

생양파와 부패된 양파의 휘발성 유기성분 분석

박은령 · 고춘남* · 김성호* · 김경수†

조선대학교 식품영양학과

*동강대학 보건환경정보과

Analysis of Volatile Organic Components from Fresh and Decayed Onions

Eun-Ryong Park, Chun-Nam Ko*, Sung-Ho Kim* and Kyong-Su Kim†

Dept. of Food and Nutrition, Chosun University, Gwangju 501-759, Korea

*Dept. of Hygienic and Environmental Science, Dongkang Collage, Gwangju 500-714, Korea

Abstract

Volatile organic components from onions stored in the different decay conditions were extracted by SDE apparatus and analyzed by GC-FID and GC/MS. Components of 115, 143, 123 and 137 were identified in fresh onions, decayed onions without heating, half-decayed and complete-decayed onions after heating, respectively. These components included esters, aldehydes, ketones, alcohols and sulfur-containing compounds. Dimethyl trisulfide, dimethyl disulfide, dipropyl trisulfide and 3,5-diethyl-1,2,4-trithiolane were the main sulfur-containing components in fresh onions and decayed onions without heating. As spoilage of onions, the concentrations of sulfur-containing components of volatile extracts significantly decreased. Apart from sulfur-containing components, volatile organic components in half-decayed and complete-decayed onions after heating were mainly composed of esters, aldehydes, ketones and alcohols. Ketones of volatiles in complete-decayed onions after heating were high relatively.

Key words: onions, volatile, organic component, decay, sulfur-component

서 론

양파(*Allium cepa* L.)는 재배역사가 오래되었고 고추, 마늘 등과 더불어 우리 식단에 없어서는 안될 주요한 조미채소 중의 하나이다. 특히 최근의 연구에서는 항균(1), 항암(2-4), 항산화(3,5)와 중금속 제거 효과(6) 등 양파의 다양한 기능성이 밝혀져 민간요법에서의 효능이 재확인되고 있으며 이들 기능성은 주로 황함유성분인 S-alkyl 또는 S-alkenyl thio-sulfinate류 및 sulfide류에 기인한다는 사실(7,8)도 밝혀져 있어 관심이 고조되어 소비가 증가하고 있는 작물이다. 또한 양파는 양파세포가 파괴되었을 때 alliinase라는 효소가 비휘발성의 냄새가 없는 전구물질에 작용하여 황을 함유한 많은 휘발성 화합물과 pyruvate, ammonia, thiosulfinate 등이 생성된다(9,10). 양파의 냄새는 너무 강해 식품가공에서 선호되지 않아 유효성분인 황함유성분의 손실 없이 냄새를 masking 할 수 있는 물질을 찾는 연구가 활발해 진행되고 있다(11).

양파는 수분이 많이 함유되어 있어 저장성이 매우 약하여 저장기간 중 중량감소 및 부패가 많이 일어나며, 맵아, 발근 및 위조에 의해 상품가치를 상실하는 경우가 많이 발생한다. 저장성에 가장 문제가 되고 있는 부패의 경우 주원인균으로

서는 곰팡이의 경우에는 *Botrytis*와 *Fusarium*이 제일 많이 보고되고 있으며 *Penicillium*, *Sclerotium* 및 *Aspergillus* 등도 양파에 부패를 일으키는 것으로 알려져 있다. 또한 세균의 경우에는 *Erwinia*와 *Pseudomonas*가 주요 부패균으로 보고되고 있다(12-14). 때문에, 양파의 저장성 향상을 위한 많이 연구들이 수행되어 왔던 반면, 과잉 수확된 양파가 재배지에 폐기, 부패되어 발생하는 악취에 대한 연구는 거의 없다.

양파에는 생리활성 물질, 향생물질 및 촉진제로 작용하는 황화합물과 단백질 1%가 함유되어 있다. 이러한 물질들은 미생물에 의해 부패하면 황함유 휘발성 악취물질이나 아민 계열의 악취물질로 전환되며 이것은 생활환경의 보이지 않는 오염원이 된다.

악취를 발생하는 물질은 여러 가지 종류가 있으나 유화수소(H_2S), methyl mercaptan(MM), dimethylsulfide(DMS) 및 dimethyldisulfide(DMDS)는 미량이 존재하더라도 악취발생이 강한 대표적인 물질로 알려져 있다(15). 한편 폐기양파에서 배출되는 악취성분에 대한 연구는 아직 미비하므로 효율적인 악취제거방법에 대한 연구가 필요하다. 따라서 본 연구는 강화되는 악취규제에 대응하기 위한 악취발생억제에 대한 연구개발을 위하여 부패조건(비가열과 가열)을 달리하

†Corresponding author. E-mail: kskim@mail.chosun.ac.kr
Phone: 82-62-230-7724, Fax: 82-62-224-8880

여 부패된 양파에서 배출되는 악취성분을 규명하고자 하였다.

재료 및 방법

시약

본 연구에 사용된 모든 표준시약은 Sigma chemical Co. (St. Louis, USA)에서 구입하였으며, 추출 및 chromatography에 사용한 유기용매는 wire spiral packed double distilling 장치(Normschliff Geratebau, Germany)로 재증류한 것을 사용하였다. 또한 물은 순수재증류장치(Millipore Milford, USA)에서 얻은 Milli Q water를 사용하였다. 유기용매의 탈수에 사용된 무수 Na_2SO_4 는 105°C dry oven에서 미리 4시간 동안 건조시켰다.

재료

주생산지인 전남 무안에서 재배된 양파를 4등분하여 각각 부패조건을 달리하여 저장하였다. 첫 번째 시료는 구입상태 그대로 저온저장(4~5°C)하였으며(생양파), 두 번째 시료는 비가열상태에서 노지에서 부패시켰으며(비가열부패양파), 세 번째와 네 번째 시료는 가열여부에 따른 휘발성 유기성분 및 농도 변화를 관찰하기 위하여 가열(90°C) 후 노지에서 부패시켜 2단계의 부패상태 시료(반부패양파, 완전부패양파)로 사용하였다.

SDE 방법에 의한 휘발성 유기성분 추출

양파시료 각 300 g과 증류수 1 L를 혼합하여 Waring blender(JK200, Braun, Germany)로 분쇄하여 2 L round flask에 옮겨 담아 pH meter(DP880M, DMS, USA)를 이용하여 pH를 측정하였다.

휘발성 유기성분의 추출은 연속증류추출장치(Likens & Nickerson type simultaneous steam distillation and extraction apparatus, SDE)(16)로 상압에서 2시간 동안 추출하였다. 이때 휘발성 유기성분의 추출용매는 재증류한 n-pentane과 diethylether 혼합용매(1:1, v/v) 200 mL를 사용하였으며 냉각수의 온도는 4°C로 유지하였다. 추출 후 추출용매에 무수 Na_2SO_4 를 첨가하여 4°C에서 하룻밤 동안 방치하여 수분을 제거하였다.

