J. Fd Hyg. Safety
Vol. 23, No. 3, pp. 206~211 (2008)

Journal of Food Hygiene and Safety
Available online at http://www.foodhygiene.or.kr

방사선 조사 복합조미식품과 향신료의 확인을 위한 PSL-TL의 적용

정형욱* · 박성국[1] · 한상배 · 최동미[1] · 이동하
식품의약품안전청 위해기준과, [1]신종유해물질과

Application of PSL-TL Combined Detection Method on irradiated Composite Seasoning Products and Spices

Hyung-Wook Chung*, Sung-kug Park[1], Sang-bae Han, Dongmi Choi[1], and Dong-ha Lee
Food & Risk Standardization Division, The Bureau of Risk Management, Korea Food & Drug Administration, 194 Tongil-ro, Eunpyung-gu, Seoul 122-704, Korea
[1]New Hazard Chemicals Division, Department of Food Safety Evaluation, Korea Food & Drug Administration, 194 Tongil-ro, Eunpyung-gu, Seoul 122-704, Korea
(Received April 21, 2008/Revised July 19, 2008/Accepted August 8, 2008)

ABSTRACT – Photostimulated luminescence (PSL)-Thermoluminescence (TL) combined analysis was applied to detect whether composite seasoning products and spices were irradiated or not. Samples were irradiated with ^{60}Co at 0~7 kGy. A total of 12 different samples (6 of composite seasoning products and 6 of spices) was examined. Depending on the PSL results, TL analysis was performed. In case of both PSL positive (≥ 5,000 counts) and intermediate (700~5000 counts), TL analysis had to be performed to confirm the result of PSL. Using TL, the shape of the glow curve (Glow 1) made it possible to identify the irradiated samples. In addition, The TL glow ratio (Glow 1/Glow 2) obtained by normalization was less than 0.1 for the non-irradiated samples and ≥ 0.29 for irradiated ones, respectively.

Key words: PSL-TL, composite seasoning products, spices, detection

서 론

방사선 조사식품의 안전성은 관련 국제기구(FAO/IAEA/WHO)에 의해서 공식 인정되었고[1], Codex 일반 규격으로도 채택되어 2003년에 개정되었으며[2] 현재 한국을 포함한 52개국에서 방사선 조사식품의 생산이 허가되어 있다[3]. 우리 나라는 '87, '91, '95, '04년 등 4차에 걸쳐서 26개 식품군에 대하여 감마선 조사를 확대 허가하였고, 허가현황은 감자, 양파, 마늘, 밤, 생버섯 등 신선식품류를 비롯하여 건조식육, 어패류분말, 장류분말, 전분, 인삼, 복합조미식품 등 다양한 품목에 이르며, 최저 0.15 kGy에서부터 최고 10 kGy까지의 ^{60}Co 감마선이 발아 억제, 숙도조절, 살충, 살균 등의 목적으로 허용되어 있다[4].

최근 일반소비자들의 방사선 조사기술의 안전성에 대한 우려와 관련하여 식품의약품안전청에서 일반 성인 504명을 대상으로 실시한 "식품 위해물질에 대한 인식도 조사" 결과, 일반인들은 중금속오염, 잔류농약, 광우병 등에 비하여 식품의 방사선 조사를 보다 안전한 것으로 인식하고 있다고 보고하였다[5]. 또한, Gunes 와 Tekin은 터키 소비자 440명을 대상으로 실시한 식품안전과 관련된 위해요소 설문조사에서 세균, 잔류농약, 식품첨가물, 독소 등을 가장 우려하고 있으나, 방사선 조사(irradiation)는 냉동(freezing)과 함께 가장 낮은 우려를 하고 있다고 보고하였다[6].

