J. Fd Hyg. Safety
Vol. 25, No. 1, pp. 43~48 (2010)

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

조사 선량에 따른 품목별 PSL과 TL 시험법 적용 가능성 검증

조준일 · 이지애 · 정형욱[1] · 이순호 · 황인균*
식품의약품안전평가원 식품위해평가부 미생물과, [1]식품의약품안전청 식품기준부 식품기준과

Application of PSL and TL Detection Method by Irradiation doses on the Foods Approved to Irradiation in Korea

Joon-Il Cho, Ji-Ae Lee, Hyung-Wook Chung[1], Soon-Ho Lee, and In-Gyun Hwang*
Food Microbiology Division, Food Safety Evaluation Department, National Institute of Food and Drug Safety Evaluation, Seoul 122-704, Korea
[1]*Food Standardization Division, Food Standardization Department, Food & Drug Administration, Seoul 122-704, Korea*
(Received January 11, 2010/Revised January 30, 2010/Accepted February 2, 2010)

ABSTRACT - This research was conducted to know application of Photostimulated luminescence (PSL) and Thermoluminescence (TL) methods by irradiation dose for leaching tea, sauces and starch approved in Korea. Leaching tea, sauces and starch powder were treated with ^{60}Co gamma ray at dose 0~10 kGy for detection trial whether they are irradiated or not by measuring PSL and TL for whole samples. PSL values were less than threshold value 700 and were negative for non-irradiated samples but more than 5,000 and were positive for irradiated ones. PSL results of leaching tea and sauces showed the correct identification for non-irradiated and irradiated samples, respectively except starch samples. To enhance the reliability of the TL result, the first glow curve (TL1) was compared with the second glove curve (TL2) obtained after a re-irradiation step at 1 kGy. The TL ratio (TL_1/TL_2) was in good agreement with the reported TL threshold for both the non-irradiated (< 0.1) and irradiated (> 0.1) samples. TL results of leaching tea, sauces, starch showed the correct identification for non-irradiated and irradiated samples, respectively. This study was performed to know application of PSL and TL methods for leaching tea, sauces and starch, and the methods were able to detect the irradiation products.

Key words : PSL, TL, leaching tea, sauces, starch

방사선 조사식품의 안전성이 관련 국제기구(FAO/IAEA/WHO)에 의해 인정[1)]되고, Codex 일반규격이 채택[2)]됨으로써 식품의 방사선조사 기술은 한국을 포함한 52개국, 250여종의 식품류에 대하여 사용이 허가[3)]되면서 세계적으로 실용화가 확대되고 있다.

우리나라는 '87, '88, '91, '95, '04년 등 5차에 걸쳐서 26개 식품에 대하여 감마선 조사를 확대 허가하여, 감자, 양파, 마늘, 밤, 생버섯 등 신선식품류를 비롯하여 건조식육, 어패류분말, 장류분말, 전분, 인삼제품류, 건조채소류 등 다양한 품목에 이르며, 최저 0.15 kGy에서부터 최고 10 kGy까지의 ^{60}Co 감마선이 발아 · 발근 억제, 숙도조절, 살충, 살균 등의 목적으로 허용[4)]되어 있다.

최근 국내 일반 소비자를 대상으로 방사선 조사식품의 안전성에 대한 설문조사 결과, '중금속 오염, 잔류농약, 광우병 등에 비해 방사선 조사가 안전하다'는 보고와 '방사선 조사식품은 먹기 불안하다'는, 방사선 조사식품의 유해성을 우려하는 의견이 공존하는 것으로 나타났다[5-8)].

최근 방사선 조사식품의 실용화에 있어서 소비자들의 논란의 대상이 되고 있는 것은 무엇보다도 표시(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 실정으로 방사선 조사식품의 수출입 관리와 유통질서 확립을 위한 방사선 조사여부를 확인할 수 있는 시험법

*Correspondence to: In-Gyun Hwang, Food Microbiology Division, Food Safety Evaluation Department, National Institute of Food and Drug Safety Evaluation, Seoul 122-704, Korea,
Tel : 82-2-380-1681, Fax : 82-355-6036
E-mail : inghwang@korea.kr

확립이 시급히 요구되는 실정이다.

