

건멸치의 방사선 조사 확인을 위한 열발광, 전자스핀공명, Hydrocarbon 및 2-Alkylcyclobutanone의 다중분석

노정은 · 권중호[†]

경북대학교 식품공학과

Multistep Identification of γ -Irradiated Boiled-Dried Anchovies by Analysis of Thermoluminescence, Electron Spin Resonance, Hydrocarbon and 2-Alkylcyclobutanone

Jungeun Noh and Joong-Ho Kwon[†]

Dept. of Food Science and Technology, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea

Abstract

Multistep detection was performed to identify irradiated dried anchovy. In thermoluminescence (TL) analysis, non-irradiated samples represented a lower peak at about 280°C, but irradiated samples showed a higher peak at around 200°C. The normalization with a re-irradiation step at 1 kGy could verify the identification results. Electron spin resonance (ESR) spectroscopy for bones separated from irradiated anchovy revealed specific signals ($g=2.002, 1.998$) derived from a hydroxyapatite radical, which intensities were in proportion to the irradiation doses and still detectable even after 6 months of storage at -20°C. Six kinds of hydrocarbons (HC) were observed in dried anchovy samples and 1,7-hexadecadiene and 1-hexadecene were only detected in irradiated anchovy at 1 kGy or more. Also among 3 kinds of radiation-induced 2-alkylcyclobutanones (2-ACB) observed, 2-dodecylcyclobutanone and 2-tetradecylcyclobutanone were unique in irradiated anchovy. As a result, the concentration of radiation-induced HCs and 2-ACBs were dependent on the irradiation dose and detectable after 6 months of storage. However, TL and ESR analyses were found simpler than the other methods for identification of irradiated boiled-dried anchovy.

Key words: dried anchovy, irradiation identification, TL, ESR, hydrocarbon, 2-alkylcyclobutanone

서 론

건멸치류의 2000년도 교역량은 수입 2,159톤, 수출 869톤으로 전년도에 비해 큰 증가추세를 보이고 있다(1). 식생활 패턴의 변화로 건어류 및 조미수산물가공품의 수요가 증가하고 있으나 이들 제품의 원료는 대부분 저개발국에서 생산·제조되어 수출되고 있는 실정이므로, 안전성이 우려되는 화학약제의 사용 억제와 이를 대체하기 위한 방안이 요구되고 있다. 또한 주요 건어류 및 그 가공품의 수입부적합 현황(2001년 기준)(2)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(3,4), 수분활성 및 갈변반응(5), 미생물 오염 및 살균(6), 포장연구(7,8), 저장 온·습도(9,10), 감마선과 품질안정성(11) 등이 있다. 또한 감마선에 의한 건어류의 저장

연구(12)는 다수 있으나 건멸치의 방사선조사 여부 감지에 관한 연구는 저자 등(13,14)에 의해서 일부 연구된바 있다.

방사선 조사식품의 교역이 예상되면서 유통 및 교역관리를 위한 방사선 조사여부의 확인 연구가 요망되고 있다(15). 현재 까지 실용 가능한 검지방법으로 주목되고 있는 분석법(16)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 적용연구 단계에 머무르고 있다.

건어류에 대한 방사선 조사는 현재 16개국에서 허가되어 있으며, 국내에서는 건어류 분말의 위생화 처리를 위해 최고 7 kGy 이하의 감마선 조사가 허가되어 있는 실정이다(17). 본 연구는 방사선 조사 건멸치의 체계적인 검지방법을 확보하고자 실용성이 예상되는 몇 가지 분석방법의 검지특성을 검토하였다.

[†]Corresponding author. E-mail: jhkwon@knu.ac.kr
Phone: 82-53-950-5775. Fax: 82-53-950-6772

재료 및 방법

실험재료

본 실험에 사용된 대멸치(평균 체장은 73 mm, 체중 980 mg 내외, 수분 20.0%)는 2000년 남해 충무에서 출하된 것을 대구 S시장에서 구입하여 사용하였다. 방사선 조사 금지용 시료는 low density polyethylene(LDP) bag을 사용하여 700 g 단위로 포장하였다.

방사선 조사 및 저장

시료의 방사선 조사는 ^{60}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 검지 시험을 위해 -20°C 에서 6개월 간 저장하면서 실험하였다.

