

2013年 8月
碩士學位論文

감마선 조사한 건조 수산물의
hydrocarbon류 분석

2013年
8月

碩士學位論文

감마선
조사한
건조
수산물의
hydrocarbon류
분석

朝鮮大學校 大學院

食品營養學科

崔 成 花

崔
成
花

감마선 조사한 건조 수산물의
hydrocarbon류 분석

Analysis of Gamma-Irradiation Induced
Hydrocarbons in Dried Marine Products

2013年 8月 23日

朝鮮大學校 大學院

食品營養學科

崔 成 花

감마선 조사한 건조 수산물의
hydrocarbon류 분석

指導教授 金 敬 洙

이 論文을 碩士學位 申請論文으로 提出함.

2013年 4月

朝鮮大學校 大學院

食品營養學科

崔 成 花

崔成花의 碩士學位論文을 認准함

委員長 朝鮮大學校 이 재 준 인

委 員 世界김치研究所 서 혜 영 인

委 員 朝鮮大學校 김 경 수 인

2013年 5月

朝鮮大學校 大學院

목 차

ABSTRACT	v
제 1 장 서 론	1
제 2 장 재료 및 방법	6
제 1 절 실험재료 및 기기	6
1. 실험재료	6
가. 시료의 준비	6
나. 감마선 조사	6
2. 분석시약	7
3. 분석기기	7
제 2 절 실험방법	8
1. 감마선 조사 시료의 지방 추출	8
가. Soxhlet 기기를 이용한 지방 추출	8
2. 감마선 조사에 의해 생성된 hydrocarbon류 분리	8
가. Florisil packed column을 이용한 hydrocarbon류 분리	8
나. Solid phase extraction cartridge를 이용한 hydrocarbon류의 분리	9
3. 감마선 조사에 의해 생성된 hydrocarbon류의 분석	10
가. GC/MS에 의한 hydrocarbon류의 분석	10
나. Hydrocarbon류의 정량	11
다. Hydrocarbon류의 Validation	12

4. SPSS에 의한 통계처리	15
제 3 장 실험결과 및 고찰	16
제 1 절 지방분해산물 분석	16
1. Hydrocarbon류 표준물질의 GC/MS 분석	16
2. Hydrocarbon류의 표준검량선 작성 및 회귀분석	20
3. Hydrocarbon류의 LOD, LOQ 및 회수율 분석	21
4. Hydrocarbon류의 정밀도 및 정확도 분석	23
제 2 절 건조 수산물의 감마선 조사에 의해 생성된 hydrocarbon류	24
1. Florisil packed column과 solid phase extraction cartridge 분리도 비교	24
2. Florisil packed column을 이용한 hydrocarbon류 분석	32
제 4 장 요약	45
참 고 문 헌	47

표 목 차

Table 1.	List of food items permitted to irradiation across the world	4
Table 2.	Approved irradiation dose limits for various food items in Korea	5
Table 3.	GC/MS operating conditions for identification of radiation-induced hydrocarbons	11
Table 4.	Fatty acids and their product hydrocarbons by irradiation	12
Table 5.	Retention time of hydrocarbons by GC/MS analysis	17
Table 6.	Regression analysis of hydrocarbons in gamma irradiated dry marine products	20
Table 7.	LOD and LOQ of hydrocarbon standard mixture	21
Table 8.	Recovery of spiking standard hydrocarbon mixture (10 $\mu\text{g/g}$) following separation by florisil packed column and solid phase extraction	22
Table 9.	Accuracy and precision by GC/MS	23
Table 10.	Comparison of concentrations of hydrocarbons induced by 5 kGy gamma irradiation of dry mussel following florisil packed column and solid phase extraction	26
Table 11.	Comparison of concentrations of hydrocarbons induced by 5 kGy gamma irradiation of dry filefish following florisil packed column and solid phase extraction	29
Table 12.	Concentrations of radiation-induced hydrocarbons by gamma irradiation of dry mussel following florisil extraction	34
Table 13.	Concentrations of radiation-induced hydrocarbons by gamma irradiation of dry filefish following florisil extraction	39
Table 14.	Concentrations of radiation-induced hydrocarbons by gamma irradiation of dry shrimp following florisil extraction	43

도 목 차

Figure 1.	A typical ^{60}Co commercial irradiation machine.	1
Figure 2.	Analysis scheme for radiation-induced hydrocarbons in irradiated dried marine products.	14
Figure 3.	Total ion chromatograms of hydrocarbon standard mixtures by GC/MS analysis.	17
Figure 4.	Mass fragments of standard hydrocarbons by GC/MS analysis.	18
Figure 5.	Comparison of chromatograms of hydrocarbons induced by 5 kGy gamma irradiation of dry mussel following florisil packed column and solid phase extraction.	26
Figure 6.	Graph showing comparison of hydrocarbons induced by 5 kGy gamma irradiation of dry mussel by florisil packed column and solid phase extraction.	27
Figure 7.	Comparison of chromatograms of hydrocarbons induced by 5 kGy gamma irradiation of dry filefish following florisil packed column and solid phase extraction.	29
Figure 8.	Graph showing comparison of hydrocarbons induced by 5 kGy gamma irradiation of dry filefish by florisil packed column and solid phase extraction.	30
Figure 9.	Comparison of hydrocarbons from control, 5 and 10 kGy gamma ray irradiated dry mussel samples following florisil extraction.	33
Figure 10.	Graphical view of radiation-induced hydrocarbons by gamma irradiation of dry mussel following florisil extraction.	35
Figure 11.	Comparison of hydrocarbons from control, 5 and 10 kGy gamma ray irradiated dry filefish samples following florisil extraction.	38
Figure 12.	Graphical view of radiation-induced hydrocarbons by gamma irradiation of dry filefish following florisil extraction.	40
Figure 13.	Comparison of hydrocarbons from control, 5 and 10 kGy gamma ray irradiated dry shrimp samples following florisil extraction.	42
Figure 14.	Graphical view of radiation-induced hydrocarbons by gamma irradiation of dry shrimp following florisil extraction.	44

ABSTRACT

Analysis of Gamma-Irradiation Induced Hydrocarbons in Dried Marine Products

Choi, Sung Hwa

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

Graduate School of Natural Sciences

Department of Food and Nutrition, Chosun University

This study was aimed at analyzing the hydrocarbons induced by gamma irradiation of dried marine products (mussels, filefishes, shrimps). The samples were irradiated at 1, 3, 5, 7, 10 kGy doses of gamma-rays.

The fat content was extracted with n-hexane and the hydrocarbons were separated by both solid phase extraction and florisil packed column, and identified by gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS).

When triglycerides were irradiated, hydrocarbons formed from each fatty acid. Two types radiation-induced hydrocarbons was detected from dried marine products. First hydrocarbon type had one carbon less than parent fatty acid (C_{n-1}). Second types of hydrocarbons were having two carbons less than parent fatty acid and additional double bond formed at first carbon position (C_{n-2}).

The major detected hydrocarbons from all types of dried marine products analyzed were pentadecane ($C_{15:0}$) and 1-tetradecene ($C_{14:1}$) from the parent palmitic acid they contained. The ratio of hydrocarbons separated by florisil packed column was high compared to that by solid phase extraction cartridge. The concentration of C_{n-1} hydrocarbons products were found high than C_{n-2} hydrocarbons. Therefore, it was concluded that the detected hydrocarbons could be good marker compounds to determine the irradiated and non-irradiated dried marine products.

제 1 장 서 론

생활수준의 질적 향상과 사회적 환경의 변화로 식품의 위생 및 안전에 관한 관심이 고조되고 있다. 이에 따라 해충 구제를 위한 화학훈증제(ethylene dibromide, methyl bromide, ethylene oxide, phosphine)나 발아억제제(maleic hydrazide, propham, chloroprotham) 등의 처리가 규제되면서(1, 2) 이들의 대체 방안으로써 방사선 조사기법의 이용도가 증가되고 있다(3). 방사선 에너지는 저준위 선량에 의해서도 식품의 해충(알, 애벌레, 번데기, 성충)의 방제는 물론 병원성 미생물의 사멸이 가능하므로 농식품 교역 시 검역유기체의 관리기술로서 활용가능성이 높아지고 있다(4, 5).

식품의 방사선 조사에 주로 이용되는 방사선의 종류는 방사성동위원소 ^{60}Co 과 ^{137}Cs 로써, 방출되는 γ -선과 기계적으로 발생하는 5 MeV 이하의 X선 및 전자가속기에서 발생하는 10 MeV 이하의 전자선으로 한정되어 있다. ^{60}Co γ -선은 실제로 선원 생산, 투과성, 균일한 처리성, 연속공정 등의 특징을 지니고 있어 식품조사 선원으로 가장 광범위하게 사용되고 있다(6).

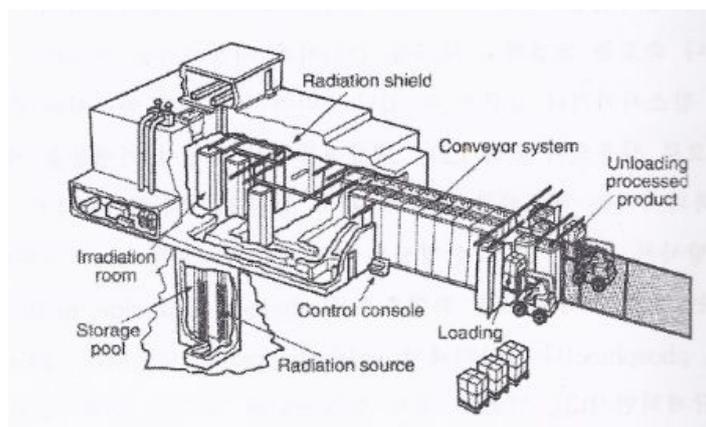


Fig. 1. A typical ^{60}Co commercial irradiation machine.

국내에서는 87, 88, 91, 95, 04년 등 5차에 걸쳐서 감자, 양파, 마늘, 밤, 생버섯 등 신선식품류를 비롯하여 건조 식육, 어패류분말, 장류분말, 진분, 인삼제품류, 건조채소류 26개 등의 제품에 대하여 감마선 조사를 확대, 허가하고 있으며(7), 최저 0.15 kGy에서부터 최고 10 kGy까지의 ^{60}Co 감마선 조사가 허용되어 있다. 또한 일단 조

사한 식품에 대해서는 다시 조사하여서는 아니 되며, 조사식품은 포장 되어 방사선 조사여부를 표시하도록 규정되어 있다(8).

현재 국내·외 방사선 조사가 허용된 품목 수를 Table 1에 나타내었으며, 허가 목적과 허용 선량을 Table 2에 나타내었다.

지난 50여 년간 국제기구 및 선진국의 주도하에 방사선 조사처리에 의하여 얻을 수 있는 유용성, 식품의 안전성, 영양학적 측면으로 체계적인 연구가 수행되었다(9, 10). 1940년대 식품 방사선 조사의 원리가 발견된 이후로 1950년대 선진국에서 식품을 대상으로 하는 이온화 조사에 대한 적용연구가 본격적으로 시작되었으며, 1950년대 후반에는 부분적으로 우주선 식품을 대상으로 식품조사가 이루어졌다. 1960년대 유럽을 중심으로 세계 60여 개국에서 식품 조사 이용 및 조사식품 검지법에 대한 연구가 시작되었으며, 1961년에는 IAEA, FAO, WHO가 공동으로 조사식품의 건전성 평가를 위한 회의를 최초로 개최하여 방사선 조사식품 공동전문가위원회(Joint Expert Committee on the Wholesomeness of Irradiated Foods)를 설치하기로 하였다(7, 11). 1980년대 방사선 조사식품의 안전성이 인정되어 방사선 조사식품 공동전문가위원회(JECFI)는 “평균 10 kGy 이하로 조사된 모든 식품은 독성학적으로 안전하며 영양학적, 미생물학적으로도 문제가 되지 않는다”고 발표하였다(12). JECFI는 1990년대 이후로도 10 kGy 이상의 고선량 조사식품에서도 방사선 조사에 대한 안전성과 건전성을 나타낸다는 보고서를 발표하여(13, 14), 어떠한 선량으로 조사된 식품일지라도 영양학적으로 안정하다고 하였다(15). 이런 결과를 토대로 Codex 식품규격위원회는 방사선 조사식품 및 처리시설에 대한 Codex 일반 규격 및 운영체제를 권장하고 있으며, 조사식품의 상업적 생산 및 국제 교역 등 그 활용도를 확대해 가고 있다(16).

이렇게 방사선 조사의 활용성이 국제적으로 인식되고, 소비자들 또한 조사식품에 대한 인지도 및 이해도가 높아지고 있기는 하지만 방사선 조사식품이라 하면 방사능을 함유한 식품, 핵무기 등을 떠올려 거부감을 가지고 있어, 이런 소비자의 부정적인 반응을 염려하여 방사선 조사 여부의 표기를 하지 않는 경우가 많다(17). 따라서 방사선 조사식품에 대해 구체적인 이해 및 재인식이 필요하고 소비자에게 조사식품과 비조사식품에 대한 선택성을 부여하기 위하여 방사선 조사여부를 확인할 수 있는 검지방범 연구가 필요하다.

지방을 함유한 식품의 경우, 방사선 조사에 의해 생성되는 hydrocarbon류와

2-Alkylcyclobutanone류의 분석이 방사선 조사여부를 판별하는 가장 유망한 화학적 방법으로 제시되고 있다(18). Hydrocarbon류는 모지방산(C_n)으로부터 탄소수 하나가 적은 C_{n-1} hydrocarbon류와 두 개가 적으면서 그 위치에 이중결합이 생성되는 C_{n-2} hydrocarbon류가 생성된다(19). 이들 화합물의 조성은 지방산 조성을 안다면 어느 정도 예견할 수 있다고 Nawar등에 의해 처음으로 밝혀졌다(20-24). 2-Alkylcyclobutanone류는 지방산이나 triglyceride의 carbonyl기에 존재하는 산소로부터 전자 손실이 일어난 뒤, 모 지방산과 동일한 탄소수를 가지면서 C_2 의 위치에 alkyl기를 가진 cyclic 화합물로서 60 kGy로 조사시킨 triglycerides를 이용해서 처음으로 LeTellier 등에 의해 밝혀졌으며(20), 최근에는 Handel과 Nawar(21)가 500 kGy 선량으로 조사된 합성 phospholipid류와 2-alkylcyclobutanone류가 지방 함유 식품의 방사선 조사에 의해 생성된다(21-27)고 보고된 이후 이에 대한 연구들이 계속 진행되고 있으나, 아직까지 각 시료마다 적용할 수 있는 체계화된 분석 data는 부족한 실정이다.

따라서 본 연구는 건조수산물에 감마선을 조사한 후 hydrocarbon류 함량을 분석하여 감마선 조사 여부를 판별하고자 시행하였다.

