

Physicochemical Identification Characteristics of Irradiated Brown Rice, Soybean and Sesame Seeds during Storage

Jeongeun Lee^{1,2}, Jae-Jun Ahn¹ and Joong-Ho Kwon^{1*}

¹School of Food Science & Biotechnology, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea

²Quality Safety Center, CJ Jeil-Jedang, Seoul 152-050, Korea

방사선 조사된 현미, 대두 및 참깨의 저장기간에 따른 방사선 조사여부의 이화학적 판별 특성

이정은^{1,2} · 안재준¹ · 권중호^{1*}

¹경북대학교 식품공학부, ²CJ 제일제당 품질안전센터

Abstract

The identification characteristics of irradiated (0.5, 1, 2, and 4 kGy) brown rice, soybean, and sesame seeds were investigated using photostimulated luminescence (PSL), thermoluminescence (TL), and hydrocarbon analysis during 12-month storage. PSL-based screening was possible for the irradiated soybean and sesame seed samples up to 6 and 12 months, respectively. The TL glow curve shape, intensity, and ratio enabled the clear dose-dependent discrimination of all the non-irradiated and irradiated samples. The TL intensity decreased during storage, but the TL glow curve did not change qualitatively, which provided enough information to confirm the irradiation treatment of the samples over the storage period. Radiation-induced hydrocarbons were found in all the irradiated samples even at 0.5 kGy, throughout the storage period. 8-Heptadecene (C_{17:1}) and 1,7-hexadecadiene (C_{16:2}) originated from oleic acid, and 6,9-heptadecadiene (C_{17:2}) and 1,7,10-hexadecatriene (C_{16:3}) originated from linoleic acid, can be used as radiation-induced markers in identifying irradiated brown rice, soybean, and sesame seeds.

Key words : brown rice, soybean, sesame seeds, irradiation, storage, identification, PSL, TL, HCs

서 론

WTO 출범 이후 무역 자유화와 더불어 곡류, 두류, 유지종실류, 건조 및 신선 농산물 등의 시장 개방으로 교역이 증가됨으로써 농산물의 검역유기체의 관리가 문제시 되고 있다(1). 지금까지 농산물의 국제교역에서 검역관련 해충의 관리는 화학훈증제(methyl bromide, ethylene dibromide, aluminum phosphide, ethylene oxide 등)나 농약살포에 의해 대부분 방제되어 왔다. 그러나 이들 화학약제들은 인체 장해 및 환경오염의 원인물질로 밝혀짐에 따라 대부분 사용이 금지되었으며, 이에 대한 대체방법의 하나로써 방사선조사기법의 활용이 권장되고 있다(2,3).

방사선에너지는 저준위 선량에 의해서도 식품의 해충

(알, 애벌레, 번데기, 성충)의 방제는 물론 병원성 미생물의 사멸이 가능하므로 농식품 교역 시 검역유기체의 관리기술로서 활용가능성이 높아지고 있다(2-5). 이는 식품에 대한 방사선 조사기술의 여러 이용분야 중 하나로써 점차 활용 전망이 커지고 있으며, 이와 함께 방사선 조사식품의 관리 차원에서 조사식품의 표시(label)와 조사여부 확인법 시행이 국내외적으로 시행되고 있다(6,7).

식품의 방사선 조사여부 확인은 조사된 식품에서 발생하는 물리적, 화학적 및 생물학적 변화에 근거하여 다양한 연구들이 수행되었으며(8,9), 방사선조사식품의 특성에 따라 스크리닝 방법(screening method)과 확증방법(verification)의 다중분석체계가 적용되기도 한다. 특히, 혼입된 미네랄(mineral)에 흡수된 에너지를 측정하는 광자극발광(photostimulated luminescence, PSL) 분석(10-13) 및 열발광(thermoluminescence, TL) 분석(11-14)은 원료 농산물에 적

*Corresponding author. E-mail : jhkwon@knu.ac.kr
Phone : 82-53-950-5775, Fax : 82-54-950-6772

용이 용이하다. 또한 지방질 추출이 가능한 농식품의 경우에는 지방산이나 triglyceride 유래의 생성물인 hydrocarbon 류의 분석(15-17)이 선택적으로 활용될 수 있다.

