조사식품의 확인방법 연구와 적용

Research and Application of Identification Methods for Irradiated Foods

권중호*, 정형욱[1], 김병근, 안재준, 김귀란, 조덕조, 안경아

Joong-Ho Kwon*, Hyung-Wook Chung[1], Byeong-Keun Kim, Jae-Jun Ahn, Gui-Ran Kim, Deok-Jo Jo, Kyung-A An

경북대학교 대학원 식품공학과, [1]식품의약품안전청 식품기준과

Major in Food Science and Technology, Graduate School, Kyungpook National University,

[1]Food Standards Division, Korea Food and Drug Administration

1. 배경

식품의 방사선조사(식품조사, 食品照射, food irradiation) 연구와 이용의 역사는 1980년대 이전의 기초 및 기반연구, 1980년대의 안전성 종합평가 및 규격기준 마련, 1990년대의 산업화 확대와 소비자 수용성 증진, 2000년대 이후의 국제교역 저변확대 등으로 이어졌다[1-3]. 지난 반세기에 걸친 기술적 효과와 안전성에 관한 국제적인 연구개발은 식품조사기술의 타당성과 조사식품(irradiated food)의 안전성을 공식적으로 뒷받침하였다[4-6]. 아울러 본 기술은 원자력을 이용하는 특수성 때문에 지금까지 이용되어 온 어떠한 식품가공기술보다도 오랜 기간에 걸쳐 그 안전성과 기술적 특성이 국제기구(FAO/IAEA/WHO)와 미국 등 선진국의 주도로 이루어졌다[4,7,8]. 식생활과 급식패턴의 변화와 세계시장의 개방화에 따라 식품의 유통 및 교역이 날로 늘어나고 있다. 이에 따라 식중독의 원인이 되는 병원성 미생물의 관리와 외래 해충의 유입을 방지하기 위한 효과적이고도 친환경적인 살균·살충기술이 요구되고 있다[9]. 식품조사기술은 지금까지 사용되어 온 화학약제(훈증제, 살균제, 농약 등)와 열처리 등의 대안으로서 그 효과와 타당성이 인정되어 50여 개국에서 이용을 허가하였고, 우리나라를 포함한 30여 개국에서 상업적으로 실용화 되고 있다[10]. 식품조사기술의 실용화는 국가 별 기준규격을 제정하여 조사선원(radiation sources)과 식품 별 허가기준을 정하고, 동시에 조사식품에 대한 표시기준(labeling)과 조사식품의 확인시험법(detection methods)을 규정하게 된다[11-13]. 우리나라는 1987년 처음 식품의 감마선(Co-60) 조사를 허용한 이래 총 26개 품목이 허용·관리되고 있다. 감마선 조사시설은 그린피아기술(1987)과 소야그린텍(2002)의 2기가 상업적으로 가동되어 일부 허가식품을 처리 생산하고 있다[11,12,14].

조사식품의 확인방법 연구는 1980년대 이후 세계소비자연맹(IOCU)의 요구와 더불어 독일, 영국 등 EU 국가와 국제기구의 지원으로 시작되었다. 이에 따라 유럽표준화위원회(CEN)의 EN을 바탕으로 Codex 표준법이 공표되었다

*Corresponding author: Joong-Ho Kwon
Tel.: +82-53-950-5775 Fax: +82-53-950-6772 E-mail address: jhkwon@knu.ac.kr

(Table 1) [15]. 이는 reference method (TL, ESR, hydrocarbon 및 2-alkylcyclobutanone)와 screening method(DEFT/APC, LAL/GNB, PSL 및 DNA comet assay)로 나뉘어져 있다.

국내에서는 1995년부터 방사선조사식품의 확인에 관한 연구를 시작으로 실용화에 필요한 기반을 마련하였고, 이를 토대로 PSL, TL, ESR 및 hydrocarbon 분석법을 식품공전 확인시험법으로 정하고 있다[16]. 방사선 조사식품의 확인방법은 물리적, 화학적 및 생물학적 방법으로 크게 3가지로 구분된다. 물리적 방법으로 식품 중에 혼입된 무기물의 광자극발광(photostimulated luminescence, PSL) 및 열발광(thermoluminescence, TL) 분석과 피조사체 식품에서 발생될 수 있는 유리기(free radical)의 전자스핀공명분석(ESR, electron spin resonance), viscosity 측정법이 있다. 화학적 방법으로 지방질 함유식품에 방사선 조사에 의해 생성된 hydrocarbons, 2-alkylcyclobutanones 및 ELSIA 분석법이 있으며, 생물학적 방법으로 생체시료의 DNA 이중쇄의 파괴와 염기의 변화 측정, DEFT (direct epifluorescent filter technique)/APC (aerobic plate count) 측정법, LAL(*Limulus* amoebocyte lysate)/GNB(total gram negative bacteria) 측정법 등이 알려져 있다. 현재 많은 조사식품의 확인방법들이 연구되어 왔으나 가장 실용가능성 있는 방법으로 TL, ESR, hydrocarbons 측정법을 들 수 있다[17-19].

조사식품 확인법의 기본요건은 방사선처리 특이성(radiation-unique), 용이성과 저비용(easy & cheap), 신속성(fast), 보편성(universal), 재현성(reproducible) 등으로서 특히 방법의 신속성이 관건이다[19]. 본 자료에서는 식품조사기술의 실용화에 있어서 조사식품의 표시와 시험법 등 관련 규정과 조사식품의 확인(identification)에 필요한 분석방법들의 원리, 기기, 적용 예, 한계점 등을 소개하여 식품조사기술과 조사식품에 대한 이해와 사회적 공감대를 넓히고자 한다.

Table 1. General methods for the detection of irradiated foods (CODEX STAN 231-2001, Rev.1 2003[1])

Provision	Commodity	Method	Principle	Remark[1]
Detection of irradiated food	Food containing fat	EN 1784:1996	Gas chromatographic analysis of hydrocarbons	Type II
Detection of irradiated food	Food containing fat	EN 1785:1996	Gas chromatographic/ spectrophotometric analysis of 2/ alkylcyclobutanones	Type III
Detection of irradiated food	Food containing bone	EN 1786:1996	ESR spectroscopy	Type II
Detection of irradiated food	Food containing cellulose	EN 1787:2000	ESR spectroscopy	Type II
Detection of irradiated food	Food containing silicate minerals	EN 1788:2001	Thermoluminescence	Type II
Detection of irradiated food	Food containing silicate minerals	EN 13751:2002	Photostimulated luminescence	Type III
Detection of irradiated food	Food containing crystalline sugar	EN 13708:2001	ESR spectroscopy	Type II
Detection of irradiated food	Herb, spices and raw minced meat	EN 13783:2001 NMKL 137(2002)	Direct Epifluorescent Filter Technique/Aerobic Plate Count (DEFT/APC) (screening method)	Type III
Detection of irradiated food	Food containing DNA	EN 13784:2001	DNA comet assay (screening method)	Type III

[1]Type II: reference methods; Type III: alternate approved methods.

2. 조사식품의 표시 및 확인시험법 기준

방사선 조사에 대한 정보와 소비자에게 선택할 권리를 제공하기 위한 방사선 조사품의 표시와 관련하여 우리나라에서는 식품위생법 제10조에 따른 "식품 등의 표시기준"에서 방사선 조사된 식품과 방사선 조사된 원료를 사용한 제품에 방사선 조사 표시를 하도록 규정하고 있고11) 이와 관련하여 방사선 조사식품의 세부표시기준을 마련하여 운영하고 있다.

이 기준에 따르면 방사선 조사가 허용된 식품에 방사선을 조사한 경우(완제품) 조사 처리된 식품임을 나타내는 문구 및 조사도안(가운데 원 : 방사선원, 나뭇잎 모양 : 식품, 바깥의 큰 원 : 방사선원으로부터 나오는 빛)을 표시하도록 하고 있으며, 방사선 조사한 원재료를 사용한 식품의 경우 원재료명 및 함량 표시란에 해당 원재료명에 괄호로 "방사선조사"로 표시[예시: "양파(방사선조사)", "방사선조사마늘" 등]하거나 방사선조사처리 원재료를 일괄표시[예시: 방사선 조사한 00복합원재료명(원재료명 5개 이상 표시), 방사선 조사한 원재료(감자, 마늘 등)]하며(2010년 1월 1일부터 시행), 어떤 원재료가 방사선 조사처리 되었는지 확인하기 어려운 경우에는 "방사선조사 처리된 원재료 일부 함유" 또는 "일부 원재료 방사선 조사처리" 등의 내용으로 표시할 수 있도록 하고 있다(2010년 7월 29일부터 시행) [11] 국제식품규격위원회(Codex Alimentarius Commission, CAC)에서는 방사선 조사식품과 관련하여 3개의 기준과 1개의 실행규범을 운영하고 있다. 3개의 기준은 방사선 조사식품 일반기준(General Standard for Irradiated Foods), 방사선 조사 확인을 위한 일반시험법(General Codex Methods for the Detection of Irradiated Foods)과 포장된 식품의 표시를 위한 일반기준(Codex General Standard for the Labeling of Prepackaged Foods)이며, 1개의 실행규범은 식품의 방사선 조사를 위한 국제 실행규범(Recommended International Code of Practice for Radiation Processing of Food)이다. 이 중 방사선 조사식품의 일반기준과 포장된 식품의 표시를 위한 일반기준에서 방사선 조사식품의 표시기준을 규정하고 있다. 그 내용을 살펴보면 방사선 조사처리 식품의 제품명 가까이에 방사선 조사처리 문구나 국제 식품 조사 심벌을 표시하도록 규정하고 있고, 조사식품이 다른 식품의 성분으로 사용될 경우에는 성분목록에 조사된 성분임을 표시하며, 단일 성분인 제품이 조사 처리된 원료로 제조되었을 경우에, 방사선 조사 처리 문구를 표시하도록 하고 있다[1,2].

미국의 경우 연방관보(21 CFR 179.26)에서 조사된 완제품에 국제 식품조사 심벌과 방사선 조사처리 문구를 표시하도록 하고 있고, 포장되지 않은 조사식품의 경우, 상기 표시사항을 벌크 용기에 잘 보이도록 표시하거나 판매대 표시 등 적절한 도구를 이용하여 표시하도록 하고 있다.

