

## P&T법에 의한 닭고기의 방사선 유래 휘발성 조사물질 구명

김 훈 · 조우진 · 정연정 · 이영미 · 정은정 · 유영재\* · 변명우\*\* · 차용준†

창원대학교 식품영양학과

\*창원대학교 화학과

\*\*한국원자력연구소 방사선식품·생명공학기술개발팀

## Irradiation-induced Volatile Compounds in Irradiated Chicken by P&T Method

Hun Kim, Woo-Jin Cho, Yeon-Jung Jung, Young-Mi Lee, Eun-Jeong Jeong,  
Young-Jae Yoo\*, Myung-Woo Byun\*\* and Yong-Jun Cha†

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

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

\*\*Team for Radiation Food & Biotechnology, Korea Atomic Energy Research Institute, Daejeon 305-600, Korea

### Abstract

To select the irradiation-induced marker components from volatile flavor compounds in irradiated chicken, and complement the extraction problems of liquid liquid continuous extraction (LLCE) method, the volatile compounds of irradiated (0, 1, 3, 5 and 10 kGy) chicken were analyzed by Purge and Trap (P&T) and gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS) methods. A total of 119 compounds were detected in irradiated chicken, and these compounds were composed mainly of 7 aldehydes, 22 ketones, 8 alcohols, 30 esters, 36 hydrocarbons, 8 aromatic compounds and 8 miscellaneous compounds. Among these, only 21 compounds were detected in both LLCE and P&T methods, and the 98 others were detected in only P&T method. Among volatile compounds detected in irradiated chicken, only 3 compounds such as hexene ( $r=0.96$ ,  $p<0.01$ ), propanol ( $r=0.93$ ,  $p<0.05$ ) and 1,3-bis(1,1-dimethylethyl) benzene ( $r=0.96$ ,  $p<0.05$ ) were newly selected as marker compounds in irradiated chicken by P&T method, which showed significant and high positive correlation coefficient in the change of relative concentration according to the increment of irradiation dosage.

**Key words:** P&T method, irradiation-induced volatile compounds, marker compound, chicken

### 서 론

식품에 대한 방사선 조사는 식품의 안전과 품질을 향상시키는 혁신적인 방법으로 대두되었으나, 방사선 조사 식품의 안전성 문제는 과거 수십 년간 많은 논란이 되어왔다. 하지만 근래에 들어 WHO와 IAEA에서 적절한 지침에 따른 조사식품은 안전성 및 영양학적으로 문제가 없다고 하였고(1), 세계 주요 국가의 보건당국에 의해서도 안전성이 인정되고 있다(2). 이러한 추세에 의해 현재 39개국에서 40여 식품군에 대해 방사선 조사가 허용되고 있으며(3-5), 국내에서는 20여종의 식품 및 식품류에 대해 방사선 조사를 허가하고 있다(6). 한편 소비자에게 방사선 조사식품에 대한 자유로운 선택권의 부여 및 방사선 조사표시 부착 등과 같은 국내외적 규제사항의 제시 및 방사선 조사기술의 남용을 막기 위해 방사선 조사식품의 검출법이 필요로 하게 되었다(7). 이러한 검출법으로서 최근에 국내에서는 ESR(electro spin resonance) spectroscopy법(8), Comet assay법(9), TL(thermoluminescence)(10) 및 PSL(photostimu-

lated luminescence)-TL 다중검지법(11), 효소면역분석법(ELISA)(12) 등을 이용하여 다양한 식품군에 대한 적용 예를 보고하고 있다. 하지만 한가지 검출법에 의해서는 모든 방사선 조사식품에 적용할 수 없다는 사실이 밝혀짐에 따라(13) 현재 까지 개발된 검출방법들을 서로 보완적으로 사용함(1)과 동시에 새로운 검출방법도 계속적으로 개발되어야 할 것으로 본다.

이에 새로운 방사선 조사식품 검출법의 일환으로 방사선 조사한 시료의 휘발성 성분을 분석하여 방사선 유래 휘발성물질을 구명한다면 휘발성 표지물질의 선정이 가능하다고 판단하였으며, 현재 이러한 연구는 Ahn 등(14,15)에 의해 부분적으로 연구되었으며 전보(16-18)에서는 liquid liquid continuous extraction(LLCE)법과 gas chromatography/mass spectrometry(GC/MS)법을 이용하여 육류중의 방사선 유래 휘발성 조사물질의 구명을 시도하였다. 하지만 LLCE법에 의해서는 휘발성물질을 추출하기 위해 용매가 사용되며, GC/MS 분석시 추출용 용매 피크와의 겹침현상에 의해 휘발성이 강한 저분자 화합물들의 분석에는 어려운 점이 있었다

†Corresponding author. E-mail: yjcha@sarim.changwon.ac.kr  
Phone: 82-55-279-7485, Fax: 82-55-281-7480

따라서 본 연구에서는 추출용매를 사용하지 않는 Purge and Trap(P&T)법으로 방사선 조사된 닭고기의 휘발성 성분을 포집한 후 GC/MS법으로 분석·동정함으로써 LLCE법의 단점을 보완함과 동시에 더욱 폭넓은 방사선 조사 판별을 위한 휘발성 표지물질을 검출할 수 있는 분석방법으로서의 가능성을 제시하고자 하였다.

