

전자코에 의한 감마선조사 생굴과 굴자숙액의 향기패턴 변화

한인준^{1,3}·박재석²·최종일¹·김재훈¹·송범석¹·윤요한¹·변명우¹·전순실³·이주운^{1*}
¹한국원자력연구원 정읍방사선과학연구소, ²식품의약품안전청 위해기준과, ³순천대학교 식품영양학과

Change in Flavor Patterns of Gamma Irradiated Raw Oyster and Oyster Cooking Drip Determined using an Electric Nose

In-Jun HAN^{1,3}, Jae-Seok PARK², Jong-il CHOI¹, Jae-Hun KIM¹, Beom-Seok SONG¹,
 Yohan YOON¹, Myung-Woo BYUN¹, Soon-Sil CHUN³ and Ju-Woon LEE^{1*}
¹Advanced Radiation Technology Institute, Korea Atomic Energy Research Institute,
 Jeongeup 580-185, Korea
²Food & Risk Standardization Team, KFDA, Seoul 122-704, Korea
³Department of Food & Nutrition, Sunchon National University, Suncheon 540-742, Korea

This study was conducted to evaluate changes in the flavor patterns of gamma irradiated raw oyster and oyster cooking drip using an electronic nose, which consisted of a GC equipped with a surface acoustic wave sensor. The raw oyster was irradiated with 1, 2, 3, 4 and 5 kGy, while the oyster cooking drip was irradiated with 10 and 50 kGy. In the case of raw oyster, the intensities of peaks at retention times (RT) of 2.1 s and 6.8 s were increased, but the peak at a RT of 9.0 s was decreased depending on irradiation dose. In the case of oyster cooking drip, the intensities of peaks at RT 2.5 s and RT 4.1 s increased linearly, but at the peak at RT 5.1 s decreased as the irradiation dose increased. The total amount of flavor components measured in raw oyster increased, while that of oyster cooking drip decreased in response to irradiation.

Key words: Electronic nose, Oyster, Oyster cooking drip, Flavor pattern, SAW sensor

서론

굴은 우리나라의 대표적인 양식수산물로 2007년 양식수산물 중 생산액 5위, 수출액 3위로써 매우 중요한 위치의 수산자원 중 하나이다. 이러한 굴은 알(생)굴, 건굴, 냉동굴, 통조림 형태로 가공되어 유통되고 있으며, 이 중 국내에서는 전체 유통량 중 생굴에 대한 수요가 2004년 60.3%, 2005년 66.1%, 2006년 66.2%로 가장 많은 비중을 차지하고 있다(KNSO, 2008). 그러나 생굴은 근래에 들어 증가하고 있는 식중독 사고의 주된 원인 중 하나인 어패류 및 가공품 중 하나으로써 위생학적인 안전성의 확보가 시급한 실정이다. 더불어 국제적으로 비판세 무역장벽인 위생조건을 강화하여 자국의 수산물을 보호하고 있는 추세이다(Park and Kim, 2008). 그러므로 식중독의 발생을 줄이고, 국내에서 생산되는 굴에 대한 국제 경쟁력을 높이기 위해서는 양식 환경의 개선과 함께 위생적인 가공과정이 수반되어야만 한다. 이러한 굴의 살균 방법으로는 가열처리와 초고압처리가 주로 사용될 수 있으나(Ohshima et al., 1993; Patterson, 2005), 기존의 방법들은 생물이 아닌 가공굴로서의 위생학적 안전성은 확보할 수 있는 반면, 생굴 특유의 조직감과 풍미를 저하시키는 단점을 가지고 있다. 이러한 단점을 보완하기 위해 방사선 조사 기술을 이용한 살균

법이 연구되어 있다(Jakabi et al., 2003). 방사선 조사는 IAEA/WHO 등의 국제 기구에서 이미 그 안전성이 확인된 비가열 방식으로 멸균 또는 살균이 가능하며 완전 포장상태에서도 방사선 처리가 가능하기 때문에 교차오염 방지도도 탁월한 것으로 알려져 있다(Shay et al., 1988; Thayer, 1993; WHO, 1981).