정량분석을 위해 n-butylbenzene 1 μL 를 내부표준물질로서 생즙에 첨가하였다.

Vigreux column을 이용한 휘발성 유기성분의 농축

휘발성 유기성분의 유기용매 분획분은 Vigreux column(Normschliff Geratebau, Germany)을 사용하여 약 2 mL까지 농축하고 GC용 vial에 옮긴 후 질소가스 기류하에서 약 0.2 mL까지 농축하여 GC와 GC/MS의 분석시료로 하였다.

휘발성 유기성분의 분석 및 확인

SDE에서 추출하여 농축된 시료는 gas chromatography에 의하여 분석하였다. 본 실험에 사용된 GC의 분석조건은 다음과 같다. GC는 FID가 부착된 Hewlett-Packard 5890 II Plus를 사용하였으며, column은 DB-Wax (60 m \times 0.25

mm i.d., 0.25 μm film thickness, J&W, USA)을 사용하였고, temperature program은 40°C에서 3분간 유지한 다음 2°C/min의 속도로 150°C까지, 다시 4°C/min의 속도로 220°C까지 상승시킨 후 5분간 유지하였다. Injector와 detector의 온도는 각각 250°C, 300°C이며, carrier gas는 helium을 사용하여 유속은 1.0 mL/min으로 하고 시료는 1 μL 를 주입하였고 split ratio는 1:20으로 하였다.

질량분석에 사용한 GC/MS 분석기기는 GC/MS QP-5000(Shimadzu, Japan)을 사용하였으며 시료의 ion화는 electron impact ionization(EI)방법으로 행하였다. GC/MS 분석조건은 ionization voltage를 70 eV로 하였고, ion source temperature는 230°C로 하였다. 또한 분석할 분자량의 범위(m/z)는 41~400으로 설정하였다. 다른 분석조건들은 GC의 분석조건과 동일한 조건으로 분석하였다. Total ionization chromatogram(TIC)에 분리된 각 peak의 성분분석은 mass spectrum library(WILEY 139와 NIST 62, NIST 12)와 mass spectral data book(17,18)의 spectrum과의 일치 및 GC-FID 분석에 의한 retention index와 문헌상의 retention index(19)와의 일치 및 표준물질의 분석 data를 비교하여 확인하였다.

결과 및 고찰

SDE 방법으로 추출하여 동정된 휘발성 유기성분

n-Pentane과 diethylether를 이용한 SDE 방법으로 추출한 생양파, 비가열부패양파, 반부패양파, 완전부패양파의 휘발성 유기성분을 분석하여 그 중 생양파와 완전부패양파의 chromatogram을 Fig. 1, 2에 도식하였고, GC의 RI와 GC/MS 분석에 의하여 동정된 휘발성 유기성분들과 이들의 정량값은 Table 1에, 동정된 휘발성 유기성분들의 관능기에 따른

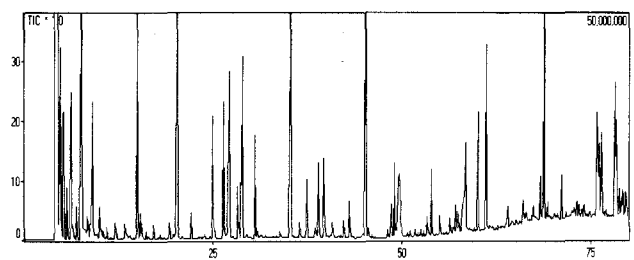


Fig. 1. GC chromatogram of volatile organic components from fresh onion.

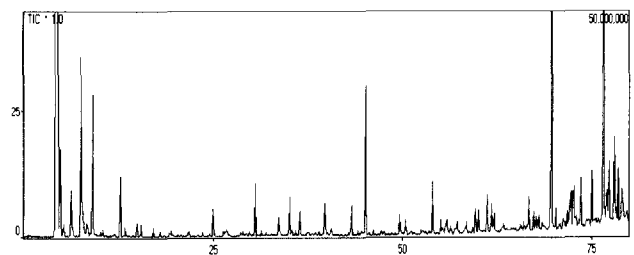


Fig. 2. Chromatogram of volatile organic components from complete-decayed onion after heating.

Table 1. Volatile organic components identified in each onion sample

(mg/kg)

No.	RT	RI	Compounds	Sample			
				Onion A ¹⁾	Onion B ²⁾	Onion C ³⁾	Onion D ⁴⁾
1	4.909	695	Acetaldehyde	2.662	3.024	6.212	2.579
2	5.186	729	Ethyl sec-butyl ether	0.013	-	0.187	0.058
3	5.325	744	Dimethyl sulfide	1.479	0.333	0.343	0.261
4	5.713	783	Allyl formate	-	0.250	-	-
5	5.779	789	Propanal	0.613	0.356	0.154	0.044
6	5.894	800	Octane	-	-	0.048	-
7	6.108	813	2-Methylpropanal	-	-	0.053	0.015
8	6.158	815	2-Propanone	0.016	0.149	0.085	0.026
9	6.302	824	Ethyl formate	2.073	1.547	3.992	1.447
10	6.377	828	Ethyl methyl sulfide	0.179	-	0.080	0.028
11	6.491	834	Propanethiol	0.331	0.513	0.326	0.532
12	6.712	846	Sulfur dioxide	0.100	1.057	-	-
13	6.837	852	Diethoxymethane	-	0.085	-	-
14	7.033	862	Tetrahydrofuran	0.417	-	0.250	0.062
15	7.308	876	Butanal	0.009	0.006	0.090	0.029
16	7.617	890	Ethyl acetate	7.346	4.782	8.634	7.861
17	7.741	896	Diethyl acetal	1.344	1.944	1.177	1.763
18	7.881	902	Diethyl sulfide	0.111	-	0.100	0.666
19	7.916	903	2-Butanone	-	0.150	-	-
20	8.199	912	1-(Ethenyloxy)-3-methyl-butane	-	0.014	-	-
21	8.292	915	2-Methylbutanal	0.142	0.013	0.198	0.064
22	8.417	919	3-Methylbutanal	0.114	0.065	0.844	0.337
23	8.503	922	Methyl propyl sulfide	0.256	0.979	0.371	0.298
24	8.752	929	Pyrrolidine	-	-	0.046	-
25	8.797	931	Propylene sulfide	0.240	0.091	-	0.069
26	8.835	932	3-Methyl-2-butanone	-	-	0.039	-
27	8.903	934	Methyl propyl ether	0.288	0.090	-	0.106
28	9.142	941	Ethanol	3.165	3.714	7.774	8.323
29	9.342	946	3-Buten-2-one	0.001	-	0.044	-
30	9.431	949	Methyl propyl formate	-	0.067	-	-
31	9.583	953	2-Methyl-1,3-dioxolane	0.038	0.008	0.029	-
32	9.684	956	Allyl methyl sulfide	0.047	-	-	-
33	9.770	958	Ethyl propanoate	-	0.600	-	-
34	10.077	966	2,4-Dimethylfuran	0.460	0.040	-	-
35	10.11	967	2-Methylthio-butane	-	-	0.070	-
36	10.234	970	Acetaldehyde ethyl propyl acetal	0.199	0.215	0.058	0.136
37	10.398	974	Propyl acetate	-	0.858	0.132	-
38	10.496	977	2-Pentanone	0.113	0.120	0.310	0.373
39	10.544	978	Pentanal	-	-	0.310	0.378
40	10.835	985	Ethyl propyl sulfide	0.022	0.070	0.035	-
41	10.908	987	Methyl propyl acetate	-	0.055	-	-
42	10.982	988	(Z)-Methyl propenyl sulfide	0.203	0.185	0.123	0.047
43	11.116	992	Ethyl 2-propenoate	-	0.018	-	-
44	11.258	995	Ethyl isopropyl ether	-	0.007	0.236	-
45	12.109	1014	(E)-Methyl propenyl sulfide	0.298	0.286	0.143	0.111
46	12.281	1018	Butyl formate	-	0.041	-	-
47	12.777	1028	2-Butanol	-	0.234	0.045	2.426
48	13.267	1038	2-Butenal	0.033	0.010	0.064	0.040
49	13.422	1042	Propanol	0.287	0.197	0.344	0.409
50	13.561	1044	Propyl propanoate	-	0.056	0.083	-
51	13.688	1047	S-Methyl thioacetate	0.111	0.120	-	0.021
52	13.921	1051	S-Ethyl thioacetate	0.067	0.018	-	-
53	14.233	1057	2,3-Pentanedione	-	0.015	-	-
54	15.065	1072	Dimethyl disulfide	7.473	1.518	0.721	0.629
55	15.362	1077	Diethoxyethane	-	0.047	-	-
56	15.548	1081	Hexanal	0.466	0.408	0.408	0.508
57	16.134	1090	Paraldehyde	-	0.476	-	-
58	16.153	1091	2-Methyl-2-butenal	0.128	-	-	-
59	16.233	1092	2-Methyl-1-propanol	-	0.475	0.066	0.026
60	16.471	1096	2-Ethylacrolein	0.040	-	-	-
61	17.134	1107	Propyl isopropyl ether	0.257	0.299	0.173	0.407