Table 1. List of food items permitted to irradiation across the world

Country	Food item No.	Country	Food item No.
Belgium	10	Turkey	92
Brazil	16	Syria	16
Canada	7	Thailand	26
Chile	18	Russia	52
China	22	Argentina	13
Denmark	2	England	51
France	38	USA	56
Hungary	13	Yugoslavia	23
Czech	2	Japan	1
India	23	Vietnam	5
Israel	42	Bulgaria	18
Italy	2	Indonesia	22
Mexico	102	Philippines	3
Netherlands	20	Spain	2
South Africa	80	Korea	26

Table 2. Approved irradiation dose limits for various food items in Korea

Food/Product	Dose max.(kGy)
Potatoes, onions and garlic	0.15
Chestnuts	0.25
Fresh and dried mushrooms	1
Starch for spiced food	5
Dried meat, fish and shellfish powder for processed food ingredients	7
Soybean paste powder, red pepper paste powder and soy sauce powder	7
Dried vegetables for processed food ingredients	7
Yeast powder and enzyme preparations	7
Aloe powder	7
Ginseng products	7
Sterile meals for hospital patients	10
Spices and dried vegetable seasonings	10

제 2 장 재료 및 방법

제 1 절 실험재료 및 기기

1. 실험재료

가. 시료의 준비

본 시험에 사용한 시료는 건조 홍합 (*Mytilus coruscus*), 건조 쥐치 (*Thread sail filefish*), 건조 새우 (*Penaeus aztecus*)로서, 수산물 중 대표적인 패류, 어류, 갑각류를 대상으로 가장 소비가 많은 식품을 선택하여 시료로 사용하였다.

시험에 사용한 건조수산물은 광주광역시 각화동에 위치한 농수산물 공판장에서 국내산을 구입하여 감마선 조사 후 실험에 사용하였다.

나. 감마선 조사

시험에 사용한 건조수산물은 정읍 한국원자력 연구원 방사선과학연구원에서 ^{60}Co 감마선 조사시설(선원 10만 Ci, IR-79, Nordion International Ltd., Ontario, Canada, 100 kCi)을 이용하여 시간당 2.5 kGy의 선량률로 각각 1, 3, 5, 7 및 10 kGy의 총 흡수선량이 되도록 조사하였으며 흡수선량의 오차는 ± 0.02 kGy이었다. 이때 흡수선량은 Cellulose triacetate(CTA) dosimeter로 확인 후 실험에 사용하였다.

2. 분석시약

본 연구에 사용한 모든 시약 및 hydrocarbon류의 standard는 미국 Sigma사와 독일 TeLA사로부터 구입하였으며, 지방추출 및 chromatography에 사용한 n-hexane등 유기용매는 HPLC grade용으로 구입하여, 이를 다시 wire spiral packed double distilling (Normschliff Geragtebau, Germany) 장치로 재증류한 것을 사용하였다. Florisil (60~100 mesh)은 Fisher Scientific(USA) 제품을 구입하여 55 0°C 회화로에서 하룻저녁 태운 뒤 desiccator에서 방냉한 후, 3% 물을 가하여 12시간 이상 방치 후 불활성화 시켜 충전제로 사용하였다.

3. 분석기기

가. 감마선 조사 : 한국원자력연구소 내 ^{60}Co 감마선 조사시설

나. 유기용매증류장치 : Wire spiral packed double distilling apparatus
(Normschliff, Wertheim, Germany)

다. Soxhlet

라. Centrifuge : Centrikon T-324 (Kontron Instrument, Italy)

마. Evaporator : Rotary vacuum evaporator (Büchi)

바. Gas chromatography/Mass spectrometer : Shimadzu GC/MS QP-5050
equipped (Shimadzu, Japan)

사. Capillary column : DB-5

(J&W, 30 m \times 0.32 mm i.d., 0.25 μm film thickness, Folsom, CA)

제 2 절 실험방법

1. 감마선 조사 시료의 지방 추출

가. Soxhlet 기기를 이용한 감마선 조사된 건조 수산물의 지방추출

조사선량별로 시료 10 g과 Na_2SO_4 를 혼합하여 다공성 thimble에 넣고 soxhlet장치에서 약 50 mL의 추출용매 n-hexane을 가하여 지방을 추출하였다. 추출용액은 rotary vacuum evaporator를 이용하여 농축시킨 뒤 N_2 gas를 이용하여 다시한번 농축한 후 -18°C 에 저장하여 실험 시료로 사용하였다.

2. 감마선 조사에 의해 생성된 hydrocarbon류의 분리

가. Florisil packed column에 의한 hydrocarbon류의 분리

(1) Florisil의 불활성화

감마선 조사된 시료에서 추출한 지방으로부터 hydrocarbon류를 분리하기 위하여 florisil packed column chromatography를 수행하였다.

Florisil은 550°C 회화로에서 하루저녁 회화시켜 오염물을 제거하고 사용하기 전 130°C 에서 5시간 이상 다시 탈수하여 dessicator에서 방냉한 후 hydrocarbon류를 분리하기 위해 3%(w/w)의 증류수를 가하여 균질화한 뒤 암소에 12시간 방치하여 불활성화된 florisil을 충전제로 사용하였다.

(2) Hydrocarbon류의 분리

3% 증류수로 불활성화시킨 florisil 25 g을 200×20 mm chromatography column에 충전한 후, 재증류한 n-hexane을 용리용매로 하여 3 mL/min의 유속으로 conditioning 하였다. 감마선 조사시료에서 추출된 지방 1 g에 정량분석을 위해

internal standard로 n-eicosane (4 $\mu\text{g}/\text{mL}$ n-hexane) 1 mL을 가한 후 30 mL n-hexane을 용리용매로 하여 3 mL/min의 유속으로 hydrocarbon류를 분리하였다. 용리용매는 rotary vacuum evaporator를 이용하여 2 mL까지 농축한 후 N_2 gas기류 하에서 0.5 mL까지 농축하여 GC/MS 분석시료로 사용하였다.

나. Solid phase extraction cartridge를 이용한 hydrocarbon류의 분리

Florisil 10 g이 충전된 solid phase extraction cartridge에 3차 증류한 n-hexane 50 mL로 conditioning 한 후, internal standard n-eicosane 4 ppm 농도의 1 mL와 추출한 지방 1 g의 혼합용액을 주입하였다. 용리용매 n-hexane 30 mL로 분리한 후 evaporator에서 2 mL까지 용매를 제거하고 N_2 gas 기류 하에서 0.5 mL까지 농축한 후 GC/MS 기기의 분석시료로 사용하였다(28).

3. 감마선 조사에 의해 생성된 hydrocarbon류의 분석

가. GC/MS에 의한 hydrocarbon류의 분석

Hydrocarbon류의 질량분석에 사용한 기기는 Shimadzu사 GC/MS QP-5050을 사용하였으며, 시료의 이온화는 electron impact ionization(EI) 방법으로 행하였다. GC/MS 분석조건은 ionization voltage를 70 eV로 하였고, capillary column은 DB-5 (30 m × 0.32 mm id., 0.25 um film thickness)를 이용하였다. 온도 program은 60°C 에서 170°C까지 25°C/min 속도로, 205°C까지 2°C/min 속도로 승온 시키고 다시 10°C /min 속도로 270°C까지 승온 시켰으며, injector와 detector의 온도는 각각 250°C, 200°C 이었다. Carrier gas는 helium을 사용하였고, 유속은 2.0 mL/min으로 하여 분석하였다. 시료는 1 μ l를 주입하였고 split ratio는 1:20으로 하여 처음 2분 동안 splitless하였다. Hydrocarbon류는 total ionization chromatogram(TIC)에 분리된 각 peak과 standard물질의 retention time 및 mass spectrum을 비교하여 확인하였으며, internal standard를 이용하여 hydrocarbon류의 생성량을 정량하였다.

Table 3. GC/MS operating conditions for identification of radiation-induced hydrocarbons

Column	DB-5(30 m × 0.32 mm i.d., 0.25 μm filmthickness)
Carrier gas	Helium(2.0 mL/min)
Temp. program	60°C-25°C/min-170°C-2°C/min-205°C-10°C/min-270°C
Injector	250°C, split ratio 1:20(0~2 min splitless)
Temperature	Ion source and interface 250°C
Ionization	Electron impact ionization(EI)
Ionization voltage	70 eV
Mass range(<i>m/z</i>)	40~350
Injection volume	1 μℓ

나. Hydrocarbon류의 정량

Total ionization chromatogram(TIC)에 분리된 각 peak의 성분분석은 mass spectrum과의 일치 및 표준물질인 1-dodecene(C_{12:1}) 1-tetradecene(C_{14:1}), pentadecane(C_{15:0}), 1-hexadecene(C_{16:1}), 1,7-hexadecadiene(C_{16:2}), hexadecane(C_{16:0}), 8-heptadecene(C_{17:1}), heptadecane(C_{17:0})의 mass spectrum 및 retention time을 비교하여 확인하였으며, internal standard로써 첨가된 n-eicosane을 이용하여 정량하였다.

Table 4. Fatty acids and their product hydrocarbons by irradiation

Fatty acids	Hydrocarbons	
	C _{n-1}	C _{n-2}
Myristic acid	Tridecane (C _{13:0})	1-Dodecene (C _{12:1})
Palmitic acid	Pentadecane (C _{15:0})	1-Tetradecene (C _{14:1})
Stearic acid	Heptadecane (C _{17:0})	1-Hexadecene (C _{16:1})
Oleic acid	8-Heptadecene (C _{17:1})	1,7-Hexadecadiene(C _{16:2})

다. Hydrocarbon류의 Validation

(1) Hydrocarbon류의 검량식 및 상관계수

감마선 조사에 의해 유도된 hydrocarbon류의 정량분석을 위하여 표준물질 1-dodecene(C_{12:1}), 1-tetradecene(C_{14:1}), pentadecane(C_{15:0}), 1,7-hexadecadiene(C_{16:2}), 1-hexadecene(C_{16:1}), hexadecane(C_{16:0}), 8-heptadecene (C_{17:1}), heptadecane(C_{17:0})을 0.1, 0.5, 1, 2, 5 그리고 10 µg/g의 농도로 검량선을 작성하였고, 각각 표준물질의 직선상관계수를 측정하였다.

(2) LOD, LOQ 및 회수율 조사

표준품을 이용하여 검출한계(LOD)와 정량한계(LOQ)를 측정하였다. LOD는 10회 반복 측정하여 표준편차를 3배 이상으로 하여 LOD 값을 구하였으며, LOQ는 표준편차의 10배 이상으로 하고 정밀성이 20% 이하, 정확성이 80~120%인 조건을 만족하는 농도로 하여 정하였다. 표준용액으로 검량선을 작성하여 각 표준용액의 검출량을 측정하였으며, 회수율 측정은 실제 시료에 표준물질을 첨가한 후 측정하였다.

(3) 정밀도 및 정확도 조사

확립된 분석방법의 정밀도(Precision)와 정확도(Accuracy)를 측정하기 위하여 기지의 농도(XK)에서 정량한 농도(XQ)의 평균값을 기지의 농도로 나눈 비의 백분율로 나타냈으며, 정밀도는 농도별 반복측정에 대한 변이계수(Coefficient of variation, CV)으로 표현하였다.

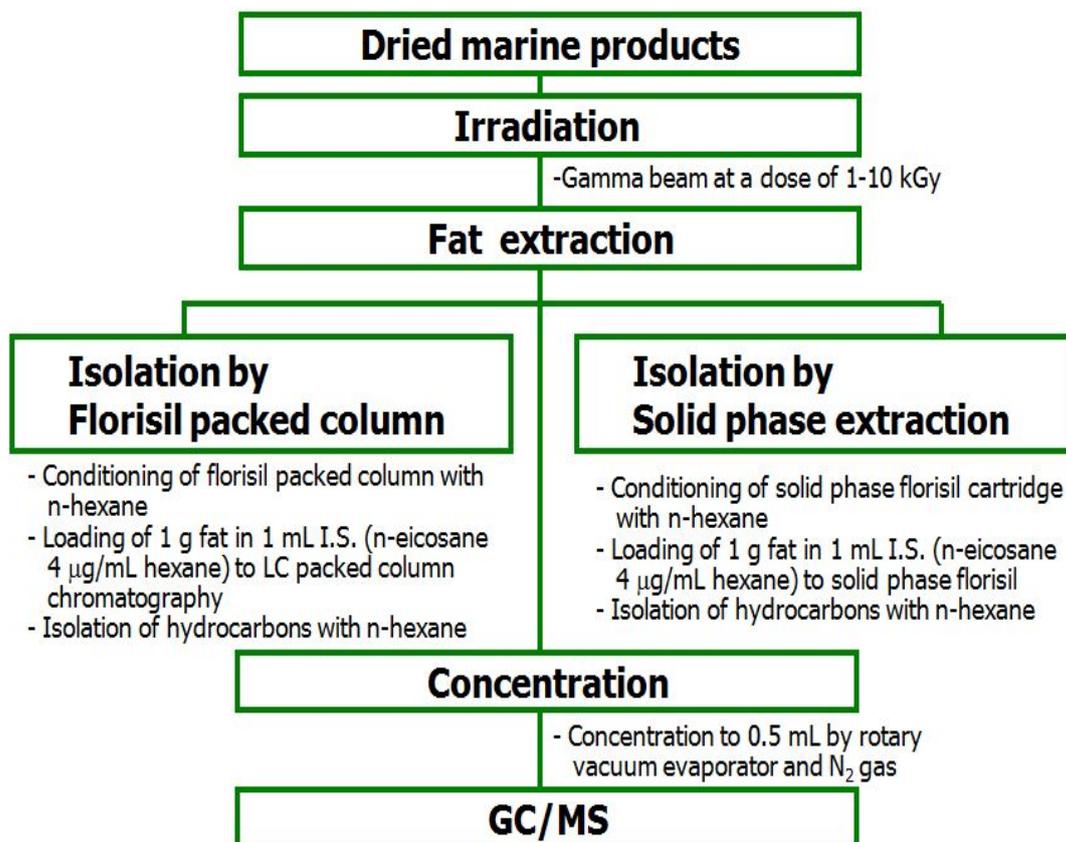


Fig. 2. Analysis scheme for radiation-induced hydrocarbons in irradiated dried marine products.

4. 통계처리

본 실험에서 얻어진 결과는 SPSS (Statistical Package for Social Science)를 이용하여 통계 분석하였다. 실험군당 평균 \pm 표준오차로 나타내었고, 통계적 유의성 검정은 일원배치 분산분석(one-way analysis of variance)을 한 후 $p < 0.05$ 수준에서 Tukey's test를 이용하여 상호 검정하였다.

