fig. 3 Effects of mannitol on total viable cells of baechu kimchi during fermentation at 10°C

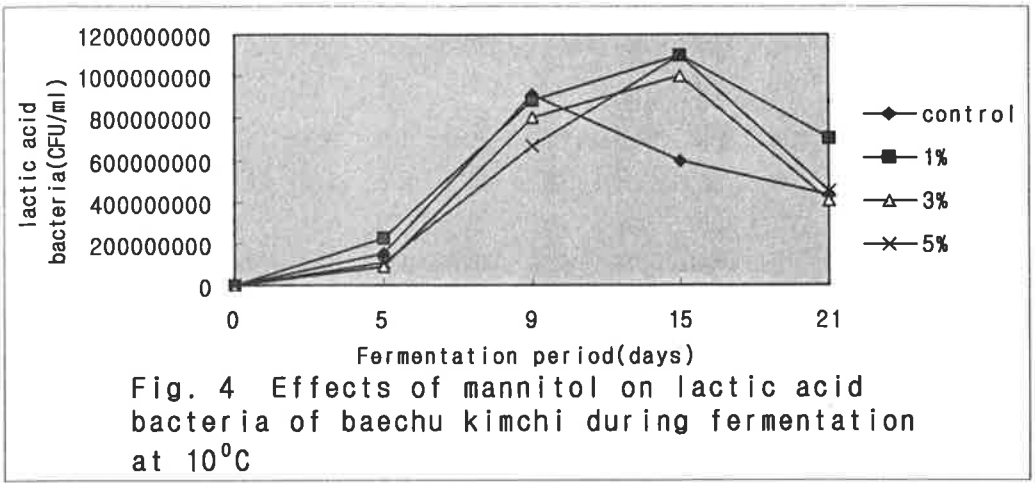


Fig. 4 Effects of mannitol on lactic acid bacteria of baechu kimchi during fermentation at 10°C

유리당의 변화

만니톨을 김치에 0.5%, 1%, 3%, 5%의 수준으로 첨가하여 10°C에서 숙성시키면서 김치의 유리당 및 만니톨의 변화를 살펴본 결과는 표 3-14와 같다. glucose, fructose, sucrose의 김치숙성에 따른 변화는 발효초기에 큰 변화를 보이지 않다가 적숙기에 이르러 점차 감소하는 것으로 나타났고 mannitol은 발효3일경부터 생성되어 적숙기 이후 그 양이 급속히 증가하는 것으로 나타났다. 이는 mannitol이 fructose로부터 생성되는 것과 관련하여 김치 숙성시 미생물에 의한 당(fructose, sucrose)의 분해로 말미암아 mannitol이 생성되는 것으로 여겨진다.

표 3-14 Changes of free sugars in cabbage kimchi added mannitol during fermentation (mg/100g)

		Fermentation Days									
		0	2	3	4	6	8	11	13	15	18
CT	Glu	764	774	748	759	760	669	469	475	426	379
	Fru	785	769	772	742	755	490	291	192	110	62
	Suc	125	127	120	116	106	87	64	20	18	-
	Man			10	18	170	468	489	754	757	727
A	Glu	904	862	846	835	753	592	407	447	430	406
	Fru	900	903	808	767	799	454	174	125	95	58
	Suc	144	165	128	109	100	84	28	16	8	10
	Man	207	206	229	235	358	545	661	703	752	939
B	Glu	912	925	847	853	723	433	464	426	399	350
	Fru	948	842	882	819	764	570	295	260	173	53
	Suc	140	154	156	153	135	91	38	26	25	-
	Man	361	371	385	356	578	712	747	1002	1177	1188
C	Glu	839	794	840	774	688	439	554	537	519	480
	Fru	887	879	838	878	722	584	285	327	267	102
	Suc	131	139	113	112	137	124	32	28	20	13
	Man	1181	1155	1131	1236	1363	1584	1744	1767	1823	1867
D	Glu	935	925	909	855	826	649	488	475	488	434
	Fru	893	879	829	832	786	591	353	376	218	145
	Suc	150	139	112	95	88	92	61	33	29	21
	Man	2536	2565	2628	2619	2838	2996	3012	3018	3115	3196

CT ;control, A ; Mannitol 0.5% addition, B; Mannitol 1% addition,
C ; Mannitol 3% addition, D ; Mannitol 5% addition,

4. 김치에 만니톨 첨가가 발효기간에 따른 관능적 특성에 미치는 영향

김치는 발효가 시작됨에 따라 미생물에 의해 김치재료 중에 존재하는 당을 분해하기

시작하며 또한 동시에 만니톨이라는 당알콜을 생성하여 김치의 맛에 영향을 주는 것으로 사료되는바 김치에 mannitol을 함량별(대조구, 0.5%, 1%, 3%, 5%)로 첨가하여 만니톨이 김치의 맛에 미치는 영향을 확인하고자 10℃에서 숙성시키면서 발효초기, 적숙기, 발효후기로 각각 나누어 신냄새, 이취, 신맛, 이미, 단맛, 조직감에 대한 관능검사를 실시하였다.

김치에서 만니톨의 맛에 대한 영향을 조사한 결과(표 3-15) 김치를 담근 초기에는 만니톨 첨가에 따른 시료간의 유의적 차이는 보이지 않았으나 발효가 진행됨에 따라 신 냄새에 대한 점수의 차이는 대조구에 비해 만니톨을 첨가한 시료에서 더 작게 나타났다. 김치에서 나는 이취는 시료간과 발효의 진행에 의한 차이를 보이지 않았으나 김치의 신맛은 만니톨이 첨가된 시료들이 대조구에 비해 더 적은 것으로 나타났고 발효의 진행에 다른 신맛의 증가 역시 만니톨을 첨가한 시료들이 더 작았다. 이는 만니톨의 첨가가 김치의 발효과정중 저급유기산의 생성보다 고급유기산의 생성으로 김치의 신맛을 상큼한 맛으로 변화시키는 것으로 여겨지며 당알콜이 청량감을 주는 특성에 기인한 것으로 보인다. 김치의 이미는 만니톨 첨가와 발효에 의한 차이를 보이지 않았고 단맛은 대조구에 비해 만니톨을 첨가한 시료가 더 큰 것으로 나타났으며 만니톨 함량이 증가할수록 단맛이 더 증가하였다. 한편 김치의 조직감에 있어서는 전체적인 차이가 없는 것으로 나타났다. 김치의 숙성이 진행됨에 따라 생성량이 증가하여 맛성분으로 여겨지는 만니톨은 위의 관능검사 결과 김치에 있어서 단맛을 주고 신 냄새와 신맛을 감소시킴으로서 김치의 기호도를 증가시키는 것으로 여겨진다.

위의 관능검사결과 만니톨 첨가시 김치에 미치는 긍정적인 특성을 바탕으로 발효일을 0, 5, 9, 15, 21일로 세분화시켜 발효기간에 따라 만니톨이 김치에 미치는 영향을 규명하고자 김치의 관능검사 항목을 신냄새, 상큼한 냄새, 신맛, 단맛, 감칠맛, 그리고 조직감으로 하여 관능적특성을 알아보았다. 김치에 mannitol을 첨가한 수준은 역시 0.5%, 1%, 3%, 5%의 수준으로 발효에 따른 관능적특성은 표 3-16과 같다. 김치의 냄새에 있어서는 신냄새, 상큼한 냄새 모두 시료간의 유의적인 차이는 보이지 않았으나 맛에서는 시료간 유의적인 차이를 보였는데 신맛에서는 적숙기 근처에서 5%첨가군이 대조군에 비해 신맛이 적은 것으로 나타났고 단맛과 감칠맛은 발효전반에 걸쳐

유의적인 차이를 보였다. 즉 단맛과 감칠맛은 만니톨첨가수준이 높을수록 더 큰 것으로 나타났다. 이 등(1987)의 김치보존성을 위한 배추품종 및 부위별 특성과 조직감에 대한 연구에서 김치발효중 조직감의 변화는 pectin질의 변화와 그와 관련된 효소의 활성에 따른다고 보고 하였으며 그외에도 미생물에 의해 생성된 유기산의 함량에 의한 것으로도 고려되어진다고 하였는데 본 실험결과에서는 조직감에서 시료간의 유의적인 차이를 보이지 않았다. 그러나 만니톨의 삼투보호작용과 관련하여 김치중의 만니톨 생성이 발효에 따른 조직감의 변화에 어떠한 영향을 미치는지에 대해서는 더한 연구가 이루어져야 한다고 본다. 위의 결과로 부터 김치의 mannitol첨가는 김치에 단맛과 감

표 3-15 Effect of mannitol on sensory scores of cabbage Kimchi during fermentation at 10°C

days	Sample[1)]	Sour flavor	Off-flavor	Sour taste	Off-taste	Sweet taste	texture
0	Control	3.90±1.60[2)]	3.10±1.91[b3)]	4.00±1.76	3.90±2.23	2.00±1.25^{c}	4.10±1.52
	A	4.10±1.79	3.20±1.40^{b}	3.50±1.90	4.00±2.36	2.90±1.73^{abc}	5.00±1.76
	B	3.60±1.84	3.00±1.56^{b}	3.90±2.42	3.90±1.79	2.30±1.06^{bc}	5.00±1.49
	C	4.10±1.66	4.30±1.77^{a}	3.50±1.96	4.70±2.00	3.40±2.17^{ab}	4.00±1.70
	D	3.70±1.49	3.90±1.85^{ab}	3.90±2.13	3.10±1.66	3.90±2.77^{a}	4.70±1.42
5	Control	7.10±0.57^{a}	2.40±2.12	7.20±1.03^{a}	3.30±2.00^{b}	2.20±1.48^{b}	3.70±1.77
	A	6.00±1.70^{b}	3.00±2.11	6.70±1.77^{ab}	5.10±2.47^{a}	2.60±1.84^{b}	5.00±1.63
	B	6.60±0.97^{ab}	2.90±2.42	7.00±1.70^{ab}	4.10±2.33^{ab}	2.40±1.43^{b}	4.20±1.99
	C	6.70±1.25^{ab}	2.90±2.18	6.70±1.16^{ab}	4.30±2.71^{ab}	3.40±1.96^{ab}	4.50±1.78
	D	5.70±1.42^{b}	3.10±2.28	5.80±1.55^{b}	3.70±2.63^{b}	4.20±2.49^{a}	4.90±1.45
10	Control	6.80±1.14	3.50±1.87	7.17±0.98^{ab}	3.50±2.84	1.90±0.57^{c}	4.20±1.23^{ab}
	A	6.40±1.43	5.33±2.73	6.83±1.83^{ab}	3.60±2.50	2.40±1.07^{bc}	3.90±1.10^{b}
	B	6.50±1.35	4.00±2.45	7.00±1.90^{ab}	3.80±2.86	2.50±1.08^{bc}	4.40±1.17^{ab}
	C	6.40±1.58	4.33±2.16	7.50±1.05^{a}	3.80±2.70	3.30±2.00^{b}	3.90±1.37^{b}
	D	6.10±1.10	4.83±3.37	6.00±1.55^{b}	3.20±2.15	4.40±2.37^{a}	5.00±1.25^{a}

1) mannitol addition : A ; 0.5%, B ; 1%, C ; 3%, D ; 5%
2) Mean±S.D.
3) Superscript letter indicate significant at $p<0.05$ by Duncan's multiple comparison.

표 3-16 Effect of mannitol on sensory scores of baechu Kmchi during fermentation at 10°C

days	sample[1]	sour flavor	fresh flavor	sour taste	sweet taste	palatable taste	texture
0	CT	2.50[2]	4.63	3.00	2.13[c3]	2.63[b]	4.88
	A	3.13	4.25	2.88	3.13[bc]	3.88[ab]	6.50
	B	2.00	4.50	2.88	4.00[abc]	3.50[ab]	5.88
	C	2.63	4.25	2.25	4.88[ab]	3.88[ab]	6.00
	D	3.00	4.13	2.88	5.38[a]	4.63[a]	5.88
5	CT	4.29	4.43	4.00	1.71[c]	2.14[c]	4.43
	A	5.43	5.57	5.43	3.43[bc]	3.86[abc]	4.57
	B	5.29	4.29	5.71	3.71[b]	3.14[bc]	4.43
	C	6.00	5.00	5.86	4.43[ab]	4.43[ab]	4.71
	D	4.43	4.29	4.71	5.86[a]	5.29[a]	5.14
9	CT	5.00	4.00	7.43[a]	1.86[c]	2.00[b]	4.29
	A	4.86	4.00	6.00[ab]	2.57[bc]	2.71[b]	4.29
	B	5.00	4.86	6.86[ab]	3.14[bc]	3.00[ab]	4.00
	C	4.43	5.00	6.43[ab]	4.00[ab]	3.71[ab]	5.43
	D	6.00	5.14	5.71[b]	5.57[a]	4.86[a]	5.29
15	CT	7.14	4.86	7.57	2.14[b]	2.43[b]	3.57
	A	6.71	5.29	7.00	2.29[b]	2.71[b]	4.14
	B	7.57	4.71	7.00	3.86[ab]	3.86[ab]	4.14
	C	7.29	5.86	7.14	4.29[a]	3.71[ab]	4.86
	D	6.71	5.71	5.86	5.57[a]	5.00[a]	5.29
21	CT	8.43	4.29	8.29	1.57[c]	2.00[b]	4.29
	A	7.86	4.57	7.71	2.14[bc]	2.57[b]	4.57
	B	8.14	4.29	7.00	2.14[bc]	2.57[b]	4.71
	C	7.29	3.43	6.57	3.14[b]	3.29[b]	5.00
	D	7.43	4.57	6.57	5.14[a]	4.86[a]	5.86

1) mannitol addition : A : 0.5%, B : 1%, C : 3%, D : 5%
2) Mean
3) Superscript letter indicate significant at $p<0.05$ by Duncan's multiple comparison.

칠맛을 주어 맛을 향상시키고 특히 적숙기에는 김치 자체내 만니톨의 생성량이 급격히 증가함으로써 적숙기이후 김치의 신맛이 다소 감소하는 것을 알 수있다. 그러므로 김

치의 만니톨첨가는 김치의 맛을 향상시키는 맛성분으로 김치의 맛을 향상시키기 위해 일반적으로 첨가되는 설탕과 같은 당류를 대신하여 이용될 수 있으리라 본다.

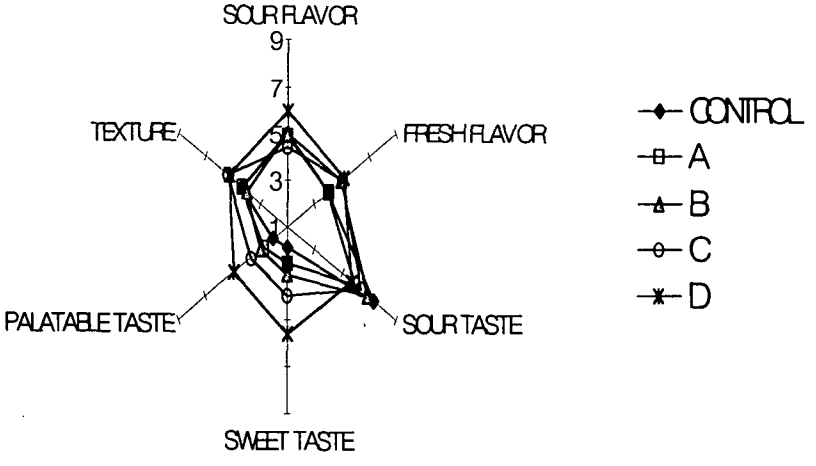


Fig. 5 Effect of mannitol on sensory score of baechu kimchi during fermentation at 10 °C for 9days

제4장 김치의 기능성 물질과 기능성 강화 김치의 제조

제1절 김치의 기능성 물질

한편 김치에 첨가된 전분의 연구과정에서 중간생성물에 대한 연구중 김치의 대표적 기능성 물질로 간주되는 만니톨의 거동에 연구를 집중하게 되었다. 만니톨은 최근 신비의 명약으로 알려진 동충하초에 많아 중국명으로 충초산(蟲草酸)으로 불리우며 동충하초와 송이버섯 등을 비롯한 각종 버섯류에 다량 함유되어 있다. 심장과 뇌의 혈관을 확장하는 작용이 있어 뇌혈전, 뇌쇄전, 심근경색을 예방한다고 알려져 있다. 동충하초(*Cordyceps sinenswis* 및 *Cordyceps barnesii*) 함유된 만니톨의 함량은 각각 7.8% 및 8.7%로 많은 량이 함유되어 있으며 송이버섯에도 2~3%가 함유된 것으로 보고되고 있다. 동충하초와 버섯류의 기능성에 대한 보고는 상당히 많으며 이와 같은 기능성을 나타내는 주된 물질이 만니톨로 간주되고 있으며 김치의 기능성도 양적인 측면이나 기능적 측면에서 볼 때 만니톨이 가장 대표적인 기능성 물질로 간주할 수 있다. 본 연구에서는 mannitol의 생성이 강화된 김치의 제조법을 개발하여 특허를 신청하였으며 기능성 구명에 과학적 근거를 제시하였다.

mannitol은 6개의 탄소를 가진 당알콜(polyol)로써 자연에 가장 풍부한 주요한 광합성산물이다. 이는 mannite, manna sugar로 흔히 불리우며 물푸레나무의 일종인 만나나무(Manna Ash Fraxinus Ornus)의 나무껍질을 절개하면 나오는 분비물, 즉 만나에 70-80% 정도 함유되어 있고 무색, 무향, 반투명의 단맛을 가진 침상결정체로써 sugar의 1/2에 해당하는 감미를 가지며 냉각효과(청량감)를 가져 김치에 시원한 맛을 주며 아울러 김치의 숙성속도에도 영향을 미칠 것으로 여겨진다. 또한 만니톨은 한국김치의 전형적인 매운맛을 상쇄시키고 단맛을 부가함으로써 좀더 김치의 고추가루에 의한 자극적인 맛을 부드럽게 하는 역할을 한다.

만니톨의 기능적 특성으로서는 배설을 원활하게 하는 작용을 하여 외국에서는 만나시럽의 형태로 어린이용 하제로 이용되며 이와 관련하여 김치는 식이섬유소와 발효

과정에서 생성된 젖산균, 유기산에 의해 변비예방 및 정장작용을 하는 것으로 알려져 있는데 만니톨의 하제효과(OKU, T. et al. 1996) 역시 이들 성분과 함께 작용하여 상승효과를 갖는 것으로 여겨진다. 또한 만니톨은 혈당수준을 낮추는 동시에 당뇨 환자에 있어서 인슐린분비에 영향을 미치지 않아 당뇨식이에 이용되며 충치유발의 위험을 감소시키는 효과가 있다. 또한 만니톨은 낮은 용해도와 흡습성을 가지며 2.4Kcal/g의 저열량을 가져 다이어트 식품으로서의 이용가치도 높다(Ellwood, K.C.1995). 그러므로 총칼로리 섭취를 조절해야하는 사람, 당뇨가 있는 사람, 비충치 유발식품을 원하는 사람들에 있어서 당대치품으로서 적절하게 이용될 수 있다.

만니톨의 인체내 낮은 흡수와 관련하여 장에서의 흡수속도는 느리나 경구투여시 장내 미생물에 의해 투여량의 약 50%가 CO2호 배설되는데 비해 경구투여시에는 CO2가 소량밖에 산화되지 않는다. 따라서 정맥투여의 경우 85%가 미 분해된 체로 배설되고 근육주사 투여시에는 77~97%가 오줌으로 배설되며 나머지 2~3%만이 CO2로 산화된다. 이러한 경우 간장이 만니톨을 산화하는 곳이다. 또한 만니톨은 간 glycogen을 증가시키는데 미생물에 의한 만니톨의 대사는 다음과 같다.

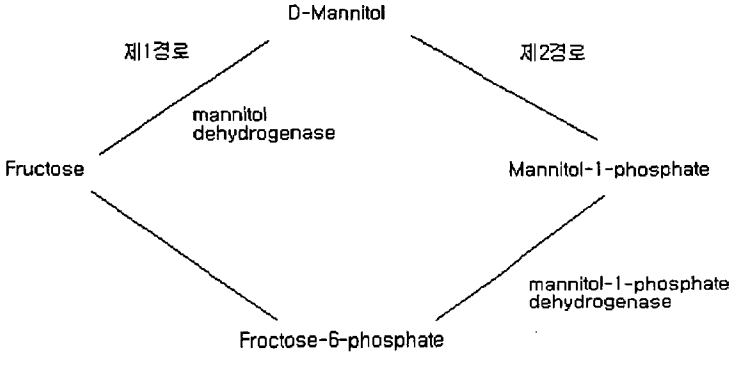


그림 4-1 mannitol의 분해경로

이때 제1경로의 대사를 일으키는 균주로는 *Rhizobium melilot, Lactobacillus brevis, Acetobacter suboxydans, Leuconostoc mesenteroides, Schizophyllum commune, Aspergilus candidas, Aspergillus oryzae, Diplodia viticola* 등에 의해 일어나며 한편 제 2경로를 일으키는 균주는 *Escherichia coli, Bacillus subtilits,*

Aerobacter aerogenes 등이 있다.

우리나라에서 식품에 첨가시 만니톨에 대한 규제는 없으나 미국의 경우 CFR에 의하면 anticaking agent, 유동성증가제, flavor carrier, 등으로 사용되며 첨가기준은 mint에서 98%이하, 다른 캔디에서는 5%, 감기약에도 5%, chewing gun에 31%, 연한 캔디에 40%, 과자류 및 frostings에 8%, 잼과 젤리에 15% 그리고 다른 식품에 2.5%의 첨가가 허용되어 있다. 한편 일일 20g 이상의 mannitol이 섭취될 수 있는 식품은 과량 섭취시 설사를 유발할 수 있다는 말을 표시해야한다. 그러나 실험결과 계속적으로 섭취하는 경우에도 식품위생상 위험한 사례의 보고는 없다.

제2절 기능성강화 김치

위에서 언급한 만니톨의 기능적 특성과 관련하여 김치에 첨가시 만니톨을 생성을 증가시켜 김치의 맛을 향상시키고 기능성을 부여하기 위해 만니톨 생성의 가능한 소재로 프락토올리고당을, 만니톨을 함유하는 천연식품소재로써 셀러리, 래디쉬, 비트, 버섯, 다시마 그리고 청각을 선정하였다. 먼저 프락토올리고당과 셀러리를 각각 10%, 버섯과 다시마 건조물 5%를 김치를 담글때 첨가(표 2)하였고 다음에는 셀러리, 비트, 래디쉬, 청각을 각각 생야채의 형태로 20% 첨가(표 2)하여 만니톨생성에 대해 알아보았다. 또한 일반적으로 김치의 숙성에 관여하는 젖산균으로는 Leuconostoc mesenteroides와 Lactobacillus 속인 L. sake, L. brevis 및 L. planetarium으로 김치중의 만니톨생성은 젖산균이 당을 분해하여 생성하는 것으로 고찰(조재선 1991)된바 만니톨생성을 Leu. mesenteroides, L. plantarum, L. brevis와 관련지어 김치에 Leu. mesenteroides, L. plantarum, L. brevis를 각각 일반김치의 10배인 10^7cfu/ml의 수준으로 접종하여 이들이 김치숙성중 만니톨생성에 미치는 영향을 알아보고자 다음과 같이 연구가 수행되었다.

- 프락토올리고당, 셀러리, 버섯, 다시마의 첨가에 따른 김치의 만니톨 생성
- 셀러리, 비트, 래디쉬, 청각의 첨가에 따른 김치의 만니톨 생성

- Leu. mesenteroides, L. plantarum, L. brevis 균주의 접종에 따른 김치의 만니톨 생성

만니톨생성의 가능한 소재 및 만니톨을 함유하는 식품소재에 대해 살펴보면 다음과 같다. 먼저 김치에 설탕대신 첨가할 수 있는 당류로써 기존의 부식의 개념에 머물러 있던 김치에 새로운 기능성을 부여할 수 있는 소재인 올리고당류들이 부각되고 있는데 올리고당을 김치에 첨가시 사람의 장내에서 건강을 유지시켜 주는 유용세균인 비피더스균을 증식시킬 수 있다는 데에 관심이 높아지고 있다. 또한 식품에 단맛을 주는 외에 특수한 생리적 기능성을 갖는 당유도체중 프락토올리고당은 sucrose에 fructose가 결합된 것으로 젖산균이 fructose를 이용하여 만니톨을 생성하는 것으로 알려진바 만니톨 생성의 가능성을 시사한다고 볼 수 있다. 프락토올리고당은 설탕의 단맛과 조직감을 가지는 동시에 인체내 효소에 의해 분해되지 않아 저칼로리식품소재로 이용되며 난우충성으로 충치를 예방하는 효과가 보고(변 등 1997)되었고 당뇨식이에도 이용되는 것으로 알려져 있다.

셀러리는 원래 유럽 해안지방에 야생했던 2년초로서 네덜란드에서는 각종 신경증상 치유 효과가 높다 하여 국민의 약초로 지정되기도 하였으며, 셀러리는 맛과 향이 우수하고 피의 순환을 좋게 하는 효험이 있어 식용으로 재배 보급되기 시작했다. 셀러리는 특유의 풋풋한 향기와 씹을 때 느껴지는 사각사각한 감촉을 갖는데 이는 부케 가르니(bouquet garni, 향미를 내기 위해 스튜나 수프 속에 넣는 파슬리, 백리향, 월계수잎 따위의 작은 묶음)에 지지 않을 소재로서, 특히 어린이들을 비롯하여 김치의 비린 젓갈맛에 익숙하지 않은 대상에 있어서 김치에 셀러리의 첨가는 만니톨 함량 증가와 함께 강한 젓갈맛을 다소 완화시킬 것으로 여겨지며 단백질을 구성하는 아미노산으로 감칠맛을 주는 글루타민산도 많이 함유한다. 또한 만니톨의 삼투방지(osmoprotectant) 효과로 인하여 염에 대한 내성을 갖는 셀러리는 다이어트 식품으로써도 이용되어 왔는데 혈압강하와 혈중 콜레스테롤을 저하시키며 구성분중 프탈리드(Phthalide)라는 성분은 심장에 좋아 진정작용을 하고 비타민 B와 C의 함량이 많아 강장효과를 가지며 칼슘과 철분이 많은 알칼리성 식품이다. 식물성 식품으로는 드물게 비타민B1과 B2의 함량이 다른 채소보다 거의 10배 이상이나 들어 있어 특히 쌀을 주식으로 하는 우리나라사람에 있어서 김치의 티아민 수준에도 긍정적인 영향을 미칠 것으로 여겨진다.