그러나 최근 방사선 조사식품의 실용화에 있어서 소비자들의 논란의 대상이 되고 있는 것은 무엇보다도 허가품목에 대한 엄격한 조사관리와 소비자들에게 식품 선택의 권리를 보장하게 될 조사마크(labelling)에 관련된 요구사항이라 할 수 있다. 더욱이 방사선 조사식품의 허가품목 및 관련 규정은 국가별로 서로 상이하므로 표시규정의 준수와 조사식품의 엄격한 관리는 국내 조사식품의 유통질서 확립과 식품조사 기술의 세계적 실용화 기반 구축에 필수적인 선결과제가 될 것이다. 특히 WTO 체제하에서 농수산물 등 식품의 교역이 크게 늘어나고 있는 실정이므로

*Correspondence to: Hyung-Wook Chung, Food & Risk Standardization Division, The Bureau of Risk Management, Korea Food & Drug Administration, 194 Tongil-ro, Eunpyung-gu, Seoul 122-704, Korea
Tel : 82-2-380-1699, Fax : 82-2-383-2870
E-mail : chunghw@kfda.go.kr

방사선 조사식품의 수출입 관리와 유통질서 확립을 위한 검지기술의 확립이 시급히 요구되고 있다. 국제적으로는 유럽표준화위원회에서 식품의 물리적, 화학적 및 생물학적 변화를 바탕으로 방사선 조사식품을 검지하는 방법을 발전시켜 표준화하여 EU 기준으로 채택하였고 Codex의 검지법으로 설정되어 있다[7]. 따라서 국내에서도 검지법 표준화를 준비 중에 있으며 식품의약품안전청고시 제2007-22호로 PSL-TL을 이용한 방사선 조사식품 검지법을 신설하였다[8]. 신설된 검지법은 건조향신료 및 이들 조제품, 복합조미식품, 감자, 마늘, 생버섯, 건조버섯, 양파에 대한 것으로서 photostimulated luminescence (PSL)과 thermoluminescence (TL)을 조합한 검지법이다. PSL은 TL보다 비교적 저가의 장비이고 전처리 과정이 필요 없으며, 비파괴 검사로써 여러 시료를 단 시간 내에 검사할 수 있는 screening목적으로 주로 사용을 하고 있으며 TL은 식품에 혼입된 minerals을 분리하여 발광특성 변화를 측정하는 것으로 향신료와 다른 여러 식품들의 방사선 조사여부를 확인할 수 있는 방법이다.

본 연구에서는 국내에서 방사선 조사가 허가되어 있는 복합조미식품과 향신료를 대상으로 식약청고시 제2007-22호에 고시된 PSL-TL 검지법의 적용 가능성을 확인하였다.

재료 및 방법

재료

본 실험에 사용된 시료는 총 12개이었으며 이중 복합조미식품(라면분말스프)이 6개, 향신료가 6개(시나몬분말, 와사비분말, 백후추분말, 육두구분말, 흑후추분말, 겨자분말)이었다. 복합조미식품은 N사로부터 구입하였고, 향신료는 시중에서 유통 중인 상태로 구입하여 방사선 조사시료로 사용하였다.

방사선 조사

시료의 감마선 조사는 한국원자력연구원 정읍 방사선과학연구소의 ^{60}Co 선원을 이용하여 실온에서 일정한 선량률로 0, 0.5, 7 kGy의 총 흡수선량을 얻도록 하였다. 이때 시료의 감마선 조사시 흡수선량은 ceric/cerous dosimeter를 사용하여 확인되었다. 재조사 (re-irradiation)는 동일한 조사시설을 이용하여 1 kGy의 흡수선량을 얻도록 하였다. 감마선 조사된 시료는 비조사 대조시료와 함께 low density polyethlene bag에 밀봉하여 실온에 보관하면서 실험에 사용하였다.

