

열발광법을 이용한 유통식품 중의 방사선 조사 실태 모니터링

식의약품부 기획검사팀

이윤정 · 박주성 · 정소영 · 손여준 · 최수정
김미선 · 박소현 · 이상미 · 채영주

Monitoring of Irradiated Foods by Thermoluminescence Detection Method in Seoul

Project Inspection Team

**Yun-jeong Yi, Ju-sung Park, So-young Jung, Yeo-joon Son, Su-jeong Choi,
Mi-sun Kim, So-hyun Park, Sang-mi Lee and Young-zoo Chae**

Abstract

This research was conducted to monitor irradiation of seasoned dried fishes, dried fruits, spices, pickled products, nuts, livestock and agricultural products in a market in Seoul by the thermoluminescence(TL) method. The results found that the TL intensity of basil irradiated at 0.25, 0.5, 5 kGy increased proportionally with the irradiation dose. In TL measurement, the first glow curve(TL 1) was compared with the second glow curve (TL 2) obtained after re-irradiation at 1 kGy. The TL threshold was <0.1 for the non-irradiated sample and >0.1 for the irradiated sample. The TL ratio(TL 1/TL 2) was higher than 0.1 for the five seasoned dried fishes. Although the TL ratio(TL 1/TL 2) of one composite seasoning product was lower than 0.1, the temperature range of the TL glow curve was between 150 ~ 250 °C.

Key words : irradiated food, TL, TL ratio, seasoned dried fish

서 론

식품에 대한 방사선 조사기술은 식품의 관능적 품질에 큰 변화를 일으키지 않으면서도 오염과 식

품 유래 병원미생물, 유해곤충을 제어하여 식품의 질과 안전성을 유지하는 몇가지 기술 중 하나로 (1), FAO/IAEA/WHO 등 관련 국제기구에서 조사식품의 안전성이 공식 인정됨으로써 현재 56개

국 250여종의 식품에 대하여 사용이 허가되어 있다(2). Co-60와 Cs-137 을 이용하는 감마선의 조사는 식품을 포장한 상태로 연속처리가 가능하여 살균처리 후 재포장에 따른 2차 오염의 방지, 처리시 적은 온도 변화로 냉장, 냉동 식품에 대한 살균의 용이성, 화학 훈증 살충방법으로 인한 잔류유해 성분의 문제 해결과 함께 고에너지 효율의 장점을 갖고 있다(3).

우리나라는 1987, 1988, 1991, 1995, 2004년 등 5차에 걸쳐서 감자, 양파, 마늘, 밤, 생버섯 등 신선식품류를 비롯하여 건조식육, 어패류분말, 장류분말, 전분, 인삼제품류, 건조채소류 등 26개 식품에 대하여 감마선 조사를 허가하고 있으며, 최저 0.15 kGy 에서부터 최고 10 kGy까지의 Co-60 이 허용되어 있다(4). 일단 조사한 식품은 다시 조사하여서는 아니 되며, 2010년 1월부터 소비자의 알 권리와 제품선택권을 보장하기 위하여 방사선 조사식품뿐 아니라 방사선을 조사한 원료를 사용한 식품에도 방사선 조사 표시를 의무화한 '식품등의 표시기준'이 시행되고 있다(5).

특히 미국, 칠레, 유럽 등 여러나라와의 FTA 체제하에서 국가간 식품과 농수산물 자원의 거래가 활발해지고, 해충방제에 사용되어진 methyl bromide 등 훈증제가 오존층 파괴 물질로 규정되어 몬트리올 환경 협약에 의해 2015년 전면 금지키로 하여 그 대체 방법으로 방사선 조사기술의 이용이 급속하게 이루어질 전망이므로 적합한 분석기술이 필요하다(6~7).

