

## PSL, ESR 및 TL 측정에 의한 복합조미식품의 방사선 조사여부 검지

권중호<sup>†</sup> · 김미영 · 김병근 · 정형욱<sup>1</sup> · 김태철<sup>2</sup> · 김수진<sup>3</sup>  
경북대학교 식품공학과, <sup>1</sup>식품의약품안전청, <sup>2</sup>(주)세우, <sup>3</sup>그린피아기술(주)

## The Detection of Irradiated Composite Seasoning Foods by Analyzing Photostimulated Luminescence (PSL), Electron Spin Resonance (ESR) and Thermoluminescence (TL)

Joong-Ho Kwon, Mi-Yeung Kim, Byeong-Keun Kim, Hyung-Wook Chung<sup>1</sup>,  
Tae-Cheol Kim<sup>2</sup> and Soo-Jin Kim<sup>3</sup>

Department of Food Science and Technology, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea

<sup>1</sup>Korea Food and Drug Administration, Seoul 121-020, Korea

<sup>2</sup>Sewoo, Co. Ltd., Gyunggi 429-450, Korea

<sup>3</sup>Greenpia Tech Inc., Yeosu 469-810, Korea

### Abstract

Two kinds of composite seasoning products (beef broth powder, pork bone extract powder) were used for a detection trial of gamma irradiation treatment up to 10 kGy by analyzing photostimulated luminescence (PSL), electron spin resonance (ESR) and thermoluminescence (TL). PSL results showed that the photon counts of non-irradiated samples were lower than 700, while those of irradiated samples were higher than 5000, which makes it possible to screen irradiated composite seasoning products at 1 kGy or over from the non-irradiated control. ESR signals measured for both irradiated samples were not irradiation-specific, even though they were dose dependent in the signal intensity. Radiation-induced TL glow curves were found in irradiated beef broth powder and furthermore, TL ratio ( $TL_1/TL_2$ ) obtained by a re-irradiation step could verify the detection result of TL1 glow curves, showing ratios lower than 0.05 in the non-irradiated sample and higher than 1.00 in irradiated ones.

**Key words :** composite seasoning products, irradiation, detection, PSL, TL

### 서 론

식품의 방사선 조사기술은 20세기 초 육류의 가생충 사멸에 대한 특허가 발표된 이후 식품의 살균, 살충, 생장조절, 물성개선 등에 대한 기술적 효과와 조사식품의 안전성이 공식 인정됨으로써 현재 50여 개국에서 230여 식품에 대하여 사용이 허가되어 있다(1). 그러나 방사선 조사식품은 허가된 조사시설에서 규정된 기준에 따라 생산되어야 하며, 표시 또한 규정에 따르도록 명시되어 있다(2,3). 최근 세계시장의 개방화와 더불어 교역상품의 검역 및 품질보증

의 중요성이 증대되고 있으며, 이에 따라 방사선 조사기술의 이용 확대와 조사식품의 교역가능성이 높아지고 있다(4,5).

국내에서는 Co-60 감마선 조사를 식품의 발아억제, 살충, 살균 및 숙도조절의 목적에 한하여 허가하고 있다. 허용대상 식품은 감자, 밤 등 신선식품과 복합조미식품을 포함한 다양한 건조식품 및 가공용 원료들이 0.15~10 kGy 범위의 조사선량으로 허가되어 있다(2). 그리고 일단 조사한 식품은 다시 조사하여서는 아니 되며, 조사식품은 포장되어 직경 5 cm 이상의 도안을 표시하도록 규정되어 있다. 하지만 방사선 조사식품은 처리 후에도 외관적 변화가 없으므로 안전한 유통관리를 위해서는 품목별로 적합한 검지기술이 필요하다(4,6).

<sup>†</sup>Corresponding author. E-mail : jhkwon@knu.ac.kr,  
Phone : 82-53-950-5775, Fax : 82-53-950-6772

지금까지 검지방법으로는 조사식품에 대한 전자스핀공명(electron spin resonance, ESR)(6,7-9), 열발광(thermoluminescence, TL)(6,10-13), 광자극 발광(photostimulated luminescence, PSL) (6,10,14) 등을 분석하는 물리적 방법, 지방질을 함유한 식품에서 방사선 조사 유래의 hydrocarbon류(6,15) 및 2-alkylcyclobutanone류(16,17)를 GC나 GC/MS로 검출하는 화학적 방법, 그리고 DNA comet assay(18,19) 등 생물학적 방법이 연구되고 있다. 특히, 물리적 방법은 전처리가 간단하고 신뢰도가 비교적 높아 실용 가능성이 높으며 일부 수프류(14), 함염식품류(15) 등에 대한 물리적 분석법의 적용 가능성이 보고된 바 있다.