광자극발광법 (Photostimulated luminescence, PSL) 측정

시료의 빛에 대한 노출을 최대한으로 줄이고 교차오염을 피하면서 시료를 1회용 페트리디쉬에 고르게 펼쳐 담은 후 SURRC Pulsed PSL irradiated food screening system (U.K)의 시료 챔버에 넣은 후 60초 동안 방출되는 광자를 측정하였다. 방사선이 조사된 표준물질과 조사되지 않은 표준물질(파프리카)을 사용하여 기기의 상태 및 측정조건을 확인한 후 시료 당 2회 반복으로 측정하였다. 측정결과에 사용되는 threshold value는 T_1 = 700 counts/60s 와 T_2 = 5000 counts/60s이었다[9-13]. 식약청고시 제2007-12호의 방법에 따라 측정값이 T_1 미만이면 음성시료 (Negative, 방사선이 조사되지 않은 시료)로 판정하고, T_2 초과이면 양성시료 (Positive, 방사선이 조사된 시료)로 판정하였다. 측정값이 T_1~T_2 의 값을 나타내면 중간시료(Intermediate, 방사선 조사여부를 판단할 수 없는 시료)로 하였고, 양성시료와 중간시료는 최종 확인시험으로 열발광법에 따라 시험하여 그 결과의 판정에 따랐다.

열발광법 (Thermoluminescence, TL) 측정을 위한 전처리 및 분석방법

PSL 측정 후 양성시료와 중간시료로 확인된 복합조미식품과 향신료 일정량에 증류수를 가하여 혼탁액을 만든 다음 초음파교반기에서 처리하고 나일론 여과포(125 μm)로 여과, 세척한 후 정치하여 잔사를 모았다. 여기에 비중이 높은 폴리텅스텐나트륨용액(density 2.0 g/cm^3)을 첨가하여 유기물을 분리한 뒤 광물질(minerals)을 얻었다. 회수된 광물질을 증류수로 다시 세척하여 아세톤으로 건조시킨 후 TL 분석용 시료로 하였다[8,14-18]. TL 측정은 이 시료를 깨끗이 준비된 시료용기에 충진하여 TL/OSL SYSTEM TL-DA-20 (Risø, Denmark)을 이용하여 실온에서부터 500°C까지 5°C/sec의 속도로 검체의 온도를 상승시키면서 실시하였다. 이렇게 측정하여 얻어진 glow curve의 150~250℃ 온도범위를 적분하여 TL intensity로 하였고, 대상시료의 Glow 1을 측정한 뒤 감마선을 1 kGy로 재조사하여 Glow 2를 측정하고 TL ratio (150~250°C 온도범위의 Glow 1 면적/150~250°C 온도범위의 Glow 2 면적)를 구하여 0.1보다 작은 경우는 방사선이 조사되지 않은 것으로, 0.1보다 큰 경우는 조사된 것으로 확인하였으며, glow curve의 형태와 함께 시료의 조사여부를 판정하였다. 일반적으로 방사선이 조사된 시료는 150~250°C 부근에서 최대강도를 보이는 glow curve를 나타내지만, 방사선이 조사되지 않은 시료는 특징적인 glow curve를 나타내지 않거나 300°C 이상에서 자연방사선에 의한 곡선을 나타낸다.

실험결과 분석

시료별 PSL 및 TL 측정은 2회 반복 실시하였으며, 측정결과는 Microsoft office 2003 excel (Microsoft Corporation)에 의해서 분석하였다.

결과 및 고찰

시료의 PSL 특성

복합조미식품과 향신료의 PSL 측정결과를 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 보는 바와 같이 방사선이 조사되지 않은 시료는 threshold value (T_1, 700)보다 낮은 400, 370, 385, 434 photon counts를 보여서 negative로 분류하여 방사선 조사되지 않은 것으로 판단하였으며, 추가적으로 TL 분석을 실시하지 않았다. 그러나 방사선이 조사되지 않은 시료 중 1개 시료가 T_1보다 높고 T_2 (5000)보다 낮은 1426 photon count를 보여서 intermediate로 분류하고 추가적으로 TL 분석을 실시하여 그 결과에 따라 방사선 조사여부를 확인하였다. 또한, 방사선이 조사된 모든 시료는 T_2 보다 훨씬 높은 1.8×10^4 이상의 photon count를 보여서 positive로 분류하고 추가적으로 TL 분석을 실시하여 그 결과에 따라 방사선 조사여부를 확인하였다.