방사선 조사식품의 검지 분석법으로는 조사식품 자체를 그대로 측정할 수 있는 광자극발광법(photostimulated luminescence, PSL), 혼입된 광물질을 분리하여 이들의 열 발광특성을 분석하는 열발광법(thermoluminescence, TL), 조사식품에서 free radical 농도를 측정하는 전자 스핀 공명법(electron spin resonance, ESR) 등이 실용화 가능성이 높은 분석 기법이며 그밖에 GC-MS, viscosity 측정법, DNA comet assay 등의 방법들이 있다(8~11).

한편 국내에서도 방사선 조사식품 확인 시험법의 개발 및 표준화를 위한 노력을 꾸준히 기울여 왔으며(12) 식품의약품안전청고시 제2007-22호로

PSL과 TL을 이용한 방사선 조사식품 확인시험법을 신설하였다(13). PSL과 TL을 이용한 확인시험법은 식품에 혼입된 이물질인 광물질의 광자극 및 광열에 의한 발광특성을 이용해 분석하는 것이다. PSL은 TL보다 저가의 장비이고 다른 전처리 과정이 필요 없으며, 비파괴 검사로써 다수의 시료를 단 시간 내에 검사할 수 있어 일반적으로 방사선 조사여부를 스크리닝할 때 사용한다. TL은 식품에 묻어 있는 광물질을 분리해 내야 하므로 전처리가 까다로우나 다른 검지방법들에 비해 적용범위가 넓고 미량의 광물질에 의해서도 측정이 가능하여 PSL에서의 양성검체와 중간검체의 최종 확인시험에 이용되어진다(13~16).

본 실험에서는 TL 확인시험법을 활용하여 국내에 방사선 조사가 허가된 소스류, 건조과실류, 과채가공품과 국내에서 방사선조사가 허용되지 않은 조미건포류 등 221건을 구매하여 서울시내 방사선 조사 식품의 유통현황과 표시 규정의 준수 여부를 조사하였다.

재료 및 방법

1. 시료 및 시약

본 연구에 사용된 시료는 총 7종 221건으로 건포류(63건), 과자류(3건), 절임식품(7건), 조미식품(53건), 농산물(66건), 식육가공품 및 포장육(4건), 기타 식품(25건)을 서울 소재 대형마트와 재래시장에서 각 600 g 이상을 구입하여 시료로 하였다. 광물질의 추출을 위해 폴리텡스텐산나트륨(Sometu, Italy)을 사용하였고, 추출과정 중 사용된 염산, 암모니아수(Wako, Japan) 및 아세톤(Merk, Germany)은 특급시약을 사용하였다. 또한 Vivendi water systems사(UK)의 GB/ELGA maxima로 제조한 3차 증류수를 사용하여 세척하였다.

2. 방사선 재조사

TLD system(Harshaw TLD 3500, USA)에서 방사선 조사가 확인된 시료는 의양성 여부를 판별하기위해 방사선을 재조사하였다. 시료의 방사

선 제조사는 한국원자력연구원(Korea Atomic Energy Research Institute, KAERI) 60Co 감마선 조사 시설(AECL, IR-79, MDS Nordion International Co. Ltd., Ottawa, ON, Canada)을 이용하여 모든 시료에 1 kGy의 흡수선량을 얻도록 하였다.

