

보안과제(), 일반과제(○)

발간등록번호

11-1541000-000861-01

수출입 농식품의 방사선조사 판별기술 개발

Development of Detection Methods for
Irradiated Agricultural Materials and Products

조선대학교

농림수산식품부

제 출 문

농림수산식품부 장관 귀하

이 보고서를 “수출입 농식품의 방사선조사 판별기술 개발 에 관한 연구” 과제의 보고
서로 제출합니다.

2011 년 9월 일

주관연구기관명 : 조선대학교

주관연구책임자 : 김 경 수

연 구 원 : 이순임, 김재성, 최성화,
이가현, 노은영

제1협동연구기관명 : 경북대학교

제1협동연구책임자 : 권 중 호

연 구 원 : 안재준, 김귀란,
Kashif Akram

제2협동연구기관명 : 국립수의과학검역원

제2협동연구책임자 : 운 재 호

연 구 원 : 유제일, 최병국, 봉영훈,
김나영, 정홍점, 박병룡,
박재우, 정기수, 김희선

제3협동연구기관명 : 한국원자력연구소

제3협동연구책임자 : 정 일 윤

연 구 원 : 진창현, 김동용, 백지영

제4협동연구기관명 : 한국소비자원

제4협동연구책임자 : 하 정 철

연 구 원 : 손성락, 이창현, 이승민

요 약 문

I. 제 목

수출입 농식품의 방사선조사 판별기술 개발

II. 연구개발의 목적 및 필요성

본 연구개발의 목적은 식품의약품안전청에서 고시·시행중인 “조사식품의 확인시험법”에 대해 다양한 식품군에 확인시험법의 적용가능성을 확인하고, 조사여부의 판별이 어려운 조사 원료가 포함된 농식품이나 가공식품에 대해 적합한 판별방법을 확립하고자 하는데 있다. 식품의 방사선 조사는 56개국에서 230여 식품군에 대하여 허용되어 있으며, 이에따라 방사선 조사식품의 이용이 증가하면서 허용국가 및 품목이 확대되었고, 국제교역 또한 늘어나고 있어 이에 따라 조사여부를 판별할 수 있는 합리적인 검지방법이 필요하게 되었으며 모든 식품에 일반적으로 간편하게 적용할 수 있는 검지기술 개발이 매우 절실하다. 또한 개발된 기술의 현장 적용으로 수입 농식품 가공원료들의 엄격한 수입관리와 수출입 농식품의 원료 농산물에 대한 산업계 생산현장에서 적용가능한 판별기술이 필요한 실정이다.

III. 연구개발 내용 및 범위

1. 수출입 농식품 가공제품 및 원료들의 방사선 처리여부 신속 판별기술 개발

방사선 조사 여부의 판별을 위하여 다소비 수출입 농·축산식품과 국내에서 허가되지 않은 전자선 등이 처리된 농식품을 물리적(PSL, TL, ESR), 화학적 검지방법에 의한 판별특성확인 하였고, 미지 시료의 사전 방사선 조사 여부 확인 기술 개발 및 판별 가능 기간을 설정하기 위

하여 저장기간에 따라 모니터링하고 가공인자에 의해 변화하는 판별마커 모니터링 실험을 수행하였다.

2. 수출입 농산가공원료 및 제품의 조사 처리여부 판별기술 개발

조사식품 확인시험법의 적용성과 정확성을 높이고자, 다소비 수출입 농 식품 40여종을 대상으로 물리적 확인방법(PSL, TL, ESR)에 의한 판별특성을 저장기간에 따라 모니터링하고 가공인자에 의해 변화하는 판별마커 모니터링 실험을 수행하였다. 아울러 농 식품에 조사되었을 시 나타나는 발광특성과 자유라디칼 농도를 평가하여 식품에 조사된 흡수선량을 예측하고, 식품산업체와 협력하여 inter-laboratory test를 통해 본 연구결과의 신뢰도를 높이고, 적용성을 확보하였다.

- 가. 감마선 처리 수출입 농산가공원료의 물리적 검지마커 분석 및 D/B화
- 나. 농산가공원료의 원산지 및 품종에 따른 marker 무기질 및 ESR signal 특성 확인 및 D/B화
- 다. 감마선 처리 농산가공(제)품의 물리적 검지마커 분석 및 D/B화
- 라. 감마선 처리 농산가공원료의 가공 형태(혼합, 건조, 살균)별 판별마커 모니터링
- 마. 전자선/감마선 조사 농산가공원료 및 가공품의 저장 중 흡수선량 평가기술 개발

3. 전자스핀공명분석(ESR)에 의한 방사선조사 식품의 판별기술

- 가. 수출입 축산가공 원료 및 가공품의 방사선 처리 여부 신속 판별기술 개발
- 나. 축산가공 원료 및 가공품의 방사선 처리여부 신속판별기술 및 흡수선량 평가기술 개발
- 다. 선원별 축산가공 원료 및 가공품의 저장 중 판별 기술 수립
- 라. 수출입 축산가공 원료 및 가공품에 따른 특이 marker의 적용성 분석

4. 수출입 농산가공원료 및 제품의 전자선 조사 처리여부 판별 기술 개발

현재 국내에서 허용되고 있는 방사선 조사는 감마선으로, 선원은 Co-60이다. 투과도가 높아 완제품 포장 상태 또는 bulk 상태에서도 조사가 가능한 장점이 있으나 조사 시간이 비교적 길고 소비자들에게 방사성 동위원소를 선원으로 하는 것에 대한 어느 정도의 거부감이 있다는 단점이 있다. 이에 비해 전자선은 조사시간이 짧고 전원의 on/off로 작동되는 전자 가속기를

이용하기 때문에 신속, 정확하나 투과력이 약해 표면 살균에 적용되고 있는 실정이다. 현재 국내에서는 감마선만 허가되어 있으나, 미국, 유럽 등의 국가에서는 감마선과 전자선 조사를 모두 허용하고 있다.

조사 식품 확인시험법의 활용도를 높이고자 전자선 조사한 산가공원료 및 가공(제)품 30여종에 대한 물리적 확인시험법(PSL, TL, ESR) 및 화학적 확인시험법(GC/MS)을 실시하고 그 중 적절한 시료 몇 종을 선택하여 저장기간에 따른 조사 판별 마커의 특성과 가공에 따른 조사 판별 마커의 특성에 대한 연구를 시행하였다.

- 가. 전자선 조사 수출입 농산가공원료의 물리적 판별마커 분석 및 D/B화
- 나. 전자선 조사 농산가공(제)품의 물리적 판별마커 분석 및 D/B화
- 다. 감마선 처리 수출입 농산가공원료의 화학적 판별마커 분석 및 D/B화
- 라. 전자선 조사 농산가공원료의 저장에 따른 물리적, 화학적 판별마커 분석
- 마. 전자선 조사 농산가공제품의 가공형태(건조, 혼합, 살균)별 판별마커 분석

5. 열발광법(TL) 및 광여기발광법(PSL)을 이용한 방사선조사 축산식품의 판별

물리적 검지기술(PSL, TL)을 바탕으로 대표적인 축산 유가공식품인 영유아용 조제분유, 전지분유, 이유식과 축산가공식품인 소세지, 육포 등을 대상으로 방사선조사 된 원료가 입고되는 경우 제조 전 품질관리 단계에서 원재료 특성에 맞고 쉽게 판별 할 수 있는 최적의 전처리 방법과 검지방법을 확인하고자 하였다. 또한 주요 원재료와 완제품을 대상으로 선원별, 저장기간에 따른 판별 가능성 및 특성을 확인하였다. 아울러 주요 원재료가 가공공정을 거쳐 완제품 형태로 제조되는 경우 검출할 수 있는 한계치(threshold)를 확인함으로써 실제 산업현장에서 품질관리에 유용하게 활용 가능하도록 하였다.

- 가. 감마선, 전자선 처리 영유아 이유식, 전지분유, 조제분유 원재료 및 완제품의 물리적 검지마커 분석 및 D/B화
- 나. 감마선, 전자선 처리 영유아 이유식, 전지분유, 조제분유 원재료 및 완제품의 선원별, 저장기간에 따른 판별 가능성 및 특성 확인
- 다. 이유식 원료의 실제 배합비에 따른 검출 한계 연구
- 라. 감마선, 전자선 처리 소세지, 육포 원재료 및 완제품의 물리적 검지마커 분석 및 D/B화
- 마. 감마선, 전자선 처리 소세지, 육포 원재료 및 완제품의 선원별, 저장기간에 따른 판별

가능성 및 특성 확인

바. 소세지 주요 원재료의 실제 가공에 따른 검출 한계 연구

IV. 연구개발결과

본 연구과제에서는 수출입 농식품 가공제품 및 원료들의 방사선 및 전자선 처리여부를 판별하기 농산물 수입자료와 조사식품 허가자료를 바탕으로 하여 축산식품과 그 원재료 및 농식품 가공제품을 선정하여 물리적(PSL, TL, ESR), 화학적(GC/MS) 확인시험법을 통하여 분석하였다.

1. 화학적 검지방법에 의한 축산식품 및 가공품의 방사선 및 전자선 조사 판별

가. 수출입 축산식품의 조사여부 판별을 위하여 시료에 감마선 및 전자선 조사하여 화학적 판별 특성을 확인하였다. 닭, 돼지고기, 소고기, 전지분유, 조제분유, 이유식, 식용유, 비프분말S(육포), 비프분말D(햄), 자연치즈, 가공치즈, 비엔나 소시지의 지방을 추출하여 SPE cartridge로 분리하였으며 분리된 hydrocarbon류를 GC/MS로 분석하였다.

나. Pentadecane($C_{15:0}$), heptadecane($C_{17:0}$)등 Saturated hydrocarbon에서는 용매의 오염에서 검출될 수 있으므로 palmitic acid에서 유래된 1-tetradecene($C_{14:1}$)과 oleic acid에서 유래된 1,7-hexadecadiene($C_{16:2}$), 1-heptadecene($C_{17:1}$)을 방사선 조사여부 판별에 marker로 적합하였다.

다. 각 hydrocarbon류를 GC/MS로 분석하였고 화합물별 LOD, LOQ는 1-tetradecene($C_{14:1}$) 0.003, 0.032 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 을 나타냈으며 1,7-hexadecadiene($C_{16:2}$)과 1-heptadecene($C_{17:1}$) 에서 0.001, 0.017 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 으로 낮은 검출한계와 정량한계로 미량 분석이 가능하였다. 또한 hydrocarbon류의 standard를 0.1~10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 농도로 검량선을 작성하여 직선상관계수 0.99이상의 높은 직선성을 보였다.

라. 닭, 돼지고기, 소고기, 식용유, 자연치즈, 가공치즈, 비엔나 소시지에서는 hydrocarbon류가 유의적으로 증가함이 확인되어 방사선 및 전자선 조사 판별 여부가 가능하였다.

마. 전지분유, 조제분유, 이유식, 비프분말S 및 비프분말D 에서는 방사선 조사된 시료에서 1,7-hexadecadiene($C_{16:2}$)과 8-heptadecene($C_{17:1}$)이 선량에 따라 불규칙적인 양상으로 확인되었

다. 즉, 분말제품인 경우 분유 및 비프분말 자체의 혼합물과 hydrocarbon의 spectrum이 겹쳐 정량분석에 문제가 있으므로 물리적 검지방법에 의한 분석이 필요할 것으로 사료되었다.

바. SPE cartridge 와 LC column에 의한 hydrocarbon류 분석은 식용유의 경우 분리 방법에 따른 정량값의 차이는 확인되지 않았으며 분말제품을 제외하고 육류 제품에 한하여 SPE cartridge를 이용한 방법이 시간, 용매절약에 효과적임을 확인하였으나 base line과 항산화제 등 SPE cartridge 자체의 오염 물질이 검출되어 충분한 conditioning이 필요할 것으로 사료되었다.

사. 감마선 및 전자선 조사된 시료에서 생성되는 hydrocarbon류를 비교 분석한 결과 감마선과 전자선 조사의 흡수선량에 따른 유사한 검출값을 보였으며, 감마선 및 전자선 조사시의 차이점은 발견할 수 없었다.

아. 저장기간에(3,6,12개월) 따른 SPE cartridge 와 LC column에 의한 hydrocarbon류 분석은 저장기간과 상관없이 동일한 경향으로 검출되어 hydrocarbon류는 저장기간에 영향을 받지 않는 것으로 확인되었다.

차. 각각 5kGy 와 10kGy로 조사된 지방함유 식품을 비 조사된 지방함유 식품에 10%를 혼합하여 가공을 하였을 때 생성된 hydrocarbon을 검출 할 수 있었다.

2. 물리적 검지방법에 의한 수출입 농산가공원료 및 제품의 조사 처리여부 판별

가. 열발광(thermoluminescence)분석에 의한 수출입 농식품(35종)의 판별 특성 시험에서 비조사시료는 300℃ 이후에서 매우 낮은 강도의 TL glow curve를 나타내었으나 1 kGy 이상의 감마선 조사시료는 150-250℃에서 높은 강도의 TL glow curve를 나타내었다. 결과의 신뢰도를 높이기 위하여, 측정된 시료를 재조사(re-irradiation) 후 다시 측정한 glow curve의 정상화에 의해 산출된 TL ratio는 비 조사시료 0.1 이하, 조사시료 0.1 이상을 각각 나타내어 조사여부를 명확하게 판별할 수 있었다. TL 판별마커의 확인시험에서 상온저장 1년 후에도 TL signal 강도와 TL ratio는 다소 감소하였으나 조사여부의 판별이 가능한 수준을 유지하였다.

나. 전자스핀공명(electron spin resonance, ESR)분석에서 건과, 당근, 호박, 시금치, 피스타치오, 호두, 대두, 고춧가루, 백삼등은 cellulose radical에 의한 signal을 나타내었고, 양배추, 건포도, 건망고, 복합조미식품, 즉석섭취식품, 분말수프류 등은 crystalline sugar 유래의 multi-component signal이 관찰되었으며 signal intensity는 조사선량에 매우 의존적이었다. 이상의 cellulose radical은 저장기간 8~9개월까지 관찰이 가능하였고, crystalline sugar radical은 저장기간 1년 후에도 검출이 가능하였다.

다. 광자극발광(photostimulated luminescence, PSL) 분석에서 시금치, 양배추, 대두, 팥, 완두, 강황, 밀, 건포도, 인삼농축액, 분말수프, 즉석조미식품, 액상소스 등은 비 조사시료는 700 photon counts(PCs) 이하의 negative 값을, 조사구는 5,000 PCs 이상의 positive 값을 나타내어 조사여부의 스크리닝이 가능하였다. 하지만 호박, 당근, 피스타치오, 호두, 고춧가루, 후추, 쌀, 표고버섯, 느타리버섯, 건망고 등의 농식품은 감마선 조사구에서 700~5,000 PCs(intermediate)를 나타내어 PSL의 적용가능성이 낮았다.

라. 농산가공원료의 산지 및 품종에 따른 조사여부 판별특성(TL, PSL)의 비교실험에서 발광강도를 제외하고는 서로 간에 유의적인 차이를 나타내지 않았으나 PSL, TL 및 ESR 분석방법은 조여여부 판별에 보편적인 이용이 가능함을 시사하였다. 또한 수삼의 연근에 따라 ESR signal을 측정할 결과, 재배기간이 길수록 cellulose signal intensity가 증가하는 것으로 나타나 cellulose 함량이 판별특성에 영향을 미치는 것으로 확인되었다.

마. 감마선 조사된 강황 분말을 비조사 시료와 서로 다른 비율(0.1~10%)로 혼합하여 PSL과 TL 방법의 분석한계를 비교하였다. PSL PCs 측정에서 1 kGy 조사된 시료는 혼합비율 0.5% 이하에서는 negative 값(<700)을, 0.5~9%에서는 intermediate 값(700~5,000)을 나타내었고 10%에서는 positive 값(>5,000)을 나타내었다. 그리고 10 kGy 조사시료는 0.1%에서 negative 값을, 그 이상의 혼합비율에서는 intermediate값과 positive 값을 각각 나타내었다. TL 분석에서는 혼합시료의 glow curve는 비조사구와 조사구 간에 명확한 차이를 보여 조사여부 판별이 가능하였으나, TL ratio는 모두 0.1 이하로 나타나 판별마커로서의 적용이 불가능하였다.

바. 감마선 조사된 조미식품원료 4종(쇠고기분말, 된장분말, 비유브로스, 대두분말)에 대하여 건조방법(분무건조, 진공건조)에 따라 판별마커의 변화를 모니터링 하였다. 건조 전 PSL 분석 결과, 조사구는 4,542~13,149,556 PCs였으나 건조 후에는 297~7,619,471 PCs 수준으로 판별값이 크게 감소하였다. 특히, 분무건조된 쇠고기분말과 대두분말은 5 및 10 kGy 조사구 모두 700이

하의 negative 값으로 나타나, 조사 후 분무건조 과정을 거치는 상기 조미식품원료는 PSL screening의 적용이 어려운 것으로 확인되었다. TL 분석결과, 5 및 10 kGy 조사된 시료에서는 건조 전후 모두 150~250°C 범위에서 glow curve가 측정되었으며, 비 조사 시료에서는 signal이 나타나지 않았다. 전반적으로 TL 및 PSL signal은 진공건조에 비해 분무건조 가공에 의해 판별마커의 감소가 크게 나타났다.

사. 조사된 마늘분말을 식품부재료와 혼합(0.5~3%), 가공(스팀살균, 85°C)하여 액상소스 2종(불고기양념, 쌈장)에 대한 TL 판별가능성을 검토하였다. 비조사 혼합가공시료는 280°C 이후에서 TL glow curve를 나타내었으며, 조사(1, 10 kGy) 후 혼합가공된 시료는 150~250°C 범위에서 glow curve가 나타나 조사여부 판별에는 영향을 주지 않았다. 그러나 TL ratio는 모두 0.1 이하의 낮은 값을 보여 적용이 불가하였다. 이 때 TL 발광강도는 분리된 무기질의 양에 따라 상이하게 나타나 조사선량 및 혼합비율에 따른 유의성은 관찰되지 않았다.

아. PSL, TL, ESR 분석방법을 이용하여 4종의 모델시료(고춧가루, 대두, 밀, 복합조미식품)에 대해 조사 후 1년의 상온 저장기간 동안 판별마커의 변화를 모니터링하고 흡수선량의 확인을 위한 예측 모델을 도출하였다. 도출된 예측모델을 바탕으로 임의의 선량으로 조사된 시료를 일정기간동안 저장하면서 검증한 결과, 오차범위 이내에서 흡수선량의 예측이 가능하였다.

3. 전자스핀공명분석(ESR)에 의한 방사선 조사 축산식품 판별

가. 유가공 및 육가공 제품과 다수의 원료들에 대한 최적 분석조건을 확립하여 ESR 특이 판별마커를 분석하였다.

나. 판별 가능한 명확한 스펙트럼을 나타내는 모든 시료에서 선량-응답곡선의 R²은 0.95이상의 선형성을 나타내었으며, 대략적인 선량 평가(Dose estimation)가 가능하였다.

다. 방사선원의 종류(감마선, 전자선)에 따른 ESR 스펙트럼(판별 마커)의 차이는 거의 없는 것으로 판단되며 선원에 따른 방사선 민감도는 시료에 따라 다른 것을 확인할 수 있었다.

라. 포도당, 유당, 조제분유는 1년 후에도 신호세기가 거의 변화지 않았지만 이유식과 전지분유는 저장기간에 따른 시그널 감소가 나타났다. 이러한 변화에도 불구하고 ESR법으로 약 42종의 축산물 시료에 대한 판별이 가능하였다.

바. 방사선 조사 후 가열 건조방식의 전처리는 시료의 radical 변형을 발생시킬 수 있으므로 판별 시 유의하여야 되는 요소(Factor)임을 알 수 있었다.

사. 식품 원료 중 결정형 당이나 합성 첨가물의 대부분은 비조사와 조사 시료간의 스펙트럼 차이가 명확하고 신호세기가 커서 판별이 용이하고 1 kGy 이하 선량에서도 판별이 가능하였다. 검지한계는 당류 0.1 kGy에서 이유식 0.2kGy였으며, 특히 판별마커가 있는 시료의 경우 1kGy 이하였다. 건조 과일이나 야채의 조사 시료들은 비조사 시료와 같은 g 값을 가지는 single line 스펙트럼이 많았으며 신호세기도 크지 않아 상대적인 검출한계 선량이 높게 나타났다.

아. 조제유류 완제품에 조사된 원료가 소량 함유되어있을 경우 실제 제품에서 대부분 원료의 함량이 5% 이상인 경우 판별이 가능하였으며, 결정형 당 원료의 경우 1% 함량에서도 판별이 가능하였다.

자. 육가공 완제품은 ESR 신호를 나타내지 않는 육류가 대부분을 차지하고 있어 ESR을 이용한 조사유무 판별은 어렵지만 그 대부분의 농산물 원료의 경우 판별이 가능하였다.

4. 수출입 농산가공원료 및 제품의 조사 처리여부 판별 기술 개발

가. 전자선 조사여부에 대한 빠른 확인시험법으로 PSL(photostimulated luminescence) 확인시험법을 적용하여 실험을 진행하였다. 총 12 종의 농산가공원료에 대한 분석 결과, 전자선을 조사하지 않은 양배추, 당근, 대두, 팥, 후추, 생강, 밀, 참깨, 들깨 및 표고버섯에서는 700 photon counts 값을 보여 비조사구로 판정이 되었고 전자선을 조사한 시료에서는 5000 photon counts 값 이상을 보여 조사구로 판정 가능하였으며, 전자선 조사선량의 증가에 비례하여 photon counts 값이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 단, 피스타치오와 호두는 1, 3, 5 kGy를 조사한 모든 시료에서 700 이상 5000 이하의 photon counts 값을 보여 PSL확인시험법의 적용이 어려울 것으로 판단된다.

나. 전자선 조사 농산가공원료의 물리적 판별마커 분석 및 D/B화를 위해 양배추, 당근, 피스타치오, 호두, 대두, 팥, 후추, 생강, 밀, 참깨 들깨, 표고버섯의 TL확인시험법을 실시하였다. 피스타치오를 제외한 모든 조사시료에서 150~250℃의 온도범위에서 1차 glow curve를 확인할

수 있었으며, 재조사(re-radiation, 1 kGy)를 통한 TL ratio (TL1/TL2)의 산출 결과에서 0.1 이상의 값을 나타내어 전자선 조사 시료로 판정할 수 있었다. 피스타치오를 제외한 모든 비조사 시료에서는 0.1 이하의 TL ratio를 나타내어 비조사구로 판정이 가능하였다. 따라서 양배추, 당근, 피스타치오, 호두, 대두, 팥, 후추, 생강, 밀, 참깨 들깨, 표고버섯의 조사 여부 판정에 TL 확인시험법을 적용할 수 있을 것으로 판단된다.

다. 전자선 조사 농산가공원료의 ESR 판별마커 분석 및 D/B화를 위해 동일 12종의 농산가공원료를 이용하여 ESR 확인시험법을 실시하였다. 비조사 시료와 조사 시료의 signal intensity의 증가폭에서 확연한 차이가 나타났으며, 전자선 조사선량이 증가함에 따라 signal intensity의 증가가 확인되었다. 양배추, 호두, 팥, 후추, 생강, 참깨, 들깨에서 polyphenol에서 유래된 것으로 추정되는 single line의 signal을 확인하였으나, 조사구와 비조사구의 intensity 차이만 있어 정확한 조사 판정을 내리기는 어려울 것으로 판단되었다. 당근과 밀에서 강도는 약하지만 결정형 당 유래의 signal을, 피스타치오에서는 cellulose 유래의 triplet line의 signal이 관찰되어 조사 판정이 가능하였다.

라. 농산가공(제)품에서 PSL 확인시험법을 실시한 결과, 전자선이 조사되지 않은 건포도, 고추분말, 스프에서는 700 이하의 photon counts 값을 나타내었으며 조사된 시료에서는 5000 이상의 photon counts 값을 나타내어 조사 판정이 가능하였다. 그러나 복합조미료의 경우 비조사구에서 700 이상 5000 이하의 의심시료(intermediate) 값을 나타내어 PSL 확인시험법의 적용이 어려울 것을 판단된다. TL 확인시험법을 실시한 결과 모든 비조사 시료에서 0.1 이하의 TL ratio를 나타냈으며, 모든 조사 시료에서 0.1 이상의 TL ratio를 나타냈다. 또한 모든 조사 시료에서 150~250℃의 온도범위에서 1차 glow curve를 나타내어 조사된 것으로 판정할 수 있었다. ESR 확인시험을 실시한 결과, 비조사 시료와 조사 시료에서 signal intensity의 증가폭에서 확연한 차이가 나타났으며 전자선 조사선량의 증가에 비례하여 signal intensity가 증가되는 것을 확인하였다. 건포도에서는 결정형 당에서 유래된 다성분 (multi-component) signal이, 고추분말에서는 cellulose 유래의 triplet line의 signal이, 스프와 복합조미료에서는 결정형 당 유래의 signal이 확인되어 조사 판정이 가능하였다.

마. 감마선, 전자선 조사된 고지방 함유 농산가공원료인 호두, 대두, 참깨에 화학적 확인시험법인 hydrocarbon류 분석을 실시하였다. 조사 판별 마커인 1,7-hexadecadiene과 8-heptadecene이 확인되었으며 모두 조사선량이 증가함에 따라 비례적으로 증가하였다. 또한 비조사 시료에서는 판별 마커가 생성되지 않아 GC/MS 확인시험법이 호두, 대두, 참깨 같은 고지방 농산가

공원료의 조사 판별에 적용 가능하였다.

바. 당근, 호두, 대두, 고추분말, 밀, 참깨, 복합조미료의 0, 6, 12개월의 저장기간에 따른 물리적, 화학적 확인시험법을 실시하였다. PSL 확인시험법에서는 저장기간에 따라 photon counts 값이 전반적으로 감소하는 경향을 나타내었으며, 대두, 밀, 참깨, 복합조미료는 12개월 이후에도 조사 판별이 가능하였다. 당근, 호두, 고추분말, 밀에서는 photon counts 값이 5000 이하를 나타내어 PSL 확인시험법의 적용이 어려울 것으로 판단된다. TL 확인시험법에서는 호두와 대두를 제외한 모든 조사 시료에서 12개월의 저장기간 후에도 0.1 이상의 TL ratio를 나타내어 조사 판정이 가능하였다. ESR 확인시험법에서는 전자선 조사에 따른 cellulose 유래의 triplet 형태의 signal을 나타낸 고추분말과 결정형 당 유래의 다성분 signal을 나타낸 복합조미료를 제외한 다른 시료에 적용이 힘든 것으로 판단된다. 호두, 대두, 참깨의 저장 기간에 따른 hydrocarbon 분석 결과 저장기간에 따라 판별 마커인 1,7-hexadecadiene과 8-heptadecene의 검출량의 차이는 있으나 조사 판정은 가능한 것으로 나타났다.

사. 전자선 조사된 조미쇠고기분말, 된장분말, 구운마늘시즈닝의 건조방법(분무건조, 진공건조)에 따른 판별마커의 변화를 분석하였다. PSL 확인시험법 적용 결과, 건조 처리를 함으로써 photon counts 값이 감소하는 것을 확인하였다. 특히, 조사 후 분무건조된 조미쇠고기분말과 된장분말은 700 이하의 photon counts 값을 나타내어 PSL 확인시험법의 적용이 어려울 것으로 판단된다. TL 확인시험법 적용 결과, 조사된 시료에서는 건조처리에 따른 intensity 감소가 있었으나 모두 150~250°C 전후에서 특유의 glow curve가 측정되었으며, 비조사 시료에서는 측정되지 않아 전자선 조사 판정이 가능하였다.

아. 전자선 조사된 마늘분말을 식품 부재료와 혼합(0.5~5%), 가공(스팀살균, 85°C)한 소스류(불고기양념), 장류(쌈장)의 TL 확인시험법의 적용가능성을 검토하였다. 조사 시료에서는 150~250°C 전후에서 glow curve가 측정되었으며, 비조사 시료에서는 측정되지 않아 전자선 조사 판정이 가능하였다. 그러나 TL ratio는 모든 시료에서 0.1 이하의 값을 나타내어, 전자선 조사 처리된 혼합시료의 경우 TL glow curve 형태로만 전자선 조사 판정이 가능하였다.

5. 열발광법(TL) 및 광여기발광법(PSL)을 이용한 방사선조사 축산식품의 판별

가. 축산 유가공 완제품인 조제분유, 전지분유, 이유식 3개 제품과 전지분유 및 이유식 원재료 28종을 대상으로 물리적 검지방법인 열형광(thermoluminescence, TL), 광자극발광

(photostimulated luminescence, PSL)시험법의 적용가능성을 검토하였다. 시험결과 조제분유 완제품·조제분유 원재료 13종, 이유식 원재료 16개 중 4종은 가공공정을 통해 물리적 분석방법의 기초가 되는 미네랄(mineral)이 소실되는 것으로 추정됨에 따라 TL과 PSL을 이용한 방사선(감마선, 전자선)조사 여부 판별이 용이하지 않은 것으로 나타난 반면, 이유식(완제품)·전지분유(완제품)·이유식 원재료 16개 중 12종은 감마선 및 전자선을 조사한 경우 검지가 가능한 것으로 확인되었다.

나. TL 및 PSL을 통해 판별이 가능한 영유아 축산식품인 2개 완제품(이유식·전지분유)과 12개 원재료 성분은 선량(감마선 및 전자선)이 증가(1, 3, 5, 7kGy)할수록 글로우 곡선(glow curve) 및 광발광 수치(Photon count value)가 증가하는 것이 확인됨에 따라 이들 제품군은 정성(qualitative)분석뿐만 아니라 일정부분 정량(quantitative)분석도 가능한 것으로 나타났다. 수출입 식품은 유통·운반·저장기간이 상당함을 감안하여 감마선·전자선 조사된 시료를 상온·암실조건하에서 저장하며 3, 6, 9, 12개월 마다 저장시험을 실시한 결과 저장기간별로 결과값의 유의적인 차이를 나타내지 않았고 1년 이후에도 검출이 가능함을 확인할 수 있었다.

다. 이유식 원재료 중 물리적 검지방법을 통한 개별시험을 통해 판별이 가능한 것으로 확인된 원재료들을 실제 완제품 생산 배합비율에 따라 3개의 그룹으로 분류한 뒤 해당 원재료를 혼합한 시료를 감마선과 전자선으로 조사하고 배합 비에 따라 완제품 시제품을 만든 후 검출한계 확인시험을 실시하였다. 그 결과 PSL을 통한 분석은 불가능하였으나 TL을 활용하는 경우 검출한계 3%까지 방사선 조사된 원료가 혼합된 완제품에 대한 검지가 가능함을 확인할 수 있었다.

라. 대표적 축산가공식품인 소세지, 육포 제품과 소세지 및 육포 원재료 28종을 대상으로 물리적 검지방법인 열형광(TL), 광자극발광(PSL) 시험법의 적용가능성을 검토하였다. 시험결과 소세지 원재료 15개 중 9종, 육포 원재료 12개 중 4종은 가공공정을 통해 물리적 분석방법의 기초가 되는 미네랄(mineral)이 소실되는 것으로 추정됨에 따라 TL과 PSL을 이용한 방사선(감마선, 전자선)조사 여부 판별이 용이하지 않은 것으로 나타난 반면, 소세지·육포 완제품과 소세지 원재료 15개 중 6종, 육포 원재료 12개 중 8종은 감마선 및 전자선을 조사한 경우 검지가 가능한 것으로 확인되었다.

마. TL 및 PSL을 통해 판별이 가능한 대표적 축산 가공식품 2개 완제품(소세지·육포)과 14개 원재료 성분은 선량(감마선 및 전자선)이 증가(1, 3, 5, 7kGy)할수록 글로우 곡선(glow

curve) 및 광발광 수치(Photon count value)가 증가하는 것이 확인됨에 따라 이들 제품군은 정성(qualitative)분석뿐만 아니라 일정부분 정량(quantitative)분석도 가능한 것으로 나타났다. 수출입 식품은 유통·운반·저장기간이 상당함을 감안하여 감마선·전자선 조사된 시료를 상온·암실조건하에서 저장하며 3, 6, 9, 12개월 마다 저장시험을 실시한 결과 저장기간별로 결과값의 유의적인 차이를 나타내지 않았고 1년 이후에도 검출이 가능함을 확인할 수 있었다.

바. 본 과제 협력업체로 참여하고 있는 축산가공업체에서 생산·판매하는 소세지 제품에 대한 품목제조신청서를 입수하여 배합비가 높은 1개 원재료(복합조미식품, 배합비: 약 3.5%)를 선정하고 해당 식품유형의 허가 선량인 10K Gy(감마선)로 방사선 조사하였다. 감마선 조사된 해당 원재료만 함량(0.5%, 1%, 2%, 3.5%, 5%)을 달리하여 과제 협력 축산가공업체에서 일반제품 생산과 동일한 공정으로 시제품(150g, 완제품)을 제작하여 TL 분석상의 검출한계를 확인하였다. 시험결과 방사선 조사된 1개 원재료 성분이 5%, 3.5%, 2%, 1% 배합비까지 포함된 제품은 TL을 통해 방사선조사 여부를 확인 가능하였고 포함된 함량에 따라 결과 값 수치도 정량적으로 증가함을 알 수 있었다. 방사선 조사된 원재료가 1% 포함된 제품에 대한 반복실험 결과 재현성이 떨어지는 경우도 있었으나 시료의 양을 300g(시제품 2개)까지 늘리는 경우 재현성 있는 결과를 얻을 수 있었다.

V. 연구 성과 및 성과활용 계획

1. 연구 성과

논 문		학술회의발표	교육	심포지움 구두 발표	합계
SCI	비 SCI	19	3	7	47
9	9				

2. 교육 성과

교육 내용(목표)	수행 대상
○ 방사선조사식품 검지교육 지원	○ 민간기업 대상 교육실시 - 경희식품, 그린피아기술, 남양유업, 농심, 매일유업, 엠에스씨, 풀무원건강생활, 복천식품 등 8개회사 (22명)
○ 방사선조사식품 검지교육 지원	○ 공공기관 대상 교육실시 - 국립농산물품질관리원, 식품의약품안전평가원, 식품의약품안전청 및 각 지방청, 한국식품연구원, 한국기능식품연구원, 한국분석기술연구원 - 18명
○ 방사선이용 산업 전문인력양성 교육 지원	○ RFT산업 활성화를 위한 정기 교육 - 방사선산업의 타산업 응용분야의 기초 지식 및 기반 기술 이론 교육 (27시간, 90명)

4. 성과활용계획

- 다소비 수출입 축산 식품 및 농식품의 조사처리에 따른 물리적(PSL, TL, ESR), 화학적(GC/MS) 판별마커의 DB화
- 방사선 조사원료의 가공조건(분말화/혼합비율/건조조건/살균처리)에 따른 판별마커 모니터링 및 최적 판별마커 설정
- 저장기간에 따른 마커안정성 확인 및 흡수선량예측을 위한 모델 선정
- 수입 미지시료들의 조사여부 판별관리에서 현행 물리적 확인시험법의 적용성 제고에 활용
- 방사선 처리 농식품의 저장 중 판별마커설정
- 확립된 판별방법을 활용한 방사선 조사식품의 물리적 및 화학적 판별마커 분석기술 교육
- 방사선 조사 농식품의 조사여부 판별기술의 inter-laboratory 검증
- 연구결과의 국내외 학술지 게재로써 판별분석자료 과학적 근거자료로 활용
- 기 수행된 농식품의 결과를 바탕으로 현행 확인시험법의 적용품목확대 건의
- 국가 방사선조사식품 표시제 자료로서 활용

SUMMARY

I. Project Title

Development of Detection Methods for Irradiated Agricultural Products

II. Objectives and Importance of the Project

The purpose of this study is to identify the applicability of the investigation-related confirmation test method of imports and exports agricultural food of "the confirmation test method of the investigation food" implemented in connection with the irradiation of the food by Food and Drug Administration.

Also, it is to suggest a discrimination method of radiation or not in the raw material of the agricultural food or processed food. The radiation examination of food has done for 56 country 230 item. Thus, the detection administration is thoroughly required for the competitive power guarantee of the industry in connection with the home country protection and the practicalization promotion of the related technology. Furthermore, the system development for the safety assurance of the irradiated food and quality assurance are urgent for the improvement of quality competitiveness about the export-import product while the international trade increases.

III. Contents and Scope of the Project

Section 1. Radiation examination and discrimination technology development of livestock products by chemical detecting method

The item of 14 kinds of food containing fat was selected for the legal application of the

confirmation test method of the irradiated food among imports and exports agricultural food, and the radiation or not was determined by the chemical method. Also, the change and generation of hydrocarbons and 2-alkylcyclobutane of the lipidtemns was identified during the storage period, and the characteristic of the change and investigation absorbed dose was predicted in the radiation of the agricultural food. Thus, the radiation discrimination acceptance and rejection was confirmed and tried to the field applicability to be enhanced through the interlaboratory with the industry.

1. Development of rapid judgement technique, absorbed dose assessment and investigation processed or not of imports and exports livestock processed raw material and processing products
2. Discrimination marker setting of agricultural food raw material and processing products for radiation processing or not by chemical detecting method
3. Identification of discrimination marker characteristic (change) of livestock processed raw material during storage period
4. Establishment of discriminant technique of agricultural products raw material by irradiation dose and processing products during the storage period

Section 2. Development of Detection Methods for Irradiated Agricultural Materials and Products

To improve the application and accuracy of irradiated food detection methods, discriminating characteristics of physical detection methods (PSL, TL, ESR) for about 40 different kinds of frequently used agricultural products were monitored during the storage period. In addition, evaluation of photoluminescence and radiation specific free-radical concentration in irradiated agricultural food was made to predict irradiated doses. Reliability and secured applicability of the detection methods were tested by inter-laboratory study in collaboration with food industry. To serve purpose following points were taken in deep considerations;

1. Physical detection marker analysis and making database to facilitate import/export of gamma-irradiated agricultural raw materials
2. Identification and building database of luminescence characteristics and ESR signal properties by origin and varieties of agricultural raw materials.
3. Identification and building database of physical detection markers for agricultural raw materials (products) irradiated by γ -ray.
4. Monitoring the detection markers in irradiated agricultural raw materials subjected to different processing types (mixing, drying, sterilization).
5. Developing irradiated dose evaluation method for agricultural raw materials and products, irradiated by e-beam/ γ -ray during the storage time.

Section 3. Distinguishing Techniques on the Irradiated food of Agricultural Foods by Electron Spin Resonance(ESR)

1. Development of rapid distinguishing techniques for the irradiation treatment of exported and imported livestock products
2. Development of estimation techniques for the absorbed doses of imported livestock products
3. Establishment of distinguishing techniques for storage period
4. Analysis of specific marker of irradiated food of export and imported livestock products

Section 4. Development of Detection Methods for E-beam Irradiated Agricultural Materials and Products

At present, irradiation method permitted in Korea is γ -ray(CO-60). It has the advantage that it can be used for completely packaged or bulk products by high transmittance. The faults of it are that it takes a long time and it has problem for consumer's acceptance. In comparison, E-beam has advantages of short irradiation time and accuracy. It also has weakness of low transmittance. At

present, γ -irradiation is only permitted in Korea, but both γ -irradiation and E-beam are permitted in America and Europe, etc.

To activate of E-beam irradiation methods, the study of physical identification methods (PSL, TL, ESR) and chemical identification method (GC/MS) are done using irradiated thirty agricultural materials and products by E-beam. And the change of identification marker according to the storage and industrial processing are done using several selected samples.

1. Physical identification marker analysis and making database of E-beam irradiated agricultural materials
2. Physical identification marker analysis and making database of E-beam irradiated agricultural products
3. Chemical identification marker analysis and making database of irradiated agricultural materials
4. Physical and chemical identification marker analysis and making database of E-beam irradiated agricultural materials according to storage time.
5. Physical identification marker analysis and making database of E-beam irradiated agricultural materials subjected to different processing types(drying, sterilization)

Section 5. Development of Detection Methods for irradiated livestock food using TL and PSL

Our research was focused on finding optical methods, in order to detecting irradiation of raw material and finished products of baby food, dried whole milk, formulated milk powder, sausage and dried meat products. Determination of detection limit was measured with finished products which contain fixed ratio of irradiated raw materials; therefore radiation can be detected and can be easily applied at the quality control of the production line.

1. Physical detection marker analysis and making database to facilitate import/export of gamma and electron beam irradiated raw ingredients and finished products of baby food, dried whole milk and formulated milk powder.

2. Identification of gamma and electron beam irradiated raw material and finished products of baby food, dried whole milk and formulated milk powder during the storage time
3. Study in detection of limits accordance to ratio of raw ingredient of baby food.
4. Physical detection marker analysis and making database to facilitate import/export of gamma and electron beam irradiated raw ingredients and finished products of sausages and dried meat.
5. Identification of gamma and electron beam irradiated raw material and finished products of sausages and dried meat during the storage time.
6. Study in detection of limits accordance to ratio of raw ingredient of sausages.

IV. Results of the Project and their Applications

***Section 1.* Development of livestock products irradiation judgement technique by chemical detecting method**

- A. It emitted electron beam for the irradiation or not discrimination of imports and exports livestock products in the sample with the gamma-ray and the unload discrimination characteristic was confirmed.
- B. The chicken, pork, beef, dry whole milk, modified milk powder, baby food, cooking oil, beef powder S(beef jerky), beef powder D(ham), natural cheese, process cheese, and fat of the vienna sausage were extracted and it separated to SPE cartridge and the separated hydrocarbons were analyze by GC/MS.
- C. In the saturated hydrocarbon including the pentadecane, heptadecane, and etc, since it could be detected from the pollution of the solvent, it was 1-tetradecene and derived from the palmitic acid 17-hexadecadiene, derived from the oleic acid 1-heptadecene suitable for the irradiation or not discrimination for the marker.

- D. In the chicken, pork, beef, cooking oil, natural cheese, process cheese, and vienna sausage, it was confirmed and that hydrocarbons increased due to the significance the radiation and electron beam inspection discrimination yes or no was possible.
- E. 17-hexadecadiene and 8-heptadecene was confirmed as the irregular aspect in the sample which is irradiated in the dry whole milk, modified milk powder, baby food, and beef powder S and beef powder D according to the dose.
- F. That is, in case of being the powder product, it was considered that analysis by the physical detecting method was needed since the spectrum of the mixture of the powdered milk and beef powder itself and hydrocarbon overlapped and the analysis by the sim mode was difficult and the problem was in the positive quantity.
- G. As to the hydrocarbons analysis by SPE cartridge and LC column, in the case of the cooking oil, the difference of the value of fixed quantity according to the separation method was not confirmed and was determined that method using SPE cartridge for the meat product excluding the powder product confirmed the effectiveness for the hour and solvent saving but the contaminant of SPE cartridge itself including the base line and antioxidant, and etc. was detected and the Instrumental analysis by SIM mode was needed.
- H. The detection value which is similar that it gathers in the absorbed dose of the result of comparing and analyze the hydrocarbons generated in the gamma-ray and test piece which electron beam is examined gamma-ray and electron beam inspection was displayed. And it emitted electron beam the gamma-ray and difference could not be discovered.
- I. When the hydrocarbon type analysis by SPE it follows in the storage periods (3,6,12 months) cartridge and which LC column was detected as the same tendency irrelative of the storage period and the hydrocarbons were confirmed not to be influenced by the storage period.

J. When mixing 10% in the food containing fat which the ratio is the food containing fat irradiated as 5kGy and 10kGy irradiated and processing, the generated hydrocarbon could be detected.

Section 2. Development of Detection Methods for Irradiated Agricultural Materials and Products

A. Thirty five food items were subjected to discriminate as irradiated or not by Thermoluminescence (TL) methods, to facilitate import/export of agricultural food. All un-irradiated samples showed low intensity TL glow curve after 300°C, but samples, irradiated by γ -ray over 1 kGy showed high intensity of TL glow curve in 150-250°C range. To increase the accuracy & reliability, TL ratio(TL1/TL2) was used. All un-irradiated samples gave TL ratio less than 0.1 whereas all irradiated were over 0.1, therefore clear discrimination was possible. Intensity and TL ratio decreased with storage time; however identification was still possible over studied storage period.

B. In Electron Spin Resonance (ESR) analysis, dried spring onion(*Allium fistulosum*), carrot, pumpkin, lettuce, pistachio, walnut, soybean, pepper powder, and white ginseng showed signals corresponding to cellulose radical, whereas cabbage, raisin, dried mango, complex seasoning, instant food, and soup powder showed multi-component signal corresponding to crystalline sugar. Intensities of these signals were dependent on irradiation doses. Cellulose radical was possible to detect during 8-9 months and crystalline sugar radical was possible to detect even after 1 year.

C. Using Photostimulated luminescence (PSL) analysis, screening was possible for lettuce, cabbage, soybean, red bean, pea, curcuma, wheat, raisin, ginseng concentrate, soup powder, instant seasoning, and liquid sauce showed un-irradiated samples under 700 photon counts (PCs) the negative value. However, irradiated samples showed PCs over 5,000 the positive value. But pumpkin, carrot, pistachio, walnut, pepper powder, pepper, rice, shiitake mushroom, oyster

mushroom, dried mango showed PCs results in intermediated range (700-5,000) showing inability of PSL method to screen these samples properly.

- D. In comparison, based upon origin and varieties of agricultural raw materials, no specific discrimination characteristics were found for TL & PSL method with exception of luminescence intensity. It represents PSL, TL and ESR methods have wide application regardless of origin and varieties. In result of ESR analysis, intensity of cellulose signal in fresh irradiated ginseng increased with the growing period showing importance of cellulose for ESR analysis.
- E. PSL and TL analysis were employed to test the presence of γ -ray irradiated sample in different mixing ratios (0.1%~10% irradiated sample in non irradiated one). PSL result of 1 kGy irradiated samples showed negative value when mixed at the rate of under 0.5%, intermediate at 0.5~9%. 10 kGy irradiated samples showed negative value at 0.1% mixing and intermediate, positive values at over 0.1%. TL analysis gave TL ratio for the all mixed samples under 0.1, but glow curve showed clear difference between irradiated and un-irradiated samples.
- F. Effect of drying conditions (spray drying, vacuum drying) was also monitored for 4 different kinds of irradiated seasoned food ingredients (beef powder, soybean paste powder, broth seasoning, & soybean powder). In PSL analysis, photon counts of irradiated samples before drying were 4542~13149556 PCs, but after drying greatly decreased to 297~7619471 PCs. Especially PSL result of 5 & 10 kGy irradiated spray dried beef and soybean powder showed negative value, showing inability of PSL method to screen these samples. TL analysis, before and after drying, of 5 and 10 kGy irradiated samples gave glow curve between 150~250°C range. Like PSL results, TL intensities of spray dried samples were also less than that of vacuum dried samples, showing potential decreasing effect of spray drying on luminescence characteristics.
- G. Irradiated garlic powder, mixed in ratio of 0.5~3% with food ingredient and processed (steam sterilized, 85°C), was investigated for 2 different kinds of liquid sauces (bul-gogi, ssam-jang). In

result, shape of glow curve (in range of 150~250°C for irradiated & after 280°C for un-irradiated), was only way to evaluate the possible treatment because all TL ratio were under 0.1. The luminescence intensity appeared differently for different sample depending upon the amount of contaminated minerals, so difference caused by dose and mixing ratio were not clear.

Section 3. Distinguishing Techniques on the Irradiated food of Agricultural Foods by Electron Spin Resonance(ESR)

- A. Establishment of most suitable condition for the milk and meat products & Analysis of the specific marker
- B. R^2 value was more than 0.95, dose estimation could be applied by regression analysis.
- C. There was not differences in the ESR spectrum according to the radiation source between the Gamma-ray and electron beam
- D. The ESR signal of Glucose, lactose and infant formula were not greatly changed in the storage period, on the other hand, weaning food and whole milk powder were decreased. Forty-two kinds of the seventy-nine tested livestock products could be distinguished by the ESR method although this changes.
- E. Heating method for sample dry could induce radical change of sample, therefore frozen drying method was best for the pre-treatment.
- F. Most of crystallized glucose and synthetic additives were easily distinguished between non-irradiated samples and irradiated samples in the low dose less than 1 kGy.

- G. Most samples were could be distinguished in the conditions of ingredient contents more than 5~10%, exception for the case of crystallized glucose in the 1%.
- H. Most final meat products couldn't be distinguished by ESR signal, but the most agricultural ingredients could be.

Section 4. Development of Detection Methods for E-beam Irradiated Agricultural Materials and Products

- A. An investigation is done by PSL that is rapid screening methods for determining of whether E-beam irradiated or not, and is reported as a standard method for spice and dried vegetable. The analysis on 12 food items showed that photon counts for none-irradiated samples such as cabbage, carrot, soybean, a red-bean, black pepper, ginger, wheat, sesame, perilla and shiitake mushroom indicated under 700, but those for irradiated samples showed over 5000 that means a positive value. The photon counts are increased in a irradiation dose-dependent manner. But, pistachio and walnut showed intermediated value (700-5000 photon counts) regardless of irradiation, so PSL can't be applicable to those.
- B. To analysis and make database for physical identification marker of E-beam irradiated agricultural raw materials, TL method was done using cabbage, carrot, pistachio, walnut, soybean, a red-bean, black pepper, ginger, wheat, sesame, perilla and shiitake mushroom. Except pistachio, all irradiated samples showed the first TL glow curve in a range of 150~250°C and showed TL ratio (TL1/TL2) over 0.1. Therefore, all irradiated samples were discriminated whether irradiated or not by TL method except pistachio.
- C. To analysis and make database for ESR identification marker of E-beam irradiated agricultural raw materials, ESR method was done using same twelve agricultural items. Signal intensity showed significant increasing levels in irradiated samples by comparison with non-irradiated those, and increased in a irradiation dose-dependent manner. Signal of single line that was

estimated for polyphenol was detected in cabbage, walnut, adzuki bean, black pepper, ginger, sesame, and perilla regardless of irradiation. That signal was increased in irradiated sample, but it also existed a little bit in non-irradiated sample. Therefore, those samples can't be discriminated whether irradiated or not by ESR. Signal derived from crystalline sugar was detected in carrot and wheat, and signal of triplet line derived from cellulose was detected in pistachio. Therefore carrot, wheat, and pistachio can be discriminated whether irradiated or not by ESR.

D. When the agricultural products were analysed by PSL method, the photon counts showed under 700 in non-irradiated raisin, red pepper powder and soup, and showed over 5000 in irradiated samples. Therefore, those can be discriminated whether irradiated or not by PSL. However, non-irradiated instant seasoning showed intermediated value (700-5000 photon counts).

E. Four agriculture products were subjected to distinguish whether irradiated or not by TL methods. All irradiated samples showed TL glow curve in a range 150~250°C and TL ratio (TL1/TL2) is over 0.1. All non-irradiated samples showed under 0.1 of TL ratio. Therefore those can be discriminated whether irradiated or not by TL.

F. Four agriculture products were subjected to distinguish whether irradiated or not by electron spin resonance (ESR) analysis. Signal intensity showed significant increasing levels in irradiated samples by comparison with non-irradiated those, and increased in a irradiation dose-dependent manner. Multi-component signal derived from crystalline sugar was detected in irradiated raisin, and signal of triplet line derived from cellulose was detected in irradiated red pepper powder, and signal derived from crystalline sugar was detected in irradiated instant seasoning. All samples can be discriminated whether irradiated or not by ESR.

G. The chemical identification (hydrocarbon analysis, GC/MS) method was done using high fat-agricultural materials such as walnut, soybean, and sesame. In all irradiated by E-beam and γ -ray, 1,7-hexadecadiene and 8-heptadecene that are markers for irradiation were detected and

increased in a irradiation dose-dependent manner. Those marker were not detected in non-irradiated samples. Therefore, those can be discriminated whether irradiated or not by GC/MS.

H. Physical and Chemical methods were done using carrot, walnut, soybean, red pepper powder, wheat, sesame, and instant seasoning according to storage time(0, 6, 12 month). In PSL method, the photon counts were decreased in a time-dependent manner. In the case of soybean, wheat(3, 5 kGy), sesame, and instant seasoning, PSL method can be used for irradiation detection after 12 month storage time, but in the case of carrot, walnut, pepper powder, and wheat(1 kGy), PSL method cannot be used. In all irradiated samples except walnut and soybean, TL ratio showed over 0.1. Therefore those can be used for irradiation detection after 12 month by TL. In the case of pepper powder and instant seasoning, signal derived from cellulose and crystalline sugar respectively detected in ESR method after 12 month. Therefore, those can be used for irradiation detection after 12 month by ESR. Walnut, soybean, and sesame can be used for irradiation detection after 12 month by GC/MS due to detection of 1,7-hexadecadiene and 8-heptadecene.

I. PSL and TL methods were done using E-beam irradiated beef powder, soybean paste powder, and roasted garlic seasoning according to drying conditions(spray and vacuum drying). In PSL method, the photon counts were decreased by drying treatment. Especially, in the case of spray dried beef powder and soybean paste powder, the photon counts showed under 700. In TL method, all irradiated samples can be used for irradiation detection regardless of drying conditions.

J. To discriminate the irradiated garlic powder in mixed(0.5~5.0%) products(bul-gogi, SSam-jang), TL method was used. Before analysis, the mixed products were sterilized by steam(85°C). In both mixed products containing irradiated garlic powder, glow curve was detected in a range of 150~250°C. In the case of non-irradiated garlic powder, glow curve wasn't detected. Though TL

ratio showed under 0.1 in all samples, mixed products containing irradiated ingredient can be used for irradiation detection by TL method according to TL glow curve.

Section 5. Development of Detection Methods for irradiated livestock food using TL and PSL

- A. 28 Items including raw ingredients and finished products of baby food, dried whole milk and formulated milk powder had been studied for possibility of applying methods of thermoluminescence, TL, and photostimulated luminescence, PSL. As a result, 13 raw ingredients of dried whole milk and formulated milk powder, and 4 out of 16 baby foods are suspected to lose mineral during the testing process. Therefore, using TL and PSL testing methods are not adequate for these tests. However, 12 out of 16 raw ingredients of baby food and finished products of dried whole milk can be detected with TL, PSL method.
- B. Those materials which can be detected with TL and PSL methods (12 ingredients of baby food and 2 finished products of baby food and dried whole milk) can be analyzed both qualitatively and quantitatively since radiation level and photon count value are proportional to each other as photon count value increase in segment of 1, 3, 5, 7kGy. Import/export food are considered to have long period of logistic time. In order to simulate this in the lab, test samples are stored in period of 3, 6, 9, 12 months. As a result, there were no significant change in reading, and radiation can be read even after period of 1 year.
- C. Among raw ingredient of individual test of physical testing, 3 groups of test sample have made in different ratio of mix according to product recipe. These samples were irradiated with gamma ray and electron beam, and detection limit tests were performed. As a result PSL analysis were not possible, however, TL test could detect up to 3% of limit detection of irradiated material among the finished products.

- D. 28 ingredients consisting finished products of sausage and dried meats and processed sausages and dried meat were tested for possibility of applying TL, and PSL tests. As a result, 9 out of 15 sausage ingredients and 4 out of 12 ingredients of dried meat loses mineral during the processing process. Therefore, these items are inadequate for TL, PSL test. However, 6 out of 15 ingredients of sausage products, 8 out of 12 of dried meat products can be tested with Gamma ray and electron beam irradiation.
- E. Those processed food which can be detected with TL, PSL methods (2 meat products - sausage and dried meat and 14 ingredients) can be analyzed both qualitatively and quantitatively, since radiation level and photon count value are proportional to each other as photon count value increase in segment of 1, 3, 5, 7kGy. Import/export food are considered to have long period of logistic time to reach consumer. In order to simulate this in the lab, test samples are stored in period of 3, 6, 9, 12 months. As a result, there were no significant change in reading, and radiation can be read even after period of 1 year.
- F. Bill of ingredients of the certain sausage products were obtained from project cooperating companies. Among these ingredients, high ratio ingredient sample was selected (Mixed Seasoned Food, About 3.5%) and tested with maximum irradiation level of Gamma ray permitted in Korea (10KGy). The content of testing ingredient was varied in percentage of 0.5%, 1%, 2%, 3.5% and 5%. Also these testing sample products were manufactured in actual plant to be made identical to the actual product (150g). As a result, TL test can check the irradiation and value can increase proportion to content of the 1 item of testing ingredients varied from 5%, 3, 5%, 2%, and 1%. In case of 1% content, sometimes 150g of sample could not obtain the repetitive results, however in case of 300g sample, repetitive test result could be obtained.

Contents

Document of submission

Summary (Korean)

Summary(Engglish)

I . Outlines of the Research

- 1. Necessity and objective of research and development**
- 2. Scpe and method of research**

II . Current Situation of Domestic and Overseas Related Technology

- 1. Current Situation and Problem of Domestic and Overseas Related Technology**
 - 1). Current situation of domestic and overseas related technology**
 - 2). Problem of current method and further research**
- 2. Future Prospects**

III . Content and result of research and development

IV . Goal Accomplishment and Subsequent Contributions

V . R&D Achivement and Application Plan of the Results

VI . Overseas Information on Science and Technology during the Project Years

VII . References

목 차

제 출 문	1
요 약 문	2
SUMMARY	15
제 1 장 총괄 연구개발과제의 개요	31
1. 연구개발의 목표 및 연구개발 수행내용	31
2. 연구범위 및 연구수행 방법	36
제 2 장 국내·외 기술 개발 현황	38
제 1 절 국내·외 관련 기술의 현황과 문제점	38
1. 국내외 관련기술의 현황	38
2. 현행 방법의 문제점과 나아가야 할 방향	44
제 2 절 앞으로의 전망	45
제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과	48
제 4 장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도	49
제 5 장 연구개발 성과 및 성과활용 계획	53
제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보	64
제 7 장 참고문헌	66

제 1 장 총괄 연구개발과제의 개요

제 1 절 총괄연구 개발의 목표 및 필요성

1. 연구개발의 목표 및 연구개발 수행내용

구분 (연도)	세부과제명	세부연구목표 및 필요성	연구개발 수행내용
1차 연도 (2009)	화학적 검지방법에 의한 축산식품 방사선 조사 판별기술	<ul style="list-style-type: none"> 수출입 축산가공원료 및 가공품의 조사처리여부 신속판별기술 및 흡수선량 평가기술 개발 	<ul style="list-style-type: none"> 지방분해산물류 분석 최적 조건 및 기기분석 수립 감마선 조사된 축산가공원료의 품종별 화학적 검지마커 분석 및 D/B화 방사선조사 선량 증감에 따른 hydrocarbon류 변화 비교 분석
		<ul style="list-style-type: none"> 축산품가공품 원료의 저장기간 중 판별 마커의 특성(변화) 확인 	<ul style="list-style-type: none"> 감마선 처리 축산가공원료 및 가공품의 저장 중 판별마커 기술개발 고지방 식품의 저장 기간별 hydrocarbon류 분석 시험
		<ul style="list-style-type: none"> 현장적용 기술제공 및 교육 	<ul style="list-style-type: none"> 관련 업계 연구결과 제공 및 현장기술 지도(세미나 참석)
	수출입 농산가공원료 및 제품의 조사 처리여부 판별기술 개발	<ul style="list-style-type: none"> 수출입 농산가공원료 및 가공품의 조사처리 여부 신속 판별기술 개발 	<ul style="list-style-type: none"> 농산가공원료 및 가공품의 물리적 검지마커 (PSL, TL, ESR) 분석 및 D/B화 농산가공원료 품종에 따른 marker 무기질 및 ESR signal 특성 확인 및 D/B화 감마선 처리 농산가공원료의 판별 마커 설정
		<ul style="list-style-type: none"> 수출입 농산가공품의 조사처리여부 신속판별기술 개발 	<ul style="list-style-type: none"> 물리적 검지방법에 의한 농식품 원료 및 가공품의 조사 처리 여부 판별마커 설정 농산가공품의 원산지별 판별 marker 및 ESR signal 특성 확인 및 D/B화 농산식품의 물리적 screening 방법과 reference 방법 체계화 수출입 농산가공원료 및 가공품의 물리적 판별기술의 적용매뉴얼 확보
		<ul style="list-style-type: none"> 수출입 농산가공원료 및 가공품에 따른 특이 marker의 적용성 분석 	<ul style="list-style-type: none"> 방사선 처리 원료의 분말화에 따른 판별마커 확인기술 확보 방사선 처리 원료의 혼합비율에 따른 판별마커 확인기술 확보

구분 (연도)	세부과제명	세부연구목표	연구개발 수행내용
1차 연도 (2009)	전자스핀공명분석(ESR)에 의한 방사선 조사 축산식품 판별기술	▫ 방사선 조사 농식품 관련 국내외 현황/자료 분석 및 대상품목 선정	- 농식품 방사선조사 관련 국내외 현황/자료 분석으로 품목 선정
		▫ 축산가공원료 및 가공품의 방사선 처리 여부 신속판별 기술 개발	- 축산가공원료의 종류별 marker 및 ESR signal 특성 확인 및 D/B화 - 방사선처리 축산물 가공원료의 가공 형태별 ESR 판별마커 변화 조사 - 방사선조사 가공원료의 혼합비에 따른 물리적 판별마커 감지한계 조사
		▫ 선원별 축산물가공품 및 원료의 판별 마커 기술 개발	- 감마선 및 전자선 처리 축산가공원료 및 가공품의 판별 마커 비교 - ESR의 선원별 판별 마커 비교 분석
		▫ 축산가공품 원료의 저장기간 중 판별 마커의 특성(변화) 확인	- 저장기간에 따른 보관 시료의 ESR signal 특성 및 변화 분석
		▫ 현장적용 기술제공 및 교육	- 관련 축산식품업계 연구결과 제공 및 현장기술 지도
	수출입 농산식품의 전자선 조사 판별기술 개발	▫ 농산식품 방사선 조사 관련 국내외 현황/자료 분석 및 대상품목 선정	- Science Direct 원자력(연) 전자도서관, 국내외 관련학회 홈페이지 등 웹사이트를 통하여 농산식품 방사선조사 관련 국내외 현황/자료 분석으로 품목선정
		▫ 전자선 처리 농산가공원료 및 가공품의 판별 마커 설정	- PSL, TL 및 ESR의 전자선 처리 판별 마커 분석 및 D/B화 시험 - 고지방 식품의 hydrocarbon 분석시험
		▫ 전자선 및 감마선 처리 농산식품의 저장 중 판별마커 모니터링	- 모델 농산식품의 저장 기간별 PSL TL 및 ESR의 검지특성 분석시험 - 고지방 모델식품의 저장 기간별 hydrocarbon 분석시험
	열발광법(TL) 및 광여기발광법(PSL)을 이용한 방사선조사 축산식품의 판별기술	▫ 축산가공원료 및 가공품의 선원별 가공특성에 따른 물리적 검지마커 (PSL, TL) 분석 및 D/B화	- 축산가공품(조제분유, 전지분유, 이유식)과 주요 원재료(31종)에 대한 선원별 물리적 검지마커 분석 및 ,DB화
		▫ 축산가공원료 및 가공품의 선량별 가공특성에 따른 물리적 검지마커 (PSL, TL) 분석 및 D/B화	- 축산가공품(조제분유, 전지분유, 이유식)과 주요 원재료(31종)에 대한 선량별 물리적 검지마커 분석 및 ,DB화
		▫ 축산가공원료 및 가공품의 저장특성에 따른 물리적 검지마커 (PSL, TL) 분석 및 D/B화	- 축산가공품(조제분유, 전지분유, 이유식)과 주요 원재료에 대한 저장특성에 따른 물리적 검지마커 분석 및 ,DB화
		▫ 축산가공원료 및 가공품에 대해 물리적 검지방법의 검출한계 설정	- 축산가공품 주요 원재료의 배합비에 따른 검출한계 설정

구분 (연도)	세부과제명	세부연구목표	연구개발 수행내용
2차 연도 (2010)	화학적 검지방법에 의한 축산식품 방사선 조사 판별기술	<ul style="list-style-type: none"> ▫ 화학적 검지방법에 의한 농식품 원료 및 가공품의 방사선 처리 여부 판별마커 설정 	<ul style="list-style-type: none"> - 수출입 농식품의 방사선 처리 여부 판별: hydrocarbon류 분석 - 조사 가공원료의 복합가공에 따른 hydrocarbon류 변화 시험
		<ul style="list-style-type: none"> ▫ 선원별 농식품원료 및 가공품의 저장 중 판별 기술 수립 	<ul style="list-style-type: none"> - 선원별·선량별·저장기간별 화학적 검지마커 분석 및 DB화
		<ul style="list-style-type: none"> ▫ 감마선 및 전자선 처리 농식품의 조사 여부 판별기술 Interlaboratory 검증 및 현장 적용시험 	<ul style="list-style-type: none"> - 감마선 및 전자선 처리 농식품의 저장 중 판별 마커 기술 개발
	수출입 농산가공원료 및 제품의 조사 처리여부 판별기술 개발	<ul style="list-style-type: none"> ▫ 방사선 조사식품의 저장 중 흡수선량 평가 기술 확보 	<ul style="list-style-type: none"> - 조사농식품 7종의 흡수선량 예측평가 D/B 확보 및 모델 식품 4종의 흡수선량 예측모델설정
		<ul style="list-style-type: none"> ▫ 미지 농산식품의 판별기술 체계화 및 interlaboratory 검증 	<ul style="list-style-type: none"> - 감마선 처리 농식품의 저장 중 판별마커설정
		<ul style="list-style-type: none"> ▫ 방사선처리 농산가공원료의 가공단계별 마커 모니터링 및 최종 제품의 판별조건 설정 	<ul style="list-style-type: none"> - 농산원료의 2차가공(건조조건 살균처리)에 따른 물리적 판별마커 모니터링 및 최적 판별마커 설정시험
		<ul style="list-style-type: none"> ▫ 물리적 판별기술의 적용매뉴얼 확보 및 현장교육 적용 	<ul style="list-style-type: none"> - 방사선 조사 농식품의 조사여부 판별기술의 interlaboratory 검증

구분 (연도)	세부과제명	세부연구목표	연구개발 수행내용
2차 연도 (2010)	전자스핀공명분석(ESR)에 의한 방사선 조사 축산식품 판별기술	<ul style="list-style-type: none"> 수출입 축산식품 및 식품 원료의 방사선에너지 흡수선량 평가기술개발 	- 선량증가에 따른 시그널 변화의 회귀분석을 통한 선량평가
		<ul style="list-style-type: none"> 방사선 처리 축산가공 원료 및 가공품의 종류에 따른 ESR검지 한계 시험 	-가공 원료 종류별 선량에 따른 물리적 판별마커 검지한계조사 -방사선조사 가공원료의 혼합비에 따른 물리적 판별마커 검지한계 조사
		<ul style="list-style-type: none"> 축산식품 종류별 산업현장 적용이 용이한 분석법 수립 	-방사선 처리 축산식품의 조사 여부 판별기술 interlaboratory 검증 -가공식품의 유통 및 수출관리를 위한 현장적용 시험
		<ul style="list-style-type: none"> 현장적용 기술제공 및 교육 	협력업체 방사선 조사 확인시험법 기술제공 및 교육
	수출입 농산식품의 전자선 조사 판별기술 개발	<ul style="list-style-type: none"> 전자선 조사 농산식품의 저장 중 물리/화학적 판별마커 모니터링 및 판별가능기간 설정 (1, 2차 계속) 	- 원료별 판별마커의 변화 추이 분석으로 조사 유무 판별 가능기간 설정에 기여
		<ul style="list-style-type: none"> 전자선 조사 농산가공원료 및 가공품의 저장 중 흡수선량 평가기술 개발 	- 원료별 조사선량 평가 (정량분석)를 위한 데이터베이스화에 기여
		<ul style="list-style-type: none"> 전자선 처리 농산식품의 조사 여부 판별기술 Interlaboratory 검증 	- Interlaboratory 검증으로 판별기술의 신뢰도에 기여
	열발광법(TL) 및 광여기발광법(PSL)을 이용한 방사선조사 축산식품의 판별기술	<ul style="list-style-type: none"> 축산가공원료 및 가공품(햄류 등) 외 선원별·선량별 가공특성에 따른 물리적 검지마커 (PSL, TL) 분석 및 D/B화 	- 축산물가공품(프레스햄, 혼합프레스햄, 소시지, 혼합소시지 등)과 주요 원재료에 대한 선원별·선량별·저장기간별 물리적 검지마커 분석 및 DB화
		<ul style="list-style-type: none"> 축산가공원료 및 가공품(햄류 등) 외 저장기간 특성에 따른 물리적 검지마커 (PSL, TL) 분석 및 D/B화 	
		<ul style="list-style-type: none"> 축산가공원료 및 가공품에 대해 물리적 검지방법의 검출한계 설정 	- 축산가공품 주요 원재료의 배합비에 따른 검출한계 설정

2. 연구범위 및 연구수행 방법

연구범위	연구수행방법 (이론적·실험적 접근방법)	구체적인 내용
화학적 검지방법에 의한 축산식품 방사선 조사 판별기술	<ul style="list-style-type: none"> ▫ 감마선 처리 주요 축산물의 hydrocarbon 류 분석 	<ul style="list-style-type: none"> - 감마선에 의한 닭, 돼지, 소 등 hydrocarbon 류 분석 최적 조건 및 기기분석 수립 - LC column 과 SPE cartridge를 이용한 추출 방법 비교
	<ul style="list-style-type: none"> ▫ 주요 축산물의 감마선 처리 판별 평가 	<ul style="list-style-type: none"> - 화학적 검지방법에 의한 축산가공원료 및 가공품의 방사선 처리 여부 판별마커 설정
	<ul style="list-style-type: none"> ▫ 감마선 조사 축산식품의 저장 중 판별가능기간 설정 	<ul style="list-style-type: none"> - 화학적 판별기술 활용 감마선 조사 축산식품의 저장 중 판별마커 모니터링 및 판별가능기간 설정
수출입 농산가공원료 및 제품의 물리적 검지마커(PSL, TL, ESR) 분석 및 D/B화	<ul style="list-style-type: none"> ▫ 다소비 수입 농산가공원료 및 대표적 가공품의 물리적 (PSL, TL, ESR) 판별마커 모니터링, 분석 및 평가 	<ul style="list-style-type: none"> - 수입 농산가공원료(건과 등 20건) 및 가공품(건포도 등 15종)의 PSL/TL/ESR 판별특성 확인시험 및 판별조건의 설정 및 D/B화 - 주요 수입 농산가공품의 PSL/TL/ ESR 판별특성 확인시험 및 판별마커/조건의 설정시험
	<ul style="list-style-type: none"> ▫ 방사선 조사 대상 주요 농산물의 재배지, 품종 등에 따른 판별 marker 무기질 및 ESR signal의 특성 확인 및 조사여부 판별 평가 	<ul style="list-style-type: none"> - 모델 농산시료(들깨 등 8종)의 재배지 등에 따른 무기질 marker의 분리, XRD 분석시험 - 모델 농산물원료의 locality에 따른 ESR signal 확인 및 마커설정과 분석조건 확인시험
	<ul style="list-style-type: none"> ▫ 방사선처리 농산가공원료의 가공조건(분말화 및 혼합)에 따른 판별마커 모니터링 및 영향평가 	<ul style="list-style-type: none"> - 방사선조사 가공원료의 분말화에 따른 물리적 판별마커 모니터링 시험 - 방사선조사 가공원료의 혼합비 별 물리적 판별마커 모니터링시험
전자스핀공명분석(ESR)에 의한 방사선조사 농식품의 판별기술	<ul style="list-style-type: none"> ▫ ESR 최적 분석조건 마련 	<ul style="list-style-type: none"> - ESR 분석장비의 파워 등 파라미터 변화에 따른 분석조건 설정 - 마이크로웨이브 파워를 0.01-5 mW까지 변경하여 측정하면서 포화현상이 나타나지 않는 최적 분석조건 설정
	<ul style="list-style-type: none"> ▫ 시료별 ESR 특이 판별 마커 	<ul style="list-style-type: none"> - 시료별 특이 ESR 스펙트럼 분석 - 감마선 조사한 이유식, 조제분유, 전지분유, 포도당, 유당, 과일믹스의 특이적인 ESR 스펙트럼 분석
	<ul style="list-style-type: none"> ▫ 흡수선량 평가 모델 	<ul style="list-style-type: none"> - 흡수선량별 시료별 ESR 신호와의 상관관계 분석 - Dose-response curve에 따른 미지시료의 흡수선량 예측 분석 - 0, 1, 3, 5, 7 kGy 흡수선량으로 감마선 조사한 이유식 조제분유 전지분유, 포도당, 유당, 과일믹스의 선량의 증가에 따른 ESR 신호세기와의 상관관계 측정 - 표준시료를 이용하여 dose- response curve를 작성 후, 미지시료를 측정하여 흡수선량을 계산

연구범위	연구수행방법 (이론적·실험적 접근방법)	구체적인 내용
수출입 농산식품의 전자선조사 판별기술 개발	<ul style="list-style-type: none"> ▫ 전자선 처리 농산가공원료의 물리적 검지마커 분석 및 D/B화 	<ul style="list-style-type: none"> ○ 물리적 확인시험법 (PSL, TL, ESR) 활용 검지마커 분석 및 D/B화 (12종) - 채소류 (양배추, 당근), 견과류 (파스타치오, 호두), 두류 (대두, 팥), 종실류 (참깨, 들깨), 곡류 (밀), 버섯류 (표고버섯), 건조향신료 (후추, 생강)
	<ul style="list-style-type: none"> ▫ 전자선 처리 농산가공(제품)의 물리적 검지마커 분석 및 D/B화 	<ul style="list-style-type: none"> ○ 전자선 처리 농산가공(제품)의 물리적 확인시험법 (PSL, TL 및 ESR) 활용 검지마커 분석 및 D/B화 (7종) - 건조제품 (건포도), 인삼제품 (백삼분말, 향신제품 (고추분말, 조미제품 (수프류 (2), 복합조미식품 (2))
	<ul style="list-style-type: none"> ▫ 전자선/감마선 처리 농산가공품의 화학적 검지마커 분석 및 D/B화 	<ul style="list-style-type: none"> ○ 전자선/감마선 처리 농산가공품의 화학적 확인시험법 (GC/MS) 활용 검지마커 분석 및 D/B화 (3종) - 견과류 (호두), 두류 (대두), 종실류 (참깨)
	<ul style="list-style-type: none"> ▫ 전자선/감마선 조사 농산식품의 저장 중 판별가능기간 설정 	<ul style="list-style-type: none"> ○ 물리화학적 판별기술 활용 전자선/감마선 조사 농산식품의 저장 중 판별마커 모니터링 및 판별가능기간 설정 (7종) - 곡류 (밀), 채소류 (당근), 건조향신료 (고추), 복합조미식품 (복합조미료), 견과류 (호두), 두류 (대두), 종실류 (참깨)
열발광법(TL) 및 광여기발광법(PSL)을 이용한 방사선조사 축산식품의 판별기술	<ul style="list-style-type: none"> ▫ (축산)유가공품 및 주요 원재료의 방사선 선원별·선량별·저장기간별 물리적 판별기술 확립 	<ul style="list-style-type: none"> - 원재료에 대한 확인시험법에는 많은 연구와 참고자료가 있지만 완제품에 포함된 원료성분이나 이유식이나 분유와 같이 국가별로 독특한 식품군에 대한 검토와 연구는 취약한 실정임 - 이에 해당 식품군을 대상으로 물리적 검지방범 중 현장에서 간이시험법으로 용이하게 활용할 수 있는 광여기발광법(PSL)을 통한 검지가능성을 검토함 - 확인시험법인 열발광법(TL)을 활용한 검지가능성 검토함 (- 축산유가공품(조제분유, 전지분유, 이유식) 과 주요 원재료31종에 대한 선원별·선량별·저장기간별 물리적 검지마커 분석 및 ,DB화)
	<ul style="list-style-type: none"> ▫ (축산)유가공품 및 주요 원재료의 방사선 조사여부 검출한계의 확인 	<ul style="list-style-type: none"> - 물리적 방법으로 검지가 가능한 유가공품 원재료가 실제 배합비율로 완제품에 포함된 경우 검출가능한 threshold의 검토가 필요함 - 이에 해당 원재료를 선원별·선량별로 방사선 처리한 후 완제품에 포함되는 배합비율에 따라 시제품을 만든 후 검출한계를 확인함. (- 축산가공품 주요 원재료의 배합비에 따른 검출한계 설정)

제 2 장 국내외 기술개발 현황

제 1 절 국내외 관련 기술의 현황과 문제점

1. 국내외 관련기술의 현황

식품에 대한 방사선 조사는 발아 억제, 속도조절, 살충, 살균 등을 효과를 통한 식품저장 및 식품위생분야에 새로운 처리기술로 각광받고 있으며 이의 이용이 급속히 증가되고 있다. 그러나 방사선 조사식품의 실용화에 대해서 허가 조사 품목의 엄격한 관리와 소비자들의 알권리를 반영하는 조사마크 표시에 관한 논란이 문제시 되면서 조사 식품에 대한 검지 방법 확립의 필요성이 대두 되었다. 국내 식품관련법규에 방사선 조사를 허용하는 식품과 또한 각각의 식품에 대한 조사선량이 규정되고 있으나 이에 대한 검증기술은 아직 충분히 확립되지 못한 실정 이므로 이를 뒷받침할 수 있는 검지기술의 확보를 요구하고 있다. 또한 수입식품의 경우 국제적으로 조사식품의 교역질서가 정착될 때까지 신뢰성 있는 검지방법을 활용한 수입식품의 안전관리체제의 구축이 필요하다. 이에 따라 방사선 조사식품의 안전한 수입관리와 유통 체계화를 이룩하는데 활용할 수 있는 검지기술을 축적하고 이를 통해 방사선 조사기술을 식품산업에 효과적으로 적용하기 위한 노력들이 국제적으로 행해지고 있다.

1960년대에 유럽을 중심으로 조사식품 검지에 대한 연구가 시작되어 1961년에 IAEA, FAO, WHO가 공동으로 조사식품의 건전성 평가를 위한 회의를 최초로 개최하였고, 3개 국제기구로서 식품조사공동전문위원회(JECFI)를 설치하기로 하였다(1). 1970년대 룩셈부르크에서, 1973년 독일 칼스루에에서 조사식품 검지에 관한 심포지움이 열려, 가열이나 산화 등과 같이 식품에 방사선 조사시키면 특이한 물질이 생성되지 않는다고 보고되어 조사식품 검지에 대한 연구가 시들해지기도 했다. 그러나 1980년대에 JECFI가 10 kGy 이하의 선량으로 조사시킨 어떤 식품도 독성학적 장애를 일으키지 않는다고 발표하였고 식품조사는 건강에 어떠한 장애도 일으키지 않는다고 결론지으면서, 세계적으로 식품조사의 실용화에 대한 관심이 높아졌고 1986년 독일 노이에르베르그회의에서 확인시험법의 필요성이 강조되었으며 1990년부터 1994년까지는 IAEA/FAO/WHO에서 조사식품의 분석 검지계획이 시행되어 몇 가지 공정법을 만들어 내기도 하였다. 21세기에 접어들어 WTO의 국제무역시장 체제하에서 농수산물을 비롯한 식품의 교역량이 크게 증가 하고 있는 실정이므로 방사선 조사식품의 수출입 관리와 유통질서 확립의 필요성이 시급히 요구 되고 있다. 이에 따라 국제 유럽표준화 위원회에서는 방사선 조사식품을 검지하는 방법을 표준화 하여 EU기준으로 채택하였고, Codex의 확인시험법에도 적용되었다. 이런 방사선 조사식품의 검지에 대한 연구로 화학적 방법인 hydrocarbon 류나 2-alkylcyclo-

butanone류 분석, 물리적 방법인 ESR 방법이나 PSL, TL 분석법 그리고 생물학적 방법인 DNA, LAL, DEFT/APC 등이 수행되고 있다. 최근에는 HPLC로 지방에서 hydrocarbon 류를 분리하여 직접 GC에 injection하는 방법을 개발하였으나, 이 방법은 소량의 지방을 사용하고 정확한 분석 결과를 얻을 수 있는 반면에, 비싼 설비와 고도의 분리 기술을 요구하는 문제 때문에 실용화에 한계가 있다. 따라서 GC/MS 분석기기를 이용한 방법이 주로 이용되고 있다.

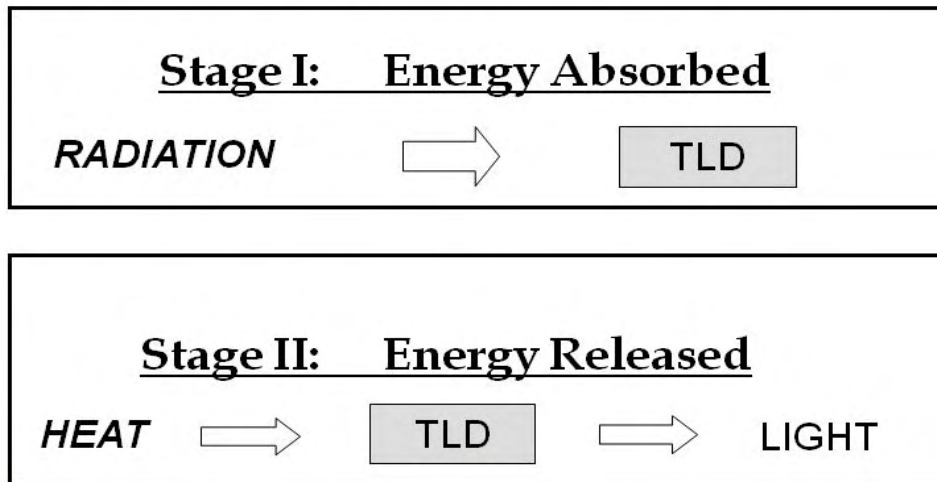
국내에서 방사선 조사식품에 이용 등에 관한 연구는 1980년부터 지금까지 한국원자력연구소 및 학교기관에 의해 여러 방면으로 수행되고 있으며, 특히 육류 등 지방이 다량 함유된 식품에 방사선 조사시켜 생성된 hydrocarbon 류를 검지하기 위한 화학적 방법과 향신료나 건조채소 등에 적용하는 TL, PSL 방법, 뼈나 각질, 섬유질 등에서 방사선 조사에 의해 생성된 radical을 감지하는 ESR 방법과 같은 물리적 방법, Comet assay와 같은 생물학적 방법들이 시도되고 있지만 각 식품의 과학적 근거가 많이 부족한 실정이며 몇몇 방법들만 식품의약품안전청에 방사선 조사 식품 검지 방법으로 고시되었다. 이중에서도 본 연구진이 연구 수행한 방사선 조사식품의 화학적 검지방법으로 hydrocarbon 류의 검출방법은 지방을 함유한 모든 식품에서도 적용이 가능하다고 보고 있어 그 활용 범위가 가장 넓다고 사료된다.

국제적으로 미국 및 유럽국가에서는 방사선 조사 식품 검지 방법에 관한 표준화를 품목별로 설정해 가고 있다. 품목에 따라 적절한 검지 방법을 적용해야 하며 같은 품목일지라도 부위별, 품종별, 산지별, 처리방법 등에 따라 표준화 설정이 필요하다고 생각된다. 따라서 국내 식품관련법규에 방사선 조사를 허용하는 식품과 또한 각각 식품에 대한 조사선량이 규정되고 있으나 이에 대한 검증기술 확립이 미비한 실정이므로 이를 뒷받침할 수 있는 검지기술을 확보하는데 기여하고자 본 연구를 수행하였다.

가. 물리적방법

- 물리적 검지방법에는 광여기발광법(PSL, PhotoStimulated Luminescence), 열형광분석법(TL, Thermo-Luminescence), 전자스핀공명분석법(ESR, Electron Spin Resonance) 등이 있다. TL 방법은 식품이나 식품재료의 수확, 저장, 유통 과정 중에 혼입된 흙이나 이물질 형태의 무기질(silicate, feldspar, quartz, carbonate 등)이 방사선에 의해 여기(exciting)되어 일정한 열을 받으면 다시 기저상태(ground state)로 돌아오면서 방출되는 빛의 양을 측정하는 방법으로 향신료, 건조 채소류 및 과일류 등의 원료농산물의 검지에 주로 활용되고 있다.

THERMOLUMINESCENCE



Source: McKeever S.W.S., Moscovitch M., and Townsend P.D.,
"Thermoluminescence dosimetry materials –
properties and uses", Nuclear Technology Publishing,
Kent, England. ISBN 1 870965 19 1, (1995).

Fig 1. The principle of TL (Thermo-Luminescence)

PHOTOSTIMULATED LUMINESCENCE

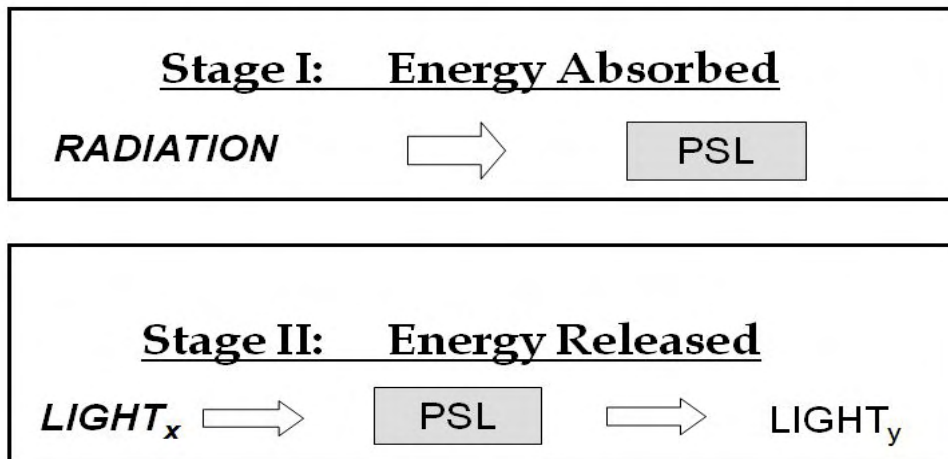


Fig 2. The principle of PSL (Photo-Stimulated-Luminescence)

- ESR 방법은 방사선 조사 시 에너지 일부가 분자결합을 붕괴시켜 생성된 자유 라디칼 (free radical)을 측정한다. 자유 라디칼은 물과 반응하여 짧은 시간 내에 크게 감소되지만 뼈나 껍질, 씨앗 등과 같은 단단한 결정구조에서는 사라지지 않고 포획되어 장기간 유지되므로 주로 육류, 어류 및 과일과 같은 뼈나 섬유소를 함유한 식품에서 방사선 조사에 의해 생성된 자유 라디칼 농도를 측정하여 검지하는 방법으로 활용되고 있다.

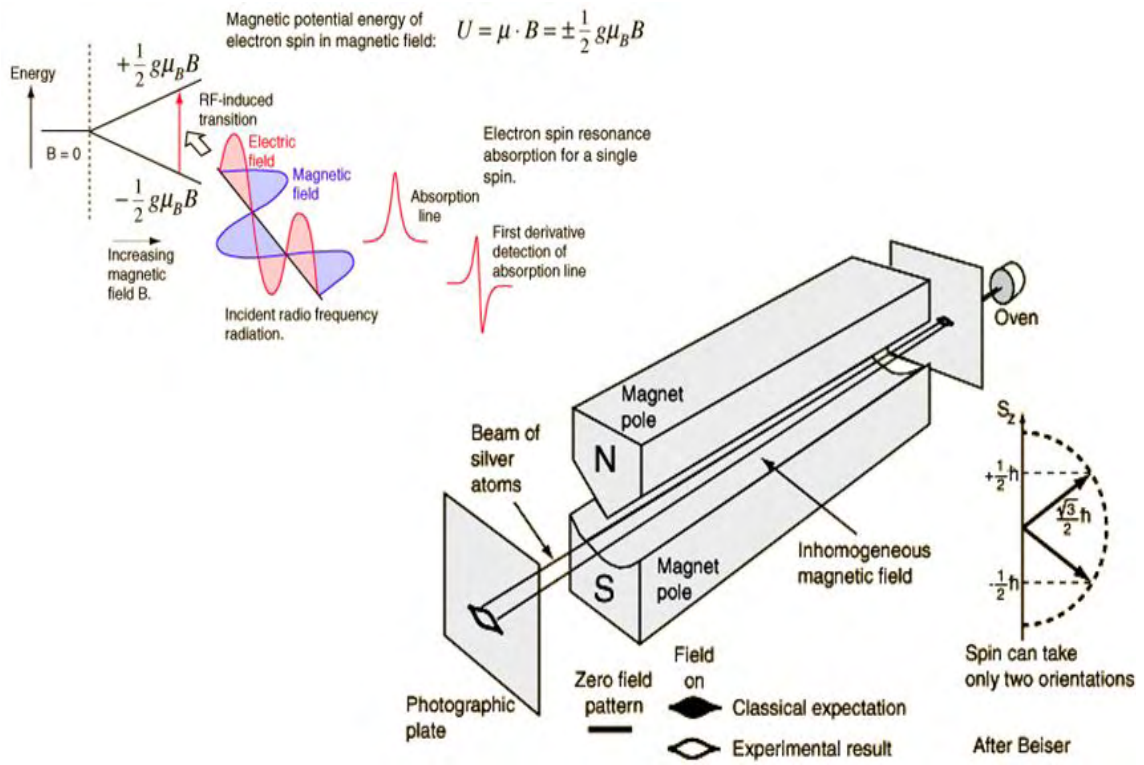


Fig 3. The principle of ESR (ESR, Electron Spin Resonance)

Table 1. Technique applications

Method	Application	Standard
Thermoluminescence (TL)	Wide range of foods from which silica minerals can be isolated, e.g. herbs and spices, shellfish, fruits and vegetables, cereals, bulbs and tubers	EN 1788
Photostimulated luminescence (PSL)	Wide range of foods with minerals, e.g. herbs and spices, shellfish, fruits and vegetables, cereals, bulbs and tubers	EN 13751
Electron spin resonance (ESR)	Wide range of foods rich in protein (alanine) containing bones (meat), crystalline sugar (dehydrated fruits) or cellulose (herbs, spices, nut shells, fruits, packaging material)	EN 1786

Source: Eurofins

Table 2. Technique comparisons

Method	Advantage	Disadvantage
Thermoluminescence (TL)	<ul style="list-style-type: none"> • Sensitive (detects doses < 1 kGy) • No signal fade for years • Not sensitive to light 	<ul style="list-style-type: none"> • Requires isolation of silicates • Some food such as apples may need more samples to isolate enough silicates
Photostimulated luminescence (PSL)	<ul style="list-style-type: none"> • Less sample preparation • Cost effective • Can be re-measured 	<ul style="list-style-type: none"> • Higher rate of false positive and negative results. Sometime a second method needed to confirm • Sensitive to light. May lead to false-negative result by light. • Sensitivity depends on sample • Signal fades with time • Signal decreases on re-measurements
Electron spin resonance (ESR)	<ul style="list-style-type: none"> • Fast (30 min) • Can be re-measured 	<ul style="list-style-type: none"> • Not sensitive as compared to TL • Signal fades with time and moisture • Sensitivity depends on sample

Source: Eurofins

나. 화학적 방법

- 화학적 방법으로는 지방함유 식품에서 생성되는 지방분해산물인 hydrocarbon류와 2-ACB(Alkyl-Cyclo-Butanone)류를 가스크로마토그래피(GC) 및 GC/MS로 분석하는 방법이다.
- Hydrocarbon류 분석법은 Nawar group에 의해 처음으로 시도되었다. 식품에 함유되어 있는 지방은 고에너지의 방사선에 의해 지방분자내 탄소사이의 결합이 끊어짐과 동시에 자동산화, 중합 및 재배열과 같은 반응을 수반하여 여러 종류의 방사선조사 산물(radiolytic product)들이 생성되는데, triglyceride는 방사선 조사에 의해 CO₂, CO, H₂, alkane류, alkene류, alkyne류, ester류, aldehyde류, acid류, 2-alkylcyclobutanone류 등이 생성되며, 휘발성 분해생성물은 대부분의 경우 기질인 지방산의 조성에 기인하는 것으로 알려져 있다.
- 지방을 함유한 식품을 방사선 조사시켰을 때 triglyceride의 a 위치의 결합이 끊어지면 acid류가, b 위치의 결합이 끊어지면 aldehyde류가, c 위치와 d 위치의 결합이 끊어지면 alkane류, alkene류 및 alkyne류가, e 위치의 결합이 끊어지면 ester류가 생성된다.
- 방사선 조사식품의 화학적 검지방법에 이용되는 방사선조사(radiolytic) 화합물인 hydrocarbon류의 생성경로는 다음과 같다. Palmitic acid, stearic acid, oleic acid, linoleic acid 등의 여러 가지 지방산 조성을 나타내는 지방함유 식품에 방사선 조사시켰을 때, triglyceride내 carbonyl group의 α탄소(c 위치)와 β탄소(d 위치) 위치에서 결합이 끊어져 원래의 지방산 보다 탄소수가 1개 적은 C_{n-1} hydrocarbon류, 탄소수가 2개 적으면서 첫 번째 탄소위치에 새로운 이중결합을 가지는 C_{n-2} hydrocarbon류가 생성된다.
- 이러한 지방산의 분해 패턴에 따라 palmitic acid로부터 pentadecane (C_{15:0})과 1-tetradecene(C_{14:1}), stearic acid로부터 heptadecane (C_{17:0})과 1-hexadecene(C_{16:1}), oleic acid로부터 8-heptadecene(C_{17:1})과 1,7-hexadecadiene (C_{16:2}), linoleic acid로부터 6,9-heptadecadiene(C_{17:2})과 1,7,10-hexadecatriene (C_{16:3})이 생성된다.

다. 생물학적 방법

- DNA comet assay는 방사선 조사선량에 따른 DNA 가닥의 손상 형태를 측정하는 방법임. 방사선조사에 의해 손상된 DNA 가닥 절편의 양이 많을수록 핵체로부터 +(anode) 방향으로 끌리는 DNA 절편의 길이가 길어지고, 저분자량의 절편들은 멀리 끌리게 됨에 따

라 혜성(comet) 모양을 띠게 된다. 즉, comet의 길이, 머리 핵의 상대적인 DNA 강도 등을 분석함으로써 방사선 조사여부를 정량화 할 수 있는 방법으로 육류, 두류 및 종실류 등에 활용되고 있다.

- 기타 식품의 방사선조사 여부 검지를 위한 생물학적 방법에는 limulus amoebocytes lysate(LAL), direct epifluorescent filter technique/aerobic plate count(DEFT/APC) 등이 있다.

Table 3. Detection methods for irradiated food groups

Detection methods	Food group
Physical methods	
Thermoluminescence	Spices, herbs, seasonings, shrimps, fruits & vegetables, grains, potatoes, crustaceae, shellfish
Photostimulated luminescence	Spices, herbs, seasonings, crustaceae, shellfish
Electron spin resonance	Bone-containing foods(poultry, meat, fish, frog legs), cellulose containing foods (vegetables, nuts, strawberries), crystalline sugar containing food(dried mango, dried fig), shellfish, paprika, pepper powder, egg shell, crustaceae
Viscosity	Pepper, cinnamon, allspice
Electrical impedance	Potatoes
Near-infrared spectroscopy	Spices
Chemical methods	
Hydrocarbons	Chicken, beef, pork, camembert cheese, fish, avocado, mango, papaya, egg powder
2-Alkylcyclobutanones	Chicken, beef, pork, liquid whole egg, camembert cheese, mango
σ -Tyrosine	Chicken, shrimps, shellfish, fish, frog legs, egg white
Peroxides	Pork, chicken, liquor, egg powder
Gas	Frozen beef and frozen shrimp
Comet assay	Chicken, pork, fish, seeds, beans, some spices
Immunochemistry	Chicken, prawns
Biochemical methods	
Germination method	Citrus, apple, grains
DEFT/APC	Spices, beef, chicken, pepper, medical herbs
LAL	Chicken

Table 4. General Codex methods for the detection of irradiated foods

Provision	Commodity	Method	Principle	Type
Detection of irradiated food containing fat	Food containing fat	EN 1784:1996	Gas chromatographic analysis of hydrocarbons	Type II
Detection of irradiated food containing fat	Food containing fat	EN 1785:1996	Gas chromatographic/spectrophotometric analysis of 2/alkylcyclobutanones	Type III
Detection of irradiated food containing bones	Food containing bone	EN 1786:1996	ESR spectroscopy	Type II
Detection of irradiated food containing cellulose	Food containing	EN 1787:2000	ESR spectroscopy	Type II
Detection of irradiated food containing food containing silicate minerals	Food containing silicate minerals	EN 1788:2001	Thermoluminescence	Type II
Detection of irradiated food containing food	Food containing silicate minerals	EN 13751:2002	Photostimulated luminescence	Type III
Detection of irradiated food containing crystalline sugar	Food containing crystalline sugar	EN 13708:2001	ESR spectroscopy	Type II
Detection of irradiated food	Herb, Species 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

2. 현행 방법의 문제점과 나아가야 할 방향

가 방사선조사식품의 검지방법들은 재현성, 간편성, 여러 종류 식품의 활용성 등 특성을 고려하여 연구되고 있으며, 수많은 연구들을 통해 특정 국가뿐만 아니라 국제적으로 표준화된 시험법 개발이 진행 중에 있다.

나. 그러나, 국내외적으로 방사선조사식품 검사관리 체계는 여전히 미흡한 실정이며 식품군별로 적용할 수 있는 체계화된 분석 데이터가 부족하며 또한 완제품에 포함된 원료성분에 대한 방사선조사 여부 검지방법에 관한 연구는 거의 전무한 실정이다. 또한 현재까지 국내외적으로 보급된 판별기술은 식품의 원재료로 사용되는 농산물을 대상으로 한 연구결과가 주종을 이루고 있고 실제로 개발된 검지방법의 대부분이 원료농산물 검증에 한정되어 이용되고 있다. 반면 축산물 원재료 및 완제품에 대한 판별가능성 연구와 현장에서의 기술적용 사례는 생물학적 방법인 comet assay, 물리학적 방법인 ESR, 화학적 방법인 GC 또는 GC-MS를 이용한 방사선조사 판별 연구결과가 일부 보고되고 있으나 적용 가능한 품목이 육류 자체에 극히 한정되어 문제점으로 지적되고 있다. 또한 산업현장에서 쉽게 적용할 수 있는 PSL과 TL과 같은 물리적 검지방법을 이용한 가공식품의 판별기술 개발 연구결과와 이를 통한 현장적용 사례는 찾아보기가 드문 것이 현실이다.

다. 그러므로 현재까지 이루어진 방사선 조사식품 검지기술을 응용하여 가공식품에 방사선 처리된 원료가 사용된 경우, 이를 판별할 수 있는 분석법 연구개발과 선원별(감마선, 전자선), 저장기간에 따른 방사선 조사 여부 확인하고자 하며 가공용 원료들의 방사선 조사 여부 확인 및 흡수선량 예측 기술 개발로 실제 식품산업 현장에서 농축식품 종류별 특성을 최적화하고 현장 적용이 용이한 판별기술의 지속적 검토와 개발이 필요하다.

제 2 절 앞으로의 전망

□ 수출국의 제반 여건을 감안해 볼 때 우리나라로 수입되는 식품 및 원료농산물의 상당량이 방사선 조사되었을 것으로 의심되고 있으나 수출국에서 조사처리 현황을 밝히기를 꺼려하고 있으며, 이를 확인할 수 있는 검지방법과 장비, 전문 인력 등이 미비하여 국제규정 및 국내 현행법에 맞게 처리된 제품인지 확인할 방법이 없는 실정이다.

□ 그러므로 방사선조사식품의 국제교역에서 국내 농산물 시장의 보호와 관련 산업의 경쟁력 확보뿐만 아니라 국내 소비자의 알권리 및 선택할 권리 확보차원에서도 검역단계나 국내 산업현장에서 쉽게 활용할 수 있는 신뢰성 높고 과학적인 방사선조사식품 검지기술의 개발과 보급이 시급하다.

□ 또한 현재까지 국내외적으로 보급된 판별기술은 식품의 원재료로 사용되는 농산물을 대상으로 한 연구결과가 주종을 이루고 있고 실제로 개발된 검지방법의 대부분이 원료농산

물에 한정되어 이용되고 있다.

- 원료단계의 방사선조사 여부 검지는 정부의 검역단계, 산업현장의 품질관리에 유용하게 활용이 가능하지만 실제 시장에서 유통되는 제품을 대상으로 방사선조사 표시의 진위여부를 확인하기 위해서는 가공식품 완제품에 대한 효과적인 검지방법의 확보가 필요하다.
- 국제무역의 활성화와 외식문화의 확산으로 식품산업이 양적·질적 팽창함에 따라 식품가공·보존기술도 비약적으로 발전하고 보다 다양·복잡해지고 있다. 그러나 방사선 조사 처리된 수입 농식품 원료가 최종 완제품에 포함되어 있을 경우 이를 판별 할 수 있는 연구가 많이 부족한 상태이며 방사선 조사하여 수입된 원료를 재가공하여 다시 수출하는 경우 수입금지 및 회수(recall)등의 문제가 발생할 여지도 높다. 그러므로 향후에는 농축산물 품목·제품군별로 방사선조사 처리된 원료가 다양한 가공·살균·보존처리 공정을 거친 후 완제품화 되었을 때 이를 효과적으로 검지할 수 있는 판별법 개발에 연구가 집중되어야 할 것으로 전망된다.

제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과(세부과제별 기재)

제1세부과제 화학적 검지방법에 의한 축산식품 방사선 조사 판별 기술

제1협동과제 수출입 농산가공원료 및 제품의 조사 처리여부 판별기술 개발

제2협동과제 전자스핀공명분석(ESR)에 의한 방사선 조사 농식품의 판별기술

제3협동과제 수출입 농산가공원료 및 제품의 전자선 조사 처리여부 판별기술 개발

제4협동과제 열발광법(TL) 및 광역기발광법(PSL)을 이용한 방사선조사 축산식품의 판별기술 개발

제 4 장 목표달성도

구분 (연도)	세부과제명	세부연구목표	달성도 (%)	연구개발 수행내용
1차 연도 (2009)	화학적 검지방법에 의한 축산식품 방사선 조사 관별기술	<ul style="list-style-type: none"> 수출입 축산가공원료 및 가공품의 조사처리여부 신속관별기술 및 흡수선량 평가기술 개발 	100	<ul style="list-style-type: none"> 지방분해산물류 분석 최적 조건 및 기기분석 수립 감마선 조사된 축산가공원료의 품종별 화학적 검지마커 분석 및 D/B화 방사선조사 선량 증감에 따른 hydrocarbon류 변화 비교 분석
		<ul style="list-style-type: none"> 축산품가공품 원료의 저장기간 중 관별 마커의 특성(변화) 확인 	100	<ul style="list-style-type: none"> 감마선 처리 축산가공원료 및 가공품의 저장 중 관별마커 기술개발 고지방 식품의 저장 기간별 hydrocarbon류 분석시험
		<ul style="list-style-type: none"> 현장적용 기술제공 및 교육 	100	<ul style="list-style-type: none"> 관련 업계 연구결과 제공 및 현장기술 지도(세미나 참석)
	수출입 농산가공원료 및 제품의 조사 처리여부 관별기술 개발	<ul style="list-style-type: none"> 수출입 농산가공원료 및 가공품의 조사처리 여부 신속 관별기술 개발 	100	<ul style="list-style-type: none"> 농산가공원료 및 가공품의 물리적 검지마커 (PSL, TL, ESR) 분석 및 D/B화 농산가공원료 품종에 따른 marker 무기질 및 ESR signal 특성 확인 및 D/B화 감마선 처리 농산가공원료의 관별 마커 설정
		<ul style="list-style-type: none"> 수출입 농산가공품의 조사처리여부 신속관별기술 개발 	100	<ul style="list-style-type: none"> 물리적 검지방법에 의한 농식품 원료 및 가공품의 조사 처리 여부 관별마커 설정 농산가공품의 원산지별 관별 marker 및 ESR signal 특성 확인 및 D/B화 농산식품의 물리적 screening 방법과 reference 방법 체계화 수출입 농산가공원료 및 가공품의 물리적 관별기술의 적용매뉴얼 확보
		<ul style="list-style-type: none"> 수출입 농산가공원료 및 가공품에 따른 특이 marker의 적용성 분석 	100	<ul style="list-style-type: none"> 방사선 처리 원료의 분말화에 따른 관별마커 확인기술 확보 방사선 처리 원료의 혼합비율에 따른 관별마커 확인기술 확보

구분 (연도)	세부과제명	세부연구목표	달성도 (%)	연구개발 수행내용
1차 연도 (2009)	전자스핀공명분석(ESR)에 의한 방사선 조사 축산식품 판별기술	▫ 방사선 조사 농식품 관련 국내외 현황/자료 분석 및 대상품목 선정	100	- 농식품 방사선조사 관련 국내외 현황/자료 분석으로 품목 선정
		▫ 축산가공원료 및 가공품의 방사선 처리 여부 신속판별 기술 개발	100	- 축산가공원료의 종류별 marker 및 ESR signal 특성 확인 및 D/B화 - 방사선처리 축산물 가공원료의 가공 형태별 ESR 판별마커 변화 조사 - 방사선조사 가공원료의 혼합비에 따른 물리적 판별마커 검지한계 조사
		▫ 선원별 축산물가공품 및 원료의 판별 마커 기술 개발	100	- 감마선 및 전자선 처리 축산가공원료 및 가공품의 판별 마커 비교 - ESR의 선원별 판별 마커 비교 분석
		▫ 축산가공품 원료의 저장기간 중 판별 마커의 특성(변화) 확인	100	- 저장기간에 따른 보관 시료의 ESR signal 특성 및 변화 분석
		▫ 현장적용 기술제공 및 교육	100	- 관련 축산식품업체 연구결과 제공 및 현장기술 지도
	수출입 농산식품의 전자선 조사 판별기술 개발	▫ 농산식품 방사선 조사 관련 국내외 현황/자료 분석 및 대상품목 선정	100	- Science Direct 원자력(연) 전자도서관, 국내외 관련학회 홈페이지 등 웹사이트를 통하여 농산식품 방사선조사 관련 국내외 현황/자료 분석으로 품목선정
		▫ 전자선 처리 농산가공원료 및 가공품의 판별 마커 설정	100	- PSL, TL 및 ESR의 전자선 처리 판별 마커 분석 및 D/B화 시험 - 고지방 식품의 hydrocarbon 분석시험
		▫ 전자선 및 감마선 처리 농산식품의 저장 중 판별마커 모니터링	100	- 모델 농산식품의 저장 기간별 PSL, TL 및 ESR의 검지특성 분석시험 - 고지방 모델식품의 저장 기간별 hydrocarbon 분석시험
	열발광법(TL) 및 광여기발광법(PSL)을 이용한 방사선조사 축산식품의 판별기술	▫ 축산가공원료 및 가공품의 선원별 가공특성에 따른 물리적 검지마커 (PSL, TL) 분석 및 D/B화	100	- 축산가공품(조제분유, 전지분유, 이유식)과 주요 원재료(31종)에 대한 선원별 물리적 검지마커 분석 및 D/B화
		▫ 축산가공원료 및 가공품의 선량별 가공특성에 따른 물리적 검지마커 (PSL, TL) 분석 및 D/B화	100	- 축산가공품(조제분유, 전지분유, 이유식)과 주요 원재료(31종)에 대한 선량별 물리적 검지마커 분석 및 D/B화
		▫ 축산가공원료 및 가공품의 저장특성에 따른 물리적 검지마커 (PSL, TL) 분석 및 D/B화	100	- 축산가공품(조제분유, 전지분유, 이유식)과 주요 원재료에 대한 저장특성에 따른 물리적 검지마커 분석 및 D/B화
		▫ 축산가공원료 및 가공품에 대해 물리적 검지방법의 검출한계 설정	100	- 축산가공품 주요 원재료의 배합비에 따른 검출한계 설정

구분 (연도)	세부과제명	세부연구목표	달성도 (%)	연구개발 수행내용
2차 연도 (2010)	화학적 검지방법에 의한 축산식품 방사선 조사 판별기술	<ul style="list-style-type: none"> 화학적 검지방법에 의한 농식품 원료 및 가공품의 방사선 처리 여부 판별마커 설정 	100	<ul style="list-style-type: none"> 수출입 농식품의 방사선 처리 여부 판별: hydrocarbon류 분석 조사 가공원료의 복합가공에 따른 hydrocarbon류 변화 시험
		<ul style="list-style-type: none"> 선원별 농식품원료 및 가공품의 저장 중 판별 기술 수립 	100	<ul style="list-style-type: none"> 선원별·선량별·저장기간별 화학적 검지마커 분석 및 DB화
		<ul style="list-style-type: none"> 감마선 및 전자선 처리 농식품의 조사 여부 판별기술 Interlaboratory 검증 및 현장 적용시험 	100	<ul style="list-style-type: none"> 감마선 및 전자선 처리 농식품의 저장 중 판별 마커 기술 개발
	수출입 농산가공원료 및 제품의 조사 처리여부 판별기술 개발	<ul style="list-style-type: none"> 방사선 조사식품의 저장 중 흡수선량 평가기술 확보 	100	<ul style="list-style-type: none"> 조사농식품 7종의 흡수선량 예측 평가 D/B 확보 및 모델식품 4종의 흡수선량 예측모델설정
		<ul style="list-style-type: none"> 미지 농산식품의 판별기술 체계화 및 interlaboratory 검증 	100	<ul style="list-style-type: none"> 감마선 처리 농식품의 저장 중 판별마커설정
		<ul style="list-style-type: none"> 방사선처리 농산가공원료의 가공단계별 마커 모니터링 및 최종 제품의 판별조건 설정 	100	<ul style="list-style-type: none"> 농산원료의 2차가공(건조조건/살균처리)에 따른 물리적 판별마커 모니터링 및 최적 판별마커 설정시험
		<ul style="list-style-type: none"> 물리적 판별기술의 적용매뉴얼 확보 및 현장교육 적용 	100	<ul style="list-style-type: none"> 방사선 조사 농식품의 조사여부 판별기술의 interlaboratory 검증

구분 (연도)	세부과제명	세부연구목표	달성도 (%)	연구개발 수행내용
2차 연도 (2010)	전자스핀공명분석(ESR)에 의한 방사선 조사 축산식품 관별기술	수출입 축산품 및 식품 원료의 방사선에너지 흡수선량 평가기술개발	100	- 선량증가에 따른 시그널 변화의 회귀분석을 통한 선량평가
		방사선 처리 축산가공 원료 및 가공품의 종류에 따른 ESR검지 한계 시험	100	-가공 원료 종류별 선량에 따른 물리적 관별마커 검지한계조사 -방사선조사 가공원료의 혼합비에 따른 물리적 관별마커 검지한계 조사
		축산품 종류별 산업현장 적용이 용이한 분석법 수립	100	-방사선 처리 축산품의 조사 여부 관별기술 interlaboratory 검증 -가공식품의 유통 및 수출관리를 위한 현장적용 시험
		현장적용 기술제공 및 교육	100	협력업체 방사선 조사 확인시험법 기술제공 및 교육
	수출입 농산식품의 전자선 조사 관별기술 개발	전자선 조사 농산식품의 저장 중 물리/화학적 관별마커 모니터링 및 관별가능기간 설정 (1, 2차 계속)	100	- 원료별 관별마커의 변화 추이 분석으로 조사 유무 관별 가능기간 설정에 기여
		전자선 조사 농산가공원료 및 가공품의 저장 중 흡수선량 평가기술 개발	100	- 원료별 조사선량 평가 (정량분석)를 위한 데이터베이스화에 기여
		전자선 처리 농산식품의 조사 여부 관별기술 Interlaboratory 검증	100	- Interlaboratory 검증으로 관별기술의 신뢰도에 기여
	열발광법(TL) 및 광여기발광법(PSL)을 이용한 방사선조사 축산식품의 관별기술	축산가공원료 및 가공품(햄류 등) 외 선원별·선량별 가공특성에 따른 물리적 검지마커 (PSL, TL) 분석 및 D/B화	100	- 축산물가공품(프레스햄, 혼합프레스햄 소시지, 혼합소시지 등)과 주요 원재료에 대한 선원별·선량별·저장기간별 물리적 검지마커 분석 및 DB화
		축산가공원료 및 가공품(햄류 등) 외 저장기간 특성에 따른 물리적 검지마커 (PSL, TL) 분석 및 D/B화	100	
		축산가공원료 및 가공품에 대해 물리적 검지방법의 검출한계 설정	100	- 축산가공품 주요 원재료의 배합비에 따른 검출한계 설정

제 5 장 연구개발 성과 및 활용 계획

1. 논문 성과

논 문		학술회의발표	교육	심포지움 구두 발표	합계
SCI	비 SCI	19	3	7	47
9	9				

구분	건 수	논문명	발간연 도	학술지명
SCI	9	Effects of gamma-irradiation on compositional changes in food packaging materials	2011	Radiat. Phy. Chem. [In press]
		Analysis of radiation-induced hydrocarbons in shrimp powder	2011	Radiat. Phy. Chem. [In press]
		Comparison of radiation-induced hydrocarbons by gamma ray and electron beam irradiation in ground beef	2011	Radiat. Phy. Chem. [In press]
		Effect of electron-beam irradiation on the volatile organic compounds of 'Fuji' apple during storage	2011	Radiat. Phy. Chem. [In press]
		Detection of Irradiated Fresh Mushrooms by Different Physical Methods	2011	Radiat. Phy. Chem. [In press]
		PSL Characteristics of Soils Separated from Irradiated Fresh Onions during Storage under Different Light Conditions	2011	Radiat. Phy. Chem. [In press]
		Development of a Method Based on ESR Spectroscopy for the Identification of Irradiated Beef, Pork and Chicken	2011	Food science and biotechnology
		Food Irradiation for Mushrooms: A Review	2010	J. Korean Soc. Appl. Biol. Chem.
		Analysis of Irradiated Zizyphus jujuba by photostimulated Luminescence and Electron Spin Resonance Spectroscopy	2010	Food science and biotechnology
비 SCI	9	방사선 조사선원에 따른 밀과 옥수수의 물리적 검지특성	2009	한국식품저장유통학회
		조미료의 방사선 조사선원에 따른 전자스핀공명 분석 특성	2009	한국식품저장유통학회
		현미의 방사선 처리여부 판별을 위한 점도측정법의 검증	2010	한국식품과학회
		Effect of electron-beam irradiation on volatile compounds in dried ginger	2010	한국방사선산업학회지
		전자스핀공명법을 이용한 방사선조사 조제유류의 판별	2010	한국유가공기술과학회지
		전자선 조사된 농산물의 물리적 검지 방법의 적용에 관한 연구	2010	Journal of Radiation Industry
		영유아 식품의 PSL과 TL 시험법 가능성 검증	2011	한국식품영양과학회지
		광자극발광법과 열형광법을 이용한 축산가공식품의 방사선 조사 검증	2011	한국식품영양과학회지
		시중유통 가공식품의 방사선 조사여부 확인	2011	한국식품영양과학회지

구분	건수	논문명	발간연도	학술지명
학술 대회 발표	19	Effect of Change in Sample Concentration of Cellulose or Sugar Radical on ESR Spectra in Irradiated Food.	2010. 6.16-18	Korean J. Food Sci. Technol.
		Evaluation of Effect of Mn ²⁺ Radical on ESR Spectra of Sugar and Cellulose in Irradiated Food.	2010. 6.16-18	Korean J. Food Sci. Technol.
		Luminescence Characteristics of Ginseng Roots from Different Production Origins to Identify Irradiation.	2010. 9. 16	J. Ginseng Res.
		PSL Characteristics of Irradiated Food Materials on Solubility in Distilled Water.	2010. 9. 30	Korean J. Food Preserv.
		물리적 방법을 이용한 감마선 조사 건조과일류의 조사여부 확인	2010. 10.27-29	한국식품영양과학회
		감마선 조사된 분말수프의 물리적 판별 특성	2010. 10.27-29	한국식품영양과학회
		감마선 조사된 분말수프의 관능적 특성 평가	2010. 10.27-29	한국식품영양과학회
		감마선 처리가 건조과일의 품질과 기호도에 미치는 영향	2010. 10.27-29	한국식품영양과학회
		Preliminary Study for Detection Method of Irradiated Formula Foods by Electron Spin Resonance(ESR)	2009. 12.15-16	대한수의학회
		Studies on the signal change of electron spin resonance for irradiated bone in meat during storage period	2009. 5.17-20	아시아방사선학술대회
		STUDY ON THE SIGNAL CHANGE OF ELECTRON SPIN RESONANCE (ESR) FOR IRRADIATED BONE IN MEAT DURING STORAGE PERIOD	2010. 8.15-20	세계식육과학기술대회
		Detection of signal changes in irradiated formula foods during storage period using Electron Spin Resonance (ESR)	2010. 10.21-22	대한수의학회
		Study on the Detection of Free Radicals in the Irradiated Food and Ingredients	2010. 12.6-10	일본생화학분자생물학 국제심포지움
		The detection of gamma-irradiated meat by analyzing electron spin resonance spectroscopy	2010	방사선산업학회
		The detection of electron beam irradiated agricultural products using ESR and PSL methods	2010	방사선산업학회
		방사선 조사된 호두, 참깨, 대두의 기체크로마토그래프 검지 특성	2010	방사선산업학회
		전자선 조사된 농식품의 Thermoluminescence 검지특성	2010	방사선산업학회
		전자선 처리된 농사물의 다단계 검지 방법 (광자극발광법, 열발광법, 전자스핀공명법)의 적용 연구	2010	방사선산업학회
		감사선과 전자선 조사된 호두, 참깨, 대두의 기체크로마토그래피 검지 특성	2010	방사선산업학회
		Development of a Method Based on ESR Spectroscopy for the Identification of Irradiated Beef, Pork and Chicken	2010	방사선산업학회

2. 교육 성과

교육 내용(목표)	수행 대상
○ 방사선조사식품 검지교육 지원	○ 민간기업 대상 교육 실시 - 경희식품, 그린피아기술, 남양유업, 농심, 매일유업, 엠에스씨, 플무원건강생활, 복천식품 등 8개회사 (22명)
○ 방사선조사식품 검지교육 지원	○ 공공기관 대상 교육 실시 - 국립농산물품질관리원, 식품의약품안전평가원, 식품의약품안전청 및 각 지방청, 한국식품연구소, 한국기능식품연구원, 한국분석기술연구원 - 18명
○ 방사선이용 산업 전문인력양성 교육 지원	○ RFT산업 활성화를 위한 정기 교육 - 방사선산업의 타산업 응용분야의 기초 지식 및 기반 기술 이론 교육 (27시간, 90명)

3. 심포지움 구두 발표

- 1) 2009 방사선조사식품 전문가 포럼 주제발표 (조사식품 관리의 과학화와 실천방안, 2009. 9. 29, 질병관리본부 회의실)
- 2) 방사선 조사식품 확인시험법 교육. (조사식품 확인시험법-물리적 분석방법을 중심으로, 2009. 12. 16, 식품의약품안전청 회의실)
- 3) 방사선 조사식품 확인시험법 교육. (조사식품 확인시험법-화학적 분석방법을 중심, 2009. 12. 16, 식품의약품안전청 회의실)
- 4) 방사선 조사식품 확인시험법 교육. (식품의 방사선조사 안전관리-조사식품의 확인시험법, 2010. 11. 10, 농심 도연관 7층 세미나실)
- 5) 방사선 조사식품 확인시험법 교육.(화학적 검지방법에 의한 방사선 조사식품 확인시험법, 2011. 4 방사선 산업 학회)
- 6) 2011 방사선 국제 심포지움 발표 (방사선 조사 식품의 화학적 검지방법, 2011. 6)
- 7) 2011 방사선 국제 심포지움 발표 (방사선 조사 식품의 물리적 검지방법, 2011. 6)

4. 성과활용계획

- ▣ 수출입 농축산 가공품의 물리적(PSL, TL, ESR), 화학적(GC/MS) 판별마커의 DB화
- ▣ 확립된 판별방법을 활용한 방사선 조사식품의 판별마커 분석기술 교육
- ▣ 방사선 조사원료의 가공조건에 따른 판별마커 모니터링 및 최적 판별마커 설정
- ▣ 국가 방사선조사식품 표시제 자료로서 활용
- ▣ 방사선 처리 농축산식품의 저장 중 판별마커설정
- ▣ 저장판별마커 설정결과 및 조사식품의 흡수선량 예측모델의 D/B 자료로 활용
- ▣ 교육·지도·홍보 목적 활용
- ▣ 추가연구 및 타 연구에의 활용
- ▣ 방사선 조사 농축산식품의 조사여부 판별기술의 inter-laboratory 검증
- ▣ 보고서 배포를 통한 방사선조사식품 바로 알리기 홍보에 적극 활용
- ▣ 국가적 차원의 농축산식품 안전 관리 체제 구축 활용

5. 최적 적용 확인시험법 선정

I. 조사식품별 확인시험의 최적방법

NO	시 료	물리적			화학적	비 고
		TL	PSL	ESR	hydrocarbons	
1	닭고기				★	hydrocarbon marker C _{17:1} , C _{16:2} , C _{14:1}
2	돼지고기				★	hydrocarbon marker C _{17:1} , C _{16:2} , C _{14:1}
3	소고기				★	hydrocarbon marker C _{17:1} , C _{16:2} , C _{14:1}
4	전지분유	★	X	X	○	조사판별여부는 확인 가능
5	조제분유	X	X	★	○	조사판별여부는 확인 가능
6	이유식	★	○	★	○	조사판별여부는 확인 가능
7	식용유				★	hydrocarbon marker C _{17:1} , C _{16:2} , C _{14:1}
8	비프분말S(육포)	★	○	X	○	조사판별여부는 확인 가능
9	비프분말D(햄)	★	○	X	○	조사판별여부는 확인 가능
10	가공치즈				★	hydrocarbon marker C _{17:1} , C _{16:2} , C _{14:1}
11	자연치즈				★	hydrocarbon marker C _{17:1} , C _{16:2} , C _{14:1}
12	육포	★	○	X	★	hydrocarbon marker C _{17:1} , C _{16:2} , C _{14:1}
13	비엔나소시지	X	X	X	★	hydrocarbon marker C _{17:1} , C _{16:2} , C _{14:1}
14	텍스트린	X	X	★		조제분유 원재료
15	농축유청단백	X	X	○		조제분유 원재료
16	탄산칼슘	X	X			조제분유 원재료
17	DHA	X	X			조제분유 원재료
18	제2인산칼륨	X	X			조제분유 원재료
19	염화칼륨	X	X			조제분유 원재료
20	요오드칼륨	X	X			조제분유 원재료
21	엽화콜린	X	X			조제분유 원재료
22	엽화마그네슘	X	X			조제분유 원재료
23	황산제1철	X	X			조제분유 원재료
24	황산아연	X	X			조제분유 원재료
25	황산동	X	X			조제분유 원재료
26	락토펜	X	X			조제분유 원재료
27	쌀가루	★	○	X		이유식 원재료
28	당근분말	★	○	○		이유식 원재료
29	보리분말	★	○	○		이유식 원재료
30	호박분말	★	○			이유식 원재료
31	사과분말	★	○	★		이유식 완제품
32	배분말	★	○	○		이유식 원재료
33	혼합비타민	★	○			이유식 원재료
34	L-아스코르빈산타 나륨	★	○			이유식 원재료
35	비타민K1	★	○			이유식 원재료
36	베타카로틴	X				이유식 완제품
37	시금치분말	★	○			이유식 원재료
38	쇠고기분말	★	○	○		이유식 원재료
39	인산철	X	X			이유식 원재료
40	산화아연	X	X			이유식 원재료
41	야채분말	★	○			이유식 원재료
42	소세지	★	X			소세지 완제품
43	대두단백	X	X			소세지 원재료
44	불고기분말	★	○	★		소세지 원재료
45	마늘시즈닝	★	○	★		소세지 원재료

I. 조사식품별 확인시험의 최적방법

NO	시 료	물리적			화학적	비 고
		TL	PSL	ESR	hydrocarbons	
46	L-글루타민산나트륨	★	○	★		소세지 원재료
47	코치닐색소	★	○	★		소세지 원재료
48	전분가공품	X	X	X		소세지 원재료
49	바이오파우더	X	X	★		소세지 원재료
50	정제염	X	X	○		소세지 원재료
51	인산염	X	X	★		소세지 원재료
52	소르빈산칼륨	X	X	★		소세지 원재료
53	에리소르빈산나트륨	X	X	★		소세지 원재료
54	아질산나트륨	X	X	★		소세지 원재료
55	산도조절제	X	X			소세지 원재료
56	콜라겐	X	X			소세지 원재료
57	마늘분말	★	○	X		육포 원재료
58	흑후추분말	★	○	X		육포 원재료
59	고추가루	★	○			육포 원재료
60	생강분말	★	○			육포 원재료
61	양파분말	★	○			육포 원재료
63	글리신	★	○	○		육포 원재료
64	비타민씨	X	X	★		육포 원재료
65	정백당	X	X	★		육포 원재료
67	치클링솔트	X	X			육포 원재료
68	디솔비톨	X	X	★		육포 원재료
69	양배추	★	★	★		
70	당근	★	△	★	X	
71	시금치	★	○	★		
72	건과	★	★	★		
73	건호박	★	△	★		
74	청경채	★	★	★		
75	피스타치오	★	△	★		
76	호두	★	X	X	△	
77	키위	★	★			
78	감자	★	△	X		
79	대두	★	★	★	★	
80	팥	★	★	X		
81	완두	★	★	★		
82	강낭콩	★	★	★		
83	고추	★	△	★	X	
84	후추	★	△	○		
85	강황	★	★	X		
86	밀	★	★	X	X	
87	쌀	★	X	X		
88	참깨	★	★	X	★	
89	들깨	★	★	X	★	
90	표고버섯	★	△	X		

I. 조사식품별 확인시험의 최적방법

NO	시 료	물리적			화학적	비 고
		TL	PSL	ESR	hydrocarbons	
91	느타리버섯	★	△	X		
92	건포도	★	★	★		
93	건망고	★	X	★		
94	수삼	★	★	★		
95	백삼분말	★	★	★		
96	홍삼정	★	★	X		
97	분말수프 A	★	★	★		
98	분말수프 B	★	★	★		
99	복합조미식품 A	★	★	★		
100	복합조미식품 B	★	○	★		
101	즉석섭취식품 A	★	★	★		
102	즉석섭취식품 B	★	★	★		
103	액상소스 A	★	★	X		
104	액상소스 B	★	X	X		

- ★ - 조사 선량별 확인가능
- - 조사여부 확인가능
- △ - 참고 data로 사용가능
- X - 부적합

II. 식품별 조사확인시험에서 1년 저장 후 정량적 변화

NO	시 료	물리적			화학적	비 고
		TL	PSL	ESR	hydrocarbons	
1	닭고기				★	
2	돼지고기				★	
3	소고기				★	
4	진지분유	★	X	X	○	정량분석 어려움
5	조제분유	X	X	★	○	정량분석 어려움
6	이유식	★	○	★	○	정량분석 어려움
7	식용유				★	
8	비프분말S(육포)	★	○	X	○	정량분석 어려움
9	비프분말D(햄)	★	○	X	○	정량분석 어려움
10	가공치즈				★	
11	자연치즈				★	
12	육포	★	○	X	★	
13	비엔나소시지	X	X	X	★	
14	텍스트린	X	X	★		정량불가(조제분유 원재료)
15	농축유청단백	X	X	○		정량불가(조제분유 원재료)
16	탄산칼슘	X	X			정량불가(조제분유 원재료)
17	DHA	X	X			정량불가(조제분유 원재료)
18	제2인산칼륨	X	X			정량불가(조제분유 원재료)
19	염화칼륨	X	X			정량불가(조제분유 원재료)
20	요오드칼륨	X	X			정량불가(조제분유 원재료)
21	염화콜린	X	X			정량불가(조제분유 원재료)
22	염화마그네슘	X	X			정량불가(조제분유 원재료)
23	황산제1철	X	X			정량불가(조제분유 원재료)
24	황산아연	X	X			정량불가(조제분유 원재료)
25	황산동	X	X			정량불가(조제분유 원재료)
26	락토페린	X	X			정량불가(조제분유 원재료)
27	쌀가루	★	○	X		이유식 원재료
28	당근분말	★	○	○		이유식 원재료
29	보리분말	★	○	○		이유식 원재료
30	호박분말	★	○			이유식 원재료
31	사과분말	★	○	★		이유식 완제품
32	배분말	★	○	○		이유식 원재료
33	혼합비타민	★	○	△		이유식 원재료
34	L-아스코르 빈산타나륨	★	○			이유식 원재료
35	비타민K1	★	○			이유식 원재료
36	베타카로틴	X	X			정량불가(이유식 완제품)
37	시금치분말	★	○			이유식 원재료
38	쇠고기분말	★	○	○		이유식 원재료
39	인산철	X	X			정량불가(이유식 원재료)
40	산화아연	X	X			정량불가(이유식 원재료)
41	야채분말	★	○			이유식 원재료
42	소세지	★	X			소세지 완제품
43	대두단백	X	X			정량불가(소세지 원재료)
44	불고기분말	★	○	★		소세지 원재료
45	마늘시즈닝	★	○	★		소세지 원재료

II. 식품별 조사확인시험에서 저장기간에 따른 정량적 변화

N0	시 료	물리적			화학적	비 고
		TL	PSL	ESR	hydrocarbons	
46	L-글루타민산나트륨	★	○	★		소세지 원재료
47	코치닐색소	★	○	★		소세지 원재료
48	전분가공품	X	X	X		정량불가(소세지 원재료)
49	바이오파우더	X	X	★		정량불가(소세지 원재료)
50	정제염	X	X	○		정량불가(소세지 원재료)
51	인산염	X	X	★		정량불가(소세지 원재료)
52	소르빈산칼륨	X	X	★		정량불가(소세지 원재료)
53	에리소르빈산나트륨	X	X	★		정량불가(소세지 원재료)
54	아질산나트륨	X	X	★		정량불가(소세지 원재료)
55	산도조절제	X	X			정량불가(소세지 원재료)
56	콜라겐	X	X			정량불가(소세지 원재료)
57	마늘분말	★	○	X		육포 원재료
58	흑후추분말	★	○	X		육포 원재료
59	고추가루	★	○			육포 원재료
60	생강분말	★	○			육포 원재료
61	양파분말	★	○			육포 원재료
63	글리신	★	○	○		육포 원재료
64	비타민씨	X	X	★		정량불가(육포 원재료)
65	정백당	X	X	★		정량불가(육포 원재료)
67	치클링솔트	X	X			정량불가(육포 원재료)
68	디솔비톨	X	X	★		정량불가(육포 원재료)
69	당근	○	X	△	X	ESR 판별가능기간 : 7개월
70	호두	○	X	X	△	
71	대두	△	△	△	★	ESR 판별가능기간 : 6개월
72	고추가루	○	X	△	X	ESR 판별가능기간 : 9개월
73	밀	○	○	X	X	
74	참깨	○	○	X		
75	복합조미식품	○	○	△		

- ★ - 조사 선량별 확인가능
- - 조사여부 확인가능
- △ - 참고 data로 사용가능
- X - 부적합

Ⅲ. 조사처리된 가공 원료의 혼합에 따른 조사

NO	시 료	물리적			화학적	비 고
		TL	PSL	ESR	hydrocarbons	
1	닭고기				★	5, 10 kGy 조사된 원료의 10%이상 혼합시 판별가능
2	돼지고기				★	5, 10 kGy 조사된 원료의 10%이상 혼합시 판별가능
3	소고기				★	5, 10 kGy 조사된 원료의 10%이상 혼합시 판별가능
4	식용유				★	5, 10 kGy 조사된 원료의 10%이상 혼합시 판별가능
5	가공치즈				★	5, 10 kGy 조사된 원료의 10%이상 혼합시 판별가능
6	자연치즈				★	5, 10 kGy 조사된 원료의 10%이상 혼합시 판별가능
7	비엔나소시지				★	5, 10 kGy 조사된 원료의 10%이상 혼합시 판별가능
8	이유식	★	X		△	감마선, 전자선 각각 1, 3, 5, 7kGy 조사된 원료(8종) 3% 혼합하여 제조한 완제품 판별가능. 1% 혼합 시 일부 검지가능
9	소세지	★	-		★	감마선 10kGy 조사된 원료 1%이상 혼합하여 실제 생산 공정을 거쳐 제조한 완제품 판별가능
10	강황분말	○	○	X		PSL : 감마선 1 kGy 조사시 0.7-7 % 이상 혼합시 판별가능 감마선 10 kGy 조사시 0.3-6% 이상 혼합시 판별가능 TL : 감마선 1 kGy 조사시 4% 이상 혼합시 판별가능 감마선 10 kGy 조사시 3% 이상 혼합시 판별가능
11	포도당			○		7kGy 1%이상 함유시 확인가능
12	양배추			○		1kGy 30%, 10kGy 5%이상 함유시 확인가능
13	토마토 후레이크			△		조사원료 10%이상 함유시 확인가능
14	건미역			△		조사원료 10%이상 함유시 확인가능
15	건표고			△		조사원료 10%이상 함유시 확인가능
16	건호박			△		조사원료 10%이상 함유시 확인가능

★ - 조사여부 판별가능

○ - 30%이상 혼합시 조사여부 판별 가능

△ - 50%이상 혼합시 조사여부 판별 가능

X - 판별 불가능

IV. 조사처리된 원재료의 가공처리후 변화

NO	시 료	물리적			화학적	가공방법	비 고
		TL	PSL	ESR	hydrocarbons		
1	닭고기				★	열처리	
2	돼지고기				★	열처리	
3	소고기				★	열처리	
4	식용유				★	열처리	
5	가공치즈				★	열처리	
6	자연치즈				★	열처리	
7	비엔나소시지				★	열처리	
8	이유식	★	X		△	열처리	
9	소세지	★	-		○	열처리	
10	조미쇠고기분말	X	X	X		분무건조	TL 조사여부 판별가능
11	조미대두분말	○	X	X		분무건조	TL 조사여부 판별가능
12	조미마늘분말	★	X	X		진공건조	PSL/TL 조사 여부 판별 가능
13	비유브로스	★	X	X		진공건조	PSL/TL 조사 여부 판별 가능
14	마늘분말	△				혼합/스 팁살균	감마선 1 kGy, 1.5% 이상 혼 합시 TL 조사여부 판별가능

★ - 영향없음

○ - 30% 이하 영향받음

△ - 50% 이하 영향받음

X - 50% 이상 영향받음

제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보

1. D'Oca MC, Bartolotta A, Cammilleri C, Giuffrida S, Parlato A, DiStefano V. A practical and transferable methodology for dose estimation in irradiated spices, based on thermoluminescence dosimetry. *Applied Radiation and Isotopes*. 68, 639-642 (2010)
2. D'Oca MC, Bartolotta A. The identification of irradiated crustaceans and evaluation of the dose by thermoluminescence: Intercomparison between two methods for extracting minerals *Food Research International* 43, 1255-1259 (2010)
3. Sanderson DCW, Carmichael LA, Fisk S, Key P, Scott EM, Thompson M. DEVELOPMENT OF PROFICIENCY TESTING FOR DETECTION OF IRRADIATED FOOD PROJECT E01068. Scottish universities environmental research centre. (2010)
4. Gomez-Ros JM, Delgado A, Furetta C, Scacco A. Effects of simultaneous release of trapped carriers and pair production on fading in thermo-luminescent materials during storage in radiation fields. *Radiat. Meas.* 26, 243-251 (1996)
5. Jezierski A, Czechowski F, Jerzykiewicz M, Golonka I, Drozd J, Bylinska E, Chen Y, Seaward MRD. Quantitative EPR study on free radicals in the natural polyphenols interacting with metal ions and other environmental pollutants. *Spectrochimica Acta*. 58(6), 1293-1300 (2002)
6. Bortolin E, Boniglia C, Calicchia A, Alberti A, Fuochi P, Onori S. Irradiated herbs and spices detection: light-induced fading of the photo-stimulated luminescence response. *Int. J. Food Sci. Technol.* 42, 330-335 (2007)
7. Aitken MJ. Thermoluminescence dating. London: Academic Press (1985)
8. Gomez-Ros JM, Delgado A, Furetta C, Scacco A. Effects of simultaneous release of trapped carriers and pair production on fading in thermo-luminescent materials during storage in radiation fields. *Radiat. Meas.* 26, 243-251 (1996)
9. IAEA(1999), Fact about food irradiation
10. EU(2009), Report from the Commission on food irradiation for the year, Official Journal of the European Union
11. EU(2007), Report from the Commission on food irradiation for the year 2005, Official Journal of the European Union

12. Jana Sadec kaI(2007), Irradiation of Spices -- a Review, Czech J. Food Sci., Vol. 25, No. 5: 231-.242
13. Christopher Barclay(2009), Irradiation of Food, ,Uk house of commons library
14. Ashfaq A. Khan "E Hasan M. Khan "E Henry Delincee(2003), "DNA comet assay" -a validity assessment for the identification of radiation treatment of meats and seafood, Eur Food Res Technol., 216:88-2
15. Eric Marchioni and Henry Delincée(1999), Detection by Thermoluminescence of an Irradiation Treatment of Five Species of Dehydrated Fruit and Vegetables Report on a CTCPA/AIFLD International Interlaboratory
16. Sang-Duk Yi, Man-Jin Oh(2005), Thermoluminescence (TL) of Minerals Separated from Irradiated Mussel, J Food Sci Nutr., Vol 10, p 17-21
17. M.C. D'Oca, A. Bartolotta, M.C. Cammilleri, M. Brai, M. Marrale, A. Triolo, A. Parlato (2004), Qualitative and quantitative thermoluminescence analysis on irradiated oregano
18. Kazimiera Malec-Czechowska, Waław Stachowicz(2003), Detection of irradiated components in flavour blends composed of non-irradiated spices, herbs and vegetable seasonings by thermoluminescence method, NUKLEONIKA, 48(3):127-3132
19. Food safety authority of ireland(2008), Irradiated Food Survey 2007
20. Australia New Zearld Food Authority(2002), Irradiation of tropical fruits breadfruit, carambola, custard apple, litchi, longan, mango, mangosteen, papaya and rambutan.

제 7 장 참고문헌

1. Nam. H.S., Woo. S.H., Lee. S.Y. Yang. J.S. (2000) Identification of irradiated by ESR spectroscopy. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.*, 29, 425-429.
2. Yang. J.S. (1997) Methods for identification of irradiated foods. *J. Fd Hyg. Safety.*, 12, 160-174.
3. Chung. H.W., Kwon. J.H. (1998) Detection of irradiation treatment for seasoned-powdered foods by thermoluminescence measurement. *Korean J. F. Sci. Technol.*, 30, 509-516.
4. Chung. H.W., Park. S.K., Han. S.B., Choi. D.M., Lee. D.H. (2008) Application of PSL-TL combined detection method on irradiated composite seasoning products and spices. *J. Fd Hyg. Safety.*, 23, 206-211.
5. Ko. M.S., Yang. J.B. (2001) Effects of wrap and wacuum packaging on shelf life of chilled pork. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.*, 14, 255-262.
6. Lee. J.W., Park. J.N., Kim. J.H., Prak. J.G., Kim. C.J., Kim. K.S., Byun. M.W. (2006) Effects of high dose gamma irradiation on shelf stability and lipid oxidation of marinated and precooked pork rib steak. *Korean J. Food Sci. Ani. Resour.*, 26, 471-477.
7. Pinnioja, S., Siitari-Kauppi, M. and Lindberg, A. (1999) Effect of feldspar composition on thermoluminescence in minerals separated from food. *Radiat. Phys. Chem.*, 54, 505-516.
8. Raffi, J., Yordanov, N.D., Chabane, S., Douif, L., Gancheva, V. and Ivanova, S. (2000) Identification of irradiation treatment of aromatic herbs, spices and fruits by electron paramagnetic resonance and thermoluminescence. *Spectrochim. Acta (A)* 56, 409-416.
9. Schreiber, G.A., Ziegelmann, B., Quitzsch, G., Helle, N., and Bögl, K.W. (1993) Luminescence techniques to identify the treatment of foods by ionizing irradiation. *Food Struct.*, 12, 385-396.
10. Schreiber, G.A., Hoffmann, A., Helle, N., and Bögl, K.W. (1994) Methods for routine control of irradiated food: Determination of the irradiation status of shellfish by thermoluminescence analysis. *Radiat. Phys. Chem.*, 43, 533-544
11. Schreiber, G.A., Helle, N. and Bögl, K.W. (1995) An interlaboratory trial on the identification of irradiated spices, herbs, and spice-herb mixture by thermoluminescence analysis. *J. AOAC Int.*, 78, 88-93.
12. Soika, C. and Delincée, H. (2000) Thermoluminescence analysis for detection of irradiated food: luminescence characteristics of minerals for different types of radiation and radiation doses. *Lebensm. Wiss. u. Technol.*, 33, 431-439.
13. Basfar, A.A., Rehim, F.A., Al-Kahtani, H.A. and Alnasser, M.A. (2001) Accuracy of the calibration curve method for absorbed dose assessment in irradiated refrigerated chicken bone. *J. Food Sci.*, 66, 95-98.

14. Raffi, J., Angel, J.P., Buscarlet, L. and Martin, C. (1998) Electron spin resonance identification of irradiated strawberries. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I.*, 84, 3359-3362.
15. Stevenson, M.H. and Gray, R. (1989) The effect of irradiation dose, storage time and temperature on the ESR signal in irradiated chicken drumsticks. *J. Sci. Food Agric.*, 48, 269-274.
16. Morehouse, K.M. and Ku, Y. (1992) Gas chromatographic and electron spin resonance investigations of irradiated shrimp. *J. Agric. Food Chem.*, 40, 1963-1971.
17. Desrosiers, M.F. and Le, F.G. (1993) Estimation of the absorbed dose in radiation- processed food. 4. EPR measurements on eggshell. *J. Agric. Food Chem.*, 41, 1471-1475.
18. Stewart, E.M. and Stevenson, M.H. (1997) Identification of irradiated Norway lobster (*Nephrops norvegicus*) using electron spin resonance (ESR) spectroscopy and estimation of applied dose using re-irradiation: results of an in-house blind trial. *J. Sci. Food Agric.*, 74, 469-472.
18. Esteves, U.P., Andrade, M.E. and Empis, J. (1999) Detection of prior irradiation of dried fruits by electron spin resonance (ESR). *Radiat. Phys. Chem.*, 55, 737-742.
20. Dului, O.G. (2000) Electron paramagnetic resonance identification of irradiated cuttlefish(*Sepia officinalis* L.). *Appl. Radiat. Isot.*, 52, 1385-1390.
21. Jesus, E.F.O., Rossi, A.M. and Lopes, R.T. (2000) Identification and dose determination using ESR measurements in the flesh of irradiated vegetable products. *Appl. Radiat. Isot.*, 52, 1375-1383.
22. Ghelawi, M.A., Moore, J.S., Bisby, R.H. and Dodd, N.J.F. (2001) Estimation of absorbed dose in irradiated dates(*Phoenix dactylifera* L.): test of ESR response function by a weighted linear least-squares regression analysis. *Radiat. Phys. Chem.*, 60, 143-147.
23. Nawar, W.W. (1986) Volatiles from food irradiation. *Food Rev. Int.*, 2, 45-78.
24. Handel, A.P. and Nawar, W.W. (1981) Radiolysis of saturated phospholipids. *Radiat. Res.*, 86, 437-444.
25. Cerda, H. (1998) Detection of irradiated fresh chicken, pork and fish using the DNA comet assay. *Lebensm. Wiss. u. Technol.*, 31, 89-92.
26. Cerda, H. (1998) Detection of irradiated frozen food with the DNA comet assay: interlaboratory test. *J. Sci. Food Agric.*, 76, 435-442.
27. Cerda, H. and Koppen, G. (1998) DNA degradation in chilled fresh chicken studies with the neutral comet assay. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.*, A 207, 2-25.
28. Delincée, H., Villavicencio, A.C.H. and Mancini-Filho, J. (1998) Protein quality of irradiated Brazilian beans. *Radiat. Phys. Chem.*, 52, 43-47.
29. Delincée, H. (1998) Detection of irradiated food: DNA fragmentation in grapefruits. *Radiat. Phys. Chem.*, 52, 135-139.
30. Jabir, A.W., Deeble, D.J., Wheatley, P.A., Smith, C.J., Parsons, B.J., Beaumont, P.C. and Swallow,

- A.J. (1989) DNA modifications as a means of detecting the irradiation of wheat. *Radiat. Phys. Chem.*, 34, 935-940.
31. Koppen, G. and Cerda, H. (1997) Identification of low-dose irradiated seeds using the neutral comet assay. *Lebensm. Wiss. u. Technol.*, 30, 452-457.
 32. Shao, C., Saito, M. and Yu, Z. (1999) Radiation induced DNA strand breaks measured by a modified method of gel scanning. *Radiat. Phys. Chem.*, 56, 547-551.
 33. Villavicencio, A.C.H., Mancini-Filho, J. and Delincée, H. (1998) Application of different techniques to identify the effects of irradiation on Brazilian beans after six months storage. *Radiat. Phys. Chem.*, 52, 161-166.
 34. Scotter, S.L., Bearwood, K. and Wood, R. (1994) *Limulus amoebocyte lysate test/ gram negative bacteria count method for the detection of irradiated poultry results of two interlaboratory studies.* *J. Sci. Technol. Today*, 8, 106-107.
 35. Betts, R.D., Farr, L., Bankers, P. and Stringer, M.F. (1988) The detection of irradiated foods using the direct epifluorescent filter technique. *J. Appl. Bacteriol.*, 64, 329-335.
 36. Copin, M.P., Jehanno, D. and Bourgeois, C.M. (1993) Detection of irradiated deep- frozen foodstuffs by comparison of DEFT and APC counts. *J. Appl. Bacteriol.*, 75, 254-258.
 37. Champagne, J.R. and Nawar, W.W. (1969) The volatile components of irradiated beef and pork fats. *J. Food Sci.*, 34, 335-339.
 38. Dubravcic, M.F. and Nawar, W.W. (1969) Effects of high-energy radiation on the lipids of fish. *J. Agric. Food Chem.*, 17, 639-644.
 39. LeTellier, P.R. and Nawar, W.W. (1972) 2-Alkylcyclobutanones from the radiolysis of triglycerides. *Lipids.*, 7, 75-76.
 40. Kavalam, J.R. and Nawar, W.W. (1969) Effects of ionizing radiation on some vegetable fats. *JAOCs.*, 54, 387-390.
 41. Desrosiers MF, Mclaughlin WL. Examination of gamma-irradiated fruits and vegetables by electron spin resonance spectroscopy. *Radiat. Phys. Chem.* 34(6): 895-898 (1989)
 42. Khan HM, Delincée H. Detection of radiation treatment of spices and herbs of asian origin using thermoluminescence of mineral contaminants. *Appl. Radiat. Isot.* 46(10): 1071-1075 (1995)
 43. Jabir AW, Deeble DJ, Wheatley PA, Smith CJ, Parsons BJ. DNA modifications as a means of detecting the irradiation of wheat. *Radiat. Phys. Chem.*, 34: 935-940 (1989)
 44. Schreiber GA, Helle N, Bögl KW. Detection of irradiated food-methods and routine applications. *Int. J. Radiat. Biol.*, 63(1), 105-130 (1993)
 45. Wirtanen G, Sjöberg AM. Microbiological Screening Method for Indication of Irradiation of Spices and Herbs : A BCR Collaborative Study. *J. AOAC International.* 76(3) 674-681 (1993)
 46. FAO/WHO CODEX STAN. General Codex Methods for The Detection of Irradiated Foods,

CODEX STAN 231-2001, Rev.1 (2003)

47. KFDA : Korea Food Standard Code, 2-1-9~2-1-10 (2008)
48. Schreiber GA, Hoffmann A, Helle N, Bögl KW. Methods for routine control of irradiated food-determination of the irradiation status of shellfish by TL analysis. *Radiat. Phys. Chem.*, 43, 533-544 (1994)
49. Schreiber GA. Thermo-luminescence and photo-stimulated luminescence techniques to identify irradiated foods. 121-123. In: *Detection Methods for Irradiated Foods*. McMurray, Stewart CH, Gray EM, Pearce J. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK (1996)
50. Schreiber GA, Ziegelmann B, Quitzsch G, Helle N, Bögl KW. Luminescence techniques to identify the treatment of foods by ionizing irradiation. *Food Structure*, 12: 385 (1993)
51. Desrosiers MF, Mclaughlin WL. Examination of gamma-irradiated fruits and vegetables by electron spin resonance spectroscopy. *Radiat. Phys. Chem.* 34(6): 895-898 (1989)
52. IAEA. Analytical detection methods for irradiated foods. A review of current literature. IAEA-TECDOC-587, 172 (1991)
53. Eric M, Peter H, Bara N, Michel M, Claude H. Detection of low amount of irradiated ingredients in non-irradiated precooked meals. *Radiation Physics and Chemistry* 63, 447 - 450(2002)
54. European Committee for Standard. Detection of irradiated food using photostimulated luminescence. English version of DIN EN13751 (2002)
55. European Committee for Standard. Detection of irradiated food from which silicate minerals can be isolated, Method by thermo-luminescence. English version of DIN EN1788 (2002)
56. European Committee for Standard. Detection of irradiated food irradiated food containing cellulose, method by ESR spectroscopy. English version of DIN EN1787 (2002)
57. European Committee for Standard. Detection of irradiated food irradiated food containing crystalline sugar, method by ESR spectroscopy. English version of DIN EN13708 (2002)
58. Origin. Origin tutorial manual, version 6.0, Microcal Software, Inc., Northampton, MA. 20-45 (1999)
59. Excel. Microsoft office 2010., Redmond, Washington, U.S.A (2010)
60. SAS. SAS Users Guide, SAS Institute Inc. Cary, NC. (1986)
61. Khan HM, Delinceé H. Detection of irradiation treatment of dates using thermo-luminescence of mineral contaminants. *Radiat. Phys. Chem.* 46, 717-720 (1995)
62. Sanderson D. 1990. Photostimulated luminescence (PSL). A new approach to identifying irradiated foods. BCR workshop. p 13-15.
63. Kwon JH, Chung HW, Nyun MW, Kang IJ. Thermoluminescence detection of Korean traditional foods exposed to gamma and electron-beam irradiation. *Radiat. Phys. Chem.* 52, 151-156 (1998)
64. D'Oca MC, Bartolotta A, Cammilleri C, Giuffrida S, Parlato A, DiStefano V. A practical and

- transferable methodology for dose estimation in irradiated spices, based on thermoluminescence dosimetry. *Applied Radiation and Isotopes*. 68, 639–642 (2010)
65. D'Oca MC, Bartolotta A. The identification of irradiated crustaceans and evaluation of the dose by thermoluminescence: Intercomparison between two methods for extracting minerals *Food Research International* 43, 1255–1259 (2010)
 66. Yi SD, Woo SH, Yang JS. The use of pulsed photostimulated luminescence(PPSL) and thermoluminescence(TL) for the detection of irradiated Perilla and sesame seeds. *J. Food Sci. Nutr.* 5, 142-147 (2000)
 67. Rhodes CJ, Thuy TT, Harry M. A determination of antioxidant efficiencies using ESR and computational methods. *Spectrochimica Acta* 60, 1401-1410 (2004)
 68. Morsy MA, Khaled MM. Novel EPR characterization of the anti-oxidant activity of tea leaves. *Spectrochimica Acta A*. 58, 1271-1277 (2002)
 69. Martin P, Vlasta B, Andrej S. Antioxidant properties of tea investigated by EPR spectroscopy. *Biophysical Chemistry*, 106, 39-56 (2003)
 70. Jezierski A, Czechowski F, Jerzykiewicz M, Golonka I, Drozd J, Bylinska E, Chen Y, Seaward MRD. Quantitative EPR study on free radicals in the natural polyphenols interacting with metal ions and other environmental pollutants. *Spectrochimica Acta*. 58, 1293-1300 (2002)
 71. Standard for Irradiation(2007), Food standards code, 1: 2-1-9, Korea Food and Drug Administration, Seoul
 72. The ministry of health of welfare in korea(1997), food standard code, Korea food and drugs administration. seoul
 73. WHO Wholesomeness of Irradiation Food report of a joint FAO/IAEA/WHO export committee(1981), Technical Report Series, Vol. 658, pp 7-34
 74. Codex Alimentarius Commission(2008), Codex General Standard for Irradiation Food, CODEX STAN106-1983, REV.1-2003
 75. IAEA(2006), Clearance of item by country
 76. Z Versuchstierkd(1976), Irradiation of laboratory animal diets. A review, Vol.18-4, pp191-201
 77. J. of Radiat(1998), Genotoxic properties of 2-dodecylcyclobutanone, a compound formed on irradiation of food containing fat, *Phys. Chem*, Vol.52, pp39-42
 78. Nadine Knolla, Anja Weiseb, Uwe Claussenb, Wolfgang Sendtc(2006), 2-Dodecyl cyclobutanone, a radiolytic product of palmitic acid,is genotoxic in primary human colon cells and in cells from preneoplastic lesions, *J. of Mutation Research*, Vol.594, pp10-19
 79. FAO Homepage, www.fao.org
 80. Diehl J. F.(1995), Safety of irradiated foods, pp339-352, Marcel, Dekker, Inc, Newyork
 81. European committee for standard(2008), Thermoluminescence detection of irradiated food from

- which silicate minerals can be isolated, European Standard EN 1778, Brussels, Belgium
82. Deline H(1993), Control of irradiated foods, recent development in analytical method, Radiat. Phys. Chem, Vol 42, pp351-357
 83. Jeong JY, LEE EY(2001), The detection of irradiated agricultural commodities by origins with photostimulated luminescence analysis, Korean J. Postharvest Sci. Technol, Vol. 30, pp 498-501
 84. Kim GR, Lee JW, Kim(2009), Physical detection properties of irradiated wheat and corn treated with different radiation source, Korean J. Food preserv, Vol.16, pp 211-216
 85. IAEA(1999), Fact about food irradiation
 86. EU(2009), Report from the Commission on food irradiation for the year, Official Journal of the European Union
 87. EU(2007), Report from the Commission on food irradiation for the year 2005, Official Journal of the European Union
 88. Jana Sadeck kaI(2007), Irradiation of Spices a Review, Czech J. Food Sci., Vol. 25, No. 5: 231 .242
 89. Christopher Barclay(2009), Irradiation of Food, ,Uk house of commons library
 90. Ashfaq A. Khan "E Hasan M. Khan "E Henry Delincee(2003), "DNA comet assay" validity assessment for the identification of radiation treatment of meats and seafood, Eur Food Res Technol., 216:88 - 2
 91. Eric Marchioni and Henry Delincée(1999), Detection by Thermoluminescence of an Irradiation Treatment of Five Species of Dehydrated Fruit and Vegetables Report on a CTCPA/AIFLD International Interlaboratory
 92. Sang-Duk Yi, Man-Jin Oh(2005), Thermoluminescence (TL) of Minerals Separated from Irradiated Mussel, J Food Sci Nutr., Vol 10, p 17-21
 93. M.C. D'Oca, A. Bartolotta, M.C. Cammilleri, M. Brai, M. Marrale, A. Triolo, A. Parlato (2004), Qualitative and quantitative thermoluminescence analysis on irradiated oregano
 94. Kazimiera Malec-Czechowska, Waław Stachowicz(2003), Detection of irradiated components in flavour blends composed of non-irradiated spices, herbs and vegetable seasonings by thermoluminescence method, NUKLEONIKA, 48(3):127 - 3132
 95. Food safety authority of ireland(2008), Irradiated Food Survey 2007
 96. CHRISTOPHER H. SOMMERS(2003), 2-Dodecylcyclobutanone Does Not Induce Mutations in the Escherichia coli Tryptophan Reverse Mutation Assay, J. Agric. Food Chem., Vol. 51, p. 6367-6370
 97. Australia New Zearld Food Authority(2002), Irradiation of tropical fruits breadfruit, carambola, custard apple, litchi, longan, mango, mangosteen, papaya and rambutan.

제 1 세부

화학 검지방법에 의한 축산식품 방사선 조사 판별기술

Radiation examination and discrimination technology development of
livestock products by chemical detecting method

제 출 문

농림수산식품부 장관 귀하

이 보고서를 “수출입 농식품의 방사선조사 판별기술 개발 에 관한 연구” 과제의 보고
서로 제출합니다.

2011 년 9월 일

주관연구기관명 : 조선대학교
주관연구책임자 : 김 경 수
연 구 원 : 이 순 임
연 구 원 : 김 재 성
연 구 원 : 최 성 화
연 구 원 : 이 가 현

요 약 문

I. 제 목

수출입 농식품의 방사선조사 판별기술 개발

II. 연구개발의 목적 및 필요성

본 연구 개발의 목적은 식품의 방사선 조사와 관련하여 식품의약품안전청에 의해 시행중인 “조사식품의 확인시험법”의 수출입 농식품의 조사관련 확인시험법의 적용가능성을 확인하고 농식품이나 가공식품의 원료에 방사선 조사식품의 함유로 인한 조사여부 판별방법을 찾고자 하는데 있다. 식품의 방사선 조사는 56개국 230여 품목에 허용하고 있으며 자국보호와 관련 산업의 경쟁력 확보를 위해서는 독자적인 검지기술의 실용화 추진 및 철저한 검역관리가 요구된다. 더욱이 국제교역이 증가하면서 수출입 상품에 대한 품질 경쟁력 제고를 위해서는 방사선 조사식품의 안전성 확보와 품질보증을 위한 시스템 개발이 절실하다.

III. 연구개발 내용 및 범위

1. 화학적 검지방법에 의한 축산식품 방사선 조사 판별기술 개발

방사선 조사 식품의 확인시험법의 적법한 적용을 위해 수출입 농식품 중 지방함유 식품 14종의 품목을 선정하여 화학적 방법으로 방사선 조사여부를 판별하였다. 또한 저장기간 중 지방분해산물인 hydrocarbon 류와 2-alkylcyclobutanone 류의 변화 및 생성을 확인하여 농식품의 방사선 조사시 변화의 특성 및 조사 흡수선량을 예측하여 방사선 조사판별여부를 확인하고

산업체와의 interlaboratory를 통해 현장 적용성을 높이고자 하였다.

- 수출입 축산가공원료 및 가공품의 조사처리여부 신속판별기술 및 흡수선량 평가기술 개발
- 화학적 검지방법에 의한 농식품 원료 및 가공품의 방사선 처리 여부 판별마커 설정
- 축산가공원료의 저장기간 중 판별마커 특성(변화) 확인
- 선원별 농식품원료 및 가공품의 저장기간 중 판별기술 수립
- 감마선 및 전자선 처리 농식품의 조사여부 판별기술 Interlaboratory 검증 및 현장 적용시험

IV. 연구개발결과

1. 화학적 검지방법에 의한 축산식품 방사선 조사 판별기술 개발

가. 수출입 축산식품의 조사여부 판별을 위하여 시료에 감마선 및 전자선 조사하여 화학적 판별 특성을 확인하였다. 닭, 돼지고기, 소고기, 전지분유, 조제분유, 이유식, 식용유, 비프분말S(육포), 비프분말D(햄), 자연치즈, 가공치즈, 비엔나 소시지의 지방을 추출하여 SPE cartridge로 분리하였으며 분리된 hydrocarbon류를 GC/MS로 분석하였다.

나. Pentadecane($C_{15:0}$), heptadecane($C_{17:0}$)등 Saturated hydrocarbon에서는 용매의 오염에서 검출될 수 있으므로 palmitic acid에서 유래된 1-tetradecene($C_{14:1}$)과 oleic acid에서 유래된 1,7-hexadecadiene($C_{16:2}$), 1-heptadecene($C_{17:1}$)을 방사선 조사여부 판별에 marker로 적합하였다.

다. 각 hydrocarbon류를 GC/MS로 분석하였고 화합물별 LOD, LOQ는 1-tetradecene($C_{14:1}$) 0.003, 0.032 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 을 나타냈으며 1,7-hexadecadiene($C_{16:2}$)과 1-heptadecene($C_{17:1}$) 에서 0.001, 0.017 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 으로 낮은 검출한계와 정량한계로 미량 분석이 가능하였다. 또한 hydrocarbon류의 standard를 0.1~10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 농도로 검량선을 작성하여 직선상관계수 0.99이상의 높은 직선성을 보였다.

라. 닭, 돼지고기, 소고기, 식용유, 자연치즈, 가공치즈, 비엔나 소시지에서는 hydrocarbon류가

유의적으로 증가함이 확인되어 방사선 및 전자선 조사 판별 여부가 가능하였다.

마. 전지분유, 조제분유, 이유식, 비프분말S 및 비프분말D 에서는 방사선 조사된 시료에서 1,7-hexadecadiene(C_{16:2})과 8-heptadecene(C_{17:1})이 선량에 따라 불규칙적인 양상으로 확인되었다. 즉, 분말제품인 경우 분유 및 비프분말 자체의 혼합물과 hydrocarbon의 spectrum이 겹쳐 SIM mode에 의한 분석이 어려워 정량에 문제가 있으므로 물리적 검지방법에 의한 분석이 필요할 것으로 사료되었다.

바. SPE cartridge 와 LC column에 의한 hydrocarbon류 분석은 식용유의 경우 분리 방법에 따른 정량값의 차이는 확인되지 않았으며 분말제품을 제외하고 육류 제품에 한하여 SPE cartridge를 이용한 방법이 시간, 용매절약에 효과적임을 확인하였으나 base line과 항산화제 등 SPE cartridge 자체의 오염 물질이 검출되어 SIM mode에 의한 기기분석이 필요할 것으로 판단되었다.

사. 감마선 및 전자선 조사된 시료에서 생성되는 hydrocarbon류를 비교 분석한 결과 감마선과 전자선 조사의 흡수선량에 따른 유사한 검출값을 보였으며, 감마선 및 전자선 조사시의 차이점은 발견할 수 없었다.

아. 저장기간에(3,6,12개월) 따른 SPE cartridge 와 LC column에 의한 hydrocarbon류 분석은 저장기간과 상관없이 동일한 경향으로 검출되어 hydrocarbon류는 저장기간에 영향을 받지 않는 것으로 확인되었다.

차. 각각 5kGy 와 10kGy로 조사된 지방함유 식품을 비 조사된 지방함유 식품에 10%를 혼합하여 가공을 하였을 때 생성된 hydrocarbon을 검출 할 수 있었다.