이에 본 연구에서는 교역량이 비교적 많은 현미, 대두 및 참깨를 대상으로 해충방제에 적용이 가능한 범위를 고려하여 감마선 에너지를 처리하고 저장기간에 따른 조사여부 확인과 판별마커들의 안정성을 확인하여 수출입 농산물의 기술적 관리에 필요한 기초자료를 확보하고자 하였다.

재료 및 방법

실험재료

본 실험에서 사용된 현미, 대두 및 참깨는 경북 상주 인근 재배농가에서 구입하여 low density polyethylene (LDP) bag 에 1.5 kg씩 포장하여 감마선 조사용 시료로 사용하였다.

감마선 조사 및 저장

본 실험에서는 살충 및 병원성 미생물의 사멸에 효과가 인정되는 선량을 고려하여(18) 0, 0.5, 1.0, 2.0, 4.0 kGy의 감마선(Co-60 gamma irradiator, 100 kCi point source AECL, IR-79, MDS Nordion International Co Ltd, Ottawa, ON, Canada)을 시간당 일정한 선량률로 조사하였다. 흡수선량은 alanine dosimeter (Bruker Instruments, Rheinstetten, Germany)를 사용하여 ESR spectrometer (Bruker EMS 104 EPR analyzer)에 의해 확인하였다. 조사 처리된 현미, 대두 및 참깨 시료는 대조시료와 함께 저온 암소(4±1°C)에 12개월간 보관하면서 실험에 사용하였다.

광자극발광 (Photostimulated luminescence, PSL) 분석

시료의 PSL 분석은 CEN 방법(10)에 준하여 실시하였다. 본 실험에서는 Irradiated Food Screening System (serial:0021, SURRC: Scottish Universities Research and Reactor Center, UK)을 이용하여 50 mm 직경의 1회용 petri dish (Bibby sterlin type 122, Glasgow, UK)에 whole sample (현미 10 g, 대두 6 g, 참깨 3 g)을 고르게 펼쳐 담아 측정하였다. 이 때 모든 시험조작은 차광조건에서 실시하였고, PSL 측정조건은 cycle time 60 sec, dark count 23±2이었다. PSL 측정 결과의 판정은 T₁ (700 counts/60 sec) 이하의 값은 비 조사 시료(negative control), T₂ (5000 counts/60 sec) 이상의 값은 조사된 시료(positive control)로 나타내며, T₁과 T₂ 사이의 값(700~5000 counts/60 sec)은 중간시료(intermediate, 방사선 조사여부를 판단할 수 없는 시료)로 판별하였다(19,20).

열발광 (Thermoluminescence, TL) 분석

감마선 조사된 시료의 TL 분석은 CEN 방법(14) 및 식품 공전(20)에 준하여 실시하였다. 즉, 시료로부터 미네랄의 분리, 유기물 및 carbonate 제거, 건조과정을 거친 뒤 미네랄 0.5 mg을 aluminium disc(6 mm)에 옮겨 담고 50°C incubator 에서 약 16시간 예열 한 후 액상 silicone으로 고정하였다. 준비된 미네랄 광물질의 TL glow curve 측정은 외부 noise의 영향을 최소화하기 위하여 암실조건인 고순도 질소가스(99.999%) 환경에서 Thermoluminescence Dosimetry system (Harshaw TLD-4500, Wermelskirchen, Germany)의 초기 온도 50°C(5초), 최고온도 400°C, 가온율 5°C/sec로 하여 측정하였다. 그리고 측정 시료의 TL 신호를 완전히 제거하기 위하여 측정 후 5초간 annealing하였다. TL glow의 normalization을 위하여 측정된 glow curve의 면적값(150~250°C, TL₁)을 구한 후, 측정 시료에 1 kGy의 선량으로 재조사하여 2차 glow curve의 면적값(TL₂)을 측정하였다. 그 후 150~250 범위의 glow curve에 대한 TL ratio (TL₁/TL₂)를 산출하였으며, TL ratio값이 0.1 이하이면 비조사구로, 0.1 이상이면 조사구로 판단하였다(14,20).

