

최        종  
연구보고서

포장 육류의 방사선조사 검지기술 및  
방사선조사 검지용 진공 필름 개발  
Development of  $\gamma$ -irradiation detection  
techniques and  $\gamma$ -irradiation indicator films for  
packaged meat products

고려대학교

농림부

## 제 출 문

농림부 장관 귀하

본 보고서를 “포장 육류의 방사선조사 검지기술 및 방사선조사 검지용 진공 필름 개발에 관한 연구” 과제의 최종보고서로 제출합니다.

2007 년 4 월 24 일

주관연구기관명 : 고려대학교

총괄연구책임자 : 박 현 진

세부연구책임자 : 조 승 용

연 구 원 : 김 준 열

연 구 원 : 이 중 대

연 구 원 : 김 명 일

연 구 원 : 조 영 진

연 구 원 : 박 민 정

연 구 원 : 전 지 영

연 구 원 : 김 우 영

# 요 약 문

## I. 제 목

포장 육류의 방사선조사 검지기술 및 방사선조사 검지용 진공 필름 개발

## II. 연구개발의 목적 및 필요성

국내에 매년 막대한 양의 포장육(쇠고기, 돼지고기, 가금류 등)이 수입되고 있으며, 수입되고 있는 식육의 대부분의 미생물검사결과는 음성으로 판정되고 있다. 상기의 결과는 수입되는 포장육의 대부분이 육류수출국에서 배나 비행기에 선적하기 전 방사선조사 처리를 하기 때문으로 판단되나, 얼마만큼의 방사선이 조사되었는지는 알 수가 없는 실정이다.

방사선 조사 식품은 규정된 기준에 따라 생산됨으로써 안전성을 확보할 수 있다. 그러나 소비자들은 방사선이 조사된 식품과 조사되지 않은 식품을 구별하여 자유롭게 선택할 수 있기를 바랄 것이며, 이를 위해서는 조사식품의 표시가 그 정체성을 확인하는데 필요하다고 하겠다.

식품조사기술에 관련된 기준의 준수를 유도하기 위하여 피조사체 식품 자체를 분석하여 조사여부를 확인/검지하는 것은 아주 바람직한 방법이라 할 수 있다. 이에 본 연구팀의 목적은 다음과 같다.

- 포장재를 사용하여 방사선 조사 여부 확인 방법 개발
- 방사선 조사 검지용 indicator 물질 확인
- 방사선 조사 검지용 진공 필름 개발

- 식품 분석을 통한 방사선 조사 여부 확인 방법 조사 및 개발
- 방사선 조사여부 확인법 개발 및 확립

### Ⅲ. 연구개발 내용 및 범위

방사선 조사 식품과 비조사 식품을 구별할 수 있는 합리적인 검지방법과 모든 식품에 적용할 수 있는 검지방법의 개발하고, 간편하고 일반적으로 사용할 수 있도록 많은 연구가 필요하다.

농수축산물의 수입량이 증가하고 있는 우리나라의 경우, 수입농수축산물의 방사선 조사 여부 확인은 필수적이다. 늘어나는 수입량에 맞추어 다양한 분석법의 개발이 요구되고 있으며, 식품을 이용한 분석만으로는 한계가 있을 수밖에 없다.

포장재의 경우, 같은 재질의 필름으로 다양한 식품을 포장할 수 있기 때문에, 그 적용 범위가 넓어 많은 수입 농수축산물 분석에 사용될 수 있다. 또한 방사선 조사 검지용 진공 필름을 만든다면, 방사선 조사 여부 확인 실험 시 많은 시간과 비용을 절약할 수 있을 것이다.

이를 위해 가장 보편적으로 사용되는 수입 육류 포장 재질을 확인하고, 방사선 조사에 따른 포장재의 물성 변화를 조사하여, 포장재를 사용한 방사선 조사 검지법을 개발한다. 기존의 식품 분석을 이용한 방사선 조사 여부 확인 법을 조사하고, 방사선 조사에 따른 육류의 지방산 조성 변화를 확인, 식품분석법 이용한 방사선 조사 검지법을 개발한다.

끝으로 방사선조사에 따라 색이 변하는 소재를 포장재질과 혼합하여 방사선조사 검지용 포장재를 개발한다.

### Ⅳ. 연구개발 결과 및 활용에 대한 건의

농수축산물의 수입량이 증가하고 있는 우리나라의 경우, 수입농수축산물의 방사선 조사 여부 확인은 필수적이다. 늘어나는 수입량에 맞추어 다양한 분석 법의 개발이 요구되고 있으며, 식품을 이용한 분석만으로는 한계가 있을 수밖에 없다. 포장재의 경우, 같은 재질의 필름으로 다양한 식품을 포장할 수 있기 때문에, 그

적용 범위가 넓어 많은 수입 농수축산물 분석에 사용될 수 있다. 이로 인해 많은 시간과 비용을 절약할 수 있을 것이다. 또한 조사여부 및 조사선량의 확인을 통해 소비자들이 안심하고 스스로 선택할 수 있도록 도와주어, 기업들의 이윤 추구에도 큰 도움이 될 것으로 생각된다. 지금까지 국내·외에서 포장재를 사용한 방사선 조사 확인 방법은 개발된 바가 없다.

본 연구에서도 나타난 바와 같이 육류의 경우 트랜스 지방, 콜뚜기와 디포리의 경우 불포화지방산의 비율 등 식품을 사용한 방사선 조사 확인 방법은 그 식품에만 적용되는 단점이 있다. 포장재를 사용하여 조사량을 분석한다면, 그 사용 범위가 개개의 식품을 분석하는 것보다 훨씬 넓을 것이다. 뿐만 아니라 방사선 조사 후 생성되는 식품의 변화는 시간이 지나면서 또 다른 변화가 일어날 수 있으나, 포장재의 경우에는 그 가능성이 적어, 보다 정확한 지표가 될 수 있을 것이다. 또한 식품과 포장재를 동시에 분석하여 조사량을 확인한다면, 각각을 따로 조사하는 것보다 훨씬 높은 정확도를 가지게 될 것이다.

마지막으로 방사선 검지용 진공 필름을 개발하게 되면, 포장재 자체가 방사선 조사의 정도에 따라 색깔이 변하게 된다. 이는 결국 방사선 조사 여부를 확인하기 위해 많은 시간과 노력을 투자하지 않아도 된다는 것을 의미한다.

## SUMMARY

The purpose of this project is to develop the detection technique for application in meat packaging and to find the marker to detect in  $\gamma$ -irradiated meat.

The properties of commercial glass were observed according to  $\gamma$ -irradiation. Glass constituents as well as glass were used for experiment. These samples were exposed to range of 0~15 kGy of  $\gamma$ -radiation. The color changes of glass and its constituents were compared by Hunter color system. The characteristic signal measured by ESR for the  $\gamma$ -irradiated glass was observed. As the changes of glass are related with the absorbed dose of  $\gamma$ -radiation, these results represent an interesting and relevant approach to indicator. It was concerned that the glass bead sachet can be applied as the detection technique of food packaging for irradiated food.

The effects of  $\gamma$ -irradiation were observed by microbial counts for storability of chilled meat and by TBARS values for lipid oxidation and the *trans* fatty acid formation from frozen and chilled meat. Irradiation decreased the survival and growth rate of microorganisms of chilled meat. TBARS values were increased by free radicals generated by irradiation. The *trans* fatty acids content was increased in meat samples after irradiation while the *cis* fatty acids were decreased. Among the fatty acids in meat, oleic acid (C18:1) showed dose-dependent *trans* fatty acid conversion by  $\gamma$ -irradiation. The *trans*oleic acid content in a frozen meat and a chilled meat were 1.4 and 2.6 g/100 g of fatty acid, respectively and those values were increased to 1.6 and 4.0 g/100 g of fatty acid, respectively by 15 kGy. The *trans*oleic acid(C18:1 *trans*) was regarded as the marker for the irradiated meat. But in the dried beka squid and large eyed herring, this result was not applied. Instead, the saturated and unsaturated fatty acid composition of them is affected by the low dose irradiation treatment (< 6kGy).

# CONTENTS

## (영 문 목 차)

Chapter 1. The summary of this project .....	8
Chapter 2. The present state of the international and domestic development .....	17
Chapter 3. The subject and results about this project .....	23
Chapter 4. The achievement of purpose and contribution in this field .....	74
Chapter 5. The plan to apply the results about this project .....	75
Chapter 6. The international information gained during research and development .....	77
Chapter 7. Reference .....	82

# 목 차

제 1 장 연구개발과제의 개요 .....	8
1절 목적 .....	8
2절 연구개발의 필요성 .....	9
3절 연구범위 .....	16
제 2 장 국내·외 기술개발 현황 .....	17
1절 국내·외 관련기술의 현황 .....	17
2절 연구결과가 국내·외 기술개발현황에서 차지하는 위치 .....	22
제 3 장 연구 개발 수행 내용 및 결과 .....	23
1절 <1세부> 방사선 검지용 필름 및 포장재 물성 변화 분석 통한 방사선 조사 검지법 개발 .....	23
2절 <2세부> 식품분석 이용한 방사선 조사 검지법 개발 .....	52
제 4 장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도 .....	74
1절 목표달성도 .....	74
2절 관련분야의 기여도 .....	74
제 5 장 연구 개발결과의 활용계획 .....	75
제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보 .....	77
제 7 장 참고문헌 .....	82



# 제 1 장 연구개발과제의 개요

## 1절 목적

국내에 매년 막대한 양의 포장육(쇠고기, 돼지고기, 가금류 등)이 수입되고 있으며, 수입되고 있는 식육 대부분의 미생물검사결과는 음성으로 판정되고 있다. 상기의 결과는 수입되는 포장육의 대부분이 육류수출국에서 배나 비행기에 선적하기 전 방사선조사 처리를 하기 때문으로 판단되나, 얼마만큼의 방사선이 조사되었는지는 알 수가 없는 실정이다.

1997년 12월 2일 미국 FDA는 식품의 방사선 조사를 허락하였으며, 육류수출국에서는 병원성 대장균 검출에 따른 수출의 부담을 덜기위하여 국제적으로 합법화된 방사선을 여러 가지 형태로 포장된 육류에 조사하고 있다.

2004년 8월까지 칠레와의 농림축수산물 교역 동향을 살펴보면, 수출은 약 77만 달러, 수입은 10,900만 달러로 10,824만 달러의 무역적자를 시현하고 있다. 양국 간 농림축수산물 교역은 작년 같은 기간과 비교하여 57%가량 증가하였으며, 이 중 우리의 대칠레 농림축수산물 수출은 12%가량 감소한 반면에 수입은 58%가량 증가한 것으로 나타났다. 이처럼 농수축산물의 수입량이 증가하고 있는 우리나라의 경우, 수입농수축산물의 방사선 조사 여부 확인은 필수적이다.

이번 연구를 통해 방사선조사 여부를 판별할 수 있는 indicator 포장재의 개발과 육류의 방사선 조사 시 변형 또는 분해되어 생성될 수 있는 marker물질을 찾아 이용한다면 조사식품의 허가규정 준수에 대한 관리감독이 용이해지고, 특히 식품안전에 대한 소비자들의 신뢰도가 높아져 조사식품의 건전한 보급과 국가간 교역증진에 기여하게 될 것이다.

## 2절 연구 개발의 필요성

식품 조사란 식품 또는 식품재료를 본래의 상태에 가깝게 보존하거나 위생적 품질을 개선할 목적으로 방사선 에너지를 식품에 일정시간 노출시켜 살균, 살충, 성장조절, 물성개선 등의 효과를 거두는 기술이다. 식품의 생산과 제조에는 광합성, 일광건조, 숯불구이, 마이크로파 가열, 자외선 살균, 감마선/전자선/X선 등 여러 형태의 방사선 에너지가 다양하게 이용되고 있다. 그러나 보다 전문적인 의미에서 식품조사란 파장이 상대적으로 짧은 감마선, 전자선 및 X선을 이용한 식품 처리를 말한다(표 1).

표 1. 식품조사에 이용될 수 있는 방사선의 종류

방사선	선원	반감기	이용에너지(MeV)
감마( $\gamma$ )선	$^{60}\text{Co}$	5.3년	1.17, 1.33
	$^{137}\text{Cs}$	30년	0.06
전자선(electrons)	전자가속기에서 발생 (10 MeV 이하)		
X선	기계적으로 발생 (5 MeV 이하)		

자료> 방사선 조사식품의 국가관리 체계, 정형욱·한상배·홍진환 식품의약품안전청 식품규격평가부 식품규격과

식품 조사 기술은 지난 반세기 동안의 연구에 의해 안전성과 기술적 타당성이 인정되었고 Codex 기준이 채택됨에 따라 2002년 52개국에서 230여 식품군에 대하여 식품조사기술의 이용이 허가되고 있다. 국제기구와 각국에서는 식품의 허가에서 품목별 허가보다는 식품군별 허가를 권장하는 추세이다. 그리고 현재 식품 처리 및 의료용품 멸균용으로 가동 중인 조사시설은 세계적으로 200여기 이상으로 보고되고 있으며, 기술 수요의 증가로 식품 및 농수축산물의 방사선 조사 물량은 연간 백만 톤 이상으로 추산되지만 유통 물량과 교역 현황은 정확하게 밝혀지지 않고 있는 실정이다.

식품의 방사선 조사는 국제기구의 공동연구를 통하여 10kGy 이하의 선량으로

조사된 모든 식품이 독성학적으로 안전하며 영양학적, 미생물학적으로도 문제가 되지 않는다고 하였으며, 최근에는 고선량 조사에 관한 보고서와 같이 어떠한 선량으로 조사된 식품일지라도 소비 및 영양학적으로 모두 안정하다고 하여 식품 저장과 가공에 방사선 이용 및 방사선 조사 식품의 교역이 날로 증가하고 있다.

방사선 조사식품의 허가 품목 및 관련 규정은 국가 별로 상이하다(표 2). 따라서 조사식품의 유통과 교역에 있어서는 표시규정의 준수와 조사기록 관련서류의 첨부는 장차 필수적인 사항이 될 전망이다. 이와 관련하여 식품의 방사선 조사 여부 및 조사선량을 확인할 수 있는 방법이 개발된다면 허가규정 준수에 대한 당국의 관리 감독이 용이해지고, 특히 식품 안전에 대한 소비자들의 신뢰가 높아져 조사식품의 건전한 보급과 국가간 교역 증진에도 기여할 것으로 기대된다. 특히 WTO 체제하에서 식품의 교역이 크게 늘어날 것을 전망한다면 방사선 조사 식품에 대한 검지기술 (Detection techniques)의 개발이 시급히 요구된다. 이에 따라 방사선 조사 식품과 비조사 식품을 구별할 수 있는 합리적인 검지 방법과 간편하면서 모든 식품에 적용할 수 있는 검지 방법의 개발이 필요하게 되었다

방사선 조사 식품은 규정된 기준에 따라 생산됨으로써 안전성을 확보할 수 있다. 그러나 소비자들은 방사선이 조사된 식품과 조사되지 않은 식품을 구별하여 자유롭게 선택할 수 있기를 바랄 것이며, 이를 위해서는 조사식품의 표시가 그 정체성을 확인하는데 필요하다고 하겠다. 식품조사기술은 마침내 세계 여러 나라에서 실용화되고 있다. 식품조사기술에 관련된 기준의 준수를 유도하기 위하여 피조사체 식품 자체를 분석하여 조사여부를 확인/검지하는 것은 아주 바람직한 방법이라 할 수 있다. 최근 몇 년 사이에 방사선 조사 시 야기되는 식품의 물리적, 화학적 및 생물학적 변화를 바탕으로 방사선 조사식품을 확인하는 방법에 많은 발전이 거듭되고 있다.

표 2. 식품조사 허가국가 및 목적별 허가품목 수

허가국	허가품목수	허가국	허가품목수
아르헨티나	13	멕시코	102
방글라데시	21	네덜란드	19
벨기에	11	노르웨이	3
브라질	27	파키스탄	87
이집트	4	필리핀	3
캐나다	7	폴란드	5
칠레	20	남아프리카공화국	89
중국	23	스페인	2
쿠바	18	시리아	20
체코	2	태국	25
덴마크	2	터키	92
핀란드	2	영국	43
프랑스	41	우루과이	1
헝가리	13	미국	47
인도	23	베트남	8
인도네시아	22	유고	23
이란	1	일본	1
이스라엘	47	한국	26
이탈리아	6	러시아연방	52
코스타리카	12	우크라이나	47
크로아티아	72	가나	172

자료> 변명우·이주운, 식품의 위생안전성 확보를 위한 방사선 조사 기술의 이용, 2003.

## 1. 기술적 측면

지금까지 방사선 조사 식품에 대한 검지 방법으로 지방을 함유하고 있는 식품의 hydrocarbon류나 2-alkylcyclobutanone류를 확인하는 GC 및 GC/MSD 분석 방법, 뼈를 함유하거나 섬유소를 포함하고 있는 식품에 함유된 radical을 분석하는 Electron Spin Resonance (ESR) 방법, 향신료, 건조야채류 등에 함유된 무기질을 이용한 Thermoluminescence (TL) 방법의 이용, 그리고 DNA comet assay 등과 같은 방법들이 연구되었다. Thermoluminescence (TL) 측정은 무기물을 함유하고 있는 식품에 대하여 방사선 조사 유무를 확인하는 방법으로 연구가 진행되고 있다.

식품의 방사선 조사로 유도되는 주요 지방 분해 산물 중 hydrocarbon류 및 2-alkylcyclobutanone 류는 Nawar 와 Le Tellier 등이 방사선 조사된 지방에서 생성된다고 보고한 이후, 이에 대한 연구들이 계속 진행되고 있으며 특히 이들 지방 분해화합물 분석의 간편화, 표준화를 통하여 방사선 조사 식품의 검지 방법으로 활용하기 위한 연구들이 진행되고 있다. 그러나 대부분 다량의 지방을 함유하고 있는 육류나 종실류와 같은 식품을 대상으로 제한적으로 연구되어 왔다.

지금까지 국내·외에서 포장재를 사용한 방사선 조사 확인 방법은 개발된 바가 없다. 식품을 사용한 방사선 조사 확인 방법은 그 식품에만 적용되어 극히 제한적이다. 포장재를 사용하여 조사량을 분석한다면, 그 사용 범위가 개개의 식품을 분석하는 것보다 훨씬 넓을 것이다. 뿐만 아니라 방사선 조사 후 생성되는 식품의 변화는 시간이 지나면서 또 다른 변화가 일어날 수 있으나, 포장재의 경우에는 그 가능성이 적어, 보다 정확한 지표가 될 수 있을 것이다. 또한 식품과 포장재를 동시에 분석하여 조사량을 확인한다면, 각각을 따로 조사하는 것보다 훨씬 높은 정확도를 가지게 될 것이다.

방사선 조사를 했을 때 색이 변하는 물질을 확인하여, 그 물질을 플라스틱 소재와 혼합하여 필름을 만든다면, 방사선 조사량 분석을 위한 별도의 sample preparation 및 시간 소모적 실험을 거치지 않고, 간단한 실험으로 방사선 조사 여부를 확인 할 수 있을 것이다.

## 2. 경제·산업적 측면

우리나라는 UR협상이 끝나고 WTO체제가 출범하면서 쌀을 제외한 모든 품목의 국내시장을 개방했다. 그 결과 수입이 늘어나고 식량자급률이 떨어지면서 세

계 농산물시장의 외생적인 파동이 그대로 국내 농산물수급에 반영되고 있다.

국제 농산물시장의 특징은 시간이 지날수록 수출은 미국·EU·호주·뉴질랜드·캐나다 등 선진국에 의해 주도되고, 수입은 개발도상국들과 아시아 신흥공업국들에 의해 이뤄지고 있다는 점이다. 우리나라는 1994년 세계에서 13번째로 농축산물을 많이 수입하는 국가이다.

2004년 8월까지 우리나라와 칠레 간 농림축수산물 교역 동향을 살펴보면, 우선 지난 8개월간 우리의 대칠레 농림축수산물 수출은 약 77만 달러, 수입은 10,900만 달러로 10,824만 달러의 무역적자를 시현하고 있다. 지난 8개월간(2004년 1월~8월) 양국 간 농림축수산물 교역은 작년 같은 기간(2003년 1월~8월)과 비교하여 57%가량 증가하였으며, 이 중 우리의 대칠레 농림축수산물 수출은 12%가량 감소한 반면에 수입은 58%가량 증가한 것으로 나타났다.

지난 8개월간 대칠레 농림축수산물 수출 감소 추세는 주로 수산물 수출의 급격한 감소에 기인하였다. 수입의 경우 임산물(120%), 축산물(74%), 농산물(22%)의 순으로 작년 같은 기간(2003년 1월~8월)에 비해 모든 분야에 걸쳐 증가세를 보이고 있다.