EU에서는 EC Directive 1999/2/EC에서 방사선 조사처리 문구("irradiated" 또는 "treated with ionizing radiation")를 표시하도록 규정하고 있고, 포장되지 않은 조사식품의 경우 용기 위 또는 옆에 표지 등을 이용하여 제품명과 함께 상기 문구를 표시하여야 하며, 조사된 원재료 사용 시, 원재료명 및 함량 표시에 방사선 처리된 원재료임을 표시하고 복합원재료 내에 방사선 조사된 원료가 사용된 경우에도 방사선 조사 원료임을 표시하도록 하고 있다. 또한, 영국, 독일, 일본, 호주 및 중국도 방사선 조사된 완제품뿐만 아니라 방사선 조사된 원료를 사용한 경우에도 원료가 방사선 조사되었다는 표시를 하도록 관리하고 있다. 방사선 조사식품에 대한 각 국가의 허가품목이 다르고 또, 허가기준도 상이할 수 있기 때문에 방사선 조사식품의 표시 규정 준수 및 원활한 유통?교역을 위해서 확인시험법이 요구되었다. 방사선 조사식품의 확인시험법에 관한 연구는 유럽을 중심으로 1960년대부터 활발히 이루어지면서 이에 관한 심포지엄이 1970년, 1973년에 개최되어 그때까지의 연구 성과를 검토하였다. 그 결과 식품조사로 인한 특수한 물질이 생성되지 않으므로 특별한 확인시험법이 없다고 잠정결론을 지음으로 방사선 조사식품의 확인시험법에 관한 연구는 시들해졌다. 그러나 1980년에 FAO/IAEA/WHO 방사선 조사식

품 안전성평가 공동전문가위원회가 "평균 10 kGy 이하로 조사된 모든 식품은 독성학적 장해를 전혀 일으키지 않으며, 독성실험은 더 이상 필요가 없고, 영양학적 및 미생물학적 문제도 일으키지 않는다."라고 발표함으로써[4] 세계소비자연맹(Consumer International, CI)의 요구와 더불어 방사선 조사식품의 확인시험법 개발필요성이 다시 대두되었다. 따라서 식품과 농산물의 원자력기술이용에 관한 FAO/IAEA 공동위원회가 타당성이 인정되는 확인시험법을 개발하기 위하여 조사식품에 대한 분석방법(ADMIT; Analytical Detection Methods for Irradiation Treatment of Foods)개발 프로그램을 마련하여 1990년부터 1994년까지 5년간 연구하였다[17]. 또한 유럽공동체표준화위원회(BCR)는 독자적으로 1990년부터 방사선 조사식품의 확인시험법 개발을 위한 연구 사업을 수행하였다. 이들 연구사업 결과 적용가능성이 높은 몇 가지 기술(TL, ESR, PSL, GC/MS, DNA comet assay 등 9개 기술)들을 개발하였으며, 이 방법들이 CEN (European Committee for Standardization)에 의해 채택되었다18,19). 이는 많은 국가들의 분석법 설정에 바탕이 되었으며, 특히 2001년에는 Codex 일반방법으로 채택되었다(Table 2) [15].

국내에서도 식품위생법 제7조에 의한 식품공전의 식품표시 관련 시험법에 방사선 조사식품 확인시험법이 마련되어 2010년 1월 1일부터 시행되고 있으며, 확인시험법의 종류로는 식품에 혼입된 이물질인 광물질의 발광 특성을 이용하는 광자극발광법 (Photostimulated Luminescence, PSL)과 열발광법 (Thermoluminescence, TL), 방사선 조사로 생긴 자유라디칼(free radical)을 분광학적으로 측정하여 자장에 의하여 전자가 공명한 후 방출하는 에너지의 차이를 측정하는 전자스핀공명법 (Electron Spin Resonance spectroscopy, ESR) 그리고 지방질 식품에서 방사선 조사로 생성된 탄화수소를 측정하는 기체크로마토그래프/질량분석법(Gas chromatography/Mass spectrometry)이 있다[13].

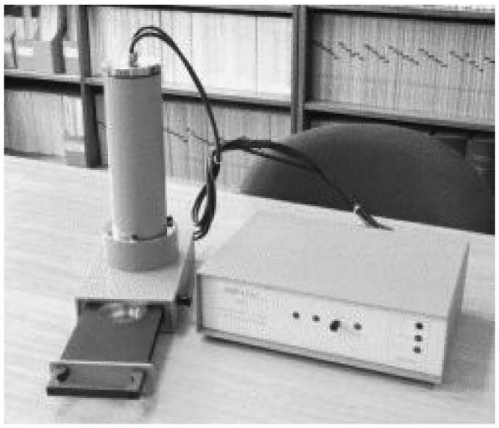
3. 조사식품 확인법

1) 광여기발광측정법 (Photostimulated luminescence, PSL)

광여기발광은 광물질에 축적된 선량을 확인하여 고고학적 연대측정의 기술로의 응용성이 인정된 이후, 530~1,030 nm 파장대의 적외선으로 장석을 자극하였을 때 몇 개의 피크가 확인되면서 그 중요성이 인식되었다. 이후 많은 연구를 바탕으로 개발된 PSL은 SURRC (Scottish

Table 2. European standards for detection of irradiated food (including recent proposals)

Standard no.	Method	Validated products
EN1784	Gas chromatographic (GC) analysis of hydrocarbons	Chicken, Pork, Beef, Avocados, Mangoes, Papayas, Camembert
EN1785	GC/MS analysis of 2- alkylcyclobutan- ones	Chicken, Pork, Liquid whole egg
EN1786	ESR spectoscopy of bones	Chicken, Fish, Frog legs
EN1787	ESR spectoscopy of cellulose	Paprika powder, Pistachio nut shells, strawberries
EN1788	Thermoluminescence of silicate minerals	Herbs and spices, shrimps
EN13708	ESR spectroscopy of crystalline sugars	Dried papayas, Dried mangoes, Dried figs, Raisins
EN13751	Photo-stimulated luminescence	Herbs and Spices, Shellfish
EN13783	Microbiological screening using direct epifluorescent filter technue/ aerobic plate count(DEFT/APC)	Herb and Spices
EN13784	DNA comet assay screening	Chicken, Pork, Plant cells, e.g. seeds
EN14569	Microbiological screening for using LAL/GNB procedure	Chicken, Pork, Beef



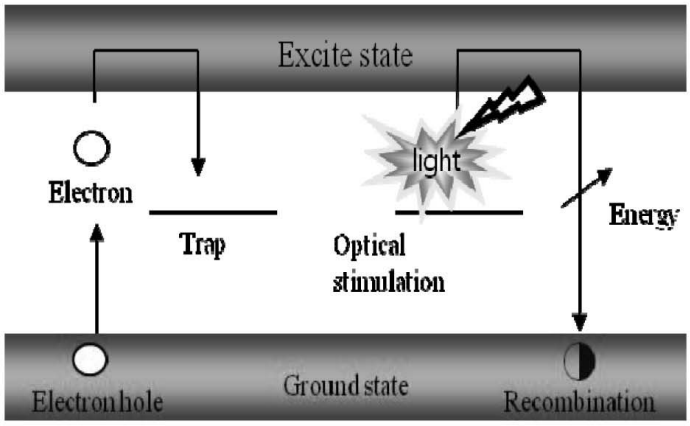


Fig. 1. PPSL system (left) and the principle of photostimulated luminescence (right).

Fig. 2. Threshold value of PSL photon counts.

Universities Research and Reactor Center)를 통해 개발되었으며, 유럽 표준화위원회(CEN)를 통해 식품분석을 위한 표준기준이 마련되었다20). 코덱스분석법위원회(CCMAS)에서도 유럽표준분석법인 PSL법에 대해 대체 시험법(Alternative Methods)으로 채택하였다. 국내 식품의약품안전청에서는 건조향신료(단, 육두구, 후추, 정향 제외), 고춧가루, 마늘, 양파에 대해 PSL 적용을 고시하였으며, 식품공전상 판정기준에서 조사 또는 의심 범위(photon count 700 cpm 이상)의 결과에 대해서는 TL로 확정시험을 거치도록 명시하고 있다.

(1) 원리 및 기기

PSL법은 식품의 조사여부 확인에 대한 스크리닝 목적으로 적용되고 있다[21]. 토양 유래의 미네랄이 포함된 식품에 적용이 가능하며 방사선 조사 후 전자적인 구조에서의 에너지 변환 정도로 측정이 이뤄지게 된다(Fig. 1). 즉, trap 된 에너지에 대해 원적외선으로 자극하여 발광된 빛 에너지를 bialkali cathode 광 증폭관에서 증폭시킨 후 컴퓨터를 통하여 측정된 빛의 정도를 수치화 시킨다. PSL법은 분석시간이 1분 내외로 매우 빠르고 전 처리가 필요하지 않기 때문에 이에 따른 추가 비용이 발생하지 않는다는 장점을 지닌다.

PSL 결과에 대한 판정은 측정된 60초간의 수치가 700 이하이면, 조사되지 않은 것으로 5,000 이상이면 조사된 것으로 그리고 700~5,000 사이의 수치는 의심으로 판정한다(Fig. 2.). 이와 함께 700 cpm (counts/60 s) 이상으로 나타난 시료에 대해서는 TL방법으로 확인시험을 실시한다.

(2) 적용사례

초기 연구는 갈색 새우(brown shrimp)에 대한 신속분석 연구[34], 후추가루, 건조 허브류, 생새우, 감자, 콩, 건조무화과, 밤 등에 대한 연구[22]가 이뤄졌다. 국내 적용연구는 감자와 건조오징어[36], 백삼분말[37], 국내산 참깨와 들깨[38], 전분, 곡류, 콩류, 밀[39] 등에 대하여 수행되었으며, 이후에도 PSL 적용 범위 확대를 위한 많은 연구가 이뤄졌다. 하지만 대체

로 허브류나 향신료 등 토양유래의 무기성분이 충분이 포함된 식품군에 대한 스크리닝 목적에 적합한 방법으로 소개되고 있다. PSL법은 신속분석이 가능하며, 전 처리가 필요 없기 때문에 대량의 수출입 농산식품원료의 조사여부 스크리닝에 매우 적합하다.