방사선 조사에 의해서 식품에서 발생될 수 있는 변화는 광물질(mineral)의 열발광 특성, 유리기(free radicals)의 생성, hydrocarbon 및 2-alkylcyclobutanone의 생성, 점도저하, DNA 이중결합의 파괴와 염기의 변화, 미생물 농도 감소, 발아력 저하 등이 알려져 있으며 식품의 물리적, 화학적 및 생물학적 특성 변화를 선택적으로 확인하기 위하여 광자극발방법(Photostimulated luminescence, PSL), 열발광법(Thermoluminescence, TL), 전자스핀공명법(Electron Spin Resonance, ESR), GC-MS, viscosity 측정법, DNA comet assay 등의 방법들이 연구되었고 이들 방법들이 유럽표준화위원회(European Committee for Standardization, CEN)에 의해 EU의 기준으로 채택되었으며 현재 Codex에 9개의 방사선 조사식품 확인 시험법이 설정되어 있다[9-12].

한편 국내에서도 방사선 조사식품 확인 시험법의 개발 및 표준화를 위한 노력을 꾸준히 기울여왔으며[13] 식품의약품안전청 고시 제2007-22호로 PSL과 TL을 이용한 방사선 조사식품 확인 시험법을 신설하였다[14]. PSL과 TL을 이용한 확인 시험법은 건조향신료, 양파 등에 대한 것으로 광 및 열 자극에 의한 발광특성을 이용해 분석하는 것이다. PSL은 TL보다 저가의 장비이고 다른 전처리 과정이 필요 없으며 비 파괴 검사로써 다수의 시료를 단 시간 내에 검사할 수 있는 장점을 가지고 있으며 TL은 식품에 혼입된 mineral을 분리하여 발광특성 변화를 측정하는 방법이다.

따라서 본 연구에서는 PSL과 TL 확인 시험법을 활용하여 국내 방사선 조사가 허가된 침출차, 소스류, 전분류를 대상으로 적용 가능성을 검토하고 조사여부 확인을 위한 시험법 검증을 실시하였다.

재료 및 방법

시료

본 연구에 사용된 시료는 총 7종으로 침출차 2종(현미녹차, 둥글레차), 소스류 2종(소갈비양념, 파스타소스), 전분류 3종(감자전분, 고구마전분, 옥수수전분)이며, 서울 및 경기도 소재 대형마트에서 각 1 kg씩 구입하여 시료로 사용하였다.

방사선 조사

시료의 방사선 조사는 한국원자력연구원(Korea Atomic Energy Research Institute, KAERI) ^{60}Co 감마선 조사시설(AECL, IR-79,. MDS Nordion International Co. Ltd., Ottawa, ON, Canada)을 이용하였고 침출차는 0, 2, 7 kGy, 소스류는 0, 5, 7, 10 kGy, 전분은 0, 2, 5 kGy의 총 흡수선량을 얻도록 하였다. 재조사(re-irradiation)는 동일한 조사시설을 이용하여 모든 시료에 1 kGy의 흡수선량을 얻도록 하였다. 이상의 방사선 조사된 시료는 비조사 시료와 함께 보관하면서 실험에 사용하였다.

광자극발광법(photostimulated luminescence, PSL)측정

시료는 빛에 대한 노출을 최대한으로 줄인 조건 하에서 직경 50 mm의 일회용 페트리디쉬(Greencross, 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. 방사선이 조사된 표준물질과 조사되지 않은 표준물질을 사용하여 기기의 상태 및 측정조건을 확인한 후 측정하였다. 각 시료에서 비 조사 시료와 조사 시료를 판별하는 threshold value는 T_1 = 700 count/60s 와 T_2 = 5,000 count/60s이었다. 식품의약품안전청 고시 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 TL에 따라 시험한 후 그 결과의 판정에 따랐다[15-18].

