TL과 ESR 분석을 통한 일부 향신료, 장과류 및 화분가공추출물 검지 특성 연구

김규헌* · 손진혁[1] · 강윤정[2] · 박혜영[3] · 곽지영 · 이재황
박용춘 · 조태용[2] · 이화정 · 이상재 · 한상배

식품의약품안전처 식품의약품안전평가원 식품위해평가부 신종유해물질팀
[1]서울지방식품의약품안전청 유해물질분석과, [2]부산지방식품의약품안전청 유해물질분석팀
[3]경인지방식품의약품안전청 수입식품분석팀

Studies on the Applications of TL and ESR Methods for the Detection of Spices, Berry Fruits and Pollen Extract Product

Kyu-Heon Kim*, Jin-Hyok Son[1], Yoon-Jung Kang[2], Hye-Young Park[3],
Ji-Young Kwak, Jae-Hwang Lee, Yong-Chjun Park, Tae-Yong Jo[2],
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, Chungcheongbuk-do 363-700, Korea
[1]*Hazardous Substances Analysis Division, Seoul Regional Food and Drug Administration*
[2]*Hazardous Substances Analysis Team, Busan Regional Food and Drug Administration*
[3]*Imported Food Analysis Team, Gyeongin Regional Food and Drug Administration*

Abstract - This study examined radiation detection characteristics of spices (cumin, caper and turmeric), other small fruits (hut-gae berry and boxthorn), and pollen extract product. Each samples were irradiated at dose of 1, 5, and 10 kGy and analyzed by the thermoluminescence (TL) and electron spin resonance (ESR) methods. To compare between non-irradiated and irradiated food, all samples were irradiated with ^{60}Co gamma-ray source. In TL analysis, most of samples could be applied to detect irradiated foods because of showing TL ratio above 0.1. The glow curves examined by TL method were estimated in the range of 150～250℃ in irradiated samples. In ESR measurements, the intensity of ESR signal (single-line) increased as the increase of irradiation dose. In particular, the specific ESR signals of irradiation-induced radical were detected in hut-gae berry and pollen extract product. As a results, it is considered that TL and ESR methods can be used to detect both hut-gae berry and pollen extract product. But cumin, caper, turmeric and boxthorn irradiated with gamma ray could be detected only by TL method. It is concluded that TL and ESR methods are suitable for detection of irradiated samples and a combined method is recommendable for enhancing the reliability of detection results.

Key words : Spices, Other small fruits, Pollen extract product, TL, ESR

* Corresponding author: Kyu-Heon Kim, Tel. +82-43-719-4453,
Fax. +82-43-719-4450, E-mail. khkim95@korea.kr

서 론

조사식품은 현재 58개국 250여종의 품목에 대하여 허용 및 이용되고 있으며, 관련 연구는 40년 이상 FAO, IAEA, WHO 및 FDA 등의 국제기구와 선진 여러 나라에서 수행하여 그 건전성과 경제성이 확인되었다(Han *et al.* 2012; IAEA 2012; Kim *et al.* 2012). 그에 따라 조사식품에 대한 소비자의 알 권리를 제공하고 자유로운 선택권을 보장하기 위해 정확한 조사 여부의 확인이 필요하며 세계소비자연맹의 요구에 따라 일부 EU 국가에 의해 관련 연구가 시작되었다(IAEA 1991; Han *et al.* 2012). 우리나라에서는 26개 품목에 대하여 0.15～10 kGy 범위의 ^{60}Co 감마선 및 전자선 조사가 허용되어 있다(KFDA 2012). 그 규정으로는 일단 조사한 식품을 다시 조사하여서는 아니 되며, 조사식품은 포장되어 조사여부를 표시하여야 한다. 조사식품은 처리 후에도 외관적 변화가 없으므로 투명한 유통관리를 위해서는 품목별로 적합한 분석 기술이 필요하다(Chung *et al.* 2008). 최근 조사처리식품(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 전망이므로 이에 대한 기술적 대비가 필요하다(Kwon *et al.* 2006; Kim *et al.* 2012; Han *et al.* 2012).

