

방사선조사 고추가루로부터 휘발성 표지물질의 구명

김 훈¹ · 안준석¹ · 신영민² · 이영자² · 이경혜¹ · 변명우³ · 차용준^{1*}

¹창원대학교 식품영양학과

²부산지방식품의약품안전청 시험분석실

³한국원자력연구소 방사선식품생명공학연구팀

Identification of Irradiation-induced Volatile Marker Compounds in Irradiated Red Pepper Powder

Hun Kim¹, Jun-Suck Ahn¹, Yeong-Min Sin², Yong-Ja Lee²,
Kyung-Hae Lee¹, Myung-Woo Byun³ and Yong-Jun Cha^{1*}

¹Dept. of Food and Nutrition, Changwon National University, Changwon 641-773, Korea

²Test and Analytical Lab., Busan Regional Food and Drug Administration, Busan 608-829, Korea

³Korea Atomic Energy Research Institute, Daejeon 305-600, Korea

Abstract

To develop a new detection method using irradiation-induced volatile marker compounds of red pepper powder (RP), the volatile compounds of irradiated RP (0, 1, 3, 5, and 10 kGy) were analyzed by purge and trap (P&T)/solid phase microextraction (SPME)/gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS) methods. A total of 51 and 31 compounds were detected in IRP by SPME and P&T methods, respectively. Among these, 25 compounds, which were composed of 4 hydrocarbons, 7 aldehydes, 1 ketone, 3 alcohols, 4 aromatic compounds, 2 esters and 4 miscellaneous compounds, showed irradiation dependent manner with significant positive correlation ($p < 0.01$ or $p < 0.05$) between irradiation dose and relative concentration. However, all compounds except 1,3-bis(1,1-dimethylethyl)benzene were not suitable as marker compounds because of their low determination coefficients ($R^2 < 0.80$) between irradiation dose and their concentrations, and detectability in non-irradiated sample. Therefore, only one compound, 1,3-bis(1,1-dimethylethyl)benzene, was tentatively identified as a volatile marker compound to detect irradiated RP.

Key words: red pepper powder, marker compound, irradiation-induced volatile compounds, SPME method, P&T method

서 론

식품의 방사선 조사기술은 식품의 안전과 품질을 향상시키는 혁신적인 방법으로 지난 반세기 동안 선진국 중심의 다각적 연구에 의하여 발전되어 왔으나(1), 방사선 조사식품의 안전성에 관한 문제는 과거 수십 년간 많은 논란이 되어 왔다. 하지만 1980년대에 들어 WHO와 IAEA에서 적절한 지침에 따른 방사선 조사식품은 안전성 및 영양학적으로 문제가 없다고 하였고(2), 세계 주요국가의 보건당국에 의해서도 안전성이 인정됨으로써(3), 현재는 52개국에서 230여 식품(군)에 대하여 방사선 조사가 허용되고 있는 것으로 알려져 있다(4). 국내에서는 20여종의 식품 및 식품류에 대해 방사선 조사를 허가하고 있다(5). 이 중 10 kGy 이하의 조사선량을 허용하고 있는 향신료는 대표적인 방사선 조사식품으로서 앞으로 향신료의 국내 수입량은 지속적으로 증가할 것

로 예상되며, 이 중 특히 고춧가루는 2003년도에 총 수입액이 약 2,928천불로 2002년도에 비해 약 49% 증가하는 경향을 보였다(6). 이와같이 증가하는 수입 향신료들로부터 허용 조사선량의 초과 및 방사선 조사마크의 미표시 등의 위반제품 선별에 의한 법적규제 및 방사선 조사식품의 유통질서 확립을 위해서는 방사선 조사 향신료의 검지방법 설정은 필수적이라고 판단된다(7).

현재 방사선 조사된 향신료의 검지방법으로는 thermoluminescence(TL)법, direct epifluorescent filter technique/aerobic plate counts(DEFT/APC)법, electron spin resonance(ESR) spectroscopy법 및 viscosity 측정법 등이 이용 가능한 것으로 보고되었다(8-11). 한편 국내에서는 주로 ESR spectroscopy법을 이용하여 방사선 처리된 향신료를 검출하려는 연구가 이루어졌으나(12,13), 기타 검지방법을 이용한 연구는 거의 없다. 또한, 한가지 검지방법만으로는 모든 방

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

사선 조사식품의 검지에 적용할 수 없기 때문에 현재까지 개발된 검지방법들을 서로 보완적으로 사용함과 동시에 새로운 검지방법의 개발도 필요한 실정이다(2,14).

한편 Ahn 등(15,16)은 방사선 조사에 의해 민감하게 영향 받는 휘발성 화합물들을 분석하였으며, Cha 등(17,18)과 Kim 등(19)은 육류식품으로부터 방사선 조사에 의해 형성된 휘발성 성분들을 이용하여 방사선 조사된 육류식품류의 검지를 시도함으로써 새로운 검지방법으로서의 가능성을 제시하였다. 따라서 본 연구에서도 방사선 조사한 고춧가루의 휘발성 성분을 solid phase microextraction(SPME)법 및 purge and trap(P&T)법을 이용하여 분석한 뒤, 방사선 조사에 의해 생성된 휘발성 화합물을 구명함과 동시에 방사선 조사판별을 위한 휘발성 표지물질을 선정함으로써 방사선 처리된 향신료의 새로운 검지방법 개발을 위한 기초자료로 이용하고자 하였다.

