



광자극발광법, 열발광법 및 전자스핀공명법을 이용한 국내 방사선 조사 허용 외 식품에 대한 검지법 적용 연구

김규현* · 최은진¹ · 장호원² · 신춘식³ · 김문영 · 황초롱 · 김은정⁴ · 조태용 · 박건상⁵ · 강명희¹
김재이² · 김진숙⁶ · 박순희¹ · 성락선² · 장영미³ · 윤혜성 · 한상배

식품의약품안전청 식품의약품안전평가원 식품감시과학팀

¹서울지방식품의약품안전청 유해물질분석과, ²부산지방식품의약품안전청 유해물질분석과

³경인지방식품의약품안전청 수입식품분석과, ⁴식품의약품안전청 수입식품과

⁵식품의약품안전청 식품의약품안전평가원 미생물과, ⁶경인지방식품의약품안전청 유해물질분석과

Studies on the Applications of PSL, TL and ESR Methods for The Detection of Irradiated Foods not Allowed to be Irradiated in Korea

Kyu-Heon Kim*, Eun-Jin Choi¹, Ho-Won Chang², Choon Shik Shin³, Moon Young Kim, Cho-Rong Hwang,
Eun Jeong Kim⁴, Tae-Yong Jo, Geon-Sang Park⁵, Myung-Hee Kang¹, Jae-I Kim², Jin-Sook Kim⁶,
Sue-Nie Park¹, Rack Seon Seong², Young-Mi Jang³, Hae-Sung Yoon, and Sang-Bae Han

Scientific Food Investigation Team, National Institute of Food & Drug Safety Evaluation, Korea Food & Drug Administration

¹Hazardous Substances Analysis Division, Seoul Regional Korea Food & Drug Administration

²Hazardous Substances Analysis Division, Busan Regional Korea Food & Drug Administration

³Imported Food Analysis Division, Gyeongin Regional Korea Food & Drug Administration

⁴Food Import Division, Korea Food & Drug Administration

⁵Food Microbiology Division, National Institute of Food & Drug Safety Evaluation, Korea Food & Drug Administration

⁶Hazardous Substances Analysis Division, Gyeongin Regional Korea Food & Drug Administration

(Received May 8, 2012/Revised May 30, 2012/Accepted June 19, 2012)

ABSTRACT - In this study, we investigated the applicability of the photostimulated luminescence(PSL), thermoluminescence(TL) and electron spin resonance(ESR) methods for various foods which are not allowed to be irradiated in Korea. All 15 foods including sesame, almond, peanut, cocoa powder etc. were analyzed. Samples were irradiated at 1~10 kGy using a ⁶⁰Co gamma-ray irradiator. In PSL study, the photon counts of all the unirradiated samples showed negative(lower than 700). The photon counts irradiated(1 kGy) dried shrimp, roasted peanut and seasoned peanut showed positive(higher than 5,000) and the other samples were negative or intermediate(> 700 and < 5,000). In TL analysis, results showed that it is possible to apply TL method to all foods containing minerals. In ESR measurements, the ESR signal(single-line) intensity of irradiated foods was higher than non-irradiated foods. In particular, the specific ESR signals of irradiation-induced crystalline sugar, cellulose and bone radical were detected in dried plum, raisin, dried cherry, mango(dried, frozen), rambutan, cocoa(powder), cinnamon, parsley, carrot, broccoli, dried arrow squid, dried pollack and dried shrimp. According to the results, PSL, TL and ESR methods were successfully applied to detect the irradiated foods because TL method is not able to detect the irradiated foods rarely composed of minerals. ESR is also a difficult method to detect the changes of ESR signal patterns of food. It is concluded that TL analysis or ESR assay is suitable for detection of irradiated samples and a combined method is recommendable for enhancing the reliability of detection results.

Key words : Irradiation Food, Detection method, PSL, TL, ESR

*Correspondence to: Kyu-Heon Kim, Scientific Food Investigation Team, Food Safety Evaluation Department, National Institute of Food & Drug Safety Evaluation, Food & Drug Administration, Chungcheongbuk-do 363-700, Korea. Tel: 82-43-719-4453
Fax: 82-43-719-4450, E-mail : khkim@kfda.go.kr

식품에 대한 방사선 조사기술은 20세기 초 기생충 사멸에 대한 특허가 발표된 후 식품의 살균, 살충, 발아억제, 숙도조절 및 물성개선 등의 기술적 효과가 우수하며, 방

사선 조사식품의 안전성은 FAO/IAEA/WHO 등 관련 국제기구에 의해 평균 10 kGy 이하로 조사된 모든 식품의 독성학적 장해를 전혀 일으키지 않으며, 영양학·미생물학적 문제도 일으키지 않는다고 발표하여 공식 인정되었고, Codex 일반 규격으로도 채택되어 2003년에 개정되었다. 현재 세계 58 개국에서 250 여종의 식품에 대하여 사용이 허가되어 있다¹⁻⁴⁾. 한편, 방사선 조사식품은 허가된 조사시설에서 규정된 기준에 따라 생산되어야 하고 표시 또한 규정에 따르도록 명시되어 있다^{5,6)}. 최근 세계 시장의 개방화와 더불어 교역 대상 상품의 검역 및 품질 보증의 중요성이 증대되고 있으며, 이에 따라 방사선 조사기술의 이용 및 방사선 조사식품의 교역 물량이 확대되고 있다^{7,8)}.

국내에서는 1987년, 1988년 1991년, 1995년 및 2004년 등 5회에 걸쳐서 26개 식품군에 대하여 방사선 조사를 확대·허가하였고 현재 감자, 양파, 마늘, 밤, 버섯 등 신선식품류를 비롯하여 건조향신료, 건조식육, 알로에 분말, 소스, 분말차 등 다양한 품목에 이르며, 최저 0.15 kGy에서 최고 10 kGy 까지 방사선(⁶⁰Co, 감마선 허용)이 발아억제, 숙도지연, 살균·살충, 숙도조절 등의 목적으로 조사되어지고 있다⁹⁾. 또한 일단 조사한 식품에 대해서는 다시 조사하여서는 아니 되며, 조사식품은 포장되어 방사선 조사 여부를 표시하도록 규정되어 있다. 하지만, 방사선 조사식품은 처리 후에도 외관적 변화가 없으므로 안전한 유통관리를 위해서는 품목별로 적합한 분석 기술이 필요하다¹⁰⁾. 최근 방사선 조사식품(irradiated food)의 교역기회가 증대됨에 따라 관련 국가 및 국제기구를 중심으로 방사선 검역 처리 표준화가 진행되고 있으며, 특히 WTO 체제에 맞는 방사선 조사지침 표준화를 위한 harmonized regulation이 마련될 전망이므로 이에 대한 기술적 대비가 필요하다고 생각되었다¹¹⁾.

방사선 조사식품의 확인 방법 연구는 1980년대 이후 세계소비자연맹(IOCUC)의 요구와 더불어 독일, 영국 등 EU 국가와 국제기구의 지원으로 시작되었다. 이에 따라 유럽 표준화위원회(CEN)의 EN을 바탕으로 Codex 표준법이 공포되었다¹²⁻¹³⁾. 방사선 조사에 의해서 식품에서 발생할 수 있는 변화는 광물질(mineral)의 열발광 특성, 자유 라디칼(free radical)의 생성, hydrocarbon 및 2-alkylcyclobutanone의 생성, 점도저하, DNA 이중결합의 파괴와 염기의 변화, 미생물 농도 감소, 발아력 저하 등이 알려져 있으며¹⁴⁻¹⁸⁾, 조사식품에 대한 광자극발광법(photostimulated luminescence, PSL), 열발광법(thermoluminescence, TL) 및 전자스핀공명법(electron spin resonance, ESR) 등을 분석하는 물리적 방법, GC/MS를 이용한 화학적 방법, DNA comet assay 등 생물학적 방법이 연구되었고, 이들 방법들이 유럽기준으로 채택되었으며 현재 CODEX에 9개의 검지법이 설정되어 있다¹⁹⁻²⁹⁾.

본 연구는 2008년부터 2010년까지 국내 수입물량이 많은 품목 중 국내 방사선 조사가 허용되지 않은 식품군에서 일부 견과류, 과실류, 기호식품, 유지종자류, 건어물류, 채소류, 향신식품 및 기타 품목을 선정하여 PSL, TL 및 ESR을 이용하여 실태조사와 검지법별 적용 가능성을 확인하였다.

