조사선원에 따른 향신료의 PSL과 TL 검지 특성

김규헌* · 곽지영 · 김정기 · 황초롱 · 이재황 · 박용춘 · 김재이
조태용[1] · 이화정 · 이상재 · 한상배

식품의약품안전처 식품의약품안전평가원 식품위해평가부 신종유해물질팀
[1]부산지방식품의약품안전청 유해물질분석팀

Detection Characteristics of PSL and TL Methods in Spices Irradiated with Different Radiation Sources

Kyu-Heon Kim*, Ji-Young Kwak, Jung-Ki Kim, Cho-Rong Hwang,
Jae-Hwang Lee, Yong-Chjun Park, Jae-I Kim, Tae-Yong Jo[1], 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
[1]*Hazardous Substances Analysis Team, Busan Regional Food and Drug Administration*

Abstract - The detection characteristics of irradiated spices were investigated depending on radiation sources and doses by photostimulated luminescence (PSL) and Thermoluminescence (TL). 6 kinds of spices (turmeric, onion powder, red pepper, basil, parsley, black pepper) were irradiated at 0 to 10 kGy under ambient conditions by both a ^{60}Co gamma irradiator and an electron beam (EB) accelerator, respectively. The PSL analysis showed negative results for non-irradiated spices, while irradiated spices gave intermediate and positive value, which presented the limited potential of PSL technique. In TL measurement, TL glow curves on non-irradiated samples appeared at about 300°C with low intensity. All irradiated samples were easily distinguishable through radiation-specific strong TL glow curves with maximum peak in range of 150～200°C. TL ratio (TL_1/TL_2) obtained by a re-irradiation step could verify the detection result of TL_1 glow curves, showing ratios lower than 0.1 in the non-irradiated sample and higher than 0.1 in irradiated ones. Therefore, in PSL measurement, the identification of irradiated spices showed more clear results in electron beam irradiated samples. TL analysis showed obvious difference between non-irradiated and irradiated samples in gamma ray and electron beam irradiated samples.

Key words : Spices, Radiation sources, Identification, PSL, TL

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

서 론

조사식품이란 식품에 이온화 에너지를 조사하여 식품의 품질을 보존하거나 위생학적 안전성을 향상시킨 식품을 말한다(Kwon 2010). 과거에는 가열, 건조, 훈증, 자외선 조사 등의 방법으로 식품의 위생화 및 품질 보존을 꾀하였으나 이는 살균 효과, 식품 내 잔류 가능성, 품질 안전성 등의 한계점이 문제가 됨에 따라 대안이 필요하게 되었다(Thiessen and Scheide 1970; Vajdi and Pereira 1973; Noling and Becker 1994). 조사식품은 FAO, IAEA, WHO 등의 국제기구에 의해 그 안전성이 인정되었고 Codex 규격으로 채택되어 다양한 국가에 보급되기 시작했다(IAEA 2005; IAEA 2006; WHO 1981; Codex 2008). 현재 전 세계 58개국에서 250여 품목에 대하여 조사를 허가하고 있으며(IAEA 2008), 국제 교역량은 2005년 기준 약 40만 톤에 달한다. 그 중 향신료 및 채소류는 19만 톤으로 절반에 가까운 양을 차지하였다(Kume *et al.* 2009).

