



저작자표시-비영리-동일조건변경허락 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



동일조건변경허락. 귀하가 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공했을 경우에는, 이 저작물과 동일한 이용허락조건하에서만 배포할 수 있습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

2  
0  
0  
9  
年  
8  
月

2009年 8月  
博士學位論文

博  
士  
學  
位  
論  
文

방사선 조사 주요 농산품의  
휘발성 유기성분 변화와 식품포장재의  
방사선 유도산물에 관한 연구

朝鮮大學校 大學院

食品營養學科

沈  
成  
禮

沈 成 禮

방사선 조사 주요 농산품의  
휘발성 유기성분 변화와 식품포장재의  
방사선 유도산물에 관한 연구

Studies on the Volatile Organic Compounds in  
Irradiated Agricultural Products and  
Food Packaging Materials

2009年 8月 25日

朝鮮大學校 大學院

食品營養學科

沈 成 禮



방사선 조사 주요 농산품의  
휘발성 유기성분 변화와 식품포장재의  
방사선 유도산물에 관한 연구

指導教授 金 敬 洙

이 論文을 博士學位 申請論文으로 提出함.

2009年 4月

朝鮮大學校 大學院

食品營養學科

沈 成 禮

## 沈成禮의 博士學位論文을 認准함

|     |                    |   |
|-----|--------------------|---|
| 委 員 | 朝鮮大學校              | 인 |
| 委 員 | Greenpia Tech. Inc | 인 |
| 委 員 | 韓國原子力研究院           | 인 |
| 委 員 | 慶北大學校              | 인 |
| 委 員 | 朝鮮大學校              | 인 |

2009年 6月

朝鮮大學校 大學院

## 목 차

|   |      |
|---|------|
| ABSTRACT .....                            | viii |
| <br>                                      |      |
| Part I. 방사선 조사된 주요 농산품의 휘발성 유기성분 분석 ..... | 1    |
| .....                                     | 1    |
| <br>                                      |      |
| 제 1 장 서 론 .....                           | 2    |
| <br>                                      |      |
| 제 2 장 주요 농산품의 일반적 특성 및 유통현황 .....         | 11   |
| 제 1 절 주요 농산품의 일반성분 및 유통현황 .....           | 11   |
| 1. 고추 .....                               | 11   |
| 2. 당근 .....                               | 16   |
| 3. 대파 .....                               | 21   |
| 3. 산초 .....                               | 24   |
| <br>                                      |      |
| 제 3 장 재료 및 방법 .....                       | 26   |
| 제 1 절 실험재료 및 기기 .....                     | 26   |
| 1. 재료 .....                               | 26   |
| 2. 시약 .....                               | 27   |
| 3. 기기 .....                               | 27   |
| <br>                                      |      |
| 제 2 절 휘발성 유기성분 추출 및 분석 .....              | 28   |
| 1. 연속수증기증류추출법(SDE)에 의한 휘발성 유기성분의 추출 ..... | 28   |
| 가. 휘발성 유기성분의 추출 .....                     | 28   |
| 나. 추출된 유기성분의 농축 .....                     | 28   |

|  |            |
|--|------------|
| 2. 휘발성 유기성분의 분리 및 분석을 위한 최적의 기기분석 조건 수립 .....              | 30         |
| 가. Gas chromatography(GC)의 분석조건 .....                      | 30         |
| 나. Gas chromatography/mass spectrometer(GC/MS)의 분석조건 ..... | 30         |
| 다. 휘발성 화합물의 확인 및 정량 .....                                  | 32         |
| 라. Retention index 수립 .....                                | 32         |
| <b>제 4 장 결과 및 고찰 .....</b>                                 | <b>35</b>  |
| 제 1 절 휘발성 유기성분 분석 조건 수립 .....                              | 35         |
| 1. 휘발성 유기성분의 분석기기 조건 .....                                 | 35         |
| 2. <i>n</i> -Alkane의 머무름 지수 .....                          | 35         |
| 제 2 절 주요 농산품의 휘발성 유기성분 .....                               | 38         |
| 1. 건고추 .....   | 38         |
| 2. 건당근 .....   | 45         |
| 3. 건대파 .....   | 51         |
| 4. 건산초 .....   | 56         |
| 제 3 절 방사선 조사에 의한 주요 농산품의 휘발성 유기성분 분석 .....                 | 64         |
| 1. 방사선 조사된 건고추의 휘발성 유기성분 변화 .....                          | 64         |
| 2. 방사선 조사된 건당근의 휘발성 유기성분 변화 .....                          | 72         |
| 3. 방사선 조사된 건대파의 휘발성 유기성분 변화 .....                          | 80         |
| 4. 방사선 조사된 건산초의 휘발성 유기성분 변화 .....                          | 87         |
| 5. 방사선 조사된 주요 농산품의 휘발성 유기성분 변화 .....                       | 96         |
| <b>제 5 장 요약 .....</b>                                      | <b>98</b>  |
| <b>참고문헌 .....</b>  | <b>101</b> |



|                                     |     |
|-------------------------------------|-----|
| Part II. 식품포장재의 방사선 유도산물에 관한 연구     | 115 |
| 제 1 장 서 론                           | 116 |
| 제 2 장 식품포장재의 연구동향 및 특성              | 118 |
| 제 1 절 식품포장재의 일반적 특성                 | 119 |
| 제 2 절 국내·외 연구 현황                    | 119 |
| 제 3 장 재료 및 방법                       | 129 |
| 제 1 절 실험재료 및 기기                     | 129 |
| 1. 재료 및 시약                          | 129 |
| 2. 분석기기                             | 129 |
| 제 2 절 휘발성분 추출 수율 비교 및 분석            | 130 |
| 1. 추출방법에 따른 휘발성 유기성분의 수율 및 특성       | 130 |
| 가. 연속수증기증류추출법(SDE)                  | 130 |
| 나. SPME법                            | 130 |
| 제 4 장 결과 및 고찰                       | 132 |
| 제 1 절 방사선 조사에 의한 식품포장재의 휘발성 유기성분 분석 | 132 |
| 1. 방사선 조사된 식품포장재의 휘발성 유기성분 변화       | 132 |
| 가. Polyethylene(PE)                 | 132 |
| 나. Polyethyleneterephthalate(PET)   | 137 |
| 다. Polypropylene(PP)                | 141 |
| 라. Polystyrene(PS)                  | 145 |

|   |     |
|---|-----|
| 제 2 절 방사선 조사된 시료에서의 1,3-Bis[1,1-dimethylethyl]-benzene 탐색 ..... | 149 |
| 1. Xylene에 의한 생성 .....  | 150 |
| 2. 카로티노이드에 의한 생성 .....  | 154 |
| 제 5 장 요약 .....  | 165 |
| 참고문헌 .....  | 166 |

## 표 목 차

|  |    |
|--|----|
| Table 1- 1. Countries and food items permitted to irradiation .....  | 7  |
| Table 1- 2. Food irradiation applications .....  | 8  |
| Table 1- 3. Approved irradiated foods, irradiation purpose and dose limit<br>in Korea .....                                | 9  |
| Table 1- 4. Countries and dose limit of dried vegetables permitted to<br>irradiation .....                                 | 10 |
| Table 1- 5. Proximate composition of red peppers .....   | 13 |
| Table 1- 6. Cultivation area and yields of red peppers in different countries .....  | 14 |
| Table 1- 7. The amount of foreign trade for red peppers in Korea .....   | 14 |
| Table 1- 8. Cultivation area and yields of red peppers in Korea .....  | 15 |
| Table 1- 9. Proximate composition of carrots .....   | 18 |
| Table 1-10. Cultivation area and yields of carrots in different countries .....  | 19 |
| Table 1-11. The amount of foreign trade for carrots in Korea .....   | 19 |
| Table 1-12. Cultivation area and yields of carrots in Korea .....  | 20 |
| Table 1-13. Proximate composition of Welsh onion .....   | 22 |
| Table 1-14. The amount of foreign trade for Welsh onion in Korea .....   | 23 |
| Table 1-15. Cultivation area and yields of Welsh onion in Korea .....  | 23 |
| Table 1-16. Proximate composition of Chinese pepper powder .....   | 25 |
| Table 1-17. GC conditions for analysis of volatile organic compounds .....   | 31 |
| Table 1-18. GC/MS conditions for analysis of volatile organic compounds .....  | 31 |
| Table 1-19. Retention time of <i>n</i> -alkanes for gas chromatographic<br>retention index .....                           | 37 |
| Table 1-20. Volatile organic compounds identified from dried red pepper .....  | 41 |
| Table 1-21. Relative contents of functional groups in volatile organic<br>compounds identified from dried red pepper ..... | 44 |
| Table 1-22. Volatile organic compounds identified in dried carrot .....  | 47 |
| Table 1-23. Relative contents of functional groups in identified volatile  |    |

|   |    |
|---|----|
| organic compounds identified from dried carrot .....  | 49 |
| Table 1-24. Relative concentrations of terpenoid groups in dried carrot .....   | 50 |
| Table 1-25. Chemical names and structures of typical sulfides formed<br>in Allium plant material .....  | 53 |
| Table 1-26. Volatile organic compounds identified from dried Welsh onion .....  | 54 |
| Table 1-27. Relative contents of functional groups in volatile organic<br>compounds identified from dried Welsh onion .....   | 55 |
| Table 1-28. Volatile organic compounds identified in dried Chinese pepper .....   | 59 |
| Table 1-29. Relative contents of functional groups in volatile organic<br>compounds identified from dried Chinese pepper .....  | 62 |
| Table 1-30. Relative concentrations of terpenoid groups in dried<br>Chinese pepper .....  | 63 |
| Table 1-31. Volatile organic compounds identified in non- and irradiated dried<br>red pepper at 3, 5, 10 and 20 kGy .....   | 67 |
| Table 1-32. Relative contents of functional groups in volatile organic compounds<br>identified from non- and irradiated dried red pepper at 3, 5, 10 and<br>20 kGy .....  | 70 |
| Table 1-33. Volatile organic compounds identified from non- and irradiated dried<br>carrot at 3, 5, 10 and 20 kGy .....   | 75 |
| Table 1-34. Relative contents of functional groups in volatile organic compounds<br>identified from non- and irradiated dried carrot at 3, 5, 10 and<br>20 kGy .....      | 77 |
| Table 1-35. Relative concentrations of terpenoid groups in dried carrot .....   | 78 |
| Table 1-36. Volatile organic compounds identified from non- and irradiated dried<br>Welsh onion at 3, 5, 10 and 20 kGy .....  | 83 |
| Table 1-37. Relative contents of functional groups in volatile organic compounds<br>identified from non- and irradiated dried Welsh onion at 3, 5, 10<br>and 20 kGy ..... | 84 |
| Table 1-38. Volatile organic compounds identified from non- and irradiated dried<br>Chinese pepper at 3, 5, 10 and 20 kGy .....   | 90 |

|  |     |
|--|-----|
| Table 1-39. Relative contents of functional groups in volatile organic compounds identified from non- and irradiated dried Chinese pepper at 3, 5, 10 and 20 kGy ..... | 93  |
| Table 1-40. Relative concentrations of terpenoid groups in dried Chinese pepper · .....  | 94  |
| Table 2 -1. Consumption factor of food packaging materials .....   | 122 |
| Table 2 -2. Acronym definitions .....  | 123 |
| Table 2 -3. Characteristics of food packaging materials .....  | 124 |
| Table 2 -4. Packaging materials listed in 21 CFR 179.45 for use during irradiation of prepackaged foods .....  | 128 |
| Table 2 -5. Volatile organic compounds identified from irradiated PE .....   | 134 |
| Table 2 -6. Volatile organic compounds identified from irradiated PET .....  | 138 |
| Table 2 -7. Volatile organic compounds identified from irradiated PP .....   | 142 |
| Table 2 -8. Volatile organic compounds identified from irradiated PS .....   | 146 |
| Table 2 -9. Peak area of irradiated xylene .....   | 153 |
| Table 2-10. Analysis conditions of LC-MS/MS for carotenoids .....  | 159 |
| Table 2-11. LC-(APCI)MS (positive mode) and UV/VIS data .....  | 160 |
| Table 2-11. Concentration of irradiated carotenoids .....  | 161 |

## 도 목 차

|   |    |
|---|----|
| Fig. 1- 1. Diagram of simultaneous distillation and extraction (SDE) apparatus according to Likens and Nickerson .....                        | 29 |
| Fig. 1- 2. Analysis of volatile organic compounds from agricultural products .....  | 34 |
| Fig. 1- 3. GC/MS total ion chromatogram of <i>n</i> -alkane standard mixture .....  | 36 |
| Fig. 1- 4. GC/MS total ion chromatogram of volatile organic compounds of dried red pepper .....   | 40 |
| Fig. 1- 5. GC/MS total ion chromatogram of volatile organic compounds in dried carrot .....   | 46 |
| Fig. 1- 6. GC/MS total ion chromatogram of volatile organic compounds in dried Welsh onion .....  | 52 |
| Fig. 1- 7. GC/MS total ion chromatogram of volatile organic compounds in dried Chinese pepper .....   | 58 |
| Fig. 1- 8. GC/MS total ion chromatograms of volatile organic compounds in irradiated dried red pepper at 3, 5, 10 and 20 kGy .....            | 66 |
| Fig. 1- 9. Quantitative variation of major volatile organic compounds of dried red pepper by irradiation doses .....                          | 71 |
| Fig. 1-10. GC/MS total ion chromatograms of volatile organic compounds in irradiated dried carrot at 3, 5, 10 and 20 kGy .....                | 74 |
| Fig. 1-11. Quantitative variation of major volatile organic compounds of dried carrot by irradiation doses .....                              | 79 |
| Fig. 1-12. GC/MS total ion chromatograms of volatile organic compounds in non- and irradiated dried Welsh onions at 3, 5, 10 and 20 kGy ..... | 82 |
| Fig. 1-13. Quantitative variation of major volatile organic compounds of dried Welsh onion by irradiation dose .....                          | 85 |
| Fig. 1-14. Quantitative variation of 1,3-bis[1,1-dimethylethyl]-benzene of dried Welsh onion by irradiation dose .....                        | 86 |
| Fig. 1-15. GC/MS total ion chromatograms of volatile organic compounds in   |    |

|   |     |
|---|-----|
| non- and irradiated dried Chinese pepper at 3, 5, 10 and 20 kGy .....   | 89  |
| Fig. 1-16. Quantitative variation of major volatile organic compounds of dried Chinese pepper by irradiation doses .....              | 95  |
| Fig. 2- 1. Procedure of solid phase microextraction .....   | 131 |
| Fig. 2- 2. GC/MS total ion chromatograms of volatile organic compounds in non- and irradiated polyethylene by SDE .....               | 135 |
| Fig. 2- 3 . GC/MS total ion chromatograms of volatile organic compounds in non- and irradiated polyethylene by SPME .....             | 136 |
| Fig. 2- 4. GC/MS total ion chromatograms of volatile organic compounds in non- and irradiated Polyethyleneterephthalate by SDE .....  | 139 |
| Fig. 2- 5. GC/MS total ion chromatograms of volatile organic compounds in non- and irradiated Polyethyleneterephthalate by SPME ..... | 140 |
| Fig. 2- 6. GC/MS total ion chromatograms of volatile organic compounds in non- and irradiated polypropylene by SDE .....              | 143 |
| Fig. 2- 7. GC/MS total ion chromatograms of volatile organic compounds in non- and irradiated polypropylene by SPME .....             | 144 |
| Fig. 2- 8. GC/MS total ion chromatograms of volatile organic compounds in non- and irradiated polystyrene by SDE .....                | 147 |
| Fig. 2- 9. GC/MS total ion chromatograms of volatile organic compounds in non- and irradiated polystyrene by SPME .....               | 148 |
| Fig. 2-10. Proposed mechanism of the formation of 1,3-bis[1,1-dimethylethyl]benzene .....   | 151 |
| Fig. 2-11. GC/MS total ion chromatograms of volatile organic compounds in non- and irradiated xylene at 10 kGy .....                  | 152 |
| Fig. 2-12. GC/MS total ion chromatograms of volatile organic compounds in non- and irradiated $\alpha$ -carotene at 10 kGy .....      | 156 |
| Fig. 2-13. GC/MS total ion chromatograms of volatile organic compounds in non- and irradiated $\beta$ -carotene at 10 kGy .....       | 157 |
| Fig. 2-14. GC/MS total ion chromatograms of volatile organic compounds in non- and irradiated lycopene at 10 kGy .....                | 158 |

Fig. 2-15. LC/MS chromatograms of non- and irradiated  $\alpha$ -carotene at 10 kGy ..  
..... 162

Fig. 2-16. LC/MS chromatograms of non- and irradiated  $\beta$ -carotene at 10 kGy ..  
..... 163

Fig. 2-17. LC/MS chromatograms of non- and irradiated lycopene at 10 kGy .....  
..... 164



## ABSTRACT

# Studies on the Volatile Organic Compounds in Irradiated Agricultural Products and Food Packaging Materials

Shim, Sung-Lye

Advisor : Prof. Kim, Kyong-Su, Ph.D.

Department of Food and Nutrition

Graduate School of Chosun University

This study was performed to find the effect of  $\gamma$ -irradiation on the volatile organic compounds in agricultural products and food packaging materials which have been consumed.

### I. Analysis of volatile organic compounds in agricultural products

- The volatile organic compounds in agricultural products such as dried red pepper, carrot, Welsh onion and chinese pepper were extracted by simultaneous distillation and extraction (SDE) method and identified by GC and GC/MS analysis.
- Sixty one compounds were identified in dried red pepper, including 21 hydrocarbons (46.14%), 13 aldehydes (28.94%), 7 ketones (7.45%), 2 esters (4.65%), 4 N-containing compounds (3.65%), 6 alcohols (3.40%), 6 furans (3.05%) and 2 miscellaneous (2.72%). Major compounds were furfural, benzaldehyde, nerolidol,  $\alpha$ -curcumene and 4-hydroxy- $\beta$ -ionone.

- Forty seven compounds were identified in dried carrot and the major compounds were identified  $\beta$ -caryophyllene,  $\alpha$ -patchoulene,  $\alpha$ -selinene,  $\alpha$ -humulene, caryophyllene oxide and eugenol. Terpenoids contributed on characteristic flavor of dried carrot.
- Twenty six compounds were identified and 17 S-containing compounds (87.93%) were detected as a major constituents of dried Welsh onion. The major compounds were dipropyl trisulfide and 1-propanethiol. (*E*)-Propenyl propyl disulfide, 3,5-diethyl-1,2,4-trithiolane, (*Z*)-propenyl propyl disulfide, propylene sulfide and methyl propyl trisulfide were also identified.
- Sixty compounds were identified in dried Chinese pepper, including 4 acids (36.50%), 2 ether (35.69%), 13 aldehydes (10.74%), 13 alcohols (5.82%), 13 hydrocarbons (5.05%), 4 esters (3.13%), 6 ketones (2.45%) and 4 miscellaneous (0.62%). The major compounds were estragole, hexanoic acid, heptanoic acid, octanoic acid and nonanoic acid. Among them, estragole was found as the predominantly abundant component of dried Chinese pepper.

## II. Analysis of change of volatile organic compounds in agricultural products by $\gamma$ - irradiation

- The volatile organic compounds from non- and irradiated agricultural products with doses of 3, 5, 10 and 20 kGy using  $^{60}\text{Co}$  were extracted by simultaneous steam distillation and extraction (SDE) method, and identified with GC/MS analysis.
- In dried red pepper, the types of volatile organic compounds in irradiated samples were similar to those of non- irradiated sample and the concentrations of these compounds differed between treatments. 1,3-Bis

[1,1-dimethylethyl]-benzene was identified only in irradiated samples. The concentration of this compound increased with increase of irradiation dose level.

- In dried carrot, sesquiterpene hydrocarbons were detected as a major constituent of dried carrot. The types of volatile organic compounds in irradiated dried carrot were similar to those of non-irradiated sample, but the concentrations of these compounds differed between treatments. Interestingly, 1,3-bis [1,1-dimethylethyl]-benzene, a characteristic compound, was detected in only irradiated samples.
- In dried Welsh onion, the several S-containing compounds (methyl propyl disulfide, (*Z*)-propenyl methyl disulfide, (*E*)-propenyl methyl disulfide, dimethyl trisulfide, methyl propyl trisulfide and 2,4-dimethyl thiophene) were highly induced at 20 kGy of irradiation. This result suggests that application of  $\gamma$ -irradiation at 20 kGy did not bring any significant lose in total content of volatile organic compounds of dried Welsh onion.
- In dried chinese pepper, ether (estragole) constituted one of the main functional groups in the volatile organic compounds of sancho. Some of compounds were highly increased at low doses and started to decrease as irradiation doses increased, while some were highly increased at high irradiation doses. The response of compounds to irradiation was found to be variable.
- In this part, effects of  $\gamma$ -irradiation on the volatile organic compounds in agricultural products were determined by analyzing changes of volatile composition. The composition of volatile organic compounds were little changed, but few specific compounds induced by  $\gamma$ -irradiation were identified. Also, 1,3-bis[1,1-dimethylethyl]-benzene was identified only in irradiated

samples (red pepper, carrot and Welsh onion). The variations of concentration in irradiated samples identified in this study could be due to the radiation sensitivity of compounds with the dose used.

### III. Volatile organic compounds of irradiated food packaging materials

- Several research results about the effect of food irradiation have been reported, but any research about the irradiation of the food packaging materials has not been conducted in Korea. Therefore, we need to study about the volatile organic compounds from irradiated food packaging materials (Polyethylene, polyethylene terephthalate, polypropylene and polystyrene)
- In polyethylene and polypropylene, 1,3-bis[1,1-dimethylethyl]-benzene (1,3-DBB) was identified only in irradiated samples. Levels of 1,3-DBB increased with increasing irradiation doses. Polymer stabilizers such as antioxidants used in polyethylene were found to be degraded by ionising radiation.
- In polyethylene terephthalate, 1,4-diphenyl-2-butene was increased after irradiation. The variations of concentration in irradiated samples identified in this study may be related to the radiation sensitivity of compounds with irradiation doses.
- In polystyrene, most compounds identified were styrene monomer. The composition of volatile organic compounds were little changed.
- These results suggest may be useful in evaluation of  $\gamma$ -irradiation effects on food packaging materials.

## Part I

방사선 조사된 주요 농산품의 휘발성 유기성분 분석

Analysis of Volatile Organic Compounds of  
Irradiated Agricultural Products

## 제 1 장 서 론

방사선 조사란 식품 또는 식품재료를 본래의 상태에 가깝게 보존하거나 위생적 품질을 개선할 목적으로 방사선 에너지를 식품에 일정시간 노출시켜 살균, 살충, 생장조절, 물성개선 등의 효과를 거두는 기술이다(1). 이러한 방사선 조사는 향신료, 해산물, 가금류, 육류와 같은 식품의 경우에 미생물에 의해 야기되는 질병을 제거하고, 저장기간을 연장시키며, 해충구제를 위하여 화학적 훈증제 대신에 사용할 수 있다(2). 최근 식품의 방사선 조사 효과에 대한 인지도가 높아짐에 따라 방사선 조사 여부에 대한 관심도 증가하고 있다.

향신료 및 채소류는 식육증진을 목적으로 사용되며 식생활에서 중요한 위치를 차지하고 있다. 최근에는 간편하게 변화되어 기호도와 사용범위가 점차 늘어나고 있다. 이러한 농산품의 위생화 처리 방안 중 가장 대표적으로 건조방법이 있으며 이는 시료를 장기간 저장 할 수 있는 장점이 있지만 각종 유해세균의 침입으로 인해 asn제가 되고 있다. 이 전까지는 건조식품의 위생화 방법으로 ethylene oxide 훈증법이 가장 대표적이었지만 발암물질 잔류 등 안전성 문제로 인해 국내에서는 1991년부터 사용이 금지되었고 세계적으로 금지되고 있는 추세이다. 또한 검역 및 저장 해충의 살충에 사용되는 methyl bromide도 오존층 파괴물질로 판명되어 점차 국제적으로 사용이 억제되고 있는 실정이다(3-5). 이에 효과적으로 대처할 수 있는 방사선 조사법은 살균, 살충, 발아억제, 속도 조절의 목적으로 1921년 미국에서 처음으로 제안되어 1950년부터 많은 식품에 이용되고 있다(6). 오늘날 국제 무역에 있어 모든 식품에 대해 조사를 허용하고 있는 국제식품규격위원회(Codex)에서는 식품의 감마선 조사 기준이 권고에 머무르지 않고 OECD 가입국에 대해 강제적으로 시행되고 있는 만큼 조만간 우리나라에서도 식품의 감마선 조사 기술은 필수 불가결한 식품 위생 기술로 이용될 전망이다. 그러나 방사선 조사식품의 산업적 활용도 확산과 소비자의 수용성 제고를 위해서는 많은 노력과 시간이 필요한 실정이다(7-9). 식품의 방사선 조사는 WHO(World Health Organization), IAEA(International Atomic Energy Agency), FAO(Food and Agriculture Organization of the United Nations)와 같은 국제기구에서 인정받아 현재 52개국에서 250여종의 식품에 대한 방사선 조사가 허가되어 있고(Table 1-1,2), 자국의 실정에 맞도록 방사선 조사 관련 규정을 적용하

고 있다(10). 국내에서는 감자, 양파, 마늘, 버섯, 난분 및 건조 향신료 등의 26여개 품목들에 대하여 0.15~10 kGy의 선량으로 감마선 조사가 허가되어 있으며 주로 건조분말식품이 주를 이루고 있다(Table 1-3)(11). 또한 Codex 식품규격위원회가 방사선 조사식품에 대한 Codex 표준규격을 채택하여 활용이 권장됨에 따라 세계적으로 45개국에서 280여기의 조사시설이 가동 중이며 이들 시설의 활용은 점차 증가되는 추세로 국가 간 교역에서 방사선 조사식품의 유통과 수출입 물량은 크게 확대될 전망이다(12).

방사선 조사기술(food irradiation)은 지난 반세기 이상 국제기구와 선진국의 주도로 과학적인 연구가 추진되었고, “평균 10 kGy 이하로 조사된 모든 식품은 독성학적, 영양학적, 미생물학적으로도 문제가 되지 않고, 10 kGy 이상의 고선량 조사식품에서도 방사선 조사에 대한 안전성과 건전성을 나타낸다”고 하여 기술적 타당성과 안전성이 FAO/IAEA/WHO 등 관련 국제기구와 보건기관(US FDA) 등에 의해 공식 인정된 기술이다(13-16). 이러한 방사선 조사는 잔류성이 없고, 처리 공정이 간편하며 처리효과가 분명할 뿐만 아니라 경제적, 환경친화적 및 무공해성인 장점이 있어 국내에서도 농산물의 검역처리기술로서 적극적인 개발이 필요하다(13,17,18).

Codex에서는 식품의 방사선 조사는 허가식품을 규정된 허용선량으로 허가시설에서 실시하고, 방사선 조사 문구표시는 의무화하고 있지만 “Radura” 표시 라벨링은 선택사항으로 두고 있다(12). 그러나 수출업자들은 소비자의 부정적 반응을 염려하여 방사선 조사여부의 표기를 하지 않는 경우가 많다. 조사여부 표기에 있어 국내에서는 방사선 조사 식품에 대해 규정의 적용이 용이할 수 있지만 수입 식품에 대하여 방사선 조사여부를 검지하여 규제할 수 있는 방법이 미비하므로 방사선 조사 품목이나 조사선량 등과 같은 허용 기준이 무의미해 질 수 있다. 그러므로 방사선 조사식품을 판별하기 위한 실질적인 방법이 필요하며, 조사 표기된 제품이 식품에 대한 방사선 조사 공정에 따라 허용선량 내에서 처리되었는지 또는 식품에 조사표기가 되어 있지 않을 때 이를 분석·확인할 수 있어야 한다.

또한 방사선 조사여부를 판단할 때 국제적 분쟁의 소지가 있으므로 다양한 방법을 통한 조사여부 판별법이 필요하게 되었으며 조사식품의 안전성에 대한 국제적 평가를 바탕으로 여러 나라에서 식품 조사기술의 실용화에 필요한 관련 규정을 제정함에 따라 조사식품의 필요성이 재인식되었다.

방사선 조사식품이 상업적 규모로 생산됨에 따라 처리 식품의 유통 및 수출입에

서 체계적인 기술관리의 필요성이 대두되고 있다. 1960년대에 유럽을 중심으로 조사 식품 검지에 대한 연구가 시작되어 1961년에 IAEA, FAO, WHO가 공동으로 조사 식품의 건전성 평가를 위한 회의를 최초로 개최하였고, 3개 국제기구로서 식품조사 공동전문위원회(The Joint Expert Committee on the Wholesomeness of Irradiated Food, JECFI)를 설치하기로 하였다(12,14). 1970년대 룩셈부르크에서, 1973년 독일 칼스루에서 조사식품 검지에 관한 심포지움이 열려, 한때 가열이나 산화 등과 같이 식품에 방사선 조사시키면 특이한 물질이 생성되지 않는다고 보고되어 조사식품 검지에 대한 연구가 시들해지기도 했다. 그러나 방사선 조사식품의 검지 또는 확인에 관한 연구는 식품조사 기술의 산업화가 세계적으로 추진되고 조사식품의 교역이 예상되면서 1980년대 중반 이후부터 본격적으로 시작되었다. 특히 검지기술의 개발 연구는 세계 소비자 연맹(International Organization of Consumers' Union, IOCU)의 요구와 더불어 독일, 미국, 영국 등 선진국에 의해서 먼저 시작되었다. 또한, JECFI가 10 kGy 이하의 선량으로 조사시킨 어떤 식품도 독성학적 장애를 일으키지 않는다고 발표하였고 식품조사는 건강에 어떠한 장애도 일으키지 않는다고 결론지으면서(13-18), 세계적으로 식품조사의 실용화에 대한 관심이 높아졌고 1986년 독일 노이에르베르그회의에서 검지법의 필요성이 강조되었으며, 1990년부터 1994년까지는 IAEA/FAO/WHO에서 조사식품의 분석 검지계획이 시행되어 몇 가지 공정법을 만들어내었다. 이런 방사선 조사식품의 검지에 대한 연구로 화학적 방법인 hydrocarbon류나 2-alkylcyclobutanone류 분석, 물리적 방법인 ESR 방법이나 TL 분석법 그리고 생물학적 방법인 DNA, LAL, DEFT/APC 등이 수행되고 있다.

특히, 식품의 방사선 조사 검지방법에 관한 연구는 유럽공동체(EC)의 Community Bureau of Reference(BCR), 국제원자력기구(IAEA), 영국의 농수산식품성, 독일의 연방보건국(BGA), 미국의 농무성(USDA) 및 식품의약국(FDA) 등과 같은 국제 기구 및 국가 기관의 지원 하에 활발히 진행되고 있으며 우리나라에서도 최근에 이 분야에 대한 연구의 필요성이 인식되고 있다. 미국 및 유럽에서는 방사선 조사 식품 검지 방법에 관한 표준화를 품목별로 설정해 가고 있다. 품목에 따라 적절한 검지 방법을 적용해야 하며 같은 품목일지라도 부위별, 품종별, 산지별, 처리방법 등에 따라 표준화 설정이 필요하다.

국내 검지기술 연구동향을 보면, 선진국에서는 실용화를 위한 연구개발이 추진되어 일부 검지방법(ESR, TL, GC/MS)들의 표준화(19)가 시도된 바 있다. 또한, 방사



선 조사식품 이용 등에 관한 연구는 1980년부터 지금까지 한국원자력연구원 및 학교기관에 의해 여러 방면으로 수행되고 있으며, 육류 등 지방이 다량 함유된 식품에 방사선 조사시켜 생성된 hydrocarbon류를 검지하기 위한 화학적 방법과 향신료나 건조채소 등에 적용하는 TL 방법, 뼈나 각질, 섬유질 등에서 방사선 조사에 의해 생성된 radical을 감지하는 ESR 방법과 같은 물리적 방법, Comet assay와 같은 생물학적 방법들이 시도되고 있지만 아직 초보단계인 실정이다. 국내에서의 방사선 조사 활용에 대한 연구와 그에 따른 검지기술 확립에는 활성화가 되어있으나 식품의 방사선 조사에 대한 휘발성 유기성분의 변화과정에 대한 연구는 현재 방사선 조사에 의한 육류의 연구가 부분적으로 시행되고 있다. 국외에서도 일부 식품에 한해서만 방사선 조사에 따른 휘발성 유기성분의 변화과정에 대해 연구가 되어있으나 나라마다 식품에 대한 선호도가 다르므로 자체적으로 방사선 조사에 의한 변화 연구는 매우 필요하다.

현재까지 개발된 방사선 조사식품 검지기술은 물리적, 화학적 및 생물학적 방법으로 분류하여 제안하고 있다. 물리적 방법으로는 뼈를 함유하거나 섬유소를 포함하고 있는 식품에서 방사선 조사에 의해 생성되는 radical 분석을 위한 electron spin resonance(ESR) 방법(19-34), 향신료, 건조채소류 등에 함유된 무기질을 이용한 thermoluminescence(TL) 및 photostimulated luminescence(PSL) 방법(35-44)이 있으며, 화학적 방법으로는 지방을 함유하고 있는 식품에서 생성되는 지방분해산물인 hydrocarbon류(45-60)와 2-alkylcyclobutanone류(61-84)를 GC 및 GC/MS로 분석하는 방법이 있으며, DNA comet assay 방법(85-93)과 ELSIA 방법(94)등의 생물학적 방법이 조사유무를 판별하는 방법으로 제시되고 있다. 이러한 방사선 조사식품의 조사여부를 확인할 수 있는 검지기술의 확보는 소비자에게 선택의 권리를 보장해주고, 나아가 조사식품의 건전한 유통과 수출입관리를 가능하게 할 것이므로 궁극적으로는 국제 식품산업과 농업의 경쟁력을 높여주는 방안이 될 것이다.

농산품 중 가공식품 제조원료용 건조채소류의 경우 국내에서는 살균·살충의 목적으로 7 kGy, 건조 향신료 및 이들 조제품은 10 kGy이하의 선량을 허용하고 있으며 미국, 영국, 프랑스 등에서 살충 또는 미생물 제어를 목적으로 1 kGy 또는 10 kGy의 방사선 조사를 허용하고 있다(Table 1-4).

농산품의 특징은 다양한 식품을 제조할 때 필수 조건으로 포함하게 되지만 생것을 그대로 사용하나 수확 후 수분 함량이 높아 저장 중 발아 및 부패 등 품질의 열

화가 발생하므로 건조시키거나 여러 가지 방법으로 가공하게 된다. 그러나 건조제품의 경우 저장성은 증대되지만 특유의 맛과 향기를 잃기 쉬워 건조제품의 휘발성분 특성을 재평가할 필요성이 있으며 저장성을 향상시키기 위하여 방사선 조사 허용 국가에서는 위생화 처리수단으로 방사선 조사를 처리하고 있는 실정이므로 방사선 처리된 주요 농산물의 과학적인 근거자료가 더 많이 확보되어야 한다.

본 연구에서는 대량의 방사선 조사처리가 예상되는 주요 농산물 중 건고추, 건당근, 건대파, 건산초를 대상으로 하여 방사선 조사의 활용도를 높이고 방사선 조사에 따른 관능적 특징, 특히 휘발성 유기성분의 변화를 비교하고자 하였다. Part I에서는 건고추, 건당근, 건대파, 건산초에 함유된 휘발성 유기성분의 최적의 추출방법 및 분석기기 조건을 수립하고 각 농산물의 휘발성 유기성분을 분석하여 과학적인 데이터를 확보하며 방사선 조사된 주요 농산물의 검지화합물 탐색을 위한 기초자료로 활용하고자 하였다. 이어서 Part II에서는 이러한 식품의 포장과정에서 생길 수 있는 2차 오염 방지를 위하여 방사선 조사가 대두되고 있는 가운데 이와 관련한 방사선 조사 후 식품포장재의 유기성분의 변화를 탐색하고자 하였다.

**Table 1-1. Countries and food items permitted to irradiation**

| Country        | Food Item No. | Country            | Food Item No. |
|----------------|---------------|--------------------|---------------|
| Argentina      | 14            | Italy              | 6             |
| Australia      | 15            | Japan              | 1             |
| Austria        | 3             | Korea              | 26            |
| Bangladesh     | 21            | Libya              | 6             |
| Belgium        | 12            | Luxembourg         | 3             |
| Brazil         | 117           | Mexico             | 101           |
| Canada         | 7             | Netherlands        | 19            |
| Chile          | 20            | New Zealand        | 15            |
| China          | 24            | Norway             | 3             |
| Costa Rica     | 21            | Pakistan           | 86            |
| Croatia        | 72            | Philippines        | 3             |
| Cuba           | 18            | Poland             | 5             |
| Czech Republic | 2             | Portugal           | 3             |
| Denmark        | 3             | Russian Federation | 48            |
| Egypt          | 13            | South Africa       | 94            |
| Finland        | 4             | Spain              | 5             |
| France         | 30            | Sweden             | 3             |
| Germany        | 3             | Syria              | 20            |
| Ghana          | 171           | Thailand           | 25            |
| Greece         | 3             | Turkey             | 97            |
| Hungary        | 13            | Ukraine            | 47            |
| India          | 30            | United Kingdom     | 55            |
| Indonesia      | 22            | Uruguay            | 1             |
| Iran           | 1             | USA                | 47            |
| Ireland        | 3             | Viet Nam           | 8             |
| Israel         | 46            | Yugoslavia         | 23            |

**Table 1-2. Food irradiation applications**

| Food items   | Purpose   | Dose(kGy)                                       |
|--|---|---|
| <b>Class 1</b><br>Bulbs, Roots and Tubers  | • Inhibit sprouting during storage  | 0.1 ~0.2  |
| <b>Class 2</b><br>Fresh fruits and vegetables(other than Class <sup>1)</sup>   | • Delay ripening<br>• Insect disinfestation<br>• Shelf-life extension<br>• Quarantine control <sup>1)</sup>                                   | 0.3 ~1.0<br>0.3 ~1.0<br>1.0 ~2.5<br>0.15 ~1.0   |
| <b>Class 3</b><br>Cereals, milled cereal products, nuts, oilseeds pulses, dried vegetables and fruits                      | • Insect disinfestation<br>• Reduction of microorganisms<br>• Inhibit sprouting(chestnut)   | 0.3 ~1.0<br>1.5 ~5.0<br>0.1 ~2.0                |
| <b>Class 4</b><br>Raw fish and seafood and their products(fresh or frozen), frozen frog leg                                | • Reduction of certain pathogenic microorganisms <sup>2)</sup><br>• Shelf-life extension<br>• Control of infection by parasites <sup>2)</sup> | 0.1 ~7.0<br>1.0 ~3.0<br>0.2 ~2.0                |
| <b>Class 5</b><br>Raw poultry and meat and their products(fresh and frozen)  | • Reduction of certain pathogenic microorganisms <sup>2)</sup><br>• Shelf-life extension<br>• Control of infection by parasites <sup>2)</sup> | 1.0 ~7.0<br>1.0 ~3.0<br>0.5 ~2.0                |
| <b>Class 6</b><br>Dried vegetables, spices, animal feeds, dry herbs and herbal teas  | • Reduction of certain pathogenic microorganisms <sup>2)</sup><br>• Insect disinfestation   | 2.0 ~10.0<br>0.3 ~1.0                           |
| <b>Class 7</b><br>Dried food of animal origin  | • Insect disinfestation<br>• Inhibit mould<br>• Reduction of certain pathogenic microorganisms <sup>2)</sup>                                  | 0.3 ~1.0<br>1.0 ~3.0<br>2.0 ~7.0                |
| <b>Class 8</b><br>Traditional foods and health or patient, space military foods, natural gum, honey and special spices etc | • Reduction of microorganisms<br>• Sterilization<br>• Quarantine control  | <sup>3)</sup><br><sup>3)</sup><br><sup>3)</sup> |

<sup>1)</sup>The minimum dose will be characterized for the special parasites

<sup>2)</sup>The minimum dose will be characterized for ensuring the hygienic quality of food

<sup>3)</sup>The maximum dose will be characterized for special purpose and food ingredients

**Table 1-3. Irradiated foods approved, irradiation purpose and dose limit in Korea**

| Food/Product   | Purpose                             | Dose max.(kGy) |
|--|-------------------------------------|----------------|
| Potatoes, onions and garlic  | • Inhibit sprouting                 | 0.15           |
| Chestnuts  | • Inhibit sprouting                 | 0.25           |
| Fresh and dried mushrooms  | • Sterilization • Delayripening     | 1              |
| Dried meat, fish and shellfish powder for processed food ingredients | • Sterilization • Disinfestation    | 7              |
| Soybean paste powder, red pepper paste powder and soy sauce powder   | • Sterilization • Disinfestation    | 7              |
| Starch for spiced food   | • Sterilization • Disinfestation    | 5              |
| Dried vegetables for processed food ingredients                      | • Sterilization • Disinfestation    | 7              |
| Spices and dried vegetable seasonings                                | • Sterilization<br>• Disinfestation | 10             |
| Yeast powder and enzyme preparations                                 | • Sterilization • Disinfestation    | 7              |
| Aloe powder  | • Sterilization • Disinfestation    | 7              |
| Ginseng products   | • Sterilization                     | 7              |
| Sterile meals for hospital patients                                  | • Sterilization                     | 10             |
| Egg powder   | • Sterilization • Disinfestation    | 5              |
| Grains, legumes and its powder for processed food ingredients        | • Sterilization • Disinfestation    | 5              |
| Algae food   | • Sterilization • Disinfestation    | 7              |
| Sauces   | • Sterilization • Disinfestation    | 10             |
| Seasoning and condiments   | • Sterilization • Disinfestation    | 10             |
| Leached tea and tea powder   | • Sterilization • Disinfestation    | 10             |

**Table 1-4. Countries and dose limit of dried vegetables permitted to irradiation**

| Country        | Purpose             | Dose Max.(kGy) |
|----------------|---------------------|----------------|
| Argentina      | • Disinfestation    | 1.00           |
| Croatia        | • Disinfestation    | 1.00           |
|                | • Microbial control | 10.00          |
| France         | • Disinfestation    | 1.00           |
| Ghana          | • Disinfestation    | 1.00           |
|                | • Microbial control | 10.00          |
| Korea          | • Sterilization     | 10.00          |
|                | • Disinfestation    |                |
| Netherlands    | • Disinfestation    | 1.00           |
| Pakistan       | • Disinfestation    | 1.00           |
| Poland         | • Microbial control | 10.00          |
| South Africa   | • Disinfestation    | 10.00          |
|                | • Microbial control |                |
| Turkey         | • Disinfestation    | 1.00           |
|                | • Microbial control | 10.00          |
| United Kingdom | • Disinfestation    | 1.00           |
| USA            | • Disinfestation    | 1.00           |
| Yugoslavia     | • Disinfestation    | 10.00          |

## 제 2 장 주요 농산품의 일반적 특성 및 유통현황

### 제 1 절 주요 농산품의 일반성분 및 유통현황

향신료 및 채소류는 음식에 독특한 맛이나 향기를 주어 음식에 풍미를 주며, 미각, 후각, 시각, 통각 등 여러 감각신경을 자극하여 음식의 맛을 향상시키거나 음식의 향미에 변화를 주어 식욕을 증진시키는 중요한 역할을 한다(95-97). 고대부터 여러 용도로 사용되었고 최근에는 과학적인 연구와 산업에 있어 관심이 증대되고 있으며 약리효과에 대한 성분이 밝혀지면서 기능성식품에 많이 이용되고 있다(96,98). 본 장에서는 실험에 사용된 고추, 당근, 대파, 산초 등 우리나라의 주요 농산품에 대한 일반적 특성을 고찰하고 유통현황에 대하여 알아보하고자 한다.

#### 1. 고추

고추(*Capsicum annuum* L.)는 가지과(Solanaceae)에 속하는 작물로서 열대지방에서는 다년생, 온대지방에서는 1년생으로 우리나라는 세계 제 7위의 주요 생산국이다(99,100). 고추는 강한 매운 맛과 풍미가 있어 한국 사람의 식단에서 빠지지 않는 향신료 중의 하나로 김치, 고추장 등 여러 음식에 기본 재료로 많이 소비되고 있다. 고추는 고기나 생선류의 냄새를 중화시키고 그 보존에도 효과가 있을 뿐만 아니라(101) 비타민 A, B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub> 및 C 등이 함유되어 있다. 특히 다른 향신료에 비해 비타민 C가 많이 함유되어 있는데 이는 항암 효과와 활성산소를 제거하는 항산화 작용, 임파조직 강화, 혈관 강화, 전염병 예방 등의 기능이 있다(102). 또한, 고추의 색소는 면역반응을 증강시키고, 항산화, 항암작용을 하며, 매운맛 성분인 capsaicin은 식욕 증진 외에 혈행을 좋게 해서 몸을 덥게 하는 효과가 있다. 고추는 수확 후 시간이 경과됨에 따라 품질이 현저하게 떨어지므로 건조시키거나 품질 안정성을 높이기 위하여 가공과정을 거치게 되며, 이렇게 생산된 건고추는 연간 소비량이 1인당 3.5 kg에 달하고 김치 등에서 맛과 색을 내는 부재료로 국내 향신료 중 식품가공 부원료 및 가정에서 가장 많이 사용되고 있다(103). 건고추의 성분은 Table 1-5와 같이 수분 15.5%, 단백질 11.0%, 당질 50.6%, 지질 11.0% 및 회분 7.9%이다. Vitamin A의

효력은 4623 RE/100g이며, thiamine, riboflavin, niacin, vitamin C와 칼륨(K), 칼슘(Ca) 등 무기질도 상당량 함유되어 있다(104).

고추는 임진왜란 전후에 국내로 유입되어 재배역사는 길지 않으나 우리나라에서는 1년생 초로 널리 재배되고 있으며 재배환경에 대한 적용도가 높아 채소작물 중 재배면적이 가장 넓고 소득도 높은 작물에 속한다. 고추의 주된 생산국은 인도로 재배면적은 2005년 6,549백 ha에서 2007년 5,000백 ha로 감소하였으며 생산량도 2005년 1,015천 톤에서 2007년 753천 톤으로 계속적으로 감소하는 추세를 보이고 있으나 세계적으로 가장 높은 생산량을 보유하고 있다. 하지만 인건비의 상승과 가격 경쟁력 등의 요인으로 인도와 함께 헝가리에서도 재배면적과 생산량이 감소의 양상을 보인다. 두 번째 주된 생산국은 중국으로 2005년(240천 톤)부터 2007년(250천 톤)까지 증가하였으며 스페인도 이와 같은 추세를 보이고 있다(Table 1-6). 고추의 수입량은 2005년(83,126톤)을 제외하고는 계속적으로 증가하여 2007년에는 137,396톤으로 증가하였다. 수출량은 2006년에 가장 낮은 2,109톤이었으나 2007년에는 2,450톤, 2008년에는 2,852톤으로 크게 증가하였다(Table 1-7).