조사식품의 검지방법에 관한 연구는 감자, 버섯, 밤 등 주로 식품조사가 허용된 품목 위주로 1970년대부터 꾸준히 진행되어 왔으며, 지금까지 연구된 조사식품에 대한 검지 방법에는 크게 물리적인 방법과 화학적인 방법으로 나눌 수 있다. 물리적인 방법으로 혼입된 미네랄의 열발광 특성을 이용한 열발광분석법(Thermoluminescence, TL) 및 광자극발광분석법(Photostimulated luminescence, PSL), free radical을 측정하는 전자스핀공명법(Electron Spin Resonance Spectroscopy, ESR)이 있고, 화학적 방법으로 hydrocarbon류 및 2-alkylcyclobutanone류를 검출하는 GC/MS 분석법(Gas Chromatography/Mass Spectrometry) 등이 있다. 이들 방법들은 유럽표준화위원회(European Committee for Standardization, CEN)에 의해 EU의 기준으로 채택되었으며 현재 Codex에 9개의 조사식품 확인 시험법이 설정되어 있다(Delincée 1998; Hwang *et al.* 1998; Kim and Kwon 2004; Kwon *et al.* 2011; KFDA 2012). 그 중 열발광분석법은 식품에 혼입된 이물질인 광물질의 발광 특성을 이용하는 방법으로써 광물질은 방사선 조사에 의하여 에너지가 저장되고 일정 온도의 열에 노출되면 에너지를 방출하는데 이때 방출되는 빛의 양을 측정하여 방사선 조사 여부를 판정하는 방법이다. 전자스핀공명법은 뼈, 셀룰로오스 및 결정형 당(Crystalline sugar)을 함유한 식품에 잔존하는 방사선 조사로 생긴 자유라디칼(Free radical)을 분광학적으로 측정하는 방법으로써, 자장에 의하여 전자가 공명한 후 방출하는 에너지의 차이를 측정하여 방사선 조사 여부를 판정하는 방법이다.

식품의약품안전청에서는 조사식품의 인식 전환을 위한 정책과 함께 검지법 대상품목의 확대를 위해 국내 허용품목 중 검지법이 마련되지 않은 품목과 비허용품목 중 최다 수입되는 품목을 선정하여 2011년부터 식품 특성에 따라 최적의 검지법을 확립하고 DB 구축을 통해 과학적인 검지에 활용하고자 하였다. 따라서 본 연구에서는 향신료(3종), 장과류(2종) 및 화분가공추출물에 대하여 조사여부의 검지방법 선택을 위해 신속성과 정확성이 인정되고 있는 TL과 ESR 분석에 대한 검지특성을 확인하여 검지법별 적용 가능성을 보고자 하였다.

재료 및 방법

1. 시료

본 연구에서 사용된 시료는 총 6종으로 향신료(쿠민, 케이퍼, 심황), 장과류(지구자, 구기자) 및 화분가공추출물을 국내 대형마트에서 구입하였으며, 폴리에틸렌 필름으로 각각 1 kg 단위로 포장하여 방사선 조사를 실시하였다.

2. 감마선 조사

시료의 감마선 조사는 한국원자력연구원(Korea Atomic Energy Research Institute, KAERI) 정읍 첨단방사선연구소 ^{60}Co 감마선 조사 시설(AECL, IR-79., MDS Nordion International Co. Ltd., Ottawa, ON, Canada)을 이용하여 TL용 시료는 1 kGy의 흡수선량을, ESR용 시료는 1, 5, 10 kGy의 흡수선량을 얻도록 하였다. 흡수선량의 확인은 5 mm-diameter alanine dosimeter (Brucker Instruments, Rheinstetten, Germany)를 사용하였으며, 오차는 ±5% 이내로 하였다.