V. 연구 성과 및 성과활용 계획

1. 논문 성과

논 문		학술회의발표	교육	심포지움 구두 발표	합계
SCI	비 SCI	7	-	6	13

구분	건수	논문명	발간연 도	학술지명
SCI	6	Effects of gamma-irradiation on compositional changes in food packaging materials	2011	Radiat. Phy. Chem. [In press]
		Analysis of radiation-induced hydrocarbons in shrimp powder	2011	Radiat. Phy. Chem. [In press]
		Comparison of radiation-induced hydrocarbons by gamma ray and electron beam irradiation in ground beef	2011	Radiat. Phy. Chem. [In press]
		Effect of electron-beam irradiation on the volatile organic compounds of 'Fuji' apple during storage	2011	Radiat. Phy. Chem. [In press]
		Comparing Radiation-induced hydrocarbons by Gamma- and E-beam Irradiation in Vienna Sausage.	2011	한국식품과학회 [In press]
		Comparing Radiation-induced hydrocarbons by Composition of the fatty Acids in E-beam Irradiated Sliced Octopus and Dried Squid	2011	한국식품과학회 [In press]
비 SCI	1	Effect of electron-beam irradiation on volatile compounds in dried ginger	2010	한국방사선산업학회지

2. 심포지움 구두 발표

- 1) 2009 방사선조사식품 전문가 포럼 주제발표 (조사식품 관리의 과학화와 실천방 안, 2009. 9. 29, 질병관리본부 회의실)
- 2) 방사선 조사식품 확인시험법 교육. (조사식품 확인시험법-화학적 분석방법을 중심, 2009. 12. 16, 식품의약품안전청 회의실)
- 3) 방사선 조사식품 확인시험법 교육. (식품의 방사선조사 안전관리-조사식품의 확인시험법, 2010. 11. 10, 농심 도연관 7층 세미나실)
- 4) 방사선 조사식품 확인시험법 교육.(화학적 검지방법에 의한 방사선 조사식품 확인시험법, 2011. 4 방사선 산업 학회)
- 5) 2011 방사선 국제 심포지움 발표 (방사선 조사 식품의 화학적 검지방법, 2011. 6)

3. 성과활용계획

- 다소비 수출입 축산 식품 및 농식품의 조사처리에 따른 물리적(PSL, TL, ESR), 화학적 (GC/MS) 판별마커의 DB화

- 방사선 조사원료의 가공조건(분말화/혼합비율/건조조건/살균처리)에 따른 관별마커 모니터링 및 최적 관별마커 설정
- 저장기간에 따른 마커안정성 확인 및 흡수선량예측을 위한 모델 선정
- 수입 미지시료들의 조사여부 관별관리에서 현행 물리적 확인시험법의 적용성 제고에 활용
- 방사선 처리 농식품의 저장 중 관별마커설정
- 확립된 관별방법을 활용한 방사선 조사식품의 물리적 및 화학적 관별마커 분석기술 교육
- 방사선 조사 농식품의 조사여부 관별기술의 inter-laboratory 검증
- 연구결과의 국내외 학술지 게재로써 관별분석자료 과학적 근거자료로 활용
- 기 수행된 농식품의 결과를 바탕으로 현행 확인시험법의 적용품목확대 건의
- 국가 방사선조사식품 표시제 자료로서 활용

SUMMARY

I. Project Title

Development of Detection Methods for Irradiated Agricultural Products

II. Objectives and Importance of the Project

The purpose of this study is to identify the applicability of the investigation-related confirmation test method of imports and exports agricultural food of "the confirmation test method of the investigation food" implemented in connection with the irradiation of the food by Food and Drug Administration.

Also, it is to suggest a discrimination method of radiation or not in the raw material of the agricultural food or processed food. The radiation examination of food has done for 56 country 230 item. Thus, the detection administration is thoroughly required for the competitive power guarantee of the industry in connection with the home country protection and the practicalization promotion of the related technology. Furthermore, the system development for the safety assurance of the irradiated food and quality assurance are urgent for the improvement of quality competitiveness about the export-import product while the international trade increases.

III. Contents and Scope of the Project

Section 1. Radiation examination and discrimination technology development of livestock products by chemical detecting method

The item of 14 kinds of food containing fat was selected for the legal application of the confirmation test method of the irradiated food among imports and exports agricultural food, and the radiation or not was determined by the chemical method. Also, the change and

generation of hydrocarbons and 2-alkylcyclobutane of the lipidemns was identified during the storage period, and the characteristic of the change and investigation absorbed dose was predicted in the radiation of the agricultural food. Thus, the radiation discrimination acceptance and rejection was confirmed and tried to the field applicability to be enhanced through the interlaboratory with the industry.

1. Development of rapid judgement technique, absorbed dose assessment and investigation processed or not of imports and exports livestock processed raw material and processing products
2. Discrimination marker setting of agricultural food raw material and processing products for radiation processing or not by chemical detecting method
3. Identification of discrimination marker characteristic (change) of livestock processed raw material during storage period
4. Establishment of discriminant technique of agricultural products raw material by irradiation dose and processing products during the storage period

IV. Results of the Project and their Applications

***Section 1.* Development of livestock products irradiation judgement technique by chemical detecting method**

1. It emitted electron beam for the irradiation or not discrimination of imports and exports livestock products in the sample with the gamma-ray and the unload discrimination characteristic was confirmed.
2. The chicken, pork, beef, dry whole milk, modified milk powder, baby food, cooking oil, beef powder S (beef jerky), beef powder D (ham), natural cheese, process cheese, and fat of the vienna sausage were extracted and it separated to SPE cartridge and the separated hydrocarbons were analyze by GC/MS.

3. In the saturated hydrocarbon including the pentadecane, heptadecane, and etc, since it could be detected from the pollution of the solvent, it was 1-tetradecene and derived from the palmitic acid 17-hexadecadiene, derived from the oleic acid 1-heptadecene suitable for the irradiation or not discrimination for the marker.
4. In the chicken, pork, beef, cooking oil, natural cheese, process cheese, and vienna sausage, it was confirmed and that hydrocarbons increased due to the significance the radiation and electron beam inspection discrimination yes or no was possible.
5. 17-hexadecadiene and 8-heptadecene was confirmed as the irregular aspect in the sample which is irradiated in the dry whole milk, modified milk powder, baby food, and beef powder S and beef powder D according to the dose.
6. That is, in case of being the powder product, it was considered that analysis by the physical detecting method was needed since the spectrum of the mixture of the powdered milk and beef powder itself and hydrocarbon overlapped and the analysis by the sim mode was difficult and the problem was in the positive quantity.
7. As to the hydrocarbons analysis by SPE cartridge and LC column, in the case of the cooking oil, the difference of the value of fixed quantity according to the separation method was not confirmed and was determined that method using SPE cartridge for the meat product excluding the powder product confirmed the effectiveness for the hour and solvent saving but the contaminant of SPE cartridge itself including the base line and antioxidant, and etc. was detected and the Instrumental analysis by SIM mode was needed.
8. The detection value which is similar that it gathers in the absorbed dose of the result of comparing and analyze the hydrocarbons generated in the gamma-ray and test piece which electron beam is examined gamma-ray and electron beam inspection was displayed. And it emitted electron beam the gamma-ray and difference could not be discovered.

9. When the hydrocarbon type analysis by SPE it follows in the storage periods (3,6,12 months)s cartridge and which LC column was detected as the same tendency irrelative of the storage period and the hydrocarbons were confirmed not to be influenced by the storage period.

10. When mixing 10% in the food containing fat which the ratio is the food containing fat irradiated as 5kGy and 10kGy irradiated and processing, the generated hydrocarbon could be detected.

CONTENTS

(영 문 목 차)

Submission

Summary(korean)

Summary(english)

I . Outlines of project and development

1. objectives and necessity of project development

II . Current situation of domestic and overseas technology development

1. current situation of domestic and overseas related technology

III . Contents and results of project development

1. Introduction

2. Materials and method

3. Preperated experiment and results

4. Results of project

IV . Accomplishment

V . Application

VI . References

목 차

제 출 문	1
요 약 문	2
SUMMARY	7
제 1 장 연구개발과제의 개요	13
제 1 절 연구 개발의 목표 및 필요성	13
1. 연구개발의 목표 및 연구개발 수행내용	13
2. 연구범위 및 연구수행 방법	14
제 2 장 국내·외 기술 개발 현황	15
제 1 절 국내·외 관련 기술의 현황	15
1. 국내외 관련기술의 현황	15
제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과	17
제 1 절 서 론	17
제 2 절 재료 및 방법	23
1. 재료 및 시약	23
2. 방사선 조사 시료의 지방분해산물 분석	24
제 3 절 예비실험 및 결과	26
1. 추출 용매의 선택	26
2. 회수율, 적정 용매량 및 지방량 결정	26
3. 용리용액의 잔류 지방산 분석	28
4. 지방분해산물의 검량선	30
5. 검출한계 및 정량한계	32
제 4 절 연구 결과	33
1. 시료별 조지방 함량 확인	33
2. SPE 방법에 의한 hydrocarbon 류 정량적 분석	33
3. 감마선 조사된 시료에서 생성된 hydrocarbon 류 정량분석	35
4. 전자선 조사된 시료의 hydrocarbon류 정량분석	60
5. 감마선과 전자선 조사된 시료의 hydrocarbon류 분석 비교	74
6. LC column에 의한 hydrocarbon 류 정량적 분석	80
7. 저장기간에 따른 florasil column chromatography와 SPE 방법의 비교	83
8. 결 과	84
제 4 장 목표달성도	86
제 5 장 활용방안	87
제 6 장 참고문헌	88

제 1 장 연구개발과제의 개요

제 1 절 연구 개발의 목표 및 필요성

1. 연구개발의 목표 및 연구개발 수행내용

구분 (연도)	세부과제명	세부연구목표 및 필요성	연구개발 수행내용
1차 연도 (2009)	화학적 검지방법에 의한 축산식품 방사선 조사 판별기술	<ul style="list-style-type: none"> 수출입 축산가공원료 및 가공품의 조사처리여부 신속판별기술 및 흡수선량 평가기술 개발 	<ul style="list-style-type: none"> 지방분해산물류 분석 최적 조건 및 기기분석 수립 감마선 조사된 축산가공원료의 품종별 화학적 검지마커 분석 및 D/B화 방사선조사 선량 증감에 따른 hydrocarbon류 변화 비교 분석
		<ul style="list-style-type: none"> 축산품가공품 원료의 저장기간 중 판별 마커의 특성(변화) 확인 	<ul style="list-style-type: none"> 감마선 처리 축산가공원료 및 가공품의 저장 중 판별마커 기술개발 고지방 식품의 저장 기간별 hydrocarbon류 분석 시험
		<ul style="list-style-type: none"> 현장적용 기술제공 및 교육 	<ul style="list-style-type: none"> 관련 업계 연구결과 제공 및 현장기술 지도(세미나 참석)
2차 연도 (2010)	화학적 검지방법에 의한 축산식품 방사선 조사 판별기술	<ul style="list-style-type: none"> 화학적 검지방법에 의한 농식품 원료 및 가공품의 방사선 처리 여부 판별마커 설정 	<ul style="list-style-type: none"> 수출입 농식품의 방사선 처리 여부 판별: hydrocarbon류 분석 조사 가공원료의 복합가공에 따른 hydrocarbon류 변화 시험
		<ul style="list-style-type: none"> 선원별 농식품원료 및 가공품의 저장 중 판별 기술 수립 	<ul style="list-style-type: none"> 선원별·선량별·저장기간별 화학적 검지마커 분석 및 DB화
		<ul style="list-style-type: none"> 감마선 및 전자선 처리 농식품의 조사 여부 판별기술 Interlaboratory 검증 및 현장 적용시험 	<ul style="list-style-type: none"> 감마선 및 전자선 처리 농식품의 저장 중 판별 마커 기술 개발

2. 연구범위 및 연구수행 방법

연구범위	연구수행방법 (이론적·실험적 접근방법)	구체적인 내용
화학적 검지방법에 의한 축산식품 방사선 조사 판별기술	<ul style="list-style-type: none"> ▫ 감마선 처리 주요 축산물의 hydrocarbon 류 분석 	<ul style="list-style-type: none"> - 감마선에 의한 닭, 돼지, 소 등 hydrocarbon 류 분석 최적 조건 및 기기분석 수립 - LC column 과 SPE cartridge를 이용한 추출 방법 비교
	<ul style="list-style-type: none"> ▫ 주요 축산물의 감마선 처리 판별 평가 	<ul style="list-style-type: none"> - 화학적 검지방법에 의한 축산가공원료 및 가공품의 방사선 처리 여부 판별마커 설정
	<ul style="list-style-type: none"> ▫ 감마선 조사 축산식품의 저장 중 판별가능기간 설정 	<ul style="list-style-type: none"> - 화학적 판별기술 활용 감마선 조사 축산식품의 저장 중 판별마커 모니터링 및 판별가능기간 설정

제 2 장 국내외 기술개발 현황

제 1 절 국내외 관련 기술의 현황

1. 국내외 관련기술의 현황

식품에 대한 방사선 조사는 발아 억제, 속도조절, 살충, 살균 등을 효과를 통한 식품저장 및 식품위생분야에 새로운 처리기술로 각광받고 있으며 이의 이용이 급속히 증가되고 있다. 그러나 방사선 조사식품의 실용화에 대해서 허가 조사 품목의 엄격한 관리와 소비자들의 알권리를 반영하는 조사마크 표시에 관한 논란이 문제시 되면서 조사 식품에 대한 검지 방법 확립의 필요성이 대두 되었다. 국내 식품관련법규에 방사선 조사를 허용하는 식품과 또한 각각의 식품에 대한 조사선량이 규정되고 있으나 이에 대한 검증기술은 아직 충분히 확립되지 못한 실정이므로 이를 뒷받침할 수 있는 검지기술의 확보를 요구하고 있다. 또한 수입식품의 경우 국제적으로 조사식품의 교역질서가 정착될 때까지 신뢰성 있는 검지방법을 활용한 수입식품의 안전관리체제의 구축이 필요하다. 이에 따라 방사선 조사식품의 안전한 수입관리와 유통 체계화를 이룩하는데 활용할 수 있는 검지기술을 축적하고 이를 통해 방사선 조사기술을 식품산업에 효과적으로 적용하기 위한 노력들이 국제적으로 행해지고 있다.

1960년대에 유럽을 중심으로 조사식품 검지에 대한 연구가 시작되어 1961년에 IAEA, FAO, WHO가 공동으로 조사식품의 건전성 평가를 위한 회의를 최초로 개최하였고, 3개 국제기구로서 식품조사공동전문위원회(JECFI)를 설치하기로 하였다(1). 1970년대 룩셈부르크에서, 1973년 독일 칼스루에에서 조사식품 검지에 관한 심포지움이 열려, 가열이나 산화 등과 같이 식품에 방사선 조사시키면 특이한 물질이 생성되지 않는다고 보고되어 조사식품 검지에 대한 연구가 시들해지기도 했다. 그러나 1980년대에 JECFI가 10 kGy 이하의 선량으로 조사시킨 어떤 식품도 독성학적 장애를 일으키지 않는다고 발표하였고 식품조사는 건강에 어떠한 장애도 일으키지 않는다고 결론지으면서, 세계적으로 식품조사의 실용화에 대한 관심이 높아졌고 1986년 독일 노이에르베르그회의에서 확인시험법의 필요성이 강조되었으며 1990년부터 1994년까지는 IAEA/FAO/WHO에서 조사식품의 분석 검지계획이 시행되어 몇 가지 공정법을 만들어 내기도 하였다. 21세기에 접어들어 WTO의 국제무역시장 체제하에서 농수산물을 비롯한 식품의 교역량이 크게 증가 하고 있는 실정이므로 방사선 조사식품의 수출입 관리와 유통질서 확립의 필요성이 시급히 요구 되고 있다. 이에 따라 국제 유럽표준화 위원회에서는 방사선 조사식품을 검지하는 방법을 표준화 하여 EU기준으로 채택하였고, Codex의 확인시험법에도 적용되었다. 이런 방사선 조사식품의 검지에 대한 연구로 화학적 방법인 hydrocarbon 류나 2-alkylcyclo-

butanone류 분석, 물리적 방법인 ESR 방법이나 PSL, TL 분석법 그리고 생물학적 방법인 DNA, LAL, DEFT/APC 등이 수행되고 있다. 최근에는 HPLC로 지방에서 hydrocarbon 류를 분리하여 직접 GC에 injection하는 방법을 개발하였으나, 이 방법은 소량의 지방을 사용하고 정확한 분석 결과를 얻을 수 있는 반면에, 비싼 설비와 고도의 분리 기술을 요구하는 문제 때문에 실용화에 한계가 있다. 따라서 GC/MS 분석기기를 이용한 방법이 주로 이용되고 있다.

국내에서 방사선 조사식품에 이용 등에 관한 연구는 1980년부터 지금까지 한국원자력연구소 및 학교기관에 의해 여러 방면으로 수행되고 있으며, 특히 육류 등 지방이 다량 함유된 식품에 방사선 조사시켜 생성된 hydrocarbon 류를 검지하기 위한 화학적 방법과 향신료나 건조채소 등에 적용하는 TL, PSL 방법, 뼈나 각질, 섬유질 등에서 방사선 조사에 의해 생성된 radical을 감지하는 ESR 방법과 같은 물리적 방법, Comet assay와 같은 생물학적 방법들이 시도되고 있지만 각 식품의 과학적 근거가 많이 부족한 실정이며 몇몇 방법들만 식품의약품안전청에 방사선 조사 식품 검지 방법으로 고시되었다. 이중에서도 본 연구진이 연구 수행한 방사선 조사식품의 화학적 검지방법으로 hydrocarbon 류의 검출방법은 지방을 함유한 모든 식품에서도 적용이 가능하다고 보고 있어 그 활용 범위가 가장 넓다고 사료된다.

국제적으로 미국 및 유럽국가에서는 방사선 조사 식품 검지 방법에 관한 표준화를 품목별로 설정해 가고 있다. 품목에 따라 적절한 검지 방법을 적용해야 하며 같은 품목일지라도 부위별, 품종별, 산지별, 처리방법 등에 따라 표준화 설정이 필요하다고 생각된다. 따라서 국내 식품관련법규에 방사선 조사를 허용하는 식품과 또한 각각 식품에 대한 조사선량이 규정되고 있으나 이에 대한 검증기술 확립이 미비한 실정이므로 이를 뒷받침할 수 있는 검지기술을 확보하는데 기여하고자 본 연구를 수행하였다.

제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

제1세부과제 화학적 검지방법에 의한 축산식품 방사선 조사 판별 기술

제 1 절 서 론

식품의 방사선 조사는 저장과 가공을 목적으로 사용되어 왔으며, 화학훈증제 처리가 식품에 잔존하여 일으키는 문제점들이 보고되면서 방사선 조사기술을 이용한 식품 검역처리가 점차 확대되고 있다. 그러나 소비자들은 방사선 조사된 식품을 방사능 누출 사고로 오인하는 경향이 있어 무엇보다도 소비자 이해와 수용성을 뒷받침해줄 과학적인 근거자료가 필요한 실정이다. 더욱이 국제교역이 증가하면서 수출입 상품에 대한 품질 경쟁력 제고를 위해서는 방사선 조사 식품의 안전성 확보와 품질보증을 위한 시스템 개발이 필요하며, 자국보호와 관련 산업의 경쟁력 확보를 위해서는 독자적인 검지기술의 실용화 추진 및 철저한 검역관리가 요구된다.

1940년대 식품 방사선 조사의 원리가 발견된 이후로 1950년대 선진국에서 식품을 대상으로 하는 이온화 조사에 대한 적용연구가 본격적으로 시작되었으며, 1950년대 후반에는 부분적으로 우주선 식품을 대상으로 식품조사가 이루어졌다. 1960년대 유럽을 중심으로 세계 60여 개국에서 식품 조사 이용 및 조사식품 확인시험법에 대한 연구가 시작되었으며, 1961년에는 IAEA, FAO, WHO가 공동으로 조사식품의 건전성 평가를 위한 회의를 최초로 개최하여 방사선 조사 식품 공동전문가위원회(Joint Expert Committee on the Wholesomeness of Irradiated Foods)를 설치하기로 하였다(1). 1980년대 방사선 조사식품의 안전성이 인정되어 방사선 조사식품 공동전문가위원회(JECFI)는 “평균 10 kGy 이하로 조사된 모든 식품은 독성학적으로 안전하며 영양학적, 미생물학적으로도 문제가 되지 않는다”고 발표하였다(2). JECFI는 1990년대 이후로도 10 kGy 이상의 고선량 조사식품에서도 방사선 조사에 대한 안전성과 건전성을 나타낸다는 보고서를 발표하여(3), 어떠한 선량으로 조사된 식품일지라도 영양학적으로 안정하다고 하였다(4,5). 이런 결과를 토대로 Codex 식품규격위원회는 방사선 조사식품 및 처리시설에 대한 Codex 일반 규격 및 운영체제를 권장하고 있으며, 조사식품의 상업적 생산 및 국제 교역 등 그 활용도를 확대해 가고 있다(6).

현재 56개국에서 향신료, 곡류, 과채류, 육류 그리고 해산물 등 여러 식품들에 방사선 조사가 허가되었고 자국의 실정에 맞도록 방사선 조사 관련 규정을 적용하고 있으며(Table 1), 우리나라

라에서도 1987년 감자, 양파, 밤 및 버섯의 발아억제 및 숙도지연을 목적으로 일부 식품에 방사선 조사를 허용한 이후 건조육, 조미 및 식가공 제조용 식품에 살충 및 살균, 면역체계가 부족한 환자식의 살균 등으로 허용 품목이 확대되었다.

이렇게 방사선 조사식품의 이용이 증가하면서 허용국가 및 품목이 확대되었고, 국제교역 또한 늘어나고 있어 이에 따라 조사여부를 판별할 수 있는 합리적인 검지방법이 필요하게 되었으며 모든 식품에 일반적으로 간편하게 적용할 수 있는 검지기술 개발이 매우 절실하다.

그러나 소비자들은 방사선 조사식품이라 하면 방사능을 함유한 식품, 핵무기 등을 떠올려 거부감을 가지고 있으며, 방사선 조사식품을 구별하기 위한 분석학적 방법이 없다는 것 또한 소비자의 이해 부족을 야기시키고 있다. 따라서 방사선 조사식품에 대해 구체적인 이해 및 재인식이 필요하고 소비자에게 조사식품과 비조사식품에 대한 선택성을 부여하기 위하여 방사선 조사여부를 확인할 수 있는 검지방법 연구가 필요하다.

우리나라로 수입되고 있는 식품 및 원료제품의 일부는 방사선 조사되고 있는 것으로 생각되거나 수출업자들이 소비자의 부정적 반응을 염려하여 방사선 조사여부의 표기를 하지 않는 경우가 많다. 이런 조사여부 표기에 있어서 국내에서는 방사선 조사식품에 대해 규정의 적용이 용이할 수 있지만 수입 식품에 대하여 방사선 조사여부를 판별하여 규제할 수 있는 방법이 미비하므로 방사선 조사 품목이나 조사선량 등과 같은 허용 기준이 무의미해 질 수 있다. 그러므로 방사선 조사식품을 판별하기 위한 실질적인 방법이 필요하며, 조사 표기된 제품이 식품에 대한 방사선 조사 공정에 따라 허용선량 내에서 그리고 적절한 포장공정으로 처리되었는지 또는 식품에 조사표기가 되어 있지 않을 때 이를 분석·확인할 수 있어야 한다.

현재까지 진행되고 있는 방사선 조사식품 검지기술의 연구방법으로는 방사선 조사된 식품에서 일어날 수 있는 모든 변화를 검지 수단으로 이용하여 물리적, 화학적, 생물학적 방법이 있다(Table 2). 물리적 방법으로는 주로 thermoluminescence(TL) 분석법, electron spin resonance(ESR) 방법이 있으며, TL 방법은 식품이나 식품재료의 수확, 저장, 유통 과정 중에 혼입된 흙이나 이물질 형태의 무기질이 방사선에 의해 여기되어 일정한 열을 받으면 다시 기저상태로 돌아오면서 방출되는 빛의 양을 측정하는 방법으로 향신료, 건조 채소류 및 과일류 등에 활용되고 있다(7-13).

ESR 방법은 방사선 조사시 에너지 일부가 분자결합을 붕괴시켜 생성된 자유 라디칼을 측정한다. 자유 라디칼은 물과 반응하여 짧은 기간에 크게 감소되지만 뼈나 껍질, 씨앗 등과 같은 단단한 결정구조에서는 사라지지 않고 포획되어 장기간 유지되므로 주로 육류, 어류 및 과일과 같은 뼈나 섬유소를 함유한 식품에서 방사선 조사에 의해 생성된 자유 라디칼 농도를 측정하여 검지하는 방법으로 활용하고 있다(14-22).

화학적 방법으로는 지방함유 식품에서 생성되는 지방분해산물인 hydrocarbon 류(23)와

2-alkylcyclobutanone 류(24)를 GC 및 GC/MS로 분석하는 방법이 있으며, DNA comet assay(25-33)는 방사선 조사에 의해 DNA 손상 형태인 가닥 절편(stranded breaks)을 측정하는 방법으로 DNA 가닥 절편의 양이 많을수록 핵체로부터 +(anode) 방향으로 끌리는 DNA fragment의 길이가 길어지게 되고, 또 저분자량의 절편들은 멀리 끌리어 comet 모양을 띠며, 그 comet의 길이, 머리핵의 상대적인 DNA 강도 등을 분석함으로써 방사선 조사여부를 정량화할 수 있는 방법으로 육류, 두류 및 종실류에 활용되고 있다.

생물학적 방법에는 limulus amoebocytes lysate(LAL)(34), direct epifluorescent filter technique/aerobic plate count(DEFT/APC)(35,36) 등이 식품의 방사선 조사 여부 검지를 위하여 활용할 수 있는 방법으로 간주되고 있다.

방사선 조사 식품의 검지방법들은 재현성, 간편성, 여러 종류 식품의 활용성 등 특성을 고려하여 연구되고 있으며, 수많은 연구들을 통하여 특정 국가뿐만 아니라 국제 표준화 개발에 노력하고 있다.

이 중에서도 지방을 함유한 모든 식품에 적용할 수 있는 화학적 검지방법인 hydrocarbon 류 분석법은 Nawar group에 의해 처음으로 시도되었다(37-40). Nawar 등에 의해 밝혀진 지방의 방사선 조사 특이성과 같이 식품에 함유되어 있는 지방은 고에너지의 방사선에 의해 지방분자 내 탄소사이의 결합이 끊어짐과 동시에 자동산화, 중합 및 재배열과 같은 반응을 수반하여 여러 종류의 radiolytic product들로 분해 생성되는데, triglyceride는 방사선 조사에 의해 CO₂, CO, H₂, alkane류, alkene류, alkyne류, ester류, aldehyde류, acid류, 2-alkylcyclobutanone류 등이 생성되며, 휘발성 분해생성물은 대부분의 경우 기질인 지방산의 조성에 기인하는 것으로 알려져 있다. 지방을 함유한 식품을 방사선 조사시켰을 때 triglyceride의 a 위치의 결합이 끊어지면 acid류가, b 위치의 결합이 끊어지면 aldehyde류가, c 위치와 d 위치의 결합이 끊어지면 alkane류, alkene류 및 alkyne류가, e 위치의 결합이 끊어지면 ester류가 생성된다(Fig. 1).

방사선 조사식품의 화학적 검지방법에 이용되는 radiolytic 화합물인 hydrocarbon 류의 생성 경로는 다음과 같다. Palmitic acid, stearic acid, oleic acid, linoleic acid 등의 여러 가지 지방산 조성을 나타내는 지방함유 식품에 방사선 조사시켰을 때, triglyceride내 carbonyl group의 α탄소(c 위치)와 β탄소(d 위치) 위치에서 결합이 끊어져 원래의 지방산 보다 탄소수가 1개 적은 C_{n-1} hydrocarbon 류, 탄소수가 2개 적으면서 첫 번째 탄소위치에 새로운 이중결합을 가지는 C_{n-2} hydrocarbon 류가 생성된다. 이런 지방산 분해 패턴에 의하여 palmitic acid로부터 pentadecane(C_{15:0})과 1-tetradecene(C_{14:1}), stearic acid로부터 heptadecane (C_{17:0})과 1-hexadecene(C_{16:1}), oleic acid로부터 8-heptadecene(C_{17:1})과 1,7-hexadecadiene (C_{16:2}), linoleic acid로부터 6,9-heptadecadiene(C_{17:2})과 1,7,10-hexadecatriene (C_{16:3})이 생성된다.

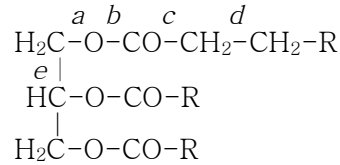


Figure 1. Decomposition production of irradiated triglycerides.

이런 radiolytic product은 식품의 방사선 조사여부를 검지하기 위한 marker로서 이용에 관한 연구들이 계속적으로 수행되고 있으나, 아직까지 각 시료마다 적용할 수 있는 체계화된 분석 data가 부족한 실정이다.

따라서, 본 연구에서는 수입품목 중 상위를 차지하는 식육 분말, 어패류 분말 및 난황 분말 등에서 감마선 및 전자선 조사에 의해 유도된 hydrocarbon 류를 정성·정량 분석함으로써 식품의 방사선 조사여부의 가능성을 검토하고자 하였으며, 나아가 기존에 알려진 방법보다 신속하고 간편하게 수행할 수 있는 방법을 확립하고자 하였다. 또한 본 연구의 결과는 방사선 및 전자선 조사된 산물의 분해특성을 평가하여 방사선 조사식품에 대한 과학적인 근거자료로 제시 가능하며, 저장기간에 따른 지방분해 산물의 변화를 확인하여 방사선 및 전자선 조사표시 준수를 유도하여 소비자의 신뢰성을 높이는데 기여할 것이다.

Table 1. Food class and objective of irradiation

Food Class	Objective
Bulbs, roots and tubers	Control moulds
Cereals and their milled products	Control of parasites
Dried food of animal origin	Control sprouting
Dry vegetables and spices	Delay ripening/physiological growth
Fish and seafood	Disinfestation
Fresh fruits and vegetables	Microbial control
Miscellaneous foods	Microbial load
Raw poultry and meat	Phytosanitary
	Quarantine control
	Quarantine treatment
	Reduction of pathogenic microorganisms
	Shelf-life extension
	Sprout inhibition
	Sterile meals for hospital patients
	Sterilization
	Trichina/parasite control

Table 2. Detection methods for irradiated food groups

Detection methods	Food group
Physical methods	
Thermoluminescence	Spices, herbs, seasonings, shrimps, fruits & vegetables, grains, potatoes, crustaceae, shellfish
Photostimulated luminescence	Spices, herbs, seasonings, crustaceae, shellfish
Electron spin resonance	Bone-containing foods(poultry, meat, fish, frog legs), cellulose containing foods (vegetables, nuts, strawberries), crystalline sugar containing food(dried mango, dried fig), shellfish, paprika, pepper powder, egg shell, crustaceae
Viscosity	Pepper, cinnamon, allspice
Electrical impedance	Potatoes
Near-infrared spectroscopy	Spices
Chemical methods	
Hydrocarbons	Chicken, beef, pork, camembert cheese, fish, avocado, mango, papaya, egg powder
2-Alkylcyclobutanones	Chicken, beef, pork, liquid whole egg, camembert cheese, mango
σ -Tyrosine	Chicken, shrimps, shellfish, fish, frog legs, egg white
Peroxides	Pork, chicken, liquor, egg powder
Gas	Frozen beef and frozen shrimp
Comet assay	Chicken, pork, fish, seeds, beans, some spices
Immunochemistry	Chicken, prawns
Biochemical methods	
Germination method	Citrus, apple, grains
DEFT/APC	Spices, beef, chicken, pepper, medical herbs
LAL	Chicken

제 2 절 재료 및 방법

1. 재료 및 시약

가. 재료

본 실험에 사용한 시료로 쇠고기, 돼지고기, 닭고기는 광주 축산물유통시장에서 조제분유, 전지분유, 혼합 식용유, 비프분말, 육포, 자연치즈, 가공치즈 등은 시중에 유통되는 제품을 구입하여 한국원자력연구소 내 선원 10만 Ci의 ^{60}Co 감마선 조사시설을 이용하여 실온에서 시간당 2.5 kGy 선량율로 각각 1, 3, 5, 7 및 10 kGy의 총 흡수선량을 얻도록 조사하였으며, 이들의 흡수선량의 오차는 ± 0.02 kGy이었다. 이를 비조사 대조시료와 함께 -18°C 로 냉동 저장하여 실험에 사용하였다.

나. 시약

본 연구에 사용한 모든 시약은 특급시약을 구입하여 사용하였고 지방분해산물인 hydrocarbon류의 표준물질인 1-tetradecene($\text{C}_{14:1}$), pentadecane($\text{C}_{15:0}$), 1-hexadecene($\text{C}_{16:1}$), 1,7-hexadecadiene($\text{C}_{16:2}$), heptadecane($\text{C}_{17:0}$), 8-heptadecene($\text{C}_{17:1}$)은 미국 Sigma사로부터 구입하였다. 지방추출 및 chromatography에 사용한 n-hexane 등 유기용매는 Fisher Scientific(USA)에서 HPLC grade로 구입하여 이를 다시 Wire spiral packed double distilling 장치(Normschliff, Gerätebau, Germany)로 재증류한 것을 사용하였다. Solid phase extraction(SPE) 방법에 필요한 solid phase cartridge는 florisil로 흡착된 Waters에서 10 g/35 mL를 구입하여 사용하였다.

다. 분석기기

본 실험에 사용한 모든 유기용매는 Wire spiral packed double distilling 장치(Normschliff, Gerätebau, Germany)에서 증류하였고, 시료의 전처리를 위해 Ultra turrax(IKA Labortechnik, Germany)를 사용하였으며, rotary vacuum evaporator (Büchi, Switzerland)를 이용하여 용매를 제거하였다.

지방산 조성분석과 분리된 지방분해산물의 정성 및 정량 분석을 위하여 Shimadzu GC/MS

QP-5000(Shimadzu, Japan)과 Finnigan GC/MS(Polaris Q with Trace GC, Finnigan, USA)를 이용하였다.

2. 방사선 조사 시료의 지방분해산물 분석

가. 시료 준비 및 방사선 조사

본 실험에 사용한 시료로 닭고기, 돼지고기, 쇠고기는 광주 축산물유통시장에서 전지분유, 조제분유, 이유식, 혼합 식용유 등은 시중에 유통되는 제품을 구입하였으며 축산가공품중 비엔나 소시지, 자연치즈, 가공치즈, 비프분말S(육포), 비프분말D(햄)을 선별하여 한국원자력연구소내 ^{60}Co 조사시설을 이용하여 시간당 2.5 kGy 선량율로 각각 1, 3, 5, 7 그리고 10 kGy의 총 흡수 선량을 얻도록 상온에서 조사하였으며, 흡수선량의 오차는 ± 0.02 kGy이었다. 이를 비조사 대조 시료와 함께 -18°C 로 냉동 저장하여 실험에 사용하였다.

나. 방사선 조사 시료의 지방추출

본 실험에 사용된 시료는 재증류된 n-hexane 용매를 이용하여 Soxhlet 방법으로 지방을 추출하였고, 전지분유, 조제분유는 Mojonnier관으로 지방을 추출하였다. 추출용매에서 가압 조절 장치가 장착된 rotary vacuum evaporator로 유기용매를 제거하고 질소가스를 사용하여 잔존 유기용매를 휘발시킨 뒤 지방만을 취하여 냉동 저장하였다.

다. 방사선 조사에 의해 생성된 지방 분해산물의 분리

Florisil cartridge에 n-hexane 20 mL를 3 mL/min 유속으로 conditioning 한 후, internal standard n-eicosane 4 ppm 농도의 1 mL와 추출한 지방 1 g의 혼합용액을 주입하였다. 용리 용매는 n-hexane 30 mL로 분리한 후 evaporator에서 2 mL까지 용매를 제거하고 N_2 gas 기류 하에서 0.5 mL까지 농축한 후 GC/MS 기기의 분석시료로 사용하였다. LC column Chromatography에 의한 분석은 불활성화 시킨 florisil 25 g을 270×20 mm chromatography column에 충전시키고, 재증류한 n-hexane을 3 mL/min의 유속으로 conditioning 한 후, 추출한 지방 0.5 g에 정량분석을 위한 internal standard로서 1 mL eicosane($4\mu\text{g}/\text{mL}$ n-hexane)을 첨가하여 florisil column에 가한 뒤 60 mL n-hexane을 용리용매로 하여 hydrocarbon 류를 분리

하였다. 이 용리용매는 rotary vacuum evaporator를 이용하여 2 mL까지 농축한 후 다시 0.5 mL까지 질소로 농축하여 GC/MS를 이용하여 분석하였다.

라. 표준품의 회수율 실험

표준품 회수율은 시험용액에서의 일정 농도가 되도록 표준용액을 첨가하여 시료와 동일한 방법으로 처리한 후 측정하였다.

마. 방사선 조사에 의해 생성된 hydrocarbon 류 분석

분리된 hydrocarbon 류는 GC/MS 분석기기를 사용하였으며 시료의 이온화는 electron impact ionization(EI) 방법으로 행하였다. GC/MS 분석조건은 ionization voltage를 70 eV로 하였고 ion source temperature와 injector 온도는 각 250°C로 하였으며, carrier gas는 helium을 사용하였으며, 유속은 1.0 mL/min으로 하였다. 또한 분석할 분자량의 범위(m/z)는 40-350으로 설정하였다. Capillary column은 DB-5(30 m × 0.32 mm i.d., 0.25 µm film thickness, J&W Scientific, USA)를 이용하였다. 온도 program은 60°C에서 170°C까지 25°C/min 속도로, 205°C까지 2°C/min 속도로 승온시키고, 다시 270°C까지 10°C/min 속도로 승온시켰다. Hydrocarbon 류 분석을 위해서는 시료 1 µL를 주입하고 split ratio는 1:20으로 하였다.

Hydrocarbon류는 total ionization chromatogram(TIC)에 분리된 각 peak과 표준물질 1-tetradecene(C_{14:1}), pentadecane(C_{15:0}), 1-hexadecene(C_{16:1}), 1,7-hexadecadiene(C_{16:2}), heptadecane (C_{17:0}), 8-heptadecene(C_{17:1})의 retention time 및 mass spectrum을 비교하여 확인하였으며, internal standard를 이용하여 hydrocarbon류의 생성량을 정량하였다.

바. 분석시료 중의 지방산 분석

분석할 hydrocarbon 시료에 남아있는 지방을 확인하기 위하여 지방산 methyl ester 표준물질의 혼합액을 GC/MS로 분석하였고 표준물질과 시료의 retention time을 비교하여 각각의 지방산을 확인하였다.

제 3 절 예비실험 및 결과

고상추출법(solid phase extraction, SPE)은 고체 흡착제에 시료를 통과시켜 특정 화합물을 흡착시킨 후 소량의 유기용매로 용리하여 분리하는 방법으로 기존의 florisil column chromatography의 유기용매 사용량, 전처리 시간, 비용 등을 감소시키고 자동화하여 특정 화합물을 신속하고 간편하게 전처리하여 분리하는데 광범위하게 이용되고 있다.

SPE 방법을 전자선 조사에 의해 유도된 hydrocarbon 류 분리에 효과적으로 간편하게 이용하기 위하여 용매량, 지방량 및 회수율을 조사한 후 SPE 조건을 수립하였으며, 실제적으로 감마선 및 전자선 조사된 시료에 적용하였다.

1. 추출 용매의 선택

분석의 기본이 되는 추출용매의 선택을 위하여 일반적으로 시중에서 구입할 수 있는 *n*-hexane 2 종을 선택하여 농축·분리하였으며 다시 재증류한 용매의 chromatogram과 비교하여 나타내었다(Figure 2) 분석 결과, 깡통으로 구입한 제품에서 가장 많은 오염 peak를 확인하였고 재증류된 용매가 가장 깨끗하였음을 확인하였다. 오염된 Peak 중 일부는 전자선 조사에 의해 생성되는 hydrocarbon 류로 오인할 수 있는 화합물도 동정되어 용매가 깨끗하지 않은 실험결과에 의해 hydrocarbon 류의 생성량에 오차가 생길 수 있는 것으로 판단되었다.

2. 회수율, 적정 용매량 및 지방량 결정

분석할 시료에 일정농도의 표준물질용액(8-heptadecene)을 넣고 solid phase florisil cartridge에 주입한 후 *n*-hexane을 용리용매로 하여 단계별로 분획하여 회수율을 확인하였다. Fraction 1은 15 mL, fraction 2~4까지는 15 mL씩 증가시켰으며 마지막 Fraction 5는 *n*-hexane 40 mL로 분획하여 확인하였다. Fraction 2인 *n*-hexane 0~30 mL에서 표준물질이 용리되었고 그 이상의 fraction에서는 검출되지 않아 hydrocarbon 류를 분석하기 위한 적정 용매량은 30 mL임을 확인할 수 있었다(Table 3, Figure 3). 또한, 자동화된 기계로 사용하는 방법인 SPE auto system과 일반적인 실험실에서 사용되는 SPE manual의 회수율 값을 비교한 결과 확인된 회수율 값이 서로의 오차 범위 내에 포함되어 있어 거의 비슷함을 확인하였다.

Hydrocarbon 류 분리를 위한 적정 지방량을 선택하기 위하여 solid phase florisil의 시료 수용력을 실험하였다. 전자선 조사 시료에서 추출한 지방 0.1 g, 0.5 g 및 1 g에 hydrocarbon 류 표준물질 혼합용액을 흡착시킨 후 확립된 용매 추출량인 30 mL를 사용하여 GC/MS 분석을

통해 회수율을 비교하였다(Table 4). SPE cartridge에 0.1 g, 0.5 g 및 1 g의 지방을 사용했을 때 표준물질들은 모두 용리되었고, 0.5 g과 1 g의 지방량은 상관없이 비슷한 함량을 나타내어 분석이 가능하였으나 0.1 g의 지방을 사용하였을 때에는 상대적으로 낮은 검출량과 시료의 오염 peak 및 SPE cartridge 자체의 오염 때문에 hydrocarbon 류 분석이 매우 어려웠다. 본 연구 결과, 시료의 특성상 사용되는 지방량은 각각 다르지만, 대체적으로 0.5 g과 1 g 사이에서 모든 hydrocarbon 량이 검출될 수 있음을 확인할 수 있었다. 또한, 극소량의 지방은 정성적 확인이 가능할지라도 정량적 분석이 미비할 수 있으므로 GC/MS 기기로 분석할 수 있는 검출한계 이상의 함량을 함유한 지방량을 선택해야하기 때문으로 판단되었다.

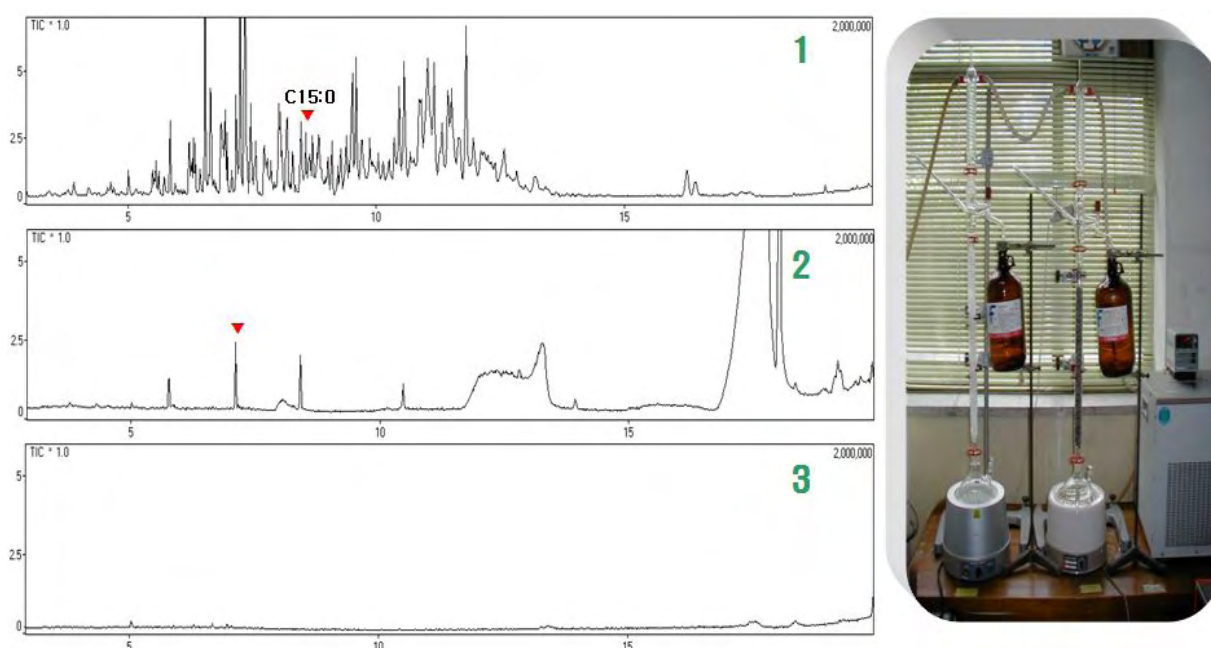


Figure 2. GC/MS total ion chromatograms of n-hexane <1. Can; General, 2. Fisher; 99.4%, 3. Purified by double distilling apparatus>.

Table 3. Test of recovery of 8-heptadecene by SPE

	Fraction 1	Fraction 2	Fraction 3	Fraction 4	Fraction 5	Total
SPE Manual	54.5%	50.0%	-	-	-	98.5±3.21%

Values are means of triplicate experiments (n = 3).

Table 4. Recovery test of SPE on a solid phase florisil cartridge using fat spiked hydrocarbon standard mixtures 10 ppm

Fat(g)	C _{15:0} /I.S. ¹⁾	C _{14:1} /I.S.	C _{17:0} /I.S.	C _{16:1} /I.S.	C _{17:1} /I.S.	C _{16:2} /I.S.
0.1	8.184 ±0.278 ²⁾	9.243 ±0.314	9.065 ±0.359	8.923 ±0.365	9.332 ±0.329	8.747 ±0.464
0.5	9.053 ±0.389	9.353 ±0.271	9.416 ±0.367	9.142 ±0.338	9.423 ±0.367	9.339 ±0.215
1	9.618 ±0.433	9.996 ±0.210	9.125 ±0.438	9.027 ±0.307	9.271 ±0.352	9.199 ±0.294

¹⁾n-Eicosane

²⁾Mean±SD (n = 3).

3. 용리용액의 잔류 지방산 분석

SPE 분석에서 hydrocarbon 류가 분리되는 용리액에 잔존하는 지방은 컬럼의 상태에 영향을 미치므로 남아있는 지방을 확인하기 위하여 실험을 수행하였다. Hydrocarbon 류의 분석 용액을 methylester화하여 실험한 결과, 회수율 실험 시 사용되었던 8-heptadecene은 fraction 2 까지 확인되었으며 그 이후 fraction에서는 검출되지 않았다. 지방산은 모든 fraction에서 검출되지 않아 hydrocarbon 류를 분석 할 때 지방에 의한 컬럼의 손실은 없음을 확인 할 수 있었다 (Figure 4). 이와 같이 전자선 조사에 의해 생성된 지방 분해산물의 분리를 위한 용리할 용매의 양은 30 mL(fraction 2)가 적당한 것으로 사료되었으며, 지방 분해산물의 분리 시 고려될 수 있는 지방 역시 검출되지 않아 본 실험에 가장 기본이 되는 과학적인 분석 조건을 수립하였다.

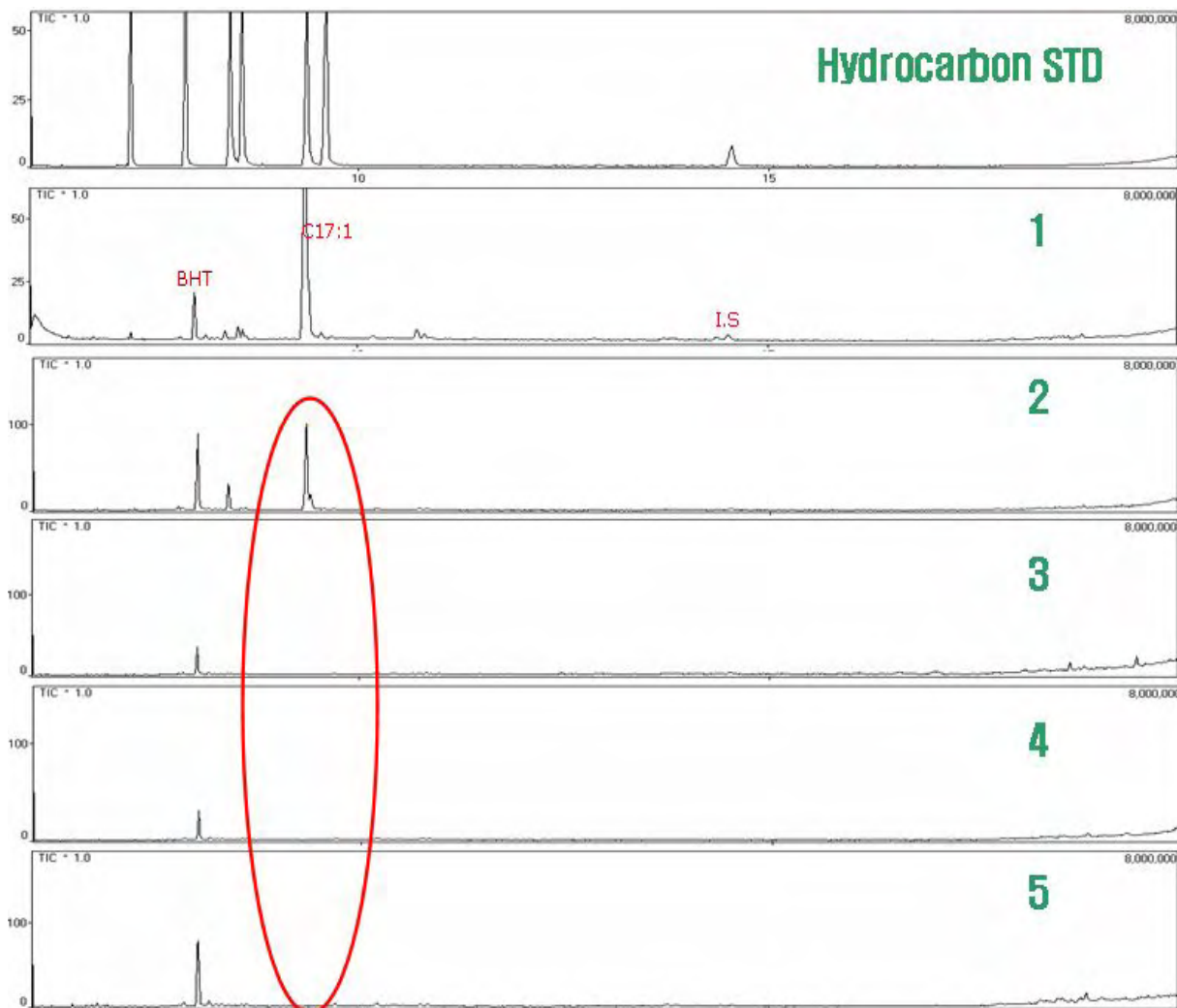


Figure 3. GC/MS total ion chromatograms of recovery test of 8-heptadecene by SPE <1. Hydrocarbon STD, 2. Fraction 1, 3. Fraction 2, 3. Fraction 3, 4. Fraction 4, 5. Fraction 5>.

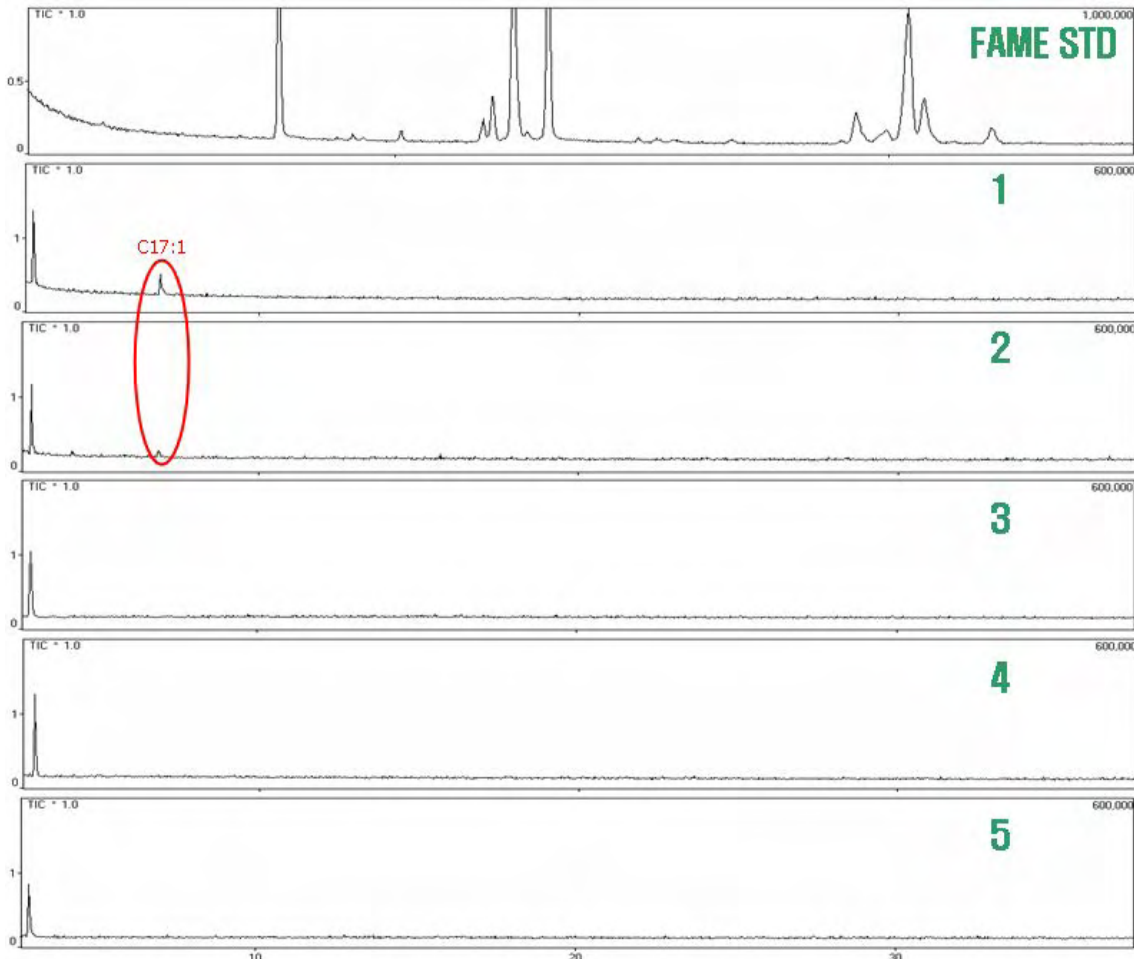


Figure 4. GC/MS total ion chromatograms of fatty acids in eluate by SPE <1. Fatty acid STD, 2. Fraction 1, 3. Fraction 2, 3. Fraction 3, 4. Fraction 4, 5. Fraction 5>.

4. 지방분해산물의 검량선

방사선 조사에 유도된 지방 분해산물의 정량분석을 위하여 표준물질 1-Tetradecene($C_{14:1}$), Pentadecane ($C_{15:0}$), 1-Hexadecene($C_{16:1}$), 1,7-Hexadecadiene($C_{16:2}$), Heptadecane($C_{17:0}$), 8-Heptadecene ($C_{17:1}$)을 0.1, 0.5, 1, 2, 5 그리고 10 $\mu\text{g/g}$ 을 각각 solid phase florisil cartridge에 1mL을 n-hexane 30 mL로 용리한 후 evaporator에서 2 mL까지 용매를 제거하고 N_2 gas 기류 하에서 0.5 mL까지 농축하여 GC/MS 분석하여 검량선 작성하였고 각각 표준물질의 직선상관 계수는 Table 5와 figure 5에 나타내었다.

Figure 5. Mass spectra and standard curve of authentic hydrocarbons

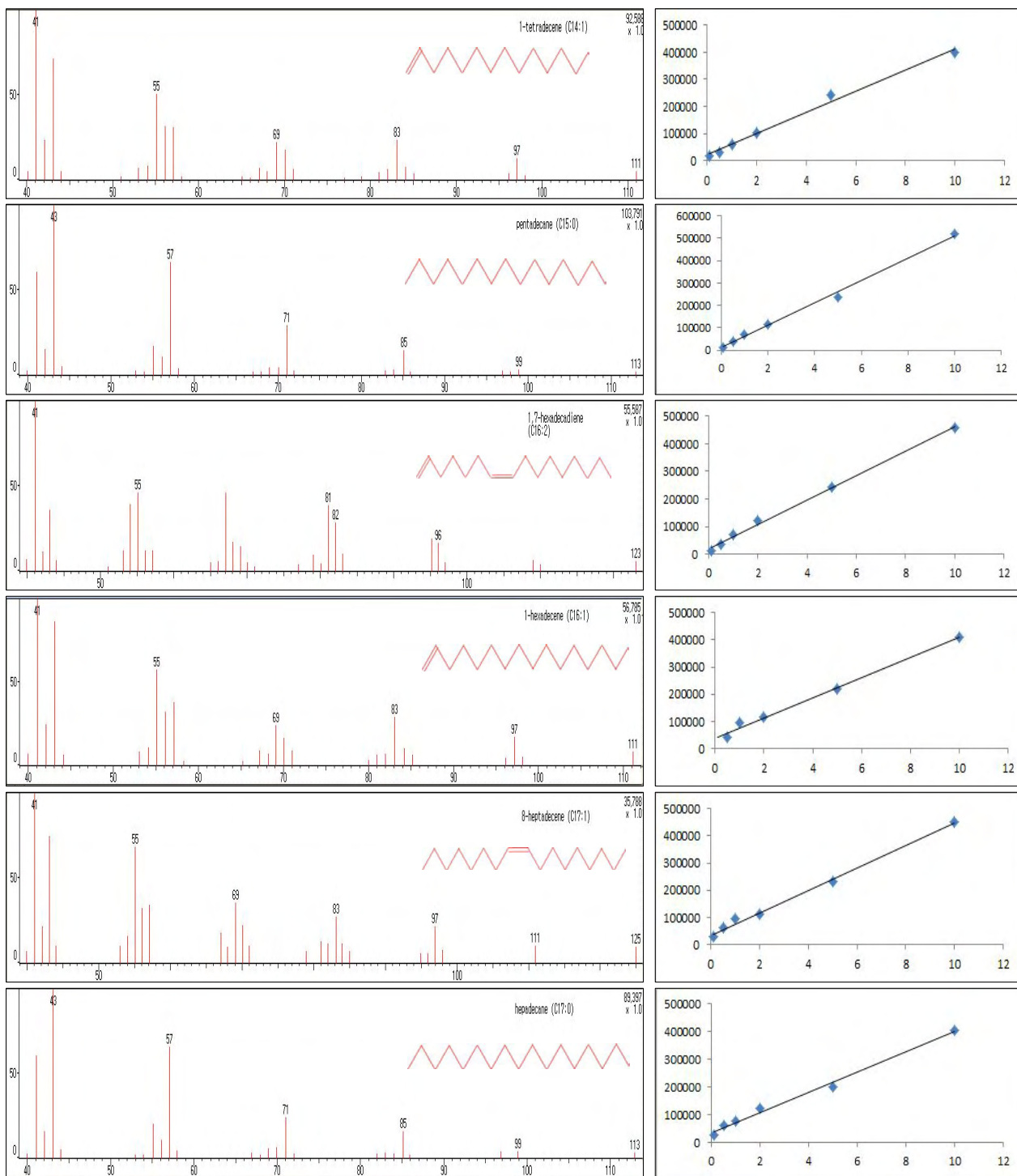


Table 5. Parameters of regression analysis of hydrocarbons standard by SPE on a solid phase florisil

Hydrocarbons	Linear regression equation	r ¹⁾
C _{14:1}	$y^{2)} = 39080x^{3)} + 20105$	0.99
C _{15:0}	$y = 50030x + 9394.1$	0.99
C _{16:1}	$y = 37238x + 39214$	0.99
C _{16:2}	$y = 44328x + 19658$	0.99
C _{17:0}	$y = 36314x + 36939$	0.99
C _{17:1}	$y = 41254x + 35174$	0.99

¹⁾Regression coefficient

²⁾Area ratio of hydrocarbons

³⁾Concentration of hydrocarbons (µg/g fat)

5. 검출한계 및 정량한계

감마선 및 전자선 조사에 의해 유도된 지방분해산물을 분석하기 위하여 나타낸 표준물질의 Low limit of detection(LOD)와 Low limit of quantitation(LOQ)는 Table 6와 같다.

Table 6. LOD and LOQ of hydrocarbon standard mixture

Compounds	S/N ratio ¹⁾	LOD (µg/kg)	LOQ (µg/kg)
1-Tetradecene (C _{14:1})	3.0	0.01	0.10
Pentadecane (C _{15:0})	3.0	0.01	0.10
1-Hexadecene (C _{16:1})	3.0	0.05	0.5
1,7-Hexadecadiene (C _{16:2})	3.0	0.02	0.2
Heptadecane (C _{17:0})	3.0	0.01	0.1
8-Heptadecene (C _{17:1})	3.0	0.01	0.1

¹⁾ S/N Ratio: signal to noise ratio.

제 4 절 연구 결과

1. 시료별 조지방 함량 확인

시료별 조지방 함량은 닭 10.12, 돼지, 26.23, 소 11.58%이었고 전지분유, 조제분유, 이유식은 각각 23.93, 4.05, 1.07%로 확인되었으며 혼합식용유는 99.8%를 나타내었다. 시료별 조지방 함량표는 Table 7과 같다.

Table 7. 시료의 조지방 함량

	시료명	지방 (%)
1	닭	10.12
2	돼지	26.23
3	소	11.58
4	전지분유	23.93
5	조제분유	4.05
6	이유식	1.07
7	혼합식용유	99.8
8	비엔나 소시지	22.8
9	육포	2.31
10	비프분말S(육포)	1.90
11	비프분말D(햄)	1.71
12	가공치즈	23.1
13	자연치즈	24.7

2. SPE 방법에 의한 hydrocarbon 류 정량적 분석

시료에 1, 3, 5, 7 및 10 kGy까지의 조사선량으로 감마선 및 전자선 조사시켜 유도된 hydrocarbon 류를 SPE 방법으로 분석하였다(Fig. 6). 방사선 조사에 의해 palmitic acid, stearic acid 및 oleic acid로부터 유도되는 1-tetradecene($C_{14:1}$), pentadecane($C_{15:0}$), 1-hexadecene($C_{16:1}$), heptadecane ($C_{17:0}$), 1,7-hexadecadiene($C_{16:2}$)과 8-heptadecene($C_{17:1}$)의 표준물질들을 구입하여 수립된 분석조건에 따라 GC/MS로 분석하였다(Table 8, Fig. 7).

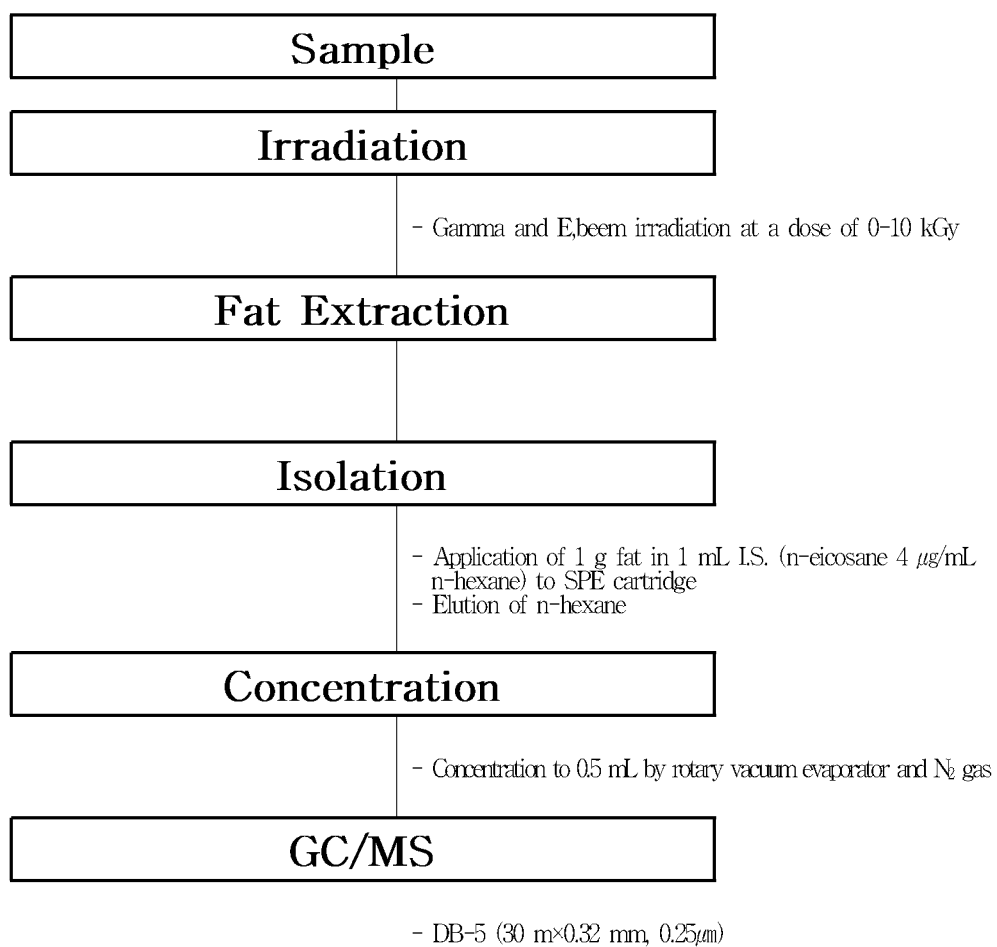


Figure 6. Analysis of radiation-induced hydrocarbons.

Table 8. Radiolytic products of irradiated lipid

Fatty acids	C _{n-1} hydrocarbons	C _{n-2} hydrocarbons
Palmitic acid	Pentadecane (C _{15:0})	1-Tetradecene (C _{14:1})
Stearic acid	Heptadecane (C _{17:0})	1-Hexadecene (C _{16:1})
Oleic acid	8-Heptadecene (C _{17:1})	1,7-Hexadecadiene (C _{16:2})
Linoleic acid	6,9-Heptadecadiene (C _{17:2})	1,7,10-Hexadecatriene(C _{16:3})
Linolenic acid	3,6,9-Heptadecatriene(C _{17:3})	1,7,10,13-Hexadecatetraene(C _{16:4})

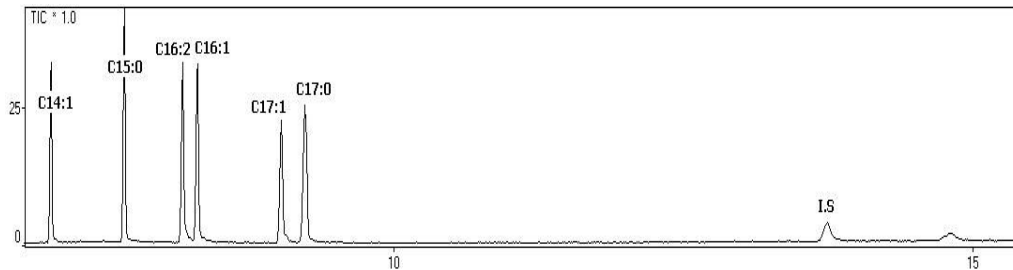


Figure 7. GC/MS chromatogram of hydrocarbon standard mixtures.

Table 9. 축산가공원료에 대한 감마선 흡수선량 및 hydrocarbon 분석

검지 마커(Hydrocarbon)	1,7-hexadecadiene (C _{16:2}), 8-heptadecene, (C _{17:1}) 1-tetradecene (C _{14:1})
감마선 흡수선량 (kGy)	0, 1, 3, 5, 7, 10 kGy
시료명	닭, 돼지, 소, 이유식, 전지분유, 조제분유, 식용유, 비엔나 소시지, 육포, 비프분말S(육포), 비프분말D(햄), 자연치즈, 가공치즈

3. 감마선 조사된 시료에서 생성된 hydrocarbon 류 정량분석

가) 감마선 조사된 닭고기에서 생성된 hydrocarbon 류

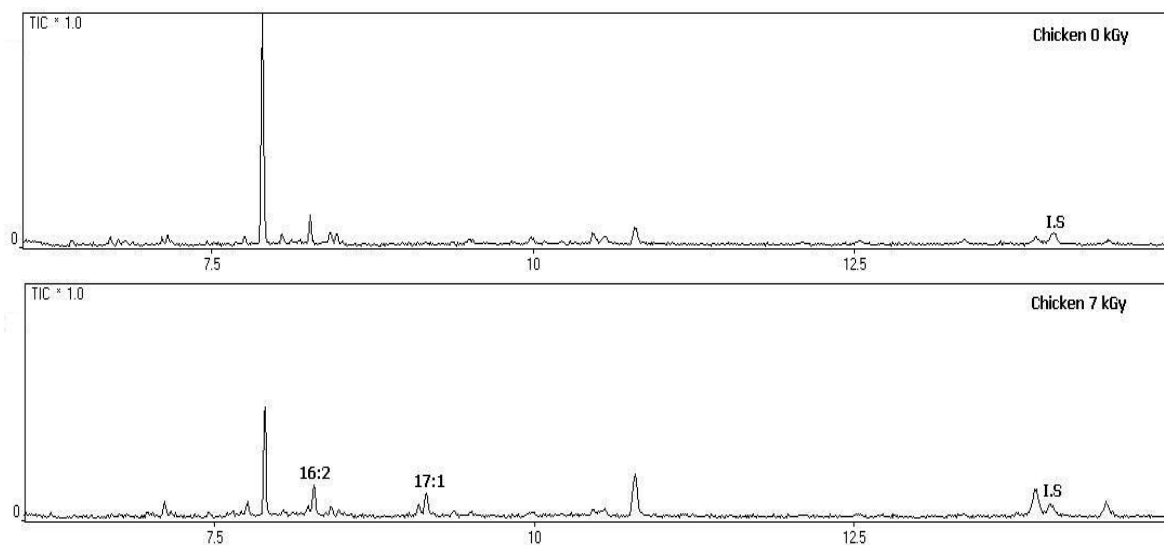
감마선 조사된 닭고기의 hydrocarbon류를 분리, 분석하여 비조사 시료 및 7 kGy 조사된 시료의 chromatogram을 Figure 8에, 그리고 조사선량에 따른 생성량과 변화를 Table 10과

Figure 9에 나타내었다.

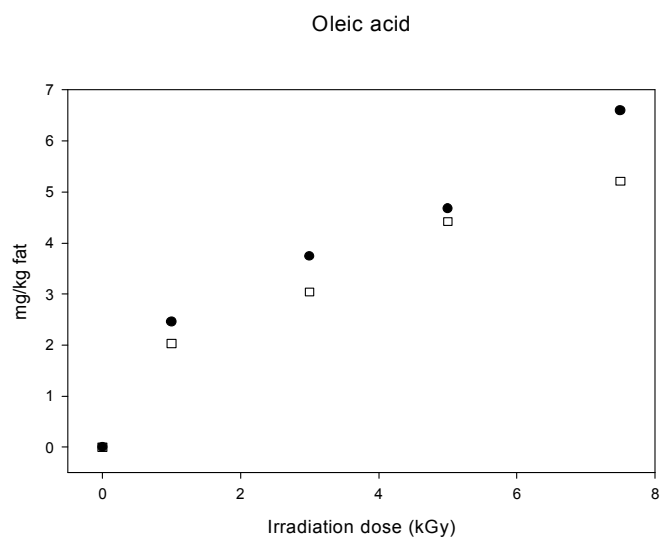
방사선 조사된 닭고기의 hydrocarbon 류인 1-tetradecene(C_{14:1}), pentadecane(C_{15:0}), 1-hexadecene(C_{16:1}), heptadecane(C_{17:0}), 1,7-hexadecadiene(C_{16:2}), 8-heptadecene(C_{17:1})는 1 kGy 이상의 선량으로 조사된 시료에서 검출되었으며, 비조사 시료에서는 검출되지 않았다. 닭고기의 주요 hydrocarbon 류는 oleic acid에서 유도된 1,7-hexadecadiene(C_{16:2}) 8-heptadecene(C_{17:1})이었으며 특히 1,7-hexadecadiene(C_{16:2})는 8-heptadecene(C_{17:1})보다 높게 검출되어 C_{n-2} hydrocarbon 류의 높은 함량을 확인하였다. Stearic acid로부터 유도된 heptadecane(C_{17:0})은 1-hexadecene(C_{16:1})보다 상대적으로 높은 함량을 나타내었으며 palmitic acid로부터 유도된 pentadecane(C_{15:0})도 1-tetradecene(C_{14:1})보다 더 높게 검출되어 C_{n-1} hydrocarbon 류의 높은 생성률을 확인하였다. Linoleic acid로부터 유도된 6,9-Heptadecadiene(C_{17:2})와 1,7,10-Hexadecatriene(C_{16:3})은 지방산 분석에서 낮은 함량으로 확인되어 동정되지 못하였다. gamma 조사된 닭고기에서 생성된 hydrocarbon 류의 함량은 조사선량에 따라 증가하였으며 특히 oleic acid에서 유도된 1,7-hexadecadiene (C_{16:2}), 8-heptadecene (C_{17:1})이 모든 시료에서 가장 많이 확인되어 방사선 조사여부를 판단할 수 있는 검지마커로 활용가능할 것으로 사료되며 조사선량과 생성량의 regression 상수(r²)는 0.90 이상으로 조사선량과 높은 상관성을 나타내었다 (Table 11).

Table 10. Concentrations of radiation-induced hydrocarbons in chicken by SPE

Irradiation Dose (kGy)	(µg/g fat)					
	Palmitic acid		Stearic acid		Oleic acid	
	C _{15:0}	C _{14:1}	C _{17:0}	C _{16:1}	C _{17:1}	C _{16:2}
0	-	-	-	-	-	-
1	0.81	0.47	0.72	0.21	2.02	2.45
3	1.44	0.71	1.41	0.35	3.04	3.74
5	1.52	1.15	1.72	0.72	4.42	4.67
7	2.52	2.26	2.70	1.10	5.21	6.59



Figuer 8. GC/MS chromatograms of radiation-induced hydrocarbons in non- and 7 kGy irradiated chicken by SPE.



Figuer 9. Effects of irradiation dose on radiation-induced hydrocarbons from irradiated chicken by SPE.

Table 11. Parameters of regression analysis of hydrocarbons in irradiated chicken by SPE

Hydrocarbons	Linear regression equation	$r^{2\ 1)}$
C _{16:2}	$y = 1.541x - 1.1298$	0.97
C _{17:1}	$y = 1.2811x - 0.9035$	0.97

¹⁾Regression coefficient

²⁾Area ratio of hydrocarbons

³⁾Concentration of hydrocarbons ($\mu\text{g/g}$ fat)

나) 감마선 조사된 돼지고기에서 생성된 hydrocarbon 류

감마선 조사된 돼지고기의 hydrocarbon류를 분리, 분석하여 비조사 시료 및 7 kGy 조사된 시료의 chromatogram을 Figure 10에, 그리고 조사선량에 따른 생성량과 변화를 Table 12과 Figure 11에 나타내었다.

감마선 조사된 돼지고기의 지방산중 palmitic acid로부터 유도된 C_{15:0}은 C_{14:1} 보다 높게 검출되었고, stearic acid로부터 유도된 C_{17:0} 또한 C_{16:1} 보다 상대적으로 높은 함량으로 증가하여 C_{n-1} hydrocarbon류의 높은 생성율을 확인하였다. 돼지고기에 다량 함유된 oleic acid로부터 유도된 C_{17:1}과 C_{16:2}가 가장 높은 함량으로 나타났으며, 특히 C_{n-2} hydrocarbon류인 C_{16:2}가 높은 함량을 차지하였다. Linoleic acid로부터 유도된 C_{17:2}와 C_{16:3}은 다른 hydrocarbon류에 비해 낮은 함량으로 확인되었으며 이는 돼지고기에 linoleic acid 함량이 낮은 것에 기인하였다.

감마선 조사된 돼지고기에서 생성된 hydrocarbon 류의 함량은 조사선량에 따라 증가하였으며 특히 oleic acid에서 유도된 1,7-hexadecadiene (C_{16:2}), 8-heptadecene (C_{17:1})이 가장 많이 확인되어 방사선 조사여부를 판단할 수 있는 검지마커로 활용가능하며 조사선량과 생성량의 regression 상수(r^2)는 0.98 이상으로 조사선량에 따라 비례함을 알 수 있었다(Table 13).

Table 7. Concentrations of radiation-induced hydrocarbons in pork by SPE (µg/g fat)

Irradiation Dose (kGy)	Palmitic acid		Stearic acid		Oleic acid	
	C _{15:0}	C _{14:1}	C _{17:0}	C _{16:1}	C _{17:1}	C _{16:2}
0	-	-	-	-	-	-
1	0.97	0.66	0.62	0.58	1.00	1.37
3	1.34	1.09	1.07	0.80	2.27	2.90
5	2.16	1.41	1.80	1.03	3.51	4.96
7	3.91	2.06	2.79	1.94	5.29	7.06

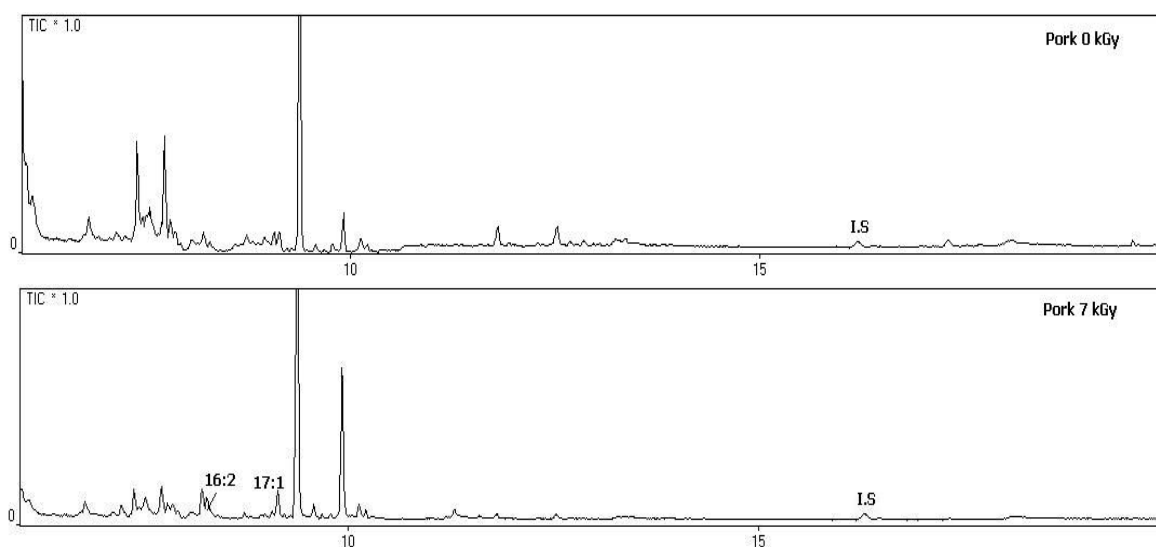


Figure 10. GC/MS chromatograms of radiation-induced hydrocarbons in non- and 7 kGy irradiated pork by SPE.

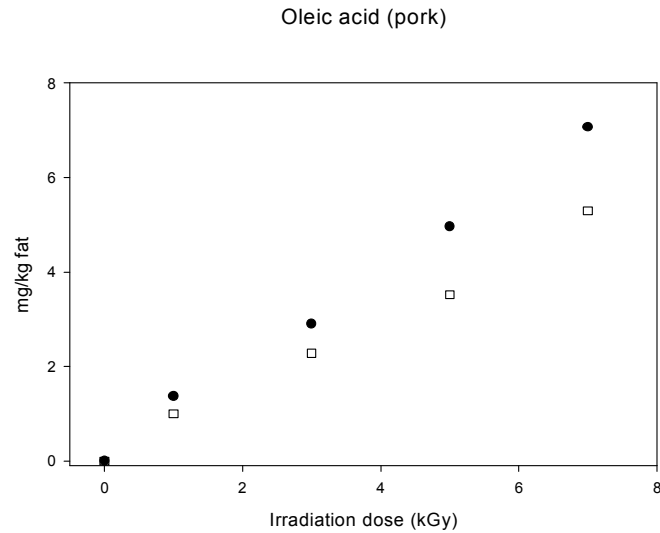


Figure 11. Effects of irradiation dose on radiation-induced hydrocarbons from irradiated pork by SPE.

Table 13. Parameters of regression analysis of hydrocarbons in irradiated pork by SPE

Hydrocarbons	Linear regression equation	$r^{2,1)}$
C _{16:2}	$y = 1.053x - 0.887$	0.98
C _{17:1}	$y = 0.8989x - 0.8509$	0.99

¹⁾Regression coefficient

²⁾Area ratio of hydrocarbons

³⁾Concentration of hydrocarbons ($\mu\text{g/g fat}$)

다) 감마선 조사된 소고기에서 생성된 hydrocarbon 류

감마선 조사된 소고기의 hydrocarbon류를 분리, 분석하여 비조사 시료 및 7 kGy 조사된 시료의 chromatogram을 Figure 12에, 그리고 조사선량에 따른 생성량과 변화를 Table 14와 Figure 13에 나타내었다.

감마선 조사된 소고기의 hydrocarbon 류 1-tetradecene(C_{14:1}), pentadecane(C_{15:0}), 1-hexadecene(C_{16:1}), heptadecane(C_{17:0}), 1,7-hexadecadiene(C_{16:2}), 8-heptadecene(C_{17:1})는 1 kGy 이상의 선량으로 조사된 시료에서 검출되었으며, 비조사 시료에서는 검출되지 않았다. 소고기의 주요 hydrocarbon 류는 oleic acid에서 유도된 1,7-hexadecadiene(C_{16:2}) 8-heptadecene(C_{17:1})이었으며 특히 1,7-hexadecadiene(C_{16:2})는 8-heptadecene(C_{17:1})보다 높게 검출되어 C_{n-2} hydrocarbon 류의 높은 함량을 확인하였다. Stearic acid로부터 유도된 heptadecane(C_{17:0})은

1-hexadecene(C_{16:1})보다 상대적으로 높은 함량을 나타내었으며 palmitic acid로부터 유도된 pentadecane(C_{15:0})도 1-tetradecene(C_{14:1})보다 더 높게 검출되어 C_{n-1} hydrocarbon 류의 높은 생성율을 확인하였다. Linoleic acid로부터 유도된 6,9-heptadecadiene(C_{17:2})와 1,7,10-Hexadecatriene(C_{16:3})역시 지방산의 낮은 함량으로 동정되지 못하였다. 감마선 조사된 소고기에서 생성된 hydrocarbon 류의 함량은 조사선량에 따라 증가하였으며 특히 oleic acid에서 유도된 1,7-hexadecadiene(C_{16:2}), 8-heptadecene(C_{17:1})이 모든 시료에서 가장 많이 확인되어 방사선 조사여부를 판단할 수 있는 검지마커로 활용가능하며 조사선량과 생성량의 regression 상수(r²)는 0.9 이상으로 확인되어 조사선량에 따라 검지마커의 함량은 유의적으로 증가하였다.

Table 14. Concentrations of radiation-induced hydrocarbons in beef by SPE
(µg/g fat)

Irradiation Dose (kGy)	Palmitic acid		Stearic acid		Oleic acid	
	C _{15:0}	C _{14:1}	C _{17:0}	C _{16:1}	C _{17:1}	C _{16:2}
0	-	-	-	-	-	-
1	1.25	0.62	0.15	0.08	1.98	2.22
3	1.91	0.98	0.23	0.11	2.91	3.93
5	2.89	1.25	0.36	0.16	3.63	4.314
7	3.91	2.05	0.58	0.24	4.61	5.54

¹⁾Mean±SD (n = 3).

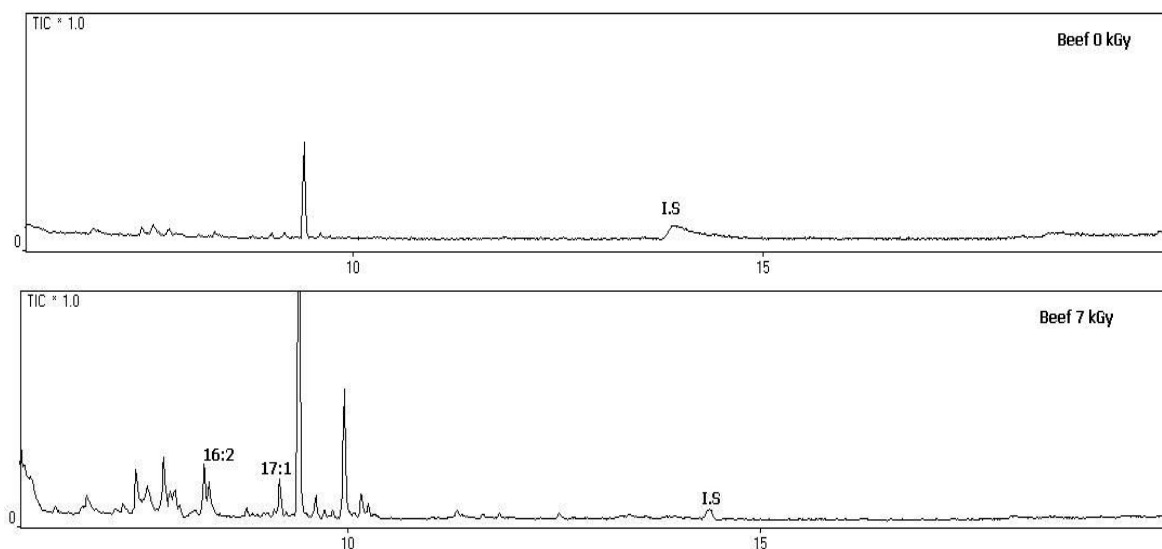


Figure 12. GC/MS chromatograms of radiation-induced hydrocarbons in non- and 7 kGy irradiated beef by SPE.

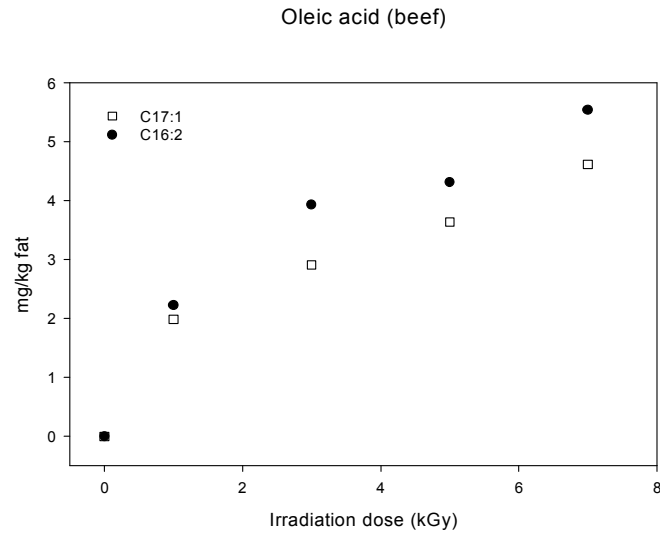


Figure 13. Effects of irradiation dose on radiation-induced hydrocarbons from irradiated beef by SPE.

Table 15. Parameters of regression analysis of hydrocarbons in irradiated beef by SPE

Hydrocarbons	Linear regression equation	r^2 ¹⁾
C _{16:2}	$y = 1.053x - 0.887$	0.98
C _{17:1}	$y = 0.8989x - 0.8509$	0.99

¹⁾Regression coefficient

²⁾Area ratio of hydrocarbons

³⁾Concentration of hydrocarbons ($\mu\text{g/g}$ fat)

라) 감마선 조사된 전지방유에서 생성된 hydrocarbon 류

감마선 조사된 전지방유의 hydrocarbon류를 분리, 분석하여 비조사 시료 및 7 kGy 조사된 시료의 chromatogram을 Figure 14에, 그리고 조사선량에 따른 생성량을 Table 16에 나타내었다.

분말시료의 경우 지방을 추출하여 hydrocarbon류를 분석하는 일은 매우 어려우며 지방을 추출하는데 많은 시료소모가 예상된다. 따라서 전지방유의 경우 시료자체의 특성을 충분히 감안하여 화학적 조성에 따라 oleic acid에서 유도된 지방분해산물을 분석하였으며 그 결과 3 kGy 까지 확인되지 않았던 1,7-hexadecadiene(C_{16:2})과 8-heptadecene(C_{17:1})은 5 kGy에서 2.993 및 0.151 mg/kg이었으며 7 kGy에서는 spectrum이 부정확하여 확인되지 않았다. SIM mode로 분석한 결과 역시 분말 자체의 특성에 따라 다른 화합물과 겹쳐지는 양상을 보여 정량에 문제가

있는 것으로 판단되었으며 화학적 검지방법에 의한 분석은 연구가 더 필요할 것으로 생각된다. 따라서 분말시료에 대한 방사선 조사 확인시험법은 화학적 검지 방법 외에 물리적 검지방법이 필요할 것으로 사료된다.

Table 16. Concentrations of radiation-induced hydrocarbons in whole milk powder by SPE

Irradiation Dose (kGy)	Oleic acid	
	C _{17:1}	C _{16:2}
0	-	-
5	2.99	0.15

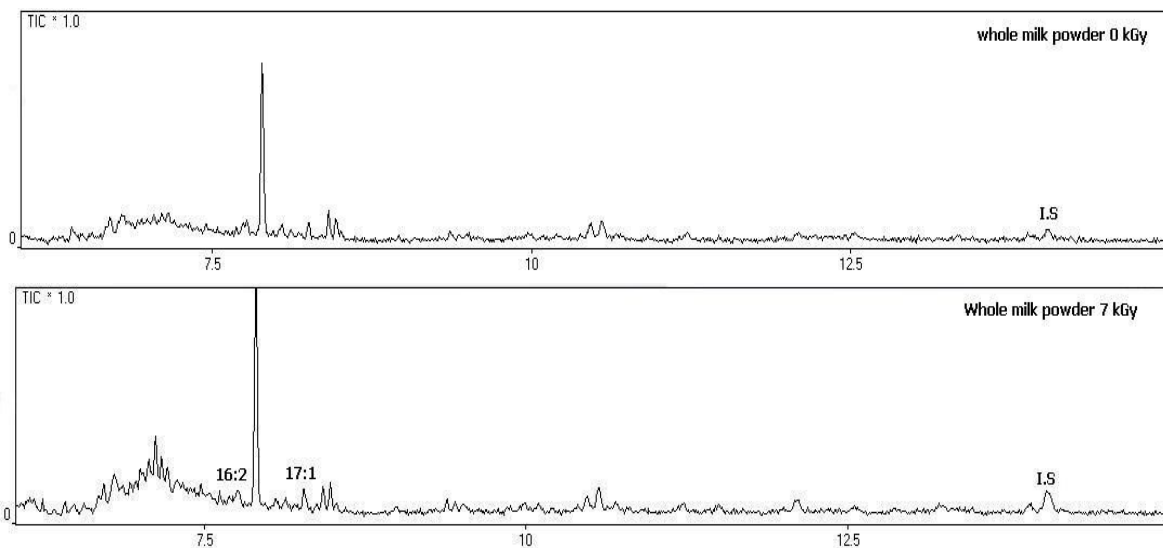


Figure 14. GC/MS chromatograms of radiation-induced hydrocarbons in non- and 7 kGy irradiated whole milk powder by SPE.

마) 감마선 조사된 조제분유에서 생성된 hydrocarbon 류

감마선 조사된 조제분유의 hydrocarbon 류를 분리, 분석하여 비조사 시료 및 7 kGy 조사된 시료의 chromatogram을 Figure 15에, 그리고 조사선량에 따른 생성량을 Table 17에 나타내었

다.

감마선 조사된 조제분유에서는 oleic acid에서 유도된 1,7-hexadecadiene(C_{16:2})과 8-heptadecene(C_{17:1})으로 감마선 조사 여부를 확인하였으며 조사되지 않은 시료에서 8-heptadecene(C_{17:1})이 0.410 mg/kg 검출되었다. 방사선 조사된 시료에서는 1,7-hexadecadiene(C_{16:2})이 선량별로 각각 4.086, 0.959, 0, 3.866 mg/kg, 8-heptadecene(C_{17:1})은 각각 0.575, 0.327, 0, 0.140 mg/kg 확인되었다. 방사선 조사된 지방분해산물은 선량이 증가할수록 함량도 증가하나 조제분유의 경우 불규칙적인 양상을 보였으며 이는 분말시료였던 전지분유에서도 비슷하였다. 이는 분말시료의 성상과 단일 화합물이 아닌 복합화합물의 다량 존재로 hydrocarbon의 검출에 영향을 미치는 것으로 판단되었다. 조제분유에서도 전지분유와 같이 hydrocarbon을 검출하여 방사선 조사여부를 판단하는 것은 어려웠으며 물리적 검지방법의 실행이 필요할 것으로 사료된다.

Table 17. Concentrations of radiation-induced hydrocarbons in fortified milk powder by SPE

Irradiation Dose (kGy)	(µg/g fat)	
	Oleic acid	
	C _{17:1}	C _{16:2}
0	-	-
1	0.57	4.08
3	0.32	0.95
7	0.14	3.86

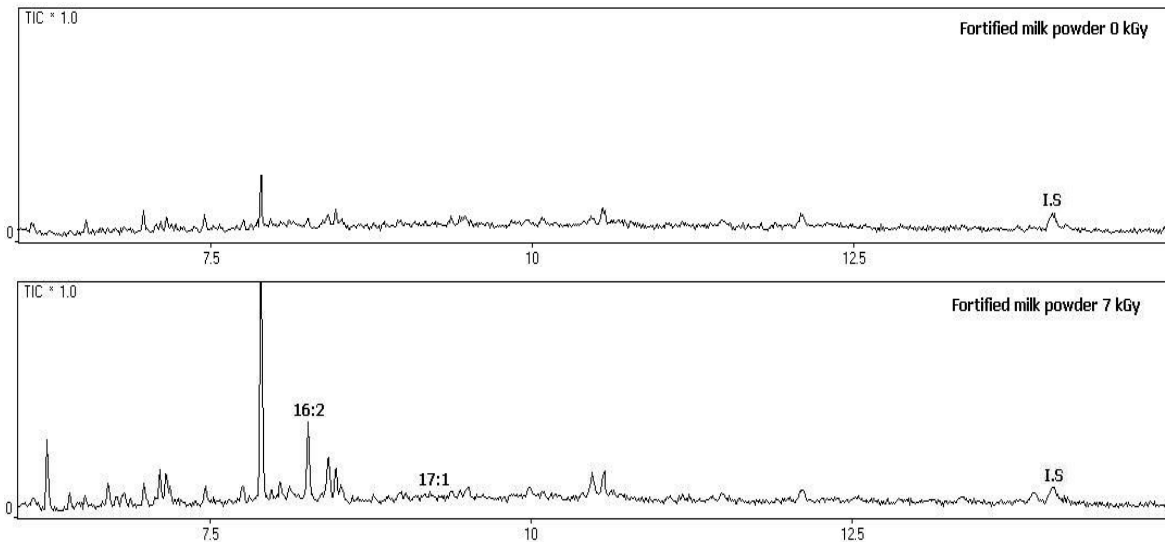


Figure 15. GC/MS chromatograms of radiation-induced hydrocarbons in non- and 7 kGy irradiated fortified milk powder by SPE.

바) 감마선 조사된 이유식에서 생성된 hydrocarbon 류

감마선 조사된 이유식의 hydrocarbon 류를 분리, 분석하여 비조사 시료 및 7 kGy 조사된 시료의 chromatogram을 Figure 16에, 그리고 조사선량에 따른 생성량을 Table 18에 나타내었다.

감마선 조사된 이유식에서는 oleic acid에서 유도된 1,7-hexadecadiene($C_{16:2}$)과 8-heptadecene($C_{17:1}$)으로 방사선 조사 여부를 확인하였으며 조사되지 않은 시료에서 각각 2.645, 0.462 mg/kg 검출되었다. 방사선 조사된 시료에서는 1,7-hexadecadiene($C_{16:2}$)이 선량별로 각각 5.173, 9.145, 4.870, 2.590 mg/kg, 8-heptadecene($C_{17:1}$)은 각각 0.191, 1.764, 0.871, 0.338 mg/kg 확인되었다. 방사선 조사된 지방분해산물은 선량이 증가할수록 함량도 증가하나 이유식의 경우에도 분말시료와 같이 불규칙적인 양상을 보였다. 이는 분말시료의 정상과 단일 화합물이 아닌 복합화합물의 다량 존재로 hydrocarbon의 검출에 영향을 미치는 것으로 판단되었다. 조제분유에서도 전지분유와 같이 hydrocarbon을 검출하여 감마선 조사여부를 판단하는 것은 어려웠으며 물리적 검지방법의 실행이 필요할 것으로 사료된다.

Table 18. Concentrations of radiation-induced hydrocarbons in baby food by SPE

Irradiation Dose (kGy)	Oleic acid	
	C _{17:1}	C _{16:2}
0	-	-
1	0.19	5.17
3	1.764 ±0.047	9.14
5	0.87	4.87
7	0.33	2.59

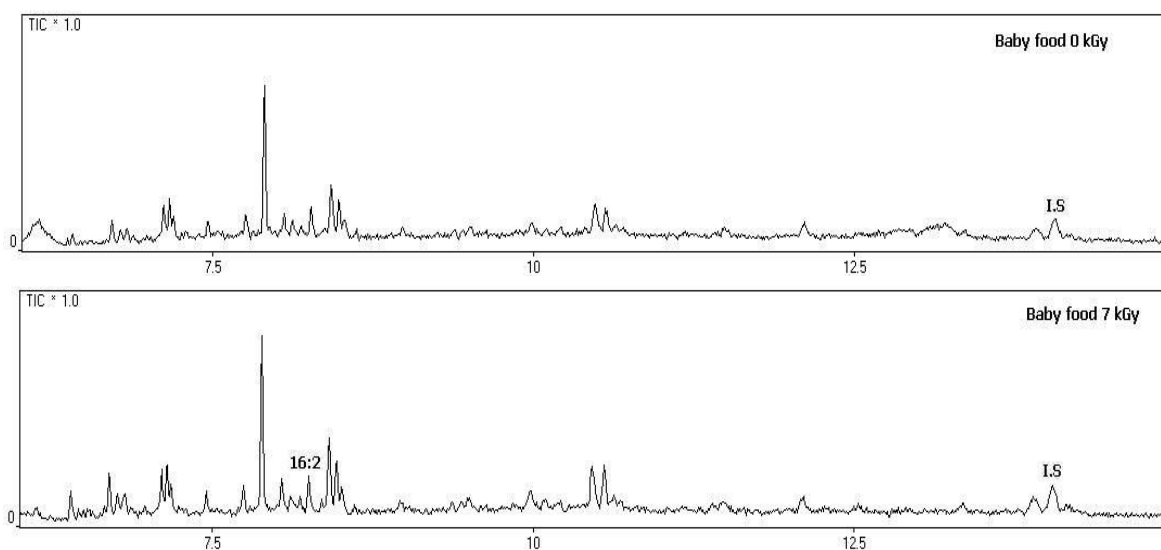


Figure 16. GC/MS chromatograms of radiation-induced hydrocarbons in non- and 7 kGy irradiated baby food by SPE.

사) 감마선 조사된 식용유에서 생성된 hydrocarbon 류

감마선 조사된 식용유의 hydrocarbon류를 분리, 분석하여 비조사 시료 및 7 kGy 조사된 시료의 chromatogram을 Figure 17에, 그리고 조사선량에 따른 생성량과 변화를 Figure 18에 나타내었다.

감마선 조사된 식용유의 hydrocarbon 류 1,7-hexadecadiene($C_{16:2}$), 8-heptadecene($C_{17:1}$)은 1 kGy 이상의 선량으로 조사된 시료에서 검출되었으며, 비조사 시료에서는 검출되지 않았다. 특히 1,7-hexadecadiene($C_{16:2}$)는 8-heptadecene($C_{17:1}$)보다 높게 검출되어 C_{n-2} hydrocarbon 류의 높은 함량을 확인하였다. 감마선 조사된 식용유에서 생성된 hydrocarbon 류의 함량은 조사선량에 따라 증가하였으며 감마선 조사여부를 판단할 수 있는 검지마커로 활용가능할 것으로 사료되며 조사선량과 생성량의 regression 상수(r^2)는 0.9 이상으로 조사선량과 높은 상관성을 나타내었다(Table 19).

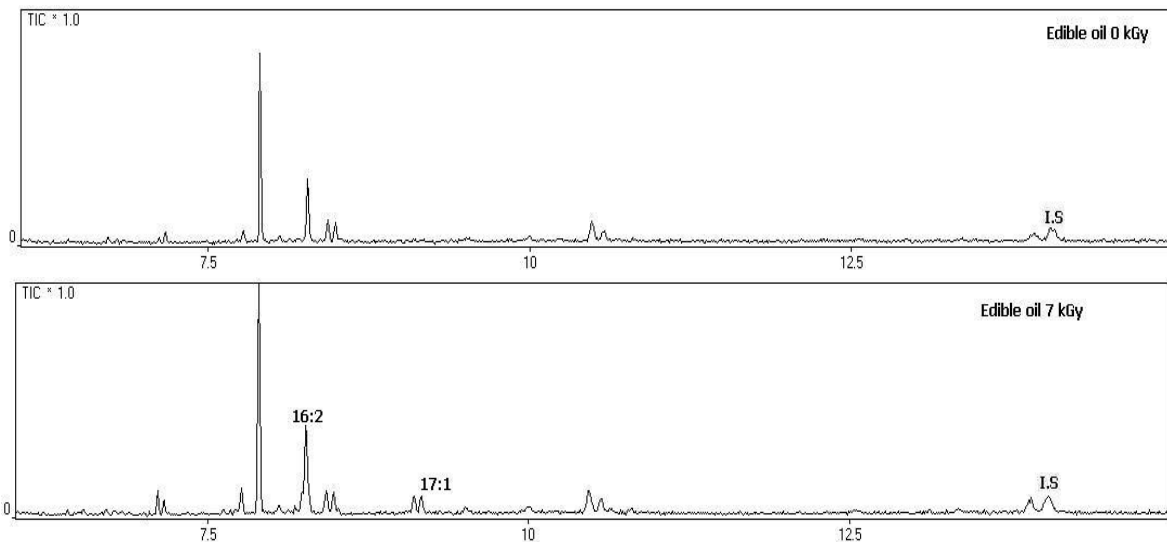


Figure 17. GC/MS chromatograms of radiation-induced hydrocarbons in non- and 7 kGy irradiated edible oil by SPE.

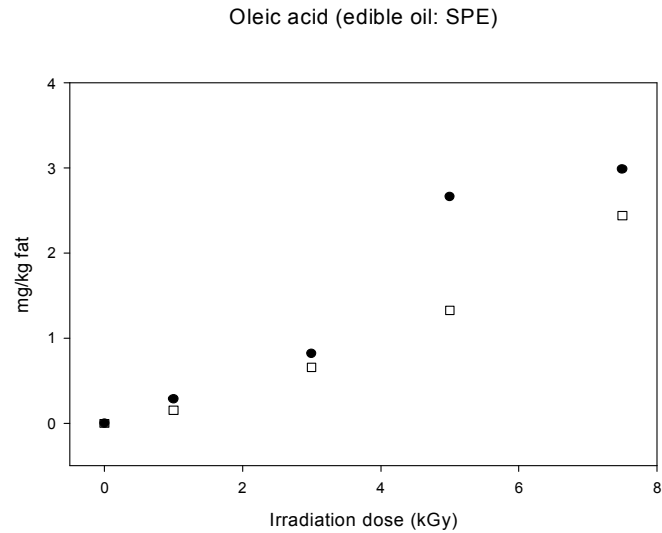


Figure 18. Effects of irradiation dose on radiation-induced hydrocarbons from irradiated edible oil by SPE.

Table 19. Parameters of regression analysis of hydrocarbons in irradiated edible oil by SPE

Hydrocarbons	Linear regression equation	r^2 ¹⁾
C _{16:2}	$y = 1.053x - 0.887$	0.91
C _{17:1}	$y = 0.8989x - 0.8509$	0.92

¹⁾Regression coefficient

²⁾Area ratio of hydrocarbons

³⁾Concentration of hydrocarbons ($\mu\text{g/g fat}$)

아) 감마선 조사된 비엔나에서 생성된 hydrocarbon 류

감마선 조사된 비엔나 소시지의 hydrocarbon류를 분리, 분석하여 비조사 시료 및 7 kGy 조사된 시료의 chromatogram을 Figure 19에, 그리고 조사선량에 따른 생성량과 변화를 Table 20과 Figure 20에 나타내었다.

감마선 조사된 소시지의 hydrocarbon 류인 1-tetradecene(C_{14:1}), pentadecane(C_{15:0}), 1-hexadecene(C_{16:1}), heptadecane(C_{17:0}), 1,7-hexadecadiene(C_{16:2}), 8-heptadecene(C_{17:1})는 1 kGy 이상의 선량으로 조사된 시료에서 검출되었으며, 비조사 시료에서는 검출되지 않았다. 비엔나 소시지의 주요 hydrocarbon 류는 oleic acid에서 유도된 1,7-hexadecadiene(C_{16:2})과 8-heptadecene(C_{17:1})이었으며 특히 1,7-hexadecadiene(C_{16:2})는 8-heptadecene(C_{17:1})보다 높게 검

출되어 C_{n-2} hydrocarbon 류의 높은 함량을 확인하였다(Fig. 5). Stearic acid로부터 유도된 heptadecane(C_{17:0})은 1-hexadecene(C_{16:1})보다 상대적으로 높은 함량을 나타내었으며 palmitic acid로부터 유도된 pentadecane(C_{15:0})도 1-tetradecene(C_{14:1})보다 더 높은 생성률을 확인하였다. Linoleic acid로부터 유도된 6,9-Heptadecadiene(C_{17:2})와 1,7,10-Hexadecatriene(C_{16:3})은 지방산 분석에서 낮은 함량으로 확인되어 동정되지 못하였다. 감마선 조사된 비엔나 소시지에서 생성된 hydrocarbon 류중 1,7-hexadecadiene(C_{16:2}), 8-heptadecene(C_{17:1})의 함량은 조사선량에 따라 증가하였으며 모든 시료에서 가장 많이 확인되어 감마선 조사여부를 판단할 수 있는 검지마커로 활용가능할 것으로 사료되며 조사선량과 생성량의 regression 상수(r²)는 0.95 이상으로 조사선량과 높은 상관성을 나타내었다.

Table 20. Concentrations of radiation-induced hydrocarbons in vienna by using SPE method (µg/g fat)

Irradiation Dose (kGy)	Palmitic acid		Stearic acid		Oleic acid	
	C _{14:1} ¹⁾	C _{15:0}	C _{16:1}	C _{17:0}	C _{16:2}	C _{17:1}
0	-	-	-	-	-	-
1	0.83	0.94	4.26	2.01	3.64	0.46
3	1.10	2.21	3.47	0.81	4.36	1.45
5	3.48	3.82	6.83	2.21	6.84	5.21
7	2.11	4.42	4.28	1.71	8.84	6.15

¹⁾Radiation-induced hydrocarbon

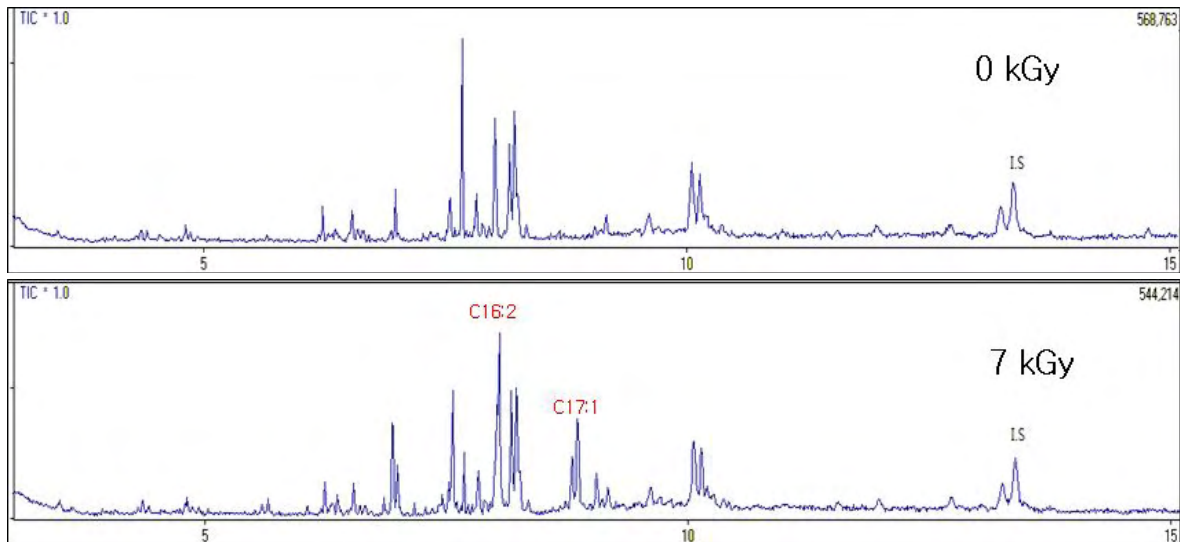


Figure 20. GC/MS chromatograms of radiation-induced hydrocarbons in non and 7 kGy irradiated vienna by SPE.

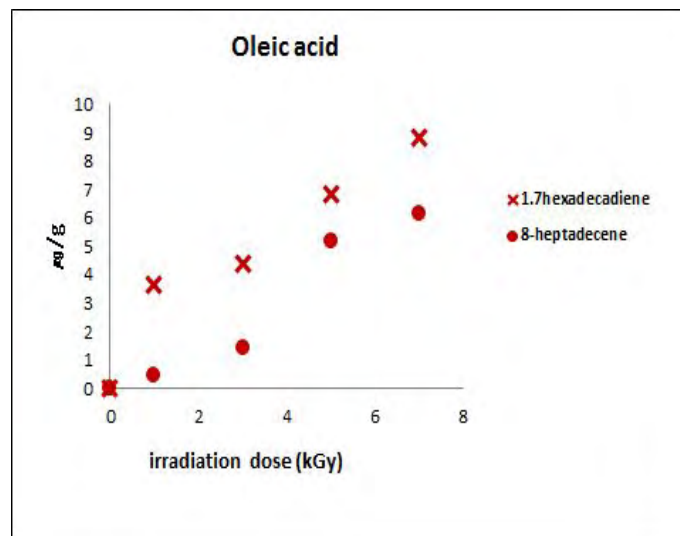


Figure 21. Effects of irradiation dose on radiation-induced hydrocarbons from irradiated vienna by using SPE method.

자) 감마선 조사된 육포에서 생성된 hydrocarbon 류

감마선 조사된 육포의 hydrocarbon류를 분리, 분석하여 비조사 시료 및 1, 7 kGy 조사된 시료의 chromatogram을 Figure 22에, 그리고 조사선량에 따른 생성량과 변화를 Table 25와 Figure 23에 나타내었다.

방사선 조사된 육포의 hydrocarbon류인 1-tetradecene(C_{14:1}), pentadecane(C_{15:0}), 1-hexadecene(C_{16:1}), heptadecane(C_{17:0}), 1,7-hexadecadiene(C_{16:2}), 8-heptadecene(C_{17:1})는 1 kGy

이상의 선량으로 조사된 시료에서 검출되었으며, 비조사 시료에서는 검출되지 않았다. 육포의 주요 hydrocarbon 류는 oleic acid에서 유도된 1,7-hexadecadiene(C_{16:2}) 8-heptadecene(C_{17:1})이었으며 특히 1,7-hexadecadiene(C_{16:2})는 8-heptadecene(C_{17:1})보다 높게 검출되었다.(Fig. 5). Stearic acid로부터 유도된 1-hexadecene(C_{16:1})은 heptadecane(C_{17:0})보다 상대적으로 높은 함량을 나타내었으며 palmitic acid로부터 유도된 1-tetradecene(C_{14:1})은 pentadecane(C_{15:0})보다 더 낮게 검출되어 지방산의 종류에 따른 hydrocarbon류 생성량은 palmitic acid를 제외한 다른 지방산에서는 C_{n-2} hydrocarbon 류의 높은 생성률을 확인하였다. 방사선 조사된 육포에서 생성된 hydrocarbon 류중 1,7-hexadecadiene(C_{16:2}), 8-heptadecene(C_{17:1})의 함량은 조사선량에 따라 증가하였으며 모든 시료에서 가장 많이 확인되어 방사선 조사여부를 판단할 수 있는 검지마커로 활용가능할 것으로 사료되며 조사선량과 생성량의 regression 상수(r²)는 0.93 이상으로 조사선량과 높은 상관성을 나타내었다(Table 22).

Table 21. Concentrations of gamma irradiation-induced hydrocarbons in beef jerky by SPE

Irradiation Dose (kGy)	(µg/g fat)					
	Palmitic acid		Stearic acid		Oleic acid	
	C _{15:0} ¹⁾	C _{14:1}	C _{17:0}	C _{16:1}	C _{17:1}	C _{16:2}
0	-	-	-	-	-	-
1	3.20	1.26	1.42	1.91	1.08	2.74
3	4.23	1.55	2.13	3.02	1.45	4.36
5	5.31	1.46	3.04	3.60	1.85	6.14
7	5.49	3.28	3.55	4.55	2.26	6.70

¹⁾Radiation-induced hydrocarbons

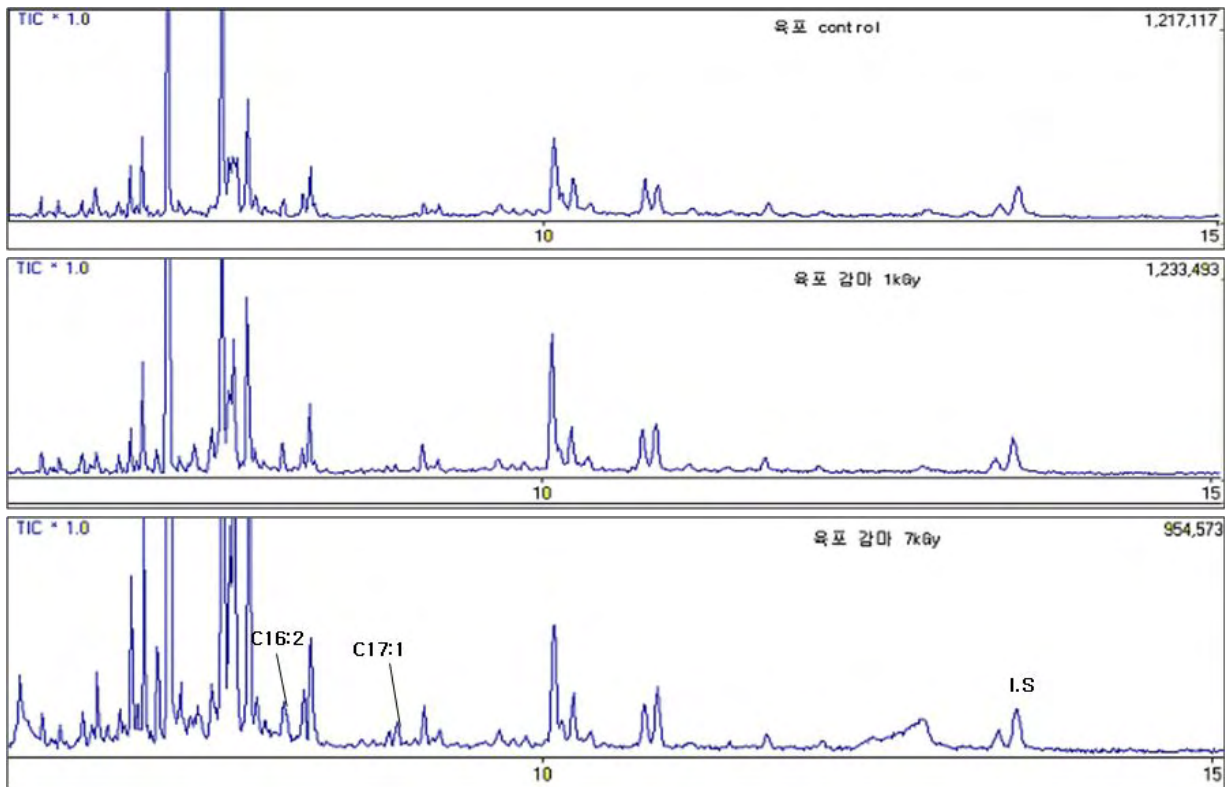


Figure 22. GC/MS chromatograms of gamma irradiation-induced hydrocarbons in non- and 1,7 kGy irradiated beef jerky by SPE.

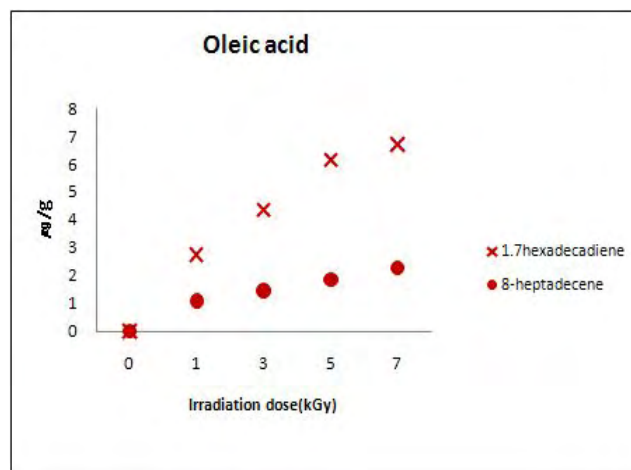


Figure 23. Effects of irradiation dose on gamma irradiation-induced hydrocarbons from irradiated beef jerky by SPE.

Table 22. Parameters of regression analysis of hydrocarbons in gamma irradiated beef jerky by SPE

Hydrocarbons	Linear regression equation	$r^{2\ 1)}$
C _{16:2}	$y = 1.680x - 1.047$	0.95
C _{17:1}	$y = 0.530x - 0.260$	0.93

¹⁾Regression coefficient

²⁾Area ratio of hydrocarbons

³⁾Concentration of hydrocarbons (µg/g fat)

차). 감마선 조사된 비프분말S(육포)에서 생성된 hydrocarbon 류

감마선 조사된 비프분말육포의 hydrocarbon류를 분리, 분석하여 비조사 시료 및 10kGy로 조사된 시료의 chromatogram을 Figure24에, 그리고 조사선량에 따른 생성량을 Table 23에 나타내었다.

분말시료의 경우 지방을 추출하여 hydrocarbon류를 분석하는 일은 매우 어려우며 지방을 추출하는데 많은 시료소모가 예상된다. 따라서 비프분말육포의 경우 시료자체의 특성을 충분히 감안하여 화학적 조성에 따라 oleic acid에서 유도된 지방분해산물을 분석하였으며 그 결과 3kGy까지 확인되지 않았던 1,7-hexadecadiene(C_{16:2})이 5kGy에서 3.57, 7kGy에서 3.98, 10kGy에서 0.82가 검출되었다.

이에 유의적인 관계는 찾아볼 수 없었으며, 8-heptadecene(C_{17:1})은 선량이 증가할수록 증가하는 경향을 볼 수 있었다.

이는 분말시료의 성상과 단일 화합물이 아닌 복합화합물의 다량 존재로 hydrocarbon의 검출에 영향을 미치는 것으로 판단되었다.

이에 hydrocarbon을 검출하여 방사선 조사여부를 판단하는 것은 어려웠으며 물리적 검지방법의 실행이 필요할 것으로 사료된다.

Table 23. Concentrations of radiation-induced hydrocarbons in dried beef powder by using SPE method

Irradiation Dose (kGy)	Oleic acid	
	C _{16:2} ¹⁾	C _{17:1}
0	-	0
1	-	0.32
3	-	0.52
5	3.57	0.72
7	3.98	1.04
10	0.82	1.59

¹⁾Radiation-induced hydrocarbon

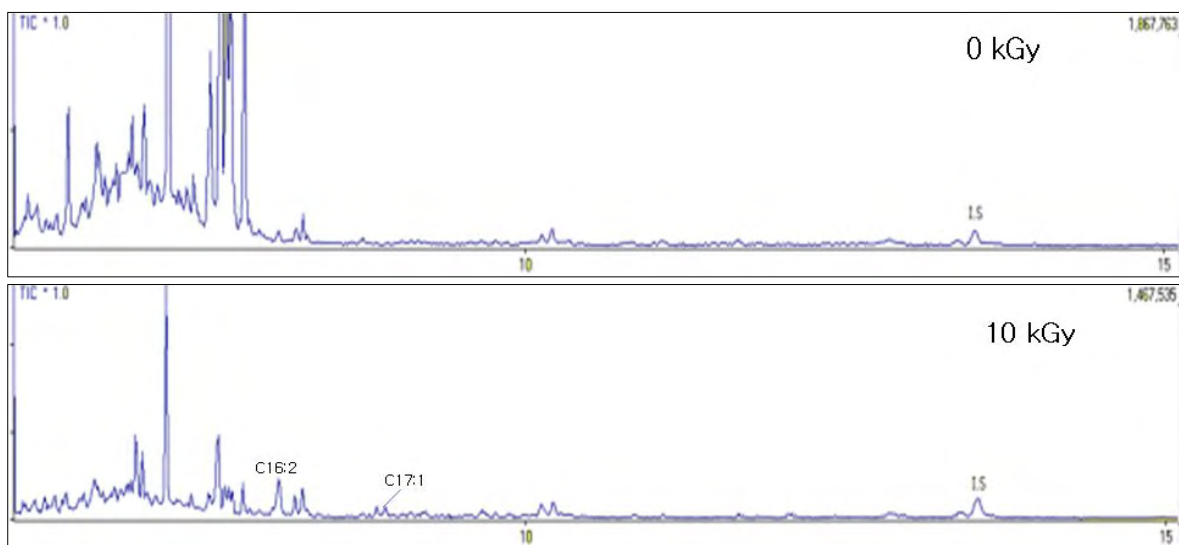


Figure 24. GC/MS chromatograms of radiation-induced hydrocarbons in non- and 10 kGy irradiated dried beef powder by SPE.

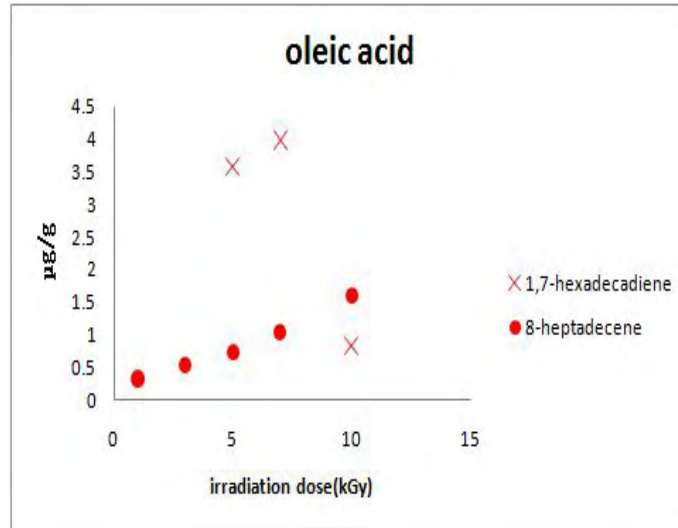


Figure 25. Effects of irradiation dose on radiation-induced hydrocarbons from irradiated dried beef powder by using SPE method.

카). 감마선 조사된 가공치즈에서 생성된 hydrocarbon 류

감마선 조사된 가공치즈의 hydrocarbon류를 분리, 분석하여 비조사 시료 및 5, 10 kGy 조사된 시료의 chromatogram을 Figure 26에, 그리고 조사선량에 따른 생성량과 변화를 Table 24와 Figure 27에 나타내었다.

감마선 조사된 가공치즈의 hydrocarbon 류인 1-tetradecene($C_{14:1}$), pentadecane($C_{15:0}$), 1-hexadecene($C_{16:1}$), heptadecane($C_{17:0}$), 1,7-hexadecadiene($C_{16:2}$), 8-heptadecene($C_{17:1}$)는 감마선 조사된 시료에서 모두 검출되었으며, 비조사 시료에서는 검출되지 않았다. 감마선 조사된 가공치즈의 주요 hydrocarbon 류는 palmitic acid에서 유도된 1-tetradecene($C_{14:1}$), pentadecane($C_{15:0}$)이었으며 특히 pentadecane($C_{15:0}$)는 1-tetradecene($C_{14:1}$)보다 높게 검출되어 C_{n-1} hydrocarbon류의 높은 함량을 확인하였다. Stearic acid로부터 유도된 1-hexadecene($C_{16:1}$)은 heptadecane($C_{17:0}$)보다 상대적으로 높은 함량을 나타내었으며 oleic acid로부터 유도된 1,7-hexadecadiene($C_{16:2}$)도 8-heptadecene($C_{17:1}$)보다 더 높게 검출되어 C_{n-2} hydrocarbon 류의 높은 생성률을 확인하였다. 감마선 조사된 가공치즈에서 생성된 hydrocarbon 류의 함량은 조사선량에 따라 증가하였으며 특히 palmitic acid에서 유도된 1-tetradecene($C_{14:1}$), pentadecane($C_{15:0}$)이 모든 시료에서 가장 많이 확인되어 감마선 조사여부를 판단할 수 있는 검지마커로 활용가능할 것으로 사료되며 조사선량과 생성량의 regression 상수(r^2)는 0.95이상이므로 조사선량과 높은 상관성을 나타내었다(Table 25).

Table 24. Concentrations of radiation-induced hydrocarbons in processed cheese by using SPE method

Irradiation Dose (kGy)	(µg/g fat)					
	Palmitic acid		Stearic acid		Oleic acid	
	C _{15:0} ¹⁾	C _{14:1}	C _{17:0}	C _{16:1}	C _{17:1}	C _{16:2}
0	–	–	–	–	–	–
1	1.09	0.177	0.80	2.91	0.175	0.79
3	1.17	1.36	0.6	2.58	0.595	1.22
5	2.09	1.77	0.99	2.22	0.825	2.55
7	4.35	3.67	1.35	2.48	1.014	3.78
10	4.49	4.08	1.3	3.02	1.585	5.14

¹⁾Radiation-induced hydrocarbon

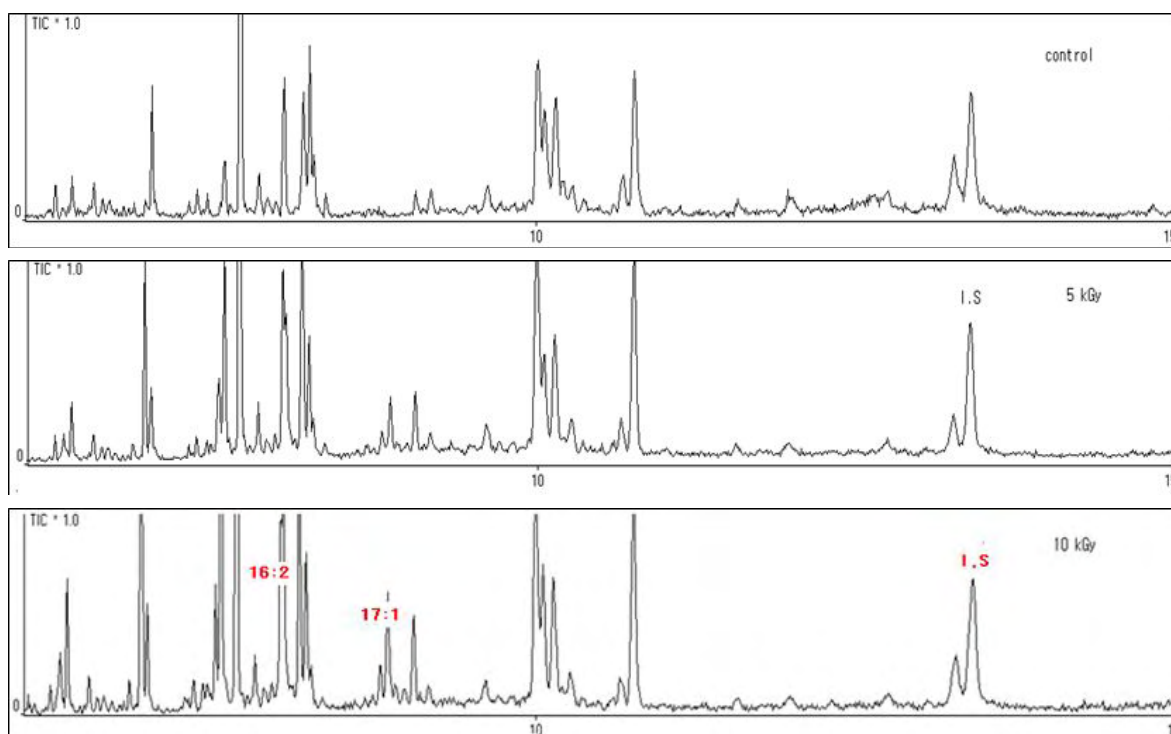


Figure 26. GC/MS chromatograms of radiation-induced hydrocarbons in non- and 5, 10 kGy irradiated processed cheese by using SPE method

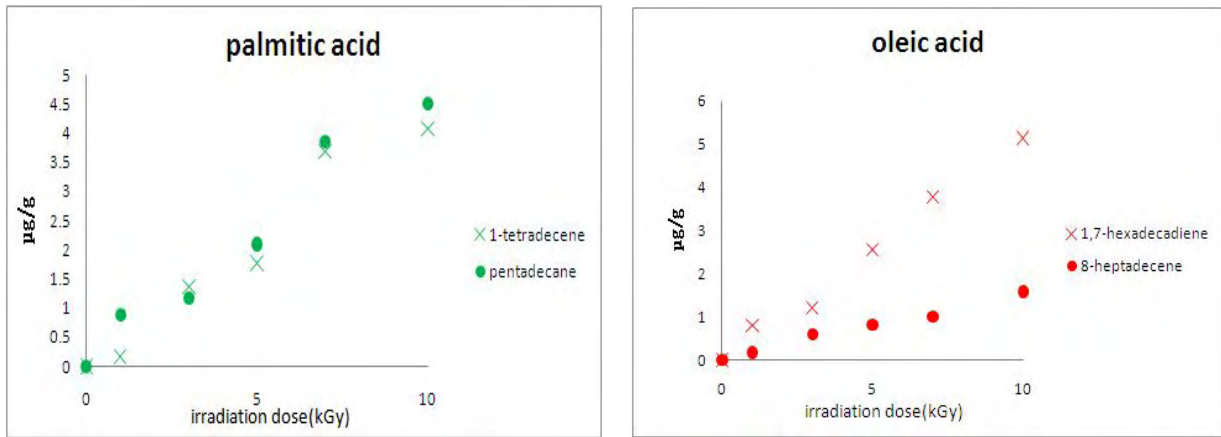


Figure 27. Effects of irradiation dose on radiation-induced hydrocarbons from irradiated processed cheese by using SPE method.

Table 6. Parameters of regression analysis of hydrocarbons in irradiated processed cheese by SPE

Hydrocarbons	Linear regression equation	r^1
C _{16:1}	$y = 0.5139x + 0.0227$	0.9887
C _{17:0}	$y = 0.1522x + 0.0393$	0.9874

¹⁾Regression coefficient

²⁾Area ratio of hydrocarbons

³⁾Concentration of hydrocarbons (µg/g fat)

타). 감마선 조사된 자연치즈에서 생성된 hydrocarbon 류

감마선 조사된 자연치즈의 hydrocarbon류를 분리, 분석하여 비조사 시료 및 10 kGy 조사된 시료의 chromatogram을 Figure 28에, 그리고 조사선량에 따른 생성량과 변화를 Table 26과 Figure 29에 나타내었다.

감마선 조사된 자연치즈의 hydrocarbon 류인 1-tetradecene(C_{14:1}), pentadecane(C_{15:0}), 1-hexadecene(C_{16:1}), heptadecane(C_{17:0}), 1,7-hexadecadiene(C_{16:2}), 8-heptadecene(C_{17:1})는 감마선 조사된 시료에서 모두 검출되었으며, 비조사 시료에서는 검출되지 않았다. 감마선 조사된 자연치즈의 주요 hydrocarbon 류는 palmitic acid에서 유도된 1-tetradecene(C_{14:1}), pentadecane(C_{15:0})이었으며 특히 pentadecane(C_{15:0})은 1-tetradecene(C_{14:1})보다 높게 검출되어 C_{n-1} hydrocarbon 류의 높은 함량을 확인하였다. Stearic acid로부터 유도된 1-hexadecene(C_{16:1})은

heptadecane(C_{17:0})보다 상대적으로 높은 함량을 나타내었으며 oleic acid로부터 유도된 1,7-hexadecadiene(C_{16:2})도 8-heptadecene(C_{17:1})보다 더 높게 검출되어 C_{n-2} hydrocarbon류의 높은 생성률을 확인하였다. 감마선 조사된 자연치즈에서 생성된 hydrocarbon류의 함량은 조사선량에 따라 증가하였으며 특히 palmitic acid에서 유도된 11-tetradecene(C_{14:1}), pentadecane(C_{15:0})이 모든 시료에서 가장 많이 확인되어 방사선 조사여부를 판단할 수 있는 검지마커로 활용가능할 것으로 사료되며 조사선량과 생성량의 regression 상수(r²)는 0.90 이상으로 조사선량과 높은 상관성을 나타내었다(Table 27).

Table 26. Concentrations of radiation-induced hydrocarbons in nature cheese by using SPE method

Irradiation Dose (kGy)	(µg/g fat)					
	Palmitic acid		Stearic acid		Oleic acid	
	C _{15:0} ¹⁾	C _{14:1}	C _{17:0}	C _{16:1}	C _{17:1}	C _{16:2}
0	-	-	-	-	-	-
1	1.939	0.904	1.2	4.21	0.208	1.035
3	2.125	1.205	1.525	2.385	0.705	2.235
5	3.33	2.225	1.48	3.195	0.9875	3.541
7	3.934	2.49	1.635	4.045	1.3925	4.121
10	5.032	3.4265	0.7935	4.985	1.925	5.295

¹⁾Radiation-induced hydrocarbon

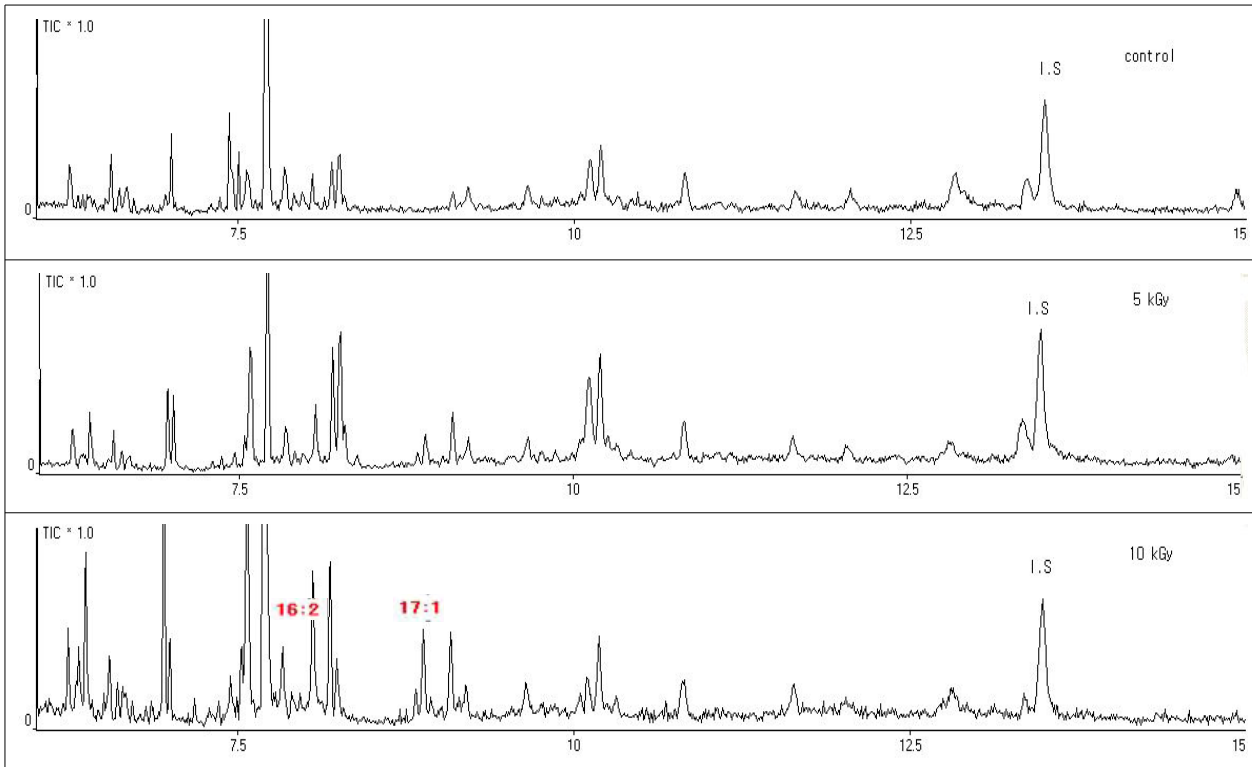


Figure 28. GC/MS chromatograms of radiation-induced hydrocarbons in non-irradiated nature cheese by using SPE method

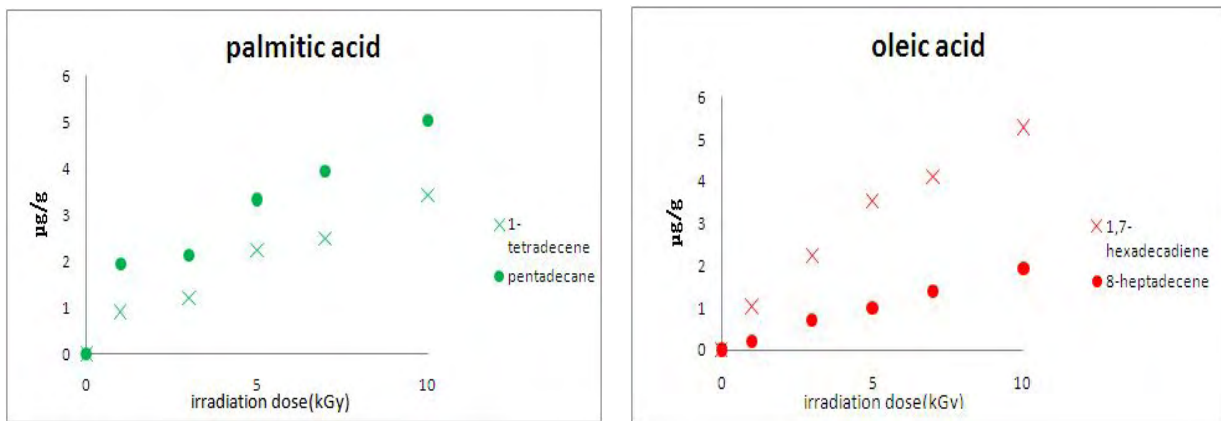


Figure 29. Effects of irradiation dose on radiation-induced hydrocarbons from irradiated nature cheese by using SPE method.

Table 27. Parameters of regression analysis of hydrocarbons in irradiated nature cheese by SPE

Hydrocarbons	Linear regression equation	r ¹⁾
C _{14:1}	y = 1.148x - 1.0113	0.98
C _{15:0}	y = 1.5146x - 0.5227	0.93

¹⁾Regression coefficient

²⁾Area ratio of hydrocarbons

³⁾Concentration of hydrocarbons (µg/g fat)

4. 전자선 조사된 시료의 hydrocarbon류 정량분석

가). 전자선 조사된 식용유지에서 생성된 hydrocarbon 류

전자선 조사된 식용유지의 hydrocarbon류를 분리, 분석하여 비조사 시료 및 7 kGy 조사된 시료의 chromatogram을 Figure 30에, 그리고 조사선량에 따른 생성량과 변화를 Table 28과 Figure 31에 나타내었다.

전자선 조사된 식용유지의 hydrocarbon 류인 1,7-hexadecadiene(C_{16:2}), 8-heptadecene(C_{17:1})는 1 kGy 이상의 선량으로 조사된 시료에서 검출되었으며, 비조사 시료에서는 검출되지 않았다. 식용유지의 주요 hydrocarbon 류는 oleic acid에서 유도된 1,7-hexadecadiene(C_{16:2}) 8-heptadecene(C_{17:1})이었으며 특히 1,7-hexadecadiene(C_{16:2})는 8-heptadecene(C_{17:1})보다 높게 검출되어 C_{n-2} hydrocarbon 류의 높은 함량을 확인하였다. Stearic acid로부터 유도된 1-hexadecene(C_{16:1})은 heptadecane(C_{17:0})보다 상대적으로 높은 함량을 나타내었으며 전자선 조사된 식용유지에서 생성된 hydrocarbon 류중 1,7-hexadecadiene(C_{16:2}), 8-heptadecene(C_{17:1})의 함량은 조사선량에 따라 증가하였으며 모든 시료에서 가장 많이 확인되어 전자선 조사여부를 판단할 수 있는 검지마커로 활용가능할 것으로 사료되며 조사선량과 생성량의 regression 상수 (r²)는 0.90 이상으로 조사선량과 높은 상관성을 나타내었다(Table 29).

Table 28. Concentrations of radiation-induced hydrocarbons in edible oil by SPE

Irradiation Dose (kGy)	(µg/g fat)	
	Oleic acid	
	C _{17:1} ¹⁾	C _{16:2}
0	-	-
1	0.14	1.21
3	1.12	2.22
5	1.65	2.43
7	2.99	3.82

¹⁾Radiation-induced hydrocarbons

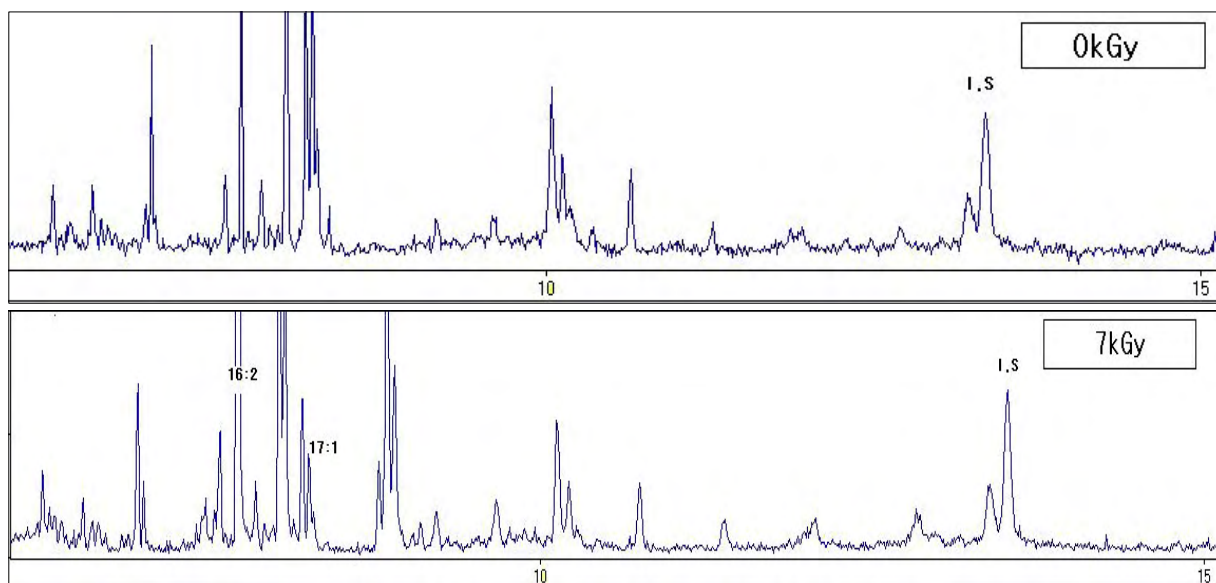


Figure 30. GC/MS chromatograms of radiation-induced hydrocarbons in non- and 7 kGy irradiated edible oil by SPE.

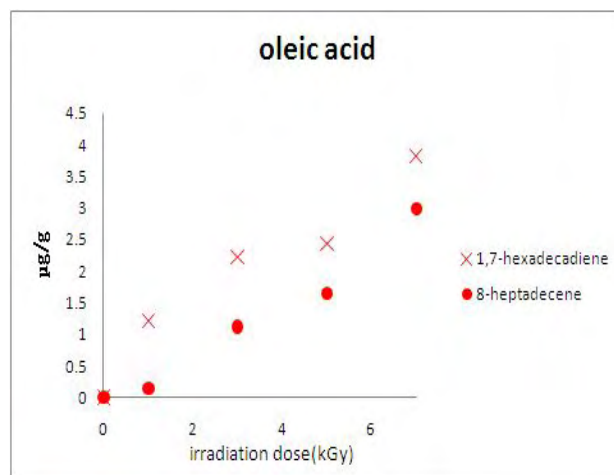


Figure 31. Effects of irradiation dose on radiation-induced hydrocarbons from irradiated edible oil by SPE.

Table 29. Parameters of regression analysis of hydrocarbons in irradiated edible oil by SPE

Hydrocarbons	Linear regression equation	r^2 ¹⁾
C _{16:2}	$y = 0.4821x + 0.3948$	0.93
C _{17:1}	$y = 0.4214x - 0.1665$	0.97

¹⁾Regression coefficient

²⁾Area ratio of hydrocarbons

³⁾Concentration of hydrocarbons (µg/g fat)

나). 전자선 조사된 비엔나에서 생성된 hydrocarbon 류

전자선 조사된 비엔나 소시지의 hydrocarbon류를 분리, 분석하여 비조사 시료 및 7 kGy 조사된 시료의 chromatogram을 Figure 32에, 그리고 조사선량에 따른 생성량과 변화를 Table 30과 Figure 33에 나타내었다.

전자선 조사된 비엔나 소시지의 hydrocarbon 류인 1-tetradecene(C_{14:1}), pentadecane(C_{15:0}), 1-hexadecene(C_{16:1}), heptadecane(C_{17:0}), 1,7-hexadecadiene(C_{16:2}), 8-heptadecene(C_{17:1})는 1 kGy 이상의 선량으로 조사된 시료에서 검출되었으며, 비조사 시료에서는 검출되지 않았다. 비엔나 소시지의 주요 hydrocarbon 류는 oleic acid에서 유도된 1,7-hexadecadiene(C_{16:2})과 8-heptadecene(C_{17:1})이었으며 특히 1,7-hexadecadiene(C_{16:2})는 8-heptadecene(C_{17:1})보다 높게 검출되어 C_{n-2} hydrocarbon 류의 높은 함량을 확인하였다. Stearic acid로부터 유도된 1-hexadecene(C_{16:1})은 heptadecane(C_{17:0})보다 상대적으로 높은 함량을 나타내었으며 palmitic acid로부터 유도된 pentadecane(C_{15:0})도 1-tetradecene(C_{14:1})보다 더 높은 생성률을 확인하였다. Linoleic acid로부터 유도된 6,9-Heptadecadiene(C_{17:2})와 1,7,10-Hexadecatriene(C_{16:3})은 지방산 분석에서 낮은 함량으로 확인되어 동정되지 못하였다. 전자선 조사된 비엔나 소시지에서 생성된 hydrocarbon 류 중 1,7-hexadecadiene(C_{16:2}), 8-heptadecene(C_{17:1})의 함량은 조사선량에 따라 증가하였으며 모든 시료에서 가장 많이 확인되어 방사선 조사여부를 판단할 수 있는 검지마커로 활용가능할 것으로 사료되며 조사선량과 생성량의 regression 상수(r²)는 0.96이상으로 조사선량과 높은 상관성을 나타내었다(Table 31).

Table 30. Concentrations of radiation-induced hydrocarbons in vienna by SPE
(µg/g fat)

Irradiation Dose (kGy)	Palmitic acid		Stearic acid		Oleic acid	
	C _{15:0} ¹⁾	C _{14:1}	C _{17:0}	C _{16:1}	C _{17:1}	C _{16:2}
0	-	-	-	-	-	-
1	0.55	1.04	1.47	0.57	1.30	0.48
3	1.49	1.74	2.36	1.26	3.73	2.00
5	1.64	1.87	2.64	1.49	4.09	2.27
7	2.67	3.26	3.34	1.71	6.13	3.49

¹⁾Radiation-induced hydrocarbons

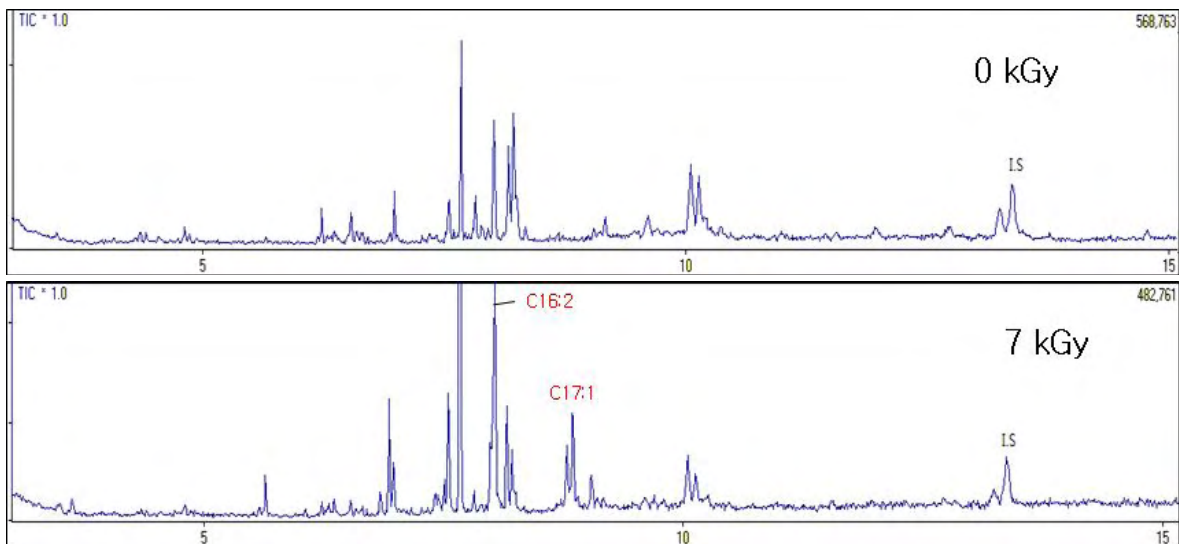


Figure 32. GC/MS chromatograms of radiation-induced hydrocarbons in non- 10 kGy irradiated vienna by using SPE method

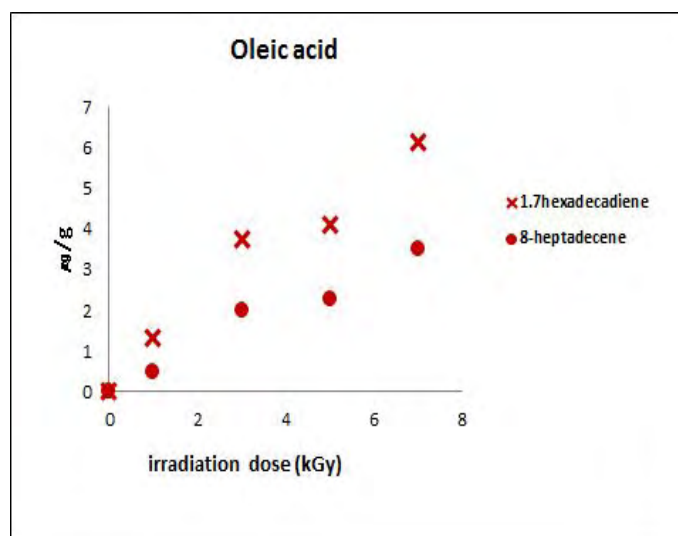


Figure 33. Effects of irradiation dose on radiation-induced hydrocarbons from irradiated vienna by SPE.

Table 31. Parameters of regression analysis of hydrocarbons in irradiated vienna by SPE

Hydrocarbons	Linear regression equation	$r^{2\ 1)}$
C _{16:2}	$y = 1.690x + 1.164$	0.96
C _{17:1}	$y = 0.971x + 0.198$	0.95

¹⁾Regression coefficient

²⁾Area ratio of hydrocarbons

³⁾Concentration of hydrocarbons ($\mu\text{g/g fat}$)

다) 전자선 조사된 육포에서 생성된 hydrocarbon 류

전자선 조사된 육포의 hydrocarbon류를 분리, 분석하여 비조사 시료 및 1, 7 kGy 조사된 시료의 chromatogram을 Figure 34. 에, 그리고 조사선량에 따른 생성량과 변화를 Table 32와 Figure 35에 나타내었다.

전자선 조사된 육포의 hydrocarbon류인 1-tetradecene(C_{14:1}), pentadecane(C_{15:0}), 1-hexadecene(C_{16:1}), heptadecane(C_{17:0}), 1,7-hexadecadiene(C_{16:2}), 8-heptadecene(C_{17:1})는 1 kGy 이상의 선량으로 조사된 시료에서 검출되었으며, 비조사 시료에서는 검출되지 않았다. 육포의 주요 hydrocarbon 류는 oleic acid에서 유도된 1,7-hexadecadiene(C_{16:2}) 8-heptadecene(C_{17:1})이었으며 특히 1,7-hexadecadiene(C_{16:2})는 8-heptadecene(C_{17:1})보다 높은 함량을 확인하였다(Fig. 5). Stearic acid로부터 유도된 1-hexadecene(C_{16:1})은 heptadecane(C_{17:0})보다 상대적으로 높은 함량을 나타내었으며 palmitic acid로부터 유도된 1-tetradecene(C_{14:1})은 pentadecane(C_{15:0})보다 더 낮게 검출되었다. 지방산의 종류에 따른 hydrocarbon류 생성량은 palmitic acid를 제외한 다른 지방산에서는 C_{n-2} hydrocarbon 류의 높은 생성률을 확인하였다. 전자선 조사된 육포에서 생성된 hydrocarbon 류중 1,7-hexadecadiene(C_{16:2}), 8-heptadecene(C_{17:1})의 함량은 조사선량에 따라 증가하였으며 모든 시료에서 가장 많이 확인되어 전자선 조사여부를 판단할 수 있는 검지 마커로 활용가능할 것으로 사료되며 조사선량과 생성량의 regression 상수(r^2)는 0.94 이상으로 조사선량과 높은 상관성을 나타내었다(Table 33).

Table 5. Concentrations of electron beam irradiation-induced hydrocarbons in beef jerky by SPE

Irradiation Dose (kGy)	Palmitic acid		Stearic acid		Oleic acid	
	C _{15:0} ¹⁾	C _{14:1}	C _{17:0}	C _{16:1}	C _{17:1}	C _{16:2}
	0	-	-	-	-	-
1	1.73	1.17	2.97	2.42	0.94	2.45
3	3.97	2.52	3.77	4.54	1.70	5.55
5	4.13	2.91	4.01	5.34	2.97	5.84
7	6.42	4.66	5.75	6.32	4.82	7.72

¹⁾Electron beam-induced hydrocarbons

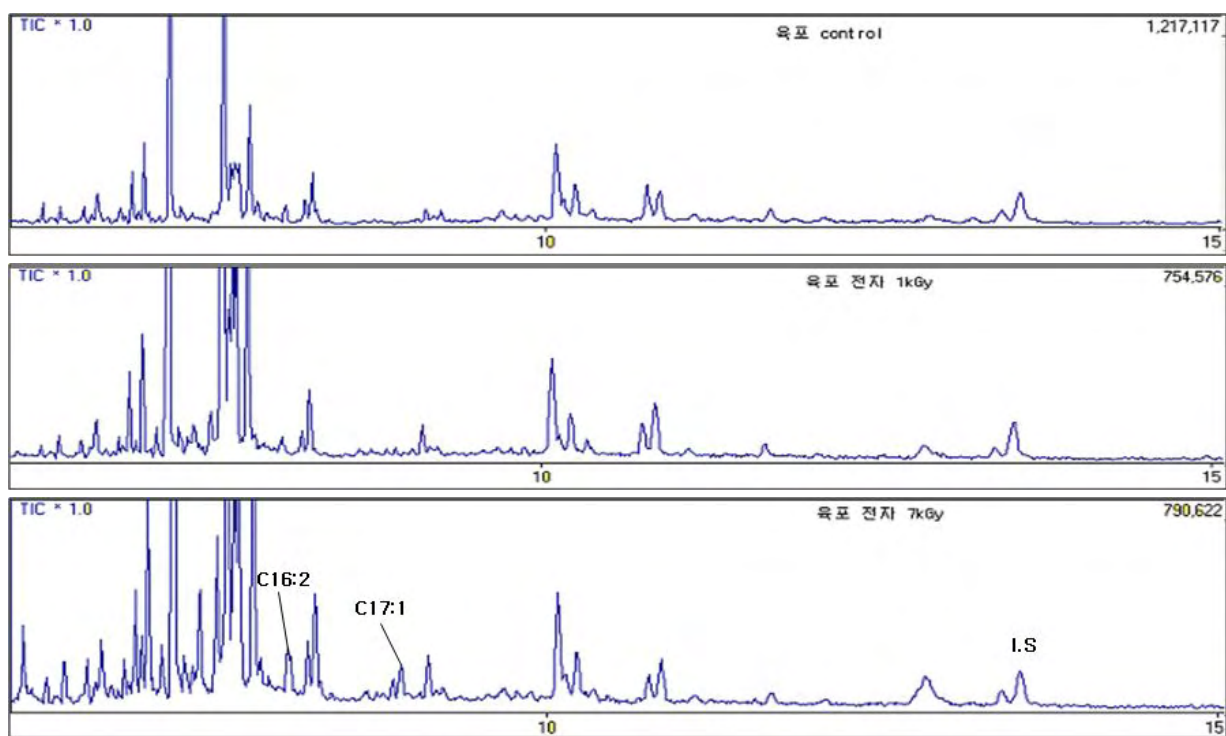


Figure 35. GC/MS chromatograms of electron beam irradiation-induced hydrocarbons in non- and 1,7 kGy irradiated beef jerky by SPE.

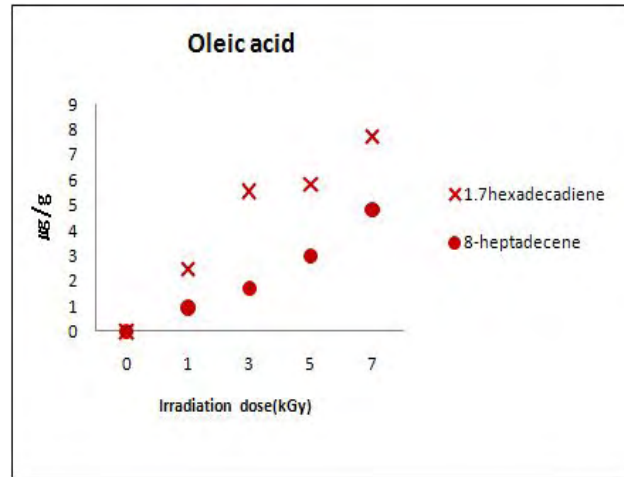


Figure 35. Effects of irradiation dose on electron beam irradiation-induced hydrocarbons from irradiated beef jerky by SPE.

Table 33. Parameters of regression analysis of hydrocarbons in electron beam irradiated beef jerky by SPE

Hydrocarbons	Linear regression equation	$r^{2\ 1)}$
C _{16:2}	$y = 1.883x - 1.334$	0.94
C _{17:1}	$y = 1.168x - 1.415$	0.96

¹⁾Regression coefficient

²⁾Area ratio of hydrocarbons

³⁾Concentration of hydrocarbons (μg/g fat)

라) 전자선 조사된 비프분말S(육포)에서 생성된 hydrocarbon 류

전자선 조사된 비프분말육포의 hydrocarbon류를 분리, 분석하여 비조사 시료 및 10 kGy 조사된 시료의 chromatogram을 figure 36에, 그리고 조사선량에 따른 생성량을 table 34와 figure 37에 나타내었다.

분말시료의 경우 지방을 추출하여 hydrocarbon류를 분석하는 일은 매우 어려우며 지방을 추출하는데 많은 시료소모가 예상된다. 따라서 비프분말육포의 경우 시료자체의 특성을 충분히 감안하여 화학적 조성에 따라 유도된 oleic acid에서 유도된 지방분해산물을 분석하였으며 그 결과 5 kGy까지 확인되지 않았던 1,7-hexadecadiene(C_{16:2})이 7 kGy와 10 kGy에서 각각 7.84, 6.96 mg/kg이 검출되었으며, 8-heptadecene(C_{17:1})도 7 kGy에서 가장 높은 양이 검출 되었지만

선량별로 유의적인 관계는 볼 수 없었다.

SIM mode로 분석한 결과 역시 분말 자체의 특성에 따라 다른 화합물과 겹쳐지는 양상을 보여 정량에 문제가 있는 것으로 판단되었으며 화학적 분석방법에 의한 분석은 연구가 더 필요할 것으로 생각된다. 따라서 분말시료에 대한 방사선 조사 확인시험법은 화학적 검지 방법 외에 물리적 검지방법이 필요할 것으로 사료된다.

Table 34. Concentrations of radiation-induced hydrocarbons in dried beef powder by SPE

Irradiation Dose (kGy)	(µg/g fat)	
	Oleic acid	
	C _{17:1} ¹⁾	C _{16:2}
0	-	-
1	-	0.66
3	-	0.88
5	-	0.86
7	7.84	1.99
10	6.96	1.85

¹⁾Radiation-induced hydrocarbon

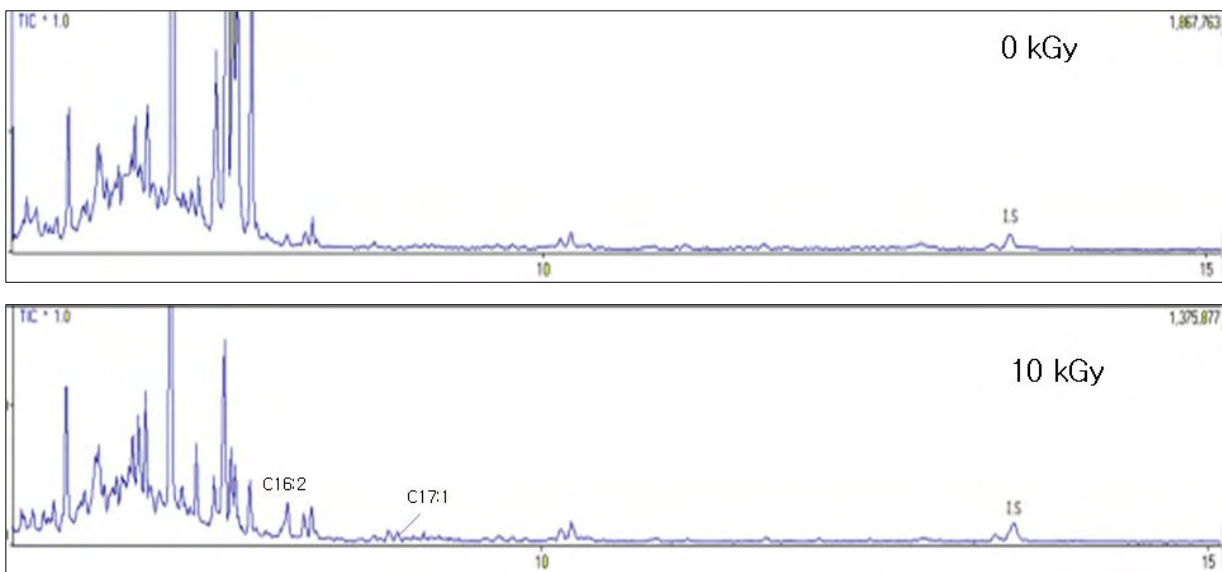


Figure 36. GC/MS chromatograms of radiation-induced hydrocarbons in non- and 10 kGy irradiated dried beef powder by SPE.

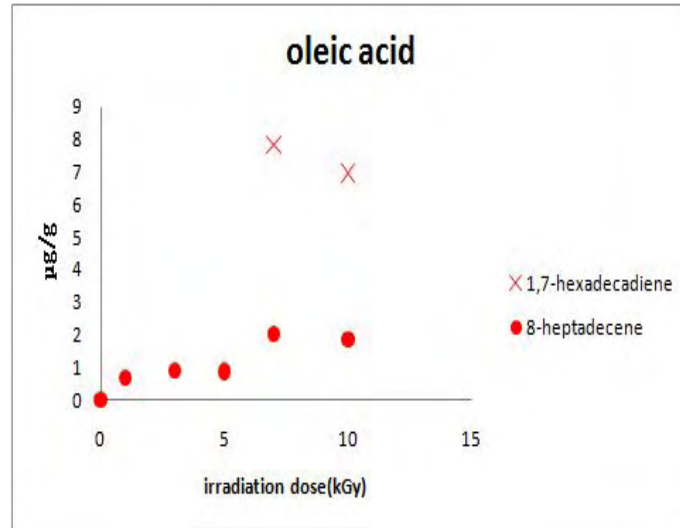


Figure 37. Effects of irradiation dose on radiation-induced hydrocarbons from irradiated dried beef powder by SPE.

