

방사선 조사 돼지고기에서 휘발성 조사물질의 구명

차용준* · 김 훈 · 조우진 · 정연정 · 변명우¹ · 유영재²

창원대학교 식품영양학과

¹한국원자력연구소 방사선식품·생명공학기술개발팀

²창원대학교 화학과

Identification of Irradiation-induced Volatile Flavor Compounds in Irradiated Pork Meats

Yong-Jun Cha*, Hun Kim, Woo-Jin Cho, Yeon-Jung Jung, Myung-Woo Byun¹ and Young-Jae Yoo²

Dept. of Food and Nutrition, Changwon National University, Changwon 641-773, Korea

¹Team for Radiation Food & Biotechnology, Korea Atomic Energy Research Institute, Taejon 305-600, Korea

²Dept. of Chemistry, Changwon National University, Changwon 641-773, Korea

Abstract

Irradiation-induced volatile flavor compounds in irradiated (0, 1, 3, 5, 10 kGy) pork meats were analyzed by liquid liquid continuous extraction (LLCE) and gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS) methods. One hundred nine volatile compounds were detected in irradiated pork meats. These compounds were mainly composed of hydrocarbons (42 compounds), aromatic compounds (39), aldehydes (9), ketones (5) and miscellaneous compounds (14). Among these, three volatile compounds, such as decene, 1,2,3,4-tetrahydro-6-methylnaphthalene and 1,2,3,4-tetrahydro-dimethylnaphthalene were selected as irradiation-induced compounds comparing with irradiation dosages in irradiated pork meats. By the high correlation coefficient with the increment of irradiation dose, however, decene ($r=0.93$) was considered as a marker compound for detecting irradiation dosage in fresh pork meats.

Key words – Pork, irradiation-induced volatile compounds, LLCE, marker compound

서 론

방사선 조사는 국제기구(FAO/IAEA/WHO)와 선진 각국에서 그 안전성과 경제성이 공인되어 현재 39개국에서 40여 식품군이 각국 보건당국에 의해 허가되어 실용화되고 있으며[16,22] 주로 식품의 위생적 품질개선, 수확후 손실 감소, shelf-life의 연장 등의 목적으로 이용되고 있다[30]. 하지만

각국의 식품에 대한 방사선 조사 허가 품목이 다르고, 허가 기준도 상이할 뿐만 아니라 국내 수입 식품류의 경우 수출국에서 방사선 조사 여부를 밝히지 않는 한 방사선 조사 처리규제는 사실상 불가능한 것으로 알려져 있다[13]. 또한 방사선 조사식품을 기피하려는 소비자들은 방사선 조사식품의 표시와 관계 당국의 규제강화를 요구할 수도 있다[30]. 따라서 이러한 요구를 충족시키기 위해서는 방사선 조사 식품의 검지방법의 실용화가 필수적이라고 볼 수 있으며[30] 현재 국내에서는 방사선 조사에 의해 유도된 hydrocarbon류 및 2-alkylcyclobutanone류의 정량적 분석[13,17,

*To whom all correspondence should be addressed

Tel : 055-279-7485, Fax : 055-281-7480

E-mail : yjcha@sarim.changwon.ac.kr

18], electro spin resonance (ESR) spectroscopy법[19,27], Comet assay법[14,21], thermoluminescence (TL) 및 photostimulated luminescence (PSL)-TL 다중검지법[9,28] 등을 이용한 방사선 조사 식품의 검출법이 보고되어 있다. 그러나 모든 식품에서 적용될 수 있는 범용 방사선 조사 식품 검출방법은 없기 때문에 현재까지 개발된 검출방법들을 서로 보완적으로 사용하여야 하며[29], 동시에 새로운 검출방법도 개발되어야 할 것으로 판단된다.

이에 본 연구에서는 방사선 조사에 의해 생성되는 휘발성 성분들을 검출하고자 하였는데, 방사선 조사에 의해 형성된 off-flavor의 원인이 되는 휘발성 성분들은 지방의 산화에 의해 형성되는 휘발성 성분들과는 다른 것으로 알려져 있다[1]. 따라서 방사선 조사에 의해 생성되는 휘발성 성분만을 검출·구명한다면 방사선 조사 판별을 위한 marker로서의 역할이 가능하다고 판단되며, 이러한 연구는 국내외에서 거의 이루어지지 않았다. 한편 식품 중 휘발성 향기성분을 추출하기 위한 방법으로 일반적으로 사용되는 simultaneous steam distillation-solvent extraction (SDE)법이나 dynamic headspace (DHS)법 등은 향기성분 추출시 고온을 유지하므로 이때 열에 의한 성분변화 및 지방산화를 유발하여 시료의 향기와는 다른 artificial flavor를 형성하게 되는 문제점을 지니고 있다[2,26] 이러한 휘발성 성분 추출 중 문제점으로 인한 오류를 최소화시키기 위해 본 실험에서는 liquid liquid continuous extraction (LLCE)법을 사용하고자 하였는데, 이 LLCE법은 진공상태를 유지시켜 상온보다 낮은 온도에서 휘발성 성분을 추출하는 방법으로서 열에 불안정한 휘발성 성분의 추출에 적합한 것으로 알려져 있다[5].