Table 1. Continued

No.	RT	RI	Compounds	Sample			
				Onion A ¹⁾	Onion B ²⁾	Onion C ³⁾	Onion D ⁴⁾
62	17.217	1109	3-Pentanol	-	0.028	0.078	0.027
63	17.392	1112	2-Propen-1-ol	0.014	-	0.049	-
64	17.658	1117	3-Methylthiophene	-	0.012	-	-
65	17.792	1119	Methyl pentyl sulfide	0.029	-	0.009	-
66	17.833	1120	Pentyl formate	-	0.063	-	-
67	17.954	1122	3-Methylbutyl acetate	-	0.132	-	-
68	18.026	1123	2-Pentanol	0.091	0.139	0.348	0.246
69	18.25	1127	(E)-2-Pentenal	0.036	-	-	-
70	18.617	1133	Propyl (Z)-1-propenyl sulfide	0.039	0.083	0.055	0.090
71	18.739	1135	Ethyl pentanoate	-	0.028	-	-
72	19.265	1144	Methylethyl disulfide	0.339	0.088	0.082	0.181
73	19.487	1147	Butanol	-	0.061	0.045	0.283
74	19.735	1151	Propyl (E)-1-propenyl sulfide	-	0.144	-	-
75	19.778	1152	3-Mercaptopropanoic acid	0.142	-	-	-
76	20.325	1160	2-Methyl-2-pentenal	10.590	0.418	-	-
77	20.433	1162	Acetaldehyde ethyl amyl acetal	0.025	0.038	-	0.063
78	21.172	1173	Pentyl acetate	-	0.135	-	-
79	21.445	1177	S-Propyl thioacetate	0.016	0.118	0.172	0.047
80	21.700	1180	2-Heptanone	-	0.022	-	0.142
81	21.869	1183	Heptanal	-	0.066	0.084	0.251
82	22.181	1187	2,5-Dimethyl thiophene	0.528	0.027	-	-
83	22.925	1197	Trimethyl oxazole	-	-	-	0.107
84	23.661	1209	3-Methyl-1-butanol	-	0.116	0.344	0.137
85	23.936	1213	(Z)-Dipropenyl sulfide	0.079	0.081	-	-
86	24.308	1219	S-Ethyl thiopropanoate	-	0.054	-	-
87	24.504	1222	2-Hexanol	-	0.027	-	0.069
88	24.622	1224	(E)-Dipropenyl sulfide	0.054	0.038	-	-
89	25.034	1231	Methyl propyl disulfide	3.194	6.541	1.479	1.427
90	25.241	1234	Ethyl hexanoate	-	0.200	-	-
91	25.252	1234	Acetic anhydride	-	-	1.268	-
92	25.362	1236	5-Methyl-2,3-dihydro-5H-1,4-dioxepin	-	0.048	-	0.159
93	25.667	1240	Pentyl propanoate	-	0.019	-	-
94	25.892	1244	S-Propyl thiopropanoate	-	0.034	-	-
95	26.449	1252	2,4-Dimethyl thiophene	3.843	0.869	0.164	0.236
96	26.575	1254	Pentanol	0.149	0.118	0.161	0.368
97	26.814	1257	Acetaldehyde ethyl hexyl acetal	-	-	-	0.253
98	27.237	1263	(Z)-Propenyl methyl disulfide	4.896	0.897	0.252	0.084
99	27.433	1266	2-Acetyl tetrazole	-	0.033	-	-
100	27.511	1267	Methyl pyrazine	-	-	0.576	-
101	27.889	1272	Hexyl acetate	-	0.094	-	-
102	28.320	1278	Methyl allyl disulfide	1.256	0.112	0.146	0.048
103	28.709	1283	2-Octanone	-	-	-	0.206
104	28.959	1287	(E)-Propenyl methyl disulfide	5.697	1.343	-	0.075
105	28.960	1287	Octanal	-	-	0.097	0.258
106	29.454	1293	Ethyl propyl disulfide	0.069	0.351	0.089	0.110
107	29.587	1295	Ethyl pyruvate	-	0.040	0.076	-
I.S.	29.825	1298	4-Octen-3-one	-	-	0.224	-
108	30.631	1310	Butylbenzene	-	-	-	-
109	30.898	1315	Methyl 1-propenyl disulfide	0.175	0.031	-	-
110	31.328	1321	Diallyl sulfone	0.072	-	-	-
111	31.352	1322	(E)-2-Heptenal	-	-	0.217	-
112	31.368	1322	Isobutyl hexanoate	-	-	-	0.318
113	31.417	1323	Ethyl methanesulfinate	-	0.046	-	-
114	31.51	1324	4-Methyl thiazole	0.080	0.064	-	-
115	31.528	1324	2,5-Dimethyl pyrazine	-	-	0.359	-
116	31.964	1331	2,6-Dimethyl pyrazine	-	-	0.382	-
117	32.103	1333	Ethyl heptanoate	-	0.103	-	-
118	32.708	1342	Ethyl lactate	-	0.077	-	0.133
119	33.733	1357	Hexanol	-	0.153	0.215	1.776
120	33.840	1359	Methylpentyl disulfide	0.236	-	-	-