국내 고추의 재배면적은 일정하지 않지만 2004년 68,379 ha로 가장 많은 면적을 차지하였으나 2005년, 2006년에는 각각 67,023 ha, 58,703 ha로 감소하였고 2007년에는 다시 60,842 ha로 증가하였다. 생산량 또한 재배면적과 비례하여 증감되는 양상을 보였으며, 2004년에는 총 410,281톤을 생산하였고, 2005년과 2006년에 각각 295,293톤, 352,966톤으로 감소하였으나 재배면적이 높아진 2007년에는 414,136톤으로 크게 증가하였다. 그러나 2008년에는 재배면적은 54,885 ha, 생산량은 385,763톤으로 감소하였으며 이는 수입 고추량의 증가로 인한 가격 경쟁력이 떨어져 재배면적과 생산량이 감소한 것으로 생각된다(Table 1-8).



Table 1-5. Proximate composition of red peppers (raw and dried)

(per 100 g edible portion)

| Energy<br>(kcal)          | Moisture<br>(%)       | Protein<br>(g)                  | Fat<br>(g)       | Carbohydrate       |            | Mineral               |           |            |            |           |
|---------------------------|-----------------------|---------------------------------|------------------|--------------------|------------|-----------------------|-----------|------------|------------|-----------|
|                           |                       |                                 |                  | (g)                | Ash<br>(g) | Ca<br>(mg)            | P<br>(mg) | Fe<br>(mg) | Na<br>(mg) | K<br>(mg) |
| (raw) 39                  | 84.6                  | 2.6                             | 1.7              | 10.3               | 0.8        | 16                    | 56        | 0.9        | 12         | 284       |
| (dried) 221               | 15.5                  | 11.0                            | 11.0             | 50.6               | 7.9        | 58                    | 230       | 6.8        | 56         | 2930      |
| Vitamin                   |                       |                                 |                  |                    |            |                       |           |            |            |           |
| A                         |                       |                                 | B <sub>1</sub>   | B <sub>2</sub>     | Niacin     | C                     |           |            |            |           |
| Retinol<br>Equivalent(RE) | Retinol<br>( $\mu$ g) | $\beta$ -Carotene<br>( $\mu$ g) | Thiamine<br>(mg) | Riboflavin<br>(mg) | (mg)       | Ascorbic acid<br>(mg) |           |            |            |           |
| (raw) 1078                | 0                     | 6466                            | 0.13             | 0.21               | 2.1        | 116                   |           |            |            |           |
| (dried) 4623              | 0                     | 27735                           | 0.30             | 1.10               | 12.5       | 26                    |           |            |            |           |

<Food Composition Table, Sixth Revision, 2006>

**Table 1-6. Cultivation area and yields of red peppers in different countries**

(Unit: 100ha/ 1000t)

| Country | '05  |       | '06  |       | '07  |       |
|---------|------|-------|------|-------|------|-------|
|         | Area | Yield | Area | Yield | Area | Yield |
| India   | 6549 | 1015  | 5900 | 880   | 5000 | 753   |
| China   | 365  | 240   | 380  | 245   | 400  | 250   |
| Egypt   | 145  | 46    | 145  | 46    | 145  | 47    |
| Hungary | 57   | 49    | 44   | 33    | 44   | 33    |
| Spain   | 15   | 4     | 20   | 4.5   | 22   | 5     |

<FAO Statistics Division 2009>

**Table 1-7. The amount of foreign trade for red peppers in Korea**

| Year | Import volume (ton) | Export volume (ton) |
|------|---------------------|---------------------|
| 2004 | 92,639              | 2,750               |
| 2005 | 83,126              | 2,763               |
| 2006 | 104,845             | 2,109               |
| 2007 | 137,396             | 2,450               |
| 2008 | 133,215             | 2,852               |

<Korea Agricultural Trade Information Service, 2009>

**Table 1-8. Cultivation area and yields of red peppers in Korea**

| Year | Area (ha) | kg/ha | Yield (ton) |
|------|-----------|-------|-------------|
| 2004 | 68,379    | 6000  | 410,281     |
| 2005 | 67,023    | 5900  | 395,293     |
| 2006 | 58,703    | 6010  | 352,966     |
| 2007 | 60,842    | 6810  | 414,136     |
| 2008 | 54,885    | 7030  | 385,763     |

<National Agricultural Products Quality Management Service, Korea, 2009>

## 2. 당근

당근의 품종은 크게 아시아형과 유럽형으로 나누어지며 유럽형 당근은 재배역사가 오래되어 품종의 변화가 많이 이루어진 반면, 아시아형 당근은 품종의 변화가 거의 없고 우리나라와 일본, 중국에서 주로 재배되는 품종은 원추형 흑전이며 3촌, 5촌, 9촌 등이 재배되고 있다(105). 특히 제주에서는 흑전당근 등 5촌 당근이 주로 재배되고 있다. 루트는 동일하지만 유럽, 북아프리카, 중국 등에 분포하는 야생종에서 아프가니스탄 북부에서 재배형이 성립했다. 당근의 특징으로는 비타민 A가 가장 대표적이며, 그 밖에 B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, C를 포함하고 있다. 아시아형보다도 유럽형이 비타민 A의 공급원으로 우수하다고 알려져 있다. 당근의 성분은 Table 1-9와 같이 수분 89.5%, 단백질 1.1%, 당질 8.5%, 지질 0.1% 및 회분 0.8%이다. Vitamin A의 효력은 1,270 RE/100g으로 대파보다 10배가 더 많으며 칼륨(K), 칼슘(Ca) 등 무기질도 상당량 함유되어 있다(104).

당근의 주된 생산국은 중국으로 2005년에 재배면적은 4,628백 ha에서 2007년 4,930백 ha로 증가하였고 생산량도 재배면적과 비례하여 2005년에는 8,398천 톤에서 2007년에 9,105천 톤으로 증가하였다. 두 번째 주된 생산국인 러시아도 2005년(1,793천 톤)부터 2007년(1,900천 톤)까지 계속 증가하고 있으나 미국은 2005년에 399백 ha에서 1,637천 톤을 생산하였고 2007년에는 400 ha에서 1,600천 톤으로 소량 감소하는 추세를 보였으나 중국과 러시아와는 달리 재배면적에 비하여 생산량이 많은 특징을 갖고 있다. 세계에서 네 번째로 많은 생산량을 보유하고 있는 우리나라도 미국과 같은 특징을 갖고 있으며 2005년에 생산된 762천 톤보다 2007년에는 소량 감소한 750천 톤이 생산되어 감소하는 추세를 보이고 있다(Table 1-10).

당근의 수입량은 2004년(63,061톤)부터 2007년(89,440톤)까지 계속 증가하였으나 2008년에는 78,845톤으로 소량 감소하였다. 반면 수출량은 수입량에 비해 훨씬 적은 양으로 2004년 13톤이었던 것이 2005년에는 14%나 증가한 183톤에 달하는 양이 수출되었다. 그러나 2006년과 2007년의 수출량은 각각 17톤, 18톤으로 2005년 수출량의 10%에 해당하는 양이 수출되었으며, 다시 2008년에는 300톤이나 되는 수출량을 기록하여 동년 당근의 수입량보다 수출량이 훨씬 많았다(Table 1-11).

우리나라의 당근 재배면적은 해마다 일정하지는 않지만 2004년부터 2006년까지 각각 2,116 ha, 3,037 ha, 3,226 ha로 증가하는 추세를 보였고 2007년에는 1,000 ha

가량 감소한 2,090 ha를 차지하였으며 2008년에는 2,558 ha로 다시 증가하였다. 당근의 총 생산량 역시 재배면적과 비례하여 증감하는 경향을 나타내어 2004년부터 2006년까지는 각각 76,964톤, 117,687톤, 130,363톤으로 증가하였고, 2007년에는 재배면적의 감소와 더불어 생산량도 76,730톤으로 감소하였으며 2008년에는 99,581톤으로 다시 증가하는 추세를 보이고 있다(Table 1-12).

Table 1-9. Proximate composition of carrot

(per 100 g edible portion)

| Energy<br>(kcal)          | Moisture<br>(%)       | Protein<br>(g)                  | Fat<br>(g)       | Carbohydrate       |                | Mineral    |                |                       |            |           |
|---------------------------|-----------------------|---------------------------------|------------------|--------------------|----------------|------------|----------------|-----------------------|------------|-----------|
|                           |                       |                                 |                  | (g)                | Ash<br>(g)     | Ca<br>(mg) | P<br>(mg)      | Fe<br>(mg)            | Na<br>(mg) | K<br>(mg) |
| 34                        | 89.5                  | 1.1                             | 0.1              | 8.5                | 0.8            | 40         | 38             | 0.7                   | 30         | 395       |
| Vitamin                   |                       |                                 |                  |                    |                |            |                |                       |            |           |
| A                         |                       |                                 | B <sub>1</sub>   |                    | B <sub>2</sub> |            | Niacin         |                       | C          |           |
| Retinol<br>Equivalent(RE) | Retinol<br>( $\mu$ g) | $\beta$ -Carotene<br>( $\mu$ g) | Thiamine<br>(mg) | Riboflavin<br>(mg) |                |            | Niacin<br>(mg) | Ascorbic acid<br>(mg) |            |           |
| 1270                      | 0                     | 7620                            | 0.06             | 0.05               |                |            | 0.8            | 8                     |            |           |

<Food Composition Table, Sixth Revision, 2006>

**Table 1-10. Cultivation area and yields of carrots in different countries**  
(Unit: 100 ha/1000 t)

| Country | '05  |       | '06  |       | '07  |       |
|---------|------|-------|------|-------|------|-------|
|         | Area | Yield | Area | Yield | Area | Yield |
| China   | 4628 | 8398  | 4828 | 8700  | 4930 | 9105  |
| Russia  | 879  | 1793  | 906  | 1918  | 900  | 1900  |
| USA     | 399  | 1637  | 398  | 1583  | 400  | 1600  |
| Korea   | 30   | 762   | 33   | 748   | 33   | 750   |
| Egypt   | 55   | 150   | 55   | 155   | 50   | 143   |
| Turkey  | 200  | 101   | 200  | 102   | 210  | 110   |

<FAO Statistics Division 2009>

**Table 1-11. The amount of foreign trade for carrots in Korea**

| Year | Import volume (ton) | Export volume (ton) |
|------|---------------------|---------------------|
| 2004 | 63,061              | 13                  |
| 2005 | 73,206              | 183                 |
| 2006 | 81,505              | 17                  |
| 2007 | 89,440              | 18                  |
| 2008 | 78,845              | 300                 |

<Korea Agricultural Trade Information Service, 2009>

**Table 1-12. Cultivation area and yields of carrot in Korea**

| Year | Area (ha) | kg/ha  | Yield (ton) |
|------|-----------|--------|-------------|
| 2004 | 2,166     | 36,920 | 79,964      |
| 2005 | 3,037     | 38,750 | 117,687     |
| 2006 | 3,266     | 39,920 | 130,363     |
| 2007 | 2,090     | 36,710 | 76,730      |
| 2008 | 2,558     | 38,930 | 99,581      |

<National Agricultural Products Quality Management Service, Korea, 2009>



### 3. 대파

대파는 독특한 자극적인 냄새와 매운 맛을 가진 Allyl sulfide 류를 함유하며 소화액을 분비시켜 식욕을 증가시키고, 몸을 따뜻하게 하는 등의 약효가 있다. 파의 자극성물질은 파(*Allium*)속류의 공통적인 냄새로서, 함황아미노산인 alliin을 함유하고 있기 때문이다. 세포가 파괴되어지면 alliinase가 작용해서 alliin을 분해해 강한 자극성 냄새가 나는 allicin을 생성하고 allicin이 분해되어 allyl sulfide류를 생성한다. 이 allyl sulfide는 vitamin B<sub>1</sub>의 혈중농도를 높이는 작용을 하므로 vitamin B<sub>1</sub>이 많은 식품과 같이 섭취하면 효과적이다(106). 대파의 건위, 살균, 이뇨, 발한(發汗), 정장(整腸), 구충(驅蟲), 거담(去痰) 등의 효과가 어느 정도 인정되고 있고, 대파의 혈소판 응집 억제작용(107) 등도 보고 되고 있다. 또한, 대파에 함유된 생리활성 성분 분석에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다(108).

대파의 성분은 품종에 따라 차이가 많으나 수분함량은 대체적으로 같다(90~93%). Vitamin은 녹색 부위에 많고 vitamin A의 효력은 129 RE/100g 이지만 백색 부위에는 없으며 vitamin C는 21 mg%로 함유되어 있다. 그 외 Ca, K, 등 무기질도 상당량 함유되어 있어 영양학적으로도 우수한 식품이다(Table 1-13)(104).

파는 국내 생산량이 약 20%가 진도지역에서 재배되고 있으며, 특히 다른 재배지역에서 수확 및 재배가 불가능한 겨울철에도 진도에서는 생육과 수확작업이 가능하여 겨울 대파로 그 명성이 전국적으로 유명하다. 대파의 수입량을 살펴보면 2004년에서 2006년까지 각각 2301톤, 2056톤, 1779톤으로 계속적으로 감소하는 양상을 보였다. 그러나 2007년에는 2021톤의 수입량으로 잠시 증가하는 듯 보였으나 다시 2008년 1768톤으로 감소하는 추세를 보이고 있다. 이에 반해 수출량은 2004년 7톤을 수출한 이래로 2006년 5톤을 수출하여 잠시 증가하는 양상을 보였으나 그 다음해인 2007년에는 최소 수출량인 1톤을 기록하여 대파의 수출량은 계속적으로 감소되는 추세를 보이고 있다(Table 1-14).

국립농산물품질관리원의 자료에 따르면 대파의 재배면적은 일정하지는 않지만 감소하는 추세로 2003년에 26,620 ha, 그리고 2007년에는 25,182 ha이었다. 또한 생산량은 재배면적과 같은 수준으로 증가하는 경향을 나타내었으며 2007년에 생산량은 717,572톤이었다(Table 1-15).

**Table 1-13. Proximate composition of Welsh onion**

(per 100 g edible portion)

| Energy<br>(kcal)          | Moisture<br>(%)       | Protein<br>(g)                  | Fat<br>(g)       | Carbohydrate       |                | Mineral    |                       |            |            |           |
|---------------------------|-----------------------|---------------------------------|------------------|--------------------|----------------|------------|-----------------------|------------|------------|-----------|
|                           |                       |                                 |                  | (g)                | Ash<br>(g)     | Ca<br>(mg) | P<br>(mg)             | Fe<br>(mg) | Na<br>(mg) | K<br>(mg) |
| 26                        | 91.1                  | 1.5                             | 0.3              | 6.5                | 0.6            | 81         | 35                    | 1.0        | 1.0        | 186       |
| Vitamin                   |                       |                                 |                  |                    |                |            |                       |            |            |           |
| A                         |                       |                                 | B <sub>1</sub>   |                    | B <sub>2</sub> |            | Niacin                |            | C          |           |
| Retinol<br>Equivalent(RE) | Retinol<br>( $\mu$ g) | $\beta$ -Carotene<br>( $\mu$ g) | Thiamine<br>(mg) | Riboflavin<br>(mg) | Niacin<br>(mg) |            | Ascorbic acid<br>(mg) |            |            |           |
| 129                       | 0                     | 775                             | 0.06             | 0.09               | 0.6            |            | 21                    |            |            |           |

<Food Composition Table, Sixth Revision, 2006>

**Table 1-14. The amount of foreign trade for Welsh onion in Korea**

| Year | Import volume (ton) | Export volume (ton) |
|------|---------------------|---------------------|
| 2004 | 2,301               | 7                   |
| 2005 | 2,056               | 2                   |
| 2006 | 1,779               | 5                   |
| 2007 | 2,021               | 1                   |
| 2008 | 1,768               | 2                   |

<Korea Agricultural Trade Information Service, 2009>

**Table 1-15. Cultivation area and yields of Welsh onion in Korea**

| Year | Area (ha) | kg/ha | Yield (ton) |
|------|-----------|-------|-------------|
| 2003 | 26,620    | 2,981 | 793,596     |
| 2004 | 32,692    | 2,992 | 978,272     |
| 2005 | 23,877    | 2,841 | 678,578     |
| 2006 | 27,414    | 2,925 | 802,058     |
| 2007 | 25,182    | 2,829 | 712,572     |

<National Agricultural Products Quality Management Service, Korea, 2009>

#### 4. 산초

산초는 예로부터 생선요리 및 추어탕 등에 비린내를 제거하기 위하여 사용하여 왔으며 산초나무(*Zanthoxylum schinifolium* S. et. Z.)의 열매로 산초나무는 우리나라, 일본, 중국 등 동북아시아에 널리 자생하고 있는 운향과(Rutaceae) 식물로서 옛날부터 동북아시아에서 가장 오랫동안 사용되어왔다.

각지의 산야에 자생하며 어린싹, 꽃, 열매 등이 향신료로 되고 이들 속에는 각종 신미성분, 정유성분 및 유지성분이 함유되어 있어 약용 및 제유용으로도 널리 이용되어 왔으며 성숙한 과실의 과피는 건위, 정장, 구충, 해독의 약으로 이용된다(109. 110).

산초가루의 성분은 Table 1-16과 같이, 수분 8.3%, 단백질 10.3%, 지방 6.2%, 당질 69.6%, 회분 5.6%이다. Vitamin A의 효력은 33 RE/100g 이며, thiamine, riboflavin, niacin, vitamin C도 확인되었다.

산초의 유통현황은 주로 동양에서 많이 사용되는 향신료이므로 다른 향신료와 비교할 때 수출입 수준이 상대적으로 적을 것으로 생각되며 수출입동향 분석에서는 산초의 자료가 존재하지 않았다. 또한 한약재의 성분으로도 주로 이용되고 있으나 단독 확인이 어려워 유통현황을 확인할 수 없었다.

Table 1-16. Proximate composition of Chinese pepper powder

(per 100 g edible portion)

| Energy<br>(kcal)          | Moisture<br>(%)       | Protein<br>(g)                  | Fat<br>(g)       | Carbohydrate       |            | Mineral               |           |            |            |           |
|---------------------------|-----------------------|---------------------------------|------------------|--------------------|------------|-----------------------|-----------|------------|------------|-----------|
|                           |                       |                                 |                  | (g)                | Ash<br>(g) | Ca<br>(mg)            | P<br>(mg) | Fe<br>(mg) | Na<br>(mg) | K<br>(mg) |
| 375                       | 8.3                   | 10.3                            | 6.2              | 69.6               | 5.6        | 750                   | 210       | 10.1       | 10         | 1700      |
| Vitamin                   |                       |                                 |                  |                    |            |                       |           |            |            |           |
| A                         |                       |                                 | B <sub>1</sub>   | B <sub>2</sub>     | Niacin     | C                     |           |            |            |           |
| Retinol<br>Equivalent(RE) | Retinol<br>( $\mu$ g) | $\beta$ -Carotene<br>( $\mu$ g) | Thiamine<br>(mg) | Riboflavin<br>(mg) | (mg)       | Ascorbic acid<br>(mg) |           |            |            |           |
| 33                        | 0                     | 200                             | 0.10             | 0.45               | 2.8        | 0                     |           |            |            |           |

<Food Composition Table, Sixth Revision, 2006>

## 제 3 장 재료 및 방법

### 제 1 절 실험재료 및 기기

#### 1. 재료

##### 가. 시료준비 및 동결건조

주요 농산품의 휘발성 유기성분 분석을 위하여 고추, 대파, 당근을 농산물 직거래 시장(광주)과 건산초는 화순생약협동조합에서 직접 구입하였다. 본 실험에 사용한 대파와 당근은 외피를 제거하였으며 고추는 씨를 제거한 후 증류수로 수세 후  $-70^{\circ}\text{C}$  냉동고에서 24시간 냉동시켜 다음의 조건으로 건조하여 사용하였다. 냉동된 시료를 동결건조기(Labconco 7754500, Labconco, Kansas, USA)의 shell에 넣고 실온( $20\sim 25^{\circ}\text{C}$ )에서 응축기 온도  $-50^{\circ}\text{C}$ , 압력 10 mTorr의 조건으로 48시간 동결건조하였다. 동결건조 후 시료의 실제온도는  $20\pm 1^{\circ}\text{C}$ 이었다.

##### 나. 시료의 방사선 조사

동결 건조된 시료는 진공 포장하여 한국원자력연구원 정읍 방사선과학연구소 내 선원 10만 Ci의  $^{60}\text{Co}$  감마선 조사시설(IR-79, Nordion International Ltd., Ontario, Canada, 100 kCi)을 이용하여 시간당 2.5 kGy 선량율로 각각 3, 5, 10 및 20 kGy의 총 흡수선량을 얻도록 조사하였으며 이들의 흡수선량의 오차는  $\pm 0.02$  kGy이었다. 이를 비조사 대조시료와 함께  $-18^{\circ}\text{C}$ 로 냉동 저장하면서 실험에 사용하였다.

## 2. 시약

본 연구에 사용한 모든 시약은 특급시약으로 미국 Sigma사와 Fisher Scientific (USA)사로부터 구입하였으며, 추출 및 chromatography에 사용한 유기용매는 HPLC grade로 구입하여, 이를 다시 wire spiral packed double distilling(Normschliff Geratebau, Germany) 장치로 재증류한 것을 사용하였다. 물은 순수재증류장치 (Millipore corporation, Bedford, USA)에서 얻은 Milli Q water를 사용하였다. 유기용매의 탈수에 사용된 무수  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 는 650°C 회화로에서 하룻지녁 태운 뒤 desiccator에서 방냉한 후 사용하였다.

## 3. 기기

휘발성 유기성분의 추출을 위하여 연속수증기증류추출장치(Likens & Nickerson type simultaneous steam distillation & extraction apparatus, SDE, Normschliff, Wertheim, Germany)를 사용하였으며, Vigreux column(250 mL, Normschliff, Wertheim, Germany)을 사용하여 용매를 제거하였다.

추출 및 가수분해에 의해 분리된 휘발성 유기성분의 정성 및 정량 분석을 위하여 DB-Wax(60 m × 0.25 mm i.d., 0.25  $\mu\text{m}$  film thickness, J&W, CA, USA) capillary column이 장착된 Hewlett Packard 5890 II Plus gas chromatography-FID(GC-FID, Hewlett Packard, Wilmington, USA)와 Shimadzu gas chromatography/mass spectrometer(GC/MS, QP-5000, Shimadzu, Kyoto, Japan)를 이용하였다.

## 제 2 절 휘발성 유기성분 추출 및 분석

### 1. 연속수증기증류추출법(SDE)에 의한 휘발성 유기성분의 추출

#### 가. 휘발성 유기성분의 추출

동결 건조된 시료 50 g과 Milli Q water 1 L를 혼합하여 Waring blender로 1분간 분쇄한 후 1 N NaOH 용액을 첨가하여 pH 6.5로 조정하고 이를 휘발성 유기성분의 추출용 시료로 사용하였다.

휘발성 유기성분의 추출은 Schultz 등(111)의 방법에 따라 개량된 연속수증기증류 추출장치(SDE)(112)에서 재증류한 *n*-pentane과 diethylether의 혼합용매(1:1, v/v) 200 mL를 사용하여 상압 하에서 2시간 동안 추출하였다(Fig. 1-1). 정량분석을 위해 내부표준물질로서 *n*-butylbenzene 1  $\mu$ L를 추출용 시료에 첨가하였다. 추출 후 추출 용매에 무수 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 첨가하여 하룻밤 동안 방치하여 수분을 제거하였다.

#### 나. 추출된 유기성분의 농축

휘발성 유기성분의 유기용매 분획분은 Vigreux column을 사용하여 약 2 mL까지 농축하고 GC용 vial에 옮긴 후 질소가스 기류 하에서 약 1 mL 까지 농축하여 GC 및 GC/MS의 분석시료로 하였다.



Apparatus for Likens-Nickerson simultaneous distillation/extraction

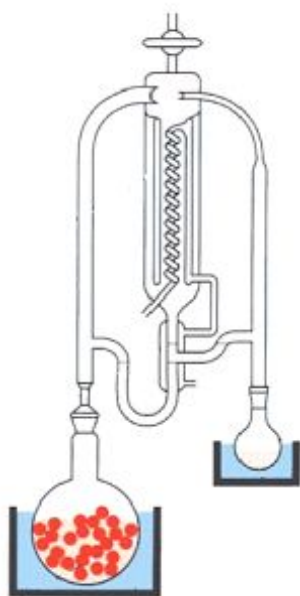


Fig. 1-1. Diagram of simultaneous distillation and extraction (SDE) apparatus according to Likens and Nickerson.

## 2. 휘발성 유기성분의 분리 및 분석을 위한 최적의 기기분석 조건 수립

### 가. Gas chromatography(GC)의 분석조건

휘발성 유기성분의 분석조건을 수립하기 위하여 다양한 온도 프로그램과 여러 종류의 capillary column(DB-1, DB-5, Carbowax 20M, DB-wax)들을 사용하여 분리도를 비교하였으며, 유속을 조절하는 예비실험을 거쳐 다음과 같은 최적의 분석조건을 수립하였다(Table 1-17).

SDE방법으로 추출, 농축된 휘발성 유기성분을 GC-FID와 GC/MS에 의하여 분석하였다. GC는 FID가 부착된 Hewlett-Packard series 5890 II Plus를 사용하였으며, column은 DB-Wax(60 m × 0.25 mm i.d., 0.25 μm film thickness, J&W, USA)를 사용하였고, 온도 프로그램은 40℃에서 3분간 유지한 다음 2℃/min의 속도로 150℃까지 다시 4℃/min의 속도로 200℃까지 상승시킨 후 10분간 유지하도록 설정하였다. Injector와 detector의 온도는 각각 250℃, 300℃이며, carrier gas는 helium을 사용하여 유속은 1.0 mL/min으로 하였다. 시료는 1 μL를 split ratio 1:20으로 주입하였다.

### 나. Gas chromatography/mass spectrometer(GC/MS)의 분석조건

휘발성 유기성분의 질량분석을 위해 GC/MS는 Shimadzu gaschromatography/mass spectrometer QP-5000을 사용하였으며 시료의 ion화는 electron impact ionization(EI)방법으로 행하였다. GC/MS 분석조건은 ionization voltage를 70 eV로 하였고, ion source 온도는 230℃로 하였다. 또한 분석할 분자량의 범위( $m/z$ )는 41~450으로 설정하였다. 다른 분석조건들은 GC-FID의 분석조건과 동일한 조건으로 분석하였다(Table 1-18).

**Table 1-17. GC conditions for analysis of volatile organic compounds**

|                  |   |
|------------------|---|
| GC               | Hewlett-Packard 5890 series II Plus                       |
| Column           | DB-WAX (60 m × 0.25 mm I.D., 0.25 μm film thickness, J&W) |
| Detector         | FID   |
| Carrier gas      | He (1.0 mL/min)   |
| Make up gas      | N <sub>2</sub> (30 mL/min)                                |
| Temp. program    | 40°C (3 min)-2°C/min-150°C-4°C/min-200°C (10 min)         |
| Detector temp.   | 300°C   |
| Injector temp.   | 250°C   |
| Injection volume | 1 μL (split ratio 1:20)                                   |

**Table 1-18. GC/MS conditions for analysis of volatile organic compounds**

|                                |   |
|--------------------------------|---|
| GC/MS                          | Shimadzu GC/MS QP-5000                                    |
| Column                         | DB-WAX (60 m × 0.25 mm I.D., 0.25 μm film thickness, J&W) |
| Carrier gas                    | Helium (1.0 mL/min)                                       |
| Temp. program                  | 40°C (3 min)-2°C/min-150°C-4°C/min-200°C (10 min)         |
| Injector                       | 250°C   |
| Ion source and interface temp. | 230°C   |
| Ionization                     | Electron impact ionization (EI)                           |
| Ionization voltage             | 70 eV   |
| Mass range(m/z)                | 41~450  |
| Injection volume               | 1 μL (split ratio 1:20)                                   |

다. 휘발성 화합물의 확인 및 정량

GC/MS에 의해 total ionization chromatogram(TIC)에 분리된 각 peak의 성분분석은 mass spectrum library(NIST 12, NIST 62, WILEY 139)와 mass spectral data book의 spectrum(113, 114)과의 일치 및 GC-FID 분석에 의한 retention index는 lab retention index database와 문헌상의 retention index(115, 116)와의 일치 및 표준물질의 분석 data를 비교하여 확인하였다.

정량을 위하여 유기성분 추출 시 내부표준물질로 첨가된 *n*-butylbenzene과 동정된 유기성분의 peak area 값을 이용하여 시료 1 kg에 함유된 휘발성 유기성분을 상대적으로 정량하였으며, 각 화합물에 대한 response factor는 고려하지 않았다.

$$\text{Component Content (mg/kg of sample)} = \frac{C \times 1000 \text{ g}}{A \times B \text{ g}}$$

- A : 각 시료에서 internal standard의 peak area
- B : 시료의 양
- C : 각 시료에서 각 성분의 peak area

라. Retention index 수립

머무름 지표의 합리적인 표시법으로써 Kovats(117)가 제안한 머무름 지수 (retention index or Kovats index, RI)는 직쇄 알칸을 기준으로 하여 머무름 시간을 등간격으로 표시한 것이다.

머무름 지수는 chromatogram으로부터 용질을 확인하기 위하여 사용된 파라미터로서 어떤 한 용질의 머무름 지수는 혼합물의 chromatogram 위에서 그 용질의 머무름 시간의 앞과 뒤에 나타나는 두 개의 직쇄 알칸의 머무름 시간으로부터 구할 수 있다.

$$RI_i = 100 Z + 100 \left\{ \frac{\text{Log } V_{R(i)} - \text{Log } V_{R(Z)}}{\text{Log } V_{R(Z+1)} - \text{Log } V_{R(Z)}} \right\}$$

- $RI_i$  : 화합물  $i$ 의 retention index
- $V_{R(i)}, V_{R(Z)}, V_{R(Z+1)}$  : 화합물  $i$ , 탄소수가 각각  $Z, Z+1$ 인 직쇄 알칸의 각 공간보정 시간( $V_{R(Z)} \leq V_{R(Z+1)}$ )

정의에 의하면, 직쇄 Alkane의 머무름 지수는 column 충전제, 분리온도 및 다른 chromatography 조건과 무관하게 그 화합물에 들어 있는 탄소 수의 100배와 같은 값을 갖는다. 따라서  $n$ -Alkane은 어느 분석 column에서도 항상  $CH_4(RI=100)$ ,  $C_2H_6(RI=200) \cdots C_nH_{2n+2}(RI=100n)$ 이라는 표준지표를 나타낸다(118).

머무름 지표를 구하기 위하여 두 가지의 혼합물 즉, Mixture I ( $C_7 \sim C_{17}$ ), mixture II ( $C_{13} \sim C_{23}$ )의  $n$ -alkane 표준물질들 희석하여 혼합액으로 조제하였다. 조제된 혼합액 1  $\mu L$ 를 확립된 최적 분석조건에서 GC-FID 분석하였다(Table 1-17). GC chromatogram에서 확인된  $n$ -alkane 표준물질의 머무름 시간(retention time, RT)을 이용하여 작성된 basic program에 분석된 각 peak의 머무름 시간을 대입하여 각 peak의 RI를 수립하였다.

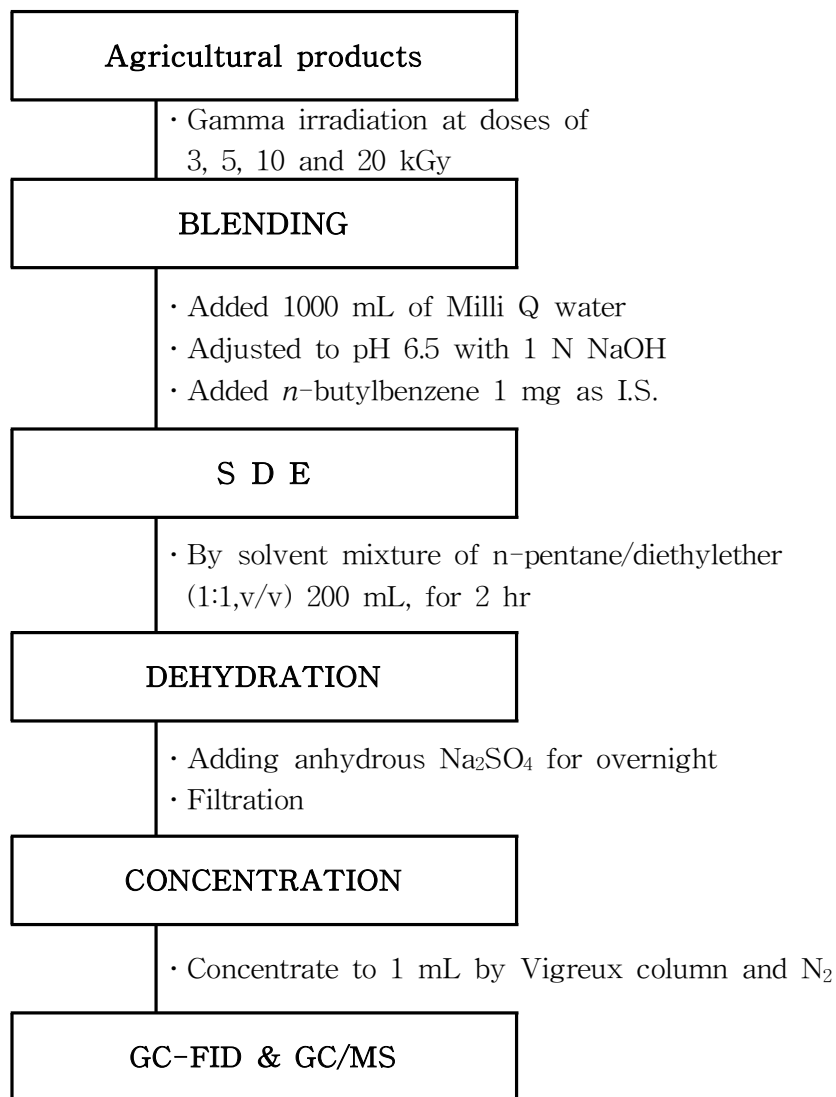


Fig. 1-2. Analysis of volatile organic compounds from agricultural products.

## 제 4 장 결과 및 고찰

### 제 1 절 휘발성 유기성분 분석 조건 수립

#### 1. 휘발성 유기성분의 분석기기 조건

휘발성 유기성분의 분석조건을 수립하기 위하여 다양한 온도 프로그램과 여러 종류의 capillary column(DB-1, DB-5, Carbowax 20M, DB-WAX)들을 사용하여 분리도를 비교하였으며, 유속을 조절하는 예비실험을 거쳐 다음과 같은 최적의 분석조건을 수립하였다.

GC는 FID가 부착된 Hewlett-Packard series 5890 II Plus를 사용하였으며, column은 DB-WAX(60 m × 0.25 mm i.d., 0.25 μm film thickness, J&W, USA)를 사용하였고, 온도 프로그램은 40°C에서 3분간 유지한 다음 2°C/min의 속도로 150°C까지 다시 4°C/min의 속도로 200°C까지 상승시킨 후 10분간 유지하였다. Injector와 detector의 온도는 각각 250°C, 300°C이며, carrier gas는 helium을 사용하였고 유속은 1.0 mL/min으로 하였으며 시료는 1 μL를 split ratio 1:20로 주입하였다.

질량분석에 사용한 GC/MS는 Shimadzu gas chromatography-mass spectrometer QP-5000을 사용하였으며 시료의 ion화는 electron impact ionization(EI)방법으로 행하였다. GC/MS 분석조건은 ionization voltage를 70 eV로 하였고, ion source 온도는 230°C로 하였다. 또한 분석할 분자량의 범위( $m/z$ )는 40-350으로 설정하였다. 다른 분석조건들은 GC-FID의 분석조건과 동일한 조건으로 분석하였다.

#### 2. *n*-Alkane의 머무름 지수

머무름 지수의 수립을 위하여 *n*-Alkane 표준물질을 GC/MS로 분석하여 머무름 시간을 구하였다. *n*-Alkane 표준물질 mixture를 DB-WAX capillary column을 이용하여 분석한 chromatogram을 Fig. 1-3에 나타내었고 각각의 탄소수에 해당되는 retention time(Table 1-19)을 RI 수립을 위한 basic program에 입력하여 분리된 각 peak의 RI를 구하였다.

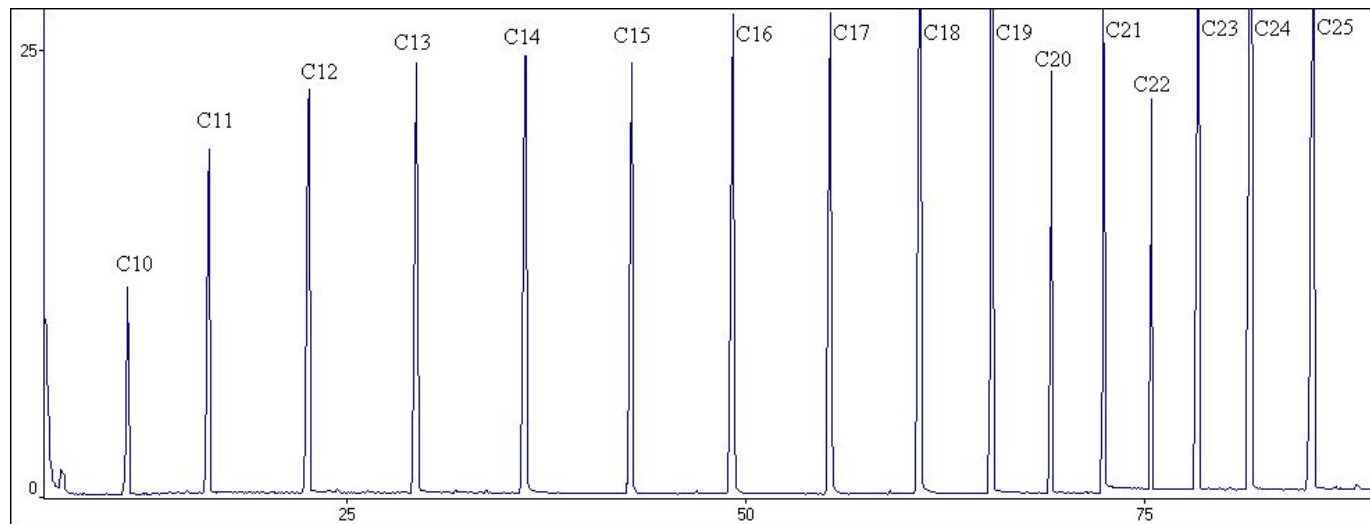


Fig. 1-3. GC/MS total ion chromatogram of *n*-alkane standard mixture.



Table 1-19. Retention time of *n*-alkanes for gas chromatographic retention index

| <i>n</i> -Alkane                | Name          | Retention time |
|---------------------------------|---------------|----------------|
| C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> | n-Decane      | 11.297         |
| C <sub>11</sub> H <sub>24</sub> | n-Undecane    | 16.379         |
| C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> | n-Dodecane    | 22.646         |
| C <sub>13</sub> H <sub>28</sub> | n-Tridecane   | 29.418         |
| C <sub>14</sub> H <sub>30</sub> | n-Tetradecane | 36.233         |
| C <sub>15</sub> H <sub>32</sub> | n-Pentadecane | 42.708         |
| C <sub>16</sub> H <sub>34</sub> | n-Hexadecane  | 49.27          |
| C <sub>17</sub> H <sub>36</sub> | n-Heptadecane | 55.369         |
| C <sub>18</sub> H <sub>38</sub> | n-Octadecane  | 60.992         |
| C <sub>19</sub> H <sub>40</sub> | n-Nonadecane  | 65.492         |
| C <sub>20</sub> H <sub>42</sub> | n-Eicosane    | 69.197         |
| C <sub>21</sub> H <sub>44</sub> | n-Heneicosane | 72.842         |
| C <sub>22</sub> H <sub>46</sub> | n-Docosane    | 75.395         |
| C <sub>23</sub> H <sub>48</sub> | n-Tricosane   | 78.404         |
| C <sub>24</sub> H <sub>50</sub> | n-Tetracosane | 82.063         |
| C <sub>25</sub> H <sub>52</sub> | n-Pentacosane | 85.971         |

## 제 2 절 주요 농산품의 휘발성 유기성분

### 1. 건고추

건고추의 휘발성 유기성분을 SDE로 추출한 후 GC/MS로 분석하여 얻은 chromatogram은 Fig. 1-4에 나타내었고 확인된 휘발성 유기성분의 조성과 관능기별 농도는 Table 1-20, 21에 나타내었다.

건고추에서 확인된 휘발성 유기성분은 총 61종으로 alcohol류 6종, aldehyde류 13종, ester류 2종, furan류 6종, hydrocarbon류 21종, ketone류 7종, N-containing compound류 4종 및 기타 2종으로 동정되었다(Table 1-21).

건고추에서 추출 분리된 휘발성 유기 성분 중에서 관능기별로 확인된 총 peak area는 hydrocarbon류가 46.14%를 차지하여 가장 높은 면적비를 보였고 이어서 aldehyde류 28.94%, ketone류 7.45%, ester류 4.65%, N-containing compound류 3.65%, alcohol류 3.40%, furan류 3.05% 및 기타 2.72%순으로 나타났다(Table 1-21).

건고추에서 확인된 주요 휘발성 유기 성분은 furfural(1.225 mg/kg), benzaldehyde(0.968 mg/kg), nerolidol(0.862 mg/kg),  $\alpha$ -curcumene(0.808 mg/kg) 및 4-hydroxy- $\beta$ -ionone(0.806 mg/kg) 등이었다.

Aldehyde류 중 benzaldehyde는 체리, 살구 및 복숭아 등에서 달콤한 향기를 내는 물질(119)로 알려져 있으며 시료의 분쇄과정 중 효소 불활성화 처리를 하지 않았기 때문에 풀냄새(green note)로 특정 지어지는 고농도 C<sub>6</sub> lipid peroxidation product류 즉, hexanal도 확인되었다(120). 또한, 2-Methylbutanal과 3-methylbutanal의 함량도 상당하였는데, 가지 친 methyl기는 aldehyde의 산화에 의한 산과 효소 분해 작용이나 축합반응을 통해 기인된다(121).

Furan류의 화합물로는 2-methyl furan과 2-acetyl furan이 확인되었으며 terpene류는 (*E*)- $\beta$ -ocimene, linalool,  $\alpha$ -ylangene,  $\alpha$ -zingibirene,  $\alpha$ -farnesene 등이었다. 이들은 다양한 과일향과 야채에 주요 성분으로 알려져 있는데 이들 중 caryophyllene은 정향과 소나무, 스파이스향으로 묘사되며 화장품이나 합성향료로 사용되어진다.

대부분 카라멜화 반응으로 생성되는 furan 화합물(122)은 2-acetyl furan을 비롯하여 6종이 확인되었고 이 중 2-methyl furan은 “풀잎냄새”, 또는 “밤냄새”에 유사하

며 대부분 카라멜화 반응으로 생성된다고 보고된 바 있다. Ketone류는 2,3-butanedione, 2,3-pentanedione 등 7종이 검출되었다. Hydrocarbon류는 모두 21종으로, 대부분 과일향과 야채에 주요 성분으로 알려져 있는 terpene류 화합물이 주로 확인되었고 이 중 (*E*)- $\beta$ -ocimene,  $\beta$ -himachalene,  $\alpha$ -ylangene,  $\alpha$ -zingibirene을 제외한 나머지는 mono-, ses- quiterpene의 유도체로서 동정되었다. 대표적인 화합물은 linalool, flower oil로 알려진  $\alpha$ -curcumene, nerolidol, 4-hydroxy- $\beta$ -ionone 등이었고 N-containing compound 류는 pyridine을 비롯하여 총 4종이 검출되었다.

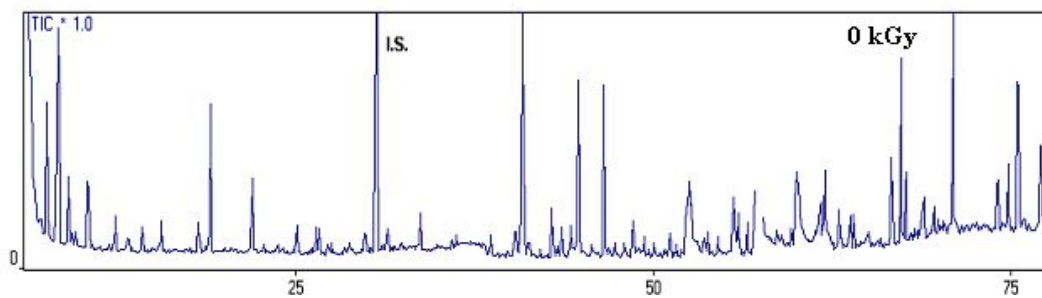


Fig. 1-4. GC/MS total ion chromatogram of volatile organic compounds of dried red pepper.

**Table 1-20. Volatile organic compounds identified from dried red pepper**

| No.                       | RT <sup>1)</sup> | RI <sup>2)</sup> | Compound Name                   | M.F. <sup>3)</sup>                           | M.W. <sup>4)</sup> | Area% | mg/kg |
|---------------------------|------------------|------------------|---------------------------------|--|--------------------|-------|-------|
| 1                         | 7.6              | 873              | Ethyl acetate                   | C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> | 88                 | 2.81  | 0.446 |
| 2                         | 8.3              | 902              | 2-Methylbutanal                 | C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O             | 86                 | 2.03  | 0.322 |
| 3                         | 8.4              | 906              | 3-Methylbutanal                 | C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O             | 86                 | 4.22  | 0.670 |
| 4                         | 9.1              | 930              | Ethanol                         | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O              | 46                 | 1.42  | 0.225 |
| 5                         | 9.4              | 938              | 3-Buten-2-one                   | C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O              | 70                 | 0.24  | 0.038 |
| 6                         | 9.6              | 946              | 2-Ethyl furan                   | C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O              | 96                 | 0.40  | 0.063 |
| 7                         | 10.5             | 971              | 2,3-Butanedione                 | C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> | 86                 | 1.38  | 0.219 |
| 8                         | 13.3             | 1038             | Toluene                         | C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>                | 92                 | 0.25  | 0.040 |
| 9                         | 14.3             | 1057             | 2,3-Pentanedione                | C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> | 100                | 0.69  | 0.110 |
| 10                        | 15.6             | 1080             | Hexanal                         | C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O             | 100                | 0.67  | 0.106 |
| 11                        | 18.1             | 1123             | 3-Penten-2-one                  | C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O              | 84                 | 0.59  | 0.093 |
| 12                        | 18.9             | 1137             | 1-Methyl pyrrole                | C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> N              | 81                 | 0.42  | 0.067 |
| 13                        | 19.0             | 1138             | <i>o</i> -Xylene                | C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>               | 106                | 3.71  | 0.588 |
| 14                        | 22.0             | 1183             | Pyridine                        | C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N              | 79                 | 2.06  | 0.326 |
| 15                        | 24.1             | 1215             | ( <i>E</i> )-2-Hexenal          | C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O             | 98                 | 0.27  | 0.043 |
| 16                        | 25.1             | 1230             | 2-Pentyl furan                  | C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O             | 138                | 0.65  | 0.103 |
| 17                        | 26.4             | 1251             | ( <i>E</i> )- $\beta$ -Ocimene  | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>              | 136                | 0.48  | 0.076 |
| 18                        | 26.6             | 1254             | Pentanol                        | C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O             | 88                 | 0.59  | 0.094 |
| 19                        | 27.3             | 1262             | Dihydro-2-methyl-3[2H]-furanone | C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> | 100                | 0.33  | 0.052 |
| 20                        | 27.5             | 1266             | Methyl pyrazine                 | C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> | 94                 | 0.27  | 0.043 |
| 21                        | 29.9             | 1298             | 3-Hepten-2-one                  | C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O             | 112                | 0.68  | 0.108 |
| <i>I.S.</i> <sup>5)</sup> | 30.6             | 1309             | Butylbenzene                    | C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>              | 134                | -     | -     |
| 22                        | 31.1             | 1316             | 4-Methyl pentanol               | C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O             | 102                | 0.09  | 0.014 |
| 23                        | 31.4             | 1321             | ( <i>E</i> )-2-Heptenal         | C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O             | 112                | 0.67  | 0.106 |
| 24                        | 33.7             | 1356             | 4-Ethyl undecane                | C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>              | 184                | 0.76  | 0.121 |

<sup>1)</sup>Retention time, <sup>2)</sup>Retention index, <sup>3)</sup>Molecular formula, <sup>4)</sup>Molecular weight, <sup>5)</sup>Internal Standard.