시료의 TL 특성

방사선 조사식품의 조사여부 확인을 위한 TL 측정시 검지결과에 대한 신뢰성을 얻기 위해 blank test를 동시에 실시하였다. 즉, 측정용 disk에 minerals가 없는 상태로 상기의 조건과 동일하게 측정(blank test)한 TL glow curve의 intensity는 방사선 조사여부에 관계없이 minerals를 가한 disk의 TL glow curve intensity보다 현격히 낮아서 방사선에 오염이 되지 않은 것을 확인하였다. Blank 시료의 TL을 측정하여 150~250°C 온도범위에 대한 TL glow curve 면적 값을 구해 blank 평균값에 표준편차의 3배수를 더한 값을 MDL (Minimal detectable integrated TL intensity)이라 정의하였고, 각 시료의 Glow 2의 면적 값이 MDL의 10배를 넘으면 유효한 시험결과로 받아들였다.

PSL의 측정결과 중간시료와 양성시료로 밝혀진 시료를 대상으로 추가적으로 TL을 측정하여 방사선 조사여부를 확인한 결과 방사선 조사여부 확인이 가능하였다(Table 2).

Table 1. PSL determinations for composite seasoning products and spices

(unit : photon count)

Samples (kGy)	composite seasoning products		
	PSL determination	Classification	Evaluation
Cinnamon powder (0.5)	18052 ± 5976[1](+)[2]	Positive	It should be tested by TL
Ramen soup 1 (0)	400 ± 26(-)	Negative	Non-irradiated
Ramen soup 2 (0.5)	12585034 ± 700785(+)	Positive	It should be tested by TL
Wasabi powder (7)	97409 ± 17983(+)	Positive	It should be tested by TL
Ramen soup 3 (7)	15367228 ± 1352972(+)	Positive	It should be tested by TL
White pepper powder (0)	1426 ± 273(M)	Intermediate	It should be tested by TL
Ramen soup 4 (0.5)	7461374 ± 1702476(+)	Positive	It should be tested by TL
Nutmeg powder (0)	370 ± 13(-)	Negative	Non-irradiated
Black pepper powder (0)	385 ± 13(-)	Negative	Non-irradiated
Ramen soup 5 (7)	11078001 ± 113840(+)	Positive	It should be tested by TL
Mustard powder (0)	434 ± 85(-)	Negative	Non-irradiated
Ramen soup 6 (0.5)	5095237 ± 1085103(+)	Positive	It should be tested by TL

[1] Means of duplicate ± standard deviation

[2] Threshold values : $T_1 = 700$ $T_2 = 5000$, - <T_1; T_1<M<T_2; +>T_2

Table 2. TL ratio of minerals isolated from irradiated composite seasoning products and spices

Samples (kGy)	Glow 1 curve	Glow 2 curve	MDL	TL ratio[1]	Evaluation
Cinnamon powder (0.5)	330495	1137175	1681	0.29	Irradiated
Ramen soup 1 (0)	1710	188183	1681	0.02	Non-Irradiated
Ramen soup 2 (0.5)	15012	39016	1681	0.38	Irradiated
Wasabi powder (7)	418492	430611	1681	0.98	Irradiated
Ramen soup 3 (7)	18004	20555	1681	0.88	Irradiated
White pepper powder (0)	1733	17189	1681	0.10	Non-Irradiated
Ramen soup 4 (0.5)	7667	26719	1681	0.29	Irradiated
Nutmeg powder (0)	1612	18518	1681	0.08	Non-Irradiated
Black pepper powder (0)	1644	48232	1681	0.04	Non-Irradiated
Ramen soup 5 (7)	102593	100918	1681	1.03	Irradiated
Mustard powder (0)	1663	31367	1681	0.04	Non-Irradiated
Ramen soup 6 (0.5)	11659	27117	1681	0.34	Irradiated