이처럼 농수축산물의 수입량이 증가하고 있는 우리나라의 경우, 수입농수축산물의 방사선 조사 여부 확인은 필수적이다. 늘어나는 수입량에 맞추어 다양한 분석법의 개발이 요구되고 있으며, 식품을 이용한 분석만으로는 한계가 있을 수밖에 없다. 포장재의 경우, 같은 재질의 필름으로 다양한 식품을 포장할 수 있기 때문에, 그 적용 범위가 넓어 많은 수입 농수축산물 분석에 사용될 수 있다. 또한 방사선 조사 검지용 진공 필름을 만든다면, 많은 시간과 비용을 절약할 수 있을 것이다. 또한 조사여부 및 조사선량의 확인을 통해 소비자들이 안심하고 스스로 선택할 수 있도록 도와주어, 기업들의 이윤 추구에도 큰 도움이 될 것으로 생각된다.

### 3. 사회·문화적 측면

식품조사(食品照射)를 절대적으로 안전한 것으로 하기 위하여 각국 정부는 조사식품 또는 식품조사에 관한 법률을 제정하고 있으며 조사(照射)하는 종류와 목적을 결정하여 개개의 식품조사 목적에 부합되는 정확한 방사선량을 결정하고 있다(표 3).

표 3. WHO/FAO/IAEA 및 Codex의 식품 방사선 조사 국제적 합의 규격

식품군	방사선조사 목적	기술적 선량범위 (kGy)	
		(min)	(max)
식품군 1: 구근류, 근채류, 피경식물	저장 중 발아억제	0.05	0.2
식품군 2: 생과일 및 신선야채류	a)속도지연 b)해충구제 c)저장성 연장 d)검역관리*	0.3 0.3 1.0 0.15	1.0 1.0 2.5 1.0
식품군 3: 곡류 및 그 분말류, 견과류, 유지종자, 두류, 건조과일	a)해충구제 b)미생물 감균 c)발아억제(밤)	0.3 1.5 0.1	1.0 5.0 2.0
식품군 4: 어류, 해산물, 개구리다리, 민물 및 육상무척추동물 (신선 및 냉동)	a)병원성미생물 감균 ** b)저장성 연장 c)기생충 감염관리**	1.0 1.0 0.1	7.0 3.0 2.0
식품군 5: 가금육과 적색육 및 그 육제품 (신선 또는 냉동)	a)병원성미생물 감균 ** b)저장성 연장 c)기생충 감염관리**	1.0 1.0 0.5	7.0 3.0 2.0
식품군 6: 건조채소류, 향신료, 양념류, 동물사료, 건약재 또는 약용차	a)병원성미생물 감균 ** b)해충구제	2.0 0.3	10.0 1.0
식품군 7: 동물 근원의 건조식품	a)해충구제 b)곰팡이 억제 c)병원성미생물 감소	0.3 1.0 2.0	1.0 3.0 7.0
식품군 8: 전통식품과 기타식품 - 건강식품, 환자식용 전통식품, 아라비아검 및 기타 증량제, 균 식량, 꿀, 우주식량, 특수향신료, 액상란(卵)	a)미생물 감균 b)멸균 c)검역관리		*** *** ***

\* 최소선량은 특정 해충이나 병원균에 대해 정해질 수 있음.

\*\* 최소선량은 식품의 위생적 품질을 보장하기 위해 처리 목적을 고려하여 정함.

\*\*\* 특정 목적과 식품 원료에 대해 정해지는 최대 선량.

또한 규제 당국은 조사된 식품에 기재되어야 할 표시사항에 대해서도 규정하고 있으며 이에 대해서 “포장식품의 표시에 관한 국제규격”(Codex Alimentarius General Standard for the Labeling of Prepackaged Foods)에 방사선으로 처리한 식품에 대하여 그 사실을 기입한 표시를 하계끔 명확하게 규정하고 있다. 이와 같은 관리를 행함으로써 식품조사에 대한 종사자, 소비자, 환경이 부당한 위험에 직면할 수 있는 것을 예방한다.

미국의 CFR 21에 따르면 식품의 종류 및 조사 목적에 따라 저선량인 1 kGy 이하, 중선량인 1~10 kGy 및 고선량인 10~50 kGy를 조사하고 있다. 발아 억제, 해충제거 등을 위해 저선량 감마선을 조사하는데 이에는 감자, 고구마, 양파, 마늘, 생강, 쌀 곡물, 콩, 과일, 생선, 건조식품, 생돈육 등이 있다. 식품의 보존성 연장, 과일채소의 숙도지연 및 식품의 물성 개선 등을 위해 중선량의 감마선을 조사하는데 이에는 과일, 채소, 육류, 닭고기, 생선, 해산물 등이 있다. 식중독을 막기 위하여 고선량의 감마선을 조사하는데 장기저장용 우유, 유제품, 주스 등의 멸균 및 환자식에 적용된다.

미국 FDA에서 승인된 포장소재로는 10 kGy 이하의 감마선 조사로 사용할 수 있는 니트로셀룰로오스나 염화비닐리덴 공중합물이 코팅된 셀로판, 글라신종이, 왁스가 코팅된 판지, 폴리올레핀 필름, 크라프트지, PET(polyethylene terephthalate) 필름, 폴리스티렌 필름, 염소화 고무, 염화비닐리덴-염화비닐 공중합 필름, 나이론 11이 있으며 30 kGy 이하의 감마선, Electron Beam, X-선 조사가 가능한 에틸렌-비닐아세테이트 공중합수지가 있다. 이외에 60 kGy 이하의 감마선, Electron Beam, X선 조사가 가능한 셀룰로오스, 폴리에틸렌, PET, 나이론 6, 염화비닐-비닐아세테이트 공중합 필름, 아크릴로니트릴 공중합수지가 있다.

국내에서는 식품위생법에 따라 방사선조사 시설의 영업허가 및 방사선조사대상 품목에 대한 허가를 식품의약품안전청에서 담당하고 있으며, 조사대상 품목은 감자, 양파, 마늘은 0.15 kGy, 쌀은 0.25 kGy, 조류식품 7 kGy, 2차 살균 환자식 10 kGy 등 총 26개 품목이 허가되어 주로 수출품에 대한 상업적 식품조사처리 지원 서비스가 이루어지고 있다. 그러나 방사선 조사를 허용하는 식품 품목이 외국에 비해 다양하지 못하여 국제 자유 무역체제에서의 어려움이 예상된다. 또한 식품 포장재가 방사선 조사에 의해 식품에 미칠 수 있는 영향에 대하여도 고려하여야 함에도 불구하고 포장재와 관련된 규정이 제시되어 있지 않다.

이처럼 각국은 식품조사를 절대적으로 안전한 것으로 하기 위해 이상과 같은



규정들을 만들어 놓고 있다. 그러나 국내 규정에는 미흡한 부분이 많고 방사선 조사 식품에 대한 소비자들의 인식이 부정적인 경향이 높으므로 규정을 보완하고 소비자에게 신뢰를 줄 과학적 근거가 필요하다. 이와 더불어 방사선 조사식품의 사후 관리가 중요하므로 적합한 포장재를 사용하여 안전한 조사량으로 처리된 식품임을 확인하기 위한 방법 개발이 요구된다.

### 3절 연구 범위

- 수입 농수축산물 포장재질 종류 분석
- 방사선 조사에 따른 포장재의 물리·화학적 변화 자료 수집
- 방사선 조사에 의한 포장재의 화학적 특성 변화 측정 (모노머 생성, 휘발 성분 생성)
- 방사선 조사에 따른 포장재의 물리적 특성 변화 측정 (인장강도, elongation, 산소투과도, 수분투과도)
- 포장재를 사용하여 방사선 조사 여부 확인 방법 개발
- 방사선 조사 검지용 indicator 물질 확인
- 방사선 조사 검지용 진공 필름 개발
- 식품 분석을 통한 방사선 조사 여부 확인 방법 조사 및 개발
- 방사선 조사여부 확인법 개발 및 확립
- 생산비용에 대한 경제성 분석

## 제 2 장 국내 · 외 기술개발 현황

### 1절 국내 · 외 관련기술의 현황

김영재등(1987)은 감마선 조사와 훈증처리된 건조 표고버섯의 저장성 및 조리 적성을 검토해 본 결과 Ethylene Oxide 처리구와 감마선 조사된 건조 표고버섯의 수화도는 각 시험구 모두 침지온도와 조사선량이 높을수록 흡수 속도가 빨랐으며, Ethylene Oxide 처리구가 충분한 수화에 도달하기 위해서는 조사구에 비해 더 많은 시간이 필요하였다. 또한 조리적성 검토를 위한 관능 실험 결과에서 시료의 풍미는 처리구간에 유의적인 차이가 나타나지 않았으나, 조직감에서는 감마선 조사구가 타 처리구에 비해 우수함을 보였다.

강세식 등(1988)은 방사선에 의한 김치저장 연구를 조사해본 결과 이화학적 특성 변화에서 비조사구는 저장 45일에 pH, 산도, 휘발성 산이 각각 4.0, 0.7%와 0.066%였으나, 3kGy 조사구는 저장 90일에도 pH가 4.2, 산도가 0.59%, 휘발성 산이 0.06% 정도로 낮았다. 환원당을 모든 시험구에서 전 저장기간을 통해 산도의 증가와 반비례적으로 감소하였으나 방사선 조사구는 그 변화가 적었다. 조직 변화에서는 저장기간의 경과와 함께 3kGy 조사구가 가장 우수하였다.

조한옥 등(1982)은 감자 수확 후 방사선 조사 시기 및 조사선량이 그 저장성에 미치는 영향을 조사해본 결과 적정 조사선량에서의 조사구는 무처리구에 비해 물리적 성질이 우월하였으며, 방사선조사 후 자연저온저장고에 저장함으로써 무처리구보다 저장기간을 4개월 이상 연장시킬 수 있었다.

조성기 등(1996)은 감마선 조사 홍삼의 안전성에 관한 유전독성학적 연구결과 5kGy 및 10kGy의 감마선이 조사된 홍삼의 ethanol추출물을 대상으로 in vitro 단기 시험인 Salmonella typhimurium을 이용한 유전자 복귀돌연변이 시험(Ames test)과 배양된 Chinese hamster ovary(CHO)세포를 이용한 소핵시험의 결과, 감마선 조사 홍삼이 직접변이원이나 간접 변이원으로 작용하지 않음을 알 수 있었다.

조한옥등(1986)은 방사선 조사에 의한 수세된 수삼의 저장성을 조사한 결과 수세수침에 2~3kGy 정도의 감마선을 조사함으로써 이화학적 특성에는 거의 영향을 미치지 않으면서 오염 미생물의 살균과 선충을 제거함에 따라 비조사구에 비해

위생적으로 2~3개월 이상 저장성을 효과적으로 연장시킬 수 있을 것으로 기대된다고 밝혔다.

권중호등(1988)은 발아억제 선량의 전리에너지가 마늘의 성분변화에 미치는 영향을 조사해본 결과 발아억제 선량의 감마선 처리는 시료의 아스코르브산과 지방산 함량에 거의 영향을 주지 않았으나 아미노산 조성 중 글루탐산과 아스코르빈산 함량에는 영향을 미치는 것으로 나타났다.

돼지고기를 진공상태에서 3kGy 방사선조사하여 냉장 저장하는 동안 조사하지 않은 돼지고기보다 저장수명이 90일 더 연장되는 것으로 나타났다. Thayer등(1993,)의 연구에 의하면 진공포장한 돼지고기에 0, 0.57, 1.91, 3.76, 5.25, 7.25 kGy의 방사선을 조사하였을 때 미생물의 변화를 조사하였다. 1.91 kGy로 조사한 돼지고기는 35일간 냉장저장하고 conventional plate count한 결과 미생물이 생존하지 않는 것으로 나타났다.

Ground beef patties를 진공 하에서 2 kGy조사시켜서 냉장상태에서 60일간 저장하는 동안 부패가 일어나지 않았다. 현재 육류에 medium dose(1-10 kGy) 조사하는 것이 육류의 저장수명을 연장하고 안전성을 증가시키는 것으로 인식된 이후 방사선 조사가 육류의 영양소에 미치는 영향과 organoleptic quality(flavor, texture, juiciness, aftertaste)에 관하여 연구가 진행되고 있다. 1.66-2.86 kGy 방사선 조사한 냉장 또는 냉동 닭고기의 관능검사에 의하면 냉장 또는 냉동된 방사선 조사된 white meat 은 대조군에 비하여 높은 fresh chickeny aroma를 가지는 것으로 나타났고 White meat과 dark meat의 oxidized aroma는 방사선 조사에 의해 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다.

칠면조가슴살과 생선살에 1.5-10kGy를 방사선 조사하였을 때 TBARS가는 증가하고 thiamin과 tocopherol의 양은 감소하는 것으로 나타났다. 방사선 조사한 후 조리된 ground beef patties의 주된 산화생성물은 aldehyde로 GC-MS를 이용하여 측정된 육류의 headspace total volatiles중 aldehyde의 비율은 육류의 지방산화가 증가할수록 증가하였다. 육류의 total volatiles중에서 hexanal의 함량과 TBARS가와는 높은 상관관계가 있는 것으로 나타났다.

플라스틱 및 포장재에서의 방사선조사 효과를 평가하기 위하여 여러 다양하고 복잡한 연구가 수행되고 있다. 방사선 조사 후 플라스틱, 첨가제 등이 분해, 산화, 용출되어 식품으로 이행되어 인체에 해를 미칠 수 있기 때문에 안전성의 측

면에서 연구가 활발히 진행되고 있다.

방사선 조사 시 이온화 현상은 모든 폴리머에서 볼 수 있으며 분해 시 각종 유해성 물질이 생성되기 때문에 구조적 측면에서 포장 필름에 사용되는 폴리머를 구조적으로 세분화하고 방사선 조사에 따른 분해산물을 예측하였다.

- Backbone에 방향족을 가지고 있는 폴리머 : PET, Kapton, PEEK, epoxy, 등
- 지방족체인의 backbone을 구성하면서 방향족을 가지고 있는 폴리머 : PS
- 지방족체인의 backbone을 구성하면서 ester 또는 amide group을 가지고 있는 폴리머 : polyamides, polyesters, polyurethanes
- 단순한 aliphatic-chain backbone만을 가진 폴리머 : PE
- 지방족체인의 backbone을 구성하면서 hetero-atom side group(PVC, PVA, PVBr)을 가진 폴리머 : PVF, PVDF, PTFE (불소화된 폴리머)
- 지방족체인의 backbone을 구성하면서 2중 결합 side group 을 가지고 있는 폴리머 : PMMA
- 폴리머가 방사선에 노출되면 chain내의 상호작용이 커질수록 외부로의 이행이 없이 polymer내에서 free radical의 생성 가능성은 증가하며, 또 부가적으로 고려해야할 사항은 long-lived radical의 문제이다. 포장재에서 생성된 long-lived radical들은 식품내용물과 반응을 일으킬 수 있기 때문에 식품의 기능과 안정성에 영향을 줄 수 있다.

방사선이 조사되어 생성된 휘발성 물질은 Gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)에 의해 측정되며 생성물은 hydrocarbons, alcohols, aldehydes, ketones, carboxylic acids 등이며, 흡수된 방사량과 산소 농도의 영향을 측정하기 위해 carboxylic acids의 relative peak areas를 비교하였다.

Azuma외(1983)의 연구를 보면 공기 내에서 방사선 조사되어진 LDPE film으로 headspace에 의해 100여개의 휘발성 물질, mass spectrometry에 의해 50여개의 물질 발견하였다. 9종류의 다른 LDPE film들의 연구에서는 발생하는 carboxylic acid의 양은 film들의 processing history(가공이력)과 첨가제, carboxylic acids의 형성을 감소시키는 antioxidant butylhydro -xytoluene, 온도, 및 radiation energy(acceleration voltage)에 영향을 받는 것으로 보고되고 있다.

Rojas de Gante and Pascat(1990)의 연구에 의하면 공기 내에서 조사된 LDPE에서 100가지의 휘발성 물질이 생성되는 것으로 보고되었다. El Makhzoumi외(1991)는 3가지 (LDPE, polyester와 polypropylene copolymer)의 상업적

packaging film을 5kGy의 electron irradiation을 한 후 발생하는 휘발성 생성물을 연구하였으며 glass vial 내에서 조사되어진 sample의 headspace/GC-MS와 dynamic desorption-concentration technique으로 분석하여 sample들이 공기에서 조사되어질 때 polymer내에 남아있는 휘발성 물질을 검색하였다.

Polypropylene copolymer를 5kGy로 조사한 결과 여러 methylketone들, hydrocarbon들과 antioxidant들의 분해 생성물 등이 형성되었으며 24개의 화합물이 확인되었다. 5kGy로 방사선 조사되어진 PE의 경우에는 20 개의 휘발성 방사성 생성물이 검출되었으나 이 물질들은 glass vial 내의 headspace에서 detect되나 LDPE matrix에서는 남아있지 않은 것으로 나타났다. Polyester의 경우는 acetone등의 극히 적은 양의 3가지 휘발성 생성물이 발견되었다.

방사량(5-50 kGy)에 따른 영향에 대한 연구보고에 의하면 항산화제(2,6-di-t-butyl-1,4-benzo quinone, 1,3-di-t-butylbenzene과 2,4-di-t-butylphenol)의 방향성에 따라 degradation 생성물과 여러 keto 화합물이 형성되며, 형성된 휘발성 물질의 양은 방사선 조사 시에 현존하는 산소의 양과 식품 simulant(water, alcoholic, acidic solution)에 따라 다르며, kinetic study 결과 PP에 잔존된 휘발성 물질이 3개월간 존재하며 분해생성물이 식품으로 이행되기 때문에 toxicological test 및 sensory risk가 평가되어야 한다고 기술하였다.

25kGy 조사 후 여러 필름(PP, PVDC 등)을 비교하였는데 PP의 경우는 alkyl과 peroxy radical의 분해가 진행되는 것으로 알려져 있다. Feazel외(1960) 연구를 살펴보면 10, 30, 60 kGy의 방사량으로 모델 식품(water, NaCl 수용액, lactic acid와 cottonseed oil)과 접촉한 상태에서 실험용 film과 laminate의 물리적 속성을 측정된 결과 HDPE, polychlorotrifluoro-ethylene의 경우 물리적 특성이 감소되었고, rubber hydrochloride, poly(vinyl chloride-acetate) 및 PVC에서는 탈색이 발생하였으며, NaCl, acetic acid와 설탕용액은 상대적으로 문제가 없었으나 cotton seed oil과 lactic acid 수용액은 과도한 leakage문제가 발생하였다.

Killoran(1972)의 연구를 보면 60kGy로 방사선 조사되어진 9가지 다른 polymer들을 38°C에서 6주 방치한 후에 증류수로 이행되어진 물질을 관찰하였는데, 4개의 films(polyamide-6, polyamide-11, polyvinylchloride-vinyl acetate, polyvinylidene chloride-vinyl chloride)에서 이행이 많이 일어났다. 필름에 첨가되는 항산화제(예로서 sterically hindered phenol, phosphite antioxidants등)는 방사량이 증가함에 따라 서서히 분해가 진행되며 분해정도는 항산화제와 필름고분자의

특성에 따라 다르며 특히 polypropylene과 결합된 phosphite antioxidant Irgafos 168의 분해되는 속도는 매우 빠른 것으로 알려져 있다.

Bourges의 (1992)연구에서는 10kGy의 방사선을 조사했을 때 LDPE내에 존재하는 phenols Irganox 1010와 Irganox 1076는 경우 50~65%정도가 분해되었다. Horng and Klemchuk (1984)의 연구결과 방사선 25kGy 조사 후, Irganox 1076과 Irgafos 168이 65와 80%씩 각각 분해됨을 알 수 있었고 polypropylene과/또는 LDPE에서 phenol과 phosphite 항산화제가 분해되며, polyolefins와 결합한 phenol 항산화제는 방사선 조사 시에 polymer와 공유결합을 함이 밝혀졌다.

Allen의 (1987, 1988, 1990, 1991) 연구에서는 HPLC, 31P-NMR spectroscope와 mass spectrometry로써 방사선 조사시 PP에서 phosphite antioxidant Irgafos 168의 산화 생성물이 발견되었다. Bourges의(1992) 연구에서는 Irgafos168의 분해생성물이 phosphate이며, phenol antioxidants Irganox 1010과 Irganox 1076의 두 산화생성물을 UV spectroscopy, mass spectrometry로 분석해본 결과 PE보다 PP가 산화에 의해 더 민감한 것으로 나타났다.

방사선 조사에서 염두해 두어야 할 사실은 방사선이 포장필름에 조사되었을 때 첨가제로 사용된 항산화제와 기타 첨가제가 분해되어 식품 내부로 이행될 수 있다는 점이다. 항산화제와 기타첨가제의 경우 polyolefine과 결합한 14C-labeled phenol antioxidants가 식품 simulant로 쓰인 증류수로 이행이 많이 되며, 대조군의 필름보다 25kGy로 조사된 필름에서 이행속도가 1.9~8.7배 높은 것으로 측정되었다.

