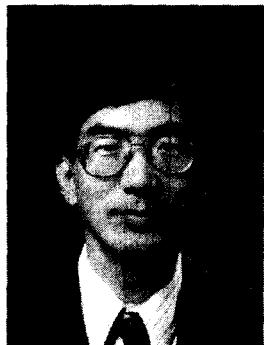


맥주에서의 휘발성 황화합물



박승국

〈경희대 식품기공학과 교수〉

1. 서 론

사전적 의미로서 향미(Flavor)는 코를 통해서 느끼는 향(Aroma)과 입안에서 느끼는 미(Taste)라는 두가지 요소의 결합으로 볼 수 있다. 그러나 좀더 정확한 의미로는 향과 맛은 물론 입안에서 느끼는 감각, 온도, 자극이나 통증 등의 종합적인 느낌이 우리의 뇌로 전달되어 판단되어지는 관능반응으로 볼 수 있다. 맥주에서 향과 맛보다 더 중요한 요소는 아마도 없을 것이다. 따라서 맥주의 향미에 대한 연구는 대단히 중요하며, 향·미의 2가지 요소 중에서도 향(Aroma)은 미(Taste)보다도 더욱 중요하다. 혹시, 기회가 있을 때 코를 막고 맥주를 마셔본다면 필자가 향성분이 맥주의 맛에 중요하다고 강조하는 이유를 이해할 수 있을 것이다. 이러한 중요한 향성분중에서도, 특히 휘발성황화합물(이후로는 황화합물, Volatile sulfur compounds)은 매우 적은 양으로도 맥주에 좋지 않은 냄새가 나게 하므로써 맥주의 품질에 치명적인 영향을 미칠 수 있다.

맥주에서 휘발성황화합물의 관능적 표현은 화합물의 종류에 따라서 황냄새(Sulfid), 고무냄새(Rubber), 스컹크냄새(Sunstruck), 삶은양배추냄새(Cabbagy), 양파냄새(Oniony), 성냥을 마찰하여 불붙일 때에 나는 냄새(Match stick), 폭 삶은 계란 또는 썩은계란(Rotten egg)냄새, 그리고 캔옥수수냄새(Canned corn)등으로 표현할 수 있다. 이러한 관능특성의 냄새들은 일 반적으로 맥주에 좋지 않은 냄새를 주게되므로

■ 目 次 ■

1. 서 론
2. 휘발성 황화합물의 종류
3. 생성과정 및 경로
4. 분석방법과 기술
5. 결 론
6. 참고문헌

로 맥주의 품질에 부정적인 영향을 미치게 된다. 이러한 냄새성분들은 보리의 발아과정부터 시작하여 맥주의 전공정에서 발생과 소실이 동시에 또는 개별적으로 일어날 수도 있다. 특히, 맥주의 병입전에 시행하는 살균과정을 거친 후에는 황냄새가 거의 없을 수 있으나 시간이 경과함에 따라서 황냄새가 서서히 발생되기도 한다.

일반적으로 좋지 않은 향성분을 원하는 대로 조절하기 위해서는 1) 형성된 향성분의 생성과 관련되는 화학적·생화학적 배경의 이해 2) 주요 향성분을 정밀하게 분석할 수 있는 능력 3) 분석기술을 활용한 향조절 기술 등의 세 가지 단계로 나눌 수 있다.

2. 휘발성 황화합물의 종류

1983년에 Nykänen과 suomalaine에 의해서 보고된 바에 의하면 맥주에서 확인된 휘발성 황화합물의 종류는 약 40여개이었으며 그후에 확인된 황화합물을 합하여 약 50여종이 확인되었다. 그러나 실제 맥주에서 주로 발견되는 황화합물의 종류는 10종 이내이며 이중에서도 Hydrogen sulfide (H_2S), Methanethiol (MeSH), Ethanethiol (EtSH), Dimethylsulfide (DMS), Thioester, 3-Methyl-2butanethiol 등 6개 내외의 화합물들이 특히 맥주의 향에 문제를 일으킨다고 볼 수 있다(Peppard, 1988).

1) Hydrogensulfide(H_2S)

H_2S 화합물의 냄새특징은 썩은계란이나 폭넓은계란 냄새 또는 더운 여름 시궁창에서 나는 썩은냄새로 표현할 수 있다. 맥주에서 관능으로써 H_2S 를 감지할 수 있는 한계농도는 5-10ng/ml(ppb)정도로 보고되어 있으나 (Harrison S Collins, 1968; Barwälde, 1970) 필자의 경험으로

는 이보다 낮은 농도에서도 냄새를 감지할 수 있다. 포도주의 경우에는 0.5ppb에서도 냄새가 나기도 한다. 일반적으로 H_2S 는 발효과정에서 생성되며 CO_2 에 의해 많은 양이 소실되게 되지만 발효과정 후기에 발생하는 경우에는 발효가 끝난액에 남아 있어서 냄새가 나는 경우도 있다 (Lawrence:1968). H_2S 는 또한 맥주의 유통이나 보관 중에 병 내부로 투과한 빛에 의해서 생성되는 Light-struck aroma의 전구물질 중의 일부가 되기도 한다. 따라서 맥주에 H_2S 의 함량이 얼마나 잔유되어 있나를 정밀하게 분석하는 것은 대단히 중요하다고 볼 수 있다.