재료 및 방법

시료

본 연구에서 사용된 시료는 8 식품유형 15 품목 총 120건으로 견과류 25건, 과실류 31건, 기호식품 7건, 유지종자류 12건, 건어물류 18건, 채소류 10건, 향신식품 11건 및 기타 6건을 국내 대형마트에서 구입하였으며, 폴리에틸렌 필름으로 각각 1 kg 단위로 포장하여 방사선 조사를 실시하였다.

방사선 조사

포장된 시료의 감마선 조사는 그린피아기술(주)의 ⁶⁰Co 감마선 조사 시설(200 kCi, Capsule Types Source, IR-149, Nordion Inc., Ottawa, ON, Canada)과 한국원자력연구원(Korea Atomic Energy Research Institute, KAERI) 정읍 방사선과학연구소 ⁶⁰Co 감마선 조사 시설(AECL, IR-79., MDS Nordion International Co. Ltd., Ottawa, ON, Canada)을 이용하여 모든 시료에 1, 3, 5, 10 kGy의 흡수선량을 얻도록 하였으며, 흡수선량의 확인은 5 mm-diameter alanine dosimeter(Bruker Instruments, Rjeomstettem, Germany)를 사용하였으며, 오차는 ±5% 이내로 하였다.

광자극발광법(Photostimulated luminescence, PSL) 측정

감마선 조사 시료에 대한 PSL 분석은 식품공전 방법에 준하여 실시하였다. 분석 원리는 식품에 혼입된 이물질인 광물질의 발광 특성을 이용하는 방법으로서 광물질은 방사선 조사에 의하여 에너지가 저장되고 일정 온도의 적외선에 노출되면 에너지를 방출하는데 이때 방출되는 빛의 양을 측정하여 방사선 조사 여부를 판정하는 방법이다. 시료는 빛에 대한 노출을 최대한으로 줄인 조건하에서 직경 50 mm의 일회용 petri dish(50 × 15 mm, Green Cross Medical, Inc., Seoul, Korea)에 바닥이 보이지 않을 정도로 고르게 펼쳐 담은 후 Scottish Universities Reactor and Research Center(SURRC) PPSL irradiated food screening system(SURRC, Glasgow, U.K)의 시료 챔버에 넣은 후 60초 동안 방출되는 광자를 측정하였다. 방사선이 조사된 표준물질과 조사되지 않은 표준물질을 사용하여 기기의 상태 및 측정 조건을 확인한 후 측정하였다. 각 시료에서 비조사 시료와 조사 시료를 판별하는 threshold value는 $T_1 = 700 \text{ count/60s}$ 와 $T_2 = 5,000 \text{ count/60s}$ 이었다. 식품공전에 따라 측정값이 T_1 미만이면 음성시료(Negative, 방사선이 조사

되지 않은 시료)로 판정하고, T_2 초과이면 양성시료(Positive, 방사선이 조사된 시료)로 판정하였다. 측정값이 $T_1 \sim T_2$ 의 값을 나타내면 중간시료(Intermediate, 방사선 조사여부를 판단할 수 없는 시료)로 판별하였다.

열발광법(Thermoluminescence, TL) 측정

감마선 조사 시료에 대한 TL 분석은 식품공전 방법에 준하여 실시하였다. 분석 원리는 식품에 혼입된 이물질인 광물질의 발광 특성을 이용하는 방법으로서 광물질은 방사선 조사에 의하여 에너지가 저장되고 일정 온도의 열에 노출되면 에너지를 방출하는데 이때 방출되는 빛의 양을 측정하여 방사선 조사 여부를 판정하는 방법이다. 시료에 증류수를 가하여 혼탁액을 만든 다음 5분간 초음파(Power sonic 520, Hwashin, Korea) 처리하고 나일론 여과포로 여과, 세척한 후 정치하여 잔사를 모았다. 여기에 2.0 g/ml 농도의 폴리팅스텐나트륨 용액을 첨가하여 무기물과 비중차를 이용하여 유기물을 제거한 뒤 증류수로 세척하였다. 그 다음 1N 염산 2 mL을 가하여 10분간 암소에 정치하고, 1N 암모니아수 2 mL을 가하여 중화시킨 후 증류수로 세척한 다음 아세톤(Merck, Germany)으로 충진한 후 건조시켰다. 건조된 광물질을 준비된 시료 용기에 충전하여 광자극발광분광기(Optically Stimulated Luminescence)(TL/OSL SYSTEM, Riso N.L., Denmark)를 이용하여 실온에서부터 500°C까지 검체의 온도를 상승(5°C/sec) 시키면서 측정하였다. 이렇게 측정하여 얻어진 열발광 곡선(glow curve)의 150~250°C 온도 범위를 적분하여 TL intensity로 하였고 대상 시료의 glow 1을 측정한 뒤 재조사(1 kGy)하여 glow 2를 측정하고 TL ratio (150~250°C 온도 범위의 glow 1 면적/150~250°C 온도 범위의 glow 2 면적)을 구하여 0.1 미만인 경우는 방사선이 조사되지 않은 것으로, 0.1 이상인 경우는 방사선이 조사된 것으로 판정하였다. 일반적으로 방사선이 조사된 시료는 150~250°C 부근에서 최대 강도를 보이는 glow curve를 나타내지만 방사선이 조사되지 않은 시료는 특징적인 glow curve를 나타내지 않거나 300°C 이상에서 자연 방사선에 의한 곡선을 나타낸다.

전자스핀공명법(Electron Spin Resonance, ESR) 측정

감마선 조사 시료에 대한 ESR 분석은 식품공전 방법에 준하여 실시하였다. 분석 원리는 뼈, 셀룰로오스 및 결정형 당(Crystalline sugar)을 함유한 식품에 잔존하는 방사선 조사로 생긴 자유라디칼(Free radical)을 분광학적으로 측정하는 방법으로서, 자장에 의하여 전자가 공명한 후 방출하는 에너지의 차이를 측정하여 방사선 조사 여부를 판정하는 방법이다. 방사선 조사된 시료의 ESR 측정을 위하여 절단하여 동결건조기에서 18시간 이상 또는 40°C의 진공 건조에서 3시간 이상 건조시킨 후 100 mg 을 직경 4.0 mm 의 ESR 석영 시험관에 넣어 측정하였다. 측정은 ESR

spectrometer(e-Scan™ Food Analyzer, Bruker Biospin, Rheinstetten, Germany)를 이용하였다.

결 과

시료의 PSL 특성

견과류, 과일류, 기호식품, 유지종자류, 건어물류, 채소류 및 기타 식품 등 국내에서 방사선 조사가 허용되지 않은 품목에 대하여 PSL 검지법을 이용하여 방사선 조사 여부를 확인하였고, 1 kGy로 방사선 조사 후 PSL 검지법의 적용 가능성 여부를 검토하였다. 대상품목에서 양성시료는 확인되지 않았다. 1 kGy로 조사시 견새우, 볶음땅콩, 조미땅콩에서는 양성시료로 확인되어 적용 가능성이 높은 것으로 확인되었으며, 코코아, 건포도, 아몬드, 볶음참깨, 들깨, 파슬리, 바실 및 황태채에서는 중간시료로 확인하였다. 그러나 건체리, 건자두, 호두, 피칸, 계피가루, 건한치 및 건망고는 음성시료로 확인되어 PSL 검지법의 적용 가능성이 낮은 것으로 확인되었다(Table 1, 2).

시료의 TL 특성

견과류, 과일류, 기호식품, 유지종자류, 건어물류, 채소류 및 기타 식품 등 국내 방사선 조사가 허용되지 않은

Table 1. PSL determinations for this study

Samples	PSL photon counts (counts / 60 sec) ¹					
	0 kGy			1 kGy		
	1st	2nd	3rd	1st	2nd	3rd
Cocoa powder	N	N	N	I	I	I
Dried cherry	N	N	N	N	N	N
Raisin	N	N	N	I	I	I
Dried plum	N	N	N	I	N	N
Walnut	N	N	N	N	N	N
Almond	N	N	N	I	I	I
Pecan	N	N	N	N	N	N
Roasted sesame	N	N	N	I	I	I
Perilla	N	N	N	I	I	P
Parsley	N	N	N	I	I	I
Cinnamon	N	N	N	N	N	I
Basil	N	N	N	I	I	I
Dried arrow squid	N	N	N	N	N	N
Dried pollack	N	N	N	I	I	I
Dried shrimp	N	N	N	P	P	P
Mango	N	N	N	N	N	N
Dried mango	N	N	N	N	N	N
Roasted peanut	N	N	N	P	P	P
Seasoned peanut ⁴	N	N	N	P	P	P