제 3 장 실험결과 및 고찰

제 1 절 지방분해산물 분석

1. Hydrocarbon류 표준물질의 GC/MS 분석

가. GC/MS에 의한 hydrocarbon류 표준물질 분석

건조수산물의 감마선 조사에 의해 생성된 hydrocarbon류를 확인하기 위하여 myristic acid로부터 유도된 1-dodecene($C_{12:1}$), oleic acid($C_{18:1}$)로부터 유도되는 8-hetadecene($C_{17:1}$), 1,7-hexadecadiene($C_{16:2}$), palmitic acid($C_{16:0}$)로부터 유도되는 pentadecane($C_{15:0}$), 1-tetradecene($C_{14:1}$), stearic acid($C_{18:0}$)로부터 유도되는 hetadecane($C_{17:0}$), 1-hexadecene($C_{16:1}$), heptadecane($C_{17:0}$)의 표준물질을 정제된 n-hexane에 용해하여 조제한 후 GC/MS로 분석하였다(Fig. 3).

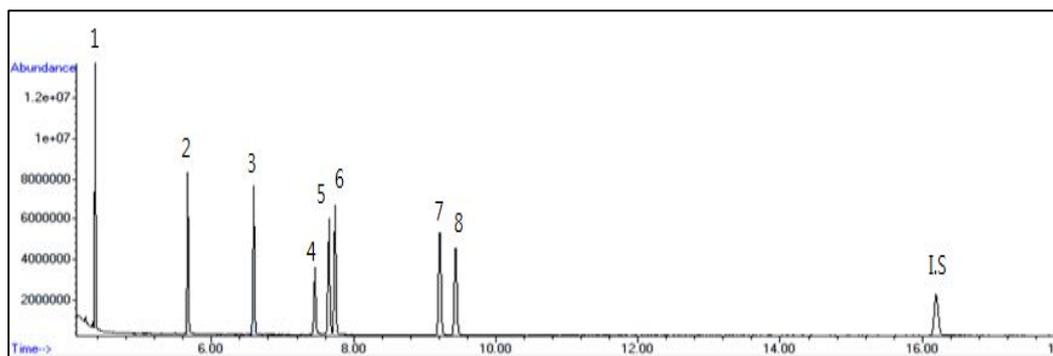


Fig. 3. Total ion chromatograms of hydrocarbon standard mixtures by GC/MS analysis.

Table 5. Retention time of hydrocarbons by GC/MS analysis

Peak No.	RT ¹⁾	MF ²⁾	Compounds name
1	4.36	C _{12:1(1)}	1-Dodecene
2	5.65	C _{14:1(1)}	1-Tetradecene
3	6.58	C _{15:0}	Pentadecane
4	7.42	C _{16:2(1,7)}	1,7-Hexadecadiene
5	7.60	C _{16:1(1)}	1-Hexadecene
6	7.63	C _{16:0}	Hexadecane
7	9.20	C _{17:1}	8-Heptadecene
8	9.41	C _{17:0}	Heptadecane
I.S	16.18	C _{20:0}	Eicosane

¹⁾ Retention time

²⁾ Molecular fomular

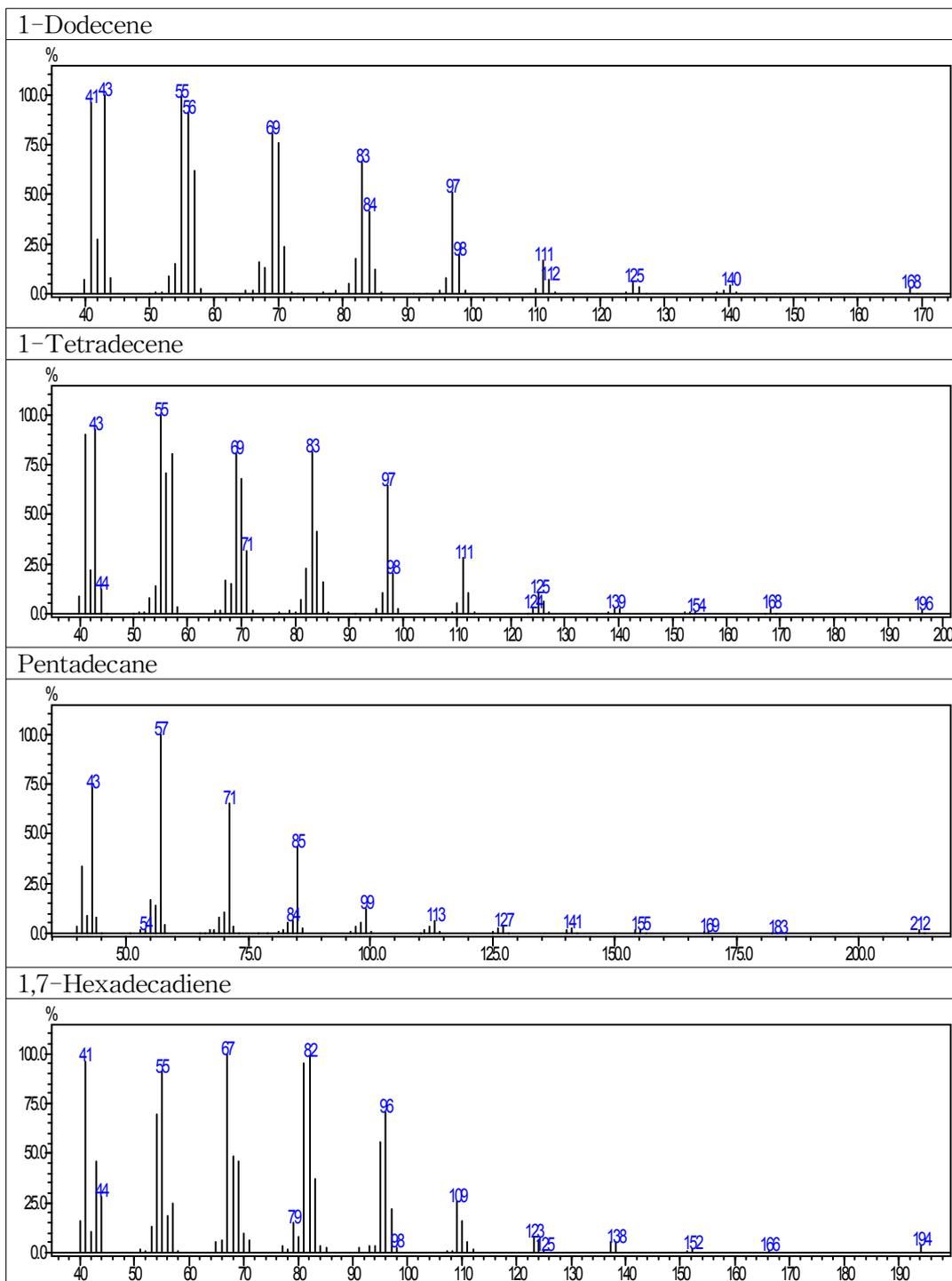


Fig. 4. Mass fragments of standard hydrocarbons by GC/MS analysis.

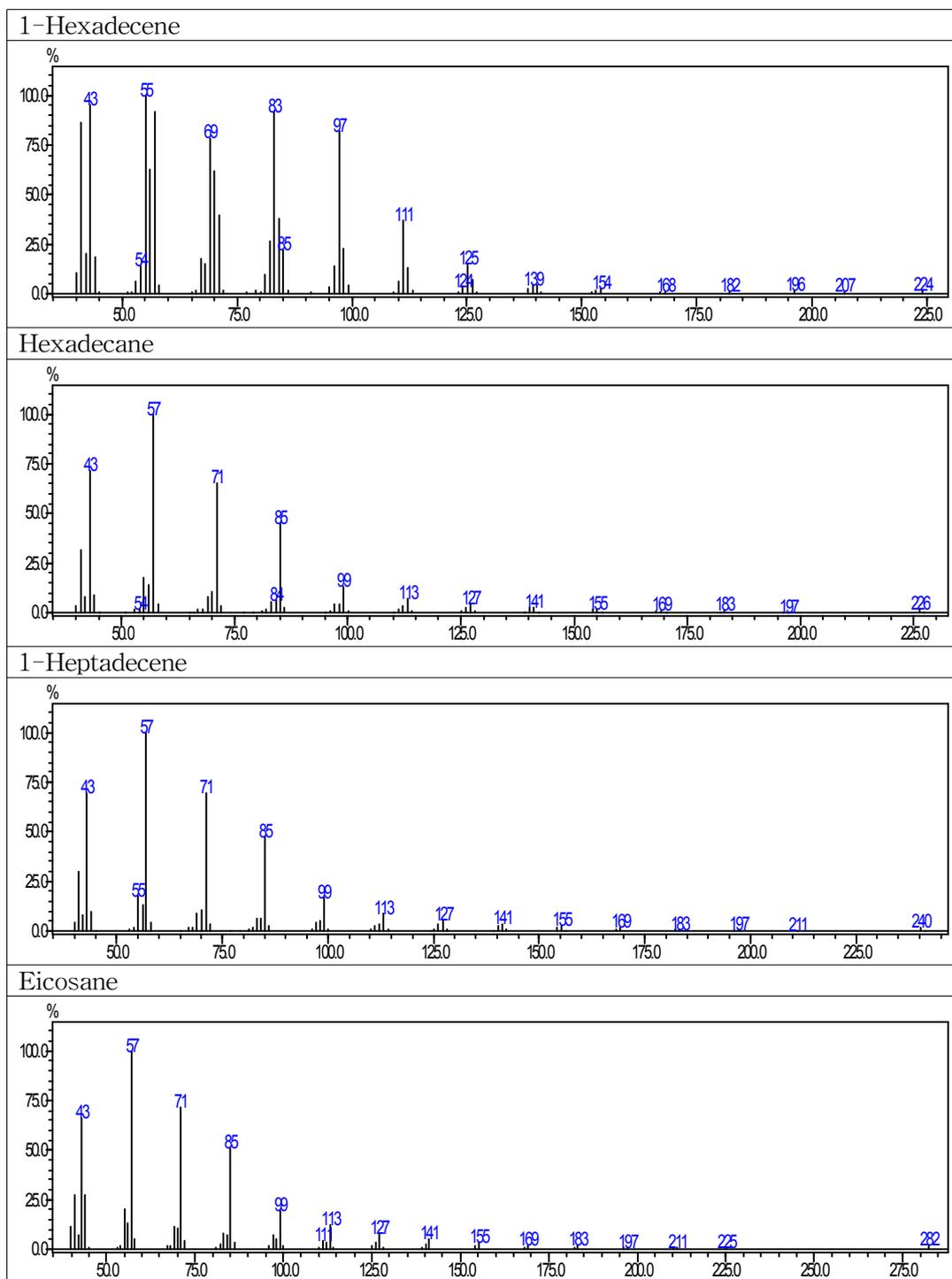


Fig. 4. continue.

2. Hydrocarbon류의 표준검량선 작성 및 회귀분석

감마선 조사에 의해 유도된 hydrocarbon류의 정량분석을 위하여 표준물질 1-dodecene(C_{12:1}), 1-tetradecene(C_{14:1}), pentadecane(C_{15:0}), 1,7-hexadecadiene(C_{16:2}), 1-hexadecene(C_{16:1}), hexadecane(C_{16:0}), heptadecane(C_{17:0}), 8-heptadecene (C_{17:1})을 0.1, 0.5, 1, 2, 5 그리고 10 $\mu\text{g/g}$ 을 각각 florisol packed column에 1 mL을 n-hexane 30 mL로 용리한 후 evaporator에서 2 mL까지 용매를 제거하고 N₂ gas 기류 하에서 0.5 mL까지 농축하여 GC/MS 분석하여 검량선 작성하였고 각각 표준물질의 직선상 관계수는 Table 6에 나타내었다. Regression coefficient (R²)는 0.97 이상으로 높은 상관성을 나타내었다.

Table 6. Regression analysis of hydrocarbons in gamma irradiated dry marine products

Hydrocarbons	Linear regression equation	R ^{2,1)}
C _{12:1}	$y^{2)} = 0.264 X^{3)} + 0.354$	0.99
C _{14:1}	$y = 0.762 X + 0.353$	0.93
C _{15:0}	$y = 0.385 X + 0.157$	0.99
C _{16:1}	$y = 0.051 X + 0.059$	0.97
C _{16:2}	$y = 0.636 X + 0.159$	0.99
C _{16:0}	$y = 0.093 X + 0.048$	0.99
C _{17:1}	$y = 0.645 X + 0.170$	0.99
C _{17:0}	$y = 0.741 X + 0.343$	0.98

¹⁾Regression coefficient

²⁾Concentration of hydrocarbons ($\mu\text{g/g}$ fat)

³⁾Irradiation dose (kGy)

3. Hydrocarbon류의 LOD, LOQ 및 회수율 분석

가. LOD, LOQ

표준품을 이용하여 LOD와 LOQ를 측정하였다. LOD는 10회 반복 측정하여 표준편차를 3배 이상으로 하여 LOD값을 구하였으며, LOQ는 표준편차의 10배 이상으로 하고 정밀성이 20% 이하, 정확성이 80~120%인 조건을 만족하는 농도로 하여 정하였다. 표준용액으로 검량선을 작성하여 각 표준용액의 검출량을 측정하였으며, 회수율 측정은 실제 시료에 표준물질을 첨가한 후 측정하였다.

감마선 조사에 의해 유도된 hydrocarbon류를 분석하기 위하여 나타낸 표준물질의 LOD와 LOQ는 Table 7과 같다.

Table 7. LOD and LOQ of hydrocarbon standard mixture

Compounds	LOD ($\mu\text{g/g}$)	LOQ ($\mu\text{g/g}$)
1-Tetradecene (C _{14:1})	0.01	0.03
Pentadecane (C _{15:0})	0.01	0.03
1-Hexadecene (C _{16:1})	0.05	0.15
1,7-Hexadecadiene (C _{16:2})	0.02	0.06
Hexadecane (C _{16:0})	0.01	0.03
8-Heptadecene (C _{17:1})	0.01	0.03
Heptadecane (C _{17:0})	0.02	0.06

¹⁾ S/N Ratio: signal to noise ratio.

나. 회수율

감마선 조사한 건조 수산물의 정확한 정량분석을 위하여 hydrocarbon류 표준물질 혼합용액 10 $\mu\text{g/g}$ 의 농도로 spiking하여 회수율 실험을 실시하였다. Florisil packed

column을 이용한 경우 91% 이상의 높은 회수율을 나타내었으며, solid phase extraction cartridge를 이용한 경우보다 더 높은 회수율을 나타내었다. 결과는 Table 8에 나타내었다.

