

SPME로 포집한 김치 휘발성분의 GC-AED 및 GC-MSD에 의한 동정 - 연구노트 -

하 재 호

한국식품개발연구원 식품분석평가팀

Analysis of Volatile Organic Compounds in *Kimchi* Absorbed in SPME by GC-AED and GC-MSD

Jaeho Ha

Korea Food Research Institute, Kyonggi 463-746, Korea

Abstract

The volatile compounds in *kimchi* adsorbed with solid phase microextraction (SPME) were analyzed by using a gas chromatograph-atomic emission detector (GC-AED) and a gas chromatograph-mass spectrometer (GC-MSD). The volatile compounds were effectively adsorbed in SPME. Twenty five compounds such as dimethylsulfide were identified by GC-MSD and some of these were further confirmed to contain a sulfur and a nitrogen by GC-AED.

Key words: *kimchi*, SPME, AED, MSD

서 론

김치의 향기성분을 분석하는 방법으로 지금까지 보고된 것은 주로 dynamic headspace 분석법(DHA)으로 향기성분을 다공성 물질인 tenax-GC에 포집한 다음 GC와 GC-MSD로 분석하는 방법이 주로 연구되었다. 이 방법은 김치 중의 향기성분을 가열하지 않은 상태로 포집하여 분석하는 기법이므로 향기성분을 효율적으로 포집 분석할 수 있어 최근에 많은 각광을 받고 있다(1). 그러나 장치가 복잡할 뿐만 아니라 비싸기 때문에 DHA를 대체할 수 있는 solid phase microextraction(SPME)이라고 하는 간편하게 향기성분을 분석할 수 있는 기술에 대한 연구가 계속되어 왔다(2-4).

한편 향기성분을 동정하는 방법으로 gas chromatography-mass spectrometry(GC-MS)는 GC에 의하여 분리된 성분을 동정하는데 많이 활용되어 왔다. 최근 분자의 구성원소를 보다 정확하게 측정하기 위하여 GC에 원자방출분광법을 도입한 gas chromatograph-atomic emission spectroscopy(GC-AED) 장치가 개발되어 향기성분을 더욱 확실하게 동정할 수 있게 되었다(5-9).

본 연구에서는 최근 휘발성 향기성분 분석에 이용되기 시작한 SPME를 사용하여 김치중의 향기성분을 포집한 다음 이를 GC-MSD와 GC-AED로 확인하여 그 결과를 보고한다.

재료 및 방법

재료

김치는 시판되는 배추김치를 백화점에서 구입하여 mixer로 마쇄한 다음 즉시 실험에 사용하였다.

김치 향기성분의 포집방법

SPME에 사용되는 흡착섬유관의 재질은 polydimethylsiloxane을 사용하였으며 시료 2g을 바이알에 넣은 다음 30분간 40°C 수조 상에서 포화시켰다. 포화가 완료되면 SPME의 흡착섬유관이 들어 있는 holder를 GC의 주입부에 직접 주입하여 2분간 탈착하여 분석하였다.

김치 향기성분의 분석방법

GC의 분석조건은 주입기의 온도는 250°C로 하였고 오븐 온도는 40°C에서 3분간 유지한 다음 분당 2.5°C로 200°C까지 승온하였다. 칼럼은 GC-AED의 경우 HP-5MS (0.32 mm × 30 m)를 사용하였고 GC-MSD의 경우 극성이 동일한 DB-5 (0.32 mm × 60 m)를 사용하였다. 운반기체는 헬륨을 사용하였으며 유속은 1.5 mL/min으로 설정하였다.

GC-MSD의 분석조건은 주입부 250°C, interface온도는 280°C로 설정하였으며 mass range는 35~350 amu로 하였다.

GC-AED에서 AED부분인 G2359A(Hewlett Packard, Wilmington DE, USA)의 조건은 transfer line과 cavity의 온도

는 250°C로 설정하였고 반응기체로 수소, 산소 및 메탄과 보충기체로 헬륨을 사용하였고 분광기의 내부를 깨끗한 상태로 유지하기 위하여 질소기체를 분당 30 mL 흘렸다. 플라즈마형성 에너지는 24 eV, 플라즈마 크기는 약 0.5 cm(in length) × 1 mm(in diameter)이었으며 분광기는 Czerny-Turner type으로, 측정되는 파장은 170~800 nm이다. 분석파장은 탄소(C)의 경우 193 nm, 황(S)의 경우 181 nm, 질소(N)의 경우

174 nm에서 측정하였다.

