

## 감마선 조사와 저장 기간에 따른 건멸치류의 품질 및 열발광 특성

노정은 · 변명우\* · 권중호

경북대학교 식품공학과, \*한국원자력연구소

## Quality and Thermoluminescence Properties of $\gamma$ -Irradiated Boiled-Dried Anchovies during Storage

Jung-Eun Noh, Myung-Woo Byun\* and Joong-Ho Kwon

Department of Food Science and Technology, Kyungpook National University

\*Korea Atomic Energy Research Institute

### Abstract

The effect of gamma irradiation was investigated on the microbiological and physicochemical qualities of boiled-dried anchovies (large- and small-sized) packed in PVC film (0.06 mm) during storage at  $15 \pm 1^\circ\text{C}$  for 6 months. On the other hand, thermoluminescence characteristics of minerals extracted from the sample were analyzed to evaluate its possibility in detecting the irradiated anchovies. The samples were contaminated by microbial levels of 104~106 CFU/g in total aerobic bacterial counts and negative in coliforms, which were different depending on the sample sizes. Gamma irradiation at 3 kGy was effective for improving the hygienic quality of both samples for 6 months, keeping the microbial population less than 20 CFU/g. Besides it was not detrimental to the quality attributes, such as instrumental color parameters (L, a, b,  $\Delta E$ ), browning, TBA value, volatile basic nitrogen, trimethylamine-N, and sensory properties (appearance, color, odor, taste, overall acceptability). However, storage conditions (time, temperature, packing) showed a critical factor influencing the quality changes of dried anchovies. Thermoluminescence analysis was proved to distinguish irradiated from non-irradiated anchovies by comparing both temperature at which glow curves appear and the curve intensity, that was possible even after 6 months at  $-20^\circ\text{C}$ .

**Key words :** boiled-dried anchovies, irradiation, quality, thermoluminescence

## 서 론

건어류는 여러 가지 형태로 가공되어 내수 및 수출입 되고 있으며, 2000년도 건멸치류의 교역량은 수입 2,159톤, 수출 869톤으로 전년도에 비해 큰 증가추세를 보이고 있다(1). 그러나 이들 건어류 제품들은 대부분이 영세한 환경에서 제조되고 있으므로 위생적 측면에서 품질관리의 중요성이 대두되고 있다(2).

현행 식품공전의 품질기준은 건어류의 경우 고유의 색깔과 향미를 가지고 이미·이취가 없어야 하고, 건어포류의 경우는 수분함량이 20% 이하, 조미건포류는 28% 이하이며, 이산화황 0.03 g/kg 이하, 미생물 규격은 대장균군이 음성(3)

으로 명시하고 있다.

식생활 패턴의 변화로 건어류 및 조미수산가공품의 수요가 증가하고 있으나 이들 제품은 대부분 저개발국에서 생산·제조되어 교역되고 있는 실정이므로 인체에 유해한 화학약품의 사용억제와 이를 대체하기 위한 방안이 요구되고 있다. 또한 주요 건어류 및 그 가공품의 수입부적합 현황(2000년 기준)(4)을 보면 수출국이 대부분이 베트남, 중국, 멕시코 등이고, 부적합 내역은 미생물 오염과 이산화황의 잔류가 주를 이루고 있으므로 건어류의 위생적 품질관리와 유통관리에 각별한 대책이 필요한 것으로 나타났다.

지금까지 건멸치의 품질 및 저장과 관련된 연구로서는 정미, 지방질 및 휘발성분(5, 6), 수분활성 및 갈변반응(7), 미생물오염 및 살균(8), 포장연구(9, 10), 저장 온·습도(11-13), 감마선과 품질안정성(14, 15) 등이 있으며, 국외에서는 감마선을 이용한 건어류 저장연구는 다수 있으나(16) 건멸치에 대한 연구는 미비한 실정이다.

아울러 방사선 조사식품의 생산과 교역이 예상되면서 유

Corresponding author : Joong-Ho Kwon, 702-701 Department of Food Sci. & Technol. Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea  
E-mail : jhkwon@knu.ac.kr

통 및 교역관리를 위한 방사선 조사 여부의 확인 연구가 요망되고 있다(17). 현재까지 실용 가능한 검지방법으로 주목되고 있는 분석법(18)으로는 열발광(thermoluminescence, TL), 전자스핀공명(electron spin resonance, ESR), hydrocarbon 및 2-alkylcyclobutanone, 광자극발광(photostimulated luminescence, PSL), single cell electrophoresis(DNA comet assay), Microbiological screening(DEFT/APC) 등이 대두되고 있으며, 이들 분석법들은 European standards로 정해진 바 있으나 국내에서는 여러 가지 분석법에 대한 연구단계(19)에 머무르고 있다.

건어류에 대한 방사선 조사는 살균·살충을 목적으로 여러 나라에서 허가되어 있으나 국내에는 허가되어 있지 않으며, 현재 국내에서는 건어류 분말의 위생화 처리를 위해 최고 7 kGy 이하의 감마선 조사가 허가되어 있는 실정이다(20). 본 연구는 연간 생산량이 20만톤에 이르고 있는 멸치류를 대상으로, 현재 소매시장에서 유통되고 있는 건멸치를 현행 포장상태에서 감마선 처리하고 저장 중 품질 변화와 조사 여부에 따른 열발광 특성을 검토하였다.

## 재료 및 방법

### 재료

본 실험에 사용된 대멸치(평균 체장은 73 mm, 체중 980 mg 내외, 수분 20.0%) 및 소멸치(16 mm, 체중 110 mg, 수분 34.5%)는 2000년 남해 충무에서 출하된 것을 대구 S시장에서 구입하여 사용하였다. 품질 특성 및 판능 검사를 위한 시료는 식품 포장용 PVC film(0.06 mm)으로 소단위(500 g) 포장하였고, 미생물 검사용 및 방사선 조사 검지용 시료는 low density polyethylene (LDP) bag을 사용하여 밀봉 포장하였다.

### 방사선 조사 및 저장

시료의 방사선 조사는  $^{60}\text{Co}$  감마선 조사시설(한국원자력연구소)을 이용하여 실온에서 시간당 일정한 선량율로 1~10 kGy의 총 흡수 선량을 얻도록 하였으며, 흡수선량 확인은 ceric/cerous dosimeter를 사용하였다. 감마선 조사된 시료는 비조사 시료와 함께, 품질실험용 시료는  $15 \pm 1^\circ\text{C}$ , 열발광 분석 시료는  $-20^\circ\text{C}$ 에서 각각 6개월 간 저장하면서 실험하였다.