¹Threshold value : $T_1 = 700, T_2 = 5000, (-) < T_1, T_1 < (M) < T_2, (+) > T_2$
 N : Negative (-), I : Intermediate, P : Positive (+)

Table 2. PSL determinations for dried shrimp, roasted peanut and seasoned peanut

Samples	PSL photon counts (counts / 60 sec) ¹					
	0 kGy			1 kGy		
	1st	2nd	3rd	1st	2nd	3rd
Dried shrimp	249 ± 34	254 ± 34	273 ± 34	70,650 ± 523	101,162 ± 624	98,058 ± 603
	(-)	(-)	(-)	(+)	(+)	(+)
Roasted peanut	277 ± 32	285 ± 32	299 ± 33	35,220 ± 232	16,120 ± 232	13,532 ± 193
	(-)	(-)	(-)	(+)	(+)	(+)
Seasoned peanut	243 ± 32	288 ± 33	289 ± 33	406,562 ± 447	842,990 ± 885	982,089 ± 1035
	(-)	(-)	(-)	(+)	(+)	(+)

¹)Threshold value : $T_1 = 700, T_2 = 5000, (-) < T_1, T_1 < (M) < T_2, (+) > T_2$
 N : Negative (-), I : Intermediate, P : Positive (+)

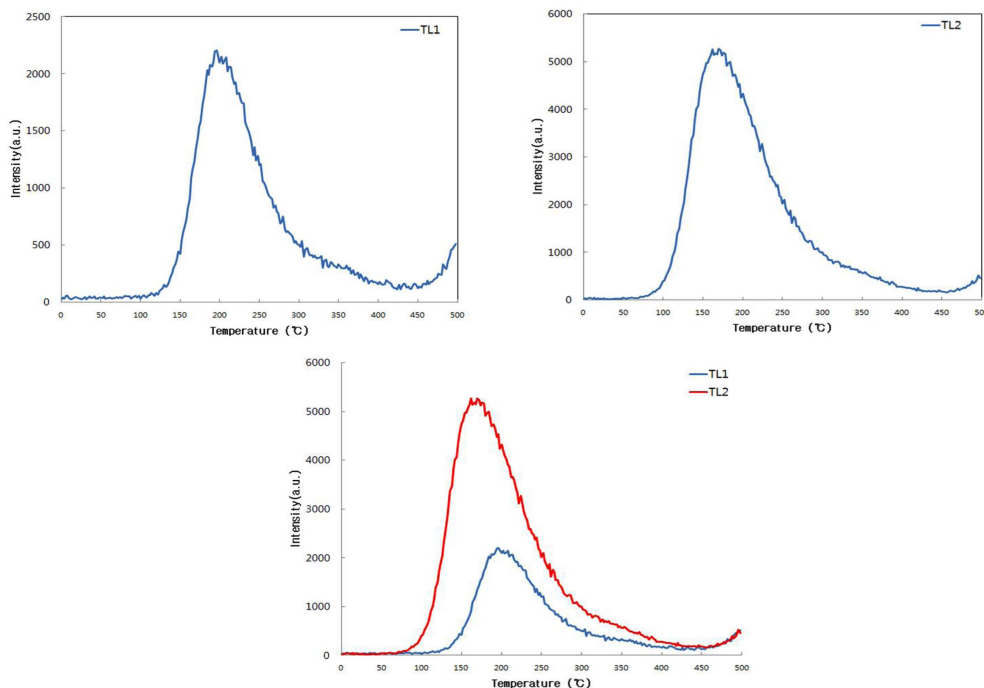


Fig. 1. TL glow curve for 1.0 kGy-irradiated (left) and 1.0 kGy-reirradiated (right) almond product.

품목에 대하여 TL 검지법을 이용하여 방사선 조사여부를 확인하였고, 1 kGy로 방사선 조사 후 TL 검지법의 적용 가능성 여부를 검토하였다. TL 분석에서 실험의 신뢰도를 높이기 위해 미네랄의 분리과정에서 시료를 담지 않은 blank test를 수행하여 최저검출한계(minimum detectable integrated TL-intensity level; MDL)를 설정하였다(data not showed). 대상품목에서 양성시료는 확인되지 않았다. 대부분의 조사시료는 150~250°C 사이에서 비조사 시료는 300°C 이상에서 강한 glow curve peak가 나타남으로써 조사구간과 비조사구간의 확인이 가능하여 적용 가능성이 높으나 (Fig. 1), 볶음땅콩(속껍질이 없음), 조미땅콩, 건자두, 건체리, 건포도, 망고(냉동)에서는 시료에 미네랄이 없거나 양이 적어 적용 가능성이 낮은 것으로 확인되었다(Table 3). 또한, 동일 식품군이라도 가공 과정이나 미네랄 함량 등 개별 시료의 차이에 의하여 TL glow curve의 intensity가

낮게 나타나 TL 검지법 적용 가능한 경우와 불가능한 경우도 있는 것으로 확인되었다.

시료의 ESR 특성

견과류, 과일류, 기호식품, 유지종자류, 건어물류, 채소류 및 기타 식품 등 국내 방사선 조사가 허용되지 않은 품목에 대하여 ESR 검지법을 이용하여 방사선 조사여부를 확인하였고, 1~10 kGy로 방사선 조사 후 ESR 검지법의 적용 가능성 여부를 검토하였다. 대상품목에서 양성시료는 확인되지 않았다. 건포도, 건체리, 망고(건, 냉동), 람부탄(냉동) 및 코코아(파우더/16.1%, 20%, 30%, 40%)에서 결정형 당 유래의 라디칼에 의한 다성분(multi-component) ESR signal이 관찰되었다(Fig. 2-5). 건자두, 계피가루, 파슬리, 당근 및 브로콜리에서 셀룰로오스 유래의 라디칼에 의한 특이 ESR signal이 관찰되었다(Fig. 6). 건한치, 황태채 및 건새

Table 3. TL ratio of minerals separated from samples for this study

Food	Target	TL ratio		note	
		Unirradiation	Irradiation ※		
Nut	Pecan	1	0.0507	0.6989	
		2	0.0503	0.1454	
		3	0.0004	1.0768	
		4	0.0039	0.3654	
	Walnut	1	0.0221	2.4525	
		2	0.0018	1.2660	
		3	0.0040	0.6276	
		4	0.0275	0.7182	
	Almond	1	0.0174	0.6802	
		2	0.0007	0.1111	
		3	0.0019	0.4387	
		4	0.0151	0.2040	
		5	0.0091	0.3905	
		6	0.0197	0.1801	roasted
	Peanut	1	0.0023	0.3265	
		2	0.0009	0.2875	
		3	0.0050	1.1545	roasted
		4	0.0400	0.0308	roasted (shell)
	Acorn	5	0.0116	1.6877	roasted (not shell)
		1	0.0021	0.1934	powder
		2	0.0023	1.0947	powder
		3	0.0019	0.8238	powder
		4	0.0107	0.9205	powder
		5	0.0047	0.8257	powder
Fruit	Dried plum	6	0.0173	0.6373	powder
		1	0.0001	0.0373	
		2	0.0254	0.0227	
	Dried cherry	3	0.0188	0.4087	
		1	0.0065	0.0811	
		2	0.0640	0.0162	
	Raisin	3	0.0513	0.1865	
		1	0.0002	0.0750	
		2	0.0181	1.3318	
		3	0.0002	0.7134	
	Strawberry	1	0.0180	1.1982	
		2	0.0044	0.3131	
		3	0.0044	0.3131	frozen
		4	0.0059	0.9006	frozen
		5	0.0178	1.1985	frozen
		6	0.0074	0.5602	jam
7		0.0291	0.8756	jam	
8		0.0127	1.0216	jam	