Table 1. Continued

No.	RT	RI	Compounds	Sample			
				Onion A ¹⁾	Onion B ²⁾	Onion C ³⁾	Onion D ⁴⁾
121	35.139	1377	Dipropyl disulfide	-	4.100	1.265	2.363
122	35.345	1380	Dimethyl trisulfide	14.709	6.564	-	-
123	35.415	1381	2,4,5-Trimethylthiazole	-	-	-	0.329
124	35.882	1387	2-Nonanone	-	-	-	0.244
125	36.200	1391	Nonanal	-	0.022	0.151	-
126	36.509	1395	5-Methyl-2-furfurylmercaptan	-	-	-	1.332
127	37.456	1410	(Z)-Propenyl propyl disulfide	1.443	4.217	0.107	0.119
128	37.568	1412	Butyl hexanoate	-	-	-	0.113
129	37.725	1415	Hexyl butanoate	-	-	-	0.096
130	38.008	1419	Propyl heptanoate	-	0.014	-	0.024
131	38.126	1421	Butyl heptanoate	-	-	-	0.076
132	38.616	1429	(E)-2-Octenal	-	-	0.083	-
133	38.717	1431	Methyl isopentyl disulfide	0.059	-	-	-
134	39.045	1436	(E)-Propenyl propyl disulfide	1.891	5.683	0.211	0.213
135	39.663	1446	Acetic acid	3.482	2.004	9.139	2.620
136	40.209	1454	1-Octen-3-ol	-	-	0.261	-
137	40.217	1454	1-(1-Ethoxyethoxy)-octane	-	-	-	0.236
138	40.602	1460	Ethyl 1-methylethyl disulfide	-	0.506	-	-
139	40.614	1461	Heptanol	-	-	-	0.727
140	40.666	1461	Furfural	0.082	-	0.522	-
141	40.895	1465	(Z)-Di-2-propenyl disulfide	0.345	0.097	-	-
142	41.642	1476	2-(Propylthio)ethanol	0.030	-	-	-
143	41.908	1480	Diallyl sulfone	0.054	-	-	-
144	42.297	1486	(E)-Di-2-propenyl disulfide	0.404	0.123	-	-
145	42.905	1495	2-Decanone	-	-	-	0.158
146	43.069	1497	Fluoroethylene	1.228	0.329	0.958	0.330
147	43.522	1504	2-Acetyl furan	-	-	0.122	-
148	44.148	1514	Pentyl hexanoate	-	-	-	0.397
149	44.676	1522	Benzaldehyde	0.040	0.286	0.126	0.109
150	44.875	1526	2,4-Dithiahex-5-ene-2,2-dioxide	0.219	-	-	-
151	45.317	1532	Methyl propyl trisulfide	5.734	13.719	-	-
152	45.600	1537	Propanoic acid	0.249	0.141	0.173	0.125
153	45.831	1540	2-Butylfuran	-	-	0.097	-
154	45.899	1541	Dipropyl sulfone	-	0.040	-	-
155	46.012	1543	(E)-2-Nonenal	-	-	0.055	-
156	46.067	1544	1-Ethylindan	0.059	-	-	-
157	46.425	1549	Linalool	-	-	-	0.080
158	47.258	1562	Octanol	-	-	0.041	0.460
159	47.628	1567	(E)- β -Caryophyllene	-	-	-	0.342
160	47.93	1572	5-Methyl-2-furfural	-	-	0.069	-
161	48.125	1575	2-Furyl ethyl ketone	0.207	0.091	-	-
162	48.136	1575	Pentyl propyl disulfide	-	0.115	-	-
163	48.662	1582	Dimethyl sulfoxide	0.964	0.102	0.350	0.158
164	49.118	1589	Methyl 2-propenyl trisulfide	2.003	0.285	-	0.073
165	49.639	1596	2-Undecanone	-	5.153	0.532	1.852
166	50.402	1609	Hexyl hexanoate	-	-	-	0.864
167	50.483	1610	D-Propyl sulfone	-	-	0.079	-
168	50.592	1612	Butyl octanoate	-	-	-	0.107
169	50.826	1616	Tetramethyl-1,2,4-trithiolane	0.086	-	-	-
170	50.858	1617	(E)-2-Decenal	-	-	-	0.066
171	51.148	1621	3,5-Dimethyl-1,2,4-trithiolane	0.150	-	-	0.265
172	51.274	1624	5-Methyl-2-methylamino-2-thiazoline	-	0.105	-	0.198
173	51.575	1629	3-Methoxy-2,4,6-trimethylphenol	-	-	-	0.143
174	52.077	1637	α -Tolualdehyde	-	-	0.664	-
175	52.383	1642	Ethyl decanoate	-	0.051	-	-
176	52.392	1642	(E)-2-Decenal	-	-	0.369	-
177	52.491	1644	Decyl acetate	-	-	-	0.315
178	52.548	1645	2-Acetyl thiazole	0.182	0.073	0.198	-
179	52.758	1648	Acetophenone	-	-	0.124	0.192
180	52.941	1651	Methyl 1-(methylthio) ethyl disulfide	0.132	-	-	0.141
181	53.428	1659	Methyl methylthiomethyl disulfide	0.544	-	-	-
182	53.438	1659	Furfuryl alcohol	-	-	0.722	-