3. 열발광법(Thermoluminescence, TL) 측정

시료에 혼입된 광물질의 양에 따라 시료 약 100 g을 1,000 mL 비이커에 취하고 증류수를 가하여

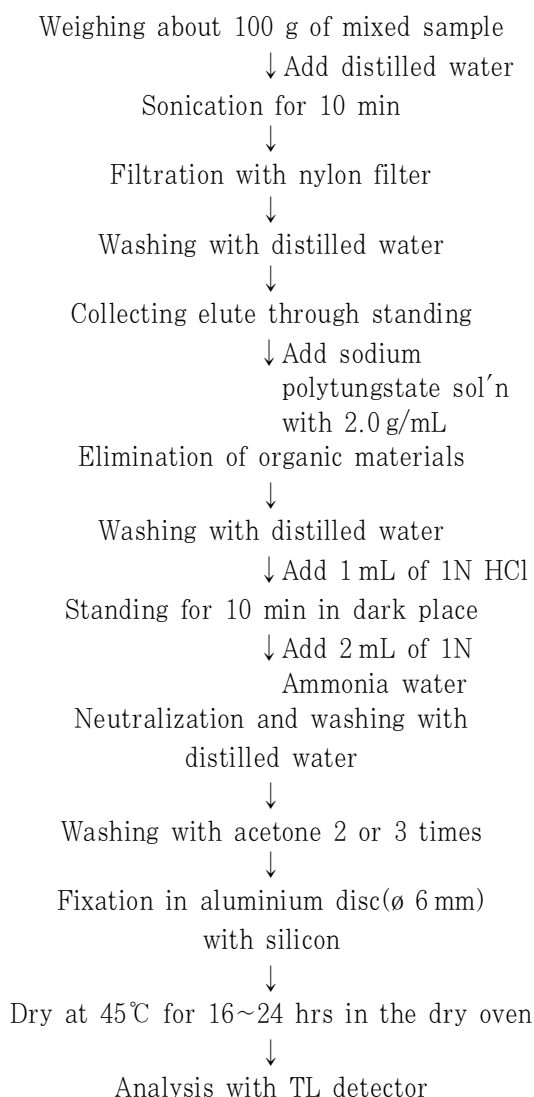


Fig. 1. Sample preparation scheme for TL detection.

혼탁액을 만든 다음 10분간 초음파(Branson, 8510-DTH, USA) 처리하였다. 시료를 증류수와 함께 나일론 여과포로 1 L의 비커를 사용하여 여과하고, 여액을 1분 동안 방치하여 광물질을 침전시킨 다음 물과 유기물을 제거하였다. 광물질과 소량의 유기물이 남을 때까지 이 과정을 반복하였다. 침전물을 원심분리 용기에 옮겨 실온에서 5분 동안 3,500 rpm으로 원심분리(FLETA 5, 한일과학산업, Korea)하여 광물질을 침전시킨 다음 물을 제거하였다. 원심분리용기에 남은 광물질의 비중차를 이용한 분리를 위해 폴리팅스텐나트륨 용액 5 mL를 넣어 혼합하고 초음파 처리한 후 5분 동안 원심분리(3,500 rpm)하였다. 증류수 5 mL를 조심스럽게 첨가하여 방치한 후 물과 유기물을 제거하였다. 소량 남아 있는 폴리팅스텐나트륨 용액을 제거하기 위하여 증류수 5 mL를 가하여 희석한 후 물을 제거하였으며, 이 과정을 2회 반복하였다. 남아있는 잔류물에 1 N 염산 1 mL를 가하여 10분간 방치하고 1 N 암모니아수 1 mL를 가하여 혼합하고 10분간 방치하였다. 증류수 5 mL를 가하여 세척한 후 제거하는 과정을 2~3회 반복하였다. 아세톤 5 mL를 가하여 세척하고 제거하는 과정을 2~3회 반복한 후 분리된 광물질을 aluminium disc(ø 6 mm)에 담아 실리콘 스프레이로 고정시킨 후 45°C에서 16~24 시간 정도 dry oven에서 건조시켰다(그림 1).

건조된 광물질을 TL spectra 측정 시 TLD system(Harshaw TLD 3500, USA)을 켜 놓고 질소(N₂, 99.999%) gas를 10분 정도 흘려 보낸 후 표 1의 조건으로 측정하였다.