아울러 굴은 생굴 외에 통조림 및 건제품 등의 형태로 제조하여 소비되고 있는데(Kim et al., 2002), 이 때 가공과정에서 발생하는 부산물인 자숙액은 유효 영양성분, 맛 성분 및 건강 기능성 성분이 다량 함유되어 있어(Kim et al., 2001) 그 활용 가치가 높아 산업적으로 매우 귀한 수산 가공부산물이다. 한편, 최근 천연 추출물에 감마선 조사기술을 이용할 경우 색도 개선이 가능하며, 이와 함께 기존의 생리활성 역시 유지된다는 연구결과가 있어 굴 자숙액의 생리활성을 개선하여 식품 및 의약산업에서의 이용 가능성이 제시되고 있다(Kim et al., 2007; Lee et al., 2008).

하지만, 이러한 생굴과 굴자숙액의 위생학적 안전성 확보와 이화학적 특성 향상을 위한 감마선 조사에 따른 관능적 변화에 관한 연구 결과는 많지 않은 실정이다. 관능적으로 중요시되는 향기의 측정 방법으로는 관능검사와 GC/MS 분석법 등이 있다. 이들 중 관능검사의 경우 특성을 가지고 있는 특정 향기에 대한 분석은 불가능하며, 후각이 쉽게 피로해지고,

*Corresponding author: sjwlee@kaeri.re.kr

개인의 취향에 따른 차이가 나타날 수 있다 (Vincent, 1999). GC/MS의 경우 정성 및 정량분석이 가능하고 향에 관여하는 다양한 성분의 종류와 농도를 알아낼 수 있지만 각 성분 간의 상호작용에 따른 복합적인 향의 특성을 표현해 낼 수 없으며 (Kim, 1997; Miriam et al., 1999), 복잡한 전처리 과정과 성분마다 column을 교체해야하며 기준물질을 설정하기 쉽지 않다는 단점을 가지고 있다 (Noh and Ko, 1997). 이와 같은 단점들을 보완하기 위해 사람의 후각체계를 모방한 전자코(Electronic nose) 시스템이 고안되었다 (David et al., 1998).

따라서 본 연구에서는 굴과 굴자숙액의 방사선 조사에 따른 향기패턴 변화를 전자코 시스템을 이용하여 측정, 비교하였다. 이와 함께 가공과정에서 품질을 확인할 수 있는 한 방법으로써 전자코의 응용 가치를 확인하고자 하였다.

재료 및 방법

실험 재료 및 감마선 조사

본 연구에 사용된 굴 (*Crassostrea gigas*)는 지역 마트에서 판매하는 탈각된 생굴을, 굴자숙액은 굴액기스 (oyster boiled extract, 55 Brix, Daecil Fisheries Co. Ltd., Geoje, Korea)를 구입하여 사용하였다. 생굴의 경우 관능 및 국외 허가 선량 (FDA, 2005)을 고려하여 5 kGy 이하의 낮은 선량이 적용되었으나, 굴자숙액의 경우, Kim 등 (2007)과 Choi 등 (2009)의 방사선 조사에 의한 색상 및 기능성 변화에 대한 선행 연구를 참고하여 기능성 향상과 색상 개선을 목적으로 10 및 50 kGy의 흡수 선량이 되도록 감마선을 조사하였다.

시료의 감마선 조사는 선원 11.1 PBq, Co-60 감마선 조사시설 (IR-70 gamma irradiator, MDS Nordion, Canada)을 이용하여

실온에서 시간당 10 kGy의 선량율로 생굴은 1, 2, 3, 4 및 5 kGy, 굴자숙액은 10 및 50 kGy의 흡수선량이 되도록 조사하였다. 조사 후 총 흡수선량 확인은 alanine dosimeter (Oeric cerous dosimeter, Bruker Instruments, Rheinstetten, Germany)를 사용하였다. Dosimetry 시스템은 국제원자력기구 (IAEA)의 규격에 준용하여 표준화한 후 사용하였으며, 총 흡수선량의 오차는 2% 이내였다.