### 미생물 검사

시료의 미생물 농도와 조사선량 및 저장기간에 따른 미생물 생육상태를 6개월 간 저장하면서 실험하였다. 총균수(total aerobic bacteria)는 APHA(21) 표준 방법에 따라 멸균 peptone 수로 10배수 연속 희석한 다음 plate count agar(Difco Lab., USA)를 사용하여  $37^\circ\text{C}$ 에서 20 시간 이상 배양한 후 생성된 미생물의 집락을 계수하여 시료 1 mL 당 미생물 수

(colony forming unit, CFU)로 나타내었다. 효모 및 곰팡이(yeasts & molds)(22, 23)는 potato dextrose agar(Difco, Lab, USA)를 사용하여 살균된 10% tartaric acid로 pH를 3.5로 조절한 후 평판법으로  $30^\circ\text{C}$ 에서 2일간 배양한 후 계수하였다. 대장균군(coliforms)(24)은 desoxycholate lactose agar(Difco, Lab., USA)를 이용하여 pour plate method로  $37^\circ\text{C}$ 에서 1~2일간 배양하여 적색의 집락을 계수하였다.

### 기계적 색도 측정

분말 시료를 사용하여 color & color difference meter(Minolta, CR-200, Japan)에 의해 Hunter scale에 의한 L(명도), a(적색도), b(황색도) 및  $\Delta E$ (색차) 값을 5회 반복 측정하여 평균값으로 나타내었다. 이 때 표준 백판의 L, a, b 값은 각각 97.66, -0.36 및 1.92 이었다(25).

### 갈색도 측정

시료의 갈색도는 지질 산화에 의한 갈변과, 비효소적 Maillard 반응에 의한 수용성 갈변으로 구분하여 측정하였다. 즉, Han 등에 의한 방법(26) 따라 지질 산화에 의한 갈색(lipophilic brown pigment)는 chloroform-methanol(2:1, v/v) 용매로써, Chung과 Toyomizu(27)에 의한 방법에 따라 Maillard 반응에 의한 갈색도(hydrophilic brown pigment)는  $\text{H}_2\text{O}$ -methanol(1:1, v/v) 용매로써 각각 추출하여 420 nm에서 최대 흡광치(O.D./g) 단위로 나타내었다.

### TBA가 측정

방사선 조사 선량과 저장 기간에 따른 시료 중 지질 성분의 산패 정도를 알아보기 위해 Turner 등의 방법(28)에 준하여 지방질의 산화시 생성되는 malondialdehyde와 2-thiobarbituric acid(TBA)의 정색반응으로 비색 정량 하였다. 즉, 시료 1 g에 2 N phosphoric acid에 용해한 20% TCA(trichloroacetic acid) 용액 2.5 mL와 0.01 N TBA(2-thiobarbituric acid) 용액 5 mL를 가하여 열탕조에서 흔들어 주면서 30분간 가열한 후 ice bath에서 10분간 냉각시키고, isoamyl alcohol-pyridine(2:1, v/v) 용액 7.5 mL를 가한 뒤 2분간 mixing하였다. 상층액을 여지(Whatman No. 41)로 여과한 후 그 여액을 UV-visible spectrophotometer(UV-160 PC SHIMADZU, Japan)를 사용하여 538 nm에서 흡광도를 측정하였다.

### 휘발성 염기질소(volatile basic nitrogen, VBN) 측정

건어류의 선도를 알아보기 위한 휘발성염기질소(VBN) 측정은 Conway unit를 사용하는 미량화산법(29)으로 측정하였다. 즉, 시료 희석액 1 mL를 취하여 Conway 수기 외실에 넣고, 내실에는 0.01 N  $\text{H}_2\text{BO}_3$  1 mL를 넣고  $\text{K}_2\text{CO}_3$  1 mL를

빠르게 의실에 주입하고 밀폐한 다음 조심스럽게 흔들어 섞은 후 37°C에서 120분간 정치하였다. 정치가 끝난 수기를 0.02 N의 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액으로 적정하여 측정하였다.

### Trimethylamine(TMA-N) 측정

건어류의 선도를 측정하기 위해 TMA-N은 Murray와 Gibson 방법(30)에 준하여 비색정량하였다. 즉, 시료 회석액 4 mL에 50% formaline 1 mL를 넣고 교반한 후 50% K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 3 mL, formalin 1 mL, anhydrous toluene 10 mL를 순서대로 가하여 1분간 진탕하였다. 진탕 후 5분간 방치하고 분리된 상층액 7 mL를 취하여 무수 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 넣어 수분을 제거하였다. 탈수 toluene 층 5 mL에 0.02% picric acid-toluene 용액 5 mL를 혼합하여 10분간 방치한 후 410 nm에서 흡광도를 측정하였다.

### 관능적 평가

시료의 관능적 품질평가를 위하여 무처리구와 1, 3, 5 및 7 kGy 조사구를 대상으로 시료의 외관, 색, 냄새, 맛 및 전반적인 기호도에 대하여 식별능력을 갖춘 10명의 검사원에 의해 6점채점법(6, 31)으로 실시하였다 (6, excellent; 5, very good; 4, good; 3, fair; 2, poor; 1, very poor).

### 열발광(TL) 분석

본 실험에 사용된 대멸치를 대상으로 처리구별로 내장을 분리하여 water rinsing 방법(34, 35)으로 mineral을 채취하였다. 즉, 시료 일정량에 증류수를 가하여 현탁액을 만들고 ultrasonic agitator(model 3210, Branson, USA)에서 5분간 처리하여 nylon sieve(125 μm)를 이용하여 분리된 mineral을 test tube로 옮겨 담은 후 sodium polytungstate 용액(density, 2.0 g/mL), 1 N HCl, 1 N NH<sub>4</sub>OH를 처리하였다. 이를 증류수와 acetone으로 세척한 후, 건조된 mineral을 aluminium disc(Φ 6 mm)에 옮겨 담고 50°C에서 overnight한 후 TLD system(Harshaw TLD-4200, Germany)을 이용하여 측정하였다. TL 측정 시에는 외부 noise에 의한 영향을 많이 받으므로 암실 조건에서 초고순도(99.99999%) N<sub>2</sub> gas를 흘려보내면서 측정하였다. 이 때 초기온도 50°C에서 5초간 예열하고 최고온도는 400°C, 가온율(heating rate)은 5°C/sec로 하였으며 acquisition time은 70초의 조건으로 측정하였다. 측정 후 시료의 TL 특성을 완전히 제거하기 위해 5초간의 annealing time을 설정하였다. 측정된 시료의 glow curve에서 peak가 나타나는 온도 대와 curve intensity 또는 면적으로써 비조사구와 조사구의 차이를 확인하였다(32, 33).