Table 1. Continued

No.	RT	RI	Compounds	Sample			
				Onion A ¹⁾	Onion B ²⁾	Onion C ³⁾	Onion D ⁴⁾
183	53.633	1663	Nonanol	-	-	-	0.104
184	54.037	1669	Dipropyl trisulfide	1.844	27.626	0.555	3.428
185	55.336	1690	2-Methyl-1-nonen-3-one	-	-	0.056	0.367
186	55.917	1699	Propyl ethynyl sulfoxide	0.056	-	-	0.969
187	56.083	1702	2-Dodecanone	-	-	-	0.091
188	56.953	1718	Methyl propyl sulfoxide	0.190	0.461	0.484	0.343
189	57.165	1722	2-Undecanol	-	0.152	-	0.419
190	57.251	1724	3-Decen-2-one	-	-	-	0.875
191	57.473	1728	2-Methyl-4,5-dihydrothiophene	0.626	-	-	-
192	58.475	1746	Decanol	-	-	0.058	0.607
193	58.577	1748	3,5-Diethyl-1,2,4-trithiolane	-	16.590	-	-
194	58.574	1748	Dimethyl tetrasulfide	3.372	0.037	-	-
195	59.200	1759	α -Chamigren	-	-	-	0.094
196	59.323	1761	γ -Cadinene	-	-	-	0.387
197	59.652	1767	Acetamide	0.092	-	0.109	2.229
198	60.185	1777	(Z)-Propenyl propyl trisulfide	3.547	0.050	0.092	1.279
199	60.581	1784	4-Ethylphenyl acetate	-	0.062	-	-
200	61.008	1791	Ascaridole	-	-	0.053	-
201	61.188	1794	1-Phenyl-1-butanone	-	-	0.195	-
202	61.292	1796	(E)-Propenyl propyl trisulfide	5.979	0.379	-	2.648
203	61.417	1798	Tridecanal	-	-	-	0.089
204	61.868	1808	2-Tridecanone	-	0.390	4.221	2.093
205	61.928	1810	Propanamide	0.064	0.112	-	-
206	61.967	1811	Undecanol	-	-	-	0.349
207	63.417	1844	Hexanoic acid	0.109	0.113	-	0.500
208	63.579	1848	2-Tridecanol	-	0.079	-	-
209	63.692	1850	3-Nitropropanoic acid	-	-	-	0.123
210	63.841	1854	7-Methyl-4-octyl acetate	-	-	0.455	-
211	63.850	1854	Methyl 1-(methylthio)propyl disulfide	0.063	0.190	-	-
212	63.858	1854	3-Ethyl-2,4-dithiahexane-5-one	-	-	-	0.266
213	64.004	1857	3-(Methylthio)-propanenitrile	0.078	-	-	-
214	64.567	1870	Tetradecanal	-	-	-	0.249
215	64.695	1873	Propyl 2-furancarbodithioate	0.242	-	-	-
216	64.952	1879	Benzyl alcohol	0.051	-	0.134	0.142
217	65.236	1885	2-Acetyl 3-methylthiophene	0.111	-	-	-
218	65.588	1893	Dipropyl sulfite	-	-	0.069	0.400
219	66.064	1904	Dodec-2-en-4-one	-	-	0.212	0.609
220	66.171	1907	2-Thiophenemethaneamine	0.868	-	-	-
221	66.421	1915	Bis 1-(methylthio)propyl disulfide	0.108	-	-	-
222	66.520	1917	Phenethyl alcohol	-	0.117	0.076	0.320
223	66.712	1923	2-Tetradecanol	0.190	0.287	0.272	2.482
224	67.712	1952	Heptanoic acid	-	0.073	0.113	0.441
225	68.69	1979	2-Acetyl pyrrole	-	-	0.059	-
226	68.974	1987	S-Methyl methylthiosulphonate	7.398	-	-	-
227	69.691	2008	2-Hexyl-5-methyl-[2H]furan-3-one	0.192	0.417	2.897	20.114
228	69.905	2015	Methyl methylsulfinylmethyl sulfide	0.106	-	-	-
229	70.303	2027	2-Pentadecanone	0.147	0.097	0.309	1.164
230	70.574	2036	Hexadecanal	-	-	0.153	-
231	71.184	2055	Ethyl tetradecanoate	-	0.471	-	-
232	71.381	2061	Octanoic acid	-	0.035	0.060	0.324
233	71.885	2076	3,6-Dimethyl-1,2,4,5-tetrathiane	0.112	-	-	-
234	72.309	2089	4-Methyl phenol	-	-	-	2.048
235	72.561	2097	Hexadecyl acetate	-	-	0.055	-
236	72.563	2097	3-Methyl phenol	-	-	-	2.178
237	72.798	2104	1,5-Di-t-butyl-3,3-dimethylbicyclo[3.1.0]hexan-2-one	0.096	-	-	-
238	73.317	2122	Methyl 2-methyltetradecanoate	-	0.055	-	-
239	73.581	2132	2-Pentadecanol	0.356	-	-	0.852
240	73.655	2134	2-Hexadecanone	-	0.236	0.275	2.870
241	74.308	2157	Ethyl pentadecanoate	-	0.559	-	0.457
242	74.455	2162	γ -Decalactone	0.060	-	0.135	0.401
243	74.686	2170	Nonanoic acid	0.056	0.072	0.277	0.455
244	74.972	2180	(E)-m-Propenyl guaiacol	-	-	0.111	-

Table 1. Continued

No.	RT	RI	Compounds	Sample			
				Onion A ¹⁾	Onion B ²⁾	Onion C ³⁾	Onion D ⁴⁾
245	75.462	2196	Acetylcedrene	-	-	-	0.565
246	76.161	2220	Methyl hexadecanoate	-	0.120	-	-
247	76.226	2222	Methyl 14-methyl pentadecanoate	1.741	-	0.123	0.375
248	76.383	2228	2-Hexadecanol	-	-	0.034	0.814
249	76.547	2233	5-Methyl-2-octyl-[2H]furan-3-one	2.116	1.210	1.725	25.906
250	76.667	2238	2-Heptadecanone	-	0.012	0.086	-
251	77.503	2266	Ethyl hexadecanoate	-	14.465	0.102	3.119
252	77.692	2272	Decanoic acid	-	0.092	0.072	0.267
253	77.929	2280	Ethyl 9-hexadecenoate	-	0.150	-	-
254	79.058	2307	Hexadecanol	-	-	0.038	3.775
255	79.725	2316	(Z)-9-Octadecenoic acid	-	-	0.039	0.971
256	79.893	2318	Propyl hexadecanoate	-	0.990	-	-

¹⁾Onion A: Fresh onion.

²⁾Onion B: Onion decayed without heating.

³⁾Onion C: Onion half-decayed with heating.

⁴⁾Onion D: Onion decayed with heating.

상대적 농도를 Fig. 3에 나타내었다. 생양파, 비가열부패양파, 반부패양파, 완전부패양파에서 각각 115종, 143종, 123종, 137종의 휘발성 유기성분이 분리 동정되었다.

생양파에서 동정된 휘발성 성분으로 65종의 황함유 화합물류가 전체 휘발성 성분 중의 절반이상을 나타내고 있었으며, 15종의 aldehyde류, 3종의 ester류, 8종의 alcohol류, 4종의 acid류, 9종의 ketone류, 3종의 ether류, 2종의 N-compound류 그리고 6종의 기타물질로 확인되었다. 생양파의 주요 휘발성 성분으로는 전체 성분 중의 8.90%와 6.41%를 나타낸 dimethyl trisulfide와 2-methyl-2-pentenal이었으며, 그 외에 ethyl acetate(4.45%)와 dimethyl disulfide(4.52%), S-methyl methylthiosulfonate(4.48%), (E)-propenylpropyl trisulfide(3.62%), methylpropyl trisulfide(3.47%) 등 다수의 황함유 화합물이 생양파 특유의 휘발성 특징을 구성하고 있었다.

