

## 전자선 조사한 건조 멸치류에서 유도된 지방분해산물의 분석

홍영신 · 김경수

조선대학교 식품영양학과

### Comparison of Radiation-Induced Hydrocarbons in Dried Anchovies by Electron-Beam Irradiation

Young Shin Hong and Kyong Su Kim

Department of Food and Nutrition, Chosun University

**ABSTRACT** Radiation-induced hydrocarbon contents of dried anchovy, jiri anchovy, and large-eyed herring were evaluated following electron-beam irradiation at doses of 1, 3, 5, 7, and 10 kGy. GC/MS identification of the induced hydrocarbons by irradiation was conducted after lipid separation by soxtec, followed by florisil column chromatography. 1-Tetradecene (C<sub>14:1</sub>) and pentadecane (C<sub>15:0</sub>) derived from palmitic acid, 1-hexadecene (C<sub>16:1</sub>) and heptadecane (C<sub>17:0</sub>) from stearic acid, and 8-heptadecene (C<sub>17:1</sub>) and 1,7-hexadecadiene (C<sub>16:2</sub>) from oleic acid were the major induced hydrocarbons in irradiated dried anchovy, jiri anchovy, and large-eyed herring samples. At the same irradiation dose, concentration of induced hydrocarbons differed from fatty acid composition and increased in accordance with radiation dose level. Radiation-induced hydrocarbons, such as 1-tetradecene (C<sub>14:1</sub>), 1-hexadecene (C<sub>16:2</sub>), 8-heptadecene (C<sub>17:1</sub>), and 1,7-hexadecadiene (C<sub>16:2</sub>), were confirmed as irradiation marker compounds. Therefore, these marker compounds could be used to distinguish electron-beam irradiated dried anchovy, jiri anchovy, and large-eyed herring from non-irradiated ones.

**Key words:** electron beam, anchovies, hydrocarbons, GC-MS

## 서 론

멸치(*Engraulis japonica*)는 회유성 부어류에 속하며 우리나라 총 어류 생산량의 32%로 경제적 가치가 높은 어종으로 남해 연안으로 집안 회유하여 산란 후 남해 전역에 주로 분포한다(1). 멸치는 필수아미노산과 기능성 성분이 다량 함유된 우수한 해양 식량자원으로 인간의 식이로서 중요한 역할을 하는 것으로 알려져 있다(2). 특히 관상동맥질환의 예방과 혈압조절에 도움이 되는 다가불포화지방산(PUFAs)인 DHA와 EPA의 함량이 높아 국민 건강 증진을 위한 식품으로 이용되고 있다(3,4). 멸치의 생산량은 기선권형망, 유자망, 정치망, 부망, 저인망 등의 방법으로 2000년대 이후 연간 20만 톤에서 최고 29만 톤 정도 어획되는 풍부한 수산자원이다(5). 그러나 멸치는 육조직이 연약하며, 사후변화에 영향을 주는 단백질 분해효소인 cathepsin L과 chymotrypsin의 활성이 강력하여 신선도 저하가 빠르게 진행되어 저장성을 위해 마른 멸치 및 젓갈 형태로 이용된다(6). 마른 멸치는 어획한 후 수세와 자숙의 과정을 거쳐 건조하는 자건

품과 멸치에 아무런 처리 없이 천일건조 하는 소건품 그리고 건조과정에서 비교적 품질저하가 적은 냉풍건조에 의해 제조되어 판매되고 있다(7,8). 마른 멸치는 저장과 유통과정에서 지질의 산화 및 갈변 등으로 향미가 저하되고 영양가의 손실과 외관이 손상되어 제품의 가치가 감소되며(9), 특히 멸치에 함유되어 있는 다가불포화지방산이 산화되어 저급 카르보닐 화합물이 생성되어 갈변과 off-flavor를 일으켜 품질의 저하가 일어나기 쉬운 단점이 있다(10). 또한 제조과정에서 주로 수작업으로 이루어지면서 살균을 위해 자숙 등 열처리 시 제품의 색상이 변하기 때문에 미생물을 제어하기가 어렵다(11). 미생물의 발육을 억제하기 위하여 건조과정 이외에 이산화황과 소르빈산과 같은 식품첨가물들이 사용되고 있으며, 갈변 방지와 방부 효과를 위해서 첨가제들이 기준치 이상으로 사용되고 있는 등 문제점들이 보고되고 있다(12). 마른 멸치를 포함한 건어포류는 가격 경쟁력이 높은 고온다습한 동남아시아에서 수입하고 있어 비위생적인 제조공정과 수입 후 비위생적인 유통과정에 의해서 소비자들의 건강이 위협받고 있다(11). 최근 이런 문제점들의 해결 방안으로 비가열 살균(non-thermal pasteurization) 방법으로서 식품의 고유 성분에는 영향을 주지 않고 살균 가능한 방사선조사 기술이 활용되고 있다(13). 식품에 사용이 가능한 조사선원(radiation sources)으로 방사성동위원소(<sup>60</sup>Co)

Received 3 November 2014; Accepted 2 December 2014

Corresponding author: Kyong Su Kim, Department of Food and Nutrition, Chosun University, Gwangju 501-759, Korea  
E-mail: kskim@chosun.ac.kr, Phone: +82-62-230-7724

에서 발생하는 감마선, 전자선가속기(electron accelerator)에 의해 발생하는 전자선(10 MeV 이하), 기계적으로 발생하는 X선(5 MeV 이하) 3가지가 있다(14). 방사선조사에 대한 안전성은 IAEA 및 FDA에서 승인하여 세계적으로 그 이용성이 확대되어 현재 56개국에서 조사가 허용되고 있다(15,16).