Haesen의(1983) 연구에서는 방사선 조사된 PVC에서 heptane으로 주석화합물이 많이 이행되었으며, Allen의 (1991) 연구결과 항산화제의 degradation 생성물은 10kGy 방사선 조사 후에 이행이 많이 일어날 수 있음이 밝혔다.

그런데, 대개 식품 포장재에 사용되는 첨가물에 대한 규제는 처음에 넣은 첨가물 그 자체의 migration이나 독성에 대한 지식에 그 기반을 두고 있다. 즉 그 첨가물이 변해서 생성되는 물질에 대해서는 생각하지 연구가 적은 것이다.(Al-Malaika et al. 1994. Dermertzis et al. 1999) 하지만, 많은 첨가물들은 그것의 기능을 수행하기 위해선 chemical conversion을 수행하는 것이 꼭 필요하다 (Scott 1993). 즉 처음에 넣은 첨가물이 아니라 그 변형된 형태가 첨가물로서의 기능을 수행하게 되는 것이다.

한 예로 Carlsson(2001)등은 HDPE와 같은 polyolefins을 안정시키는데 사용되

는 phosphites와 phenol류의 양이 방사선 조사에 의해 어떻게 변하는지에 대한 결과(Krzymien et al. 2001)를 기반으로 그 phosphites계열의 첨가물의 conversion을 연구하였다.

방사선 식품포장재에서 유래하는 신중유해물질을 분석하는 방법에는 여러 가지가 있으며 분석하는 대상물질의 특성에 따라 적절한 분석방법 및 기기를 선택하게 된다. 신중유해 물질의 경우는 기존에 잘 알려진 유해물질에 비해서 일반적으로 잔류량이나 용출량이 작은 경우가 많다(John Gilbert and other, 1983). 고전적인 추출방법 및 Gas Chromatography나 HPLC 등 기기에 의한 분석방법이 지금도 많이 사용되고 있으나 신중유해물질의 경우는 검출한계를 개선하고 전처리 등에서 일어날 수 있는 오차를 줄이기 위한 노력이 끊임없이 진행되고 있다(A. Penalver and others, 2001). 고가의 장비이나 최근에는 Coupled Mass Spectrometry-Automatic Headspace Gas Chromatography, Purge & Trap 이 부착된 GC, Solid-phase microextraction(SPME), HPLC-MS 등의 사용이 점차 확대되고 있으며 이들은 전처리 방법을 간략화하여 전처리 중에 발생할 수 있는 오차를 줄이고 검출한계를 높이고 있다(Oi-Wah Lau and others, 2000; J.E. Biles and others, 1997).

## 2절 연구결과가 국내·외 기술개발현황에서 차지하는 위치

포장재에 관한 방사선 조사의 영향에 관한 연구가 시작 된지 채 몇 년이 되지 않았다. 또한 최근 들어 포장재에 대한 방사선 조사의 영향에 관한 연구는 진행되었으나, 방사선 조사 여부를 확인하기 위한 포장재 연구 방법은 정립되어 있지 않다. 또한 방사선 조사 여부를 검사하기 위해서는 많은 시간과 노력이 요구되고 있다.

따라서 이번 연구는 식품의 조성변화를 분석하여 조사여부를 확인하는 시험법은 이미 국내·외에서 널리 연구된 바가 있으나 확실한 marker를 찾는 것에 있어서 큰 의미가 있다. 포장재를 이용한 수입 농수축산물의 방사선 조사 여부 확인 방법을 개발·확립하는 것은 국내 소비자들을 보호하고, 해외에서의 국내 위상을 높이는 계기를 마련하여야 할 것이다. 또한 방사선 조사 검지용 진공 필름을 개발·제작하여, 국내 수입 육류의 방사선 조사 검사법의 새로운 방향을 제시할 수 있을 것이다.

## 제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

### 1절 <1세부> 방사선 검지용 필름 및 포장재 물성 변화 분석 통한 방사선 조사 검지법 개발

#### 1. 이론적 접근방법

수입 육류의 포장재질을 확인하고 기존에 사용되어온 포장재질이 방사선 조사에 의해 변화되는 것을 확인하고, indicator로서 사용가능성에 대하여 평가한다.

여러 연구에 의해 우리가 방사선 조사에 의해 색 변화를 일으켜 방사선 조사 여부를 판별하는 것이 가능하며 방사선의 조사량에 따라 차이를 확인할 수 있다는 것이 확인되었다. 이런 연구결과들을 기초로 우리의 사용가능성에 대하여 재확인하는 것과 동시에 플라스틱 포장재에 응용할 수 있는 방법에 대하여 연구하고자 한다.

#### 2. 실험적 접근 방법

가. 1차년도: 방사선 조사에 따른 포장재의 물성변화 조사

##### 1) 재료

육류 포장뿐만 아니라 일반 식품에 가능 널리 사용되는 포장재인 LDPE, LLDPE/Nylon와 LDPE/nylon을 선택하여 실험하였다.

##### 2) 방사선 조사

그린피아기술(주)에서 보유하고 있는 코발트-60 방사성 동위원소를 이용한 감마선 조사기를 이용하였으며, 방사선 조사 조건은 실온에서 1kGy/h의 조사율로 0, 3, 6, 9, 12와 15kGy를 조사하였다.

##### 3) 연신율과 인장강도

ASTM D 882-88방법에 의해 Instron 5566(Instron Corp., Canton, MA, USA)을 이용하였다. Grip 사이의 간격을 5cm로 하여 10cm×2.54cm 크기의 필름을 준



비하여 500N 의 힘으로 500mm/min의 속도에서 측정하였다.

#### 4) 산소투과도

ASTM D 3985-81방법에 의해 OX-Tran 2/60 transmission tester(Mocon control Inc. Minneapolis. MN USA)를 사용하여 상대습도는 50%로 온도는 30°C의 조건으로 조절하였다. 질소와 산소 혼합(98:2) 기체와 산소투과도가 높은 시료이기 때문에 20% 산소기체를 이용하여 측정하였다.

#### 5) 파열강도

ASTM D 774-87방법에 의해 한국생활환경시험연구원에서 보유하고 있는 Instron 303을 이용하여 측정하였다.

#### 6) 향산화제의 분석

Cyclohexane/2-propanol(50:50, v/v) 용액 10ml에 LLDPE 필름 시료를 37.5°C에서 4일동안 방치하여 추출한 후 aspirator로 농축하였다. Internal standard로 1ml의 2-naphthol (500 $\mu$ g/ml)을 첨가하고 0.45 $\mu$ m pore size의 PTFE syringe filter에 여과하여 GC-MS로 분석하였다.

GC-MS 분석 시 HP-5 컬럼(30m, 0.25mm I.d., 0.25 $\mu$ m film thickness, 95% dimethyl-5% diphenyl polysiloxane, Agilent Technologies Inc., Wilmington, DE, USA)와 헬륨가스를 이용하였다. Flow rate은 1.3ml/min이고 시료는 1 $\mu$ l 주입하였다. 온도조건은 50°C에서 300°C까지 20°C/min의 속도로 가온시켰고, injector는 splitless mode로 280°C에서 12분동안 유지시켰다. Interface 온도는 250°C로 하였다.

Mass spectrometer는 EI ionization mode에서 10-500m/z의 scan range, 1.0s/scan의 scan rate의 조건에서 분석하였으며, Wiley 276 library를 통해 성분을 확인하였다.

#### 7) polymer의 monomer 분석

Polystyrene, polycarbonate와 polyamide-6의 monomer를 분석하기 위해 20ml의 용매에 1g의 polymer와 1ml의 internal standard를 넣고 추출한 용액을 PTFE syringe filter(13mm, 0.45 $\mu$ m, 100units, Whatman<sup>®</sup>)로 여과하여 GC-MS로 분석하였다. GC 분석 전에 용액의 평형상태를 만들기 위해 실온에서 하루동안 방치시켰다.

Polyvinylchloride의 sample은 20ml의 N,N-dimethylacetamide(DMAC)를 첨가한 후

10분 동안 흔들어주고, 80℃에서 1시간 방치한 후 GC-MS로 분석하였다.

각 polymer의 전처리를 위해 사용된 용매와 internal standard는 표 4와 같다.

GC(Hewlett-Packard 6890 series, Palo Alto, CA, USA) 분석 시 HP-5 column(i.d. 0.25um, length 30m, film thickness 0.25um, Agilent Technologies)이 사용되었고, detector로 Mass selective detector(MSD)가 사용되었다. GC-MS의 분석 조건은 표 5와 같다.

표 4. Polymer에 사용된 용매 및 internal standard

Samples	Solvent	Internal standard
Polystyrene	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Cumene
Polycarbonate	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Anthracene-d <sub>10</sub>
Polyamide-6	HFIP <sup>a</sup> +CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (3:7)	1,4-butanediol
Poly(vinylchloride)	DMAC <sup>b</sup>	-

<sup>a</sup>1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol

<sup>b</sup>N,N-dimethylacetamide

표 5. GC-MS 분석 조건

Parameters	Sample			
	Polystyrene	Polycarbonate	Polyamide-6	Poly (vinyl-chloride)
Injection Temp.(℃)	250	280	270	170
Flow rate of He(ml/min)	0.8	0.8	0.7	0.2
Solvent delay time(min)	2	2	2.5	0.2
Programmed oven temp.(℃)	60℃ (8min)	150℃ (2min) 30℃/min 270℃ (6min)	90℃ (2min) 30℃/min 180℃ (7min)	40℃ (3min)
Selected ions for SIM mode(m/z)	Styrene: 104, 78 Cumene: 105, 77	Bisphenol-A: 213, 228 Anthracene-d <sub>10</sub> : 187, 188	ε-carprolactam: 113, 85, 44 1,4-butanediol: 90, 71, 31	Vinyl chloride: 62, 64

나. 2차년도: 포장재 물성변화 분석을 통한 방사선 조사 검지법 개발

1) 재료

승일 유리에서 얻은 초석, 탄산가리, 규사, 안티몬, 장석, 탄산바륨, 알루미늄, 붕사, 리시지, 형석과 파유리 12가지 대표적인 유리성분(표 6)을 0kGy와 10kGy에서 변화정도를 확인하여 변화율이 큰 성분을 찾았다. 색 변화가 비교적 크게 나타난 성분들은 조사량을 0, 3, 6, 9, 12와 15kGy로 세분화 하여 색 변화 정도를 확인하였다.

표 6. 유리 구성성분

	구성성분	화학적 조성-순도
1	초석	NaNO <sub>3</sub> - 98%
2	탄산가리	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> - 99.41%
3	규사	SiO <sub>2</sub>
4	안티몬	SbO <sub>3</sub>
5	장석	KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> , NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> , CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>
6	탄산바륨	BaCO <sub>3</sub>
7	알루미늄	Al(OH) <sub>3</sub> - 99.8%
8	붕사	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> *5H <sub>2</sub> O
9	소다	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> - 99.7%
10	리사지	Pb <sub>2</sub> O - 99.5%
11	형석	CaF - 85.7%, SiO <sub>2</sub> - 13.5%
12	파유리	

유리의 경우 다른 성분들과 같은 형태로 분석하고 응용범위를 넓히기 위해 가루 형태로 만들었다. Blender에 유리를 넣고 간 다음 200, 140, 100, 50과 35의 pore 사이즈를 가진 sieve를 이용하여 200~140(140mesh), 140~100(100mesh), 100~50(50mesh)와 50~35mesh(35mesh)로 분류하였다.

2) 합성수지와 유리가루를 이용한 masterbatch 제작

삼양사에서 보유하고 있는 single extruder를 이용하여 PP, PET와 PE resin과 30mesh, 50mesh의 유리가루를 각각 혼합하여 pellet을 제작하였다. 합성수지 polymer와 유리가루가 혼합된 pellet을 compressor를 이용하여 240~260℃의 온도에서 sheet를 만들었다. 제작된 sheet를 0, 3, 6, 9, 12와 15kGy의 감마선을 조사하여 색의 변화를 확인하였다.

### 3) 색도 측정

ColorQuest II Sphere(CQII/UNI-1200, Hunter Associates Laboratory, Inc, U.S.A.)를 이용하여 Hunter 색체계에서 L(lightness), a(redness)와 b(yellowness) 값을 측정하여 유리의 각 성분의 방사선 조사량에 따른 값의 변화를 비교하였다.

### 4) ESR(Electron spin resonance) 측정

유리 샘플은 가루로 갈아서 ESR (JES-TE200, JEOL, Japan)을 측정하는데 사용되었다. 유리 샘플을 X band에서 측정되었고, microwave power는 1mW, microwave frequency는 9.18GHz로 설정하고 100kHz의 modulation frequency의 조건에서 측정되었다.

## 3. 연구결과

가. 1차년도: 방사선 조사에 따른 포장재의 물성변화 조사

### 1) 수입 육류 포장 재질 확인

#### ㉠ 육류의 포장에서 중요한 품질요소

a. 육류의 포장에서 중요한 품질요소는 색, 미생물과 수분이다. 육류의 색은 육단 백질인 myoglobin이 산소와 결합하였을 때 생성되는 oxymyoglobin에 의해 선홍색으로 발색되는 상태가 좋다. 또, 육류는 수분함량이 높은 식품으로 수분이 보존되지 못하면 외관을 망칠 뿐만 아니라 중량의 감소로 인한 손실을 가져오게 된다. 특히 절단된 고기는 무게감소가 빠르게 일어나며 drip 현상이 발생하게 되는데, 4% 이상의 drip이 발생할 경우 맛이 변하고 영양의 손실을 가져올 수 있다. 그러나 산소와 수분에 의해 미생물의 번식을 가져 올 수 있기 때문에 산소량의 조절과 온도 조절 등의 관리가 필요하다.

b. 냉동육류의 경우  $-10^{\circ}\text{C} \sim -30^{\circ}\text{C}$ 에서 저장하면 미생물의 성장은 정지되지만 색, 외관, 서리의 존재유무가 고려되어야 한다. 육의 선홍색을 유지시키기 위해 포장 전에 육표면을 산화시킨 다음 산소투과도가 높은 재료로 포장하고, 흑변하지 않도록  $-20^{\circ}\text{C}$ 의 암실에서 보관하여야 한다. 냉동육은 수분의 승화로 인해 freezer burn현상이 발생할 수 있으므로 수분차단성이 좋은 포장재를 사용하여야 한다.

㉔ 품질을 고려한 장기간 저장을 위한 포장방법 및 사용하는 포장재

a. 진공포장 하에서는 신선육 주위의 산소는 1% 이하로 감소하고, 육조직의 호흡에 의하여 이산화탄소는 20% 이상으로 상승한다. pH가 낮은 신선육에서는 이러한 높은 이산화탄소 조건 때문에 변패 미생물의 성장을 억제하여 유통기한을 크게 연장시킬 수 있다. 1%이하의 산소와 20~25% 이산화탄소 농도의 조건에서는 유산균이 주로 자라며 이러한 조건이 저온조건과 결합되면 진공포장육의 유통기한을 연장시킨다.

진공포장에 사용되는 포장 필름은 산소 및 수분 투과도가 낮아야 하고 딱딱한 뼈 등과 접촉하더라도 뚫어지지 않도록 충분한 기계적 강도를 가져야 한다. 진공포장필름의 산소투과도는 생육이 보관되는 냉장조건 하에서는 수 십분의 일로 낮아진다. 뼈를 함유하고 있는 부분 육에서는 뼈에 의하여 필름이 찢어지는 것을 방지하기 위하여 왁스가 입혀진 면직물로 제조된 소위 'Bone Guard'를 대고 포장하기도 한다. 전도체 및 대분할 지육은 냉장 또는 수송 중 외부로부터의 오염을 방지하고 수분증발에 의한 중량 손실을 줄이기 위하여 포장될 수 있다. 이에 이용되는 포장재는 얇은 두께의 PE, PP, 연질 PVC와 같은 플라스틱 필름이나 마대(Jute sack)등이다.

-비수축형 봉지 포장재를 이용한 진공포장

미리 봉지로 만들어진 포장재에 제품을 넣고 chamber 안에서 탈기 포장하는 방법이다. 포장재로는 PA와 LDPE를 적층시킨 복합필름이 일반적으로 이용된다. PA 대신에 PET를 사용할 수 있으며 산소투과도를 낮추기 위하여 PVDC나 EVOH를 중간층에 입힌다. 그리고 LDPE대신에 EVA나 Ionomer를 사용하기도 한다. 또한, PE, EVA, Ionomer나 PA, EVOH 등이 공중합된 형태의 필름으로도 생산이 가능하다.

-수축형 봉지 포장재를 이용한 진공포장

생육에 이용되는 열 수축성 포장재는 기본적으로 EVA-PVC/PVDC 공중합물-EVA층으로 이루어지고, 경우에 따라서는 차단층에 PA가 이용되기도 하며, 열 봉합층에는 EVA대신에 Ionomer나 LLDPE가 사용되기도 한다.

-열성형 포장(Thermoforming Packaging) 방법

하부 필름이 다이에 맞추어 용기 형태로 열 성형되고 제품을 담고 상부 필름이 덮인 다음 탈기된 후 열 봉합된다. 열 성형 포장 방법에 이용되는 포장재의 차단층으로 PET, PVC 또는 PVC/PVDC 공중합물이 이용되고 열 봉합층으로 LDPE, EVA 공중합물이나 Ionomer가 이용되며 하부 용기로 차단재가 보강된 발포 플라스틱 재질도 사용된다.

-스킨포장

경질의 하부 필름 층에 제품을 넣고 Ionomer 같이 연화점이 낮은 필름을 상부 필름으로 이용하여 가열 후 마치 피부와 같이 필름이 제품 표면위에 덮이도록 포장한다.

진공포장의 긴 저장 수명과 랩포장의 선홍빛 육색의 장점을 절충시킨 가스충진포장이 개발되었다. 일반적인 기체의 배합비율은 70~80%의 산소와 20~30%의 탄산가스가 주고 이용된다. 산소 농도가 높을수록 oxymyoglobin이 두껍게 형성된다. 가스충진포장 시에는 진공포장에 쓰이는 차단성 포장재 종류가 주로 이용된다. 예를 들어 열성형 포장 시 하부용의 재질은 300~800um 두께의 경질 PVC/LDPE(EVA), PET/LDPE, PS Foam/EVOH/LDPE, PET/EVOH/PE 등의 재질이 이용되고 상부 뚜껑재로는 70~100um 두께의 PET/LDPE, PET/PVDC/LDPE나 PVC/PVDC/EVA가 주로 이용된다. 뚜껑 재질은 수증기가 응축되어 내용물이 보이지 않게 되는 현상을 방지하기 위하여 방담제(antifogging agent)처리를 하여야 한다.

b. 냉동육의 포장재로는 내한성과 기계적 강도 및 유연성이 고려되어야 하므로 PE, PP와 PVDC같은 필름이나 PA와 PVDC와의 복합필름이 적합하다.

3개월 미만 비교적 단기간 냉동 보관할 육이나 육색을 선홍색으로 유지시키고자 할 경우에는 포장 전 육을 산소와 일정 시간 접하게 하여 발색시킨 다음 PE와 같이 비교적 산소투과성이 있는 포장재에 포장한 후 냉동시키는 것이 유리하다.

저장기간이 3개월 이상 될 때는 산소차단성 포장재에 진공 포장한 후 암소에서 보관하는 것이 육색의 보존에 유리하다. 장기보관을 위하여 냉동시킬 경우에는

되도록 산소투과도와 수증기투과도가 낮은 필름을 이용하여 포장 내 빈 공간이 없도록 수축 포장하는 것이 바람직하다. 따라서 포장재는 신축성, 수축성과 수증기차단성이 있고 냉동온도에서도 물리적 강도를 갖는 것이 품질 보호차원에서 우선적으로 요구된다.

#### ㉔ 방사선 조사에 허용되는 포장재(21CFR 179.45)

미국 FDA에서는 21 CFR의 179.45에서 방사선 조사에 허용되는 포장재에 대하여 제시 하고 있다. 방사선 조사량은 10과 60 kGy를 초과하지 않는 범위의 기준에서 사용 가능한 포장재로 구분하고 있다.

10 kGy의 조사량을 초과하지 않는 범위에서 Nitrocellulose-coated 또는 Vinylidene chloride copolymer-coated cellophane, Glassine paper, Wax-coated paperboard, sodium citrate, sodium lauryl sulfate, polyvinyl chloride와 같이 허가된 보조제를 사용한 polyolefin film, 허가된 보조제를 사용하거나 vinylidene chloride copolymer로 코팅된 polyethylene terephthalate film, polystyrene film, rubber hydrochloride film, vinylidene chloride-vinyl chloride copolymers, Nylon 11, Ethylene-vinyl acetate copolymer 등을 허용하고 있다.

60 kGy를 초과하지 않는 범위에서는 PE, PET 등 basic polymer에서 준비된 필름과 acrylonitrile copolymers 등이 허용되어 있다.