재료 및 방법

재료 및 방사선 조사

고춧가루(사임당, 경기도)는 시중에서 구입한 후 nylon/polyethylene bag(0.015 mm/0.085 mm)에 100 g 단위로 진공포장한 후 한국원자력연구소 방사선 가공실에서 ^{60}Co 감마선(10만 Ci, AECL, Canada)으로 각각 1, 3, 5 및 10 kGy 선량으로 조사하였다. 방사선 조사 직후 시료는 빠른 시간 안에 실험실로 운반하여 냉동고(-26°C)에 보관하면서 분석에 사용하였다.

휘발성 화합물의 추출

Solid phase microextraction(SPME)법은 SPME장치(manual type, Supelco Inc., USA)를 사용하였으며, 흡착용 fiber는 polydimethylsiloxane/divinylbenzene(PDMS/DVB) fiber(0.65 μm coating thickness, Supelco Inc., USA)를 사용하였다. 시료 3 g, 탈취된 증류수 9 mL 및 내부표준물질로서 cyclopentanol 0.3 mL(13.79 μg)를 glass vial(50 mL 용량)에 넣고 aluminum crimp seal(20 mm opening)과 septa(20 mm, PTFE/silicone)로 밀봉한 후 40°C에서 30분간 fiber를 vial내에서 노출시켜 휘발성 화합물을 흡착시켰다. 탈착은 220°C GC injection port에서 5분간 fiber를 노출시켜 수행하였으며, SPME법에 의한 휘발성 성분의 추출은 시료당 3회씩 수행하였다.

Purge and Trap(P&T)법은 HP 7695 P&T concentrator(Hewlett-Packard Co., USA)를 이용하였으며, SPME법과 동일한 함량의 시료, 증류수 및 내부표준물질을 고체용 glass sparger(25 mL 용량)에 넣어 휘발성 화합물을 포집하였다. 이때 flow rate는 20 psi(He gas), trap은 Tenax/silica gel/charcol trap(Hewlett-Packard Co., USA)를 사용하였다. 기타 자세한 분석조건은 Kim 등의 방법(19)을 따랐으며, P&T법에 의한 휘발성 화합물의 흡착은 시료당 3회씩 수행하였다.

휘발성 화합물의 분석

SPME법 및 P&T법에 의해 추출된 휘발성 화합물은 HP 6890 GC/5973 mass selective detector(MSD, Hewlett-Packard Co., USA)에 의해 분석하였다. 이때 P&T법에 의해서는 trap으로부터 휘발성 화합물의 탈착후 직접 GC/MSD로 자동 주입되도록 하였다. 분석용 column은 Supelcowax 10 capillary column(60 mL \times 0.25 mm id \times 0.25 μm film thickness, Supelco Inc., USA)을 사용하였으며 운반기체인 He의 선상속도는 1.0 cm/sec로 조정하였다. Electron multiplier voltage는 1500 V였으며, 기타 자세한 GC/MSD분석조건은 Cha 등의 방법(17)을 따랐다.

휘발성 화합물의 동정 및 통계분석

각 휘발성 화합물의 잠정적인 동정은 retention index(RI) 및 standard MS library data(Wiley 275k, Hewlett-Packard Co., USA)에 의하였으며, 휘발성 화합물의 함량은 내부표준물질을 이용하여 상대적 함량으로 환산하였다(factor=1, ng/g).

방사선 조사선량에 따른 휘발성 성분의 화합물의 함량변화 및 방사선 조사선량과의 관계를 알아보기 위해 SPSS 통계프로그램(SPSS 7.5K, SPSS Inc., USA)을 이용하여 회귀분석, Pearson 상관분석 및 Duncan's multiple-range 분석을 95% 유의수준에서 수행하였다.

결과 및 고찰

추출방법에 따른 휘발성 화합물 비교

각 선량별(0, 1, 3, 5 및 10 kGy)로 방사선 조사된 고춧가루의 휘발성 화합물을 분석한 결과, SPME법 및 P&T법에 의해 각각 51종(Table 1) 및 34종(Table 2)의 화합물이 검출되었다. 이 화합물들은 합질소화합물류를 제외하고 공통적으로 탄화수소류, 알데히드류, 케톤류, 알콜류, 방향족화합물류, 테르펜류, 에스테르화합물류 및 기타화합물류로 구성되어 있었다. 하지만 추출방법에 따라 주요 화합물류에서는 많은 차이를 보였다. 즉, SPME법에 의해서는 테르펜류(10종), 알데히드류(9종), 탄화수소류(7종) 및 케톤류(7종)가, P&T법에 의해서는 알콜류(12종) 및 방향족화합물류(7종)가 고춧가루의 주요 휘발성 화합물로 나타났다. 따라서 두 추출방법은 휘발성 화합물류에 따라 검출능이 다름을 보여주었다. 또한 검출된 화합물의 RI에 있어서도 많은 차이를 보였다. RI 1200 이하의 화합물의 경우 SPME법에서는 총 9종이 검출되어, 총 화합물수의 9.8%를 차지한 반면, P&T법에 의해서는 19종의 화합물(총 화합물수의 55.9%)이 검출되었다. 이는 저분자량의 화합물 및 휘발성이 강한 화합물의 검출에는 P&T법의 검출감도가 더욱 높았으며, 그 반대의 경우는 SPME법의 검출감도가 높은 것으로 나타났다. 위 결과들을 바탕으로 할때 SPME법과 P&T법의 혼용은 시료의 휘발성 화합물의 검출에 있어서 상호 보완적인 관계가 있는 것으로