## 재료 및 방법

### 재료 및 방사선 처리

본 실험에 사용한 닭고기(전부위)는 당일 도살된 신선한 전도체를 경남 창원시 소담시장에서 구입한 후 ice chest(4°C 이하)에 담아 실험실로 운반하였다. 시료의 전처리 및 포장방법은 Cha 등의 방법(17)을 따랐다. 포장된 시료는 한국원자력연구소 방사선 가공실에서  $^{60}\text{Co}$  감마선(10만 Ci, AECL, Ontario, Canada)으로 각각 1, 3, 5 및 10 kGy 선량으로 조사하였다. 이때 정확한 흡수선량을 확인하기 위해 5 mm alanine dosimeter(Bruker Instruments, Rheinstetten, Germany)를 사용하였으며, 방사선 조사 직후 시료는 빠른 시간안에 실험실로 운반하여 냉동고(-26°C)에 저장하면서 분석에 사용하였다.

### 휘발성 성분의 추출 및 분석

P&T법은 HP 7695 P&T concentrator(Hewlett-Packard Co., Palo Alto, CA, USA)를 이용하였으며, 이때 시료(5 g)와 내부표준물질인 2,4,6-trimethylpyridine 0.3 mL(136.2 µg)를 고체용 sparger(25 mL용량, Supelco Inc., Bellefonte, PA, USA)에 넣어 휘발성 화합물을 포집하였고, flow rate는 20 psi, trap은 Tenax trap(Hewlett-Packard Co., Palo Alto, CA, USA)을 사용하였다. 그의 분석조건은 Table 1과 같다. 포집된 휘발성 성분은 탈착후 직접 HP 6890 GC/5973 mass selective detector(MSD, Hewlett-Packard Co., Palo Alto, CA, USA)로 자동 주입되도록 하였다. 이때 분석용 column은 HP-Ultra 2 capillary column(50 m length×0.25 mm i.d.×0.25 µm film

thickness, Hewlett-Packard Co., Palo Alto, CA, USA)을 사용하였으며 운반기체인 He의 선속도는 1.0 mL/min으로 조정하였다. 그의 GC/MSD의 분석조건은 Cha 등의 방법(17)에 따랐으며 분석은 시료당 3번씩 반복 수행하였다.

### 휘발성 성분의 동정 및 통계분석

각 화합물의 잠정적인 동정은 standard MS library data(Wiley 275k, Hewlett-Packard Co., Palo Alto, CA, 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(19)에 따라 오차를 최대한 줄였다. 또한 방사선 조사 선량에 대해 그 함량의 증가가 양의 상관성을 가지는 휘발성 향기성분을 구명하기 위해 SPSS(Statistical Package, SPSS Inc., Cary, NC, USA)을 이용하여 방사선 조사선량과 각 휘발성 성분의 상대적 함량간의 회귀분석 및 Pearson 상관분석을 하였다.

## 결과 및 고찰

### 방사선 조사된 닭고기의 휘발성 성분

각 방사선 조사 선량별(0, 1, 3, 5 및 10 kGy)에 따라 조사된 닭고기의 휘발성 성분을 P&T법에 의해 추출한 뒤 GC/MS법으로 분석한 결과 총 119종의 화합물이 검출되었다(Table 2). 위 화합물들은 주로 알데히드류, 케톤류, 알콜류, 에스테르화합물류, 탄화수소류, 방향족화합물류 및 기타화합물류로 구성되어 있었다. 이중 탄화수소류는 36종이 검출되어 방사선 조사된 닭고기에서 가장 많은 화합물류를 나타내었으며, hexene, heptene, octene 및 2-octene 등 4종의 alkene류 외에 12종의 cycloalkane류, 알킬기를 함유한 branch형태의 alkane류(13종) 및 직쇄상의 alkane류(7종)로 구성되어 있었다. 일반적으로 탄화수소류는 방사선 조사에 의해 carboxylic group이 끊어지면서 모지방산보다 탄소수가 한 개 적은 것( $\text{C}_{n-1}$ )과 carboxylic group과 이것과 인접한 탄소의 제거에 의해 첫번째 탄소에 이중결합이 형성( $\text{C}_{n-2}$ )되는 탄화수소류가 특이적으로 생성된다(20). 이러한 탄화수소류의 특성에 의해 방사선조사 검출법에서는 주로  $\text{C}_{15}\sim\text{C}_{17}$ 에 이르는 직쇄상의 alkane 및 alkene류를 표지물질로 제시하고 있다. 하지만 본 실험의 결과에서는  $\text{C}_6\sim\text{C}_{14}$ 에 이르는 직쇄상의 탄화수소류가 검출되었고 이중  $\text{C}_{10}\sim\text{C}_{14}$ 에 이르는 탄화수소류는 지방산의 alkyl side chain이 방사선 조사에 의해 끊어질 경우 생성될 수 있는 것으로 알려져 있다(21). 그러나 본 연구에서는 hexene, heptene, cyclopentane 및 2-octene 등 4종을 제외하고 모두 대조구(0 kGy)에서 검출됨으로서 방사선 조사뿐만 아니라 지방의 자동산화 등에 의해서도 생성될 수 있는 것으로 추정되었으며, 닭고기의 방사선 조사 판별을 위한 표지물질로서는 부적당하였다. 에스테르화합물류는 총 30종이 검출되었는데, 일반적으로 에스테르화합물류는 알콜류나 carboxylic acid의 esterifi-

Table 1. Analysis conditions of P&T method for volatile flavor compounds of irradiated chicken

Part name	Condition	Part name	Condition
Line temp	200°C	GC cycle time	0.00 min
Valve temp	200°C	Cryo standby	100°C
Mount temp	50°C	CryoFocus temp	-150°C
MCS line temp	100°C	Inject time	1.00 min
PurgeRdy temp	40°C	Cry Inj temp	200°C
Purge temp	40°C	Desorb preheat	220°C
TurboCool temp	20°C	Desorb time	5.00 min
Sample heater	On	Desorb temp	225°C
PrePurge time	1.00 min	Sample drain	Off
PreHeat time	1.00 min	Bake time	20.00 min
Sample temp	50°C	Bake temp	225°C
Purge time	30.00 min	BGB	On
DryPurge time	5.00 min	Delay	2.00 min
GC start	DesEnd	MCS bake temp	180°C
Cryo focuse	On		

Table 2. Volatile flavor compounds in irradiated chicken by P&amp;T method

Compound	RI <sup>1)</sup>	Irradiation dose (kGy)									
		0		1		3		5		10	
		Mean <sup>2)</sup>	SD <sup>3)</sup>	Mean <sup>2)</sup>	SD <sup>3)</sup>	Mean <sup>2)</sup>	SD <sup>3)</sup>	Mean <sup>2)</sup>	SD <sup>3)</sup>	Mean <sup>2)</sup>	SD <sup>3)</sup>
<b>Aldehydes (7)</b>											
Acetaldehyde	<600	2.01	1.19	2.77	0.31	2.68	0.71	1.91	0.05	- <sup>4)</sup>	-
2-Methyl-2-butenal	741	5.78	4.10	8.72	2.28	12.73	1.37	14.74	2.20	16.18	4.31
* 2-Methyl-2-pentenal (isomer)	818	40.59	27.38	50.59	13.93	64.26	15.09	73.83	10.80	74.38	21.54
Benzaldehyde	962	8.30	5.14	15.33	1.95	14.00	10.01	24.33	12.08	32.05	13.84
* Octanal	1001	108.23	40.04	208.27	15.82	256.93	11.68	195.21	71.25	249.61	85.88
* Nonanal	1101	98.79	24.05	124.43	24.86	189.49	14.82	82.42	31.84	108.34	49.63
* Decanal	1203	76.79	7.80	29.89	1.08	19.45	3.53	-	-	-	-
<b>Ketones (22)</b>											
2-Propanone	<600	280.27	147.51	323.86	49.00	259.62	221.95	334.68	48.18	249.65	188.77
2,3-Butanedione	<600	3.51	0.23	-	-	-	-	-	-	-	-
2-Butanone	601	14.24	8.61	22.62	2.31	26.91	0.45	23.64	1.53	28.76	0.55
* 4-Methyl-2-pentanone	738	9.74	4.98	13.97	2.16	14.79	2.12	15.71	1.37	17.01	4.63
5-Hexen-2-one	774	31.34	16.75	42.77	4.36	48.14	7.04	48.80	5.35	52.28	12.10
4-Methyl-3-penten-2-one	798	99.18	65.26	122.16	28.02	150.78	38.54	173.57	17.15	-	-
2-Methyl-3-hexanone	835	30.17	31.09	59.89	9.37	61.00	8.73	58.80	5.41	62.56	15.37
5-Methyl-2-hexanone	856	29.23	16.59	45.07	5.25	46.53	7.61	48.85	4.70	50.23	10.05
4-Heptanone	870	35.91	19.62	52.13	7.26	52.26	2.59	56.73	8.12	60.89	14.32
3-Heptanone	884	31.52	17.43	46.35	6.60	49.94	6.15	49.66	5.64	55.70	12.33
* 2-Heptanone	888	117.72	60.15	162.16	17.73	186.46	19.81	180.04	21.62	206.15	47.04
Cyclohexanone	893	46.15	20.50	38.06	5.56	41.51	0.90	49.28	4.02	47.10	7.67
2-Methyl-3-heptanone	935	93.42	52.63	135.98	25.39	142.41	13.62	135.13	18.22	149.53	38.15
2-Methylcyclohexanone	949	8.41	4.56	9.81	0.58	13.05	1.56	13.05	1.72	14.35	2.59
3-Methylcyclohexanone	951	31.25	15.54	33.74	3.55	46.98	5.60	46.43	5.31	50.23	8.20
4-Methylcyclohexanone	957	22.97	11.79	17.76	13.37	34.59	3.95	34.13	3.16	37.83	6.15
* 6-Methyl-5-hepten-2-one	985	41.09	20.02	52.07	3.08	63.18	7.18	58.29	8.51	67.17	18.25
Cyclopentanone	1014	35.38	20.28	110.76	64.53	88.60	15.54	53.50	17.85	79.18	19.61
3-Octen-2-one	1038	12.69	8.09	15.40	6.99	23.31	5.48	16.05	12.42	18.15	1.24
Acetophenone	1069	11.70	6.16	17.67	0.34	15.07	5.17	21.23	9.80	23.93	11.84
5-Nonanone	1071	27.55	16.2	29.10	0.76	38.49	2.00	34.36	8.33	39.81	11.02
Fenchone	1092	35.57	21.99	36.50	1.67	51.04	3.50	49.15	10.33	61.04	10.07
<b>Alcohols (8)</b>											
Ethanol	<600	18.51	6.37	59.72	65.73	20.36	9.11	11.28	4.98	11.14	10.44
Propanol	<600	-	-	-	-	2.08	0.67	3.27	0.54	4.08	1.27
2-Butanol	605	4.32	3.75	2.70	0.19	3.04	0.26	3.66	0.55	5.45	1.88
2-Methyl-2-butanol	637	2.62	1.47	2.07	0.05	2.17	0.81	1.99	0.48	3.63	2.42
Butanol	660	-	-	21.61	11.97	22.55	5.24	20.86	2.41	20.99	4.44
3-Pentanol	701	5.61	3.19	9.66	1.94	13.43	1.61	13.80	1.18	17.69	4.61
4-Methyl-2-pentanol	757	-	-	-	-	-	-	17.75	2.22	17.60	3.83
Pentanol	766	-	-	-	-	9.25	3.04	14.78	2.97	13.08	4.30
<b>Esters (30)</b>											
Ethyl acetate	614	50.48	61.70	38.43	37.39	23.82	5.65	22.04	1.94	31.00	19.71
Isopropyl propanoate	752	2.41	1.49	3.87	0.33	4.18	0.71	3.67	0.47	4.22	1.36
Ethyl isobutyrate	757	5.29	4.37	4.74	1.13	-	-	-	-	-	-
Methyl 2-methylbutanoate	775	24.92	19.48	23.04	4.12	16.24	5.25	28.45	8.60	20.61	4.90
Diethyl carbonate	784	28.03	18.08	39.53	5.65	43.65	8.01	50.52	6.34	54.14	12.09
Ethyl butanoate	800	11.09	6.16	19.20	4.21	18.41	2.72	19.62	1.99	19.64	2.05
Propyl propanoate	808	24.43	14.10	37.59	7.99	39.22	6.99	39.10	5.61	42.96	10.22
* Butyl acetate	813	10.13	6.80	15.45	2.44	16.28	3.84	19.49	1.18	18.27	4.44
Isopropyl butanoate	840	11.18	6.31	16.37	3.10	16.80	2.24	16.56	1.59	15.40	3.53
Ethyl 2-butanoate	842	38.27	21.55	55.83	8.00	61.15	7.85	62.32	6.60	70.08	15.98
Methyl tiglate	865	16.75	8.67	23.32	3.10	24.77	3.26	25.62	2.79	28.79	6.67
Allyl butyrate	882	23.63	14.67	33.52	7.97	37.10	5.00	39.34	4.80	42.34	9.67
Propyl butanoate	896	63.29	39.52	97.65	13.24	101.01	11.20	96.14	14.26	110.46	26.89
Ethyl pentanoate	898	89.58	46.86	132.32	22.78	151.27	18.71	136.35	13.49	154.14	40.10
Butyl propanoate	906	50.39	31.16	75.87	16.67	81.65	11.76	80.31	9.37	86.11	20.78
Amyl acetate	912	42.66	26.00	65.04	14.21	71.02	10.43	71.27	7.61	75.62	17.23
Methyl hexanoate	922	14.37	8.65	19.99	4.51	21.23	2.52	21.54	2.44	23.37	6.92
Ethyl propenoate	941	-	-	-	-	-	-	-	-	37.68	8.49

Table 2. continued

Compound	RI <sup>1)</sup>	Irradiation dose (kGy)									
		0		1		3		5		10	
		Mean <sup>2)</sup>	SD <sup>3)</sup>	Mean <sup>2)</sup>	SD <sup>3)</sup>	Mean <sup>2)</sup>	SD <sup>3)</sup>	Mean <sup>2)</sup>	SD <sup>3)</sup>	Mean <sup>2)</sup>	SD <sup>3)</sup>
Ethyl tiglate	972	85.86	36.09	97.91	15.61	105.20	9.65	97.07	16.77	107.39	27.65
Ethyl hexanoate	996	434.50	276.53	340.78	51.50	393.59	11.44	327.11	5.69	432.46	162.39
3-Hexenyl acetate	1004	98.13	55.65	180.44	38.93	188.11	12.70	167.60	8.20	211.44	53.02
2-Hexenyl acetate	1013	27.22	7.82	85.18	10.39	87.43	12.72	62.93	15.58	84.02	14.94
Methyl heptanoate	1022	53.08	36.22	112.67	16.17	81.49	15.94	49.81	1.60	55.23	24.16
Hexyl tiglate	1023	-	-	-	-	-	-	-	-	45.77	6.81
Isoamyl butyrate	1055	2.72	1.67	4.15	3.26	3.84	1.46	5.18	1.03	3.21	1.14
Amyl butyrate	1089	6.81	4.33	7.85	0.30	9.57	0.30	8.99	1.78	6.37	3.56
Propyl hexanoate	1091	17.74	12.20	21.16	3.60	22.85	1.92	19.43	4.82	27.18	11.63
Ethyl heptanoate	1093	12.19	7.59	12.97	0.65	61.94	77.84	12.70	2.81	13.08	3.08
Methyl benzoate	1097	8.02	5.40	7.63	0.35	14.72	4.48	11.76	3.30	7.77	5.52
Methyl octanoate	1120	4.60	3.10	4.23	0.38	5.35	0.28	4.26	1.00	3.72	0.86
<b>Hydrocarbons (36)</b>											
2,3-Dimethylbutane	<600	3.34	2.87	1.77	0.89	-	-	4.09	1.86	-	-
2-Methylpentane	<600	36.86	33.24	12.92	5.03	204.41	28.62	24.85	19.78	10.90	5.89
3-Methylpentane	<600	23.59	21.53	7.72	3.72	2.36	2.04	17.52	13.28	7.51	3.85
Hexene	<600	-	-	3.35	1.24	6.35	1.18	10.17	2.40	13.63	5.91
Hexane	600	103.93	66.12	79.57	11.82	120.86	49.59	94.47	46.51	99.14	50.02
2,4-Dimethylpentane	621	2.72	2.24	-	-	-	-	2.39	1.69	-	-
Methylcyclopentane	623	196.78	185.68	60.74	29.14	18.53	26.21	340.08	328.77	66.12	32.83
Cyclohexane	656	114.20	107.59	44.97	19.31	37.49	55.14	90.75	54.65	63.52	28.37
2-Methylhexane	658	27.47	23.36	9.75	3.56	-	-	23.01	11.51	-	-
3-Methylhexane	668	42.55	36.34	16.48	7.07	7.89	4.37	35.53	18.09	16.61	8.09
Dimethylcyclopentane (isomer)	679	26.73	23.06	9.52	4.07	3.69	3.31	19.39	10.48	8.70	4.30
Dimethylcyclopentane (isomer)	682	18.99	16.04	8.51	2.66	3.22	3.66	16.51	8.12	8.63	3.48
Dimethylcyclopentane (isomer)	686	37.58	30.57	22.58	6.59	-	-	-	-	-	-
Heptene	689	-	-	-	-	21.45	6.99	53.51	12.11	49.27	16.98
Heptane	697	57.61	38.94	40.24	8.61	38.37	12.28	80.79	14.72	86.03	31.18
Methylcyclohexane	720	135.53	118.09	57.56	24.71	17.04	23.98	120.06	52.45	64.68	29.17
2,5-Dimethylhexane	725	3.78	3.39	2.27	0.14	-	-	4.05	1.85	-	-
2,4-Dimethylhexane	728	5.71	5.39	3.87	0.27	-	-	6.22	2.96	3.70	1.64
Ethylcyclopentane	730	25.52	20.96	10.36	3.98	4.81	5.19	22.89	7.77	13.05	6.24
1,2,4-Trimethylcyclopentane	735	8.87	7.41	4.86	1.88	1.62	1.77	8.68	3.43	5.47	2.25
1,2,3-Trimethylcyclopentane	743	6.58	5.68	4.25	0.62	-	-	4.82	3.47	3.50	1.23
2,3-Dimethylhexane	755	4.53	4.03	2.96	0.42	-	-	5.03	1.96	-	-
2-Methylheptane	760	24.45	20.31	13.31	3.41	5.57	3.59	25.17	7.49	13.14	6.33
4-Methylheptane	762	7.76	6.82	4.03	0.93	2.58	1.78	7.68	2.50	4.07	1.53
Cyclopentane	766	-	-	-	-	-	-	11.72	4.27	-	-
3-Methylheptane	768	15.72	14.43	6.54	1.41	3.01	2.33	16.94	5.39	10.38	5.13
* Octene	788	9.64	5.78	9.37	1.92	14.73	0.23	18.94	1.12	21.88	7.36
1-Ethyl-2-methylcyclopentane	789	6.04	5.39	3.73	0.44	-	-	6.10	2.01	4.44	1.30
* Octane	797	45.39	30.39	29.11	3.03	-	-	-	-	212.18	66.63
2-Octene	812	-	-	-	-	-	-	-	-	3.83	1.26
2,6-Dimethylheptane	825	3.38	2.32	-	-	-	-	3.30	0.27	-	-
* Ethylcyclohexane	832	6.35	5.23	3.81	0.98	-	-	6.67	0.96	5.94	2.69
* Undecane	1096	10.90	4.11	16.30	4.37	17.64	16.17	11.38	2.93	23.15	17.85
* Dodecane	1195	12.25	12.75	10.24	1.25	8.03	2.69	18.52	17.81	28.58	6.56
* Tridecane	1297	72.99	45.09	13.48	0.93	10.72	3.16	22.15	23.79	29.51	11.15
* Tetradecane	1393	284.22	30.73	39.96	5.46	17.88	9.62	19.34	7.81	18.73	1.26
<b>Aromatic compounds (8)</b>											
* Toluene	764	403.69	261.45	172.56	69.71	77.43	10.87	261.83	86.09	248.06	129.07
* Ethylbenzene	861	26.72	13.73	16.88	6.66	88.75	146.07	24.87	3.45	18.88	8.08
* Xylene	868	49.97	23.04	34.17	10.51	74.12	25.79	43.37	7.54	34.70	15.76
* Styrene	891	4.82	1.92	7.82	2.56	93.25	154.78	-	-	-	-
Anisole	917	76.11	41.42	105.99	15.38	112.32	11.54	107.61	16.35	118.03	27.76
Bromobenzene	933	8.24	5.51	10.58	3.83	7.52	1.00	6.92	0.91	5.02	1.02
* C3-Alkylbenzene (isomer)	1025	7.71	5.20	-	-	-	-	-	-	-	-
1,3-Bis(1,1-dimethylethyl)benzene	1258	-	-	-	-	-	-	6.74	1.97	12.78	9.66

Table 2. continued

Compound	RI <sup>1)</sup>	Irradiation dose (kGy)									
		0		1		3		5		10	
		Mean <sup>2)</sup>	SD <sup>3)</sup>	Mean <sup>2)</sup>	SD <sup>3)</sup>	Mean <sup>2)</sup>	SD <sup>3)</sup>	Mean <sup>2)</sup>	SD <sup>4)</sup>	Mean <sup>2)</sup>	SD <sup>3)</sup>
<b>Miscellaneous compounds (8)</b>											
Chloroform	616	85.37	67.19	19.34	3.83	18.26	3.53	12.62	1.55	12.53	2.76
Tetrahydrofuran	626	5.73	2.67	6.59	0.43	7.57	0.19	6.38	0.37	7.59	1.62
2-Methoxypyridine	879	43.61	23.77	56.47	3.05	67.38	8.53	68.82	9.97	76.14	15.61
2-Ethyl-6-methylpyridine	963	4.90	3.05	4.54	0.82	5.53	1.04	-	-	-	-
2-Methoxy-3-methylpyrazine	971	47.94	26.20	46.63	11.54	75.44	16.24	72.74	9.99	78.09	8.64
* Limonene	1030	9.75	5.46	29.81	17.31	16.50	2.94	-	-	-	-
1,8-Cineole	1034	102.62	62.65	136.17	4.86	142.34	32.54	145.48	27.34	168.41	43.94
2,3-Dihydrobenzofuran	1084	22.89	14.17	21.56	3.14	31.58	3.02	31.76	5.89	33.22	5.38

<sup>1)</sup>Retention index.

<sup>2)</sup>Mean concentration (ng/g) of 3 times analyses by Purge and Trap (P&T). Concentration of each compound was calculated as a relative content to TMP concentration put in sample (136.2 µg/g) (factor=1).

<sup>3)</sup>Standard deviation.

<sup>4)</sup>Not detected.

\*This compound was detected in both P&T and LLCE methods (17).

cation에 의해 형성되는 것으로 알려져 있다(22). 하지만 Patterson과 Stevenson(21)에 의해서는 방사선 조사된 닭고기의 휘발성 향기성분에서 에스테르화합물류가 검출되지 않았고, Shahidi 등(22)은 methyl-, ethyl formate, methyl-, ethyl acetate, ethylene diethanoate, methyl 2,4-pentadienoate 등이 검출되었다고 하였다. 이는 본 실험결과와 비교하여 볼 때, 실험 방법 및 분석용 시료의 차이 때문인 것으로 추정된다.

케톤류는 22종이 검출되었으며, 이중 2-propanone이 가장 높은 함량을 나타내었고, 다음으로 2-heptanone, 4-methyl-2-pentanone, 2-methyl-3-pentanone 순이었다. 그외 cyclohexanone과 같은 5종의 cyclic 계통의 케톤류와 acetophenone과 같은 방향족 케톤류도 검출되었다. 하지만 본 실험에서 검출된 22종의 케톤류는 모두 대조구에서 검출됨으로서 닭고기의 방사선 조사 판별을 위한 표지물질로서는 부적당하였다.

알데히드류는 일반적으로 불포화지방산의 자동산화에 의해 형성되며 식품 중에서 주로 green, painty, metallic, beany 및 rancid 등과 같은 냄새에 관여하는 것으로 알려져 있다(23). 본 실험에서 검출된 7종의 알데히드류중 nonanal과 decanal은 각각 oleic acid의 9-hydroperoxide와 8-hydroperoxide로부터 생성될 수 있는 것으로 알려져 있다(23). 이러한 직쇄상의 저분자 알데히드류(C<sub>6</sub>~C<sub>10</sub>)는 방사선 조사된 닭고기에서 보고되었으나(21), 본 실험에서는 케톤류와 같이 모두 비조사된 닭고기에서도 검출되었다.

알콜류는 지방산의 2차적 분해산물로 알려져 있는데(24), 본 실험에서는 총 8종이 검출되었으며, 이중 pentanol은 Patterson과 Stevenson(21)에 의해서도 방사선 조사된 닭고기에서 검출된 것으로 보고되었다.

방향족화합물류는 총 8종이 검출되었는데, toluene, xylene 및 benzene유도체들은 carotenoid로부터 생성된다고 알려져 있다(25,26). 또한 Jo와 Ahn(27)은 bovine serum albumin, gelatin 및 myofibrillar protein은 benzene계열 화합물의 전구체

라고 보고하였고, Watanabe와 Sato(28)는 alkylbenzene류의 생성 메커니즘에 대해서는 아직 확실하지 않으나 쇠고기 지방을 가열하였을 때 여러 alkylbenzene류가 생성되었다고 보고하였다.

그 외 기타화합물류는 10종이 검출되었으며, 이중 2-methoxypyridine, 2-ethyl-6-methylpyridine 및 2-methoxy-3-methylpyrazine과 같은 3종의 합질소화합물과 2종의 furan류가 포함되어 있었으나, 위 화합물들은 모두 대조구에서도 검출되었다.

#### LLCE법과 P&T법에 의한 휘발성 성분의 비교

전보(17)에서 방사선 조사된 닭고기로부터 LLCE법에 의해 얻어진 휘발성 성분은 총 129종이었는데, 본 실험결과와 비교할 때 LLCE법과 P&T법에 의해 공통적으로 검출된 휘발성 화합물은 알데히드류 4종, 케톤류 3종, 에스테르화합물 1종, 탄화수소류 7종, 방향족화합물류 5종 및 기타 화합물 1종 등 총 21종(Table 2)으로, 위 2가지 방법에 의해 추출된 휘발성 화합물의 특성간에는 큰 차이점을 나타내었다. 특징적으로는 LLCE법에 의해서는 거의 대부분 retention index(RI) 800 이상의 화합물들이 검출되었던 반면, P&T법에 의해서는 RI 800 이하의 화합물도 검출이 가능하였는데, 대표적인 화합물류가 탄화수소류와 알콜류였다. 방사선 조사된 닭고기에서 검출된 탄화수소류의 경우 LLCE법에 의해서는 총 62종이 검출되었던 반면, P&T법에 의해서는 36종이 검출되었는데 이중 29종이 RI 800 이하의 탄화수소류였다. 또한 LLCE법에 의해서는 검출되지 않았던 hexene과 heptene이 각각 1 kGy와 3 kGy 시료에서부터 검출되기 시작함으로써 닭고기의 방사선 조사판별을 위한 RI 800이하의 휘발성 표지물질의 가능성을 제시하였고, RI 800 이상에서는 2-octene이 10 kGy에서 검출되었다. 한편 알콜류는 LLCE법에 의해 cyclohexanol(RI=885) 및 2-ethyl-1-hexanol(RI=1026) 2종만이 검출되었고, P&T법에 의해서는

8종의 알콜류가 검출되었는데 모두 RI 800 이하였으며, 이중 propanol, butanol, 4-methyl-2-pentanol 및 pentanol 등 4종의 알콜류가 0 kGy이외에서 검출됨으로서 방사선 표지물질로서의 가능성을 제시하였다.

그외 동정된 화합물류중 분석방법간의 차이에 의해 특이적인 양상은, LLCE법에 의해서는 케톤류가 5종, 에스테르화합물류가 1종이 검출된(17) 반면, P&T법에 의해서는 케톤류 22종, 에스테르화합물류는 30종이 검출됨으로서 많은 차이를 나타내었다. 하지만 본 실험결과 케톤류는 LLCE법에 비해 다량의 화합물이 검출되었으나 모두 0 kGy의 대조구에서도 검출되어 표지물질로는 부적당하였고, 에스테르화합물류에서는 ethyl propenoate 및 hexyl tiglate 2종이 10 kGy에서 검출되었다.

#### 휘발성 조사물질의 선정

방사선조사 판별을 위한 휘발성 조사물질(표지물질)을 구명하기 위해 우선 각 방사선조사 선량별에 따라 조사된 닭고기에서 검출된 119종의 휘발성 화합물중 대조구(0 kGy)에서 검출된 휘발성 화합물은 모두 제외시켰다. 그 결과 hexene, heptene, 2-octene, propanol, butanol, 4-methyl-2-pentanol, pentanol, ethyl propenoate, hexyl tiglate 및 1,3-bis(1,1-dimethylethyl)benzene 등 총 10종이 선별되었다. 하지만 이중 2-octene, ethyl propenoate 및 hexyl tiglate 등의 화합물은 10 kGy의 고선량으로 조사한 시료에서만 검출되어 표지물질로서는 부적당하였다. 따라서 위 3종의 화합물을 제외한 7종의 화합물에 대해 방사선 조사선량과 함량 변화간의 회귀방정식 및 상관계수를 구하였다(Table 3). 그 결과 propanol( $r=0.93$ ), hexene( $r=0.96$ ) 및 1,3-bis(1,1-dimethylethyl)benzene( $r=0.96$ ) 등 3종의 휘발성물질이 높은 양(+)의 상관성을 나타내었으며, 특히 hexene은  $p<0.01$  수준에서, propanol 및 1,3-bis(1,1-dimethylethyl)benzene은  $p<0.05$  수준에서 유의적인 것으로 나타났다. 따라서 propanol, hexene 및 1,3-bis(1,1-dimethylethyl)benzene 등 3종의 휘발성 화합물은 방사선 조사선량에 따라 함량이 유의적으로 높은 양의 상관성( $r>0.90$ )을 가지며 증가하는 경향을 나타낸 화합물이었으며, 잠정적으로 P&T

법에 의한 방사선 조사된 닭고기의 휘발성 조사물질로 선정하였다.

#### 요약

방사선 조사된 닭고기에서 휘발성 조사물질을 선정하기 위하여 각 선량별(0,1,3,5,10 kGy)로 조사된 닭고기를 시료로 하여 P&T법으로 휘발성 성분을 추출한 후 GC/MS법으로 분석하였으며, 동시에 LLCE법의 단점을 보완한 상보적인 분석방법으로서의 가능성을 제시하고자 하였다. 그 결과 P&T/GC/MS법에 의해 총 119종의 휘발성 성분이 검출되었으며 이는 알데히드류(7종), 케톤류(22종), 알콜류(8종), 에스테르화합물류(30종), 탄화수소류(36종), 방향족화합물류(8종) 및 기타 화합물류(8종)로 구성되어 있었다. 이중 21종의 화합물이 LLCE법과 공통적으로 검출되었고, 나머지 98종은 P&T법에 의해서만 검출됨으로서 LLCE법과 P&T법을 동시에 사용할 경우 더욱 폭넓은 휘발성 향기성분의 분석이 가능하였다. 그리고 P&T법에 의해 추출된 휘발성 향기성분중 방사선 조사선량과 함량간의 회귀분석 및 상관분석을 행한 결과 hexene, propanol 및 1,3-bis(1,1-dimethylethyl)benzene 등 3종의 휘발성 화합물이 유의적인( $p<0.01$  또는  $p<0.05$ ) 양의 상관성( $r>0.90$ )을 나타내어 P&T법에 의한 닭고기의 방사선 조사 판별을 위한 표지물질로 선정되었다.

#### 감사의 글

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

#### 문헌

1. Yang JS, Kim CK, Lee HJ. 1999. Detection of irradiated chicken, pork and beef by ESR spectroscopy. *Korean J Food Sci Technol* 31: 606-611.
2. 정형욱, 핸리델린세, 권중호. 1999. 방사선 조사식품의 검지방법 연구. *식품공업* 148: 55-71.
3. Olson DG. 1998. Irradiation of food. *Food Technol* 52: 56-64.
4. Thayer DW. 1994. Wholesomeness of irradiated foods. *Food Technol* 48: 132-136.
5. Kang LL, Kwak HJ, Lee BH, Kim KH, Byun MW, Yook HS. 1998. Genotoxicological and acute toxicological safeties of gamma irradiated beef. *Korean J Food Sci Technol* 30: 775-780.
6. Korea Food & Drug Administration. 2000. *Food Code*. Seoul, Korea. p 1-13.
7. Yang JS. 1997. General survey of detection methods for irradiated foods. *J Korean Nutr Soc* 29: 500-507.
8. Nam HS, Woo SH, Ly SY, Yang JS. 2000. Identification of irradiated fishes by ESR spectroscopy. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 29: 425-429.
9. Jeong SK, Park JH, Ji ST, Park KJ, Kim HH, Hyun CK, Shin HK. 2000. Discrimination of irradiated beef using Comet as-

Table 3. Statistical data obtained from the linear regression equation  $Y=a \cdot X+b$  as applied to the analysis of volatile flavor compounds in irradiated chicken by P&T method

Compound	RI	Y = a*X + b		
		a	b	r
Propanol	<600	0.42	0.08	0.93*
Hexene	<600	1.37	1.25	0.96**
Butanol	660	1.29	11.98	0.53
Heptene	689	5.61	3.51	0.86
4-Methyl 2 pentanol	757	2.08	-0.82	0.85
Pentanol	766	1.46	1.89	0.82
1,3-bis(1,1-dimethylethyl)benzene	1258	1.39	-1.38	0.96*

\* $p<0.05$ , \*\* $p<0.01$ .

- say. *Korean J Food Sci Technol* 32: 747-754.
10. Woo SH, Yi SD, Yang JS. 2000. Detection of irradiated agricultural products by thermoluminescence (TL). *Korean J Food Sci Technol* 32: 525-530.
  11. Chung HW, Delinc e H, Kwon JH. 2000. Photostimulated luminescence-thermoluminescence application to detection of irradiated white ginseng powder. *Korean J Food Sci Technol* 32: 265-270.
  12. Lee JW, Yook HS, Cho KH, Cha BS, Byun MW. 2001. Application of immunoassay for the detection of gamma-irradiated shrimp. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 30: 600-604.
  13. 양재승. 1997. 일반식품중 조사식품의 검출법. *식품과학과 산업* 30: 121-130.
  14. Ahn DU, Olson DG, Lee JI, Jo C, Wu C, Chen X. 1998. Packaging and irradiation effects on lipid oxidation and volatiles in pork patties. *J Food Sci* 63: 15-19.
  15. Ahn DU, Olson DG, Jo C, Love J, Jin SK. 1999. Volatiles production and lipid oxidation in irradiated cooked sausage as related to packaging and storage. *J Food Sci* 64: 226-229.
  16. Cha YJ, Kim H, Park SY, Kim SJ, You YJ. 2000. Identification of irradiated-induced volatile flavor compounds in beef. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 29: 1042-1049.
  17. Cha YJ, Kim H, Park SY, Cho WJ, Yoon SS, You YJ. 2000. Identification of irradiated-induced volatile flavor compounds in chicken. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 29: 1050-1056.
  18. Cha YJ, Kim H, Cho WJ, Jung YJ, Byun MW, Yoo YJ. 2001. Identification of irradiated-induced volatile flavor compounds in irradiated pork meats. *Korean J Life Science* 11: 35-42.
  19. Hites RA, Biemann K. 1970. Computer evaluation of continuously scanned mass spectra of gas chromatographic effluents. *Anal Chem* 42: 855-860.
  20. Hwang KT, Park JY, Kim CK. 1997. Application of hydrocarbons as marker for detecting post irradiation of imported meat and fish. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 26: 109-115.
  21. Patterson RLS, Stevenson MH. 1995. Irradiation-induced off-odour in chicken and its possible control. *British Poultry Science* 36: 425-441.
  22. Shahidi F, Rubin LJ, D'Souza LA. 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.
  23. Ho CT, Chen Q. 1993. Lipids in food flavors. In *Lipids in food flavors*. Ho CT, Hartman TG, eds. American Chemical Society, Washington, DC. p 2-14.
  24. Tanchotikul U, Hsieh TCY. 1989. Volatile flavor components in crayfish waste. *J Food Sci* 54: 1515-1520.
  25. Borenstein B, Bunnell RH. 1966. Carotenoids: properties, occurrence and utilization in foods. *Food Res* 15: 195-276.
  26. Pippen EL, Mecchi EP, Nonaka M. 1969. Origin and nature of aroma in fat of cooked poultry. *J Food Sci* 34: 436-442.
  27. Jo C, Ahn DU. 2000. Production of volatile compounds from irradiated oil emulsion containing amino acids or proteins. *J Food Sci* 65: 612-616.
  28. Watanabe K, Sato Y. 1971. Some alkyl-substituted pyrazines and pyridines in the flavor components of shallow fried beef. *J Agric Food Chem* 19: 1017-1019.

(2002년 10월 2일 접수; 2002년 12월 10일 채택)