식품에 대한 감마선 조사 처리의 이점은 다양하다. 감마선 조사에 의한 열 발생은 가열살균 처리 보다 적으며 영양 성분의 파괴나 변성 또한 현저히 적다. 투과력이 강해 포장이 끝난 식품이나 완제품의 내부까지의 균일한 조사 처리가 가능하고 화학약품 처리와는 달리 식품 내에 잔류하지 않는다는 이점이 있다. 그러나 조사선원으로 ^{60}Co의 감마선을 이용하고 있으며, 이는 소비자의 막연한 불안감을 조성하여 국내 조사식품 산업 활성화에 제약이 생길 수 있다. 이를 보완하기 위한 방안으로 미국 등의 선진국에서는 식품조사 산업에 전자선을 응용하기 위한 연구를 계속해 왔다. 전자선은 방사선 핵종을 이용하는 대신 고전압 전자빔 가속기(high voltage electron beam accelerator)를 사용하여 에너지를 발생시킨다. 감마선에 비해 투과력은 약하지만 제품을 연속적으로 처리할 수 있는 장점을 지니고 있다. 또한 조사처리에 의한 효과는 동일하고 처리시간이 짧고 처리 후 식품의 온도변화가 없기 때문에 신선식품 및 냉동식품 등에 효과적으로 이용될 수 있다(ACSH 2003). 이에 국내에서도 식품에 조사 가능한 선종에 전자선을 추가[식약청 고시 제2012-48호(2012. 7. 30.)]함에 따라 해당 조사식품에 대한 시험법 적용 가능 여부에 대한 과학적 검증 및 그 데이터베이스 구축이 필요한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 향신료 6종(강황, 건양파, 고춧가루, 바질, 파슬리, 후추)을 선정하여 전자선과 감마선 조사 후 광자극발광법(Photostimulated Luminescence, PSL)과 열발광법(Thermoluminescence, TL)을 이용하여 검지 특성에 관한 기초 데이터베이스를 구축하고자 하였다.

재료 및 방법

1. 시료

본 연구에서 사용된 향신료 6종(강황, 건양파, 고춧가루, 바질, 파슬리, 후추)은 국내 대형마트에서 구입하였으며, 폴리에틸렌(LDPE) 필름에 각 600 g 단위로 포장하여 방사선 조사를 실시하였다.

2. 방사선 조사

포장된 시료의 방사선 조사는 전자선과 감마선의 선원을 이용하였으며, 각각 0, 5, 10 kGy의 흡수선량을 얻도록 처리하였다. 감마선 조사는 첨단방사선연구소의 ^{60}Co 감마선 조사시설(AECL, IR-79, MSD Nordion International Co. Ltd., Ottawa, Canada)을 이용하여 시간당 일정한 선량률로 조사하였다. 전자선 조사는 electron beam accelerator (ELV-4, 2.5 MeV, EB-Tech., Daejeon, Korea)를 이용하여 electric current를 선량에 따라 다르게 하여 1회 조사하였다.

3. 광자극발광법 (Photostimulated luminescence, PSL) 측정

전자선 및 감마선 조사된 시료에 대한 PSL 분석은 식품공전 방법(KFDA 2010)에 준하여 실시하였다. 각 시료의 일정량을 직경 50 mm 크기의 측정용 petri dish에 담은 후 Scottish Universities Reactor and Research Center (SURRC) PPSL irradiated food screening system (SURRC, Glasgow, U.K)의 시료 챔버에 넣은 후 차광 조건에서 60초 동안 방출되는 광자를 측정하였다. 측정조건은 cycle time 1 sec, cycle 횟수 60, 측정 환경 조건은 dark count 29±2, light count 33±2이었으며, 조사구와 비조사구 표준시료를 사용하여 측정조건을 확인한 후 시료 당 2회 반복 측정하였다. Threshold value는 T_1=700 counts/60 s, T_2=5000 counts/60 s로, T_1 이하의 값(negative)은 비조사 시료로, T_2 이상(positive)이면 방사선 조사된 시료로 판정하였다(EN 13751 2002).