따라서 본 연구에서는 방사선 조사된 돼지고기를 시료로 하여 LLCE법으로 휘발성 향기성분을 추출한 후 gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS)법으로 분석·동정하여 방사선 조사 선량 증가와 양(+)의 상관성을 가지는 휘발성 조사물질을 구명함으로써 돼지고기의 방사선 조사 판별을 위한 marker 물질로 제시하고자 하였다.

재료 및 방법

재료

본 실험에 사용된 돼지고기(삼겹살)는 당일 도살된 신선육을 경남 파산시 소재의 정육점에 의뢰하여 구입한 후 ice

chest (4°C 이하)에 담아 실험실로 운반하였다. 실험실 도착 직후 저온실(15°C)에서 균질화시켜 150 g 단위로 폴리에틸렌 포장필름(두께 0.08 mm)에 합기포장을 하여 심은 냉동고(-68±2°C)에 하루밤 저장하였다. 그 후 ice chest (4°C 이하)에 담아 한국원자력연구소 방사선 가공실에서 ⁶⁰Co 감마선으로 각각 1, 3, 5 및 10 kGy 선량으로 조사하였다. 조사 후 시료는 빠른 시간 내에 실험실로 운반하여 냉동고(-26°C)에 저장하면서 분석에 사용하였다.

휘발성 향기성분의 추출

전보[8]와 같이 LLCE 장치를 제조한 후 각 선량별(0, 1, 3, 5 및 10kGy)로 조사된 돼지고기의 휘발성 향기성분을 추출하였다. 추출방법으로서는 균질화된 시료 100 g에 내부표준물질인 2,4,6-trimethylpyridine (TMP) 3 mL (136.2 µg)를 첨가한 후 재증류한 diethyl ether 450 mL로서 3회로 나누어 추출한 후 diethyl ether 층만을 분리하여 round flask (2 L용량)에 분리하여 넣고 냉동고(-68±2°C)에서 4시간 방치하였다. 그 후 round flask를 LLCE 장치에 설치하고 3개의 cooling trap내에는 추출용매로서 재증류한 methylenechloride를 각각 50 mL씩 넣고 외부보온용기(dewar flask)에 액체질소를 부은 후 진공($<4 \times 10^{-4}$ torr) 및 -40°C에서 휘발성 성분을 2시간 추출하였다. 그 외 탈수 및 농축과정은 전보[8]와 동일하였으며 한 시료당 2번 추출하였다.

휘발성 향기성분의 분석

추출된 휘발성 성분은 HP 6890 GC/5973 mass selective detector (MSD, Hewlett-Packard Co., USA)에 의해 분석 및 동정하였으며 분석조건은 다음과 같다. 시료 휘발성 성분 추출농축액은 질소가스로 0.2 mL까지 재농축한 후 1.0 µL씩 주입하였고, 이때 column은 HP-Ultra 2 capillary column (50 m L. × 0.25 mm i.d. × 0.25 µm film thickness, Hewlett-Packard Co., USA)을, 운반기체인 He의 선상속도는 1.0 cm/sec로 조정하였다. 오븐온도는 40°C에서 5분간 머문 후 200°C까지 3°C/min 속도로 승온하여 10분간 머문 다음 240°C에서 35분간 post run시켰다. 기타 MSD분석조건은 전보[8]와 동일하였으며 분석은 각 추출물에 대해 2번씩 반복 수행하였다.

휘발성 향기성분의 동정 및 통계분석

각 화합물의 잠정적인 동정은 standard MS library data (Wiley 275k, Hewlett-Packard Co., USA)에 의하였다. 그리고 정량분석을 위하여 각 화합물의 함량은 내부표준물질을 이용하여 상대적 함량(factor=1, ng/g)으로 환산하였고, co-eluting된 화합물의 피크는 Hiets와 Biemann의 방법[11]에 따라 오차를 최대한 줄였다. 또한 방사선 조사 선량과 양의 상관성을 가지는 휘발성 향기성분을 구명하기 위해 SPSS (Statistical Package, SPSS Inc.)를 이용하여 방사선 조사선량과 각 화합물의 상대적 함량간의 회귀분석을 하였다.