열발광법(Thermoluminescene, TL) 측정

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 농도의 폴리텅스텐나트륨용액을 첨가하여 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 충진 한 후 건조시켰다. 건조된 광물질을 준비된 시료 용기에 충진하여 광자극발광분광기(Optically Stimulated Luminescene) (TL/OSL SYSTEM, Risø 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 온도범위를 적분하여 TL intensity로 하였고 대상 시료의 glow 1을 측정한 뒤 재조사(1 kGy)하여 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[15-21]. 일반적으로 방사선이 조사된 시료는 150~250°C 부근에서 최대강도를 보이는 glow curve를 나타내지만 방사선이 조사되지 않은 시료는 특정적인 glow curve를 나타내지 않거나 300°C 이상에서 자연 방사선에 의한 곡선을 나타냈다(Fig. 1).

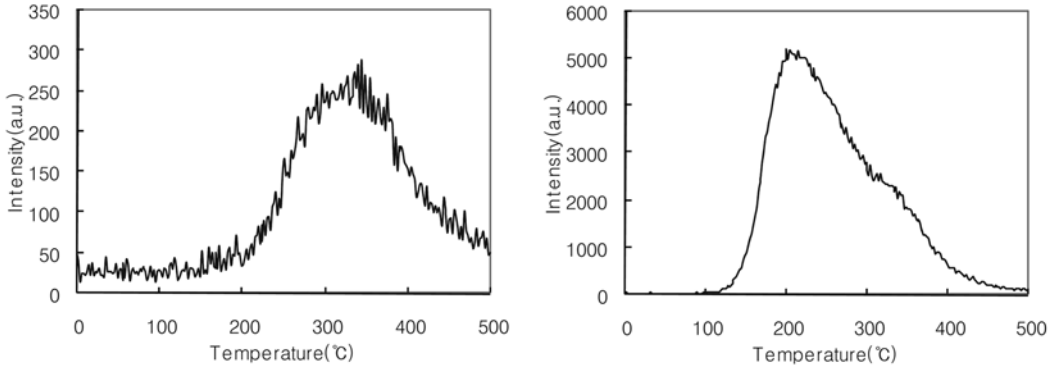

Fig. 1. Thermoluminescence glow curve for non-irradiated (left) and 5 kGy-irradiated (right) leaching tea.

Table 1. Photostimulated luminescence determinations of gamma-irradiated leaching tea, sauce and starch with different doses

Sample	Irradiation dose (kGy)	PSL determination	Result
Unpolished rice & green tea	0	290	Negative
	2	44660	Positive
	7	45644	Positive
Solmon's seal tea	0	461	Negative
	2	180997	Positive
	7	230188	Positive
Sogalbiyangnym	0	584	Negative
	5	1173	Intermediate
	7	1773	Intermediate
	10	5537	Positive
pasta sauce	0	409	Negative
	5	15333	Positive
	7	14711	Positive
	10	15832	Positive
Potato starch	0	1463	Intermediate
	2	516353	Positive
	5	636706	Positive
Sweet potato starch	0	1420	Intermediate
	2	559425	Positive
	5	1949200	Positive
Corn starch	0	1172	Intermediate
	2	192403	Positive
	5	295998	Positive