4. 열발광법 (Thermoluminescence, TL) 측정

전자선 및 감마선 조사된 시료의 TL 분석은 식품공전 방법(KFDA 2010)에 준하여 실시하였다. 각 시료 200 g

Table 1. Effect of irradiation sources and doses on photostimulated luminescence of spices

Sample	Radiation source	Irradiation dose (kGy)		
		0	5	10
Turmeric	e-beam	218±107[1] (−)	10040±59 (+)	12456±4173 (+)
	γ-ray		37787±21610 (+)	6132±408 (+)
Onion powder	e-beam	337±35 (−)[2]	7920±63 (+)	18414±7292 (+)
	γ-ray		7680±726 (+)	6412±648 (+)
Red pepper	e-beam	250±23 (−)	16952±12757 (+)	18461±8848 (+)
	γ-ray		1546±535 (M)	3230±240 (M)
Basil	e-beam	267±8 (−)	47908±2324 (+)	55735±9670 (+)
	γ-ray		18413±785 (+)	22431±4050 (+)
Parsley	e-beam	290±13 (−)	138324±6621 (+)	152063±64661 (+)
	γ-ray		50410±5163 (+)	14713±856 (+)
Black pepper	e-beam	259±13 (−)	8958±714 (+)	9210±177 (+)
	γ-ray		1445±393 (M)	3130±1669 (M)

[1]Mean±standard deviation (n=2).
[2]Threshold value: T_1=700 (−); non-irradiated, T_2=5000 (+); irradiated, T_1<(M)<T_2; intermediate.

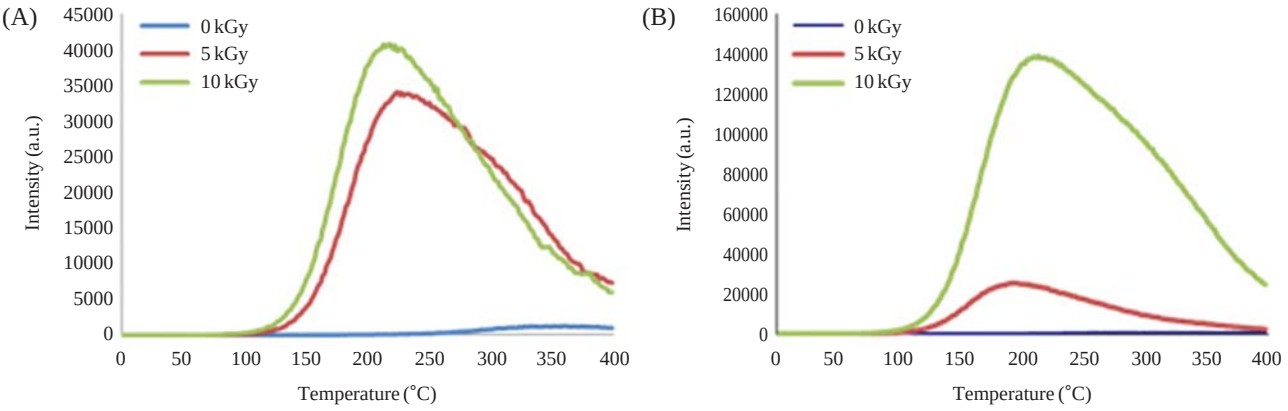

Fig. 1. TL glow curves of minerals separated from turmeric irradiated different radiation sources (A: e-beam, B: γ-ray).

에 증류수를 가한 다음 ultrasonic agitator (Power sonic 520, Hwashin, Korea)에서 20분간 진탕시킨 후 다시 시료를 water rinsing하며 125 μm sieve를 통과시켜 일정시간 정치시킨 후 상층액을 제거하여 시험관에 침전물을 취하였다. 침전물은 sodium polytungstate solution 용액 (density 2.0 g ml^{-1}) 5 ml를 가하여 유기물을 제거하고 증류수로 2회 세척하였다. 그 다음 1 N HCl 2 ml를 가해 10분간 정치한 다음 1 N NH_4OH 2 ml를 가해 중화시켰다. 중화된 mineral은 증류수로 충분히 세척한 후 acetone으로 2회 세척하여 건조시켰다. 건조된 mineral은 준비된 시료 용기에 충진하여 50˚C에서 하룻밤 예열한 후 TLD system (TL/OSL SYSTEM, Riso N.L., Denmark)을 이용하여 high pure N_2 gas (99.999%)를 흘러 보내면서 측정하였다. 초기 온도 50˚C에서 5˚C sec^{-1} 속도로 400˚C까지 가온하면서 glow curve (TL_1)가 나타나는 온도범위와 curve 모양 및 재조사 (1 kGy)에 의한 TL ratio (TL_1/TL_1)를 산출하여 조사여부를 판단하였다 (Schreiber *et al.* 1993; Schreiber *et al.* 1995; EN 1788 2001).

