

방사선 조사 백삼분말의 PSL-TL 다중검지법

정형욱 · Henry Delincée* · 권중호

경북대학교 식품공학과,

*Federal Research Centre for Nutrition, Karlsruhe, Germany

Photostimulated Luminescence-Thermoluminescence Application to Detection of Irradiated White Ginseng Powder

Hyung-Wook Chung, Henry Delincée* and Joong-Ho Kwon

Department of Food Science and Technology, Kyungpook National University,

*Federal Research Centre for Nutrition, Karlsruhe, Germany

Abstract

White ginseng powder, permitted to be irradiated in Korea for the purpose of microbial decontamination, was treated with electron beam at doses of 0-15 kGy for a detection trial whether it is irradiated or not by measuring photostimulated luminescence for whole samples first and then (TL) for the mineral adhering to the samples. PSL values were less than threshold value (700, T₁) and were negative for nonirradiated samples but more than 5000 (T₂) and were positive for irradiated ones. After PSL measurement mineral was separated from the whole samples using density separation. Mineral of nonirradiated samples was characterized by glow curves which have low intensity and were situated at the high temperature region (about 300°C) by the low level of natural radioactivity. Glow curves of minerals for all irradiated samples were observed at about 200°C. TL ratio by normalization was 0.01 for nonirradiated sample and more than 0.78 for irradiated samples, and it was possible to detect whether white ginseng powders were irradiated or not.

Key words : white ginseng powder, electron beam irradiation, detection, photostimulated luminescence, thermoluminescence

서 론

방사선 조사식품의 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⁽¹⁾.

방사선 조사식품의 검지에는 물리적, 화학적 및 생물학적 검지법이 연구되고 있으며⁽¹⁻³⁾, 특히 최근에는 식품에 혼입된 mineral의 발광특성 변화를 이용하는 thermoluminescence(TL) 측정이 많이 연구되고 있다.

TL 측정은 방사선 선량계의 원리를 응용하여 시료에 함유되거나 이물질의 형태로 존재하는 mineral(silicate, feldspar, quartz, salt crystal 등의 발광특성을 응용하는 방법⁽²⁾)이다. 이때 mineral은 방사선 흡수량에 따라 electron의 에너지 상태가 excited state로 변화되고, 일정 조건에서 이 mineral의 온도를 상승시키게 되면 에너지 상태가 다시 ground state로 된다. 이때 흡수된 에너지의 양만큼 light emission 현상이 발생되며, 이는 방사선 흡수선량과 비례하여 TL glowcurve를 나타내게 된다⁽⁴⁾. 그래서 이러한 원리를 이용한 TL은 향신료와 다른 여러 식품들의 방사선 조사여부를 확인할 수 있는 중요하고 전망 있는 방법이다⁽⁵⁾. 국내에서는 TL을 이용한 검지방법에 관한 연구가 일부 수행되고 있다. 국내에서 방사선 조사가 허가된 감자와 마늘⁽⁴⁾, 조미분말식품⁽⁶⁾, 한국전통식품⁽⁷⁾ 등을 대상으로 TL을 이용한 검지연구가 행하여졌는데 이들 식품들은 mineral이 혼입되어 존재하거나 salt crystal을 함유하고 있어서 TL 적용이 용이하였다.

Corresponding author : Joong-Ho Kwon, Department of Food Science and Technology, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea
Tel : 82-53-950-5775
Fax : 82-53-950-6772
E-mail : jhkwon@knu.ac.kr

또한, TL보다 비교적 저가의 장비이고 전처리 과정이 필요 없으며, 비파괴 검사로써 시료를 단 시간 내에 수 차례 검사할 수 있는 photostimulated luminescence(PSL)이 screening 목적으로 제안되고 있다. 대부분의 식품에는 silicate나 bioinorganic material가 발견되는데 이러한 물질들이 전리방사선에 노출되었을 때 구조적인 trap에 갇혀서 에너지가 저장된다. 여기에 optical stimulation을 가하면 에너지가 방출되는데 이 원리를 이용한 방법이 PSL 측정법이다. 이 방법은 방사선 조사에 의하여 흡수된 에너지를 적외선으로 자극하여 발산되는 빛의 정도를 photon count로 측정하는 방법^(8,9)으로 국내에서는 감자, 콩나물콩과 건조무화과 등⁽¹⁰⁾을 대상으로 한 연구만이 행하여졌다.