이렇게 측정하여 얻어진 열발광곡선(glow curve)의 150~250°C 온도범위를 적분하여 TL intensity로 하였고 대상시료의 glow 1을 측정한 뒤 제조사(1 kGy)하여 glow 2를 측정하고 TL ratio(150~250°C 온도범위의 glow 1 면적/150~250°C 온도범위의 glow 2 면적)를 구하여 0.1 보다 작은 경우는 방사선이 조사되지 않은 것으로, 0.1보다 큰 경우는 조사된 것으로 확인하였으며(13), 열발광 곡선의 형태와 함께 시료의 조사여부를 판정하였다. 일반적으로 방사선이 조사된 시료는 150~250°C부근에서 최대강도를 보

이는 열발광 곡선을 나타내지만 방사선이 조사되지 않은 시료는 특징적인 열발광 곡선을 나타내지 않거나 300°C 이상에서 자연방사선에 의한 곡선을 나타낸다(17~18).

Table 1. Measurement conditions for thermoluminescence

Specification	Condition
Preheat temperature	50°C (5 sec)
Temperature rate	5°C/sec
Maximum temperature	350°C
Acquire time	60 sec
Annealing temperature	350°C (5 sec)

결과 및 고찰

식품의 TL 분석은 방사선 선량계의 원리를 응용하여 식품에 혼입된 이물질 형태의 광물질(mineral)의 발광 특성을 이용하는 방법이다. 식품에는 광물질을 포함하고 있는데 방사선 조사를 하게 되면 광물질에 에너지가 저장되게 된다. 그리고 thermoluminescence에서는 에너지가 방출되기 때문에 TL 열발광 곡선(glow curve)를 측정할 수 있다. 즉, 광물질은 전리 방사선의 흡수량에 따라 전자(electron)의 에너지 상태가 여기상태로 변화되었다가 기저상태로 떨어지고 일부 전자는 특정 위치에 갇히게 된다. 이들 전자는 오랜 기간 동안 그대로 유지되는데, 이때 광물질의 온도를 일정조건에서 상승시킴으로써 갇혀 있던 전자의 에너지 상태가 다시 기저상태로 되면서 흡수된 에너지의 양만큼 light emission 현상이 발생된다. 그러므로 광물질의 방사선 흡수선량에 따라 일정 온도 범위에서 독특한 TL 열발광 곡선을 나타내게 되어 방사선 검지여부는 일정온도에서 나타내는 범위의 열발광 곡선을 적분하여 면적 값을 구해 분석할 수 있다.

본 실험에 앞서 0.25, 0.5, 5 kGy 각 선량별로 조사한 basil 가루를 그림 1과 같은 방법으로 전처리하여 intensity를 확인하였으며 그 결과는 그

림 2와 같다.

시료의 방사선 조사 여부를 확인하기 위하여 TL을 측정하였다. 조미취치포의 경우 63건 중 베트남산 3건, 중국산 1건, 태국산 1건이 150~250°C 부근에서 특유의 glow curve를 보였으며(그림 3), 열발광 곡선의 normalization을 위하여 TL1(TL glow curve 1)을 측정함 다음, 1 kGy 감마선