감마선은 투과력이 높아 식품이 포장된 상태에서 처리가 가능하지만 조사 시 많은 시간이 소요되어 에너지 효율이 낮으며, 소비자에게 방사성동위원소에 대한 불안감을 주고 있다. 반면 전자선은 투과도는 낮지만 짧은 처리시간으로 대량 제품을 연속적으로 조사할 수 있고 전기적으로 발생시키기 때문에 소비자의 수용성이 높아 미국 등 선진국에서 전자선 이용률이 증가하고 있으며, 우리나라도 2012년 전자선 조사가 허용되었다(17,18). 지금까지 건멸치와 관련된 연구로서 건멸치의 정미성분(19) 및 핵산관련 물질 함량(20), 지방산 조성(21), 소건멸치의 품질특성(22), 포장방법 및 탈산소제 첨가에 의한 저장 중 품질안전성(23-25) 등이 있으며, 감마선을 이용한 저장 연구와 건멸치의 방사선조사 여부 검지에 관한 연구가 보고된 바 있다(26-28). 그러나 전자선에 관한 연구는 미비한 실정이다. 따라서 본 연구는 전자선 조사 여부의 확인을 위하여 전자선 조사 시 유도 생성된 지방분해산물을 분석하여 전자선 조사 여부 확인마커로 활용하고자 하였다.

## 재료 및 방법

### 재료

본 실험에 사용한 시료는 건조된 국멸치(평균 길이 7.7 cm, 무게 2 g 내외), 지리멸치(평균 길이 1.5 cm, 무게 0.02 g 내외), 밴댕이(평균 길이 12 cm, 무게 3 g 내외)는 광주지역 채래시장에서 구입하였다. 시료는 low density polyethylene(LDPE) bag에 담아 진공 포장한 후 한국원자력연구소 내 electron-beam accelerator(Model ELV-4, 2.5 MeV, EB-Tech., Ltd., Daejeon, Korea)를 이용하여 가속 전류 2~8 mA, beam dimension 600 mm(length)×600 mm(width), velocity 5~10 m/min의 선량률로 총 흡수선량이 1, 3, 5, 7 및 10 kGy가 되도록 조사한 후 cellulose triacetate(CTA) dosimeter로 흡수선량을 확인하였다. 비조사 시료와 조사된 시료들은 -18°C로 냉동 저장하면서 실험에 사용하였다.

### 시약

본 실험에 사용한 지방분해산물인 hydrocarbon류의 standard 및 모든 시약은 독일 TeLA사(Karlsruhe, Germany)와 미국 Sigma Aldrich사(St. Louis, MO, USA)로부터 구입하였으며, 지방추출 및 chromatography에 사용한 n-hexane 등 유기용매는 HPLC grade용으로 구입하였다. 이를 다시 wire spiral packed double distilling(Norm-

schliff, Geratebau, Germany) 장치를 이용하여 재증류한 후 사용하였다. Florisil(60~100 mesh)은 Fisher Scientific(Waltham, MA, USA) 제품을 구입하여 550°C 회화로에서 하루 저녁 동안 태운 뒤 desiccator에서 방냉하였다. 그 후 hydrocarbon류의 분리를 위해 3% 물을 가한 뒤 20분 동안 균질화하고 12시간 이상 방치한 후 불활성화시켜 충전제로 사용하였다.

### 지방추출

조사선량별 시료 5 g과 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 혼합하여 다공성 thimble에 넣고 Soxtec HT2(Foss, Nanterre, France) 장치에서 약 50 mL의 추출용매 n-hexane을 extraction cup에 가하고 extraction unit에 넣어서 지방을 추출하였다. 지방 추출은 rinsing 및 boiling 단계를 자동으로 하고, solvent recovery까지 45분이 소요되었다. 추출용액은 rotary vacuum evaporator(Büchi, Flawil, Switzerland)와 N<sub>2</sub> gas를 이용하여 용매를 제거한 후 냉동 저장하여 실험 시료로 사용하였다.

### 지방산 조성 분석

건조된 멸치류의 추출된 조지방을 Metcalf 등(29)의 방법에 따라 1 N KOH/EtOH로 검화한 후 14% BF<sub>3</sub>-MeOH를 가하여 methyl ester화시킨 다음 GC(Varian star 3400 CX, Varian, Santa Clara, CA, USA)로 분석하였다. Column은 DB-FFAP 122-3232(30 m×0.25 mm I.D., 0.25 µm film; J&W Scientific, Folsom, CA, USA)를 사용하였고 carrier gas는 고순도 N<sub>2</sub>를 사용하였으며, injector와 detector의 온도는 각각 240°C와 250°C로 하였다. Temperature program은 150°C(2 min)에서 180°C(5 min)까지 5°C/min으로 승온시킨 후 8°C/min으로 240°C(29.5 min)로 하였다. 시료는 split ratio 1:20으로 1 µL를 주입하였다. GC에서 분석된 각 지방산의 peak 확인은 standard의 relative retention time을 기준으로 한 후 지방산들의 조성비는 백분율(%)로 표시하였다.

### Hydrocarbon류의 분리

불활성화시킨 florisil 25 g을 200×20 mm chromatography column에 충전한 후, 추출한 지방 1 g에 정량분석을 위해 I.S(internal standard)로서 1 mL n-eicosane(4 µg/mL n-hexane)을 첨가하여 충전된 column에 가한 뒤 60 mL n-hexane을 용리용매로 이용하여 hydrocarbon류를 분리하였다. 이 용리용매는 335 mBar와 40°C 조건 하에서 rotary vacuum evaporator를 이용하여 2 mL까지 농축한 후 이를 0.5 mL까지 질소로 농축하여 GC/MS를 이용하여 분석하였다(30).