마). 전자선 조사된 가공치즈에서 생성된 hydrocarbon 류

전자선 조사된 가공치즈의 hydrocarbon류를 분리, 분석하여 비조사 시료 및 5, 10 kGy 조사된 시료의 chromatogram을 Figure 38에, 그리고 조사선량에 따른 생성량과 변화를 Table 35와 Figure 39에 나타내었다.

전자선 조사된 가공치즈의 hydrocarbon 류인 1-tetradecene($C_{14:1}$), pentadecane($C_{15:0}$), 1-hexadecene($C_{16:1}$), heptadecane($C_{17:0}$), 1,7-hexadecadiene($C_{16:2}$), 8-heptadecene($C_{17:1}$)는 전자선 조사된 시료에서 모두 검출되었으며, 비조사 시료에서는 검출되지 않았다. 전자선 조사된 가공치즈의 주요 hydrocarbon 류는 palmitic acid에서 유도된 1-tetradecene($C_{14:1}$), pentadecane($C_{15:0}$)이었으며 특히 pentadecane($C_{15:0}$)는 1-tetradecene($C_{14:1}$)보다 높게 검출되어 C_{n-1} hydrocarbon 류의 높은 함량을 확인하였다. Stearic acid로부터 유도된 1-hexadecene($C_{16:1}$)은 heptadecane($C_{17:0}$)보다 상대적으로 높은 함량을 나타내었으며 oleic acid로부터 유도된 1,7-hexadecadiene($C_{16:2}$)도 8-heptadecene($C_{17:1}$)보다 더 높게 검출되어 C_{n-2} hydrocarbon 류의 높은 생성률을 확인하였다. 전자선 조사된 가공치즈에서 생성된 hydrocarbon 류의 함량은 조사선량에 따라 증가하였으며 특히 palmitic acid에서 유도된 1-tetradecene($C_{14:1}$), pentadecane($C_{15:0}$)이 모든 시료에서 가장 많이 확인되어 방사선 조사여부를 판단할 수 있는 검지마커로 활용가능할 것으로 사료되며 조사선량과 생성량의 regression 상수(r^2)는 0.95 으로 조사선량과 높은 상관성을 나타내었다(Table 36).

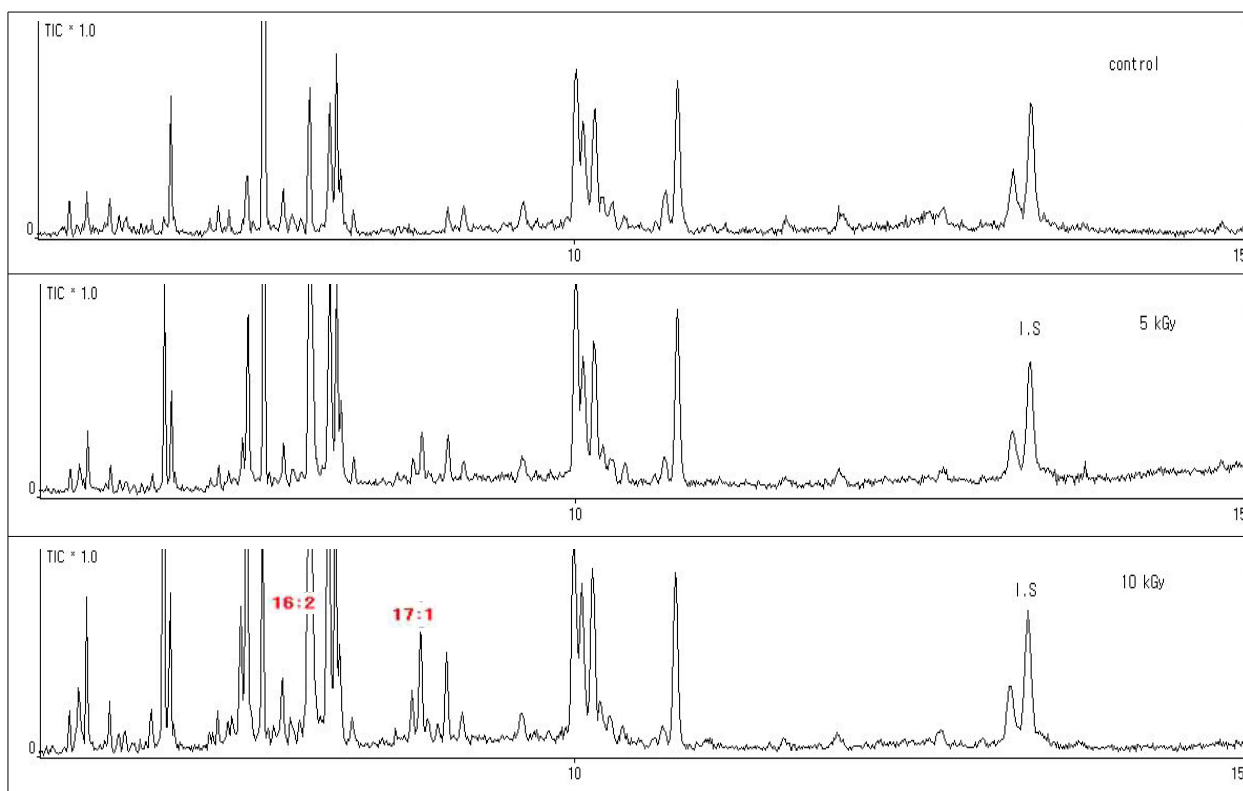


Figure 38. GC/MS chromatograms of radiation-induced hydrocarbons in non-5, 10 kGy irradiated processed cheese by using SPE method

Table 35. Concentrations of radiation-induced hydrocarbons in nature cheese by using SPE method

Irradiation Dose (kGy)	(µg/g fat)					
	Palmitic acid		Stearic acid		Oleic acid	
	C _{15:0} ¹⁾	C _{14:1}	C _{17:0}	C _{16:1}	C _{17:1}	C _{16:2}
0	–	–	–	–	–	–
1	1.07	0.655	0.59	3.555	0.225	1.695
3	1.965	1.2	0.865	2.99	0.56	2.82
5	2.53	1.85	0.785	3.47	0.81	3.886
7	2.43	2.345	1.05	3.675	0.935	4.782
10	5.65	5.305	1.465	4.725	1.885	6.86

¹⁾Radiation-induced hydrocarbon

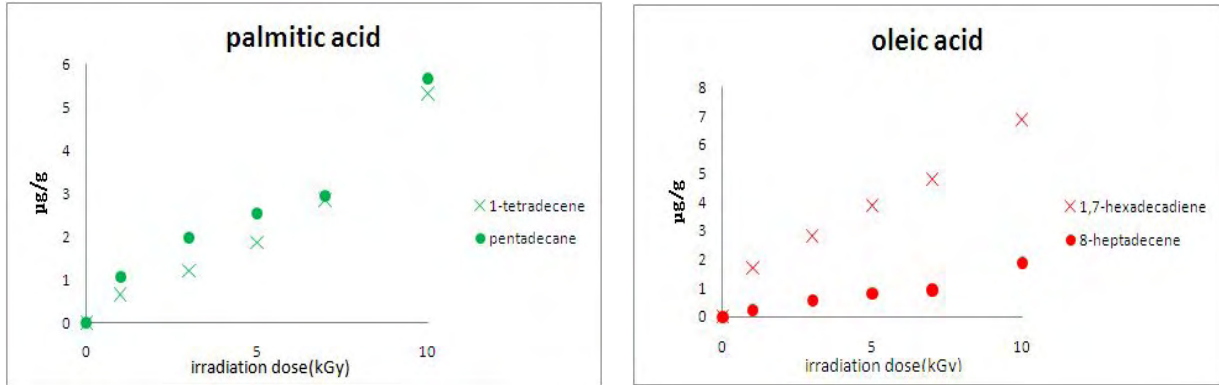


Figure 39. Effects of irradiation dose on radiation-induced hydrocarbons from irradiated processed cheese by using SPE method.

Table 36. Parameters of regression analysis of hydrocarbons in processed cheese by SPE

Hydrocarbons	Linear regression equation	r ¹⁾
C _{16:2}	y = 0.6281x + 0.6186	0.9738
C _{17:1}	y = 0.1713x - 0.0064	0.9517

¹⁾Regression coefficient

²⁾Area ratio of hydrocarbons

³⁾Concentration of hydrocarbons (µg/g fat)

바). 전자선 조사된 자연치즈에서 생성된 hydrocarbon 류

전자선 조사된 자연치즈의 hydrocarbon류를 분리, 분석하여 비조사 시료 및 10 kGy 조사된 시료의 chromatogram을 Figure 40에, 그리고 조사선량에 따른 생성량과 변화를 Table 37과 Figure 41에 나타내었다.

전자선 조사된 자연치즈의 hydrocarbon 류인 1-tetradecene(C_{14:1}), pentadecane(C_{15:0}), 1-hexadecene(C_{16:1}), heptadecane(C_{17:0}), 1,7-hexadecadiene(C_{16:2}), 8-heptadecene(C_{17:1})는 전자선을 조사한 모든 시료에서 확인 되었다. 자연치즈의 주요 hydrocarbon 류는 palmitic acid에서 유도된 1-tetradecene(C_{14:1}), pentadecane(C_{15:0})이었으며 특히 pentadecane(C_{15:0})는 1-tetradecene(C_{14:1})보다 높은 함량을 확인하였다. Stearic acid로부터 유도된 1-hexadecene(C_{16:1})은 heptadecane(C_{17:0})보다 상대적으로 높은 함량을 나타내었으며 oleic acid로부터 유도된 1,7-hexadecadiene(C_{16:2})도 8-heptadecene(C_{17:1})보다 더 높게 검출되어 C_{n-2} hydrocarbon 류의 높은 생성물을 확인하였다. 전자선 조사된 자연치즈에서 생성된 hydrocarbon 류의 함량은 조사선량에 따라 증가하였으며 특히 palmitic acid에서 유도된 1-tetradecene(C_{14:1}), pentadecane(C_{15:0})이 모든 시료에서 가장 많이

확인되어 방사선 조사여부를 판단할 수 있는 검지마커로 활용가능할 것으로 사료되며 조사선량과 생성량의 regression 상수(r^2)는 0.95 이상으로 조사선량과 높은 상관성을 나타내었다(Table 38).

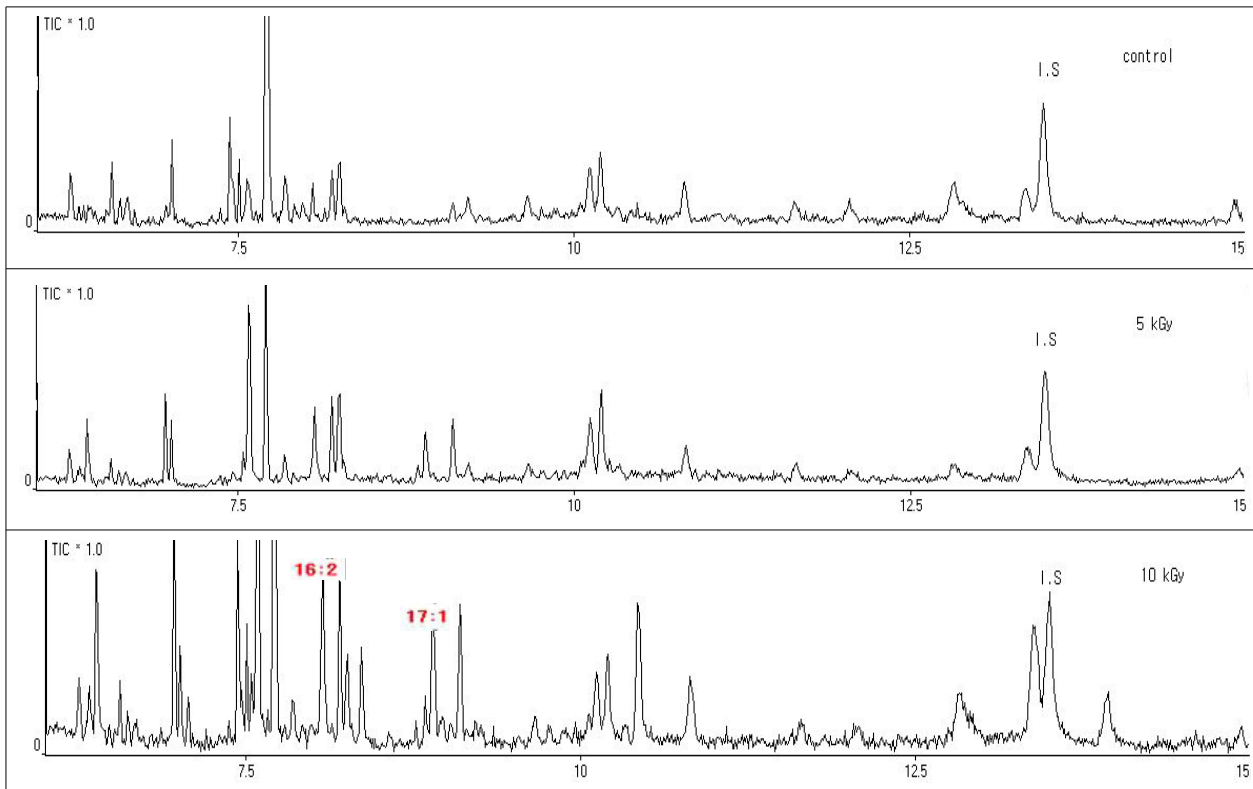


Figure 40. GC/MS chromatograms of radiation-induced hydrocarbons in non-5, 10 kGy irradiated nature cheese by using SPE method

Table 39. Concentrations of radiation-induced hydrocarbons in nature cheese by using SPE method

Irradiation Dose (kGy)	(µg/g fat)					
	Palmitic acid		Stearic acid		Oleic acid	
	C _{15:0} ¹⁾	C _{14:1}	C _{17:0}	C _{16:1}	C _{17:1}	C _{16:2}
0	-	-	-	-	-	-
1	2.743	0.8175	0.792	2.72	0.25	0.994
3	2.885	1.5	1.25	3.42	0.671	1.448
5	3.447	2.178	1.59	2.605	0.887	1.994
7	3.758	2.652	1.925	4.28	1.231	2.432
10	4.555	2.949	2.377	5.567	1.932	3.228

¹⁾Radiation-induced hydrocarbon

Table 40. Parameters of regression analysis of hydrocarbons in irradiated nature cheese by SPE

Hydrocarbons	Linear regression equation	r ¹⁾
C _{16:2}	y = 0.2925x + 0.4153	0.95
C _{17:1}	y = 0.1836x + 0.0331	0.98

¹⁾Regression coefficient

²⁾Area ratio of hydrocarbons

³⁾Concentration of hydrocarbons (µg/g fat)

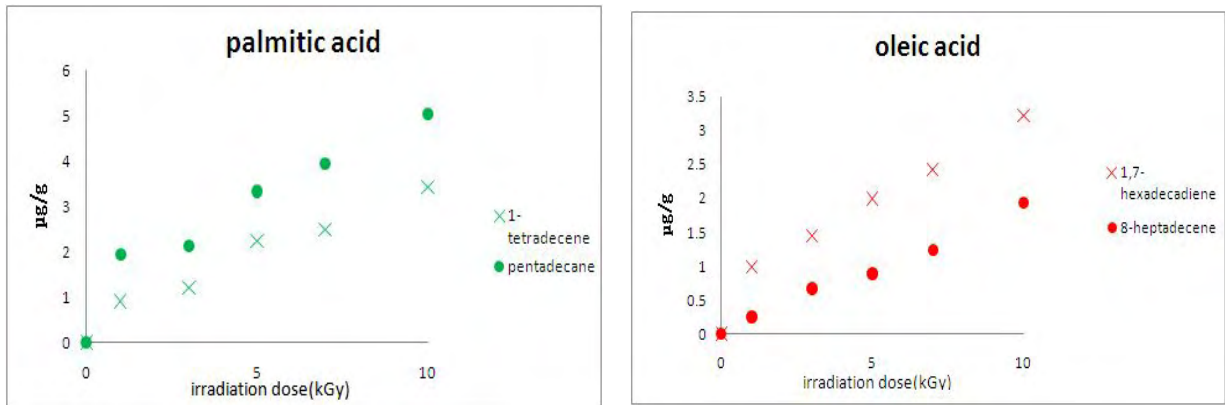


Figure 41. Effects of irradiation dose on radiation-induced hydrocarbons from irradiated nature cheese by using SPE method.

5. 감마선과 전자선 조사된 시료의 hydrocarbon류 분석 비교

가) 감마선 및 전자선 조사된 식용유지에서 생성된 hydrocarbon 류 비교

감마선 및 전자선 조사된 식용유의 hydrocarbon류를 분리하고 GC/MS로 분석한 결과 Oleic acid로부터 유도된 1,7-hexadecadiene($C_{16:2}$), 8-heptadecene($C_{17:1}$)은 선량이 증가함에 따라 증가하는 경향을 보였고, 8-heptadecene($C_{17:1}$), 1,7-hexadecadiene($C_{16:2}$)은 감마선 조사하였을 때 보다 전자선 조사하였을 때 선량이 증가함에 따라 더 많은 양이 검출 분석되었으나 유의적인 차이는 없었다.

Table 41. Concentrations of radiation-induced hydrocarbons in edible oil by SPE
($\mu\text{g/g}$ fat)

Irradiation Dose (kGy)	Oleic acid			
	C _{16:2}		C _{17:1}	
	Gamma	E.beam	Gamma	E.beam
0	-	-	-	-
1	0.31	1.21	0.36	0.14
3	0.81	2.22	0.95	1.12
5	1.21	2.43	2.64	1.65
7	2.32	3.38	2.98	2.99

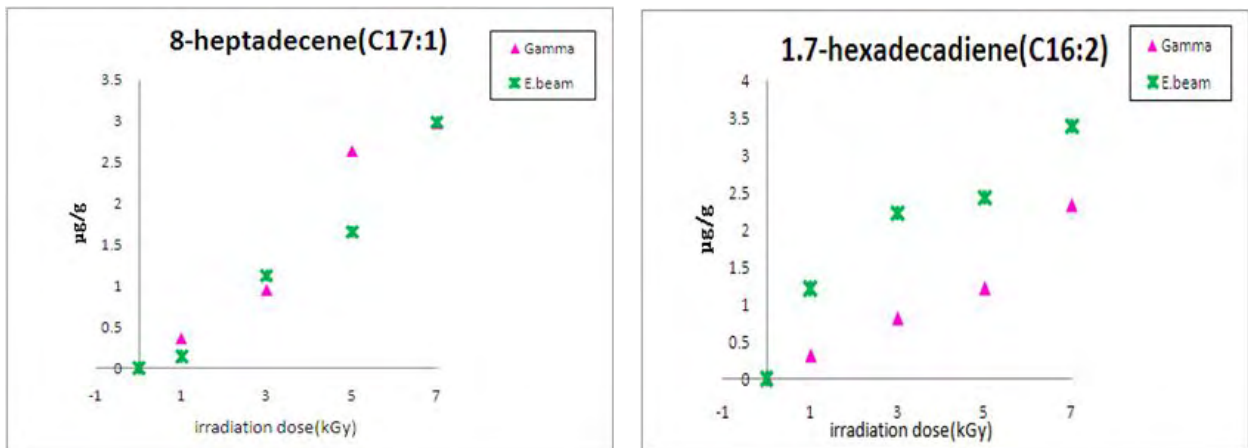


Figure 42. Effects of irradiation dose on radiation-induced hydrocarbons from irradiated edible oil by SPE.

다) 감마선 및 전자선 조사된 비엔나소시지에서 생성된 hydrocarbon류 비교

감마선 및 전자선 조사된 비엔나소시지의 hydrocarbon류를 분리하고 GC/MS로 분석한 결과 Oleic acid로부터 유도된 1.7-hexadecadiene(C_{16:2}), 8-heptadecene(C_{17:1})은 선량이 증가함에 따라 증가하는 경향을 보였고, 8-heptadecene(C_{17:1}), 1.7-hexadecadiene(C_{16:2})은 감마선 조사하였을 때 보다 전자선 조사하였을 때 선량이 증가함에 따라 더 많은 양이 검출 분석되었으나 유의적인 차이는 없었다.

Table 42. Concentrations of radiation-induced hydrocarbons in vienna by SPE

($\mu\text{g/g}$ fat)

(kGy)	palmitic acid				stearic acid				Oleic acid			
	C _{15:0}		C _{14:1}		C _{17:0}		C _{16:1}		C _{16:2}		C _{17:1}	
	Gamma	E.beam	Gamma	E.beam	Gamma	E.beam	Gamma	E.beam	Gamma	E.beam	Gamma	E.beam
0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1	0.94	1.04	0.83	0.55	2.01	0.57	4.26	1.47	3.64	1.30	0.46	0.48
3	2.21	1.74	1.10	1.49	0.81	1.26	3.47	2.36	4.36	3.73	1.45	2.00
5	3.82	1.87	1.56	1.64	2.26	1.49	6.83	2.64	6.84	4.09	5.21	2.27
7	4.42	3.26	2.11	2.67	1.72	1.71	4.28	3.34	8.84	6.13	6.15	3.49

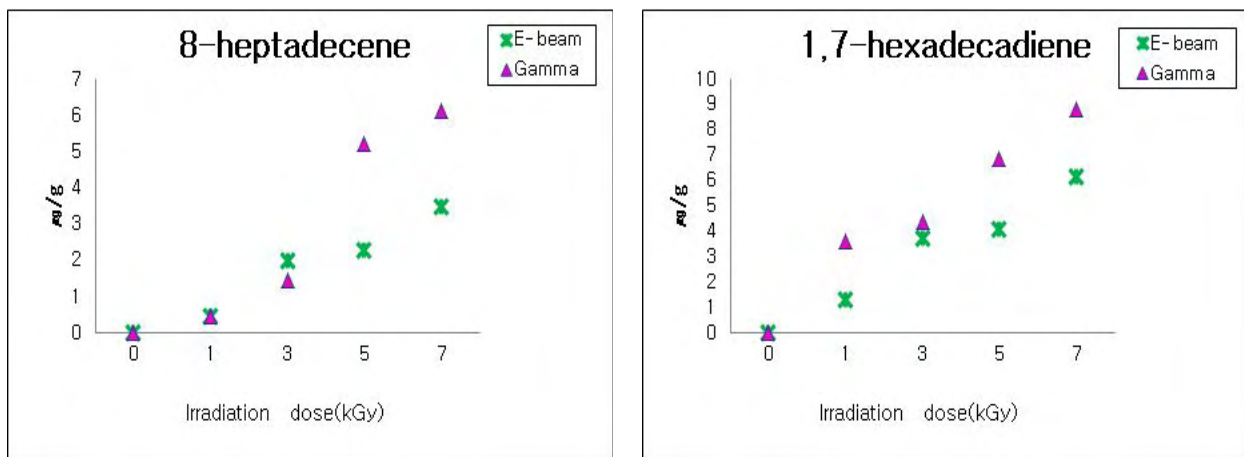


Figure 43. Effects of irradiation dose on radiation-induced hydrocarbons from irradiated vienna by SPE.

다) 감마선 및 전자선 조사된 육포에서 생성된 hydrocarbon 류 비교
 감마선 및 전자선 조사된 육포의 hydrocarbon류를 분리하고 GC/MS로 분석한 결과 감마선, 전자선 모두 Oleic acid로부터 유도된 1,7-hexadecadiene(C_{16:2}), 8-heptadecene(C_{17:1})이 가장 많

이 분석 되어졌으며, 선량이 증가함에 따라 증가하는 경향을 보였다. Hydrocarbon 류의 생성량을 비교했을 때 전자선 조사시 감마선 조사시보다 많은 양이 분석되었으나 유의적인 큰 차이는 없었다. 방사선 조사된 육포에서 생성된 C_{n-1} hydrocarbon류와 C_{n-2} hydrocarbon류를 비교했을 때 전자선, 감마선 모두 stearic acid 과 oleic acid에서 C_{n-2} hydrocarbon류의 생성량이 보다 높게 분석되었고, palmitic acid에서 유도된 hydrocarbon 류는 C_{n-1} hydrocarbon류의 생성량이 보다 높은 함량을 나타내었다.

전자선과 감마선 조사시 지방분해 패턴도 비슷하여 유의적인 차이가 없었다.

Table 43. Comparing concentrations of radiation-induced hydrocarbons in beef jerky by SPE

		palmitic acid				stearic acid				Oleic acid			
(kGy)	C _{15:0}		C _{14:1}		C _{17:0}		C _{16:1}		C _{16:2}		C _{17:1}		
	Gamma	E.beam	Gamma	E.beam	Gamma	E.beam	Gamma	E.beam	Gamma	E.beam	Gamma	E.beam	
0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
1	3.20	1.73	1.26	1.17	1.42	2.97	1.91	2.42	1.08	0.94	2.74	2.45	
3	4.23	3.97	1.55	2.52	2.13	3.77	3.02	4.54	1.45	1.70	4.36	5.55	
5	5.31	4.13	1.46	2.91	3.04	4.01	3.60	5.34	1.85	2.97	6.14	5.84	
7	5.49	6.42	3.28	4.66	3.55	5.75	4.55	6.32	2.26	4.82	6.70	7.72	

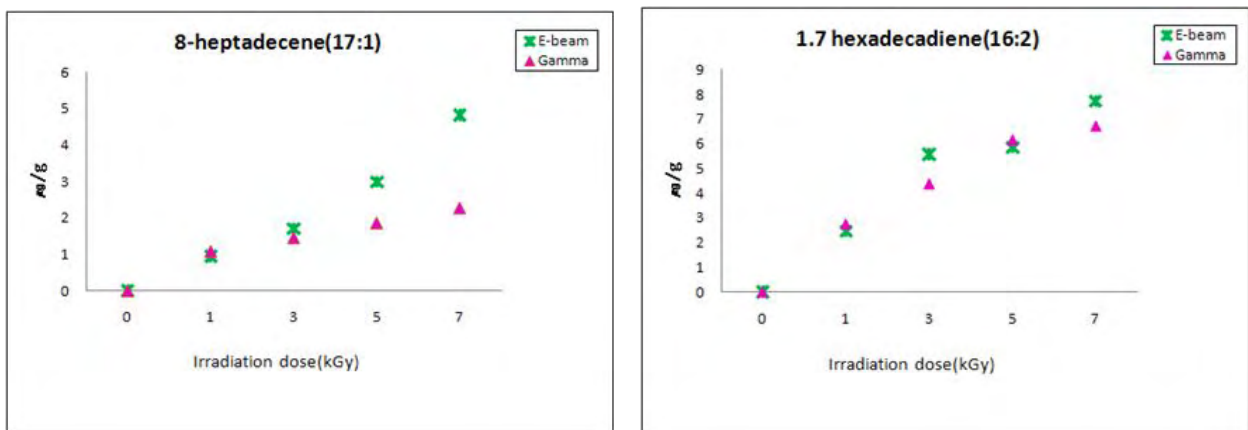


Figure 44. Effects of irradiation dose on radiation-induced hydrocarbons from

irradiated beef jerky by SPE.

라) 감마선 및 전자선 조사된 가공치즈에서 생성된 hydrocarbon 류 비교

감마선 및 전자선 조사된 가공치즈의 hydrocarbon류를 분리하고 GC/MS로 분석한 결과 감마선, 전자선 모두 Oleic acid로부터 유도된 1,7-hexadecadiene(C_{16:2}), 8-heptadecene(C_{17:1})이 가장 많이 분석 되어졌으며, 선량이 증가함에 따라 증가하는 경향을 보였다. Hydrocarbon 류의 생성량을 비교했을 때 전자선 조사시 감마선 조사시보다 많은 양이 분석되었으나 유의적인 큰 차이는 없었다. 방사선 조사된 육포에서 생성된 C_{n-1} hydrocarbon류와 C_{n-2} hydrocarbon류를 비교했을 때 전자선, 감마선 모두 stearic acid 과 oleic acid에서 C_{n-2} hydrocarbon류의 생성량이 보다 높게 분석되었고, palmitic acid에서 유도된 hydrocarbon 류는 C_{n-1} hydrocarbon류의 생성량이 보다 높은 함량을 나타내었다.

전자선과 감마선 조사시 지방분해 패턴도 비슷하여 유의적인 차이가 없었다.

Table 44. Comparing concentrations of radiation-induced hydrocarbons in processed cheese by SPE

		(µg/g fat)											
		palmitic acid				stearic acid				Oleic acid			
(kGy)		C _{15:0}		C _{14:1}		C _{17:0}		C _{16:1}		C _{16:2}		C _{17:1}	
		Gamma	E.beam	Gamma	E.beam	Gamma	E.beam	Gamma	E.beam	Gamma	E.beam	Gamma	E.beam
0		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1		2.12	1.89	0.35	1.31	1.57	1.95	4.33	4.55	0.17	0.22	0.79	1.69
3		3.44	2.66	2.72	2.40	1.94	2.33	5.17	5.98	0.58	0.56	1.22	2.82
5		5.76	4.27	3.54	3.70	2.03	3.17	4.54	6.94	0.82	0.81	2.55	3.88
7		7.89	5.44	7.34	4.69	3.14	3.89	4.97	7.35	1.34	1.43	3.78	4.78
10		10.24	8.01	8.16	7.61	3.77	4.14	6.05	9.45	1.58	1.88	5.14	6.86

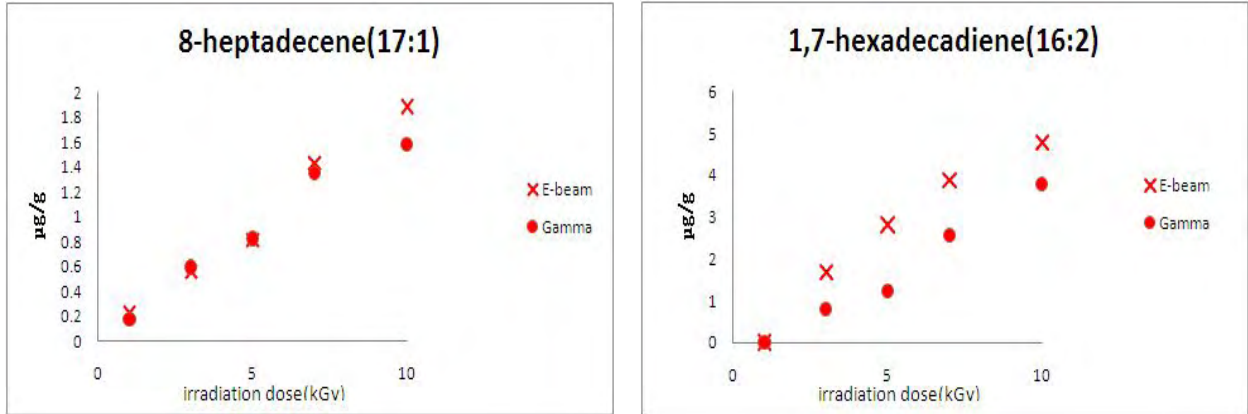


Figure 45. Effects of irradiation dose on radiation-induced hydrocarbons from irradiated processed cheese by SPE.

마) 감마선 및 전자선 조사된 자연치즈에서 생성된 hydrocarbon 류 비교

감마선 및 전자선 조사된 자연치즈의 hydrocarbon류를 분리하고 GC/MS로 분석한 결과 감마선, 전자선 모두 Oleic acid로부터 유도된 1,7-hexadecadiene(C_{16:2}), 8-heptadecene(C_{17:1})이 가장 많이 분석 되어졌으며, 선량이 증가함에 따라 증가하는 경향을 보였다. Hydrocarbon 류의 생성량을 비교했을 때 전자선 조사시 감마선 조사시보다 많은 양이 분석되었으나 유의적인 큰 차이는 없었다. 방사선 조사된 육포에서 생성된 C_{n-1} hydrocarbon류와 C_{n-2} hydrocarbon류를 비교했을 때 전자선, 감마선 모두 stearic acid 과 oleic acid에서 C_{n-2} hydrocarbon류의 생성량이 보다 높게 분석되었고, palmitic acid에서 유도된 hydrocarbon 류는 C_{n-1} hydrocarbon류의 생성량이 보다 높은 함량을 나타내었다.

전자선과 감마선 조사시 지방분해 패턴도 비슷하여 유의적인 차이가 없었다.

Table 45. Comparing concentrations of radiation-induced hydrocarbons in nature cheese by SPE

		palmitic acid				stearic acid				Oleic acid			
(kGy)	C _{15:0}		C _{14:1}		C _{17:0}		C _{16:1}		C _{16:2}		C _{17:1}		
	Gamma	E.beam	Gamma	E.beam	Gamma	E.beam	Gamma	E.beam	Gamma	E.beam	Gamma	E.beam	
0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
1	2.99	2.56	1.77	1.63	0.32	0.44	1.42	2.12	0.30	0.31	1.03	1.57	
3	3.12	2.99	2.11	3.33	0.57	0.85	2.28	3.88	0.57	0.95	1.74	2.01	
5	4.88	3.68	3.42	4.32	0.99	1.37	4.33	5.12	0.91	1.45	2.24	2.71	
7	6.33	5.12	4.72	5.57	1.36	1.77	5.02	5.66	1.30	1.89	2.73	3.55	
10	7.12	6.88	5.99	6.28	1.99	2.01	6.34	6.78	1.62	3.52	4.34	4.75	

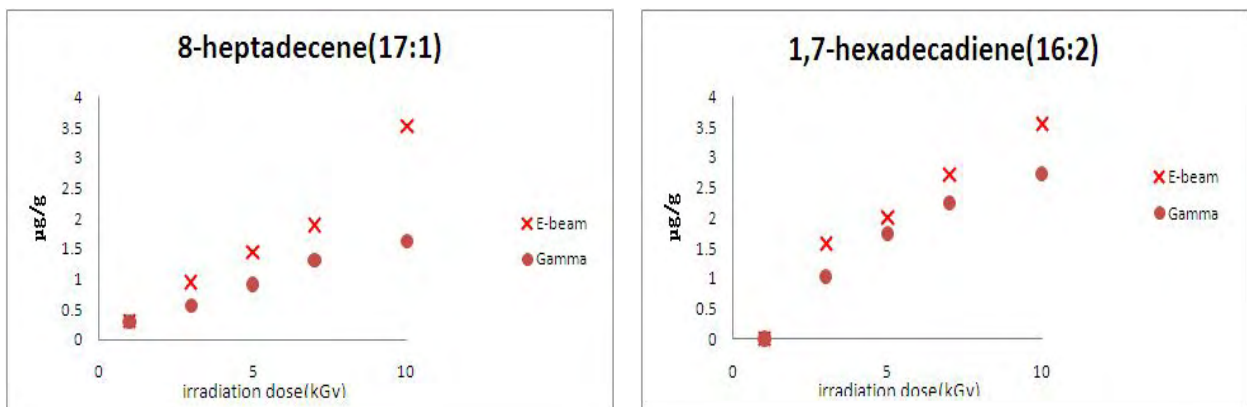


Figure 46. Effects of irradiation dose on radiation-induced hydrocarbons from irradiated nature cheese by SPE.

6. LC column에 의한 hydrocarbon 류 정량적 분석

방사선 조사된 식용유의 hydrocarbon류를 LC column으로 분리하고 GC/MS로 분석하여 비 조사 시료 및 7 kGy 조사된 시료의 chromatogram을 Figure 47에, 그리고 조사선량에 따른 생성량과 변화를 Table 46와 Figure 48에 나타내었다.

LC column을 이용하여 방사선 조사된 식용유를 분석한 결과 1,7-hexadecadiene(C_{16:2}),

8-heptadecene(C_{17:1})은 1 kGy 이상의 선량으로 조사된 시료에서 검출되었으며, 비조사 시료에서는 검출되지 않았다. 특히 1,7-hexadecadiene(C_{16:2})는 8-heptadecene(C_{17:1})보다 높게 검출되어 C_{n-2} hydrocarbon 류의 높은 함량을 확인하였다. 또한 SPE로 추출하였을 때와 비슷한 수치를 나타내어 식용유에서 SPE를 이용한 추출방법은 적용가능함을 확인하였다. 방사선 조사된 식용유에서 생성된 hydrocarbon 류의 함량은 조사선량에 따라 증가하였으며 방사선 조사여부를 판단할 수 있는 검지마커로 활용가능할 것으로 사료되며 조사선량과 생성량의 regression 상수 (r²)는 0.9 이상으로 조사선량과 높은 상관성을 나타내었다(Table 47).

Table 46. Concentrations of radiation-induced hydrocarbons in edible oil by SPE

Irradiation Dose (kGy)	(µg/g fat)			
	LC		SPE	
	C _{17:1}	C _{16:2}	C _{17:1}	C _{16:2}
0	-	-	-	-
1	0.11	0.36	0.15	0.28
3	0.52	0.72	0.65	0.81
5	1.49	2.38	1.32	2.66
7	2.26	3.19	2.44	2.98

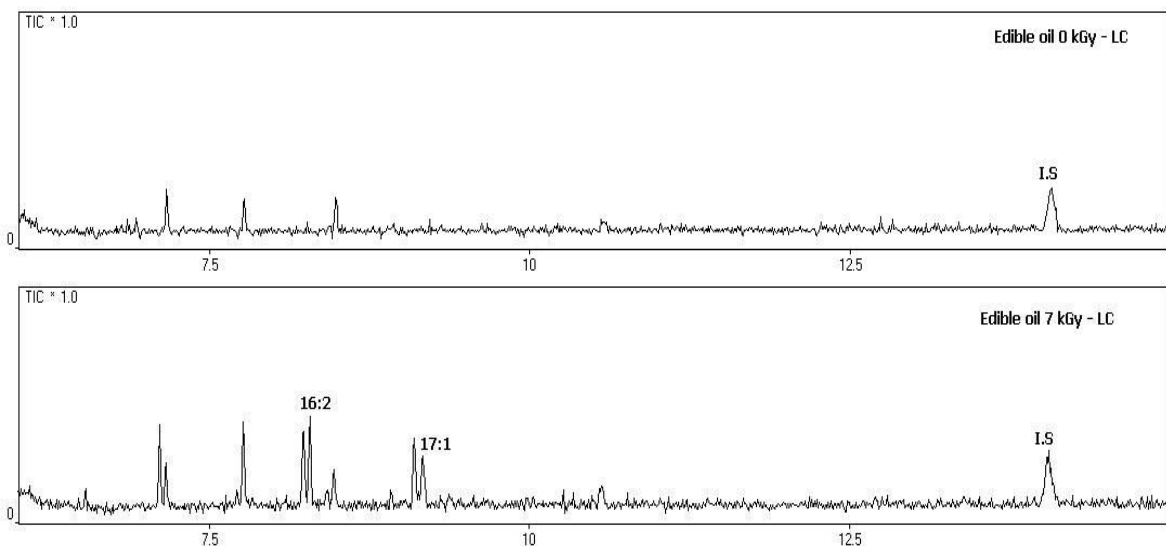


Figure 47. GC/MS chromatograms of radiation-induced hydrocarbons in non- and 7 kGy irradiated edible oil by LC column.

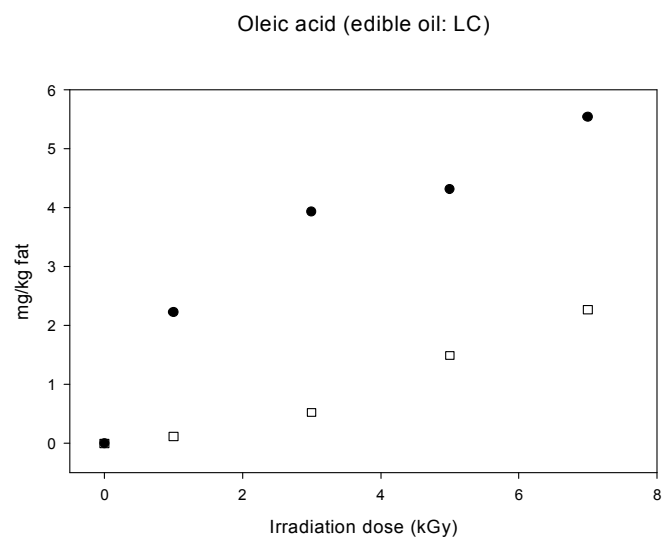


Figure 48. Effects of irradiation dose on radiation-induced hydrocarbons from irradiated edible oil by LC column.

Table 47. Parameters of regression analysis of hydrocarbons in irradiated edible oil by LC column

Hydrocarbons	Linear regression equation	r^2 ¹⁾
C _{16:2}	$y = 0.8404x - 1.1904$	0.92
C _{17:1}	$y = 0.5913x - 0.9741$	0.92

¹⁾Regression coefficient

²⁾Area ratio of hydrocarbons

³⁾Concentration of hydrocarbons ($\mu\text{g/g}$ fat)

7. 저장기간에 따른 florisil column chromatography와 SPE 방법의 비교

식육 분말 중 식용유 분말을 선택하여 방사선 조사 후 -18°C 에서 6개월 동안 저장하면서 저장기간에 따른 hydrocarbon 류의 함량 변화를 측정하였다. 실험한 결과, 저장기간에 따라 hydrocarbon 류의 함량은 대체적으로 불규칙적이었으며 저장기간 전의 값과 비교하였을 때 오차 범위에 속한 값으로서 저장기간에 따른 변화는 관찰되지 않았다(Table 48, Figure 49). 추출 방법에 따른 저장기간의 변화도 확인되지 않았다. 저장기간에 따른 hydrocarbon 류 분석은 많은 연구진들에 의하여 연구 된 바 있고 본 실험결과와 일치하는 경향이었으며 GC/MS를 이용한 화학적 검지방법의 hydrocarbon 류 분석은 저장기간에 영향을 미치지 않아 방사선 조사 여부를 판별하는데 편리한 장점을 가지고 있음을 확인하였다.

따라서 방사선 조사에 의해 유도된 hydrocarbon 류 화합물들을 이용하여 방사선 조사식품의 검지 및 식품 위생법에 허용된 조사선량을 분석하는데 화학적 방법에 의한 조사식품의 검지가 분석의 신뢰성을 확보하는 우수한 방법으로 확인할 수 있었다.

Table 48. Concentrations of radiation-induced hydrocarbons in edible oil stored at -18°C for 6 months

Irradiation Dose (kGy)	(μg/g fat)			
	LC		SPE	
	C _{17:1}	C _{16:2}	C _{17:1}	C _{16:2}
0	-	-		
1	0.09	0.27	0.12	0.29
3	0.57	0.80	0.70	0.85
5	1.60	2.25	1.41	2.50
7	2.11	3.32	2.37	3.00

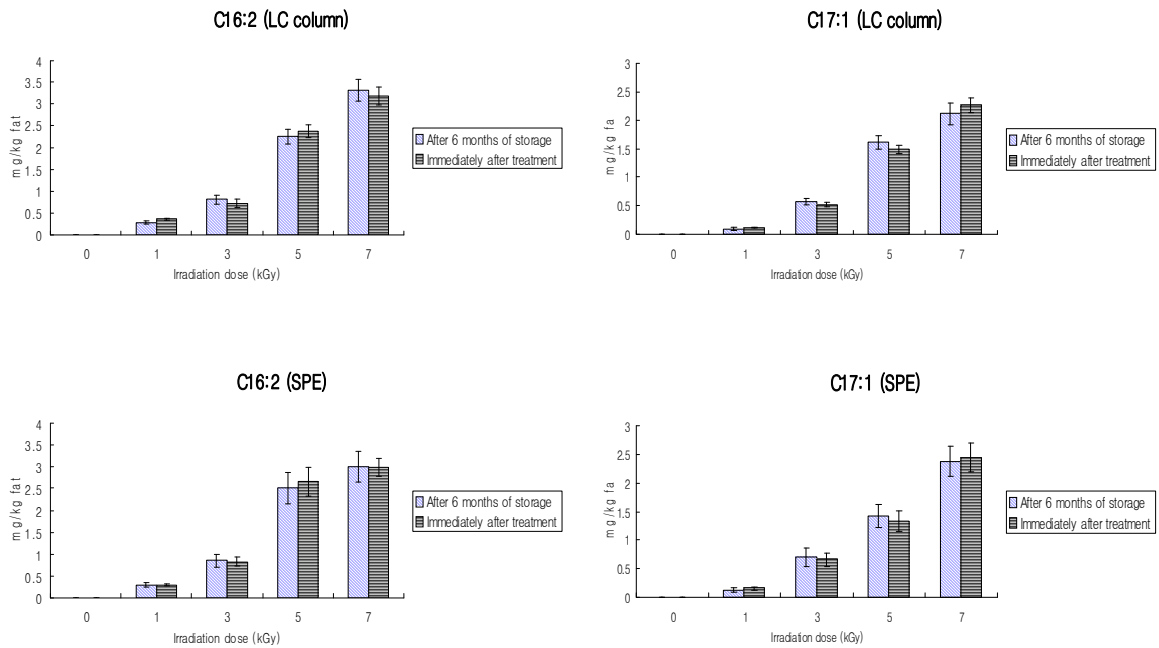


Figure 49. Changes of hydrocarbons from irradiated edible oil during storage at -18°C for 6 months .

8. 결 과

가. 수출입 축산식품의 조사여부 판별을 위하여 시료에 감마선 및 전자선 조사하여 화학적 판별 특성을 확인하였다. 닭, 돼지고기, 소고기, 전지분유, 조제분유, 이유식, 식용유, 비프분말S (육포), 비프분말D(햄), 자연치즈, 가공치즈, 비엔나 소시지의 지방을 추출하여 SPE cartridge로 분리하였으며 분리된 hydrocarbon류를 GC/MS로 분석하였다.

나. Pentadecane($\text{C}_{15:0}$), heptadecane($\text{C}_{17:0}$)등 Saturated hydrocarbon에서는 용매의 오염에서 검출될 수 있으므로 palmitic acid에서 유래된 1-tetradecene($\text{C}_{14:1}$)과 oleic acid에서 유래된 1,7-hexadecadiene($\text{C}_{16:2}$), 1-heptadecene($\text{C}_{17:1}$)을 방사선 조사여부 판별에 marker로 적합하였다.

다. 각 hydrocarbon류를 GC/MS로 분석하였고 화합물별 LOD, LOQ는 1-tetradecene($\text{C}_{14:1}$) 0.003, 0.032 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 을 나타냈으며 1,7-hexadecadiene($\text{C}_{16:2}$)과 1-heptadecene($\text{C}_{17:1}$) 에서 0.001, 0.017 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 으로 낮은 검출한계와 정량한계로 미량 분석이 가능하였다. 또한 hydrocarbon류의 standard를 0.1~10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 농도로 검량선을 작성하여 직선상관계수 0.99이상의 높은 직선성을 보

였다.

라. 닭, 돼지고기, 소고기, 식용유, 자연치즈, 가공치즈, 비엔나 소지지에서는 hydrocarbon류가 유의적으로 증가함이 확인되어 방사선 및 전자선 조사 판별 여부가 가능하였다.

마. 전지분유, 조제분유, 이유식, 비프분말S 및 비프분말D 에서는 방사선 조사된 시료에서 1,7-hexadecadiene($C_{16:2}$)과 8-heptadecene($C_{17:1}$)이 선량에 따라 불규칙적인 양상으로 확인되었다. 즉, 분말제품인 경우 분유 및 비프분말 자체의 혼합물과 hydrocarbon의 spectrum이 겹쳐 정량분석에 문제가 있으므로 물리적 검지방법에 의한 분석이 필요할 것으로 사료되었다.

바. SPE cartridge 와 LC column에 의한 hydrocarbon류 분석은 식용유의 경우 분리 방법에 따른 정량값의 차이는 확인되지 않았으며 분말제품을 제외하고 육류 제품에 한하여 SPE cartridge를 이용한 방법이 시간, 용매절약에 효과적임을 확인하였으나 base line과 항산화제 등 SPE cartridge 자체의 오염 물질이 검출되어 충분한 conditioning이 필요하다.

사. 감마선 및 전자선 조사된 시료에서 생성되는 hydrocarbon류를 비교 분석한 결과 감마선과 전자선 조사의 흡수선량에 따른 유사한 검출값을 보였으며, 감마선 및 전자선 조사시의 차이점은 발견할 수 없었다.

아. 저장기간에(3,6,12개월) 따른 SPE cartridge 와 LC column에 의한 hydrocarbon류 분석은 저장기간과 상관없이 동일한 경향으로 검출되어 hydrocarbon류는 저장기간에 영향을 받지 않는 것으로 확인되었다.

차. 각각 5kGy 와 10kGy로 조사된 지방함유 식품을 비 조사된 지방함유 식품에 10%를 혼합하여 가공을 하였을 때 생성된 hydrocarbon을 검출 할 수 있었다.

제 4 장 목표달성도

구분 (연도)	세부과제명	세부연구목표	달성도 (%)	연구개발 수행내용
1차 연도 (2009)	화학적 검지방법에 의한 축산식품 방사선 조사 판별기술	<ul style="list-style-type: none"> 수출입 축산가공원료 및 가공품의 조사처리여부 신속판별기술 및 흡수선량 평가기술 개발 	100	<ul style="list-style-type: none"> 지방분해산물류 분석 최적 조건 및 기기분석 수립 감마선 조사된 축산가공원료의 품종별 화학적 검지마커 분석 및 D/B화 방사선조사 선량 증감에 따른 hydrocarbon류 변화 비교 분석
		<ul style="list-style-type: none"> 축산품가공품 원료의 저장기간 중 판별 마커의 특성(변화) 확인 	100	<ul style="list-style-type: none"> 감마선 처리 축산가공원료 및 가공품의 저장 중 판별마커 기술개발 고지방 식품의 저장 기간별 hydrocarbon류 분석시험
		<ul style="list-style-type: none"> 현장적용 기술제공 및 교육 	100	<ul style="list-style-type: none"> 관련 업계 연구결과 제공 및 현장기술 지도(세미나 참석)
2차 연도 (2010)	화학적 검지방법에 의한 축산식품 방사선 조사 판별기술	<ul style="list-style-type: none"> 화학적 검지방법에 의한 농식품 원료 및 가공품의 방사선 처리 여부 판별마커 설정 	100	<ul style="list-style-type: none"> 수출입 농식품의 방사선 처리 여부 판별: hydrocarbon류 분석 조사 가공원료의 복합가공에 따른 hydrocarbon류 변화 시험
		<ul style="list-style-type: none"> 선원별 농식품원료 및 가공품의 저장 중 판별 기술 수립 	100	<ul style="list-style-type: none"> 선원별·선량별·저장기간별 화학적 검지마커 분석 및 DB화
		<ul style="list-style-type: none"> 감마선 및 전자선 처리 농식품의 조사 여부 판별기술 Interlaboratory 검증 및 현장 적용시험 	100	<ul style="list-style-type: none"> 감마선 및 전자선 처리 농식품의 저장 중 판별 마커 기술 개발

제 5 장 활용방안

- ▣ 수출입 축산 가공품 및 원료의 화학적(GC/MS) 판별마커의 DB화
- ▣ 확립된 판별방법을 활용한 방사선 조사식품의 판별마커 분석기술 교육
- ▣ 국가 방사선조사식품 표시제 자료로서 활용
- ▣ 방사선 처리 농축산식품의 저장 중 판별마커설정
- ▣ 저장판별마커 설정결과 및 조사식품의 흡수선량 예측모델의 D/B 자료로 활용
- ▣ 교육·지도·홍보 목적 활용
- ▣ 추가연구 및 타 연구에의 활용
- ▣ 방사선 조사 농축산식품의 조사여부 판별기술의 inter-laboratory 검증
- ▣ 보고서 배포를 통한 방사선조사식품 바로 알리기 홍보에 적극 활용
- ▣ 국가적 차원의 농축산식품 안전 관리 체제 구축 활용

제 6 장 참고문헌

1. Nam. H.S., Woo. S.H., Lee. S.Y. Yang. J.S. (2000) Identification of irradiated by ESR spectroscopy. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.*, 29, 425-429.
2. Yang. J.S. (1997) Methods for identification of irradiated foods. *J. Fd Hyg. Safety.*, 12, 160-174.
3. Chung. H.W., Kwon. J.H. (1998) Detection of irradiation treatment for seasoned-powdered foods by thermoluminescence measurement. *Korean J. F. Sci. Technol.*, 30, 509-516.
4. Chung. H.W., Park. S.K., Han. S.B., Choi. D.M., Lee. D.H. (2008) Application of PSL-TL combined detection method on irradiated composite seasoning products and spices. *J. Fd Hyg. Safety.*, 23, 206-211.
5. Ko. M.S., Yang. J.B. (2001) Effects of wrap and wacuum packaging on shelf life of chilled pork. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.*, 14, 255-262.
6. Lee. J.W., Park. J.N., Kim. J.H., Prak. J.G., Kim. C.J., Kim. K.S., Byun. M.W. (2006) Effects of high dose gamma irradiation on shelf stability and lipid oxidation of marinated and precooked pork rib steak. *Korean J. Food Sci. Ani. Resour.*, 26, 471-477.
7. Pinnioja, S., Siitari-Kauppi, M. and Lindberg, A. (1999) Effect of feldspar composition on thermoluminescence in minerals separated from food. *Radiat. Phys. Chem.*, 54, 505-516.
8. Raffi, J., Yordanov, N.D., Chabane, S., Douif, L., Gancheva, V. and Ivanova, S. (2000) Identification of irradiation treatment of aromatic herbs, spices and fruits by electron paramagnetic resonance and thermoluminescence. *Spectrochim. Acta (A)* 56, 409-416.
9. Schreiber, G.A., Ziegelmann, B., Quitzsch, G., Helle, N., and Bögl, K.W. (1993) Luminescence techniques to identify the treatment of foods by ionizing irradiation. *Food Struct.*, 12, 385-396.
10. Schreiber, G.A., Hoffmann, A., Helle, N., and Bögl, K.W. (1994) Methods for routine control of irradiated food: Determination of the irradiation status of shellfish by thermoluminescence analysis. *Radiat. Phys. Chem.*, 43, 533-544
11. Schreiber, G.A., Helle, N. and Bögl, K.W. (1995) An interlaboratory trial on the identification of irradiated spices, herbs, and spice-herb mixture by thermoluminescence analysis. *J. AOAC Int.*, 78, 88-93.
12. Soika, C. and Delincée, H. (2000) Thermoluminescence analysis for detection of irradiated food: luminescence characteristics of minerals for different types of radiation and radiation doses. *Lebensm. Wiss. u. Technol.*, 33, 431-439.
13. Basfar, A.A., Rehim, F.A., Al-Kahtani, H.A. and Alnasser, M.A. (2001) Accuracy of the calibration curve method for absorbed dose assessment in irradiated refrigerated chicken bone. *J. Food Sci.*, 66, 95-98.

14. Raffi, J., Angel, J.P., Buscarlet, L. and Martin, C. (1998) Electron spin resonance identification of irradiated strawberries. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I.*, 84, 3359-3362.
15. Stevenson, M.H. and Gray, R. (1989) The effect of irradiation dose, storage time and temperature on the ESR signal in irradiated chicken drumsticks. *J. Sci. Food Agric.*, 48, 269-274.
16. Morehouse, K.M. and Ku, Y. (1992) Gas chromatographic and electron spin resonance investigations of irradiated shrimp. *J. Agric. Food Chem.*, 40, 1963-1971.
17. Desrosiers, M.F. and Le, F.G. (1993) Estimation of the absorbed dose in radiation- processed food. 4. EPR measurements on eggshell. *J. Agric. Food Chem.*, 41, 1471-1475.
18. Stewart, E.M. and Stevenson, M.H. (1997) Identification of irradiated Norway lobster (*Nephrops norvegicus*) using electron spin resonance (ESR) spectroscopy and estimation of applied dose using re-irradiation: results of an in-house blind trial. *J. Sci. Food Agric.*, 74, 469-472.
18. Esteves, U.P., Andrade, M.E. and Empis, J. (1999) Detection of prior irradiation of dried fruits by electron spin resonance (ESR). *Radiat. Phys. Chem.*, 55, 737-742.
20. Dului, O.G. (2000) Electron paramagnetic resonance identification of irradiated cuttlefish(*Sepia officinalis* L.). *Appl. Radiat. Isot.*, 52, 1385-1390.
21. Jesus, E.F.O., Rossi, A.M. and Lopes, R.T. (2000) Identification and dose determination using ESR measurements in the flesh of irradiated vegetable products. *Appl. Radiat. Isot.*, 52, 1375-1383.
22. Ghelawi, M.A., Moore, J.S., Bisby, R.H. and Dodd, N.J.F. (2001) Estimation of absorbed dose in irradiated dates(*Phoenix dactylifera* L.): test of ESR reponse function by a weighted linear least-squares regression analysis. *Radiat. Phys. Chem.*, 60, 143-147.
23. Nawar, W.W. (1986) Volatiles from food irradiation. *Food Rev. Int.*, 2, 45-78.
24. Handel, A.P. and Nawar, W.W. (1981) Radiolysis of saturated phospholipids. *Radiat. Res.*, 86, 437-444.
25. Cerda, H. (1998) Detection of irradiated fresh chicken, pork and fish using the DNA comet assay. *Lebensm. Wiss. u. Technol.*, 31, 89-92.
26. Cerda, H. (1998) Detection of irradiated frozen food with the DNA comet assay: interlaboratory test. *J. Sci. Food Agric.*, 76, 435-442.
27. Cerda, H. and Koppen, G. (1998) DNA degradation in chilled fresh chicken studies with the neutral comet assay. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.*, A 207, 2-25.
28. Delincée, H., Villavicencio, A.C.H. and Mancini-Filho, J. (1998) Protein quality of irradiated Brazilian beans. *Radiat. Phys. Chem.*, 52, 43-47.
29. Delincée, H. (1998) Detection of irradiated food: DNA fragmentation in grapefruits. *Radiat. Phys. Chem.*, 52, 135-139.
30. Jabir, A.W., Deeble, D.J., Wheatley, P.A., Smith, C.J., Parsons, B.J., Beaumont, P.C. and Swallow, A.J. (1989) DNA modifications as a means of detecting the irradiation of wheat. *Radiat. Phys.*

Chem., 34, 935-940.

31. Koppen, G. and Cerda, H. (1997) Identification of low-dose irradiated seeds using the neutral comet assay. *Lebensm. Wiss. u. Technol.*, 30, 452-457.
32. Shao, C., Saito, M. and Yu, Z. (1999) Radiation induced DNA strand breaks measured by a modified method of gel scanning. *Radiat. Phys. Chem.*, 56, 547-551.
33. Villavicencio, A.C.H., Mancini-Filho, J. and Delincée, H. (1998) Application of different techniques to identify the effects of irradiation on Brazilian beans after six months storage. *Radiat. Phys. Chem.*, 52, 161-166.
34. Scotter, S.L., Bearwood, K. and Wood, R. (1994) *Limulus* amoebocyte lysate test/ gram negative bacteria count method for the detection of irradiated poultry results of two interlaboratory studies. *J. Sci. Technol. Today*, 8, 106-107.
35. Betts, R.D., Farr, L., Bankers, P. and Stringer, M.F. (1988) The detection of irradiated foods using the direct epifluorescent filter technique. *J. Appl. Bacteriol.*, 64, 329-335.
36. Copin, M.P., Jehanno, D. and Bourgeois, C.M. (1993) Detection of irradiated deep-frozen foodstuffs by comparison of DEFT and APC counts. *J. Appl. Bacteriol.*, 75, 254-258.
37. Champagne, J.R. and Nawar, W.W. (1969) The volatile components of irradiated beef and pork fats. *J. Food Sci.*, 34, 335-339.
38. Dubravcic, M.F. and Nawar, W.W. (1969) Effects of high-energy radiation on the lipids of fish. *J. Agric. Food Chem.*, 17, 639-644.
39. LeTellier, P.R. and Nawar, W.W. (1972) 2-Alkylcyclobutanones from the radiolysis of triglycerides. *Lipids.*, 7, 75-76.
40. Kavalam, J.R. and Nawar, W.W. (1969) Effects of ionizing radiation on some vegetable fats. *JAOCS.*, 54, 387-390.

제 1 협동

수출입 농산가공원료 및 제품의 조사 처리여부 판별기술 개발

Development of Detection Methods for Irradiated Agricultural
Materials and Products

제 출 문

농림수산식품부 장관 귀하

이 보고서를 “수출입 농식품의 방사선조사 판별기술 개발 에 관한 연구” 과제(세부과제 “수출입 농산가공원료 및 제품의 조사 처리여부 판별기술 개발 에 관한 연구”)의 보고서로 제출합니다.

2011 년 9월 일

주관연구기관명 : 조선대학교

주관연구책임자 : 김 경 수

협동연구기관명 : 경북대학교

협동연구책임자 : 권 중 호

연 구 원 : 안 재 준

연 구 원 : 김 귀 란

연 구 원 : Kashif Akram

요 약 문

I. 제 목

수출입 농식품의 방사선조사 판별기술 개발

II. 연구개발의 목적 및 필요성

본 연구개발의 목적은 식품의약품안전청에서 고시·시행중인 “조사식품의 확인시험법”에 대해 다양한 식품군에 확인시험법의 적용가능성을 확인하고, 조사여부의 판별이 어려운 조사 원료가 포함된 농식품이나 가공식품에 대해 적합한 판별방법을 확립하고자 하는데 있다. 식품의 방사선 조사는 56개국에서 230여 식품군에 대하여 허용되어 있으며, 이에 따라 국제적으로 조사 식품의 수출입이 예상되므로 이를 효과적으로 관리하고 가공과정으로 인해 변화할 수 있는 판별마커에 대한 정확한 정보와 판별 기술 체계의 확보가 시급히 요구되고 있다.

III. 연구개발 내용 및 범위

1. 수출입 농산가공원료 및 제품의 조사 처리여부 판별기술 개발

조사식품 확인시험법의 적용성과 정확성을 높이고자, 다소비 수출입 농 식품 40여종을 대상으로 물리적 확인방법(PSL, TL, ESR)에 의한 판별특성을 저장기간에 따라 모니터링하고 가공인자에 의해 변화하는 판별마커 모니터링 실험을 수행하였다. 아울러 농 식품에 조사되었을 시 나타나는 발광특성과 자유라디칼 농도를 평가하여 식품에 조사된 흡수선량을 예측하고, 식품산업체와 협력하여 inter-laboratory test를 통해 본 연구결과의 신뢰도를 높이고, 적용성을

확보하였다.

- 가. 감마선 처리 수출입 농산가공원료의 물리적 검지마커 분석 및 D/B화
- 나. 농산가공원료의 원산지 및 품종에 따른 marker 무기질 및 ESR signal 특성 확인 및 D/B화
- 다. 감마선 처리 농산가공(제)품의 물리적 검지마커 분석 및 D/B화
- 라. 감마선 처리 농산가공원료의 가공 형태(혼합, 건조, 살균)별 판별마커 모니터링
- 마. 전자선/감마선 조사 농산가공원료 및 가공품의 저장 중 흡수선량 평가기술 개발

IV. 연구개발결과

1. 수출입 농산가공원료 및 제품의 조사 처리여부 판별기술 개발

가. 열발광(thermoluminescence)분석에 의한 수출입 농식품(35종)의 판별 특성 시험에서 비 조사시료는 300℃ 이후에서 매우 낮은 강도의 TL glow curve를 나타내었으나 1 kGy 이상의 감마선 조사시료는 150-250℃에서 높은 강도의 TL glow curve를 나타내었다. 결과의 신뢰도를 높이기 위하여, 측정된 시료를 재조사(re-irradiation) 후 다시 측정한 glow curve의 정상화에 의해 산출된 TL ratio는 비 조사시료 0.1 이하, 조사시료 0.1 이상을 각각 나타내어 조사여부를 명확하게 판별할 수 있었다. TL 판별마커의 확인시험에서 상온저장 1년 후에도 TL signal 강도와 TL ratio는 다소 감소하였으나 조사여부의 판별이 가능한 수준을 유지하였다.

나. 전자스핀공명(electron spin resonance, ESR)분석에서 건과, 당근, 호박, 시금치, 피스타치오, 호두, 대두, 고춧가루, 백삼등은 cellulose radical에 의한 signal을 나타내었고, 양배추, 건포도, 건망고, 복합조미식품, 즉석섭취식품, 분말수프류 등은 crystalline sugar 유래의 multi-component signal이 관찰되었으며 signal intensity는 조사선량에 매우 의존적이었다. 이상의 cellulose radical은 저장기간 8~9개월까지 관찰이 가능하였고, crystalline sugar radical은 저장기간 1년 후에도 검출이 가능하였다.

다. 광자극발광(photostimulated luminescence, PSL) 분석에서 시금치, 양배추, 대두, 팥, 완두, 강황, 밀, 건포도, 인삼농축액, 분말수프, 즉석조미식품, 액상소스 등은 비 조사시료는

700 photon counts(PCs) 이하의 negative 값을, 조사구는 5,000 PCs 이상의 positive 값을 나타내어 조사여부의 스크리닝이 가능하였다. 하지만 호박, 당근, 피스타치오, 호두, 고춧가루, 후추, 쌀, 표고버섯, 느타리버섯, 건망고 등의 농식품은 감마선 조사구에서 700-5,000 PCs(intermediate)를 나타내어 PSL의 적용가능성이 낮았다.

라. 농산가공원료의 산지 및 품종에 따른 판별특성 비교실험(TL, PSL)에서 발광강도를 제외하고는 서로 유의적인 상이점을 찾지 못하였다. 이는 각 PSL, TL, ESR 방법이 산지와 품종이 달라도 보편적으로 이용가능하다고 판단되었다. 또한 수삼의 연근에 따라 ESR signal을 관측한 결과 재배기간이 길수록 cellulose signal intensity가 증가하는 것으로 나타나 cellulose 함량이 판별에 큰 영향을 미치는 것으로 확인되었다.

마. 감마선 조사된 강황 분말을 비조사 시료와 서로 다른 비율(0.1~10%)로 혼합하여 PSL과 TL 방법의 분석한계를 비교하였다. PSL PCs 측정에서 1 kGy 조사된 시료는 혼합비율 0.5% 이하에서는 negative 값(<700)을, 0.5~9%에서는 intermediate 값(700~5,000)을 나타내었고 10%에서는 positive 값(>5,000)을 나타내었다. 그리고 10 kGy 조사시료는 0.1%에서 negative 값을, 그 이상의 혼합비율에서는 intermediate값과 positive 값을 각각 나타내었다. TL 분석에서는 혼합시료의 glow curve는 비조사구와 조사구 간에 명확한 차이를 보여 조사여부 판별이 가능하였으나, TL ratio는 모두 0.1 이하로 나타나 판별마커로서의 적용이 불가능하였다.

바. 감마선 조사된 조미식품원료 4종(쇠고기분말, 된장분말, 비유브로스, 대두분말)에 대하여 건조방법(분무건조, 진공건조)에 따라 판별마커의 변화를 모니터링 하였다. 건조 전 PSL 분석결과, 조사구는 4,542~13,149,556 PCs였으나 건조 후에는 297~7,619,471 PCs 수준으로 판별값이 크게 감소하였다. 특히, 분무건조된 쇠고기분말과 대두분말은 5 및 10 kGy 조사구 모두 700이하의 negative 값으로 나타나, 조사 후 분무건조 과정을 거치는 상기 조미식품원료는 PSL screening의 적용이 어려운 것으로 확인되었다. TL 분석결과, 5 및 10 kGy 조사된 시료에서는 건조 전후 모두 150~250°C 범위에서 glow curve가 측정되었으며, 비 조사 시료에서는 signal이 나타나지 않았다. 전반적으로 TL 및 PSL signal은 진공건조에 비해 분무건조 가공에 의해 판별마커의 감소가 크게 나타났다.

사. 조사된 마늘분말을 식품부재료와 혼합(0.5~3%), 가공(스팀살균, 85°C)하여 액상소스 2종(불고기양념, 짬장)의 TL 판별가능성을 검토하였다. TL 분석결과 비 조사 혼합가공시료는

280°C 이후에서 발광곡선이 나타났으며 조사 혼합가공시료는 150~250°C 의 범위에서 glow curve가 나타나 조사여부 판별에는 영향을 주지 않았다. TL ratio는 모두 0.1 이하의 낮은 값을 나타내어 glow curve의 형태로만 판정이 가능하였다. 발광강도는 혼입된 광물질의 양에 따라 크게 다르게 나타나, 선량 및 혼합비율에 따른 유의적인 차이는 관찰되지 않았다.

아. PSL, TL, ESR 분석방법을 이용하여 4종의 모델시료(고춧가루, 대두, 밀, 복합조미식품)에 대해 조사 후 1년의 상온 저장기간 동안 판별마커의 변화를 모니터링하고 흡수선량의 확인을 위한 예측 모델식을 도출하였다. 도출된 예측모델을 바탕으로 임의의 선량으로 조사된 시료를 일정기간동안 저장하면서 검증한 결과, 오차범위 이내에서 흡수선량의 예측이 가능하였다.

V. 연구 성과 및 성과활용 계획

1. 논문 성과

구분	건수	논문명	발간연도	학술지명
SCI	3	Food Irradiation for Mushrooms: A Review	2010	J. Korean Soc. Appl. Biol. Chem.
		Detection of Irradiated Fresh Mushrooms by Different Physical Methods	2011	Radiat. Phys. Chem. [In progress]
		PSL Characteristic of Soils Separated from Irradiated Fresh Onions during Storage under Different Light Conditions	2011	Radiat. Phys. Chem. [In progress]
비SCI	3	방사선 조사선원에 따른 밀과 옥수수외 물리적 검지특성	2009	한국식품저장유통학회
		조미료의 방사선 조사선원에 따른 전자스핀공명 분석 특성	2009	한국식품저장유통학회
		현미의 방사선 처리여부 판별을 위한 점도측정법의 검증	2010	한국식품과학회
학술대회 발표	8	Effect of Change in Sample Concentration of Cellulose or Sugar Radical on ESR Spectra in Irradiated Food.	2010. 6.16-18	Korean J. Food Sci. Technol.
		Evaluation of Effect of Mn ²⁺ Radical on ESR Spectra of Sugar and Cellulose in Irradiated Food.	2010. 6.16-18	Korean J. Food Sci. Technol.
		Luminescence Characteristics of Ginseng Roots from Different Production Origins to Identify Irradiation.	2010. 9. 16	J. Ginseng Res.
		PSL Characteristics of Irradiated Food Materials on Solubility in Distilled Water.	2010. 9. 30	Korean J. Food Preserv.
		물리적 방법을 이용한 감마선 조사 건조과일류의 조사여부 확인	2010. 10.27-29	한국식품영양과학회
		감마선 조사된 분말수프의 물리적 판별 특성	2010. 10.27-29	한국식품영양과학회
		감마선 조사된 분말수프의 관능적 특성 평가	2010. 10.27-29	한국식품영양과학회
		감마선 처리가 건조과일의 품질과 기호도에 미치는 영향	2010. 10.27-29	한국식품영양과학회

2. 성과활용계획

수출입 농산가공원료 및 제품의 조사처리여부 판별기술을 확보를 위한 연구에서 다소비 수출입 농식품의 조사처리에 따른 물리적(PSL, TL, ESR) 판별마커의 DB화와 저장기간에 따른 마커안정성 확인 및 흡수선량예측을 위한 모델식을 도출함으로써 현행 조사식품 확인시험법의 적용성과 정확성을 높이기 위한 기술적 DB와 현장에 필요한 기술자료로서 활용이 가능하다. 아울러 농산가공원료들의 조사처리 후 가공공정(건조, 혼합, 살균)에 따른 발광마커들의 변화를 산·학·연 협동연구(interlaboratory test)를 통해 확인함으로써 산업현장에서 가공원료들의 관리에 직접 적용할 수 있는 기술정보를 확보하였다. 그리고 농산가공원료의 원산지 및 품종에 따른 판별마커들의 유의성을 확인함으로써, 수입 미지시료들의 조사여부 판별관리에서 현행 물리적 확인시험법의 적용성 제고에 활용이 기대된다.

SUMMARY

I. Project Title

Development of Detection Methods for Irradiated Agricultural Products

II. Objectives and Importance of the Project

The purpose of this research and development is to check effectiveness of Identification methods for irradiated food used & suggested by Food and Drug Administration, and to establish identification method for agricultural food & processed food containing materials difficult to discriminate as irradiated or not. Irradiation is now permitted for 230 kinds of food items in more than 56 countries, where the import/export of irradiated food is also expected. Therefore accurate information and identification method, especially for the foods liable to change during the processing, is urgently needed.

III. Contents and Scope of the Project

Section 1. Development of Detection Methods for Irradiated Agricultural Materials and Products

To improve the application and accuracy of irradiated food detection methods, discriminating characteristics of physical detection methods (PSL, TL, ESR) for about 40 different kinds of frequently used agricultural products were monitored during the storage period. In addition, evaluation of photoluminescence and radiation specific free-radical concentration in irradiated agricultural food was made to predict irradiated doses. Reliability and secured applicability of the

detection methods were tested by inter-laboratory study in collaboration with food industry. To serve purpose following points were taken in deep considerations;

1. Physical detection marker analysis and making database to facilitate import/export of gamma-irradiated agricultural raw materials
2. Identification and building database of luminescence characteristics and ESR signal properties by origin and varieties of agricultural raw materials.
3. Identification and building database of physical detection markers for agricultural raw materials (products) irradiated by γ -ray.
4. Monitoring the detection markers in irradiated agricultural raw materials subjected to different processing types (mixing, drying, sterilization).
5. Developing irradiated dose evaluation method for agricultural raw materials and products, irradiated by e-beam/ γ -ray during the storage time.

IV. Results of the Project and their Applications

Section 1. Development of Detection Methods for Irradiated Agricultural Materials and Products

- A. Thirty five food items were subjected to discriminate as irradiated or not by Thermoluminescence (TL) methods, to facilitate import/export of agricultural food. All un-irradiated samples showed low intensity TL glow curve after 300°C, but samples, irradiated by γ -ray over 1 kGy showed high intensity of TL glow curve in 150-250°C range. To increase the accuracy & reliability, TL ratio(TL1/TL2) was used. All un-irradiated samples gave TL ratio less than 0.1 whereas all irradiated were over 0.1, therefore clear discrimination was possible. Intensity and TL ratio decreased with storage time; however identification was still possible over studied storage period.

- B. In Electron Spin Resonance (ESR) analysis, dried spring onion(*Allium fistulosum*), carrot, pumpkin, lettuce, pistachio, walnut, soybean, pepper powder, and white ginseng showed signals corresponding to cellulose radical, whereas cabbage, raisin, dried mango, complex seasoning, instant food, and soup powder showed multi-component signal corresponding to crystalline sugar. Intensities of these signals were dependent on irradiation doses. Cellulose radical was possible to detect during 8-9 months and crystalline sugar radical was possible to detect even after 1 year.
- C. Using Photostimulated luminescence (PSL) analysis, screening was possible for lettuce, cabbage, soybean, red bean, pea, curcuma, wheat, raisin, ginseng concentrate, soup powder, instant seasoning, and liquid sauce showed un-irradiated samples under 700 photon counts (PCs) the negative value. However, irradiated samples showed PCs over 5,000 the positive value. But pumpkin, carrot, pistachio, walnut, pepper powder, pepper, rice, shiitake mushroom, oyster mushroom, dried mango showed PCs results in intermediated range (700-5,000) showing inability of PSL method to screen these samples properly.
- D. In comparison, based upon origin and varieties of agricultural raw materials, no specific discrimination characteristics were found for TL & PSL method with exception of luminescence intensity. It represents PSL, TL and ESR methods have wide application regardless of origin and varieties. In result of ESR analysis, intensity of cellulose signal in fresh irradiated ginseng increased with the growing period showing importance of cellulose for ESR analysis.
- E. PSL and TL analysis were employed to test the presence of γ -ray irradiated sample in different mixing ratios (0.1%~10% irradiated sample in non irradiated one). PSL result of 1 kGy irradiated samples showed negative value when mixed at the rate of under 0.5%, intermediate at 0.5~9%. 10 kGy irradiated samples showed negative value at 0.1% mixing and intermediate, positive values at over 0.1%. TL analysis gave TL ratio for the all mixed samples under 0.1, but glow curve showed clear difference between irradiated and un-irradiated samples.

- F. Effect of drying conditions (spray drying, vacuum drying) was also monitored for 4 different kinds of irradiated seasoned food ingredients (beef powder, soybean paste powder, broth seasoning, & soybean powder). In PSL analysis, photon counts of irradiated samples before drying were 4542~13149556 PCs, but after drying greatly decreased to 297~7619471 PCs. Especially PSL result of 5 & 10 kGy irradiated spray dried beef and soybean powder showed negative value, showing inability of PSL method to screen these samples. TL analysis, before and after drying, of 5 and 10 kGy irradiated samples gave glow curve between 150~250°C range. Like PSL results, TL intensities of spray dried samples were also less than that of vacuum dried samples, showing potential decreasing effect of spray drying on luminescence characteristics.
- G. Irradiated garlic powder, mixed in ratio of 0.5~3% with food ingredient and processed (steam sterilized, 85°C), was investigated for 2 different kinds of liquid sauces (bul-gogi, ssam-jang). In result, shape of glow curve (in range of 150~250°C for irradiated & after 280°C for un-irradiated), was only way to evaluate the possible treatment because all TL ratio were under 0.1. The luminescence intensity appeared differently for different sample depending upon the amount of contaminated minerals, so difference caused by dose and mixing ratio were not clear.

Contents

I. Outlines of the Project

1. Objectives of the Project
2. Importance of the Project
3. Scope of the Project

II. R&D Status in Domestic and Overseas

1. Status and Problems in the Related Technology
2. Present Situation and Future Prospects

III. Contents of the Project and Its Results

Section 2. Development of Detection Methods for Irradiated Agricultural Products

1. Introduction

2. Materials and Methods

- 1) Materials and irradiation
 - A. Materials
 - B. Irradiation and storage
- 2) Analyses of physical detection marker in gamma irradiated agricultural materials & products on international trade
 - A. PSL (photostimulated luminescence) analysis
 - B. TL (thermoluminescence) analysis
 - C. ESR (electron spin resonance) analysis
- 3) Dose estimation test of Electron beam/gamma irradiated agricultural materials & products during storage
 - A. Evaluation of irradiated agricultural food materials during storage on identification
 - B. Dose estimation test of irradiated agricultural food materials
- 4) Analysis of physical detection marker in gamma-irradiated agricultural food materials of different origin and variety
- 5) Monitoring of physical detection marker in irradiated agricultural food materials
 - A. Evaluation of effect of particle size on identification of irradiated food materials

- B. Identification of irradiated agricultural food materials at blends
- C. Effect of drying condition on identification of irradiated agricultural foods
- D. Identification of irradiated agricultural materials in blends after pasteurization
- 6) Inter-laboratory test of screening & reference method on model agricultural foods
 - A. Blind test of irradiated agricultural raw materials
 - B. Blind test of irradiated agricultural products
- 7) Data analysis

3. Results and Discussion

- 1) Analyses of physical detection marker in gamma irradiated agricultural materials on international trade
- 2) Analyses of physical detection marker in gamma irradiated agricultural products on international trade
- 3) Dose estimation test of Electron beam/gamma irradiated agricultural materials & products during storage
- 4) Analysis of physical detection marker in gamma-irradiated agricultural food materials of different origin and variety
- 5) Monitoring of physical detection marker in irradiated agricultural food materials
- 6) Inter-laboratory test of screening & reference method on model agricultural foods

4. Conclusions

IV. Goal Accomplishment and Subsequent Contributions

V. R&D Achievement and Application Plan of the Results

VI. Overseas Information on Science and Technology during the Project Years

VII. References

목 차

제 출 문	1
요 약 문	2
SUMMARY	7
제 1 장 연구개발과제의 개요	17
제 1 절 연구 개발의 목적	17
제 2 절 연구 개발의 필요성	17
제 3 절 연구 개발의 범위	17
제 2 장 국내외 기술개발 현황	18
제 1 절 국내외 관련 기술의 현황과 문제점	18
1. 국내외 관련기술의 현황	18
2. 현행 방법의 문제점과 나아가야 할 방향	18
제 2 절 앞으로의 전망	18
제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과	19
제 1 협동 수출입 농산가공원료 및 제품의 조사 처리여부	19
제 1 절 서 론	19
제 2 절 재료 및 방법	20
1. 재료 및 감마선 조사	20
가. 재료	20
나. 방사선 조사 및 저장	20
2. 감마선 처리 수출입 농산가공원료 및 가공(제)품의 물리적 확인마커 분석시험	21
가. 광자극발광(Photo-stimulated luminescence, PSL) 분석	21
(1) PSL 시료의 전처리 및 측정	21
(2) PSL결과의 판정	21
나. 열발광(thermoluminescence, TL) 분석	22
(1) TL용 시료의 전처리(mineral 분리)	22
(2) TL 측정	22
(3) TL intensity normalization	23
다. Electron spin resonance (ESR) 분석	23
(1) ESR 분석용 시료의 전처리	23
(2) ESR 측정	23
3. 전자선/감마선 조사 농산가공 원료 및 가공품의 저장 중 흡수선량 평가시험	24
가. 방사선(감마선/전자선)조사 농식품의 저장기간에 따른 영향성 평가	24

나. 방사선(감마선/전자선)조사 농식품의 흡수선량 평가시험	24
4. 농산가공원료의 원산지/품종에 따른 marker 무기질 및 ESR signal 특성 확인 및 D/B화	25
5. 방사선 처리 농산가공원료의 가공형태별 판별마커 모니터링	25
가. 분말입자 크기에 따른 조사여부 확인시험	25
나. 조사 원료의 혼합비에 따른 확인 시험	25
다. 건조조건에 따른 조사식품의 판별시험	25
라. 조사원료의 혼합 및 살균처리에 따른 영향평가시험	26
6. 모델 농산식품에 대한 screening 및 reference 방법의 interlaboratory test	26
가. 방사선 조사된 원료 농산물의 조사 여부 확인시험	26
나. 방사선 조사된 농식품의 조사 여부 확인시험	27
7. 실험결과 분석	27
제 3 절 결과 및 고찰	28
1. 감마선 처리 수출입 농산가공원료의 물리적 확인마커 분석시험	28
가. 채소류의 물리적 확인마커 특성	28
(1) PSL 분석특성	28
(2) TL 분석특성	29
(3) ESR 분석특성	31
나. 견과류	32
(1) PSL 분석특성	32
(2) TL 분석특성	32
(3) ESR 분석특성	34
다. 두류	35
(1) PSL 분석특성	35
(2) TL 분석특성	36
라. 서류	39
(1) PSL 분석특성	39
(2) TL 분석특성	39
마. 건조향신료	41
(1) PSL 분석특성	41
(3) ESR 분석특성	43
바. 곡류	44
(1) PSL 분석특성	44
(2) TL 분석특성	45
(3) ESR 분석특성	46
사. 버섯류	47
(1) PSL 분석특성	47
(2) TL 분석특성	48
2. 감마선 처리 수출입 가공(제)품의 물리적 확인마커 분석시험	50
가. 건조제품	50
(1) PSL 분석특성	50
(2) TL 분석특성	50
(3) ESR 분석특성	52
나. 인삼제품	53

(1) PSL 분석특성	53
(2) TL 분석특성	53
다. 조미제품	54
(1) PSL 분석특성	54
(가) 분말수프류	54
(나) 복합조미식품류	55
(다) 즉석섭취식품류	55
(라) 소스류	56
(2) TL 분석특성	56
(가) 분말수프	56
(나) 복합조미식품	58
(다) 즉석섭취식품	59
(라) 소스류	61
(3) ESR 분석특성	63
(가) 분말수프	63
(나) 복합조미식품	64
(다) 즉석편의식품	65
3. 방사선 조사 농식품의 관별마커 안정성 평가 및 흡수선량 예측	65
가. 모델시료의 저장기간에 따른 관별마커 모니터링	65
(1) 당근	65
(가) PSL 분석특성	65
(나) TL 분석특성	66
(다) ESR 분석특성	67
(나) 대두	68
(나) TL 분석특성	68
(다) ESR 분석특성	69
(다) 호두	70
(나) TL 분석특성	71
(라) 참깨	72
(나) TL 분석특성	72
(마) 밀	73
(나) TL 분석특성	74
(바) 고춧가루	75
(나) TL 분석특성	76
(다) ESR 분석특성	77
(사) 복합조미식품	77
(나) TL 분석특성	78
(다) ESR 분석특성	79
나. 모델농산식품의 흡수선량 평가 시험	80
(1) PSL 분석특성	80
(가) 흡수선량에 따른 PSL counts 특성	80
(나) 저장기간에 따른 PSL counts 특성	81
(2) TL 분석특성	82

(가) 흡수선량에 따른 TL 분석 특성	82
(나) 저장기간에 따른 TL 분석특성	84
(3) ESR 분석특성	86
다. 흡수선량 예측 실증시험	86
(1) PSL 분석특성	86
(2) TL 분석특성	87
4. 농산가공원료의 원산지/품종에 따른 marker 무기질 및 ESR signal 특성 확인 및 D/B화	89
가. 인삼류	89
(1) 산지에 따른 인삼의 판별 marker 무기질 특성 확인	89
(가) PSL 분석특성	89
(나) TL 분석특성	91
(2) 재배연근에 따른 백삼의 ESR signal 판별 특성 확인	93
나. 종실류	95
(1) PSL 분석특성	95
(2) TL 분석특성	95
다. 두류(강낭콩, 완두)	97
(1) PSL 분석특성	97
(2) TL 분석특성	98
(3) ESR 분석특성	100
라. 과채류	101
(1) PSL 분석특성	101
(2) TL 분석특성	102
5. 방사선 처리 농산가공원료의 가공형태별 판별마커 모니터링	104
가. 분말화에 따른 PSL 분석 특성	104
나. 조사 원료의 혼합비율에 따른 판별특성	105
(1) PSL 분석특성	105
(2) TL 분석특성	105
다. 조사 원료의 건조조건에 따른 판별특성	109
(1) 감마선 조사 시즈닝의 가공 처리에 따른 PSL 특성	109
(2) 감마선 조사 시즈닝의 가공처리에 따른 TL 특성	110
(3) 감마선 조사 시즈닝의 가공처리에 따른 ESR 판별특성	113
라. 감마선 조사 액상소스의 혼합 및 살균처리에 따른 판별특성 모니터링	115
6. 모델 농산식품에 대한 screening 및 reference 방법의 inter-laboratory test	118
가. 농산가공원료의 TL 방법에 의한 미지시료의 검증	118
나. 조사된 농산가공원료가 혼합 가공된 가공식품의 TL 방법에 의한 미지시료의 검증	119
제 4 장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도	122
제 5 장 연구개발 성과 및 성과활용 계획	123
1. 주요 연구결과	123
2. 활용계획	123
3. 연구결과의 활용 영역	123
제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보	126
제 7 장 참고문헌	127

제 1 장 연구개발과제의 개요

제 1 절 연구 개발의 목적

제 2 절 연구 개발의 필요성

제 3 절 연구 개발의 범위

방사선 처리 수출입 농식품의 판별기술개발을 위하여 50여종의 국산 및 수입산 농식품에 대해 물리적(PSL, TL, ESR), 화학적(GC/MS 분석법) 분석법의 판별특성을 비교하여 적용품목을 선정하고 확인시험법의 validation을 수행하였다. 수행된 결과를 바탕으로 모델식품을 선정하여 조사 후 판별마커의 calibration을 통하여 조사식품을 조사식품의 흡수선량 평가를 시도하여 , 가공인자에 따른 판별마커의 영향성 평가, 조사 후 저장 · 유통기간에 따른 판별 가능기간 확인, 미지 농식품에 대한 검증 시험(interlaboratory test), 산지 및 연근에 따른 판별마커의 모니터링 및 조사식품의 흡수선량 평가기술 개발 등을 수행하였다.

제 2 장 국내외 기술개발 현황

제 1 절 국내외 관련 기술의 현황과 문제점

1. 국내외 관련기술의 현황
2. 현행 방법의 문제점과 나아가야 할 방향

제 2 절 앞으로의 전망

제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

제 1 협동 수출입 농산가공원료 및 제품의 조사 처리여부 판별기술 개발

제 1 절 서 론

방사선 조사 식품의 판별기술개발을 위하여 다양한 분석 방법들이 다양한 종류의 식품들을 대상으로 연구되어 왔고(1-5), 각 식품군에 적합한 확인방법들이 Codex/CEN 및 식품공전에 등재되어 이용되고 있다(6-7). 본 협동과제는 방사선 조사 식품에서 나타날 수 있는 물리적인 변화에 기초한 확인 방법에 대한 연구로서, 그 중 광자극발광법(Photostimulated luminescence, PSL)과 열발광(thermoluminescence, TL) 분석법은 향신료, 조미식품, 곡류 및 두류 분말등 광물질을 함유하는 식품에 대해 조사여부를 판별할 수 있는 방법으로 시료에 함유되거나 이물질 형태로 존재하는 광물질(feldspar, quartz, silicate)의 발광 특성을 이용하는 방법이다(8-10). 광물질이 전리방사선에 노출되면 electron의 에너지 준위가 흥분상태(excited state)로 변화되었다가 바닥상태(ground state)로 떨어지게 되나, 일부 electron은 특정 위치에 갇히게 된다. 이들은 오랜 기간 동안 그대로 유지되는데, 이때 mineral에 빛을 가하거나 온도를 일정조건으로 상승시키면 갇혀 있던 electron의 에너지 상태가 다시 바닥상태로 떨어지면서 흡수된 에너지 만큼 light emission 현상이 발생된다. 따라서 빛을 자극하게 되면 조사식품은 5000 이상, 비조사식품은 700 이하의 광자수를 나타내게 된다. 또한 열을 가하게 되면 mineral의 조사된 흡수선량에 따라 일정 온도 범위에서 독특한 TL glow curve를 나타낸다. 즉 비 조사 시료의 경우 자연방사선과 우주선에 의해 300℃ 이상의 온도에서, 조사 시료의 경우 150-250℃의 온도범위에서 glow curve를 나타내게 된다. 또한 조사식품 확인 시험에서 이용되는 전자스핀공명(electron spin resonance, ESR) 측정법은 조사로 인해 발생하는 특정 free radical을 검출하는 방법으로 비 파괴적이고, 간편·신속하며 판별마커가 분명한 신뢰도가 높은 방법이다(11,12). 식품 조사에 허용된 상한선인 10 kGy는 1 kg의 식품에서 5×10^{-3} mol의 free radical을 형성한다. 식품이 전리방사선에 노출되면 식품중의 전자가 튀어 나가게 되고 빠져나온 전자들은 쉽게 사라지지만, 전자가 존재했던 모체 물질은 radical형태가 되어 뼈, 껍질, 씨앗 등 상대적으로 건조하고 단단한 결정구조를 포함한 식품에 갇히게 되는데, 그 식품의 수명과 거의 비슷하거나 더 오랜 기간 존재하게 된다. 이들 free radical의 spin은 무작위적으로 활동하고 있으나, 여기에 전자기파(electromagnetic wave)가

가해지면 두 에너지 상태(전기장 및 자기장)에서 공명화가 일어나 에너지를 흡수하게 된다. 흡수된 에너지는 이 에너지의 차이에 의해서 가해진 자장(magnetic field)에 대해서 특이한 ESR spectrum을 나타낸다. 방사선 조사 여부 확인에 이용되는 식품의 종류는 섬유소 식품(cellulose radical), 당 함유 식품(crystalline sugar radical), 그리고 뼈 함유 식품(hydroxyapatite radical)으로 나눌 수 있다. 이들 방법들은 모두 조사 후 식품에 발생하는 물리적인 변화를 측정하는 방법이므로 식품의 유통, 가공, 저장조건에 따라 판별결과에 큰 영향을 미칠 수 있다. 유통, 가공 및 저장조건은 물리적 변화(빛, 열, 수분 등)를 모두 수반하게 되며 이는 조사여부의 판별을 어렵게 하는 요인이 될 수 있다(13).

따라서 본 연구에서는 주요 수출입 농식품을 대상으로 감마선 조사 후 저장기간(1년)에 따른 PSL, TL 및 ESR 분석특성을 관찰하고, 원산지와 가공처리(혼합비, 건조조건, 살균처리)에 따른 판별마커의 변화를 분석하였다. 또한 조사여부를 판별하는 정성적 분석과 더불어 물리적 판별마커의 calibration을 통해 조사된 식품에서의 흡수선량을 예측하기 위한 기반 연구를 수행하여 조사식품 확인법의 정확성과 적용성을 넓히고자 하였다.

제 2 절 재료 및 방법

1. 재료 및 감마선 조사

가. 재료

본 실험에 사용된 재료는 농산물 수출입자료와 조사식품 허가자료를 바탕으로 하여 곡류(쌀, 밀), 두류(대두, 팥, 강낭콩 및 완두), 채소류(양배추, 당근, 건과, 호박 및 시금치), 견과류(피스타치오, 호두), 향신료(강황, 고추 및 후추), 종실류(참깨, 들깨), 버섯류(표고버섯, 느타리버섯), 과일(키위, 레몬, 건포도 및 건망고), 인삼류(수삼, 백삼분말 및 홍삼농축액), 조미가공품(수프류, 복합조미식품, 즉석섭취식품 및 소스류) 등 30여종을 선택하였다.

나. 방사선 조사 및 저장

본 실험에 사용된 농산물은 국내에서 사용이 허가된 감마선 조사를 실시하였다. 정읍방사선

과학연구소의 Co-60 선원(100 kCi point source, AECL, IR-79, MDS Nordion International Co. Ltd., Ottawa, Canada)을 이용하여 시간당 일정한 선량률로 최대 허용선량을 기준으로 버섯류와 서류는 0~1 kGy, 곡류, 견과류, 두류, 종실류 및 과일류는 0~10 kGy, 채소류와 인삼류는 0~7 kGy, 조미식품류는 0~10 kGy의 선량으로 조사하였다. 흡수선량의 확인에는 이때 흡수선량의 확인은 ceric cerrous dosimeter를 사용하여 오차 범위를 $\pm 5\%$ 이내로 하였다. 구입한 농산물은 low density polyethylene(LDPE) film 으로 포장하여 암실에 보관하면서 실험에 사용하였다.

2. 감마선 처리 수출입 농산가공원료 및 가공(제)품의 물리적 확인마커 분석시험

가. 광자극발광(Photo-stimulated luminescence, PSL) 분석

(1) PSL 시료의 전처리 및 측정

PSL 분석은 CEN(14)에 준하여 실시하였다. 본 실험에 사용된 PSL system (serial:0021, SURRC: Scottish Universities Research and Reactor Center, UK)은 제어장치와 sample chamber 및 detector head assembly로 구성되어 있다. 제어장치는 근 적외선 발광다이오드에 의해 발생하는 근 적외선 발생장치가 있고 조사시료로부터 발광된 빛에너지는 bialkali cathode 광 증폭관에서 증폭되어진 후에 컴퓨터의 연산장치를 통해 측정된 빛에너지의 양이 photon 단위로 숫자화되어 나타난다. 측정은 0.1~3g의 시료를 취하여 50 mm 직경의 1회용 petridish (Bibby sterilin type 122)에 담고 sample chamber에 넣은 다음 60초 동안 측정되는 초당 방출되는 빛의 양을 더한 측정값으로 나타내었으며 Table 1과 같은 조건으로 측정하였다.

Table 1. Analyzing conditions for photo-stimulated luminescence

Specification	Condition
Cycle time	1 sec
Cycle times	60 times
Dark count	24 ± 2.4
Light count	22 ± 1.3

(2) PSL결과의 판정

측정결과의 판정에서 lower threshold value는 $T_1=700$ counts/min, upper threshold value

$T_2=5000$ counts/min 로 T_1 이하의 값은 비 조사 시료 (negative control)로 T_2 이상의 값은 방사선 조사된 시료 (positive control)로 판별하였다.

나. 열발광(thermoluminescence, TL) 분석

(1) TL용 시료의 전처리(mineral 분리)

TL 측정을 위해 필요한 mineral을 얻기 위해 예비 실험을 하였으며 수프류는 20 g, 조미료는 200 g의 양을 water rinsing 하는 방법으로 mineral을 채취 할 수 있었다. 즉, 복합조미식품에 일정량의 증류수를 가하여 ultrasonic agitator에서 5분간 처리 한 후 다시 시료를 water rinsing하며 125 μ m sieve를 통과 시켜 일정시간 정치시킨 후 침전물을 취하였다. 침전물은 Test tube에 옮겨 담은 후 sodium polytungstate solution (2.0 g/mL) 5 mL을 가하여 유기물을 제거하고 증류수로 세척하였다. 일반적으로 혼입된 mineral에는 carbonate를 함유하고 있으며 이 carbonate는 제조사후 측정 시 1차 측정에서의 glow curve peak에 대해 영향을 초래하므로 1N HCl 2 mL를 가해 10분간 암소에서 정치하여 carbonate를 제거하였고 1N NH₄OH 2 mL를 가해 중화 시켰다. 중화된 mineral은 증류수로 충분히 세척한 후 acetone으로 몇 차례 세척한 후 건조 시켰다. 건조된 mineral 0.2 mg을 aluminium disc(6 mm)에 옮겨 담고 50°C incubator에서 하룻밤 예열 한 후 측정하였다(15).

(2) TL 측정

준비된 mineral의 TL spectra 측정은 TL 측정 시 외부 noise에 의한 영향을 받으므로 암실조건에서 측정 전 TLD system(TLD-4500, Harshaw, Wermelskirchen, Germany)에 고순도 N₂ gas(99.999%)를 10분정도 흘려보낸 후 Table 2의 조건으로 측정하였다.

Table 2. Measurement conditions for thermoluminescence

Specification	Condition
Preheat temperature	50°C (5 sec)
Temperature rate	5°C/sec
Maximum temperature	400°C
Acquire time	70 sec
Annealing temperature	400°C (5 sec)

(3) TL intensity normalization

열발광 분석법은 광물질이 가공, 저장 중 혼입된 시료는 모두 확인 대상으로 할 수 있는 장점 이외에도 대조구 없이 조사여부 확인 및 흡수선량 예측을 가능하게 해 준다. TL 측정 시 최고온도(400℃)에 달하면 5초간 400℃로 annealing을 해주며, 이로써 시료에 있던 미네랄 내에 있던 모든 TL 특성이 사라지게 된다. 이를 이용하여 이 시료에 대해 알고 있는 임의의 선량으로 미네랄에 방사선을 조사하면 흡수선량만큼의 TL 특성을 얻게 되고 이를 다시 TL을 측정하여 나타난 glow curve의 150~250℃의 면적 값을 구한다. 각 시료에서 나타나는 glow curve intensity의 normalization을 위해서 1차 glow curve(TL₁)를 측정한 후 다시 감마선 조사시설(KAERI)을 이용하여 실온에서 시간당 일정한 선량률 (Gy/sec)로 1.0 kGy의 총 흡수선량을 얻도록 실시하여 2차 glow curve(TL₂)를 측정하였다. 처음 측정 시 얻은 면적 값을 TL₁이라 하고 재조사 후 측정해서 구한 면적 값을 TL₂라 하며 그 후 방사선 조사 식품이 나타내는 TL glow curve 범위의 TL ratio(TL₁ glow curve/TL₂ glow curve의 면적)를 구하여 이 ratio를 threshold value로 이용하면 조사 여부 확인이 가능하며, 이론상 흡수선량 예측을 가능하게 해준다. 이러한 1차 TL 측정에서 TL ratio 산출까지의 일련의 과정을 normalization이라 한다. 본 연구에서는 복합조미식품에 대해 1 kGy를 재조사하여 TL₂ 면적 값을 구하고, TL ratio 값이 0.1 이하이면 비조사구로, 0.1 이상이면 조사구로 판단하였으며 그 결과는 Origin(18)에 의해 분석하였다.

다. Electron spin resonance (ESR) 분석

(1) ESR 분석용 시료의 전처리

본 실험에서는 예비실험을 통하여 ESR 분석이 가능하다고 판단되는 농산물과 조미식품류에 대해 CEN 방법(16,17)에 준하였다. 조사된 농산물과 조미식품류에 대해 -70℃에서 하루 동안 냉동시킨 후 18~24시간 동결건조 하여 수분과 단수명 ESR center를 제거하였으며, 수분함량이 5% 이내로 건조 시킨 후 측정하였다.

(2) ESR 측정

위와 같은 방법으로 전 처리된 시료 일정량(0.2 g)을 ESR pyrex quartz tube에 충전하고 X-band형 ESR spectrometer(JES-TE300, Jeol Co., Tokyo, Japan)를 이용하여 측정하였다. 복합조미식품의 ESR 측정조건은 Table 3에 나타내었으며, 방사선 조사에 의해 유도된 free radical을 확인하고, ESR signal에서 나타나는 peak-to-peak height를 ESR signal intensity로 나타내었으며,

g-value는 내장된 프로그램에 의해 측정하였다. ESR signal의 결과분석은 Origin(18)에 의해 분석하였다.

Table 3. Analyzing conditions for electron spin resonance

Specification		Condition	
		Cellulose radical	Crystalline sugar radical
Microwave	Power	9.18 ~ 9.21 GHz	9.18 ~ 9.21 GHz
	Frequency	0.4 mW	5.0 mW
Magnetic field	Center field	324 ± 1.5 mT	327 ± 2 mT
	Sweep width	10~25 mT	10~25 mT
Signal channel	Modulation frequency	100 kHz	100 kHz
	Modulation width	0.5~1 mT	1~2 mT
	Amplitude	10~100 mT	10~50 mT
	Time constant	0.03 sec	0.03 sec
	Sweep time	30 sec	30 sec
Temperture		ambient temperature	ambient temperature

*g-value = $[(71.448 \times \text{microwave GHz})/\text{magnetic field}]$.

3. 전자선/감마선 조사 농산가공 원료 및 가공품의 저장 중 흡수선량 평가시험

가. 방사선(감마선/전자선)조사 농식품의 저장기간에 따른 영향성 평가

실험에 사용된 농식품 중 당근, 고춧가루, 참깨, 밀, 복합조미식품, 호두, 대두등 7종의 모델 시료를 선정하여 저장기간에 따른 판별마커의 변화를 관찰하였다. 감마선 조사시료는 경북대학교에서 분석하였고, 전자선 조사시료는 방사선과학연구소에서 실험을 수행하였다. 확인시험법은 PSL, TL, ESR 방법을 수행하였으며 저장기간은 0, 6, 12 개월로 하여 측정하였으나, ESR 방법은 free radical이 발견되지 않는 시점까지 저장하여 측정하였다.

나. 방사선(감마선/전자선)조사 농식품의 흡수선량 평가시험

위 저장기간에 따라 실험한 모델 시료 중 밀, 대두, 고춧가루, 복합조미식품등 4 종에 대해 흡수선량 평가시험을 수행하였다. 흡수선량 평가시험은 판별마커의 calibration을 통해 예측모델

을 설정하였다. 조사에 따른 물리적 판별마커의 calibration 설정 시험은 각 확인방법의 분석에 영향을 미치는 반응변수와 회귀변수간의 산점도를 분석하여 다중회귀모형(polynomial regression model) 및 최소제곱법(least square method)을 이용하여 1, 2차 함수로 나타내었다.

4. 농산가공원료의 원산지/품종에 따른 marker 무기질 및 ESR signal 특성 확인 및 D/B화

두류, 종실류의 경우 각각 국산과 중국산으로 나누어 구입하였고, 과일류의 경우 키위는 뉴질랜드산과 칠레산, 레몬은 미국산과 칠레산으로 구입하였다. 채소류의 경우 당근은 폴란드산과 중국산, 호박은 국산과 중국산을 구입하였으며, 인삼류는 풍기와 금산에서 재배된 수삼을 구입하여 산지/품종에 따른 판별결과의 차이점을 관찰하였다.

5. 방사선 처리 농산가공원료의 가공형태별 판별마커 모니터링

가. 분말입자 크기에 따른 조사여부 확인시험

시료의 입자크기에 따른 영향을 관찰하기 위하여 시금치와 고춧가루의 조사여부를 PSL, TL 및 ESR 방법으로 확인한 후 1, 5, 10 kGy의 감마선을 조사하였다. 각 시료 100g을 취하여 직경이 0.25, 0.5, 1, 2 mm인 sieve에 통과시켜 입자크기를 조절한 후 PSL과 ESR 방법으로 분석하였다.

나. 조사 원료의 혼합비에 따른 확인 시험

조사된 원료를 함유한 혼합시료를 조제하기 위하여 강황의 조사여부를 PSL과 TL 방법으로 확인한 후 1 kGy와 10 kGy의 감마선을 조사하였다. 1 kGy와 10 kGy가 조사된 강황을 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10%가 함유되도록 50 g의 시료를 각각 조제한 후 균일하게 섞어 혼합시료를 조제하였다.

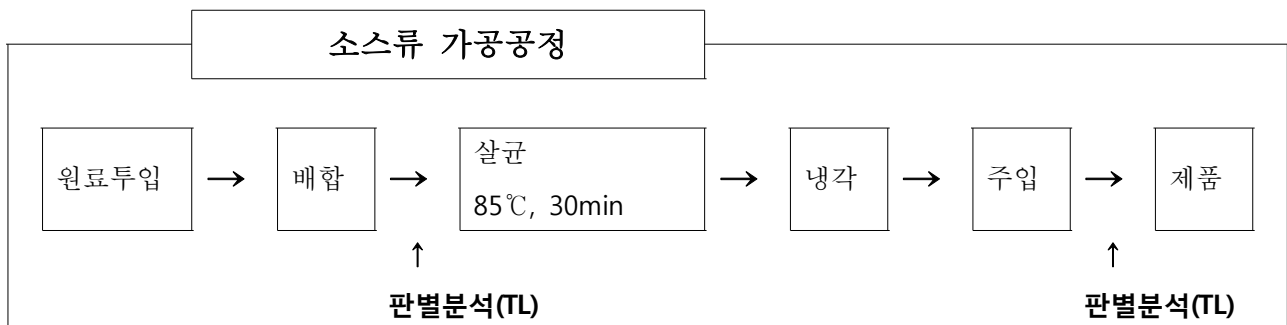
다. 건조조건에 따른 조사식품의 판별시험

식품기업에서 보편적으로 이용되고 있는 조미식품원료 4종(쇠고기분말, 대두분말, 비유브로

스, 된장분말)을 선정하여 건조 조건에 따른 판별마커의 변화를 모니터링하였다. 쇠고기분말, 된장분말은 분무건조(175℃, 10 g/min)하였고 비유브로스, 조미마늘분말은 진공건조(95도 2~3 hr)하여 PSL, TL 및 ESR 방법으로 판별 분석하였다.

라. 조사원료의 혼합 및 살균처리에 따른 영향평가시험

실제 유통되고 있는 다소비 액상식품 2종을 선정하여 혼합비와 살균처리에 따른 판별마커의 모니터링을 계획하였다. 선정된 액상식품은 불고기 양념(LS-A)과 짬장(LS-B)이었고, 조사원료는 마늘분말을 각기 적정 혼합비를 설정하여 실험을 계획하였다. LS-A에 배합되는 감마선 조사된 마늘분말은 1, 3, 5 %로 하여 가공하였으며, LS-B에 배합되는 마늘분말은 0.5, 1, 1.5 %로 하여 측정하였다. 판별분석은 가공공정 중 2회로 나누어 분석하였는데, 첫째, 감마선 조사 마늘분말과 다른 부재료를 배합한 후 측정하였고, 두 번째는 감마선조사 마늘분말을 배합 후 살균처리(85 °C, 30 min, 스팀살균)하여 TL 방법으로 측정하였다.



6. 모델 농산식품에 대한 screening 및 reference 방법의 interlaboratory test

가. 방사선 조사된 원료 농산물의 조사 여부 확인시험

본 연구에서 사용한 TL 확인방법의 신뢰도를 확인하기 위하여 blind test를 실시하였다. 검체는 경북대학교에서 제조하였고, 분석기관은 경북대학교, 정읍방사선과학연구소, CJ제일제당에서 참여하였으며, 시료는 마늘분말, 생강분말, 양파분말에 대해 감마선 0, 1, 10 kGy로 조사하여 조사 원료를 혼합하였다. 조제된 검체는 임의의 기호로 coding 하여 9개 시료에 대한 interlaboratory test를 수행하였다.

나. 방사선 조사된 농식품의 조사 여부 확인시험

본 연구에서 사용한 TL 확인방법의 신뢰도를 확인하기 위하여 blind test를 실시하였다. 검체의 제조 및 가공은 CJ제일제당에서 수행하였고, 분석기관은 경북대학교, 정읍방사선과학연구소, CJ제일제당에서 참여하였으며, 시료는 조사/비조사 처리된 마늘분말을 적절한 비율로 혼합하여 살균처리된 액상식품을 임의의 기호로 coding(n=20) 한 후 interlaboratory test를 수행하였다.

7. 실험결과 분석

각 실험은 2-5회(PSL 5회, TL 2회, ESR 3회) 반복 실시하였고, 측정결과는 Origin(18) 과 Excel program(19)에 의해 분석하였다. 검사결과의 유의성과 calibration 분석은 SAS(Statistical Analysis System)(20)에 의한 회귀분석(ANOVA)에 의해 검정하였다.

제 3 절 결과 및 고찰

1. 감마선 처리 수출입 농산가공원료의 물리적 확인마커 분석시험

가. 채소류의 물리적 확인마커 특성

(1) PSL 분석특성

건조 채소류 5종(호박, 당근, 시금치, 건파, 양배추)에 대하여 PSL 측정을 실시하였다. Table 4의 결과와 같이 비 조사시료는 모두 700보다 낮은 photon counts(PCs)로 음성의 값을 나타내어 조사되지 않은 것으로 나타났다. 그러나 호박과 당근은 전 조사구(1~7 kGy)에 걸쳐 4474 이하의 PCs 값을 나타내었고, 시금치는 1 kGy에서 4253 PCs로 중간값(intermediate)을 나타내어 PSL 방법으로 판별이 어려운 것으로 나타났다. 그 외 시금치는 3 kGy 이상에서, 건파와 양배추는 전 조사구(1~7 kGy)에 걸쳐 양성값(positive)을 나타내어 PSL로서 screening이 가능하였다. 한편 조사구간에서 중간값을 나타낸 호박과 당근의 경우 선량에 따라 PCs가 유의적으로 증가하지 않았으나, 시금치, 건파와 양배추는 선량이 증가할수록 PCs도 증가하는 경향을 나타내었다.

Table 4. Photostimulated luminescence measurement for irradiated dried vegetables

Sample	Irradiation dose (kGy)			
	0	1	3	7
Pumpkin	308 ± 98 ¹⁾ (-) ²⁾	4474 ± 2586 (M)	3440 ± 434 (M)	3819 ± 384 (M)
Carrot	300 ± 17 (-)	3390 ± 1529 (M)	2136 ± 988 (M)	3415 ± 283 (M)
Spinach	345 ± 9 (-)	4253 ± 3561 (M)	11755 ± 7092 (+)	18226 ± 10838 (+)
Dried onion	310 ± 11 (-)	14606 ± 7399 (+)	22194 ± 2102 (+)	28444 ± 2531 (+)
Cabbage	325 ± 21 (-)	29501 ± 3724 (+)	31059 ± 5479 (+)	34157 ± 7496 (+)

¹⁾Means ± S.D. (n=3).

²⁾Threshold value : T₁=700, T₂=5000, (-)<T₁, T₁<(M)<T₂, (+)>T₂.

(2) TL 분석특성

건조 채소류는 현재 국내에서 7 kGy의 조사선량이 허가되어 있으며 본 실험에서도 0~7 kGy의 선량을 조사하여 TL 판별특성을 확인하였다. 200 g의 건조채소류(호박, 당근, 시금치, 건과, 양배추)를 사용하여 0.2 mg의 mineral을 분리하였다. 비조사 시료의 경우 260°C 부근에서 낮은 intensity로 나타났던 peak가 조사시료의 경우 약 180~205°C 부근에서 나타났으며 intensity 또한 선량에 따라 증가하여 나타났다(Fig. 1).

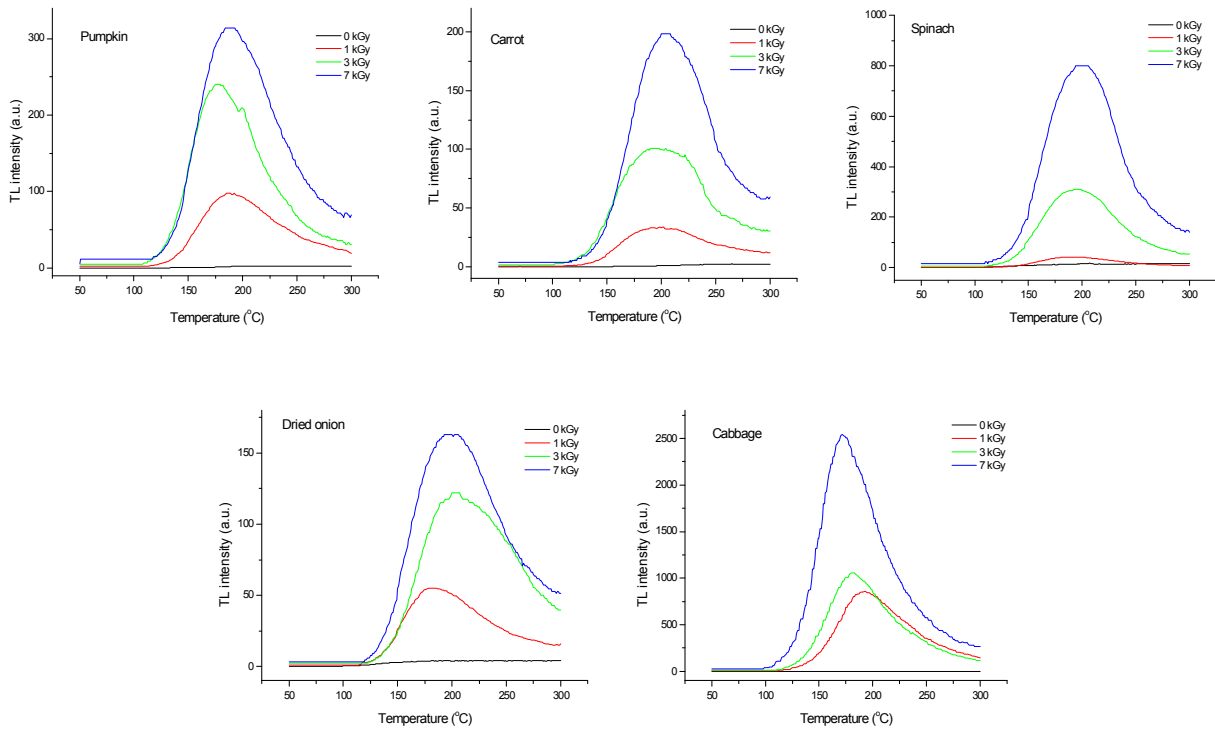


Fig. 1. Typical glow curves of minerals separated from gamma-irradiated dried vegetables.

Signal intensity는 시료에 따른 차이를 크게 보이지 않았으나 양배추가 가장 높게 나타났으며, TL glow curve와 조사선량과의 상관관계는 건호박 $R^2=0.8735$, 건당근 $R^2=0.9905$, 건시금치 $R^2=0.9900$, 건과 $R^2=0.8791$, 건양배추 $R^2=0.9784$ 으로 나타나 조사선량이 glow curve에 높은 영향을 미침을 알 수 있었다(Table 5). 또한 TL ratio는 비조사시료는 0.015~0.044의 범위로 5종의 건조채소류 모두 0.1 이하의 값을 나타내었고, 조사시료는 0.194~1.348로서 0.1 이상의 값을 나타내었으며 그 결과는 Table 6과 같다. Khan과 Delincée(21)는 TL을 이용한 조사된 향신료, 과일 및 채소의 판별실험에서 재조사 방법에 의한 normalizaion이 결과의 신뢰성을 더욱 증가시켰다고 보고하였는데 본 실험에서도 일치하였다.

Table 5. Determination coefficients (R^2) between irradiation dose and TL glow curve intensity in irradiated dried vegetables

Sample	Regression expressions and coefficients	
	Mathematical fit ¹⁾	Coefficients
Pumpkin	$y = 42.174x + 54.522$	$R^2=0.8735$
Carrot	$y = 27.296x + 13.687$	$R^2=0.9905$
Spinach	$y = 121.56x - 38.53$	$R^2=0.9900$
Dried onion	$y = 23.617x + 30.052$	$R^2=0.8791$
Cabbage	$y = 342.92x + 147.97$	$R^2=0.9784$

¹⁾x: Irradiation dose (kGy), y: TL intensity (a.u.).

Table 6. TL ratio of minerals separated from dried vegetables

Sample	TL glow	Irradiation dose (kGy)			
		0	1	3	7
Pumpkin	GL ₁ ¹⁾ (nC)	0.814±0.022 ⁴⁾	6.327±2.138	8.032±2.383	14.053±4.509
	GL ₂ ²⁾ (nC)	18.051±0.492	24.506±4.204	21.054±3.405	24.105±8.293
	TL ratio ³⁾	0.044±0.013	0.258±0.114	0.381±0.045	0.583±0.148
Carrot	GL ₁ (nC)	0.44±0.065	3.068±0.482	9.103±3.775	11.303±2.207
	GL ₂ (nC)	21.44±3.201	24.59±4.198	18.208±5.201	21.947±5.292
	TL ratio	0.021±0.035	0.125±0.092	0.500±0.148	0.515±0.384
Spinach	GL ₁ (nC)	0.95±0.094	2.035±0.304	5.201±1.655	9.031±2.393
	GL ₂ (nC)	33.563±0.993	10.504±1.493	10.493±3.207	7.336±5.813
	TL ratio	0.028±0.045	0.194±0.049	0.496±0.111	1.231±0.446
Dried onion	GL ₁ (nC)	0.38±0.067	4.101±0.743	11.432±3.448	18.202±4.293
	GL ₂ (nC)	25.056±4.203	10.594±4.201	8.461±4.204	14.205±2.207
	TL ratio	0.015±0.049	0.387±0.145	1.348±0.093	1.281±0.148
Cabbage	GL ₁ (nC)	0.74±0.032	3.405±0.959	8.204±2.104	10.005±2.069
	GL ₂ (nC)	38.04±3.104	15.204±2.817	17.506±4.204	20.205±3.405
	TL ratio	0.019±0.009	0.224±0.088	0.469±0.059	0.495±0.134

¹⁾Integrated TL₁ intensity at 150-250 °C.

²⁾Integrated TL₂ intensity at 150-250 °C.

³⁾GL₁/GL₂

⁴⁾Mean of ± standard deviation (n=3).

(3) ESR 분석특성

건조 채소류의 경우 microwave power 0.4 mW의 조건에서 측정하였으며, ESR signal은 Fig. 2와 같다. 5 종의 시료(호박, 당근, 시금치, 건과, 양배추) 모두 비조사시료는 single line의 ESR signal을 보여 주었으나, 조사 시료에서는 호박, 당근, 시금치, 건과의 경우 cellulose radical 유래의 triplet line의 signal이 약 6 mT의 간격으로 관찰되었다. 한편, 양배추는 sugar성분으로부터 유래되는 비대칭적인 두 개의 signal이 관찰되었다. Cellulose signal이 확인된 시료에 대해 intensity를 비교한 결과, 선량의 증가에 따라 intensity도 증가하여 건호박 $R^2=0.8596$, 건당근 $R^2=0.9648$, 건시금치 $R^2=0.9059$, 건과 $R^2=0.8748$ 의 상관관계를 나타내었으며, 양배추 역시 $R^2=0.8243$ 으로 높은 상관관계를 나타내었다(Table 7).

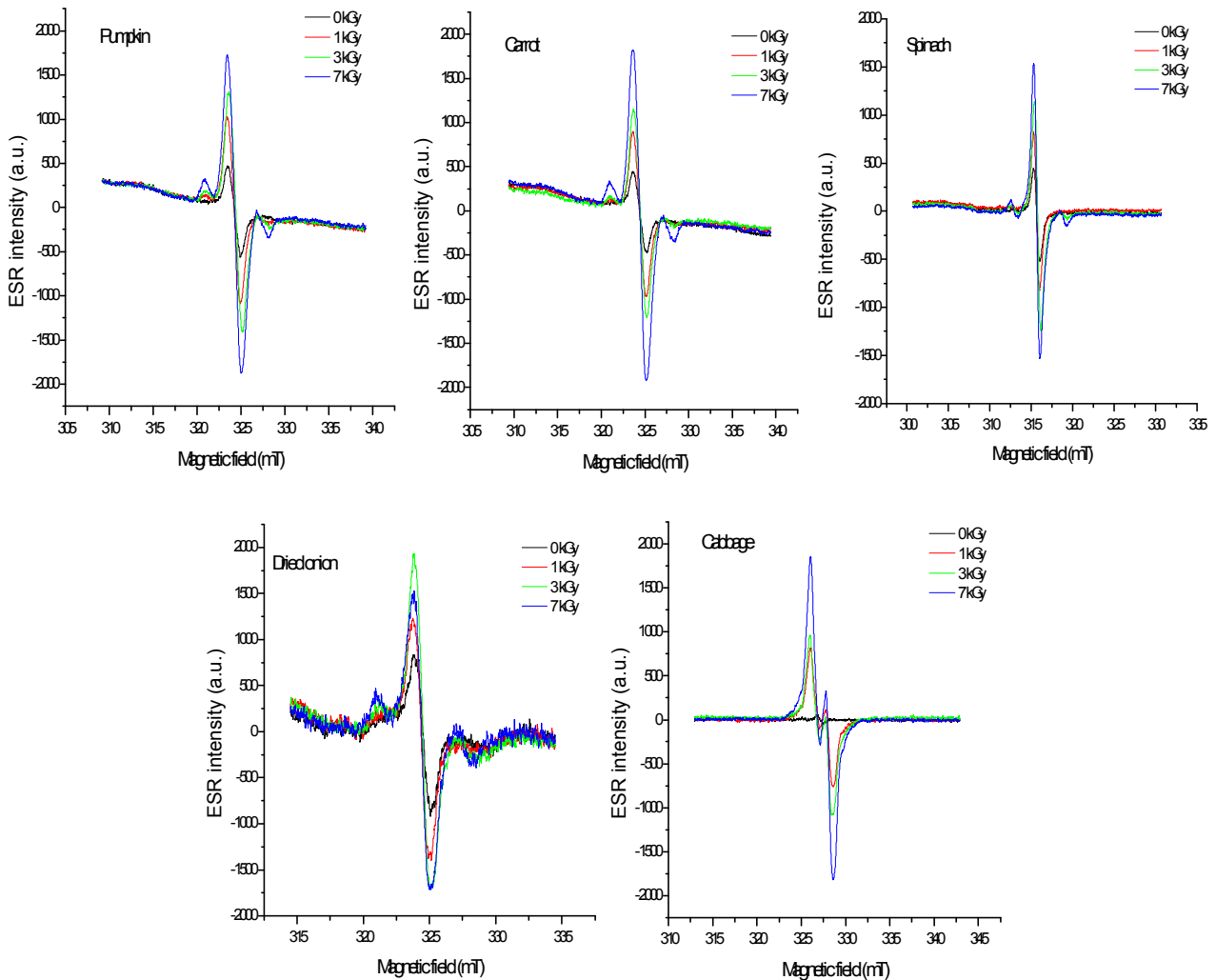


Fig. 2. Typical ESR spectra of irradiated dried vegetables at different doses.

Table 7. Determination coefficients (R^2) between irradiation dose and ESR intensity in irradiated dried vegetables

Sample	Regression expressions and coefficients	
	Mathematical fit ¹⁾	Coefficients
Pumpkin	$y = 375.87x + 1352.6$	$R^2=0.8596$
Carrot	$y = 412.66x + 1203.2$	$R^2=0.9648$
Spinach	$y = 306.52x + 1369.6$	$R^2=0.9059$
Dried onion	$y = 296.16x + 1980.1$	$R^2=0.8748$
Cabbage	$y = 491.62x + 867.05$	$R^2=0.8243$

¹⁾x: Irradiation dose (kGy), y: ESR intensity (a.u.).

나. 견과류

(1) PSL 분석특성

견과류 2종(피스타치오, 호두)에 대하여 PSL 측정을 실시하였다. Table 25의 결과와 같이 비 조사시료는 모두 700보다 낮은 photon counts(PCs)로 음성의 값을 나타내어 조사되지 않은 것으로 나타났다. 그러나 호두는 조사시료 역시 5 kGy 조사구는 499 PCs로 음성의 값을 나타내었으며, 1과 3 kGy는 1246~1348 PCs로 중간값을 나타내었다. 피스타치오는 1 kGy에서 3473 PCs로 중간값을 나타내었고 3 kGy 이상에서는 양성의 값을 나타내었다.

Table 8. Photostimulated luminescence measurement for irradiated dried vegetables

Sample	Irradiation dose (kGy)			
	0	1	3	5
Pistachio	259 ± 98 (-)	3474 ± 1153 (M)	5139 ± 537 (+)	7724 ± 2466 (+)
Walnut	361 ± 133 (-)	1348 ± 36 (M)	1246 ± 135 (M)	499 ± 83 (M)

¹⁾Means ± S.D. (n=3).

²⁾Threshold value : $T_1=700$, $T_2=5000$, (-)< T_1 , T_1 <(M)< T_2 , (+)> T_2 .

(2) TL 분석특성

견과류는 현재 국내에서 허가품목이 아니지만, 수입품목에 대해 판별가능성을 확인하고자

0~5 kGy의 선량을 조사하여 TL 관별특성을 확인하였다. 200 g의 견과류(호두, 피스타치오)를 사용하여 0.2 mg의 mineral을 분리하였다. 이 때 2종의 견과류 모두 실제 유통되는 형태인 껍질을 제거한 열매를 사용하여 TL방법을 측정하였다. 비조사 시료의 경우 200°C이후부터 낮은 intensity로 꾸준히 증가하였으며 조사시료의 경우 호두는 180~195°C에서, 피스타치오는 165~175°C에서 가장 높은 peak를 나타내었다. 두 시료 모두 조사선량이 증가할수록 glow peak가 나타나는 온도 범위는 증가하였다(Fig. 30). 그 결과 1 kGy조사구는 호두 180°C, 피스타치오 165°C에서 가장 높은 intensity를 가지는 glow curve를 나타내었으나 5 kGy조사구는 호두 195°C, 피스타치오 175°C의 glow curve를 나타내었다. Glow curve intensity 또한 선량에 따라 증가하여 나타났다(Fig. 3).

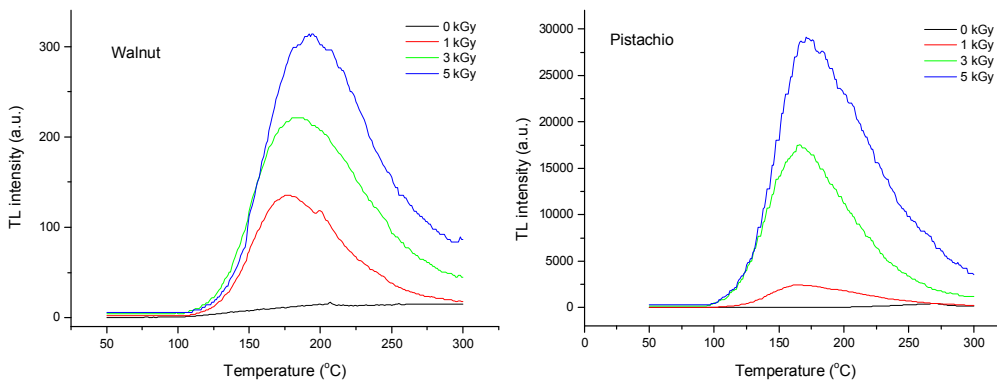


Fig. 3. Typical glow curves of minerals separated from gamma-irradiated nuts.

TL intensity는 피스타치오가 5 kGy의 경우 29780 a.u.으로 동 선량에서 321 a.u.을 나타낸 호두에 비해 매우 높은 값을 나타내었으며, TL glow curve와 조사선량과의 상관관계는 호두 $R^2=0.9072$, 피스타치오 $R^2=0.9473$ 으로 매우 높은 상관성을 나타내었다(Table 9). 또한 TL ratio는 비조사시료에서 0.015~0.039의 범위로 0.1 이하의 값을 나타내었고, 조사시료는 0.164~0.738로서 0.1 이상의 값을 나타내었으며 그 결과는 Table 10과 같다.

Table 9. Determination coefficients (R^2) between irradiation dose and TL glow curve intensity in irradiated nuts

Sample	Regression expressions and coefficients	
	Mathematical fit ¹⁾	Coefficients
Walnut	$y = 37.983x + 65.548$	$R^2=0.9072$
Pistachio	$y = 4356x + 772.13$	$R^2=0.9473$

¹⁾x: Irradiation dose (kGy), y: TL intensity (a.u.).

Table 10. TL ratio of minerals separated from nuts

Sample	TL glow	Irradiation dose (kGy)			
		0	1	3	5
Walnut	GL ₁ ¹⁾ (nC)	0.375±0.049 ⁴⁾	4.956±1.295	7.14±2.394	12.594±4.302
	GL ₂ ²⁾ (nC)	25.304±9.304	30.193±4.209	35.058±7.492	33.773±5.901
	TL ratio ³⁾	0.015±0.008	0.164±0.047	0.204±0.079	0.373±0.053
Pistachio	GL ₁ (nC)	0.842±0.143	8.298±1.493	15.049±3.474	22.304±3.270
	GL ₂ (nC)	21.44±5.493	27.304±7.201	25.117±6.995	30.239±10.332
	TL ratio	0.039±0.011	0.304±0.176	0.599±0.142	0.738±0.331

¹⁾Integrated TL₁ intensity at 150-250 °C.

²⁾Integrated TL₂ intensity at 150-250 °C.

³⁾GL₁/GL₂

⁴⁾Mean of ± standard deviation (n=3).

(3) ESR 분석특성

견과류(호두, 피스타치오) 역시 건조 채소류와 마찬가지로 microwave power 0.4 mW의 조건에서 측정하였으며, ESR signal은 Fig. 4와 같다. 피스타치오는 조사시료의 경우 자장 315.2 mT에서 나타난 center peak를 중심으로 좌우 3 mT에서 g value 2.0023, 2.0065인 작은 peak가 나타나 cellulose 유래의 radical이 확인되어 조사구와 비조사시료의 판별이 명확하였으나 호두는 조사시료와 비조사시료 모두 single line의 ESR signal을 나타내어 ESR 적용 가능성이 낮은 것으로 판단되었다. ESR intensity와 조사선량과의 상관관계를 분석한 결과 호두는 조사구와 비조사구간의 차이는 분명히 나타났으나 조사구간의 intensity는 큰 차이를 나타내지 않았으며 ($R^2=0.6751$), 피스타치오는 조사선량의 증가에 따라 intensity도 선형적으로 증가하였다 ($R^2=0.9462$).

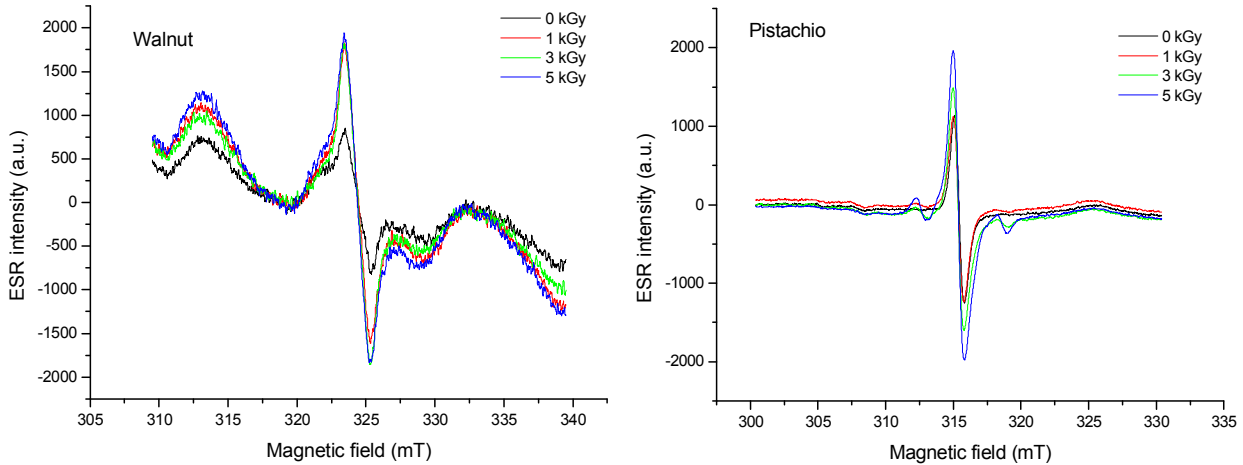


Fig. 4. Typical ESR spectra of irradiated nuts at different doses.

Table 11. Determination coefficients (R^2) between irradiation dose and ESR intensity in irradiated nuts

Sample	Regression expressions and coefficients	
	Mathematical fit ¹⁾	Coefficients
Walnut	$y = 291.91x + 2249.7$	$R^2=0.6751$
Pistachio	$y = 328.61x + 1943.8$	$R^2=0.9462$

¹⁾x: Irradiation dose (kGy), y: ESR intensity (a.u.).

다. 두류

(1) PSL 분석특성

두류 3종(대두, 팥, 완두)에 대하여 PSL 측정을 실시하였다. Table 12의 결과와 같이 비조사 시료는 315~469 PCs로 700이하의 음의 값을 나타내었고, 1 kGy이상의 조사시료는 모두 5,000 이상의 양의 값을 나타내었다. PCs의 값은 선량이 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타내었으며, 대두는 13,086~80,548 PCS의 범위로 관찰되었다. 팥은 5,927~24,058 PCs로 1 kGy 조사구에서 중간값을 조금 넘어서는 값을 나타내었으나 5 kGy 조사구에서는 24,058로 크게 증가하였다. 완두는 50,270~61,123 PCs로 1 kGy 조사구에서 50,270 PCs로 두류중에서 가장 높은 값을 나타내었으나, 선량의 증가에 따른 PCs의 증가폭이 다른 두류에 비해 다소 낮았다.

Table 12. Photostimulated luminescence measurement for irradiated legumes

Sample	Irradiation dose (kGy)			
	0	1	3	5
Soybean	469 ± 98 (-)	13086 ± 2586 (+)	55381 ± 9434 (+)	80548 ± 13095 (+)
Redbean	315 ± 17 (-)	5927 ± 795 (+)	7910 ± 301 (+)	24058 ± 4683 (+)
Pea	338 ± 21 (-)	50270 ± 5724 (+)	52983 ± 3178 (+)	61123 ± 11496 (+)

¹⁾Means ± S.D. (n=3).

²⁾Threshold value : $T_1=700$, $T_2=5000$, (-)< T_1 , T_1 <(M)< T_2 , (+)> T_2 .

(2) TL 분석특성

두류는 현재 국내에서 두류 및 그 분말에 대해 5 kGy까지 허가되어 있으며 본 실험에서 0~5 kGy까지 조사하여 TL 판별특성을 확인하였다. 200 g의 견과류(대두, 팥, 완두)를 사용하여 0.2 mg의 mineral을 분리하였다. TL glow curve의 형태는 비 조사 시료의 경우 200°C 이후부터 계속 증가하는 형태로 intensity는 매우 낮았다. 반면 조사시료의 경우 대두는 195~205°C에서, 팥은 160~170°C에서, 완두는 195~210°C의 온도범위에서 가장 높은 peak를 나타내었다. 또한 본 연구에서 설정한 최저 선량인 1 kGy 시료의 intensity가 비 조사시료에서 나타나는 signal intensity보다 최저 70배 이상을 나타내어 비 조사시료와 조사시료의 구별이 명확하였다.

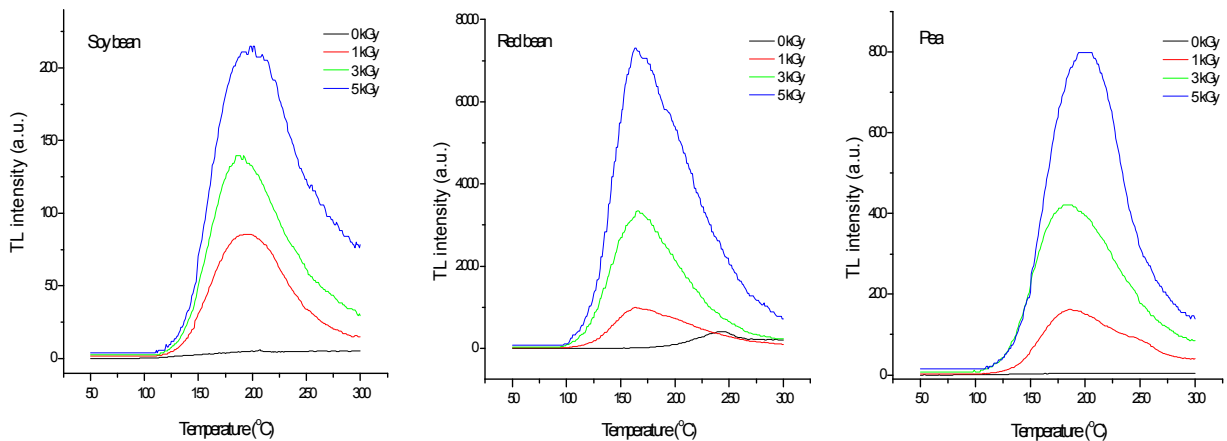


Fig. 5. Typical glow curves of minerals separated from gamma-irradiated legumes.

TL intensity는 팥이 3종의 두류 중 가장 높은 값을 나타내었으며, TL glow curve와 조사선량과의 상관관계는 대두 $R^2=0.9598$, 팥 $R^2=0.9999$, 완두 $R^2=0.9882$ 로 매우 높은 상관성을 나타

내었다(Table 13). 또한 TL ratio는 비조사시료에서 0.017~0.042의 범위로 0.1 이하의 값을 나타내었고, 조사시료는 0.248~1.558로서 0.1 이상의 값을 나타내었으며 그 결과는 Table 14와 같다.

Table 13. Determination coefficients (R^2) between irradiation dose and TL glow curve intensity in irradiated legumes

Sample	Regression expressions and coefficients	
	Mathematical fit ¹⁾	Coefficients
Soybean	$y = 26.574x + 42.922$	$R^2=0.9598$
Redbean	$y = 1112.8x + 22.348$	$R^2=0.9999$
Pea	$y = 109.13x + 57.391$	$R^2=0.9882$

¹⁾x: Irradiation dose (kGy), y: TL intensity (a.u.).

Table 14. TL ratio of minerals separated from legumes

Sample	TL glow	Irradiation dose (kGy)			
		0	1	3	5
Soybean	GL ₁ ¹⁾ (nC)	0.951±0.122 ⁴⁾	14.275±5.230	19.034±5.315	25.096±6.114
	GL ₂ ²⁾ (nC)	21.059±4.414	38.371±6.203	31.054±7.477	16.105±5.196
	TL ratio ³⁾	0.045±0.013	0.372±0.147	0.622±0.124	1.558±0.248
Redbean	GL ₁ (nC)	0.689±0.135	5.402±1.639	7.008±1.667	14.335±4.293
	GL ₂ (nC)	16.304±4.442	14.234±3.598	19.883±6.314	17.009±2.207
	TL ratio	0.042±0.012	0.380±0.095	0.352±0.071	0.843±0.348
Pea	GL ₁ (nC)	0.15±0.063	2.114±0.679	5.201±1.315	10.957±2.118
	GL ₂ (nC)	9.058±1.492	8.359±2.367	7.304±2.154	11.594±4.174
	TL ratio	0.017±0.007	0.248±0.064	0.712±0.159	0.945±0.335

¹⁾Integrated TL₁ intensity at 150-250 °C.

²⁾Integrated TL₂ intensity at 150-250 °C.

³⁾GL₁/GL₂

⁴⁾Mean of ± standard deviation (n=3).

(3) ESR 분석특성

두류(대두, 팥, 완두)의 경우 껍질만을 시료로 사용하였으며 microwave power 0.4 mW의 조

건에서 측정하였다. 그 결과 대두와 완두는 ESR에 대한 특이적인 cellulose radical signal 및 intensity 증가현상을 나타내었으며, 팥은 선량의 증가에 따른 signal intensity 증가 현상만을 보였다. 즉 대두와 완두는 모두 비조사 시료에서 대칭적인 unspecific central signal을 보여주었으나, 1 kGy 이상 조사시료에서는 대칭적인 unspecific central ESR signal의 경우 peak의 g-value는 각각 2.0033, 2.0038으로 나타났고, cellulose radical에 의해서 생성되는 peak의 경우 왼쪽(at lower field)과 오른쪽(at higher field)의 g-value는 대두 2.0235, 1.9865, 완두 2.0239, 1.9878로 관찰되었다(Fig. 6). 이 한쌍의 signal에 대한 intensity 또한 선량에 대해 정(+)의 관계를 나타내었으며 이 때 회귀식 및 상관계수는 대두 $y=366.96x + 940.87$, $R^2=0.9109$, 완두 $y=370x + 770$, $R^2=0.9702$ 으로 나타났다(Table 15). 팥의 경우 모든 시료에서 특이적인 signal이 발견되지 않았으며 central peak의 g-value는 2.0035로 나타났다. 팥의 조사선량과 intensity의 회귀식 및 상관계수는 $y=245.22x + 2175.7$, $R^2 = 0.9551$ 로 역시 높은 정의 관계로 나타났으나 조사유래의 특이적인 signal이 나타나지 않아 unspecific central ESR signal의 측정만으로는 비조사시료와 조사시료 간의 구별이 힘들것으로 판단되며, cellulose radical 유래의 signal이 나타난 대두와 완두의 경우 조사 여부의 정확한 판별이 가능하다고 생각된다.

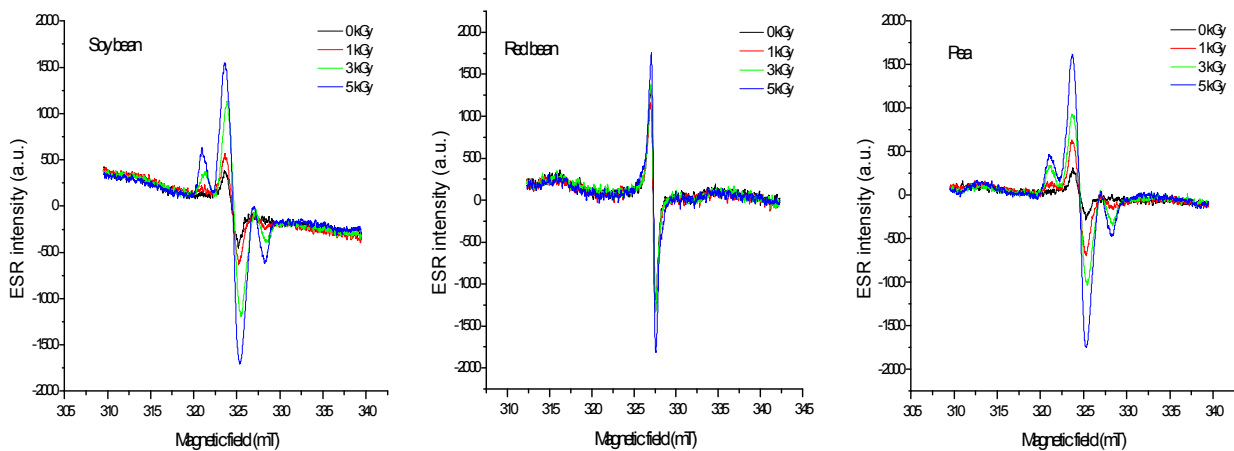


Fig. 6. Typical ESR spectra of irradiated legumes at different doses.

Table 15. Determination coefficients (R^2) between irradiation dose and ESR intensity in irradiated legumes

Sample	Regression expressions and coefficients	
	Mathematical fit ¹⁾	Coefficients
Soybean	$y = 366.96x + 940.87$	$R^2 = 0.9109$
Redbean	$y = 245.22x + 2175.7$	$R^2 = 0.9551$
Pea	$y = 370x + 770,$	$R^2 = 0.9702$

¹⁾x: Irradiation dose (kGy), y: ESR intensity (a.u.).

라. 서류

(1) PSL 분석특성

서류는 감자 1종에 대하여 PSL 측정을 실시하였다. 감자의 껍질을 취하여 페트리디시에 담아 측정하였으며 결과는 Table 16과 같다. 감자는 비조사구에서 70,000 이상의 PCs값을 나타내어 false positive를 나타내었으며, 조사시료는 1.2×10^7 이상으로 나타났다. 이것은 감자에 묻어 있는 다량의 광물질에 기인한 것으로 판단되었다.

Table 16. Photostimulated luminescence measurement for irradiated potato

Sample	Irradiation dose (kGy)			
	0	0.15	0.5	1
Potato	71106 ± 2067 ¹⁾ (+) ²⁾	1245439 ± 135338 (+)	5778140 ± 1308615 (+)	13603980 ± 1125137 (+)

¹⁾Means \pm S.D. (n=3).

²⁾Threshold value : $T_1=700$, $T_2=5000$, (-)< T_1 , T_1 <(M)< T_2 , (+)> T_2 .

(2) TL 분석특성

감자는 현재 국내에서 발아억제를 목적으로 0.15 kGy까지 허가 되어 있으나, 실용적인 범위의 실험을 위하여 본 실험에서는 0.15~1 kGy까지 조사하여 TL 판별특성을 확인하였다. 감자 1 EA에서 mineral을 채취하여 TL방법을 측정하였다. 감자의 TL glow curve의 형태는 비조사 시료의 경우 200℃ 이후부터 계속 증가하는 형태로 intensity는 매우 낮았다. 반면 조사시료의 경우 180~210℃의 온도범위에서 가장 높은 peak를 나타내었다(Fig. 7). 또한 본 연구에서 설정한 최저 선량인 0.15 kGy 시료의 intensity가 비조사시료에서 나타나는 signal intensity보다 최저 300배

이상을 나타내어 비조사시료와 조사시료의 구별이 명확하였다. TL intensity는 조사선량이 증가함에 따라 $R^2=0.9463$ 의 상관관계로 증가하였다(Table 17). 또한 TL ratio는 비조사시료에서 0.001로 나타났고, 조사시료는 0.170~0.783으로 나타났다(Table 18). 따라서 토양광물질이 풍부한 감자는 매우 낮은 선량으로 조사되었더라도 충분히 판별이 가능하다고 판단되었다.

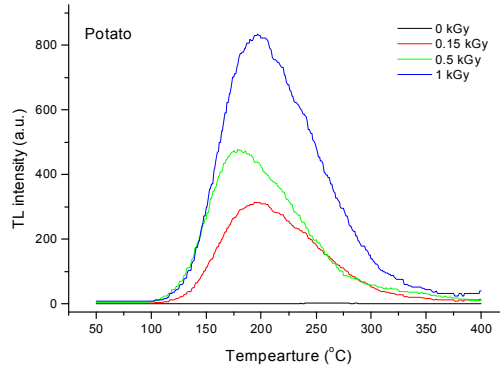


Fig. 7. Typical glow curves of minerals separated from gamma-irradiated potatoes.

Table 17. Determination coefficients (R^2) between irradiation dose and TL glow curve intensity in irradiated potato

Sample	Regression expressions and coefficients	
	Mathematical fit ¹⁾	Coefficients
Potato	$y = 110.97x + 121.32$	$R^2=0.9463$

¹⁾x: Irradiation dose (kGy), y: TL intensity (a.u.).

Table 18. TL ratio of minerals separated from potato

Sample	TL glow	Irradiation dose (kGy)			
		0	0.15	0.5	1
Potato	GL ₁ ¹⁾ (nC)	0.004±0.001 ⁴⁾	1.069±0.593	6.404±1.148	10.410±3.874
	GL ₂ ²⁾ (nC)	11.103±2.351	6.274±1.203	14.683±3.173	13.288±4.132
	TL ratio ³⁾	0.001±0.001	0.170±0.047	0.436±0.017	0.783±0.191

¹⁾Integrated TL₁ intensity at 150-250°C.

²⁾Integrated TL₂ intensity at 150-250°C.

³⁾GL₁/GL₂

⁴⁾Mean of ± standard deviation (n=3).

마. 건조향신료

(1) PSL 분석특성

향신료 3종(고추, 후추, 강황)에 대하여 PSL 측정을 실시하였다. Table 19의 결과와 같이 비조사시료는 300~447 PCs로 700이하의 음의 값을 나타내었고, 고추와 후추는 조사시료 모두 1,107~1,501 PCs로 중간값을 나타내었다. 그 이유는 고추와 후추의 경우 생산, 가공, 유통과정에서 원래 존재하던 광물질이 소실되어 나타난 결과로 생각되며 반면에 강황은 조사시료에서 61,884~224,174 PCs로 양의 값을 나타내었다. 3종의 향신료 모두 선량과 일정한 상관관계를 나타내지 않았으며 이는 Sanderson 등의 보고(22)와 일치하는 것으로서 선량에 유의적이지는 않으나 비조사구와 조사구간의 차이는 관찰되었다. 조사시료에서 중간값이 나타난 고추와 후추의 경우 TL방법을 이용하여 판별하여야 할 것으로 생각된다.

Table 19. Photostimulated luminescence measurement for irradiated spices

Sample	Irradiation dose (kGy)			
	0	1	5	10
Red pepper	300 ± 98 ¹⁾ (-) ²⁾	1107 ± 2586 (M)	1422 ± 434 (M)	1501 ± 384 (M)
Black pepper	300 ± 17 (-)	1357 ± 469 (M)	1136 ± 759 (M)	1415 ± 581 (M)
Turmeric	447 ± 7 (-)	61884 ± 2510 (+)	224174 ± 64083 (+)	140354 ± 18269 (+)

¹⁾Means ± S.D. (n=3).

²⁾Threshold value : T₁=700, T₂=5000, (-)<T₁, T₁<(M)<T₂, (+)>T₂.

(2) TL 분석특성

향신료는 현재 국내에서 10 kGy까지 허가되어 있으며 본 실험에서 0~10 kGy까지 조사하여 TL 판별특성을 확인하였다. 50~200 g의 향신료(고추, 후추, 강황)를 사용하여 0.2 mg의 mineral 을 분리하였다. TL glow curve의 형태는 비조사 시료의 경우 250°C이후부터 계속 증가하였으며 intensity는 매우 낮았다(Fig. 8). 반면 조사시료의 경우 고추는 190~200°C에서, 후추는 170~175°C에서, 강황은 175~210°C의 온도범위에서 가장 높은 peak를 나타내었다. 또한 본 연구에서 설정한 최저 선량인 1 kGy 시료의 intensity가 비조사시료에서 나타나는 signal intensity보다 최저 140배 이상을 나타내어 비조사시료와 조사시료의 구별이 명확하였다.

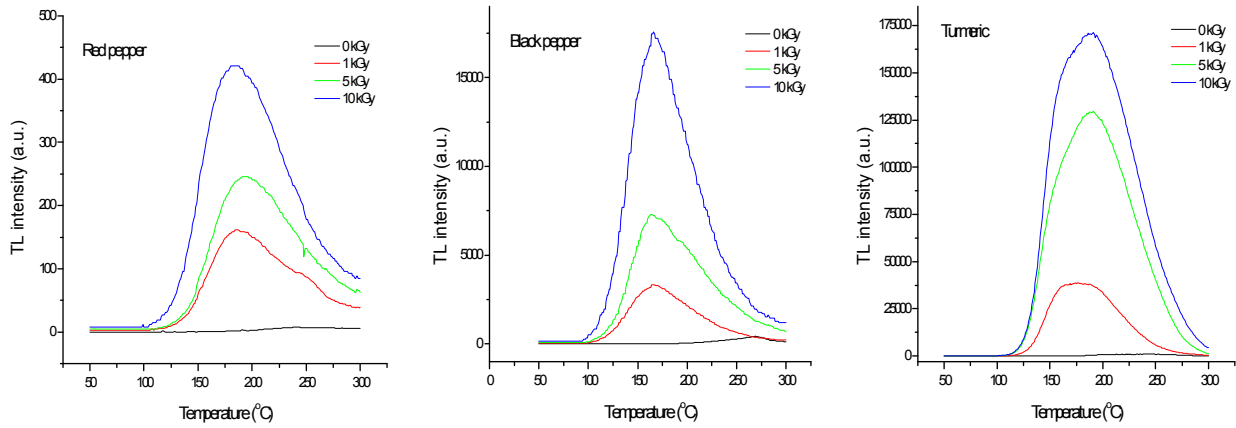


Fig. 8. Typical glow curves of minerals separated from gamma-irradiated spices.

TL intensity는 후추와 강황이 대체적으로 높은 값을 나타내었으며, TL glow curve와 조사선량과의 상관관계는 고추 $R^2=0.9470$, 후추 $R^2=0.9948$, 강황 $R^2=0.9126$ 으로 매우 높은 상관성을 나타내었다(Table 20). 또한 TL ratio는 비조사시료에서 0.001~0.007의 범위로 0.1 이하의 값을 나타내었고, 조사시료는 0.419~1.730로서 0.1 이상의 값을 나타내었으며 그 결과는 Table 21과 같다.

Table 20. Determination coefficients (R^2) between irradiation dose and TL glow curve intensity in irradiated spices

Sample	Regression expressions and coefficients	
	Mathematical fit ¹⁾	Coefficients
Red pepper	$y = 52.635x + 70.504$	$R^2=0.9470$
Black pepper	$y = 2433.2x + 468.43$	$R^2=0.9948$
Turmeric	$y = 24740x + 16563$	$R^2=0.9126$

¹⁾x: Irradiation dose (kGy), y: TL intensity (a.u.).

Table 21. TL ratio of minerals separated from spices

Sample	TL glow	Irradiation dose (kGy)			
		0	1	5	10
Red pepper	GL ₁ ¹⁾ (nC)	0.003±0.002 ⁴⁾	5.712±1.231	9.097±3.358	9.698±2.135
	GL ₂ ²⁾ (nC)	12.246±5.132	13.647±3.166	6.662±1.264	5.906±1.254
	TL ratio ³⁾	0.001±0.000	0.419±0.115	1.366±0.315	1.642±0.543
Black pepper	GL ₁ (nC)	0.005±0.001	1.012±0.397	4.221±1.184	14.578±4.336
	GL ₂ (nC)	8.521±1.775	1.729±3.598	5.115±1.275	9.761±2.255
	TL ratio	0.001±0.000	0.585±0.095	0.825±0.136	1.493±0.348
Turmeric	GL ₁ (nC)	0.036±0.003	3.721±0.679	12.552±4.329	21.995±6.375
	GL ₂ (nC)	4.928±2.455	7.908±2.367	10.938±3.166	12.714±4.667
	TL ratio	0.007±0.001	0.471±0.064	1.148±0.240	1.730±0.360

¹⁾Integrated TL₁ intensity at 150-250 °C.

²⁾Integrated TL₂ intensity at 150-250 °C.

³⁾GL₁/GL₂

⁴⁾Mean of ± standard deviation (n=3).

(3) ESR 분석특성

향신료(고추, 후추, 강황)의 경우 이미 분말화된 시료를 구입하여 사용하였으며 microwave power 0.4 mW의 조건에서 측정하였다. 그 결과 고추에서만 ESR에 대한 특이적인 cellulose radical signal 및 intensity 증가현상을 나타내었으며, 후추와 강황은 선량의 증가에 따른 signal intensity 증가 현상만을 보였다. 즉 고추는 비조사 시료에서 대칭적인 unspecific central signal을 보여주었으나, 1 kGy 이상 조사시료에서는 대칭적인 unspecific central ESR signal의 경우 peak의 g-value는 2.0054로 나타났고, cellulose radical에 의해서 생성되는 peak의 경우 왼쪽(at lower field)과 오른쪽(at higher field)의 g-value는 각각 2.0251, 1.9852 로 관찰되었다(Fig. 9). 이 한쌍의 signal에 대한 intensity 또한 선량에 대해 정(+)의 관계를 나타내었으며 이 때 회귀식 및 상관계수는 $y=347.23x + 1492.1$, $R^2=0.9339$ 로 나타났다(Table 22). 후추와 강황의 조사선량과 intensity의 회귀식 및 상관계수는 $y=361.74x + 1705.2$, $R^2=0.7263$, $y=289.98x + 2063.5$, $R^2=0.8237$ 로 다소 높은 정의 관계로 나타났으며 특이적인 signal이 발견되지 않았고 central peak의 g-value는 2.0049로 나타났다.

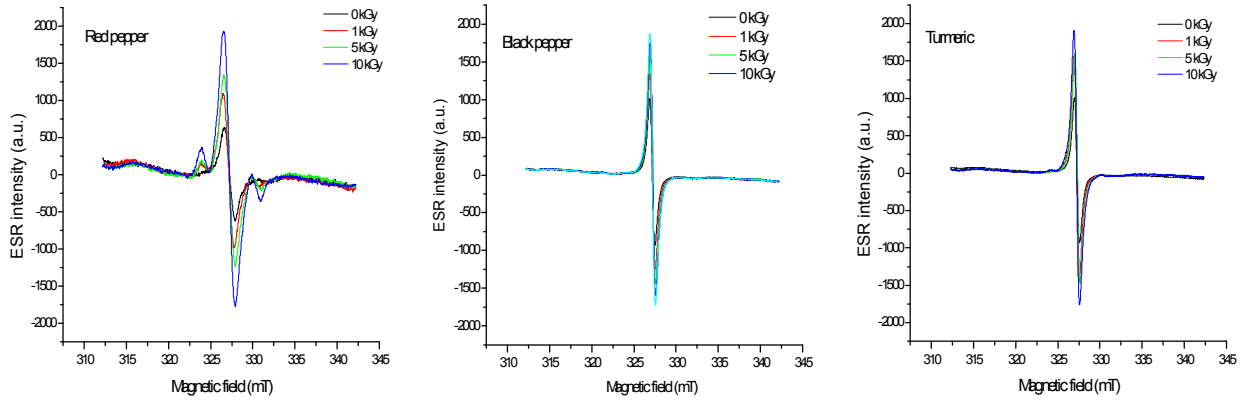


Fig. 9. Typical ESR spectra of irradiated spices at different doses.

Table 22. Determination coefficients (R^2) between irradiation dose and ESR intensity in irradiated spices

Sample	Regression expressions and coefficients	
	Mathematical fit ¹⁾	Coefficients
Red pepper	$y = 347.23x + 1492.1$	$R^2 = 0.9339$
Black pepper	$y = 361.74x + 1705.2$	$R^2 = 0.7263$
Turmeric	$y = 289.98x + 2063.5$	$R^2 = 0.8237$

¹⁾x: Irradiation dose (kGy), y: ESR intensity (a.u.).

마. 곡류

(1) PSL 분석특성

곡류 2종(밀, 쌀)에 대하여 PSL 측정을 실시하였다. Table 23의 결과와 같이 비조사시료는 330~368 PCs로 700이하의 음의 값을 나타내었다. 조사된 밀은 15057~25900 PCs로 양의 값을 나타낸 반면, 조사된 쌀(백미)은 714~1517 PCs로 중간값을 나타내었다. 이것은 쌀의 경우 가공과정상 이미 쌀겨가 제거되어 광물질이 거의 존재하지 않기 때문으로 생각된다.

Table 23. Photostimulated luminescence measurement for irradiated cereals

Sample	Irradiation dose (kGy)			
	0	1	3	5
Wheat	330 ± 36 (-)	15057 ± 997 (+)	21406 ± 3130 (+)	25900 ± 4756 (+)
Rice	368 ± 66 (-)	714 ± 156 (M)	1517 ± 854 (M)	1263 ± 468 (M)

¹⁾Means ± S.D. (n=2).

²⁾Threshold value : $T_1=700$, $T_2=5000$, (-)< T_1 , T_1 <(M)< T_2 , (+)> T_2 .

(2) TL 분석특성

곡류는 현재 국내에서 5 kGy까지 허가되어 있으며 본 실험에서 0~5 kGy까지 조사하여 TL 관별특성을 확인하였다. 200 g의 곡류(밀, 쌀)를 사용하여 0.1~2 mg의 mineral을 분리하였다. TL glow curve의 형태는 비 조사 시료의 경우 250°C이후부터 계속 증가하였으며 intensity는 매우 낮았다(Fig. 10). 반면 조사시료의 경우 밀은 190~200°C에서, 후추는 170~175°C에서, 강황은 190~210°C의 온도범위에서 가장 높은 peak를 나타내었다. 또한 본 연구에서 설정한 최저 선량인 1 kGy 시료의 intensity가 비조사시료에서 나타나는 signal intensity보다 최저 80배 이상을 나타내어 비 조사시료와 조사시료의 구별이 명확하였다.

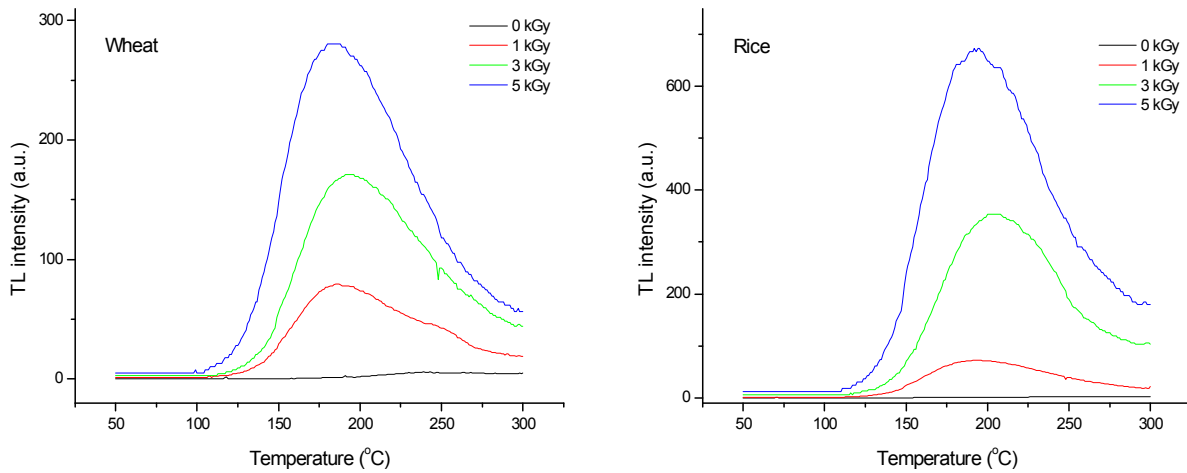


Fig. 10. Typical glow curves of minerals separated from gamma-irradiated cereals.

TL intensity는 쌀이 밀보다 높은 값을 나타내었으며, TL glow curve와 조사선량과의 상관관계는 쌀 $R^2=0.9972$, 후추 $R^2=0.9587$ 으로 매우 높은 상관성을 나타내었다(Table 24). 또한 TL

ratio는 비조사시료에서 0.002~0.017의 범위로 0.1 이하의 값을 나타내었고, 조사시료는 0.144~1.516으로서 0.1 이상의 값을 나타내었으며 그 결과는 Table 25와 같다.

Table 24. Determination coefficients (R^2) between irradiation dose and TL glow curve intensity in irradiated cereals

Sample	Regression expressions and coefficients	
	Mathematical fit ¹⁾	Coefficients
Wheat	$y = 52.831x + 24.881$	$R^2 = 0.9972$
Rice	$y = 3334.9x - 343.85$	$R^2 = 0.9587$

¹⁾x: Irradiation dose (kGy), y: TL intensity (a.u.).

Table 25. TL ratio of minerals separated from cereals

Sample	TL glow	Irradiation dose (kGy)			
		0	1	3	5
Wheat	GL ₁ ¹⁾ (nC)	0.096±0.012	2.006±0.643	5.333±1.203	7.777±1.563
	GL ₂ ²⁾ (nC)	5.396±1.583	5.126±1.134	6.985±2.994	5.129±0.147
	TL ratio ³⁾	0.017±0.005	0.391±0.087	0.763±0.141	1.516±0.582
Rice	GL ₁ (nC)	0.007±0.002	1.098±0.329	7.665±1.495	9.523±2.448
	GL ₂ (nC)	3.413±0.472	7.595±2.401	12.831±4.862	15.335±0.224
	TL ratio	0.002±0.000	0.144±0.349	0.597±0.147	0.621±0.153

¹⁾Integrated TL₁ intensity at 150-250 °C.

²⁾Integrated TL₂ intensity at 150-250 °C.

³⁾GL₁/GL₂

⁴⁾Mean of ± standard deviation (n=3).