결과 및 고찰

방사선 조사된 돼지고기의 휘발성 향기성분

각 선량(0, 1, 3, 5 및 10 kGy)에 따른 돼지고기의 휘발성 향기성분을 LLCE법으로 추출하여 GC/MSD로 분석한 결과, 총 109종의 화합물이 검출되었으며(Table 1), 주로 탄화수소류, 방향족화합물류, 알데히드류, 케톤류 및 기타화합물류로 구성되어 있었다. 이 중 가장 많은 화합물이 검출된 것은 탄화수소류 (42종)와 방향족화합물류 (39종)였다. 탄화수소류는 일반적으로 지방의 산화과정 중에 생성되며, 특히 hemoglobin과 myoglobin과 같은 heme화합물에 의해 그 생성과정이 더욱 촉진되는 것으로 알려져 있다[28]. 방사선 조사된 돼지고기에서 검출된 탄화수소류 중 methyl-1,3-cyclopentadiene 및 decene을 제외하고는 모두 alkane류가 검출되었는데, alkyl기를 함유한 branch형태의 alkane류(21종)와 cycloalkane류(10종)가 대부분이었으며, 그 외 직쇄상의 alkane류(9종)로 이루어져 있었다. 일반적으로 지방산을 방사선 조사시키면 증성지방의 carbonyl group의 α 탄소와 β 탄소위치에서 결합이 끊어져 원래의 지방산보다 탄소수가 1개(Cn-1) 적거나 2개 적으면서 첫 번째 탄소위치에 새로운 이중결합(Cn-2:1)을 가지는 탄화수소류가 생성된다고 알려져 있다[20]. 또한 돼지고기 지방의 지방산은 주로 oleic acid, palmitic acid, stearic acid가 각각 36%, 23%, 12% 등으로 구성되어 있다고 보고되어있다[10]. 따라서 돼지고기를 방사선 조사할 경우 oleic acid로부터 8-heptadecene (17:1)과 1,7-hexadecadiene (16:2), palmitic acid로부터 pentadecane (15:0)과 1-tetradecene (14:1) 및 stearic

acid로부터 heptadecane (17:0)과 1-hexadecene (16:1) 등이 생성될 것으로 기대할 수 있으며[13], 황 등[13]과 김 등[17]은 돼지고기에 방사선 조사를 하였을 때 위 화합물들을 검출하였다고 보고하였다. 한편 본 연구에서는 stearic acid로부터 생성된 것으로 추정되는 heptadecane만이 방사선 조사된 돼지고기에서 검출되었으나 비조사된 신선육에서도 검출되는 결과를 나타내어 방사선 조사 판별을 위한 marker 물질로는 부적당한 것으로 판단되었고, 이는 황 등[13]의 결과와 동일하였다.

방향족화합물류는 39종이 검출되었으며 이 중 7종의 naphthalene류를 제외하고 benzene류가 주종을 이루고 있었다. Borenstein과 Bunnell[6] 및 Pippen 등[24]은 toluene, xylene 및 benzene유도체들은 전구체인 carotenoid로부터 생성될 수 있다고 하였으며, Jo와 Ahn[15]은 bovine serum albumin, gelatin 및 myofibrillar와 같은 단백질이 benzene 계열 화합물의 전구체로 작용한다고 하였다.

알데히드류는 9종이 검출되었는데, 일반적으로 알데히드류는 산화취의 주원인으로 알려져 있으며[25], 육류의 지방산화가 증가될수록 전체 휘발성성분 중 알데히드류가 차지하는 비율도 증가하는 것으로 보고되었다[3]. 본 실험에서 검출된 알데히드류 중 hexanal과 nonanal은 방사선 조사된 돼지고기 patty[3]와 돼지고기 소세지[4]에서도 검출되는 것으로 보고되었으나 모두 본 실험의 결과와 마찬가지로 비조사된 시료에서도 검출되는 것으로 나타났다. 또한 C₁₀ 이하의 알데히드류 등은 방사선 조사된 닭고기에서도 검출되는 것으로 보고되었다[23]. 하지만 본 실험결과 위 화합물들은 비조사된 시료에서도 검출되었으므로 방사선 조사된 돼지고기의 marker 물질로서는 부적당하였다. 한편 튀김류의 주요 휘발성성분[12]으로 알려진 (E,E)-2,4-decadienal도 검출되었는데 이는 linolenic acid의 자동산화로부터 유도된다고 알려져 있고, 돼지고기 지방을 가열할 경우에도 검출된다고 하였다[25] 그리고 Retro-Aldol 반응에 의해 hexanal을 비롯한 2-octenal과 acetaldehyde 등으로도 전환될 수 있다고 알려져 있다[12].

방사선 조사된 돼지고기에서 검출된 5종의 케톤류중 3-hydroxy-2-butanone은 베이컨의 휘발성성분으로서 주로 buttery odor에 기여하는 것으로 알려져 있다[25].

