

건 갑오징어의 방사선 조사여부를 판별하기 위한 지방분해산물 분석

김준형 · 김경수*
 조선대학교 식품영양학과

Analysis of Radiolytic Products of Lipid for the Detection of Irradiated Dried Cuttle Fish (*Sepia officinalis*)

Jun Hyoung Kim and Kyong Su Kim*
 Department of Food and Nutrition, Chosun University

Radiation-induced hydrocarbons and 2-alkylcyclobutanones are formed from the fatty acids of irradiated fat. These radiation-induced compounds were detected by fat extraction with a Soxtec apparatus from dried cuttle fish (*Sepia officinalis*), isolation of hydrocarbons and 2-alkylcyclobutanones with florisisil column chromatography, and identification of GC/MS. Concentration of hydrocarbons produced by γ -irradiation depended on the composition of fatty acid in dried cuttle fish. The major hydrocarbons in the irradiated dried cuttle fish samples were pentadecane and 1-tetradecene from palmitic acid, heptadecane and 1-hexadecene from stearic acid, and 8-heptadecene and 1,7-hexadecadiene from oleic acid. Of 2-alkylcyclobutanones, 2-dodecylcyclobutanone from palmitic acid was present at the highest level in irradiated dried cuttle fish. The radiation-induced hydrocarbons and 2-alkylcyclobutanones from the irradiated dried cuttle fish were detected at 0.5 kGy and over, but not detected in the non-irradiated fish.

Key words: cuttle fish, hydrocarbons, 2-alkylcyclobutanones, γ -irradiation

서 론

식품에 방사선 조사기술의 이용은 지난 반세기 동안 선진국 중심으로 다각적인 연구에 의하여 발전되어 왔고, 현재 기존의 어떤 위생화 처리방법보다도 효과적이며 미생물학적, 독성학적, 유전학적, 영양학적 안정성이 확보된 유용한 기술로 평가되고 있다^(1,2). 국외에서는 '90년대 초반부터 안전성에 관한 과학적 결과와 데이터를 바탕으로 WHO/IAEA/FAO 등 국제기구와 선진국의 보건당국(FDA 등)이 주도하여 방사선을 이용한 식품 및 공중보건산물의 저장, 가공, 유통 및 위생화 기술을 개발하고 실용화 기반을 마련하고 있으며⁽³⁾ 이에 방사선 조사 선량에 관해 10 kGy 이하의 선량으로 조사된 모든 식품의 안정성을 발표한바 있다⁽⁴⁾. 이에 따라 국내에서도 1966년 방사선 농학연구소가 설립되면서 마늘, 딸기, 김치 등의 신선도 및 저장기간 연장을 위한 연구가 수행되고 이후 1980년대부터는 한국원자력연구소가 주관이 되어 감마선 조사 목적별로 발아억제식품에서부터 육가공제품의 살균, 위생화에 이르기까지 다양한 농·수·축산식품의 산업

화 기반연구가 수행되었다⁽¹⁾. 이런 추세로 식품 저장과 가공에 방사선 이용 및 방사선 조사식품의 교역이 날로 증가되고 있어 이에 방사선 조사 식품과 비조사식품을 구별할 수 있는 합리적인 검지방법과 일반적으로 사용할 수 있도록 많은 연구가 필요하게 되었다.

특히 방사선 조사의 유무와 조사식품의 제조사 여부 판별을 위한 검지방법의 개발은 세계소비자연맹의 요구와 더불어 독일, 미국, 영국 등 선진국에 의해서 먼저 수행되었다⁽⁵⁾. 이는 검역 및 품질 관리 차원에서 수출입 품목의 조사여부 검지방법의 확보는 수입 식품의 기술적 통제를 가능하게 하여 국내 농업과 식품산업시장의 보호에도 이바지하게 될 것이다⁽⁶⁾.

이러한 검지방법 중 지방이 함유된 식품의 경우 Nawar⁽⁷⁾와 LeTellier 등⁽⁸⁾이 식품의 방사선 조사에 의해 지방에서 유도되는 주요 지방분해산물로 hydrocarbon류와 2-alkylcyclobutanone류가 생성된다고 보고한 이후, 이에 대한 연구들이 계속 진행되고 있으며 특히 이들 지방분해화합물 분석의 간편화, 표준화를 통하여 방사선 조사식품의 검지방법으로 활용하기 위한 연구들이 진행되고 있다^(9,10).

우리나라에서는 현재 육류 및 어류 제품에 방사선 조사가 허용되어 있지 않으나 현재 국내에서 유통되는 수산 견제품 중 하나인 갑오징어(*Sepia officinalis*)가 최근 어획자원의 상대적 감소 및 어가 폭등으로 인한 채산성결여로 다량 수입

*Corresponding author : Kyong Su Kim, Dept. Food and Nutrition, Chosun University, Kwangju 501-759, Korea
 Tel: 82-62-230-7724
 Fax: 82-62-224-8880
 E-mail: kskim@mail.chosun.ac.kr

하여 이용하고 있는 실정이며, 가공, 저장, 유통 과정 중 지방의 산패나 단백질의 변성 및 미생물 오염 등에 의한 품질 유지의 어려움이 있는 상황에서 이들 수입이 증가하고 수입 식품에 대한 화학첨가물의 검출 및 식품의 방사선 조사처리 여부를 판별할 수 있는 연구가 필요하게 되었다⁽¹¹⁻²⁰⁾. 이미 일부 연구되어지고 있는 갑오징어의 부산물에 대한 방사선 조사처리가 연구되어 활용되고 있으며, 이에 건갑오징어의 방사선 조사 여부를 확인하고 흡수선량을 추정하기 위하여 지방함유 식품에 유용한 화학적 방법을 이용하였다⁽²¹⁻³⁴⁾. 건갑오징어를 방사선 조사시켜 여기서 생성되는 hydrocarbon류와 2-alkylcyclobutanone류를 florisisil column chromatography⁽³⁵⁾로 분리한 후 이를 GC/MS로 확인하여 방사선 조사검지를 위한 marker로서 이용 가능성을 연구하고자 하였다.

