

천마의 휘발성 향기성분

이종원* · 김용규

한국인삼연초연구원

(1997년 7월 18일 접수, 1997년 8월 28일 수리)

서 론

천마(*Gastrodia elata*)는 뽕나무버섯과 공생하는 난파식물에 속하는 다년생 초본으로 잎이 없으며, 땅 속의 괴경이 한약재로 이용된다. 또한 천마는 신농본초경, 약성론 등의 한방에서 무독한 것으로 여겨지고 있다.¹⁾ 천마는 중국, 일본, 한국 등에 분포하는데,²⁾ 우리나라에서는 제주도를 포함한 전 지역 해발 100-1,000 m 산악에 자생하고 있으나 요즘은 인공재배가 가능하여 생산량이 매년 증가하고 있다. 유성생식을 하기 위하여 천마는 5-6월에 지상으로 화경이 출현하여 줄기 끝에 꽃이 20-30개 정도 피고 꼬투리 당 약 10,000개의 종자가 맺힌다. 여기에 필요한 영양분은 지하부인 괴경이 공급하는데, 이때 중심부에서부터 영양분이 소모되어 공간이 생겨 점점 표충까지 고갈된다.³⁾ 천마는 예로부터 鎮經, 鎮靜, 強壯藥으로서 간질병, 중풍, 경기, 두통, 강장, 기타 신경질환 치료의 특효약으로 쓰이고 있는 약재로서 가을에 채집 건조하여 진귀한 한방재료로 이용되고 있다.⁴⁻⁷⁾

천마의 임상적 효능은 이미 본초 문헌에 널리 기재되어 한국과 중국 등의 동양권에서 천마의 약리적 효능에 대한 과학적인 연구 활동이 이루어지고 있으나, 아직까지 천마의 정확한 약리적 효능에 대한 자료는 미비한 실정이다.

천마의 성분분석에 관한 연구로서 1920년 麻生⁸⁾ 이 천마의 회분 분석에 관한 연구를 보고하였고, 1958년 유⁹⁾는 천마에서 처음으로 결합물질인 vanillyl alcohol을 분리 확인한 바 있으며, 김⁹⁾은 천마의 ether extract fraction에서 8개의 형광물질을 검출하였고, 1974년 김¹⁰⁾은 4종의 sterol류와 식물계에서 존재가 드문 것으로 cholesterol을 분리 확인하였다. 1981년 Taguchi 등¹¹⁾은 천마의 지하경에서 새로운 glucoside를 분리하여 그 구조를 밝혔으며, 또한 페놀성화합물, 유기산, 당 및 β-sitosterol 등 몇 종류의 활성물질을 분리하였으나 미지의 분야가 남아있다고 하였다. Shaz 등¹²⁾과 Liu 등¹³⁾은 HPLC 분석에 의하여 천마 중에 주요성분으로 p-hydroxylbenzyl alcohol과 vanillin을 확인하였고 이들의 항산화 활성에 대하여 보고하였다. Zhou 등¹⁴⁾은 생천마로부터 4,4'-dihydroxydiphenyl methane 등의 phenolic compounds의 존재를 확인한 바 있다. 천마와 공생하는 뽕나무버섯균의 분석연구는 Donnelly 등^{15,16)}에 의하여 뽕나

무버섯, 균사체와 배양물에 생물학적 활성물질인 새로운 sesquiterpene aryl esters 2가지를 분리하고 그 구조를 밝혔다.

본 연구는 성분연구의 일환으로서 생천마를 증자하여 건천마로 가공했을시 먼저 휘발성 향기성분의 변화를 조사하여 식품개발 및 학문적기초 자료로서 활용코져 한다.

재료 및 방법

재료

본 실험에 사용한 생천마(*Gastrodia elata*)는 충북 진천군 천마농장에서 재배된 것을 1997년 1월에 구입하였으며, 건천마는 생천마를 물로 깨끗이 씻어 autoclave에 넣고 100°C에서 20분정도 증자 및 건조하여 시료로 사용하였다.