**Table 1-20. Continued**

| No. | RT <sup>1)</sup> | RI <sup>2)</sup> | Compound Name                  | M.F. <sup>3)</sup>                             | M.W. <sup>4)</sup> | Area% | mg/kg |
|-----|------------------|------------------|--------------------------------|--|--------------------|-------|-------|
| 25  | 35.9             | 1387             | 3,4-Epoxy-2-pentanone          | C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>  | 114                | 0.33  | 0.052 |
| 26  | 40.3             | 1454             | Acetic acid                    | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>   | 60                 | 0.50  | 0.079 |
| 27  | 40.8             | 1462             | Furfural                       | C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>   | 96                 | 7.72  | 1.225 |
| 28  | 42.9             | 1492             | ( <i>E,E</i> )-2,4-Heptadienal | C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O               | 110                | 1.12  | 0.178 |
| 29  | 43.6             | 1503             | 2-Acetyl furan                 | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>   | 110                | 0.86  | 0.136 |
| 30  | 44.8             | 1522             | Benzaldehyde                   | C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O                | 106                | 6.10  | 0.968 |
| 31  | 46.5             | 1550             | Linalool                       | C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O              | 154                | 4.46  | 0.707 |
| 32  | 47.3             | 1562             | Octanol                        | C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O               | 130                | 0.30  | 0.047 |
| 33  | 48.0             | 1571             | 5-Methylfurfural               | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>   | 110                | 0.36  | 0.057 |
| 34  | 49.3             | 1592             | 5-Methyl-2-acetylfuran         | C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>   | 124                | 0.50  | 0.079 |
| 35  | 51.1             | 1621             | 4-Methylbenzaldehyde           | C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O                | 120                | 0.61  | 0.096 |
| 36  | 52.3             | 1640             | Phenylethanal                  | C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O                | 120                | 2.45  | 0.388 |
| 37  | 52.7             | 1647             | Safranal                       | C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O              | 150                | 1.66  | 0.264 |
| 38  | 53.5             | 1661             | Furfuryl alcohol               | C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>   | 98                 | 0.54  | 0.085 |
| 39  | 53.8             | 1666             | Isoborneol                     | C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O              | 154                | 0.40  | 0.064 |
| 40  | 54.5             | 1676             | 2-Butanoylfuran                | C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>  | 138                | 0.31  | 0.049 |
| 41  | 55.6             | 1694             | $\beta$ -Himachalene           | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>                | 204                | 1.72  | 0.273 |
| 42  | 55.9             | 1698             | Terpinyl acetate               | C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> | 196                | 0.73  | 0.116 |
| 43  | 57.1             | 1721             | $\alpha$ -Zingibirene          | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>                | 204                | 2.96  | 0.47  |
| 44  | 57.5             | 1729             | 2-Formyl-5-methylthiophene     | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> OS               | 126                | 2.22  | 0.352 |
| 45  | 59.6             | 1767             | ( <i>E,Z</i> )-2,4-Decadienal  | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O              | 152                | 0.22  | 0.035 |
| 46  | 59.9             | 1772             | $\alpha$ -Ylangene             | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>                | 204                | 1.67  | 0.265 |
| 47  | 60.1             | 1774             | $\alpha$ -Curcumene            | C <sub>15</sub> H <sub>22</sub>                | 202                | 5.09  | 0.808 |

<sup>1)</sup>Retention time, <sup>2)</sup>Retention index, <sup>3)</sup>Molecular formula, <sup>4)</sup>Molecular weight.

**Table 1-20. Continued**

| No.   | RT <sup>1)</sup> | RI <sup>2)</sup> | Compound Name                  | M.F. <sup>3)</sup>                             | M.W. <sup>4)</sup> | Area% | mg/kg  |
|-------|------------------|------------------|--------------------------------|--|--------------------|-------|--------|
| 48    | 61.7             | 1804             | <i>α</i> -Ionone               | C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> O              | 192                | 2.17  | 0.344  |
| 49    | 62.0             | 1811             | ( <i>E,E</i> )-2,4-decadienal  | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O              | 152                | 2.41  | 0.382  |
| 50    | 63.7             | 1851             | Geranyl propionate             | C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub> | 210                | 0.92  | 0.146  |
| 51    | 64.0             | 1857             | Geranyl acetone                | C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> O              | 194                | 1.05  | 0.166  |
| 52    | 66.5             | 1915             | Phenethyl alcohol              | C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O               | 122                | 0.46  | 0.073  |
| 53    | 67.3             | 1938             | Longiborneol                   | C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O              | 222                | 4.02  | 0.638  |
| 54    | 67.6             | 1947             | <i>β</i> -Ionone               | C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> O              | 192                | 1.26  | 0.200  |
| 55    | 68.8             | 1979             | 2-Acetyl pyrrole               | C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> NO               | 109                | 0.90  | 0.142  |
| 56    | 69.6             | 2000             | <i>β</i> -Ionone epoxide       | C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> | 208                | 1.04  | 0.165  |
| 57    | 70.9             | 2040             | Nerolidol                      | C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O              | 222                | 5.44  | 0.862  |
| 58    | 74.0             | 2138             | Hexahydrofarnesyl acetone      | C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O              | 268                | 1.37  | 0.217  |
| 59    | 74.8             | 2165             | Pentadecyl acetate             | C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub> | 270                | 1.84  | 0.292  |
| 60    | 75.4             | 2190             | 4-Hydroxy- <i>β</i> -ionone    | C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> | 208                | 5.07  | 0.806  |
| 61    | 77.1             | 2245             | 4-Hydroxy-3-methylacetophenone | C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>  | 150                | 3.54  | 0.561  |
| Total |                  |                  |                                |  |                    | 100   | 15.860 |

<sup>1)</sup>Retention time, <sup>2)</sup>Retention index, <sup>3)</sup>Molecular formula, <sup>4)</sup>Molecular weight.

**Table 1-21. Relative contents of functional groups in volatile organic compounds identified from dried red pepper**

| Functional Group       | No. | Area % |
|------------------------|-----|--------|
| Alcohols               | 6   | 3.40   |
| Aldehydes              | 13  | 28.94  |
| Esters                 | 2   | 4.65   |
| Furans                 | 6   | 3.05   |
| Hydrocarbons           | 21  | 46.14  |
| Ketones                | 7   | 7.45   |
| N-containing Compounds | 4   | 3.65   |
| Miscellaneous          | 2   | 2.72   |
| Total                  | 61  | 100    |



## 2. 건당근

건조된 당근을 시료로 하여 SDE방법으로 유기성분을 추출한 후 GC/MS로 분석하여 얻은 chromatogram은 Fig. 1-5에, 동정한 성분과 이들의 상대적 농도는 Table 1-22, 23에 나타내었다.

건당근에서는 총 47종의 화합물이 분리 동정되었으며, 확인된 성분들을 관능기에 따라 분류한 결과 hydrocarbon이 21종으로 다량 검출되었고, alcohol류 9종, aldehyde류 8종, ketone류 6종 및 기타화합물 3종이 확인되었다. 이들의 총 peak area는 hydrocarbon류 84.51%, aldehyde류 5.44%, alcohol류 4.74%, 기타 2.73% 그리고 ketone류 2.58%순으로 함유되어 있었으며, 그 중 terpene류를 포함한 hydrocarbon류가 대부분을 차지한 것으로 나타나 당근의 휘발성 유기성분에 크게 기여하는 것으로 확인되었다.

주요 대표적인 휘발성 유기성분으로는 전체 함량에서 27.784 mg/kg과 22.689 mg/kg을 차지한  $\beta$ -caryophyllene(37.15%)과  $\alpha$ -patchoulene(30.35%)이었으며, 그 외에  $\alpha$ -selinene,  $\alpha$ -humulene, caryophyllene oxide 그리고 eugenol 등이었다. 테르펜 화합물들은 식물계에 널리 분포하고 있으며 특히, 당근에 상당량 확인되어 이들이 당근 특유의 휘발성 특징을 구성하는 것으로 생각되었으며 이소프렌으로 구성된 terpene류는 이소프렌단위가 2개이면 monoterpene, 3개이면 sesquiterpene, 4개이면 diterpene으로 알려져 있다. 본 연구에서는 Monoterpene류 보다 sesquiterpene류의 함량이 더 많은 것으로 확인되었고 그 중 산화형 mono, sesquiterpene류에서도 sesquiterpene류가 산화형 monoterpene류 보다 2배가량 많은 것을 확인하였다 (Table 1-24). 일반적으로 Monoterpene류는 향료로 사용되는 이외에도 피부자극, 소염, 진정, 거담, 건위, 구풍, 이뇨, 방부 및 살충 등의 작용을 가지고 있기 때문에 의약품의 용도로 널리 사용되며 sesquiterpene도 건위, 구충, 소염 진통 등의 작용을 가지고 있다(123).

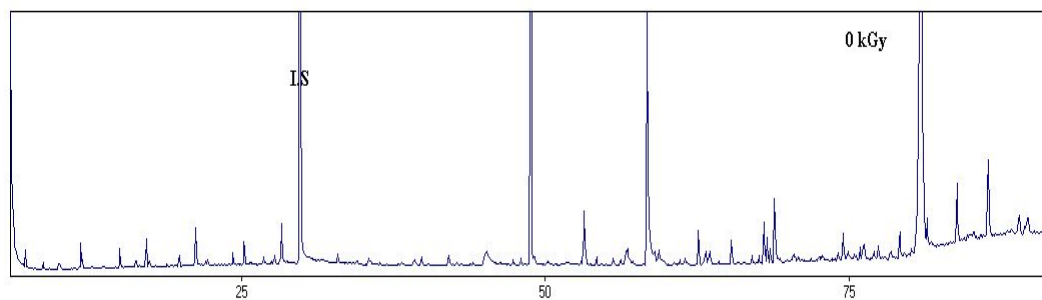


Fig. 1-5. GC/MS total ion chromatogram of volatile organic compounds in dried carrot.

**Table 1-22. Volatile organic compounds identified in dried carrot**

| No.                       | RT <sup>1)</sup> | RI <sup>2)</sup> | Compound name           | M.F. <sup>3)</sup>                           | M.W. <sup>4)</sup> | Area% | mg/kg |
|---------------------------|------------------|------------------|-------------------------|--|--------------------|-------|-------|
| 1                         | 7.3              | 862              | Ethyl acetate           | C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> | 88                 | 0.13  | 0.100 |
| 2                         | 8.7              | 917              | Ethanol                 | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O              | 46                 | 0.17  | 0.128 |
| 3                         | 10.0             | 962              | 2,3-Butanedione         | C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> | 86                 | 0.25  | 0.189 |
| 4                         | 11.9             | 1016             | <i>α</i> -Pinene        | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>              | 136                | 0.38  | 0.282 |
| 5                         | 12.7             | 1033             | 2-Butenal               | C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O              | 70                 | 0.16  | 0.118 |
| 6                         | 13.8             | 1055             | 2,3-Pentanedione        | C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> | 100                | 0.03  | 0.020 |
| 7                         | 15.0             | 1076             | Hexanal                 | C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O             | 100                | 0.49  | 0.368 |
| 8                         | 16.3             | 1099             | <i>β</i> -Pinene        | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>              | 136                | 0.15  | 0.115 |
| 9                         | 17.2             | 1114             | Sabinene                | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>              | 136                | 0.75  | 0.560 |
| 10                        | 17.4             | 1119             | 2-Hexanol               | C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O             | 102                | 0.18  | 0.133 |
| 11                        | 19.9             | 1159             | <i>β</i> -Myrcene       | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>              | 136                | 0.75  | 0.557 |
| 12                        | 21.2             | 1179             | Heptanal                | C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O             | 114                | 1.97  | 1.475 |
| 13                        | 22.1             | 1191             | <i>α</i> -Limonene      | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>              | 136                | 0.19  | 0.141 |
| 14                        | 24.3             | 1226             | 2-Pentyl furan          | C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O             | 138                | 0.36  | 0.270 |
| 15                        | 25.2             | 1240             | <i>r</i> -Terpinene     | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>              | 136                | 0.75  | 0.563 |
| 16                        | 25.6             | 1246             | <i>cis</i> -Ocimene     | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>              | 136                | 0.16  | 0.123 |
| 17                        | 25.8             | 1249             | Pentanol                | C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O             | 88                 | 0.12  | 0.092 |
| 18                        | 26.8             | 1264             | <i>ρ</i> -Cymene        | C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>              | 134                | 0.37  | 0.277 |
| 19                        | 27.5             | 1274             | <i>α</i> -Terpinolene   | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>              | 136                | 0.19  | 0.140 |
| 20                        | 28.3             | 1284             | Octanal                 | C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O             | 128                | 1.58  | 1.181 |
| <i>I.S.</i> <sup>5)</sup> | 29.8             | 1305             | Butylbenzene            | C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>              | 134                | -     | -     |
| 21                        | 31.7             | 1334             | 6-Methyl-5-hepten-2-one | C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O             | 126                | 0.16  | 0.117 |
| 22                        | 32.9             | 1353             | Hexanol                 | C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O             | 102                | 0.21  | 0.160 |
| 23                        | 35.5             | 1389             | Nonanal                 | C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O             | 142                | 0.16  | 0.120 |
| 24                        | 39.8             | 1456             | Furfural                | C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> | 96                 | 0.34  | 0.253 |
| 25                        | 42.1             | 1490             | <i>α</i> -Copaene       | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>              | 204                | 0.42  | 0.314 |

<sup>1)</sup>Retention Time, <sup>2)</sup>Retention Index, <sup>3)</sup>Molecular Formular, <sup>4)</sup>Molecular Weight, <sup>5)</sup>Internal Standard.

**Table 1-22. Continued**

| No.   | RT <sup>1)</sup> | RI <sup>2)</sup> | Compound name                        | M.F. <sup>3)</sup>                             | M.W. <sup>4)</sup> | Area% | mg/kg  |
|-------|------------------|------------------|--------------------------------------|--|--------------------|-------|--------|
| 26    | 45.1             | 1536             | ( <i>E</i> )-2-Nonenal               | C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> O               | 140                | 0.60  | 0.445  |
| 27    | 47.3             | 1571             | ( <i>E</i> )- <i>p</i> -Menthen-1-ol | C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O              | 154                | 0.32  | 0.239  |
| 28    | 48.0             | 1581             | Aromadendrene                        | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>                | 204                | 0.36  | 0.266  |
| 29    | 48.8             | 1592             | $\beta$ -Caryophyllene               | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>                | 204                | 37.15 | 27.784 |
| 30    | 50.2             | 1615             | $\beta$ -Cyclocitral                 | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O              | 152                | 0.21  | 0.157  |
| 31    | 53.0             | 1661             | ( <i>Z</i> )- $\beta$ -Farnesene     | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>                | 204                | 0.32  | 0.236  |
| 32    | 53.2             | 1665             | $\alpha$ -Humulene                   | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>                | 204                | 3.47  | 2.593  |
| 33    | 55.6             | 1703             | Germacrene D                         | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>                | 204                | 0.39  | 0.292  |
| 34    | 56.2             | 1714             | $\alpha$ -Zingibirene                | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>                | 204                | 0.24  | 0.181  |
| 35    | 56.6             | 1722             | <i>r</i> -Caryophyllene              | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>                | 204                | 1.76  | 1.313  |
| 36    | 56.8             | 1725             | $\alpha$ -Farnesene                  | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>                | 204                | 0.82  | 0.616  |
| 37    | 58.4             | 1754             | $\alpha$ -Patchoulene                | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>                | 204                | 30.35 | 22.689 |
| 38    | 59.3             | 1770             | $\alpha$ -Selinene                   | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>                | 204                | 4.79  | 3.578  |
| 39    | 63.2             | 1850             | $\alpha$ -Ionone                     | C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> O              | 192                | 0.68  | 0.507  |
| 40    | 63.5             | 1856             | Geranyl acetone                      | C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> O              | 194                | 0.68  | 0.512  |
| 41    | 68.0             | 1967             | 1-Phenyl butanol                     | C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O              | 150                | 1.69  | 1.261  |
| 42    | 68.5             | 1980             | (-)-Cubenol                          | C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O              | 222                | 0.48  | 0.357  |
| 43    | 68.9             | 1989             | Caryophyllene oxide                  | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O              | 220                | 2.27  | 1.699  |
| 44    | 74.5             | 2167             | Eugenol                              | C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> | 164                | 1.08  | 0.804  |
| 45    | 76.2             | 2227             | Widdrene                             | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>                | 204                | 0.56  | 0.420  |
| 46    | 77.1             | 2256             | $\alpha$ -Copaen-11-ol               | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O              | 220                | 0.55  | 0.410  |
| 47    | 81.4             | 2389             | ( <i>E,E</i> )-Farnesyl acetone      | C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> O              | 262                | 0.81  | 0.606  |
| Total |                  |                  |                                      |  |                    | 100   | 74.761 |

<sup>1)</sup>Retention Time, <sup>2)</sup>Retention Index, <sup>3)</sup>Molecular Formular, <sup>4)</sup>Molecular Weight.

**Table 1-23. Relative contents of functional groups in identified volatile organic compounds identified from dried carrot**

| Functional Group | No. | Area% |
|------------------|-----|-------|
| Alcohols         | 9   | 4.74  |
| Aldehydes        | 8   | 5.44  |
| Hydrocarbons     | 21  | 84.51 |
| Ketones          | 6   | 2.58  |
| Miscellaneous    | 3   | 2.73  |
| Total            | 47  | 100   |

**Table 1-24. Relative concentrations of terpenoid groups in dried carrot**

| Functional group                     |                            | mg/kg  | %Total |
|--------------------------------------|----------------------------|--------|--------|
| Monoterpenes<br>(C <sub>10</sub> )   | Monoterpene hydrocarbons   | 2.758  | 3.64   |
|                                      | Oxygenated monoterpenes    | 2.219  | 2.93   |
| Sesquiterpenes<br>(C <sub>15</sub> ) | Sesquiterpene hydrocarbons | 60.282 | 79.65  |
|                                      | Oxygenated sesquiterpenes  | 3.072  | 4.06   |
| Total                                |                            | 68.331 | 90.28  |

### 3. 건대파

건조된 대파를 시료로 하여 SDE방법으로 유기성분을 추출한 후 GC/MS로 분석한 chromatogram을 Fig. 1-6에 도식하였고, 동정한 성분과 이들의 상대적 농도를 Table 1-26에, 확인된 성분들 중 각 관능기 그룹의 상대적 함량을 Table 1-27에 나타내었다.

건대파에서 총 26종의 화합물이 분리 동정되었으며, 확인된 성분들을 관능기에 따라 분류한 결과 함유황화합물이 17종으로 다량 검출되어 주요화합물로 확인되었으며, aldehyde류 5종, 기타 화합물이 4종 확인되었다. 이들의 총 peak area는 함유황화합물이 87.93%, aldehyde류 8.64% 그리고 기타 3.43% 순으로 함유되어 있었다.

주요 대표적인 휘발성 유기성분으로는 Dipropyl trisulfide(79.04 mg/kg)와 propanethiol(54.29 mg/kg)이었고 그 외에 (*E*)-propenyl propyl disulfide, 3,5-diethyl-1,2,4-trithiolane, (*Z*)-propenyl propyl disulfide 등 다수의 함유황화합물이 확인되었으며 non-volatile flavor precursor의 열분해로 생성된 물질로 추정하고 있는 2,5-dimethylthiophene도 검출되었다(124).

대파의 휘발성 물질의 주성분은 함유황화합물로 Alliinase의 작용에 의해 직접 alk(en)yl-L-cysteine sulfoxides를 생성한다(125). 함유황 유기화합물(organosulfur compound)은 *Allium*속 식물에 다량 함유되어 있는데 이것은 미생물 세포내 주요 단백질과 결합하거나 호흡에 관여하는 효소의 SH기와 반응한다는 보고가 있다(126). 또한 Thiosulfinate의 구조 중 -S(O)S-기가 항균활성을 나타내고 이것은 아미노산인 cystein과 쉽게 결합한다는 것이 확인되었다(127-129). Table 1-25는 *Allium* 속 식물의 함유황 유기화합물의 화학적 구조에 따른 이름을 나타내고 있다.

건대파에서 자극적인 냄새 특성을 갖는 Sulfide류는 10종으로 monosulfide는 propylene sulfide 1종이었으며, disulfide류는 dimethyl disulfide, (*Z*)-, (*E*)-propenyl propyl disulfide, methyl propyl disulfide 등 7종이었고, trisulfide류는 4종(dipropyl trisulfide, methyl propyl trisulfide 등)으로 disulfide류가 많이 확인되었다.

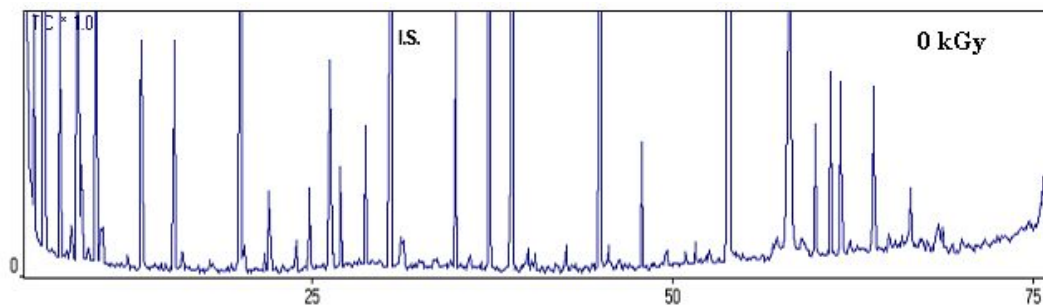


Fig. 1-6. GC/MS total ion chromatogram of volatile organic compounds in dried Welsh onion.



Table 1-25. Chemical names and structures of typical sulfides formed in Allium plant material

| Name                                | Structure |
|-------------------------------------|-----------|
| Di-2-propenyl sulfide               |           |
| Methyl propyl disulfide             |           |
| Methyl 2-propenyldisulfide          |           |
| 2-Propenyl propyl disulfide         |           |
| (E)-1-Propenyl 2-propenyl disulfide |           |
| (E)-1-Propenyl propyl disulfide     |           |
| Di-2-propenyl disulfide             |           |
| Dipropyl disulfide                  |           |

**Table 1-26. Volatile organic compounds identified from dried Welsh onion**

| No.                       | RT <sup>1)</sup> | RI <sup>2)</sup> | Compound name                           | M.F. <sup>3)</sup>                            | M.W. <sup>4)</sup> | Area% | mg/kg  |
|---------------------------|------------------|------------------|---|---|--------------------|-------|--------|
| 1                         | 6.4              | 817              | Propanethiol                            | C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> S               | 76                 | 18.06 | 54.29  |
| 2                         | 8.7              | 915              | Propylene sulfide                       | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> S               | 74                 | 5.95  | 17.87  |
| 3                         | 9.0              | 927              | Ethanol                                 | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O               | 46                 | 0.59  | 1.78   |
| 4                         | 10.0             | 958              | 2,4-Dimethyl furan                      | C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O               | 96                 | 2.33  | 7.02   |
| 5                         | 10.3             | 970              | 3-Methyl-2-butanone                     | C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O              | 86                 | 0.17  | 0.51   |
| 6                         | 10.4             | 973              | Pentanal                                | C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O              | 86                 | 0.26  | 0.79   |
| 7                         | 14.9             | 1071             | Dimethyl disulfide                      | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> S <sub>2</sub>  | 94                 | 0.07  | 0.20   |
| 8                         | 15.4             | 1080             | Hexanal                                 | C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O              | 100                | 1.41  | 4.24   |
| 9                         | 16.0             | 1090             | 2-Methyl-2-butenal                      | C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O               | 84                 | 0.09  | 0.28   |
| 10                        | 20.0             | 1157             | 2-Methyl-2-pentenal                     | C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O              | 98                 | 6.71  | 20.18  |
| 11                        | 22.0             | 1187             | 2,5-Dimethyl thiophene                  | C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> S               | 112                | 0.52  | 1.58   |
| 12                        | 24.8             | 1229             | Methyl propyl disulfide                 | C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> S <sub>2</sub> | 122                | 0.48  | 1.45   |
| 13                        | 26.2             | 1250             | 2,4-Dimethyl thiophene                  | C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> S               | 112                | 1.49  | 4.47   |
| 14                        | 27.0             | 1261             | ( <i>Z</i> )-Propenyl methyl disulfide  | C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> S <sub>2</sub>  | 120                | 0.74  | 2.22   |
| 15                        | 28.7             | 1285             | ( <i>E</i> )-Propenyl methyl disulfide  | C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> S <sub>2</sub>  | 120                | 0.91  | 2.73   |
| <i>I.S.</i> <sup>5)</sup> | 30.4             | 1310             | Butylbenzene                            | C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>               | 134                | -     | -      |
| 16                        | 31.3             | 1324             | 5-Methyl thiazole                       | C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> NS              | 99                 | 0.65  | 1.96   |
| 17                        | 35.0             | 1378             | Dimethyl trisulfide                     | C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> S <sub>2</sub> | 150                | 2.04  | 6.13   |
| 18                        | 37.3             | 1406             | ( <i>Z</i> )-Propenyl propyl disulfide  | C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> S <sub>2</sub> | 148                | 6.66  | 20.01  |
| 19                        | 38.9             | 1422             | ( <i>E</i> )-Propenyl propyl disulfide  | C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> S <sub>2</sub> | 148                | 8.39  | 25.24  |
| 20                        | 39.9             | 1432             | Acetic acid                             | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>  | 60                 | 0.33  | 1.00   |
| 21                        | 40.5             | 1436             | Furfural                                | C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>  | 96                 | 0.16  | 0.47   |
| 22                        | 45.0             | 1475             | Methyl propyl trisulfide                | C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> S <sub>3</sub> | 154                | 5.17  | 15.53  |
| 23                        | 54.0             | 1672             | Dipropyl trisulfide                     | C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> S <sub>3</sub> | 182                | 26.28 | 79.04  |
| 24                        | 58.1             | 1744             | 3,5-Diethyl-1,2,4-trithiolane           | C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> S <sub>3</sub> | 180                | 8.09  | 24.31  |
| 25                        | 59.9             | 1777             | ( <i>Z</i> )-Propenyl propyl trisulfide | C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> S <sub>3</sub> | 180                | 1.01  | 3.03   |
| 26                        | 61.0             | 1795             | ( <i>E</i> )-Propenyl propyl trisulfide | C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> S <sub>3</sub> | 180                | 1.44  | 4.32   |
| Total                     |                  |                  |   |   |                    | 100   | 300.65 |

<sup>1)</sup>Retention time, <sup>2)</sup>Retention index, <sup>3)</sup>Molecular formula, <sup>4)</sup>Molecular weight, <sup>5)</sup>Internal Standard.

**Table 1-27. Relative contents of functional groups in volatile organic compounds identified from dried Welsh onion**

| Functional Group       | No. | Area % |
|------------------------|-----|--------|
| Aldehydes              | 5   | 8.64   |
| S-Containing compounds | 17  | 87.93  |
| Miscellaneous          | 4   | 3.43   |
| Total                  | 26  | 100    |

#### 4. 건산초

건산초를 SDE방법으로 휘발성 유기성분을 추출하고 GC/MS로 분석하여 나타난 결과를 Fig. 1-7에 나타내었고, 확인된 휘발성 유기성분의 조성과 관능기별 상대적 비율은 Table 1-28, 29에 나타내었다.

건산초에서 확인된 휘발성 유기성분은 총 60종으로 Aldehyde류, alcohol류, hydrocarbon류가 각각 13종, acid류, ester류 각각 4종, ketone류 6종, ether 2종 그리고 기타 화합물들이 5종으로 구성되었다. 이들 중 Acid류가 36.50%로 가장 많은 함량을 차지하였으며 ether류가 35.69%로 상당량이 확인되었다. 다수 확인된 Aldehyde류는 10.74%, alcohol류와 hydrocarbon류는 각각 5.82 및 5.05%이었고, ester류는 3.13%, ketone류는 2.45%, 기타 화합물은 1% 미만으로 나타났다.

건산초의 주요 휘발성 유기성분은 전체의 35.23%를 차지하는 Estragole(930.5 mg/kg)이었으며, hexanoic, heptanoic, octanoic 및 nonanoic acid와 같은 지방족 acid류가 36.50%로 건산초의 유기성분을 구성하는 주요 성분으로 확인되었다. 그 밖에 Geranyl acetate, nonanal, linalool, (*E*)-2-undecenal,  $\beta$ -elemene 등도 확인되었으며 이는 장 등(130)의 보고와 비슷한 경향이였다.

Estragole은 다양한 전통식품과 바질(basil), 회향풀(fennel), 팔각(star anise) 및 아니스(anise)와 같은 향신료에 존재하는 *p*-alkylalkoxybenzene류이다(131). 이 성분은 향균 및 향진균 작용을 가지며 특히 *E. coli*, *S. aureus*, *B. subtilis* 및 *V. parahaemolyticus*의 성장을 억제하는 것으로 잘 알려져 있다(132-134). Estragole은 주로 산초 열매에 존재하고 열매의 숙성단계에 따라 앞으로 분화하는 것으로 보고되어 있다(135,136). 또한 산초의 고급지방산은 산초 열매보다 산초나무에 많이 분포된 것으로 알려져 있으며 건산초에서 확인된 상당량의 acid류는 산초 열매의 종실에서 유래된 것으로 판단되었다(137).

건산초에서는 Terpenoid도 다수 확인되었으며 이 중 limonene과 terpinene은 약한 레몬 향기, phellandren, geraniol, nerol, citronellol은 장미향을 나타내며, linalool은 은방울꽃향기 등으로 알려져 있다(105). 건산초에서 확인된 Terpenoid 성분들은 대부분이 산화형 monoterpene류이었으며, estragole과 geranyl acetate가 주요 화합물이었다. Geranyl acetate는 달콤한 장미향을 내는 성분이며 감귤류 정유의 신선한 향을 보충해 주는 역할을 하므로 산초에 신선함을 줄 것으로 여겨진다(138). Cho

등(136)은 산초열매로부터 70%이상의 estragole이 검출되었고, geranyl acetate는 검출되지 않았다고 보고하였으나 Lee 등(137)과 Lee와 Chung(139)은 geranyl acetate를 각각 11.1 및 23.9%로 검출되었다고 보고하였다. 이러한 결과는 열매의 숙성 단계에 따라 Estragole이 오히려 분화되는 것(135, 136)을 의미하며 Lee 등(137)과 Lee와 Chung(139)이 사용한 산초열매가 Cho 등(136)과 본 연구에서 사용한 산초열매 보다 더 많이 숙성된 열매를 사용한 것으로 판단된다. 산화형 Monoterpene류 중 cuminal이 0.1%를 차지하였는데 이 물질은 정유에 1% 이하 함유되었을 때 좋은 warm-spicy향을 내는 물질로 알려져 있다(139). 건산초에서 확인된 Monoterpene hydrocarbon류는 sabinene, limonene,  $\beta$ -myrcene,  $\alpha$ -pinene 등으로 2.79%로 확인되었고 산화형 monoterpene류는 41.50%로 많은 함량을 나타내었으며 sequiterpene류는 4.38%(hydrocarbon류 2.22%, 산화형 2.16%)이었다.

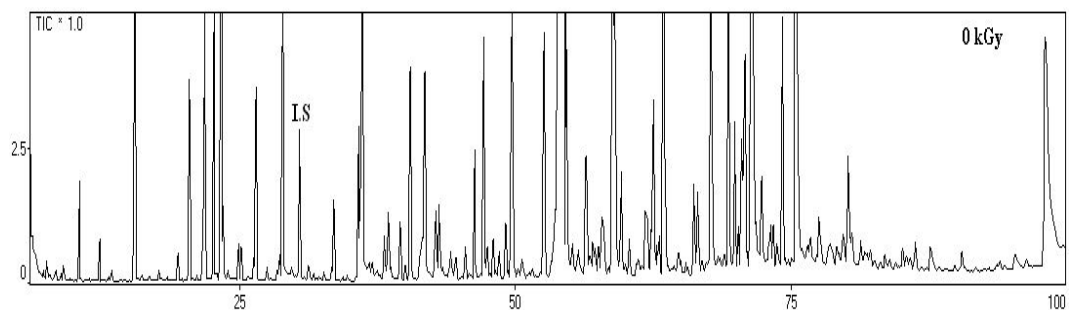


Fig. 1-7. GC/MS total ion chromatogram of volatile organic compounds in dried Chinese pepper.

**Table 1-28. Volatile organic compounds identified in dried Chinese pepper**

| No.                | RT <sup>1)</sup> | RI <sup>2)</sup> | Compound name        | M.F. <sup>3)</sup>                            | M.W. <sup>4)</sup> | Area% | mg/kg |
|--------------------|------------------|------------------|----------------------|---|--------------------|-------|-------|
| 1                  | 7.5              | 870              | Ethyl acetate        | C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>  | 88                 | 0.03  | 0.7   |
| 2                  | 8.3              | 904              | 3-Methyl-butanal     | C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O              | 86                 | 0.02  | 0.6   |
| 3                  | 9.0              | 927              | Ethanol              | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O               | 46                 | 0.14  | 3.6   |
| 4                  | 10.5             | 971              | Pentanal             | C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O              | 86                 | 0.17  | 4.5   |
| 5                  | 12.3             | 1017             | <i>α</i> -Pinene     | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>               | 136                | 0.12  | 3.2   |
| 6                  | 15.5             | 1078             | Hexanal              | C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O              | 100                | 1.57  | 41.5  |
| 7                  | 19.4             | 1145             | 1-Butanol            | C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O              | 74                 | 0.10  | 2.5   |
| 8                  | 20.4             | 1161             | <i>β</i> -Myrcene    | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>               | 136                | 0.43  | 11.3  |
| 9                  | 21.7             | 1179             | 5-Methyl-2-hexanone  | C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O              | 114                | 0.14  | 3.7   |
| 10                 | 21.8             | 1181             | Heptanal             | C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O              | 114                | 1.05  | 27.8  |
| 11                 | 22.0             | 1183             | Methyl hexanoate     | C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> | 130                | 0.06  | 1.7   |
| 12                 | 22.7             | 1193             | Limonene             | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>               | 136                | 0.72  | 18.9  |
| 13                 | 22.9             | 1196             | Dodecane             | C <sub>12</sub> H <sub>24</sub>               | 168                | 0.02  | 0.5   |
| 14                 | 23.3             | 1202             | Sabinene             | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>               | 136                | 1.27  | 33.6  |
| 15                 | 23.5             | 1205             | 1,8-Cineole          | C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O             | 154                | 0.19  | 5.0   |
| 16                 | 24.0             | 1212             | 2-Hexenal            | C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O              | 98                 | 0.03  | 0.8   |
| 17                 | 24.9             | 1227             | 2-Pentyl-furan       | C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O              | 138                | 0.08  | 2.1   |
| 18                 | 25.1             | 1231             | ( <i>E</i> )-Ocimene | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>               | 136                | 0.16  | 4.2   |
| 19                 | 26.5             | 1251             | 1-Pentanol           | C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O              | 88                 | 0.72  | 18.9  |
| 20                 | 27.5             | 1266             | <i>p</i> -Cymene     | C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>               | 134                | 0.06  | 1.6   |
| 21                 | 28.4             | 1278             | Terpinolene          | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>               | 136                | 0.03  | 0.9   |
| 22                 | 28.6             | 1281             | 2-Octanone           | C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O              | 128                | 0.10  | 2.5   |
| 23                 | 28.9             | 1285             | Octanal              | C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O              | 128                | 2.23  | 58.9  |
| 24                 | 29.8             | 1296             | 4-Methyl-1-undecene  | C <sub>12</sub> H <sub>24</sub>               | 168                | 0.02  | 0.6   |
| I.S. <sup>5)</sup> | 30.5             | 1307             | Butylbenzene         | C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>               | 134                | -     | -     |
| 25                 | 31.3             | 1319             | 2-Methyl-1-pentanol  | C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O              | 102                | 0.03  | 0.9   |

<sup>1)</sup>Retention Time, <sup>2)</sup>Retention Index, <sup>3)</sup>Molecular Formular, <sup>4)</sup>Molecular Weight, <sup>5)</sup>Internal Standard.

**Table 1-28. Continued**

| No. | RT <sup>1)</sup> | RI <sup>2)</sup> | Compound name                | M.F. <sup>3)</sup>                             | M.W. <sup>4)</sup> | Area% | mg/kg |
|-----|------------------|------------------|------------------------------|--|--------------------|-------|-------|
| 26  | 33.5             | 1354             | Hexanol                      | C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O               | 102                | 0.23  | 6.0   |
| 27  | 35.8             | 1386             | 2-Nonanone                   | C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O               | 142                | 0.81  | 21.3  |
| 28  | 36.1             | 1390             | Nonanal                      | C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O               | 142                | 2.22  | 58.6  |
| 29  | 37.0             | 1402             | 3-Octen-2-one                | C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O               | 126                | 0.06  | 1.5   |
| 30  | 38.5             | 1426             | 3-Octanol                    | C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O               | 130                | 0.19  | 5.1   |
| 31  | 39.6             | 1443             | ( <i>Z</i> )-linalool oxide  | C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> | 170                | 0.16  | 4.2   |
| 32  | 40.5             | 1457             | Heptanol                     | C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> O               | 116                | 0.57  | 15.0  |
| 33  | 41.6             | 1474             | <i>trans</i> -linalool oxide | C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> | 170                | 0.09  | 2.4   |
| 34  | 42.8             | 1491             | 2-Decanone                   | C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O              | 156                | 0.24  | 6.5   |
| 35  | 43.1             | 1496             | Decanal                      | C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O              | 156                | 0.23  | 6.2   |
| 36  | 44.1             | 1512             | Pentyl hexanoate             | C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub> | 186                | 0.08  | 2.0   |
| 37  | 45.5             | 1533             | ( <i>Z</i> )-2-Nonenal       | C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> O               | 140                | 0.09  | 2.5   |
| 38  | 46.3             | 1547             | Linalool                     | C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O              | 154                | 0.33  | 8.6   |
| 39  | 47.1             | 1559             | Octanol                      | C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O               | 130                | 0.77  | 20.4  |
| 40  | 48.0             | 1572             | $\beta$ -Citronellal         | C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O              | 154                | 0.15  | 3.9   |
| 41  | 48.5             | 1580             | $\beta$ -Elemene             | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>                | 204                | 0.15  | 3.9   |
| 42  | 49.7             | 1597             | Undecanone                   | C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> O              | 170                | 1.11  | 29.3  |
| 43  | 52.6             | 1646             | 2-Decenal                    | C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O              | 154                | 0.92  | 24.2  |
| 44  | 54.3             | 1674             | Estragole                    | C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O              | 148                | 35.23 | 930.5 |
| 45  | 54.6             | 1678             | $\alpha$ -Caryophyllene      | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O              | 204                | 1.80  | 47.7  |
| 46  | 56.4             | 1708             | Farnesol                     | C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O              | 222                | 1.01  | 26.6  |
| 47  | 56.8             | 1714             | $\beta$ -Caryophyllene       | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O              | 204                | 0.15  | 4.1   |
| 48  | 58.8             | 1752             | ( <i>E</i> )-2-Undecenal     | C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> O              | 168                | 1.95  | 51.6  |
| 49  | 59.0             | 1756             | Geranyl acetate              | C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> | 196                | 2.97  | 78.3  |
| 50  | 59.1             | 1758             | $\delta$ -Cardinene          | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>                | 204                | 0.11  | 2.9   |

<sup>1)</sup>Retention Time, <sup>2)</sup>Retention Index, <sup>3)</sup>Molecular Formular, <sup>4)</sup>Molecular Weight.



**Table 1-28. Continued**

| No.   | RT <sup>1)</sup> | RI <sup>2)</sup> | Compound name         | M.F. <sup>3)</sup>                            | M.W. <sup>4)</sup> | Area% | mg/kg   |
|-------|------------------|------------------|-----------------------|---|--------------------|-------|---------|
| 51    | 59.6             | 1767             | Citronellol           | C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O             | 156                | 0.24  | 6.5     |
| 52    | 60.3             | 1779             | Cuminal               | C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O             | 148                | 0.10  | 2.6     |
| 53    | 62.5             | 1824             | Isoestragole          | C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O             | 148                | 0.46  | 12.0    |
| 54    | 63.4             | 1843             | Hexanoic acid         | C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> | 116                | 4.02  | 106.1   |
| 55    | 63.5             | 1847             | Geraniol              | C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O             | 154                | 0.44  | 11.7    |
| 56    | 67.7             | 1950             | Heptanoic acid        | C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> | 130                | 3.36  | 88.7    |
| 57    | 71.5             | 2056             | Octanoic acid         | C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> | 144                | 14.77 | 390.2   |
| 58    | 74.2             | 2145             | Spathulenol           | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O             | 220                | 1.05  | 27.7    |
| 59    | 75.4             | 2190             | Nonanoic acid         | C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> | 158                | 14.35 | 379.0   |
| 60    | 85.1             | 2459             | Aromadendrene epoxide | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O             | 220                | 0.10  | 2.7     |
| Total |                  |                  |                       |   |                    | 100   | 2,641.1 |

<sup>1)</sup>Retention Time, <sup>2)</sup>Retention Index, <sup>3)</sup>Molecular Formular, <sup>4)</sup>Molecular Weight.

**Table 1-29. Relative contents of functional groups in volatile organic compounds identified from dried Chinese pepper**

| Functional Group | No. | Area% |
|------------------|-----|-------|
| Acids            | 4   | 36.50 |
| Alcohols         | 13  | 5.82  |
| Aldehydes        | 13  | 10.74 |
| Esters           | 4   | 3.13  |
| Ether            | 2   | 35.69 |
| Hydrocarbons     | 13  | 5.05  |
| Ketones          | 6   | 2.45  |
| Miscellaneous    | 5   | 0.62  |
| Total            | 60  | 100   |

**Table 1-30. Relative concentrations of terpenoid groups in dried Chinese pepper**

| Functional group                     |                            | mg/kg   | %Total |
|--------------------------------------|----------------------------|---------|--------|
| Monoterpenes<br>(C <sub>10</sub> )   | Monoterpene hydrocarbons   | 73.8    | 2.79   |
|                                      | Oxygenated monoterpenes    | 1096.1  | 41.50  |
| Sesquiterpenes<br>(C <sub>15</sub> ) | Sesquiterpene hydrocarbons | 58.6    | 2.22   |
|                                      | Oxygenated sesquiterpenes  | 56.9    | 2.16   |
| Total                                |                            | 1,285.4 | 48.67  |

### 제 3 절 방사선 조사에 의한 주요 농산품의 휘발성 유기성분 분석

#### 1. 방사선 조사된 건고추의 휘발성 유기성분 변화

방사선 조사된 건고추의 휘발성 유기성분을 SDE 추출법으로 추출하고 GC/MS로 분석하여 얻은 chromatogram을 Fig. 1-8에 나타내었으며, 확인된 휘발성 유기성분의 조성을 Table 1-31, 32에 나타내었다.

방사선 조사된 건고추에서 분리·동정된 휘발성 유기 성분은 3 kGy의 선량에서는 61종, 5, 10, 20 kGy에서는 각각 62종의 휘발성 유기 성분이 확인되었다. 3 kGy의 선량으로 조사된 건고추에서는 hydrocarbon류 56.00%, aldehyde류 19.38%, ketone류 6.75%, ester류 5.23%, alcohol류 4.87%, N-containing compound류 3.47%, furan류 2.12%, 기타화합물이 2.18% 순으로 확인되었다(Table 1-32). 주요 휘발성 유기화합물은 비조사 시료와 비슷한 경향이었으며 추가로 *a*-curcumene, 4-hydroxy- $\beta$ -ionone, (*E,E*)-2,4-decadienal 등이 확인되었다. 3 kGy로 조사된 건고추에서는 2-ethylfuran이 미량이라 동정되지 못한 것으로 사료되며 1,3-bis[1,1-dimethylethyl]-benzene이 추가로 검출되었고 휘발성 유기성분 총량은 조사되지 않은 건고추와 비교할 때 약 2배 이상 증가하였다(Fig. 1-9). 방사선 조사 후 총량이 증가하는 현상은 다른 여러 한약재에서도 확인되었다(140-142).

5 kGy의 선량으로 조사된 건고추에서 확인된 유기 성분들의 상대적 peak area%를 관능기에 따른 분류에 의하면 hydrocarbon류 53.37%, aldehyde류 22.81%, ketone류 5.75%, ester류 3.50%, alcohol류 3.49%, N-containing compound류 2.22%, furan류 2.69%, 기타화합물이 6.17%로 확인되었으며 기타화합물과 aldehyde류를 제외한 다른 관능기들의 함량은 3 kGy보다 감소하였다. 5 kGy로 조사된 건고추의 총량은 control과 비교할 때 1.4배 가량 증가하였으나 3 kGy에서 동정된 총량보다 급격히 감소함을 보였다.

10 kGy의 선량으로 조사된 건고추에서는 관능기에 따른 함량이 hydrocarbon류 47.12%, aldehyde류 27.29%, ketone류 7.37%, ester류 4.74%, alcohol류 3.91%, N-containing compound류 4.46%, furan류 3.36%, 기타화합물이 1.75%의 조성을 보였다. 주요 화합물의 조성은 다른 시료와 비슷하였으나, 2-Methylbutanal과

3-methylbutanal이 비교적 많은 함량을 차지하였다. 20 kGy로 조사된 건고추에서는 hydrocarbon류 48.95%, aldehyde류 25.04%, ketone류 5.49%, ester류 3.89%, alcohol류 4.60%, N-containing compound류 3.77%, furan류 2.91%, 기타화합물이 5.35%로 확인되었다. 특히, 방사선 조사된 시료에서만 검출된 1,3-Bis[1,1-dimethyl-ethyl]-benzene은 20 kGy에서 최대 함량을 나타내었다.

건고추에서 분리 동정된 휘발성 유기성분은 조사되지 않은 건고추와 3 kGy로 조사된 건고추에서 총 61종이 검출되었으며 5, 10, 20 kGy 조사선량별 각각 62종의 화합물이 확인되었다. 조사 전과 비교하여 선량별 조사 후에 전체적인 휘발성 유기성분의 총량은 비조사 시료에서는 15.860 mg/kg이었고, 3, 5, 10 및 20 kGy에서는 각각 39.763 mg/kg, 22.806 mg/kg, 23.420 mg/kg, 21.565 mg/kg으로 3 kGy에서의 함량이 가장 높게 확인되었다. 방사선 조사된 건고추에서 선량별 분리·동정된 휘발성 유기성분은 조사되지 않은 건고추와 유사한 조성을 보였으며 대부분 3 kGy에서 최대값을 나타내는 경향이였다. Alcohol류와 hydrocarbon류는 방사선 조사 후 증가하였으며 방사선 조사된 시료에서만 검출된 1,3-bis[1,1-dimethylethyl]-benzene은 선량이 증가할수록 함량 또한 증가하였다( $R^2 = 0.974$ ).

