

방사선 조사식품의 검지방법 연구

정형욱, 헨리델린세¹, 권중호 / 경북대학교 식품공학과, ¹독일연방영양연구센타

I. 초 록

방사선 식품조사기술은 마침내 세계 여러 나라에서 실용화되고 있다. 식품조사 (food irradiation)는 식품의 위생적 품질개선, 수확 후 손실감소, shelf-life의 연장 등의 목적으로 이용되고 있다. 관련 규정에 따라 방사선 조사된 식품은 안전(safe)하고 건전(wholesome)하지만, 소비자들은 방사선 조사된 식품과 조사되지 않은 식품을 자유롭게 선택할 수 있기 를 바란다. 이를 위해서는 조사된 식품에서 labelling이 필수적이다. 식품조사기술에 관련된 규정의 준수를 유도하기 위하여 피조사체 식품 자체를 분석하여 조사 여부를 검지·확인하는 것은 아주 바람직한 방법이라 할 수 있다. 최근 몇 년 사이에 방사선 조사 시 야기되는 식품의 물리적, 화학적 및 생물학적 변화를 바탕으로 방사선 조사식품을 검지하는 방법에 많은 발전이 거듭되고 있으며, 이에 본 고에서는 최근의 연구동향에 대하여 소개하고자 한다.

II. 서 론

최근 방사선 조사식품의 검지 방법에 대하여 많은 관심이 집중되고 있다. 이는 식품조사기술의 잇점이 객관적으로 인정되기 때문이라 생각된다. 식품조사

는 식인성 질병 예방과 관련 의료비용의 감소 측면에서 그 역할이 기대되고 있다(1). 액체 식품에서 저온살균과 유사하게 방사선 조사는 향신료, 수산식품, 가금육, 식육 등 고체상 식품에 오염된 유기체를 감소·사멸시킴으로써 shelf-life를 연장시킬 수 있고 나아가 위생적 품질을 개선할 수 있다. 또한 과실이나 채소의 방사선 조사는 국제교역에서 검역 관련 해충의 제거를 위하여 메틸브로마이드와 같은 화학분증제의 대체 방안으로써 활용이 기대된다. 현재 약 40개국에서 향신료, 곡류, 과실·채소류, 육류, 가금육, 수산식품 등에 이르기까지 많은 종류의 식품군에 대하여 방사선 조사를 승인하고 있으며, 이들 나라 중 약 30개국에서는 실제 방사선 조사식품이 생산·판매되고 있다(2).

방사선 조사식품이 국제적으로 원활하게 교역되기 위해서는 교역식품 자체가 검체가 되어 방사선 조사 여부가 검지될 수 있어야 한다. 그러나 이러한 접근 방식은 일종의 모순을 가져올 수도 있다. 왜냐하면 방사선 조사식품에는 항상 조사와 관련된 자료(relevant shipping documents)가 동봉되어 유통·교역되도록 국제적으로 수용되고 있으며, 이 자료에는 국제적으로 등록된 조사시설, 방사선 처리 날짜, 상품번호, 처리조건 (방사선원, 조사선량, 선량률, 선량균일성, 선량보증, 조사식품 종류/양, 포장재, 조사온도 등) 등의 정보가 이미 포함되어 있기 때문이다.

그러나 방사선 조사된 식품을 확인할 수 있는 부가적인 방법은 특히 소비자단체에 의해서 요구되었다. 많은 국가의 소비자들은 전리방사선에 의한 식품보존을 회의적으로 생각하고 있으며, 이는 아마도 방사선 조사시 일어나는 현상들에 관한 지식이 충분하지 못하기 때문일 것이다. 일부 소비자단체는 일반 대중에게 식품조사에 관한 지식을 잘 못 전달하는 경우도 있을 것이다. 예를 들어 핵무기를 식품조사와 연관시켜 식품에 방사선을 조사하면 마치 식품이 방사능을 띠는 것처럼 잘 못 전달하는 예도 있을 것이다. 그러나 이제는 사실에 근거한 정확한 정보만을 소비자들에게 제공하여 소비자들의 건강과 이익에 앞장서야 할 것이다. 그러나 과거 수십 년 동안 방사선 조사된 식품의 안전성에 대하여 수많은 실험이 수행되었고, 그 결과 1992년 세계보건기구 (WHO)에서는 모범제조규범 (good manufacturing practice)에 따라 생산된 방사선 조사식품은 안전하고 영양적으로도 적절하다고 발표한 바 있다(1). 이와 같이 방사선 조사식품의 안전성은 국제기구 뿐만 아니라 세계 주요 국가의 보건당국에 의해서도 인정되고 있다 (3, 4).

소비자들이 방사선 조사식품을 잘 이해하고 정확한 판단을 내릴 수 있게 하기 위해서는 식품조사에 관한 정확하고 포괄적인 정보와 방사선 조사식품을 직접 경험해 볼 수 있도록 기회를 제공하여야 한다. 소비자들에게 식품조사에 관한 정확한 정보를 제공하였을 때 소비자들은 확신을 가지고 방사선 조사식품을 선택할 것이라는 사실이 증명되고 있다(5). 방사선 조사식품을 기피하려고 하는 소비자들은 방사선 조사식품의 표시와 관계 당국의 규제강화를 요구하게 된다. 방사선 조사식품의 표시규정 준수는 신뢰성 있고 정확한 검지방법의 활용으로 가능할 것이다. 따라서 방사선 조사기술의 정착과 조사식품의 원활한 유통·교역을 위해서는 검지방법의 실용화가 필수적이라 할 것이다(6). 이러한 필요성은 방사선 조사

식품에 대한 각 국가의 허가품목이 다르고 또, 허가기준도 상이할 수 있기 때문에 국가간 교역에 있어서는 관련 규정의 harmonization과 검지기술의 표준화도 요구된다. 조사식품에 대한 검지방법의 적용은 자국내 식품조사의 규제와 시장보호 및 수입식품의 관리를 가능하게 할 것이다. 그러나 현재의 검지방법들은 방사선 조사식품들이 허용선량 내에서 조사되었는지 아닌지를 확인할 수는 없는 단계이므로 (7), 허용선량의 준수를 유도하기 위한 관계당국의 노력이 필요하다(8).

식품조사기술의 진보와 더불어 검지방법에 대한 연구도 많이 이루어 졌다(9). 특히 ADMIT(Analytical Detection Methods for Irradiation Treatment of Foods)(10)에 관한 FAO/IAEA의 세계적인 프로그램과 BCR (Community Bureau of Reference)(11)에 의한 유럽 프로그램은 검지기술 분야의 학문적 기초를 구축하는 데 큰 기여를 하였으며, 본 자료에서는 이 프로그램과 관련된 최근의 연구에 관하여 H. Delincee 박사가 기고한 (12) 내용을 보충하여 국내 관련기관과 소비자들에게 도움을 주고자 한다.

III. 방사선 조사식품에 대한 검지법 의 필요성

이상의 ADMIT 회의에서는 이상적인 검지방법의 필요성이 강조되면서 검지방법개발에 대한 일반원칙이 재확인되었다(11). 이때 중요한 것은 대조구로서 비조사 시료가 없어도 식품의 방사선 조사 여부가 가려져야 하고, 또한 조사후 저장기간에 관계없이 적용이 가능해야 한다. 따라서 이상적인 검지방법이란 분석의 간편성, 저비용, 신속성, 적용성, 재현성 등의 기준을 만족시킬 수 있어야 하고 특히, 분석방법을 표준화하기가 용이하고 cross calibration이 가능해야만 한다.

1. 검지방법의 표준화

이상과 같은 국제적인 노력과 프랑스, 영국, 독일 등의 국가적 차원의 연구에 힘입어 현재 30여 개 이상의 실험실간 blind trials가 진행되고 있다. 이와 같은 국제적 협력은 불과 10년 전에는 예측조차 하기 어려운 수준으로 검지기술을 진보시켰다. 이 중 지난 1996년 말에는 이 분야에서 획기적인 이정표가 마련되었다. 즉, Table 1에 나타난 5개의 검지방법 기준이 CEN (European Committee for Standardization)에 의해 채택되었으며 (13-17), 유럽의 많은 국가들은 이 기준을 자국의 기준으로 적용하게 될 것이다. 이러한 유럽의 기준들은 장차 ISO(international Standards Organization)와 같은 전세계적인 기준의 발판이 될 것이다. 현재의 이 같은 기준들은 다음에 설명할 일부 식품군에 적용이 가능하며, 그 밖의 다른 식품군에 대해서는 앞으로 수행될 interlaboratory blind trials의 결과에 따라 적용 가능성성이 확인될 것이다. 이 같은 유럽의 검지방법 기준들은 국가간 식품조사규정의 조화(harmonization)에 관여하는 전문가들의 요구를 충족시키며, 필요할 경우 적용이 가능한 수준에 이르고 있다.

이와 같이 채택된 CEN 기준뿐만 아니라 최근에는 몇몇 국가들이 타당한 검지방법들을 채택하고 있다. 예를 들면, 독일에서는 식품법 35조에 따라 3가지 분석기술 즉, thermoluminescence (TL), 방사선 조사로 야기된 탄화수소를 측정하는 gas chromatography, electron spin resonance (ESR) spectroscopy 등을 공인된 분석방법으로 인정하고 있다.

2. 검지방법의 현황

많은 검지기술들은 다양한 종류의 식품들을 대상으로 시험되고 있으며, 새롭게 대두되고 있는 분석기법들은 그 적합성을 검증받고 있다. 조사 유무를 확인하는 정성적 검지는 흡수선량을 측정하는 정량적 검지보다 더 중요할 수 있다. 왜냐하면 식품조사의 self-controlling

특성 즉, 고선량 조사는 식품에 불쾌한 관능적 특성을 가져올 뿐 아니라 조사비용이 많이 들므로 조사업자나 식품생산업자 입장에서는 최소한의 선량으로 바람직한 효과를 얻고자 할 것이다. 따라서 식품의 방사선 조사 선량은 좁은 선량범위에서 다양하게 적용될 수 있으므로 흡수선량의 측정은 부가적인 요구일 수 있다. 방사선 조사 직후의 선량측정은 GIP(Good Irradiation Practice)를 강화시킬 수 있을지 모른다(19). 그러나 방사선 조사시설을 효과적으로 관리하는 것이 GIP를 강화하는 가장 우선적인 방안이 될 것이다. 이러한 요구는 모범제조규범(GMP)을 강화하기 위하여 식품가공 공장의 식품생산 공정단계에서 행해지는 위생관리와 유사하다. 식품의 안전성 증진에 대한 필요성과 HACCP 프로그램의 시행은 식품조사기술의 이용을 촉진할 것으로 기대된다. 제안된 검지방법들 중에 2가지 즉, 호기성 평판계수법(DEFT/APC)을 병행한 direct epifluorescent filter 기술이나 그람음성균 농도(LAL/GNB)와 Limulus Amoebocyte Lysate 시험을 조합한 방법들은 식품 내에 존재하는 미생물의 생사(dead/alive)를 확인하여 식품의 위생상태에 관한 정보를 제공함으로써 GMP와 GIP의 강화 효과를 가져오게 될 것이다.

지금까지 개발된 검지기술을 살펴보기 위하여 제안된 검지방법들을 물리적인 방법, 화학적인 방법 그리고 생물학적인 방법으로 분류하여 이전의 것과 비교하고자 하였다(18). 또한 방사선 조사식품의 검지에 관한 몇몇 총설자료에 대해서도 함께 언급하고자 한다 (3, 20-24).

3. 물리적인 방법

방사선 조사식품에서 일어나는 물리적인 변화를 기초로 한 검지방법으로서 검지법의 종류와 검지목적에 대한 적용성을 Table 2에 나타내었다. 특히 electron spin resonance(ESR) spectroscopy는 여러 종류의 식품에 적용가능성이 높은 것으로 알려져 있다(11, 12). 이 기술은 식품의 성분으로서 빼와 같이 단단

하거나 건조한 성분으로부터 상당히 안정한 방사선 유래의 라디칼을 ESR에 의해 검지하는 방법이다. 이 기술은 비파괴적이고 특이적이며, 간편하고 신속한 측정법이다. 탁상형 ESR 분광기는 비교적 저렴하나 여전히 비용이 상당하여 적용에 걸림돌이 되고 있다. 최근 방사선 조사식품의 검지를 위한 ESR 방법의 이용에 관하여 몇몇 충설들이 발표되었다(25-28).

뼈 함유 식품에 대한 CEN 기준 EN 1786(15)은 육류뼈(쇠고기, 닭고기)와 송어뼈를 시료로 실시한 실험실간 시험(interlaboratory tests)에서 그 타당성이 인정되었다. 이 기술은 뼈를 함유하고 있는 모든 육류와 어류에 적용이 가능할 것이다. 심지어 아주 미량의 뼈조각이 함유되어 있는 기계적으로 잘게 분쇄한 닭고기를 함유한 치킨버그와 같은 간편식품(ready-prepared food)에 대해서도 ESR은 방사선 처리여부를 검지하는데 적용될 수 있다(11).

또 다른 CEN 기준인 EN 1787은 방사선 조사에 의한 셀룰로오스 라디칼의 생성에 의존한다(16). 만약에 식품에 함유되어 있는 고형의 셀룰로오스 함량이 적당하고 수분함량이 낮다면 전형적인 셀룰로오스 유래의 라디칼이 ESR에 의하여 검지될 수 있다. EN 1787은 pistachio nut shells와 paprika 분말을 가지고 행한 실험실간 시험에서 그 타당성이 인정되었고, 신선하거나 냉동된 berries에 대해서도 적용가능성을 보여주었다. ESR 셀룰로오스 방법은 방사선 조사시료에 대해서는 명확한 셀룰로오스 라디칼을 확인할 수 있으나 비조사 시료의 경우에는 signal의 구분이 분명하지 않아 방법으로써 한계를 보여주고 있다. 예를 들어 파프리카 분말에서 수분은 signal의 감쇄를 초래하고 signal의 안정성은 파프리카의 shelf-life보다 더 짧을 수 있다는 것이다(27, 29). 만약 몇몇 과일과 채소의 방사선 조사에서와 같이 선량수준이 1 kGy보다 낮으면 딸기에 대한 실험실간 시험 결과에서처럼 셀룰로오스 라디칼을 검지하는데 어려움이 있을 것이다(30).

ESR 분광법은 결정성 당을 함유한 식품의 검지에 적용이 가능할 수 있을 것이다. 몇몇 건조과일에 대하여 ~7 - 10mT의 자장 강도에 해당되는 전체 signal의 다성분 ESR spectrum은 망고, 파파야, 무화과, 견포도 등의 검지를 가능하게 하였지만, 일부 다른 과일들은 ESR 분광에 활성적이지 못하고 예상 스펙트럼을 나타내지 않았다(31). 비조사 시료에 있어서 단일 또는 다성분 스펙트럼이 관찰되기도 하지만 signal의 넓이는 7mT 미만이다. 방사선 조사시 다양한 건조과일류에서 나타나는 관련 정보들의 확보는 무엇보다 필요하다.

갑각류의 외부갑각 내에서 생성되는 라디칼의 검지는 뼈의 경우에서처럼 명확하리라 기대되지만, 표피의 화학은 더욱 복잡하고 시료의 종류와 지역에 따라서도 다른 ESR signals를 나타낼 수 있을 것이다(28, 32~34). 따라서 갑각류의 방사선 조사검지를 위해 ESR을 적용하기 위해서는 시료의 종류별로 철저한 검증이 필요하다 하겠다. 독일에서 갈색새우 (*Crangon crangon*)와 노르웨이 가재 (*Nephrops norvegicus*)를 대상으로 수행한 공동 연구에서는 좋은 결과가 얻어졌으므로(29), 결과적으로 ESR 방법은 이 두 종의 식품에 대하여 독일 공식방법으로 채택되었다(식품법 35조). 영국에서 행하여진 또 다른 연구실 시험에서는 노르웨이 가재와 crevettes(*Penaeus semisulcatus*)에 대해서는 만족할만한 ESR 결과가 얻었지만, 분홍색 새우(*Pandalus montagui*)의 경우에는 단지 53%만을 정확하게 검지할 수 있었다(32,35). 그래서 ESR signal의 변화와 감쇄를 이해하고 방사선 조사된 갑각류의 구별을 위한 더 나은 기준을 확립하기 위해서는 더 많은 연구가 요망된다. 조개에 관한 최근 연구(36)는 방사선 조사된 굴과 홍합을 검지하는데 있어서 ESR 분광법의 가능성 을 보여 주었다. 저자들의 지적은 조개의 출처와 종 등에 따라 signal의 다양성을 측정해 보아야 하고 그 실용성 확인을 위하여 blind test가 필요하다는 것이다.

선량측정을 위한 정량적인 방법으로서 ESR 분광법의 이용은 특히 닭뼈(chicken bone)에 대하여 연구되었고, 최근에는 방사선에 대한 반응과 선량의 back-extrapolation에 영향을 주는 인자들에 대하여도 연구되었다(26, 28, 37). 결국, ESR은 포장재에서 방사선 조사로 야기되는 라디칼을 검지할 수 있으므로 이 포장재를 사용한 식품들에 대해서는 방사선 조사 여부의 간접적인 검지가 가능하게 되었다(38).

발광기법(luminescence techniques)(11, 12)과 관련하여 현재 향초류, 향신료 및 이들 혼합물에 대하여 유럽기준이 설정되어 있고, 새우에 대해서는 열발광(thermoluminescence, TL) 측정법이 인정되고 있다(EN 1788)(17). TL 방법은 방사선 조사로 인해 결정격자(crystalline lattices)에 갇혀있던 에너지가 열을 받음으로써 빛으로 발광되는 원리를 이용하게 된다. 식품에 있어서 결정격자는 식품에 묻어 있는 이 물질이나 무기질내에 존재한다. 이러한 무기질은 식품으로부터 분리되고 무기질내에 저장되어 있던 에너지는 무기질을 가열함으로써 빛으로 방출되므로 고감도 광자계수기에 의해 측정이 가능하다. Quartz, feldspar 등과 같은 여러 종류의 실리케이트 무기질은 그 종류와 양에 따라 방사선 조사후 아주 다양한 TL 강도를 나타낸다. 따라서 TL 측정결과를 표준화하기 위해서는 측정시료를 일정 방사선 조사선량으로 재조사하여 두 번째 TL 강도를 측정하는 것이 필요하다. 그러므로 TL 검지법에 있어서는 추출하고자 하는 무기질의 양이 충분히(수 mg) 있어야만 적용이 가능하다.

원칙적으로 무기질로 오염된 모든 종류의 식품은 TL을 이용하여 검지할 수 있다(EN 1788). 따라서 바람과 토양에 노출되어 있는 모든 종류의 농산물과 내장속에 바다바닥의 무기질을 함유하고 있는 새우와 같은 해산물도 분석할 수 있다. 이 방법은 아주 세심하게 시료 준비과정을 필요로 한다. 왜냐하면 유기물이 전혀 포함되지 않은 무기물을 얻어야 하기

때문이다. 실험실에서 측정시료를 준비하는 동안 면지나 기타 다른 물질들이 오염될 수 있기 때문에 만족할만한 TL 측정 결과를 얻기 위해서는 엄격한 품질보증절차가 필요하다. 적합한 TL reader는 꽤 비싸고 또한 TL 측정결과를 정상화하기 위해서 방사선 조사시설이 있어야 한다. 반면에 TL 방법은 대개 방사선 조사 식품과 비조사 식품의 구별을 명확하게 한다. 방사선 조사된 향신료와 방사선 조사되지 않은 향신료가 서로 혼합되어 있는 경우에는 검지에 어려움이 따른다. 식품의 고유한 성분이 TL 검지에 사용되지 못하는 것은 단점인 것처럼 보인다 그러나 TL 측정을 방해하기 위하여 식품에 무기질 등의 이물질이 첨가될 가능성은 아주 희박하다.

TL 측정에서 1 kGy나 그 이상의 선량으로 방사선 조사된 식품으로부터 무기물을 분리하여 TL을 측정한다면 건조 과일 채소류, 조개류 등의 식품에서는 거의 문제가 없다. 신선한 과일이나 채소류처럼 저선량으로 조사된 식품에 대해서는 TL 측정시 재조사 방법에 의해 표준화하는 과정이 필요하다. 방사선 조사된 감자 (50, 160, 310Gy)를 대상으로 한 독일에서의 공동연구에서는 표준화를 위하여 재조사 선량으로써 250Gy를 적용하였을 때 만족할만한 결과를 얻었다고 한다(Schreiber 등, 인쇄중). 검역처리를 목적으로 저선량으로 조사된 과일이 슈퍼마켓에서 광원(light) 하에서 놓여졌는지(photobleaching) 여부는 TL signal의 측정에 영향을 미칠 것으로 생각되므로 연구할만한 가치가 있다.

무기물의 TL 스펙트럼을 활용하여 실제 방사선 조사선량을 측정하기 위한 흥미있는 연구가 최근에 보고되었다(39). 한 걸음 더 나아가 TL 방법은 무기물 뿐만 아니라 calcite 껌질이나 껌질조각에도 적용이 가능하다(23, 40). 영국농수산식품부의 지원하에 방사선 조사된 갑각류와 조개류에 대한 공동연구가 현재 진행 중이다. 매우 전망있는 새로운 기법은 photostimulated luminescence (PSL)의 이용이다(11,

41). 이 기법은 적합한 기기를 확보해야 되기 때문에 여전히 활용에 장애가 되고 있다. 이 기술은 TL과 유사한 원리를 기초로 하고 있지만 저장된 에너지를 방출하기 위하여 열보다는 빛(적외선 전동 자극장치)을 사용한다는 것이 상이하다. PSL을 이용한 여러 가지 연구에서 만족할만한 결과가 얻어지고 있다 (Sanderson, personal communication). 이 기법은 무기물을 분리할 필요가 없고 적당한 크기의 시료를 (예를 들면, 일회용 용기 위에 아주 얇은 층의 향신료, 새우, 조개 등의 매우 작은 조각) 사용하며 몇 분이면 측정이 가능하다. 이 방법은 측정시 background를 감소시킴으로써 혼합된 성분의 검지에서 TL 방법보다 효과적이다. PSL은 더 강력하고 유력한 기술로 개발될 것이며, 식품이 방사선 조사되었는지 아닌지를 현장에서 신속하게 결정하는데 아주 적합한 것으로 평가되고 있다. 영국에서는 PSL 방법을 이용하여 갑각류, 조개류, 향신료, 조미료 등에 대한 실험실간의 공동연구를 추진하고 있다.

Table 2에 수록된 물리적 방법들 중에서 점도측정법의 진보도 언급되어야 한다. 왜냐하면 이 방법은 많은 연구실에서 이용될 수 있는 간편한 방법이기 때문이다. 젤라틴화에 대한 전단율(shear rate)(42) 또는 pH의 변화는 비조사 시료와 조사시료의 구별을 개선시킬 수 있을 것이다. 그러나 black pepper에 있어서는 시료간의 차이가 매우 크고, 기준 몇몇 점도측정방법(11, 44, 45)에 의하면 일부 비조사 시료가 예상외로 낮은 점도를 나타냈다고 한다(45). 새로운 점도측정법(42, 43)을 사용하였을 경우 비조사 시료의 점도와 방사선 조사시료의 점도가 뚜렷이 구별될지는 충분히 검토되어야 하겠지만, 점도의 측정은 식품의 방사선 조사 여부를 확인하는 1차 확인 방법으로 유용할 것이다.

4. 화학적인 방법

식품의 주요 영양소(단백질, 지방, 탄수화물)에

미치는 영향은 최소화하면서 유해한 유기체(병원성 미생물, 곤충, 기생충)를 불활성화시키는 것이 식품조사의 잇점이라 할 수 있다. 그리고 방사선 조사로 인해 야기되는 변화들은 타 식품가공방법에 의한 변화들과 매우 비슷하다. 더구나 식품의 화학성분들은 품종, 수확후 관리, 저장조건, 수확시기 등에 따라 그 조성이 다를 수 있다. 그래서 방사선 조사식품의 검지방법 개발은 용이하지 않으므로 심도있는 연구만이 검지방법의 개발을 가능하게 할 것이다. 방사선 조사식품의 검지에서 유망한 화학적인 방법을 정리하면 Table 3과 같다.

화학적 검지에서 가장 진보된 방법은 식품의 지질성분 변화를 검지하는 것이다(11, 12). 유럽기준 EN1784는 방사선 조사로 인하여 야기되는 탄화수소를 가스크로마토그래피에 의해 분석하는 방법에 기초를 두고 있다(13). 이 방법은 지질을 분리하고 흡착크로마토그래피(Florisil)에 의하여 탄화수소획분을 분별한 다음 GC-FID 또는 GC-MS에 의해 그 특성을 밝히게 된다. 비록 탄화수소류는 다른 식품가공방법에 의해서도 형성될 수 있지만 이들의 정량적인 분포와 패턴은 방사선 조사에 특이적이다. 단일 크로마토그램 내에서 몇 개의 marker가 존재하는 것은 이 방법의 신뢰성을 높이게 된다. 이 방법은 닭고기, 돼지고기, 쇠고기뿐만 아니라 Camembert 치즈, 아보카도, 파파야, 망고에 대한 실험실간 공동연구(ref. EN 1784)에서 그 타당성이 인정되었다. 사실 이 방법은 아주 소량의 지질을 함유하는 식품뿐만 아니라 모든 지질 함유식품에 적용될 수 있다. 복잡한 구성성분을 지닌 식품의 검지에서 유럽기준방법의 적용은 여전히 어려움을 내포하고 있으므로(46) 더 많은 기초적 연구가 요구된다. 이 분석방법을 이용하는데 있어서 더 큰 어려움은 아주 저선량으로 조사된 과일과 채소로부터 유리된 지질의 분석일 것이다. 이때 비교적 고가의 장비들이 요구되며, 이미 대부분의 식품검사기관에는 분석장비들이 갖추어져

있다.

최근에는 LC-GC 크로마토그래피나 심지어 LC-LC-GC 크로마토그래피 방법이 개발되고 있다 (47, 48). 따라서 더 소량의 시료(mg 수준)로 써도 짧은 시간에 측정이 가능하다. 이 때 부가적인 잊점은 탄화수소의 종류별 분리이다. 예를 들면, GC로 끓기 기 전에 다가불포화 알카다이엔을 분리함으로써 함께 추출된 많은 타 휘발성화합물 (특히 수산물이나 향신료 유래)의 방해를 피할 수 있다. 이로써 감도의 증진과 저선량 조사식품의 검지 및 편의식품에 사용된 방사선 조사 원료 즉, 케익에 사용된 방사선 조사 액상 달걀 (47) 등의 존재도 검지가 가능하게 된다.

일부 연구자들 (49)은 지질의 고상추출법 (solid-phase extraction)을 이용하여 편의식품이나 파프리카 분말, 어류 등과 같은 복잡한 메트릭스에서 조사된 성분들의 검지를 시도하면서 용매, 시료 및 시간의 절약효과를 보고한 바 있다. 이 방법은 더욱 고비용의 LC-GC 기법을 대신할 수 있는 가치있는 방법으로 생각되고 있다. 더군다나 이 연구자들 (50)은 "silver chromatography"라는 새로운 공정을 개발하였는데 이것은 탄화수소류를 알카다이엔 (alkadienes) 등과 같은 여러 부류로 분리함과 동시에 농축효과를 가져와 보다 신뢰할 수 있는 검지를 가능하게 한다. 기존의 방법보다 용매의 사용을 줄이는 방안은 초임계유체 추출이다 (51, 52).

방사선 조사후 지질에서 유래되는 2-alkylcyclobutanones의 검지 (11, 12)는 유럽기준 EN 1785(14)에 기술되어 있다. 이 방법은 GC 분리후 cyclobutanones을 MS로 써 검지하는 원리를 기초로 하고 있다. 지금까지 2-alkylcyclobutanones이 방사선 조사되지 않은 식품에 발견되었다는 증거는 없다. 지질은 핵산과 같은 용매에 의해서 식품으로부터 추출되고 추출된 cyclobutanones은 흡착크로마토그래피 (Florisil)에 의해서 분리되어 GC-MS에 의해서 분석되어 진다. 이 방법 대신에

(LC)-GC-MS 방법이 사용될 수도 있을 것이다(53). 이 방법은 생 닭고기와 돼지고기, 액상달걀 (liquid whole egg)에 대한 공동연구 (ref. EN 1785)에서 그 타당성이 인정되었다. 현재 cyclobutanones가 방사선 조사에 특이적이라고 간주된 아래로 어떠한 비조사 식품에서도 cyclobutanones가 발견되지 않았기 때문에 이 방법은 아주 잠재력이 있다.

이 방법은 지방을 함유하고 있는 모든 식품, 심지어 참새우처럼 아주 적은 양의 지방을 함유하고 있는 식품이라 할지라도 적용될 수 있을 것이다 (11). 크로마토그램비교를 위해서 필요한 cyclobutanones 표준품은 구입이 가능하다. 이 방법의 적용범위를 넓히기 위해서 다가불포화지방산으로부터 유래된 cyclobutanones을 검지하는 것은 흥미있는 일이다. 왜냐하면 지금까지는 palmitic, stearic 및 oleic acids로부터 분리된 cyclobutanones이 주로 분석 대상이 되었기 때문이다.

또 다른 방법은 cyclobutanones을 형광으로 표지를 하고 TLC나 HPLC에 의하여 이들을 검지하는 방법이다 (54). TLC와 초임계유체추출법이 결합되면 방사선 조사식품을 신속하게 구별할 수 있는 가능성이 엿보인다 (55).

검지 감도를 높이기 위하여 면역화학적 방법을 이용하면 그 가능성이 높아 보인다. 참새우에서 cyclobutanones의 검지를 위한 면역친화 크로마토그래피가 제안되었고 (46), 닭고기와 같은 방사선 조사식품에서 2-substituted cyclobutanones의 검지를 위하여 enzyme-linked immuno-sorbent assay (ELISA) 기법이 개발되었다 (57). 후자는 방사선 조사된 식품을 명확하게 검지하는데 있어서 현장에서 바로 측정할 수 있는 신속한 방법으로써 큰 가능성을 제시하고 있다.

DNA와 같은 거대분자는 전리방사선의 용이한 타겟이기 때문에 DNA의 변화가 검지방법으로써 가능성을 보여주고 있다 (11,12). DNA 변화 (fragmentation)

를 검지하기 위한 신속하고도 민감한 방법은 single cell이나 핵을 microgel 전기영동하는 방법으로, 일명 “comet assay”라고도 불리워 진다. 최근에 4개의 연구실이 참여하여 최저 0.2 kGy의 저선량으로 방사선 조사된 식물 씨앗, 건조 과일 및 향신료를 대상으로 행한 공동연구에서는 좋은 결과를 얻었다 (58). 그러나 이 방법은 DNA를 변화시킬 수 있는 열처리나 다른 가공처리가 행하여지지 않은 식품에만 적용되는 단점이 있다. 그러나 장점은 간편성, 저비용 및 측정의 신속성이라 할 수 있으며, 이미 수입육의 조사 여부 관리를 위하여 사용되고 있다. 이 방법이 타당성을 더욱 인정받기 위해서는 더 많은 노력과 더 광범위한 공동연구가 필요하다. 한편 또 다른 DNA 기법은 방사선 조사된 양파에서 DNA 함량의 측정을 위한 flow cytometry의 이용이다 (59). 방사선 조사법 이외에 발아를 억제하는 방법들이 DNA 지표에 영향을 미치는지는 추후에 연구되어야 할 과제이다.

그 외에 가능성 있는 화학적 방법 (11)은 아마도 *o*-tyrosine의 측정법이라 할 수 있다. 이 방법은 잠재성이 인정되지만 (11, 60, 61) 본격적인 공동연구가 수행되지 않았으며, 그 원리는 아직 본격적인 blind trials가 진행되지 않은 지질과산화물의 검지와 유사하다 (11). 지질로부터의 유도체를 검지하는 방법과 필적하게 단백질 단편을 검지하는 면역화학적 방법은 방사선 특이적 DNA 염기변화를 이용하는 ELISA 방법의 발전과 마찬가지로 전망이 있다고 생각된다 (11).

5. 생물학적인 변화

방사선 조사식품을 검지하기 위한 생물학적·미생물학적 방법(11, 12)들을 Table 4에 정리하였다. 아주 최근의 연구보고에 따르면 영국에서는 방사선 조사된 가금육의 검지를 위하여 그람음성세균수 측정과 함께 *Limulus Amoebocyte Lysate* (LAL) 시험법을

채택하였고 (62), 아울러 가금육의 검지를 위한 DEFT/APC 방법에 대해서도 소개되었다 (63). 이상의 두 가지 기술은 죽은 미생물과 살아있는 미생물의 수를 측정하여 방사선 조사나 다른 살균처리에 의해서 불활성화된 유기체의 수를 나타내게 된다. 이러한 기술들은 또한 방사선 처리 전이나 심지어 조사처리 후 식품의 위생상태를 측정하는데 유용할 것이다.

방사선 조사 감귤 (citrus fruit)의 검지 (64)를 위하여 half-embryo test (11)의 적용을 위한 공동연구가 수행되었다. 이때 과일로부터 씨앗을 제거하고 half-embryos를 준비하여 35°C에서 몇 일간 배양하였다. 배양 4일 또는 7일 후 씨앗의 50% 미만이 발아하게 되면 이들 시료는 방사선 조사된 것으로 구분하게 된다. 이 방법의 적용이 가능한 선량은 0.2 kGy와 0.5 kGy로 조사된 시료들이라 할 수 있다. 이 방법은 간단하고 저렴하지만, 결과를 얻는데 여러 날이 소요된다. 그럼에도 불구하고 이 방법은 조사식품의 일상적인 관리에 사용이 용이할 것이라는 생각이 많다.

검역처리를 위하여 방사선 처리된 과일은 해충을 확인하는 방법이 가능할 것이다. 한가지 흥미로운 시도는 Caribbean 과일파리의 polyphenol oxidase 활성을 측정에서 측정하는 간단한 시험법이며, 이 효소활성을 방사선 조사된 애벌레에서 크게감소된다.

6. 방사선 조사식품의 감시

위에서 서술한 방법들 중 일부는 여러 나라의 식품관리기관들에 의해 이미 사용되고 있다. 방사선 조사식품에 대한 정확한 표시는 다음의 두 경우 모두에서 확실히 이루어져야 한다. 첫째, 식품의 품질 개선을 위하여 (예를 들면, 병원균의 불활성화) 실제 방사선 조사되었고 방사선 조사식품으로 신고된 경우로써 이때의 표시는 품질의 향상과 가격의 상승을 나타내게 된다. 둘째는 방사선 조사된 식품이면서도

비밀리에 유통되는 경우라고 할 수 있다. 마찬가지로, 만약 식품이 방사선 조사되지 않았다면 조사표시가 있다하더라도 조사의 효과는 나타나지 않을 것이다. 어디까지나 방사선 조사식품의 표시는 그 식품을 낙인찍기 위한 수단으로 행해져서는 절대 안된다. 왜냐하면 방사선 조사 식품의 안전성과 건전성이 공인되었기 때문이라 할 수 있을 것이다. 그러나 소비자들은 그들이 소비하고 있는 식품에 대하여 정확한 정보를 알고 싶어 할 것이며, 또한 정확한 표시는 소비자들로 하여금 방사선 조사식품의 구입 여부를 스스로 결정할 수 있도록 보장해 주는 길이기도 하다.

독일에서는 식품의 방사선 조사가 금지되어 있다. 그래서 식품관리당국은 신고되지 않은 방사선 조사식품을 조사해 내려고 한다. 한 예로서 Baden-Wurttemberg 주의 식품관리당국은 지난 10년 동안 4000건의 식품을 검사하였으며, 이 중 23건(약 0.6%)의 식품이 방사선 조사되었다는 것을 밝혔다. 방사선 조사된 것으로 판명된 식품류는 향신료 11개, 시금치 분말 4개, 새우와 개구리다리 각각 4개였다. 1996년 영국에서 실시된 조사식품의 시험적 검사에서는 총 789건이 분석되었고, 이 중 4개 품목 (0.5%, 전부 향신료)이 방사선 조사된 것으로 판명되었으나 규정대로 표시되어 있지 않았다.

IV. 결 론

현재 많은 종류의 식품들이 방사선 조사되고 있음이 확인되고 있다. 벌써 다섯 가지의 조사식품검지 국제표준이 식품관리당국에 의해 이용 가능하다. 이러한 기준들은 일반적인 조건으로 방사선 조사되어지는 식품류들의 검지에 적합하다고 생각된다. 이러한 식품에는 향초류, 향신료, 새우류, 개구리다리, 가금육, 기타 육류, 액상난류, 과실, 채소 등이다. 한편

이 검지표준은 다른 식품에도 적용이 가능할 것이다. 그 밖의 여러 기술들이 상당한 개발단계에 있으며, 또한 새로운 기법들도 소개되고 있다. 여러 검지방법들의 적용은 검지결과의 신뢰성을 크게 증가시킬 수 있다. 식품중의 한 성분이 혹은 식품성분의 일부가 방사선 조사된 혼합 식품의 경우에는 검지에 어려움이 따르게 된다. 국제적인 협력연구는 보다 정교한 검지기술을 확보를 가능하게 할 것이다. 새로운 방법들의 신뢰성을 확인하기 위해서는 더 많은 공동연구가 필요하다.

소비자들은 방사선 처리가 적절하게 관리될 수 있고, 남용의 방지가 가능하다는 확신을 가져도 좋을 것이다. 검지방법이 없기 때문에 식품조사가 허가되어서는 않된다는 논쟁은 더 이상 제기될 수 없다. 지금까지의 엄청난 국제적 노력이 자원의 낭비가 아니라, 인류의 식량공급, 질병예방, 국제교역증진 등에 기여하였다고 인식되기를 희망한다. 이와 같은 올바른 이해는 본 기술의 확대 이용에 필수적인 길이 될 것이며, 나아가 전 인류에게 보다 안전하고 보다 경제적인 식품의 제공을 가능하게 할 것이다.

V. 참고문헌

1. WHO : Safety and nutritional adequacy of irradiated food. WHO, Geneva, Switzerland (1994)
2. IAEA : 'Clearance of item by conutry' in *Food irradiation newsletter supplement 1*, 1-15 (1996)
3. Diehl, J.F. : Safety of irradiated foods. Marcel Dekker, New York, NY, USA (1995)
4. CAST : Radiation pasteurization of food(Issue paper No. 7), Council for agricultural science and technology, Ames, IA, USA (1996)
5. Bruhn, C.M. : 'Consumer attitudes and market

- response to irradiated food' in *J. Food Protect.*, **58**, 175-181 (1995)
6. Anon.: International document on food irradiation in *acceptance, control of and trade in irradiated food*, pp. 135-143, IAEA, Vienna, Austria (1989)
 7. Ehlermann, D.A.E.: 'Dosimetry and identification as a tool for official control of food irradiation' in *Radiat. Phys. Chem.*, **46**, 693-698 (1995)
 8. Ehlermann, D.A.E.: 'Control of food irradiation : A challenge to authorities' in *Trends Food Sci. Technol.*, **4**, 184-189 (1993)
 9. Delincee, H.: Analytical detection methods for irradiated foods-A review of the current literature, IAEA-TECDOC-587, IAEA, Vienna, Austria (1991)
 10. McMurray, C.H., Stewart, E.M., Gray, R. and Pearce, J., eds: Detection methods for irradiated foods-Current status, Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK (1996)
 11. Raffi, J. et al. : Concerted action of the community bureau of reference on methods of identification of irradiated foods, EUR-15261 EN, European Commission, Luxembourg (1994)
 12. Delincee, H.: Detection of food treated with ionizing radiation. *Trends in Food Science & Technology*, **9**, 73-82 (1998)
 13. EN 1784 : *Foodstuffs-Detection of irradiated food containing fat, gas chromatographic analysis of hydrocarbons*, European Committee for Standardization, Brussels, Belgium (1996)
 14. EN 1785 : *Foodstuffs-Detection of irradiated food containing fat, gas chromatographic/mass spectrometric analysis of 2-alkylcyclobutanones*, European Committee for Standardization, Brussels, Belgium (1996)
 15. EN 1786 : *Foodstuffs-Detection of irradiated food containing bone, method by ESR-spectroscopy*, European Committee for Standardization, Brussels, Belgium (1996)
 16. EN 1787 : *Foodstuffs-Detection of irradiated food containing cellulose, method by ESR-spectroscopy*, European Committee for Standardization, Brussels, Belgium (1996)
 17. EN 1788 : *Foodstuffs-Detection of irradiated food from which silicate minerals can be isolated, method by thermoluminescence*, European Committee for Standardization, Brussels, Belgium (1996)
 18. Delincee, H.: 'Control of irradiated food : Recent developments in analytical detection methods' in *Radiat. Phys. Chem.*, **42**, 351-357 (1993)
 19. Ehlermann, D.A.E.: 'The contribution of analytical detection methods to the enforcement of good irradiation practice' in detection methods for irradiated foods-Current status (McMurray, C.H., Stewart, E.M., Gray, R. and Pearce, J., eds), pp. 14-19, Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK (1996)
 20. Stevenson, M.H. and Stewart, E.M.: 'Identification of irradiated food : The current status' in *Radiat. Phys. Chem.*, **46**, 653-658 (1995)
 21. Rahman, R., Haque, A.K.M.M. and Sumar, S. : 'Chemical and biological methods for the identification of irradiated foodstuffs' in *Nutr. Food Sci.*, **1**, 4-11 (1995)
 22. Rahman, R., Haque, A.K.M.M. and Sumar, S.

- : 'Physical methods for the identification of irradiated foodstuffs' in *Nutr. Food Sci.*, 2, 36-41 (1995)
23. Raffi, J.J. and Kent, M.: 'Methods of identification of irradiated foodstuffs' in *handbook of food analysis. 2: Residues and other food component analysis*(Nollet, M.L. ed.), pp.1889-1906, Marcel Dekker, New York, NY, USA (1996)
24. Giamarchi, P., Pouliquen, I., Fakirian, A., Lesgards, G., Raffi, J., Benzaria, S. and Buscarlet, L.A. : 'Methodes d'analyses permettant l'identification des Aliments Lonises' in *Ann. Fats. Exp. Chim.*, 89, 25-52 (1996)
25. Stevenson, M.H. and GRay, R. : 'The use of ESR spectroscopy for the identification of irradiated food' in *Annu. Rep. on NMR spectroscopy*, 31, 123-142 (1995)
26. Dodd, N.J.F. : 'Free radical and food irradiation' in *Free Radicals and Oxidative Stress*(Rice-Evans, C.A. ed.), pp. 247-258, Biochemical Society, London, UK (1995)
27. Raffi, J. and Stocker, P. : 'Electron Paramagnetic Resonance detection of irradiated foodstuffs' in *Appl. Magn. Reson.*, 10, 357-373 (1996)
28. Desrosiers, M.F. : 'Current status of the EPR method to detect irradiated food' in *Appl. Radiat. Isot.*, 47, 1621-1628 (1996)
29. Linke, B. et al : Elektronenspinresonanzspektroskopische untersuchungen zur identifizierung bestrahlter krebstiere und Gewurze : Durchfuhrung eines Ringversuches an Nord-seekrabben, Kaisergranat und Paprikapulver, bgvv-hefte 9/1995, Bundesinstitut fur gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinarmedizin, Berlin, Germany (1995)
30. Linke, B. et al. : Elektronenspinresonanzspektroskopische untersuchungen zur identifizierung bestrahlter getrockneter und frischer Fruchte. Durchfuhrung eines Ringversuches an getrockneten Feigen und Mangos sowie an frischen Erdbeeren, bgvv-Hefte 3/1996, Bundesinstitut fur gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinarmedizin, Berlin, Germany (1996)
31. Mischke, J., Helle, N., Linke, B., Schreiber, G.A and Bogl, K.W. : Elektron-Spin-Resonanz-Messungen an Trockenfruchten. Zusammenhang von Kohlenhydrat zusammensetzung und ESR-signal-struktur der bestrahlten Fruchte in *Z. Ernahrungswiss.*, 33, 258-266 (1994)
32. Stewart, E.M. : 'The application of ESR spectroscopy for the identification of irradiated crustacea' in *Appl. Magn. Reson.*, 10, 375-393 (1996)
33. Stewart, E.M. and Gray, R. : 'A study on the effect of irradiation dose and storage on the ESR signal in the cuticle of pink shrimp (*Pandalus montagui*) from different geographical regions' in *Appl. Radiat. Isot.*, 47, 1629-1632 (1996)
34. Hellen, N., Ballin, U., Etzel, V. and Kruse, R. : 'Etablierung analytischer methoden zur identifizierung bestrahlt fische und krebstiere' in *Arch. Lebensmittelhyg.*, 47, 13-21 (1996)
35. Stewart, E.M. and Kilpatrick, D.J. : 'An international collaborative blind trial on electron spin resonance(ESR) identification of irradiated crustacea' in *J. Sci. Food Agric.*, 74, 473-484 (1997)
36. Raffi, J., Hasbany, C., Lesgards, G. and Ochin, D. : 'ESR detection of irradiated seashells' in

- Appl. Radiat. Isot.* **47**, 1633-1636 (1996)
37. Onori, S., Pantaloni, M., Baccaro, S. and Fouchi, P.: 'Influencing factors on ESR Bone Dosimetry' in *Appl. Radiat. Isot.*, **47**, 1637-1640 (1996)
 38. Helle, N. et al.: 'Identifizierung bestrahlter eiprodukte: Ein kombiniertes verfahren zum einsatz in der routinekontrolle' in *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* **197**, 321-331 (1996)
 39. Urbina, M., Beneitez, P., Millán, A. and Calderón, T.: 'The use of calcite mineral thermoluminescence for the determination of previously received gamma radiation dose in foodstuffs' in *Food Sci. Technol. Int.* **2**, 249-254 (1996)
 40. Carmichael, L.A., Sanderson, D.C.W. and Riain, S.N.: 'Thermoluminescence measurement of calcite shells' in *Radiat. Meas.* **23**, 455-463 (1994)
 41. Sanderson, D.C.W. Carmichael, L.A., Ni Riain, S., Naylor, J. and Spencer, J.Q.: 'Luminescence studies to identify irradiated food' in *Food Sci. Technol. Today* **8**, 93-96 (1994)
 42. Esteves, M.P., Polónia, I., Andrade, M.E. and Empis, J.: 'Alteration of apparent viscosity of irradiated pepper-a tool for semi-quantitative estimation of irradiation dose' in *Z. Lebensm. Unters. Forsche.* **210**, 351-354 (1995)
 43. Hayashi, T. and Todoriki, S.: 'Detection of irradiated peppers by viscosity measurement at extremerly high pH' in *Radiat. Phys. Chem.* **48**, 101-104 (1996)
 44. Farkas, J., sharif, M.M. and Koncz, A.: 'Detection of some irradiated spices on the basis of radiation induced damage of starch' in *Radiat. Phys. Chem.* **36**, 621- 627 (1990)
 45. Schreiber, G.A., Leffke, A., Helle, N. and Bögl, K.W.: 'Viscosity of alkaline suspensions of ground black and white pepper samples: an indication or an identification of high dose radiation treatment' in *Radiat. Phys. Chem.* **44**, 467-472 (1994)
 46. Lesgards, G. et al.: 'Détection d'aliments ionisés : Utilisation des hydrocarbures formés à partir des lipides' in *J. Chim. Phys.* **93**, 151-156 (1996)
 47. Schulzki, G., Spiegelberg, A., Bögl, K.W. and Schreiber, G.A.: 'Detection of radiation-induced hydrocarbons in baked sponge cake prepared with irradiated liquid egg' in *Radiat. Phys. Chem.* **46**, 765-769 (1995)
 48. Schulzki, G., Spiegelberg, A., Bögl, K.W. and Schreiber, G.A.: 'Detection of radiation-induced hydrocarbons in irradiated fish and prawns by means of on-line coupled liquid chromatography-gas chromatography' in *J. Agric. Food Chem.* **45**, 3921-3927 (1997)
 49. Hartmann, M., Ammon, J. and Berg, H.: 'Nachweis einer strahlen behandlung in weiterverarbeiteten lebensmittein anhand der analytik strahleninduzierter kohlenwasserstoffe teil 2: Ausarbeitung einer festphase nextraktion (SPE)-methode zur analytik strahleninduzierter kohlenwassers toffe' in *Deutsche Lebensm. Rundschau*, **92**, 137-141 (1996)
 50. Hartmann, M., Ammon, J. and Berg, H.: 'Determination of radiation-induced hydrocarbons in processed food and complex lipid matrices' in *Z. Lebensm. Unters. Forsche. A* **204**, 231-236 (1997)
 51. Lembke, P., Börnert, J. and Engelhardt, H.: 'Characterization of irradiated food by SFE and GC-MSD' in *J. Agric. Food Chem.*, **43**,

- 38-45 (1995)
52. Hampson, J.W., Jones, K.C., Foglia, T.A. and Kohout, K.M.: 'Supercritical fluid extraction of meat lipids: An alternative approach to the identification of irradiated meats' in *JAOCS* **73**, 717-721 (1996)
 53. Meier, W., Artho, A. and Nägele, P.: 'Detection of irradiation of fat-containing foods by on-line LC-GC-MS of alkylcyclobutanones' in *Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg.* **87**, 118-122 (1996)
 54. Mórsel, J.T., Huth, M. and Seifert, K.: 'Lebensmittelbestrahlung. Nachweis durch gekoppelte DC-HPLC' in *Labor Praxis* **3**, 24-26 (1995)
 55. Rahman, R., Matabudall, D. and Haque, A.K.: 'A rapid method (SFE-TLC) for the identification of irradiated chicken' in *Food Res. Int.* **29**, 301-307
 56. McMurray, B.T., McRoberts, W.C., Elliot, C.T., Gray, R. and Hamilton, J.T.G.: 'The use of immunoaffinity chromatography in the isolation of 2-alkylcyclobutanones produced in irradiated prawn' in *Food Sci. Technol. Today*, **10**, 178-179 (1996)
 57. Elliot, C.T., Hamilton, L., Stevenson, M.H., McCaughey, W.J. and Boyd, D.: 'Detection of irradiated chicken meat by analysis of lipid extracts for 2-substituted cyclobutanones using an enzyme linked immunosorbent assay' in *Analyst* **120**, 2337-2341 (1995)
 58. Cerda, H., Delincée, H., Haine, H. and Rupp, H.: 'The DNA 'comet assay' as a rapid screening technique to control irradiated food' in *Mutat. Res.* **375**, 167-181 (1997)
 59. Selvan, E. and Thomas, P.: 'Application of flow cytometric DNA measurements in the detection of irradiated onions' on *J. Sci. Food Agric.*, **67**, 293-297 (1995)
 60. Chaqui-Offermanns, N., McDougall, T.E. and Guerrero, A.M.: 'Validation of o-tyrosine as a marker for detection and dosimetry of irradiated chicken meat' in *J. Food Protect.*, **56**, 47-50 (1993)
 61. Krach, C., Sontag, G., Solar, S. and Getoff, N.: 'HPLC with coulometric electrode array detection. Determination of o- and m-tyrosine for identification of irradiated shrimps' in *Z. Lebensm. Unters. Forsch. A* **204**, 417-419 (1997)
 62. Scotter, S., Beardwood, K. and Wood, R.: 'Detection of irradiation treatment of poultry meat using the limulus amoebocyte lysate test in conjunction with a gram negative bacterial count. Collaborative trial' in *J. Assoc. Publ. Analysis* **31**, 163-178 (1995)
 63. Wirtanen, G., Salo, S., Karwoski, M. and Sjöberg, A.M.: 'A microbiological screening method for the indication of irradiation of frozen poultry meat' in *Z. Lebensm. Unters. Forsch. B* **200**, 194-197 (1995)
 64. Kawamura, Y., Sugita, T., Yamada, T. and Saito, Y.: 'Half-embryo test for identification of irradiated citrusfruit: Collaborative study' in *Radiat. Phys. Chem.* **48**(5), 665-668 (1996)
 65. Nation, J.L., Smittle, B.J. and Milne, K.: 'Radiation induced changes in melanization and phenoloxidase in caribbean fruit fly larvae (Diptera: Tephritidae) as the basis for a simple test of irradiation' in *Ann. Entomol. Soc. Am.* **88**, 201-205 (1995)

Table 1. European Standards adopted by CEN on 5 December 1996a

Standard no.	Products covered
EN 1784	Foodstuffs-detection of irradiated food containing fat, gas chromatographic analysis of hydrocarbons
EN 1785	Foodstuffs-detection of irradiated food containing fas, gas chromatographic mass spectrometric analysis of 2-alkyl cyclobutanones
EN 1786	Foodstuffs-detection of irradiated food containing bone, method by ESR-spectroscopy
EN 1787	Foodstuffs-detection of irradiated food containing cellulose, method by ESR-spectroscopy
EN 1788	Foodstuffs-detection of irradiated food from which silicate minerals can be isolated, method by thermoluminescence

^a Standard are available at CEN(Brussels, Belgium) or at national standardization bodies

Table 2. Physical methods for the detection of irradiated food and their proximity to usability

	Status	Foods studied
Changes in physical properties		
Electrical impedance	B	Potatoes
Viscosity of suspensions	D	Pepper
Thermal analysis(e.g. ice nucleation)	A	Fish, prawns, egg white
Near-infrared spectroscopy(NIR)	A	Spices
Nuclear magnetic resonance(NMR)	?	
Detection of free radicals^a		
Electron spin resonance(ESR)	F	Food containing bone(poultry, meat, fish, frog legs)
	F	Food containing cellulose(pistachil nut shells, paprika powder)
	E	Food containing cellulose(strawberries)
	E	Food containing crystalline sugar(dried mango, dried fig)
	E	Some crustaceae(brown shrimp, Norway lobster)
	D	Food containing cellulose(pepper)
	D	Food containing crystalline sugar(raisins, dried papaya)
	D	Food crustaceae(pink shrimp, crevette, Norway lobster)
	D	Egg shells
	C	Food containing bone fragments(mechanically recovered meat)
	C	Shellfish
	B, C	Food containing cellulose(grapes, various berries-chilled or forzon-french prunes, some spices)
	B	Dehydrated mushrooms, macaroni, snails, gelatin, crustaceae, barely, seeds of fruits(figs, dates)
Luminescence		
Chemiluminescence	D	Some spices, herbs and dehydrated vegetables
	B	Frozen chicken, wheat flour
	A	Shellfish, crustaceae, poultry bones
Thermoluminescence	F	Food from which silicate minerals can be isolated(herbs, spices, their mixtures and shrimps)
	E	Fresh fruit and vegetables
	D	Potatoes
	D	Crustaceae and shellfish(measuring silicate minerals)
	D	Crustaceae and shellfish(measuring calcite shells)
	D	Dehydrated fruit and vegetables

? = insufficient information

A = concept promising

B = encouraging experiments in one or several laboratories

C = ready for collaborative testing

D = collaborative study with several laboratories already carried out

E = national standard validated by interlaboratory testing

F = international standard validated by interlaboratory testing

^aThose concerned about the ingestion of free radicals should recognize that many other food treatments also generate free radicals(e.g. toasting). There is no evidence that any of these radicals constitute a hazard to health

Table 3. Chemical methods for the detection of irradiated food

	Status*	Foods studied
Proteins		
o-Tyrosine	B	Chicken, shrimps, shellfish, fish, frog legs, egg white
Formaldehyde	A	Poultry
Crosslinks (electrospray ionization) mass spectrometry	A	
Fragmentation(immunochemistry)	B	Egg white
	A	Chicken, shrimps
Lipids		
Hydrocarbons	F	Raw chicken, pork and beef, Camembert, avocado, mango and papaya
	D	Egg powder
	B	Fish, shrimps, shellfish, spices, frogs legs, nuts, beans
2-Alkylcyclobutanones	F	Raw chicken and pork, liquid whole egg
	B	Beef, lamb, shrimps, prawns, mango, papaya, cheese(Camembert, Brie)
Immunochemistry	B	Chicken, prawns
Lipid hydroperoxides	B	Pork, liquor, egg powder, chicken
Cholesterol oxidation products	A	Egg powder, chicken, beef, pork, veal
Carbohydrates		
Optical isomers	?	
Nucleic acids		
Base damage, immunoassay	B	Wheat, prawns
Strand breaks		
Alkaline filtration	B	Crustaceae(interference with storage)
Agarose electrophoresis of mt DNA	B	Beef liver, meat, chicken, fish, prawns
Pulsed field gel electrophoresis	B	Poultry
Microgel electrophoresis"comet assay"	D	Frozen chicken, pork
	B(D)	Some seeds
	B	Fish, strawberries, beans, some spices
flow cytometry	B	Onions
Other food constituents		
Evolution of low-molecular gases	B	Frozen chicken, pork, beef, shrimps, spices
Optical isomers	B	Liquor

*Status legends as in Table 2

Table 4. Biological methods for the detection of irradiated food

	Status*	Foods studied
Histological/morphological characteristics :		
Inhibition of cell division	B	Bulbs and tubers
Lack of wound periderm formation	B	Potatoes
Inhibition of seed germination(shooting, rooting; e.g. half-embryo test)	D B, C	Citrus fruit Apples, cherries
Chromosomal aberrations	A	Cereals, potatoes, strawberries
Electron microscopy	A	Fruit shrimps
Changes in susceptibility to bacterial spoilage	B	Fish, meat
Changes in microflora:		
Shift in microbial profile	B	Strawberries, fish, shrimps
Radiation resistance	B	Chicken, fish, shrimps
Reduced viability:		
Direct epifluorescent filter technique combined with aerobic plate count(DEFT/APC)	D B, C	Spices, chicken Beef, cod, prawns
Reduced viable Gram-negative bacteria Limulus : Amoebocyte Lysate Test combined with count of Gram-negative bacteria(LAL/GNB)	E	Chicken
Changes in insects :		
Supra-oesophageal ganglion	B	
Polyphenoloxidase test	B	

*Status legends as in Table 2