

물리적 방법(PSL, TL)을 이용한 방사선 조사 건조 채소류의 검지

김미영 · 김병근 · 김교연 · Ijaz Bhatti · 권중호[†]
경북대학교 식품공학과

Detection Characteristics of Irradiated Dried Vegetables by Analyzing Photostimulated Luminescence (PSL) and Thermoluminescence (TL)

Mi-Yeung Kim, Byeong-Keun Kim, Kyo-Youn Kim, Ijaz A. Bhatti
and Joong-Ho Kwon[†]

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

Abstract

Photostimulated luminescence (PSL) and thermoluminescence (TL) were analyzed for dried vegetables irradiated at 0, 1, 4 and 7 kGy, such as dried oak mushroom, spinach, radish leaves, water cress, radish, and pumpkin, to detect irradiation treatment. PSL results that photon counts for non-irradiated samples were lower than 700 that corresponds to negative, while those of irradiated samples over 1 kGy showed positive photon counts (≥ 5000), indicating irradiation treatment. Meantime, TL ratio by normalization was lower than 0.021 in threshold value for non-irradiated samples and more than 0.653 for irradiated samples, and therefore it was possible to detect whether the 6 kinds of dried vegetables were irradiated or not by analyzing PSL and TL.

Key words : dried vegetables, irradiation, detection, PSL, TL

서 론

식품산업의 발전과 함께 최근 편이식품에 대한 수요가 크게 증가되고 있다. 그러나 각종 수프류 제조에 사용되는 건조채소류는 원재료의 수확, 건조, 저장 및 유통과정에서 여러 가지 요인으로 인해 미생물뿐 아니라 해충의 혼입가능성이 있다. 지금까지 이 같은 위생적 문제를 해결하기 위한 방안으로 열처리, 훈증제 등이 간편하게 사용되었지만 살균/살충 효과, 품질 저하, 안전성, 환경공해 등의 측면에서 문제점이 야기되고 있다(1,2). 이러한 산업 환경의 변화와 더불어 환경 친화적이면서도 안전성이 확보된 효과적 대체 기술의 확보가 시급히 요구되고 있으며, 이 중 식품조사기술(food irradiation)은 여러 대체기술의 하나로 주목을 받고 있다(1-4).

이와 더불어 최근 국내외 시장에서 방사선 조사식품의 유통과 교역이 예상됨에 따라 이들의 안전관리와 유통질서

확립을 위한 검지기술의 확보가 필요하며, 이는 방사선 조사식품에 대한 소비자들의 이해도를 높이고 결과적으로는 교역을 증진시키는 기반이 될 것이다(1,5,6).

방사선 조사식품의 검지연구에서는 조사식품의 물리적, 화학적 및 생물학적 특성변화를 바탕으로 한 분석법이 일부 개발되고 있으며, 건조식품에 대해서는 물리적 분석법의 적용이 가장 타당하다(5). 따라서 조사식품 자체를 그대로 측정할 수 있는 광자극 원리의 photostimulated luminescence (PSL) 분석(7,8), 혼입된 미네랄을 분리하여 이들의 열 발광 특성을 측정하는 thermoluminescence (TL) 분석(7,9-11), 조사식품에서 free radical 농도를 측정하는 electron spin resonance (ESR) 분석(12) 등은 실용화 가능성이 높은 분석 기법이라 할 수 있다.

본 연구에서는 편이식품 제조용으로 많이 사용되는 건조 채소류를 6종을 선발하여 방사선 조사 여부의 검지조건을 확립할 목적으로 조사선량에 따른 dose-response curve와 검지특성을 확인하였다.

[†]Corresponding author. E-mail : jhkwon@knu.ac.kr,
Phone : 82-53-950-5775, Fax : 82-53-950-6772

재료 및 방법

재료 및 감마선 조사

실험에 사용된 건 표고버섯, 시금치, 무청, 미나리, 무, 호박 등의 건조채소류는 S사와 T사에서 구입하여 1 kg씩 PE 필름으로 포장한 후 경기도 여주시 소재 그린피아기술(주)에서 Co-60 감마선 선원을 이용하여 약 940 kCi 그리고 1 kGy/hr 선량율의 조건으로 상온에서 0, 1, 4 및 7 kGy로 감마선 조사를 실시하였다. 이때 흡수선량의 확인은 ceric/cerous dosimeter를 사용하였다($\pm 8.7\%$).