전체적으로 방사선 조사된 건고추의 휘발성 유기성분은 선량의존적인 화합물을 포함하여 선량에 따라 각각 다른 함량을 나타내었으며 이는 시료별, 화합물 간 방사선 감수성에 따라 달라지는 것으로 사료되었다.

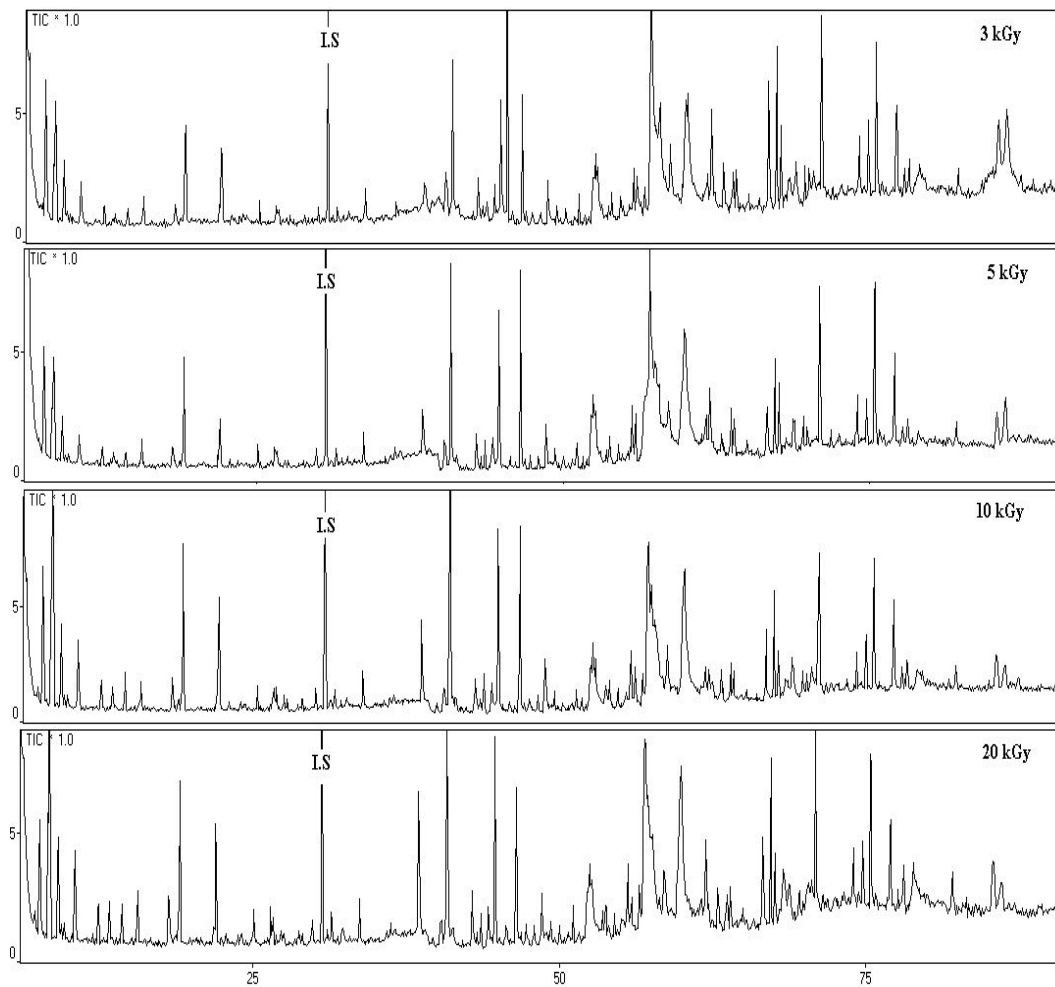


Fig. 1-8. GC/MS total ion chromatograms of volatile organic compounds in irradiated dried red pepper at 3, 5, 10 and 20 kGy.

**Table 1-31. Volatile organic compounds identified in non- and irradiated dried red pepper at 3, 5, 10 and 20 kGy**

(Unit: mg/kg)

| No.                       | R.I. <sup>1)</sup> | Compound name                            | Irradiation dose (kGy) |       |       |       |       |
|---------------------------|--------------------|--|------------------------|-------|-------|-------|-------|
|                           |                    |  | 0                      | 3     | 5     | 10    | 20    |
| 1                         | 873                | Ethyl acetate                            | 0.446                  | 1.305 | 0.566 | 0.709 | 0.498 |
| 2                         | 902                | 2-Methylbutanal                          | 0.322                  | 0.436 | 0.264 | 0.515 | 0.421 |
| 3                         | 906                | 3-Methylbutanal                          | 0.670                  | 0.912 | 0.501 | 1.079 | 0.945 |
| 4                         | 930                | Ethanol                                  | 0.225                  | 0.420 | 0.209 | 0.386 | 0.386 |
| 5                         | 938                | 3-Buten-2-one                            | 0.038                  | 0.157 | 0.007 | 0.078 | 0.073 |
| 6                         | 946                | 2-Ethyl furan                            | 0.063                  | -     | 0.027 | 0.091 | 0.101 |
| 7                         | 971                | 2,3-Butanedione                          | 0.219                  | 0.406 | 0.175 | 0.366 | 0.334 |
| 8                         | 1038               | Toluene                                  | 0.040                  | 0.100 | 0.082 | 0.073 | 0.142 |
| 10                        | 1057               | 2,3-Pentanedione                         | 0.110                  | 0.178 | 0.077 | 0.181 | 0.152 |
| 9                         | 1080               | Hexanal                                  | 0.106                  | 0.233 | 0.105 | 0.164 | 0.201 |
| 11                        | 1123               | 3-Penten-2-one                           | 0.093                  | 0.287 | 0.159 | 0.180 | 0.198 |
| 12                        | 1137               | 1-Methyl pyrrole                         | 0.067                  | 0.035 | 0.058 | 0.126 | 0.150 |
| 13                        | 1138               | <i>o</i> -Xylene                         | 0.588                  | 1.032 | 0.555 | 0.884 | 0.735 |
| 14                        | 1183               | Pyridine                                 | 0.326                  | 0.829 | 0.239 | 0.642 | 0.520 |
| 15                        | 1215               | ( <i>E</i> )-2-Hexenal                   | 0.043                  | 0.143 | 0.015 | 0.066 | 0.010 |
| 16                        | 1230               | 2-Pentyl furan                           | 0.103                  | 0.224 | 0.116 | 0.152 | 0.185 |
| 17                        | 1251               | ( <i>E</i> )- $\beta$ -Ocimene           | 0.076                  | 0.133 | 0.128 | 0.107 | 0.085 |
| 18                        | 1254               | Pentanol                                 | 0.094                  | 0.186 | 0.118 | 0.125 | 0.084 |
| 19                        | 1262               | Dihydro-2-methyl-3[2 <i>H</i> ]-furanone | 0.052                  | 0.128 | 0.041 | 0.113 | 0.100 |
| 20                        | 1266               | Methyl pyrazine                          | 0.043                  | 0.051 | 0.014 | 0.067 | 0.090 |
| 21                        | 1298               | 3-Hepten-2-one                           | 0.108                  | 0.196 | 0.081 | 0.128 | 0.133 |
| <i>I.S.</i> <sup>2)</sup> | 1309               | Butylbenzene                             | -                      | -     | -     | -     | -     |
| 22                        | 1316               | 4-Methyl pentanol                        | 0.014                  | 0.027 | 0.019 | 0.047 | 0.007 |
| 23                        | 1321               | ( <i>E</i> )-2-Heptenal                  | 0.106                  | 0.160 | 0.082 | 0.115 | 0.059 |
| 24                        | 1356               | 4-Ethyl undecane                         | 0.121                  | 0.175 | 0.152 | 0.160 | 0.134 |

<sup>1)</sup>Retention index, <sup>2)</sup>Internal standard.

**Table 1-31. Continued**

(Unit: mg/kg)

| No. | R.I. <sup>1)</sup> | Compound name                      | Irradiation dose (kGy) |       |       |       |       |
|-----|--------------------|------------------------------------|------------------------|-------|-------|-------|-------|
|     |                    |                                    | 0                      | 3     | 5     | 10    | 20    |
| 25  | 1387               | 3,4-Epoxy-2-pentanone              | 0.052                  | 0.119 | 0.103 | 0.032 | 0.006 |
| 26  | 1427               | 1,3-Bis[1,1-dimethylethyl]-benzene | -                      | 0.196 | 0.266 | 0.466 | 0.701 |
| 27  | 1454               | Acetic acid                        | 0.079                  | 0.485 | 0.189 | 0.097 | 0.063 |
| 28  | 1462               | Furfural                           | 1.225                  | 1.718 | 1.310 | 1.976 | 1.335 |
| 29  | 1492               | ( <i>E,E</i> )-2,4-Heptadienal     | 0.178                  | 0.383 | 0.306 | 0.070 | 0.064 |
| 30  | 1503               | 2-Acetyl furan                     | 0.136                  | 0.077 | 0.153 | 0.258 | 0.133 |
| 31  | 1522               | Benzaldehyde                       | 0.968                  | 1.455 | 1.091 | 1.403 | 1.051 |
| 32  | 1550               | Linalool                           | 0.707                  | 1.245 | 1.083 | 1.072 | 0.654 |
| 33  | 1562               | Octanol                            | 0.047                  | 0.192 | 0.074 | 0.076 | 0.043 |
| 34  | 1571               | 5-Methylfurfural                   | 0.057                  | 0.151 | 0.109 | 0.089 | 0.065 |
| 35  | 1592               | 5-Methyl-2-acetylfuran             | 0.079                  | 0.137 | 0.127 | 0.147 | 0.064 |
| 36  | 1621               | 4-Methylbenzaldehyde               | 0.096                  | 0.380 | 0.169 | 0.126 | 0.136 |
| 37  | 1640               | Phenylethanal                      | 0.388                  | 0.285 | 0.589 | 0.494 | 0.459 |
| 38  | 1647               | Safranal                           | 0.264                  | 0.661 | 0.174 | 0.333 | 0.452 |
| 39  | 1661               | Furfuryl alcohol                   | 0.085                  | 0.075 | 0.128 | 0.273 | 0.207 |
| 40  | 1666               | Isoborneol                         | 0.064                  | 0.328 | 0.037 | 0.156 | 0.029 |
| 41  | 1676               | 2-Butanoylfuran                    | 0.049                  | 0.265 | 0.154 | 0.022 | 0.122 |
| 42  | 1694               | $\beta$ -Himachalene               | 0.273                  | 0.523 | 0.276 | 0.443 | 0.306 |
| 43  | 1698               | Terpinyl acetate                   | 0.116                  | 0.495 | 0.317 | 0.099 | 0.037 |
| 44  | 1721               | $\alpha$ -Zingibirene              | 0.470                  | 4.960 | 2.830 | 1.057 | 1.716 |
| 45  | 1729               | 2-Formyl-5-methylthiophene         | 0.352                  | 0.372 | 1.218 | 0.310 | 1.088 |
| 46  | 1767               | ( <i>E,Z</i> )-2,4-Decadienal      | 0.035                  | 0.200 | 0.118 | 0.103 | 0.225 |
| 47  | 1772               | $\alpha$ -Ylangene                 | 0.265                  | 1.371 | 0.942 | 0.671 | 0.945 |
| 48  | 1774               | $\alpha$ -Curcumene                | 0.808                  | 3.015 | 1.193 | 2.082 | 0.848 |
| 49  | 1804               | $\alpha$ -Ionone                   | 0.344                  | 0.206 | 0.481 | 0.178 | 0.108 |
| 50  | 1811               | ( <i>E,E</i> )-2,4-Decadienal      | 0.382                  | 1.197 | 0.557 | 0.167 | 0.401 |

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



**Table 1-31. Continued**

(Unit: mg/kg)

| No.   | R.I. <sup>1)</sup> | Compound name                  | Irradiation dose (kGy) |        |        |        |        |
|-------|--------------------|--------------------------------|------------------------|--------|--------|--------|--------|
|       |                    |                                | 0                      | 3      | 5      | 10     | 20     |
| 51    | 1851               | Geranyl propionate             | 0.146                  | 0.422  | 0.290  | 0.200  | 0.126  |
| 52    | 1857               | Geranyl acetone                | 0.166                  | 0.453  | 0.235  | 0.142  | 0.125  |
| 53    | 1915               | Phenethyl alcohol              | 0.073                  | 0.106  | 0.244  | 0.108  | 0.257  |
| 54    | 1938               | Longiborneol                   | 0.638                  | 1.412  | 0.486  | 0.571  | 0.737  |
| 55    | 1947               | $\beta$ -Ionone                | 0.200                  | 0.783  | 0.322  | 0.273  | 0.312  |
| 56    | 1979               | 2-Acetyl pyrrole               | 0.142                  | 0.449  | 0.196  | 0.206  | 0.083  |
| 57    | 2000               | $\beta$ -Ionone epoxide        | 0.165                  | 0.381  | 0.177  | 0.131  | 0.164  |
| 58    | 2040               | Nerolidol                      | 0.862                  | 1.631  | 0.686  | 0.618  | 0.924  |
| 59    | 2138               | Hexahydrofarnesyl acetone      | 0.217                  | 0.688  | 0.297  | 0.318  | 0.277  |
| 60    | 2165               | Pentadecyl acetate             | 0.292                  | 0.760  | 0.234  | 0.397  | 0.338  |
| 61    | 2190               | 4-Hydroxy- $\beta$ -ionone     | 0.806                  | 2.065  | 1.131  | 0.948  | 0.936  |
| 62    | 2245               | 4-Hydroxy-3-methylacetophenone | 0.561                  | 1.369  | 0.724  | 0.754  | 0.285  |
| Total |                    |                                | 15.860                 | 39.763 | 22.806 | 23.420 | 21.565 |

**Table 1-32. Relative contents of functional groups in volatile organic compounds identified from non- and irradiated dried red pepper at 3, 5, 10 and 20 kGy**

| Functional group       | Irradiation dose (kGy) |     |       |     |       |     |       |     |       |     |
|------------------------|------------------------|-----|-------|-----|-------|-----|-------|-----|-------|-----|
|                        | 0                      |     | 3     |     | 5     |     | 10    |     | 20    |     |
|                        | %                      | No. | %     | No. | %     | No. | %     | No. | %     | No. |
| Alcohols               | 3.40                   | 6   | 4.87  | 6   | 3.49  | 6   | 3.91  | 6   | 4.60  | 6   |
| Aldehydes              | 28.94                  | 13  | 19.38 | 13  | 22.81 | 13  | 27.29 | 13  | 25.04 | 13  |
| Esters                 | 4.65                   | 2   | 5.23  | 2   | 3.50  | 2   | 4.74  | 2   | 3.89  | 2   |
| Furans                 | 3.05                   | 6   | 2.12  | 5   | 2.69  | 6   | 3.36  | 6   | 2.91  | 6   |
| Hydrocarbons           | 46.14                  | 21  | 56.00 | 22  | 53.37 | 22  | 47.12 | 22  | 48.95 | 22  |
| Ketones                | 7.45                   | 7   | 6.75  | 7   | 5.75  | 7   | 7.37  | 7   | 5.49  | 7   |
| N-containing Compounds | 3.65                   | 4   | 3.47  | 4   | 2.22  | 4   | 4.46  | 4   | 3.77  | 4   |
| Miscellaneous          | 2.72                   | 2   | 2.18  | 2   | 6.17  | 2   | 1.75  | 2   | 5.35  | 2   |
| Total                  | 100                    | 61  | 100   | 61  | 100   | 62  | 100   | 62  | 100   | 62  |

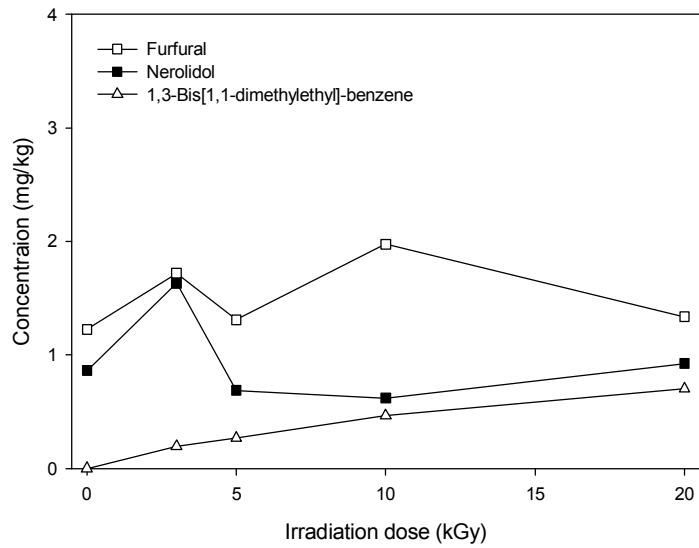


Fig. 1-9. Quantitative variation of major volatile organic compounds of dried red pepper by irradiation doses.

## 2. 방사선 조사된 건당근의 휘발성 유기성분 변화

3, 5, 10 및 20 kGy로 방사선 조사된 건당근으로부터 휘발성 유기성분을 추출하여 GC/MS로 분석하였으며, 조사선량별 휘발성 유기성분의 조성은 Table 1-33, 34, 35에 나타내었고 chromatogram은 Fig. 1-10, 주요 화합물의 정량변화는 Fig. 1-11에 나타내었다.

3 kGy로 조사된 건당근에서는 hydrocarbon류 85.83%, aldehyde류 4.12%, alcohol류 3.91%, 기타화합물 3.11% 그리고 ketone류 3.03% 순으로 휘발성 유기성분을 구성하였다(Table 1-34). 또한 비조사된 건당근에서 확인되지 않은 1,3-Bis[1,1-dimethylethyl]-benzene(0.431 mg/kg)이 소량 검출되었으며 주요 휘발성 유기화합물은  $\beta$ -caryophyllene,  $\alpha$ -patchoulene,  $\alpha$ -humulene, octanal 등으로 방사선 조사되지 않은 건당근과 비슷한 경향으로 확인되었고 대부분의 화합물들은 3 kGy에서 증가하였다. 비조사 시료와 비교하였을 때 3 kGy로 조사된 건당근의 휘발성 유기성분 총량은 1.26배 증가하였다.

5 kGy의 선량으로 조사된 건당근에서 확인된 주요 화합물들은 3 kGy에서와 유사하게 나타났다. 또한 휘발성 유기 성분들의 상대적 peak area%를 관능기에 따른 분류에 의하면 hydrocarbon류 82.45%, aldehyde류 6.05%, alcohol류 4.69%, ketone류 3.56%, 그리고 기타화합물 3.25%의 조성으로 나타났으며 1,3-bis[1,1-dimethylethyl]-benzene(0.831 mg/kg)이 미량이지만 3 kGy에서보다 두 배 가량 높게 검출되었다. 휘발성 유기성분 총량은 3 kGy보다 적게 검출되었으나 비조사군과 비교하였을 때 1.07배 가량 증가하였다.

10 kGy로 조사된 건당근에서 확인된 화합물은 총 48종이었으며, hydrocarbon류가 79.42%로 감소하였으며 그 밖에 aldehyde류, alcohol류, ketone류 및 기타화합물류는 각각 6.68%, 5.26%, 4.90% 및 3.74%를 차지하였다. 10 kGy로 조사된 건당근에서도 1,3-bis[1,1-dimethylethyl]-benzene(1.531 mg/kg)은 5 kGy에서보다 더 많이 확인되었다.

20 kGy로 조사된 건당근에서 48종의 휘발 성분을 확인하였고, hydrocarbon류 84.90%, alcohol류 4.34%, aldehyde류 3.74%, ketone류 3.64% 그리고 기타화합물 3.38%의 조성을 나타내었다. 10 kGy까지 수직적인 상승을 보이던 1,3-bis[1,1-

dimethylethyl]-benzene(1.985 mg/kg)은 20kGy에서 상승비율이 감소하는 것을 확인하였다( $R^2=0.990$ ).

비조사 시료와 3, 5, 10 및 20 kGy로 방사선 조사된 건당근으로부터 각각 47종, 48종, 48종, 48종 및 48종의 휘발성 유기 성분이 확인되었다. 방사선 조사된 건당근에서 선량별 분리·동정된 휘발성 유기성분은 조사되지 않은 건당근에서와 유사한 조성을 보였으나, 각각의 선량별로 함량의 차이가 확인되었다.

당근은  $\alpha$ -Pinene,  $\beta$ -pinene, sabinene,  $\beta$ -myrcene,  $\alpha$ -humulene 등 terpene류의 화합물이 주로 구성되어 있었고, 이들은 pine, turpentine, wood, balsamic 등의 향기 특성을 지니며 wood, spice의 향기특성을 가진  $\beta$ -caryophyllene은 3 kGy에서 비조사군보다 2배가량 높은 함량을 보였으나, 선량이 증가됨에 따라 감소하는 경향이 있었다(143). 레몬향과 다른 상쾌한 감귤향이 약하게 나면서 약간 쓴맛이 있는 *r*-Terpinene(143)도 확인되었다. 방사선 조사된 건당근에서의 Sesquiterpene은 terpene 류 중에서 가장 많이 확인되었으며 3 kGy에서 최대값을 보이다가 점차 감소하였다. 산화형 Sesquiterpene류도 산화형 monoterpene류 보다 조금 더 높게 검출되었으며 3 kGy에서 최대값을 보이다가 선량이 증가함에 따라 감소하였다.

조사 전과 비교하여 선량별 조사 후에 전체적인 휘발성 유기성분의 함량은 비조사 시료에서는 74.761 mg/kg이었고 3, 5, 10 및 20 kGy에서는 각각 94.454, 80.714, 66.813 및 62.130 mg/kg으로 3 kGy로 조사된 시료에서 상당히 증가하였으나 그 이후부터 선량이 증가될수록 그 전체적인 휘발성 유기성분이 감소하는 경향을 보였다. 같은 chemical group과 관련된 화합물들의 함량은 방사선 조사의 선량 차이에 따라 다양한 비율로 감소하였으며 본 연구에서 확인된 방사선 조사에 대한 성분의 함량 변화는 조사선량에 대한 화합물의 radiation sensitivity 때문인 것으로 추측된다. 이와 같은 결과는 방사선 조사된 허브류의 휘발성화합물에 대하여 실제로 보고되어 있다(144, 145).

방사선 조사 후 건당근의 휘발성 유기성분은 대조군과 비슷한 경향이었으며 고선량에서 주요화합물들이 대체적으로 감소하였으나 정성적인 변화는 없는 것으로 확인되었다.

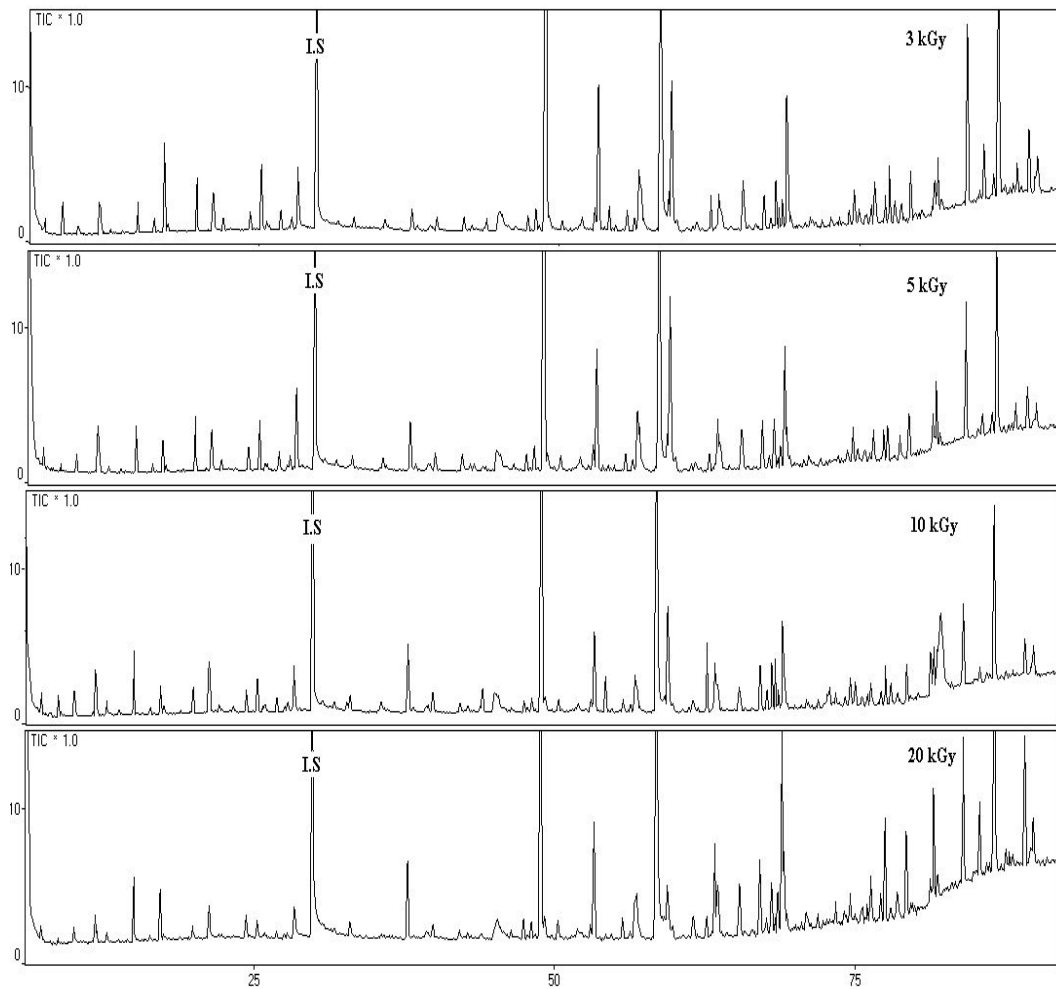


Fig. 1-10. GC/MS total ion chromatograms of volatile organic compounds in irradiated dried carrot at 3, 5, 10 and 20 kGy.

**Table 1-33. Volatile organic compounds identified from non- and irradiated dried carrot at 3, 5, 10 and 20 kGy**

(Unit: mg/kg)

| No.                       | R.I. <sup>1)</sup> | Compound name                      | Irradiation dose (kGy) |       |       |       |       |
|---------------------------|--------------------|------------------------------------|------------------------|-------|-------|-------|-------|
|                           |                    |                                    | 0                      | 3     | 5     | 10    | 20    |
| 1                         | 862                | Ethyl acetate                      | 0.100                  | 0.166 | 0.187 | 0.262 | 0.110 |
| 2                         | 917                | Ethanol                            | 0.128                  | 0.213 | 0.117 | 0.220 | 0.130 |
| 3                         | 962                | 2,3-Butanedione                    | 0.189                  | 0.183 | 0.283 | 0.354 | 0.165 |
| 4                         | 1016               | $\alpha$ -Pinene                   | 0.282                  | 0.414 | 0.371 | 0.308 | 0.104 |
| 5                         | 1033               | 2-Butenal                          | 0.118                  | 0.123 | 0.147 | 0.245 | 0.125 |
| 6                         | 1055               | 2,3-Pentanedione                   | 0.020                  | 0.027 | 0.029 | 0.014 | 0.027 |
| 7                         | 1076               | Hexanal                            | 0.368                  | 0.427 | 0.594 | 0.616 | 0.538 |
| 8                         | 1099               | $\beta$ -Pinene                    | 0.115                  | 0.226 | 0.126 | 0.113 | 0.107 |
| 9                         | 1114               | Sabinene                           | 0.560                  | 0.768 | 0.467 | 0.486 | 0.389 |
| 10                        | 1119               | 2-Hexanol                          | 0.133                  | 0.131 | 0.125 | 0.136 | 0.102 |
| 11                        | 1159               | $\beta$ -Myrcene                   | 0.557                  | 0.839 | 0.805 | 0.423 | 0.421 |
| 12                        | 1179               | Heptanal                           | 1.475                  | 0.969 | 0.884 | 1.580 | 0.483 |
| 13                        | 1191               | $\alpha$ -Limonene                 | 0.141                  | 0.201 | 0.170 | 0.120 | 0.109 |
| 14                        | 1226               | 2-Pentyl furan                     | 0.270                  | 0.270 | 0.355 | 0.400 | 0.208 |
| 15                        | 1240               | <i>r</i> -Terpinene                | 0.563                  | 0.864 | 0.783 | 0.683 | 0.475 |
| 16                        | 1246               | <i>cis</i> -Ocimene                | 0.123                  | 0.197 | 0.148 | 0.147 | 0.130 |
| 17                        | 1249               | Pentanol                           | 0.092                  | 0.051 | 0.086 | 0.062 | 0.064 |
| 18                        | 1264               | $\rho$ -Cymene                     | 0.277                  | 0.361 | 0.326 | 0.285 | 0.187 |
| 19                        | 1274               | $\alpha$ -Terpinolene              | 0.140                  | 0.238 | 0.214 | 0.135 | 0.143 |
| 20                        | 1284               | Octanal                            | 1.181                  | 1.397 | 1.875 | 0.985 | 0.452 |
| <i>I.S.</i> <sup>2)</sup> | 1305               | Butylbenzene                       | -                      | -     | -     | -     | -     |
| 21                        | 1334               | 6-Methyl-5-hepten-2-one            | 0.117                  | 0.127 | 0.126 | 0.126 | 0.115 |
| 22                        | 1353               | Hexanol                            | 0.160                  | 0.189 | 0.260 | 0.273 | 0.109 |
| 23                        | 1389               | Nonanal                            | 0.120                  | 0.169 | 0.298 | 0.278 | 0.102 |
| 24                        | 1423               | 1,3-Bis[1,1-dimethylethyl]-benzene | -                      | 0.431 | 0.831 | 1.531 | 1.985 |

<sup>1)</sup>Retention index, <sup>2)</sup>Internal standard.

**Table 1-33. Continued**

(Unit: mg/kg)

| No.   | R.I. <sup>1)</sup> | Compound name                        | Irradiation dose (kGy) |        |        |        |        |
|-------|--------------------|--------------------------------------|------------------------|--------|--------|--------|--------|
|       |                    |                                      | 0                      | 3      | 5      | 10     | 20     |
| 25    | 1456               | Furfural                             | 0.253                  | 0.308  | 0.331  | 0.352  | 0.211  |
| 26    | 1490               | <i>α</i> -Copaene                    | 0.314                  | 0.245  | 0.352  | 0.243  | 0.212  |
| 27    | 1536               | ( <i>E</i> )-2-nonenal               | 0.445                  | 0.399  | 0.549  | 0.321  | 0.268  |
| 28    | 1571               | ( <i>E</i> )- <i>p</i> -Menthen-1-ol | 0.239                  | 0.329  | 0.329  | 0.232  | 0.180  |
| 29    | 1581               | Aromadendrene                        | 0.266                  | 0.433  | 0.394  | 0.261  | 0.241  |
| 30    | 1592               | <i>β</i> -Caryophyllene              | 27.784                 | 37.430 | 28.068 | 22.586 | 21.796 |
| 31    | 1615               | <i>β</i> -Cyclocitral                | 0.157                  | 0.165  | 0.282  | 0.150  | 0.177  |
| 32    | 1661               | ( <i>Z</i> )- <i>β</i> -Farnesene    | 0.236                  | 0.432  | 0.372  | 0.291  | 0.221  |
| 33    | 1665               | <i>α</i> -Humulene                   | 2.593                  | 3.081  | 2.213  | 1.983  | 1.835  |
| 34    | 1703               | Germacrene D                         | 0.292                  | 0.409  | 0.291  | 0.288  | 0.258  |
| 35    | 1714               | <i>α</i> -Zingibirene                | 0.181                  | 0.277  | 0.231  | 0.208  | 0.161  |
| 36    | 1722               | <i>r</i> -caryophyllene              | 1.313                  | 1.620  | 1.378  | 1.176  | 1.144  |
| 37    | 1725               | <i>α</i> -Farnesene                  | 0.616                  | 0.941  | 0.819  | 0.666  | 0.520  |
| 38    | 1754               | <i>α</i> -patchoulene                | 22.689                 | 26.791 | 22.235 | 17.482 | 18.923 |
| 39    | 1770               | <i>α</i> -Selinene                   | 3.578                  | 3.612  | 4.833  | 2.937  | 2.597  |
| 40    | 1850               | <i>α</i> -Ionone                     | 0.507                  | 0.730  | 0.952  | 0.991  | 0.718  |
| 41    | 1856               | Geranyl acetone                      | 0.512                  | 0.914  | 0.400  | 0.906  | 0.687  |
| 42    | 1967               | 1-Phenyl butanol                     | 1.261                  | 1.055  | 1.061  | 1.225  | 0.935  |
| 43    | 1980               | (-)-Cubenol                          | 0.357                  | 0.531  | 0.365  | 0.432  | 0.415  |
| 44    | 1989               | Caryophyllene oxide                  | 1.699                  | 2.547  | 2.127  | 1.875  | 1.811  |
| 45    | 2167               | Eugenol                              | 0.804                  | 0.705  | 0.776  | 0.614  | 0.510  |
| 46    | 2227               | Widdrene                             | 0.420                  | 1.046  | 0.896  | 0.511  | 0.667  |
| 47    | 2256               | <i>α</i> -Copaen-11-ol               | 0.410                  | 0.547  | 0.725  | 0.370  | 0.286  |
| 48    | 2389               | ( <i>E,E</i> )-Farnesyl acetone      | 0.606                  | 0.926  | 1.128  | 0.931  | 0.577  |
| Total |                    |                                      | 74.761                 | 94.454 | 80.714 | 66.813 | 62.130 |

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



Table 1-34. Relative contents of functional groups in volatile organic compounds identified from non- and irradiated dried carrot at 3, 5, 10 and 20 kGy

| Functional group | Irradiation dose (kGy) |     |       |     |       |     |       |     |       |     |
|------------------|------------------------|-----|-------|-----|-------|-----|-------|-----|-------|-----|
|                  | 0                      |     | 3     |     | 5     |     | 10    |     | 20    |     |
|                  | %                      | No. | %     | No. | %     | No. | %     | No. | %     | No. |
| Alcohols         | 4.74                   | 9   | 3.91  | 9   | 4.69  | 9   | 5.26  | 9   | 4.34  | 9   |
| Aldehydes        | 5.44                   | 8   | 4.12  | 8   | 6.05  | 8   | 6.68  | 8   | 3.74  | 8   |
| Hydrocarbons     | 84.51                  | 21  | 85.83 | 22  | 82.45 | 22  | 79.42 | 22  | 84.90 | 22  |
| Ketones          | 2.58                   | 6   | 3.03  | 6   | 3.56  | 6   | 4.90  | 6   | 3.64  | 6   |
| Miscellaneous    | 2.73                   | 3   | 3.11  | 3   | 3.25  | 3   | 3.74  | 3   | 3.38  | 3   |
| Total            | 100                    | 47  | 100   | 48  | 100   | 48  | 100   | 48  | 100   | 48  |

**Table 1-35. Relative concentrations of terpenoid groups in dried carrot**

| Functional group                         |                            | 0     |      | 3     |      | 5     |      | 10    |      | 20    |      |
|--|----------------------------|-------|------|-------|------|-------|------|-------|------|-------|------|
|  |                            | ng/kg | %    | ng/kg | %    | ng/kg | %    | ng/kg | %    | ng/kg | %    |
| Mono<br>terpenes<br>(C <sub>10</sub> )   | Monoterpene hydrocarbons   | 2758  | 364  | 4108  | 428  | 3410  | 416  | 2700  | 398  | 2065  | 328  |
|  | Oxygenated monoterpenes    | 2219  | 293  | 2843  | 296  | 2739  | 334  | 2893  | 427  | 2272  | 361  |
| Sesqui<br>terpenes<br>(C <sub>15</sub> ) | Sesquiterpene hydrocarbons | 60282 | 7965 | 76317 | 7954 | 62082 | 7567 | 48632 | 7176 | 48575 | 7714 |
|  | Oxygenated sesquiterpenes  | 3072  | 406  | 4551  | 474  | 4345  | 530  | 3608  | 532  | 3089  | 491  |
| Total                                    |                            | 65259 | 8622 | 87819 | 9152 | 72576 | 8847 | 57833 | 8533 | 56001 | 8894 |

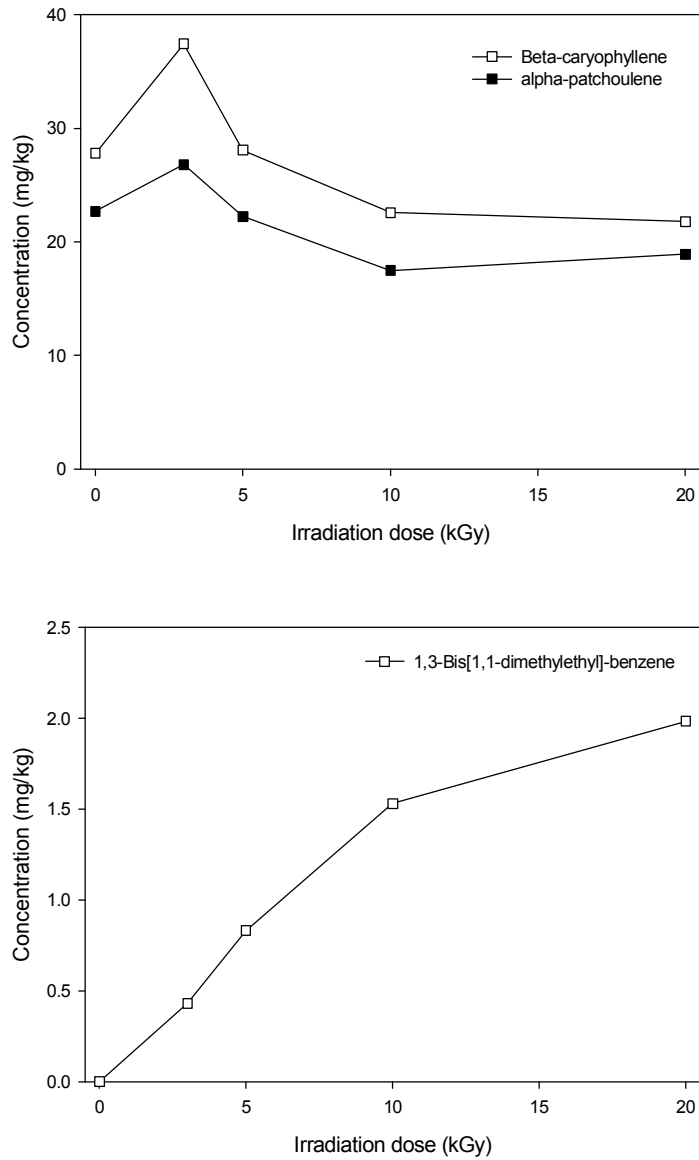


Fig. 1-11. Quantitative variation of major volatile organic compounds of dried carrot by irradiation doses.

### 3. 방사선 조사된 건대파의 휘발성 유기성분 변화

3, 5, 10 및 20 kGy로 방사선 조사된 건대파로부터 휘발성 유기성분을 추출하여 GC/MS로 분석하였으며, 분석하여 얻은 chromatogram은 Fig. 1-12에 나타내었고, 주요 화합물의 정량변화는 Fig. 1-13, 14에 나타내었으며 조사선량별 휘발성 유기성분의 조성은 Table 1-36, 37과 같다.

3 kGy로 조사된 건대파에서는 S-containing compound류 74.23%, aldehyde류 21.41% 및 기타 4.36% 순으로 휘발성 유기성분을 구성하였다. 방사선 조사 후 Aldehyde의 함량은 2.47배 증가하였으며 S-containing compound류는 감소하였다. 또한 Control에서 검출되지 않았던 1,3-bis[1,1-dimethylethyl]-benzene이 소량 검출(0.11 mg/kg)되었다.

5 kGy의 선량으로 조사된 건대파에서 확인된 주요 화합물들은 비조사 시료와 비슷하였고 총 함량은 절반 가량 줄어든 것으로 확인되었으며 S-containing compound류 76.16%, aldehyde류 18.87% 및 기타 4.97% 순의 조성으로 나타났다.

10 kGy로 조사된 건대파에서는 함유황화합물류가 80.91%로 방사선 조사 후 3 kGy에서 감소하던 비율이 10 kGy의 조사 시료에서 증가하였다. 그 밖에 Aldehyde류 14.88% 및 기타 4.21%로 확인되었다. 건대파의 주요 함유황화합물 중에서 Propanethiol, dimethylsulfide, 2,5-dimethylthiopene, methyl propyl disulfide, 2,4-dimethylthiophene, (*Z*)- 및 (*E*)-propenyl methyl disulfide, dimethyl trisulfide, methyl propyl trisulfide, dipropyl trisulfide, (*Z*)- 및 (*E*)-propenyl propyl disulfide가 10 kGy로 조사된 건대파와 비교하여 최저 1.2배에서 최고 12배 정도 높은 함량으로 확인되었다.

20 kGy로 조사된 건대파의 관능그룹은 S-containing compound류가 84.84%로 대부분을 차지하였으며, aldehyde류 11.59% 및 기타 3.57%의 조성을 나타내었다. 10 kGy로 조사된 건대파에서와 마찬가지로 주요 휘발성 유기성분 중에서 (*Z*)-propenyl propyl disulfide가 88.66 mg/kg으로 비조사 시료와 비교하여 약 34배 정도로 높은 함량으로 확인되었으며 dimethyl trisulfide, methyl propyl trisulfide도 각각 47.75, 69.96 mg/kg으로 높게 나타났다. 방사선 조사 후 생성된 1,3-Bis[1,1-dimethylethyl]-benzene은 20 kGy에서 최대값을 나타내었다.

건대파에서 확인된 유기성분은 비조사 시료에서 26종, 3, 5, 10 및 20 kGy로 방사선 조사된 건대파에서는 각각 27종이 휘발성 유기화합물이 확인되었다. 방사선 조사된 건대파에서 확인된 휘발성 유기성분은 조사되지 않은 건대파에서와 유사한 조성을 보였으나, 방사선 조사선량이 높아짐에 따라 Aldehyde류 그리고 S-containing compound류의 함량이 변화되는 것을 확인하였다.

방사선 조사된 건대파에서 확인된 휘발성 유기화합물중 3-Methyl-2-butanone은 일정 선량이 증가될수록 그 함량이 증가하다 10 kGy 이상의 고선량에서는 감소되는 경향을 보였으며, (*Z*)- 및 (*E*)-propenyl propyl trisulfide는 3 kGy까지 그 함량이 증가하다가 감소하는 경향을 보였다. S-containing compound류 중 dimethyl trisulfide와 propenyl methyl disulfide 및 methyl propyl trisulfide는 고선량에서 급격히 증가하였고, 반면에 propanethiol, 3,5-dimethyl-1,2,4-trithiolane 및 dipropyl trisulfide는 점차 감소하는 경향을 나타내었다. 결과적으로 propyl group을 가진 sulfide류가 방사선 조사에 따라 감소하였고, methyl group을 가진 sulfide류가 급격히 증가하였다.

조사 전과 비교하여 선량별 조사 후에 전체적인 휘발성 유기성분의 함량은 비조사 시료에서는 300.66 mg/kg이었고 3, 5, 10, 20 kGy에서는 각각 225.94, 166.40, 417.41 및 405.71 mg/kg으로 선량별로 휘발성 유기성분이 다르게 나타나는 것을 확인하였다. 건대파에서는 10 kGy의 선량에서 휘발성 유기성분의 함량이 최대값을 나타내다가 20 kGy에서는 감소하였으며 방사선 조사된 시료에서만 선량의존적인 경향으로 1,3-bis[1,1-dimethylethyl]-benzene이 확인되었다( $R^2=0.902$ ).

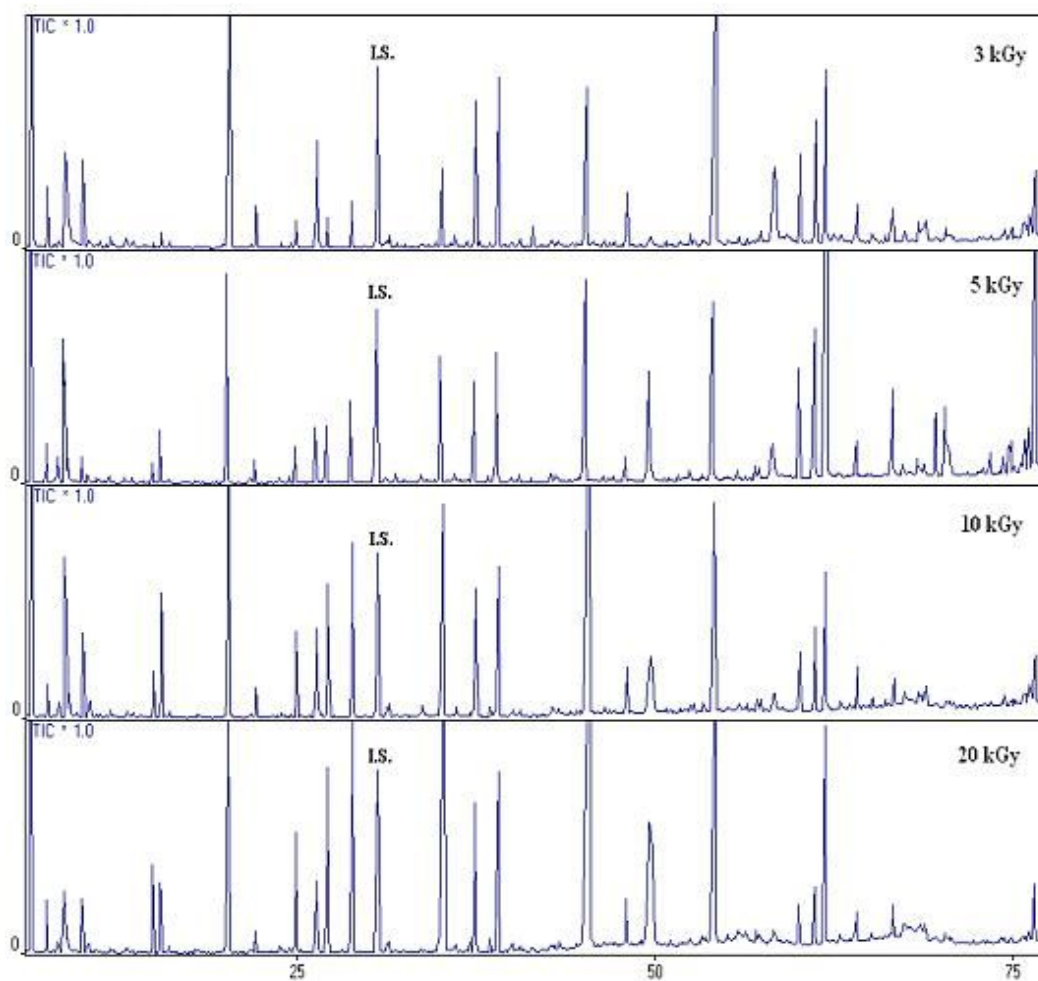


Fig. 1-12. GC/MS total ion chromatograms of volatile organic compounds in non- and irradiated dried Welsh onions at 3, 5, 10 and 20 kGy.

