

照射食品檢知法の最近進歩

＝ 檢知法の現況과 實態 ＝

1. 序 論

1980년 FAO/IAEA/WHO의 合同專門家委員會가 平均 10kGy以下の 線量을 照射한 食品의 健全성에 문제가 없다는 報告를 낸 후 세계各 國에서는 食品照射가 허가되어 그 實用화가 추진되고 있다. 또한 近年들어 이 代替技術로서 香辛料나 果實의 照射에 대한 관심이 높아지고 있다. 그리고 앞으로 食品照射가 더욱 世界적으로 허가되어 實用화될 것이 예상되는데, 照射食品이 국제적으로 유통하게 되면 우리나라가 照射를 허가하고 있지않은 食品이 무역자유화 의 물결을 타고 수입되리라 여겨진다. 이와 같은 것을 감시하기 위해서는 照射한 食品과 照射하지 않은 食品을 식별하는 方法 즉, 照射食品의 檢知法에 대한 확립이 필요하다.

한편 照射플랜트에서는 엄격한 관리하에 照射가 행해지고 있는데 한번 照射된 것이 다시 照射될 가능성도 없다고는 할 수 없을 것이다. 이와 같은 사고를 막기 위해서도 照射食品의 檢知法을 개발할 필요가 있다. 이렇게 함으로써 照射食品을 일부 소비자가 구입할때 상품의 선택권을 줌으로서 照射食品을 시장에 낼때의 혼란을 막을 수 있게 될 것이다. 그리고 照射食品의 檢知法으로서 是 다음의 조건을 구비하고 있는 것이 이상적인 것으로 평가된다.

○방법이 간편, 신속하며 필요한 檢體量이 적고 사용하는 장치도 복잡하지 않다.

- 非照射의 標準試料가 없더라도 檢知할 수 있다.
- 측정하는 대상이 照射食品에 特異인 것이며, 저장기간이나 저장조건 등의 영향을 받지 않는다.
- 되도록 많은 食品에 이용할 수 있다.
- 광범위한 照射線量에 적용이 가능한 것 등 이다.

2. 照射食品의 檢知法の 概要

1960~1970년대에는 개개의 照射한 食品에 대한 檢知를 행하는 方法을 개발하려는 시도가 행해졌고 많은 研究가 이루어졌다. 그 성과의 대부분은 1970년과 1973년에 유럽에서 개최된 照射食品의 檢知에 관한 심포지움에서 발표되고 있다.

지금까지 시도된 照射食品의 檢知法을 분류하면 照射生成物을 檢出, 定量하는 方法, 분석기기 등을 사용해서 흡수스펙트럼이나 radical量 등을 측정하는 方法, 酵素活性이나 傷의 治療상태 등의 生理상태를 관찰하는 方法, 임피던스 등의 물리적성질을 측정하는 方法, 포장재료 등의 변화를 관찰하여 간접적으로 照射食品의 檢知를 행하는 方法 등이 검토되었다.

1) 照射生成物の 定量

糖이나 澱粉을 照射하면 malonic aldehyde나 deoxy化合物을 생성하며 이들 물질의 생성량은

조사선량과 상관관계가 있다. 따라서 malonic aldehyde나 deoxy化合物을 定量하면 糖이나 澱분을 위시해 이들을 많이 포함하는 밀가루나 옥수수 등의 食品照射處理한 것을 檢出할 수가 있다. 그러나 malonic aldehyde나 deoxy化合物은 반응성이 커서 불안정하므로 이들 물질의 抽出 定量에 있어서는 다른 화합물과 반응하지 않도록 주의할 필요가 있다. 특히 照射해서 오랫동안 저장한 食品을 이들의 화합물을 指標로 해서 檢知한다는 것은 실제로는 불가능하다.

牛肉, 豚肉, 家禽肉, 魚肉이나 이들의 가공품은 단백질이 풍부하데 이 단백질에 방사선을 照射하면 단백질중의 SH기가 분해한다는가 단백질의 분자량이나 電點 등이 변화한다. 따라서 gel濾過, 電氣泳動, 焦點電氣泳動 등을 행하여 단백질의 변화를 측정함으로써 照射한 肉類나 肉製品의 檢知를 행할 수가 있다. 또, 일반적으로 肉類나 肉製品은 油脂를 많이 포함하고 있으므로 gas chromatography 등에 의해 油脂의 照射生成物을 定量하더라도 照射한 이들 食品의 檢知는 가능하다.

여러가지의 과일은 특유한 향기성분을 가지고 있으며, 이들의 향기성분은 방사선을 照射하면 변화한다. 따라서 방사선을 照射해서 생기는 아미노산이나 carbonyl 화합물 등의 휘발성물질을 gas chromatography를 사용해서 분석함으로써 照射한 과일을 檢知할 수가 있다. 과일이나 야채의 세포벽을 구성하는 多糖類의 변화를 관찰하는 방법도 보고되고 있다.