향기패턴 분석

감마선 조사된 굴과 굴자숙액은 액체질소에서 급속히 동결 시킨 후 -70°C deep freezer에서 보관하였다. 향기패턴 분석은 GC-SAW (Gas Chromatogram-Surface Acoustic Wave) sensor (SAW sensor, Electronic Sensor Technology, Newbury park, CA)가 장착된 전자코 (zNose 7100, Electronic Sensor Technology, Newbury park, CA)로 Kim 등 (2004)의 방법을 수정하여 측정하였다. 즉, 시료 5 g을 40 mL vial에 넣어 4°C 냉장고에서 30분간 방치 후 측정하였다. 이 때 사용된 기기의 온도 조건은 SAW sensor는 30°C, column은 60°C, valve는 120°C, inlet는 150°C, trap은 220°C 이었다. 측정된 향기패턴 결과는 VaporPrint™ 프로그램 (MicroSense 4.88, Electronic Sensor Technology, Newbury park, CA)을 이용하여 분석하였다.

통계처리

향기패턴에서 나타난 결과 중 peak의 amount 결과들은 평균 값 ± 표준편차로 나타내었으며, SPSS (Windows ver. 11.0, SPSS Inc., Chicago, IL)를 이용하여 각 시료간의 유의성을 확인한 후 ($p < 0.05$) Duncan's multiple range test로 사후검정을 실시하였다.

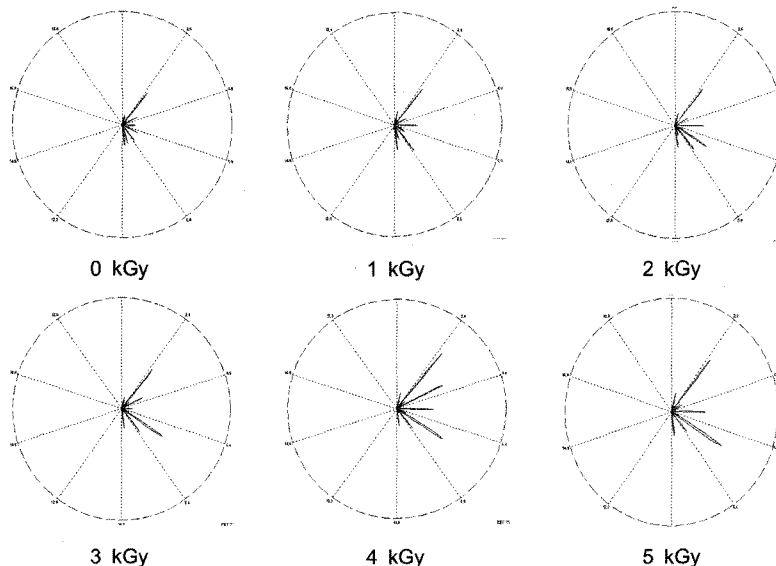


Fig. 1. Polar graphs of peaks for gamma-irradiated raw oyster by electronic nose.

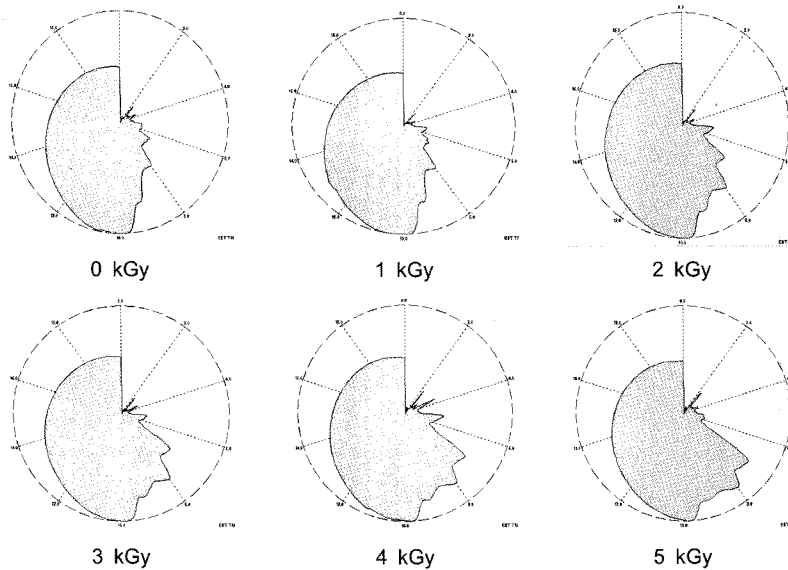


Fig. 2. Polar graphs of frequency for gamma-irradiated raw oyster by electronic nose.