### 2) 방사선 조사에 따른 포장재의 물리적·화학적 변화 조사

#### 가) 연신율과 인장강도

그림 1, 2와 3에서 LDPE, LLDPE/Nylon과 LDPE/Nylon의 방사선 조사량에 따른 연신율과 인장강도에 대한 각각의 그래프를 보여준다. 현재 식품에 허가된 방사선 조사량은 10 kGy이기 때문에 3, 6, 9, 12와 15 kGy에서 조사하여 변화를 살펴보았으며, 변화율의 뚜렷한 차이를 확인하기 위하여 30, 50, 100과 200 kGy의 고선량에서의 변화도 조사하였다. 이 결과에 의하면 LDPE 단일 필름의 경우에 선량에 따라 크게 차이를 보 이긴 하였으나 어떤 경향성을 관찰하기 어려웠다. 라미네이션된 필름의 경우에는 인장 강도의 변화가 거의 없으며, 연신율은 선량이 높아지면서 약간 감소하는 경향을 볼 수 있었다.

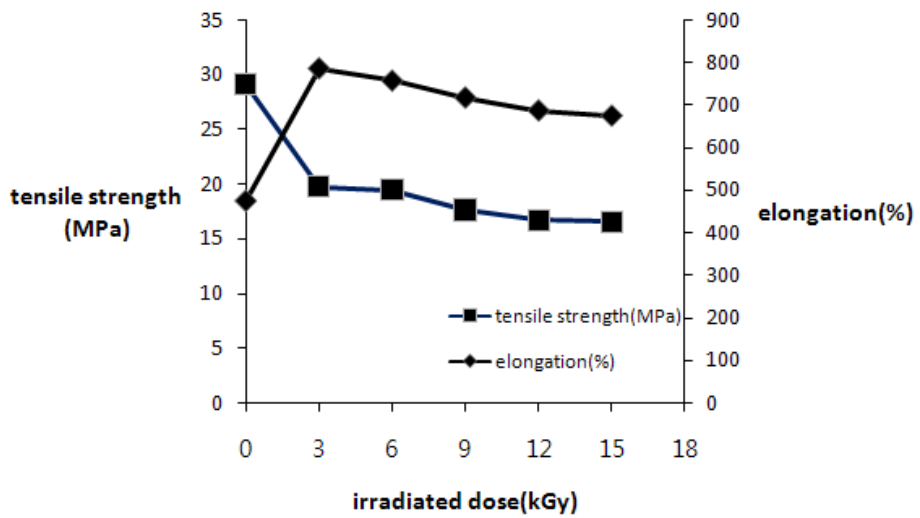


그림 1. 방사선 조사선량에 따른 LDPE의 연실율과 인장강도(ASTM D 882-88)



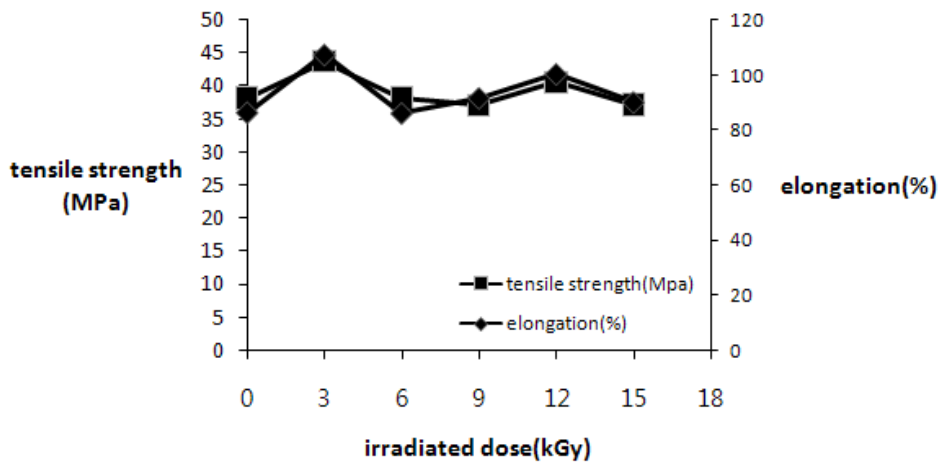


그림 2. 방사선 조사선량에 따른 LLDPE/Nylon의 연신율과 인장강도(ASTM D 882-88)

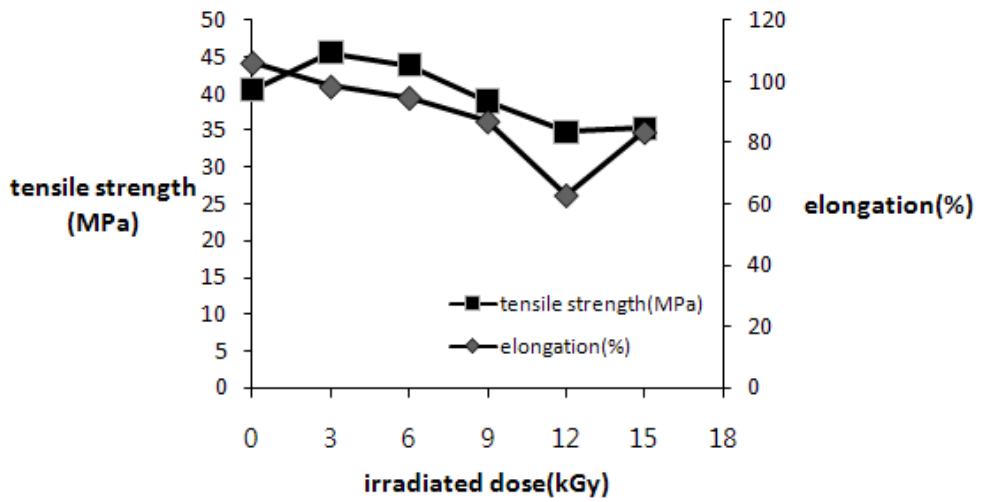


그림 3. 방사선 조사선량에 따른 LDPE/Nylon의 연신율과 인장강도(ASTM D 882-88)

나) 산소투과도 측정

그림 4에서 LDPE/Nylon과 LLDPE/Nylon의 방사선 조사선량에 따른 산소투과도의 변화를 보여주었다. LDPE의 경우 산소투과도가 높아 측정 결과를 얻을 수가 없었다. 30 kGy에서 50 kGy 사이에서 산소투과도가 크게 높아지는 것을 확인할 수 있었다.

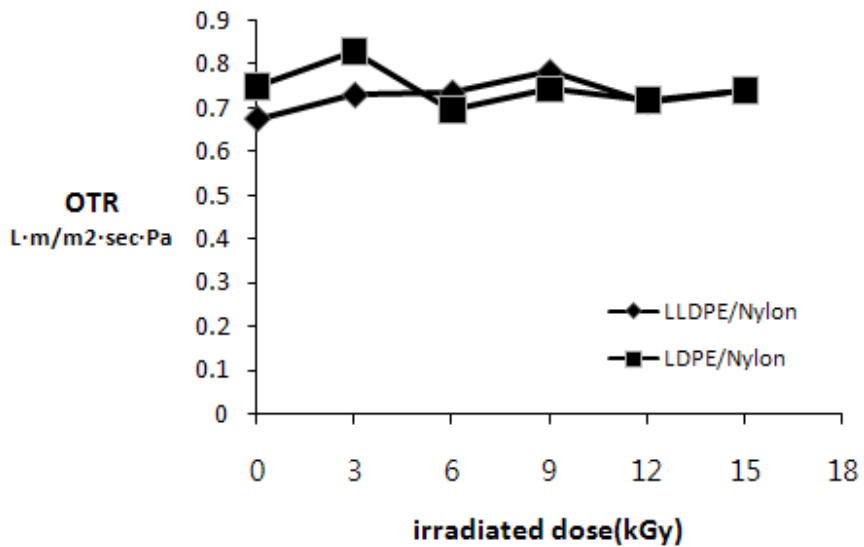


그림 4. LDPE/Nylon과 LLDPE/Nylon의 방사선 조사선량에 따른 산소투과도(ASTM D-3985-81)

다) 파열강도

그림 5에서 LDPE, LDPE/Nylon과 LLDPE/Nylon 필름의 방사선 조사선량에 따른 파열강도의 변화를 보여 주고 있다. LDPE/Nylon과 LLDPE/Nylon 필름의 경우 100 kGy 이상의 고선량에서 강도가 조금 약해지는 경향을 보이고, LDPE 단일 필름에서는 오히려 3-12 kGy의 저선량에서 높아지는 듯하지만 대체로 큰 변화가 없는 것으로 판단된다.

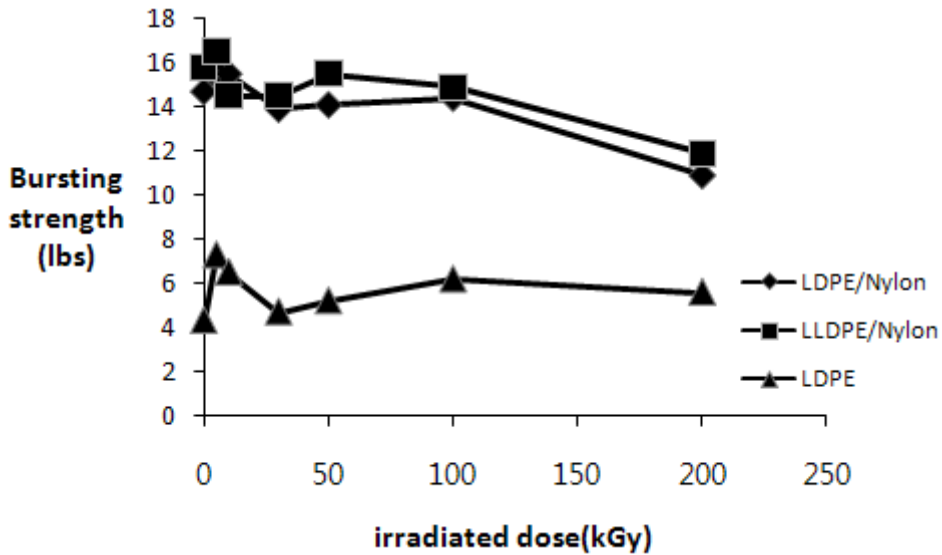


그림 5. LDPE, LDPE/Nylon과 LLDPE/Nylon 필름의 방사선 조사선량에 따른 파열강도

라) LLDPE에 첨가된 항산화제의 화학적 변화

LLDPE의 필름의 제조 시 첨가되는 항산화제인 Irgafos 168과 Irganox 1076이 방사선 조사에 의해 검출되는 양의 변화와 Irgafos 168의 분해물로 알려져 있는 2,4-DTBP와 1,3-DTBB의 함량 변화에 대하여 조사하였다(표 7). FDA의 규정에 의하면 LLDPE의 경우 허용된 방사선 조사량이 10kGy까지이지만 연구를 위해 200kGy까지의 약조건에서 실험을 행하였다. Irgafos 168의 경우 5kGy이상에서는 검출되지 않으며, Irganox 1076의 경우에도 방사선 조사량이 증가하면서 감소되는 경향을 보여준다. 반면, 2,4-DTBP와 1,3-DTBB성분은 방사선 조사량이 증가하면서 증가하는 경향을 보여주어, 필름 제조 시 첨가되었던 항산화제가 방사선 에너지에 의해 분해되는 것을 확인할 수 있다. Toluene은 필름 제조 시 사용되는 용매이지만 방사선 조사선량의 증가와 함께 증가하는 경향을 보여주는 것으로 보아 항산화제의 분해에 의해 함량이 증가되는 현상을 보이는 것으로 판단된다.

표 7. 감마선 조사된 LLDPE 필름의 항산화제와 그 부산물의 검출

잔류물 ( $\mu\text{g/g}$ )	방사선조사선량(kGy)						
	0	5	10	30	60	100	200
Irgafos 168	857.69	-	-	-	-	-	-
Irganox 1076	606.94	543.74	394.72	243.13	126.43	59.30	34.06
2,4-DTBP	-	9.74	13.16	21.66	26.66	29.25	27.28
1,3-DTBB	-	2.01	3.08	5.99	8.35	9.64	12.95
Toluene	278.36	331.93	491.79	634.05	699.01	786.26	1029.00

Irgafos 168: tris-(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphite

Irganox 1076: octadecyl-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate

2,4-DTBP: 2,4-di-tert-butylphenol

1,3-DTBB: 1,3-di-tert-butylbenzene

마) 다양한 polymer에 미치는 방사선 조사의 영향

식품포장에 사용되는 합성수지 polymer는 방사선 조사 처리 후에 첨가물질 뿐만 아니라 polymer의 분해 또는 합성을 일으킨다. 표 8에서는 일반적으로 사용되는 polystyrene, polycarbonate, polyamide-6와 poly(vinylchloride)를 방사선 조사 처리한 후에 검출되는 monomer에 대하여 조사하였다. 그 결과, styrene은 10kGy까지의 조사량에서는 증가하는 경향을 보이다가 그 이상에서는 감소하는 경향을 보였으며, vinyl chloride의 경우 방사선 조사선량에 따라 증가되는 경향을 보였다. Bisphenol-A와  $\epsilon$ -Caprolactam은 선량의 증가에 따라 변화를 보인 것은 아니지만 각각 30kGy와 5kGy 이상에서 monomer의 증가량에 차이를 보였다. Polystyrene의 경우 aromatic group이 방사선 에너지에 대한 저항력을 가지고 있기 때문에 비교적 낮은 에너지에서는 aromatic group부분을 제외한 covalent bond의 분해가 일어났지만 높은 에너지에서는 aromatic group에 의해 crosslinking이 발생한 것으로 보인다. Poly(vinylchloride)는 에너지량이 증가함에 따라 분해되는 분해율이 증가하며, polycarbonate와 polyamide-6의 경우에는 분해와 crosslinking이 함께 일어나기 때문에 꾸준한 변화를 보이지 않는 것으로 판단된다. 이 결과로 방사선 조사처리가 polymer의 작용기와 구조적인 특성에 의해 분해 또는 합성을 일으키는데 영향을 준다는 것을 확인하였다.

표 8. 방사선 조사 처리된 다양한 polymer에서의 monomer 검출

조사선량 (kGy)	monomer residue( $\mu\text{g/g}$ )			
	Styrene in polystyrene	Bisphenol-A in polycarbonate	$\epsilon$ -Caprolactam in polyamide-6	Vinyl chloride in poly(vinylchloride)
0	742.65	124.19	0.76	8.07
5	768.54	120.59	164.10	7.83
10	828.49	173.48	161.95	9.74
30	777.45	473.18	142.95	13.06
60	759.69	563.16	152.03	15.2
100	693.25	563.36	122.24	15.67
200	72.70	543.18	124.40	18.33
SEM	62.50	235.53	44.52	0.33

SEM: Standard error of means(n=63)



### 3) 기존의 방사선 조사에 따른 포장재의 물리적·화학적 변화 자료 수집

식품 포장재의 물리적 특성은 식품을 보존하기 위해 중요하게 고려되는 부분이다. 그러나 비열처리 살균 방법으로 선호되고 점차 사용빈도가 높아지는 방사선 처리로 인해 포장재의 물리적인 특성이 변화될 수 있다는 연구 보고가 있다. Feazel외(1960) 연구를 살펴보면 10, 30, 60 kGy의 방사량으로 모델 식품(water, NaCl 수용액, lactic acid와 cottonseed oil)과 접촉한 상태에서 실험용 film과 laminate의 물리적 속성을 측정된 결과 HDPE, polychlorotrifluoro-ethylene의 경우 물리적 특성이 감소되었고, rubber hydrochloride, poly(vinyl chloride-acetate) 및 PVC에서는 탈색이 발생하였으며, cotton seed oil과 lactic acid 수용액은 과도한 leakage문제까지 발생하였다.

이런 물리적 변화 뿐만 아니라 식품포장재로 널리 사용되는 LDPE, PP 등의 포장재와 포장재에 첨가된 Irganox류나 phenol류 등의 항산화제는 방사선 조사에 의해 원래 사용된 물질들이 분해되어 새로운 물질을 생성한다는 연구가 보고되었다. 이런 분해물질들은 첨가제와 필름 고분자의 특성, 공기 등의 반응물질의 존재 여부에 따라 분해도나 생성 물질에 차이를 나타내며, 포장된 식품에 이행되는 문제점도 연구되었다.

Azuma외(1983)와 Rojas de Gante and Pascat(1990)의 연구를 보면 공기 내에서 방사선 조사되어진 LDPE film에서 100여개의 휘발성 물질이 생성되는 것으로 보고되었다. 그리고 9종류의 다른 LDPE film들의 연구를 통해 carboxylic acid의 발생량은 film들의 processing history(가공이력)과 첨가제, carboxylic acids의 형성을 감소시키는 antioxidant butylhydroxytoluene, 온도, 및 radiation energy(acceleration voltage)에 영향을 받는 것으로 보고되고 있다.

El Makhzoumi외(1991)는 3가지(LDPE, polyester와 polypropylene copolymer)의 상업적 packaging film에 5kGy의 electron radiation을 가한 후 발생하는 휘발성 생성물을 연구하였다. Polypropylene copolymer에서는 methylketone 류, hydrocarbon 류와 antioxidant 류의 분해물질이 생성되었다. PE에서 생성된 20개의 휘발성 물질들은 glass vial 내의 headspace에서는 검출되었으나, LDPE matrix에는 남아있지 않은 것으로 나타났다. Polyester의 경우는 acetone등의 극히 적은 양의 휘발성 물질 3가지가 검출되었다.

Killoran(1972)의 연구에서는 60kGy로 방사선 조사되어진 polymer들을 38℃에서 증류수에 6주동안 방치하여 이행되는 물질을 관찰하였다. 9가지 시료 중 4개

의 films(polyamide-6, polyamide-11, polyvinylchloride-vinyl acetate, polyvinylidene chloride-vinyl chloride)에서 이행량이 많았다. 필름에 첨가되는 항산화제(예로서 sterically hindered phenol, phosphite antioxidants 등)는 방사선 조사량이 증가함에 따라 서서히 분해가 진행되었고, PP와 결합된 phosphite antioxidant Irgafos 168의 분해 속도가 특히나 빠른 결과를 보여 첨가제와 폴리머 사이 특성이 분해도에 영향을 미친다는 결론을 얻었다.

그리고 Horng and Klemchuk (1984)의 연구결과에서 polyolefins와 결합한 phenol 항산화제는 방사선 조사 시에 polymer와 공유결합을 함이 밝혀졌다.

Allen외 (1987, 1988, 1990, 1991) 연구에서는 방사선 조사 시 PP에서 phosphite antioxidant Irgafos 168의 산화 생성물이 발견되었다. Bourges외(1992) 연구에서는 Irgafos168의 분해생성물이 phosphate이며, phenol antioxidants Irganox 1010과 Irganox 1076의 두 산화생성물을 UV spectroscopy, mass spectrometry로 분석해본 결과 PE보다 PP가 산화에 의해 더 민감한 것으로 나타났다.

포장된 식품을 방사선 조사하였을 때 나타나는 이행의 효과에 대하여 연구된 바에 의하면, 항산화제와 기타첨가제의 경우 polyolefine과 결합한 <sup>14</sup>C-labeled phenol antioxidants가 증류수로 이행이 많이 되며, 대조군의 필름보다 25kGy로 조사된 필름에서 이행속도가 1.9~8.7배 높은 것으로 측정되었다.

Haesen외(1983) 연구에서는 방사선 조사된 PVC에서 heptane으로 주석화합물이 많이 이행되었으며, Allen외 (1991) 연구결과 항산화제의 degradation 생성물은 10kGy 방사선 조사 후에 이행이 많이 일어날 수 있음이 밝혀졌다.

이런 연구 결과로 인하여 처음에 첨가한 물질 그 자체의 이행이나 독성에 대한 지식만을 기반으로 한 포장재와 이에 사용되는 첨가물에 대하여 규제뿐만 아니라 방사선 조사로 인하여 변형되거나 생성된 물질에 대한 규제에 대해서도 검토가 필요하다고 이야기되고 있다(Al-Malaika et al. 1994, Dermertzis et al. 1999, Scott 1993).

#### 4) indicator에 대한 조사

Kim 등(2004)은 상업적으로 사용되는 micro glass slide를 1에서 15 kGy까지 방사선 조사하였을 때 Hunter 색체계를 이용하여 방사선 조사량과 L,a,b 값 변화와의 상관관계가 계산되었다. 이 연구 결과, 유리판이 방사선 조사여부를 판별하기 위한 indicator로 사용될 수 있다고 이야기하고 있다.

이런 연구 자료에 근거하여 식품 포장재에 사용될 방사선조사 indicator 물질로 유리성분의 활용가능성을 검토하였다. 유리의 주성분인 규사를 포함한 12가지 성분들을 각각 0과 10 kGy로 나누어 방사선조사하여 반응이 큰 물질들을 찾아내었다(표 9). 표 9의 결과, 초석, 규사와 과유리가 조사량에 따른 색 변화를 비교적 크게 나타내었기 때문에, 선량을 0, 3, 6, 9, 12 15 kGy로 세분화하여 성분들의 색 변화를 관찰하였다(표 10). 방사선 조사에 따라 유리 성분들이 변화하는 반응 실험은 Hunter를 이용하여 L(lightness), a(redness), b(yellowness)값으로 확인하였다. 그 결과 과유리가 방사선 조사량에 따라 변화 값이 가장 뚜렷하게 나타났으므로 방사선 조사량을 검지하기 위한 masterbatch 제작에 사용할 indicator 물질로 가장 적합할 것으로 판단된다.