비가열부패양파에서 분리 동정된 성분들은 51종의 황함유 화합물류가 역시 다량 함유(약 60% 이상)되어 있었으며,

30종의 ester류, 13종의 ketone류, 15종의 aldehyde류, 15종의 alcohol류, 7종의 acid류, 3종의 ether류, 2종의 N-compound류 그리고 7종의 기타화합물이 함유되어 있다. 주요 휘발성 구성성분은 역시 황함유화합물로 17.46%를 나타낸 dipropyl trisulfide가 가장 높은 함유율을 보였으며, 3,5-diethyl-1,2,4-trithiolane, ethyl hexadecanoate, methylpropyl trisulfide가 각각 10.48%, 9.14%, 8.67%를 차지하였다.

반부패양파에서 분리 동정된 성분들로는 ester류가 8종, aldehyde류가 23종, ketone류가 17종, alcohol류가 21종, acid류가 7종, 황함유 화합물류가 30종, N-compound류가 6종, ether류가 3종 그리고 기타화합물 8종이 동정되었으며, 생양파나 비가열부패양파와는 달리 ester류, aldehyde류, ketone류, alcohol류 그리고 acid류가 다종의 황함유 화합물 보다 더 높은 함량을 나타내고 있음이 확인되었다. 반부패양파의 주요 휘발성 구성성분은 각각 11.13%, 10.70%, 9.63%가 함유된 acetic acid, ethyl acetate, ethanol과 이외에도 acet-

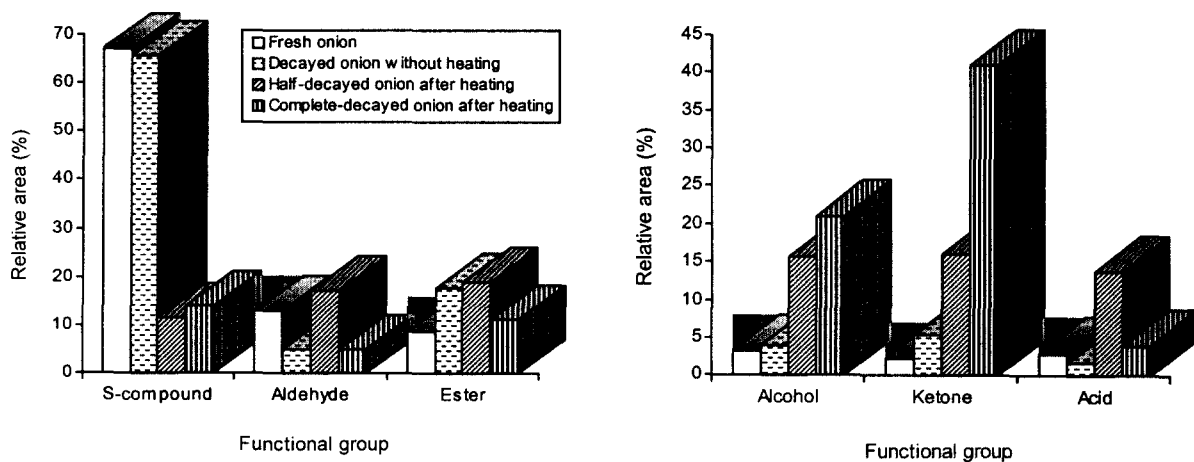


Fig. 3. Comparison to relative area (%) of major functional groups from each onion samples.

aldehyde, 2-tridecanone, ethyl formate, 2-hexyl-5-methyl-[2H]-furan-3-one 등처럼 황함유 화합물류가 아닌 ester류, aldehyde류, ketone류와 alcohol류들임을 알 수 있었다.

완전부패양파에서 분리 동정된 성분들로는 ketone류가 18종, alcohol류가 27종, 황함유 화합물류가 36종, ester류가 15종, aldehyde류가 19종, acid류가 8종, N-compound류가 3종, ether류가 3종, 기타화합물이 8종이 동정되었으며, 역시 생양파 및 비가열부패양파와는 달리 ketone류, alcohol류, ester류, aldehyde류가 다량 함유되어있었으며 황함유 화합물류는 반부패양파와 비슷한 비율을 나타내었다. 특히, 각각 14.30%, 11.10%의 상대적 농도를 나타낸 5-methyl-2-octyl-[2H]furan-3-one과 2-hexyl-5-methyl-[2H]furan-3-one의 농도변화가 관찰되었다.

Boelens 등(10)은 GC/MS 분석과 관능검사를 통하여 전처리된 양파의 휘발성 향기성분에 중요한 기여를 한다고 여겨지는 화합물로 propyl thiosulfonate(freshly cut onion), propyl-과 propenyl-, di-와 trisulfide류(boiled onion), 그리고 dimethylthiophene(fried onion)을 확인하고 이러한 화합물들의 생성경로를 연구발표하였다. 가열 후 부패시킨 양파에서 alkyl propenyl disulfide류의 급격한 감소가 관찰되었는데, 이는 methyl propenyl disulfide와 propyl propenyl disulfide가 가열과 자외선 조사에 의해 dimethylthiophene과 saturated disulfide, 주로 dimethyl disulfide와 dipropyl disulfide로 전환 생성된다는 Boelens 등(10)의 연구보고에 부합된다.

확인된 몇 가지의 carbonyl compound들 중에서 propanal은 생양파의 중요한 향 화합물 중의 하나이다. 이는 중요한 양파의 향 전구물질인 S-propenyl-cystein-S-oxide이 불안정한 lachrymatory factor (최루요소)을 형성하며(20), 이 화합물은 자연적으로 propanal과 sulfur 형태로 재배열되고, 또한 2-methylpent-2-enal은 propanal 두 분자로부터 aldol condensation과 계속되는 dehydration에 의해 형성되어 질 수 있다고 보고되었다(10). 또한 양파에서 동정된 2-tridecanone은 myristic acid의 분해산물로서 잘 알려져 있는 성분이다(10).

수많은 sulfur 화합물 중에서, 과거 S-alkylcysteine derivatives의 효소적 분열의 두 번째 반응으로써 thiosulfonate류의 생성이 제안, 연구되었으며(10), Brodnitz와 Pascale(21)은 thiosulfinate류가 dehydration과 분열과정을 거쳐 saturated와 unsaturated polysulfide류를 생성하며, Ostermayer와 Tarbell(22)은 S-methyl-L-cysteine sulfoxide의 가수분해를 연구하여 대부분이 pyruvic acid, ammonia, dimethyl-disulfide, methyl methanethiosulfonate로 전환된다는 것을 보고하여, 본 실험 중 생양파에서만 다량 동정된 S-methyl methylthiosulfonate의 생성경로를 예측할 수 있었다. 또한 Boelens 등(10)은 thiosulfonate류가 *Allium* 속 식물의 휘발성 성분분석에서 잘 동정되지 않는 이유가 화합물들의 낮은 증기압과 높은 수용성에 기인되어 향기성분 추출시 증

류되는 동안 추출용매층으로 전환되지 않고 수용층에 남아 있기 때문이며, 관능검사결과 4개 이상의 탄소원자를 지닌 thiosulfonate류는 freshly cut onion의 강력하고 뚜렷한 odor를 나타낸다고 보고하였다. 역시 이번 연구에서도 thiosulfonate류는 부패시키지 않는 생양파에서만 발견되었으나 구성 탄소수가 4개 이하의 화합물이었다.