Table 1. Change in the amount of flavor components of gamma-irradiated raw oyster by electronic nose.

(unit : Kct/sec)

Irradiation dose (kGy)	Retention time (sec)			
	2.1	6.8	9.0	total
0	556.5±166.17 ^a	0±0 ^a	704.50±123.74 ^b	4697.0±270.11 ^a
1	786.0±22.63 ^b	366.0±94.75 ^a	547.5±146.37 ^b	6283.0±226.27 ^{ab}
2	827.5±62.93 ^{bc}	1074.5±378.30 ^b	291.0±59.40 ^b	6967.5±630.03 ^{bc}
3	914.0±33.94 ^{bc}	1669.0±151.32 ^{bc}	176.0±42.43 ^b	6449.5±23.33 ^{ab}
4	1250.0±38.18 ^d	1933.5±60.10 ^{cd}	124.5±19.09 ^a	8565.5±605.99 ^c
5	1030.5±85.56 ^c	2196.0±162.63 ^d	115.5±51.62 ^a	7132.5±1447.45 ^{bc}

Values are mean±standard deviation (n=3).

^{a-d}Mean values within a column followed by the different letters are significantly different (p<0.05).

결과 및 고찰

생굴의 향기패턴

1, 2, 3, 4 및 5 kGy의 흡수 선량으로 감마선 조사된 생굴의 향기패턴 변화를 전자코로써 분석한 결과를 Fig. 1과 Fig. 2에 나타내었다. 이 그래프들은 초기 정체 시간으로부터 마지막 성분이 검출된 머무름 시간까지를 360도 원형 형태로 표시한 것으로 감마선 조사 선량의 변화에 따른 향기패턴의 변화를 관찰할 수 있었다.

특히 감마선 조사 선량에 따른 그래프 변화에서 Retention time (RT) 2.1 sec, 6.8 sec 및 9.0 sec peak의 변화가 두드러지게 나타났다. 이렇게 나타난 각 시간대별 peak amount의 증감을 Table 1에 나타내었다. RT 2.1 sec와 6.8 sec peak는 감마선 조사에 따른 증가를 보였으며, RT 9.0 sec peak는 감소하였다. 특히 RT 6.8 sec의 peak는 비조사구에서는 나타나지 않았으나 감마선 조사구에는 조사 선량이 증가함에 따라 증가하는 경향을 뚜렷이 확인할 수 있었다. Table 1로부터 전체 향기성분량

은 증가하는 것으로 나타나, 생굴에 있어 감마선 조사에 따른 향기패턴의 차이를 전자코로써 확인할 수 있었다.

전자코를 이용한 분석은 신속하고 편리한 비파괴적인 분석 방법으로 GC와 달리 배합된 전체의 향을 감지하는 특성을 가지고 있어 사람과 유사하게 반응하거나 사람이 감지하지 못하는 화학물질도 반응하는 특징을 가지고 있다 (Hong, 1996). 특히 SAW센서를 사용하는 전자코의 경우 한 시료에 대한 검출기의 검출 감도가 허용하는 범위 내 모든 성분에 대한 종합적인 데이터 정보를 제공한다. 또한 GC를 활용하므로 온도 프로그래밍에 의해 휘발성분의 끓는점 차이와 column-시료간의 극성에 따라 1차로 분리하고, 분리된 성분이 순차적으로 SAW센서에 흡착과 탈착을 하면서 일어나는 frequency의 변화를 이용하여 물질을 검출할 수 있다 (Noh and Oh, 2002). 그러므로 SAW 센서를 이용한 전자코를 감마선 조사된 생굴에 응용시 보다 신속하고 정확한 향기패턴구분이 가능할 것이다.