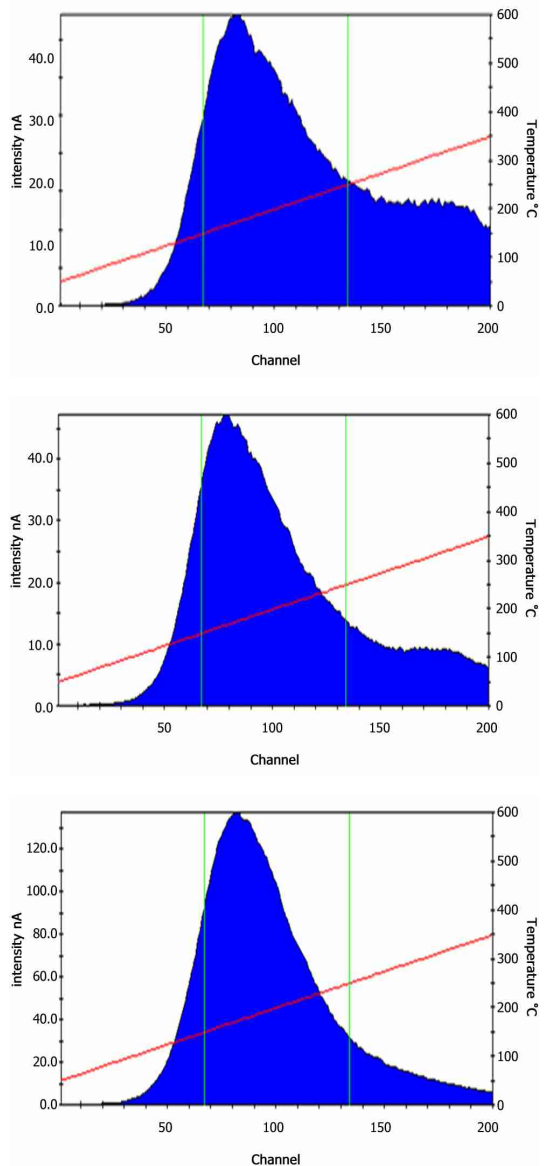


Fig. 2. Thermoluminescence glow curves irradiated at 0.25 kGy(top) 0.5 kGy(center) and 5 kGy(below) for basil.

을 재조사하여 TL2(TL glow curve 2)를 측정하고 TL ratio(TL1/TL2 면적비)를 산출한 결과 0.1 이상인 0.33~1.25 값을 나타내어 방사선이 조사되었다는 것을 확인할 수 있었다. 그러나 시료 중 버터를 바르는 등 부재료를 첨가한 것은 무기질 분리가 용이하지 않아 TL ratio가 낮았다.

최근 식약청 보도자료(19)에 따르면 베트남산 쥐치포에서 방사선 조사가 확인되었으며 또한 생산자도 다양한 것으로 나타나 본 실험결과와 유사한 경향을 보였으며 베트남뿐만 아니라 중국과 태국에서 수입된 제품에서도 방사선 조사가 확인되었다. 이는 방사선 조사가 대표적인 비가열 살균 기술로써 품질에 큰 영향을 주지 않으면서 저장기간을 연장할 수 있으므로 광범위한 지역에서 식품의 전처리 단계로 이용되어짐을 알 수 있다. 하지만 이들 쥐치포는 우리나라에서는 방사선조사 대

상 식품이 아니므로 수입하는 과정에서 철저한 관리가 이루어져야 할 것으로 생각한다.

복합조미식품 중 1건이 150~250℃ 사이의 특징적인 열발광 곡선을 보였지만(그림 4) 1 kGy 감마선을 재조사하여 TL2(TL glow curve 2)를 산출한 결과 0.1 이하인 0.08의 값을 보였다(그림 5). 이는 원재료가 과, 당근, 깨, 김 등 여러 종류가 섞여 있어 이중 일부가 방사선조사가 된 것으로 보이며, 식품공전의 양성 판단 기준은 첫 번째 열발광 곡선이 150~250℃에서 특징적인 곡선을 보이면 TL ratio 비율이 0.1 이하일지라도 양성으로 판단한다. 그러므로 이는 방사선조사식품 표시제에 2010년 1월부터 전면 시행되고 있어 표시사항위반에 해당되었다. 한편 전 세계적으로 방사선 조사기술을 가장 많이 이용한다는 향신료 등에서는 이번 실험에서 방사선 조사가 확인되지 않았다.