향기성분 포집

휘발성 향기성분은 Schultz¹⁷⁾ 등에 의해 변형된 SDE (Likens-Nickerson type simultaneous steam distillation and extraction) 장치를 사용하여 포집하였다. 시료 150 g에 중류수 2 l를 가하여 3 l의 플라스크에 넣고 포집용매로 써 n-pentan/di-ethyl ether(1 : 1)을 사용하여 2시간 포집하였다. 포집액을 무수황산나트륨으로 탈수한 후 질소기류 하에서 농축하여 분석시료로 사용하였다.

향기성분의 분석

수증기 중류에 의해서 얻어진 농축액내의 휘발성 향기성분은 GC/MS(HP 5890/HP 5970B 모델)에 의해 분석하였다. Column은 FFAP(50 m × 0.2 mm, 막두께 0.33 μm)을 사용하였고, column 온도는 50°C에서 3분간 유지한 후 220°C까지 3°C/min으로 승온하였으며, interface 및 injector의 온도는 230°C, ionizing voltage 70 eV로 하였고, He 유량은 1.27 ml/min으로 하고, 시료 주입량은 0.5 μl를 split mode (Split ratio=100 : 1)로 하였다. 각 성분확인은 GC/MS에 의해서 얻은 total ion chromatogram에서 각 peak의 mass spectrum과 Wiley NBS(National Bureau of Standard, Washington, D.C.)를 사용한 Library Search System을 이용하여 확인하였다.

찾는말 : *Gastrodia elata*, essential oils, flavor constituents

*연락처자

결과 및 고찰

연속증류추출장치(SDE)를 이용하여 생천마 및 건천마에서 추출된 휘발성 향기성분의 total ion chromatogram은 Fig. 1과 같으며, 분리된 각 성분을 GC/MS에 의해 확인한 결과는 Table 1과 같다. 생천마에서 총 39종의 성분이 확인되었는데 확인된 성분들을 관능기별로 분류하면 1,8-lineol을 포함한 alcohol류 13종, hexanoic acid를 포함한 acid류 11종, dodecane을 포함한 hydrocarbon류 6종, hexanal을 포함한 carbonyl류 7종, lauryl propionate를 포함한 ester류 2종이었다. 관능기별로 확인된 성분들의 총 peak area%를 살펴보면 생천마에서 alcohol류 2.16%, acid류 86.06%, hydrocarbon류 2.27%, carbonyl류 0.47%, ester류 0.13%로 총 91.09%가 확인되었다. 생천마에서 acid류 화합물이 86.06%로 가장 많았으며 그 중 hexadecanoic acid가 66.78%로 가장 많이 함유되어 있었다. Alcohol류에서 *p*-cresol 1.43%, hydrocarbon류에서는 cyclododecene 1.83%로 가장 많이 함유되어 있었다.

건천마에서는 총 25종 성분이 확인되었는데 확인된 성분들을 관능기별로 분류하면 β -terpineol을 포함한 alcohol류 6종, heptanoic acid를 포함한 acid류 13종, 1-undecene를 포함한 hydrocarbon류 4종, carbonyl 및 ester류가 각각 1종류였다. 관능기별로 확인된 성분들의 총 peak area%를 살펴보면 건천마에서 alcohol류 3.65%, acid류 69.97%, hydrocarbon류 6.74%, carbonyl류 0.18%로 총 80.55%가 확인되었다. 건천마에서도 acid류 화합물이 69.97%로 가장