Table 3. (Continued) TL ratio of minerals separated from samples for this study

Food	Target	TL ratio		note	
		Unirradiation	Irradiation ※		
Fruit	Mango	1	0.0033	0.1207	
		2	0.0072	0.0142	
		3	0.0313	0.0384	
		4	0.0433	0.1022	dried
		5	0.0106	0.2652	dried
		6	0.0601	0.2268	dried
		7	0.0014	0.1360	frozen
		8	0.0082	0.0155	frozen
		9	0.0574	0.0442	frozen
		10	0.0063	0.2110	
		11	0.0064	0.2447	
Favorite	Rambutan	1	0.0083	0.4248	frozen
		2	0.0082	0.4247	
		3	0.0127	1.1834	
		4	0.0132	1.4410	
Favorite	Cocoa powder	1	0.0031	0.1264	100% cocoa
		2	0.0061	1.2606	40% cocoa
		3	0.0010	0.7674	40% cocoa
		4	0.0051	1.1976	30% cocoa
		5	0.0165	0.2938	100% cocoa
		6	0.0166	0.2987	16.10% cocoa
Seed	Sesame	1	0.0001	0.5449	roasted
		2	0.0139	1.0862	roasted
		3	0.0024	0.8045	
		4	0.0059	0.4779	
		5	0.0074	1.4968	
	Perilla	1	0.0012	1.6742	
		2	0.0019	4.1036	powder
		3	0.0020	5.7483	powder
		4	0.0013	1.1385	powder
		5	0.0015	1.4612	powder
Dried fish	Dried pollack	6	0.0014	1.0311	roasted, powder
		1	0.0052	2.5364	
		2	0.0313	1.5042	
	Dried arrow squid	3	0.0043	0.4894	
		1	0.0447	2.1908	
		2	0.0184	0.6132	
		3	0.0335	0.5440	

Table 3. (Continued) TL ratio of minerals separated from samples for this study

Food	Target	TL ratio		note	
		Unirradiation	Irradiation ※		
Dried fish		1	0.0007	1.8461	
		2	0.0009	1.0486	
		3	0.0017	0.7103	
	Dried shrimp	4	0.0034	2.0294	
		5	0.0011	2.4221	
		6	0.0027	0.5345	
	Dried squid	7	0.0014	0.1234	
		1	0.0126	0.7421	
		2	0.0128	0.2148	
Vegetable	Carrot	3	0.0172	0.7419	
		1	0.0102	1.5302	washed
		2	0.0067	0.2616	washed
	Broccoli	3	0.0002	0.4984	
		4	0.0018	1.4133	
		1	0.0072	0.5960	frozen
		2	0.0041	0.3184	
		3	0.0154	0.8615	
	Spice	Parsley	4	0.0028	1.2112
			5	0.0150	1.2567
Basil		1	0.0177	1.1389	
		2	0.0004	0.9418	
		3	0.0324	0.4992	
Cinnamon		1	0.0002	1.9077	
		2	0.0047	0.2411	
	3	0.0009	1.6036		
	4	0.0014	0.7007		
other	Chrysalis (pupa)	1	0.0045	4.0027	
		2	0.0327	2.9329	
		3	0.0043	1.3265	
		4	0.0024	0.6300	
		1	0.0008	1.2606	
		2	0.0011	0.4558	
3	0.0212	0.8884			
4	0.0115	0.9302			
5	0.0626	1.1345			
6	0.0216	0.8959			

※ Irradiation : 1 kGy

우에서 하이드록시아파타이트 유래 라디칼에 의한 특이 ESR signal이 관찰되었다(Fig. 7). 그러나 대부분의 시료에서 조사 전후 모두 single line의 비특이적인 signal이 관찰되어 대조군이 없는 경우에 방사선 조사 여부를 검지하는 것이 어려워 적용 가능성이 낮다고 판단되었다(Fig. 8). 다만, 조사선량에 따라 single-line signal이 증가하는 경향을

보였기 때문에 signal intensity에 대한 한계값(threshold value)이 정해진다면 일부 식품의 경우에는 적용 가능성이 높다고 판단되었다. Table 4와 같이 조사선량에 따라 특이 ESR signal 강도의 차이를 확인하였다.

고 찰

TL 검지법 적용 가능성 검토 연구에서 대부분의 식품군은 적용 가능성이 높다고 판단하였다. 하지만, 미네랄이 거의 없는 일부 시료의 경우에는 적용 가능성이 낮은 것으로 판단되었으며, 동일 식품군이라도 적용이 되는 경우가 있고, 안 되는 경우가 있었다. 예를 들어, 땅콩의 경우 속껍질 여부, 볶음 정도나 당의 첨가 등 가공 정도에 따라 상이한 결과를 보였다. 또한, TL 검지법 적용에 있어 적정 검체량에 대한 검토가 향후에 지속적으로 연구되어야 할 것으로 생각되었다. 현행 식품공전 시험법에는 검체량이 100 g으로 되어 있으나, 시료에 혼합된 광물질의 양에 따라 소스류는 200 g, 2종 이상이 혼합된 식품은 300 g 등으로 검체량을 조절할 수 있도록 단서조항을 명시하고 있다. 본 연구에서는 100-200 g의 검체를 사용하여 분석을 진행하였으므로 품목별 검지에 효율적인 검체량을 알 수 없었다. 그러므로 향후 검지법 적용 가능성 연구에서는 검체에 혼합된 광물질의 양에 따라 검체량을 결정할 수 있는 연구가 필요하다고 생각하였다.

ESR 검지법은 TL 검지법 보다 분석 방법이 쉽고 빠른 장점이 있으나, 단점으로는 식품 가공 및 저장에 따라 signal intensity가 감소하는 경향이 있으며, single line signal 특성을 보이는 시료에서와 같이 대조군이 없을 경우 signal 판정에 어려움이 발생하였다. 또한, ESR 분석기기의 기술적 한계는 자유 라디칼이 다양한 식품에서 자연적으로 존재하던 것들과 식품의 제조 공정 중에 생성되는 것들이 있어서 비조사 식품이 조사 식품으로 오인될 수 있어 시료 적용에 한계가 있다고 보고되었다³⁰⁾. 특히, 당의 한 종류인 유당(lactose)을 ESR로 검지할 경우에 방사선 조사된 식품에서 관찰되는 multi-signal spectrum과 유사한 형태의 ESR spectrum이 나타나므로, 자칫 방사선으로 조사된 것으로 오인하여 판정될 가능성이 매우 높았다³⁰⁾. ESR 분석에서 코코아(파우더)인 경우, 코코아 함량이 16.1%, 20%, 30% 및 40%인 식품에서는 결정형 당 유래의 다성분 ESR signal이 확인되어 ESR 검지법 적용 가능성이 높았지만, 코코아 함량이 100%인 식품에서는 1 kGy 조사 시 비조사와 동일하게 signal intensity만 증가하는 single-line의 signal로 ESR 검지법 적용 가능성이 낮은 것으로 확인하였다. 노 등³¹⁾은 건멸치에 대한 ESR 검지법 적용 연구에서 1 kGy로 조사한 검체에서는 특이적인 ESR signal 발생되지 않았지만, 5 kGy 이상의 조사 검체에서 하이드록시아파타이트 유래 라디칼에 대한 ESR signal 확인되었다. 본 연구

