

## PSL, TL, ESR 및 GC/MS 분석을 통한 감마선 조사된 유지종실류의 검지 특성 연구

김규현\* · 손진혁<sup>1</sup> · 강윤정<sup>2</sup> · 박혜영<sup>3</sup> · 광지영 · 이재황 · 박용춘 · 조태용<sup>2</sup> · 김재이 · 이화정 · 이상재 · 한상배

식품의약품안전처 식품의약품안전평가원 식품위해평가부 신중유해물질팀

<sup>1</sup>서울지방식품의약품안전청 유해물질분석과, <sup>2</sup>부산지방식품의약품안전청 유해물질분석팀

<sup>3</sup>경인지방식품의약품안전청 수입식품분석팀

### Detection Characteristics of Gamma-Irradiated Seeds by using PSL, TL, ESR and GC/MS

Kyu-Heon Kim\*, Jin-Hyok Son<sup>1</sup>, Yoon-Jung Kang<sup>2</sup>, Hye-Young Park<sup>3</sup>, Ji-Young Kwak, Jae-Hwang Lee,  
Yong-Chjun Park, Tae-Yong Jo<sup>2</sup>, Jae-I Kim, Hwa-Jung Lee, Sang-Jae Lee, and Sang-Bae Han

New Hazardous Substances Team, Food Safety Evaluation Department, National Institute of Food and Drug Safety  
Evaluation, Ministry of Food and Drug Safety

<sup>1</sup>Hazardous Substances Analysis Division, Seoul Regional Food and Drug Administration

<sup>2</sup>Hazardous Substances Analysis Team, Busan Regional Food and Drug Administration

<sup>3</sup>Imported Food Analysis Team, Gyeongin Regional Food and Drug Administration

(Received March 11, 2013/Revised March 30, 2013/Accepted April 15, 2013)

**ABSTRACT** - In this study, we investigated the applicability of the photostimulated luminescence (PSL), thermoluminescence (TL), electron spin resonance (ESR) and gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS) methods for 5 seeds which are not allowed to be irradiated in Korea. All 5 seeds including evening primrose seed, safflower seed, rape seed, sunflower seed and flax seed were analyzed. Samples were irradiated at 1~10 kGy using a <sup>60</sup>Co gamma-ray irradiator. In PSL study, the photon counts of all the unirradiated samples showed negative (lower than 700). The photon counts of irradiated (1, 5, 10 kGy) samples showed positive (higher than 5,000). In TL analysis, results showed that it is possible to apply TL method to all foods containing minerals. In ESR measurements, the ESR signal (single-line) intensity of irradiated foods was higher than non-irradiated foods. The hydrocarbons 1,7-hexadecadiene (C<sub>16:2</sub>) and 8-heptadecene (C<sub>17:1</sub>) from oleic acid were detected only in the irradiated samples before and after the treatment at doses  $\geq$  1 kGy, but they were not detected in non-irradiated samples before and after treatment. These two hydrocarbons could be used as markers to identify irradiated safflower seed, rape seed, Sunflower seed and flax seed. And then, the hydrocarbons 1,7,10-hexadecatriene (C<sub>16:3</sub>) and 6,9-heptadecadiene (C<sub>17:2</sub>) from linoleic acid were detected in the evening primrose seed, safflower seed and sunflower seed. According to the results, PSL, TL and GC/MS methods were successfully applied to detect the irradiated foods. It is concluded that PSL, TL and GC/MS methods are suitable for detection of irradiated samples and a combined method is recommendable for enhancing the reliability of detection results.

**Key words:** Seeds, Irradiation, Detection, PSL, TL, ESR, GC/MS

## 서 론

식품에 대한 조사기술은 20세기 초 기생충 사멸에 대한

특허가 발표된 후 식품의 살균, 살충, 발아억제, 속도조절 및 물성개선 등의 기술적 효과가 우수하며, 조사식품의 안전성은 FAO/IAEA/WHO 등 관련 국제기구에 의해 평균 10 kGy 이하로 조사된 모든 식품의 독성학적 장해를 전혀 일으키지 않으며, 영양학·미생물학적 문제도 일으키지 않는다고 발표하여 공식 인정되었다. 이는 Codex 일반 규격으로도 채택되어 2003년에 개정되었으며, 현재 세계 58개국에서 250여종의 식품에 대하여 사용이 허가되어 있다<sup>1-4)</sup>. 한편, 조사식품은 허가된 조사시설에서 규정된 기준

\*Correspondence to: Kyu-Heon Kim, New Hazardous Substances Team, Food Safety Evaluation Department, National Institute of Food and Drug Safety Evaluation, Ministry of Food and Drug Safety, 187 Osongsaengmyeong2(i)-ro, Osong-eup, Cheongwon-gun, Chungcheongbuk-do 363-700, Korea  
Tel: 82-43-719-4453, Fax: 82-43-719-4450  
E-mail: khkim@kfda.go.kr

에 따라 생산되어야 하고 표시 또한 규정에 따르도록 명시되어 있다<sup>5,6)</sup>. 최근 세계 시장의 개방화와 더불어 교역 대상 상품의 검역 및 품질 보증의 중요성이 증대되고 있으며, 이에 따라 조사기술의 이용 및 조사식품의 교역 물량이 확대되고 있다<sup>7,8)</sup>.