Hydrocarbons 분석

방사선 조사시료의 hydrocarbons 분석은 식품공전(20) 및 EN 1784 방법(15)에 준하여 실시하였다. 분석방법은 지방 추출, florisil column chromatography 및 GC/MS 확인 순으로 실시하였다. 분쇄 시료의 지방의 추출은 hexane을 용매로 사용하여 진탕 추출하였으며, hydrocarbon류의 분리를 위하여 florisil (60-100 mesh, Fisher Scientific, PA, USA)을 칼럼 충전제로 사용하였다. 이 때 internal standard 는 1 mL n-eicosane (4 µg/mL hexane)을 florisil column에 가하여 2 mL/min 유속으로 60 mL를 분리하여 2 mL까지 농축한 후 nitrogen gas로 0.5 mL까지 농축하여 GC/MS 분석용 시료를 얻었다.

Hydrocarbons의 GC/MS의 분석은 6890 model gas chromatograph와 Agilent 5793N mass selective detector를 사용하였으며, 시료의 ion화는 electron impact ionization (EI) mode로 실시하였다. 사용된 column은 DB-5 (30 m×0.32 mm id, 0.25 µm, J&W Scientific, Folsom, CA, USA)이며, ionization voltage와 ion source 온도는 각각 70 eV와 250°C였다. 또한 oven 온도는 60°C에서 170°C까지 25°C/min 속도로, 205°C까지는 2°C/min 속도로 승온하였고, 다시 10°C/min 속도로 270°C까지 승온시켰다. Injector와 detector 온도는 각각 250°C였으며, carrier gas는 helium (1.0 mL/min)이었다. 분석시료(2 µL)는 초기에는 splitless mode (2 min)로, 그 후에는 split mode (1:10)로 하였다. 분리된 성분의 확인은 표준품과의 retention time 비교와 각 피크의 mass spectra 대조로써 확인하였다. 사용된 standard hydrocarbons 은 1-tetradecene (C_{14:1}), pentadecane (C_{15:0}), 1-hexadecene (C_{16:1}),

1,7-hexadecadiene (C_{16:2}), heptadecane (C_{17:0}), 8-heptadecene (C_{17:1}) 등을 Sigma Co (Sigma Aldrich, St Louis, USA)로부터 구입하여 사용하였다.

통계분석

모든 실험은 3회 반복(n=3) 측정하였으며 평균값(±표준편차)으로 결과를 나타내었다. 측정된 결과는 Origin 8.0 software (Origin Lab Corporation, Northampton, MA, USA)을 이용하여 조사선량과 각 결과 값(PSL counts, TL intensity, TL ratio 및 hydrocarbon)의 상관성을 분석하였다(21).

결과 및 고찰

조사시료의 PSL 판별특성과 마커의 저장안정성

PSL은 방사선조사에 의해 식품에 존재하는 광물질(feldspar, quartz)에 포획된 저장에너지를 적외선으로 자극하여 방사되어 나오는 빛에너지를 photon counts(PCs)로 측정하는 방법이다. 저장기간에 따른 현미의 PSL 측정 결과(Table 1), 0 kGy에서 214 PCs, 0.5 kGy에서 413 PCs가 나타나, 음성(negative)으로 확인되었으며 1 kGy 이상의 조사구(1~4 kGy)에서는 755~1067 PCs로 모두 중간값(intermediate, 700-5000 counts/60 sec)을 나타내었다. 또한 조사선량에 따른 PCs의 값은 저장기간에 따라 큰 변화가 없었으며, 저장기간 12개월 후에는 2 kGy 이하의 선량에서

모두 비조사구(negative)로 판정되어 현미의 PSL 적용가능성은 낮은 것으로 판단되었다. Kwon 등(23), 7 kGy 조사된 견채류의 PSL 측정 결과 건양파와 건 마늘의 비조사구는 700 이하의 negative 값을 나타내어 비조사시료로 판별이 가능하였으나 조사된 견마늘은 700~5000 사이의 중간값(intermediate)을 나타내어 스크리닝이 어려운 것으로 보고하였다. PSL방법에서 나타나는 중간값(intermediate)은 낮은 광물질 함량에 기인한다고 보고된 바 있으며, 이는 반드시 다른 판별방법(TL, ESR 및 hydrocarbon 방법)과 병행하여 조사여부를 확인하여야 한다(10,22,23).