동정된 휘발성 유기성분의 관능기에 따른 상대적 농도 비교

Fig. 3은 양파시료의 처리단계에 따른 전체 휘발성 유기성분에 대한 각 관능기의 상대적 농도를 나타낸 것이다. 황함유 화합물류와 ketone류의 상대적 농도가 시료의 처리단계에 따라 가장 뚜렷하게 변화하고 있음을 볼 수 있다. 양파를 가열과정을 거치지 않고 부패시켰을 경우, 황함유 화합물류의 유의적 증가와 더불어 이를 제외한 다른 관능기에서는 ester류의 소량 증가와 aldehyde류의 미미한 감소가 관찰되었고 그 외는 뚜렷한 변화를 보이지 않았다. 이와 반대로 양파를 가열 후 반부패시켰을 경우, 황함유 화합물류의 급격한 감소와 다른 관능기들의 소량 증가를 보여 주고 있으며, 또한 이 모든 관능기들이 전체 휘발성 유기성분에서 모두 10~15% 내외로 균등하게 분포되어 있음이 관찰되었다. 이러한 결과에서 가열처리가 양파의 부패 과정에 큰 영향을 미친다는 점과 이 과정에서 양파의 특징적인 휘발성 유기성분의 구성변화와 특성의 손실을 알 수 있었다. 이를 계속하여 완전부패 시켰을 경우, 황함유 화합물류의 상대적 농도 변화는 거의 없었으며 뜻밖의 ketone류의 급격한 증가가 관찰되었다. 이는 반부패양파에서 소량 함유되어 있던 5-methyl-2-octyl-[2H]furan-3-one과 2-hexyl-5-methyl-[2H]furan-3-one의 상대적 농도가 유의적으로 증가되었기 때문이다. 이 두 성분이 어떠한 물질로부터 어떠한 경로를 통하여 합성 그리고 증가되었는지는 계속되어야 할 연구대상이다.

동정된 휘발성 유기성분의 함량 변화

부패조건에 달리한 양파 시료들에서 주요 성분으로 검출된 휘발성 유기성분들은 시료의 처리방법에 따라 그 함량의 변화가 크게 나타났다. 생양파에서 14.7 mg/kg로 주요 성분으로 확인되었던 dimethyl trisulfide는 비가열 부패양파시료에서 6.6 mg/kg로 감소한 반면에, 가열 후 부패시킨 두 시료에서는 검출되지 않아 가열에 의한 변화를 뚜렷이 보여주었으며, (E)-Di-2-propenyl disulfide과 (Z)-Di-2-propenyl disulfide 두 성분에서도 역시 미량이지만 위와 유사한 함량 변화를 관찰 할 수 있었다.

Methyl propyl trisulfide는 비가열 부패에 의해 5.7 mg/kg에서 13.7 mg/kg으로 증가하였다가 가열 후에는 검출되지 않았고, (E)-propenylpropyl disulfide과 (Z)-propenylpropyl disulfide 성분들은 생양파에 비해 비가열 부패양파에서 약 3배 증가된 양이 검출되었으나 가열 후 부패시킨 양파들에서는 미량으로 그 양이 감소되는 경향을 보여주어 앞서 언급

한 dimethyl trisulfide의 함량변화와는 다소 차이점을 보여 주었다. 그러나 공통적으로 가열 후 부패시킨 양파들에서 앞서서 언급된 성분들의 함량 감소, 나아가 완전 소실은 가열처리에 기인한 양파의 특징적인 휘발성 성분을 유도하는 효소의 불활성화에 의한 결과로 생각되어진다. Dimethyl trisulfide와 함께 생양파의 주요 성분인 dimethyl disulfide의 함량은 비가열과 가열 후 부패시료 모두에서 감소하였다. 생양파시료에는 1.8 mg/kg만이 함유되어 있었던 dipropyl trisulfide가 비가열 부패에 의해서 27.6 mg/kg로 급격하게 증가한 반면에, 가열 후 부패시킨 양파에서 반부패의 경우 0.5 mg/kg로 감소하였다가 이를 계속하여 부패시키면 다시 3.4 mg/kg로 증가함을 보여 처리방법에 따라 그 함량의 변화가 가장 두드러졌다. 생양파시료에서는 검출되지 않았던 ethyl hexadecanoate는 부패된 시료에만 검출되었으며 그 함량은 dipropyl trisulfide와 유사한 증·감 특징을 가지고 있었다. 반대로 acetic acid와 ethyl acetate의 함량은 비가열 부패시킨 양파에서는 생양파시료에 비하여 감소하였으나, 가열 후 반부패시킨 양파에서는 생양파시료의 약 2.6와 1.2배로 증가하였다가 계속 부패된 완전부패 양파에서는 다시 감소하였다. 그리고 3,5-diethyl-1,2,4-trithiolane은 생양파와 가열 후 부패시킨 양파들에서는 미검출되었으나 비가열 부패 양파에서는 16.6 mg/kg로 다량 확인되었다. 이번 실험결과에서 두드러진 함량변화를 보인 또 다른 화합물은 생양파에서 2.1 mg/kg이 함유되어 있었고 비가열부패양파나 가열후 반부패양파에서 함량 변화는 크지 않았으나 이를 가열 후 완전부패시킨 양파에서는 25.9 mg/kg으로 증가한 5-methyl-2-octyl-[2H]furan-3-one이었고, 2-hexyl-5-methyl-[2H]furan-3-one 역시 생양파에서는 검출되지 않았으나 가열 후 완전부패시킨 양파에서 20.1 mg/kg가 검출되어, 이 두 화합물이 가열 후 완전부패양파의 휘발성 유기성분 구성에 큰 역할을 하고 있었다.

추출된 휘발성 유기성분의 정량

정량을 위하여 생양파, 비가열부패양파, 반부패양파, 완전부패양파에 첨가된 n-butylbenzene과 chromatography에 의해 분리된 화합물의 total peak area 값을 이용하여 각각의 시료에 함유된 휘발성 유기성분을 정량한 결과, 170.3 mg/kg, 155.4 mg/kg, 121.2 mg/kg, 187.0 mg/kg 휘발성 유기성분이 각각 함유되어 있었다. 앞에서 언급한 것처럼, 가열 후 반부패된 양파에서 휘발성 유기성분의 생성이 효소의 불활성화에 의해 저하되었음을 알 수 있었으며, 이를 계속하여 부패시킨 완전부패양파에서는 소량으로 함유되어 있던 휘발성 유기성분이 다시 증가되었음을 확인할 수 있었다.