그외 기타화합물류는 14종이 검출되었으며, 이 중 butyl acetate, isopropyl myristate 및 1-methylethyl hexadecan-

Table 1. Volatile flavor compounds in irradiated pork meats by LLCE method

Compound name by class ¹⁾	RI ²⁾	Irradiation dose (kGy) ³⁾				
		0	1	3	5	10
Hydrocarbons(42)						
Methyl-1,3-cyclopentadiene	723	7±9	28±19	31±3	33±5	47±38
Methylcyclohexane(isomer)	734	64±29	35±3	47±4	28±11	43±7
Methylcyclohexane(isomer)	749	35±41	45±29	33±17	88±19	35±23
3-Methyl-3-heptane	760	70±11	26±18	18±3	29±3	22±2
2-Methylheptane	771	37±22	42±12	32±4	37±9	23±11
2,3-Dimethylheptane	859	51±21	33±6	27±12	43±5	35±5
2-Methyloctane	867	226±89	204±111	53±12	215±164	40±7
Trimethylcyclohexane	885	13±7	12±0	16±0	17±7	16±1
1-Methyl-2-propylcyclopentane	888	39±25	34±5	37±2	34±10	29±2
1-Ethyl-3-methylcyclohexane	891	107±39	98±46	111±59	100±15	108±2
1-Ethyl-4-methylcyclohexane	893	85±31	72±33	36±55	11±2	-
Nonane	902	933±463	795±78	864±168	1031±196	794±19
1-Ethyl-2-methylcyclohexane	910	59±39	49±5	58±3	80±6	37±1
2,4,6-Trimethylheptane	919	67±53	54±4	46±10	149±188	45±0
2,5-Dimethyloctane	825	48±11	51±10	50±6	49±27	42±1
Propylcyclohexane	933	180±87	152±23	150±32	171±41	94±20
2,6-Dimethyloctane	935	257±140	223±9	209±50	224±42	151±40
3-Ethyl-2-methylheptane	943	84±70	82±11	80±13	299±376	41±17
5-Methylnonane	961	78±46	81±7	69±11	86±21	56±2
4-Methylnonane	963	254±144	199±23	217±34	195±41	90±51
Decene	984	-	21±15	117±12	160±32	201±28
Decane	1000	1526±917	1362±116	1307±262	1471±241	1083±44
4-Methyldecane	1023	196±118	204±14	198±17	248±60	307±8
Butylcyclohexane	1034	218±130	201±22	207±68	171±104	133±20
2-Methyldecane	1064	248±108	294±68	284±42	239±56	177±6
Undecane	1099	1121±568	1200±159	1071±200	1148±171	879±29
Pentylcyclohexane	1137	81±49	80±8	69±11	79±18	55±4
3-Ethyl-2-methylheptane	1154	52±30	60±18	57±12	58±16	50±7
4-Methylundecane	1159	109±92	125±10	114±27	106±20	89±2
2-Methylundecane	1163	196±104	345±226	198±41	217±59	149±30
3-Methylundecane	1170	306±219	525±142	302±61	329±74	350±157
Dodecane	1199	839±416	1111±135	902±125	991±231	661±507
2,6-Dimethylundecane	1213	202±97	255±25	198±23	219±53	201±28
2,5-Dimethylundecane	1251	81±43	114±16	106±18	97±24	99±5
4,8-Dimethylundecane	1258	93±51	133±8	119±36	110±33	141±15
Tridecane	1298	670±298	885±117	735±159	747±177	817±107
4-Methyltridecane	1357	145±127	146±59	131±76	72±18	95±28
2-Methyltridecane	1362	125±80	233±37	171±105	106±31	125±43
Heptadecane	1694	336±56	447±114	304±145	214±18	269±144
Octadecane	1798	143±59	394±111	153±68	192±95	163±81
Nonadecane	1897	81±36	187±89	103±84	214±169	81±31
Eicosane	2000	58±25	67±17	61±47	84±39	39±5
Aromatic compounds(39)						
Methylbenzene	777	9899±8870	18268±2668	20290±9424	29565±6108	29284±2010
Ethylbenzene	866	341±190	571±166	1528±287	609±112	455±28
Xylene(isomer)	873	1263±657	1332±769	3614±696	2387±459	1312±33
Styrene	895	233±124	467±43	384±113	323±15	346±51