결과 및 고찰

김치의 향기성분 분석

김치의 향기성분을 SPME로 포집한 다음 이를 GC-MSD 와 GC-AED로 분석하여 얻어진 크로마토그램을 Fig. 1과

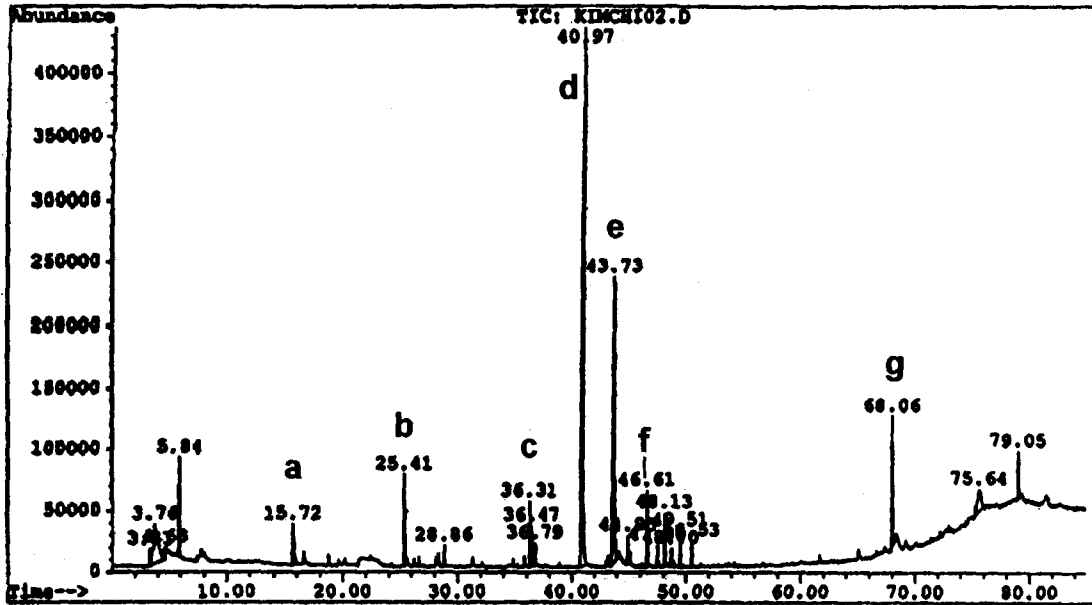


Fig. 1. Total ion chromatogram of volatile compounds in kimchi by GC-MSD.

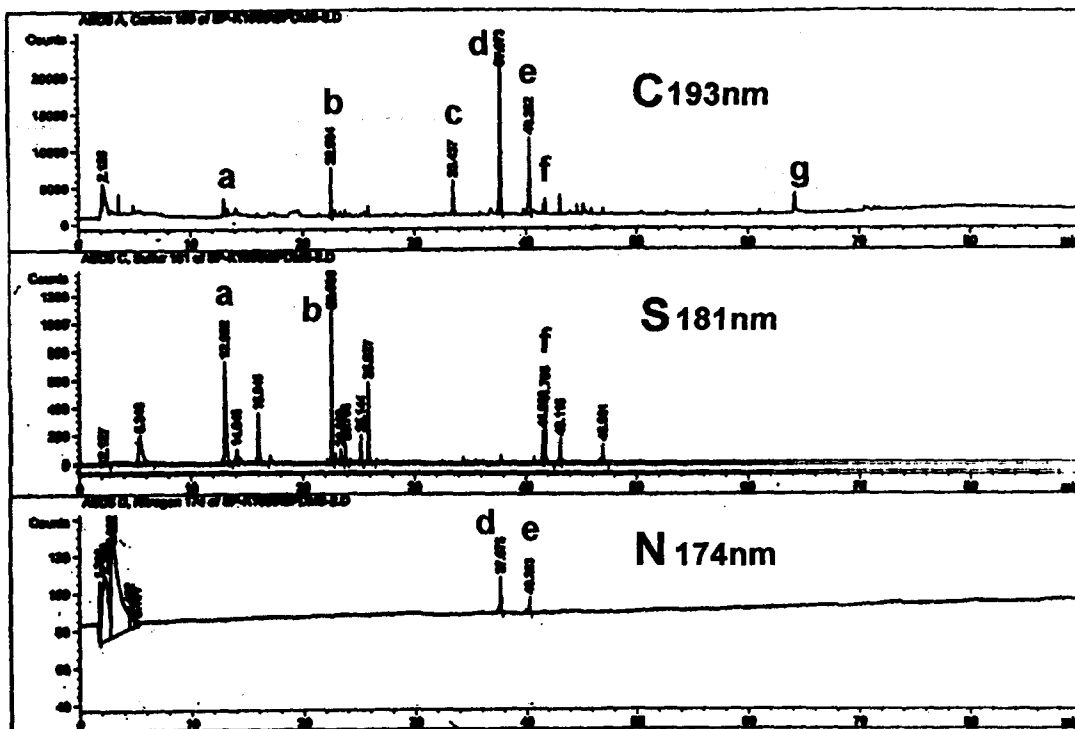


Fig. 2. Spectrum intensity of volatile compounds in kimchi by GC-AED.