[1] Glow 1 curve integration/Glow 2 curve integration at temperature range 150°C~250°C

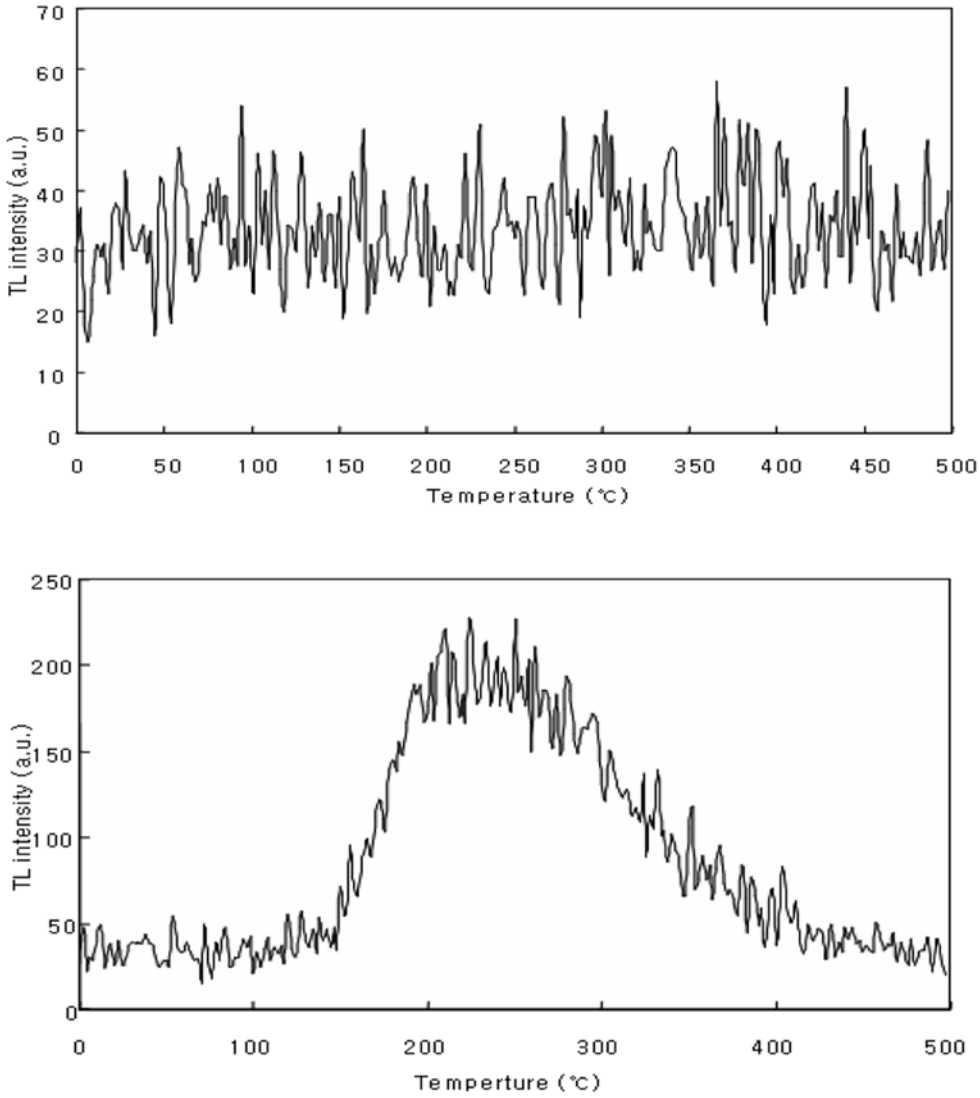

Fig. 1. TL glow curves of irradiated composite seasoning products. top : 0 kGy, bottom : 0.5 kGy.

다만, PSL 결과의 신뢰성을 확인하기 위하여 PSL 분석결과 음성시료로 판정된 시료에 대하여 추가적으로 TL 분석을 실시하여 Table 2에 함께 나타내었다.