2) 機器를 사용한 分析

赤外部, 可視部, 紫外部에서의 흡수스펙트럼을 측정함으로써 달걀이나 새우의 照射를 檢知할 수가 있다. 分光旋光分析이나 示差熱分析도 그다지 유효한 방법은 아니나 밀가루에 대해서는 分光旋光分析, 달걀에 대해서는 示差熱分析을 이용할 수가 있다.

放射線照射에 의해서 생기는 free radical을

ESR를 사용해서 검출하려는 시도는 모든 食品에 대해서 행해지고 있는데, 肉 등의 수분이 많은 食品에서는 생성한 radical이 불안정해서 照射後 곧 소멸하기 때문에 수분이 적은 지방이나 향신료 등에만 이 방법을 이용할 수 있다. 이때도 照射後의 시간경과에 따라 radical量은 감소한다. 또 free radical은 照射以外的 處理 즉, 동결이나 건조 등에 의해서도 생성한다. 최근에는 chemi-luminescence를 측정해서 照射한 香辛料를 檢知하는 기술이 개발되었다.

3) 生理活性的 測定

鷄肉中 protease의 活性를 측정하여 照射食品의 檢知를 행할 수도 있는데, 일반적으로 酵素活性은 照射處理以外的 요인에 의해서도 영향을 받으므로 酵素活性測定法은 그다지 좋은 檢知法은 아니다. 감자는 상처를 내서 그 cork層 形成能을 관찰함으로써 쉽게 照射馬鈴薯의 檢知를 할 수가 있다. 쌀이나 밀의 발아상태나 버섯의 菌糸生成能을 관찰하는 것도 유효한 檢知 방법이다. 양파의 아래부분을 하루정도 담구어 發根의 유무를 관찰함으로써 照射한 양파를 檢知할 수 있다는 보고도 있다.

4) 物理的性質의 測定

물고기에 交流電流를 흐르게 하여 전기적 임피던스를 측정함으로써 照射魚의 檢知를 할 수 있다. 이것은 最低 10~20을 사용해서 물고기의 1kHz와 16kHz에서의 임피던스를 구해서 얻어진 결과를 통계처리함으로써 2kGy以上照射한 고기의 檢知가 가능하다고 하는 것이다.

5) 間接的인 方法

미생물의 放射線感受性은 그 종류에 따라 다르다. 이것을 이용해서 照射食品의 檢知를 실시하려는 시도가 행해지고 있으며, 물고기나 딸기에 대해 이 방법이 보고되고 있다. 물고기나 딸기에 생육하고 있는 미생물을 同定하고 방사선에 대한 저항성이 낮은 생물과 높은 미생물의 비율을 조사함으로써 照射處理의 유무가 판

〈表〉照射食品의 檢知法의 一覽表

	照射生成物	機器分析	生理活性	生理的測定	微生物相
馬鈴薯	chlorogen酸의 量 細胞壁의 變化		phenulanine ammani ilase의 活性 cork層의 觀察 發芽와 組織의 觀察 傷의 治療能	電氣傳導度 impedance	
양파			發根能 鱗皮의 剝離性		
쌀			發芽의 觀察 發根의 觀察		
小麥			發芽의 觀察 發根의 觀察		
小麥粉 및 옥수수	malonicaldelude de- oxy deoxy化合物	GC-MS 比濁度 示差熱分析 分光旋光分析			
肉 및 家禽肉	薄層 gel 電氣泳動 焦點電氣泳動 미오그로빈이나 헤 모그로빈의 變化 DNA에서 RNA의變化 SH의 變化 脂質의 分解生成物 脂肪酸의 變化		peroxitase의 變化 protease의 活性		
卵	henanel의 量 雲氣泳動	IR 分光旋光分析 示差熱分析			
새우 및 魚類	電氣泳動	IR		impedance	微生物相
果實	酸 量 carbonyl化合物量 細胞壁의 變化				微生物相
香辛料		ESR chemi-lumin- escence			
버섯			菌糸生成能 色素生成物		
플라스틱包裝材		ESR IR, 近赤外			

정된다. 다만 이 방법은 포장한 상태에서 照射해서 저장한 食品으로 照射後의 미생물에 의한 再汚染이 발생하지 않은 경우에만 이용된다.

食品이 플라스틱포장재로서 포장한 상태에서 조사했을때는 포장재를 분석해서 照射食品의

유무를 판단하는 방법도 검토되고 있다.

플라스틱에 방사선을 조사하면 radical이 생겨서 플라스틱포장재의 radical量, ESR를 사용해서 측정함으로써 照射食品의 유무를 알 수 있는데, radical量은 照射한후 저장하고 있는 동

안에 감소한다. 플라스틱은 近赤外線과 可視領域의 스펙트럼을 관찰해서 照射處理의 유무를 아는 방법도 있다.