### 결과 분석

시료의 이화학적 분석과 열발광 분석은 3회 반복 실시하

여 평균값으로 나타내었다. 시료의 관능검사 결과의 유의성과 시료간 유의차는 SAS(statistical analysis system)에 의한 분산분석과 Duncan's multiple range test에 의해 검정하였다(34).

## 결과 및 고찰

### 미생물 생육 특성

시료 건멸치에 대한 미생물 농도를 조사하고 감마선 조사에 의한 살균효과를 검토해 보았다. Table 1에서와 같이 총세균은 건멸치 10<sup>4</sup> CFU/g, 소멸치 10<sup>6</sup> CFU/g, 효모 및 곰팡이는 10<sup>3</sup>~10<sup>5</sup> CFU/g 수준이었으나 대장균군은 검출되지 않았다. 방사선 조사직후 모든 시료에서 조사 선량이 증가할수록 미생물 수는 감소하는 경향이였으며, 3 kGy 이상 조사된 건멸치에서는 미생물 농도가 검출 한계 이하로 나타났다. 이와 같은 결과는 Kwon 등(14, 22)의 보고와 유사한 경향으로서 소멸치의 경우에는 초기 미생물 농도가 매우 높아 저장 중 품질변화의 가능성이 예상되었다. 또한 저장 기간이 지남에 따라 미생물의 농도는 증가하는 경향을 나타내었는데, 조사 후 3개월이 지난 후에는 비조사구에서는 미생물 오염도가 상당히 증가하였고, 1 kGy 조사구에서도 증가하는 경향을 보였다. 특히 소멸치의 경우 비조사구가 저장 3개월이 지나면서 곰팡이의 발생을 육안으로도 확인할 수 있었고, 저장 6 개월 후에는 비조사구 뿐 아니라 1 kGy 조사구에서도 곰팡이가 육안으로 관찰되었다. 그러나 5 kGy 이상 조사구에서는 미생물이 검출되지 않았으나 3 kGy 조사구에서는 아주 낮은 수치(20 CFU/g)의 미생물 생육을 나타내어 감마선 조사는 건멸치의 미생물 살균에 효과적임을 알 수 있으나 재오염을 막기 위하여 처리 후 저장 중 포장관리의 중요성이 지적되고 있다(15).

### 기계적 색도 변화

건어류의 색택은 외관적 품질을 결정하는데 있어 중요한 지표로 사용될 수 있으므로 방사선 조사 선량에 따른 건어류의 색도 변화 여부를 살펴보았다. 대멸치의 경우 명도(L), 적색도(a), 황색도(b) 모두 조사선량의 증가에 따른 유의적인 변화는 없었고, 전반적 색차(ΔE)는 조사선량이 증가할수록 증가하는 경향을 보였으나 3 kGy까지는 조금(slight) 정도였고, 5 kGy 및 7 kGy 조사된 대멸치는 느끼는 정도(noticeable)의 색차값을 나타내었다. 또한 저장 기간이 지남에 따라 적색도 및 황색도가 증가하는 경향을 나타내었는데, 선량이 증가함에 따라 황색도의 증가율이 더 높아짐을 볼 수 있었다(Table 2). 소멸치의 경우도 대멸치와 마찬가지로 조사선량의 증가에 따른 경향은 나타나지 않았고, 저장 기간이 길어짐에 따라 황색도가 역시 증가함을 볼 수 있었다(Table 2)(6). 그리고 전반적 색차는 느끼는 정도(noticeable)이거나

눈에 띄는 정도(appreciable)를 나타내었다. 전체적으로 조사 선량에 따른 큰 변화는 볼 수 없었고, 저장 기간이 경과함에 따라 황색도의 증가가 뚜렷하게 나타나는 것을 확인할 수 있었다.

**Table 1. Microbiological qualities of boiled-dried anchovies during storage following gamma irradiation<sup>1)</sup>**

(Unit : CFU/g)

Sample	Microorganism	Storage period (month)	Irradiation dose (kGy)					
			0	1	3	5	7	
Dried Anchovy (large)	Total aerobic bacteria	0	1.9×10 <sup>4</sup>	5.6×10 <sup>4</sup>	0	0	0	
		3	6.0×10 <sup>4</sup>	9.3×10 <sup>4</sup>	0	0	0	
		6	6.4×10 <sup>4</sup>	9.9×10 <sup>4</sup>	0	0	0	
		Yeasts & molds	0	8.2×10 <sup>4</sup>	1.0×10 <sup>5</sup>	0	0	0
			3	1.4×10 <sup>5</sup>	5.6×10 <sup>4</sup>	0	0	0
			6	1.8×10 <sup>4</sup>	6.1×10 <sup>4</sup>	0	0	0
	Coliforms	0	0	0	0	0	0	
		3	0	0	0	0	0	
		6	0	0	0	0	0	
	Dried Anchovy (small)	Total aerobic bacteria	0	5.0×10 <sup>6</sup>	9.4×10 <sup>5</sup>	0	0	0
			3	1.9×10 <sup>6</sup>	4.9×10 <sup>6</sup>	N.D. <sup>2)</sup>	0	0
			6	2.1×10 <sup>6</sup>	5.2×10 <sup>6</sup>	N.D.	0	0
Yeasts & molds			0	2.8×10 <sup>7</sup>	2.5×10 <sup>7</sup>	0	0	0
			3	8.0×10 <sup>6</sup>	6.0×10 <sup>6</sup>	N.D.	0	0
			6	8.7×10 <sup>6</sup>	6.6×10 <sup>6</sup>	N.D.	0	0
Coliforms		0	0	0	0	0	0	
		3	0	0	0	0	0	
		6	0	0	0	0	0	

<sup>1)</sup>Sample was packed in PVC film (0.06 mm) and stored at 15 ± 1°C.

<sup>2)</sup>Not detectable (the minimum detection level as 20 CFU per g).