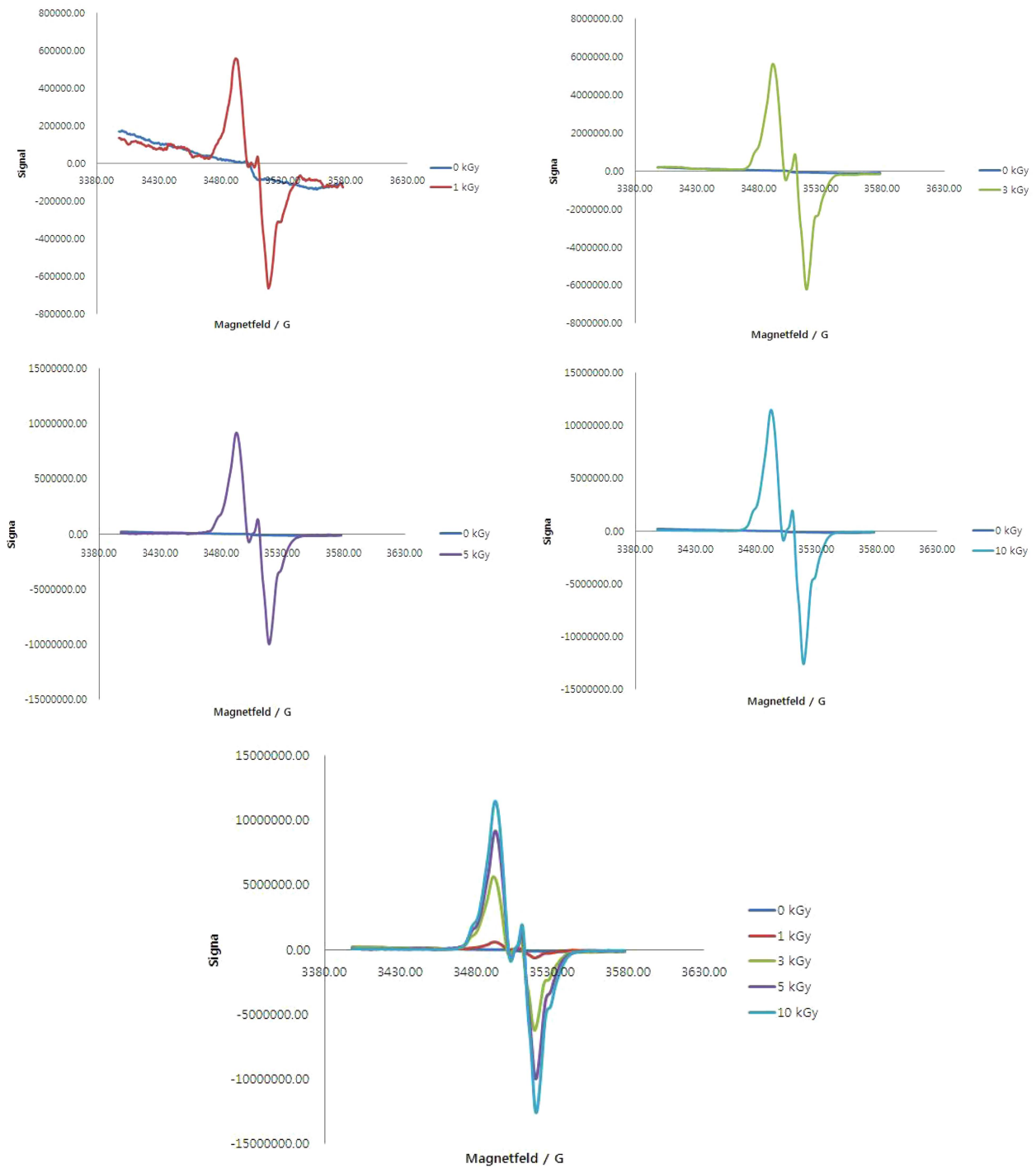


Fig. 2. Typical ESR spectra of un-irradiated and irradiated frozen mango.

에서도 망고, 건자두, 계피가루, 파슬리, 당근 및 브로콜리는 셀룰로오스 유래의 특이적인 라디칼 signal이 약하게 3 kGy 이상의 고선량에서 확인되었다. 그러나 라디칼 signal이 매우 약하여 ESR 검지법 적용 가능성은 낮다고 판단하였다. 앞으로 ESR 검지법 적용 가능성 연구는 우선적으로 동일식품 중 함량에 따른 ESR 적용 가능성 검토 연구 및 지속적인 DB 구축이 선행되어야 할 것이다. 그리고

ESR 분석에서 1 kGy로 조사한 식품에서 ESR signal이 확인되지 않고, 고선량(3 kGy 이상)에서 방사선 유래의 ESR signal을 발생하는 경우가 많은 식품군을 통해 DB를 최대한 확보하는 것이 향후 ESR 검지법 적용에 있어 필수적이라고 생각하였다. 셀룰로오스 및 당 함량이 높은 식품에 대한 ESR 검지법에서 전처리 과정에서 건조가 잘 되지 않는 식품에 대한 개선이 필요하다고 생각하였다. Delincee

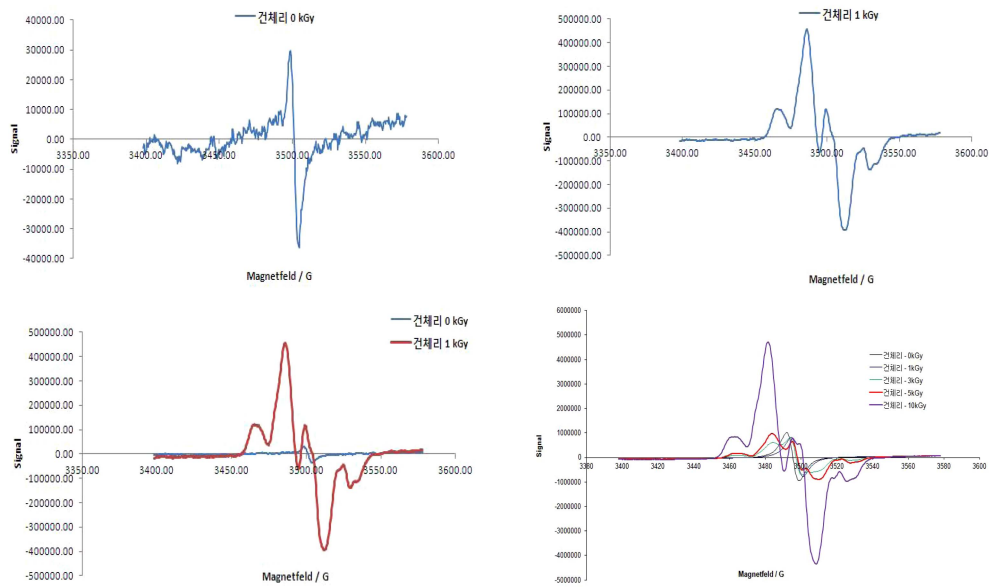


Fig. 3. Typical ESR spectra of un-irradiated and irradiated dried cherry.

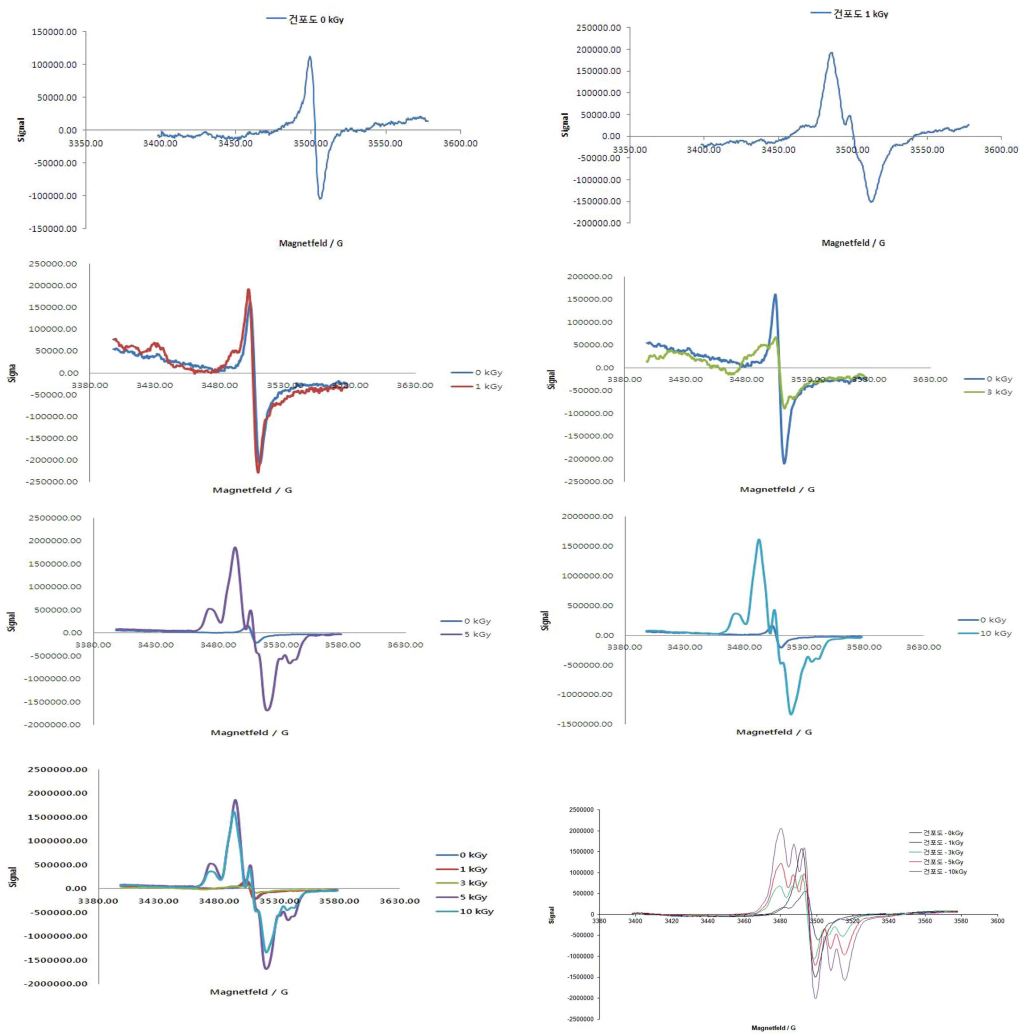


Fig. 4. Typical ESR spectra of un-irradiated and irradiated raisin.

