# 감마선 조사된 무기질 함유 쿠키의 제조 방법 및 초음파 처리 시간에 따른 Luminescence 분석 특성

김병근 · 김청태 · 이진원 · 이광현[2] · 김재경[3] · 송범석[3]
김재훈[3] · 이주운[3] · 권중호[1,*]

식품안전연구소, [1]경북대학교 식품공학과, [2]한국보건산업진흥원
[3]한국원자력연구원 첨단방사선연구소

# Luminescence Analysis of Cookie Mixed with Gamma-irradiated Mineral Depending on Its Processing Methods and Sonication Time

Byeong-Keun Kim, Cheong-Tae Kim, Jin-Won Lee, Kwang-Hyun Lee[2], Jae-Kyung Kim[3], Beom-Seok Song[3], Jae-Hun Kim[3], Ju-Woon Lee[3] and Joong-Ho Kwon[1,*]

*Food Safety Research Institute, NONGSHIM CO., LTD., Seoul, Korea*
*[1]Department of Food Science & Technology, Kyungpook National University, Daegu, Korea*
*[2]Quality Improvement Team, Korea Health Industry Development Institute, Cheongwon, Korea*
*[3]Advanced Radiation Technology Institute, Korea Atomic Energy Research Institute, Jeongeup, Korea*

**Abstract - Photostimulated luminescence (PSL) and thermoluminescence (TL) analyses were applied to identify the cookie molds mixed with 2 mg of 10 kGy-irradiated minerals according to cookie processing methods and sonication time (0～60 min) for mineral separation. PSL analysis showed that photon counts of cookies, dried or baked, ranged intermediate levels between the lower and upper threshold (700～5,000 counts/60 s), thereby showing its unsuitablility for screening of irradiated cookie. The TL glow curve intensities, measured according to mineral separation time (5, 10, 20, 40 and 60 mins) from the cookies using a sonicator, were high enough to identify irradiation status and significantly increased with the time in dried cookies. Those of baked cookies, however, were relatively low and not linearly increased with the time, but still possible to identify them ($p < 0.05$).**

**Key words : PSL, TL, Gamma irradiation, Cookie**

## 서 론

식품조사기술(food irradiation)은 위생화 기술의 하나로서 그 안전성과 기술적 타당성이 국제기구(FAO/IAEA/WHO)에 의해 공식적으로 인정됨에 따라 세계 57개국의 200여 개의 시설에서 약 230여 종의 식품군에 대하여 식품조사처리가 허가되었으며, 국내에서도 26개 식품군에 대해 감마선 및 전자선 조사처리가 허가되어 있다(WHO 1980; Codex Alimentsrius Commission 1984; KFDA

* Corresponding author: Joong-Ho Kwon, Tel. +82-53-950-5775, Fax. +82-53-950-6772, E-mail. jhkwon@knu.ac.kr

2011). 세계적으로 가장 실용화가 활발한 품목으로는 향신료, 건조채소류 등 건조식품과 검역처리를 위한 신선농산물이 주종이다(IAEA 2006).

이와 같이 식품조사기술이 상업화 됨에 따라 조사식품에 대한 표시규정과 확인시험방법에 대한 연구와 규정이 마련되게 되었다(CODEX 2003; KFDA 2011). 즉, FAO/IAEA의 방사선 조사식품 확인을 위한 국제연구프로젝트(1990～1994)에서 다양한 조사 확인기술 개발이 이루어졌다. 이에 근거하여 Codex 위원회는 물리적 분석법(PSL, TL 및 ESR법), 화학적 분석법(GC-MS를 이용한 Hydrocarbon류 분석법, 2-ACB 분석법) 그리고 생물학적인 분석법(DNA comet assay 및 DEFT/APC법)을 Codex 표준 분석법으로 채택하였다(IAEA 1991; FAO/WHO 2003). 또한 방사선 조사 식품에 대한 확인법은 유럽연합(EU)을 중심으로 국제규격에 준한 확인 기술이 표준화되어 시행되고 있다. 국내의 경우에는 2004년도부터 2006년에 걸쳐 식품의약품안전청 연구과제인 "방사선 조사 식품의 확인 방법 확립 및 표준화"가 진행되었고, 도출된 연구내용을 바탕으로(KFDA 2004～2006) 2007년 TL (thermoluminescence, 열발광법) 및 PSL (photostimulated luminescence, 광자극발광법)법이 고시되었다. 그리고 2008년도에는 ESR (electron spin resonance spectroscopy, 전자스핀공명법) 및 GC-MS법을 조사식품 확인방법으로 고시하였으며(KFDA 2007; KFDA 2008), 2010년 재계정 작업을 거쳐 현재의 시험법이 적용되고 있다(KFDA 2011). 이들 방법 중 무기질의 광자극 원리를 이용한 PSL 분석(Schreiber 1996; Chung *et al.* 2000), 열발광 특성을 이용한 TL 분석(Oduko and Spysou 1990; Khan and Delincée 1995; Delincée 2002)이 보편적으로 가공식품의 조사유무 분석에 사용되고 있다. 한편, 일부 가공에 사용되는 식품 및 원료의 경우 matrix가 복잡하고, 전처리 과정이 상대적으로 복잡하여 TL법에서 거짓양성 및 거짓음성을 발생시킬 수 있다.