**Table 1-36. Volatile organic compounds identified from non- and irradiated dried Welsh onion at 3, 5, 10 and 20 kGy**

(Unit: mg/kg)

| No.                       | R.I. <sup>1)</sup> | Compound name                          | Irradiation dose (kGy) |       |       |       |       |
|---------------------------|--------------------|--|------------------------|-------|-------|-------|-------|
|                           |                    |  | 0                      | 3     | 5     | 10    | 20    |
| 1                         | 817                | Propanethiol                           | 54.29                  | 46.62 | 32.79 | 49.21 | 22.54 |
| 2                         | 915                | Propylene sulfide                      | 17.87                  | 25.90 | 20.55 | 19.10 | 11.35 |
| 3                         | 927                | Ethanol                                | 1.78                   | 1.64  | 1.99  | 3.04  | 5.65  |
| 4                         | 958                | 2,4-Dimethyl furan                     | 7.02                   | 6.40  | 3.80  | 10.59 | 6.62  |
| 5                         | 970                | 3-Methyl-2-butanone                    | 0.51                   | 1.01  | 1.08  | 0.90  | 0.44  |
| 6                         | 973                | Pentanal                               | 0.79                   | 0.76  | 0.98  | 1.27  | 0.91  |
| 7                         | 1071               | Dimethyl disulfide                     | 0.20                   | 0.25  | 0.25  | 6.66  | 4.53  |
| 8                         | 1080               | Hexanal                                | 4.24                   | 3.11  | 5.79  | 9.49  | 8.00  |
| 9                         | 1090               | 2-Methyl-2-butenal                     | 0.28                   | 0.31  | 0.64  | 0.88  | 0.26  |
| 10                        | 1157               | 2-Methyl-2-pentenal                    | 20.18                  | 44.11 | 22.79 | 49.63 | 37.04 |
| 11                        | 1187               | 2,5-Dimethyl thiophene                 | 1.58                   | 1.70  | 1.72  | 2.63  | 1.42  |
| 12                        | 1229               | Methyl propyl disulfide                | 1.45                   | 1.03  | 2.20  | 10.57 | 7.27  |
| 13                        | 1250               | 2,4-Dimethyl thiophene                 | 4.47                   | 6.19  | 5.06  | 7.76  | 5.37  |
| 14                        | 1261               | ( <i>Z</i> )-Propenyl methyl disulfide | 2.22                   | 1.81  | 1.75  | 17.90 | 84.40 |
| 15                        | 1285               | ( <i>E</i> )-Propenyl methyl disulfide | 2.73                   | 2.86  | 2.07  | 25.36 | 26.68 |
| <i>I.S.</i> <sup>2)</sup> | 1310               | Butylbenzene                           | -                      | -     | -     | -     | -     |
| 16                        | 1324               | 5-Methyl thiazole                      | 1.96                   | 0.85  | 0.58  | 1.64  | 0.98  |
| 17                        | 1378               | Dimethyl trisulfide                    | 6.13                   | 3.54  | 3.92  | 38.99 | 45.46 |
| 18                        | 1406               | ( <i>Z</i> )-Propenyl propyl disulfide | 20.01                  | 10.05 | 8.05  | 15.36 | 12.56 |
| 19                        | 1418               | 1,3-Bis[1,1-dimethylethyl]-benzene     | -                      | 0.11  | 0.26  | 0.90  | 0.98  |
| 20                        | 1422               | ( <i>E</i> )-Propenyl propyl disulfide | 25.24                  | 12.92 | 10.14 | 18.20 | 16.17 |
| 21                        | 1432               | Acetic acid                            | 1.00                   | 0.71  | 1.14  | 2.12  | 0.79  |
| 22                        | 1436               | Furfural                               | 0.47                   | 0.09  | 1.19  | 0.83  | 0.81  |
| 23                        | 1475               | Methyl propyl trisulfide               | 15.53                  | 8.30  | 7.39  | 72.92 | 66.60 |
| 24                        | 1672               | Dipropyl trisulfide                    | 79.04                  | 21.48 | 16.86 | 40.42 | 27.33 |
| 25                        | 1744               | 3,5-Diethyl-1,2,4-trithiolane          | 24.31                  | 6.65  | 3.41  | 2.68  | 2.68  |

<sup>1)</sup>Retention index, <sup>2)</sup>Internal standard.

**Table 1-36. Continued**

(Unit: mg/kg)

| No.   | R.I. <sup>1)</sup> | Compound name                           | Irradiation dose (kGy) |        |        |        |        |
|-------|--------------------|---|------------------------|--------|--------|--------|--------|
|       |                    |   | 0                      | 3      | 5      | 10     | 20     |
| 26    | 1777               | ( <i>Z</i> )-Propenyl propyl trisulfide | 3.03                   | 7.17   | 4.21   | 3.47   | 4.00   |
| 27    | 1795               | ( <i>E</i> )-Propenyl propyl trisulfide | 4.32                   | 10.39  | 5.79   | 4.90   | 4.86   |
| Total |                    |   | 300.66                 | 225.94 | 166.40 | 417.41 | 405.71 |

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

**Table 1-37. Relative contents of functional groups in volatile organic compounds identified from non- and irradiated dried Welsh onion at 3, 5, 10 and 20 kGy**

| Functional group       | Irradiation dose (kGy) |     |       |     |       |     |       |     |       |     |
|------------------------|------------------------|-----|-------|-----|-------|-----|-------|-----|-------|-----|
|                        | 0                      |     | 3     |     | 5     |     | 10    |     | 20    |     |
|                        | %                      | No. | %     | No. | %     | No. | %     | No. | %     | No. |
| Aldehydes              | 8.64                   | 5   | 21.41 | 5   | 18.87 | 5   | 14.88 | 5   | 11.59 | 5   |
| S-Containing compounds | 87.93                  | 17  | 74.23 | 17  | 76.16 | 17  | 80.91 | 17  | 84.84 | 17  |
| Miscellaneous          | 3.43                   | 4   | 4.36  | 5   | 4.97  | 5   | 4.21  | 5   | 3.57  | 5   |
| Total                  | 100                    | 26  | 100   | 27  | 100   | 27  | 100   | 27  | 100   | 27  |



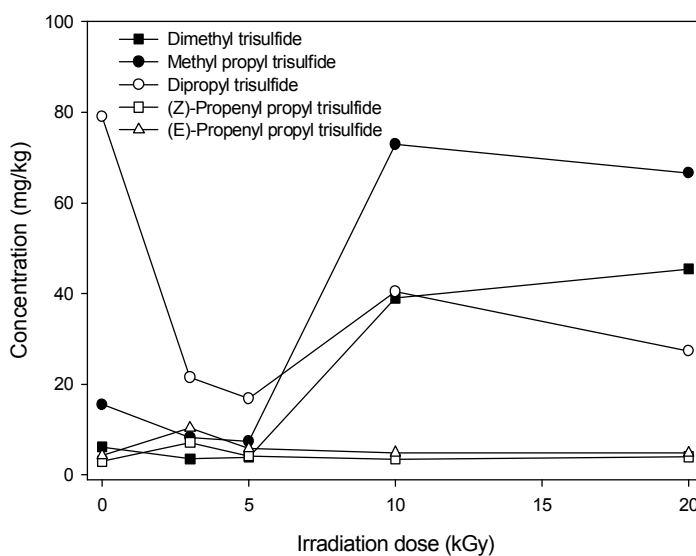
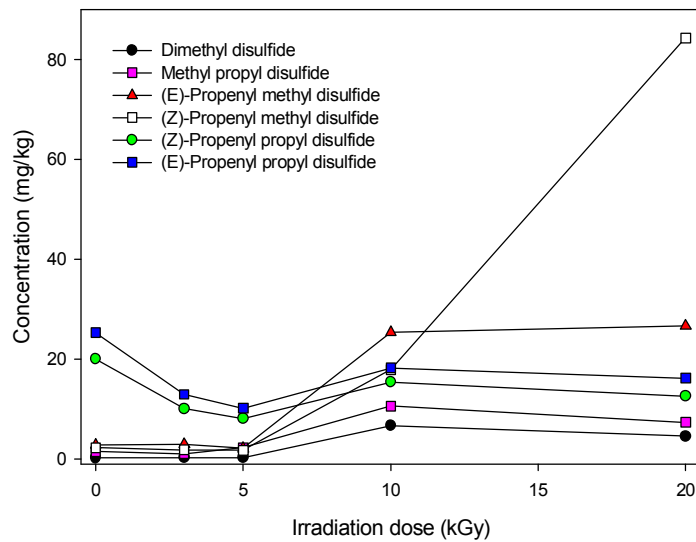


Fig. 1-13. Quantitative variation of major volatile organic compounds of dried Welsh onion by irradiation dose.

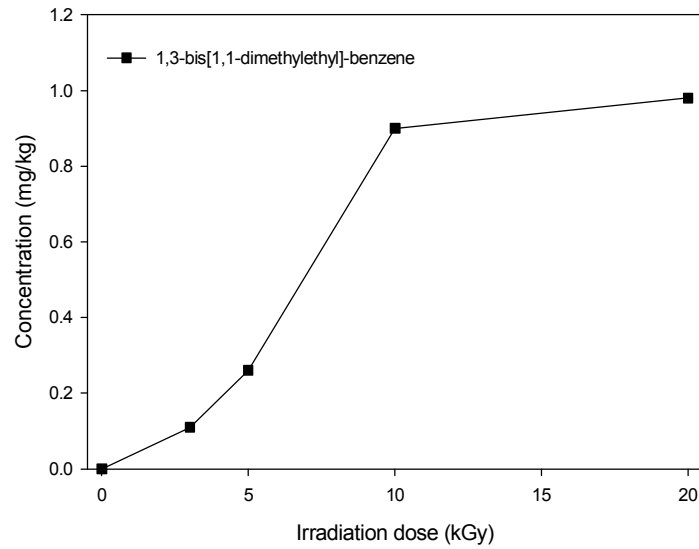


Fig. 1-14. Quantitative variation of 1,3-bis[1,1-dimethylethyl]-benzene of dried Welsh onion by irradiation dose.

#### 4. 방사선 조사된 건산초의 휘발성 유기성분 변화

방사선 조사된 건산초의 휘발성 유기성분을 추출하여 GC/MS로 분석하였다. 분리 동정된 화합물의 조성은 Table 1-38, 39, 40에 나타내었으며, chromatogram과 주요 화합물의 정량변화는 각각 Fig. 1-15와 Fig. 1-16에 나타내었다.

3 kGy로 조사된 건산초에서는 2종의 ether류가 44.99%, 4종의 acid류가 30.94%, 13종의 aldehyde류가 8.68%, 13종의 alcohol류가 5.35%, 13종의 hydrocarbon류가 4.92%, 4종의 ester류가 2.49%, 6종의 ketone류가 1.93% 그리고 5종의 기타화합물은 0.70%로 확인되었다. 비조사 시료에서는 acid류가 주요 관능그룹으로 확인되었으나 3 kGy에서는 estragole이 크게 증가하는 것에 기인하여 ether 그룹이 가장 많이 확인되었다. 주요 화합물은 건산초의 휘발성 유기성분과 비슷하였으며 RT에 따라 hexanal,  $\beta$ -myrcene, heptanal, limonen, sabinene, ocatanal, nonanal, estragole, geranyl acetate,  $\alpha$ -caryophyllene 및 hexanoic acid가 주요 화합물로 동정되었다. 대부분의 화합물이 비조사 시료보다 증가한 것으로 확인되었다.

5 kGy로 조사된 건산초에서는 ether류 46.12%, acid류 31.20%, aldehyde류 8.40%, alcohol류 5.02%, hydrocarbon류 4.66%, ester류 2.02%, ketone류 1.91% 그리고 기타 화합물 0.67%순으로 확인되었다. 5 kGy에서 확인된 휘발성 유기성분의 조성 및 함량은 3 kGy로 조사된 시료와 유사하였으며 휘발성 유기성분의 총량은 3 kGy보다 약간 증가하여 방사선 조사된 건산초 중 최대값을 나타내었다. 특히 Estragole은 1950.1 mg/kg으로 대조군보다 2배 가량 증가하였다.

10 kGy로 조사된 건산초에서는 ether류 43.03%, acid류 32.41%, aldehyde류 8.93%, alcohol류 5.14%, hydrocarbon류 4.96%, ketone류 2.47%, ester류 2.33%, 그리고 기타화합물 0.73%이었다. 거의 대부분의 화합물은 5 kGy보다 함량이 감소하였으나 구성하고 있는 관능 그룹은 ether류를 제외하고 약간 증가하였다.

20 kGy로 조사된 건산초에서는 ether류 46.57%, acid류 30.04%, aldehyde류 9.09%, alcohol류 5.10%, hydrocarbon류 4.16%, ester류 2.22%, ketone류 2.20% 그리고 기타화합물 0.62%로 총 60종의 화합물이 동일하게 확인되었다. 20 kGy로 방사선 조사된 건산초의 주요 성분은 비슷하였고 비조사 시료보다 휘발성 유기성분의 함량이 11.46% 증가하였다. 전체적으로 5 kGy로 조사한 시료에서 가장 많은 휘발성 유

기성분을 관찰할 수 있었으며 이 후 선량에서 급격히 감소하였다. 조사 전과 비교하여 선량별 조사 후에 전체적인 휘발성 유기성분의 함량은 비조사 시료에서는 2,641.1 mg/kg이었고 3, 5, 10, 20 kGy에서는 각각 4,029.8, 4,279.7, 2,959.7 및 2,944.0 mg/kg으로 방사선 조사 후에 총량이 증가하는 것을 확인하였다. 전체적으로 Terpenoid류 중 oxygenated monoterpene류가 절반 가까이 확인되었으며 방사선 조사 후 그 함량은 증가하였다(Table 1-40).

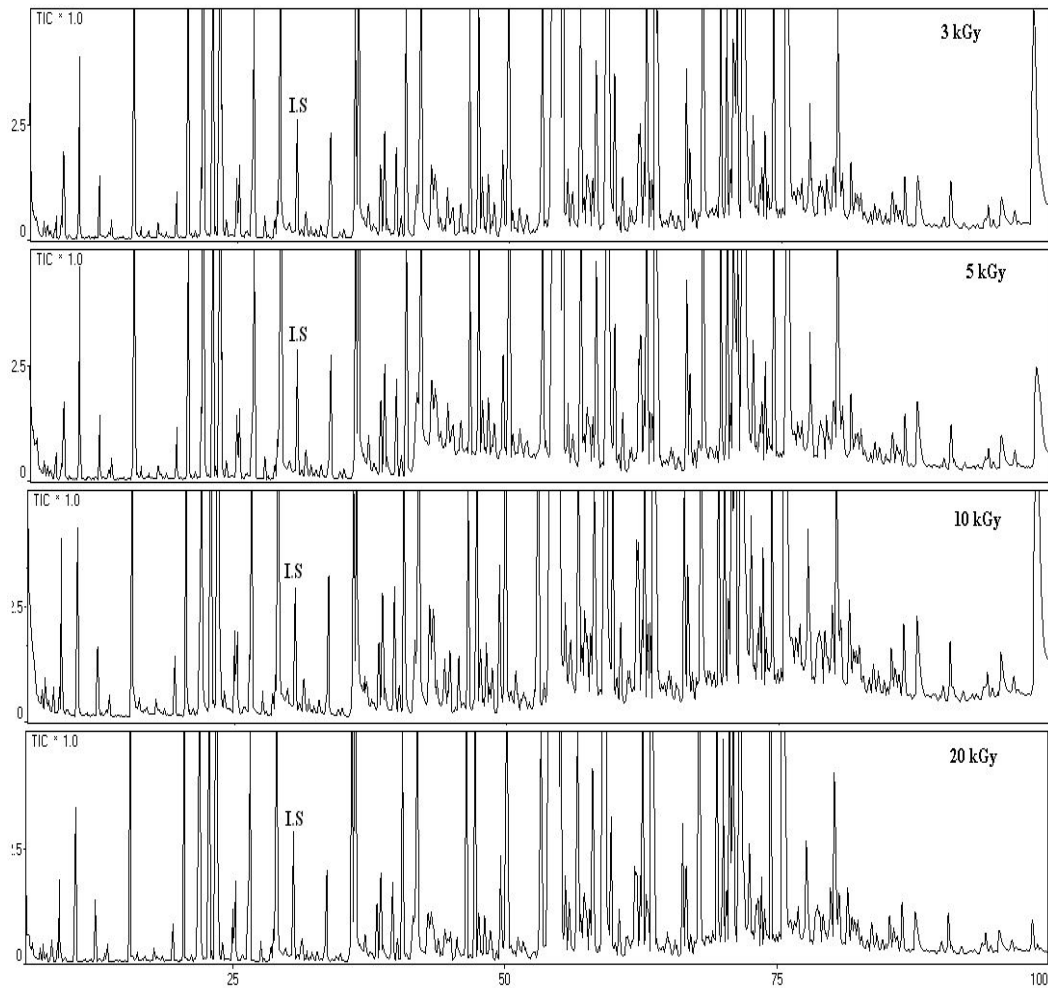


Fig. 1-15. GC/MS total ion chromatograms of volatile organic compounds in non- and irradiated dried Chinese pepper at 3, 5, 10 and 20 kGy.

**Table 1-38. Volatile organic compounds identified from non- and irradiated dried Chinese pepper at 3, 5, 10 and 20 kGy**

(Unit: mg/kg)

| No.                       | R.I. <sup>1)</sup> | Compound name        | Irradiation dose (kGy) |      |      |      |      |
|---------------------------|--------------------|----------------------|------------------------|------|------|------|------|
|                           |                    |                      | 0                      | 3    | 5    | 10   | 20   |
| 1                         | 870                | Ethyl acetate        | 0.7                    | 0.7  | 0.6  | 0.8  | 0.6  |
| 2                         | 904                | 3-Methyl-butanal     | 0.6                    | 1.2  | 1.3  | 0.7  | 0.5  |
| 3                         | 927                | Ethanol              | 3.6                    | 5.0  | 4.1  | 4.9  | 4.9  |
| 4                         | 971                | Pentanal             | 4.5                    | 11.4 | 12.2 | 6.0  | 11.7 |
| 5                         | 1017               | $\alpha$ -Pinene     | 3.2                    | 4.7  | 4.3  | 3.0  | 3.4  |
| 6                         | 1078               | Hexanal              | 41.5                   | 66.3 | 67.3 | 41.3 | 46.2 |
| 7                         | 1145               | 1-Butanol            | 2.5                    | 3.5  | 3.6  | 2.2  | 2.4  |
| 8                         | 1161               | $\beta$ -Myrcene     | 11.3                   | 28.4 | 21.2 | 16.6 | 15.2 |
| 10                        | 1179               | 5-Methyl-2-hexanone  | 3.7                    | 5.9  | 5.8  | 3.2  | 3    |
| 9                         | 1181               | Heptanal             | 27.8                   | 36.6 | 36.4 | 21.4 | 19.9 |
| 11                        | 1183               | Methyl hexanoate     | 1.7                    | 2.0  | 2.0  | 1.8  | 1.4  |
| 12                        | 1193               | Limonene             | 18.9                   | 26.6 | 30.9 | 28.1 | 22.6 |
| 13                        | 1196               | Nonane               | 0.5                    | 0.8  | 0.9  | 0.4  | 0.5  |
| 14                        | 1202               | Sabinene             | 33.6                   | 51.1 | 57.9 | 45.6 | 30.7 |
| 15                        | 1205               | 1,8-Cineole          | 5.0                    | 8.3  | 9.2  | 5.8  | 4.8  |
| 16                        | 1212               | 2-Hexenal            | 0.8                    | 1.3  | 1.1  | 0.7  | 0.7  |
| 17                        | 1227               | 2-Pentyl-furan       | 2.1                    | 3.7  | 3.6  | 3.4  | 2.2  |
| 18                        | 1231               | ( <i>E</i> )-Ocimene | 4.2                    | 7.9  | 8.6  | 5.3  | 5.8  |
| 19                        | 1251               | 1-Pentanol           | 18.9                   | 23.3 | 24.2 | 17.4 | 19.1 |
| 20                        | 1266               | $\rho$ -Cimene       | 1.6                    | 1.9  | 1.7  | 1.8  | 1.5  |
| 21                        | 1278               | Terpinolene          | 0.9                    | 1.4  | 1.1  | 0.8  | 0.8  |
| 22                        | 1281               | 2-Octanone           | 2.5                    | 3.3  | 3.2  | 2.3  | 2.2  |
| 23                        | 1285               | Octanal              | 58.9                   | 61.6 | 65.0 | 63.2 | 56.5 |
| 24                        | 1296               | 4-Methyl-1-undecene  | 0.6                    | 0.8  | 0.9  | 0.7  | 0.8  |
| <i>I.S.</i> <sup>2)</sup> | 1307               | Butylbenzene         | -                      | -    | -    | -    | -    |

<sup>1)</sup>Retention index, <sup>2)</sup>Internal standard.

Table 1-38. Continued

(Unit: mg/kg)

| No. | R.I. <sup>2)</sup> | Compound name               | Irradiation dose (kGy) |        |        |        |      |
|-----|--------------------|-----------------------------|------------------------|--------|--------|--------|------|
|     |                    |                             | 0                      | 3      | 5      | 10     | 20   |
| 26  | 1319               | 2-Methyl-1-pentanol         | 0.9                    | 1.3    | 1.4    | 1.1    | 1.2  |
| 27  | 1354               | Hexanol                     | 6.0                    | 7.5    | 9.2    | 6.1    | 6    |
| 28  | 1386               | 2-Nonanone                  | 21.3                   | 25.8   | 24.0   | 23.6   | 22.7 |
| 29  | 1390               | Nonanal                     | 58.6                   | 57.3   | 56.5   | 45.2   | 46.5 |
| 30  | 1402               | 3-Octen-2-one               | 1.5                    | 2.3    | 2.3    | 1.9    | 2    |
| 31  | 1426               | 3-Octanol                   | 5.1                    | 8.9    | 9.3    | 6.4    | 5    |
| 32  | 1443               | ( <i>Z</i> )-Linalool oxide | 4.2                    | 9.1    | 8.6    | 6.1    | 5.4  |
| 33  | 1457               | Heptanol                    | 15.0                   | 25.0   | 26.9   | 15.9   | 15.2 |
| 34  | 1474               | ( <i>E</i> )-Linalool oxide | 2.4                    | 3.8    | 3.6    | 2.9    | 2.7  |
| 35  | 1491               | 2-Decanone                  | 6.5                    | 9.3    | 9.8    | 5.9    | 6.2  |
| 36  | 1496               | Decanal                     | 6.2                    | 7.5    | 7.6    | 5.3    | 6.1  |
| 37  | 1512               | Pentyl hexanoate            | 2.0                    | 3.4    | 3.8    | 2.6    | 2.4  |
| 38  | 1533               | ( <i>Z</i> )-2-Nonenal      | 2.5                    | 4.3    | 4.8    | 3.4    | 2.3  |
| 39  | 1547               | Linalool                    | 8.6                    | 10.2   | 12.8   | 10.4   | 9.2  |
| 40  | 1559               | Octanol                     | 20.4                   | 26.9   | 29.0   | 17.1   | 16.1 |
| 41  | 1572               | $\beta$ -Citronellal        | 3.9                    | 6.8    | 6.0    | 3.7    | 3.1  |
| 42  | 1589               | $\beta$ -Elemene            | 3.9                    | 4.7    | 5.7    | 3.6    | 3.2  |
| 43  | 1597               | Undecanone                  | 29.3                   | 31.4   | 36.9   | 36.3   | 28.7 |
| 44  | 1646               | 2-Decenal                   | 24.2                   | 31.8   | 34.3   | 22.7   | 23.1 |
| 45  | 1674               | Estragole                   | 930.5                  | 1784.7 | 1950.1 | 1257.5 | 1356 |
| 46  | 1678               | $\alpha$ -Caryophyllene     | 47.7                   | 60.6   | 57.2   | 34.8   | 32.1 |
| 47  | 1708               | Farnesol                    | 26.6                   | 33.2   | 33.8   | 21.6   | 24.6 |
| 48  | 1714               | $\beta$ -Caryophyllene      | 4.1                    | 5.0    | 5.2    | 3.4    | 3.7  |
| 49  | 1752               | ( <i>E</i> )-2-Undecenal    | 51.6                   | 60.0   | 63.7   | 47.8   | 48.9 |
| 50  | 1756               | Geranyl acetate             | 78.3                   | 94.5   | 80.2   | 63.7   | 60.9 |
| 51  | 1758               | $\delta$ -Cardinene         | 2.9                    | 4.3    | 3.9    | 2.8    | 2.3  |

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

Table 1-38. Continued

(Unit: mg/kg)

| No.   | R.I. <sup>2)</sup> | Compound name         | Irradiation dose (kGy) |        |        |        |        |
|-------|--------------------|-----------------------|------------------------|--------|--------|--------|--------|
|       |                    |                       | 0                      | 3      | 5      | 10     | 20     |
| 52    | 1767               | Citronellol           | 0.9                    | 1.3    | 1.4    | 1.1    | 1.2    |
| 53    | 1779               | Cuminal               | 6.0                    | 7.5    | 9.2    | 6.1    | 6      |
| 54    | 1824               | Isoestragole          | 21.3                   | 25.8   | 24.0   | 23.6   | 22.7   |
| 55    | 1843               | Hexanoic acid         | 58.6                   | 57.3   | 56.5   | 45.2   | 46.5   |
| 56    | 1847               | Geraniol              | 1.5                    | 2.3    | 2.3    | 1.9    | 2      |
| 57    | 1950               | Heptanoic acid        | 5.1                    | 8.9    | 9.3    | 6.4    | 5      |
| 58    | 2056               | Octanoic acid         | 4.2                    | 9.1    | 8.6    | 6.1    | 5.4    |
| 59    | 2145               | Spathulenol           | 15.0                   | 25.0   | 26.9   | 15.9   | 15.2   |
| 60    | 2190               | Nonanoic acid         | 2.4                    | 3.8    | 3.6    | 2.9    | 2.7    |
| 61    | 2459               | Aromadendreneperoxide | 6.5                    | 9.3    | 9.8    | 5.9    | 6.2    |
| Total |                    |                       | 2641.1                 | 4029.8 | 4279.7 | 2959.7 | 2944.0 |

<sup>1)</sup>Retention index, <sup>2)</sup>Internal standard.



**Table 1-39. Relative contents of functional groups in volatile organic compounds identified from non- and irradiated dried Chinese pepper at 3, 5, 10 and 20 kGy**

| Functional group | Irradiation dose (kGy) |       |     |       |     |       |     |       |     |       |
|------------------|------------------------|-------|-----|-------|-----|-------|-----|-------|-----|-------|
|                  | 0                      |       | 3   |       | 5   |       | 10  |       | 20  |       |
|                  | No.                    | %     | No. | %     | No. | %     | No. | %     | No. | %     |
| Acids            | 4                      | 36.50 | 4   | 30.94 | 4   | 31.20 | 4   | 32.41 | 4   | 30.04 |
| Alcohols         | 13                     | 5.82  | 13  | 5.35  | 13  | 5.02  | 13  | 5.14  | 13  | 5.10  |
| Aldehydes        | 13                     | 10.74 | 13  | 8.68  | 13  | 8.40  | 13  | 8.93  | 13  | 9.09  |
| Esters           | 4                      | 3.13  | 4   | 2.49  | 4   | 2.02  | 4   | 2.33  | 4   | 2.22  |
| Ether            | 2                      | 35.69 | 2   | 44.99 | 2   | 46.12 | 2   | 43.03 | 2   | 46.57 |
| Hydrocarbons     | 13                     | 5.05  | 13  | 4.92  | 13  | 4.66  | 13  | 4.96  | 13  | 4.16  |
| Ketones          | 6                      | 2.45  | 6   | 1.93  | 6   | 1.91  | 6   | 2.47  | 6   | 2.20  |
| Miscellaneous    | 5                      | 0.62  | 5   | 0.70  | 5   | 0.67  | 5   | 0.73  | 5   | 0.62  |
| Total            | 60                     | 100   | 60  | 100   | 60  | 100   | 60  | 100   | 60  | 100   |

Table 1-40. Relative concentrations of terpenoid groups in dried Chinese pepper

| Functional group                      |                            | 0      |      | 3     |      | 5     |      | 10     |      | 20     |      |
|---------------------------------------|----------------------------|--------|------|-------|------|-------|------|--------|------|--------|------|
|                                       |                            | mg/kg  | %    | mg/kg | %    | mg/kg | %    | mg/kg  | %    | mg/kg  | %    |
| Mono terpenes<br>(C <sub>10</sub> )   | Monoterpene hydrocarbons   | 738    | 279  | 1219  | 308  | 1256  | 298  | 1012   | 342  | 800    | 272  |
|                                       | Oxygenated monoterpenes    | 10661  | 4150 | 20148 | 5000 | 21628 | 5054 | 14181  | 4791 | 15100  | 5129 |
| Sesqui terpenes<br>(C <sub>15</sub> ) | Sesquiterpene hydrocarbons | 586    | 222  | 747   | 185  | 720   | 168  | 446    | 151  | 413    | 140  |
|                                       | Oxygenated sesquiterpenes  | 569    | 216  | 806   | 200  | 746   | 174  | 530    | 179  | 526    | 179  |
| Total                                 |                            | 1,2285 | 4651 | 2,222 | 5688 | 2,435 | 5689 | 1,6169 | 5463 | 1,6839 | 572  |

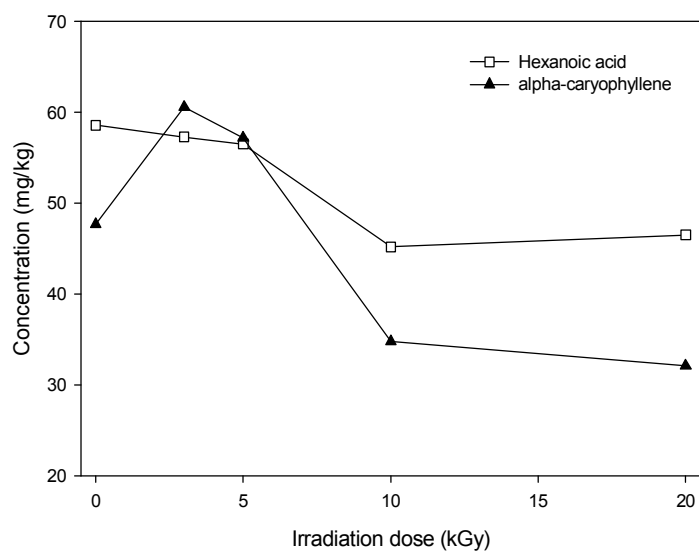
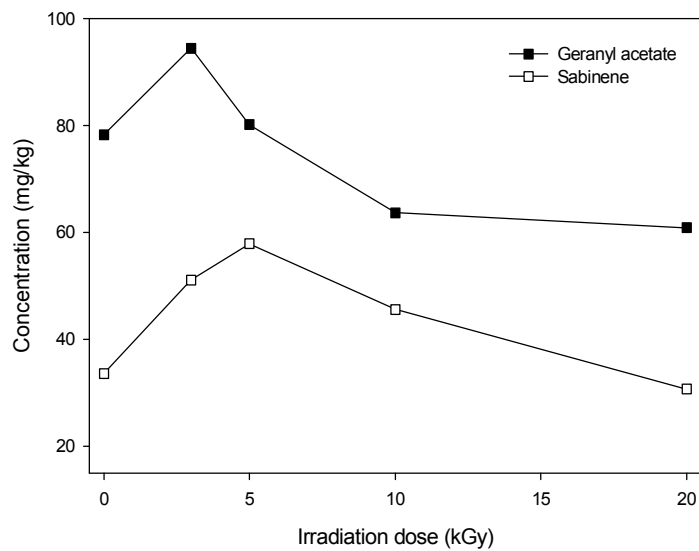


Fig. 1-16. Quantitative variation of major volatile organic compounds of dried Chinese pepper by irradiation doses.

## 5. 방사선 조사된 주요 농산품의 휘발성 유기성분 변화

건고추에서 확인된 휘발성 유기성분은 방사선 조사된 건고추와 유사한 조성을 나타내었으며 aldehyde류와 hydrocarbon류가 주요 그룹으로 확인되었다. 특히 방사선 조사 후 확인된 1,3-Bis[1,1-dimethylethyl]-benzene은 방사선 조사선량에 따라 함량이 증가하였다. 건고추의 휘발성 유기성분의 총량은 비조사 시료보다 방사선 조사된 시료에서 더 많이 확인되었고 이는 생표고버섯의 일부 휘발성 화합물들은 저선량(1 kGy)조사로 증가한다는 보고와 일치하였다(146). 건당근에서 확인된 휘발성 유기성분의 총량은 3 kGy에서 최대값을 보이다가 그 이후 선량에서 감소하는 경향을 보였으며 휘발성 유기화합물의 조성은 비슷하거나 예외인 경우도 있어 이는 조사선량에 대한 화합물의 radiation sensitivity 때문인 것으로 사료되었다(140,142). 또한, 건고추에서 확인된 1,3-Bis[1,1-dimethylethyl]-benzene이 방사선 조사 후 건당근에서 검출되었고 선량에 따라 함량이 증가하였다. 건대파에서 확인된 주요 휘발성 유기성분은 함유황화합물이 대부분을 차지하였으며 고선량으로 갈수록 propyl group을 가진 sulfide류는 점차 감소하였고 methyl group을 가진 sulfide류는 급격히 증가하는 경향을 보였다. 건대파에서도 건고추, 건당근에서 확인된 1,3-Bis[1,1-dimethylethyl]-benzene이 방사선 조사된 시료에서만 검출되었으며 조사 선량에 따라 함량이 증가하였다. 조사 전과 비교하여 선량별 조사 후에 전체적인 휘발성 유기성분의 함량이 5 kGy 까지는 감소하다가 선량이 증가될수록 그 전체적인 휘발성 유기성분이 증가하였다. 결과적으로, 3 kGy의 저선량에서는 총 휘발성 유기성분의 함량이 대체적으로 증가하였고, 5 kGy 이상의 선량에서는 감소하는 경향을 나타내었다. 5 kGy 이상으로 조사된 *Allium*속 식물의 휘발성 유기성분의 함량이 감소하는 이유는 -S-S- 결합이 S-C, C=C 및 C-H 결합보다 방사선 조사에 더 민감하기 때문으로 생각된다(147). 건산초에서 확인된 휘발성 유기성분은 대부분이 정유성분으로 확인되었고 산초 열매의 성분으로 간주되는 Estragole이 동정되었다. 방사선 조사된 건산초 역시 5 kGy에서 최대 함량을 나타내었으며 그 이후 선량에서는 감소하는 경향을 보였으나 전반적으로 비조

사 시료와 비교할 때 높은 값을 나타내어 건고추와 비슷한 경향이였다.

결과적으로, 방사선 조사에 의한 주요 농산물의 휘발성 유기성분은 정량적인 차이가 있을 뿐 휘발성 유기성분 조성에는 변화가 없었다. 건고추, 건당근, 건대파에서는 특이화합물이 발견됨에 따라 더 많은 연구가 필요할 것으로 사료되며 일부 시료에서는 고선량으로 갈수록 휘발성 유기성분이 대체적으로 감소하는 경향이 있어 향신료 및 채소류 중 국내에서 규정하는 10 kGy 이내의 방사선 조사는 적절한 것으로 사료되었다.

## 제 4 장 요약

주요 농산품 중 향신료 및 채소류는 음식에 독특한 향미를 부여하는 기능으로 식품산업발달과 함께 발전하여 왔으며 최근 생리활성물질의 효능과 작용이 규명되고 있어 사용량이 점차 늘어남에 따라 방사선 조사에 의한 저장성의 확보 및 유통의 간편성에 대한 연구가 많이 이루어지고 있다. 이와 관련하여 본 연구에서는 주요 농산품의 방사선 조사에 의한 휘발성 유기성분의 변화를 연구하여 방사선 조사여부를 검토하고 방사선 조사 허용선량을 포함한 주요 휘발성 유기성분의 변화를 모니터링 하고자 하였다.

### 1. 주요 농산품의 휘발성 유기성분 분석

- 가. 고추, 당근, 대파 및 산초를 구입하여 건조물로부터 SDE 추출법을 이용하여 휘발성 유기성분을 추출하고 GC 및 GC/MS로 분석하였다.
- 나. 건고추에서 분리 동정된 성분은 총 61종으로, Hydrocarbon류가 46.14%를 차지하여 가장 높은 면적비를 보였고 이어서 aldehyde류 28.94%, ketone류 7.45%, ester류 4.65%, N-containing compound류 3.65%, alcohol류 3.40%, furan류 3.05% 및 기타 2.72%순으로 확인되었다. 건고추에서 확인된 주요 휘발성 유기성분은 Furfural, benzaldehyde, nerolidol,  $\alpha$ -curcumene 및 4-hydroxy- $\beta$ -ionone 등이었다.
- 다. 건당근에서 총 47종의 화합물이 분리·동정되었고 Hydrocarbon류 21종(84.51%), aldehyde류 8종(5.44%), alcohol류 9종(4.74%), 기타화합물 3종(2.73%) 그리고 ketone류 6종(2.58%)순으로 확인되었다. 주요 대표적인 휘발성 유기성분으로는  $\beta$ -Caryophyllene과  $\alpha$ -patchoulene이었으며, 그 외에  $\alpha$ -selinene,  $\alpha$ -humulene, caryophyllene oxide 그리고 eugenol 등 terpenoid 화합물들이 당근에 상당량 확인되어 이들이 당근 특유의 휘발성 특징을 구성하는 것으로 생각되었다.
- 라. 건대파에서 총 26종의 화합물이 분리 동정되었으며, 함유황화합물이 17종(87.93%)으로 다량 검출되어 주요화합물로 확인되었으며, aldehyde류 5종(8.64%), 기타 화합물이 4종(3.43%) 확인되었다. 주요 대표적인 휘발성 유기성분으로는 Dipropyl trisulfide와 propanethiol이었으며, 그 외에 (*E*)-propenyl propyl

disulfide, 3,5-diethyl-1,2,4-trithiolane, (*Z*)-propenyl propyl disulfide 등 다수의 함유황화합물이 확인되었다.

마. 건산초에서 확인된 휘발성 유기성분은 총 60종으로 Acid류 4종(36.50%), ether류 2종(35.69%), aldehyde류 13종(10.74%), alcohol류 13종(5.82%), hydrocarbon류 13종(5.05%), ester류 4종(3.13%), ketone류 6종(2.45%) 및 기타 화합물 4종(0.62%)으로 확인되었다. 건산초의 주요 휘발성 유기성분은 Estragole이었으며, hexanoic, heptanoic, octanoic 및 nonanoic acid와 같은 지방족 acid류도 건산초의 유기성분을 구성하는 주요 성분으로 확인되었다. 그 밖에 Geranyl acetate, nonanal, linalool, (*E*)-2-undecenal,  $\beta$ -elemene 등도 확인되었다.

## 2. 방사선 조사에 의한 주요 농산품의 휘발성 유기성분 변화 분석

가. 건고추에서는 조사 전과 비교하여 관능기별 함량의 차이는 크지 않았으나 Alcohol류 및 hydrocarbon류는 조사 후에 함량이 증가하였다. 대부분의 화합물들은 3 kGy로 조사하였을 때 최대값을 나타내는 경향이었으며 선량별로 정량적인 차이가 있었다. 방사선 조사 후 생성된 1,3-Bis[1,1-dimethylethyl]-benzene은 조사선량이 증가함에 따라 함량이 증가함을 확인 할 수 있었다.

나. 건당근에서 확인된 주요 휘발성 유기성분은 대부분 Terpenoid류이었으며, ketone류는 비조사 시료보다 조사된 시료에서 함량이 더 높았다. Terpenoid류 중 sesquiterpene hydrocarbon이 71.76 - 79.65%로 가장 많이 차지하였으며 1,3-bis[1,1-dimethylethyl]-benzene은 방사선 조사된 시료에서만 검출되었다.

다. 건대파에서 분리 동정된 휘발성 유기성분들 중에서 주요 화합물인 3-Methyl-2-butanone은 일정 선량이 증가될수록 그 함량이 증가되다가 10 kGy 이상의 고선량에서는 감소되는 경향을 보였으며, (*Z*)- 및 (*E*)-propenyl propyl trisulfide는 3 kGy까지 그 함량이 증가하다가 감소하는 경향을 보였다. S-containing compound류 중 dimethyl trisulfide와 propenyl methyl disulfide 및 methyl propyl trisulfide는 고선량에서 급격히 증가하였고, 반면에 propanethiol, 3,5-dimethyl-1,2,4-trithiolane 및 dipropyl trisulfide는 점차 감소하는 경향을 나타내었다.

라. 건산초의 휘발성 유기성분은 조사 전과 비교하여 관능기별 함량의 차이는 크지 않았으나 Ether류가 조사 후에 함량이 증가하여 주요 화합물인 estragole의 증

가에 기인한 것으로 사료된다. Terpenoid류 중 산화형 monoterpene이 가장 많이 확인되었고 방사선 조사 후 함량이 증가하는 것을 확인하였으며 나머지 monoterpene, sesquiterpene, oxygenated sesquiterpene 류등도 확인되었다.

마. 본 연구에서는 방사선 조사된 고추, 당근, 대파 및 산초의 휘발성 유기성분 변화를 분석함으로써 방사선 조사가 휘발성 유기성분에 영향을 미치는 것을 확인하였다. 각 시료의 휘발성 유기성분의 조성 중 정량 변화만 확인되었으며 일부 시료에서 방사선 조사에 따른 특이화합물이 관찰되었다. 일부 시료에서는 고선량 (20 kGy)으로 방사선 조사하였을 경우 주요 화합물들이 대체적으로 감소하는 경향을 나타내어 고선량 조사보다는 현재 국내에서 향신료 및 채소류에 승인된 5 - 10 kGy 이내가 적절한 것으로 확인되었다.



## 참 고 문 헌

1. Kwon JH. 2003. Commercialization of food irradiation technology and the identification of irradiated foods. *Food Sci Ind* 36(1): 50-55.
2. Kim KS, Yang JS, Kwon JH. 2003. Method of detection for irradiated foods. *Kor J Food Pre* 10(3): 427-434.
3. Vajdi M, Pereire RR. 1973. Comparative effects of ethylene oxide,  $\gamma$ -irradiation and microwave treatments on selected spices. *J Food Sci* 38: 893-895.
4. UNEP. 1995. Montreal protocol on substances that deplete the ozone layer. Report of the methylbromide technical options committee p 294.
5. Marcotte M. 1998. Irradiation as a disinfection method update on methyl bromide phase out, regulatory action and emerging opportunities. *Radiat Phys Chem* 52: 85-90.
6. Oh KN, Lee SY. 2004. Effects of gamma irradiation on the functional and structural characteristics of soy protein isolates. *Korean J Soc Food Cookery Sci* 20: 256-264.
7. Kwon JH. 2003. Commercialization of food irradiation technology and the identification of irradiated foods. *Food Sci Indu* 36: 50-55.
8. Byun MW, Lee JW. 2003. Application of irradiation technology for food safety and security. *Food Sci Indu* 36: 25-41.
9. Kim BK, Lee JE, Tusneem Kausar, Kim DH, Yang JG, Byun MW, Kwon JH. 2004. Identification Characteristics of Irradiated Dried Red Pepper during Storage by the Analysis of Electron Spin Resonance and Hydrocarbons. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 33: 1522-1528.
10. ICGFI. 2005. *Clearance database*. International consultative group on food irradiation. Country and products.
11. Korean Food and Drug Administration. 2004. Food Code.
12. Codex Alimentarius Commission. 1984. Codex General Standard for Irradiated

Foods and Recommended International Code of Practice for the Operation of Radiation Facilities used for the Treatment of Foods. CAC/VOL. XV. FAO, Rome.

13. FDA. 1986. Irradiation in the production, processing, and handling of food. Federal Register. 51: 13376-13399.
14. WHO. 1981. Wholesomeness of irradiated food: Report of A Joint FAO/IAEA/ WHO Expert Committee. Technical Report Series-659, Geneva, Switzerland.
15. WHO. 1997. Review of data on high dose(10-70 kGy) irradiation of food international consultative group on food irradiation. Food Safety Unit.
16. WHO. 1997. Food irradiation-Sky's the limit, WHO Press Release WHO/68, Geneva, 1997.
17. UNEP. 1998. Montreal Protocol on Substances That Deplete The Ozone layer; Methyl Bromide Technical Options Committee - 1998 Assessment of Alternatives to Methyl Bromide. p 185-201.
18. USDA. 1989. Use of irradiation as a quarantine treatment for fresh fruit of papaya from Hawaii. *Fed Regist* 54: 387-393.
19. European Committee for Standardization. 1996. Foodstuffs- Detection of irradiated food containing fat-Gas chromatographic/ Mass spectrometric analysis of hydrocarbons, European Standard- EN 1784.
19. Basfar AA, Rehim FA, Al-Kahtani HA, Alnasser MA. 2001. Accuracy of the calibration curve method for absorbed dose assessment in irradiated refrigerated chicken bone. *J Food Sci* 66: 95-98.
20. Carlsen CU, Andersen, ML. Skibsted LH. 2001. Oxidative stability of processed pork, assay based on ESR-detection of radicals. *Eur Food Res Technol* 213: 170-173.
21. Delincée H. 1996. Detection methods for irradiated foods-an overview. *Radiat Phys Chem* 48: 378-379.
22. Dului OG. Electron paramagnetic resonance identification of irradiated cuttlefish(*Sepia officinalis* L.). *Appl Radiat Isot* 52: 1385-1390, 2000.