Table 8. Recovery of spiking standard hydrocarbon mixture (10 µg/g) following separation by florisil packed column and solid phase extraction

(Unit : %)

	Florisil packed column	Solid phase extraction
C _{14:1}	93.64 ± 2.71 ¹⁾	89.15 ± 3.14
C _{15:0}	96.53 ± 3.89	81.84 ± 2.78
C _{16:2}	95.39 ± 2.15	93.47 ± 4.54
C _{16:1}	91.67 ± 2.43	89.98 ± 3.14
C _{16:0}	94.64 ± 3.67	91.42 ± 3.59
C _{17:1}	94.23 ± 3.67	93.32 ± 3.29
C _{17:0}	95.11 ± 4.66	85.59 ± 4.14

¹⁾Mean±SD (n = 5).

4. Hydrocarbon류의 정밀도 및 정확도 분석

확립된 hydrocarbon류 분석방법의 정밀도와 정확도를 측정하기 위하여 n-eicosane의 농도에서 정량한 농도의 평균값을 기지의 농도로 나눈 비의 백분율로 나타냈으며, 정밀도는 농도별 반복측정에 대한 변이계수로 표현하였다. Florisil packed column을 이용한 경우가 solid phase extraction cartridge를 이용한 경우보다 더 높은 정밀도와 정확도를 나타내었으며, 그 결과는 Table 9에 나타내었다.

Table 9. Accuracy and precision by GC/MS

(Unit: %)

Analyte	Precision (CV)	Accuracy
Florisil packed column	0.4 ± 0.3 ¹⁾	98.7 ± 2.54
Solid phase extraction	1.2 ± 0.6	92.4 ± 4.31

¹⁾Standard deviation(n = 5)

제 2 절 건조 수산물의 감마선 조사에 의해 생성된 hydrocarbon류

1. Florisil packed column과 solid phase extraction cartridge 분리도 비교

가. 건조 혼합

감마선 조사한 건조 혼합의 hydrocarbon류 분석을 위하여 florisil packed column과 solid phase extraction cartridge를 이용하여 분리도를 비교하였다.

5 kGy로 조사한 건조 혼합을 florisil packed column을 이용하여 분리할 경우 혼합의 주요 지방산인 palmitic acid로부터 유도된 C_{n-1} hydrocarbon인 pentadecane($C_{15:0}$)과 C_{n-2} hydrocarbon인 1-tetradecene($C_{14:1}$)이 7.18, 2.96 $\mu\text{g/g}$ 으로 확인되었으며, solid phase extraction를 이용하여 분리하였을 경우 4.10, 1.38 $\mu\text{g/g}$ 으로 확인되었다. 또한, florisil packed column을 이용하여 hydrocarbon류를 분리한 경우 oleic acid로부터 유도된 C_{n-1} hydrocarbon인 8-heptadecene($C_{17:1}$)과 C_{n-2} hydrocarbon인 1,7-hexadecadiene($C_{16:2}$)는 1.27, 1.39 $\mu\text{g/g}$ 으로 확인되었으며, stearic acid로부터 유도된 C_{n-1} hydrocarbon류인 heptadecane($C_{17:0}$)과 C_{n-2} hydrocarbon류인 1-hexadecene($C_{16:1}$)은 5.67, 2.82 $\mu\text{g/g}$ 로 확인되었다. Solid phase extraction를 이용하여 hydrocarbon류를 분리한 경우 oleic acid로부터 유도된 C_{n-1} hydrocarbon인 8-heptadecene($C_{17:1}$)과 C_{n-2} hydrocarbon인 1,7-hexadecadiene($C_{16:2}$)는 1.35, 1.22 $\mu\text{g/g}$ 으로 확인되었으며, stearic acid로부터 유도된 C_{n-1} hydrocarbon류인 heptadecane($C_{17:0}$)과 C_{n-2} hydrocarbon류인 1-hexadecene($C_{16:1}$)은 4.30, 2.63 $\mu\text{g/g}$ 으로 확인되었다.

전체적으로 Fig. 6와 같이 florisil packed column을 이용하여 hydrocarbon류를 분리한 것이 solid phase extraction cartridge를 이용하여 분리한 것보다 더 높은 함량의 hydrocarbon류가 분석되었다. 이는 지방산으로부터 hydrocarbon류 분리 방법에 따른 회수율에 의한 결과로 사료된다.

따라서, 감마선 조사한 건조 혼합의 hydrocarbon류 분석을 위하여 지방산으로부터

hydrocarbon류 분리시 solid phase extraction cartridge보다 florisil packed column
을 이용하여 분리하는 것이 더 유용할 것으로 판단된다.

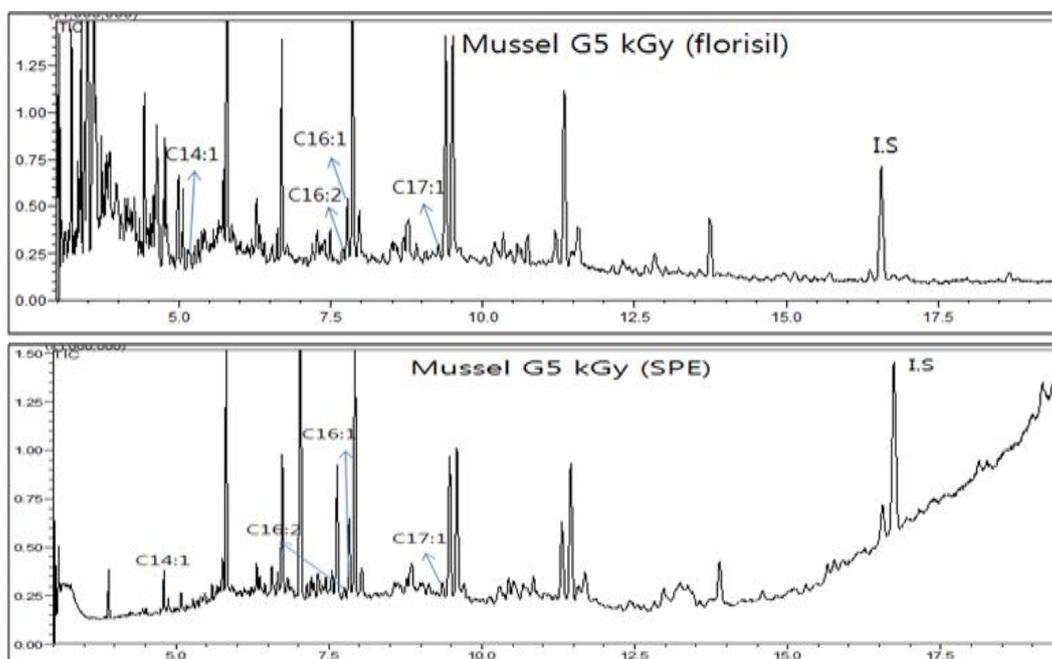


Fig. 5. Comparison of chromatograms of hydrocarbons induced by 5 kGy gamma irradiation of dry mussel following florisil packed column and solid phase extraction.

Table 10. Comparison of concentrations of hydrocarbons induced by 5 kGy gamma irradiation of dry mussel following florisil packed column and solid phase extraction

(Unit : $\mu\text{g/g}$)

Irradiation dose (5 kGy)	Palmitic acid (C _{16:0})		Oleic acid (C _{18:1})		Stearic acid (C _{18:0})	
	C _{15:0}	C _{14:1}	C _{17:1}	C _{16:2}	C _{17:0}	C _{16:1}
Florisil packed column	7.18	2.96	1.27	1.39	5.67	2.82
Solid phase extraction	4.10	1.38	1.35	1.22	4.30	2.63

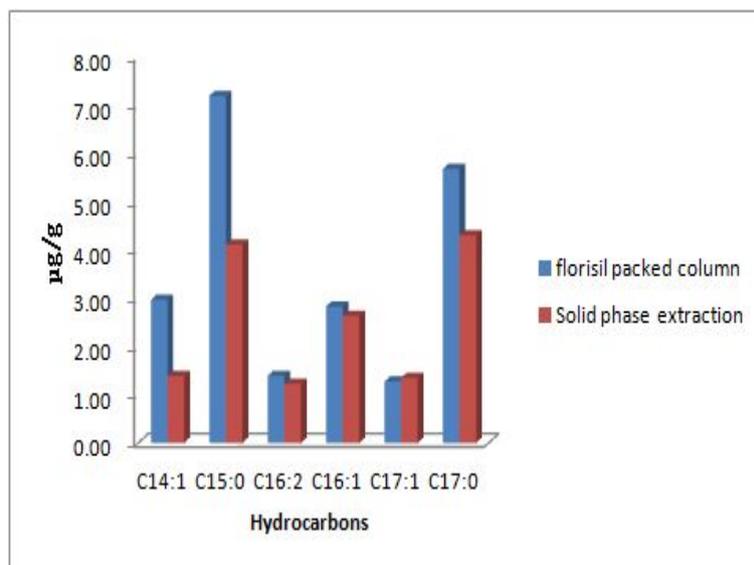


Fig. 6. Graph showing comparison of hydrocarbons induced by 5 kGy gamma irradiation of dry mussel by florisil packed column and solid phase extraction.

나. 건조 쥐치

감마선 조사한 건조 쥐치의 hydrocarbon류 분석을 위하여 florisil packed column 과 solid phase extraction cartridge를 이용하여 분리도를 비교하였다.

5 kGy로 조사한 건조 쥐치를 florisil packed column을 이용하여 분리할 경우 palmitic acid로부터 유도된 C_{n-1} hydrocarbon인 pentadecane($C_{15:0}$)과 C_{n-2} hydrocarbon인 1-tetradecene($C_{14:1}$)이 39.65, 4.26 $\mu\text{g/g}$ 으로 확인되었으며, solid phase extraction를 이용하여 분리하였을 경우 23.40, 2.56 $\mu\text{g/g}$ 으로 확인되었다. 또한, florisil packed column을 이용하여 hydrocarbon류를 분리한 경우 oleic acid로부터 유도된 C_{n-1} hydrocarbon인 8-heptadecene($C_{17:1}$)과 C_{n-2} hydrocarbon인 1,7-hexadecadiene($C_{16:2}$)는 4.21, 1.43 $\mu\text{g/g}$ 으로 확인되었으며, stearic acid로부터 유도된 C_{n-1} hydrocarbon류인 heptadecane($C_{17:0}$)과 C_{n-2} hydrocarbon류인 1-hexadecene($C_{16:1}$)은 18.35, 4.01 $\mu\text{g/g}$ 로 확인되었다. Solid phase extraction를 이용하여 hydrocarbon류를 분리한 경우 oleic acid로부터 유도된 C_{n-1} hydrocarbon인 8-heptadecene($C_{17:1}$)과 C_{n-2} hydrocarbon인 1,7-hexadecadiene($C_{16:2}$)는 2.14, 1.34 $\mu\text{g/g}$ 으로 확인되었으며, stearic acid로부터 유도된 C_{n-1} hydrocarbon류인 heptadecane($C_{17:0}$)과 C_{n-2} hydrocarbon류인 1-hexadecene($C_{16:1}$)은 11.31, 3.97 $\mu\text{g/g}$ 으로 확인되었다. 이는 Kim 등(42)의 방사선 조사한 식품의 효과적인 관리방안 연구와 유사한 결과를 나타내었다.

위의 감마선 조사한 홍합에서와 같이 전체적으로 Fig. 8와 같이 florisil packed column을 이용하여 hydrocarbon류를 분리한 것이 solid phase extraction cartridge를 이용하여 분리한 것보다 더 높은 함량의 hydrocarbon류가 분석되었으며, 이는 지방산으로부터 hydrocarbon류 분리 방법에 따른 회수율에 의한 결과로 사료된다.

따라서, 감마선 조사한 건조 쥐치의 hydrocarbon류 분석을 위하여 지방산으로부터 hydrocarbon류 분리 시 solid phase extraction cartridge보다 florisil packed column을 이용하여 분리하는 것이 더 유용할 것으로 판단된다.

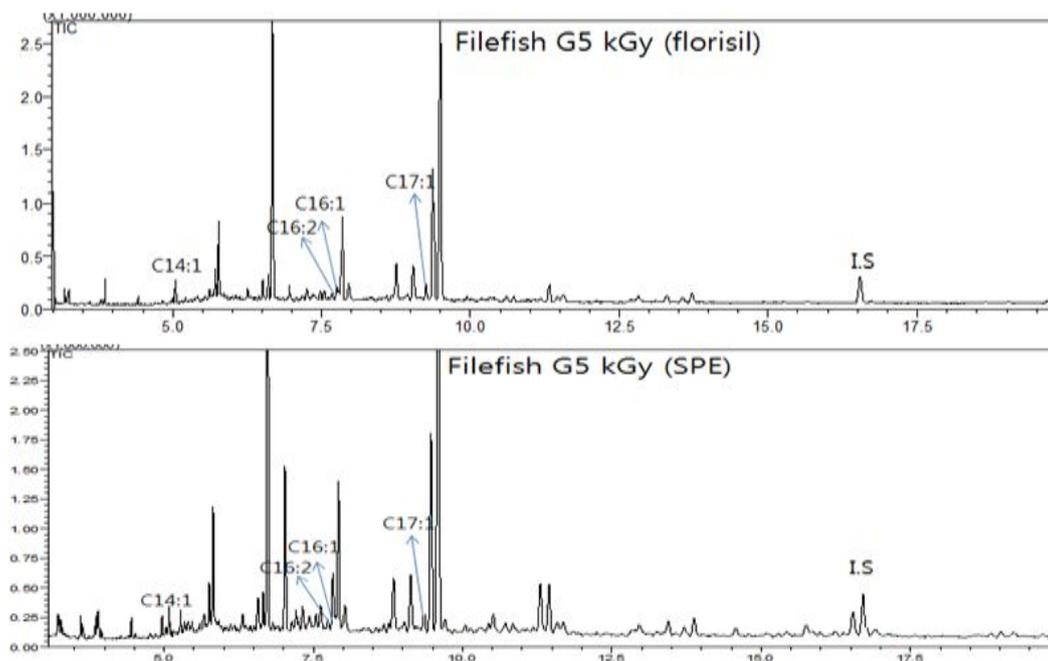


Fig. 7. Comparison of chromatograms of hydrocarbons induced by 5 kGy gamma irradiation of dry filefish following florisil packed column and solid phase extraction.