따라서 본 연구에서는 다양한 원료가 혼합되는 쿠키를 대상으로 10 kGy 조사된 무기질 성분을 인위적으로 혼입시켰을 때, PSL 분석을 통한 스크리닝 가능성과 TL 전처리법의 초음파 처리 시간을 달리 했을 때 TL glow curve의 변화와 조사 여부의 판별 특성을 확인하였다.

## 재료 및 방법

### 1. 재료

시중판매 C사의 쿠키원료를 구입하여 20 g 무게로 칭량하였으며, 판매사에서 제시한 레시피에 따라 쿠키 반죽을 만들고 여기에 10 kGy 감마선 조사된 장석(feldsfar) 2 mg을 첨가하였다. 이 때 장석은 토양유래의 무기질 중에서 식품에 혼입될 수 있는 대표적인 무기질로서 석영(quartz) 등에 비해 넓은 조사선량 범위에서 발광(TL) 특성을 잘 나타내므로(Mejdahl 1985; Duller 1997; Bøtter-Jensen 2000) 본 실험의 target 무기질로 선정하였다. 이상의 만들어진 쿠키 반죽은 dry oven (ED53, WTC binder Co., Tuttlingen, Germany)에서 건조시킨 것과 oven (model: HS-XC365APB, Samsung Electronics Co., Chonburi, Thailand)에서 구운 것으로 나누어 LDPE (low density polyethylene) bag에 포장하여 실온(15±5.5˚C) 암소에 보관하면서 실험에 사용하였다. 이들 중 PSL 분석용 시료는 freeze dryer (PV TFD10R, Ilshin Lab Co., Seoul, Korea)로 동결건조한 뒤 100 mesh size로 분말화하여 사용하였다.

### 2. 감마선 조사

장석성분 무기질의 감마선 조사는 전북 정읍시 소재 첨단방사선연구소의 감마선 조사선원 11.1 pBq, Cobalt-60 조사시설(IR-70 gamma irradiator, MDS Nordion International Co. Ltd., Ottawa, ON, Canada)을 이용하여 실온에서 일정한 선량률로 10 kGy의 총 흡수 선량을 얻도록 하였다. 이 때 총 흡수 선량의 확인은 alanine dosimeter (Ceric cerous dosimeter, Bruker Instruments, Rheinstetten, Germany) (±5.6%)를 사용하였다.

### 3. Plused photostimulated luminescence (PSL) 분석

건조 및 구운 쿠키를 동결건조(PV TFD10R, Ilshin Lab Co., Seoul, Korea)하여 100 mesh 수준으로 분쇄한 후 petri dish에 담아 3회 반복 측정하였다. PSL (SURRC, Pulsed PPSL Screening System, UK)의 분석 조건은 cycle time 1 s, cycle 횟수 60, dark count 25.2±3.2, light test count 26±2였다. PSL 기기를 이용한 측정 결과의 판정은 700 counts/60 s 이하(lower threshold value, $T_1$)이면 비조사 시료로, 5,000 counts/60 s 이상(upper threshold value, $T_2$) 이상 이면 조사시료로 판정하며, T1 및 T2의 중간 값 (intermediate)일 경우 조사의심시료로 분류하였다(KFDA 2011).