본 연구 결과는 홍삼분말에 감마선 (5 kGy) 조사 및 훈증

처리하여 저장기간·저장온도별로 전자코를 이용하여 향의 변화 분석 (Shin et al., 2003), 계란에 방사선 조사와 high hydrostatic pressure 처리에 의한 향기 패턴 변화 분석 (Andrassy et al., 2006; Seregely et al., 2006), 다진 쇠고기를 감마선 조사와 high hydrostatic pressure 처리에 따른 향기 패턴 변화 (Hassan et al., 2002) 등의 연구에서 각종 처리구와 비처리구의 향기패턴이 구분되었다는 결과와 일치하였다. 특히 Park 등 (2008)은 감마선 조사한 생굴에서 조사 선량이 증가함에 따라 지질산패도는 증가하였고 반면 관능적 품질은 낮아졌다고 하였는데, 이로 미루어 RT 6.8 sec의 peak는 감마선 조사에 의한 불쾌취를 형성하는 주된 휘발성 성분으로 사료된다. 그러나 이를 확인하기 위해서는 GC 및 GC/MS 등을 이용한 정량분석과 관능검사가 추가되어야 할 것이다.

굴자숙액의 향기패턴

감마선 조사한 굴자숙액의 향기패턴 변화를 전자코로써 분석·비교한 결과를 Fig. 3 및 Fig. 4에, 변화가 있는 시간대의 peak amount는 Table 2에 나타내었다.

조사 선량이 증가할수록 RT 2.5 sec, 4.1 sec 및 5.1 sec peak의 변화가 가장 두드러지게 나타났다. RT 2.5 sec와 4.1 sec의 peak는 감마선 조사 선량의 증가에 따라 동시에 증가하는 것으로 나타났으나, RT 5.1 sec의 peak는 반대로 감소하는 경향을 보였다. 감마선 조사된 생굴의 향기패턴 변화와 달리 굴자숙액의 경우 감마선 조사 선량이 증가할수록 전체적인 향기성분량은 줄어드는 결과를 보였다. 이로 미루어 굴자숙액에 대한 감마선 조사는 굴자숙 향기를 감소시키는 역할을 하는 것으로 사료된다.

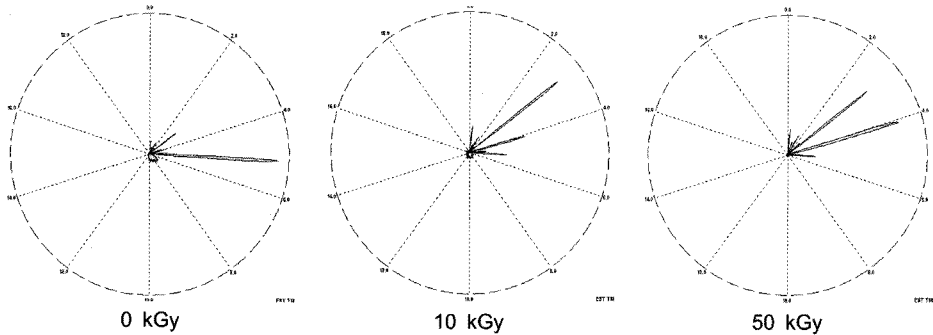


Fig. 3. Polar graphs of peaks for gamma-irradiated oyster cooking drip by electronic nose.

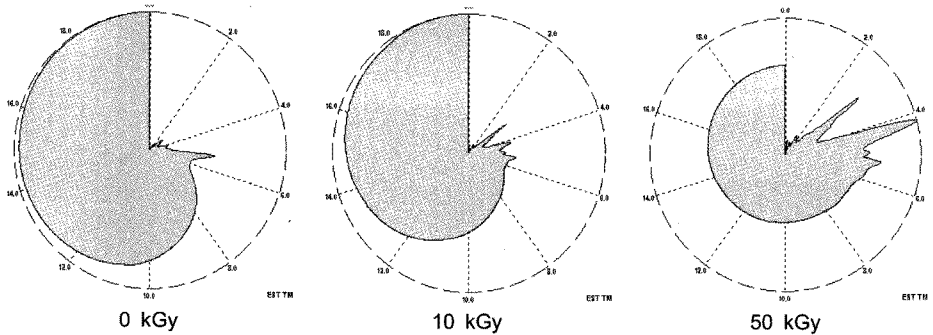


Fig. 4. Polar graphs of frequency for gamma-irradiated oyster cooking drip by electronic nose.