2) Thiols (Methyl-, Ethyl thiols 또는 Mercaptans)

Thiol은-SH기를 갖고있는 화합물로서 대표적으로는 Methanethiol(MeSH)과 Ethanethiol(EtSH)이 있으며 이들은 각각 Methylmercaptan과 Ethylmercaptan으로도 부르고 있다. MeSH나 EtSH들은 대단히 강력한 냄새성분으로 MeSH는 썩은 양배추, 고무타는 냄새가 나고 EtSH은 성냥불을 불일때 나는 냄새가 나며, 맥주에 있는 이들 성분을 코로써 감지할 수 있는 최소의 농도는 MeSH이 1 ppb이며 EtSH은 0.25ppb이다. (Bärwald, 1971).

3) Dimethylsulfide(DMS)

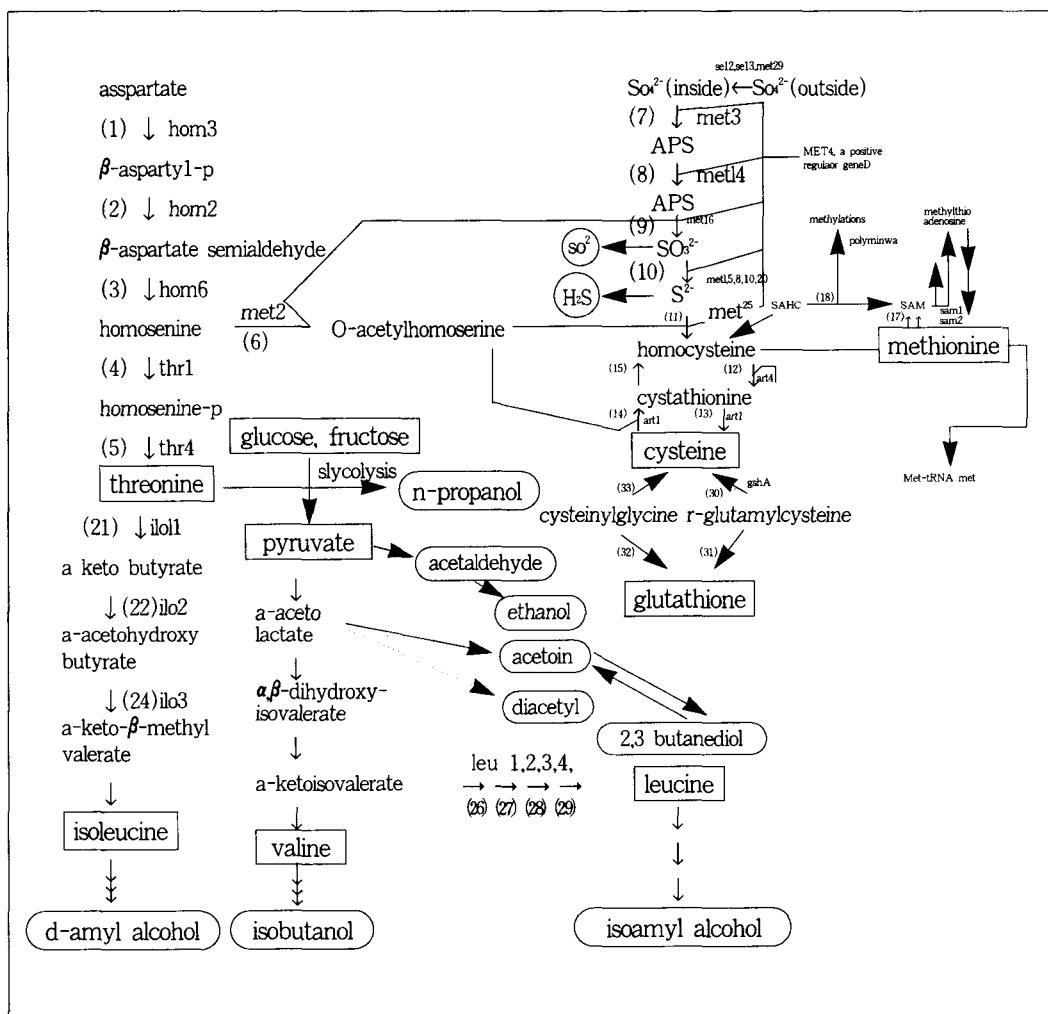
맥주의 DMS는 1964년에 Ahrenst-Larson과 Hansen에 의해서 처음으로 발견되었으며, DMS는 맥주의 휘발성황화합물중에서도 연구가 가장 많이된 화합물이다. DMS가 황화합물 연구의 중심이 된 이유는 DMS가 맥주의 맛에 대단히 중요한 영향을 미치기 때문이다. DMS 이외의 화합물들은 맥주의 향에 절대적으로