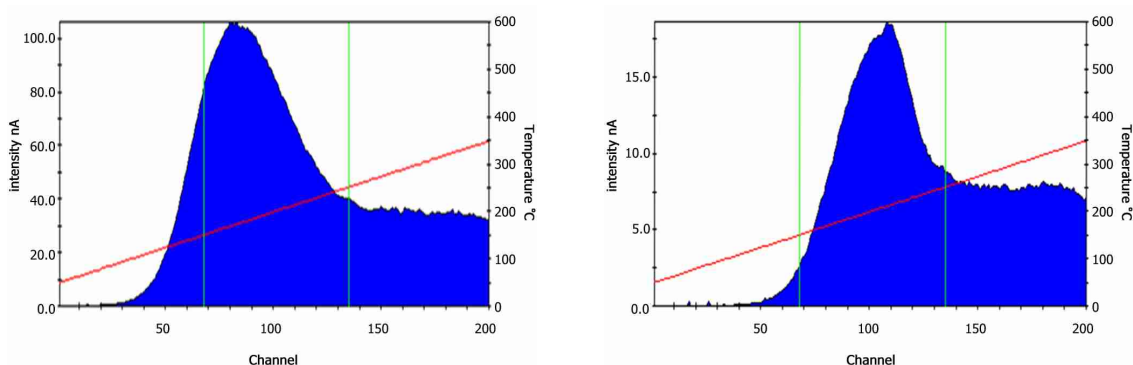


Fig. 3. Thermoluminescence glow curves for irradiated(left) and 1 kGy-reirradiated(right) seasoned dried fish.

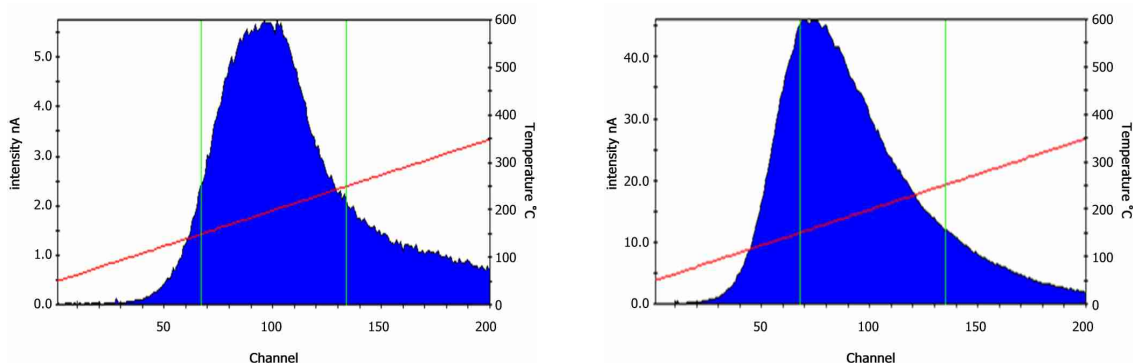


Fig. 4. Thermoluminescence glow curves for irradiated(left) and 1 kGy-reirradiated(right) composite seasoning product.

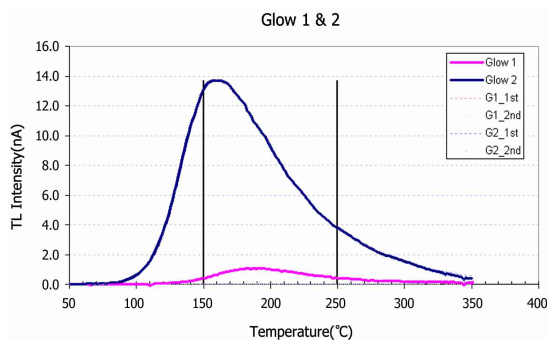


Fig. 5. Thermoluminescence glow curve 1 & 2 for irradiated and reirradiated composite seasoning product.

결 론

서울시에서 유통되고 있는 건포류, 과자류, 절임 식품, 조미식품, 농산물, 축산물 가공처리법 대상 식육가공품 및 포장육, 기타식품 등 7종 221건에 대하여 TL(thermoluminescence)법을 이용하여 방사선 조사여부를 확인하였다.

각 선량별(0.25, 0.5, 5 kGy)로 조사한 basil 가루를 전처리하여 발광정도를 조사한 결과 선량의 증가에 따라 비례적으로 증가하였다.

