

Thermoluminescence 측정에 의한 감자와 마늘의 방사선 조사유무 확인

정형욱 · 권중호
경북대학교 식품공학과

Detection of Irradiated Potato and Garlic by Thermoluminescence Measurement

Hyung-Wook Chung and Joong-Ho Kwon

Department of Food Science and Technology, Kyungpook National University

Abstract

Potato and garlic irradiated with gamma ray and electron beam at sprout-inhibition doses, 0.15 and 0.30 kGy were subjected to the detection whether they are irradiated or not by measuring thermoluminescence(TL) for the minerals adhering to the samples. Minerals extracted from the samples showed a high correlation coefficients between absorbed doses and corresponding TL responses. Nonirradiated samples, however, did not exhibit characteristic TL glowcurves. Major glowcurve peaks were observed at 200 to 260°C in all irradiated samples. TL intensity was proportional to irradiated doses, but it varied with the samples tested even at the same dose. It can be concluded from the results that detection of irradiated potato and garlic is possible by measuring TL for extracted minerals from the unknown samples.

Key words: potato, garlic, irradiation, detection, thermoluminescence

서 론

방사선 조사식품의 확인이나 검지(檢知)에 관한 연구는 1980년대 중반 이후 식품조사기술의 산업화가 추진되고 방사선 조사식품의 교역이 예상되면서 본격 시작되었다⁽¹⁾. 특히 검지기술의 개발연구는 세계소비자연맹의 요구와 더불어 일부 EU 국가들에 의해서 시작되었으며, 이때 피조사체 식품의 특성 변화들이 연구의 대상이 되고 있다⁽²⁾.

방사선 조사시 피조사체 식품에서 발생될 수 있는 변화는 대개 free radicals의 생성, 혼입된 mineral의 발광특성 변화, 점도저하, hydrocarbon 생성, DNA 변화, 미생물 농도 감소, 발아력 저하 등으로 알려지고 있다⁽³⁾. 또한 이와 같은 특성 변화들을 선택적으로 확인·검지하기 위하여 electron spin resonance⁽⁴⁾, thermoluminescence⁽⁵⁾, GC-MS⁽⁶⁾, 분자생물학적 방법^(5,6) 등이 응용되고 있으며 독일, 핀란드 등 일부 EU 국가에서는

방사선 조사식품의 수입 통제를 위하여 독자적인 연구 개발과 몇 가지 방법의 응용방안을 마련하고 있다^(7,8). 그리고 대부분 선진국에서는 자국의 실정에 알맞은 기술개발을 서두르고 있으며, 영국은 향신료에 대하여 TL 검지법을 승인하였다⁽⁹⁾. 이와 같은 상황에서 국내에서도 일부 식품의 감마선 조사가 실용화되고 있음을 감안할 때 소비자의 안전과 수용성 측면을 고려한다면 검지·확인기술의 개발 연구는 시급히 추진되어야 할 것이다.

본 연구에서는 국내·외 식품산업에서 그 필요성이 증대되고 있는 방사선 조사식품의 검지방법을 연구하고자 국내에서 발아억제를 목적으로 감마선 조사가 허가된 감자와 마늘에 적용하여 TL 측정에 의한 방사선 조사유무의 확인 가능성을 검토하였다.

재료 및 방법

재료

본 실험에 사용된 감자와 마늘은 대구 재래시장에서 구입하여 구입한 상태 그대로 감마선 및 전자선 조

Corresponding author: Joong-Ho Kwon, Department of Food Science & Technology, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

사용 시료로 사용하였다.

방사선 조사

시료의 방사선 조사는 국내에서 사용이 허가된 감마선과 국제적으로 활용연구가 활발히 진행되고 있는 전자선으로 구분하여 실시하였다. 감마선조사는 ^{60}Co 감마선 조사시설을 이용하여 실온에서 시간당 선량률을 일정하게 하여 0.15와 0.30 kGy의 흡수선량을 얻도록 하였으며, 흡수선량은 ceric cerous dosimeter로 확인하였다. 또한 전자선 조사는 electron-beam processing facility를 이용하여, 가속전류 3.13~9.40 mA, beam dimension (98 cm(L)×7.5 cm(W)), table speed 16.7~33.3 cm/sec 등으로 하여 실온에서 0.63 Gy·sec⁻¹의 선량률로 0.15와 0.30 kGy의 흡수선량을 얻도록 하였으며, 흡수선량은 cellulose triacetate dosimeter (Fuji film Co., Japan)로 확인하였다. 이상과 같이 방사선 조사된 시료는 비조사 대조시료와 함께 PVC 유통용기에 포장하여 실온에 보관하면서 실험에 사용하였다.

