

방사선 조사 쇠고기에서의 휘발성 조사물질의 구명

차용준[†] · 김 훈 · 박승영 · 김소정 · 유영재*

창원대학교 식품영양학과

*창원대학교 화학과

Identification of Irradiation-induced Volatile Flavor Compounds in Beef

Yong-Jun Cha[†], Hun Kim, Sung-Young Park, So-Jung Kim and Young-Jae You*

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

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

Abstract

Irradiation-induced volatile flavor compounds in irradiated (1, 3, 5, 10 kGy) beef were analyzed by liquid liquid continuous extraction (LLCE) and gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS) methods. One hundred fifty volatile compounds were detected in irradiated beef. These compounds were composed mainly of 71 hydrocarbons, 35 aromatic compounds, 15 aldehydes, 7 ketones, 4 acids, 6 esters and 12 miscellaneous compounds. Among these, only 6 volatile compounds including (E)-2-hexenal, nonene, 2-nonenal, cyclodecene, dodecene and cyclododecene were detected as irradiation-induced volatile flavor compounds, comparing with unirradiated beef meat. However, 4 volatile compounds, such as cyclodecene ($r=0.88$), (E)-2-hexenal ($r=0.85$), nonene ($r=0.74$) and 2-nonenal ($r=0.70$), having a positive correlation coefficient with the increment of irradiation dose, were considered as marker compounds for detecting irradiation dosages in irradiated beef.

Key words: LLCE, irradiation-induced volatile flavor compounds, marker compound, beef

서 론

식품에 대한 방사선 조사는 발아나 숙성 억제, 부패미생물의 살균 및 병원성 미생물을 감소시켜 식품의 위생성 및 안정성을 증가시키기 위해 주로 사용되고 있는데(1), 특히 축산물의 병원성 세균 및 기생충 억제에 효과가 높은 것으로 알려져 있다(2,3). 미국 FDA는 1997년 12월에 적색육에 대해 7kGy까지의 방사선 조사를 허용하였으며, 현재 39개국의 40여 식품군에 대해 방사선 조사가 허용되고 있는 것으로 보고되어 있다(4-6). 이처럼 국제적으로 식품에 대한 방사선 조사공정이 더욱 증가됨에 따라 국내외적으로 공인된 방사선 조사 검출법이 필요하게 되었다(7). 이러한 요구에 의해 현재 국내에서는 방사선 조사에 의해 유도된 탄화수소류 및 2-alkylcyclobutanone 류의 정량적 분석(8-10), ESR(electro spin resonance) spectroscopy법(11,12), Comet assay법(13,14), TL(thermo-luminescence) 및 PSL(photostimulated luminescence)-TL 다중검지법(15,16) 등을 이용한 방사선 조사 식품의 검출법이 보고되고 있다.

방사선 조사의 단점으로는 식품의 관능적 품질이 저하

되기도 하는데 off-flavor의 생성과 변색이 그 예이다(17). 특히 육류나 지방을 함유한 식품 등에서 방사선 조사에 의해 생성된 off-flavor는 "irradiation odor"로도 불리며, metallic, wet dog, goat-like, burnt 및 sulfide 냄새 등으로 묘사되었다(18,19). 이와 같이 방사선 조사에 의해 형성된 off-flavor의 휘발성 물질들은 지방의 산화에 의해 형성되는 휘발성 성분들과는 다른 것으로 알려져 있다(20). 따라서 방사선 조사에 의해 생성되는 휘발성 성분만을 검출 구명한다면 방사선 조사 판별을 위한 표지물질로서의 역할이 가능하다고 판단되며 지금까지 이러한 연구는 거의 다루어지지 않았다.

한편 식품중 휘발성 향기성분을 추출하기 위한 방법으로 일반적으로 사용되는 SDE(simultaneous steam distillation-solvent extraction)법이나 DHS(dynamic headspace)법 등은 향기성분 추출시 고온을 유지하므로 이때 열에 의한 성분변화 및 지방산화를 유발하여 시료의 향기와는 다른 artificial flavor를 형성하게 되는 문제점을 가지고 있다(21,22). 이에 본 연구에서는 이러한 문제점으로 인한 오류를 최소화시키기 위해 liquid liquid continuous extraction(LLCE)법을 이용하고자 하였는데, 이 LLCE법은

[†]To whom all correspondence should be addressed

진공상태를 유지시켜 상온보다 낮은 온도에서 휘발성 성분을 추출하는 방법으로서 열에 불안정한 휘발성 성분의 추출에 적합한 것으로 알려져 있다(23).

따라서 본 연구에서는 방사선 조사된 쇠고기를 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 조사물질(irradiation-induced volatile flavor compound)을 구명함으로써 쇠고기의 방사선 조사 판별을 위한 표지물질을 제시하고자 하였다.

재료 및 방법

재료

본 실험에 사용한 쇠고기(양지살)는 도살 후 1일 숙성된 것을 경남 마산신 소재의 정육점에 의뢰하여 구입한 후 ice chest(4°C 이하)에 담아 실험실로 운반한 다음 저온(15°C)에서 균질화시켜 150 g 단위로 폴리에틸렌 포장 필름(두께 0.08 mm)에 합기포장을 하여 심온냉동고(-68 ± 2°C)에 하룻밤 저장하였다. 그후 ice chest(4°C 이하)에 담아 한국원자력연구소 방사선 가공실에서 ⁶⁰Co 감마선(10만 Ci, AECL, Canada)으로 각각 1, 3, 5 및 10 kGy 선량으로 조사하였다. 이때 정확한 흡수선량을 확인하기 위해 ceric cerous dosimeter(Cecil Instruments, U.K)를 사용하였으며, 방사선 조사 직후 시료는 빠른 시간 안에 실험실로 운반하여 냉동고(-26°C)에 저장하면서 분석에 사용하였다.