만니톨과 트레할로오스 등의 당류를 다량 함유하고 있는 표고버섯은 핵산 관련 물질인 5-구아닐산을 함유하는데 이는 글루타민산 나트륨과의 상승효과를 가져 김치에 감칠맛을 더할 것으로 여겨진다. 이외 표고버섯은 18-20%의 단백질과 65%내외의 가용성 무기 질소물, 7% 내외의 섬유소를 함유하는 영양소가 많은 식품으로 이것 역시 혈압강하와 혈중 콜레스테롤을 저하시키며 혈액순환을 원활하게 하여 고혈압이나 동맥경화 예방에 좋으며 항바이러스 작용과 관련하여 항암효과도 밝혀지고 있다.

바다의 채소로 불리는 다시마는 칼슘, 요오드 등 미네랄이 풍부한 식품으로 다시마의 약 40%를 차지하는 당질은 알긴산, 푸코이단 등 복잡한 다당류로 이루어져 있다. 이는 대장의 운동을 도와 변비를 예방하며 칼로리가 거의 없는 다이어트 식품으로 다시마에 있는 아미노산인 라이신은 혈압을 내려주는 작용을 한다. 김치의 주재료 및 부재료로서 오랫동안 이용되어 왔던 무와 같은 소재로써 서양무의 일종인 래디쉬는 (red globe radish) 평지과 야채로써 그 다양성으로 인하여 대근(great roots)을 갖는 저패니즈(Japanese), 차이니즈 래디쉬(Chinese radishes)인 윈터 래디쉬(winter radish)와 구분되어 섬머 래디쉬(summer radish)로 분류된다. 이는 독특한 향과 함께 K, Vit C, 폴레이트(folate) 및 섬유질을 함유하는 저칼로리 식품인데 특히 샐러드에 장식용으로도 이용되는바 김치에 이국적인 시각효과를 줄 수 있는 소재로 여겨진다. 비트는 sucrose와 만니톨을 함유하는 소재로써 비타민 C의 좋은 급원이기도 하며 청각은 김치의 맛을 시원하게 하는 목적을 위해 오래전부터 김장김치를 담거나 해안지방에서 김치를 담글때 첨가되어왔던 식품소재로 이것 역시 만니톨을 함유하는 것으로 알려진 해조류이다.

1. 프락토올리고당, 셀러리, 버섯, 다시마의 첨가효과

올리고당, 셀러리, 버섯 및 다시마를 김치에 첨가했을때 만니톨의 변화는 표 4-1과 같다. 단맛을 내는 감미료는 영양원으로써 이용되며 동시에 생리조절기능을 갖는데 당알콜의 물성학적 성질에 있어서 프락토올리고당과 말티톨은 설탕과 유사함이 밝혀진 바 있으며 이는 설탕 대체 감미료 소재로써 관심이 높아져 가고 있다(이 등 1991). 이 등의 당유도체 감미료의 식품기능성에 관한 연구에서 frucro-oligo당, maltitol, sorbitol 및 high maltose syrup(HMS)의 유산균에 대한 발효능력은 glucose,

frucro-oligo당, HMS 모두 우수하였으나 maltitol은 Lactobacillus plantarum을 제외한 다른 유산균들의 생육을 억제하였다고 하였으며 윤 등(1996)의 김치발효중 올리고당류의 안정성에 관한 연구에서 김치에 올리고당류인 프락토올리고당, 대두올리고당, 이소말토올리고당을 김치에 2.5-5%를 첨가하여 첨가된 올리고당이 김치의 발효기간중 분해되지 않고 bifidus활성인자로서 작용하는지를 알아본 결과 프락토올리고당과 대두올리고당은 4°C에서 발효시켰을때는 21일동안 초기 첨가농도를 유지하였으나 25°C에서는 발효가 진행되면서 당이 분해됨을 알 수 있었고 이소말토올리고당은 4°C, 25°C에서 3주동안 안정한 것으로 나타났으며 김치발효에 관여하는 주요 미생물인 Leuconostoc mesenteroides, Lactobacillus brevis 등은 김치재료중에서 유리되어 나오는 glucose, fructose, mannose등의 당류들을 모두 이용한 후부터 올리고당류를 분해하여 이용한다고 보고하였다. 본실험에 있어서는 대조군과 비교하여 프락토올리고당을 첨가했을때 만니톨의 함량은 차이가 없었으며 glucose와 fructose가 대조군보다 높은 것으로 나타났는데 이는 윤 등(1996)의 결과와 비교하여볼때 10°C의 저온숙성으로 말미암아 올리고당을 제외한 김치재료중에 있는 당류가 주로 만니톨을 생성하는데 이용된 것으로 보인다. 이는 숙성온도에 따라 즉 10°C이상의 온도에서 김치를 발효시킬때 김치중의 미생물들이 만니톨을 생성하는데 있어서 올리고당류를 이용할 수 있다는 가능성을 시사하는 것으로 여겨진다. 셀러리를 첨가한 군은 유리당 및 만니톨 함량에 있어서 대조군과 차이가 없었는데 이는 야채류의 수분함량을 감안할때 셀러리의 첨가량이 적어서 차이가 없는 것으로 여겨진다. 그러나 표고버섯과 다시마를 첨가했을 때는 만니톨함량이 2배이상 높은 것으로 나타났다.

표 4-1 Changes of free sugars in cabbage kimchi during fermentation

mg/100g

		Fermentation Days										
		0	3	5	7	9	11	13	15	17	19	21
CT	Glucose	785	846	766	551	460	349	362	328	335	310	377
	Fructose	632	695	604	457	418	356	372	345	359	335	371
	Mannitol	355	375	393	459	426	484	452	404	455	496	351
FO	Glucose	2033	2250	1619	1300	1342	1126	1331	1038	1048	1040	1176
	Fructose	1021	1273	855	825	868	797	978	708	697	773	843
	Mannitol	375	363	386	493	453	532	451	493	513	369	392
CE	Glucose	720	713	411	422	439	438	344	346	263	287	375
	Fructose	602	549	406	440	480	409	397	350	316	342	388
	Mannitol	398	395	385	463	450	409	420	446	386	399	358
MR	Glucose	1093	907	809	907	894	795	791	743	713	743	945
	Fructose	778	659	545	529	552	410	456	381	347	317	430
	Mannitol	663	546	560	691	607	565	599	612	612	616	493
ST	Glucose	966	812	561	534	483	320	326	388	287	324	279
	Fructose	763	614	471	427	463	352	368	439	335	373	153
	Mannitol	925	828	794	988	878	796	885	966	975	940	740

CT;control, FO;fructooligosaccharide, CE;celery, MR;mushroom, ST;sea tangle,

2. 셀러리, 비트, 래디쉬, 청각의 첨가효과

셀러리, 래디쉬, 비트 그리고 청각을 김치에 첨가하여 만니톨함량의 변화를 알아본 결과는 표 4-2와 같다. 각 식품소재중 대조군과 비교하여 만니톨함량이 높은 것으로 나타난 군은 셀러리를 첨가한 군으로 이는 앞서 10%를 첨가했을때는 차이가 없었으나 20%로 그 함량을 증가시켰을때 만니톨 함량이 약 3배정도 높은 것으로 나타났다. 그러나 역시 만니톨 소재로 알려진 래디쉬는 대조군보다 약간 높은 경향을 보였고 비트와 청각은 차이가 없는 것으로 나타났다. 또한 당의 함량에 있어서도 차이를 보이지 않았다. 이는 만니톨 첨가소재의 수분함량, 재배지, 품종과 관련지어 그 첨가량에 대한 연구가 계속되어져야 한다고 본다.

표 4-2 Changes of free sugars in cabbage kimchi during fermentation mg/100g

		Fermentation Days									
		0	3	5	7	9	11	13	15	17	19
CT	Glucose	548	527	564	491	513	494	490	415	384	334
	Fructose	493	492	494	472	463	465	402	331	337	292
	Mannitol					50	51	46	60	59	50
CE	Glucose	544	571	511	504	405	457	252	264	133	102
	Fructose	470	472	422	415	408	467	311	294	211	191
	Mannitol	86	54	74	89	142	158	165	158	166	130
BT	Glucose	686	677	659	616	598	580	619	565	548	516
	Fructose	631	585	551	640	626	612	627	635	617	630
	Mannitol				34	69	55	46	32	50	51
RA	Glucose	548	502	435	425	446	399	304	291	223	282
	Fructose	464	390	394	338	376	329	335	262	248	307
	Mannitol				33	70	72	79	79	75	68
SW	Glucose	456	519	479	484	434	218	252	306	306	266
	Fructose	406	437	433	439	483	414	331	364	352	340
	Mannitol						53	50	54	47	39

CT; control, CE; celery, BT; beet, RA; radish, SW; sea weed

3. 균주별 만니톨 생성능

김치숙성중의 유리당의 변화는 숙성이 진행됨에 따라 미생물에 의한 젖산발효에 의해 당알콜인 만니톨을 생성하게 되는데 일반적으로 김치의 숙성에 관여하는 젖산균으로는 Leuconostoc mesenteroides와 Lactobacillus 속인 L. sake, L. brevis 및 L. planetarium을 들 수 있다. Leu. mesenteroides는 김치숙성 초기에 많이 번식하여 젖산, 초산, succinic acid, CO_2를 생성하는 hetero 젖산발효균으로 적숙기일 때 가장 많이 검출되나 산에 약하여 pH가 4.0이하로 떨어지는 발효중기에 이르러 수가 급격히 저하한다(강 등 1992). L. sake 및 L. brevis 는 주로 발효초기에 많이 분리되며 과숙기로 진행됨에 따라 감소하는 것으로 보고(이 등 1992)되었는데 L. brevis는 L. plantarum과 함께 Leu. mesenteroides가 감소할 무렵에 나타난다는 보고(조재선

1991)도 있으며 L. brevis는 또한 김치중의 fructose로부터 만니톨과 초산을 생성하는 것으로 알려져 있다. L. plantarum은 증기 이후에 더 번식이 활발한데 이는 김치의 숙성보다는 산패와 연부현상과 관련이 있는 것으로 추정되며 이와 관련하여 김치숙성 중 적숙기에 증가폭이 커지는 만니톨을 생각할 때 만니톨생성은 Leuconostoc mesenteroides와 관련성이 있는 것으로 예측할 수 있다. 그러나 만니톨생성은 적숙기 이후에도 계속되어 중기 이후까지도 어느 정도 증가하는데 fructose, glucose 및 sucrose를 이용하여 균주에 의한 mannitol 생성효율을 연구(Yun et al 1996)한 결과에서 Lactobacillus SP. KY-107이 Leuconostoc mesenterodes보다 생성효율이 더 높은 것으로 나타났다. 이외 이 등(1992)의 김치발효중의 젖산균의 경시적변화에 대한 연구보고에서 Lactobacillus는 전발효기간을 통하여 높은 분포를 나타낸 것으로 보고되었다. 그러나 본 연구(표 4-3)에서는 김치숙성중 유리당 및 만니톨생성의 변화는 발효가 진행됨에 따라 glucose와 fructose가 감소하고 적숙기에 이르러 만니톨을 생성하였는데 만니톨생성량은 대조군과 비교하여 그 함량에 대한 변화는 차이를 나타내지 않았다. 이는 김치숙성중의 만니톨생성이 젖산균들간의 상호작용에 의한 것으로 추측되며 만니톨생성에 주도적인 역할을 하는 균주의 규명에 대해서는 영양원으로 이용되는 당원료의 첨가와 함께 만니톨생성에 대한 고찰이 계속되어져야 할 것으로 보인다.

표 4-3 Changes of free sugars in cabbage kimchi during fermentation

mg/100g

		Fermentation day									
		0	3	5	7	9	11	13	15	17	19
CT	Glucose	1.06	0.79	0.92	0.89	0.75	0.73	0.62	0.33	0.24	0.22
	Fructose	0.99	0.72	0.80	0.79	0.75	0.69	0.60	0.36	0.24	0.26
	Mannitol					0.07	0.11	0.21	0.18	0.12	0.10
LM	Glucose	1.09	1.17	0.88	1.03	0.64	0.60	0.48	0.39	0.18	0.23
	Fructose	1.11	1.09	0.84	0.98	0.72	0.81	0.53	0.49	0.40	0.39
	Mannitol					0.03	0.05	0.04	0.09	0.03	0.07
LP	Glucose	1.18	0.82	0.89	0.74	0.65	0.65	0.48	0.29	0.32	0.24
	Fructose	1.17	0.86	0.83	0.84	0.77	0.70	0.50	0.39	0.40	0.33
	Mannitol					0.04	0.10	0.13	0.08	0.06	0.10
LB	Glucose	1.08	0.71	0.86	0.85	0.74	0.71	0.70	0.33	0.36	0.37
	Fructose	1.01	0.80	0.77	0.63	0.71	0.65	0.70	0.35	0.38	0.35
	Mannitol				0.02	0.04	0.06	0.23	0.14	0.07	0.13

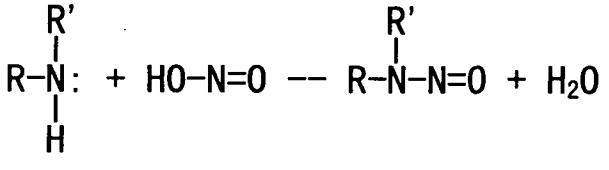
LM ; Leuconostoc mesenteroides
LP ; Lactobacillus planetarium
LB ; Lactobacillus brevis

제5장 nitrosamine의 분석조건 설정 및 김치의 nitrosamine 존재

제1절 김치에서 nitrosamine의 생성가능성

식품에서 *N*-nitrosamine은 맹독성 발암물질로 식품에서 생성될 가능성에 대한 연구는 1960년대 초 노르웨이에서 가축이 집단 폐사하는 사건이 발생하였으며 역학조사 결과 아질산염을 처리한 청어박이 원인으로 밝혀졌다. 연구결과 가축 사료인 청어박 어분에 들어 있는 dimethylamine(DMA)과 보존료로 첨가된 아질산나트륨의 반응으로 생성된 NDMA가 밍크와 여러 반추동물에 있어서 간질환을 일으키는 원인물질임이 밝혀지면서부터 크게 문제가 되기 시작하였다(Ender 등, 1964). *N*-Nitrosamine은 매우 강력한 발암성을 갖고 있으며 1956년 Magee와 Barnes가 NDMA를 사료에 혼합시켜 쥐에 장기간 투여하여 간세포에 암이 발생하였다는 보고가 있은 후NDMA를 포함한 여러 *N*-nitrosamine에 대한 발암성 연구가 이루어졌다.

그림 5-1 nitrosamine의 전구물질과 생성된 nitrosamine



DIMETHYLAMINE	*N*-NITROSO-DIMETHYLAMINE
METHYLETHYLAMINE	*N*-NITROSOMETHYLETHYLAMINE
DIETHYLAMINE	*N*-NITROSODIETHYLAMINE
DIPROPYLNITROSAMINE	*N*-NITROSODIPROPYLAMINE
DIBUTYLAMINE	*N*-NITROSODIBUTYLAMINE
:	:

NDMA를 비롯한 dialkylnitrosamine은 강력한 발암성을 지니는 물질로 알려지고 있는데 이들 물질은 혼합기능 산화효소계(mixed function oxidase system, MFO)에 의존되는 cytochrome P-450의 α- hydroxylase의 작용에 의해 대사적으로 활성화되어 독성,

암유발성 및 돌연변이유발성 중간물질인 alkonium 이온으로 전환되어 암을 일으키게 된다. 한편 비타민 C 와 비타민E는 전구물질들에 의해 *N*-nitroso 화합물을 형성하는데, *in vivo*에서 그에 대한 저지에 효과가 있다는 보고도 있다.

N-nitrosamine은 식품뿐만 아니라, 담배, 주류, 유아용품 등 우리 주변에 다양하게 분포되어 있다. 다른 나라에서는 이에 대한 연구가 활발히 진행되어 발암성이나 생성원인은 물론 생성 억제법에 이르기까지 전반적으로 연구가 진행되어 왔다.

우리의 전통식품에서 *N*-nitrosamine에 관한 연구로는 아직 초보 단계에 머물러 있으며 연구 방향도 발암물질 자체에 대한 연구보다 주로 전구물질에 편향된 연구에 국한되어왔다. 성 등(1982)의 경남 진주에서 생산되는 젓갈류를 대상으로 한 연구, 金 등(1984)의 김치 숙성 중 *N*-nitrosamine의 생성요인에 관한 보고, Kim 등(1985)의 김치와 그에 첨가하는 젓갈류와 아질산염을 첨가하여 nitro화시킨 후 생성되는 NDMA에 대한 vitamin C 첨가효과, Sung 등(1991)의 한국 간장 숙성 중 질산염 환원균과 질산염 및 vitamin C의 소장에 대한 보고, Kim과 Hotchkiss(1993)의 건조 오징어를 시료로 한 비휘발성 nitrosoamide의 분석법에 관한 보고, Kim 등(1994)의 nitro화시킨 건조오징어 중의 비휘발성 *N*-nitroso 화합물의 분석 확인에 대한 연구, 구경숙 등(1999)이 발표한 시판 김치의 *N*-nitrosamine함량에 대한 연구 발표가 있으나, 김치나 발효식품 중의 아민류, 특히 제4급 암모늄염의 소장에 관한 연구나 *N*-nitrosamine 생성 방지법에 관한 연구는 아직 미미한 실정이다. 더구나 *N*-nitrosamine은 발암성이 매우 강한 물질로 만일 김치에 비록 미량이나마 생성된다면 김치를 매일 먹는 우리에게 식품위생상 치명적인 문제가 될 수 있으며 김치의 안전성뿐만 아니라 CODEX의 제정 등 세계적인 식품으로 유도하려는 정부시책에도 매우 심각한 영향을 미칠 수 있어 연구결과에 따라 김치의 운명에 중대한 영향을 미칠 수 있다.

제2절 김치에서 nitrosamine 생성 전구물질

nitrosamine은 식품의 가공, 저장, 조리 과정에서 식품 자체에 함유된 전구물질에

의해 생성되거나 심지어는 섭취 한 다음 인체내에서도 반응이 진행될 것으로 추정되고 있는 물질이다. 따라서 식품의 기호성이나 저장성 및 외관 등의 향상을 위해 사용되는 첨가물과 식품 성분자체의 반응에 의해 돌연변이성이나 발암성을 갖는 물질의 생성으로 식품의 안전성에 심각한 영향을 미치게 된다. 따라서 이러한 첨가물의 선택 및 사용량에 주의해야 할 필요가 있다. 김치에서 nitrosamine의 생성에 대한 의혹은 전구물질의 존재뿐만 아니라 산성상태에서 생성반응이 촉진되는 것으로 보고되어있으며 (Mirvish, 1970) 특히 최적 pH가 사람의 위장내 pH에 유사하여 인체내에서의 생성을 우려하고 있다. 그러나 중성이나 알칼리성의 상태에서도 생성촉매제의 존재 하에서 용이하게 생성되며(Oshima and Kawabata, 1977) 가열에 의해서도 생성되는 것으로 보고되어있다(Scanlan 등, 1974). 한편 nitrosamine의 생성을 억제하기 위한 연구도 많이 진행되어 Mirvish등(1972)이 ascorbic acid의 첨가에 의해 nitrosamine의 생성이 억제되는 현상이 보고된 이후 sorbic acid(Tanaka 등, 1978), tocopherol(Reddy, 1982), $NaHSO_3$(Kubberod 등, 1974), 일부 단백질(Woolfore등,1976) 지방산(Kurechi and Kikugawa,1979), melanoidin(Kato 등, 1987)이 생성억제에 효과가 있는 것으로 보고되었다.

자연계에서 nitrite의 cycle은 대기중에 존재하는 질소가 번개에 의해 산소와 결합하여 NO, NO2등으로 산화된 다음 수증기와 결합하여 질산 또는 아질산으로 변화된다. 이렇게 생성된 아질산은 빗물과 함께 대지에 산포되며 식물체에 의해 흡수되어 조직내에 축적이 이루어지게 된다. 또한 질소고정을 목적으로 하는 산업체에서는 대기중의 질소를 일산화탄소로 환원하여 암모니아를 만들어 이를 이용하여 제2 또는 제3의 질소화합물을 생성하게 된다.

한편 아민 화합물은 단백질을 다량 함유한 동물체에서 주로 발생하며 특히 어류에는 Trimethyl amine oxide(TMAO)와 Trimethyl amine(TMA)이 상당량 함유되어 있으며 어패류를 특징지어주는 성분의 하나로 육상동물의 조직에는 거의 없다. TMAO는 감미가 있는 물질로서 pH 4.5부근에서 극히 강한 완충능을 가지며 세균효소나 glutathione에 의하여 용이하게 환원되어 TMA로 된다. TMA는 동물의 생시에는 함량이 극히 적지만 선도가 떨어지는데 따라 증가하고 어류 특유 비린내의 주성분 가운데 하나가 된다.

또한 TMAO는 고온으로 가열시 DMA와 formaldehyde로 분해되며 통조림의 청변이나 관재의 부식 등에 관여한다 보고되어 있다.

$$(CH_3)_3NO \text{ -----> } (CH_3)_2HN + HCHO$$

이들 물질은 체내에서 삼투압의 조절역할을 하는 것으로 알려져 있으며 일반적으로 담수어 보다 해수어에 더 많이 함유된 것으로 알려져 있다. TMA는 생체에 대하여 독성이 있으므로 체내의 삼투압이 외부의 삼투압보다 낮아 TMA를 체외로 배출하기 힘드는 해산어류에서는 TMAO라는 무독한 형태로 만들어 체내의 삼투압을 조절하는 기능을 요소와 함께 조절물질로 이용된다. trimethyl amineoxide (TMA)가 산화되어 산소를 잃고 trimethyl amine(TMA)가 되며 다시 methyl기가 분리되며 Dimethyl amine(DMA)와 Methyl amine(MMA)의 순으로 분해된다.

이와 같은 연구 보문에 영향을 받은 우리나라의 많은 과학자들은 김치의 nitrosamine 생성에 하여 의구심을 갖게 되었고 자연적으로 김치의 nitrosamine 생성을 전제로 한 전구물질에 대한 연구를 수행하게 되었다. 임등(1973)에 의하면 전국 각지에서 수거된 김장 김치 12종을 실험한 결과 아질산염의 평균함량이 김치액즙에서 0.08~0.72 ppm, 고형분에서는 0.15~1.22ppm으로 고형분에서 더 많은 량의 아질산염이 분석되었다. 또 제2급 아민의 분석에서는 액즙에서 0.1~2.5ppm으로 평균 0.55ppm 고형분에서는 0.1~2.7ppm으로 평균 0.53ppm의 아민이 존재하는 것으로 보고되었다. 이들의 함량은 비록 비교적 낮은 함량이나 생체 내에서 nitrosamine의 생성 가능성은 희박하나 식품에 다량 존재하는 아질산염의 섭취는 아질산염으로 환원되기 때문에 안심할 수 없다고 보고하였다. 한편 젓갈류의 분석에서 아질산염의 함량은 비교적 낮아 0.66~1.44 ppm으로 나타났으나 제2급 아민의 함량은 젓갈의 종류에 따라 편차가 심하여 거의 검출되지 않는 생굴에서부터 명란젓의 경우 21.8 ppm 까지 나타났으며 김치에 많이 첨가되는 황새기젓에서는 10.48ppm으로 나타나 김치를 담글 때에 젓갈의 양을 될 수 있는 데로 적게 사용하기를 권장하였다.

제3절 nitrosamine의 새로운 분석법 개발

nitrosamine의 분석법은 식품에 실제적으로 존재하는 양이 ppb 수준이어서 이에 맞는 검출기의 개발이 지연되어 연구가 주춤했으나 TEA의 개발로 활기를 찾게 되었다. Nitrosamine을 검출할 수 있는 TEA는 GC나 HPLC와 연결하여 사용이 가능하며 또한 검체를 직접 주입하여 사용할 수도 있다. GC나 HPLC의 칼럼을 통과하거나 직접 주입된 물질은 pyrolyzer로 유입된 다음 진공상태에서 모든 nitroso 화합물의 N-NO 결합은 파괴되어 유리상태의 NO^* 가 된다. 반응조에 유입된 NO^*는 오존과 결합하여 여기상태의 NO_2^*은 근적외선을 방출하며 NO_2 로 되며 이때 발생하는 600nm의 빛은 PM tube에 의해서 검출된다.

그러나 시료의 전처리과정은 크게 개선된 사항이 없이 시간과 시약의 소모가 많은 방법이 계속적으로 이용되고 있다. 현재 수행되고 있는 nitrosamine의 분석을 위한 전처리 및 검출방법 가운데 많은 연구가들이나 외국의 위생감시기관에서도 주로 수증기 증류법과 용매추출법을 병행하여 채택하고 있다. 그러나 이 방법은 시간이 많이 결려 하루에 처리할 수 있는 시료의 수가 제한되며 또한 용매의 소모량이 많아 실험방법이 비경제적일 뿐만 아니라 여러 종류의 시약을 다량 소비하게 되어 폐수처리 등 환경적인 문제가 적지 않다. 따라서 시약의 소모를 최소화하고 시간과 인력을 절감할 수 있는 실험법의 개발은 경제 산업적 측면뿐만 아니라 환경친화적 측면에서도 절실히 요구되고 있다.

우리나라는 예로부터 수산물과 채소류를 주로 섭취하여 왔으며 최근에는 축산물과 가공식품의 소비가 급격히 늘고 있다. 또한 우리의 전통식품에는 발효식품이 큰 비중을 차지하고 있어 발암성 니트로소아민이 우리의 식단에 널리 오염되어있을 것으로 추정된다. 그러나 우리나라에서 각종 위해물질의 안전성에 대한 인식은 매우 낮아서 사회적으로 문제가 야기된 경우에만 형식적이고 단기적인 조치만 취할 뿐 장기적이고 실제적으로 문제가 되는 사안도 사회적인 문제가 되지 않으면 그대로 방치하는 경우가 허다하다. 한가지 예로 지난번에 육류에서 다이옥신이 크게 문제가 된 적이 있다.