Table 1. Volatile compounds in red pepper powder by SPME method

| Compound | RI ²⁾ | Mean concentration (ng/g) ¹⁾ | | | | |
|--|------------------|---|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| | | Irradiation dose (kGy) | | | | |
| | | 0 | 1 | 3 | 5 | 10 |
| Hydrocarbons (7) | | | | | | |
| Dodecane* | 1199 | 612.4 ^{b3)} | 503.2 ^{ab} | 639.6 ^b | 503.4 ^{ab} | 316.9 ^a |
| Tridecane* | 1295 | 316.7 ^a | 354.3 ^a | 379.4 ^a | 414.9 ^a | 468.2 ^a |
| 2-Methyltridecane | 1348 | 1,820.1 ^a | 1,934.2 ^a | 2,069.8 ^a | 1,952.3 ^a | 2,218.9 ^a |
| Tetradecane | 1395 | 599.3 ^a | 556.3 ^a | 574.9 ^a | 547.2 ^a | 519.5 ^a |
| Tetradecene** | 1432 | 500.9 ^a | 456.8 ^a | 593.3 ^{ab} | 635.2 ^{ab} | 746.5 ^b |
| 3-Methyltetradecane | 1441 | 1,521.5 ^{ab} | 1,320.2 ^a | 2,846.9 ^c | 1,877.5 ^{ab} | 2,122.6 ^{bc} |
| Pentadecane* | 1493 | 491.9 ^a | 452.6 ^a | 578.4 ^a | 629.1 ^a | 633.2 ^a |
| Aldehydes (9) | | | | | | |
| Hexanal** | 1090 | 323.3 ^a | 354.3 ^a | 326.8 ^a | 1,032.3 ^b | 1,725.7 ^c |
| Nonanal | 1391 | 748.7 ^a | 837.7 ^a | 1,096.6 ^a | 962.8 ^a | 1,002.9 ^a |
| (E)-2-Octenal** | 1427 | 384.8 ^a | 395.5 ^a | 636.7 ^{ab} | 742.5 ^{bc} | 970.6 ^c |
| Benzaldehyde* | 1523 | 936.3 ^a | 1,380.1 ^{ab} | 1,205.3 ^{ab} | 1,280.3 ^{ab} | 1,638.5 ^b |
| (E)-2-Nonenal** | 1530 | — ⁴⁾ | 378.7 ^b | 632.5 ^c | 707.3 ^{cd} | 906.2 ^d |
| Methylbenzaldehyde | 1623 | 183.2 ^a | 197.4 ^a | 260.0 ^a | 198.9 ^a | 190.9 ^a |
| Dimethylbenzaldehyde | 1734 | 333.3 ^a | 293.5 ^a | 670.8 ^b | 355.0 ^a | 291.1 ^a |
| 2-Phenyl-2-butenal | 1939 | 81.3 ^a | 87.5 ^a | 91.4 ^a | 86.7 ^a | 108.9 ^a |
| Pentadecanal | 2035 | 202.0 ^a | 220.3 ^a | 242.1 ^a | 234.3 ^a | 234.0 ^a |
| Ketones (7) | | | | | | |
| 2,2,6-Trimethylcyclohexanone** | 1321 | — ^a | — ^a | — ^a | 239.6 ^b | 259.3 ^b |
| 6-Methyl-5-hepten-2-one | 1340 | 1,674.6 ^a | 1,613.3 ^a | 1,604.2 ^a | 1,598.5 ^a | 1,616.1 ^a |
| 2-Nonen-4-one | 1475 | 386.0 ^a | 326.4 ^a | 382.1 ^a | 362.8 ^a | 347.3 ^a |
| 3,5-Octadien-2-one | 1514 | 284.1 ^a | 308.7 ^a | 283.0 ^a | 296.2 ^a | 278.8 ^a |
| 6-Methyl-3,5-heptadien-2-one | 1588 | 928.0 ^a | 884.6 ^a | 914.2 ^a | 908.8 ^a | 871.0 ^a |
| Dihydro-β-ionone | 1829 | 84.8 ^{ab} | 63.1 ^a | 95.7 ^{ab} | 116.5 ^b | 88.6 ^{ab} |
| β-Ionone | 1944 | 706.0 ^a | 572.4 ^a | 977.2 ^b | 862.9 ^a | 804.7 ^a |
| Alcohols (2) | | | | | | |
| 2-Ethyl-1-hexanol | 1479 | 277.7 ^a | 277.8 ^a | 300.1 ^a | 285.7 ^a | 281.7 ^a |