TL 측정용 시료의 전처리

TL 측정을 위한 시료의 전처리 방법에는 시료의 비파괴 분석의 일환인 시료 자체를 검체로 하는 whole sample test⁽⁹⁾와 시료로부터 mineral을 추출하여 측정하는 방법⁽⁶⁾이 있다. 본 실험에서는 식품에 혼입된 불용성 mineral을 추출하는 방법을 사용하였다. 즉, 시료 일정량에 증류수를 가하여 현탁액으로 만들고 ultrasonic agitator에서 15분 동안 처리하여 여과하고 증류수로 잘 세척한 후 정지하였다. 여기에서 얻어진 잔사에 sodium polytungstate (density, 2 g/mL) 5 mL를 가하고 혼합한 후 centrifuge tube에 옮기고 원심분리(1000 g, 4 min)하여 유기물을 제거하였다. 이때 회수된 mineral은 증류수와 HCl로 세척한 다음 암모니아로 중화시키고 아세톤으로 건조시켜 TL 분석용 시료로 사용하였다.

TL 측정

준비된 시료(extracted minerals)의 TL spectra 측정은 linear heating system (°C/sec)이 부착된 검출기(Harshaw 4000, 독일)를 이용하여 실온에서부터 400°C까지 검체의 온도를 상승시키면서 반복 측정하였다. 측정용 시료(10 mg)는 깨끗이 준비된 aluminum disc (직경 8 mm, 두께 0.5 mm)에 충전하고 planchette에 loading한 다음 TL emission의 glowcurve를 integration하여 TL intensity로 하였다^(1,7,8). 이때 사용된 TL reading system의 조건은 측정온도를 실온에서부터 시작하여 초당 5°C 단위로

로 상승시키면서 400°C까지 80초 동안 측정하였다.

실험결과 분석

시료별 TL 측정은 3회 반복 실시하였으며, 측정결과는 Origin⁽¹⁰⁾에 의해서 분석하였다.

결과 및 고찰

TL 측정원리 및 적용여부 확인

방사선 조사유무의 확인을 위한 검체식품의 TL 측정은 방사선 선량계의 원리를 응용하여 시료에 함유되거나 이물질의 형태로 존재하는 mineral (silicate, feldspar, carbonate, quartz, salt crystal 등)의 발광 특성을 응용하는 방법^(11,12)이다. 이때 mineral은 방사선 흡수량에 따라 electron의 에너지 상태가 excited state로 변화되고, 일정조건에서 이 mineral의 온도를 상승시키게 되면 에너지 상태가 다시 ground state로 된다. 이때 흡수된 에너지의 양 만큼 light emission 현상이 발생되며 이는 방사선 흡수선량과 비례하여 TL glowcurve를 나타내게 된다.

국내에서 감마선 조사가 허가된 식품류 가운데 TL의 적용가능성이 예상되는 감자와 마늘에 대하여 방사선 조사선량과 TL response와의 상관관계를 R²로써 구하여 Table 1에 나타내었다. 그 결과 감자와 마늘과 같이 흠이 붙어있는 시료는 mineral을 추출하여 측정함으로써 TL response와 방사선 조사선량간의 높은 상관관계를 얻을수 있었다. 이때 마늘의 경우는 감마선과 전자선 조사시료에서 서로 유사한 결과를 보였으나, 감자의 경우는 감마선조사 보다 전자선 조사시료에서 더 높게 나타났다.

방사선 조사 감자의 TL 특성

방사선 조사선량과 TL glowcurve와의 높은 상관성을 바탕으로 감마선 조사된 감자에서 추출한 mineral의 TL glowcurve를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에서 보

Table 1. Correlation coefficients (R²) between the irradiated dose and the thermoluminescent intensity of potato and garlic

Irradiated samples (kGy)	Irradiation	R ²	TL response
Potato (0.15, 0.30)	Gamma ray	0.7728	(+) ¹⁾
	Electron beam	0.9003	(+)
Garlic (0.15, 0.30)	Gamma ray	0.9667	(+)
	Electron beam	0.9747	(+)

¹⁾TL is applicable with the mineral-extraction method.