continued on next page

Table 1. Continued

Compound name by class ¹⁾	RI ²⁾	Irradiation dose (kGy) ³⁾				
		0	1	3	5	10
Xylene(isomer)	897	601 ± 322	897 ± 58	1539 ± 295	1059 ± 266	642 ± 41
Cumene	928	68 ± 34	70 ± 17	90 ± 12	68 ± 9	43 ± 11
Propylbenzene	957	219 ± 117	213 ± 31	248 ± 51	234 ± 41	137 ± 20
1-Ethyl-3-methylbenzene	965	574 ± 300	640 ± 152	829 ± 241	753 ± 31	504 ± 34
C3-Alkylbenzene(isomer)	966	374 ± 148	389 ± 95	526 ± 122	435 ± 61	297 ± 32
Trimethylbenzene(isomer)	972	486 ± 239	506 ± 80	533 ± 115	556 ± 86	340 ± 22
C3-Alkylbenzene(isomer)	983	287 ± 142	323 ± 133	417 ± 195	346 ± 47	229 ± 31
Trimethylbenzene(isomer)	997	1911 ± 330	1186 ± 142	1479 ± 301	1252 ± 203	869 ± 28
C4-Alkylbenzene(isomer)	1014	133 ± 92	147 ± 27	144 ± 5	147 ± 36	103 ± 31
Cymene(isomer)	1025	77 ± 40	124 ± 18	164 ± 20	111 ± 20	9 ± 6
Trimethylbenzene	1027	264 ± 135	294 ± 35	360 ± 63	315 ± 55	197 ± 12
Cymene(isomer)	1028	178 ± 99	201 ± 42	204 ± 28	215 ± 42	138 ± 13
Diethylbenzene	1053	114 ± 65	145 ± 21	152 ± 12	134 ± 41	127 ± 6
C4-Alkylbenzene(isomer)	1055	239 ± 127	270 ± 17	225 ± 23	279 ± 72	214 ± 10
C4-Alkylbenzene(isomer)	1061	316 ± 158	351 ± 42	366 ± 43	308 ± 92	176 ± 6
C4-Alkylbenzene(isomer)	1071	430 ± 154	418 ± 41	376 ± 46	404 ± 78	296 ± 19
C4-Alkylbenzene(isomer)	1080	159 ± 74	188 ± 34	212 ± 20	234 ± 47	153 ± 31
C4-Alkylbenzene(isomer)	1082	188 ± 91	226 ± 41	255 ± 38	291 ± 48	191 ± 19
C4-Alkylbenzene(isomer)	1088	219 ± 89	302 ± 51	355 ± 45	348 ± 70	228 ± 34
C4-Alkylbenzene(isomer)	1110	114 ± 64	130 ± 15	130 ± 14	139 ± 27	93 ± 15
Decahydro-2-methylnaphthalene	1116	264 ± 99	140 ± 12	95 ± 16	102 ± 17	71 ± 10
Trimethylbenzene(isomer)	1119	145 ± 82	166 ± 23	139 ± 100	249 ± 116	196 ± 44
Trimethylbenzene(isomer)	1124	163 ± 90	187 ± 22	216 ± 40	214 ± 19	137 ± 26
C5-Alkylbenzene(isomer)	1201	54 ± 28	67 ± 8	42 ± 7	56 ± 15	50 ± 3
1,2,3,4-Tetrahydro-2-methylnaphthalene	1221	108 ± 65	95 ± 17	77 ± 10	105 ± 34	86 ± 17
1,2,3,4-Tetrahydro-6-methylnaphthalene	1274	-	-	-	173 ± 13	181 ± 66
1,2,3,4-Tetrahydro-5-methylnaphthalene	1300	84 ± 41	118 ± 18	114 ± 25	119 ± 24	129 ± 21
1,2,3,4-Tetrahydro-2,7-dimethylnaphthalene	1325	131 ± 67	145 ± 77	173 ± 34	183 ± 44	210 ± 42
1,2,3,4-Tetrahydro-dimethylnaphthalene	1403	-	-	-	94 ± 52	137 ± 41
Dimethylnaphthalene	1433	57 ± 20	56 ± 22	75 ± 25	59 ± 16	35 ± 13
1-Butylhexylbenzene	1541	210 ± 15	218 ± 70	155 ± 85	82 ± 21	122 ± 66
1-Pentylhexylbenzene	1636	181 ± 25	180 ± 99	118 ± 78	48 ± 12	109 ± 68
1-Butylheptylbenzene	1640	179 ± 40	177 ± 76	119 ± 70	40 ± 18	99 ± 63
1-Pentylheptylbenzene	1733	267 ± 131	345 ± 181	155 ± 51	73 ± 28	181 ± 121
1-Butyloctylbenzene	1738	142 ± 82	152 ± 99	69 ± 33	22 ± 4	74 ± 41
Aldehydes(9)						
2-Methyl-2-butenal	754	107 ± 24	64 ± 11	46 ± 10	41 ± 5	41 ± 8
Hexanal	807	113 ± 12	721 ± 452	905 ± 264	916 ± 533	1008 ± 897
Heptanal	904	306 ± 37	495 ± 200	523 ± 113	681 ± 67	672 ± 58
Octanal	1004	167 ± 86	351 ± 85	382 ± 48	706 ± 89	624 ± 18
Nonanal	1104	1354 ± 141	2756 ± 1107	1873 ± 225	1813 ± 148	1867 ± 506
Decanal	1205	296 ± 67	431 ± 60	297 ± 31	306 ± 65	302 ± 85