| 2-Phenylethanol | 1874 | 88.1 ^a | 80.6 ^a | 93.6 ^a | 103.0 ^a | 101.0 ^a |
| Nitrogen-containing compounds (3) | | | | | | |
| Tetramethylpyrazine* | 1467 | 331.1 ^a | 304.3 ^a | 334.2 ^a | 373.8 ^a | 431.3 ^a |
| 2-Methyl-6-methylpyrazine | 1560 | 203.7 ^a | 206.5 ^a | 212.0 ^a | 219.5 ^a | 232.1 ^a |
| 2-Acetylpyrrole | 1987 | 240.5 ^a | 304.3 ^a | 262.4 ^a | 297.2 ^a | 245.6 ^a |
| Aromatic compounds (5) | | | | | | |
| Toluene* | 1046 | 2,407.6 ^b | 1,829.5 ^{ab} | 1,571.0 ^a | 1,632.7 ^a | 1,435.9 ^a |
| Ethylbenzene** | 1133 | 1,190.1 ^c | 803.6 ^b | 322.4 ^a | 410.0 ^a | 235.1 ^a |
| Xylene | 1190 | 1,032.6 ^a | 957.7 ^a | 691.1 ^a | 840.2 ^a | 962.4 ^a |
| C4-Alkylbenzene | 1349 | 207.5 ^{ab} | 186.3 ^a | 245.2 ^{ab} | 216.9 ^{ab} | 296.6 ^b |
| 1,3-Bis(1,1-dimethylethyl)benzene** | 1421 | — ^a | 193.3 ^a | 594.5 ^b | 834.1 ^b | 3,044.7 ^c |
| Terpenes and terpenoids (10) | | | | | | |
| β-Ocimene* | 1254 | 1,978.9 ^b | 1,725.6 ^{ab} | 1,747.0 ^{ab} | 1,224.8 ^a | 1,368.2 ^{ab} |
| α-Longipinene | 1461 | 185.6 ^a | 176.3 ^a | 222.6 ^a | 200.2 ^a | 193.0 ^a |
| Linalool | 1535 | 539.9 ^a | 487.3 ^a | 504.7 ^a | 534.6 ^a | 502.3 ^a |
| β-Elementene | 1581 | 353.0 ^a | 335.8 ^a | 461.7 ^a | 428.0 ^a | 439.3 ^a |
| β-Cyclocitral | 1617 | 1,081.9 ^a | 983.7 ^a | 1,806.4 ^b | 1,217.6 ^a | 1,021.0 ^a |
| α-Himachalene | 1637 | 710.2 ^a | 734.7 ^a | 723.9 ^a | 793.5 ^a | 780.2 ^a |
| γ-Himachalene | 1688 | 728.5 ^a | 762.6 ^a | 742.1 ^a | 732.8 ^a | 704.1 ^a |
| Safral | 1643 | 1,815.8 ^a | 2,332.8 ^{ab} | 2,841.3 ^b | 2,039.4 ^{ab} | 1,889.1 ^a |
| β-Himachalene | 1702 | 283.6 ^a | 232.3 ^a | 278.2 ^a | 225.8 ^a | 244.0 ^a |
| α-Selinene | 1718 | 235.5 ^a | 205.9 ^a | 293.8 ^a | 277.8 ^a | 198.3 ^a |
| Esters (5) | | | | | | |
| Hexyl-2-methyl butanoate | 1377 | 1,882.8 ^a | 1,836.9 ^a | 2,283.1 ^a | 2,150.0 ^a | 2,004.9 ^a |
| Methyl octanoate | 1385 | 412.3 ^a | 348.1 ^a | 359.5 ^a | 440.3 ^a | 420.4 ^a |
| Hexyl pentanoate | 1393 | 991.5 ^a | 971.4 ^a | 1,102.8 ^a | 1,085.0 ^a | 1,046.9 ^a |
| Hexyl hexanoate | 1507 | 461.5 ^a | 429.7 ^a | 503.1 ^a | 517.0 ^a | 512.3 ^a |
| Methyl salicylate | 1779 | 1,964.7 ^a | 1,971.0 ^a | 2,885.2 ^b | 2,151.8 ^{ab} | 2,245.1 ^{ab} |
| Miscellaneous compounds (3) | | | | | | |
| 2-Pentylfuran | 1234 | 354.1 ^a | 1,061.4 ^b | 969.5 ^b | 1,096.5 ^b | 771.5 ^b |
| 2-Acetylfuran | 1504 | 589.9 ^a | 612.7 ^a | 577.3 ^a | 510.5 ^a | 528.4 ^a |
| 5-Methylfurfural | 1572 | 128.8 ^a | 105.8 ^a | 122.5 ^a | 122.9 ^a | 149.3 ^a |