### 4. Thermoluminescence (TL) 분석

무기질의 분리는 식품공전(KFDA 2011) 및 유럽기준(EN 1788 2001)을 참고로 진행하였다. 즉, 시료 약 20 g을 일정량의 증류수를 가하여 ultrasonic agitator를 시간별(5, 10, 20, 40 및 60분)로 처리 한 후 water rinsing하며

125 μm nylon sieve를 통과 시켜 일정시간 정치시킨 후 침전물을 취하였다. 침전물은 test tube 또는 falcon tube에 옮겨 담은 후 5 ml sodium polytungstate (density, 2.0 g $ml^{-1}$)를 가하여 유기물을 제거하고 증류수로 세척하였다. 일반적으로 혼입된 무기질은 탄산염 형태로 존재하고 있으며 이 탄산염은 TL glow curve형성에 영향을 초래하므로 1 N HCl 2 ml를 가하여 10분 동안 암소에서 정치하여 탄산염이 제거된 무기질을 얻고 이를 1 N $NH_4OH$ 2 ml를 가해 중화시켰다. 중화된 무기질은 증류수로 충분하게 세척한 후 acetone으로 2～3차례 세척한 후 건조시켰다. 건조된 무기질을 disc에 옮겨 담고 45°C 조건의 oven에서 16시간 정도 안정화 시킨 후 TL 기기 (Harshaw, Oakwood, USA )를 통해 측정하였다.

실험에 사용된 TL 기기의 최소검출한계 (MDL)는 6.20 ±1.20 nC (integration temperature interval 150～250°C)이었다.

## 결과 및 논의

### 1. 쿠기에 대한 PSL 분석

PSL법은 silicate나 bionorganic material을 함유한 농산물에 대해서 조사여부를 확인하는 방법이며 (Sanderson 1991; Sanderson *et al.* 1994), 전처리가 필요없고 빠른 측정이 가능하다 (Delincée 1998). 본 실험에서는 조사된 장석성분 무기질이 함유되어 2가지 가공 (건조, 굽기)이 이뤄진 쿠키에 대해 PSL법 적용 가능여부를 확인하고자 하였다. PSL 분석결과는 Table 1에 나타내었다. 즉, 건조된 쿠키의 photon 수치는 752.5±320.0 cpm 그리고 구운 쿠키는 725.0±245.0 cpm의 조사의심 범위 (700 및 5,000 cpm 중간수치)로 나타났으며, 두 시료간의 유의차는 발생되지 않았다 ($p<0.05$). 다시말해 10 kGy 조사된 무기질이 쿠키 시료에 함유되어 있음에도 불구하고, 조사판정범위 (5,000 cpm 이상)의 PSL 수치가 나타나지 않았으며, 본 결과를 통해 조사된 원료가 혼입된 경우, 가공과정을 거친 식품은 PSL을 통해 조사 확인이 어려울 수 있다고 생각된다. 김 등은 PSL분석법이 조사된 원료가 혼입된 복합원료보다는 직접 조사된 단일원료의 확인 방법으로 적합하다고 보고하여 (Kim *et al.* 2012), 본 실험 결과를 잘 뒷받침해 주고 있다. 이와 함께, PSL법 의심시료에 대해서는 반드시 TL법에 의한 검증이 필요하다고 사료된다.

**Table 1.** Photo-stimulated luminescence (PSL) signal intensity of cookies

| Samples | PSL photon counts (counts/60 s) |
|---|---|
| Dried[1)] | 752.5±150.0[3)] (±)[4)] |
| Baked[2)] | 725.0±110.95 (±) |

[1)]Cookie mold dried for 24 hour at 50°C in dryoven
[2)]Cookie mold baked for 10 mins at 170°C in oven
[3)]Mean of ±standard deviation (n=3).
[4)]Threshold value: $T_1$=700, $T_2$=5,000, (−, negative, non-irradiated)< $T_1$, $T_1$< (M, intermediated)< $T_2$, (+, positive, irradiated)> $T_2$