(3) 한계점

PSL의 제한된 적용은 반복 측정에 따른 PSL 수치의 감소 그리고 시료의 특성이나 간섭요인에 의해 "비조사" 및 "조사"판정에 오류를 나타낼 가능성이 있기 때문이다. 이와 함께 식품에 포함된 미네랄 특성에 따라 PSL 수치 차이가 나타날 수 있다18. PSL 법은 다량의 수분이 포함되면 결과수치에 영향을 미칠 수 있고, crystal류의 물질 등이 혼입되어, 자연적인 방사선을 많이 흡수하게 되면 PSL 수치에 영향을 줄 수 있으며, 이는 조사여부의 판정이 달라질 수 있는 원인이 될 수 있다. 또한 포함된 미네랄에 의존적으로 결과치가 달라질 수 있기 때문에 미네랄의 양이 적은 식품은 방사선이 조사되더라도 "비조사"로 판정될 수 있는데, 그 예로 넛맥, 후추 그리고 해산물 등이 소개될 수 있다[20]. 이는 PSL 분석이 전 처리를 통해 분석하는 방법이 아니라 시료 그대로를 사용하며, 분석에 적용되는 시료의 양이 10 g 내외이기 때문에 미네랄이 거의 포함되지 않은 식품은 조사를 하더라도 분석 원리에 근거하여 확인을 하기 어렵다. 따라서 일부 유럽국가에서는 PSL을 적용하기 힘든 대상 품목에 대해서는 TL을 통해 모니터링 및 확인실험을 진행하고 있다.

2) 열발광 측정법 (Thermoluminescence, TL)

TL분석연구는 광자극분석법과 마찬가지로 고고학적 연대측정의 기술로의 응용성이 인정된 이후, 식품에 대한 조사확인 연구가 진행되었다. TL을 이용한 조사여부 확인 연구는 1990년대 유럽공동체 표준화위원회(Community Bureau of Reference ; BCR)에 의한 연구프로젝트에 의해 연구가 진행되었으며, 유럽 표준화위원회(CEN)를 통해 식품분석을 위한 표준기준을 마련하였다[23]. 코덱스분석법 위원회(CCMAS)에서도 유럽표준분석법인 TL법에 대해 대체 참조법(Reference Methods)으로 채택하였다. 국내 식품의약품안전청에서는 후추 등 광물질이 분리 가능한 식품에 적용하도록 고시하고 있다.

(1) 원리 및 기기

TL법은 식품에 포함된 미네랄을 분리하여 분석한다. 즉, 방사선이 조사되면 trap 된 에너지가 발생하게 되고 열을 가하여 전자에너지가 여기 될 때 빛 에너지가 방출하게 되는데 그 에너지 양만큼 glow curve형태로 나타나게 된다(Fig. 4). 일반적으로 방사선 조사된 식품일 경우 150~250℃ 범위에서 glow curve가 발생하게 된다. 결과의 신뢰도는 PSL에 비해 상당히 높은 편이나 식품에서 분리된 미네랄의 양이나, 미네랄의 형태(석영, 장석, 흑운모 등) 그리고 조성에 따라 방사선 조사 후의 TL 강도가 차이 날 수 있다. 다시 말해, 방사

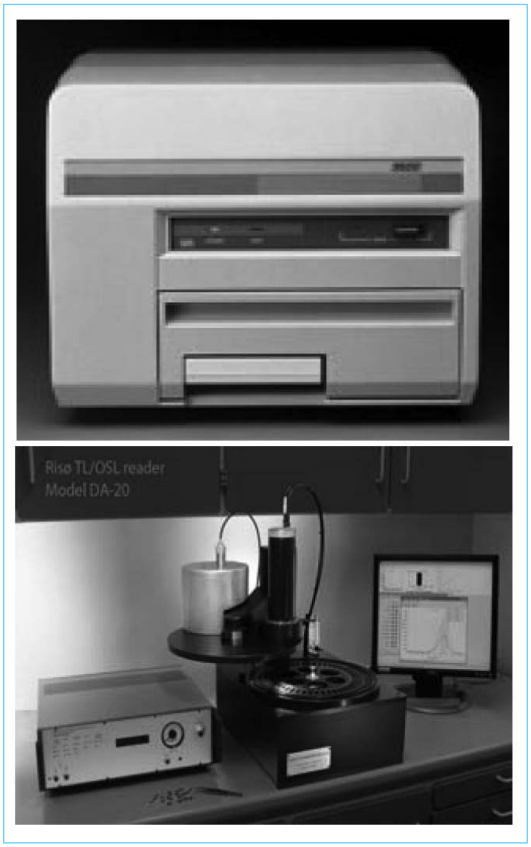


Fig. 3. TL readers used in Korea.
(above: Harshaw TLD-3500, below: Riso TL/OSL reader)

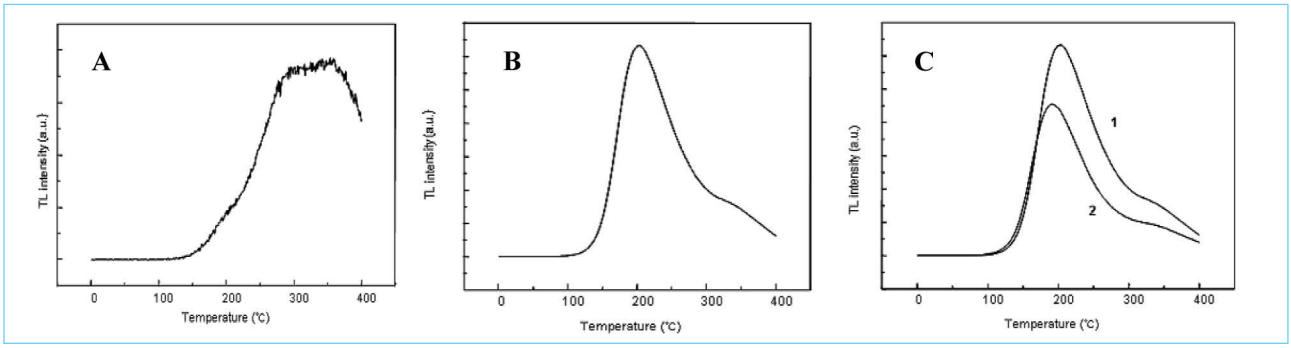


Fig. 4. Typical TL glow curves for
A: un-irradiated sample, B : irradiated sample, C : before re-irradiation step (1) and after re-irradiation dose of 1 kGy (2).

선이 조사된 식품의 경우는 150~250℃에서 고유한 peak를 나타낸다(TL1). 한 번 측정된 시료는 자체에 TL 특성이 모두 사라지게 되므로, 1차 TL분석(TL1)결과의 검증을 위해 측정된 검체를 재조사(re-irradiation)하여 측정 비교(TL1/TL2)함으로써 조사여부의 판별을 보다 정확하게 할 수 있다. 비록 시료의 전처리 과정과 TL ratio 산출을 위한 재조사과정이 포함되어 있어 다소 복잡하며, 분석시간이 많이 소요되는 방법이지만, 조사여부 판정에 있어 PSL법 보다는 정확한 결과를 도출해 낼 수 있다.

(2) 적용사례

식품에 대한 조사여부 확인을 위한 TL분석 연구는 허브류나 향신료를 중심으로 진행되었다[24]. 이 후 채소류, 베리류 그리고 해산물 유래 식품에 대한 TL분석법 연구가 이뤄졌으며[25, 26], 무기물이 포함된 식품군에 대한 조사여부 확인에 대한 검증이 이뤄졌다[27]. 이들 연구를 바탕으로 TL분석법에 대한 유럽기준(EN 1788)이 마련되었다. 국내의 연구는 향신료[25], 땅콩[82], 건포도, 바나나[28] 및 멸치[61], 북어[29], 건고추[30] 그리고 장류[31] 및 건조채소류, 복합조미식품, 알로에분말[32] 등에 대한 연구가 이뤄졌다. 국내의 TL법에 대한 고시는 2007년도에 이뤄졌으며(식품의약품안전청고시 제 2007-22호), 2009년에는 이들 방법에 대한 개정이 이뤄진 상태다(식품의약품안전청고시 제 2009-44호).

(3) 한계점

TL분석은 충분한 무기물 양(mg 단위)이 요구되며, 조사된 원료가 미량 혼입된 식품의 경우 조사여부 판정이 시험소간에 상이하게 나타날 수 있다(FSA proficiency test, 2006~2007). 또한 무기물이 미량 혼입된 복합식품에 대해서는 판정에 있어서도 주관적일 수 있다. 그 예로, 동일한 시료에 대한 영국(SUERC), 독일(EUROFIN), 핀란드(TULLI)의 분석결과가 상이하였으며, 객관적인 판정법이 없다면 미량 혼입된 식품에 대한 방사선조사여부 결과에서 다소 논란이 발생될 수 있을 것으로 전망된다. TL분석은 토양유래의 무기물을 순수하게 분리해 낼 수 있다면 결과의 신뢰도는 상대적으로 높아질 수 있다. 일부 어패류 성분이 포함된 식품원료의 경우 비중차이에 의한 밀도 분리법에 의한 거짓양성(false-positive)의 결과를 발생시킬 수 있었으며, 산분해법 적용을 통한 어패류에 포함된 뼈 및 유기성분의 제거를 통해 TL 결과를 보정할 수 있다[23,33]. 비록 TL분석법이 기타 조사 확인법에 비해 정확도가 높은 것은 사실이지만, 다양한 식품원료의 matrix와 가공 조건에 대한 고려가 요구된다. 이와 함께 확인법 상호간의 교차확인을 통해 결과에 대한 신뢰성 확보가 조사여부 확인에 있어서 무엇보다 필요할 것이다. 아울러 TL 판정을 위한 객관적인 규격이 절실히 요구되고 있다.

3) 전자스핀공명분석법 (Electron spin resonance, ESR)

전자스핀공명분광법은 자기장이 걸려있는 조건에서 짝짓

지 않은 전자의 스핀 준위 사이에 일어나는 전이를 검출하는 분광법으로 상자성 이온이나 분자들에 의한 마이크로파의 공명 흡수과정을 확인할 수 있다. 즉 외부 자기장(magnetic field)에 의하여 발생되는 전자스핀의 세차운동 진동수가 마이크로파(microwave)와 일치하면, 전자기파(electromagnetic wave)의 에너지를 흡수(Zeeman effect)하게 된다(Fig. 5). 따라서 외부자기장에 대한 마이크로파 에너지의 흡수를 plot하면 ESR spectrum을 얻을 수 있다.