¹⁾ Mean concentration (ng/g) of each compound was calculated as a relative content to cyclopentanol concentration (I.S., 13.79 μg) put in sample (factor=1) (n=3).

²⁾ Retention index on Supelcowax 10TM (60 m length×0.25 mm id×0.25 μm film thickness, Supelco Co., USA) column.

³⁾ Means with same letter in row of each volatile compounds are not significantly different (p<0.05) by Duncan's multiple range test.

⁴⁾ Not detected.

*p<0.05, **p<0.01; Volatile compounds showing significant correlation with irradiation dose.

Table 2. Volatile compounds in red pepper powder by P&T method

| Compound | RI ² | Mean concentration (ng/g) ¹⁾ | | | | |
|-------------------------------------|-----------------|---|------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| | | Irradiation dose (kGy) | | | | |
| | | 0 | 1 | 3 | 5 | 10 |
| Hydrocarbons (2) | | | | | | |
| Tridecane* | 1295 | 173.0 ^{a3)} | 162.1 ^a | 188.4 ^a | 225.8 ^a | 232.1 ^a |
| Tetradecane | 1402 | 225.3 ^a | 238.6 ^a | 229.9 ^a | 248.2 ^a | 236.9 ^a |
| Aldehydes (4) | | | | | | |
| Propanal** | 803 | 597.5 ^a | 658.5 ^a | 859.6 ^{ab} | 184.4 ^b | 1,944.8 ^c |
| 2-Methylpropanal** | 807 | 7,151.7 ^a | 7,464.3 ^a | 8,329.5 ^a | 9,962.5 ^a | 1,4867.1 ^b |
| 2-Propenal** | 848 | 176.1 ^a | 251.6 ^a | 324.2 ^a | 549.7 ^b | 667.8 ^b |
| Hexanal** | 1090 | 2,427.8 ^a | 2,774.0 ^a | 2,002.6 ^a | 3,689.6 ^a | 8,846.8 ^b |
| Ketones (4) | | | | | | |
| 2-Butanone | 812 | 21,833.3 ^a | 23,629.9 ^a | 29,578.1 ^a | 22,109.9 ^a | 29,724.3 ^a |
| 6-Methyl-5-hepten 2-one | 1357 | 542.7 ^{ab} | 482.1 ^{ab} | 363.5 ^a | 397.9 ^a | 595.9 ^b |
| Nonanone | 1404 | 114.9 ^a | 97.2 ^a | 122.5 ^a | 120.7 ^a | 132.4 ^a |
| 2-Decanone | 1505 | 183.1 ^a | 179.9 ^a | 170.4 ^a | 189.6 ^a | 184.5 ^a |
| Alcohols (12) | | | | | | |
| 2-Propanol | 923 | 696.2 ^a | 1,090.2 ^{ab} | 1,378.9 ^b | 1,287.8 ^b | 1,223.2 ^b |
| Ethanol | 931 | 579.3 ^a | 648.8 ^a | 616.1 ^a | 739.5 ^a | 657.2 ^a |
| 2-Methyl-1-propanol | 1110 | 1,036.7 ^a | 1,162.7 ^a | 1,074.3 ^a | 1,209.0 ^a | 1,291.0 ^a |
| 2-Propen-1-ol | 1142 | 1,527.2 ^a | 1,579.3 ^a | 1,522.6 ^a | 1,549.7 ^a | 1,579.4 ^a |
| 1-Penten-3-ol* | 1162 | 753.2 ^a | 747.4 ^a | 794.6 ^a | 789.3 ^a | 763.1 ^b |
| 2-Methylbutanol | 1212 | 267.2 ^a | 229.8 ^a | 289.3 ^a | 253.0 ^a | 269.3 ^a |
| 3-Methylbutanol | 1215 | 543.6 ^a | 573.6 ^a | 592.5 ^a | 506.1 ^a | 530.2 ^a |
| Pentanol | 1255 | 571.6 ^a | 592.1 ^a | 551.1 ^a | 563.0 ^a | 598.6 ^a |
| 4-Methyl-1-pentanol | 1332 | 739.7 ^a | 793.2 ^a | 834.8 ^a | 848.0 ^a | 943.8 ^a |
| Hexanol** | 1360 | 372.3 ^a | 417.8 ^a | 402.9 ^a | 419.7 ^a | 636.3 ^b |
| 1-Octen-3-ol* | 1455 | 469.6 ^a | 478.9 ^a | 453.6 ^a | 530.8 ^a | 612.2 ^a |
| 2-Ethyl-1-hexanol | 1496 | 222.5 ^a | 259.4 ^a | 234.7 ^a | 225.6 ^a | 263.7 ^a |
| Aromatic compounds (7) | | | | | | |
| Benzene | 940 | 442.6 ^a | 402.3 ^a | 469.4 ^a | 442.1 ^a | 473.1 ^a |
| Toluene | 1049 | 5,358.2 ^a | 5,509.1 ^a | 5,898.9 ^a | 5,710.3 ^a | 5,282.0 ^a |
| Ethylbenzene | 1134 | 793.7 ^b | 398.9 ^a | 369.1 ^a | 308.2 ^a | 384.6 ^a |
| <i>p</i> -Xylene | 1140 | 620.7 ^a | 462.1 ^a | 479.9 ^a | 423.6 ^a | 498.1 ^a |
| <i>m</i> -Xylene | 1145 | 2,266.0 ^a | 2,193.3 ^a | 1,984.4 ^a | 2,084.1 ^a | 2,060.0 ^a |
| <i>o</i> -Xylene** | 1185 | 50.7 ^a | 290.7 ^b | 298.5 ^b | 245.5 ^b | 776.6 ^c |
| 1,3-Bis(1,1-dimethylethyl)benzene** | 1421 | - ^{4)a} | - ^a | - ^a | 12.7 ^a | 86.4 ^b |
| Terpenes (2) | | | | | | |
| β -Ocimene | 1244 | 340.3 ^{ab} | 315.9 ^{ab} | 339.1 ^{ab} | 441.2 ^b | 248.8 ^a |
| <i>p</i> -Cymene* | 1258 | 45.1 ^b | 19.1 ^a | 27.6 ^a | 22.8 ^a | 17.3 ^a |
| Esters (2) | | | | | | |
| Methyl acetate* | 831 | 13,110.2 ^a | 17,256.8 ^{ab} | 22,246.2 ^b | 24,125.6 ^b | 23,729.5 ^b |
| Ethyl acetate** | 895 | 4,060.5 ^a | 3,515.7 ^a | 3,672.4 ^a | 3,269.4 ^a | 6,881.7 ^b |
| Miscellaneous compound (1) | | | | | | |
| Dimethyl disulfide** | 1079 | 216.7 ^a | 225.8 ^a | 267.4 ^a | 330.2 ^a | 477.5 ^b |

¹⁾Mean concentration (ng/g) of each compound was calculated as a relative content to cyclopentanol concentration (I.S., 13.79 μ g) put in sample (factor-1) (n=3).

²⁾Retention index on Supelcowax 10TM (60 m length \times 0.25 mm id \times 0.25 μ m film thickness, Supelco Co., USA) column.