표 9. 감마선 조사에 의한 유리 구성성분들의 색변화(Hunters L,a,b)

시료	조사선량 (kGy)	L	a	b
초석	0	86.26	1.01	4.56
	10	82.15	0.01	12.68
탄산가리	0	95.89	-0.16	1.27
	10	94.98	-0.34	1.17
규사	0	73.32	1.87	7.79
	10	66.06	1.82	7.11
안티몬	0	83.99	1.79	3.68
	10	83.48	2.00	3.73
장석	0	79.72	1.23	10.98
	10	77.68	1.57	10.58
탄산바륨	0	92.64	-0.59	2.90
	10	91.77	-0.85	4.53
알루미나	0	93.49	0.41	4.64
	10	88.38	0.85	4.58
붕사	0	94.03	-0.28	1.64
	10	93.67	-0.35	1.71
소다	0	96.29	0.11	2.18
	10	95.77	0.12	2.35
리사지	0	67.61	20.54	32.46
	10	64.85	20.64	31.32
형석	0	78.31	0.73	5.70
	10	76.79	0.87	5.01
파유리	0	60.49	0.03	2.87
	10	45.14	5.99	14.53

표 10. 감마선 조사 선량에 따른 초석, 규사와 유리의 색변화(Hunters L,a,b)

조사선량 (kGy)	color value	초석	규사	유리
0	L	85.66	73.59	68.75
	a	0.98	1.89	0.05
	b	4.47	8.20	2.52
3	L	84.76	73.03	64.06
	a	0.52	2.01	1.05
	b	7.61	8.04	13.99
6	L	83.34	69.99	58.89
	a	0.01	1.93	3.54
	b	11.46	7.64	19.02
9	L	83.21	68.71	55.79
	a	-0.13	1.88	4.73
	b	11.99	7.48	19.12
12	L	81.94	66.97	53.84
	a	0.18	1.82	4.94
	b	12.72	7.27	18.30
15	L	81.09	65.84	51.96
	a	0.04	1.76	5.17
	b	13.00	7.13	16.39

## 나. 2차년도: 포장재 물성변화 분석을 통한 방사선 조사 검지법 개발

### 1) ESR(electron spin resonance) 측정

방사선 조사선량을 달리한 유리 샘플로 ESR을 측정하여 그림 6의 위에 제시된 spectrum을 얻었다. 이 spectrum에서 보여주는 두가지 signal중 오른쪽에 보이는  $g=2.01$  signal은 방사선 조사 후에 확연히 나타나는 signal이다. Engin 등(2006)이나 Teixeira 등(2005)의 연구에 의하면 유리에서 나타나는  $g=4.19$ 의 signal은 유리의 성분 중에 주로 발색을 위해 소량 첨가되는 전이금속 특히,  $Fe^{3+}$  이온에 의해 나타나는 신호로 해석하고 있다. 그리고 방사선 조사 후에 나타나는  $g=2.01$ 의 signal은 방사선 조사로 받게되는 에너지에 의해 oxygen hole center가 만들어지고 이것이  $Fe^{3+}$  이온과 관련되어 나타나는 신호로 이야기한다.

방사선 조사로 나타나는  $g=2.01$  signal은  $g=4.19$ 에 비해 변화의 폭이 크다. 다른 연구들에 따르면 방사선 조사선량에 비례하여  $g=2.01$ 의 intensity가 증가한다는 연구도 있으나 이번 연구 결과 그림 6의 그래프에서 보여주는 것처럼  $g=2.01$ 과  $g=4.19$ 의 intensity 비가 방사선 조사선량이 증가할 때  $R^2=0.9971$ 의 높은 값을 보이면서 비례적으로 증가하였다. 다른 연구에서는 이 결과에 의해 유리가 방사선량의 dosimetry로써 사용가능함을 이야기하고 있다.

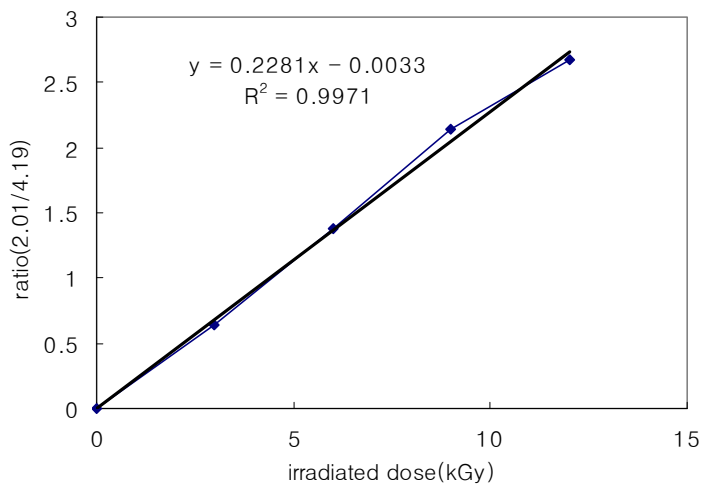
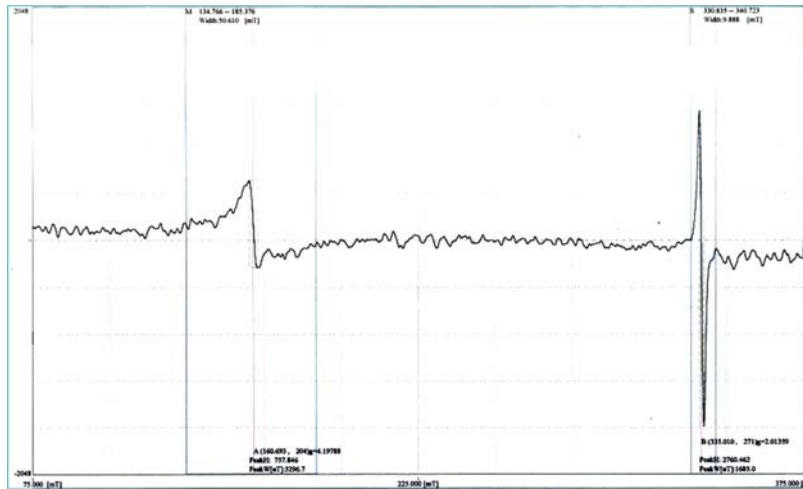


그림 6. 감마선 조사 후의 ESR spectrum(위)와 감마선 조사선량에 따른 g=4.19 signal(spectrum의 왼쪽 signal)의 강도에 대한 g=2.01(spectrum의 오른쪽 signal)의 강도의 비율(아래)

## 2) 유리 bead의 크기별 색도 측정

유리를 합성수지 resin과 혼합하여 필름을 만들기 위해 가루 형태로 만들어 가루 크기에 따른 색변화 차이를 보고자 하였다.(그림 8). 유리 가루의 크기는 200~140(140mesh), 140~100(100mesh), 100~50(50mesh)와 50~35mesh(35mesh)로 분류하였으며, 각각을 0, 3, 6, 9, 12와 15kGy로 방사선을 조사하여 색의 변화를 관찰하였다. 크기별로 분류된 유리가루의 색은 비교적 일정하게 나타났으며, 그림 8에서 보여주는 것처럼 사이즈가 클수록 그래프의 변화의 폭이 커지는 것을 볼 수 있다. 100~50(50mesh)와 50~35mesh(35mesh)의 크기에서는 눈으로도 확인될 정도의 색변화를 보였기 때문에, resin과 혼합하여 sheet를 제작한 후 방사선 조사에 따른 색의 변화를 확인하기로 하였다.



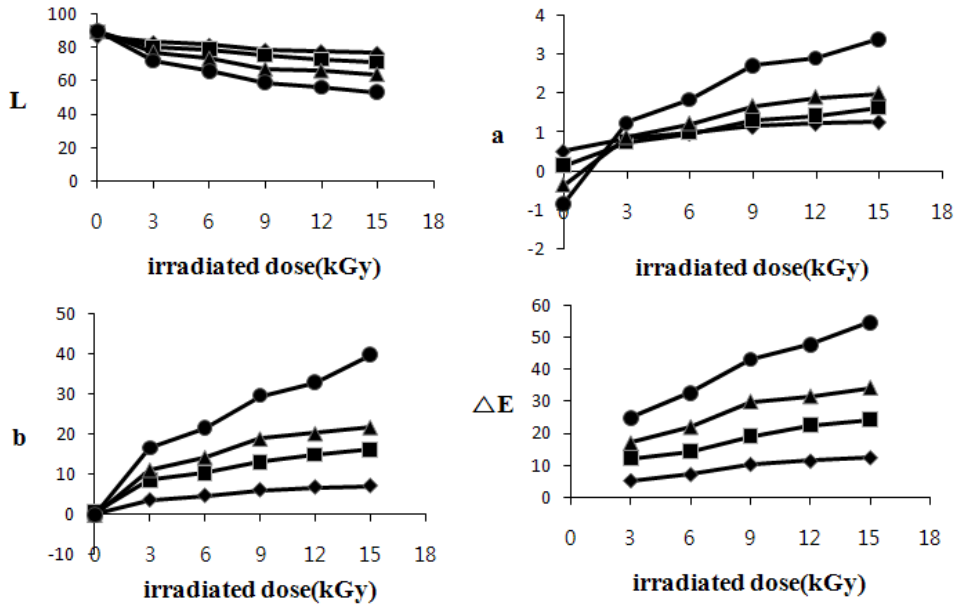


그림 8. 감마선 조사선량을 달리 했을 때 유리가루 크기에 따른 색변화(Hunters L,a,b)(◆:140 mesh, ■:100 mesh, ▲:50 mesh, ●:35mesh)

### 3) 유리와 합성수지 resin으로 만들어진 sheet의 색도 측정

유리의 특정성분과 합성수지를 이용하여 필름을 만들고자 하였으나 ‘가. 4) indicator에 대한 조사’의 결과에서 보여주는 것처럼 유리자체에서만크의 큰 변화를 보이는 물질을 확인할 수 없었다. 따라서 유리를 35mesh, 50mesh의 가루로 만들어 합성수지와 extruder를 이용하여 pellet을 만들고 compressor를 이용하여 sheet 형태로 만들어 보았다. Pellet을 만들기 위해 사용된 합성수지는 PE, PP와 PET가 있었다. PE와 PP는 육류 포장에 널리 사용되는 포장재로서 사용되었으며, PE와 PP를 사용하였을 때 resin자체의 불투명도가 유리의 색변화에 미치는 영향을 보기 위해 투명한 재질인 PET를 선택하였다. 그러나 유리가루가 플라스틱에 고루 분포되기 어려웠고 가루가 되면서 빛을 산란시켜 투명한 형태를 띠지 않았을 뿐만 아니라 합성수지와 섞은 후 sheet의 색이 탁한 회색을 보였다. 세가지 형태의 Pellet 모두 유리 가루의 크기와 상관 없이 그림 7에서의 color value 데이터에서 보여주는 바와 유사하게 방사선 조사선량과의 상관관계를 찾을 수가 없었다.(그래서 데이터는 한가지만 실험으로 한다.)

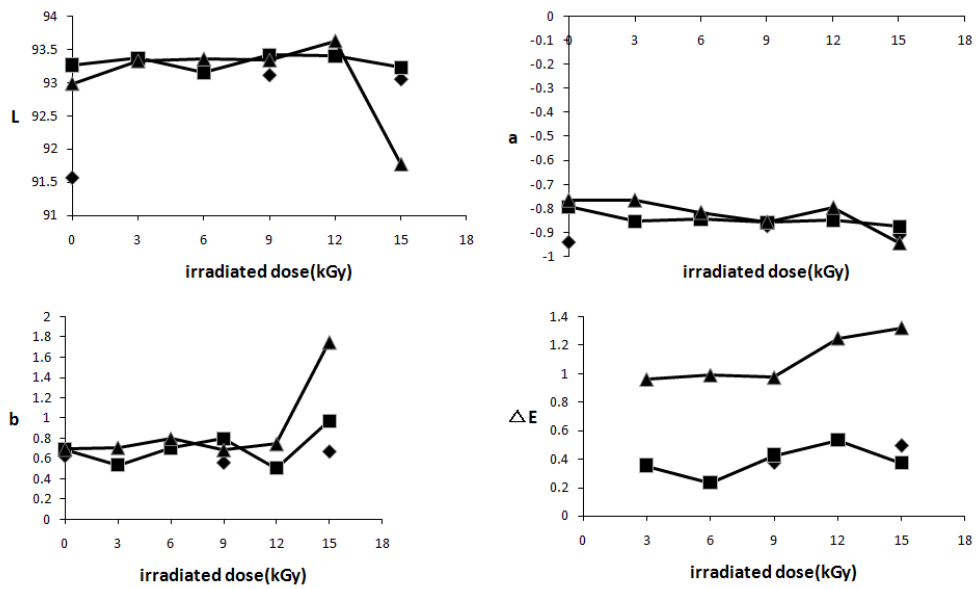


그림 7. 유리가루를 섞은 PP sheet의 감마선 조사에 의한 색변화(Hunters L,a,b;  
 ◆: PP, ■: 35mesh 유리가루+PP, ▲:50mesh 유리가루+PP)

#### 4) 식품포장의 indicator로서 glass bead의 응용

유리의 빛 투과율에 의해 색의 변화가 식별이 가능하며 가루형태로 만들었을 때 2)의 결과에서 보는 것처럼 작은 크기의 bead는 빛을 산란시켜 색의 변화를 구별하기 어렵다. 합성수지 resin에 섞어 필름을 만들었을 때 유리가루를 고루 분포시키기도 어려웠고, 제작된 sheet의 색이 회색빛을 띠어 방사선 조사에 따른 색변화를 볼 수 없었다.

결론적으로 식품포장재의 indicator로 유리를 포장재와 접촉시키는 방법이 용이하지 않았으므로, 유리를 그대로 사용하고자 한다. 그러나 유리를 판 형태로 사용할 경우 flexible한 polymer포장재에 적용하였을 때 유통이나 제작 중에 쉽게 깨질 수 있기 때문에 판상으로는 사용하기 어렵다고 판단된다. 유리 가루의 크기에 따른 색변화를 관찰한 결과를 보면 35mesh 이상의 bead의 경우 방사선 조사량에 따른 차이가 눈으로 구별이 가능하기 때문에 그 이상의 사이즈를 PP나 PE와 같은 투명 포장재내에 담아 방습재로 사용되는 sachet의 형태로 제작하여 식품 포장재에 적용시키고자 한다.

이 방법을 응용하기 위해서는 유리가 성분과 조성의 변화에 따라 방사선 조사량에 반응하는 정도가 다르게 나타나기 때문에 정책적으로 지정된 제품을 사용하게 하는 뒷받침이 필요할 것으로 생각된다.

## 2절 <2세부> 식품분석 이용한 방사선 조사 검지법 개발

육류의 경우 비교적 많은 지방을 함유하고 있는 식품이기 때문에 방사선 조사에 의해 지방산의 변화가 많이 보고되었다. 그러나 방사선이 아니어도 생성가능한 지방의 분해물질인 hydrocarbons로만 알려져 있기 때문에 방사선 조사여부를 판별하기 위한 marker로서 적용시키기에는 미약한 점이 많다. 따라서 이번 연구를 통해 방사선 조사에 의해 변화되는 육류의 지방산 조성을 면밀히 조사하여 방사선 조사에 의해 변화 또는 생성되는 특정 물질을 찾아 이를 방사선 조사 육류의 검지를 위해 사용될 수 있도록 하고자 한다.

추가적으로 견어물을 방사선 조사하였을 때 지방산의 생성과 변화되는 물질과 비교하여 응용가능성 범위를 넓혀보고자 한다.

### 1. 기존의 식품 분석을 이용한 방사선 조사 여부확인법의 조사

방사선 조사식품의 검지에는 물리적, 화학적 및 생물학적 검지법이 연구되고 있다. 물리적 검지법으로 뼈를 함유하거나 섬유소를 포함하고 있는 식품에서 방사선 조사에 의해 생성되는 radical 분석을 위한 electron spin resonance(ESR) 방법이나, 향신료, 건조야채류 등에 함유된 무기질을 이용한 thermoluminescence (TL) 및 photostimulated luminescence (PSL) 방법, viscosity 방법이 있으며, 화학적 검지법으로는 지방을 함유하고 있는 식품의 경우, 방사선 조사에 의해 생성된 hydrocarbon류, 2-alkylcyclobutanone 류를 GC 및 GC/MS 분석기를 이용한 방법이 있으며, 생물학적 방법으로는 DNA comet assay 방법과 ELSIA 방법이 방사선 조사 여부를 판별하는 방법으로 제시되고 있다.

#### a. 물리적 검지방법

##### ○ Thermoluminescence (TL) 검지방법

- Thermoluminescence은 가장 잘 알려진 luminescence 방법으로 식품이나 식품재료에 혼입되어 있는 흙이나 이물질 형태의 무기질의 발광특성을 응용하는 방법이다. 방사선 흡수량에 따라 전자의 에너지 상태가 들뜬 상태에서 바닥 상태로 내려갈 때의 발광현상이 방사선흡수선량과 비례하여 TL glow curve를 나타내게 된다. TL 측정법으로 식품에 대한 조사여부 판별은 일반적으로

대략 2년까지도 가능하나, 저장기간이 길어질수록 TL glow curve의 피크가 고온부로 이동하여 나타나며, fading effect에 의해 높이가 낮아지므로 시료의 저장온도와 기간을 참고하여 방사선 조사 여부의 판별을 하여야 한다.

- EN 1788:2001 Thermoluminescence (TL) detection of irradiated food from which silicate minerals can be isolated

○ Photostimulated Luminescence (PSL) 검지방법

- Photostimulated luminescence (PSL)는 방사선 조사에 의해 물질에 포획된 저장에너지를 적외선으로 자극하여 조사된 물질로부터 방사되어 나오는 빛에너지를 측정함으로써 조사유무를 확인하는 방법이다. 이 방법은 시료의 전처리가 필요하지 않으며 비파괴 검사로써 방사선 조사 여부 검지가 필요한 시료를 단시간 내에 수차례 검사할 수 있고, 장치 구입에 드는 비용도 비교적 저렴하다.
- EN 13751:2002: Detection of irradiated food using photostimulated luminescence (PSL)

○ Electron Spin Resonance(ESR) 검지방법

- 방사선을 이용하여 식품을 조사할 때, 방사선이 가지는 높은 에너지로 인하여 이들이 지나가는 통로에 있는 분자들이 이온화되면서 일부는 free radical을 형성한다. 방사선 조사 시 식품의 분자 결합을 붕괴로 생성된 자유 라디칼의 일부가 상대적으로 건조하고 단단한 뼈나 각피 같은 결정 구조 고체 모체에 포획되어 그 식품의 수명과 거의 비슷하거나 더 오랜 기간 존재하게 된다.
- 자유라디칼은 화학적 활성이 매우 크고 불안정하여 주변에 또다른 자유라디칼이나 또는 안정된 분자와 반응한다. 이러한 높은 자유라디칼의 반응성 때문에 이들 자유라디칼들을 정량적으로 측정하기 매우 어렵다. 기존에 사용되어 온 DPPH (1,1-Diphenyl-2-picrylhydrazyl)를 이용한 적외선 분광 측정법과 pulse radiolysis 측정법 등이 있으나 정확하지는 않다.
- 전자스핀공명 (electron spin resonance, ESR)이란 자기장 영역내에 존재하 짝짓지 않은 전자가 공명흡수하는 주파수의 크기를 측정하는 물리적 측정방법으로, 이 라디칼들은 ESR 기기로 측정이 가능하다. 이 검지 방법은 자유 라디칼을 안정화시킬 고체모체만 있으면 모든 식품에 적용할 수 있는 방법이며,

라디칼의 정량화로 조사공정의 흡수선량을 측정할 수 있다.