(1) 원리 및 기기

식품에 방사선을 쪼이게 되면 방사선의 전리작용으로 인해 분자결합을 붕괴시키고 자유 라디칼이나 이온을 생성한다. 짝이 없는 전자는 자장 하에 줄을 서서 자가모멘트가 자장에 수평이거나 반 수평상태로 된다. 이들 두 상태는 서로 다른 에너지 상태로 있으므로 단 파장 에너지를 흡수하여 낮은 상태에서 높은 상태의 에너지로 여기 된다. 이것이 전자스핀공명을 이용하여 조사여부를 판별하는 기본 원리로서 시료를 전자기장의 극점 사이에 놓고 전자장이 변함에 따라 전자스펙트럼의 9 GHz 대역에서 단파장 흡수를 조사한다. 짝이 없는 전자의 정보는 이 스펙트럼의 위치와 형태로 알 수 있다[40].

(2) 적용사례

자유 라디칼은 일반적으로 물과 같은 다른 물질과 쉽게 결합하여 사라지지만, 일부는 상대적으로 건조하고 단단한 뼈나 가기 같은 결정구조 고체 모체에 포획되어 그 식품의 수명과 거의 비슷하거나 더 오랜 기간 존재한다. 방사선 조사 여부를 판별하기 위하여 ESR방법에서 판별 마커로 이용되는 radical은 섬유소를 함유한 식품에서 나타나는 cellulose radical, 당을 함유한 식품에서 나타나는 crystalline sugar 유래의 multicomponent signal, 식품의 뼈에서 나타나는 hydroxyapatite radical 등이 있다[40-42]. 조사되지 않은 식품에서 발생되는 ESR spectra는 특이한 signal이 없거나(Fig 6A), singlet signal(Fig 6B), Mn^{2+} ion(Fig 6C) 에서 유래되는 signal등 세가지 패턴으로 구분된다. Cellulose radical은 1988년 방사선 조사한 딸기에서 처음 발견되었으며[43], 비조사 시료에서 발생

Fig. 5. ESR spectrometers used in Korea. (left: JEOL, middle: Magnettech, right: Bruker)

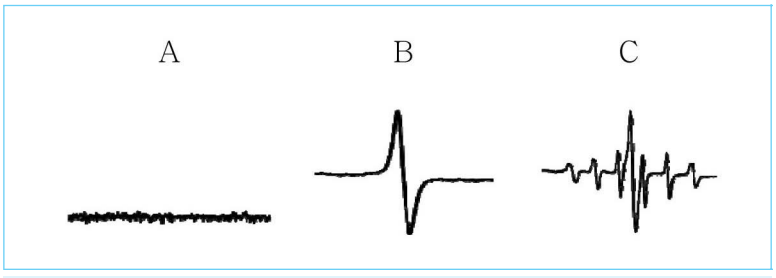


Fig. 6. Typical ESR spectra of non-irradiated foods.

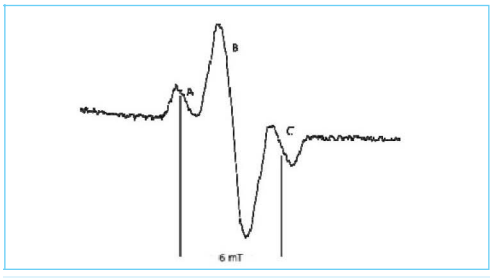


Fig. 7. Typical ESR spectrum of irradiated cellulose-containing foods.

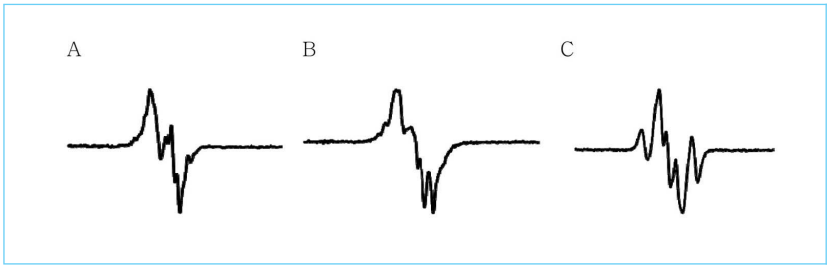


Fig. 8. Typical ESR spectra of irradiated crystalline sugar. (A; sucrose, B; glucose, C; fructose)

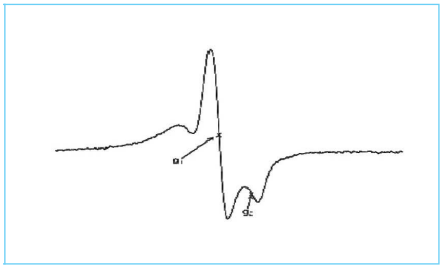


Fig. 9. Typical ESR spectrum of irradiated bones (hydroxyl apatite radical).

되는 단일 형태의 peak를 중심으로 좌우 3 mT간격에서 대칭적인 peak가 나타난다(Fig 7). Fig 7의 signal A는 조사식품에서만 볼 수 있는 전형적인 방사선 유래의 signal로서 과일 및 채소류의 주 구성성분인 섬유소에서 유래되는 것으로 알려져 있다. Signal B는 조사여부에 관계없이 나타나는 단일 peak(Fig 7B)로서 조사선량에 따라 증가하며, Signal C는 Mn^{2+} ion에 의해 유래되는 signal로서 조사여부에 관계없이 나타난다(Fig. 7C).

당을 함유하는 식품은 다중성분에 의한 특이적인signal을 나타낸다. 또한 signal의 형태는 당의 종류와 함량에 따라 변화된다(Fig. 8). 육류의 뼈는 방사선 조사시 생성된free radical이 뼈내부의 결정형 격자(crystal lattice)에 갇히게 되면서 ESR을 통한 spectrum으로 확인할 수 있다[44,45]. 방사선조사로 인해 생성된 free radical은 유기성분(collagen)에 의해 생성되는 radical과 무기성분(calcite)에 의해 생성되는 hydroxyapatite radical로 나눌 수 있다. Collagen에서 유래되는 radical은 단백질의 아미노산에서 H+ 원자가 떨어져 나와 생성되는 radical로 g-value(외부자기장과 microwave frequency의 비로서 signal의 고유한 값)는 2.0032이며, 산소와 반응하여 쉽게 소멸되므로 ESR 판별마커로 이용할 수 없다. 반면, Hydroxyapatite radical은 뼈의 주성분중 하나인 calcite($CaCO_3$)에서 CO_2^- radical이 기타 무기성분과 결합[32]하여 g-value가 2.002±0.001 (g_1)와 1.998±0.001 (g_2)인 전형적인 비대칭 신호를 나타내므로 ESR 판별마커로 적용될 수 있다(Fig. 9).

(3) 한계점

ESR 방법은 식품 내에 방사선 유래의 free radical을 안정화시킬 단단한 모체만 있으면 모든 식품에 적용할 수 있는 방법이며, 라디칼의 정량화로 조사식품의 흡수선량을 예측할 수 있다. 이에 따라 ESR 방법을 이용하여 다양한 식품군에 적용하기 위한 연구가 최근까지 진행되어왔다. 섬유소 식품에서 나타나는 cellulose radical은 다른 조사 유래의 radical 에 비해 매우 약한 ESR신호를 나타내므로, 판별이 어렵고, 검출가능기간 또한 짧은 단점(6-12개월)이 있다. 또한 신호의 안정성을 위해 낮은 microwave power에서 측정하여야 하며, 이로 인해 Mn^{2+} ion의 signal과 같이 혼재하여 나타나므로 판별에 어려움이 있다. 이를 해결하기 위하여 Jesus등[33]은 CEN에서 제시된 동결건조 및 감압건조방법 대신, alcohol(80% ethanol)로 시료를 건조하여 Mn^{2+} peak를 제거하는 방법을 제시한 바 있다. Crystalline sugar radical은 signal의 안정도가 매우 강하고 검출가능기간도 cellulose radical에 비해 상대적으로 길어(1년 이상) 매우 유용한 판별 마커가 될 수 있다. 하지만 당을 함유한 원료들에 대해 분말화 시키는 가공공정이 조사유래 peak와 유사한 형태의 signal을 발생시킬 수 있다[48,49]. 이와 같이 가공이 이뤄진 당 함유 식품에 대한 ESR분석은 신중한 적용이 필요하다. 한편, CEN및 식품공전에서는 당 라디칼을 건조과일류의 조사여부를 측정할 때 판별 마커로 이용하도록 권고하고 있다. ESR 방법은 적은 시료(1회측정시 약 100 mg 소요), 비 파괴측정, 높은 재현성, 신속한 분석 등 많은 이점이 있지만, 장비가 비싸고, 고체모체의 안정도에 따라 radical의 확인이 가능하므로 저장기간 및 가공과정에 따른

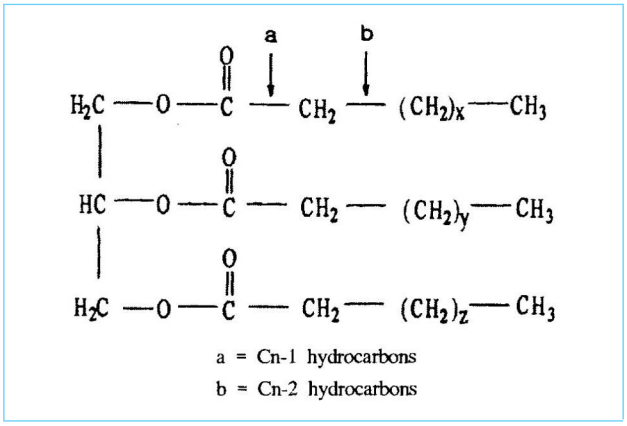


Fig. 10. Hydrocarbons formed from irradiated triglycerides.