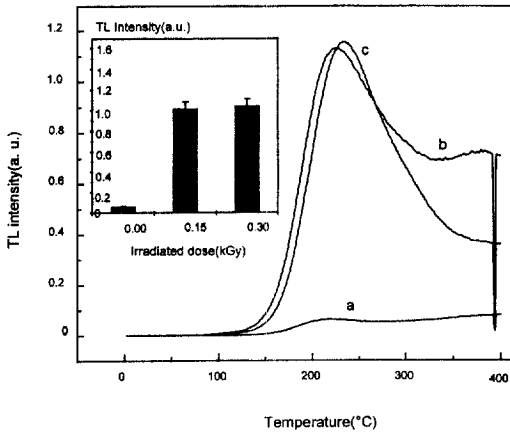


Fig. 1. TL glowcurves of mineral extracts from gamma-irradiated potato. (a: control, b: 0.15 kGy, c: 0.30 kGy)

는 바와 같이 조사된 시료는 특이한 TL glowcurve를 나타낸 반면, 감마선을 조사하지 않은 대조구는 특이한 TL glowcurve를 나타내지 않았다. 또한 TL glowcurve의 intensity를 histogram으로 나타내어 대조구와 감마선 조사구를 비교하였다. 이때 대조구에 비해 감마선 조사구의 intensity가 약 10배 정도로 높게 나타남으로써 명확한 구별이 가능하였다. 또한 전자선 조사선량에 따른 감자에서 추출된 mineral의 TL glowcurve는 Fig. 2와 같다. 이는 감마선 조사시료의 경우와 다소 다른 peak를 나타내었으며, 조사선량에 비례하여 TL intensity가 증가하였다. 이때 전자선 조사구의 TL glowcurve intensity는 감마선 조사구보다 훨씬 강하였고, 대조구는 감마선 조사구와 마찬가지로 특

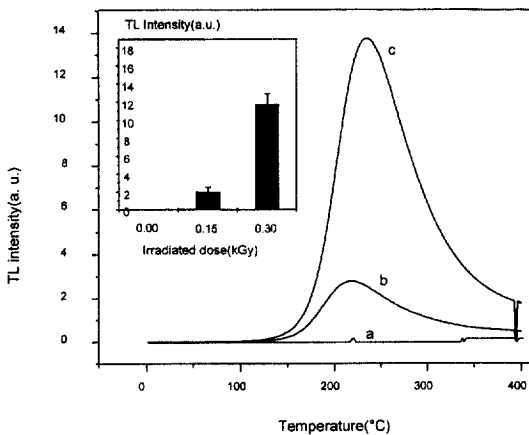


Fig. 2. TL glowcurves of mineral extracts from electron-beam irradiated potato. (a: control, b: 0.15 kGy, c: 0.30 kGy)

이한 TL glowcurve를 나타내지 않았다. 그리고 Fig. 2의 TL glowcurve intensity를 histogram으로 나타내어 대조구와 전자선 조사구를 비교한 결과, 감마선 조사시와 유사한 경향으로 대조구와 전자선 조사구의 intensity 차이는 0.15 kGy에서도 20배 이상인 것으로 나타나 TL측정에 의한 감자의 전자선 조사유무의 확인이 가능한 것으로 나타났다(Fig. 2).

방사선 조사 마늘의 TL 특성

감마선 조사된 마늘에서 추출한 mineral의 TL glowcurve는 Fig. 3에 나타난 바와 같이 조사선량에 비례하여 증가하였고, 대조구는 약한 glowcurve를 보여 주었다. 감마선 조사구 중 0.15 kGy는 252°C, 0.30 kGy는 208°C에서 각각 최고 peak를 나타내었다. 그리고 Fig. 3의 TL glowcurve intensity를 histogram으로 나타내어 대조구와 감마선 조사구를 비교하였다. 대조구와 감마선 조사구 사이에는 명확한 차이를 보여 주었고 intensity 차이는 5배 이상이었으며, 또한 조사선량의 증가와 더불어 TL intensity가 증가하는 경향을 나타내었다(Fig. 3).

한편 전자선 조사선량에 따라 마늘에서 추출한 mineral의 TL glowcurve는 Fig. 4와 같이 전자선을 조사하지 않은 대조구는 특이한 TL glowcurve를 나타내지 않았고, 0.15 kGy로 조사된 시료는 230°C, 0.30 kGy로 조사된 시료는 260°C에서 각각 최고의 peak를 나타내었다. 전자선으로 조사된 마늘에서 추출한 mineral의 TL glowcurve는 감마선 조사 마늘의 추출 mineral보다 훨씬 높게 나타났으며, 이 결과를 histogram으로 도시하여 Fig. 4에 나타난 결과 대조구와 감마선