Photostimulated luminescence (PSL) 측정

조사된 시료에 대한 측정은 시료를 적당량 취하여 50 mm 직경의 1회용 petri dish (Bibby Sterilin type 122)에 담아 SURRC Pulsed PSL system (PPSL 0021, Scottish Universities Research and Reactor Center, Glasgow, UK)의 sample chamber에 넣은 다음 60초 동안 측정되는 초마다의 방사되는 빛의 양을 더한 측정값(accumulated photon count : APC)으로 조사 유무를 판단하였다. 측정 조건은 cycle time 1 sec, cycle 횟수 60, dark count 69.7 ± 5.9 그리고 light count 68 ± 2 였다. 또한 photon count의 threshold value는 $T_1=700$ counts/60s와 $T_2=5000$ counts/60s로, T_1 이하의 값은 비조사 시료로, T_2 이상이면 감마선 조사된 시료로 판단하였다(13-15).

Thermoluminescence (TL) 측정

각 시료의 미네랄 채취는 200 g의 양을 water rinsing하는 방법으로 실시하였다. 즉, 시료에 일정량의 증류수를 가하여 ultrasonic agitator (Branson 3210, Branson Ultrasonic Co., Danbury, CT, USA)에서 5분간 처리 한 후 다시 시료를

water rinsing하며, 125 μ m sieve를 통과 시켜 일정시간 정치시킨 후 침전물을 취하였다. 침전물은 sodium polytungstate solution (2.0 g/mL) 5 mL을 가하여 유기물을 제거하고 증류수로 세척하였다. 일반적으로 분리된 미네랄에는 carbonate를 함유하고 있으며, 이 carbonate는 재조사 후 측정 시 1차 측정에서의 glow curve peak에 대해 영향을 초래하므로 1 N HCl 2 mL를 가해 10분간 암소에서 정치하여 carbonate를 제거하였고 1 N NH_4OH 2 mL를 가해 중화 시켰다. 중화된 미네랄은 증류수로 충분히 세척한 후 acetone으로 몇 차례 세척한 후 건조 시켰다. 건조된 미네랄은 aluminium disc($\phi 6$ mm)에 담아 45°C incubator환경에서 overnight한 후 TLD system (Harshaw TLD-4200, Germany)을 이용하여 측정하였다. 조건은 초기온도 50°C에서 5초간 예열한 후 5°C/sec의 속도로 400°C까지 가온하였으며, acquisition time은 70초의 조건으로 측정하였으며, 측정된 시료의 glow curve에서 peak가 나타나는 온도범위와 curve intensity, 그리고 재조사(1 kGy) 방법에 의해 TL ratio를 산출하여 조사여부를 판단하였다(16,17).

결과 분석

시료의 PSL 및 TL 분석은 3회 반복 실시하였고 측정 결과는 Origin(18)에 의해 분석하였다. 검사 결과의 유의성은 SAS (Statistical Analysis System)(19)에 의한 분산분석(ANOVA)에 의해 검정하였다.

결과 및 고찰

PSL 특성

조사된(0, 1, 4, 7 kGy) 건 표고버섯, 시금치, 무청, 미나리, 무 그리고 호박에 대해 PSL 분석법의 적용을 통해 6종의 건조채소류에 대한 검지 가능성 및 선량에 따른 photon count의 변화를 확인하고자 하였으며, 그 측정 결과를 Table 1에 나타내었다. 각 시료의 비조사군은 threshold value $T_1(700)$ 보다 낮은 194.0~598.0 범위의 photon counts를 나타내어 모두 negative로 확인되었으며, 방사선이 조사되지 않은 것으로 판단 할 수 있다(8,13,14). 또한, 1 kGy 이상 조사한 시료에서는 threshold value $T_2(5000)$ 보다 높은 positive한 photon counts를 확인할 수 있었으며, 이와 같은 결과들은 방사선이 조사된 것으로 판단 할 수 있다(13,14). 그러나 PSL을 통한 분석 결과에서 조사시료의 photon count 범위의 편차가 크게 나타났으며, 조사선량에 따른 photon count의 변화 검증에서도 유의적인 차이가 나타나지 않아 PSL 단독 측정을 통한 방사선 조사 검지에서는 조사 여부만을 판정할 수 있는 것으로 나타났다. 이상의 연구결과를 통해 건 표고버섯, 시금치, 무청, 미나리, 무 그리고 호박 등의 건조채소류들은 방사선 조사 여부의 판정에서 일차적