대두의 조사 직후 PSL 측정결과는 최저 조사선량 0.5 kGy(20168 PCs) 에서도 양성(positive)으로 비조사구(52 PCs)와 분명한 차이를 나타내었다. 저장 6개월 후 0.5 kGy 조사된 대두는 중간값(intermediate)으로 나타났고, 저장 12개월에는 음성(negative)으로 나타났다. 또한 1 kGy 이상 조사된 시료들은 저장 6개월 후에도 PCs가 감소하였을 뿐, 판별 기준에 영향을 미치지 않았으나, 12개월 후에는 모두 중간값을 나타내어 저장 6개월까지 조사시료로 판정이 가능하였다.

한편 참깨의 경우 비 조사시료에서 저장 1년 동안 303~392 PCs 범위로 700 이하의 값을 나타내어 음성시료로 나타났고, 저장 12개월 후에도 0.5 kGy 이상 조사처리 시료에서 15330 PCs의 값으로 비 조사구와 분명한 대조를 이루었다. 또한 조사선량의 증가에 따라 PCs의 값이 선형적으로 ($R^2=0.9496$) 증가하였다. 그러나 저장 12개월의 PCs는 초

Table 1. PSL determination for irradiated brown rice, soybean and sesame seeds during storage

Sample	Storage period (mon)	Irradiation dose (kGy)					Correlation equation and coefficient ²⁾
		0	0.5	1	2	4	
Brown rice	0	214±36 (-) ³⁾	413±29 (-)	755±212 (M)	854±146 (M)	1067±105 (M)	Y=198.3x+363.15 R ² =0.8327
	6	393±56 (-)	683±41 (-)	932±143 (M)	1021±110 (M)	1153±271 (M)	Y=165.45x+588.23 R ² =0.7529
	12	281±46 (-)	441±80 (-)	527±8 (-)	620±25 (-)	1058±37 (M)	Y=182.9x+311.05 R ² =0.9797
Soybean	0	52±32 (-)	20168±4302 (+)	24336±1912 (+)	50642±2861 (+)	56862±4782 (+)	Y=13506x +10153 R ² =0.8397
	6	361±34 (-)	4586±2890 (M)	9892±3636 (+)	17757±2027 (+)	25862±6205 (+)	Y=6346x+2172.6 R ² =0.9595
	12	305±6 (-)	630±31 (-)	1962±492 (M)	2208±284 (M)	2301±356 (M)	Y=478.8x+763 R ² =0.6477
Sesame seeds	0	303±48 (-)	68794±20477 (+)	102943±51384 (+)	162287±108891 (+)	327661±153163 (+)	Y=77958x +15461 R ² =0.9901
	6	392±26 (-)	31853±8668 (+)	137132±15620 (+)	125429±15766 (+)	183466±7400 (+)	Y=42037x+32599 R ² =0.7531
	12	387±25 (-)	15330±9338 (+)	20907±5406 (+)	56430±28679 (+)	78506±11434 (+)	Y=19812x+4595 R ² =0.9496

¹⁾Threshold value : T₁=700, T₂=5,000, (-) <T₁, T₁< (M) <T₂, (+)>T₂.

²⁾x: irradiation dose (kGy), y: photon count.

³⁾Mean ± s.d. (n=3).