Table 2. Change in the amount of flavor components of gamma-irradiated oyster cooking drip by electronic nose. (unit : Kct/sec)

Irradiation dose (kGy)	Retention time (sec)			
	2.5	4.1	5.1	total
0	125.67±61.436 ^a	443.33±107.342 ^a	9004.00±2239.654 ^a	16404.67±4197.287 ^a
10	277.67±86.025 ^b	1488.67±645.776 ^{ab}	1043.33±249.211 ^b	6588.00±791.228 ^b
50	446.33±38.734 ^c	2448.33±914.476 ^b	736.67±144.687 ^b	7480.67±354.030 ^b

Values are mean±standard deviation (n=3).

^{a-c}Mean values within a column followed by the different letters are significantly different (p<0.05)

사 사

본 연구는 해양수산부 마린바이오 21사업의 해양바이오프로세스연구단 연구비 지원 (과제관리번호 M2007-05)에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- Andrassy, E., Farkas, J., Seregely, Z., Dalmadi, I., Tuboly, E. and Lebovics, V. 2006. Changes of hen eggs and their components caused by non-thermal pasteurizing treatments: II. Some non-microbiological effects of gamma irradiation or hydrostatic pressure processing on liquid egg white and egg yolk. *Acta Aliment.*, 35, 305-318.
- Choi, J.I., Kim, Y.J., Sung, N.Y., Kim, J.H., Ahn, D.H., Chun, B.S., Cho, K.Y., Byun, M.W. and Lee, J.W. 2009. Investigation on the Increase of Antioxidant Activity of Cooking Drip from *Enterococcus doleini* by Irradiation. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.*, 38, 121-124.
- David, C.L., Don, A.B. and Graham, A.B. 1998. Electronic noses, prospects for applications in australian industry. Proceedings of the second international conference on knowledge-based intelligent electronic systems, 21-23, 126-163.
- FDA. 2005. Code of Federal Regulation, part 179, sub part 179.26. Available from: <http://www.ecfr.gpoaccess.gov>.
- Hassan, Y., Meszaros, L., Simon, A., Tuboly, E., Mohacsi-Farkas, C.S. and Farkas, J. 2002. Comparative studies on gamma radiation and high pressure induced effects on minced beef. *Acta Aliment.*, 31, 253-264.
- Hong, H.K. 1996. Gas identification using micro-gas sensor array and neutral-network pattern recognition. *Sens. Act.*, B33, 68-71.
- Jakabi, M., Gelli, D.S., Torre, J.C.M.D., Rodas, M.A.B., Franco, B.D.G.M., Destro, M.T. and Landgraf, M. 2003. Inactivation by ionizing radiation of *Salmonella* Enteritidis, *Salmonella* Infantis, and *Vibrio* Parahaemolyticus in oyster (*Crassostrea brasiliana*). *Food Prot.*, 66, 1025-1029.
- Kang, J.Y., Nam, K.H., Roh, T.H., XU, Z. and Oh, K.S. 2007. The character impact precursors and flavor constituents of the odor evolved from cooked oyster. *J. Agri. Life Sci.*, 41, 33-45.
- Kim, G., Lee, K.J., Choi, K.H., Choi, D.S., Son, J.R., Kang, S. and Chang, Y.C. 2004. Odor analysis for beef freshness estimation with electronic nose. *J. Bios. Eng.*, 29, 317-322.
- Kim, H.J., Choi, J., Lee, H.S., Kim, J.H., Byun, M.W., Chun, B.S., Ahn, D.H., Yook, H.S. and Lee, J.W. 2007. Improvement of physiological activity of the ethanol extract from boiled-water of *Enterococcus doleini* by gamma irradiation. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.*, 36, 1612-1616.