나쁜 영향만을 미치지만 DMS는 농도에 따라서 좋을 수도 있고 나쁠 수도 있기 때문이다. 즉, 맥주의 특성에 따라서 적당한 양을 유지해 주는 것이 중요하다는 것이다. DMS 자체의 향은 삶은 양배추나 캐우수수 등의 냄새가 나지만 적당량의 DMS는 맥주의 풍부한 맛, 맥주 전체의 향, 그리고 Lager맥주의 향과 같이 좋은 향성분이 되기도 한다(Lee & Siebert, 1986). Lager맥주에는 보통 20-75 ppb정도의 DMS가 있으며 많은 경우에는 215ppb가 있는

경우도 있다. Ale맥주에는 이보다 낮은 1-20ppb가 있으므로 DMS의 양에 따라서 맥주의 종류를 구분하기도 한다(White & Wainwright, 1997).

3. 생성과정 및 경로

이미 언급한 바와 같이 맥주에서 확인된 휘발성황화합물의 종류는 50여 가지가 된다고 하



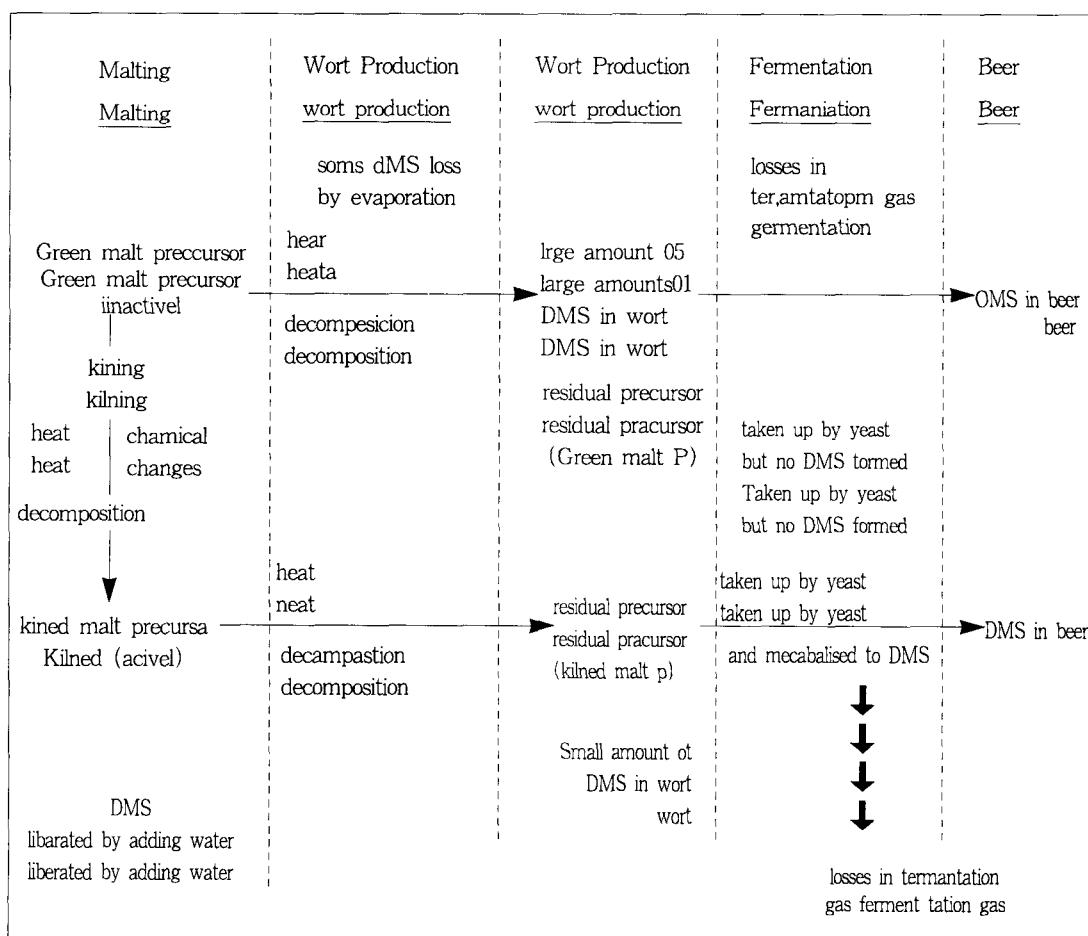
[그림 1] *S. cerevisiae*에서 합성되는 휘발성황화합물과 고급알코올의 생합성경로

였으나 그 중에서도 가장 중요한 3가지 화합물인 H₂S, DMS 그리고 병입후에 빛에 노출되어 발생하게 되는 3-Methyl-2-Butene-1-Thiol(MBT)화합물의 생성경로에 대해서 살펴보겠다.