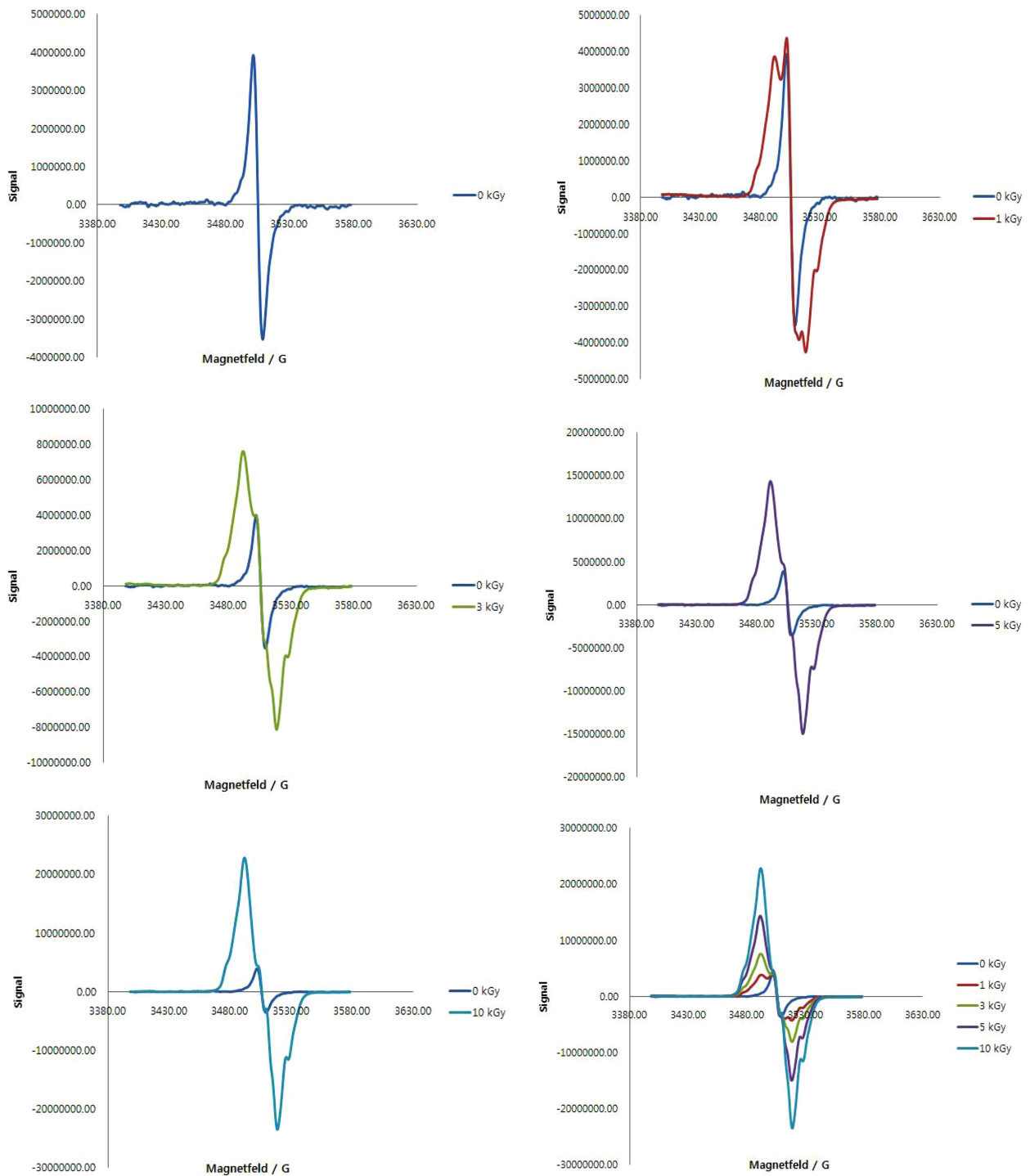


Fig. 5. Typical ESR spectra of un-irradiated and irradiated 16.1%, 20%, 30%, 40% cocoa powder.

등³²⁾에 따르면 ESR 전처리(Freeze drying, Alcohol extraction/drying 및 Washing and alcohol drying 등)에 따라 ESR signal의 변화를 확인할 수 있었다. 지속적인 연구를 통해 DB를 확보하여 ESR 검지법 전처리 과정에 대한 개선(안)을 마련하여야 할 것이다.

권³³⁾에 따르면 식품의 조사여부 확인에 활용할 수 있는

물리적인 방법들은 적용 품목에 한계가 있으며, 조사된 식품의 저장조건(기간, 온도, 빛 등), 가공조건(가열온도, 가열시간, 혼합, 분쇄 등)에 따라 확인 마커들의 변화가 일어날 수 있다. ESR 분석에서 자유 라디칼 농도를 나타내는 신호의 크기는 저장기간에 따라 감소되며, 온도 및 빛에 의한 영향도 확인되고 있다. 또한, 혼합식품에 존재하는

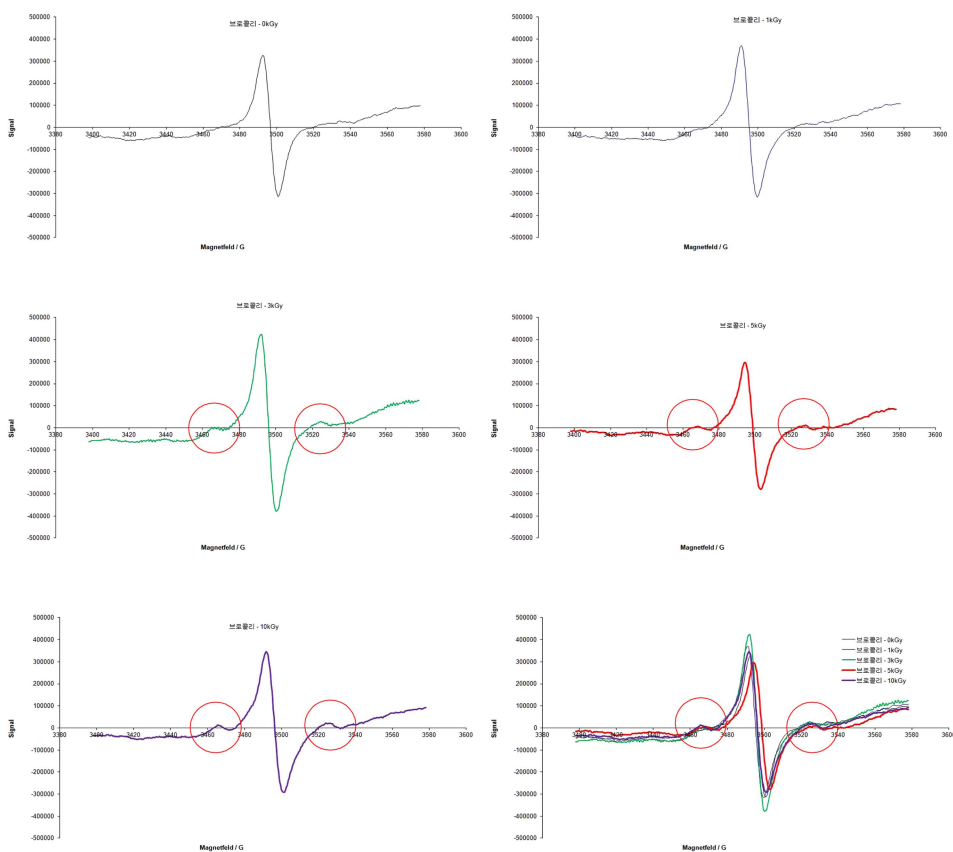


Fig. 6. Typical ESR spectra of un-irradiated and irradiated broccoli.