본 연구에서는 이점을 착안하여 현재 필요성이 증대되고 있는 방사선 조사식품의 검지방법을 연구하고자, 분말상태로 존재하는 시료도 실험실 주변의 환경적 상태나 바람에 의해서 이물질에 오염될 수 있다고 가정하고 국내에서 방사선 조사가 허가된 백삼을 대상으로 하여 PSL 및 TL을 적용하여 검지가능성을 연구하였다.

재료 및 방법

재료

본 실험에 사용된 백삼은 금산산 4년근(根)으로서 분쇄기를 이용하여 약 500 μm 의 분말상태로 만들어서 방사선 조사시료로 사용하였다.

방사선 조사

시료의 방사선 조사는 국제적으로 식품의 살균, 살충에 이용되고 있는 전자선을 이용하여 실시하였다. 전자선 조사시설(linear accelerator of the Federal Research Centre for Nutrition, Karlsruhe, Germany)을 이용하여 low density polyethylene bag에 시료 일정량을 두께 5 mm 이하로 하여 3.6×10^{11} Gy/h의 선량률(dose rate/min)로 2.5~15 kGy의 흡수선량을 얻도록 하였다. 이때 흡수선량 보증에는 Gafchromic film dosimeters를 사용하였다($\pm 5\%$). 제조사는 감마선 조사 시설(Gammacell 220)을 이용하여 244 Gy/h의 선량률로 1 kGy의 흡수선량을 얻도록 하였으며, 이때 흡수선량 보증에는 Gafchromic film dosimeters를 사용하였다. 이상의 방사선 조사된 시료는 비조사시료와 함께 실온에 보관하면서 실험에 사용하였다.

Photostimulated luminescence(PSL) 측정

본 실험에서는 whole sample을 light-protected position에서 빛에 대한 노출을 최대한으로 줄이고 cross-contamination을 피하면서 disposable petri-dish에 담은 후 SURRC Pulsed PSL system의 시료 chamber에 넣은 후 PSL photon counts를 측정하였다. 기기의 cycle time은 1초, cycle 횟수는 60, dark count는 22, light count는 169187이었고, 조사구와 비조사구 표준물질을 사용하여 측정조건을 확인한 후 시료 당 2회 반복으로 측정하였다. 측정결과에 사용되는 threshold value는 $T_1 = 700$ counts/60s와 $T_2 = 5000$ counts/60s이었다⁽¹¹⁻¹⁴⁾. 이 방법을 screening method로 사용하여 여기서 나온 결과를 바탕으로 TL을 이용하여 조사여부 확인을 검정하였다.

Thermoluminescence 측정을 위한 전처리 및 분석방법

본 실험에서는 백삼분말 일정량에 증류수를 가하여 suspension을 만든 다음 ultrasonic agitator에서 처리하고 여과, 세척한 후 정치하여 잔사를 모았다. 여기에 high density liquid인 sodium polytungstate(density 2.0 g/cm³)를 첨가하여 유기물을 분리한 뒤 mineral을 얻었다. 회수된 mineral을 탈이온수로 다시 세척하여 acetone으로 건조시킨 후 TL 분석용 시료로 하였다⁽¹⁵⁻¹⁸⁾. TL 측정은 이 시료를 사용하여 TL/OSL SYSTEM TL-DA-15를 이용하여 실온에서부터 500°C까지 5°C/sec의 속도로 검체의 온도를 상승시키면서 실시하였다. 측정용 검체를 깨끗이 준비된 stainless steel disc에 충전하고 thermoluminescent emission의 glow curve를 측정하였다. 이렇게 얻어진 glow curve를 integration하여 TL intensity로 하였고, 대상시료의 1st glow를 측정된 뒤 감마선을 1 kGy로 re-irradiation 하여 2nd glow를 측정하고 1st glow/2nd glow의 면적비(TL ratio)를 구하여 0.1보다 작은 경우는 방사선 조사되지 않은 것으로, 0.5보다 큰 경우는 조사된 것으로 확인하였으며⁽¹⁹⁾, glow curve의 형태와 함께 시료의 조사여부를 판정하였다.

실험결과 분석

시료별 TL 측정은 3회 반복 실시하였으며, 측정결과는 Origin⁽²⁰⁾에 의해서 분석하였다.