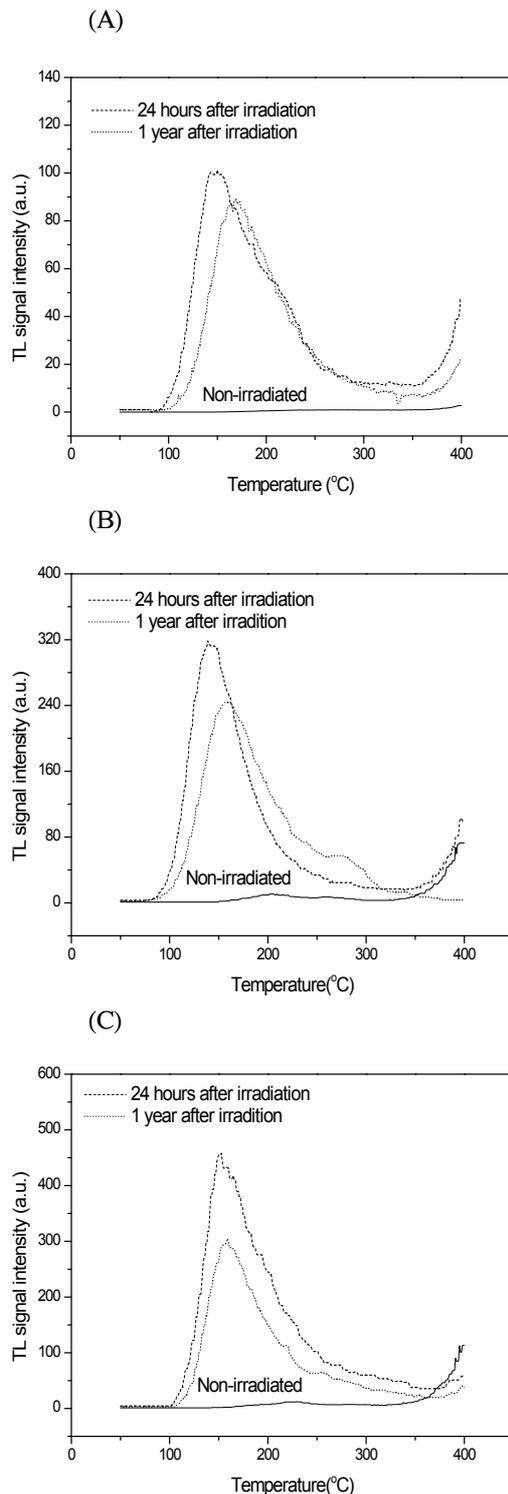


Fig. 1. Stability of TL glow curve of minerals separated from 1 kGy-irradiated brown rice, soybean and sesame seeds during storage.

(A: Brown rice, B: Soybean, C: Sesame seeds)

기 측정값에 비해 선량간의 차이는 있으나 58~80% 정도 감소하였다. Yi 등(24)은 라면 수프류를 조사 후 저장 10개월 뒤에 측정된 결과 저장초기에 비해 PCs 값이 약간 감소

하였으나 저장 후에도 PSL 스크리닝이 가능하다고 보고하여 본 결과와 유사한 결과를 나타내었다.

따라서 현미, 대두 및 참깨의 PSL 측정결과, 시료에 따라 PCs 값은 큰 차이를 보였지만, 광물질이 충분하지 않은 현미를 제외하고, 대두와 참깨는 12개월의 저장기간에서도 조사여부의 판별이 가능한 것으로 확인되었다.

조사시료의 TL 판별특성과 마커의 저장안정성

TL은 방사선에 조사된 광물질이 열 자극에 의한 특이적인 반응특성을 나타내는 원리를 이용하여 방사선 조사여부를 판별하는 방법으로 현재 허브류, 향신료 및 이들 혼합물과 새우에 대해서 유럽기준이 설정되어 TL 측정법이 인정되고 있으며, 광물질은 대기 및 지각등에 광범위하게 존재하므로 대부분의 식품에 TL 측정법을 적용할 수 있다(25,26).

현미, 대두 및 참깨 등 3종의 농산물에 대해 TL방법을 이용하여 조사여부를 확인하였을 때, 비조사시료들은 모두 250°C 이후에 발광곡선이 나타났고, 0.5 kGy 이상의 조사시료들은 150-250°C에서 발광곡선이 나타나 조사여부의 판별이 가능하였다(Fig. 1). 저장기간이 증가함에 따라 조사된 현미의 발광곡선은 TL glow curve의 최고 peak가 150°C에서 176°C로 이동하였고, 저장 12개월 후 TL signal은 저장 초기에 비해 20~25% 정도 감소하였다. 그러나 저장된 시료에서도 조사선량이 증가할수록 TL intensity가 유의적으로 증가하였고, 저장 12개월 후에도 방사선을 조사하지 않은 대조구와 비교해 볼 때 방사선 조사여부의 확인이 명확한 차이를 나타내었다.

방사선 조사된 대두의 조사 직후와 저장 12개월 후의 glow curve를 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 glow curve의 최고 peak가 150°C에서 163°C로 고온부로 이동하였고, TL intensity는 저장기간의 증가에 따라 낮아짐을 확인할 수 있었다. 또한 조사선량이 증가할수록 TL ratio역시 증가하였으며, 저장기간이 경과할수록 감소하였으며, 12개월 저장된 0.5 kGy 조사구(최저선량)에서도 조사여부의 판정이 가능하였다(Table 2).