3. 照射食品檢知의 最近의 話題

현재까지 보고되고 있는 照射食品의 檢知法을 表에 표시했다. 이 중에서 최근 개발되어 유망하다고 생각되는 chemi-luminescence에 의한 照射香辛料의 檢知法과 임피던스측정에 의한 照射한 감자의 檢知法에 대해 알아 보았다.

1) Chemi-luminescence에 의한 香辛料의 檢知

食品에 방사선을 照射해서 생기는 free radical는 ESR를 사용해서 측정하는 것이 일반적이나 Boegel는 peroxyradical이나 과산화수소가 알칼리 조건하에서 루미놀과 반응하면 螢光을 발하는데 착안하여 香辛料와 루미놀을 pH 10-11에서 생기는 chemi-luminescence의 強度는 香辛料의 照射線量에 의존한다는 것을 알았다. 이 chemi-luminescence를 측정함으로써 10kGy以下の 선량을 照射한 시나몬, 카레가루, 파브리카 등 여러가지의 香辛料와 非照射한 것을 식별할 수 있다고 Boegel는 보고하고 있다. 또한 Chemi-luminescence는 香辛料를 照射해서 2-3개월 경과했어도 관찰할 수 있으며, 照射한 香辛料를 가열하더라도 소멸하는 일은 없다. 그러나 非照射한 香辛料에 UV를 照射해도 Chemi-luminescence는 생기며 방사선을 照射한 香辛料를 수증기와 접촉시키면 radical 등이 상실하여 Chemi-luminescence를 관찰할 수 없게 된다. 이와 같은 결점은 있으나 Chemi-luminescence를 이용한 이 방법은 장기간 저장한 香辛料에 이용할 수가 있으며, 적용범위가 넓어 상당히 좋은 방법으로 평가되고 있다. 더구나 이 방법은 香辛料뿐만 아니라 照射雞肉의 檢知에도 가능하다.

2) 임피던스測定에 의한 照射한 감자의 檢知

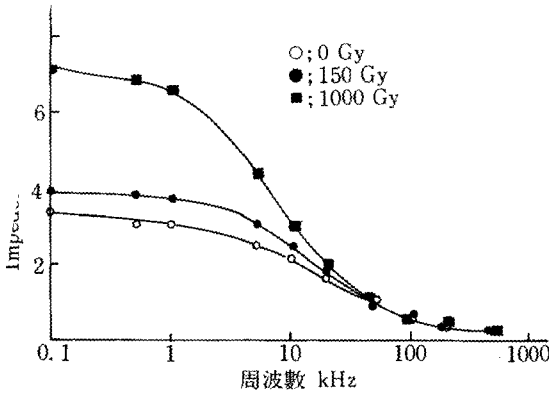
非照射한 감자에 針狀의 電極을 挿入하여 수

분간 電氣傳導度의 측정을 계속하면 電氣傳導度는 서서히 저하한다. 그러나 照射한 감자의 경우는 電氣傳導度의 經時的인 저하가 관찰되지 않게 된다. 이때 전극을 감자에 삽입한 직후의 電氣傳導度 값은 非照射한 감자와 비해 照射한 감자쪽이 낮으며 照射線量에 의존하고 있다. 이들 현상에 착안하여 電極挿入直後 50 Hz에서의 電氣傳導度(Λ_0) 혹은 電極挿入直後 180초가 지난 50Hz에서의 電氣傳導度의 差($\Lambda_0 - \Lambda_{180}$)를 指標로 하여 사용해서 照射한 감자의 檢知를 행하는 연구가 행해져왔다. 그러나 Λ_0 는 試料에 따라 값의 흠이 크고 $\Lambda_0 - \Lambda_{180}$ 의 差는 照射한후 장기간 감자를 저장하고 있는 동안에 값이 변화하여 이들의 指標를 사용하더라도 신뢰할 수 있는 照射한 감자의 檢知法을 개발할 수는 없었다.

일반적으로 植物體가 低溫障害를 받는다던가 비루스에 감염하여 생리장애를 받으면 植物의 電氣傳導度는 상승한다(임피던스는 저하)는데 대해 照射한 감자에서의 電氣傳導度는 저하(임피던스는 상승)한다. 이와 같은 이 현상은 放射線照射에 특유한 것으로 생각된다. 植物의 低周波에서의 임피던스는 생리상태를 나타내는데, 高周波에서의 임피던스는 생리상태의 영향을 받지 않는다고 하고 있다. 한편, 低周波에서의 임피던스는 시료의 個體差나 전극삽입부위의 영향을 받아 값이 흠어지므로 植物의 임피던스를 측정할 경우 低周波와 高周波에서의 임피던스의 비를 구하는 것이 일반적이다. 照射한 감자의 각 주파수에서의 임피던스값은 그림1에서와 같이 되며, 비교적 주파수가 낮은 영역에서 방사선의 영향을 볼 수 있다.