휘발성 향기성분의 추출 및 방법

Fig. 1과 같이 LLCE장치를 제조한 후 각 선량별(0, 1,

3, 5 및 10 kGy)로 조사된 쇠고기의 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 mL를 3회로 나누어 추출한 후 diethyl ether 층만을 round flask(2 L)에 분리하여 넣고 냉동고(-68 ± 2°C)에서 4시간 방치하였다. 그 후 round flask를 LLCE장치에 설치하고 3개의 cooling trap내에는 추출용매로서 재증류한 methylene-chloride를 각각 50 mL씩 넣고 외부보온기에 액체질소를 부은 후 진공(<4 × 10⁻⁴ torr) 및 극저온(-40°C)에서 휘발성 성분을 2시간 동안 추출하였다. 이 추출액은 냉동고(-26°C)에 하룻밤 저장하여 얼음층을 제거하고 질소가스로 휘발성 성분 추출액을 Vigreux column상에서 10 mL까지 농축한 후 무수황산나트륨(2 g)으로 여분의 수분을 제거한 다음 1.0 mL까지 농축하여 분석 전까지 냉동고(-26°C)에 보관하였으며 한 시료당 2번씩 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 같았다. 시료 휘발성 성분 추출농축액은 질소가스로 0.2 mL까지 재농축한 후 1.0 µL씩 주입하였고, 이때 column은 HP-Ultra 2 capillary column(50 mL × 0.25 mm i.d. × 0.25 µm film thickness, Hewlett-Packard Co., USA)을 사용하였으며 운반기체인 He의 선상속도는 1.0 cm/sec로 조정하였다. 오븐온도는 40°C에서 5분간 머문 후 200°C까지 3°C/min 속도로 승온한 다음 10분간 머물도록 하였으며 그후 240°C에서 35분간 post run단계를 가지도록 설정하였다. MSD 분석조건은 capillary direct interface 온도, 200°C; ion

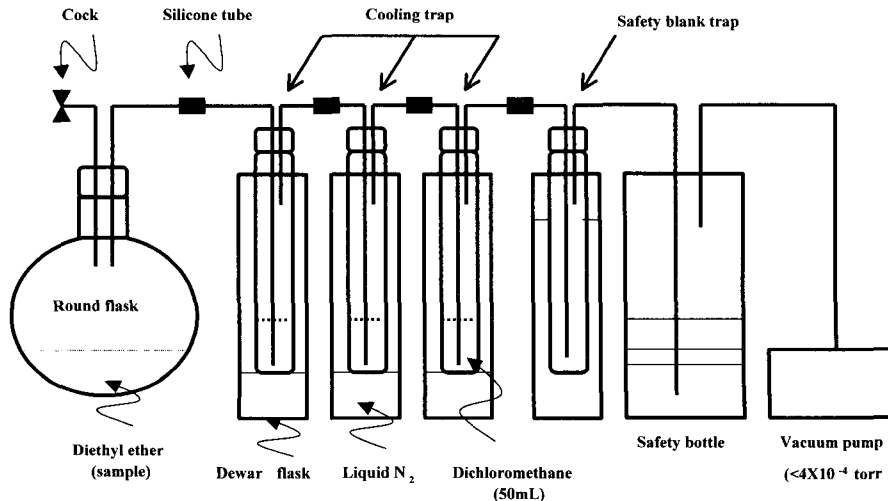


Fig. 1. Scheme of liquid liquid continuous extraction (LLCE) system.

source 온도, 204°C; ionization energy, 70 eV; mass range, 33–350 amu; electron multiplier voltage, 1500 V로 하였다. 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 내부 표준물질을 이용하여 상대적 함량(factor=1, ng/g)으로 환산하였고, co-eluting된 화합물의 피크는 Hites와 Biemann의 방법(24)에 따라 오차를 최대한 줄였다. 또한 방사선 조사선량과 양의 상관성을 가지는 휘발성 향기성분을 구명하기 위해 SPSS(Statistical Package, SPSS Inc.)을 이용하여 방사선 조사선량과 각 화합물의 상대적 함량간의 회귀분석을 하였다.

결과 및 고찰

방사선 조사된 쇠고기의 휘발성 향기성분

각 선량별에 따른 쇠고기의 휘발성 향기성분을 LLCE 법 및 GC/MS법으로 분석한 결과 총 150종의 화합물이 검출되었다(Table 1). 이는 주로 탄화수소류(71종), 방향족 화합물류(35종), 알데히드류(15종), 케톤류(7종), acid류(4종), 에스테르화합물류(6종) 및 기타화합물류(12종)으로 구성되어 있었다. 방사선 조사된 쇠고기에서 가장 많은 화합물이 검출된 탄화수소류(71종)는 일반적으로 지방의 산화과정 중에 생성되며, 특히 헤모글로빈과 미오글로빈과 같은 헴화합물에 의해 더욱 촉진되는 것으로 알려져 있다(25). Shahidi 등(26)은 쇠고기에서 많은 수의 탄화수소류가 검출되지만 육류의 냄새에는 큰 영향을 미치지 않을 것으로 추정하였다. 하지만 지방을 함유하고 있는 식품을 방사선 조사할 경우 탄화수소류를 방사선조사 판별을 위한 표지물질로 활용하려는 연구들이 많이 시도되고 있다(8,9,27). 이러한 방사선 조사에 의한 탄화수소류의 생성원리는 중성지방의 카르보닐기의 α 탄소와 β 탄소위치에서 결합이 끊어져 원래의 지방산보다 탄소수가 1개(C_{n-1}) 적거나 2개 적으면서 첫번째 탄소위치에 새로운 이중결합($C_{n-2,1}$)을 가지는 탄화수소류가 생성된다는 것이다(27). 본 실험결과에서는 C_8 - C_{23} 에 이르는 alkane류와 alkene류가 검출되었는데 이중 pentadecane과 1-tetradecene은 palmitic acid로부터 방사선 조사에 의해 생성될 수 있고, heptadecane은 stearic acid로부터 생성되는 것으로 알려져 있다(8,9). 하지만 Hwang 등(8)에 의해서는 pentadecane과 heptadecane이 비조사된 육류에서도 검출된다고 보고하였고, Kim 등(9)은 방사선 조사된 육류에서만 검출되는 것으로 보고하여 상반된 결과를 나타내었다. 반면 1-tetradecene은 모두 방사선 조사된

육류에서만 검출된다는 공통된 결과를 보고하였는데, 본 실험결과에서는 1-tetradecene, pentadecane 및 heptadecane 등 3종의 화합물 모두 비조사된 신선한 육류(0 kGy)에서도 검출됨으로서 방사선 조사 판별을 위한 표지물질로는 부적당한 것으로 나타났다.

방향족화합물류는 탄화수소류 다음으로 많이 검출되었는데 총 35종의 방향족화합물류중 대부분이 C3-alkylbenzene류(8종), C4-alkylbenzene류(15종) 및 naphthalene류(6종)가 검출되었다. Borenstein과 Bunnell(28) 및 Pippen 등(29)은 닭고기, 쇠고기, 버터 및 생선류에서 검출되는 methylbenzene, xylene 및 benzene유도체들은 전구체인 carotenoid로부터 생성된다고 추정하였다.

알데히드류는 15종이 검출되었는데 알데히드류는 케톤류 및 알콜류와 더불어 지방산화 과정에서 생성되는 화합물로 알려져 있으며(30), 육류의 지방산화가 증가될수록 전체 휘발성성분중 알데히드류가 차지하는 비율도 증가하는 것으로 보고되었다(31). 저분자 알데히드류인 heptanal, octanal, nonanal, 2-nonenal 및 2-decenal 등은 열에 의한 포화 또는 불포화지방산의 분해에 의해 형성될 수 있다고 하였고(32), hexanal은 육제품에 있어 지방의 자동산화의 가장 민감한 지표로 알려져 있다(33). 또한 hexanal은 방사선 조사된 닭고기에서 조사선량의 증가에 대해 유의적인 양(+)의 상관성을 가지며(34), 비조사된 닭고기육에서도 검출되었다(35). 본 실험의 경우 비조사된 쇠고기 신선육에서 검출되었으므로 방사선 조사 표지물질로서는 부적당한 것으로 판단되었다.

그외 에스테르화합물류와 산류는 각각 6종과 4종이 검출되었는데, 에스테르화합물은 일반적으로 알콜류와 카르복실산의 에스테르화에 의해 형성될 수 있는 것으로 알려져 있다(36). 기타화합물류 중에는 γ -butyrolactone과 γ -nonalactone과 같은 γ -lactone류 2종이 검출되었는데, Watanabe와 Sato(37)는 가열한 쇠고기의 지방질에서 일련의 γ -lactone류가 형성되었다고 하였고, Luning 등(38)은 지방산의 과산화 및 열에너지에 의해 γ -alkyl계열의 lactone류가 형성될 수 있다고 하였다. 따라서 본 실험에서 검출된 lactone류는 열에 의한 것보다는 지방산의 산화에 의해 형성된 것으로 추정되었다.

휘발성 조사물질 선정

휘발성 향기성분중 방사선조사 판별을 위한 휘발성 조사물질(표지물질)로서 갖추어야 할 가장 중요한 조건은 비조사된 신선육에서는 검출되어서는 안된다는 점이다. 따라서 각 방사선조사 선량별에 따라 쇠고기에서 검출된 150종의 휘발성 화합물 중에서 표지물질 선정을 위해 비조사된 쇠고기(0 kGy)에서 검출된 휘발성 성분들은 모두 제외시켰으며 방사선 조사 선량증가에 대해 함량이 양(+)의 상관성을 가지며 증가하는 휘발성 성분을 선정하였다. 그 결과 (E)-2-hexenal, nonene, 2-nonenal, cy-

Table 1. Volatile flavor compounds in irradiated beef by LLCE method

Compound name by class	RI ¹⁾	Irradiation dose (kGy) ²⁾				
		0	1	3	5	10
Hydrocarbons (71)						
1,4-Cyclohexadiene	721	68±11	40±16	142±118	107±25	24±15
Methylcyclohexane	732	186±182	31±8	184±82	85±1	289±269
2-Ethoxy-2-methylbutane	736	25±3	12±3	136±95	36±1	181±160
Ethylcyclohexane	742	39±5	17±3	34±20	65±4	24±13
Methylcyclohexane(isomer)	748	110±41	60±28	97±59	121±12	59±46
3-Ethyl-3-hexene	762	38±4	20±7	159±198	48±6	23±22
1,2-Dimethylcyclohexane	765	59±9	44±14	73±39	108±1	43±19
2-Methylheptane	771	108±46	35±16	159±24	116±6	125±99
1-Octene	798	118±26	206±67	416±382	543±68	404±217
Octane	806	746±70	867±252	1,588±902	2,005±13	1,703±909
Tetrachloroethene	816	3,901±457	2,590±656	5,057±2,349	5,698±192	2,405±1,254
2-Octene	819	136±188	227±49	653±333	734±48	352±197
Dimethylheptane(isomer)	832	108±21	88±30	188±163	220±20	73±33
Propylcyclopentane	836	36±28	22±4	67±36	66±0	30±17
Ethylcyclohexane	838	161±11	99±21	305±208	242±6	107±68
1,1,3-Trimethylcyclohexane	841	103±7	70±15	206±122	200±13	35±24
1,2,4-Trimethylcyclohexane(isomer)	856	69±19	43±17	133±93	133±5	42±22
2,3-Dimethylheptane	859	68±10	23±7	120±53	133±2	51±21
1,2,4-Trimethylcyclohexane(isomer)	886	32±1	25±21	70±45	57±6	33±23
1-Ethyl-3-methylcyclohexane	891	201±32	149±16	418±260	457±13	203±124
1-Ethyl-4-methylcyclohexane	893	139±8	107±16	312±240	-	-
1-Nonene	893	-	-	-	452±2	323±176
Nonane	902	1,310±115	726±155	1,937±1,396	2,744±55	1,032±566
1-Ethyl-4-methylcyclohexane	911	94±5	42±8	143±100	213±3	51±35
2,4,6-Trimethylheptane	920	83±12	54±5	139±86	269±0	61±45
4-Methylnonane	928	99±10	58±8	144±97	277±53	59±42
Propylcyclohexane	933	277±19	145±39	387±289	588±8	150±86
2,6-Dimethyloctane	936	395±44	212±58	496±282	817±5	194±143
3-Methylnonane	942	76±10	41±12	95±75	157±1	34±24
3-Ethyl-2-methylheptane	943	161±14	108±72	183±131	332±10	71±46
Tetramethylcyclohexane	945	107±26	56±23	130±92	269±10	44±34
5-Methylnonane	962	120±5	71±16	146±83	246±2	87±48
4-Methylnonane	963	308±21	174±45	365±239	605±8	190±108
1-Methyl-2-propylcyclohexane	986	489±168	423±67	779±502	586±0	410±295
Decane	1,001	1,799±108	1,169±319	1,859±1,280	3,034±55	1,250±655
4-Methyldecane	1,023	275±17	189±56	371±179	557±26	428±313
Butylcyclohexane	1,035	312±51	50±11	217±161	520±124	212±126
5-Methyldecane	1,058	219±13	162±38	224±162	416±17	127±63
2-Methyldecane	1,065	283±17	207±50	296±167	460±8	126±65
Undecane	1,100	1,206±72	942±179	1,176±850	1,806±22	723±378
Pentylcyclohexane	1,138	88±8	72±33	130±66	157±10	46±30
3-Ethyl-2-methylheptane	1,155	65±5	52±11	73±41	115±10	39±23
2-Methylundecane	1,164	173±32	112±30	152±108	214±4	73±39
3-Methylundecane	1,171	499±76	289±81	453±338	589±4	225±125
Cyclodecene	1,184	-	-	59±28	112±21	112±78
1-Dodecene	1,192	-	-	194±43	3,275±327	252±162
Dodecane	1,199	959±26	1,079±304	1,890±1,418	2,005±12	731±396
2,6-Dimethylundecane	1,214	231±19	165±53	246±194	274±16	114±72
Hexylcyclohexane	1,242	146±13	106±26	171±116	209±15	77±40
1,1,3,3-Tetraethoxypropane	1,252	234±16	101±16	208±39	-	-
4-Methyl-dodecane	1,259	158±37	87±26	173±126	183±4	112±41
Tridecane	1,299	763±34	767±204	1,549±1,112	1,914±6	875±500
2,5-Dimethyl-dodecane	1,318	53±3	35±8	62±49	75±2	38±14
4-Methyltridecane	1,358	96±14	55±5	98±68	103±7	80±50
2-Methyltridecane	1,363	172±17	122±19	147±84	168±10	143±82
3-Methyltridecane	1,370	107±11	66±18	178±153	162±10	110±54

continued on next page

Table 1. Continued

Compound name by class	RI ¹⁾	Irradiation dose (kGy) ²⁾				
		0	1	3	5	10
2,6,10-Trimethyldodecane	1,376	132±79	107±24	231±148	266±17	-
Cyclododecene	1,376	-	-	-	-	166±93
1-Tetradecene	1,392	51±7	70±29	220±139	295±24	318±197
Tetradecane	1,399	812±74	465±121	972±551	1,063±59	475±250
Pentadecane	1,499	386±59	245±38	469±271	824±152	303±175
Hexadecane	1,600	773±97	150±23	489±202	302±1	175±116
Heptadecane	1,699	896±180	200±19	221±172	360±37	121±40
2,6,10,14-Tetramethylpentadecane	1,706	412±101	63±23	308±113	364±8	180±140
5-Phenyldodecane	1,740	300±62	36±8	137±88	77±9	58±56
Octadecane	1,800	1,159±339	146±74	528±205	190±15	275±214
Nonadecane	1,901	1,456±814	80±15	372±147	142±10	207±204
2-Phenyltridecane	1,816	741±337	108±47	655±329	137±32	772±928
Eicosane	2,003	740±218	64±19	340±192	139±39	162±117
Heneicosane	2,103	863±326	118±52	510±433	228±68	192±198
Tricosane	2,301	631±155	84±30	258±220	390±267	98±40
Aromatic compounds(35)						
Methylbenzene	777	33,485±7,757	27,144±7,810	51,711±35,069	55,808±8,870	29,045±13,801
Ethylbenzene	866	670±234	1,751±2,663	1,365±962	1,513±131	459±227
p-Xylene	874	1,951±178	1,150±326	3,112±2,161	3,650±180	1,110±547
Styrene	895	377±57	222±37	448±247	660±4	266±141
m-Xylene	898	892±80	518±135	1,240±822	1,642±50	544±281
Cumene	930	116±11	56±30	163±103	249±10	58±38
Propylbenzene	958	328±25	186±48	421±314	652±2	175±98
C3-Alkylbenzene(isomer)	966	983±86	586±144	1,119±779	1,624±18	500±257
C3-Alkylbenzene(isomer)	967	525±68	377±125	707±539	1,058±33	332±175
C3-Alkylbenzene(isomer)	972	763±60	450±121	690±811	1,364±2	402±200
C3-Alkylbenzene(isomer)	984	459±35	286±46	520±294	495±4	208±140
C3-Alkylbenzene(isomer)	997	1,463±133	1,201±287	1,845±1,295	2,708±34	883±460
1-Methyl-4-propylbenzene	1,014	201±26	166±52	318±171	399±11	206±165
Cymene	1,024	132±11	89±24	159±104	252±18	13±4
C3-Alkylbenzene(isomer)	1,026	347±40	235±64	784±512	1,107±16	413±282
1,4-Diethylbenzene	1,054	144±26	116±39	212±154	359±3	86±58
C4-Alkylbenzene(isomer)	1,055	288±23	222±70	345±226	625±7	199±69
C4-Alkylbenzene(isomer)	1,062	122±11	242±158	556±289	983±31	526±220
C4-Alkylbenzene(isomer)	1,071	443±28	247±168	448±293	694±3	230±147
C4-Alkylbenzene(isomer)	1,081	168±112	315±166	233±191	319±0	303±241
C4-Alkylbenzene(isomer)	1,083	224±112	209±33	330±212	447±3	193±119
C4-Alkylbenzene(isomer)	1,090	332±12	229±54	315±293	502±5	176±100
C4-Alkylbenzene(isomer)	1,114	113±50	79±46	151±103	224±3	83±51
Decahydro-2-methylnaphthalene	1,116	158±55	137±33	181±123	276±3	91±50
C4-Alkylbenzene(isomer)	1,121	156±94	167±47	234±154	334±8	130±96
C4-Alkylbenzene(isomer)	1,126	162±15	122±36	177±125	331±87	139±77
C4-Alkylbenzene(isomer)	1,143	117±12	92±28	142±63	174±2	63±36
C4-Alkylbenzene(isomer)	1,159	124±6	155±43	224±128	288±1	117±50
C4-Alkylbenzene(isomer)	1,167	67±26	61±18	84±54	125±6	48±25
C4-Alkylbenzene(isomer)	1,179	91±14	65±13	66±50	131±17	36±17
Naphthalene	1,192	397±43	408±112	430±342	403±11	196±92
1,2,3,4-Tetrahydro-2-methylnaphthalene	1,223	109±12	103±21	135±85	181±42	64±58
1,2,3,4-Tetrahydro-6-methylnaphthalene	1,302	133±18	110±25	183±157	233±9	89±47
1,2,3,4-Tetrahydro-1,4-dimethylnaphthalene	1,328	165±32	99±26	178±149	211±6	82±48
1,2,3,4-Tetrahydro-1,8-dimethylnaphthalene	1,337	62±11	55±25	80±59	90±4	45±32

continued on next page

Table 1. Continued

Compound name by class	RI ¹⁾	Irradiation dose (kGy) ²⁾				
		0	1	3	5	10
Aldehydes(15)						
2-Methyl-2-butenal	754	42±10	46±4	77±35	84±11	58±34
Hexanal	807	656±211	774±78	1,999±1,086	2,579±93	2,408±1,336
(E)-2-Hexenal	859	-	14±4	59±26	73±0	76±41
Heptanal	905	623±66	689±110	1,338±502	2,278±94	1,777±923
2-Heptenal	960	180±19	141±29	283±111	530±9	259±148
Octanal	1,005	365±6	666±117	1,582±470	1,914±43	2,133±1,316
(E)-2-Octenal	1,067	252±19	211±81	377±222	453±20	309±323
Nonanal	1,106	3,612±437	3,751±1,781	3,351±2,195	3,534±46	2,739±1,602
2-Nonenal	1,162	-	181±23	291±92	443±1	336±207
Decanal	1,207	793±32	520±60	755±332	652±3	452±264
2-Decenal	1,264	461±71	565±102	639±231	1,052±1	700±431
Undecanal	1,309	174±8	107±18	143±84	177±9	84±46
(E,E)-2,4-Decadienal	1,320	32±16	37±11	47±6	141±0	44±18
Undecenal	1,366	399±129	483±135	513±44	701±12	525±312
Dodecanal	1,410	294±53	146±21	247±74	964±108	163±53
Ketones(7)						
3-Hydroxy-2-butanone	724	1,650±516	1,011±271	2,009±917	1,521±76	1,464±910
2-Pentanone	737	69±29	249±25	294±158	542±36	383±307
4-Methyl-2-pentanone	751	47±3	38±11	65±24	71±8	36±25
2,4-Dimethyl-3-pentanone	802	78±5	95±59	151±76	170±2	119±104
3-Methyl-2-heptanone	862	103±17	99±12	148±112	175±0	73±37
6-Methyl-5-hepten-2-one	989	414±46	299±103	840±671	755±24	444±144
2,6-Bis(1,1-dimethylethyl)-2,5-cyclohexadiene-1,4-dione	1,477	240±68	125±73	206±36	200±5	80±50
Acids(4)						
Octanoic acid	1,174	199±32	166±45	274±238	114±8	187±145
Undecanoic acid	1,565	460±108	213±70	301±127	51±27	112±90
Dodecanoic acid	1,762	806±197	62±15	394±249	161±40	262±168
Hexadecanoic acid	1,966	1,670±356	113±26	539±507	712±107	286±162
Esters(6)						
Butyl acetate	821	459±62	176±88	661±544	502±10	248±74
Methyl-4-hydroxy benzoate	1,465	108±50	67±49	333±167	265±5	-
Benzyl benzoate	1,780	525±147	235±28	271±188	79±20	118±75
Methyl hexadecanoate	1,926	501±152	48±7	256±237	164±13	176±94
Ethyl hexadecanoate	1,997	549±231	26±5	194±167	46±3	32±26
1-Methylethyl hexadecanoate	2,032	3,797±1,199	633±272	2,536±1,681	1,476±155	3,143±2,424
Miscellaneous compounds(12)						
Tetrahydro-2H-pyran	721	119±11	52±10	412±533	127±40	41±28
γ -Butyrolactone	916	114±70	135±51	221±113	263±0	139±96
α -Pinene	938	368±34	223±56	470±315	572±28	213±115
β -Pinene	981	428±47	216±39	562±303	521±2	251±155
Limonene	1,031	882±91	5,351±1,077	1,616±1,019	883±6	298±207
Benzothiazole	1,233	155±9	108±27	180±115	247±3	66±44
γ -Nonalactone	1,368	57±59	9±1	11±6	12±0	5±4
α -Cubebene	1,387	139±21	59±17	133±87	118±17	70±31
Junipene	1,423	422±24	137±31	324±127	319±1	148±75
Geranylacetone	1,456	325±33	71±4	273±54	119±4	96±56
N,N-Dimethyl-1-dodecanamine	1,505	524±241	86±47	704±263	10,001±453	242±202
Cadinene	1,536	131±37	29±9	54±15	58±17	15±9

¹⁾Retention index.²⁾Mean concentration (ng/g) of duplicate GC/MS analysis to 2 LLCE extracts.Concentration of each compound was calculated as a relative content to TMP concentration put in sample (136.2 μ g/g) (factor=1).

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

Compound	RI	$Y=a \times X+b$		
		a	b	r
(E)-2-Hexenal	859	7.57	16.02	0.85
Nonene	893	40.60	0.87	0.74
2-Nonenal	1,106	29.92	136.87	0.70
Cyclododecene	1,184	12.49	9.52	0.88
Dodecene	1,192	85.07	421.42	0.24

clodecene, dodecene 및 cyclododecene 등 총 6종의 화합물이 표지물질로 선정되었는데, (E)-2-hexenal과 2-nonenal은 1 kGy의 선량으로 조사한 시료에서 검출되기 시작하였고, cyclododecene과 dodecene은 3 kGy, nonene은 5 kGy 선량 이상으로 조사한 시료에서 검출되었다. 반면에 cyclododecene은 10 kGy의 고선량으로 조사한 시료에서만 검출되는 결과를 나타내어 표지물질로서는 부적당한 것으로 판단되었다. 한편 nonene, dodecene 및 (E)-2-hexenal 등 3종의 화합물은 방사선 조사된 닭고기에서도 검출됨이 보고되었다(39). Cyclododecene을 제외한 위 5종의 표지물질에 대한 회귀방정식 및 상관계수(r)는 Table 2에 나타내었는데 이중 cyclododecene이 상관계수 $r=0.88$ 로서 방사선조사 선량의 증가에 대하여 가장 높은 양의 상관성을 나타내었고 다음으로 (E)-2-hexenal ($r=0.85$)이었다. 그 외 nonene($r=0.74$)과 2-nonenal($r=0.70$) 등 2종의 화합물은 $r=0.85$ 이하의 상관계수값을 가지고 있었지만 모두 방사선 조사선량의 증가에 대해 양의 상관성을 나타내고 있으므로 쇠고기의 방사선조사 판별을 위한 표지물질로 사용할 수 있을 것으로 추정하였다. 하지만 dodecene은 매우 낮은 양의 상관계수($r=0.24$)를 나타내어 표지물질로서는 부적당한 것으로 판단하였다. 따라서 (E)-2-hexenal, nonene, 2-nonenal 및 cyclododecene 등 4종의 화합물을 쇠고기의 방사선 조사 판별을 위한 표지물질로 선정하였다. 앞으로는 방사선조사 및 비조사된 쇠고기를 저장하면서 휘발성성분을 분석하여 지방산화 등에 의해 비조사육에서도 검출되는 표지물질들은 제외시켜 순수하게 방사선조사에 의해서만 생성되는 표지물질을 선정하는 연구 및 방사선 조사된 쇠고기에서 저장 중에 검출되기 시작하는 휘발성 성분을 표지물질로 선정하는 연구가 계속되어야 할 것으로 판단되었다.

요 약

각 선량별(0, 1, 3, 5, 10 kGy)로 조사된 쇠고기를 시료로 하여 LLCE법으로 휘발성 향기성분을 추출한 후 GC/MS법으로 분석·동정함으로써 방사선 조사선량과 양의 상관성을 가지는 휘발성 조사물질을 구명하여 방사선 조사판별을 위한 표지물질로 제시하고자 하였다. 그 결과

총 150종의 휘발성 성분이 방사선 조사된 쇠고기에서 검출되었으며 이는 주로 탄화수소류, 방향족화합물류, 알데히드류, 케톤류, acid류, 에스테르화합물류 및 기타화합물류로 구성되어 있었다. 이중 탄화수소류(71종)와 방향족화합물류(35종)가 가장 많이 검출되었으며, 휘발성 조사물질로서는 (E)-2-hexenal, nonene, 2-nonenal, cyclododecene, dodecene 및 cyclododecene 등 총 6종의 화합물이 선정되었다. 하지만 검출 조사선량 범위와 상관계수값을 고려하였을 때 dodecene과 cyclododecene은 표지물질로서는 부적당하였으며 (E)-2-hexenal, nonene, 2-nonenal 및 cyclododecene 등 4종의 화합물이 쇠고기의 방사선 조사판별을 위한 표지물질로 선정하였다. 이중 방사선 조사선량 증가에 대해 가장 높은 양의 상관성을 나타낸 화합물은 cyclododecene($r=0.88$)이었으며, 다음으로 (E)-2-hexenal, nonene 및 2-nonenal 순이었다.

감사의 글

본 연구는 농림부에서 시행한 1997년 농림기술개발사업(관리번호: 297040-3)에 의하여 수행된 연구결과와 일부로서 연구비 지원에 감사드리며, 방사선 조사에 많은 도움을 주신 한국원자력연구소 방사선식품생명공학연구팀의 변명우 박사님과 관계자 여러분께도 깊은 감사를 드립니다.

문 헌

- Diehi, J.F. : Potential and current applications of food irradiation. In *Safety of Irradiated Foods*. 2nd ed., Marcel Dekker Inc., New York, p.291-339 (1995)
- Dickson, J.S. and Maxcy, R.B. : Irradiation of meat for production of fermented sausage. *J. Food Sci.*, **50**, 1007-1009 (1985)
- Mattison, M.L., Kraft, A.A., Olson, D.G., Walker, M.W., Rust, R.E. and James, D.D. : Effect of low dose irradiation of pork loins on the microflora sensory characteristics and fat stability. *J. Food Sci.*, **51**, 284-287 (1986)
- Olson, D.G. : Irradiation of food. *Food Technol.*, **52**, 56-64 (1998)
- Thayer, D.W. : Wholesomeness of irradiated foods. *Food Technol.*, **48**, 132-136 (1994)
- Kang, L.L., Kwak, H.J., Lee, B.H., Kim, K.H., Byun, M.W. and Yook, H.S. : Genotoxicological and acute toxicological safeties of gamma irradiated beef. *Korean J. Food Sci. Technol.*, **30**, 775-780 (1998)
- Yang, J.S., Kim, C.K. and Lee, H.J. : Detection of irradiated chicken, pork and beef by ESR spectroscopy. *Korean J. Food Sci. Technol.*, **31**, 606-611 (1999)
- Hwang, K.T., Park, J.Y. and Kim, C.K. : Application of hydrocarbons as marker for detecting post irradiation of imported meat and fish. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.*, **26**, 109-115 (1997)
- Kim, K.S., Kim, E.A., Lee, H.J., Yang, J.S. and Byun,

- M.W. : Quantitative comparison of radiation-induced hydrocarbons from irradiated beef, pork and chicken. *Korean J. Food Sci. Technol.*, **31**, 301-307 (1999)
10. Kim, K.S., Kim, E.A., Lee, H.J., Yang, J.S., Byun, M.W., Kim, S.M. and Lee, M.Y. : Quantitative comparison of radiation-induced 2-alkylcyclobutanones from irradiated beef and chicken. *Korean J. Food Sci. Technol.*, **31**, 1495-1502 (1999)
 11. Yang, J.S., Kim, C.K. and Lee, H.J. : Detection of irradiated chicken, pork and beef by ESR spectroscopy. *Korean J. Food Sci. Technol.*, **31**, 606-611 (1999)
 12. Nam, H.S., Woo, S.H., Ly, S.Y. and Yang, J.S. : Identification of irradiated fishes by ESR spectroscopy. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.*, **29**, 425-429 (2000)
 13. Oh, K.N., Park, J.Y., Kim, K.E. and Yang, J.S. : Detection of irradiated fruits using the DNA comet assay. *Korean J. Food Sci. Technol.*, **32**, 531-537 (2000)
 14. Jeong, S.K., Park, J.H., Ji, S.T., Park, K.J., Kim, H.H., Hyun, C.K. and Shin, H.K. : Discrimination of irradiated beef using comet assay. *Korean J. Food Sci. Technol.*, **32**, 747-754 (2000)
 15. Woo, S.H., Yi, S.D. and Yang, J.S. : Detection of irradiated agricultural products by thermoluminescence (TL). *Korean J. Food Sci. Technol.*, **32**, 525-530 (2000)
 16. Chung, H.W., Delincée, H. and Kwon, J.H. : Phost-stimulated luminescence-thermluminescence application to detection of irradiated white ginseng powder. *Korean J. Food Sci. Technol.*, **32**, 265-270 (2000)
 17. Hansen, T.J., Chen, G.C. and Shieh, J.J. : Volatiles in skin of low-dose irradiated fresh chicken. *J. Food Sci.*, **52**, 1180-1182 (1987)
 18. Huber, W., Brasch, A. and Waly, A. : Effect of processing conditions on organoleptic changes in foodstuffs sterilised with high intensity electrons. *Food Technology*, **7**, 109-115 (1953)
 19. Batzer, O.F., Sliwinski, I.C., Pih, K., Fox, J.B.Jr., Doty, D.M., Pearson, A.M. and Spooner, M.E. : Some factors influencing radiation-induced chemical changes in raw beef. *Food Technology*, **13**, 501-508 (1959)
 20. Ahn, D.U., Jo, C. and Olson, D.G. : Analysis of volatile components and the sensory characteristics of irradiated raw pork. *Meat Sci.*, **54**, 209-215 (1999)
 21. Tanchotikul, U. and Hsieh, T.C.Y. : 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 (1991)
 22. Ahn, D.U., Jo, C. and Olson, D.G. : Volatile profiles of raw and cooked turkey thigh as affected by purge temperature and holding time before purge. *J. Food Sci.*, **64**, 230-233 (1999)
 23. Baek, H.H., Cadwallader, K.R., Marroquin, E. and Silva, J.L. : Identification of predominant aroma compounds in muscardine grape juice. *J. Food Sci.*, **62**, 249-252 (1997)
 24. Hites, R.A. and Biemann, K. : Computer evaluation of continuously scanned mass spectra of gas chromatographic effluents. *Anal. Chem.*, **42**, 855-860 (1970)
 25. Ben-Aziz, A., Grossman, S., Ascarelli, I. and Budowski, P. : Linoleated oxidation induced by lipoxygenase and heme proteins: a direct spectrophotometric assay. *Anal. Biochem.*, **34**, 88-94 (1970)
 26. Shahidi, F., Rubin, L.J. and D'Souza, L.A. : 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 (1986)
 27. Nawar, W.W. : Volatiles from food irradiation. *Food Rev. Int.*, **2**, 45-78 (1986)
 28. Borenstein, B. and Bunnell, R.H. : Carotenoids: properties, occurrence and utilization in foods. *Food Res.*, **15**, 195-276 (1966)
 29. Phippen, E.L., Mecchi, E.P. and Nonaka, M. : Origin and nature of aroma in fat of cooked poultry. *J. Food Sci.*, **34**, 436-442 (1969)
 30. Boylston, T.D., Morgan, S.A., Johnson, K.A., Wright, R. W.Jr., Busboom, J.R. and Reeves, J.J. : Volatile lipid oxidation products of Wagyu and domestic breeds of beef. *J. Agric. Food Chem.*, **44**, 1091-1095 (1996)
 31. Ahn, D.U., Olson, D.G., Lee, J.L., Jo, C., Wu, C. and Chen, X. : Packaging and irradiation effects on lipid oxidation and volatiles in pork patties. *J. Food Sci.*, **63**, 15-19 (1999)
 32. Forss, D.A. : Odor and flavor compounds from lipids. *Prog. Chem. Fats Other Lipids*, **13**, 181-258 (1972)
 33. Shahidi, F. and Pegg, R.B. : Hexanal as an indicator of the flavor deterioration of meat and meat products. In *Lipid in Food Flavors*, Ho, C.T. and Hartman, T.G. (eds.), American Chemical Society, Washington, DC, p.256-279 (1994)
 34. Hansen, T.J., Chen, G.-C. and Shieh, J.J. : Volatiles in skin of low dose irradiated fresh chicken. *J. Food Sci.*, **52**, 1180-1182 (1987)
 35. Ramaswamy, H.S. and Richards, J.F. : Flavor of poultry meat: a review. *Can. Inst. Food Sci. Technol. J.*, **15**, 7-18 (1982)
 36. Cha, Y.J., Lee, G.H. and Cadwallader, K.R. : Aroma-active compounds in salt-fermented anchovy. In *Flavor and Lipid Chemistry of Seafoods*, Shahidi, F. and Cadwallader, K.R. (eds.), American Chemical Society, Washington, DC, p.131-147 (1997)
 37. Watanabe, K. and Sato, Y. : Gas chromatographic and mass spectral analysis of heated flavor compounds of beef fats. *Agric. Biol. Chem.*, **35**, 766-763 (1971)
 38. Luning, P.A., Carey, A.T., Roozen, J.P. and Wichers, H. J. : Characterization and occurrence of lipoxygenase in bell peppers at different ripening stage in relation to the formation of volatile flavor compounds. *J. Agric. Food Chem.*, **43**, 1493-1500 (1995)
 39. Patterson, R.L.S. and Stevenson, M.H. : Irradiation-induced off-odour in chicken and its possible control. *British Poultry Science*, **36**, 425-441 (1995)

(2000년 9월 30일 접수)