Table 11. Comparison of concentrations of hydrocarbons induced by 5 kGy gamma irradiation of dry filefish following florisil packed column and solid phase extraction

(Unit : $\mu\text{g/g}$)

Irradiation dose (5 kGy)	Palmitic acid (C _{16:0})		Oleic acid (C _{18:1})		Stearic acid (C _{18:0})	
	C _{15:0}	C _{14:1}	C _{17:1}	C _{16:2}	C _{17:0}	C _{16:1}
Florisil packed column	39.65	4.26	4.21	1.43	18.35	4.01
Solid phase extraction	23.40	2.56	2.14	1.34	11.31	3.97

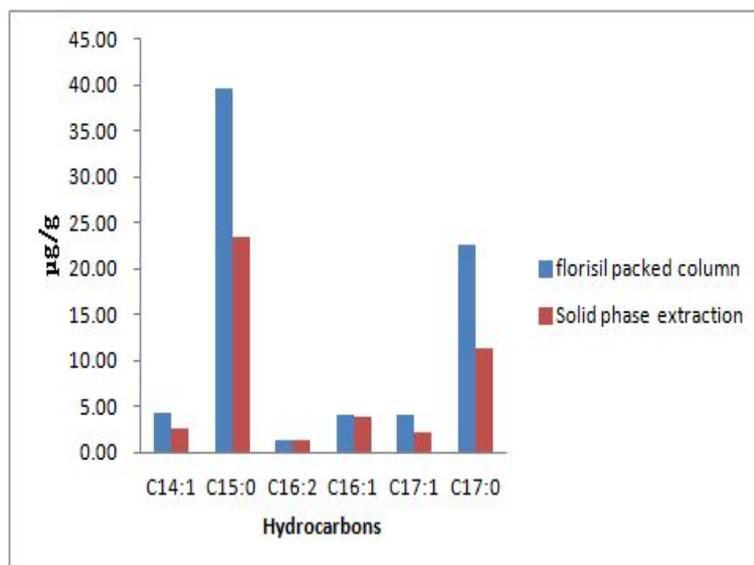


Fig. 8. Graph showing comparison of hydrocarbons induced by 5 kGy gamma irradiation of dry filefish by florisil packed column and solid phase extraction.

다. Florisil packed column과 solid phase extraction cartridge 분리도 비교

감마선 조사한 건조 수산물에서의 hydrocarbon류를 분석하기 위하여 florisil packed column과 solid phase extraction cartridge를 이용하여 분리한 후, GC/MS로 분석하였다.

건조 홍합과 건조 쥐치의 경우 florisil packed column을 이용하여 hydrocarbon류를 분리하였을 경우 solid phase extraction cartridge를 이용하여 분리한 것보다 더 높은 함량의 hydrocarbon류가 검출되었다. 이는 florisil packed column과 solid phase extraction cartridge를 이용하여 회수율 실험 결과 florisil packed column을 이용하여 실험 한 경우 solid phase extraction cartridge를 이용하여 실험하였을 때 보다 높은 함량의 회수율이 확인되어, florisil packed column을 이용하여 분리한 hydrocarbon류 함량이 높음을 확인하였다.

따라서, 건조 홍합과 건조 쥐치의 경우 solid phase extraction cartridge를 이용하여 hydrocarbon류를 분리하는 것보다 florisil packed column을 이용하여 hydrocarbon류를 분리하는 것이 더 유용할 것으로 판단된다.

2. Florisil packed column을 이용한 hydrocarbon류 분석

가. 건조 혼합

혼합에는 palmitic acid가 33.33%, palmitoleic acid가 10.28%, oleic acid와 stearic acid가 각각 8.41, 7.48%로 함유 되어있다(35). Palmitoleic acid에서 유도된 hydrocarbon류는 표준품의 부재로 정량할 수 없었다.

비조사 건조 혼합과 5, 10 kGy로 조사한 건조 혼합의 chromatogram을 Fig. 9에 나타내었고, hydrocarbon류의 함량은 Table 12에 나타내었다.

Palmitic acid로부터 유도된 C_{n-1} hydrocarbon인 pentadecane($C_{15:0}$)과 C_{n-2} hydrocarbon인 1-tetradecene($C_{14:1}$)은 다른 hydrocarbon류 보다 상대적으로 많은 함량이 확인되었으며, pentadecane($C_{15:0}$)과 1-tetradecene($C_{14:1}$)의 비는 2.58로 확인되었다. Pentadecane($C_{15:0}$)과 1-tetradecene($C_{14:1}$)의 regression coefficient (R^2)는 0.88, 0.82로 나타났으며, 감마선 조사선량이 증가할수록 hydrocarbon류의 생성량이 유의적으로 증가함을 확인하였다. Palmitic acid 다음으로 stearic acid로부터 유도된 C_{n-1} hydrocarbon인 heptadecane($C_{17:0}$)과 C_{n-2} hydrocarbon인 1-hexadecene($C_{16:1}$)이 많은 함량 검출되었는데, heptadecane($C_{17:0}$)과 1-hexadecene($C_{16:1}$)의 regression coefficient (R^2)가 각각 0.90, 0.85로 확인되어 조사 선량별 hydrocarbon류 생성량이 증가하는 경향을 보였다. Heptadecane($C_{17:0}$)과 1-hexadecene($C_{16:1}$)의 비는 2.00이었다. Oleic acid로부터 유도된 C_{n-1} hydrocarbon인 8-heptadecene($C_{17:1}$)과 C_{n-2} hydrocarbon인 1,7-hexadecadiene($C_{16:2}$)의 regression coefficient (R^2)는 각각 0.93, 0.94로 확인되었으며 감마선 조사 선량이 증가 할수록 hydrocarbon류 생성량도 유의적으로 증가함을 확인하였다. 8-heptadecene($C_{17:1}$)과 1,7-hexadecadiene($C_{16:2}$)의 비는 1.00으로 비슷한 수준으로 검출되었다.

전체적으로 감마선 조사한 건조 혼합의 경우 C_{n-1}/C_{n-2} hydrocarbon류 비가 1.86으로 C_{n-1} hydrocarbon류 생성량이 C_{n-2} hydrocarbon류 생성량보다 높음을 확인하였다. 조사 선량과 hydrocarbon류 생성량의 유의적 경향은 Lee 등(36)의 건조 혼합의 방사선 조사 유무 판별을 위한 hydrocarbon류 연구결과와 유사한 경향을 보였다.

감마선 조사한 건조 혼합은 palmitic acid로부터 유도된 pentadecane($C_{15:0}$)과 1-tetradecene($C_{14:1}$)이 가장 높은 함량 확인되었으나, palmitic acid로부터 유도된

1-tetradecene($C_{14:1}$)의 경우 5, 7 kGy에서 비슷한 함량으로 검출되어, 감마선 조사 판별 마커로는 이용이 가능하지만 흡수선량 추정을 위한 방법으로는 oleic acid로부터 유도된 C_{n-1} hydrocarbon인 8-heptadecene($C_{17:1}$)과 C_{n-2} hydrocarbon인 1,7-hexadecadiene($C_{16:2}$)을 이용함이 타당하다고 사료된다. 감마선 조사한 건조 홍합의 hydrocarbon류는 비조사 시료에서는 검출되지 않았으며 1 kGy 이상으로 조사된 모든 시료에서 hydrocarbon류가 검출되었다.

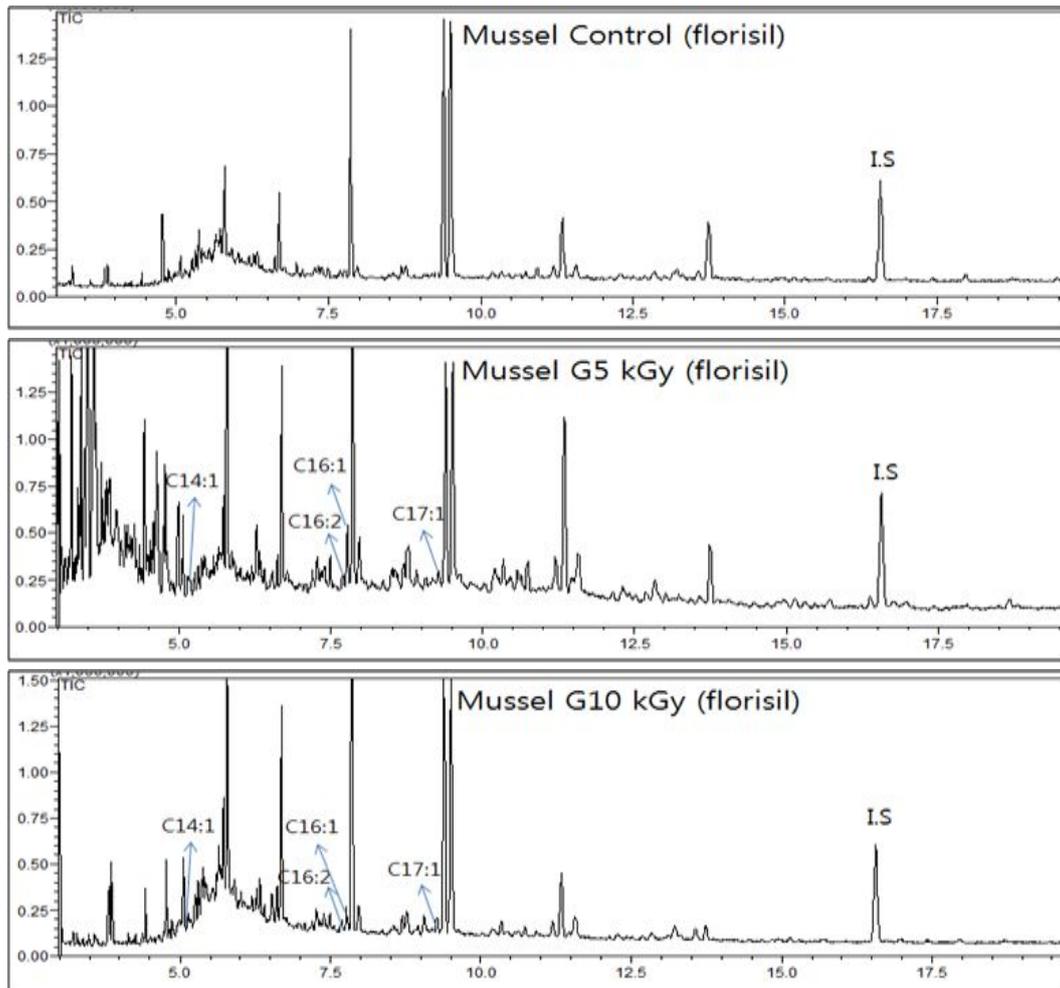


Fig. 9. Comparison of hydrocarbons from control, 5 and 10 kGy gamma ray irradiated dry mussel samples following florasil extraction.

Table 12. Concentrations of radiation-induced hydrocarbons by gamma irradiation of dry mussel following florisil extraction

(Unit : $\mu\text{g/g}$)

Irradiation dose (kGy)	Palmitic acid	Oleic acid		Stearic acid		
	(C _{16:0})	(C _{18:1})		(C _{18:0})		
	C _{15:0}	C _{14:1}	C _{17:1}	C _{16:2}	C _{17:0}	C _{16:1}
0	0.00 ^{1),a}	0.00 ^a				
1	413 ± 006 ^{2),b}	1.87 ± 0.04 ^b	0.73 ± 0.04 ^b	0.66 ± 0.04 ^b	3.18 ± 0.04 ^b	1.71 ± 0.03 ^b
3	5.63 ± 0.04 ^c	2.43 ± 0.06 ^c	0.94 ± 0.04 ^c	1.02 ± 0.08 ^c	4.62 ± 0.06 ^c	2.54 ± 0.05 ^c
5	7.18 ± 0.06 ^d	2.96 ± 0.06 ^d	1.27 ± 0.04 ^d	1.39 ± 0.05 ^d	5.67 ± 0.03 ^d	2.82 ± 0.03 ^d
7	9.83 ± 0.05 ^e	3.05 ± 0.04 ^d	1.91 ± 0.06 ^e	1.82 ± 0.04 ^e	7.15 ± 0.04 ^e	3.44 ± 0.04 ^e
10	10.23 ± 0.05 ^f	4.02 ± 0.10 ^e	2.12 ± 0.03 ^f	2.11 ± 0.02 ^f	8.37 ± 0.03 ^f	4.01 ± 0.09 ^f

¹⁾a-f Values with different letters within a column differ significantly (P < 0.05).

²⁾Mean ± standard deviation (n = 3)

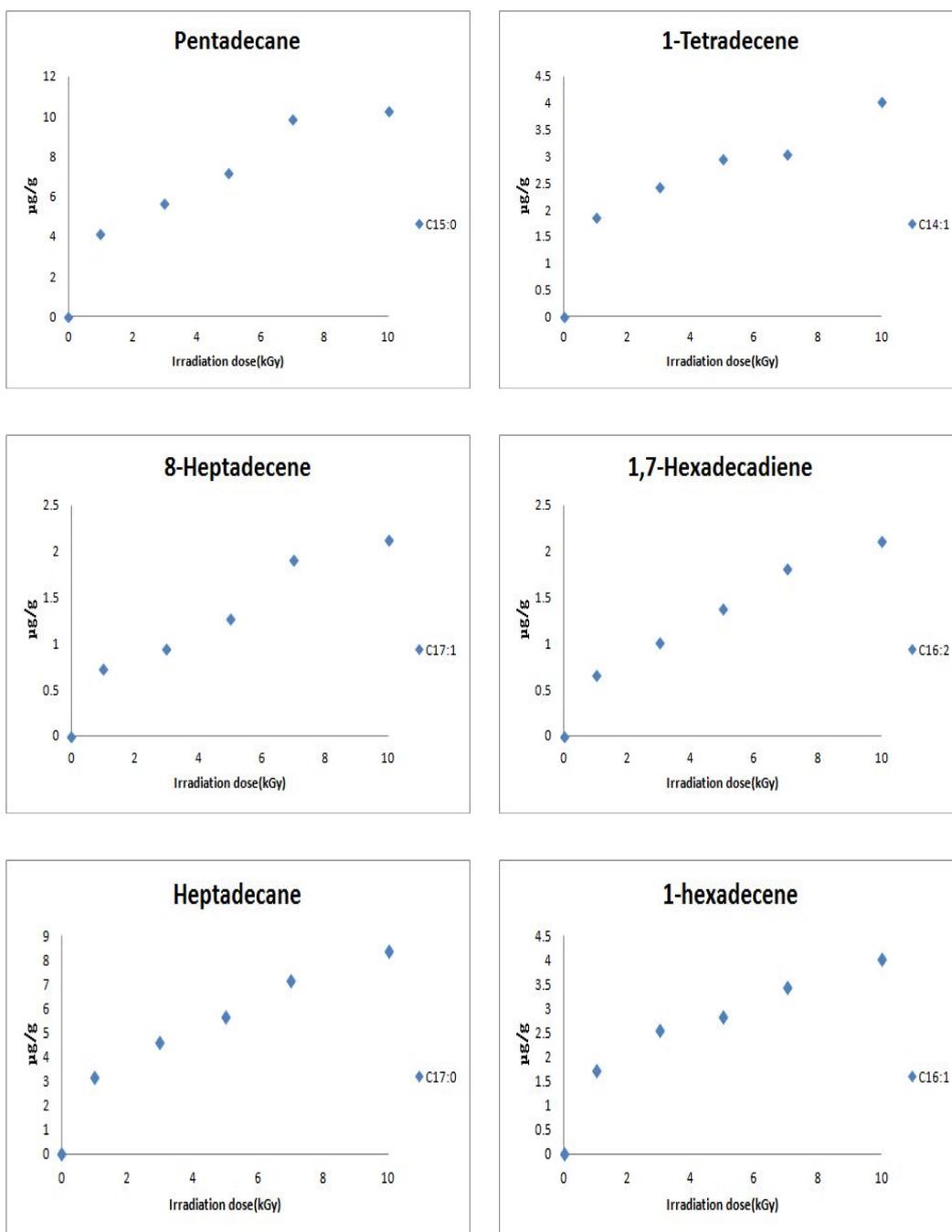


Fig. 10. Graphical view of radiation-induced hydrocarbons by gamma irradiation of dry mussel following florisol extraction.