결과 및 고찰

시료의 PSL 특성

방사선 조사 후 60일 경과한 실험에 사용된 시료를

Table 1. Photostimulated luminescence determinations for irradiated white ginseng powder at different doses

(unit : photon count)

Sample	Irradiation dose (kGy)					
	0	2.5	5	7.5	10	15
White Ginseng Powder	243(--) ¹⁾	209676(+)	186702(+)	122432(+)	109306(+)	343762(+)
	516(--)	440749(+)	610053(+)	202952(+)	228215(+)	389166(+)

¹⁾Threshold values : T₁ = 700 T₂ = 5000, -- <T₁; T₁ <M <T₂; +) T₂

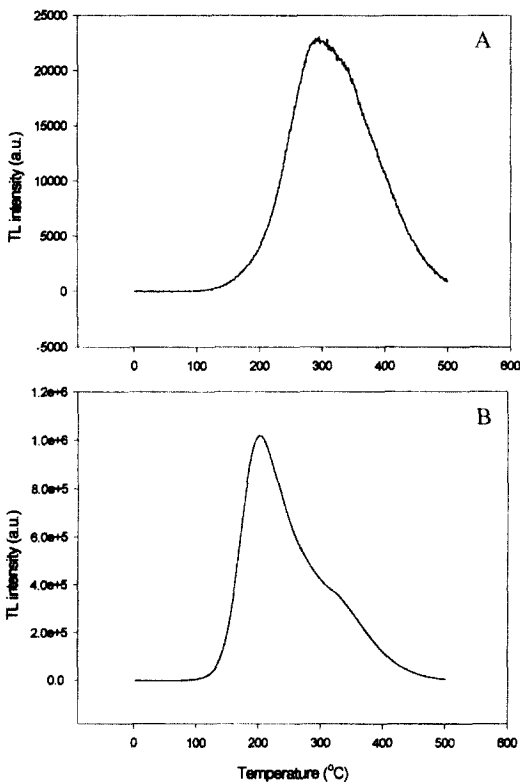


Fig. 1. Typical TL glow curves for irradiated white ginseng powder. A : 0 kGy, B : 2.5 kGy.

가지고 방사선 조사여부를 screening할 목적으로 PSL을 2회 반복 측정된 결과를 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 보는 바와 같이 시료의 비조사구는 threshold value(700, T₁)보다 낮은 243, 516 photon counts를 보여서 negative로 표시되어 방사선 조사되지 않은 것으로 나타났으며, 2.5 kGy이상 조사구는 threshold value(5000, T₂)보다 20배 이상 높아 positive로 나타나 방사선 조사된 것으로 나타났다. 그러나 백삼분말의 경우에는 위의 2개의 threshold value(T₁, T₂) 중간 값(intermediate, M)을 나타내는 조사구는 없었다. 위의 결과를 볼 때 방사선 조사식품을 screening할

목적으로 PSL 방법의 사용이 가능하고, 수입 농산물의 통관과정 등 신속한 결과를 요하는 경우에 활용될 수 있을 것이다.

시료의 TL 검지

국내에서 방사선 조사가 허가된 백삼분말을 대상으로 PSL을 측정된 후, 그 결과를 바탕으로 하여 TL을 측정된 결과 사용된 시료의 방사선 조사여부 확인이 가능하였다. 즉, 본 실험에 사용된 백삼분말의 비조사대조구의 경우는 자연방사선과 우주선의 영향에 의해서 300°C 부근에 glow curve를 나타내었고 308°C에서 최고피크를 나타내었으며 약한 signal intensity를 보였다(Fig. 1A). 그러나 2.5 kGy이상의 조사구의 경우는 200°C 부근에서 특유의 glow curve를 나타내었으며 signal의 강도는 비조사구보다 약 140배에서 400배 이상의 증가를 보였다(Fig. 1B). 2.5 kGy 조사구는 201°C, 5 kGy 조사구는 208°C, 7.5 kGy 조사구는 205°C, 10 kGy 조사구는 208°C 그리고 15 kGy 조사구는 206°C에서 각각 최고 피크를 나타내었다(Fig. 2). 그러나 방사선 조사구들의 signal intensity는 선량에 비례하여 증가하지 않았다. 왜냐하면 density separation을 이용하여 시료로부터 mineral을 추출하였을 때 각 선량별로 추출되는 mineral의 양이 모두 달랐기 때문이라고 사료된다(Table 2). Table 2에 나타낸 바와 같이 동일한 시료 양을 사용하더라도 시료에 혼입되어 있는 mineral의 양이 다르기 때문에 추출된 mineral의 양이 다르게 나타났다. 비조사 대조구에서 추출한 mineral의 양이 0.62 mg으로 가장 작았고 15 kGy 조사구에 가장 많은 양인 2.66 mg의 mineral이 추출되었다. 그래서 glow curve의 signal intensity는 15 kGy > 5 kGy > 10 kGy > 2.5 kGy > 7.5 kGy ≧ 0 kGy 순으로 나타났다(Fig. 2). 이러한 결과를 볼 때 비조사 대조구와 방사선 조사구에서 나타나는 glow curve의 온도범위가 다르고 이들 glow curve가 나타내는 intensity도 많은 차이가 나서 방사선 조사여부를 확인할 수 있었다. Correcher 등⁽²¹⁾은 방사선 조사된 paprika와 비조사 paprika가 나타내는 glow curve의 형태와 나타나는 온도범위가 다르고 이들 curve