- ESR 검지방법은 적은 시료, 비파괴측정, 빠른 분석 등 많은 이점이 있지만, 비교적 장비가 비싸고 잘 훈련된 인력이 있어야 한다.
- 방사선조사 검지기술에서 비조사구와 가장 뚜렷한 차이를 나타내고 있는 측정법이다.
- EN 1786:1996: Detection of irradiated food containing bone
- EN 1787:2000: Detection of irradiated food containing cellulose
- EN 13708:2001: Detection of irradiated food containing crystalline sugar

○ Viscosity 측정법

Viscosity 측정법은 단순한 방법으로, 방사선 조사에 의해 단당류로 변화된 전분이 물에 대한 용해도가 증가하고 팽윤력과 점도가 감소하게 되므로 점도를 측정함으로써 건조 식품류에 대한 방사선 조사여부와 조사선량을 간접적으로 추정할 수 있다. 묽은 전분 용액은 Newton 유체이므로 점도 측정은 수직 유화형의 유리모세관 점도계인 Ostwald 점도계와 Ubbelohde 점도계가 사용된다. 한편, 전분 농도가 높은 전분풀은 비 Newton 유체이기 때문에 전분풀의 점도측정에는 Couette형 점도계, Macmichael 점도계, Stormer형 점도계, Brookfield형 점도계, Visco-Amylograph, Rheometer등이 사용된다.

b. 화학적 검지방법

○ Hydrocarbon류 검지방법

-방사선 조사에 의해서 식품에 함유되어 있는 중성 지방은 carbonyl group의  $\alpha$ 탄소와  $\beta$ 탄소 위치에서 결합이 끊어져 원래의 지방산보다 탄소수가 1개 적거나, 2개 적으면서 첫 번째 탄소위치에 새로운 이중결합을 가진 hydrocarbon류가 생성된다. 이들 hydrocarbon류는 식품의 방사선 조사 여부를 검지하는 marker로 사용된다. hydrocarbon류 분석은 쇠고기, 돼지고기, 닭고기 등 육류와 치즈, 버터, 달걀, 일부 과일류, 어류 등의 방사선 조사여부 및 방사선 조사 흡수선량의 추정이 가능하다.

- EN 1784:2003 Detection of irradiated food containing fat

○ 2-Alkylcyclobutanone류 검지방법

- 방사선 조사에 의해 식품에 함유되어 있는 지방산이나 중성지방의 carbonyl기에 존재하는 산소로부터 전자 손실이 일어난 뒤, 원래의 지방산과 동일한 탄소수를 가지면서 C2 위치에 alkyl기를 가진 cyclic 화합물인 2-alkylcyclobutanone류가 생성된다. 이렇게 방사선 조사에 의해 유도된 2-alkylcyclobutanone류는 GC/MS 분석에 의하여 식품의 방사선 조사 여부를 검지하는 marker로 사용한다.

- EN 1785:2003 Detection of irradiated food containing fat

### c. 생물학적 검지방법

#### ○ DNA Comet assay

- 이온화 방사선의 조사는 동물과 식물세포의 유전자에 손상을 일으키게 되는데, 이러한 유전자의 손상된 정도는 Ostling 등이 개발한 단일세포의 마이크로젤 전기영동법을 이용하여 비교적 정확하게 모니터링 할 수 있다.

- DNA Comet assay라고도 불리우는 이 방법은 방사선 조사에 의해 생성된 Comet의 길이와 농도, 핵의 DNA 손상 강도 등을 분석함으로써 방사선 조사 여부를 정량할 수 있다. Comet 분석의 장점은 분석에 필요한 시료의 양이 적으며, 세포간 DNA 손상 정도와 회복의 차이점을 알 수 있고, 분석결과는 하루 안에 얻을 수 있다는 데 있다. 또, 이미지 분석기를 제외한다면 분석에 소요되는 비용이 매우 저렴하다.

- EN 13784:2001 DNA comet assay for detection of irradiated foodstuffs - screening method

#### ○ ELISA 법

- 방사선 조사에 의한 식품 단백질의 구조 변화는 항원항체 반응을 이용한 ELISA법을 사용하여 측정할 수 있다. ELISA법은 특정 식품단백질(항원)에 대한 특이성이 높은 항체를 유도하여 항원인 식품 단백질과 특이 항체 간의 반응성을 측정하는 것이다. 이 방법은 반응이 매우 빠르고 특이성이 높으며 감도가 뛰어난 우수한 검출방법으로 일회에 수백개의 시료를 동시에 분석할 수 있어 시료의 수가 많은 조사식품에 효율적인 분석방법이다.



## 2. 방사선 조사에 따른 육류 및 어포류의 지방산 조성 변화 확인

### (1) 서론

식품의 방사선조사는 지난 20여년 동안 전세계 50여개국에서 230여가지의 식품항목 또는 식품군에서 조사를 허용하고 있다. 방사선 조사는 식품의 손실 및 식중독을 상당히 감소시키는 등 방사선 조사를 식품에 조사함으로써 얻어지는 다양한 이익과 FAO, IAEA, WHO, OECD 를 중심으로 방사선 조사식품의 안정성에 대한 연구가 꾸준히 계속되고 있는 등 이와 같은 국제적 장려 추세에 힘입어 식품의 방사선 조사는 증가추세에 있다.

미국에서 1992년 초에 처음 상업적 식품 방사선 조사기의 도입과 더불어 1990년 대가 되면서 방사선 조사기술의 중요성을 인식하기 시작하였고, 시카고의 한 소매점에서 방사선 조사된 딸기의 판매성공에 이어 1993년 방사선 조사된 닭고기의 판매와 1995년 하와이에서 열대과일의 상업적 방사선 조사가 실시되었다.

1997년 스위스 제네바에서 열린 FAO/IAEA/WHO 합동회의에서는 방사선 조사도 과량을 조사하면, 관능적 특성이 변하게 되므로, 최대허용선량을 제한할 필요가 있다는 결론을 내렸으며, 예로써 향신료의 경우 아르헨티나, 중국, 미국은 최대 30 kGr 까지 방사선 조사를 허용하고 있다.

국내에서의 식품에 대한 방사선조사는 총 20여 품목에 대하여 0.15 - 10 kGy 범위의 감마선 조사가 허가되어 있다. 최근 방사선 조사식품의 교역기회가 증대됨에 따라 관련 국가 및 국제기구를 중심으로 방사선 검역처리 표준화가 진행되고 있으며, 특히 WTO 체제에 맞는 방사선 조사지침 표준화를 위한 harmonized regulation이 마련될 전망이므로 이에대한 기술적 대비가 필요하다.

이와 관련하여 지금까지 수행된 방사선 조사식품의 연구들이 종래에는 방사선 조사식품의 독성 및 안전성에 관한연구, 미생물의 살균기간 및 저장기간에 관한 연구, 화학성분변화에 관한연구 등에 치중하였으나 최근 안전성 및 소비자들의 알권리와 행보를 같이하여 방사선 조사식품의 검지기술 개발 및 소비자수용도에 관한 연구들이 주로 수행되어왔다.

방사선을 이용하여 식품을 조사할 때, 방사선이 가지는 높은 에너지로 인하여 이들이 지나가는 통로에 있는 분자들이 이온화되면서 일부는 free radical을 형성

한다. 자유라디칼은 화학적 활성이 매우 크고 불안정하여 주변에 또 다른 자유라디칼이나 또는 안정된 분자와 반응하는데 특히 방사선을 육류 및 어포류와 같이 지방성분을 함유하는 식품에 조사하게 되면 자유라디칼들은 지방은 산화를 유발시키며 또한 촉진시킨다. 일반적으로 냉동육의 경우 저장중 유지산패도의 변화가 미미하므로 다소 시료간의 오차는 감안하더라도 냉동육의 유지산패도는 방사선 조사의 영향을 많이 받을 것으로 예상된다.

또한 방사선 조사는 쇠고기 지방산 구조의 변화를 야기하여, 쇠고기 다짐육의 경우 방사선조사에 의해 트랜스 지방의 함량이 증가하기도 한다 (Brito et al., 2002; Yilmaz and Gecgel, 2007). 특히, Brito 들은 쇠고기 다짐육의 트랜스 지방의 함량 변화는 방사선조사에 영향을 받았으며, 저장기간에는 영향을 받지 않았다고 보고하여 방사선 조사에 의한 트랜스 지방의 변화는 방사선조사의 검지법으로 이용될 수 있을것이라 예상되고 있다.

따라서 본 실험에서는 냉동 및 냉장육의 트랜스지방산의 변화 및 냉동육의 유지산패도가 간편하게 방사선조사의 여부를 가름할 수 있는지 검지법으로의 적용가능성을 검토하였으며 또한 이러한 방법이 건어물에도 적용할 수 있는지 적용성을 검토하였다..

## (2) 재료 및 방법

### 1) 재료

실험 재료로 할인매장에서 한우등심 슬라이스 냉장육과 슬라이스 냉동육을 구입하였으며, 냉장육은 갈아서 50g씩 진공포장하고, -20℃에서 보관한 냉동육은 비닐 팩에 밀봉하여 실험에 사용하였다. 건어물로는 지방함량이 약 2% 수준인 꼴뚜기와 디포리를 할인 매장에서 구입하여 시료로 사용하였다.

### 2) 방사선 조사

방사선 조사는 그린피아기술(주)에서 보유하고 있는 코발트-60 방사성 동위원소를 이용한 감마선 조사기를 이용하였으며, 방사선 조사 조건은 실온에서 1kGy/h의 조사율로 0, 3, 6, 9, 12와 15 kGy를 조사하였다. 이때, 0 kGy 처리구란 방사선 조사를 하지 않은 시료를 의미한다. 방사선 조사는 실온에서 이루어지므로 시료의 온도를 유지하기 위하여 꼴뚜기와 디포리는 포장상태 그대로, 냉장육은 아이스팩을 이용하여, 냉동육을 드라이아이스를 이용하여 스티로폼 박스에 각각 담아 방사선 조사 처리를 행하였다.

방사선 조사를 한 냉장육과 건어물 시료를 각각 4℃의 냉장고에서 80일간 저장하면서 20일 간격으로 시료를 꺼내어 꼴뚜기와 디포리의 경우 지방의 산패도를 측정하였으며, 냉장육의 경우 미생물의 경시변화와 유지의 산패도를 측정하였다.

### 3) 지방산 추출

AOAC official method Ce 1h-05방법에 의해, 시료에서 지방을 추출하였다. 즉, 시료에 추출용매(chloroform:methanol=2:1,v/v)를 5배 가하여 균질기(homogenizer, Ika, Germany)를 이용하여 13000 rpm에서 3분간 균질화한 후, 30분간 방치하였다. 그 후, 감압상태에서 whatman filter paper(No.4)를 사용하여 여과하고 농축하여 추출한 지방 시료로 사용하였다.

### 4) 지방 산패도 측정(TBA value 측정)

추출된 유지 0.2 g을 취하여 1-butanol 5 mL을 가해 완전히 녹이고, TBA solution 5mL을 첨가하여 혼화하였다. 혼합용액을 95℃ water bath에서 2시간 동

안 가열하고 이를 530nm에서 흡광도를 측정하여 다음의 식을 이용하여 산출하였다. TBA solution은 2-thoibarbituric acid 0.2 g을 1-butanol 100 mL에 완전히 용해하여 사용하였다.

$$\text{TBA Value} = 50 \times (A-B) / \text{wt of the test portion (g)} \dots\dots\dots(1)$$

A: absorbance of the test solution

B: blank

#### 5) 지방산 조성 분석

GC-FID를 이용하여 지방산을 분석하였다. SP-2560(100m × 0.25mm × 0.2um) 컬럼을 사용하였고 이동상 기체는 질소 가스를 사용하여 1ml/min의 유속으로 흘러주었다. 시료주입구 온도는 250℃에서 split 50:1 조건으로 설정하여 시료를 1 ul 주입하였다. 오븐온도는 180℃ 조건으로 설정하고, 검출기 온도는 280℃의 조건에서 측정하였다.

#### 6) 냉장육의 미생물실험

방사선 조사 처리한 냉장육(4℃)을 조사선량에 따라 0, 20, 40, 60 그리고 80일의 저장기간별로 총균수를 조사하여 저장성을 측정하였다. 시료 1g을 9ml의 peptone수(0.1%)에 채취하여 1분 동안 vortexing하였고, peptone수를 이용하여 1/10씩 희석시켰다. 희석된 시료는 Nutrient Agar (Difco Labs., Detroit, MI, USA) 평판 배지에서 spreading하여 도말하였다. 48±2시간 동안 30℃ 배양기에서 배양시킨 후 counting하였으며, 총균수는 CFU/g으로 표기하였다.

### (3) 연구결과 및 고찰

#### 1) 방사선 조사에 따른 육류의 지방산패도(TBA) 측정

##### 가) 방사선 조사에 의한 냉동육과 냉장육의 유지산패도

냉동육과 냉장육을 방사선 조사하였을 때 방사선 조사선량이 유지산패에 미치는 영향을 TBA value를 통해 지방산패도를 측정하여 조사하였다(그림 9). 냉동육과 냉장육 모두 방사선을 조사하였을 때 유지 산패도가 증가하였으며, 또한 유지의 TBA value는 방사선 조사선량이 증가함에 따라 비례하여 증가하는 것을 알 수 있었다.

이는 방사선을 이용하여 식품을 조사할 때, 방사선이 가지는 높은 에너지로 인하여 이들이 지나가는 통로에 있는 분자들이 이온화되면서 일부는 free radical을 형성하는데 이들이 유지의 산패도를 야기하기 때문인 것으로 알려지고 있다. 이런 결과는 James CC Kuo와 Hui-Lien Chen(2004)나 Kim 등(2002)의 많은 연구에 의해서도 밝혀진 바 있다.

냉동육은 식품을 장기보존하기 위해 널리 사용되고 있는 방법이고 육류의 경우 특히 효소의 활성이나 미생물이 증식을 막기 위해 널리 사용되는 방법이기 때문에 냉동육에서 방사선 에너지의 영향을 덜 받을 것으로 예상하였다.

온도의 효과에 대해서는 Ahn과 Lee(2004)의 연구에 의해서도 보고된 바 있다. 그러나 그림 9에서 보는 것처럼 냉동육과 냉장육의 지방산패도 차이가 크게 나지 않는 것으로 보인다. 오히려 6 kGy이상에서는 냉동육의 산패도가 냉장육에서 보다 빠르게 진행되는 것을 보여주었다. 이 결과를 통해 방사선 에너지가 지방의 산패에 영향을 미친다는 것을 확인하였다.

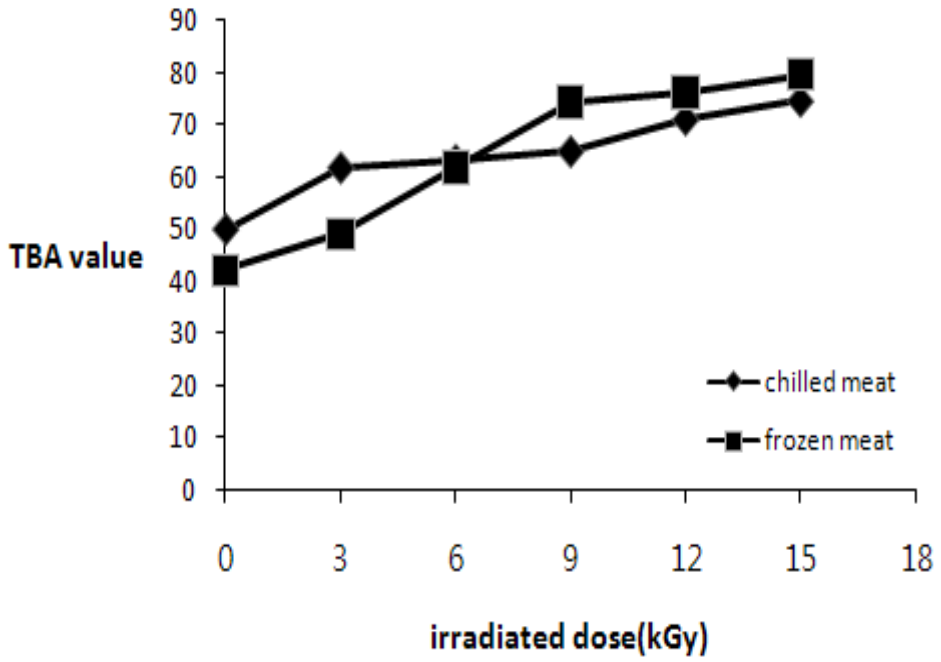


그림 9. 감마선 조사선량에 따른 냉장육과 냉동육의 TBA value

#### 나) 저장기간에 따른 냉장육의 산패도 차이

냉장육의 경우 저장기간이 길어짐에 따라 방사선 에너지가 지방의 산패에 미치는 영향이 커질 것으로 생각되어 저장기간에 따른 지방의 산패도 차이를 조사하였다(그림 10). 높은 선량으로 방사선 조사 처리한 시료의 경우 산패도 크게 증가된 것을 확인할 수 있다.

또한 각각의 방사선 조사구에서 초기 20일까지는 유지의 산패도가 증가를 하였지만 그 이후 80일까지 저장기간에 따른 산패도의 변화율이 크지 않았다. 방사선 조사를 하지 않은 대조군의 경우 초기 유지산패도는 49.8에서 80일간 저장하였을 때 TBA는 65.4로 증가하였는데 이는 6 또는 9 kGy 수준으로 방사선 처리하고 저장하지 않은 냉장시료의 산패도와 비슷한 수준이다.

이러한 결과로부터 TBA value가 과도하게 높은 (예를 들어 90) 냉장육은 방사선조사의 가능성이 상당히 높다고 예상 할 수 있다. 이상과 같이 유지의 산패도는 방사선조사를 간단히 예측가능한 간편시험법으로 이용될 수 있을 것이다.

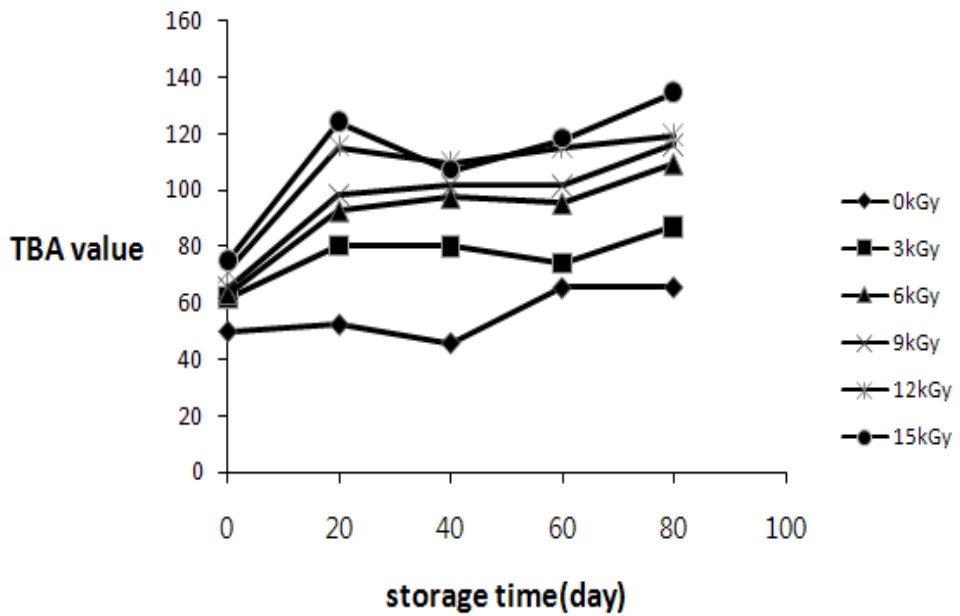


그림 10. 감마선 조사선량과 저장기간에 따른 냉장육의 TBA value



## 2) 방사선 조사에 따른 육류의 지방산 조성 변화 확인

육류의 경우 지방함량이 17~30%로 높기 때문에 방사선 조사에 의한 지방산의 변화를 확인하였다. 한우 냉장육과 냉동육을 0, 3, 6, 9, 12와 15 kGy로 조사하였고 선량에 따른 지방산 조성 변화의 결과를 표 11과 12에 제시하였다. 냉장육과 냉동육 모두 트랜스 지방산의 함량이 증가한 것을 확인할 수 있었다. 이는 다른 연구에서도 이미 밝혀진 바 있다. Yilmaz I. and Geçgel U.(2007)의 연구에 의하면 ground beef에서 방사선 조사선량이 증가함에 따라 트랜스 지방산도 증가되었다. Brito 등(2002)의 연구에 의하면 방사선 에너지에 의해 지방산의 분자구조가 변화되고, double bond가 깨지거나 free radical을 형성함으로 인하여 트랜스 지방산이 증가하는 것으로 설명하고 있다. Giroux M. and Lacroix M.(1998)의 보고에 따르면, 산소와 불포화지방산에 의해 자동산화가 발생하고 산소가 없는 상태에서는 decarboxylation, dehydration과 polymerization의 반응이 나타날 수 있다고 이야기하고 있다.

냉장육과 냉동육을 비교하였을 때 냉동육에서의 트랜스 지방산의 증가량이 더 적게 나타나는 것을 볼 수 있다. 그리고 트랜스지방산 함량 증가는 대부분이 C18:1에서 이루어졌으며(그림 11), 처리시간 및 처리방법에 따라 C18:1의 크로마토그램의 형태가 다소 변화되는 것을 볼 수 있었다. 이는 육류의 지방산에 oleic acid(C18:1)의 함량이 높기 때문인 것으로 판단된다.

트랜스 지방산은 신체 내에서 심장질환을 일으킬 수 있는 물질로서 최근 이 물질의 위험성이 대두되고 있다. 캐나다나 덴마크 등 트랜스 지방의 섭취에 대한 규정을 가지고 있으나 정확한 양을 기재한 것은 아니다. 트랜스 지방의 경우 방사선 에너지에 의한 것이 아니어도 자연적으로 생성되는 부분이 있기 때문에 규정하기에 어려움을 가지고 있다. 포유류의 트랜스 지방의 경우 총 지방의 2-5% 정도가 자연적으로 생성되고 있기 때문에 방사선에 의해 생성되는 트랜스 지방에 대한 안전성 문제를 제기할 필요는 없을 것으로 판단된다.