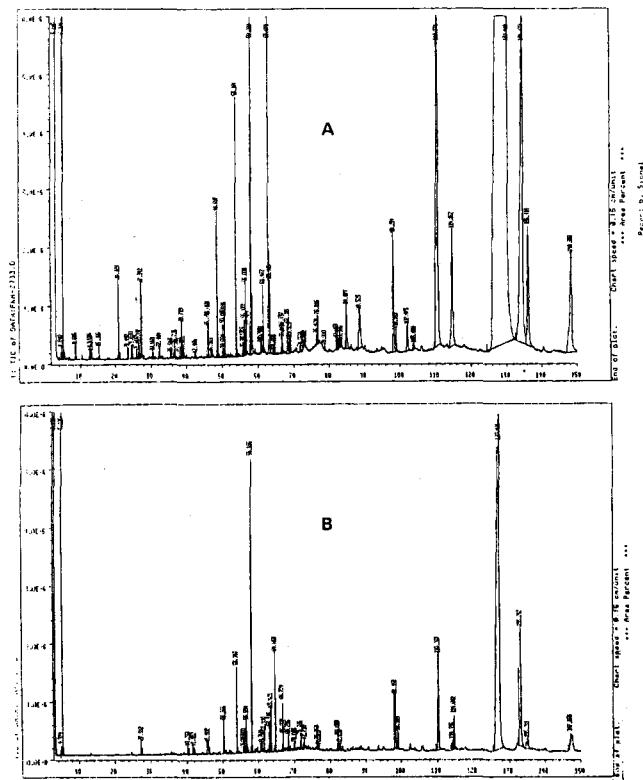


Fig. 1. Total ion chromatogram of volatile flavor constituents from fresh(A) and dried(B) *Gastrodia elata*

Table 1. Volatile flavor constituents identified in the fresh and dried *Gastrodia elata*

Peak No.	Retention time	Components	Area, %	
			Fresh	Dried
1	8.69	Hexanal	0.03	-
2	12.72	Dodecane	0.04	-
3	13.10	Limonene	0.03	Tr.
4	13.43	1,8-Lineol	Tr.	-
5	15.27	Amylalcohol	0.03	-
6	20.93	Hexanol	0.18	-
7	23.49	Tridecane	0.04	-
8	24.63	2-Methyl tridecane	0.05	-
9	26.01	T-2-Octenal	0.03	-
10	26.71	1-Octen-3-ol	0.04	-
11	27.02	Heptanol	Tr.	-
12	27.34	1-Undecene	0.28	0.35
13	33.20	Octanol	Tr.	-
14	36.73	Cyclooctanol	0.03	-
15	40.20	Isovaleric acid	-	Tr.
16	40.30	2-Methyl butyric acid	-	0.19
17	41.85	α -Terpineol	-	0.13
18	41.95	Borneol	-	Tr.
19	42.47	(T,T)-2,4-Nonadienal	0.01	-
20	46.06	(E,Z)-Decadienol	0.11	-
21	48.70	Decadienal	0.40	-
22	49.11	Damascenone	Tr.	-
23	50.24	Hexanoic acid	0.09	0.53
24	51.55	Benzyl acetone	Tr.	-
25	55.55	β -Ionone	Tr.	-
26	55.76	Lauryl propionate	0.05	-
27	55.96	Heptanoic acid	0.02	0.18
28	56.60	Dodecanol	0.25	1.24
29	57.75	Dodecen-1-1-ol	0.08	-
30	58.29	Cyclododecene	1.83	6.00
31	59.55	Methyl eugenol	-	Tr.
32	60.70	<i>p</i> -Anisaldehyde	0.04	-
33	60.77	Octadecene	-	0.39
34	61.47	Octanoic acid	0.20	0.38
35	63.07	<i>p</i> -Cresol	1.43	0.52
36	64.66	β -Cedranol	-	1.77
37	66.70	Nonanoic acid	0.08	0.93
38	68.99	2-Methyl-4-Vinylphenol	Tr.	-
39	69.03	Methyl palmitate	0.08	Tr.
40	71.71	Decanoic acid	-	0.22
41	72.71	2-Hydroxy-4-methyl-acetophenone	-	0.18
42	82.66	Dodecanoic acid	0.05	0.22
44	98.23	Tetradecanoic acid	0.93	1.96
45	110.87	Pentadecanoic acid	6.41	4.94
46	114.85	14-Pentadecenoic acid	1.42	-
47	130.49	Hexadecanoic acid	66.78	50.72
48	134.88	9-Hexadecenoic acid	8.07	9.58
49	148.38	Heptadecanoic acid	2.01	0.13

많았으며, 그 중 hexadecanoic acid 50.72%로 가장 많이 함유되어 있었다. Alcohol류 중에서 β -cedranol류 1.77%, hydrocarbon류 중에서는 cyclododecene 6.00%로 가장 많이 함유되어 있었다.

생천마를 건천마로 가공했을 시 alcohol류, hydrocarbon류의 성분의 종류는 감소하는 반면 peak area% 함량비는 증가하는 경향이었다. 생천마에서 가장 많이 함유되어 있는 hexadecanoic acid 성분이 66.78% 였으나 건천마에서는

50.72%로 나타났고, 9-hexadecenoic acid는 8.07%에서 건천마로 제조했을 시 9.58%로 나타났다. 또한 heptadecanoic acid 성분도 2.01%에서 건천마 제조시 0.13%로 나타났고, pentadecanoic acid 성분이 6.41%에서 4.99%로 나타났다.

생천마와 건천마의 T.I.C. 패턴을 살펴보면 retention time 27분에서 생천마에서 확인되었던 성분들이 건천마에서는 없는 것으로 조사되어 이러한 결과는 생천마를 건조 열처리했을 시 비점이 낮은 성분들이 소실된 것으로 사료된다. 생천마에서 확인되지 않았던 isovaleric acid, 2-methyl butyric acid, α -terpineol 성분들이 건천마에서는 확인되었다. 김¹⁸⁾의 보고에 의하면 생천마를 건천마로 제조했을 시 휘발성 유기산 함량을 표준물질을 사용하여 정량하였는데, 천마에 존재하는 휘발성 유기산은 propionic acid, isobutyric acid, butyric acid, valeric acid, isovaleric acid, isocapronic acid, capronic acid, heptanoic acid 등으로 나타났으며, heptanoic acid 성분은 생천마에서 trace만 있으나 건천마에서 307.4 $\mu\text{g}/100\text{ g}$ 으로 증가 되었으며, 본 연구에서는 생천마에서 0.02%였으나 건천마에서 0.18%로 나타나 유사한 경향이었다.

천마에도 일반적으로 버섯에 많이 함유되어 있는 hexanal, hexanol, 1-octen-3-ol, octanol, hexanoic acid, hexadecanoic acid 등의 존재가 확인되었으며, 이런 물질은 버섯의 주요 향기 물질로 알려져 있다.¹⁹⁾ 또한 버섯의 가공과정 중에 휘발성 향기성분은 다른 물질로 변하게 되는데 신선한 표고버섯에서 다양 존재하던 1-octen-3-ol을 포함한 C₁₈ 화합물이 소실되었고, 특히 신선한 표고버섯에서 전체의 휘발성 향기성분의 약 75%를 차지한 1-octen-3-ol이 건조된 표고버섯에는 약 1.34%로 상당히 감소하였다.²⁰⁻²³⁾ 본 연구에서도 C₁₈ 화합물이 생천마에서는 8종이었으나 건천마에서는 1종밖에 확인되지 않았으며, 또한 텔목이 버섯에서도 acid류가 가장 많이 함유되어 있으며, 그 중 hexadecanoic acid가 가장 많이 함유되어 있어 본 실험 결과와 유사한 경향이었다.¹⁹⁾

이상에서 살펴본 바와 같이 생천마와 건천마의 휘발성 향기성분을 분석하기 위하여 SDE 방법으로 정유성분을 분리한 다음 GC/MS를 이용하여 확인하였다. 생천마에서는 alcohol류 13종, acid류 11종, hydrocarbon류 6종, carbonyl류 7종 및 ester류 2종을 포함하여 총 39종이 확인되었고, 건조된 천마에서는 alcohol류 6종, acid류 13종, hydrocarbon류 4종, carbonyl류 및 ester류가 각각 1종을 포함한 총 25종이 확인되었다. 생천마에서는 버섯들의 고유취인 곰팡이냄새 및 구린내가 강하나 건천마에서는 약한 편이었다.

감사의 글

본 연구는 1996년도 대림산업 주식회사의 연구비에 의하여 수행된 결과의 일부이며, 이에 깊이 감사드립니다. 또한 시료공급을 해 주신 충북 진천 천마농장의 정남영 사장님께 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. 리영명 (1990) 동의학사전. p.814. 삼문당, 서울.
2. 申氏 (1980) 申氏本草學名論. p.288-290.
3. 황창주, 김순곤, 박현철, 박노풍 (1987) 천마의 인공재배에 관한 연구(1). 중앙대 학교 논문집. **29**, 177-184.
4. 沈道修 (1579) 中藥研究文獻摘要. p.98.
5. 劉星楷 (1958) 中藥志. p.88.
6. 許鴻源 (1972) 常用中藥志研究. p.42.
7. 玄公慶 (1958) 方藥合編. p.99.
8. 麻生慶次郎 (1920) 동경대학농학부 학술보고. **4**, p.387.
9. 김일혁 (1969) *Gastrodia elata*의 약효성분에 관한 연구(1). 중앙대학교 논문집. **14**, 449-452.
10. 김기호 (1974) *Gastrodia elata* Blume의 sterol 성분에 관한 연구. 중앙대학교 논문집. **19**, 215-225.
11. Taguchi H., I. Yosioka, K. Yamasaki and I. H. Kim (1981) Studies on the constituents of *Gastrodia elata*. *Pharm. Bull.* **29**, 55-62.
12. Shaz, W. Sun (1985) HPLC determination of *Gastrodia* and 4-hydroxybenzyl alcohol in *Gastrodia elata*. *Yaown Fenxi Zashi*. **5**, 218-221.
13. Liu J. and A. Mori (1993) Antioxidant and pro-oxidant activities of p-hydroxybenzyl alcohol and vanillin effects on free radicals brain peroxidant ion and degradation of benzylate deoxyribose amino acid and DNA. *Nuropharmacology*. **32**, 659-669.
14. Zhou J., Y.B. Yang and X.Y. Pu (1980) Phenolic compounds of fresh *Gastrodia elata*. *Acta Bot. Yunnanica*. **2**, 370-372.
15. Donnelly, D. M. X., D. J. Coveney and N. Fukuda (1986) New sesquiterpene aryl esters from *Armillaria mellea*. *J. of Nature Products*, **49**, 111-116.
16. Donnelly, D. M. X., P. F. Quigley, D. J. Coveney and J. Polonsky (1986) Two new sesquiterpene esters from *Armillaria mellea*. *Phytochemistry*. **26**, 3075-3077.
17. Schultz T.H., R.A. Flath, T.R. Mon, S.B. Enggling and R. Teranishi (1977) Isolation of volatile compounds from a model system. *J. Agric. Food Chem.* **25**, 466-448.
18. 김용규 (1995) 전북대학교 박사학위 논문집.
19. 이종원, 이재곤, 도재호, 성현순 (1995) 한국산 텔목이버섯의 휘발성 향기성분. *한국동화학회지*. **38**, 546-548.
20. Fiegg, P. B., D. M. Spencer and D. A. Wood (1987) *The Biology and Technology of the Cultivated Mushroom*. John Wiley & Sons. p.155.
21. 홍재식, 이국로, 김영희, 김병곤, 김동환, 김영수, 여규명 (1988) 한국산 표고버섯의 휘발성 향기성분. *한국식품과학회지* **20**, 606-612.
22. Morita, K. and S. Kobayashi (1966) Isolation and synthesis of lenthioine and its analogs. *Chem. Pharm. Bull.* **15**, 988-993.
23. Chen, C. C., S. D. Chen, J. J. Chen and C. M. Wu (1984) Effects of value on the formation of volatile of shiitake (*Lentinus edodes*), an edible mushroom. *J. Agric. Food Chem.* **32**, 999-1001.

Volatile Flavor Constituents in the Rhizoma of *Gastrodia elata*

Jong-Won Lee*, Young-Kyoo Kim(Korea Ginseng & Tobacco Research Institute)

Abstract : Crude oils in the rhizoma of fresh and dried *Gastrodia elata* were obtained by a simultaneous steam distillation and extraction(SDE) method using *n*-pentane/diethyl ether (1:1) as solvent, and their volatile constituents were analyzed by gas chromatography-mass spectrometry(GC/MS). A total of 39 volatile flavor constituents (11 acids, 13 alcohols, 6 hydrocarbons, 7 carbonyls, 2 esters) and 25 constituents (6 alcohols, 13 acids, 4 hydrocarbons, 1 carbonyl, ester) were identified in the fresh and dried *Gastrodia elata* respectively. The major volatile components of the fresh and dried sample were hexadecanoic acid(66.78%, 50.72%), 9-hexadecenoic acid(8.07%, 9.58%), heptadecanoic acid(2.01%, 0.13%), pentadecanoic acid(6.41%, 4.94%), p-cresol(1.43%, 0.52%) and cyclododecene(1.83%, 6.00%).

Key words : *Gastrodia elata*, essentail oils, flavor constituents

* Corresponding author

정정공고

오징어 내장유를 이용한 어육버거의 품질개선

김진수

경상대학교 수산가공학과 해양산업연구소
(1997년 5월 28일 접수, 1997년 6월 23일 수리)
(한국농화학회지 제 40 권 4 호)

틀린곳	틀린것	바로잡은 것
-----	-----	--------

321면 Table 6

Table 6. Fatty acid composition of squid viscera oil-added mackerel burgers

	Raw material			Products ¹⁾		Reference ²⁾
	Mackerel	Pig	Refined oil	(C)	(G)	
14 : 0	4.9	1.3	4.1	2.9	3.4	1.2
15 : 0iso	0.2	0.1	0.2	0.1	0.2	ND ³⁾
15 : 0	0.7	0.1	0.5	0.4	0.4	0.1
16 : 0iso	0.1		0.2	0.1	0.1	ND
16 : 0	19.1		19.1	20.7	18.9	22.6
17 : 0iso	0.1		0.2	0.1	0.1	ND
17 : 0	0.7		0.9	0.5	0.6	ND
18 : 0	4.0		2.8	7.0	5.7	11.1
20 : 0	0.4		ND	0.3	0.1	0.2
Saturates	30.2		28.0	32.1	29.5	35.2
16 : 1n-7	4.7		5.5	3.5	3.4	2.0
16 : 1n-5	0.5		0.3	0.2	0.3	ND
18 : 1n-9	14.4		14.6	28.1	20.3	40.4
18 : 1n-7	3.3		3.9	3.6	4.2	4.4
18 : 1n-5	0.2		0.6	0.2	0.3	0.1
20 : 1n-9	4.3		5.7	2.6	4.0	0.7
20 : 1n-7	0.3		0.5	0.1	0.5	ND
22 : 1n-11	0.1		ND	0.1	ND	ND
22 : 1n-9	5.6		4.8	2.9	3.7	ND
22 : 1n-7	0.6		trace	0.3	0.1	ND
24 : 1n-9	0.6		0.4	0.3	0.1	ND
	34.6		36.3	41.9	37.1	47.6
0.3		0.3	0.2	0.3	0.1	ND
0.3		0.1	0.3	0.4	0.3	ND
0.4		0.2	0.2	0.3	ND	ND
1.7		0.7	7.2	4.7	15.1	ND
0.2		0.1	0.2	0.1	ND	ND
1.3		0.5	0.9	0.9	0.7	ND
2.8		0.8	1.4	1.2	0.1	ND
ND		0.1	ND	0.2	0.5	ND
0.2		0.1	0.3	0.1	ND	ND
0.2		0.2	0.2	0.3	ND	ND
1.1		0.9	0.8	0.9	0.2	ND
0.1		0.3	0.4	0.4	ND	ND
8.0		10.3	3.9	8.4	ND	ND
0.3		ND	0.1	0.2	ND	ND
0.2		0.2	0.1	0.1	ND	ND
0.4		0.3	0.3	0.2	ND	ND
1.4		0.4	0.7	0.5	ND	ND
15.8		20.1	8.6	14.2	ND	ND
35.2		35.7	26.0	33.4	17.0	ND

¹⁾Product codes(C and G) are the same as shown in Table 1. ²⁾Burger on the market. ³⁾ND : not detected.

Table 6. Fatty acid composition of squid viscera oil-added mackerel burgers

	Raw material			Products ¹⁾		Reference ²⁾
	Mackerel	Pig	Refined oil	(C)	(G)	
14 : 0	4.9	1.3	4.1	2.9	3.4	1.2
15 : 0iso	0.2	0.1	0.2	0.1	0.2	ND ³⁾
15 : 0	0.7	0.1	0.5	0.4	0.4	0.1
16 : 0iso	0.1		0.2	0.1	0.1	ND
16 : 0	19.1		22.2	19.1	20.7	22.6
17 : 0iso	0.1		0.1	0.2	0.1	ND
17 : 0	0.7		ND	0.9	0.5	ND
18 : 0	4.0		12.1	2.8	7.0	11.1
20 : 0	0.4		0.4	0.1	ND	0.2
Saturates	30.2		36.0	28.0	32.1	35.2
16 : 1n-7	4.7		1.9	5.5	3.5	2.0
16 : 1n-5	0.5		ND	0.3	0.2	0.3
18 : 1n-9	14.4		40.9	14.6	28.1	20.3
18 : 1n-7	3.3		3.3	3.9	3.6	4.4
18 : 1n-5	0.2		0.2	0.1	0.6	0.2
20 : 1n-9	4.3		4.3	0.8	5.7	2.6
20 : 1n-7	0.3		0.3	ND	0.5	0.1
22 : 1n-11	0.1		0.1	ND	ND	ND
22 : 1n-9	5.6		5.6	ND	4.8	2.9
22 : 1n-7	0.6		0.6	ND	trace	0.3
24 : 1n-9	0.6		0.6	ND	0.4	0.1
	34.6		49.1	36.3	41.9	37.1
Monoenes						47.6
0.3		0.3	0.2	0.3	0.1	ND
0.3		0.1	0.3	0.4	0.3	0.3
0.4		0.2	0.2	0.3	ND	ND
1.7		0.7	7.2	4.7	15.1	ND
0.2		0.1	0.2	0.1	ND	ND
1.3		0.5	0.9	0.9	0.7	ND
2.8		0.8	1.4	1.2	0.1	ND
ND		0.1	ND	0.2	0.5	ND
0.2		0.1	0.3	0.1	ND	ND
0.2		0.2	0.2	0.3	ND	ND
1.1		0.9	0.8	0.9	0.2	ND
0.1		0.3	0.4	0.4	ND	ND
8.0		10.3	3.9	8.4	ND	ND
0.3		ND	0.1	0.2	ND	ND
0.2		0.2	0.1	0.1	ND	ND
0.4		0.3	0.3	0.2	ND	ND
1.4		0.4	0.7	0.5	ND	ND
15.8		20.1	8.6	14.2	ND	ND
35.2		35.7	26.0	33.4	17.0	ND
Polyenes						ND

¹⁾Product codes(C and G) are the same as shown in Table 1.

²⁾Burger on the market. ³⁾ND : not detected.