조사대상 식품 221건 중 방사선 조사가 허용되지 않은 식품인 5종의 조미건포류에서 150~250°C의 특징적인 열발광 곡선을 보이고 TL ratio는 0.33~1.25로 나와 방사선 조사가 되었음을 확인하였다. 이들 제품 중 베트남산 3건, 중국산 1건, 태국산 1건 이었다.

또 여러 가지 채소가 혼합된 복합조미식품 중 1건은 TL ratio가 0.08로 나타났으나, TL 온도범위와 열발광 곡선의 형태에 근거해 방사선 조사를 확인하였다.

참고문헌

1. Yoon YH, Byun MW, Kim WJ, Kwon JH and Lee JW : Current Status of Food Irradiation Technology on Quarantine of

Agricultural Commodities, *Fd. Science and Industry*, 42(4):19~26, 2009.

2. WHO/FAO : Food irradiation : A technique for preserving and improving the safety of food. 1988.
3. Thayer DW, Boydm G, Foxm JB, Lakritzm L and Nampton JW : Variations in radiation sensitivity of food borne pathogens associated with the suspending meats. *J. Food Sci.*, 60:63~67, 1994.
4. Standard of Irradiation. Food standards code. 1 : 2-1-9 Korea Food and Drug Administration. Seoul. 2007.
5. Korea Food and Drug Administration. 2010 Guidebook on food labelling standards. 1st ed, Food Safety Policy Division, Seoul, Korea, p3~91.
6. Diel JF : Safety of irradiated foods. Marcel Dekker, Inc, New York, p339~352, 1995.
7. Lee JW and Yoon YH : Use of Irradiation in Food Processing as Green Technology. *Food Sci. and Industry*. 43(1):53~63, 2010.
8. Korea Food and Drug Administration : Food Code. Seoul, p.151~152, 2005.
9. IAEA : Analytical detection methods for irradiated foods. A review of current literature. IAEA-TECDOC-587, 7-429, 1991.
10. Mahesh K and Vij DR : Techniques of radiation Dosimetry. Wiley Eastern Ltd., New Delhi, India, p.17~35, 1985.
11. Chung HW and Kwun JH : Detection of irradiated potato and garlic by thermoluminescence measurement. *Kor. J. Fd. Sci. Technol.*, 30:283~287, 1998.
12. 식품의약품안전청 : 방사선 조사식품 검지방 법확립 및 표준화. 연구보고서, 2006.
13. 식품의약품안전청 : 식품의 기준 및 규격(방사선 조사식품의 검지방 신설), 식품의약품안

- 전청고시 제 2007-22호, 2007.
14. Cho JI, Lee JA, Chung HW, Lee SH and Hwang IG : Application of PSL and TL Detection Method by Irradiation Doses on Foods Approved to Irradiation in Korea J. Fd. Hyg. Safety, 25:43~48, 2010.
 15. Cho JI, Lee JA, Lee SH and Hwang IG : Monitoring on the Foods not Approved for Irradiation in Korea by PSL and TL Detection Method. J. Fd. Hyg. Safety, 25(1):73~78, 2010.
 16. Jo DH and Kwon JH : Characteristics of thermoluminescence and electron spin resonance and organoleptic quality of irradiated raisin and dried banana during storage. J. Kor. Soc. Food Sci. Nutr., 31:609~614, 2002.
 17. Chung HW, Park SK, Han SB, Choi DM and Lee DH : Application of PSL-TL Combined Detection Method on Irradiated Composite Seasoning Products and Spices. Food Hyg. Safety, 23:206~211, 2008.
 18. Sanderson DCW : Luminescence detection of irradiated foods. Johnson, D.E. and Stevenson, M.H.(eds). In Food Irradiation and the chemist. Royal Society of Chemistry, Cambridge, p25~56, 1990.
 19. 식품의약품안전청 보도자료 : 베트남산 '퀴치포' 수입. 통관단계에서 방사선 조사 양성, 반송폐기 조치, 2010.6.18.