continued on next page

Table 1. Continued

Compound name by class ¹⁾	RI ²⁾	Irradiation dose (kGy) ³⁾				
		0	1	3	5	10
(E,E)-2,4-Decadienal	1318	22±6	553±567	154±60	43±12	110±52
4-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyde	1403	244±60	106±2	105±74	56±88	7±3
Dodecanal	1409	177±158	281±25	246±55	177±54	384±96
Ketones(5)						
3-Hydroxy-2-butanone	724	1308±379	1336±243	1083±156	615±185	466±15
4-Methyl-2-pentanone	751	23±16	40±2	57±12	46±9	28±6
2,4-Dimethyl-3-pentanone	802	118±145	260±217	388±108	182±124	154±147
3-Methyl-2-heptanone	861	141±191	70±32	79±21	93±9	77±4
2,6-di-Butyl-2,5-cyclohexadiene-1,4-dione	1478	171±78	284±13	223±99	525±616	209±20
Miscellaneous compounds(14)						
Tetrahydro-2H-pyran	721	47±66	59±42	42±29	39±28	129±10
2-Methyl-3-pentanol	807	970±335	1820±191	1638±122	1458±319	1554±68
Butyl acetate	820	-	360±12	483±57	500±13	-
α -Pinene	938	189±97	268±30	323±51	362±86	293±53
β -Pinene	981	153±86	276±31	372±66	433±93	330±81
Hexanoic acid	985	403±109	610±141	446±161	430±259	311±149
Limonene	1032	196±112	335±63	451±71	346±77	486±83
Benzothiazole	1232	100±50	143±14	89±55	128±29	111±22
α -Copaene	1386	198±46	209±19	141±59	90±30	132±20
Junipene	1421	376±111	344±124	291±107	186±34	207±67
Geranylacetone	1454	73±11	89±21	57±22	55±10	77±7
Isopropyl myristate	1821	251±78	371±46	130±55	1153±844	-
Hexadecanoic acid	1957	606±497	862±2	5173±60	-	-
1-Methylethyl hexadecanoate	2029	372±110	683±379	460±309	482±212	299±63

¹⁾Compounds were tentatively identified by standard MS library data (Wiley 275k, Hewlett-Packard Co., USA).

²⁾Retention index.

³⁾Mean concentration (ng/g) of duplicate GC/MS analysis for 2 LLCE extracts.

Concentration of each compound was calculated as a relative content to TMP concentration put in sample (136.2 $\mu\text{g/g}$) (factor=1).

oate 등 3종의 에스테르화합물류도 검출되었는데 일반적으로 에스테르화합물은 알콜류와 카르복실산의 에스테르화에 의해 형성된다[7].

휘발성 조사물질의 선정

방사선 조사된 돼지고기에서 검출된 휘발성 향기성분중 방사선조사 판별을 위한 휘발성 조사물질(marker 물질)의 선정을 위하여 방사선조사 선량별에 따라 돼지고기에서 검출된 109종의 휘발성 화합물중 비조사된 돼지고기(0 kGy)에서 검출된 휘발성성분들은 모두 제외시켰으며 방사선 조사 선량증가에 대해 함량이 양 (+)의 상관성을 가지며 증가하는 휘발성성분만을 선정하였다. 그 결과 탄화수소류

중의 decene, 방향족화합물류중 1,2,3,4-tetrahydro-6-methylnaphthalene 및 1,2,3,4-tetrahydro-dimethylnaphthalene 등 총 3종의 화합물이 marker 물질로 선정되었다. 한편 기타 화합물류중 butyl acetate도 비조사 시료와 10 kGy 조사 시료에서 검출되지 않았는데 10 kGy를 고려하지 않고 0 - 5 kGy의 선량구간에 대한 함량변화의 상관성을 조사한 결과 r=0.83의 비교적 높은 양의 상관성을 나타내었다. 하지만 선량의 증가에 대해 지속적인 검출이 되지 않았으므로 marker물질로서의 조건에 불충분하였다. 한편 decene은 1 kGy로 조사된 시료에서부터 검출되기 시작하였으며, 나머지 2종의 방향족화합물류는 모두 5 kGy이상으로 조사된 시료에서 검출되었다. 위 3종의 marker 물질에 대한 방사