³⁾Means with same letter in row of each volatile compounds are not significantly different (p<0.05) by Duncan's multiple range test.

⁴⁾Not detected.

*p<0.05, **p<0.01; Volatile compounds showing significant correlation with irradiation dose.

판단되었다.

방사선 조사에 의한 휘발성 화합물의 영향

각 추출방법에 의해 분석된 휘발성 화합물의 함량은 대부분 방사선 조사에 의해 증가하는 경향을 나타내었으나 통계 분석(Duncan's multiple range analysis)결과, 비조사된 시료의 휘발성 화합물의 함량과 조사된 시료에서 검출된 함량

간에는 대부분 큰 유의적 차이를 보이지 않았다(Table 1, Table 2). 하지만 각 휘발성 화합물의 조사선량에 따른 함량과 방사선 조사선량 간의 Pearson 상관분석을 수행한 결과, SPME법 및 P&T법에 의해 각각 14종의 화합물이 방사선 조사선량과 유의적인 상관성(p<0.01 또는 p<0.05)이 있는 것으로 나타났다(Table 1, Table 2). 이 중 tridecane, hexanal

및 1,3-bis(1,1-dimethylethyl)benzene 등의 3종의 화합물은 두 추출방법으로부터 공통적으로 유의적인 상관성($p < 0.01$ 또는 $p < 0.05$)을 가지는 화합물이었다. 한편 dodecane, toluene, ethylbenzene β -ocimene(이상 SPME법) 및 *p*-cymene(P&T법) 등 5종의 화합물은 방사선 조사선량과 유의적인 음의 상관관계($p < 0.01$ 또는 $p < 0.05$)를 나타내었다. 위 5종의 화합물은 방사선 조사에 의해 분해되거나 다른 화합물의 전구체로 사용된 것으로 추정되었다. 그 외에 SPME법에 의한 7종의 화합물(tetradecene, pentadecane, (E)-2-octenal, benzaldehyde, (E)-2-nonenal, 2,2,6-trimethylcyclohexanone, tetramethylpyrazine) 및 P&T법에 의한 10종의 화합물(propanal, 2-methylpropanal, 2-propenal, 1-penten-3-ol, hexanol, 1-octen-3-ol, *o*-xylene, methyl acetate, ethyl acetate, dimethyl disulfide)들은 방사선 조사선량과 유의적인 양의 상관관계($p < 0.01$ 또는 $p < 0.05$)를 가지고 있었다.

따라서 위의 결과들로부터 SPME법과 P&T법에 의해 총 25종의 화합물이 고춧가루에서 방사선 조사에 의해 영향을 받는 휘발성 화합물들로 구명되었다. 한편, 방사선 조사선량과 유의적 양의 상관성을 나타낸 총 20종의 휘발성 화합물중 16종이 탄화수소류, 알데히드류, 케톤류, 알콜류 및 에스테르화합물류로 구성되어 있어, 고춧가루에서 검출된 휘발성 화합물중 위 5종의 화합물류가 다른 화합물류에 비해 방사선 조사에 민감한 것으로 판단되었다. 이와 같은 결과는 육류(20,21), 견과류(22) 및 버섯류(23,24)를 포함한 방사선 조사식품류에 대한 실험결과와 동일한 경향이었다. 탄화수소류, 알데히드류, 케톤류, 알콜류 및 에스테르화합물류는 주요 지방산화 생성물이며, 방사선 조사과정중 생성된 free radical에 의해 지방산화가 촉진될 수 있는 것으로 알려져 있다(25). 또한 알데히드류는 방사선 조사에 의한 아미노산의 분해에 의해서도 생성가능한 것으로 보고되어 있다(19). 하지만 현재까지 탄화수소류를 제외한 방사선 조사에 의한 휘발성 화합물의 생성메카니즘은 완전하게 밝혀져 있지 않은 상태이다.

방사선 조사 표지물질의 선정

방사선 조사 고춧가루의 판별을 위한 방사선 휘발성 표지물질의 선정을 위해, 본 연구에서는 두가지 조건을 설정하였다. 첫 번째는 방사선 조사선량과 화합물의 함량간에 유의적인 상관관계를 가지면서 회귀분석에 의한 결정계수(R^2)가 최소 0.80 이상을 가져야 하는 것이다. 이는 휘발성 표지물질의 함량으로부터 시료의 방사선 조사선량을 추정하기 위한 직선방정식의 적합성을 마련하기 위한 것이었다. 두 번째는 비조사된 시료(0 kGy)에서는 검출되지 않아야 한다는 것이다. 우선 방사선 조사선량과 유의적 상관관계를 보여주었던 25종의 화합물에 대한 결정계수를 산출한 결과 $R^2 > 0.80$ 을 나타낸 화합물은 SPME법과 P&T법에 의해 공통적으로 선정된 1,3-bis(1,1-dimethylethyl)benzene($R^2 > 0.80$)을 포함

하여 SPME법에 의한 hexanal($R^2=0.86$)과 P&T법에 의한 propanal($R^2=0.86$) 및 2-propenal($R^2=0.81$) 등 총 4종이었다(Table 3). 하지만 1,3-bis(1,1-dimethylethyl)benzene을 제외한 모든 휘발성 화합물은 비조사된 시료에서 검출됨으로서(Table 1, Table 2) 방사선 조사 표지물질로서는 부적합한 것으로 판단되었다. 그 외 SPME법으로부터 검출된 2,2,6-trimethylcyclohexanone($R^2=0.73$)은 비조사된 시료에서는 검출되지는 않았으나 결정계수 조건을 만족시키지 못하였으며, 저장중 지방산화 등에 의해 비조사된 시료로부터 생성될 가능성이 있는 케톤류이므로 방사선 조사 표지물질로서는 부적합한 것으로 판단되었다. 따라서 고춧가루의 휘발성 화합물중 1,3-bis(1,1-dimethylethyl)benzene만이 잠정적으로 방사선 조사 휘발성 표지물질로 추정되었다. 1,3-Bis(1,1-dimethylethyl)benzene은 방사선 조사과정중 형성된 methyl radical과 xylene radical간의 연속적 결합과정을 통해 형성된 것으로 추정되었지만 생성메카니즘에 대해서는 지속적인 연구가 필요한 것으로 판단되었다.