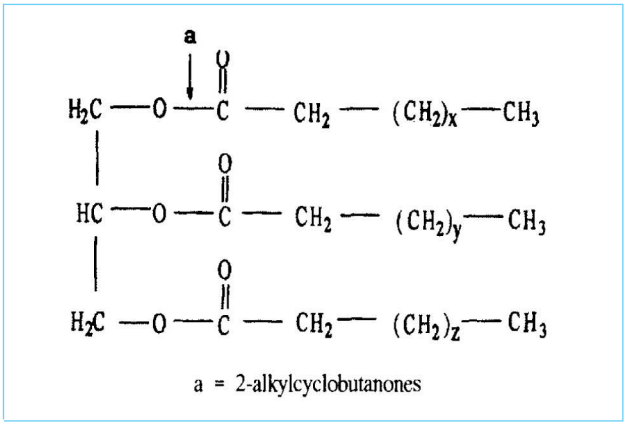


Fig. 11. 2-Alkylcyclobutanone formed from rradiated triglycerides.

영향이 매우 큰 단점이 있다.

4) Hydrocarbons 및 2-alkylcyclobubanones(2-ACBs) 분석법

방사선 조사식품의 화학적 검사법은 지방이 함유된 식품의 경우 Nawar와 LeTellier이 식품의 방사선 조사에 의해 지방에서 유도되는 주요 지방분해산물로 hydrocarbon류와 2-alkylcyclobutanone류가 생성된다고 보고한 이후 많은 연구들이 이루어지고 있다. 특히 Nawar 등에 의해 밝혀진 hydrocarbon류 분석은 식품이 방사선 조사에 의해 형성된 탄화수소를 측정하는 방법으로 식품에 함유되어 있는 지방이 고 에너지의 방사선에 의해 지방 분자 내 탄소 사이의 결합이 끊어짐과 동시에 자동산화, 중합 및 재배열과 같은 반응을 수반하여 여러 종류의 방사성 산물로 분해 및 생성되는데, triglyceride는 방사선 조사에 의해 hydrocarbon류 2-alkylcyclobutanone류 등이 생성된다.

(1) 원리

방사선 조사식품의 화학적 검사법은 지방이 함유된 식품의 경우 Nawar와 LeTellier 등이 식품의 방사선 조사에 의해 지방에서 유도되는 주요 지방분해산물로 hydrocarbon류와 2-alkylcyclobutanone류가 생성된다고 보고한 이후 많은 연구들이 이루어지고 있다. 특히 Nawar 등에 의해 밝혀진 hydrocarbon류 분석은 식품이 방사선 조사에 의해 형성된 탄화수소를 측정하는 방법으로 식품에 함유되어 있는 지방이 고 에너지의 방사선에 의해 지방 분자 내 탄소 사이의 결합이 끊어짐과 동시에 자동산화, 중합 및 재배열과 같은 반응을 수반하여 여러 종류의 방사성 산물로 분해 및 생성되는데, triglyceride는 방사선 조사에 의해 hydrocarbon류 2-alkylcyclobutanone류 등이 생성된다[50,51].

(2) 적용사례

식품에 함유되어 있는 중성지방은 방사선 조사에 의해서 carbonyl group의 α탄소와 β탄소 위치에서 결합이 끊어져

Table 3. Radiolytic products of irradiated lipid

Fatty acids	C_{n-1} hydrocarbons	C_{n-2} hydrocarbons	2-Alkylcyclobutanones
Palmitic acid	Pentadecane(C15:0)	1-Tetradecene(C14:1)	2-Dodecyl cyclobutanone(DCB)
Stearic acid	Heptadecane(C17:0)	1-Hexadecene(C16:1)	2-Tetradecyl cyclobutanone(TCB)
Oleic acid	8-Heptadecene(C17:1)	1,7-Hexadecadiene(C16:2)	2-5' -Tetradecenyl cyclobutanone(TECB)
Linoleic acid	6,9-Heptadecadiene((C17:2)	1,7,10-Hexadecatriene(C16:3)	2-(5' ,8' -Tetradecadienyl cyclobutanone(5' ,8' -TCB)
Linolenic acid	3,6,9-Heptadecatriene(C17:3)	1,7,10,13-Hexadecatetraene(C16:4)	2-(5' 8' 11' -Tetradecatrienyl) cyclobutanone(5' 8' 11' -TCB)

원래의 지방산보다 탄소수가 1개 적은 C_{n-1} hydrocarbon류 혹은 탄소수가 두 개 적으면서 첫 번째 탄소위치에 새로운 이중결합을 가진 C_{n-2} hydrocarbon류가 생성된다. 또한 2-alkylcyclobubanone류는 식품에 함유되어 있는 지방산이나 중성지방이 방사선조사에 의해 carbonyl기에 존재하는 산소로부터 전자의 손실이 일어난 후 원래의 지방산과 동일한 탄소 수를 가지면서 C_2위치에 alkyl기를 가진 cyclic 화합물인 2-ACBs가 생성된다. Table 3은 중성지방의 방사선 조사에 의해 유도된 hydrocarbons 및 2-ACBs의 생성물질을 정리한 것으로 식품의 방사선 조사여부를 확인하는 marker로 사용된다[50,51]. 국내의 hydrocarbon류 및 2-ACBS 연구는 주로 쇠고기, 돼지고기, 닭고기 및 난황과 같은 육류[54,55]와 참깨, 건고추[57], 잣[58], 두류[59]와 같은 지방이 많이 함유된 농산물, 홍합[60], 건멸치[61], 갑오징어[62], 새우 및

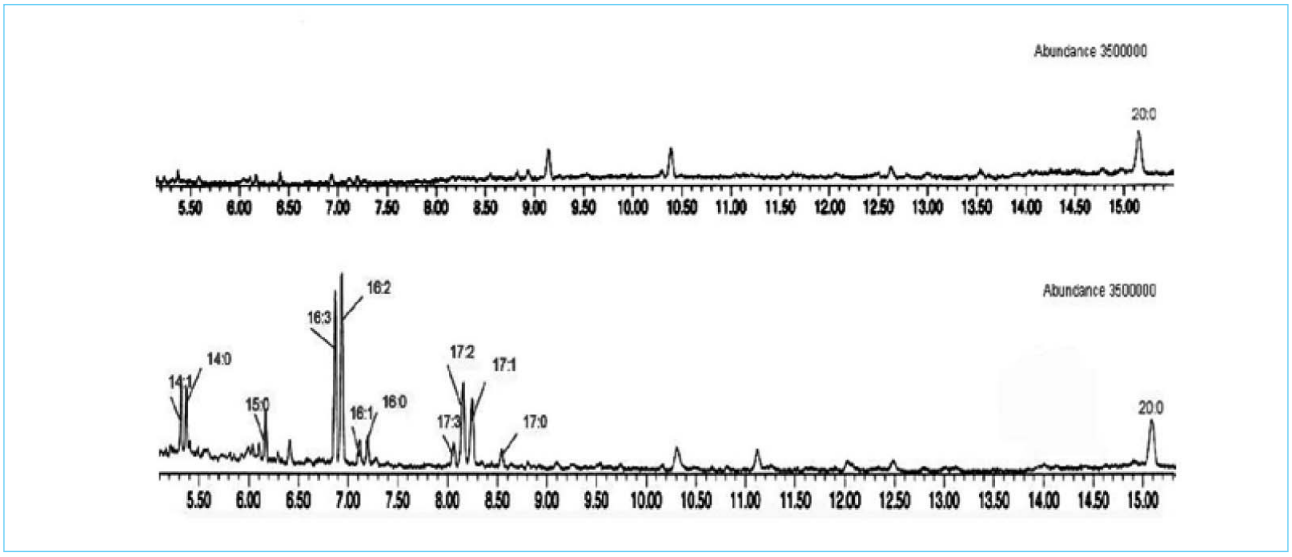


Fig. 12. GC-MS chromatogram of hydrocarbons from irradiated peanuts.(top: non-irradiated, bottom: 4 kGy-irradiated)

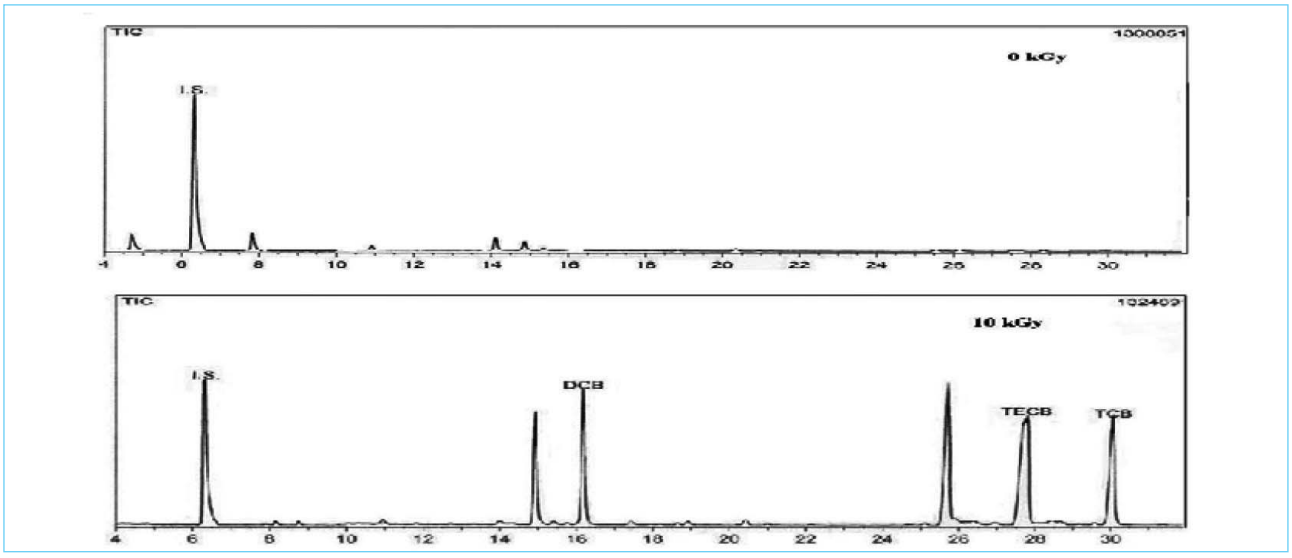


Fig. 13. GC/MS chromatogram of radiation-induced 2-alkylcyclobutanones from irradiated beef.
(top: non-irradiated, bottom: 10 kGy-irradiated)