표 11. 감마선 조사선량에 따른 냉장육의 지방산 조성

Free Fatty Acid	0 kGy	3 kGy	6 kGy	9 kGy	12 kGy	15 kGy	
4:0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
6:0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
8:0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
10:0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
11:0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
12:0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
13:0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
14:0	2.4	2.5	2.5	2.5	2.4	2.4	
14:1 trans	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
14:1	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.7	
15:0	0.0	0.0	0.0	0.3	0.3	0.3	
15:1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
16:0	23.2	23.3	23.4	23.3	23.2	23.1	
16:1 trans	0.8	0.8	0.8	0.8	0.0	0.8	
16:1	3.3	3.2	3.2	3.2	3.1	3.1	
17:0	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	
17:1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
18:0	15.4	15.6	15.7	15.5	16.2	15.6	
18:1 trans	2.6	2.7	2.8	2.9	3.1	3.2	
18:1 cis	47.7	46.8	47.0	46.6	46.6	46.4	
18:2 trans	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
18:2 cis	2.4	2.5	2.4	2.4	2.4	2.5	
20:0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
18:3 trans	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
20:1 n-9	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
18:3 n-3	0.0	0.5	0.0	0.4	0.5	0.5	
21:0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
20:2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
FA composition	Sat. FA	41.8	42.2	42.3	42.3	42.9	42.2
	Unsat. FA	54.7	54.3	53.9	54.0	54.0	53.8
	trans 18:1	2.6	2.7	2.8	2.9	3.1	3.2
	other trans	0.8	0.8	0.8	0.8	0.0	0.8
	Total trans	3.4	3.5	3.7	3.7	3.1	4.0

표 12. 감마선 조사선량에 따른 냉동육의 지방산 조성

Free Fatty Acid	0 kGy	3 kGy	6 kGy	9 kGy	12 kGy	15 kGy	
4:0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
6:0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
8:0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
10:0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
11:0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
12:0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
13:0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
14:0	3.3	3.2	3.0	3.2	2.8	3.3	
14:1 trans	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
14:1	1.3	0.7	0.7	0.8	0.6	0.7	
15:0	0.0	0.5	0.8	0.7	0.8	0.3	
15:1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
16:0	27.3	26.7	26.2	26.5	25.4	31.2	
16:1 trans	0.7	0.7	0.7	0.8	0.7	0.7	
16:1	3.4	3.7	3.7	3.7	3.3	3.2	
17:0	0.7	0.7	1.1	0.7	1.4	0.7	
17:1	0.0	0.5	0.5	0.5	0.5	0.2	
18:0	15.0	14.1	13.6	14.6	14.4	14.6	
18:1 trans	1.4	1.4	1.5	1.6	1.6	1.6	
18:1 cis	44.8	46.0	46.2	45.0	46.3	41.6	
18:2 trans	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
18:2 cis	1.7	1.7	1.9	1.7	1.7	1.5	
20:0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
18:3 trans	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
20:1 n-9	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
18:3 n-3	0.5	0.0	0.0	0.4	0.4	0.3	
21:0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
20:2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
FA composition	Sat. FA	46.3	45.3	44.7	45.7	44.8	50.1
	Unsat. FA	51.6	52.6	53.1	52.0	52.8	47.6
	trans 18:1	1.4	1.4	1.5	1.6	1.6	1.6
	other trans	0.7	0.7	0.7	0.8	0.7	0.7
	Total trans	2.1	2.1	2.2	2.3	2.3	2.3

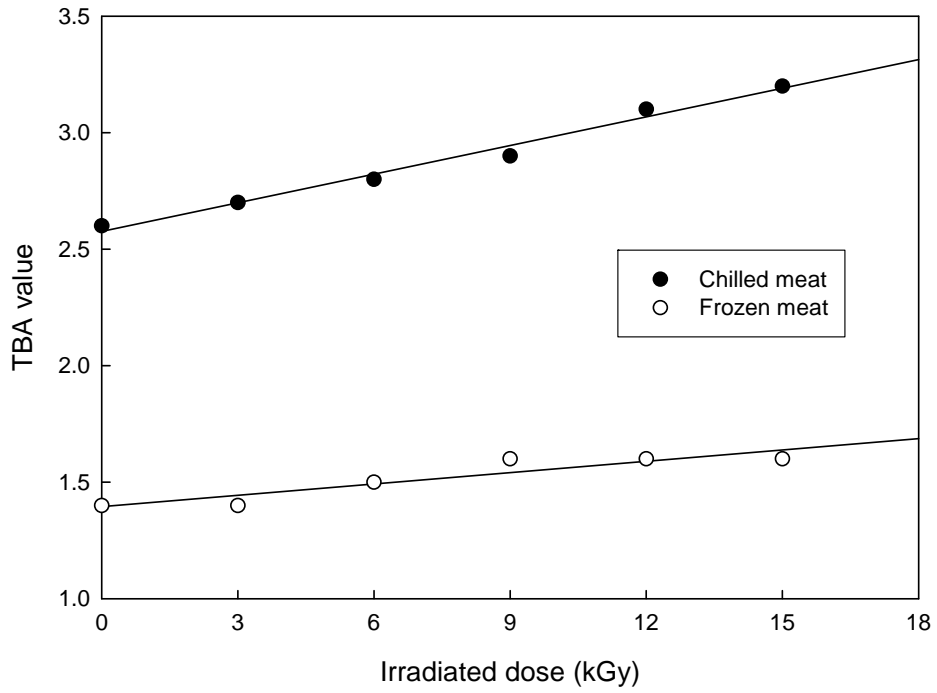


그림 11. 냉동 및 냉장육의 감마선 조사량과 18:1 트랜스지방 함량과의 관계

### 3) 방사선 조사에 따른 육류의 저장성 측정

식품에 조사하는 방사선의 생물학적 효과는 채소와 과일등의 생장조절, 숙성 지연의 효과가 있으며, 육류와 같은 식품에서는 살충, 살균 등의 작용으로 인하여 저장기간을 연장시킬 수 있는 효과를 가지고 있다.

이번 연구에서는 방사선 조사선량에 따라 총생균수를 측정하여 저장성을 확인하였다(표 13). 표 13에서 보는 바와 같이 9kGy이상에서는 총균수를 측정할 수 없었으며, 6kGy에서도 초발균이 늦게 나타났다. 이러한 결과는 Murano et. al.(1998), Kuo and Chen (2004)등의 많은 연구에 의해서도 밝혀진 바 있다. 낮은 선량에서 균이 관찰되기는 하였으나 0kGy에서는 20일 만에 107승에서 균이 관찰된 것에 비해 3Gy에서는 80일간 저장 한 후에 107승의 균을 확인할 수 있었다. 방사선조사가 생물학적 효과를 나타내는 작용기작에 대해서는 DNA와 같이 방사선에 감수성이 높은 부분이 파괴된다거나 생체 내에 물이나 이온이나 유리기 등이 영향을 받아 화학적 변화를 일으킬 수 있다는 학설도 이야기되고 있다.

이런 학설을 바탕으로 할 때 피조사체의 수분함량(건조 상태), 생리적 조건(숙도, 저장일수), 공존물질, 조사온도, 조사 분위기 등에 의해 방사선 조사의 생물학적 효과는 서로 상이할 수 있으나, 저장성을 증가시키기에 방사선 조사가 효과적인 방법이라는 것을 확인하였다. 또한 Codex나 FDA에서 7kGy의 조사량을 냉장육에 허용한 것은 육류의 저장성을 높이기에 효과적인 선량으로 판단된다.

표 13. 저장기간별 감마선 조사선량에 따른 냉장육의 총균수(unit: CFU/g)

Irradiated dose (kGy)	Time of Storage at 4°C (days)				
	0	20	40	60	80
0	$1.8 \pm 4.7 \times 10^5$	$1.2 \pm 6.8 \times 10^7$	$1.1 \pm 0.5 \times 10^7$	$9.5 \pm 10.4 \times 10^6$	$1.7 \pm 2.8 \times 10^8$
3	$1.7 \pm 1.2 \times 10^2$	$9.6 \pm 2.3 \times 10^5$	$2.6 \pm 1.3 \times 10^6$	$4.9 \pm 2.8 \times 10^6$	$5.8 \pm 4.3 \times 10^7$
6	-	$1.3 \pm 1.5 \times 10^4$	$2.4 \pm 4.0 \times 10^6$	$3.3 \pm 3.6 \times 10^6$	$2.1 \pm 1.5 \times 10^7$
9	-	-	-	-	-
12	-	-	-	-	-
15	-	-	-	-	-

4) 방사선 조사에 따른 건어물(꼰뚜기와 디포리)의 지방산패도(TBA) 측정

육류와 더불어 건어물 중 비교적 지방함량이 높은 꼰뚜기와 디포리에서 방사선 조사선량에 따른 지방산패도를 확인하였다(그림 11). 그래프에서 보는 바와 같이 조사선량이 증가함에 따라 TBA value가 증가하는 것을 확인할 수 있다. 꼰뚜기의 경우 디포리보다 전체적으로 적은 산패도를 보였으나 선량이 증가함에 따라 증가하는 TBA value의 폭이 커지는 것을 볼 수 있다. 이는 방사선 조사에 의한 품질열화를 의미한다.

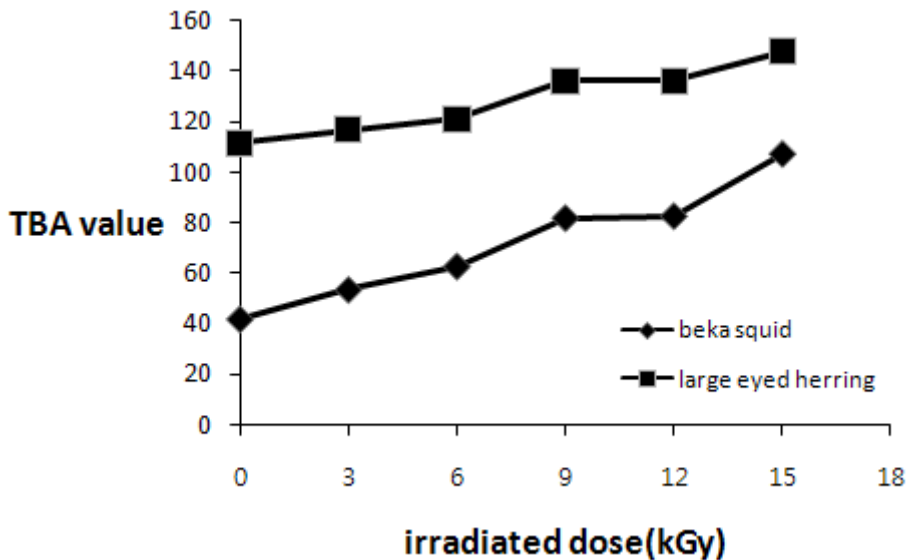


그림 12. 감마선 조사선량에 따른 건꼰뚜기와 건디포리의 TBA value

#### 4) 방사선 조사에 따른 건어물(꿀뚜기와 디포리)의 지방산 분석

꿀뚜기와 디포리의 경우는 육류에서와 달리 무기질을 이용한 방법이 더 일반적으로 사용되고 있으나 육류와 같이 지방산 조성의 변화를 관찰하여 방사선 조사에 따른 변화를 확인할 수 있는지 알아보하고자 하였다(표 14와 15). 건꿀뚜기와 건디포리의 경우 육류에서와는 달리 C20이상의 지방산 함량이 높게 나타났다. 꿀뚜기의 경우 C16:0와 C20:3의 함량이 높게 나타나고 디포리의 경우 C16:0과 C22:0의 함량이 높게 나타났다. 그러나 이런 지방산들이 방사선 조사선량에 따라 변화되는 경향은 확인할 수 없었다. 육류에서 방사선 조사에 의해 확인되었던 C18:1 trans 지방산의 함량은 꿀뚜기의 경우 높게 나오긴 했지만 방사선 조사선량에 의해 증가하지는 않았다.

꿀뚜기와 디포리시료에서 방사선처리에 의해 가장 두드러지게 차이가 나는 부분은 방사선 조사에 의한 불포화 지방산 함량의 증가이다. 방사선 조사를 하지 않은 시료의 불포화 지방산 함량은 꿀뚜기와 디포리 각각 20.2%와 28.4%이었으나 3kGy 수준의 방사선 조사 수준에서 두 시료의 불포화 지방산의 함량은 각각 42.7%와 30.4%로 증가하였다. 이는 저수준의 방사선조사는 지방산의 이중결합의 형성을 야기하였을 것이라 생각되었다. 반면에 방사선 조사량이 6kGy를 초과하였을 경우에는 오히려 불포화지방산의 함량은 다시 감소하였다. 그리고 이러한 불포화지방산의 차이는 건꿀뚜기에서는 뚜렷히 나타났으나 건디포리에서는 그 증가정도가 약하였다.

이상의 결과로부터 유지의 지방산패도와 지방산의 조성의 변화는 건꿀뚜기와 건디포리의 방사선조사와 상관성이 높게 나타났다.



표 14. 건풀뚜기의 감마선 조사선량에 따른 지방산 조성 분석

Free Fatty Acid	0 kGy	3 kGy	6 kGy	9 kGy	12 kGy	15 kGy	
4:0	12.6	6.2	-	2.2	2.1	13.1	
6:0	2.2	2.0	1.6	1.7	2.5	2.1	
8:0	0.0	-	-	-	-	0.4	
10:0	-	-	-	-	-	-	
11:0	-	-	-	-	-	-	
12:0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	-	
13:0	-	-	-	-	-	-	
14:0	5.2	5.2	5.0	5.4	5.4	4.5	
14:1	1.3	0.8	0.7	0.9	0.9	0.8	
15:0	1.5	1.5	2.0	1.9	1.9	1.5	
15:1	-	-	-	-	-	-	
16:0	32.8	32.9	33.8	36.5	36.3	31.2	
16:1	3.2	3.2	3.3	3.6	3.6	3.1	
17:0	1.4	1.5	1.1	1.3	1.3	1.1	
17:1	0.6	0.7	0.6	0.9	0.8	0.7	
18:0	7.5	7.6	9.3	9.8	9.9	8.5	
18:1 trans	4.4	4.3	4.5	5.1	5.1	4.4	
18:1 cis	4.1	4.4	4.5	5.1	5.1	4.4	
18:2 trans	-	-	-	-	-	-	
18:2 cis	0.6	0.7	0.5	0.5	0.6	0.5	
20:0	-	-	-	-	-	-	
18:3 trans	-	-	-	-	-	-	
20:1	-	-	-	-	-	-	
18:3 cis	2.7	2.7	2.8	3.0	3.1	2.7	
21:0	0.3	0.3	-	0.3	0.3	0.3	
20:2	0.5	-	-	0.6	0.6	0.5	
22:0	16.2	-	-	-	-	-	
20:3, n-6	-	23.2	28.5	19.4	18.7	18.7	
22:1, n-9	0.5	0.5	0.5	0.4	0.4	0.4	
20:3, n-3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.4	1.9	
20:4, n-6	-	-	-	-	-	-	
FA composition	Sat. FA	79.8	57.3	52.9	59.2	59.8	62.7
	Unsat. FA	20.2	42.7	47.1	40.8	40.2	37.3
	Total trans	4.4	4.3	3.5	4.1	4.1	3.5

표 15. 건디포리의 감마선 조사선량에 따른 지방산 조성 분석

Free Fatty Acid	0 kGy	3 kGy	6 kGy	9 kGy	12 kGy	15 kGy	
4:0	2.1	2.4	0.9	2.4	3.3	3.0	
6:0	0.5	0.5	0.5	0.5	0.7	0.6	
8:0	0.3	0.3	0.3	0.3	0.2	0.3	
10:0	-	-	-	-	-	-	
11:0	-	-	-	-	-	-	
12:0	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	0.2	
13:0	0.1	0.1	0.1	0.1	-	0.1	
14:0	7.3	7.7	7.5	8.2	6.2	7.2	
14:1	0.0	0.1	0.1	-	-	0.1	
15:0	1.3	1.3	1.2	1.3	1.4	1.3	
15:1	-	-	-	-	-	-	
16:0	35.8	34.3	33.1	33.9	31.7	33.8	
16:1	7.9	7.3	7.0	7.1	6.4	7.1	
17:0	1.4	1.2	1.0	1.2	1.4	1.2	
17:1	0.6	0.5	0.5	0.5	0.6	0.6	
18:0	7.9	8.3	7.9	7.9	8.0	8.2	
18:1 trans	0.2	0.3	0.7	0.4	0.2	0.3	
18:1 cis	16.0	17.5	17.0	16.0	14.9	16.3	
18:2 trans	-	-	-	-	-	-	
18:2 cis	0.7	0.8	0.5	0.7	1.0	0.7	
20:0	1.0	1.1	1.0	1.1	-	-	
18:3 trans							
20:1							
18:3 cis	0.9	1.5	1.6	1.6	0.4	1.2	
21:0	0.5	0.5	0.4	0.5	0.4	0.4	
20:2	1.5	1.7	2.1	2.0	-	1.2	
22:0	13.2	11.7	15.7	12.8	21.9	15.6	
20:3, n-6	-	-	-	-	-	-	
22:1, n-9	-	-	-	-	-	-	
20:3, n-3	0.6	0.6	0.7	1.3	1.0	0.8	
20:4, n-6	-	-	-	-	-	-	
FA composition	Sat. FA	71.6	69.6	69.8	70.4	75.3	71.9
	Unsat. FA	28.4	30.4	30.2	29.6	24.7	28.1
	Total trans	0.2	0.3	0.7	0.5	0.2	0.3

## 제 4 장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도

### 1절 목표달성도

구분	평가의 착안점 및 척도	척도 (점수)
	착안사항	
1차년도 (2005)	○방사선 조사에 따른 포장재의 물리·화학적 변화 자료 데이터화	14/15
	○기존 식품 분석법을 사용한 방사선 검지법 데이터화	15/15
	○방사선 조사에 따른 포장재의 물성 변화 조사	28/30
	○방사선 조사에 따른 식품 내 지방산 변화 조사	28/30
2차년도 (2006)	○방사선 조사에 따른 포장재의 물성 변화 조사	9/10
	○방사선 조사에 따른 식품 내 지방산 변화 조사	9/10
	○방사선 조사 검지용 포장재 분석법 개발	15/20
	○방사선 조사 검지용 식품분석법 개발	18/20
	○방사선 조사에 따라 색이 변하는 소재의 마스터배치화	30/40
최종 평가	○방사선 조사 검지용 포장재 분석법 개발	18/20
	○방사선 조사 검지용 식품분석법 개발	18/20
	○방사선 조사에 따라 색이 변하는 소재의 마스터배치화	20/30
	○생산비용에 대한 경제성 분석	28/30

### 2절 관련분야의 기여도

1. 포장재 및 식품 분석법을 통한 방사선 조사 검지법 개발
2. 수입육류 수출국에 식품포장재에 적용가능한 방사선 indicator 적용방법 확립
3. 국외 SCI 저널 논문 투고로 해외 위상 제고

## 제 5 장 연구개발결과의 활용계획

최근 서강대학교 과학커뮤니케이션 연구송서 조사한 바에 의하면 일반인 조사자 35.7%가 방사선 조사 처리한 식품에 대한 이미지가 부정적인 것으로 나타났다. 영양사들도 방사선 조사 식품 섭취에 대한 두려움에 대하여 4.67/7점으로 평가하였다. 결과적으로 일반인들에게는 체르노빌 사건, 북핵 등의 영향으로 방사선에 대한 부정적인 이미지가 발생하였으며, 이런 이미지가 식품에도 적용되어 잘못된 정보가 보편화되었다. 따라서 일반인들에게 공인된 정보원의 구체적이고 정확한 정보가 제공되어야 함은 물론이고 정부에서 안전을 위한 제도적 장치와 대책을 마련할 필요가 있다. 또한 방사선 조사된 식품에 대하여 소비자들에게 선택권을 주는 것도 증가하고 있는 방사선 조사 처리에 대하여 고려해야 할 사항이다.

### 가. 기술적 측면

방사선 조사 식품에 대한 검지 방법으로 지방을 함유하고 있는 식품의 hydrocarbon류나 2-alkylcyclobutanone류를 확인하는 GC 및 GC/MSD 분석방법, 뼈를 함유하거나 섬유소를 포함하고 있는 식품에 함유된 radical을 분석하는 electron spin resonance (ESR) 방법, 향신료, 건조야채류 등에 함유된 무기질을 이용한 thermoluminescence (TL) 방법의 이용, 그리고 DNA comet assay 등과 같은 방법들이 연구되었다. Thermoluminescence (TL) 측정은 무기물을 함유하고 있는 식품에 대하여 방사선 조사 유무를 확인하는 방법으로 연구가 진행되고 있다.