23. Esteves UP, Andrade ME, Empis J. 1999. Detection of prior irradiation of dried fruits by electron spin resonance(ESR). *Radiat. Phys. Chem.* 55: 737-742.
24. Ghelawi MA, Moore JS, Bisby RH, Dodd NJF. 2001. Estimation of absorbed dose in irradiated dates(*Phoenix dactylifera* L.): test of ESR reponse function by a weighted linear least-squares regression analysis. *Radiat. Phys. Chem* 60: 143-147.
25. Gray R, Stevenson MH. 1989. The effect of post-irradiation cooking on the ESR signal in irradiated chicken drumsticks. *Int J Food Sci Technol* 24: 447-450.
26. Jesus EFO, Rossi AM, Lopes RT. 2000. Identification and dose determination using ESR measurements in the flesh of irradiated vegetable products. *Appl Radiat Isot* 52: 1375-1383.
27. Korkmaz M, Polat M. 2000. Free radical kinetics of irradiated durum wheat. *Radiat Phys Chem* 58: 169-179.
28. Onori S, Pantaloni M, Baccaro S, Fuochi PG. 1996. Influencing factors on ESR bone dosimetry. *Appl Radiat Isot* 47: 1637-1640.
29. Stevenson MH, Gray R. 1989. An investigation into the effect of sample preparation methods on the resulting ESR signal irradiated chicken bone. *J Sci Food Agric* 48: 261-267.
30. Stevenson MH, Gray R. 1989. The effect of irradiation dose, storage time and temperature on the ESR signal in irradiated chicken drumsticks. *J Sci Food Agric* 48: 269-274.
31. Stewart EM, Stevenson MH. 1997. Identification of irradiated Norway lobster(*Nephrops norvegicus*) using electron spin resonance(ESR) spectroscopy and estimation of applied dose using re-irradiation: results of an in-house blind trial. *J Sci Food Agric* 74: 469-472.
32. Sünnetçioğlu MM, Dadayl D. 2000. The use of simulation in the ESR spin probe technique for detection of irradiated seeds. *Talanta* 53: 69-74.
33. Yordanov ND, Mladenova B. 2001. ESR studies on gamma- irradiated snails

- hard tissues. *Radiat Phys Chem* 60: 191–193.
34. Ziegelmann B, Bögl KW, Schreiber GA. 1999. TL and ESR signals of mollusc shells—correlations and suitability for the detection of irradiated foods. *Radiat Phys Chem* 54: 413–423.
  35. Ahmad A, Satter A, Ali I, Iqbal MZ. 1999. Effect of gamma irradiation on thermoluminescence emissions from dust of Asian plant nuts. *Nahrung* 43: 39–41.
  36. Ammon MHJ, Berg H. 1996. Nachweis einer Strahlenbehandlung in weiterverarbeiteten Lebensmitteln anhand der Analytik strahleninduzierter Kohlenwasserstoffe. *Deutsche Lebensmittel- Rundschau* 92: 137–141.
  37. Correcher V, Muñoz JL, Gómez-Ros JM. 1998. Dose dependence and fading effect of the thermoluminescence signals in  $\gamma$ -irradiated paprika. *J Sci Food Agric* 76: 149–155.
  38. Mammon A, Abdul-Fattah A, Abulfaraj WH. 1994. Thermoluminescence of irradiated herbs and spices. *Radiat Phys Chem* 44: 203–206.
  39. Oduko JM, Spyrou NM. 1990. Thermoluminescence of irradiated foodstuffs. *Radiat Phys Chem* 36: 603–607.
  40. Pinnioja S, Siitari-Kauppi M, Lindberg A. 1999. Effect of feldspar composition on thermoluminescence in minerals separated from food. *Radiat Phys Chem* 54: 505–516.
  41. Raffi J, Yordanov ND, Chabane S, Douif L, Gancheva V, Ivanova S. 2000. Identification of irradiation treatment of aromatic herbs, spices and fruits by electron paramagnetic resonance and thermoluminescence. *Spectrochim Acta (A)* 56: 409–416.
  42. Schreiber GA, Ziegelmann B, Quitzsch G, Helle N, Bögl KW. 1993. Luminescence techniques to identify the treatment of foods by ionizing irradiation. *Food Structure* 12: 385.
  43. Schreiber GA, Helle N, Bögl KW. 1995. An interlaboratory trial on the identification of irradiated spices, herbs, and spice-herb mixture by thermoluminescence analysis. *J AOAC Int* 78: 88–93.

44. Soika C, Delincée H. 2000. Thermoluminescence analysis for detection of irradiated food-effects of dose rate on the glow curves of quartz. *Lebensm Wiss u Technol* 33: 440-443.
45. Bergaentzle M, Sanguer F, Hasselmann C, Marchioni E. 1994. Detection of  $\gamma$ -irradiated raw-milk camembert cheeses by capillary gas chromatographic analysis of volatile hydrocarbons. *Food Chem.* 51: 177-182.
46. Biedermann M, Grob K, Fröhlich D, Meier W. 1992. On-line coupled liquid chromatography-gas chromatography(LC-GC) for detecting irradiation of fat-containing foods. *Z Lebensm Unters Forsch* 195: 409-416.
47. European Committee for Standardization. 1996. Foodstuffs Detection of irradiated food containing fat-Gas chromatographic/ Mass spectrometric analysis of hydrocarbons, European Standard EN 1784.
48. Farag SEA. 1996. Detection of irradiated fruits by gas-chromatographic methods. *Z Lebensm Unters Forsch* 202: 451-457.
49. Hwang KT, Yoo JH, Kim, CK. 2001. Hydrocarbons detected in irradiated and heat-treated eggs. *Food Res Int* 34: 321-328.
50. 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* 32: 301-307.
51. Lee HJ, Byun MW, Kim KS. 2000. Detection of radiation-induced hydrocarbons and 2-alkylcyclobutanones in irradiated perilla seeds. *J Food Protect* 63: 1563-1569.
52. Lee H.J, Lee MY, Kim KS. 1999. Detection of radiation-induced hydrocarbons and 2-alkylcyclobutanones from peanut. *Korean J Food Sci Nutr* 4: 270-275
53. Lesgards G, Pouliquen I, Giarmarchi P, Raffi J, Prost M. 1993. *Study of radio-induced compounds from lipids-alkanes and alkenes.* In Recent advances on the detection of irradiated food. Lenardi, M., Raffi, J.J., and Belliardo, J.J. (eds.), EUR/14315/EN, BCR, Brussels, Luxembourg, p 251- 260.
54. Merino L, Cerda, H. 2000. Control of imported irradiated frozen meat and

- poultry using the hydrocarbon method and the DNA comet assay. *Eur Food Res Technol* 211: 298-300.
55. Morehouse KM, Kiesel M, Ku Y. 1993. Identification of meat treated with ionizing radiation by capillary gas chromatographic determination of radiolytically produced hydrocarbons. *J Agric. Food Chem* 41: 758-763.
56. Nawar WW, Balboni JJ. 1970. Detection of irradiation treatments in foods. *J Assoc Off Anal Chem* 53: 726-729
57. Nawar WW, Champagne JR, Dubravic MF, LeTellier PR. 1969. Recovery and measurement of volatiles from lipids: hydrocarbons in irradiated fats. *J Agric Food Chem* 17: 645-648.
58. Schulzki G, Spiegelberg A, Bögl KW, Schreiber GA. 1997. Detection of radiation-induced hydrocarbons in irradiated fish and prawns by means of on-line coupled liquid chromatography-gas chromatography. *J Agric Food Chem* 45: 3921-3927.
59. Sjöberg AMK, Tuominen TP, Kiutamo T. 1992. Evaluation of a gas chromatographic method for detection of irradiation of chicken and a chicken meat product. *J Sci Food Agric* 59: 65-75.
60. Tuominen J, Sjöberg A.M, Kiutamo T, Sippola E. 1993. *Identification of irradiation of chicken by gas chromatography*. In *Recent advances on the detection of irradiated food*. Lenardi, M., Raffi, J.J., and Belliardo, J.J. (eds.), EUR/14315/EN, BCR, Brussels, Luxembourg, p 275-285.
61. Crone AVJ, Hamilton JTG, Stevenson MH. 1992. The detection of 2-dodecylcyclobutanone in radiation-sterilized chicken stored for several years. *Int J Food Sci Technol* 27: 691-696.
62. Crone AVJ, Hand MV, Hamilton JTG, Sharma ND, Boyd DR, Stevenson MH. 1993. Synthesis, characterisation and use of 2-tetradecylcyclobutanone together with other cyclobutanones as markers for irradiated liquid whole egg. *J Sci Food Agric* 62: 361-367.
63. Delincée H, Pool-Zobel BL. 1998. Genotoxic properties of 2-dodecylcyclobutanone: a compound formed on irradiation of food containing fat. *Radiat*

*Phys Chem* 52: 39-42.

64. European Committee for Standardization. 1996. Foodstuffs: detection of irradiated food containing fat-gas chromatographic/ mass spectrometric analysis of 2-alkylcyclobutanones, European Standard-EN 1785.
65. Hamilton L, Stevenson MH, Boyd DR, Brannigan IN, Treacy AB, Hamilton JTG, McRoberts WC, Elliott CT. 1995. 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.
66. Lembke P, Börnert J, Engelhardt H. 1995. Characterization of irradiated food by SFE and GC-MSD. *J Agri Food Chem* 43: 38-45.
67. McMurray BT, McRoberts W, Hamilton JTG, Elliott CT, Stevenson MH. 1995. Detection of irradiated prawn using 2-alkylcyclobutanones. *Food Sci Technol* 9: 147-148.
68. Meier W, Artbo A, Nägeli P. 1996. Detection of irradiation of fat containing foods by on-line LC-GC-MS of alkylcyclobutanones. *Mitt Gebiere Lebensm Hyg* 87: 118-122.
69. Miesch M, Ndiaye B, Hasselmann C, Marchioni E. 1999. 2-Alkylcyclobutanones as markers for irradiated foodstuffs I. Synthesis of saturated and unsaturated standards. *Radiat Phys Chem* 55: 337-344.
70. Ndiaye B, Horvatovich P, Miesch M, Hasselmann C, Marchioni E. 1999. 2-Alkylcyclobutanones as markers for irradiated foodstuffs III: improvement of the field of application on the EN 1785 method by using silver ion chromatography. *J Chr A* 858: 109-115.
71. Ndiaye B, Jamet G, Miesch M, Hasselmann C, Marchioni E. 1999. 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.
72. Rahman R, Matabudall D, Haque AK, Sumar S. 1996. A rapid method (SFE-TLC) for the identification of irradiated chicken. *Food Res Int* 29:

301-307.

73. Stevenson MH, Corne AVJ, Hamilton JTG. 1990. Irradiation detection. *Nature* 344: 202-203.
74. Stevenson MH. 1992. Progress in the identification of irradiated food. *Trends Food Sci. Technol.* 3: 257-262.
75. Stevenson MH, Crone AVJ, Hamilton JTG. 1993. The use of 2-alkylcyclobutanones for the detection of irradiated lipid containing foods. In Recent advances on the detection of irradiated food. Lenardi, M., Raffi, J.J., and Belliardo, J.J. (eds.), EUR/14315/EN, BCR, Brussels, Luxembourg, p 333-341.
76. Stevenson MH, Crone AVJ, Hamilton JTG, McMurray CH. 1993. The use of 2-dodecylcyclobutanone for the identification of irradiated chicken meat and eggs. *Radiat Phys Chem* 42: 363-366.
77. Stevenson MH, Klipatrick DJ, McMurray CH. 1994. Collaborative blind trial 2-dodecylcyclobutanone and 2-(5'-tetradecenyl)cyclobutanone to detect irradiated chicken, pork and liquid whole egg, FAO/IAEA Report, Vienna.
78. Stevenson MH. 1996. Validation of the cyclobutanone protocol for detection of irradiated lipid containing foods by interlaboratory trials. In Detection methods for irradiated foods, current status: Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, p 269-284.
79. Stewart EM, Moore S, McRoberts WC, Graham WD, Hamilton JTG. 1998. 2-Alkylcyclobutanones as markers for exotic fruits. *Food Sci Technol Today* 12: 103-105.
80. Stewart EM, Moore S, Graham WD, McRoberts WC, Hamilton, JTG. 2000. 2-Alkylcyclobutanones as markers for the detection of irradiated mango, papaya, camembert cheese and salmon meat. *J Sci Food Agric.* 80: 121-130.
81. Stewart EM, McRoberts C, Hamilton JTG, Graham WD. 2001. Isolation of lipid and 2-alkylcyclobutanone from irradiated foods by supercritical fluid extraction. *J AOAC Int* 84: 976-986
82. Tewfik IH, Ismail HM, Sumar S. 1998. A rapid supercritical fluid extraction method for the detection of 2-alkylcyclobutanones in gamma-irradiated beef



- and chicken. *Lebensm Wiss u Technol* 31: 366-370.
83. Victoria A, Crone J, Hamilton JTG, Stevenson MH. 1992. Detection of 2-dodecylcyclobutanone in radiation-sterilized chicken meat stored for several years. *Int J Food Sci Technol* 27: 691-696.
  84. Horvatovich P, Miesch M, Hasselmann C, Marchioni E. 2000. Supercritical fluid extraction of hydrocarbons and 2-alkylcyclobutanones for the detection of irradiated foodstuffs. *J Chr A* 897: 259-268.
  85. Cerda H. 1998. Detection of irradiated fresh chicken, pork and fish using the DNA comet assay. *Lebensm Wiss u Technol* 31: 89-92.
  86. Cerda H. 1998. Detection of irradiated frozen food with the DNA comet assay: interlaboratory test. *J Sci Food Agric* 76: 435-442.
  87. Cerda H, Koppen G. 1998. DNA degradation in chilled fresh chicken studies with the neutral comet assay. *Z Lebensm Unters Forsch A* 207: 2-25.
  88. Delincée H, Villavicencio ACH, Mancini-Filho J. 1998. Protein quality of irradiated Brazilian beans. *Radiat Phys Chem* 52: 43-47.
  89. Delincée H. 1998. Detection of irradiated food: DNA fragmentation in grapefruits. *Radiat Phys Chem* 52: 135-139.
  90. Jabir AW, Deeble DJ, Wheatley PA, Smith CJ, Parsons BJ, Beaumont PC, Swallow AJ. 1989. DNA modifications as a means of detecting the irradiation of wheat. *Radiat Phys Chem* 34: 935-940.
  91. Koppen G, Cerda H. 1997. Identification of low-dose irradiated seeds using the neutral comet assay. *Lebensm Wiss u Technol* 30: 452-457.
  92. Shao C, Saito M, Yu Z. 1999. Radiation induced DNA strand breaks measured by a modified method of gel scanning. *Radiat Phys Chem* 56: 547-551.
  93. Villavicencio ACH, Mancini-Filho J, Delincée H. 1998. Application of different techniques to identify the effects of irradiation on Brazilian beans after six months storage. *Radiat Phys Chem* 52: 161-166.
  94. Faraim DW, Olive PL, O'Neill KL. 1995. The comet assay: a comprehensive review. *Mutat Res* 339: 37-59.

95. Noh WS. 2002. Spices and Food Industry. *J East Asian Soc Dietary Life* 12: 424-430.
96. Geise J. 1994. Spices and seasoning blends: A taste for all seasons. *Food Technol* 48: 87-98.
97. Kim JH, Lee YA, Kim YS, Jung HJ, Kwak DJ, JiP WD, Yoon SH. 2000. Antimicrobial Activity of Sancho (*Zanthoxylum schinifolium* S. et Z.) on Oral Bacteria. *J Korean Soc Hygienic Sciences* 6: 41-46.
98. Pszczola DE. 2001. A spice odyssey. *Food Technol* 55: 36-44.
99. Shahidi FS, Han XQ. 1993. Encapsulation of food ingredients. *Crit Rev Food Sci* 33: 501-547.
100. Pagington JS. 1987.  $\beta$ -Cyclodextrin: The success of molecular inclusion. *Chemistry in Britain. May* 455-458.
101. Lee CM, Lee KY, Choi CN, Kim DW, Lee IY. 2002. Encapsulation of  $\beta$ -cyclodextrin including DHA using curdlan. *Korean J Biotechnol Bioeng* 17: 54-48.
102. Korus J. 2001. Microencapsulation of flavours in starch matrix by coacervation method. *Polish J Food Nutr Sci* 10: 17-23.
103. Korus J, Tomasik P, Lii CY. 2003. Microcapsules from starch granules. *Journal of Microencapsulation* 20: 47 - 56.
104. National Rural Living Science Institute. 2001. Food Composition Table. 6th rev., RDA, Suwon, Korea.
105. 김우정, 최희숙. 2003. 천연향신료. 도서출판 효일.
106. 한국식품영양학회. 1999. 식품재료사전. 한국사전연구소. 서울.
107. Seo DC, Chung SM, Lee JY, Kim YS, Chung JH. 1996. Effect of oriental onion (*Allium fistulosum*) on platelet aggregation. *J Food Hyg Saf* 11: 273-276.
108. Ching LS, Mohamed S. 2001. Alpha-tocopherol content in 62 edible tropical plants. *J Agric Food Chem* 49: 3101-3105.

109. Werkgoeff P, Bretschneider W, Guentert M, Hopp R, Surbrug H. 1990. Chiral analysis in flavor and essential oil chemistry. Part B. Direct enantiomer resolution of trans-*a*-ionone and trans-*a*-damascone by inclusion gas chromatography. In Flavor Science and Technology. Bessiere Y, Thomas AF, eds. Wiley, London, UK. p 33-36.
110. Schurig V. 1996. Terms for the quantitation of a mixture of stereoisomers. *Enantiomer* 1: 139-143.
111. Schultz TH, Flath RA, Mon TR, Enggling SB, Teranishi R. 1977. Isolation of Volatile Components from a Model System. *J Agric Food Chem* 25: 446-449.
112. Nickerson GB, Likens ST. 1966. Gas Chromatography Evidence for the Occurrence of Hop Oil Components in Beer. *J Chromatogr* 21: 1-5.
113. Robert PA. 1995. *Identification of Essential Oil Components by Gas Chromatography/Mass Spectroscopy*, Illinois : Allured Publishing Corporation.
114. Stehagen E, Abrahamsom S, McLafferty FW. 1974. *The Wiley/NBS Registry of Mass Spectral Data*, N.Y. : John Wiley and Sons.
115. Davies NW. 1990. Gas Chromatographic Retention Indices of Monoterpenes and Sesquiterpenes on Methyl Silicone and Carbowax 20M Phases. *J Chromatogr* 503: 1-24.
116. Sadtler Research Laboratories. 1986. *The Sadtler Standard Gas Chromatography Retention Index Library*, USA : Sadtler.
117. Kovats, E.Sz.: *Helv. Chim. Acta.* 41: 1915, 1958.
118. Schultz TH, Flath RA, Mon TR, Enggling SB, Teranishi R. 1977. Isolation of volatile components from a model system. *J Agric Food Chem* 25: 446-449.
119. Chung MS, Lee MS. 2003. Analysis of volatile compounds in *Elsholtzia splendens* by solid phase microextraction. *Korean J Soc Food Cookery Sci* 19: 79-82.
120. Kim YS, Park ER, Kim KS. 2003. Volatile components of chestnut

- (*Castanea crenata* Sieb. et Zucc.) Flower. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 32: 801-805.
121. Javier Mateo, Mercedes Aguirrezábal, Concepción Domínguez, José María Zumalacárregui. 1997. Volatile compounds in spanish paprika. *J. Food Composition and Analysis* 10: 225-232
122. Kim YS, Oh HI. 1993. Volatile flavor components of traditional and commercial kochujang. *Korean J Food Sci Technol* 25: 494-501.
123. 생약학교재편찬위원회. 2003. 생약학 제 5판. 동명사.
124. Hisara K, Takemasa M. 1998. Spice science and technology. Marcel dekker, INC., 10.
125. 최병대. 1994. *Allium*속 식물에 함유된 함황화합물의 화학적 성상과 안정성. 경상대학교 해양산업연구소. 수산과학연구소보고.
126. Heath HB, Reineccius G. 1986. Flavor chemistry and technology. Macmillan UK.
127. Small LD, Bailey JH, Cavallito CJ. 1949. Comparison of some properties of thiosulfonates and thiosulfates. *J Am Chem Soc* 71: 3536.
128. Zighbi M G. 1984. Volatile sulfides of the amazonian garlic bush. *J Agric Food Chem* 32: 1009-1010.
129. Kwon JH, Cha YJ, Lee JW. 1996. Antimicrobial activity of volatile flavor components from *Houttuynia cordata* Thunb. *J Food Sci Nutr* 1: 208-213.
130. Jang HJ, Kwag JJ, Kim OC, Lee GH. 1999. Analysis of Volatile Components of Sancho(*Zanthoxylum schinifolium*) by Solid Phase Micro Extraction. *Korean J Food Nutr* 12(2): 119-123.
131. Ruff C, Hör K, Weckerle B, König T, Schreier P. 2002. Authenticity assessment of estragole and methyl eugenol by on-line gas chromatography-isotope ratio mass spectrometry. *J Agric Food Chem* 50: 1028-1031.
132. Bahk JR, Park SH, Kim JO, Kim SW, Lee SY. 1997. The effect of estragole identified and extracts form *Agastache rugosa* O. Kuntze on the fungal growth and metabolism. *J Food Hyg Safety* 12: 63-70.

133. Wan J, Wilcock A, Coventry MJ. 1998. The effect of essential oils of basil on the growth of *Aeromonas hydrophila* and *Pseudomonas fluorescens*. *J Appl Microbiol* 84: 152 - 158.
134. Shin S, Kang CA. 2003. Antifungal activity of the essential oil of *Agastache rugosa* Kuntze and its synergism with ketoconazole. *Lett Appl Microbiol* 36: 111 - 115.
135. Chae YA, Cho MG, Song JS. 2001. Identification of chemotypes in traditional aromatic plant resources *Z. schinifolium* Siebold et Zucc. and *Z. piperitum* DC. *Korean J Breeding* 33: 126-132.
136. Cho MG, Kim H, Chae YA. 2003. Analysis of volatile compounds in leaves and fruits of *Zanthoxylum schinifolium* Siebold et Zucc. & *Zanthoxylum piperitum* DC. by headspace SPME. *Korean J Medicinal Crop Sci* 11: 40-45.
137. Lee JG, Jang HJ, Kwag JJ, Kim OC, Lee GH. 1999. Analysis of volatile components of Sancho (*Zanthoxyllum schnifolium*) by solid phase micro extraction. *Korean J Food Nutr* 12: 119-123.
138. Arctander S. 1969. Perfume and flavor chemicals. Montclair NJ USA.
139. Lee MS, Chung MS. 2000. Analysis of Volatile Flavor Components from *Zantho- xylum schinifolium* and sensory evaluation as natural spice. *Korean J Soc Food Sci* 16: 216-220.
140. Rajendra Gyawali, Seo HY, Shim SL, Ryu KY, Kim W, You SG, Kim KS. 2008. Effect of gamma-irradiaton on the volatile compounds of licorice(*Glycyrrhiza uralensis* Fischer). *Eur Food Res Technol* 226(3): 577-582.
141. Seo HY, Kim JH, Song HP, Kim DH, Byub MW, Kwon JH, Kim KS. 2007. Effects of gamma irradiation on the yields of volatile extracts of *Angelica gigas* Nakai. *Radiat phys chem* 76: 1869-1874.
142. Shim SL, Ryu KY, Seo Hy, Kim HY, Kim KS, Byun MW, Kwon JH, Kim KS. 2009. Effect of  $\gamma$ -Irradiation on the Volatile Compounds of Medicinal Herb, *Paeoniae Radix*. *Radiat phys chem*

143. Available from: <http://www.flavornet.org>
144. Shim SL, Seo HY, Kim JH, No KM, Yang SH, Park ER, Lee KB, Lee YD, Myoung DH, Kim KS, Gyawali R. 2005. Change of the Volatile Organic Compounds from Irradiated Dried-Red Pepper. *Korean J Food Preserv* 12: 372-378.
145. Ryu KY, Shim SL, Jung MS, Jun SN, Jo CU, Song HP, Kim KS, Kim YS. 2008. Effect of gamma-irradiation of volatile organic compounds of *Houttuynia cordata* Thumb. *Korean J Food Preserv* 15: 411-420
146. Yang MS, Chyau CC, Horng DT, Yang JS. 1998. Effect of irradiation and drying on volatile components of fresh shiitake (*Lentinus edodes* Sing). *J Sci Food Agric*. 76: 72-76.
147. Wei G, Wang G, Yang P, Wu J. 1996. The effects of  $\gamma$ -irradiation on garlic oil content in garlic bulbs and on the radiolysis of allyl trisulfide. *Radiat Phys Chem* 47: 317-320.

## Part II

식품포장재의 방사선 유도산물에 관한 연구

Studies on the Volatile Organic Compounds of  
Irradiated Food Packaging Materials

## 제 1 장 서 론

현대 식품산업에서 식품의 오염을 방지하기 위한 위생적인 식품포장재의 선택은 매우 중요한 요소로 작용한다. 식품별로 적용가능한 포장재의 규격은 각기 다르며, 이에 식품 특성을 충분히 고려하여 포장재를 선택하는 것이 중요하다. 그러나 이러한 식품포장재의 제조 시 첨가된 여러 화학 물질들이 식품으로 이행되어 소비자의 건강상 유해 문제를 야기하고 식품의 관능학적 품질에 영향을 미치는 경우가 많으므로 식품포장재에 따른 2차 오염을 방지하기 위하여 이미 여러 나라에서는 식품의 포장재에 방사선 조사를 행하고 있으며 이에 따른 방사선 조사된 포장재와 관련한 연구들이 진행 중에 있다. 우리나라는 아직까지 식품포장재의 방사선 조사의 기준·규격이 정해지지 않았으나 방사선 이용에 관한 기초연구가 실행되고 있는 실정이다.

방사선 조사된 포장재는 화학적으로 반응물이나 첨가제가 용출되어 식품으로 이행되어서는 안되며 물리적으로 기계적 강도, 밀봉안전성, 수분 차단성 등이 항상 유지되어야 한다. 포장된 식품에 방사선 조사와 관련하여 여러 가지 포장소재가 이미 여러 나라에서 승인되어 사용되고 있다. 미국의 FDA(Food and Drug Administration)는 20 여 년 전부터 식품조사에 사용되는 포장소재를 승인하였고 최근에 캐나다, 인도, 폴란드에서는 다층폴리에틸렌의 사용을 승인한 바 있다. 세계적으로 방사선 조사용 포장식품에 흔히 사용되는 포장재로는 알루미늄 호일이 적층된 플라스틱 필름으로 제조 공정 중 살균을 위해 사용된다. 무균 포장을 위해 유제품, 아이스크림과 같은 일회용 용기, 포도주 코르크 등은 미생물 오염을 방지하기 위해 사전에 방사선 조사 후 사용되기도 한다(1).

미국의 FDA에서 승인된 포장소재로는 10 kGy 이하 감마선 조사로 사용할 수 있는 니트로셀룰로오스, 셀로판, 글라신 종이, 왁스코팅 판지, 폴리올레핀필름, 크라프트지, polyethylene terephthalate 필름, 폴리스티렌, 염소화고무, 염화비닐리덴-염화비닐 공중합 필름, 나일론11 이 있으며, 30 kGy 이하 감마선, 전자선, x 선 조사가 가능한 에틸렌-비닐아세테이트가 있다. 그리고 60 kGy 이하의 감마선, 전자선, x 선 조사가 가능한 셀룰로오스, 폴리에틸렌, PET, 나일론 6, 염화비닐-비닐아세테이트 공중합 필름, 아크릴로니트릴 공중합수지가 있다. 이 외에도 캐나다, 인도, 폴란드에서는 multi layered polyethylene film을 승인하기도 하였으며 무균 포장을 위해 방



사선 조사 후 내용물 충전 하기도 한다(2).

방사선 조사는 식품의 저장 및 보존의 위생화 처리 방안으로 많이 시행되고 있으며 보통 포장한 상태에서 방사선 조사를 행하게 되지만 방사선 조사된 포장재로 인하여 산화방지제, 광안정제, 가소제 등 부산물이 생기거나 식품을 오염시킬 수 있는 free radical, 구조의 변화 등이 발생하기 쉬우므로 식품포장재의 방사선 조사 유도 산물에 대한 연구를 통하여 포장재의 기준, 규격 설정을 위한 기초자료로 활용하고 Part I 에 이어서 방사선 조사에 따른 지시물질들을 확인해 보고자 하였다.

## 제 2 장 식품포장재의 연구동향 및 특성

식품을 포장하는 포장재의 형태 및 종류는 매우 다양하다. 그러나 식품의 성상 및 특성을 고려한 안전한 식품포장재의 개발을 위해 많은 노력들이 시도되고 있으며 그 중 일부 포장재 구성성분들이 식품으로의 이행이 되면서 문제가 발생하므로 이에 관한 연구가 많이 수행되고 있다. 또한, 식품의 2차 오염을 줄이기 위하여 방사선 조사 포장재를 사용하는 국가도 늘어나고 있는 실정이며 실제로 이미 여러 나라에서는 식품의 포장재에 방사선 조사를 행하고 있어 이에 따른 방사선 조사된 포장재와 관련한 연구들이 진행 중에 있다. 우리나라는 아직까지 식품포장재의 방사선 조사에 대한 기준·규격이 정해지지 않았으나 이에 따른 초기 연구단계가 실행되고 있는 실정이다.

우리나라에서는 식품포장재에 관한 연구를 식품의약품안전청 등에서 식품공전 기구 및 용기·포장의 기준·규격에 의한 규격기준 검사와 그 외 중금속, 내분비계장애추정물질에 대한 검사를 하고 있으며, 식품용기에 대한 전반적인 모니터링은 식품의약품안전청 및 소비자 단체에서 하고 있다(3). 또한 포장성분의 식품으로 이행산물에 대한 연구는 연구소 및 학교에서 수행하고 있다. 일부 방사선 조사 포장재에 관한 연구보고가 있으나 아직은 초기단계라 더욱 활발히 이루어질 필요가 있다(4). 식품의약품안전청에서는 식품포장재별 사용비율에 따라 소비계수를 도출하여 안전성 평가에 이용하고 있으며 소비계수(consumption factor, CF)는 하루 섭취량 중에서 특정포장재와 접촉할 것으로 예상되는 식이가 차지하는 양이다(Table 2-1). 따라서 소비계수는 모든 포장된 식품의 무게에 대한 특정 포장재와 접촉하는 식품의 무게의 비율로서 아래와 같은 식으로 구할 수 있다.

$$CF = \frac{\text{특정포장재와 접촉하는 식품의 무게}}{\text{포장된식품의 전체무게}}$$

## 제 1 절 식품포장재의 일반적 특성

식품포장재의 종류는 Table 2-2 에 나타내었고 포장재의 일반적 특징은 Table 2-3 에 기술하였다.

## 제 2 절 국내·외 연구 현황

식품포장재에 관한 연구는 포장성분, 포장성분의 식품으로의 이행, 방사선 조사 포장재, 안전성 평가 연구 등 많은 연구가 이루어지고 있다. 즉석식품의 보급확대와 가공조건(고압, 고온 등)의 다양성으로 식품의 맛, 향기성분 등이 식품포장재로 용출되어 감소하는 경향이 있으며 식품포장재 구성성분이 식품으로 이행되어 유해한 결과를 생성하기도 한다. 식품포장재에서 유래하는 물질을 분석하는 방법에는 여러 가지가 있으며 분석하는 대상물질의 독성에 따라 적절한 분석방법 및 기기를 선택하게 된다.

유럽연합과 미국에서는 식품포장재 관리를 위한 실험방법이 매우 구체적이고 체계적이며 포장재의 원료물질에 대한 Positive list의 제정 또는 포장재 첨가물의 사용에 대한 사전승인제도 등 다양한 방법으로 FCS의 안전성 확보를 위하여 강력한 관리제도를 운영하고 있다. 각 포장재와 첨가제 물질에 대한 기준 규격 및 시험 방법 등은 21 CFR(Code of Federal Regulation)의 part 170-199에 제시되어 있으며 FCS의 사용 허가 차원에서 GRAS(Generally Recognized As Safe), ToR(Threshold of Regulation), Prior-sanction(사전승인), No-migration 등 다양한 조항과 원칙에 해당하는 경우, 별도로 규제하고 있다(5,6).

방사선 조사에 사용되는 식품포장재는 방사선 조사 전 후의 물리적 성질, 접착성 및 기체나 수분 투과도의 변화가 적어야 하며 1960 년 이래 미국 국방성 등 많은 연구를 거쳐 일부 식품 포장용 고분자의 경우 방사선 조사용으로 승인되어 미국 CFR 21의 179.45에 등재되어 있다(Table 2-4).

유럽연합에서는 1976년 처음으로 통합 작업의 결과물인 Framework Directive (76/893/EEC)를 만들었다(Heckman, 2005; ILSI, 2003). 1989년에는 10가지 종류의 용기 포장재에 대한 Framework Directive가 공포되었다.

유럽연합의 Plastics Directive의 특징은 어떤 신청자에 의하여 허가가 된 물질이

라도 모든 폴리머 종류에 적용되어 누구라도 사용할 수 있다는 점이다. 유럽연합에서 포장재로부터의 이행량을 규제하는 원칙은 총이행량이 60 mg/kg 또는 10 mg/dm<sup>2</sup>를 초과하면 안 되고 단량체나 첨가제는 재질 중 함량 기준치(Quantity in Material; QM)나 특정이행량 기준치(Specific Migration Limit; SML)를 초과하면 안된다.

일본에서의 식품 및 식품과 관련된 물질에 대한 법적 규제 골격은 1947년에 제정된 식품위생법에 기초한다. 이 법은 매우 광범위하여 식품 뿐만 아니라 식품첨가물, 가정용품, 식품포장재와 장난감 및 소독제등과 같은 비식품류도 다루고 있다. 일본에서는 폴리올레핀위생협회, 염화비닐위생협회와 염화비닐리덴위생협회 등의 업계 협회에서 자체적으로 만든 자주기준에 따라 회원사 제품의 위생 기준 적합여부를 판정, 관리하고 있다. 일본의 이러한 자주 기준에는 포장재 생산 시 사용 가능한 물질의 목록을 수록 규정한 Positive list와 제품 생산 시 허가와 사용상 안전성평가를 위한 용출 시험 방법 및 조건이 명시된 기준 규격이 제시되어 있다. 이러한 업계의 자주기준은 후생성의 식품위생법상 기준 규격의 문제점을 보완해 주고 있다(5,6).

국내에서는 1962년 1월 법률 제1007호에 의거 기구 및 용기 포장의 기준과 성분에 관한 규격을 제정할 수 있는 근거를 마련하였고 1968년 7월 부령 249호에 의거 기구 및 용기 포장 4종에 대한 기준 규격을 처음으로 제정 공포하였다(7).

국내 식품위생법 제 2조 4항 및 5항에서는 기구, 용기 포장에 대한 정의, 제 8조에서는 유독기구 등의 판매사용 금지에 대한 조항이 실려 있다. 그리고 국내의 용기·포장재에 대한 기준 규격은 식품위생법 제9조 1항 규정에 의거 식품공전 제 6장 '기구 및 용기·포장의 기준 규격'에 명시되어 있다(3). 식품공전에는 2009년 6월 현재 합성수지제 기구 및 용기·포장재에 대한 재질과 용출 규격 및 시험법이 설정되어 있다. 1999년 12월 고시 제99-63호로 합성수지제중 시험방법이 개정되는 등, 그 이후로도 지속적으로 새로운 재질에 대한 기준 규격이 보완되고 있다. 그러나 국내에서 포장재 및 용기 등에 사용되는 물질에 대한 규제는 사전 승인 제도가 아니고 완제품을 대상으로 이루어지기 때문에 첨가된 물질의 관리가 어려운 실정이다.

현재 유통 중인 식품포장재 중에서 제조·가공 중에 포장재에 첨가되어 식품으로 이행될 수 있는 물질에 관한 종합적인 연구들은 점차 진행되어 있으나 방사선 조사 포장재에 관한 연구는 미흡한 실정이며 더욱이 우리나라는 방사선 조사에 대한 기준·규격이 별도로 정해지지 않은 상황이므로 방사선 조사된 포장재에 관한 데이터

수집이 마련되어야 한다. 따라서 본 연구에서는 화학적 접근 방법을 통해 방사선 조사가 포장재의 휘발성 유기성분에 미치는 영향을 살펴보고자 하였다.

Table 2-1. Consumption factor of food packaging materials

| 품목           | 재질  | 소비계수 | 품목         | 재질   | 소비계수 |
|--------------|-----|------|------------|------|------|
| 과자류          | PP  | 4.00 | 다류         | PP   | 1.00 |
|              | PE  | 1.10 |            | PE   | 1.00 |
|              | 금속  | 0.20 |            | 금속   | 0.60 |
|              | 종이  | 0.20 |            | 유리   | 0.20 |
|              | PS  | 0.10 |            | PET  | 0.10 |
|              | PET | 0.10 |            |      |      |
| 기타식품류        | 종이  | 6.90 | 식용유지류      | PE   | 1.40 |
|              | PE  | 2.30 |            | PET  | 1.10 |
|              | PP  | 1.20 |            | 금속   | 0.40 |
| 김치 절임식품      | PE  | 1.80 | 당류         | PE   | 7.10 |
|              | PP  | 0.80 |            | 금속   | 1.70 |
| 두부류 또는<br>묵류 | PP  | 1.00 | 특수용도식<br>품 | 금속   | 0.30 |
|              | PE  | 0.30 |            | PP   | 0.10 |
| 면류           | PE  | 2.40 | 유가공품       | PE   | 7.80 |
|              | PP  | 1.20 |            | PS   | 2.30 |
|              | PS  | 0.60 |            | 유리   | 0.60 |
|              | 금속  | 0.30 |            | 금속   | 0.10 |
| 식육제품         | PP  | 0.10 |            | PP   | 0.10 |
| 아이스크림류       | PP  | 0.50 | 어육제품       | PE   | 0.40 |
|              | PET | 0.20 |            | PP   | 0.10 |
|              | PS  | 0.10 |            | PVDC | 0.10 |
| 음료류          | PET | 4.80 | 일반가공식품     | PE   | 2.80 |
|              | 금속  | 4.60 |            | PP   | 1.20 |
|              | PE  | 1.80 |            | 금속   | 0.50 |
|              | 유리  | 1.70 |            | 유리   | 0.30 |
|              | PP  | 0.50 |            | 종이   | 0.20 |
|              | 종이  | 0.20 |            | PS   | 0.10 |
|              | PS  | 0.10 |            |      |      |
| 인삼제품류        | PP  | 0.10 | 주류         | 유리   | 7.70 |
| 조미 식품        | 유리  | 0.10 |            | 금속   | 1.30 |
|              | PE  | 2.60 |            | PE   | 0.50 |
|              | PP  | 0.60 |            | PET  | 4.10 |
|              | PS  | 0.20 |            |      |      |
|              | PET | 1.00 |            |      |      |

<KFDA, 2009>

**Table 2-2. Acronym definitions**

| Acronym | Definition                       |
|---------|----------------------------------|
| EVA     | Ethylene-vinyl acetate           |
| EVOH    | Ethylene-vinyl alcohol copolymer |
| HDPE    | High-density polyethylene        |
| LDPE    | Low-density polyethylene         |
| LLDPE   | Linear low-density polyethylene  |
| PA      | Polyamide (Nylon)                |
| PE      | Polyethylene                     |
| PET     | Poly(ethylene terephthalate)     |
| PP      | Polypropylene                    |
| PS      | Polystyrene                      |
| PVC     | Polyvinyl chloride               |
| PVDC    | Poly(vinylidene chloride)        |

Table 2-3. Characteristics of food packaging materials

| PVC    |  |
|--------|--|
| 재질명    | 염화비닐수지   |
| 재질약어   | PVC  |
| 재질분류   | 합성수지계  |
| 구조식    | $\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} \\   \\ \text{Cl} \end{array} \right]_n$  |
| 특성     | <p>【M.P.】 170℃</p> <p>【기본중합체 물리화학적 특성】<br/>                     PVC는 가소제와 혼합되기 쉬워 배합비에 따라 유연성이 다른 다양한 재질을 얻을 수 있다. 가소제 함유량이 10% 이하인 것을 경질염화비닐수지, 20~55%인 것을 연질염화비닐수지라 부른다. 경질염화비닐수지는 내유성이 강하고 산과 알칼리에 강한 반면 수분 차단성은 폴리올레핀보다 약간 낮으나 기체 차단성이 좋다. 반면, 연질염화비닐수지 필름은 유연하고 부드러우며 광택성과 투명성이 우수하다.</p> <p>【주요용도】<br/>                     식품 포장용으로는 주로 연질염화비닐수지가 식품용 랩필름, 음료병 마개의 실링재에 사용된다. 최근 가정용 랩은 폴리에틸렌으로 대체되었다.</p>  |
| PE, PP |  |
| 재질명    | 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌   |
| 재질약어   | PE, PP   |
| 재질분류   | 합성수지계  |
| 구조식    | $\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$<br>$\left[ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \right]_n$  |
| 특성     | <p>1) 정의<br/>                     폴리에틸렌이라 함은 기본 중합체(base polymer) 중 에틸렌의 함유율이 50% 이상인 합성수지체를 말하며, 폴리프로필렌이라 함은 기본 중합체(base polymer) 중 프로필렌의 함유율이 50% 이상인 합성수지체를 말한다.</p> <p>2) 재질규격<br/>                     (1) 납 및 카드뮴 : 각각 100 이하<br/>                     (2) 용출규격<br/>                     (1) 중금속 : 1.0 이하(납으로서)<br/>                     (2) 과망간산칼륨소비량 : 10 이하<br/>                     (3) 증발잔류물 : 30 이하(다만, 사용온도가 100°이하로 침출용액이 n-헵탄인 경우 150 이하)</p> |

<KFDA, 2009>



Table 2-3. Continued

| PS   |  |
|------|--|
| 재질명  | 폴리스티렌  |
| 재질약어 | PS   |
| 재질분류 | 합성수지제  |
| 구조식  | $\left[ \text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} \right]_n$  |
| 특 성  | <p>1) 정의폴리스티렌이라 함은 기본 중합체(base polymer) 중 스티렌 또는 α-메틸스티렌의 함유율이 50% 이상인 합성수지제를 말하며, 발포성 폴리스티렌을 포함한다.</p> <p>2) 재질규격</p> <p>(1) 납 및 카드뮴 : 각각 100 이하</p> <p>(2) 휘발성물질 : 5,000 이하(다만, 열탕용으로 사용되는 발포스티렌의 경우 휘발성물질의 총량은 2,000 이하이어야 하며 그 중 스티렌, 에틸벤젠은 각각 1,000 이하)</p> <p>3) 용출규격</p> <p>(1) 중금속 : 1.0 이하(납으로서)</p> <p>(2) 과망간산칼륨소비량 : 10 이하</p> <p>(3) 증발잔류물 : 30 이하 (다만, 사용온도가 100°이하로 침출용액이 n-헵탄인 경우 240이하)</p> |
| PVDC |  |
| 재질명  | 염화비닐리덴   |
| 재질약어 | PVDC   |
| 재질분류 | 합성수지제  |
| 구조식  | $\left[ \text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\overset{\text{Cl}}{\text{C}}} \right]_n$   |
| 특 성  | <p>1) 정의 (base polymer) 50% .</p> <p>2) 재질규격</p> <p>(1) 납 및 카드뮴 : 각각 100 이하</p> <p>(2) 염화비닐리덴 : 6.0 이하(3) 바륨 : 100 이하</p> <p>3) 용출규격</p> <p>(1) 중금속 : 1.0 이하(납으로서)</p> <p>(2) 과망간산칼륨소비량 : 10 이하</p> <p>(3) 증발잔류물 : 30 이하</p>   |

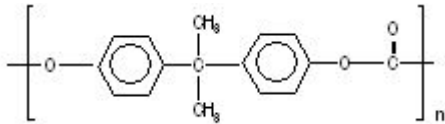
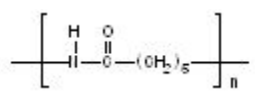
<KFDA, 2009>

Table 2-3. Continued

| PET  |  |
|------|--|
| 재질명  | 폴리에틸렌테레프탈레이트   |
| 재질약어 | PET  |
| 재질분류 | 합성수지제  |
| 구조식  | $\left[ \text{H}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O} \right]_n$   |
| 특성   | <p>1) 정의<br/>폴리에틸렌테레프탈레이트라 함은 기본 중합체(base polymer) 중 테레프탈산 또는 테레프탈산메틸에스테르와 에틸렌글리콜의 중합물질의 함유율이 50% 이상인 합성수지제를 말한다.</p> <p>2) 재질규격<br/>(1) 납 및 카드뮴 : 각각 100 이하</p> <p>3) 용출규격<br/>(1) 중금속 : 1.0 이하(납으로서)<br/>(2) 과망간산칼륨소비량 : 10 이하<br/>(3) 증발잔류물 : 30 이하<br/>(4) 안티몬 : 0.05 이하<br/>(5) 게르마늄 : 0.1 이하<br/>(6) 테레프탈산 : 7.5 이하<br/>(7) 이소프탈산 : 5.0 이하</p>                 |
| PEI  |  |
| 재질명  | 폴리에테르이미드   |
| 재질약어 | PEI  |
| 재질분류 | 합성수지제  |
| 구조식  | $\left[ \text{N}(\text{R})-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_3(\text{X})-\text{C}(=\text{O})-\text{N}(\text{R}')-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Y})-\text{C}(=\text{O})-\text{N}(\text{R})-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Z})-\text{C}(=\text{O})-\text{N}(\text{R}') \right]_n$  |
| 특성   | <p>1) 정의<br/>폴리에테르이미드라 함은 기본 중합체(base polymer) 중 m-페닐렌디아민과 비스페놀A-이무수물의 중합물질의 함유율이 50% 이상인 합성수지제를 말한다.</p> <p>2) 재질규격<br/>(1) 납 및 카드뮴 : 각 100 이하<br/>(2) 비스페놀 A(페놀 및 p-터셔리부틸페놀 포함) : 500 이하</p> <p>3) 용출규격<br/>(1) 중금속 : 1.0 이하(납으로서)<br/>(2) 과망간산칼륨소비량 : 10 이하<br/>(3) 증발잔류물 : 30 이하<br/>(4) 비스페놀 A(페놀, 비스페놀 A 및 p-터셔리부틸페놀의 합) : 2.5 이하<br/>(다만, 비스페놀 A는 0.6 이하)</p> |

<KFDA, 2009>

Table 2-3. Continued

| PC    |   |
|-------|---|
| 재질명   | 폴리카보네이트   |
| 재질약어  | PC  |
| 재질분류  | 합성수지제   |
| 구조식   |    |
| 특 성   | 1) 정의폴리카보네이트라 함은 기본 중합체(base polymer) 중 비스페놀A와 디페닐카보네이트 또는 카보닐클로라이드의 중합물질의 함유율이 50% 이상인 합성수지제를 말한다.   |
|       | 2) 재질규격<br>(1) 납 및 카드뮴 : 각각 100 이하<br>(2) 비스페놀 A(페놀 및 p-터셔리부틸페놀 포함) : 500 이하<br>(3) D-페닐카보네이트 (D phenylcarbonate) : 500 이하 (4) 아민류 : 1.0 이하                 |
|       | 3) 용출규격<br>(1) 중금속 : 1.0 이하(납으로서)<br>(2) 과망간산칼륨소비량 : 10 이하<br>(3) 증발잔류물 : 30 이하<br>(4) 비스페놀 A(페놀, 비스페놀 A 및 p-터셔리부틸페놀의 합) : 2.5 이하 (다만, 비스페놀 A는 0.6 이하)      |
| PA/Ny |   |
| 재질명   | 폴리아미드/나일론   |
| 재질약어  | PA/Ny   |
| 재질분류  | 합성수지제   |
| 구조식   |    |
| 특 성   | 1) 정의폴리아미드/나일론이라 함은 기본 중합체(base polymer) 중 락탐, 아미노카르복실레이트 또는 이염기산과 디아민의 중합물질의 함유율이 50% 이상인 합성수지제를 말한다.  |
|       | 2) 재질규격<br>(1) 납 및 카드뮴 : 각각 100 이하  |
|       | 3) 용출규격<br>(1) 중금속 : 1.0 이하(납으로서)<br>(2) 과망간산칼륨소비량 : 10 이하<br>(3) 증발잔류물 : 30 이하<br>(4) 카프로락탐 : 15 이하<br>(5) 4,4'-메틸렌디아닐린(4,4'-methylenedianiline) : 0.01 이하 |

<KFDA, 2009>

**Table 2-4. Packaging materials listed in 21 CFR 179.45 for use during irradiation of prepackaged foods**

| 21 CFR Citation   | Packaging Materials                               | Max Dose[kGy] |
|-------------------|---|---------------|
|                   | Nitrocellulose-coated cellophane                  | 10            |
|                   | Glassine paper                                    | 10            |
|                   | Wax-coated paperboard                             | 10            |
|                   | Polyolefin film                                   | 10            |
|                   | Kraft paper                                       | 0.5           |
| Section 179.45(b) | Polyethylene terephthalate film (basic polymer)   | 10            |
|                   | Polystyrene film                                  | 10            |
|                   | Rubber hydrochloride film                         | 10            |
|                   | Vinylidene chloride-vinyl chloride copolymer film | 10            |
|                   | Nylon 11 [polyamide-11]                           | 10            |
| Section 179.45(a) | Ethylene-vinyl acetate copolymer                  | 30            |
|                   | Vegetable parchment                               | 60            |
|                   | Polyethylene film (basic polymer)                 | 60            |
| Section 179.45(d) | Polyethylene terephthalate film                   | 60            |
|                   | Nylon 6 [polyamide-6]                             | 60            |
|                   | Vinyl chloride-vinyl acetate copolymer film       | 60            |

## 제 3 장 재료 및 방법

### 제 1 절 실험재료 및 기기

#### 1. 재료 및 시약

본 연구에서 사용된 포장재는 Polyethylene(PE), Polyethyleneterephthalate (PET), polypropylene(PP), polystyrene(PS)이며 식품용으로 유통되는 형태로서 시장에서 구입하였다. 모든 실험에 사용되는 약 및 분석기기는 Part I에서 제시한 바와 같다.