Table 1. Photostimulated luminescence determination of irradiated dried vegetables at different doses

Sample	Irradiation dose (kGy)			
	0	1	4	7
Oak mushroom	194.0 $\pm 223.4^{1)}$ (-) ²⁾	65527.0 ± 11658.8 (+)	110023.5 ± 51182.5 (+)	116519.0 ± 31935.8 (+)
Spinach	695.5 ± 26.2 (-)	280183.5 ± 163048.2 (+)	379218.5 ± 167627.4 (+)	354231.5 ± 72672.9 (+)
Radish leaves	598.0 ± 4.2 (-)	254775.0 ± 51886.1 (+)	229202.5 ± 120132.5 (+)	283739.0 ± 72348.3 (+)
Water cress	266.5 ± 9.2 (-)	203937 ± 55893.3 (+)	196029.5 ± 51568.6 (+)	292580.5 ± 69138.8 (+)
Radish	503.0 ± 190.9 (-)	8367.0 ± 1914.8 (+)	15844.5 ± 4688.8 (+)	15610.5 ± 3686.1 (+)
Pumpkin	270.5 ± 245.4 (-)	33473.5 ± 28685.2 (+)	49826.5 ± 39093.8 (+)	46090.5 ± 5313.9 (+)

¹⁾ Mean of triplicates \pm standard deviation.

²⁾ Threshold value : $T_1=700$ (negative, non-irradiated); $T_2=5000$ (positive, irradiated); (-) : $< T_1$, (+) : $> T_2$.

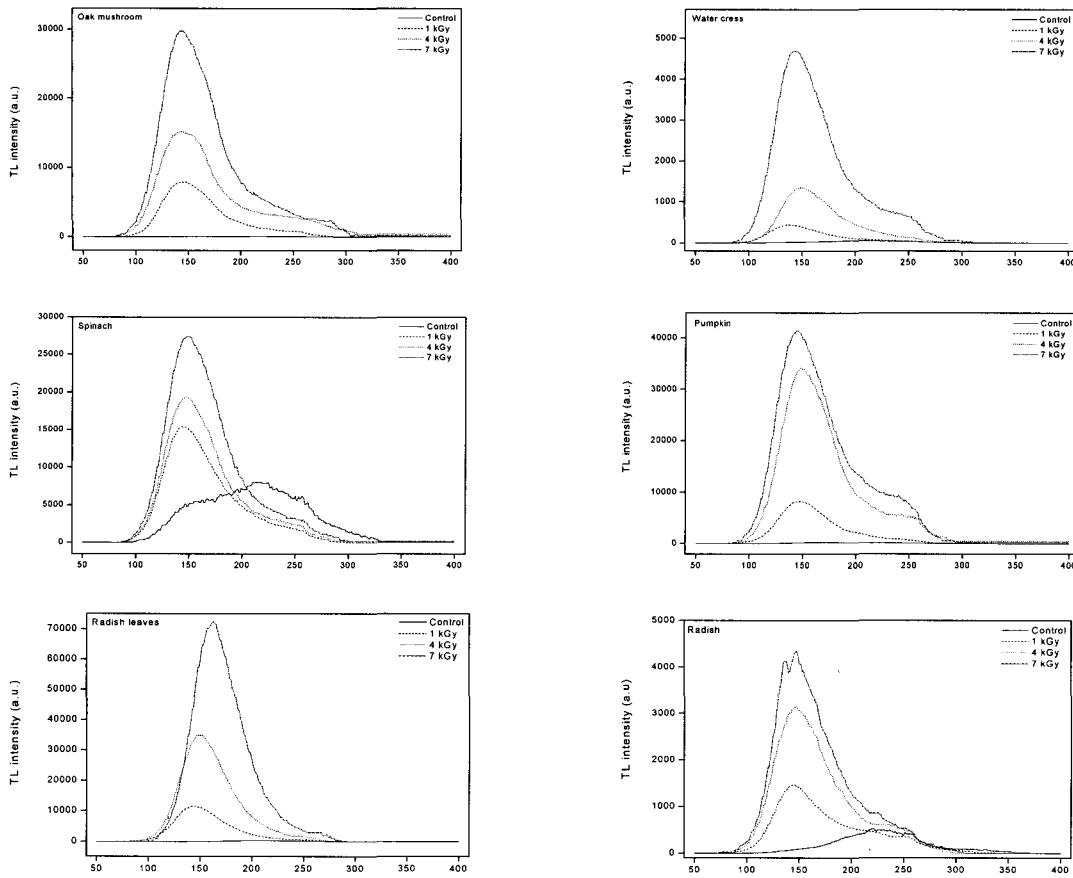


Fig. 1. Typical TL glow curves for irradiated dried vegetables at different doses.