- Kim, J.S., Heu, M.S. and Yeum, D.M. 2001. Component characteristics of canned oyster processing waste water as a food resource. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.*, 30, 299-306.
- Kim, J.S., Yeum, D.M., Kang, H.G., Kim, I.S., Kong, C.S., Lee, T.G. and Heu, M.S. 2002. Fundamentals and applications for canned foods. Hyoil Publishing Co., Seoul. pp.351-360.
- Kim, S.R. 1997. Flavor analysis of food by electronic nose, *Food Sci. Ind.*, 30, 126-133.
- KNSO, 2009. Available from: <http://www.nso.go.kr>.
- Lee, H.S., Kim, H.J., Choi, J., Kim, J.H., Kim, J.K., Chun, B.S., Ahn, D.H., Chung, Y.J., Kim, Y.J., Byun, M.W. and Lee, J.W. 2008. Antioxidant activity of the ethanol extract from cooking drips of *Thunnus thynnus* by gamma irradiation. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.*, 37, 810-814.
- Miriam, M., Marc, B. and Omowunmi, A.S. 1999. Strategies for improving the analysis organic compounds using GC-based electronic nose. In electronic nose and sensor array based systems. W. Jeffrey Hurtst, eds. Proceedings of 5th international symposium on olfaction and electronic nose, Technomic publishing Co., pp.27-42.
- Noh, B.S. and Ko, J.W. 1997. Discrimination of the Habitat for agricultural products by using electronic nose. *Food Eng. Prog.*, 1, 103-106.
- Noh, B.S. and Oh, S.Y. 2002. Application of electronic nose based GC-SAW. *Food Sci. Ind.*, 35, 50-56.
- Ohshima, T., Ushio, H. and Koizumi, C. 1993. High pressure processing of fish and fish products. *Trends Food Sci. Technol.*, 4, 370-375.
- Park, K.S. and Kim, H.J. 2008. Oyster supply and demand in Korea : Trends and challenges. *KMI Maritime review*, 287, 47-60.
- Park, J.S., Park, J.N., Park, J.G., Han, I.J., Jung, P.M., Song, B.S., Choi, J.I., Kim, J.H., Han, S.B., Byun, M.W. and Lee, J.W. 2008. Microbiological, physicochemical, and sensory characteristics of gamma-irradiated fresh oysters during storage. *J. Radiat. ind.*, 2, 85-91.
- Patterson, M.F. 2005. A review: Microbiology of pressure treated foods. *J. Appl. Microbiol.*, 98, 1400-1409.
- Seregely, Z., Farkas, J., Tuboly, E. and Dalmadi, I. 2006. Investigating the properties of egg white pasteurised

- by ultra-high hydrostatic pressure and gamma irradiation by evaluating their NIR spectra and chemosensory array sensory signal responses using different methods of qualitative analysis. *Chemo. Intellig. Lab. Sys.*, 82, 115-121.
- Shay, B.J., Egan, A.F. and Wills, P.A. 1988. The use of irradiation for extending the storage life of fresh and processed meats. *Food Technol. Aust.*, 40, 310-313.
- Shin, J.A., Kwon, J.H. and Lee, K.T. 2003. Aroma analysis by the electronic nose on red ginseng powder treated with gamma radiation, methyl bromide and phosphine. *Korean J. Food Sci. Technol.*, 35, 825-829.
- Thayer, D.W. 1993. Extending shelf-life of poultry and red meat by irradiation processing. *J. Food Prot.*, 56, 831-837.
- Vincent, D. 1999. Electronic nose: principal and application. *Nature*, 402, 351-352.
- WHO. 1981. Wholesomeness of irradiation food (Report of A Joint FAO/IAEA/WHO Export Committee), Technical Report Series, 659, 7.

2009년 3월 2일 접수
 2009년 4월 23일 수정
 2009년 6월 8일 수리