(3) ESR 분석특성

곡류(밀, 쌀)의 경우 밀은 알맹이는 제거한 후 껍질을 사용하였고, 쌀은 분말화 하여 microwave power 0.4 mW의 조건에서 측정하였다. 그 결과 밀과 쌀 모두 방사선 유래의 radical 이 나타나지 않았으며 조사시료와 비조사 시료 모두 대칭적인 unspecific central signal을 보여주었다(Fig. 11). 조사선량과 ESR intensity의 상관성은 밀 $R^2=0.9787$, 쌀 $R^2=0.9244$ 로 나타났다(Table 26). 두 시료 모두 조사선량의 증가에 따른 ESR intensity의 증가폭은 낮았다.

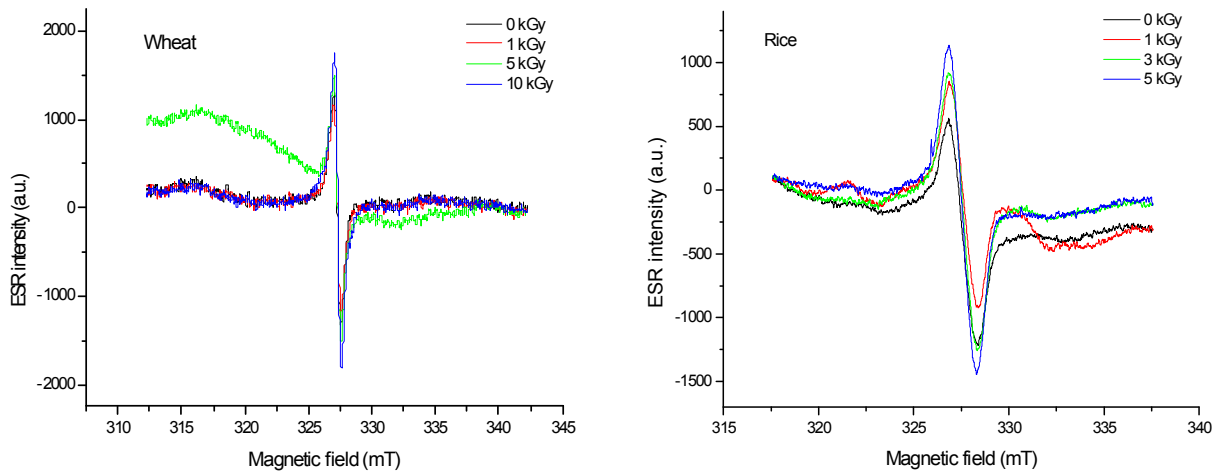


Fig. 11. Typical ESR spectra of irradiated cereals at different doses.

Table 26. Determination coefficients (R^2) between irradiation dose and ESR intensity in irradiated cereals

Sample	Regression expressions and coefficients	
	Mathematical fit ¹⁾	Coefficients
Wheat	$y = 283.05x + 2188.1$	$R^2 = 0.9787$
Rice	$y = 198.31x + 2028.8$	$R^2 = 0.9244$

¹⁾x: Irradiation dose (kGy), y: ESR intensity (a.u.).

사. 버섯류

(1) PSL 분석특성

버섯 2종(표고버섯, 느타리버섯)에 대하여 PSL 측정을 실시하였다. Table 27의 결과와 같이 비조사시료는 300~308 PCs로 700이하의 음의 값을 나타내었다. 조사된 시료는 1390~4819 PCs로 중간값을 나타내어 버섯류는 PSL 적용이 어려웠다. 일반적으로 버섯은 토양이나 나무에서 재배되어 토양광물질이 많지만, 실제로 시중에 유통되는 버섯은 토양과 맞닿는 대의 밑 부분을 제거하고 가식부만을 포장하여 판매하기 때문에 광물질이 적은 것으로 판단된다.

Table 27. Photostimulated luminescence measurement for irradiated mushrooms

Sample	Irradiation dose (kGy)			
	0	0.15	0.5	1
Shitake	308 ± 98 (-)	1953 ± 1574 (M)	3440 ± 1004 (M)	4819 ± 1183 (M)
Oyster mushroom	300 ± 17 (-)	1390 ± 1382 (M)	4136 ± 968 (M)	3472 ± 1241 (M)

¹⁾Means ± S.D. (n=3).

²⁾Threshold value : $T_1=700$, $T_2=5000$, (-)< T_1 , T_1 <(M)< T_2 , (+)> T_2 .

(2) TL 분석특성

버섯류는 현재 국내에서 신선, 건조버섯 모두 1 kGy까지 허가되어 있으며 본 실험에서 역시 0~1 kGy까지 조사하여 TL 관별특성을 확인하였다. 400 g의 버섯류(표고버섯, 느타리버섯)를 사용하여 0.2 mg의 mineral을 분리하였다. TL glow curve의 형태는 비조사 시료의 경우 250°C이후부터 계속 증가하였으며 intensity는 매우 낮았다(Fig. 12). 반면 조사시료의 경우 표고버섯은 165~210°C에서, 느타리버섯은 225~230°C의 온도범위에서 가장 높은 peak를 나타내었다. 표고버섯의 경우 조사유래에 의한 glow curve의 peak보다 300°C이후에 나타나는 자연방사선에 의한 peak가 더 높게 나타났는데 이것은 조사한 선량이 1 kGy(최대)로 낮고, 버섯의 생육환경이 햇볕이 거의 들지 않는 음지에서 생산되므로 자연방사선에너지가 많이 trap되어 나타난 결과로 보여진다. 이 경우 자연방사선에 의한 back ground의 signal이 아닌 150~250°C에서 나타나는 glow curve를 확인하여야 한다. 또한 본 연구에서 설정한 최저 선량인 0.15 kGy 시료의 intensity가 비조사시료에서 나타나는 signal intensity보다 최저 120배 이상을 나타내어 비조사시료와 조사시료의 구별이 명확하였다.

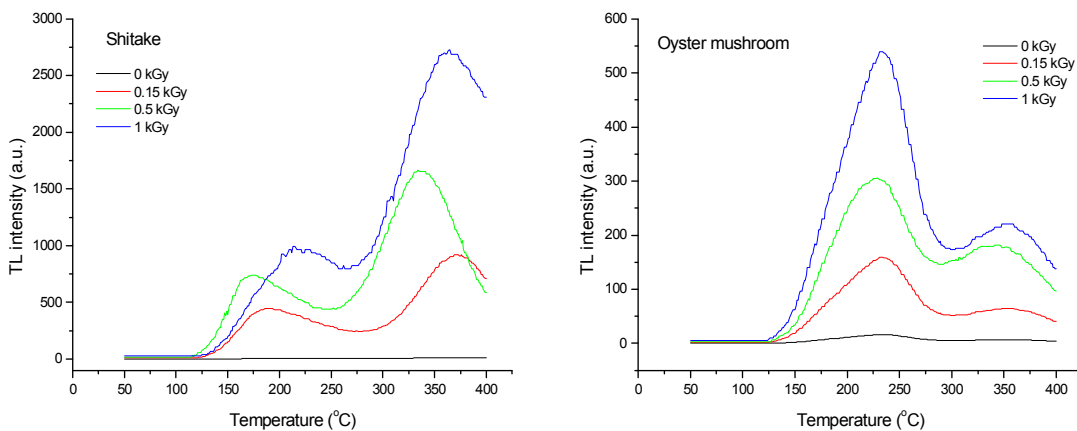


Fig. 12. Typical glow curves of minerals separated from gamma-irradiated mushrooms.

TL intensity는 표고버섯이 높은 intensity를 나타내었으나 자연방사선에 의한 back ground intensity이었으며, 조사에 의한 intensity는 표고버섯과 느타리버섯 모두 대체적으로 비슷한 경향을 보여주었다. TL glow curve와 조사선량과의 상관관계는 표고버섯 $R^2=0.8785$, 느타리버섯 $R^2=0.9800$ 으로 높은 상관성을 나타내었다(Table 28). 또한 TL ratio는 비조사시료에서 0.018~0.047의 범위로 0.1 이하의 값을 나타내었고, 조사시료는 0.325~5.287로서 0.1 이상의 값을 나타내었으며 그 결과는 Table 29와 같다.

Table 28. Determination coefficients (R^2) between irradiation dose and TL glow curve intensity in irradiated mushrooms

Sample	Regression expressions and coefficients	
	Mathematical fit ¹⁾	Coefficients
Shitake	$y = 881.27x + 192.48$	$R^2 = 0.8785$
Oyster mushroom	$y = 490.33x + 55.49$	$R^2 = 0.9800$

¹⁾x: Irradiation dose (kGy), y: TL intensity (a.u.).

Table 29. TL ratio of minerals separated from mushrooms

Sample	TL glow	Irradiation dose (kGy)			
		0	1	3	5
Shitake	GL ₁ ¹⁾ (nC)	0.390±0.219 ⁴⁾	6.744±1.298	10.811±1.481	17.552±2.533
	GL ₂ ²⁾ (nC)	8.158±0.583	3.832±0.444	4.247±0.585	3.844±0.119
	TL ratio ³⁾	0.047±0.006	1.760±1.141	2.545±0.581	4.565±0.279
Oyster mushroom	GL ₁ (nC)	0.013±0.005	0.028±0.004	0.422±0.039	0.608±0.125
	GL ₂ (nC)	0.717±0.149	0.086±0.019	0.136±0.056	0.115±0.068
	TL ratio	0.018±0.007	0.325± 0.158	3.102±1.254	5.287±1.257

¹⁾Integrated TL₁ intensity at 150-250 °C.

²⁾Integrated TL₂ intensity at 150-250 °C.

³⁾GL₁/GL₂

⁴⁾Mean of ± standard deviation (n=3).

2. 감마선 처리 수출입 가공(제)품의 물리적 확인마커 분석시험

가. 건조제품

(1) PSL 분석특성

건조된 상태로 시중에 유통되고 있는 과일가공품 2종(건포도, 망고)을 선정하여 PSL 측정을 실시하였다. Table 30의 결과와 같이 비 조사시료는 404~670 PCs로 700이하의 음의 값을 나타내었다. 조사된 시료는 건포도의 경우 14859~43037 PCs로 조사여부의 판별이 가능하였으나 건망고의 경우 1, 3 kGy에서는 394, 697 PCS로 음의 값을, 5 kGy에서는 1156 PCs로 중간값을 나타내었다. 망고의 경우 건조, 당질임등 가공과정을 거치면서 미네랄이 대부분 소실되어 PSL적용이 어려울 것으로 판단되었다.

Table 30. Photostimulated luminescence measurement for irradiated dried fruits

Sample	Irradiation dose (kGy)			
	0	1	3	5
Raisin	670 ± 315 ¹⁾ (-) ²⁾	14859 ± 3424 (+)	22505 ± 7243 (+)	43037 ± 12332 (+)
Mango	404 ± 43 (-)	394 ± 221 (-)	697 ± 392 (-)	1156 ± 686 (M)

¹⁾Means ± S.D. (n=3).

²⁾Threshold value : T₁=700, T₂=5000, (-)<T₁, T₁<(M)<T₂, (+)>T₂.

(2) TL 분석특성

본 연구에서 사용된 건조과일가공품은 1~5 kGy로 조사하여 실험에 사용하였다. 건포도는 100g, 건망고는 300g 정도 water rinsing하여 광물질을 분리하였다. 건포도는 터키산, 건망고는 필리핀산이었으며, 추출된 광물질을 사용하여 TL을 측정한 결과 모든 시료에서 조사 여부에 따른 peak의 온도범위와 peak intensity의 차이는 분명하였다. 즉, Fig. 13과 같이 본 연구에서 설정한 최저 선량인 1 kGy 이상의 조사시료에서 조사 시료 특유의 peak가 190℃ 전후를 기준으로 건포도는 185~195℃, 건망고는 180~200℃의 온도범위로 나타났고, 조사선량의 증가에 따라

서 signal intensity가 급격히 증가하였다. 그러나 비 조사시료의 경우에는 270℃ 전후에서 매우 낮은 peak가 나타났다. 또한 본 실험에서 정한 최저 선량인 1 kGy 시료의 signal intensity가 비 조사시료에서 나타나는 signal intensity보다 최저 300배 이상을 나타내어 비조사 시료와 조사시료의 구별이 명확하였다. TL intensity는 강낭콩과 완두콩 모두 중국산 시료가 높은 intensity를 나타내었으며 TL glow curve와 조사선량과의 상관관계는 건망고 $R^2 = 0.9262$, 건포도 $R^2 = 0.9818$ 의 상관성을 나타내었다(Table 31). 또한 TL ratio는 비조사시료에서 0.001~0.003의 범위로 0.1 이하의 값을 나타내었고, 조사시료는 1.283~4.632 로 0.1 이상의 값을 나타내었으며 그 결과는 Table 32와 같다.

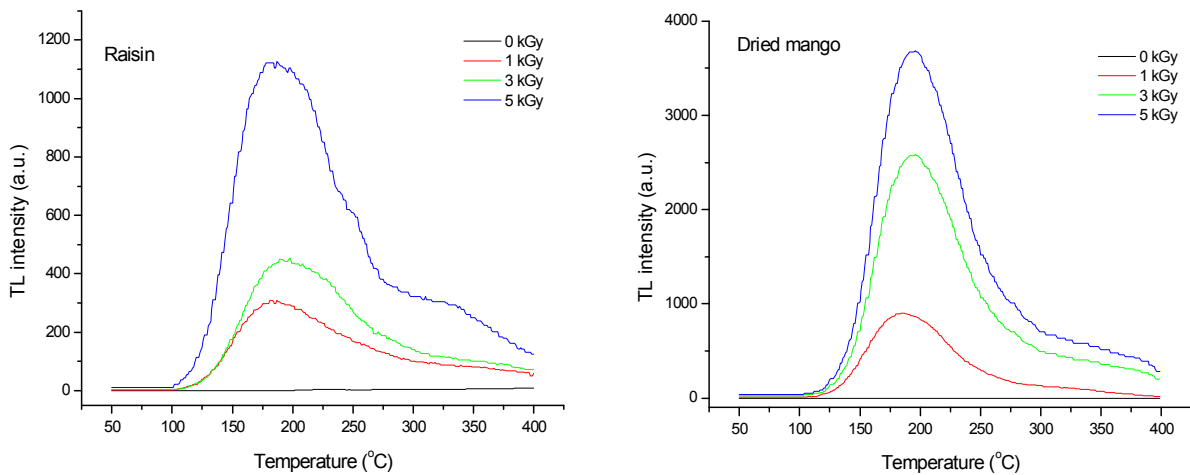


Fig. 13. Typical glow curves of minerals separated from irradiated dried fruits at different origins.

Table 31. Determination coefficients (R^2) between irradiation dose and TL glow curve intensity in irradiated dried fruits

Sample	Regression expressions and coefficients	
	Mathematical fit ¹⁾	Coefficients
Raisin	$y = 147.33x + 35.5$	$R^2 = 0.9262$
Mango	$y = 549x + 230.5$	$R^2 = 0.9818$

¹⁾x: Irradiation dose (kGy), y: TL intensity (a.u.).

Table 32. TL ratio of minerals separated from dried fruits

Sample	Irradiation dose (kGy)			
	0	1	3	5
Raisin	0.001±0.001 ¹⁾	1.927±0.488	2.032±0.281	4.632±0.313
Mango	0.003±0.003	1.463±0.559	1.283±0.317	1.576±0.145

¹⁾Mean of ± standard deviation (n=3).

(3) ESR 분석특성

건조과일은 조사 후 ESR tube에 넣을 수 있는 크기로 잘라 petridish에 담고 동결건조 하여 측정하였다. 건포도의 당 함량은 90% 이상, 건망고의 당함량은 65%이상으로 microwave power 5 mW의 조건에서 측정하였다. 그 결과 비 조사시료에서는 건포도에서는 single line의 ESR signal이 건망고에서는 어떤 signal도 나타나지 않았다. 반면 조사시료에서는 두 시료 모두 multi component 유래의 crystalline sugar radical이 발견되어 건조과일의 판별방법으로 ESR방법이 적용이 가능하다고 판단되었다(Fig. 14).

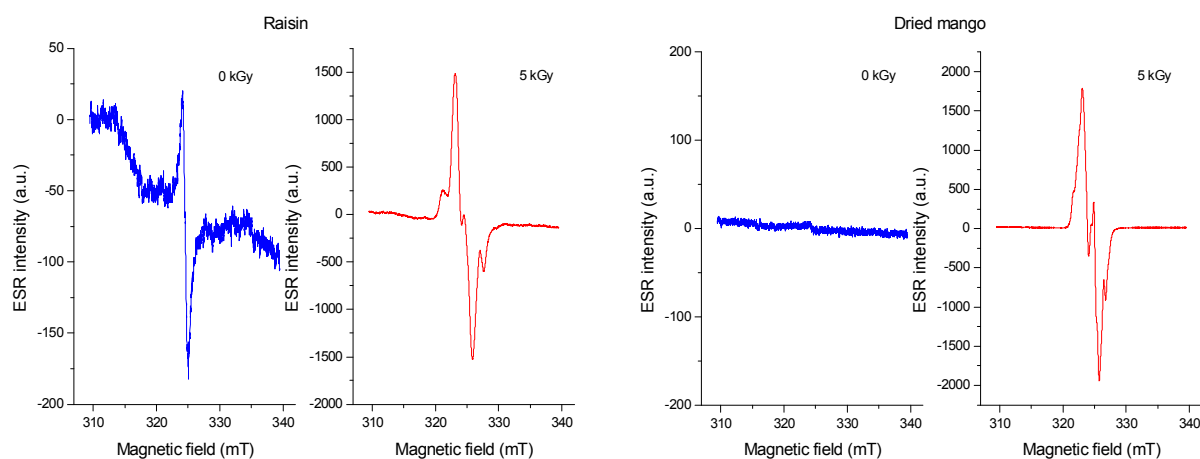


Fig. 14. Typical ESR spectra of irradiated dried fruits.

나. 인삼제품

(1) PSL 분석특성

홍삼정(K 조합)을 7 kGy로 조사하여 PSL을 측정하였다. 측정결과 비조사시료는 582 PCs의 값이 나타나 비조사시료로 판별되었고(Table 33), 1 kGy는 5103, 7 kGy 조사시료에서는 7402 PCs로 양의 값이 나타나 PSL방법으로 홍삼농축액의 조사여부 판별이 가능하였다.

Table 33. Photostimulated luminescence measurement for irradiated red ginseng concentrate

Sample	Irradiation dose (kGy)		
	0	1	7
RGC	582 ± 371 ¹⁾ (-) ²⁾	5103 ± 847 (+)	11402 ± 2313 (+)

¹⁾Means ± S.D. (n=3).

²⁾Threshold value : T₁=700, T₂=5000, (-)<T₁, T₁<(M)<T₂, (+)>T₂.

(2) TL 분석특성

본 연구에서 사용된 홍삼정은 3~7 kGy로 조사하여 실험에 사용하였다. 홍삼정 250 g을 water rinsing하여 광물질을 분리하였으며 측정된 결과를 Fig. 15에 나타내었다. 비조사시료는 350℃ 이후에서 peak가 증가하는 glow curve의 형태를 나타내었으며, 3 kGy 조사시료는 176~194℃의 온도범위에서 plateau한 영역과 225℃에서 최고 peak를 가지는 형태의 glow curve가 관찰되었다. 7 kGy 조사시료 역시 두 개의 glow영역이 나타났는데, 170℃에서 최고 peak point를 나타내었으며, 350℃이후에 peak가 급격하게 증가하는 형태로 나타났다. 이처럼 같은 조사시료임에도 불구하고 3 kGy와 7 kGy의 glow curve가 서로 다른 형태를 띠는 것은 홍삼정 내에 혼입된 광물질이 적은 것으로 판단되었다. TL ratio는 비조사시료의 경우 0.001로 매우 낮은 값을 나타내었으며, 3 kGy 0.116, 7 kGy 0.297로서 normalization방법을 이용한 TL 검증방법에도 확인이 가능하였다(Table 34).

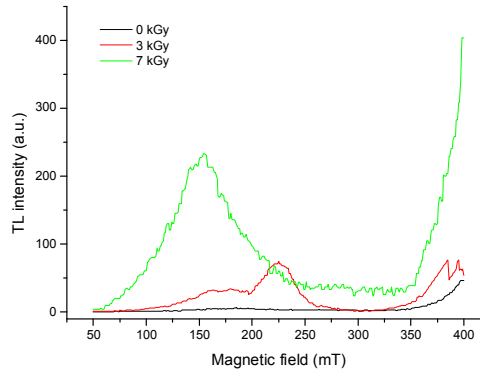


Fig. 15. Typical glow curves of minerals separated from irradiated red ginseng concentrate.

Table 34. TL ratio of minerals separated from red ginseng concentrate

Sample	TL glow	Irradiation dose (kGy)		
		0	3	7
Red ginseng concentrate	GL ₁ ¹⁾ (nC)	0.006±0.000 ⁴⁾	2.009±1.298	6.331±1.487
	GL ₂ ²⁾ (nC)	19.338±3.491	17.342±4.273	21.334±3.873
	TL ratio ³⁾	0.001±0.000	0.116±0.692	0.297±0.747

¹⁾Integrated TL₁ intensity at 150-250 °C.

²⁾Integrated TL₂ intensity at 150-250 °C.

³⁾GL₁/GL₂

⁴⁾Mean of ± standard deviation (n=3).

다. 조미제품

(1) PSL 분석특성

(가) 분말수프류

본 연구에서 사용된 분말수프는 현재 시판중인 수프류 중 9종의 시료에 대해 예비실험을 통해 조사여부를 먼저 screening 한 후 2종의 시료를 선정하여 1~10 kGy로 조사하여 실험에 사용하였다. 각 시료를 petridish에 3 g을 담은 후 PSL을 측정된 결과 비 조사시료는 289~541 PCs 값을 나타내었다(Table 35). 또한 조사시료는 3720292~14490342 PCs로 매우 높은 값을 나타내어 조사시료와 비조사시료의 차이가 분명하게 나타났다.

Table 35. Photostimulated luminescence measurement for irradiated powdered soups

Sample	Irradiation dose (kGy)			
	0	1	5	10
PS-1	389±97 ^{1),2)} (-) ³⁾	3720292±1262073 (+)	6252785±4199797 (+)	10618110±4329238 (+)
PS-2	541±462 (-)	4426882±1200710 (+)	5841172±5592729 (+)	14490342±1432471 (+)

¹⁾Mean of ± standard deviation (n=3).

²⁾Threshold value : T₁=700, T₂=5000, (-) < T₁, T₁ < (M) < T₂, (+) > T₂.

³⁾+, positive, irradiated; -, negative, non-irradiated; M, intermediated.

(나) 복합조미식품류

본 연구에서 사용된 복합조미식품은 2종의 시료를 선정하여 1~10 kGy로 조사하여 실험에 사용하였다. 각 시료를 petridish에 3 g을 담은 후 PSL을 측정된 결과 비 조사시료는 CS-1의 경우 522 PCs로 음의값을 나타내었지만 CS-2의 경우 1440 PCs값을 나타내어 중간값을 나타내었다(Table 36). 또한 조사시료는 829158~11859114 PCs로 매우 높은 값을 나타내어 조사시료와 비조사시료의 차이가 분명하게 나타났다.

Table 36. Photostimulated luminescence measurement for irradiated complex seasonings

Sample	Irradiation dose (kGy)			
	0	1	5	10
CS-1	522±59 (-)	2680793±2320281 (+)	6375216±1768517 (+)	11859114±3240418 (+)
CS-2	1440 ±1387 (M)	829158±390856 (+)	8148186±3595299 (+)	7393018±7913136 (+)

¹⁾Mean of ± standard deviation (n=3).

²⁾Threshold value : T₁=700, T₂=5000, (-) < T₁, T₁ < (M) < T₂, (+) > T₂.

³⁾+, positive, irradiated; -, negative, non-irradiated; M

(다) 즉석섭취식품류

본 연구에서 사용된 분말수프는 현재 시판중인 즉석섭취식품 중 5종의 시료에 대해 예비실험을 통해 조사여부를 먼저 screening 한 후 2종의 시료를 선정하여 1~10 kGy로 조사하여 실험에 사용하였다. 각 시료를 petridish에 3 g을 담은 후 PSL을 측정된 결과 비 조사시료는 289~541 PCs값을 나타내었다(Table 37). 또한 조사시료는 3781352~14798484 PCs로 매우 높은 값을 나타내어 조사시료와 비조사시료의 차이가 분명하게 나타났다.

Table 37. Photostimulated luminescence measurement for irradiated ready to eat meat products

Sample	Irradiation dose (kGy)			
	0	1	5	10
RM-1	529±147 ^{1),2)} (-) ³⁾	4891822±2574128 (+)	8686987±4256256 (+)	14798484±1929575 (+)
RM-2	425±203 (-)	3781352±1139822 (+)	6602939±1263981 (+)	13095214±7626147 (+)

¹⁾Mean of ± standard deviation (n=3).

²⁾Threshold value : T₁=700, T₂=5000, (-) < T₁, T₁ < (M) < T₂, (+) > T₂.

³⁾+, positive, irradiated; -, negative, non-irradiated; M

(라) 소스류

현재 많이 소비되는 액상 소스 중 바베큐소스와 드레싱소스를 선정하여 1~10 kGy로 조사후 PSL을 측정하였다. PSL을 측정한 결과 비 조사시료는 393~701 PCs값을 나타내었다(Table 38). 또한 조사시료는 LS-1(바베큐소스)의 경우 38470~89057 PCs로 판별이 가능하였으나 LS-2의 경우 598~759 PCs로 음의 값을 나타내어 판별이 불가능하였다. Table 38의 결과로 보면 PSL 방법은 수분에 큰 영향을 받지 않으며 시료에 존재하는 광물질의 함량에 좌우된다는 것을 보여준다. LS-1(바베큐소스)은 비교적 점성이 강하고, 고형물이 많이 존재하였지만, 드레싱소스는 점성이 약하고 고형물도 많이 없었으므로 광물질이 크게 존재하지 않았던 것으로 판단된다. 이것은 액상식품 역시 광물질만 적당량 존재한다면 PSL방법의 적용이 가능하다는 것을 시사해준다.

Table 38. Photostimulated luminescence measurement for irradiated liquid sauces

Sample	Irradiation dose (kGy)			
	0	1	5	10
LS-1	701±97 ^{1),2)} (-) ³⁾	38470±1262 (+)	48291±6997 (+)	89057±52253 (+)
LS-2	393±58	598±83 (-)	759±48 (-)	677±77 (-)

¹⁾Mean of ± standard deviation (n=3).

²⁾Threshold value : T₁=700, T₂=5000, (-) < T₁, T₁ < (M) < T₂, (+) > T₂.

³⁾+, positive, irradiated; -, negative, non-irradiated

(2) TL 분석특성

(가) 분말수프

분말수프 2종(PS-1, PS-2) 300 g을 water rinsing하여 광물질을 분리하였으며 추출된 광물질을

사용하여 TL을 측정한 결과 모든 시료에서 조사 여부에 따른 peak의 온도범위와 peak intensity의 차이는 분명하였다. 즉, Fig. 16과 같이 본 연구에서 설정한 최저 선량인 1 kGy 이상의 조사 시료에서 조사 시료 특유의 peak가 180°C 전후를 기준으로 PS-1은 185~195°C, PS-2는 175~185°C의 온도범위로 나타났고, 조사선량의 증가에 따라서 signal intensity가 급격히 증가하였다. 그러나 비조사시료의 경우에는 270°C 전후에서 매우 낮은 peak가 나타났다. 또한 본 실험에서 정한 최저 선량인 1 kGy 시료의 signal intensity가 비조사시료에서 나타나는 signal intensity보다 최저 35배 이상을 나타내어 비조사 시료와 조사시료의 구별이 명확하였다. TL glow curve와 조사선량과의 상관관계는 PS-1 $R^2 = 0.9994$, PS-2 $R^2 = 0.9715$ 의 상관성을 나타내었다(Table 39). 또한 TL ratio는 비조사시료에서 0.003~0.015의 범위로 0.1 이하의 값을 나타내었고, 조사시료는 0.532~ 6.652 로 0.1 이상의 값을 나타내었으며 그 결과는 Table 40과 같다.

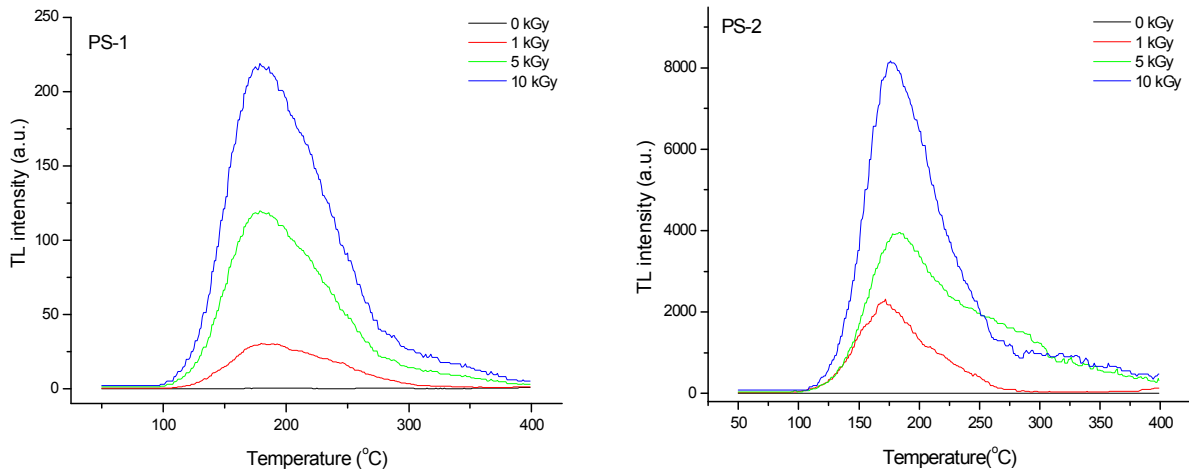


Fig. 16. Typical glow curves of minerals separated from irradiated powdered soups.

Table 39. Determination coefficients (R^2) between irradiation dose and TL glow curve intensity in irradiated powdered soups

Sample	Regression expressions and coefficients	
	Mathematical fit ¹⁾	Coefficients
PS-1	$y = 21.935x + 12.258$	$R^2 = 0.9994$
PS-2	$y = 755.81x + 554.27$	$R^2 = 0.9715$

¹⁾x: Irradiation dose (kGy), y: TL intensity (a.u.).

Table 40. TL ratio of minerals separated from powdered soups

Sample	TL glow	Irradiation dose (kGy)			
		0	1	3	5
PS-1	GL ₁ ¹⁾ (nC)	0.039±0.022 ⁴⁾	0.467±0.038	0.697±0.065	1.279±0.075
	GL ₂ ²⁾ (nC)	0.883±0.146	0.233±0.008	0.320±0.019	0.293±0.026
	TL ratio ³⁾	0.003±0.146	0.607±0.080	0.601±0.014	0.532±0.118
PS-2	GL ₁ (nC)	0.027±0.026	1.484±0.127	2.636±0.269	3.451±0.191
	GL ₂ (nC)	0.983±0.146	0.607±0.080	0.601±0.014	0.532±0.118
	TL ratio	0.015±0.024	2.463±0.272	4.388±0.448	6.652±1.197

¹⁾Integrated TL₁ intensity at 150-250 °C.

²⁾Integrated TL₂ intensity at 150-250 °C.

³⁾GL₁/GL₂

⁴⁾Mean of ± standard deviation (n=3).

(나) 복합조미식품

복합조미식품 2종(CS-1, CS-2) 300 g을 water rinsing하여 광물질을 분리하였으며 추출된 광물질을 사용하여 TL을 측정된 결과 모든 시료에서 조사 여부에 따른 peak의 온도범위와 peak intensity의 차이는 분명하였다. 즉, Fig. 17과 같이 본 연구에서 설정한 최저 선량인 1 kGy 이상의 조사시료에서 조사 시료 특유의 peak가 200 °C 전후를 기준으로 CS-1은 190~240 °C, CS-2는 195~205 °C의 온도범위로 나타났고, 조사선량의 증가에 따라서 signal intensity가 급격히 증가하였다. 그러나 비조사시료의 경우에는 270 °C 전후에서 매우 낮은 peak가 나타났다. 또한 본 실험에서 정한 최저 선량인 1 kGy 시료의 signal intensity가 비조사시료에서 나타나는 signal intensity보다 최저 80배 이상을 나타내어 비조사 시료와 조사시료의 구별이 명확하였다.

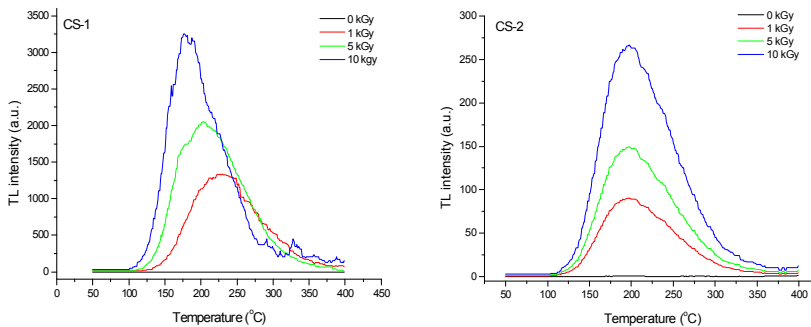


Fig. 17. Typical glow curves of minerals separated from irradiated complex seasonings.

TL glow curve와 조사선량과의 상관관계는 CS-1 $R^2 = 0.9159$, CS-2 $R^2 = 0.9586$ 의 상관성을 나타내었다(Table 41). 또한 TL ratio는 비조사시료에서 0.003~0.015의 범위로 0.1 이하의 값을 나타내었고, 조사시료는 0.532~ 6.652 로 0.1 이상의 값을 나타내었으며 그 결과는 Table 42와 같다.

Table 41. Determination coefficients (R^2) between irradiation dose and TL glow curve intensity in irradiated complex seasonings

Sample	Regression expressions and coefficients	
	Mathematical fit ¹⁾	Coefficients
CS-1	$y = 299.35x + 505.08$	$R^2 = 0.9159$
CS-2	$y = 24.516x + 34.435$	$R^2 = 0.9586$

¹⁾x: Irradiation dose (kGy), y: TL intensity (a.u.).

Table 42. TL ratio of minerals separated from complex seasonings

Sample	TL glow	Irradiation dose (kGy)			
		0	1	3	5
CS-1	GL ₁ ¹⁾ (nC)	0.048±0.028	0.410±0.085	0.788±0.050	1.378±0.057
	GL ₂ ²⁾ (nC)	0.915±0.138	0.159±0.034	0.225±0.043	0.291±0.093
	TL ratio ³⁾	0.050±0.011	2.622±0.537	3.564±0.527	5.078±1.663
CS-2	GL ₁ (nC)	0.031±0.016	1.056±0.127	1.783± 0.185	2.752±0.108
	GL ₂ (nC)	3.581±0.138	4.191±0.917	2.489±0.306	2.477±0.422
	TL ratio	0.001±0.001	0.263±0.080	0.726±0.136	1.129±0.162

¹⁾Integrated TL₁ intensity at 150-250°C.

²⁾Integrated TL₂ intensity at 150-250°C.

³⁾GL₁/GL₂

⁴⁾Mean of ± standard deviation (n=3).

(다) 즉석섭취식품

즉석섭취식품 2종(RM-1, RM-2) 300 g을 water rinsing하여 광물질을 분리하였으며 추출된 광물질을 사용하여 TL을 측정된 결과 모든 시료에서 조사 여부에 따른 peak의 온도범위와 peak

intensity의 차이는 분명하였다. 즉, Fig. 18과 같이 본 연구에서 설정한 최저 선량인 1 kGy 이상의 조사시료에서 조사 시료 특유의 peak가 200°C 전후를 기준으로 RM-1은 195~225°C, RM-2는 200~210°C의 온도범위로 나타났고, 조사선량의 증가에 따라서 signal intensity가 급격히 증가하였다. 그러나 비조사시료의 경우에는 290°C 이후로 점점 증가하는 형태의 peak가 나타났다. 또한 본 실험에서 정한 최저 선량인 1 kGy 시료의 signal intensity가 비조사시료에서 나타나는 signal intensity보다 최저 500배 이상을 나타내어 비조사 시료와 조사시료의 구별이 명확하였다.

Table 43. Determination coefficients (R^2) between irradiation dose and TL glow curve intensity in irradiated ready to eat meat products

Sample	Regression expressions and coefficients	
	Mathematical fit ¹⁾	Coefficients
RM-1	$y = 70x + 280$	$R^2 = 0.6718$
RM-2	$y = 85.323x + 6.2097$	$R^2 = 0.9845$

¹⁾x: Irradiation dose (kGy), y: TL intensity (a.u.).

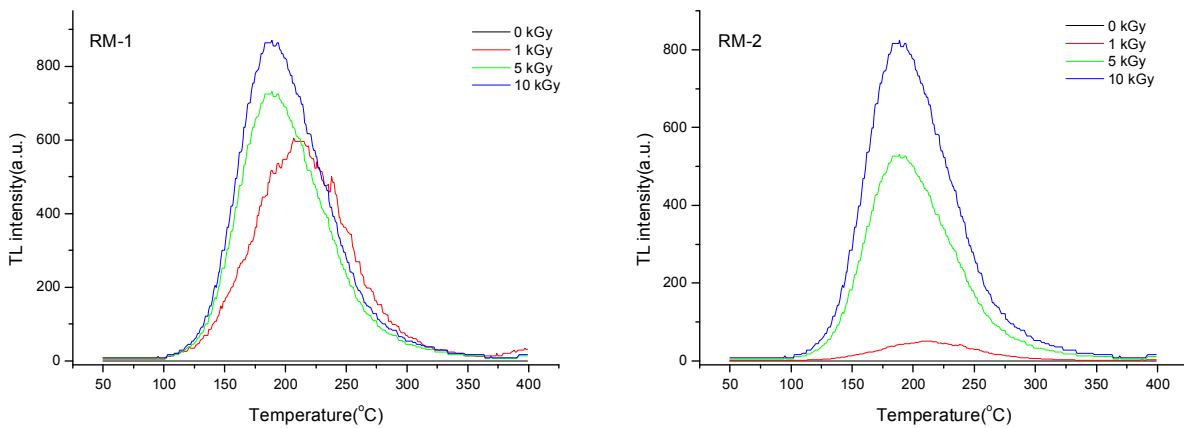


Fig. 18. Typical glow curves of minerals separated from irradiated ready to eat meat products.

TL glow curve와 조사선량과의 상관관계는 RM-1 $R^2 = 0.6718$, RM-2 $R^2 = 0.9845$ 의 상관성을 나타내었다(Table 43). 또한 TL ratio는 비조사시료에서 0.006~0.026의 범위로 0.1 이하의 값을 나타내었고, 조사시료는 1.750~4.804 로 0.1 이상의 값을 나타내었으며 그 결과는 Table 44와 같다.

Table 44. TL ratio of minerals separated from ready to eat meat products

Sample	TL glow	Irradiation dose (kGy)			
		0	1	3	5
RM-1	GL ₁ ¹⁾ (nC)	0.215±0.054 ⁴⁾	12.346±2.182	17.630±2.053	27.770±1.533
	GL ₂ ²⁾ (nC)	8.158±0.583	6.060±0.797	4.736±0.576	5.777±0.206
	TL ratio ³⁾	0.026±0.006	2.064±0.469	3.756±0.612	4.804±0.103
RM-2	GL ₁ (nC)	0.390±0.219	6.744±1.298	10.810±1.481	15.377±1.502
	GL ₂ (nC)	8.158±0.583	3.830±0.444	4.240±0.585	3.844±0.119
	TL ratio	0.006±0.002	1.750±0.141	2.597±0.581	3.995±0.279

¹⁾Integrated TL₁ intensity at 150-250°C.

²⁾Integrated TL₂ intensity at 150-250°C.

³⁾GL₁/GL₂

⁴⁾Mean of ± standard deviation (n=3).

(라) 소스류

액상소스류 2종(LS-1, LS-2) 350 mL 를 water rinsing하여 광물질을 분리하였으며 추출된 광물질을 사용하여 TL을 측정한 결과 모든 시료에서 조사 여부에 따른 peak의 온도범위와 peak intensity의 차이는 분명하였다. 즉, Fig. 19와 같이 본 연구에서 설정한 최저 선량인 1 kGy 이상의 조사시료에서 조사 시료 특유의 peak가 200°C 전후를 기준으로 LS-1은 150~200°C, LS-2는 150~155°C의 온도범위로 나타났고, 조사선량의 증가에 따라서 signal intensity가 급격히 증가하였다. 그러나 비 조사시료의 경우에는 260°C에 낮은 강도의 peak가 발견되었다. 또한 본 실험에서 정한 최저 선량인 1 kGy 시료의 signal intensity가 비 조사시료에서 나타나는 signal intensity보다 최저 50배 이상을 나타내어 비 조사 시료와 조사시료의 구별이 명확하였다.

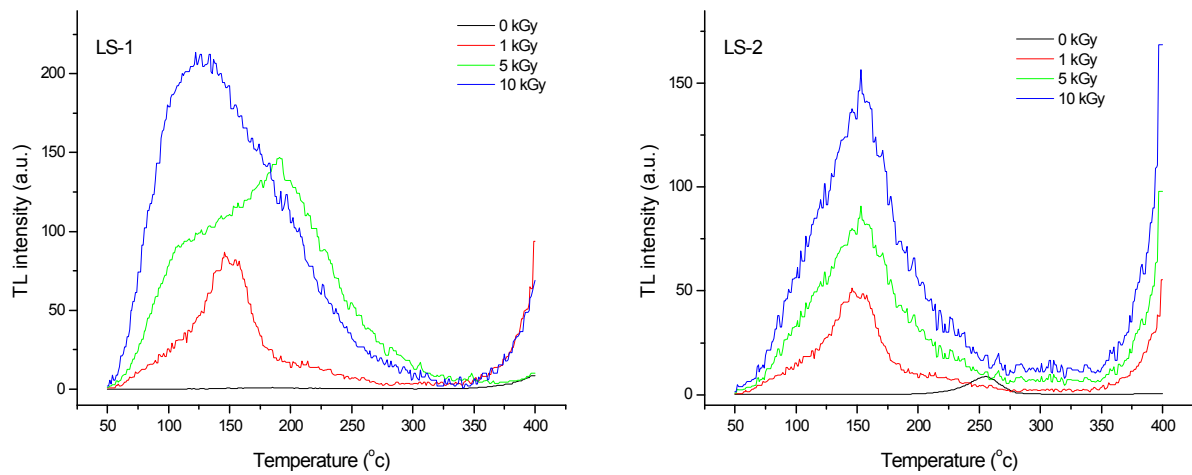


Fig. 19. Typical glow curves of minerals separated from irradiated liquid sauces.

TL glow curve와 조사선량과의 상관관계는 LS-1 $R^2 = 0.8785$, LS-2 $R^2 = 0.9800$ 의 상관성을 나타내었다(Table 45). 또한 TL ratio는 비 조사시료에서 0.016~0.021의 범위로 0.1 이하의 값을 나타내었고, 조사시료는 0.331~5.554 로 0.1 이상의 값을 나타내었으며 그 결과는 Table 46과 같다.

Table 45. Determination coefficients(R^2) between irradiation dose and TL glow curve intensity in irradiated liquid sauces.

Sample	Regression expressions and coefficients	
	Mathematical fit ¹⁾	Coefficients
Shitake	$y = 881.27x + 192.48$	$R^2 = 0.8785$
Oyster mushroom	$y = 490.33x + 55.49$	$R^2 = 0.9800$

¹⁾x: Irradiation dose (kGy), y: TL intensity (a.u.).

Table 46. TL ratio of minerals separated from liquid sauces

Sample	TL glow	Irradiation dose (kGy)			
		0	1	3	5
LS-1	GL ₁ ¹⁾ (nC)	0.013±0.006 ⁴⁾	0.104±0.030	0.534±0.019	0.722±0.025
	GL ₂ ²⁾ (nC)	0.717±0.247	0.175±0.031	0.130±0.007	0.132±0.023
	TL ratio ³⁾	0.021±0.014	0.595±0.134	4.099±0.070	5.554±0.961
LS-2	GL ₁ (nC)	0.055±0.011	0.028±0.004	0.422±0.039	0.608±0.046
	GL ₂ (nC)	0.835±0.361	0.086±0.009	0.136±0.017	0.115±0.023
	TL ratio	0.016±0.008	0.331±0.074	3.152±0.699	5.383±0.974

¹⁾Integrated TL₁ intensity at 150-250 °C.

²⁾Integrated TL₂ intensity at 150-250 °C.

³⁾GL₁/GL₂

⁴⁾Mean of ± standard deviation (n=3).

(3) ESR 분석특성

(가) 분말수프

분말수프 2종(PS-1, PS-2)에 대해 microwave power 5 mW의 조건에서 측정하였다. 측정 결과 비조사구에서는 대칭적인 unspecific central ESR signal을 보여주었으나 1 kGy 이상 조사시료에서는 비조사구에서는 볼 수 없었던 crystalline sugar 유래의 multi-component의 radical이 나타났으며 또한 선량이 증가할수록 ESR signal intensity 역시 유의적으로 증가하였다. ESR signal intensity는 Fig. 20에서와 같이, 선량이 증가함에 따라 유의적으로 증가하였다. 특히 Flores 등은 조사된 시료는 비 조사시료의 signal보다 최소 100배 이상의 intensity를 나타낸다고 보고한 바 있으며, 본 실험에서도 동일하게 나타났다.

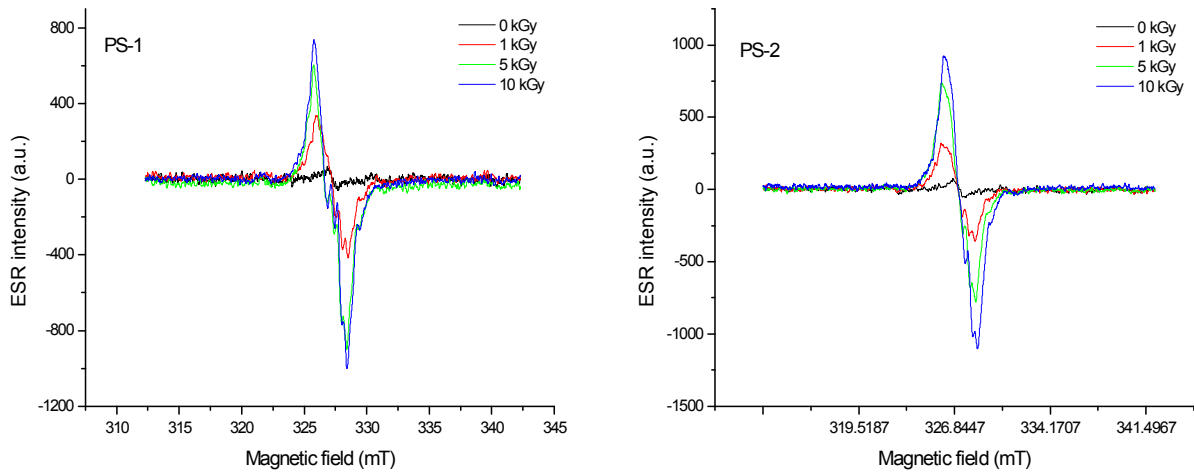


Fig. 20. Typical ESR spectra of irradiated powdered soups.

(나) 복합조미식품

복합조미식품 2종(CS-1, CS-2)에 대해 microwave power 5 mW의 조건에서 측정하였다. 측정 결과 비조사구에서는 대칭적인 unspecific central ESR signal을 보여주었으나 1 kGy 이상 조사시료에서는 crystalline sugar 유래의 multi-component의 radical이 나타났으며 또한 선량이 증가할수록 ESR signal intensity 역시 유의적으로 증가하였다(Fig. 21).

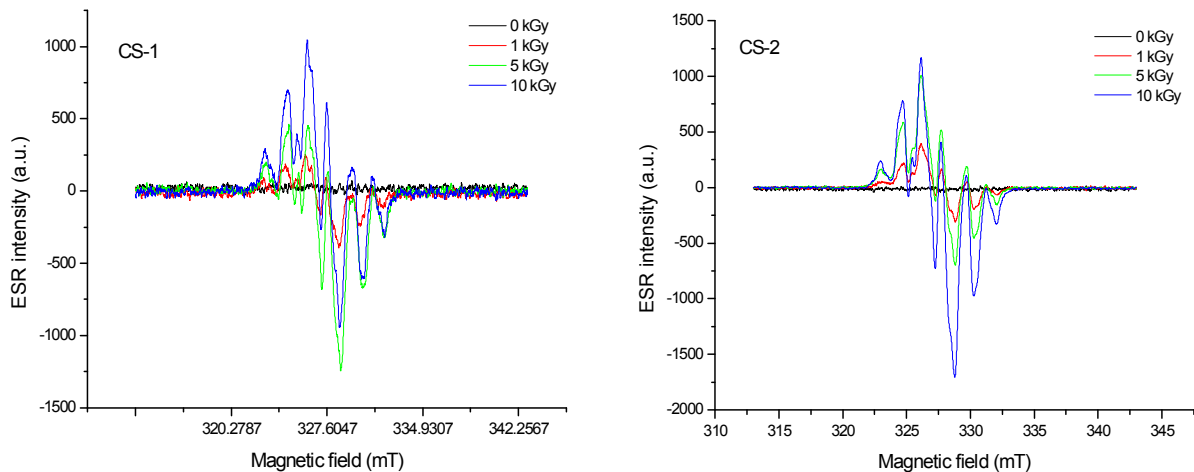


Fig. 21. Typical ESR spectra of irradiated complex seasonings.

(다) 즉석편의식품

즉석편의식품 2종(RM-1, RM-2)에 대해 microwave power 5 mW의 조건에서 측정하였다. 측정 결과 비조사구에서는 대칭적인 unspecific central ESR signal을 보여주었으나 1 kGy 이상 조사시료에서는 crystalline sugar 유래의 multi-component의 radical이 나타났으며 또한 선량이 증가할수록 ESR signal intensity 역시 유의적으로 증가하였다(Fig. 22).

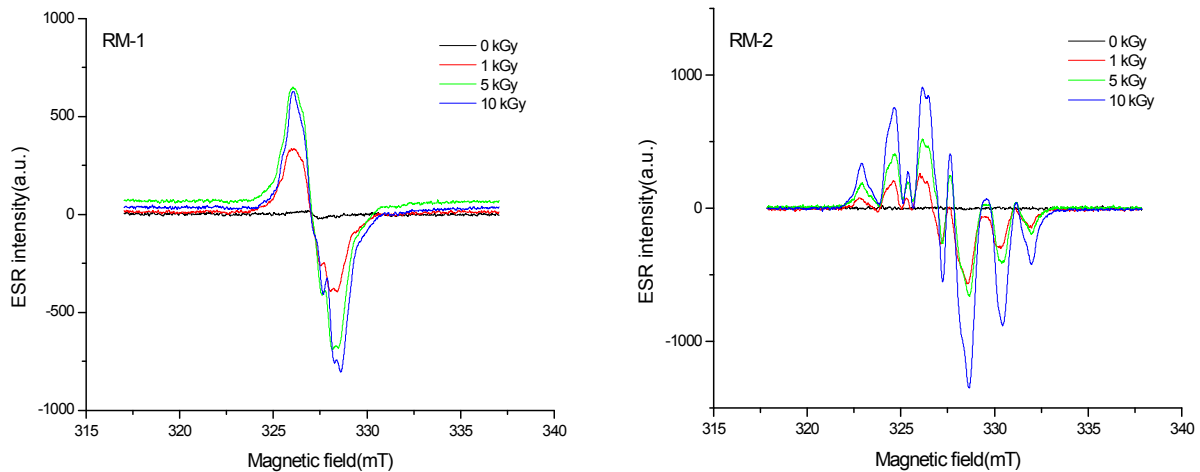


Fig. 22. Typical ESR spectra of irradiated ready to eat meat products.

3. 방사선 조사 농식품의 판별마커 안정성 평가 및 흡수선량 예측

가. 모델시료의 저장기간에 따른 판별마커 모니터링

(1) 당근

(가) PSL 분석특성

비 조사된 건 당근의 photon counts는 0 개월 300 PCs, 6 개월 324 PCs, 12 개월 326 PCs 로 나타났다(Table 47). 조사구는 초기(0개월)에 2136~3415 PCs로 모두 intermediate 값을 나타내어 건조 중 광물질의 손실이 큰 것으로 판단되었다. 12개월 저장 후 photon counts는 초기 보다 34~46% 정도 감소하였으나, 초기와 마찬가지로 intermediate 값을 유지하였다.

Table 47. Changes in accumulated photon counts of gamma-irradiated dried carrot during the post-irradiation storage at ambient dark room

Storage (month)	Irradiation dose (kGy)			
	0	1	3	7
0	300±17 ¹⁾ (-) ²⁾	3390±1529(M)	2136±988(M)	3415±283(M)
6	324±26.9(-)	2783±691(M)	3010±363(M)	3306±224(M)
12	326±38(-)	1902±706(M)	1420±189(M)	2276±454(M)

¹⁾Means ± S.D. (n=3).

²⁾Threshold value : $T_1=700$, $T_2=5000$, (-)< T_1 , T_1 <(M)< T_2 , (+)> T_2 .

(나) TL 분석특성

건조당근에 대해 저장기간에 따른 TL signal의 저장 안정성을 관찰하였다. 감마선 1~7 kGy 조사시료에 대해 12개월 저장 후 TL glow curve를 측정하였다. 감마선 조사 직후의 TL intensity와 저장시료의 intensity는 약 27~34% 정도 감소하였다(Fig. 23). 그러나 비조사 시료와 비교 시 여전히 조사 여부의 확인이 가능한 것으로 나타났다. TL ratio는 비조사구는 모두 0.1 이하의 값을 나타내었고, 조사구는 0.1 이상의 값을 나타내어 판별이 가능하였다(Table 48). 12개월 저장 후 TL ratio는 초기 보다 29~52% 정도 감소하였다. TL intensity와 TL ratio는 조사선량에 따라 증가하는 경향을 나타내었고, 저장기간에 따라 감소하는 경향을 나타내었다.

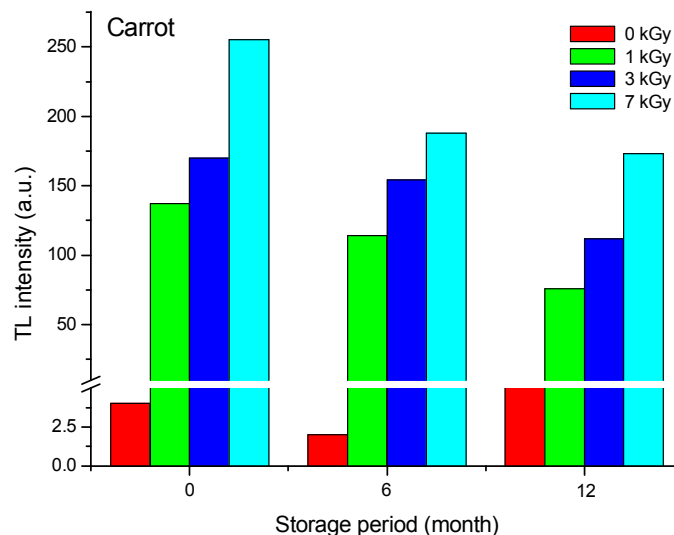


Fig. 23. TL intensity of gamma-irradiated dried carrot during the post-irradiation storage at ambient dark room.

Table 48. TL ratio of gamma-irradiated dried carrot during the post-irradiation storage at ambient dark room

Storage period (month)	TL parameter	Irradiation dose (kGy)			
		0	1	3	7
0	GL ₁ ¹⁾	70.38	570.6	4235.2	12941
	GL ₂ ²⁾	4954.9	1609.1	5372.9	13310
	TL ratio ³⁾	0.014	0.355	0.788	0.972
6	GL ₁	38.96	374.5	2163.5	8452.7
	GL ₂	4112.7	1746.3	3456.8	11059
	TL ratio	0.009	0.214	0.626	0.764
12	GL ₁	11.64	329.1	1598.6	6876.2
	GL ₂	4563.9	1859.3	2985.7	10056
	TL ratio	0.003	0.177	0.535	0.684

¹⁾Integrated TL₁ intensity at 150-250 °C.

²⁾Integrated TL₂ intensity at 150-250 °C.

³⁾GL₁/GL₂

(다) ESR 분석특성

감마선 조사된 당근을 radiation-induced radical이 발견되는 시점(최대 저장기간 1년)까지 저장하며, 일정한 주기로 ESR signal intensity와 ESR spectra의 변화를 관찰하였다. 저장초기에 최대선량인 7 kGy로 조사된 시료의 intensity를 백분율(Max intensity : 4095. a.u.)로 나타내어 저장기간에 따른 ESR signal intensity의 변화를 Fig. 24에 나타내었다. 감마선 7 kGy로 조사된 당근은 211일(7개월)까지 cellulose radical이 관찰되었으나, 251일(8개월) 측정 시에는 라디칼이 모두 소멸되어 판별할 수 없었다. ESR signal intensity는 8개월째에 초기 intensity에 비해 약 73% 정도 감소하였다.

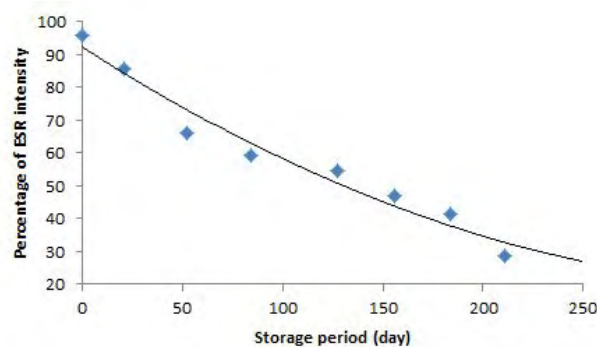


Fig. 24. ESR signal intensity of gamma-irradiated dried carrot during the post-irradiation storage at ambient dark room.

(나) 대두

비 조사된 대두의 photon counts는 0 개월 469 PCs, 6 개월 356 PCs, 12 개월 317 PCs 로 나타났다(Table 49). 조사구는 초기(0개월)에 13086~101986 PCs로 모두 positive 값을 나타내어 조사여부 스크리닝이 가능하였다. 12개월 저장 후 photon counts는 초기 보다 40~65% 정도 감소하였으나, 모두 positive 값을 나타내어 12개월 후에도 screening이 가능하였다. 저장기간 동안 선량이 증가할수록 PSL intensity는 증가하였다.

Table 49. Changes in accumulated photon counts of gamma-irradiated soybean during the post-irradiation storage at ambient dark room

Storage (month)	Irradiation dose (kGy)				
	0	1	3	7	10
0	469±98 ¹⁾ (-) ²⁾	13086±2586(+)	55381±9434(+)	80548±13095(+)	101986±25746(+)
6	356±20(-)	10155±991(+)	39438±4878(+)	48271±6030(+)	57017±7495(+)
12	317±26(-)	7868±440(+)	25259±6799(+)	28335±8822(+)	47395±3549(+)

¹⁾Means ± S.D. (n=3).

²⁾Threshold value : T₁=700, T₂=5000, (-)<T₁, T₁<(M)<T₂, (+)>T₂.

(나) TL 분석특성

조사된 대두에 대해 저장기간에 따른 TL signal의 저장 안정성을 관찰하였다. 감마선 1~10 kGy 조사시료에 대해 12개월 저장 후 TL glow curve를 측정하였다. 감마선 조사 직후의 TL intensity와 저장시료의 intensity는 약 34~56% 정도 감소하였다(Fig. 25). 그러나 비조사 시료와 비교 시 여전히 조사 여부의 확인이 가능한 것으로 나타났다. TL ratio는 비조사구는 모두 0.1 이하의 값을 나타내었고, 조사구는 0.1 이상의 값을 나타내어 판별이 가능하였다(Table 50). 12 개월 저장 후 TL ratio는 초기 보다 23~44% 정도 감소하였다. TL intensity와 TL ratio는 조사선량에 따라 증가하는 경향을 나타내었고, 저장기간에 따라 감소하는 경향을 나타내었다.

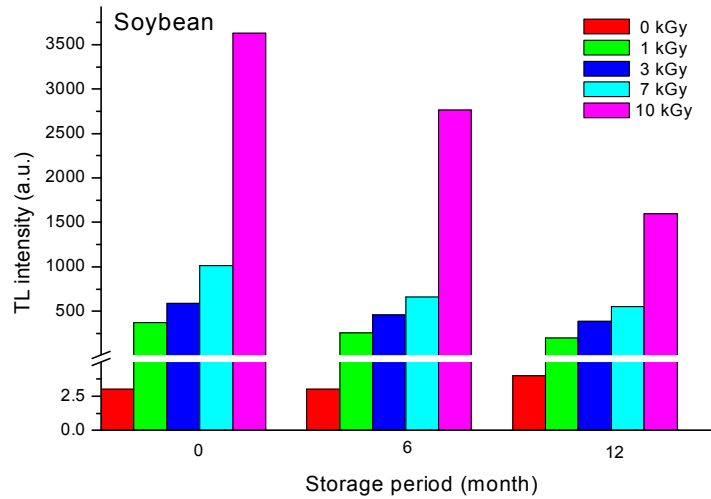


Fig. 25. TL intensity of gamma-irradiated soybean during the post-irradiation storage at ambient dark room.

Table 50. TL ratio of gamma-irradiated soybean during the post-irradiation storage at ambient dark room

Storage (month)	TL parameter	Irradiation dose (kGy)				
		0	1	3	7	10
0	GL ₁ ¹⁾	1053.8	111440	244750	361780	592504
	GL ₂ ²⁾	155360	430200	167240	178050	167389
	TL ratio ³⁾	0.007	0.259	1.463	2.032	3.540
6	GL ₁	556	85692	154763	300527	442635
	GL ₂	210570	357961	115496	200159	146308
	TL ratio	0.003	0.239	1.340	1.501	3.025
12	GL ₁	225	59861	112478	210635	367205
	GL ₂	176540	300618	126983	149863	187632
	TL ratio	0.001	0.199	0.886	1.406	1.957

¹⁾Integrated TL₁ intensity at 150-250°C.

²⁾Integrated TL₂ intensity at 150-250°C.

³⁾GL₁/GL₂.

(다) ESR 분석특성

감마선 조사된 대두를 radiation-induced radical이 발견되는 시점(최대 저장기간 1년)까지 저장하며, 일정한 주기로 ESR signal intensity와 ESR spectra의 변화를 관찰하였다. 저장초기에 최대선량인 7 kGy로 조사된 시료의 intensity를 백분율(Max intensity : 4095. a.u.)로 나타내어 저장

기간에 따른 ESR signal intensity의 변화를 Fig. 26에 나타내었다. 감마선 10 kGy로 조사된 대두는 184일(6개월)까지 cellulose radical이 관찰되었으나, 21일(7개월) 측정 시에는 라디칼이 모두 소멸되어 판별할 수 없었다. ESR signal intensity는 7개월째에 초기 intensity에 비해 약 62% 정도 감소하였다.

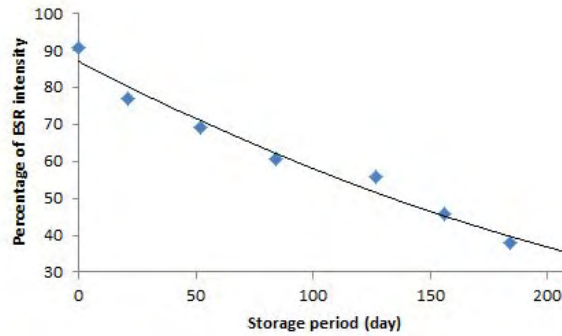


Fig. 26. ESR signal intensity of gamma-irradiated soybean during the post-irradiation storage at ambient dark room.

(다) 호두

비 조사된 호두의 photon counts는 0 개월 361 PCs, 6 개월 324 PCs, 12 개월 341 PCs 로 나타났다(Table 51). 조사구는 초기(0개월)에 499~1348 PCs로 모두 negative 및 intermediate 값을 나타내어 건조 중 광물질의 손실이 큰 것으로 판단되었고 적용가능성이 매우 낮았다. 12개월 저장 후 photon counts는 초기 보다 소폭 감소하였으나, 초기와 마찬가지로 intermediate 값을 유지하였다.

Table 51. Changes in accumulated photon counts of gamma-irradiated walnut during the post-irradiation storage at ambient dark room

Storage (month)	Irradiation dose (kGy)			
	0	1	3	5
0	361±133 ¹⁾ (-) ²⁾	1348±36(M)	1246±135(M)	499±83(-)
6	324±51(-)	1402±166(M)	1293±161(M)	1317±127(M)
12	341±28(-)	1083±149(M)	1190±147(M)	1142±126(M)

¹⁾Means ± S.D. (n=3).

²⁾Threshold value : T₁=700, T₂=5000, (-)<T₁, T₁<(M)<T₂, (+)>T₂.

(나) TL 분석특성

조사된 호두에 대해 저장기간에 따른 TL signal의 저장 안정성을 관찰하였다. 감마선 1~5 kGy 조사시료에 대해 12개월 저장 후 TL glow curve를 측정하였다. 감마선 조사 직후의 TL intensity와 저장시료의 intensity는 약 29~44% 정도 감소하였다(Fig. 27). 그러나 비조사 시료와 비교 시 여전히 조사 여부의 확인이 가능한 것으로 나타났다. TL ratio는 비조사구는 모두 0.1 이하의 값을 나타내었고, 조사구는 0.1 이상의 값을 나타내어 판별이 가능하였다(Table 52). 12개월 저장 후 TL ratio는 초기 보다 66~89% 정도 감소하였다. TL intensity와 TL ratio는 조사선량에 따라 증가하는 경향을 나타내었고, 저장기간에 따라 감소하는 경향을 나타내었다.

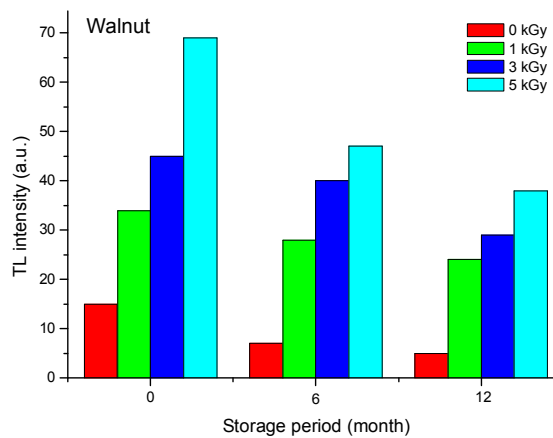


Fig. 27. TL intensity of gamma-irradiated walnut during the post-irradiation storage at ambient dark room

Table 52. TL ratio of gamma-irradiated walnut during the post-irradiation storage at ambient dark room

Storage period (month)	TL parameter	Irradiation dose (kGy)			
		0	1	3	5
0	GL ₁ ¹⁾	27.024	176.81	1000.1	1226.3
	GL ₂ ²⁾	786.7	620.2	2004.6	1538.2
	TL ratio ³⁾	0.034	0.285	0.499	0.797
6	GL ₁	24.369	148.63	884.52	994.63
	GL ₂	1002.6	845.6	2576.3	1863.7
	TL ratio	0.024	0.176	0.343	0.534
12	GL ₁	15.364	85.961	576.36	746.29
	GL ₂	1325.64	514.3	2113.7	1956.7
	TL ratio	0.012	0.167	0.273	0.381

¹⁾Integrated TL₁ intensity at 150-250 °C.

²⁾Integrated TL₂ intensity at 150-250 °C.

³⁾GL₁/GL₂

(라) 참깨

비 조사된 참깨의 photon counts는 0 개월 274 PCs, 6 개월 374 PCs, 12 개월 357 PCs 로 나타났다(Table 53). 조사구는 초기(0개월)에 10263~43648 PCs로 모두 positive 값을 나타내어 조사 여부 스크리닝이 가능하였다. 12개월 저장 후 photon counts는 초기 보다 약 11-41% 정도 감소하였으나, 모두 positive 값을 나타내어 12개월 후에도 screening이 가능하였다. 저장기간 동안 선량이 증가할수록 PSL intensity는 증가하였다.

Table 53. Changes in accumulated photon counts of gamma-irradiated sesame during the post-irradiation storage at ambient dark room

Storage (month)	Irradiation dose (kGy)			
	0	1	3	5
0	274±21(-)	10263±3525(+)	18379±4716(+)	43648±9367(+)
6	374±101(-)	11232±1466(+)	17059±2208(+)	31528±8476(+)
12	357±38(-)	9039±1286(+)	18533±3466(+)	25769±5043(+)

¹⁾Means ± S.D. (n=3).

²⁾Threshold value : T₁=700, T₂=5000, (-)<T₁, T₁<(M)<T₂, (+)>T₂.

(나) TL 분석특성

조사된 참깨에 대해 저장기간에 따른 TL signal의 저장 안정성을 관찰하였다. 감마선 1~5 kGy 조사시료에 대해 12개월 저장 후 TL glow curve를 측정하였다. 감마선 조사 직후의 TL intensity와 저장시료의 intensity는 약 48~60% 정도 감소하였다(Fig. 28). 그러나 비조사 시료와 비교 시 여전히 조사 여부의 확인이 가능한 것으로 나타났다. TL ratio는 비조사구는 모두 0.1 이하의 값을 나타내었고, 조사구는 0.1 이상의 값을 나타내어 판별이 가능하였다(Table 54). 12 개월 저장 후 TL ratio는 초기 보다 27~44% 정도 감소하였다. TL intensity와 TL ratio는 조사선량에 따라 증가하는 경향을 나타내었고, 저장기간에 따라 감소하는 경향을 나타내었다.

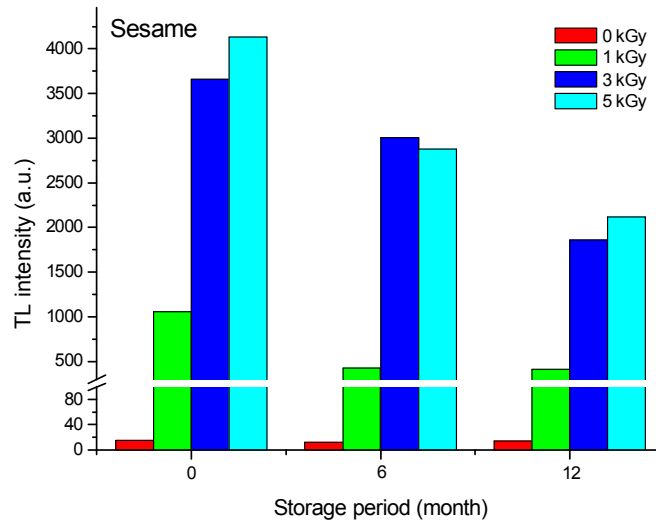


Fig. 28. TL intensity of gamma-irradiated sesame during the post-irradiation storage at ambient dark room.

Table 54. TL ratio of gamma-irradiated sesame during the post-irradiation storage at ambient dark room

Storage period (month)	TL parameter	Irradiation dose (kGy)			
		0	1	3	5
0	GL ₁ ¹⁾	12.98	2850.7	9142.4	11875
	GL ₂ ²⁾	1532.7	2301.9	3052	2693.94
	TL ratio ³⁾	0.008	1.238	2.996	4.408
6	GL ₁	8.612	2036.3	6253.5	8756.8
	GL ₂	2003.6	2056.7	2579.6	3014.9
	TL ratio	0.004	0.990	2.424	2.905
12	GL ₁	5.308	1752.9	4876.7	6751.4
	GL ₂	1876.9	2433.6	2256.7	2742.6
	TL ratio	0.003	0.720	2.161	2.462

¹⁾Integrated TL₁ intensity at 150-250 °C.

²⁾Integrated TL₂ intensity at 150-250 °C.

³⁾GL₁/GL₂

(마) 밀

비 조사된 밀의 photon counts는 0 개월 330 PCs, 6 개월 327 PCs, 12 개월 351 PCs 로 나타 났다(Table 55). 조사구는 초기(0개월)에 15057~44109 PCs로 모두 positive 값을 나타내어 조사여

부 스크리닝이 가능하였다. 12개월 저장 후 photon counts는 초기 보다 약 18-38% 정도 감소하였으나, 모두 positive 값을 나타내어 12개월 후에도 screening이 가능하였다. 저장기간 동안 선량이 증가할수록 PSL intensity는 증가하였다.

Table 55. Changes in accumulated photon counts of gamma-irradiated wheat 12 month at room temperature

Storage (month)	Irradiation dose (kGy)				
	0	1	3	5	10
0	330±36(-)	15057±997(+)	21406±3130(+)	25900±4756(+)	44109±11750(+)
6	327±43(-)	14519±2522(+)	19662±1852(+)	26459±5076(+)	32381±9483(+)
12	351±72(-)	9984±981(+)	15924±1103(+)	21112±3287(+)	27334±3469(+)

¹⁾Means ± S.D. (n=3).

²⁾Threshold value : $T_1=700$, $T_2=5000$, (-)< T_1 , $T_1<(M)<T_2$, (+)> T_2 .

(나) TL 분석특성

조사된 밀에 대해 저장기간에 따른 TL signal의 저장 안정성을 관찰하였다. 감마선 1~10 kGy 조사시료에 대해 12개월 저장 후 TL glow curve를 측정하였다. 감마선 조사 직후의 TL intensity와 저장시료의 intensity는 약 38~47% 정도 감소하였다(Fig. 29). 그러나 비조사 시료와 비교 시 여전히 조사 여부의 확인이 가능한 것으로 나타났다. TL ratio는 비조사구는 모두 0.1 이하의 값을 나타내었고, 조사구는 0.1 이상의 값을 나타내어 판별이 가능하였다(Table 56). 12개월 저장 후 TL ratio는 초기 보다 41~79% 정도 감소하였다. TL intensity와 TL ratio는 조사선량에 따라 증가하는 경향을 나타내었고, 저장기간에 따라 감소하는 경향을 나타내었다.

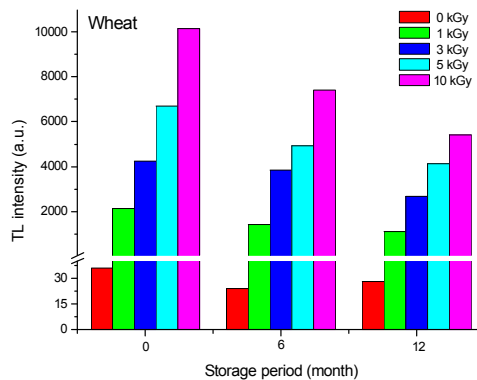


Fig. 29. TL intensity of gamma-irradiated wheat during 12 month at room temperature.

Table 56. TL ratio of gamma-irradiated wheat during the post-irradiation storage at ambient dark room

Storage period (month)	TL parameter	Irradiation dose (kGy)				
		0	1	3	5	10
0	GL ₁ ¹⁾	10.391	1859.6	4553.1	7323.6	11670.8
	GL ₂ ²⁾	1412.23	3750.7	4833.5	2525.4	2310.1
	TL ratio ³⁾	0.007	0.496	0.942	2.900	5.052
6	GL ₁	8.004	1454.7	2524.6	3348.7	7453.9
	GL ₂	3006.4	3112.9	3558.3	1743.8	1879.4
	TL ratio	0.003	0.467	0.709	1.920	3.966
12	GL ₁	2.369	1235.4	1817.4	2429.7	4876.3
	GL ₂	2067.8	3154.3	2874.4	2013.6	1549.6
	TL ratio	0.001	0.392	0.632	1.207	3.147

¹⁾Integrated TL₁ intensity at 150-250 °C.

²⁾Integrated TL₂ intensity at 150-250 °C.

³⁾GL₁/GL₂

(바) 고춧가루

비 조사된 고춧가루의 photon counts는 0 개월 300 PCs, 6 개월 312 PCs, 12 개월 293 PCs로 나타났다(Table 57). 조사구는 초기(0개월)에 1107~1501 PCs로 모두 negative 값을 나타내어 건조 중 광물질의 손실이 큰 것으로 판단되었다. 12개월 저장 후 photon counts는 초기 보다 오히려 증가하였으며, 5 kGy 조사구의 경우 7863 PCs로 positive 값을 나타내었다.

Table 57. Changes in accumulated photon counts of gamma-irradiated red pepper powder during the post-irradiation storage at ambient dark room

Storage (month)	Irradiation dose (kGy)			
	0	1	5	10
0	300±98 ¹⁾ (-) ²⁾	1107±2586(M)	1422±434(M)	1501±384(M)
6	312±21(-)	4539±1289(M)	2896±819(M)	3928±2003(M)
12	293±45(-)	3523±840(M)	7863±5739(+)	4419±770(M)

¹⁾Means ± S.D. (n=3).

²⁾Threshold value : T₁=700, T₂=5000, (-)<T₁, T₁<(M)<T₂, (+)>T₂.

(나) TL 분석특성

조사된 고춧가루에 대해 저장기간에 따른 TL signal의 저장 안정성을 관찰하였다. 감마선 1~10 kGy 조사시료에 대해 12개월 저장 후 TL glow curve를 측정하였다. 감마선 조사 직후의 TL intensity와 저장시료의 intensity는 약 34~43% 정도 감소하였다(Fig. 30). 그러나 비조사 시료와 비교 시 여전히 조사 여부의 확인이 가능한 것으로 나타났다. TL ratio는 비조사구는 모두 0.1 이하의 값을 나타내었고, 조사구는 0.1 이상의 값을 나타내어 판별이 가능하였다(Table 58). 12개월 저장 후 TL ratio는 초기 보다 41~86% 정도 감소하였다. TL intensity와 TL ratio는 조사선량에 따라 증가하는 경향을 나타내었고, 저장기간에 따라 감소하는 경향을 나타내었다.

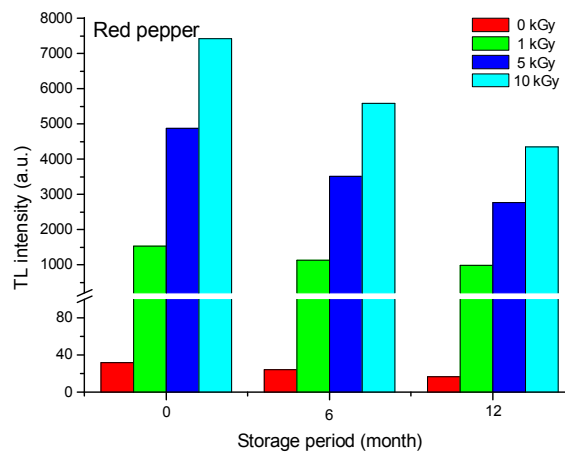


Fig. 30. TL intensity of gamma-irradiated red pepper powder during the post-irradiation storage at ambient dark room

Table 58. TL ratio of gamma-irradiated red pepper powder during the post-irradiation storage at ambient dark room

Storage period (month)	TL parameter	Irradiation dose (kGy)			
		0	1	5	10
0	GL ₁ ¹⁾	124.9	46020	92450	135130
	GL ₂ ²⁾	23997	95360	151960	143280
	TL ratio ³⁾	0.005	0.483	0.608	0.943
6	GL ₁	86.7	37460	75417	100527
	GL ₂	13597	121476	145068	155206
	TL ratio	0.006	0.308	0.520	0.648
12	GL ₁	52.6	28745	55148	88563
	GL ₂	20057	103574	154653	175932
	TL ratio	0.003	0.278	0.357	0.503

¹⁾Integrated TL₁ intensity at 150-250 °C.

²⁾Integrated TL₂ intensity at 150-250 °C.

³⁾GL₁/GL₂

(다) ESR 분석특성

감마선 조사된 고춧가루를 radiation-induced radical이 발견되는 시점(최대 저장기간 1년)까지 저장하며, 일정한 주기로 ESR signal intensity와 ESR spectra의 변화를 관찰하였다. 저장초기에 최대선량인 10 kGy로 조사된 시료의 intensity를 백분율(Max intensity : 4095. a.u.)로 나타내어 저장기간에 따른 ESR signal intensity의 변화를 Fig. 31에 나타내었다. 감마선 10 kGy로 조사된 당근은 251일(8개월)까지 cellulose radical이 관찰되었으나, 272일(9개월) 측정 시에는 라디칼이 모두 소멸되어 관별할 수 없었다. ESR signal intensity는 8개월째에 초기 intensity에 비해 약 60% 정도 감소하였다.

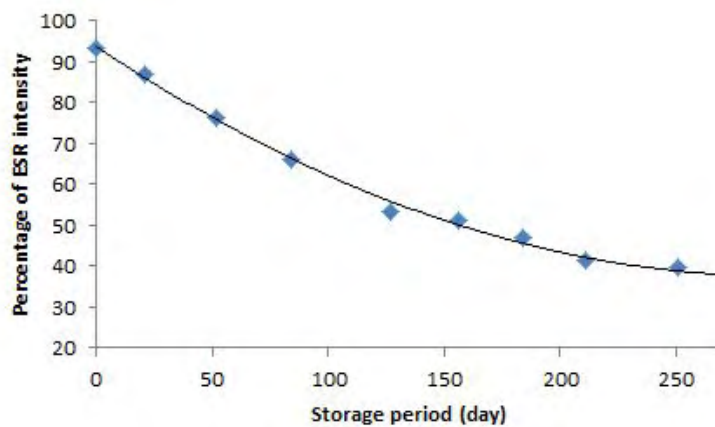


Fig. 31. ESR signal intensity of gamma-irradiated red pepper powder during the post-irradiation storage at ambient dark room.

(사) 복합조미식품

비 조사된 복합조미식품의 photon counts는 0 개월 389 PCs, 6 개월 315 PCs, 12 개월 333 PCs 로 나타났다(Table 59). 조사구는 초기(0개월)에 3720292~10618110 PCs로 모두 positive 값을 나타내어 조사여부 스크리닝이 가능하였다. 12개월 저장 후 photon counts는 초기 보다 약 46-54% 정도 감소하였으나, 모두 positive 값을 나타내어 12개월 후에도 screening이 가능하였다. 저장기간 동안 선량이 증가할수록 PSL intensity는 증가하였다.

Table 59. Changes in accumulated photon counts of gamma-irradiated complex seasoning during the post-irradiation storage at ambient dark room

Storage (month)	Irradiation dose (kGy)			
	0	1	5	10
0	389±97(-)	3720292±1262073(+)	6252785±4199797(+)	10618110±4329238(+)
6	315±72(-)	2794704±1359288(+)	4393129±1001834(+)	7592772±894152(+)
12	333±46(-)	1707561±651921(+)	3023361±308043(+)	5723621±1076288(+)

¹⁾Means ± S.D. (n=3).

²⁾Threshold value : $T_1=700$, $T_2=5000$, (-)< T_1 , T_1 <(M)< T_2 , (+)> T_2 .

(나) TL 분석특성

조사된 복합조미식품에 대해 저장기간에 따른 TL signal의 저장 안정성을 관찰하였다. 감마선 1~10 kGy 조사시료에 대해 12개월 저장 후 TL glow curve를 측정하였다. 감마선 조사 직후의 TL intensity와 저장시료의 intensity는 약 32~56% 정도 감소하였다(Fig. 32). 그러나 비조사시료와 비교 시 여전히 조사 여부의 확인이 가능한 것으로 나타났다. TL ratio는 비조사구는 모두 0.1 이하의 값을 나타내었고, 조사구는 0.1 이상의 값을 나타내어 판별이 가능하였다(Table 60). 12개월 저장 후 TL ratio는 초기 보다 62~86% 정도 감소하였다. TL intensity와 TL ratio는 조사선량에 따라 증가하는 경향을 나타내었고, 저장기간에 따라 감소하는 경향을 나타내었다.

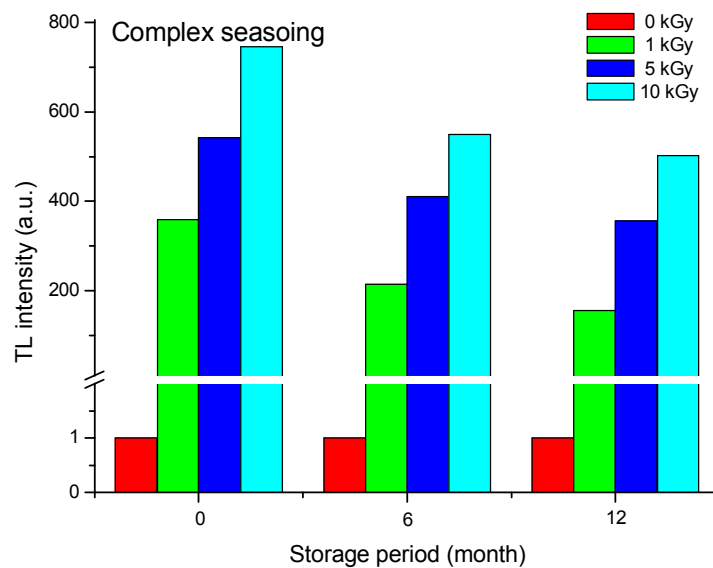


Fig. 32. TL intensity of gamma-irradiated complex seasoning during the post-irradiation storage at ambient dark room.

Table 60. TL ratio of gamma-irradiated complex seasoning during the post-irradiation storage at ambient dark room

Storage period (month)	TL parameter	Irradiation dose (kGy)			
		0	1	5	10
0	GL ₁ ¹⁾	48.23	410.6	788.3	1378.5
	GL ₂ ²⁾	915.51	159.7	225.1	291.9
	TL ratio ³⁾	0.053	2.571	3.502	4.723
6	GL ₁	35.69	357.3	559.61	1005.74
	GL ₂	711.2	211.4	187.6	246.3
	TL ratio	0.050	1.690	2.983	4.083
12	GL ₁	21.47	217.4	416.78	745.62
	GL ₂	876.3	253.7	315.7	369.52
	TL ratio	0.025	0.857	1.320	2.018

¹⁾Integrated TL₁ intensity at 150-250 °C.

²⁾Integrated TL₂ intensity at 150-250 °C.

³⁾GL₁/GL₂

(다) ESR 분석특성

감마선 조사된 복합조미식품을 radiation-induced radical이 발견되는 시점(최대 저장기간 1년)까지 저장하며, 일정한 주기로 ESR signal intensity와 ESR spectra의 변화를 관찰하였다. 저장초기에 최대선량인 10 kGy로 조사된 시료의 intensity를 백분율(Max intensity : 4095. a.u.)로 나타내어 저장기간에 따른 ESR signal intensity의 변화를 Fig. 33에 나타내었다. 감마선 10 kGy로 조사된 복합조미식품은 본 실험에서 설정한 최대 저장기간인 12개월(364일)까지 crystalline sugar radical이 관찰되었다. 복합조미식품의 일반적인 유통기한이 6개월~12개월임을 감안할 때 조사된 복합조미식품은 유통기한까지 관별이 가능하다고 판단되었다. ESR signal intensity는 12개월째에 초기 intensity에 비해 약 63% 정도 감소하였다.

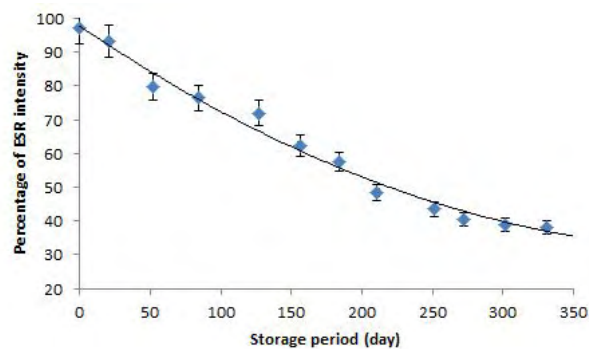


Fig. 33. ESR signal intensity of gamma-irradiated complex seasoning during the post-irradiation storage at ambient dark room

나. 모델농산식품의 흡수선량 평가 시험

(1) PSL 분석특성

(가) 흡수선량에 따른 PSL counts 특성

농식품 7종(당근, 호두, 대두, 고춧가루, 밀, 참깨, 복합조미식품)의 저장실험 결과를 바탕으로 조사선량과 PSL counts의 상관관계를 분석하였다. 상관관계는 1차 및 2차함수로 나타내었으며, 결정계수를 구하여 정확도와 흡수선량 예측가능성을 확인하였다(Table 61). 감마선 조사된 당근, 호두, 고춧가루의 photon counts는 PSL threshold value인 5,000 PCs 이하의 값으로 나타나 PSL 판별마커와 조사선량간의 관계가 크게 낮은 것으로 판단되었으며, 상관관계 도출결과 조사선량에 따른 유의적인 결과가 관찰되지 않았다($R^2=0.2843\sim0.6230$). 반면 대두, 밀, 참깨 및 복합조미식품은 PSL threshold value 기준에 부합할 뿐 아니라, 상관관계 역시 매우 높아 위에서 도출된 함수를 이용하여 흡수선량의 예측이 가능한 것으로 판단되었다.

Table. 61. Correlation coefficients(R^2) between irradiation dose and PSL counts in gamma-irradiated agricultural products during storage

Sample	Storage (month)	Regression expressions and coefficients			
		Linear		Polynomial	
		Mathematical fit	Coefficients	Mathematical fit	Coefficients
Carrot	0	$y = 288.36x + 1517.3^{1)}$	$R^2 = 0.3702$	$y = -67.497x^2 + 778.45x + 1165.1$	$R^2 = 0.4386$
	6	$y = 314.39x + 1491.4$	$R^2 = 0.5039$	$y = -131.63x^2 + 1270.1x + 804.62$	$R^2 = 0.8021$
	12	$y = 201.83x + 926.22$	$R^2 = 0.5454$	$y = -34.142x^2 + 449.73x + 748.09$	$R^2 = 0.5981$
Walnut	0	$y = -12.915x + 892.56$	$R^2 = 0.0032$	$y = -156.64x^2 + 775.58x + 489.02$	$R^2 = 0.8670$
	6	$y = 142.93x + 762.49$	$R^2 = 0.3886$	$y = -96.158x^2 + 626.98x + 514.76$	$R^2 = 0.7103$
	12	$y = 129.73x + 647.28$	$R^2 = 0.5147$	$y = -79.452x^2 + 529.68x + 442.59$	$R^2 = 0.8678$
Soybean	0	$y = 9982.4x + 8368.1$	$R^2 = 0.9432$	$y = -812.19x^2 + 18049x + 315.02$	$R^2 = 0.9822$
	6	$y = 5431.3x + 8236.1$	$R^2 = 0.8631$	$y = -731.78x^2 + 12700x + 980.27$	$R^2 = 0.9610$
	12	$y = 4200.7x + 4192.1$	$R^2 = 0.9150$	$y = -141.38x^2 + 5604.9x + 2790.3$	$R^2 = 0.9215$
Red pepper	0	$y = 95.274x + 701.4$	$R^2 = 0.6230$	$y = -21.343x^2 + 309.39x + 517.24$	$R^2 = 0.8333$
	6	$y = 187.1x + 2170.4$	$R^2 = 0.2078$	$y = -34.496x^2 + 533.17x + 1872.8$	$R^2 = 0.2553$
	12	$y = 365.08x + 2564.3$	$R^2 = 0.2843$	$y = 4E-05x^2 + 4.7734x - 1198.9$	$R^2 = 0.7293$
Wheat	0	$y = 3885.6x + 6595$	$R^2 = 0.9295$	$y = -193.34x^2 + 5855.9x + 4327.9$	$R^2 = 0.9492$
	6	$y = 2784.8x + 8087.7$	$R^2 = 0.8072$	$y = -392.14x^2 + 6781.2x + 3489.4$	$R^2 = 0.9448$
	12	$y = 2434.2x + 5686.5$	$R^2 = 0.8638$	$y = -296.06x^2 + 5451.4x + 2214.9$	$R^2 = 0.9736$
Sesame	0	$y = 8160.7x - 220.68$	$R^2 = 0.9519$	$y = 963.7x^2 + 3309.6x + 2262.1$	$R^2 = 0.9762$
	6	$y = 5736.8x + 2140.9$	$R^2 = 0.9602$	$y = 12.284x^2 + 5674.9x + 2172.5$	$R^2 = 0.9602$
	12	$y = 4926.3x + 2340.7$	$R^2 = 0.9715$	$y = -577.03x^2 + 7831x + 854.14$	$R^2 = 0.9958$
Complex seasoning	0	$y = 948371x + 0.000001$	$R^2 = 0.9344$	$y = -39984x^2 + 0.000001x + 0.000001$	$R^2 = 0.9456$
	6	$y = 670393x + 1E+06$	$R^2 = 0.9245$	$y = -25624x^2 + 927459x + 792547$	$R^2 = 0.9335$
	12	$y = 520018x + 533641$	$R^2 = 0.9586$	$y = -7497.1x^2 + 595232x + 468948$	$R^2 = 0.9599$

¹⁾X: irradiation dose, y: photon counts

(나) 저장기간에 따른 PSL counts 특성

농식품 7종(당근, 호두, 대두, 고춧가루, 밀, 참깨, 복합조미식품)의 저장실험 결과를 바탕으로 저장기간과 PSL counts의 상관관계를 분석하였다. 상관관계는 1차 함수로 나타내었으며, 결정계수를 구하여 정확도와 흡수선량 예측가능성을 확인하였다(Table 62).

Table. 62. Correlation coefficients(R^2) between storage period and PSL counts in irradiated agricultural products

Sample	Dose (kGy)	Gamma ray	
		Mathematical fit	Coefficients
Carrot	1	$y = -123.97x + 3435.6^{(1)}$	$R^2 = 0.9888$
	3	$y = -59.611x + 2546.7$	$R^2 = 0.2018$
	7	$y = -94.917x + 3568.4$	$R^2 = 0.8213$
Walnut	1	$y = -22.111x + 1410.2$	$R^2 = 0.6024$
	3	$y = -4.6667x + 1270.9$	$R^2 = 0.2967$
	5	$y = 53.639x + 664.39$	$R^2 = 0.5580$
Soybean	1	$y = -434.86x + 12979$	$R^2 = 0.9950$
	3	$y = -2510.1x + 55087$	$R^2 = 0.9989$
	5	$y = -4351.1x + 78491$	$R^2 = 0.9817$
	10	$y = -4549.3x + 96095$	$R^2 = 0.8774$
Red pepper	1	$y = 201.36x + 1848.5$	$R^2 = 0.4695$
	5	$y = 536.75x + 839.72$	$R^2 = 0.9107$
	10	$y = 243.17x + 1823.8$	$R^2 = 0.8720$
Wheat	1	$y = -422.75x + 15723$	$R^2 = 0.8285$
	3	$y = -456.81x + 21738$	$R^2 = 0.9578$
	7	$y = -398.97x + 26885$	$R^2 = 0.6634$
	10	$y = -1397.9x + 42996$	$R^2 = 0.9498$
Sesame	1	$y = -102x + 10790$	$R^2 = 0.3101$
	3	$y = 12.861x + 17914$	$R^2 = 0.0091$
	5	$y = -1489.9x + 42588$	$R^2 = 0.9595$
Complex seasoning	1	$y = -167728x + 4E+06$	$R^2 = 0.9979$
	5	$y = -269119x + 6E+06$	$R^2 = 0.9924$
	10	$y = -407874x + 1E+07$	$R^2 = 0.9817$

¹⁾X: storage period, y: photon counts

(2) TL 분석특성

(가) 흡수선량에 따른 TL 분석 특성

감마선 조사된 농식품 7종에서 광물질을 분리하여 0.3~0.5 mg을 TL 측정한 결과 조사선량에 따라 TL intensity가 유의적으로 증가하였다. 결정계수(R^2)는 당근 0.7093~0.8941, 호두 0.8416~0.9641, 대두 0.9152~0.9929, 고춧가루 0.9709~0.9788, 밀 0.9191~0.9666, 참깨 0.8331~0.9235, 복합조미식품 0.8325~0.9296으로 나타났다(Table 63).

Table. 63. Correlation coefficients(R^2) between irradiation dose and TL intensity in gamma-irradiated agricultural products during storage

Sample	Storage (month)	Regression expressions and coefficients			
		Linear		Polynomial	
		Mathematical fit	Coefficients	Mathematical fit	Coefficients
Carrot	0	$y = 30.452x + 57.757^{1)}$	$R^2 = 0.8173$	$y = -5.5995x^2 + 71.109x + 28.542$	$R^2 = 0.9106$
	6	$y = 22x + 54$	$R^2 = 0.7093$	$y = -6.5538x^2 + 69.586x + 19.806$	$R^2 = 0.9217$
	12	$y = 21.443x + 32.53$	$R^2 = 0.8941$	$y = -3.2339x^2 + 44.924x + 15.658$	$R^2 = 0.9628$
Walnut	0	$y = 9.9831x + 18.288$	$R^2 = 0.9641$	$y = -0.1294x^2 + 10.634x + 17.955$	$R^2 = 0.9644$
	6	$y = 7.3559x + 13.949$	$R^2 = 0.8666$	$y = -1.8781x^2 + 16.81x + 9.1106$	$R^2 = 0.9699$
	12	$y = 5.7627x + 11.034$	$R^2 = 0.8416$	$y = -1.2186x^2 + 11.897x + 7.8945$	$R^2 = 0.9105$
Soybean	0	$y = 310.87x - 184.47$	$R^2 = 0.8129$	$y = 49.066x^2 - 176.46x + 302.03$	$R^2 = 0.9395$
	6	$y = 233.14x - 151.17$	$R^2 = 0.7823$	$y = 39.67x^2 - 160.88x + 242.17$	$R^2 = 0.9239$
	12	$y = 136.86x - 26.195$	$R^2 = 0.8596$	$y = 15.968x^2 - 21.743x + 132.13$	$R^2 = 0.9327$
Red pepper	0	$y = 721.29x + 581.34$	$R^2 = 0.9709$	$y = -46.332x^2 + 1186.1x + 181.54$	$R^2 = 0.9979$
	6	$y = 541.32x + 401.21$	$R^2 = 0.9788$	$y = -28.531x^2 + 827.55x + 155.01$	$R^2 = 0.997$
	12	$y = 416.03x + 365.87$	$R^2 = 0.9729$	$y = -23.524x^2 + 652.03x + 162.88$	$R^2 = 0.9938$
Wheat	0	$y = 979.01x + 931.38$	$R^2 = 0.9666$	$y = -58.762x^2 + 1577.9x + 242.33$	$R^2 = 0.9965$
	6	$y = 712.67x + 818.65$	$R^2 = 0.9401$	$y = -58.248x^2 + 1306.3x + 135.62$	$R^2 = 0.9941$
	12	$y = 527.44x + 666.74$	$R^2 = 0.9191$	$y = -53.055x^2 + 1068.1x + 44.611$	$R^2 = 0.999$
Sesame	0	$y = 864.03x + 270.42$	$R^2 = 0.9231$	$y = -165.25x^2 + 1695.9x - 155.31$	$R^2 = 0.9849$
	6	$y = 650.49x + 116.64$	$R^2 = 0.8331$	$y = -158.42x^2 + 1448x - 291.5$	$R^2 = 0.9235$
	12	$y = 451.88x + 85.017$	$R^2 = 0.9235$	$y = -75.619x^2 + 832.54x - 109.8$	$R^2 = 0.9708$
Complex seasoning	0	$y = 63.516x + 158.19$	$R^2 = 0.8325$	$y = -6.9952x^2 + 133.69x + 97.824$	$R^2 = 0.9004$
	6	$y = 49.323x + 96.21$	$R^2 = 0.8834$	$y = -5.506x^2 + 104.56x + 48.698$	$R^2 = 0.9575$
	12	$y = 46.71x + 66.911$	$R^2 = 0.9296$	$y = -4.2451x^2 + 89.297x + 30.28$	$R^2 = 0.9812$

¹⁾X: irradiation dose(kGy), y: TL intensity(a.u.)

감마선 조사된 농식품 7종에서 광물질을 분리하여 0.3~0.5 mg을 TL 측정된 결과 조사선량에 따라 TL ratio가 유의적으로 증가하였다. 결정계수(R²)는 당근 0.8378~0.8701, 호두 0.9438~0.9810, 대두 0.9139~0.9751, 고춧가루 0.7902~0.8372, 밀 0.9734~0.9808, 참깨 0.9251~0.9894, 복합조미식품 0.7844~0.8896으로 나타났다(Table 64).

Table. 64. Correlation coefficients(R²) between irradiation dose and TL ratio in gamma-irradiated agricultural products during storage

Sample	Storage (month)	Regression expressions and coefficients			
		Linear		Polynomial	
		Mathematical fit	Coefficients	Mathematical fit	Coefficients
Carrot	0	$y = 0.1276x + 0.1813$ ¹⁾	R ² = 0.8378	$y = -0.0305x^2 + 0.3493x + 0.0221$	R ² = 0.9995
	6	$y = 0.1045x + 0.1162$	R ² = 0.8466	$y = -0.0239x^2 + 0.2778x - 0.0083$	R ² = 0.9959
	12	$y = 0.0947x + 0.0892$	R ² = 0.8701	$y = -0.0196x^2 + 0.2371x - 0.0131$	R ² = 0.9960
Walnut	0	$y = 0.069x + 0.0529$	R ² = 0.9438	$y = -0.0095x^2 + 0.117x + 0.0283$	R ² = 0.9767
	6	$y = 0.0984x + 0.048$	R ² = 0.9898	$y = -0.0044x^2 + 0.1206x + 0.0366$	R ² = 0.9935
	12	$y = 0.1446x + 0.0785$	R ² = 0.981	$y = -0.0062x^2 + 0.1758x + 0.0626$	R ² = 0.9842
Soybean	0	$y = 0.1918x + 0.0841$	R ² = 0.9751	$y = -0.0082x^2 + 0.2729x + 0.0032$	R ² = 0.9862
	6	$y = 0.2735x + 0.073$	R ² = 0.9139	$y = 0.0041x^2 + 0.2332x + 0.1132$	R ² = 0.9151
	12	$y = 0.3334x + 0.0598$	R ² = 0.9591	$y = 0.0008x^2 + 0.3258x + 0.0674$	R ² = 0.9591
Red pepper	0	$y = 0.0604x + 0.119$	R ² = 0.7902	$y = -0.0131x^2 + 0.1551x + 0.0509$	R ² = 0.9148
	6	$y = 0.0809x + 0.1481$	R ² = 0.7984	$y = -0.0209x^2 + 0.2324x + 0.0393$	R ² = 0.9777
	12	$y = 0.1148x + 0.194$	R ² = 0.8372	$y = -0.0194x^2 + 0.2555x + 0.0929$	R ² = 0.9177
Wheat	0	$y = 0.3081x - 0.0952$	R ² = 0.9734	$y = 0.0157x^2 + 0.1477x + 0.0894$	R ² = 0.9953
	6	$y = 0.3982x - 0.1$	R ² = 0.9808	$y = 0.0108x^2 + 0.2881x + 0.0267$	R ² = 0.987
	12	$y = 0.5196x - 0.0952$	R ² = 0.9743	$y = 0.0007x^2 + 0.5123x - 0.0867$	R ² = 0.9743
Sesame	0	$y = 0.5074x + 0.1949$	R ² = 0.9251	$y = -0.1107x^2 + 1.1377x - 0.01$	R ² = 0.9998
	6	$y = 0.5802x + 0.2753$	R ² = 0.9373	$y = -0.0643x^2 + 1.1915x + 0.0442$	R ² = 0.9993
	12	$y = 0.8679x + 0.2098$	R ² = 0.9894	$y = -0.1014x^2 + 1.0178x - 0.0664$	R ² = 0.9927
Complex seasoning	0	$y = 0.3583x + 0.7686$	R ² = 0.8801	$y = -0.0375x^2 + 0.7347x + 0.4448$	R ² = 0.945
	6	$y = 0.1735x + 0.3608$	R ² = 0.8896	$y = -0.0125x^2 + 0.2986x + 0.2532$	R ² = 0.9205
	12	$y = 0.3857x + 1.1693$	R ² = 0.7844	$y = -0.0462x^2 + 0.8489x + 0.7709$	R ² = 0.8600

¹⁾X: irradiation dose(kGy), y: TL ratio

(나) 저장기간에 따른 TL 분석특성

방사선 조사된 농식품 7종에서 광물질을 분리하여 0.3~0.5 mg을 TL 측정한 결과 저장기간에 따라 TL intensity가 유의적으로 감소하였다. 감마선 조사시료의 결정계수(R²)는 당근 0.7093~0.8941, 호두 0.8416~0.9641, 대두 0.9152~0.9929, 고춧가루 0.9709~0.9788, 밀 0.9191~0.9666, 참깨 0.8331~0.9235, 복합조미식품 0.8325~0.9296으로 나타났고, 전자선 조사시료의 결정계수는 당근 0.7093~0.8941, 호두 0.8416~9641, 대두 0.9152~0.9929, 고춧가루 0.9709~0.9788, 밀 0.9191~0.9666, 참깨 0.8331~0.9235, 복합조미식품 0.8325~0.9296으로 나타났다 (Table 65).

Table. 65. Correlation coefficients(R²) between storage period and TL intensity in irradiated agricultural products at different doses

Sample	Dose (kGy)	Gamma ray	
		Mathematical fit	Coefficients
Carrot	1	$y = -5.0833x + 139.5^{1)}$	R ² = 0.9802
	3	$y = -4.8333x + 174.33$	R ² = 0.9372
	7	$y = -6.8333x + 246.33$	R ² = 0.8818
Walnut	1	$y = -0.8333x + 33.667$	R ² = 0.9868
	3	$y = -1.3333x + 46$	R ² = 0.9552
	5	$y = -2.5833x + 66.833$	R ² = 0.9446
Soybean	1	$y = -14x + 359$	R ² = 0.9592
	3	$y = -16.667x + 576.67$	R ² = 0.9690
	5	$y = -38.417x + 974.5$	R ² = 0.9152
	10	$y = -169.58x + 3681.5$	R ² = 0.9929
Red pepper	1	$y = -44.583x + 1487.2$	R ² = 0.9316
	5	$y = -176.42x + 4776.8$	R ² = 0.9728
	10	$y = -256.58x + 7327.8$	R ² = 0.9879
Wheat	1	$y = -83.5x + 2054.3$	R ² = 0.9437
	3	$y = -131.75x + 4381.5$	R ² = 0.9223
	7	$y = -214.58x + 6536.8$	R ² = 0.9551
	10	$y = -394.75x + 10028$	R ² = 0.9921
Sesame	1	$y = -53.417x + 953.83$	R ² = 0.7664
	3	$y = -149.67x + 3740$	R ² = 0.9756
	5	$y = -167.75x + 4046.2$	R ² = 0.9801
Complex seasoning	1	$y = -20.333x + 721$	R ² = 0.8881
	5	$y = -15.583x + 529.83$	R ² = 0.9438
	10	$y = -16.917x + 344.5$	R ² = 0.9423

¹⁾X: storage period, y: TL intensity (a.u.)

방사선 조사된 농식품 7종에서 광물질을 분리하여 0.3~0.5 mg을 TL 측정한 결과 저장기간에 따라 TL ratio가 유의적으로 감소하였다. 감마선 조사시료의 결정계수(R^2)는 당근 0.8997~0.9737, 호두 0.8045~0.9767, 대두 0.8618~0.9621, 고춧가루 0.8599~0.9714, 밀 0.9227~0.9935, 참깨 0.9099~0.9994, 복합조미식품 0.8325~0.9997으로 나타났다(Table 66).

Table. 66. Correlation coefficients(R^2) between storage period and TL ratio in irradiated agricultural products

Sample	Dose (kGy)	Gamma ray	
		Mathematical fit	Coefficients
Carrot	1	$y = -0.0148x + 0.3375^{1)}$	$R^2 = 0.8997$
	3	$y = -0.0211x + 0.7763$	$R^2 = 0.9737$
	7	$y = -0.024x + 0.951$	$R^2 = 0.9389$
Walnut	1	$y = -0.0098x + 0.2683$	$R^2 = 0.8045$
	3	$y = -0.0189x + 0.4847$	$R^2 = 0.9551$
	5	$y = -0.0347x + 0.7787$	$R^2 = 0.9767$
Soybean	1	$y = -0.1319x + 3.6322$	$R^2 = 0.9609$
	3	$y = -0.005x + 0.2625$	$R^2 = 0.9621$
	5	$y = -0.0481x + 1.5186$	$R^2 = 0.9015$
	10	$y = -0.0522x + 1.9595$	$R^2 = 0.8618$
Red pepper	1	$y = -0.0171x + 0.4587$	$R^2 = 0.8599$
	5	$y = -0.021x + 0.6208$	$R^2 = 0.9714$
	10	$y = -0.0366x + 0.9179$	$R^2 = 0.9621$
Wheat	1	$y = -0.1588x + 5.0076$	$R^2 = 0.9935$
	3	$y = -0.0087x + 0.5037$	$R^2 = 0.936$
	7	$y = -0.0258x + 0.9161$	$R^2 = 0.9227$
	10	$y = -0.1411x + 2.8557$	$R^2 = 0.9918$
Sesame	1	$y = -0.0432x + 1.242$	$R^2 = 0.9994$
	3	$y = -0.0695x + 2.9442$	$R^2 = 0.9565$
	5	$y = -0.1622x + 4.2313$	$R^2 = 0.9099$
Complex seasoning	1	$y = -0.1428x + 2.5631$	$R^2 = 0.9997$
	5	$y = -0.1818x + 3.6926$	$R^2 = 0.9161$
	10	$y = -0.2254x + 4.9603$	$R^2 = 0.9151$

¹⁾X: storage period, y: TL ratio

(3) ESR 분석특성

방사선 조사 시 식품모체에 갇힌 radical의 ESR signal intensity는 방사선 조사식품의 판별에 있어서 저장수명과 밀접한 관계가 있다. 농식품 7종에서 radiation-induced radical이 발견된 4종의 시료를 선별하여 계획된 조사선량 중 가장 높은 선량으로 조사한 시료를 저장하면서 signal intensity와 저장기간과의 상관성을 분석하였다. 저장기간에 따라 radiation-induced radical의 농도는 감소하였으며, 결정계수는 당근 0.9524, 대두 0.9734, 고춧가루 0.9456, 복합조미식품 0.9575로 나타났다(Table 67).

Table. 67. Correlation coefficients(R^2) between storage period and ESR intensity in gamma-irradiated agricultural products at different doses

Sample	Dose (kGy)	Regression expressions and coefficients			
		Linear		Polynomial	
		Mathematical fit	Coefficients	Mathematical fit	Coefficients
Carrot	7	$y = -0.2651x + 88.097^{1)}$	$R^2 = 0.9524$	$y = 0.0005x^2 - 0.3932x + 92.326$	$R^2 = 0.9705$
Soybean	10	$y = -0.2482x + 84.905$	$R^2 = 0.9734$	$y = 0.0004x^2 - 0.3292x + 87.099$	$R^2 = 0.9809$
Red pepper	10	$y = -0.207x + 87.376$	$R^2 = 0.9456$	$y = 0.0006x^2 - 0.3798x + 93.804$	$R^2 = 0.9968$
Complex seasoning	10	$y = -0.1759x + 92.209$	$R^2 = 0.9575$	$y = 0.0003x^2 - 0.2841x + 97.832$	$R^2 = 0.9861$

¹⁾X: storage period, y: ESR intensity (a.u.)

다. 흡수선량 예측 실증시험

설정된 7종의 농식품 예측모델에 대해 적용가능성을 확인하기 위하여 대상 시료에 임의의 선량과 임의의 저장기간을 조건으로 설정하여 분석하였다.

(1) PSL 분석특성

앞서 분석된 농산물의 저장 및 선량에 따른 PSL calibration 결과를 바탕으로 감마선 조사된 대두, 밀, 복합조미식품의 흡수선량을 예측코자 하였다(Table 68). 4 kGy 조사된 대두를 74일 저장 후 측정된 결과, 45997 PCs 값을 나타내었으며, 이 값을 calibration 식을 통해 예측한 결과 linear 3.77, polynomial 2.9-3.0 kGy로 나타났다. 그 외 3 kGy 조사시료는 linear 2.05, polynomial 1.7-1.8 kGy로 나타났으며, 1 kGy 조사시료는 linear 0.75, polynomial 0.8-0.9 kGy로 예측되었다. 감마선 조사된 밀의 흡수선량 예측 결과, 5 kGy 조사구에서 linear 2.86, polynomial 2.4-2.5 kGy로 나타나 오차가 크게 나타났으나, 7 kGy와 2 kGy는 각각 6.3-7.02 kGy, 1.3-1.4

kGy로 나타났다. 복합조미식품은 저장 상태에 따라 편차가 매우 크게 나타났으며 실제 조사된 선량에 비해 예측선량값이 크게 나타났다.

Table 68. Estimation of the original dose in agricultural products using PSL calibration fits

Sample	PSL counts	Actual condition		Estimated dose (kGy)	
		Dose (kGy)	Storage (day)	Linear	Polynomial
Soybean	45997±5972 ¹⁾	4	74	3.77	2.9-3.0
	28806±2278	3	250	2.05	1.7-1.8
	15808±8823	1	166	0.75	0.8-0.9
Wheat	17708±1823	5	74	2.86	2.4-2.5
	33882±11257	7	250	7.02	6.3-6.4
	12041±3396	2	166	1.40	1.3-1.4
Complex seasonings	5535652±4444199	4	74	5.84	5.9-6.0
	618177±4341	1	250	2.71	1.6-1.7
	6902319±3288797	5	166	7.28	9.5-9.6

¹⁾Means ± S.D. (n=3).

(2) TL 분석특성

앞서 분석된 농산물의 저장 및 선량에 따른 TL calibration 결과를 바탕으로 감마선 조사된 대두, 밀, 고춧가루, 복합조미식품의 흡수선량을 예측코자 하였다. 대두의 TL 분석결과, TL intensity 는 1 kGy 96.0 a.u, 3 kGy 1274.5 a.u, 4 kGy 948.5 a.u 으로 나타났으며, 이를 예측모델을 이용하여 선량을 구한 결과 linear 0.90, 3.64, 4.69 kGy으로 나타났다(Table 69). 감마선 조사된 밀은 1 kGy 조사구가 예측된 값과 실제 선량의 오차가 크게 나타났는데, 이는 저장조건(조도, 광도)등이 고르지 않은 실험적 오차에 기인한 것으로 판단되었다. 고춧가루의 흡수선량 예측 결과, 4 kGy 조사구는 linear 8.59, polynomial 8.1-8.2 kGy로 나타났으나, 1 kGy와 5 kGy 조사구의 경우 linear 0.47, 5.33 kGy로 나타나 실제선량에 가까운 수치를 보여주었다. 복합조미식품의 예측선량은 고선량(7, 9 kGy)으로 조사된 경우 실제 선량과 큰 차이를 보였으며, 저선량(3 kGy)으로 조사된 경우 아주 흡사한 예측값(linear 3.39, polynomial 2.3-2.4 kGy)으로 나타났다. Linear model과 polynomial model 간의 예측값을 비교하면, 2 kGy이하의 저선량일 경우 polynomial 모델의 정확도가 더 높았고 조사선량이 4 kGy이상이면 linear model의 정확도가 더 높은 것으로 판단되었다.

Table 69. Estimation of the original dose measuring in agricultural products using TL intensity calibration fits

Sample	TL intensity (a.u.)	Actual condition		Estimated dose (kGy)	
		Dose (kGy)	Storage (day)	Linear	Polynomial
Soybean	1274.5±71.4 ¹⁾	4	74	4.69	6.5-6.6
	948.5±34.6	3	250	3.64	5.8-5.9
	96.0±14.1	1	166	0.90	- ²⁾
Wheat	3847.5±398.1	5	74	2.98	2.5-2.6
	5122.5±570.6	7	250	4.28	3.6-3.7
	2222.0±673.2	2	166	1.32	1.3-1.4
Red pepper	6775.5±1523.8	4	74	8.59	8.1-8.2
	921.0±294.2	1	250	0.47	0.6-0.7
	4426.0±462.4	5	166	5.33	4.3-4.4
Complex seasonings	296±63.6	7	74	2.17	1.6-1.7
	1104.5±72.8	9	250	14.90	-
	373.5±53.0	3	166	3.39	2.3-2.4

¹⁾Means ± S.D. (n=2).

²⁾not available

대두의 광물질을 TL 분석하여 얻은 TL ratio 값을 이용하여 예측선량을 구한 결과 4 kGy 조사구는 linear 5.02 kGy, polynomial 4.4-4.5 kGy로 나타났으며, 3 kGy 조사구는 linear 3.46 kGy, polynomial 2.9-3 kGy, 1 kGy 조사구는 linear 0.73 kGy, polynomial 0.8-0.9 kGy로 나타나 실제선량과 유사한 값으로 나타났다. 밀의 TL ratio 분석결과, 5 kGy 조사구는 linear 3.09 kGy, polynomial 3.7-3.8 kGy로 나타났으며, 7 kGy 조사구는 linear 9.74, polynomial 9.6-9.7 kGy, 2 kGy 조사구는 linear 3.73 kGy, polynomial 4.4-4.5 kGy로 나타났다. 고춧가루의 TL ratio 분석결과, 4 kGy 조사구는 linear 7.40 kGy, 1 kGy 조사구는 linear 2.72, polynomial 1.7-1.8 kGy, 5 kGy 조사구는 linear 5.21 kGy, polynomial 3.5-3.6 kGy로 나타났다. 복합조미식품의 TL ratio 분석결과, 7 kGy 조사구는 linear 5.02 kGy, polynomial 3.5-3.6 kGy로 나타났으며, 9 kGy 조사구는 linear 8.51, polynomial 7.3-7.4 kGy, 3 kGy 조사구는 linear 4.65 kGy, polynomial 3.2-3.3 kGy로 나타났다. TL ratio 예측모델 역시 3 kGy이상의 저선량일 경우 polynomial model의 정확도가 더 높았으며, 5 kGy이상일 경우 linear model의 정확도가 더 높게 나타났다. Kwon 등(23)은 라면수프에 대해 linear, quadratic, asymptotic mathematical fit으로 분석한 결과 실제선량과 다소 오차는 있지만, 정량적인 흡수선량이 가능하다고 하여 본 실험결과와 유사한 결과를 나타내었으며, D'Oca 등(24,25)은 TL ratio calibration을 통해 흡수선량의 예측이 가능하다고 보고한 바 있다.

Table 70. Estimation of the original dose measuring in agricultural products using TL ratio calibration fits

Sample	TL ratio	Actual condition		Estimated dose (kGy)	
		Dose (kGy)	Storage (day)	Linear	Polynomial
Soybean	1.046±0.140 ¹⁾	4	74	5.02	4.4-4.5
	0.748±0.051	3	250	3.46	2.9-3
	0.225±0.168	1	166	0.73	0.8-0.9
Wheat	0.857±0.140	5	74	3.09	3.7-3.8
	2.906±0.080	7	250	9.74	9.6-9.7
	1.054±0.085	2	166	3.73	4.4-4.5
Red pepper	0.566±0.077	4	74	7.40	²⁾
	0.283±0.102	1	250	2.72	1.7-1.8
	0.433±0.109	5	166	5.21	3.5-3.6
Complex seasonings	2.566±0.067	7	74	5.02	3.5-3.6
	3.817±0.994	9	250	8.51	7.3-7.4
	2.435±0.454	3	166	4.65	3.2-3.3

¹⁾Means ± S.D. (n=2).

²⁾not available

4. 농산가공원료의 원산지/품종에 따른 marker 무기질 및 ESR signal 특성 확인 및 D/B화

가. 인삼류

조사된 인삼의 판별특성을 알아보기 위하여 수삼과 백삼의 재배지역에 따른 판별특성과 재배연근에 따른 특성을 관찰하였다. 먼저 금산과 풍기, 김포, 강원등 각기 다른 지역에서 생산된 수삼과 피부백삼을 사용하여 PSL, TL 판별특성을 관찰하였으며, 금산, 풍기지역에서 생산된 4~6년근 수삼을 이용하여 재배기간에 따른 ESR 확인특성을 살펴보았다.

(1) 산지에 따른 인삼의 판별 marker 무기질 특성 확인

(가) PSL 분석특성

각기 생산지역이 다른 수삼 5종과 백삼 5종에 대하여 PSL 측정을 실시하였다. Table 71의

결과와 같이 수삼의 경우 비 조사시료는 1694~7095 PCs로 700~5000 사이의 중간값을 나타내었다. 조사된 시료는 91005~3304958 PCs로 5000 이상의 양의 값을 나타내어 조사 여부에 따른 PCs 값의 차이는 크게 났으나 비 조사시료에서 threshold value의 기준치를 넘어서서 판별에 어려움이 있었다. 백삼은 비 조사시료의 경우 307~335 PCs의 값으로 나타나 700 이하의 음의 값을 나타내었으며 조사시료는 9047~100294 PCs로 양의 값을 나타내어 조사시료와 비 조사시료의 차이가 분명하였다.

Table 71. Photo-stimulated luminescence measurement for irradiated fresh ginsengs at different producing area

Producing area	Irradiation dose (kGy)			
	0	1	3	7
Punggi	4029 ± 1398 (M)	91005 ± 3686 (M)	1003948 ± 23434 (M)	557332 ± 34384 (M)
Geumsan	1694 ± 1227 (M)	304958 ± 117349 (M)	594029 ± 98588 (M)	738401 ± 23783 (M)
Gimpo	7095 ± 3429 (+)	398402 ± 55661 (M)	1212465 ± 70932 (+)	3304958 ± 10838 (+)
Gangwon	3948 ± 1221 (M)	248396 ± 67224 (+)	475061 ± 54791 (+)	1004856 ± 47695 (+)

¹⁾Means ± S.D. (n=3).

²⁾Threshold value : $T_1=700$, $T_2=5000$, (-)< T_1 , T_1 <(M)< T_2 , (+)> T_2 .

이것은 수삼의 경우 지하에서 재배되며 이로 인해 토양광물질이 다량 함유하여 T_1 의 범위를 넘는 중간값이 나타난 것으로 보여지며, Yi등(22)은 참깨와 들깨를 whole 상태로 측정할 경우 PSL threshold value를 일반적으로 만족하지만, 광물질을 따로 분리하여 1~10 mg을 측정하였을 경우 비 조사시료에서도 중간값 이상의 PCs를 나타낸다고 하여 본 실험결과를 뒷받침 하였다.

Table 72. Photostimulated luminescence measurement for irradiated white ginsengs at different producing area

Priducing area	Irradiation dose (kGy)			
	0	1	3	7
Punggi	318 ± 98 (-)	22756 ± 2586 (M)	44129 ± 434 (M)	75048 ± 384 (M)
Geumsan	307 ± 17 (-)	50980 ± 1529 (M)	77392 ± 988 (M)	94037 ± 283 (M)
Gimpo	335 ± 9 (-)	33486 ± 3561 (M)	100294 ± 7092 (+)	77496 ± 10838 (+)
Gangwon	314 ± 21 (-)	9047 ± 3724 (+)	13744 ± 5479 (+)	68039 ± 7496 (+)

¹⁾Means ± S.D. (n=3).

²⁾Threshold value : $T_1=700$, $T_2=5000$, (-)< T_1 , T_1 <(M)< T_2 , (+)> T_2 .

(나) TL 분석특성

인삼류는 현재 국내에서 홍삼농축액을 포함하여 7 kGy까지 허가되어 있으며 본 실험에서 역시 1~7 kGy까지 조사하여 TL 판별특성을 확인하였다. 50 g의 수삼과 100 g의 백삼을 이용하여 0.2 mg의 mineral을 분리하였다. 수삼의 TL glow curve의 형태는 비조사 시료의 경우 250°C이후부터 계속 증가하였으며 intensity는 매우 낮았다(Fig. 34). 반면 조사시료의 경우 풍기산은 175~195°C, 금산산은 200~220°C, 강원산은 200~210°C, 김포산은 180~200°C 의 온도범위에서 가장 높은 peak를 나타내어 각기 다른 glow curve를 나타내었다. 백삼의 TL glow curve는 비조사시료의 경우 수삼과 마찬가지로 매우 낮은 강도로 특이한 glow curve가 나타나지 않았다(Fig. 35). 조사시료의 경우 풍기산은 195~200°C, 금산산은 195~220°C, 강원산은 185~200°C, 김포산은 195~200°C의 온도범위에서 가장 높은 peak를 나타내어 수삼과 백삼 생산지에 관계 없이 모두 조사시료와 비조사시료의 구분이 뚜렷하였다. Autio와 Pinnioja의 결과에 의하면 대부분 토양으로부터 유래된 mineral중 quartz에 대한 feldspar의 조성비가 높을수록 더욱 높은 peak를 나타낸다 하였으며 본 실험에서 나타난 온도범위와 intensity의 차이 역시 이에 기인한 것으로 판단되었다.

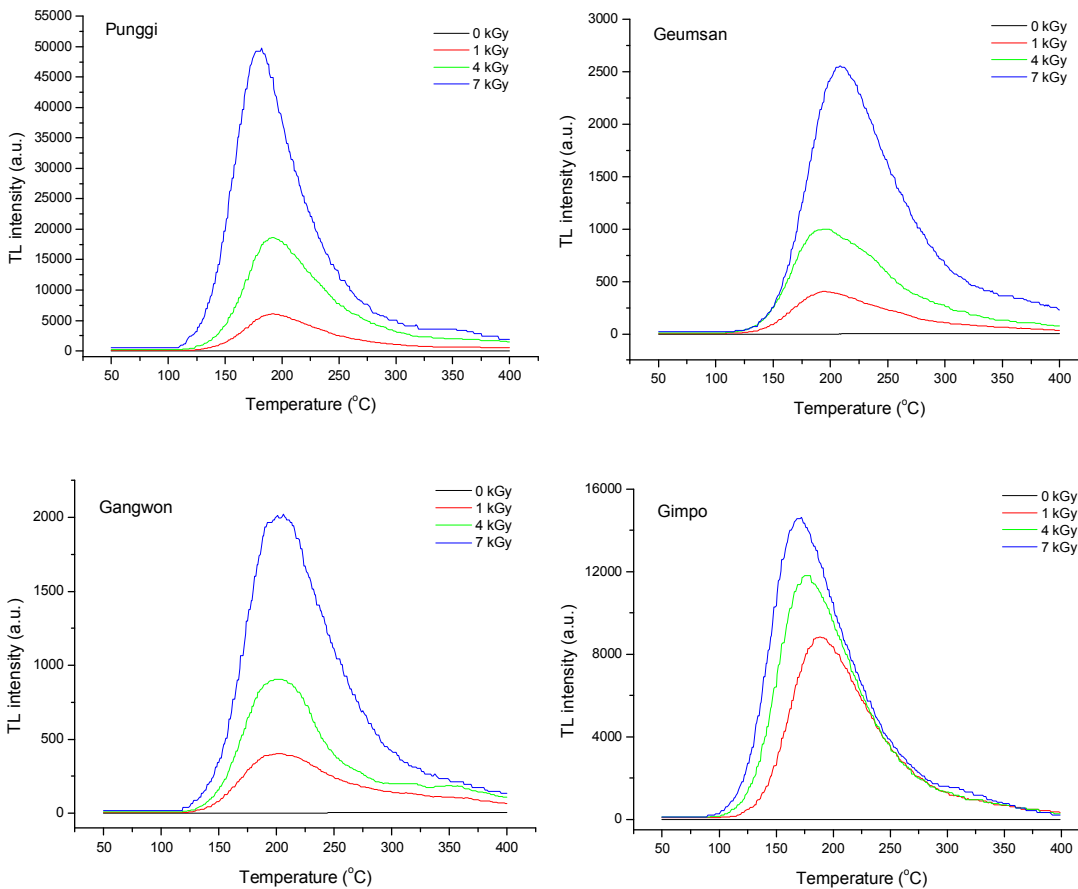


Fig. 34. Typical glow curves of minerals separated from gamma-irradiated fresh ginsengs.

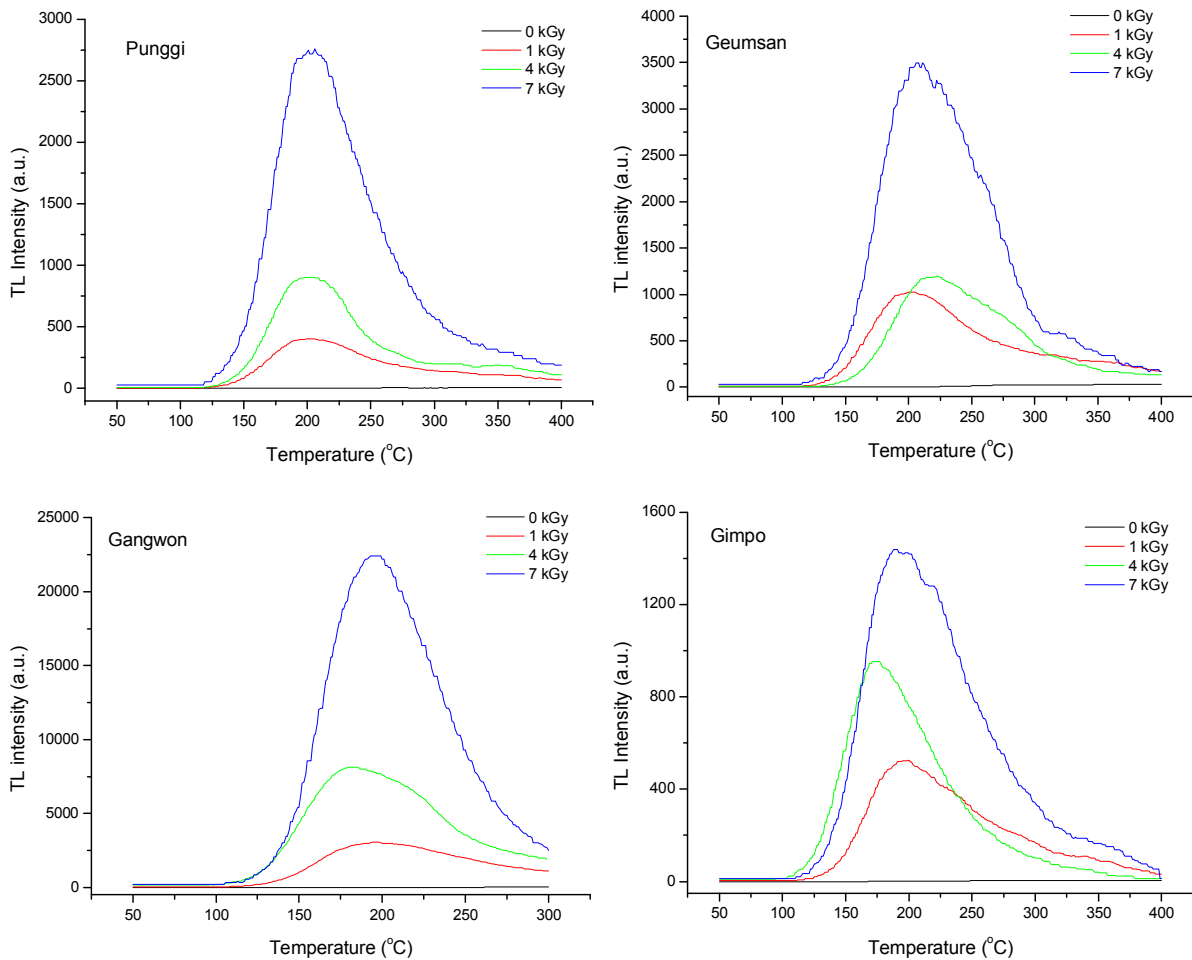


Fig. 35. Typical glow curves of minerals separated from gamma-irradiated white ginsengs.

TL intensity는 수삼은 풍기산, 백삼은 강원산이 가장 높은 intensity를 나타내었으며 TL glow curve와 조사선량과의 상관관계는 수삼의 경우 풍기산 $R^2=0.9670$, 금산산 $R^2=0.9741$, 김포산 $R^2=0.8019$, 강원산 $R^2=0.9620$ 으로 나타났으며, 백삼은 풍기산 $R^2=0.9276$, 금산산 $R^2=0.8962$, 김포산 $R^2=0.9527$, 강원산 $R^2=0.9583$ 의 상관성을 나타내었다(Table 73). 또한 TL ratio는 비조사시료에서 0.001~0.058의 범위로 0.1 이하의 값을 나타내었고, 조사시료는 0.125~4.354로서 0.1 이상의 값을 나타내었으며 그 결과는 Table 74와 같다.

Table 73. Determination coefficients (R^2) between irradiation dose and TL glow curve intensity in irradiated fresh ginsengs

Sample	Producing area	Regression expressions and coefficients	
		Mathematical fit ¹⁾	Coefficients
Fresh Ginseng	Punggi	$y = 7129x - 2259.5$	$R^2 = 0.9670$
	Geumsan	$y = 365.67x + 5.5$	$R^2 = 0.9741$
	Gimpo	$y = 1879x + 3440.5$	$R^2 = 0.8019$
	Gangwon	$y = 293x + 23.5$	$R^2 = 0.9620$
	Punggi	$y = 373.33x - 80$	$R^2 = 0.9276$
White Ginseng	Geumsan	$y = 437.33x + 178$	$R^2 = 0.8962$
	Gimpo	$y = 200x + 160$	$R^2 = 0.9527$
	Gangwon	$y = 3199x - 1944.5$	$R^2 = 0.9583$

¹⁾x: Irradiation dose (kGy), y: TL intensity (a.u.).

Table 74. TL ratio(TL₁/TL₂) of minerals separated from fresh ginsengs

Sample	Producing area	Irradiation dose (kGy)			
		0	1	4	7
Fresh ginseng	Punggi	0.001±0.000 ¹⁾	0.241±0.048	0.311±0.074	0.617±0.152
	Geumsan	0.026±0.583	0.814±0.354	1.469±0.873	4.354±1.008
	Gangwon	0.035±0.006	0.462±0.039	2.545±1.595	1.565±0.336
	Gimpo	0.011±0.005	0.028±0.004	0.422±0.039	0.608±0.125
	Punggi	0.005±0.001	0.256±0.056	0.336±0.162	0.415±0.137
White Ginseng	Geumsan	0.004±0.007	0.325±0.158	1.102±0.374	2.287±0.386
	Gangwon	0.013±0.007	0.125±0.057	0.333±0.096	0.549±0.155
	Gimpo	0.058±0.007	0.389±0.107	0.251±0.039	0.472±0.134

¹⁾Mean of ± standard deviation (n=3).

(2) 재배연근에 따른 백삼의 ESR signal 판별 특성 확인

풍기와 금산산 4, 5, 6년근의 피부백삼에 감마선 1~7 kGy로 조사한 후 분말화하여 ESR spectrum을 측정하였다. 그 결과 풍기산, 금산산 모두 비 조사시료에서는 특이한 signal이 나타나지 않았고 조사시료에서는 cellulose radical이 발견되었다. 일반적으로 인삼은 4~6년 사이에 재배하여 판매되는데, 이는 오랫동안 재배할수록 인삼의 생리활성성분인 saponin의 함량이 증가하기 때문이다. 재배년수가 증가할수록 인삼의 크기도 커지며 인삼을 구성하는 cellulose,

hemicellulose 및 lignin등의 함량도 연근에 따라 다르다고 알려지고 있다. 감마선 7 kGy 조사된 백삼분말의 연근에 따른 ESR spectrum을 Fig. 36에 나타내었다. 재배기간이 적을수록 ESR intensity 역시 감소하는 경향으로 나타났으며, cellulose peak의 intensity 역시 감소하였으나, cellulose radical의 확인은 가능하였다. 또한 선량과 연근의 변화에 따른 ESR intensity는 조사선량이 증가할수록 ESR intensity도 증가하였으며, 짧게 재배된 백삼일수록 ESR intensity는 감소하였다(Fig. 37).

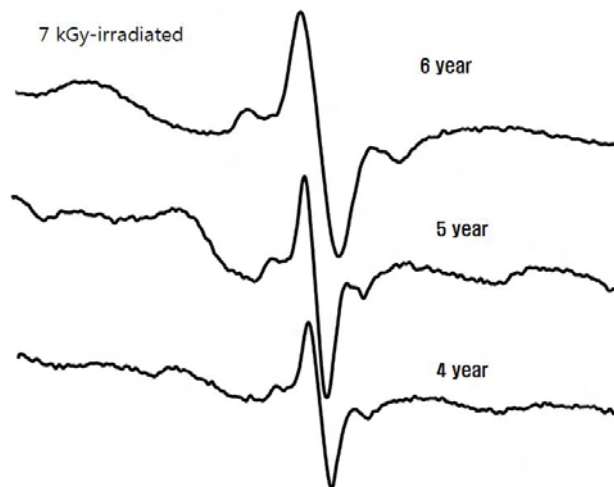


Fig. 36. Typical ESR spectra of 7 kGy-irradiated white ginsengs at different cultivated period.

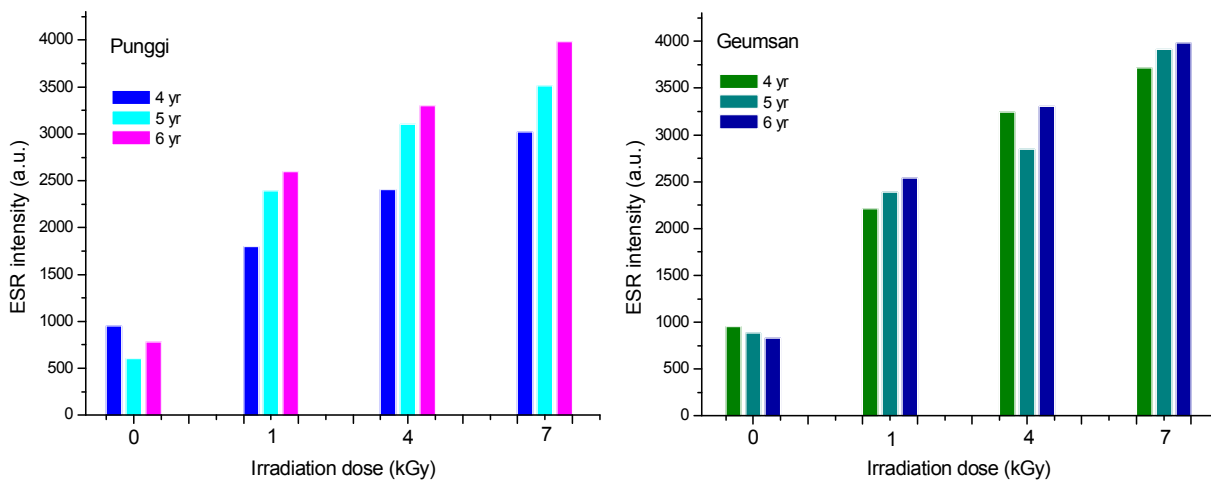


Fig. 37. ESR intensity of irradiated white ginsengs at different cultivated period.

나. 종실류

(1) PSL 분석특성

종실류의 PSL 측정 결과 참깨와 들깨의 비조사 시료에서는 274~366 범위의 PCs를 나타내어 국산과 중국산 모두 음의 값을 나타내었다. 그리고 1 kGy 이상의 조사시료에서는 모두 5000 이상의 PCs를 나타내어 조사처리한 시료로 판단할 수 있었다(Table 75). 이상과 같이 참깨와 들깨에 대한 PSL 측정결과에서 비조사시료와 1 kGy 이상 조사시료와의 판별은 가능하였고, 원산지에 따른 차이는 없었다. 한편 조사시료의 PCs는 조사 선량에 반드시 유의적으로 증가하는 것은 아니었으며, 이 같은 경향은 Sanderson 등의 보고와 일치하였다. 이는 측정 시료의 미네랄 함량과 조성의 차이에서 비롯되었다고 볼 수 있으며, 이와 관련하여 이등(26)은 시료 자체 보다는 분리된 미네랄을 측정시료로 사용할 때 시료의 함량과 조사선량에 따른 PCs의 변화가 보다 높은 상관성을 보였다고 보고 하였다.

Table 75. Photostimulated luminescence measurement for irradiated sesame seeds at different origins

Sample	Origin	Irradiation dose (kGy)			
		0	1	3	5
Sesame	Korea	274± 21 (-)	10263 ± 3525 (+)	18379 ± 4716 (+)	43648 ± 9367 (+)
	Chinese	366 ± 46 (-)	21447 ± 3836 (+)	45840 ± 8535 (+)	31255 ± 11351 (+)
Perilla	Korea	358 ± 31 (-)	6950 ± 1006 (+)	18467 ± 11458 (+)	16734 ± 9763 (+)
	Chinese	327 ± 55 (-)	13346 ± 4537 (+)	25371 ± 7047 (+)	57348 ± 10217 (+)

¹⁾Means ± S.D. (n=3).

²⁾Threshold value : $T_1=700$, $T_2=5000$, (-)< T_1 , $T_1<(M)<T_2$, (+)> T_2 .

(2) TL 분석특성

종실류는 현재 국내에서 조사처리가 허가되어 있는 품목은 아니지만 대량 수입되고 있는 종실류의 TL signal을 측정하기 위해 국산과 중국산 참깨(약 100 g)와 들깨(약 200 g)를 대상으로 약 0.2 mg의 광물질을 분리하여 TL 특성을 확인하고 조사여부를 확인하였다. 참깨와 들깨 모두 비조사 시료의 경우 자연방사선에 의해 약 300℃ 부근에서 최고 peak를 가지는 glow curve를 나타내었다. 그러나 1 kGy 이상의 조사시료는 150~250℃ 사이에서 최고 peak를 가지는 특유의 glow curve가 나타났다. 참깨의 경우 국산 190~210℃, 중국산 200~225℃에서 최고 peak가 나타났으며(Fig. 38), 들깨의 경우 국산 180~200℃, 중국산 200~245℃에서 높은 peak를 가지

는 조사 특유의 glow curve를 나타내었다(Fig. 39).

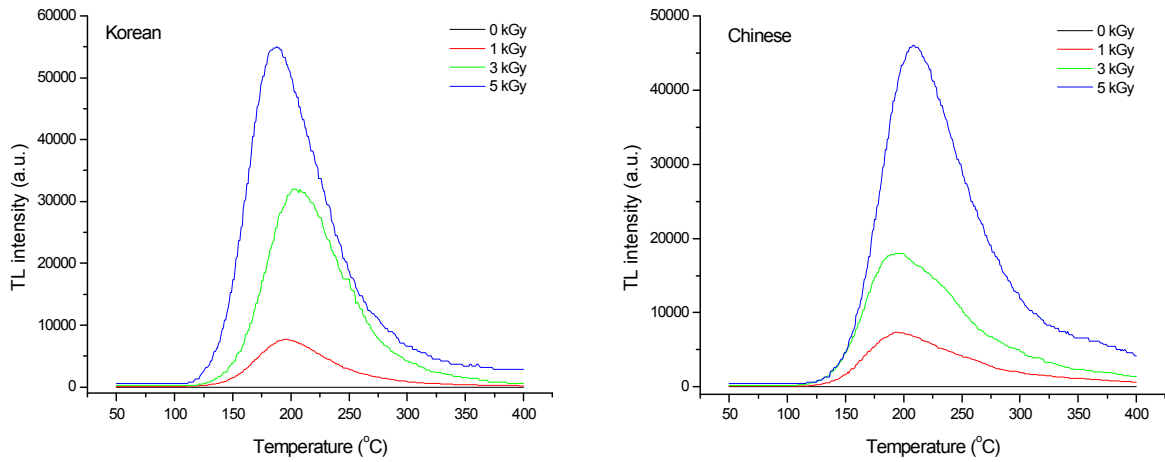


Fig. 38. Typical glow curves of minerals separated from irradiated sesame at different origins.

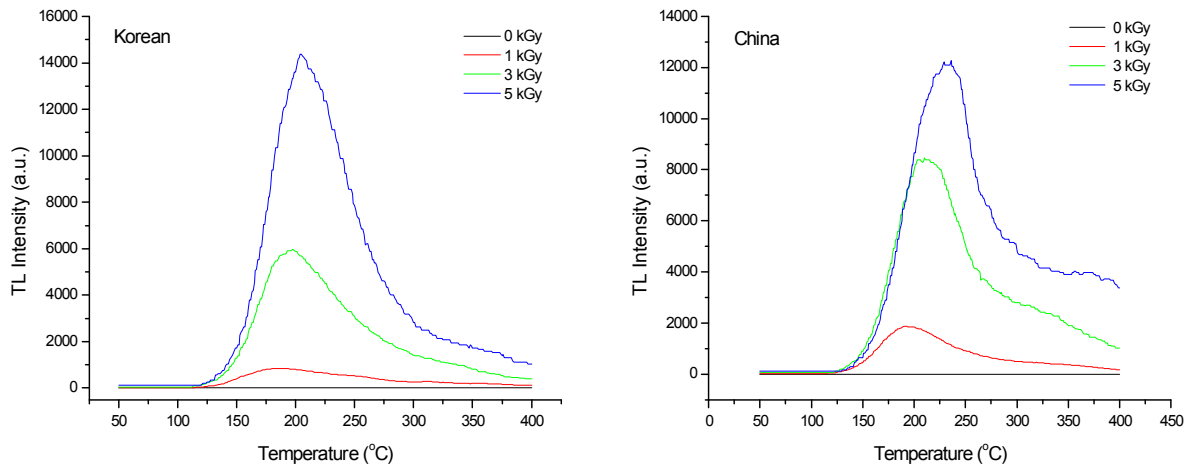


Fig. 39. Typical glow curves of minerals separated from irradiated perilla at different origins.

TL intensity는 참깨와 들깨 모두 중국산 시료가 높은 intensity를 나타내었으며 TL glow curve와 조사선량과의 상관관계는 참깨의 경우 한국산 $R^2=0.9992$, 중국산 $R^2=0.9480$ 으로 나타났으며, 들깨는 한국산 $R^2=0.9682$, 중국산 $R^2=0.9846$ 의 상관성을 나타내었다(Table 76). 또한 TL ratio는 비조사시료에서 0.029~0.051의 범위로 0.1 이하의 값을 나타내었고, 조사시료는 0.147~1.552로서 0.1 이상의 값을 나타내었으며 그 결과는 Table 77과 같다.

Table 76. Determination coefficients (R^2) between irradiation dose and TL glow curve intensity in irradiated sesame seeds

Sample	Origins	Regression expressions and coefficients	
		Mathematical fit ¹⁾	Coefficients
Sesame	Korea	$y = 8049x + 230.5$	$R^2 = 0.9992$
	China	$y = 6532.3x - 219.5$	$R^2 = 0.9480$
Perilla	Korea	$y = 2132.3x - 894.5$	$R^2 = 0.9682$
	China	$y = 1899x + 305.$	$R^2 = 0.9846$

¹⁾x: Irradiation dose (kGy), y: TL intensity (a.u.).

Table 77. TL ratio of minerals separated from sesame seeds

Sample	Origins	Irradiation dose (kGy)			
		0	1	3	5
Sesame	Korea	$0.029 \pm 0.007^{1)}$	0.371 ± 0.175	1.391 ± 0.539	1.552 ± 0.543
	China	0.043 ± 0.031	0.147 ± 0.649	0.248 ± 0.857	0.446 ± 0.136
Perilla	Korea	0.051 ± 0.006	0.153 ± 0.091	0.345 ± 0.151	0.452 ± 0.158
	China	0.028 ± 0.011	0.842 ± 0.334	0.422 ± 0.135	0.508 ± 0.241

¹⁾Mean of \pm standard deviation (n=3).

다. 두류(강낭콩, 완두)

(1) PSL 분석특성

강낭콩과 완두의 원산지(한국, 중국)에 따른 PSL 측정결과를 Table 78에 나타내었다. PSL 측정결과 비 조사시료에서는 309~388 PCs로 음의 값을 나타내었으며, 조사시료에서는 8842~69543 PCs의 범위로 5000 이상의 값을 나타내었다. 본 실험에서 최저선량인 1 kGy 조사 시료에서 역시 8842~18262 PCs로 조사여부 판별이 가능하였으며 조사선량에 따라 계측되는 광자의 수는 선형적으로 증가하였다. 국산과 중국산을 비교하였을 때 중국산의 PCs가 국산보다 더 높게 계측되었는데 이는 중국산 두류가 유통과정을 더 많이 거치면서 이물질, 먼지등의 광물질을 더 많이 가지기 때문으로 사료된다.

Table 78. Photostimulated luminescence measurement for irradiated legumes at different origins

Sample	Origin	Irradiation dose (kGy)			
		0	1	3	5
Kidney bean	Korea	388 ± 22 (-)	11464 ± 1839 (+)	36489 ± 5583 (+)	69543 ± 5286 (+)
	Chinese	309 ± 17 (-)	18262 ± 4531 (+)	27942 ± 2316 (+)	55367 ± 8456 (+)
Pea	Korea	324 ± 64 (-)	8842 ± 1368 (+)	9474 ± 4462 (+)	10232 ± 3763 (+)
	Chinese	325 ± 21 (-)	10655 ± 2825 (+)	33682 ± 10054 (+)	43285 ± 6217 (+)

¹⁾Means ± S.D. (n=3).

²⁾Threshold value : $T_1=700$, $T_2=5000$, (-)< T_1 , $T_1<(M)<T_2$, (+)> T_2 .

(2) TL 분석특성

두류는 현재 국내에서 5 kGy까지 허가되어 있으며 본 실험에서는 1~5 kGy까지 조사하여 TL 측정하였다. 두류의 TL signal을 측정하기 위해 국산과 중국산 강낭콩(약 500 g)와 완두콩(약 500 g)를 대상으로 광물질을 분리하였으며, 사용된 시료의 양은 원산지에 따른 차이가 거의 없었다. 추출된 광물질을 사용하여 TL을 측정한 결과 모든 시료에서 조사 여부에 따른 peak의 온도범위와 peak intensity의 차이는 분명하였다. 즉, Fig. 40, 41과 같이 본 연구에서 설정한 최저 선량인 1 kGy 이상의 조사시료에서 조사 시료 특유의 peak가 200℃ 전후를 기준으로 강낭콩 국산 195~200℃, 강낭콩 중국산 200~220℃, 완두콩 국산 175~205℃, 완두콩 중국산 195~205℃의 온도범위로 나타났고, 조사선량의 증가에 따라서 signal intensity가 급격히 증가하였다. 그러나 비 조사시료의 경우에는 280℃ 전후에서 매우 낮은 peak가 나타났다. 또한 본 실험에서 정한 최저 선량인 1 kGy 시료의 signal intensity가 비 조사시료에서 나타나는 signal intensity보다 최저 50배 이상을 나타내어 비 조사 시료와 조사시료의 구별이 명확하였다. TL intensity는 강낭콩과 완두콩 모두 중국산 시료가 높은 intensity를 나타내었으며 TL glow curve와 조사선량과의 상관관계는 강낭콩의 경우 한국산 $R^2=0.9390$, 중국산 $R^2=0.9081$ 으로 나타났으며, 완두콩은 한국산 $R^2=0.9952$, 중국산 $R^2=0.9989$ 의 상관성을 나타내었다(Table 79). 또한 TL ratio는 비 조사시료에서 0.029~0.051의 범위로 0.1 이하의 값을 나타내었고, 조사시료는 0.147~1.552로서 0.1 이상의 값을 나타내었으며 그 결과는 Table 80과 같다.

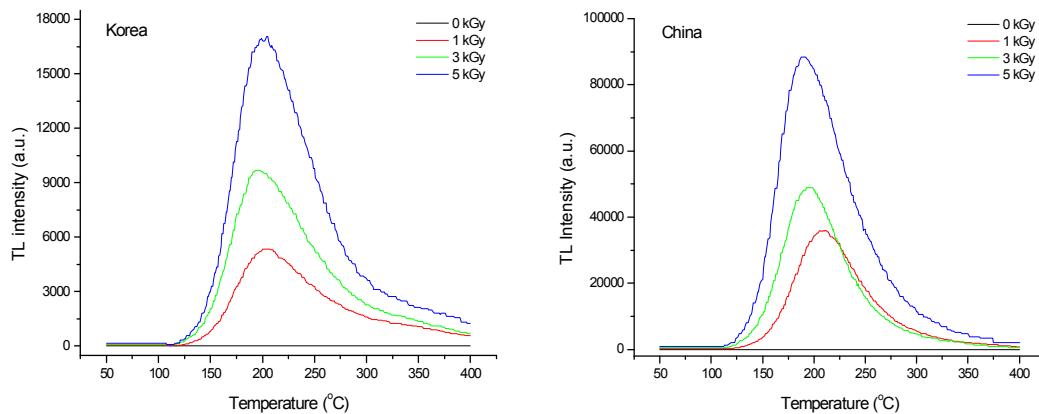


Fig. 40. Typical glow curves of minerals separated from irradiated kidney bean at different origins.

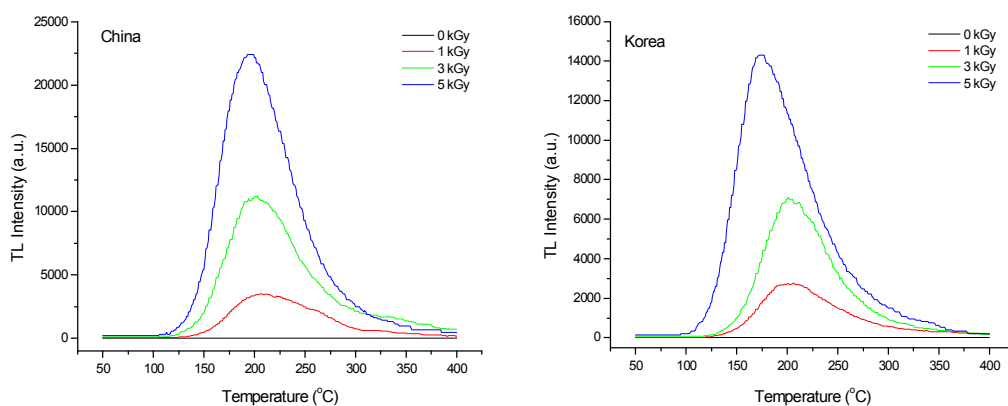


Fig. 41. Typical glow curves of minerals separated from irradiated pea at different origins.

Table 79. Determination coefficients (R^2) between irradiation dose and TL glow curve intensity in irradiated legumes at different origins

Sample	Origins	Regression expressions and coefficients	
		Mathematical fit ¹⁾	Coefficients
Kidney bean	Korea	$y = 2165.7x + 1505.5$	$R^2 = 0.9390$
	China	$y = 11432x + 10956$	$R^2 = 0.9081$
Pea	Korea	$y = 1995.7x + 215.5$	$R^2 = 0.9952$
	China	$y = 2962.3x + 65.5$	$R^2 = 0.9989$

¹⁾x: Irradiation dose (kGy), y: TL intensity (a.u.).

Table 80. TL ratio of minerals separated from legumes at different origins

Sample	Origins	Irradiation dose (kGy)			
		0	1	3	5
Kidney bean	Korea	0.054±0.024 ¹⁾	0.141±0.066	0.491±0.217	1.152±0.336
	China	0.038±0.011	0.457±0.185	0.548±0.185	1.446±0.537
Pea	Korea	0.044±0.016	0.162±0.091	0.345±0.151	0.452±0.139
	China	0.008±0.001	0.384±0.178	0.422±0.167	0.508±0.174

¹⁾Mean of ± standard deviation (n=3).

(3) ESR 분석특성

두류의 경우 껍질을 벗겨 알맹이는 제거한 후 껍질을 사용하였고, 국산과 중국산 강낭콩과 완두를 microwave power 0.4 mW의 조건에서 측정하였다. 그 결과 비 조사시료에서는 single line의 ESR signal을 보여 주었으나, 조사시료에서는 두 시료 모두 cellulose radical유래의 triplet line의 signal이 약 6 mT 간격으로 관찰되었으며 원산지에 따른 차이는 나타나지 않았다(Fig. 42,43).

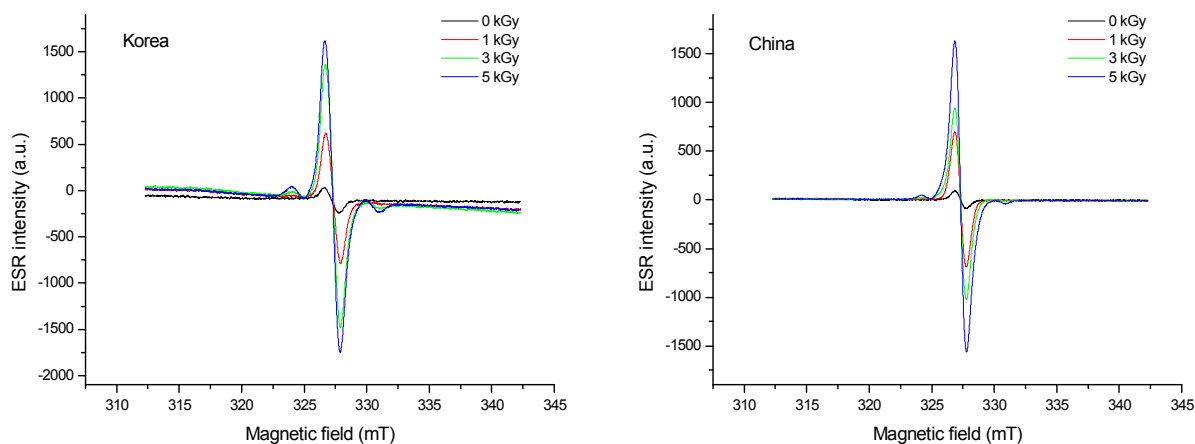


Fig. 42. Typical ESR spectra of irradiated kidney beans at different origins.

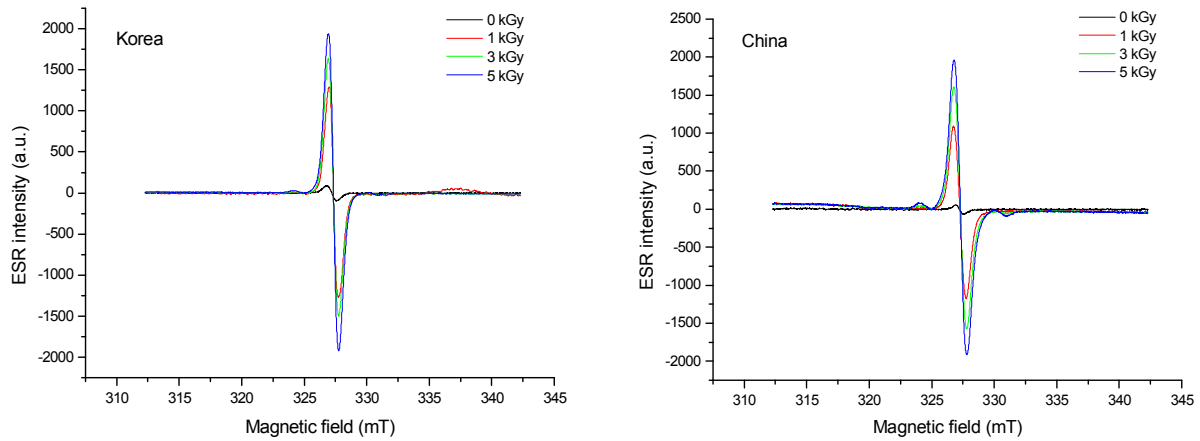


Fig. 43. Typical ESR spectra of irradiated pea at different origins.

라. 과채류

(1) PSL 분석특성

키위(칠레, 뉴질랜드)와 당근(한국, 중국, 폴란드)의 원산지에 따른 PSL 측정결과를 Table 81,82에 나타내었다. PSL 측정결과 키위는 비조사시료에서는 269~335 PCs로 음의 값을 나타내었으며, 조사시료에서는 7943~68294 PCs의 범위로 5000 이상의 값을 나타내었다. 본 실험에서 최저선량인 1 kGy 조사시료에서 역시 7943~14839 PCs로 조사여부 판별이 가능하였으며 조사선량에 따라 계측되는 광자의 수는 선형적으로 증가하였다. 원산지별로 비교하였을 때 뉴질랜드산이 칠레산보다 PCs가 국산보다 더 높게 계측되었다.

Table 81. Photostimulated luminescence measurement for irradiated kiwi at different origins

Origin	Irradiation dose (kGy)			
	0	1	3	5
Chile	269 ± 35 ¹⁾ (-) ²⁾	7943 ± 2106 (+)	21958 ± 7836 (+)	55195 ± 9485 (+)
Newziland	335 ± 47 (-)	14839 ± 4023 (+)	33857 ± 8059 (+)	68294 ± 12947 (+)

¹⁾Means ± S.D. (n=3).

²⁾Threshold value : T₁=700, T₂=5000, (-)<T₁, T₁<(M)<T₂, (+)>T₂.

Table 82. Photostimulated luminescence measurement for irradiated carrot at different origins

Origin	Irradiation dose (kGy)			
	0	1	4	7
China	397 ± 49 (-)	30291 ± 16372 (-)	11203 ± 6803 (-)	29847 ± 4490 (-)
Polland	325 ± 21 (-)	19782 ± 8394 (+)	23682 ± 7938 (+)	49573 ± 10084 (+)

¹⁾Means ± S.D. (n=3).

²⁾Threshold value : $T_1=700$, $T_2=5000$, (-)< T_1 , $T_1<(M)<T_2$, (+)> T_2 .

(2) TL 분석특성

본 연구에서 사용된 키위는 1~5 kGy, 당근은 1~7 kGy로 조사하여 실험에 사용하였다. 키위는 칠레산과 뉴질랜드산을 약 300 g, 당근은 중국산과 폴란드산을 약 200g 정도 water rinsing하여 광물질을 분리하였다. 추출된 광물질을 사용하여 TL을 측정한 결과 모든 시료에서 조사 여부에 따른 peak의 온도범위와 peak intensity의 차이는 분명하였다. 즉, Fig. 44,45과 같이 본 연구에서 설정한 최저 선량인 1 kGy 이상의 조사시료에서 조사 시료 특유의 peak가 200°C 전후를 기준으로 키위 칠레산 160~230°C, 키위 뉴질랜드산 200~225°C, 당근 중국산 205~225°C, 당근 폴란드산 220~230°C의 온도범위로 나타났고, 조사선량의 증가에 따라서 signal intensity가 급격히 증가하였다. 그러나 비조사시료의 경우에는 280°C 전후에서 매우 낮은 peak가 나타났다. 또한 본실험에서 정한 최저 선량인 1 kGy 시료의 signal intensity가 비조사시료에서 나타나는 signal intensity보다 최저 50배 이상을 나타내어 비조사 시료와 조사시료의 구별이 명확하였다.

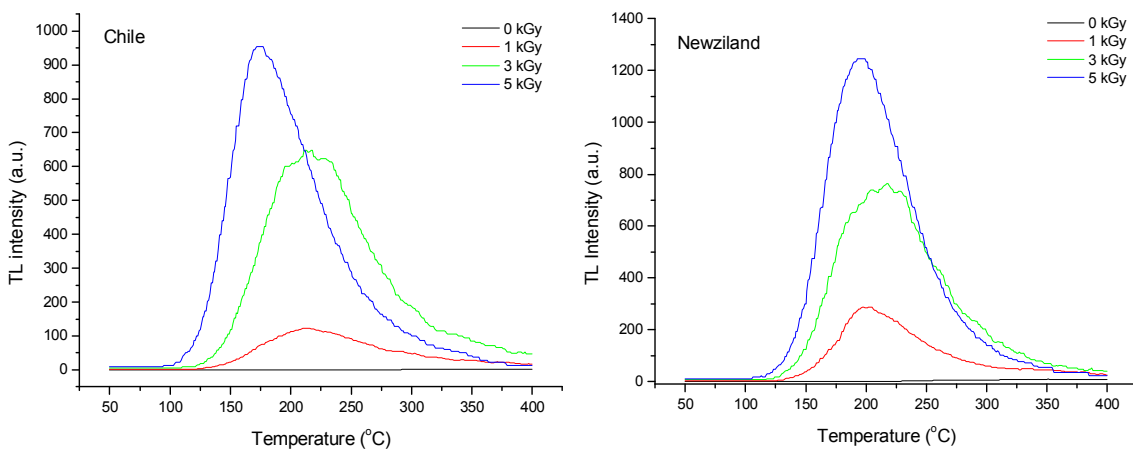


Fig. 44 Typical glow curves of minerals separated from irradiated kiwis at different origins.