SPME용 시료는 1 g을 headspace vial에, SDE용 시료는 10 g을 병에 담아 한국 원자력연구원 정읍 방사선과학연구소에서 1, 3, 5, 10 및 20 kGy로 방사선 조사하였으며 방법은 Part I의 “시료의 방사선 조사”에서 서술한 것과 같다.

#### 2. 분석기기

휘발성 유기성분의 추출을 위하여 연속수증기증류추출장치(Likens & Nickerson type simultaneous steam distillation & extraction apparatus, SDE, Normschliff, Wertheim, Germany), SPME fiber holder와 SPME fiber assembly(57330-U & 57300-U, Supelco, Bellefonte, USA)를 사용하였으며(Fig. 2-1), 추출에 의한 유기용매 분획분은 Vigreux column(250 mL, Normschliff, Wertheim, Germany)을 이용하여 용매를 제거하였다.

추출 및 가수분해에 의해 분리된 휘발성 유기성분의 정성 및 정량 분석을 위하여 DB-WAX(60 m × 0.25 mm i.d., 0.25 μm film thickness, J&W, CA, USA) capillary column이 장착된 Hewlett Packard 5890 II Plus gas chromatograph-FID(GC-FID, Hewlett Packard, Wilmington, USA)와 Shimadzu gas chromatograph/mass spectrometer(GC/MS, QP-5000, Shimadzu, Kyoto, Japan)를 이용하였다.

## 제 2 절 휘발성분 추출 수율 비교 및 분석

### 1. 추출방법에 따른 휘발성 유기성분의 수율 및 특성

#### 가. 연속수증기증류추출법

(SDE, simultaneous steam distillation and extraction)

휘발성 유기성분 분석 시 SDE 방법은 Part I의 제3장 2절에 기술하였다.

#### 나. SPME(solid phase microextraction)법

SPME방법은 고정상을 입힌 fiber를 사용하여 headspace 부분에서 시료와 fiber사이에 분배에 의해 휘발성 유기화합물을 흡착하고 유기화합물이 흡착된 fiber를 gas chromatography(GC)의 injector에 주입하여 열 탈착시키는 방법이다(Fig. 2-1). 본 연구에서는 휘발성 유기성분 분석에 가장 적합한 fiber로 이용되는 비극성 fiber인 PDMS(Polydimethylsiloxane 100  $\mu\text{m}$ , Supelco) fiber를 Solid phase micro-extraction holder(5-7330, Supelco)에 장착하고 분석에 앞서 250 $^{\circ}\text{C}$  injector에서 60분 동안 노출시켜 conditioning하였다. 각각의 시료 headspace vial에 1 g를 취하여 잘게 자른 다음 내부표준물질인 *n*-butylbenzene을 첨가하여 방사선 조사를 행하였으며 조사된 시료를 Waterbath에서 80 $\pm$ 2 $^{\circ}\text{C}$ 로 유지한 후 SPME를 수직으로 세워 30분 동안 시료 내의 휘발성 성분을 fiber에 흡착시켰다. 휘발성 유기성분이 포집된 SPME fiber를 GC injector에 주입하여 3분간 휘발성분을 탈착하여 splitless로 분석하였다.

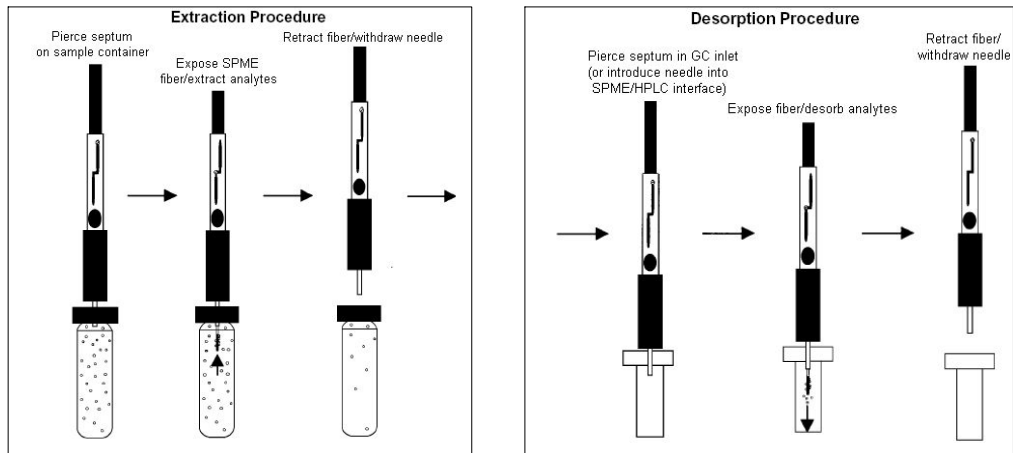


Fig. 2-1. Procedure of solid phase microextraction.

## 제 4 장 결과 및 고찰

### 제 1 절 방사선 조사에 의한 식품포장재의 휘발성 유기성분 분석

PE, PET, PP, PS를 시료로 하여 추출방법에 따른 휘발성 유기성분의 추출조건을 실험하였다. 분리시간이 짧고 방법이 간단한 SPME(solid phase microextraction, Supelco, USA)방법을 시도하였으나 저비점 화합물의 회수율이 낮아 적합하지 않아 (Fig. 6-10) 본 실험에서는 연속수증기증류추출(simultaneous steam distillation and extraction, SDE, Normschliff, Germany) 장치를 이용하여 추출하여 휘발성 유기성분을 분석하였다.

#### 1. 방사선 조사된 식품포장재의 휘발성 유기성분 변화

##### 가. Polyethylene(PE)

방사선 조사된 Polyethylene(PE)에 함유된 휘발성 유기성분을 SDE방법으로 추출한 후 GC/MS로 분석하여 얻은 chromatogram은 Fig. 2-2에, SPME 방법으로 추출한 chromatogram은 Fig. 2-3에 나타내었으며 확인된 휘발성 유기성분의 조성은 Table 2-5에 나타내었다. 동정된 성분 중 Ethyl acetate, ethanol 및 2,5-dimethylhexane은 선량별 각기 다른 생성량을 확인하였고 이들 화합물은 용매에서 기인한 것으로 판단되었다. 그러나 포장재의 항산화성분에서 유도된 것으로 사료되는 1,3-Bis[1,1-dimethylethyl]-benzene은 방사선 조사된 시료에서만 검출되었으며 선량이 증가할수록 함량이 증가하였다( $R^2=0.950$ )(8). 그러나 2,4-Bis[1,1-dimethylethyl]-phenol의 함량은 방사선 조사 시료 뿐만 아니라, 비조사 시료에서도 검출되어 방사선 지시물질로 확인 할 수 없었다.

일반적으로 합성수지필름에는 수지원료량의 약 0.05~1% 수준으로 항산화제가 첨가되며(9) Polyethylene 중의 BHT, Irganox 1076, Irganox 1010, Samtomox R, Ionox 330과 같은 페놀계 항산화제들은 제조 중 고온처리(200~250℃) 또는 자외선



에 의하여 산화되어 변형되고 약 10% 정도가 혼합용융과정에서 기화 또는 손실된다고 보고된 바 있다(9). 식품포장재에 사용되는 항산화제는 저분자부터 고분자에 이르기까지 매우 다양하며 고분자로 갈수록 식품으로의 이행이 줄어든다는 보고가 있어 고분자를 주로 많이 이용하고 있는 실정이다.

Azuma 등(10)은 전자선 조사된 LDPE에서 Headspace에 의한 방법으로 휘발성 물질을 찾아내었으며 hydrocarbons, 방사선 조사 중 공기의 산화에 의한 부산물인 aldehydes와 ketones 및 carboxylic acid라고 발표한 바 있다. 종류별 발생된 compound의 양은 본 연구결과와 비교하여 볼 때 정량적인 차이가 있어 선원, 실험 온도, 시료, 실험방법 및 radiation energy에 따라 영향을 받는 것으로 사료된다.

Table 2-5. Volatile organic compounds identified from irradiated PE

(Unit: mg/kg)

| No.                       | R.T. <sup>1)</sup> | R.I. <sup>2)</sup> | Compound name                      | Irradiation dose (kGy) |        |        |        |        |        |
|---------------------------|--------------------|--------------------|------------------------------------|------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
|                           |                    |                    |                                    | 0                      | 1      | 3      | 5      | 10     | 20     |
| 1                         | 7.5                | 826                | Ethyl acetate                      | 128.71                 | 183.77 | 171.53 | 176.20 | 180.12 | 116.04 |
| 2                         | 9.1                | 868                | Ethanol                            | 4.64                   | 27.14  | 14.24  | 30.33  | 30.56  | 6.47   |
| 3                         | 9.9                | 887                | 2,5-Dimethylhexane                 | 21.69                  | 23.71  | 21.09  | 10.53  | 10.06  | -      |
| <i>I.S.</i> <sup>3)</sup> | 25.3               | 1216               | Butylbenzene                       | -                      | -      | -      | -      | -      | -      |
| 4                         | 31.2               | 1300               | 1,3-Bis[1,1-dimethylethyl]-benzene | -                      | 2.02   | 8.26   | 17.96  | 23.56  | 38.10  |
| 5                         | 46.6               | 1531               | 2,4-Bis[1,1-dimethylethyl]-phenol  | 24.37                  | 31.01  | 35.41  | 36.46  | 37.63  | 19.99  |
| Total                     |                    |                    |                                    | 179.41                 | 267.65 | 250.53 | 271.48 | 281.93 | 180.60 |

<sup>1)</sup>Retention time, <sup>2)</sup>Retention index, <sup>3)</sup>Internal Standard.

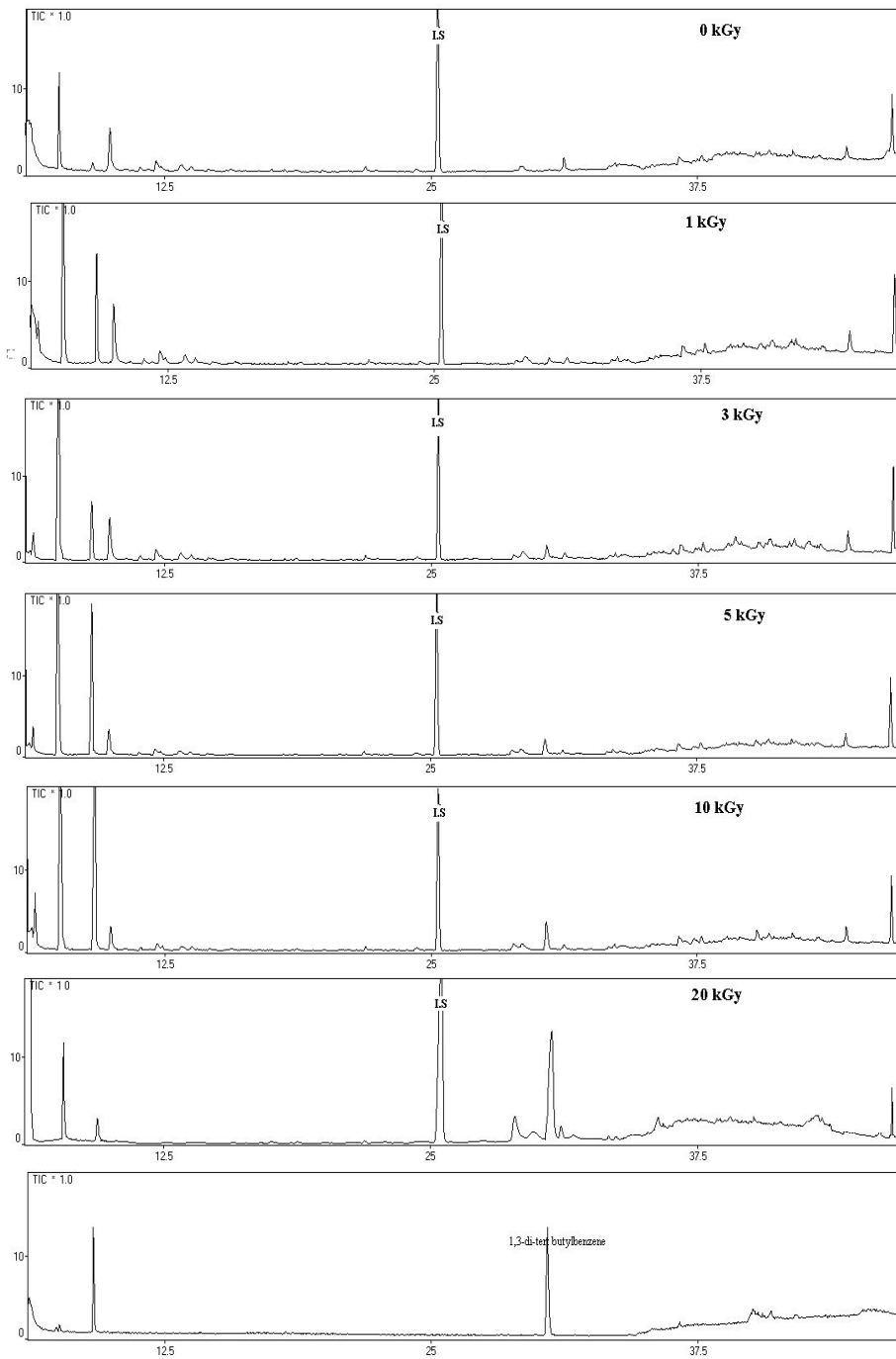


Fig. 2-2. GC/MS total ion chromatograms of volatile organic compounds in non- and irradiated polyethylene by SDE.

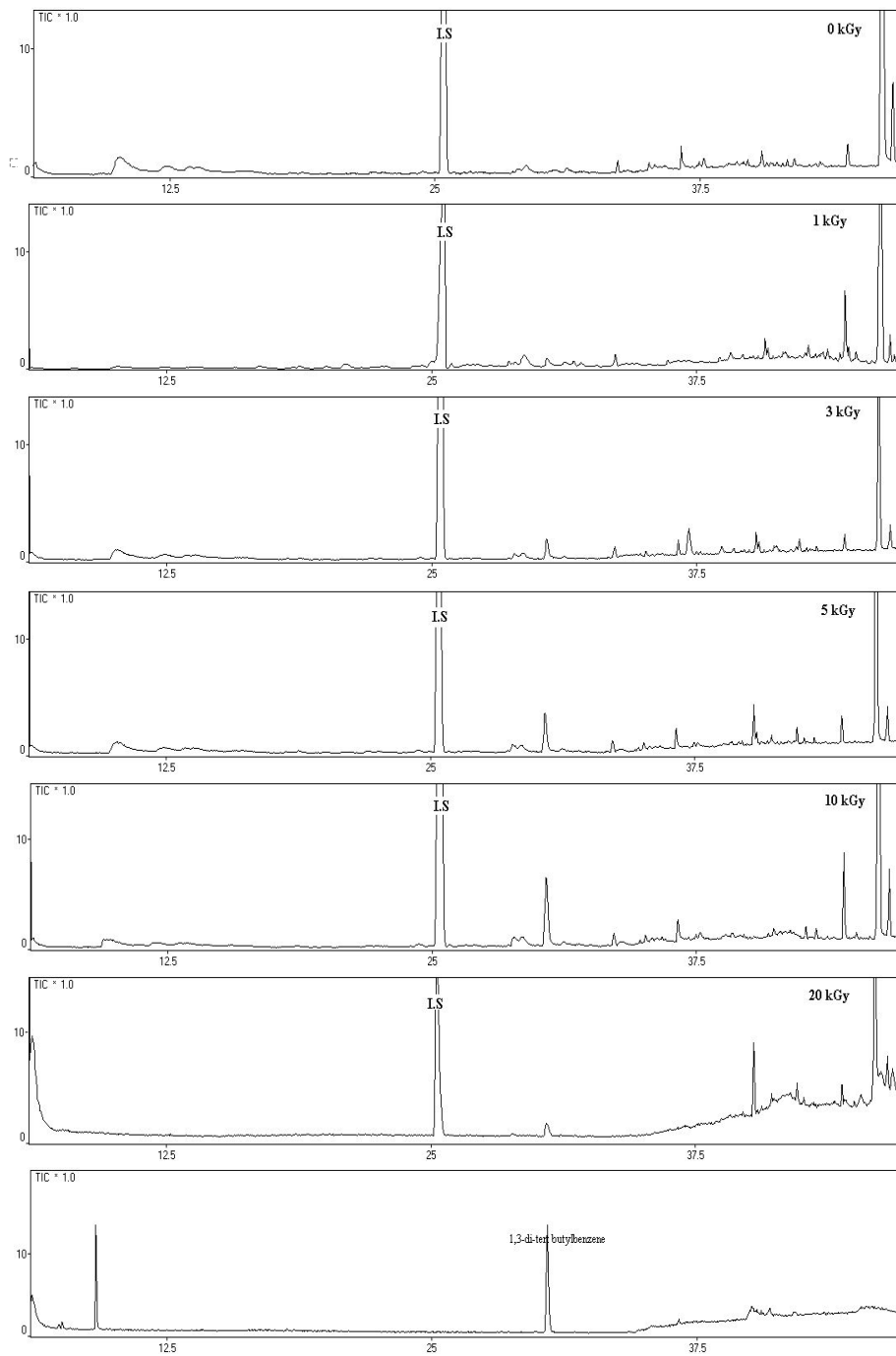


Fig. 2-3. GC/MS total ion chromatograms of volatile organic compounds in non- and irradiated polyethylene by SPME.

나. Polyethyleneterephthalate(PET)

방사선 조사된 Polyethyleneterephthalate(PET)에 함유된 휘발성 유기성분을 SDE 방법으로 추출한 후 GC/MS로 분석하여 얻은 chromatogram은 Fig. 2-4에, SPME 방법으로 추출한 chromatogram은 Fig. 2-5에 나타내었으며 확인된 휘발성 유기성분의 조성은 Table 2-6에 나타내었다. SDE 방법과 SPME 방법을 비교한 결과 SPME 방법을 사용한 시료의 경우 Fiber 안의 오염물질들과 동정 화합물의 회수율이 많이 낮아 실험 방법으로 적합하지 않았으며 SDE 방법을 통하여 PET의 휘발성 성분을 확인하였다. 동정된 성분 중 Ethyl acetate, ethanol 등은 용매에서 기인한 것으로 판단되었으며 폴리머 분해산물인 1,4-diphenyl-2-butene도 확인되었다. 1,4-Diphenyl-2-butene의 함량은 1, 3, 5, 10 및 20 kGy로 조사하였을 때 비조사 시료와 비교하여 각각 6.84, 6.57, 6.88, 6.66 및 4.48배로 증가하였다.

Palmitic acid는 고체 지방산의 하나로 동식물계에 널리 분포하며 대부분 유지에도 함유되어 방사선 조사된 PET에서도 꾸준히 확인되었는데 이는 palmitic acid의 에스테르, 금속염, 알코올, 아마이드 등의 유도체가 산업적으로 중요하며 도료나 그리스 플라스틱 등으로 사용되기 때문인 것으로 생각된다(11). 이는 비조사 시료에서도 검출 가능하여 방사선 지시물질로 판단할 수 없었다. 또한 Acetic acid는 PET 병 제조에 투입되는 성분으로서 방사선 조사 후에도 일정한 수준으로 확인되었다. 결과적으로 방사선 조사에 유도되는 휘발성분은 관찰되지 않았으나 같은 실험조건에서도 방사선 조사된 1,4-Diphenyl-2-butene의 함량이 대조군보다 더 높게 관찰됨에 따라 고온의 의한 영향보다는 radiation energy에 더 민감하게 영향을 받는 것으로 사료되었다.

**Table 2-6. Volatile organic compounds identified from irradiated PET**  
(Unit: mg/kg)

| No.                     | R.T. <sup>1)</sup> | R.I. <sup>2)</sup> | Compound name         | Irradiation dose (kGy) |        |        |        |        |        |
|-------------------------|--------------------|--------------------|-----------------------|------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
|                         |                    |                    |                       | 0                      | 1      | 3      | 5      | 10     | 20     |
| 1                       | 7.5                | 905                | Ethyl acetate         | 191.79                 | 171.06 | 173.79 | 199.94 | 196.53 | 158.51 |
| 2                       | 9.2                | 949                | Ethanol               | 137.37                 | 67.20  | 97.13  | 136.98 | 98.34  | 78.53  |
| <i>IS</i> <sup>3)</sup> | 25.2               | 1310               | Butylbenzene          | -                      | -      | -      | -      | -      | -      |
| 3                       | 31.1               | 1453               | Acetic acid           | 3.24                   | 2.89   | 3.06   | 2.83   | 2.75   | 4.01   |
| 5                       | 36.6               | 1598               | Palmitic acid         | 31.89                  | 33.48  | 38.61  | 37.32  | 33.57  | 24.21  |
| 6                       | 36.7               | 1601               | 1,4-Diphenyl-2-butene | 10.22                  | 69.91  | 67.23  | 70.34  | 68.12  | 45.81  |
| Total                   |                    |                    |                       | 374.51                 | 344.54 | 379.82 | 447.41 | 399.31 | 311.07 |

<sup>1)</sup>Retention time, <sup>2)</sup>Retention index, <sup>3)</sup>Internal Standard.

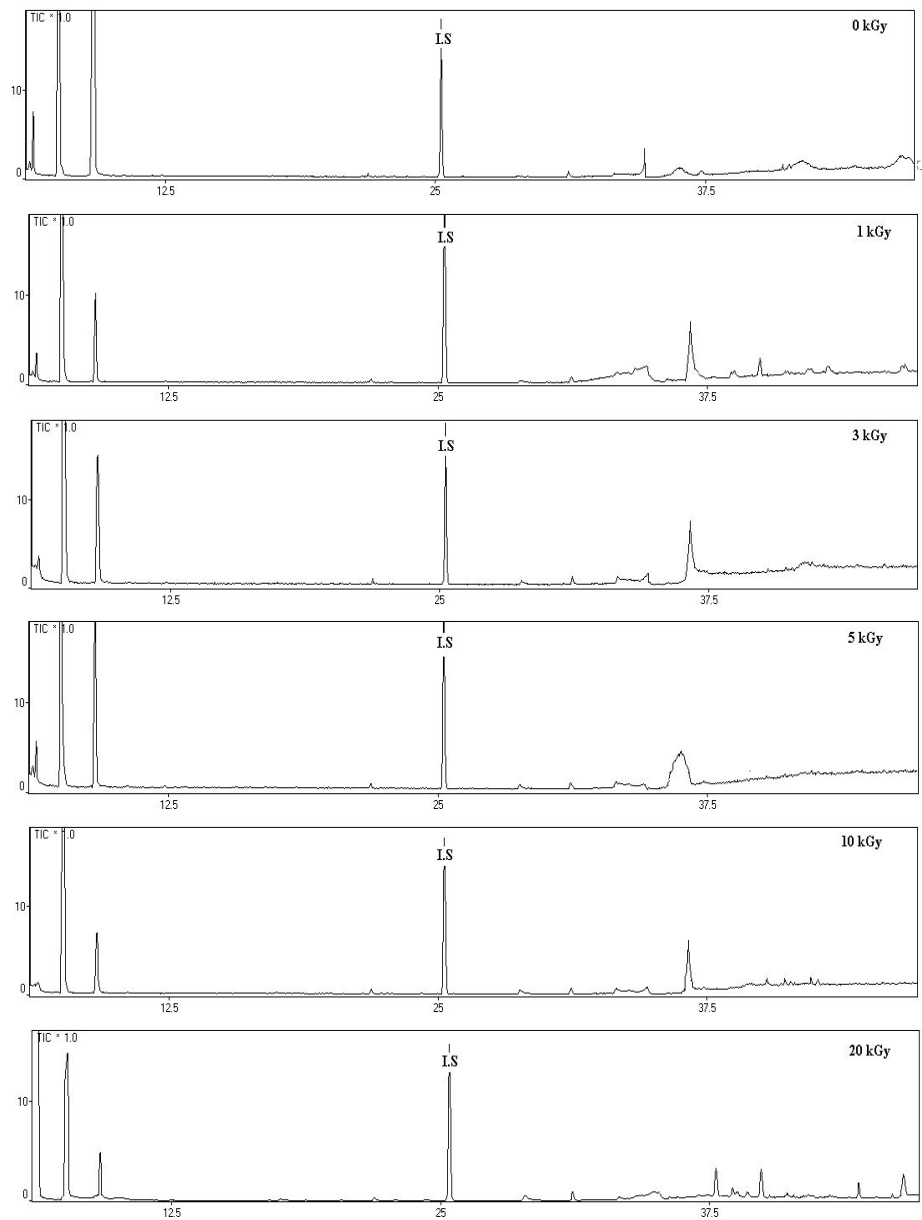


Fig. 2-4. GC/MS total ion chromatograms of volatile organic compounds in non- and irradiated Polyethyleneterephthalate by SDE.

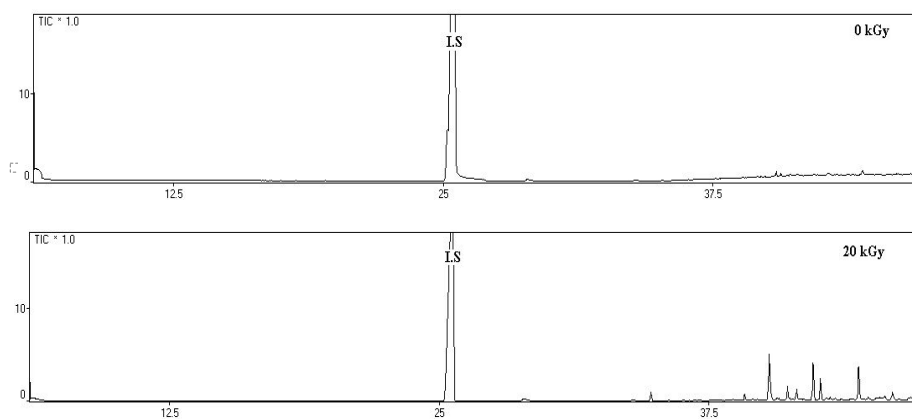


Fig. 2-5. GC/MS total ion chromatograms of volatile organic compounds in non- and irradiated Polyethyleneterephthalate by SPME.



#### 다. Polypropylene(PP)

방사선 조사된 Polypropylene(PP)에 함유된 휘발성 유기성분을 SDE방법으로 추출한 후 GC/MS로 분석하여 얻은 chromatogram은 Fig. 2-6에, SPME 방법으로 추출한 chromatogram은 Fig. 2-7에 나타내었으며 확인된 휘발성 유기성분의 조성은 Table 2-7에 나타내었다. 제조과정 중 용매에서 기인되는 Ethyl acetate와 ethanol 성분은 방사선 조사에 따른 변화가 관찰되지 않았으며 PE의 방사선 조사 지지물질로 확인된 1,3-bis[1,1-dimethylethyl]-benzene을 확인하였다. 이는 방사선 조사선량이 증가함에 따라 함량도 증가하였으며 PE와 비슷한 수준으로 확인되었다. PP의 제조과정과 PE의 제조공정이 비슷하므로 포장재 제조시 첨가한 항산화제 성분의 양이 비슷할 것으로 사료된다.

이 밖에 저분자 항산화제로 식기 또는 식품포장재 등의 플라스틱 제품에 대한 첨가제로 사용되고 있는 BHT(Butylated hydroxytoluene)는 모든 시료에서 확인되었다. 일반적으로 포장재에는 고분자 항산화제를 사용하고 있는 추세이며 저분자 항산화제보다 식품으로의 이행이 낮으므로 위생적으로 많이 사용되고 있는 실정이다(9). 본 연구결과에서는 고분자 항산화제와 저분자 항산화제가 같이 사용됨을 알 수 있었다. 방사선 조사시료에서만 확인된 1,3-Epoxy-tetradecane은 조사선량에 따른 함량변화는 보이지 않아 방사선 조사 공정 중 산화에 의한 화합물로 생성된 것으로 판단되었다. 또한 2,4-Bis[1,1-dimethylethyl]-phenol은 조사선량에 따라 함량이 증가하다가 감소하는 경향을 보였으며 비조사 시료에서도 소량 관찰되어 PE와 동일한 경향임을 알 수 있었다.

현재까지 방사선 조사된 PP의 관련 연구는 미비한 실정이지만 Polypropylene copolymer를 5 kGy로 조사한 결과 여러 methylketone들, hydrocarbon류와 antioxidant의 분해 생성물이 생성되었다는 보고가 있다. 이런 보고는 본 연구와 약간의 차이가 있는데 이는 휘발성 물질의 양은 방사선 조사 환경, 시료, 추출방법에 따라 다르게 나타나기 때문인 것으로 생각된다. 특히 항산화제의 방향성에 따라 여러 keto 화합물이 형성되며, 형성된 휘발성 물질의 양은 방사선 조사 시 현존하는 산소의 양과 식품의 성상에 따라 다르며, PP에 잔존된 휘발성 물질이 3개월간 존재하고 특히 분해생성물이 식품으로 이행되므로 독성평가 및 관능 위해요소가 필요할 것으로 사료된다(9).

**Table 2-7. Volatile organic compounds identified from irradiated PP**  
(Unit: mg/kg)

| No.                       | R.T. <sup>1)</sup> | R.I. <sup>2)</sup> | Compound name                      | Irradiation dose (kGy) |        |        |        |        |        |
|---------------------------|--------------------|--------------------|------------------------------------|------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
|                           |                    |                    |                                    | 0                      | 1      | 3      | 5      | 10     | 20     |
| 1                         | 7.5                | 906                | Ethyl acetate                      | 277.50                 | 273.11 | 271.72 | 299.50 | 264.43 | 195.99 |
| 2                         | 9.1                | 948                | Ethanol                            | 64.14                  | 30.31  | 67.59  | 62.61  | 60.47  | 59.57  |
| <i>I.S.</i> <sup>3)</sup> | 25.3               | 1311               | Butylbenzene                       | -                      | -      | -      | -      | -      | -      |
| 3                         | 30.3               | 1432               | 1,3-Bis[1,1-dimethylethyl]-benzene | -                      | 10.52  | 12.57  | 15.83  | 22.48  | 44.42  |
| 4                         | 41.6               | 1912               | BHT                                | 13.23                  | 15.63  | 14.22  | 13.19  | 14.04  | 14.17  |
| 5                         | 43.6               | 2083               | 1,2-Epoxytetradecane               | -                      | 17.74  | 18.61  | 17.59  | 19.45  | 26.16  |
| 6                         | 46.5               | 2197               | 2,4-Bis[1,1-dimethylethyl]-phenol  | 2.36                   | 20.59  | 37.56  | 30.69  | 51.01  | 51.50  |
| Total                     |                    |                    |                                    | 357.23                 | 367.9  | 422.27 | 439.41 | 431.88 | 391.81 |

<sup>1)</sup>Retention time, <sup>2)</sup>Retention index, <sup>3)</sup>Internal Standard.

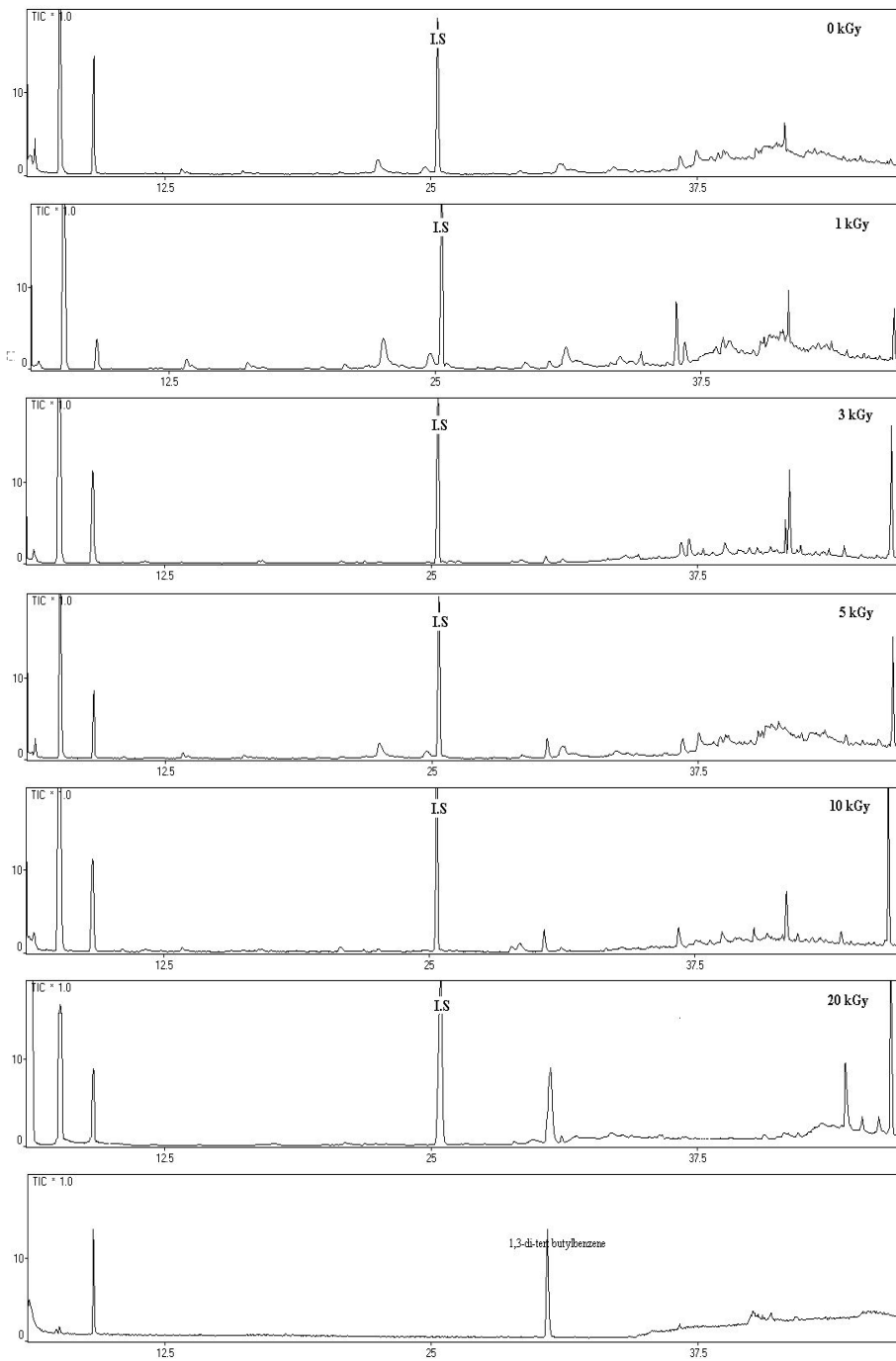


Fig. 2-6. GC/MS total ion chromatograms of volatile organic compounds in non- and irradiated polypropylene by SDE.

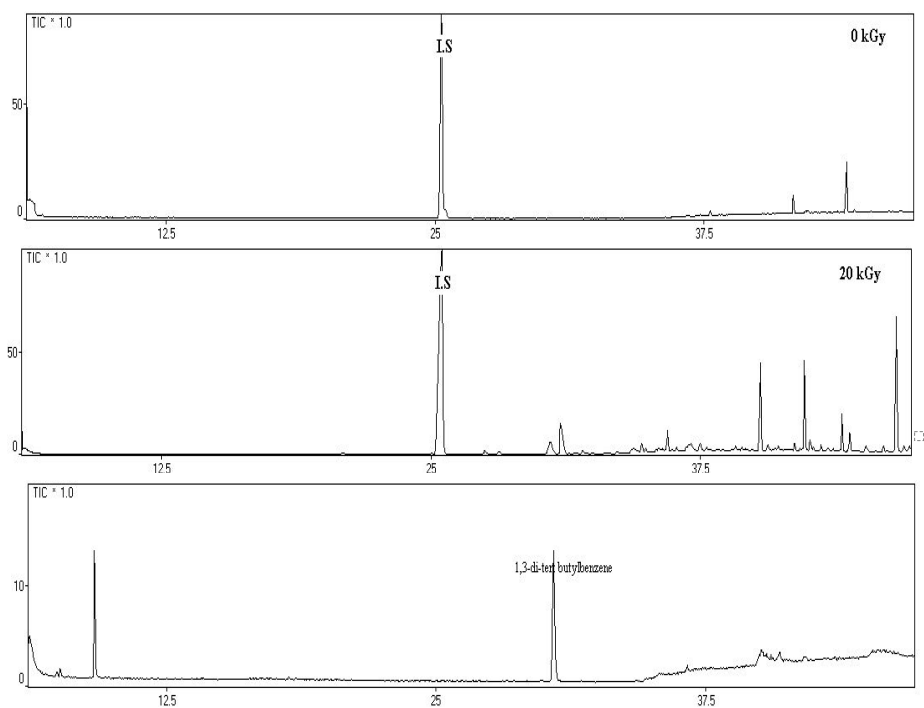


Fig. 2-7. GC/MS total ion chromatograms of volatile organic compounds in non- and irradiated polypropylene by SPME.

#### 라. Polystyrene(PS)

방사선 조사된 Polystyrene(PS)에 함유된 휘발성 유기성분을 SDE방법으로 추출한 후 GC/MS로 분석하여 얻은 chromatogram은 Fig. 2-8에, SPME 방법으로 추출한 chromatogram은 Fig. 2-9에 나타내었으며 확인된 휘발성 유기성분의 조성은 Table 2-8에 나타내었다. Polystyrene은 열가소성 플라스틱의 하나로 가볍고, 맛과 냄새가 없으며 생활 용품·장난감·전기절연체·라디오와 TV 케이스, 포장재에 사용된다.

동정된 성분 중 Toluene, ethylbenzene은 IUPAC 명으로 각각 methylbenzene, phenylethane으로 불리우며 비조사 시료와 조사시료에서 공통적으로 확인되었다. 또한 Pseudocumene인 1,2,4-trimethylbenzene, 6,6-dimethylfulvene, propyl benzene, annulene, acetophenone, 1,3-diphenylpropane 등도 조사여부와 관계없이 모두 확인되었으며 휘발성 유기성분의 총량은 고선량에서 감소하였다. 대부분의 화합물들은 Styrene monomer로 제조공정 중의 성분이나 산화개열 산물들이며 peter 등(11)의 연구와 비슷한 경향이였다.

Polystyrene을 제조할 때 PE, PP와 같이 비슷한 값으로 항산화제를 첨가하게 되는데 PE나 PP는 고분자 항산화제에서 유도되는 분해산물들이 확인되었으나 PS에서는 유도산물이 확인되지 않아 PS보다 PE나 PP가 radiation에 영향을 더 받는 것으로 판단되었다(8).

**Table 2-8. Volatile organic compounds identified from irradiated PS**  
(Unit: mg/kg)

| No.                       | R.T. <sup>1)</sup> | R.I. <sup>2)</sup> | Compound name          | Irradiation dose (kGy) |          |          |          |          |        |
|---------------------------|--------------------|--------------------|------------------------|------------------------|----------|----------|----------|----------|--------|
|                           |                    |                    |                        | 0                      | 1        | 3        | 5        | 10       | 20     |
| 1                         | 7.5                | 905                | Ethyl acetate          | 353.93                 | 381.57   | 199.48   | 288.21   | 374.84   | 148.88 |
| 2                         | 9.1                | 948                | Ethanol                | 121.89                 | 113.13   | 36.74    | 49.33    | 113.34   | 14.05  |
| 3                         | 13.3               | 1038               | Toluene                | 113.91                 | 97.47    | 100.14   | 106.88   | 94.24    | 59.64  |
| 4                         | 17.5               | 1122               | Ethylbenzene           | 76.60                  | 58.39    | 69.56    | 65.23    | 62.92    | 61.41  |
| 5                         | 18.1               | 1137               | <i>o</i> -Xylene       | 11.11                  | 8.74     | 10.41    | 9.47     | 9.21     | 7.54   |
| 6                         | 19.4               | 1170               | 1,2,4-Trimethylbenzene | 12.32                  | 10.60    | 12.78    | 11.63    | 10.48    | 9.62   |
| 7                         | 19.9               | 1180               | 6,6-Dimethylfulvene    | 7.36                   | 5.88     | 6.73     | 6.14     | 5.69     | 5.42   |
| 8                         | 20.9               | 1204               | Propyl benzene         | 11.26                  | 9.47     | 11.61    | 10.69    | 8.95     | 8.14   |
| 9                         | 22.9               | 1254               | Annulene               | 498.10                 | 406.92   | 465.32   | 447.56   | 429.86   | 141.47 |
| <i>I.S.</i> <sup>3)</sup> | 25.3               | 1311               | Butylbenzene           | -                      | -        | -        | -        | -        | -      |
| 10                        | 37.8               | 1655               | Acetophenone           | 10.60                  | 83.64    | 146.53   | 18.52    | 12.08    | 1.18   |
| 11                        | 46.8               | 2201               | 1,3-Diphenylpropane    | 1.26                   | 1.31     | 1.23     | 1.52     | 1.30     | 8.30   |
| Total                     |                    |                    |                        | 1,218.34               | 1,177.12 | 1,060.53 | 1,015.18 | 1,122.91 | 465.65 |

<sup>1)</sup>Retention time, <sup>2)</sup>Retention index, <sup>3)</sup>Internal Standard.

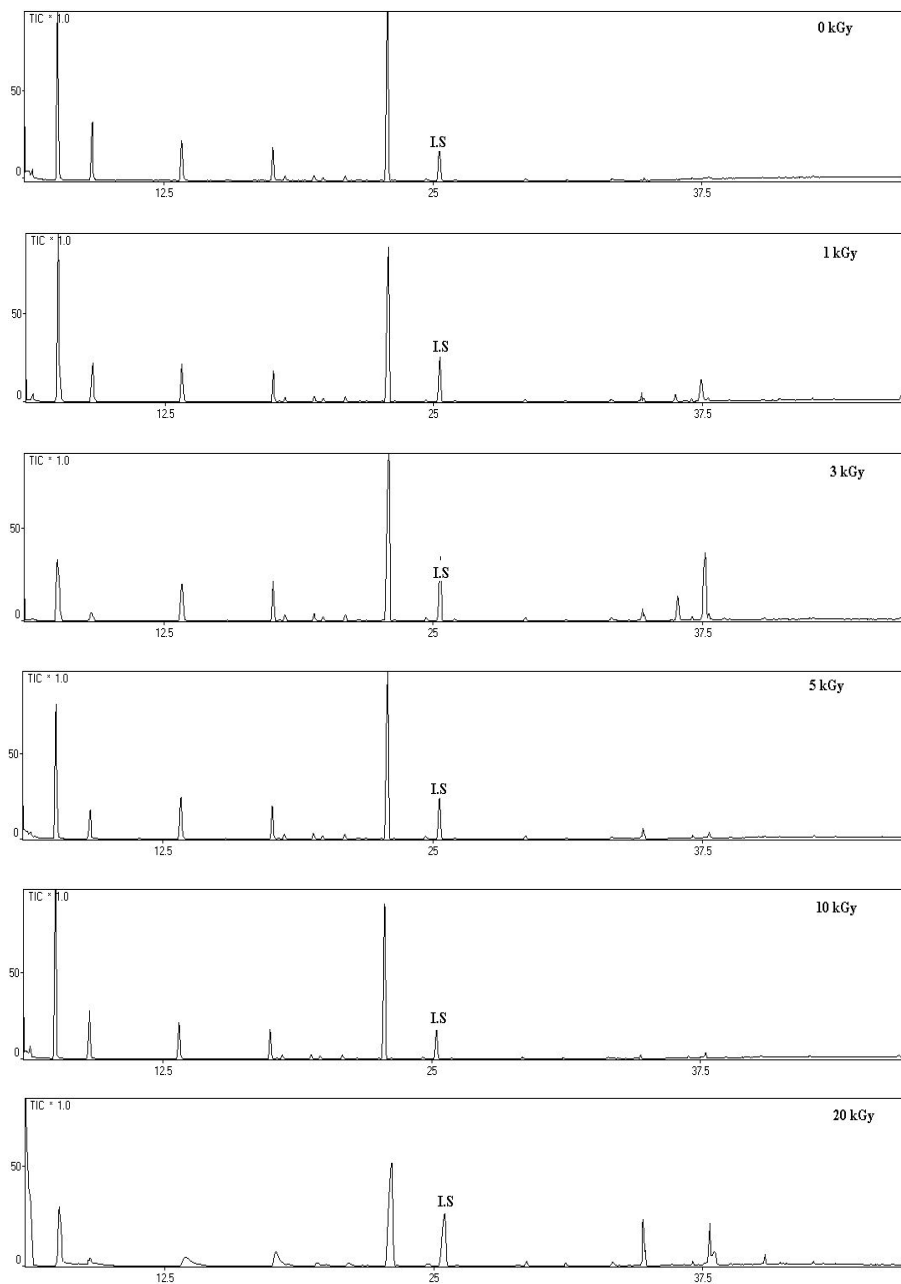


Fig. 2-8. GC/MS total ion chromatograms of volatile organic compounds in non- and irradiated polystyrene by SDE.

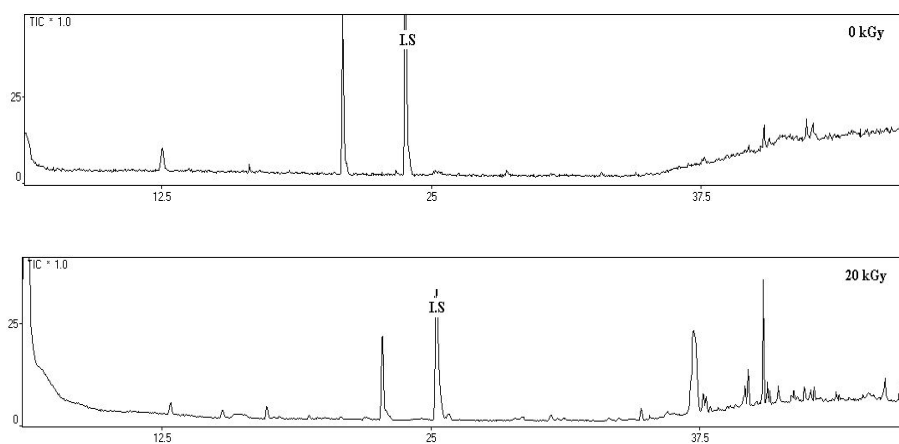


Fig. 2-9. GC/MS total ion chromatograms of volatile organic compounds in non- and irradiated polystyrene by SPME.