1) H₂S

발효과정에서 효모에 의해 생성되는 황화합물 중 대표적인 것이 H₂S와 DMS이다. 효모가 H₂S를 만드는 이유는 발효 초기에 필요한 효모의 생장과 증식에 요구되는 단백질과

Cysteine이나 Methionine등의 황함유아미노산을 합성하고, 또한 효소의 작용에 필요한 황함유보조인자와 Glutathione의 합성을 위한 것이다(그림1). Glutathione은 호모의 건조 중량의 1%를 차지하는 화합물로서 황화합물을 합성할때에 부족한 황(S)원소원으로도 사용되는 화합물이다(Elsken등,1991). 만일 효모가 이러한 다양한 종류의 황함유화합물의 합성에 필요한 양보다도 더 많은 양의 H₂S를 만들게 된 경우 과량의 H₂S는 발효액으로 방출이 되며 이 때 대부분은 Co₂에 의해서 소실되고 일부가 발효액에 남아있게 되어 냄새를 내게한다.



[그림 2] 맥주의 제조과정에서 발생하는 DNS의 생성 및 소멸 경로 (White & Wainwright, 1977).

효모에 의한 H₂S의 생성은 황합유화합물의 합성에 필수적이므로 H₂S를 전혀 발생되지 않게 할 수는 없으나, 과다한 H₂S의 발생은 여러 가지 방법으로 방지가 가능하다. 즉, 발효액에 Methionine, Pantothenate나 Vitamin B₆와 같은 영양분을 공급하여 H₂S의 발생을 억제할 수도 있다(Wainwrite, 1970). 그러나 발효액에 용존 산소나 biotin이 많아서 발효가 왕성하게 되면 효모가 H₂S를 더 많이 합성하여 실제 필요한 양보다 더 많은 양의 H₂S가 발효액으로 방출이 되어 냄새가 나게된다(Wainwrite, 1971). 일본의 아사히맥주의 연구진들은 H₂S의 발생을 억제하는 Gene(NHS5)을 *S. cerevisiae* X2180-1A gene library로 부터 클로닝하여, 이 Gene을 적당한 Vector에 넣은 후에 하면발효용효모에서 발현시킴으로써 효모의 원래 발효특성은 유지하면서도 H₂S의 발생을 대폭 줄일 수 있는 효모를 개발하였다(Tezuka 등, 1992).

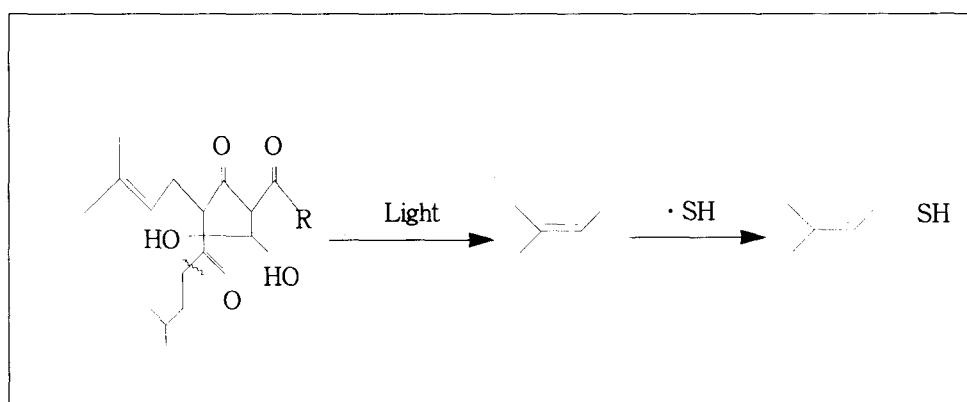
2) DMS

맥주에서 가장 많이 연구된 황화합물은 Dimethylsulfide(DMS)로서 DMS는 농도에 따라서 맥주에 좋은 향이 될 수도 있고 나쁜 영향을 미칠 수도 있다(Annes and Bamforth,

1982). 올해 7월에 미국의 Palm Springs에서 있었던 ASBC Conference에서도 DMS와 DMS의 전구체인 DMSP(Dimethylsulfide Precursor)에 대한 보고가 있었다. DMS의 생성요인으로는 맥주보리의 종류, 변화조건, 맥아의 가열건조(Kilning)조건, 맥아즙 가열, 효모의 종류, 발효조건, 발효후 처리등으로 나눌 수 있다(Dickenson, 1983).

그림 2에서와 같이 맥아제조과정중 보리의 발아과정에서 원래 맥아에는 없었던 S-methylmethionine(SMM)이 생성된다. 발아된 맥아의 건조과정에서 어느 정도의 SMM은 열에 의하여 DMS로 변화하며 또한 일부는 Dimethylsulfoxide(DMSO)로도 될 수 있다. 비교적 약하게 가열 건조하는 lager맥아일 경우에는 비교적 많은 양의 SMM, DMS, DMSO가 생성됨을 볼 수 있다. 맥주보리 중에서는 Canada산 6-row 보리가 2-row 보리보다도 DMS의 함량이 높은 것으로 알려져 있다.(Dickenson, 1983).

맥아즙을 가열(Wort boiling)할 때에 열에 약한 SMM이 가수분해되어 DMS로 변화될 수 있으며, 또한 생성된 DMS가 가열에 의해 손실이 되기도 한다. 즉 생성양과 손실양의 정도에 따라서 최종적으로 냉각 처리되어 이



[그림 3] Light-struck aroma인 3-Methyl-2-butene-1-thiol의 간략한 생성반응과정(Irwin 등, 1993)

송된 맥아즙에 남아있는 DMS의 양이 결정된다. 따라서 맥아즙의 가열온도와 시간, 냉각방법, SMM양 등을 고려하면 최종적으로 맥아즙에 남아있게될 DMS의 양을 계산하는 것이 가능하다.