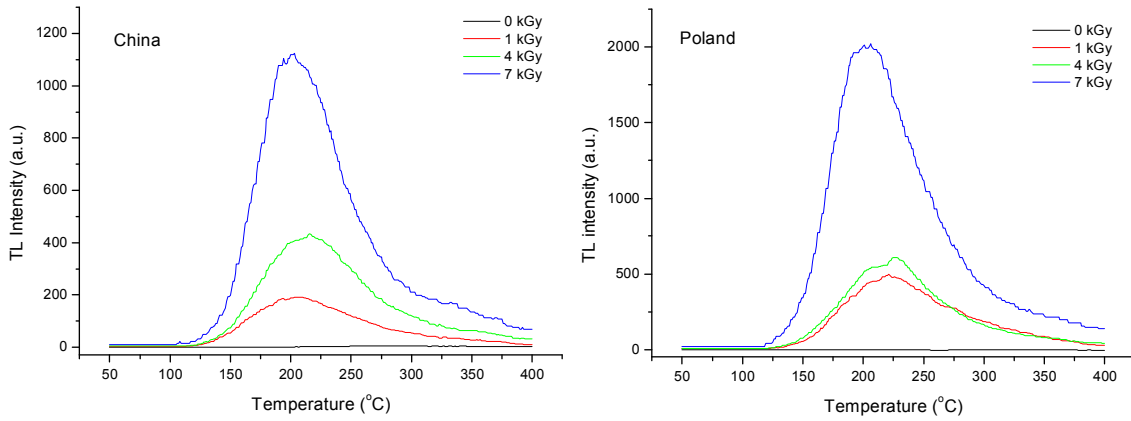


Fig. 45. Typical glow curves of minerals separated from irradiated carrots at different origins.

TL intensity는 강낭콩과 완두콩 모두 중국산 시료가 높은 intensity를 나타내었으며 TL glow curve와 조사선량과의 상관관계는 키위의 경우 칠레산 $R^2=0.9911$, 뉴질랜드산 $R^2=0.9952$ 으로 나타났으며, 당근은 중국산 $R^2=0.9273$, 폴란드산 $R^2=0.8619$ 의 상관성을 나타내었다(Table 83). 또한 TL ratio는 비조사시료에서 0.012~0.049의 범위로 0.1 이하의 값을 나타내었고, 조사시료는 0.154~0.616 으로 0.1 이상의 값을 나타내었으며 그 결과는 Table 84, 85과 같다.

Table 83. Determination coefficients (R^2) between irradiation dose and TL glow curve intensity in irradiated legumes at different origins

Sample	Origins	Regression expressions and coefficients	
		Mathematical fit ¹⁾	Coefficients
Kiwi	Chile	$y = 206.1x - 13.729$	$R^2 = 0.9911$
	New zealand	$y = 250.85x + 45.593$	$R^2 = 0.9952$
Carrot	China	$y = 164.67x - 25.25$	$R^2 = 0.9273$
	Poland	$y = 257x + 11.5$	$R^2 = 0.8619$

¹⁾x: Irradiation dose (kGy), y: TL intensity (a.u.).

Table 84. TL ratio of minerals separated from legumes at different origins

Sample	Origins	Irradiation dose (kGy)			
		0	1	3	5
Pea	Korea	0.012±0.016	0.234±0.042	0.286±0.132	0.371±0.112
	China	0.018±0.011	0.154±0.132	0.269±0.174	0.611±0.255

¹⁾Mean of ± standard deviation (n=3).

Table 85. TL ratio of minerals separated from legumes at different origins

Sample	Origins	Irradiation dose (kGy)			
		0	1	4	7
Kidney bean	Korea	0.023±0.014 ¹⁾	0.364±0.117	0.522±0.322	0.616±0.283
	China	0.049±0.021	0.157±0.086	0.248±0.128	0.539±0.174

¹⁾Mean of ± standard deviation (n=3).

5. 방사선 처리 농산가공원료의 가공형태별 판별마커 모니터링

가. 분말화에 따른 PSL 분석 특성

청경채와 시금치를 대상으로 입자크기에 따라 PSL PCs에 영향을 미치는지에 대한 실험을 수행하였다. 감마선 1, 10 kGy로 조사된 시료를 체눈의 크기가 0.25, 0.5, 1, 2 mm인 sieve에 걸러 각각 입자크기를 최대한 동일하게 한 후 청경채는 2.5g 씩, 시금치는 3 g씩으로 양을 동일하게 하여 PSL을 측정하였다. 측정 결과 청경채와 시금치 모두 비 조사시료에서는 321~393 PCs로 음의 값을 나타내었고, 1 kGy이상의 조사 시료군에서는 28731 PCs 이상의 양의 값을 나타내어 이 두 시료는 PSL 방법이 적용될 수 있는 품목임을 확인하였다. 또한 시료입자의 크기에 따라서 분석한 결과 비조사구에서는 어떠한 영향을 찾아볼 수 없었지만, 조사구에서는 유의적이지는 않지만, 입자크기가 작을수록 계측되는 PCs값이 낮아지는 경향으로 나타났다. 또한 반복실험을 통해 나타나는 동일 시료의 편차 역시 입자의 크기가 작을수록 낮게 나타났다. 이것은 동일한 함량일 때, 입자의 크기가 작을수록 페트리디시에 고르게 담을 수 있으므로 결과 값 역시 상대적으로 큰 변동이 없이 나타난 것으로 판단된다.

Table 86. Photostimulated luminescence measurement for irradiated vegetables at different particle size

Sample	Sieve pore diameter (mm)	Irradiation dose (kGy)		
		0	1	10
Pak choi	0.25	335±97 ^{1),2)} (-) ³⁾	28731±3262 (+)	48291±6997 (+)
	0.5	492±35	32845±6983 (+)	50995±9031 (+)
	1	321±46	36013±11741 (+)	30287±10029 (+)
	2	543±55	38401±10502 (+)	55123±14296 (+)
Spinach	0.25	393±58	14186±1832 (+)	25759±7847 (-)
	0.5	294±33	13908±2921 (+)	30571±9916 (+)
	1	313±47	12595±3713 (+)	33872±11074 (+)
	2	346±35	19402±5437 (+)	40294±14579 (+)

¹⁾Mean of ± standard deviation (n=3).

²⁾Threshold value : $T_1=700$, $T_2=5000$, (-) < T_1 , $T_1 < (M) < T_2$, (+) > T_2 .

³⁾+, positive, irradiated; -, negative, non-irradiated.

나. 조사 원료의 혼합비율에 따른 판별특성

(1) PSL 분석특성

시료는 강황분말을 이용하였으며, 단일시료의 실험과 동일한 조건에서 수행하였다. 조사된 원료를 함유한 혼합시료의 판별 특성 결과는 Fig. 46에서와 같이 나타났다. 비조사구에서 447 PCs의 값을 나타내었고, 1과 10 kGy 조사시료를 10% 미만으로 혼합하였을 때에는 312 ~ 14347 PCs 값으로 나타났다. 또한 조사시료의 혼합비율 증가에 따라 photon counts가 유의적으로 증가하지는 않았다. 결과적으로, 강황은 1% 이상의 혼합비율에서 intermediate 이상의 결과를 나타내어 TL 확인시험으로 조사 여부 확인이 가능할 것으로 판단되었다.

(2) TL 분석특성

방사선 조사된 강황은 TL 방법으로 비조사구와 조사구간의 명확한 차이를 보여 조사 여부를 판별할 수 있었다. 이것은 TL 측정 후 나타나는 glow curve 형태와 최고 peak intensity의 온도범위로서 방사선 조사 여부를 판별할 수 있으며 TL ratio(TL_1/TL_2)의 threshold value에 의해 확인할 수 있다.

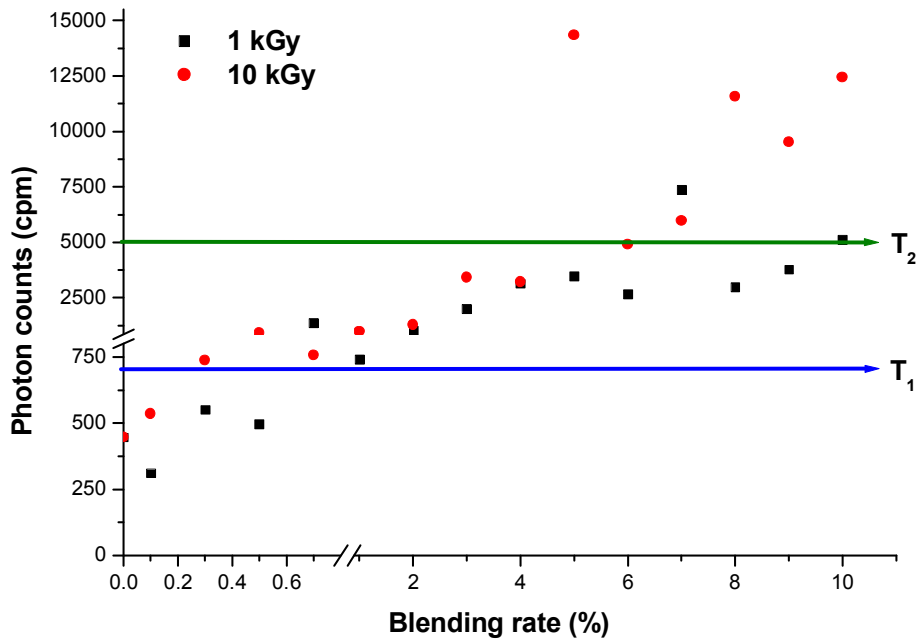


Fig. 46. Photostimulated luminescence determinations of turmeric containing different percentage of gamma-irradiated sample (Threshold value : $T_1=700$, $T_2=5000$, (-)< T_1 , $T_1<(M)<T_2$, (+)> T_2).

방사선 조사된 식품은 제품에 일부 혼합되거나 비의도적으로 혼입될 가능성이 있으므로 이에 대한 TL 적용 가능성을 보기 위하여 혼합시료의 TL 분석을 하였다. 방사선 조사된 원료를 일부 함유한 혼합된 강황의 판별 특성은 Fig. 47-48에서 보는 바와 같이 조사시료의 glow curve 온도범위는 단일시료와 동일하지만, glow curve의 형태와 intensity는 다소 차이를 보이는 것을 알 수 있다. 또한 2%의 혼합비율에서 1 kGy 시료는 비조사구의 glow curve를 나타낸 반면 10 kGy 시료에서는 조사구 특유의 glow curve를 나타냈다. TL intensity는 조사선량의 증가에 따라 유의적으로 증가하는 것을 확인할 수는 없었지만 혼합비율의 증가에 따라 유의적으로 증가하는 것을 볼 수 있었다(Fig. 49).

조사된 혼합시료의 TL ratio(TL_1/TL_2)는 Fig. 50에서와 같이 나타났다. 방사선 조사 여부 판정에 있어서 2개 이상의 원료가 혼합되어 있는 제품의 경우 TL비가 0.1이하로 나타나도 glow 1의 모양이 방사선 조사된 것으로 나타날 경우 방사선 조사된 것으로 판정한다. 따라서 방사선 조사된 혼합시료 TL glow curve 형태와 온도범위로서 방사선 조사 여부를 판별 분석한 결과, 4% 혼합비율 이상에서 조사여부의 판별이 가능하였다.

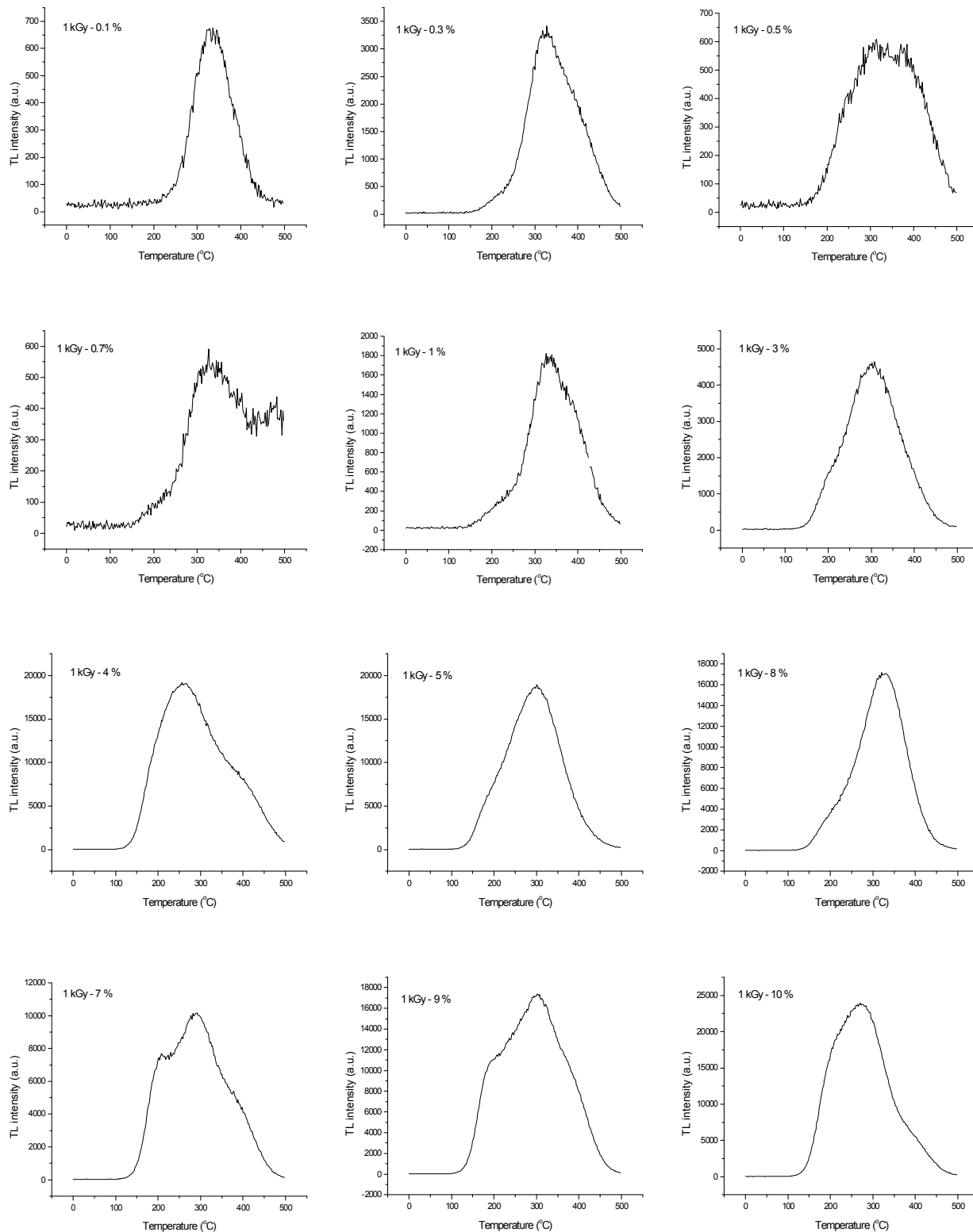


Fig. 47. TL glow curves of powdered-turmeric containing different percentage(0.1-10%) of 1 kGy-irradiated contents.

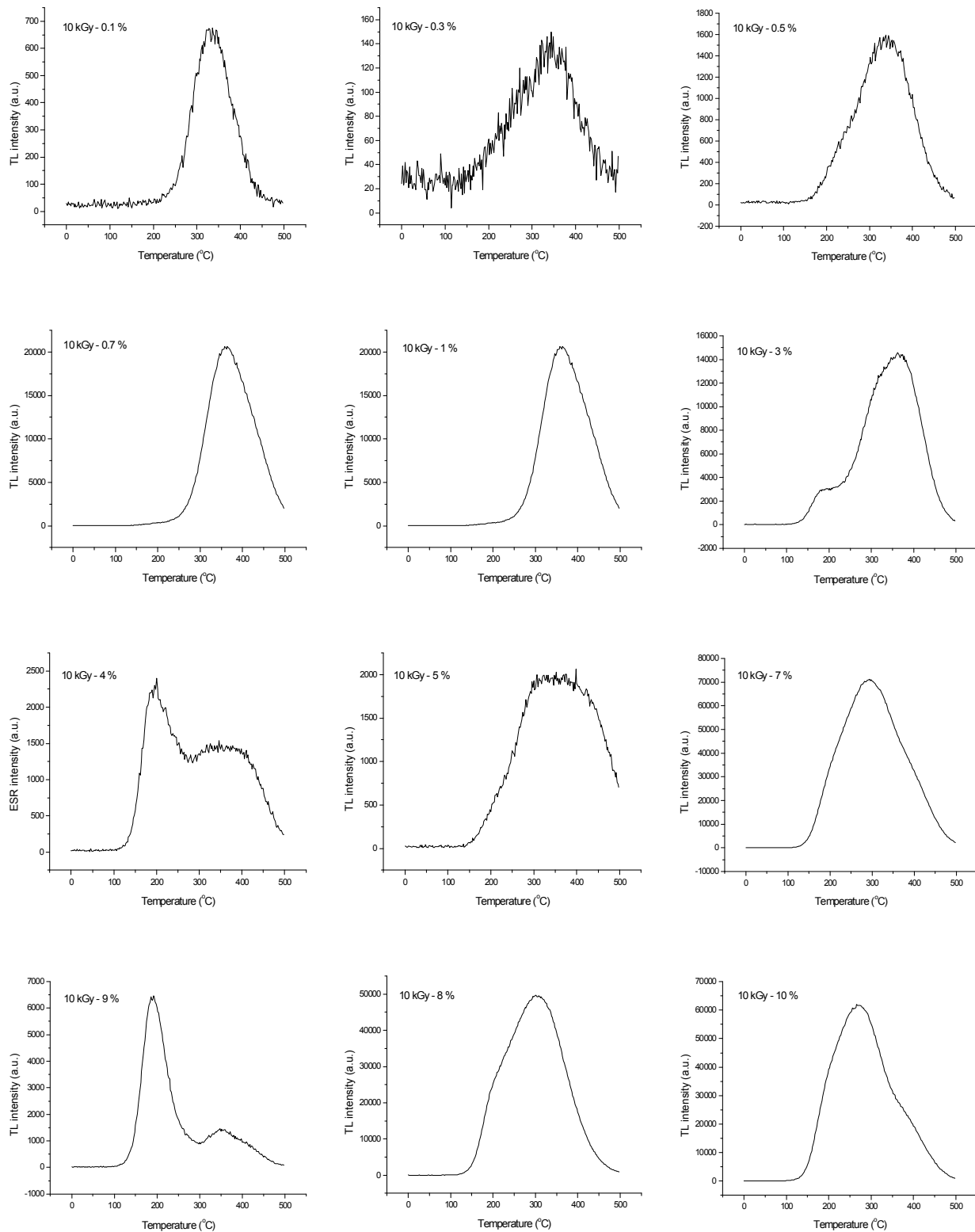


Fig. 48. TL glow curves of powdered-turmeric containing different percentage(0.1-10%) of 10 kGy-irradiated contents.

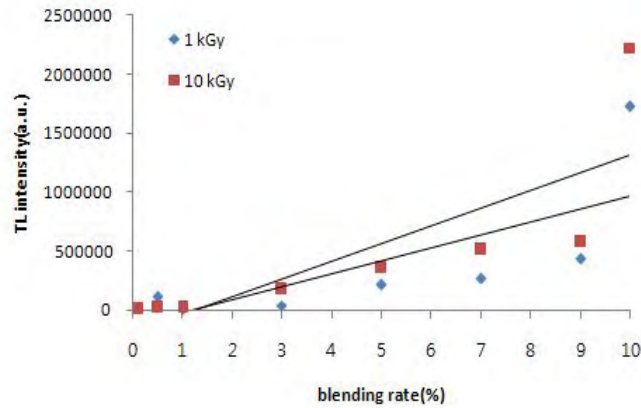


Fig. 49. TL intensity of turmeric containing different percentage of gamma-irradiated sample.

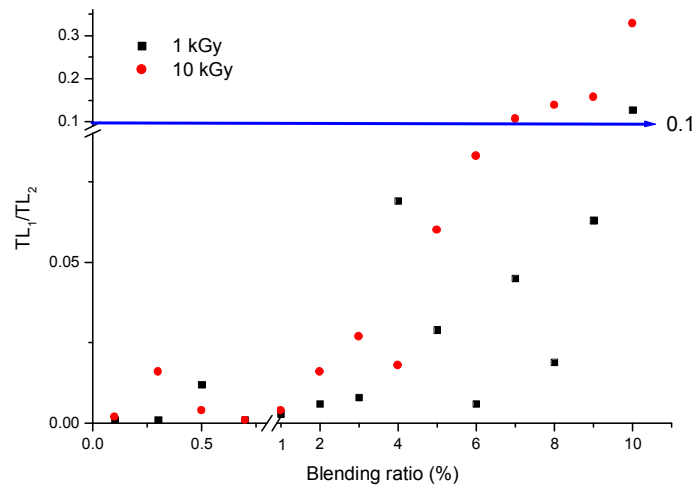


Fig. 50. TL intensity of turmeric containing different percentage of gamma-irradiated sample.

다. 조사 원료의 건조조건에 따른 판별특성

(1) 감마선 조사 시즈닝의 가공 처리에 따른 PSL 특성

PSL은 토양유래의 무기성분을 함유한 식품군에 대한 방사선조사 유무를 screening하는 방법으로, 국내에서는 향신료(육두구, 정향, 후춧가루 제외) 및 양파, 마늘, 고춧가루에 적용한다. 5 및 10 kGy로 조사된 시즈닝에 대한 가공형태(S.D., V.D.)별 분석결과는 Table 87, 88에서와 같이 나타났다. 조사되지 않은 모든 시즈닝(Beef, Soybean paste, Garlic, Broth)에서는 294.4~416.0 수준의 photon count를 보였으며, 조사된 시료에서는 4,542.8~1,806,418.0의 범위를 나타내어 PSL에 의한 조사유무 확인이 가능하였다. 한편, 가공에 따른 PSL 분석결과에서 Beef seasoning의

경우는 5 kGy 4,542.8 cpm에서 가공 후 297.2로, 10 kGy 8,065.4에서 347.8 cpm으로 비조사 수준(700 cpm이하)으로 수치가 감쇄되는 현상을 보였으며, Soybean seasoning의 경우에도 5 kGy 1,433,048.3에서 556.7 cpm으로, 10 kGy 1,806,418.0에서 561.7 cpm으로 S.D.가공에 따른 PSL 수치 변화가 급격하게 발생됨을 확인할 수 있었다. 반면, V.D. 가공된 Garlic 및 Broth seasoning에서는 가공 후에도 조사여부 확인이 가능하였다(Table 88).

Table 87. Photostimulated luminescence measurement for irradiated seasonings before and after spray drying

Sample	Irradiation dose (kGy)				
	0	Before S.D		After S.D	
		5	10	5	10
Beef seasoning	294.4 (-) ¹⁾	4,542.8 (M)	8,065.4 (+)	297.2 (-)	347.8 (-)
Soybean seasoning	416.0 (-)	1,433,048.3 (+)	1,806,418.0 (+)	556.7 (-)	561.7 (-)

Threshold value : $T_1=7,000, T_2=5,000, (-) \langle T_1, T_1 \rangle \langle (M) \langle T_2, (+) \rangle T_2$

Table 88. Photostimulated luminescence measurement for irradiated seasonings at vacuum drying

Sample	Irradiation dose (kGy)				
	0	Before V.D		After V.D	
		5	10	5	10
Garlic seasoning	331.0 (-) ¹⁾	10,399,001.8 (+)	11,032,308.8 (+)	32,086.7 (+)	40,709.0 (+)
Broth seasoning	342.8 (-)	11,895,455.0 (+)	13,149,556.0 (+)	5,616,752.0 (+)	7,619,471.2 (+)

Threshold value : $T_1=7,000, T_2=5,000, (-) \langle T_1, T_1 \rangle \langle (M) \langle T_2, (+) \rangle T_2$

(2) 감마선 조사 시즈닝의 가공처리에 따른 TL 특성

가공 전후의 시료에 대한 TL분석은 식품의약품안전청 고시 제 2009-44호에 준하여 실시하였다. 즉, 100 g의 시료에 대해 water rinsing하여 얻어진 일정량의 무기물에 대해 TL분석을 실시하였다. 이와 함께 실험의 신뢰도를 높이기 위해 미네랄의 분리조작에서 미네랄 시료가 담겨지지 않은 tube에 대해서도 동일 절차의 시험을 진행하였으며 전처리 중 미네랄 오염여부를 확인하였다. 그 결과 0.430~0.805 nC 범위로 면적값이 나타났으며, 150~250°C 사이에는 어떠한 glow curve도 생성되지 않았다. 이와 같은 결과는 시험 중에 무기물의 유입이나 오염이 발생되

지 않음을 나타낸다고 할 수 있다. 조사된(5, 10 kGy) Beef seasoning 및 Soybean paste에 대한 가공 전/후 TL분석결과는 Fig. 51~55에 나타낸 바와 같다. 5 및 10 kGy로 조사된 시료에서는 150~250°C 범위에서 glow curve가 발생하였으며, 비조사 시료에서는 나타나지 않았다. 특히 Fig. 3 및 6에서 나타낸 바와 같이 TL 발광량 비교에서 Beef seasoning의 경우 가공 후 TL 발광량이 5 및 10 kGy 조사시료 각각 S.D.가공 후에 PSL 수치가 5 및 10 kGy시료 각각 53.8, 50.2% 감소되는 현상이 나타났다. 이와 함께, V.D. 가공된 Garlic 및 Broth seasoning에서는 감쇄율이 상대적으로 낮게 나타났다(Garlic 5, 10 kGy 각각 30.2, 12.5%, Broth 5, 10 kGy 각각 22.5, 32.6%).

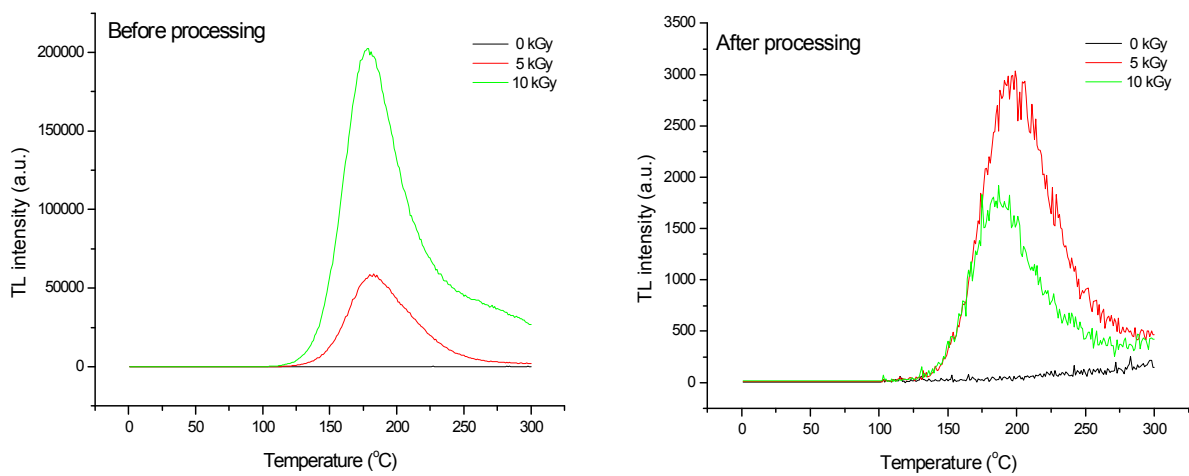


Fig 51. TL glow curves of mineral separated from beef seasoning before and after spray drying.

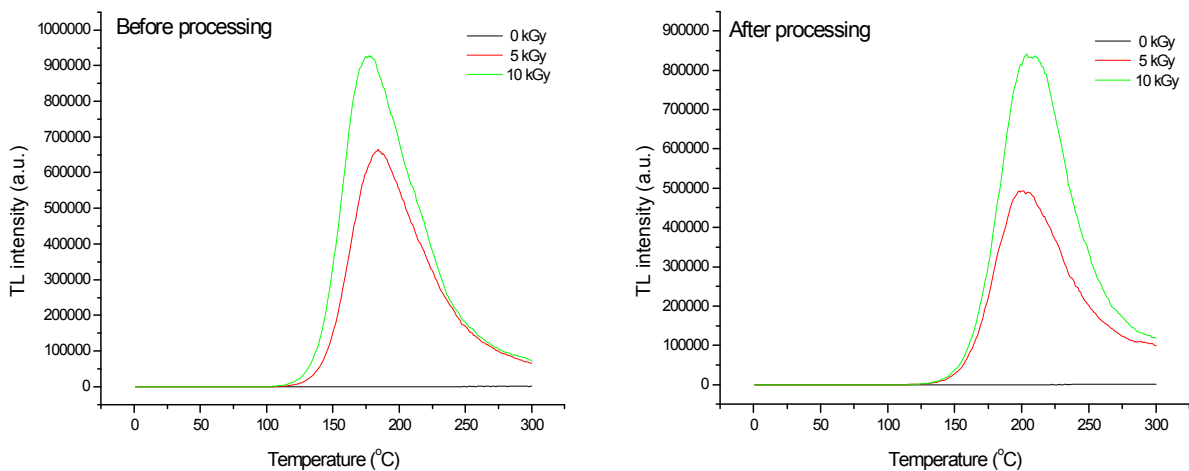


Fig 52. TL glow curves of mineral separated from broth seasoning before and after spray drying.

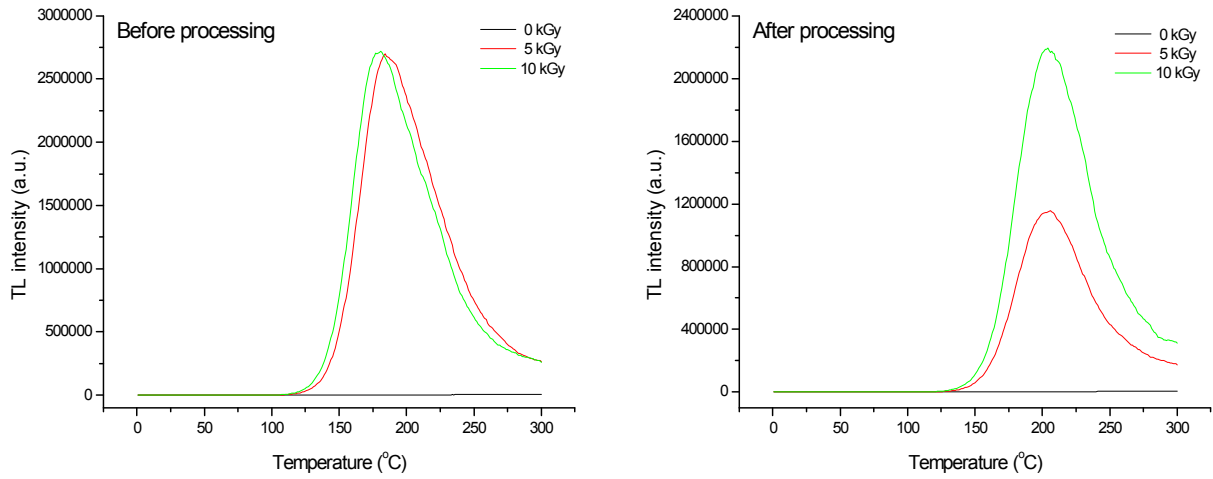


Fig 53. TL glow curves of mineral separated from garlic seasoning before and after vacuum drying.

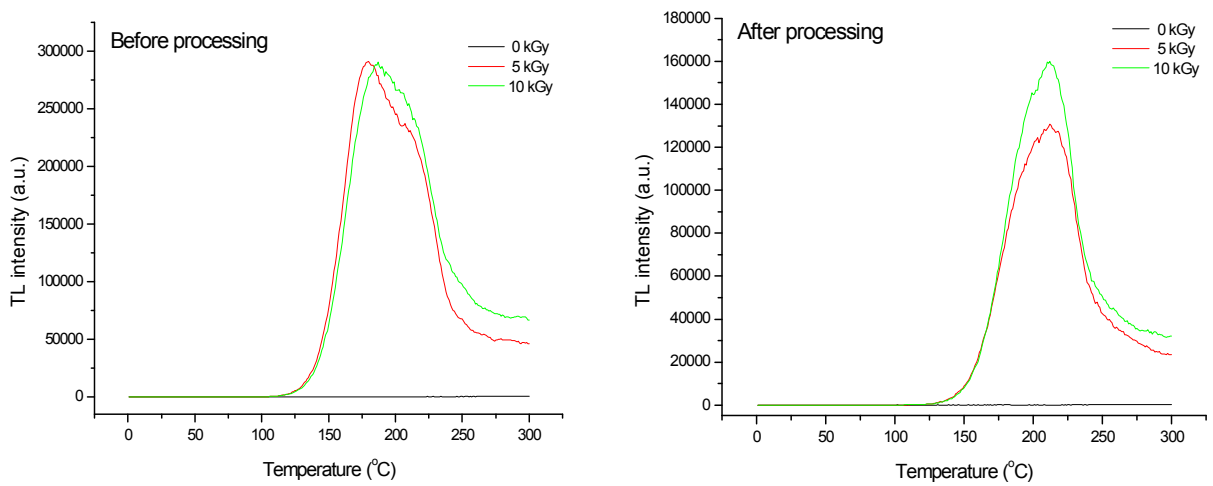


Fig 54. TL glow curves of mineral separated from fermented soybean paste powder before and after vacuum drying.

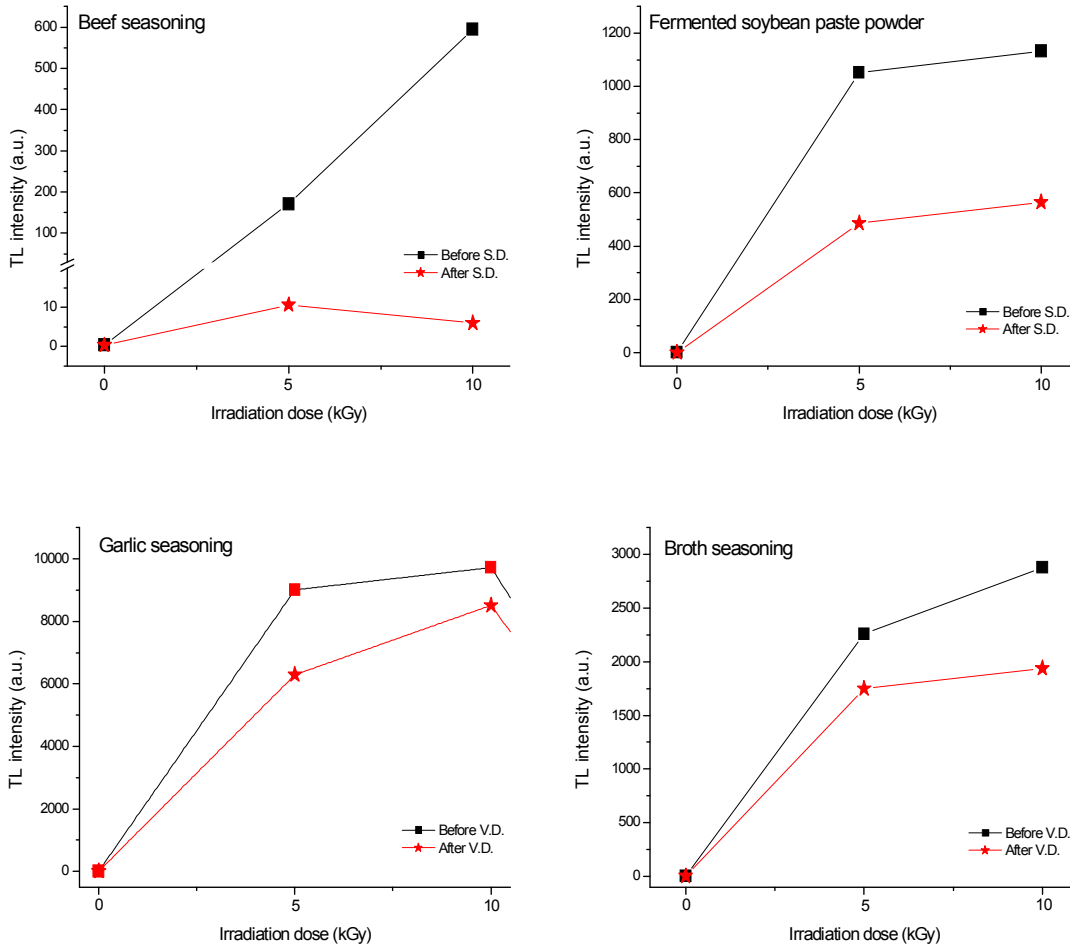


Fig 55. TL intensity of mineral separated from seasonings at different drying condition.

(3) 감마선 조사 시즈닝의 가공처리에 따른 ESR 판별특성

가공 전후에 따른 조미분말식품의 ESR 측정결과 모두 방사선에 유래되는 특이한 signal은 나타나지 않았다(Fig. 56-59). 가공 후 ESR intensity는 가공 전에 비해 크게 감소하였는데, 분무 건조한 쇠고기분말은 81.7 %, 된장분말은 71.7 %의 감소율을 보였으며, 진공 건조한 비유브로스 96.7 %, 마늘조미분말은 99.4 %로 나타나 진공 건조한 식품의 경우 가공 후에는 radical이 거의 나타나지 않았다. 쇠고기분말(가공 후), 된장분말(가공 전, 후), 비유브로스(가공 후)에서 Mn^{2+} ion에 의한 radical이 발견되었는데, Mn^{2+} radical은 식품에 흔히 존재하는 radical로서 방사선에 특이적으로 생성되는 radical이 아닌, 자연계에 널리 존재하는 radical이므로 ESR 판별마커로 이용할 수 없다고 알려져 있다(27-30).

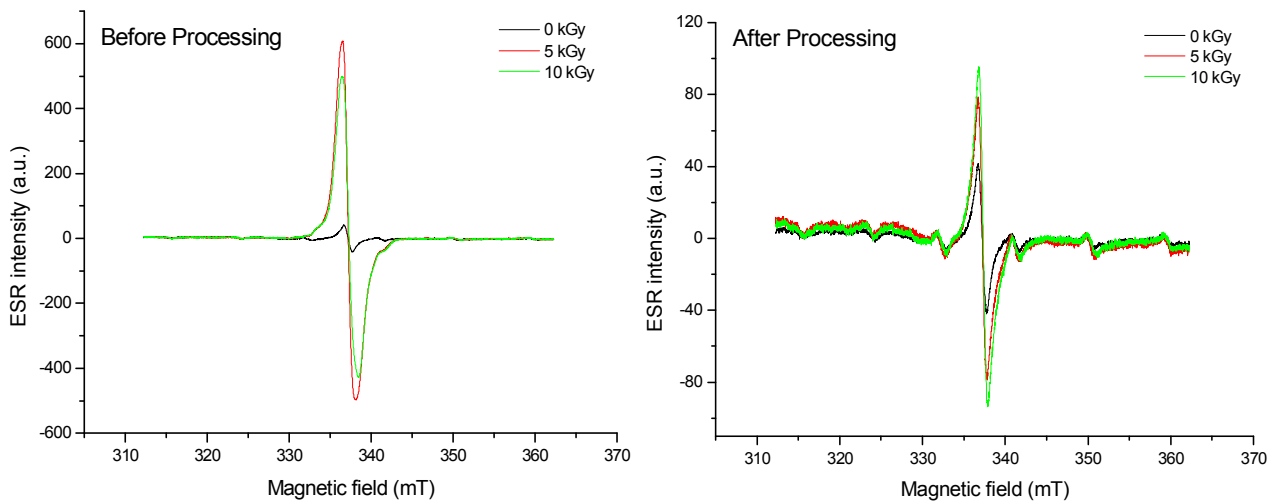


Fig. 56. ESR spectra of irradiated beef seasonings before and after spray drying.

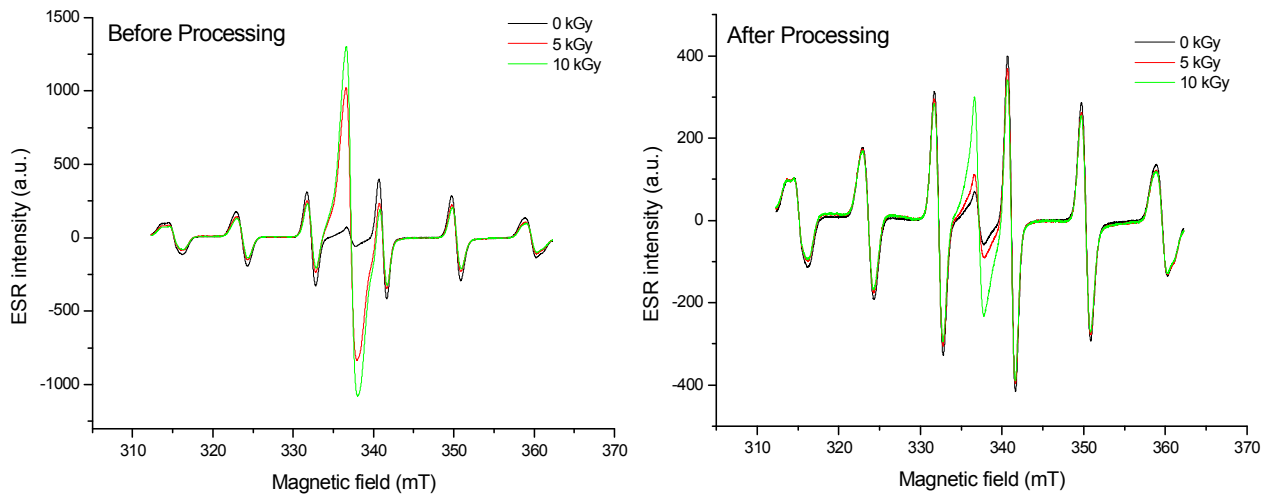


Fig. 57. ESR spectra of irradiated fermented soybean paste before and after spray drying.

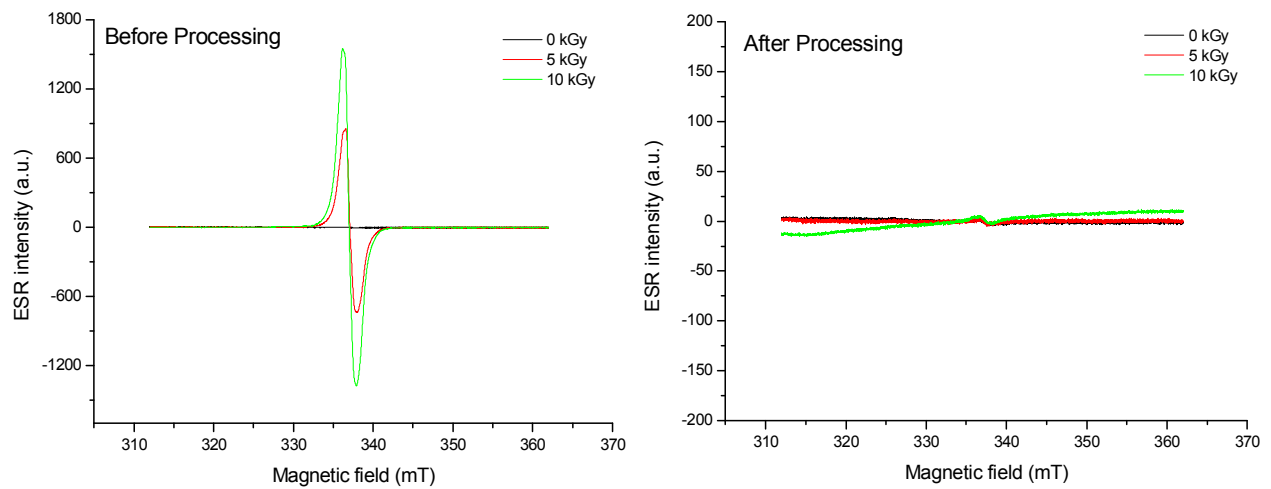


Fig. 58. ESR spectra of irradiated garlic seasonings before and after vacuum drying.

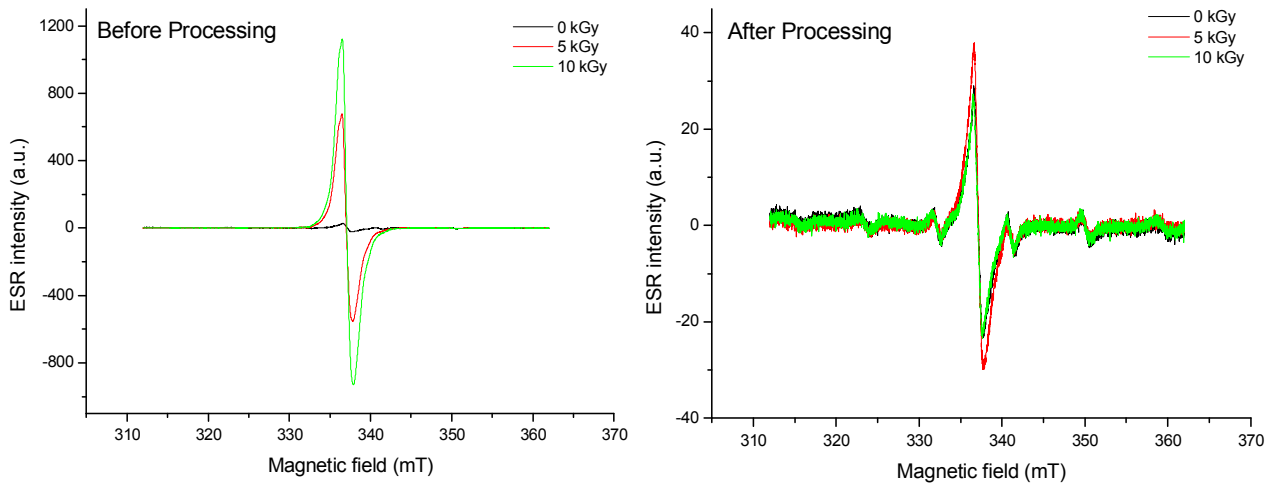
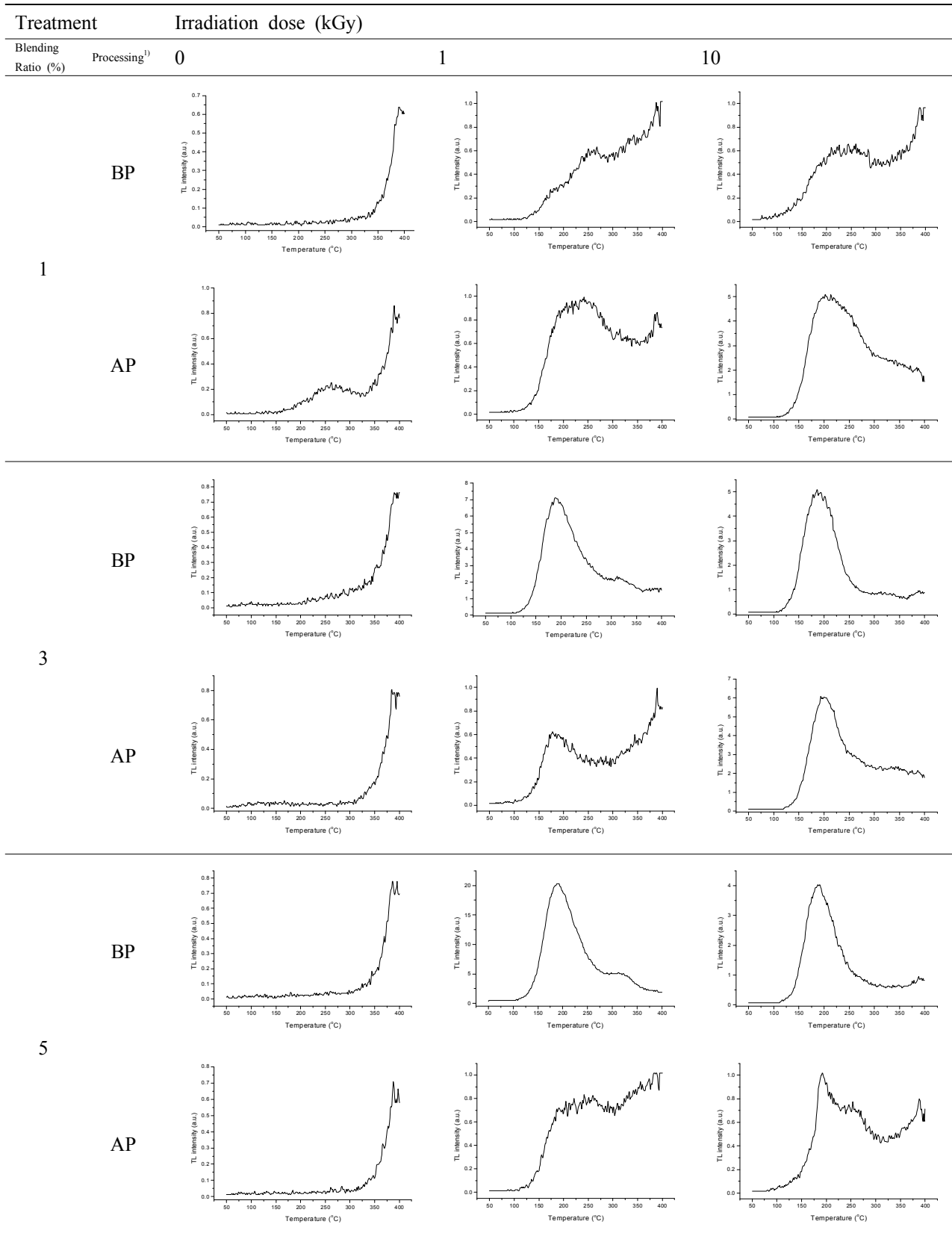


Fig. 59. ESR spectra of irradiated broth seasonings before and after vacuum drying.

라. 감마선 조사 액상소스의 혼합 및 살균처리에 따른 관별특성 모니터링

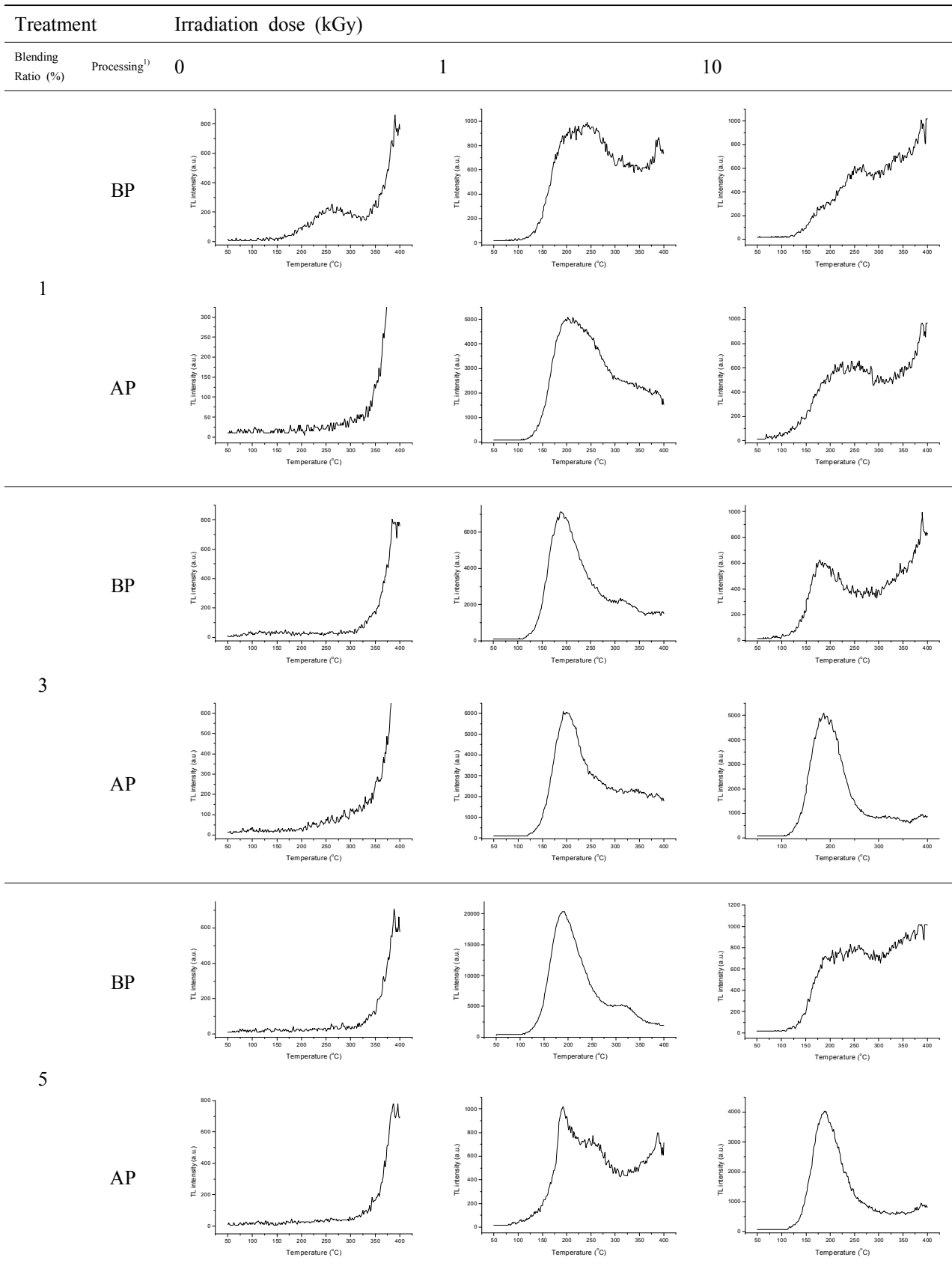
불고기양념(LS-A), 짬장(LS-B)에 대해 조사된 마늘분말을 기타 부재료와 일정 비율로 배합하여 살균처리한 후 TL관별특성을 비교하였다. 불고기양념은 마늘분말을 1, 3, 5 %로 혼합하여 비교하였으며 짬장은 마늘분말을 0.5, 1, 1.5 %로 혼합하여 살균 전 후의 glow curve 형태를 비교하였다. 불고기양념의 TL 분석결과 비 조사된 마늘분말을 혼합 가공한 시료는 마늘분말의 혼합량 및 살균처리에 관계없이 모두 300℃ 이후에 발광곡선이 나타나 비조사시료임을 쉽게 확인할 수 있었다(Table 89). 조사된 마늘분말이 혼합된 시료의 발광곡선은 150-250℃에서 glow peak를 나타내어 조사 여부 판별이 가능하였다. 살균 후 glow curve는 살균전에 비해 TL intensity가 크게 감소하고, 비 조사시료에서 볼 수 있는 300℃이후의 glow peak와 150-250℃사이의 glow peak가 같이 존재하는 형태로 나타났다. 이것은 살균처리로 인해 불고기양념에 있던 광물질이 가지고 있던 energy가 방출되어 나타난 결과로 판단되었다. TL ratio는 모두 0.1 이하의 값을 나타내어 판별에 적용할 수 없었으며, CEN(15)은 2종이상의 혼합식품일 경우 TL ratio가 0.1 이하일 경우 TL ratio는 고려치 않고 glow curve의 형태로서 판별하도록 정하고 있다. 짬장의 TL 분석결과 비 조사된 마늘분말을 혼합 가공한 시료는 마늘분말의 혼합량 및 살균처리에 관계없이 모두 300℃ 이후에 발광곡선이 나타났고, 조사마늘분말 혼합시료의 발광곡선은 150-250℃에서 glow peak를 나타내어 조사 여부 판별이 가능하였다(Table 903). 살균 후 glow curve는 살균 전에 비해 TL intensity가 크게 감소하였으나 판별에 지장을 주지 않았다.

Table 89. TL glow curves of mineral separated from *Bulgogi yangnyum* at different blending ratio and sterilization treatment



¹⁾BP, before pasteurization; AP, after pasteurization

Table 90. TL glow curves of mineral separated from *Ssam-jang* at different blending ratio and sterilization treatment



¹⁾BP, before pasteurization; AP, after pasteurization.

6. 모델 농산식품에 대한 screening 및 reference 방법의 inter-laboratory test

가. 농산가공원료의 TL 방법에 의한 미지시료의 검증

농식품의 verification 방법인 TL 방법을 이용하여 미지의 농산가공원료(생강분말, 마늘분말, 양파분말)에 대해 조사 여부 확인시험을 실시하였다(n=9). 검체 가공 및 시료의 coding은 경북 대학교에서 검체를 제조(감마선 0, 1, 10 kGy)하여 coding 하였으며, 각 대상기관에게 시료를 송부하여 분석하였다. Inter-laboratory 시험 결과, 조사구와 비조사구의 glow curve 는 뚜렷하게 특징이 나타나 미지시료의 판별이 가능하였으며(Table 91), 3종의 농식품의 조사여부 판별결과는 100%의 정확도를 나타내었다(Table 92).

Table 91. TL glow curves of mineral separated from coded unknown dried vegetable powders by TL analysis

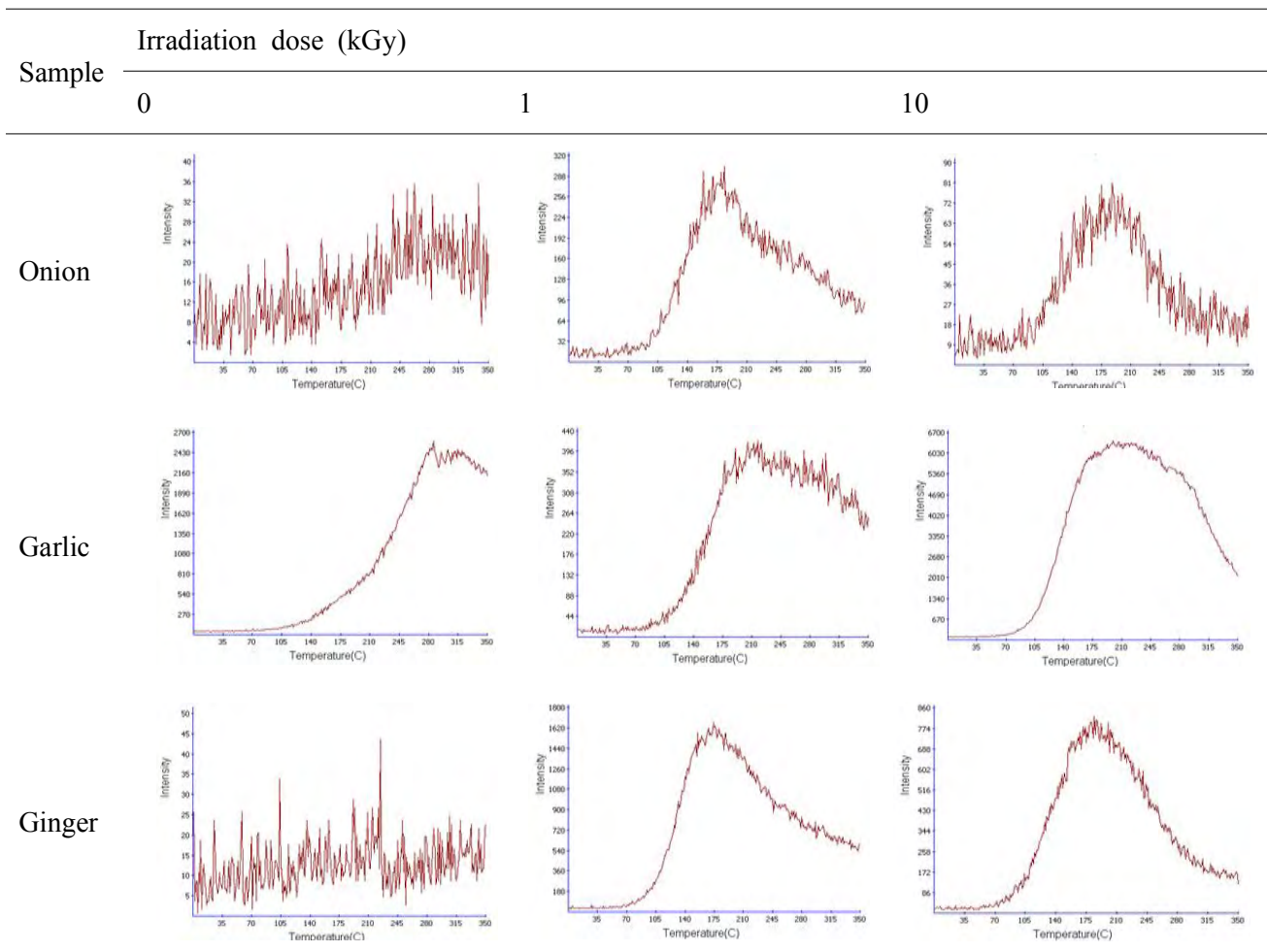


Table 92. Inter-laboratory test of coded unknown dried vegetable powders by TL analysis

Coded No.	Actual Condition		Discrimination Results					
			A Institute		B Institute		C Institute	
	Sample	Dose (kGy)	Glow curve ¹⁾	Evaluation	Glow curve	Evaluation	Glow curve	Evaluation
GG-E	Ginger	1	IR	O	IR	O	IR	O
GG-G	Ginger	0	NR	O	NR	O	NR	O
GG-I	Ginger	10	IR	O	IR	O	IR	O
GR-E	Garlic	1	IR	O	IR	O	IR	O
GR-G	Garlic	0	NR	O	NR	O	NR	O
GR-I	Garlic	10	IR	O	IR	O	IR	O
ON-E	Onion	1	IR	O	IR	O	IR	O
ON-G	Onion	0	NR	O	NR	O	NR	O
ON-I	Onion	10	IR	O	IR	O	IR	O
			Correct	100%	Correct	100%	Correct	100%

¹⁾NR, non-irradiated; IR, irradiated.

나. 조사된 농산가공원료가 혼합 가공된 가공식품의 TL 방법에 의한 미지시료의 검증

조사된 마늘분말을 혼합가공된 액상소스 2종(불고기양념, 쌈장)에 대해 inter-laboratory test를 실시하였다. 조사선량은 감마선 0, 1, 10 kGy, 조사 마늘분말의 혼합비율은 1.5, 3 %로 하여 3개 기관(경북대학교, 정읍방사선과학연구소, CJ제일제당)에서 분석하였다. 검체 가공 및 시료의 coding은 CJ제일제당 식품연구소에서 검체를 제조 및 가공하여 coding 하였으며, 각 대상기관에게 시료를 송부하여 분석하였다.

TL 분석결과, 불고기양념(sauce)은 0 kGy 시료의 경우 200℃에서 글로우 곡선이 생성되기 시작하여, 320℃에서 max. peak를 나타내는 발광곡선을 나타내었고, 1 kGy 조사시료(조사마늘분말 3%혼합)의 경우 150-220℃와 300℃에서 max. peak를 가지는 발광곡선을 나타내었으며, 10 kGy 조사시료(조사마늘분말 3%혼합)는 150-250℃에서 발광곡선을 나타내었다(Table 93). 비조사 쌈장의 glow curve는 255-300℃에서 max. peak를 나타내었으며, 1 kGy 및 10 kGy 조사시료(조사마늘분말 1.5% 혼합)는 155~240℃에서 max. peak를 나타내었다(Table 94). Interlaboratory test에 계획된 시료는 총 20개 시료(비조사 9개 시료, 조사 11개 시료)로 구성되었으며, 이를 3개 대상 기관에서 분석, 판정한 결과 고선량에 비해 저선량(1 kGy)에서 혼합비율이 낮은 경우(1.5%) 판별이 어려운 것으로 나타났으며, 판정의 정확도는 80-100% 수준으로 확인되었다(Table 95)

Table 93. TL glow curves of mineral separated from coded unknown sauce by TL analysis

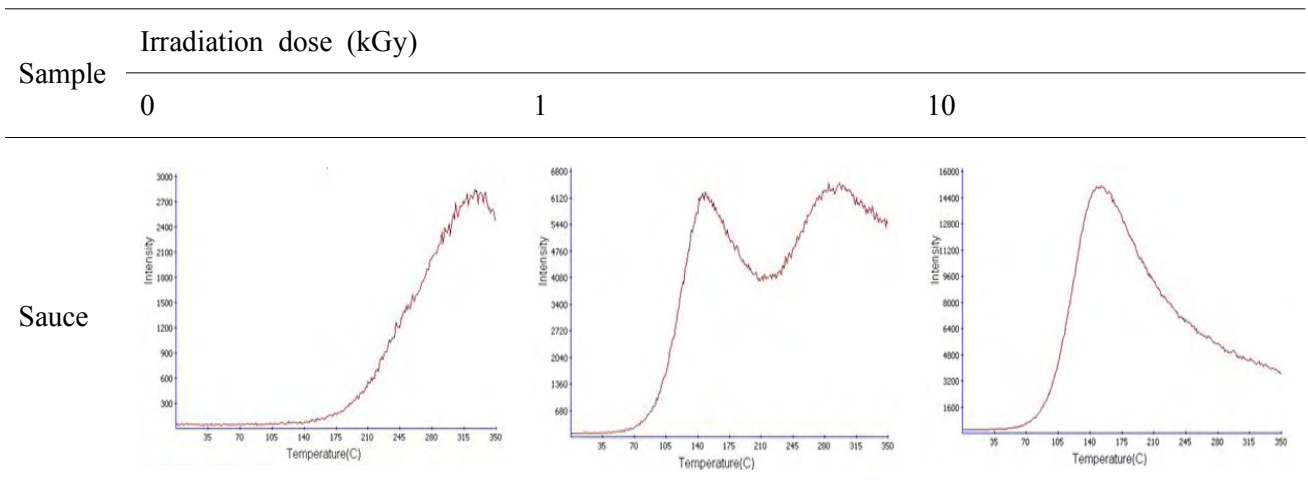


Table 94. TL glow curves of mineral separated from coded unknown Ssamjang by TL analysis

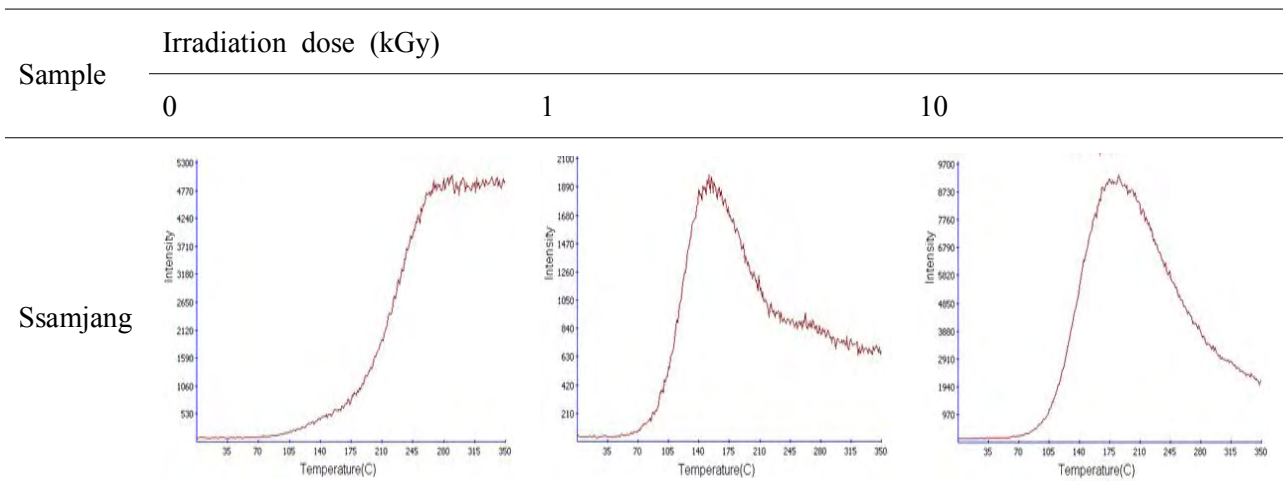


Table 95. Results of interlaboratory comparison study for detection-ability of irradiated ingredient, added in different ratios in liquid sauces by TL analysis

No.	A Institute						B Institute						C Institute								
	Code	Actual Condition			Results			Code	Actual Condition			Results			Code	Actual Condition			Results		
		Sample	Dose (kGy)	Ratio (%)	Glow curve ¹⁾	Evaluation	Sample		Dose (kGy)	Ratio (%)	Glow curve	Evaluation	Sample	Dose (kGy)		Ratio (%)	Glow curve	Evaluation			
1	A-1	Sauce	0	100	NR	O	B-1	Sauce	10	3	IR	O	C-1	Sauce	0	100	NR	O			
2	A-2	Sauce	0	100	NR	O	B-2	Sauce	0	100	NR	O	C-2	Sauce	0	100	NR	O			
3	A-3	Sauce	10	3	IR	O	B-3	Sauce	1	3	IR	O	C-3	Sauce	10	3	IR	O			
4	A-4	Sauce	0	100	NR	O	B-4	Sauce	0	100	NR	O	C-4	Sauce	0	100	NR	O			
5	A-5	Sauce	1	3	IR	O	B-5	Sauce	1	3	NR	X	C-5	Sauce	1	3	IR	O			
6	A-6	Sauce	0	100	NR	O	B-6	Sauce	0	100	NR	O	C-6	Sauce	0	100	NR	O			
7	A-7	Sauce	1	3	IR	O	B-7	Sauce	1	3	NR	X	C-7	Sauce	1	3	IR	O			
8	A-8	Sauce	0	100	NR	O	B-8	Sauce	10	3	IR	O	C-8	Sauce	0	100	NR	O			
9	A-9	Sauce	1	3	IR	O	B-9	Sauce	0	100	NR	O	C-9	Sauce	1	3	IR	O			
10	A-10	Sauce	10	3	IR	O	B-10	Sauce	0	100	NR	O	C-10	Sauce	10	3	IR	O			
11	A-11	SSamjang	1	1.5	NR	X	B-11	SSamjang	1	1.5	NR	X	C-11	SSamjang	1	1.5	IR	O			
12	A-12	SSamjang	0	100	NR	O	B-12	SSamjang	10	1.5	NR	X	C-12	SSamjang	0	100	NR	O			
13	A-13	SSamjang	10	1.5	IR	O	B-13	SSamjang	0	100	NR	O	C-13	SSamjang	10	1.5	IR	O			
14	A-14	SSamjang	10	1.5	IR	O	B-14	SSamjang	0	100	NR	O	C-14	SSamjang	0	100	NR	O			
15	A-15	SSamjang	0	100	NR	O	B-15	SSamjang	10	1.5	IR	O	C-15	SSamjang	10	1.5	IR	O			
16	A-16	SSamjang	1	1.5	NR	X	B-16	SSamjang	10	1.5	IR	O	C-16	SSamjang	1	1.5	IR	O			
17	A-17	SSamjang	10	1.5	IR	O	B-17	SSamjang	1	1.5	IR	O	C-17	SSamjang	10	1.5	IR	O			
18	A-18	SSamjang	0	100	NR	O	B-18	SSamjang	1	1.5	IR	O	C-18	SSamjang	0	100	NR	O			
19	A-19	SSamjang	0	100	NR	O	B-19	SSamjang	0	100	NR	O	C-19	SSamjang	0	100	NR	O			
20	A-20	SSamjang	1	1.5	IR	O	B-20	SSamjang	0	100	NR	O	C-20	SSamjang	1	1.5	IR	O			
	Correct					90%	Correct					80%	Correct					100%			

¹⁾NR, non-irradiated; IR, irradiated.

제 4 장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도

과제별	연도별	연구개발 목표	달성도 및 기여도
1 협동 과제	1차년도 (2009)	<ul style="list-style-type: none"> ▶ 수출입 농산가공원료 및 가공품의 조사처리 여부 신속 판별기술 개발 ▶ 수출입 농산가공품의 확인시험법 적용가능성 확인 ▶ 수출입 농산가공원료 및 가공품에 따른 특이 marker의 적용성 분석 	<ul style="list-style-type: none"> ▶ 수출입 농산가공원료 및 가공품 35종의 물리적 판별마커 설정 및 D/B 화 (100%) ▶ 품종, 산지에 따른 판별 마커 모니터링 및 screening 방법/reference 방법 체계화 (100%) ▶ 감마선 조사원료의 1차가공(분말화/혼합비율)조건에 따른 판별마커 확인기술 비교 (100%)
	2차년도 (2010)	<ul style="list-style-type: none"> ▶ 방사선 조사식품의 저장 중 흡수선량 평가기술 확보 ▶ 미지 농산식품의 판별기술 체계화 및 interlaboratory 검증 ▶ 방사선처리 농산가공원료의 가공단계별 마커 모니터링 및 최종 제품의 판별조건 설정 ▶ 물리적 판별기술의 적용매뉴얼 확보 및 현장교육 적용 	<ul style="list-style-type: none"> ▶ 조사농식품 7종의 흡수선량 예측평가 D/B 확보 및 모델식품 4종의 흡수선량 예측모델 설정 (100%) ▶ 감마선 처리 농식품의 저장 중 판별마커설정 ▶ 농산원료의 2차가공(건조조건/살균처리)에 따른 물리적 판별마커 모니터링 및 최적 판별마커 설정시험 (100%) ▶ 방사선 조사 농식품의 조사여부 판별기술의 interlaboratory 검증 (100%)

제 5 장 연구개발 성과 및 성과활용 계획

1. 주요 연구결과

- ▣ 수출입 농산가공원료 및 가공품 35종의 물리적 판별마커 설정 및 D/B 화
- ▣ 품종, 산지에 따른 판별 마커 모니터링 및 screening 방법/reference 방법 체계화
- ▣ 감마선 조사원료의 가공조건(분말화/혼합비율/건조조건/살균처리)에 따른 판별마커 모니터링 및 최적 판별마커 설정
- ▣ 조사농식품 7종의 흡수선량 예측평가 D/B 확보 및 모델식품 4종의 흡수선량 예측모델설정
- ▣ 감마선 처리 농식품의 저장 중 판별마커설정
- ▣ 방사선 조사 농식품의 조사여부 판별기술의 inter-laboratory 검증

2. 활용계획

- ▣ 연구결과의 국내외 학술지 게재로써 판별분석자료 과학적 근거자료로 활용
- ▣ 기 수행된 농식품(40여종)의 결과를 바탕으로 현행 확인시험법의 적용품목확대 건의
- ▣ 확립된 판별방법을 활용한 방사선 조사식품의 물리적 판별마커 분석기술 교육
- ▣ 설정된 저장판별마커 설정결과 및 조사식품의 흡수선량 예측모델의 D/B 자료로 활용

3. 연구결과의 활용 영역

가. 국내외 논문게재

- 1) Kashif A, Kwon JH. Food Irradiation for Mushrooms: A Review. J. Korean Soc. Appl. Biol. Chem. 53, 257-266 (2010)
- 2) Kashif A, Ahn JJ, Kim GR, Lee JH, Kim KS, Kwon JH. Detection of Irradiated Fresh Mushrooms by Different Physical Methods. Radiat. Phys. Chem. (2011) [submitted]

- 3) Ahn JJ, Kashif A, Kim GR, Kim KS, Kwon JH. PSL Characteristic of Soils Separated from Irradiated Fresh Onions during Storage under Different Light Conditions. Radiat. Phy. Chem. (2011) [submitted]
- 4) 김귀란, 이주운, 김정숙, 권중호. 방사선 조사선원에 따른 밀과 옥수수의 물리적 검지특성. 한국식품저장유통학회지 16, 211-216 (2009)
- 5) 안재준, 김귀란, Jin Qiongwen, 권중호. 조미료의 방사선 조사선원에 따른 전자스핀공명 분석 특성. 한국식품저장유통학회지 16, 371-375 (2009)
- 6) 이정은, 조덕조, 최맑음, 김현구, 김정숙, 권중호. 현미의 방사선 처리여부 판별을 위한 점도 측정법의 검증. 한국식품과학회지 42, 240-245, (2010)

나. 학회 논문발표

- 1) Ahn JJ, Kashif A. Effect of Change in Sample Concentration of Cellulose or Sugar Radical on ESR Spectra in Irradiated Food. Korean Society of Food Science and Technology, Proceeding p. 185, Songdo Convensia, Incheon, Korea 17 June 2010.
- 2) Ahn JJ, Kashif A. Evaluation of Effect of Mn^{2+} Radical on ESR Spectra of Sugar and Cellulose in Irradiated Food. Korean Society of Food Science and Technology, Proceeding p. 185, Songdo Convensia, Incheon, Korea 17 June 2010.
- 3) Ahn JJ, Akram k, Kim KS, Kwon JH. Luminescence characteristics of ginseng roots from different production origins to identify irradiation. The Korean society of ginseng, Abstract book p. 302, Parktel, Seoul, Korea, 16 September 2010.
- 4) Ahn, J.J., Kashif Akram, Kwon, J.H. PSL characteristics of irradiated food materials on solubility in distilled water. Korean J. Food Preserv. 2010. 9. 30 The Korean Society of Food Preservation, Abstract book p. 185, Kyung-ju munhwa hoekhwan, Korea 17 June 2010.
- 5) 정재훈, 정윤미, 안재준, 이 혁, 권중호. 물리적 방법을 이용한 감마선 조사 건조과일류의 조사여부 확인. 2010 학술발표회 초록집, p. 249, 대구인터불고호텔 (2010. 10. 28-29)
- 6) 광지영, 안영은, 정보윤, 안재준, 권중호. 감마선 조사된 분말수프의 물리적 판별 특성. J. Korean Soc. 한국식품영양과학회 2010 학술발표회 초록집, p. 249, 대구인터불고호텔 (2010. 10. 28-29)
- 7) 안영은, 정보윤, 광지영, 안재준, 김현구, 권중호. 감마선 조사된 분말수프의 관능적 특성 평가. 한국식품영양과학회 2010 학술발표회 초록집, p. 249-250, 대구인터불고호텔 (2010.

10. 28-29)

- 8) 정윤미, 정재훈, 안재준, 경현규, 권중호. 감마선 처리가 건조과일의 품질과 기호도에 미치는 영향. 한국식품영양과학회 2010 학술발표회 초록집, p. 250, 대구인터불고호텔 (2010. 10. 28-29)

다. 세미나 발표

- 1) 2009 방사선조사식품 전문가 포럼 주제발표 (조사식품 관리의 과학화와 실천방안, 2009. 9. 29, 질병관리본부 회의실)
- 2) 방사선 조사식품 확인시험법 교육. (조사식품 확인시험법-물리적 분석방법을 중심으로, 2009. 12. 16, 식품의약품안전청 회의실)
- 3) 방사선 조사식품 확인시험법 교육. (식품의 방사선조사 안전관리-조사식품의 확인시험법, 2010. 11. 10, 농심 도연관 7층 세미나실)

라. 산업기술인력 양성 성과

- 1) 조사식품 확인시험법 기술 현장적용, 그린피아기술(주), 2009.

제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보

1. D'Oca MC, Bartolotta A, Cammilleri C, Giuffrida S, Parlato A, DiStefano V. A practical and transferable methodology for dose estimation in irradiated spices, based on thermoluminescence dosimetry. *Applied Radiation and Isotopes*. 68, 639-642 (2010)
2. D'Oca MC, Bartolotta A. The identification of irradiated crustaceans and evaluation of the dose by thermoluminescence: Intercomparison between two methods for extracting minerals *Food Research International* 43, 1255-1259 (2010)
3. Sanderson DCW, Carmichael LA, Fisk S, Key P, Scott EM, Thompson M. DEVELOPMENT OF PROFICIENCY TESTING FOR DETECTION OF IRRADIATED FOOD PROJECT E01068. Scottish universities environmental research centre. (2010)
4. Gomez-Ros JM, Delgado A, Furetta C, Scacco A. Effects of simultaneous release of trapped carriers and pair production on fading in thermo-luminescent materials during storage in radiation fields. *Radiat. Meas.* 26, 243-251 (1996)
5. Jezierski A, Czechowski F, Jerzykiewicz M, Golonka I, Drozd J, Bylinska E, Chen Y, Seaward MRD. Quantitative EPR study on free radicals in the natural polyphenols interacting with metal ions and other environmental pollutants. *Spectrochimica Acta*. 58(6), 1293-1300 (2002)
6. Bortolin E, Boniglia C, Calicchia A, Alberti A, Fuochi P, Onori S. Irradiated herbs and spices detection: light-induced fading of the photo-stimulated luminescence response. *Int. J. Food Sci. Technol.* 42, 330-335 (2007)
7. Aitken MJ. Thermoluminescence dating. London: Academic Press (1985)
8. Gomez-Ros JM, Delgado A, Furetta C, Scacco A. Effects of simultaneous release of trapped carriers and pair production on fading in thermo-luminescent materials during storage in radiation fields. *Radiat. Meas.* 26, 243-251 (1996)

제 7 장 참고문헌

1. Desrosiers MF, Mclaughlin WL. Examination of gamma-irradiated fruits and vegetables by electron spin resonance spectroscopy. *Radiat. Phys. Chem.* 34(6): 895-898 (1989)
2. Khan HM, Delinceé H. Detection of radiation treatment of spices and herbs of asian origin using thermoluminescence of mineral contaminants. *Appl. Radiat. Isot.* 46(10): 1071-1075 (1995)
3. Jabir AW, Deeble DJ, Wheatley PA, Smith CJ, Parsons BJ. DNA modifications as a means of detecting the irradiation of wheat. *Radiat. Phys. Chem.*, 34: 935-940 (1989)
4. Schreiber GA, Helle N, Bögl KW. Detection of irradiated food-methods and routine applications. *Int. J. Radiat. Biol.*, 63(1), 105-130 (1993)
5. Wirtanen G, Sjöberg AM. Microbiological Screening Method for Indication of Irradiation of Spices and Herbs : A BCR Collaborative Study. *J. AOAC International.* 76(3) 674-681 (1993)
6. FAO/WHO CODEX STAN. General Codex Methods for The Detection of Irradiated Foods, CODEX STAN 231-2001, Rev.1 (2003)
7. KFDA : Korea Food Standard Code, 2-1-9~2-1-10 (2008)
8. Schreiber GA, Hoffmann A, Helle N, Bögl KW. Methods for routine control of irradiated food-determination of the irradiation status of shellfish by TL analysis. *Radiat. Phys. Chem.*, 43, 533-544 (1994)
9. Schreiber GA. Thermo-luminescence and photo-stimulated luminescence techniques to identify irradiated foods. 121-123. In: *Detection Methods for Irradiated Foods.* McMurray, Stewart CH, Gray EM, Pearce J. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK (1996)
10. Schreiber GA, Ziegelmann B, Quitzsch G, Helle N, Bögl KW. Luminescence techniques to identify the treatment of foods by ionizing irradiation. *Food Structure*, 12: 385 (1993)
11. Desrosiers MF, Mclaughlin WL. Examination of gamma-irradiated fruits and vegetables by electron spin resonance spectroscopy. *Radiat. Phys. Chem.* 34(6): 895-898 (1989)

12. IAEA. Analytical detection methods for irradiated foods. A review of current literature. IAEA-TECDOC-587, 172 (1991)
13. Eric M, Peter H, Bara N, Michel M, Claude H. Detection of low amount of irradiated ingredients in non-irradiated precooked meals. Radiation Physics and Chemistry 63, 447-450(2002)
14. European Committee for Standard. Detection of irradiated food using photostimulated luminescence. English version of DIN EN13751 (2002)
15. European Committee for Standard. Detection of irradiated food from which silicate minerals can be isolated, Method by thermo-luminescence. English version of DIN EN1788 (2002)
16. European Committee for Standard. Detection of irradiated food irradiated food containing cellulose, method by ESR spectroscopy. English version of DIN EN1787 (2002)
17. European Committee for Standard. Detection of irradiated food irradiated food containing crystalline sugar, method by ESR spectroscopy. English version of DIN EN13708 (2002)
18. Origin. Origin tutorial manual, version 6.0, Microcal Software, Inc., Northampton, MA. 20-45 (1999)
19. Excel. Microsoft office 2010., Redmond, Washington, U.S.A (2010)
20. SAS. SAS Users Guide, SAS Institute Inc. Cary, NC. (1986)
21. Khan HM, Delinceé H. Detection of irradiation treatment of dates using thermo-luminescence of mineral contaminants. Radiat. Phys. Chem. 46, 717-720 (1995)
22. Sanderson D. 1990. Photostimulated luminescence (PSL). A new approach to identifying irradiated foods. BCR workshop. p 13-15.
23. Kwon JH, Chung HW, Nyun MW, Kang IJ. Thermoluminescence detection of Korean traditional foods exposed to gamma and electron-beam irradiation. Radiat. Phys. Chem. 52, 151-156 (1998)
24. D'Oca MC, Bartolotta A, Cammilleri C, Giuffrida S, Parlato A, DiStefano V. A practical and transferable methodology for dose estimation in irradiated spices, based on thermoluminescence dosimetry. Applied Radiation and Isotopes. 68, 639-642 (2010)

25. D'Oca MC, Bartolotta A. The identification of irradiated crustaceans and evaluation of the dose by thermoluminescence: Intercomparison between two methods for extracting minerals *Food Research International* 43, 1255–1259 (2010)
26. Yi SD, Woo SH, Yang JS. The use of pulsed photostimulated luminescence(PPSL) and thermoluminescence(TL) for the detection of irradiated Perilla and sesame seeds. *J. Food Sci. Nutr.* 5, 142–147 (2000)
27. Rhodes CJ, Thuy TT, Harry M. A determination of antioxidant efficiencies using ESR and computational methods. *Spectrochimica Acta* 60, 1401–1410 (2004)
28. Morsy MA, Khaled MM. Novel EPR characterization of the anti-oxidant activity of tea leaves. *Spectrochimica Acta A.* 58, 1271–1277 (2002)
29. Martin P, Vlasta B, Andrej S. Antioxidant properties of tea investigated by EPR spectroscopy. *Biophysical Chemistry*, 106, 39–56 (2003)
30. Jezierski A, Czechowski F, Jerzykiewicz M, Golonka I, Drozd J, Bylinska E, Chen Y, Seaward MRD. Quantitative EPR study on free radicals in the natural polyphenols interacting with metal ions and other environmental pollutants. *Spectrochimica Acta.* 58, 1293–1300 (2002)

제 2 협동

전자스핀공명분석(ESR)에 의한 방사선 조사 농식품의 판별기술

Distinguishing Techniques on the Irradiated food of Agricultural
Foods by Electron Spin Reronance(ESR)

제 출 문

농림수산식품부 장관 귀하

이 보고서를 “수출입 농식품의 방사선조사 판별기술 개발에 관한 연구”과제(세부과제 “전자스핀공명분석(ESR)에 의한 방사선조사 농식품의 판별기술에 관한 연구”)의 보고서로 제출합니다.

2011 년 9월 일

주관연구기관명 : 조 선 대
주관연구책임자 : 김 경 수
협동연구기관명 : 국립수의과학검역원
협동연구책임자 : 윤 재 호
연 구 원 : 유 제 일
연 구 원 : 최 병 국
연 구 원 : 봉 영 훈
연 구 원 : 김 나 영
연 구 원 : 정 홍 집
연 구 원 : 박 병 룡
연 구 원 : 박 재 우
연 구 원 : 정 기 수
연 구 원 : 김 회 선

요 약 문

- 제 2 협동 연구과제 -

I. 제 목

□ 전자스핀공명분석(ESR)에 의한 방사선조사 식품의 판별기술

II. 연구개발의 목적 및 필요성

- 방사선조사 수입 농식품의 엄격한 검사관리를 위한 전자스핀공명분석기술 개발
- 수출 농식품의 원료 농산물에 대하여 산업계 생산현장에서 적용이 용이한 판별기술 확립

III. 연구개발 내용 및 범위

- 수출입 축산가공 원료 및 가공품의 방사선 처리 여부 신속 판별기술 개발
- 축산가공 원료 및 가공품의 방사선 처리여부 신속판별기술 및 흡수선량 평가기술 개발
- 선원별 축산가공 원료 및 가공품의 저장 중 판별 기술 수립
- 수출입 축산가공 원료 및 가공품에 따른 특이 marker의 적용성 분석

IV. 연구개발결과

- 유가공 및 육가공 제품과 다수의 원료들에 대한 최적 분석조건을 확립하여 ESR 특이 판별마커를 분석하였다.
- 판별 가능한 명확한 스펙트럼을 나타내는 모든 시료에서 선량-응답곡선의 R^2 은 0.95이상의 선형성을 나타내었으며, 대략적인 선량 평가(Dose estimation)가 가능하였다.
- 방사선원의 종류(감마선, 전자선)에 따른 ESR 스펙트럼(판별 마커)의 차이는 거의 없는 것으로 판단되며 선원에 따른 방사선 민감도는 시료에 따라 다른 것을 확인할 수 있었다.
- 포도당, 유당, 조제분유는 1년 후에도 신호세기가 거의 변화지 않았지만 이유식과 전지분유는 저장기간에 따른 시그널 감소가 나타났다. 이러한 변화에도 불구하고 ESR법으로 약 42종의 축산물 시료에 대한 판별이 가능하였다.
- 방사선 조사 후 가열 건조방식의 전처리하는 시료의 radical 변형을 발생시킬 수 있으므로 판별 시 유의하여야 되는 요소(Factor)임을 알 수 있었다.

- 식품 원료 중 결정형 당이나 합성 첨가물의 대부분은 비조사와 조사 시료간의 스펙트럼 차이가 명확하고 신호세기가 커서 관별이 용이하고 1 kGy 이하 선량에서도 관별이 가능하였다. 검지한계는 당류 0.1 kGy에서 이유식 0.2kGy였으며, 특히 관별마커가 있는 시료의 경우 1kGy 이하였다. 건조 과일이나 야채의 조사 시료들은 비조사 시료와 같은 g 값을 가지는 single line 스펙트럼이 많았으며 신호세기도 크지 않아 상대적인 검출한계 선량이 높게 나타났다.
- 조제유류 완제품에 조사된 원료가 소량 함유되어있을 경우 실제 제품에서 대부분 원료의 함량이 5% 이상인 경우 관별이 가능하였으며, 결정형 당 원료의 경우 1% 함량에서도 관별이 가능하였다.
- 육가공 완제품은 ESR 신호를 나타내지 않는 육류가 대부분을 차지하고 있어 ESR을 이용한 조사유무 관별은 어렵지만 그 대부분의 농산물 원료의 경우 관별이 가능하였다.

SUMMARY

(영문요약문)

I. Project Title

Distinguishing Techniques on the Irradiated food of Agricultural Foods by Electron Spin Reronance(ESR)

II. Objectives of the project

- Development of distinguishing techniques for the control of Irradiated Agricultural Foods imported from foreign country
- Establishment of distinguishing techniques for the ingredient of exported agricultural food in the industrial field

III. Contents and Scope of the project

- Development of rapid distinguishing techniques for the irradiation treatment of exported and imported livestock products
- Development of estimation techniques for the absorbed does of imported livestock products
- Establishment of distinguishing techniques for storage period
- Analysis of specific marker of irradiated food of export and imported livestock products

IV. Result of the project

- Establishment of most suitable condition for the milk and meat products & Analysis of the specific marker
- R^2 value was more than 0.95, dose estimation could be applied by regressional analysis.

- There was not differences in the ESR spectrum according to the radiation source between the Gamma-ray and electron beam
- The ESR signal of Glucose, lactose and infant formula were not greatly changed in the storage period, on the other hand, weaning food and whole milk powder were decreased. Fourty-two kinds of the seventy-nine tested livestock products could be distinguished by the ESR method although this changes.
- Heating method for sample dry could induce radical change of sample, therefore frozen drying method was best for the pre-treatment.
- Most of crystallized glucose and synthetic additives were easily distinguished between non-irradiated samples and irradiated samples in the low dose less than 1 kGy.
- Most samples were could be distinguished in the conditions of ingredient contents more than 5~10%, exception for the case of crystallized glucose in the 1%.
- Most final meat products couldn't be distinguished by ESR signal, but the most agricultural ingredients could be.

제 1 장. 연구개발의 목표 및 연구개발 수행내용

세부과제명	구분 (연도)	세부연구목표	달성도 (%)	연구개발 수행내용
전자스핀공명분석(ESR)에 의한 방사선조사 농식품의 판별기술	1차년도 (2009)	○방사선 조사 농식품 관련 국내외 현황/자료 분석 및 대상 품목 선정	100	-농식품 방사선조사 관련 국내외 현황/자료 분석으로 품목 선정
		○축산가공원료 및 가공품의 방사선 처리 여부 신속판별 기술 개발	100	-축산가공원료의 종류별 marker 및 ESR signal 특성 확인 및 D/B화 -방사선처리 축산물 가공원료의 가공 형태별 ESR 판별마커 변화 조사
		○선원별 축산물가공품 및 원료의 판별 마커 기술 개발	100	-감마선 및 전자선 처리 축산가공원료 및 가공품의 판별 마커 비교 -ESR의 선원별 판별 마커 비교 분석
		○축산품가공품 원료의 저장기간 중 판별 마커의 특성(변화) 확인	100	-저장기간에 따른 보관 시료의 ESR signal 특성 및 변화 분석
		○현장적용 기술제공 및 교육	100	-관련 축산식품업체 연구결과 제공 및 현장기술 지도
	2차년도 (2010)	○수출입 축산품 및 식품 원료의 방사선에너지 흡수선량 평가기술개발	100	- 선량증가에 따른 시그널 변화의 회귀분석을 통한 선량평가
		○방사선 처리 축산가공 원료 및 가공품의 종류에 따른 ESR검지 한계 시험	100	-가공 원료 종류별 선량에 따른 물리적 판별마커 검지한계조사 -방사선조사 가공원료의 혼합비에 따른 물리적 판별마커 검지한계 조사
		○ 축산품 종류별 산업현장 적용이 용이한 분석법 수립	100	-방사선 처리 축산품의 조사 여부 판별기술 interlaboratory 검증 -가공식품의 유통 및 수출관리를 위한 현장적용 시험
		현장적용 기술제공 및 교육	100	협력업체 방사선 조사 검지법 기술제공 및 교육

제 2 장 연구범위 및 연구수행 방법

연구 범위	연구수행방법 (이론적·실험적 접근방법)	구체적인 내용
ESR 최적 분석조건 마련	ESR 분석장비의 파워 등 파라미터 변화에 따른 분석조건 설정	-마이크로웨이브 파워를 0.0헤서부터 서서히 높여 측정하면서 포화현상이 나타나지 않는 최적 분석조건 설정
시료별 ESR 특이 판별 마커	시료별 특이 ESR 스펙트럼 분석	-감마선과 전자선에 조사된 유기공완제품과 육가공완제품, 그리고 그 원료들에 대한 ESR 판별특성 분석
선원(감마선, 전자선)에 따른 판별마커 비교	조사 선원의 차이에 따른 ESR 신호의 특성 및 차이 분석	-감마선과 전자선에 조사된 각 시료의 ESR 스펙트럼 형태 및 신호세기를 이용한 비교분석
가공과정의 판별마커 영향	건조 방식에 따른 ESR 신호 차이 분석	-방사선조사 시료의 가열건조방식과 동결건조 방식에 의한 전처 후 ESR 판별특성 분석
저장기간에 따른 변화	실온에서의 저장기간에 따른 ESR 신호세기의 변화 측정	1차 연도 공통시료의 방사선조사 후 1년간의 ESR 시그널의 변화 분석
조사원료 함유 완제품의 판별	방사선조사 원료가 일부 포함된 완제품시료에 대한 ESR 스펙트럼 측정	-비조사 조제유류에 조사된 원료의 종류별로 1, 3, 5, 10, 30, 50% 함유하여 함량에 따른 측정가능성분석
검출한계선량	1 kGy 이하 조사된 시료에 대한 측정	-조제유류 완제품과 원료 종류별로 1 kGy이하 조사한 후 검출한계선량 측정
흡수선량 평가 모델	흡수선량별 시료별 ESR 신호와의 상관관계 분석 dose-response curve에 따른 미지시료의 흡수선량 예측 분석	-0, 1, 3, 5, 7 kGy 흡수선량으로 조사된 시료들의 선량 증가에 따른 ESR 신호세기와의 상관관계 측정 -표준시료를 이용하여 dose-response curve를 작성 후, 미지시료를 측정하여 흡수선량을 계산

제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

제 1 절 연구내용

1. ESR의 기본원리

가. 용어의 정의 및 설명

(1) 홀전자 (Unpaired electron)

원자나 분자의 오비탈에 1개의 전자가 들어 있을 때 그 전자를 일컫는 말이다. 홀전자는 자체회전(스핀)으로 자기모멘트를 형성하여 홀전자를 가진 물질의 상자성 및 강자성의 원인이 된다.

(2) 자유라디칼 (free radical)

홀전자를 가진 원자단을 말한다. 보통의 분자에서는 스핀의 방향이 반대인 2개의 전자쌍을 만들어 안정된 상태로 존재하나, 자유라디칼은 짝을 짓지 않은 홀전자를 가지고 있기 때문에 일반적으로 불안정하고, 매우 큰 화학 반응성을 가지며 수명이 짧다.

(3) 상자성 (paramagnetism)

고체는 양공(carrier)의 농도, 실온에서의 전기 비저항, 원자가대(valance band)와 전도대(conduction band)의 관계 등에 따라 금속(metal), 반금속(semimetal), 반도체(semiconductor), 부도체(insulator)로 나눌 수 있다. 이러한 분류와 달리 물질을 외부자기장(magnetic field)에 대한 반응성(자기감수율; magnetic susceptibility)에 따라 분류하면 음의 자기감수율을 갖는 반자성체(antiferromagnetic material), 양의 자기감수율을 갖는 상자성체(paramagnetic material), 외부자기장이 존재하지 않아도 항상 자성(spontaneous magnetic moment)을 갖는 물질인 강자성체(ferromagnetic material)로 분류할 수 있다. 상자성체는 물질 내에 홀전자(unpaired electron)를 갖고 홀전자로 인한 미약한 자기모멘트(magnetic moment)를 가진다. 일반적인 원자나 분자의 경우 하나의 원자궤도에는 보통 2개의 전자가 존재하며 서로 반대방향의 전자스핀을 가지는데 이를 파울리의 배타원리라 하고 서로 역방향의 스핀을 가지므로 두전자의 각운동량은 서로 상쇄되어 자성을 나타내지 않게 된다. 그러나 원자궤도에 홀전자라 불리는 1개의 전자만 있을 경우 미세자석상태가 되고 상자성을 띠게 되며 ESR을 통해 관측이 가능해진다. 이런 홀전자는 미소자석(magnetic dipole)으로 간주할 수 있으며 일반 실내온도에서 홀전자는 주변과의 열적교환에 의해 에너지를 얻어 전자의 자기모멘트 방향은 일정하지 않다. 그러나 여기에 외부 자기장을 가해주면 홀전자가 외부 자기장의 방향에 순응하여 정렬하고자 하는데 외부자기장에 대한 이런 순방향 정렬성이 상자성물질의 특성이다.

(4) 제만효과 (zeeman effect)와 자기공명 (magnetic resonance)

상자기성을 가진 물체 외부에 자기장을 가해주게 되면 홀전자는 낮은 에너지 준위라 불리는 자기장에 순응하는 방향과 높은 에너지준위라 하는 자기장에 역행하는 방향의 두 에너지 준위로 나뉘게 된다. 이렇게 에너지준위가 갈라지게 되는 현상을 제만효과라고 한다. 입자의 에너지준위가 정자기장 속에서 분리되어 있을 때, 두 에너지 준위의 차이가 같은 에너지를 가진 전자기파를 가해주면 낮은 에너지 준위의 전자가 에너지를 흡수하여 높은 에너지 준위로 바뀌게 되는데 이것을 자기공명에 의한 전이라 한다. 이때 가해진 전자기파는 공명현상에 기여한 대가로 일부에너지를 잃게 되며 이러한 손실을 스펙트럼으로 형상화한 것이 바로 ESR 신호이다. 이 현상을 이용하여 원자의 자기모멘트의 크기를 정확하게 알 수 있으며, 자기모멘트를 알고 있는 원자핵을 이용해 물질의 미시적인 성질을 파악할 수 있다.

나. 전자스핀공명 (Electron Spin Resonance)

물질에 방사선을 쬐이면 형광작용, 감광작용, 전리작용, 투과작용 등을 일으키는데, ESR을 이용하여 물질의 흡수선량을 측정하는 것은 방사선의 전리작용을 이용한 것이다. 전리작용이란 방사선을 물질에 쬐이면 물질을 구성하고 있는 원자로부터 전자를 떼어내 한 쌍의 양이온과 음이온을 만드는 현상을 말한다. ESR은 이러한 전리작용으로 방사선 조사된 물질 내에 발생한 자유라디칼의 홀전자에 의한 상자성을 이용하여 외부에서 자기장을 걸어주어 Zeeman effect에 의한 에너지의 차이를 만든 후 같은 에너지를 가진 전자기파를 흘려주어 낮은 에너지준위의 전자가 공명에 의해 에너지를 흡수하여 높은 에너지준위로 바뀔 때 흡수되는 에너지의 양을 측정하여 나타내어준다. 실제 측정장비는 전자기파의 진동수를 일정하게 하고 외부자기장을 변화시켜 외부자기장에 따른 전자기파의 에너지 손실을 스펙트럼으로 나타내게 된다. 측정시에 사용되는 전자기파는 수 센티미터 정도의 파장을 가지는 마이크로파를 사용한다. 이때 가해주는 마이크로파의 파워를 증가시키면 강한 신호를 얻을 수 있다. 하지만 마이크로파의 파워가 과도하게 증가되면 낮은 에너지준위의 홀전자가 높은 에너지준위로 여기되고, 다시 낮은 에너지준위로 떨어지는 완화시간(T_1)이 길어져 신호가 감소하는 현상이 나타나게 된다. 이러한 상태를 포화(saturation)라 한다. 측정 시, 포화상태에 이르지 않고 강한 스펙트럼을 얻기 위해서는 라디칼의 종류나 시료의 상태에 따른 적절한 파워를 적용해야한다. 그 밖에 신호의 세기에 영향을 미치는 요인으로는 온도, 샘플 g당 홀전자의 양, 극성에 따른 손실 등이 있다.

2. 실험대상 시료(79종)

가. 1차 연도

- 완제품 : 이유식, 조제분유, 육류(소고기, 돼지고기, 닭고기)
- 원료 : 전지분유, 포도당, 유당, 과일믹스, 탈지분유, 쌀가루, 함수결정포도당, 결정과당, 텍스트린, 유기농 쌀가루, 알파미분(볶음), 사과분말, 보리가루, 유기농 당근분말, 유기농 오렌지분말, 난황분말, 배분말, 토마토분말, 당근후레이크, 토마토후레이크, 혼합곡분, 유기농파인애플분말, 한우쇠고기분말, 라피노스, 유기농 농축유단백, 유기농

텍스트린, 유기농 보리분말, 유기농 사과분말, 유기농 알파미분, 유기농포도당, 올리고프럭토스, 함수포도당, 프럭토스, 슈크로오스, 체리, 포도, 크렌베리, 망고, 파인애플, 양파, 표고버섯, 감자, 호박, 미역, 시금치, 양배추, 로즈마리,오레가노, 바질, 파슬리.

나. 2차 연도

- 완제품 : 비엔나, 육포, 햄, 이유식 5종
- 원료 : 전분가공품, 정제염, 바인텍스(산도조절제), 미원(L-글루타민산나트륨), 콜라겐, 인산염, 소르빈산 칼륨, 바이오파우더, 코치닐 추출색소, 에리쓰르빈산나트륨, 아질산나트륨, 대두단백, 불고기양념분말, 마늘시즈닝, 정백당, 소금, D-소르비톨, 비타민 C, 클라이신, 마늘분말, 흑후추분말, 생강분말, 양차분말, 피클링셀트.

3. 전처리방법

- (1) 선량 : 0, 1, 3, 5, 7 kGy (1차 연도)
0, 1, 3, 5, 7, 10 kGy (2차 연도)
- (2) 방사선 조사선원 : 감마선 및 전자선
- (3) 각 시료를 20 ~ 40시간 정도 동결건조 시켜 수분을 제거한 후 4mm ESR 튜브에 100mg 충전 후 JEOL JES-FA100을 사용하여 측정.

* 가열건조를 병행하여 제조과정중 열에 의한 마커 변화분석



감마선원(Cobalt-60)



전자스핀공명분석기(FA-100)

시료전처리



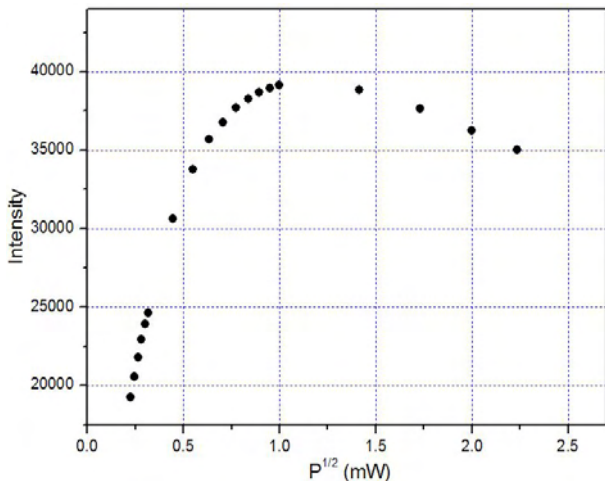
4. 실험결과(1차년도)

가. 최적 측정 파라미터의 결정

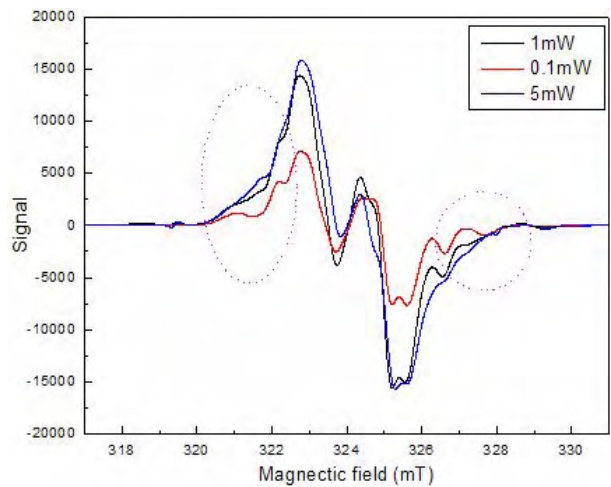
- 축산물의가공기준및성분규격(검역원고시 제2008-27호) 및 식품의약품안전청 고시 제 2008-51호에서 권고하는 측정파라미터는 ESR기기가 다를 경우 달라질 수 있다. 따라서 각 시료에 대해 마이크로웨이브 파워를 낮은 쪽에서부터 단계적으로 올려가면서 (0.01 mW~5 mW) 스펙트럼을 관찰하여 power saturation 현상이 나타나지 않는 범위에서 최적 측정 파라미터를 결정하였다(표 1).

표 1. ESR 최적 측정 파라미터

	This study	Korea Food Code official Method (KFDA)		
		Sweep width bone	Sweep width cellulose	Sweep width crystalline sugar
Central field	324 mT	342 mT	348mT	348mT
Microwave frequency	9.08 GHz	9.5 GHz	9.78GHz	9.78Gz
Microwave power	0.1 mW, 1 mW	5 ~ 12.5 mW	0.4 ~ 0.8 mW	5 mW
Sweep width	20 mT			
Time constant	0.1 s			
Mod width	0.3 mT			
Amplitude	50 ~ 1000			
Sweep time	1 min			
Temperature	Room			



(a)



(b)

그림 1. (a)유당의 파워변화에 의한 신호세기, (b) 포도당의 파워에 따른 스펙트럼

- 그림 1 (a)에서 보는 것과 같이 유당의 경우 1 mW(다른 시료의 경우 1 mW~5 mW) 이상의 마이크로웨이브 파워에서부터 power saturation에 의한 중심피크의 신호세기 감소가 나타났다.
- 포도당 같은 결정형 당의 경우 (b)에서와 같이 주변의 작은 피크들은 0.1 mW부터 saturation이 발생하여 1 mW와 5 mW의 경우 작은 피크들은 거의 사라진 것을 확인 할 수 있다.

- 따라서 1차 연도 공통시료인 이유식, 조제분유, 전지분유, 포도당, 유당에 대해 스펙트럼의 형태를 가장 잘 관찰 할 수 있는 0.1 mW와 중심피크의 크기를 가장 크게 관찰 할 수 있는 1mW의 파워로 각각 측정하였으며, 나머지 시료는 시료의 특성에 따라 조절하여 측정하였다.

나. 시료별 ESR 스펙트럼 (특이 판별 마커)

(1) 이유식 (감마선, 0.1 mW)

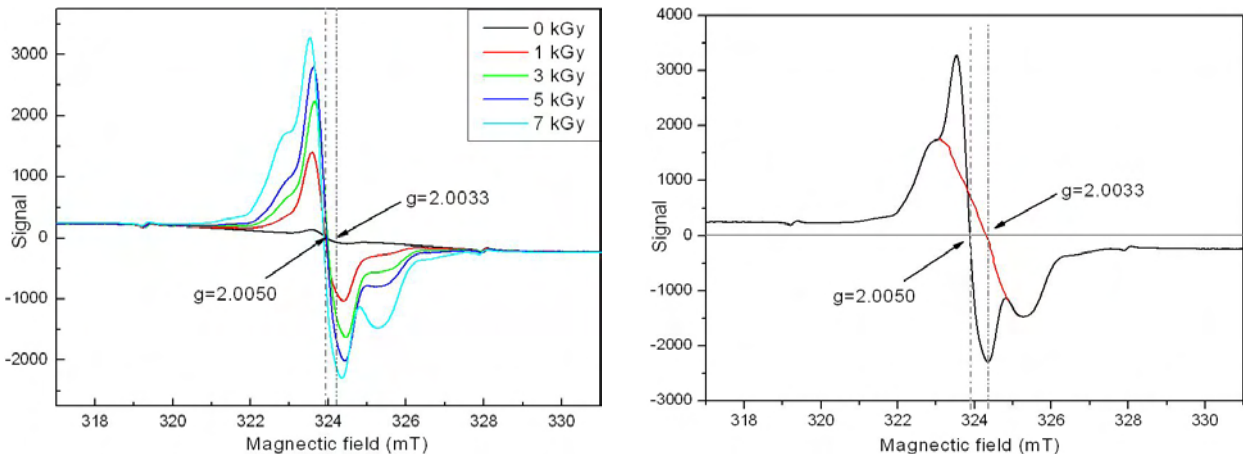


그림 2. (a) 이유식의 선량에 따른 스펙트럼, (b) 7 kGy 조사된 이유식 (빨간선은 가상선)

- 방사선 조사된 이유식은 $g_1=2.00453$, $g_2=2.00284$ 의 g 값을 가지는 비대칭 신호를 나타내었다.
- 그림 2 (b)에 나타낸 것과 같이 대칭신호를 나타내는 두 개의 각각 다른 radical을 가진 물질이 혼합된 스펙트럼으로 판단된다.
- 2.0050의 g 값을 나타내는 피크는 전지분유($g=2,0050$)와 거의 흡사하다.

(2) 전지분유 (감마선, 0.1 mW)

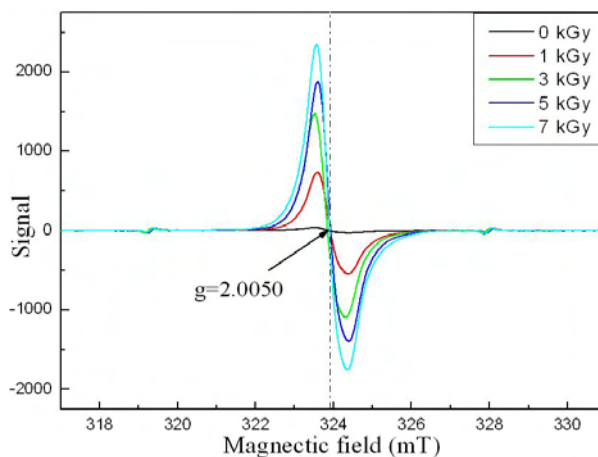


그림 3. 전지분유의 선량에 따른 스펙트럼

- 전지분유의 조사시료는 $g=2.0045$ 의 대칭신호를 나타내었다.
- 전지분유와 같은 대칭형의 스펙트럼의 경우 스펙트럼의 형태로 조사 유무를 확정 하기는 어렵다. 그러나 비조사시료와 조사시료의 신호세기의 차이는 확연히 나타나기 때문에 일정기간 경과 후에도 표준시료와 ESR 스펙트럼 차이가 큰 경우 판별 기준으로 삼을 수 있을 것으로 예상된다.

(3) 포도당 (감마선, 0.1 mW)

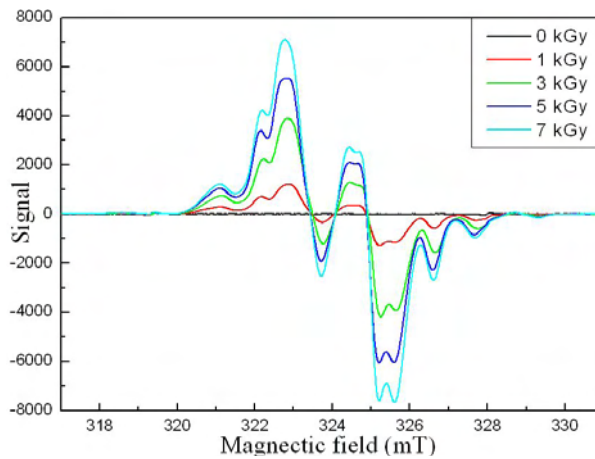


그림 4. 포도당의 선량에 따른 스펙트럼

- 조사시료의 경우 식약청 고시에서 설명한 결정형 당의 시그널과 같은 다파형의 ESR 시그널을 나타내었다.
- 비조사시료의 경우 식약청 고시(대칭형 신호)에서 설명한 스펙트럼과 다르게 아무런 신호가 없는 일자형의 스펙트럼을 나타내었다. 다른 결정형 당의 비조사시료도 같은 결과를 나타내었다.

(4) 유당 (감마선, 0.1 mW)

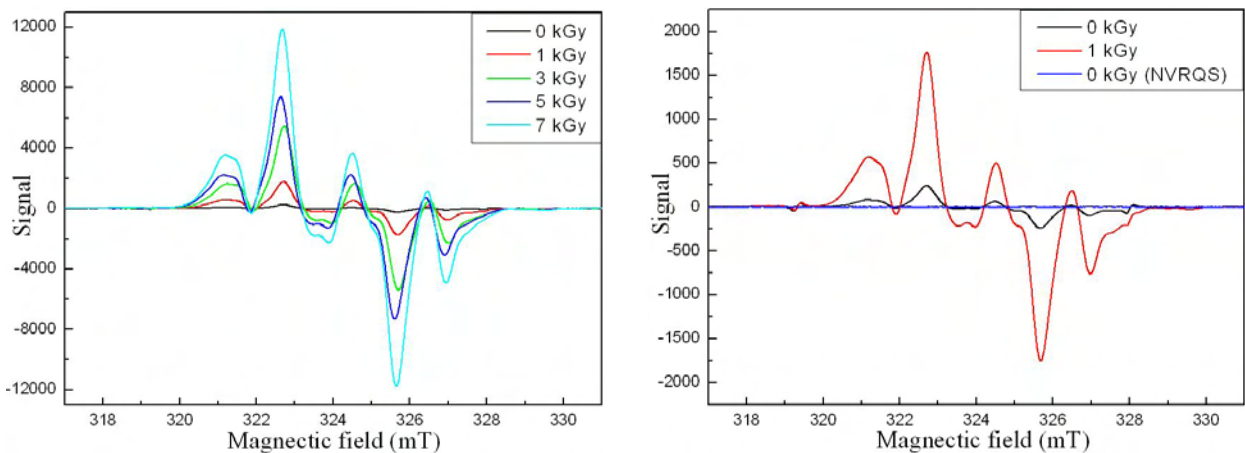


그림 5. (a) 유당의 선량에 따른 스펙트럼, (b) 0kGy, 1kGy, 검역원 0kGy 유당 스펙트럼.

- 조사시료는 다과형의 ESR 시그널을 나타내어 조사 여부의 판별 마커로 판단되었다.
- 비조사 시료에서는 그림5 (b)와 같이 조사시료와 같은 형태의 약한 시그널이 나타남. (본원보유 유당의 비조사 시료는 신호 없음)
- 선량응답 곡선을 이용해 계산해 본 비조사 유당시료의 선량은 약 0.25 kGy 였다. 이것은 방사선 조사에 의한 신호라기보다는 원료 가공중의 공정상에서 물리적으로 발생한 radical일 가능성이 크다고 판단된다.

(5) 과일믹스 (감마선, 1 mW)

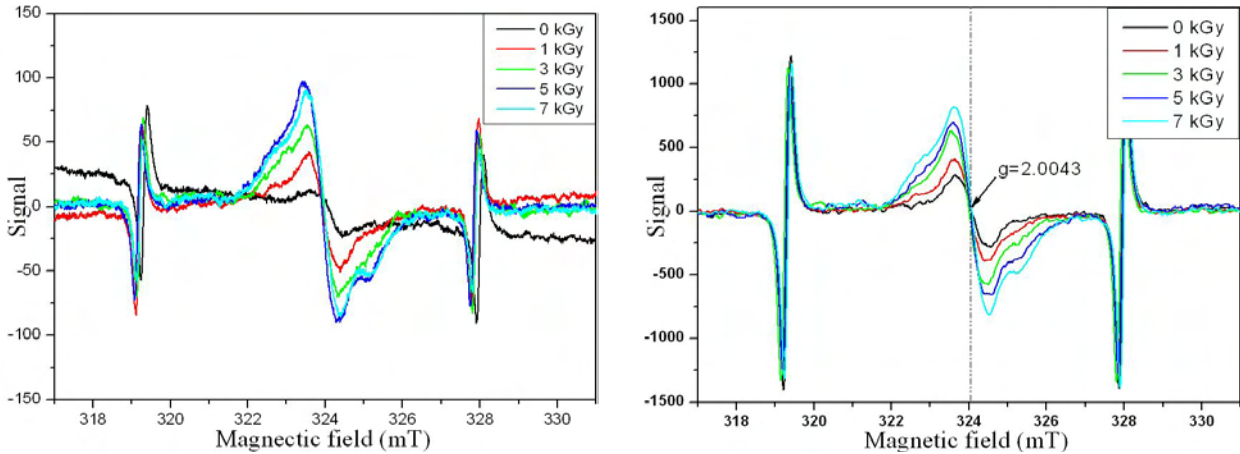


그림 6. (a) 과일믹스의 선량에 따른 스펙트럼, (b) Mod width : 0.5 mT, Amplitude : 300

- 과일믹스는 $g=2.0043$ 의 비대칭신호를 나타내었다.
- 과일믹스의 경우 다른 시료들에 비해 신호크기가 상대적으로 아주 작음. 그림 6 (b)와 같이 Mod width와 Amplitude를 증가 시킬 경우 더 큰 시그널을 얻을 수 있지만 노이즈가 커지고 control 샘플(0kGy)의 신호도 같이 증가하여 판별이 쉽지 않음.
- 수분 재흡수가 빠르며 수분이 많을수록 ESR커플링이 잘 되지 않고 유전손실에 의해 시그널이 감소하게 됨. 다른 과일 시료들도 마찬가지로 측정이 쉽지 않음.

(6) 조제분유 (감마선, 0.1 mW)

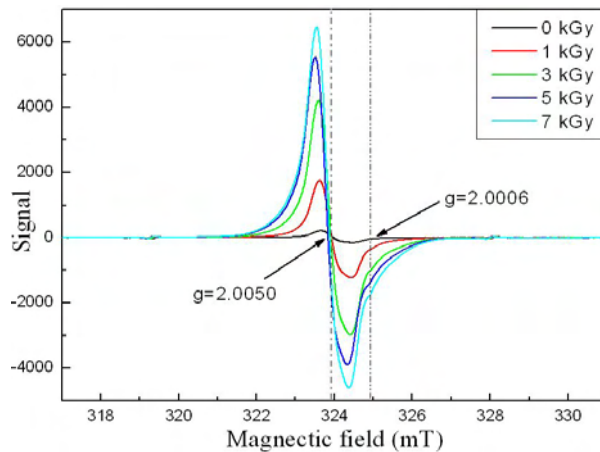


그림 7. 조제분유의 선량에 따른 스펙트럼

- 조제분유는 $g=2.0050$ 의 radical을 기본으로 $g=2.0006$ 을 나타내는 radical이 소량 혼합되어 있을 것으로 판단되는 비대칭 신호를 나타냄.
- 이유식, 전지분유, 조제분유 모두 비조사시료는 $g=2.0050$ 의 아주 약한 신호세기의 대칭형 스펙트럼을 나타내었다.
- 이유식, 전지분유, 조제분유의 조사시료 스펙트럼에서 셀룰로오스피크(중심피크 양옆에 6mT 간격의 한쌍의 피크)는 관찰되지 않았다.
- 추가로 시중에 유통되고 있는 2종류(A, B)의 조제분유를 방사선 조사 후 측정된 스펙트럼을 그림 8에 나타내었다. 두 종류 모두 앞의 조제분유와 마찬가지로 $g=2.0050$ 근처의 중심 피크에 다른 피크가 혼합된 형태의 스펙트럼을 나타내어 특이 판별 마커로 판단되었다.

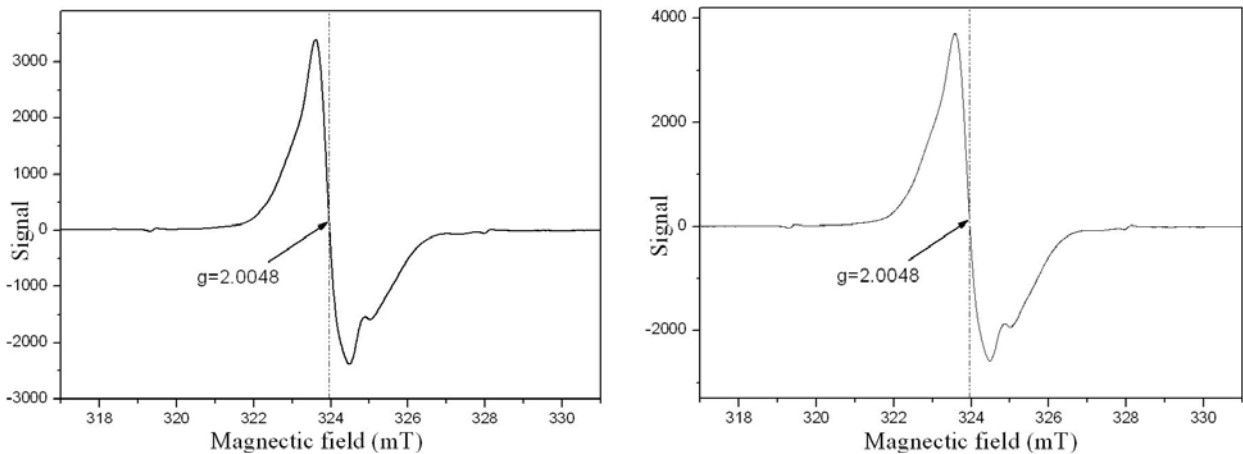


그림 8. 시중에 유통중인 일반 조제분유 (a)A, (b)B

(7) 뼈(bone)있는 육류 시료

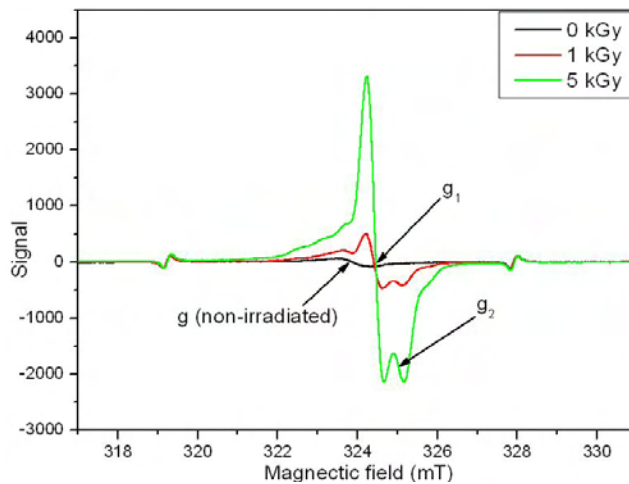


그림 9. 뼈있는 육류의 ESR 스펙트럼

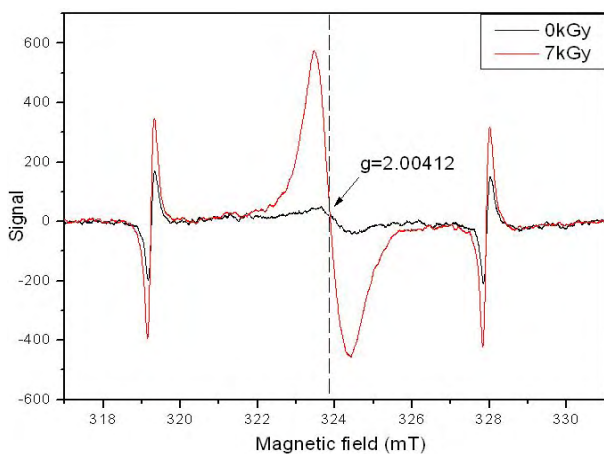
- 뼈를 함유한 시료의 경우 그림 9과 같이 비조사시료에서는 $g=2.005$ 근처의 약한 신호세기의 대칭형 신호를 나타내고 조사시료의 경우 $g_1=2.002$, $g_2=1.998$ 근처인 비대칭 신호를 나타내어 조사 여부를 쉽게 판별할 수 있는 특이적 마커로 볼 수 있었다.

(8) 나머지 추가시료들의 스펙트럼.

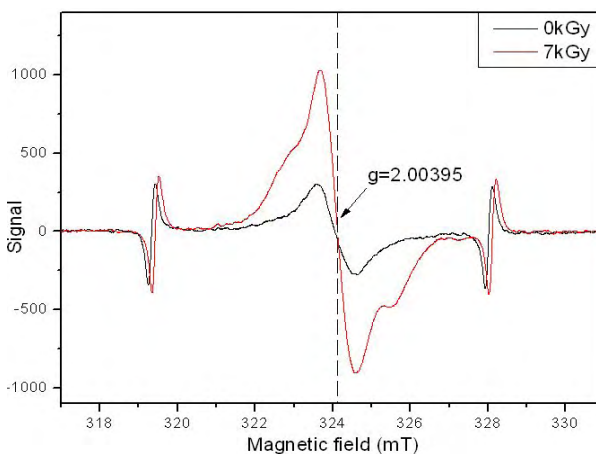
○ 기타 추가시료들의 ESR 스펙트럼을 표 1과 그림 10에 나타내었다.

표 1. 원료 샘플들의 ESR 측정결과.

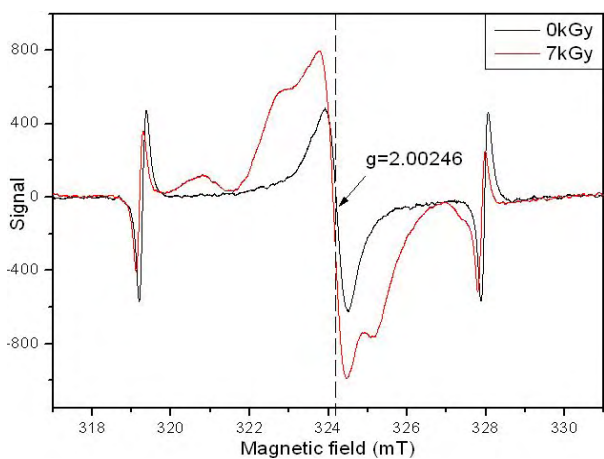
번호	시료명	스펙트럼 형태	g값
1	탈지분유	Single line 스펙트럼	2.00443
2	쌀가루	Single line 스펙트럼	2.00412
3	합수결정포도당	결정형당의 다성분 ESR 스펙트럼	-
4	결정과당	결정형당의 다성분 ESR 스펙트럼	-
5	텍스트린	결정형당의 다성분 ESR 스펙트럼	-
6	유기농 쌀가루	Single line 스펙트럼	2.00389
7	알파미분(볶음)	Single line 스펙트럼	2.00434
8	사과분말	비대칭형의 특이적 스펙트럼이지만 신호크기가 작음	2.00351
9	보리가루	Single line 스펙트럼	2.00383
10	유기농 당근분말	Single line 스펙트럼	2.00343
11	유기농 오렌지분말	Single line 스펙트럼	2.00444
12	난황분말	Single line 스펙트럼	2.00418
13	배분말	Single line 스펙트럼	2.00343
14	토마토분말	비대칭형의 특이적 스펙트럼	2.00273
15	당근후레이크	Single line 스펙트럼	2.00346
16	토마토후레이크	Single line 스펙트럼	2.00397
17	혼합곡분	Single line 스펙트럼	2.00340
18	유기농 파인애플분말	신호 없음	2.00384
19	한우쇠고기분말	Single line 스펙트럼	2.00438
20	라피노스	결정형당의 다성분 ESR 스펙트럼	-
21	유기농 농축유단백	Single line 스펙트럼	2.00372
22	유기농 텍스트린	결정형당의 다성분 ESR 스펙트럼	-
23	유기농 보리분말	Single line 스펙트럼	2.00374
24	유기농 사과분말	신호크기 아주작음.	2.00321
25	유기농 알파미분	비대칭형의 특이적 스펙트럼	2.00370
26	유기농 포도당	결정형당의 다성분 ESR 스펙트럼	-
27	올리고프럭토스	Single line 스펙트럼	2.00429
28	합수포도당	결정형당의 다성분 ESR 스펙트럼	-
29	프럭토스	결정형당의 다성분 ESR 스펙트럼	-
30	수크로오스	결정형당의 다성분 ESR 스펙트럼	-
31	건채리	결정형당의 다성분 ESR 스펙트럼	-
32	건포도	결정형당의 다성분 ESR 스펙트럼	-
33	건크렌베리	결정형당의 다성분 ESR 스펙트럼	-
34	건망고	결정형당의 다성분 ESR 스펙트럼	-
35	건파인애플	결정형당의 다성분 ESR 스펙트럼	-
36	건조양파	비대칭형의 특이적 스펙트럼	2.00402
37	건조표고	비대칭형의 특이적 스펙트럼	2.00424
38	건조감자	Single line 스펙트럼(조사시료와 비조사시료 차이 없음)	2.00426
39	건조호박	비대칭형의 특이적 스펙트럼	2.00435
40	건조미역	비대칭형의 특이적 스펙트럼	2.00348
41	건조시금치	Single line 스펙트럼	2.00443
42	건조양배추	비대칭형의 특이적 스펙트럼	-
43	로즈마리	Single line 스펙트럼	2.00358
44	오레가노	Single line 스펙트럼	2.00359
45	바질	Single line 스펙트럼	2.00331
46	파슬리	Single line 스펙트럼	2.00453



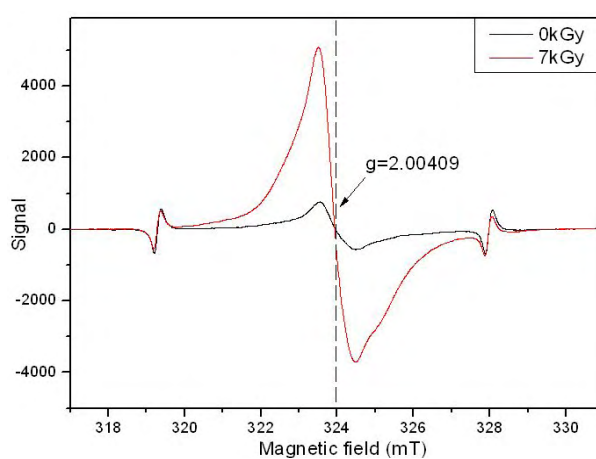
(a)



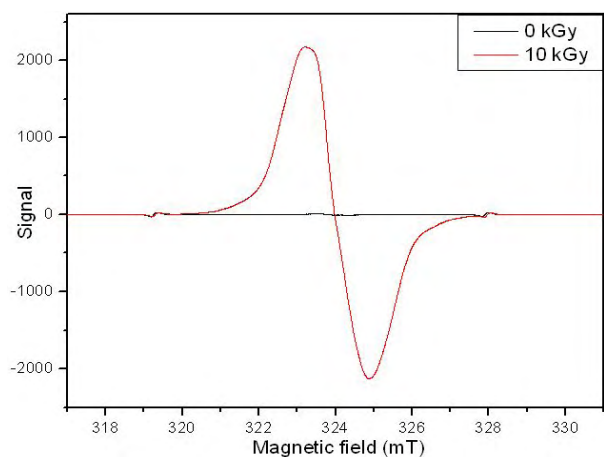
(b)



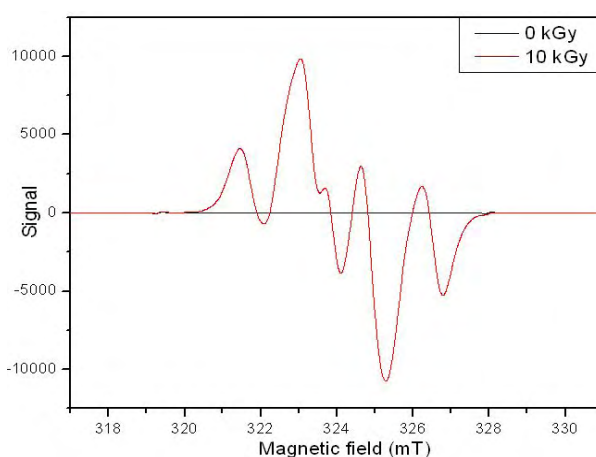
(c)



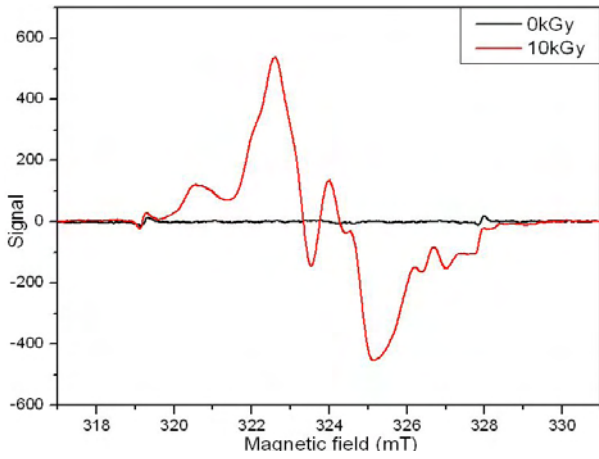
(d)



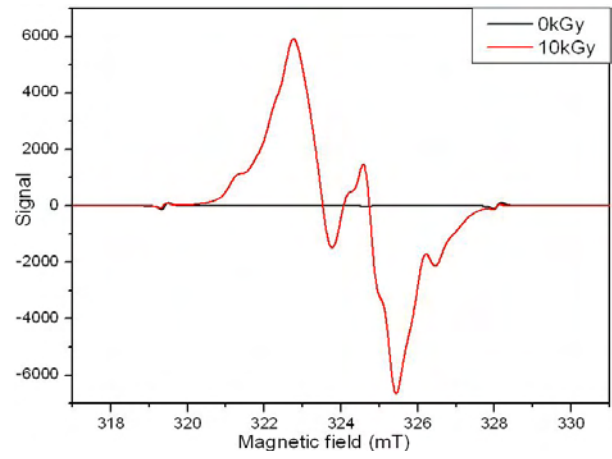
(e)



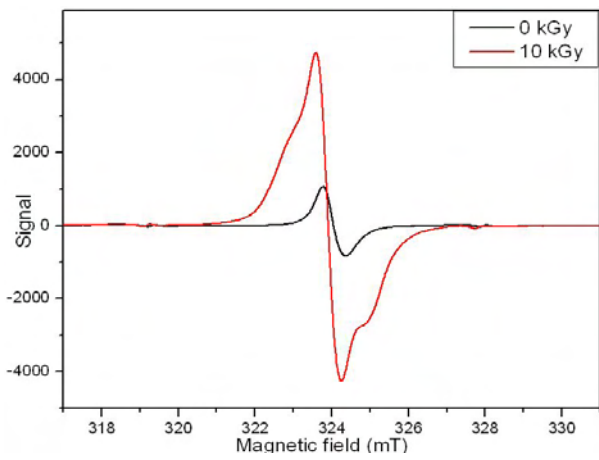
(f)



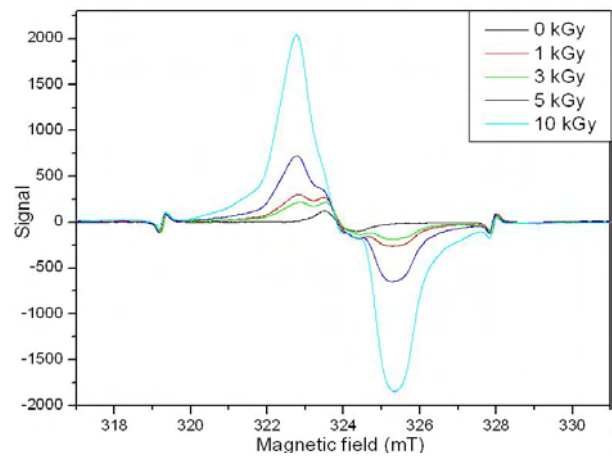
(g)



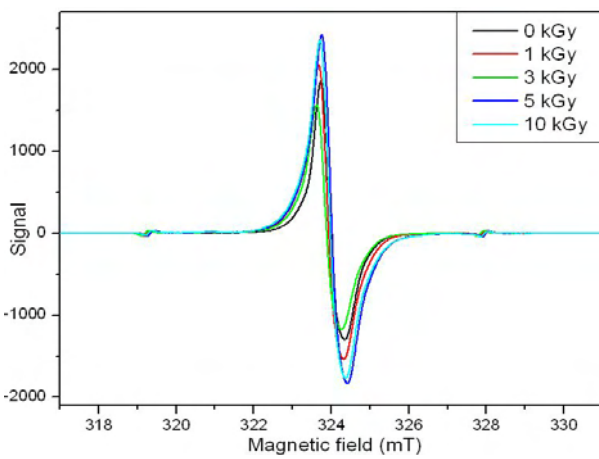
(h)



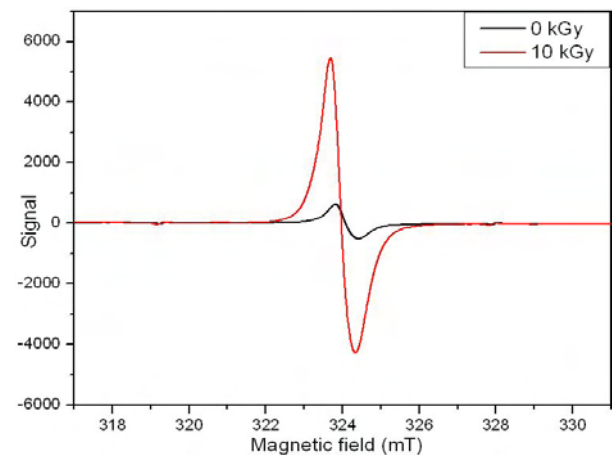
(i)



(j)



(k)



(l)

그림 10. 원료 샘플의 ESR 스펙트럼. (a)쌀가루, (b)알파미분, (c)토마토분말, (d)토마토후레이크, (e)올리고프럭토스, (f)프럭토스, (g)건포도, (h)건망고, (i)건미역, (j)건양배추, (k)딸기씨, (l)오레가노.

○ 고선량 조사된 결정과당 시료는 흰색에서 푸른색으로 변하여 방사선 조사로 인해 형태상의 변화를 보이는 시료의 유무를 확인할 수 있었다.

- 그림 15 (a)쌀가루와 (b)알파미분, (c)토마토분말과 (d) 토마토후레이크는 같은 성분으로 만들어진 샘플이지만 ESR 스펙트럼이 차이를 보였다. 특히 토마토후레이크는 토마토분말에 비해 5배 이상의 신호세기를 나타내었다.
- 그림 15 (e)올리고프럭토스의 경우 일반적인 결정형 당 시료와 다르게 비조사시료에서 약한 Single line의 스펙트럼이 나타났고 조사시료에서도 Single line의 스펙트럼이 나타났다. 하지만 (f) 프럭토스는 전형적인 결정형 당 시료의 스펙트럼을 보여주었다.
- 일반적으로 결정형당은 신호세기가 크고 비조사시료와 조사시료의 스펙트럼 형태가 명확하게 차이가 나기 때문에 판별이 쉬운 반면 과일이나 야채 등의 시료는 Single line의 스펙트럼형태와 신호세기가 작은 시료가 많아 판별이 쉽지 않았다.
- 양과, 표고, 호박 등의 시료는 5 kGy 이하선량에서는 Single line 스펙트럼을 나타내다가 5 kGy 이상에서 비대칭형의 스펙트럼을 나타내었다. 이것으로 보아 자유라디칼의 종류에 따라 방사선 민감도가 다르다는 것을 알 수 있다.
- 표 1의 31~35의 건조과일은 표2와 같이 여러 성분이 혼합된 식품으로 준비되었다. 그 결과 조사된 모든 시료에서 결정형당의 ESR 스펙트럼이 측정되었다. 건포도의 경우 포도 자체가 함유하고 있는 당 성분이 측정되어진 것으로 보이며 나머지 시료의 경우는 시료 자체의 ESR스펙트럼을 명확하게 판별하기는 어렵지만 결정형 당이 혼합된 시료의 ESR 측정이 가능함을 보여준다.

표 2. 결정형 당을 함유하고 있는 건조과일

종류	원산지	성분
건체리	미국	체리68%, 설탕31%, 해바라기씨유1%
건포도	미국	포도99.5%, 카놀라유0.5%
건크렌베리	미국	크렌베리69%, 설탕20%, 해바라기씨유1%, 크렌베리주스농축액 10%
건망고	태국	망고65%, 설탕33.997%, 구연산1%, 산화방지제(이산화황)0.003%
건파인애플	태국	파인애플65%, 설탕33.997%, 구연산1%, 이산화황0.003%

- 이전의 실험에서 파인애플 분말시료는 ESR신호가 없었으므로 건조 파인애플의 시그널은 시료 내에 함유된 설탕의 시그널일 것으로 생각된다.
- 그림 10 (i)와 (j)의 건미역과 건양배추를 제외한 다른 시료들은 Single line 스펙트럼을 나타내었다.
- 그림 10 (k)와 (l)의 딸기씨와 오레가노 등과 같이 다른 연구자료들에서 셀룰로오스피크가 측정된 시료들의 측정에서 이번실험에서는 셀룰로오스 피크를 발견할 수 없었다. 그림 11과 같이 오레가노 시료의 스펙트럼을 확대해 보았을 때 셀룰로오스로 의심되는 피크(다른 시료들에서도 관찰 됨)를 확인할 수 있었지만 셀룰로오스피크로 단정 짓기는 힘들었다.
- 또한 호박, 당근, 시금치 등의 시료들은 연구자료들 사이에서 셀룰로오스피크가 측정된 경우와 측정되지 않은 경우가 있다. 이런 문제의 확인은 같은 샘플을 이용하여 다른 장비로 측정해보는 방법 등을 통해 해결할 수 있을 것이다.

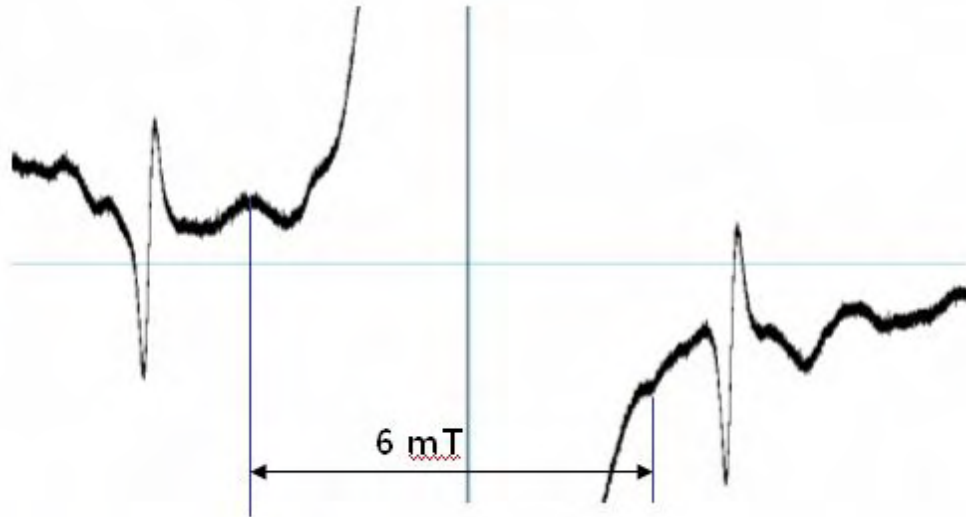


그림 11. 오레가노 10 kGy 스펙트럼

다. 선량과 ESR신호세기와의 비례 관계

- 모든 공통시료와 나머지 시료의 대부분에서 선량이 증가함에 따라 신호세기가 증가하는 것을 확인할 수 있었다.
- 각 시료들의 회귀방정식의 R^2 값은 0.95 ~ 0.99 로 선량과 신호사이의 선형성을 보였다. 그림 12와 표 3에 시료들의 선량과 ESR신호세기와의 비례관계를 나타내었다.

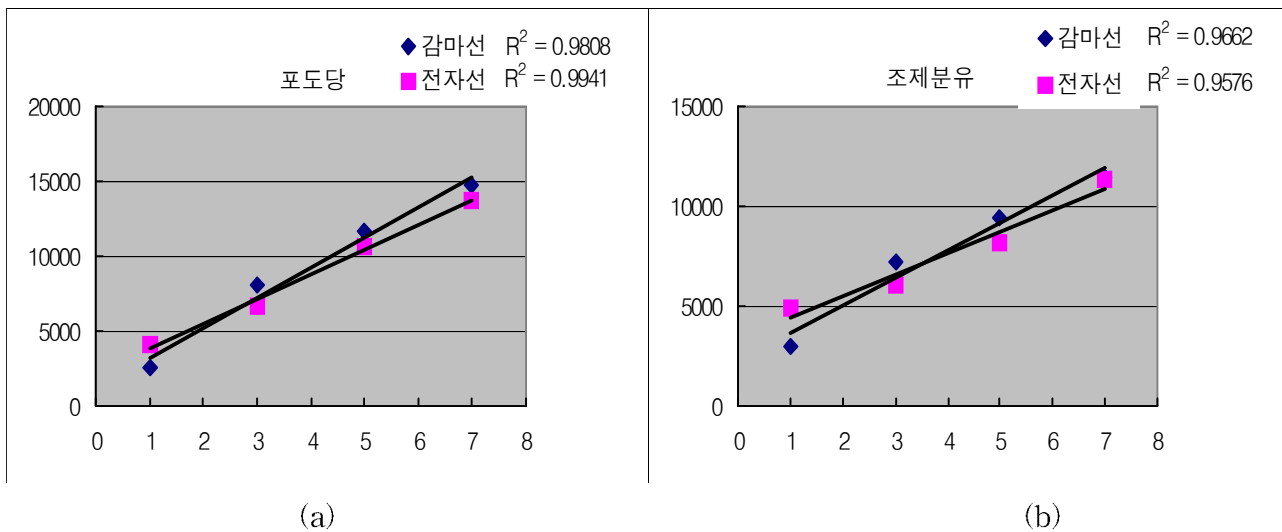


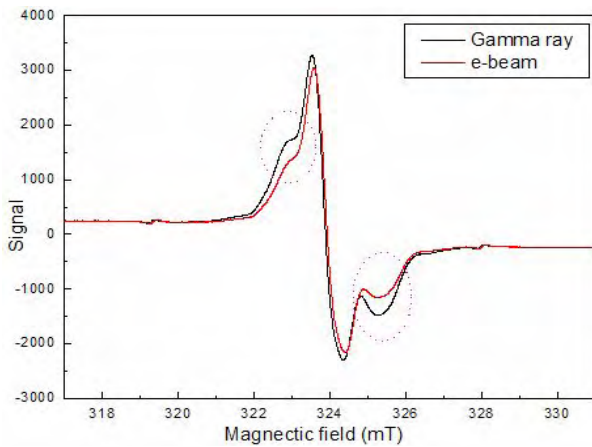
그림 12. (a)포도당, (b)조제분유의 선량-응답곡선

표 3. 각 시료의 회귀방정식.

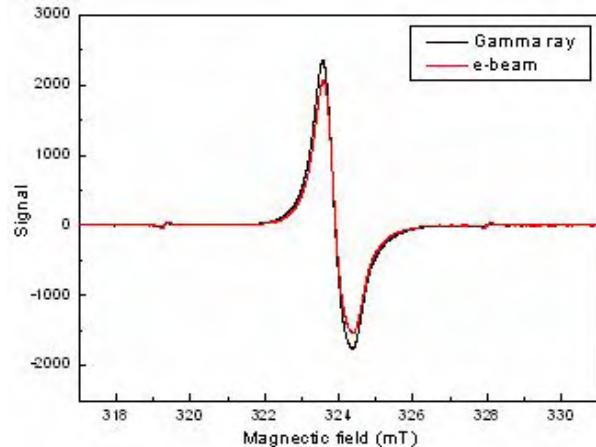
시료	방사선원	회귀방정식	R ²
이유식	감마선	$y = 5.194x + 21.164$	0.9788
	전자선	$y = 6.842x + 5.280$	0.9971
전지분유	감마선	$y = 4.595x + 9.960$	0.9825
	전자선	$y = 3.734x + 9.099$	0.9622
포도당	감마선	$y = 2.015x + 1.195$	0.9808
	전자선	$y = 1.647x + 2.225$	0.9941
유당	감마선	$y = 3.210x + 0.361$	0.9800
	전자선	$y = 2.436x + 2.229$	0.9855
과일믹스	감마선	$y = 5.790x + 6.090$	0.9630
조제분유	감마선	$y = 1.383x + 2.259$	0.9662
	전자선	$y = 1.071x + 3.337$	0.9576

라. 방사선 종류(감마선, 전자선)에 따른 스펙트럼

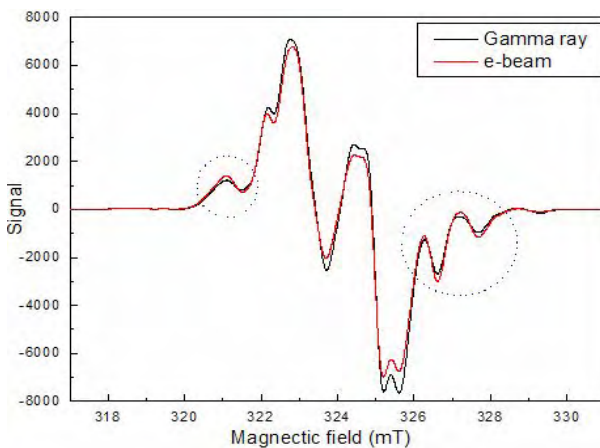
○ 그림 13에 각 시료의 방사선 종류에 따른 스펙트럼을 비교하였다.



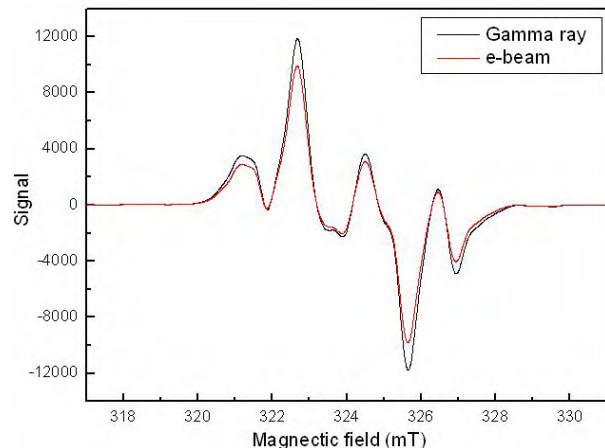
(a)



(b)



(c)



(d)

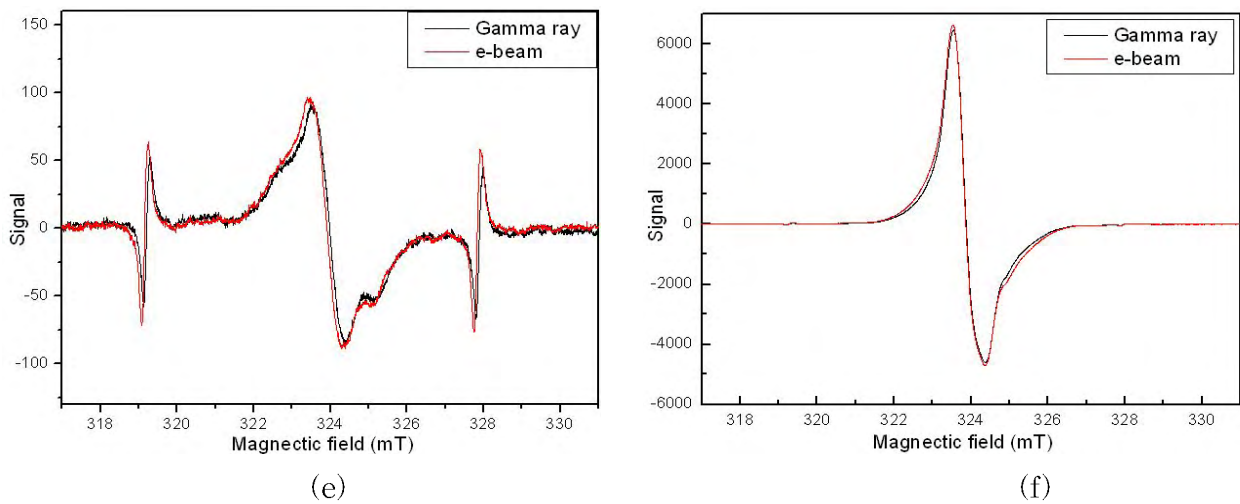


그림 13. 7 kGy 조사된 각 시료들의 방사선 종류에 따른 스펙트럼.

(a)이유식, (b)전지분유, (c)포도당, (d)유당, (e)과일믹스, (f)조제분유

- 방사선 종류에 따른 스펙트럼 모양의 차이는 발견할 수 없었다.
- 그림 13의 (a), (c)와같이 이유식과 포도당의 경우 방사선 종류에 따라 같은 선량을 기준으로 미세하게 신호 크기의 차이는 있었지만 선원에 따른 판별 마커에 차이는 없으므로 판단되었다.

마. 방사선 조사 후 전처리(건조) 방법에 따른 차이

- 시료들을 진공동결건조기와 50℃ 항온기에서 각각 건조했을 때 24시간 후 그리고 3일 후에 측정된 ESR 신호세기를 표 4와 그림 14에 나타내었다.

표 4. 건조방식에 따른 ESR 신호세기

시료	최초값	진공동결건조		항온가열건조	
		24시간 후	72시간 후	24시간 후	72시간 후
이유식	3566	5597	5233	5026	5113
전지분유	2043	4136	4017	3987	3956
조제분유	6838	11085	11103	6034	5874
포도당	15542	14787	16549	11614	218
유당	24861	23656	24323	24330	21704

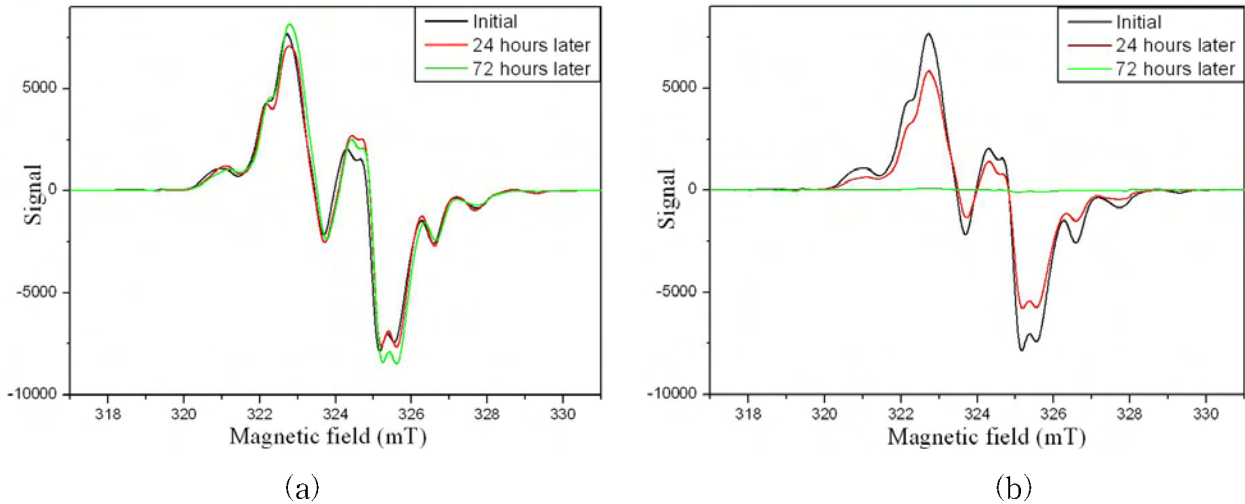


그림 14. 건조방식에 따른 포도당 스펙트럼의 변화. (a)진공동결건조, (b) 향온가열건조(50℃)

- 이유식, 전지분유, 조제분유, 과일믹스는 동결건조 후 수분의 감소로 인한 신호의 세기가 증가되었다. 동결건조 전 결과의 경우 각 시료들의 수분함량이 다르기 때문에 선량에 따른 회귀방정식의 R^2 값도 좋지 않았다.
- 포도당, 유당 시료는 최초 수분 함량이 낮아서 동결건조 후에도 신호세기의 차이가 거의 없었다.
- 이유식과 전지분유는 향온가열 건조에서도 진공동결건조와 큰차이를 나타내지 않았으며 3일 후에도 거의 신호세기의 변화가 없었고 유당은 3일후 약 10 % 정도의 감소가 나타났다.
- 조제분유는 진공동결건조에서 약 2배의 신호세기 증가가 나타났으며 향온가열건조에서는 약간의 신호감소가 나타났다. 이것으로 보아 조제분유의 주 피크를 이루고 있는 $g = 2.0050$ 의 피크는 이유식과 전지분유의 것과는 다를 것으로 판단된다.
- 포도당의 경우 향온가열건조에서 외관상 형태상으로도 변화가 있었으며 그림 14 (b)와 같이 24시간 후 약 50%의 신호세기 감소를 보였고 3일 후 최초 신호세기의 약 10%정도만 남아있었다.
- 이런 결과로 보아 몇몇 ESR논문에서 시료 전처리시(특히 방사선 조사 후에)사용하였던 열을 이용한 건조방식은 사용하지 않는 것이 좋다고 판단된다.

(6) 저장기간에 따른 ESR 시그널의 변화

- 실온(25℃)에서 각 시료를 저장하면서 샘플의 신호 세기를 1개월 단위로 측정한 결과를 표 5 및 그림 15에 나타내었다.

표 5. 각 시료의 저장기간에 따른 신호 세기변화

	선량 kGy	0개월	1개월	3개월	4개월	5개월	6개월	7개월	8개월	9개월	10개월	11개월	12개월	17개월 새 샘플
		이유식	1	2454	2298	2067	1974	1890	1876	1746	1711	1701	1685	1648
	3	3883	3652	3108	2993	2747	2654	2580	2523	2473	2362	2261	2203	2452
	5	4842	4346	3280	3040	2952	2848	2759	2628	2509	2535	2501	2485	2455
	7	5597	5331	4766	4324	4235	3963	3884	3788	3699	3685	3666	3622	3567
전지분유	1	1308	1256	982	962	931	847	834	771	760	696	649	652	914
	3	2593	2335	1892	1845	1621	1502	1386	1318	1372	1338	1245	1211	759
	5	3299	3153	1303	1768	1526	1402	1336	1217	1221	1111	1050	1072	766
	7	4136	3534	532	485	452	446	463	441	413	433	404	398	587
포도당	1	2524	2573	2744	2819	2708	2750	2784	2803	2664	2740	2775	2692	3007
	3	8100	8508	8044	8018	7586	7729	7553	7533	7574	7685	7913	7708	8993
	5	11616	11384	12714	11692	12256	12280	11768	12458	11679	11890	12432	12108	13685
	7	14787	14643	16259	16664	16008	16183	16192	16462	15951	15729	15616	15206	19395
유당	1	3550	3574	3612	3605	3457	3288	3566	3397	3271	3265	3439	3445	3180
	3	10858	11065	11509	10606	10200	10358	9863	9528	9693	9748	10346	9846	9923
	5	14745	14945	14918	13934	13965	13329	13355	13195	13349	13468	13693	13495	13871
	7	23656	24122	25880	25094	24097	23990	24494	23978	23567	23377	23986	24014	22145
조제분유	1	3011	2734	511	553	596	588	529	590	562	598	554	563	3063
	3	7216	7151	7973	7898	7459	7518	7611	7495	6983	6899	6887	6924	6044
	5	9461	9341	5655	5318	4963	4477	4748	4216	4205	4174	3926	3975	7656
	7	11085	11355	11410	12189	11160	11416	10607	10612	9987	10003	9981	10014	9549

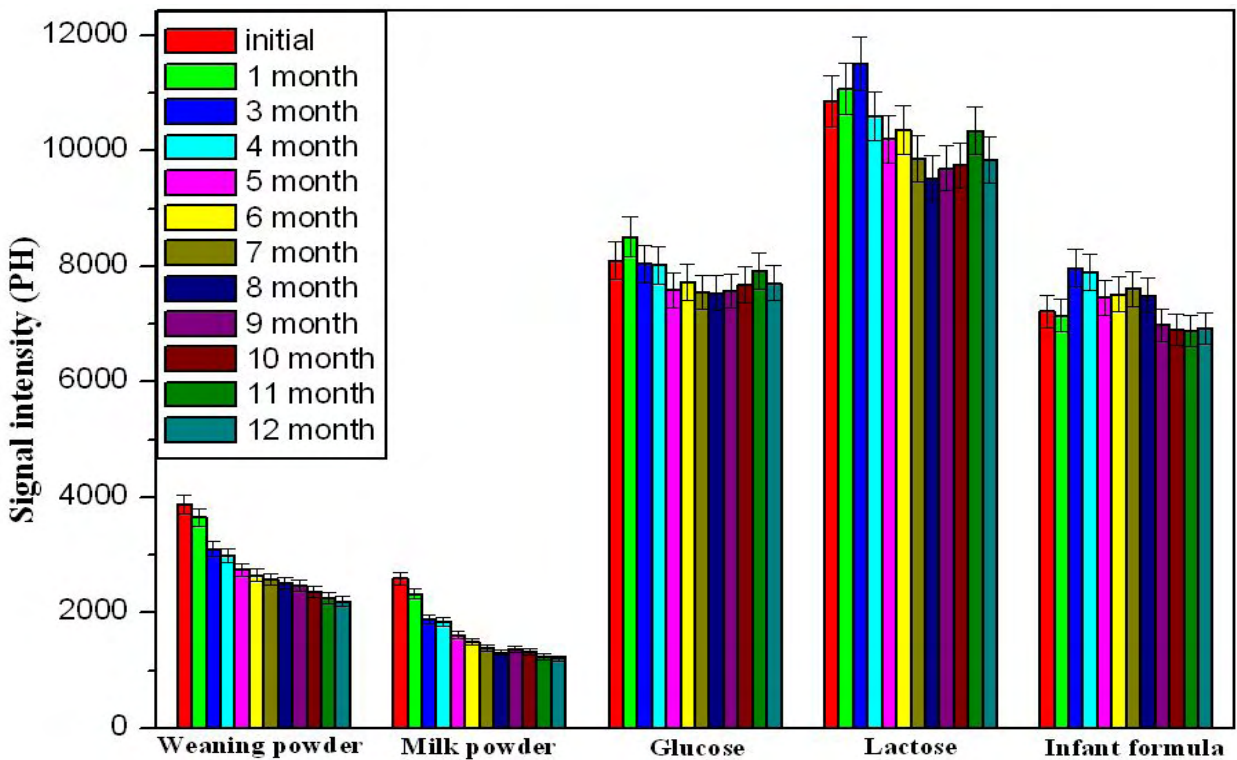


그림 15. 3 kGy 조사된 각 시료의 저장기간에 따른 신호 세기변화

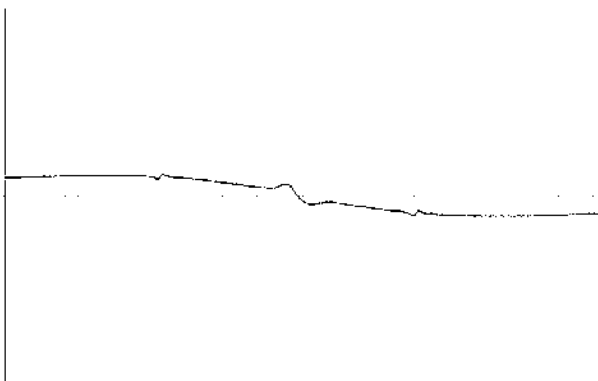
- 표 5를 보면 몇 가지 샘플에서 신호세기가 급격히 줄어든 결과를 볼 수 있는데 이것은 ESR튜브 밀봉불량으로 인한 수분 재흡수 때문인 것으로 추정된다. 이것의 확인을 위해 같은 환경에서 보관되고 있던 시료를 다시 동결건조하여 측정해 본 결과 다른 정상 샘플들과 같은 결과를 확인 할 수 있었다. 제작된 샘플을 오랜 기간 계속 사용할 경우 수분 흡수로 인한 오차가 발생할 수 있고 샘플을 다시 제작할 경우 칭량에서 오는 오차가 발생할 수 있으므로 두 가지 방법을 병행하여 사용하였다.
- 이유식과 전지분유는 12개월 지난 후 최초 신호세기에서 약 40~50 %정도 감소되었지만 비조사시료와 스펙트럼 차이를 확인하는 것에 문제는 없었다.
- 포도당, 유당, 조제분유는 12개월동안 신호세기의 큰 차이가 없었고 오히려 신호세기가 상승한 경우도 확인할 수 있었다. 이것은 측정할 때의 온도, 분말시료의 튜브 안에서의 충전 밀도나 형태변화, 캐비티 내의 샘플의 위치 등에서 오는 실험오차가 저장기간에 따른 신호세기 감소보다 더 크기 때문인 것으로 판단된다. 또한 포도당의 경우에는 장기간 보존할수록 자체적으로 건조되는 것이 확인되었고 17개월에 새로 제작한 샘플의 신호세기가 초기 보다 더 큰 것을 확인할 수 있었다.
- 17개월 후 다시 제작한 샘플의 경우 장기간 보관으로 인해 초기보다 회귀곡선의 R^2 이 낮았고 특히 전지분유에서는 선량에 따른 신호의 선형성을 볼 수 없었다.