Table 2. TL ratio of glow curves for irradiated white ginseng powder at different doses

Irradiation dose(kGy)	Mineral amounts(mg)	TL ₁ intensity ¹⁾	TL ₂ intensity	TL ratio ²⁾	Estimation ³⁾
0	0.62	539052	56411807	0.01	-
2.5	0.76	77088768	91153555	0.85	+
5	1.52	127360082	73218831	1.74	+
7.5	0.76	72243681	44403230	1.63	+
10	1.19	118141673	150938737	0.78	+
15	2.66	229091105	46592975	4.92	+

¹⁾Integrated TL intensity²⁾TL₁ intensity/TL₂ intensity³⁾- : nonirradiated, + : irradiated

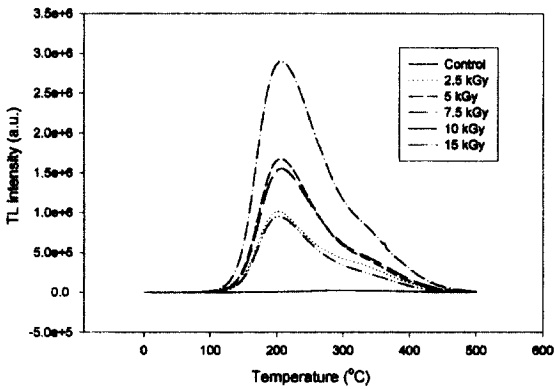


Fig. 2. TL glow curves for irradiated white ginseng powder at different doses.

의 intensity도 상당한 차이를 나타내었다고 보고하였는데 이는 본 실험결과와 잘 일치하였다.

Glow curve의 Normalization

시료로부터 추출된 mineral의 양에 대한 glow curve intensity의 normalization을 위해서 1차 glow curve를 측정후 다시 재조사(1kGy)를 실시하고 2차 glow curve를 측정하였다(Fig. 3). Fig. 3에서 보는 바와 같이 비조사 대조구를 조사하였을 경우에 약 100배의 signal intensity가 증가하였고 glow curve도 200°C 부근에서 나타났다. 그러나 2.5 kGy 조사구를 재조사하였을 때는 signal intensity가 약 1.1배 증가하였을 뿐 glow curve의 형태는 1차 glow curve와 동일하게 나타났다. 이 결과를 이용하여 TL ratio (integrated TL₁ intensity/integrated TL₂ intensity)를 구하여 이 값이 0.1보다 적은 경우는 방사선 조사하지 않은 것으로, 0.5보다 큰 경우는 방사선 조사된 것으로 판단한 결과를 Table 2에 나타내었다. TL ratio의 경우, 비조사 대조구는 0.01로 방사선이 조사되지 않은 것으로 판단하였으나, 2.5 kGy는 0.85, 5 kGy는 1.74, 7.5 kGy는 1.63, 10 kGy는 0.78 그리고 15 kGy는 4.92로 각각 나타나 방사선이 조사된 것으로 판단하였다. Delincée⁵⁾는 TL