발효에 사용하는 효모의 종류에 따라서 생성되는 휘발성황화합물의 종류도 다른데 Walker와 Simpson(1993)의 최근 연구보고를 보면, 9종의 ale효모와 9종의 Lager효모(모두 *S. cerevisiae*)각각에 대한 발효실험을 해본 결과, 일반적으로 Lager종 효모가 Ale종 효모보다도 더 많은 양의 DMS와 H₂S, Methylthioacetate, MeSH를 생성하였으며, 반면에 ale용 효모는 DMS를 더 많이 생성함을 확인하였다. 이러한 휘발성황화합물들은 특히 발효후 5일째부터 많은 양이 존재하게 되며 이는 초기에 발생하는 CO₂에 의해서 휘발성 황화합물이 소실되었다가 CO₂의 발생이 줄어드는 때부터 증가하는 것을 볼 수 있다. 따라서 발효 후에 남아있는 황화합물의 양은 초기에 발생하는 CO₂에 의해서 소실되는 양과 그 이후에 발생하여 남아있는 양에 의해서 결정된다고 볼 수 있다. DMSO는 효모에 의하여 DMS로 환원될 수 있는데 환원되는 양은 DMSO의 농도와 주어진 발효조건에 따라서 다르다.

Methylthioacetate(MTA)는 MeSH과 Acetyl coenzymeA가 효소반응 과정을 통하여 생성됨을 확인하였다. 맥주에서 발견된 MTA자체는 맥주의 향에 영향을 미치지 않으나 가수분해되어서 MeSH또는 EtSH등의 Thiol화합물로 될 경우에는 맥주향에 영향을 미칠 수 있다 (Leppänen등, 1980).

3) 3- Metyl-2-Butene-1-Thiol(MBT, Prenyl Mercaptan)

맥주가 유통이나 저장기간동안 직사광선이

나 형광등의 불빛에 의해서 변질이 되어 강한 스컹크분비물과 같은 냄새가 난다는 것은 이미 많은 연구를 통해서 잘 알려져 있는 사실이다(Kuroiwa & Hashimoto, 1961; Sakuma등 1991). 이 냄새의 화학명은 3-Methyl-2-Butene-1-Thiol이며 최소감지농도는 7 ng/l (ppt)로써 1㎖당 7 X 10⁻¹² g만 있어도 코로써 감지가 가능한 초강력냄새 성분이다(Irwin등, 1993). 이러한 화학적인 반응에 의한 스컹크냄새의 발생은 특히 400-500nm이하의 파장에서 발생하며, 형광등빛 아래에서는 수일이 소요되나 직사광선아래에서는 1분 이내에도 스컹크냄새가 발생 될 수도 있다. 스컹크냄새는 hop의 성분 중에 하나인 Iso-a-acids(Isohumulones)와 Flavin(Riboflavin), 또는 Polyphenol성분, 그리고 맥주의 발효액에 존재하는 극미량의 H₂S들이 빛에 의해서 반응하여 발생되는 물질로 알려져 있다[그림 3]. 아직도 MBT화합물 중 SH기의 유래에 대해서는 더욱 정확한 연구가 필요하나, SH기는 H₂S이외에도 Cysteine이나 Cystine등의 황합유아미노산등에서도 유래한다고 보고되어 있다(Irwin등, 1993; Maradyn & McGarity, 1997). 스컹크냄새의 생성 방지를 위하여 할 수 있는 가장 쉬운방법은 맥주를 갈색으로 된 빛 차단병을 사용하는 것이다. 그러나 일반적으로 소비자들은 녹색의 병이나 맑고 투명한 병에 들어있는 투명한 황금빛깔의 맥주를 선호하므로 이러한 병을 사용하였을 때에도 MBT가 발생되지 않도록 하는 연구가 필요하다. 이미 언급한 바와 같이 MBT의 전구체인 Isohumulones은 맥주의 쓴맛을 내게 하는 물질이므로 없어서는 않되나, Isohumulones을 화학적으로 환원시킴으로써 (특허기술)MTB의 발생반응을 방지할 수 있다. 또한 H₂S나 Cysteine, Cystine등의 SH화합물을 완벽하게 제거하는 것도 효과적인 방법이라고 할 수 있다. 따라서 좋은 맛과 향의 맥

주를 맑고 투명한 병에 넣어서 소비자들이 호감을 갖고 선택하도록 하려면 이미 언급한 내용과 같이 냄새성분에 대한 정밀분석화학적인 연구가 필수적이라고 할 수 있다.