그러나 다이옥신은 최근에 문제가 되기 시작한 공해물질이며 발암성도 nitrosamine보다 낮은 물질로 알려져 있다. 한편 nitrosamine은 맹독성 발암물질로 서양에서는 이미 발암성이 인정되어 각종 식품, 담배, 맥주, 포도주, 화장품 및 포장용기 등에서 nitrosamine의 생성을 억제하기 위한 규제가 조치가 설정되어 있다. 또한 이에 대한 정확하고 전처리가 간편한 방법이 없어 실험과정이 복잡하고 실험오차가 커 재현성이 문제가 되며 맹독성 발암물질을 취급해야하는 환경적 문제 등 여러 가지 이유로 분석법의 개발이나 이에 대한 적용이 간과되고 있는 실정이다

우리나라에서는 nitrosamine의 분석법은 차치하고 전체 식품에 대한 조사조차 거의 관심을 두지 않는 분야로 이에 대한 대책이 시급한 실정이다. 우리의 전통식품에서 *N*-nitrosamine에 관한 연구로는 그의 전구물질인 질산염, 아질산염에 대한 보고들이 있은 후, 성 등(1982)의 경남 진주에서 생산되는 젓갈류를 대상으로 한 연구, 金 등(1984)의 김치 숙성 중 *N*-nitrosamine의 생성요인에 관한 보고, Kim 등(1985)의 김치와 그에 첨가하는 젓갈류와 아질산염을 첨가하여 nitro화시킨 후 생성되는 NDMA에 대한 vitamin C 첨가효과, Sung 등(1991)의 한국 간장 숙성 중 질산염 환원균과 질산염 및 vitamins C의 소장에 대한 보고, Kim과 Hotchkiss(1993)의 건조 오징어를 시료로 한 비휘발성 nitrosoamide의 분석법에 관한 보고, Kim 등(1994)의 nitro화시킨 건조오징어 중의 비휘발성 *N*-nitroso 화합물의 분석 확인에 대한 연구 등이 있으나 분석법에 대한 연구가 전혀 수행되지 않고 있다. nitrosamine의 분석법에 관한 연구는 아직 연구수준도 미흡할 뿐만 아니라 복잡한 시료의 전처리 단계, 인위적인 생성방지 대책, 재현성 있는 회수율, 검출한계의 제고 등 분석법에 대한 문제가 많으나 우리나라에서는 이에 대한 연구가 거의 시도하지 못하고 있다.

최근 농약, 중금속, 각종 산업폐기물 등의 각종 환경공해물질로부터 지구를 지키려는 운동이 활발히 전개되고 식품의 안전성에 대한 관심이 고조되며 환경호르몬이나 환경공해물질의 심각성이 크게 문제가 되고 있어 식품에 대한 안전성이 점점 강조될 것으로 전망된다. 특히 가공식품의 비율이 점차 증가하여 각종 첨가물의 오용 및 남용이 늘어나고 대량 생산에 의한 위해 물질이 함유된 불량식품의 확산도 크게 증가할 수 밖에 없다. 따라서 식품의 위해 물질에 대한 신속한 분석법을 개발하여 생산공정의

품질관리에 적용하거나 위생담당기관에서 수거 후 단시간에 분석이 가능한 분석방법에 대한 요구는 앞으로도 계속적으로 증가할 것으로 보인다.

nitrosamine의 분석법 가운데 현재 가장 많이 채택되고 있는 방법은 Howard등에 의한 수증기 증류액에 용매를 가하여 재 추출하는 방법이다. 이 방법은 증류에 시간이 많이 걸리고 손실이 예상되며 용매로 재추출하여 용매의 경제적 부담이 뿐만 아니라 용매의 환경오염이 매우 심각하게 된다. 본 연구의 효율적인 수행으로 이러한 문제점, 즉, 실험과정의 성력화, 용매사용의 최소화로 분석비용절감, 전처리 시간의 단축, 재현성의 제고, 검출한계 낮춤 등의 문제가 해결될 것으로 예상된다.

N-nitrosamine의 분석에 가장 널리 채택되고 있는 방법은 시료를 수증기 증류하여 얻은 증류액에 용매를 가하여 liquid-liquid extraction으로 nitrosamine을 추출한 다음 용매를 농축하는 하여 Gas Chromatograph/Thermal Energy Analyzer(GC/TEA)로 분석하는 방법이 가장 널리 이용되고 있다.(NIH 공인방법). 그러나 이 방법은 수증기 증류에 소요되는 시간이 2시간 정도 소요될 뿐만 아니라 liquid-liquid fractionation에 사용되는 용매가 많고 추출, 농축 그리고 부수적인 처리 등을 감안하며 적어도 5~6 이상의 시간이 소요된다. 따라서 분석에 소요되는 인력에 비하여 시료처리의 효율이 극히 낮은 방법이다. 또한 이 방법은 추출용매 등 각종 시약을 다량 소비하여 시료처리가 지극히 비경제적인 단점이 있으며 용매의 재추출로 인한 경제적 부담뿐만 아니라 용매의 환경오염에도 크게 영향을 미치게 되어 심험과정의 성력화, 용매사용의 최소화로 분석비용의 절감, 재현성의 제고와 검출한계의 낮춤 등 개선의 여지가 많은 방법이다.

본 연구에서는 이러한 단점을 극복하여 시료처리 시간을 최단시간 이내로 단축함으로써 처리효율의 극대화 및 성력화를 도모하고 소요되는 용매와 첨가되는 시약의 소모를 최소화하여 경제적이고 환경친화적인 분석법을 개발하기 위하여 연속작업이 가능한 동시증류추출장치를 개발하고 각종 방해물질 및 추출효율을 감소하는 인자를 구명하여 아래와 같이 최적 분석법을 설정하기 위해 추출용매의 추출효율부터 추출장치의 개발과 회수율 등에 대하여 연구하였다.

시료중의 N-nitrosamine의 추출에는 시료에 용매를 가하여 직접 추출하는 용매추출법이 가장 효율적으로 추출할 수가 있으나 이 경우에 방해물질의 유입으로 분석기기에 무리를 주어 이용이 불가능 하다. 따라서 시료를 수증기로 증류하여 liquid-liquid fractionation 으로 분획하거나 용매추출액을 농축하여 수증기 증류한 다음 용매로 liquid liquid fractionation 하는 방법들이 고안되어있다. 이 때 사용되는 용매의 효율을 측정하여 각 용매별 분배율을 측정하여 사용 용매의 효율성을 측정하였다. 분획을 위한 표준 N-nitrosamine 1mg을 정평하여 5ml 의 vial에 담고 조합별 용매를 각각 1ml 씩 분주하여 GC/TEA로 분석하였다. 실험결과 비중이 작고 극성이 낮은 용매일수록 N-nitrosamine의 분배계수가 낮게 나타났으며 NDMA, NMEA 그리고 NDEA 모두 비슷한 경향을 나타내었다. hexane의 경우 NDMA, NMEA 그리고 NDEA 의 분배율이 각각 27%, 26%와 32%로 아주 낮게 나타났으며 ether의 경우도 43~48%로 hexane보다는 조금 높으나 이 용매 역시 추출용매로 사용되기에는 분배계수가 낮은 편이었다. 그러나 극성이 높고 비중이 물보다 큰 용매계에 있어서는 이와 반대로 나타나 chloroform의 경우 NDMA, NMEA 그리고 NDEA 가 각가 28~32%로 나타났다.

표 5-1 추출용매 liquid phase 별 분배계수

처리구	상층 용매	하층 용매	nitrosamine	첨가량	분배율
liquid phase I	hexane	water	NDMA	1.23ppm	27/73
			NMEA	1.83ppm	26/74
			NDEA	1.57ppm	32/68
liquid phase II	ether	water	NDMA	1.64ppm	43/57
			NMEA	1.69ppm	44/56
			NDEA	1.58ppm	48/52
liquid phase III	water	chloroform	NDMA	1.32ppm	32/68
			NMEA	1.39ppm	30/70
			NDEA	1.84ppm	28/72
liquid phase IV	water	*dichloro* methane	NDMA	1.85ppm	23/77
			NMEA	1.67ppm	22/78
			NDEA	1.55ppm	19/81

사용된 용매계에서 가장 우수한 lipuid phase는 물과 dichloromethane의 조합이었으며 NDMA, NMEA 그리고 NDEA각 각각 77, 78 그리고 81%로 가장 우수한 추출효율을 나타내었다. 본 실험은 N-nitrosamine의 분석과정에 있는 수증기 증류와 용매추출을 동시에 수행할 수 있도록 고안된 Likens & Nickerson 장치를 도입하여 시료 전처리를 한 단계로 단축하기 위한 실험의 일환으로 실시하였다. 그러나 이 장치는 물보다 가벼운 용매만 사용이 가능하도록 고안된 장치로 주로 향기성분의 추출에 많이 이용되고 있으며 용매계는 주로 pentane과 ether을 사용한다. 이 장치에서 시료에 담긴 홀라스크에서 수증기와 함께 기화된 물질이 관을 통하여 가운데 분배와 교환이 일어나는 중심부로 이동한다. 한편 peas shape 이나 round flask에 담겨진 pentane과 ether도 가열되어 생성된 용매 증기도 관을 통하여 중심부로 이동하게되며 시료측의 물과 추출성분 그리고 용매증기 사이에 분배와 교환이 일어난다. 이와 동시에 수증기와 용매의 증기는 냉각되어 다시 액체상태가 되며 비중의 차이에 의해 물은 아래층으로 용매는 위층으로 분리되어 유도관을 통해 다시 원래의 위치로 돌아간다. 이와 같은 과정은 반복적으로 일어나며 추출 효율이 아주 높을 뿐만 아니라 용매의 소비도 적고 실험중 손실율도 거의 없다.

분배계수에 대한 이상의 연구결과로 추출효율이 낮을 것으로 예상하고 nitrosamine 표준물을 이용하여 Likens & Nickerson 추출장치로 추출을 수행하여 이 장치의 사용가능성을 타진하였다. 그러나 Pentane과 ether, ether, hexane을 채택한 용매계에서는 추출율이 각각 10~30% 정도로 극히 저조한 회수율을 나타내었다.

표 5-2 nitrosamine의 각 용매조합별 분배계수

H_2O	DICHLOROMETHANE
H_2O	HEXANE
H_2O	ETHER
H_2O	CHLOROFORM

따라서 추출 효율을 높이기 위해서는 극성이 강한 용매를 사용해야하나 극성 용매는 비중이 물보다 무거워 Likens & Nickerson 장치의 사용이 불가능하였다. 따라서 이 장치를 개량하여 물보다 무거운 용매의 유도관의 위치를 낮추고 추출을 시도하였다.

유도관의 위치만 변경하고 그 외의 제원을 그대로 적용한 결과 원래의 Likens & Nickerson 장치에서 사용한 극성이 낮은 용매의 경우 표면장력이 커서 물층과의 분리도 용이하며 냉각기에서 응축된 용매 방울은 상부의 용매층에 잘 흡수되고 물방울 또한 아래의 물층에 용이하게 흡착되어 는 추출이 순조로웠다. 그러나 극성용매를 사용한 결과 용매의 표면장력이 작아 물과 용매 방울의 cell 이 잘생기며 인접한 cell간의 집합도 잘 일어나지 않고 따라서 용매층과 물층의 분리가 잘 이루어지지 않았다. 따라서 용매가 용매 계의 순환계에 회수되지 않고 물층과 함께 시료측 순환계로 유도되어 시료용액이 갑자기 끓어오르는 돌비현상이 일어나기도 하였다.

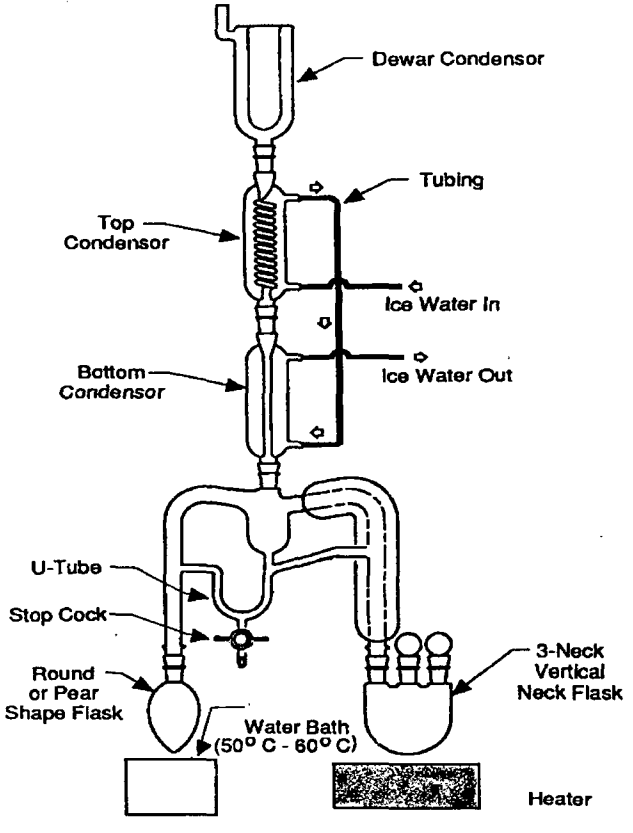


그림 5-2 새로 고안된 nitrosamine 추출증류장치

이를 방지하기 위하여 시료측 순환계와 용매측 순환계로 연결된 가지의 각도와 구경의 크기 및 위치 등을 여러 가지 조합으로 변경하여 조합한 결과 순조롭게 추출되는 추출관을 개발하였다. 또한 추출시간이 길어지며 system 전체의 추출 및 교환이 일어나는 부분과 냉각관이 연결된 부분의 온도가 지나치게 높아 냉각관에서 응축된 용매와

수증기가 다시 기화되는 현상이 일어나 추출효율이 떨어지는 문제도 해결되어 이 분야의 연구에 많은 도움을 줄 수 있는 장치로 사료된다.

이와 같이 개발된 장치를 이용한 회수율의 측정에서도 아주 우수한 회수율을 보여 첨가된 N-nitrosamine 별로 NDMA, NMEA, NDEA 및 NDPA 이 각각 93~105%, 96~101%, 92~99% 및 89~100%의 아주 우수한 회수율을 나타내었다.

표 5-3 N-nitrosamine 추출장치에 의한 회수율

	첨가량	회수량	회수율
NDMA	1.57	1.46~1.65	93~105
NMEA	2.64	2.53~2.66	96~101
NDEA	1.95	1.79~1.93	92~ 99
NDPA	2.58	2.30~2.57	89~ 100

이미 언급한 바와 같이 이제까지 보고된 nitrosamine의 분석법 가운데 시료의 전처리는 주로 수증기 증류액을 받아서 dichloromethane으로 liquid-liquid extraction을 실시한 다음 용매를 농축하여 GC/TEA로 분석하는 방법과 시료에 dichloromethane을 가하여 용매 추출하는 방법이 주종을 이루고 있다(Hotchkiss, 1980). 그러나 이들 방법은 실험 절차가 복잡하고 회수율이 낮으며 또한 농축과정에서 용매를 제거할 때 nitrosamine도 동시에 제거되는 단점이 있다. 그러나 본 연구에서는 비중이 무거운 용매의 사용이 가능하도록 Likens & Nickerson 추출관을 개량하여 단시간에 거의 완전한 회수가 가능한 추출관을 고안하여 사용하였으며 이상의 방법과 기존의 방법에 대한 효율에 대한 비교표를 볼 때 경제성 뿐만아니라 모든 면에서 비교가 우수한 방법으로 사료되며 이 분야의 분석에 크게 이용될 것으로 생각된다.

표 5-4 새로운 nitrosamine 분석법과 기존 방법의 효율성 비교

항 목	시료처리법	
	새로운 분석법	기존의 Howard법과 Kawabata 법
총소요시간	1.5시간 이내	5~6시간
용매소모	100ML	500ML 이상
기타시약	K_2CO_3, Na_2SO_4	K_2CO_3, NaCl, $Ba(OH)_2$, Na_2SO_4, NaN_3, $(NH)_3SO_4$
회수율	99~102%	99~105%
시료당 경비	3,300원 이하 예상	13,000원 이상 소요

제 4절 : nitrosamine 분석조건 설정

우리나라 고유의 전통발효식품인 김치에는 그 제조과정에서 필수적으로 젓갈류의 첨가가 요구되고 있는데, 김치에 이용되고 있는 야채류는 발효과정에서 질산염(NO_3)과 아질산염(NO_2)이 생성되는 반면, 첨가물인 젓갈류를 통하여 다양한 아민류가 첨가된다. 이들 물질은 pH 3~4에서 가장 잘 반응하여 *N*-nitrosamine을 생성한다. 그리고 김치는 발효, 숙성중에 pH 4 이하로 떨어지게 되므로 발암성 *N*-nitrosamine이 생성될 아주 좋은 조건을 제공하게 되어 김치에서의 존재 가능성이 매우 높다 하겠다.

본 연구에서는 우리의 주식이라고 해도 과언이 아닌 김치의 식품위생학적 측면에서 매우 중요한 문제인 발암물질의 생성 현황 및 억제 방안을 강구하기 위한 연구의 전 단계로 이들 물질을 확인하였다. NDMA는 Howard 등의 방법을 개량한 Kawabata 등의 방법에 따라 추출, 정량 하였으며, 분석조건은 표 5-5와 같이 설정하였다.

표 5-5 Nitrosamine의 분석을 위한 Gas Chromatograph의 분석조건

GC	Hewlett-Packard 5890
Column	φ0.32mm x 25m HP-5 capillary column
Column temperature	50°C(1min) - 5°C/min-250°C(10min)
Injector temperature	200°C
Carrier gas	He, 30㎖/min
TEA type	TEM™ Model 502A Analyzer
Furace	500°C
Cold trap	-130°C
Vacuum	1.5 torr

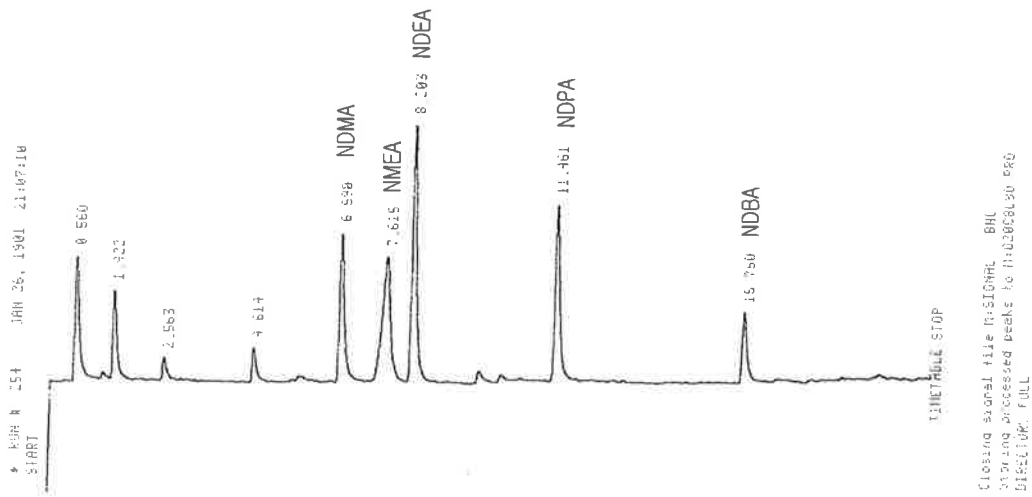


그림 5-3 - Gas Chromatogram of Standard Nitrosamines

N-Nitrosamine의 동정에는 GC/MS나 FT/IR 등을 이용하는 방법이 있으나 이들 방법 모두 감도가 매우 낮아 실제적으로 식품에 함유된 ppm 이하의 수준을 검출하는 것은 불가능하다. 본 분석에서도 이들은 GC-TEA에 비해 감도가 극히 떨어지므로 ppm 또는 ppb 수준의 nitrosamine 이 함유된 시료에서는 다른 동정법이 없어 표준품과의

retention time에 의존하는 수밖에 없었다.

N-nitrosamine의 검출에는 Thermal Energy Analyzer(TEA)라는 특수한 검출기를 사용한다. 이 검출기는 nitroso 화합물의 검출에만 사용될 수 있는 전용검출기로 선택적 검출기이다. 이 검출기는 GC나 HPLC에 interface를 결합하여 연결이 가능하며 또한 검체를 직접 주입하여 사용할 수 도 있다. 이때 GC 나 HPLC는 시료에 혼합된 여러 가지 물질을 순수 분리하여 차례로 TEA에 유입시키는 일종의 시료 주입기의 역할을 담당하게 된다. GC나 LC의 이동상에 의해 운반되거나 직접 주입된 nitroso 화합물은 Interface를 통하여 pyrolyzer로 유입된 다음 진공상태의 가열로에서 열분해 된다. 이때 물질에 따라 다소 차이가 있으나 약 350~900℃의 온도로 가열한다. 이때 nitroso 결합(N-NO)이 분리되고 nitrosyl radical(NO*)이 유리된다. 만일 nitroso radical에 탄소나 산소가 결합된 경우에는 각각 C·과 O·와 $\cdot NO_2$가 생성되며 이 물질은 이어 NO·가 된다. 반응에 의해 생성된 모든 물질은 -130℃의 cold trap을 통과하며 여기서 모든 용매나 가열분해물 등이 제거된다. 이어 따로 분리된 NO·는 오존과 반응하여 $NO_2\cdot$가 생성되며 여기된 $NO_2\cdot$는 600nm의 infrared chemiluminescence을 발하여 ground state로 돌아간다. 이때 나온 빛을 photomultiplier tube로 검출한다.

TEA는 nitroso 화합물의 함량에 대하여 일차 함수적인 10^6까지의 linearity를 가지며 picogram 수준까지 검출할 정도로 감도가 좋으며 *N*-nitroso 화합물 이외에 유기태 및 무기태의 아질산염, 다수의 질산염, alkyl 기 또는 탄소화합물과 결합된 C-nitroso 화합물 등의 검출도 가능하다.

TEA는 *N*-nitroso 화합물 이외의 다른 화합물에 결합된 C-C, C=O, C-O, C-N, O-H, N-H 등과 같은 다른 결합, 또는 nitroso 화합물이라도 nitroso 결합 이외의 결합이 가열 분해된다 해도 nitrosyl 기가 생성되지 않으면 반응하지 않는다. 질소가 함유된 모든 화합물은 가열분해에 의해 nitroso 기가 생성될 것으로 추측되지만 아주 높은 온도에서 가열분해하지 않으면 nitrosyl 기의 생성이 문제가 되지 않는다. 물질의 가열분해에 필요한 열량은 결합원소의 종류나 형태에 따라서 많은 차이가 있다. 일반적으로 화합물의 가열 분해에 필요한 열량은 기본물질의 분해에 필요한 열량과 가열로

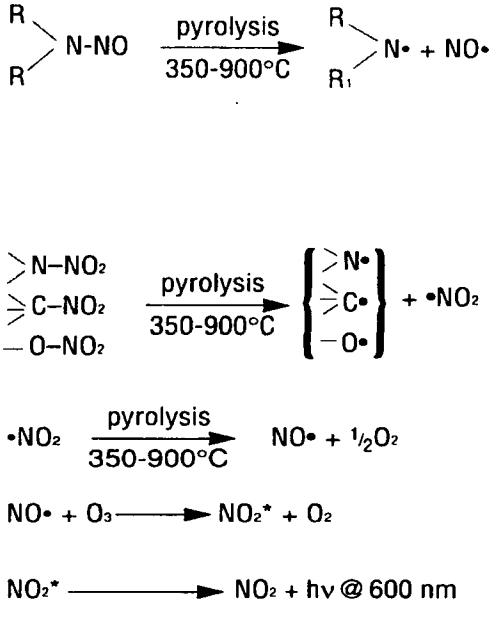


그림 5-4 TEA에 의한 nitroso radical의 검출원리

분해된 각 fragment radical의 생성에 필요한 열량의 합으로 계산된다. dimethyl-*N*-nitrosamine의 경우 질소와 nitroso 결합의 분해에 필요한 열량은 52.1kcal/mole이며 이는 C-N, C-C, C-H 결합과 같은 다른 화학결합의 분해에 필요한 열량인 70~90kcal/mole에 비하면 아주 낮은 수준이다. 따라서 N-NO 결합은 nitroso 화합물의 여러 결합 가운데 가장 약한 결합이라고 할 수 있으며 질소화합물의 가열에 의한 NO 기의 생성 가능에 대한 문제도 분해로의 온도를 조절하여 해결할 수가 있다.

본 연구에서는 우리의 주식이라고 해도 과언이 아닌 김치의 식품위생학적 측면에서 매우 중요한 문제인 발암물질의 생성 현황 및 억제 방안을 강구하기 위한 연구의 전 단계로 이들 물질의 존재를 확인하였다. 우리나라 고유의 전통발효식품인 김치에는 그 제조과정에서 필수적으로 젓갈류의 첨가가 요구되고 있는데, 김치의 주재료인 채소로부터 질산염(NO_3)과 아질산염(NO_2)이 생성되는 반면, 첨가물인 젓갈류를 통하여 다양한 아민류가 유입된다. N-nitrosamine의 생성은 전구물질이 혼합된 용액의 pH 3~4에서 가장 잘 생성된다. 또한 김치는 발효, 숙성중에 pH 4 이하로 떨어지게 되므로 발암성 *N*-nitrosamine이 생성될 아주 좋은 조건을 제공하게 되어 김치에서의 존재 가능성이 매우 높다 하겠다. 따라서 채소로부터 기인되는 아질산염과 젓갈에 다량 함유된 아민이 결합하여 *N*-nitrosamine의 생성에 아주 좋은 조건이 될 수 있어 많은 연구자들이 김치의 발암성에 대한 식품위생상 문제를 제기하여 왔다.

제5절 김치에서 nitrosamine의 존재

시판되는 김치를 구입하여 nitrosamine을 분석한 결과 예상과 달리 nitrosamine이 검출되지 않거나 GC/TEA chromatogram에 trace의 흔적 밖에 나타나지 않아 매우 이상하게 생각되었다. 따라서 시료간의 차이로 생각되어 재래시장이나 백화점에서 시판되는 김치, 참여연구원의 자택에서 담은 김치 등 총 100여 시료를 구입하여 nitrosamine의 분석을 실시하였으나 단지 한가지의 김치에서만 미량의 *N*-nitrosamine이 검출되었다. 따라서 nitrosamine이 출현된 김치도 아마 추출장치나 다른 실험도구에서 오염된 것으로 추정되었다. 이와 같은 현상은 김치에 아질산과 아민이 충분히 함유되어있을 뿐만 아니라 김치의 발효가 진행됨에 따라 점차 nitrosamine의 생성이 촉진되는 산성으로 변화하기 때문에 nitrosamine이 생성되리라는 예상과 전혀 다른 결과를 나타내었다.

따라서 일반적인 김치의 제조방법보다 nitrosamine의 생성을 강화를 촉진하고 아민의 함량에 따른 nitrosamine의 생성에 미치는 영향을 보기 위해서 김치에 과량의 젓갈을 첨가하여 nitrosamine의 생성을 유도하는 실험을 실시하였다. 배추 중량에 대하여 젓갈의 첨가량을 5%에서 20%까지 첨가량을 변화하며 숙성중 nitrosamine을 분석하였다.