이에 본 연구는 국내에서 10 kGy 이하의 감마선 조사가 허가된 복합조미식품(2종)에 대하여 타당한 검지방법을 확보할 목적으로, 전처리가 거의 필요치 않는 PSL과 ESR 및 TL 분석에 의한 조사여부의 검지 가능성을 확인하고자 하였다.

## 재료 및 방법

### 재료 및 감마선 조사

실험에 사용된 복합조미식품 2종(beef broth 분말, pork bone extract 분말)은 S사와 T사에서 구입하였다. 방사선 조사를 위하여 시료를 1 kg씩 PE film bag으로 포장한 후 그린피아기술(주)의 60-Co gamma facility (AECL, IR-79, MDS Nordion Int'l Co. Ltd., Ottawa, ON, Canada)를 이용하여 상온에서 1, 4, 7 및 10 kGy 선량으로 방사선을 조사하였으며, 흡수선량의 확인은 ceric/cerous dosimeter를 사용하였다( $\pm 7.5\%$ ).

### 광자극 발광(PSL) 측정

분말 시료 일정량을 직경 50 mm인 측정용 petri-dish (Bibby sterilin type 122, glasgow, UK)에 담아 SURRC Pulsed PSL system (PPSL 0021, Scottish University Research and Reactor Center, Glasgow, UK)에 의해 측정하였다. 측정 조건은 cycle time 1초, cycle 횟수 60, dark count  $69.7 \pm 5.9$ , light count  $68.0 \pm 2.0$ 이었으며, 조사구와 비조사구 표준물질 을 사용하여 측정조건을 확인한 후 시료 당 2회 반복 측정하였다. Threshold value는  $T_1=700$  counts/60 s와  $T_2=5000$  counts/60 s로,  $T_1$  이하의 값(negative)은 비조사 시료로,  $T_2$  이상(positive)이면 방사선 조사된 시료로 판정하였다 (10,14,22).

### 전자스핀공명(ESR) 측정

복합조미식품 2종을 각각 10 g 씩 칭량하여 dry oven에서  $40^\circ\text{C}$ 로 overnight 건조한 후 입자를 고르게 분쇄하여 0.15 g을 ESR pyrex tube에 충전하고 ESR spectrometer (JES-

TE300, Jeol Co., Tokyo, Japan)를 이용하여 측정하였다. 이때 microwave frequency 9.19 GHz, magnetic center field  $327 \pm 0.5$  mT, microwave power 0.4 mW, modulation 100 kHz, time constant 0.03 sec, sweep time 0.5 min의 조건으로 signal을 측정하였다. 한편 peak-to-peak height를 ESR signal intensity로 나타내었으며, g-value는 내장된 프로그램에 의하여 측정하였다(7,23,24).

### 열발광(TL) 측정

TL 측정을 위한 전처리는 mineral 분리방법(12,13)을 활용하였다. 즉, beef broth powder 약 1 kg에 증류수를 가한 다음 초음파세척기로 5분간 처리 후 nylon sieve(125  $\mu\text{m}$ )로 여과하였다. 여액은 10분간 정지한 다음 상층액을 제거하여 시험관에 mineral을 모아 sodium polytungstate 용액(2.0 g/mL) 5 mL을 가하여 부유물질을 제거하였다. 증류수로 2회 세척 후 1 N-HCl 2 mL을 가하고 10분간 암소에서 정지 하면서 유기물을 제거한 다음 1 N-NH<sub>4</sub>OH로 중화 후 다시 증류수로 2회 세척한 다음 아세톤을 가하여 소량의 증류수를 제거하였다. 건조된 mineral을 분리하여 건조하였다. 건조한 mineral은 aluminium disc( $\phi 6$  mm)에 담아 overnight한 후 TLD system (Harshaw TLD-4200, Germany)을 이용하여 측정하였다. 조건은 초기온도  $50^\circ\text{C}$ 에서 5초간 예열한 후  $5^\circ\text{C}/\text{sec}$ 의 속도로  $400^\circ\text{C}$ 까지 가온하였으며, acquisition time은 70초의 조건으로 측정하였으며, 측정된 시료의 glow curve에서 peak가 나타나는 온도범위와 curve intensity, 그리고 재조사(1 kGy) 방법에 의해 TL ratio ( $TL_1/TL_2$ )를 산출하여 조사여부를 판단하였다(13,24).