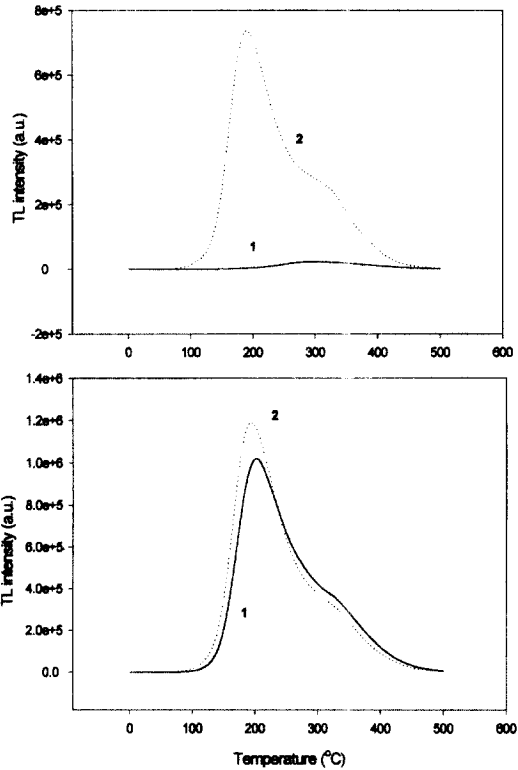


Fig. 3. Representative TL glow curves for non-irradiated (top) and irradiated (bottom, 2.5 kGy) white ginseng powder.

1 : glow curve before re-irradiation step
2 : glow curve after re-irradiation dose of 1 kGy.

을 이용한 방사선 조사된 향신료, 과일과 채소 검지 실험에서 재조사방법에 의한 normalization이 결과의 신뢰성을 더욱 증가시켰다고 보고하였고, Khan과 Delincée²²⁾는 방사선 조사된 대추야자로부터 mineral을 분리하여 TL 측정에 의해 방사선 조사여부를 확인하고 재조사하는 방법으로 threshold value 설정을 시도하여 이 값을 이용하여 보다 정확한 조사여부의 확인 가능성을 보고하였는데 본 실험이 이러한 결과를 뒷받침하고있다. 그러나 Pinnioja 등²³⁾은 향신료, 딸기류

와 버섯을 대상으로 TL을 검역목적으로 사용한 결과 대부분의 시료는 좋은 결과를 얻었으나 4%에 해당하는 시료는 너무 깨끗하여 mineral을 분리할 수가 없어서 TL적용이 곤란하였다고 보고하였다.

결론적으로 말하자면, 본 실험에 사용된 백삼분말은 glow curve의 형태가 위에서 언급한 것처럼 비조사구는 300°C 이상에서 조사구는 200°C의 온도범위에서 나타났고, TL ratio도 조건을 만족시켜서 TL을 측정하여 방사선 조사여부의 정확한 확인이 가능하였다. 이러한 실험 결과를 바탕으로 하였을 때 분말상태로 존재하거나 유통되는 식품뿐만 아니라 수입 농산물의 대부분을 PSL 방법에 의해 screening하고 TL 측정법을 적용한다면 정확한 검지가 가능할 것으로 생각된다.

요 약

국내에서 살균, 살충의 목적으로 7 kGy의 감마선이 허가된 백삼분말을 대상으로 0~15 kGy의 전자선을 조사하고 screening을 목적으로 한 PSL측정과 신뢰성이 높은 것으로 여겨지는 TL 측정에 의해 방사선 조사 여부를 확인하였다. PSL을 측정된 결과 비조사구는 threshold value(T_1)인 700보다 낮은 값을 나타내면서 negative로 표시되어 방사선 조사되지 않은 것으로, 2.5 kGy이상 조사구는 threshold value (T_2)인 5000보다 높은 값을 나타내면서 positive로 표시되어 방사선 조사된 것으로 확인되었다. Density separation 추출법을 이용하여 시료로부터 mineral을 분리하여 TL 측정을 실시함으로써 glow curve가 나타나는 온도범위와 glow curve의 형태를 확인하고 TL ratio를 구한 결과, 방사선 조사되지 않은 시료는 300°C 부근에서 glow curve가 나타났고 이들의 intensity 또한 낮게 나타났다. 그러나 방사선 조사구는 200°C 부근에서 아주 강한 intensity의 glow curve를 보여주었다. 또한, normalization에 의한 TL ratio는 비조사구에서 0.01, 조사구에서 0.78 이상을 나타내어 방사선 조사여부 확인이 가능하였다.