한편 위에서 SPME법과 P&T법은 고춧가루의 휘발성 화합물의 검출에는 서로 보완적인 결과를 보여주었지만 1,3-bis

Table 3. Determination coefficient of irradiation-induced volatile compounds

| Compound ¹⁾ | RI ²⁾ | R ^{2 3)} |
|-----------------------------------|------------------|-------------------|
| SPME method | | |
| Toluene | 1046 | 0.34 |
| Hexanal | 1090 | 0.86 |
| Ethylbenzene | 1133 | 0.59 |
| Dodecane | 1199 | 0.44 |
| β -Ocimene | 1254 | 0.31 |
| Tridecane | 1295 | 0.38 |
| 2,2,6-Trimethylcyclohexanone | 1321 | 0.73 |
| 1,3-Bis(1,1-dimethylethyl)benzene | 1421 | 0.89 |
| (E)-2-Octenal | 1427 | 0.77 |
| Tetradecene | 1432 | 0.48 |
| Tetramethylpyrazine | 1467 | 0.33 |
| Pentadecane | 1493 | 0.27 |
| Benzaldehyde | 1523 | 0.39 |
| (E)-2-Nonenal | 1530 | 0.71 |
| P&T method | | |
| Propanal | 803 | 0.86 |
| 2-Methylpropanal | 807 | 0.73 |
| Methyl acetate | 831 | 0.39 |
| 2-Propenal | 848 | 0.81 |
| Ethyl acetate | 895 | 0.47 |
| Dimethyl disulfide | 1079 | 0.76 |
| Hexanal | 1090 | 0.77 |
| 1-Penten-3-ol | 1162 | 0.32 |
| <i>o</i> -Xylene | 1185 | 0.77 |
| <i>p</i> -Cymene | 1258 | 0.33 |
| Tridecane | 1295 | 0.38 |
| Hexanol | 1360 | 0.52 |
| 1,3-Bis(1,1-dimethylethyl)benzene | 1421 | 0.82 |
| 1-Octen-3-ol | 1455 | 0.28 |

¹⁾These were selected from Table 1 and Table 2.

²⁾Retention index.

³⁾Determination coefficient which was calculated by regression analysis using SPSS statistical package.

(1,1-dimethylethyl)benzene을 기준으로 두 추출방법을 비교하였을 때, P&T법에 의해서는 5 kGy의 조사선량부터 검출되기 시작하였고, 12.7 ng/g으로 매우 낮은 검출함량을 나타내었다. 반면에, SPME법에 의해서는 1 kGy(193.3 ng/g)부터 검출되기 시작함으로써 SPME법이 P&T법에 비해 검출감도가 더 우수한 것으로 판단되었고, 경제적인 면과 추출 과정 및 분석시간을 고려할 때 1,3-bis(1,1-dimethylethyl)benzene의 검출에는 SPME법에 더욱 우수한 것으로 판단되었다. 따라서 앞으로 SPME법을 바탕으로 고춧가루에서 1,3-bis(1,1-dimethylethyl)benzene의 저장중 안정성 검증, 다른 w제조회사 제품을 이용한 객관성 시험, 표준물질을 이용한 정량분석에 의한 표준곡선의 작성 및 표준곡선에 의한 예측치와 실측치의 적합성 검증 등에 관한 지속적인 연구가 필요하다고 판단되었다. 특히 ESR에 의한 방사선 조사된 향신료의 검지는 약 3개월 후에는 검지감도가 낮아지는 단점이 있으므로, 저장실험에 의해 1,3-bis(1,1-dimethylethyl)benzene의 장기간의 지속적인 검출가능성을 구명한다면 ESR법 등과 함께 방사선 조사된 고춧가루의 검지법으로 이용가능하다고 추정되었다.

요 약

방사선 조사된 고춧가루의 휘발성 화합물로부터 방사선 조사 표지물질의 선정에 의한 새로운 검지방법의 개발 가능성을 검토하기 위해, 각 선량별(0, 1, 3, 5, 10 kGy)로 조사된 고춧가루를 시료로 하여 SPME법 및 P&T법으로 휘발성 화합물을 추출한 후 GC/MS법으로 분석하였다. 그 결과 SPME법 및 P&T법에 의해 각각 51종과 34종의 휘발성 화합물이 검출되었다. 이중 방사선 조사선량과 유의적 상관성($p < 0.05$ 또는 $p < 0.01$)을 가지는 총 25종의 화합물이 SPME법 및 P&T법에 선별되었으며 이는 주로 탄화수소류(4종; dodecane, tridecane, tetradecane, pentadecane), 알데히드류(7종; propanal, 2-methylpropanal, 2-propenal, hexanal, (E)-2-octenal, benzaldehyde, (E)-2-nonenal), 케톤류(1종; 2,2,6-trimethyl-cyclohexanone), 알콜류(3종; 1-penten-3-ol, hexanol, 1-octen-3-ol), 방향족화합물류(4종; toluene, ethylbenzene, o-xylene, 1,3-bis(1,1-dimethylethyl)benzene), 에스테르 화합물류(2종; methyl acetate, ethyl acetate) 및 기타 화합물(4종; *p*-cymene, tetramethyl-pyrazine, dimethyl disulfide, β -ocimene)로 구성되어 있었다. 하지만 방사선 조사선량과 화합물의 함량 간의 회귀분석에 의한 결정계수(R^2) 0.80 이상을 나타내며, 방사선 조사된 시료에서만 검출되는 조건을 만족하는 화합물은 1,3-bis(1,1-dimethylethyl)benzene 1종 뿐이었으며, 1,3-bis(1,1-dimethylethyl)benzene이 SPME법과 P&T법에 의한 고춧가루의 방사선 조사 판별을 위한 휘발성 표지물질로 선정되었다.