### Hydrocarbon류의 GC/MS 분석

분리된 hydrocarbon류는 GC/MS(QP-5050, Shimadzu,

**Table 1.** Fatty acids compositions of dried anchovy and jiri anchovy and large eyed herring (unit: % dried fat)

Fatty acid	Anchovy	Jiri anchovy	Large eyed herring
Myristic acid (C <sub>14:0</sub> )	9.6	7.5	8.3
Palmitic acid (C <sub>16:0</sub> )	22.4	23.1	24.6
Palmitoleic acid (C <sub>16:1</sub> )	9.4	11.4	8.7
Stearic acid (C <sub>18:0</sub> )	6.3	5.8	6.0
Oleic acid (C <sub>18:1</sub> )	8.9	7.6	10.2
Linoleic acid (C <sub>18:2</sub> )	2.8	2.2	1.3
Eicosenoic acid (C <sub>20:1</sub> )	1.7	1.3	0.8
Eicosapentaenoic acid (C <sub>20:5</sub> )	18.9	21.3	20.5
Docosaheptaenoic acid (C <sub>22:6</sub> )	20.0	19.8	19.6
Total	100	100	100
TSFA <sup>1)</sup>	38.3	36.4	38.9
TUSFA <sup>2)</sup>	61.7	63.6	61.1

<sup>1)</sup>Total saturated fatty acid.

<sup>2)</sup>Total unsaturated fatty acid.

Tokyo, Japan)를 사용하였으며 시료의 이온화는 electron impact ionization(EI) 방법으로 행하였다. GC/MS 분석조건은 ionization 전압은 70 eV로 하였고 injector와 ion source 온도는 각각 250°C로 하였다. Carrier gas는 helium을 사용하여 이동상의 유속은 1.0 mL/min으로 설정하였다. 또한 분석할 분자량의 범위는 40~350(m/z)으로 설정하였다. Capillary column은 DB-5(0.32 mm i.d×30 m L., 0.25 µm, J&W Scientific)를 이용하였다. Temperature program은 60°C에서 170°C까지 25°C/min 속도로, 205°C까지 2°C/min 속도로 승온시키고, 다시 270°C까지 10°C/min 속도로 승온시켰다. Hydrocarbon류 분석을 위해 split ratio는 1:20으로 시료 1 µL를 주입하고 초기 2분 동안은 splitless 조건으로 하였다(31).

## 결과 및 고찰

### 건조된 멸치류의 지방산 조성

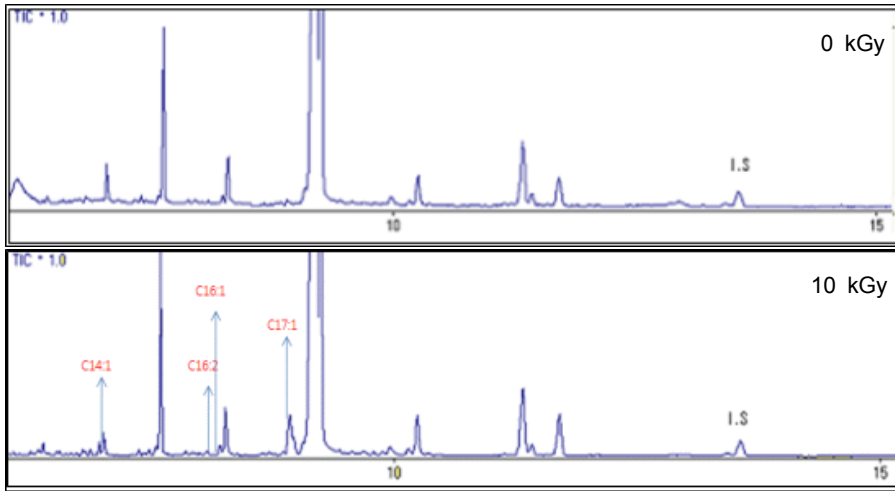
건조된 국멸치, 지리멸치, 밴댕이의 주요 지방산 조성은 Table 1에 나타난 것과 같이 myristic acid(C<sub>14:0</sub>), palmitic acid(C<sub>16:0</sub>), palmitoleic acid(C<sub>16:1</sub>), stearic acid(C<sub>18:0</sub>), oleic acid(C<sub>18:1</sub>), EPA(C<sub>20:5</sub>) 및 DHA(C<sub>22:6</sub>)가 함유되어 있었다. 멸치류에서 가장 높게 검출된 palmitic acid는 각각 22.4%, 23.1% 및 24.6%로 건조된 밴댕이가 국멸치와 지리멸치보다 많은 함량을 나타내었고, stearic acid는 6.3%, 5.8%, 6.0%로 나타났으며, 건조된 국멸치에 좀 더 많은 함유량을 보였다. 건조된 국멸치, 지리멸치 및 밴댕이의 포화 지방산 함량은 큰 차이가 없었으며, 불포화지방산은 주로 EPA(C<sub>20:5</sub>) 및 DHA(C<sub>22:6</sub>)의 함량이 높았다. 불포화지방산 중 oleic acid(C<sub>18:1</sub>)는 건조된 밴댕이에 10.2%로 국멸치와 지리멸치보다 많은 함량으로 확인되었다.

### 전자선 조사된 건조 멸치류에서 생성된 hydrocarbon류

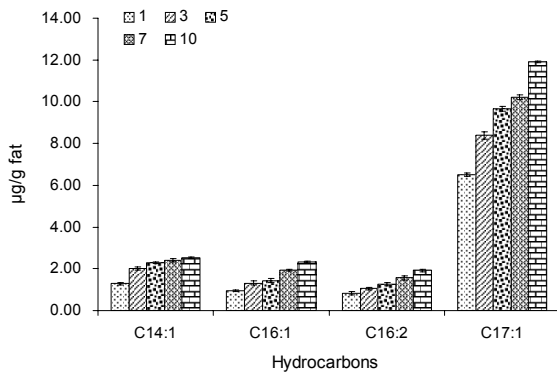
전자선 조사된 건조 멸치류의 주요 지방산인 palmitic acid(C<sub>16:0</sub>)와 stearic acid(C<sub>18:0</sub>) 및 oleic acid(C<sub>18:1</sub>)로부터 6종의 hydrocarbon류가 확인되었으며 조사선량에 따라 hydrocarbon류의 생성량은 증가하였다. 확인된 hydrocarbon류 중 heptadecane(C<sub>17:0</sub>)이 가장 많이 동정되었으며 다음으로 pentadecane(C<sub>15:0</sub>), 8-heptadecene(C<sub>17:1</sub>), 1-tetradecene(C<sub>14:1</sub>), 1-hexadecene(C<sub>16:1</sub>), 1,7-hexadecadiene(C<sub>16:2</sub>) 순으로 나타났다. 이 결과는 Hwang 등(32), Noh 등(33)의 연구 결과와 유사하였다. 전자선 조사된 건조 멸치류의 지방분해산물 중 heptadecane(C<sub>17:0</sub>)과 pentadecane(C<sub>15:0</sub>)은 유기용매에서 기인한 것으로 판단되어 전자선 조사 여부를 판단할 수 있는 marker로서 유용하지 않을 것으로 사료되며, 8-heptadecene(C<sub>17:1</sub>), 1-tetradecene(C<sub>14:1</sub>), 1-hexadecene(C<sub>16:1</sub>), 1,7-hexadecadiene(C<sub>16:2</sub>)은 건조된 멸치류의 전자선 조사 여부를 판단할 수 있는 지표로 이용 가능성을 확인하였다. 건조된 멸치류의 지방산 중 linoleic acid(C<sub>18:2</sub>)와 EPA(C<sub>20:5</sub>) 및 DHA(C<sub>22:6</sub>)로부터 생성되는 hydrocarbon류의 표준물질(standard material)은 산업적으로 제공되지 않아 표준 marker로 사용할 수 없었다.