국내에서는 1987년, 1988년, 1991년, 1995년 및 2004년 등 5회에 걸쳐서 26개 식품군에 대하여 식품조사를 확대·허가하였고 현재 감자, 양파, 마늘, 밤, 버섯 등 신선식품류를 비롯하여 건조향신료, 건조식육, 알로에 분말, 소스, 분말차 등 다양한 품목에 이르며, 감마선(<sup>60</sup>Co)과 전자선을 이용하여 최저 0.15 kGy에서 최고 10 kGy까지 발아억제, 살균, 살충 또는 숙도조절을 목적으로 조사하고 있다<sup>9)</sup>. 또한 일단 조사한 식품에 대해서는 다시 조사하여서는 아니되며, 조사식품은 포장되어 조사여부를 표시하도록 규정되어 있다. 하지만, 조사식품은 처리 후에도 외관적 변화가 없으므로 안전한 유통관리를 위해서는 품목별로 적합한 분석 기술이 필요하다<sup>10)</sup>. 최근 조사식품(irradiated food)의 교역기회가 증대됨에 따라 관련 국가 및 국제기구를 중심으로 방사선 검역처리 표준화가 진행되고 있으며, 특히 WTO 체제에 맞는 방사선 조사지침 표준화를 위한 harmonized regulation이 마련될 전망이다<sup>11)</sup>에 대한 기술적 대비가 필요하다고 생각되었다<sup>11)</sup>.

조사식품의 확인 방법 연구는 1980년대 이후 세계소비자연맹(IOCUC)의 요구와 더불어 독일, 영국 등 EU 국가와 국제기구의 지원으로 시작되었다. 이에 따라 유럽표준화 위원회(CEN)의 EN을 바탕으로 Codex 표준법이 공포되었다<sup>12-13)</sup>. 조사에 의해서 식품에서 발생할 수 있는 변화는 광물질(mineral)의 열발광 특성, 자유 라디칼(free radical)의 생성, hydrocarbon 및 2-alkylcyclobutanone의 생성, 점도저하, DNA 이중결합의 파괴와 염기의 변화, 미생물 농도 감소, 발아력 저하 등이 알려져 있다<sup>14-18)</sup>. 이를 바탕으로 광자극발광법(photostimulated luminescence, PSL), 열발광법(thermoluminescence, TL) 및 전자스핀공명법(electron spin resonance, ESR) 등의 물리적 방법, GC/MS를 이용한 화학적 방법, DNA comet assay 등의 생물학적 방법이 연구되었고, 유럽기준으로 채택되었으며 현재 CODEX에 9개의 검지법이 설정되어 있다<sup>19-30)</sup>.

식품의약품안전청에서는 조사식품의 인식 전환을 위한 정책과 함께 소비자 안심을 위한 검지법 대상품목의 확대를 위해 국내 허용품목 뿐만 아니라 비허용품목 중 최다 수입되는 품목을 선정하여 2011년부터 식품 특성에 따라 최적의 검지법을 확립하고 DB 구축을 통해 과학적인 검지에 활용하고자 하였다. 따라서 본 연구는 비허용품목인 유지종실류 5종(달맞이꽃씨, 홍화씨, 유채씨, 해바라기씨 및 아마씨)을 선정하여 PSL, TL, ESR 및 GC/MS를 활용하여 검지 특성 연구를 수행하였다.

## 재료 및 방법

### 시료

본 연구에서 사용된 시료는 유지종실류 5종(달맞이꽃씨, 홍화씨, 유채씨, 해바라기씨 및 아마씨)으로 국내 대형마트 등에서 구입하였으며, 폴리에틸렌 필름으로 각각 1 kg 단위로 포장하여 감마선 조사를 실시하였다.

### 감마선 조사

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

### 광자극발광법(Photostimulated luminescence, PSL) 측정

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

### 열발광법(Thermoluminescence, TL) 측정

감마선 조사 시료에 대한 TL 분석은 식품공전 방법에 준하여 실시하였다. 분석 원리는 식품에 혼입된 이물질인 광물질의 발광 특성을 이용하는 방법으로서 광물질은 조

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

#### 전자스핀공명법(Electron Spin Resonance, ESR) 측정

감마선 조사 시료에 대한 ESR 분석은 식품공전 방법에 준하여 실시하였다. 분석 원리는 뼈, 셀룰로오스 및 결정형 당(Crystalline sugar)을 함유한 식품에 잔존하는 조사 유래의 자유라디칼(Free radical)을 분광학적으로 측정하는 방법으로서, 자장에 의하여 전자가 공명한 후 방출하는 에너지의 차이를 측정하여 조사 여부를 판정하는 방법이다. 조사된 시료의 ESR 측정을 위하여 절단하여 동결건조기에서 18시간 이상 또는 40°C의 진공건조에서 3시간 이상 건조시킨 후 100 mg을 직경 4.0 mm의 ESR 석영 시험관에 넣어 측정하였다. 측정은 ESR spectrometer (e-Scan™ Food Analyzer, Bruker Biospin, Rheinstetten, Germany)를 이용하였다.

#### 기체크로마토그래프/질량분석법(Gas chromatography/Mass Spectrometry, GC/MS) 측정

감마선 조사 시료에 대한 GC/MS 분석은 식품공전 방법에 준하여 실시하였다. 분석 원리는 지방질 식품에 조사로 생성되는 탄화수소를 측정하여 조사 여부를 판정하는 방법이다. 검체 60 g에 무수황산나트륨 70 g을 첨가하여 분쇄하고 헥산 300 mL을 가하여 잘 혼합한 후 원심분리

(900 g, 5분) 하였다. 원심분리 후 상층액을 취하여 감압농축기로 농축(40°C, 335 mbar)하여 지방을 추출하였다. 추출한 지방 1 g에 내부표준용액 1 mL를 첨가하여 헥산으로 활성화시킨 Florisil SPE 카트리지에 가하였다(SPE 카트리지 정제). 헥산 30 mL를 사용하여 2 mL가 될 때까지 회전농축기로 농축한(40°C, 335 mbar) 후 0.5 mL까지 질소로 농축하여 기체크로마토그래프의 시험용액으로 사용하였다.

## 결 과

#### 시료의 PSL 특성

달맞이꽃씨, 홍화씨, 유채씨, 해바라기씨 및 아마씨에 대하여 PSL 방법을 이용하여 조사 여부를 확인 하였고, 1, 5, 10 kGy로 조사 후 TL 검지법 적용 가능성을 확인하였다. Table 1과 같이 비조사시료는 threshold value ( $T_1$ , 700) 보다 낮은 Photon counts (PCs)를 보여 음성시료(Negative)로 확인하였다. 조사시료에서는 모든 조사선량(1, 5, 10 kGy)에서 threshold value ( $T_2$ , 5000) 보다 높은 PCs를 보여 양성시료(Positive)로 확인하였으며, 따라서 PSL 검지법의 적용 가능성이 높다고 판단하였다(Table 1).

#### 시료의 TL 특성

달맞이꽃씨, 홍화씨, 유채씨, 해바라기씨 및 아마씨에 대하여 TL 방법을 이용하여 조사 여부를 확인 하였고, 1 kGy로 조사 후 TL 검지법 적용 가능성을 확인하였다. TL 분석에서 실험의 신뢰도를 높이기 위해 미네랄의 분리과정에서 시료를 담지 않은 blank test를 수행하여 최저검출한계(minimum detectable integrated TL-intensity level; MDL)를 설정하였다(data not showed). 비조사시료는 300°C 부근에서 최고 peak를 가지는 glow curve를 나타내거나 특징적인 TL glow curve가 나타나지 않았고, TL ratio는 0.1 보다 낮게 나타나 음성시료로 확인되었다(data not showed). 1 kGy로 조사 시 TL ratio는 모든 시료에서 0.1 이상으로 나타났으며 150~250°C 사이에서 peak가 나타나는 특이적 glow curve를 보여 검지법 적용 가능성이 높다고 판단하

**Table 1.** The PSL determinations of gamma-irradiated sample

Sample	PSL photon counts (counts/60sec) <sup>1)</sup>			
	0 kGy	1 kGy	5 kGy	10 kGy
Evening Primrose seed	285 <sup>2)</sup> (-)	8,933(+)	156,248(+)	96,791(+)
Safflower seed	430(-)	5,476(+)	36,715(+)	75,531(+)
Rape seed	469(-)	79,299(+)	540,842(+)	166,776(+)
Sunflower seed	398(-)	23,158(+)	217,524(+)	272,222(+)
Flax seed	341(-)	10,373(+)	38,017(+)	12,336(+)

<sup>1)</sup>Threshold value:  $T_1 = 700$ .  $T_2 = 5000$ , (-) <  $T_1$ ,  $T_1 < (M) < T_2$ , (+) >  $T_2$ .

<sup>2)</sup>Means ± SD (n = 3).

**Table 2.** TL ratio of minerals isolated from gamma-irradiated sample

Group	Sample	Irradiation dose (kGy)	TL ratio <sup>1)</sup>	Evaluation
Seed	Evening Primrose seed	1	0.7846	Irradiated
	Safflower seed		1.0655	Irradiated
	Rape seed		0.8532	Irradiated
	Sunflower seed		0.2793	Irradiated
	Flax seed		1.7543	Irradiated

<sup>1)</sup>Glow 1 curve integration/Glow 2 curve integration at temperature range 150~250°C.

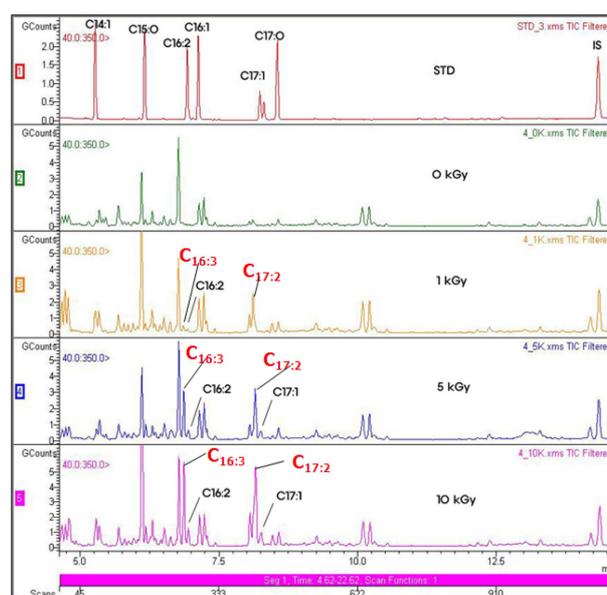
였다(Table 2).

### 시료의 ESR 특성

달맞이꽃씨, 홍화씨, 유채씨, 해바라기씨 및 아마씨에 대하여 ESR 방법을 이용하여 조사여부를 확인 하였고, 1 kGy로 조사 후 ESR 검지법 적용 가능성을 확인하였다. ESR 분석 결과, 유지종실류 5종 모두 조사 전후 조사유래의 특이적인 ESR signal이 관찰되지 않아 ESR 검지법 적용 가능성이 낮다고 판단하였다. 다만, 조사선량에 따라 single-line signal이 증가하는 경향을 보였기 때문에 signal intensity에 대한 한계값(threshold value)이 정해진다면 일부 식품의 경우에는 적용 가능성이 있다고 판단되었다.

### 시료의 GC/MS 특성

달맞이꽃씨, 홍화씨, 유채씨, 해바라기씨 및 아마씨에 대하여 GC/MS 방법을 이용하여 조사여부를 확인 하였고, 1 kGy로 조사 후 GC/MS 검지법 적용 가능성을 확인하였다. 또한, 고선량 조사 시 hydrocarbon류의 추가 생성 여

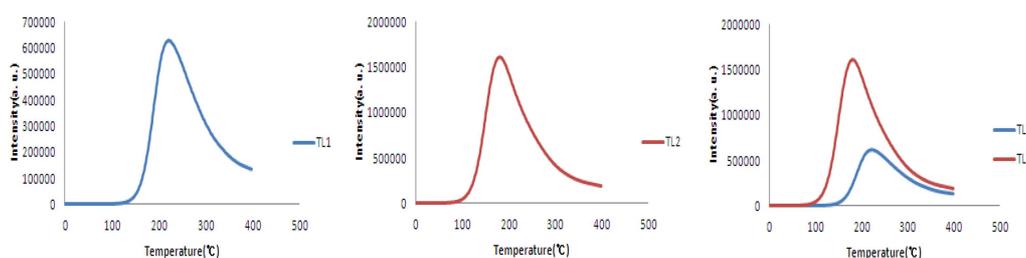


**Fig. 2.** Typical GC chromatograms of the hydrocarbons from safflower seed samples irradiated with a dose of 1, 5 and 10 kGy detected with a mass spectrometer. 1,7-hexadecadiene (C<sub>16:2</sub>) and 8-heptadecene (C<sub>17:1</sub>) from oleic acid; 1,7,10-hexadecatriene (C<sub>16:3</sub>) and 6,9-heptadecadiene (C<sub>17:2</sub>) from linoleic acid.

부를 확인하기 위하여 추가로 5, 10 kGy로 조사 후 GC/MS 분석을 실시하였다. Table 3과 같이 5종의 유지종실류의 지방산 조성을 통해 palmitic acid (2-10%), stearic acid (1-10%), oleic acid (7-65%) 및 linoleic acid (20-81%)의 함량을 확인하였고, 조사에 의해 생성 가능한 주요 hydrocarbon류를 예측할 수 있었다. 홍화씨, 유채씨, 해바라기씨 및 아마씨의 경우에는 조사 유래의 hydrocarbon류가 검출되어 검지법 적용 가능성이 높은 것으로 판단하였다(Fig.

**Table 3.** Composition of main fatty acids in seeds

Sample	Fat (%)	Hydrocarbon / Content (%) per total fat			
		Palmitic acid	Stearic acid	Oleic acid	Linoleic acid
Evening Primrose seed	17.0	6	2	11	81
Safflower seed	38.5	2-10	1-10	7-42	72-81
Rape seed	30.0	-	7	54	30
Sunflower seed	49.6	2-10	1-10	14-65	20-75
Flax seed	42.2	6	2.5	19	24.1



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

**Table 4.** The summarized results of GC analysis in 5 seeds for this study

Foods	Irradiation Dose (kGy)	Fatty acid / Hydrocarbons					
		Palmitic acid		Stearic acid		Oleic acid	
		C <sub>15:0</sub>	C <sub>14:1</sub>	C <sub>17:0</sub>	C <sub>16:1</sub>	C <sub>17:1</sub>	C <sub>16:2</sub>
Evening Primrose seed	0	-	+	+	+	-	-
	1	-	+	+	+	-	-
	5	-	+	+	+	-	-
	10	-	+	+	+	-	-
Safflower seed	0	+	+	+	+	-	-
	1	+	+	+	+	-	+
	5	+	+	+	+	+	+
	10	+	+	+	+	+	+
Rape seed	0	-	+	+	+	-	-
	1	-	+	+	+	+	+
	5	-	+	+	+	+	+
	10	-	+	+	+	+	+
Sunflower seed	0	+	+	+	+	-	-
	1	+	+	+	+	+	+
	5	+	+	+	+	+	+
	10	+	+	+	+	+	+
Flax seed	0	-	+	+	+	-	-
	1	-	+	+	+	+	+
	5	-	+	+	+	+	+
	10	-	+	+	+	+	+

**Table 5.** The summarized results of GC analysis in Evening Primrose seed, Safflower seed and Sunflower seed for this study

Foods	Irradiation Dose (kGy)	Fatty acid / Hydrocarbons							
		Palmitic acid		Stearic acid		Oleic acid		Linoleic acid	
		C <sub>15:0</sub>	C <sub>14:1</sub>	C <sub>17:0</sub>	C <sub>16:1</sub>	C <sub>17:1</sub>	C <sub>16:2</sub>	C <sub>17:2</sub>	C <sub>16:3</sub>
Evening Primrose seed	0	-	+	+	+	-	-	-	-
	1	-	+	+	+	-	-	++	++
	5	-	+	+	+	-	-	++	++
	10	-	+	+	+	-	-	++	++
Safflower seed	0	+	+	+	+	-	-	-	-
	1	+	+	+	+	-	+	++	++
	5	+	+	+	+	+	+	++	++
	10	+	+	+	+	+	+	++	++
Sunflower seed	0	+	+	+	+	-	-	-	-
	1	+	+	+	+	+	+	-	++
	5	+	+	+	+	+	+	++	++
	10	+	+	+	+	+	+	++	++

2). 특히, oleic acid에서 유도된 8-heptadecene (C<sub>17:1</sub>), 1,7-hexadecadiene (C<sub>16:2</sub>)이 조사 여부를 확인하는 화학적 마커로 활용 가능성이 높았다(Table 4). 조사선량(1, 5, 10 kGy)에 따라 특히 hydrocarbon의 intensity 증가와 GC/MS 정량값을 확인하였다(data not showed). 달맞이꽃씨 경우에는 oleic acid에서 유도된 hydrocarbon류가 검출되지 않아 검지법 적용 가능성이 낮다고 판단하였다. 또한, 달맞이꽃씨, 홍화씨 및 해바라기씨에서 감마리놀렌산의 주요 원료인 linoleic acid에서 유도된 1,7,10-hexadecatriene (C<sub>16:3</sub>)과 6,9-heptadecadiene (C<sub>17:2</sub>)이 검출되어 조사여부를 확인

하는 화학적 검지 마커로 활용 가능성이 높다고 판단하였다. 이와 같은 linoleic acid에서 유도된 1,7,10-hexadecatriene (C<sub>16:3</sub>)과 6,9-heptadecadiene (C<sub>17:2</sub>)의 hydrocarbon류가 화학적 검지 마커로 추가된다면 linoleic acid를 다량 함유된 식품의 마커로 적극 활용될 가치가 높다고 생각하였다(Table 5).

### 고 찰

유지종실류의 대표 품목인 참깨 (참기름, 참깨가루 등)

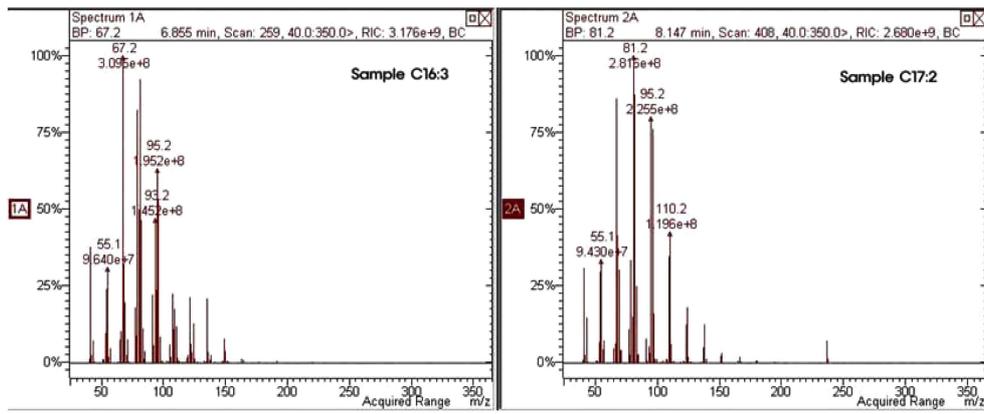
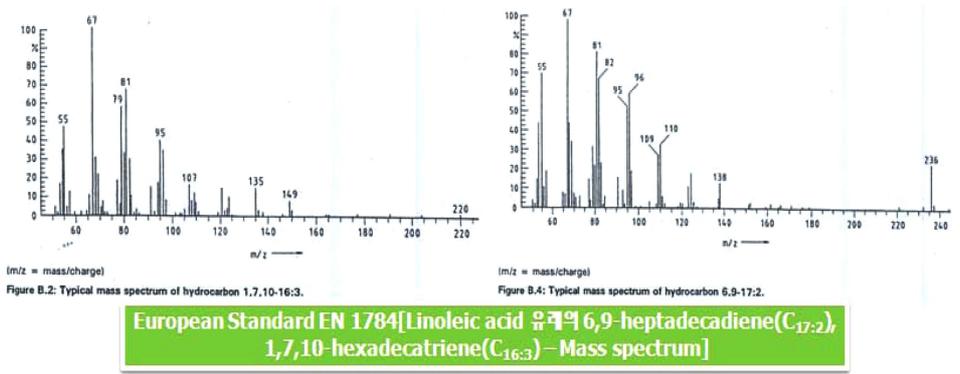


Fig. 3. Typical mass spectrum of hydrocarbons from 1,7,10-hexadecatriene ( $C_{16:3}$ ) and 6,9-heptadecadiene ( $C_{17:2}$ ) in safflower seed samples.

및 들깨 (들기름, 들깨가루 등) 등에 대한 PSL, TL, ESR 및 GC/MS 검지법 적용 가능성 연구를 확인하였다<sup>31-32)</sup>. 그러나 그 이외의 품목에 대하여 검지법 적용 가능성을 통해 과학적 근거를 마련하지 못하고 있는 현실이다. 권(2011) 등에 따르면 hydrocarbon류 이용한 GC/MS 시험법의 한계점은 주로 식품 중 유지종실류, 육류, 두류와 같이 지방 함유량이 많은 식품에서 적용 가능함에 따라 지방 함량이 적은 식품이거나 식품 내 색소함량이 많은 식품에서는 적용하기가 어려움이 있다. 또한 단일 식품이 아닌 여러 가지의 재료가 혼합된 가공식품에 있어 판정의 어려움이 있고, 비 조사된 지방 함유 식품의 가열처리에 의한 hydrocarbon류의 생성이 보고됨에 따라 가열처리에 의해 가공된 식품의 경우에도 결과를 판정하기에 어려움이 있다고 하였다. 또한 조사에 의해 생성되는 hydrocarbon류 중 palmitic acid에서 유도된 pentadecane과 stearic acid에서 유도된 heptadecane는 유기용매로부터 형성될 수 있음에 따라 oleic acid에서 유도된 8-heptadecene ( $C_{17:1}$ ), 1,7-hexadecadiene ( $C_{16:2}$ ) 그리고 palmitic acid에서 유도된 1-tetradecen ( $C_{14:1}$ )이 조사여부를 판별할 수 있는 마커로 이용될 수 있다고 하였다. hydrocarbon 분석에 있어 용매의 품질, column의 종류 및 조건, 시료의 농축 등 여러 가지 분석조건 확립이 중요하므로 각 분석방법에 따른 노하우를 확립하기 위해 지속적인 연구가 필요하다고 생각하였다<sup>13)</sup>.

본 연구에서 대상품목인 홍화씨, 유채씨, 해바라기씨 및 아마씨 경우에도 화학적 검지 마커로 oleic acid에서 유도된 8-heptadecene ( $C_{17:1}$ ), 1,7-hexadecadiene ( $C_{16:2}$ )가 마커로 활용될 수 있음을 확인하였다. Hwang (1999, 2001) 등<sup>33-34)</sup>에서와 같이 본 연구에서는 달맞이꽃씨, 홍화씨 및 해바라기씨에서 감마리놀렌산의 주요 원료인 linoleic acid에서 유도된 1,7,10-hexadecatriene ( $C_{16:3}$ )과 6,9-heptadecadiene ( $C_{17:2}$ )이 검출되어 조사여부를 확인하는 화학적 검지 마커로 활용 가능성이 높다고 판단하였다. 이와 같은 linoleic acid에서 유도된 1,7,10-hexadecatriene ( $C_{16:3}$ )과 6,9-heptadecadiene ( $C_{17:2}$ )의 hydrocarbon류가 화학적 검지 마커로 추가된다면 linoleic acid를 다량 함유된 식품의 마커로 적극 활용될 가치가 높다고 생각하였다.

식품의약품안전청에서 조사식품의 인식 전환을 위한 정책과 함께 소비자 안심을 위한 검지법 대상품목의 확대를 위해 국내 허용품목 뿐만 아니라 비허용품목 중 최다 수입되는 품목을 선정하여 2011년부터 식품 특성에 따라 최적의 검지법을 확립하고 DB 구축을 통해 과학적인 검지에 활용하고자 하였다. 본 연구는 비허용품목인 유지종실류 5종(달맞이꽃씨, 홍화씨, 유채씨, 해바라기씨 및 아마씨)을 선정하여 PSL, TL, ESR 및 GC/MS를 활용하여 검지 특성 연구를 수행한 결과 식품조사가 이루어진 식품은 없는 것으로 확인되었고, ESR을 제외한 PSL, TL 및 GC/MS

적용 가능성이 높았다. 이로써 조사식품 검지법 적용품목 확대 방안 연구를 통하여 다양한 품목에 대한 검지법 적용을 확대하였으며, 다중분석 체계(PSL-TL, TL-GC/MS, PSL-GC/MS, PSL-TL-GC/MS)의 토대를 마련하였다. 이렇듯 국내에서 허가되지 않은 품목에 대한 조사여부의 실태 파악으로 조사 식품의 유통질서를 확립하고 표시기준 준수에 따른 소비자의 알 권리 충족 등 연구사업의 목표를 달성하였다. 더불어 시험법 개정 및 숙련도 향상 등으로 수입식품 검사 시 야기되는 문제점을 저감화 하고 유통 및 수입되는 비허용 식품에 대한 선행 연구로 조사식품 관리체계 마련에 기여하였다.

## 요 약

본 연구는 비허용 품목인 유지종실류 5종(달맞이꽃씨, 홍화씨, 유채씨, 해바라기씨 및 아마씨)을 선정하여 광자극발광법(PSL), 열발광법(TL), 전자스핀공명법(ESR) 및 기체크로마토그래프/질량분석법(GC/MS)을 활용하여 검지 특성 연구를 수행하였다. PSL 및 TL 측정 결과, 5종 모두 적용 가능성이 높은 것으로 판단하였다. ESR 분석결과는 5종 모두 조사시료에서 조사유래의 특이 ESR signal이 관찰되지 않아 적용 가능성이 낮다고 판단하였다. GC/MS 분석 결과, 홍화씨, 유채씨, 해바라기씨 및 아마씨의 경우에는 조사 유래의 hydrocarbon류가 검출되어 적용 가능성이 높은 것으로 판단하였다. 특히, oleic acid에서 유도된 8-heptadecene ( $C_{17:1}$ ), 1,7-hexadecadiene ( $C_{16:2}$ )이 조사 여부를 확인하는 화학적 마커로 활용 가능성이 높았다. 달맞이꽃씨 경우에는 oleic acid에서 유도된 hydrocarbon류가 검출되지 않아 적용 가능성이 낮다고 판단하였다. 또한, 달맞이꽃씨, 홍화씨 및 해바라기씨에서 감마리놀렌산의 주요 원료인 linoleic acid에서 유도된 1,7,10-hexadecatriene ( $C_{16:3}$ )과 6,9-heptadecadiene ( $C_{17:2}$ )이 검출되어 조사여부를 확인하는 화학적 검지 마커로 활용 가능성이 높다고 판단하였다. 본 연구 결과를 통해 유지종실류 5종에 대한 적용 가능성 및 다중분석 체계(PSL-TL-GC/MS)를 확립하였다.

## 감사의 말

본 연구는 식품의약품안전평가원 2012년도 연구개발사업 지원비(12161식품안019)에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

- IAEA: Homepage [www.iaea.org/icgfi](http://www.iaea.org/icgfi) (2005).
- IAEA: Clearance of item by country (2006).
- WHO: Wholesomeness of Irradiated Food (report of a joint FAO/IAEA/WHO expert committee). Technical Report Series-659, pp. 7-34 (1981).
- Codex Alimentarius Commission: Codex General Standard for Irradiated Foods. CODEX STAN106-1983, REV.1-2003 (2008).
- Regulation of Food Irradiation: Food Code. Korea Food and Drug Administration, Seoul, pp. 151-152 (2005).
- Codex Alimentarius Commission: Codex General Standard for Irradiated Foods and Recommended International Code of Practice for the Operation of Radiation Facilities Used for the Treatment of foods. CAC/VOL. XV, FAO, Rome, pp. 1-13 (1984).
- Kwon, J.H.: Commercialization of food irradiation technology and the identification of irradiated foods. *Food Science and Industry*, **36**, 50-55 (2003).
- Kwon, J.H., Chung, H.W. and Kwon, Y.J.: Infrastructure of quarantine procedures for promoting the trade of irradiated foods. Paper presented at Symposium of The Korean Society of Postharvest Science and Technology of the Safety of food and Public Health Industries and Quality Assurance. Daejeon, 13 October, pp. 209-254 (2000).
- KFDA: Food Code. Korea Food and Drug Administration, Seoul, Korea, pp. 2-1-10-2-1-11 (2012).
- Chung, H.W., Park, S.K., Han, S.B., Choi, D.M. and Lee, D.H.: Application of PSL-TL Combined Detection Method on irradiated Composite Seasoning Products and Spices. *J. Food Hyg. Safety*, **23**, 206-211 (2008).
- Kwon, J.H., Kim, M.Y., Kim, B.K., Lee, J.E., Kim, D.H., Lee, J.W., Byun, M.W. and Lee, C.B.: Identification characteristics of irradiated dried-spicy vegetables by analyzing photostimulated luminescence (PSL), thermoluminescence (TL) and electron spin resonance (ESR). *Korean J. Food Preserv.*, **13**, 5-54 (2006).
- FAO/WHO CODEX STAN: General Codex Methods for The Detection of Irradiated Foods. CODEX STAN 231-2001, Rev.1 (2003).
- Kwon, J.H., Chung, H.W., Kim, B.K., Ahn, J.J., Kim, G.R., Jo, D.J. and An K.A.: Research and Application of Identification Methods for Irradiated Foods. *Safe Food*, **6**, 11-27 (2011).
- IAEA: Analytical detection methods for irradiated foods. A review of current literature. IAEA-TECDOC-587. pp. 7-172 (1991).
- Delincée, H.: Detection of food treated with ionizing radiation. *Trends in Food Sci. Tech.*, **9**, 73-82 (1998).
- Hwang, K.T., Park, J.Y. and Kwon, Y.J.: Hydrocarbons detected in irradiated soybean. *Korean J. Food Sci. Technol.*, **30**, 517-522 (1998).
- Lee, E.T., Kim, M.O., Lee, H.J., Kim, K.S. and Kwon, J.H.: Detection characteristics of hydrocarbons from irradiated legumes of Korean and Chinese origins. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.*, **30**, 770-776 (2001).
- Oh, K.N., Kim, K.E. and Yang, J.S.: Detection of irradiated beans using the DNA comet assay. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.*, **29**, 843-848 (2000).
- Kim, B.K. and Kwon, J.H.: Identification Characteristics of

- irradiated Dried Red Pepper during Storage by Analysis of Thermoluminescence, DNA Comet, and DEFT/APC. *Korean J. Food Sci. Technol.*, **36**, 851-856 (2004).
20. Delincée, H.: Analytical methods to identify irradiated food a review. *Radiat. Phys. Chem.*, **36**, 603-607 (1990).
  21. Oduko, J.M. and Spyrou, N.M.: Thermoluminescence of irradiated food stuffs. *Radiat. Phys. Chem.*, **36**, 603-607 (1990).
  22. Hasan, M. and Delincée, H.: Detection of radiation treatment of spices and herbs of asian origin using thermoluminescence of mineral contaminants, *Appl. Radiat. Isot.*, **46**, 1071-1075 (1995).
  23. Schreiber, G.A.: Thermoluminescence and photostimulated luminescence techniques to indentify irradiated foods. In *Detection Methods for Irradiated foods*. (McMurrat, C.H., Stewart, E.M., Gray, R. and Pearce, J. eds.) The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, pp. 121-123 (1996).
  24. Chung, H.W., Kwon, J.H. and Delincée, H.: Photostimulated luminescence thermoluminescence application to detection of irradiated white ginseng powder. *Korean J. Food Sci. Technol.*, **32**, 265-270 (2000).
  25. Raffi, J.J. and Benzaria, S.M.: Identification of irradiated foods by electron spin resonance techniques. *J. Radiat. Steril.*, **1**, 281-304 (1993).
  26. Merehouse, K.W. and Ku, T.: Identification of irradiated foods by monitoring radiolytically produced hydrocarbons. *Radiat. Phys. Chem.*, **42**, 359-362 (1993).
  27. McKelvey-Martin, V.J., Green, M.H.L., Schmezer, P., Poolzobel, B., De Meo, MP, and Collinns, A.: The single cell gel electrophoresis assay (comet assay). A European review. *Mut. Res.*, **288**, 47-63 (1993).
  28. Cerda, H., Delincée, H., Haine, H. and Rupp, H.: The DNA Comet assay as a rapid screening technique to control irradiated food. *Mut. Res.*, **375**, 167-181 (1997).
  29. Cho, J.I., Lee, J.A., Lee, S.H. and Hwang, I.G.: Monitoring on the foods not approved for irradiation in Korea by PSL and TL detection method. *J. Fd Hyg. Safety*, **25**, 73-78 (2010).
  30. Kim, K.H., Choi, E.J., Chang, H.W., Shin, C.S., Kim, M.Y., Hwang, C.R., Kim, E.J., Jo, T.Y., Park, G.S., Kang, M.H., Kim, J.I., Kim, J.S., Park, S.N., Seong, R.S., Jang, Y.M., Yoon, H.S. and Han, S.B.: Studies on the application of PSL, TL and ESR methods for the detection of irradiated foods not allowed to be irradiated in Korea. *J. Fd Hyg. Safety*, **27**, 233-246 (2012).
  31. Chung, H.W., Delincée, H., Han, S.B., Hong, J.H., Kim, H.Y. and Kwon, J.H.: Characteristics of DNA Comet, Photostimulated Luminescence, Thermoluminescence and Hydrocarbon in Perilla Seeds Exposed to Electron Beam. *J. Food Sci.*, **67**, 2517-2522 (2002).
  32. Lee, J.E., Kausar, T. and Kwon, J.H.: Characteristic Hydrocarbons and 2-Alkylcyclobutanones for Detecting  $\gamma$ -Irradiated Sesame Seeds after steaming, Roasting and Oil Extraction. *J. Agric. Food Chem.*, **56**, 10391-10395 (2008).
  33. Hwang, K.T.: Hydrocarbons detected in irradiated pork, bacon and ham. *Food Res. Int.*, **32**, 389-394 (1999).
  34. Hwang, K.T., Yoo, J.H., Kim, C.K., Uhm, T.B., Kim, S.B., and Park, H.J.: Hydrocarbons detected in irradiated and heat-treated eggs. *Food Res. Int.*, **34**, 321-328 (2001).