어묵과 같은 해산어류에서 연구가 진행되어 왔다. 한편, 국외에서는 위의 육류 및 농산물, 어류 외에 녹차, 홍차, 우롱차 및 땅콩, 들깨와 같은 농산물과 까망베르치즈, 연어와 같은 유가공품 및 어류, 망고, 파파야, 아보카도와 같은 과실류 등의 연구가 이루어 졌다.[64]

(3) 한계점

Hydrocarbon류 및 2-ACBs는 주로 식품 중 종실류, 육류, 두류와 같이 지방함유량이 많은 식품에서 적용 가능함에 따라 지방함유가 적은 식품이거나 식품 내 색소함량이 많은 식품에서는 적용하기에 어려움이 있다. 또한 단일 식품이 아닌 여러 가지의 재료가 혼합된 가공식품에 있어 판정의 어려움이 있으며, 비 조사된 지방함유 식품 중 고온에 의해 가열처리된 지방함유식품에서 hydrocarbon류 생성이 보고됨에 따라 가열처리에 의해 가공된 식품의 경우에도 결과를 판정하기에 어려움이 있다. 또한 방사선 조사에 의해 생성되는 hydrocarbon류 중 palmitic acid에서 유도된 pentadecane과 stearic acid에서 유도된 heptadecane는 유기용매로부터 형성될 수 있음에 따라 oleic acid로부터 형성된 8-heptadecene ($C_{17:1}$), 과 1,7-hexadecadiene ($C_{16:2}$) 그리고 plamitic acid로부터 유도된 1-tetradecene(C14:1)이 방사선 조사의 영향을 판별할 수 있는 마커로 이용될 수 있다. 이러한 이유로 국내 식품 공전법에서는 식육 등의 경우 판별마커인 8-heptadecene ($C_{17:1}$), 1,7-hexadecadiene ($C_{16:2}$)이 존재하면, 난분의 경우 1,7-hexadecadiene ($C_{16:2}$)이 존재하면 방사선 조사된 것으로 판단한다.

5) 점도측정법

점도측정법은 방사선 조사에 의해 야기되는 피 조사체 식품의 물리적 특성변화에 근거를 둔 방법으로서, 고분자 화합물인 전분은 방사선 조사에 의해 저 분자의 dextrin, maltose, glucose 등이 생성됨에 따라 점도가 감소하는 원리를 이용하여 조사여부를 판별할 수 있다.

(1) 원리

전분에 물을 가하여 가열하면 미셀(micelle) 구조가 녹아서 전분입자의 팽윤이 일어나 점성이 강한 액체, 즉 풀이 된다. 이 현상을 호화(糊化)라 하며, 전분 현탁액의 pH 및 농도, 가열 온도 및 시간, 교반 조건 등 호화 조건에 따라 점도가 달라진다. 전분의 방사선 조사여부 확인을 위해서는 전분 현탁액을 알칼리화 하여 가열, 호화한 다음 점도를 측정하는 방법이 유용한 것으로 알려져 있으며, Hayashi 등[67,68]에 따르면 pepper 현탁액의 pH가 높을수록 비 조사 시료와 조사시료의 구별이 뚜렷한 것으로 나타나 방사선 조사식품 검지방법으로서 점도측정법을 이용하는 대부분의 연구에서는 시료 현탁액을 pH 12~13의 강알칼리 상태로 조절하여 호화점도를 분석하고 있다.

(2) 적용사례

점도측정법은 국·내외적으로 pepper 등의 향신료를 포함한 건조 식품류의 표준화 연구가 활발히 진행되었다[69]. 최근 국내에서 소비되는 대부분의 전분이 수입에 의존하고 있는 상황을 고려하여 미생물 저감화를 목적으로 조사가 허가되어 있는 전분류(5 kGy)를 대상으로 심도 있는 검지특성 연구가 수행되었으며, 방사선 조사여부 확인에 적절한 표준화된 방법들이 제안되고 있다[70,71].

(3) 한계점

점도측정법은 적용 품목이 전분질 식품에 국한되어 적용성이 매우 낮은 단점이 있다. 따라서 현재 식품공전에 등재된 조사식품 확인시험법인 광자극발광법(PSL) 및 열발광법(TL)의 적용이 보다 합리적이라 할 수 있다. 따라서 공인시험법으로의 발전을 기대하기는 어렵지만 전분질 식품에 대해 보조 확인법으로서 이용할 수 있다.

6) The Comet assay for DNA damage

방사선을 포함한 암 유발원이나 돌연변이 유발원은 DNA를 손상시킬 수 있으며, 이를 평가하기 위해 많은 방법들이 연구되어 왔다[72]. 생물학적 검지 방법의 하나인 DNA

comet assay는 DNA를 marker로 사용하여 방사선 조사에 의한 DNA 가닥의 변성에 기초한 방법으로, 분석 결과 나타나는 모습이 혜성(comet)의 모습과 같아 'Comet assay' 라고 부른다(Fig. 14).

(1) 원리

방사선에 의해 세포가 손상되면 DNA로부터 가닥 절편(stranded beaks)이 떨어지기 시작한다. 세포가 손상된 부분을 복구하지 못하게 되면 끊어진 절편이 '-' 전하를 띄게 되고 전기영동 시 '+' 방향으로 이동하게 되며, 이 때 DNA의 손상이 클수록 tail의 길이가 길어지고 색이 진해지게 된다. Comet assay는 이와 같은 현상을 이용하여 절편을 정량 및 정성분석함으로써 방사선조사 여부를 확인하는 방법이다[73].

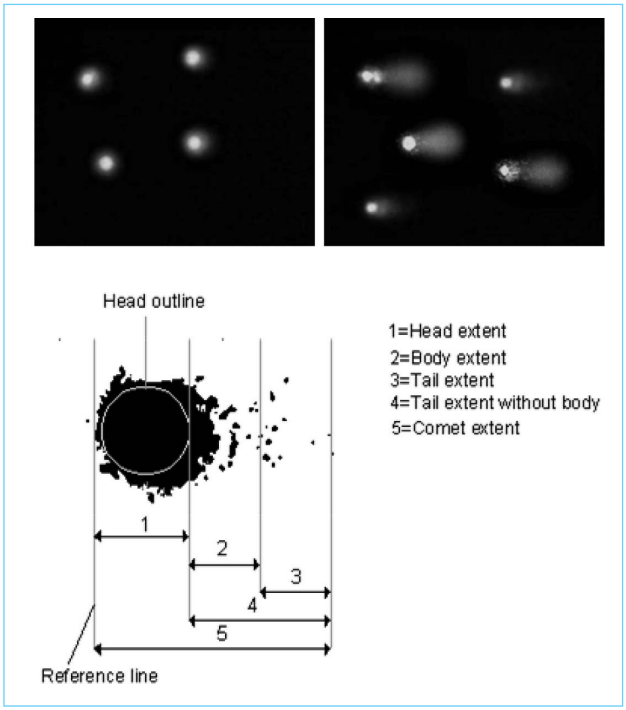


Fig. 14. DNA comet assay and analysis.

(2) 적용사례

방사선 조사식품의 신속한 검지를 위해 국내에서는 육류, 곡류, 종실류, 채소류, 과일류 등 다양한 종류를 대상으로 Comet 분석을 이용한 연구들이 진행되어 왔다. Comet 분석은 주로 동물세포를 대상으로 진행되었으나 최근에는 식물세포의 DNA 손상 정도를 파악하는데도 유용한 방법으로 활용되고 있다. 한편 식물세포는 동물세포에 비해 외부의 영향에 민감하므로 DNA comet assay를 다양한 식품에 대한 방사선조사 검지법으로 활용하기 위해서는 식품의 종류에 따른 표준화된 Comet 분석조건 및 통계분석법에 대한 가이드라인 설정이 필요하다[74].

(3) 한계점

DNA comet assay와 같이 각각의 세포를 분석하는 기능은 소집단을 확인하는 면에서 유리하나, 분석해야 할 세포나 시료의 수에서 있어 자동화된 시스템을 이용하여도 실제적인 한계가 있다. 두 번째로, 독자생존 가능한 단일 세포 부유액이 있어야 한다는 점이다. 만약 시료가 대부분 괴저성의 혹은 소멸성의 세포로 구성되어 있다면, 특정한 작용에 대한 정확한 정보가 획득될 수 없다. 세 번째로, Comet assay는 DNA 파편 크기에 대한 정보는 제공하지 않는다. Comet tail 내 DNA 손상의 분포를 측정함으로써 일부 정보는 얻을 수 있지만, 정확한 파편 크기는 pulsed field gel electrophoresis와 같은 기술을 통해 얻을 수 있다[75].

6) DEFT/APC (Direct epifluorescent filter technique/aerobic plate count)

DEFT/APC 방법은 조사식품의 미생물상 분포를 관찰함으로써 조사여부를 screening하는 방법으로, 식품 검체의 미생물 총 균수가 아주 낮으면, 조사식품으로 예측하는 방법이다. DEFT/APC방법은 원래 우유의 미생물 측정용으로 개발되었으며, 유럽 및 CODEX 에서는 조사식품의 1차 screening방법으로 이용하도록 기준을 정하고 있다.

(1) 원리

식품에 방사선을 이용하는 주요 목적 중 하나는 미생물의 조절이다. 식품에 방사선 처리를 함으로써 유해한 병원성 미생물을 제거할 수 있고, 위생적인 미생물 수준(일반세균 및 대장균군)으로 낮출 수 있다. DEFT/APC 방법은 조사 전과

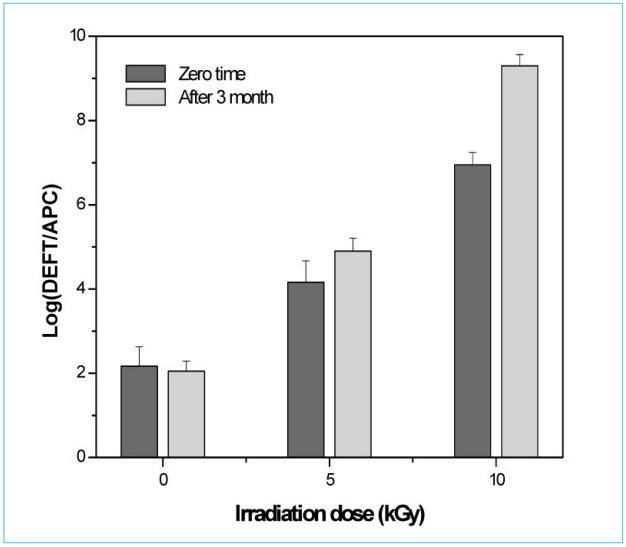


Fig. 15. Histogram of log DEFT/APC ratio for *seasnonings*.