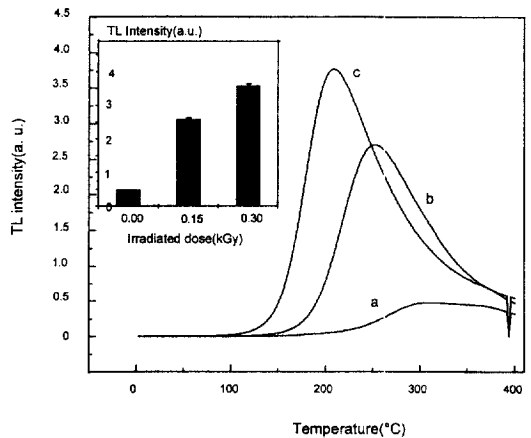


Fig. 3. TL glowcurves of mineral extracts from gamma-irradiated garlic. (a: control, b: 0.15 kGy, c: 0.30 kGy)

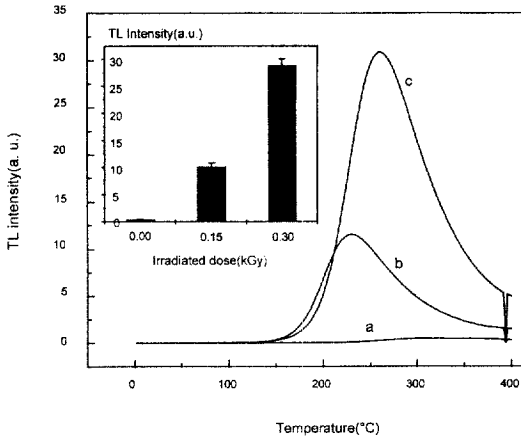


Fig. 4. TL glowcurves of mineral extracts from electron-beam irradiated garlic. (a: control, b: 0.15 kGy, c: 0.30 kGy)

조사구의 intensity 차이는 10배 이상으로 크게 나타나 TL 측정에 의한 조사유무의 확인은 명확한 것으로 나타났다.

이상의 결과에서 볼 때 같은 조사선량이라도 방사선의 종류에 따라 시료의 TL glowcurve pattern과 intensity는 차이가 나타났다. 이와 같이 TL glowcurve intensity가 차이가 나는 것은 방사선 조사선원에 따라 선량률(Gy/sec)이 상이할 수 있고, 또한 시료 표면에 붙어있는 무기물의 종류와 양이 재배지역과 토양에 따라 서로 다를 수 있기 때문으로 생각된다⁽³⁾. 따라서 본 방법의 표준화를 위한 체계적인 연구에서는 산지별 시료의 TL glowcurve를 측정하고 시료의 mineral 특성도 확인하는 것이 필요하다고 본다. 방사선 조사선량에 따른 TL peak의 shift 현상은 Behere 등⁽¹⁵⁾의 연구결과에서 밤흰바와 같이 시료를 서서히 가열함에 있어서 무기물이 절연작용을 하게 된 것으로 사료된다. Mamoon 등⁽³⁾은 여러 종류의 herb와 spice (ginger, cumin, chili, paprika, cinnamon, rosemary 등)를 대상으로 whole sample test에 의한 TL 측정연구를 수행하여, 일부 시료에 대해서는 조사후 저장 9개월까지도 방사선 조사유무의 판별이 가능하였다고 보고하였다. Khan과 Delincee⁽¹⁴⁾는 방사선 조사 대추야자로부터 분리된 mineral의 TL 측정에 의해 방사선 조사유무를 검지하였고, 나아가 방사선 조사된 것으로 확인된 시료를 재조사(re-irradiation)하는 방법으로 threshold value 설정을 시도하고, 이 값을 이용하여 보다 정확한 조사유무의 확인 가능성을 보고하였다. 또한 Sillano 등⁽¹³⁾은 table grape에 대하여, Schreiber 등⁽⁷⁾은 shellfish에 대하여 각각 TL 적용이 가능하다고 보고하여 본 결과

와 잘 일치함을 보여주었다.

본 실험에서 발아억제의 목적으로 국내에서 감마선 조사가 허가된 감자와 마늘을 대상으로 TL을 측정하여 방사선 조사유무를 확인하여 본 결과, 방사선 조사선원에 관계없이 그 이용 가능성이 확인되었다. 따라서 농산물은 생산되어 소비자에게 구매되기까지 일정기간 저장·유통되기 때문에 방사선 조사후 저장기간에 따른 TL signal의 fading effect에 관한 연구와 아울러 주요 생산지별 시료의 mineral특성에 관한 연구도 필요하다고 본다. 특히 TL 측정에서 조사선량과 TL response간의 상호의존성을 좀 더 면밀히 검토함으로써 조사유무 확인은 물론, 조사선량의 측정도 어느정도 가능할 것으로 보인다. 이상의 결과에서 볼 때 TL 측정에 의한 방사선 조사식품의 검지는 다양한 품목에 적용이 가능할 것으로 생각되므로 이에 대한 본격적인 추가연구가 요망된다.