3. 열발광법 (Thermoluminescence, TL) 측정

감마선 조사 시료에 대한 TL 분석은 식품공전 방법에 준하여 실시하였다. 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^{-1} 밀도의 폴리텅스텐나트륨 용액을 첨가하고 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 세척한 후 건조시켰다. 건조된 광물질을 준비된 시료 용기에 충진하여 TL/OSL SYSTEM (TL/OSL SYSTEM TL-DA-20, RISO, Rosk-ilde, Denmark)을 이용하여 실온에서부터 500°C까지 검체의 온도를 상승(5°C sec^{-1}) 시키면서 측정하였다. 이때 측정 조건은 preheat temperature, 50°C (5 sec); temperature rate, 5°C sec^{-1}; maximum temperature, 400°C; acquire time, 70 sec; annealing temperature, 400°C (5 sec) 등으로 하였다. 일반적으로 방사선이 조사된 시료는 150～250°C 부근에서 최대 강도를 보이는 glow curve를 나타내지만 방사선이 조사되지 않은 시료는 특징적인 glow curve를 나타내지 않거나 300°C 이상에서 자연 방사선에 의한 곡선을 나타낸다. 또한 열발광 곡선(glow curve)의 150～250°C 온도 범위를 적분하여 TL intensity로 하였고 대상 시료의 glow 1을 측정한 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 구하였다. 0.1 미만인 경우는 방사선이 조사되지 않은 것으로, 0.1 이상인 경우는 방사선이 조사된 것으로 판정하였다.

4. 전자스핀공명법 (Electron Spin Resonance, ESR) 측정

감마선 조사 시료에 대한 ESR 분석은 식품공전 방법에 준하여 실시하였다. 방사선 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. 측정 조건은 microwave power, 0.4 mW; microwave frequency, 9.18～9.21 GHz; center magnetic field, 324±2 mT; sweep width, 10～25 mT; modulation frequency, 100 kHz; modulation width, 0.1～0.2 mT; amplitude, 20; sweep time, 30 s 및 time constant, 0.03 s 등으로 하였다.

결과 및 논의

1. 시료의 TL 특성

일부 향신료, 장과류 및 화분가공추출물의 TL 검지법을 이용하여 조사여부를 확인하였고 1 kGy로 조사 후 TL 검지법 적용 가능성을 검토하여 Table 1과 Fig. 1에 나타내었다. 조사처리되지 않은 시료는 자연방사선에 의해서 300°C 부근에서 최고 peak를 가지는 glow curve를 나타내거나 특징적인 TL glow curve가 나타나지 않았고 TL ratio는 0.1보다 낮게 나타나 음성시료로 확인되었다(data not showed). 조사 시료에서는 모두 150～250°C 사이에서 peak가 나타나는 특이적 glow curve를 보였으며 조사시료 중 가장 저선량으로 조사한 1 kGy 조사구를 Fig. 1에 나타내었다. 또한 glow curve의 normalization을 위한 TL ratio (TL_1/TL_2)를 산출한 결과를 Table 1에 나타내었다. TL ratio가 0.1 이하이면 비조사, 0.1 이상이면 조사구로 판단하는데(KFDA 2012), 향신료(3종), 장과류(2종) 및 화분가공추출물(1종) 모두 비조사 시료에서는 0.1 이하의 값을 나타내었고, 1 kGy 조사 시료의 경우 0.1984～0.8751로 모두 0.1 이상으로 나타나 조사여부를 확인하였으며 적용 가능성이 높다고 판단하였다. 향신료과 버섯(Pinnioja *et al.* 1993), 건양파와 건마늘 같은 건조향신채소(Kwon *et al.* 2006), 천연향신료(Cho *et al.* 2010), 파슬리, 바질 및 시나몬(Kim *et al.* 2012)에 대한 연구 결과에서도 TL 검지법을 이용하여 조사 여부 및 적용 가능성을 확인한 결과와 일치하였다.