### 2. 쿠기에 대한 TL 분석

TL법은 식품에 포함된 무기질을 분리하여 분석한다. 즉, 식품에서 분리된 무기질의 양이나, 무기질의 형태 (석영, 장석, 흑운모 등) 그리고 조성에 따라 방사선 조사 후의 TL 강도가 차이 날 수 있다 (Kwon *et al.* 2002). 따라서 식품내에 포함된 무기질을 분리하는 전처리 과정은 TL 결과의 신뢰성을 얻기 위해 매우 중요하다. 식품공전 (KFDA 2011) 및 EN 규정의 TL전처리방법 (EN1788 2001)에는 초음파처리를 약 5분 정도 하도록 명시하고 있다. 본 실험에서는 TL전처리 과정 중 초음파 처리 시간이 식품에 포함된 무기질의 분리에 미치는 영향을 확인하고자 하였다. 즉, 시중에 판매되는 쿠키 반죽 20 g에 10 kGy 조사된 무기질 2 mg을 고정하여 쿠키를 성형한 후 건조가공 방법에 의한 건조쿠키와 굽는가공 방법을 이용한 구운쿠키를 만들어 사용하였다. 건조 가공방법은 50°C에서 24시간 동안 건조하는 방법을 사용하였고, 굽는 가공방법은 170°C 오븐에서 10분 굽는방법을 사용하였다. 그리고 가공 방법이 서로 다른 두 시료에 대해 초음파 처리시간 (5, 10, 20, 40 및 60분)에 따른 TL 발광량을 비교분석 하였다.

그 결과, 건조 가공방법으로 만든 쿠키는 초음파 처리시간이 경과됨에 따라 TL 강도가 약 230°C 부근에서 유의적으로 증가되었다 (Figs. 1, 2). 한편, 구운 쿠키의 경우는 20분 이상의 초음파 처리군이 10분 이하의 초음파 처리군보다 TL 강도가 증가 하였으나, 20, 40 및 60분의 초음파 처리군 간에는 유의적인 차이를 나타내지 않았다 ($p<0.05$). 1차 TL glow curve를 검증하기 위하여 1 kGy 감마선 재조사 후 산출된 TL ratio ($TL_1/TL_2$ 면적비)는 Table 2에 나타낸 바와 같다. 건조된 쿠키의 경우 초음파 처리시간이 5분에서 60분까지 증가됨에 따라 TL ratio가 0.45에서 4.47로 증가되었으며, 상관계수는 y=0.0655x+1.0078, $R^2$는 0.8467이었다. 이에 비해 구운 쿠키에서는 1.70에서 2.41 범위로 큰 차이가 나타나지 않았다 ($R^2$=0.4835). 이 결과로 EN 1788에서 조사시료의 TL ratio는 0.5보다 크며 비조사 시료는 0.1 이하로 보고한 결과와 일치하였다.