### 결과 분석

시료의 분석은 2회 반복 실시하였고 측정 결과는 Origin(25)에 의해 분석하였다. 검사 결과의 유의성은 SAS (Statistical Analysis System)(26)에 의한 분산분석(ANOVA)에 의해 검정하였다.

## 결과 및 고찰

### 광자극 발광(PSL) 특성

복합조미식품의 조사선량에 따른 photon count를 측정해 본 결과는 Table 1과 같다. Beef broth 분말의 경우 비조사 시료에서  $503.0 \pm 270.1$ 로 비조사 시료에서 측정되는 700 이하의 값이 확인되었고, 1~10 kGy 조사 시료에서는 5600000으로 조사시료에서 측정되는 5000 이상의 photon count가 확인되었다. Pork bone extract 분말은 비조사 시료의 photon count가  $429.5 \pm 224.2$ , 1~10 kGy 조사 시료는 245000 이상의 값이 측정되어 비조사 시료와 조사 시료 간에 뚜렷한 차이가 나타내었다. 그러나 두 시료 모두 조사

Table 1. Photostimulated luminescence (PSL) of irradiated composite seasoning foods at different doses

(unit : photon counts/60 sec)

Sample	Irradiation dose (kGy)				
	0	1	4	7	10
Beef broth powder	503.0 ±270.1 <sup>1)</sup> (-) <sup>2)</sup>	5600095.0 ±3845284.9 (+)	6092977.5 ±4122231.0 (+)	13290786.0 ±3637181.9 (+)	11965552.0 ±2622847.1 (+)
Pork bone extract powder	429.5 ±224.2 (-)	2456448 ±1518710.5 (+)	8774427.0 ±4793697.5 (+)	8491696.5 ±3702345.3 (+)	7886897.0 ±1923374.3 (+)

<sup>1)</sup>Means of triplicate ± standard deviation.

<sup>2)</sup>Threshold value : T<sub>1</sub>=700(negative, non-irradiated); T<sub>2</sub>=5000(positive, irradiated); (-) : < T<sub>1</sub>, (+) : >T<sub>2</sub>.

선량이 증가할수록 photon count가 증가하는 경향이었으나, beef broth의 경우 7 kGy와 10 kGy 조사시료에서, pork bone extract 분말에서는 4 kGy 이상의 시료에서 각각 비슷한 수치의 photon count를 나타내었다. Chung 등(27)은 백삼 분말의 검지시험에서 비조사군과 2.5 kGy 이상 조사군 간에는 조사여부 screening은 가능하였지만, 조사선량과 photon count 간에는 유의성이 없었다고 보고하였다. 또한 Yi와 Yang(28)은 방사선 조사 shrimp-taste seasoning 분말에

대한 PSL 검지연구에서 조사선량의 증가에 따라 photon count는 증가하는 경향이던 5 kGy 이상 조사시료에서는 큰 증가가 없었다고 보고하여 본 결과와 비슷한 경향을 보였다.

전자스핀공명 (ESR) 특성

선량별로 방사선 조사된 beef broth 및 pork bone extract 분말의 ESR spectra를 측정된 결과는 Fig. 1 및 2와 같다.

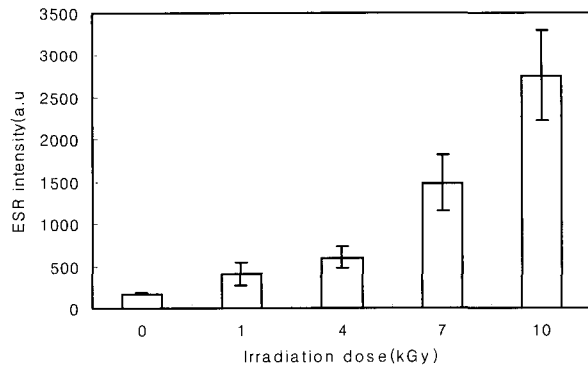
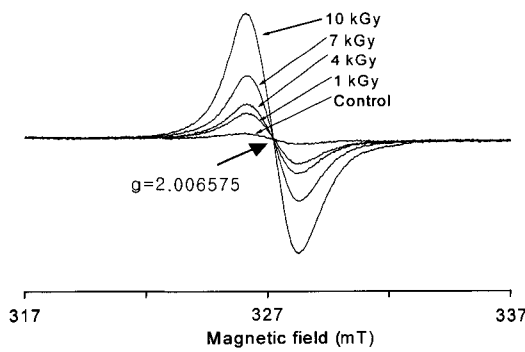


Fig. 1. Typical ESR spectra of irradiated beef broth powder at different doses.