표 5-6 김치 분석시료별 nitrosamine 출현 횟수

김 치	시료수	NDMA	NMEA	NDEA	NDBA
배추김치	84	1	1	-	-
총각김치	25	-	-	-	-
열무김치	6	-	-	-	-
백 김치	3	-	-	-	-
갓 김치	2	-	-	-	-

숙성중 N-nitrosamine을 분석한 결과, 표에 나타낸 바와 같이 모두 불검출이었으며 젓갈의 첨가량 즉 풍부한 아민의 공급에도 nitrosation 반응은 일어나지 않았으며 젓

갈류를 첨가하지 않고 숙성시킨 김치에서도 nitrosamine의 peak는 거의 나타나지 않아 nitrosamine이 검출되지 않는 것을 알 수 있었다.

표 5-7 젓갈 첨가량별 nitrosamine 생성여부

Sample	NDMA	NMEA	NDEA	NDBA
5 % anchovy(7day)	-	-	-	-
5 % anchovy(14day)	-	-	-	-
10 % anchovy(7day)	-	-	-	-
10 % anchovy(14day)	-	-	-	-
15 % anchovy(7day)	-	-	-	-
15 % anchovy(14day)	-	-	-	-
20 % anchovy(7day)	-	-	-	-
20 % anchovy(14day)	-	-	-	-

김치에 nitrosamine이 출현되지 않는 이유는 김치에 함유된 물질이 아민과 아질산의 결합을 저지하고 이들과 새로운 화합물을 형성하여 nitrosamine의 생성을 저해하거나 또는 미생물에 의하여 이들 성분이 소거되는 데에 이유가 있는 것으로 생각되었다. Youalt,1954)와 Yamanaka(1961)에 의해 식품에서 아질산염을 감소시킬 수 있는 세균들이 여러 가지 보고되었으며 Dodd 와 Collins(1984)의 연구에 의하면 젖산균에 의해 생성되는 유산에 의하여 nitrite가 소거된다고 보고하였다. 한편 우리나라에서도 이와 박(2000)에 의해 김치에서 분리된 유산균의 병원성 균주인 *L. monycytogens, V. parahaemolyticus, e. coli, B. subtilis, S.aureus* 등에 대하여 항균력이 있으며 nitrite의 소거율이 21℃에서 배양한 결과 48시간 경과 후에 76~79%의 소거율을 보인 반면 32℃에서는 92~95%의 소거율을 나타내었으며 이들 시험 균주를 동정한 결과 L. plantarum 과 L. lactis로 보고하였다. 따라서 김치에서의 nitrosamine의 생성은 전구물질의 존재와 생성이 촉진되는 산성 상태인 김치에서 당연히 생성될 것으로 막연히 추정한 것으로 생각된다.

한편 김치의 숙성중에 *N*-nitrosamine의 안정성을 조사하기 위해 김치에 인위적으로 *N*-nitrosamine의 표준품을 첨가하고 발효기간별 *N*-nitrosamine의 거동을 조사하였다. 김치를 담글 때에 일정량의 nitroso dimethyl amine(NDMA), nitroso methylethyl amine(NMEA) 그리고 nitroso diethyl amine(NDEA) 등 식품에서 가장 빈번히 생성되는 아민류를 첨가하여 숙성중 경시별로 이들은 안정성을 분석하였다. 김치에 첨가된 *N*-nitrosamine은 발효가 진행됨에 따라 약간씩 감소하는 경향을 나타내었으며 숙성 21일이 경과하며 NDMA는 약 50% 정도로 감소하였으며 NDEA는 약 20%, NMEA는 약 10%정도가 감소하는 현상을 나타내어 김치의 숙성중에 생성되는 물질에 의해 *N*-nitrosamine이 다른 물질로 전이되는 것으로 추정되었다. 이상의 연구결과를 볼 때 김치의 숙성시에 생성되는 물질이 *N*-nitrosamine의 합성을 억제하여 비록 전구물질이 많이 함유되어 있다 해도 이들 물질의 활성이 커서 아민기의 질소에 대한 nitrosation이 일어나는 것을 저해하는 것으로 생각된다. 따라서 김치에서 nitrosamine의 생성에 대한 문제는 크게 우려할 수준이 아닌 것으로 구명되었다. 이와 같은 결론은 김치의 식품위생상 매우 중요한 발견으로 생각된다. 현재 우리나라 사람들의 위암 발병빈도가 높은 사실에 대해 김치와 상관관계가 있으며 일부 과학자들은 원인이 김치에 있는 것이 아닌가 하는 시각도 없지 않아 김치의 우수성에 반한 치명적인 약점으로 여겨져 왔다. 이러한 문제가 정반대로 대치되는 본 연구의 결과로 nitrosamine의 문제가 해결된 개가로 사료되며 김치의 안전성에 대하여 큰 반향을 일으킬 것으로 만한 성과이다.

그러나 김치에서 nitrosamine의 생성이 억제되는 기작에 대해서는 앞으로도 많은 연구가 계속되어야 될 것으로 사료된다.

표 5-8 The level of N-nitrosamine added to cabbage kimchi during fermentation

Kimchi treatment	Fermentation days	NDMA	NMEA	NDEA
Control	1	trace	ND	ND
	3	trace	ND	ND
	6	ND	ND	ND
	9	trace	ND	ND
	12	ND	ND	ND
	15	trace	trace	ND
	18	trace	trace	ND
	21	trace	trace	ND
	24	trace	trace	ND
	27	trace	trace	ND
N-nitrosamine addition	1	-	-	-
	3	1.44	1.37	1.48
	6	0.92	1.07	1.29
	9	0.74	0.76	0.98
	12	0.85	1.11	1.17
	15	1.29	1.27	1.32
	18	1.22	1.54	1.54
	21	0.82	1.18	1.17
	24	0.66	1.04	1.30
	27	0.66	1.25	1.18

여 백

참고문헌

강상모, 양완숙, 김영찬, 정은영, 한용구. 김치발효를 위한 Leuconostoc mesenteroides 균주의 개량과 starter로의 첨가효과. 한국산업미생물학회지. 23(4):461-471(1992).

구경숙, 신정혜, 정미자, 이수정, 성낙주 : 깍두기 숙성 중 N-Nitrosamine의 생성. 한국식품영양과학회지. 28(1):33(1999).

구경숙, 신정혜, 정미자, 이수정, 성낙주 : 시판 무김치 중의 N-Nitrosamine. 한국식품영양과학회지. 28(1):28(1999).

구경형, 조진숙, 박완수, 남영중 : 솔비톨 및 당류 첨가가 김치 발효에 미치는 영향. 한국식품과학회지, 31, 794(1999).

구영조,최신양 : 김치의 과학기술. 창조, 11(1991).

김명희, 신말식, 전덕영, 홍윤호, 임현숙 : 재료를 달리한 김치의 품질. 한국식량영양학회지. 16(4) : 268(1987).

김성단, 허우덕, 장명숙 : 깍두기의 발효숙성온도가 유리당, 유기산 및 향기성분에 미치는 영향. 한국식품영양과학회지. 27(1):16(1998).

김순동 : 김치숙성에 미치는 pH조절제의 영향. 한국식량영양학회지. 14(3): 259(1985).

김중만, 김인숙, 양희천 : 김치용 간절임 배추의 저장에 관한 연구 I.한국식량영양학회지. 16(2) : 75(1987).

김현옥, 이혜수 : 숙성온도에 따른 김치의 비 휘발성 유기산에 관한 연구. 한국식품과학회지. 7(2) : 74(1975).

박건영 : 김치의 영양학적 평가와 항돌연변이 및 항암효과. 24(1):169(1995).

박건영, 최홍식 : 김치와 니트로소아민. 한국영양식량학회지. 21(1):109(1992).

박경자, 우순자 : Na-aetate 및 Na-malate 와 K-sorbate가 김치 발효중 pH, 산도 및 산미에 미치는 효과. 한국식품과학회. 20(1):40(1988).

박석규, 조영숙, 박정로, 문주석, 이용수 : 갓김치 숙성중 당, 유기산, 유리아미노산 및 핵산 관련 물질 함량의 변화. 한국영양식량학회지. 24(1):48(1995).

박우포 : 김치 배합재료가 발효숙성에 미치는 영향. 박사학위논문. 서울대학교 대학원(1990).

박우포, 김재욱. 조미료, 젓갈 등이 김치발효에 미치는 영향. 한국농화학회지 34(3):242-248(1991)>

변상희, 이철호 : 대체감미료 에리스리톨의 이화학적인 성질에 관한 연구. 한국식품과학회. 29(6):1089-1093(1997).

변유량, 심승규, 김주봉, 조은경 : Retrot pouch김치의 전열 특성과 살균조건에관한 연구. 한국식품과학회지. 15(4):414(1983).

신동화, 구영조 : 김치 산업의 현장과 저장. 식품과학. 2(11):4(1988)>

신영숙, 이영신 : 고들빼기 김치의 유기성분. 식품과 영양.12(3):225(1983)

심선택, 경규항, 유양자 : 김치에서 젖산균의 분리 및 이 세균들이 배추즙액 발효.한국식품과학회지. 22(4):373(1990).

안숙자 : 김치에서 분리한 유산균의 생육에 미치는 식염과 보존료의 영향. 한국식품과학회. 14(2): 39(1988).

육철, 장금, 박관화, 안승유 : 예비열처리에 의한 무우김치의 연화 방지. 한국식품과학회지. 17(6):447(1985).

윤석인, 김영찬, 이철 : 김치 대량 생산에 관한 연구. 한국음식문화 논총 I. 655(1988).

윤종원, 노태욱, 강선철 : 김치발효중 올리고당류의 안정성. 한국식품과학회지. 28(1):203(1996).

윤진숙, 이혜수 김치의 휘발성 향미성분에 관한 연구 한국식품과학회지 9(2):116-122(1977).

이남진, 전재근 : 김치의 순간살균 방법, 제1보.배추 김치의 순간 살균방법과 살균효과. 한국농화학회지. 24(4)213:(1981).

이동호, 이태기, 여생규; 염동민, 김선봉, 박영호 : Glucose-아미노산계 Maillard 반응생성물의 니트로사민 생성억제작용. 한국영양식량학회지. 23(1):137(1994).

이매리, 이혜수 : 동치미의 맛 성분에 관한 연구. 한국식품과학회. 6(1):1(1990).

이서래 : 김치의 맛과 영양. 식품과 영양. 8(2):20(1989).

이성우 : 김치의 역사 및 식품영양적 고찰. 식품과 영양. 8(2):190(1987).

이철우, 고창영, 하덕모. 김치발효 중의 젖산균의 경시적 변화 및 분리 젖산균의 동정. 한국산업미생물학회지. 20(1):102-109(1992).

이철호, Moussa Souane, 이현덕, 김선영. 당유도체 감미료의 식품기능성에 관한 연구 한국식문화학회지 5(4):431-435(1990).

이철호, 황인주. 김치 보존성을 위한 배추 품종 및 부위별 특성과 김치의 조직감 연구. 식품공업협회 식품연구소 연구보고서 19(1987).

이춘녕, 조재선 : 김치 제조 및 연구사. 한국음식문화 논총 I. 193(1988).

이희성, 이근배 : 방사선을 이용한 김치저장에 관한연구. 원자력 논문집. 5:64(1965).

장경숙 배추김치의 숙성에 미치는 mono sodium glutamate의 영향. 한국영양식량학회지 19(40):342-348(1990).

정하숙, 고영태, 임숙자. 당류가 김치의 발효와 ascorbic acid의 안정도에 미치는 경향. 한국영양학회지. 18(1):36-45(1985).

정호권 : Furyl furamide(AF-2)가 김치에 미치는 영향. 한국농화학회지. 12(3):57(1969).

조영 : 김치의 맛성분에 관한 고찰. 한국조리과학회지. 3(2):107(1988).

조영, 이혜수 : 김치의 맛 성분에 관한 연구.-유리아미노산에 관하여. 한국식품과학회. 11(1):26(1979).

조영, 이혜수 : 젖산균의 온도가 김치발효에 미치는 영향(I). 한국식품과 7(1): 15(1991).

조영, 이혜수 : 젖산균의 온도가 김치발효에 미치는 영향(II). 한국식품과학회. 7(2) : 89(1001).

조재선 : 김치의 이화학적 특성 . 식품과학. 21(1):25(1988).

조재선. 김치 숙성중 미생물의 동태와 성분변화. 한국식문화학회지 6(4):479-501(1991).

차보숙, 김우정, 변명우, 권중호, 조한옥 : 김치의 저장성 연장을 위한 Gamma선조사. 한국식품과학회지. 21(1):109(1989).

차용준 : 한국산 멸치젖의 휘발성 향기성분에 관한 연구. 한국식량영양학회지. 1, 716(1993)>

차용준. 한국산 멸치젓의 휘발성 향기성분에 관한 연구.한국영양식량학회지 21(6):719-724(1992).

천종희, 이혜수 : 김치의 휘발성 유기산과 이산화탄소에 관한 연구. 한국식품과학회.8(2):90 (1976).

최신양, 김영붕, 유진영, 이인선, 정건섭, 구영조 : 김치제조시 온도 및 염농도에 따른 저장효과. 한국식품과학회 122(6):707(1990).

한국식품 개발연구원 : 김치 제조기술 및 품질관리. 9(1988).

한영숙, 우경자, 박영희, 이태녕 : Sucrose를 첨가한 김치의 발효시 생성되는 점성물질의 본성에 대하여. 한국식품영양과학회지, 26, 198(1997).

허우덕, 하재호, 석호문, 남영중, 신동화 : 김치의 저장중 향미 성분의 변화. 한국식품과학회지. 20(4), 511(1988).

허우덕, 하재호, 석호문, 남영중, 신동화. 김치의 저장중 향미성분의 변화. 한국식품과학회지 20(4):511-517(1988).

홍완수, 윤선 : 열처리 및 겨자유의 첨가가 김치발효에 미치는 영향. 한국식품과학회. 1(3):331(1989).

Alexandra S. and Janusz P. : Analysis of flavor volatiles using headspace solid phase microextraction. *J. Agric. Food Chem.*, **44**, 2187 (1996).

Bailey, S. D., Bazinet, M. L., Driscoll, J. L. and McCarthy, A. I.(1961). The volatile sulfur components of cabbage. J. of Food Sci. 26 163(1961).

Bicchi, C. Frattini, C., Pellegrino, G. : Determination of sulfurated compounds in tagetes patula cv. nana essentional oil by gas chromatography with mass spectrometric, Fourier transform infrared and atomic emission spectrometric detection. *J. Chromatogr.*, **609**(1-2), 305 (1992).

Billedeau, S. M., Miller B. J. and Thompson, H. C. : N-Nitrosamine analysis in beer using thermal desorption injection coupled with GC-TEA. J. of Food Sci. 53, 1696(1988).

Carson, J. F. and Wong, F. F.: The volatile flavor components of onions. J. of Agr. and Food Chem., 9, 140(1961).

Cha, Yong-Jun. Changes of volatile flavor compounds in low salt-fermented anchovy paste byadding koji. J. Korean Soc. Food Nutr. 23(3):481-489, 1994.

Dateo, G. P., Clapp, R. C., Mackay, D. A. M., Hewitt, E. J. and Hasselstrom, T.: Identification of the volatile sulfur components of cooked cabbage and the nature of the precursors in the fresh vegetable. Food Research, 22, 440 (1957).

Dodds, K.L. and T.D.L. Collins, 1984, Incidence of nitrite depletion lactic acid bacteria in cured meats and in meat starter cultures. J. Food Prot. 47: 7-10.

Ellwood, K.C. : Methods available to estimate the energy values of sugar alcohols. Am. J. Clin. Nutr. 62(5s):1169s-1174s(1995).

Gerbersmann, C., Lobinski, R., Adams, F.C. : Determination of volatile sulfur compounds in water samples, beer and coffee with purge and trap gas chromatography-microwave-induced plasma atomic emission spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, **316**(1), 93 (1995).

Ha, J. : Analysis of volatiles in sesame oil collected by simultaneous distillation (SDE) and dynamic headspace sampling(DHS). *Analytical Science and Technology*, **9**(4), 399 (1996).

Ha, J. H., Hawer, W. S., Kim, Y. J., Nam, Y. J. : Changes of free sugar in kimchi during fermentation. Korean J. Food Sci. Technol. 21(5):63(1989).

Hawer, W. S.: A study on the analysis of volatile flavour of kimchi. J. Korean Soc. of Anal. Sci. 7(1) 125(1994).

Jong Won Yun, Sun Chul Kang and Seung Koo Song. Microbial transformation of fructose to mannitol by Lactobacillus sp. KY-107. 18(1):35-40(1996).

Jun Song, Ben D. Gardner, John F. Holland, and Randolph M. Beaudry : Rapid analysis of volatile flavor compounds in apple fruit using SPME and GC/Time-

of-Flight mass spectrometry. *J. Agric. Food Chem.*, **45**, 1801 (1997).

Kulkarni RK. Mannitol metabolism in Lentinus edodes, the Shiitke mushroom. Applied and environmental microbiology. 56(1):250-253(1990).

MacLeod, A. J. and MacLeod, G.: Volatiles of cooked cabbage. J. Sci. Food Agr. 19, 273(1968).

Maruyama, F. T.: identification of dimethyl trisulfide as a major aroma component of cooked brassicaceous vegetables. J. of Food Sci. 35, 540(1970).

Mheen,T.I., Kwon.T.W. : Effect of temperature and salt concentration on kimchi fermentation. Korean, J. Food Sci. Technol. 16(4):443(1984).

Oku, T. and Okazaki, M. : Laxative threshold of sugar alcohol erythritol in human subjects. Nutr. Res. 16(4):577-589(1996).

Ostermayer, F. amd Tarbell, D. S. : Products of acidic hydrolysis of S-methyl-L-cysteine sulfoxide: the isolation of methylmathanethio-sulfonate and mechanism of hydrolysis. J. Am. Che. Soc. 82, 3752(1960).

Pensabene, J. W., Fiddler, W. and Gates R. A. : Nitrosamine formation and penetration in hams processed in elastic rubber nettings; N-Nitrosodibutylamine and N-Nitrosodibenzyl-amine. J. Agric. Food Chem. 43, 1919(1995).

Quimbu, B.D. and Dryden P.C. : Automated element ratio and quantitation methods for screening unknowns using GC/AED, *Application Note* 228-318, Hewlett Packard (1995).

Quimby, B.D., Dryden, P.C., Sullivan, J.J. : Selective detection of carbon 13 labeled compounds by gas chromatography/emission spectroscopy. *Analytical chemistry*, **62** (22), 15 (1990).

Robach, M. C., Owens, J. L. and Paquette M. W. : Effects of various concentrations of sodium nitrite and potassium sorbate on nitrosamine formation in commercially prepared bacon. J. of Food Sci. 45, 1280(1980).

Synge, R. L. M. and Wood, J. C. : S-methyl-L-cysteinesulfoxide in cabbage, Biochem. J. 64, 252(1956).

Szelewski, M.J. : Empirical formula determinations and compound independent calibration using a GC-AED system. *Application Note* 228-382, Hewlett Packard (1997).

Williamson, J.D., Stoop, J.M.H., Massel, M.O., Conkling, M.A. and Pharr, D.M. : Sequence analysis of a mannitol dehydrogenase cDNA from plans reveals a function for the pathogenesis-related protein ELI3. Proc. Natl. Acad. Sci. 92(16):7148-7152(1995).

Yamanaka, T,A. Ota, and K. Okunuky, 1961. A nitrite reducing system reconstructed with purified cytochrome components of Pseduononas auroginosa, Biochem. Biophys. 53: 294-308

Youalt, J.B., 1954, Identification of nitrite by species of Achromobacter. Bf. MIRA. Res. Rep, No 189.

<부록> 김치 휘발성향기성분의 이화학적 특성

1. Acids

Formic acid

Synonym: Methanoic acid

Line Formula: HCO2H

Molecular Formula: CH2O2

CAS Registry Number: 64-18-6

MERCK Index Number: 4153

Beilstein RN: 1209246

Beilstein Reference: 4-02-00-00003

Molecular Weight: 46.03

Boiling Point (°C): 101

Melting Point (°C): 8.3

Density (g/cm3): 1.22020

Refractive Index: 1.371420

Vapor Pressure (kPa): 5.75 @ 25°C; 17.4 @ 50°C; 44.4 @ 75°C; 99.6 @ 100°C

TLV: 5 ppm (9.4 mg/m3)

Solubility: H2O 5; EtOH 5; eth 5; ace 4; bz 3; tol 3

Infrared Spectrum Reference: **SADG 15**

Infrared Peaks(cm-1):3100,2650,1730,1340,1160,800,660

Raman Spectrum Reference: **SAD 406**

Raman Peaks (cm-1): 2960 2780 1670 1400 1210 1060 680 190

Mass Spectrum Reference: **NIST 49305**

Mass Spectral Peaks: 29(100) 46(61) 45(49) 28(17) 17(17) 44(10) 16(5) 13(3) 12(3) 47(2)

1H Nuclear Magnetic Resonance Reference:**SAD 6653**

1H Nuclear Magnetic Resonance Peaks (ppm):8.2 D2O

Ultraviolet Spectrum Reference: **HBCP**

Ultraviolet Peaks (nm): 205(45) undil

STRUCTURE:

Formic acid, ethyl ester

Synonym: Ethyl formate

Line Formula: HCO2C2H5

Molecular Formula: C3H6O2

CAS Registry Number: 109-94-4

MERCK Index Number: 3763

Beilstein RN: 906769

Beilstein Reference: 4-02-00-00023

Molecular Weight: 74.08

Boiling Point (°C): 54.4

Melting Point (°C): -79.6

Density (g/cm3): 0.916820

Refractive Index: 1.359810

Vapor Pressure (kPa): 2.06 @ -25°C; 9.58 @ 0°C; 32.3 @ 25°C; 87.0 @ 50°C; 197 @ 75°C; 393 @ 100°C; 708 @ 125°C; 1177 @ 150°C

TLV: 100 ppm (303 mg/m3)

Solubility: H2O 3; EtOH 5; eth 5; ace 4; ctc 2

Infrared Spectrum Reference: **m SADP 2515**

Infrared Peaks (cm-1): 2940 1720 1470 1450 1390 1190 1010 840

Mass Spectrum Reference: **NIST 61955 WILEY 792**

Mass Spectral Peaks: 31(100) 28(73) 27(51) 29(38) 45(34) 26(17) 74(11) 43(9) 47(8) 56(4)

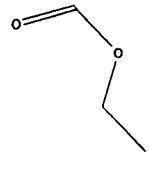
1H Nuclear Magnetic Resonance Reference: **SAD 6721**

1H Nuclear Magnetic Resonance Peaks (ppm): 1.3 4.2 7.9 CCl4

Ultraviolet Spectrum Reference: **OES 7-11**

Ultraviolet Peaks (nm): 220(78) 216(81) 212(81) iso 208(52) H2O

STRUCTURE:



Formic acid, hexyl ester

Synonym: Hexyl formate

Line Formula: HCO2(CH2)5CH3

Molecular Formula: C7H14O2

CAS Registry Number: 629-33-4

Beilstein RN: 1701629

Beilstein Reference: 4-02-00-00031

Molecular Weight: 130.19

Boiling Point (°C): 155.5

Melting Point (°C): -62.6

Density (g/cm3): 0.881320

Refractive Index: 1.407120

Solubility: H2O 1; EtOH 5; eth 5

Infrared Spectrum Reference: **m SADP 2513**

Infrared Peaks (cm-1): 2940 1720 1470 1390 1180 730

Mass Spectrum Reference: **NIST 2883 WILEY 36**

Mass Spectral Peaks: 56(100) 43(57) 55(52) 42(45) 41(44) 54(40) 69(31) 29(30) 31(25) 27(23)

1H Nuclear Magnetic Resonance Reference: **SAD 18684**

1H Nuclear Magnetic Resonance Peaks (ppm): 0.9 1.3 1.7 4.2 8.1 CDCl3

STRUCTURE:

Acetic acid

Synonym: Ethanoic acid

Line Formula: CH3CO2H

Molecular Formula: C2H4O2

CAS Registry Number: 64-19-7

MERCK Index Number: 47

Beilstein RN: 506007

Beilstein Reference: 4-02-00-00094

Molecular Weight: 60.05

Boiling Point (°C): 117.9

Melting Point (°C): 16.6

Density (g/cm3): 1.049220

Refractive Index: 1.372020

Vapor Pressure (kPa): 2.07 @ 25°C; 7.62 @ 50°C; 22.7 @ 75°C; 57.0 @ 100°C; 125 @ 125°C

TLV: 10 ppm (25 mg/m3)

Solubility: H2O 5; EtOH 5; eth 5; ace 5; bz 5; chl 3; os 3; CS2 3

Infrared Spectrum Reference: **COB 4819**

Infrared Peaks (cm-1): 3000 2930 2650 1710 1410 1350 1290 940 620

Raman Spectrum Reference: **SAD 407**

Raman Peaks (cm-1): 2940 2850 2710 1760 1670 1430 1370 1280 1020 940 900 630 610 4

Mass Spectrum Reference: **NIST 34542**

Mass Spectral Peaks: 43(100) 45(87) 60(57) 15(42) 42(14) 29(13) 14(13) 28(7) 18(6) 16(6)

1H Nuclear Magnetic Resonance Reference: **VAR 8**

1H Nuclear Magnetic Resonance Peaks (ppm): 2.1 11.4 CDCl3

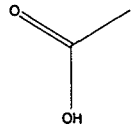
13C Nuclear Magnetic Resonance Reference: **JJ 7**

13C Nuclear Magnetic Resonance Peaks (ppm): FT 20.6 178.1 CDCl3

Ultraviolet Spectrum Reference: **OES 4-3**

Ultraviolet Peaks (nm): 208(32) EtOH

STRUCTURE:



Acetic acid ethyl ester

Synonym: Ethyl acetate

Line Formula: CH3CO2C2H5

Molecular Formula: C4H8O2

CAS Registry Number: 141-78-6

MERCK Index Number: 3713

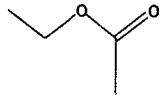
Beilstein RN: 506104

Beilstein Reference: 4-02-00-00127

Molecular Weight: 88.11

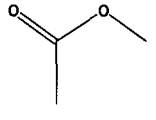
Boiling Point (°C): 77.1

Melting Point (°C): -83.6
Density (g/cm3): 0.900320
Refractive Index: 1.372320
Vapor Pressure (kPa): 3.25 @ 0°C; 12.6 @ 25°C; 37.9 @ 50°C; 94.5 @ 75°C; 204 @ 100°C
TLV: 400 ppm (1440 mg/m3)
Solubility: H2O 3; EtOH 5; eth 5; ace 4; bz 4; chl 5; os 4
Infrared Spectrum Reference: **COB 4802**
Infrared Peaks (cm-1): 2980 1740 1480 1460 1440 1370 1300 1230 1100 1050 940 850 780
Raman Spectrum Reference: **SAD 28**
Raman Peaks (cm-1): 2970 2940 2880 2780 2720 1730 1450 1400 1350 1300 1270 1240 1170 1110 1090 1040 1000 940 920 840 780 630 460 440 380 310 200
Mass Spectrum Reference: **NIST 37170**
Mass Spectral Peaks: 43(100) 29(46) 27(33) 45(32) 61(28) 28(25) 42(18) 73(11) 88(10) 70(10)
1H Nuclear Magnetic Resonance Reference: **VAR 79**
1H Nuclear Magnetic Resonance Peaks (ppm): 1.3 2.0 4.1 CDCl3
Ultraviolet Spectrum Reference: **OES 4-21**
Ultraviolet Peaks (nm): 209(72) MeOH
STRUCTURE:



Acetic acid, methyl ester

Synonym: Methyl acetate
Line Formula: CH3CO2CH3
Molecular Formula: C3H6O2
CAS Registry Number: 79-20-9
MERCK Index Number: 5932
Beilstein RN: 1736662
Beilstein Reference: 4-02-00-00122
Molecular Weight: 74.08
Boiling Point (°C): 56.8
Melting Point (°C): -98
Density (g/cm3): 0.934220
Refractive Index: 1.361420
Vapor Pressure (kPa): 8.37 @ 0°C; 28.8 @ 25°C; 79.2 @ 50°C; 184 @ 75°C; 371 @ 100°C
TLV: 200 ppm (606 mg/m3)
Solubility: H2O 4; eth 4; EtOH 4
Infrared Spectrum Reference: **m SADP 2228**
Infrared Peaks (cm-1): 2940 1750 1450 1370 1250 1050 980 840
Raman Spectrum Reference: **DFB 46**
Raman Peaks (cm-1): 3020 2940 2850 2720 1740 1450 1370 1190 1160 1050 980 840 640 610 440 300
Mass Spectrum Reference: **NIST 27867**
Mass Spectral Peaks: 43(100) 74(52) 28(38) 42(19) 59(17) 44(8) 32(8) 29(6) 31(4) 75(2)
1H Nuclear Magnetic Resonance Reference: **SAD 10261**
1H Nuclear Magnetic Resonance Peaks (ppm): 2.0 3.7 CCl4
Ultraviolet Spectrum Reference: **OES 7-11**
Ultraviolet Peaks (nm): 209(58) iso 203(62) H2O
STRUCTURE:



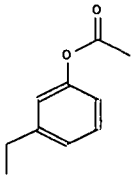
Phenol, 3-ethyl-, acetate

Molecular Formula: C10H12O2
CAS Registry Number: 3056-60-8
Beilstein RN: 2357686
Beilstein Reference: 4-06-00-03017
Molecular Weight: 164.20
Infrared Spectrum Reference: **m COB 1705**
Infrared Peaks (cm-1): 3030 2940 1750 1610 1590 1450 1370 1210 1140 1040 1010 930 890 880 790 740 690

Mass Spectrum Reference: **NIST 6077 WILEY 508**

Mass Spectral Peaks: 122(100) 107(78) 43(17) 164(14) 77(10) 123(9) 108(6) 121(5) 39(5) 94(4)

STRUCTURE:



Propanoic acid

Synonym: Propionic acid

Line Formula: CH3CH2CO2H

Molecular Formula: C3H6O2

CAS Registry Number: 79-09-4

MERCK Index Number: 7837

Beilstein RN: 506071

Beilstein Reference: 4-02-00-00695

Molecular Weight: 74.08

Boiling Point (°C): 141.1

Melting Point (°C): -20.7

Density (g/cm3): 0.993020

Refractive Index: 1.380920

Vapor Pressure (kPa): 0.553 @ 25°C; 2.21 @ 50°C; 7.98 @ 75°C; 23.7 @ 100°C; 59.8 @ 125°C; 132 @ 150°C

TLV: 10 ppm (30 mg/m3)

Solubility: H2O 5; EtOH 5; eth 3; chl 2

Infrared Spectrum Reference: **SADG 104**

Infrared Peaks (cm-1): 2980 2540 1720 1460 1410 1320 1290 1240 1080 930 850

Raman Spectrum Reference: **DFB 44**

Raman Peaks (cm-1): 2990 2850 2900 2750 2640 1690 1670 1470 1430 1390 1260 1080 1010 840 610 480 280

Mass Spectrum Reference: **NIST 19190**

Mass Spectral Peaks: 28(100) 29(84) 74(79) 27(62) 45(56) 73(48) 57(30) 26(21) 55(17) 56(16)

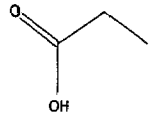
1H Nuclear Magnetic Resonance Reference: **SAD 5996**

1H Nuclear Magnetic Resonance Peaks (ppm): 1.1 2.4 10.5 CDCl3

Ultraviolet Spectrum Reference: **OES 1-13**

Ultraviolet Peaks (nm): 270 H2O

STRUCTURE:



Propanoic acid, ethyl ester

Synonym: Ethyl propionate

Line Formula: CH3CH2CO2C2H5

Molecular Formula: C5H10O2

CAS Registry Number: 105-37-3

MERCK Index Number: 3801

Beilstein RN: 506287

Beilstein Reference: 4-02-00-00705

Molecular Weight: 102.13

Boiling Point (°C): 99.1

Melting Point (°C): -73.9

Density (g/cm3): 0.891720

Refractive Index: 1.383920

Vapor Pressure (kPa): 4.97 @ 25°C; 16.6 @ 50°C; 45.1 @ 75°C; 104 @ 100°C

Solubility: H2O 2; EtOH 5; eth 5; ace 3; ctc 2

Infrared Spectrum Reference: **COB 4790**

Infrared Peaks (cm-1): 2980 2940 1740 1460 1430 1370 1350 1260 1180 1080 1030 860 800

Raman Spectrum Reference: **SAD 35**

Raman Peaks (cm-1): 2980 2940 2740 1730 1450 1420 1400 1350 1300 1270 1110 1100 1080 1030 1000 890 860 790 660 600 470 450 370 290

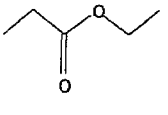
Mass Spectrum Reference: **NIST 19970 WILEY 1205**

Mass Spectral Peaks: 57(100) 29(84) 102(17) 27(17) 75(15) 28(14) 45(13) 74(12) 73(7) 43(6)

1H Nuclear Magnetic Resonance Reference: **SAD 6665**

1H Nuclear Magnetic Resonance Peaks (ppm): 1.1 1.2 2.2 4.0 CCl4

STRUCTURE:



Butanoic acid

Synonym: Butyric acid

Line Formula: CH3CH2CH2CO2H

Molecular Formula: C4H8O2

CAS Registry Number: 107-92-6

MERCK Index Number: 1593

Beilstein RN: 906770

Beilstein Reference: 4-02-00-00779

Molecular Weight: 88.11

Boiling Point (°C): 163.7

Melting Point (°C): -5.7

Density (g/cm3): 0.957720

Refractive Index: 1.398020

Vapor Pressure (kPa): 0.221 @ 25°C; 0.895 @ 50°C; 2.81 @ 75°C; 9.39 @ 100°C; 26.8 @ 125°C; 65.5 @ 150°C

Solubility: H2O 5; EtOH 5; eth 5; ctc 2

Infrared Spectrum Reference: **COB 4820**

Infrared Peaks (cm-1): 3050 2960 2880 1720 1460 1420 1280 1220 1100 940 780 490

Mass Spectrum Reference: **NIST 49308**

Mass Spectral Peaks: 60(100) 27(50) 73(27) 42(25) 41(24) 43(22) 29(21) 45(19) 39(15) 28(11)

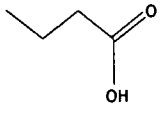
1H Nuclear Magnetic Resonance Reference: **SAD 7312**

1H Nuclear Magnetic Resonance Peaks (ppm): 0.9 1.7 2.3 12.0 CCl4

Ultraviolet Spectrum Reference: **OES 2-21**

Ultraviolet Peaks (nm): 208(50) H2O

STRUCTURE:



Butanoic acid, methyl ester

Synonym: Methyl butanoate

Line Formula: CH3CH2CH2CO2CH3

Molecular Formula: C5H10O2

CAS Registry Number: 623-42-7

MERCK Index Number: 5957

Beilstein RN: 1740743

Beilstein Reference: 4-02-00-00786

Molecular Weight: 102.13

Boiling Point (°C): 102.8

Melting Point (°C): -85.8

Density (g/cm3): 0.898420

Refractive Index: 1.387820

Vapor Pressure (kPa): 0.135 @ -25°C; 0.939 @ 0°C; 4.30 @ 25°C; 14.6 @ 50°C; 40.1 @ 75°C; 93.2 @ 100°C; 191 @ 125°C; 354 @ 150°C

Solubility: H2O 2; EtOH 5; eth 5; ctc 2

Infrared Spectrum Reference: **m SADP 337**

Infrared Peaks (cm-1): 2940 2860 1750 1450 1370 1320 1270 1190 1100 1010 880 790 750

Raman Spectrum Reference: **SAD 34**

Raman Peaks (cm-1): 2950 2940 2920 2880 2840 2740 1730 1620 1450 1420 1300 1270 1180 1100 1080 1040 990 880 860 840 790 750 640 600 460 430 370 340 250

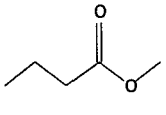
Mass Spectrum Reference: **NIST 62383 WILEY 270**

Mass Spectral Peaks: 43(100) 74(90) 71(66) 41(32) 27(31) 59(28) 87(19) 42(15) 28(15) 39(14)

1H Nuclear Magnetic Resonance Reference: **SAD 6669**

1H Nuclear Magnetic Resonance Peaks (ppm): 0.9 1.6 2.2 3.6 CCl4

STRUCTURE:



Butanoic acid, 2-methyl-, ethyl ester,

Line Formula: CH3CH2CH(CH3)CO2CH2CH3

Molecular Formula: C7H14O2

CAS Registry Number: 53956-13-1

Beilstein RN: 1720890

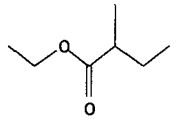
Beilstein Reference: 4-02-00-00890

Molecular Weight: 130.19

Mass Spectrum Reference: **NIST 2857 WILEY 592**

Mass Spectral Peaks: 57(100) 29(74) 102(64) 41(48) 85(40) 74(22) 27(19) 56(14) 87(12) 115(10)

STRUCTURE:



Butanoic acid, ethyl ester

Synonym: Ethyl butanoate

Line Formula: CH3CH2CH2CO2C2H5

Molecular Formula: C6H12O2

CAS Registry Number: 105-54-4

MERCK Index Number: 3733

Beilstein RN: 506331

Beilstein Reference: 4-02-00-00787

Molecular Weight: 116.16

Boiling Point (°C): 121.5

Melting Point (°C): -98

Density (g/cm3): 0.884415

Refractive Index: 1.400020

Vapor Pressure (kPa): 2.01 @ 25°C; 7.84 @ 50°C; 22.9 @ 75°C; 54.4 @ 100°C; 111 @ 125°C; 202 @ 150°C

Solubility: H2O 2; EtOH 3; eth 3; ctc 2

Infrared Spectrum Reference: **m COB 1284**

Infrared Peaks (cm-1): 2940 1720 1470 1370 1320 1250 1190 1100 1030 930 850 790 780 750

Raman Spectrum Reference: **SAD 40**

Raman Peaks (cm-1): 2970 2940 2880 2740 1730 1450 1420 1390 1340 1300 1270 1180 1110 1090 1040 1030 920 890 870 850 800 780 630 600 470 380 320

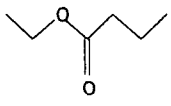
Mass Spectrum Reference: **NIST 61389 WILEY 429**

Mass Spectral Peaks: 43(100) 71(88) 29(83) 27(43) 88(40) 41(28) 60(22) 45(20) 73(17) 42(17)

1H Nuclear Magnetic Resonance Reference: **SAD 42**

1H Nuclear Magnetic Resonance Peaks (ppm): 0.9 1.2 1.7 2.2 4.1 CCl4

STRUCTURE:



Butanoic acid, 2-methyl-, 2-methylbutyl ester

Line Formula:CH3CH2CH(CH3)CO2CH2CH(CH3)CH2CH3

Molecular Formula: C10H20O2

CAS Registry Number: 2445-78-5

Beilstein RN: 1721981

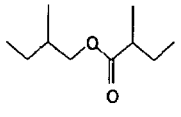
Beilstein Reference: 0-02-00-00306

Molecular Weight: 172.27

Mass Spectrum Reference: **NIST 6794 WILEY 276**

Mass Spectral Peaks: 70(100) 57(82) 85(71) 43(43) 41(35) 29(31) 55(23) 71(22) 103(13) 42(12)

STRUCTURE:



Hexanoic acid

Synonym: Caproic acid

Line Formula: CH3(CH2)4CO2H

Molecular Formula: C6H12O2

CAS Registry Number: 142-62-1

MERCK Index Number: 1760

Beilstein RN: 773837

Beilstein Reference: 4-02-00-00917

Molecular Weight: 116.16

Boiling Point (°C): 205.2

Melting Point (°C): -3

Density (g/cm3): 0.927420

Refractive Index: 1.416320

Vapor Pressure (kPa): 0.005 @ 25°C; 5.28 @ 125°C; 15.6 @ 150°C

Solubility: H2O 1; EtOH 3; eth 3; chl 3

Infrared Spectrum Reference: **m SADP 308**

Infrared Peaks (cm-1): 2940 2630 1700 1450 1410 1280 1210 930 730

Mass Spectrum Reference: **NIST 1911 WILEY 1281**

Mass Spectral Peaks: 60(100) 73(42) 27(36) 41(33) 43(27) 29(26) 45(20) 39(16) 42(15) 55(14)

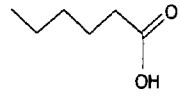
1H Nuclear Magnetic Resonance Reference: **SAD 37**

1H Nuclear Magnetic Resonance Peaks (ppm): 0.9 1.4 2.4 11.4 CDCl3

13C Nuclear Magnetic Resonance Reference: **JJ 193**

13C Nuclear Magnetic Resonance Peaks (ppm): FT 13.8 22.4 24.5 31.4 34.2 180.6 CDCl3

STRUCTURE:



Hexanoic acid, 2-ethyl-

Synonym: 2-Ethylhexanoic acid

Line Formula: CH3(CH2)3CH(C2H5)CO2H

Molecular Formula: C8H16O2

CAS Registry Number: 149-57-5

Beilstein RN: 1750468

Beilstein Reference: 3-02-00-00804

Molecular Weight: 144.21

Boiling Point (°C): 228; 12013

Density (g/cm3): 0.903125

Refractive Index: 1.424120

Solubility: H2O 3; EtOH 2; eth 3; ctc 3

Infrared Spectrum Reference: **COB 4826**

Infrared Peaks (cm-1): 2960 2880 2680 1700 1460 1410 1380 1290 1220 940 780

Mass Spectrum Reference: **NIST 46659**

Mass Spectral Peaks: 88(100) 73(100) 57(50) 41(46) 43(29) 87(26) 55(26) 101(18) 116(16) 45(15)

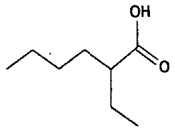
1H Nuclear Magnetic Resonance Reference:**SAD 7293**

1H Nuclear Magnetic Resonance Peaks (ppm): 0.9 1.0 1.5 2.3 12.1 CCl4

13C Nuclear Magnetic Resonance Reference: **JJ 317**

13C Nuclear Magnetic Resonance Peaks (ppm): FT 11.7 13.9 22.7 25.3 29.6 31.5 47.3 183.2 CDCl3

STRUCTURE:



Hexanoic acid, methyl ester

Synonym: Methyl caproate

Line Formula: CH3(CH2)4CO2CH3

Molecular Formula: C7H14O2

CAS Registry Number: 106-70-7

Beilstein RN: 1744683

Beilstein Reference: 4-02-00-00921

Molecular Weight: 130.19

Boiling Point (°C): 149.5

Melting Point (°C): -71

Density (g/cm3): 0.884620

Refractive Index: 1.404920

Vapor Pressure (kPa): 2.09 @ 50°C; 6.97 @ 75°C; 19.5 @ 100°C

Solubility: H2O 1; EtOH 4; eth 4; ace 3; bz 3; ctc 3

Infrared Spectrum Reference: **SADG 21075**

Infrared Peaks (cm-1): 2950 2880 1750 1460 1440 1360 1240 1160 1100 1000 860 730

Raman Spectrum Reference: **SAD 44**

Raman Peaks (cm-1): 2950 2940 2870 2730 1740 1440 1300 1270 1180 1110 1060 1030 980 940 900 850 840 780 640 610 480 430 410 400 370 350 280 240

Mass Spectrum Reference: **NIST 20807 NBS 269**

Mass Spectral Peaks: 74(100) 43(44) 87(33) 59(26) 99(21) 41(21) 55(18) 71(12) 42(12) 29(12)

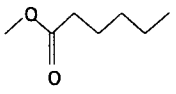
1H Nuclear Magnetic Resonance Reference: **SAD 10160**

1H Nuclear Magnetic Resonance Peaks (ppm): 0.9 1.4 2.2 4.6 CCl4

13C Nuclear Magnetic Resonance Reference: **JJ 274**

13C Nuclear Magnetic Resonance Peaks (ppm): FT 13.9 22.4 24.8 31.5 34.1 51.2 174.0 CDCl3

STRUCTURE:



Octanoic acid, ethyl ester

Synonym: Ethyl octanoate

Line Formula: CH3(CH2)6CO2C2H5

Molecular Formula: C10H20O2

CAS Registry Number: 106-32-1

MERCK Index Number: 3736

Beilstein RN: 1754470

Beilstein Reference: 4-02-00-00987

Molecular Weight: 172.27

Boiling Point (°C): 208.5

Melting Point (°C): -43.1

Density (g/cm3): 0.86618

Refractive Index: 1.417820

Vapor Pressure (kPa): 0.173 @ 50°C; 0.719 @ 75°C; 2.46 @ 100°C; 7.22 @ 125°C; 18.7 @ 150°C

Solubility: H2O 1; EtOH 4; eth 4; ctc 2

Infrared Spectrum Reference: **SADG 15512**

Infrared Peaks (cm-1): 2920 2850 1730 1460 1370 1160 1100 1040 720

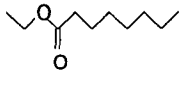
Mass Spectrum Reference: **NIST 63734**

Mass Spectral Peaks: 88(100) 29(48) 57(36) 101(33) 41(32) 60(30) 43(25) 127(23) 73(22) 55(22)

1H Nuclear Magnetic Resonance Reference: **SAD 244**

1H Nuclear Magnetic Resonance Peaks (ppm): 0.9 1.2 1.3 2.2 4.0 CCl4

STRUCTURE:



Thiocyanic acid, methyl ester

Synonym: Methyl thiocyanate

Line Formula: CH3SCN

Molecular Formula: C2H3NS

CAS Registry Number: 556-64-9

MERCK Index Number: 6047

Beilstein RN: 1098357

Beilstein Reference: 4-03-00-00327

Molecular Weight: 73.12

Boiling Point (°C): 132.9

Melting Point (°C): -2.5

Density (g/cm3): 1.067825

Refractive Index: 1.466925

Vapor Pressure (kPa): 0.371 @ 0°C; 1.64 @ 25°C; 5.59 @ 50°C; 15.7 @ 75°C; 38.0 @ 100°C; 81.2 @ 125°C

Solubility: H2O 2; EtOH 5; eth 5; ctc 3

Infrared Spectrum Reference: **SADG 18386**

Infrared Peaks (cm-1): 2950 2160 1420 1310 980

Mass Spectrum Reference: **NIST 69730**

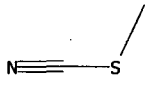
Mass Spectral Peaks: 73(100) 72(62) 45(41) 46(35) 47(15) 28(10) 58(9) 44(8) 32(8) 74(6)

1H Nuclear Magnetic Resonance Reference: **SAD 7345**

1H Nuclear Magnetic Resonance Peaks (ppm): 2.6

CCl4

STRUCTURE:



2. aldehyde

Acetaldehyde

Synonym: Ethanal

Line Formula: CH3CHO

Molecular Formula: C2H4O

CAS Registry Number: 75-07-0

MERCK Index Number: 32

Beilstein RN: 505984

Beilstein Reference: 4-01-00-03094

Molecular Weight: 44.05

Boiling Point (°C): 20.1

Melting Point (°C): -123

Density (g/cm3): 0.783418

Refractive Index: 1.331620

Vapor Pressure (kPa): 12.8 @ -25°C; 44.3 @ 0°C; 120 @ 25°C

TLV: 100 ppm (180 mg/m3); carcinogen

Solubility: H2O 5; EtOH 5; eth 5; bz 5; chl 2

Infrared Spectrum Reference: **COB 5645**

Infrared Peaks (cm-1): 3000 2830 2720 1730 1430 1400 1350 1170 1110 860

Mass Spectrum Reference: **NIST 62124 WILEY 97**

Mass Spectral Peaks: 29(100) 44(81) 43(33) 42(12) 28(6) 26(6) 41(4) 27(4) 45(2) 25(2)

1H Nuclear Magnetic Resonance Reference: **VAR 6**

1H Nuclear Magnetic Resonance Peaks (ppm): 2.2 9.8 CDCl3

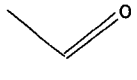
13C Nuclear Magnetic Resonance Reference: **JJ 5**

13C Nuclear Magnetic Resonance Peaks (ppm): FT 30.7 199.7 CDCl3

Ultraviolet Spectrum Reference: **OES 5-4**

Ultraviolet Peaks (nm): 292(10) hp

STRUCTURE:



2-Pentenal, (*E*)-

Line Formula: CH3CH2CH= CHCHO

Molecular Formula: C5H8O

CAS Registry Number: 1576-87-0

Beilstein RN: 1719742

Beilstein Reference: 4-01-00-03459

Molecular Weight: 84.12

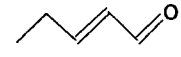
Boiling Point (°C): 80-1160; 62-480

Refractive Index: 1.440021

Mass Spectrum Reference: **NIST 57731**

Mass Spectral Peaks: 55(100) 29(68) 27(62) 84(56) 39(56) 41(52) 83(34) 53(18) 56(17) 26(14)

STRUCTURE:



3. Alcohol

2-Furanmethanol

Synonym: Furfuryl alcohol

Molecular Formula: C5H6O2

CAS Registry Number: 98-00-0

MERCK Index Number: 4215

Beilstein RN: 106291

Beilstein Reference: 5-17-03-00338

Molecular Weight: 98.10

Boiling Point (°C): 171

Melting Point (°C): -31

Density (g/cm3): 1.129620

Refractive Index: 1.486920

Vapor Pressure (kPa): 0.097 @ 25°C; 0.484 @ 50°C; 1.95 @ 75°C; 6.60 @ 100°C; 19.4 @ 125°C; 50.4 @ 150°C

TLV: 10 ppm (40 mg/m3)

Color/Crystalline Form: col-ye

Solubility: H2O 5; EtOH 4; eth 4; chl 3

Infrared Spectrum Reference: **SADG 10765**

Infrared Peaks (cm-1): 3330 2910 2850 1500 1400 1210 1170 1130 1060 1000 900 870 800 730

Mass Spectrum Reference: **NIST 68580 WILEY 745**

Mass Spectral Peaks: 98(100) 41(65) 39(59) 81(55) 53(53) 97(51) 42(49) 69(39) 70(36) 29(28)

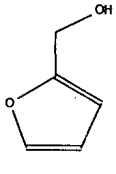
1H Nuclear Magnetic Resonance Reference: **VAR 102**

1H Nuclear Magnetic Resonance Peaks (ppm): 2.8 4.6 6.3 7.4 CDCl3

Ultraviolet Spectrum Reference: **SAD 45**

Ultraviolet Peaks (nm): 270 MeOH

STRUCTURE:



Ethanol

Synonym: Ethyl alcohol

Line Formula: CH3CH2OH

Molecular Formula: C2H6O

CAS Registry Number: 64-17-5

MERCK Index Number: 3716

Beilstein RN: 1718733

Beilstein Reference: 4-01-00-01289

Molecular Weight: 46.07

Boiling Point (°C): 78.2

Melting Point (°C): -114.1

Density (g/cm3): 0.789320

Refractive Index: 1.361120

Vapor Pressure (kPa): 1.50 @ 0°C; 7.87 @ 25°C; 29.5 @ 50°C; 88.8 @ 75°C; 224 @ 100°C; 495 @ 125°C; 976 @ 150°C

TLV: 1000 ppm (1880 mg/m3)

Solubility: H2O 5; EtOH 5; eth 5; ace 5; bz 3; chl 5; HOAc 5

Infrared Spectrum Reference: **m COB 6986**

Infrared Peaks (cm-1): 3570 3030 2860 1390 1240 1060 890

Raman Spectrum Reference: **SAD 602**

Raman Peaks (cm-1): 3260 2980 2930 2880 2830 2750 2720 1480 1460 1280 1100 1050 930 890 440

Mass Spectrum Reference: **NIST 37886**

Mass Spectral Peaks: 31(100) 45(44) 46(18) 27(18) 29(15) 43(14) 30(6) 42(3) 19(3) 14(3)

1H Nuclear Magnetic Resonance Reference: **VAR 14**

1H Nuclear Magnetic Resonance Peaks (ppm): 1.2 2.6 3.7 CDCl3

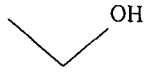
13C Nuclear Magnetic Resonance Reference:**STOT 140**

13C Nuclear Magnetic Resonance Peaks (ppm): 17.9 57.3

Ultraviolet Spectrum Reference: **HBCP**

Ultraviolet Peaks (nm): 181(324) gas

STRUCTURE:



1-Propanol, 2-methyl-

Synonym: Isobutyl alcohol

Line Formula: (CH3)2CHCH2OH

Molecular Formula: C4H10O

CAS Registry Number: 78-83-1

MERCK Index Number: 5015

Beilstein RN: 1730878

Beilstein Reference: 4-01-00-01588

Molecular Weight: 74.12

Boiling Point (°C): 107.8

Melting Point (°C): -108

Density (g/cm3): 0.801820

Refractive Index: 1.395520

Vapor Pressure (kPa): 1.39 @ 25°C; 7.10 @ 50°C; 26.1 @ 75°C; 75.4 @ 100°C; 184 @ 125°C

TLV: 50 ppm (152 mg/m3)

Solubility: H2O 2; EtOH 3; eth 3; ace 3; ctc 3

Infrared Spectrum Reference: **SADG 13**

Infrared Peaks (cm-1): 3350 2950 2870 1650 1460 1380 1360 1040 1000 940 820 650

Mass Spectrum Reference: **NIST 53417**

Mass Spectral Peaks: 43(100) 33(73) 31(72) 41(66) 42(60) 27(43) 29(18) 39(17) 28(8) 74(6)

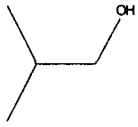
1H Nuclear Magnetic Resonance Reference: **SAD 7219**

1H Nuclear Magnetic Resonance Peaks (ppm): 0.9 1.7 3.3 4.0 CCl4

13C Nuclear Magnetic Resonance Reference: **JJ 90**

13C Nuclear Magnetic Resonance Peaks (ppm): FT 18.9 30.8 69.4 CDCl3

STRUCTURE:



1-Butanol

Synonym: Butyl alcohol

Line Formula: CH3CH2CH2CH2OH

Molecular Formula: C4H10O

CAS Registry Number: 71-36-3

MERCK Index Number: 1540

Beilstein RN: 969148

Beilstein Reference: 4-01-00-01506

Molecular Weight: 74.12

Boiling Point (°C): 117.7

Melting Point (°C): -89.8

Density (g/cm3): 0.809820

Refractive Index: 1.399320

Vapor Pressure (kPa): 0.103 @ 0°C; 0.860 @ 25°C; 4.52 @ 50°C; 17.2 @ 75°C; 51.9 @ 100°C; 130 @ 125°C; 283 @ 150°C

TLV: 50 ppm (152 mg/m3)

Solubility: H2O 3; EtOH 5; eth 5; ace 4; bz 3; ctc 2

Infrared Spectrum Reference: **COB 4807**

Infrared Peaks (cm-1): 3340 2960 2940 2860 1460 1380 1070 1040 950 850 740 650

Raman Spectrum Reference: **SAD 180**

Raman Peaks (cm-1): 3300 2940 2910 2870 2730 1450 1290 1250 1210 1110 1070 1050 1030 970 900 870 840 820 800 520 490 450 390 350 270 210

Mass Spectrum Reference: **NIST 19177 NBS 23**

Mass Spectral Peaks: 31(100) 56(81) 41(62) 43(60) 27(50) 42(31) 29(31) 28(17) 39(16) 55(12)

1H Nuclear Magnetic Resonance Reference:**SAD 7200**

1H Nuclear Magnetic Resonance Peaks (ppm): 0.9 1.4 3.5 4.1 CCl4

13C Nuclear Magnetic Resonance Reference: **STOT 140**

13C Nuclear Magnetic Resonance Peaks (ppm): 13.9 19.4 35.3 61.7

STRUCTURE:

1-Butanol, 3-methyl-

Synonym: Isopentyl alcohol

Line Formula: (CH3)2CHCH2CH2OH

Molecular Formula: C5H12O

CAS Registry Number: 123-51-3

MERCK Index Number: 5081

Beilstein RN: 1718835

Beilstein Reference: 4-01-00-01677

Molecular Weight: 88.15

Boiling Point (°C): 131.1

Melting Point (°C): -117.2

Density (g/cm3): 0.810420

Refractive Index: 1.405320

Vapor Pressure (kPa): 0.315 @ 25°C; 2.17 @ 50°C; 9.65 @ 75°C; 31.7 @ 100°C; 83.7 @ 125°C; 188 @ 150°C

TLV: 100 ppm (361 mg/m3)

Solubility: ace 4; eth 4; EtOH 4

Infrared Spectrum Reference: **SADG 15289**

Infrared Peaks (cm-1): 3310 2950 2860 1460 1430 1380 1360 1210 1170 1120 1050 1010 960 830 650 470 390

Raman Spectrum Reference: **SAD604**

Raman Peaks (cm-1): 2960 2930 2910 2870 2760 2720 1460 1450 1330 1300 1250 1120 1050 1010 960 880 810 520 440 330 250

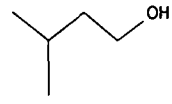
Mass Spectrum Reference: **NIST 19490 WILEY 602**

Mass Spectral Peaks: 55(100) 42(90) 43(82) 41(81) 70(71) 31(61) 29(59) 27(59) 39(44) 57(31)

1H Nuclear Magnetic Resonance Reference: **SAD 7201**

1H Nuclear Magnetic Resonance Peaks (ppm): 0.9 1.5 3.5 4.1 CCl4

STRUCTURE:



2-Butanol, 3-methyl-

Synonym: 3-Methyl-2-butanol

Line Formula: (CH3)2CHCH(OH)-CH3

Molecular Formula: C5H12O

CAS Registry Number: 70116-68-6

MERCK Index Number: 5953

Beilstein RN: 1718800

Beilstein Reference: 4-01-00-01675

Molecular Weight: 88.15

Boiling Point (°C): 112.9

Density (g/cm3): 0.818020

Refractive Index: 1.408920

Solubility: H2O 2; EtOH 5; eth 5; ace 4; bz 3; ctc 3

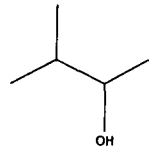
Infrared Spectrum Reference: **m SADP 9195**

Infrared Peaks (cm-1): 3450 3030 2940 1470 1370 1320 1270 1180 1150 1100 1050 1020 1010 940 920 880

Mass Spectrum Reference: **WILEY 167**

Mass Spectral Peaks: ini 59(100) 55(86) 45(57) 73(52) 43(43) 41(33) 29(25) 88(1)

STRUCTURE:



1-Butanol, 3-methyl-, acetate

Synonym: Isopentyl acetate

Line Formula: CH3CO2-CH2CH2CH(CH3)2

Molecular Formula: C7H14O2

CAS Registry Number: 123-92-2

MERCK Index Number: 4993

Beilstein RN: 1744750

Beilstein Reference: 4-02-00-00157

Molecular Weight: 130.19

Boiling Point (°C): 142.5

Melting Point (°C): -78.5

Density (g/cm3): 0.87615

Refractive Index: 1.400020

Vapor Pressure (kPa): 0.728 @ 25°C; 2.94 @ 50°C; 9.49 @ 75°C; 25.7 @ 100°C; 60.6 @ 125°C; 128 @ 150°C

TLV: 100 ppm (532 mg/m3)

Solubility: H2O 2; EtOH 5; eth 5; ace 3; chl 3; AmOH 3

Infrared Spectrum Reference: **m SADP 6650**

Infrared Peaks (cm-1): 2940 1720 1470 1390 1240 1160 1050 960

Raman Spectrum Reference: **SAD 43**

Raman Peaks (cm-1): 2940 2900 2880 2730 1730 1460 1450 1360 1300 1270 1240 1150 1120 1070 1030 970 940 900 870 840 800 770 630 610 500 440 410 370 330 280

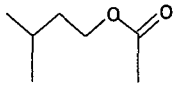
Mass Spectrum Reference: **NIST 69688 NBS 4386**

Mass Spectral Peaks: 43(100) 70(49) 55(38) 61(15) 42(15) 41(14) 27(12) 87(11) 29(10) 73(9)

1H Nuclear Magnetic Resonance Reference: **SAD 281**

1H Nuclear Magnetic Resonance Peaks (ppm): 0.9 1.5 2.0 4.0 CDCl3

STRUCTURE:



3-Buten-2-ol, 2-methyl-

Line Formula: (CH3)2C(OH)-CH= CH2

Molecular Formula: C5H10O

CAS Registry Number: 115-18-4

Beilstein RN: 1698263

Beilstein Reference: 4-01-00-02132

Molecular Weight: 86.13

Boiling Point (°C): 97

Melting Point (°C): -28

Density (g/cm3): 0.8220

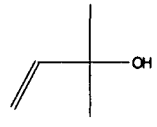
Infrared Spectrum Reference: **SADG 8493**

Mass Spectrum Reference: **NIST 62860 WILEY 145**

Mass Spectral Peaks: 71(100) 43(71) 59(36) 41(31) 27(27) 31(20) 39(15) 53(9) 69(7) 26(7)

1H Nuclear Magnetic Resonance Reference: **VAR 444**

STRUCTURE:



1-Butanol, 2-methyl-, acetate

Line Formula: CH3CO2-C(CH3)2CH2CH3

Molecular Formula: C7H14O2

CAS Registry Number: 624-41-9

Beilstein RN: 1720551

Beilstein Reference: 4-02-00-00156

Molecular Weight: 130.19

Boiling Point (°C): 140

Density (g/cm3): 0.874020

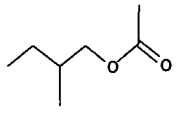
Refractive Index: 1.404020

Solubility: ace 4; eth 4; EtOH 4

Mass Spectrum Reference: **NIST 2872 NBS 3996**

Mass Spectral Peaks: 43(100) 87(23) 70(23) 55(16) 42(7) 41(7) 101(5) 71(5) 61(4) 45(4)

STRUCTURE:



3-Buten-1-ol

Line Formula: CH2= CHCH2CH2OH

Molecular Formula: C4H8O

CAS Registry Number: 627-27-0

Beilstein RN: 1633504

Beilstein Reference: 4-01-00-02105

Molecular Weight: 72.11

Boiling Point (°C): 113.5

Density (g/cm3): 0.842420

Refractive Index: 1.422420

Solubility: H2O 3; EtOH 5; eth 5; ace 3; chl 2

Infrared Spectrum Reference: **SADG 33644**

Infrared Peaks (cm-1): 3680 3640 3100 2950 2880 1850 1640 1440 1390 1190 1050 990 910 770 640 450

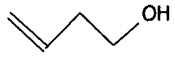
Mass Spectrum Reference: **NIST 19119 WILEY 67**

Mass Spectral Peaks: 42(100) 31(53) 41(28) 43(22) 39(22) 27(13) 72(9) 44(8) 29(8) 40(7)

1H Nuclear Magnetic Resonance Reference: **SAD 5675**

1H Nuclear Magnetic Resonance Peaks (ppm): 2.4 2.6 3.7 5.1 5.1 5.8 CDCl3

STRUCTURE:



1-Hexen-3-ol

Line Formula: CH3CH2CH2CH(OH)CH= CH2

Molecular Formula: C6H12O

CAS Registry Number: 4798-44-1

Beilstein RN: 1739422

Beilstein Reference: 4-01-00-02136

Molecular Weight: 100.16

Boiling Point (°C): 134

Density (g/cm3): 0.83422

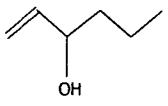
Refractive Index: 1.429718

Solubility: ace 4; eth 4; EtOH 4

Mass Spectrum Reference: **NIST 19783**

Mass Spectral Peaks: 57(100) 72(14) 71(12) 43(12) 29(11) 27(10) 41(9) 55(8) 58(6) 39(5)

STRUCTURE:



1-Pentanol

Synonym: Amyl alcohol

Line Formula: CH3(CH2)3CH2OH

Molecular Formula: C5H12O

CAS Registry Number: 71-41-0

MERCK Index Number: 7074

Beilstein RN: 1730975

Beilstein Reference: 4-01-00-01640

Molecular Weight: 88.15

Boiling Point (°C): 137.9

Melting Point (°C): -78.9

Density (g/cm3): 0.814420

Refractive Index: 1.410120

Vapor Pressure (kPa): 0.259 @ 25°C; 1.66 @ 50°C; 7.25 @ 75°C; 24.0 @ 100°C; 64.6 @ 125°C; 149 @ 150°C

Solubility: H2O 1; EtOH 5; eth 5; ace 3; chl 3

Infrared Spectrum Reference: **SADG 205**

Infrared Peaks (cm-1): 3340 2960 2860 1470 1380 1120 1050 1000 890 650

Raman Spectrum Reference: **SAD 182**

Raman Peaks (cm-1): 3300 3030 2950 2940 2910 2870 2750 1440 1360 1300 1270 1230 1200 1110 1070 1050 1020 1010 980 880 850 830 760 510 500 430 390 360 320

Mass Spectrum Reference: **NIST 19493 WILEY 169**

Mass Spectral Peaks: 42(100) 70(72) 55(65) 41(56) 31(47) 29(41) 27(26) 57(22) 28(22) 43(21)

1H Nuclear Magnetic Resonance Reference: **SAD 10132**

1H Nuclear Magnetic Resonance Peaks (ppm): 0.9 1.4 3.5 4.4 CCl4

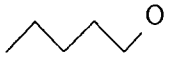
13C Nuclear Magnetic Resonance Reference: **STOT 140**

13C Nuclear Magnetic Resonance Peaks (ppm): 14.1 22.9 28.5 32.8 62.1

Ultraviolet Spectrum Reference: **HBCP**

Ultraviolet Peaks (nm): 215(35) 178(251) undil

STRUCTURE:



1-Propanol

Synonym: Propyl alcohol

Line Formula: CH3CH2CH2OH

Molecular Formula: C3H8O

CAS Registry Number: 71-23-8

MERCK Index Number: 7854

Beilstein RN: 1098242

Beilstein Reference: 4-01-00-01413

Molecular Weight: 60.10

Boiling Point (°C): 97.2

Melting Point (°C): -126.1

Density (g/cm3): 0.803520

Refractive Index: 1.385020

Vapor Pressure (kPa): 0.445 @ 0°C; 2.76 @ 25°C; 12.2 @ 50°C; 40.9 @ 75°C; 113 @ 100°C; 265 @ 125°C; 545 @ 150°C

TLV: 200 ppm (492 mg/m3)

Solubility: H2O 5; EtOH 5; eth 5; ace 3; bz 4; chl 3

Infrared Spectrum Reference: **SADG 10961**

Infrared Peaks (cm-1): 3340 2950 2870 1450 1090 1050 1000 960

Raman Spectrum Reference: **DFB 16**

Raman Peaks (cm-1): 3300 2960 2940 2910 2880 2730 2670 1460 1350 1300 1270 1250 1100 1070 1060 1020 970 890 860 820 770 460 330

Mass Spectrum Reference: **NIST 18989 WILEY 39**

Mass Spectral Peaks: 31(100) 27(19) 29(18) 59(11) 42(9) 60(7) 41(7) 28(7) 43(3) 32(3)

1H Nuclear Magnetic Resonance Reference: **VAR 43**

1H Nuclear Magnetic Resonance Peaks (ppm): 0.9 1.6 2.3 3.6 CDCl3

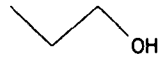
13C Nuclear Magnetic Resonance Reference: **JJ 39**

13C Nuclear Magnetic Resonance Peaks (ppm): cw 10.5 26.3 64.0 diox

Ultraviolet Spectrum Reference: **HBCP**

Ultraviolet Peaks (nm): 183(240) gas

STRUCTURE:



1-Hexanol

Synonym: Caproyl alcohol

Line Formula: CH3(CH2)4CH2OH

Molecular Formula: C6H14O

CAS Registry Number: 111-27-3

MERCK Index Number: 4615

Beilstein RN: 969167

Beilstein Reference: 4-01-00-01694

Molecular Weight: 102.18

Boiling Point (°C): 157.6

Melting Point (°C): -44.6

Density (g/cm3): 0.813620

Refractive Index: 1.417820

Vapor Pressure (kPa): 0.110 @ 25°C; 0.611 @ 50°C; 3.12 @ 75°C; 11.4 @ 100°C; 32.9 @ 125°C; 79.9 @ 150°C

Solubility: H2O 2; EtOH 3; eth 5; ace 3; bz 5; ctc 2; chl 3

Infrared Spectrum Reference: **COB 4808**

Infrared Peaks (cm-1): 3340 2930 2860 1460 1380 1060 920 720

Raman Spectrum Reference: **SAD 607**

Raman Peaks (cm-1): 2940 2900 2870 2730 1450 1440 1300 1220 1190 1150 1140 1120 1070 1060 1020 1000 950 920 880 860 820 750 520 500 440 400 350 310

Mass Spectrum Reference: **NIST 39197 NBS 176**

Mass Spectral Peaks: 56(100) 43(78) 31(74) 41(71) 27(64) 29(59) 55(58) 42(53) 39(37) 69(27)

1H Nuclear Magnetic Resonance Reference: **SAD 198**

1H Nuclear Magnetic Resonance Peaks (ppm): 0.9 1.3 3.5 3.7 CCl4

STRUCTURE:

3-Buten-1-ol

Line Formula: CH2= CHCH2CH2OH

Molecular Formula: C4H8O

CAS Registry Number: 627-27-0

Beilstein RN: 1633504

Beilstein Reference: 4-01-00-02105

Molecular Weight: 72.11

Boiling Point (°C): 113.5

Density (g/cm3): 0.842420

Refractive Index: 1.422420

Solubility: H2O 3; EtOH 5; eth 5; ace 3; chl 2

Infrared Spectrum Reference: **SADG 33644**

Infrared Peaks (cm-1): 3680 3640 3100 2950 2880 1850 1640 1440 1390 1190 1050 990 910 770 640 450

Mass Spectrum Reference: **NIST 19119 WILEY 67**

Mass Spectral Peaks: 42(100) 31(53) 41(28) 43(22) 39(22) 27(13) 72(9) 44(8) 29(8) 40(7)

1H Nuclear Magnetic Resonance Reference: **SAD 5675**

1H Nuclear Magnetic Resonance Peaks (ppm): 2.4 2.6 3.7 5.1 5.1 5.8 CDCl3

STRUCTURE:

2-Penten-1-ol, (*E*)-

Line Formula: CH3CH2CH= CHCH2OH

Molecular Formula: C5H10O

CAS Registry Number: 1576-96-1

Beilstein RN: 1719474

Beilstein Reference: 4-01-00-02121

Molecular Weight: 86.13

Boiling Point (°C): 138

Density (g/cm3): 0.847120

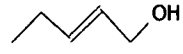
Refractive Index: 1.434120

Solubility: EtOH 3; eth 3; ace 3

Mass Spectrum Reference: **NIST 57718 WILEY 146**

Mass Spectral Peaks: 57(100) 29(48) 27(45) 41(39) 39(35) 44(26) 31(22) 43(20) 55(13) 53(11)

STRUCTURE:



2-Hexen-1-ol, (*E*)-

Line Formula: CH3CH2CH2CH= CHCH2OH

Molecular Formula: C6H12O

CAS Registry Number: 928-95-0

Beilstein RN: 1719709

Beilstein Reference: 4-01-00-02138

Molecular Weight: 100.16

Boiling Point (°C): 157

Density (g/cm3): 0.849016

Refractive Index: 1.434020

Infrared Spectrum Reference: **SADG 11628**

Infrared Peaks (cm-1): 3350 2960 2930 2870 1670 1455 1370 1085 1040 1000 970

Mass Spectrum Reference: **NIST 46260 NBS 87**

Mass Spectral Peaks: 57(100) 41(41) 29(22) 27(21) 43(20) 44(19) 82(16) 56(16) 67(14) 55(12)

1H Nuclear Magnetic Resonance Reference: **SAD 5799**

1H Nuclear Magnetic Resonance Peaks (ppm): 0.9 1.4 2.0 3.5 3.9 5.6 CCl4

STRUCTURE:

1-Octanol

Synonym: Caprylic alcohol

Line Formula: CH3(CH2)6CH2OH

Molecular Formula: C8H18O

CAS Registry Number: 111-87-5

MERCK Index Number: 6674

Beilstein RN: 1697461

Beilstein Reference: 4-01-00-01756

Molecular Weight: 130.23

Boiling Point (°C): 195.1

Melting Point (°C): -15.5

Density (g/cm3): 0.826225

Refractive Index: 1.429520

Vapor Pressure (kPa): 0.010 @ 25°C; 0.079 @ 50°C; 0.554 @ 75°C; 2.55 @ 100°C; 8.72 @ 125°C; 24.0 @ 150°C

Solubility: H2O 1; EtOH 5; eth 5; ctc 3

Infrared Spectrum Reference: **SADG 15016**

Infrared Peaks (cm-1): 3340 2930 2850 1470 1380 1060 730

Raman Spectrum Reference: **SAD 183**

Raman Peaks (cm-1): 3340 2930 2900 2870 2860 2730 1450 1440 1370 1300 1250 1200 1180 1120 1080 1060 1050 1030 960 930 890 870 850 810 760 730 530 480 450 400 340 260

Mass Spectrum Reference: **NIST 20774 WILEY 605**

Mass Spectral Peaks: 41(100) 56(85) 43(82) 55(81) 31(69) 27(69) 29(68) 42(62) 70(53) 69(48)

1H Nuclear Magnetic Resonance Reference: **SAD 6392**

1H Nuclear Magnetic Resonance Peaks (ppm): 0.9 1.3 3.5 3.9 CCl4

Ultraviolet Spectrum Reference: **HBCP**

Ultraviolet Peaks (nm): 197 vap

STRUCTURE:

1-Heptanol

Synonym: Heptyl alcohol

Line Formula: CH3(CH2)5CH2OH

Molecular Formula: C7H16O

CAS Registry Number: 111-70-6

MERCK Index Number: 4582

Beilstein RN: 1731686

Beilstein Reference: 4-01-00-01731

Molecular Weight: 116.20

Boiling Point (°C): 176.4

Melting Point (°C): -34

Density (g/cm3): 0.821920

Refractive Index: 1.424920

Vapor Pressure (kPa): 1.37 @ 75°C; 5.53 @ 100°C; 17.2 @ 125°C; 44.2 @ 150°C

Solubility: H2O 2; EtOH 5; eth 5; ctc 2

Infrared Spectrum Reference: **m SADP 4571**

Infrared Peaks (cm-1): 3330 2860 1450 1370 1050 720

Raman Spectrum Reference: **SAD 608**

Raman Peaks (cm-1): 2960 2940 2900 2870 2720 1450 1430 1300 1210 1180 1120 1070 1050 1030 1010 960 930 920 890 870 830 790 740 520 450 400 370 280

Mass Spectrum Reference: **NIST 39203 WILEY 434**

Mass Spectral Peaks: 41(100) 70(87) 56(86) 31(78) 43(72) 29(70) 55(67) 27(65) 42(54) 69(41)

1H Nuclear Magnetic Resonance Reference: **SAD 215**

1H Nuclear Magnetic Resonance Peaks (ppm): 0.9 1.4 3.4 3.5 CCl4

13C Nuclear Magnetic Resonance Reference: **STOT 140**

13C Nuclear Magnetic Resonance Peaks (ppm): 14.2 23.1 26.4 29.7 32.4 33.2 62.2

STRUCTURE:

3-Octen-1-ol

Synonym: 3-Octene-1-ol

Line Formula: CH3(CH2)3CH= CHCH2CH2OH

Molecular Formula: C8H16O

CAS Registry Number: 18185-81-4

Beilstein Reference: 4-01-00-02165

Molecular Weight: 128.21

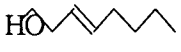
Boiling Point (°C): 8612

Density (g/cm3): 0.84812

Mass Spectrum Reference: **NIST 2692**

Mass Spectral Peaks: 55(100) 41(48) 68(44) 81(41) 67(30) 56(24) 28(21) 54(20) 43(20) 110(19)

STRUCTURE:



3-Octanol

Synonym: Ethylamylcarbinol

Line Formula: CH3(CH2)4CH(OH)CH2CH3

Molecular Formula: C8H18O

CAS Registry Number: 589-98-0

Beilstein RN: 1719307

Beilstein Reference: 3-01-00-01723

Molecular Weight: 130.23

Boiling Point (°C): 171

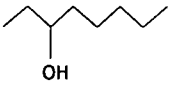
Melting Point (°C): -45

Density (g/cm3): 0.825820

Mass Spectrum Reference: **NIST 53432 WILEY 1290**

Mass Spectral Peaks: 59(100) 55(65) 41(54) 83(46) 31(40) 29(36) 43(25) 27(20) 101(19) 57(19)

STRUCTURE:



5-Hepten-2-ol, 6-methyl-

Line Formula: (CH3)2C= CHCH2CH2CH(OH)CH3

Molecular Formula: C8H16O

CAS Registry Number: 1569-60-4

Beilstein RN: 1720070

Beilstein Reference: 1-01-00-00230

Molecular Weight: 128.21

Boiling Point (°C): 175

Density (g/cm3): 0.854520

Refractive Index: 1.450520

Infrared Spectrum Reference: **SADG 26701**

Infrared Peaks (cm-1): 3340 2960 2920 2850 2730 1670 1450 1370 1300 1170 1120 1070 980 950 930 900 850 820 740 550

Raman Spectrum Reference: **SAD 645**

Raman Peaks (cm-1): 3210 3040 2970 2910 2890 2730 1680 1450 1440 1380 1350 1320 1230 1180 1130 1070 950 850 800 750 510 470 310 230

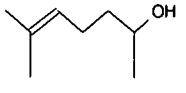
Mass Spectrum Reference: **NIST 35074 NBS 4067**

Mass Spectral Peaks: 41(100) 95(98) 45(65) 69(59) 43(44) 27(44) 39(42) 55(40) 67(28) 71(27)

1H Nuclear Magnetic Resonance Reference: **SAD 15494**

1H Nuclear Magnetic Resonance Peaks (ppm): 1.1 1.4 1.6 1.7 2.0 3.6 3.7 5.1 CCl4

STRUCTURE:



5-Nonanol

Synonym: Dibutylcarbinol

Line Formula: (C4H9)2CHOH

Molecular Formula: C9H20O

CAS Registry Number: 623-93-8

Beilstein RN: 1733552

Beilstein Reference: 4-01-00-01804

Molecular Weight: 144.26

Boiling Point (°C): 193; 9720

Melting Point (°C): 5.6

Density (g/cm3): 0.822020

Refractive Index: 1.428920

Solubility: H2O 1; EtOH 3

Infrared Spectrum Reference: **m SADP 8504**

Infrared Peaks (cm-1): 3450 2940 1470 1390 1330 1280 1250 1210 1140 1120 1080 1030 1010 940 910 890 790 730