**갈색도의 변화**

건어류의 경우 저장, 유통 중에 특히 지질산화와 갈변이 제품의 품질을 결정하게 되므로 지질산화 및 Maillard 반응에 의한 갈변도를 측정하였다. 건어류의 지질산화에 의한 갈변은 조사 선량이 증가할수록 다소 증가하는 경향을 나타내었다(Fig. 1). 그러나 조사선량에 따라서는 유의적 차이가 저장 기간에 따라 증가하는 경향을 나타내었고, 조사 시료구 보다 비조사구에서 저장 기간이 지남에 따라 갈변이 다소 잘 일어나는 것으로 나타났다. 대멸치의 경우 역시 선량에 따른 차이는 없었으나 저장 기간이 길어짐에 따라 갈색도가 증가하였고, 이 같은 결과는 Han 등(26)의 수분활성과 비효소적 갈변에 관한 연구에서 지질산화에 의한 갈변은 시료의 수분활성이 낮을 경우 갈변반응의 주축을 이룬다고 하였다. 건어류의 Maillard 반응에 의한 갈변에서는 지질산화에 의한 갈변과 마찬가지로 조사 선량이 증가할수록 갈변도가 다소 증가하는 경향을 나타내었으나, 선량과의 유의적인 차이는 없는 것으로 나타났다(Fig. 2). 이 같은 결과는

Kwon 등(6, 14)의 보고를 뒷받침해 주었으며, 특히 건멸치는 저장온도와 저장기간에 따른 갈변도의 변화가 매우 심한 것을 알 수 있었다.

**Table 2. Hunter's color value of gamma-irradiated boiled-dried anchovies during storage<sup>1)</sup>**

Sample	Hunter parameter <sup>2)</sup>	Storage period (month)	Irradiation dose (kGy)					
			0	1	3	5	7	
Dried Anchovy (large)	L	0	62.32	61.63	63.53	64.02	62.27	
		3	66.85	69.36	70.22	65.95	70.80	
		6	64.45	63.25	56.49	66.94	64.93	
		a	0	0.43	0.29	0.26	0.54	0.84
			3	5.31	4.76	4.98	5.60	5.13
			6	1.25	0.94	1.01	1.39	1.08
	b	0	10.52	11.56	10.41	8.63	7.95	
		3	13.12	12.36	14.77	11.67	12.39	
		6	14.01	14.99	16.08	15.85	15.60	
	ΔE	0	0.00	1.26	1.23	2.54	2.60	
		3	7.15	8.46	10.06	6.42	9.87	
		6	4.17	4.59	8.08	7.13	5.75	
Dried Anchovy (small)	L	0	73.64	70.46	69.69	71.72	70.33	
		3	69.98	67.92	71.56	69.92	70.23	
		6	64.39	68.86	64.37	66.66	63.23	
		a	0	-0.24	-0.46	-0.92	-0.68	-0.99
			3	3.49	3.21	3.08	3.54	3.29
			6	0.53	-0.64	-0.82	-0.59	-0.49
	b	0	4.61	4.43	7.43	5.68	7.67	
		3	9.52	9.58	9.86	9.43	10.66	
		6	10.68	10.68	12.06	11.15	13.04	
	ΔE	0	0.00	3.19	4.90	2.24	4.57	
		3	11.46	13.19	10.19	11.49	11.73	
		6	16.43	12.38	17.00	14.54	18.45	

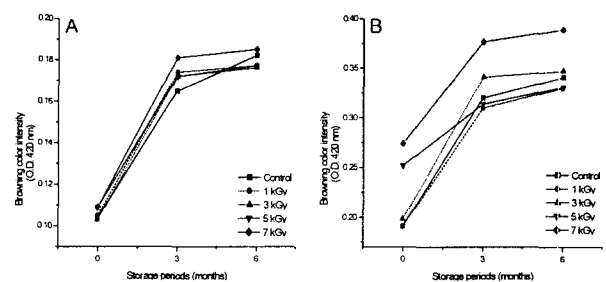
<sup>1)</sup>Sample was packed in PVC film (0.06 mm) and stored at 15 ± 1°C.

<sup>2)</sup>L : Degree of whiteness(white +100 ↔ 0 black).

a : Degree of redness(red +100 ↔ 0 ↔ -80 green).

b : Degree of yellowness( yellow +70 ↔ 0 ↔-80 blue).

ΔE : Overall color difference( $\sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2}$ ).



**Fig. 1. Lipophilic browning color intensity of boiled-dried anchovy during storage at 15°C after gamma irradiation [A: dried anchovy(large), B: dried anchovy(small)].**

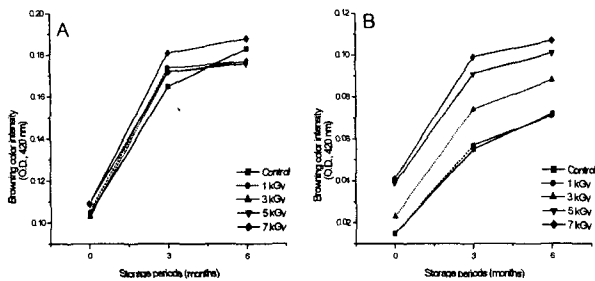


Fig. 2. Hydrophilic browning color intensity of boiled-dried anchovy during storage at 15°C after gamma irradiation [A: dried anchovy, B: dried anchovy(small)].

TBA가, VBN 및 TMA의 변화

식품 중 함유된 지질성분, 특히 불포화지방산은 산패가 일어남에 따라 carbonyl compound, 즉 malonaldehyde를 생성하며, 이는 2-thiobarbituric acid와 정색반응을 나타내어 붉은색의 complex를 형성(35)하는 것으로 알려져 있으며, 이 색의 강도는 malonaldehyde의 생성량을 나타낸다. 대멸치의 경우 저장 초기에 조사선량이 증가함에 따라 TBA가도 증가하는 경향을 보였으며, 이는 방사선 조사가 지방 산패를 촉진하여 malonaldehyde, glyoxal 등을 생성하여 TBA 적색복합체를 많이 형성하기 때문에 풀이된다(35). 저장 초기 TBA값은 두 시료에서 유사하였으나 저장 기간이 길어짐에 따라 TBA가 증가하는 경향을 보였다(Fig. 3). 소멸치는 대멸치에 비해 특히 저장 6개월 후에 TBA의 증가가 현저하였으며, 이는 시료의 관능적 품질에도 크게 영향을 미칠 것으로 예상되었다. 방사선 조사에 따른 지방질의 산패방지를 위한 방법으로는 식품포장내의 공기조성의 변화와 조사실의 온도를 저온으로 유지함으로써 가능한 것으로 보고되고 있다(36, 37).