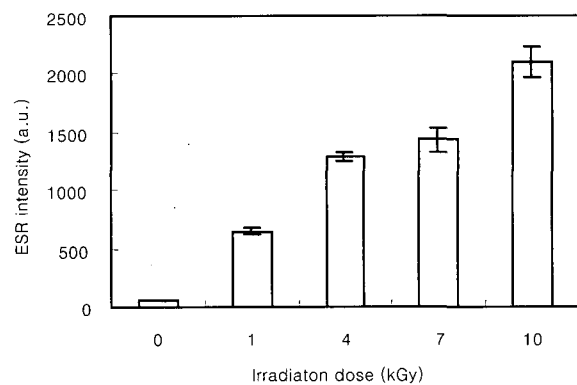
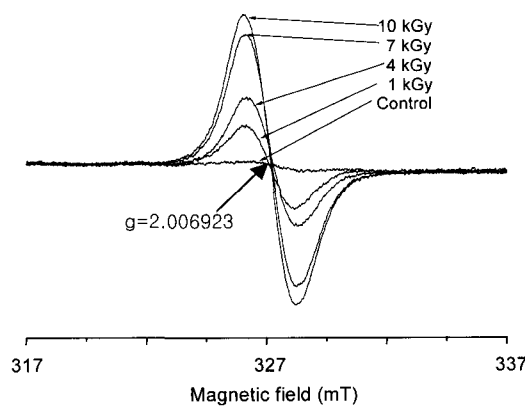


Fig. 2. Typical ESR spectra of irradiated pork bone extract powder at different doses.

Beef broth의 signal 측정결과 g-value가 2.0065인 signal이 측정되었으나 비특이적인 것으로 판단되었다. 그러나 조사선량의 증가에 따라 ESR signal intensity는 유의적으로 증가하는 경향( $R^2=0.9226$ )을 보여 다중검지의 필요성이 인정되었다(24). Pork bone 분말의 ESR signal 측정결과에서도 beef broth 분말과 유사하게 singlet 형태의 spectra가 측정되었으며(g-value: 2.0067) 조사선량이 증가할수록 ESR signal intensity가 증가( $R^2=0.928$ )하였다. 그러나 이들 조사시료에서는 hydroxyapatite radical 유래의 특이 signal이 관찰될 것으로 기대하였으나, 이들 복합조미식품은 뼈(bone)를 함유하는 것이 아니라 그 열수 추출물을 분말화한 것이므로 방사선 조사 유래의 특이한 signal을 나타내지 않는 것으로 사료된다(29).

**열발광 (TL) 특성**

여러 선량으로 감마선 조사된 beef broth 분말시료의 TL glow curve는 Fig. 3과 같다. 비조사군에서는 280℃ 부근에서 아주 낮은 curve가 나타났으나 1 kGy 이상의 방사선 조사군에서는 170℃ 부근에서 방사선 조사 유래의 peak가 나타났으며, signal의 강도는 조사선량에 따라 증가하였다. 또한 TL<sub>1</sub> glow curve의 결과를 검증하기 위하여 TL ratio (TL<sub>1</sub>/TL<sub>2</sub>)를 구하여 Table 2에 나타내었으며, 이 때 그 값이 0.05 이하이면 비조사 시료로, 1.0 이상이면 방사선 조사 시료로 각각 판단하였다(13,24). 본 실험에서 beef broth 분말시료에 대하여 감마선 조사선량이 증가할수록 TL ratio의 값이 증가하였으며( $R^2=0.8726$ ), 비조사군과 조사군의 TL ratio 값은 유의적인 차이를 나타내어 시료의 조사여부를 쉽게 판단할 수 있었다. 이는 양념분말식품(21,28), 현미(24), 건어(30) 등에 대한 연구결과와 일치하는 것으로 방사선 조사된 시료의 TL 검지에서 그 신뢰도를 높여주는 결과였다. 그러나 pork bone extract powder의 경우에는 미네랄의 분리가 불가능하여 TL분석의 적용이 불가능하였다.

이상의 결과에서 볼 때 PSL 분석은 두 복합조미식품의 검지에 적용이 가능하였으나 ESR 분석은 불가능하였으며, TL 분석은 beef broth 분말의 경우에서만 적용이 가능하였다.