요 약

발아억제 선량범위인 0.15 kGy와 0.30 kGy의 감마선과 전자선이 조사된 감자와 마늘을 대상으로 thermoluminescence (TL) 측정에 의해 방사선 조사유무를 확인하였다. 감자와 마늘로부터 mineral을 추출하여 TL 측정을 함으로써 방사선 조사선량과 TL intensity 간의 높은 상관관계를 확인하였다. 방사선 조사되지 않은 시료들은 특이한 TL glowcurve를 나타내지 않았으나 방사선 조사된 시료들은 200~260°C부근에서 명확한 TL glowcurve를 나타내었다. 시료의 TL intensity는 조사선량에 따라 증가하였으나 같은 조사선량에서도 방사선 조사선원에 따라 시료의 TL intensity는 일정하지 않았다. 그러나 이상의 결과에서 볼 때 발아억제를 위한 감자와 마늘의 방사선 조사는 TL glowcurve의 측정으로써 조사유무의 확인이 가능하였다.

감사의 글

본 연구는 과학재단 핵심전문연구과제(과제번호 961-0605-039-2)의 일부이며, 연구비 지원에 감사드립니다.

문 헌

1. IAEA : Analytical detection methods for irradiated foods. A review of current literature. IAEA-TECDOC-587, pp. 7-42 (1991)
2. Desrosiers, M.F. and McLaughlin, W.L.: Examination of

- gamma-irradiated fruits and vegetables by electron spin resonance spectroscopy. *Radiat. Phys. Chem.*, **34**, 895-898 (1989)
3. Mamoon, A., Abdul-Fattah, A.A. and Abulfaraj, W.H.: Thermoluminescence of irradiated herbs and spices. *Radiat. Phys. Chem.*, **44**, 203-206 (1994)
 4. Stevenson, M.H., Crone, A.W.J., Hamilton, J.T.G. and McMurray, C.H.: The use of 2-dodecylcyclobutanone for the identification of irradiated chicken meat and eggs. *Radiat. Phys. Chem.*, **42**, 363-366 (1993)
 5. Kume, T., Ishii, T. and Matsuda, T.: Immunochemical identification of irradiated chicken eggs. *J. Sci. Food Agric.*, **65**, 1-4 (1994)
 6. Jabir, A.W., Deeble, D.J., Wheatley, P.A., Smith, C.J. and Parsons, B.J.: DNA modifications as a means of detecting the irradiation of wheat. *Radiat. Phys. Chem.*, **34**, 935-940 (1989)
 7. Schreiber, G.A., Hoffman, A., Helle, N. and Bogl, K.W.: Methods for routine control of irradiated food : Determination of the irradiation status of shellfish by TL analysis. *Radiat. Phys. Chem.*, **43**, 533-544 (1994)
 8. Pinnioja, S., Autio, T., Niemi, E. and Pensala, O.: Import control of irradiated foods by thermoluminescence method. Paper presented at 9th IMRP, Istanbul, Turkey, 11-16 Sept. (1994)
 9. Korea Foods Industry Association : TL detection of irradiated food was approved in England in Korean. *Food & Sanitation News*, **24**, p.12 (1993.2)
 10. Origin : Origin tutorial manual, version 3.5, Microcal Software, Inc., Northampton, MA. pp.20-45 (1994)
 11. Mahesh, K. and Vij, D.R.: Techniques of Radiation Dosimetry, Wiley Eastern Ltd., New Delhi, India (1985)
 12. Heide, L., Nurnberger, E. and Bogl, K.W.: Investigations on the detection of irradiated food by measuring the viscosity of suspended spices and dried vegetables. *Radiat. Phys. Chem.*, **36**, 613-619 (1990)
 13. Behere, A., Padwal Desai, S.R., Rao, S.M.D. and Nair, P.M.: A simple method for identification of irradiated spices. *Radiat. Phys. Chem.*, **40**, 27-30 (1992)
 14. Khan, H.M. and Delincee, H.: Detection of irradiation treatment of dates using thermoluminescence of mineral contaminants. *Radiat. Phys. Chem.*, **46**, 717-720 (1995)
 15. Sillano, O., Roman, A., Deza, A., Rubio, T. and Espinoza, J.: Application of thermoluminescence measurements to detect low dose gamma-irradiated table grapes. *Radiat. Phys. Chem.*, **43**, 585-588 (1994)

(1997년 12월 8일 접수)