결과 및 고찰

시료의 PSL 확인 시험 특성

침출차 2종과 소스류 2종, 전분류 3종에 대한 PSL 측정 결과를 Table 1에 나타내었다. 침출차와 소스류는 비조사구에서 모두 threshold value T_1(700) 보다 낮은 290, 461, 584, 409 PSL photon count를 나타내어 방사선이 조사되지 않은 것으로 나타났다. 침출차의 경우 2 kGy 이상 조사구에서는 T_2(5000) 이상의 photon count를 나타내어 방사선이 조사된 것을 확인할 수 있는 반면, 소스류는 5 kGy 이상 조사구에서 T_1보다 높고 T_2보다 낮은 1173~1773의 photon count를 나타내어 중간시료로 나타났다. 전분류는 비조사구에서 각각 1463, 1420, 1172 photon count를 나타내어 3종 모두 중간시료로 나타났으며, 2 kGy 이상 조사구에서는 100,000 이상의 높은 photon count를 나타내어 방사선이 조사되었다는 것을 확인할 수 있었다. 황[22] 등은 PSL photon counts가 1,000 이상이면 시료에 방사선조사를 했을 가능성이 있다고 의심해 볼 수 있을 것이며, 10,000 이상이면 방사선 조사를 했다고 판정할 수 있을 것이라고 보고하고 있다.

Table 2. Thermoluminescence ratio of minerals separated from gamma-irradiated leaching tea, sauce and starch with different doses

Sample	Irradiation dose (kGy)	TL ratio	Result
Unpolished rice & green tea	0	0.002	Non-irradiated
	2	0.49	Irradiated
	7	0.53	Irradiated
Solmon's seal tea	0	0.002	Non-irradiated
	2	1.22	Irradiated
	7	1.93	Irradiated
Sogalbiyangnym	0	0.006	Non-irradiated
	5	1.49	Irradiated
	7	1.12	Irradiated
	10	1.86	Irradiated
pasta sauce	0	0.05	Non-irradiated
	5	0.92	Irradiated
	7	1.53	Irradiated
	10	0.89	Irradiated
Potato starch	0	0.007	Non-irradiated
	2	0.07	Irradiated
	5	0.17	Irradiated
Sweet potato starch	0	0.007	Non-irradiated
	2	0.11	Irradiated
	5	1.16	Irradiated
Corn starch	0	0.08	Non-irradiated
	2	0.08	Irradiated
	5	0.16	Irradiated

시료의 TL 확인 시험 특성

시료의 방사선 조사 여부를 확인하기 위하여 TL을 측정하여 그 결과를 Table 2에 나타내었다. 침출차의 현미녹차와 둥글레차 경우 TL 분석을 실시한 결과 방사선이 조사되지 않은 시료는 자연방사선에 의하여 300°C 부근에서 최고의 peak를 가지는 glow curve를 나타내거나 특정적인 TL glow curve가 나타나지 않았다. 그리고 glow curve의 normalization을 위하여 TL_1(TL glow curve 1)을 측정한 다음 1 kGy의 감마선을 재조사하여 TL_2(TL glow curve 2)를 측정하고 TL ratio(TL_1/TL_2 면적비)를 산출한 결과 0.002의 아주 낮은 값을 보여주고 있어 방사선이 조사되지 않았다는 것을 확인할 수 있었다. 방사선이 조사된 시료는 150~250°C 부근에서 비조사구에서 보이지 않았던 특유의 glow curve를 나타내었으며, TL ratio는 2 kGy 이상의 조사구에서 0.49 이상의 높은 값을 보여주어서 방사선이 조사되었다는 것을 확인할 수 있었다. 또한 조사선량에 따라서 peak intensity의 차이를 확인할 수 있었다(Fig. 2). 소스류와 전분류에서도 침출차의 결과와 같이 방사선이 조사되지 않은 시료는 비조사구의 glow curve를 나타났으며, 재조사에 의한 TL ratio는 0.1 이하의 낮은 값을 나타내어 방사선이 조사되지 않은 것을 확인할 수 있었다. 소스류와 전분류의 방사선 조사된 시료에서는 150~250°C 부근에서 특유의 glow curve가 나타났으며, 재조사에 의한 TL ratio를 살펴보면 0.1 이상의 값을 나타내고 있다. 그러나 감자 전분과 옥수수 전분의 경우 2 kGy 조사 시료에서 TL ratio 값이 0.07과 0.08로 비교적 낮은 값을 보여 주고 있으나, 온도범위와 glow curve의 형태에 따라서 방사선 조사되었다는 것을 확인할 수가 있었다. Correcher [23] 등은 방사선 조사된 paprika와 비조사 paprika가 나타내는 glow curve의 형태와 나타나는 온도범위가 다르고 이들 curve의 intensity도 상당한 차이를 나타내었다고 보고하였는데 이는 본 실험결과와 잘 일치하였다.