인 screening 목적의 PSL 이용은 타당성이 있는 것으로 나타났으며, 이 같은 결과는 인삼분말(8), 들깨 및 참깨(14) 등 다양한 식품들(6,7,13)에 대한 보고를 잘 뒷받침 해 주었다.

TL 특성

방사선 조사된 건조표고버섯, 시금치, 무청, 미나리, 무 및 호박의 TL first glow curve (TL₁)는 Fig.1과 같으며, 이것을 면적으로 표시한 결과는 Table 2와 같다. 표고버섯의 경우 TL intensity가 비조사 시료는 0.007 μC이었으나 1, 4 및 7 kGy 조사 시료는 4.326, 10.337 및 16.216 μC으로 조사선량이 증가할수록 TL intensity가 증가하였다. 시금치, 무청, 미나리, 무 및 호박의 first glow curve의 intensity 역시 조사선량이 증가할수록 증가하는 경향으로 나타났다. 특히 무청의 경우 1 kGy에서 4 kGy로 증가할 때 TL intensity가 급격히 증가하였으며, 무와 미나리의 경우 비조사 시료, 1 kGy 및 4 kGy 조사시료의 TL intensity의 증가폭이 작았으나, 7 kGy에서 급격히 증가하였다.

그러나 측정된 TL₁ 결과의 신뢰도를 높이기 위한 방법으로 측정된 시료(TL₁) disc를 다시 1 kGy로 재조사하여 2차 glow curve (TL₂)를 측정하고 TL ratio (TL₁/TL₂)를 구하

Table 2. TL ratio of glow curves for irradiated dried vegetables at different doses

Sample	Irradiation dose (kGy)	TL ₁ intensity ¹⁾	TL ₂ intensity	TL ratio ²⁾	Detection ³⁾
Oak mushroom	0	0.007	3.175	0.003	-
	1	5.326	8.468	0.653	+
	4	10.337	7.195	1.486	+
	7	16.216	9.278	1.755	+
Spinach	0	0.039	2.654	0.014	-
	1	13.417	9.773	1.397	+
	4	18.407	7.506	2.434	+
	7	20.067	7.716	2.658	+
Radish leaves	0	0.082	10.098	0.008	-
	1	8.518	10.210	0.834	+
	4	32.905	17.780	1.851	+
	7	67.230	23.273	2.889	+
Water cress	0	0.015	0.834	0.018	-
	1	0.268	0.252	1.067	+
	4	0.939	0.409	2.285	+
	7	12.775	3.895	3.132	+
Radish	0	0.050	3.861	0.013	-
	1	0.826	1.166	0.708	+
	4	2.610	2.301	1.134	+
	7	1.845	0.769	2.399	+
Pumpkin	0	0.086	3.903	0.021	-
	1	7.470	6.262	1.274	+
	4	14.428	6.415	2.150	+
	7	36.757	12.179	2.923	+

¹⁾Integrated TL intensity; ²⁾TL₁ intensity / TL₂ intensity; ³⁾detection - : nonirradiated, + : irradiated.

였다. 이 때 그 값이 0.05 이하이면 비조사구로, 1.0 이상이면 방사선 조사구로 판단하였다(16,17). 그 결과 Table 2와 같이 6종의 건조 채소류에서 control 시료는 TL ratio가 0.021 이하였고, 1 kGy 이상의 조사시료에서는 0.653 이상의 값을 보여주어 각각 비조사 시료 및 방사선 조사된 시료로 판명이 가능하였다. Kwon 등(17)은 다수의 미지시료에 대한 검지시험에서 PSL photon count 측정에 의한 screening과 TL에 의한 검증방법은 매우 효과적인 검지결과를 얻을 수 있는 다중검지법이라고 보고하여 본 연구의 결과를 잘 뒷받침해 주었다. 또한 Chung 등(20)은 미지의 조미분말 식품을 대상으로 TL을 이용한 방사선 조사 흡수선량의 예측에서 조사유무의 확인은 가능하였으나 정확한 선량 예측을 위해서는 구체적인 연구가 필요하다고 보고하였다.