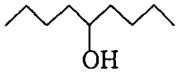
Mass Spectrum Reference: **NIST 4030**

Mass Spectral Peaks: 69(100) 87(62) 41(37) 29(28) 27(27) 43(18) 57(15) 45(12) 39(10) 55(9)

13C Nuclear Magnetic Resonance Reference: **STOT 140**

13C Nuclear Magnetic Resonance Peaks (ppm): 14.3 23.3 28.6 37.8 71.4

STRUCTURE:



4. Sulfide

Disulfide, dimethyl

Synonym: Dimethyl disulfide

Line Formula: CH3SSCH3

Molecular Formula: C2H6S2

CAS Registry Number: 624-92-0

Beilstein RN: 1730824

Beilstein Reference: 4-01-00-01281

Molecular Weight: 94.20

Boiling Point (°C): 109.8

Melting Point (°C): -85

Density (g/cm3): 1.062520

Refractive Index: 1.528920

Vapor Pressure (kPa): 0.893 @ 0°C; 3.82 @ 25°C; 12.5 @ 50°C; 33.2 @ 75°C; 76.0 @ 100°C

Solubility: H2O 1; EtOH 5; eth 5

Infrared Spectrum Reference: **m SADP 14500**

Infrared Peaks (cm-1): 3030 2940 2860 1430 1300 950

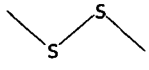
Mass Spectrum Reference: **NIST 817**

Mass Spectral Peaks: 94(100) 45(63) 79(59) 46(38) 47(26) 15(18) 48(14) 61(12) 64(11) 96(9)

Ultraviolet Spectrum Reference: **OES 5-6**

Ultraviolet Peaks (nm): 256(347) MeOH

STRUCTURE:



Disulfide, methyl propyl

Line Formula: CH3SSCH2CH2CH3

Molecular Formula: C4H10S2

CAS Registry Number: 2179-60-4

Beilstein RN: 1731182

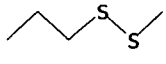
Beilstein Reference: 4-01-00-01454

Molecular Weight: 122.26

Mass Spectrum Reference: **NIST 2285 AMS 2-164**

Mass Spectral Peaks: 80(100) 122(70) 43(69) 41(52) 27(48) 45(40) 47(19) 46(18) 39(18) 79(16)

STRUCTURE:



Disulfide, di-2-propenyl

Line Formula: (CH2= CHCH2)2S2

Molecular Formula: C6H10S2

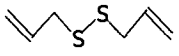
CAS Registry Number: 2179-57-9

Beilstein RN: 1699241

Beilstein Reference: 4-01-00-02098

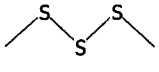
Molecular Weight: 146.28

Boiling Point (°C): 10048; 78-8016
Density (g/cm3): 1.023715
Mass Spectrum Reference: **NIST 99487 WILEY 876**
Mass Spectral Peaks: 41(100) 28(99) 32(65) 146(27) 81(26) 39(21) 45(12) 105(11) 73(9) 113(7)
STRUCTURE:



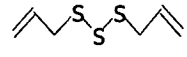
Trisulfide, dimethyl

Line Formula: CH3-SSS-CH3
Molecular Formula: C2H6S3
CAS Registry Number: 3658-80-8
Beilstein RN: 1731604
Beilstein Reference: 4-01-00-01283
Molecular Weight: 126.27
Boiling Point (°C): 416
Mass Spectrum Reference: **NIST 105196 NBS 863**
Mass Spectral Peaks: 126(100) 79(59) 45(33) 47(23) 111(18) 80(18) 64(14) 46(12) 128(11) 78(11)
Ultraviolet Spectrum Reference: **OES 8-2**
Ultraviolet Peaks (nm): 212(12023) hx 211(9333) MeOH 211(9550) EtOH
STRUCTURE:



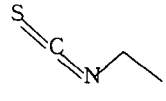
Trisulfide, di-2-propenyl

Line Formula: (CH2= CHCH2)2S3
Molecular Formula: C6H10S3
CAS Registry Number: 2050-87-5
Beilstein RN: 1745734
Beilstein Reference: 0-01-00-00441
Molecular Weight: 178.34
Boiling Point (°C): 11716
Density (g/cm3): 1.084515
Solubility: eth 4
Mass Spectrum Reference: **NIST 7333 WILEY 2258**
Mass Spectral Peaks: 73(100) 113(88) 41(86) 39(46) 45(35) 72(18) 178(16) 64(16) 71(14) 114(9)
STRUCTURE:



Ethane, isothiocyanato-

Synonym: Ethyl isothiocyanate
Line Formula: CH3CH2NCS
Molecular Formula: C3H5NS
CAS Registry Number: 542-85-8
MERCK Index Number: 3771
Beilstein RN: 1737705
Beilstein Reference: 4-04-00-00403
Molecular Weight: 87.15
Boiling Point (°C): 131.5
Melting Point (°C): -5.9
Density (g/cm3): 0.999020
Refractive Index: 1.513020
Vapor Pressure (kPa): 1.52 @ 25°C
Solubility: H2O 1; EtOH 5; eth 5
Infrared Spectrum Reference: **COB 5630**
Infrared Peaks (cm-1): 3000 2950 2890 2100 1460 1450 1380 1350 1060 940 650
Mass Spectrum Reference: **NIST 69733**
Mass Spectral Peaks: 87(100) 59(77) 29(43) 27(43) 72(29) 28(18) 60(14) 26(10) 45(9) 44(7)
Ultraviolet Spectrum Reference: **SAD 4548**
Ultraviolet Peaks (nm): 244 MeOH
STRUCTURE:



5. Terpenoids

: Cyclohexene, 1-methyl-4-(5-methyl-1-methylene-4-hexenyl)-, (*S*)-

Molecular Formula: C15H24

CAS Registry Number: 495-61-4

Beilstein RN: 2044625

Beilstein Reference: 4-05-00-01174

Molecular Weight: 204.36

Boiling Point (°C): 12910

Density (g/cm3): 0.867320

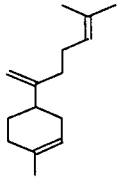
Refractive Index: 1.488020

Specific Rotation: [a]20/D -84.4

Mass Spectrum Reference: **NIST 9219**

Mass Spectral Peaks: 69(100) 93(69) 41(69) 94(27) 67(26) 204(25) 109(24) 79(24) 107(18) 161(17)

STRUCTURE:



Bicyclo[2.2.1]heptan-2-ol, 1,7,7-trimethyl-, (1*R*-*endo*)-

Molecular Formula: C10H18O

CAS Registry Number: 464-43-7

Beilstein RN: 2038056

Beilstein Reference: 4-06-00-00281

Molecular Weight: 154.25

Melting Point (°C): 208

Density (g/cm3): 1.01120

Specific Rotation: [a]20/D 37.7 al

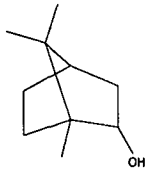
Color/Crystalline Form: lf or hex pl (peth)

Solubility: H2O 2; EtOH 3; eth 3; bz 4; lig 3

Mass Spectrum Reference: **WILEY 939**

Mass Spectral Peaks: ini 95(100) 110(22) 93(8) 139(7) 121(6) 69(6) 96(5) 154(2)

STRUCTURE:



1,3,6,10-Dodecatetraene, 3,7,11-trimethyl-, (*E,E*)-

Synonym: a-Farnesene

Line Formula: (CH3)2C=CH(CH2)2C(CH3)=CHCH2CH=C(CH3)CH=CH2

Molecular Formula: C15H24

CAS Registry Number: 502-61-4

MERCK Index Number: 3883

Beilstein Reference: 3-01-00-01067

Molecular Weight: 204.36

Boiling Point (°C): 129-3212

Density (g/cm3): 0.841020

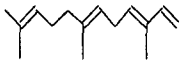
Refractive Index: 1.483620

Solubility: H2O 1; eth 3; ace 3; peth 5; lig 5

Mass Spectrum Reference: **NIST 57649 NBS 4515**

Mass Spectral Peaks: 41(100) 93(79) 55(61) 69(60) 107(33) 43(29) 79(28) 119(26) 29(25) 81(24)

STRUCTURE:



Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethenyl)-, (R)-

Synonym: *d*-Limonene

Molecular Formula: C10H16

CAS Registry Number: 5989-27-5

MERCK Index Number: 5371

Beilstein RN: 2204754

Beilstein Reference: 4-05-00-00438

Molecular Weight: 136.24

Boiling Point (°C): 178

Melting Point (°C): -97

Density (g/cm3): 0.841120

Refractive Index: 1.473020

Specific Rotation: [a]20/D 125.6

Solubility: H2O 1; EtOH 5; eth 5; ctc 3

Infrared Spectrum Reference: **SADG 10018**

Infrared Peaks (cm-1): 3080 2920 1650 1440 1370 920 890 800

Mass Spectrum Reference: **NIST 62287 WILEY 704**

Mass Spectral Peaks: 68(100) 93(50) 67(49) 41(22) 94(21) 79(21) 39(21) 136(20) 53(19) 121(16)

1H Nuclear Magnetic Resonance Reference: **SAD 2852**

1H Nuclear Magnetic Resonance Peaks (ppm): 1.4 1.7 1.9 4.6 5.3 CCl4

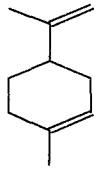
13C Nuclear Magnetic Resonance Reference: **JJ 400**

13C Nuclear Magnetic Resonance Peaks (ppm): ini 20.7 23.4 28.0 30.7 30.9 41.2 108.4 120.7 133.5 149.9 CDCl3

Ultraviolet Spectrum Reference: **HBCP**

Ultraviolet Peaks (nm): 250(23) 220(257) iso

STRUCTURE:



1,6-Octadiene, 7-methyl-3-methylene-

Synonym: b-Myrcene

Line Formula: (CH3)2C= CH(CH2)2C(= CH2)CH= CH2

Molecular Formula: C10H16

CAS Registry Number: 123-35-3

MERCK Index Number: 6243

Beilstein RN: 1719990

Beilstein Reference: 4-01-00-01108

Molecular Weight: 136.24

Boiling Point (°C): 167

Density (g/cm3): 0.801315

Refractive Index: 1.472220

Vapor Pressure (kPa): 0.280 @ 25°C; 1.16 @ 50°C; 3.83 @ 75°C; 10.7 @ 100°C; 25.8 @ 125°C; 56.0 @ 150°C

Solubility: H2O 1; EtOH 3; eth 3; bz 3; chl 3; HOAc 3

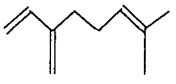
Mass Spectrum Reference: **NIST 57641**

Mass Spectral Peaks: 41(100) 93(87) 69(87) 39(34) 27(32) 53(17) 79(16) 77(16) 91(15) 94(14)

Ultraviolet Spectrum Reference: **OES 5-241**

Ultraviolet Peaks (nm): 225(17378) EtOH

STRUCTURE:



2-Butanone, 4-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-

Synonym: Zingerone

Molecular Formula: C11H14O3

CAS Registry Number: 122-48-5

MERCK Index Number: 10072

Beilstein RN: 2051099

Beilstein Reference: 4-08-00-01866

Molecular Weight: 194.23

Boiling Point (°C): 187-814

Melting Point (°C): 40.5

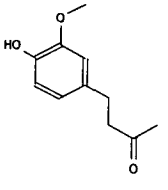
Color/Crystalline Form: cr (Ace, eth)

Solubility: eth 4

Mass Spectrum Reference: **NIST 8502 ALDN 38**

Mass Spectral Peaks: 137(100) 194(46) 43(31) 151(16) 119(15) 91(13) 138(10) 122(7) 77(7) 124(6)

STRUCTURE:



Bicyclo[2.2.1]heptane, 2,2-dimethyl-3-methylene-, (?-

Synonym: Camphene

Molecular Formula: C10H16

CAS Registry Number: 565-00-4

Beilstein RN: 3194798

Beilstein Reference: 4-05-00-00462

Molecular Weight: 136.24

Boiling Point (°C): 158.5

Melting Point (°C): 51.5

Density (g/cm3): 0.87920

Refractive Index: 1.455154

Color/Crystalline Form: nd (sub)

Solubility: H2O 1; EtOH 4; eth 4

Infrared Spectrum Reference: **m COB 4997**

Infrared Peaks (cm-1): 3030 2940 1670 1470 1370 1160 1110 970 890 810 750

Mass Spectrum Reference: **WILEY 704**

Mass Spectral Peaks: ini 93(100) 121(63) 41(59) 39(51) 27(44) 79(38) 67(34) 136(14)

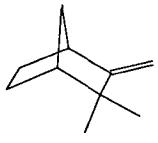
13C Nuclear Magnetic Resonance Reference: **JJ 393**

13C Nuclear Magnetic Resonance Peaks (ppm): FT 23.8 25.8 28.9 29.4 37.4 41.7 47.0 48.2 99.1 165.9 CDCl3

Ultraviolet Spectrum Reference: **OES 3-268**

Ultraviolet Peaks (nm): 206(5495) EtOH

STRUCTURE:



Bicyclo[3.1.0]hexane,4-methylene-1-(1-methylethyl)-, (?-

Synonym: 4(10)-Thujene, (?-

Molecular Formula: C10H16

CAS Registry Number: 15826-80-9

Beilstein Reference: 3-05-00-00365

Molecular Weight: 136.24

Boiling Point (°C): 164; 6930

Density (g/cm3): 0.843720

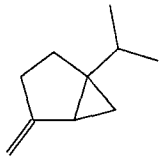
Refractive Index: 1.467620

Solubility: H2O 1; EtOH 4; eth 3; ace 3; bz 3; chl 3

Infrared Spectrum Reference: **COB 5855**

Mass Spectrum Reference: **WILEY 708**

STRUCTURE:



1,4-Cyclohexadiene, 1-methyl-4-(1-methylethyl)-

Molecular Formula: C10H16

CAS Registry Number: 99-85-4

Beilstein RN: 2038347

Beilstein Reference: 4-05-00-00436

Molecular Weight: 136.24

Boiling Point (°C): 183

Density (g/cm3): 0.84920

Refractive Index: 1.476514

Specific Rotation: [a]D +36

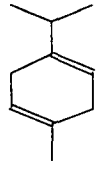
Infrared Spectrum Reference: **m COB 4985**

Infrared Peaks (cm-1): 3030 2940 2860 1470 1450 1390 1370 1300 1160 1030 1020 940 780

Mass Spectrum Reference: **NIST 34966**

Mass Spectral Peaks: 93(100) 91(41) 119(35) 77(33) 136(31) 27(29) 121(28) 39(28) 43(24) 41(24)

STRUCTURE:



2-Oxabicyclo[2.2.2]octane, 1,3,3-trimethyl-

Synonym: Eucalyptol

Molecular Formula: C10H18O

CAS Registry Number: 470-82-6

MERCK Index Number: 3851

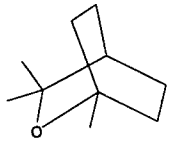
Beilstein RN: 105109

Beilstein Reference: 5-17-01-00273

Molecular Weight: 154.25

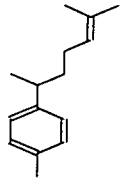
Boiling Point (°C): 176.4

Melting Point (°C): 0.8
Density (g/cm3): 0.926720
Refractive Index: 1.458620
Vapor Pressure (kPa): 0.260 @ 25°C; 1.08 @ 50°C; 3.59 @ 75°C; 9.90 @ 100°C; 23.7 @ 125°C; 50.8 @ 150°C
Solubility: H2O 1; EtOH 3; eth 3; ctc 2; chl 3
Infrared Spectrum Reference: **m COB 966**
Infrared Peaks (cm-1): 2940 1470 1450 1370 1350 1320 1270 1240 1220 1160 1090 1050 1020 990 920 840 790 760
Mass Spectrum Reference: **NIST 5106**
Mass Spectral Peaks: 43(100) 81(37) 71(37) 84(31) 108(30) 69(29) 55(27) 41(26) 111(25) 154(24)
1H Nuclear Magnetic Resonance Reference: **SAD 10005**
1H Nuclear Magnetic Resonance Peaks (ppm): 1.0 1.2 1.8 CDCl4
STRUCTURE:



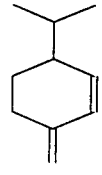
Benzene, 1-(1,5-dimethyl-4-hexenyl)-4-methyl-

Synonym: ar-Curcumene
Molecular Formula: C15H22
CAS Registry Number: 644-30-4
Beilstein Reference: 4-05-00-01465
Molecular Weight: 202.34
Boiling Point (°C): 14019
Density (g/cm3): 0.880520
Refractive Index: 1.498920
Specific Rotation: [a]18/D 35.8
Solubility: H2O 1; bz 3
Mass Spectrum Reference: **NIST 9064**
Mass Spectral Peaks: 119(100) 132(73) 105(45) 41(36) 202(27) 120(25) 145(24) 131(23) 55(22) 91(21)
Ultraviolet Spectrum Reference: **OES 3-547**
Ultraviolet Peaks (nm): 274(501) 267(501) 261(398) 212(6310) cyhex
STRUCTURE:



Cyclohexene, 3-methylene-6-(1-methylethyl)-

Synonym: b-Phellandrene
Molecular Formula: C10H16
CAS Registry Number: 555-10-2
MERCK Index Number: 7152
Beilstein RN: 2038351
Beilstein Reference: 2-05-00-00087
Molecular Weight: 136.24
Boiling Point (°C): 171.5
Density (g/cm3): 0.852020
Refractive Index: 1.478820
Specific Rotation: [a]20/D 65.2 undil
Vapor Pressure (kPa): 0.189 @ 25°C; 0.843 @ 50°C; 2.95 @ 75°C
Solubility: H2O 1; EtOH 1; eth 3
Infrared Spectrum Reference: **m COB 4982**
Infrared Peaks (cm-1): 3030 2940 1640 1590 1470 1390 1370 880 820 780
Mass Spectrum Reference: **NIST 3307 AMS 1-395**
Mass Spectral Peaks: 93(100) 77(27) 91(25) 136(18) 79(17) 94(15) 41(11) 80(9) 92(8) 39(8)
Ultraviolet Spectrum Reference: **OES 7-308**
Ultraviolet Peaks (nm): 232(181970)
STRUCTURE:



Bicyclo[3.1.1]heptane, 6,6-dimethyl-2-methylene-, (1S)-

Synonym: b-Pinene

Molecular Formula: C10H16

CAS Registry Number: 18172-67-3

MERCK Index Number: 7415

Beilstein RN: 2038282

Beilstein Reference: 4-05-00-00457

Molecular Weight: 136.24

Boiling Point (°C): 164

Density (g/cm3): 0.869420

Refractive Index: 1.476220

Specific Rotation: [a]D -21.525

Solubility: bz 4; eth 4; EtOH 4; chl 4

Infrared Spectrum Reference: **COB 4987**

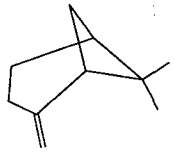
Mass Spectrum Reference: **NIST 36723 WILEY 706**

Mass Spectral Peaks: 93(100) 41(79) 39(53) 69(43) 79(30) 77(25) 91(23) 53(21) 94(16) 43(16)

1H Nuclear Magnetic Resonance Reference: **VAR 274**

Ultraviolet Spectrum Reference: **HBCP**

STRUCTURE:



Bicyclo[3.1.1]hept-2-ene, 2,6,6-trimethyl-, (1*S*)-

Synonym: (-)-a-Pinene

Molecular Formula: C10H16

CAS Registry Number: 7785-26-4

MERCK Index Number: 7414

Beilstein RN: 1903790

Beilstein Reference: 4-05-00-00452

Molecular Weight: 136.24

Boiling Point (°C): 155

Melting Point (°C): -64

Density (g/cm3): 0.85920

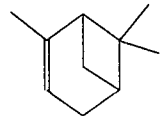
Refractive Index: 1.466020

Specific Rotation: [a]22/D -51 (undil)

Infrared Spectrum Reference: **ALD 2:35A**

Mass Spectrum Reference: **NBS 317**

STRUCTURE:



6. Ketones

3-Pentanone

Synonym: Diethyl ketone

Line Formula: (CH3CH2)2CO

Molecular Formula: C5H10O

CAS Registry Number: 96-22-0

MERCK Index Number: 3111

Beilstein RN: 635749

Beilstein Reference: 4-01-00-03279

Molecular Weight: 86.13

Boiling Point (°C): 101.9

Melting Point (°C): -39

Density (g/cm3): 0.81619

Refractive Index: 1.390525

Vapor Pressure (kPa): 1.18 @ 0°C; 4.72 @ 25°C; 15.6 @ 50°C; 41.7 @ 75°C; 95.5 @ 100°C; 195 @ 125°C; 363 @ 150°C

TLV: 200 ppm (705 mg/m3)

Solubility: H2O 4; EtOH 5; eth 5; ctc 3

Infrared Spectrum Reference: **m SADP 880**

Infrared Peaks (cm-1): 2940 1720 1450 1370 1350 1110 1000 950 940 810

Raman Spectrum Reference: **SAD 166**

Raman Peaks (cm-1): 2990 2950 2910 2820 2750 1710 1460 1420 1380 1330 1240 1100 1020 960 780 750 620 520 400 300 220

Mass Spectrum Reference: **NIST 19423**

Mass Spectral Peaks: 57(100) 29(50) 86(26) 27(13) 58(4) 56(4) 28(4) 26(3) 43(2) 42(2)

1H Nuclear Magnetic Resonance Reference: **SAD 10224**

1H Nuclear Magnetic Resonance Peaks (ppm): 1.0 2.4

CCl4

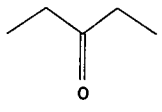
13C Nuclear Magnetic Resonance Reference: **JJ 122**

13C Nuclear Magnetic Resonance Peaks (ppm): FT 7.9 35.4 211.4 CDCl3

Ultraviolet Spectrum Reference: **SAD 274**

Ultraviolet Peaks (nm): 278 cyhex

STRUCTURE:



5-Hepten-2-one, 6-methyl-

Line Formula: (CH3)2C= CH(CH2)2COCH3

Molecular Formula: C8H14O

CAS Registry Number: 110-93-0

Beilstein RN: 1741705

Beilstein Reference: 4-01-00-03493

Molecular Weight: 126.20

Melting Point (°C): 173.5

Density (g/cm3): 0.854616

Refractive Index: 1.444520

Specific Rotation: [a]D [a] D = ( )

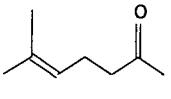
Solubility: eth 4; EtOH 4

Infrared Spectrum Reference: **SADP 1645**

Mass Spectrum Reference: **NIST 2497**

Mass Spectral Peaks: 43(100) 41(55) 55(33) 69(31) 108(30) 58(17) 111(14) 71(14) 68(14) 67(14)

STRUCTURE:



3-Hexanone, 4-hydroxy-

Line Formula: CH3CH2CH(OH)COC2H5

Molecular Formula: C6H12O2

CAS Registry Number: 4984-85-4

Beilstein RN: 1560286

Beilstein Reference: 4-01-00-04021

Molecular Weight: 116.16

Boiling Point (°C): 166; 133227

Density (g/cm3): 0.96521

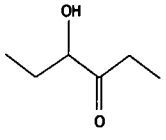
Refractive Index: 1.434021

Solubility: ace 4; EtOH 4

Mass Spectrum Reference: **NIST 90644**

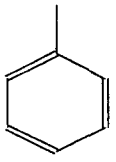
Mass Spectral Peaks: 59(100) 31(62) 57(47) 29(36) 41(35) 58(33) 28(28) 27(10) 18(9) 43(7)

STRUCTURE:



7. Aromatic hydrocarbon

Benzene, methyl-



Synonym: Toluene

Line Formula: CH3C6H5

Molecular Formula: C7H8

CAS Registry Number: 108-88-3

MERCK Index Number: 9455

Beilstein RN: 635760

Beilstein Reference: 4-05-00-00766

Molecular Weight: 92.14

Boiling Point (°C): 110.6

Melting Point (°C): -94.9

Density (g/cm3): 0.866920

Refractive Index: 1.496120

Vapor Pressure (kPa): 3.79 @ 25°C; 74.6 @ 100°C; 149 @ 125°C; 274 @ 150°C

TLV: 50 ppm (188 mg/m3)

Solubility: H2O 1; EtOH 5; eth 5; ace 3; bz 5; chl 3; CS2 3; lig 3

Infrared Spectrum Reference: **COB 3574**

Infrared Peaks (cm-1): 3040 2930 1610 1500 1460 1380 1180 1090 1040 900 730 700

Raman Spectrum Reference: **DFB 67**

Raman Peaks (cm-1): 3060 3000 2980 2910 2870 2730 1610 1580 1380 1210 1180 1150 1030 1000 780 620 520 220

Mass Spectrum Reference: **NIST 61278**

Mass Spectral Peaks: 91(100) 92(73) 39(20) 65(14) 63(11) 51(11) 50(7) 27(6) 93(5) 90(5)

1H Nuclear Magnetic Resonance Reference: **VAR 157**

1H Nuclear Magnetic Resonance Peaks (ppm): 2.3 7.2 CDCl3

13C Nuclear Magnetic Resonance Reference: **JJ 243**

13C Nuclear Magnetic Resonance Peaks (ppm): cw 21.2 125.5 128.3 129.1 137.7 diox

Ultraviolet Spectrum Reference: **SAD 155**

Ultraviolet Peaks (nm): 268(222) 264(167) 261(238) 260(198) 255(175) 254(163) 249 208 MeOH

STRUCTURE:

Benzene, 1,3-dimethyl-

Synonym: *m*-Xylene

Line Formula: 1,3-(CH3)2C6H4

Molecular Formula: C8H10

CAS Registry Number: 108-38-3

MERCK Index Number: 9988

Beilstein RN: 605441

Beilstein Reference: 4-05-00-00932

Molecular Weight: 106.17

Boiling Point (°C): 139.1

Melting Point (°C): -47.8

Density (g/cm3): 0.864220

Refractive Index: 1.497210

Vapor Pressure (kPa): 1.13 @ 25°C; 12.4 @ 75°C; 31.1 @ 100°C; 68.3 @ 125°C

TLV: 100 ppm (434 mg/m3)

Solubility: H2O 1; EtOH 5; eth 5; ace 5; bz 5; chl 3; os 5; peth 5

Infrared Spectrum Reference: **m COB 3578**

Infrared Peaks (cm-1): 3030 2940 1590 1470 1370 1160 1100 1050 890

Raman Spectrum Reference: **DFB 81**

Raman Peaks (cm-1): 3060 3010 2920 2860 2730 1620 1590 1380 1260 1250 1170 1090 1040 1000 830 640 620 280 230 210