요 약

침출차와 소스류, 전분류의 각 품목에 대하여 PSL과 TL의 적용 가능성을 검토하기 위하여 각 품목별로 다른 선량으로 방사선 조사를 실시하여 PSL과 TL 분석을 하였다. 침출차 2종은 0, 2, 7 kGy, 소스류 2종은 0, 5, 7, 10 kGy, 전분류 3종은 0, 2, 5 kGy로 조사를 실시하였다. PSL의 분석 결과, 침출차는 비조사구에서는 threshold value T_1(700) 이하의 낮은 값을 나타내었고 2 kGy 이상의 조사구에서는 T_2(5000) 이상의 높은 값을 나타내어 방사선 조사 여부 확인이 가능하였다. 이에 비해 소스류는 비조사구에서는 T_1 이하의 값이 나타났지만, 5 kGy 이상의 조사구에서 1173, 1773의 T_1보다 높고 T_2보다 낮은 photon count를 나타내어

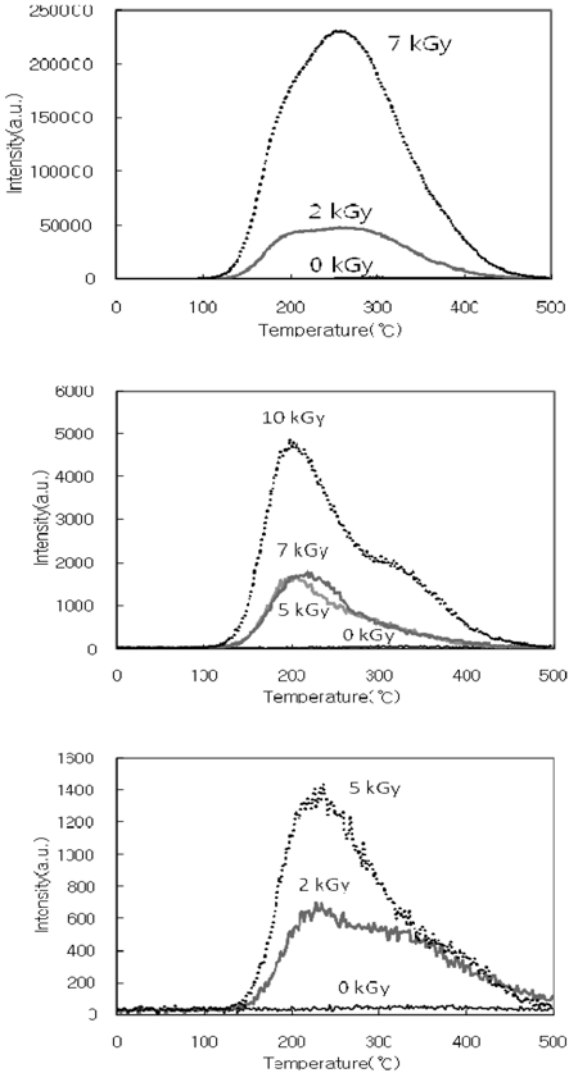

Fig. 2. Thermoluminescence glow curve for gamma-irradiated leaching tea(top) and sauce(middle) and starch(bottom) with different dos.