Table 2. Statistical data obtained from the linear regression equation $Y=a * X + b$ as applied to the analysis of volatile flavor compounds in irradiated pork meats

Compound	RI	Y = a * X + b		
		a	b	r
Decene	984	20.49	22.38	0.93
1,2,3,4-Tetrahydro-6-methylnaphthalene	1274	5.86	4.81	0.56
1,2,3,4-Tetrahydro-dimethylnaphthalene	1403	15.34	-12.02	0.93

선 조사선량 및 함량변화간의 회귀방정식 및 상관계수 (r)는 Table 2에 나타내었으며, 이 중 decene은 $r=0.93$ 으로 방사선량 증가와 함께 상관성이 아주 높았다. 반면 1,2,3,4-tetrahydro-dimethylnaphthalene은 $r=0.93$ 으로 높았으나 5 kGy 이상에서 검출되었고, 1,2,3,4-tetrahydro-6-methylnaphthalene은 상관계수 $r=0.56$ 의 낮은 상관성을 나타내어, 위 2종의 화합물은 marker 물질로는 부적합하였다. 본 실험에서는 신선한 시료를 방사선 조사한 직후에 분석한 결과만을 바탕으로 한 것이다. 따라서 차후에는 동일한 시료를 저장하면서 휘발성성분을 분석함으로써 방사선 조사 직후의 돼지고기에서 선정된 본 marker 물질이 저장 중에도 지속적으로 검출되는지 검토할 뿐만 아니라 저장 중에 검출되기 시작하는 새로운 marker 물질을 선정하는 연구가 계속되어야 할 것 판단되었다.

요 약

각 선량별(0, 1, 3, 5, 10 kGy)로 조사된 돼지고기를 시료로 하여 LLCE법 및 GC/MS법으로 휘발성성분을 분석·동정함으로써 방사선 조사선량과 양의 상관성을 가지는 휘발성 조사물질을 구명하여 방사선 조사 판별을 위한 marker 물질로 제시하고자 하였다. 그 결과 총 109종의 휘발성성분이 방사선조사된 돼지고기에서 검출되었으며 이는 탄화수소류, 방향족화합물류, 알데히드류, 케톤류 및 기타화합물류로 구성되어 있었다. 이 중 탄화수소류(42종)와 방향족화합물류(39종)가 가장 많이 검출되었으며, 이 중 decene, 1, 2,3,4-tetrahydro-6-methylnaphthalene 및 1,2,3,4-tetrahydro-dimethylnaphthalene 등 3종의 화합물이 방사선 조사선량

의 증가와 더불어 비례적으로 증가하는 양의 상관성을 나타내었다. 하지만 방사선 조사선량의 증가와 상관성(r)을 고려할 때 decene이 방사선 조사된 돼지고기의 판별을 위한 marker 물질로 적당하다고 생각된다.

감사의 글

본 연구는 농림부에서 시행한 1997년 농림기술개발사업(관리번호: 297040-3)에 의하여 수행된 연구결과의 일부이며, 연구비 지원에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- Ahn, D. U., C. Jo and D. G. Olson. 1999. Analysis of volatile components and the sensory characteristics of irradiated raw pork. *Meat Sci.* **54**, 209-215.
- Ahn, D. U., C. Jo and D. G. Olson. 1999. Volatile profiles of raw and cooked turkey thigh as affected by purge temperature and holding time before purge. *J. Food Sci.* **64**, 230-233.
- Ahn, D. U., D. G. Olson, J. I. Lee, C. Jo, C. Wu and X. Chen. 1999. Packaging and irradiation effects on lipid oxidation and volatiles in pork patties. *J. Food Sci.* **63**, 15-19.
- Ahn, D. U., D. G. Olson, C. Jo, J. Love and S. K. Jin. 1999. Volatiles production and lipid oxidation in irradiated cooked sausage as related to packaging and storage. *J. Food Sci.* **64**, 226-229.
- Baek, H. H., K. R. Cadwallader, E. Marroquin and J. L. Silva. 1997. Identification of predominant aroma compounds in muscardine grape juice. *J. Food Sci.* **62**, 249-252.
- Borenstein, B. and R. H. Bunnell. 1966. Carotenoids: properties, occurrence and utilization in foods. *Food Res.* **15**, 195-276.
- Cha, Y. J., G. H. Lee and K. R. Cadwallader. 1997. Aroma-active compounds in salt-fermented anchovy, pp131-147, *In* Shahidi, F. and K. R. Cadwallader. (eds.), *Flavor and Lipid Chemistry of Seafoods*, American Chemical Society, Washington, DC.
- Cha, Y. J., H. Kim, S. Y. Park, S. J. Kim and Y. J. You. 2000. Identification of irradiation-induced volatile flavor compounds in irradiated beef meats. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* **29**, 1042-1049.