요 약

SDE 추출방법과 GC-FID와 GC/MS 분석에 의하여 서로 다른 저장조건에서 부패된 양파의 휘발성 유기성분을 분석

하였다. 생양파, 비가열부패양파, 반부패양파, 완전부패양파에서 각각 115, 143, 123, 137종의 화합물이 확인되었으며, 이들은 ester류, aldehyde류, ketone류, alcohol류, 황함유 화합물류들이었다. Dimethyl trisulfide, dimethyl disulfide, dipropyl trisulfide, 3,5-diethyl-1,2,4-trithiolane는 생양파와 비가열부패양파에서 다량 확인되었으며, 양파가 부패도에 따라 휘발성 유기성분들 중 황함유 화합물류는 유의적으로 감소하였다. 황함유 화합물류를 제외한, 가열 후 반부패와 완전부패양파의 휘발성 유기성분은 주로 ester류, ketone류, alcohol류들이었으며, 특히 ketone류는 가열 후 완전부패양파의 휘발성 유기성분의 구성에 큰 비중을 차지하고 있었다. 각각의 시료에는 170.3 mg/kg, 155.4 mg/kg, 121.2 mg/kg, 187.0 mg/kg 휘발성 유기 성분이 각각 함유되어 있었으며, 효소 불활성화에 의해 가열 후 반부패된 양파에서 휘발성 유기성분의 생성이 저하되었음을 알 수 있었으며, 이를 계속하여 부패시킨 완전부패양파에서는 소량으로 함유되어 있던 휘발성 유기성분이 다시 증가되었음을 확인할 수 있었다.

문 헌

1. Sheo, H.J. : The antibacterial action of garlic, onion, ginger and red pepper juice. *J. Kor. Soc. Food Sci. Nutr.*, **28**, 94-99 (1999)
2. Ma, S.J. : Inhibitory effect of onion seasoning on angiotensin converting enzyme. *J. Kor. Soc. Food Sci. Nutr.*, **29**, 395-400 (2000)
3. Lee, C.J., Kim, H.D., Choung, E.H., Suh, J.K., Park, C.W. and Ha, Y.L. : Reduction effect of carcinogen-induced mouse epidermal and forestomach carcinogenesis by the extract of onion wastes. *J. Kor. Soc. Food Sci. Nutr.*, **29**, 525-530 (2000)
4. Rho, S.R. and Han, J.H. : Cytotoxicity of garlic and onion methanol extract on human lung cancer cell lines. *J. Kor. Soc. Food Sci. Nutr.*, **29**, 870-874 (2000)
5. Sheo, H.J. and Jung, D.L. : The effects of onion juice on serum lipid levels in rats. *J. Kor. Soc. Food Sci. Nutr.*, **26**, 1164-1172 (1997)
6. Sheo, H.J., Lim, H.J. and Jung, D.L. : Effects of onion juice on toxicity of lead in rat. *J. Kor. Soc. Food Sci. Nutr.*, **22**, 138-143 (1993)
7. Block, E., Putman, D. and Zhao, S.H. : Allium chemistry. GC-MS analysis of thiosulfinates and related compounds from onion, leek, scallion, shallot, chive and chinese chive. *J. Agric. Food Chem.*, **40**, 2431-2438 (1992)
8. Block, E. : The Organosulfur chemistry of the Genus *Allium*-Implications for the organic chemistry of sulfur. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **31**, 1135-1178 (1992)
9. Hanum, T., Sinha, N.K., Guyer, D.E. and Cash, J.N. : Pyruvate and flavor development in macerated onion (*Alliums cepa* L.) by γ -glutamyl transpeptidase and exogenous C-S lyase. *Food Chemistry*, **54**, 183-188 (1995)
10. Boelens, M., de Valois, P.J., Wobben, H.J. and Van der Gen, A. : Volatile flavor compounds from onion. *J. Agric. Food Chem.*, **19**, 984-991 (1971)
11. Kee, J.J. and Park, Y.K. : Effect of seaweeds and adsorbents on volatile flavor components of onion juice. *Korean J. Food Sci. Technol.*, **31**, 1477-1483 (1999)
12. Lee, H.C., Kim, H.K., Park, M.H. and Shin, D.H. : Confirmation of saprophytes of onions in Korea and effects of tem-

- perature, humidity and fumigation on *Botrytis*-rot. *Kor. J. Appl. Microbiol. Bioeng.*, **12**, 299-304 (1984)
13. Kim, H.K., Lee, H.C., Park, M.H. and Shin, D.H. : Microflora of decayed onion bulbs and their suppression by fumigation treatment. *Korean J. Food Sci. Technol.*, **18**, 1-5 (1986)
 14. Chung, H.D. : Control of onion bulb rot during storage at low temperature by postharvest treatment of fungicides. *J. Kor. Soc. Hort. Sci.*, **23**, 17-22 (1982)
 15. Kim, J.K., Kang, T.K., Ryu, J.K., Lee, J.A., Rim, Y.T., Lee, J.S. and Park, J.K. : Isolation and character of removal microorganisms of malodorous sulfur compounds. '94 Proceedings of KSWQ Meeting, The Korean Society on Water Quality, Korea, p.108-113 (1994)
 16. Nikerson, G.B. and Likens, S.T. : Gas chromatography evidence for the occurrence of hop oil components in beer. *J. Chromatography*, **21**, 1-5 (1966)
 17. Robert, P.A. : *Identification of essential oil components by gas chromatography/Mass spectroscopy*. Allured Publishing Corporation, USA (1995)
 18. Stehagen, E., Abrahamsom, S. and McLafferty, F.W. : *The Wiley/NBS registry of mass spectral data*. John Wiley and Sons, N.Y. (1974)
 19. Sadtler Research Laboratories : *The Sadtler standard gas chromatography retention index library*. Sadtler, USA (1986)
 20. Brodnitz, M.H. and Pascale, J.V. : Abstract 98. Division of Agricultural and Food Chemistry, 160th Meeting, ACS, Chicago, Ill., September (1970)
 21. Brodnitz, M.H. and Pascale, J.V. : Abstract 53. Division of Agricultural and Food Chemistry, 160th Meeting, ACS, Chicago, Ill., September (1970)
 22. Ostermayer, F. and Tarbell, D.S. : Products of acidic hydrolysis of S-methyl-L-cysteine sulfoxide; The Isolation of methyl methanethiolsulfonate, and mechanism of the hydrolysis. *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 3752-3755 (1960)

(2001년 9월 26일 접수)