열발광 분석

건멸치의 열발광(thermoluminescence, TL) 분석은 CEN 방법(18)을 바탕으로 시료 일정량에 증류수를 가하여 현탁액을 만들고 ultrasonic agitator(Branson 3210, Branson Ultrasonic Co., USA)에서 5분간 처리하여 nylon sieve(125 μm)를 이용하여 여과한 후 증류수로 수회 세척하여 정치하였다. 이렇게 분리된 mineral에 남아있는 유기물을 제거하기 위해 sodium polytungstate 용액(density, 2.0 g/mL) 5 mL를 가한 다음 유기물을 제거한 뒤 증류수로 수회 세척하였다. 그리고 glow curve peak에 많은 영향을 끼치는 carbonate를 제거하기 위해 1 N HCl을 가하고 1 N NH_4OH 로 중화시켰다. 이것을 다시 증류수와 acetone으로 수회 반복 세척한 후 acetone을 제거하고 건조시켰다. 건조된 mineral은 aluminium disc(ϕ 6 mm)에 옮겨 담고 50°C 에서 overnight한 후 TLD system(Harshaw TLD-4200, Germany)을 이용하여 측정하였다. TLD의 분석조건은 초기온도 50°C 로 5초간 예열하고 최고온도는 400°C , heating rate는 $5^\circ\text{C}/\text{sec}$ 로 하였으며 acquisition time은 70초로 하였다. 측정 후 시료의 TL 특성을 완전히 제거하기 위해 5초간의 annealing time을 설정하였다. 측정된 시료의 glow curve intensity의 normalization(19,20)을 위해서 1차 glow curve(TL_1)를 측정하여 $180\sim 200^\circ\text{C}$ 사이의 면적 값을 구하고, 다시 재조사(1.0 kGy)하여 2차 glow curve(TL_2)를 측정하여 glow curve의 $150\sim 250^\circ\text{C}$ 사이의 면적 값을 구한 후 TL ratio(integrated $\text{TL}_1/\text{intergrated TL}_2$)를 산출하였다.

전자스핀공명 분석

건멸치의 전자스핀공명(electron spin resonance, ESR) 분석은 순수한 뼈만을 분리하여 hydroxyapatite 유래의 free radical 측정하였다(21,22). 멸치 유기물이 포함되지 않게 순수한 뼈만을 분리하고 40°C 에서 overnight 건조시켜 20 mesh로 분쇄하여 그 분말을 ESR 측정 시료로 사용하였다. 위와 같은 방법으로 전처리 된 분말시료 일정량(0.1 g)을 ESR pyrex

tube에 충전하고 ESR spectrometer(JES-TE300, Jeol Co., Japan)를 이용하여 측정하였다. 멸치뼈의 ESR 측정 조건을 살펴보면 microwave frequency 9.42 GHz, magnetic center field 347 ± 0.5 mT, microwave power 10 mW, modulation 100 kHz, sweep width 30, time constant 0.03 sec, sweep time 0.5 min의 조건으로 분석하여 방사선 조사에 의해 유도된 free radical peaks를 확인하고, ESR signal에서 나타나는 peak-to-peak height를 ESR signal intensity로 나타내었으며, g-value는 내장된 프로그램에 의하여 측정하였다.

지방산 분석

지방질 유래의 hydrocarbon(HC) 및 2-alkylcyclobutanone(2-ACB) 분석과 관련하여 시료의 지방산 조성을 분석하였다. 분쇄된 시료 5 g을 원통여지(Whatman, 26 mm \times 10 mm)에 넣은 후 diethyl ether를 일정량 가하여 Soxhlet 추출법으로 16시간 추출한 후 추출물을 감압 농축시켜 지방을 추출하였다. 추출된 조지방은 Metcalf 등의 방법(23)에 준하여 1 N KOH/EtOH로 검화한 후 BF_3 를 가하여 methyl ester화시킨 다음 gas chromatograph(GC)로 분석하였다. 지방산 분석에는 flame ionization detector가 장착된 GC(Varian star 3400 CX, USA)를 사용하여 분석하였다. Column은 DB-FFAP 122-3232 (30 m, 0.25 mm i.d., 0.25 μm film; J&W Scientific, Folsom, CA)를 사용하였으며, carrier gas는 고순도 질소가스를 사용하였다. Injector와 detector의 온도는 각각 240°C 와 250°C 로 하였다. Oven 온도는 150°C 에서 2분 정치 후 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 180°C 까지 승온시킨 후 5분간 정치하고, 다시 $8^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 240°C 까지 올려 29.5분간 정치시켰다. 분석시료는 1 μL 를 주입하였으며, 지방산의 각 peak 확인은 standard의 relative retention time을 기준으로 하였다.

Hydrocarbon (HC) 분석

시료로부터 지방추출 및 HC류 분석은 CEN(24)에 준하여 실시하였다. 시료의 지방추출을 위해 멸치 100 g에 650°C 에서 5시간 이상 회화한 Na_2SO_4 및 n-hexane을 첨가하여 여러 번 균질화 하였다. 원심분리(3400 rpm, 4°C , 20 min)하여 상층액을 취한 후 rotary vacuum evaporator를 사용하여 약 35°C 에서 유기용매를 제거하고 질소가스로 잔존 유기용매를 휘발시킨 뒤 지방만을 취하여 냉동 저장하면서 시료로 사용하였다. 지방추출 시 사용된 모든 hexane은 모두 HPLC용(Merck, Germany)을 사용하였다. 불순물을 제거하기 위해 회화시킨 florisil에 3% 물을 첨가하여 불활성화시킨 후 20 g의 florisil을 사용하여 stopcock가 장착된 chromatography용 column(2.3 cm \times 20 cm)에 충전한 후 지방 1 g에 internal standard(n-eicosane, 4 $\mu\text{g}/\text{mL}$ n-hexane) 1 mL를 첨가한 후 n-hexane(60 mL)을 가지고 3 mL/min 유속으로 HC류를 분리하였다. 분리한 HC류는 evaporator로 2 mL까지 농축한 후 질소가스로 0.5 mL까지 농축한 뒤 GC/MS를 이용하여 분석하였다. HC류의 정량분석(25)에 사용된 gas chromatograph/mass spectrom-

eter(GC/MS)는 Hewlett-Packard 6890 Series(HP Co., Wilmington, DE, USA)이었으며, 시료의 이온화는 electron impact ionization(EI) 방법으로 행하였다. GC/MS의 분석조건은 ionization voltage를 70 eV로 하였고, ion source와 injector 온도는 각각 250°C로 하였다. Capillary column은 DB-5(30 m×0.32 mm i.d., 0.25 µm film thickness; J&W Scientific, Folsom, CA, USA)를 사용하였고, carrier gas는 helium을 사용하였으며 flow rate는 1.0 mL/min으로 하였다. Oven 온도는 60°C에서 25°C/min 속도로 170°C까지 승온시켰고, 다시 2°C/min로 205°C까지, 여기서 10°C/min 속도로 270°C까지 승온시켰다. 분석시료는 2 µL를 주입하였으며 초기에는 splitless, 2분 후에는 split(1:10)로 하였다. Total ionization chromatogram(TIC)에 분리된 각 peak와 standard 물질의 retention time 및 mass spectrum을 비교하여 확인하였고, internal standard를 사용하여 HC류의 생성량을 정량하였다.

2-Alkylcyclobutanone (2-ACB) 분석

2-ACB류의 분석을 위한 지방의 추출은 Lee와 Kim의 방법(26)에 준하여 실시하였다. 시료의 지방추출을 위해 멸치 100 g을 사용하여 n-pentane과 2-propanol(3:2, v/v)의 혼합 용매를 이용하여 추출하였으며 나머지 과정은 hydrocarbon의 지방추출과 동일한 방법으로 실시하였다. 불활성화시킨 florasil 30 g을 이용하여 stopcock가 장착된 chromatography용 column(2.3 cm×20 cm)에 충전한 후 추출한 지방시료 0.2 g에 internal standard(2-cyclohexylcyclohexanone, 1 µg/n-hexane) 1 mL를 첨가하여 column에 가하였다. 3 mL/min 유속으로 150 mL n-hexane을 용리하여 제거한 후 2% diethyl ether/n-hexane 혼합용매(98:2, v/v) 120 mL을 용리 용매로 하여 2-ACB류를 분리하였다. 이 용리용매는 rotary vacuum evaporator를 이용하여 2 mL까지 농축하고 질소가스를 이용하여 0.2 mL까지 농축한 후 GC/MS를 이용하여 분석하였다. 질량 분석(27)에 사용한 GC/MS 분석기기는 Hewlett-packard 6890 Series를 사용하였으며, 시료의 이온화는 EI 방법으로 행하였다. Oven 온도는 120°C에서 1분 동안 유지하고 15°C/min 속도

로 160°C까지 승온시켰으며, 다시 0.5°C/min 속도로 175°C까지, 30°C/min 속도로 290°C까지 승온시키고 10분간 유지시켰다. 시료는 2µL를 주입하고, 초기에는 splitless, 2분 후에는 split(1:20)으로 하였으며 다른 분석 조건은 hydrocarbon류의 분석과 동일하게 하였다. 2-ACB류를 정량적으로 분석하기 위해서 selected ion monitoring(SIM) 방법을 이용하였으며, 생성량은 internal standard를 사용하여 정량하였다.

결과분석

방사선 조사된 건멸치의 확인을 위한 분석은 3회 이상 실시하여 평균값으로 나타내었으며, 선량과의 상관관계 분석은 SAS(statistical analysis system)(28)에 의해 검정하였다.

결과 및 고찰

열발광 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. 비조사구에서는 280°C 전후에서 매우 낮은 peak가 나타났으나 1 kGy 이상의 감마선 조사 시료에서는 방사선조사 특이의 peak가 약 200°C 부근에서 나타났으며, 조사선량의 증가에 따라 signal intensity가 비례적으로 증가되었다(Fig. 1). 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. 1). 이 같은 결과는 미네랄의 분리가 가능한 여러 가지 방사선 조사식품에서도 확인된 바 있으며(19), 조사 식품으로부터 분리된 미네랄은 그 종류와 조성에 따라 상이한 열발광 특성을 나타내게 되지만 비조사구와 조사구 간에는 뚜렷한 구별이 가능하였다는 보고들은(18-20) 본 결과의 신뢰성을 뒷받침해 주

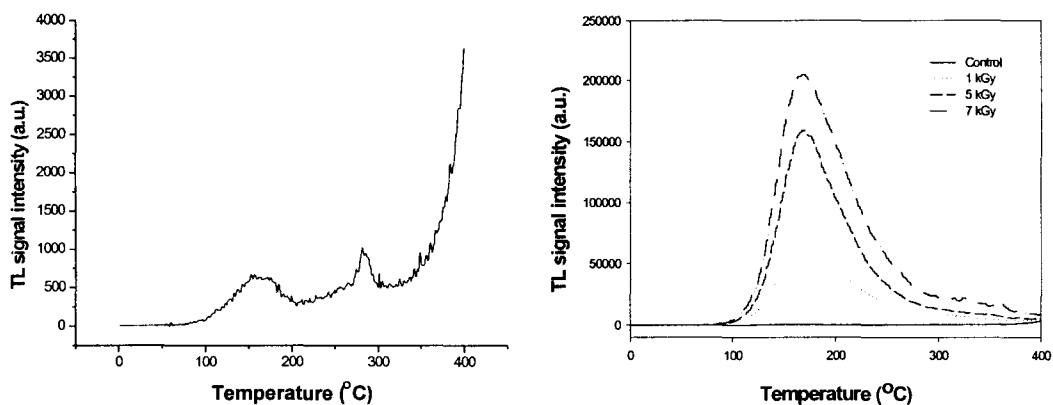


Fig. 1. Glowcurves of minerals from irradiated dried anchovy at different doses. Left: non-irradiated samples, right: irradiated samples.

Table 1. TL ratio of minerals separated from dried anchovy during storage at -20°C after gamma irradiation

Storage period (month)	TL ratio ¹⁾				Mathematical fit	R ²
	Control	1 kGy	5 kGy	7 kGy		
0	0.03	1.45	3.20	4.19	Y = 0.6378X - 0.1817	0.9681
3	0.02	1.35	2.79	3.73	Y = 0.4815X + 0.4078	0.9541
6	0.02	1.24	2.51	3.56	Y = 0.4546X + 0.3551	0.9559

¹⁾Integrated TL₁ / integrated TL₂.

었다. 그러나 이상의 TL glow curve가 방사선 조사에 의해 유래되었는지를 정확하게 확인하기 위해서 re-irradiation step에 의한 TL ratio의 확인을 실시하였다.

따라서 glow curve의 normalization을 위해서 TL ratio를 구하여 그 값이 0.5 이하이면 비조사구로, 1.0 이상이면 방사선 조사된 것으로 판단하였다(18,19). Table 1과 같이 조사선량이 증가할수록 TL ratio의 값이 증가함을 볼 수 있었고, 비조사구와 조사구간에 TL ratio 값이 큰 차이를 나타내어 조사구와 비조사구를 뚜렷이 구분할 수 있었다. 이는 Khan과 Delincée (29)의 연구 결과와 일치하며, 본 실험에서도 normalization에 의한 방법이 TL을 이용한 방사선 조사된 시료의 검지에서 그 신뢰성을 증가시켰다는 볼 수 있었다. 저장 기간에 따른 TL ratio를 비교해 보았을 때 저장 초기의 TL ratio에 비해 저장 6개월 후에는 ratio가 다소 감소한 것을 볼 수 있었으나 대조구와 조사구간의 차이는 여전히 확인이 가능한 것으로 나타났다.

전자스핀공명 특성

저장 초기 건멸치의 뼈의 수분함량은 7.30%이었고 저장 3개월 후는 7.03%, 저장 6개월 후에는 6.88%의 수분함량을 가진 뼈를 사용하여 ESR 분석을 실시하였다. 그 결과 비조사구에서는 대칭적인 unspecific central ESR signal을 보여주었으나 1 kGy 이상 조사구에서는 비조사구에서는 볼 수 없었던 2.002와 1.998의 g-value를 가지는 hydroxyapatite radical 유래의 특유한 signal(21)을 찾을 수 있었고(Fig. 2), 선량별 signal intensity도 비례적으로 증가되었다(Fig. 3). 방사선 조사된 건멸치 뼈의 저장 기간에 따른 ESR signal intensity는 점점 감소하

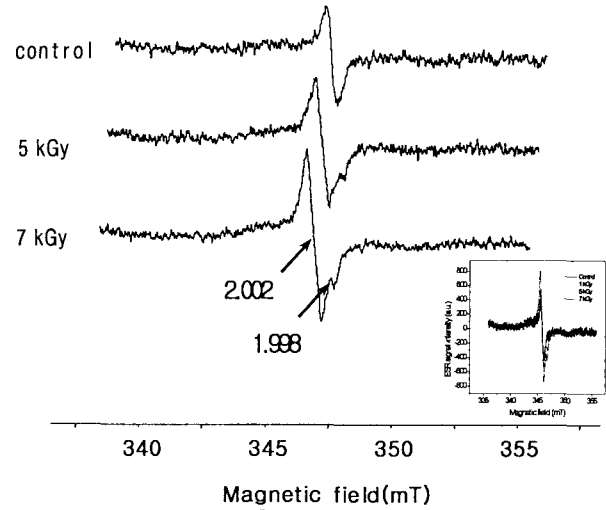


Fig. 2. Typical ESR spectra of irradiated dried anchovy at different doses.

는 경향을 나타내었다. 그러나 방사선 조사된 건멸치는 -20°C에서 저장 6개월 후에도 감마선 조사로 생성된 radical이 남아 있으므로 방사선 조사 여부를 확인할 수 있었다.

지방산 조성

건멸치의 방사선 조사에 따른 hydrocarbon류 및 2-alkylcyclobutanone류의 생성을 검토하기 위하여 모 물질로 알려진 지방산 조성을 비조사 시료를 대상으로 분석하였다(Table 2). 건멸치의 조지방 함량은 13.75%이었으며, hydrocarbon류와 2-alkylcyclobutanone류의 모 지방산이 될 수 있는 지방산의 조성(24-26)은 palmitic acid가 24.93%로 가장 많이 함유되어

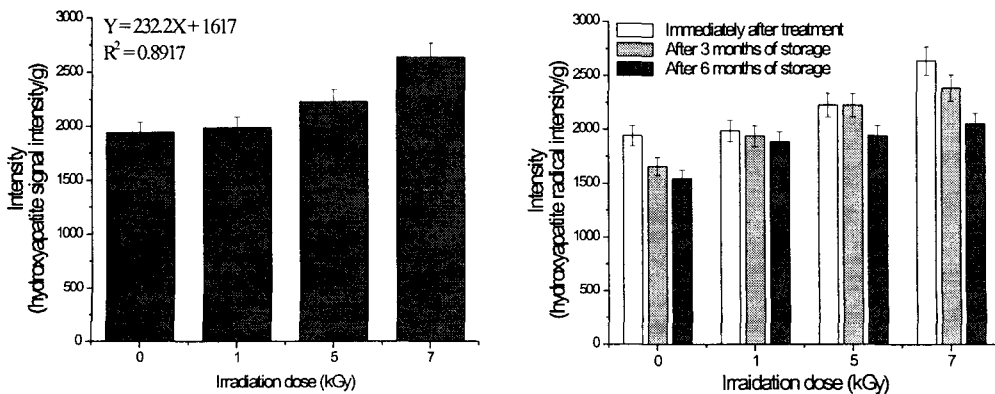


Fig. 3. Changes in ESR signal intensity of irradiated dried anchovy. Left: irradiation dose, right: storage periods.

Table 2. Fatty acids compositions of dried anchovy
(unit: % dried fat)

Fatty acid	Dried anchovy
Myristic acid (14:0)	9.3
Palmitic acid (16:0)	24.9
Stearic acid (18:0)	6.5
Palmitoleic acid (16:1)	11.4
Oleic acid (18:1)	7.7
Eicosenoic acid (20:1)	0.3
Linoleic acid (18:2)	1.3
Eicosa.pentaenoic acid (20:5)	8.3
Docosahexaenoic acid (22:6)	9.0
Unknown ¹⁾	21.3
TSFA ²⁾	40.7
TUSFA ³⁾	38.0

¹⁾Unknown compound.

²⁾Total saturated fatty acid.

³⁾Total unsaturated fatty acid.

있었고, oleic acid 7.71%, stearic acid 6.54%, linoleic acid 1.25% 등으로 나타났다. 한편 EPA 및 DHA는 8~9%의 조성을 나타내어 비교적 높은 수준이었으며 방사선 조사에 따른 변화의 가능성 여부가 주목된다.

Hydrocarbon 특성

방사선 조사된 시료의 hydrocarbon(HC)류 분석결과는 Table 3과 같으며, 모든 시료에서 조사선량이 증가할수록 증가하는 경향을 나타내었다. 본 시료에서는 총 6종의 HC류를 확인할 수 있었다. 그 중 1,7-hexadecadiene은 비조사구에서는 검출되지 않았으며 선량과의 상관계수가 0.9184로 정(+)¹⁾의 상관관계를 보였다. 그러나 나머지 HC류는 비조사구에서도 모두 검출되었는데, 이는 식물성 시료의 비조사구에서는 나타

Table 3. Hydrocarbons identified in irradiated dried anchovy stored at -20°C
(unit: µg/g dried fat)

Hydrocarbon	Storage period (month)	Irradiation dose (kGy)			
		0	1	5	7
14:1	0	0.20	0.42	0.56	2.16
	3	0.19	0.43	0.51	2.16
	6	0.16	0.39	0.47	2.10
15:0	0	7.69	8.39	12.59	19.06
	3	7.70	8.37	12.44	18.99
	6	7.56	8.33	12.44	19.90
16:2	0	- ¹⁾	0.68	0.90	1.38
	3	-	0.68	0.89	1.34
	6	-	0.63	0.83	1.28
16:1	0	0.32	0.44	0.64	1.00
	3	0.33	0.42	0.65	1.01
	6	0.31	0.39	0.64	0.97
17:1	0	11.78	12.06	18.30	22.82
	3	11.70	11.89	14.19	22.63
	6	11.73	11.90	14.22	22.60
17:0	0	121.30	127.93	209.91	251.85
	3	121.33	127.90	209.80	251.85
	6	121.30	127.90	209.88	251.81

¹⁾Not detectable.

나지 않는 HC류가 건멸치에서는 검출되었다. 이것은 Hwang 등(30)의 결과와 유사하였으며, 이는 건멸치의 건조공정 및 유통 중에 산화가 상당히 진행된 것 때문으로 생각된다. 또한 6,9-heptadecadiene(C_{17:2})과 1,7,10-hexadecatriene(C_{16:3})이 모든 시료에서 검출되지 않은 것은 모지방산인 linoleic acid의 함량이 낮고 산화에 의해 상당히 파괴되었기 때문으로 추정된다. 그러나 분리된 1-tetradecene의 경우 비록 비조사구에서도 나타났으나 0.8431의 높은 정(+)¹⁾의 상관관계를 나타내었고, 1-hexadecene은 유의수준 5% 이내에서 상관관계가 0.9629, 8-heptadecene은 상관관계가 0.9895로 역시 높은 정(+)¹⁾의 상관관계를 나타내었다. 이상의 결과에서 비조사구에서는 검출되지 않고 1 kGy 이상 조사구에서만 검출되는 1,7-hexadecadiene은 방사선 조사 marker로서 사용이 가능할 것으로 보이며, 비록 비조사구에서도 검출되었지만 1-tetradecene, 1-hexadecene 및 8-heptadecene도 선량이 증가할수록 유의적으로 증가함을 알 수 있었다.

2-Alkylcyclobutanone 특성

시료의 방사선 조사에 의해 생성된 2-alkylcyclobutanone (2-ACB)류 중 oleic acid로부터 유도된 2-(5'-tetradecenyl)-cyclobutanone(TeCB)가 가장 높은 함량을 보였으며, 이들은 비조사구에서도 검출되었다(Table 4). 반면 2-dodecylcyclobutanone(DCB)와 2-teradecylcyclobutanone(TCB)는 비록 낮은 함량이었지만 비조사구에서는 나타나지 않았다. 그러나 선량이 증가할수록 검출량이 증가하는 것을 볼 때 방사선 조사 유래의 marker로서 DCB와 TCB가 유용할 것으로 보여진다. 즉, DCB는 5%의 유의수준에서 0.9814, TCB는 1% 유의수준에서 0.9979의 높은 정(+)¹⁾의 상관관계를 나타내었다. 저장기간에 따른 2-ACB류의 변화는 Table 4와 같이 저장기간이 지남에 따라 감소하는 경향을 보였다. 이는 2-ACB류 자체가 이미 저장 초기에도 검출량이 매우 미량이었고, 저장 중 여러 요인에 의해 함량이 감소한 것으로 판단된다. 이상에서 2-ACB는 그 검출량이 미량으로써 아직 표준물질의 확보에 어려움이 있으므로 marker로서의 활용에는 미흡한 점이 남아있다. 따라서 건멸치의 방사선 조사 여부를 판별하기 위해서는 이상

Table 4. 2-Alkylcyclobutanones identified in dried anchovy stored at -20°C
(unit: µg/g dried fat)

2-ACB ¹⁾	Storage period (month)	Irradiation dose (kGy)			
		0	5	7	10
2-DCB	0	- ²⁾	0.13	0.14	0.26
	3	-	0.11	0.13	0.23
	6	-	0.07	0.09	0.15
2-TeCB	0	0.85	2.12	2.66	3.45
	3	0.77	2.10	2.58	3.44
	6	0.70	2.03	2.49	3.34
2-TCB	0	-	0.08	0.10	0.15
	3	-	0.07	0.08	0.14
	6	-	0.04	0.05	0.09

¹⁾2-Alkylcyclobutanone.

²⁾Not detectable.

의 화학적 분석방법 이외에도, TL이나 ESR 분석법을 적용한다면 비교적 간편하게 조사 여부의 확인이 가능할 것으로 예상된다.

요 약

건멸치에 대한 방사선 조사 여부의 확인을 위한 다중 분석을 실시하였다. 열발광(TL) 분석에서 건멸치의 비조사구는 280°C 부근에서 매우 낮은 peak를 나타내었다. 방사선 조사구는 200°C 전후에서 선량의존적인 높은 peak를 나타내었다. 재조사에 의한 TL ratio의 산출은 조사 여부 확인의 신뢰도를 높여주었다. 전자스핀공명(ESR) 분석에서는 건멸치의 뼈를 사용하여 hydroxyapatite 유래의 radical을 확인할 수 있다. 이때 ESR signal은 선량의존적이었으며, -20°C에서 6개월 저장 이후에도 측정이 가능하였다. 건멸치에서 6종의 hydrocarbon(HC)류가 분석되었고, 이 중 1,7-hexadecadiene과 1-hexadecene는 방사선 조사구에서만 검출되었다. 건멸치에서 3종의 2-alkylcyclobutanone(2-ACB)류가 분석되었으며, 2-dodecylcyclobutanone와 2-tetradecylcyclobutanone는 방사선 조사구에서만 검출되었다. 이상의 방사선 조사 유래의 HC와 2-ACB는 조사선량에 따라 의존적으로 증가하였다. HC와 2-ACB는 저장 6개월 후에도 미량이지만 검출이 가능하였으나 TL 및 ESR 분석은 좀 더 간편한 분석방법으로 나타났다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 원자력중장기연구개발사업의 일환으로 수행되었으며, 지원에 감사 드립니다.

문 헌

- KATI. 2000. Korea agricultural trade information homepage. www.kati.net.
- Korea Food Industry Association. 2001. Incongruent imported food. Food & Sanitation News, No. 113, 114, 116 & 117.
- Kwon JH, Byun MW. 1996. Effects of γ -irradiation and subsequent storage on amino acids and ribonucleotides of boiled anchovies. *J Food Sci Nutr* 1: 16-22.
- Kwon JH, Byun MW, Kim YH. 1996. Physicochemical quality of boiled-dried anchovies during post-irradiation period. *J Korean Soc Food Nutr* 25: 484-490.
- Han SB, Lee JH, Lee KH. 1973. Non-enzymatic browning reactions in dried anchovy when stored at different water activities. *Bull Korean Fish Soc* 6: 37-42.
- Chang DS, Choe WK. 1973. Bacteriological studies on market sea foods. 1. Sanitary indicative bacteria in sun-dried sea foods. *Bull Korean Fish Soc* 6: 87-95.
- Lee KH, Kim CY, You BJ, Jea YG. 1985. Effect of packaging on the quality stability and shelf-life of dried anchovy. *J Korean Soc Food Nutr* 14: 229-234.
- Jo KS, Kim YM, Kim HK, Kang TS. 1987. Effect of packaging method on the on the storage stability of boiled-dried anchovy. *Korean J Food Sci Technol* 19: 195-199.
- Jo KS, Kim YM. 1987. Effect of temperature relative humidity on the storage stability of boiled-dried anchovy. *Korean J Food Sci Technol* 19: 188-194.
- Kwon JH, Jung HW, Byun MW, Kim JS. 1995. Effects of storage temperature and packaging methods on the physicochemical quality of boiled-dried anchovies. *J Food Hyg Safety* 10: 97-102.
- Kwon JH, Byun MW, Warriar AS, Kamat MD, Alur MD, Nair PM. 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.
- Kwon JH, Byun MW. 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.
- Chung HW, Delincee H, Kwon JH. 2002. The application of different detection methods for irradiated dried anchovy and shrimp. *Radiat Phys Chem* 63: 411-414.
- Noh JE, Byun MW, Kwon JH. 2002. Quality and thermoluminescence properties of γ -irradiated boiled-dried anchovies during storage. *Korean J Food Preserv* 9: 19-27.
- Kwon JH, Chung HW, Kwon YJ. 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.
- Delincee H. 2002. Analytical methods to identify irradiated food—a review. *Radiat Phys Chem* 63: 455-458.
- IAEA. 2002. International atomic energy agency homepage. www.iaea.org/icgfi.
- European Committee for standard. 1997. Detection of irradiated food which silicate minerals can be isolated, Method by thermoluminescence. English version of DIN EN 1788.
- Chung HW. 2000. Characterization of irradiated foods by thermoluminescence and electron spin resonance measurements for their identification. *PhD Dissertation*. Kyungpook National University, Daegu, Korea.
- Schreiber GA, Hoffmann A, Helle N, Bögl KW. 1995. An interlaboratory trial on the identification of irradiated spices, herbs, and spice-herb mixtures by thermoluminescence analysis. *JAOAC International* 78: 88-93.
- European Committee for standard. 1996. Detection of irradiated food containing bone-Method by ESR spectroscopy. English version of DIN EN 1786.
- Goodman BA, McPhail DB, Duthie, DML. 1989. Electron spin resonance spectroscopy of some irradiated food stuffs. *J Sci Food Agric* 47: 101-111.
- Metcalf LD, Schmitz AA, Pelka JR. 1996. Rapid preparation of fatty acid esters from lipid for gas chromatographic analysis. *Anal Chem* 38: 514-519.
- European Committee for Standard. 1996. Detection of irradiated food containing fat - Gas chromatographic analysis of hydrocarbons. English version of DIN EN 1784.
- Kim KS, Kim EA, Lee HJ, Yang JS, Byun MW. 1999. Quantitative comparison of radiation-induced hydrocarbons from irradiated beef, pork and chicken. *Korean J Food Sci Technol* 31: 301-307.
- Lee HJ, Kim KS. 2001. Analysis of radiolytically produced hydrocarbons and 2-alkylcyclobutanones from irradiated pinenut. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 30: 37-42.
- Kim KS, Kim EA, Lee HJ, Yang JS, Byun MW, Kim SM, Lee MY. 1999. Quantitative comparison of radiation-induced 2-alkylcyclobutanones from irradiated beef and chicken. *Korean J Food Sci Technol* 31: 1495-1502.

28. SAS. 2001. *SAS Users Guide*. version 8.1. Statistical Analysis System Institute, Cary, NC, USA.
29. Khan HM, Delincée H. 1995. Detection of irradiation treatment of dates using thermoluminescence of mineral contamination. *Radiat Phys Chem* 46: 717-720.
30. Hwang KT, Park JY, Kim CK. 1997. Application of hydrocarbons as markers for detecting post-irradiation of imported meats and fish. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 26: 1109-1115.

(2002년 12월 6일 접수; 2003년 2월 8일 채택)