감사의 글

본 연구는 1998년도 과학재단 핵심전문연구과제(과제번호 981-0609-045-2)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. Mahesh, K. and Vij, D. R. Techniques of Radiation Dosimetry. pp.17-35. Wiley Eastern Ltd., New Delhi, India. (1985)
3. Heide, L., Nurnberger, E. and B gl, 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)
4. Chung, H.W. and Kwon, J.H. Detection of irradiated potato and garlic by thermoluminescence measurement. Korean J. Food Sci. Technol. 30: 283-287 (1998)
5. Delinc e, H. Control of irradiated foods: recent developments in analytical methods. Radiat. Phys. Chem. 42: 351-357 (1993)
6. Chung, H.W. and Kwon, J.H. Detection of irradiation treatment for seasoned-powdered foods by thermoluminescence measurement. Korean J. Food Sci. Technol. 30: 509-516 (1998)
7. Kwon, J.H., Chung, H.W., Byun, M.W. and Kang, I.J. Thermoluminescence detection of Korean traditional foods exposed to gamma and electron-beam irradiation. Radiat. Phys. Chem. 52: 151-156 (1998)
8. Sanderson, D.C.W. Photostimulated luminescence (PSL): new approach to identifying irradiated foods. Raffi, J.J. and Belliardo, J.J. (eds.). pp. 159-167. In Potential New Methods of Detection of Irradiated Food, Commission of the European Communities, Brussels, Luxembourg (1991)
9. Sanderson, D.C.W., Carmichael, L.A., Ni Riain, S., Naylor, J. and Spencer, J.Q. Luminescence studies to identify irradiated food. Food Science and Technology Today. 8: 93-96 (1994)
10. Hwang, K.T., Uhm, T.B., Wagner, U. and Schreiber, G.A. Application of photostimulated luminescence to detection of irradiated foods. Korean J. Food Sci. Technol. 30: 498-501 (1998)
11. Sanderson, D.C.W. Luminescence detection of irradiated foods. Johnston, D.E. and Stevenson, M.H. (eds.). pp. 25-56. n Food Irradiation and the Chemist, Royal Society of Chemistry, Cambridge (1990)
12. Sanderson, D.C.W., Carmichael, L.A. and Naylor, J.D. Photostimulated luminescence and thermoluminescence techniques for the detection of irradiated food. FSTT. 9: 150-154 (1995)
13. Sanderson, D.C.W., Carmichael, L.A. and Naylor, J.D. Recent advances in thermoluminescence and photostimulated luminescence detection methods for irradiated foods. McMurray et al (eds). In Detection Methods for Irradiated Foods, pp.124-138. Royal Society of Chemistry, Cambridge (1996)
14. Sanderson, D.C.W., Carmichael, L.A. and Fisk, S. Establishing luminescence methods to detect irradiated foods. Food Science and Technology Today. 12: 97-102 (1998)
15. Schreiber, G.A., Hoffmann, 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: 533-537 (1994)
16. 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)
 17. IAEA. Analytical detection methods for irradiated foods. A review of current literature. IAEA-TECDOC-587, p.172 (1991)
 18. Heide, L. and B gl, K.W. Detection methods of irradiated foods-luminescence and viscosity measurements. *Int'l J. Radiat. Biol.* 57: 201-219 (1990)
 19. European Standard EN-1788. Foodstuffs : Detection of irradiated food from which silicate minerals can be isolated - Method by thermoluminescence (1996)
 20. Origin. Origin tutorial manual, version 3.5, Microcal Software, Inc., pp.20-45. Northampton, MA. (1994)
 21. Correcher, V., Muniz, J.L. and Gomez-Ros, J.M. Dose dependence and fading effect of the thermoluminescence signal in γ -irradiated paprika. *J. Sci. Food Agric.* 76: 149-155 (1998)
 22. Khan, H.M. and Delinc e, H. Detection of irradiation treatment of dates using thermoluminescence of mineral contaminants. *Radiat. Phys. Chem.* 46: 717-720 (1995)
 23. Pinnioja, S., Autio, T., Niemi, E. and Pensala, O. Import control of irradiated foods by the thermoluminescence method. *Z Lebensm Unters Forsch* 196: 111-115 (1993)
-
- (1999년 12월 31일 접수)