2. 시료의 ESR 특성

일부 향신료, 장과류 및 화분가공추출물의 ESR 검지법

Table 1. TL ratio of minerals isolated from gamma-irradiated sample

Group	Sample	Irradiation dose (kGy)	TL ratio[1)]	Estimation
Spices	Cumin	1	0.8751	Irradiated
	Caper		0.2713	Irradiated
	Turmeric		0.5890	Irradiated
Berry fruits	Hut-gae berry		0.3194	Irradiated
	Boxthorn		0.3610	Irradiated
Pollen extract	Pollen extract product		0.1984	Irradiated

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

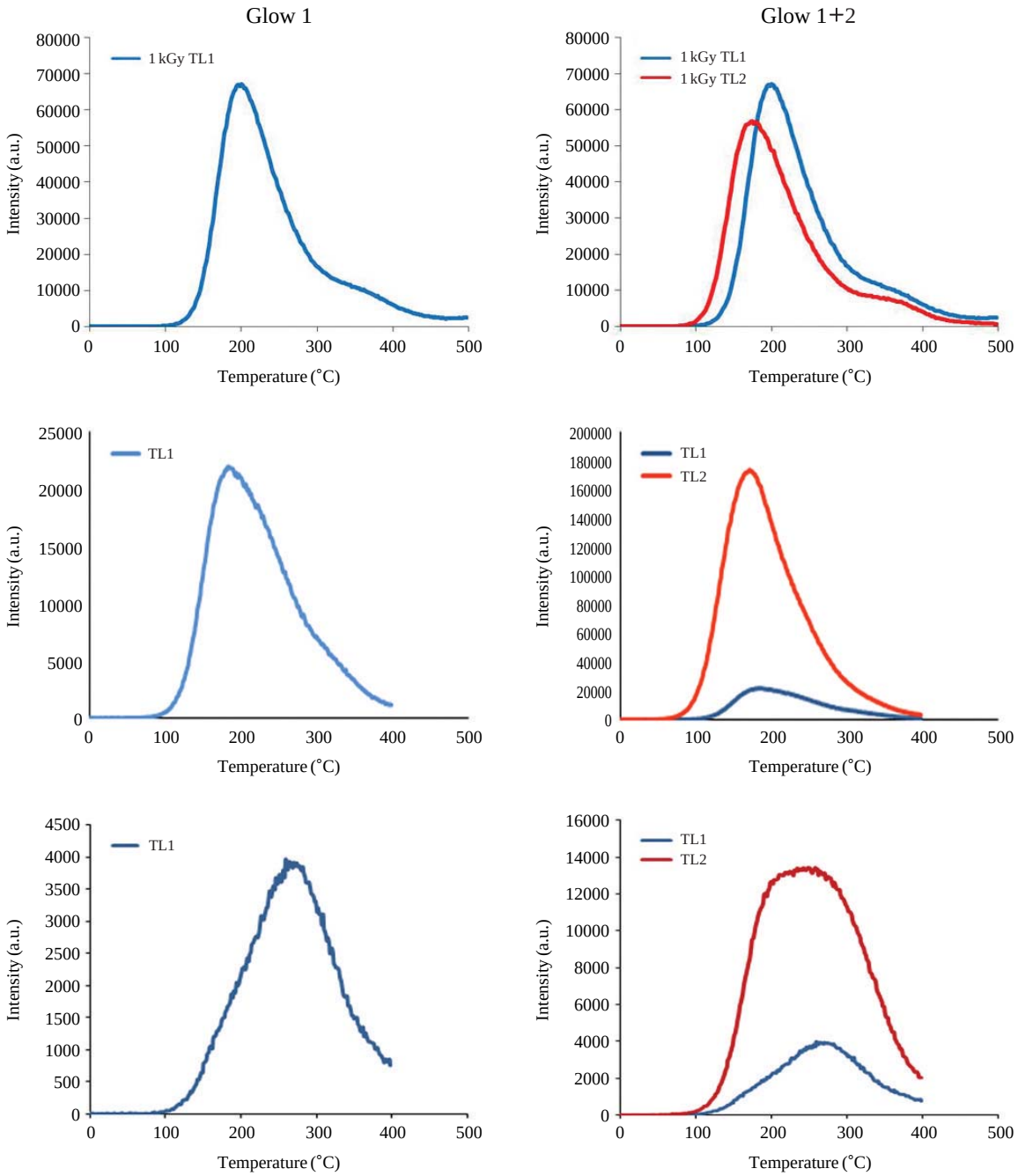

Fig. 1. TL glow curve of gamma-irradiated cumin (top), hut-gae berry (middle) and pollen extract product (bottom) with 1 kGy.