나. 건조 쥐치

쥐치에는 다량의 DHA(28.0%)와 EPA(10.1%)가 함유되어 있으며, palmitic acid(18.9%)와 oleic acid(8.16%) 등이 함유 되어있다(37).

비조사 시료 건조 쥐치와 5, 10 kGy로 조사한 건조 쥐치의 chromatogram을 Fig. 11에 나타내었고, hydrocarbon류의 함량은 Table 13에 나타내었다.

Palmitic acid로부터 유도된 C_{n-1} hydrocarbon인 pentadecane($C_{15:0}$)과 C_{n-2} hydrocarbon인 1-tetradecene($C_{14:1}$)은 다른 hydrocarbon류 보다 상대적으로 많은 함량이 확인되었으며, pentadecane($C_{15:0}$)과 1-tetradecene($C_{14:1}$)의 비는 10.26으로 확인되어 pentadecane($C_{15:0}$)의 높은 함량을 확인하였다. Pentadecane($C_{15:0}$)과 1-tetradecene($C_{14:1}$)의 regression coefficient (R^2)는 0.95, 0.92로 나타났으며, 감마선 조사선량이 증가할수록 hydrocarbon류의 생성량이 유의적으로 증가함을 확인하였다. Stearic acid로부터 유도된 C_{n-1} hydrocarbon인 heptadecane($C_{17:0}$)과 C_{n-2} hydrocarbon인 1-hexadecene($C_{16:1}$) 역시 많은 함량 검출되었는데, heptadecane($C_{17:0}$)과 1-hexadecene($C_{16:1}$)의 regression coefficient (R^2)가 각각 0.86, 0.96으로 확인되어 조사 선량별 hydrocarbon류 생성량이 증가하는 경향을 보였다. Heptadecane($C_{17:0}$)과 1-hexadecene($C_{16:1}$)의 비는 4.44이었다. Oleic acid로부터 유도된 C_{n-1} hydrocarbon인 8-heptadecene($C_{17:1}$)과 C_{n-2} hydrocarbon인 1,7-hexadecadiene($C_{16:2}$)의 regression coefficient (R^2)는 각각 0.84, 0.86로 확인되었으며 감마선 조사 선량이 증가 할수록 hydrocarbon류 생성량도 유의적으로 증가함을 확인하였다. 8-heptadecene($C_{17:1}$)과 1,7-hexadecadiene($C_{16:2}$)의 비는 2.27로 확인되었다.

감마선 조사한 건조 쥐치의 경우 C_{n-1}/C_{n-2} hydrocarbon류 비가 6.37으로 C_{n-1} hydrocarbon류 생성량이 C_{n-2} hydrocarbon류 생성량보다 높음을 확인하였다. 이와 같은 경향은 분석방법에 의한 쥐치의 방사선 조사 유무 판별을 위한 hydrocarbon류 연구로 Kwan 등(38)의 결과와 유사한 경향을 나타내었다.

감마선 조사한 건조 쥐치는 palmitic acid로부터 유도된 pentadecane($C_{15:0}$)과 1-tetradecene($C_{14:1}$)이 가장 높은 함량 확인되었으며, 조사 선량별 hydrocarbon류의 생성량이 유의적으로 증가하는 경향을 나타내어 감마선 조사 여부 판별은 물론 흡수 선량 추정이 가능할 것으로 판단된다. 그러나 oleic acid로부터 유도된 C_{n-1} hydrocarbon인 8-heptadecene($C_{17:1}$)은 5, 7 kGy에서 유사한 수준의 hydrocarbon함

량이 검출되었으며, C_{n-2} hydrocarbon인 1,7-hexadecadiene($C_{16:2}$)은 1, 3, 5, 7 kGy에서 유사한 hydrocarbon류 함량을 나타내어 oleic acid로부터 유도된 hydrocarbon류는 감마선 조사 판별 마커로는 이용이 가능하지만 흡수선량 추정을 위한 방법으로는 유용하지 않다고 판단되었다. 감마선 조사한 건조 쥐치의 hydrocarbon류는 비조사 시료에서는 검출되지 않았으며 1 kGy 이상으로 조사된 모든 시료에서 hydrocarbon류가 검출되었다.

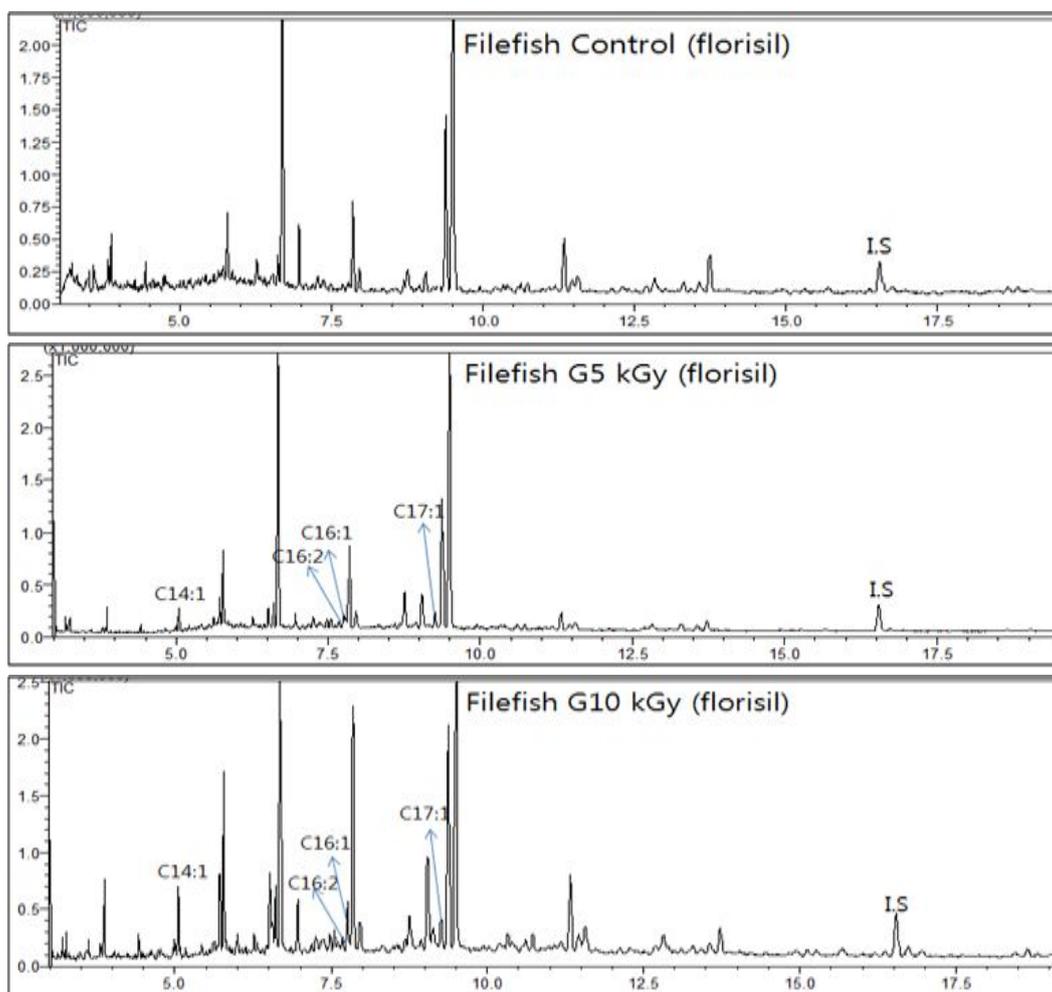


Fig. 11. Comparison of hydrocarbons from control, 5 and 10 kGy gamma ray irradiated dry filefish samples following florisil extraction.

Table 13. Concentrations of radiation-induced hydrocarbons by gamma irradiation of dry filefish following florisil extraction

(Unit : $\mu\text{g/g}$)

Irradiation dose (kGy)	Palmitic acid (C _{16:0})		Oleic acid (C _{18:1})		Stearic acid (C _{18:0})	
	C _{15:0}	C _{14:1}	C _{17:1}	C _{16:2}	C _{17:0}	C _{16:1}
	0	0.00 ^{1),a}	0.00 ^a	0.00 ^a	0.00 ^a	0.00 ^a
1	1475 ± 115 ^{2),b}	0.84 ± 0.01 ^b	1.68 ± 0.03 ^b	1.15 ± 0.02 ^b	7.30 ± 0.01 ^b	2.77 ± 0.03 ^b
3	2598 ± 208 ^c	2.61 ± 0.06 ^c	3.30 ± 0.04 ^c	1.26 ± 0.04 ^b	1412 ± 0.04 ^f	3.64 ± 0.04 ^c
5	3965 ± 197 ^d	4.26 ± 0.06 ^d	4.21 ± 0.06 ^d	1.43 ± 0.04 ^b	1835 ± 0.04 ^d	4.01 ± 0.04 ^d
7	4737 ± 103 ^e	4.89 ± 0.06 ^e	4.50 ± 0.05 ^d	1.93 ± 0.03 ^b	2053 ± 0.05 ^e	4.63 ± 0.05 ^e
10	5698 ± 216 ^f	5.40 ± 0.05 ^f	5.09 ± 0.08 ^e	2.49 ± 1.18 ^e	2248 ± 0.05 ^f	5.90 ± 0.03 ^f

¹⁾a-f Values with different letters within a column differ significantly (P < 0.05).

²⁾Mean ± standard deviation (n = 3)

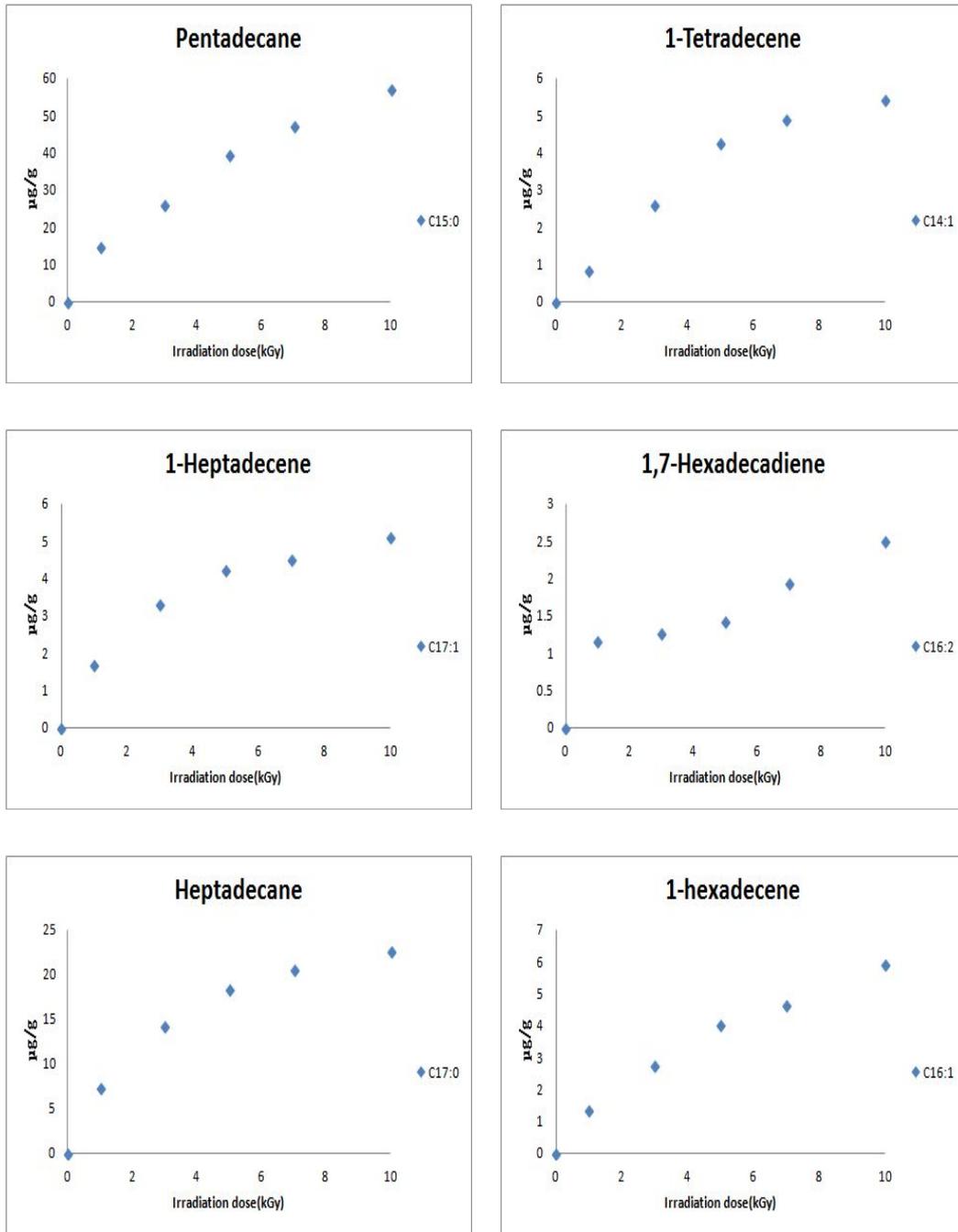


Fig. 12. Graphical view of radiation-induced hydrocarbons by gamma irradiation of dry filefish following florisil extraction.

다. 건조 새우

새우에는 다량의 palmitoleic acid(26.3%), EPA(15.6%)와 DHA(11.7%)가 함유되어 있으며, palmitic acid(6.0%)와 oleic acid(3.5%), stearic acid(0.5%) 등이 함유 되어있다(39).

비조사한 건조 새우와 5, 10 kGy로 조사한 건조 새우의 chromatogram을 Fig. 13에 나타내었고, hydrocarbon류의 함량은 Table 14에 나타내었다.