### 전자선 조사된 건조 국멸치에서 생성된 hydrocarbon류

건조된 국멸치의 지방산 조성을 분석한 결과를 Table 1에 나타내었으며, 주요 지방산은 myristic acid(C<sub>14:0</sub>), palmitic acid(C<sub>16:0</sub>), palmitoleic acid(C<sub>16:1</sub>), stearic acid(C<sub>18:0</sub>), oleic acid(C<sub>18:1</sub>), EPA(C<sub>20:5</sub>) 그리고 DHA(C<sub>22:6</sub>)로 확인되었다. Fig. 1은 비조사 시료와 10 kGy의 선량으로 조사된 건조 국멸치에서 유도 생성된 hydrocarbon류를 GC/MS로 분석한 chromatogram이며, 전자선 조사선량에 따른 hydrocarbon류의 함량은 Fig. 2에 도식화하였다. Palmitic acid로부터 유도된 pentadecane(C<sub>15:0</sub>), 1-tetradecene(C<sub>14:1</sub>)의 직선상관계수는 0.9534 및 0.807로 선량이 증가할수록 검출량이 증가하였으며, stearic acid로부터 유도된 heptadecane(C<sub>17:0</sub>) 및 1-hexadecene(C<sub>16:1</sub>)의 직선상관계수는 0.9625 및 0.9403으로 선량 증가에 따른 유의적인 증가를 보였다. Oleic acid로부터 유도된 8-heptadecene(C<sub>17:1</sub>)과 1,7-hexadecadiene(C<sub>16:2</sub>)의 직선상관계수는 0.8313 및 0.9396으로 선량에 따라 증가함을 확인하였다. 전자선 조사된 시료에서 동정된 hydrocarbon류 중 유기용매에 기인하여 높은 함량을 보인 heptadecane(C<sub>17:0</sub>)과 pentadecane(C<sub>15:0</sub>)을 제외한 4종의 hydrocarbon류의 함량을 비교 시 8-heptadecene(C<sub>17:1</sub>)이 가장 많았으며, 이는 Noh 등(33)의 연구 결과와 유사하였다. 8-Heptadecene(C<sub>17:1</sub>), 1-tetradecene(C<sub>14:1</sub>), 1-hexadecene(C<sub>16:1</sub>), 1,7-hexadecadiene(C<sub>16:2</sub>) 순으로 확인되었으며, C<sub>n-1</sub> hydrocarbon류의 생성률이 높았다. 따라서 전자선 조사된 건조 국멸치에서 생성된 주요 지방분해산물인 1-tetradecene



**Fig. 1.** GC/MS chromatograms of radiation-induced hydrocarbons in non- and 10 kGy-irradiated dried anchovy by using SPE method.

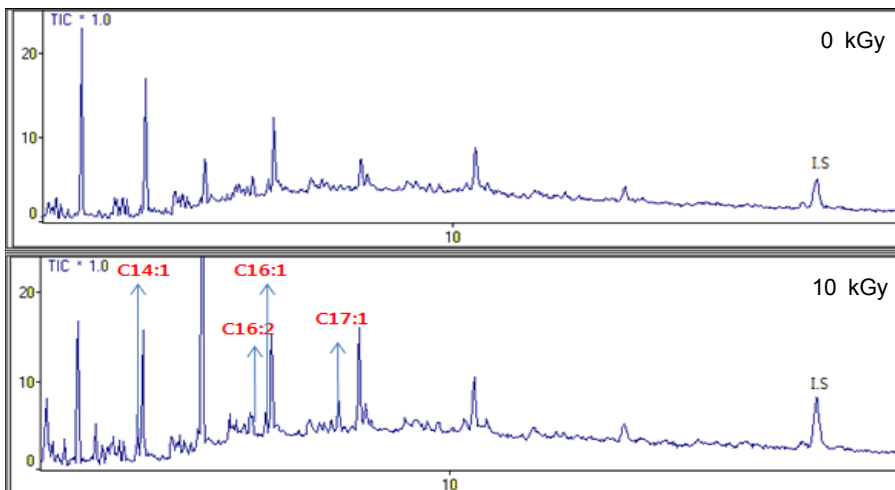


**Fig. 2.** Effects of irradiation dose on the formation of radiation-induced hydrocarbons in dried anchovy.

(C<sub>14:1</sub>), 1-hexadecene(C<sub>16:1</sub>), 1,7-hexadecadiene(C<sub>16:2</sub>), 8-heptadecene(C<sub>17:1</sub>)은 건조된 국멸치의 전자선 조사 유무의 판별 marker 가능성을 확인하였다.