식품의 방사선 조사로 유도되는 주요 지방 분해 산물 중 hydrocarbon류 및 2-alkylcyclobutanone 류는 Nawar 와 Le Tellier 등이 방사선 조사된 지방에서 생성된다고 보고한 이후, 이에 대한 연구들이 계속 진행되고 있으며 특히 이들 지방 분해화합물 분석의 간편화, 표준화를 통하여 방사선 조사 식품의 검지 방법으로 활용하기 위한 연구들이 진행되고 있다. 그러나 대부분 다량의 지방을 함유하고 있는 육류나 종실류와 같은 식품을 대상으로 제한적으로 연구되어 왔다.

지금까지 국내·외에서 포장재를 사용한 방사선 조사 확인 방법은 개발된 바가 없다. 식품을 사용한 방사선 조사 확인 방법은 그 식품에만 적용되어 극히 제

한적이다. 포장재를 사용하여 조사량을 분석한다면, 그 사용 범위가 개개의 식품을 분석하는 것보다 훨씬 넓을 것이다. 뿐만 아니라 방사선 조사 후 생성되는 식품의 변화는 시간이 지나면서 또 다른 변화가 일어날 수 있으나, 포장재의 경우에는 그 가능성이 적어, 보다 정확한 지표가 될 수 있을 것이다. 또한 식품과 포장재를 동시에 분석하여 조사량을 확인한다면, 각각을 따로 조사하는 것보다 훨씬 높은 정확도를 가지게 될 것이다.

#### 나. 경제 · 산업적 측면

농수축산물의 수입량이 증가하고 있는 우리나라의 경우, 수입농수축산물의 방사선 조사 여부 확인은 필수적이다. 늘어나는 수입량에 맞추어 다양한 분석법의 개발이 요구되고 있으며, 식품을 이용한 분석만으로는 한계가 있을 수밖에 없다. 포장재의 경우, 같은 재질의 필름으로 다양한 식품을 포장할 수 있기 때문에, 그 적용 범위가 넓어 많은 수입 농수축산물 분석에 사용될 수 있다. 이로 인해 많은 시간과 비용을 절약할 수 있을 것이다. 또한 조사여부 및 조사선량의 확인을 통해 소비자들이 안심하고 스스로 선택할 수 있도록 도와주어, 기업들의 이윤 추구에도 큰 도움이 될 것으로 생각된다.

#### 다. 활용방안

- 포장재 및 식품 분석법을 통한 방사선 조사 검지법 개발
- 방사선 조사 식품포장에 적용 가능한 indicator 확립

## 제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보

### 1. dosimeter의 연구내용

방사선 조사시설의 하나로 사용되는 dosimeter는 방사선의 에너지를 흡수하여 나타나는 특성에 따라 적절한 기구를 사용하여 방사선 조사선량을 측정하는 system이다. 이 분야에서 많은 연구가 행해져 있으며 dosimeter에 따라 사용가능한 에너지 범위가 다르기 때문에 적절한 것을 사용하여야 한다(표 16).

Routine dosimeter를 사용하기에 몇 가지 기준이 필요하다.

- 선량범위에 적절할 것
- 요구되는 선량범위에서 calibration이 용이할 것
- 특정 에너지에 대하여만 반응할 것
- 측정의 오차범위가 적을 것
- 환경적 변화 요인에 민감하지 않을 것
- 정보 유지기간이 안정적일 것
- 사용하기 위한 크기가 적절할 것
- 비용이 저렴하고, 다루기 쉬울 것
- 수명이 길 것

Dosimeter는 정확도와 적용범위에 따라 분류된다(표 17).

- Primary standard dosimeter: SI 기본 단위(양, 길이, 시간, 전류 등)에 기초하여 만들어진 것으로 절대 측정치를 나타낸다.
- Reference standard dosimeter: 도량형적인 능력이 뛰어나 다른 dosimeter에 reference로 사용하는 것이다. Transfer standard dosimeter를 통해 primary standard를 기준으로 calibration이 되도록 하기 위해 필요한 것이다. 방사선에 대한 반응이 정확하고, 방사선량과 방사선 조사 시 영향을 줄 수 있는 조사 온도, 조사 후 안정성 등의 다양한 요인들에 대한 상관관계가 설명될 수 있는 것이어야 한다.
- Transfer standard dosimeter: 국가적 관리기관에서 방사선 시설로 방사선량에

대한 정보를 전하기 위해 사용되는 dosimeter이다.

- Routine(or working) dosimeters: Dose mapping과 품질을 관리하기 위해 방사선 조사 시설에서 사용하는 dosimeter이다.

국내에서는 원자력연구소에서 alanine/ESR spectrometer를 사용하고 있으며, (주)Greenpia에서는 PMMA/spectrophotometer를 사용하여 선량을 측정하고 있다.

표 16. 다양한 routine dosimeter와 reference standard dosimeter의 방사선 조사에너지 검지 범위(R: routine, S: reference standard)

Dosimeter	Useful dose range(Gy)	Class
Alanine	1 - 10 <sup>5</sup>	S R
Amino acids	10 <sup>-5</sup> - 10 <sup>4</sup>	R
Calorimeter	10 <sup>2</sup> - 10 <sup>5</sup>	S
Cellulose triacetate	10 <sup>3</sup> - >10 <sup>5</sup>	R
Ceric-cerous sulphate	10 <sup>3</sup> - 10 <sup>5</sup>	S R
Clear PMMA	10 <sup>3</sup> - 10 <sup>5</sup>	R
Dyed PMMA	10 <sup>2</sup> - 10 <sup>4</sup>	R
Dyes	10 <sup>1</sup> - 10 <sup>4</sup>	R
Ethanol-Chlorobenzene	10 <sup>1</sup> - >10 <sup>5</sup>	S R
Ferrous cupric sulphate	10 <sup>3</sup> - 5X10 <sup>4</sup>	R
Ferrous sulphate	1 - 10 <sup>1</sup>	S
Lithium borate/fluoride	10 <sup>-4</sup> - 10 <sup>3</sup>	R
K/Ag dichromate	10 <sup>3</sup> - 10 <sup>5</sup>	S

자료>International atomic energy agency Vienna. (2002) Dosimetry for food irradiation. Technical reports Series No. 409.



표 17. Dosimeter의 분류

Class	Calibration 필요성	Uncertainty	Examples
Primary	NO	1%	Calorimeter, ionization chamber
Reference	YES	2-3%	Calorimeter, alanine dichromate, ceric-cerous, ECB, Fricke
Transfer	YES	3-5%	Alanine, Fricke, dichromate, ceric-cerous, ECB
Routine	YES	≈5%	PMMA, radiochromic films, CTA, ceric-cerous, ECB

## 2. indicator의 사용현황

서울방사선 서비스 주식회사에서 ETIGAM사와 GEX Corporation에서 생산하는 스티커 형태의 ionizing indicator를 취급하고 있다. 이 스티커는 지금 방사선 조사업체에서 제품의 방사선조사 정도를 검지하기 위해 제품의 방사선 조사 동안만 사용하고 있다.

ETIGAM사에서 개발한 감마선 indicator의 경우 4~10kGy 범위에서 사용할 수 있는 종류와 10kGy이상에서 사용할 수 있는 종류 두가지로 구분되어 있다. 4~10kGy 범위에서 사용하는 indicator의 경우 초록색에서 보라색으로 변화하고 10kGy 이상의 범위에서 사용하는 indicator는 황색에서 적색으로 변화된다. GEX corporation에서 개발한 감마선 indicator도 유사한 특성을 가진다.

이 indicator는 5-10℃ 냉장보관되어야 하며, 조사되지 않은 indicator는 냉장보관 상태에서 유통기한은 18개월이다. 과도한 열, 햇볕, UV, 화학약품이나, 화학물질 증기에 주의하여야 한다.

(주)Greenpia에서 사용하고 있는 indicator로서 제품에 스티커를 부착하여, 출고되는 제품에 방사선이 조사되었는지 확인하는데 사용된다.

## 제 7 장    참고문헌

- Ahn, D.U. and Lee, E.J.. (2004) Chapter 4. Mechanisms and Prevention of Off-Odor Production and Color Changes in Irradiated Meat, Irradiation of Food and Packaging (Recent Developments).
- Allen, D. W., D. A. Leathard, and C. Smith. 1987. "Gamma irradiation of food contact plastics:the rapid destruction of an arylphosphite antioxidant in polypropylene," Chem. Ind. :854-855
- Allen, D. W., D. A. Leathard, and. C. Smith, and J. D. McGuiness. 1988. "The effects of gamma irradiation on the fate of polymer additives and the implications for irradiation from plastic food contact materials," Food Addit. Contam. 5 (Suppl. No. 1):433-435
- Allen, D. W., A. Crowson. D. A. Leathard, and C. Smith. 1990. A comparison of the effects of gamma and electron-beam irradiation on antioxidants present in food-contact polyolefins. Chem. Ind. :16-17
- Allen, D. W., A. Crowson. D. A. Leathard, and C. Smith. 1990. The effects of ionising radiation on additives present in food-contact polymers. pp.124-139. In D.E. Johnson and M. H. Stevenson (ed.), Food irradiation and the chemist. The Royal Society of Chemistry. United Kingdom. Special Publication No. 86.
- Allen, D.W., Leathard, D.A., and. Smith. C., 1991. "The effects of gamma irradiation on the fate of hindered phenol antioxidants in food contact polymers. Analytical and <sup>14</sup>C-labelling studies," Int. J. Radiat. Appl.Instrum., Part C, Radiat. Phys. Chem. 38(5):461-465
- Allen, D. W., Crowson, A. and Leathard. D.A., 1991. "A comparison of the effects of gamma- and electron beam-irradiation on additives present in food contact polymers," Paper presented at the Project Review Meeting of the NAFF Working Party: Chemical Contaminants from Food Contact Materials. Norwich. March 5-6
- Al-Malaika, S., Ashley, H., and Issenhulth. S., 1994, The antioxidant role of a -tocopherol in polymers. 1. The nature of transformation products of a

- tocopherol formed during melt processing of LDPE. *Journal of Polymer Science - Part A: Polymer Chemistry*, 32, 3099-3113.
- American Chemical Society, Division of Agricultural and Food Chemistry. ACS symposium series 875.
- AOCS. Sampling and analysis of commercial fats and oils, Official method Cd 19-90 (Reapproved 1993, Updated 1995)
- Azuma, K.T., Hirata, Tunoda, H., Ishitani, T., and Tanaka. Y., 1983. "Identification of the volatiles from low density polyethylene film irradiated with an electron beam," *Agric. Biol. Chem.* 47:855-860
- Biles, J.E., McNeal, T.P., Begley, T.H., and Hollifield, H.C.. 1997. "Determination of Bisphenol-A in Reusable Polycarbonate Food-Contact Plastics and Migration to Food-Simulating Liquids" *J. Agric. Food Chem*, 45, 3541-3544
- Brito, M.S., Villavicencio, A.L.C.H. and Mancini-filho, J., (2002) Effects of irradiation on trans fatty acids formation in ground beef. *Radiation Physics and Chemistry*, 63:337-340.
- Bruhn C.M., and Noel. J.W., 1987. Consumer in-store response to irradiated papaya. *Food Technol.*, 41(9):83
- Bourges, F., G. Bureau, J. Dumonceau, and B. Pascat. 1992. "Effects of electron beam irradiation on antioxidants in commercial polyolefins: Determination and
- Buchalla, R. Schuttler C. and Bogl. K.W. 1993, "Effects of Ionizing Radiation on Packaging Materials: A Review. Part 1. Chemical and Physical Changes," *J. Food Protection*, 11, 991-997
- Carlsson, D. J. Krzymien, M. E. Deschenes, L. Mercier M. and Vachon, C., 2001, Phosphite additives and their transformation products in polyethylene packaging for  $\gamma$ -irradiation. *Food additives and contaminants*, 18(6), 581-591.
- Chen F., Covas D.T., Baffa O.. 2001. Dosimetry of blood irradiation using an alanine/ESR dosimeter, 55:13-16
- Codex General Standard for Irradiated Foods. Codex Stan 106-19831
- Demertzis, P.G., Franz, R., and Welle. F., 1999. The effects of  $\gamma$ -irradiation on

- compositional changes in plastic packaging films. *Packaging Technology and Science*. 12, 119-130.
- Diehl, J.F.. (2002) Food irradiation—past, present and future. *Radiation Physics and Chemistry* 63:211 - 215.
- Doğan Nilgün, Tuğrul A. Beril. 2001 Dosimetric evaluation of gamma doses using irradiated lead-alkali-silicate glass. *Radiation Measurements*, 33:211-216
- El Makhzoumi, Z. 1991. Influence de l'ionisation beta sur quelques materiaux d'emballage. Etude qualitative et quantitative des composés volatiles. Sc. D. thesis. Universite de Reims, Champagne Ardenne.
- Engin Birol, Aydaş Canan, Demirtaş Hayrünisa. 2006. ESR dosimetric properties of window glass. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 243:149-155
- Farrar H.IV. 2000. Twenty new ISO standards on dosimetry for radiation processing. *Radiation physics and chemistry*, 57:717-720
- FDA, Center for Food Safety & Applied Nutrition. (1998) *Food Irradiation: The treatment of foods with ionizing radiation*. U.S.Food and Drug Administration  
 FDA, 21 CFR 179.45, 2001
- Feazel, C. E., R. E. Burks, B. C. Moses, and G. E. Tripp. 1960. "Testing packages for irradiated foods," *Pack. Eng.* 5(4):43-45, 121. 124.
- Giroux M. and Lacroix M. (1998) Nutritional adequacy of irradiated meat—a review. *Food Research International*, 31(4):257-264.
- Gtilbert John and Startin James R. . 1983. "A survey of styrene monomer levels in foods and plastic packaging by coupled mass spectrometry - automatic headspace gas chromatography" *J. Sci. Food Agric.* 34, 647-652
- Haesen, G., R. Depaus. van Tilbeurgh B. Le Goff, and F. Lox. 1983. "The effect of gamma-irradiation on the migration behavior of organo-tin additives in PVC," *J. Ind. Irrad. Technol.* 1:259-280
- Hassan Gamal M., Sharaf M.A., Desouky Omar S.. 2004. A new ESR dosimeter based on bioglass material. *Radiation Measurements*, 38:311-315
- Health Canada. (June 2006) *TRANSforming the Food Supply*. Report of trans fat task force submitted to the Minister of Health

- Hornig, P., and P. Klemchuk. 1984. "Stabilizers in gamma-irradiated polypropylene," *Plastics Eng.* (4):35-37
- International atomic energy agency Vienna. (2002) Dosimetry for food irradiation. Technical reports Series No. 409.
- Khan Hasan M. and Ali S. Wasim. 1995. Environmental effects on dosimetric properties of commercially available window glass sheets. *Radiation Physics and Chemistry*, 46: 1203-1206
- Killoran, J. J. 1972. "Chemical and physical changes in food packaging materials exposed to ionizing radiation," *Radiat. Res. Rev.* 3:369-388
- Kim J.H., Ahn H.J., Ryu G.H., Kwon J.H., Kwan S.K. and Byun M.W.. 2004. Colorimetric Characteristics of Glass Slides by Gamma Irradiation as a Dosimeter. *Food Engineering Progress*, 8(3):201-204
- Kim Y, Nam KC and Ahn DU. (2002) Volatile profiles, lipid oxidation and sensory characteristics of irradiated meat from different animal species. *Meat Science*, 61:257-265.
- Kiss, I.F., Mészáros L. and Kovács-Domján H.. (2001) Reducing Microbial Contamination Including Some Pathogen in Minced Beef by Irradiation, Irradiation For Food Safety and Quality. International Atomic Energy Agency.
- Kuo James CC and Chen Hui-Lien. (2004) Combination effect of sodium lactate and irradiation on color, lactic acid bacteria, lipid oxidation and residual nitrite in Chinese sausages during storage at 25°C. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 84:903-908.
- Lau Oi-Wah, Wong Siu-Kay, 2000. "Contamination in food from packaging material", *Journal of Chromatography A*, 882, 255-270
- Lee, Kyong-Ae and Lee, Yoon-Jin. (2004) Physico-chemical changes in irradiated beef and pork loins. *Journal of Korean Living Science Association*, 13(6):1031-1036.
- Molins R.A.. (2001) *Food irradiation: Principles and Applications*. John Wiley & Sons, Inc..
- Mozaffarin D, Katan MB, Ascherio A, Stampfer MJ, Willett WC. (2006) Trans fatty acids and Cardiovascular Disease. *New England Journal of Medicine* 354(15); 1601-1613.
- Murano Peter S., Murano Elsa A. and Olson Dennis G. (1998) Irradiated

- ground beef: Sensory and quality changes during storage under various packaging conditions. *Journal of Food Science*, 63(3); 548-551.
- Penalver, A., Pocurull, E., Borrull, F., Marce, R.M., 2001. "Comparison of different fibers for the solid-phase microextraction of phthalate esters from water", *Journal of chromatography A*, 922, 377-384
- Rodrigues Jr. Ary de A., Caldas Linda V.E.. 2002. Commercial plate window glass tested as routine dosimeter at a gamma irradiation facility. *Radiation Physics and Chemistry*, 63:765-767
- Rojas de Gante, C., and B. Pascat. 1990. "Effects of B-ionizing radiation on the properties of flexible packaging materials," *Packaging Technol. Sci.* 3(2):97-115
- Scott G., 1993, Antioxidants: 'Chain-breaking mechanism'. *Atmospheric Oxidation and Antioxidants*, edited by G. Scott (Amsterdam: Elsevier), Chapter 4, pp. 121-160.
- Stender Steen, Dyerberg Jørn and Astrup Arne. (2006) Consumer protection through a legislative ban on industrially produced trans fatty acids in foods in Denmark. *Scandinavian Journal of Food and Nutrition*, 50(4):155-160.
- Teixeira Maria Inês, Ferraz Gilberto M., Caldas Linda V.E.. 2005. EPR dosimetry using commercial glasses for high gamma doses. *Applied Radiation and Isotopes*, 62:35-370
- Tritsch. George L.. (2000) Food irradiation. *Nutrition* 16:698-718.
- Washingtonpost internet newspaper, FDA approves irradiation of meat for killing germs. 1997. 12. 3
- Whittaker Brian, Bett Roger, Plested Maureen E. and Watts Michael F.. 1997. Extending The dose Range of The Red 4034 PMMA Dosimeter. *Radiat. Phys. Chem*, 49(4):505-508
- Yilmaz Ismail and Geçgel Umit.(2007) Effects of gamma irradiation on trans fatty acid composition in ground beef. *Food Control* 18:635-638.
- Zheng Zheng, Jiansheng Chen, Jiating Zhu, Honggui Dai, Yongfu Zhao, Shangze Hu and Jie Fang. 1997. Study on the possibility of reading two kinds of data from one glass detector. *Radiation Physics and Chemistry*, 50(3):303-305

- 강세식 · 김중만 · 변명우. 1988: "방사선에 의한 김치저장 연구," Kor. J. Food Hygiene, 3(4), 225-232
- 권중호 · 윤형식 · 변명우 · 조한옥. 1988: "발아억제 선량의 전리에너지가 마늘의 성분변화에 미치는 영향," J. Korean Agric. Chem. Soc. 31(2), 147-153
- 김영재 · 김중균 · 조한옥 · 변명우 · 권중호. 1987: "감마선 조사와 훈증처리된 건조 표고버섯의 저장성 및 조리 적성," Kor. J. Food Hygiene, 2(1), 29-34
- 변명우, 1997. 식품산업에서의 방사선 조사기술의 이용과 현황. 식품과학과 산업 30(1): 89.
- 식품의약품안전청, 식품공전, 2001
- 유화춘. 1997. 육류의 E.coli 0157:H7 발생과 HACCP 적용현황. 식품과학과 산업 30(4):183
- 이미경 · 김중균 · 변명우 · 권중호 · 조한옥. 1985: 감마선 조사된 닭고기의 조리적 성, 한국영양식량학회지, 14(2)151~156
- 이철호 편저, 조사식품의 안전성과 국제교역, 고려대학교 출판부, 1998
- 조성기 · 육홍선 · 변명우. 1996: "감마선 조사 홍삼의 안전성에 관한 유전독성학적 연구," J. Korean Soc. Food Nutr., 25(3), 491~496
- 조한옥 · 변명우 · 조중호 · 양호숙. 1982: "감자 수확후 방사선 조사시기 및 조사선량이 그 저장성에 미치는 영향," Korean J. Food and Nutrition, 11(4)
- 조한옥 · 권중호 · 변명우 · 양재승 · 김영재. 1986: "Ethylene Oxide처리와 Gamma 선 조사가 건조 농산물의 품질에 미치는 영향," Kor. J. Food Hygiene, 1(2), 133~14
- 조한옥 · 변명우 · 권중호. 1986: "방사선 조사에 의한 수제된 수삼의 저장," J. Korean Agricultural Chemical Society, 29(3)