Palmitic acid로부터 유도된 C_{n-1} hydrocarbon인 pentadecane($C_{15:0}$)과 C_{n-2} hydrocarbon인 1-tetradecene($C_{14:1}$)은 다른 hydrocarbon류 보다 상대적으로 많은 함량이 확인되었으며, pentadecane($C_{15:0}$)과 1-tetradecene($C_{14:1}$)의 비는 7.47으로 확인되어 pentadecane($C_{15:0}$)의 높은 함량을 확인하였다. Pentadecane($C_{15:0}$)과 1-tetradecene($C_{14:1}$)의 regression coefficient (R^2)는 0.96, 0.90으로 나타났으며, 감마선 조사선량이 증가할수록 hydrocarbon류의 생성량이 유의적으로 증가함을 확인하였다. Stearic acid로부터 유도된 C_{n-1} hydrocarbon인 heptadecane($C_{17:0}$)과 C_{n-2} hydrocarbon인 1-hexadecene($C_{16:1}$)의 regression coefficient (R^2)는 각각 0.98, 0.97으로 확인되어 조사 선량별 hydrocarbon류 생성량이 증가하는 경향을 보였다. Heptadecane($C_{17:0}$)과 1-hexadecene($C_{16:1}$)의 비는 1.97이었다. Oleic acid로부터 유도된 C_{n-1} hydrocarbon인 8-heptadecene($C_{17:1}$)과 C_{n-2} hydrocarbon인 1,7-hexadecadiene($C_{16:2}$)의 regression coefficient (R^2)는 0.98, 0.96로 확인되었으며 감마선 조사 선량이 증가 할수록 hydrocarbon류 생성량도 유의적으로 증가함을 확인하였다. 8-heptadecene($C_{17:1}$)과 1,7-hexadecadiene($C_{16:2}$)의 비는 1.36으로 나타났다.

감마선 조사한 건조 새우의 경우 C_{n-1}/C_{n-2} hydrocarbon류 비가 5.25으로 C_{n-1} hydrocarbon류 생성량이 C_{n-2} hydrocarbon류 생성량보다 높음을 확인하였다. 조사 선량과 hydrocarbon류 생성량은 Seo 등(40)의 방사선 조사한 건조 새우의 hydrocarbon류 분석과 유사한 경향을 나타내었으며, 수입육류 및 어류의 방사선 조사 여부 판별을 위한 Marker로 검출되는 hydrocarbon류의 활용 연구로서 Hwang 등(41)의 연구 결과와 유사한 경향을 나타내었다.

감마선 조사한 건조 새우는 palmitic acid로부터 유도된 pentadecane($C_{15:0}$)과 1-tetradecene($C_{14:1}$)이 가장 높은 함량 확인되었으며, 조사 선량별 hydrocarbon류의 생성량이 유의적으로 증가하는 경향을 나타내어 감마선 조사 여부 판별은 물론 흡수

선량 추정 가능성이 있을 것으로 판단되며 oleic acid로부터 유도된 8-heptadecene($C_{17:1}$)과 1,7-hexadecadiene($C_{16:2}$), stearic acid로부터 유도된 heptadecane($C_{17:0}$)과 1-hexadecene($C_{16:1}$) 역시 감마선 조사 여부 판별은 물론 흡수 선량 추정도 가능할 것으로 판단된다. 감마선 조사한 건조 새우의 hydrocarbon류는 비조사 시료에서는 검출되지 않았으며 1 kGy 이상으로 조사된 모든 시료에서 hydrocarbon류가 검출되었다.

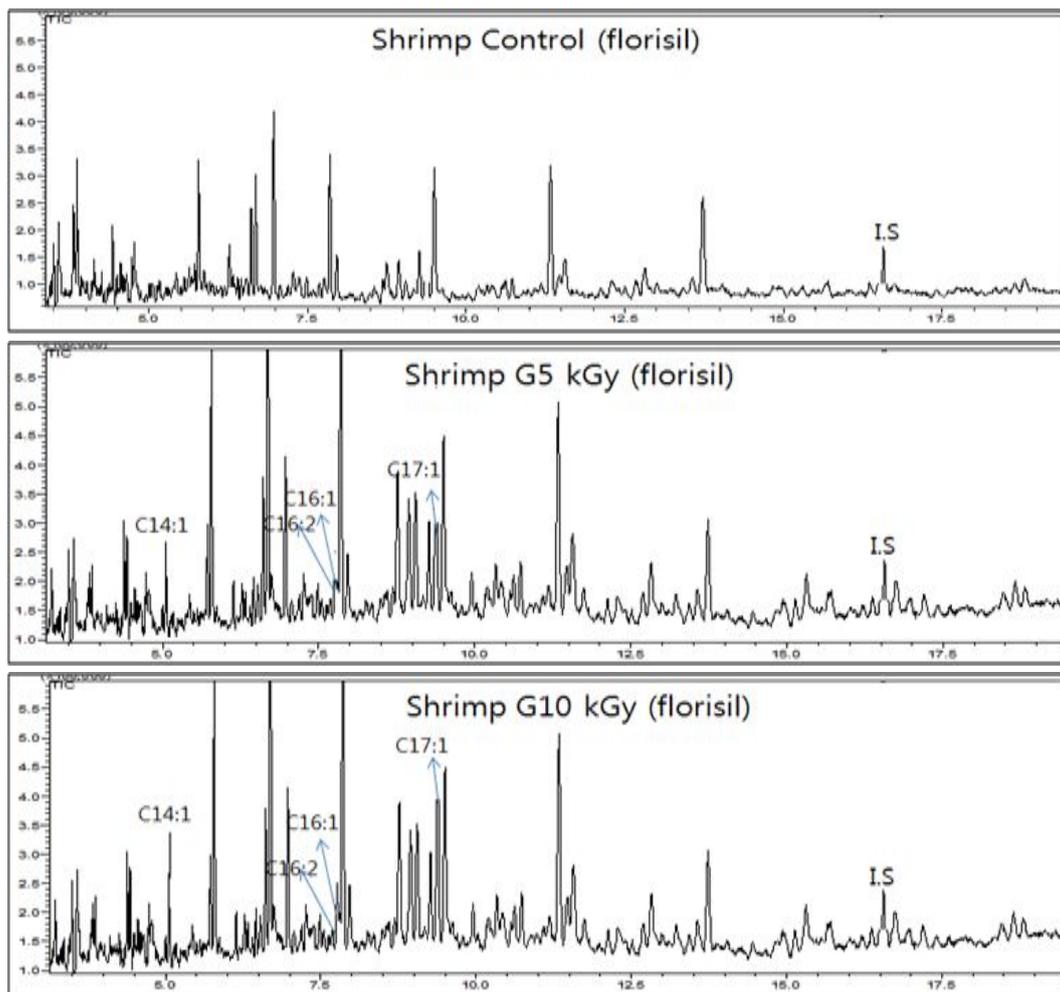


Fig. 13. Comparison of hydrocarbons from control, 5 and 10 kGy gamma ray irradiated dry shrimp samples following florisil extraction.

Table 14. Concentrations of radiation-induced hydrocarbons by gamma irradiation of dry shrimp following florisil extraction

(Unit : $\mu\text{g/g}$)

Irradiation dose (kGy)	Palmitic acid (C _{16:0})		Oleic acid (C _{18:1})		Stearic acid (C _{18:0})	
	C _{15:0}	C _{14:1}	C _{17:1}	C _{16:2}	C _{17:0}	C _{16:1}
	0	0.00 ^{1),a}	0.00 ^a	0.00 ^a	0.00 ^a	0.00 ^a
1	422 ± 0.04 ^{2),b}	2.60 ± 0.02 ^b	1.00 ± 0.05 ^b	0.93 ± 0.02 ^b	2.20 ± 0.02 ^b	0.84 ± 0.01 ^b
3	6.41 ± 0.05 ^c	3.81 ± 0.03 ^c	2.91 ± 0.04 ^c	2.10 ± 0.02 ^c	3.11 ± 0.03 ^c	2.32 ± 0.02 ^c
5	7.71 ± 0.03 ^d	4.61 ± 0.03 ^d	4.11 ± 0.02 ^d	3.57 ± 0.02 ^d	4.53 ± 0.02 ^d	2.61 ± 0.02 ^d
7	10.51 ± 0.05 ^e	5.54 ± 0.04 ^e	6.16 ± 0.03 ^e	4.15 ± 0.02 ^e	7.56 ± 0.03 ^e	3.56 ± 0.01 ^e
10	15.93 ± 0.05 ^f	6.89 ± 0.05 ^f	7.30 ± 0.02 ^f	5.01 ± 0.02 ^f	10.78 ± 0.02 ^f	5.00 ± 0.03 ^f

¹⁾a-f Values with different letters within a column differ significantly (P < 0.05).

²⁾Mean ± standard deviation (n = 3)

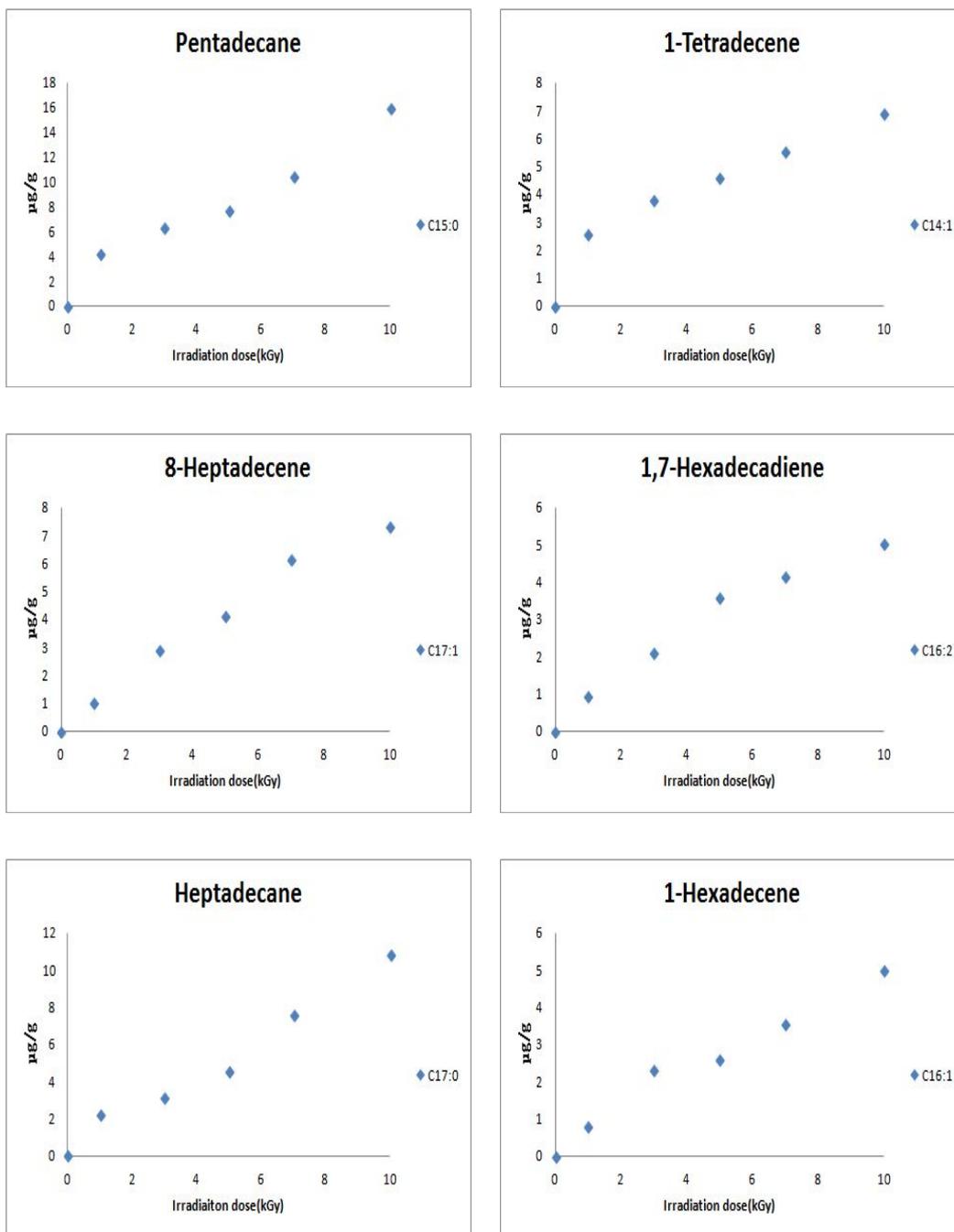


Fig. 14. Graphical view of radiation-induced hydrocarbons by gamma irradiation of dry shrimp following florisol extraction.

제 4 장 요약

최근 건조 수산물에 대한 위생상태의 심각성이 보고되면서 방사선 조사 기술이 대두되고 있다. 국내의 방사선 조사식품 관리는 식품의약품안전처 표시기준에 따라 Codex 및 EU 등이 제시하는 국제 표시기준(조사마크 및 문구), 조사 선량, 업체명, 조사 년/월/일 등을 기재해야 한다고 명시되어 있다. 그러나 일부 업체에서는 소비자의 부정적 인식을 염려하여 이를 기재 하지 않고 판매하고 있다. 또한, 현재 국내에서는 건조 수산물에 대한 방사선 조사 기준 규격이 없는 실정이므로 본 연구는 감마선 기준 규격 설정을 위한 기초자료로써 사용될 수 있도록 건조 수산물에 감마선을 조사하여 조사 여부를 판별하고자 실시하였다.

건조 수산물의 경우 건조 과정을 거치면서 일반 식품에 비하여 다양한 유기화합물이 생성되며 이는 GC/MS를 이용하여 감마선 조사에 의한 hydrocarbon류 분리분석시 어려움을 초래한다. 이에 본 연구에서는 분리도에 영향을 미치는 컬럼의 길이가 긴 florisil packed column과 일반적으로 실험실에서 신속성과 간편함으로 많이 이용하고 있는 solid phase extraction cartridge를 이용하여 분리도를 비교하여 적절한 분리 조건을 판단한 후, 이를 이용하여 감마선 조사 여부를 확인하고자 하였다.

건조수산물에 감마선 조사 시 생성되는 지방 분해 산물인 hydrocarbon류를 확인하기 위해 감마선 조사된 건조수산물의 지방을 Soxhlet 추출법으로 추출하고, 3%의 비율의 H₂O로 불활성화 시킨 florisil이 충전된 column과 solid phase extraction cartridge를 통하여 hydrocarbon류를 분리한 뒤 GC/MS로 분석하였다. 그 결과 감마선 조사 시 지방산으로부터 각각 C_{n-1} hydrocarbon류인 pentadecane(C_{15:0}), 8-heptadecene(C_{17:1}), heptadecane(C_{17:0})이 확인되었으며, C_{n-2} hydrocarbon류인 1-tetradecene(C_{14:1}), 1,7-hexadecadiene(C_{16:2}), 1-hexadecene(C_{16:1})이 확인되었다.