결과 및 논의

1. 광자극발광 (PSL) 특성

향신료의 조사선원 및 조사선량에 따른 Photon Counts (PCs)를 측정한 결과를 Table 1에 나타내었다. 향신료 6종 비조사 시료에서는 218-337로서 700 이하로 negative를 나타내었고 강황, 건양파, 바질, 파슬리의 5, 10 kGy 조사 시료에서는 전자선의 경우 7920-152063, 감마선의 경우 6132-50410으로 5000 이상의 PCs가 확인되어 positive 시료로 확인되었다. 고춧가루와 후추의 전자선 조사 시료의 경우 8958-18461로 5000 이상의 PCs가 확인되어 positive 시료로 확인되었지만, 감마선 조사 시료의

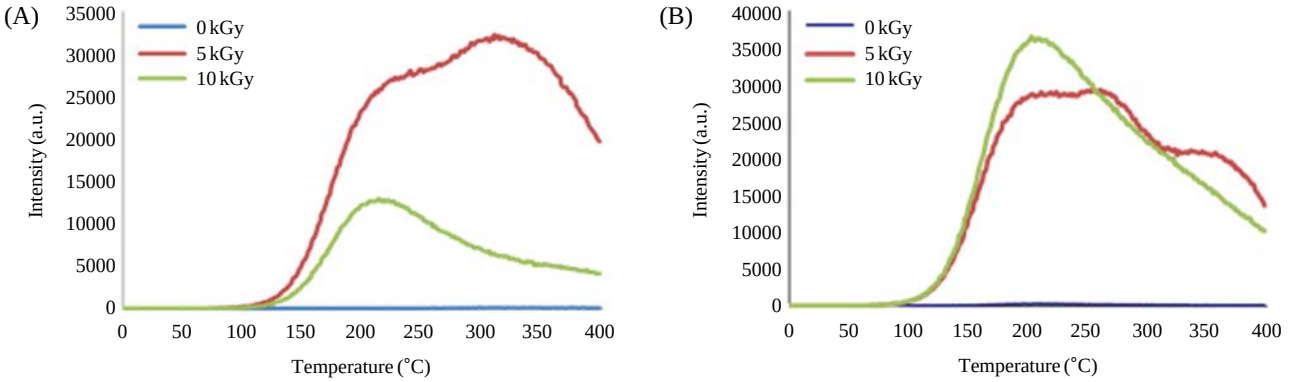

Fig. 2. TL glow curves of minerals separated from onion powder irradiated different radiation sources (A: e-beam, B: γ-ray).