어육이나 단백질이 풍부한 식품은 부패함에 따라 휘발성 염기질소(amine, ammonia 등, VBN)가 생성되며, 이 같은 휘발성 염기질소량을 측정하는 것은 이들 식품의 신선도를 측정하는데 중요한 지표가 되고 있다. 감마선 조사에 따른 VBN 생성량은 Table 3과 같으며, 모든 시료에서 조사 선량의 증가에 따라 그 생성량이 다소 감소하는 경향을 보였다. 일반적으로 신선한 생선에 비해 건어류의 VBN 함량이 많은 것은 여러 가지 가공과정(자숙, 건조 등)을 거치면서 암모니아를 비롯한 여러 가지 휘발성 염기질소들이 다량 생산되기 때문(29)인 것으로 알려지고 있다. 본 실험에서 대멸치와 소멸치에서 상당량의 VBN이 생성된 것으로 나타났고, 조사선량의 증가에 따라 VBN 함량은 다소 감소하였으나 유의적 차이는 아니었다. 저장 기간이 지나면서 VBN 함량은 증가하였으나 1 kGy 이상의 감마선 조사구에서 함량의 증가가 유의적으로 낮았다.

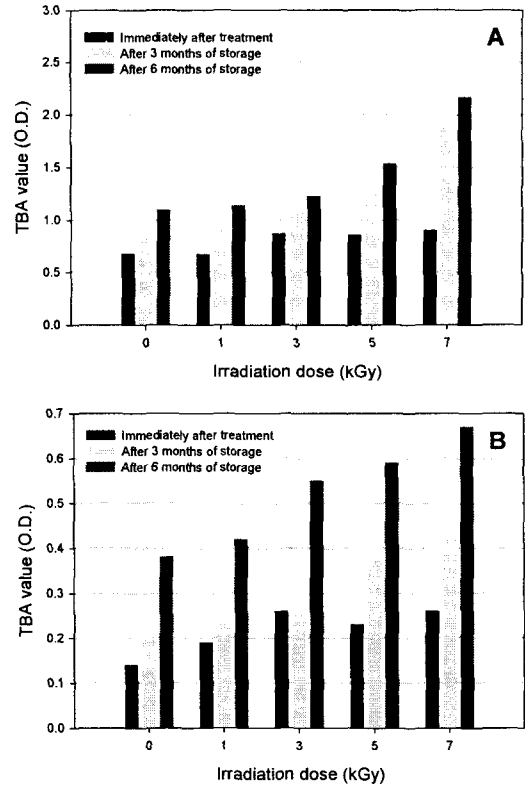


Fig. 3. 2-Thiobarbituric acid (TBA) value of boiled-dried anchovy during storage at 15°C after gamma irradiation [A: dried anchovy(large), B: dried anchovy (small)].

Table 3. Volatile basic nitrogen (VBN) content of boiled-dried anchovies during storage after gamma irradiation<sup>1)</sup> (Unit : mg%)

Sample	Storage period (month)	Irradiation dose (kGy)				
		0	1	3	5	7
Dried anchovy (large)	0	27.43	26.82	26.71	26.40	26.03
	3	37.80	37.44	37.99	37.24	37.24
	6	55.17	51.98	51.01	50.44	50.18
Dried anchovy (small)	0	11.37	11.37	10.81	10.67	10.53
	3	23.11	22.41	22.13	22.83	22.13
	6	37.69	35.84	36.01	35.22	30.28

<sup>1)</sup> Sample was packed in PVC film (0.06 mm) and stored at 15 ± 1°C.

어패류의 선도는 식품 가치를 결정하는 중요한 요인이므로 시료의 선도를 측정하기 위해 trimethylamine의 함량을 측정하였다. 일반적으로 trimethylamine oxide(TMAO)는 담수어에는 존재하지 않지만 해수어에는 다량 함유되어 있는데, 이것은 신선 어육에는 거의 존재하지 않지만 시간이 경과됨에 따라 세균(Aeromonas, Pseudomonas 등)에 의하여 환원되어 trimethylamine(TMA)으로 변화하며 생선 비린내의 원인(39)이 된다. 방사선 조사된 건멸치의 TMA 함량은 Table 4

와 같이 대멸치는 15.6 mg% 수준, 소멸치는 4.6 mg% 수준으로 나타났으며, 저장 초기 TMA 함량은 조사선량이 높아질수록 유의적으로 낮아지는 경향을 나타내었다. 이는 감마선 조사에 의해서 오염 미생물의 수가 감소 또는 사멸됨으로써 TMAO에서 TMA로의 환원반응이 줄어든 것이 주원인으로 생각된다. TMA 함량은 모든 시료에서 저장기간의 경과에 따라 점차 증가하는 경향을 나타내었고, 이 같은 경향은 대멸치에 비해 소멸치에서 더욱 현저하게 나타났으며, 저장 기간 중에도 감마선 조사구는 비조사구에 비해 낮은 수준의 TMA 함량을 나타내었다.

**Table 4. rimethylamine (TMA) content of boiled-dried anchovies during storage after gamma irradiation<sup>1)</sup>**

(Unit : mg%)

Sample	Storage period (month)	Irradiation dose (kGy)				
		0	1	3	5	7
Dried anchovy (large)	0	15.62	10.49	8.39	10.44	7.78
	3	20.73	21.08	10.62	13.41	10.39
	6	28.33	27.19	27.92	24.97	21.95
Dried anchovy (small)	0	4.64	3.85	3.80	3.68	3.14
	3	10.86	10.51	10.66	10.05	9.56
	6	26.84	22.92	21.84	20.22	18.66

<sup>1)</sup>Sample was packed in PVC film (0.06 mm) and stored at 15 ± 1°C.

휘발성 염기질소의 함량은 어류의 선도가 저하함에 따라 어패류의 사후변화 초기에는 주로 AMP의 탈아미노 반응에 따른 암모니아의 생성에 따른 것이고, 이어서 TMAO의 분해에 의한 TMA나 DMA의 생성과 같은 합질소화합물의 분해에 따른 암모니아 및 각종 아민류의 생성 때문이다(29). 따라서 이상과 같은 여러 단계의 반응은 저장 온도, 저장 기간, 미생물의 농도 등에 밀접한 영향을 받게됨을 고려할 때(38), 본 실험조건에서 VBN과 TMA 함량의 변화를 잘 뒷받침해 주었다.