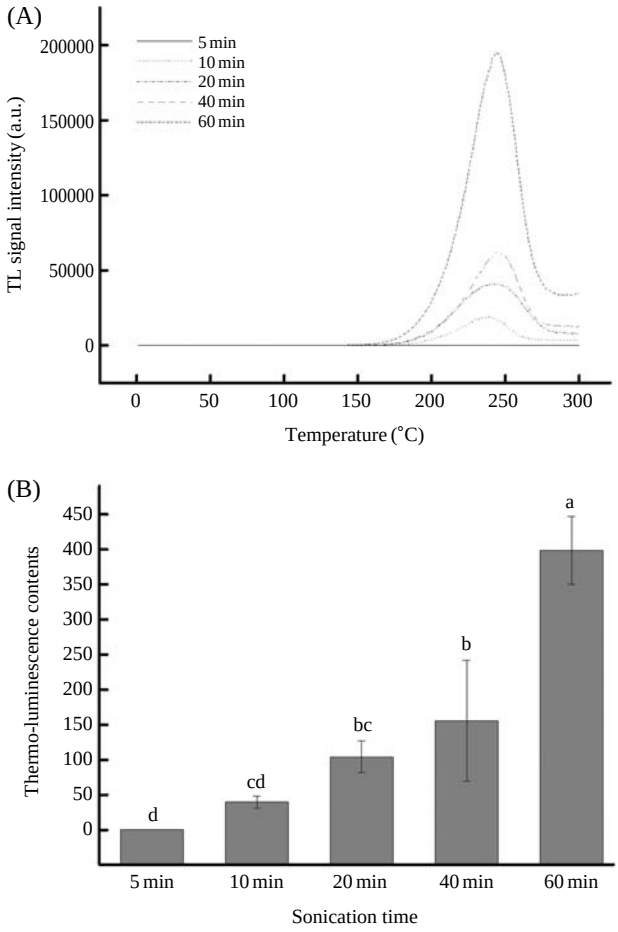


**Fig. 1.** TL glowcurve shape (A) and thermo-luminescence contents (B) of dried cookies on ultrasonic treatment times.

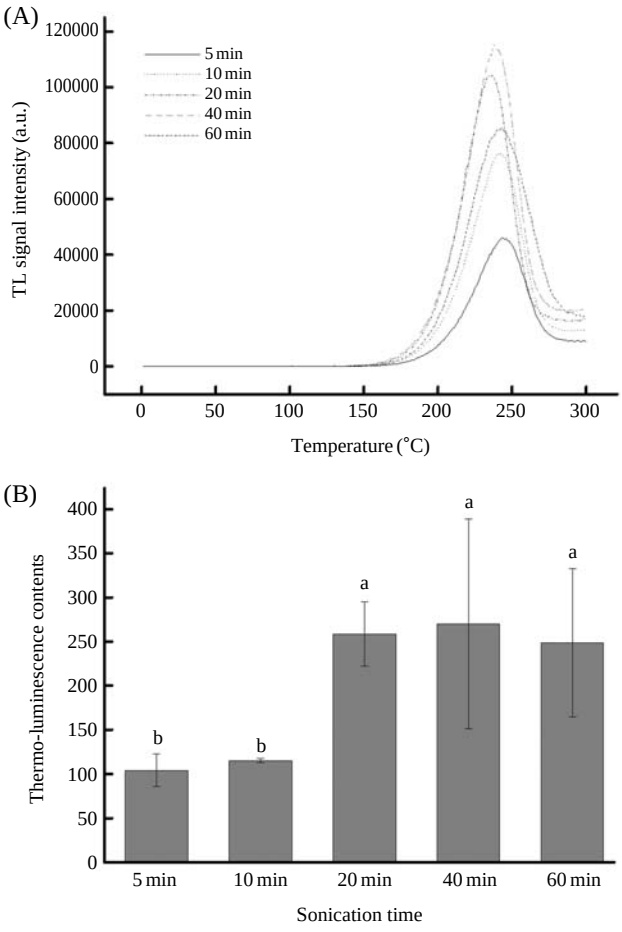


**Fig. 2.** TL glowcurve shape (A) and thermo-luminescence contents (B) of baked cookies on ultrasonic treatment times.

**Table 2.** Effects of ultrasonic treatment time on the TL ratios ($TL_1/TL_2$) of cookies containing irradiated minerals

| Cookie | Ultrasonic treatment time (min) | | | | | Mathematical fit | Coefficients |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 5 | 10 | 20 | 40 | 60 | | |
| Dried | 0.45[1)]±0.01 | 2.12±1.19 | 2.70±0.86 | 4.13±1.03 | 4.47±0.28 | y=0.0655x[2)]+1.0078 | $R^2$=0.8467 |
| Baked | 1.70±0.26 | 2.06±0.15 | 2.48±0.64 | 2.64±0.05 | 2.41±0.26 | y=0.0115x+1.9475 | $R^2$=0.4835 |

TL ratio ($TL_1/TL_2$) for all samples were calculated using TL integral in range of 150 and 250°C. TL glow curve intensity, temperature range and TL ratio were used for interpretation results as described in the protocol EN1788 (2001).
[1)]Mean of ±standard deviation (n=3).
[2)]x: irradiation dose (kGy), y: thermoluminescence ration ($TL_1/TL_2$)

식품에 포함된 무기질은 제조과정이나 matrix로 인해 추출이 어려울 수 있다. 이 밖에도 조사된 무기질의 물리적, 화학적 특성이 식품 제조과정에서 발생될 수 있다. 본 실험결과, TL 전처리에서 초음파처리 시간을 일정 범위로 늘리는 것은 갖혀있던 무기질의 분리를 용이하게 할 수 있다고 사료된다. 본 연구를 통해 PSL법은 조사된 무기질이 포함된 가공된 쿠키의 분석에는 적합하지 않았다. 하지만, TL법에 의한 조사여부 확인은 가능하였다.

## 결 론

쿠키 반죽을 대상으로 10 kGy의 감마선 조사된 장석 무기질을 인위적으로 2 mg 혼입시켰을 때 PSL법을 통한 스크리닝 가능성과 TL 분석용 무기질의 분리를 위하여 초음파 처리 시간(5, 10, 20, 40 및 60분)을 달리 했을 때 TL glowcurve 강도를 측정하였다. PSL 분석에서는 건조 및 구운 쿠키 모두 조사의심 범위(700 및 5,000 cpm 중

간수치)로 나타나 조사여부의 스크리닝이 불가능하였다. 한편 TL 분석에서는 건조 쿠키의 초음파 처리 시간이 길어질수록 TL glow의 강도가 유의적으로 증가되었다. 하지만, 구운 쿠키에서는 상대적으로 낮은 강도를 보이면서 20분 이상 처리군 간에는 유의적인 차이가 없었다 ($p < 0.05$). 이상의 결과에서 볼 때 무기질이 함유된 쿠기 부재료에 감마선이 처리되었을 경우, 쿠키 제조이후에도 TL 분석에 의한 조사여부의 확인이 가능함을 알 수 있었다.