감마선을 5 kGy로 조사한 건조 수산물의 경우, 건조 혼합과 건조 쥐치에서 solid phase extraction cartridge를 이용하여 hydrocarbon류를 분리한 경우보다 florisil packed column을 이용하여 hydrocarbon류를 분리 하는 것이 더 높은 hydrocarbon류 함량을 나타내었다. 이는 florisil packed column과 solid phase extraction cartridge를 이용하여 회수율 실험 결과 solid phase extraction cartridge를 이용한 것보다 florisil packed column을 이용한 경우가 더 높은 회수율을 나타내어 건조 혼합과 건조 쥐치의 hydrocarbon류 분석 시 solid phase extraction cartridge를 이용하

여 분리하는 것보다 florisil packed column을 이용하여 분리하는 것이 더 유용할 것으로 사료되었다.

Florisil packed column을 이용하여 조사 선량별 건조 수산물의 hydrocarbon류 생성량을 비교해본 결과 regression coefficient (R^2)가 0.81 이상으로 조사 선량이 증가할수록 hydrocarbon류 생성량도 증가하는 경향을 나타내었다. C_{n-1}/C_{n-2} 의 hydrocarbon류의 비율은 모든 시료에서 1.00이상으로 C_{n-1} hydrocarbon류가 높은 비율로 확인되었다.

모든 비조사 시료에서는 hydrocarbon류가 검출되지 않았으며, 1 kGy이상으로 조사된 시료에서는 hydrocarbon류가 확인되었다.

결과적으로 건조 수산물의 감마선 조사여부 판별을 위해서는 solid phase extraction cartridge를 이용하여 hydrocarbon류를 분리하는 것보다 florisil packed column을 이용하여 분리하는 것이 더 유용할 것으로 사료되었으며, 감마선 조사한 건조 수산물의 hydrocarbon류 생성은 조사 선량이 증가할수록 hydrocarbon류 생성량도 유의적으로 증가함을 확인하여, 건조 수산물의 감마선 조사 여부 판별을 위한 방법으로 유용할 것으로 판단된다.

참고문헌

1. Diehl, J.F.. Potential and actual applications of irradiated foods. In Safety of Irradiated Foods, Marcel Dekker Inc., New York, pp.217-222, 1990
2. Lee, J.W.. Development of Radiation Fusion Technology with Food Technology by the Application of High Dose Irradiation. 교육과학기술부. 2009
3. 권용정, 허은엽, 권중호, 변명우.. “수출입 농산물의 검역현황과 방사선 조사기술의 이용전망.” 식품과학과 산업, 32:80-90, 1999.
4. ICGFI. Facts about food irradiation. A series of fact sheets from the international consultative group on food irradiation, Vienna. 1999.
5. Lee, J.G., Ahn, J.J., Kwon, J.H.. Physicochemical Identification Characteristics of Irradiated Brown Rice, Soybean and Sesame Seeds during Storage. Korean J food Preserv 19(1), 37-46, 2012
6. Byun, M.W.. Development of Radiation Food Science and Biotechnology. 교육과학기술부. 2002
7. FAO. Report of the meeting on the wholesomeness of irradiated foods, Brussels, Oct. 1961, Rome, 1962
8. 이주운. 산업계의 방사선 조사 이용현황, 한국원자력연구원 방사선과학연구소
9. Cho, J.I., Lee, J.A., Lee, S.H., Hwang, I.G.. Monitoring on the Foods not Approved for Irradiation in Korea by PSL and TL Detection Method. J. Fd Hyg. Safety Vol. 25, No. 1, pp. 73-78, 2010
10. FDA. Irradiation in the production, processing, and handling of food. Federal Register. 51:13376, 1986
11. Hackwood, S.. An introduction to the irradiation processing of foods. In Food Irradiation, Thorne, S. (eds.), Elsevier Applied Science, London, pp.1-8, 1991
12. Byun, M.W.. Radiation hazards of food controversy. Radioisotope journal. v.20 no 4, pp 17-19. 2005
13. WHO. Wholesomeness of irradiated food: Report of A Joint FAO/IAEA/WHO Expert Committee, Technical Report Series-659, Geneva, Switzerland, 1981

14. WHO. Review of data on high dose(10-70 kGy) irradiation of food international consultative group on food irradiation, Food Safety Unit, 1997
15. WHO. Food irradiation-Sky's the limit, WHO Press Release WHO/68, Geneva, 1997
16. WHO. High-dose irradiation: Wholesomeness of food irradiated with dose above 10 kGy. Report of a Joint FAO/IAEA/WHO Study Group, WHO Technical Report Series 890, World Health Organization, Geneva, 1999
17. IAEA. Supplement to food irradiation newsletter. 19(2), 1995
18. Lee, J.W.. Establishment of the strategy to advance the management system of irradiated foods. 식품의약품안전평가원. 2010
19. Mamoon, A., Zaheer, A., Abu-Abdullah, S.. Variation in thermoluminescence of irradiated brands of foodstuffs : A test for hygienic quality. Radiat. Phys. Chem. 48:683-687, 1996
20. Kim, K.S., Kim, E.A., Lee, H.J., Yang, J.S., Byun, M.W.. Quantitative Comparison of Radiation-induced Hydrocarbons from Irradiated Beef, Pork and Chicken., KOREA J. FOOD SCI. TECHNOL. Vol. 31, No. 2, pp. 301-307. 1999
21. Hemelstein, N.H. E-Beam-Irradiated beef reaches the market, papaya and Gamma-Irradiated beef to follow. Food Technol., 54(7), 88-92, 2000
22. Yang, J.S.. General survey of detection methods for irradiated foods. J. Korean Nuclear Society. 29:500-507, 1997
23. Jeong, J.Y., Lee, E.Y., Kwon, J.H.. The detection of irradiated Agricultural commodities by origins wit photostimulated luminescence(PSL) Analysis. Kor. J. Postharv. SCI. Tech. 8(3):291-295, 2001
24. Khan, H., Delincee, H.. Detection of radiation Treatment of spices and herbs of asian origin using thermoluminescence of mineral contaminant. Appl. Radiat. Isol.. 46:1071-1075, 1995
25. Thayer D.S., Rajkowski K.T.. Developments in irradiation of fresh fruits and vegetables. Food Technol., 53(11):62-65, 1999
26. Raffi, J.J., Benzaria, S.M.. Identification of irradiated foods by electron spin

- resonance techniques. *J. Radiat. Steril.*, 1:281-304, 1993
27. Schreiber, G.A.. Thermoluminescence and photostimulated luminescence techniques to identify irradiated food. In: Detection methods for irradiated foods, McMurray, C.H., Stewart, E.M., Gray, r. and Pearce, J.(ed), the Royal Society of Chemietry, Cambridge, UK, p.121-123
 28. Lee, J.M.. Analytic study on the Radiolytic Products of Lipid in Irradiated Foods. 2002
 29. 농림수산물부. 한국농수산물유통공사, 2011 식품통계
 30. Cheigh CI, Mun JH and Chung MS.. Nonthermal Sterilization and Shelf-life Extension of Seafood Products by Intense Pulsed Light Treatment. *Korean J. Food & Nutr.* Vol. 25. No. 1, 69~76. 2012
 31. Kim, J.H., Kim, K.B.W.R., Kim, D.H., Byun, M.W., Ahn, D.H.. Effects of Gamma Irradiation on Shelf-Life and Sensory Scores of Squid Sundae under Accelerated Storage Conditions. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 41(10), 1441-1447. 2012
 32. Cho, H.O., Byun, M.W., Kwon, J.H., Yang, J.S., Lee, J.W.. Microbiological and physicochemical Properties of Dried Fishery Treated with Ethylene Oxide(E.O) and Gamma Irradiation Products (Shucked Shellfish and Shucked Mussel Powder), *Kor. J. Food Hygiene* 1(1), 39-46, 1986
 33. Cho, J.I., Lee, S.H., Choi, J.H., Choi. E.J., Hwang, I.G.. Analysis of Prevalence and Survival pattern of *Staphylococcus aureus* from Dried Seasoned Fishes. *J. Fd Hyg. Safety Col.* 26, No. 4, pp. 366~369. 2011
 34. Choi JI, Kim HJ, Kim JH, Ahn DH.. Application of Gamma Ray Irradiation to the Microbiological Safety of Dried Seafood Products. *Kor J Fish Aquat Sci* 43(2), 169-173. 2010
 35. Souci Fachmann Kraut. Food composition and Nutrition Tables. medpharm. 5 th edition
 36. Lee, H.J., Yun, I.N., Seo, H.Y., Song, H.P., Hong, C.H., Kim K.S.. Analysis of Radiolytic Compounds of Lipids for the Detection of Irradiation in Dried *Mytilus corus*. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* 31(4), 599-603, 2002

37. Jeong, B.Y., Moon, S.K., Choi, B.D., Lee, J.S.. Seasonal Variation in Lipid Class and Fatty Acid Composition of 12 Species of Korean Fish. Korean Fish. Soc. 32(1). 30-36, 1999
38. Kwon, J.H., Kausar, Tusneem., Noh, J.G., Kim, D.H., Byun, M.W., Kim, K.S., Kim, K.S.. The identification of irradiated seasoned filefish (*Thamnaconus modestus*) by different analytical methods. Radiation Physics and Chemistry 76 1833-1836, 2007
39. Kim, H.G., Hawer, W.D., Shin, H.S.. Effects of Cooking and Drying Methods on the Lipid Content and Neutral Lipid Composition of Shrimp. KOREA J. FOOD SCI. TECHNOL. Vol. 21, No. 1. pp 17-24. 1989
40. Seo, H.Y.. Analysis of Radiation-Induced Hydrocarbons and 2-Alkylcyclobutanones from Dried Shrimps (*Penaeus aztecus*). 2004
41. Hwang, K.T., Park, J.Y., Kim, C.K.. Application of Hydrocarbons as Markers for Detecting Post-irradiation of Imported Meats and Fish., J. Korean Soc. Food Sci. Nutr. 26(6), 1109-1115, 1997
42. Kim, K.S.. A study on the efficient management of Irradiated Foods. 식품의약품안전청. 2011

감사의 글

처음 공부가 하고 싶어 연구실 문을 두드린지가 엇그제 같은데 벌써 학위논문을 쓰게 되어 영광으로 생각합니다. 부족한 저를 여기까지 오게 이끌어 주시고 학생의 본분으로서 지금 시기에 있어 공부가 모든 것에 우선이라고 말씀하시는 김경수 교수님께 머리숙여 감사드립니다.

바쁘신 와중에서도 좋은 논문이 되도록 아낌없이 조언해주신 이재준 교수님, 항상 따뜻한 말과 웃음으로 논문의 체계와 틀을 잡아주신 서혜영 박사님 귀중한 시간 깊이 감사드립니다. 아울러 학문의 폭을 넓혀 주신 이명렬 교수님, 노희경 교수님, 장해춘 교수님, 김복희 교수님께 감사의 마음 전합니다.

실험실의 대소사를 도맡아 하면서도 항상 웃음을 잃지 않고 든든한 버팀목이 되어주는 인민오빠, 얼굴도 박사, 학위도 박사, 박사학위가 두 개라고 항상 저에게 힘을 실어주시는 정인선 선생님, 마음이 따뜻하신 전동복 선생님, 힘과 용기를 실어주시는 홍영신 선생님, 언제나 나의 고민을 들어주며 자기 일처럼 조언해주는 사랑하는 재성오빠 그리고 은영이와 지연이가 있어 든든하고 행복했습니다. 아직은 대화하는 것이 조금 힘들지만 외국에서 와서 고생하시는 Khan 선생님과 Girum 선생님에게도 감사한 마음을 전합니다. 그리고 항상 고생한다며 어머니같은 진심어린 말씀으로 힘을 실어주시는 최예춘 할머니 감사드립니다. 오래오래 건강하세요.

자주 얼굴은 뵈지 못하지만 종종 오셔서 따뜻한 말씀으로 용기를 북돋아주시고 응원해주시는 랩 선배님들 모두 감사합니다.

저와 함께 공부를 시작하고 꿈을 잃지 않고 함께 나아갈 수 있도록 곁을 지켜준 희경이, 세연이, 슬기, 은아 언니에게도 고마움을 전합니다.

그리고 항상 등 뒤에서 힘이 되어주는 지혜, 이랑, 희진, 미선이 고맙고 너희를 알게 된 건 나한테 정말 큰 선물이야. 이외에도 구지, 영지, 민선이 그리고 정말 저에게 소중한 이모와 이모부에게 사랑한다는 말 전하고 싶습니다.

끝으로 못난 딸 지금까지 사랑으로 키워주신 부모님, 항상 언니 자격 박탈이라고 투정부리는 세상에서 하나뿐인 동생 화희에게도 사랑한다는 말 전하고 싶습니다.

2013년 5월 최성화 올림.

저작물 이용 허락서

학 과	식품영양학과	학번	20127038	과정	석사
성 명	한글 : 최성화 한문 : 崔成花 영문 : Choi Sung Hwa				
주 소	광주광역시 북구 동림동 동천마을 2단지 211동 1705호				
연락처	E-mail : leadercsh@hanmail.net				
논문제목	한글 : 감마선 조사한 건조 수산물의 hydrocarbon류 분석				
	영어 : Analysis of Gamma-Irradiation Induced Hydrocarbons in Dried Marine Products				
<p>본인이 저작한 위의 저작물에 대하여 다음과 같은 조건 아래 조선대학교가 저작물을 이용할 수 있도록 허락하고 동의합니다.</p> <p style="text-align: center;">- 다 음 -</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 저작물의 DB구축 및 인터넷을 포함한 정보통신망에의 공개를 위한 저작물의 복제, 기억장치에의 저장, 전송 등을 허락함. 2. 위의 목적을 위하여 필요한 범위 내에서의 편집과 형식상의 변경을 허락함. 다만, 저작물의 내용변경은 금지함. 3. 배포·전송된 저작물의 영리적 목적을 위한 복제, 저장, 전송 등은 금지함. 4. 저작물에 대한 이용기간은 5년으로 하고, 기간종료 3개월 이내에 별도의 의사 표시가 없을 경우에는 저작물의 이용기간을 계속 연장함. 5. 해당 저작물의 저작권을 타인에게 양도하거나 출판을 허락을 하였을 경우에는 1개월 이내에 대학에 이를 통보함. 6. 조선대학교는 저작물 이용의 허락 이후 해당 저작물로 인하여 발생하는 타인에 의한 권리 침해에 대하여 일체의 법적 책임을 지지 않음. 7. 소속 대학의 협정기관에 저작물의 제공 및 인터넷 등 정보통신망을 이용한 저작물의 전송·출력을 허락함. <p style="text-align: center;"> 동의여부 : 동의(○) 반대() 2013년 5월 저작자 : 최 성 화 (인) </p> <p style="text-align: center; font-size: 1.2em;">조선대학교 총장 귀하</p>					