**관능적 품질**

감마선 처리된 건멸치의 조사선량 및 저장 기간에 따른 관능적 품질평가를 실시한 결과, Table 5과 같이 대멸치의 경우 시료의 외관, 색, 냄새는 조사선량간에 유의적인 차이가 없었으나, 맛과 전반적기호도는 7 kGy 조사구에서 유의적으로 낮은 평점을 나타내었다 (P<0.05). 저장 중 건멸치의 관능평점은 감소하였으며, 5 및 7 kGy 조사구에서는 전반적기호도와 맛에서 나머지 시료와 유의적 차이가 있는 것으로 확인되었으나(P<0.05) 나머지 시료는 상품성이 있는 것으로 나타났다. 소멸치의 경우에는 검사 결과를 나타내지 않았지만 감마선 처리 직후 시료의 관능적 품질인자는 처리구 간에 유의적인 차이가 나타나지 않았다. 그러나 저장 3

개월 이후에는 대조구와 1 kGy 조사구에서 곰팡이의 발생으로 상품가치를 상실하였고, 5 kGy 조사구는 저장 6개월까지도 비교적 양호한 4.00(good) 이상의 관능 평점을 보여 주었다. 이로써 적정선량의 감마선 조사는 건멸치의 오염미생물의 생육을 제어하여 품질보존 기간을 연장할 수 있는 것으로 나타났다. Kwon 등(13, 15)은 접합포장재로 포장된 건멸치에 5 kGy의 감마선을 조사하여 상온과 5~10°C에 저장하였을 때, 상온은 6개월 이내, 5~10°C는 8개월 이상 상품성을 유지하였다고 보고하여, 본 실험의 결과와 유사한 경향임을 알 수 있었으며, 특히 건멸치의 저장안정성에는 포장방법과 저장온도가 가장 중요한 인자임이 확인되었다.

**Table 5. Mean sensory score by the analysis of variance for sensory properties of boiled-dried anchovies during storage after gamma irradiation<sup>1)</sup>**

Sensory quality	Storage period (month)	Irradiation dose (kGy)					F value
		0	1	3	5	7	
Appearance	0	4.00 <sup>2a</sup>	4.33 <sup>a</sup>	4.00 <sup>a</sup>	4.25 <sup>a</sup>	4.25 <sup>a</sup>	0.66
	3	3.75 <sup>a</sup>	3.60 <sup>a</sup>	4.25 <sup>a</sup>	3.50 <sup>a</sup>	4.25 <sup>a</sup>	
	6	3.50 <sup>a</sup>	4.75 <sup>a</sup>	3.75 <sup>a</sup>	2.75 <sup>a</sup>	3.75 <sup>a</sup>	
Color	0	4.00 <sup>ab</sup>	4.33 <sup>ab</sup>	3.50 <sup>ab</sup>	4.00 <sup>ab</sup>	3.75 <sup>ab</sup>	0.66
	3	3.50 <sup>ab</sup>	3.60 <sup>ab</sup>	3.75 <sup>ab</sup>	3.75 <sup>ab</sup>	3.25 <sup>b</sup>	
	6	4.00 <sup>ab</sup>	5.50 <sup>a</sup>	3.50 <sup>ab</sup>	3.50 <sup>ab</sup>	3.75 <sup>ab</sup>	
Odor	0	5.00 <sup>a</sup>	4.33 <sup>ab</sup>	3.75 <sup>ab</sup>	3.50 <sup>ab</sup>	3.25 <sup>ab</sup>	1.04
	3	3.25 <sup>ab</sup>	3.40 <sup>ab</sup>	3.75 <sup>ab</sup>	3.25 <sup>ab</sup>	3.50 <sup>ab</sup>	
	6	4.00 <sup>ab</sup>	4.50 <sup>ab</sup>	3.50 <sup>ab</sup>	3.00 <sup>b</sup>	3.50 <sup>ab</sup>	
Taste	0	5.00 <sup>a</sup>	4.33 <sup>ab</sup>	3.75 <sup>ab</sup>	3.75 <sup>ab</sup>	2.75 <sup>b</sup>	1.03
	3	3.75 <sup>ab</sup>	3.60 <sup>ab</sup>	3.25 <sup>ab</sup>	3.25 <sup>ab</sup>	3.25 <sup>ab</sup>	
	6	4.00 <sup>ab</sup>	4.50 <sup>ab</sup>	3.75 <sup>ab</sup>	3.50 <sup>ab</sup>	2.50 <sup>b</sup>	
Overall acceptability	0	5.25 <sup>a</sup>	4.33 <sup>ab</sup>	3.50 <sup>ab</sup>	3.75 <sup>ab</sup>	3.25 <sup>b</sup>	1.45
	3	3.75 <sup>ab</sup>	3.80 <sup>ab</sup>	3.50 <sup>ab</sup>	3.50 <sup>ab</sup>	3.00 <sup>b</sup>	
	6	3.75 <sup>ab</sup>	5.25 <sup>a</sup>	3.75 <sup>ab</sup>	3.25 <sup>b</sup>	3.25 <sup>b</sup>	

<sup>1)</sup>Sample was packed in PVC film (0.06 mm) and stored at 15 ± 1°C.

<sup>2)</sup>Sensory evaluation was conducted by ten members of panel using scoring difference test and sensory scores were 6, excellent ; 5, very good ; 4, good ; 3, fair ; 2, poor ; 1, very poor.

<sup>abc</sup>Mean scores within a row followed by the same superscript are not significantly different at 5 % level using Duncan's multiple range test.

**열발광 (TL) 특성**

건멸치에 대한 감마선 조사 여부 검지 시험을 위하여 -20°C에 저장된 대멸치 시료의 내장으로부터 미네랄을 추출하여 열발광 분석에 사용하였다. TL signal intensity를 측정된 결과, 모든 시료에서 비조사구와 조사구간에 peak가 나타나는 온도 범위와 peak intensity의 차이가 분명하였다. 비조사

구에서는 280~300°C 범위에서 매우 낮은 peak가 나타났으나 1 kGy 이상의 감마선 조사 시료에서는 방사선조사 특이 peak가 약 200°C 부근에서 나타났으며(Fig. 4), 조사선량의 증가에 따라 signal intensity가 비례적으로 증가되었다( $R^2=0.9933$ )(Fig. 5). 방사선 조사된 대멸치의 저장 기간에 따른 TL signal intensity를 비교해 보면, 초기에 비해 약간의 감소는 확인되었으나 -20°C에서 6개월 저장 후에도 여전히 비조사구의 peak는 300°C 부근에서 나타났고, 조사구의 peak는 200°C 근처에서 나타남을 알 수 있었다(Fig. 6). 이 같은 결과는 미네랄의 분리가 가능한 여러 가지 방사선 조사식품에서도 확인된 바 있으며(18, 39), 조사 식품으로부터 분리된 미네랄은 그 종류와 조성에 따라 상이한 열발광 특성을 나타내게 되지만 비조사구와 조사구 간에는 뚜렷한 구별이 가능하였다는 보고들은(18, 40) 본 결과의 신뢰성을 뒷받침해 주었다. 그러나 이상의 TL glow curve가 방사선 조사에 의해 유래되었는 지를 정확하게 확인하기 위해서는 re-irradiation step에 의한 TL ratio의 확인 연구(39)가 요망된다.