어떤 실험에서는 감자에 針狀電極을 삽입해서 20℃에서 50kHz 및 5kHz에서의 임피던스를 측정하고 그 비(Z_{50k}/Z_{5k})를 구해 照射한 감자의 확인이 가능한 것을 발견했다고 한다. 이 임피던스의 비는 照射線量에 의존하고 있으며, 선

림1) 交流周波數에서의 馬鈴薯의 Impedence



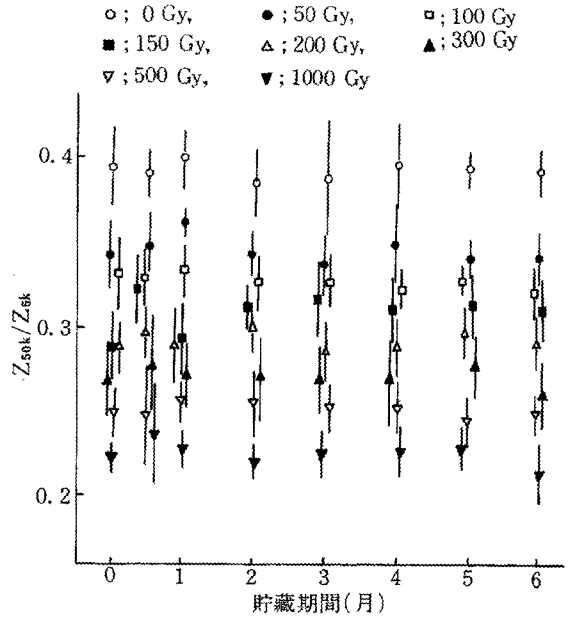
량이 높을수록 작은 값을 나타내고 있다. 또 이 값은 같은 품종의 감자라도 재배지나 재배시기의 영향을 받지 않으며, Z_{50k}/Z_{5k} 의 비도 감자의 저장온도에 영향을 받지 않고 장기간 저장해도 거의 변화하지 않는다(그림2). 따라서 품종을 알고 있는 감자에서는 非照射, 照射의 식별뿐만 아니라 대체로 그 照射線량의 추정도가 가능하다. 품종이 다른 감자에서는 같은 선량을 조사하더라도 Z_{50k}/Z_{5k} 는 다른 값을 나타내므로 품종을 모를 때는 선량의 추정은 불가능하다. 다만 어떤 품종의 감자에서도 非照射한 試料의 Z_{50k}/Z_{5k} 는 0.360보다 크며 70Gy以上照射한 試料에서는 이 값이 0.360보다 작다. 따라서 품종을 모르는 감자의 경우에도 非照射한 試料의 식별은 가능하다.

이 檢知法은 전극을 감자에 삽입해서 임피던스를 측정하는 간단한 방법으로 누구라도 이용할 수가 있다. 여기서 말한 두가지 방법은 어느 정도의 제약은 있으나 非照射의 콘트롤이 없더라도 照射한 試料를 찾아낼 수 있다.

4. 結 論

照射食品의 檢知法으로서 다소라도 유효한 방법을 위에서 소개했는데, 여기에서 기술한 것 외에도 照射食品을 檢知하기 위한 많은 시도가 행해지고 있다. 그러나 이 시도들은 유효한 照

<그림2> 5℃에서 貯藏한 馬鈴薯의 Z_{50k}/Z_{5k}



射食品의 檢知技術에 연결되고 있지는 못하고 있다.

예를들어 감자에 대해서도 表에 개제한 것 이외에도 아미노酸, 糖類, 維生素類, 脂質 등의 변화를 측정해서 照射試料와 非照射試料와의 식별이 시도되고 있다. 그러나 이들 물질의 양은 방사선을 照射하면 뚜렷이 변화하나 品種 사이의 差나 個體差가 크고 재배조건이나 저장 조건에 의해 큰 영향을 받으므로 이들의 물질을 정량하더라도 照射한 감자의 檢知는 불가능하다.

이와 같이 放射線照射에 의해서 야기되는 식품변화의 태반은 栽培條件, 流通條件, 貯藏條件의 영향을 받는다는가 가열이나 건조, 냉동 등의 처리에 의해서도 일어나므로 放射線照射에만 특유한 현상을 발견하기는 곤란하다. 일적으로 종래부터 알려져 있는 현상을 指標로서 照射食品의 檢知를 하는 것은 어려우며, emi-luminescence에 의한 照射香辛料의 檢知나 照射한 감자의 임피던스測定法과 같이 새로운 발상하에 연구를 추진할 필요가 있다