## 사 사

본 연구는 원자력연구개발사업 및 식품의약품안전청 용역연구개발과제의 연구개발비 지원(KFDA-10162식품안 082 및 KFDA-11162 식품안 047)에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

Bøtter-Jensen L. 2000. Development of optically simulated luminescence techniques using natural minerals and ceramics, and their application to retrospective dosimetry. Risø-R-1211 (EN), September. pp. 94.

Chung HW, Kwon JH and Delincée H. 2000. Photostimulated luminescence - thermoluminescence application to detection of irradiated white ginseng powder. *Korean J. Food Sci. Technol.* **32**:265-270.

Codex Alimentarius Commision. 1984. 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.

Delincée H. 1998. Detection of food treated with ionizing radiation. *Tren. Food Sci. Tech.* **9**:73-82.

Delincée H. 2002. Analytical methods to identify irradiated food - a review. *Radiat. Phys. Chem.* **63**:455-458.

Duller GAT. 1997. Behavioural studies of stimulated luminescence from feldspars. *Radiat. Meas.* **27**:663-694.

EN 1788. 2001. Foodstuffs-thermoluminescence detection of irradiated food from which silicate minerals can be isolated. European Committee of Standardization, Brussels.

FAO/WHO. 2003. General CODEX methods for the detection of irradiated foods, CODEX STAN 231-2001, Rev.1.

IAEA. 1991. Analytical detection methods for irradiated foods. A review of current literature. IAEA-TECDOC-587, p.172.

IAEA. 2006. Food and Environmental Protection Newsletter. **9**: 21-59.

KFDA. 2007. Notification on the detection methods for irradiated food. No. 2007-22.

KFDA. 2008. Notification on the detection methods for irradiated food. No. 2008-51.

KFDA. 2011. Korea food standard code.

KFDA. 2012. Notification on the detection methods for irradiated food. No. 2012-48.

Khan HM and Delincée H. 1995. Detection of radiation treatment of spices and herbs of asian origin using thermoluminescence of mineral contaminants. *Appl. Radiat. Isot.* **46**: 1071-1075.

Kim BK, Akram K, Kim CT, Kang NR, Lee JW, Ryang JH and Kwon JH. 2012. Identification of low amount of irradiated spices (red pepper, garlic, ginger powder) with luminescence analysis. *Radiat. Phys. Chem.* **81**:1220-1223.

Kwon JH, Jeong JY and Chung HW. 2002. Thermoluminescence characteristics of minerals from irradiated potatoes of different origins of production. *Radiat. Phys. Chem.* **63**: 415-418.

Mejdahl V. 1985. Thermoluminescence dating based on feldspars. *Nucl. Tracks Radiat. Meas.* **10**:133-136.

Oduko JM, Spyrou NM. 1990. Thermoluminescence of irradiated food stuffs. *Radiat. Phys. Chem.* **36**:603-607.

Sanderson DCW. 1991. Photostimulated luminescence (PSL): new approach to identifying irradiated foods, new methods of detection of irradiated food, Raffi JJ and Beliardo JJ (eds), Commission of the European communities, Brussels, Luxen bourg. p. 159-167.

Sanderson DCW, Carmichael LA, Riain SN, Naylor J, Spencer JQ. 1994. Luminescence studies to identify irradiated food. *Food Sci. and Tech. Today*. p. 93.

Schreiber GA. 1996. Thermoluminescence and photostimulated luminescence techniques to identify irradiated foods. pp. 121-123. In: Detection methods for irradiated foods. McMurray CH, Stewart EM, Gray R, Pearce J (eds). The royal society of chemistry, Cambridge, UK.

WHO. 1981. Wholesomeness of irradiated food, report of a joint FAO/IAEA/WHO expert committee. Technical report series 659 p. 7-34.

Manuscript Received: February 5, 2013
Revised: March 15, 2013
Revision Accepted: April 15, 2013