중간시료로 나타났다. 또한 전분류에서는 비조사구에서 T_1보다 높고 T_2보다 낮은 중간값을 나타내어 TL 확인 시험을 필요로 하였다. TL 분석에서는 3가지 품목 모두 비조사구에서는 300°C 부근에서 최고의 peak를 가지는 glow curve를 나타내거나 특정적인 TL glow curve를 나타내지 않았다. 그리고 조사구에서는 150~250°C 부근에서 비조사구에서 보이지 않았던 특유의 glow curve를 나타내었고, 조사선량에 따른 intensity의 차이도 보이고 있었다. 한편 TL 결과를 검증하기 위하여 재조사에 의한 TL ratio를 산출한 결과 비조사구에서는 0.08 이하를 나타내었으나, 각 선량별 조사구에서는 전분류의 경우 0.07 이상의 낮은 값을 나타내기도 하였으나 TL온도범위와 glow curve의 형태에 따라서 방사선 조사된 것을 확인할 수 있었다. 따라서 PSL과 TL 분석법의 적용 가능성이 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 Standardfor Irradiated Foods. CODEX STAN106-1983, REV.1-2003 (2008).
3. IAEA. Clearance of item by country. (2006).
4. Standard for Irradiation. Food Standards Code. 1: 2-1-9. Korea Food and Drug Administration. Seoul (2007).
5. The ministry of Health and Welfare in Korea. Food Standard Code. Korea Food and Drug Administration. Seoul (1997).
6. Diehl, J. F. Safety of irradiated foods. pp. 339-352. Marcel Dekker, Inc., New York (1995).
7. 식품의약품안전청. 식품 위해물질에 대한 인식도 조사. 연구보고서 (2006).
8. Gunes, G. and Tekin, M. D. Consumer awareness and acceptance of irradiated foods: Results of a survey conducted on Turkish consumers. *LWT-Food Sci. Technol.* **39**: 444-448 (2006).
9. IAEA. Analytical detection methods for irradiated foods. A review of current literature. IAEA-TECDOC-587, pp.7-42 (1991).
10. Mahesh, K. and Vij, D. R. Techniques of Radiation Dosimetry. pp.17-35. Wiley Eastern Ltd., New Delhi, India (1985).
11. Heide, L., Nurnberger, E. and B gl, K. W. Investigation on the detection of irradiated food by measuring the viscosity of suspended spices and dried vegetables. *Radiat. Phys. Chem.* **36**: 613-619 (1990).
12. Chung, H. W. and Kwon, J. H. Detection of irradiated potato and garlic by thermoluminescence measurement. *Korean J. Food Sci. Technol.* **30**: 283-287 (1998).
13. 식품의약품안전청. 방사선 조사식품 검지방법 확립 및 표준화. 연구보고서 (2006).
14. 식품의약품안전청. 식품의 기준 및 규격(방사선 조사식품의 검지법 신설), 식품의약품안전청 고시 제 2007-22호(2007).
15. 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. Fd Hyg. Safety.* **23**: 206-211 (2008).
16. Sanderson, D. C. W. Luminescence detection of irradiated foods. Johnston, D. E. and Stevenson, M. H. (eds.). pp. 25-56. In Food Irradiation and the Chemist. Royal Society of Chemistry, Cambridge (1990).
17. Sanderson, D. C. W., Carmichael, L. A. and Naylor, J. D. Recent advances in thermoluminescence and photostimulated luminescence detection methods for irradiated foods. McMurrayet et al (eds). In Detection Methods for Irradiated Foods. pp.124-138. Royal Society of Chemistry, Cambridge (1996).
18. European committee for standard: Detection of irradiated food using photostimulated luminescence. European Standard EN 13751. Brussels, Belgium (2002).
19. Pinnioja, S., Autio, T., Niemi, E. and Pensala, O. Import control of irradiated foods by the thermoluminescence method. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* **196**: 111-115 (1993).

20. European committee for standard: Thermoluminescence detection of irradiated food from which silicate minerals can be isolated. European Standard EN 1788. Brussels, Belgium (2001).
21. Delince, H.: Control of irradiated foods: recent developments in analytical methods. *Radiat. Phys. Chem.* **42**: 351-357 (1993).
22. Hwang, K. T., Uhm, T. B., Wahner, U. And Schreiber, G. A.: Application of photostimulated luminescence to detection of irradiated foods. *Korean J. Food Sci. Technol.,* **30**, 498-501 (1998).
23. Correcher, V., Muniz, J. L. and 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).