9. Chung, H. W., H. Delincée, and J. H. Kwon. 2000. Phostostimulated luminescence-thermluminescence application to detection of irradiated white ginseng powder. *Korean J. Food Sci. Technol.* **32**, 265-270.
10. Hands, E. S. 1996. Lipid composition of selected foods, p.441, In Hui, Y. H (ed.), *Bailey's industrial oil and fat products; Edible oil and fat products: General applications*, Vol. 1, John Wiley & Sons Inc., New York.
11. Hites, R. A. and K. Biemann. 1970. Computer evaluation of continuously scanned mass spectra of gas chromatographic effluents. *Anal. Chem.* **42**, 855-860.
12. Ho, C. T. and Q. Chen. 1993. Lipid in food flavors. pp. 2-14, In Ho, C. T. and T. G. Hartman (eds.), *Lipids in Food Flavors*, American Chemical Society, Washington, DC.
13. Hwang, K. T., J. Y. Park and C. K. Kim. 1997. Application of hydrocarbons as marker for detecting post irradiation of imported meat and fish. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* **26**, 109-115.
14. Jeong, S. K., J. H. Park, S. T. Ji, K. J. Park, H. H. Kim, C. K. Hyun and H. K. Shin. 2000. Discrimination of irradiated beef using Comet assay. *Korean J. Food Sci. Technol.* **32**, 747-754.
15. Jo, C. and D. U. Ahn. 2000. Production of volatile compounds from irradiated oil emulsion containing amino acids or proteins. *J. Food Sci.* **65**, 612-616.
16. Kang, L. L., H. J., Kwak, B. H. Lee, K. H. Kim, M. W. Byun and H. S. Yook. 1998. Genotoxicological and acute toxicological safeties of gamma irradiated beef. *Korean J. Food Sci. Technol.* **30**, 775-780.
17. Kim, K. S., E. A. Kim, H. J. Lee, J. S. Yang and M. W. Byun. 1999. Quantitative comparison of radiation-induced hydrocarbons from irradiated beef, pork and chicken. *Korean J. Food Sci. Technol.* **31**, 301-307.
18. Kim, K. S., E. A. Kim, H. J. Lee, J. S. Yang, M. W. Byun, S. M. Kim and M. Y. Lee. 1999. Quantitative comparison of radiation-induced 2-alkylcyclobutanones from irradiated beef and chicken. *Korean J. Food Sci. Technol.* **31**, 1495-1502.
19. Nam, H. S., S. H. Woo, S. Y. Ly and J. S. Yang. 2000. Identification of irradiated fishes by ESR spectroscopy. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* **29**, 425-429.
20. Nawar, W. W. 1986. Volatiles from food irradiation. *Food Rev. Int.* **2**, 45-78.
21. Oh, K. N., J. Y. Park, K. E. Kim and J. S. Yang. 2000. Detection of irradiated fruits using the DNA Comet assay. *Korean J. Food Sci. Technol.* **32**, 531-537.
22. Olsen, D. G. 1998. Irradiation of food. *Food Technol.* **52**, 56-64.
23. Patterson, R. L. S. and M. H. Stevenson. 1995. Irradiation-induced off-odour in chicken and its possible control. *British Poultry Science* **36**, 425-441.
24. Pippen, E. L., E. P. Mecchi and M. Nonaka. 1969. Origin and nature of aroma in fat of cooked poultry. *J. Food Sci.* **34**, 436-442.
25. Shahidi, F., L. J. Rubin and L. A. D'Souza. 1986. Meat flavor volatiles: a review of the composition, techniques of analysis, and sensory evaluation. *CRC Critical Reviews in Food Science and Nutrition* **24**, 141-243.
26. Tanchotikul, U. and T. C. Y. Hsieh. 1991. Analysis of volatile flavor components in steamed rangia calm by dynamic head space sampling and simultaneous distillation and extraction. *J. Food Sci.* **56**, 327-331.
27. Yang, J. S., C. K. Kim and H. J. Lee. 1999. Detection of irradiated chicken, pork and beef by ESR spectroscopy. *Korean J. Food Sci. Technol.* **31**, 606-611.
28. Woo, S. H., S. D. Yi and J. S. Yang. 2000. Detection of irradiated agricultural products by thermoluminescence (TL). *Korean J. Food Sci. Technol.* **32**, 525-530.
29. 양재승. 1997. 일반식품중 조사식품의 검출법. *식품과학과 산업* **30**, 121-130.
30. 정형욱, 핸리텔린세, 권중호. 1999. 방사선 조사식품의 검지방법 연구. *식품공업* **148**, 55-71.

(Received December 11, 2000; Accepted January 22, 2001)