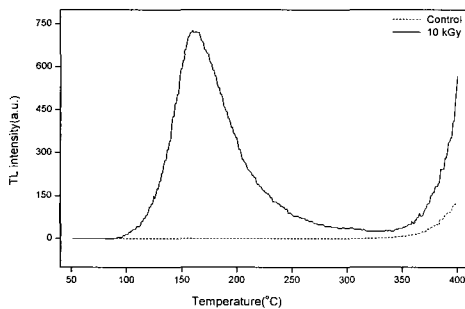


Fig. 3. The first glow curve of minerals separated from irradiated beef broth powder at different doses.

Table 2. TL ratio of gamma-irradiated beef broth powder at different doses

Irradiation dose (kGy)					R <sup>2</sup>
0	1	4	7	10	
0.0156 <sup>1)</sup>	1.0529	1.5335	2.2663	2.4332	0.8726

<sup>1)</sup>Integrated TL<sub>1</sub>/integrated TL<sub>2</sub>.

**요 약**

미생물적 품질개선이 요구되는 복합조미식품 2종(beef broth 분말, pork bone extract 분말)을 대상으로 0~10 kGy의 감마선을 조사하고 광자극 발광(PSL), 전자스핀공명(ESR) 및 열발광(TL) 측정에 의한 조사여부 검지 가능성을 분석하였다. 조사선량에 따른 PSL photon count를 측정해 본 결과, 비조사 beef broth와 pork bone 분말은 각각 503.0과 429.5의 값을 보여 비조사 시료에서 측정되는 700 이하의 값이 확인되었다. 그러나 1~10 kGy 조사시료에서는 모두 5,000 이상의 photon count가 측정되어 이들 복합조미식품은 PSL 분석에 의해 방사선 조사여부를 신속하게 screening할 수 있었다. 또한 조사시료의 ESR 분석에서는 beef broth와 pork bone 분말에서 signal의 g-value가 2.0065와 2.0067로 각각 측정되었고, 조사선량에 따라 ESR signal intensity가 증가하는 경향으로 beef broth 분말  $R^2=0.9226$ , pork bone extract 분말  $R^2=0.9280$ 의 상관을 보였으나 방사선 유래의 signal은 확인되지 않았다. TL 분석 결과 beef broth 분말의 경우에서만 170℃ 부근에서 방사선 조사 유래의 glow curve가 나타났으며, 재조사에 의한 TL ratio (TL<sub>1</sub>/TL<sub>2</sub>)는 비조사군 0.05 이하, 1 kGy 이상 조사군 1.0 이상으로 방사선 조사 여부의 검지가 가능하였다.

**감사의 글**

본 연구는 식품의약품안전청 용역연구개발사업 및 원자력연구개발사업의 일환으로 수행되었습니다.