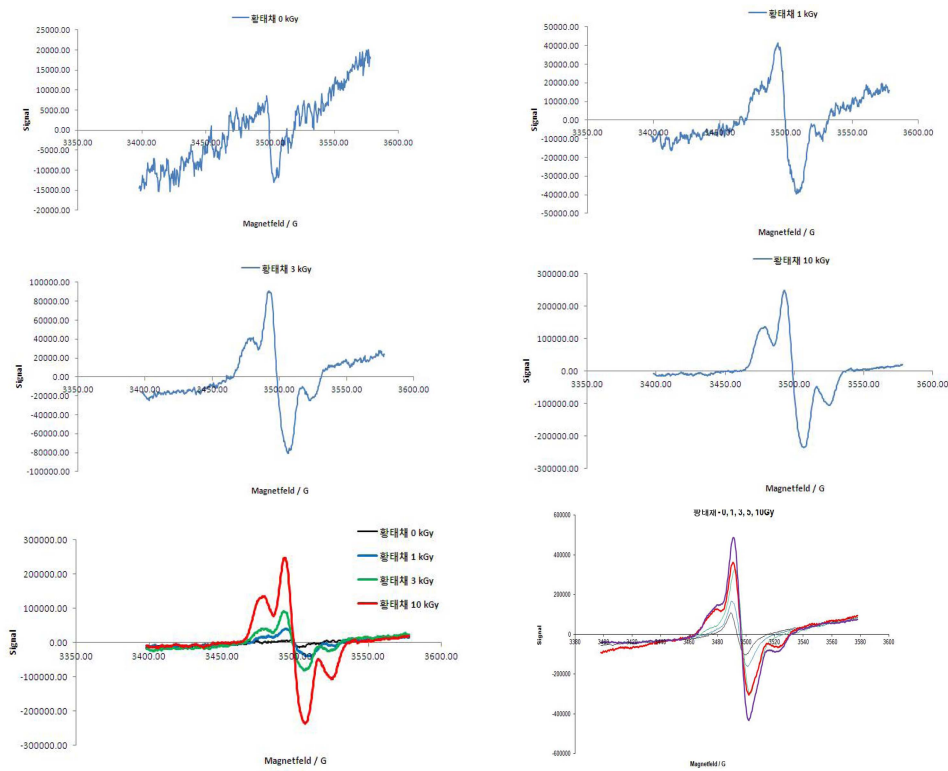


Fig. 7. Typical ESR spectra of un-irradiated and irradiated dried pollack.

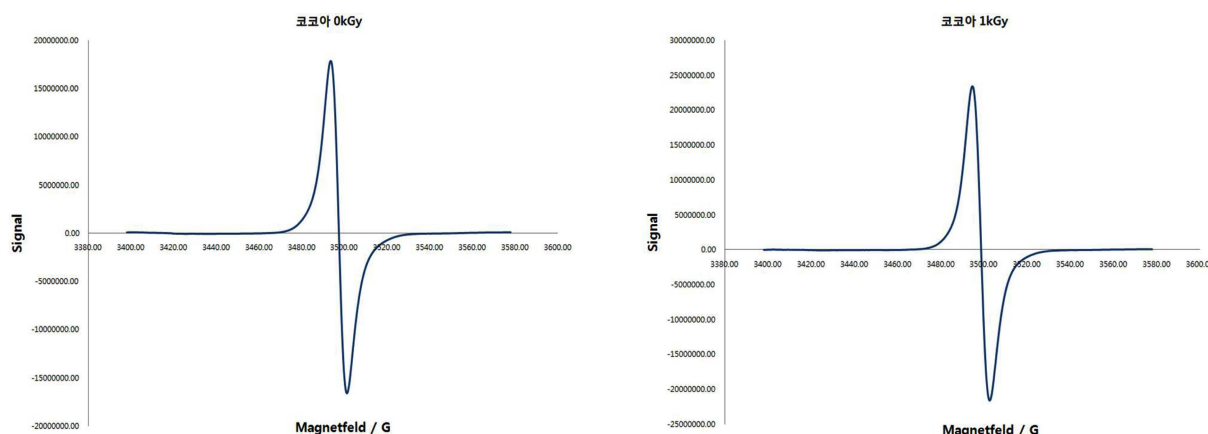


Fig. 8. Typical ESR spectra of un-irradiated and irradiated 100% cocoa powder.

Table 4. ESR measurements for this study

Food	Target	Unirradiation ※	Irradiated dose (kGy)				note
			1	3	5	10	
Fruit	Dried plum	-	-	-	+	+	cellulose radical
	Raisin	-	+++	+++	+++	+++	
	Dried cherry	-	+++	+++	+++	+++	crystalline sugar radical
	Mango(dried, frozen)	-	+++	+++	+++	+++	
	frozen rambutan	-	+++	+++	+++	+++	
Favorite	Cocoa powder (16.1%, 20%, 30%, 40%)	-	+++	+++	+++	+++	
Spice	Cinnamon	-	-	-	+	++	cellulose radical
	Parsley	-	-	-	-	+	
Vegetable	Carrot	-	-	+	+	++	
	Broccoli	-	-	+	+	++	
Dried fish	Dried arrow squid	-	+++	+++	+++	+++	hydroxyapatite radical
	Dried pollack	-	+++	+++	+++	+++	
	Dried shrimp	-	+	++	+++	+++	

※ un-irradiated: Single-line signal, +: ESR signal(weak), ++: ESR signal(strong), +++: ESR signal(very strong)

Mn²⁺ 농도는 방사선 조사 유래의 multiple signals의 확인에 혼돈을 일으킨다. 조사 처리된 원료를 사용한 가공식품의 조사 여부 확인에서는 혼합비, 혼합원료의 특성, 가공조건 등에 따라 정확도에 차이가 있다. 따라서 다양한 가공(식) 품에 대한 확인시험법의 적용 가능성을 평가하여 품질관리에 활용하는 노력이 필요하다고 밝혔다.

본 연구는 2008년부터 2010년까지 국내 수입물량이 많은 품목 중 국외에서는 허용되었지만, 국내 허용되지 않은 식품군에서 일부 견과류, 과실류, 기호식품, 유지종자류, 건어물류, 채소류, 향신식품 및 기타 품목을 선정하여 PSL, TL 및 ESR을 이용하여 방사선 조사여부를 확인한 결과 방사선 조사가 이루어진 식품은 없는 것으로 확인되었고 대부분의 시료에서는 TL 확인 시험법 적용이 가능하였으며, 일부 시료에서는 PSL 및 ESR 확인 시험법으로 적용이 가능하였다. 이로써 방사선 조사식품 검지법 적용품목

확대 방안 연구를 통하여 다양한 품목에 대한 검지법 적용을 확대하였으며, 다중분석 체계(PSL-TL, TL-ESR, PSL-ESR)를 토대를 마련하였다(Table 5). 이렇듯 국내에서 허가되지 않은 품목에 대한 방사선 조사여부의 실태 파악으로 방사선 조사 식품의 유통질서를 확립하고 표시기준 준수에 따른 소비자의 알권리를 충족 등 연구사업의 목표를 달성하였고 더불어 시험법 개정 및 숙련도 향상 등으로 수입식품 검사 시 야기되는 문제점을 저감화 하고 유통 및 수입 되는 방사선조사 허용 외 식품에 대한 선행 연구로 방사선 조사식품 관리체계 마련에 기여하고자 하였다.

감사의 말

본 연구는 식품의약품안전평가원 2011년도 연구개발사업 지원비(11161식품안022)에 의해 수행되었으며 이에 감

Table 5. Summarized Results of detection method for this study

Food	Target	Detection methods			
		PSL	TL	ESR	
Nut	Pecan	×	○	×	
	Walnut	×	○	×	
	Almond	×	○	×	
	Peanut	roasted	○	○	×
		seasoned	○	×	×
	Acorn(powder)	-	○	×	
Fruit	Dried plum	×	×	△	
	Dried cherry	×	×	○	
	Raisin	×	○	○	
	Strawberry	-	○	-	
	Mango	normal	×	×	△
		dried	×	○	○
		frozen	×	×	○
	Rambutan	apple mango	×	○	×
frozen		-	○	○	
	normal	-	○	×	
Favorite	Cocoa(powder)	×	○	○ ¹	
		×	○	× ²	
Seed	Sesame(roasted)	×	○	×	
	Perilla	×	○	×	
Dried fish	Dried pollack	×	○	○	
	Dried arrow squid	×	○	○	
	Dried shrimp	○	○	○	
Vegetable	Carrot	washed	-	○	
		normal	-	○	
	Broccoli	-	○	△	
Spice	Parsley	×	○	△	
	Basil	×	○	×	
	Cinnamon	×	○	△	
other	Chrysalis(pupa)	-	○	×	

¹Cocoa(powder) 16.1%, 20%, 30%, 40%, ²Cocoa(powder) 100%
 ○ : applicability (high), △ : applicability (middle), × : applicability (low)

사드립니다.