재료 및 방법

재료

본 실험에 사용한 시료는 전라남도 완도 수협에서 구입한 건갑오징어를 한국원자력연구소 내 선원 10만 Ci의 ⁶⁰Co 감마선 조사시설에서 시간당 2.5 kGy 선량율로 각각 0.5, 1, 3, 5 및 10 kGy의 총 흡수선량을 얻도록 조사하였으며 흡수선량의 오차는 ±0.02 kGy이었다. 이를 비조사 시료와 함께 -18°C로 냉동 저장하면서 사용하였다.

시약

본 연구에 사용한 모든 시약은 특급시약으로 지방분해산물인 hydrocarbon류와 2-alkylcyclobutanone류의 standard는 Sigma사(USA)와 TeLA사(Germany)로부터 구입하였으며, 지방추출 및 chromatography에 사용한 n-hexane, diethylether 등의 유기용매는 Fisher Scientific(USA)에서 HPLC grade를 구입하고 이를 wire spiral packed double distilling 장치(Normschliff Geratebau, Germany)로 재증류하여 사용하였다. Florisil(60~100 mesh)은 Fisher Scientific(USA) 제품을 구입하여 550°C 회화로에서 하룻지녁 태운 뒤 저장하였다가 사용전 5시간 이상 130°C에서 탈수하여 상온에서 식힌 후 3% 물을 가하여 균질화하고 12시간 이상 방치후 불활성화시켜 충전제로 사용하였다.

Soxtec 기기를 이용한 방사선 조사된 건갑오징어의 지방 추출

조사선량별 시료 5 g과 무수Na₂SO₄를 혼합하여 다공성 thimble에 넣고 Soxtec HT-2(Foss, France) 장치에서 약 50 mL의 n-hexane을 extraction cup에 가하고 extraction unit에 넣어서 지방을 추출하였다. 지방추출은 rinsing 및 boiling 단계를 자동적으로 거치면서 solvent recovery 과정에 의하여 약 60 min이 소요되었다. 추출액은 rotary vacuum evaporator와 N₂ gas를 이용하여 농축한 후 실험 시료로 사용하였다.

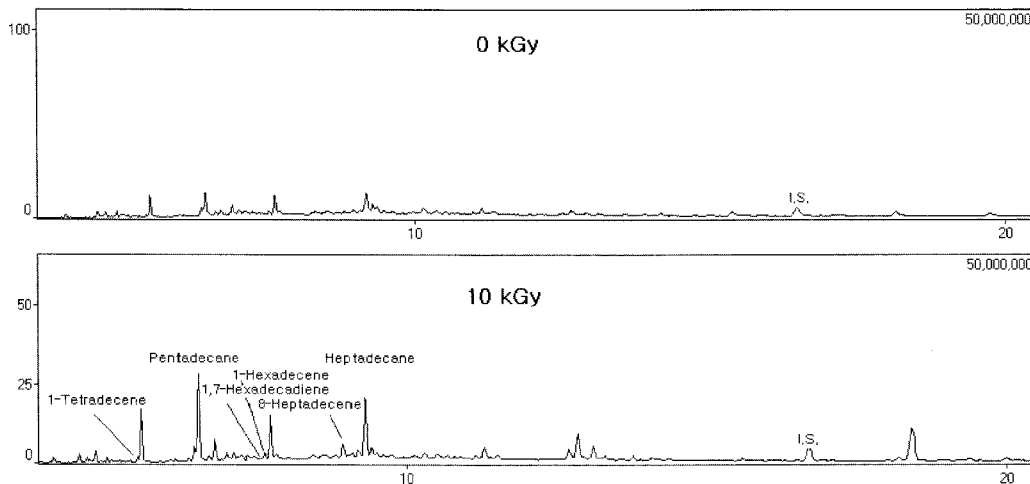


Fig. 1. Chromatograms of hydrocarbons from unirradiated and 10 kGy irradiated dried cuttle fish.

Table 1. Concentrations of radiation-induced hydrocarbons from dried cuttle fish (µg/g fat)

Irradiation dose (kGy)	Palmitic acid		Stearic acid		Oleic acid	
	C _{15:0}	C _{14:1}	C _{17:0}	C _{16:1}	C _{17:1}	C _{16:2}
0	-	-	-	-	-	-
0.5	1.430 ± 0.036 ¹⁾	0.136 ± 0.007	2.209 ± 0.098	0.403 ± 0.058	0.327 ± 0.061	0.243 ± 0.062
1	1.693 ± 0.175	0.151 ± 0.049	2.502 ± 0.065	0.425 ± 0.059	0.592 ± 0.064	0.304 ± 0.083
3	6.601 ± 0.098	0.437 ± 0.013	6.113 ± 0.050	0.722 ± 0.001	1.690 ± 0.027	0.538 ± 0.103
5	7.304 ± 1.148	0.351 ± 0.048	7.681 ± 1.054	1.430 ± 0.109	2.792 ± 0.220	0.777 ± 0.105
10	9.809 ± 1.250	0.397 ± 0.024	9.830 ± 0.565	1.576 ± 0.095	3.596 ± 0.408	0.813 ± 0.136

¹⁾Mean ± standard deviation.

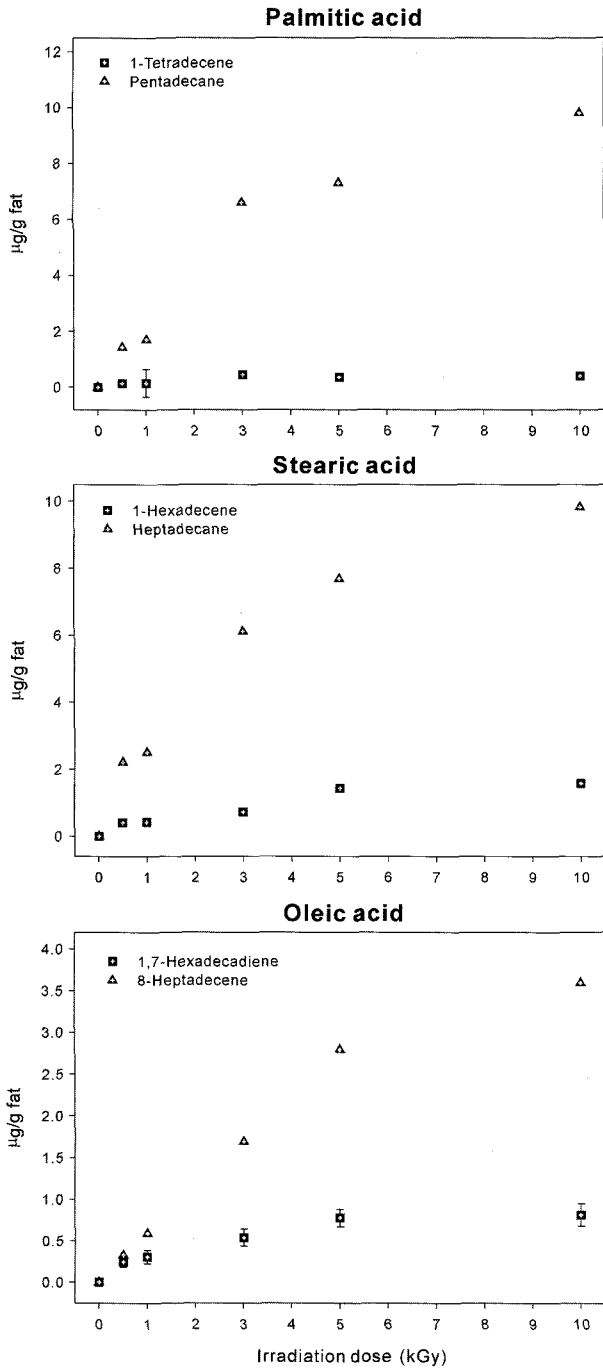


Fig. 2. Effects of irradiation dose on radiation-induced hydrocarbons in dried cuttle fish.

Hydrocarbon류 분리

불활성화된 florisil 25 g을 200 mm×20 mm chromatography column에 충전시키고 재증류한 n-hexane을 3 mL/min의 유속으로 conditioning한 후 추출지방 1 g에 internal standard로서 1 mL n-icosane(4 µg/mL n-hexane)을 첨가하여 column에 첨가한 뒤 80 mL n-hexane을 용리용매로 하여 3 mL/min 유속으로 hydrocarbon류를 분리하였다. 이 용리용매는 rotary vacuum evaporator와 N₂ gas로 0.5 mL까지 농축하여 GC/MS로 분석하였다.

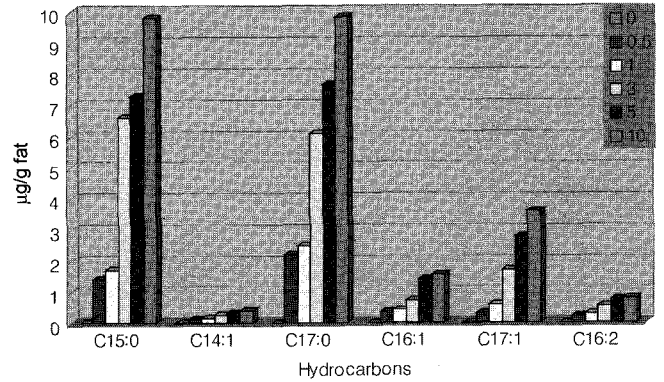


Fig. 3. Effects of the composition of fatty acids on radiation-induced hydrocarbons in dried cuttle fish.

2-Alkylcyclobutanone류 분리

불활성화된 florisil 30 g을 200 mm×20 mm chromatography column에 충전시키고 재증류한 n-hexane을 3 mL/min의 유속으로 conditioning한 후 추출지방 0.2 g에 internal standard로서 1 mL 2-cyclohexylcyclohexanone(1 µg/mL n-hexane)을 첨가하여 column에 가하였다. 3 mL/min 유속으로 150 mL n-hexane을 용리한 후 다시 2% diethylether/n-hexane 혼합용매(v/v) 120 mL로 용리하여 방사선 조사에 의하여 유도된 2-alkylcyclobutanone류를 분리하였고, 용리용매는 rotary vacuum evaporator와 N₂ gas로 0.2 mL까지 농축하여 GC/MS로 분석하였다.

Hydrocarbon류의 GC/MS 분석

GC/MS 분석기기는 Shimadzu GC/MS QP-5050을 사용하였으며 시료의 ion화는 electron impact ionization(EI) 방법으로 행하였다. GC/MS 분석조건은 ionization voltage를 70 eV로 하였고 ion source temperature는 250°C로 하였다. 또한 분석할 분자량의 범위(m/z)는 40~350으로 설정하였다. Capillary column은 DB-5(30 m×0.32 mm i.d., 0.25 µm film thickness)를 이용하였다. 온도 program은 60°C에서 170°C까지 25°C/min 속도로, 205°C까지 2°C/min 속도로 승온시키고, 다시 10°C/min 속도로 270°C까지 승온시켰다. Carrier gas는 helium을 사용하였으며, 유속은 2.0 mL/min로 하였다. Hydrocarbon류 분석을 위해 시료 1 µL를 주입하고 split ratio는 1:20으로 하여 처음 2분 동안 splitless 하였다.

2-Alkylcyclobutanone류의 GC/MS 분석

GC/MS 분석기기는 Shimadzu GC/MS QP-5050을 사용하였으며 시료의 ion화는 electron impact ionization(EI)방법으로 행하였다. Full scan mode를 이용하여 정성분석을 하고, 정량분석을 위해서는 selected ion monitoring(SIM)방법을 이용하였다. GC/MS 분석조건은 ionization voltage를 70 eV로 하였고, ion source temperature는 270°C로 하였으며, 분석할 분자량의 범위(m/z)는 40~350으로 설정하였다. Capillary column은 DB-5(30 m×0.32 mm i.d., 0.25 µm film thickness)를 이용하여 온도 program은 120°C에서 1분 동안 유지하고 15°C/min 속도로 160°C까지, 0.5°C/min 속도로 175°C까지, 30°C/

min 속도로 290°C까지 승온시키고 10분간 유지하였다. Carrier gas는 helium을 사용하였으며, 유속은 1.0 mL/min으로 하였다. 시료는 2 µL를 주입하였고 split ratio는 1:20으로 하여 처음 1분 동안 splitless 하였다.

결과 및 고찰

건갑오징어에는 palmitic acid, stearic acid, oleic acid, linoleic acid, EPA, DHA 등의 지방산이 함유되어 있다^(19,20). 이러한 지방산에 방사선을 조사시키면 중성지방의 carbonyl group의 α탄소와 β탄소위치에서 결합이 끊어져 모지방산보다 탄소수가 1개(C_{n-1}) 적거나, 2개(C_{n-2}) 적으면서 첫번째 탄소위치에 새로운 이중결합을 가진 hydrocarbon류가 생성되며, 2-alkylcyclobutanone류는 지방산이나 triglyceride의 carbonyl기에 존재하는 산소로부터 전자 손실이 일어난 뒤에 모지방산과 동일한 탄소수를 가지면서 C₂ 위치에 alkyl기를 가진 cyclic 화합물이 생성된다⁽³⁶⁾. 즉, hydrocarbons류로 palmitic acid로부터 pentadecane과 1-tetradecene, stearic acid로부터 heptadecane과 1-hexadecene, oleic acid로부터 8-heptadecene과 1,7-hexadecadiene, linoleic acid로부터는 6,9-heptadecadiene과 1,7,10-hexadecatriene이 생성되며, 2-alkylcyclobutanone류는 palmitic acid로부터 2-dodecylcyclobutanone(DCB), stearic acid로부터 2-tetradecylcyclobutanone(TCB), oleic acid로부터 2-(5'-tetradecenyl)cyclobutanone(TECB)이 생성되어진다⁽³⁷⁻³⁹⁾. 여기서 건갑오징어 지방산중 EPA와 DNA으로부터 생성되어지는 hydrocarbon류와 2-alkylcyclobutanone류는 standard 물질의 부재로 인하여 동정할수 없었다. 이들 이외의 다른 지방산들의 방사선 조사에 의한 분해 산물들을 비교하기 위해 각 시료마다 0~10 kGy 까지 방사선 조사 시켜 그 양을 살펴 보았다. 여기서 확인되는 방사선 조사된 지방의 화학적 분해에 의해 유도되는 hydrocarbon류와 2-alkylcyclobutanone류는 조사 특이성을 나타내는 화합물로 지방 함유 식품의 방사선 조사여부를 확인하기 위한 marker로서 이용되어진다.

그러나 지방산 중 linoleic acid로부터 유도된 hydrocarbon

류와 oleic acid로부터 생성되는 2-alkylcyclobutanone류인 2-(5'-tetradecenyl)cyclobutanone이 거의 나타나지 않아 본 연구에서는 그 지방함량이 낮음에서 비롯된 것으로 유추하고 이에 방사선 조사검지를 위한 marker로서 큰 의미를 갖지 못할 것으로 판단되어 본 실험에서는 그 분석결과를 나타내지 않았다.

건갑오징어에서 방사선 조사에 의해 생성되는 hydrocarbon류

건갑오징어의 지방산 함량은 palmitic acid가 가장 많았으며 건오징어에 비해 stearic acid와 oleic acid는 더 높은 함량을 보였다. Fig. 1은 비조사 시료와 10 kGy의 선량으로 조사된 건갑오징어에서 생성된 hydrocarbon류를 GC/MS로 분석한 chromatogram이며 비조사 시료의 chromatogram에서 정량하기 위해 첨가한 internal standard 의 peak은 방사선 조사 생성물이 아닌 시료 자체내의 화합물이 유기용매에 의해 용출된 것으로 추정된다. Table 1에서는 조사 선량별로 생성된 hydrocarbon류 함량을 나타내었으며 Fig. 2에 이를 도식화하였다. 방사선 조사에 의해 생성된 hydrocarbon류의 함량은 지방산 함량에 따라 큰 차이를 보였는데 palmitic acid로부터의 pentadecane과 1-tetradecene의 함량이 가장 높았고 그 중에서도 pentadecane이 1-tetradecene보다 더 많이 생성되었다. 이들의 linear regression의 상수 r²는 각각 0.864와 0.559로 조사선량이 증가함에 따라 생성량은 직선적으로 증가하였다. 다음으로 stearic acid로부터 유도된 heptadecane과 1-hexadecene에서는 heptadecane이 1-hexadecene 보다 비교적 높은 함량을 차지하였고, oleic acid로부터 유도된 8-heptadecene과 1,7-hexadecadiene가 가장 낮은 함량을 보였으며 이중 8-heptadecene이 더 많이 생성되어짐에 따라 건갑오징어의 방사선 조사에 의해 생성된 지방분해산물 중 C_{n-1} hydrocarbon류가 C_{n-2} hydrocarbon류 보다 더 많이 생성되어짐을 확인하였다. 또한 이들의 linear regression의 상수 r²는 heptadecane과 1-hexadecene이 각각 0.877과 0.854이었고 oleic acid로부터 유도된 8-heptadecene과 1,7-hexadecadiene의 linear regression의

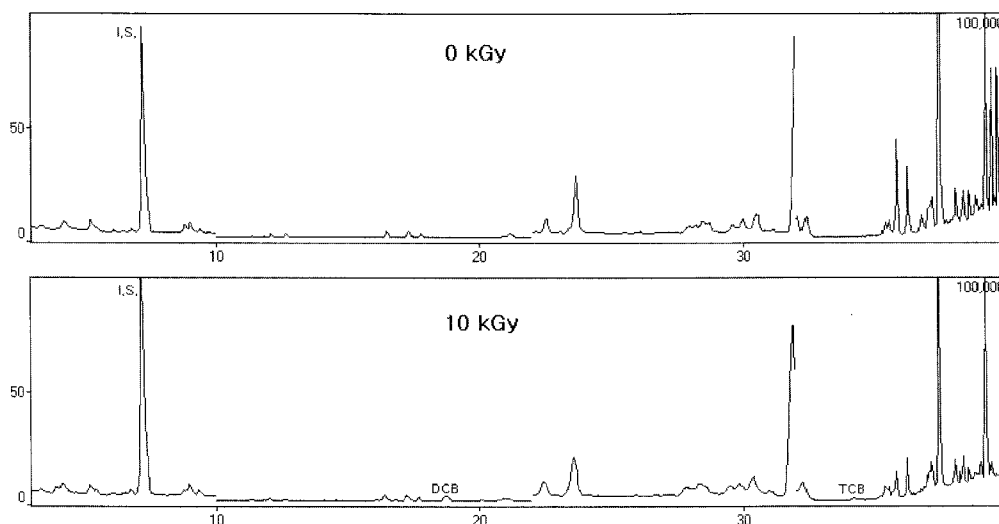


Fig. 4. Chromatograms of 2-alkylcyclobutanones from unirradiated and 10 kGy irradiated dried cuttle fish.

Table 2. Concentrations of radiation-induced 2-alkylcyclobutanones from dried cuttle fish ($\mu\text{g/g fat}$)

Irradiation dose (kGy)	Palmitic acid		Stearic acid	
	2-Dodecylcyclobutanone	2-Tetradecylcyclobutanone	2-Dodecylcyclobutanone	2-Tetradecylcyclobutanone
0	-	-	-	-
0.5	0.022 ± 0.004^1		0.004 ± 0.001	
1	0.043 ± 0.012		0.007 ± 0.001	
3	0.053 ± 0.013		0.012 ± 0.002	
5	0.068 ± 0.011		0.016 ± 0.001	
10	0.142 ± 0.004		0.044 ± 0.003	

¹⁾Mean \pm Standard deviation.

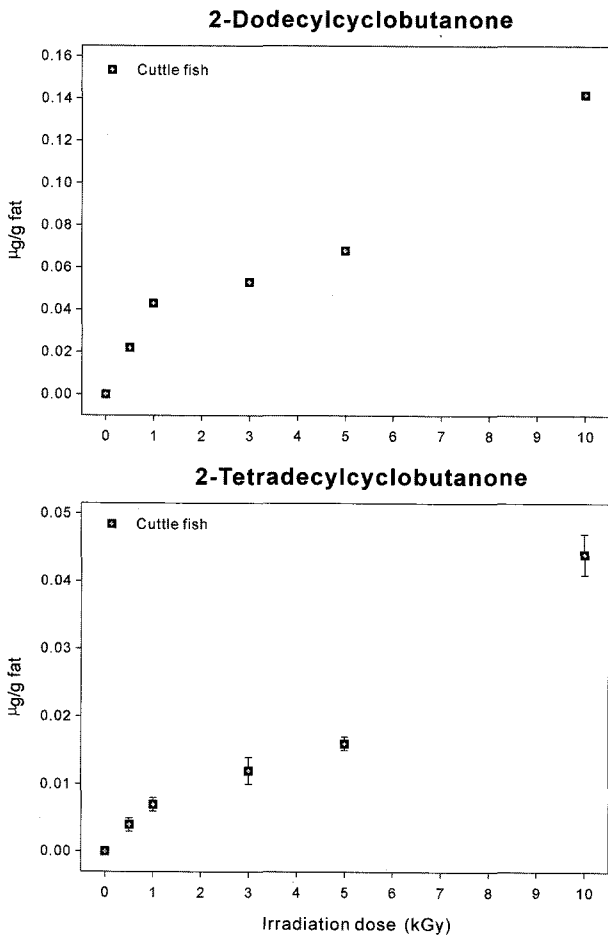


Fig. 5. Effects of irradiation dose on radiation-induced 2-alkylcyclobutanones in dried cuttle fish.

상수 r^2 는 0.927과 0.854로 거의 직선상으로 증가되는 것을 확인하였다. 1-Tetradecene, pentadecane, 1-hexadecene, heptadecane, 1,7-hexadecadiene, 8-heptadecene 모두 비조사 시료에서는 검출되지 않았고, 0.5 kGy 이상 조사된 시료에서 모두 검출 가능하였으며, 이에 대한 전체적인 비교는 Fig. 3에 나타내었다.

건갑오징어에서 방사선 조사에 의해 생성되는 2-alkylcyclobutanone류

방사선 조사된 건갑오징어로부터 유도된 2-alkylcyclo-

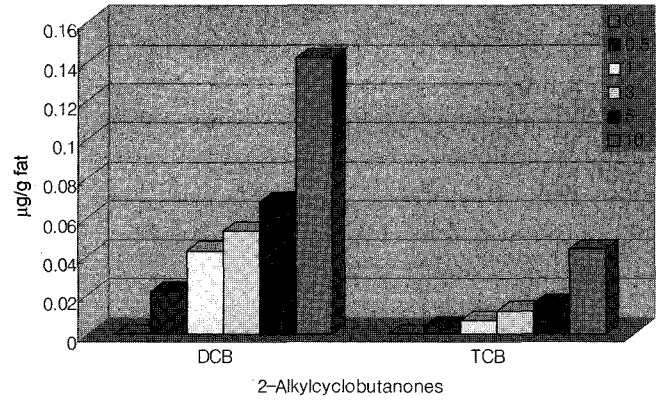


Fig. 6. Effects of composition of fatty acids on radiation-induced 2-alkylcyclobutanones in dried cuttle fish.

butanone류의 함량을 살펴보기 위해 Fig. 4에 비조사 시료와 10 kGy 선량으로 조사된 시료를 GC/MS로 분석한 chromatogram을 나타내었으며, 비조사 시료에는 나타나지 않던 2-alkylcyclobutanone류가 10 kGy 선량으로 조사된 시료에서 확인되었다. 또한 이는 LeTellier와 Nawar⁽⁴⁰⁾에 밝혀진 2-alkylcyclobutanone류 또한 방사선 조사에 의해 유도된 hydrocarbon류와 같이 조사선량에 따른 함량 변화를 보였다. 그 생성량을 비교해보면 지방산 중 가장 많은 함량을 차지하였던 palmitic acid로부터 유도된 2-dodecylcyclobutanone이 가장 많이 생성되었고, stearic acid로부터 생성된 2-tetradecylcyclobutanone은 극히 적은 양이 생성된 것을 확인하였다. 이들 생성물들의 함량은 거의 5배 이상의 차이를 보였으며 이는 그 지방산 함량에 따라 생성됨을 Table 2에서 확인하였고, 이를 Fig. 5에 도식화하였다.

2-Dodecylcyclobutanone과 2-tetradecylcyclobutanone은 방사선 조사 선량이 증가함에 따라 함량이 높게 나타나고 있으며, linear regression의 상수 r^2 는 각각 0.954와 0.968로 거의 직선상으로 증가하였다. 방사선 조사 생성물인 2-dodecylcyclobutanone과 2-tetradecylcyclobutanone 모두 비조사 시료에서는 검출되지 않았고, 0.5 kGy 이상 조사된 시료에서 검출되었으며, 이에 대한 전체적인 비교는 Fig. 6에 나타내었다.

요 약

방사선 조사된 건갑오징어로부터 유도된 hydrocarbon류와 2-alkylcyclobutanone류의 양을 비교 분석하였다. 건갑오징어의 지방추출은 Soxtec 기기를 이용하였으며, 지방추출 후 florasil 충전한 column을 이용하여 hydrocarbon류와 2-alkylcyclobutanone류를 분리하고 GC/MS 분석기로 확인하였다. 0.5 kGy부터 10 kGy까지의 방사선 선량별로 조사된 각 시료에서 생성된 hydrocarbon류는 0.5 kGy 이상 조사된 시료에서 검출되었으며 조사선량에 따라 생성량도 증가하였다. Palmitic acid와 stearic acid로부터 생성된 pentadecane과 1-tetradecene 그리고 heptadecane과 1-hexadecene의 함량이 가장 많았으며, 함량이 낮은 oleic acid로부터 생성된 8-heptadecene과 1,7-hexadecadiene은 가장 적은 함량으로 확인되었다. 2-Alkylcyclobutanone류는 0.5 kGy 이상 조사된 시료에서 검출되었으며,

palmitic acid로부터 생성된 2-dodecylcyclo-butanone이 두 시료 모두 가장 많이 생성되었다. Stearic acid로부터 생성된 2-tetradecylcyclobutanone 역시 조사선량과 지방산 함량에 따라 생성량이 증가되는 경향을 보였으나 그 함량이 너무 낮게 검출되었다. 본 연구 결과, 방사선 조사된 건갑오징어와 건갑오징로부터 생성된 hydrocarbon류는 조사선량에 따라 뚜렷하게 검출되었고 비조사 시료와 비교, 확인이 가능하여 방사선 조사 여부 판별뿐만 아니라 흡수선량을 예측하기 위한 marker로서 활용할 수 있으며, 2-alkylcyclobutanone류는 방사선 조사 유무의 marker로서 가능성을 확인하였다.

문 헌

1. Byun, M.W. and Lee, J.W. Application of irradiation technology for food safety and security. *Food Sci. Ind.* 36: 25-40 (2003)
2. Byun, M.W. Application and aspect of irradiation technology in food industry. *Food Sci. Ind.* 30: 89-100 (1997)
3. IAEA. IAEA/RCA project review and formulation meeting on food irradiation for food security. Safety and Trade. '03. January 20-24. Quezon, Philippines (2003)
4. WHO. Wholesomeness of irradiated food. In: Report of a Joint FAO/IAEA/WHO Expert Committee. Technical Report Series-659. Geneva, Switzerland (1891)
5. FDA. Irradiation in the production, processing, and handling of food. *Federal Register* 51: 13376 (1986)
6. Kwon, J.H. Identification supervision and a view commerce of irradiation foods. *The Monthly Food World* 16: 34-38 (2001)
7. Nawar, W.W. Volatiles from food irradiation. *Food Rev. Int.* 2: 45-78 (1986)
8. Letellier, P.R. and Nawar, W.W. 2-Alkylcyclobutanones from the radiolysis of triglycerides. *Lipids* 7: 75-76 (1972)
9. Lee, H.J. and Kim, K.S. Analysis of radiolytically produced hydrocarbons and 2-alkylcyclobutanones from irradiated pinenut. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* 30: 37-42 (2001)
10. Stewart, E.M., Moore, S., Graham, W.D., McRoberts, W. and Hamiton, J.T.G. 2-Alkylcyclobutanones as markers for the detection of irradiated mango, papaya, camembert cheese and salmon meat. *J. Sci. Food Agric.* 80: 121-130 (2000)
11. Hwang, K.T., Park, J.Y. and Kim, C.K. Application of hydrocarbons as markers for detection post-irradiation of imported meats and fish. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* 26: 1109-1115 (1997)
12. Kim, J.H., Lee, K.H., Ahn, H.J., Cha, B.S. and Byun, M.W. Effects of gamma irradiation on microbiological and sensory qualities in processing of low salted and fermented squid. *Korean J. Food Sci. Technol.* 31: 1050-1056 (1999)
14. Park, H.Y. and Hur, J.W. A study on the processing aptitude and storage of common-european squid (*Loligo vulgaris*): 1. changes of freshness during storages. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* 19: 168-174 (1990)
15. Park, H.Y. and Hur, J.W. A study on the processing aptitude and storage of common-european squid (*Loligo vulgaris*): 2. the skin stripping, freezing and thawing condition. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* 19: 175-179 (1990)
16. Lee, K.H., Kim, J.H., Lee, J.W., Lee, E.M., Kim, Y.J. and Byun, M.W. Effects of gamma irradiation on taste compounds in processing of low salted and fermented squid. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* 28: 1051-1057 (1999)
17. Cho, M.L., Heu, M.S. and Kim, J.S. Food component characteristics of cuttle bone as a mineral source. *J. Korean Fish. Soc.* 34: 478-482 (2001)
18. You, B.J. and Lee, K.H. Quality evaluation and shelf-life of dried squid. *Bull. Korean Fish. Soc.* 21: 169-176 (1988)
19. Jeong, Y.S., Hong, J.H. and Byun, D.S. Antioxidant activity of different lipid extracts from squid viscera *Bull. Korean Fish. Soc.* 27: 696-703 (1994)
20. Navarro, J.C. and Villanueva, R.. Lipid and fatty acid composition of early stages of cephalopods: an approach to their lipid requirements. *Aquaculture* 183: 161-177 (2000)
21. Choi, C.R. and Hwang, K.T. Detection of hydrocarbons in irradiated and roasted sesame seeds. *J. Am. Oil. Chem. Soc.* 74: 469-472 (1997)
22. Schulzki, G. and Spiegelberg, A. Identification of radiation-induced volatiles in meat: comparison of two methods: high vacuum cold finger distillation and florilil chromatography, pp. 261-274. In: Recent Advances on the Detection of Irradiated Food, BCR Information, EUR/14315/EN. Commission of the European Communities, Brussels, Luxembourg (1993)
23. Hwang, K.T., Park, J.Y. and Kim, C.K. Application of hydrocarbons as markers for detecting post-irradiation of imported meat and fish. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* 26: 1109-1115 (1997)
24. Nawar, W.W., Champagne, J.R., Dubravic, M.F. and LeTellier, P.R. Recovery and measurement of volatiles from lipids: hydrocarbons in irradiated fats. *J. Agric. Food Chem.* 17: 645-648 (1969)
25. Spiegelberg, A., Schulzki, G., Helle, N., Bogl, K.W. and Schreiber, G.A. Methods for routine control of irradiated food: optimization of a method for detection of radiation-induced hydrocarbons and its application to various foods. *Radiat. Phys. Chem.* 43: 433-444 (1994)
26. Merritt, J.C., Angelini, P. and Graham, R.A. Effect of radiation parameter on the formation of radiolysis products in meat and meat substances. *J. Agric. Food Chem.* 26: 29-35 (1978)
27. Biedermann, M., Grob, K., Frohlich, D. and Meier, W. On-line coupled liquid chromatography-gas chromatography(LC-GC) for detecting irradiation of fat-containing foods. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 195: 409-416 (1992)
28. Lembke, P., Bornert, J. and Engelhardt, H. Characterization of irradiated food by SFE and GC-MSD. *J. Agric. Food Chem.* 43: 38-45 (1995)
29. Schulzki, G., Spiegelberg, A., Bogl, K.W. and Schreiber, G.A. Detection of radiation-induced hydrocarbons in baked sponge cake prepared with irradiated liquid egg. *Radiat. Phys. Chem.* 46: 769-769 (1995)
30. Meier, W., Artbo, A. and Nageli, P. Detection of irradiation of fat-containing foods by on-line LC-GC-MS of alkylcyclobutanones. *Mitt. Gebiere Lebensm. Hyg.* 87: 118-122 (1996)
31. Boyd, D.R., Crone, A.V.J., Hamilton, J.T.G. and Hand, M.V. Synthesis, characterization and potential use of 2-dodecylcyclobutanone as a marker for irradiated chicken. *J. Agric. Food Chem.* 39: 789-792 (1991)
32. Crone, A.V.J., Hamilton, J.T.G. and Stevenson, M.H. Effect of storage and cooking on the dose response of 2-dodecylcyclobutanone, a potential marker for irradiated chicken. *J. Sci. Food Agric.* 58: 249-252 (1992)
33. Stevenson, M.H., Crone, A.V.J., Hamilton, J.T.G. and McMurray, C.H. The use of 2-dodecylcyclobutanone for the identification of irradiated chicken meat and eggs. *Radiat. Phys. Chem.* 42: 363-366 (1993)
34. Hamilton, L., Stevenson, M.H., Boyd, D.R., Brannigan, I.N., Treacy, A.B., Hamilton, J.T.G., McRoberts, W.C. and Elliott, C.T. Detection of 2-substituted cyclobutanones as irradiation products of lipid-containing foods: synthesis and applications of cis- and trans-2-(tetradec-5-enyl)cyclobutanones and 11-(2'-oxocyclobutyl)undecanoic acid. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1:* 139-146 (1995)
35. Schulzki, G., Spiegelberg, A., Bogl, K.W. and Schreiber, G.A. Detection of radiation-induced hydrocarbons in camembert irradiated before and after the maturing process: comparison of florilil column chromatography and on-line coupled liquid chromatography-gas chromatography. *J. Agric. Food Chem.* 43: 372-376 (1995)
36. Stevenson, M.H., Crone, A.V.J. and Hamilton, J.T.G. The use of

- 2-alkylcyclobutanones for the detection of irradiated lipid containing foods, pp. 333-341. In: Recent Advances on the Detection of Irradiated Food, BCR Information, EUR/14315/EN. Commission of the European Communities, Brussels, Luxembourg (1993)
37. Miesch, M., Ndiaye, B., Hasselmann, C. and Marchioni, E. 2-Alkylcyclobutanones as markers for irradiated foodstuffs I: synthesis of saturated and unsaturated standards. *Radiat. Phys. Chem.* 55: 337-344 (1999)
38. Ndiaye, B., Jamet, G., Miesch, M., Hasselmann, C. and Marchioni, E. 2-Alkylcyclobutanones as markers for irradiated foodstuffs II: the Cen (European Committee for Standardization) method-field of application and limit of utilization. *Radiat. Phys. Chem.* 55: 437-445 (1999)
39. Ndiaye, B., Horvatovich, P., Miesch, M., Hasselmann, C. and Marchioni, E. 2-Alkylcyclobutanones as markers for irradiated foodstuffs III: improvement of the field of application on the EN 1785 method by using silver ion chromatography. *Radiat. Phys. Chem.* 858: 109-115 (1999)
40. LeTellier, P.R. and Nawar, W.W. 2-Alkylcyclobutanones from the radiolysis of triglycerides. *Lipids* 7: 75-76 (1972)
-
- (2003년 10월 13일 접수; 2003년 10월 28일 채택)