바. 조사된 원료가 미량 함유된 완제품의 측정

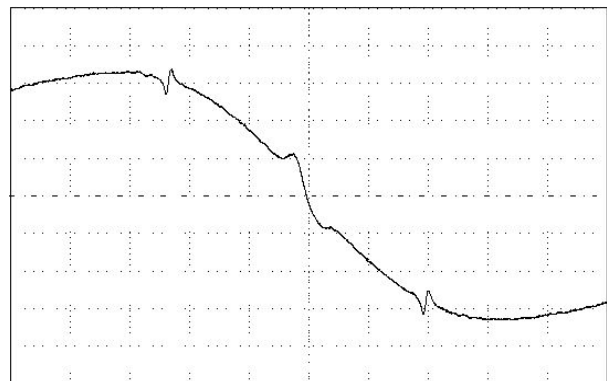
- 비 조사된 조제유류에 조사된 원료가 함유되어 있을 경우 ESR 측정가능성을 확인해 보았다.

(1) 비조사된 조제유류의 ESR 스펙트럼

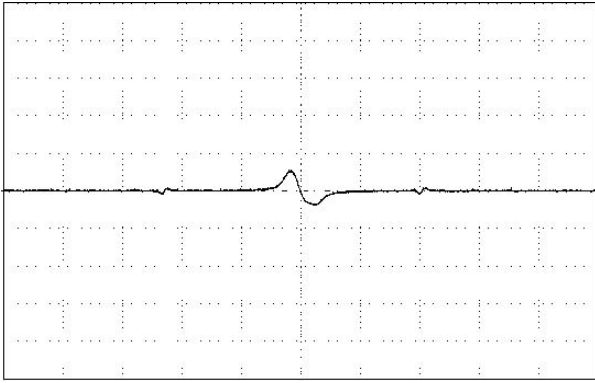
- 그림 16에 비조사된 이유식과 조제분유의 스펙트럼을 나타내었다.



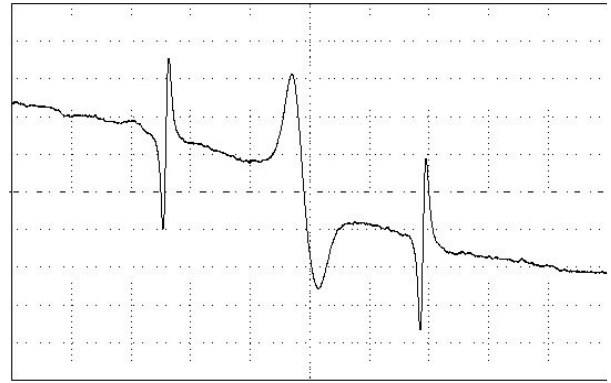
(a)



(b)



(c)



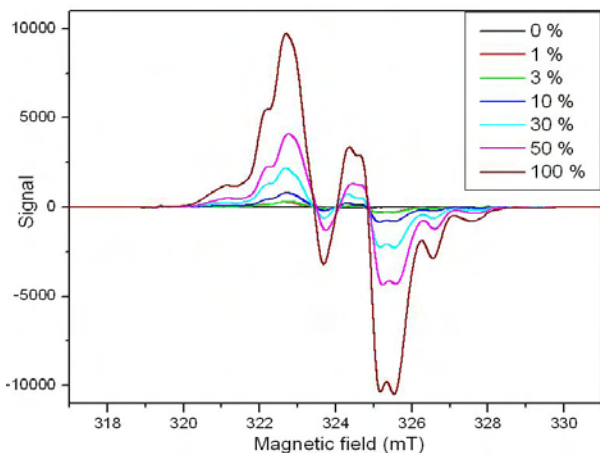
(d)

그림 16. 비조사된 조제유류의 ESR 스펙트럼. (a) 이유식-1 [0.1 mW, amp 50, mod 0.3], (b) 이유식-2 [0.1 mW, amp 200, mod 0.3], (c) 조제분유-1 [0.1 mW, amp 50, mod 0.3], (d) 조제분유-2 [1 mW, amp 200, mod 0.3]

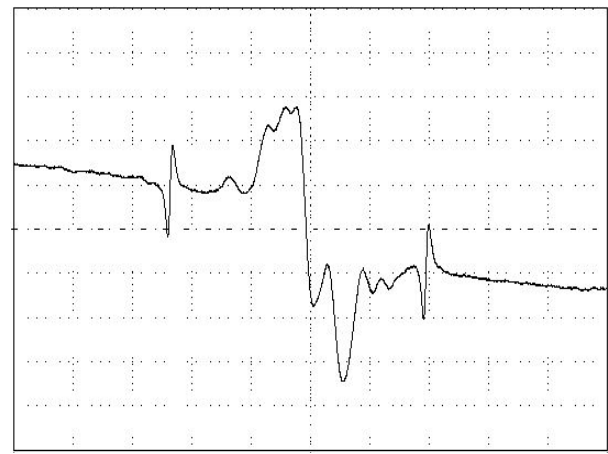
○ 이유식이나 조제분유의 비조사 시료의 경우 모두 g 값=2.0050 근처의 대칭형시그널을 나타내었으나 각각의 baseline은 약간 다른 형태를 나타내었다. ESR 시그널 세기에 큰 영향을 주는 파라미터는 microwave power, Amplitude, mod width가 있다. (b)와 (d) 같이 ESR 파라미터를 조절하여 감도를 높일 경우 조제분유와 같이 baseline이 직선형인 경우 peak의 세기를 조절할 수 있었으나 이유식과 같이 곡선형의 baseline을 가진 시료는 peak의 변화보다 baseline의 변화가 더 크기 때문에 peak 크기조절이 어려웠다.

(2) 비조사 조제유류에 조사된 결정형당이 함유된 시료.

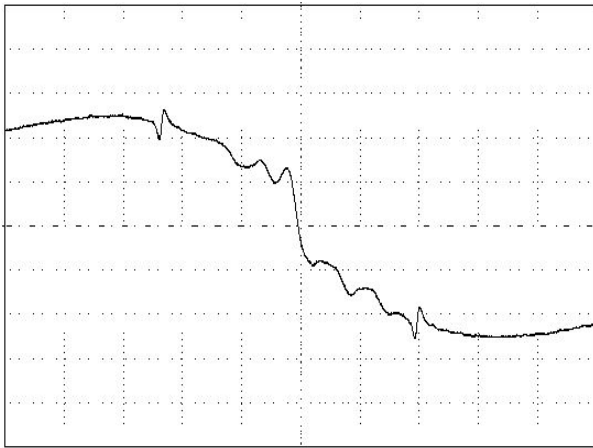
○ 그림 17에 조사된 결정형당 시료들이 함유된 조제유류의 스펙트럼을 나타내었다.



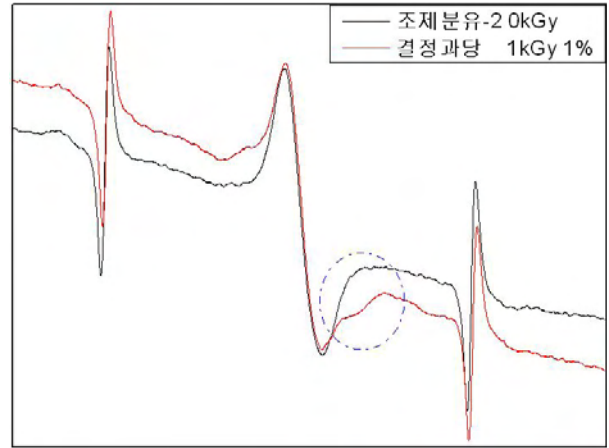
(a)



(b)



(c)



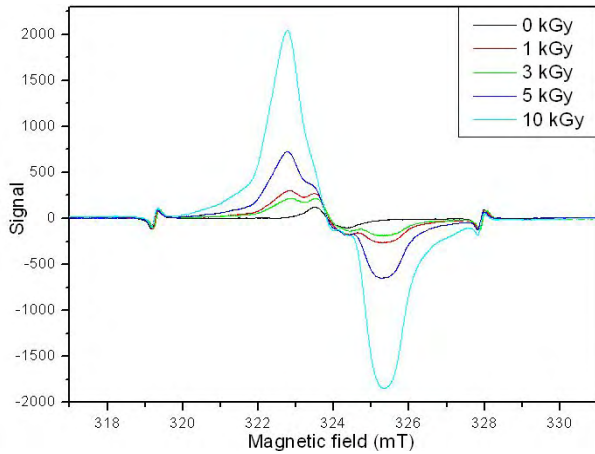
(d)

그림 17. (a) 0 kGy 조제분유-1에 함유된 7 kGy 포도당의 함량에 따른 스펙트럼 [0.1 mW, amp 50, mod 0.3], (b) 0 kGy 조제분유-2에 7kGy 결정과당이 1% 함유된 시료의 스펙트럼 [1 mW, amp 200, mod 0.3], (c) 0 kGy 이유식-1에 1 kGy 유당이 5% 함유된 시료의 스펙트럼 [0.1 mW, amp 200, mod 0.3], (d) 0 kGy 조제분유-2에 1 kGy 결정과당이 1% 함유된 시료의 스펙트럼 [1 mW, amp 300, mod 0.5].

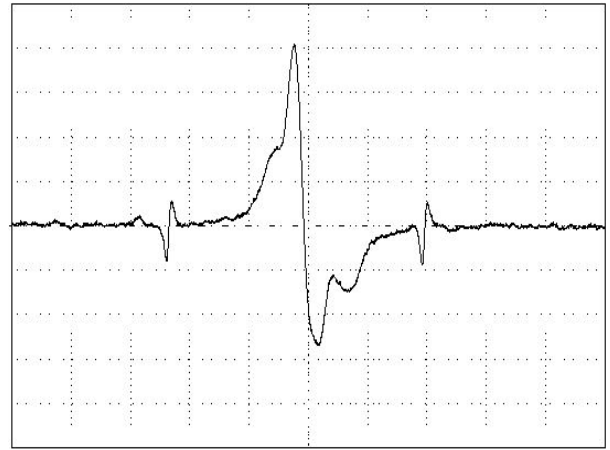
- 그림 17 (a)와 같이 조사된 시료의 함량에 따라 신호세기는 비례적으로 증가하였다.
- 그림 17 (b)와 같이 7 kGy 조사된 결정과당 시료는 1% 혼합된 경우에도 명확한 시그널을 확인할 수 있었다. 다만 1 % 혼합된 시료는 ESR 감도를 높여서 측정을 하게 되어 비조사 시료의 $g=2.0050$ 의 대칭형 시그널 또한 크게 나타나서 원래 혼합한 당 시료의 스펙트럼과 약간의 차이를 나타내었다.
- 그림 17 (c)와 같이 1 kGy 조사된 유당 시료가 5% 혼합된 경우에도 명확한 시그널 확인이 가능하였다.
- 그림 17 (d) 와 같이 1 kGy 조사된 결정과당 시료가 1 % 혼합된 경우에도 판별은 가능하였지만 명확한 당 시료의 스펙트럼은 구분이 불가능 하였다. 이것은 다른 당 시료에 대한 판별에서도 비슷한 결과를 나타내었으며 특히 이유식과 같이 베이스라인이 곡선형태인 비조사 시료와 혼합된 시료는 조금 더 어려움이 있었다. 이러한 명확하지 않은 스펙트럼의 판별은 측정자의 판단이 중요하므로 주의가 요구된다.

(3) 비조사 조제분유에 조사된 양배추가 함유된 시료

- 그림 18에 0 kGy 조제분유-1에 조사된 양배추가 함유된 스펙트럼을 나타내었다.



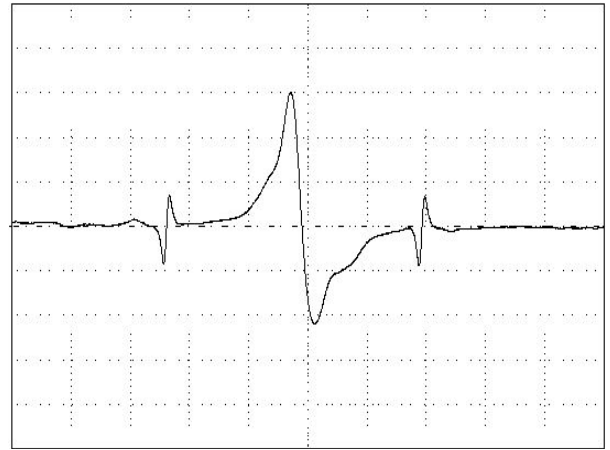
(a)



(b)



(c)



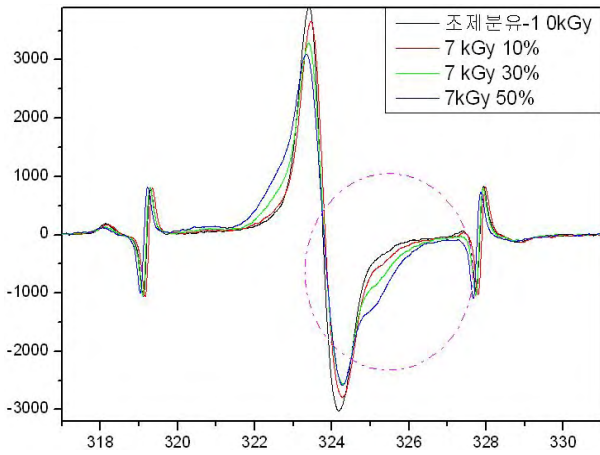
(d)

그림 18. (a) 양배추의 선량에 따른 ESR 스펙트럼[1 mW, amp 50, mod 0.3], (b) 10 kGy 양배추 5%[0.1 mW, amp 200, mod 0.3], (c) 10 kGy 양배추 1%[1 mW, amp 200, mod 0.5], (d) 1kGy 양배추 30%[1 mW, amp 200, mod 0.5]

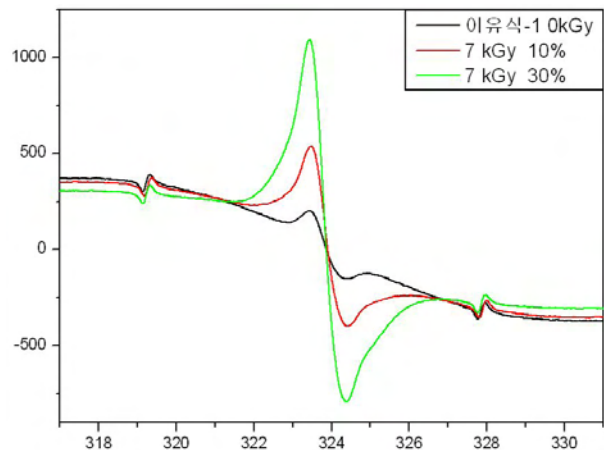
- 비조사된 조제분유와 조사된 건조양배추를 혼합하여 측정할 결과 10 kGy 조사된 시료가 5% 혼합된 경우 그림 18 (b)와 같이 비대칭 신호를 명확하게 구분 할 수 있었고, 1% 혼합되었을 때 그림 18 (c)와 같이 구분이 어려웠다.
- 1 kGy 조사된 시료가 30% 혼합된 경우에는 그림 18 (d)와 같이 판별이 가능하였지만 10% 이하에서는 불가능하였다.
- 조사된 양배추의 ESR 신호세기가 크지 않아 ESR 감도를 높여서 측정했기 때문에 조제분유 0 kGy 신호와 더해져서 혼합시료의 스펙트럼은 그림 18 (a)의 조사된 양배추의 스펙트럼 형태와는 다른 형태의 비대칭 신호를 나타내었다.

(4) 기타 몇 가지 원료들의 혼합.

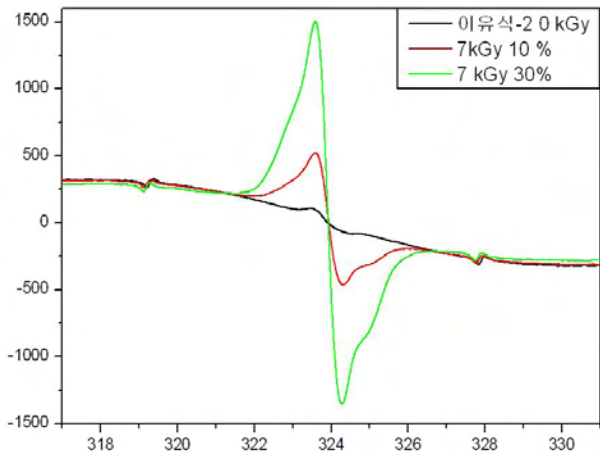
- 그림 19에 기타 몇가지 조사원료가 혼합된 조제분유의 스펙트럼을 나타내었다.



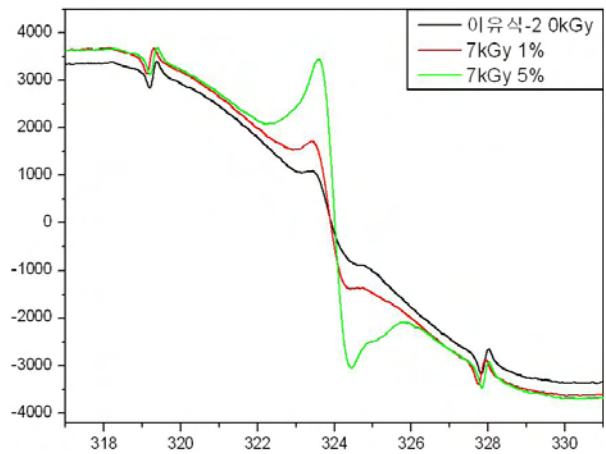
(a)



(b)



(c)



(d)

그림 19. (a) 조제분유-1과 7 kGy 토마토펜말의 함량에 따른 스펙트럼[1 mW, amp 300, mod 0.5], (b) 이유식-1과 7 kGy 토마토후레이크의 함량에 따른 스펙트럼[0.1 mW, amp 50, mod 0.5], (c) 이유식-2와 7 kGy 건미역의 함량에 따른 스펙트럼[0.1 mW, amp 50, mod 0.3], (d) 이유식-2와 7 kGy 건미역의 함량에 따른 스펙트럼[0.1 mW, amp 300, mod 0.5].

- 토마토펜말과 토마토후레이크의 스펙트럼을 비교했을 때 후레이크의 신호세기가 분말에 비해 약 4배정도 크지만 비대칭형의 형태는 분말이 더 명확하게 구분되었고 이런 결과로 보아 같은 물질에서도 가공 형태에 따른 차이가 있음을 알 수 있었다.
- 그림19 (a)와 같이 토마토펜말의 함량이 50%이하로 낮아질수록 중심피크 옆의 작은 피크가 작아져 명확한 구분이 어려워졌다. (b)의 토마토후레이크는 신호세기가 크기 때문에 10%함량에서도 신호세기의 차이는 나타났지만 스펙트럼형태상의 판별은 쉽지 않았다.
- 그림 19 (c)(d)에서 건미역도 토마토후레이크와 마찬가지로 함량에 따른 신호세기의 차이를 확인할 수 있었다.

- 이런 결과는 건표고, 건조호박등 의 비대칭형의 신호를 나타내는 다른 원료들에서 비슷한 결과를 볼 수 있었으나 방사선 조사 후 대칭형의 single line 스펙트럼을 나타내는 시료들은 이유식이나 조제분유의 g값과 거의 같은 위치에서 피크를 나타내기 때문에 소량 함유되어 있을 경우 판별이 불가능하였다.
- 현실적으로 이유식이나 조제분유에 전지분유 등의 몇가지 원료를 제외하고는 5%의 함량을 넘는 원료가 거의 없기 때문에 소량 함유된 방사선조사 원료의 판별은 결정형당 시료에 대해 부분적으로 가능할 것으로 판단된다. 다만 다른 시료들의 경우에도 대부분 조사 시료와 비조사 시료간의 신호세기 차이가 크기 때문에 신호세기와 스펙트럼 형태를 이용한 판별이 가능할 것으로 판단되지만 절대적인 결과가 아니기 때문에 다른 판별법과의 교차 판별이 필요할 것으로 생각된다.

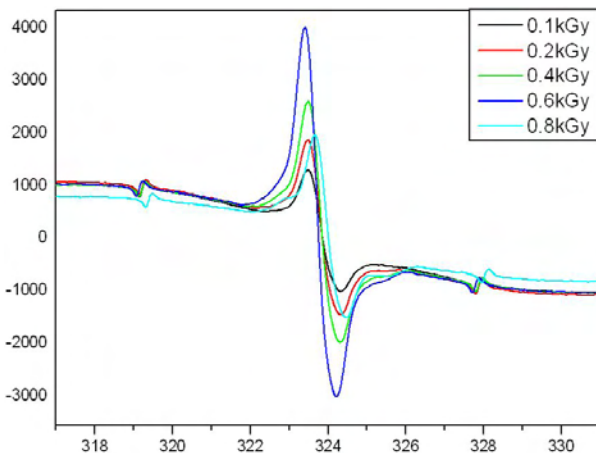
5. 실험결과(2차 연도)

가. 저선량(1 kGy 이하) 조사된 시료에 대한 ESR측정

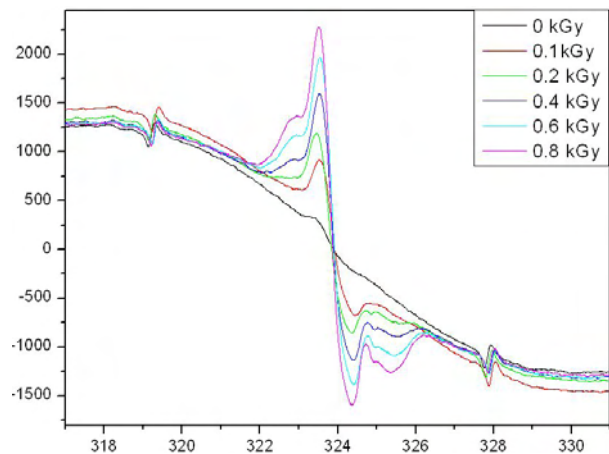
- 1차 연도 시료의 종류별 몇 가지 시료를 선별하여 1 kGy 이하 선량을 조사하여 ESR 검출 한계를 확인해 보았다.

(1) 조제유류 완제품

- 그림 20에 완제품 조제유류의 1 kGy이하 선량에서 ESR 스펙트럼을 나타내었다.



(a)



(b)

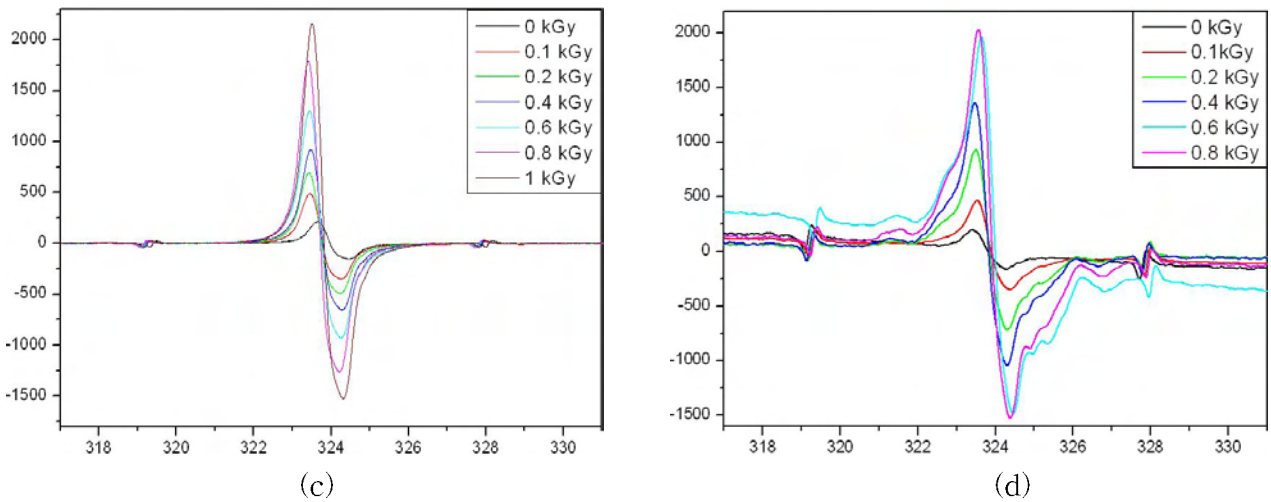
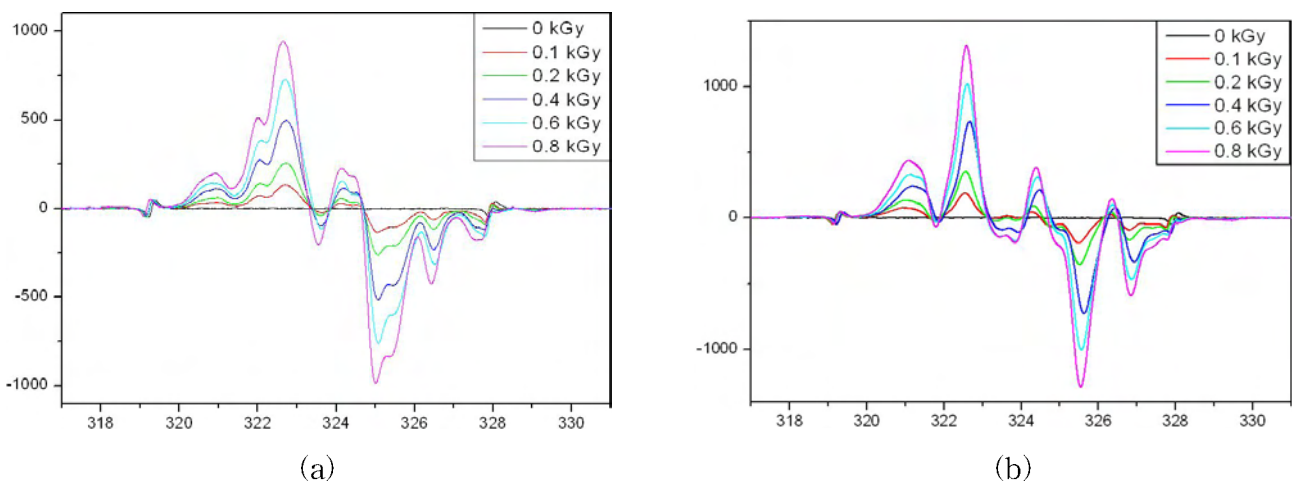


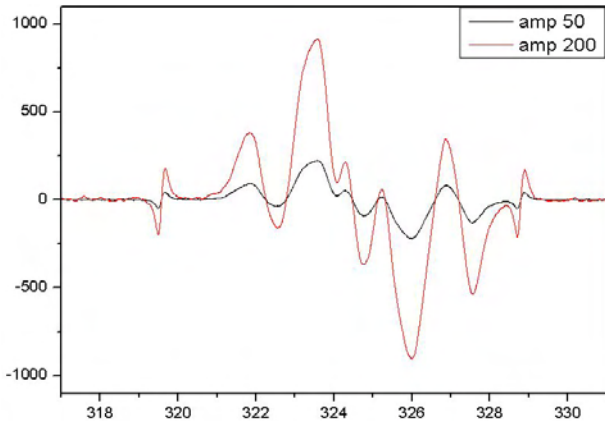
그림 20. 완제품 조제유류의 1 kGy 이하 선량에서의 ESR 스펙트럼. (a) 이유식-1[0.1 mW, amp 200, mod 0.3], (b) 이유식-2[0.1 mW, amp 200, mod 0.3], (c) 조제분유-1[0.1 mW, amp 50, mod 0.3], (d) 조제분유-2[0.1 mW, amp 200, mod 0.3].

- 이유식-1은 1 kGy에 나타낸 비대칭 시그널이 0.1 kGy에서는 거의 나타나지 않았고 0.2 kGy부터 약간씩 나타나서 선량이 높아질수록 조금씩 더 뚜렷하게 표시되었다. 크기가 작은 비대칭신호를 크게 하기위해 감도를 높일 경우 베이스라인의 변화가 급격하여 확인이 어려운 문제점이 있다.
- 이유식-1도 이유식-1과 마찬가지로 0.1 kGy에서는 명확한 비대칭신호를 확인하기 어려웠으나 0.2 kGy 이상 선량이 증가할수록 더욱 뚜렷한 판별마커를 확인할 수 있었다.
- 조제분유-1은 1 kGy에서도 비대칭신호가 뚜렷하지 않아서 1kGy 이하선량에서는 확인이 불가능하였다.
- 조제분유-2는 0.1 kGy에서 약한 비대칭신호를 확인할 수 있었고 선량이 증가할수록 더욱 명확하게 확인이 가능하였다.
- 네 가지 시료 모두 1 kGy이서 선량에서 선량의 증가에 따라 신호세기가 비례적으로 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

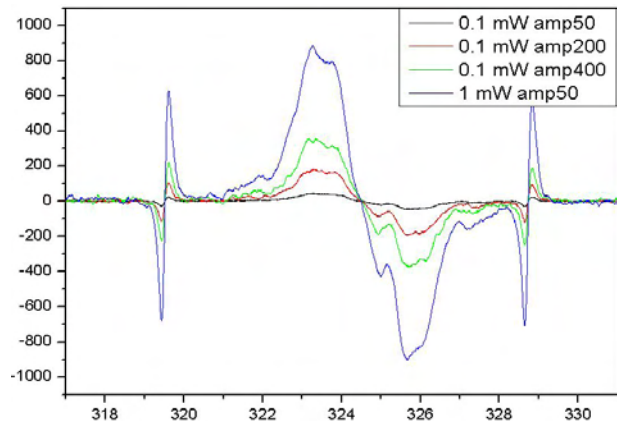
(2) 결정형 당 시료

- 그림 21에 몇 가지 결정형당 시료의 1 kGy이하 선량에서 ESR 스펙트럼을 나타내었다.

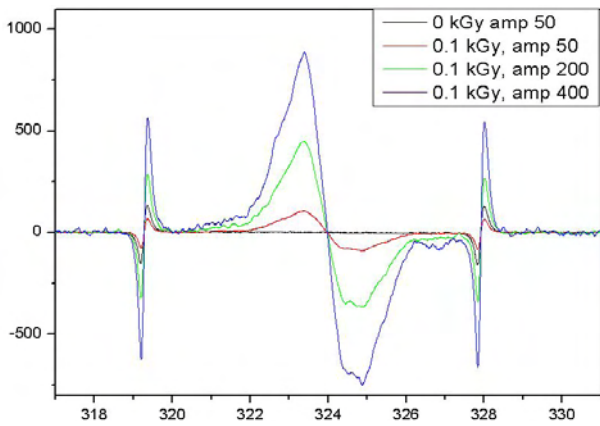




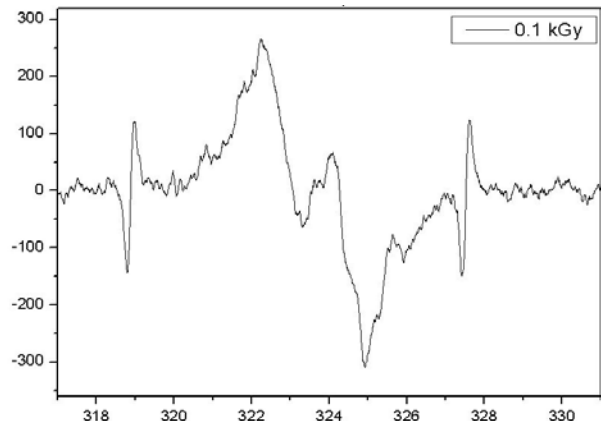
(c)



(d)



(e)

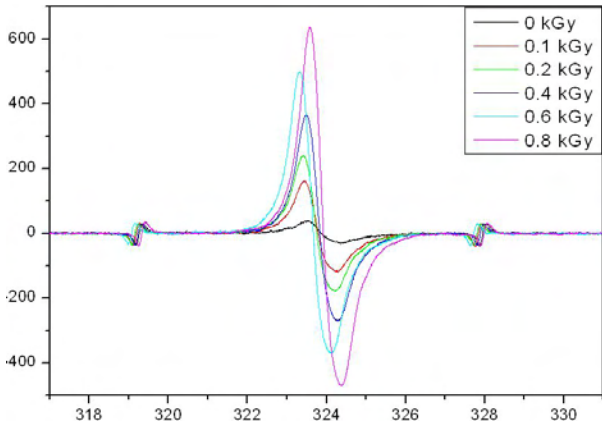


(f)

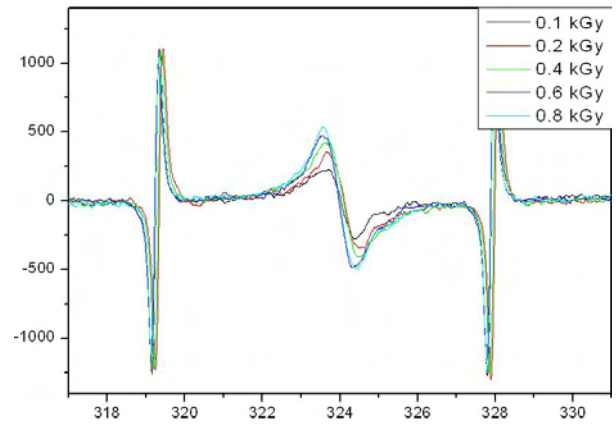
그림 21. 1 kGy이하 조사된 결정형당의 ESR 스펙트럼. (a) 포도당[0.1 mW, amp 50, mod 0.3], (b) 유당[0.1 mW, amp 50, mod 0.3], (c) 프럭토스[0.1 kGy, mod0.3], (d) 텍스트린[0.1 kGy, mod 0.3], (e) 수크로스[1 mW, mod 0.3], (f) 건과인애플[1 mW, amp 400, mod 0.3]

- 포도당, 유당, 프럭토스, 라피노스, 결정과당은 0.1 kGy에서 명확한 결정형당의 다형 스펙트럼 확인이 가능하였다.
- 텍스트린과 수크로스 같은 시료는 다른 당 시료에 비해 상대적으로 신호세기가 작지만 그림 21 (d), (e)와 같이 파라미터를 조절하여 ESR 감도를 높여 측정하면 측정이 가능하였다. 특히 비조사된 당 시료들은 대부분이 아무런 피크가 없는 스펙트럼을 나타내기 때문에 더욱 판별이 용이하였다. 따라서 대부분의 당 시료는 0.1 kGy에서 측정이 가능하였고 0.1 kGy 이하의 선량에서도 측정이 가능할 것으로 판단된다.
- 결정형당을 함유하고 있는 건과인애플같은 시료도 0.1 kGy에서 측정이 가능하였다.

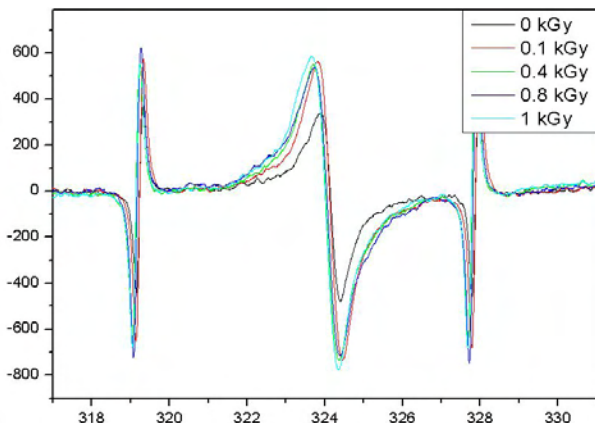
(3) 기타시료



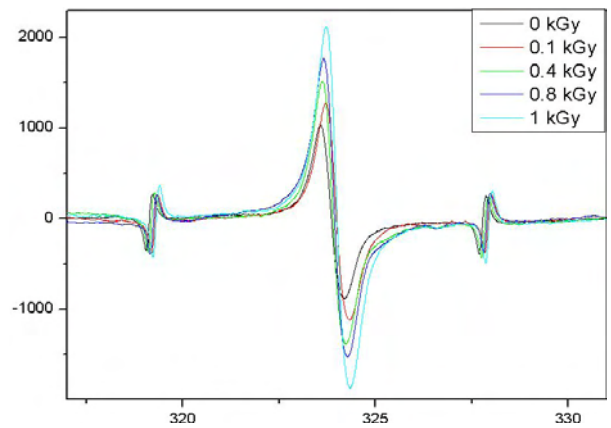
(a)



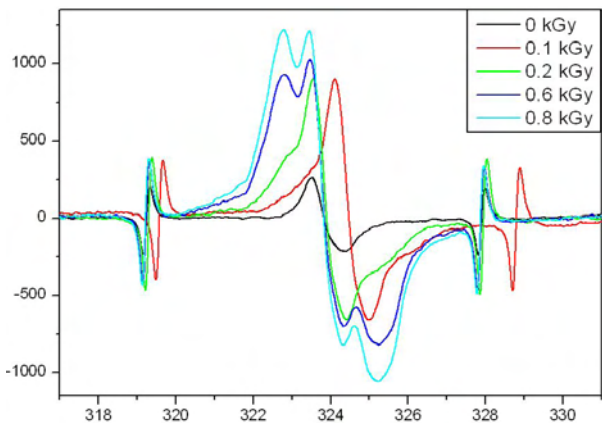
(b)



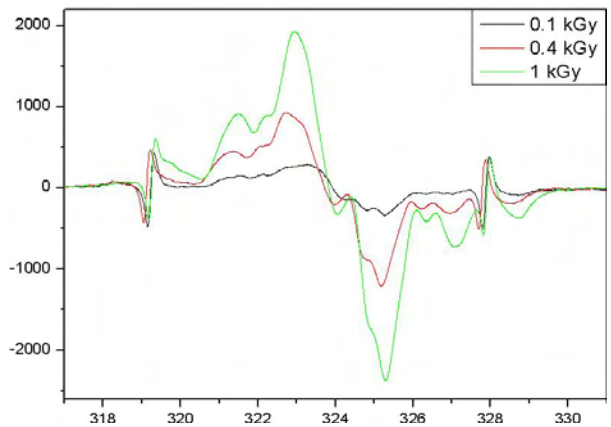
(c)



(d)



(e)



(f)

그림 22. (a) 전지분유[0.1 mW, amp 50, mod 0.3], (b) 과일믹스[1 mW, amp 400, mod 0.5], (c) 토마토분말[1 mW, amp 200, mod 0.5], (d) 건조표고[1 mW, amp 200, mod 0.3], (e) 건조양배추[1 mW, amp 200, mod 0.3], (f) 복합조미료[1 mW, amp 200, mod 0.3]

- 이유식과 조제분유의 주원료인 전지분유는 고선량에서와 마찬가지로 single line 스펙트럼을 나타내었으며 선량의 증가에 따라 비례적으로 신호세기가 증가하였다.
- 그림 22 (b), (c)와 같이 토마토분말과 과일믹스는 선량에 따른 신호 세기의 차가 크지 않고 세기도 작았다. 신호세기를 크게 하기 위하여 감도를 더 높여 측정할 경우 노이즈도

같이 높아져 스펙트럼의 관별을 더 어렵게 만들었다.

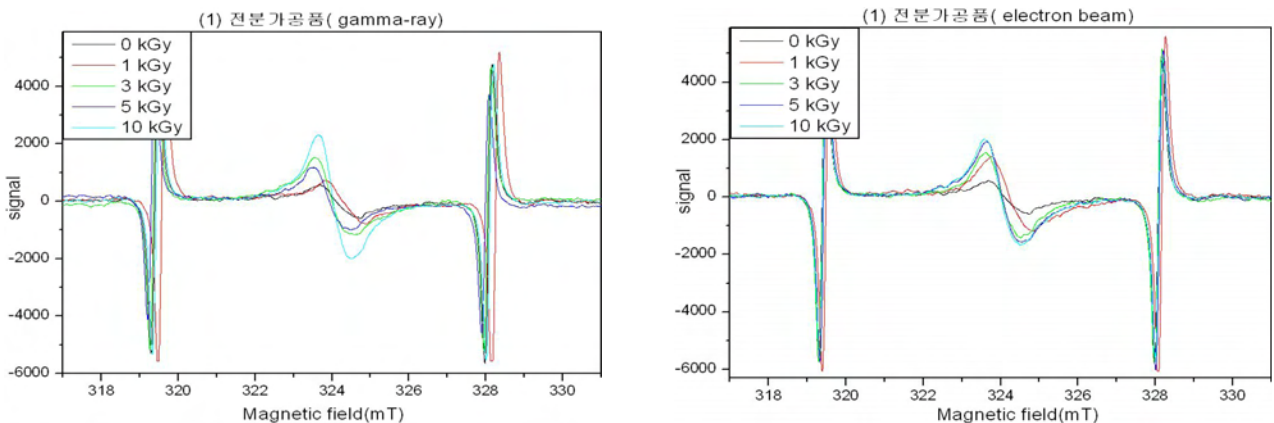
- 그림 22 (d)의 건조표고와 건조호박, 건조미역, 건조양파와 같은 천연시료들은 3 kGy 이상의 고선량에서 비대칭형 신호를 나타내었지만 1 kGy 이하에서 비대칭형 신호를 확인할 수 없었고 선량에 따른 신호세기의 증가는 확인되었다.
- 건조양배추는 0.1 kGy에서 비대칭형 스펙트럼이 확인되었고 선량을 증가시킬수록 $g=2.005$ 의 중심피크 양 옆의 피크가 민감하게 반응하여 비대칭신호를 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

나. 흡수선량의 예측방법

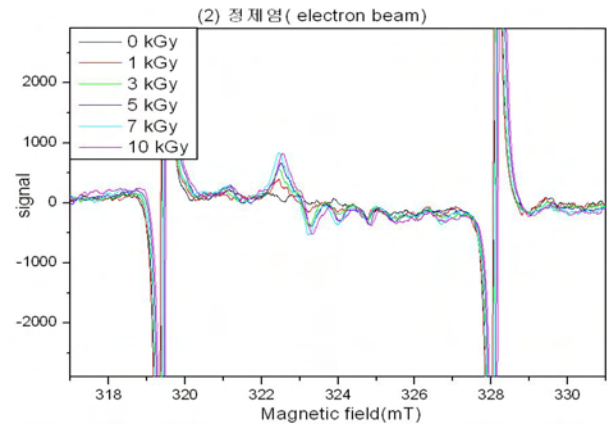
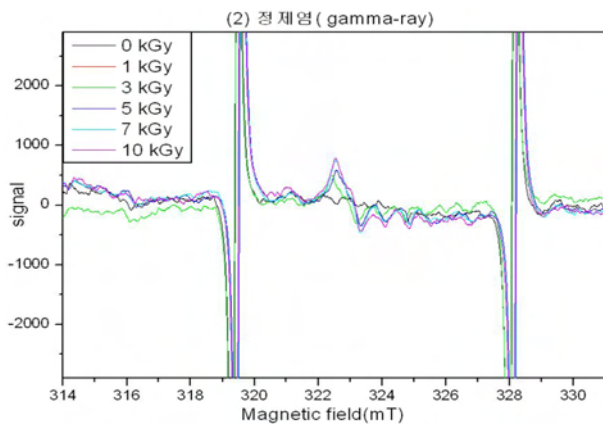
- 방사선 처리가 허가되어있는 식품이라 할지라도 허용선량이 다르기 때문에 미지시료의 흡수선량을 예측하는 방법은 조사여부 관별과 더불어 아주 중요하다. 현재 ESR을 이용한 미지시료의 흡수선량 측정방법에는 선량-응답곡선을 이용한 방법과 추가적인 방사선조사에 의한 선량곡선을 만들어 외삽법을 이용하여 계산하는 방법이 있다.
- 방사선조사기기를 갖추기 어려운 현실을 반영할 때 표준시료를 이용하여 선량-응답곡선을 만든 후 미지시료를 측정하여 흡수선량을 계산하는 방법의 경우가 현재 가장 이상적인 방법이 될 것으로 예상된다.

다. 2차 연도 시료의 ESR 관별특성

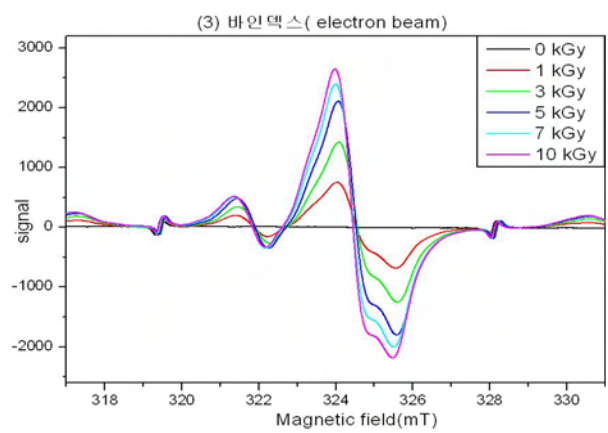
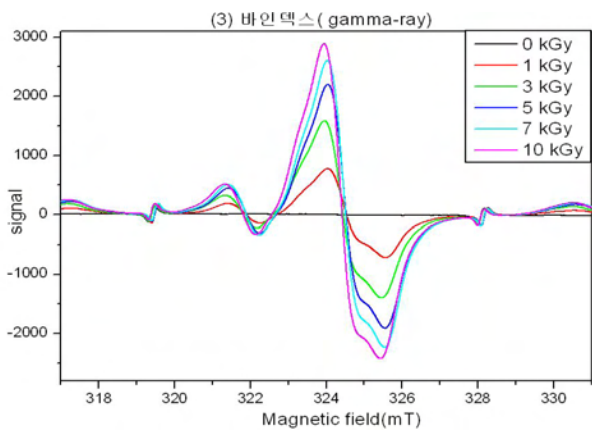
- 방사선조사된 육가공품의 ESR 관별가능성을 알아보기 위하여 비엔나 완제품과 원료 14종과 육포 완제품, 원료 11종에 감마선과 전자선을 0, 1, 3, 5, 7, 10 kGy 조사하여 측정된 결과를 그림 23에 나타내었다.



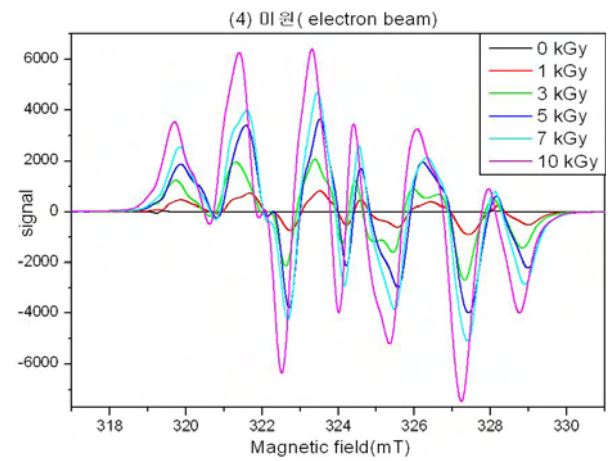
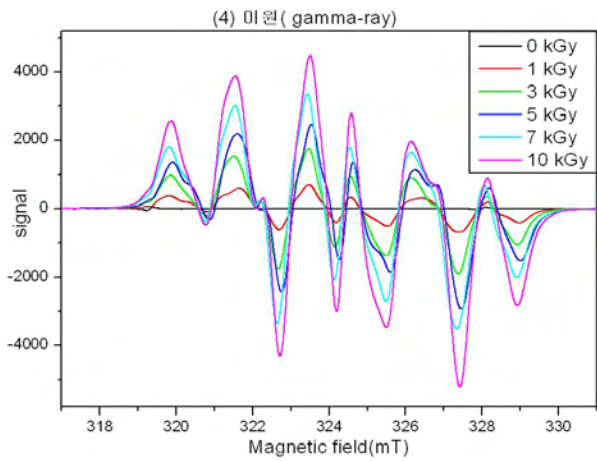
전분가공품[10 mW, amp 1000, mod 0.5]



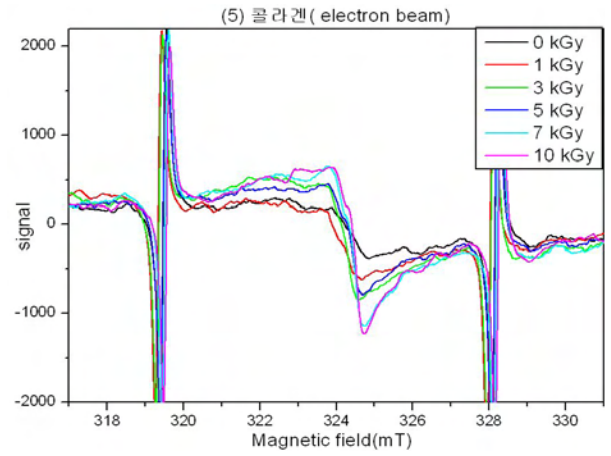
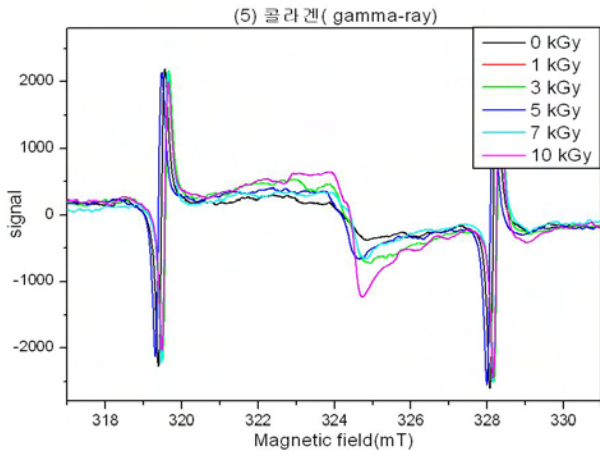
정제염[30 mW, amp 600, mod 0.3]



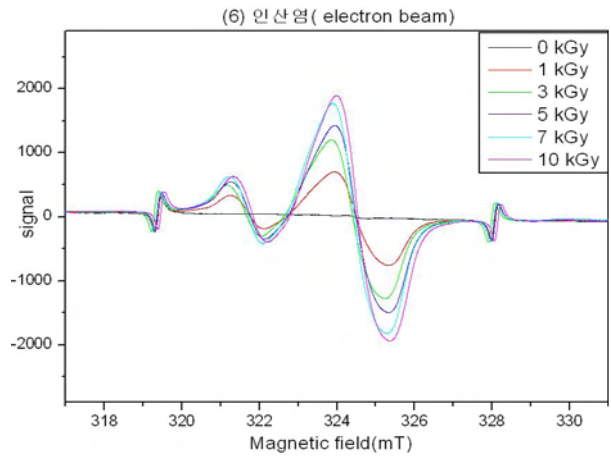
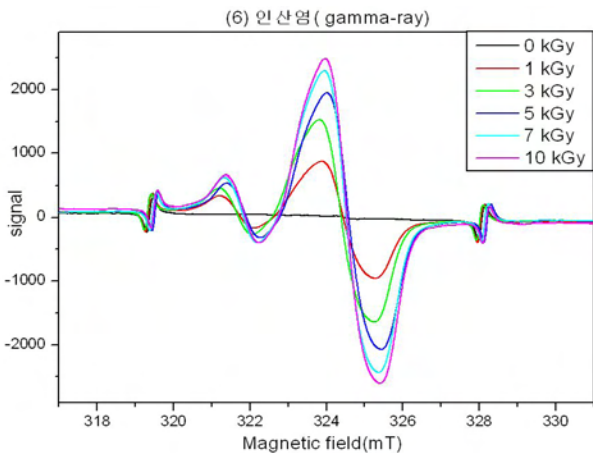
바인덱스(산도조절제)[1 mW, amp 50, mod 0.3]



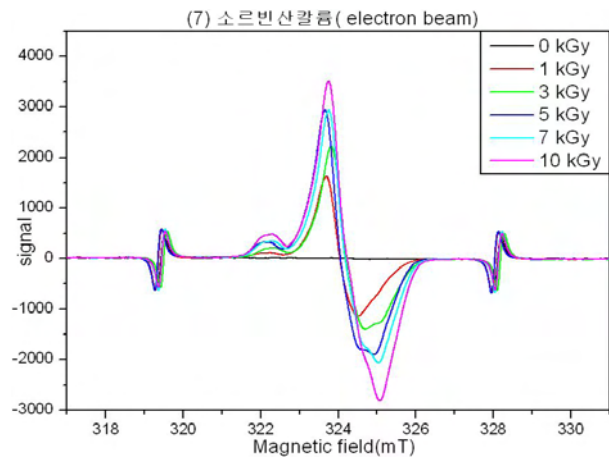
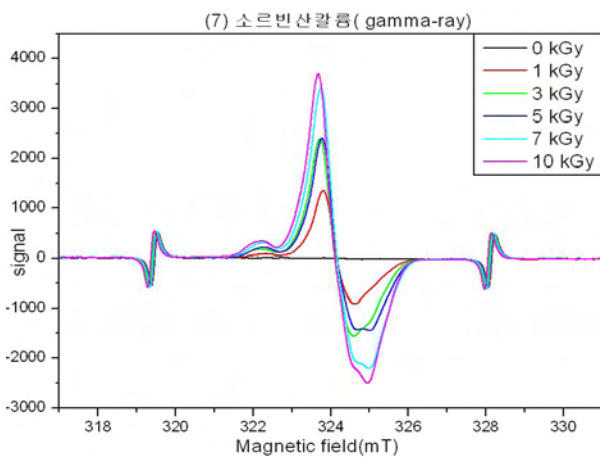
미원(L-글루타민산나트륨)[0.1 mW, amp 50, mod 0.3]



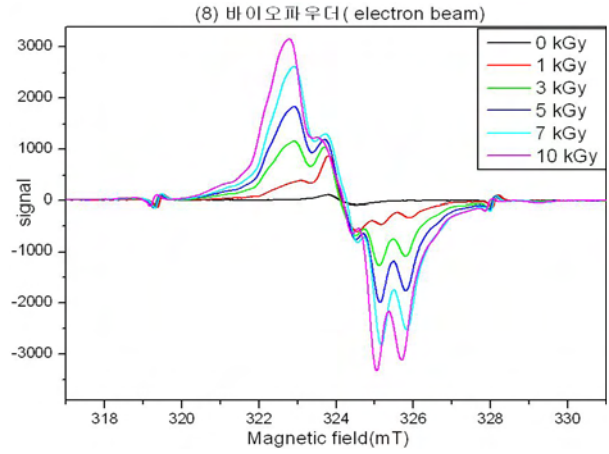
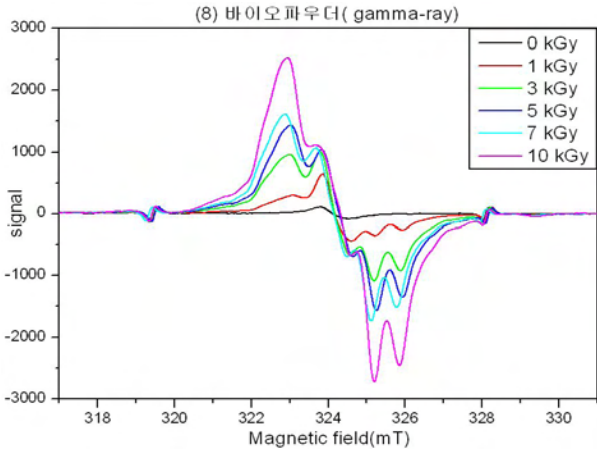
콜라겐[5mW, amp 400, nod 0.3]



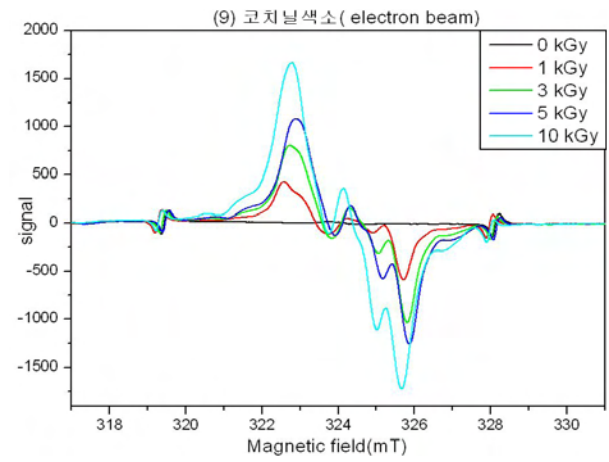
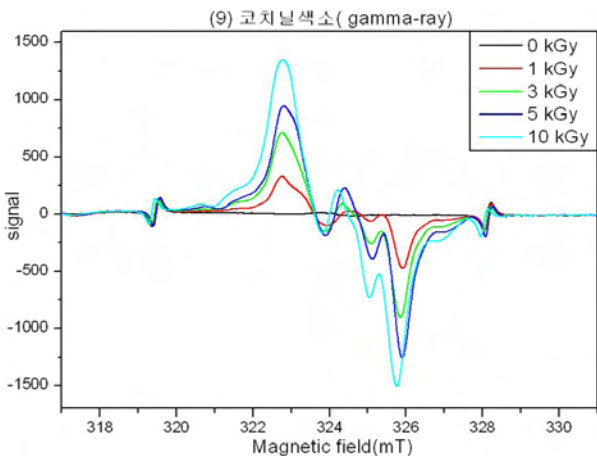
인산염[5mW, amp 50, mod 0.3]



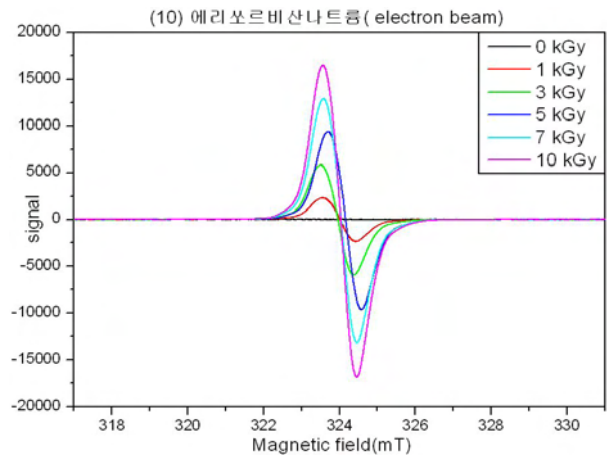
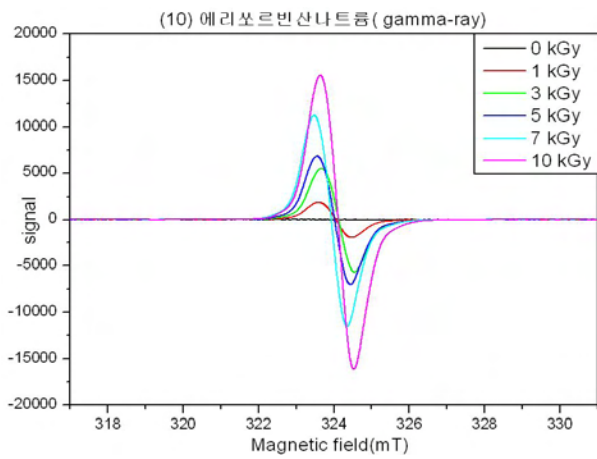
소르빈산칼륨[5 mW, amp 100, mod 0.3]



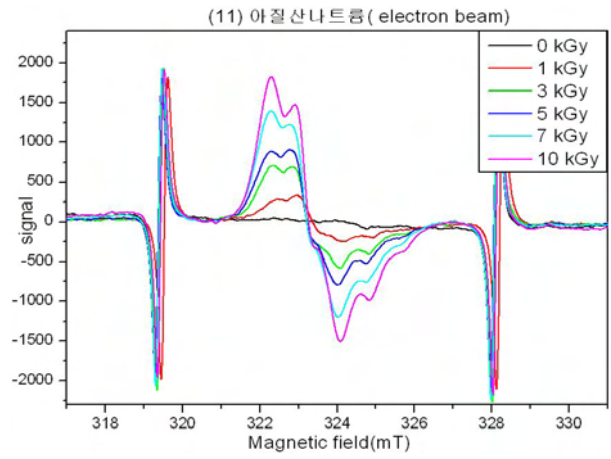
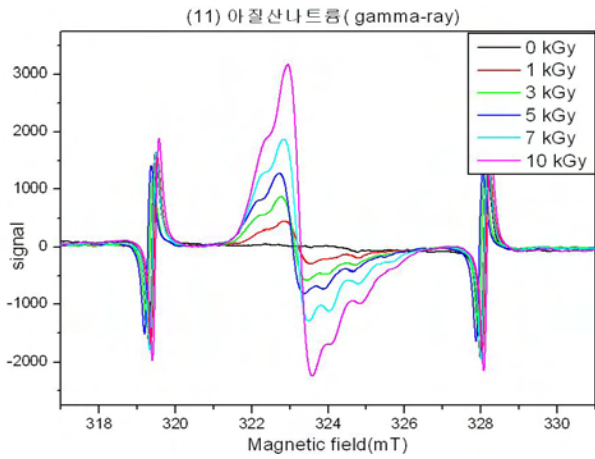
바이오파우더[1 mW, amp 100, mod 0.3]



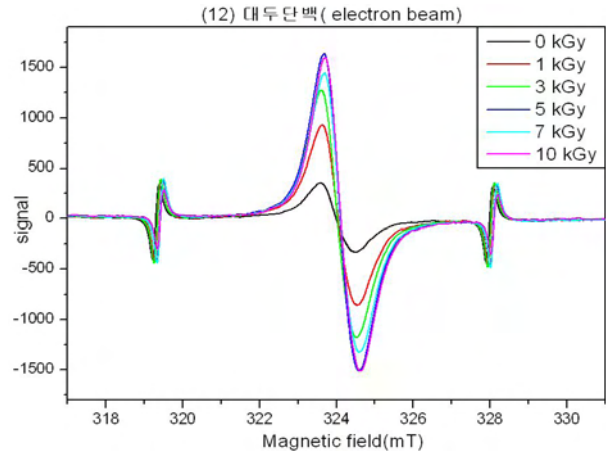
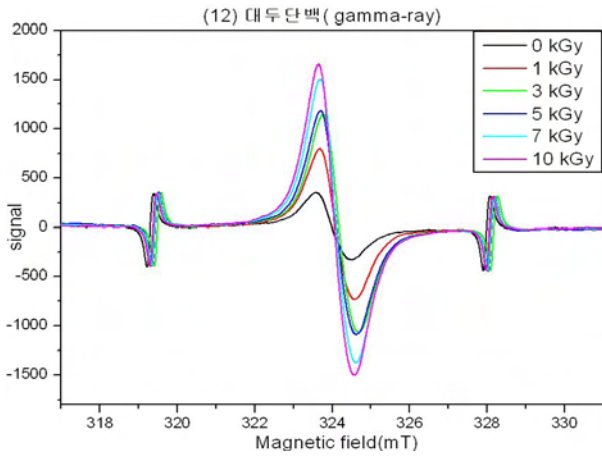
코치닐추출색소[1 mW, amp 50, mod 0.3]



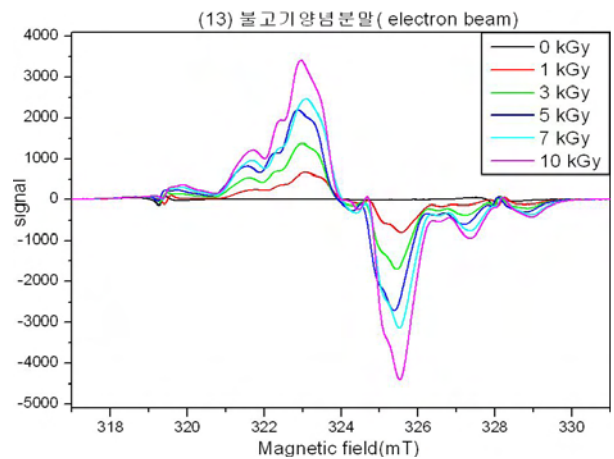
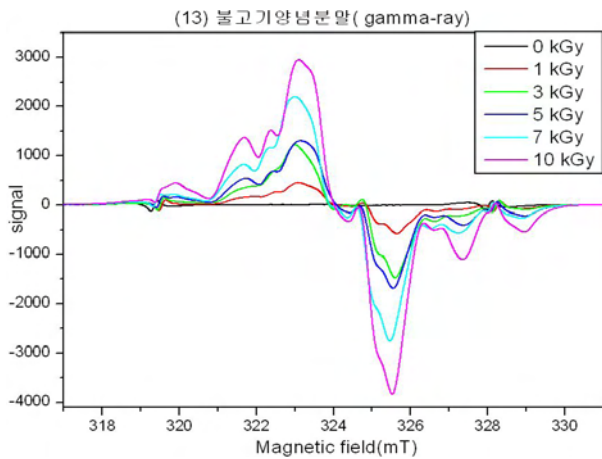
에리소르빈산나트륨[0.1 mW, amp 50, mod 0.3]



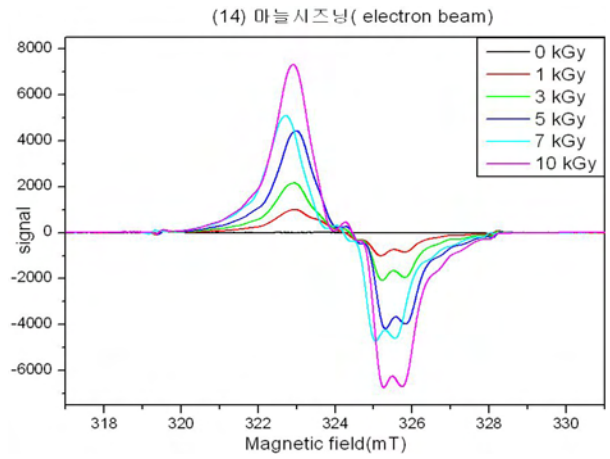
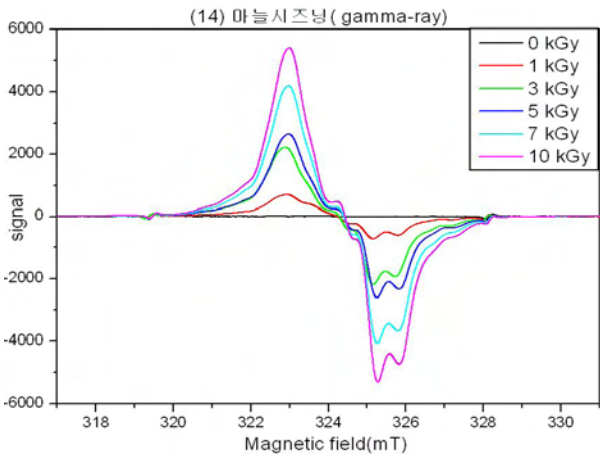
아질산나트륨[20 mW, amp 200, mod 0.3]



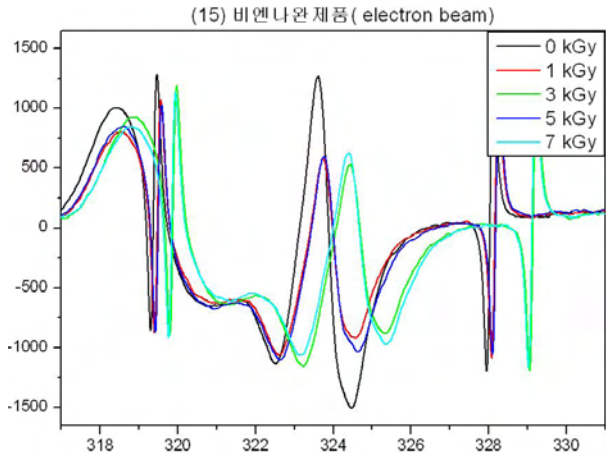
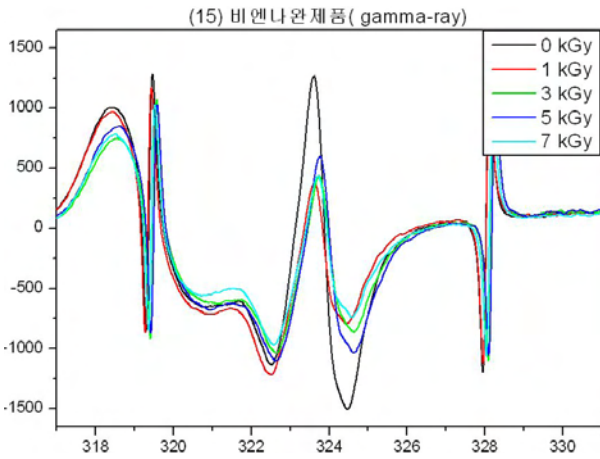
대두단백[5 mW, amp 100, mod 0.3]



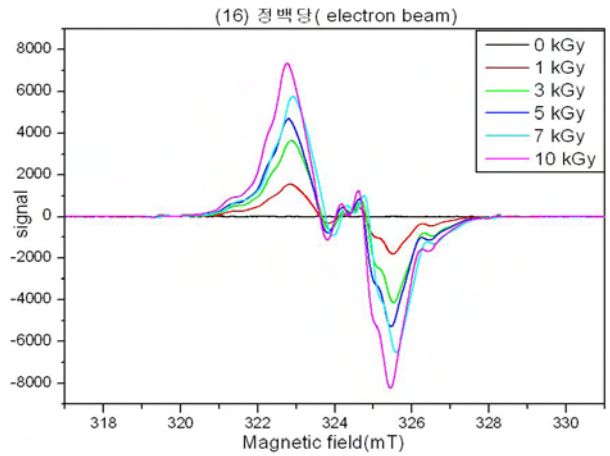
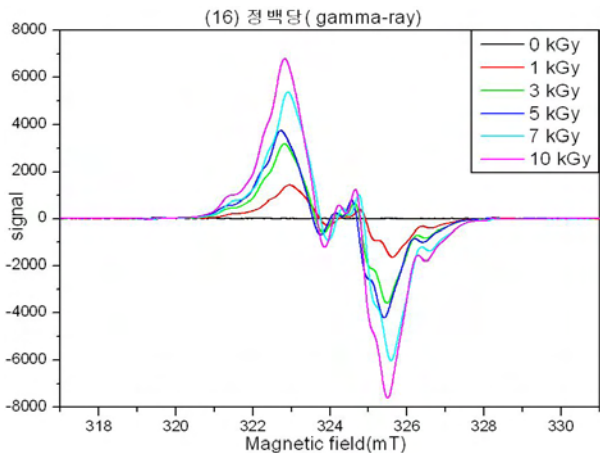
불고기양념분말[1 mW, amp 50, mod 0.3]



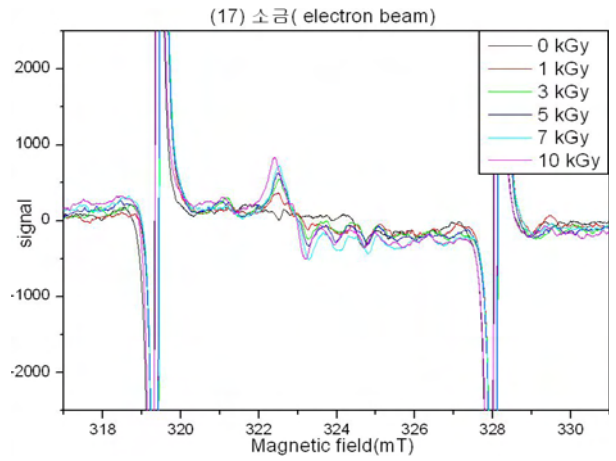
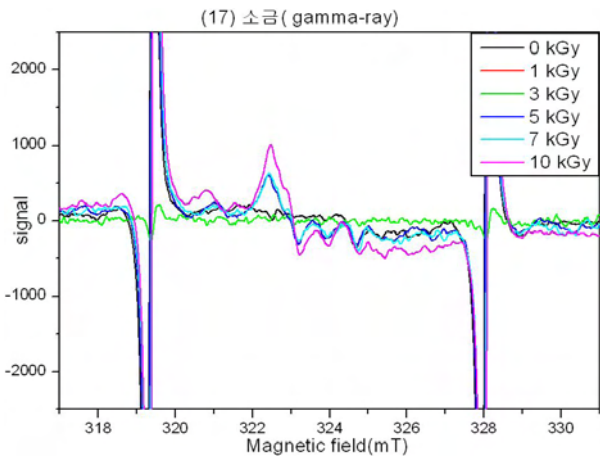
말로스즈닝[1 mW, amp 50, mod 0.3]



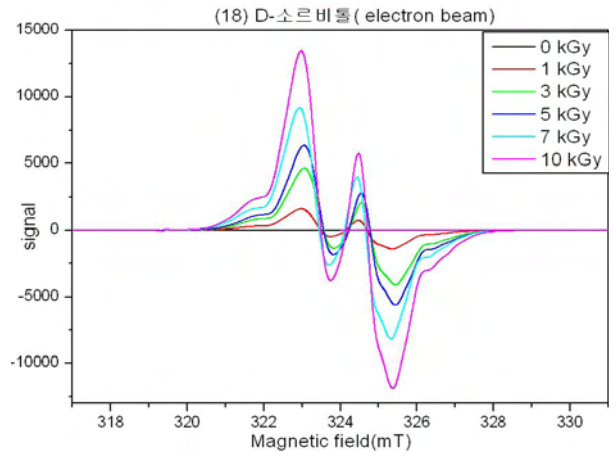
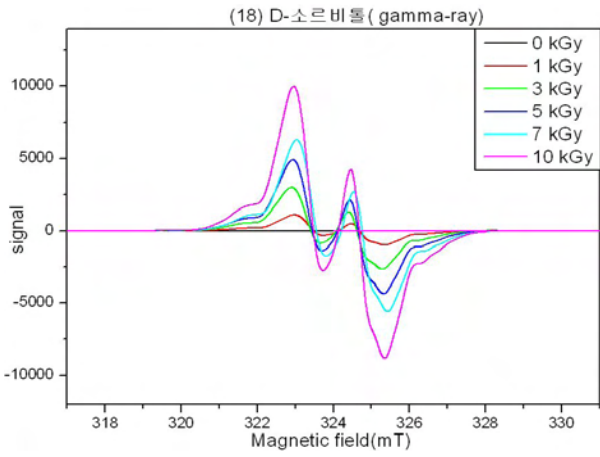
비엔나완제품[5 mW, amp 200, mod 0.3]



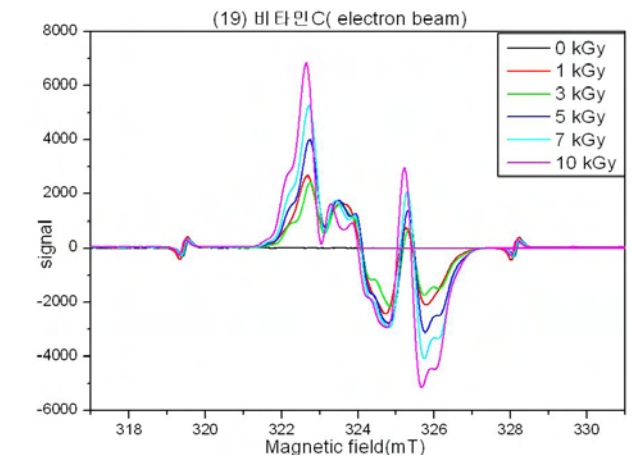
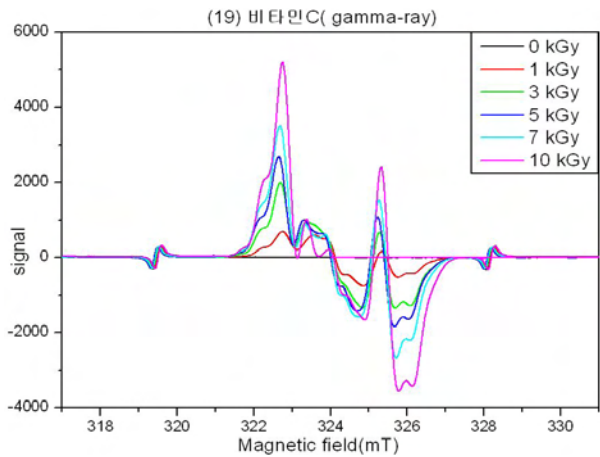
정백당[0.1 mW, amp 50, mod 0.3]



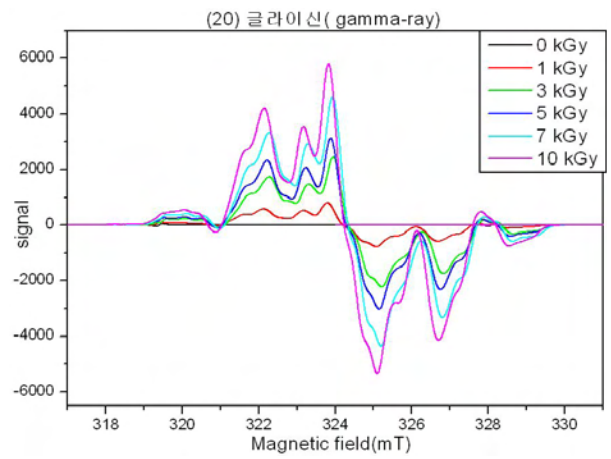
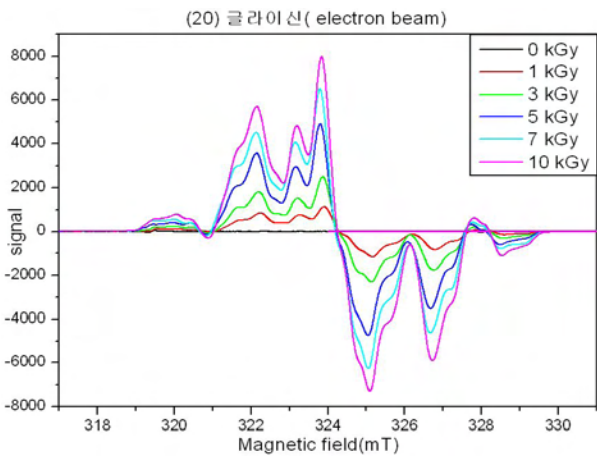
소금[30 mW, amp 600, mod 0.3]



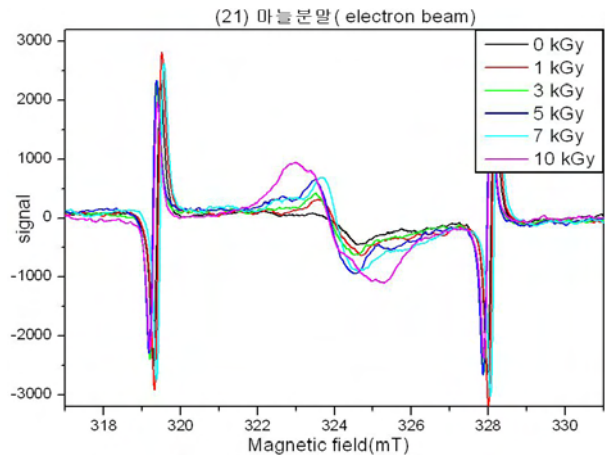
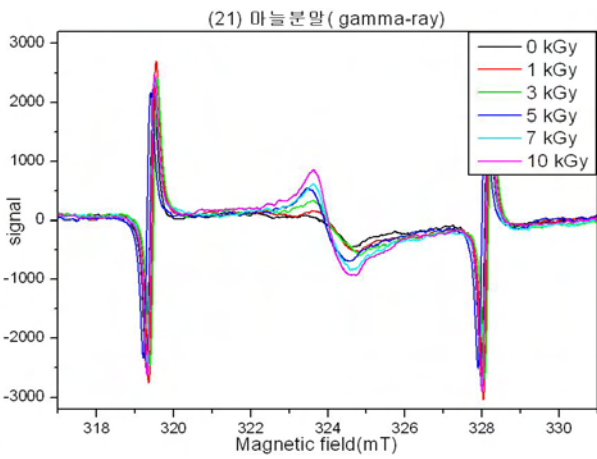
D-소르비톨[0.1mW, amp50, mod0.3]



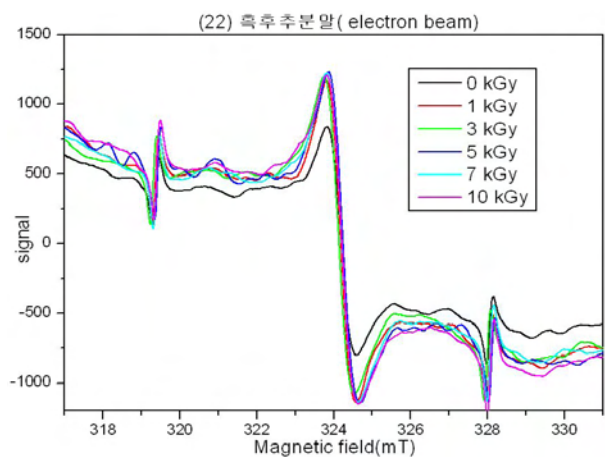
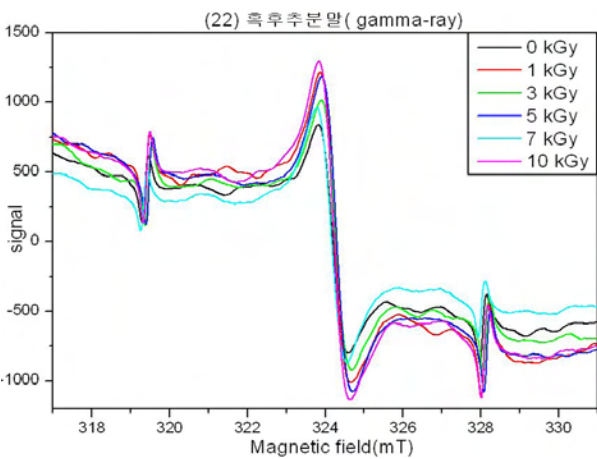
비타민C[1 mW, amp 100, mod 0.3]



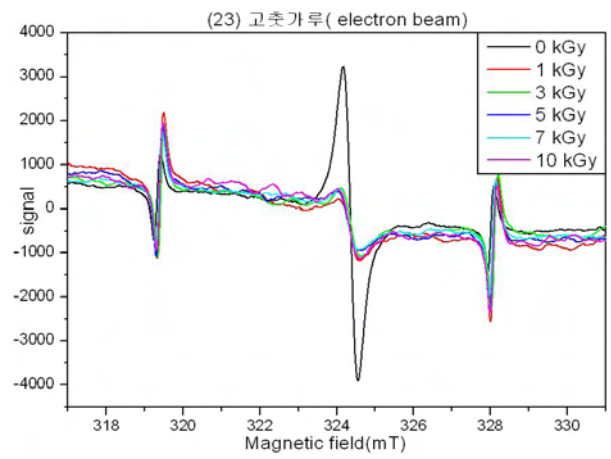
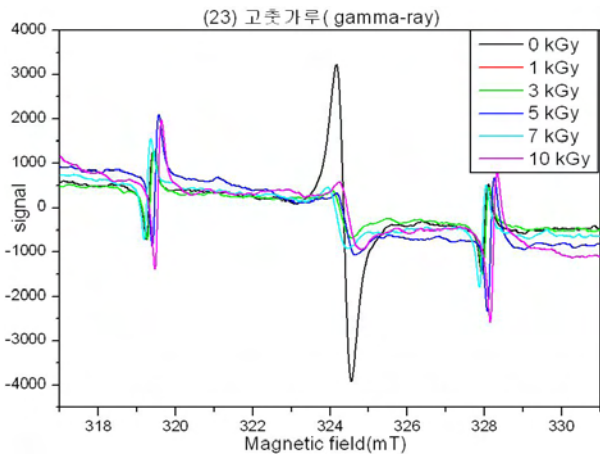
글라이신[0.1 mW, amp 50, mod 0.3]



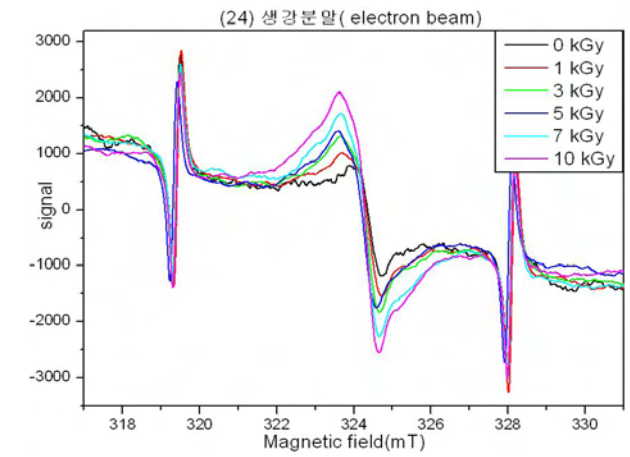
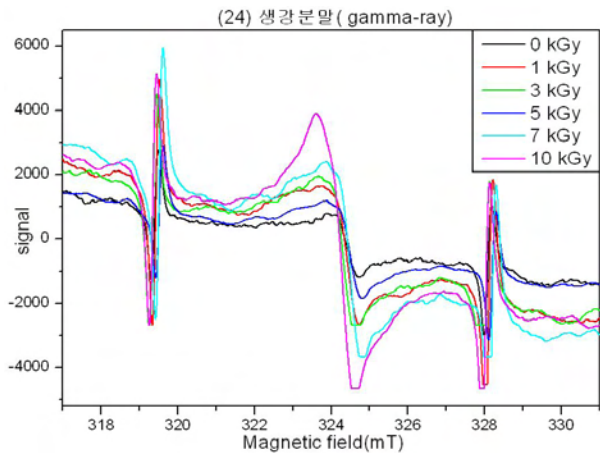
마늘분말[5 mW, amp 600, mod 0.5]



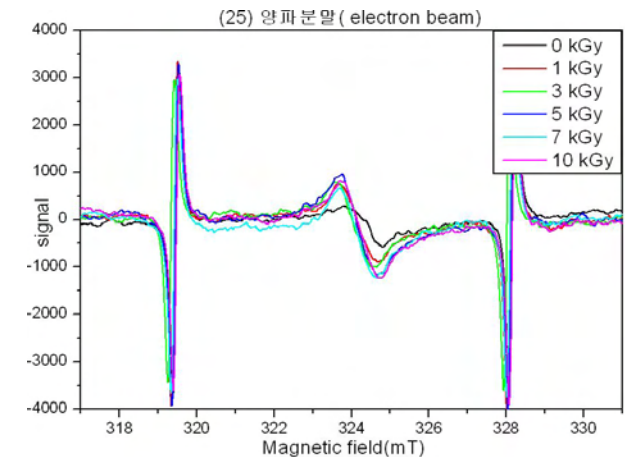
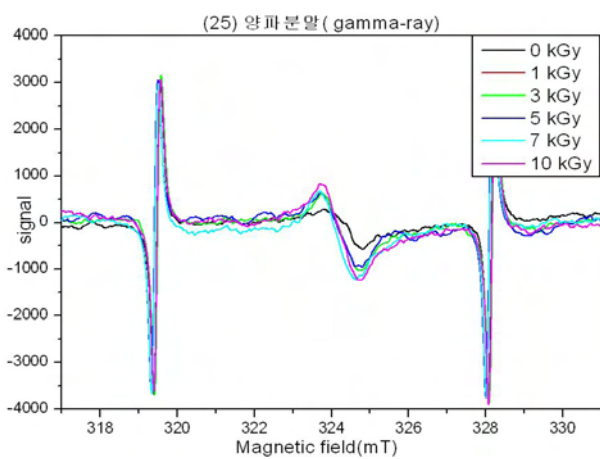
흑후추분말[10 mW, amp 100, mod 0.3]



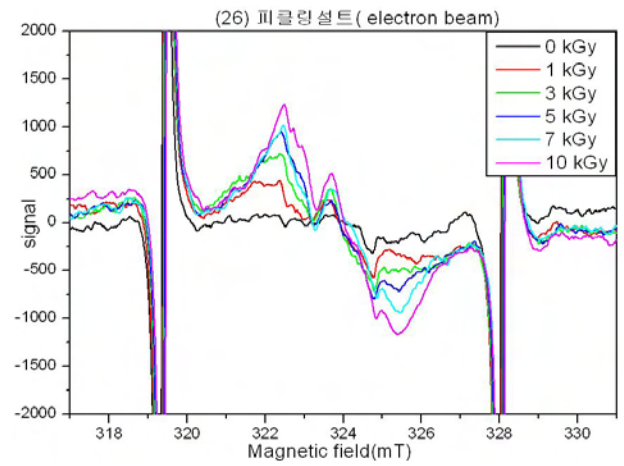
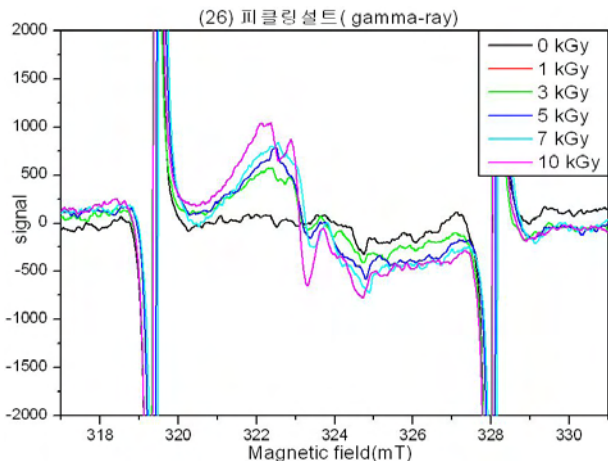
고춧가루[5 mW, amp 600, mod 0.3]



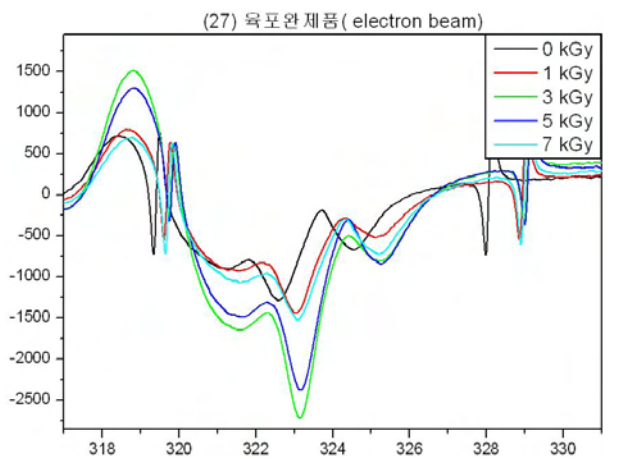
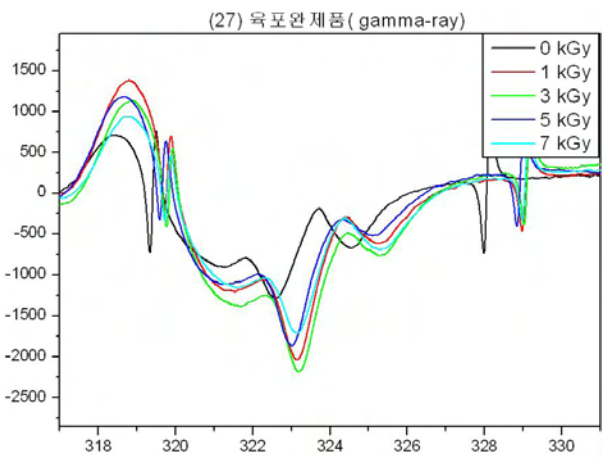
생강분말[5 mW, amp 1000, mod 0.5]



양파분말[5 mW, amp 1000, mod 0.3]



피클링설트[30 mW, amp 600, mod 0.3]



육포완제품[5 mW, amp 200, mod 0.3]

그림 23. 비엔나완제품과 원료 14종, 육포완제품과 원료 11종의 선량에 따른 ESR 스펙트럼. (좌) 감마선, (우) 전자선

- 그림 23에서와 같이 비엔나와 육포 완제품은 비대칭형의 ESR 스펙트럼을 나타내기는 하였지만 비조사시료와 조사시료 사이의 차이를 발견할 수 없었다. 비엔나와 육포는 ESR 신호를 나타내지 않는 육류가 대부분을 차지하고 다양한 다른 첨가물들이 극소량씩 함유되어 있기 때문에 특이 판별마커를 나타내는 원료들의 스펙트럼이 나타나지 않은 것으로 판단되어 ESR을 이용한 판별이 어려울 것으로 생각된다.
- 원료들의 측정결과 결정형당이나 바인텍스, 인산염, 소르빈산류 등의 합성물질의 비조사시료는 ESR시그널이 없거나 아주 약한 대칭형 시그널을 나타내었고 조사된 시료는 대부분 각각 특이 판별마커를 나타내었다. 하지만 진분가공품, 마늘분말, 후추분말 등의 시료는 조사된 시료의 신호세기도 크지 않고 대칭형 시그널의 경우 비조사시료와 같은 g값을 나타내어 조사유무 판별이 어려웠다. 특히 소금, 정제염은 판별이 불가능하였고 같은 소금이지만 피클링소금은 비대칭형의 약한 시그널을 확인할 수 있었지만 ESR 감도를 높일 경우에는 노이즈도 같이 커져서 판별이 힘들었다.

- 비엔나, 육포, 전분가공품, 소금, 콜라겐, 마늘분말, 흑후추분말, 고춧가루, 양파분말을 제외한 모든시료는 선량에 따라 신호세기가 비례적으로 증가하였다.
- single line 스펙트럼을 나타내는 시료들은 대부분 g값이 2.0050 근처로 비슷하고 비조사 시료와 조사시료간의 차이가 없으므로 g값에 의한 조사유무 판별은 불가능하였다.
- 각 시료의 감마선과 전자선에 의한 스펙트럼 형태의 명확한 차이는 확인 할 수 없었으며 신호세기의 차이도 시료마다 달랐다. 그림 24와 같이 아질산나트륨에서 감마선과 전자선의 스펙트럼 차이가 가장 크게 나타났다 이것은 방사선 조사로 인해 발생하는 라디칼의 종류는 peak A를 구성하는 라디칼과 peak B를 구성하는 라디칼로 서로 같지만 peak A로 표시한 중심피크를 만드는 라디칼이 전자선에서 감마선보다 상대적으로 적게 발생하였기 때문에 차이가 나게 된 것으로 판단되며 이와 같이 다른 시료들에서도 방사선원에 따른 각 라디칼들의 신호세기의 차이만 있었을 뿐 스펙트럼을 형성하는 라디칼은 같은 것을 알 수 있었다. 각각의 시료에 따라 선원에 따른 민감도는 달랐다. 이런 결과로 보아 ESR을 이용한 감마선과 전자선의 판별은 어려울 것으로 판단된다.

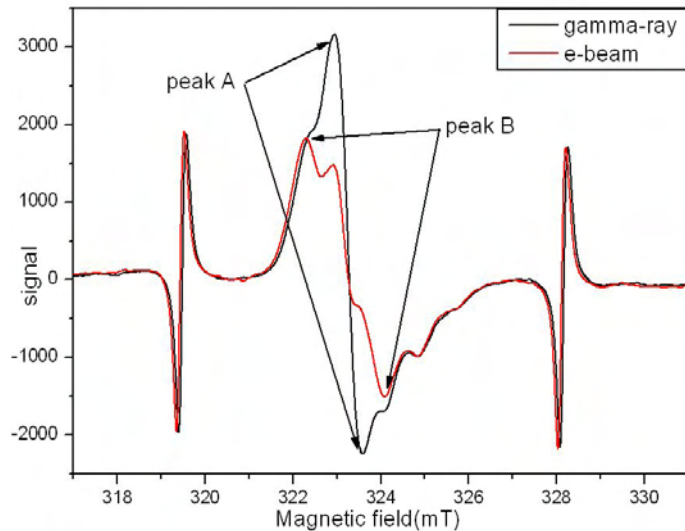


그림 24. 10 kGy 조사된 아질산나트륨의 방사선원에 따른 스펙트럼.

라. 방사선조사된 햄의 함량에 따른 ESR 측정

- 비조사된 햄에 10 kGy 조사된 햄을 함량에 따라 넣어서 제작된 시료에 대한 ESR 측정을 수행하였다. 그림 25에서와 같이 10 kGy 조사된 햄과 비조사된 햄의 ESR 스펙트럼 차이를 발견할 수 없었으며 따라서 소량 함유된 시료의 ESR 측정도 불가능하였다. 이번 결과로 인해 선행 실험에서 비엔나와 육포와 마찬가지로 햄과 같은 육가공완제품에 대해서는 ESR을 이용한 방사선 조사유무 판별이 어려움을 확인할 수 있었다.

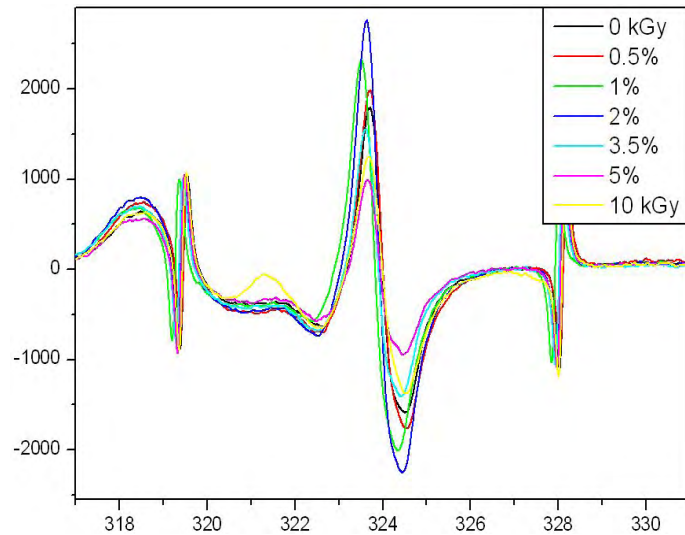


그림 25. 10 kGy 조사된 햄의 함량에 따른 ESR 스펙트럼[1 mW, amp 400, mod 0.3]

마. Mn²⁺ 표준시료를 이용한 데이터 보정

- 실험에 사용된 JES-FA100 ESR 장비에는 g 값, 신호세기 등 시료의 데이터 보안을 위한 표준시료로 Mn²⁺ 시료가 삽입되어 있다. 따라서 ESR 장비의 재연성과 재현성 실험과 함께 Mn 시료를 이용한 데이터 보정 작업을 수행해보았다. 표 6에 조제분유 7 kGy 시료를 측정된 데이터를 기록하였다.

표 6. 조제분유 7 kGy 시료의 재연성과 재현성 실험.

	1회	2회	3회	4회	5회	6회	7회	8회	9회	10회	평균	표준편차
재연성	7207	7136	7165	7210	7166	7156	7203	7138	7118	7151	7165	32.128
Mn	88	100	82	98	97	83	85	106	98	80	91.7	9.104
signal/Mn	81.897	71.36	87.378	73.571	73.876	86.216	84.741	67.339	72.632	89.387	78.135	3.528
재현성	7060	7224	7253	7135	7152	7113	7149	7051	7103	7135	7137.5	63.645

* 재연성실험 : 시료를 캐비티 내에 삽입한 후 coupling만 다시하며 측정
 재현성실험 : 시료를 캐비티에 재 장착 하면서 측정

- 재현성 실험에서 표준편차가 더 큰 것을 알 수 있다. 이것은 ESR 튜브를 재장착하는 과정에서 캐비티 내의 시료의 높이와 파우더형태 시료의 충전 형태의 변화 등의 변수가 늘어나기 때문인 것으로 파악된다.
- 재연성 실험에서 측정된 망간신호의 경우 이론적으로 시료의 신호세기 변동과 같은 패턴을 나타내야 하지만 실제 실험에서는 그렇지 않았다. 이것은 signal/Mn 으로 보정한 데이터가 시료자체의 신호세기 값보다 편차가 더 큰 것을 보면 알 수 있다. 이런 원인은 Mn 시료도 실험에 의한 오차를 가지기 때문이며 또한 그림 26에 나타낸 망간 스펙트럼에서 보듯이 실제 대부분의 시료를 측정했던 0.1 mW, amp 50, mod 0.3의 파라미터에서 망간시료의 신호세기가 너무 작기 때문에 노이즈의 영향을 많이 받게 되어 그런 것으로

판단된다. 망간의 양을 가변 할 수 없고 현재 ESR 신호를 명확하게 나타내는 시료들의 대부분은 이 파라미터에서 측정하기 때문에 이번 실험에서 망간을 이용한 신호세기의 보정은 실질적으로 큰 의미가 없는 것으로 사료된다.

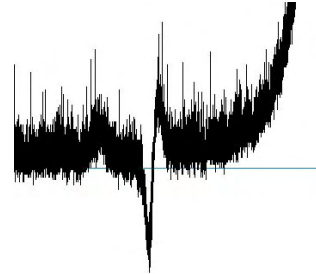


그림 26. 0,1 mW, amp 50, mod 0.3 파라미터에서의 Mn^{2+} 스펙트럼

- 그러나 망간 3번 피크($g=2.034$)와 4번 피크($g=1.981$)를 이용한 g 값의 보정에는 유효하게 사용할 수 있으며, 그림 27과 같이 동일한 샘플을 다른 파라미터로 측정했을 경우에 망간 값의 차를 이용해 신호세기를 보정할 수 있으며 또한 같은 파라미터로 측정을 하는 동안 커플링 이상 등의 원인으로 잘 못 측정된 가외치(outlier)를 확인하고 재 측정 하거나 보정할 수 있다.

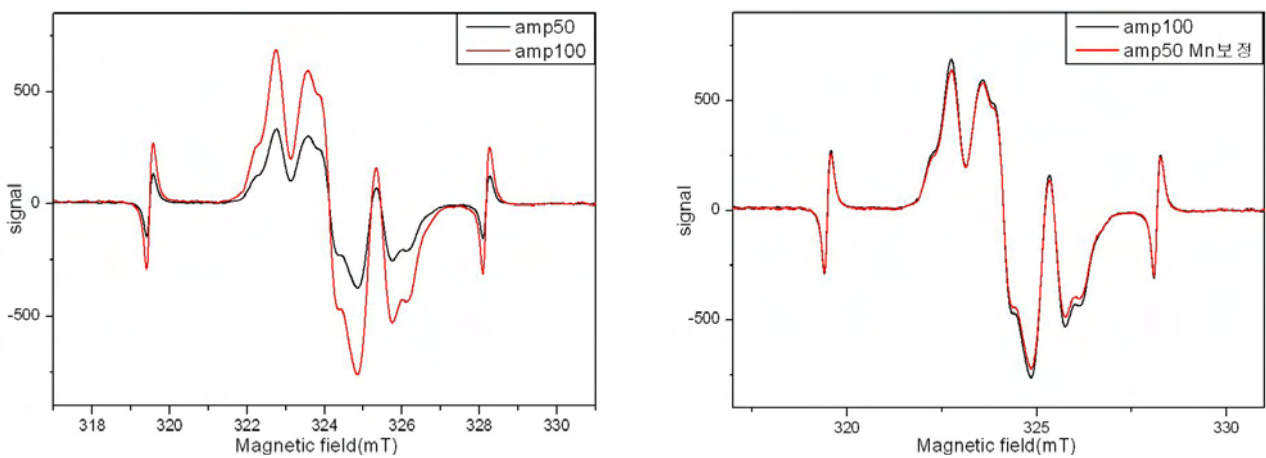


그림 27. 망간 스펙트럼을 이용한 1 kGy 조사된 비타민C 스펙트럼의 보정.

6. ESR 계측오차의 원인 및 최소화 방안

- (1) 과거 시행된 국제적인 공동실험 결과는 ESR을 이용한 정량적인 계측의 어려움을 보여주었다. 여러 국가의 실험실에서 시행한 동일 시료에 대한 분석결과의 차이는 크게는 100~200%에 이르렀고 이러한 정량적인 분석 시 발생하는 오차에 대해서는 현재까지도 만족스럽게 설명되지 않고 있다. 오차는 크게 시료 및 장비에 관련된 오차와 계측결과 분석 및 인적요소에 관련된 오차로 나눌 수 있다. ESR의 오차를 발생시키는 요인은 아래와 같다.

- (가) 시료의 특성 및 양과 형태.
- (나) 시료 전처리의 차이에 의한 오차
- (다) ESR 튜브의 구성물질 및 두께.
- (라) ESR 튜브 내에서 분말 및 다결정 시료의 충전형태 및 밀도.
- (마) 수용성 시료내의 수분에 의한 에너지 손실
- (바) 캐비티 내부에서 시료의 위치 및 방향
- (사) 측정장비의 민감도 등 장비운용과 관련된 오차
- (아) 자료처리에 관련된 오차
- (자) ESR 표준 및 교정에 관련된 오차
- (차) 실험자의 태도 등 인적요소와 관련된 오차

(2) 위에 나열한 여러 가지 오차중 상당수는 시간과 노력으로 충분히 해결할 수 있는 것들이다. 모든 전처리 방법 및 측정 분석과정을 표준화 하여 상세한 절차서를 작성하여 실험을 수행한다면 효율적으로 오차를 줄일 수 있을 것이다. 특히, 캐비티 내에서 시료의 위치는 시그널에 큰 영향을 주기 때문에 매번 동일하고 고정된 정렬방식이 필수적이며, 실험실 내부의 온도와 습도를 일정하게 유지하는 것도 중요하다. 또한 각 시료마다 저장기간에 따른 신호의 감쇠(fading) 정도가 다르기 때문에 각 시료에 대한 신호감쇠 실험의 그래프를 확보하여 보정한다면 더 정확한 정량적 데이터를 얻을 수 있을 것이다.

7. 결과 요약

- 가. 유가공 완제품과 육가공 완제품, 그리고 다수의 원료들의 ESR 스펙트럼을 측정하였다.
- 나. 판별 가능한 명확한 스펙트럼을 나타내는 모든 시료에서 선량-응답곡선의 R2은 0.95 이상의 선형성을 나타내었다.
- 다. 방사선원(감마선, 전자선)의 종류에 따른 ESR 스펙트럼(판별 마커)의 차이는 거의 없는 것으로 판단되며 선원에 따른 방사선민감도는 시료에 따라 다른 것을 확인 할 수 있었다.
- 라. 포도당, 유당, 조제분유는 1년 후에도 신호세기가 거의 변화지 않았고 이유식과 전지분유는 저장기간에 따른 시그널 감소가 나타났지만 비조사 시료와의 구분은 가능하였다.

- 다. 방사선 조사 후 열에 의한 전처리는 시료의 radical 변형을 발생시킬 수 있으므로 판별시 고려해야 된다.
- 바. 식품 원료 중 결정형당이나 합성 첨가물의 대부분은 비조사와 조사 시료간의 스펙트럼 차이가 명확하고 신호세기가 커서 판별이 용이하고 1 kGy 이하 선량에서도 측정이 가능하였다. 건조 과일이나 야채의 조사 시료들은 비조사 시료와 같은 g값을 가지는 single line 스펙트럼이 많았으며 신호세기도 크지 않아 상대적으로 검출 한계 선량이 높았으며 측정이 불가능한 시료도 있었다.
- 사. 조제유류 완제품에 조사된 원료가 소량 함유되어있을 경우 실제 제품에서 대부분 원료의 함량인 5% 미만에서 판별이 어려웠으며 결정형당 원료의 경우 1% 함량에서도 판별이 가능하였다.
- 아. 육가공 완제품은 ESR 신호를 나타내지 않는 육류가 대부분을 차지하고 있어 ESR을 이용한 조사유무 판별은 어려웠으며 그 원료들의 대부분은 판별이 가능하였다.

제 4 장 연구개발 성과 및 성과활용 계획

가. 연구개발결과의 성과 및 활용목표 대비 실적

(1) 연구성과 목표

(단위 : 건수)

구분	특허		신품종				유전자원 등록	논문		기타
	출원	등록	품종명 명칭등록	품종생 수입 판매 신고	품종보호			SCI	비SCI	
					출원	등록				
1차년도	목표							1		
	달성							2	포스터	
2차년도	목표									
	달성							3	포스터	
3차년도	목표									
	달성									
4차년도	목표									
	달성									
5차년도	목표									
	달성									
계	목표							1		
	달성							2		

* 연차별 연구성과 목표는 향후 연차평가 등의 정량적 평가지표로 활용됨

(2) 연구성과 활용 목표

(단위 : 건수)

구분	기술실시(이전)	상품화	정책자료	교육지도	언론홍보	기타
활용건수	목표			2		
	달성			2		

나. 논문게재 성과

게재 연도	논문명	저자			학술지명	Vol.(No.)	국내외 구분	SCI 구분
		주저자	교신저자	공동저자				
2010	전자스핀공명법을 이용한 방사선조사 조제유류의 판별	운재호	박병룡	최병국, 김나영, 정홍점, 정기수, 김희선, 김창섭	한국유가공기 술과학회지	Vol.. 28 (No.2)	국내	

※ 포스타 발표 : 5건

- 대한수의학회 2009년 추계학술대회(2009.12.15~16) : Preliminary Study for Detection Method of Irradiated Formula Foods by Electron Spin Resonance(ESR), 운재호외 5명
- 제2차 아시아방사선학술대회(2th ACRR : '09.5.17~20) : Studies on the signal change of electron spin resonance for irradiated bone in meat during storage period, 운재호외 5명
- 2010년 세계식육과학기술대회(ICoMST)(2010.8.15~20) : STUDY ON THE SIGNAL CHANGE OF ELECTRON SPIN RESONANCE (ESR) FOR IRRADIATED BONE IN MEAT DURING STORAGE PERIOD, 운재호외 7명
- 대한수의학회 2010년 추계학술대회(2010.10.21~22) : Detection of signal changes in irradiated formula foods during storage period using Electron Spin Resonance (ESR), 운재호외 5명
- 2010 일본생화학분자생물학 국제심포지움(BMB2010)(2010.12.6~10) : Study on the Detection of Free Radicals in the Irradiated Food and Ingredients, 운재호외 8명

다. 인력활용/양성 성과

(1) 인력지원 성과

지원 총인원	지원 대상 (학위별, 취득자)				성별		지역별		
	박사	석사	학사	기타	남	여	수도권	대전	기타지역
1		1			1		1		

제 3 협동

수출입 농산 가공원료 및 제품의 전자선 조사
처리여부 판별기술 개발

Development of Detection Methods for E-beam Irradiated
Agricultural Materials and Products

제 출 문

농림수산식품부 장관 귀하

이 보고서를 “수출입 농식품의 방사선조사 판별기술 개발 에 관한 연구” 과제(세부과제 “수출입 농산가공원료 및 제품의 조사 처리여부 판별기술 개발 에 관한 연구”)의 보고서로 제출합니다.

2011 년 9 월 일

주관연구기관명 : 조선대학교
주관연구책임자 : 김 경 수
협동연구기관명 : 한국원자력연구원
협동연구책임자 : 정 일 윤
연 구 원 : 진 창 현
연 구 원 : 김 동 용
연 구 원 : 백 지 영

요 약 문

I. 제 목

수출입 농식품의 전자선 조사 판별기술 개발

II. 연구개발의 목적 및 필요성

본 연구개발의 목적은 식품의약품안전청에서 고시 및 시행 중인 “조사식품의 확인시험법”의 다양한 적용에 의의를 두고 있다. 현재 국내에는 감마선 (Co-60)만 조사 허가가 되어 있으나 국제기준에는 전자선 조사 역시 허용하고 있다. 차후 전자선 조사 식품이 국내로 수입될 것에 대비하여 주요 농산물과 그 가공품에 대한 조사 판별 마커의 database 자료가 필요할 것으로 예상되며 또한 가공에 의해 변화할 수 있는 판별마커에 대한 정보 및 적절한 판별 기술이 요구되고 있다.

III. 연구개발 내용 및 범위

1. 수출입 농산가공원료 및 제품의 전자선 조사 처리여부 판별 기술 개발

현재 국내에서 허용되고 있는 방사선 조사는 감마선으로, 선원은 Co-60이다. 투과도가 높아 완제품 포장 상태 또는 bulk 상태에서도 조사가 가능한 장점이 있으나 조사 시간이 비교적 길고 소비자들에게 방사성 동위원소를 선원으로 하는 것에 대한 어느 정도의 거부감이 있다는

단점이 있다. 이에 비해 전자선은 조사시간이 짧고 전원의 on/off로 작동되는 전자 가속기를 이용하기 때문에 신속, 정확하나 투과력이 약해 표면 살균에 적용되고 있는 실정이다. 현재 국내에서는 감마선만 허가되어 있으나, 미국, 유럽 등의 국가에서는 감마선과 전자선 조사를 모두 허용하고 있다.

조사 식품 확인시험법의 활용도를 높이고자 전자선 조사한 산가공원료 및 가공(제)품 30여종에 대한 물리적 확인시험법(PSL, TL, ESR) 및 화학적 확인시험법(GC/MS)을 실시하고 그 중 적절한 시료 몇 종을 선택하여 저장기간에 따른 조사 판별 마커의 특성과 가공에 따른 조사 판별 마커의 특성에 대한 연구를 시행하였다.

가. 전자선 조사 수출입 농산가공원료의 물리적 판별마커 분석 및 D/B화

나. 전자선 조사 농산가공(제)품의 물리적 판별마커 분석 및 D/B화

다. 감마선 처리 수출입 농산가공원료의 화학적 판별마커 분석 및 D/B화

라. 전자선 조사 농산가공원료의 저장에 따른 물리적, 화학적 판별마커 분석

마. 전자선 조사 농산가공제품의 가공형태(건조, 혼합, 살균)별 판별마커 분석

IV. 연구개발결과

1. 수출입 농산가공원료 및 제품의 조사 처리여부 판별 기술 개발

가. 전자선 조사여부에 대한 빠른 확인시험법으로 PSL(photostimulated luminescence) 확인시험법을 적용하여 실험을 진행하였다. 총 12 종의 농산가공원료에 대한 분석 결과, 전자선을 조사하지 않은 양배추, 당근, 대두, 팥, 후추, 생강, 밀, 참깨, 들깨 및 표고버섯에서는 700 photon counts 값을 보여 비조사구로 판정이 되었고 전자선을 조사한 시료에서는 5000 photon counts 값 이상을 보여 조사구로 판정 가능하였으며, 전자선 조사선량의 증가에 비례하여 photon counts 값이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 단, 피스타치오와 호두는 1, 3, 5 kGy를 조사한 모든 시료에서 700 이상 5000 이하의 photon counts 값을 보여 PSL 확인시험법의 적용이 어려울 것으로 판단된다.

나. 전자선 조사 농산가공원료의 물리적 판별마커 분석 및 D/B화를 위해 양배추, 당근, 피스타치오, 호두, 대두, 팥, 후추, 생강, 밀, 참깨 들깨, 표고버섯의 TL 확인시험법을 실시하였다. 피스타치오를 제외한 모든 조사시료에서 150~250℃의 온도범위에서 1차 glow curve를 확인할 수 있었으며, 재조사(re-radiation, 1 kGy)를 통한 TL ratio (TL_1/TL_2)의 산출 결과에

서 0.1 이상의 값을 나타내어 전자선 조사 시료로 판정할 수 있었다. 피스타치오를 제외한 모든 비조사 시료에서는 0.1 이하의 TL ratio를 나타내어 비조사구로 판정이 가능하였다. 따라서 양배추, 당근, 피스타치오, 호두, 대두, 팥, 후추, 생강, 밀, 참깨 들깨, 표고버섯의 조사 여부 판정에 TL 확인시험법을 적용할 수 있을 것으로 판단된다.

다. 전자선 조사 농산가공원료의 ESR 판별마커 분석 및 D/B화를 위해 동일 12종의 농산가공 원료를 이용하여 ESR 확인시험법을 실시하였다. 비조사 시료와 조사 시료의 signal intensity의 증가폭에서 확연한 차이가 나타났으며, 전자선 조사선량이 증가함에 따라 signal intensity의 증가가 확인되었다. 양배추, 호두, 팥, 후추, 생강, 참깨, 들깨에서 polyphenol에서 유래된 것으로 추정되는 single line의 signal을 확인하였으나, 조사구와 비조사구의 intensity 차이만 있어 정확한 조사 판정을 내리기는 어려울 것으로 판단되었다. 당근과 밀에서 강도는 약하지만 결정형 당 유래의 signal을, 피스타치오에서는 cellulose 유래의 triplet line의 signal이 관찰되어 조사 판정이 가능하였다.

라. 농산가공(제)품에서 PSL 확인시험법을 실시한 결과, 전자선이 조사되지 않은 건포도, 고추 분말, 스프에서는 700 이하의 photon counts 값을 나타내었으며 조사된 시료에서는 5000 이상의 photon counts 값을 나타내어 조사 판정이 가능하였다. 그러나 복합조미료의 경우 비조사구에서 700 이상 5000 이하의 의심시료(intermediate) 값을 나타내어 PSL 확인시험법의 적용이 어려울 것을 판단된다. TL 확인시험법을 실시한 결과 모든 비조사 시료에서 0.1 이하의 TL ratio를 나타냈으며, 모든 조사 시료에서 0.1 이상의 TL ratio를 나타냈다. 또한 모든 조사 시료에서 150~250℃의 온도범위에서 1차 glow curve를 나타내어 조사된 것으로 판정할 수 있었다. ESR 확인시험을 실시한 결과, 비조사 시료와 조사 시료에서 signal intensity의 증가폭에서 확연한 차이가 나타났으며 전자선 조사선량의 증가에 비례하여 signal intensity가 증가되는 것을 확인하였다. 건포도에서는 결정형 당에서 유래된 다성분 (multi-component) signal이, 고추분말에서는 cellulose 유래의 triplet line의 signal이, 스프와 복합조미료에서는 결정형 당 유래의 signal이 확인되어 조사 판정이 가능하였다.

마. 감마선, 전자선 조사된 고지방 함유 농산가공원료인 호두, 대두, 참깨에 화학적 확인시험법인 hydrocarbon류 분석을 실시하였다. 조사 판별 마커인 1,7-hexadecadiene과 8-heptadecene이 확인되었으며 모두 조사선량이 증가함에 따라 비례적으로 증가하였다. 또한 비조사 시료에서는 판별 마커가 생성되지 않아 GC/MS 확인시험법이 호두, 대두, 참깨 같은 고지방 농산가공원료의 조사 판별에 적용 가능하였다.

바. 당근, 호두, 대두, 고추분말, 밀, 참깨, 복합조미료의 0, 6, 12개월의 저장기간에 따른 물리적, 화학적 확인시험법을 실시하였다. PSL 확인시험법에서는 저장기간에 따라 photon counts 값이 전반적으로 감소하는 경향을 나타내었으며, 대두, 밀, 참깨, 복합조미료는 12개월 이후에도 조사 판별이 가능하였다. 당근, 호두, 고추분말, 밀에서는 photon counts 값이 5000 이하를 나타내어 PSL 확인시험법의 적용이 어려울 것으로 판단된다. TL 확인시험법에서는 호두와 대두를 제외한 모든 조사 시료에서 12개월의 저장기간 후에도 0.1 이상의 TL ratio를 나타내어 조사 판정이 가능하였다. ESR 확인시험법에서는 전자선 조사에 따른 cellulose 유래의 triplet 형태의 signal을 나타낸 고추분말과 결정형 당 유래의 다성분 signal을 나타낸 복합조미료를 제외한 다른 시료에 적용이 힘든 것으로 판단된다. 호두, 대두, 참깨의 저장 기간에 따른 hydrocarbon 분석 결과 저장기간에 따라 판별 마커인 1,7-hexadecadiene과 8-heptadecene의 검출량의 차이는 있으나 조사 판정은 가능한 것으로 나타났다.

사. 전자선 조사된 조미쇠고기분말, 된장분말, 구운마늘시즈닝의 건조방법(분무건조, 진공건조)에 따른 판별마커의 변화를 분석하였다. PSL 확인시험법 적용 결과, 건조 처리를 함으로써 photon counts 값이 감소하는 것을 확인하였다. 특히, 조사 후 분무건조된 조미쇠고기분말과 된장분말은 700 이하의 photon counts 값을 나타내어 PSL 확인시험법의 적용이 어려울 것으로 판단된다. TL 확인시험법 적용 결과, 조사된 시료에서는 건조처리에 따른 intensity 감소가 있었으나 모두 150~250℃ 전후에서 특유의 glow curve가 측정되었으며, 비조사 시료에서는 측정되지 않아 전자선 조사 판정이 가능하였다.

아. 전자선 조사된 마늘분말을 식품 부재료와 혼합(0.5~5%), 가공(스팀살균, 85℃)한 소스류(불고기양념), 장류(쌈장)의 TL 확인시험법의 적용가능성을 검토하였다. 조사 시료에서는 150~250℃ 전후에서 glow curve가 측정되었으며, 비조사 시료에서는 측정되지 않아 전자선 조사 판정이 가능하였다. 그러나 TL ratio는 모든 시료에서 0.1 이하의 값을 나타내어, 전자선 조사 처리된 혼합시료의 경우 TL glow curve 형태로만 전자선 조사 판정이 가능하였다.

SUMMARY

I. Project Title

Development of Detection Methods for Electro-beam Irradiated Agricultural Products

II. Objectives and Importance of the Project

The purpose of this study and development is various application of identification methods for irradiated food used and suggested by Food and Drug Administration (KFDA). γ -ray (Co-60) is only permitted for food irradiation in the Republic of Korea, but electron beam (E-beam) is also permitted in America, Europe, etc. Therefore, in the future, database about identification marker for E-beam irradiated agriculture materials and products will be necessary. Furthermore the information and technology of radiation identification marker will be needed during the processing.

III. Contents and Scope of the Project

Section 1. Development of Detection Methods for E-beam Irradiated Agricultural Materials and Products

At present, irradiation method permitted in Korea is γ -ray(CO-60). It has the advantage that it can be used for completely packaged or bulk products by high transmittance. The faults of it are that it takes a long time and it has problem for consumer's acceptance. In comparison, E-beam has advantages of short irradiation time and accuracy. It also has weakness of low transmittance. At present, γ -irradiation is only permitted in Korea, but both γ -irradiation and E-beam are permitted in America and Europe, etc.

To activate of E-beam irradiation methods, the study of physical identification methods (PSL, TL, ESR) and chemical identification method (GC/MS) are done using irradiated thirty agricultural materials and products by E-beam. And the change of identification marker according to the storage and industrial processing are done using several selected samples.

- A. Physical identification marker analysis and making database of E-beam irradiated agricultural materials
- B. Physical identification marker analysis and making database of E-beam irradiated agricultural products
- C. Chemical identification marker analysis and making database of irradiated agricultural materials
- D. Physical and chemical identification marker analysis and making database of E-beam irradiated agricultural materials according to storage time.
- E. Physical identification marker analysis and making database of E-beam irradiated agricultural materials subjected to different processing types(drying, sterilization)

IV. Results of the Project and their Applications

Section 1. Development of Detection Methods for E-beam Irradiated Agricultural Materials and Products

A. An investigation is done by PSL that is rapid screening methods for determining of whether E-beam irradiated or not, and is reported as a standard method for spice and dried vegetable. The analysis on 12 food items showed that photon counts for none-irradiated samples such as cabbage, carrot, soybean, a red-bean, black pepper, ginger, wheat, sesame, perilla and shiitake mushroom indicated under 700, but those for irradiated samples showed over 5000 that means a positive value. The photon counts are increased in a irradiation dose-dependent manner. But, pistachio and walnut showed intermediated value (700-5000 photon counts) regardless of irradiation, so PSL can't be applicable to those.

B. To analysis and make database for physical identification marker of E-beam irradiated agricultural raw materials, TL method was done using cabbage, carrot, pistachio, walnut, soybean, a red-bean, black pepper, ginger, wheat, sesame, perilla and shiitake mushroom. Except pistachio, all irradiated samples showed the first TL glow curve in a range of 150 ~250°C and showed TL ratio (TL_1/TL_2) over 0.1. Therefore, all irradiated samples were discriminated whether irradiated or not by TL method except pistachio.

C. To analysis and make database for ESR identification marker of E-beam irradiated agricultural raw materials, ESR method was done using same twelve agricultural items. Signal intensity showed significant increasing levels in irradiated samples by comparison with non-irradiated those, and increased in a irradiation dose-dependent manner. Signal of single line that was estimated for polyphenol was detected in cabbage, walnut, adzuki bean, black pepper, ginger, sesame, and perilla regardless of irradiation. That signal was increased in irradiated sample, but it also existed a little bit in non-irradiated sample. Therefore, those samples can't be discriminated whether irradiated or not by ESR. Signal derived from crystalline sugar was detected in carrot and wheat, and signal of triplet line derived form cellulose was detected in pistachio. Therefore carrot, wheat, and pistachio can be discriminated whether irradiated or not by ESR.

D. When the agricultural products were analysed by PSL method, the photon counts showed under 700 in non-irradiated raisin, red pepper powder and soup, and showed over 5000 in irradiated samples. Therefore, those can be discriminated whether irradiated or not by PSL. However, non-irradiated instant seasoning showed intermediated value (700-5000 photon counts).

E. Four agriculture products were subjected to distinguish whether irradiated or not by TL methods. All irradiated samples showed TL glow curve in a range 150~250°C and TL ratio (TL_1/TL_2) is over 0.1. All non-irradiated samples showed under 0.1 of TL ratio. Therefore those can be discriminated whether irradiated or not by TL.

F. Four agriculture products were subjected to distinguish whether irradiated or not by electron spin resonance (ESR) analysis. Signal intensity showed significant increasing levels in irradiated samples by comparison with non-irradiated those, and increased in a irradiation dose-dependent manner. Multi-component signal derived from crystalline sugar was detected in irradiated raisin, and signal of triplet line derived from cellulose was detected in irradiated red pepper powder, and signal derived from crystalline sugar was detected in irradiated instant seasoning. All samples can be discriminated whether irradiated or not by ESR.

G. The chemical identification (hydrocarbon analysis, GC/MS) method was done using high

fat-agricultural materials such as walnut, soybean, and sesame. In all irradiated by E-beam and γ -ray, 1,7-hexadecadiene and 8-heptadecene that are markers for irradiation were detected and increased in a irradiation dose-dependent manner. Those marker were not detected in non-irradiated samples. Therefore, those can be discriminated whether irradiated or not by GC/MS.

H. Physical and Chemical methods were done using carrot, walnut, soybean, red pepper powder, wheat, sesame, and instant seasoning according to storage time(0, 6, 12 month). In PSL method, the photon counts were decreased in a time-dependent manner. In the case of soybean, wheat(3, 5 kGy), sesame, and instant seasoning, PSL method can be used for irradiation detection after 12 month storage time, but in the case of carrot, walnut, pepper powder, and wheat(1 kGy), PSL method cannot be used. In all irradiated samples except walnut and soybean, TL ratio showed over 0.1. Therefore those can be used for irradiation detection after 12 month by TL. In the case of pepper powder and instant seasoning, signal derived from cellulose and crystalline sugar respectively detected in ESR method after 12 month. Therefore, those can be used for irradiation detection after 12 month by ESR. Walnut, soybean, and sesame can be used for irradiation detection after 12 month by GC/MS due to detection of 1,7-hexadecadiene and 8-heptadecene.

I. PSL and TL methods were done using E-beam irradiated beef powder, soybean paste powder, and roasted garlic seasoning according to drying conditions(spray and vacuum drying). In PSL method, the photon counts were decreased by drying treatment. Especially, in the case of spray dried beef powder and soybean paste powder, the photon counts showed under 700. In TL method, all irradiated samples can be used for irradiation detection regardless of drying conditions.

J. To discriminate the irradiated garlic powder in mixed(0.5~5.0%) products(bul-gogi, SSam-jang), TL method was used. Before analysis, the mixed products were sterilized by steam(85°C). In both mixed products containing irradiated garlic powder, glow curve was detected in a range of 150~250°C. In the case of non-irradiated garlic powder, glow curve wasn't detected. Though TL ratio showed under 0.1 in all samples, mixed products containing irradiated ingredient can be used for irradiation detection by TL method according to TL glow curve.

CONTENTS

(영 문 목 차)

DOCUMENT OF SUBMISSION	1
SUMMARY (KOREAN)	2
SUMMARY (ENGLISH)	6
CHAPTER 3. REASERCH & DEVELOPMENT AND RESULT	13
제 3 협동 DEVELOPMENT OF DETECTION METHODS FOR E-BEAM IRRADIATED AGRICULTURAL PRODUCTS	13
SECTION 1. INTRODUCTION	13
SECTION 2. MATERIAL AND METHOD	14
1. MATERIAL AND E-BEAM IRRADIATION	14
2. DETECTION MARKER ANALYSIS TO FACILITATE OF E-BEAM IRRADIATED AGRICULTURE MATERIAL	14
3. EFFECT OF DETECTION METHOD FOR E-BEAM IRRADIATED AGRICULTURAL RAW MATERIAL AND PRODUCTS DURING THE STORAGE TIME	16
4. DETECTION MARKER ANALYSIS IN IRRADIATED AGRICULTURAL PRODUCTS SUBJECTED TO DIFFERENT PROCESSING TYPES	16
SECTION 3. RESULT AND CONCLUSION	16
1. PHYSICAL DETECTION MARKER ANALYSIS TO FACILITATE OF E-BEAM IRRADIATED AGRICULTURE RAW MATERIAL	16
2. PHYSICAL DETECTION MARKER ANALYSIS TO FACILITATE OF E-BEAM IRRADIATED AGRICULTURE PRODUCTS	22
3. CHEMICAL DETECTION MARKER ANALYSIS TO FACILITATE OF γ -RAY/E-BEAM IRRADIATED AGRICULTURE RAW MATERIAL	25
4. EFFECT OF DETECTION METHOD FOR E-BEAM IRRADIATED AGRICULTURAL RAW MATERIAL AND PRODUCTS DURING THE STORAGE TIME	27
5. DETECTION MARKER ANALYSIS IN IRRADIATED AGRICULTURAL PRODUCTS SUBJECTED TO DIFFERENT PROCESSING TYPES	34

CHAPTER 4. PURPOSE ACHIEVEMENT AND CONTRIBUTION	43
CHAPTER 5. RESEARCH & DEVELOPMENT RESULT AND APPLICATION	44
SECTION 1.	44
1. THE PUBLICATION OF JOURNAL	44
2. PRESENTATION AT SOCIETY	44
3. EDUCATION ABOUT IRRADIATION METHODS	45
4. APPLICATION PLAN OF RESEARCH PRODUCTS	46

목 차

제 출 문	1
요 약 문	2
SUMMARY	6
제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과	13
제 3 협동 수출입 농산가공원료 및 제품의 전자선 조사처리 여부 판별기술 개발	13
제 1 절 서론	13
제 2 절 재료 및 방법	14
1. 재료 및 감마선 조사	14
2. 전자선 조사 수출입 농산가공원료 및 가공(제)품의 조사 판별마커 분석시험	14
3. 농산가공원료 및 가공(제)품의 저장기간에 따른 판별마커의 영향	16
4. 전자선 조사 농산가공(제)품의 가공형태별 판별 마커 분석	16
제 3 절 결과 및 고찰	16
1. 전자선 조사 수출입 농산가공원료의 물리적 판별마커 분석	16
2. 전자선 조사 농산가공(제)품의 물리적 판별 마커 분석 및 D/B화	22
3. 감마선/전자선 조사 농산가공원료의 화학적 판별 마커 분석 및 D/B화	25
4. 전자선 조사 농산가공원료 및 가공(제)품의 저장 중 판별가능기간 설정	27
5. 전자선 조사 제품의 가공처리에 따른 판별 마커의 변화 분석	34
제 4 장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도	43
제 5 장 연구개발 성과 및 성과활용 계획	44
제 1 절	44
1. 논문게재 성과	44
2. 학술발표 성과	44
3. 교육 성과	45
4. 연구 성과 활용 계획	46

제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

제 3 협동 수출입 농산가공원료 및 제품의 전자선 조사 처리여부 판별기술 개발

제 1 절 서론

국내 허가된 방사선 조사 식품의 판별기술에 관한 연구는 계속해서 진행되어왔고, 각 식품군에 적합한 확인시험법이 식품공전에 고시되어 있다. 그러나 국내에는 감마선 (Co-60)조사만이 허가되어 있는 실정이며, 방사선 조사를 허가하고 있는 국가마다 감마선, 전자선 중 선택적으로 조사 허가를 하고 있다. 전자선은 전자 가속기에서 방출되는 이온화 에너지로 빠른 조사시간과 정확한 조사 처리가 가능한 방법으로 추후 이용될 여지가 있다. 따라서 본 연구에서는 전자선을 이용한 수출입 농수산가공원료 및 제품의 조사 처리여부 판별기술의 적용 및 그 database를 구축하고자 하는 목적에서 진행되었다.

식품공전에 고시된 방사선 조사 확인시험법은 물리적 확인시험법과 화학적 확인시험법으로 나눌 수 있으며, 물리적 확인시험법에는 광자극발광법(photostimulated luminescence, PSL), 열발광법(thermoluminescence, TL), 전자스핀공명법(electron spin resonance, ESR)이 있다. 먼저, PSL법은 식품 내 함유 혹은 혼입된 mineral에 방사선 조사를 하였을 때 trap 되는 electron 에너지가 빛, 특히 적외선에 의한 자극을 받음으로써 방출되는 양을 60초 동안 count한 값을 측정하는 방법이다. 비조사 식품은 700 미만, 조사 식품은 5000 이상의 photon counts 값을 나타내며 700 이상 5000 미만의 값이 측정되는 경우 intermediate(의심시료)로 판정하고 TL법을 병행하여 조사 판정을 내리게 된다. TL법은 mineral에 열을 가하였을 때 조사 선량에 따라 일정 온도 범위(150~250℃)에서 특정 glow curve를 나타내며, 1차적으로 측정한 150~250℃ 범위의 면적값(TL₁)과 측정한 mineral에 re-irradiation (1 kGy)을 한 후 측정하여 얻은 150~250℃ 범위의 면적값(TL₂)의 비(TL₁/TL₂)인 TL ratio와 함께 조사 판정의 기준으로 삼고 있다. ESR법은 조사로 인해 발생하는 특정 free radical을 검출하는 방법으로 free radical이 자기장에 의한 전자 공명 시에 방출되는 에너지를 측정함으로써 조사 여부를 판정하게 된다. cellulose, crystalline sugar, hydroxyapatite 유래의 특정 signal이 조사 판정에 이용되고 있다. GC/MS법은 고지방 함유 식품에 적용되는 방법으로 방사선 조사 시 triglyceride내 carbonyl group의 α탄소와 β탄소 위치에서 결합이 끊어짐으로써 원래의 지방산보다 탄소수가 1개 적은 C_{n-1}류와 탄소수가 2개 적으면서 첫 번째 탄소위치에 새로운 이중결합이 생기는 C_{n-2}류가 생성되며, 이것을 GC 또는 GC/MS로 측정하는 방법이다.

이들 조사 판별 마커는 식품의 유통, 가공, 저장 등의 환경 조건에 따라 변화되기 쉬우며, 변화된 판별마커는 조사 판정을 어렵게 만드는 요인이 될 수 있다. 따라서 본 연구에서는 주요 수출입 농식품을 대상으로 전자선 조사 후 판별 마커를 분석하고, 저장기간에 따른 변화를 관찰하고자 한다. 또한 건조, 살균 등의 가공처리에 의한 판별 마커의 변화 특성을 분석하여 가공에 의한 조사 판별 database를 마련하고자 한다.

제 2 절 재료 및 방법

1. 재료 및 감마선 조사

가. 재료

본 연구에 사용된 재료는 채소류(양배추, 당근), 견과류(피스타치오, 호두), 두류(대두, 팥), 향신료(후추, 생강), 곡류(밀), 종실류(참깨, 들깨), 버섯류(표고버섯), 과일류(건포도), 조미가공품(고추분말, 스프, 복합조미료) 등 20 여종을 선택하였으며, 모두 국내 시장에서 구매하여 사용하였다.

나. 전자선 조사 및 저장

본 연구에 사용된 농산가공원료 및 가공(제)품은 ELV4-electron accelerator (Energy 2.5 MeV, beam power 40, EB tech, the Republic of Korea) 전자선 조사장치를 이용하여 농산물 종류에 따라 각각 0, 1, 3, 5, 7, 10 kGy을 조사하였으며, 조사 후 시료 보관은 low density polyethylene(LDPE) film으로 포장하여 암실, 상온 보관하였다.

2. 전자선 조사 수출입 농산가공원료 및 가공(제)품의 조사 판별마커 분석시험

가. 광자극발광(photostimulated luminescence, PSL) 분석

PSL을 이용한 시료의 조사여부 확인은 pulse PSL instrument (SURRC: Scottish Universities Research and Reactor Center, united kingdom)을 이용하여 측정하였으며, 전자선 조사에 의해 trap된 저장에너지는 optical stimulation에 따라 방출되는 photon을 count하는 방법을 적용하였다. 측정은 3~5 g의 시료를 취하여 50 mm 직경의 petridish에 담고 sample chamber에 넣은 다음 60초 동안 측정되는 photon counts 값을 더한 측정값으로 나타내었다. 판정은 threshold value를 $T_1 = 700 \text{ counts}/60\text{s}$ 이하이면 비조사, $T_2 = 5000 \text{ counts}/60\text{s}$ 이상

일 경우 조사로 판정하여 농산가공원료 및 가공(제)품의 screening 방법으로 활용하였다.

나. 열발광(thermoluminescence, TL) 분석

전자선 조사여부의 판별을 위한 TL 측정은 시료에 함유되어 있거나 이물질 형태로 존재하는 crystalline mineral의 발광특성을 바탕으로 TL detector 및 reading system을 이용하여 시료로부터 추출한 mineral을 측정하는 방법이다. 준비된 시료의 TL spectra 측정은 TL/OSL용 detector (DA-20, RISO national laboratory, Denmark)를 이용하였다. 측정 방법은 추출한 mineral을 담은 aluminium disk를 50℃에서 400℃까지 온도를 상승시켜 방출되는 에너지를 측정하여 그래프를 TL glow curve라고 하며, 150~250℃ 구간의 면적값을 TL₁이라고 한다. 또한 재조사(re-radiation, 감마선, 1 kGy)한 aluminium disk를 같은 조건으로 다시 측정하여 150~250℃ 구간의 면적값을 TL₂라고 하며, 이 때 TL ratio 값은 TL₁/TL₂를 계산하여 구한다. TL ratio가 0.1 미만이면 비조사, 0.1 이상이면 조사로 판단한다.

다. 전자스핀공명(electron spin resonance, ESR) 분석

전자선 조사 농산가공원료의 확인시험은 ESR spectrometer (JES-FA200, JEOL, Japan)을 이용하여 측정하였으며, ESR (전자스핀공명) 분석에 의한 대상 시료의 선징과 전자선 조사에 의한 판별 마커의 특성을 확인하였다. 측정방법은 시료를 분말화한 다음 50℃에서 24시간 건조하여 수분과 단수명 ESR centers를 제거하고 대상 시료를 quartz tube에 충전하여 ESR/EPR spectrometer를 이용하여 측정 분석하였다.

라. Hydrocarbon 분석(GC/MS 분석)

GC/MS를 이용한 농산가공원료의 방사선 조사 확인시험법은 지방을 함유한 식품으로 mineral 검출이 어렵고, 물리적 방법으로는 조사 판별이 어려운 시료의 측정에 이용한다. 측정에는 GC/MS (6890N/5975, Agilent, China)를 이용하였으며, 측정방법은 시료를 균질화하여 Hexane용매로 추출한 지방을 SPE를 이용하여 정제하고, 정제한 hydrocarbon을 GC/MS를 이용해 분석하는 방법을 사용하였다. 지방을 함유한 물질은 방사선 조사에 의해 radiolytic 화합물인 hydrocarbon류와 2-alkylcyclobutanone류의 화합물을 생성한다. Palmitic acid, stearic acid, oleic acid, linoleic acid 등의 여러 가지 지방산 조성을 나타내는 지방함유 식품에 방사선 조사시켰을 때, triglyceride내 carbonyl group의 α탄소(c 위치)와 β탄소(d 위치) 위치에서 결합이 끊어져 원래의 지방산 보다 탄소수가 1개 적은 C_{n-1} hydrocarbon류, 탄소수가 2개 적으면서 첫 번째 탄소위치에 새로운 이중결합을 가지는 C_{n-2} hydrocarbon류가 생성된다. 이런 지방산 분해 패턴에 의하여 palmitic acid로부터 pentadecane(C_{15:0})과 1-tetradecene(C_{14:1}), stearic acid로부터 heptadecane(C_{17:0})과 1-hexadecene(C_{16:1}), oleic acid로부터 8-heptadecene(C_{17:1})과

1,7-hexadecadiene($C_{16:2}$), linoleic acid로부터 6,9-heptadecadiene($C_{17:2}$)과 1,7,10-hexadecatriene ($C_{16:3}$)이 생성된다. 이때 생성된 마커 중 이온화 에너지에 의해 특이하게 생성되는 8-heptadecene($C_{17:1}$), 1,7-hexadecadiene($C_{16:2}$)을 판별마커로 사용하여 전자선 조사 농산가공원료를 확인하고 판정하였다.

3. 농산가공원료 및 가공(제)품의 저장기간에 따른 판별마커의 영향

농산가공원료 중 당근, 고추분말, 참깨, 밀, 복합조미료, 호두, 대두를 선정하여 0, 6, 12 개월의 저장에 따른 판별마커의 변화를 관찰하였다. 확인시험법은 PSL, TL, ESR, GC/MS법을 실시하였다.

4. 전자선 조사 농산가공(제)품의 가공형태별 판별 마커 분석

가. 건조 조건에 따른 조사 식품의 판별 마커 분석

전자선 조사 제품의 가공처리에 따른 판별마커의 변화를 분석하기 위해 물리화학적 판별 마커의 변화를 관찰하였다. 본 실험을 위해 4종의 대상 시료 (된장분말, 조미소고기분말, 비유브로스, 구운마늘시즈닝)를 선정하여 가공처리에 따른 흡수선량별 판별마커를 PSL, TL, ESR 확인시험법으로 분석하였다. 된장분말과 조미소고기분말의 가공처리는 175°C, 10 g/min의 조건으로 분무건조했으며, 비유브로스와 구운마늘시즈닝의 가공처리는 95°C, 2-3 hr의 조건으로 진공 건조처리를 하였다.

나. 전자선 조사 원료의 혼합비 및 살균처리에 따른 판별 마커 분석

전자선 조사 제품의 혼합비 및 살균처리에 따른 TL 판별 마커를 분석하였다. 전자선 조사된 마늘분말을 소스류의 배합비 1, 3, 5%, 장류의 배합비 0.5, 1.0, 1.5%로 제조하여 85°C 에서 3분 동안의 살균 전·후에 따른 판별마커의 변화를 분석하였다. 흡수선량은 0, 1, 10 kGy로 조사하여 실험을 수행하였다.

제 3 절 결과 및 고찰

1. 전자선 조사 수출입 농산가공원료의 물리적 판별마커 분석

가. 전자선 조사 농산가공원료의 PSL 판별마커 분석 및 D/B화

농산가공원료(양배추, 당근, 피스타치오, 호두, 대두, 팥, 후추, 생강, 밀, 참깨, 들깨, 표고버섯) 12종에 대한 PSL을 분석한 결과, 전자선이 조사되지 않은 시료에서 261~446의 photon counts 값을 보여 비조사구로 판정이 되었고, 피스타치오와 호두를 제외한 모든 조사시료에서 8835~439452의 photon 값을 보여 조사구로 판정하였다. 또한 전자선 조사선량이 증가함에 따라 비례적으로 photon counts 값의 증가를 확인하였다(Table 1). 하지만, 5 kGy 조사된 피스타치오와 호두에서 각각 802, 2144의 photon counts 값을 보여 의심시료(Intermediate)로 판명이 되었다. 피스타치오와 호두의 경우는 PSL 확인시험법으로는 판별이 어렵고 TL 확인시험법을 적용하는 것이 타당할 것으로 사료된다.

Table 1. 전자선 조사 농산가공원료의 PSL 분석결과

Sample	PSL (Unit : photon count/60 sec)					
	0 kGy	1 kGy	3 kGy	5 kGy	7 kGy	10 kGy
양배추	351.5(-) ¹⁾	65237.0(+)	118733.0(+)	-	185200.0(+)	-
당근	288.0(-)	13619.0(+)	16939.0(+)	-	77555.5(+)	-
피스타치오	295.5(-)	1087.0(M)	1606.5(M)	802.5(M)	-	-
호두	255.5(-)	1205.0(M)	3756.5(M)	2144.0(M)	-	-
대두	398.5(-)	54199.0(+)	79771.0(+)	147867.0(+)	-	120283.5(+)
팥	327.0(-)	8835.0(+)	12060.0(+)	14369.5(+)	-	-
후추	238.0(-)	10650.5(+)	-	12542.0(+)	-	13802.5(+)
생강	423.2(-)	182304.5(+)	-	449206.5(+)	-	439452.5(+)
밀	261.5(-)	26221.5(+)	34212.0(+)	41628.0(+)	-	50699.0(+)
참깨	366.0(-)	27832.5(+)	47076.5(+)	49232.0(+)	-	-
들깨	446.0(-)	25921.0(+)	59758.5(+)	62750.0(+)	-	-
표고버섯	304.0(-)	11483.0(+)	60445.5(+)	13700.0(+)	-	-

¹⁾Threshold value : T₁=700, T₂=5000, (-) < T₁, T₁ < (M) < T₂, (+) > T₂

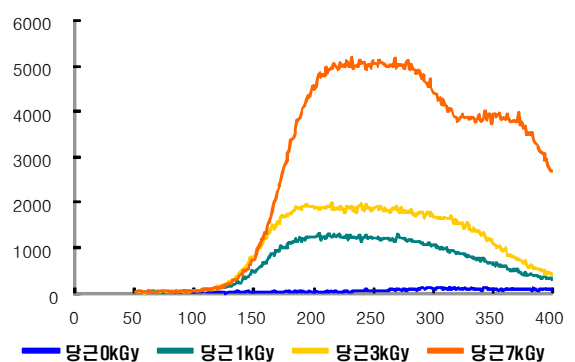
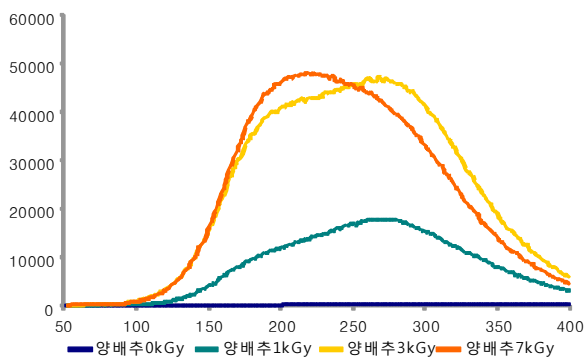
나. 전자선 조사 농산가공원료의 TL 판별마커 분석 및 D/B화

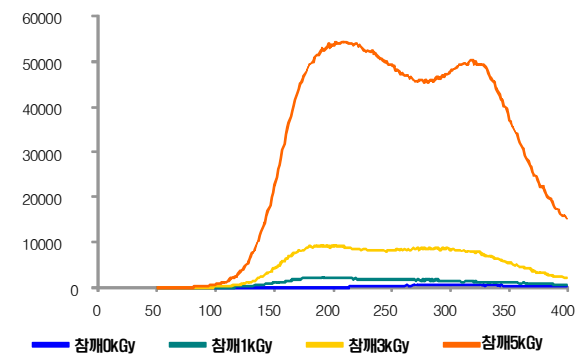
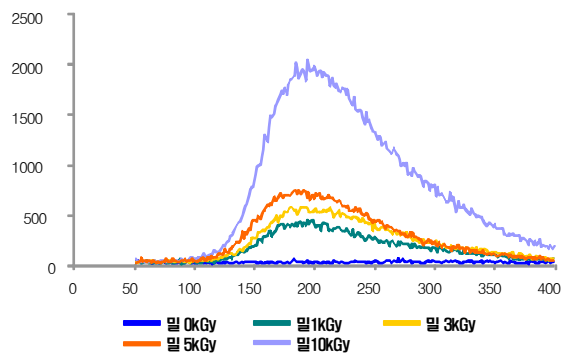
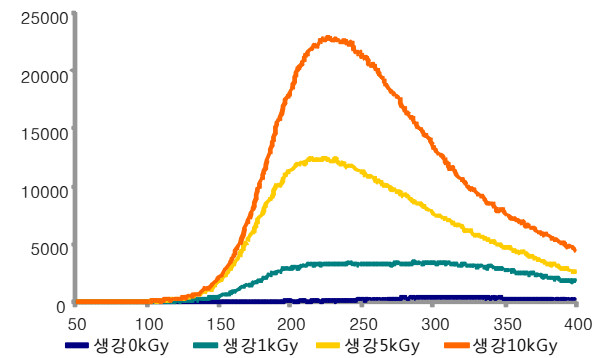
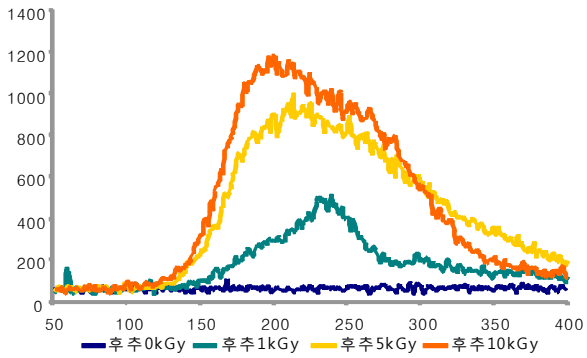
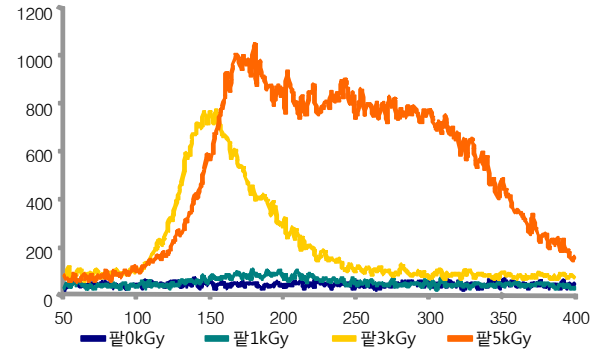
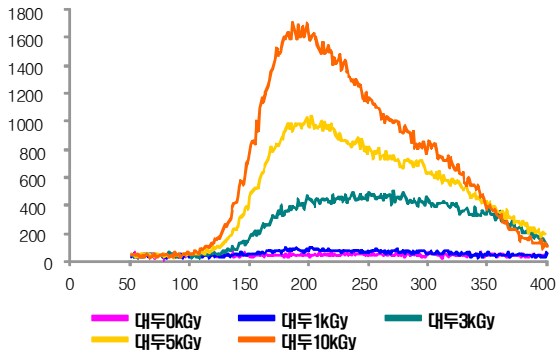
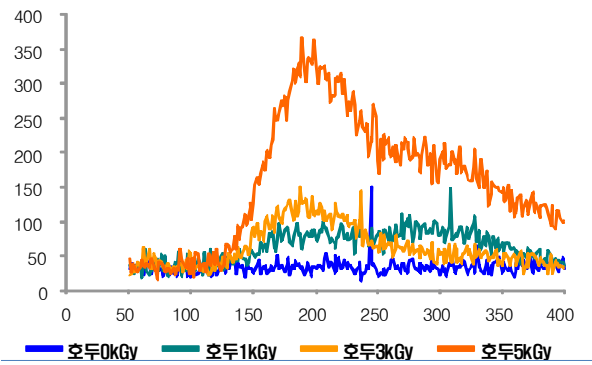
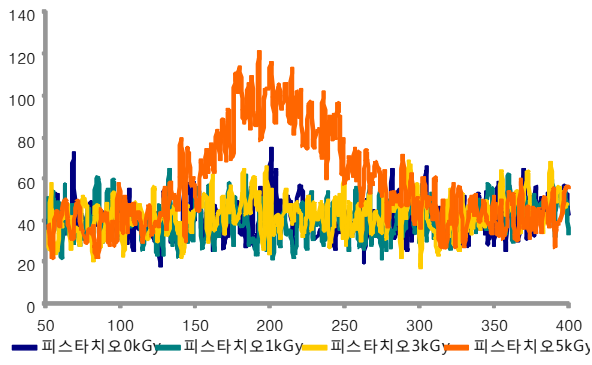
피스타치오를 제외한 전자선 조사된 11종에서 대상 시료로부터 150~250℃의 온도범위에서 조사 특유의 glow curve를 확인할 수 있었으며, 또한 TL ratio (TL₁/TL₂)의 산출 결과에서도 전자선 조사된 시료에서 0.1 이상의 TL ratio 값을 나타내어 전자선 조사된 시료로 판정할 수 있었다. 비조사 시료에서는 0.1 이하의 TL ratio를 나타내어 비조사구로 판정하였다(Table 2, Fig. 1). PSL 검지에서 의심시료(Intermediate)로 판명된 피스타치오의 경우 TL 검지에서도 1차 glow curve가 확인이 되지 않았다. 본 결과로부터 전자선 조사된 농산가공원료의 검지는 유럽공동체(EU)의 방사선 조사식품 표준 확인시험법

에 준하여 EN 1788 및 EN 13751에 의해 TL 및 PSL 분석법 적용이 가능한 것으로 사료가 되지만, 미세알 함유가 낮은 농산가공원료 (피스타치오)는 ESR이나 GC/MS 분석법의 병행이 필요한 것으로 판단된다.

Table 2. 전자선 조사 농산가공원료의 TL ratio

Sample	TL ratio (TL ₁ /TL ₂)					
	0 kGy	1 kGy	3 kGy	5 kGy	7 kGy	10 kGy
양배추	0.01	0.24	0.39	-	0.84	-
당근	0.01	0.75	1.13	-	1.61	-
피스타치오	0.12	0.08	0.19	0.22	-	-
호두	0.08	0.71	0.73	1.24	-	-
대두	0.05	0.61	0.68	0.72	-	1.02
팥	0.09	0.25	0.15	0.16	-	-
후추	0.07	0.53	-	0.97	-	1.95
생강	0.03	0.26	-	0.51	-	0.74
밀	0.09	0.75	1.21	1.26	-	1.76
참깨	0.05	0.87	1.28	2.01	-	-
들깨	0.03	0.17	0.63	1.11	-	-
표고버섯	0.06	0.25	0.75	0.51	-	-





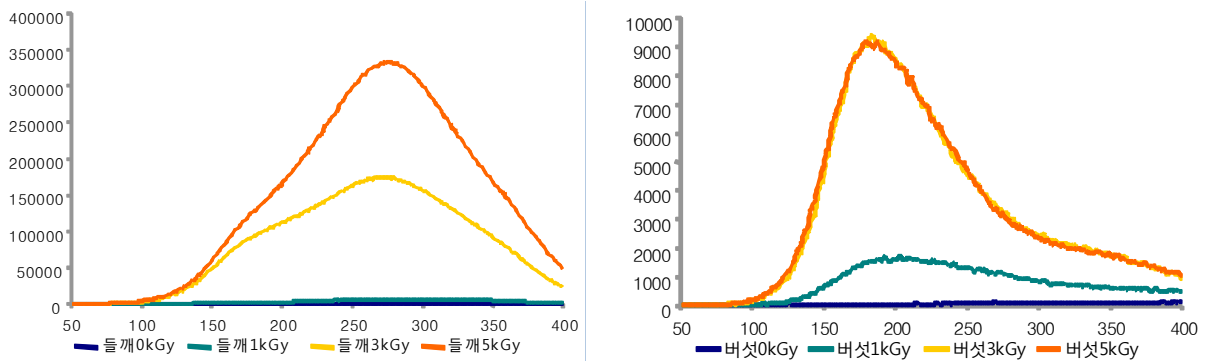


Fig. 1. 농산가공원료별 추출한 mineral의 TL glow curves

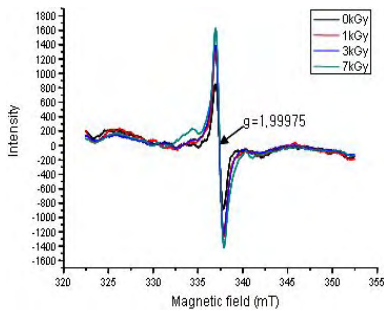
다. 전자선 조사 농산가공원료의 ESR 판별마커 분석 및 D/B화

동일 12종의 시료를 이용하여 ESR 분석법을 통하여 전자선 조사여부를 확인하였다(Table 3, Fig. 2). 분석조건은 microwave power 0.509 mW, microwave frequency 9427.421~9436.420 mHz, center field 337.236 mT, sweep width 1.5×10 mT, modulation frequency 100 kHz, modulation width 0.50×1 mT, amplitude 1.00×100, time constant 0.03 s, room temperature 23±2℃이다.

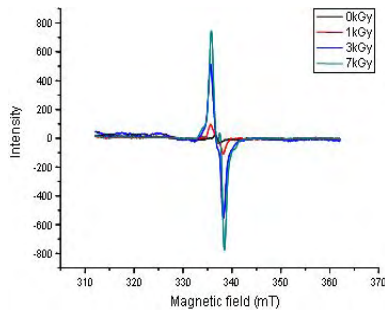
모든 시료에서 비조사 시료와 조사 시료의 signal intensity의 증가폭의 확연한 차이를 보였으며, 전자선 조사 선량의 증가에 따라 signal intensity가 증가됨을 확인하였다. 양배추, 호두, 대두, 팥, 후추, 생강, 참깨, 들깨에서 polyphenol에서 유래된 single line의 signal을 확인하였다. 당근과 밀에서 강도는 약하지만 결정형 당 유래의 signal을 확인하였다. 특히 PSL과 TL 확인시험법에서 조사 판별이 어려웠던 피스타치오에서는 cellulose 유래의 triplet line의 signal이 관찰되어 전자선 조사된 피스타치오의 조사 판별 마커로 활용이 가능할 것으로 판단된다. 본 실험을 바탕으로 전자선 비조사 시료에서도 특정 signal을 보이는 polyphenol radical은 전자선 조사선량의 증가에 비례적으로 signal intensity가 증가하지만, 전자선 조사 판별 마커로 사용이 곤란할 것으로 사료된다. 하지만 cellulose나 결정형 당을 다량 함유한 농산가공원료의 경우는 ESR을 사용한 전자선 조사 판별이 가능할 것으로 판단된다.

Table 3. 전자선 조사 농산가공원료의 ESR 판별 마커 특성

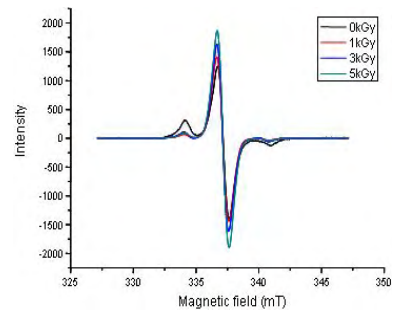
Sample	ESR Signal 특성
양배추	Single line의 Signal
당근	결정형 당 유래의 Signal
피스타치오	Cellulose 유래의 triplet 형태의 Signal
호두	Single line의 Signal
대두	Single line의 Signal
팥	Single line의 Signal
후추	Single line의 Signal
생강	Single line의 Signal
밀	결정형 당 유래의 Signal
참깨	Cellulose 유래의 rSignal
들깨	Single line의 Signal
표고버섯	Single line의 Signal



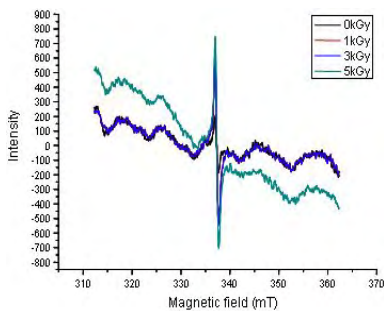
양배추



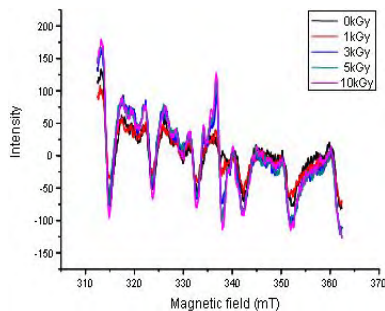
당근



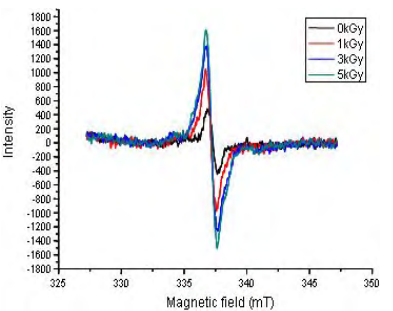
피스타치오



호두



대두



팥

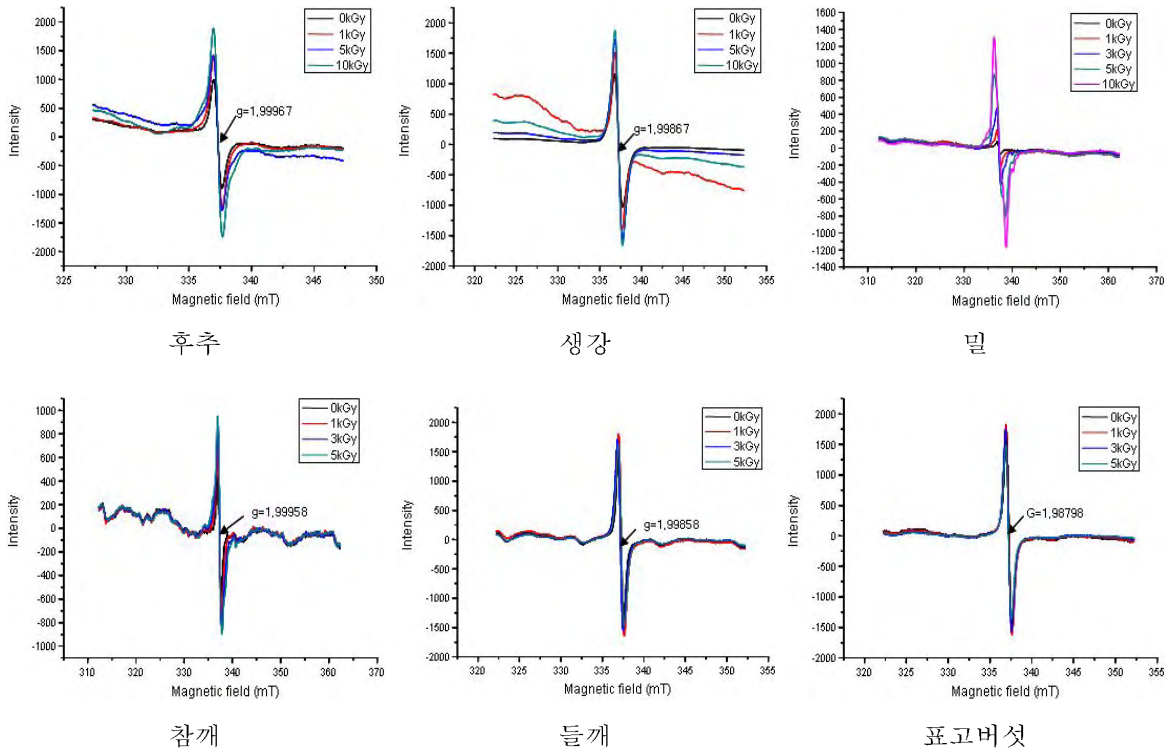


Fig. 2. 농산가공원료별 ESR 판별 특성

2. 전자선 조사 농산가공(제)품의 물리적 판별 마커 분석 및 D/B화

가. 전자선 조사 농산가공(제)품의 PSL 판별 마커 분석 및 D/B화

전자선 조사 농산가공(제)품의 물리적 판별 마커 분석을 위해 4종의 대상 시료 (건포도, 고추분말, 스프, 복합조미료)를 선정하여 PSL 분석을 실시한 결과, 복합조미료를 제외한 모든 비조사 시료에서 288.5~325.0의 photon counts 값을 보여 비조사 판정을 하였으며, 고추분말을 제외한 모든 조사 시료에서 35343~9994133의 photon counts 값을 보여 조사 판정하였다. 또한 전자선 조사선량의 증가에 비례적으로 photon counts 값이 증가하는 것을 확인하였다(Table 4). 하지만, 전자선을 조사하지 않은 복합조미식품은 photon counts 값이 751.0으로 나타났으며, 조사된 고추분말은 1740~3678의 photon counts 값을 나타내어 의심시료 (Intermediate)로 판단되어 PSL 확인시험법만으로는 조사 판별이 어렵고 TL 확인시험법을 병행하는 것이 타당할 것으로 사료된다.