감사의 글

본 연구는 2003년도 부산지방식품의약품안전청 용역연구 개발사업(과제번호: 03172기본사951)에 의하여 수행된 연구 결과의 일부이며, 연구비 지원에 감사드립니다.

문 헌

1. Byun MW, Lee JW. 2003. Application of irradiation technology for food safety and security. *Food Science and Industry* 36: 25-41.
2. 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.
3. 정형욱, 핸디펠리세, 권중호. 1999. 방사선 조사식품의 검지방법 연구. *식품산업* 148: 55-71.
4. Kwon JH. 2003. Commercialization of food irradiation technology and the identification of irradiated foods. *Food Science and Industry* 36: 50-55.
5. Korean Food and Drug Administration. 2004. Food Code. <http://www.kfda.go.kr>.
6. Korean Customs Service. 2004. Trade Statistics. <http://www.customs.go.kr>.
7. Bruhn CM. 1995. Consumer attitudes and market response to irradiated food. *J Food Protect* 58: 175-181.
8. Mammon A, Zaheer A, Abu-Abdullah S. 1996. Variation in thermoluminescence of irradiated brands of foodstuffs. A test for hygienic quality. *Radiat Phys Chem* 48: 683-687.
9. Wiranen G, Sjöberg, AM. 1993. A microbiological method (DEFT/APC) for the identification of irradiation of spices and seafood. In *Processing of the workshop on recent advances on detection of irradiated food*. The European Communities, Belgium. p 25-34.
10. Morishita N, Kume T, Kawakami W, Ishigaki I. 1988. Identification of irradiated pepper by ESR measurement. *Food Irrad Japan* 23: 28-32.
11. Hayashi T, Todoriki S, Kohyama K. 1994. Irradiation effects on pepper starch viscosity. *J Food Sci* 59: 118-120.
12. Nam HS, Yang JS. 2001. Detection of gamma-irradiated spices by ESR spectroscopy. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 30: 239-242.
13. Han JE, Lee EJ, Yang JS. 2003. Detection of gamma-irradiation treatment in imported spices by ESR spectroscopy. *Korean J Food Sci Technol* 35: 1060-1063.
14. 양재승. 1997. 일반식품중 조사식품의 검출법. *식품과학과 산업* 30(2): 121-130.
15. Ahn DU, Jo C, Olson DG. 2000. Analysis of volatile components and the sensory characteristics of irradiated raw pork. *Meat Sci* 54: 209-215.
16. 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.
17. Cha YJ, Kim H, Park SY, Kim SJ, Yoo YJ. 2000. Identification of irradiation-induced volatile flavor compounds in beef. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 29: 1042-1049.
18. Cha YJ, Kim H, Park SY, Cho WJ, Yoon SS, Yoo YJ. 2000. Identification of irradiation-induced volatile flavor compounds in chicken. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 29: 1050-1056.
19. Kim H, Cho WJ, Jung YJ, Lee YM, Jeong EJ, Yoo YJ, Byun MW, Cha YJ. 2002. Irradiation-induced volatile compounds in irradiated chicken by P&T method. *J Korean Soc Food*

- Sci Nutr* 31: 958-984.
20. Patterson RLS, Stevenson MH. 1995. Irradiation-induced off-odour in chicken and its possible control. *Brit Poultry Sci* 36: 425-441.
21. Kim YH, Nam KC, Ahn DU. 2002. Volatile profiles, lipid oxidation and sensory characteristics of irradiated meat from different animal species. *Meat Sci* 61: 257-265.
22. Bhattacharjee P, Singhal RS, Gholap AS, Variyar PS, Bongirwar DR. 2003. Hydrocarbons as marker compounds for irradiated chashew nuts. *Food Chem* 80: 151-157.
23. Mau JL, Hwang SJ. 1997. Effect of γ -irradiation on flavor compounds of fresh mushrooms. *J Agric Food Chem* 45: 1849-1852.
24. Yang MS, Chyau CC, Horng DT, Yang JS. 1998. Effects of irradiation and drying on volatile components of fresh shiitake (*Lentinus edodes* Sing). *J Sci Food Agric* 76: 72-76.
25. Nam KC, Min BR, Yan H, Lee EJ, Mendonca A, Wesley I, Ahn DU. 2003. Effect of dietary vitamin E and irradiation on lipid oxidation, color, and volatiles of fresh and previously frozen turkey breast patties. *Meat Sci* 65: 513-521.

(2004년 11월 11일 접수; 2005년 1월 29일 채택)