Mass Spectrum Reference: **NIST 1349 WILEY 326**

Mass Spectral Peaks: 91(100) 106(65) 105(29) 39(18) 51(15) 77(14) 27(10) 92(8) 79(8) 78(8)

1H Nuclear Magnetic Resonance Reference: **VAR 202**

1H Nuclear Magnetic Resonance Peaks (ppm): 2.3 7.0 CDCl3

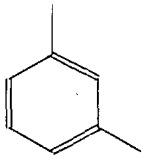
13C Nuclear Magnetic Resonance Reference: **JJ 297**

13C Nuclear Magnetic Resonance Peaks (ppm): cw 21.2 126.2 128.3 130.0 137.6 diox

Ultraviolet Spectrum Reference: **SAD 317**

Ultraviolet Peaks (nm): 265 cyhex

STRUCTURE:



8. Alicyclic hydrocarbon

Cyclohexene, 3-methyl-, (?-

Synonym: (?-3-Methylcyclohexene

Line Formula: 3-CH3-C6H9

Molecular Formula: C7H12

CAS Registry Number: 56688-75-6

Beilstein RN: 1848550

Beilstein Reference: 4-05-00-00247

Molecular Weight: 96.17

Boiling Point (°C): 104

Melting Point (°C): -115.5

Density (g/cm3): 0.799020

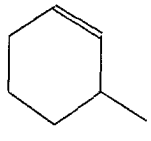
Refractive Index: 1.441420

Solubility: bz 4; eth 4; chl 4; peth 4

Infrared Spectrum Reference: **DMS 4708**

Mass Spectrum Reference: **WILEY 208**

STRUCTURE:



9. nitrogen compouns

1-Propene, 1-nitro-

Line Formula: CH3CH= CHNO2

Molecular Formula: C3H5NO2

CAS Registry Number: 3156-70-5

Beilstein RN: 506160

Beilstein Reference: 3-01-00-00715

Molecular Weight: 87.08

Boiling Point (°C): 6034; 3710

Density (g/cm3): 1.066120

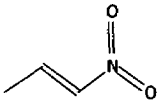
Refractive Index: 1.452720

Solubility: eth 3; ace 3; chl 3

Ultraviolet Spectrum Reference: **OES 1-11**

Ultraviolet Peaks (nm): 235(9772) 229(9333) EtOH 229(8710) hx

STRUCTURE:



2-Butanamine, 2-methyl-

Line Formula: CH3CH2C(CH3)2NH2

Molecular Formula: C5H13N

CAS Registry Number: 594-39-8

Beilstein RN: 1730949

Beilstein Reference: 4-04-00-00694

Molecular Weight: 87.16

Boiling Point (°C): 77

Melting Point (°C): -105

Density (g/cm3): 0.73125

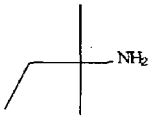
Refractive Index: 1.395425

Solubility: H2O 4; ace 4; eth 4; EtOH 4

Mass Spectrum Reference: **NIST 46223 WILEY 152**

Mass Spectral Peaks: 58(100) 72(30) 55(18) 42(15) 41(13) 59(4) 57(4) 44(4) 43(4) 56(3)

STRUCTURE:



3-Butenenitrile

Synonym: Allyl cyanide

Line Formula: CH2= CHCH2CN

Molecular Formula: C4H5N

CAS Registry Number: 109-75-1

MERCK Index Number: 288

Beilstein RN: 605352

Beilstein Reference: 4-02-00-01491

Molecular Weight: 67.09

Boiling Point (°C): 119

Melting Point (°C): -87

Density (g/cm3): 0.834120

Refractive Index: 1.406020

Vapor Pressure (kPa): 0.552 @ 0°C; 2.47 @ 25°C; 8.48 @ 50°C; 23.8 @ 75°C; 56.9 @ 100°C; 121 @ 125°C; 233 @ 150°C

Solubility: H2O 2; EtOH 5; eth 5

Infrared Spectrum Reference: **DMS 1519**

Infrared Peaks (cm-1): 3060 2915 2240 1640 1410 1290 1210 1110 1070 990 940 920 900 870

Mass Spectrum Reference: **NIST 203**

Mass Spectral Peaks: 41(100) 39(45) 27(37) 67(34) 40(25) 38(21) 37(16) 26(13) 66(11) 52(8)

STRUCTURE:

Pentanedinitrile

Synonym: Glutaronitrile

Line Formula: NC(CH2)3CN

Molecular Formula: C5H6N2

CAS Registry Number: 544-13-8

MERCK Index Number: 4368

Beilstein RN: 1738385

Beilstein Reference: 4-02-00-01941

Molecular Weight: 94.12

Boiling Point (°C): 286

Melting Point (°C): -29

Density (g/cm3): 0.991115

Refractive Index: 1.429520

Vapor Pressure (kPa): 0.001 @ 25°C

Solubility: EtOH 4; chl 4

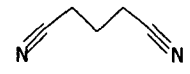
Infrared Spectrum Reference: **COB 5679**

Mass Spectrum Reference: **NIST 50490**

Mass Spectral Peaks: 41(100) 54(85) 28(39) 27(34) 40(16) 52(14) 39(14) 38(10) 51(7) 37(7)

1H Nuclear Magnetic Resonance Reference: **SAD 251**

STRUCTURE:



10. Miscellaneous

1-Propene, 3-(methylthio)-

Line Formula: CH3-S-CH2CH= CH2

Molecular Formula: C4H8S

CAS Registry Number: 10152-76-8

Beilstein RN: 1735940

Beilstein Reference: 4-01-00-02095

Molecular Weight: 88.17

Boiling Point (°C): 92

Density (g/cm3): 0.876720

Refractive Index: 1.471420

Infrared Spectrum Reference: **ALD 2:142A**

Mass Spectrum Reference: **NIST 69737**

Mass Spectral Peaks: 88(100) 73(67) 41(65) 45(59) 39(44) 47(25) 46(25) 61(21) 48(10) 27(10)

STRUCTURE:

Ethane, 1,1'-oxybis-

Synonym: Diethyl ether

Line Formula: (C2H5)2O

Molecular Formula: C4H10O

CAS Registry Number: 60-29-7

MERCK Index Number: 3762

Beilstein RN: 1696894

Beilstein Reference: 4-01-00-01314

Molecular Weight: 74.12

Boiling Point (°C): 34.5

Melting Point (°C): -116.3

Density (g/cm3): 0.713820

Refractive Index: 1.352620

Vapor Pressure (kPa): 6.61 @ -25°C; 24.9 @ 0°C; 71.7 @ 25°C; 171 @ 50°C

TLV: 400 ppm (1210 mg/m3)

Solubility: H2O 2; EtOH 5; eth 5; ace 4; bz 5; chl 5; oils 5; lig 5

Infrared Spectrum Reference: **COB 6162**

Infrared Peaks (cm-1): 2970 2930 2860 1490 1460 1440 1380 1350 1300 1120 1070 1040 840

Raman Spectrum Reference: **SAD 257**

Raman Peaks (cm-1): 2980 2930 2900 2870 2800 2770 2730 2690 1490 1450 1270 1150 1120 1090 1040 1020 930 910 880 840 830 790 500 430 370

Mass Spectrum Reference: **NIST 61549 WILEY 1631**

Mass Spectral Peaks: 31(100) 29(63) 59(40) 27(35) 45(33) 74(23) 15(17) 43(9) 28(9) 26(9)

1H Nuclear Magnetic Resonance Reference: **SAD 3998**

1H Nuclear Magnetic Resonance Peaks (ppm): 1.3 3.4 CCl4

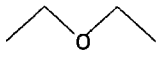
13C Nuclear Magnetic Resonance Reference: **STOT 144**

13C Nuclear Magnetic Resonance Peaks (ppm): 17.1 67.4

Ultraviolet Spectrum Reference: **HBCP**

Ultraviolet Peaks (nm): 188(1995) 171(3981) gas

STRUCTURE:



2-Propanone

Synonym: Acetone

Line Formula: CH3COCH3

Molecular Formula: C3H6O

CAS Registry Number: 67-64-1

MERCK Index Number: 58

Beilstein RN: 635680

Beilstein Reference: 4-01-00-03180

Molecular Weight: 58.08

Boiling Point (°C): 56.0

Melting Point (°C): -94.8

Density (g/cm3): 0.789920

Refractive Index: 1.358820

Vapor Pressure (kPa): 2.19 @ -25°C; 9.35 @ 0°C; 30.8 @ 25°C; 82.0 @ 50°C; 186 @ 75°C; 372 @ 100°C; 676 @ 125°C; 1136 @ 150°C

TLV: 750 ppm (1780 mg/m3)

Solubility: H2O 5; EtOH 5; eth 5; ace 5; bz 5; chl 5

Infrared Spectrum Reference: **SADG 77**

Infrared Peaks (cm-1): 3000 1715 1420 1360 1220 1090 900 790 530

Raman Spectrum Reference: **SAD 162**

Raman Peaks (cm-1): 3010 2930 2850 2700 1740 1710 1430 1360 1220 1060 900 790 520 490 390

Mass Spectrum Reference: **NIST 61291**

Mass Spectral Peaks: 43(100) 15(34) 58(23) 27(9) 14(9) 42(8) 26(7) 29(5) 28(5) 39(4)

1H Nuclear Magnetic Resonance Reference: **SAD 9288**

1H Nuclear Magnetic Resonance Peaks (ppm): 2.1 CDCl3

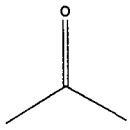
13C Nuclear Magnetic Resonance Reference: **JJ 28**

13C Nuclear Magnetic Resonance Peaks (ppm): FT 30.6 206.0 CDCl3

Ultraviolet Spectrum Reference: **SAD 89**

Ultraviolet Peaks (nm): 270 MeOH

STRUCTURE:



1-Propene, 3-(methylthio)-

Line Formula: CH3-S-CH2CH= CH2

Molecular Formula: C4H8S

CAS Registry Number: 10152-76-8

Beilstein RN: 1735940

Beilstein Reference: 4-01-00-02095

Molecular Weight: 88.17

Boiling Point (°C): 92

Density (g/cm3): 0.876720

Refractive Index: 1.471420

Infrared Spectrum Reference: **ALD 2:142A**

Mass Spectrum Reference: **NIST 69737**

Mass Spectral Peaks: 88(100) 73(67) 41(65) 45(59) 39(44) 47(25) 46(25) 61(21) 48(10) 27(10)

STRUCTURE:

1-Propene, 3-(methylthio)-

Line Formula: CH3-S-CH2CH= CH2

Molecular Formula: C4H8S

CAS Registry Number: 10152-76-8

Beilstein RN: 1735940

Beilstein Reference: 4-01-00-02095

Molecular Weight: 88.17

Boiling Point (°C): 92

Density (g/cm3): 0.876720

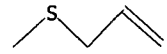
Refractive Index: 1.471420

Infrared Spectrum Reference: **ALD 2:142A**

Mass Spectrum Reference: **NIST 69737**

Mass Spectral Peaks: 88(100) 73(67) 41(65) 45(59) 39(44) 47(25) 46(25) 61(21) 48(10) 27(10)

STRUCTURE:



1-Propene, 3,3'-thiobis-

Synonym: Diallyl sulfide

Line Formula: (CH2= CHCH2)2S

Molecular Formula: C6H10S

CAS Registry Number: 592-88-1

MERCK Index Number: 295

Beilstein RN: 1736016

Beilstein Reference: 4-01-00-02097

Molecular Weight: 114.21

Boiling Point (°C): 138.6

Melting Point (°C): -85

Density (g/cm3): 0.887727

Refractive Index: 1.487025

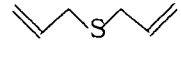
Vapor Pressure (kPa): 0.251 @ 0°C; 1.21 @ 25°C; 4.39 @ 50°C; 12.8 @ 75°C; 31.9 @ 100°C; 69.4 @ 125°C

Solubility: eth 4; EtOH 4

Mass Spectrum Reference: **NIST 63045 WILEY 787**

Mass Spectral Peaks: 45(100) 41(88) 73(72) 39(62) 72(48) 114(40) 99(23) 71(19) 81(18) 47(16)

STRUCTURE:



2-Butenal, 2-methyl-

Line Formula: CH3CH= C(CH3)CHO

Molecular Formula: C5H8O

CAS Registry Number: 1115-11-3

Beilstein RN: 1735646

Beilstein Reference: 3-01-00-02990

Molecular Weight: 84.12

Boiling Point (°C): 117; 64110

Density (g/cm3): 0.871020

Refractive Index: 1.447520

Solubility: H2O 3; EtOH 5; eth 5

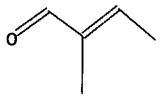
Mass Spectrum Reference: **NIST 53574 WILEY 120**

Mass Spectral Peaks: 55(100) 84(78) 29(72) 27(67) 39(42) 41(40) 53(19) 56(12) 51(11) 26(11)

Ultraviolet Spectrum Reference: **OES 5-39**

Ultraviolet Peaks (nm): 321(28) 222(15849) hp

STRUCTURE:



2-Butanone, 3-methyl-

Synonym: Methyl isopropyl ketone

Line Formula: (CH3)2CHCOCH3

Molecular Formula: C5H10O

CAS Registry Number: 563-80-4

Beilstein RN: 1071238

Beilstein Reference: 4-01-00-03287

Molecular Weight: 86.13

Boiling Point (°C): 94.3

Melting Point (°C): -92

Density (g/cm3): 0.805120

Refractive Index: 1.388020

Vapor Pressure (kPa): 1.62 @ 0°C; 6.99 @ 25°C; 22.0 @ 50°C; 55.5 @ 75°C; 119 @ 100°C

TLV: 200 ppm (705 mg/m3)

Solubility: H2O 2; EtOH 5; eth 5; ace 4; ctc 3

Infrared Spectrum Reference: **m SADP 5287**

Infrared Peaks (cm-1): 3030 2940 1700 1470 1350 1190 1150 1100 950

Raman Spectrum Reference: **AC 22-1074**

Raman Peaks (cm-1): * 1780 1715 1455 1292 1202 1107 1101 957 882 723 604

Mass Spectrum Reference: **NIST 19419 NBS 1908**

Mass Spectral Peaks: 43(100) 41(19) 27(19) 86(13) 39(13) 42(7) 71(4) 29(4) 28(4) 26(4)

1H Nuclear Magnetic Resonance Reference: **SAD 1885**

1H Nuclear Magnetic Resonance Peaks (ppm): 1.1 2.1 2.6 CCl4

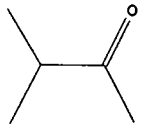
13C Nuclear Magnetic Resonance Reference: **JJ 121**

13C Nuclear Magnetic Resonance Peaks (ppm): FT 18.1 27.3 41.5 211.8 CDCl3

Ultraviolet Spectrum Reference: **OES 4-45**

Ultraviolet Peaks (nm): 280(21) EtOH

STRUCTURE:



1,5-Hexadiene, 2-methyl-

Line Formula: H2C= CHCH2CH2C(CH3)= CH2

Molecular Formula: C7H12

CAS Registry Number: 4049-81-4

Beilstein RN: 1733471

Beilstein Reference: 4-01-00-01030

Molecular Weight: 96.17

Boiling Point (°C): 88.1

Melting Point (°C): -128.8

Density (g/cm3): 0.715325

Refractive Index: 1.418320

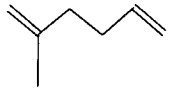
Infrared Spectrum Reference: **m SADP 23789**

Infrared Peaks (cm-1): 3030 2940 1640 1450 1370 1220 1100 990 910 890 760

Mass Spectrum Reference: **NIST 835 NBS 31**

Mass Spectral Peaks: 55(100) 81(99) 39(85) 27(63) 41(51) 29(47) 53(30) 54(28) 68(27) 67(26)

STRUCTURE:



1,3-Dioxolane, 2,2,4-trimethyl-

Molecular Formula: C6H12O2

CAS Registry Number: 1193-11-9

Beilstein RN: 102831

Beilstein Reference: 5-19-01-00085

Molecular Weight: 116.16

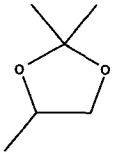
Infrared Spectrum Reference: **COB 7594**

Infrared Peaks (cm-1): 2985 2935 2870 1445 1380 1370 1320 1215 1170 1095 1055 980 920 845 790 515

Mass Spectrum Reference: **NIST 62013**

Mass Spectral Peaks: 43(100) 101(42) 28(36) 42(22) 72(20) 27(10) 59(9) 58(9) 41(9) 26(5)

STRUCTURE:



1,4-Dithiane

Molecular Formula: C4H8S2

CAS Registry Number: 505-29-3

Beilstein RN: 102553

Beilstein Reference: 5-19-01-00036

Molecular Weight: 120.24

Boiling Point (°C): 199.5

Melting Point (°C): 112.3

Color/Crystalline Form: mcl pr

Solubility: H2O 2; EtOH 3; eth 3; ctc 3; CS2 3; HOAc 3

Infrared Spectrum Reference: **SADG 3675**

Infrared Peaks (cm-1): 2950 2900 1410 1280 1270 1150 1100 670

Mass Spectrum Reference: **NIST 2183**

Mass Spectral Peaks: 120(100) 46(80) 61(68) 45(43) 60(30) 92(23) 64(20) 59(17) 58(14) 47(13)

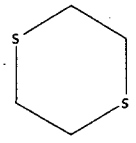
1H Nuclear Magnetic Resonance Reference: **SAD 330**

1H Nuclear Magnetic Resonance Peaks (ppm): 2.9 CCl4

Ultraviolet Spectrum Reference: **OES 6-27**

Ultraviolet Peaks (nm): 226(324) cyhex

STRUCTURE:



Hydrazine, trimethyl-

Line Formula: CH3N(H)N(CH3)2

Molecular Formula: C3H10N2

CAS Registry Number: 1741-01-1

Beilstein RN: 505962

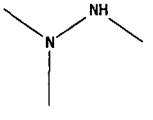
Beilstein Reference: 4-04-00-03324

Molecular Weight: 74.13

Mass Spectrum Reference: **NIST 64451**

Mass Spectral Peaks: 59(100) 74(62) 30(33) 42(27) 44(17) 43(12) 32(8) 31(6) 75(4) 28(4)

STRUCTURE:



1-Propene, 3-fluoro-

Synonym: 3-Fluoropropene

Line Formula: CH2= CHCH2F

Molecular Formula: C3H5F

CAS Registry Number: 818-92-8

Beilstein RN: 1733331

Beilstein Reference: 4-01-00-00733

Molecular Weight: 60.07

Boiling Point (°C): -3

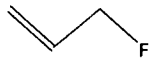
Color/Crystalline Form: gas

Solubility: H2O 2; EtOH 4; eth 4; chl 3

Mass Spectrum Reference: **NIST 153**

Mass Spectral Peaks: 59(100) 60(57) 39(28) 27(21) 57(16) 33(15) 31(7) 45(6) 58(5) 40(5)

STRUCTURE:



1,3,6-Octatriene, 3,7-dimethyl-

Synonym: Ocimene

Line Formula: CH2= C(CH3)CH2CH2CH= C(CH3)CH= CH2

Molecular Formula: C10H16

CAS Registry Number: 13877-91-3

MERCK Index Number: 6661

Beilstein RN: 1736172

Beilstein Reference: 3-01-00-01052

Molecular Weight: 136.24

Boiling Point (°C): 177 dec; 7321

Density (g/cm3): 0.80020

Refractive Index: 1.486220

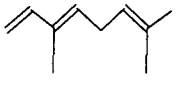
Solubility: bz 4; eth 4; EtOH 4; chl 4

Mass Spectrum Reference: **NIST 3298**

Mass Spectral Peaks: 93(100) 92(38) 91(37) 79(22) 77(17) 121(15) 80(15) 105(14) 94(12) 43(8)

Ultraviolet Spectrum Reference: **HBCP**

STRUCTURE:



Pyrazine, methyl-

Synonym: 2-Methylpyrazine

Molecular Formula: C5H6N2

CAS Registry Number: 109-08-0

Beilstein RN: 105778

Beilstein Reference: 5-23-05-00386

Molecular Weight: 94.12

Boiling Point (°C): 137

Melting Point (°C): -29

Density (g/cm3): 1.0320

Refractive Index: 1.504220

Solubility: H2O 5; EtOH 5; eth 5; ace 3; ctc 2

Infrared Spectrum Reference: **m SADP 14477**

Infrared Peaks (cm-1): 3030 1590 1540 1470 1450 1390 1300 1250 1180 1150 1050 1020 980 830 750

Mass Spectrum Reference: **NIST 34889**

Mass Spectral Peaks: 94(100) 67(72) 26(51) 39(45) 40(41) 28(39) 53(26) 42(23) 38(23) 41(15)

1H Nuclear Magnetic Resonance Reference: **SAD 4390**

1H Nuclear Magnetic Resonance Peaks (ppm): 2.5 8.3 8.4 CCl4

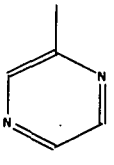
13C Nuclear Magnetic Resonance Reference: **JJ 108**

13C Nuclear Magnetic Resonance Peaks (ppm): FT 21.6 141.8 143.8 144.7 154.0 CDCl3

Ultraviolet Spectrum Reference: **SAD 4112**

Ultraviolet Peaks (nm): 305 272 266 MeOH

STRUCTURE:



: Spiropentane

Synonym: Spiro[2.2]pentane

Molecular Formula: C5H8

CAS Registry Number: 157-40-4

Beilstein RN: 969157

Beilstein Reference: 4-05-00-00218

Molecular Weight: 68.12

Boiling Point (°C): 39

Melting Point (°C): -134.6

Density (g/cm3): 0.726620

Refractive Index: 1.412020

Vapor Pressure (kPa): 21.1 @ 0°C; 61.0 @ 25°C; 146 @ 50°C; 303 @ 75°C

Raman Spectrum Reference: **API 24**

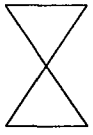
Raman Peaks (cm-1): 3065 2991 1426 1397 1033 872 779 613 581 305

Mass Spectrum Reference: **NIST 219 NBS 3205**

Mass Spectral Peaks: 67(100) 40(96) 39(89) 53(40)

27(34) 41(20) 38(16) 68(15) 66(15) 42(12)

STRUCTURE:



Thiirane, methyl-

Molecular Formula: C3H6S

CAS Registry Number: 1072-43-1

Beilstein RN: 383559

Beilstein Reference: 5-17-01-00025

Molecular Weight: 74.15

Boiling Point (°C): 72.5

Melting Point (°C): -91

Density (g/cm3): 0.94120

Refractive Index: 1.47220

Solubility: chl 3

Infrared Spectrum Reference: **COB 5607**

Infrared Peaks (cm-1): 3000 2920 1460 1450 1440 1380 1350 1160 1070 1030 920 870 630 600

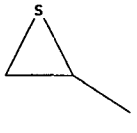
Mass Spectrum Reference: **NIST 19204 NBS 474**

Mass Spectral Peaks: 41(100) 74(96) 45(54) 39(50) 46(46) 59(27) 27(19) 47(14) 73(10) 26(10)

1H Nuclear Magnetic Resonance Reference: **SAD 8210**

1H Nuclear Magnetic Resonance Peaks (ppm): 1.5 2.1 2.5 2.9 CDCl3

STRUCTURE:



Thiourea

Synonym: Thiocarbamide

Line Formula: H2NCSNH2

Molecular Formula: CH4N2S

CAS Registry Number: 62-56-6

MERCK Index Number: 9299

Beilstein RN: 605327

Beilstein Reference: 4-03-00-00342

Molecular Weight: 76.12

Melting Point (°C): 182

Density (g/cm3): 1.40525

Color/Crystalline Form: rh (al)

Solubility: H2O 3; EtOH 3; eth 1

Infrared Spectrum Reference: **COB 4841**

Infrared Peaks (cm-1): 3370 3260 3160 1610 1460 1410 1380 1080 730 630

Raman Spectrum Reference: **SAD 941**

Raman Peaks (cm-1): 3400 3300 3200 1480 1390 1380 1100 750 580 480 400 120 110

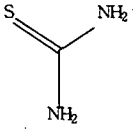
Mass Spectrum Reference: **NIST 52446**

Mass Spectral Peaks: 76(100) 43(85) 60(44) 59(20) 42(16) 44(8) 78(7) 33(7) 48(6) 27(6)

Ultraviolet Spectrum Reference: **SAD 3292**

Ultraviolet Peaks (nm): 241 MeOH

STRUCTURE:



2-Thiazolidinethione

Molecular Formula: C3H5NS2

CAS Registry Number: 96-53-7

Beilstein RN: 106332

Beilstein Reference: 4-27-00-02540

Molecular Weight: 119.21

Melting Point (°C): 107.3

Color/Crystalline Form: nd__(w,__MeOH)

Solubility: H2O 3; EtOH 2; eth 1; bz 3; chl 2; alk 4; CS2 1

Infrared Spectrum Reference: **m COB 1657**

Infrared Peaks (cm-1): 3450 3130 3030 1520 1450 1430 1300 1250 1210 1090 1050 1000 940 860 700 650

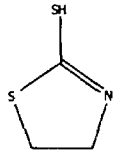
Mass Spectrum Reference: **NIST 52547**

Mass Spectral Peaks: 119(100) 59(43) 60(36) 45(34) 28(32) 61(25) 72(18) 47(18) 27(17) 73(12)

Ultraviolet Spectrum Reference: **OES 6-9**

Ultraviolet Peaks (nm): 276(14791) EtOH

STRUCTURE:



Urea, *N,N*-dimethyl-

Line Formula: H2NCON(CH3)2

Molecular Formula: C3H8N2O

CAS Registry Number: 598-94-7

Beilstein RN: 1740666

Beilstein Reference: 4-04-00-00224

Molecular Weight: 88.11

Melting Point (°C): 183.5

Density (g/cm3): 1.255525

Color/Crystalline Form: mcl pr (al, Chl)

Solubility: H2O 3; EtOH 2; eth 1; tfa 2

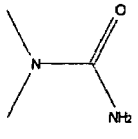
Infrared Spectrum Reference: **SADG 10864**

Infrared Peaks (cm-1): 3400 3200 2930 1660 1610 1510 1400 1270 1090 1060 1020 770 710

Mass Spectrum Reference: **NIST 19540**

Mass Spectral Peaks: 44(100) 88(57) 45(30) 42(23) 15(18) 28(15) 18(13) 30(12) 72(10) 43(9)

1H Nuclear Magnetic Resonance Reference: **SAD 4957**

1H Nuclear Magnetic Resonance Peaks (ppm): 3.1 tfa

STRUCTURE: