

열처리가 마늘과 김치에서 발생하는 휘발성 유기화합물에 미치는 영향

김 병 순 · 양 성 봉*
동의대학교 화학과 · 울산대학교 화학과
(1997년 9월 6일 접수)

Heat Effects for the Volatile Organic Compounds emitted from Garlic and Kimchee

Byung-Soon Kim and Sung-Bong Yang*
Dept. of Chemistry, Dong-eui University, Pusan
*Dept. of Chemistry, University of Ulsan, Ulsan
(Manuscript received 6 September 1997)

The volatile organic compounds(VOCs) emitted from raw garlic and Kimchee were analyzed with thermal desorption or purge & trap/gas chromatography/mass selective detection method. Very offensive compounds such as methyl allyl sulfide, dimethyl sulfide, dimethyl disulfide, diallyl sulfide, methyl allyl disulfide, diallyl disulfide and dimethyl trisulfide were detected, and among them, dimethyl disulfide and dimethyl trisulfide were confirmed to be generated during the precocity of Kimchee or emitted from the stuff of Kimchee other than the garlic. Malodorous compounds emitted from the garlic or Kimchee were detected in the breath of a Korean and the refrigerator keeping Kimchee. It was confirmed that the disulfides emitted from the garlic or Kimchee were major components of offensive odor in the alveolar air and the refrigerator. It was clarified that heat process is very effective to reduce odorous VOCs in garlic or Kimchee.

Key words : VOCs, offensive odor, garlic, Kimchee, alveolar air, refrigerator, disulfide

1. 서 론

우리나라의 대표적인 음식은 김치로 널리 잘 알려져 있지만 김치는 냄새가 고약하다는 이유로 외국인에게는 기피하는 음식물로 여겨지는 경우가 많다고 한다. 그러나 최근에는 김치의 냄새에도 불구하고 외국에도 수출될 정도로 그 맛이 널리 알려지게 되었다. 김치 뿐 아니라 우리나라의 많은 음식물에 마늘이 이용되고 있어서 이로부터 발생하는 고약한 냄새는 이웃에게 불쾌감을 줄 수 있어서 이러한 음식물에서 발생하는 악취성분에 대한 과학적인 조사와 저감방법에 대한 연구가 이루어져야 할 것이다.

김치의 향성분은 허(1994)에 의해 이미 연구된 바가 있으며 주요 향기 성분이 Ethanol, Methyl allyl sulfide, Acetic acid, Dimethyl disulfide, Caphene, Diallyl disulfide, Methyl allyl trisulfide 등으로 알려졌다. 이들 성분 중 김치의 재료가 되는 마늘만에서 발생하는 성분에 대한 규명은 없었으므로 여기서는 김치와 마늘에서 발생하는 휘발성 유기화합물(VOCs, Volatile Organic Compounds)의 조성을 분석 비교하였다. 또한 우리의 식생활에서 많이 섭취되고 있는 마늘이나 김치로 인해 우리 생활에서 이들 성분이 악취의 원인이 되는

예로 우리나라 사람의 입김과 냉장고에서 발생하는 악취성분을 밝혀 보았다. 마늘이나 김치를 가열처리할 때 악취 성분이 저감될 수 있는가에 대한 검토도 실시되었다.

2. 실 험

2.1 생마늘과 구운 마늘에서 발생하는 휘발성 유기화합물의 분석

열흡탈착/가스 크로마토그래프/질량선택 검출기 방법(Heavner *et al.*, 1992)에 의해 마늘에서 발생하는 휘발성 유기화합물의 분석하였다. 본 연구를 위해 사용된 기기는 공기 혹은 수용액 중의 휘발성 유기화합물을 농축할 수 있는 도남시스템 DS-5000 농축기를 이용하였고, 주입구에서의 농축과 주입이 자동으로 되는 Cryo-focusing injector가 달린 가스 크로마토그래프/질량분광분석기(HP 5971A MSD, Hewlett Packard사, 미국)를 사용하였다. 분리후 얻어진 질량 스펙트럼은 13만개의 Mass spectrum library가 내장된 HP G1034C(Hewlett Packard사, 미국)의 MS Chem Station을 이용하여 동정되었으며 주요성분에 대해서는 표준물질을 구입하여 머무름시간(Retention time)을 비교 확인하였

Table 1. Operating conditions for VOC concentrator(DS-5000)

Condition of concentrator	DS 5000	Condition of concentrator	DS 5000
Carrier Gas	He (0.8ml/min)	Internal Trap Cool Down Temp.	.
Purge Gas	He (40ml/min)	Internal Trap Preheat	0.2min
Standby Temp.	30℃	Internal Trap Desorb Temp.	180℃
Sample Sweep Time	0.1min	External(XFER) Line Temp	180℃
Sample Preheat Time	0.1min	Cryofocus Standby Temp.	150℃
Sample Desorb Temp.	40℃	Cryofocus Cool Down Temp.	-120℃
Sample Desorb Time	8min	Cryofocus Injection Time	1min
Valve Temp.	150℃	Cryofocus Injection Temp.	200℃
Water System Line	200℃	Bake Temp.	195℃
MCS Desorb Temp.	200℃	Bake Time	15min

Table 2. GC/MSD conditions for VOC analysis

Column	: PONA, 50m×0.2mm×0.33μm
Oven	: 28℃(15min)→3.0℃/min→150℃(0min)→10℃/min→200℃(5min)
Carrier	: Helium, 0.8ml/min
Det	: MSD, 280℃
Inj	: Cryofocus injection, 200℃, 1min
EM Volts	: 2388
Mass range	: 15~400 or 35~400
Scan Thresh	: 15
a/d(2 ^N)	: 2

다.

생마늘에서 발생하는 휘발성 유기화합물만을 분석하기 위해 시료농축장치에 연결할 시료농축용의 빈 stainless steel tube(3.5 in.×0.8 in. o.d.) 속에 시중에서 구입한 생마늘과 이를 후라이펜으로 구운 것을 각각 0.5g 씩 채우고 시료가 빠져나오지 않도록 관의 입구에 유리 솜으로 막은 후 농축장치에 장착하였다. 시료관에 든 각 시료에 유량 40ml/min의 헬륨가스로 40℃에서 8분간 통과시켜 각 시료에서 발생된 휘발성 유기화합물을 Internal trap 속의 Tenax-GC에 농축시켰다. 농축된 마늘의 휘발성 유기화합물을 180℃로 가열하고 유량 0.8ml/min의 헬륨 carrier gas으로 탈착시켜 GC의 주입구 부분(cryofocus)에 모은 다음 GC column으로 도입 분석하였다. 시료농축장치의 흡탈착 조건과 GC/MSD의 분석조건은 표1과 2에 나타내었다.

2.2 입김과 냉장고내 휘발성 유기화합물의 분석

우리나라 사람의 입김이나 냉장고내에서 김치나 마늘에서 관찰되는 악취성분이 검출되는가 알아 보기위해 입김 중 휘발성 유기화합물에 대한 분석(Clair, et al., 1991)을 실시하였다. 이를 위해 사람의 입김(건강한 대학원생)과 실내의 공기(울산대학교 실험실)와 일반가정의 냉장고내의 공기를 휘발성 유기화합물의 발생이 거의 없는 Flek-Sampler 봉지(Omi Airservice, 일본)에 각각 3l 씩 채취하였다. 분석은 앞서 2.1의 마늘에서 발생하는 VOCs의 분석과 유사하게 열흡탈착/가스크로마토그래프/질량선택검출기를 이용하였다. 다만 공기 중

휘발성 유기화합물의 농축인 경우 시료농축용 stainless steel tube 속에 Tenax-GC 0.3g을 채운 것을 이용하였으며 관의 한쪽에 입김과 실내공기가 든 Flek-Sampler 봉지를 각각 연결하고 다른쪽에는 진공펌프로 1 l/min의 유속으로 흡인 농축하였다. 시료관에 든 각 시료에 유량 40ml/min의 헬륨가스로 180℃에서 8분간 통과시켜 Internal trap에 재농축시켰다. 시료의 재탈착과 GC/MSD의 도입분석 및 구조확인 은 2.1과 동일한 방법으로 진행되었다.

2.3 김치국물과 볶은 김치국물에서 발생하는 휘발성 유기화합물의 분석

김치나 볶은 김치에서 발생하는 휘발성 유기화합물의 분석을 위해 Purge & Trap/GC/MSD 분석법(Bianchi, et al., 1991)을 이용하였다. 이 경우는 2.1의 시료농축용 stainless tube 대신에 액체 시료용 Glass tube를 이용하였다. 수용액 중 미세입자가 농축관을 막는 것을 방지하기 위해 김치국물 및 볶은 김치의 국물을 거름종이로 걸러 주었다. 부유물질이 포함 안된 김치 및 볶은 김치의 액을 Purge용 유리관에 각각 6ml 넣어 2.1의 VOCs 농축기에 설치하였다. Purge량은 상온에서 유량 40ml/min의 헬륨으로 8분간 설정하여 이들 시료에서 발생하는 VOCs를 Internal trap에 흡착시켰다. 내부 흡착제(Internal trap)에 잡힌 VOC의 탈착과 GC/MSD의 도입 및 분석은 2.1과 같은 방법으로 실시되었다.

3. 결 과

열처리가 마늘과 김치에서 발생하는 휘발성 유기화합물에 미치는 영향

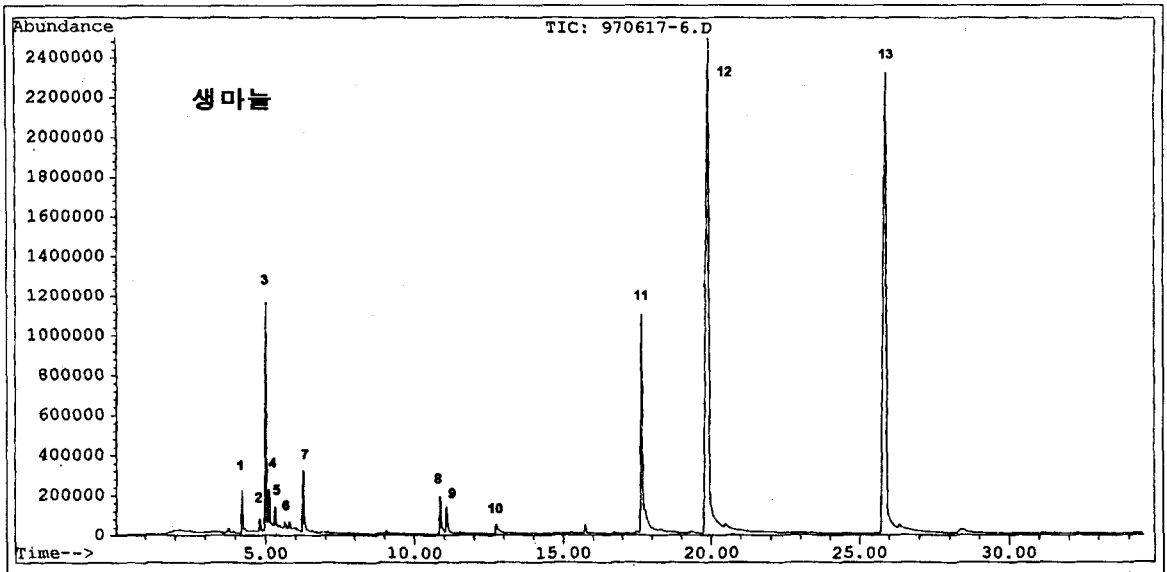


Fig. 1. TIC for VOCs emitted from a raw garlic.

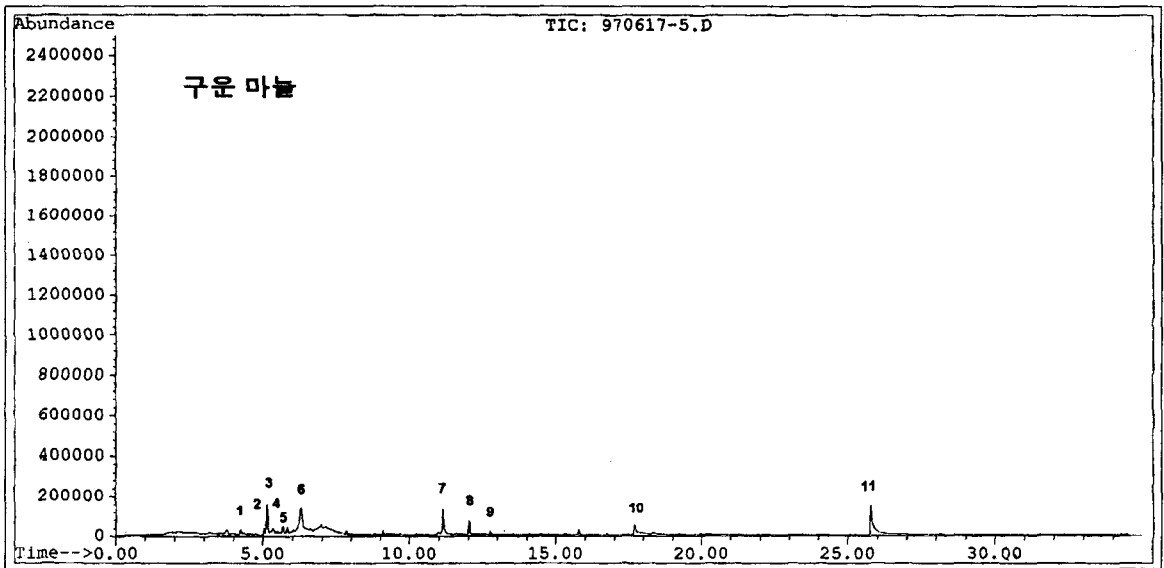


Fig. 2. TIC for VOCs emitted from the grilled garlic.

3.1 생마늘과 구운 마늘에서 발생하는 휘발성 유기화합물

생마늘과 구운 마늘에서 발생하는 휘발성 유기화합물에 대한 TIC(Total Ion Chromatogram) 그림을 Fig. 1과 2에 또한 각 peak의 성분명과 열처리로 인한 감소율을 표 3에 나타내었다.

생마늘의 경우 13가지, 구운 마늘의 경우 11가지의 휘발성 유기화합물을 확인하였다. 이들 성분은 표 4(西田 등, 1995)에서 알 수 있듯이 최소냄새 감지값(냄새를 느낄 수 있는 최소농도)이 대단히 작은 성분들로 구성되어 있으며 대부분이 Sulfide였다. 특히 Methyl allyl disulfide, Diallyl sulfide 및 Diallyl disulfide가 상대적으로 많이 검출되었으며 마늘의 악취 원인 성분으로 볼

수 있다. 마늘을 구워 주면 이들 성분은 90% 이상 제거됨을 확인 할 수 있으며 관능적으로도 마늘 냄새가 저감됨을 느낄 수 있었다.

3.2 김치와 볶은 김치 국물 중 휘발성 유기화합물

김치와 볶은 김치의 국물 중 휘발성 유기화합물에 대한 TIC 그림을 Fig. 3과 4에 또한 각 peak의 성분명과 김치를 볶아줌으로써 각 성분이 감소되는 비율을 표 4에 나타내었다.

김치 국물 중에는 생마늘에서 검출된 화합물이 역시 확인되었으며 이 외에도 Iso-butyraldehyde, n-Hexyl aldehyde와 같은 악취 성분과 α -Pinene, Camphene 등의 테르펜류가 검출되었다. 이외에도 마늘에서 검출 안

Table 3. VOCs emitted from a raw garlic and the grilled garlic

Raw garlic				Grilled garlic			% decrease
No.	R.T.	Compound	Abundance	No.	R.T.	Abundance	
1	4.23	Acetaldehyde	4641918	1	4.24	962792	79.2
2	4.82	Ethanol	2117580				100
3	5.01	2-Propenal	29093512	2	5.04	699911	97.6
4	5.12	Propanal	7698206	3	5.12	4894698	36.4
5	5.33	iso-Propanol	4967441	4	5.34	1885740	62.0
6	5.65	Dimethyl sulfide	2469749	5	5.67	832521	66.3
7	6.26	Allyl alcohol	9532489	6	6.27	9289208	2.6
8	10.85	Methyl allyl sulfide	6496865				100
9	11.08	Trichloroethylene	4709045	7	11.12	4667746	0.9
10	12.75	Dimethyl disulfide	2616179	9	12.75	453625	82.7
11	17.67	Diallyl sulfide	48894123	10	17.69	2324668	95.2
12	19.93	Methyl allyl disulfide	186499932				100
13	25.89	Diallyl disulfide	169235672	11	25.76	8502236	95.0

(Peak number 8 in the chromatogram 2 was identified as 2,4,4.-trimethyl-2-pentene by mass spectrum.)

Table 4. Threshold values(ppm) of several kinds of substance emitted from the garlic and Kimchee

Substance	Threshold value	Substance	Threshold value
Acetaldehyde	0.0015	iso-Valeraldehyde	0.00028
Ethanol	0.094	Methyl allyl sulfide	0.00014
Acrolein	0.0085	Dimethyl disulfide	0.0022
Propionaldehyde	0.0010	n-Hexylaldehyde	0.00018
iso-Propanol	0.038	Diallyl sulfide	0.00022
Dimethyl sulfide	0.0030	Diallyl disulfide	0.00022
iso-Butyraldehyde	0.00041	α -Pinene	0.692
Ethyl acetate	0.87	Toluene*	0.33

(* : toluene is not VOC from the garlic or Kimchee, but common substance in air.)

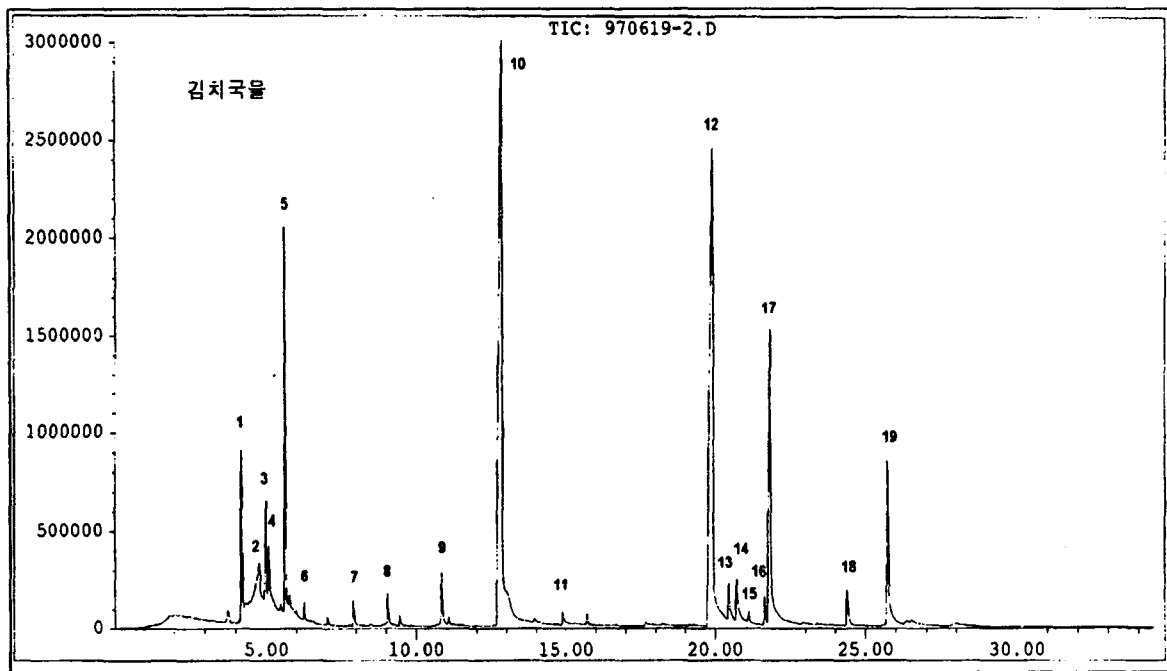


Fig. 3. TIC for VOCs emitted from Kimchee.

열처리가 마늘과 김치에서 발생하는 휘발성 유기화합물에 미치는 영향

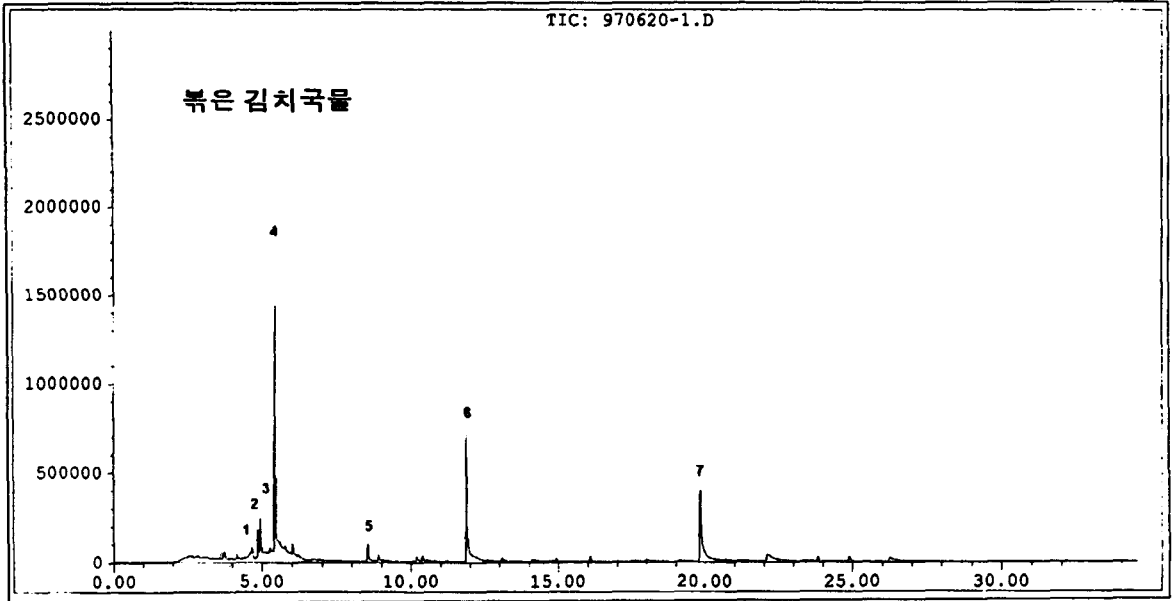


Fig. 4. VOCs emitted from the boiled Kimchee.

Table 5. VOCs emitted from Kimchee and the boiled Kimchee

VOCs from Kimchee				Boiled Kimchee			%
No.	R.T.	Compound	Abundance	No.	R.T.	Abundance	
1	4.19	Acetaldehyde	30162718				100
2	4.78	Ethanol	46890144	1	4.66	4983536	89.4
3	5.00	2-Propenal	22453810	2	4.86	4189487	81.3
4	5.11	Propanal	32673821	3	4.95	8591420	73.7
5	5.64	Dimethyl sulfide	54609169	4	5.44	52157514	4.5
6	6.26	iso-Butyraldehyde	6418813				100
7	7.92	Ethyl acetate	4194750				100
8	9.06	iso-Valeraldehyde	5849796	5	8.53	2877228	50.8
9	10.85	Methyl allyl sulfide	9251231				100
10	12.86	Dimethyl disulfide	261708943	6	11.89	27817647	89.6
11	14.90	Hexanal	2763429				100
12	19.92	Methyl allyl disulfide	218985196	7	19.84	21563307	90.2
13	20.45	Methyl propyl disulfide	12802967				100
14	20.72	1,3-Dithiane	15099421				100
15	21.11	(-)- α -Pinene	3720438				100
16	21.65	Camphene	4628634				100
17	21.83	Dimethyl trisulfide	82745855				100
18	24.40	Sabinene	8817105				100
19	25.74	Diallyl disulfide	39506793				100

(* : VOCs identified in the raw garlic)

된 Dimethyl trisulfide와 Methyl propyl disulfide가 검출되었으며 특히 Dimethyl disulfide의 농도가 급증했음을 알 수 있었다. Dimethyl disulfide의 증가와 Dimethyl trisulfide의 형성은 김치의 숙성과정에서 발생(Ostermayer et al., 1960)하였거나 마늘 아닌 다른 김치의 재료(Dateo et al., 1957)에서 발생된 것으로 예상된다. 김치의 가열은 마늘의 열처리와 마찬가지로 휘발

성 유기화합물의 양을 급격히 떨어뜨렸다. 다만 비교적 휘발성이 강함에도 불구하고 Dimethyl sulfide의 제거율이 나쁜 것은 이성분이 계속 형성되고 있을 것으로 예상된다.

이 결과로부터 마늘이나 김치의 경우 악취성분인 황화합물이나 저비점 알데히드가 상당히 제거될 수 있음을 알 수 있고 단순히 가열처리만으로도 이러한 악취물

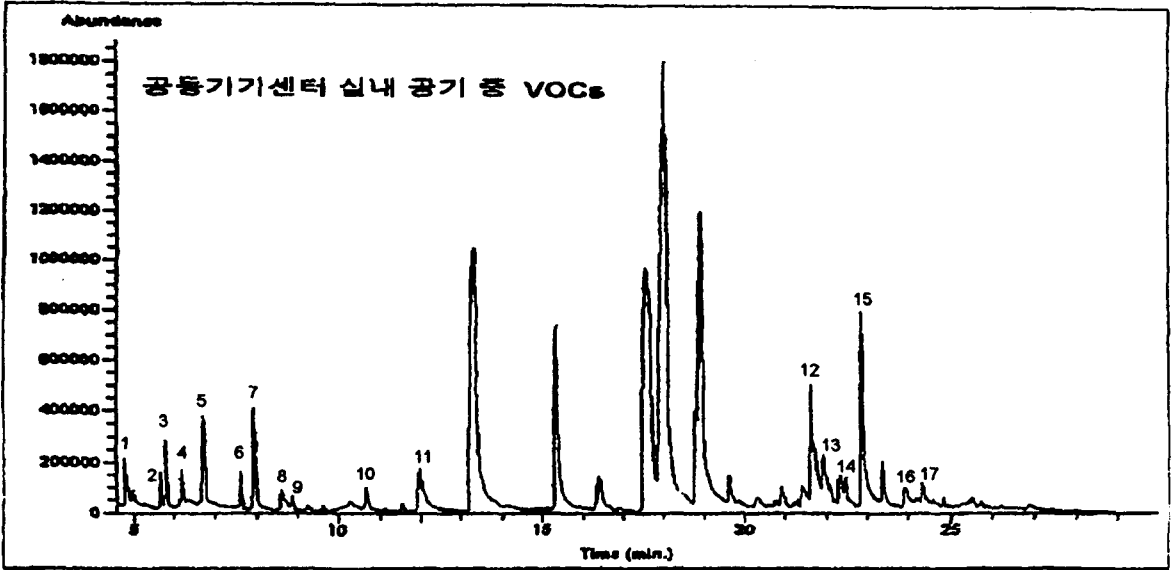


Fig. 5. Chromatogram of detected VOCs in indoor air.

1. CH_2Cl_2 2. Cyclopentane 3. Isohexane 4. 2-Methyltetrahydrofuran 5. Hexane 6. 1-Methylcyclopentane 7. CCl_3CH_3 8. Benzene 9. Cyclohexane 10. Heptane 11. Isobutyl-methylketone 12. o-Methyl-ethylbenzene 13. 1,2,3-Trimethylcyclohexane 14. β -Pinene 15. 1,3,5-Trimethylbenzene 16. 1,2,3,4-Tetramethylcyclohexane 17. Di-Limonene

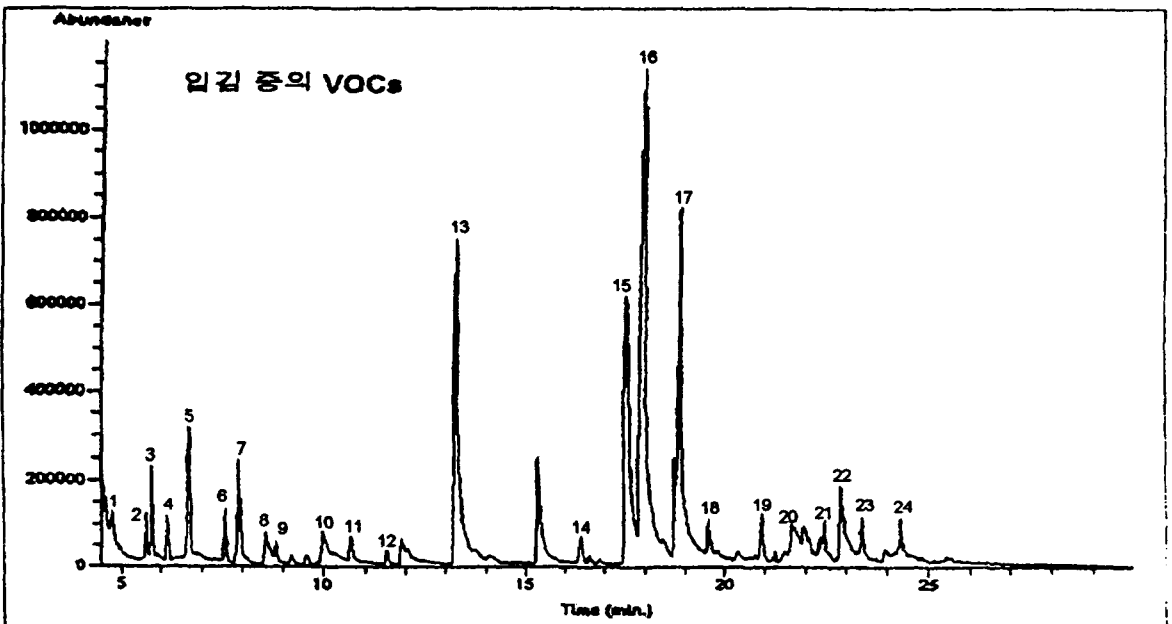


Fig. 6. Chromatogram of detected VOCs in the breath of a Korean young man.

1. CH_2Cl_2 2. Butane 3. 1-Methyltetrahydrofuran 4. 3-Methylpentane 5. Hexane 6. 1-Methylcyclopentane 7. CCl_3CH_3 8. Benzene 9. Cyclohexane 10. Methyl allyl sulfide 11. Heptane 12. 1-Methylcyclohexane 13. Toluene 14. Hexamethyl-siloxane 15. Ethylbenzene 16. p-Dimethylbenzene 17. m-Dimethylbenzene 18. Nonane 19. α -Pinene 20. p-Methyl-ethylbenzene 21. β -Pinene 22. 1,3,5-Trimethylbenzene 23. Decane 24. Di-Limonene

질을 저감할 수 있음을 의미한다.

3.3 입김에서 발생하는 휘발성 유기화합물
입김에서 발생하는 휘발성 유기화합물을 알아 보기

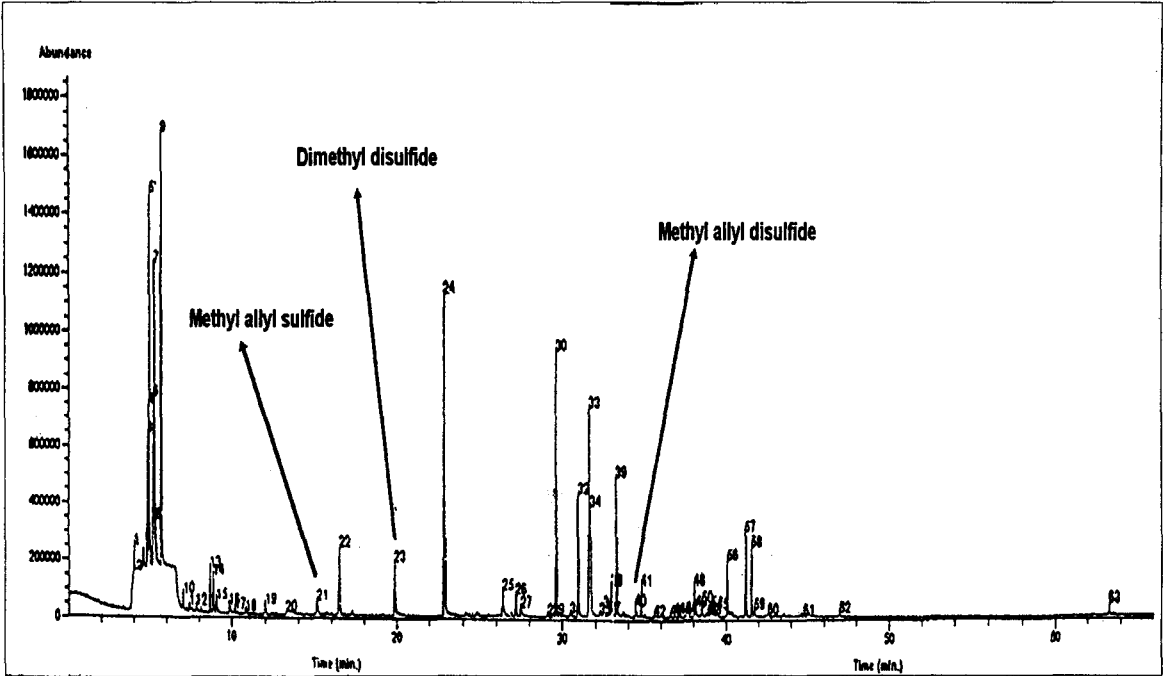


Fig. 7. VOCs in air of the refrigerator keeping Kimchee.

위해 실내 공기와 입김에 대한 분석을 실시하였다. Fig. 5는 입김을 분석하고자 하는 사람이 있는 곳(울산대학교 공동기기센터)의 3 l 공기 중 휘발성 유기화합물에 대한 TIC그림을 나타낸 것이며 Fig. 6은 그곳에 머문 건강한 남학생의 입김 3 l 중의 휘발성 유기화합물을 분석한 것이다.

Fig. 5와 6을 비교해 볼 때 거의 차이가 없는 모습을 나타내었지만 약 10분의 머무름 시간에 새로운 피크가 나타났으며 이는 Methyl allyl sulfide로 확인되었다. Methyl allyl sulfide는 앞서 김치나 마늘에서 흔히 관찰되는 악취성분으로 우리나라 사람의 입김에도 포함되어 있음을 확인할 수 있다.

3.4 냉장고 내 공기 중 휘발성 유기화합물

일반 가정의 김치가 보관된 냉장고내 공기 3 l를 3.3과 같은 방법으로 분석하였다. Fig. 7은 냉장고내 공기 중 VOC를 나타낸 TIC 그림이다.

김치를 보관하고 있는 냉장고내의 공기 중에도 김치나 마늘에서 관찰되는 Methyl allyl sulfide, Dimethyl disulfide 및 Methyl allyl sulfide가 검출되었으며 이러한 성분이 우리나라의 냉장고내 악취의 원인물질로 예상될 수 있다.

4. 결 론

생마늘과 김치에서 발생하는 휘발성 유기화합물에 대한 분석을 실시하였다. 생마늘에서는 2-Propenal, Diallyl sulfide, Methyl allyl sulfide 및 Diallyl disulfide와 같은 악취가 강한 성분이 많이 검출되었으며 김치국물의 경우 마늘의 휘발성 성분과 Iso-butyraldehyde,

Hexyl aldehyde, Dimethyl trisulfide, Diallyl disulfide 등과 같은 악취 성분이 검출되었다. 김치의 경우 허에 의해 검출된 성분과 거의 같았으며 특히 Dimethyl disulfide, Dimethyl trisulfide 등은 생마늘에서보다 훨씬 많이 검출되거나 생마늘에는 없는 성분들로 이러한 성분은 김치의 숙성이나 김치를 구성하는 마늘이 아닌 다른 재료에서 발생된 것으로 추정되었다. 이들 악취가 강한 휘발성 유기화합물은 가열에 의해 상당히 감소시킬 수 있었으며 이러한 음식에서 발생하는 악취를 저감시킬 수 있는 간단한 방법으로 판단된다.

김치나 마늘에서 관찰되는 악취가 강한 disulfide는 우리나라 사람의 입김이나 김치가 보관된 냉장고내 공기 중에서도 검출되었으며 악취의 원인물질로 예상되었다.

5. 요 약

생마늘과 김치에서 발생하는 휘발성 유기화합물에 대해 열흡탈착 혹은 퍼지/트랩을 이용한 가스크로마토그래프/질량선택성 검출기법에 의해 분석하였다. 메틸알릴 황, 이메틸 황, 이메틸 이황, 이알릴 황, 이알릴 이황, 메틸알릴 이황, 이알릴 이황 및 이메틸 삼황과 같은 대단히 악취가 강한 성분이 검출되었으며 이들 중 이메틸 이황과 이메틸 삼황은 김치의 숙성과정이나 마늘이 아닌 김치의 재료에서 발생된 것으로 추정되었다. 마늘이나 김치에서 발생하는 악취성분은 우리나라 사람의 입김이나 김치를 보관하는 냉장고 안의 공기 중에서도 검출되었다. 한국인의 입냄새나 냉장고 안의 냄새의 원인은 마늘이나 김치에서 발생하는 이황 화합물이 주성분으로 판단되었다. 이러한 냄새를 없애주는 간단한 방법

으로 마늘이나 김치를 열처리하는 것이 대단히 효과가 있음이 밝혀졌다.

참 고 문 헌

- 西田耕之助, 1995, ヒト의 標準化嗅覺閾値, *J. Odor Res. Eng.*, 26, 25-31
- 허우덕, 1994, 배추김치 숙성 중 휘발성 향기성분의 변화에 관한 연구, 김치의 과학, 한국식품과학회, 175-190
- Bianchi, A.P., Varney, M.S., and Phillips, J., 1991, Analysis of industrial solvent mixtures in water using a miniature purge-and-trap device with thermal desorption and capillary gas chromatography-mass spectrometry, *J. Chrom.*, 429-439
- Clair, P., Tua, M., and Simian, H., 1991, Capillary column in series for GC analysis of volatile organic pollutants in atmospheric and alveolar air, *J. High Res. Chrom.*, 38-42
- 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
- Heavner, D.L., Ogden, M.W. and Nelson, P.R., 1992, Multisorbent thermal desorption/gas chromatography/mass selective detection method for the determination of target volatile organic compounds in indoor air, *Environ. Sci. Technol.*, 26, 1737-1745
- Ostermayer, F. and Tarbell, D.S., 1960, Products of acidic hydrolysis of S-methyl-L-cysteine sulfonate: the isolation of methyl methanethiol-sulfonate and mechanism of hydrolysis, *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 3752