4. 분석방법과 기술

휘발성황화합물이 맥주의 품질에 대단히 큰 영향을 미침에도 불구하고 이에 대한 연구가 지지 부진한 이유는 황화합물 자체가 화학적 반응성이 대단히 크고 휘발성이 강한 불안정한 화합물이라는 것과 또한 극미량에서도 강한 냄새를 내게 한다는 것이다. 따라서 이러한 반응성이 큰 극미량의 황화합물에 대한 철저한 이해와 고감도의 정밀분석기기를 사용할 수 있는 고도의 기술이 있어야만 효과적인 황화합물의 분석적 연구가 가능하다. 현재까지 개발된 최신의 휘발성황화합물 분석기기 덕분으로 보다 정밀한 분석이 가능하기는 하지만 아직도 문제점이 없는 것은 아니다.

필자는 휘발성황화합물의 분석기술과 분석기술을 바탕으로 한 문제점 해결 등을 위하여 미국의 양조회사의 초청으로 매년 1-2회 도미하여 기술지원을 해주고 있다. 미국의 양조회사들은 제품의 문제점을 보다 과학적으로 해결하고 가능한 최고의 제품을 만들기 위하여 필요한 기술을 배우려는 노력이 대단하며, 그동안 이러한 노력과 투자 덕분으로 많은 문제점을 해결하였으며 또한 기술축적에도 큰 진전이 있어 왔다. 본고의 제한된 지면으로 인하여 황화합물의 분석에 대한 구체적인 기술을 모두 논의할 수는 없지만 간단한 측정기술로부터 최신의 분석기술까지의 논의해 보겠다.

1) 발색에 의한 H₂S의 측정

현재 각 실험실에서 널리 사용되고 있는

Gas chromatograph(GC)가 황화합물의 분석에 사용되기 이전에는 단지 H₂S만이 직접적으로 분석 가능한 화합물이었다. 즉, H₂S를 Lead acetate나 Zinc acetate등의 화합물과 반응시켜서 색깔의 변화를 보는 것이 고작이었다. 또는 p-aminodimethylaniline과 H₂S를 반응시켜서 생성되는 Methylene Blue를 측정하는 방법을 사용하였다. Thiol화합물(Methyl-,Ethyl-)은 우선 증류한 후에 H₂S로 환원시켜서 p-aminodimethylaniline로 반응시켜 측정하였다.(Brenner 등. 1953). 이러한 발생에 의한 방법은 측정 감도가 낮다는 문제점과 H₂S이외에 SO₂도 반응이 되므로 정확한 분석이 어렵다는 문제가 있다. Sulfur electrode를 이용한 H₂S의 간단한 측정방법도 연구가 되었으나 이 역시 감도 및 특이성의 문제가 있다(Schutz & Künkee. 1977).

2) Gas chromatograph에 의한 분리·검출 방법

휘발성황화합물을 각각의 성분으로 분리한 후에 검출기로 검출하는 방법으로써는 Gas chromatograph(GC)방법이 있다. GC를 이용한 휘발성황화합물의 분석을 위한 시료의 채취 또는 처리방법을 알아보겠다. 현재까지 주로 사용된 방법으로써는 다공성흡착제와 황화합물을 흡착시킨 후에 용매 또는 열로써 탈착하여 GC Column에 주입하는 방법과(Leppänen 등. 1979; Dercksen 등. 1992) Membrane을 이용한 추출방법(Dercksen 등. 1996), 시료의 Headspace에 있는 기체를 직접 GC에 주입하는 방법 등이 있다(Strating. 1991), 흡착 후에 용매 또는 열탈착에 의해 주입하는 방법은 농축효과가 있으므로 검출감도의 문제점을 해결할 수는 있으나 시료의 처리 과정에서 원래의 시료에는 있지 않은 변화된 화합물(Artefact)

이 생길 수 있으므로 정확한 분석에 문제가 있다. 따라서 직접적인 Headspace방법이 황화합물을 분석하는 데에 가장 적합하다고 볼 수 있다. 그러나 Headspace에 있는 황화합물은 공기에 희석되어 있어서 농도가 매우 낮으므로 Headspace방법을 효과적으로 응용하려면 검출기의 감도가 높아야하는 전제조건이 있다. 일반적으로 FPD나 Sulfur chemiluminescence detector(SCD)는 감도가 높으므로 Headspace 분석법에는 적합하나 FID는 감도가 이들보다는 낮아서 직접적인 Headspace분석에는 적합하지 않다.

시료를 적합한 방법으로 재취·처리한 후에는 GC에 주입하여 GC column을 통하여 분리의 과정을 거치게 된다. 문제는 어떠한 Column을 사용하여야만 효과적인 분리효율을 얻을수 있겠는가 하는 것이다. Column은 크게 Packed 와 Capillary column 두 가지로 나눌 수 있다. Packed column은 낮은 분리효율과 column내부에 황화합물이 흡착되는 문제, 그리고 고정상물질(Stationary phase)의 Bleeding에 의한 검출감도의 저하로 인하여 극비량의 황화합물의 분석에는 그리 적합하지 않다. 따라서 Capillary column을 사용하는 것이 좋다고 볼 수 있다. 일반적으로 비극성물질을 고정상으로한 DB-1, HP-1, SPB-1 등의 Capillary column 을 주로 사용하고 있다.