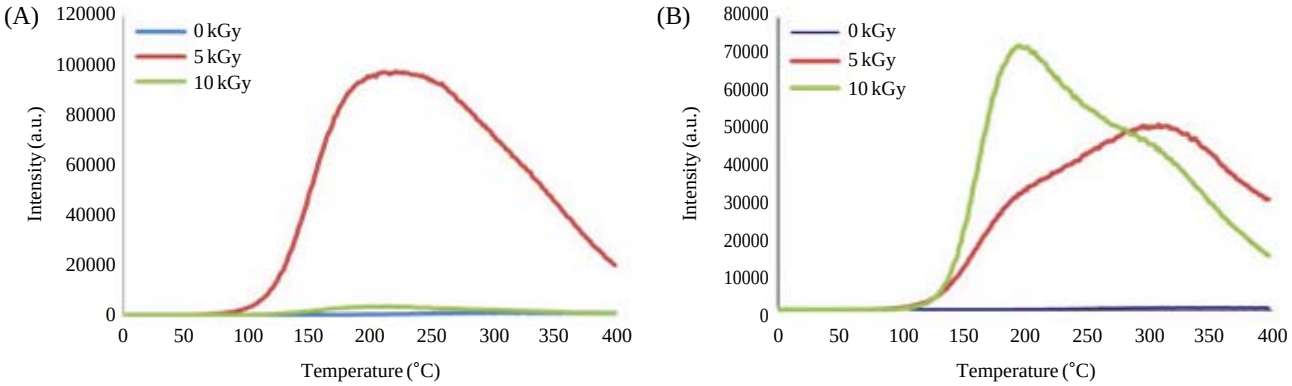

Fig. 3. TL glow curves of minerals separated from red pepper irradiated different radiation sources (A: e-beam, B: γ-ray).

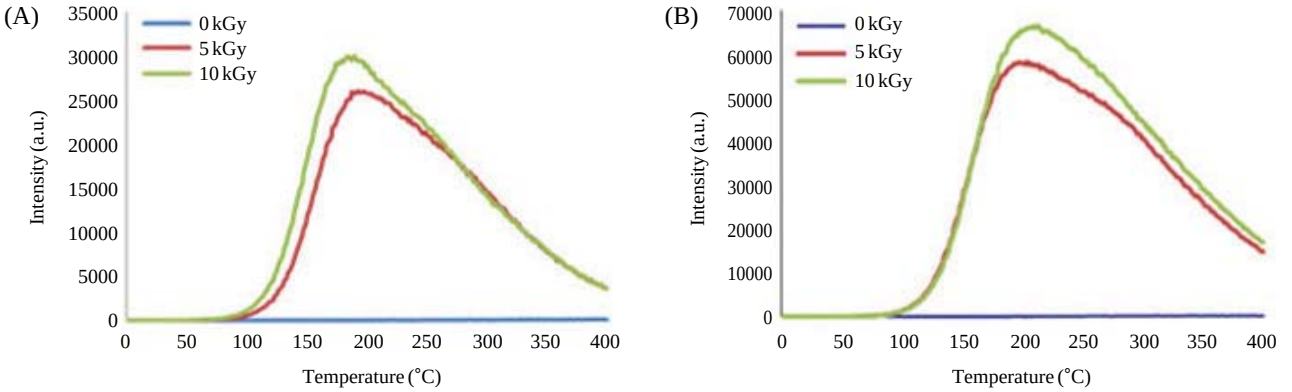

Fig. 4. TL glow curves of minerals separated from basil irradiated different radiation sources (A: e-beam, B: γ-ray).

경우 1445-3230으로 intermediate 값을 나타내어 전자선 조사 시료와 다소 차이를 보였다. 이는 밀과 옥수수의 PSL 결과 조사 선원에 관계없이 비조사 시료는 negative를, 조사 시료에서는 positive를 나타내었다는 연구 결과와는 다소 차이가 있었다(Kim *et al.* 2009). 또한 모든 전자선 조사 시료에서는 조사선량이 증가함에 따라 PCs가 유의적으로 증가되었지만, 일부 감마선 조사 시료에서는 조사선량에 따른 PCs가 유의적으로 증가하지 않아 차이를 보였다. Kwon 등(Kwon *et al.* 2002)은 통마늘의 PSL 측정 결과 조사선량과 PCs 간의 유의성은 크지 않다고 보고하였고, Chung 등(Chung *et al.* 2000)은 백삼 분말의 PSL 측정 결과 조사선량과 photon count 간에는 유의성이 없었다고 보고하여 본 연구의 감마선 조사 시료의 결과와 유사하였다.