**참고문헌**

1. IAEA homepage (2005) www.iaea.org/icgfi
2. KFDA (2005) Regulation of Food Irradiation. Food Standard Code, The Korea Food and Drug Administration, Seoul, p.151-152
3. Codex Alimentarius Commission (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
4. Kwon, J.H. (2003) Commercialization of food irradiation technology and the identification of irradiated foods. *Food Ind.*, 36, 50-55
  5. Kwon, J.H., Chung, H.W., and Kwon, Y.J. (2000) Infrastructure of quarantine procedures for promoting the trade of irradiated foods. Paper presented at Symposium of The Korean Society of Postharvest Science and Technology of Agricultural Products on Irradiation Technology for the Safety of Food and Public Health Industries and Quality Assurance, Daejeon, 13 October, p.209-254
  6. Delincée, H. (2002) Analytical methods to identify irradiated food - a review. *Radiat. Phys. Chem.*, 63, 455-458
  7. Raffi, J.J. and Benzaria, S.M. (1993) Identification of irradiated foods by electron spin resonance techniques. *J. Radiat. Steril.*, 1, 281-304
  8. Lee, E.J. and Yang, J.S. (2002) Detection of gamma-irradiated Korean medicinal herbs by ESR spectroscopy. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.*, 31, 717-721
  9. Nam, H.S., Lee, S.Y. and Yang, J.S. (2001) Detection of gamma-irradiated dried fruits by measuring of free radicals. *Korean J. Food Sci. Technol.*, 33, 423-426
  10. Schreiber, G.A. (1996) Thermoluminescence and photostimulated luminescence techniques to identify irradiated foods. p.121-123
  11. Oduko, J.M. and Spyrou, N.M. (1990) Thermoluminescence of irradiated foodstuffs. *Radiat. Phys. Chem.*, 36, 603-607
  12. Soika, C. and Delincée, H. (2000) Thermoluminescence analysis for detection of irradiated food - Luminescence characteristics of minerals using different types of radiation and radiation doses. *Lebensm. Wiss. Technol.*, 33, 431-439
  13. European Committee for Standard. (1997) Detection of irradiated food which silicate minerals can be isolated - Method by thermoluminescence. English version of DIN EN 1788
  14. Chung, H.W., Kwon, J.H. and Delincée, H. (2000) Photostimulated luminescence thermoluminescence application to detection of irradiated white ginseng powder. *Korean J. Food Sci. Technol.*, 32, 265-270
  15. Morehouse, K.M., Kiesel, M. and Ku, Y. (1993) Identification of meat treated with ionizing radiation by capillary gas chromatographic determination of radiolytically produced hydrocarbons. *J. Agric. Food Chem.*, 41, 758-763
  16. Boyd, D.R., Crone, A.V.J., Hamilton, J.T.G., Hand, M.V., Stevenson, M.H. and Stevenson, P.J. (1991) Synthesis, characterization and potential use of 2-dodecylcyclobutanone as a marker for irradiated chicken. *J. Agric. Food Chem.*, 39, 789-792
  17. Stevenson, M.H., Crone, A.V.J., Hamilton, J.T.G., McMurray, C.H. (1993) The use of 2-dodecylcyclobutanone for the identification of irradiated chicken meat and eggs. *Radiat. Phys. Chem.*, 42, 363-366
  18. McKelvey-Martin, V.J., Green, M.H.L., Schmezer, P., Pool-Zobel, B.L., De Meo, M.P. and Collins, A. (1993) The single cell gel electrophoresis assay (comet assay) : A European review. *Mutation Res.*, 288, 47-63
  19. Cerda, H., Delincée, H., Haine, H. and Rupp, H. (1997) The DNA "Comet assay" as a rapid screening technique to control irradiated food. *Mutation Res.* 375: 167-181
  20. Hwang, K.T. Byun, M.W. Wagner, U. and Dehne, L.(1998) Detection of post-irradiation of dry soup base ingredients in instant noodle by thermoluminescence technique. *Korean J. Food Sci. Technol.*, 30, 759-766
  21. Chung, H.W. and Kwon, J.H. (1998) Detection of irradiation treatment for seasoned-powdered foods by thermoluminescence measurement. *Korean J. Food Sci. Technol.*, 30, 509-516
  22. Schreiber, G.A. (1996) Thermoluminescence and photostimulated luminescence techniques to identify irradiated foods. In: *Detection Methods for Irradiated Foods*, McMurray, C.H., Stewart, E.M., Gray, R. and Pearce, J.(eds.), The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, p.121-123
  23. Desrosiers, M.F. and Mclaughlin, W.L. (1981) Examination of gamma-irradiated fruits and vegetables by electron spin resonance spectroscopy. *Radiat. Phys. Chem.*, 34, 895-898
  24. Kwon, J.H., Jeong, J.Y. Lee, E.Y., Jo, D.J., Noh, J.E. and Lee, J.E. (2002) Multiple detection to identify irradiated brown rice of different origins. *Food Sci. Biotechnol.*, 11, 215-219
  25. Origin (1999) Origin tutorial manual, version 6.0. Microcal Software, Inc., Northampton, MA, USA
  26. SAS Institute, Inc. SAS User's Guide (2001) Statistical Analysis Systems Institute, Cary, NC, USA
  27. Chung, H.W., Delincée, H. and Kwon, J.H. (2000) Photostimulated luminescence thermo luminescence application to detection of irradiated white ginseng

- powder. Korean J. Food Sci. Technol., 32, 265-270
28. Yi, S.D. and Yang, J.S. (2001) Properties of pulsed photostimulated luminescence and thermoluminescence of gamma-irradiated shrimp-taste seasoning powder. Food Sci. Biotechnol., 10, 408-413
29. Nam, H.S. and Yang, J.S. (2000) ESR signal in different cuts of irradiated chicken, pork and beef. J. Korean Nuclear Soc., 32, 256-260
30. Noh, J.E. and Kwon, J.H. (2004) The quality and thermoluminescence properties of dried pollack during storage following irradiation. Korean J. Food Sci. Technol., 36, 711-716

---

(접수 2005년 10월 7일, 채택 2005년 11월 30일)