을 이용하여 방사선 조사여부를 확인하였고, 1～10 kGy로 방사선 조사 후 ESR 검지법의 적용 가능성 여부를 검토하여 Fig. 2에 나타내었다. 지구자와 화분가공추출물의 조사 시료에서는 조사 유래의 ESR signal이 관찰되어 적용 가능성이 높다고 판단하였다. 쿠민, 케이퍼, 심황 및 구기자의 경우 모든 시료에서 조사여부와 관계없이 single line의 ESR signal이 관찰되어 대조군이 없는 경우에 방사선 조사여부를 검지하는 것이 어려워 적용 가능성이 낮다고 판단되었지만, 조사선량이 (1, 5, 10 kGy) 증가함에 따라 single-line signal이 증가하는 경향을 보였기 때문에 signal intensity에 대한 한계값 (threshold value)이 정해진다면 일부 식품의 경우에는 적용 가능성이 높다고 판단하였다.

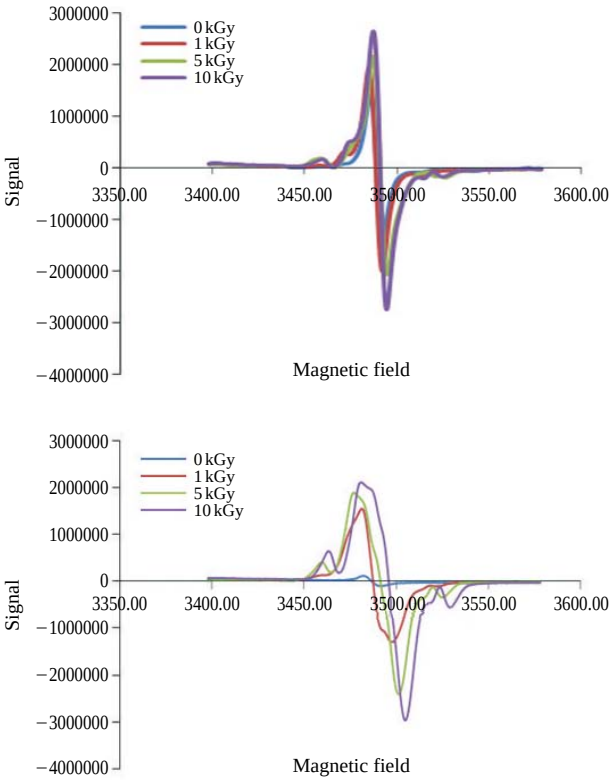

Fig. 2. Typical ESR spectra of hut-gae berry (top) and pollen extract product (bottom) gamma-irradiated at different dose.