조사후의 미생물 수를 측정하여 조사여부를 판정하게 된다. DEFT는 방사선 조사 전 식품에 있는 전체 미생물(생균수+사균수)을 조사 처리 직후에 측정하는 것이며, APC는 조사 후 살아남은 생균수를 측정하는 것으로 DEFT 계수는 초기에 식품에 오염된 미생물 수를 세는 것이며, DEFT (생균수+사균수)와 APC(생균수)의 log비로서 조사여부를 판정한다[76-78].

(2) 적용사례

DEFT는 검체를 membrane filter로 여과한 후 acridine orange염색약으로 미생물을 염색시켜 형광을 띠는 미생물상(생균과 사균)을 형광현미경으로 계측한다 (Fig. 15). DEFT 계수가 APC 계수보다 높게 나타난다면 그 식품은 조사되었다고 볼 수 있다. 대개 5~10 kGy 조사된 식품에서 APC와 DEFT사이의 미생물 차이는 3.5 log unit 이상이 되기 때문에 DEFT계수가 APC 계수보다 104 CFU이상이라면 그 식품은 조사된 것으로 판정할 수 있다[79,81].

(3) 한계점

조사처리로 인한 미생물상의 변화는 조사량에 근거하여 선형적으로 변화한다. 조사선량이 증가하면, 식품의 미생물 농도는 매우 선형적으로 감소하게 되므로, 조사여부를 확인하는데 유용한 확인요소가 될 수 있다. 하지만 미생물 농도의 감소는 조사처리뿐 아니라, 건조 및 가열 등 기타 살균방법에 의해서도 일어날 수 있기 때문에 미생물 농도가 조사여부를 판단하는 특이적인(unique) 마커가 될 수 없다. 따라서 DEFT/APC 방법은 방사선 조사처리 외에는 다른 대체 살균방법이 없는 식품에만 적용할 수 있으므로, 적용 품목이 극히 제한적이며, 현재 CEN에서는 PSL 및 TL 확인 시험에서 양성으로 판정되는 시료에만 적용토록 권고 하고 있다.

7) LAL/GNB (Limulus Amoebocyte Lysate/Gram Negative Bacteria)

(1) 원리 및 적용사례

식물과 동물의 세포조직은 전리방사선에 의해 영향을 받는데, LAL/GNB법은 리물루스시험(LAL)에 의한 엔도톡신 유닛(endotoxin unit)을 그람 음성균의 총수를 확정하는 GNB 콜로니 카운터(colony counter)로부터 얻은 그람 음성균의 살아있는 균수와 비교하여 식품의 살균처리 유무를 추정하는 생물학적 검출기법의 하나이며, 닭고기에 대한 조사여부 확인기술로서 알려져 있다.

(2) 한계점

방사선 조사 후 냉동하게 되면 미생물의 생존능력이 떨어지고, 냉동하지 않고 저장하는 경우에는 다시 생장할 수 있다. 따라서 이와 같은 저장방법 등 생균수 측정에 영향을 미치는 다른 환경적인 요인들이 존재하므로 특이성이 떨어지는 한계가 있어, 식육의 경우 지방함유 식품에 적용되고 있는 탄화수소 분석, 즉 기체크로마토그래프/질량분석법(gas chromatography/mass spectrometry)의 적용이 활발하다.

참고 문헌

1. CAC : Codex General Standard for Irradiated Foods. CODEX STAN 106-1983, joint FAO/WHO Food Standards Programme. United Nations Food and Agriculture Organization/World Health

Organization/Codex Alimentarius Commission, Rome, Italy. (1983).
2. CAC : Revised Codex General Standard for Irradiated Foods. CODEX STAN 106-1983, Rev. 1-2003. Codex Alimentarius Commission, Rome, Italy. ftp:// ftp.fao.org/codex/standard/en/CXS_106e_1.pdf. (2003).
3. Kwon J.H. : Safety and Understanding of Irradiated Food. Korea Food Safety Research Institute, Seoul (2010).
4. WHO : Wholesomeness of irradiated food. Report of a joint FAO/IAEA/WHO expert committee. Technical Report Series-659, p. 34 (1981).
5. WHO : Food Irradiation - A technique for preserving and improving the safety of food. Geneva, Switzerland, p. 1-84 (1988).
6. Kwon, J.H. : Application of irradiation technology to preserving and improving qualities of agricultural products. *J. Food Sci. Nutr.,* 3, 295-301 (1998).
7. WHO : Safety and nutritional adequacy of irradiated food. World Health Organization, Geneva, Switzerland, p. 1-146 (1994).
8. WHO : High-dose irradiation: Wholesomeness of food irradiated with doses above 10 kGy. Report of a joint FAO/IAEA/WHO study group. WHO technical report series 890. World Health Organization, Geneva, Switzerland. (1999).
9. Loaharanu, P., Kava, R. and Choi, E.H. : Irradiated Foods. 6th ed., American Council on Science and Health. http:/www.acsh.org. (2007).
10. Kume, T., Furuta, M., Todoriki, S., Uenoyama, N. and Kobayashi, Y. : Status of food irradiation in the world. *Radiat. Phys. Chem.,* 78, 222-226 (2009).
11. KFDA : Korea Food Standard Code. Korea Food & Drug Administration. Seoul. Korea. (2009).
12. Kwon JH. : Safety and Understanding of Irradiated Food. Korea Food Safety Research Institute, Seoul. (2010).
13. KFDA : Notification on the Detection Methods for Irradiated Food. No. 2009-44 (2009. 6. 30)
14. IAEA : IAEA Home Page http://nucleus.iaea.org/apps/FICDB/Browse.aspx, Accessed on October 5. (2009).
15. FAO/WHO CODEX STAN : General Codex Methods for The Detection of Irradiated Foods, CODEX STAN 231-2001, Rev.*1* (2003).
16. KFDA.: Korea Food Standard Code. Korea Food & Drug Administration. Seoul. Korea. (2009).
17. IAEA : Analytical detection methods for irradiated foods. A review of current literature. IAEA-TECDOC-587, 172 (1991).
18. Delincée, H. : Detection of food treated with ionizing radiation. *Trends in Food Science and Technology*. 9: 73-82 (1998).
19. Delincée, H. : Analytical methods to identify irradiated food - a review. *Radiation Physics and Chemistry*. 63: 455-458 (2002).
20. EN 13751 : Foodstuffs-Detection of irradiated food using photostimulated luminescence. European Committee for Standardization, Brussels, Belgium. (2002).
21. Sanderson D. C. W., Carmichael L. A. and Fisk S. : Establishing luminescence methods to detect irradiated foods. *Food Science and Technology Today* 12, 97-102 (1998).
22. Schreiber, G.A. : Thermoluminescence and photostimulated luminescence techniques to indentify irradiated foods. In "Detection methods for irradiated foods" C.H. McMurray, E.M. Stewart, R. Gray, J. Pearce, (eds.), *The Royal Society of Chemistry, Cambridge,* UK, p.121 (1996).
23. EN 1788 : Foodstuffs-Detection of irradiated food from which silicate minerals can be isolated, method by thermoluminescence. European Committee for Standardization, Brussels, Belgium, (2001).
24. Sanderson, D.C., Slater, W C., Cairns, K. J. : Thermoluminescence of foods: Origins and implication for detection irradiation. 34, Cairns, *Radiat. Phys. Chem.* 915-924 (1989).
25. Autio, T., Pinnioja, S. : Identification of irradiated foods by the thermoluminescence of minerals contamination. *Z. Lebensm.Unters. Forsch.* 191, 177-180 (1990).
26. Schreiber, G.A., Hoffmann, A., Helle, N., Bo ¨ gl, K.W. : Methods for routine control of irradiated food: determination of the irradiation status of shellfish by thermoluminescence analysis., *Radiat. Phys. Chem.* 43, 533-544 (1994).
27. Sanderson, D.C.W. : Photostimulated luminescence (PSL): A new approach to identifying irradiated foods. In "Potential new methods of detection of irradiated food" J.J. Raffi, J.J. Belliardo, (eds.), Commission of the European Communities, EUR 13331, Brussels, p.159 (1991).
28. Jo, D.J., Kwon, J.H. : Characteristics of Thermoluminescence and Electron Spin Resonance and Organoleptic Quality of Irradiated Raisin an Dried Banana During Storage. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* 31, 609-614 (2002).
29. Noh, J.E., Kwon, J.H. : The Quality and Thermoluminescence Properties of Dried Pollack during Storage Following Irradiation. *J. Food Sci. Technol.* 36, 711-716 (2004).
30. Kim, B.K., Kwon, J.H. : Identification Characteristics of Irradiated Dried Red Pepper during Storage by Analysis of Thermoluminescence, DNA Comet, and DEFT/APC. *J. Food Sci. Technol.* 36, 851-856 (2006).
31. Choi, I.D., Kim, B.K., Song, H.P., Byun, M.W., Kim, M.C., Lee, J.O., Lee, H.J., Kim, D.H. : Irradiation Detection in Korean Traditional Soybean-Based Fermented Powdered Sauces: Data for Establishing a Database for Regulation of Irradiated Foods. *J. Food Sci. Nutr.* 10, 29-33 (2005).
32. Kim, B.K., Lim, S.Y., Song, H.P., Yun, H.J., Kwon, J.H., Kim, D.H. : Detection Characteristics of Irradiated Aloe vera by the Analysis of PSL, TL and ESR. *Korean J. Food Preserv.* 13, 61-65 (2006).
33. Masayuki, S., Seiko, N., SyunjI, Y. : Detection of irradiation history of seasoning mixes composed of dried fish and its extract - TL analysis and application considerations for mineral separation from foods. *Bulletin of Tokyo metropolitan industrial technol., resea.,* 4, 24-27 (2009).
34. Sanderson, D.C.W., Clark, R.J. : Pulsed photostimulated luminescence of alkali feldspars. *Radiat. Meas.* 23,633-639 (1994).
35. Sanderson, D.C.W., Carmichael, L.A., Riain, S.N., Naylor, J., Spencer, J.Q. : Luminescence studies to identify irradiated