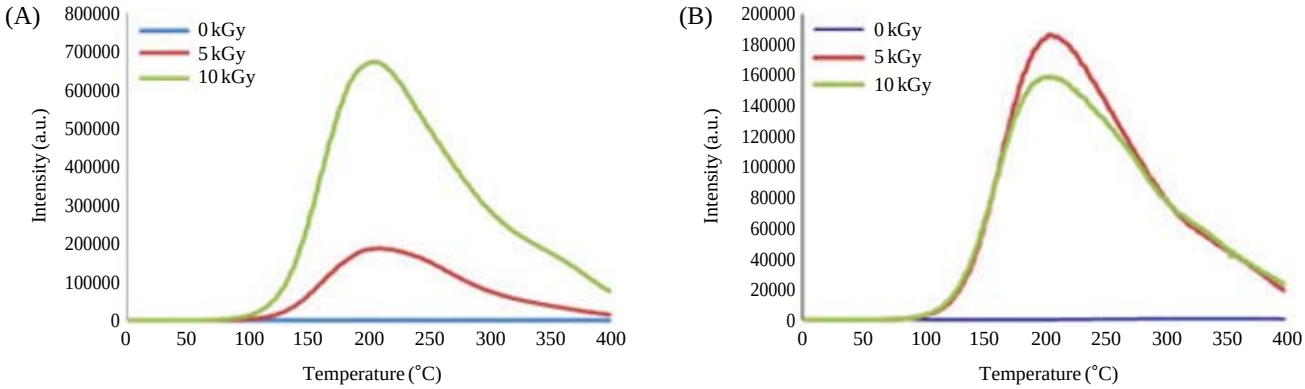

Fig. 5. TL glow curves of minerals separated from parsley irradiated different radiation sources (A: e-beam, B: γ-ray).

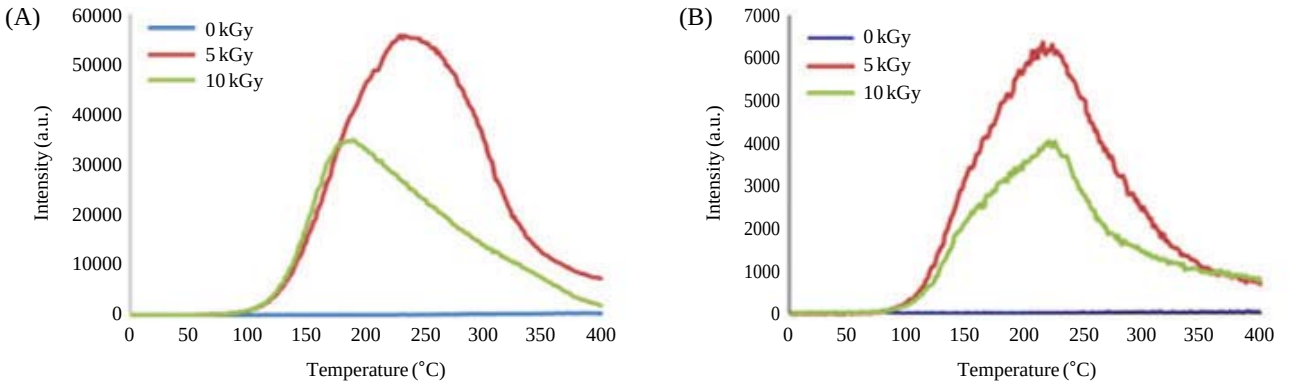

Fig. 6. TL glow curves of minerals separated from black pepper irradiated different radiation sources (A: e-beam, B: γ-ray).

Table 2. TL ratio of minerals separated from irradiated spices with different radiation sources

Sample	Radiation source	Irradiation dose (kGy)		
		0	5	10
Turmeric	e-beam	0.0015[1)]	0.6155	1.2259
	γ-ray		1.3342	0.5697
Onion powder	e-beam	0.0006	0.5503	0.7946
	γ-ray		0.8754	0.9168
Red pepper	e-beam	0.0004	1.0298	1.0293
	γ-ray		1.0450	0.3372
Basil	e-beam	0.0003	1.4978	1.9927
	γ-ray		0.8792	0.9771
Parsley	e-beam	0.0004	1.7685	2.6004
	γ-ray		1.2297	1.0091
Black pepper	e-beam	0.0015	2.0705	1.8002
	γ-ray		1.5443	2.3305

[1)]Integrated TL_1/integrated TL_2.