## 제 2절 방사선 조사된 시료에서의 1,3-Bis[1,1-dimethylethyl]-benzene 탐색

Part I에서는 방사선 조사된 주요 농산품(대파, 고추, 당근, 산초)의 휘발성 유기성분을 비교하였으며 그 결과 대파, 고추 및 당근에서만 1,3-bis[1,1-dimethylethyl]-benzene이 검출되었다. 이 화합물은 저선량으로 조사된 시료에서도 확인되었으며 조사선량이 증가함에 따라 함량이 유의적으로 증가하였다. Benzene 계열 화합물은 carotenoid로부터 생성된다는 보고가 다수 있으며, 본 연구결과에서도 공통적으로 carotenoid를 가지고 있는 시료에서만 특이화합물이 확인되어 carotenoid와 1,3-bis[1,1-dimethylethyl]-benzene의 상관관계를 규명하고자 확인실험을 시행하였다.

일반적으로 Toluene, xylene 및 benzene 유도체들은 carotenoid로부터 생성되며 (12) bovine serum albumin, gelatin 및 myofibrillar protein 또한 benzene 계열 화합물의 전구체(13)로 알려져 있다. Alkylbenzene류의 생성 메카니즘은 확실치 않지만 쇠고기 지방을 가열하였을 때 여러 alkylbenzene 류가 생성됨이 보고되었으며, 특히 1,3-Bis[1,1-dimethylethyl]-benzene은 “P&T 법에 의한 닭고기의 방사선 유래 휘발성 조사물질 구명”에서 hexene, propanol과 함께 표지물질로 선정(14)되기도 하였다. 최근 보고된 논문에 의하면 분쇄 우육중 방사선 지시물질 확인에 관한 연구에서 SPME와 SDE 방법으로 검출하였을 때 1,3-bis[1,1-dimethylethyl]-benzene이 대조군에서 확인됨에 따라 방사선 지시물질이 아님을 확인(15)한 바 있다. 이렇듯 특이화합물에 대한 연구가 다양하므로 검지물질로 활용하기 위해서는 여러 방법을 통한 확인시험이 필요할 것으로 사료된다. 이미 1,3-Bis[1,1-dimethylethyl]-benzene은 Part II에서 식품포장재인 PE와 PP에서 확인된 바 있으나 기존의 추정가설을 확인해보고자 본 실험을 실시하였다.

## 1. Xylene에 의한 생성

차 등(16)은 1,3-Bis[1,1-dimethylethyl]-benzene의 “flavor 유도체를 이용한 방사선 조사된 건조 식육 및 어패류 분말의 확인”에서 방사선 조사된 시료에서만 발견되었다고 보고한 바 있다(Fig. 2-10). 이는 시료 중 함유되어 있는 Xylene 성분이 방사선 조사에 의해 유리되면서 benzene ring에 유리 radical이 연속으로 생성되어 1,3-bis[1,1-dimethyl ethyl]-benzene이 생성된다고 유추하고 있으며 이에 본 연구에서는 xylene과 1,3-bis[1,1-dimethylethyl]-benzene의 상관관계를 확인해 보고자 하였다.

Xylene을 일정 농도로 조제한 후 1, 3, 5 및 10 kGy로 방사선 조사 한 후 그 함량의 변화와 1,3-bis[1,1-dimethylethyl]-benzene의 존재 유무를 확인하였다(Fig. 2-11).

Total ion chromatogram에서는 ethylbenzene, *m*-xylene, *o*-xylene, methyl-*p*-xylene 순으로 동정되었으며 0 kGy로 조사하였을 때와 10 kGy로 조사하였을 때 각 피크의 값은 거의 비슷한 수준으로 확인되었다. 이는 방사선 조사에 의한 xylene의 함량은 10 kGy까지는 값의 범위가 비슷함에 따라 10 kGy로 방사선 조사하더라도 xylene의 값의 차이는 없는 판단되었다.

즉, 방사선 조사된 Xylene 함량은 ortho, meta, para 등 모든 이성화 화합물에서 특정선량을 기준으로 급격히 감소하거나 증가하는 경향 없이 특징적인 변화는 관찰되지 않았다. 또한 방사선 조사에 의해 생성가능성이 보였던 1,3-Bis[1,1-dimethylethyl]-benzene도 확인되지 않아 방사선 조사 지시물질의 생성과 크게 관련이 없음을 확인 할 수 있었다(Table 2-9).

시료 중의 Xylene은 용매에서 유도되는 경우가 많으며, 특히 시료 중에 함유되어 있는 경우는 거의 미량인 수준이므로 1,3-bis[1,1-dimethylethyl]-benzene의 생성이 유도되는 경우는 거의 없는 것이라 사료된다.

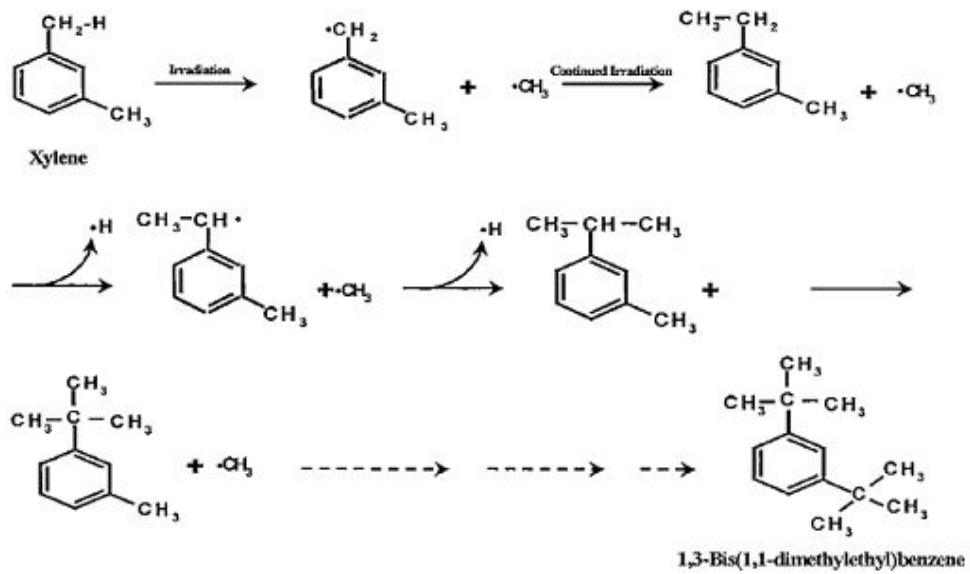


Fig. 2-10. Proposed mechanism of the formation of 1,3-bis[1,1-dimethylethyl]-benzene.

<Flavor 유도체를 이용한 방사선 조사식품의 검지법에 관한 연구, 2003>.

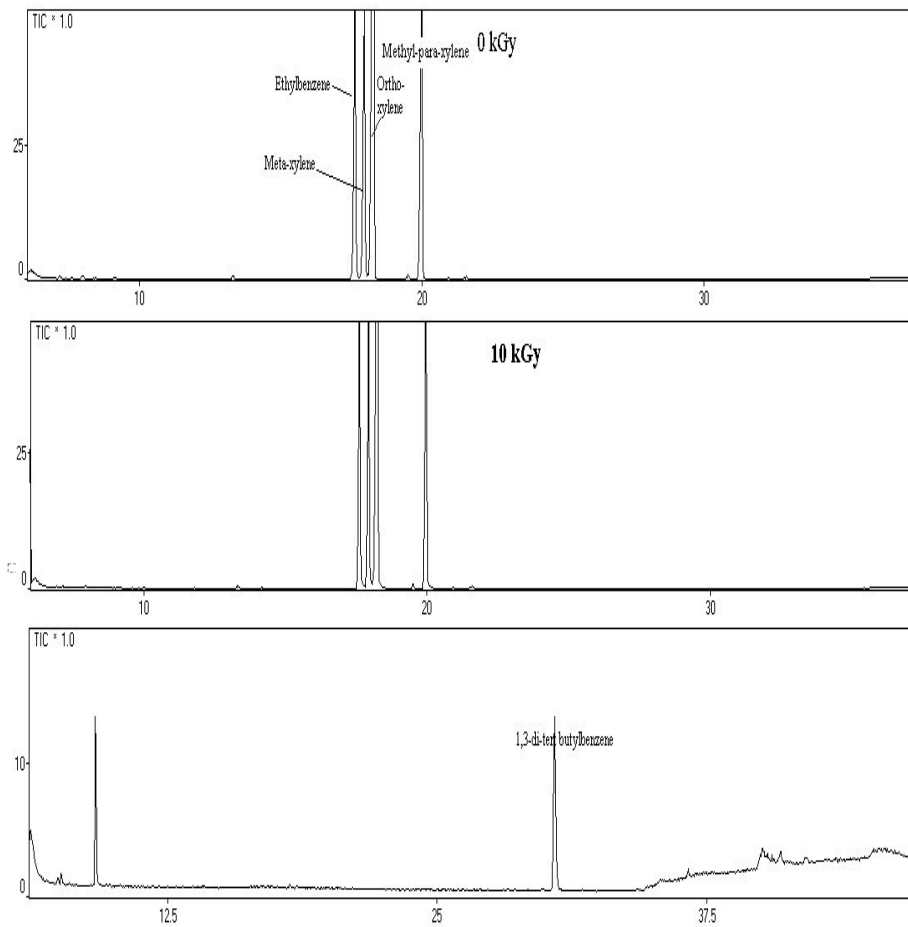


Fig. 2-11. GC/MS total ion chromatograms of volatile organic compounds in non- and irradiated xylene at 10 kGy.

Table 2-9. Peak area of irradiated xylene

(Unit: %)

|        | Ethylbenzene             | <i>μ</i> -xylene | <i>o</i> -xylene | Methyl- <i>p</i> -xylene |
|--------|--------------------------|------------------|------------------|--------------------------|
| 0 kGy  | 22.77±1.57 <sup>1)</sup> | 18.87±1.32       | 34.37±1.09       | 23.98±1.89               |
| 1 kGy  | 22.42±1.60               | 19.24±1.71       | 34.57±0.97       | 23.68±1.24               |
| 3 kGy  | 22.55±1.68               | 18.94±1.59       | 34.03±1.35       | 24.48±1.66               |
| 5 kGy  | 23.71±1.94               | 17.74±1.76       | 34.09±1.40       | 24.46±1.27               |
| 10 kGy | 21.86±1.20               | 17.87±1.60       | 35.36±1.82       | 24.91±1.31               |

<sup>1)</sup> Standard deviation (n=3)

## 2. 카로티노이드에 의한 생성

카로티노이드는 광선에 상당히 민감하며, 최근 한 연구에 따르면 방사선 조사된 견고추에서 카로티노이드 분해 생성물로 추측되는 Benzene 고리 화합물이 발견되면서(17) 방사선 검지 화합물로서의 가능성이 제시되어, 이에 본 연구에서는 카로티노이드의 병행실험을 통하여 방사선 검지 화합물로서 사용여부를 알아보려고 하였다.

본 연구에서는 part I의 주요 농산품에서 특이화합물이 생성된 시료 중 하나를 선택하여 카로티노이드의 농도를 산출하였으며  $\alpha$ -carotene,  $\beta$ -carotene 및 lycopene을 일정농도로 샘플에 첨가하여 SDE 방법으로 똑같이 추출하여 방사선 조사에 의한 STD의 휘발성 유기성분 생성에 변화가 있는지 확인하였다. 또한 방사선 조사에 따른 카로티노이드의 함량 변화는 on-line degasser가 설치된 Surveyor MS pump, Surveyor autosampler, Surveyor PDA detector로 구성된 HPLC System (ThermoFinnigan, San Jose, USA)과 다중텐덤질량분석기로 구성된 Liquid chromatograph/mass spectrometer(LC/MS/MS Spectrometer, Thermo Finnigan, LCQ DecaXP PLUS, Thermo Finnigan, San Jose, USA)를 사용하였다. 분석 방법 및 column은 Table 2-10, 11과 같다.

일정한 농도로 STD 첨가된 시료의 SDE chromatogram은 Fig. 2-12 ~ 14에 나타내었다.  $\alpha$ -,  $\beta$ - 그리고 lycopene을 첨가한 시료에서는 방사선 조사 지시물질로 추정되었던 1,3-bis[1,1-dimethylethyl]-benzene은 확인되지 않아 특이화합물 생성은 카로티노이드분해산물임을 증명하는 상관관계가 없음을 확인할 수 있었다.

카로티노이드는 약산이나 알칼리에서 변색이 되지 않고, 가열이나 화학약품에 의하여 산화가 잘되는 편으로 진공에서는 변화가 없어 비교적 안정한 성질을 지니고 있지만(18), 반응성이 큰 Polyene 구조를 가지고 있어 빛과 열에 파괴되기 쉽다. 이와 관련하여, Onyewu(19) 등은  $\beta$ -carotene이 고온에서 매우 불안정하여 glycerol 중에서 가열 시 210°C에서 15분 동안 가열했을 때는 약 92%가 파괴됨을 보고하였고, Rajagopal 등은 기름만 가열할 때보다 식품을 넣고 튀길 때  $\beta$ -carotene의 파괴가 촉진됨을 확인한 바 있다(20).  $\beta$ -Carotene의 열분해 물질 중 휘발성 물질의 경우, aromatic hydrocarbon 인 toluene, *m*-xylene, *p*-xylene, 2,6-dimethylnaphthalene, ionone 등의 물질들이 분리, 동정되었고, 공기 존재하에서는  $\beta$ -carotene을 가열 시  $\beta$ -cyclocitral,  $\beta$ -ionone, 4,6-epoxy- $\beta$ -ionone, 4-oxo- $\beta$ -ionone, dihydroactinidiolide

등의 산화 휘발성 물질을 확인하였다(21). 본 연구에서 이러한 화합물이 동정되지 않은 이유는 온도의 차이 때문인 것으로 사료되며 본 실험에서 일관성 있게 온도를 유지하여 실험할 때 1,3-Bis[1,1-dimethylethyl]-benzene이 검출되었으므로 온도에 따라 특이화합물이 생성되지 않은 것은 아닐 것으로 생각된다. 이 외에도 카로티노이드의 산업적 이용을 위하여 생합성이 가능한 미생물을 찾아내는 연구도 많이 시도되고 있다(22).

Carotenoid의 LC/MS에 의한 SIM chromatogram은 Fig. 2-15에 나타내었다.  $\alpha$ ,  $\beta$  그리고 Lycopene은 분자량이 모두 536으로  $[M+H]^+$  ion인  $m/z$  567 ion peak를 나타내었다. 모든 STD는 10 kGy이 선량에서도 비교적 안정한 모습을 확인하였으며 이는 SDE 결과를 뒷받침해주고 있다.

방사선과 카로티노이드의 관계는 여러 분야에서 연구되었으며, Lukton 과 Mackinney(23)은 베타카로틴과 라이코펜의 안전성을 확인하였고, Salunkle 들(24)은 시금치 넥타, 통조림 넥타, 복숭아 등 통조림의 카로티노이드는 외관상 변화가 없음을 확인하였다.

결과적으로 카로티노이드로부터 특이화합물은 생성되지 않는 것을 확인하였으며 시료별 특이화합물의 생성량이 다양한 이유는 시료의 성질, 용매에 따라 다른 값을 나타내는 것으로 판단되었으며 시료의 성상에 따른 각 식품별 이행량에 대한 연구 등 더 많은 연구가 필요할 것으로 사료된다.

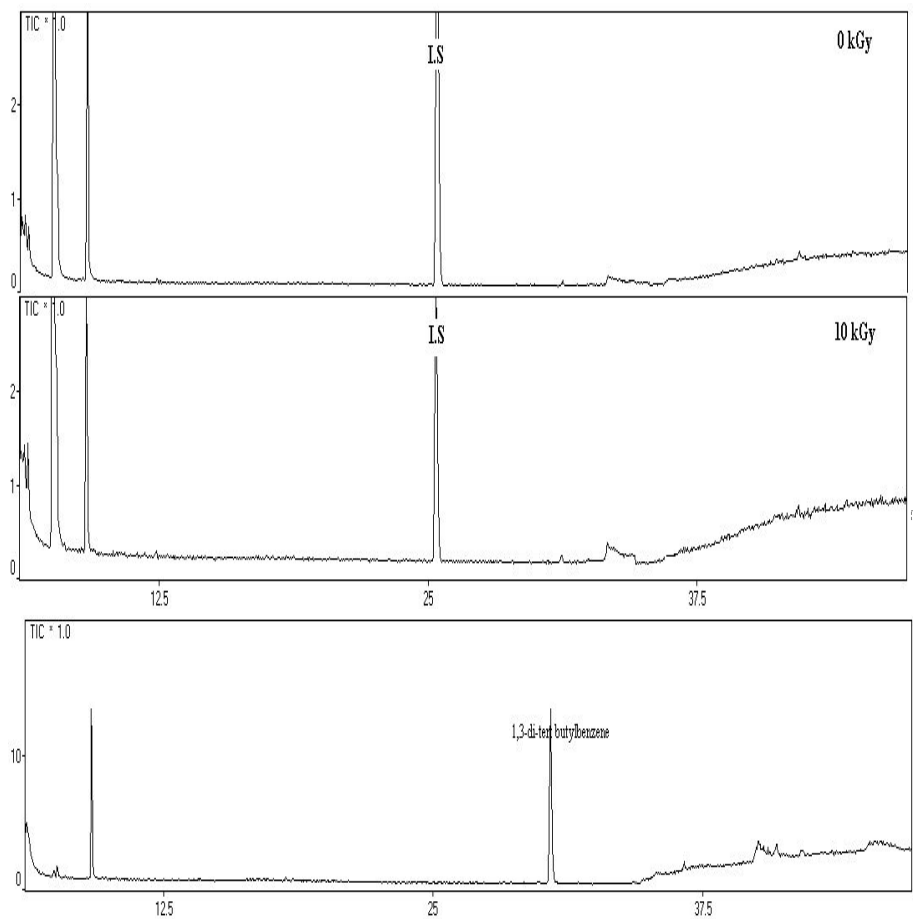


Fig. 2-12. GC/MS total ion chromatograms of volatile organic compounds in non- and irradiated  $\alpha$ -carotene at 10 kGy.



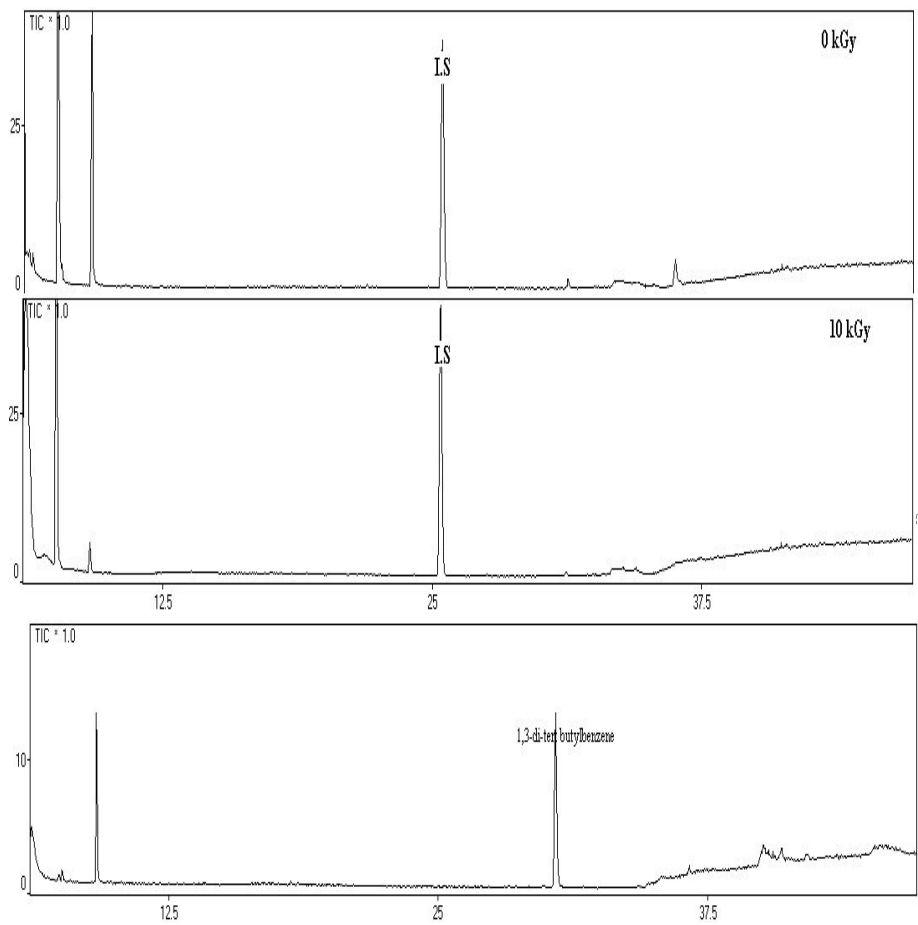


Fig. 2-13. GC/MS total ion chromatograms of volatile organic compounds in non- and irradiated  $\beta$ -carotene at 10 kGy.

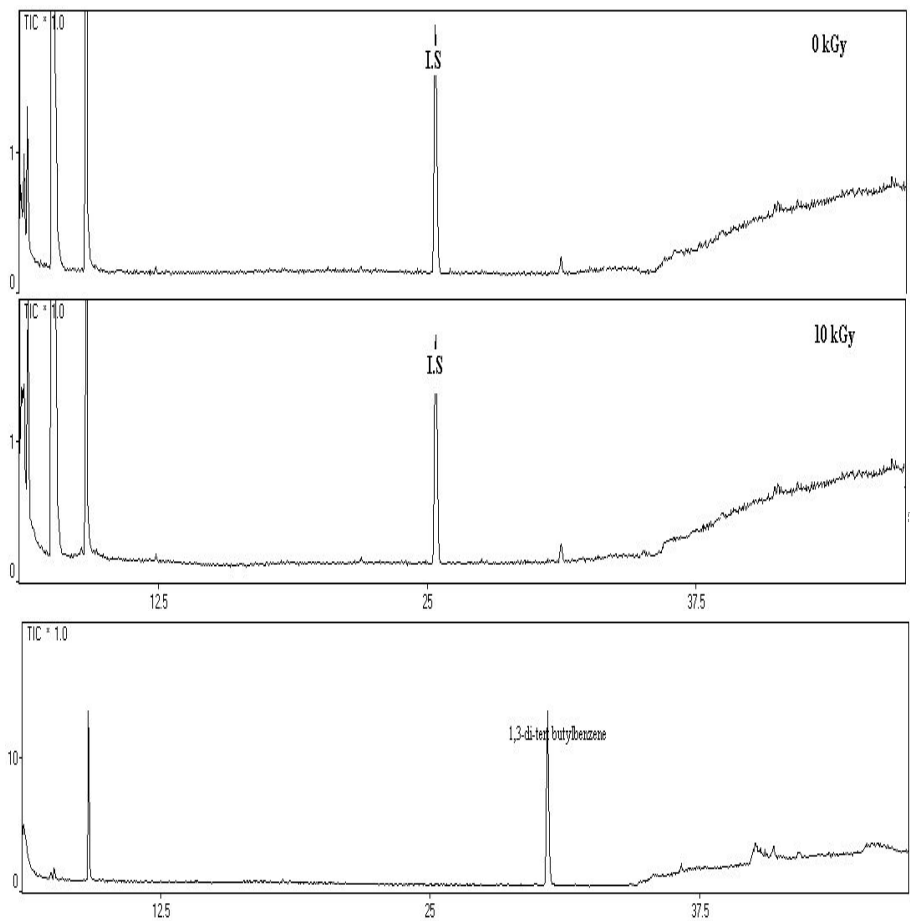


Fig. 2-14. GC/MS total ion chromatograms of volatile organic compounds in non- and irradiated lycopene at 10 kGy.

Table 2-10. Analysis conditions of LC-MS/MS for carotenoids

| <b>HPLC Instrument</b>  |   |
|---|---|
| Model : Finnigan Surveyor HPLC System                               |   |
| Injector : AS3000 autosampler                                       |   |
| Detector : Finnigan Surveyor PDA                                    |   |
| Integrator : XCaliber 1.4 software for Windows                      |   |
| Column  | Cadenza CD-C18 column (50 × 2 mm, 3 μm) |
| Mobile phase  | MeOH-1% acetic acid (60:40, v/v)        |
| Flow rate   | 0.2 mL/min                              |
| Injection volume  | 2 μL                                    |
| <b>MS Instrument</b>  |   |
| Thermo Finnigan LCQ Deca XP series<br>ESI mass selectivity detector | Positive ion mode                       |
| Mass range  | $m/z$ 50 ~ 500                          |
| Spray voltage   | +5 kV                                   |
| Probe temperature   | 300 °C                                  |
| Source temperature  | 200 °C                                  |

**Table 2-11. LC-(APCI)MS (positive mode) and UV/VIS data**

| Carotenoid         | Typical ions (m/z)            | UV/VIS data(nm) |
|--------------------|-------------------------------|-----------------|
| <i>α</i> -Carotene | 537 [M+H] <sup>+</sup> (100%) | 424/446/474     |
| <i>β</i> -Carotene | 537 [M+H] <sup>+</sup> (100%) | 430/452/480     |
| Lycopene           | 537 [M+H] <sup>+</sup> (100%) | 448/474/504     |

Table 2-12. Concentration of irradiated carotenoids

(Unit: mg/kg)

| Carotenoid                      | Irradiation dose (kGy) |           |           |           |           |
|---------------------------------|------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
|                                 | 0                      | 1         | 3         | 5         | 10        |
| <i>α</i> -Carotene<br>(100 ppm) | 100±2.9                | 97.5±3.6  | 101.1±1.7 | 98.9±2.5  | 98.3±1.1  |
| <i>β</i> -Carotene<br>(100 ppm) | 100±3.6                | 99.1±2.4  | 98.8±1.5  | 100.7±3.5 | 99.2±2.6  |
| Lycopene<br>(200 ppm)           | 200±6.1                | 201.2±8.9 | 198.4±6.0 | 198.6±4.4 | 200.5±9.7 |

<sup>1)</sup> Standard deviation (n=3)

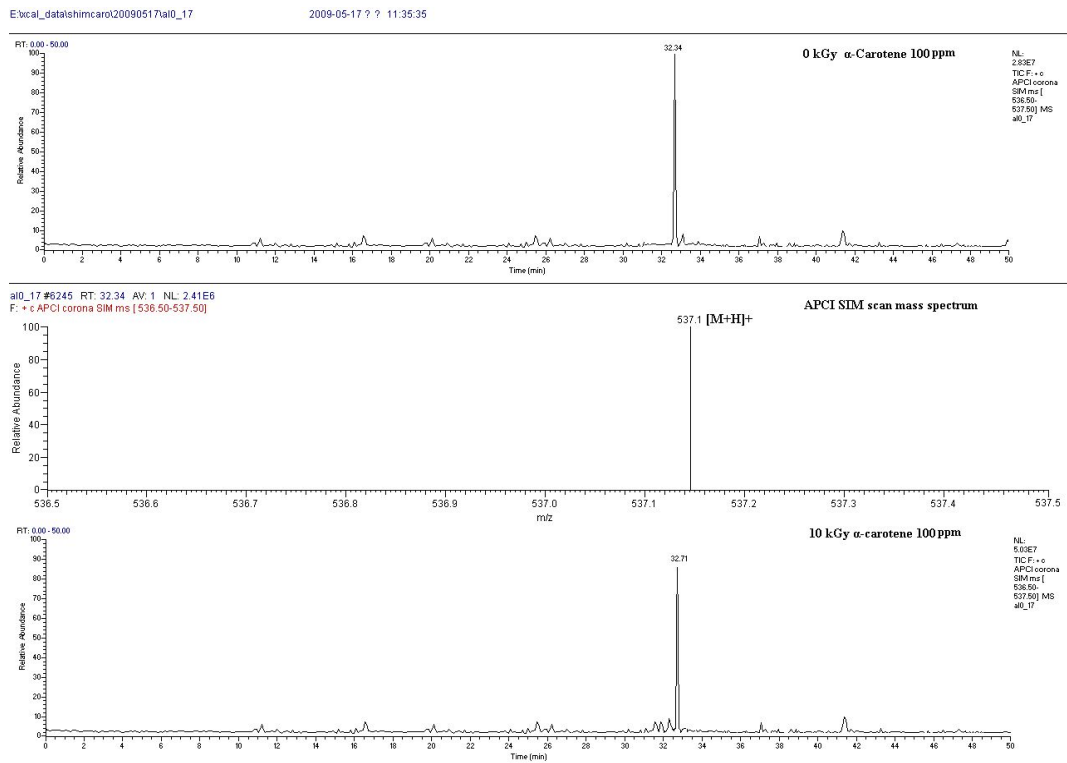


Fig. 2-15. LC/MS chromatograms of non- and irradiated  $\alpha$ -carotene at 10 kGy.

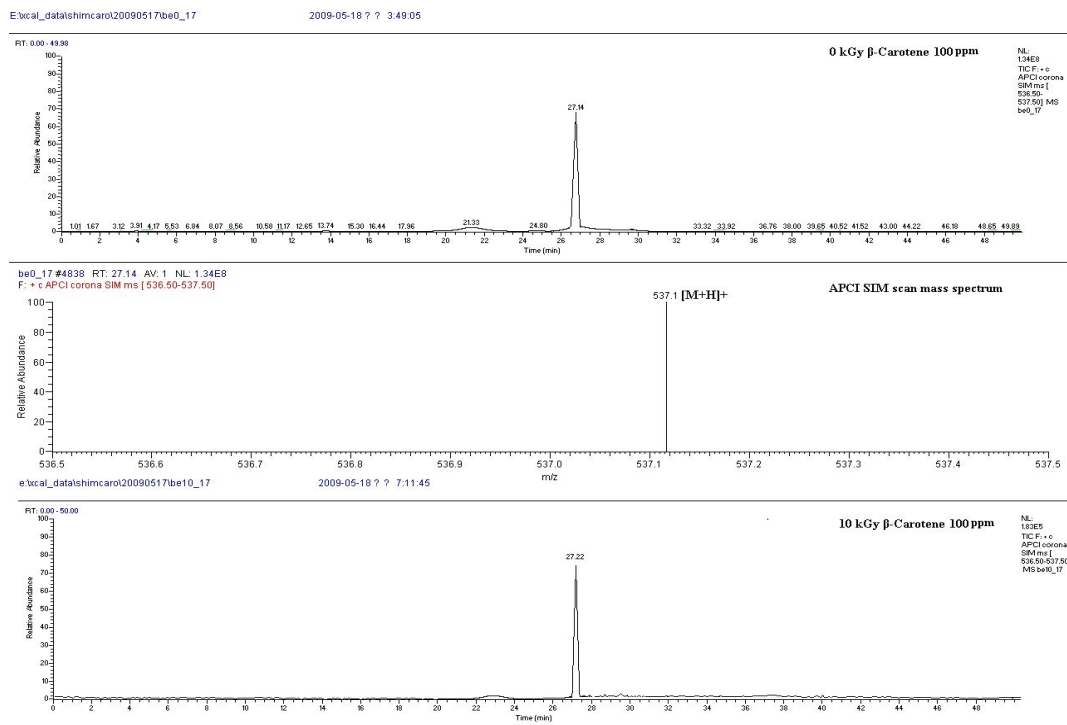


Fig. 2-16. LC/MS chromatograms of non- and irradiated  $\beta$ -carotene at 10 kGy.

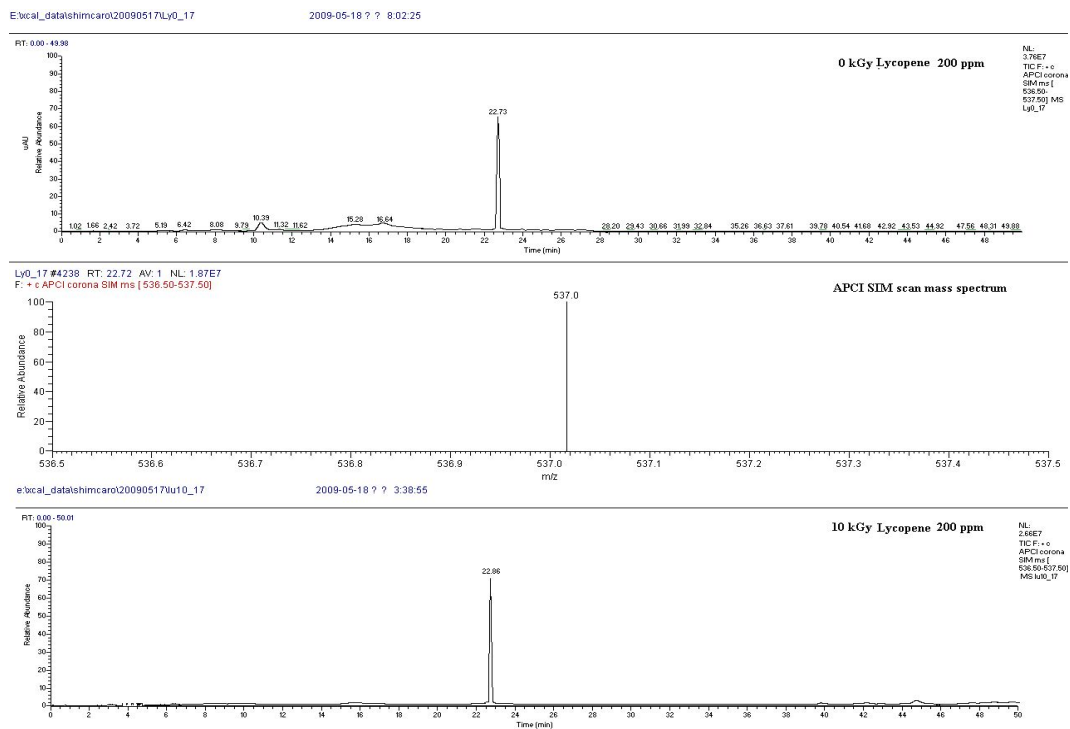


Fig. 2-17. LC/MS chromatograms of non- and irradiated lycopene at 10 kGy.



## 제 4 장 요약

본 연구에서는 식품포장재(PE, PET, PP, PS)에 방사선 조사를 하여 방사선 조사 후의 식품포장재의 성분 변화에 대하여 확인하였다.

추출수율에서는 SDE법의 경우 저비점 휘발성 유기성분들이 관찰이 쉬운 반면, 고비점 휘발성 유기성분의 SPME법이 용이함을 알 수 있었다. 그러나 SPME 방법의 경우 시료양이 매우 적어 휘발성 유기성분들의 정량 차이가 있어 방사선 조사된 식품포장재 중의 휘발성 유기성분 중 특이화합물을 검출해내기 위한 방법으로 SDE가 용이함을 알 수 있었다.

Polyethylene(PE)와 polypropylene(PP)에서는 1,3-bis[1,1-dimethylethyl]-benzene이 방사선 조사 시료에서만 확인되었으며 선량이 증가할수록 함량이 증가하였다. 이는 포장제조과정 중 고분자 항산화제가 첨가되는데 방사선 조사에 의해 분해산물이 생성되는 것으로 확인되었다.

Polyethylene terephthalate(PET)에서는 특이 화합물이 생성되지는 않았지만 1,4-diphenyl-2-butene 등 폴리머에서 유도되는 성분들이 방사선 조사 후에 더 많이 생성되어 radiation energy에 영향을 받는 것으로 생각되었다.

Polystyrene(PS)에서 확인된 대부분의 화합물들은 styrene monomer로 제조과정 중의 성분이나 산화개열 산물들로 방사선 조사에 따른 변화는 관찰되지 않았다.

또한 1,3-Bis[1,1-dimethylethyl]-benzene의 생성기전의 추정가설을 확인하기 위하여 xylene, carotenoid를 방사선 조사하여 조사 후 변화를 살펴보았다. Xylene을 방사선 조사하였으나 비조사 시료와 조사시료간의 함량 변화는 차이가 없었으며 생성 화합물도 확인되지 않았다. 카로티노이드를 첨가한 시료에서는 특이화합물과 카로티노이드간의 연계반응은 관찰되지 않았으며 방사선 조사에 따른 1,3-bis[1,1-dimethylethyl]-benzene은 식품포장재에서 기인한 것으로 생각되나 시료마다 다른 함량을 나타내는 것은 시료의 다양한 특성과 방사선에 영향을 받는 조건이 다르기 때문인 것으로 사료된다.

## 제 5 장 참 고 문 헌

1. Park HJ. 2004. Analyze the safety of EVOH films for food packaging after irradiation Korea univ. KFDA 보고서.
2. Park HJ. 2002. Detection of hazardous compounds from food packaging materials after irradiation. Korea Univ. KFDA보고서.
3. KFDA, 2009. Available from: <http://www.KFDA.go.kr>
4. Yoon JS. 2007. Study on the risk management system of food contact substances-Evaluation of safety of packaging materials and development of its analysis and handbooks, Inha univ. KFDA보고서.
5. FDA. 2006. 21 Code of Federal Regulation, Parts 170-199.
6. Fordham PJ, Gramshaw JW, Castle L. 2001. Analysis of organic residues from aids to polymerization used to make plastics intended for food contact. *Food Additives and Contaminants* 18, 461-471.
7. 이경호. 2006. 식품용 용기포장 원료물질 관리체계. 한국보건산업진흥원 한학문화사.
8. Niels H, Stoffers. 2005. Certified reference materials for food packaging specific migration tests: development, validation and modelling. Available from: <http://library.wur.nl/wda/dissertations/dis3690.pdf>
9. 이근택. 1997. Migration of additives from plastic food contact materials and application of alternative fatty food simulant, 한국과학재단 보고서.
10. Azuma K, Hirata T, Tsunoda H, Ishitani T, Tanaka Y. 1983. Identification of the volatiles from low density polyethylene film irradiated with an electron beam. *Agric Biol Chem.* 47: 855-860.
11. Peter K, Gerd K. 2002. Analysis of residual styrene monomer and other volatile organic compounds in expanded polystyrene by headspace solid-phase microextraction followed by gas chromatography and gas chromatography/mass spectrometry. *J Sep Sci.* 25: 539-542.
12. Pipen E.L, Mecchi EP, Nonaka M. 1969. Origin and nature of aroma in fat of cooked poultry. *J Food Sci* 34: 436-442
13. Park JY, Kim OC, Kim YH. 1986. Formation volatile compounds by the

- thermal degradation of  $\beta$ -carotene. *J Agric Chem* 29: 260-265.
14. Kim H et al. 2002. Irradiation - induced volatile compounds in irradiated chicken by P&T method. *Kor Food Sci* 31(6): 958-964.
  15. CaJa MM et al. 2008. Solid phase microextraction as a methodology in the detection of irradiation, markers in ground beef. *Food chem* 110: 531-357.
  16. 차용준. 2003. Flavor 유도체를 이용한 방사선조사식품의 검지법에 관한 연구, KFDA 보고서.
  17. Shim SL, Seo HY, Kim JH, No KM, Yang SH, Rajendra Gyawali, Park ER, Lee KB, Lee YD, Myoung DH, Kim KS. 2005. Change of the Volatile Organic Compounds from Irradiated Dried-Red Pepper. *Korean J Food Preserv* 12(4):372-378.
  18. 김동열. 2005. 식품화학. 탐구당.
  19. Onyewu PN, Ho CT, Daun H. 1986. Characterization of  $\beta$ -carotene thermal degradation products in a model food system. *JAOCS*. 63:1437-1441.
  20. Rajagopal MV, Mudambi SR. 1978.  $\beta$ -Carotene loss in palm oil used for frying nigerian snacks. *J Fd Technol* 13:87-90.
  21. Marty C, Berset C. 1986. Degradation of trans- $\beta$ -carotene during heating in sealed glass and extrusion cooking. *J Food Sci* 51:698-702.
  22. 성혜영. 2004. 제주 해양 환경으로부터 새로운 carotemoid 생산 균주의 분리·동정 및 carotenoid 유전자군의 클로닝, 한남대학교 대학원.
  23. Lukron A, Mackinney G. 1956. Effect of ionizing radiations on carotenoid stability. *Food Technol*. 10:630.
  24. Salunkle D K, Gerber R K, Pollard LH. 1959. Physiological and chemical effects of gamma radiation on certain fruits, vegetables, and their products *Proc Am Soc Hort Sci* 74:423.

## 감사의 글

아직도 배울 것이 너무나 많고 해야 할 일도 많지만 박사학위논문이라는 결실을 맺도록 도와주신 많은 분들의 은혜를 생각하며 감사의 글을 올립니다.

학부때부터 박사과정을 마치기까지 늘 아낌없는 관심과 지도로 이끌어주시며 때로는 선배처럼, 때로는 어버이처럼 저의 모범이 되어주신 김경수 지도교수님께 머리 숙여 깊이 감사드립니다. 앞으로 보다 열심히 노력하는 모습으로 교수님의 은혜에 조금이나마 보답하겠습니다.

바쁘신 가운데에서도 정성스레 논문을 심사하여 주시고, 세심한 부분까지 신경 써 주신 유상하 교수님께 진심으로 감사드립니다. 먼 길 마다하지 않으시고 귀중한 시간을 내어 고견과 충언으로 마지막까지 신경을 써 주신 권중호 교수님, 변명우 소장님, 김관수 박사님께 깊은 감사의 마음을 드립니다. 그리고 각별한 관심으로 지도해주신 노회경 교수님, 이명렬 교수님, 장해춘 교수님, 김복희 교수님, 이소정 교수님께도 깊이 감사드립니다.

실험실 생활은 저에게 이 논문보다도 더 많은 것들을 남겨주었습니다. 구성원 한 사람 한 사람의 일을 같이 고민하고 기뻐하고 즐거워할 줄 아는 멋진 사람들과 함께한 추억은 제가 더 성장할 수 있게 밑거름이 되는 소중한 시간들이었습니다. 항상 나보다 나를 더 생각하는 실험실 분위기 메이커 근영오빠, 늘 따뜻한 응원을 아끼지 않는 멋쟁이 원이오빠, 무에서 유를 창조해내는 수형이, 속 깊고 믿음직스러운 민석이, 밝고 총명한 인민이, 성격 좋고 똑똑한 신비스러운 다운이, 실험실 만언니 정인선 선생님, 사회생활과 학업을 병행하느라 고생 많은 효주, 리틀 성례 현아. 모두의 앞날에 좋은 결과가 있기를 바랍니다. 오랜시간 동안 실험실 생활을 하며 정을 나누는 많은 식구들에게 다시 한번 감사의 마음을 전합니다.

많은 관심과 배려로 보살펴주신 식품분석실의 선배님이신 홍철희 교수님, 박은령 박사님, 이정민 박사님, 엄마처럼 포근한 송현과 박사님 늘 신경 써 주셔서 감사함

니다. 삼촌처럼 친근한 정양모 박사님, 멋진 목소리로 따뜻한 마음 전해주시는 한규재 박사님, 배움의 자세를 몸소 보여주시는 김왕근 박사님, 작은 일에도 넘치는 박수로 너무나 기쁘게 해주시는 정찬희 박사님께 깊이 감사드립니다. 함께 학위의 영광을 누리게 된 전삼녀 박사님께도 감사의 마음 전합니다.

언제나 따뜻한 조언과 격려를 보내주는 혜영언니, 마음이 너무 예쁜 준형언니, 똑부러지지만 마음만은 누구보다도 여린 기미언니, 나의 한국말만 잘 알아들었던 라젠드라. 모두 그립습니다.

박사과정을 무사히 마칠 수 있도록 도와준 한국학술진흥재단, 연구하는 데 많은 도움을 주신 (주)그린피아 기술 관계자 여러분들께도 감사드립니다. 또한 실험실의 예기치 않은 긴박한 상황에서 매번 마지막 희망이었던 국립농산물품질관리원 식구들 모두 감사드립니다. 아울러 식품영양학과의 다른 연구실 선·후배님들께도 감사의 마음을 전합니다.

늘 응원의 메시지를 전해주고 힘이 되어준 친구들, 일일이 나열할 수는 없지만 항상 이해해주고 배려해 줘서 고맙습니다.

항상 격려해주시고 물질적, 정신적으로 저의 든든한 후원자가 되어주시는 친지분들께도 감사의 마음을 전합니다. 논문이 완성되기까지 옆에서 묵묵히 지켜봐주며 항상 내편에서 응원해줬던 언니, 형부에게도 감사의 마음을 전합니다. 마지막으로 한결같이 믿어주시고 사랑으로 응원해주시는 부모님께 감사드리며 앞으로도 자랑스러운 딸이 되도록 더욱 노력하겠습니다.

2009년 6월

심 성 례

| <b>저작물 이용 허락서</b>  |  |     |          |     |    |
|--|--|-----|----------|-----|----|
| 학 과  | 식품영양학과   | 학 번 | 20067297 | 과 정 | 박사 |
| 성 명  | 한글: 심성례 한문 : 沈成禮 영문 : Shim, Sung-Lye   |     |          |     |    |
| 주 소  | 광주광역시 동구 서석동 375 조선대학교 자연과학대학 2616호  |     |          |     |    |
| 연락처  | E-MAIL : shimsl@naver.com  |     |          |     |    |
| 논문제목   | 한글 : 방사선 조사 주요 농산물의 휘발성 유기성분 변화와 식품포장재의 방사선 유도산물에 관한 연구<br>영어 : Studies on the volatile organic compounds in irradiated agricultural products and food packaging materials |     |          |     |    |
| <p>본인이 저작한 위의 저작물에 대하여 다음과 같은 조건아래 조선대학교가 저작물을 이용할 수 있도록 허락하고 동의합니다.</p> <p style="text-align: center;">- 다 음 -</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. 저작물의 DB구축 및 인터넷을 포함한 정보통신망에의 공개를 위한 저작물의 복제, 기억장치에의 저장, 전송 등을 허락함</li> <li>2. 위의 목적을 위하여 필요한 범위 내에서의 편집·형식상의 변경을 허락함. 다만, 저작물의 내용변경은 금지함.</li> <li>3. 배포·전송된 저작물의 영리적 목적을 위한 복제, 저장, 전송 등은 금지함.</li> <li>4. 저작물에 대한 이용기간은 5년으로 하고, 기간종료 3개월 이내에 별도의 의사 표시가 없을 경우에는 저작물의 이용기간을 계속 연장함.</li> <li>5. 해당 저작물의 저작권을 타인에게 양도하거나 또는 출판을 허락을 하였을 경우에는 1개월 이내에 대학에 이를 통보함.</li> <li>6. 조선대학교는 저작물의 이용허락 이후 해당 저작물로 인하여 발생하는 타인에 의한 권리 침해에 대하여 일체의 법적 책임을 지지 않음</li> <li>7. 소속대학의 협정기관에 저작물의 제공 및 인터넷 등 정보통신망을 이용한 저작물의 전송·출력을 허락함.</li> </ol> <p style="text-align: center;">동의여부 : 동의( ○ ) 반대(     )</p> <p style="text-align: center;">2009년 8월</p> <p style="text-align: center;">저작자: 심 성 례 (서명 또는 인)</p> <p style="text-align: center; font-size: 1.2em;"><b>조선대학교 총장 귀하</b></p> |  |     |          |     |    |