Table 1. Volatile compounds in kimchi collected by dimethylsiloxane

Peak	R.T. ¹⁾	Compounds	Peak	R.T.	Compounds
1	3.76	Ethanol	14(d)	40.96	2,4-diisocyanato-1-methylbenzene
2	5.85	Acetic acid	15(e)	43.22	4-Methyl benzimidazolone
3	7.82	Dimethyldisulfide	16	43.73	1,3-dihydro [2H] Bezimidazol 2-one
4(a)	15.72	Methyl 2-propenyldisulfide	17	44.96	1-isothiocyantobutane
5	18.76	Dimethyltrisulfide	18(f)	46.61	2-Phenylethyl isothiocyanate
6	19.66	4-isothiocyano-1-butene	19	47.50	1-(1,5-dimethyl-4-hexenyl)benzene
7	20.23	Butanoic acid	20	48.13	alpha Zingibirene
8(b)	25.41	di-propenyldisulfide	21	48.78	beta Bisabolene
9	28.14	Methylthiodisulfide	22	48.95	2,6-bis(1,1-dimethylethyl) phenol
10	31.38	Hexanoic acid	23	49.51	beta sesquiphellandrene
11	35.82	trans-geraniol	24	50.53	3-methylthiopropenenitrile
12(c)	36.31	Unknown	25(g)	68.06	1,2-benzenedicarboxylic acid
13	36.79	Octanoic acid	26	70.09	2,4,5-trimethylbenzaldehyde

¹⁾R.T.: Retention time.

Fig. 2에 나타내었다.

김치 중에는 많은 양의 sulfur 화합물이 들어 있다. 질량분석기를 사용하여 휘발성 성분을 분석한 경우 대부분의 성분은 확인이 가능하지만 일부 성분은 동정에 어려움이 있다. 이 경우 GC-AED를 사용하면 그 화합물의 분자식을 구할 수 있으므로 화합물을 동정하는데 매우 유리하다. 예를 들어 Fig. 1에서 머무름시간 15.72분(a)과 머무름시간 25.41분(b)은 GC-AED로 분석한 Fig. 2와 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 성분의 동정에 있어 AED를 사용하면 질량분석기에서 충분하지 못한 정보를 더욱 자세히 알 수 있다. Table 1에 GC-MSD로 분석하여 wiley nbs library로 동정한 결과를 나타내었는데 피크 4(a)와 피크 8(b)의 경우 함황화합물임을 GC-AED에서 분명히 알 수 있었다. AED로 174 nm에서 질소를 분석한 크로마토그램을 보면 피크 14(d)와 피크 15(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.

요 약

Solid phase microextraction(SPME)을 사용하여 김치 중의 향기성분이 매우 용이하게 포집할 수 있었으며 dimethyl-sulfide 등 25종의 휘발성성분이 분석되었다. 질량분석기로 동정된 몇몇 성분을 AED로 확인하였을 때 황과 질소를 함유하는 성분임을 명확히 알 수 있어 GC-AED를 사용하면 그

물질의 구성원소를 쉽게 분석할 수 있다.

문 헌

- Ha JH. 1996. Analysis of volatiles in sesame oil collected by simultaneous distillation (SDE) and dynamic headspace sampling (DHS). *Analytical Science and Technology* 9: 399-405.
- Ha JH, Hawer WS, Seog HM, Nam YJ, Shin DH. 1988. Changes in the taste and flavour compounds of kimchi during fermentation. *Korean J Food Sci Technol* 20: 511-517.
- Jun S, Gardner BD, Holland JF, Beaudry RM. 1997. Rapid analysis of volatile flavor compounds in apple fruit using SPME and GC/Time-of-Flight mass spectrometry. *J Agric Food Chem* 45: 1801-1807.
- Alexandra S, Janusz, P. 1996. Analysis of flavor volatiles using headspace solid phase microextraction. *J Agric Food Chem* 44: 2187-2193.
- Bicchi C, Frattini C, Pellegrino G. 1992. Determination of sulfurated compounds in tagetes patula cv. nana essential oil by gas chromatography with mass spectrometric, Fourier transform infrared and atomic emission spectrometric detection. *J Chromatogr* 609: 305-313.
- Gerbersmann C, Lobinski R, Adams FC. 1995. 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: 93-104.
- Quimby BD, Dryden PC, Sullivan JJ. 1990. Selective detection of carbon 13 labeled compounds by gas chromatography/emission spectroscopy. *Analytical Chemistry* 62: 2509-2512.
- Szelewski MJ. 1997. Empirical formula determinations and compound independent calibration using a GC-AED system. *Application Note* 228-382, Hewlett Packard.
- Quimbu BD, Dryden PC. 1995. Automated element ratio and quantitation methods for screening unknowns using GC/AED. *Application Note* 228-318, Hewlett Packard.

(2002년 2월 4일 접수; 2002년 5월 13일 채택)