**전자선 조사된 건조 지리멸치에서 생성된 hydrocarbon류**  
전자선 조사된 건조 지리멸치에서 유도된 hydrocarbon

류를 분리하여 GC/MS 분석한 후 비조사 시료와 10 kGy 조사 시료의 chromatogram을 Fig. 3에 그리고 정량 분석된 결과를 Table 2에 나타내고 Fig. 4에 도식화하였다. 건조된 지리멸치의 주요 지방산은 Table 1에 나타낸 바와 같이 palmitic acid(C<sub>16:0</sub>), EPA(C<sub>20:5</sub>), DHA(C<sub>22:6</sub>), palmitoleic acid(C<sub>16:1</sub>), oleic acid(C<sub>18:1</sub>), myristic acid(C<sub>14:0</sub>), stearic acid(C<sub>18:0</sub>) 순으로 건조된 국멸치와 비슷한 함량이 확인되었다. Palmitic acid로부터 유도된 C<sub>n-1</sub> hydrocarbon류인 pentadecane(C<sub>15:0</sub>)과 C<sub>n-2</sub> hydrocarbon류인 1-tetradecene(C<sub>14:1</sub>)의 직선상관계수는 0.8749 및 0.9793으로 조사선량에 따른 유의적인 관계를 확인할 수 있었으며, 생성량은 pentadecane(C<sub>15:0</sub>)이 더 높은 검출값을 보였다. Stearic acid로부터 유도된 heptadecane(C<sub>17:0</sub>) 및 1-hexadecene(C<sub>16:1</sub>)의 직선상관계수는 0.9044 및 0.9284로 조사선량에 따라 증가하였으며, heptadecane(C<sub>17:0</sub>)의 함량이 더 높았다. Oleic acid로부터 유도된 8-heptadecene(C<sub>17:1</sub>)과 1,7-hexadecadiene(C<sub>16:2</sub>)의 직선상관계수는 0.8805 및 0.9832로 8-heptadecene(C<sub>17:1</sub>)의 함량이 더 높음을 확인하였다. 전자선 조사 시 유도된 hydrocarbon류는 C<sub>n-1</sub> hy-



**Fig. 3.** GC/MS chromatograms of radiation-induced hydrocarbons in non- and 10 kGy irradiated dried jiri anchovy by using SPE method.

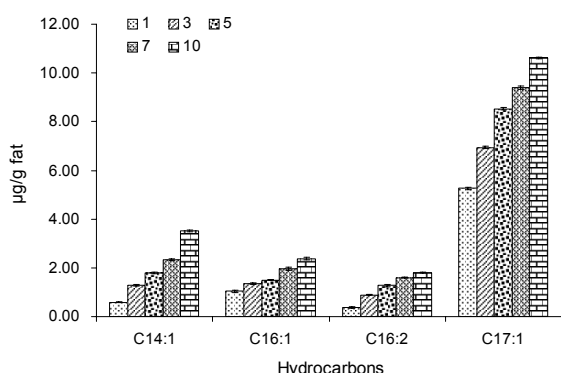
**Table 2.** Concentrations of radiation-induced hydrocarbons in dried anchovy and jiri anchovy octopus and large eyed herring (unit:  $\mu\text{g/g}$  fat)

Samples	Irradiation dose (kGy)	Palmitic acid		Stearic acid		Oleic acid	
		1-Tetradecene (C <sub>14:1</sub> <sup>1)</sup> )	Pentadecane (C <sub>15:0</sub> )	1-Hexadecene (C <sub>16:1</sub> )	Heptadecane (C <sub>17:0</sub> )	8-Heptadecene (C <sub>17:1</sub> )	1,7-Hexadecadiene (C <sub>16:2</sub> )
Anchovy	1	1.29±0.05 <sup>a2)3)</sup>	6.93±0.05 <sup>a</sup>	0.95±0.04 <sup>a</sup>	101.64±0.38 <sup>a</sup>	6.51±0.07 <sup>a</sup>	0.82±0.07 <sup>a</sup>
	3	2.02±0.09 <sup>b</sup>	9.67±0.09 <sup>b</sup>	1.31±0.09 <sup>b</sup>	111.90±0.27 <sup>b</sup>	8.38±0.17 <sup>b</sup>	1.06±0.06 <sup>b</sup>
	5	2.28±0.05 <sup>c</sup>	12.05±0.05 <sup>c</sup>	1.43±0.09 <sup>b</sup>	168.24±0.66 <sup>c</sup>	9.67±0.12 <sup>c</sup>	1.26±0.07 <sup>c</sup>
	7	2.41±0.09 <sup>cd</sup>	14.86±0.09 <sup>d</sup>	1.92±0.05 <sup>c</sup>	242.49±0.21 <sup>d</sup>	10.23±0.12 <sup>d</sup>	1.57±0.10 <sup>d</sup>
	10	2.52±0.04 <sup>d</sup>	17.42±0.04 <sup>e</sup>	2.31±0.05 <sup>d</sup>	267.63±0.83 <sup>e</sup>	11.92±0.05 <sup>e</sup>	1.92±0.06 <sup>e</sup>
Jiri anchovy	1	0.58±0.03 <sup>a</sup>	8.77±0.27 <sup>a</sup>	1.04±0.05 <sup>a</sup>	99.86±0.59 <sup>a</sup>	5.27±1.17 <sup>a</sup>	0.38±0.04 <sup>a</sup>
	3	1.27±0.03 <sup>b</sup>	12.62±0.34 <sup>b</sup>	1.36±0.04 <sup>b</sup>	120.13±0.38 <sup>b</sup>	6.94±0.06 <sup>b</sup>	0.89±0.03 <sup>b</sup>
	5	1.79±0.03 <sup>c</sup>	14.61±0.52 <sup>c</sup>	1.50±0.03 <sup>c</sup>	146.08±5.32 <sup>c</sup>	8.53±0.06 <sup>c</sup>	1.27±0.05 <sup>c</sup>
	7	2.32±0.03 <sup>d</sup>	15.54±0.31 <sup>d</sup>	1.96±0.08 <sup>d</sup>	187.89±0.22 <sup>d</sup>	9.39±0.06 <sup>d</sup>	1.60±0.02 <sup>d</sup>
	10	3.52±0.03 <sup>e</sup>	18.62±0.21 <sup>e</sup>	2.37±0.05 <sup>e</sup>	200.30±0.62 <sup>e</sup>	10.61±0.03 <sup>e</sup>	1.80±0.02 <sup>e</sup>
Large eyed herring	1	1.50±0.02 <sup>a</sup>	10.11±0.24 <sup>a</sup>	1.13±0.06 <sup>a</sup>	148.31±0.65 <sup>a</sup>	5.88±0.07 <sup>a</sup>	0.59±0.03 <sup>a</sup>
	3	1.84±0.03 <sup>b</sup>	12.98±0.04 <sup>b</sup>	1.37±0.03 <sup>b</sup>	166.01±1.12 <sup>b</sup>	6.34±0.05 <sup>a</sup>	0.79±0.02 <sup>b</sup>
	5	2.13±0.11 <sup>c</sup>	14.98±0.04 <sup>c</sup>	1.55±0.05 <sup>b</sup>	208.82±0.52 <sup>c</sup>	7.91±0.17 <sup>b</sup>	1.07±0.04 <sup>c</sup>
	7	3.07±0.08 <sup>d</sup>	16.33±0.48 <sup>d</sup>	1.75±0.14 <sup>c</sup>	221.30±0.93 <sup>d</sup>	9.81±0.36 <sup>c</sup>	2.27±0.05 <sup>d</sup>
	10	3.63±0.07 <sup>e</sup>	19.12±0.08 <sup>e</sup>	2.38±0.04 <sup>d</sup>	238.84±0.39 <sup>e</sup>	10.22±0.26 <sup>c</sup>	3.10±0.08 <sup>e</sup>