방사선 조사되지 않은 시료의 경우는 특이적인 TL glow curve를 나타내지 않았고, 0.5 kGy로 조사된 시료의 경우는 200°C부근에서 특유의 TL glow curve를 나타내었는데 이중 복합조미식품의 TL glow curve를 Fig. 1에 나타내었다. 이러한 결과를 볼 때 방사선이 조사되지 않은 시료와 조사된 시료에서 나타나는 TL glow curve의 온도범위가 다르고 이들 TL glow curve가 나타내는 intensity도 많은 차이가 나서 방사선 조사여부를 확인할 수 있었다. Correcher 등[19]은 방사선 조사된 파프리카와 비조사 파프리카가 나타내는 TL glow curve의 형태와 나타나는 온도범위가 다르고 이들 curve의 intensity도 상당한 차이를 나타내었다고 보고하였는데 이는 본 실험결과와 매우 유사한 결과를 보였다.

시료로부터 분리된 minerals에 대한 TL glow curve intensity의 normalization을 위해서 1차 glow curve (Glow 1)를 측정한 후 다시 재조사 (1 kGy)를 실시하고 2차 glow curve (Glow 2)를 측정하였다(Fig. 2). Fig. 2에서 보는 바와 같이 방사선이 조사되지 않은 시료와 0.5 kGy가 조사된 시료를 재조사하였을 경우에 TL glow curve intensity가 크게 증가하였고 glow curve도 200°C 부근에서 나타났다. 이 결과를 이용하여 TL ratio (150~250°C 온도범위의 Glow 1 면적/150~250°C 온도범위의 Glow 2 면적)를 구하여 이 값이 0.1보다 적은 경우는 방사선 조사하지 않은 것으로, 0.1보다 큰 경우는 방사선 조사된 것으로 판단한 결과를 Table 2에 나타내었다. TL ratio의 경우, PSL 측정시 중간