2. 열발광 (TL) 특성

향신료의 조사선원 및 조사선량에 따른 glow curve (TL_1)는 Figs. 1～6과 같다. 비조사 시료에서는 300°C 부근에서 매우 낮은 peak가 나타났으며 조사 시료에서는 150～250°C의 온도 범위에서 방사선 조사 유래의 peak가 나타났다. 강황과 바질의 경우 조사선원에 관계없이 조사선량이 증가함에 따라 TL intensity가 증가하였지만, 전자선 조사된 건양파, 고춧가루, 후추와 감마선 조사된 파슬리와 후추는 TL intensity가 조사선량에 유의적이지 않았다. 또한 동일한 조사선량이라도 조사선원에 따라 TL glow curve 모양과 intensity가 차이를 확인할 수 있었으며, 감마선 조사한 강황, 건양파, 바질이 전자선을 조사했을 경우 보다 TL intensity가 높게 나타났다. 이는 각 시료간의 미네랄 함량이 일정하지 않음과 전자선 보다 감마선의 투과력이 더 강하여 나타난 차이라 사료된다. Chung과 Kwon (Chung and Kwon 1998)은 감자와 마늘에 전자선과 감마선을 조사하여 TL을 측정하였을 때 전자선으로 조사하였을 경우 감마선으로 조사했을 경우보다 TL intensity가 높게 나타난다고 보고하였다. 또한 Kim 등 (Kim *et al.* 2009)은 밀과 옥수수에 감마선과 전자선을 조사하여 TL 분석한 결과 전자선으로 조사하였을 경우 TL intensity가 더 높게 나타난다고 보고하여 본 연구 결과와는 다소 차이를 보였다.

Glow curve의 normalization을 위한 TL ratio (TL_1/TL_2)

를 산출한 결과를 Table 2에 나타내었다. TL ratio가 0.1 이하이면 비조사, 0.1 이상이면 조사구로 판단하는데 (EN 1788 2001) 향신료 6종 모두 조사선원과 무관하게 비조사 시료에서는 0.0003-0.0102의 값을 나타내었고, 전자선 조사 시료의 경우 0.5509-2.6004, 감마선 조사 시료의 경우 0.3372-2.3305로 모두 0.1 이상으로 나타나 조사여부를 확인할 수 있었다.

결 론

향신료 6종 (강황, 건양파, 고춧가루, 바질, 파슬리, 후추)에 대하여 전자선과 감마선 0～10 kGy 조사한 다음 Photostimulated luminesce (PSL), Thermoluminescence (TL)를 분석하여 조사여부 검지 특성을 확인하였다. PSL 분석 결과, 모든 비조사 시료에서는 218-339로 나타나 700 이하로 negative를 나타내었다. 강황, 건양파, 바질, 파슬리의 5, 10 kGy 조사 시료에서는 조사선원에 관계없이 6132-152063으로 5000 이상의 PCs가 확인되어 positive 시료로 확인되었다. 고춧가루와 후추의 전자선 조사 시료의 경우 8958-18461로 5000 이상의 PCs를 나타내 positive 시료로 확인되었지만, 감마선 조사 시료의 경우 1445-3230으로 intermediate 값을 나타내어 전자선 조사 시료와 다소 차이를 보였다. TL 분석 결과 비조사 시료에서는 300°C 부근에서 매우 낮은 peak가 나타났으며 모든 조사 시료에서는 150～250°C의 온도 범위에서 방사선 조사 유래의 peak가 나타났다. 강황과 바질의 경우 조사선량이 증가함에 따라 TL intensity가 증가하였지만, 전자선 조사된 건양파, 고춧가루, 후추와 감마선 조사된 파슬리와 후추는 TL intensity가 조사선량에 유의적이지 않았다. TL ratio를 산출한 결과, 향신료 6종 모두 비조사 시료에서는 0.1 이하의 값을 나타내었고, 전자선 및 감마선 조사 시료의 경우 모두 0.1 이상으로 나타나 조사여부를 확인할 수 있었다. 따라서 조사 선원에 따른 향신료의 PSL 측정 결과 전자선을 조사하였을 때 더 명확한 판별이 가능하였고, TL 측정 결과 조사 선원에 관계없이 조사여부 판별이 가능하였다.