Table 4. 전자선 조사 농산가공(제)품의 PSL 분석결과

Sample		PSL (Unit : photon count/60 sec)					
		0 kGy	1 kGy	3 kGy	5 kGy	7 kGy	10 kGy
건조제품	건포도	325.0(-) ¹⁾	35343.0(+)	60445.5(+)	74792.0(+)	-	-
향신제품	고추분말	288.5(-)	1740.0(M)	-	4433.0(M)	-	3678.0(M)
조미제품	스프	309.0(-)	14979478.5(+)	-	3144454.0(+)	-	8223225.0(+)
복합 조미식품	복합조미료	751.0(M)	11367088.0(+)	-	1321200.0(+)	-	9994133.0(+)

¹⁾Threshold value : T₁=700, T₂=5000, (-) < T₁, T₁<(M)<T₂, (+) > T₂

나. 전자선 조사 농산가공(제)품의 TL 관별 마커 분석 및 D/B화

전자선 조사 농산가공(제)품의 물리적 관별마커 분석을 위해 동일 시료 4종을 이용하여 TL 확인시험법을 통하여 전자선 조사여부를 확인하였다. 모든 조사 시료에서는 150~250℃ 전후에서 1차 glow curve를 확인할 수 있었으며, TL ratio (TL₁/TL₂)의 산출 결과에서도 0.28~3.10의 TL ratio 값을 나타내어 전자선이 조사된 시료로 판정하였다. 비조사 시료에서는 0.01~0.07 이하의 TL ratio를 나타내어 비조사구로 판정하였다(Table 5, Fig. 3). PSL 검지에서 의심시료(Intermediate)로 판명된 복합조미식품의 경우 비조사 시료에서 0.07의 TL ratio를 보여 비조사로 판정하였고, 1 kGy 전자선 조사에서 TL ratio가 0.84로 나타나므로 조사로 판정이 되어 조사 관별에 어려움이 없었다. 고추 분말 역시 비조사 시료에서 0.02, 조사 시료에서 1.89~3.10의 TL ratio를 보여 조사 판정에 적용 가능한 것으로 사료된다.

Table 5. 전자선 조사 농산가공(제)품의 TL ratio

Sample		TL ratio (TL ₁ /TL ₂)					
		0 kGy	1 kGy	3 kGy	5 kGy	7 kGy	10 kGy
건조제품	건포도	0.01	0.28	0.43	0.50	-	-
향신제품	고추분말	0.02	1.89	-	2.98	-	3.10
조미제품	스프	0.01	0.36	-	0.29	-	0.49
복합 조미식품	복합조미료	0.07	0.84	-	1.31	-	1.86

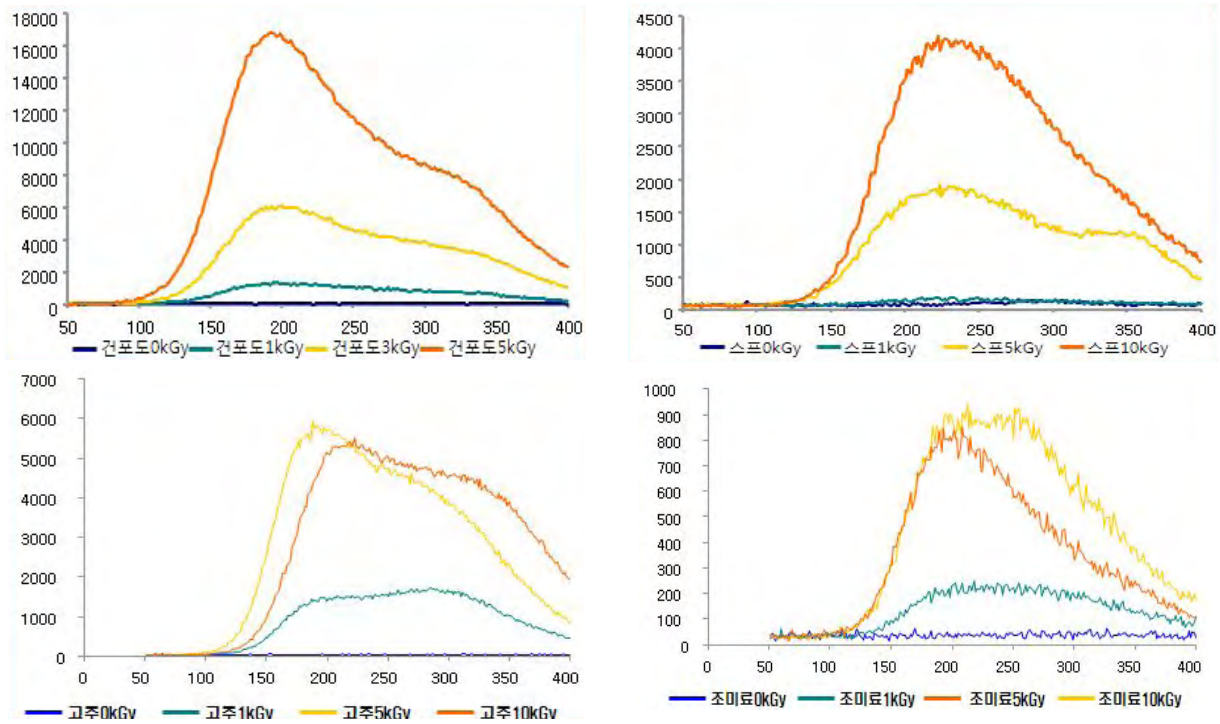


Fig. 3. 농산가공(제)품 미네랄의 TL glow curves

다. 전자선 조사 농산가공(제)품의 ESR 판별마커 분석 및 D/B화

전자선 조사 농산가공(제)품의 ESR 판별마커 분석을 위해 상기 4종의 시료를 이용하여 ESR 분석법을 통하여 전자선 조사여부를 확인하였다(Table 6, Fig. 4). 비조사 시료와 조사 시료의 signal intensity의 증가폭의 확연한 차이를 보였으며, 전자선 조사선량의 증가에 따라 signal intensity가 증가됨을 보여주었다. 건포도에서는 결정형 당에서 유래된 다성분 (multi-component) ESR 신호가 확인되었고, 고추분 말에서는 cellulose 유래의 triplet line의 signal이 관찰되어 조사 판정에 적용가능하였다. 전자선이 조사된 스프는 강도는 약하지만 결정형 당에서 유래된 single line의 signal이 관찰되었으며, 복합조미료에서는 결정형 당에서 유래된 것으로 추정되는 다성분 (multicomponent) ESR signal이 확인되어 역시 조사 판정에 적용 가능할 것으로 사료된다. 상기 결과로부터 cellulose나 결정형 당을 다량 함유한 농산가공(제)품의 경우는 ESR을 사용한 전자선 조사 판별이 가능할 것으로 판단된다.

Table 6. 전자선 조사 농산가공(제)품의 ESR 검지특성

Sample	ESR Signal 특성
건포도	결정형 당 유래의 Multiple Signal
고추분말	Cellulose 유래의 triplet형태의 Signal
스프	결정형 당 유래의 Single line형태의 Signal
복합조미료	결정형 당 유래의 Multiple Signal

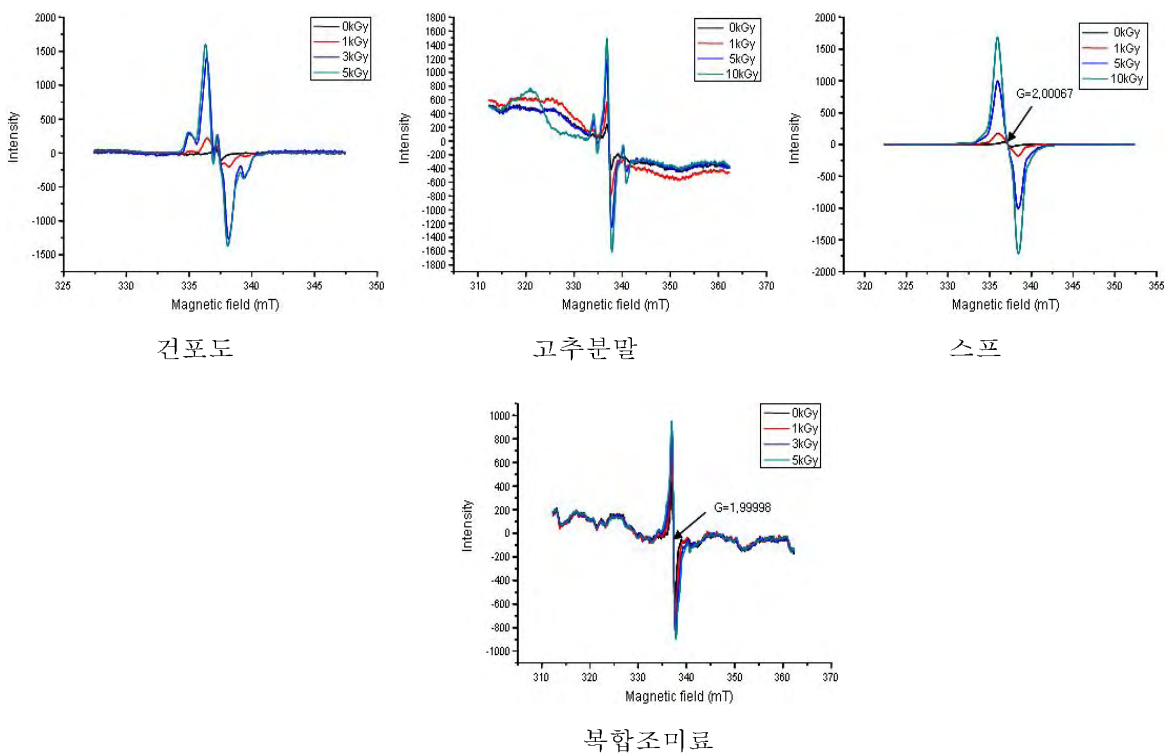


Fig. 4. 농산가공(제)품의 ESR 판별 마커 특성

3. 감마선/전자선 조사 농산가공원료의 화학적 판별 마커 분석 및 D/B화

가. 감마선 조사 농산가공원료의 GC/MS 판별 마커 분석 및 D/B화

고지방 함유 시료인 호두, 대두, 참깨의 분석 결과에서 조사선량이 증가함에 따라 1,7-hexadecadiene ($C_{16:2}$) 및 8-heptadecene ($C_{17:1}$)의 검출량이 뚜렷하게 증가하였으며, 모든 비조사 시료에서는 검출되지 않았다. 또한, 비교적 지방 함량이 적은 당근, 고추 및 밀에서는 감마선 조사에 의한 판별마커가 확인되

지 않았다. 호두, 대두 및 참깨에서는 최저 조사 선량인 1 kGy 감마선 조사에서 1,7-hexadecadiene은 각각 4.33, 2.51, 4.68 $\mu\text{g/g}$ 이 검출되었고, 8-heptadecene은 1.45, 1.33, 1.84 $\mu\text{g/g}$ 이 검출되어 조사 환경에 GC/MS 확인시험법 적용이 가능함을 확인하였다(Table 7, Fig. 5). 이상의 결과로부터 감마선 조사된 고지방 농산가공원료는 GC/MS 분석법 적용이 가능하고 1,7-hexadecadiene ($\text{C}_{16:2}$) 및 8-heptadecene ($\text{C}_{17:1}$)을 판별 마커로 활용이 가능하다고 사료된다.

Table 7. 감마선 조사 농산가공원료의 Hydrocarbon 판별 마커 특성 ($\mu\text{g/g}$ of dried fat)

Sample	0 kGy		1 kGy		3 kGy		5 kGy		10 kGy	
	$\text{C}_{17:1}$	$\text{C}_{16:2}$	$\text{C}_{17:1}$	$\text{C}_{16:2}$	$\text{C}_{17:1}$	$\text{C}_{16:2}$	$\text{C}_{17:1}$	$\text{C}_{16:2}$	$\text{C}_{17:1}$	$\text{C}_{16:2}$
당근	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
호두	-	-	1.45 (± 0.04)	4.33 (± 0.24)	4.53 (± 0.42)	7.61 (± 0.84)	7.04 (± 0.67)	9.51 (± 0.75)	-	-
대두	-	-	1.33 (± 0.22)	2.51 (± 0.77)	2.68 (± 0.53)	5.27 (± 0.48)	5.39 (± 0.26)	8.21 (± 0.22)	9.53 (± 0.54)	11.69 (± 0.65)
고추	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
밀	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
참깨	-	-	1.84 (± 0.32)	4.68 (± 0.58)	5.39 (± 0.74)	9.06 (± 0.38)	9.79 (± 0.52)	18.54 (± 0.37)	-	-

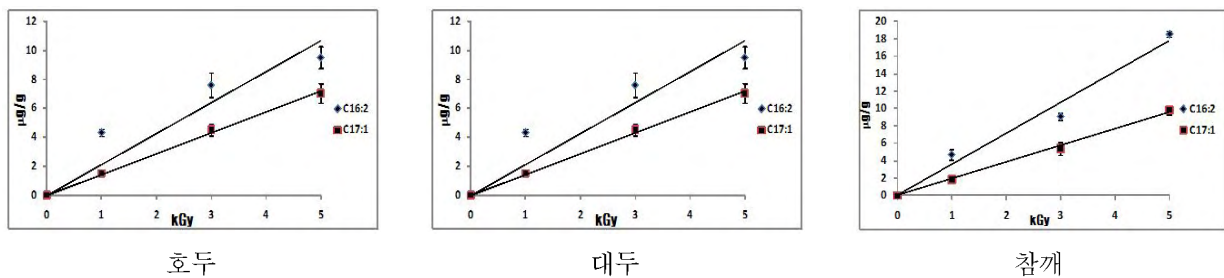


Fig. 5. 농산가공원료의 감마선 조사에 의해 생성된 Hydrocarbon

나. 전자선 조사 농산가공원료의 GC/MS 판별 마커 분석 및 D/B화

전자선 조사에 의한 고지방 농산가공원료의 GC/MS 판별 마커 특성을 조사하였다. 각 시료별 조사선량에 따라 생성된 hydrocarbon류는 전자선 조사선량의 증가함에 따라 뚜렷하게 증가하였으며, 모든 비조사 시료에서 검지 마커로 사용된 1,7-hexadecadiene ($\text{C}_{16:2}$) 및 8-heptadecene ($\text{C}_{17:1}$)은 검출되지 않았

다. 비교적 지방 함량이 적은 당근, 고추 및 밀에서는 전자선 조사에 의해 생성된 판별마커가 검출되지 않아 적용이 불가능할 것으로 판단된다. 호두, 대두 및 참깨에서는 최저 조사 선량인 1 kGy 전자선 조사에서 1,7-hexadecadiene은 각각 2.13, 4.07, 3.85 $\mu\text{g/g}$ 이 검출되었고, 8-heptadecene은 0.82, 1.01, 0.89 $\mu\text{g/g}$ 이 검출되어 조사 판정에 GC/MS 확인시험법 적용이 가능함을 확인하였다(Table 8, Fig. 6). 이상의 결과로부터 전자선 조사된 고지방 농산가공원료는 GC/MS 분석법 적용 및 1,7-hexadecadiene($\text{C}_{16:2}$) 및 8-heptadecene($\text{C}_{17:1}$)을 판별 마커로 활용이 가능하다고 사료된다.

Table 8. 전자선 조사 농산가공원료의 Hydrocarbon 판별 마커 특성 ($\mu\text{g/g}$ of dried fat)

Sample	0 kGy		1 kGy		3 kGy		5 kGy		10 kGy	
	$\text{C}_{17:1}$	$\text{C}_{16:2}$	$\text{C}_{17:1}$	$\text{C}_{16:2}$	$\text{C}_{17:1}$	$\text{C}_{16:2}$	$\text{C}_{17:1}$	$\text{C}_{16:2}$	$\text{C}_{17:1}$	$\text{C}_{16:2}$
당근	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
호두	-	-	0.82 (± 0.19)	2.13 (± 0.16)	1.47 (± 0.08)	4.21 (± 0.10)	3.42 (± 0.94)	7.94 (± 1.36)	-	-
대두	-	-	1.01 (± 0.09)	4.07 (± 2.02)	2.91 (± 0.95)	7.67 (± 3.44)	4.93 (± 1.56)	10.74 (± 1.68)	8.12 (± 1.12)	14.83 (± 2.45)
고추	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
밀	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
참깨	-	-	0.89 (± 0.23)	3.85 (± 1.93)	1.94 (± 0.43)	6.48 (± 1.79)	3.61 (± 1.13)	13.74 (± 1.96)	-	-

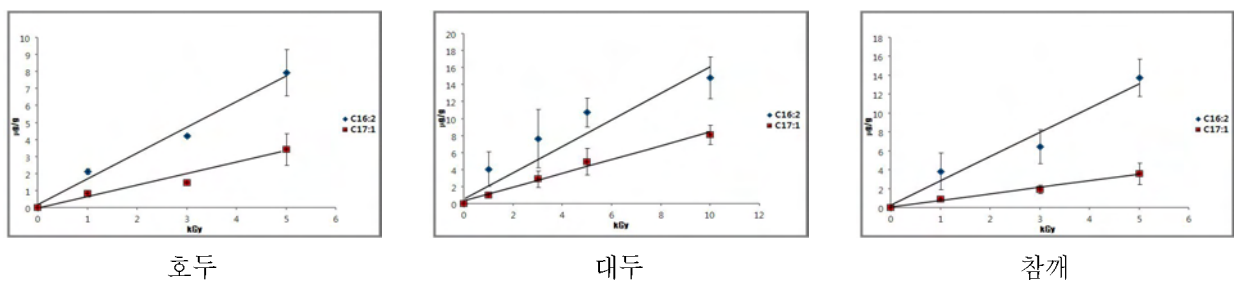


Fig. 6. 농산가공원료의 전자선 조사에 의해 생성된 Hydrocarbon

4. 전자선 조사 농산가공원료 및 가공(제)품의 저장 중 판별가능기간 설정

가. 저장 중 판별가능기간 설정을 위한 PSL 확인시험법 결과

복합조미료를 제외한 비조사 시료에서 288.0~398.5의 photon counts 값을 보여 비조사로 판정이 되었다. 그러나 당근은 12개월 후 1 kGy, 3 kGy에서 2247, 1941의 photon counts 값을 보여 의심시료로 판정되

었고, 호두는 모든 조사 시료에서 258~3756 photon counts 값을 보여 의심시료(Intermediate) 또는 비조사 시료로 판정되었다. 고추분말 역시 모든 조사 시료에서 1489~4433 photon counts 값을 보여 의심시료(Intermediate) 판단된다. 위 시료를 제외한 모든 조사 시료에서 5682~13212900 photon counts 값을 나타내어 조사 시료로 판단하였다. 대부분의 조사 시료의 경우 저장기간이 길어질수록 photon counts 값이 감소함을 확인할 수 있었다. 대두, 고추, 밀, 참깨, 복합조미식품의 경우 1 kGy 이상의 선량에서 12개월 후 700 이상의 photon counts 값이 나타나 조사 판정이 가능하였지만, 당근의 경우 12개월 후 모든 조사선량에서 700 이하의 photon counts 값을 나타내어 저장기간이 길 경우 PSL 분석법으로는 판정이 어려울 것으로 판단된다(Fig. 7). 고추와 호두는 PSL 확인시험법의 적용이 어려우며, TL 확인시험법이나 GC/MS 확인시험법을 병행해야 할 것으로 사료된다.

Table 9. 저장 중 관별가능기간 설정을 위한 PSL 관별 마커 특성 분석

Sample	Month	PSL (Unit : photon count/60 sec)					
		0kGy	1kGy	3kGy	5kGy	7kGy	10kGy
당근	0월	288(-) ¹⁾	13,619(+)	16,939(+)	-	77,555(+)	-
	6월	297(-)	12,126(+)	6,369(+)	-	10,199(+)	-
	12월	441(-)	2,247(M)	1,941(M)	-	6,962(+)	-
호두	0월	255(-)	1,205(M)	3,756(M)	2,144(M)	-	-
	6월	306(-)	1,033(M)	2,369(M)	1,852(M)	-	-
	12월	184(-)	481(-)	258(-)	567(-)	-	-
대두	0월	398(-)	54,199(+)	79,771(+)	147,867(+)	-	120,283(+)
	6월	345(-)	14,727(+)	20,609(+)	30,977(+)	-	20,142(+)
	12월	322(-)	8,854(+)	11,960(+)	10,622(+)	-	13,334(+)
고추	0월	288(-)	1,740(M)	-	4,433(M)	-	3,678(M)
	6월	267(-)	1,489(M)	-	3,007(M)	-	2,417(M)
	12월	321(-)	2,219(M)	-	2,773(M)	-	1,610(M)
밀	0월	261(-)	26,221(+)	34,212(+)	41,628(+)	-	50,699(+)
	6월	339(-)	2,782(M)	7,562(+)	7,430(+)	-	9,815(+)
	12월	356(-)	3,440(M)	5,801(+)	5,760(+)	-	6,523(+)
참깨	0월	366(-)	27,832(+)	47,076(+)	49,232(+)	-	-
	6월	328(-)	9,474(+)	14,223(+)	12,090(+)	-	-
	12월	381(-)	5,668(+)	5,682(+)	10,321(+)	-	-
복합조미식품	0월	751(M)	11,567,088(+)	-	13,212,900(+)	-	9,994,133(+)
	6월	572(-)	5,701,040(+)	-	6,439,699(+)	-	8,882,702(+)
	12월	429(-)	4,062,460(+)	-	4,216,928(+)	-	2,343,953(+)

¹⁾Threshold value : $T_1=700$, $T_2=5000$, $(-)< T_1$, $T_1<(M)<T_2$, $(+)> T_2$

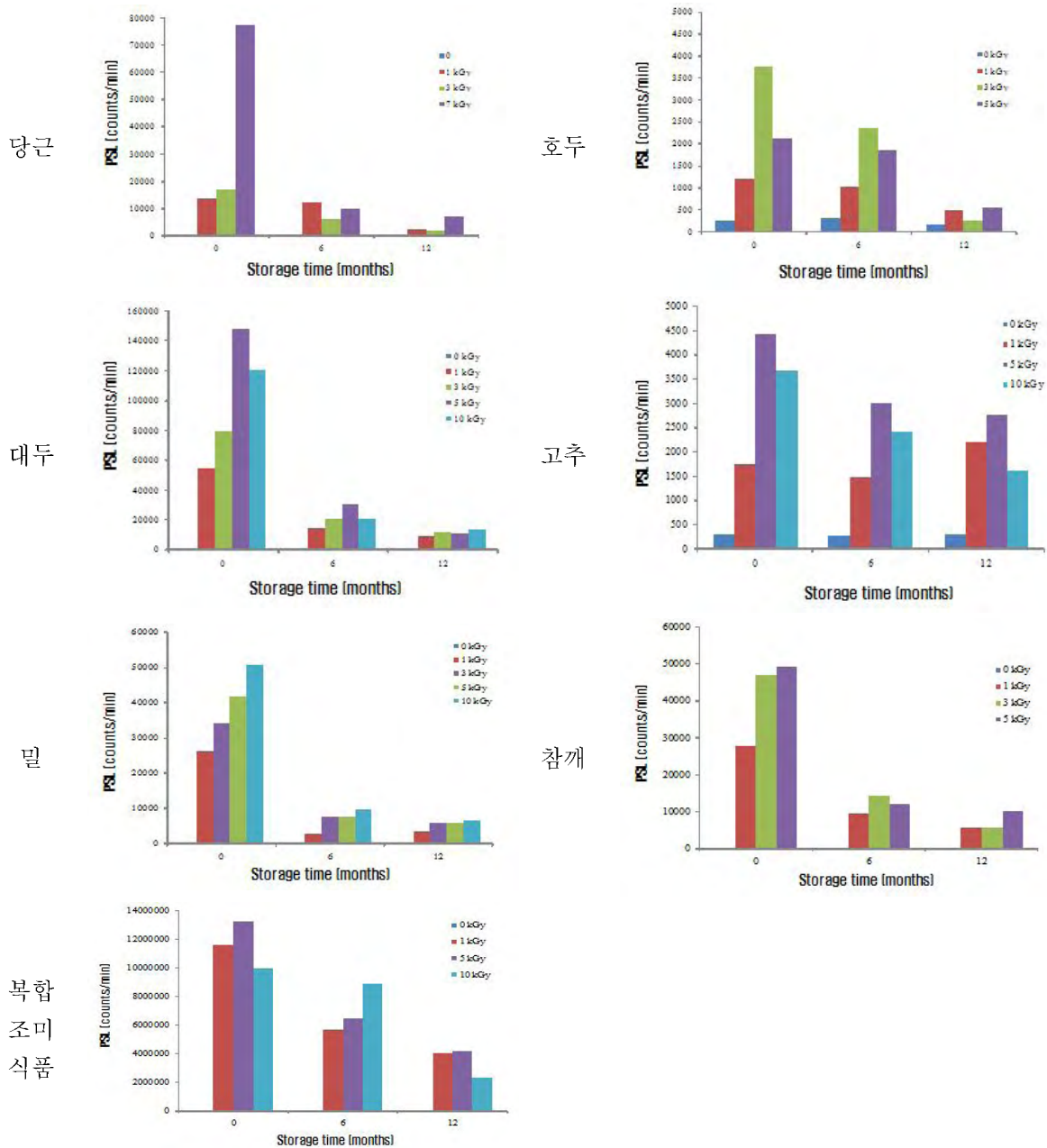


Fig. 7. 저장 중 판별가능기간 설정을 위한 PSL 판별 마커 특성 분석

나. 저장 중 판별가능기간 설정을 위한 TL 확인시험법 결과

전자선 조사된 7종의 농산가공원료 및 가공(제)품에서 mineral을 분리하여 TL 분석을 실시하였다. TL 측정결과 1 kGy 조사 후 12 개월 동안 저장한 호두와 대두를 제외한 모든 조사 시료에서 150~250℃의 온도범위 내에서 0.12~3.10의 TL ratio (TL_1/TL_2)를 나타내었고, 모든 비조사 시료에서는 0.01~0.09의 TL ratio를 나타내어 조사 판정이 가능하였다(Table 10). PSL 검지에서 의심시료 (Intermediate)로 판정된 전자선 조사를 하지 않은 복합조미식품의 경우 TL ratio가 0.07, TL 검지에서 1차 glow curve가 확인이 되지 않아 비조사로 판정되었고, 1 kGy 전자선 조사에서 0.84의 TL ratio를 나타내어 조사 판정에

적용 가능함을 확인하였다. 12개월 동안의 TL ratio의 변화를 분석한 결과 당근, 고추, 밀, 참깨, 복합조미식품은 1 kGy 조사선량에서도 0.1 이상의 TL ratio를 보여줌으로써 조사 시료로 판정되었다. 하지만 호두 및 대두의 경우 6개월의 저장기간 후에 1 kGy에서 0.36과 0.25의 TL ratio를 각각 보여 주었지만, 12개월 후에는 0.05와 0.09의 TL ratio를 나타내어 비조사 시료로 판정되었다(Fig. 8). 따라서 호두와 대두와 같이 지방을 많이 함유한 농산가공원료의 경우는 GC/MS 분석법을 병행하여 조사 유무를 판정하는 것이 타당할 것으로 사료된다.

Table 10. 저장 중 판별가능기간 설정을 위한 TL 판별 마커 특성 분석

Sample	Month	TL ratio (TL ₁ /TL ₂)					
		0 kGy	1 kGy	3 kGy	5 kGy	7 kGy	10 kGy
당근	0월	0.01	0.75	1.13	-	1.61	-
	6월	0.02	0.37	0.55	-	0.56	-
	12월	0.00	0.18	0.24	-	0.31	-
호두	0월	0.08	0.71	0.73	1.24	-	-
	6월	0.01	0.36	0.41	0.67	-	-
	12월	0.01	0.05	0.29	0.12	-	-
대두	0월	0.05	0.61	0.68	0.72	-	1.02
	6월	0.02	0.25	0.35	0.37	-	0.55
	12월	0.03	0.09	0.18	0.24	-	0.32
고추	0월	0.02	1.89	-	2.98	-	3.10
	6월	0.01	0.25	-	0.36	-	0.56
	12월	0.00	0.23	-	0.37	-	0.39
밀	0월	0.09	0.75	1.21	1.26	-	1.76
	6월	0.01	0.19	0.22	0.49	-	0.66
	12월	0.01	0.20	0.47	0.52	-	0.57
참깨	0월	0.05	0.87	1.28	2.01	-	-
	6월	0.01	0.23	0.41	0.48	-	-
	12월	0.01	0.18	0.44	0.43	-	-
복합조미료	0월	0.07	0.84	-	1.31	-	1.86
	6월	0.01	0.35	-	0.42	-	0.65
	12월	0.01	0.32	-	0.86	-	1.34

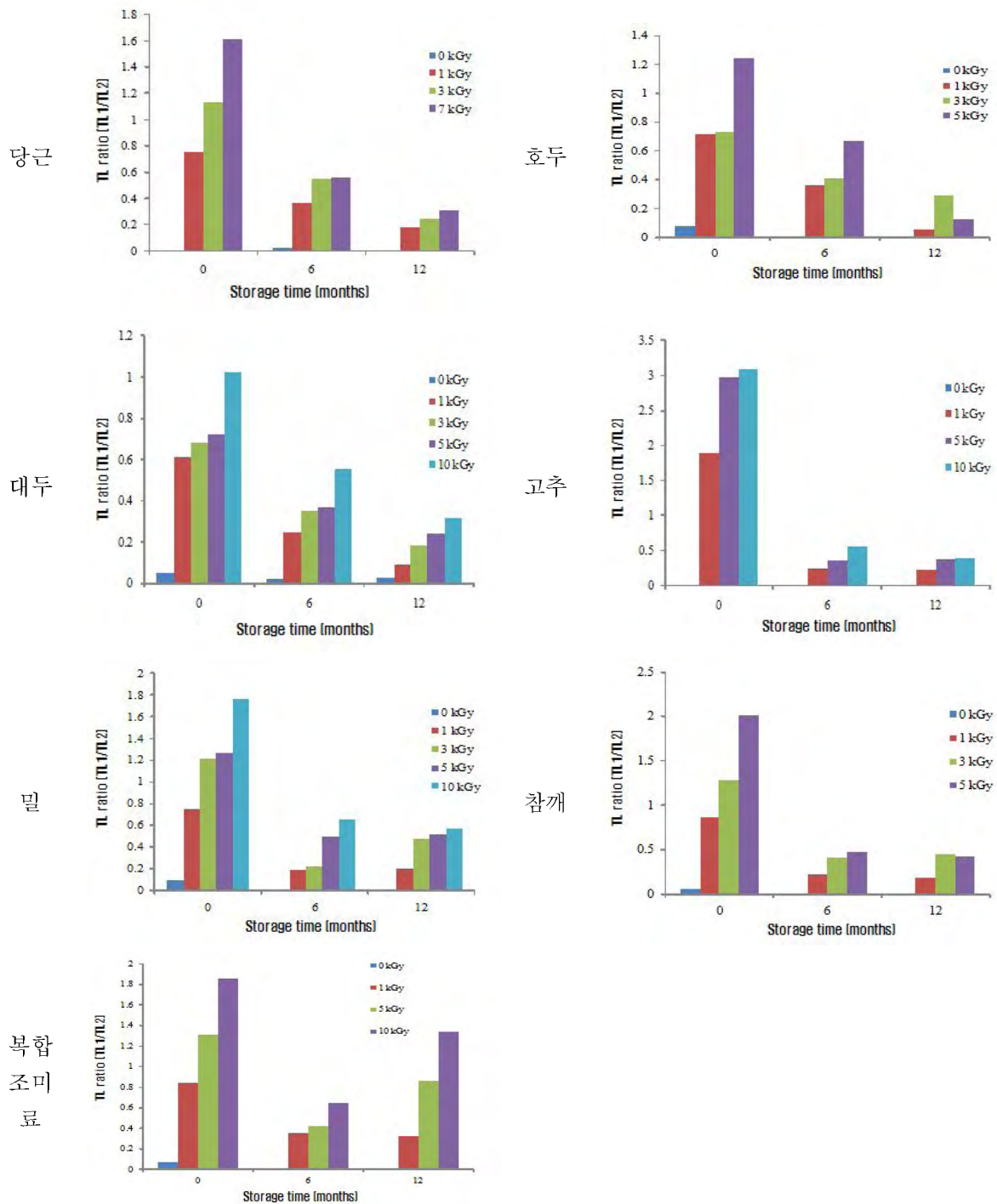


Fig. 8. 저장 중 판별가능기간 설정을 위한 TL 판별 마커 특성 분석

다. 저장 중 판별 가능 기간 설정을 위한 ESR 확인시험법 결과

상기 7종의 시료의 ESR 확인시험법을 실시하였다. 비조사 시료와 조사 시료에서 signal intensity의 증가폭은 확연한 차이를 보였으며 전자선 조사선량의 증가에 따라 signal intensity가 증가됨을 확인하였다(Table 11). 호두, 참깨에서 polyphenol에서 유래된 single line의 signal을 확인하였고, 당근, 밀에서 강도가 약한 결정형 당 유래의 signal이 확인되었으나 판별 마커로 적용하기는 어려울 것으로 사료된다.

고추에서 cellulose 유래의 triplet line의 signal이 관찰되었고, 복합조미료에서 결정형 당 유래의 Multiple signal을 확인하여 전자선 조사 판별 마커로 적용 가능할 것으로 사료된다. 그러나 저장기간이 길어짐에 따라 특이 signal loss가 생겨 12 개월의 저장기간 후에는 ESR 확인시험법 적용이 어려울 것으로 판단된다.

Table 11. 저장 중 판별가능기간 설정을 위한 ESR 판별 마커 특성 분석

Sample	ESR 특이적 Signal
당근	결정형 당 유래의 Single line형태의 Signal
호두	Single line의 Signal
대두	유래를 알 수 없는 Multiple Signal
고추	Cellulose 유래의 triplet 형태의 Signal
밀	결정형 당 유래의 Single line형태의 Signal
참깨	Single line의 Signal
복합조미료	결정형 당 유래의 Multiple Signal

라. 저장 중 판별가능기간 설정을 위한 GC/MS 확인시험법 결과

전자선 조사 농산식품의 저장 중 판별가능기간 설정을 위해 고지방 농산식품의 GC/MS 판별 마커 특성을 조사하였다. 판별 마커로 사용된 1,7-hexadecadiene($C_{16:2}$) 및 8-heptadecene($C_{17:1}$)은 전자선 조사선량의 증가함에 따라 뚜렷하게 생성이 증가하였으며, 모든 비조사 시료에서 검지 마커로 사용된 1,7-hexadecadiene($C_{16:2}$) 및 8-heptadecene($C_{17:1}$)은 확인되지 않았다(Table 12). 저장 기간에 따른 호두의 판별 마커 검출량은 1,7-hexadecadiene은 각각 2.13, 1.69, 1.10 $\mu\text{g/g}$ 이 검출되었고, 8-heptadecene은 0.82, 1.09, 0.25 $\mu\text{g/g}$ 이 검출되어 조사 판정에 GC/MS 확인시험법 적용이 가능함을 확인하였다. 저장 기간에 따른 대두의 판별 마커 검출량은 1,7-hexadecadiene은 각각 3.85, 2.04, 0.60 $\mu\text{g/g}$ 이 검출되었고, 8-heptadecene은 0.89, 1.05, 0.33 $\mu\text{g/g}$ 이 검출되어 조사 판정에 GC/MS 확인시험법 적용이 가능함을 확인하였다. 저장기간에 따른 참깨의 판별 마커 검출량은 1,7-hexadecadiene은 각각 4.07, 2.63, 1.50 $\mu\text{g/g}$ 이 검출되었고, 8-heptadecene은 1.01, 1.60, 0.33 $\mu\text{g/g}$ 이 검출되어 조사 판정에 GC/MS 확인시험법 적용이 가능함을 확인하였다. 지방을 많이 함유한 농산 가공원료는 12개월의 저장기간 후에도 방사선조사 판별마커로 사용되는 $C_{17:1}$ 과 $C_{16:2}$ 가 1 kGy의 선량에서도 검출되므로 고지방 함유 농산가공원료 조사 판별의 경우 GC/MS 확인시험법이 가장 타당할 것으로 사료된다.

Table 12. 저장 중 판별가능기간 설정을 위한 Hydrocarbon 판별 마커 특성 분석 (µg/g of dried fat)

Samples		0 kGy		1 kGy		3 kGy		5 kGy		10 kGy	
Sample	Month	C17:1	C16:2	C17:1	C16:2	C17:1	C16:2	C17:1	C16:2	C17:1	C16:2
호두	0월	-	-	0.82 ±0.19	2.13 ±0.16	1.47 ±0.08	4.21 ±0.10	3.42 ±0.94	7.94 ±1.36	-	-
	6월	-	-	1.09 ±0.01	1.69 ±0.51	1.78 ±0.19	1.51 ±0.29	1.93 ±0.21	2.27 ±0.24	-	-
	12월	-	-	0.25 ±0.01	1.10 ±0.05	0.37 ±0.03	2.48 ±0.16	1.68 ±0.01	3.87 ±0.14	-	-
대두	0월	-	-	0.89 ±0.23	3.85 ±1.93	1.94 ±0.43	6.48 ±1.79	3.61 ±1.13	13.74 ±1.96	-	-
	6월	-	-	1.05 ±0.02	2.04 ±0.13	3.32 ±0.50	5.32 ±0.71	4.75 ±0.43	9.44 ±1.47	-	-
	12월	-	-	0.33 ±0.04	0.60 ±0.02	0.70 ±0.22	1.08 ±0.27	1.18 ±0.03	2.63 ±0.05	-	-
참깨	0월	-	-	1.01 ±0.09	4.07 ±2.02	2.91 ±0.95	7.67 ±3.44	4.93 ±1.56	10.74 ±1.68	8.12 ±1.12	14.83 ±2.45
	6월	-	-	1.60 ±0.00	2.63 ±0.15	4.75 ±0.38	5.65 ±0.80	5.70 ±1.30	7.47 ±0.07	9.17 ±1.60	10.25 ±1.74
	12월	-	-	0.33 ±0.18	1.50 ±0.19	1.12 ±0.09	3.69 ±0.12	1.22 ±0.30	4.32 ±0.09	2.62 ±0.14	5.14 ±0.59

Sample

저장 중 분석 시료의 Hydrocarbon의 변화

17:1

16:2

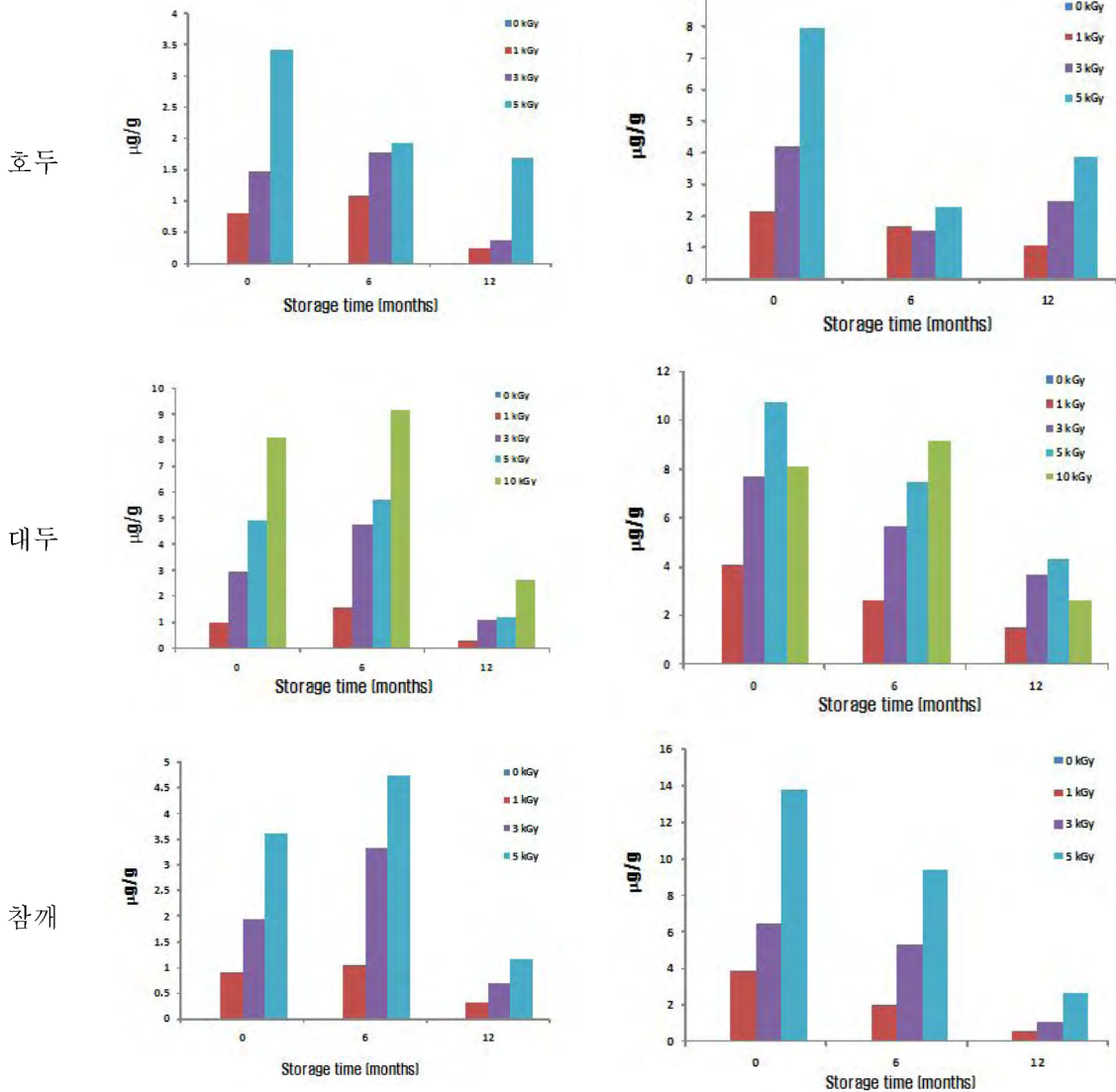


Fig. 9. 저장 중 관별가능기간 설정을 위한 GC/MS 관별 마커 특성 분석

5. 전자선 조사 제품의 가공처리에 따른 관별 마커의 변화 분석

가. 건조처리에 따른 물리적 확인 시험법 결과

(1) PSL 확인시험법

전자선 조사 제품의 가공처리에 따른 PSL 분석결과, 모든 비조사 시료는 184~509의 photon counts 값을 보여 비조사구로 판정이 되었다. 5 kGy, 10 kGy 조사한 비유브로스는 5000이상의 photon counts를 보여, 건조 특성과 상

관없이 조사 판정이 가능하여 PSL 확인시험법의 적용이 가능하며, 구운마늘시즈닝은 건조 후 5 kGy, 10 kGy 조사 시료의 photon counts 값이 각각 2538, 4118으로 나타나 의심시료(Intermediate)로 판정되어 확인시험법의 적용이 어려울 것으로 판단된다. 또한 전자선 조사된 건조 후 된장분말은 photon counts 값이 각각 810, 511로 나타나 의심 시료(Intermediate) 또는 비조사 시료로 판정하며, 전자선 조사된 건조 후 조미소고기분말은 351과 401로 모두 비조사로 판정하였다(Table 13). 이는 된장분말과 조미소고기분말의 분무 건조 시 175℃, 10 g/min의 조건에 의해 trap 된 에너지가 소실되기 때문으로 사료된다. 따라서 분무 건조에 의한 가공 시료의 경우 PSL 확인시험법의 적용이 어려울 것으로 예상된다. 건조 전 5, 10 kGy의 전자선이 조사된 시료는 모두 14312~8614484의 photon counts 값을 보여 조사로 판정하였으며, 이는 모든 가공처리가 끝난 완제품에 조사를 하였을 때에는 PSL 확인시험법에 의한 조사 판별이 가능한 것으로 사료된다. 위 결과를 바탕으로 PSL을 이용한 가공처리 제품의 전자선 조사여부 판정을 위해서는 건조 처리 제품별 D/B 구축이 시급하다고 사료된다.

Table 13. 건조처리에 따른 PSL 분석결과

Sample	PSL (Unit: photon count/60 sec)				
	0 kGy	건조 후 5 kGy	건조 후 10 kGy	건조 전 5 kGy	건조 전 10 kGy
된장분말	184 (-) ¹⁾	810 (M)	511 (-)	1664151 (+)	4510073 (+)
조미소고기분말	378 (-)	351 (-)	401 (-)	16499 (+)	14312 (+)
비유브로스	509 (-)	9733223 (+)	11924803 (+)	6711355 (+)	8614484 (+)
구운마늘시즈닝	359 (-)	2538 (M)	4118 (M)	3584325 (+)	5295036 (+)

¹⁾Threshold value : $T_1=700$, $T_2=5000$, $(-)<T_1$, $T_1<(M)<T_2$, $(+)>T_2$

(2) TL 확인시험법

모든 비조사 시료는 0.01~0.07 TL ratio 값을 보여 비조사구로 판정이 되었다. 조미소고기분말을 제외한 모든 조사시료에서 TL ratio가 0.11~2.33으로 나타나 조사 판정이 가능하였으며, 건조 조건에 따른 TL glow curve의 intensity 차이는 있으나 150~250℃ 온도범위에서 조사 특유의 glow curve가 나타나므로 PSL에서는 조사 판정이 불가능한 된장분말, 조미소고기분말도 조사 판정이 가능하였다(Table 14). 다만, 조미 소고기분말의 경우 미네랄 함량이 너무 낮아서 TL ratio가 0.1 이하로 나타났지만, 150~250℃ 전후에서 1차 glow curve의 확인이 가능하여 조사 판정이 가능하였으며(Fig. 10), 이는 실험시 검체량을 늘려 실험함으로써 문제점을 보완할 수 있을 것으로 예상된다. 위 실험 결과로부터 건조처리를 한 제품도 TL 분석법을 병행하게 되면 전자선 조사 여부 판정이 가능할 것으로 사료된다.

Table 14. 건조처리에 따른 TL 분석결과

Sample	TL ratio (TL ₁ /TL ₂)				
	0 kGy	건조 후 5 kGy	건조 후 10 kGy	건조 전 5 kGy	건조 전 10 kGy
된장분말	0.01	0.25	0.67	0.40	0.97
조미소고기분말	0.07	0.11	0.09	0.08	0.27
비유브로스	0.01	1.52	1.41	1.51	0.90
구운마늘시즈닝	0.02	0.93	2.33	1.10	0.89

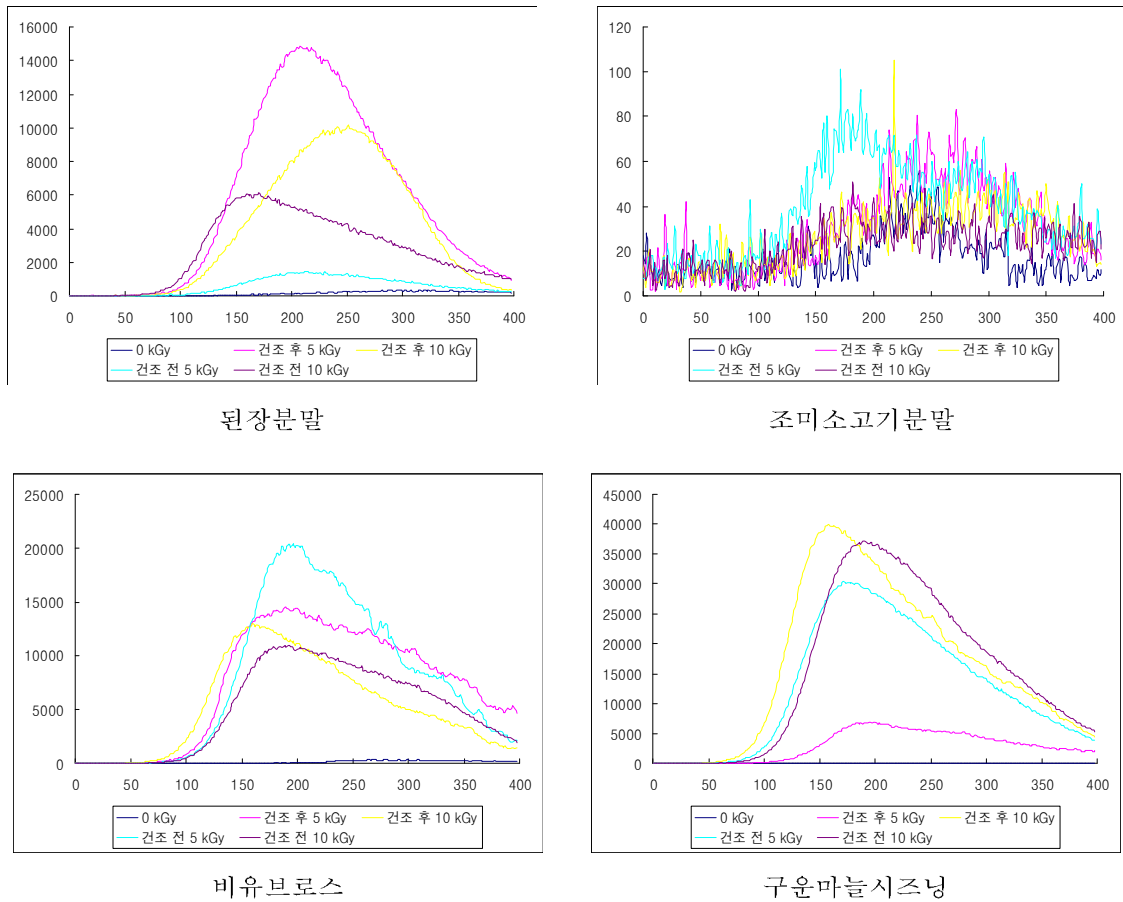


Fig 10. 건조 처리 별 추출 mineral의 TL glow curves

(3) ESR 확인시험법

전자선 조사 제품의 건조처리에 따른 ESR 분석결과 전자선 조사에 의한 특이적 signal이 확인되지 않아 ESR 확인시험법의 적용이 어려울 것으로 판단된다(Table 15, Fig 11). 건조 전 샘플은 전자선 조사에 의한 ESR signal의 증가가 확인되었으나, 모든 제품에서 ESR 확인시험법에 의한 전자선 조사 판별은 큰 차이가 없는 것으로 보인다.

Table 15. 건조처리에 따른 ESR 분석결과

Sample	ESR Signal 특성
된장분말	Mn ²⁺ 유래의 Multiple Signal
조미소고기분말	Single line의 Signal
비유브로스	Single line의 Signal
구운마늘시즈닝	Single line의 Signal

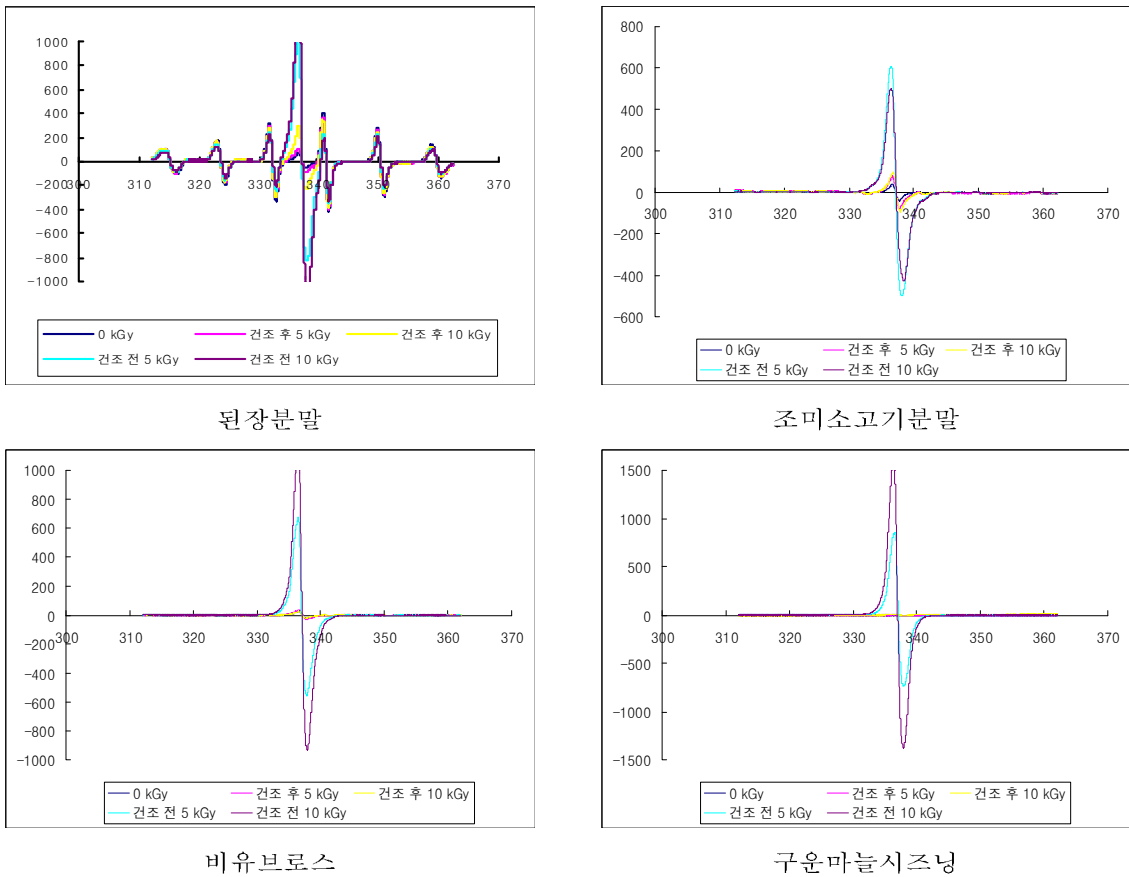


Fig 11. 건조처리별 ESR 관별 마커 특성

나. 살균 및 배합비에 따른 소스류, 장류의 TL 관별 마커의 특성 변화

(1) 소스류

전자선 조사 제품의 살균처리 및 배합비에 따른 TL 분석을 위해 전자선 조사한 마늘 분말을 1, 3, 5% 혼합한 소스류의 미네랄을 분리하여 TL 분석을 실시하였다. TL ratio 측정결과 모든 시료에서 0.1 이하의 TL ratio를 나타내었다(Table 16). 이러한 결과는 전자선 조사된 소스류 배합 비율이 낮기 때문인 것으로 사료되며, 이러한 복합시료의 경우 TL ratio로 판정하는 것보다 1차 glow curve를 확인함으로써 방사선 조사 여부를 판정해야 할 것으로 판단된다. 소스류의 TL glow curve의 특징을 아래에 차례대로 나타내었다. 모든 비조사 시료의 경우 250℃ 이상의 온도에서 1차 glow curve를 나타내었고 glow curve의 시작도 150℃ 전·후에서 보이므로 비조사구로 확인이 가능하였다(Fig. 12). 전자선 조사

시료 첨가 제품의 살균 전·후 의 1차 glow curve의 특징이 관찰되었다. 1 kGy 조사 시료 1, 3, 5 % 첨가 시료에서 150~250℃ 온도 범위에서 1차 glow curve를 보여 조사 판정이 가능하였다. 하지만 3% 첨가된 시료 중 살균 후에 150℃에서 glow curve가 시작되고 150~250℃에서 curve를 나타내지 않는 시료가 있었으며, 이는 조사 시료와 비조사 시료의 배합에서 문제가 있었던 것으로 사료된다(Fig. 13). 10 kGy 조사 시료를 첨가한 소스류에서는 모든 시료에서 100℃이후에서 glow curve가 시작되고 150~250℃부근에서 curve를 나타내므로 전자선 조사 판정이 가능하였다(Fig. 14).

이 결과를 바탕으로 소스류의 경우 1%의 조사 시료가 첨가되어도 조사 판정이 가능할 것으로 판단되며 85℃에서 30 분간 살균 처리는 100℃ 이전의 TL signal을 제거하고, 약간의 TL glow curve의 intensity를 감소시키는 영향만 있을 뿐 방사선 조사 여부 판정에는 큰 영향을 주지 않는 것으로 나타났다.

Table 16. 살균유무, 배합비에 따른 소스류, 장류의 TL ratio

Sample		배합비 (%)	TL ratio (TL ₁ /TL ₂)		
			0 kGy	1 kGy	10 kGy
소 스 류	전 자 선	1	0.003	0.010	0.005
		3	0.004	0.007	0.016
		5	0.001	0.007	0.012
	살균 후	1	0.001	0.004	0.006
		3	0.006	0.003	0.014
		5	0.001	0.008	0.021
장 류	전 자 선	0.5	0.004	0.002	0.011
		1.0	0.006	0.004	0.008
		1.5	0.003	0.009	0.009
	살균 후	0.5	0.004	0.021	0.007
		1.0	0.008	0.018	0.008
		1.5	0.011	0.009	0.018

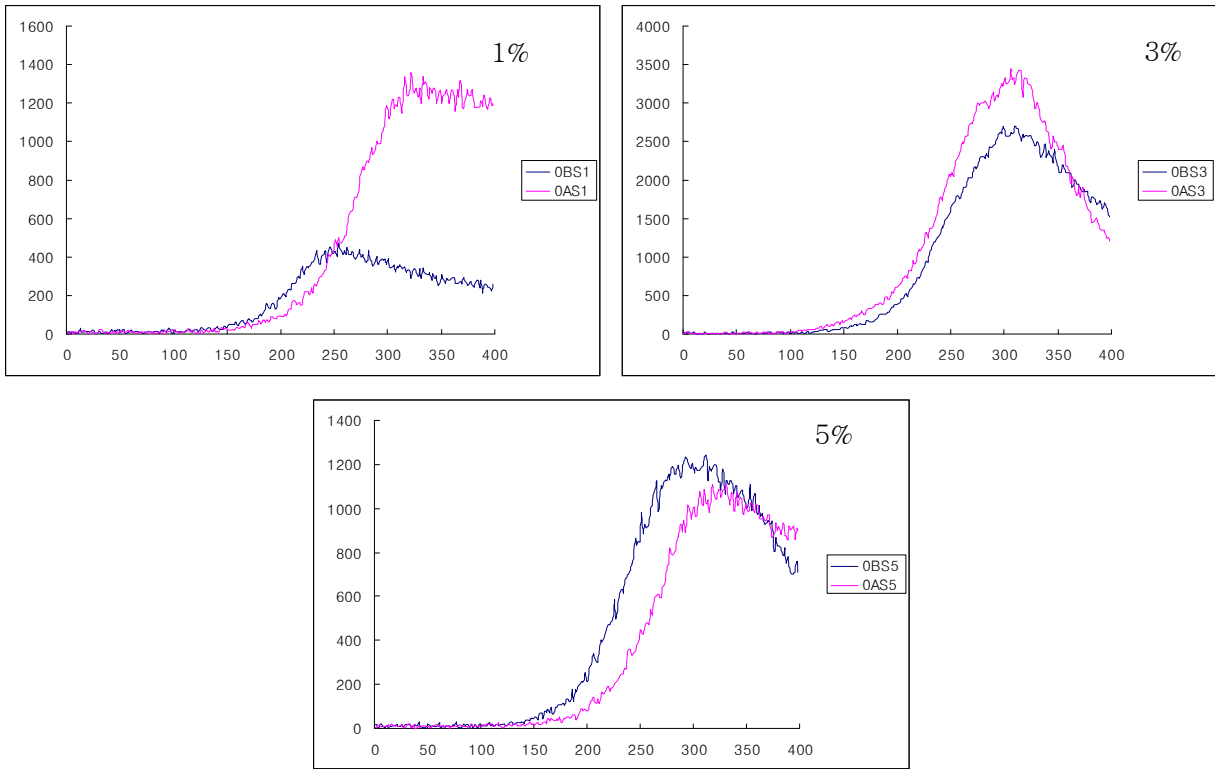


Fig 12. 비조사된 소스류의 배합비에 따른 살균 전·후의 TL glow curve

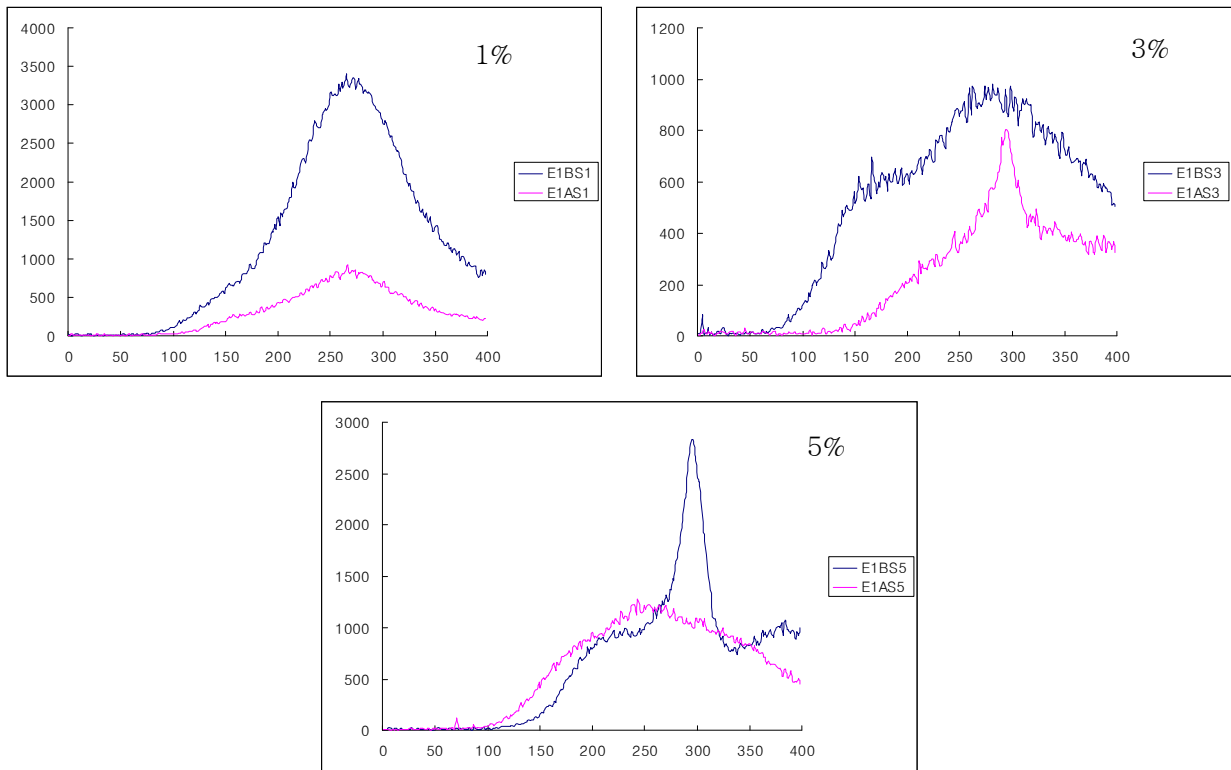


Fig 13. 전자선 1 kGy 조사된 소스류의 배합비에 따른 살균 전·후의 TL glow curve

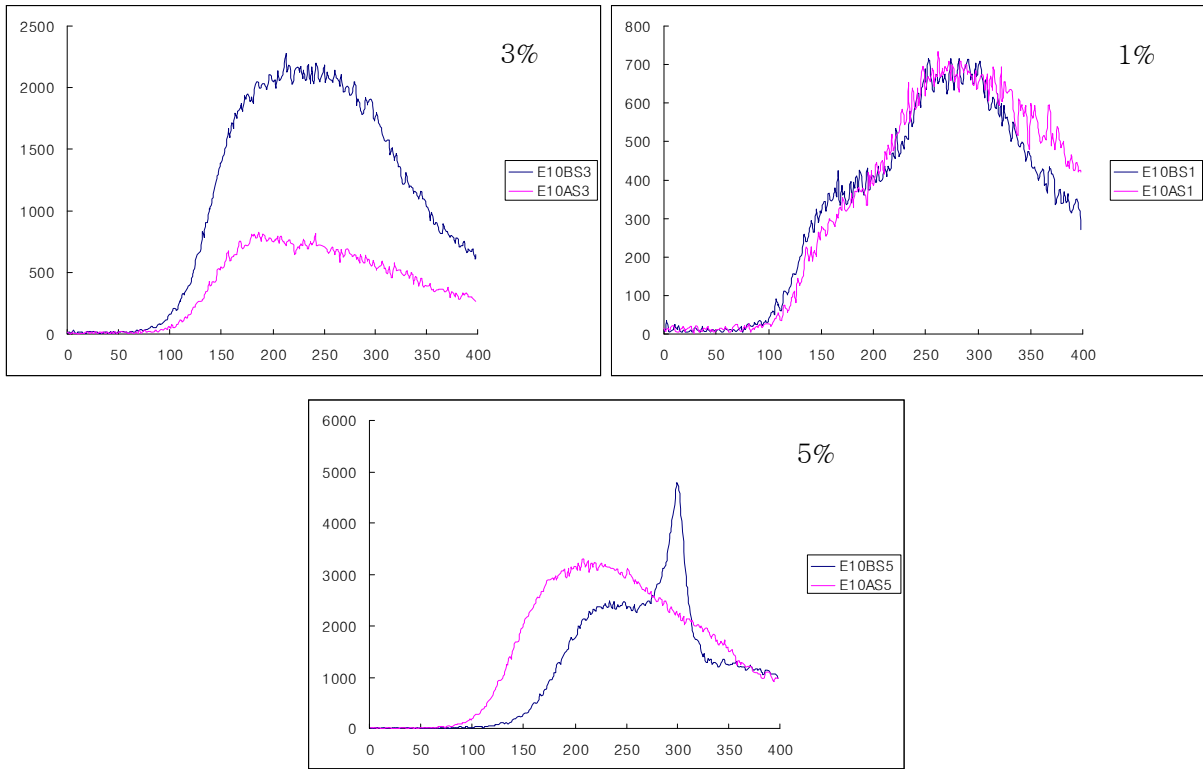


Fig 14. 전자선 10 kGy 조사된 소스류의 배합비에 따른 살균 전·후의 TL glow curve

(2) 장류

전자선 조사한 마늘분말을 0.5, 1.0, 1.5% 첨가한 장류의 살균처리에 대한 TL glow curve의 영향을 조사하기 위해 장류의 미네랄을 분리하여 TL 분석을 실시하였다. TL ratio 측정결과 모든 시료에서 0.1 이하의 TL ratio를 나타내었다(Table 16). 이는 전자선 조사된 장류의 미네랄 함유량이 너무 낮아 이러한 결과가 나온 것으로 판단되며, 이러한 복합시료의 경우 TL ratio로 판정하는 것 보다 1차 glow curve를 확인함으로써 방사선 조사 여부를 판정해야 할 것으로 사료된다. 측정한 TL glow curve를 아래 차례대로 작성하였다. 모든 비조사 시료에서는 250°C 이후에서 glow curve를 보이고, glow curve의 시작도 150°C 전·후에서 시작되므로 비조사로 판정이 가능하였다(Fig. 15). 전자선 1 kGy를 조사한 0.5, 1.0% 시료에서는 150°C에서 glow curve가 시작되므로 조사 판정이 곤란하였으나 1.5% 첨가 시료는 100°C에서 glow curve가 시작되므로 조사 판정이 가능하였다(Fig. 16). 전자선 10 kGy 첨가 시료 역시 배합비가 낮은 0.5, 1.0% 첨가시료에서는 250°C 이후에서 glow curve를 보이므로 조사 판정이 곤란하였고, 1.5% 첨가 시료에서는 150~250°C에서 glow curve를 보임으로 조사 판정이 가능하였다(Fig. 17). 장류의 경우 배합비가 1.5% 미만일 때 조사 판정이 어려운 것으로 나타났다.

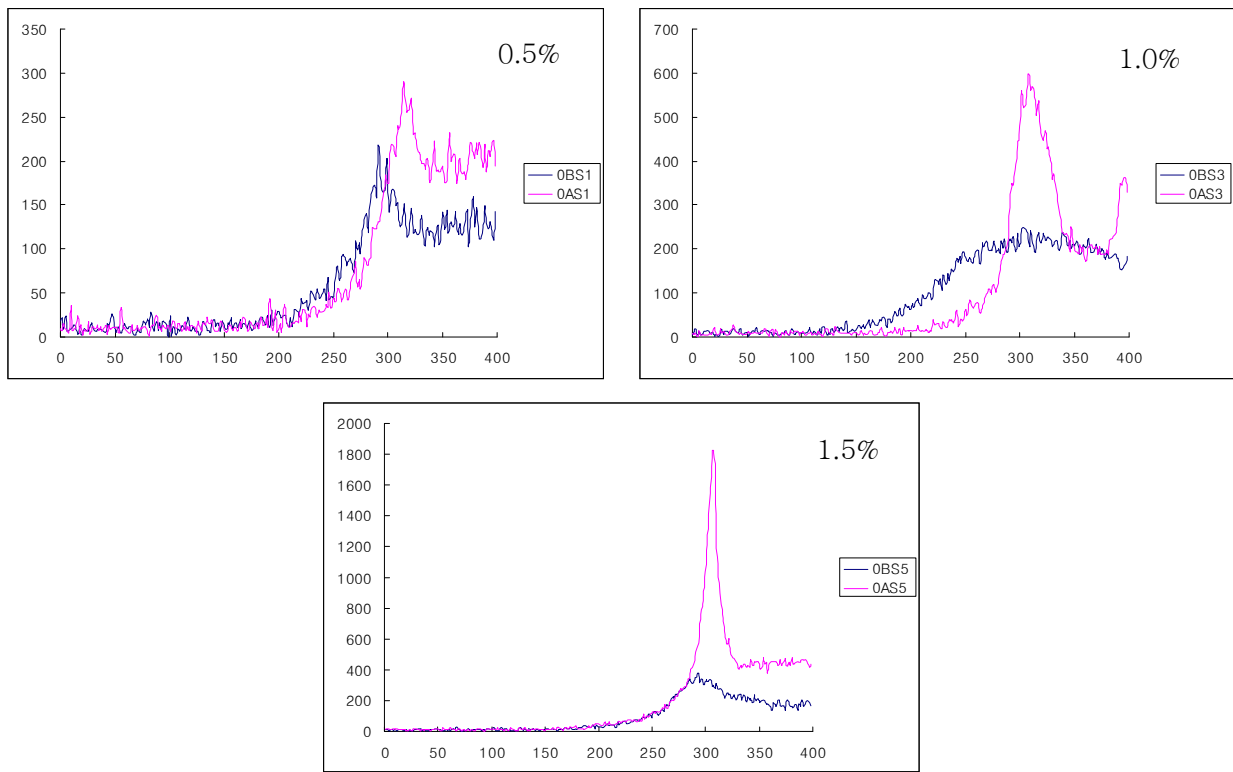


Fig 15. 비조사 된 장류의 배합비에 따른 살균 전·후의 TL glow curve

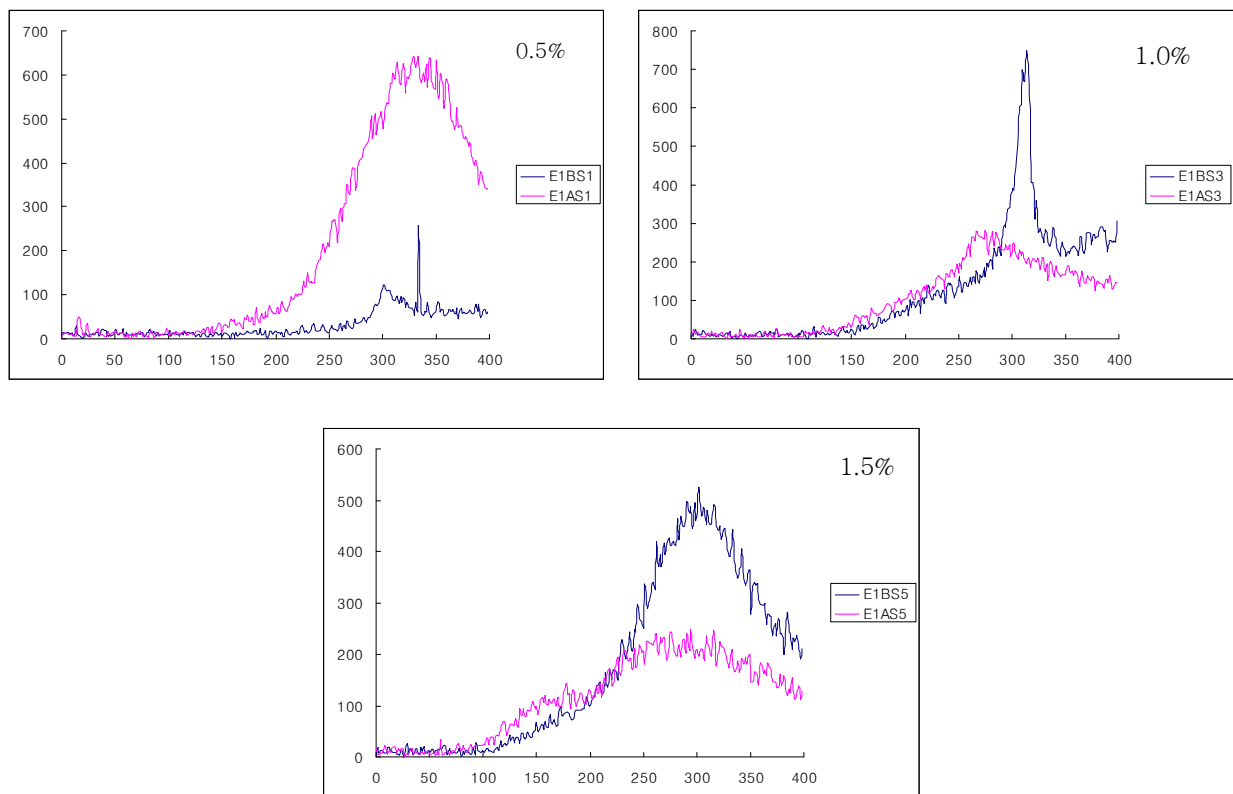


Fig. 16. 전자선 1 kGy 조사된 장류의 배합비에 따른 살균 전·후의 TL glow curve

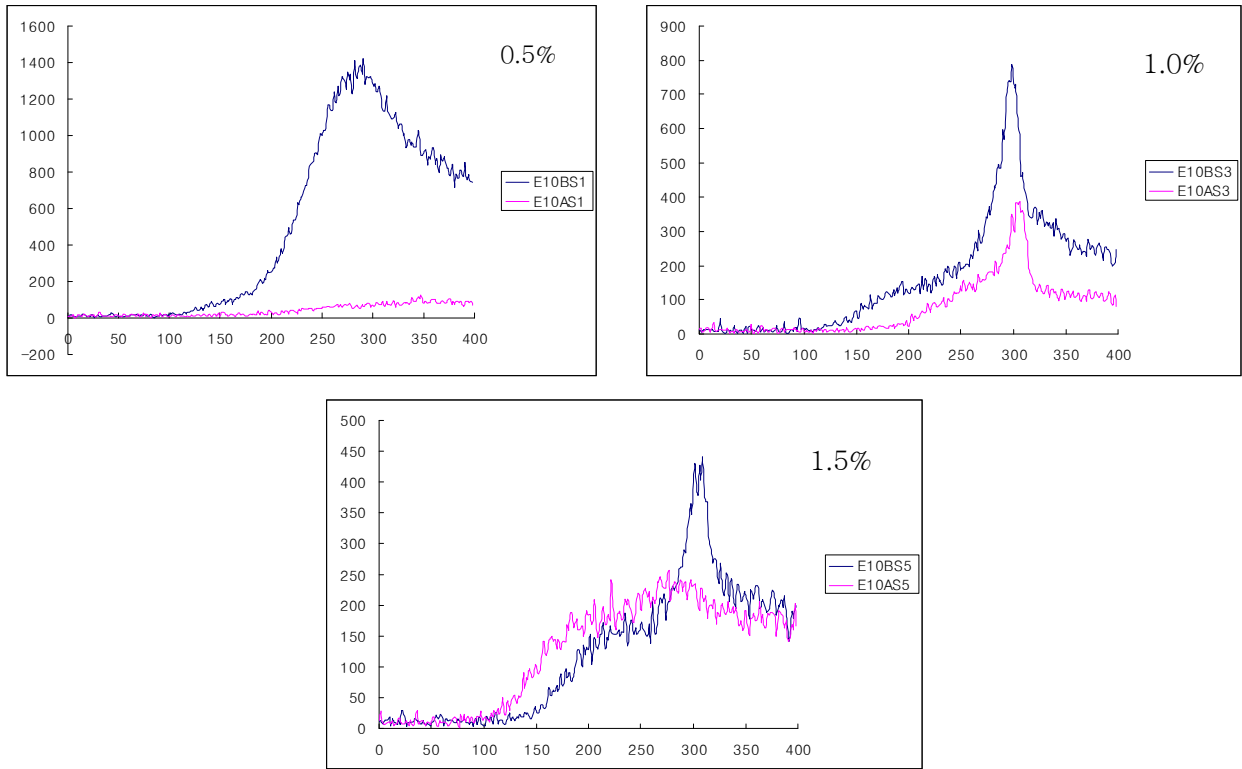


Fig. 17. 전자선 10 kGy 조사된 장류의 배합비에 따른 살균 전·후의 TL glow curve

제 4 장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도

구분 (연도)	연구목표	평가착안점	달성도 (%)	기여도
1차 연도 (2009)	○농산식품 방사선 조사 관련 국내외 현황/자료 분석 및 대 상품목 선정	대상품목 적합성	100	국내외 유통 현황/자료 분석을 통한 품목 선정으로 관련 기업들의 활용에 기여
	○전자선 조사 농산가공원 료 및 가공품의 판별 마 커 설정	원료별 판별마커 정확도	100	원료별 정확한 판별마커 설정으로 보다 신 속한 검지기기 선택을 통한 조사 유무 판 단에 기여
	○전자선 및 감마선 처리 농 산식품의 저장 중 판별마 커 모니터링	저장 중 원료별 판별마 커 변화 추이도	100	원료별 판별마커의 변화 추이 분석으 로 조사 유무 판별 가능기간 설정에 기여
2차 연도 (2010)	○전자선 조사 농산식품의 저장 중 물리/화학적 판 별마커 모니터링 및 판 별가능기간 설정 (1, 2차 계속)	저장 중 원료별 판별마 커 변화 추이도	100	원료별 판별마커의 변화 추이 분석으 로 조사 유무 판별 가능기간 설정에 기여
	○전자선 조사 농산가공원 료 및 가공품의 저장 중 흡수선량 평가기술 개발	저장 중 원료별 에너지 감소 추이도	100	원료별 조사선량 평가 (정량분석를 위 한 데이터베이스화에 기여
	○전자선 조사 농산식품의 조사 여부 판별기술 Interlaboratory 검증	원료별 Interlaboratory 데이터의 정확도	100	Interlaboratory 검증으로 판별기술의 신뢰도에 기여

제 5 장 연구개발 성과 및 성과활용 계획

제 1 절

1. 논문게재 성과

게재연도	논문명	저자			학술지명	Vol.(No.)	국내외 구분	SCI구분
		주저자	교신저자	공동저자				
2010	Analysis of Irradiated <i>Zizyphus jujuba</i> by photostimulated Luminescence and Electron Spin Resonance Spectroscopy	최대성	정일윤	김 동 용 양 회 선 박 용 대 진 창 현 서 권 일	Food science and biotechnology	19(4)	국내	SCI(E)
2010	전자선 조사된 농산물의 물리적 검지 방법에 관한 연구	김동용	정일윤	박 용 대 진 창 현 최 대 성 육 흥 선	Journal of Radiation Industry	4	국내	비 SCI
2011	Development of a Method Based on ESR Spectroscopy for the Identification of Irradiated Beef, Pork and Chicken	박용대	정일윤	진 창 현 김 동 용 양 회 선 최 대 성 육 흥 선	Food science and biotechnology	accepted manuscript	국내	SCI(E)

2. 학술발표 성과

발표 연도	논문명	저자		학회명
		주저자	교신저자	
2009	The detection of gamma-irradiated meat by analyzing electron spin resonance spectroscopy	양희선	정일윤	방사선산업학회
2009	The detection of electron beam irradiated agricultural products using ESR and PSL methods	심해정	정일윤	방사선산업학회
2009	방사선 조사된 호두, 참깨, 대두의 기체크로마토그래피 검지 특성	김동용	정일윤	방사선산업학회
2009	전자선 조사된 농식품의 Thermoluminescence 검지특성	김동용	정일윤	방사선산업학회
2010	전자선 조사된 농산물의 다단계 검지 방법 (광자극발광법, 열발광법, 전자스핀공명법)의 적용 연구	김동용	정일윤	방사선산업학회
2010	감사선과 전자선 조사된 호두, 참깨, 대두의 기체크로마토그래피 검지 특성	김동용	정일윤	방사선산업학회
2010	Development of a Method Based on ESR Spectroscopy for the Identification of Irradiated Beef, Pork and Chicken	박용대	정일윤	방사선산업학회


3. 교육 성과 및 사진

교육 내용(목표)	수행 대상
○ 방사선조사식품 검지교육 지원	○ 민간기업 대상 교육실시 - 경희식품, 그린피아기술, 남양유업, 농심, 매일유업, 엠에스씨, 풀무원건강생활, 복천식품 등 8개 회사 (22명)
○ 방사선조사식품 검지교육 지원	○ 공공기관 대상 교육실시 - 국립농산물품질관리원, 식품의약품안전평가원, 식품의약품안전청 및 각 지방청, 한국식품연구소, 한국기능식품연구원, 한국분석기술연구원 - 18명
○ 방사선이용 산업 전문인력양성 교육 지원	○ RFT산업 활성화를 위한 정기 교육 - 방사선산업의 티산업 응용분야의 기초 지식 및 기반 기술 이론 교육 (27시간, 90명)



Fig 1. 해당 교육별 사진

4. 연구 성과 활용 계획

연구성과의 활용	① 국가 방사선조사식품 표시제 자료로서 활용		
	활용 형태	활용 방법	비고
	국내 유통 수출입 방사선조사식품에 활용하여 표시 여부 판단	확보된 데이터 베이스 (단일 시료, 복합시료) 자료 활용	농산가공품(채소류, 견과류, 두류, 종실류, 건조향신료, 곡류, 버섯류 등)
	② 교육·지도·홍보 목적 활용		
	활용 형태	활용 방법	비고
	국내 농산가공품 취급 민간기업 및 공공기관 대상으로 교육 지도	연 2회 기업 및 공공기관 One-stop지원 (이론/실습교육, 데이터 공유)	국립농산물품질관리원, 한국식품의약품안전청, 농심 CJ, 매일유업, 남양유업, 풀무원 등
	③ 추가연구 및 타 연구에의 활용		
	추가연구	연구 방법	비고
	농산물 및 수산물 단일시료에 대한 폭 넓은 데이터베이스화를 통한 복합시료 적용 연구	공공기관 및 민간기업과의 공동연구를 통하여 실제적으로 유통되고 있는 제품 대상 데이터베이스화	관련 부처 정부과제 수주 (민간기업 참여)
	④ 기타 활용계획		
보고서 배포를 통한 방사선조사식품 바로 알리기 홍보에 적극 활용			
⑤ 식품위생검사기관 지정			
식약청 인증, 식품의 방사선조사판별검사 기관으로 지정 및 운영 중 			

제 4 협동

열발광법(TL) 및 광역기발광법(PSL)을 이용한 방사선조사
축산식품의 판별기술 개발

Development of Detection Methods for irradiated livestock
food using TL and PSL

제 출 문

농림수산식품부 장관 귀하

이 보고서를 “수출입 농식품의 방사선조사 판별기술 개발 에 관한 연구” 과제(세부과제 “열발광법(TL) 및 광여기발광법(PSL)을 이용한 방사선조사 축산식품의 판별기술 개발에 관한 연구”)의 보고서로 제출합니다.

2011 년 9 월 일

주관연구기관명 : 조선대학교

주관연구책임자 : 김 경 수

협동연구기관명 : 한국소비자원

협동연구책임자 : 하 정 철

연 구 원 : 손 성 락

연 구 원 : 이 창 현

연 구 원 : 이 승 민

요 약 문

I. 제 목

열발광법(TL) 및 광여기발광법(PSL)을 이용한 방사선조사 축산식품의 판별기술 개발

II. 연구개발의 목적 및 필요성

방사선조사 기술은 많은 국가에서 허용하고 있는 식품저장 방법 중 하나이지만 소비자가 방사선조사 여부를 확인하기 위해서는 방사선 조사마크나 표시사항을 살펴보는 방법밖에 없는 실정이고 표시의 진위여부를 판별할 수 있는 검지 방법과 장비, 전문 인력 등의 확보가 필수적으로 요구되어 진다. 현재까지 국내외적으로 보급된 판별기술은 식품의 원재료로 사용되는 농산물을 대상으로 한 연구결과를 통해 주로 개발되어 왔고 실제로도 원료농산물의 검증에 대부분 이용되고 있다. 반면 축산물 원재료 및 완제품에 대한 판별가능성 연구와 현장에서의 기술 적용 사례는 육류에 대해 생물학적 방법인 comet assay, 물리학적 방법인 ESR, 화학적 방법인 GC 또는 GC-MS를 이용한 방사선조사 판별 연구결과가 일부 보고되고 있으나 PSL과 TL과 같은 물리적 검지방법을 이용한 연구결과와 현장적용은 찾아보기가 드문 것이 현실이다. 이에 국내외적으로 알려진 '방사선조사식품 확인시험법'을 기초로 하여 다양한 축산물 원재료 및 완제품에 대한 적용가능성을 검토하고 가공공정을 통한 판별마크의 변화양상과 검출한계 등을 확인함으로써 식품산업 현장에서 적용이 용이한 판별기술을 개발과 보급이 시급한 실정이다.

III. 연구개발 내용 및 범위

물리적 검지기술(PSL, TL)을 바탕으로 대표적인 축산 유가공식품인 영유아용 조제분유, 전지분유, 이유식과 축산가공식품인 소세지, 육포 등을 대상으로 방사선조사 된 원료가 입고되는 경우 제조 전 품질관리 단계에서 원재료 특성에 맞고 쉽게 판별 할 수 있는 최적의 전처리 방법과 검지방법을 확인하고자 하였다. 또한 주요 원재료와 완제품을 대상으로 선원별, 저장기간에 따른 판별 가능성 및 특성을 확인하였다. 아울러 주요 원재료가 가공공정을 거쳐 완제품 형

태로 제조되는 경우 검출할 수 있는 한계치(threshold)를 확인함으로써 실제 산업현장에서 품질관리에 유용하게 활용 가능하도록 하였다.

- 가. 감마선, 전자선 처리 영유아 이유식, 전지분유, 조제분유 원재료 및 완제품의 물리적 검지마커 분석 및 D/B화
- 나. 감마선, 전자선 처리 영유아 이유식, 전지분유, 조제분유 원재료 및 완제품의 선원별, 저장기간에 따른 판별 가능성 및 특성 확인
- 다. 이유식 원료의 실제 배합비에 따른 검출 한계 연구
- 라. 감마선, 전자선 처리 소세지, 육포 원재료 및 완제품의 물리적 검지마커 분석 및 D/B화
- 마. 감마선, 전자선 처리 소세지, 육포 원재료 및 완제품의 선원별, 저장기간에 따른 판별 가능성 및 특성 확인
- 바. 소세지 주요 원재료의 실제 가공에 따른 검출 한계 연구

IV. 연구개발결과

- 가. 축산 유가공 완제품인 조제분유, 전지분유, 이유식 3개 제품과 전지분유 및 이유식 원재료 28종을 대상으로 물리적 검지방법인 열형광(thermoluminescence, TL), 광자극발광(photostimulated luminescence, PSL)시험법의 적용가능성을 검토하였다. 시험결과 조제분유 완제품·조제분유 원재료 13종, 이유식 원재료 16개 중 4종은 가공공정을 통해 물리적 분석방법의 기초가 되는 미네랄(mineral)이 소실되는 것으로 추정됨에 따라 TL과 PSL을 이용한 방사선(감마선, 전자선)조사 여부 판별이 용이하지 않은 것으로 나타난 반면, 이유식(완제품)·전지분유(완제품)·이유식 원재료 16개 중 12종은 감마선 및 전자선을 조사한 경우 검지가 가능한 것으로 확인되었다.
- 나. TL 및 PSL을 통해 판별이 가능한 영유아 축산식품인 2개 완제품(이유식·전지분유)과 12개 원재료 성분은 선량(감마선 및 전자선)이 증가(1, 3, 5, 7kGy)할수록 글로우 곡선(glow curve) 및 광발광 수치(Photon count value)가 증가하는 것이 확인됨에 따라 이들 제품군은 정성(qualitative)분석뿐만 아니라 일정부분 정량(quantitative)분석도 가능한 것으로 나타났다. 수출입 식품은 유통·운반·저장기간이 상당함을 감안하여 감마선·전자선 조사

된 시료를 상온·암실조건하에서 저장하며 3, 6, 9, 12개월 마다 저장시험을 실시한 결과 저장기간별로 결과 값의 유의적인 차이를 나타내지 않았고 1년 이후에도 검출이 가능함을 확인할 수 있었다.

다. 이유식 원재료 중 물리적 검지방법을 통한 개별시험을 통해 판별이 가능한 것으로 확인된 원재료들을 실제 완제품 생산 배합비율에 따라 3개의 그룹으로 분류한 뒤 해당 원재료를 혼합한 시료를 감마선과 전자선으로 조사하고 배합 비에 따라 완제품 시제품을 만든 후 검출한계 확인시험을 실시하였다. 그 결과 PSL을 통한 분석은 불가능하였으나 TL을 활용하는 경우 검출한계 3%까지 방사선 조사된 원료가 혼입된 완제품에 대한 검지가 가능함을 확인할 수 있었다.

라. 대표적 축산가공식품인 소세지, 육포 제품과 소세지 및 육포 원재료 28종을 대상으로 물리적 검지방법인 열형광(TL), 광자극발광(PSL) 시험법의 적용가능성을 검토하였다. 시험결과 소세지 원재료 15개 중 9종, 육포 원재료 12개 중 4종은 가공공정을 통해 물리적 분석방법의 기초가 되는 미네랄(mineral)이 소실되는 것으로 추정됨에 따라 TL과 PSL을 이용한 방사선(감마선, 전자선)조사 여부 판별이 용이하지 않은 것으로 나타난 반면, 소세지·육포 완제품과 소세지 원재료 15개 중 6종, 육포 원재료 12개 중 8종은 감마선 및 전자선을 조사한 경우 검지가 가능한 것으로 확인되었다.

마. TL 및 PSL을 통해 판별이 가능한 대표적 축산 가공식품 2개 완제품(소세지·육포)과 14개 원재료 성분은 선량(감마선 및 전자선)이 증가(1, 3, 5, 7kGy)할수록 글로우 곡선(glow curve) 및 광발광 수치(Photon count value)가 증가하는 것이 확인됨에 따라 이들 제품군은 정성(qualitative)분석뿐만 아니라 일정부분 정량(quantitative)분석도 가능한 것으로 나타났다. 수출입 식품은 유통·운반·저장기간이 상당함을 감안하여 감마선·전자선 조사된 시료를 상온·암실조건하에서 저장하며 3, 6, 9, 12개월 마다 저장시험을 실시한 결과 저장기간별로 결과 값의 유의적인 차이를 나타내지 않았고 1년 이후에도 검출이 가능함을 확인할 수 있었다.

바. 본 과제 협력업체로 참여하고 있는 축산가공업체에서 생산·판매하는 소세지 제품에 대한 품목제조신청서를 입수하여 배합비가 높은 1개 원재료(복합조미식품, 배합비: 약 3.5%)를 선정하고 해당 식품유형의 허가 선량인 10KGy(감마선)로 방사선 조사하였다. 감마선 조사된 해당 원재료만 함량(0.5%, 1%, 2%, 3.5%, 5%)을 달리하여 과제 협력 축산가공업체에서

일반제품 생산과 동일한 공정으로 시제품(150g, 완제품)을 제작하여 TL 분석상의 검출한계를 확인하였다. 시험결과 방사선 조사된 1개 원재료 성분이 5%, 3.5%, 2%, 1% 배합비까지 포함된 제품은 TL을 통해 방사선조사 여부를 확인 가능하였고 포함된 함량에 따라 결과값 수치도 정량적으로 증가함을 알 수 있었다. 방사선 조사된 원재료가 1% 포함된 제품에 대한 반복실험 결과 재현성이 떨어지는 경우도 있었으나 시료의 양을 300g(시제품 2개)까지 늘리는 경우 재현성 있는 결과를 얻을 수 있었다.

SUMMARY

I. Project Title

Development of Detection Methods for irradiated livestock food using TL and PSL

II. Objectives and Importance of the Project

Many countries allowed irradiation technology for the food storage methods. But the only way for consumers to confirm whether the food is irradiated is the check the radura mark or labeling. Therefore, independent inspection method should be established, in which government groups can to confirm whether the food is irradiated or not. Until today, detection methods to identify agricultural food ingredients has been developed and these are often used verification of raw agricultural products. On the other hand, Research results to determine the possibilities of irradiation of meat raw materials are reported using biological method(DNA comet assay), physical method(ESR), chemical method(GC, GC-MS). But physical method such as PSL and TL using study and application is rare. Base on reported detection methods, we will check application and detection possibility regarding variety of irradiated meat raw materials and related products.

III. Contents and Scope of the project

Our research was focused on finding optical methods, in order to detecting irradiation of raw material and finished products of baby food, dried whole milk, formulated milk powder, sausage and dried meat products. Determination of detection limit was measured

with finished products which contain fixed ratio of irradiated raw materials; therefore radiation can be detected and can be easily applied at the quality control of the production line.

1. Physical detection marker analysis and making database to facilitate import/export of gamma and electron beam irradiated raw ingredients and finished products of baby food, dried whole milk and formulated milk powder.
2. Identification of gamma and electron beam irradiated raw material and finished products of baby food, dried whole milk and formulated milk powder during the storage time
3. Study in detection of limits accordance to ratio of raw ingredient of baby food.
4. Physical detection marker analysis and making database to facilitate import/export of gamma and electron beam irradiated raw ingredients and finished products of sausages and dried meat.
5. Identification of gamma and electron beam irradiated raw material and finished products of sausages and dried meat during the storage time.
6. Study in detection of limits accordance to ratio of raw ingredient of sausages.

IV. Result of the Project and their Applications

- A. 28 Items including raw ingredients and finished products of baby food, dried whole milk and formulated milk powder had been studied for possibility of applying methods of thermoluminescence, TL, and photostimulated luminescence, PSL. As a result, 13 raw ingredients of dried whole milk and formulated milk powder, and 4 out of 16 baby foods are suspected to lose mineral during the testing process. Therefore, using TL and PSL testing methods are not adequate for these tests. However, 12 out of 16 raw ingredients of baby food and finished products of dried whole milk can be detected with TL, PSL method.

- B. Those materials which can be detected with TL and PSL methods (12 ingredients of baby food and 2 finished products of baby food and dried whole milk) can be analyzed both qualitatively and quantitatively since radiation level and photon count value are proportional to each other as photon count value increase in segment of 1, 3, 5, 7kGy. Import/export food are considered to have long period of logistic time. In order to simulate this in the lab, test samples are stored in period of 3, 6, 9, 12 months. As a result, there were no significant change in reading, and radiation can be read even after period of 1 year.
- C. Among raw ingredient of individual test of physical testing, 3 groups of test sample have made in different ratio of mix according to product recipe. These samples were irradiated with gamma ray and electron beam, and detection limit tests were performed. As a result PSL analysis were not possible, however, TL test could detect up to 3% of limit detection of irradiated material among the finished products.
- D. 28 ingredients consisting finished products of sausage and dried meats and processed sausages and dried meat were tested for possibility of applying TL, and PSL tests. As a result, 9 out of 15 sausage ingredients and 4 out of 12 ingredients of dried meat loses mineral during the processing process. Therefore, these items are inadequate for TL, PSL test. However, 6 out of 15 ingredients of sausage products, 8 out of 12 of dried meat products can be tested with Gamma ray and electron beam irradiation.
- E. Those processed food which can be detected with TL, PSL methods (2 meat products - sausage and dried meat and 14 ingredients) can be analyzed both qualitatively and quantitatively, since radiation level and photon count value are proportional to each other as photon count value increase in segment of 1, 3, 5, 7kGy. Import/export food are considered to have long period of logistic time to reach consumer. In order to simulate this in the lab, test samples are stored in period of 3, 6, 9, 12 months. As a result, there were no significant change in reading, and radiation can be read even after period of 1 year.
- F. Bill of ingredients of the certain sausage products were obtained from project

cooperating companies. Among these ingredients, high ratio ingredient sample was selected (Mixed Seasoned Food, About 3.5%) and tested with maximum irradiation level of Gamma ray permitted in Korea (10K Gy). The content of testing ingredient was varied in percentage of 0.5%, 1%, 2%, 3.5% and 5%. Also these testing sample products were manufactured in actual plant to be made identical to the actual product (150g). As a result, TL test can check the irradiation and value can increase proportion to content of the 1 item of testing ingredients varied from 5%, 3, 5%, 2%, and 1%. In case of 1% content, sometimes 150g of sample could not obtain the repetitive results, however in case of 300g sample, repetitive test result could be obtained.

목 차

제 출 문	1
요 약 문	2
SUMMARY	6
제 1 장 연구개발과제의 개요	12
제 1 절 연구 개발의 목적	12
제 2 절 연구 개발의 필요성	13
제 3 절 연구 개발의 범위	15
제 2 장 국내외 기술개발 현황	16
제 1절 국내외 관련 기술의 현황과 문제점	16
1. 국내외 관련기술의 현황	16
1) 물리적 방법	16
2) 화학적 방법	19
3) 생물학적 방법	20
2. 현행 방법의 문제점과 나아가야 할 방향	23
제 2 절 앞으로의 전망	23
제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과	25
제 4 협동 열발광법 및 광여기발광법을 이용한 방사선조사 축산식품의 판별기술 개발	25
제 1 절 서론	25
제 2 절 재료 및 방법	27
1. 재료 및 방사선조사	27
가. 재료	27
(1) 1차년도 대상 시료	27
(2) 2차년도 대상 시료	29
나. 재료 준비 및 방사선 조사	30
2. 감마선·전자선 처리 된 축산가공식품 원료 및 완제품의 물리적 확인 마커 분석 시험	31
가. 광자극발광 분석	31
(1) PSL 시료의 전처리 및 측정	31
(2) PSL 결과의 판정	31
나. 열발광 분석	31

(1) TL용 시료의 전처리(mineral 분리)	31
(2) TL 측정	33
(3) TL intensity normalization	33
제 3 절 결과 및 고찰	35
1. 영유아 축산식품 공통시료에 대한 연구결과	35
가. 조제분유(완제품)에 대한 시험결과	35
나. 전지분유(완제품)에 대한 시험결과	38
다. 이유식(완제품)에 대한 시험결과	40
라. 텍스트린(원재료)에 대한 시험결과	42
마. 유단백(원재료)에 대한 시험결과	44
바. 야채분(원재료)에 대한 시험결과	46
사. 공통시료 종합결과	48
2. 영유아 축산식품 추가시료에 대한 연구결과	50
가. 조제분유 주요원재료 13종에 대한 시험결과	50
나. 이유식 주요원재료 15종에 대한 시험결과	52
3. 이유식 제품의 검출한계 연구결과	54
4. 축산가공식품(소세지, 육포) 공통시료에 대한 연구결과	61
5. 축산가공식품(소세지, 육포) 추가시료에 대한 연구결과	67
가. 소세지 주요 원재료 15종 추가시험 결과	67
나. 육포 주요 원재료 15종 추가시험 결과	78
6. 축산가공식품(소세지) 검출한계(detection limit) 검증 연구결과	97
제 4 장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도	99
제 5 장 연구개발 성과 및 성과활용 계획	100
1. 주요 연구결과	100
2. 활용계획	100
3. 연구결과의 활용 영역	101
제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보	102
제 7 장 참고문헌	103

제 1 장 연구개발과제의 개요

제 1 절 연구 개발의 목적

- 국내에도 1987년부터 방사선조사식품 표시제도가 시행되고 있으나 방사선 조사처리를 표시하지 않은 수입 가공원료들을 사용하여 국내에서 제조한 제품을 해외로 다시 수출하는 경우, 수입국의 검역·검사 과정에서 클레임의 대상이 될 수 있다. 그 예로 영국 식품기준청(FSA, Food Standard Agency)은 2005년 우리나라 농심의 신라면·새우깡·짜파게티 등과 같은 라면과 스낵 20종에 대해 무더기 수입 및 판매 금지 처분을 내린 사실이 있다.
- 또한, 2008년 한국소비자원에서 수도권 주요 재래시장, 백화점 및 할인마트에서 판매되고 있는 방사선조사 미 표시 면류제품(15개 제품), 복합조미식품(21개 제품), 건조향신료(33개 제품), 한약재(27개 제품), 고춧가루(15개 제품) 등 5개 식품군 111개 포장 제품에 대해 방사선 조사여부 시험검사를 실시한 결과, 이들 제품 중 약 18%에 해당하는 20개 제품(면류 11개 제품, 복합조미식품 8개 제품, 건조향신료 1개 제품)이 방사선조사 처리된 것으로 나타났다. 이들 20개 제품은 유럽 등 해외로 수출하는 경우 회수(recall)대상에 해당된다.
- 방사선조사식품은 특히 외관·맛·냄새·감촉에 의한 식별은 불가능하고 소비자가 구매제품의 조사여부를 알 수 있는 유일한 방법은 조사마크를 확인하는 방법밖에 없다.
- 특히, 우리나라로 수입되는 식품 및 원료농산물의 상당량이 수출국의 제반 여건을 감안해 볼 때 방사선 조사되었을 것으로 의심되고 있으나 수출국에서 조사처리 현황을 밝히기를 꺼려하고 있으며, 이를 확인할 수 있는 검지방법과 장비, 전문 인력 등이 미비하여 국제규정 및 국내 현행법에 맞게 처리된 제품인지 확인할 방법이 없는 실정이다.
- 그러므로 방사선조사식품의 국제교역에서 국내 농산물 시장의 보호와 관련 산업의 경쟁력 확보뿐만 아니라 국내 소비자의 알권리 및 선택할 권리 확보차원에서도 검역단계나 국내 산업현장에서 쉽게 활용할 수 있는 신뢰성 높고 과학적인 방사선조사식품 검지기술의 개발과 보급이 시급하다.
- 방사선조사식품의 검지방법들은 재현성, 간편성, 여러 종류 식품의 활용성 등 특성을 고려하여 연구되고 있으며, 수많은 연구들을 통해 특정 국가뿐만 아니라 국제적으로 표준화된 시험법 개발이 진행 중에 있다.

- 그러나, 국내외적으로 방사선조사식품 검사관리 체계는 여전히 미흡한 실정이며 식품군별로 적용할 수 있는 체계화된 분석 데이터가 부족하며 또한 완제품에 포함된 원료성분에 대한 방사선조사 여부 검지방법에 관한 연구는 거의 전무한 실정이다. 또한 현재까지 국내외적으로 보급된 판별기술은 식품의 원재료로 사용되는 농산물을 대상으로 한 연구결과를 통해 주로 개발되어 왔고 실제로도 원료농산물의 검증에 대부분 이용되고 있다. 반면 축산물 원재료 및 완제품에 대한 판별가능성 연구와 현장에서의 기술적용 사례는 육류에 대해 생물학적 방법인 comet assay, 물리학적 방법인 ESR, 화학적 방법인 GC 또는 GC-MS를 이용한 방사선조사 판별 연구결과가 일부 보고되고 있으나 PSL과 TL과 같은 물리적 검지방법을 이용한 연구결과와 현장적용은 찾아보기가 드문 것이 현실이다.
- 이에 본 연구에서는 현재까지 이루어진 방사선 조사식품 검지방법을 응용하여 축산 가공품 제품을 중심으로 방사선 처리된 원료가 사용된 경우, 이를 판별할 수 있는 분석법 연구개발과 선원별(감마선, 전자선), 저장기간에 따른 방사선 조사 여부 확인하고자 하며 가공용 원료들의 방사선 조사 여부 확인 및 흡수선량 예측 기술 개발로 실제 식품산업 현장에서 농축식품 종류별 특성을 최적화하고 현장 적용이 용이한 판별기술을 개발하고자 하였다.

제 2 절 연구 개발의 필요성

- 소비자의 생활수준이 높아짐에 따라 식품의 소비패턴이 다양해지고 있으며 식품 수입량 또한 매년 증가하는 추세로 현재 먹을거리의 절반 이상은 수입식품이 차지하고 있다.
- 농산물 시장의 개방속도가 가속화되고 국제 교역량이 증가함에 따라 검역대상 유기체의 사멸 및 방제를 위해 기존에 사용해 오던 화학 훈증(ethylene dibromide, ethylene oxide 등)방법은 안전성·처리 효과·환경 공해 등의 이유로 국제사회로부터 시급히 대체 요구를 받고 있다. 이에 대한 대안으로 부상하고 있는 방법이 방사선 조사 기술이다.
- 식품에 사용되는 방사선은 대부분 이온화방사선(ionizing radiation)을 의미하며 이는 물질을 통과할 때 물질의 원자나 원자단을 전리시켜 이온을 생성하는 것으로 γ 선, 전자선, X선, α 선, 중성자선 등이 포함된다. 그 중 식품조사에 주로 이용되는 방사선은 γ 선(약 80%)으로 투과력이 강하고 잔류되지 않는 특성을 가지고 있다.
- 이온화 방사선의 주요 생물학적 효과와 사용목적은 ① 생장조절을 통한 식품의 보존성 연장(발아·발근 억제, 숙도 지연), ② 살충효과(저곡 해충, 과실 해충 및 기생충의 살충), ③ 병원성 유해 미생물의 제거라고 할 수 있다.

- 1940년대 식품 방사선조사의 원리가 발견된 이후로 1950년대 선진국에서 식품의 이온화 조사에 대한 적용연구가 본격적으로 시작되었으며, 1950년대 후반에는 부분적으로 우주인 식품을 대상으로 식품조사가 이루어졌다. 1960년대 유럽을 중심으로 세계 60여 개국에서 식품 조사 이용 및 조사식품 검지법에 대한 연구가 시작되었다.
- 1961년에는 IAEA, FAO, WHO가 공동으로 조사식품의 건전성 평가를 위한 회의를 최초로 개최하여 방사선 조사식품 공동전문가위원회(JECFI, Joint Expert Committee on the Wholesomeness of Irradiated Foods)를 설치하였다.
- 1980년대에는 방사선 조사식품의 안전성이 인정되어 방사선 조사식품 공동전문가위원회는 “평균 10 kGy 이하로 조사된 모든 식품은 독성학적으로 안전하며 영양학적, 미생물학적으로도 문제가 되지 않는다”고 발표하였다. 이러한 결과를 토대로 국제식품규격위원회(Codex, Codex Alimentarius Commission)는 방사선 조사식품 및 처리시설에 대한 Codex 일반 규격 및 운영체제를 권장하고 있으며, 조사식품의 상업적 생산 및 국제 교역 등 그 활용도를 확대해 가고 있다.
- 그러나 그 당시의 안전성 검토 결과는 이전에 보고된 많은 연구 자료를 토대로 이루어졌으나 생체 내(in vivo) 시험결과가 많지 않고 시험방법 또한 극히 제한적이었다. 이후 과학기술이 발전함에 따라 유전독성·영양학적 안전성 검증시험 방법도 진일보하여 1980년대 이전에 실시되었던 유전독성·영양학적 안전성 검토 결과는 재고의 여지가 있다는 반론도 제기되고 있다.
- 또한 식품은 방사선 에너지를 흡수하여 free radical을 다량 생성하게 되고, 특히 산소 존재 하에서는 peroxide의 생성이 빠르게 진행된다. Peroxide는 식품의 불포화 지방산과 반응하고 자동산화과정에 의해 지질과산화를 일으키므로 관능적인 품질 뿐만 아니라 식품의 항산화 영양소 함량에도 영향을 줄 수 있다.
- 그러므로 수출입 농축식품에 대한 안전성을 확보하고 표시사항의 진위여부를 확인하기 위해서는 독자적인 방사선 조사 검지기술의 실용화와 이를 통한 철저한 검역관리가 요구되어진다.
- 그러나 방사선 조사 처리된 수입 농식품 원료가 완제품에 포함되어 있을 경우 이를 판별할 수 있는 연구가 많이 부족한 상태이며 방사선 조사하여 수입된 원료를 재가공하여 다시 수출하는 경우 수입금지 및 회수(recall)등의 문제가 발생할 여지가 높아 식품 원료뿐만 아니라 완제품에 대한 검지기술의 개발이 시급하다.

제 3 절 연구 개발의 범위

- 물리적 검지기술(PSL, TL)을 바탕으로 대표적인 축산 유가공식품인 영유아용 조제분유, 전지분유, 이유식과 축산가공식품인 소세지, 육포 등을 대상으로 방사선조사 된 원료가 입고되는 경우 제조 전 품질관리 단계에서 원재료 특성에 맞고 쉽게 판별 할 수 있는 최적의 전처리 방법과 검지방법을 확인하고자 하였다.
- 또한 주요 원재료와 완제품을 대상으로 선원별, 저장기간에 따른 판별 가능성 및 특성을 확인하였다. 아울러 주요 원재료가 가공공정을 거쳐 완제품 형태로 제조되는 경우 검출할 수 있는 한계치(threshold)를 확인함으로써 실제 산업현장에서 품질관리에 유용하게 활용 가능하도록 하였다.

제 2 장 국내외 기술개발 현황

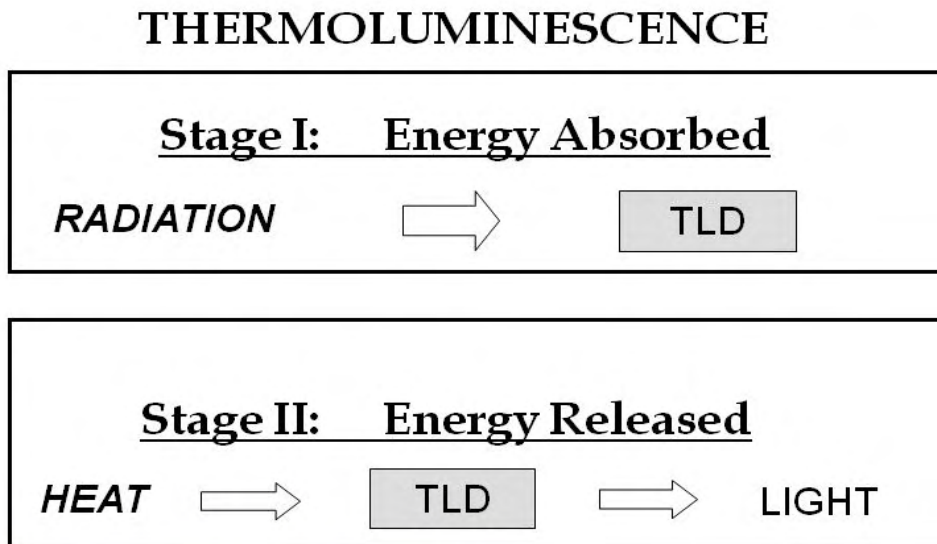
제 1절 국내외 관련 기술의 현황과 문제점

1. 국내외 관련기술의 현황

- 현재까지 국내외적으로 알려진 방사선 조사식품 검지기술은 물리적, 화학적, 생물학적 방법으로 분류할 수 있다.

1) 물리적 방법

- 물리적 검지방법에는 광여기발광법(PSL, PhotoStimulated Luminescence), 열형광분석법(TL, Thermo-Luminescence), 전자스핀공명분석법(ESR, Electron Spin Resonance) 등이 있다. TL 방법은 식품이나 식품재료의 수확, 저장, 유통 과정 중에 혼입된 흙이나 이물질 형태의 무기질(silicate, feldspar, quartz, carbonate 등)이 방사선에 의해 여기(exciting)되어 일정한 열을 받으면 다시 기저상태(ground state)로 돌아오면서 방출되는 빛의 양을 측정하는 방법으로 향신료, 건조 채소류 및 과일류 등의 원료농산물의 검지에 주로 활용되고 있다.



Source: McKeever S.W.S., Moscovitch M., and Townsend P.D., "Thermoluminescence dosimetry materials – properties and uses", Nuclear Technology Publishing, Kent, England. ISBN 1 870965 19 1, (1995).

Fig 1. The principle of TL (Thermo-Luminescence)

PHOTOSTIMULATED LUMINESCENCE

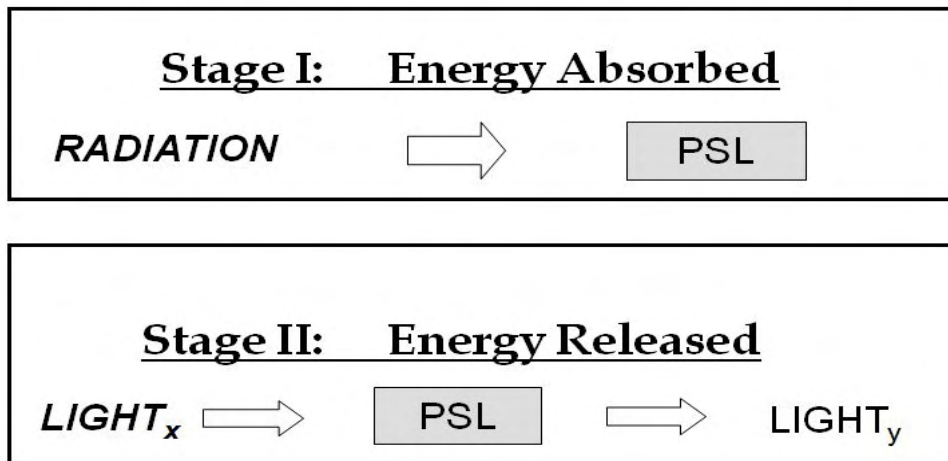


Fig 2. The principle of PSL (Photo-Stimulated-Luminescence)

□ ESR 방법은 방사선 조사 시 에너지 일부가 분자결합을 붕괴시켜 생성된 자유 라디칼(free radical)을 측정한다. 자유 라디칼은 물과 반응하여 짧은 시간 내에 크게 감소되지만 뼈나 껍질, 씨앗 등과 같은 단단한 결정구조에서는 사라지지 않고 포획되어 장기간 유지되므로 주로 육류, 어류 및 과일과 같은 뼈나 섬유소를 함유한 식품에서 방사선 조사에 의해 생성된 자유 라디칼 농도를 측정하여 검지하는 방법으로 활용되고 있다.

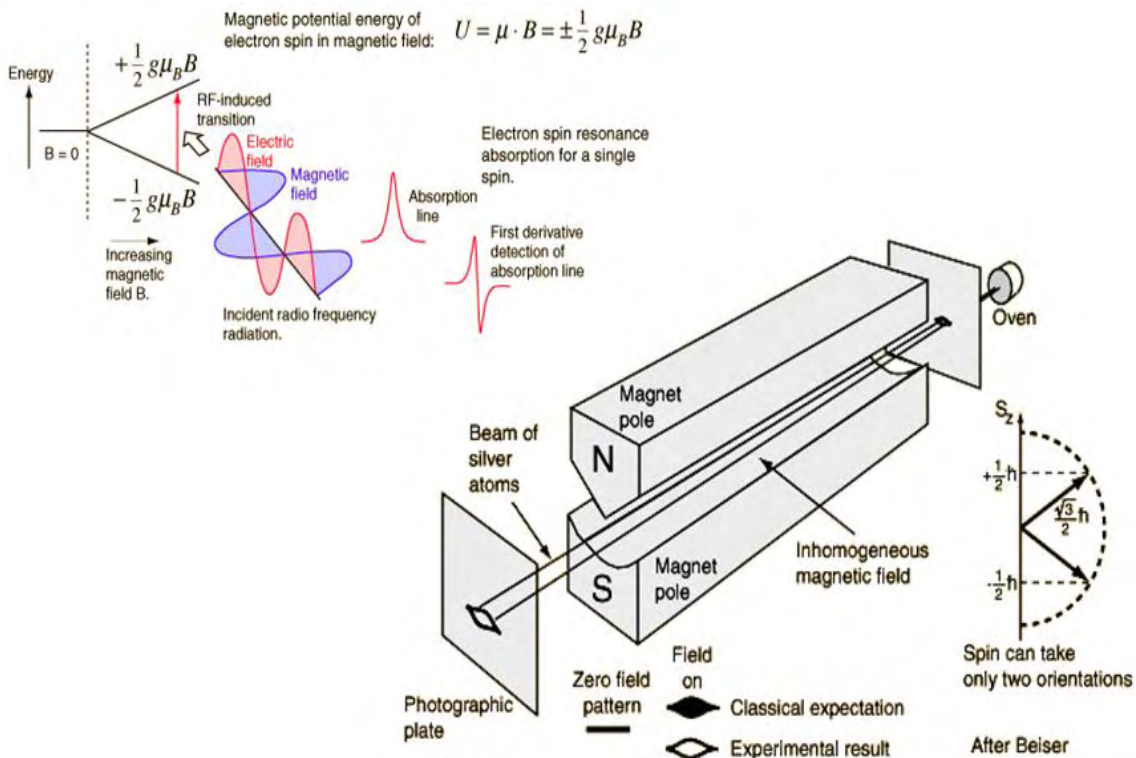


Fig 3. The principle of ESR (ESR, Electron Spin Resonance)

Table 1. Technique applications

Method	Application	Standard
Thermoluminescence (TL)	Wide range of foods from which silica minerals can be isolated, e.g. herbs and spices, shellfish, fruits and vegetables, cereals, bulbs and tubers	EN 1788
Photostimulated luminescence (PSL)	Wide range of foods with minerals, e.g. herbs and spices, shellfish, fruits and vegetables, cereals, bulbs and tubers	EN 13751
Electron spin resonance (ESR)	Wide range of foods rich in protein (alanine) containing bones (meat), crystalline sugar (dehydrated fruits) or cellulose (herbs, spices, nut shells, fruits, packaging material)	EN 1786

Source: Eurofins

Table 2. Technique comparisons

Method	Advantage	Disadvantage
Thermoluminescence (TL)	<ul style="list-style-type: none"> • Sensitive (detects doses < 1 kGy) • No signal fade for years • Not sensitive to light 	<ul style="list-style-type: none"> • Requires isolation of silicates • Some food such as apples may need more samples to isolate enough silicates
Photostimulated luminescence (PSL)	<ul style="list-style-type: none"> • Less sample preparation • Cost effective • Can be re-measured 	<ul style="list-style-type: none"> • Higher rate of false positive and negative results. Sometime a second method needed to confirm • Sensitive to light. May lead to false-negative result by light. • Sensitivity depends on sample • Signal fades with time • Signal decreases on re-measurements
Electron spin resonance (ESR)	<ul style="list-style-type: none"> • Fast (30 min) • Can be re-measured 	<ul style="list-style-type: none"> • Not sensitive as compared to TL • Signal fades with time and moisture • Sensitivity depends on sample

Source: Eurofins

2) 화학적 방법

- 화학적 방법으로는 지방함유 식품에서 생성되는 지방분해산물인 hydrocarbon류와 2-ACB(Alkyl-Cyclo-Butanone)류를 가스크로마토그래피(GC) 및 GC/MS로 분석하는 방법이다.
- Hydrocarbon류 분석법은 Nawar group에 의해 처음으로 시도되었다. 식품에 함유되어 있는 지방은 고에너지의 방사선에 의해 지방분자내 탄소사이의 결합이 끊어짐과 동시에 자동산화, 중합 및 재배열과 같은 반응을 수반하여 여러 종류의 방사선조사 산물(radiolytic product)들이 생성되는데, triglyceride는 방사선 조사에 의해 CO₂, CO, H₂, alkane류, alkene류, alkyne류, ester류, aldehyde류, acid류, 2-alkylcyclobutanone류 등이 생성되며, 휘발성 분해생성물은 대부분의 경우 기질인 지방산의 조성에 기인하는 것으로 알려져 있다.
- 지방을 함유한 식품을 방사선 조사시켰을 때 triglyceride의 a 위치의 결합이 끊어지면 acid류가, b 위치의 결합이 끊어지면 aldehyde류가, c 위치와 d 위치의 결합이 끊어지면 alkane류, alkene류 및 alkyne류가, e 위치의 결합이 끊어지면 ester류가 생성된다.
- 방사선 조사식품의 화학적 검지방법에 이용되는 방사선조사(radiolytic) 화합물인 hydrocarbon류의 생성경로는 다음과 같다. Palmitic acid, stearic acid, oleic acid, linoleic acid 등의 여러 가지 지방산 조성을 나타내는 지방함유 식품에 방사선 조사시켰을 때, triglyceride내 carbonyl group의 α탄소(c 위치)와 β탄소(d 위치) 위치에서 결합이 끊어져 원래의 지방산 보다 탄소수가 1개 적은 C_{n-1} hydrocarbon류, 탄소수가 2개 적으면서 첫 번째 탄소위치에 새로운 이중결합을 가지는 C_{n-2} hydrocarbon류가 생성된다.
- 이러한 지방산의 분해 패턴에 따라 palmitic acid로부터 pentadecane (C_{15:0})과 1-tetradecene(C_{14:1}), stearic acid로부터 heptadecane (C_{17:0})과 1-hexadecene(C_{16:1}), oleic acid로부터 8-heptadecene(C_{17:1})과 1,7-hexadecadiene (C_{16:2}), linoleic acid로부터 6,9-heptadecadiene(C_{17:2})과 1,7,10-hexadecatriene (C_{16:3})이 생성된다.

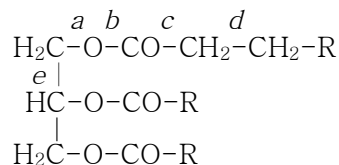


Fig 4. Decomposition of irradiated triglycerides

3) 생물학적 방법

- DNA comet assay는 방사선 조사선량에 따른 DNA 가닥의 손상 형태를 측정하는 방법임. 방사선조사에 의해 손상된 DNA 가닥 절편의 양이 많을수록 핵체로부터 +(anode) 방향으로 끌리는 DNA 절편의 길이가 길어지고, 저분자량의 절편들은 멀리 끌리게 됨에 따라 혜성(comet) 모양을 띠게 된다. 즉, comet의 길이, 머리 핵의 상대적인 DNA 강도 등을 분석함으로써 방사선 조사여부를 정량화 할 수 있는 방법으로 육류, 두류 및 종실류 등에 활용되고 있다.
- 기타 식품의 방사선조사 여부 검지를 위한 생물학적 방법에는 limulus amoebocytes lysate(LAL), direct epifluorescent filter technique/aerobic plate count(DEFT/APC) 등이 있다.

Table 3. Detection methods for irradiated food groups

Detection methods	Food group
Physical methods	
Thermoluminescence	Spices, herbs, seasonings, shrimps, fruits & vegetables, grains, potatoes, crustaceae, shellfish
Photostimulated luminescence	Spices, herbs, seasonings, crustaceae, shellfish
Electron spin resonance	Bone-containing foods(poultry, meat, fish, frog legs), cellulose containing foods (vegetables, nuts, strawberries), crystalline sugar containing food(dried mango, dried fig), shellfish, paprika, pepper powder, egg shell, crustaceae
Viscosity	Pepper, cinnamon, allspice
Electrical impedance	Potatoes
Near-infrared spectroscopy	Spices
Chemical methods	
Hydrocarbons	Chicken, beef, pork, camembert cheese, fish, avocado, mango, papaya, egg powder
2-Alkylcyclobutanones	Chicken, beef, pork, liquid whole egg, camembert cheese, mango
σ -Tyrosine	Chicken, shrimps, shellfish, fish, frog legs, egg white
Peroxides	Pork, chicken, liquor, egg powder
Gas	Frozen beef and frozen shrimp
Comet assay	Chicken, pork, fish, seeds, beans, some spices
Immunochemistry	Chicken, prawns
Biochemical methods	
Germination method	Citrus, apple, grains
DEFT/APC	Spices, beef, chicken, pepper, medical herbs
LAL	Chicken

Table 4. General Codex methods for the detection of irradiated foods

Provision	Commodity	Method	Principle	Type
Detection of irradiated food containing fat	Food containing fat	EN 1784:1996	Gas chromatographic analysis of hydrocarbons	Type II
Detection of irradiated food containing fat	Food containing fat	EN 1785:1996	Gas chromatographic/spectrophotometric analysis of 2/alkylcyclobutanones	Type III
Detection of irradiated food containing bones	Food containing bone	EN 1786:1996	ESR spectroscopy	Type II
Detection of irradiated food containing cellulose	Food containing	EN 1787:2000	ESR spectroscopy	Type II
Detection of irradiated food containing food containing silicate minerals	Food containing silicate minerals	EN 1788:2001	Thermoluminescence	Type II
Detection of irradiated food containing food	Food containing silicate minerals	EN 13751:2002	Photostimulated luminescence	Type III
Detection of irradiated food containing crystalline sugar	Food containing crystalline sugar	EN 13708:2001	ESR spectroscopy	Type II
Detection of irradiated food	Herb, Species and Raw minced meat	EN 13783:2001 NMKL 137(2002)	Direct Epifluorescent Filter Technique/ Acrobic 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

2. 현행 방법의 문제점과 나아가야 할 방향

- 방사선조사식품의 검지방법들은 재현성, 간편성, 여러 종류 식품의 활용성 등 특성을 고려하여 연구되고 있으며, 수많은 연구들을 통해 특정 국가뿐만 아니라 국제적으로 표준화된 시험법 개발이 진행 중에 있다.
- 그러나, 국내외적으로 방사선조사식품 검사관리 체계는 여전히 미흡한 실정이며 식품군별로 적용할 수 있는 체계화된 분석 데이터가 부족하며 또한 완제품에 포함된 원료성분에 대한 방사선조사 여부 검지방법에 관한 연구는 거의 전무한 실정이다. 또한 현재까지 국내외적으로 보급된 판별기술은 식품의 원재료로 사용되는 농산물을 대상으로 한 연구결과가 주종을 이루고 있고 실제로 개발된 검지방법의 대부분이 원료농산물 검증에 한정되어 이용되고 있다. 반면 축산물 원재료 및 완제품에 대한 판별가능성 연구와 현장에서의 기술적용 사례는 생물학적 방법인 comet assay, 물리학적 방법인 ESR, 화학적 방법인 GC 또는 GC-MS를 이용한 방사선조사 판별 연구결과가 일부 보고되고 있으나 적용 가능한 품목이 육류 자체에 극히 한정되어 문제점으로 지적되고 있다. 또한 산업현장에서 쉽게 적용할 수 있는 PSL과 TL과 같은 물리적 검지방법을 이용한 가공식품의 판별기술 개발 연구결과와 이를 통한 현장적용 사례는 찾아보기가 드문 것이 현실이다.
- 그러므로 현재까지 이루어진 방사선 조사식품 검지기술을 응용하여 가공식품에 방사선 처리된 원료가 사용된 경우, 이를 판별할 수 있는 분석법 연구개발과 선원별(감마선, 전자선), 저장기간에 따른 방사선 조사 여부 확인하고자 하며 가공용 원료들의 방사선 조사 여부 확인 및 흡수선량 예측 기술 개발로 실제 식품산업 현장에서 농축식품 종류별 특성을 최적화하고 현장 적용이 용이한 판별기술의 지속적 검토와 개발이 필요하다.

제 2 절 앞으로의 전망

- 수출국의 제반 여건을 감안해 볼 때 우리나라로 수입되는 식품 및 원료농산물의 상당량이 방사선 조사되었을 것으로 의심되고 있으나 수출국에서 조사처리 현황을 밝히기를 꺼려하고 있으며, 이를 확인할 수 있는 검지방법과 장비, 전문 인력 등이 미비하여 국제규정 및 국내 현행법에 맞게 처리된 제품인지 확인할 방법이 없는 실정이다.

- 그러므로 방사선조사식품의 국제교역에서 국내 농산물 시장의 보호와 관련 산업의 경쟁력 확보뿐만 아니라 국내 소비자의 알권리 및 선택할 권리 확보차원에서도 검역단계나 국내 산업현장에서 쉽게 활용할 수 있는 신뢰성 높고 과학적인 방사선조사식품 검지기술의 개발과 보급이 시급하다.
- 또한 현재까지 국내외적으로 보급된 판별기술은 식품의 원재료로 사용되는 농산물을 대상으로 한 연구결과가 주종을 이루고 있고 실제로 개발된 검지방법의 대부분이 원료농산물에 한정되어 이용되고 있다.
- 원료단계의 방사선조사 여부 검지는 정부의 검역단계, 산업현장의 품질관리에 유용하게 활용이 가능하지만 실제 시장에서 유통되는 제품을 대상으로 방사선조사 표시의 진위여부를 확인하기 위해서는 가공식품 완제품에 대한 효과적인 검지방법의 확보가 필요하다.
- 국제무역의 활성화와 외식문화의 확산으로 식품산업이 양적·질적 팽창함에 따라 식품가공·보존기술도 비약적으로 발전하고 보다 다양·복잡해지고 있다. 그러나 방사선 조사 처리된 수입 농식품 원료가 최종 완제품에 포함되어 있을 경우 이를 판별할 수 있는 연구가 많이 부족한 상태이며 방사선 조사하여 수입된 원료를 재가공하여 다시 수출하는 경우 수입금지 및 회수(recall)등의 문제가 발생할 여지도 높다. 그러므로 향후에는 농축산물 품목·제품군별로 방사선조사 처리된 원료가 다양한 가공·살균·보존처리 공정을 거친 후 완제품화 되었을 때 이를 효과적으로 검지할 수 있는 판별법 개발에 연구가 집중되어야 할 것으로 전망된다.

제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

제4협동과제 열발광법 및 광여기발광법을 이용한 방사선조사 축산식품의 판별기술 개발

제 1 절 서 론

- 방사선 조사식품이란 감마선, 전자선, X선, α선, 중성자선등을 식품에 쬐어 발아를 억제시키거나 속도를 지연시켜 식품의 보존성을 향상시키고, 식품의 병원균, 기생충 및 해충을 제거하여 위생적인 식품을 제조하는 방법 중 하나로 쓰이고 있다.
- 국내에도 1987년부터 방사선 조사식품 표시제도가 시행되고 있으나 방사선 조사처리를 표시하지 않은 수입 가공원료들을 사용하여 국내에서 제조한 제품을 해외로 다시 수출하는 경우, 수입국의 검역·검사 과정에서 클레임의 대상이 될 수 있다. 그 예로 영국 식품 기준청(Food Standard Agency)은 2005년 우리나라 (주)농심의 신라면·새우깡·짜파게티 등과 같은 라면과 스낵 20종에 대해 무더기 수입 및 판매 금지 처분을 내린 사실이 있다.
- 특히, 방사선 조사식품은 특히 외관·맛·냄새·감촉에 의한 식별은 불가능하고 소비자가 구매제품의 조사여부를 알 수 있는 유일한 방법은 조사마크를 확인하는 방법밖에 없기 때문에 이를 확인할 수 있는 검지 방법과 장비, 전문 인력 등의 확보가 필수적으로 요구되어진다. 그러나 수출국의 제반 여건을 감안해 볼 때 우리나라로 수입되는 식품 및 원료농산물의 상당량이 방사선 조사되었을 것으로 의심되고 있으나 수출국에서 조사처리 현황을 밝히기를 꺼려하고, 이를 확인할 수 있는 검지방범과 장비, 전문 인력 등이 미비하여 국제 규정 및 국내 현행법에 맞게 처리된 제품인지 확인할 방법이 없는 실정이다.
- 식품의 방사선 조사여부 확인은 피사체 식품에서 발생하는 물리적, 화학적 및 생물학적 변화에 근거해 만들어진 Codex 표준방법과 EU의 CEN 방법이 보고되어 최근 우리나라에도 이를 근거로 연구해 왔지만 국내외적으로 방사선조사식품 검사관리 체계는 여전히 미흡하고 식품군별로 적용할 수 있는 체계화된 분석 데이터가 부족하며 완제품에 포함된 원료성분에 대한 방사선조사 여부 검지방범이나 원료성분이 방사선 조사 되었을 경우 완제품에서의 판별 가능성 여부에 관한 연구는 거의 전무하다.
- 따라서 본 연구에서는 현재까지 이루어진 방사선 조사식품 검지기술을 응용하여 대표적

인 축산물 가공품이라 할 수 있는 영유아식품(분유, 전지분유, 이유식 등)과 소세지, 육포 제품을 중심으로 방사선 처리된 원료가 입고되는 경우, 제조 전 원료 품질관리 단계에서 이를 원활하게 판별할 수 있는 분석법 연구개발과 주요 원재료를 대상으로 선원별(감마선, 전자선), 저장기간에 따른 판별 가능성과 저장특성을 확인하고자 하였다.

- 또한 해당 제품군(이유식, 소세지)별로 방사선 조사된 주요 원재료를 농도별로 배합한 후 시제품을 제작하여 실제 산업현장에서 방사선 조사된 일부 원재료가 품질관리 단계에서 확인되지 않은 상태로 혼입되어 제조공정을 거쳐 완제품으로 만들어 졌을 때 최종 제품을 통해 방사선 조사 여부를 확인 가능한지 여부를 검토하였고, 해당 주요 원재료가 가공공정을 거쳐 최종 완제품에 포함되어 있는 경우 판별 가능한 검출한계(detection limit)를 확인함으로써 실제 식품산업 현장에서 적용이 용이한 판별기술을 개발하고자 하였다.

제 2 절 재 료 및 방 법

1. 재 료 및 방 사 선 조 사

가. 재 료

(1) 1차년도 대상 시료

(가) 1차년도 공통 시료 : 영유아 축산가공식품(한국소비자원, 수의과학검역원, 조선대학교)

□ 대상시료 : 축산물 완제품 및 원료

(조제분유, 전지분유, 이유식, 덱스트린, 유단백, 야채분)

□ 선원(線源) : 감마선, 전자선

□ 선량(線量) : 각각의 시료에 대해 0, 1, 3, 5, 7kGy로 5 point 조사

□ 저장기간 : 0, 3, 6, 9, 12개월 저장 후 결과확인

Table 5. Common Samples

원재료명(성분명)	선량	실험량
조제분유	감마선 1, 3, 5, 7KGy	20/50/100g
	전자선 1, 3, 5, 7KGy	
전지분유	감마선 1, 3, 5, 7KGy	20/50/100g
	전자선 1, 3, 5, 7KGy	
이유식	감마선 1, 3, 5, 7KGy	20/50/100g
	전자선 1, 3, 5, 7KGy	
덱스트린	감마선 1, 3, 5, 7KGy	20/50/100g
	전자선 1, 3, 5, 7KGy	
유단백	감마선 1, 3, 5, 7KGy	20/50/100g
	전자선 1, 3, 5, 7KGy	
야채분	감마선 1, 3, 5, 7KGy	20g
	전자선 1, 3, 5, 7KGy	

(나) 1차년도 추가검사 시료

□ 대상시료 : 조제분유 및 원료 13종, 이유식 및 원료 15종

□ 선원(線源) : 감마선

□ 선량(線量) : 각각의 시료에 대해 1 kGy로 조사

(다) 검출한계(Detection limit) 확인시료

□ 대상시료 : 이유식 및 원료 15종

□ 선원(線源) : 감마선, 전자선

□ 선량(線量) : 원료 군에 대해 0, 1, 3, 5, 7kGy로 5 point 조사

Table 6. Additional Samples : 13 Ingredients of Infant Formula

원재료명(성분명)	완제품에 포함된 함량	실험량
텍스트린	10~20%	50g
농축유청단백질 (알파락트알부민)	1~10%	50g
탄산칼슘	1%이하	-
DHA-22R	1%이하	-
제2인산칼륨	1%이하	-
염화칼륨	1%이하	각 20g
요오드칼륨	1%이하	-
염화콜린	1%이하	-
염화마그네슘	1%이하	각 20g
황산제1철	1%이하	-
황산아연	1%이하	각 20g
황산동	1%이하	-
락토페린	1%이하	-

Table 7. Additional Samples : 15 Ingredients of powdered Baby Food

원재료명 (성분명)	완제품에 포함된 함량	실험량
(유기농) 쌀가루	20%이상	10g
(유기농) 농축유단백	1~10%	50g
(유기농) 당근분말	1~10%	10g
(유기농) 보리분말	1~10%	10g
(유기농) 호박분말	1~10%	10g
(유기농) 사과분말	1~10%	10g
(유기농) 배분말	1%이하	10g
혼합비타민	1%이하	-
L-아스코르빈산 나트륨	1%이하	각 20g
비타민K1	1%이하	-
Beta-carotene	1%이하	20g
(유기농)시금치분말	1%이하	10g
한우쇠고기분말	1%이하	10g
인산철	1%이하	-
산화아연	1%이하	각 20g

(2) 2차년도 대상 시료: 소세지, 육포 축산가공식품

(가) 2차년도 공통시료 : 소세지 완제품 및 주요원재료 2종, 육포 및 원재료 1종

□ 저장기간 : 0, 3, 6, 9, 12개월 저장 후 결과확인

Table 8. Common Samples

완제품/원재료	선원/선량	시험량
소 완제품	감마선, 전자선 1, 3, 5, 7KGy	20g
세 불고기양념 분말	감마선, 전자선 1, 3, 5, 7KGy	20g
지 비프 분말	감마선, 전자선 1, 3, 5, 7KGy	20g
육 완제품	감마선, 전자선 1, 3, 5, 7KGy	20g
포 비프분말	감마선, 전자선 1, 3, 5, 7KGy	20g

(나) 2차년도 추가검사 시료

□ 대상시료 : 소세지 원료 15종, 육포 원료 12종

Table 9. Additional Samples : 15 Ingredients of Sausage and 12 Ingredients of Beef Jerky

완제품/원재료	선원/선량	시험량
대두단백, 마늘시즈닝	감마선, 전자선 1, 3, 5, 7KGy	20g
소 L-글루타민산나트륨, 전분가공품, 세 바이오파우더, 코치닐추출색소, 정제염, 지 혼합제제(인산염), 콜라겐, 소르빈산칼륨, 감마선 7KGy		20g
아질산나트륨, 에리소르빈산나트륨, 산도조절제		
육 마늘분말, 흑후추분말, 고춧가루, 포 생강분말, 양파분말	감마선, 전자선 1, 3, 5, 7KGy	20g
산도조절제, 글리신, 비타민씨, 정백당, 정제염, 피클링솔트, 디솔비톨	감마선 7KGy	20g

(다) 검출한계(Detection limit) 확인시료

□ 협력업체(A사) 소세지 제품에서 배합비 약 3.5%(식품유형: 복합조미식품)에 해당하는 1개 원료를 선정하여 국내 허용기준인 10KGy의 감마선을 조사한 후, 해당 원재료의 함량 (0.5%, 1%, 2%, 3.5%, 5%)을 달리하여 협력업체(A사)에서 시제품을 제작하였다.

나. 재료 준비 및 방사선조사

- 본 시험에 사용된 1차년도 공통시료는 축산물가공품 중 대표적인 제품군인 조제분유, 전지 분유 완제품과 최근 언론을 통해 문제가 된 바 있는 이유식 완제품과 조사가능성이 높은 이유식 원재료를 중심으로 하였다. 2차년도 공통시료는 축산물가공품 중 가장 매출비중이 높은 소세지 제품과 최근 술 안주로 각광 받고 있는 육포 제품을 선정하였다.
- 시험방법에 따른 검지 및 품질특성 평가에 사용 될 공통시료는 동일날짜에 방사선과학연구소(정읍)에서 Co-60 감마선원(100 kCi point source, AECL, IR-79, MDS Nordion International Co. Ltd., Ottawa, Canada), 전자선(Energy 2.5 MeV, Beam power 40, EB tech., Korea) 으로 5 point로 조사하여 세부과제 담당기관에 배분하였다.
- 한편 교역 수출입 농·식품은 조사 후 상당기간 저장·유통되므로 대상 원재료의 TL, PSL 검지법에 의한 dose-responsibility stability test는 상온조건에서 low density polyethylene (LDPE) film에 포장하여 압실에 0, 3, 6, 9, 12개월 저장하면서 검지가능기간 설정시험을 실시하였다.
- 본 세부과제 연구에서는 공통시료와 별개로, 방사선조사 가능성이 높은 조제분유 주요 원재료 13종 및 이유식 주요 원재료 15종을 업체로부터 추가적으로 협조 받아 최소선량인 감마선 1kGy로 조사한 후 TL, PSL을 이용한 검지가능성을 검토하였다. 소세지와 육포 원재료 각각 15종, 12종도 추가적으로 확보하여 배합비가 상대적으로 높은 원재료는 감마선, 전자선 0, 1, 3, 5, 7kGy로 5 point 조사하고 배합비가 낮고 물리적 검지방범을 통해 확인이 불가능할 것으로 예측되는 원재료에 대해서는 감마선 7kGy를 조사하여 검지가능성을 확인하였다.
- 1차 검증을 통해 TL 및 PSL을 이용해 검지가 가능한 것으로 확인된 조제분유 및 이유식 원재료는 실제 조제분유 및 이유식 완제품 제조 시의 배합 비에 따라 품목을 grouping한 후 감마선과 전자선 0, 1, 3, 5, 7kGy로 조사하였다. 선원 및 선량별로 조사된 원재료를 실제 배합 비에 따라 비 조사 원료와 섞어 1차 검출한계 설정 시료를 제조하였고, 필요한 경우 실제 배합비보다 낮추어가면서 원료군 별 최종적인 검출한계를 설정하였다.
- 1차 검증을 통해 TL 및 PSL을 이용해 검지 가능한 것으로 확인된 소세지 원재료 중 협력업체의 해당제품 품목제조신청서를 통해 배합비가 높은 1개 원재료(제품유형: 복합조미식품, 배합비: 3.5%)를 선정하여 국내 허용기준인 감마선 10kGy로 조사한 후, 협력육가공 업체에서 방사선 조사된 해당 원재료 함량(0%, 0.5%, 1%, 2%, 3.5%, 5%)만을 달리하여 시제품을 제작하고 가공공정에 따른 검출한계를 시험재료로 이용하였다.

2. 감마선·전자선 처리된 축산가공식품 원료 및 완제품의 물리적 확인마커 분석시험

가. 광자극발광(Photo-stimulated luminescence, PSL) 분석

(1) PSL 시료의 전처리 및 측정

- PSL 분석은 CEN 방법에 준하여 실시하였다. 본 실험에 사용된 PSL system (SURRC: Scottish Universities Research and Reactor Center, UK)은 제어장치와 sample chamber 및 detector head assembly로 구성되어 있다. 제어장치는 근 적외선 발광다이오드에 의해 발생하는 근 적외선 발생장치가 있고 조사시료로부터 발광된 빛에너지는 bialkali cathode 광 증폭관에서 증폭되어진 후에 컴퓨터의 연산장치를 통해 측정된 빛에너지 양이 photon 단위로 숫자화되어 나타난다.
- 측정은 0.1~3g의 시료를 취하여 50 mm 직경의 1회용 petri dish (Bibby sterilin type 122)에 담고 sample chamber에 넣은 다음 측정되는 초당 방출되는 빛의 양을 60초 동안 더한 측정값으로 나타내었으며 Table과 같은 조건으로 측정하였다.

Table 10. Analyzing conditions for photo-stimulated luminescence

Specification	Condition
Cycle time	1 sec
Cycle times	60 times
Dark count	24 ± 2.4
Light count	22 ± 1.3

(2) PSL결과의 판정

- 측정결과의 판정에서 lower threshold value는 $T_1=700$ counts/min, upper threshold value $T_2=5000$ counts/min 로 T_1 이하의 값은 비 조사 시료 (negative control)로 T_2 이상의 값은 방사선 조사된 시료 (positive control)로 판별하였다.

나. 열발광(thermoluminescence, TL) 분석

(1) TL용 시료의 전처리(mineral 분리)

- TL 측정을 위해 필요한 mineral을 얻기 위해 예비 실험을 실시하여 시험대상 축산가공식품별로 10g ~200g 범위에서 최적 시험량을 확인하였다. 10~200g의 시료를 water rinsing 하는 방법으로 mineral을 채취할 수 있었다. 즉, 해당 원재료 또는 완제품(소세지 제품은 분쇄과정이 필요)에 일정량의 증류수를 가하고 ultrasonic agitator에서 5분간 처리 한 후 다시 시료를 water rinsing하며 125 μ m sieve를 통과 시켜 일정시간 정치시킨 후 침전물을 취하였다. 침전물은 Test tube에 옮겨 담은 후 sodium polytungstate solution (2.0 g/mL)

5 mL을 가하여 유기물을 제거하고 증류수로 세척하였다. 일반적으로 혼입된 mineral에는 carbonate를 함유하고 있으며 이는 재조사후 측정 시 1차 측정에서의 glow curve peak에 대해 영향을 초래하므로 4 N HCl 10 mL를 가해 10분간 암소에서 정치하여 carbonate를 제거하였고 증류수로 수차례 세척한 후 acetone으로 몇 차례 세척한 후 건조 시켰다.

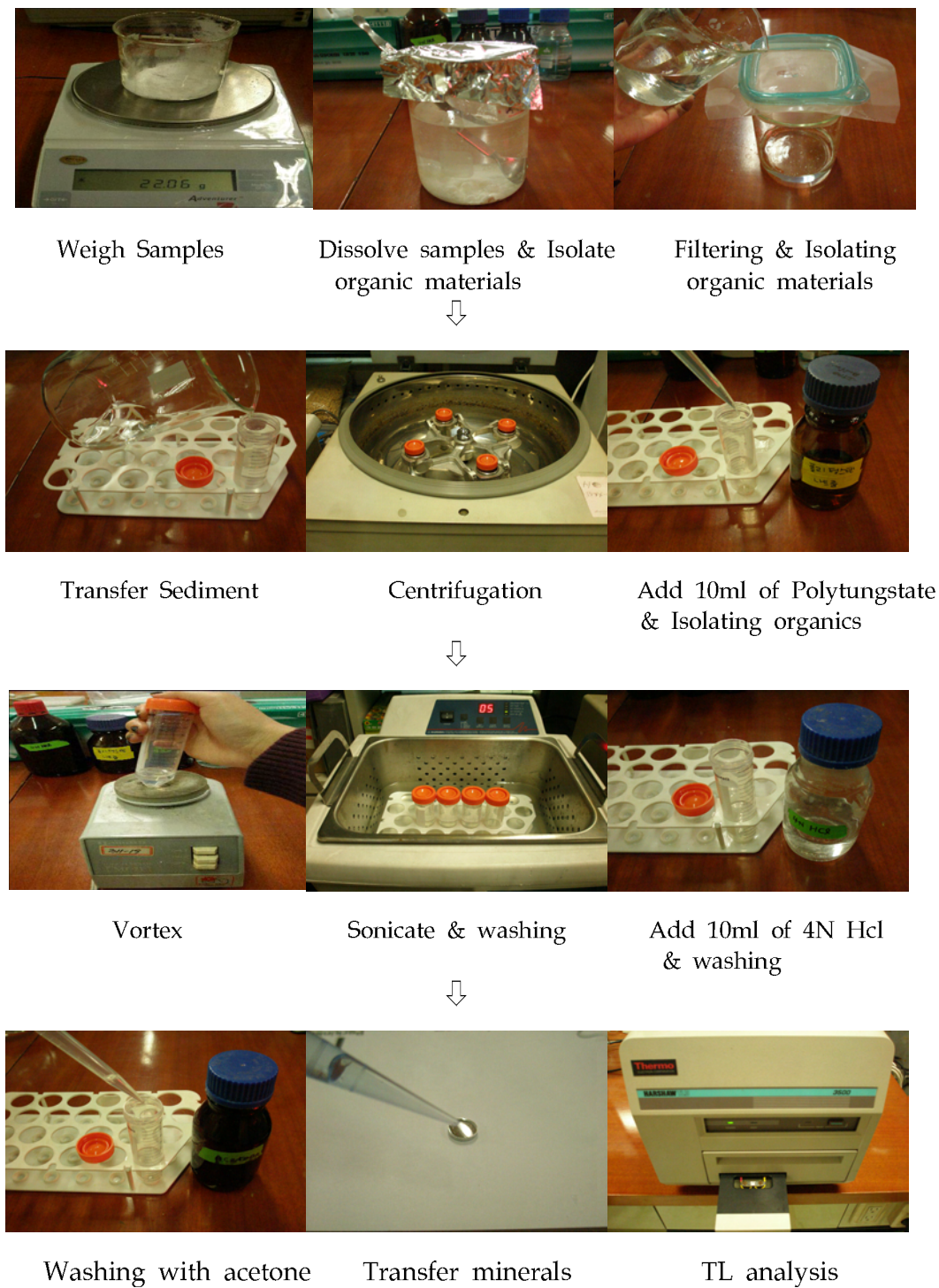


Fig 5. Procedure of TL analysis.

건조된 mineral 0.2 mg을 aluminium disc(6 mm)에 옮겨 담고 50°C incubator에서 하룻밤

예열 한 후 측정하였다.

- 단일 원재료에 비해 다양한 원재료가 배합되어 있는 축산 유가공 완제품 시료는 유기물을 완전히 제거하지 못하는 경우 열 발광 량 분산도 클 수 있기 때문에 시험대상 제품군별로 전처리 방법을 변형·최적화하여 순수한 미네랄만을 추출하였다.

(2) TL 측정

- 준비된 mineral의 TL spectra 측정은 TL 측정 시 외부 noise에 의한 영향을 받으므로 암실 조건에서 측정 전 TLD system(TLD-4500, Harshaw, Wermelskirchen, Germany)을 켜 놓고 고순도 N₂ gas(99.999%)를 10분정도 흘려보낸 후 Table의 조건으로 측정하였다.

Table 11. Measurement conditions for thermoluminescence

Specification	Condition
Preheat temperature	50°C (5 sec)
Temperature rate	5°C/sec
Maximum temperature	400°C
Acquire time	70 sec
Annealing temperature	400°C (5 sec)

(3) TL intensity normalization

- 열발광 분석법은 광물질이 가공·저장 중 혼입될 수 있는 시료는 모두 확인 대상으로 할 수 있다는 장점 이외에도 대조구 없이 조사여부를 확인할 수 있고 흡수선량의 예측도 가능하다. TL 측정 시 최고온도(400°C)에 달하면 5초간 400°C로 annealing을 해주며, 이로써 시료에 있던 미네랄 내에 있던 모든 TL 특성이 사라지게 된다. 이를 이용하여 이 시료에 대해 알고 있는 임의의 선량으로 미네랄에 방사선을 조사하면 흡수선량만큼의 TL 특성을 얻게 되고 이를 다시 TL로 측정하여 나타난 glow curve의 150~250°C 구간 면적 값을 구한다. 각 시료에서 나타나는 glow curve intensity의 normalization을 위해서 1차 glow curve(TL₁)를 측정한 후 다시 감마선 조사시설(KAERI)을 이용하여 실온에서 시간당 일정한 선량률 (Gy/sec)로 1.0 kGy의 총 흡수선량을 얻도록 실시하여 2차 glow curve(TL₂)를 측정하였다. 처음 측정 시 얻은 면적 값을 TL₁, 재조사 후 측정해서 구한 면적 값이 TL₂이며 이 값을 통해 TL ratio(TL₁ glow curve/TL₂ glow curve의 면적)를 구한 후 이 ratio를 threshold value로 이용하면 조사 여부 확인이 가능하며, 이론상 흡수선량 예측도 가능하게 해준다. 이러한 1차 TL 측정에서 TL ratio 산출까지의 일련의 과정을 normalization이라 한다.
- 본 연구에서는 전지분유·조제분유·이유식·소세지·육포 완제품 및 해당 원재료에서 추

출한 미네랄을 이용해 TL₁ 면적 값을 구하고, 1 kGy를 재조사하여 TL₂ 면적 값을 산출한 후, TL ratio 값이 0.1 이하이면 비조사구로, 0.1 이상이면 조사구로 판단하였으며 그 결과는 Origin에 의해 분석하였다.

제 3 절 결과 및 고찰

1. 영유아 축산식품 공통시료에 대한 연구결과

- 본 연구과제 참여기관은 경북대학교, 한국원자력연구원, 한국소비자원, 수의과학검역원, 조선대학교 5개 기관이며, 농산물과 관련한 2개 세부과제는 경북대학교, 한국원자력연구원에서 수행하였고, 축산물 완제품과 원료에 대한 방사선조사 검지기술 개발과 관련한 3개 세부과제는 한국소비자원, 수의과학검역원, 조선대학교에서 진행하였다.
- 1차년도 축산물분야 공통시료는 조제분유·전지분유·이유식 등 영유아 축산식품 3개 품목과 유단백·덱스트린·야채분 등 해당 제품의 주요 원재료 3개 품목이다. 제5 세부과제의 연구목표는 이들 완제품과 원재료에 대해 물리적 방법(TL, PSL)을 이용한 방사선조사 검지가능성을 확인하고 현장에서 품질관리에 쉽게 활용 가능한 시험방법을 확립하는데 있다.

가. 조제분유(완제품)에 대한 시험결과

- 축산물 유가공품 완제품인 조제분유의 방사선(감마선, 전자선)조사 여부 판별에 물리적 검지법인 TL과 PSL의 적용과 활용은 어려운 것으로 나타났다. 전처리 시료량을 20g에서 600g까지 순차적으로 늘려감에 따라 전자선을 고 선량(7kGy)으로 조사한 일부 시료에서 검지가능성을 확인할 수 있었으나 현장에서 품질관리를 위해 쉽게 활용할 수 있고 재현성이 높은 시험검사법으로서는 적절하지 않은 것으로 확인되었다.

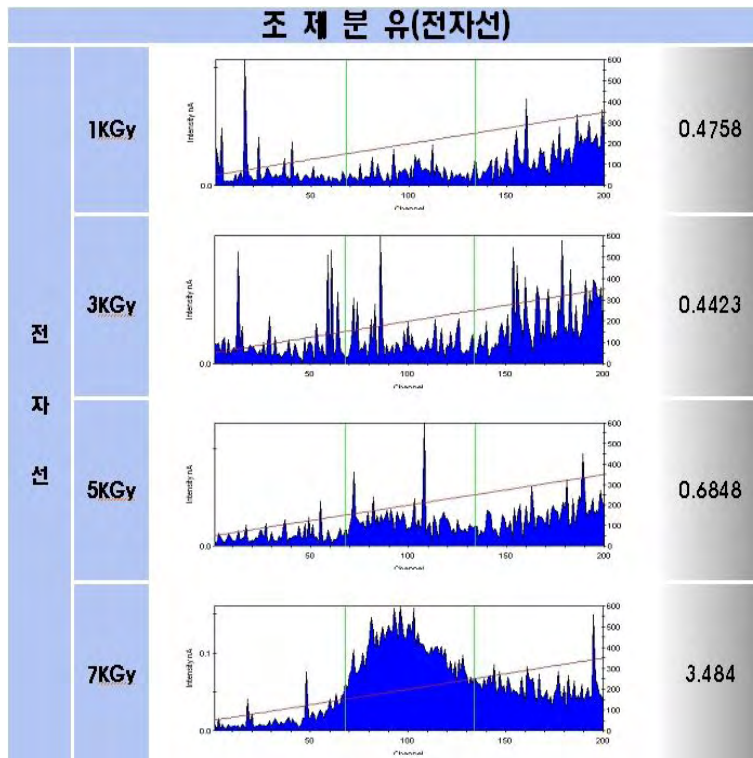
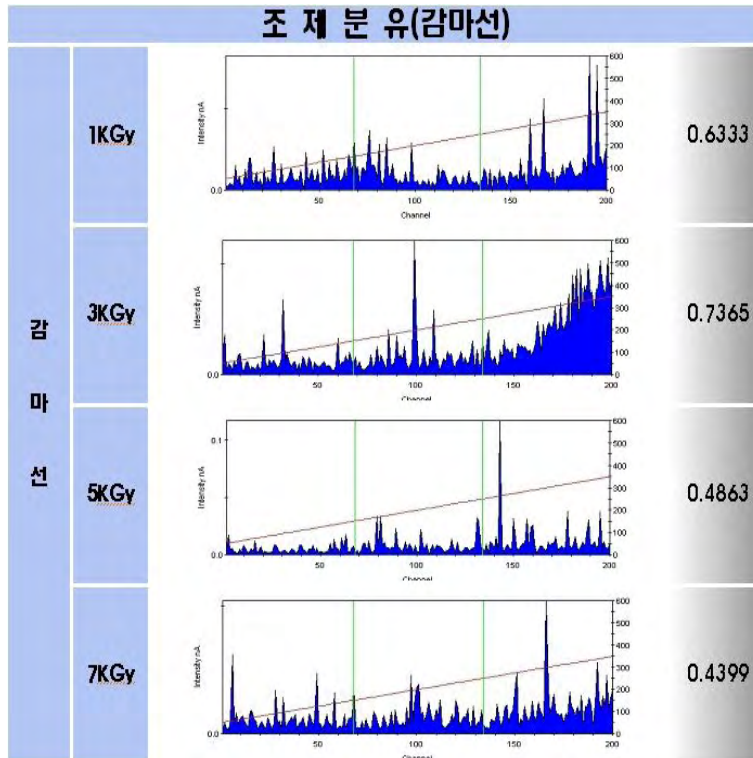


Fig 6. Results of TL analysis.

kGy sample			Irradiation does				
			control	1	3	5	7
조 제 편 유	감 마 선	0개월	N	N 392	N 383	N 590	N 636
		3개월	N	N 512	N 522	I 753	N 545
		6개월	N	N 420	N 443	N 480	N 453
	전 자 선	0개월	N	N 512	N 522	I 753	N 572
		3개월	N	N 545	N 405	I 3548	N 555
		6개월	N	N 420	N 443	N 560	N 341

Fig 7. Results of PSL analysis.

나. 전지분유(완제품)에 대한 시험결과

□ 축산물 유가공품 공통시료 중 완제품인 전지분유에 대한 시험결과 물리적 검지방법 중 PSL을 이용한 방사선(감마선, 전자선)조사 여부 판별은 어려웠으나 TL을 이용한 검지는 가능한 것으로 나타났다. 전처리 시료 량 50g 이상에서는 선원별로 선량에 따라 측정값이 유의적인 증가 양상을 보였고 전처리 시료 량을 증가시켜 나감에 따라 보다 명확한 결과를 얻을 수 있었다. 또한 저장기간(0~6개월)에 따른 TL intensity의 변화는 크지 않는 것으로 확인돼 제조현장에서의 품질관리뿐만 아니라 검역단계에서의 활용도 가능한 것으로 확인되었다.

sample		kGy	Irradiation does				
			control	1	3	5	7
전지 분유	감 마 선	0개월	N	N 346	N 637	N 669	I 884
		3개월	N	N 626	N 654	N 536	N 531
		6개월	N	N 509	N 161	N 481	N 374
	전 자 선	0개월	N	N 669	I 1448	I 808	I 1004
		3개월	N	N 632	I 662	I 1130	N 461
		6개월	N	N 592	N 601	N 636	N 476

Fig 8. Results of PSL analysis.

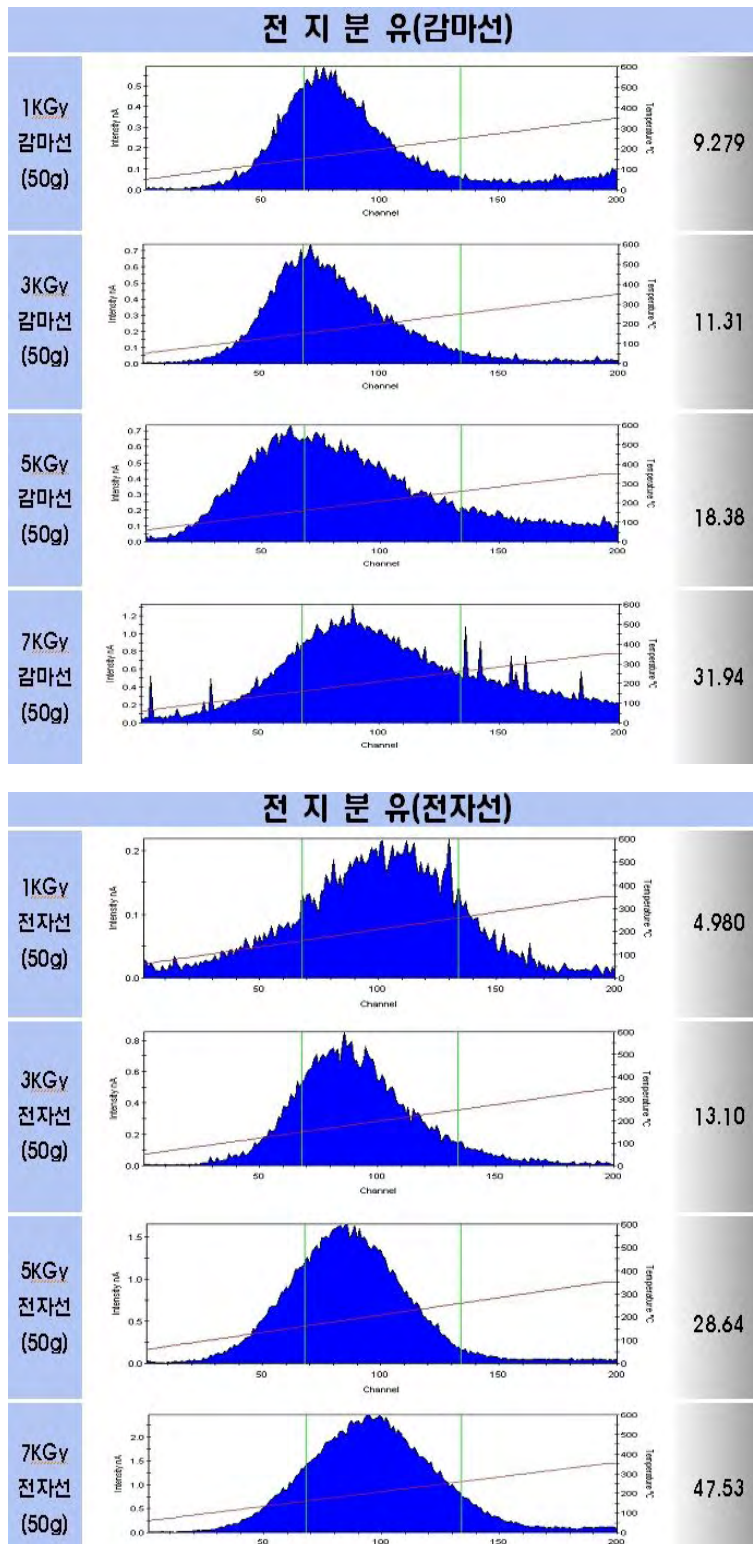


Fig 9. Results of TL analysis.