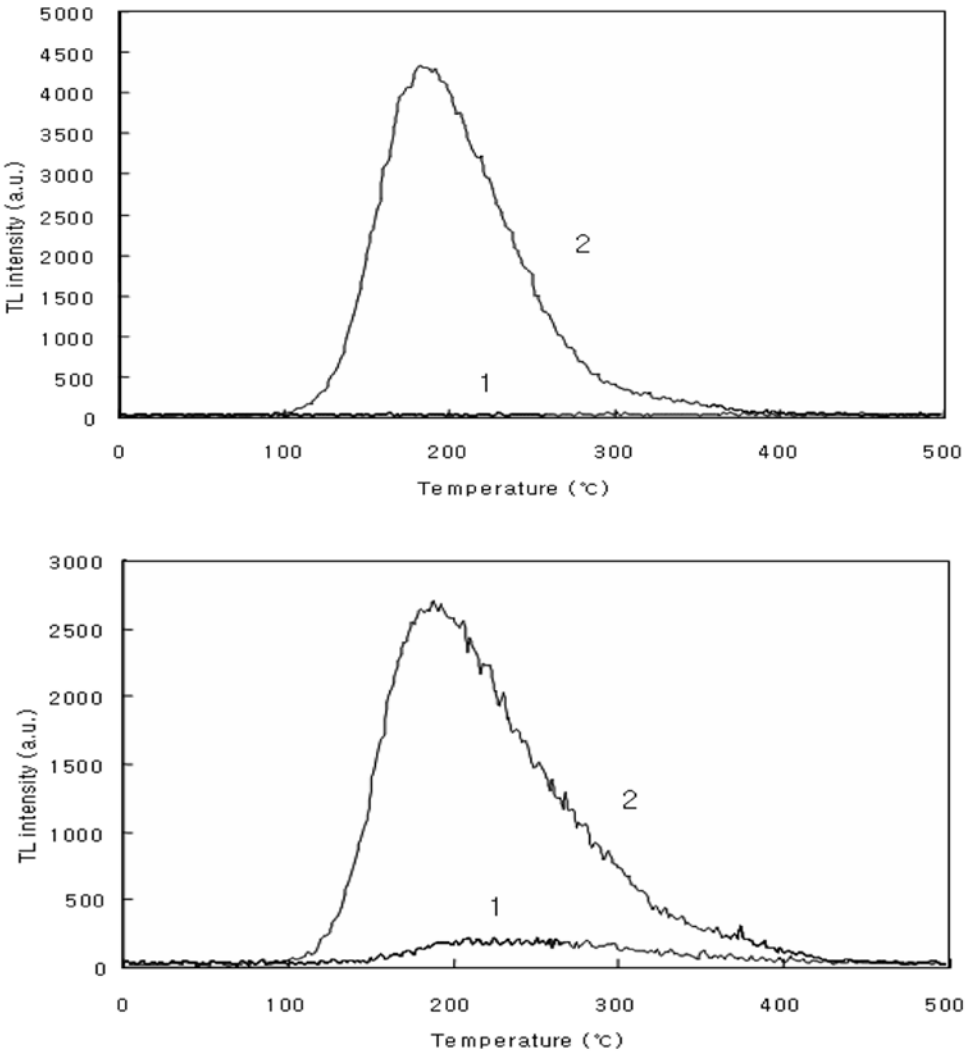

Fig. 2. Representative TL glow curves for non-irradiated (top) and irradiated (bottom, 0.5 kGy) composite seasoning products.
1 : glow curve before re-irradiation step 2 : glow curve after re-irradiation dose of 1 kGy.

시료로 분류되었던 백후추분말시료는 0.10로 나타나서 TL glow curve의 모양과 나타나는 온도범위를 고려하여 종합적으로 판단한 결과 방사선이 조사되지 않은 것으로 판단하였고, 나머지 양성시료로 분류되었던 복합조미식품과 향신료는 0.29이상을 나타내어 방사선이 조사된 것으로 판단하였다. Delince[20]는 TL을 이용한 방사선 조사된 향신료, 과일과 채소 검지 실험에서 재조사방법에 의한 normalization 이 결과의 신뢰성을 더욱 증가시켰다고 보고하였고, Engin[21]는 방사선 조사된 흑후추를, D'Oca 등[22]은 오레가노를 TL 분석법을 이용하여 명확히 검지하였다고 보고하였다. 그러나 Pinnioja 등[15]은 향신료, 딸기류와 버섯을 대상으로 TL을 검역목적으로 사용한 결과 대부분의 시료는 좋은 결과를 얻었으나 4%에 해당하는 시료는 너무 깨끗하여 mineral을 분리할 수가 없어서 TL적용이 곤란하였다고 보고하였다.

요 약

식품의약품안전청 제2007-22호로 고시된 PSL-TL 검지법의 적용 가능성을 확인하기 위하여 국내에서 방사선 조사가 허가되어 있는 복합조미식품과 향신료를 대상으로 실시한 결과, 향신료의 조사되지 않은 1개 시료가 PSL 분석결과 중간시료로 분류되어 추가적으로 TL 분석을 실시한 결과 방사선 조사되지 않은 것으로 판단되었고, 나머지 조사되지 않은 시료들은 PSL 분석결과 음성시료로 판정되어 방사선 조사되지 않은 것으로 판단되었다. 방사선이 조사된 시료들은 PSL 분석에서 양성시료로 분류되어 추가적으로 TL 분석을 실시하여 glow curve가 나타나는 온도범위와 glow curve의 형태를 확인하고 TL ratio를 구한 결과, 방사선이 조사된 시료는 150~250°C 사이에서 아주 강한 강도의 glow curve를 보여주었고, TL ratio가 0.29이상을

나타내어 방사선 조사된 것으로 판단하였다. 따라서 PSL-TL 검지법의 적용가능성이 확인되었다.