<sup>1)</sup>Radiation-induced hydrocarbons.

<sup>2)</sup>Mean±standard deviation (n=3).

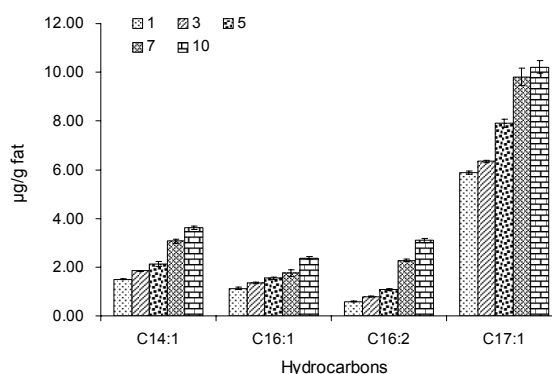
<sup>3)</sup>Means with different letters (a-e) in the same column are significantly different ( $P<0.05$ ).

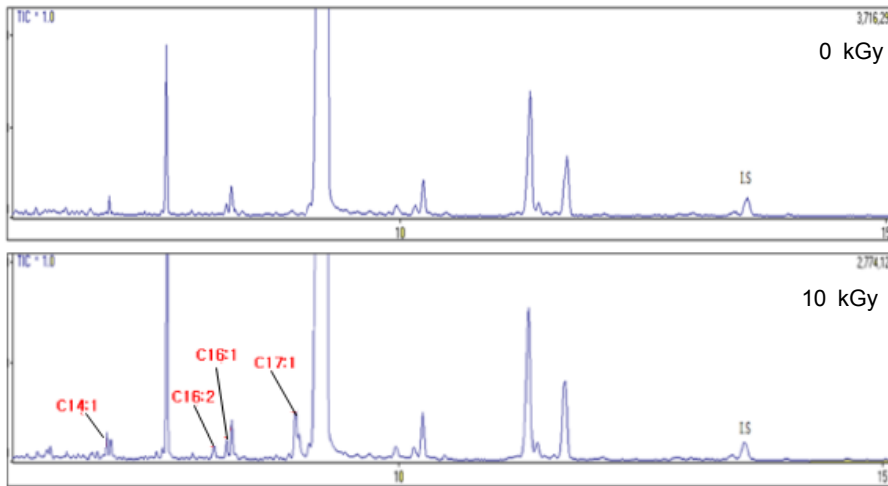
**Fig. 4.** Effects of irradiation dose on the formation of radiation-induced hydrocarbons in dried jiri anchovy.

hydrocarbon류가 C<sub>n-2</sub> hydrocarbon류보다 더 높은 함량으로 생성되었는데 이와 같은 결과로 지방산의  $\alpha$ 탄소 위치에서의 생성물이  $\beta$ 탄소 위치에서보다 높게 나타남을 알 수 있었다. 전자선 조사된 건조 지리멸치에서 유도 생성된 hydrocarbon류 중 heptadecane(C<sub>17:0</sub>)과 pentadecane(C<sub>15:0</sub>)을 제외한 hydrocarbon류의 함량은 8-heptadecene(C<sub>17:1</sub>)이 가장 높았으며, 다음으로 1-tetradecene(C<sub>14:1</sub>), 1-hexadecene(C<sub>16:1</sub>), 1,7-hexadecadiene(C<sub>16:2</sub>) 순으로 확인되었다. 따라서 전자선 조사된 지리멸치에서 생성된 주요 지방분해산물인 1-tetradecene(C<sub>14:1</sub>), 1-hexadecene(C<sub>16:1</sub>), 1,7-hexadecadiene(C<sub>16:2</sub>), 8-heptadecene(C<sub>17:1</sub>)은 조사선량에 따른 유의적인 증가를 확인하여 4종의 hydrocarbon류는 건조된 지리멸치의 전자선 조사 여부를 판별할 수 있는 marker로 이용할 수 있을 것이라고 판단된다.