Capillary column에 의해서 분리된 각각의 황화합물들은 검출기에 의해서 검출이 된다. GC의 검출기로써 Flame ionization detector(FID)는 초기에 사용이 되었으나 감도 및 특이성이 낮으므로 극비량의 황화합물을 분석하기에는 부족하다. 이 외에도 GC의 검출기로서 Electrolytic conductivity detector (Hall, 1974), Atomic emission detector(Uden 등, 1989), Electron capture sulfur detector(Johnson & Lovelock, 1988), Chemiluminescence detec-

tor(Nelson 등, 1983; Gaffney 등이 1985)등이 있으나 이들 모두 황화합물에 대한 특이성이 낮으므로 효과적인 분석이 어렵다는 문제점이 있다. 최근에 Sulfur chemiluminescence detector가 개발되기 전가지만 해도 황화합물의 검출에는 GC-flame photometric detector(FPD)가 사용되었다. 그러나 황화합물에 대한 감도가 비교적 좋은 FPD도 코에 의한 최소감지농도 까지 분석하기 어려운 화합물도 있고 황화합물의 농도에 대해서 직선성이 아니며 알코올이나 CO₂ 등의 물질에 의해서도 반응을 하므로 정량분석에 큰 어려움이 있다는 문제점이 있다(Farwell & Barinaga, 1986; Lee & Siebert, 1986). 이러한 문제점을 해결하기 위해 최근에 개발된 검출기가 미국 Sievers사의 Sulfur chemiluminescence detector(SCD)이다. SCD의 검출감는 기존의 FPD에 비해 100배이상 높으며, 검출시에 방해물질의 영향을 받지 않으며, 황화합물의 농도에 대해서 직선적으로 반응한다는 큰 장점이 있다(Gains 등, 1990). 그러나 SCD의 단점으로는 가격이 대단히 비싸며, 고감도의 성능을 유지하는데 세심한 주의가 필요하다는 점이다. 그럼 4에는 Capillary column을 사용하여 분리된 맥주의 황화합물을 SCD로 분석한 결과를 보여주고 있으며 A사의 맥주에서는 H₂S가 0.7 ppb, DMS는 33.5 ppb가 검출되었으며, B사의 맥주에서는 H₂S가 없었고, Carbonyl sulfide(COS)가 3.1 ppb, DMS가 34.3ppb가 검출되었다. 현재 미국의 대부분의 맥주 및 양조회사에서는 GC-SCD를 사용하여 황화합물을 분석하고 있다.

5. 결 론

맥주에서 원치않은 휘발성황화합물의 종류는 여러 가지가 보고되어 있지만 그 중에서도 실제로 맥주의 향에 영향을 미치는 것은 6개

정도이다. 대부분의 황화합물은 맥주의 향에 치명적인 영향을 미치지만 단, DMS는 적당한 양일 경우에 한해서 오히려 Lager맥주에서와 같이 좋은 영향을 줄 수도 있다. 대부분의 경우에 좋지 않은 영향을 미치는 황화합물의 발생을 억제하거나 조절하려면 맥주의 황화합물 자체에 대한 화학적·관능적인 이해와 또한 생성경로와 조건에 대한 화학적·생화학적인 이해가 중요하다고 볼 수 있다. 또한, 반응성이 강하고 휘발성이 강한 극미량의 황화합물을 정확하고도 정밀하게 분석하는 것이 필수적이다.

6. 참고문헌

Ahrenst-Larson, B., and Hansen, H. L. Gas chromatographic investigations of the flavor stability of beer. Waller. Lab. Commun, 27:41-48(1964).

Anness, B. J., and Bamforth, C. W. Dimethyl sulphide-a review. j. Inst. Brew. 88:244-252(1982).

Barwald, G. Stoffumwandlungen bei der alkoholischen garung und ihre dedeutung fur das aroma des produktes. tages-ztg. Brauerei. 67:504-508(1970).

Barwald, G. Die schwefelverbindungen im brauprozess. Brauereitechniker. 23:130-134(1971).

Brenner, M. W., Owades, J. L., and Golynniak, R. Determination of volatile sulfur compounds. ASBC Proc. P83(1953).

Dercksen, A., Laurens, J., Torline, P., Axcell, B. C., Rohwer, E. Quantitative analysis of volatile sulfur compounds in beer using a membrane extraction interface.

Dercksen, A. W., Meijering, I., Axcell, B. Rapid quantification of flavor-active sulfur compounds in beer.

ASBC. 50:93-101(1992).

Dickenson, C. Y. Cambridge prize lecture, Dimethylsulphide-Its origin and control in brewing.

J. Inst. Brew. 89, 41-46, 1983.

Elskens, M. T., Charles, J., Penninckx, J., Penninckx, M. Glutathione as an endogenous sulphur source in the yeast *Saccharomyces cerevisiae*. J. Gen. Microbiol. 137:637-644(1991)

Farwell, S. O., and Barinaga, C. J. Sulfur-selective detection with the FPD:current enigma, practical usage, and future direction. J. Chromatogr. Sci. 24:483-494(1986).