food. *Food Sci. Technology Today*. 8, 93-95 (1994).
36. Hwang, K.T., Uhm, T.B., Wagner, U., Schreiber, G.A. : Application of photostimulated luminescence to detection of irradiated foods. *J. Food Sci. Technol*. 30, 498-501 (1998).
37. Chung, H.W., Delincee, H., Kwon, J.H. : Photostimulated luminescence-thermoluminescence application to detection of irradiated white ginseng powder. *J. Food Sci. Technol*. 32, 265-270 (2000).
38. Yi, S.D., Woo, S.H., Yang, J.S. : The use of pulsed photostimulated luminescence (PPSL) and thermoluminescence (TL) for the detection of irradiated perilla and sesame seeds. *J. Food Sci. Technol*. 5, 142-147 (2000).
39. Yi, S.D., Yang, J.S. : The application of a pulsed photostimulated luminescence (PPSL) method for the detection of irradiated foodstuffs. *J. Food Sci. Nutr*. 5, 136-141(2000).
40. EN 13708 : Foodstuffs-Detection of irradiated food containing crystalline sugar by ESR spectroscopy. European committee for standardization. (2001).
41. EN 1787 : Foodstuffs-Detection of irradiated food containing cellulose by ESR spectroscopy. European committee for standardization. (2000).
42. EN 1786 : Foodstuffs-Detection of irradiated food containing bone-Method by ESR spectroscopy. European committee for standardization. (1997).
43. Raffi, J.J., Agnel, J.P.L., Buscarlet, L.A. and Martin, C.C. : Electron spin resonance identification of irradiated strawberries. *J. Chem. Soc., Faraday Trans*. 1, 84, 3359-3362 (1988).
44. Gordy, W., Ard, W.B. and Shields, H. : Microwave spectroscopy of biological substances. I: Paramagnetic resonance in x-irradiated amino acids and proteins. *Proc. Nat. Acad. Sci. Wash*. 41, 983-996 (1955).
45. Ostrowske, K., Dziedzic-Goclawska, A., Stachowicz, W. and Michalik, J. : Accuracy, sensitivity and specificity of electron spin resonance analysis of mineral constituents of irradiated tissues. *Ann. NY. Acad. Sci.,* 238, 186-201 (1974).
46. Geoffroy, M. and Tochon-Danguy, H.J. : Hydroxyl Ion Vacancies in the apatites using deuteration and ESR Technique. *Calcif. Tissue Int*., 34, S99 (1982).
47. Jesus, E. F. O., Rossi, A.M. and Lopes, R.T. : An ESR study on identification of gamma-irradiated kiwi, papaya and tomato using fruit pulp. *International Journal of Food Sci. & Technol*. 34, 173-178 (1999).
48. Kheamrutai, T., Pichet L., Sowaporn M. : ESR spectrometer as a possible tool for rapid analysis of cane sugar purity. *Chin. Phys. Lett*. 24, 3524-3527 (2007).
49. Fattinene, P., Duckworth, T.L., Desrosiers, M.F. : Critical evaluation of the sugar-EPR dosimetry system. *Appl. Radat. Isot*. 47, 1375-1379 (1996).
50. Nawar, W.W. : Volatiles form food irradiation. *Food Rev. Int*. 2, 45-78 (1986)
51. LeTellier, P.R. and Nawar, W.W. : 2-alkylcyclobutanones form the radiolysis of triglycerides. *Lipids*. 7, 75-76 (1972).
52. Nawar, W.W., Champagne, J.R. Dubravic, M.F. and LeTellier, P.R. : Recovery and measurement for volatiles from lipids: hydrocarbons in irradiated fats. *J. Agric. Food Chem*. 17, 645-648 (1969).
53. Kim, K.S., Yang, J.S., Kwon, J.H. : Method of detection for irradiated foods. *K. J. Food Pre*. 3, 427-434 (2003).
54. Kim, K.S., Kim, K.A., Lee, H.J., Yang, J.S., Byun, M.W. : Quantitative comparison of radiation-induced hydrocarbons from irradiated beef, pork and chicken. *K. J. Food Sci. Technol*. 31, 301-307 (1999).
55. Kim, K,S., Kim, K.A., Lee, H.J., Yang, J.S., Byun, M.W., Kim., S.M., Lee, M.Y. : Quantitative comparison of radiation-induced 2-alkylcyclobutanones from irradiated beef and chicken. *K. J. Food Sci. Technol*. 31, 1495-1502 (1999).
56. Seo, H.Y., Kim, K.S. : Quantitative comparison of 2-alkylcyclobutanones form raw egg yolk, boiled egg yolk and egg yolk powder. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr*. 33, 158-163 (2004).
57. Kim, B.K., Lee, J.E., Kausar, T., Kim, D.H., Yang, J.S., Byun, M.W., Kwon, J.H. : Identification characteristics of irradiated dried pepper during storage by the analysis of electron spin resonance and hydrocarbons. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr*. 33, 1522-1528 (2004).
58. Lee, H.J., Kim, K.S.: Analysis of radiolytically produced hydrocarbons and 2-alkylcyclobutanones from irradiated pinenut. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr*. 30, 37-42 (2001).
59. Lee, E.Y., Kim, M.O., Lee, H.J., Kim, K.S., Kwon, J.H. : Detecion characteristics of hydrocarbons from irradiated legumes of Korean and Chinese origins. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr*. 30, 770-776 (2001).
60. 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 coruscus*. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr*. 31, 599-603 (2002).
61. Noh, J.E., Kwon, J.H. : Multistep identification of γ-irradiated boiled dried anchovies by analysis of thermoluminescence, electron spin resonance, hydrocarbon and 2-alkylcyclobutanone. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr*. 32, 8-14 (2003).
62. Kim, J.H., Kim, K.S. : Analysis of radiolytic products of lipid for the detection of irradiated dried cuttle fish*(Sepia officinalis)*. *Korean J. Food Sci. Technol*. 35, 1072-1078 (2003).
63. Stevenson, M.H., Corne, A.V.J., Hamilton, J.T.G., Hand, M.V. : Synthesis, characterization and potential use of 2-dodecyl-cyclobutanone as a marker for irradiated chicken. *J. Agric Food Chem*. 39, 789-792 (1991).
64. Stewart, E.M., Moore, S., Grahm, W.D., McRoberts, W.C., Hamilton, JTG. : 2-alkylcyclobutanones as markers for the detection of irradiated mango, papaya, camembert cheese and salmon meat. *J Sci Food Agric*. 80, 121-130 (2000).
65. Hwang, K.T., Yoo. J.H., Kim, C.K., Uhm, T.B., Kim, S.B., Park, H.J. : Hydrocarbons detected in irradiated and heat-

treated eggs. *Food Research International*. 34, 321-328 (2001).
66. Park, J.Y., Hwang, K.T. : Hydrocarbons as markers for identifying postirradiated peanuts. *JAOCS,* 76, 125-129 (1999).
67. Hayashi, T., Todoroki, S., Okadome, H., Kohyama, K. : Conditions of viscosity measurement for detecting irradiated peppers. *Radiat. Phys. Chem*. 45, 665-669 (1995).
68. Hayashi, T., Todoroki, S. : Detection of irradiated peppers by viscosity measurement at extremely high pH. *Radiat. Phys. Chem*. 48, 101-104 (1996).
69. Chung, H.W., Jeong, J.Y., Kwon, J.H. : Potential detection of irradiated dried agricultural products by viscosity measurement. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr*. 28, 1082-1086 (1999).
70. Kim, H.K., Kang, D.S., Choi, M.G., Kwon, J.H. : Detection of irradiated dried cereals from Korea and China by viscometric method. *Korean J. Food Sci. Technol*. 33, 645-650 (2001).
71. An, K.A., Choi, J.D., Kim, H.K., Kwon, J.H. : Establishment of viscosity measuring conditions and threshold values for identifying irradiated starches. *Korean J. Food Sci. Technol.,* 36, 693-700 (2004).
72. Wong, V.W.C., Szeto, Y.T., Collins, A.R., Benzie, I.F.F. : The comet assay: a biomonitoring tool for nutraceutical research. *Current Topics in Nutraceutical Rearch,* 3, 1-14 (2005).
73. Collins, A.R. : The comet assay for DNA damage and repair. *Molecular Biotechnology,* 26, 249-261 (2004).
74. Cerda, H. : Detection of irradiated frozen food with the DNA comet assay. *Radiat. Phys. Chem.,* 52, 141-144 (1977).
75. Olive, P.L., Banath, J.P. : The comet assay: a method to measure DNA damage in individual cells. *Nature Protocols,* 1, 23-28 (2006).
76. Betts, R.P., Farr, L., Bankes, P., Stringer, M.F. : Detection of irradiated foods using the Direct Epifluorescent Filter Technique. *Journal of Applied Bacteriology*. 64, 329-335 (1988).
77. Copin, M.P., Jehanno, D., Bourgeois, C.M. : Detection of irradiated deepfrozen foodstuffs by comparison of DEFT and APC counts. *Journal of Applied Bacteriology*. 75, 254-258 (1993).
78. EN 13783 : Foodstuffs-Detection of irradiated food using Direct Epifluorescent Filter Technique/Aero Plate Count(DEFT/APC)-Screening method. European committee for standardization. (2001).
79. Wirtanen, G., Sjoberg, A.M. : A microbiological method (DEFT/APC) for the identification of irradiation of spices and seafood: Recent Advances on detection of irradiated food. Edited by Leonardi, M., Raffi, J.J., Belliardo, J.J. BCR Information. Luxembourg: Commossion of the European Communities (Report EUR/14315/en) 25-34 (1993).
80. Hammerton, K.M., Banos, C. : Detection of irradiated spices with a microbiological method, DEFT/APC method: Detection methods for irradiated foods-Current Status. Edited by McMurray, C.H., Stewart, E.M., Gray, R., Pearce, *J. Royal society of Chemistry,* Cambridge, UK, 392-396 (1996).
81. Chung, H.W., Delincée, H., Kwon, J.H. : Studies on detection methods for irradiated food. *Food Ind*. 148, 55-71 (1999).
82. Lee, E. Y., Jung, J.Y., Jo, D.J., Kwon, J.H. : Detection characteristics of TL, ESR and DNA comet for irradiated peanuts by origins. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr*. 30, 1076-1081 (2001).