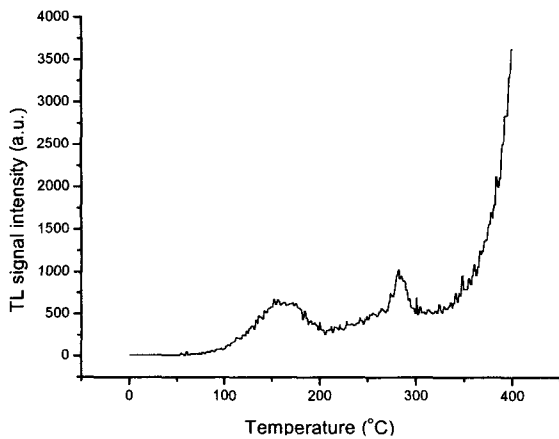


Fig. 4. Glow curves of minerals separated from large-sized non-irradiated dried anchovy.

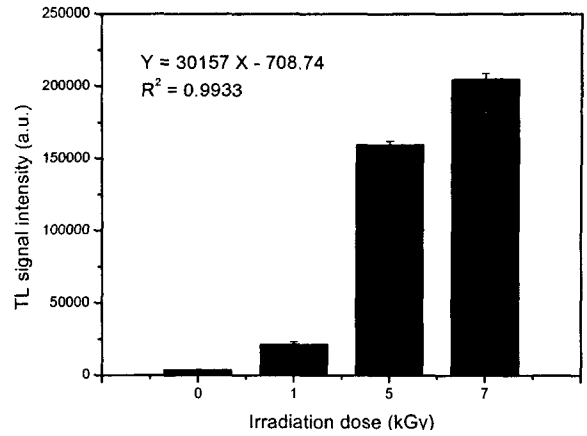
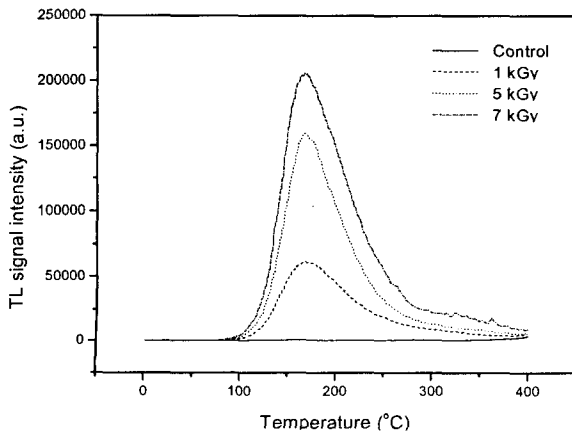


Fig. 5. Glow curves of minerals separated from large-sized irradiated dried anchovy (left) and curve intensity at different doses (right).

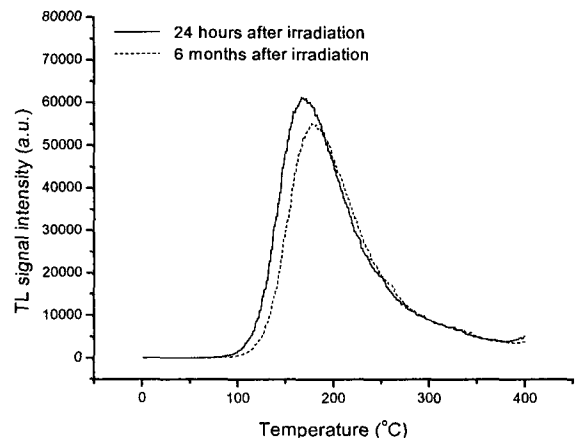


Fig. 6. Stability of glow curve of minerals separated from large-sized irradiated (1 kGy) dried anchovy during storage at -20°C.

## 요 약

건멸치의 위생적 품질개선을 위한 감마선 조사가 품질에 미치는 영향을 조사하였으며, 아울러 감마선 조사 멸치에 대한 검지법으로서 열발광 특성을 분석하였다. 건멸치류의 미생물 오염도는 총세균이  $10^4 \sim 10^6$  CFU/g 수준으로 건멸치의 종류에 따라 큰 차이를 보였으며, 대장균군은 모든 시료에서 음성으로 나타났다. 미생물학적 품질개선을 위한 3 kGy 수준의 감마선 조사는 유통조건(식품포장용 PVC film, 0.06 mm, 500 g)으로 포장하여 6개월 저장( $15 \pm 1^\circ\text{C}$ ) 후에도 검출한계이하(20 CFU/g)의 수준을 유지할 수 있었다. 저장 중 건멸치의 기계적색도(L, a, b,  $\Delta E$ ), 갈색도, TBA가, VBN, TMA-N, 관능적 특성 등 건멸치의 품질에 관련된 여

러 인자들은 3 kGy의 감마선 조사에 의해 거의 영향을 받지 않았다. 그러나 저장기간에 따른 영향은 매우 크게 나타났다. 이는 저장온도와 포장조건의 중요성을 뒷받침해 주었다. 건멸치의 방사선 조사 여부 확인을 위한 열탈광 특성을 분석해 본 결과, 비조사구는 280~300°C 부근에서 매우 낮은 peak를 나타내었고, 1 kGy 이상의 감마선 조사구는 200°C 전후에서 조사선량에 의존적( $R^2=0.9933$ )인 높은 glow curve를 나타내어 감마선 조사 건멸치의 판별이 가능하였고, -20°C에서 6개월간 저장 후에도 검지가 가능하였다.

## 감사의 글

본 논문은 과학기술부 원자력연구개발과제의 일부이며 지원에 감사 드립니다.