결 론

본 연구는 향신료(쿠민, 케이퍼, 심황), 장과류(지구자, 구기자) 및 화분가공추출물을 1, 5 및 10 kGy로 ^{60}Co 감마선 조사한 다음 열발광법(TL)과 전자스핀공명법(ESR)을 활용하여 조사여부 검지 특성 가능성을 확인하였다. TL 측정결과 비조사 시료에서는 300°C 부근에서 매우 낮은 peak가 나타났으며 모든 조사 시료에서는 150～250 °C의 온도 범위에서 방사선 조사 유래의 peak가 나타났다. 또한 조사시료는 모두 TL ratio가 0.1 이상임을 확인하였다. ESR 측정결과, 지구자와 화분가공추출물의 경우 조사시료에서 조사 유래의 ESR signal을 보여주었고, 조사선량에 따라 유의적으로 증가하여 ESR 적용이 가능하였다. 대부분의 시료에서 조사 전후 모두 single line의 비특이적인 signal이 관찰되어 방사선 조사여부 확인시험법으로서 적용 가능성이 낮다고 판단하였다. 본 연구를 통해 TL과 ESR 방법 모두 순차적으로 적용이 가능한 시료는 지구자와 화분가공추출물이었으며, 나머지 시료는 TL로만 적용이 가능하였다. 특히 ESR은 식품유형과 함량에 따라 결과에 차이가 있으므로 검지법별 적용 가능성 연구가 지속적으로 필요할 것으로 생각하였다.

사 사

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

참 고 문 헌

Cho JI, Lee JA, Lee SH and Hwang IG. 2010. Monitoring on the foods not approved for irradiation in korea by PSL and TL detection method. *J. Fd Hyg. Safety* **25**(1):73-78.

Chung HW, Park SK, Han SB, Choi DM and Lee DH. 2008. Application of PSL-TL Combined Detection Method on irradiated Composite Seasoning Products and Spices. *J. Fd Hyg. Safety* **23**(3):206-211.

Delincée H. 1998. Detection of food treated with ionizing radiation. *Trends in Food Sci. Tech*. **9**(2):73-82.

Han IJ, Yoon YM, Choi SJ, Song BS, Kim JK, Park JH, Lee JW, Kim JH, Kim KH, Cho TY, Yoon HS, Han SB and Lee JE. 2012. Detection of gamma-irradiated imported foods (Perilla seeds, Almonds, and Soybeans) by using PSL, TL, and ESR. *J. Rad. Indust*. **6**(4):295-300.

Hwang KT, Park JY and Kwon YJ. 1998. Hydrocarbons detected in irradiated soybean. *Korean J. Food Sci. Technol*. **30**(3): 517-522.

IAEA. 1991. Analytical detection methods for irradiated foods (A review of current literature). pp.7-42. IAEA-TECDOC-587, Vienna, Austria.

IAEA. 2012. Homepage www.iaea.org/icgfi.

KFDA. 2012. Food Code. 2-1-10-2-1-11pp. Korea Food and Drug Administration, Seoul, Korea.

Kim BK and Kwon JH. 2004. Identification Characteristics of irradiated Dried Red Pepper during Storage by Analysis of Thermoluminescence, DNA Comet, and DEFT/APC. *Korean J. Food Sci. Technol*. **36**(6):851-856.

Kim KH, Choi EJ, Chang HW, Shin CS, Kim MY, Hwang CR, Kim EJ, Jo TY, Park GS, Kang MH, Kim JI, Kim JS, Park SN, Seong RS, Jang YM, Yoon HS and Han SB. 2012. 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**(3):233-246.

Kwon JH, Chung HW, Kim BK, Ahn JJ, Kim GR, Jo DJ and An KA. 2011. Research and Application of Identification Methods for Irradiated Foods. *Safe Food* **6**(2):11-27.

Kwon JH, Kim MY, Kim BK, Lee JE, Kim DH, Lee JW, Byun MW and Lee CB. 2006. Identification characteristics of irradiated dried-spicy vegetables by analyzing photostimu-

lated luminescence (PSL), thermoluminescence (TL) and electron spin resonance (ESR). *Korean J. Food Preserv* **13**(1):50-54.

Pinnioja S, Autio T, Niemi E and Pensala O. 1993. Import control of irradiated foods by the thermoluminescence method. *Z. Lebensm. Unters. Forsch* **196**(2):111-115.

Manuscript Received: June 10, 2013
Revised: July 30, 2013
Revision Accepted: August 1, 2013