요 약

본 연구는 2008년부터 2010년까지 국내 수입물량이 많은 품목 중 국외에서는 허용되었지만, 국내 허용되지 않은 식품군에서 일부 견과류, 과일류, 기호식품, 유지종자류, 건어물류, 채소류, 향신식품 등 15 품목을 선정하여 PSL, TL 및 ESR을 이용하여 실태조사와 검지법별 적용 가능성을 확인하였다. PSL 측정 결과는 견새우, 볶음땅콩, 조미땅콩에서는 적용 가능성이 높은 것으로 판단되었으나 나머지 품목에서는 적용 가능성이 낮다고 판단하였다. TL 시험법의 경우 대부분의 조사시료는 150~250°C 사이에서 비조사 시료는 300°C 이상에서 강한 glow curve peak가 나타

남으로써 비조사구와 조사구간의 확인이 가능하였으나 조미땅콩, 건자두, 건체리, 망고(냉동)에서 시료에 미네랄이 없거나 양이 적어 적용 가능성 낮았다. 또한, 동일 식품군이라도 가공 과정이나 미네랄 함량 등 개별 시료의 차이에 의하여 TL glow curve의 intensity가 낮게 나타나 TL 시험법 적용이 가능한 경우도 있고 불가능한 경우도 있는 것으로 확인되었다. ESR 분석 결과는 건포도, 건체리, 망고(건, 냉동), 람부탄(냉동) 및 코코아(파우더/16.1%, 20%, 30%, 40%)에서 결정형 당 유래의 라디칼에 의한 다성분 ESR signal이 관찰되었다. 건자두, 계피가루, 파슬리, 당근 및 브로콜리에서 셀룰로오스 유래의 라디칼에 의한 특이 ESR signal이 관찰되었다. 건한치, 황태채 및 견새우에서 하이드록시아파타이트 유래 라디칼에 의한 특이 ESR signal이 관찰되었다. 하지만, 대부분의 시료에서 조사 전후 모

두 single line의 비특이적인 signal이 관찰되어 대조군이 없는 경우에는 방사선 조사 여부 확인시험법으로서 적용 가능성이 낮다고 판단되었다. 방사선 조사 허용 외 식품을 대상으로 방사선 조사여부를 분석한 결과, 대상식품 모두에서 방사선이 조사되지 않은 것으로 확인되었으며, 대부분의 품목에서 TL과 ESR 검지법이 PSL 검지법 보다 적용 가능성이 높은 것으로 확인되었다. 본 연구를 통해 TL은 미네랄 함량이 적은 시료를 제외한 대부분 시료에서 검지법별 적용 확대가 가능하였으나 ESR은 식품유형과 함량에 따라 결과에 차이가 있어 검지법별 적용 가능성 연구가 지속적으로 필요할 것으로 생각하였다.

참고문헌

- IAEA. Homepage www.iaea.org/icgfi (2005).
- IAEA. Clearance of item by country (2006).
- WHO. Wholesomeness of Irradiated Food (report of a joint FAO/IAEA/WHO expert committee), Technical Report Series-659, pp. 7-34 (1981).
- Codex Alimentarius Commission. Codex General Standard for Irradiated Foods. CODEX STAN106-1983, REV.1-2003 (2008).
- Regulation of Food Irradiation. Food Code. Korea Food and Drug Administration, Seoul, pp. 151-152 (2005).
- Codex Alimentarius Commission. 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 (1984).
- Kwon, J.H.: Commercialization of food irradiation technology and the identification of irradiated foods. *Food Ind.*, **36**, 50-55 (2003).
- Kwon, J.H., Chung, H.W. and Kwon, Y.J.: Infrastructure of quarantine procedures for promoting the trade of irradiated foods. Paper presented at Symposium of The Korean Society of Postharvest Science and Technology of the Safety of food and Public Health Industries and Quality Assurance. Daejeon, 13 October, pp. 209-254 (2000).
- Standard for Irradiation. Food Standards Code. Korea Food and Drug Administration, Seoul, 1,2-1-9. (2011).
- Chung, H.W., Park, S.K., Han, S.B., Choi, D.M. and Lee, D.H.: Application of PSL-TL Combined Detection Method on irradiated Composite Seasoning Products and Spices. *J. Fd Hyg. Safety.*, **23**, 206-211 (2008).
- Kwon, J.H., Kim, M.Y., Kim, B.K., Lee, J.E., Kim, D.H., Lee, J.W., Byun, M.W. and Lee, C.B.: Identification characteristics of irradiated dried-spicy vegetables by analyzing photostimulated luminescence (PSL), thermoluminescence (TL) and electron spin resonance (ESR). *Korean J. Food Preserv.*, **13**, 5-54 (2006).
- FAO/WHO CODEX STAN: General Codex Methods for The Detection of Irradiated Foods, CODEX STAN 231-2001, Rev. 1 (2003).
- Kwon, J.H., Chung, H.W., Kim, B.K., Ahn, J.J., Kim, G.R., Jo, D.J. and An K.A.: Research and Application of Identification Methods for Irradiated Foods. *Safe Food*, **6**, 11-27 (2011).
- IAEA. Analytical detection methods for irradiated foods. A review of current literature. IAEA-TECDOC-587. pp. 7-172 (1991).
- Delincee, H.: Detection of food treated with ionizing radiation. *Trends in Food Sci. Tech.*, **9**, 73-82 (1998).
- Hwang, K.T., Park, J.Y. and Kwon, Y.J.: Hydrocarbons detected in irradiated soybean. *Korean J. Food Sci. Technol.*, **30(3)**, 517-522 (1998).
- Lee, E.T., Kim, M.O., Lee, H.J., Kim, K.S. and Kwon, J.H.: Detection characteristics of hydrocarbons from irradiated legumes of Korean and Chinese origins. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.*, **30(5)**, 770-776 (2001).
- Oh, K.N., Kim, K.E. and Yang, J.S.: Detection of irradiated beans using the DNA comet assay. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.*, **29**, 843-848 (2000).
- Kim, B.K. and Kwon, J.H.: Identification Characteristics of irradiated Dried Red Pepper during Storage by Analysis of Thermoluminescence, DNA Comet, and DEFT/APC. *Korean J. Food Sci. Technol.*, **36**, 851-856 (2004).
- Delincee, H.: Analytical methods to identify irradiated food a review. *Radiat. Phys. Chem.*, **36**, 603-607 (1990).
- Oduko, J.M. and Spyrou, N.M.: Thermoluminescence of irradiated food stuffs. *Radiat. Phys. Chem.*, **36**, 603-607 (1990).
- Hasan, M. and Delincee, H.: Detection of radiation treatment of spices and herbs of asian origin using thermoluminescence of mineral contaminants, *Appl. Radiat. Isot.*, **46**, 1071-1075 (1995).
- Schreiber, G.A.: Thermoluminescence and photostimulated luminescence techniques to identify irradiated foods. In: Detection Methods for Irradiated foods. McMurrat, C.H., Stewart, E.M., Gray, R. and Pearce, J. (eds). The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, **99**, 121-123 (1996).
- Chung, H.W., Kwon, J.H. and Delincee, H.: Photostimulated luminescence thermoluminescence application to detection of irradiated white ginseng powder. *Korean J. Food Sci. Technol.*, **32**, 265-270 (2000).
- Raffi, J.J. and Benzaria, S.M.: identification of irradiated foods by electron spin resonance techniques. *J. Radiat. Steril.*, **1**, 281-304 (1993).
- Merehouse, K.W. and Ku, T.: Identification of irradiated foods by monitoring radiolytically produced hydrocarbons. *Radiat. Phys. Chem.*, **42**, 359-362 (1993).
- McKelvey-Martin, V.J., Green, M.H.L., Schmezer, P., Poolzobel, B., De Meire, M.P., Collinns, A.: The single cell gel electrophoresis assay (comet assay). A European review. *Mut. Res.*, **288**, 47-63 (1993).
- Cerda, H., Delincee, H., Haine, H. and Rupp, H.: The DNA Comet assay as a rapid screening technique to control irradiated food. *Mut. Res.*, **375**, 167-181 (1997).
- Cho, J.I., Lee, J.A., Lee, S.H. and Hwang, I.G.: Monitoring on the foods not approved for irradiation in Korea by PSL and TL detection method. *J. Fd Hyg. Safety.*, **25**, 73-78 (2010).
- Lee, H.M., Kwak, B.M., Ahn, J.H. and Jeong, S.H.: Develop-

- ment of ESR method for gamma-irradiated lactose powders. *J. Food Eng.*, **100**, 25-31 (2010).
31. Noh, J.E. and Kwon, J.H.: Multistep identification of γ -irradiated boiled-dried anchovies by analysis of thermoluminescence, electrom spin resonance, hydrocarbon and 2-alkylsyclobutanone. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.*, **32**, 8-14 (2003).
 32. Delincee, H. and Soika, C.: Improvement of the ESR detection of irradiated food containing cellulose employing a simple extraction method. *Radiat. Phys. Chem.*, **63**, 437-441 (2002).
 33. Kwon, J.H.: The application of physical detection methods for irradiated foods and research trends. International Symposium on Food Irradiation, pp. 189-216, (2011).