## 참고문헌

1. KATI (2001) Korea Agricultural Trade Information Homepage (www.kati.co.kr)
2. 해양수산부 (2000) 국립수산물품질검사원 Homepage (www.nfpis.or.kr)
3. KFDA (2000) 건포류에 대한 기준 및 규격. 식품공전, 식품의약품안전청, p.448
4. 韓國食品工業協會 (2000) 부적합 수입식품. 食品衛生情報, 第 113, 114, 116, 117號
5. Kwon, J.H. and Byun, M.W. (1996) Effects of  $\gamma$ -irradiation and subsequent storage on amino acids and ribonucleotides of boiled anchovies. J. Food Sci. Nutr., 1, 16-22
6. Kwon, J.H., Byun, M.W. and Kim, Y.H. (1996) Physicochemical quality of boiled-dried anchovies during post-irradiation period. J. Korean Soc. food Nutr., 26, 484-490
7. Han, S.B., Lee, J.H. and Lee, K.H. (1973) Non-enzymatic browning reactions in dried anchovy when stored at different water activities. Bull. Korean Fish. Soc., 6, 37-42
8. Chang, D.S. and Choe, W.K. Bacteriological studies on market sea foods. 1. Sanitary indicative bacteria in sun-dried sea foods. Bull. Korean Fish. Soc. 6: 87-95 (1973)
9. Lee, K.H., Kim, C.Y., You, B.J and Jea, Y.G. (1985) Effect of packaging on the quality stability and shelf-life of dried anchovy. J. Korean Soc. Food Nutr., 14, 229-234
10. Jo, K.S., Kim, Y.M., Kim, H.K. and Kang, T.S. (1987) Effect of packaging method on the on the storage stability of boiled-dried anchovy. Korean J. Food Sci. Technol., 19, 195-199
11. Jo, K.S. and Kim, Y.M. (1987) Effect of temperature relative humidity on the storage stability of boiled-dried anchovy. Korean J. Food Sci. Technol., 19, 188-194
12. Kwon, J.H., Lee, K.D., Byun, M.W. and Cho, H.O. (1995) Effect of storage temperature and packaging methods on the microbiological and organoleptic qualities of boiled-dried anchovies. J. Fd. Hyg. Safety., 10, 103-109
13. Kwon, J.H., Jung, H.W., Byun, M.W. and Kim, J.S. (1995) Effects of storage temperature and packaging methods on the physicochemical quality of boiled-dried anchovies. J. Fd. Hyg. Safety., 10, 97-102
14. Kwon, J.H., Byun, M.W, Warriar, A.S., Kamat, M.D., Alur, M.D. and Nair, P.M. (1993) Quality changes in irradiated and nonirradiated boiled-dried anchovies after intercountry transportation and storage at 25°C. J. Food Sci. Technol., 30, 256-260
15. Kwon, J.H. and Byun, M.W. (1995) Gamma irradiation combined with improved packaging for preserving and improving the quality of dried fish (*Engraulis encrasi-cholus*). Radiat. Phys. Chem., 46, 725-729
16. IAEA. (1989) Radiation Preservation of Fish and Fishery Products. Final Results of a Co-ordinated Research Programme of the Joint FAO/IAEA Division of Nuclear Techniques in Food and Agriculture, Vienna, p.139
17. Kwon, J.H., Chung, H.W. and Kwon, Y.J. (2000) Infrastructure of quarantine procedures for promoting the trade of irradiated foods. Paper presented at Symposium of The Korean Society of Postharvest Science and Technology of Agricultural Products on Irradiation Technology for the Safety of Food and Public Health Industries and Quality Assurance, Daejeon, 13 October, p.209-254
18. Delincee, H. (2002) Analytical methods to identify irradiated food-a review. Radiat. Phys. Chem., 63, 455-458
19. 권중호 (2001) 방사선 조사식품의 교역 전망과 검지관리. 식품세계, 2, 34-38
20. IAEA (2001) International Atomic Energy Agency Homepage (www.iaea.org/icgfi)
21. APHA (1976) Standard Methods for the Examination of Dairy Products. 14th ed., American Public Health Association, p.697
22. Kwon, J.H., Byun, M.W. and Kim, J.S. (1996) Microbiological and organoleptic qualities of boiled-dried anchovies during post-irradiation period. J. Korean Soc. Food Nutr., 25, 283-287



23. Kwon, O.J. and Byun, M.W., (1996) The combined effect of heat and gamma irradiation on the inactivation of selected microorganisms associated with food hygiene. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.*, 25, 804-809
24. Harrigan, W. F. and McCance, M. E. (1976) *Laboratory Methods in Food and Dairy Microbiology*. Academic Press, London
25. 한익 (1991) 식품색의 수치적 표현원리(II) - (L, a, b) 체계. *식품기술*, 4, 41-73
26. Han, S.B., Lee, J.H. and Lee, K.H. (1973) Non-enzymatic browning reactions in dried anchovy when stored at different water activities. *Bull. Korean Fish. Soc.*, 6, 37
27. Chung, C. Y. and Toyomizu, M. (1976) Studies on the browning of dehydrated foods as a function of water activity. 1. Effect of Aw on browning in amino acid-lipid systems. *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish*, 42, 697
28. Turner, E.W., Paynter, W.D., Montie, E.J., Bessert, M.W., Struck, G.M. and Olson, F.C. (1954) Use of the 2-thiobarbituric acid reagent to measure rancidity in frozen pork. *J. Agric. Food Chem.*, 8, 326-330
29. The Korean Society of Food Science and Nutrition. (2000) *Handbook of Experiments in Food Science and Nutrition*. Hyoil Press, Seoul, p.256-261
30. Murray, C.K. and Gibson, D.M. (1972) An investigation of the method of determining trimethylamine in fish muscle extracts by the formation of its picrate salt-Part I. *J. Food Technol.*, 7, 35-46
31. 김광옥, 김상숙, 성내경, 이영춘 (1993) 관능검사 방법 및 응용. *신광출판사*, 서울, pp.96-127
32. IAEA (1991) Analytical detection methods for irradiated foods. A review of current literature. IAEA-TECDOC-587, p.172
33. Kwon, J.H., Chung, H.W., Byun, M.W., Kang, and I.J. (1998) Thermoluminescence detection of Korean traditional foods exposed to gamma and electron-beam. *Radiat. Phys. Chem.*, 52, 151-156
34. SAS (2001) *SAS User's Guide*. Statistical Analysis Systems Institute, version 8.0, Cary, NC., U.S.A.
35. Kim, D.H. (1994) *Rancidity of Edible Oils and Fats*. Korea Univ. Press, p.453
36. Josephson, E.S. and Peterson, M.S. (1983) *Preservation of Food by Ionizing Radiation Vol. II*. CRC Press Inc., Boca Raton, Florida, p.112
37. Elias, P.S. and Cohen, A.J. (1977) *Radiation Chemistry of Major Food Components*. Elsevier Scientific, New York
38. Lee, K.H., Lee, M.J., Jung, B.C. and Hong, B.I. (1994) Cold storage and quality stability of *Ascidian, Halocynthia roretzi*. *Korean J. Food Sci. Technol.*, 26, 382-388
39. European Committee for standard (1997) Detection of irradiated food which silicate minerals can be isolated, Method by thermoluminescence. English version of DIN EN 1788
40. Kwon, J.H., Jeong, J.Y. and Chung, H.W. (2002) Thermoluminescence characteristics of minerals separated from potatoes of different origins of production. *Radiat. Phys. Chem.*, 63, 415-418

---

(접수 2002년 1월 5일)