Gaffney, J. S., Spandau, D. J., Kelly, T. J., and Tanner, R. L. Gas chromatographic detection of reduced sulfur compounds using ozone chemiluminescence. J. Chromatogr. 13:489-493(1985).

Gains, K. K., Chatham, W. H., Farwell, S. O. Comparison of the SCD and FPD for HRGC determination of atmospheric sulfur gases. J. High Resol. Chromatogr. 13:489-493(1990)

Hall, R. D. A highly sensitive and selective microelectrolytic conductivity detector for gas chromatography. J. Chromatogr. Sci. 12:152-160(1974).

Harrions, G. A., and Collins, E. Determination of taste thresholds for a wide range of volatile and nonvolatile compounds in beer. ASBC Proc. pp 83-87(1968).

Irwin, A. J., Bordeleau, L., Baker, R. L. Model studies and flavor threshold determination of 3-Methyl-2-Butene-1Thiol in

- beer. ASBC. 51:1-3(1993).
- Johnson, J. E., and Lovelock, J. E. Electron capture sulfur detector: Reduced sulfur species detected at femtomole level. *Anal. Chem.* 60:812-816(1988).
- Kuroiwa, Y., and Hashimoto, N., Hashimoto, H., Hashimoto, E., Kokubo, E., and Nakagawa, K. Factors essential for the evolution of sunstruck flavour. *Proc. Am. Soc. Brew. Chem.* 28:181-193(1961).
- Lawrence, W. C. The role of sulphur volatiles in the maturation of beer. *Inst. Brew. (Australian Section), Proc. Conv.* 11:11-22(1968).
- Lee, S. S., and Siebert, K. J. A new calibration procedure for the determination of dimethylsulfide in beer using gas chromatography with a flame-photometric detector. *ASBC*. 58:57-69(1986).
- Leppanen, O. A., Denslow, J., and Ronkainen, P. P. A gas chromatographic method for the accurate determination of low concentrations of volatile sulfur compounds in alcoholic beverages. *J. Inst. Brew.* 85:350-353(1979).
- Leppanen, O. A., Denslow, J., and Ronkainen, P. P. Determination of thiolacetate and some other volatile sulfur compounds in alcoholic beverages. *J. Agric. Food Chem.* 28:359-362(1980).
- Maradyn, D. J., and McGarry, M. J. Mechanistic aspects of the formation of lightstruck flavour in beer: Thermal and photochemical decomposition of Azobis(1,1-dimethyl 1-2-propene) in the presence of various sulfur donors. *ASBC*, Palm Springs conference, June 22, 23 2nd 24(1997).
- Nelson, J. K., Getty, R. H., and Birks, J. W. Florine induced chemiluminescence detector for reduced sulfur compounds. Berlin, pp 233-248(1983).
- 박승국. 주류에서의 휘발성 황화합물에 대해서. 국제주류심포지움 Proceedings (Current status and technical advances in brewing industry, Seoul, Korea). 1994년 11월 11일. 한국상업미생물학회. pp 25-35(1994).
- peppard, T. Analytical measurement of volatile sulphur compounds in beer. In: *Beer analysis*. H. F. & J. Linskens, J. F., ed. Springer-Verlag, Berlin, pp 241-253(1988).
- Sakuma, S., Rikimaru, Y., Kobayashi, K., and Kowaka, M. Sunstruck flavor formation in beer. *ASBC Journals*. 49:162-165(1991).
- Schutz, M., and Kunkee, R. E. Formation of hydrogen sulfide from elemental sulfur during fermentation by wine yeast. *Am. J. Enol. Vitic.* 28:137-144(1977).
- Strating, J. Short introduction to headspace analysis. In: *Beer analysis*. H. F. & J. Linskens, ed. Springer-Verlag, Berlin, pp 254-263(1991).
- Tezuka, H., Mori, T., Okumura, Y., Kitabatake, K., Tsumura, Y. Cloning of a gene suppressing hydrogen sulfide production by *S. Cerevisiae* and its expression in a brewing yeast. *ASBC*. 50:130-133(1992).
- Uden, P. C., Young, T., Wang, T., Cheng, Z. Element-selective gas chromatographic detection by atomic plasma emission spectroscopy. *J. Chromatogr.* 468:319-328(1989).
- Wainwright, T. Hydrogen sulfide production under conditions of methionine, Pantothenate or vitamin B₆ deficiency. *J. Gen. Microbiol.* 61:107-119(1970).

Wainwrite, T. Production of H₂S by yeasts:
Role of nutrients. J. Appl. Bacteriol. 34:161-
171(1971)

Walker, M. D., & W. J. Simpson. Production
of volatile sulphur compounds y ale nd lager
brewing stains of *Saccharomyces cerevisiae*.

Appl. Microbiol. 16:40-43, 1993.

White, F. H., and Wainwrite, T. The
presence of two dimethyl sulphide precursors
in malt, their control by malt kilning conditions,
and their effect on beer DMS levels. J. Inst.
Brew. 83:244-230. (1977)

To choose time is to save time.

시간을 선택하는 것은 시간을 절약하는 것이다.

- Francis Bacon -