다. 이유식(완제품)에 대한 시험결과

- 축산물 유가공품 공통시료 중 이유식 완제품에 대해서는 물리적 검지방법인 PSL과 TL을 이용한 방사선(감마선, 전자선)조사 판별이 가능한 것으로 나타났다. PSL을 이용한 검지결과 선원(감마선, 전자선)별로 선량에 따라 결과 값이 유의적인 증가 양상을 보였다. TL 분석을 통해서도 제조 현장이나 시험기관에 표준화된 동일한 분석절차가 제시된다면 선량에 대한 정량분석(quantitative analysis)과 예측도 일부 가능할 것으로 나타났다.
- 이유식 완제품에 대한 TL 분석에서는 전처리 시료 량 20g이상부터 방사선조사 여부에 대한 정성적(qualtative) 분석이 가능하였으며, 50g 이상에서는 선원별로 선량에 따라 직선적인 증가 양상을 보였고 전처리 시료 량을 보다 증가시켜 나감에 따라 더욱 명확한 결과를 얻을 수 있었다. 또한 저장기간(0개월~6개월)에 따른 PSL과 TL의 intensity의 변화는 미미한 것으로 확인됨에 따라 제조현장에서의 품질관리뿐만 아니라 검역단계에서도 유용한 검지방법으로 활용이 가능할 것으로 판단된다.

kGy sample			Irradiation does				
			control	1	3	5	7
이 유 식	감 마 선	0개월	N	P 12918	P 29476	P 24974	P 28158
		3개월	N	P 10114	P 21667	P 11372	P 33327
		6개월	N	P 9779	P 27223	P 17014	P 31068
	전 자 선	0개월	N	P 14956	P 15136	P 24094	P 32163
		3개월	N	P 35034	P 13888	P 31372	P 28853
		6개월	N	P 13164	P 20916	P 20112	P 29913

Fig 10. Results of PSL analysis.

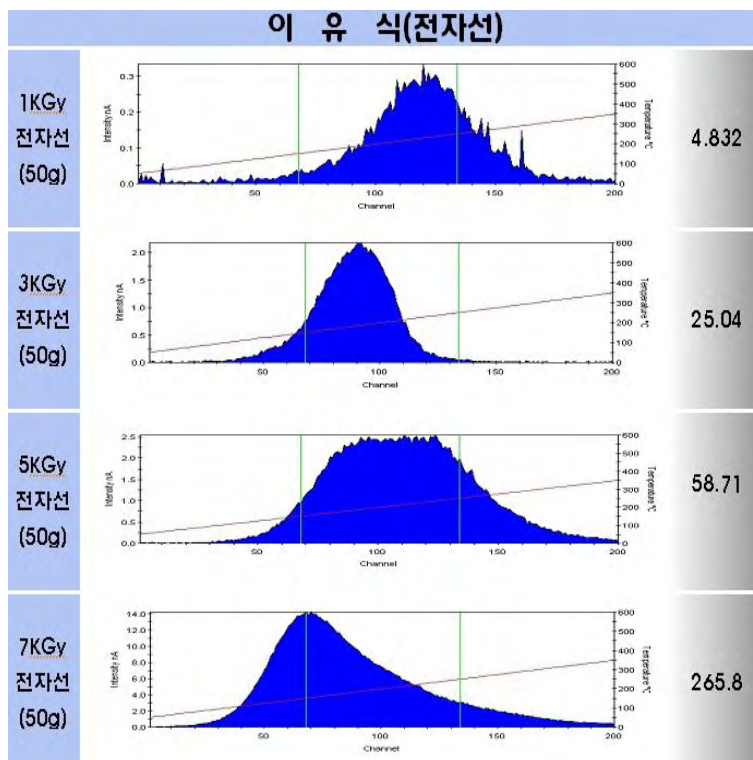
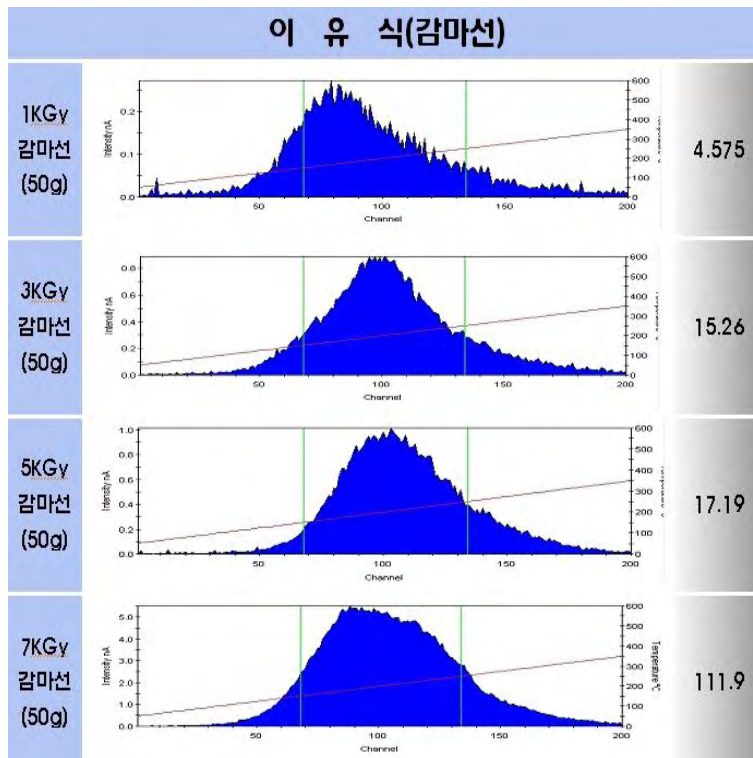


Fig 11. Results of TL analysis.

라. 텍스트린(원재료)에 대한 시험결과

□ 축산물 공통시료 중 유가공품의 주요 원재료로 사용되는 텍스트린은 물리적 검지방법인 PSL과 TL을 이용한 방사선(감마선, 전자선)조사 관별이 불가능한 것으로 확인되었다. 그러므로 텍스트린과 같은 전분질 및 당류는 ESR 등 기타 검지방법을 활용하는 것이 바람직해 보인다.

		kGy	Irradiation does				
			control	1	3	5	7
텍스트린	감마선	0개월	N	N 384	N 299	N 457	N 264
		3개월	N	I 842	I 832	N 581	N 490
		6개월	N	N 537	N 593	N 488	N 596
	전자선	0개월	N	I 886	N 532	N 552	N 584
		3개월	N	N 572	N 502	N 405	N 439
		6개월	N	N 457	N 478	N 526	N 426

Fig 12. Results of PSL analysis.

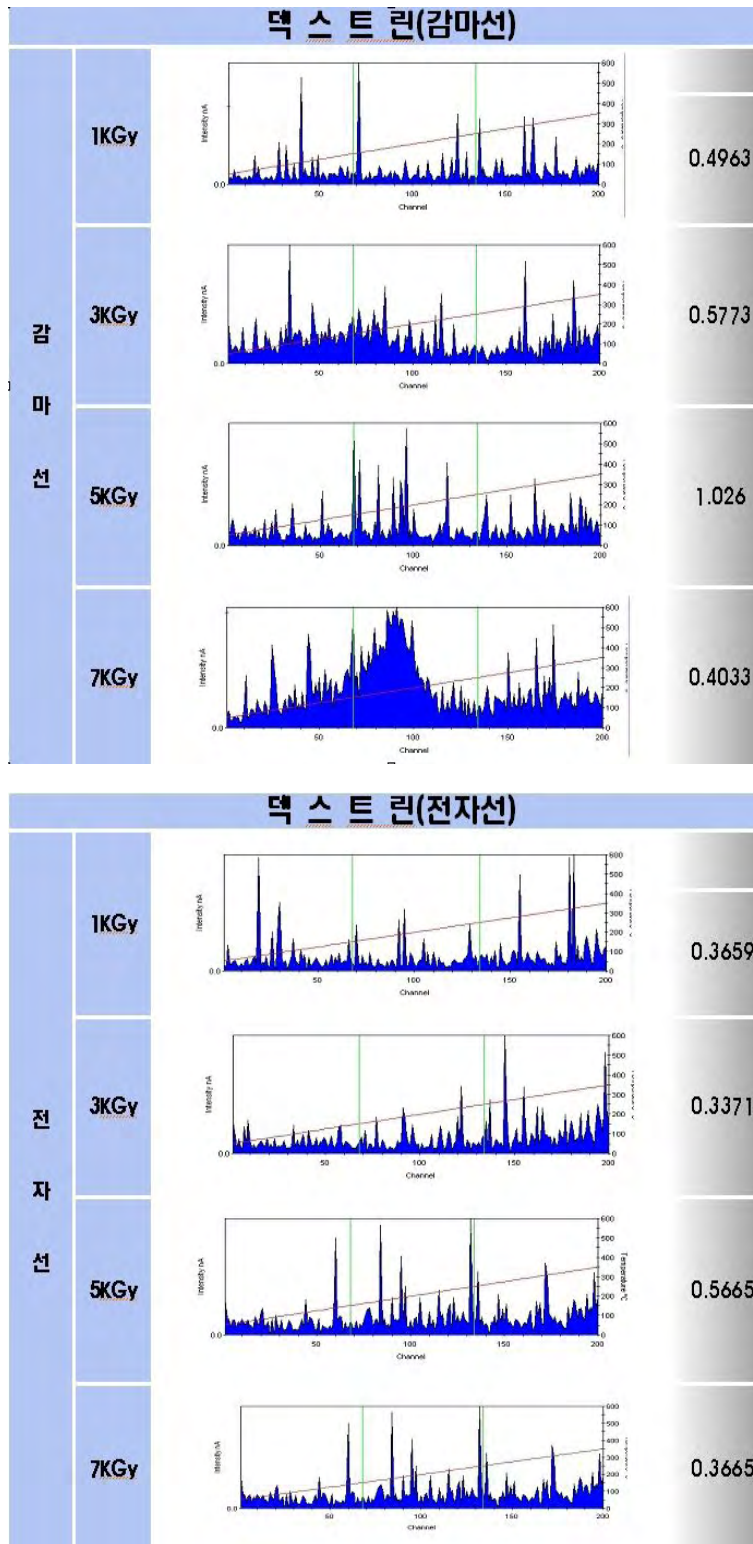


Fig 13. Results of TL analysis.

마. 유단백(원재료)에 대한 시험결과

□ 축산물 공통시료 중 유가공품의 주요 원재료로 사용되는 유단백은 물리적 검지법인 PSL과 TL을 이용하여 방사선(감마선, 전자선)조사 여부를 판별하는 것이 불가능한 것으로 확인되었다. 그러므로 ESR 등 기타 검지방법에 대한 검토와 활용이 필요할 것으로 판단된다.

kGy			Irradiation does				
			control	1	3	5	7
sample							
유단백	감마선	0개월	N	1 906	N 514	N 500	N 428
		3개월	N	N 470	N 396	N 460	N 497
		6개월	N	N 468	N 404	N 684	N 640
	전자선	0개월	N	N 597	1 713	N 480	N 581
		3개월	N	N 426	N 440	N 403	N 535
		6개월	N	N 378	N 575	N 569	N 366

Fig 14. Results of PSL analysis.

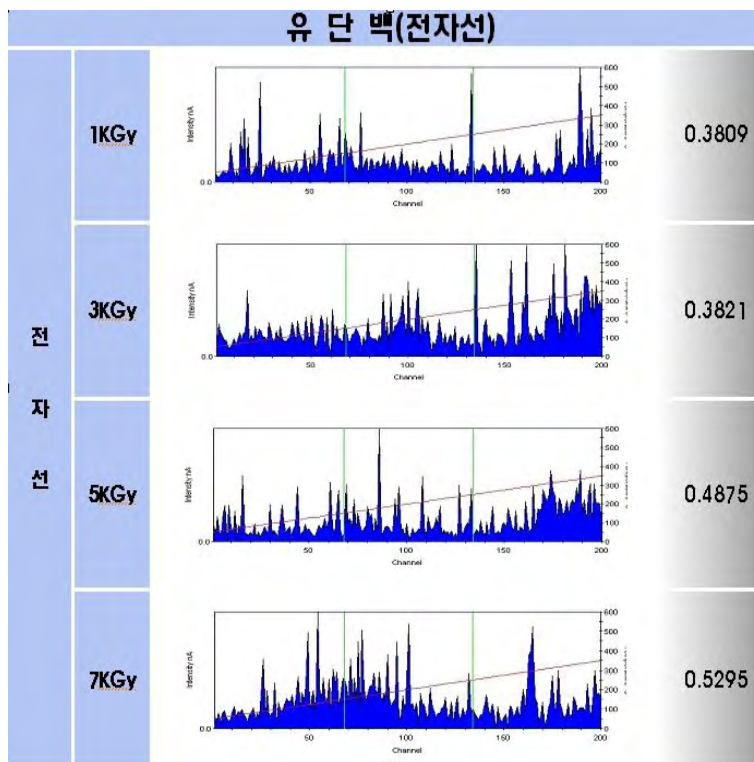
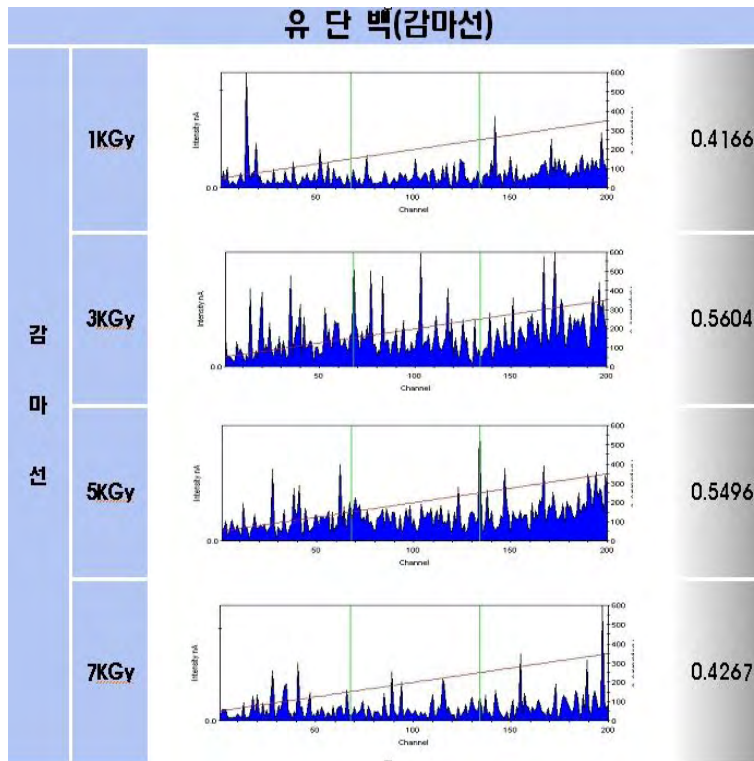


Fig 15. Results of TL analysis.

바. 야채분(원재료)에 대한 시험결과

- 축산물 공통시료 중 유가공품 완제품에 주요 원재료로 사용되는 야채분은 물리적 검지방 법인 PSL과 TL을 이용해 방사선(감마선, 전자선)조사 여부의 판별이 가능한 것으로 나타 났다. PSL을 이용한 검지결과 선원(감마선, 전자선)별로 선량에 따라 대체로 결과 값이 유 의적인 증가 양상은 보였으나 직선성을 나타내지 않았다. TL 분석을 통해서도 일정부분 선량에 대한 정량분석(quantitative analysis)도 가능한 것으로 나타났다.
- 원재료인 야채분에 대한 TL 분석에서는 전처리 시료 량 5g이상부터 방사선조사 여부에 대 한 정성적(qualtative) 분석이 가능하였으며 10g 이상에서는 선원별로 선량에 따라 결과 값 이 직선적인 증가 양상을 보였고 전처리 시료 량을 보다 증가시켜 나감에 따라 더욱 명확 한 결과를 얻을 수 있었다. 또한 저장기간(0개월~6개월)에 따른 PSL과 TL의 intensity의 변화는 미미한 것으로 확인됨에 따라 제조현장에서의 품질관리뿐만 아니라 검역단계에서 도 유용한 검지방법으로 활용이 가능한 것으로 확인되었다.

sample		kGy		Irradiation does				
		control	1	3	5	7		
야 채 분	감 마 선	0개월	N	P	P	P	P	
		3개월	N	11550	28674	45609	23048	
		6개월	N	16047	31967	22978	23328	
	전 자 선	0개월	N	P	P	P	P	
		3개월	N	30495	21668	27688	35286	
		6개월	N	18666	31955	31966	25782	
			P	P	P	P		
			16725	23511	34231	30652		

Fig 16. Results of PSL analysis.

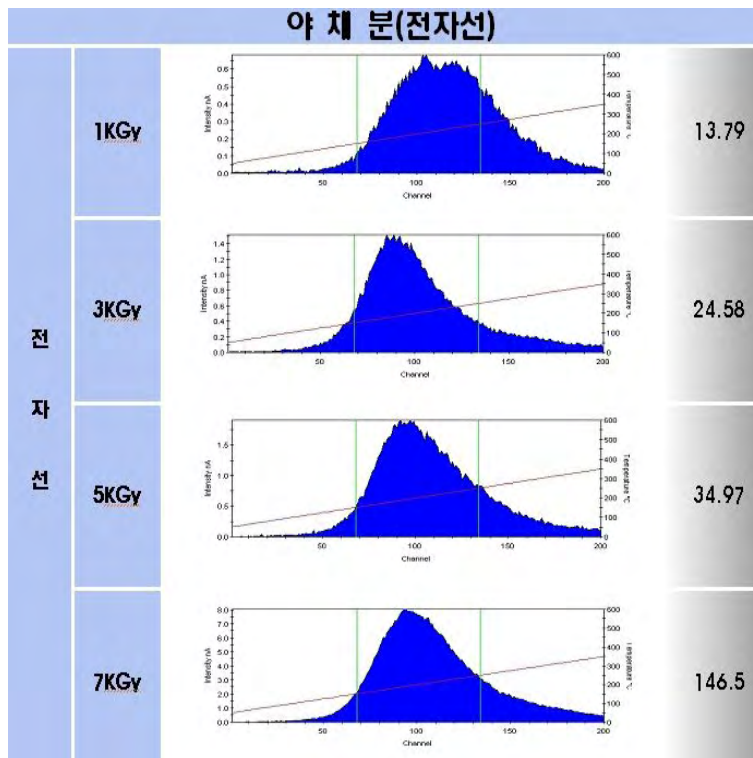
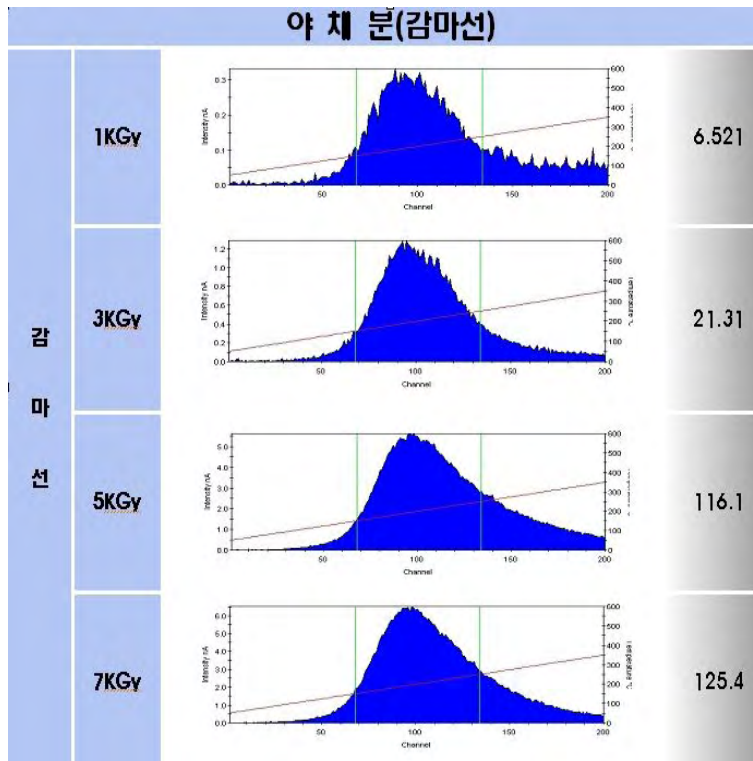


Fig 17. Results of TL analysis.

사. 공통시료 종합결과

- 축산물 유가공품 공통시료에 대한 시험결과, 조제분유(완제품)·유단백(원재료)·텍스트린(원재료) 3개 품목은 가공공정을 통해 물리적 분석방법의 기초가 되는 미네랄(mineral)이 소실되는 것으로 추정됨에 따라 TL과 PSL을 이용한 방사선(감마선, 전자선)조사 여부 판별이 용이하지 않은 것으로 나타난 반면, 이유식(완제품)·전지분유(완제품)·야채분(원재료)은 감마선 및 전자선을 조사한 경우 검지가 가능한 것으로 확인되었다.
- TL 및 PSL을 통해 판별이 가능한 3개 제품군(이유식·전지분유·야채분)은 선량(감마선 및 전자선)이 증가(1, 3, 5, 7kGy)할수록 글로우 곡선(glow curve) 및 광발광 수치(Photon count value)가 증가하는 것이 확인됨에 따라 이들 제품군은 정성(qualitative)분석뿐만 아니라 일정부분 정량(quantitative)분석도 가능한 것으로 나타났다.

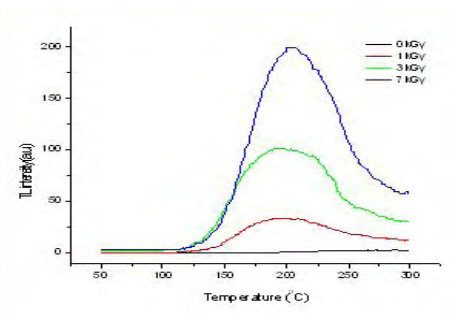


Fig 18. 이유식 glow curve.

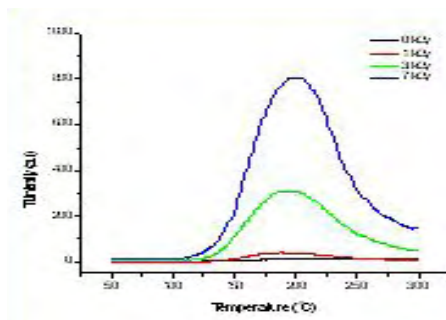


Fig 19. 전지분유 glow curve.

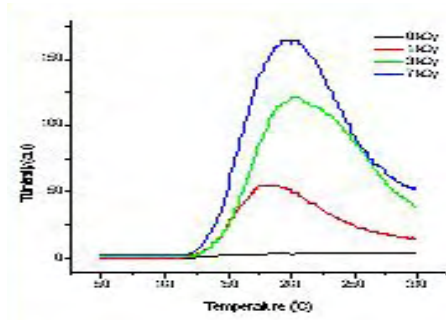


Fig 20. 야채분말 glow curve.

- TL 및 PSL을 통해 판별이 가능한 3개 제품군(이유식·전지분유·야채분)은 저장기간(0, 3, 6개월)이 증가해도 글로우 곡선(glow curve) 및 광발광 수치(Photon count value)에 큰 변화가 없었으며 전처리 양의 증가에 따라서도 직선적인 결과 값의 증가를 나타냈다.

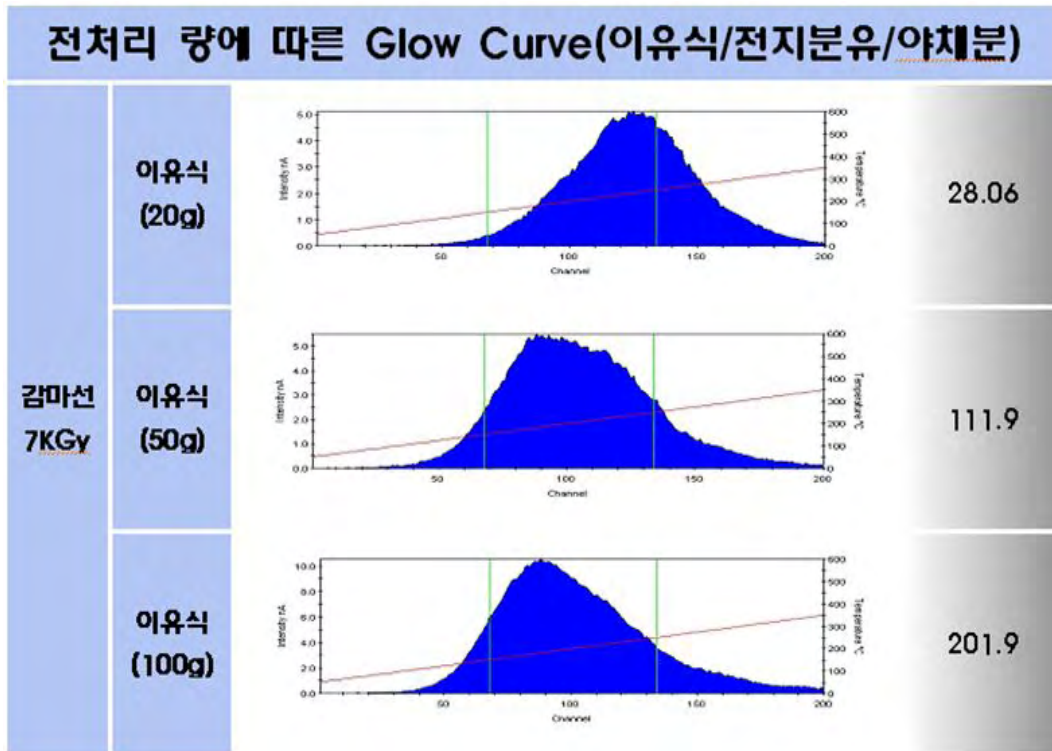


Fig 21. 전처리 양에 따른 Glow curve의 변화.

2. 영유아 축산식품 추가시료에 대한 연구결과

- 관련 업체의 협조를 얻어 완제품 제조 시 배합비율이 높고 수출국 또는 국내 원료납품업자를 통해 의도적인 방사선조사 가능성이 높은 조제분유 주요원재료 13종(덱스트린, 농축유청단백질, 탄산칼슘, DHA, 제2인산칼륨, 염화마그네슘, 염화콜린, 락토페린, 황산제1철, 염화칼륨, 황산아연, 황산동, 요오드칼륨)과 이유식 주요원재료 15종(쌀가루, 농축유단백, 당근분말, 보리분말, 호박분말, 사과분말, 배분말, 혼합비타민, L-아스코르빈산나트륨, 비타민K1, 베타카로틴, 시금치분말, 초유분말, 쇠고기분말, 인산철, 산화아연)을 추가적으로 확보한 후 이에 대한 물리적 검지(TL, PSL) 가능성 여부를 검토하였다.
- 해당 원재료의 물리적 검지가능성을 확인하기 위해 완제품 제조 시 배합 비율과 개별 원재료의 물성과 유사성 등을 고려하여 몇 개 품목 군으로 그룹(grouping)화한 후 방사선과 학연구원(정읍)에서 최소 선량인 1kGy로 방사선 조사처리 하였다.

가. 조제분유 주요원재료 13종에 대한 시험결과

- 조제분유 주요원재료 13종(덱스트린, 농축유청단백질, 탄산칼슘, DHA, 제2인산칼륨, 염화마그네슘, 염화콜린, 락토페린, 황산제1철, 염화칼륨, 황산아연, 황산동, 요오드칼륨)에 대해 완제품 제조 시 배합 비율과 개별 원재료의 물성과 유사성 등을 고려하여 몇 개 품목 군으로 그룹(grouping)화한 후 최소 선량인 1kGy로 감마선 조사 처리한 시료에 대한 시험결과, 검토대상 모든 원재료가 다양한 가공공정을 통해 물리적 분석방법의 기초가 되는 미네랄(mineral)이 소실됨에 따라 물리적 검지방법(TL, PSL)으로 검출이 어려워 ESR 또는 화학적 검지방법을 이용해야 할 것으로 판단된다.

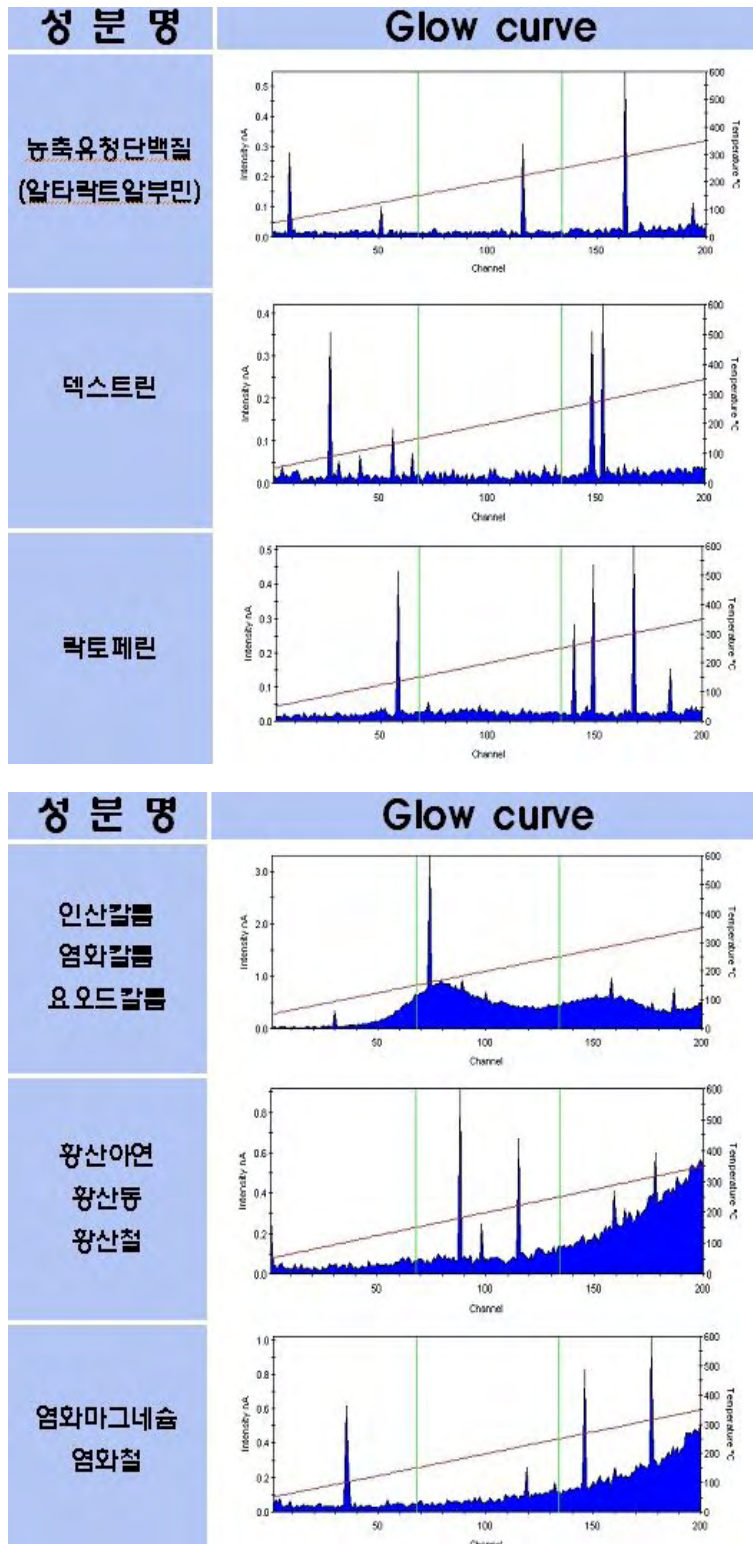


Fig 22. 조제분유 원재료(13종)에 대한 TL 결과

나. 이유식 주요원재료 15종에 대한 시험결과

□ 이유식 주요원재료 15종(쌀가루, 농축유단백, 당근분말, 보리분말, 호박분말, 사과분말, 배분말, 혼합비타민, L-아스코르빈산나트륨, 비타민K1, 베타카로틴, 시금치분말, 초유분말, 쇠고기분말, 인산철, 산화아연)에 대해 완제품 제조 시 배합 비율과 개별 원재료의 물성과 유사성 등을 고려하여 몇 개 품목 군으로 그룹(grouping)화한 후 최소 선량인 1kGy로 방사선 조사 처리한 후 시험을 수행한 결과, 쌀가루, 당근분말, 보리분말, 호박분말, 사과분말, 배분말, 혼합비타민, L-아스코르빈산나트륨, 비타민K1, 시금치분말, 쇠고기분말 등 11개 주요 원재료는 물리적 검지방법(TL)을 이용해 확인이 가능한 것으로 나타나 향후 업체에서 원재료 품질관리 목적으로 활용이 가능할 것으로 판단된다.

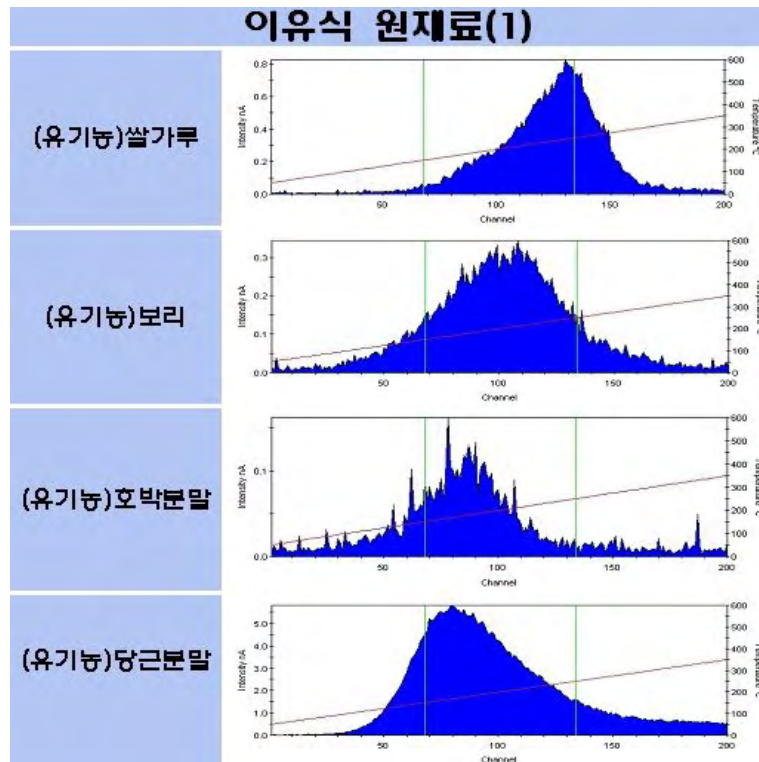


Fig 23. 이유식 원재료(1)에 대한 TL 결과

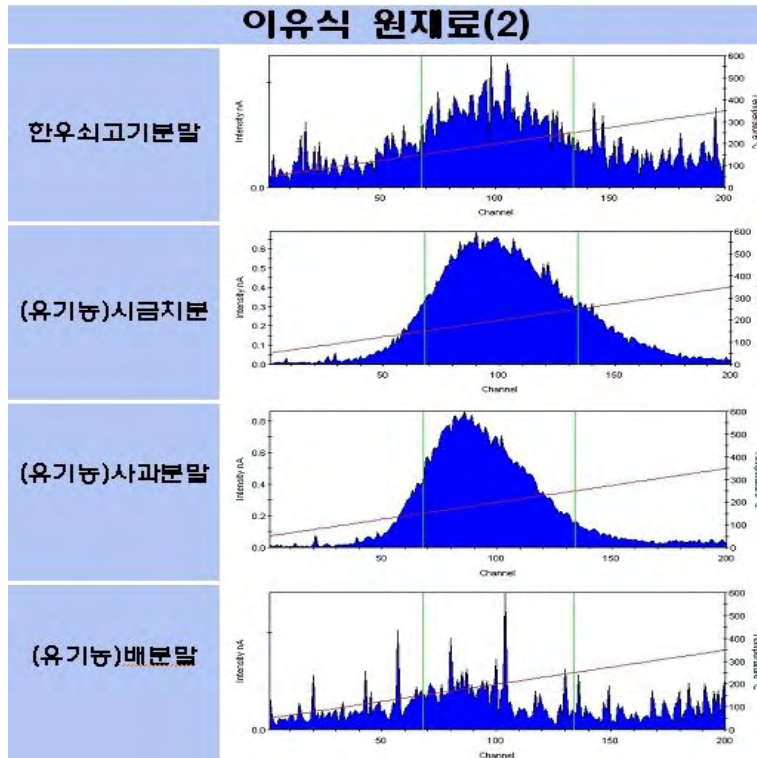


Fig 24. 이유식 원재료(2)에 대한 TL 결과

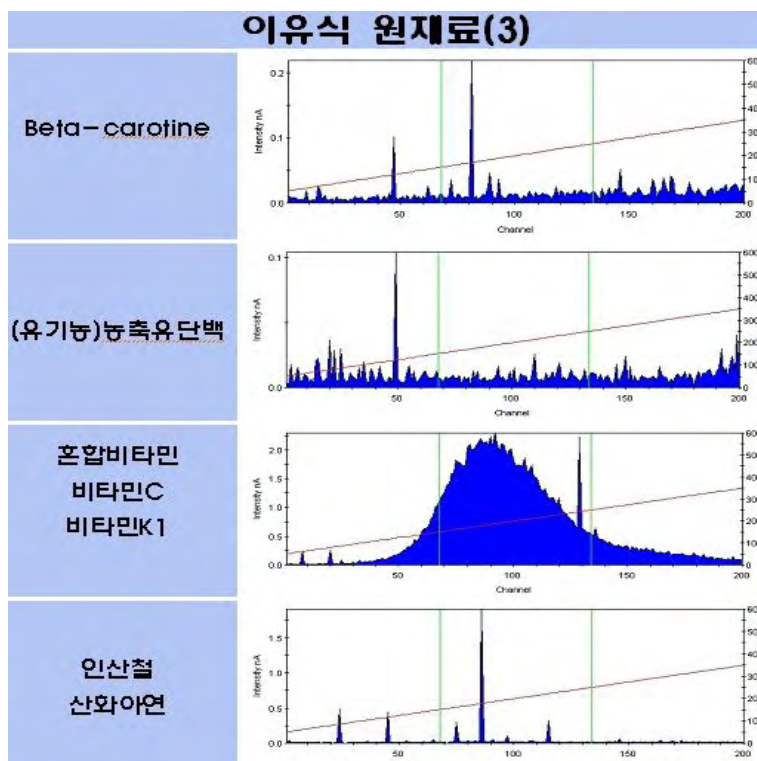


Fig 25. 이유식 원재료(3)에 대한 TL 결과

3. 이유식 제품의 검출한계 연구결과

- 이유식 원재료 중 물리적 검지방법(TL)을 통해 확인이 가능한 것으로 나타난 쌀가루(배합 비율 20%이상), 당근분말·보리분말·호박분말·사과분말(배합비율 1~10%), 배분말·혼합비타민·L-아스코르빈산나트륨·비타민K1·시금치분말·쇠고기분말(배합비율 1%이하) 등 11개 각각의 원재료를 완제품에 포함되는 배합비율에 따라 3개 그룹(grouping)으로 분류한 뒤 각 그룹에 속한 원재료를 동일한 양으로 혼합한 시료에 대해 감마선(1, 3, 5, 7kGy)과 전자선(1, 3, 5, 7kGy)으로 조사하였다.

Table 12. Samples for Determination of Detection Limit

원재료명 (이유식)	배합비 (완제품)	검출한계 시험 (3개 group)	검출한계 시험 (개별 원재료)
group1 (유기농)쌀가루	20%이상		
group2 (유기농)당근분말 (유기농)보리분말 (유기농)호박분말 (유기농)사과분말	1~10%	감마선 1, 3, 5, 7kGy 전자선 1, 3, 5, 7kGy	감마선 7kGy 전자선 7kGy
group3 (유기농)배분말 혼합비타민 (유기농)시금치분말 한우쇠고기분말	1%이하		

- 쌀가루 검출여부 확인 시료(group1)는 완제품 제조 시 배합비율에 따라 조사되지 않은 이유식 75%에 선원·선량 별로 조사된 쌀가루 25%를 섞어 8개 시료를 제조하였다. 이들 시료에 대한 TL 분석결과 감마선, 전자선 모두 1kGy에서 7kGy까지 모든 선량에서 검출이 가능함을 확인할 수 있었다. 쌀가루는 이유식 완제품 제조 시 이미 20%이상의 높은 배합비율로 포함되는 원재료이므로 추가적인 검출한계 시험은 의미가 없어 수행하지 않았다.
- 완제품 제조 시 배합비율(1~10%)이 유사한 당근분말·보리분말·호박분말·사과분말을 섞은 시료(group2)를 선원·선량 별로 조사한 후 10% 시료(조사된 원재료 10% + 비 조사 이유식 90%) 선원별 선량별 8개, 5% 시료(조사된 원재료 5% + 비 조사 이유식 95%) 8개, 3% 시료(조사된 원재료 3% + 비 조사 이유식 97%) 8개 등 24개 시료를 제조하여 TL 분석을 통한 검출한계를 확인하였다. 시험결과 물리적 검지방법인 TL 방법을 활용하는 경우 일부 방사선 조사된 원재료가 3%까지 혼입된 경우까지 분석이 가능한 것으로 확인되었다.

- 이유식 완제품 제조 시 배합비율이 1%이하로 유사한 배 분말·혼합비타민·시금치분말·한우쇠고기분말을 동일한 양으로 섞은 시료(group3)를 선원 별 선량 별로 조사한 후 배합비에 맞게 1%로 제조(조사된 원재료 1% + 비 조사 이유식 99%)한 시료에 대한 TL 분석 결과 검출이 용이하지 않은 것으로 나타났다. 감마선, 전자선 모두 3K Gy 이상의 선량으로 조사하는 경우에는 일부 검지가 가능하였으나 재현성이 떨어지는 것으로 확인되었다.
- 결론적으로 방사선 조사된 개별 원재료 일부가 원료단계에서 품질 관리되지 못하고 배합비에 따라 이유식 완제품에 혼입된 경우에는 PSL을 통한 분석은 불가능하였다. 이러한 결과는 이유식 완제품에 방사선을 조사하는 경우 PSL을 통해 확인이 가능했던 점을 고려해 보면 일부 조사된 원재료가 포함된 경우 이유식의 다양한 원료성분에 의해 PSL 분석이 inhibition을 받는 것으로 추정할 수 있다. TL을 활용하는 경우 방사선 조사된 일부 원재료가 완제품 제조 공정에 혼입되었다하더라도 검출한계 3%까지는 최종 완제품을 통해서도 방사선 조사 여부의 확인이 가능해 제품 제조 후의 품질관리도 일정부분 가능한 것으로 나타났다.
- 그러나 이유식에 사용되는 대부분의 개별 원재료는 물리적 검지방법(PSL, TL)을 통해 소량의 시료만으로도 쉽게 방사선조사 여부의 확인이 가능하므로 업체에서는 무엇보다 원료 입고단계의 품질관리를 보다 철저히 할 필요성이 있다. 이를 통해 최근 국내외에서 방사선 조사 표시규정 위반 사유로 제품이 회수(recall)되어 예기치 못한 큰 손실을 입는 사례를 사전에 방지할 수 있을 것이다.

kGy sample		Irradiation does			
		1	3	5	7
감 마 선	사과, 호박, 당근, 보리 10%	1330 (I)	2837 (I)	4261 (I)	1815 (I)
	사과, 호박, 당근, 보리 5%	3266 (I)	1427 (I)	3172 (I)	1144 (I)
	사과, 호박, 당근, 보리 3%	923 (I)	988 (I)	1562 (I)	1281 (I)
	시금치, 쇠고기, 배, 비타민 1%	666 (N)	478 (N)	421 (N)	514 (N)

kGy sample		Irradiation does			
		1	3	5	7
전 자 선	사과, 호박, 당근, 보리 10%	2218 (I)	3574 (I)	3129 (I)	7148(P)
	사과, 호박, 당근, 보리 5%	2469 (I)	3985 (I)	1689 (I)	1125 (I)
	사과, 호박, 당근, 보리 3%	829 (I)	910 (I)	863 (I)	1561 (I)
	시금치, 쇠고기, 배, 비타민 1%	395 (N)	426 (N)	831 (N)	803 (N)

Fig 26. Results of PSL analysis.

사과, 보리, 당근, 호박 10%
(조사 원료 10g + 비 조사 이유식 90g)

선량		Glow Curve	nC
감 마 선	1K Gy		5.866
	3K Gy		11.25
	5K Gy		34.63
	7K Gy		119.9
전 자 선	1K Gy		8.381
	3K Gy		19.57
	5K Gy		38.47
	7K Gy		106.3

Fig 27. Results of TL analysis.

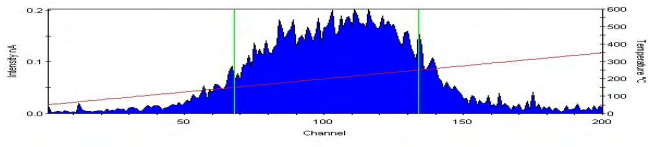
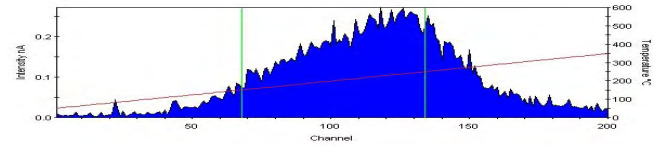
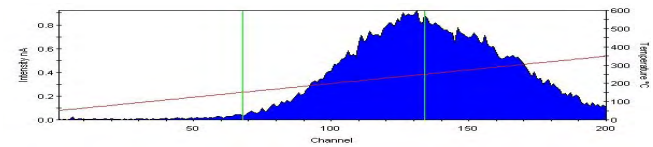
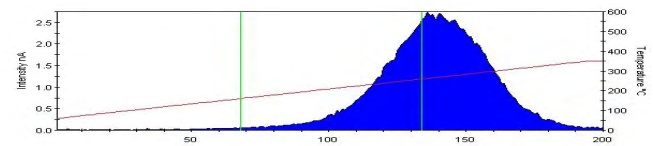
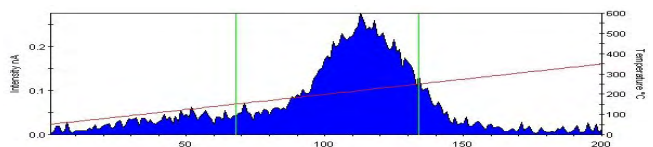
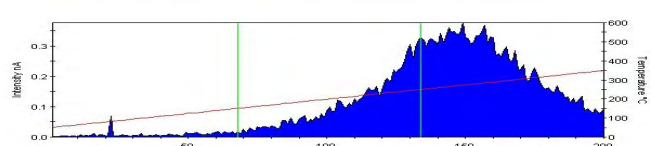
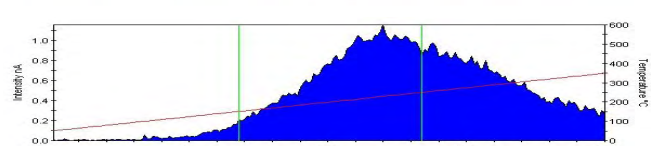
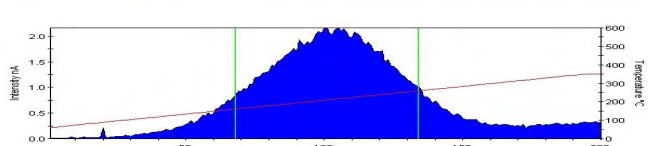
사과, 보리, 당근, 호박 5% (조사 원료 5g + 비 조사 이유식 95g)		
선량	Glow Curve	nC
감 마 선	1KGy 	3.930
	3KGy 	5.728
	5KGy 	18.71
	7KGy 	27.16
전 자 선	1KGy 	3.916
	3KGy 	7.044
	5KGy 	26.75
	7KGy 	48.42

Fig 28. Results of TL analysis.

사과, 보리, 당근, 호박 3%
(조사 원료 3g + 비 조사 이유식 97g)

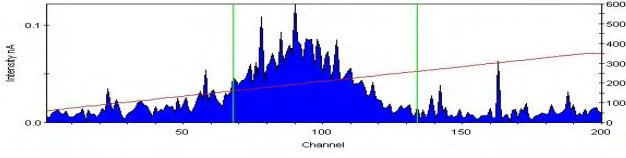
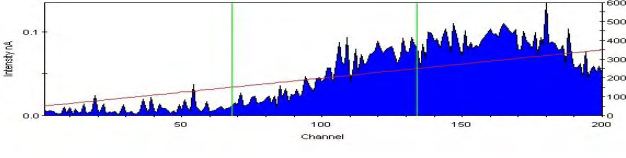
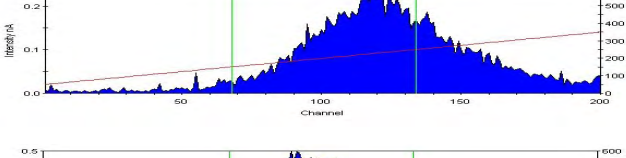
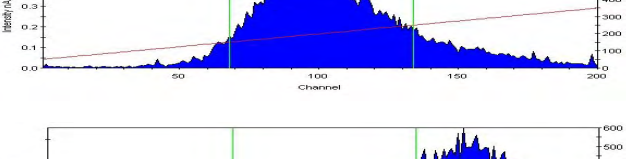
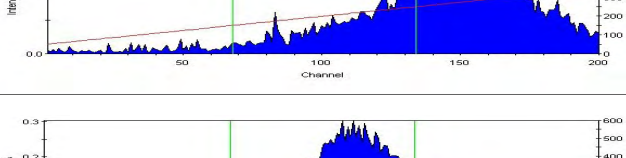
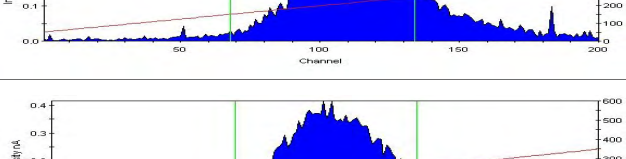
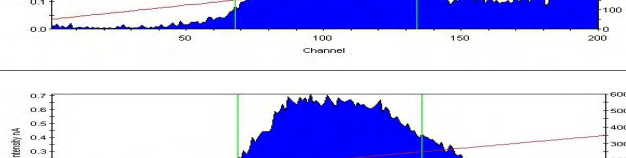
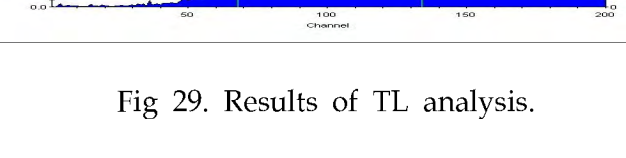
선량		GlowCurve	nC
감 마 선	1Kgy		1.526
	3Kgy		2.767
	5Kgy		4.334
	7Kgy		8.689
전 자 선	1Kgy		2.942
	3Kgy		4.565
	5Kgy		8.025
	7Kgy		15.58

Fig 29. Results of TL analysis.

시금치, 쇠고기, 배, 비타민 1% (조사 원료 1g + 비 조사 이유식 99g)		
선량	GlowCurve	nC
감 마 선	1KGy	0.4605
	3KGy	1.457
	5KGy	1.645
	7KGy	2.753
전 자 선	1KGy	0.5075
	3KGy	1.645
	5KGy	2.795
	7KGy	2.849

Fig 30. Results of TL analysis.

4. 축산가공식품(소세지, 육포) 공통시료에 대한 연구결과

- 농림수산물식품부 농림기술센터에서 발주한 「수출입 농식품의 방사선조사 판별기술」 연구과제 참여기관은 경북대학교, 한국원자력연구원, 한국소비자원, 수의과학검역원, 조선대학교 5개 기관이며, 농산물과 관련한 2개 세부과제는 경북대학교, 한국원자력연구원에서, 축산물 완제품과 원재료에 대한 방사선조사 검지기술 개발과 관련한 3개 세부과제는 한국소비자원, 수의과학검역원, 조선대학교에서 진행하였다.
- 물리적 방법(TL, PSL)을 통한 판별가능성을 검증하기 위한 2차년도 축산물분야 3개 기관의 공통시료는 소세지·육포 완제품과 해당제품의 주요 원재료인 불고기 양념분말·비프분말 등(축산물완제품 원재료)이다.
- 공통시료에 대한 시험결과, 소세지·육포 2개 완제품은 물리적 시험방법인 TL을 이용해 방사선(감마선, 전자선)조사 여부판별이 가능하였고, 주요 원재료인 불고기 양념분말·비프분말도 TL 및 PSL을 통해 판별이 가능한 것으로 확인되었다.
- TL 및 PSL을 통해 판별이 가능한 2개 완제품(소세지·육포)과 주요 원재료인 불고기 양념분말·비프분말은 선량(감마선 및 전자선)이 증가(1, 3, 5, 7kGy)할수록 글로우 곡선(glow curve) 및 광발광 수치(Photon count value)가 증가하는 것이 확인됨에 따라 이들 제품군은 정성분석(qualitative analysis)뿐만 아니라 일정부분 정량(quantitative analysis)분석도 가능한 것으로 나타났다.

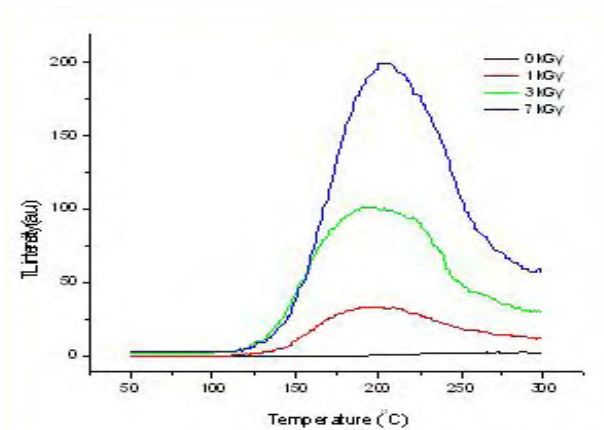


Fig 31. 감마선조사 소세지 완제품 glow curve

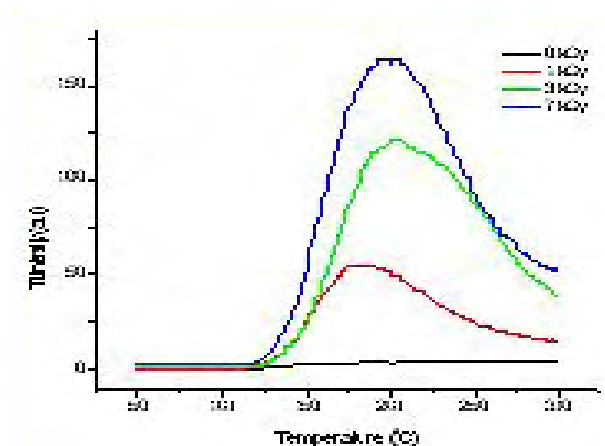


Fig 32. 전자선조사 소세지 완제품 glow curve

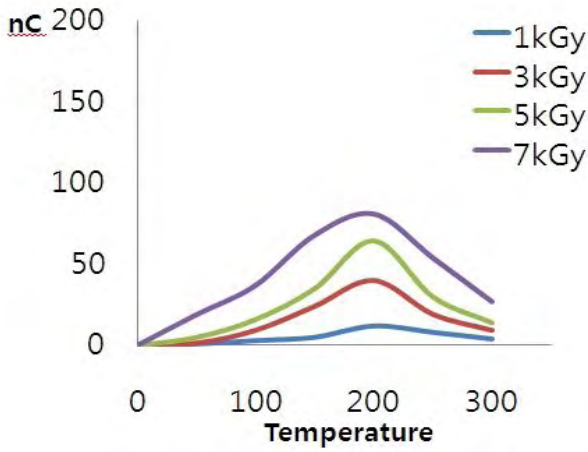


Fig 33. 감마선조사 비프분말 glow curve

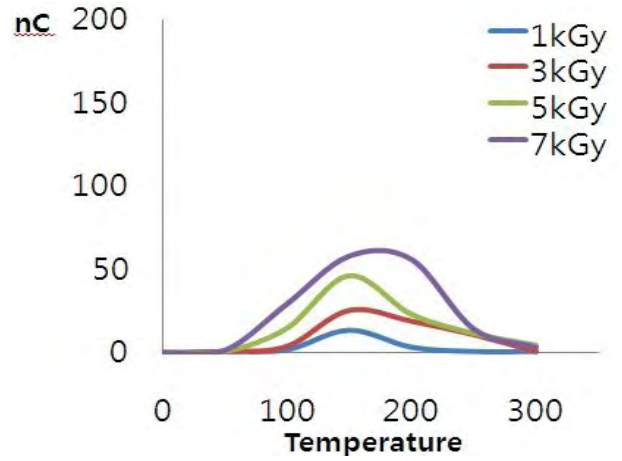


Fig 34. 전자선조사 비프분말 glow curve

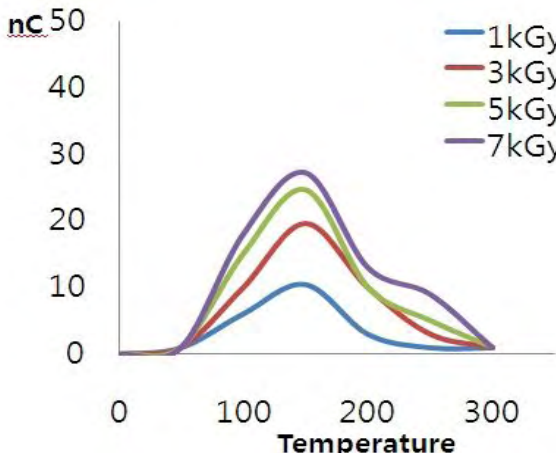


Fig 35. 감마선조사 불고기양념 분말

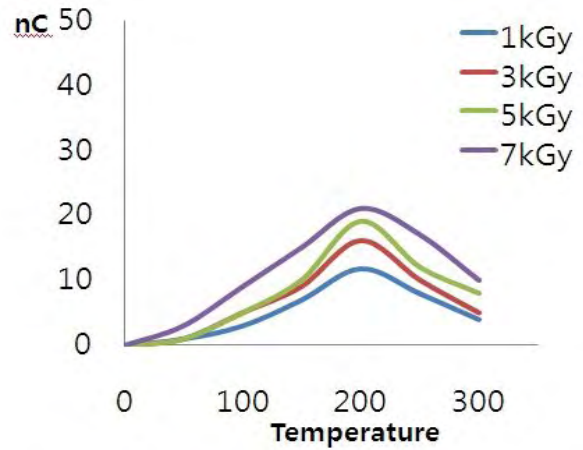


Fig 36. 전자선조사 불고기양념분말

- TL 및 PSL을 통해 판별이 가능한 2개 완제품(소세지·육포)과 주요 원재료인 불고기 양념 분말·비프분말은 저장기간(0, 3, 6개월)이 증가해도 글로우 곡선(glow curve) 및 광발광 수치(Photon count value)에 큰 변화가 없는 것으로 확인되었다.

			비프분말 (소세지)		
감 마 선	1 K G y	1 개 월	G1	G2	Ratio
		3 개 월			1.16
		6 개 월			1.11
	3 K G y	1 개 월			1.09
		3 개 월			0.75
		6 개 월			0.81
	5 K G y	1 개 월			0.82
		3 개 월			0.92
		6 개 월			1.16
	7 K G y	1 개 월			1.00
		3 개 월			1.49
		6 개 월			1.33

Fig 37. 감마선조사 비프분말 선량·저장기간별 glow curve

			비프분말 (소세지)		
전자선	1 KG Y	1 개월	G1	G2	Ratio
		3 개월			0.92
		6 개월			0.56
	3 KG Y	1 개월			0.82
		3 개월			0.70
		6 개월			0.74
	5 KG Y	1 개월			1.29
		3 개월			0.99
		6 개월			0.87
	7 KG Y	1 개월			1.36
		3 개월			1.08
		6 개월			0.91

Fig 38. 전자선조사 비프분말 선량·저장기간별 glow curve

불고기양념 (소세지)

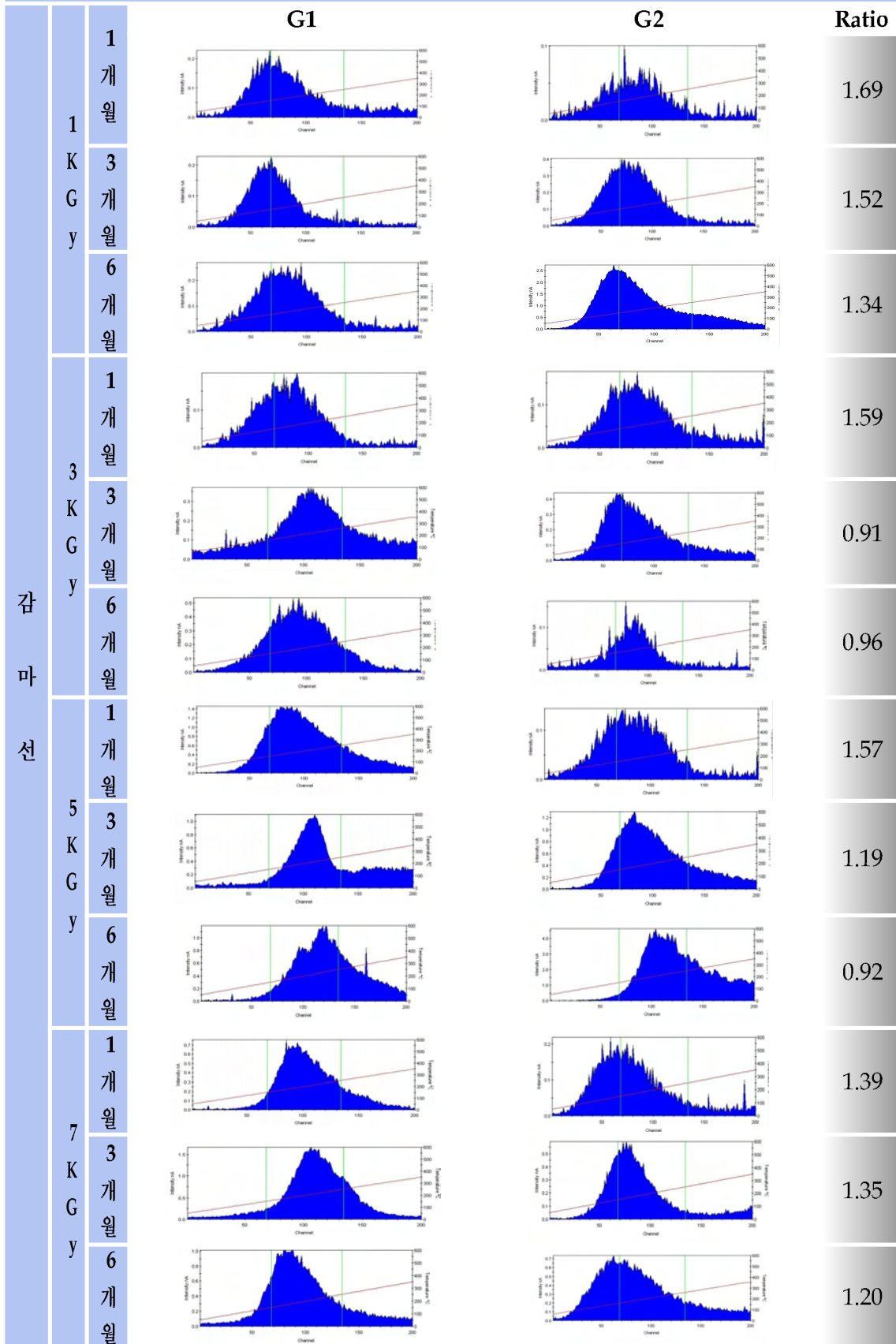


Fig 39. 감마선조사 불고기양념 선량·저장기간별 glow curve

불고기양념 (소세지)

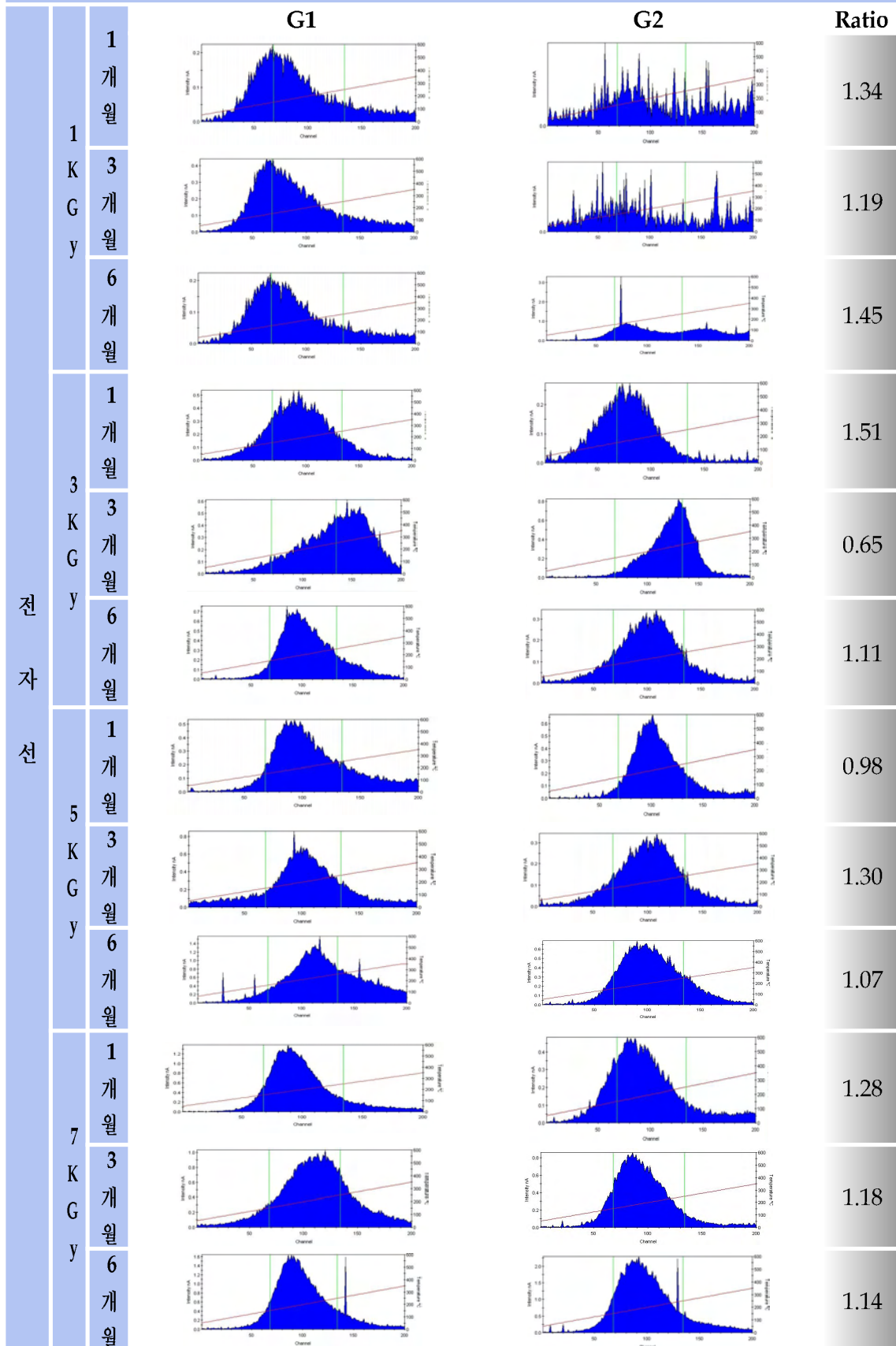


Fig 40. 전자선조사 불고기양념 선량·저장기간별 glow curve

5. 축산가공식품(소세지, 육포) 추가시료에 대한 연구결과

축산물 가공식품 세부과제 기관(한국소비자원, 수의과학검역원, 조선대학교)의 공통시료와는 별개로 소세지 주요원재료 15종 [대두단백, 마늘시즈닝, L-글루타민산나트륨, 전분가공품, 바이오파우더, 코치닐추출색소, 정제염, 혼합제제(인산염), 콜라겐, 소르빈산칼륨, 아질산나트륨, 에리소르빈산나트륨, 산도조절제] 과 육포 주요원재료 12종(마늘분말, 흑후추분말, 고춧가루, 생강분말, 양파분말, 산도조절제, 글리신, 비타민씨, 정백당, 정제염, 피클링솔트, 디솔비톨)을 관련 업체로부터 협조 받아 추가적으로 물리적 검지방법(TL, PSL)의 판별 가능성 여부를 검토하였다.

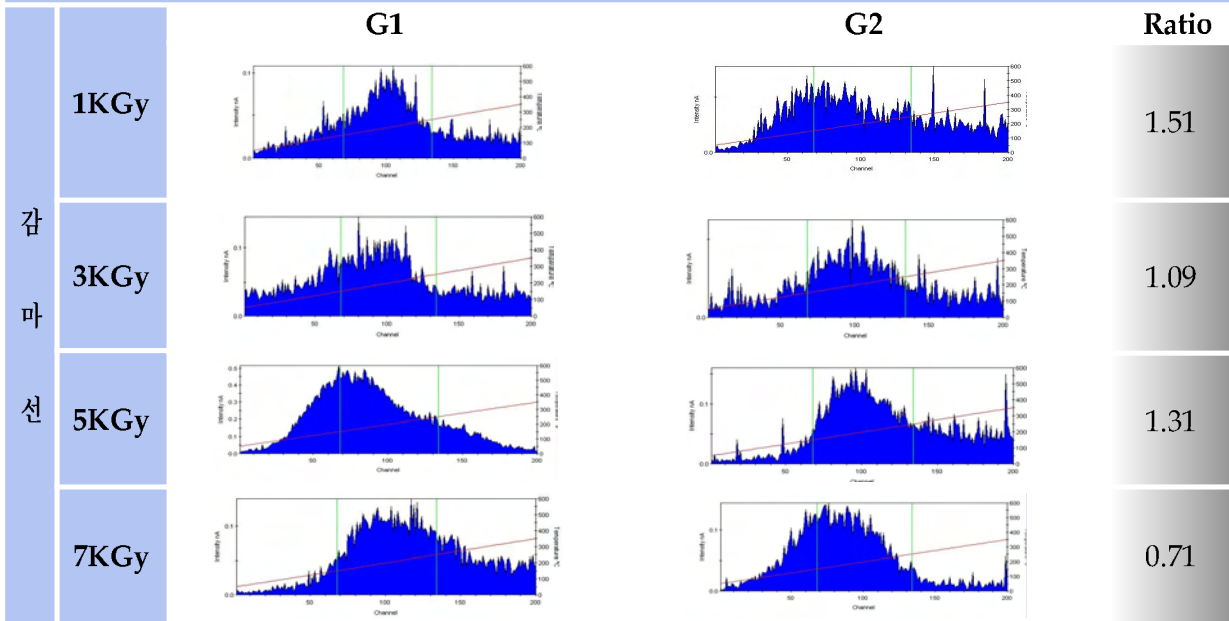
Table 12. Additional Samples : 15 Ingredients of Sausage & 12 Ingredients of Beef Jerky

완제품/원재료	선원/선량	시험량
대두단백, 마늘시즈닝	감마선, 전자선 1, 3, 5, 7KGy	20g
소 세 지 L-글루타민산나트륨, 전분가공품, 바이오파우더, 코치닐추출색소, 정제염, 혼합제제(인산염), 콜라겐, 소르빈산칼륨, 아질산나트륨, 에리소르빈산나트륨, 산도조절제	감마선 7KGy	20g
육 포 마늘분말, 흑후추분말, 고춧가루, 생강분말, 양파분말 산도조절제, 글리신, 비타민씨, 정백당, 정제염, 피클링솔트, 디솔비톨	감마선, 전자선 1, 3, 5, 7KGy 감마선 7KGy	20g 20g

가. 소세지 주요 원재료 15종 추가시험 결과

- 소세지 원재료 15종 [대두단백, 마늘시즈닝, L-글루타민산나트륨, 전분가공품, 바이오파우더, 코치닐추출색소, 정제염, 혼합제제(인산염), 콜라겐, 소르빈산칼륨, 아질산나트륨, 에리소르빈산나트륨, 산도조절제] 에 대한 추가 시험결과 대두단백, 마늘시즈닝, L-글루타민산나트륨, 코치닐추출색소 4개 원재료는 선원, 저장기간(0, 3, 6개월)에 관계없이 물리적 검지방법(TL, PSL)으로 검출이 가능하였고 그 외 9개 원재료는 ESR 또는 화학적 검지방법을 이용해야 할 것으로 판단되었다.
- PSL의 경우 방사선조사 여부에 대한 정성적 검출은 가능하였으나 선량에 따른 정량분석은 불가능하여 원재료 검수 목적의 스크리닝(Screening)용도로만 활용하는 것이 바람직해 보인다.

대두단백 (소세지)



대두단백 (소세지)

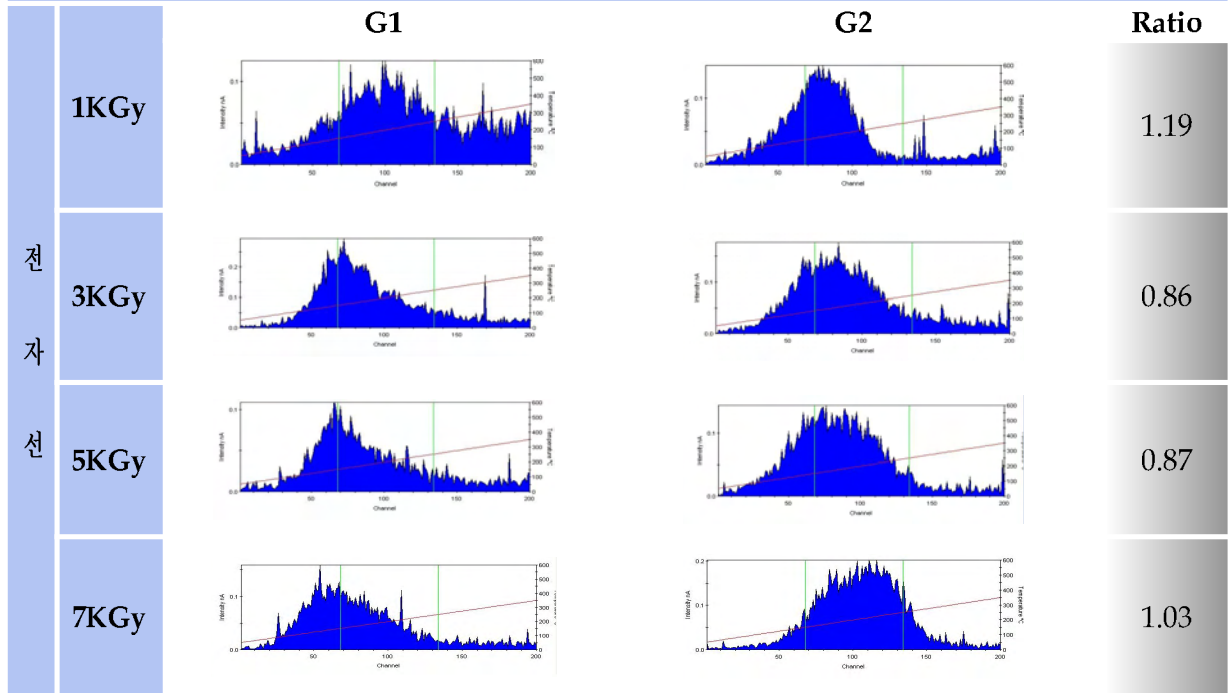


Fig 41. 대두단백 선원 · 선량별 glow curve

마늘시즈닝 (소세지)

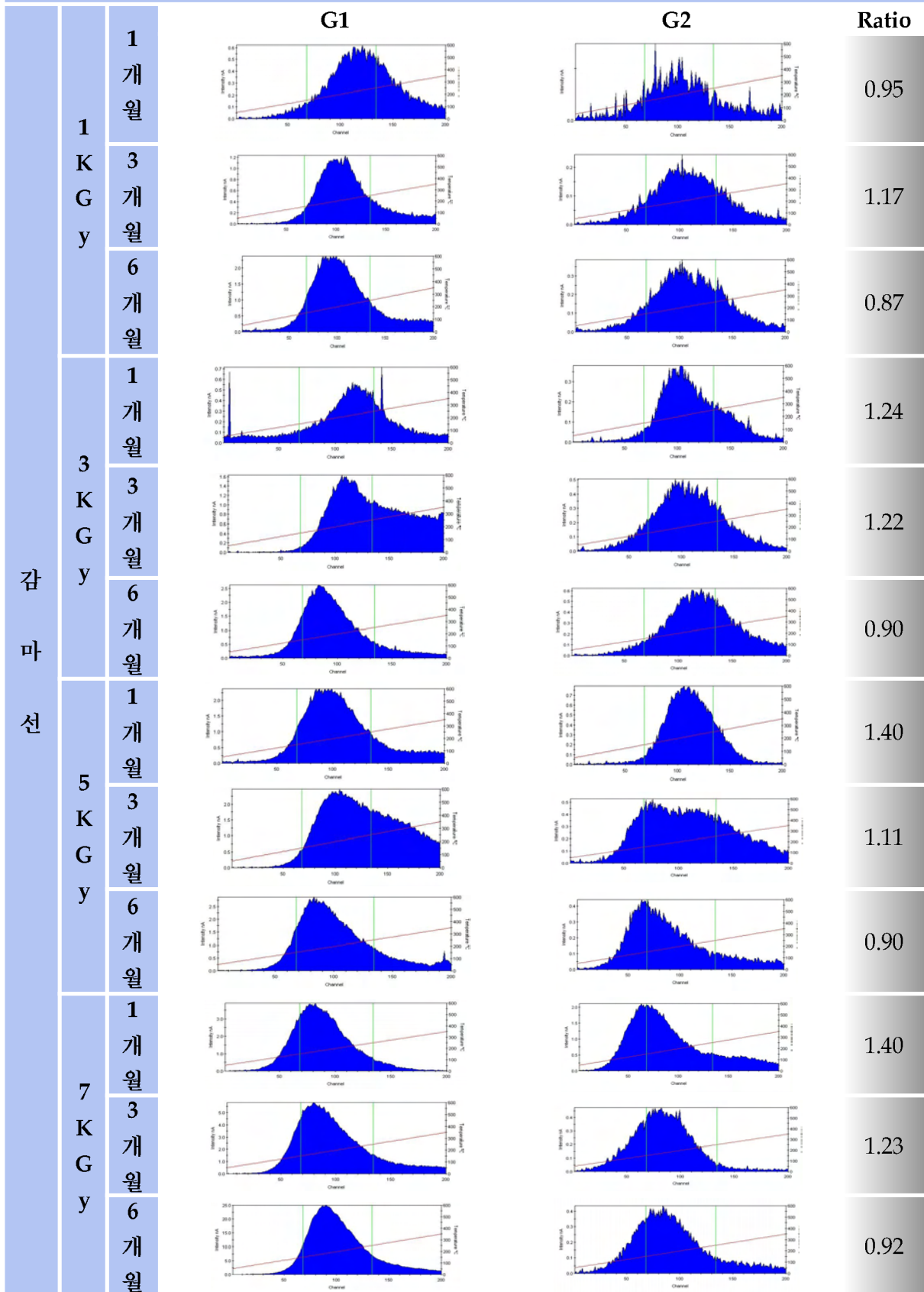


Fig 42. 감마선조사 마늘시즈닝 선량·저장기간별 glow curve

마늘시즈닝 (소세지)

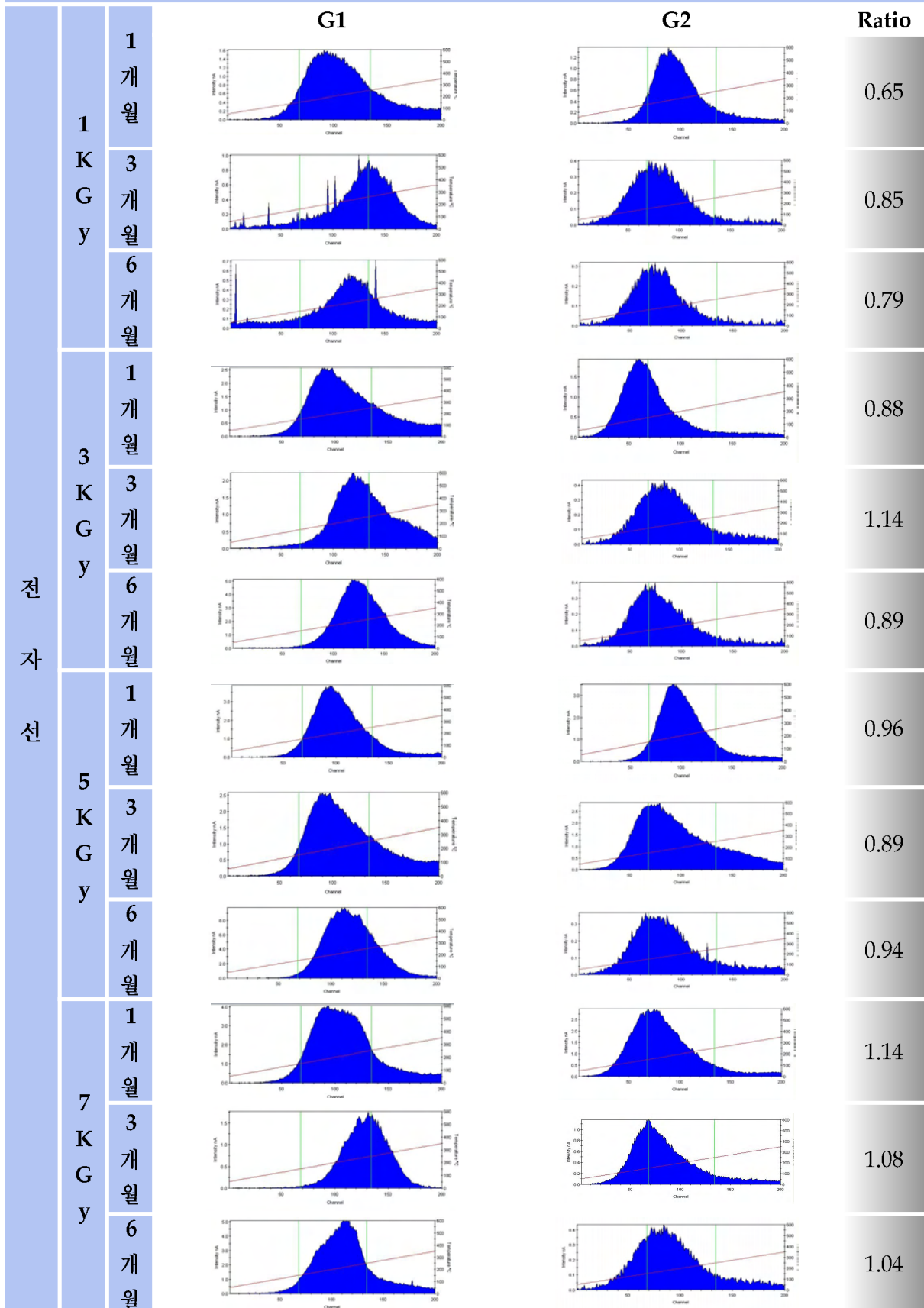


Fig 43. 전자선조사 마늘시즈닝 선량·저장기간별 glow curve

소세지 부재료(1)

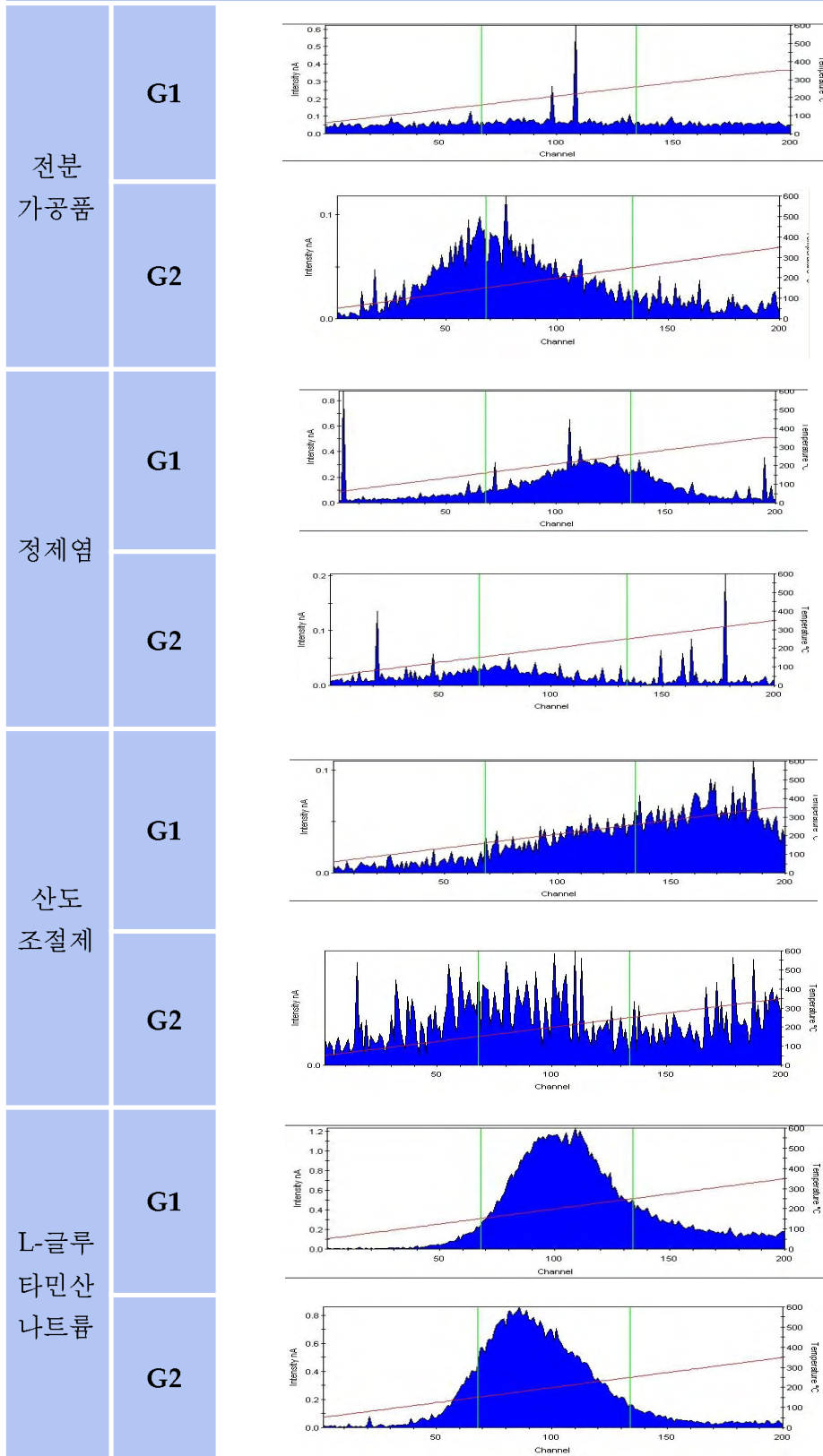


Fig 44. 소세지 부원재료(1) glow curve

소세지 부재료(2)

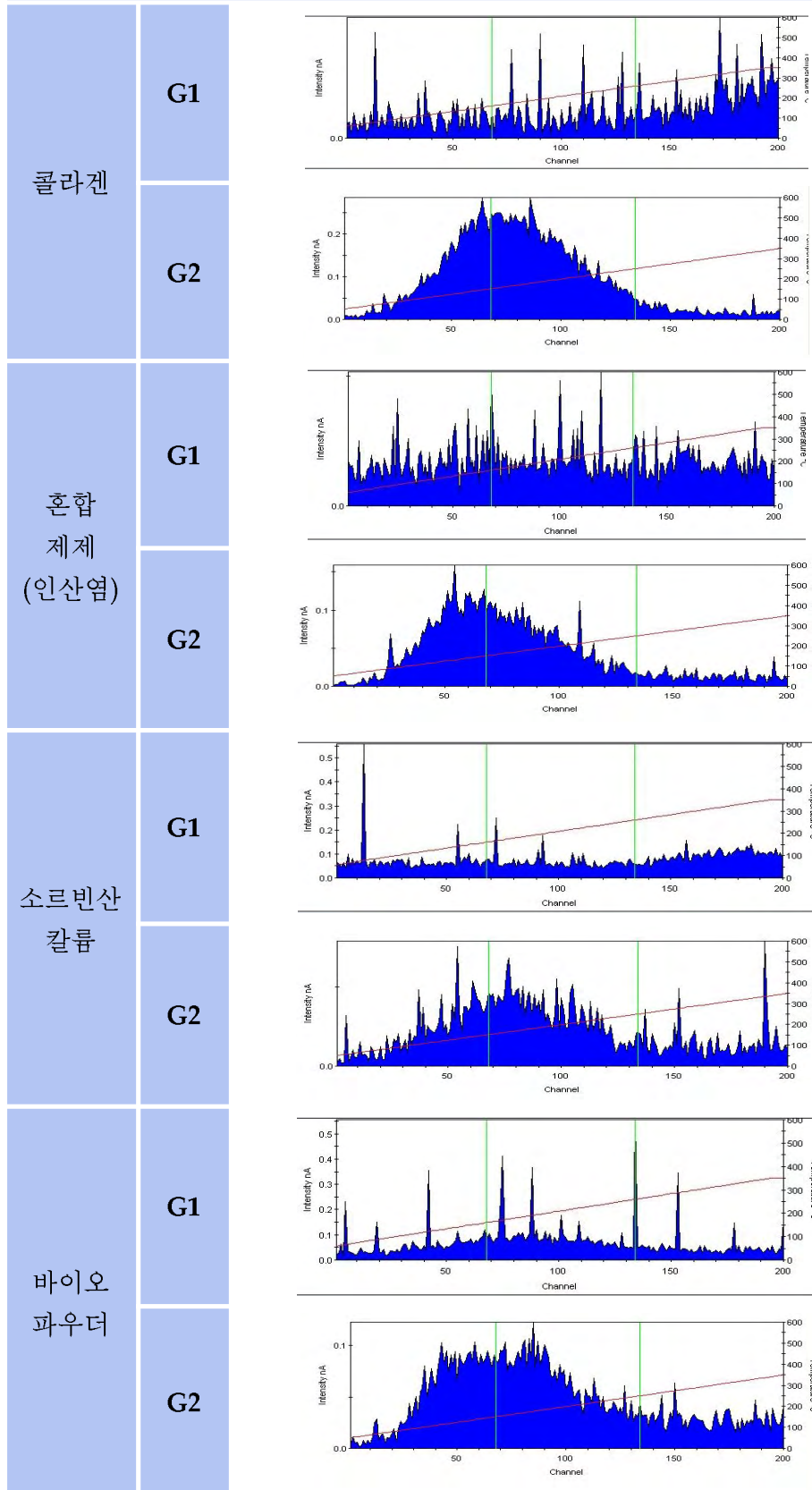


Fig 45. 소세지 부원재료(2) glow curve

소세지 부재료(3)

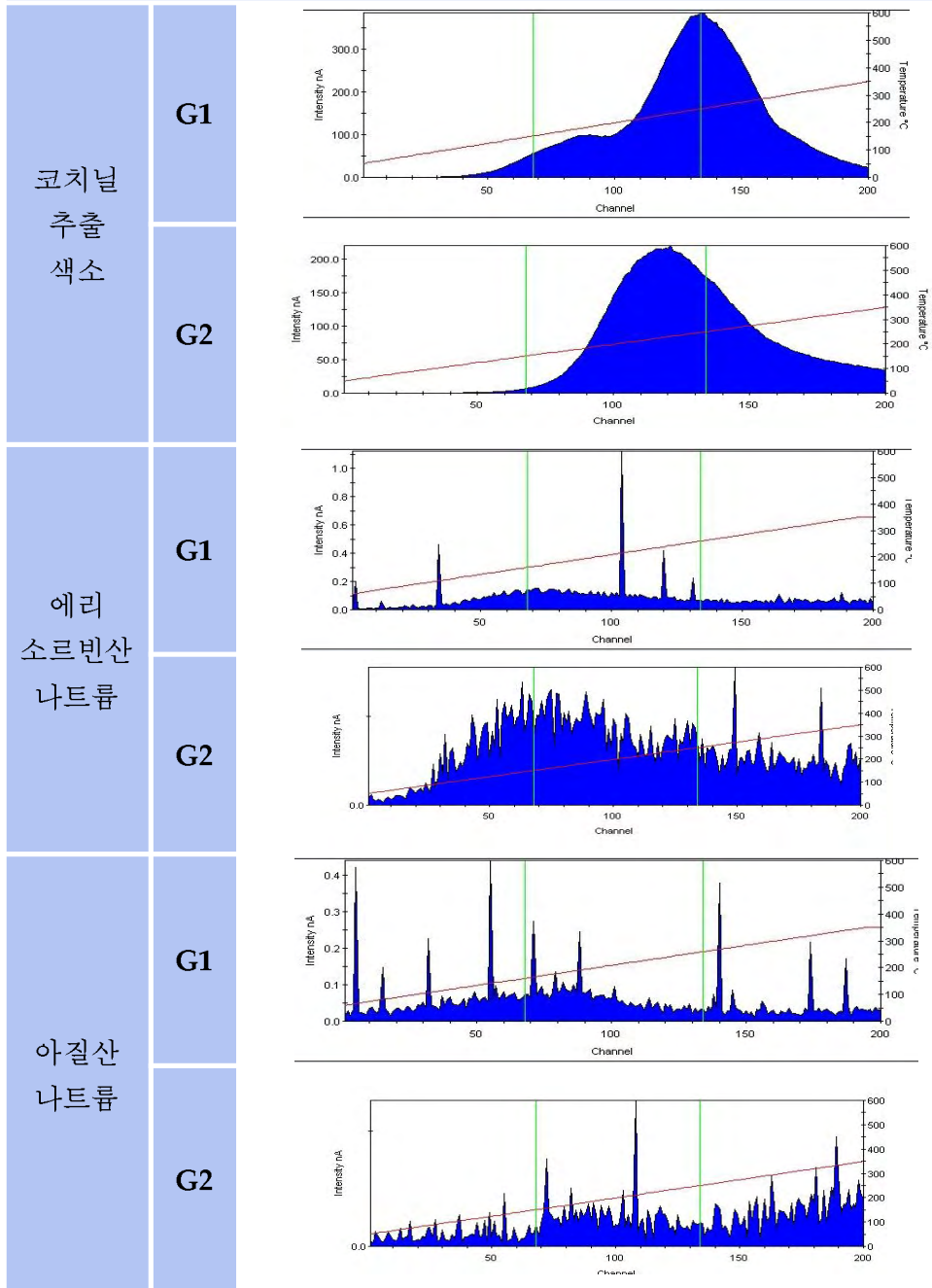


Fig 46. 소세지 부원재료(3) glow curve

kGy			Irradiation does				
			blank	1	3	5	7
sample							
소세지 주요 원재료 (0개월)	감 마 선	비프	782	19166	9751	8399	19420
		분말	I	P	P	P	P
		마늘	295	2230	3290	2944	8672
		시즈닝	N	I	I	I	P
		불고기	322	8645	6974	11125	7717
	양념	N	P	P	P	P	
	전 자 선	대두	245	19888	23127	14321	9985
		단백	N	P	P	P	P
		비프	782	14420	8876	16582	11059
		분말	I	P	P	P	P
마늘		295	12620	12476	8606	6445	
시즈닝	N	P	P	P	P		
불고기	322	6974	5211	8874	6064		
양념	N	P	P	P	P		
대두	245	7370	6195	12202	12635		
단백	N	P	P	P	P		

Fig 47. 선원 · 선량 · 저장기간(1개월)별 PSL 결과

kGy			Irradiation does				
			blank	1	3	5	7
sample							
소세지 주요 원재료 (3개월)	감 마 선	비프	518	17652	13547	10548	9438
		분말	N	P	P	P	P
		마늘	237	3496	4302	2438	5954
		시즈닝	N	P	P	P	P
		불고기	294	5304	6540	13985	8305
	양념	N	P	P	P	P	
	전 자 선	대두	199	16532	16389	9438	6745
		단백	N	P	P	P	P
		비프	518	13589	7623	8647	12547
		분말	N	P	P	P	P
마늘		237	7539	13468	5138	6751	
	시즈닝	N	P	P	P	P	
	불고기	294	4057	7210	9135	8467	
	양념	N	P	P	P	P	
	대두	199	4398	8661	8369	10684	
	단백	N	P	P	P	P	

Fig 48. 선원 · 선량 · 저장기간(3개월)별 PSL 결과

kGy			Irradiation does				
			blank	1	3	5	7
sample							
소세지 주요 원재료 (6개월)	감 마 선	비프	361	12054	14382	10774	14709
		분말	N	P	P	P	P
		마늘	615	8641	12547	9425	10576
		시즈닝	N	P	P	P	P
		불고기	248	3025	3742	5384	6748
	전 자 선	양념	N	P	P	P	P
		대두	311	4113	7518	8914	6295
		단백	N	P	P	P	P
		비프	361	9481	11462	10648	12004
		분말	N	P	P	P	P
전 자 선	마늘	615	8375	8901	7436	12035	
	시즈닝	N	P	P	P	P	
	불고기	248	5612	6847	4982	8352	
	양념	N	P	P	P	P	
	대두	311	4675	6791	7352	4644	
전 자 선	단백	N	P	P	P	P	

Fig 49. 선원 · 선량 · 저장기간(6개월)별 PSL 결과

		kGy	Irradiation does	
			blank	7
sample				
소세지 부재료	감 마 선	전분	216	4716
		가공품	N	I
		정제염	622	-87014
			N	N
		산도	471	1772
		조절제	N	I
		L-글루타산	816	157548
		나트륨	I	P
		콜라겐	323	620
			N	N
		인산염	2287	11624
			I	P
		소르빈산	239	2446
		칼륨	N	I
		바이오	361	7954
파우더	N	P		
코치닐	509	1226		
추출색소	N	I		
에리	3421	1913		
소르빈산	I	I		
나트륨				
아질산	324	8487		
나트륨	N	P		

Fig 50. 소세지 부재료 PSL 결과

나. 육포 주요 원재료 15종 추가시험 결과

- 육포제조에 사용되는 원재료 12종(마늘분말, 흑후추분말, 고춧가루, 생강분말, 양파분말, 산도조절제, 글리신, 비타민씨, 정백당, 정제염, 피클링솔트, 디솔비톨)을 육포 제조업체(D사)로부터 협조 받아 추가시험에 사용하였다.
- 육포의 주요 원재료인 고춧가루, 흑후추분말, 생강분말, 마늘분말, 양파분말은 감마선·전자선 각각 0, 1, 3, 5, 7K Gy를 조사한 후 20g을, 부원재료에 해당하는 산도조절제, 글리신, 비타민씨, 정백당, 정제염, 피클링솔트, 디솔비톨은 감마선 7K Gy로 조사한 후 20g을 분석 시료로 사용하였다.
- 육포에 사용되는 원재료 12종에 대한 추가 시험결과 고춧가루, 흑후추분말, 생강분말, 마늘분말, 양파분말, 산도조절제, 글리신 7개 원재료는 물리적 검지방법(TL, PSL)을 이용해 확인이 가능하므로 향후 업체에서 품질관리 등의 목적으로 활용이 가능한 것으로 확인되었다.
- 7개 원재료(고춧가루, 흑후추분말, 생강분말, 마늘분말, 양파분말, 산도조절제, 글리신)는 TL분석을 통해 선원, 저장기간(0, 3, 6개월)에 관계없이 판별이 가능하였고 선량에 따른 결과 값이 정량적으로 증가함을 알 수 있었다. 그러나 PSL의 경우 방사선조사 여부에 대한 정성적 검출은 가능하였으나 선량에 따른 정량분석은 불가능하여 원재료 검수 목적의 스크리닝(Screening)용도로만 활용하는 것이 바람직해 보인다.

고춧가루(육포)							
감 마 선	1 K G y	0 개 월	G1 	137.9	G2 	184.3	Ratio 0.74
		3 개 월		74.95		69.91	1.07
		6 개 월		100.7		84.35	1.19
	3 K G y	0 개 월		198.0		191.5	1.03
		3 개 월		125.6		157.3	0.80
		6 개 월		175.6		191.7	0.92
	5 K G y	0 개 월		250.4		245.7	1.01
		3 개 월		209.5		221.5	0.95
		6 개 월		271.4		264.3	1.03
	7K Gy	0 개 월		288.4		257.6	1.11
		3 개 월		293.5		301.7	0.97
		6 개 월		305.2		326.1	0.94

Fig 51. 감마선 조사 고춧가루(육포) glow curve

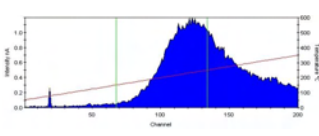
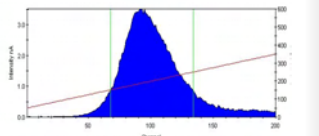
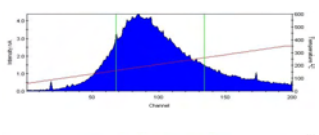
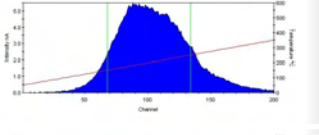
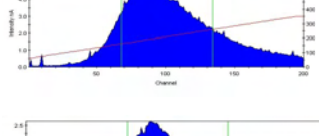
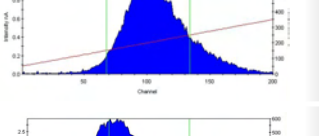
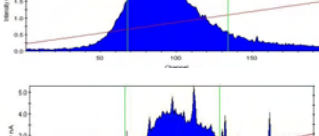
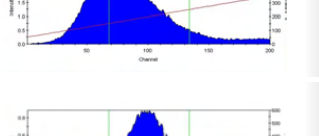
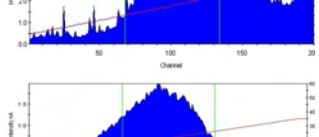
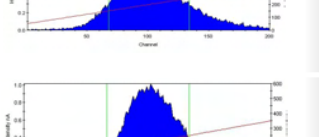
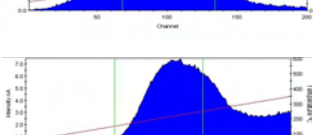
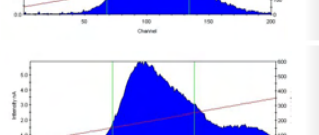
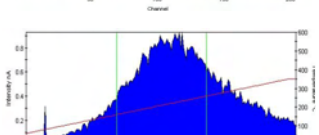
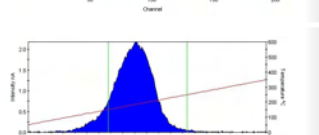
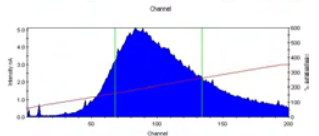
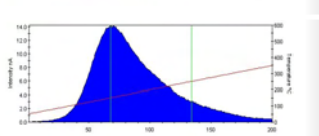
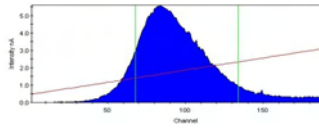
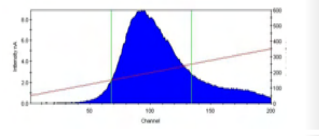
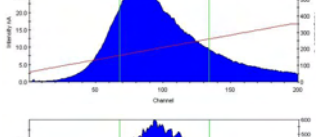
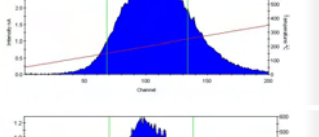
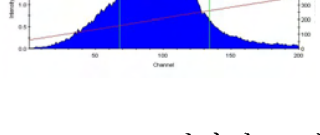
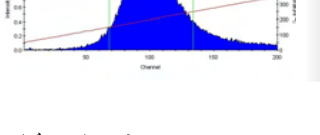

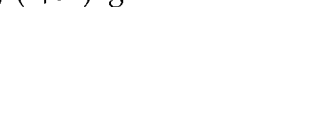
고춧가루(육포)							
전자선 조사	1 K G Y	0 개월	G1 	51.94	G2 	57.18	0.90
		3 개월		89.97		90.84	0.99
		6 개월		94.52		91.68	1.03
	3 K G Y	0 개월		84.35		79.26	1.06
		3 개월		126.4		142.6	0.89
		6 개월		174.2		175.3	0.99
	5 K G Y	0 개월		173.5		154.9	1.12
		3 개월		241.0		300.6	0.80
		6 개월		261.4		277.5	0.94
	7 K G Y	0 개월		188.2		170.8	1.10
		3 개월		594.4		554.3	1.07
		6 개월		427.5		462.1	0.93

Fig 52. 전자선 조사 고춧가루(육포) glow curve

흑후추 분말(육포)

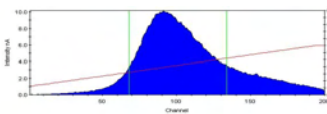
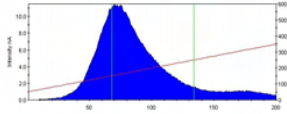
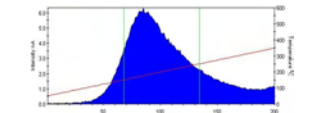
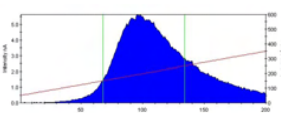
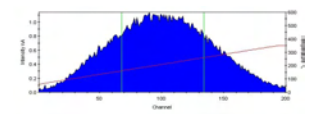
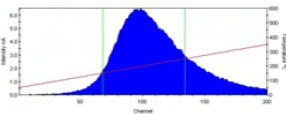
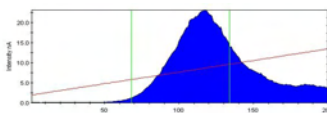
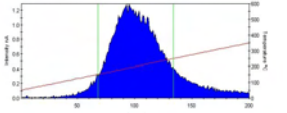
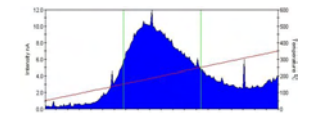
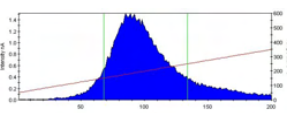
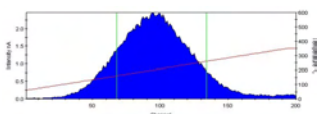
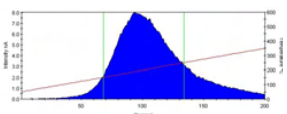
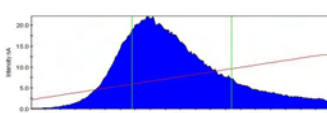
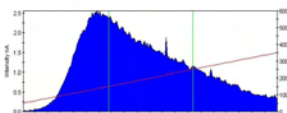
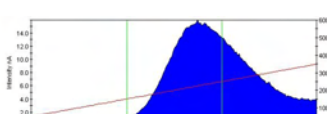
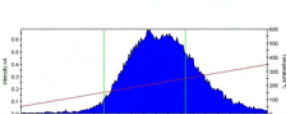
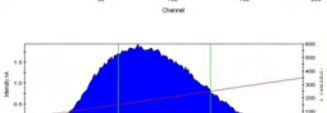
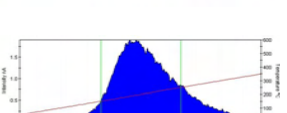
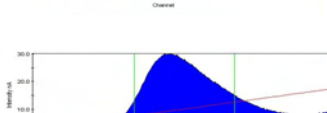
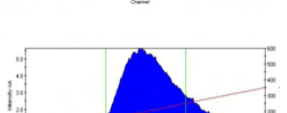
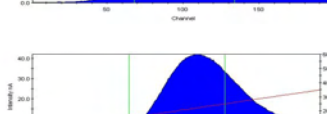
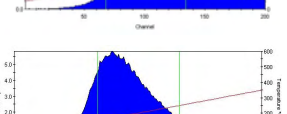
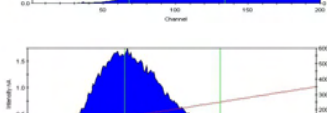
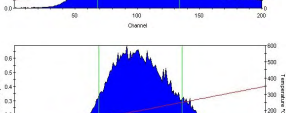
		G1		G2		Ratio	
감 마 선	1 K G y	0 개 월		188.3		180.7	1.04
		3 개 월		125.6		143.4	0.88
		6 개 월		164.8		168.3	0.98
	3 K G y	0 개 월		397.0		221.3	1.79
		3 개 월		250.4		267.8	0.94
		6 개 월		279.0		311.5	0.90
	5 K G y	0 개 월		475.2		345.6	1.37
		3 개 월		336.4		321.8	1.05
		6 개 월		374.5		354.6	1.06
	7 K G y	0 개 월		702.2		611.2	1.14
		3 개 월		892.2		726.5	1.23
		6 개 월		741.3		732.2	1.01

Fig 53. 감마선 조사 흑후추 분말(육포) glow curve

흑후추 분말(육포)

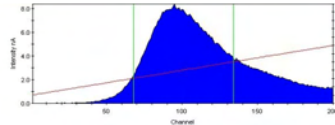
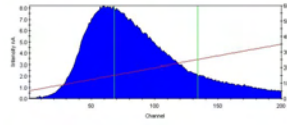
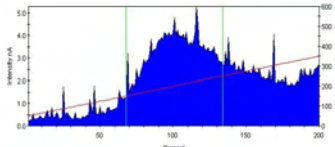
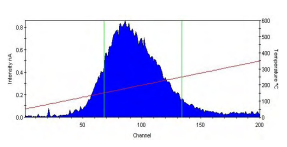
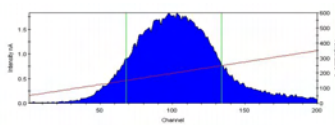
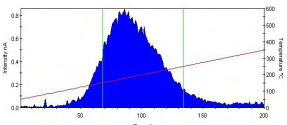
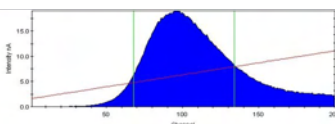
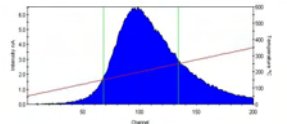
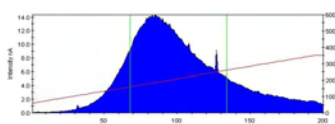
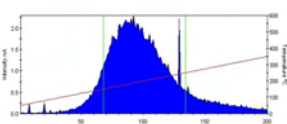
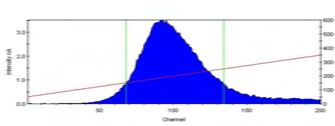
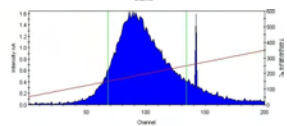
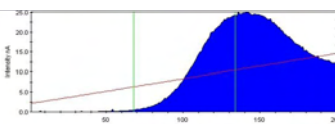
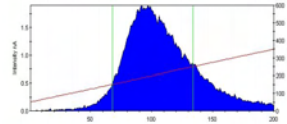
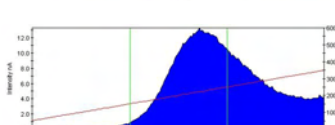
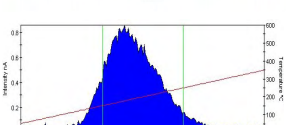
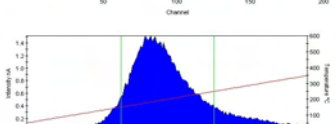
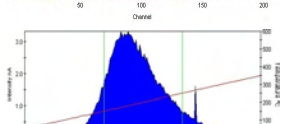
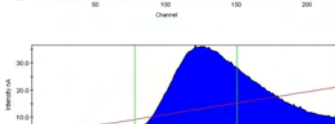
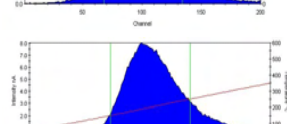
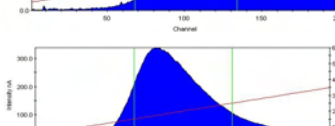
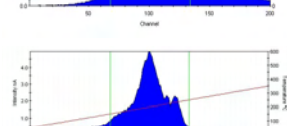
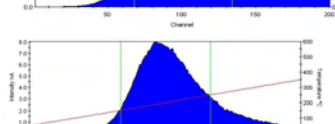
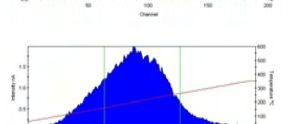
		G1		G2		Ratio	
전자선 조사	1 K G y	0 개월		171.1		161.9	0.94
		3 개월		126.4		137.1	0.92
		6 개월		201.4		192.2	1.05
	3 K G y	0 개월		379.3		125.4	3.02
		3 개월		297.5		321.6	0.93
		6 개월		283.7		315.4	0.90
	5 K G y	0 개월		591.8		349.5	1.69
		3 개월		485.2		500.9	0.97
		6 개월		469.5		476.5	0.99
	7 K G y	0 개월		852.4		645.1	1.32
		3 개월		761.6		782.4	0.97
		6 개월		633.6		654.3	0.97

Fig 54. 전자선 조사 흑후추분말(육포) glow curve

생강분말(육포)

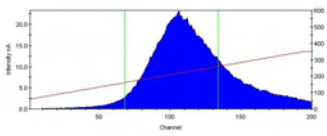
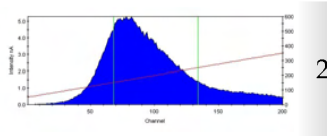
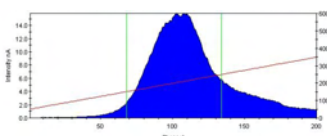
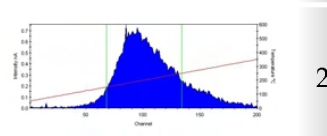
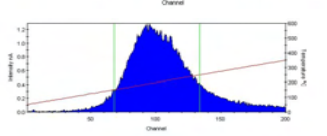
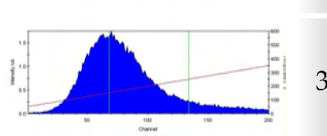
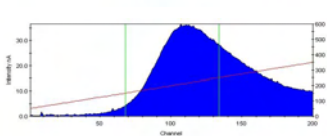
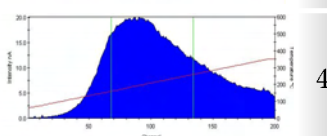
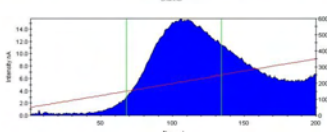
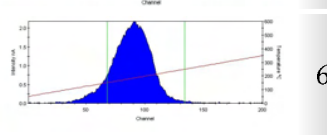
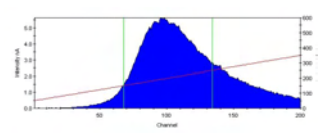
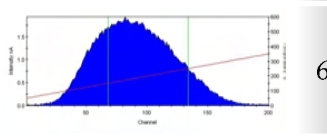
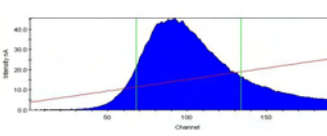
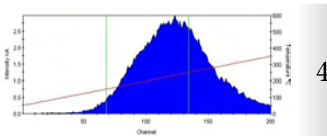
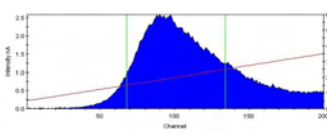
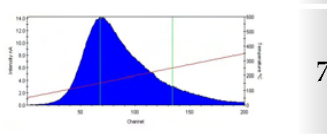
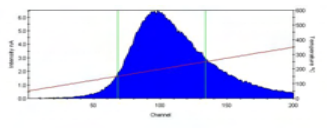
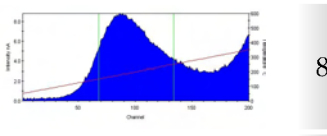
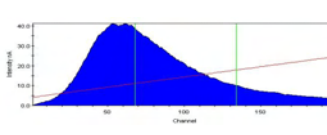
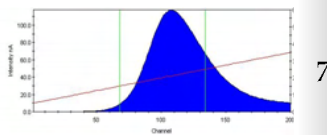
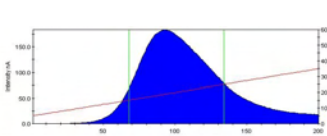
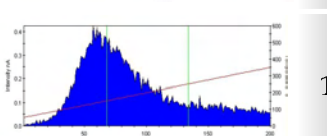
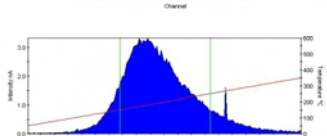
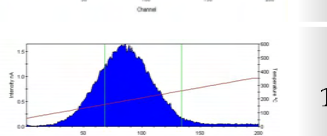
		G1		G2		Ratio	
감 마 선	1K Gy	0 개월		398.2		256.4	1.11
		3 개월		271.2		275.6	0.98
		6 개월		307.5		311.7	0.99
	3K Gy	0 개월		652.4		452.3	1.44
		3 개월		592.6		638.4	0.93
		6 개월		542.8		612.9	0.89
	5K Gy	0 개월		895.6		472.3	1.89
		3 개월		721.4		700.4	1.03
		6 개월		864.1		860.7	1.01
	7K Gy	0 개월		991.4		761.1	1.30
		3 개월		1663		1576	1.06
		6 개월		1022		1117	0.91

Fig 55. 감마선 조사 생강분말(육포) glow curve

생강분말(육포)					
전자선 조사	K Gy	0 개월	G1	G2	Ratio
			1 K Gy	313.1	
1 K Gy	3 개월	313.1	299.1	351.4	0.85
		6 개월	234.1	257.6	0.91
		0 개월	545.6	612.3	0.89
3 K Gy	3 개월	545.6	506.5	543.2	0.93
		6 개월	495.3	500.3	0.99
		0 개월	644.0	582.2	1.10
5 K Gy	3 개월	644.0	866.3	874.6	0.99
		6 개월	751.8	843.1	0.89
		0 개월	864.7	616.1	1.40
7 K Gy	3 개월	864.7	2052	2366	0.87
		6 개월	1276	1527	0.84

Fig 56. 전자선 조사 생강분말(육포) glow curve

마늘분말(육포)

		G1		G2		Ratio	
감 마 선	1 K G y	0 개 월		667.8		846.2	0.78
		3 개 월		521.5		643.5	0.81
		6 개 월		538.2		573.2	0.94
	3 K G y	0 개 월		678.3		756.3	0.89
		3 개 월		852.4		946.2	0.90
		6 개 월		769.1		807.4	0.95
	5 K G y	0 개 월		1352		867.1	1.15
		3 개 월		1250		1158	1.08
		6 개 월		940.3		1036	0.91
	7 K G y	0 개 월		1749		1458	1.19
		3 개 월		3087		2786	1.11
		6 개 월		2164		1965	1.10

Fig 57. 감마선 조사 마늘분말(육포) glow curve

마늘분말(육포)							
전자선 조사	1 K G y	0 개월	G1		G2	Ratio	
		3 개월		432.4		297.1	0.86
		6 개월		408.8		463.2	0.88
	3 K G y	0 개월		892.2		519.6	1.71
		3 개월		630.1		675.1	0.93
		6 개월		672.5		683.3	0.98
	5 K G y	0 개월		1364		810.5	1.68
		3 개월		1389		1227	1.13
		6 개월		830.4		1039	0.80
	7 K G y	0 개월		1964		1419	1.38
		3 개월		2052		1865	1.10
		6 개월		1596		1738	0.92

Fig 58. 전자선 조사 마늘분말(육포) glow curve

양파분말(육포)

		G1		G2		Ratio	
감 파 선	1 K G y	0 개 월		201.7		142.1	0.58
		3 개 월		160.8		183.5	0.88
		6 개 월		167.4		170.4	0.98
	3 K G y	0 개 월		310.7		183.6	1.69
		3 개 월		241.7		257.7	0.94
		6 개 월		347.8		376.5	0.92
	5 K G y	0 개 월		429.6		674.5	0.63
		3 개 월		354.8		379.2	0.94
		6 개 월		468.7		476.2	0.98
	7 K G y	0 개 월		651.5		571.6	1.13
		3 개 월		432.4		494.5	0.87
		6 개 월		720.1		740.4	0.97

Fig 59. 감마선 조사 양파분말(육포) glow curve

양파분말(육포)

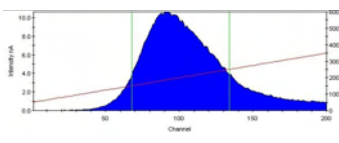
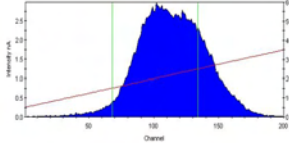
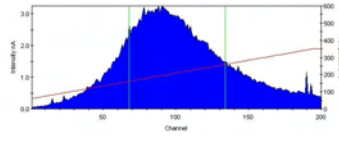
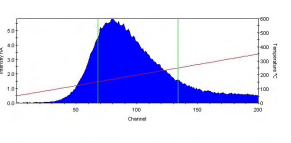
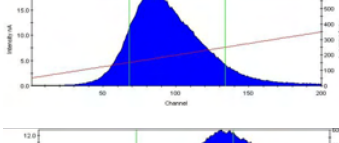
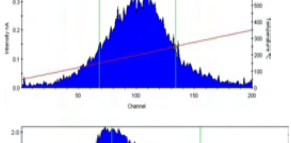
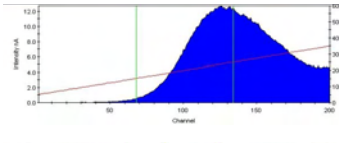
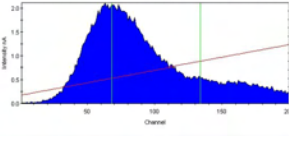
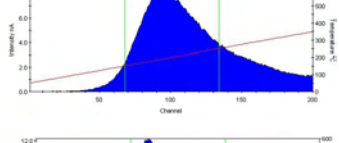
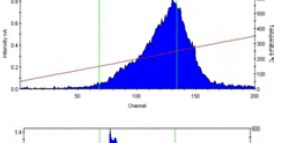
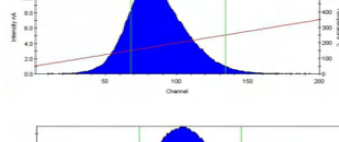
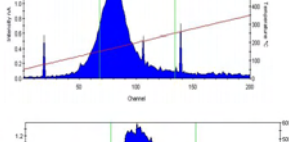
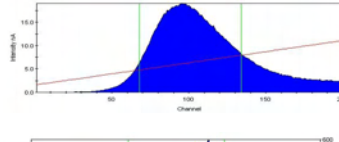
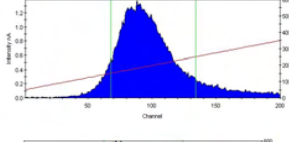
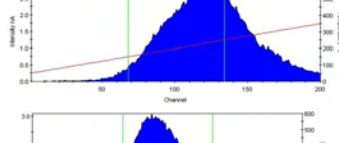
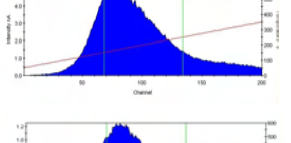
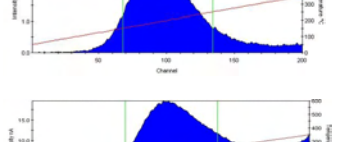
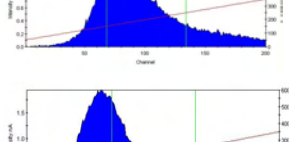
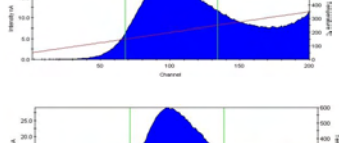
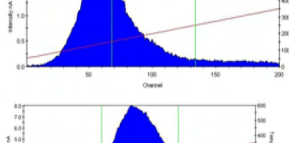
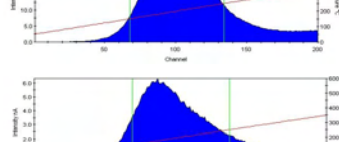
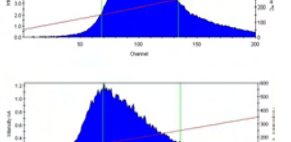

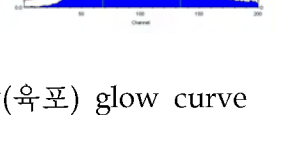
		G1		G2		Ratio	
전자선 조사	1 K G y	0 개월		199.1		130.9	0.86
		3 개월		100.9		94.26	1.07
		6 개월		133.4		143.2	0.93
	3 K G y	0 개월		293.5		187.1	1.56
		3 개월		171.1		180.1	0.95
		6 개월		217.5		204.9	1.06
	5 K G y	0 개월		336.4		343.5	0.97
		3 개월		379.4		368.2	1.03
		6 개월		431.6		451.1	0.96
	7 K G y	0 개월		499.3		395.6	1.26
		3 개월		545.6		576.8	0.95
		6 개월		572.8		600.7	0.95

Fig 60. 전자선 조사 양파분말(육포) glow curve

비프분말(육포)

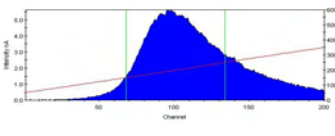
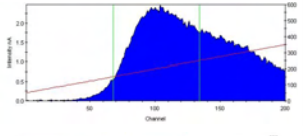
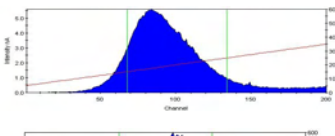
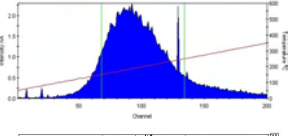
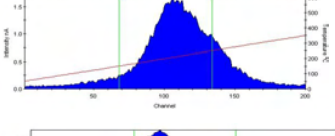
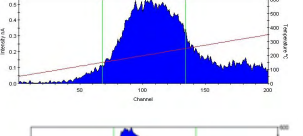
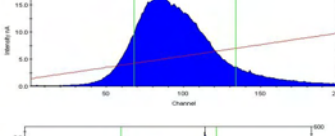
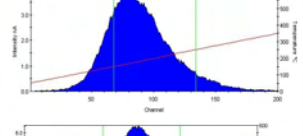
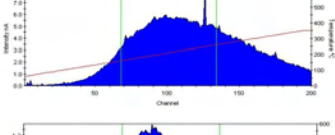
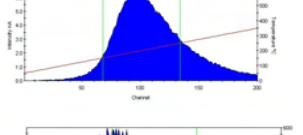
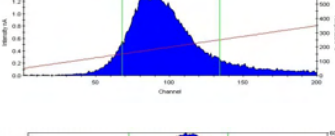
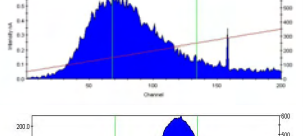
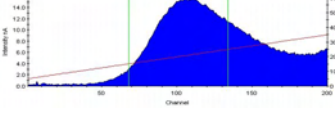
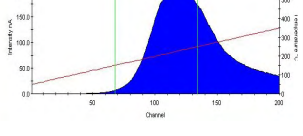
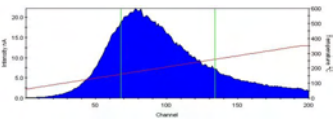
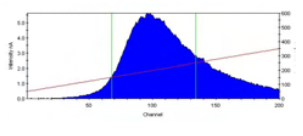
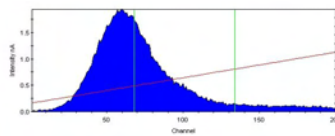
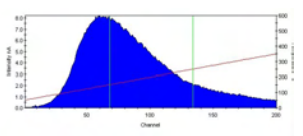
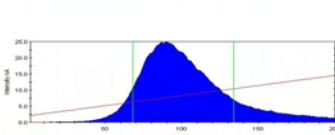
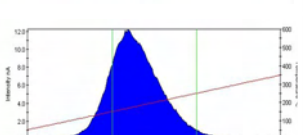
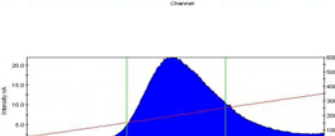
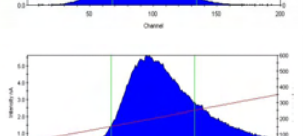
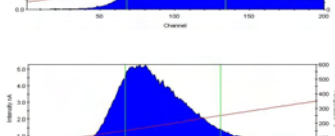
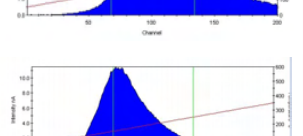
		G1		G2		Ratio	
감 마 선	1 K G y	0 개 월		116.1		94.96	1.22
		3 개 월		88.21		92.75	0.95
		6 개 월		94.25		100.8	0.94
	3 K G y	0 개 월		287.1		276.4	1.03
		3 개 월		175.3		183.3	0.96
		6 개 월		224.7		260.4	0.86
	5 K G y	0 개 월		392.6		581.1	0.67
		3 개 월		423.6		452.8	0.94
		6 개 월		387.2		412.7	0.94
	7 K G y	0 개 월		435.7		264.9	1.64
		3 개 월		475.1		513.6	0.93
		6 개 월		532.6		550.4	0.97

Fig 61. 감마선 조사 비프분말(육포) glow curve

비프분말(육포)

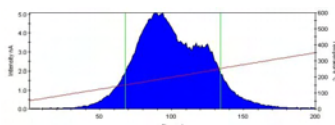
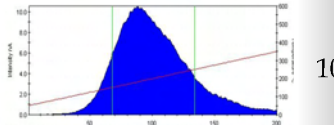
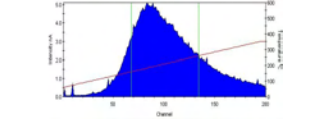
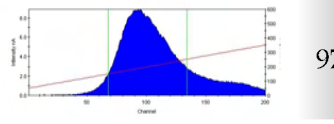
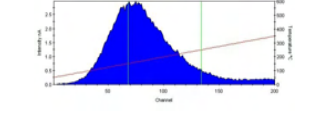
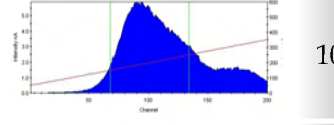
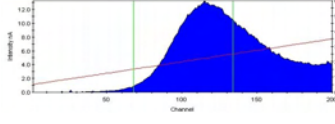
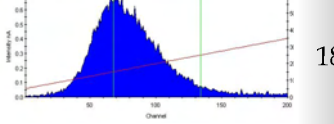
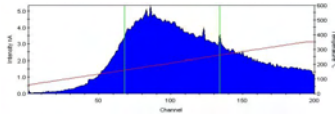
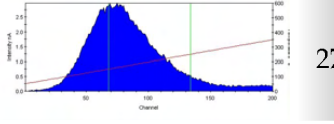
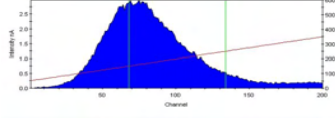
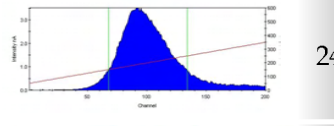
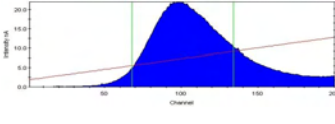
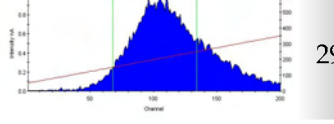
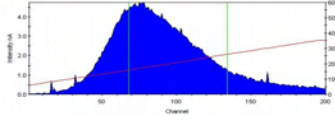
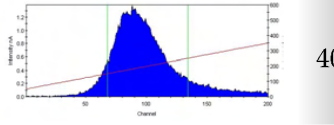
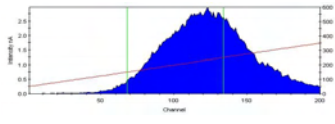
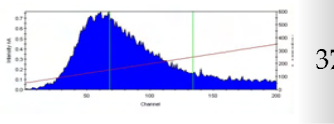
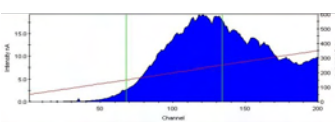
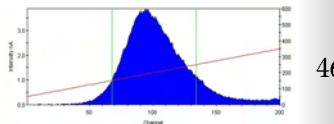
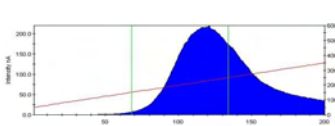
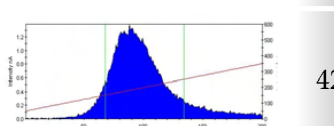
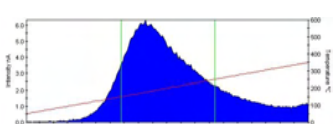
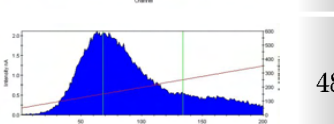
		G1		G2		Ratio
전자선 조사	1 K G Y	0 개월		86.88		108.1 0.80
		3 개월		113.8		97.34 1.17
		6 개월		94.29		100.6 0.94
	3 K G Y	0 개월		285.2		186.3 1.53
		3 개월		234.5		276.4 0.80
		6 개월		194.2		241.5 0.80
	5 K G Y	0 개월		420.6		295.7 1.42
		3 개월		359.4		402.1 0.89
		6 개월		345.0		378.5 0.91
	7 K G Y	0 개월		496.3		466.3 1.06
		3 개월		465.7		423.3 1.10
		6 개월		477.9		480.9 0.99

Fig 62. 전자선 조사 비프분말(육포) glow curve

육포 부재료(1)

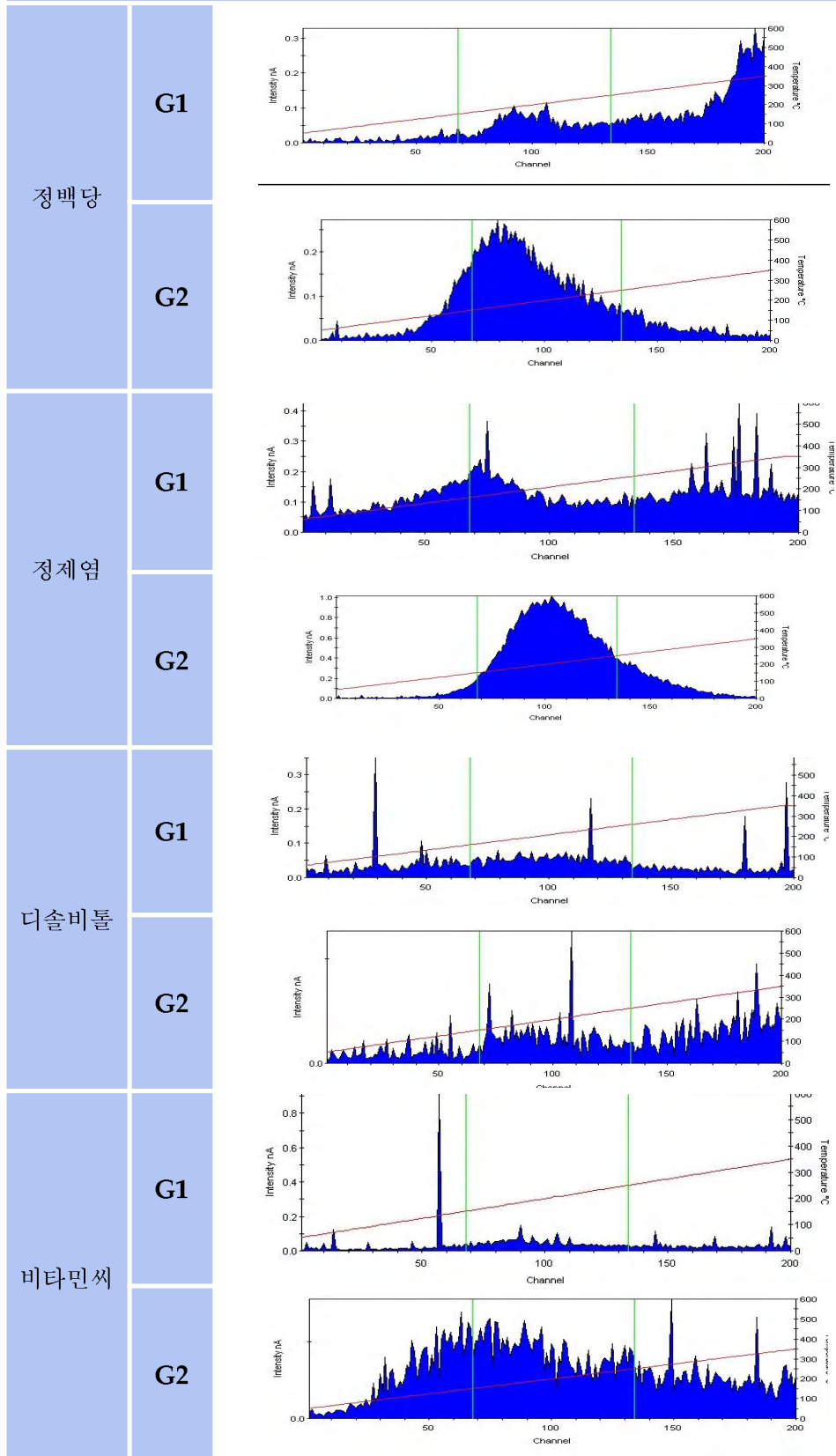


Fig 63. 감마선 조사 육포 부재료(1) glow curve

육포 부재료(2)

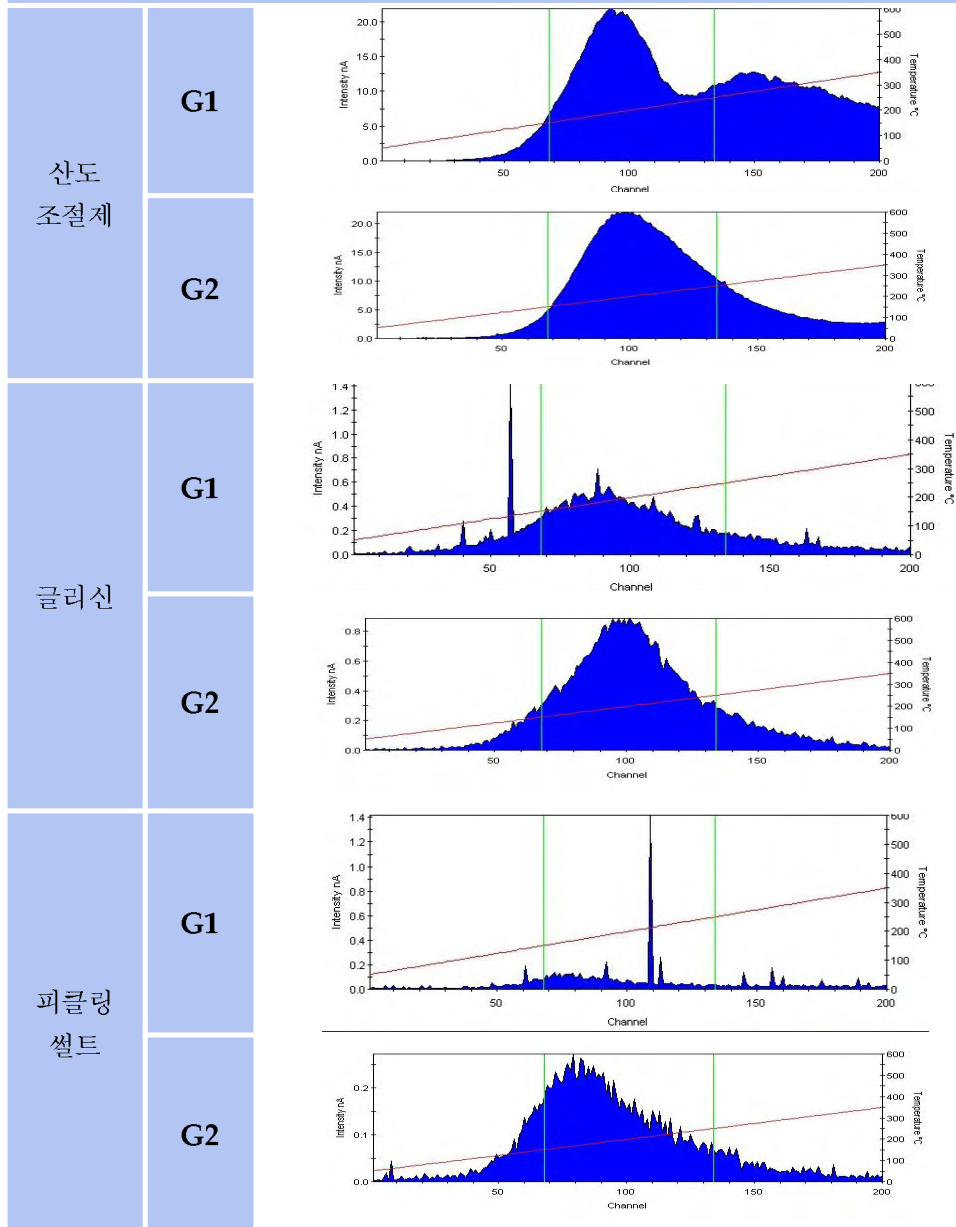


Fig 64. 감마선 조사 육포 부재료(2) glow curve

kGy		Irradiation does					
		blank	1	3	5	7	
육포 주요 원재료 (0개월)	감 마 선	고추	764	86229	189561	43564	147740
		가루	I	P	P	P	P
		후추	868	26480	16741	10429	12486
		가루	I	P	P	P	P
		생강	657	3852	4846	5845	7511
		분말	N	I	I	P	P
		마늘	594	10661	11209	9491	16114
	분말	N	P	P	P	P	
	양파	511	27807	20585	12463	15077	
	분말	N	P	P	P	P	
	비프	661	13285942	15704285	24689114	14578193	
	분말	N	P	P	P	P	
	전 자 선	고추	764	150923	14149	114753	231509
		가루	I	P	P	P	P
후추		868	16646	15566	11788	13135	
가루		I	P	P	P	P	
생강		657	3257	2753	7911	8936	
분말		N	I	I	P	P	
마늘		594	1189	12588	10223	14024	
분말	N	P	P	P	P		
양파	511	44778	17149	15181	10123		
분말	N	P	P	P	P		
비프	661	55608170	26581931	13269452	20611434		
분말	N	P	P	P	P		

Fig 65. 육포 주요원재료(0개월) PSL 결과

kGy sample			Irradiation does				
			blank	1	3	5	7
육포 주요 원재료 (3개월)	감 마 선	고추	640	103847	92465	135784	146287
		가루	N	P	P	P	P
		후추	738	36542	17456	23576	27683
		가루	I	P	P	P	P
		생강	426	5461	7714	3752	4966
		분말	N	P	P	P	P
		마늘	354	8974	9432	17456	27840
	분말	N	P	P	P	P	
	양파	458	27654	13544	16785	20648	
	분말	N	P	P	P	P	
	비프	671	13876554	16574895	23597496	22364846	
	분말	N	P	P	P	P	
	전 자 선	고추	640	87435	148631	112384	157463
		가루	N	P	P	P	P
후추		738	24587	20176	15479	17684	
가루		I	P	P	P	P	
생강		426	6715	7328	4354	5780	
분말		N	P	P	P	P	
마늘		354	10385	9772	11235	13568	
분말	N	P	P	P	P		
양파	458	17541	11465	13845	19743		
분말	N	P	P	P	P		
비프	671	24687466	17864651P	14697359P	25679776P		
분말	N	P					

Fig 66. 육포 주요원재료(3개월) PSL 결과

kGy sample			Irradiation does				
			blank	1	3	5	7
육포 주요 원재료 (6개월)	감 마 선	고추 가루	541 N	138546 P	174516 P	110346 P	108789 P
		후추 가루	636 N	26959 P	13513 P	23640 P	30834 P
		생강 분말	426 N	6545 P	8465 P	7435 P	4954 P
		마늘 분말	527 N	8464 P	7846 P	8940 P	8120 P
		양파 분말	684 N	13804 P	18794 P	20864 P	21132 P
		비프 분말	384 N	10104084 P	13084708 P	16086464 P	9040468 P
		고추 가루	541 N	95654 P	135187 P	168796 P	154892 P
	전 자 선	후추 가루	636 N	34854 P	15687 P	23848 P	29745 P
		생강 분말	426 N	4531 P	8416 P	6102 P	5461 P
		마늘 분말	527 N	9851 P	7106 P	8341 P	7654 P
		양파 분말	684 N	6019 P	6741 P	6371 P	7359 P
		비프 분말	384 N	18960845 P	13254847 P	95431202 P	86420145 P

Fig 67. 육포 주요원재료(6개월) PSL 결과

		kGy	Irradiation does	
			blank	7
육포 부재료	감 마 선	sample		
		정백당	672 N	3426 I
정제염	576 N	-42118 N		
디솔비톨	257 N	673 N		
비타민씨	827 I	135997 P		
산도 조절제	503 N	974210 P		
글리신	534 N	1339709 P		
피클링 썰트	932 I	-139658 N		

Fig 68. 육포 부원재료 PSL 결과

6. 축산가공식품(소세지) 검출한계(detection limit) 검증 연구결과

- 본 과제 협력업체로 참여하고 있는 축산가공업체에서 생산·판매하는 소세지 제품에 대한 품목제조신청서를 입수하여 배합비가 높은 1개 원재료(식품의 유형: 복합조미식품, 배합비: 약 3.5%)를 선정하고 해당 식품유형의 허가 선량인 10K Gy(감마선, 한국원자력연구원)로 방사선 조사하였다.
- 감마선 조사된 해당 원재료만 함량(0%, 0.5%, 1%, 2%, 3.5%, 5%)을 달리하여 과제협력 축산가공업체에서 일반제품 생산과 동일한 공정으로 시제품(150g, 완제품)을 제작하고 해당 제품을 대상으로 실제 가공공정을 거친 완제품에 대한 TL 분석상의 검출한계(detection limit)를 확인하였다.
- 감마선이 조사된 1개 원료성분이 함량별로 포함된 각각의 시제품(150g, 완제품)을 실험용 파쇄기를 통해 미세하게 분쇄한 후 실험재료로 사용하였다. 실험결과 방사선 조사된 1개 원재료 성분이 5%, 3.5%, 2%, 1% 배합비까지 포함된 제품은 TL을 통해 방사선조사 여부를 확인 가능하였고 포함된 함량에 따라 결과 값 수치도 정량적으로 증가함을 알 수 있었다. 방사선 조사된 원재료가 1% 포함된 제품에 대한 반복실험 결과 재현성이 떨어지는 경우도 있었으나 시료의 양을 300g(시제품 2개)까지 늘리는 경우 재현성 있는 결과를 얻을 수 있었다.
- 본 과제 연구결과 축산물가공제품의 경우 PSL, TL 등과 같은 물리적 방법을 통해 원료단계에서 방사선조사 여부를 확인이 가능한 것으로 밝혀졌으므로 이들 방법을 현장에서 적극 활용하는 것이 방사선조사 표시규정 위반 사유로 제품이 회수(recall)되어 예기치 못한 큰 손실을 입는 사례를 사전에 방지할 수 있을 것이다. 그러나 원재료 단계에서 품질관리가 제대로 이루어지지 못하였거나 방사선 조사된 원재료가 비의도적으로 혼입되었거나 원재료의 직접적인 관리가 용이하지 못한 수입 축산제품의 경우 최종 완제품의 분석을 통해서도 방사선조사 여부를 일정부분 확인할 수 있음을 본 과제의 검출한계 시험결과를 통해 확인된 바 향후 산업현장에서 유용하게 활용될 수 있을 것으로 본다.

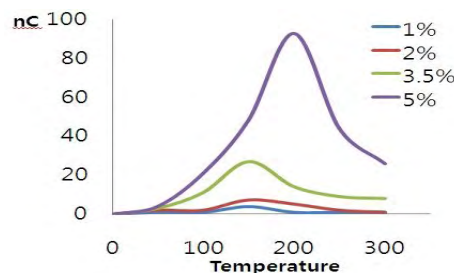


Fig 69. 소세지 원재료 검출한계

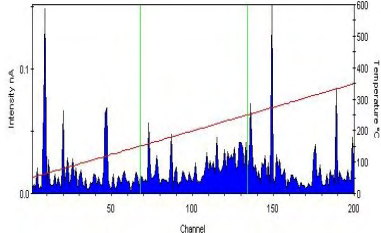
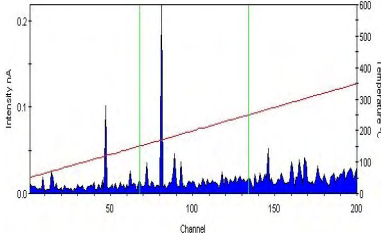
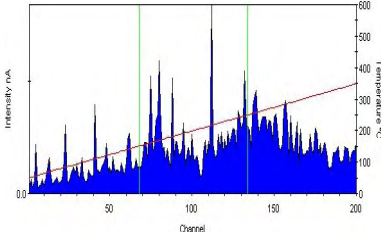
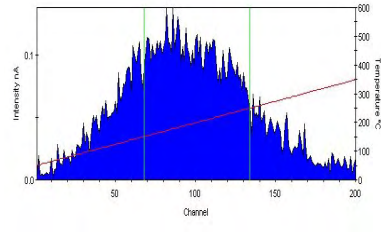
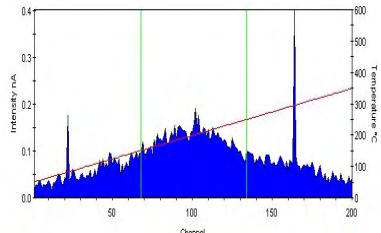
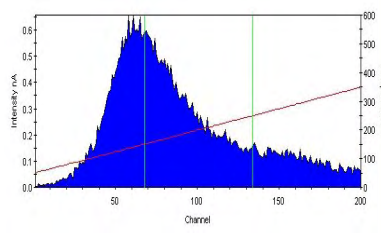
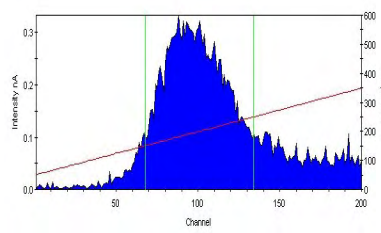
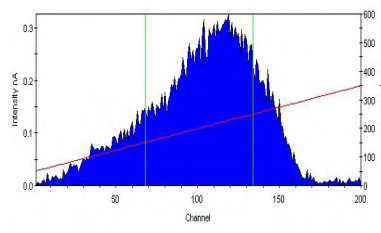
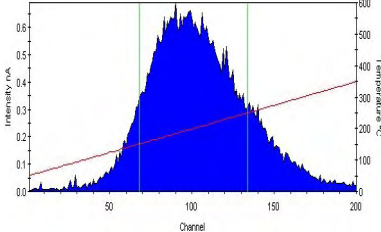
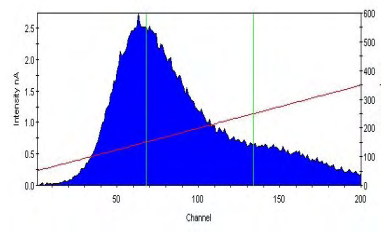
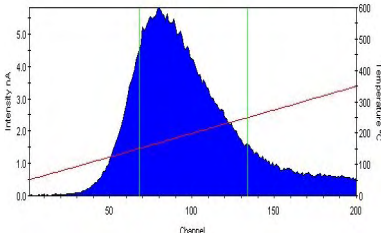
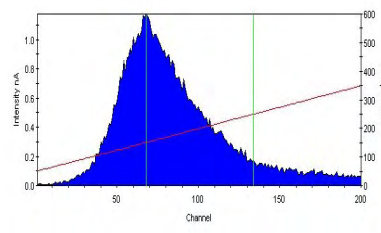
방사선조사 원재료 함량	G1	G2	Ratio
Blank			-
0.5%			0.85
1%			0.66
2%			0.79
3.5%			0.94
5%			1.11

Fig 70. 감마선 조사 원재료 함량에 따른 glow curve

제 4 장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도

과제별	연도별	연구개발 목표	달성도 및 기여도
4 협동 과제	1차년도 (2009)	<ul style="list-style-type: none"> ■ 수출입 축산가공원료 및 가공품의 방사선 처리 여부 신속판별 기술 개발 (영유아용 축산 유가공품: 조제분유 전지분유 이유식) ■ 수출입 축산원료 및 가공품의 선원별 판별 마커 기술개발 ■ 방사선조사 축산원료의 완제품 혼입 시 판별 가능성 검토 	<ul style="list-style-type: none"> ■ 수출입 영유아용 축산 유가공 완제품 3종 및 원재료 28종에 대한 물리적 판별마크 설정 및 D/B화 (100%) ■ 완제품, 원재료 종류에 따른 screening 방법 /confirmation 방법 체계화 (100%) ■ 수출입 영유아용 축산 유가공 완제품 3종 및 원재료 28종에 대한 선원별, 저장기간별 물리적 판별마크 설정 및 D/B화 (100%) ■ 방사선조사 축산원료가 혼입된 이유식 제품에 대한 판별가능성 확인 및 검출한계 (detection limit) 설정 (100%)
	2차년도 (2010)	<ul style="list-style-type: none"> ■ 수출입 축산가공원료 및 가공품의 방사선 처리 여부 신속판별 기술 개발 (대표적 축산 가공식품: 소세지, 육포) ■ 수출입 축산원료 및 가공품의 선원별 판별 마커 기술개발 ■ 방사선조사 축산원료의 완제품 혼입 시 판별 가능성 검토 ■ 현장적용 기술제공 및 교육 	<ul style="list-style-type: none"> ■ 수출입 축산가공 완제품 2종 및 원재료 28종에 대한 물리적 판별마크 설정 및 D/B화 (100%) ■ 완제품, 원재료 종류에 따른 screening 방법 /confirmation 방법 체계화 (100%) ■ 수출입 축산가공 완제품 2종 및 원재료 28종에 대한 선원별, 저장기간별 물리적 판별마크 설정 및 D/B화 (100%) ■ 방사선조사 축산원료를 함량별로 혼입한 후 실제 가공공정을 통해 생산한 완제품에 대한 판별가능성 확인 및 검출한계(detection limit) 설정 (100%) ■ 현장적용(수의과학검역원) 기술제공 및 교육 실시 (100%)

제 5 장 연구개발 성과 및 성과활용 계획

1. 주요 연구결과

- 감마선, 전자선 처리 영유아 이유식, 전지분유, 조제분유 완제품 3종 및 원재료 28종에 대한 물리적 검지마커 분석 및 D/B화
- 감마선, 전자선 처리 영유아 이유식, 전지분유, 조제분유 완제품 3종 및 원재료 28종에 대한 선원별, 저장기간에 따른 판별 가능성 및 특성 확인
- 이유식 원료의 실제 배합 비에 따른 검출한계(detection limit) 설정
- 감마선, 전자선 처리 소세지, 육포 완제품 2종 및 원재료 28종에 대한 물리적 검지마커 분석 및 D/B화
- 감마선, 전자선 처리 소세지, 육포 완제품 2종 및 원재료 28종에 대한 선원별, 저장기간에 따른 판별 가능성 및 특성 확인
- 감마선 조사 처리한 소세지 주요 원재료를 함량별로 혼입한 후 실제 가공을 거쳐 제조한 완제품에 대한 검출한계(detection limit) 설정

2. 활용계획

- 연구결과의 국내외 학술지 게재로써 판별분석자료 과학적 근거자료로 활용
- 기 수행된 축산식품(60여종) 분석기법을 해당 품목 관리기관에 기술 이전하여 모니터링에 적극 활용하게 함으로써 소비자 보호에 기여
- 확립된 판별방법을 활용한 방사선 조사식품의 물리적 판별마커 분석기술 교육 실시
- 설정된 저장판별마커 설정결과 및 조사식품의 흡수선량 예측모델의 D/B 자료로 활용

3. 연구결과의 활용 영역

가. 국내외 논문 게재

- 1) 하정철, 이승민. 영유아 식품의 PSL과 TL 시험법 가능성 검증. 한국식품영양과학회지. (2011) [submitted]
- 2) 하정철, 이승민. 시중유통 가공식품의 방사선조사 여부 확인. 한국식품영양과학회지. (2011) [submitted]
- 3) 하정철, 이승민. 광자극발광법과 열형광법을 이용한 축산가공식품의 방사선조사 검증. 한국 축산식품학회지. (2011) [submitted]
- 4) Ha jc. Determination of detection limit of irradiated ingredients in processed infant formula by thermoluminescence method. J. Food Protection. 2011 [submitted]

나. 세미나 발표

- 1) KISTEP 2010 「방사선조사기술 기술영향평가 시민포럼」 주제발표 (2010. 7. 11. 대전)
- 2) KISTEP 2010 「방사선조사식품 기술영향평가 전문가포럼」 주제발표 (2010. 12. 14. 서울)

다. 기술이전 성과

- 1) 축산물 원재료, 완제품에 대한 TL 검증(2011. 2. 17. 수의과학검역원)

제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보

1. IAEA(1999), Fact about food irradiation
2. EU(2009), Report from the Commission on food irradiation for the year, Official Journal of the European Union
3. EU(2007), Report from the Commission on food irradiation for the year 2005, Official Journal of the European Union
4. Jana Sadec kaI(2007), Irradiation of Spices -- a Review, Czech J. Food Sci., Vol. 25, No. 5: 231 - .242
5. Christopher Barclay(2009), Irradiation of Food, ,Uk house of commons library
6. Ashfaq A. Khan "E Hasan M. Khan "E Henry Delincee(2003), "DNA comet assay" - a validity assessment for the identification of radiation treatment of meats and seafood, Eur Food Res Technol., 216:88 - 2
7. Eric Marchioni and Henry Delincée(1999), Detection by Thermoluminescence of an Irradiation Treatment of Five Species of Dehydrated Fruit and Vegetables Report on a CTCPA/AIFLD International Interlaboratory
8. Sang-Duk Yi, Man-Jin Oh(2005), Thermoluminescence (TL) of Minerals Separated from Irradiated Mussel, J Food Sci Nutr., Vol 10, p 17-21
9. M.C. D'Oca, A. Bartolotta, M.C. Cammilleri, M. Brai, M. Marrale, A. Triolo, A. Parlato (2004), Qualitative and quantitative thermoluminescence analysis on irradiated oregano
10. Kazimiera Malec-Czechowska, Waław Stachowicz(2003), Detection of irradiated components in flavour blends composed of non-irradiated spices, herbs and vegetable seasonings by thermoluminescence method, NUKLEONIKA, 48(3):127–3132
11. Food safety authority of ireland(2008), Irradiated Food Survey 2007
12. Australia New Zearld Food Authority(2002), Irradiation of tropical fruits breadfruit, carambola, custard apple, litchi, longan, mango, mangosteen, papaya and rambutan.

제 7 장 참고문헌

- 1) Standard for Irradition(2007), Food standards code, 1: 2-1-9, Korea Food and Drug Administration, Seoul
- 2) The ministry of health of welfare in korea(1997), food standard code, Korea food and drugs administration. seoul
- 3) WHO Wholesomeness of Irradition Food report of a joint FAO/IAEA/WHO export committee(1981), Technical Report Series, Vol. 658, pp 7-34
- 4) Codex Alimentarius Commission(2008), Codex General Standard for Irradition Food, CODEX STAN106-1983, REV.1-2003
- 5) IAEA(2006), Clearance of item by country
- 6) Z Versuchstierkd(1976), Irradiation of laboratory animal diets. A review, Vol.18-4, pp191-201
- 7) J. of Radiat(1998), Genotoxic properties of 2-dodecylcyclobutanone, a compound formed on irradiation of food containing fat, Phys. Chem, Vol.52, pp39-42
- 8) Nadine Knolla, Anja Weiseb, Uwe Claussenb, Wolfgang Sendt(2006), 2-Dodecyl cyclobutanone, a radiolytic product of palmitic acid, is genotoxic in primary human colon cells and in cells from preneoplastic lesions, J. of Mutation Research, Vol.594, pp10-19
- 9) FAO Homepage, www.fao.org
- 10) Diehl J. F.(1995), Safety of irradiated foods, pp339-352, Marcel, Dekker, Inc, Newyork
- 11) European committee for standard(2008), Thermoluminescence detection of irradiated food from which silicate minerals can be isolated, European Standard EN 1778, Brussels, Belgium
- 12) Deline H(1993), Control of irradiated foods, recent development in analytical method, Radiat. Phys. Chem, Vol 42, pp351-357

- 13) Jeong JY, LEE EY(2001), The detection of irradiated agricultural commodities by origins with photostimulated luminescence analysis, Korean J. Postharvest Sci. Technol, Vol. 30, pp 498-501
- 14) Kim GR, Lee JW, Kim(2009), Physical detection properties of irradiated wheat and corn treated with different radiation source, Korean J. Food preserv, Vol.16, pp 211-216
- 15) IAEA(1999), Fact about food irradiation
- 16) EU(2009), Report from the Commission on food irradiation for the year, Official Journal of the European Union
- 17) EU(2007), Report from the Commission on food irradiation for the year 2005, Official Journal of the European Union
- 18) Jana Sadec kaI(2007), Irradiation of Spices -- a Review, Czech J. Food Sci., Vol. 25, No. 5: 231 - .242
- 19) Christopher Barclay(2009), Irradiation of Food, UK house of commons library
- 20) Ashfaq A. Khan "E Hasan M. Khan "E Henry Delincée(2003), "DNA comet assay" - a validity assessment for the identification of radiation treatment of meats and seafood, Eur Food Res Technol., 216:88 - 2
- 21) Eric Marchioni and Henry Delincée(1999), Detection by Thermoluminescence of an Irradiation Treatment of Five Species of Dehydrated Fruit and Vegetables Report on a CTCPA/AIFLD International Interlaboratory
- 22) Sang-Duk Yi, Man-Jin Oh(2005), Thermoluminescence (TL) of Minerals Separated from Irradiated Mussel, J Food Sci Nutr., Vol 10, p 17-21
- 23) M.C. D'Oca, A. Bartolotta, M.C. Cammilleri, M. Brai, M. Marrale, A. Triolo, A. Parlato (2004), Qualitative and quantitative thermoluminescence analysis on irradiated oregano
- 24) Kazimiera Malec-Czechowska, Waław Stachowicz(2003), Detection of irradiated components in flavour blends composed of non-irradiated spices, herbs and vegetable seasonings by thermoluminescence method, NUKLEONIKA, 48(3):127–3132
- 25) Food safety authority of ireland(2008), Irradiated Food Survey 2007
- 26) CHRISTOPHER H. SOMMERS(2003), 2-Dodecylcyclobutanone Does Not Induce

Mutations in the *Escherichia coli* Tryptophan Reverse Mutation Assay, J. Agric. Food Chem., Vol. 51, p. 6367-6370

- 27) Australia New Zealand Food Authority(2002), Irradiation of tropical fruits breadfruit, carambola, custard apple, litchi, longan, mango, mangosteen, papaya and rambutan.

주 의

1. 이 보고서는 농림수산식품부에서 시행한 연구개발 사업의 연구보고서입니다.
2. 이 보고서 내용을 발표할 때에는 반드시 농림수산식품부에서 시행한 연구개발 사업의 연구결과임을 밝혀야 합니다.
3. 국가과학기술 기밀유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 아니됩니다.