사 사

본 연구는 식품의약품안전평가원 2012년도 연구개발사업 지원비 (12161식품안038)에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

Paisan Loaharanu MS. 2007. Irradiated Foods. 6th ed. 5-50pp. ACSH, New York.

Chung HW and Kwon JH. 1998. Detection of irradiated potato and garlic by thermoluminescence measurement. *Korean J. Food Sci. Technol.* **30**(2):283-287.

Chung HW, Delincee H and Kwon JH. 2000. Photostimulated luminescence-thermo luminescence application to detection of irradiated white ginseng powder. *Korean J. Food Sci. Technol.* **32**(2):265-270.

Codex Alimentarius Commission. 2008. Codex General Standard for Irradiated Foods. CODEX STAN106-1983 REV. 1-2003.

EN 1788. 2001. Foodstuffs - detection of irradiated food from which silicate minerals can be isolated, method by thermoluminescence; European Committee for standardization, Brussels, Belgium.

EN 13751. 2002. Foodstuffs - Detection of irradiated food using photostimulated luminescence, European Committee for Standardization. Brussels, Belgium.

IAEA. 2005. Homepage www.iaea.org/icgfi.

IAEA. 2006. Clearance of item by country.

IAEA. 2008. international Atomic Energy Agency homepage, http://nucleus.iaea.org/NUCLEUS/nucleus/Content/Applications/FICdb/FoodIrradiationclearances.jsp?module=cfi. Accessed on July 5.

KFDA. 2010. Food Code. 10-8-40-10-8-45pp. Korea Food & Drug Administration. Seoul, Korea.

Kim GR, Lee JW, Kim JS and Kwon JH. 2009. Physical detection properties of irradiated wheat and corn treated with different radiation sources. *Korean J. Food Preserv.* **16**(2): 211-216.

Kume T, Furuta M, Todoriki S, Uenoyama N and Kobayashi Y. 2009. Status of food irradiation in the world. *Radiat. Phys. Chem.* **78**(3):222-226.

Kwon JH, Jeong JY and Chung HW. 2002. Thermoluminescence characteristics of minerals from irradiated potatoes of different origins of production. *Radiat. Phys. Chem.* **63**(3):415-418.

Kwon JH. 2010. Safety and Understanding of Irradiated Food. 11-180pp. Food Safety Research Institute, Seoul, Korea.

Noling JW and Becker JO. 1994. The challenge of research and extension to define and implement alternatives to methyl bromide. *J. Nematol.* **26**(4):573-586.

Schreiber GA, Ziegelmann B, Quitzch G, Helle N and Bogl KW. 1993. Luminescence techniques to identify the treatment of foods by ionizing irradiation. *Food Structure*. **12**(4):385-396.

Schreiber GA, Hoffmann A, Helle N and Bogle KW. 1995. An interlaboratory trial on the identification of irradiated spices, herbs, and spice-herb mixtures by thermo-luminescence analysis. *J. AOAC International.* **78**(1):88-93.

Thiessen F and Scheide J. 1970. Heat sensibility of natural spices and spice essences. *Flesh-wrist-schaft.* **50**(2):317-322.

Vajdi M and Pereira NN. 1973. Comparative effects of ethylene oxide, gamma irradiation and microwave treatment of selected spices. *J. Food Sci.* **38**(5):893-895.

WHO. 1981. Wholesomeness of Irradiated Food (report of a joint FAO/IAEA/WHO expert committee), Technical Report Series-659. 7-34pp.

Manuscript Received: March 4, 2013
Revised: March 20, 2013
Revision Accepted: April 11, 2013