참고문헌

1. WHO. Wholesomeness of Irradiated Food (report of a joint FAO/IAEA/WHO expert committee), Technical Report Series-659, pp.7-34 (1981).
2. Codex Alimentarius Commission. Codex General Standard for Irradiated Foods. CODEX STAN106-1983, REV.1-2003 (2008).
3. IAEA. Clearance of item by country. (2006).
4. 식품의약품안전청. 방사선 조사기준, 식품공전 제1권 p.2-1-9 (2007).
5. 식품의약품안전청. 식품 위해물질에 대한 인식도 조사. 연구보고서(2006).
6. Gunes, G., Tekin, MD.: Consumer awareness and acceptance of irradiated foods: Results of a survey conducted on Turkish consumers. *LWT- Food Science and Technolgy.*, **39**(4), 444-448 (2006).
7. Codex Alimentarius Commission. General Codex methods for the detection of irradiated foods. CODEX STAN231-2001 (2008).
8. 식품의약품안전청. 식품의 기준 및 규격 중 개정(방사선 조사식품의 검지법 신설), 식품의약품안전청고시 제2007-22호 (2007.4.12).
9. Sanderson, D. C. W. Luminescence detection of irradiated foods. Johnston DE. and Stevenson MH. (eds.) In Food Irradiation and the Chemist, pp. 25-56. Royal Society of Chemistry, Cambridge (1990).
10. Sanderson, D. C. W., Carmichael, L. A., Naylor, J. D.: Photostimulated luminescence and thermoluminescence techniques for the detection of irradiated food. *Food Science and Technology Today*, **9**(3), 150-154 (1995).
11. Sanderson, D. C. W., Carmichael, L. A., Naylor, J. D. Recent advances in thermoluminescence and photostimulated luminescence detection methods for irradiated foods. McMurray *et al* (eds). In Detection Methods for Irradiated Foods, pp.124-138. Royal Society of Chemistry, Cambridge (1996).
12. Sanderson, D. C. W., Carmichael, L. A., Fisk, S.: Establishing luminescence methods to detect irradiated foods. *Food Science and Technology Today*, **12**(2), 97-102 (1998).
13. European Standard EN 13751. Foodstuffs- Detection ofirradiated food using photostimulated luminescence. European-committee for standardization, Brussels, Belgium, 2002.
14. Schreiber, G. A., Hoffmann, A., Helle, N., Bogl, K. W.: Methods for routine control of irradiated food : Determination of the irradiation status of shellfish by TL analysis. *Radiat. Phys. Chem.*, **43**, 533-537 (1994).
15. Pinnioja, S., Autio, T., Niemi, E., Pensala, O.: Import control of irradiated foods by the thermoluminescence method. *Z Lebensm Unters Forsch.*, **196**, 111-115 (1993).
16. IAEA. Analytical detection methods for irradiated foods. A review of current literature. IAEA-TECDOC-587, p.172 (1991).
17. Heide, L., Bögl, KW.: Detection methods of irradiated foods-luminescence and viscosity measurements. *Int'l J. Radiat. Biol.*, **57**, 201-219 (1990).
18. European Standard EN 1788. Foodstuffs- Thermoluminescence detection of irradiated food from which silicate minerals can be isolated. European committee for standardization, Brussels, Belgium (2001).
19. Correcher, V., Muniz, J. L., Gomez-Ros, J. M.: Dose dependence and fading effect of the thermoluminescence signal in γ-irradiated paprika. *J. Sci. Food Agric.*, **76**, 149-155 (1998).
20. Delince, H.: Control of irradiated foods: recent developments in analytical methods. *Radiat. Phys. Chem.*, **42**, 351-357 (1993).
21. Engin, B.: Thermoluminescence parameters and kinetics of irradiated inorganic dust collected from black peppers. *Food Control*, **18**, 243-250 (2007).
22. D'Oca, M. C., Bartolotta, A., Cammilleri, M. C., Brai, M., Marrale, M., Triolo, A., Parlato A.: Qualitative and quantitative thermoluminescence analysis on irradiated oregano. *Food Control*, **18**, 996-1001 (2007).