#### 전자선 조사된 건조 밴댕이에서 생성된 hydrocarbon류

건조된 밴댕이의 지방산 조성을 분석한 결과를 Table 1에, 유도 생성된 hydrocarbon류의 함량을 Table 2와 Fig. 5에 나타내었다. 비조사 시료와 10 kGy의 선량으로 조사된 건조 밴댕이에서 생성된 hydrocarbon류를 GC/MS로 분석한 chromatogram을 나타내었다(Fig. 6). 건조된 밴댕이에서 hydrocarbon류의 생성률은 지방산에 따라 차이를 보였으며 조사선량 증가 시 유의적인 증가를 확인하였다. Palmitic acid로부터 유도된 C<sub>n-1</sub> hydrocarbon류인 pentadecane(C<sub>15:0</sub>)과 C<sub>n-2</sub> hydrocarbon류인 1-tetradecene(C<sub>14:1</sub>)의 직선상관계수는 0.8527 및 0.9456으로 조사선량에 따른 유의적인 관계를 확인할 수 있었으며, 생성량은 pentadecane(C<sub>15:0</sub>)이 더 높은 함량을 보였다. Stearic acid로부터 유도된 C<sub>n-1</sub> hydrocarbon류인 heptadecane(C<sub>17:0</sub>) 및 C<sub>n-2</sub> hydrocarbon류인 1-hexadecene(C<sub>16:1</sub>)의 직선상관계수

**Fig. 5.** Effects of irradiation dose on the formation of radiation-induced hydrocarbons in dried large eyed herring.



**Fig. 6.** GC/MS chromatograms of radiation-induced hydrocarbons in non- and 10 kGy irradiated dried large eyed herring by using SPE method.

는 0.7961 및 0.8876으로 조사선량에 따라 증가하였으며, 1-hexadecene( $C_{16:1}$ )보다 heptadecane( $C_{17:0}$ )의 함량이 더 높았다. Oleic acid로부터 유도된  $C_{n-1}$  hydrocarbon류인 8-heptadecene( $C_{17:1}$ )과  $C_{n-2}$  hydrocarbon류인 1,7-hexadecadiene( $C_{16:2}$ )의 직선상관계수는 0.8578 및 0.9268로 확인되었고 생성물은 1,7-hexadecadiene( $C_{16:2}$ )보다 8-heptadecene( $C_{17:1}$ )이 더 높았다. 전자선 조사된 건조 밴댕이의 지방산으로부터 유도된 hydrocarbon류는  $C_{n-1}$  hydrocarbon류가  $C_{n-2}$  hydrocarbon류보다 더 높은 함량으로 생성되어 건조된 국멸치 및 지리멸치와 유사한 결과를 확인하였다. 또한 전자선 조사 여부를 판별할 수 있는 hydrocarbon류 중 8-heptadecene( $C_{17:1}$ )의 함량이 가장 높았고 다음으로 1-tetradecene( $C_{14:1}$ ), 1-hexadecene( $C_{16:1}$ ), 1,7-hexadecadiene( $C_{16:2}$ ) 순으로 건조된 국멸치와 지리멸치의 결과와 유사하였다. 따라서 건조된 밴댕이의 전자선 조사 여부를 확인하기 위하여 GC/MS를 이용한 hydrocarbon류의 분석법이 적용 가능할 것으로 판단된다.

## 요 약

건조된 국멸치와 지리멸치 및 밴댕이에 1, 3, 5, 7 및 10 kGy의 선량으로 전자선을 조사하여 비조사 시료와 조사된 시료에서 지방을 추출한 후 전자선 조사 시 유도 생성되는 hydrocarbon류를 florisisil column chromatography를 이용하여 분리하였으며, hydrocarbon류의 함량 및 분해패턴은 GC/MS로 확인하였다. 전자선 조사된 건조 멸치류에서 palmitic acid로부터 생성되는 1-tetradecene( $C_{14:1}$ ), pentadecane( $C_{15:0}$ )과 stearic acid로부터 1-hexadecene( $C_{16:1}$ ), heptadecane( $C_{17:0}$ ) 및 oleic acid로부터 8-heptadecene( $C_{17:1}$ ), 1,7-hexadecadiene( $C_{16:2}$ )이 확인되었으며, 6종의 hydrocarbon류는 조사선량에 따라 증가하였다. 건조된 멸치류에서 유기용매에서 기인한 것으로 판단되는 pentadecane( $C_{15:0}$ ) 및 heptadecane( $C_{17:0}$ )을 제외한 hydrocarbon

류 중 8-heptadecene( $C_{17:1}$ )의 함량이 가장 높았으며, 다음으로 1-tetradecene( $C_{14:1}$ ), 1-hexadecene( $C_{16:1}$ ), 1,7-hexadecadiene( $C_{16:2}$ ) 순으로 확인되었다. 따라서 전자선 조사된 건조 멸치류에서 분석된 hydrocarbon류 중 1-tetradecene( $C_{14:1}$ ), 1-hexadecene( $C_{16:1}$ ) 그리고 8-heptadecene( $C_{17:1}$ ) 및 1,7-hexadecadiene( $C_{16:2}$ )은 전자선 조사 여부를 판별할 수 있는 유용한 지표로 활용될 수 있을 것이라고 사료된다.

## REFERENCES

1. Choo HS. 2002. The variations of oceanic conditions and the distributions of eggs and larvae of anchovy in the southern sea of Korea in summer. *J Korean Fish Soc* 35: 77-85.
2. Lee EH, Kim SK, Cho GD. 1977. *Nutritional component and health in the fishery resources of the coastal and offshore waters in Korea*. Youil Publishing Co., Busan, Korea. p 43-46.
3. Chan DC, Watts GF, Mori TA, Barrett PH, Redgrave TG, Beilin LJ. 2003. Randomized controlled trial of the effect of n-3 fatty acid supplementation on the metabolism of apolipoprotein B-100 and chylomicron remnants in men with visceral obesity. *Am J Clin Nutr* 77: 300-307.
4. Dallongeville J, Yarnell J, Ducimetière P, Arveiler D, Ferrières J, Montaye M, Luc G, Evans A, Bingham A, Hass B, Ruidavets JB, Amouyel P. 2003. Fish consumption is associated with lower heart rates. *Circulation* 108: 820-825.
5. NFRD. 2014. National fisheries research development institute homepage. [www.fips.go.kr/jsp/sf/ss/ss\\_fishery\\_kind\\_list.jsp](http://www.fips.go.kr/jsp/sf/ss/ss_fishery_kind_list.jsp) (accessed Oct 2014).
6. Pyeun JH, Heu MS, Cho DM, Kim HR. 1995. Proteolytic properties of cathepsin L, chymotrypsin, and trypsin from the muscle and viscera of anchovy, *Engraulis japonica*. *J Korean Fish Soc* 28: 557-568.
7. Lee EH, Kim JS, Ahn CB, Park HY, Jee SK, Joo DS, Lee SW, Lim CW, Kim IH. 1989. The effect of Taipet-F and Bactokil on retarding lipid oxidation in boiled-dried anchovy. *J Korean Soc Food Nutr* 18: 181-188.
8. Kim IS, Lee TG, Yeum DM, Cho ML, Park HW, Cho TJ, Heu MS, Kim JS. 2000. Food component characteristics of cold air dried anchovies. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 29:

- 973-980.
9. Jo KS, Kim YM, Kim HK, Kang TS. 1987. Effect of packaging method on the storage stability of boiled-dried anchovy. *Korean J Food Sci Technol* 19: 195-199.
  10. Takiguchi A. 1987. Lipid oxidation and hydrolysis in dried anchovy products during drying and storage. *Nippon Suisan Gakkaishi* 53: 1463-1469.
  11. Yoon MH, Hong HG, Lee IS, Park MJ, Yun SJ, Park JH, Keon YO. 2009. A survey of the safety in seasoned dried fishes. *J Food Hyg Safety* 24: 143-147.
  12. Ham HJ, Kim MS, Choi BH, Kim MH. 1999. Sulfites contents survey on dried marine products in market. *J Food Hyg Safety* 14: 380-385.
  13. Park BJ, Jang KS, Kim DH, Yook HS, Byun MW. 2002. Changes of microbiological and physicochemical characteristics of *Doenjang* prepared with low salt content and gamma irradiation. *Korean J Food Sci Technol* 34: 79-84.
  14. Shim SL, No KM, Kim KS, Song GD. 2010. Effect of electron beam irradiation on volatile organic compounds of *Vitis labrusca* L. *Korean J Food Preserv* 17: 151-159.
  15. Byun MW. 1997. Application and aspect of irradiation technology in food industry. *Food Science and Industry* 30(1): 89-100.
  16. IAEA. 2009. International atomic energy agency homepage. [www.iaea.org/icgfi](http://www.iaea.org/icgfi) (accessed Oct 2014).
  17. Delincée H. 1998. Detection of food treated with ionizing radiation. *Trends Food Sci Technol* 9: 73-82.
  18. KFDA. 2012. *Korea Food Standard Code 2012-48*. Korea Food & Drug Administration, Cheongwon, Korea. p 2-3.
  19. Lee EH, Kim SK, Jeon JK, Cha YJ, Chung SH. 1981. The taste compounds in boiled-dried anchovy. *Bull Korean Fish Soc* 14: 194-200.
  20. Lee EH, Park YH. 1971. Degradation of acid soluble nucleotides and their related compounds in seafoods during processing and storage. *Bull Korean Fish Soc* 4: 31-41.
  21. Lee EH, Oh KS, Lee TH, Chung YH, Kim SK, Park HY. 1986. Fatty acid content of five kinds of boiled-dried anchovies on the market. *Bull Korean Fish Soc* 19: 183-186.
  22. Kim JS, Yang SK, Heu MS. 2000. Food component characteristics of plain-dried anchovies on the market. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 29: 20-25.
  23. Lee KH, Kim CY, You BJ, Jea YG. 1985. Effects of packing on the quality stability and shelf-life of dried anchovy. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 14: 229-234.
  24. Jeong BY, Seo HJ, Moon SK, Pyeun JH. 1995. Effect of deoxygenizer on the suppression of lipid deterioration of boiled and dried-anchovy, *Engraulis japonica*. I. Changes in lipid class compositions. *J Korean Fish Soc* 28: 770-778.
  25. Jeong BY, Seo HJ, Moon SK, Pyeun JH. 1995. Effect of deoxygenizer on the suppression of lipid deterioration of boiled and dried-anchovy, *Engraulis japonica*. II. Changes in n-3 polyunsaturated fatty acids. *J Korean Fish Soc* 28: 779-792.
  26. Kwon JH, Byun MW. 1995. Gamma irradiation combined with improved packaging for preserving and improving the quality of dried fish (*Engraulis encrasicolus*). *Radiat Phys Chem* 46: 725-729.
  27. Chung HW, Delincee H, Kwon JH. 2002. The application of different detection methods for irradiated dried anchovy and shrimp. *Radiat Phys Chem* 63: 411-414.
  28. Noh JE, Byun MW, Kwon JH. 2002. Quality and thermoluminescence properties of  $\gamma$ -irradiated boiled-dried anchovies during storage. *Korean J Food Preserv* 9: 19-27.
  29. Metcalf LD, Schmitz AA, Pelka JR. 1996. Rapid preparation of fatty acid esters from lipid for gas chromatographic analysis. *Anal Chem* 38: 514-515.
  30. Lee HJ, Yun IN, Seo HY, Song HP, Hong CH, Kim KS. 2002. Analysis of radiolytic compounds of lipids for the detection of irradiation in dried *Mytilus coruscus*. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 31: 599-603.
  31. Kim KS, Kim EA, Lee HJ, Yang JS, Byun MW. 1999. Quantitative comparison of radiation-induced hydrocarbons from irradiated beef, pork and chicken. *Korean J Food Sci Technol* 31: 301-307.
  32. Hwang KT, Park JY, Kim CK. 1997. Application of hydrocarbons as markers for detecting post-irradiation of imported meats and fish. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 26: 1109-1115.
  33. Noh JE, Kwon JH. 2003. Multistep identification of  $\gamma$ -irradiated boiled-dried anchovies by analysis of thermoluminescence, electron spin resonance, hydrocarbon and 2-alkylcyclobutanone. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 32: 8-14.