요 약

각종 가공식품 원료로 사용되고 있는 건조 채소류 중 표고버섯, 시금치, 무청, 미나리, 무, 호박 등 6종에 대하여 1, 4, 7 kGy의 선량으로 감마선을 조사하고, photostimulated luminescence (PSL)와 thermoluminescence (TL) 등 물리적 분석방법을 이용하여 감마선 조사 여부를 확인하였다. PSL 측정에서 비조사 표고버섯, 시금치, 무청, 미나리, 무 및 호박에서는 각각 194.0 ± 223.4 , 695.5 ± 26.2 , 598.0 ± 4.2 , 266.5 ± 9.2 , 503.0 ± 190.9 및 270.5 ± 245.4 수준의 photon count가 측정되어 비조사 시료의 범위(700 이하의 값)에 속하였으며, 1 kGy 이상 조사군에서는 모두 방사선 조사시료의 범위인 5000 이상의 photon count를 나타내었다. 또한 6종의 시료에 대해 TL 분석을 실시한 결과, 비조사군의 TL ratio (TL_1/TL_2)는 0.021 이하를, 1 kGy 이상 조사군에서는 0.653 이상으로 나타나 본 연구에 사용된 6종의 건조 채소류는 PSL과 TL 분석에 의해 조사여부의 검지가 가능한 것으로 확인되었다.

감사의 글

본 연구는 식품의약품안전청 용역연구개발사업 및 원자력연구개발사업의 일환으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. WHO/FAO. (1988) Food irradiation : A technique for preserving and improving the safety of food. WHO, Geneva
2. Kwon, J.H., Chung, H.W. and Kwon, Y.J. (2000) Infra-

- structure of quarantine procedures for promoting the trade of irradiated foods. p.209-254. In: Agricultural Products on Irradiation Technology for the Safety of Food and Public Health Industries and Quality Assurance. October 13, The Korean Society of Postharvest Science and Technology, Daejeon, Korea
3. UNEP (1995) Montreal protocol on substances that deplete the ozone layer. Report of the Methyl Bromide Technical Options Committee, 1995 Assessment
4. Kwon, J.H. (1998) Application of irradiation technology to preserving and improving qualities of agricultural products. J. Food Sci. Nutr., 3, 295-301
5. Delincée, H. (2002) Analytical methods to identify irradiated food - a review. Radiat. Phys. Chem., 63, 455-458
6. Kwon, J.H. (2003) Commercialization of food irradiation technology and the identification of irradiated foods. Food Ind., 36, 50-55
7. Schreiber, G.A. (1996) Thermoluminescence and photo-stimulated luminescence techniques to identify irradiated foods. p.121-123. In: Detection Methods for Irradiated Foods. McMurray CH, Stewart EM, Gray R and Pearce J. (ed). The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK
8. Chung, H.W., Kwon, J.H. and Delincée, H. (2000) Photo-stimulated luminescence thermo luminescence application to detection of irradiated white ginseng powder. Korean J. Food Sci. Technol., 32, 265-270
9. Oduko, J.M. and Spyrou, N.M. (1990) Thermoluminescence of irradiated foodstuffs. Radiat. Phys. Chem., 36, 603-607
10. 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
11. European Committee for Standard (1997) Detection of irradiated food which silicate minerals can be isolated, Method by thermoluminescence. English version of DIN EN 1788
12. Raffi, J.J. and Benzaria, S.M. (1993) Identification of irradiated foods by electron spin resonance techniques. J. Radiat. Steril., 1, 281-304
13. Schreiber, G.A. (1996) Thermoluminescence and photo-stimulated 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

14. Yi, S.D., Woo, S.H. and Yang, J.S. (2000) The use of photostimulated luminescence (PSSL) and thermoluminescence (TL) for the detection of irradiated perilla and sesame seeds. *J. Food Sci. Nutr.*, 5, 142-147
16. European Committee for Standard (1997) Detection of Irradiated Food Which Silicate Minerals Can Be Isolated Method by Thermoluminescence. English version of DIN EN 1788, Brussels, Belgium
17. 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
18. Origin (1999) Origin tutorial manual, version 6.0. Microcal Software, Inc., Northampton, MA, USA
19. SAS Institute, Inc. SAS User's Guide (2001) Statistical Analysis Systems Institute, Cary, NC, USA
20. 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

(접수 2005년 12월 1일, 채택 2006년 3월 24일)