참깨의 경우 TL glow의 최고 peak가 고온부(152°C에서 160°C)로 이동하여 다른 시료들과 유사한 경향을 나타내었고, TL intensity는 저장초기에 비해 감소하였다(Fig. 1). 또한 TL ratio는 조사선량에 따라 선형적인 증가($R^2=0.9219-9993$)를 보였다(Table 2). Kwon 등(27)은 재배지역이 다른 감자의 TL glow curve와 intensity를 상온, 저온 및 채광조건에서 1년간 저장하면서 TL signal의 안정성을 확인하였고 그 결과 저장기간이 경과함에 따라 TL intensity는 저장초기에 비해 낮아졌고, 저온> 상온> 채광조건 순으로 TL intensity가 낮아졌으나 저장 1년 후에도 TL에 의한 판별이 가능하다고 보고하였다.

상기의 결과를 요약하면 TL glow curve peak의 모양과

Table 2. TL ratio of minerals separated from irradiated brown rice, soybean and sesame seeds during storage

Sample	Storage period (mon)	Irradiation dose (kGy)					Correlation equation and coefficient ¹⁾
		0	0.5	1	2	4	
Brown rice	0	0.0031±0.0011 ²⁾	0.3644±0.0049	0.6615±0.0225	1.5613±0.0344	3.0417±0.2367	$y = 0.7685x - 0.0264$ $R^2 = 0.9983$
	6	0.0043±0.0005	0.3328±0.0646	0.6078±0.1119	1.4471±0.0849	2.8392±0.2638	$y = 0.7178x - 0.0305$ $R^2 = 0.9982$
	12	0.0066±0.0005	0.3067±0.0522	0.7546±0.0684	1.2503±0.0341	2.2798±0.0552	$y = 0.5631x + 0.0750$ $R^2 = 0.9920$
Soybean	0	0.0094±0.0023	0.3663±0.0845	0.7056±0.0082	1.3951±0.0042	2.7275±0.1557	$y = 0.6783x + 0.0233$ $R^2 = 0.9999$
	6	0.0107±0.0026	0.4170±0.0201	0.6980±0.1149	1.2297±0.2037	2.3150±0.2105	$y = 0.562x + 0.0910$ $R^2 = 0.9964$
	12	0.0175±0.0142	0.3480±0.0890	0.7332±0.2224	1.2786±0.2988	2.2915±0.0057	$y = 0.5627x + 0.0897$ $R^2 = 0.9441$
Sesame seeds	0	0.0118±0.0009	0.5960±0.0564	0.8291±0.3657	1.5822±0.0088	2.8022±0.4571	$y = 0.6768x + 0.01490$ $R^2 = 0.9914$
	6	0.0188±0.0074	0.4521±0.1573	0.8403±0.2403	1.4952±0.0700	2.4135±0.3660	$y = 0.5881x + 0.1618$ $R^2 = 0.9219$
	12	0.0094±0.0055	0.5215±0.0505	0.8131±0.1076	1.4318±0.0989	2.4934±0.3579	$y = 0.6007x + 0.1528$ $R^2 = 0.9894$

¹⁾x: irradiation dose (kGy), y: TL ratio. ²⁾Mean ± s.d. (n=3).

높이, peak가 나타나는 온도범위 및 TL ratio는 시료마다 큰 차이를 나타내었지만, TL 측정법을 이용한 조사여부 판별은 1년 이후에도 가능하였고, TL ratio값 역시 판별기준에 큰 영향을 미치지 않았다. 그러나 저장기간이 지날수록 TL glow curve의 peak가 고온부로 이동하였고 fading effect에 의해 발광강도가 감소하였으므로 시료의 저장조건을 고려한 방사선 조사여부의 정확한 판별이 필요할 것으로 판단되었다(27).

조사시료의 Hydrocarbon 판별특성과 저장안정성

식품 중에 함유된 지방산은 대부분 triglyceride에 결합되어 있으며 방사선 조사에 의해 지방산 유래의 hydrocarbon류가 생성될 수 있다(15,28). 방사선 조사된 모델시료로부터 hydrocarbons류 생성을 분석하고 저장기간에 따른 안정성을 확인하였다. 현미, 대두, 참깨에서 분석된 hydrocarbon류는 C_{14:1}, C_{15:0}, C_{16:3}, C_{16:2}, C_{16:1}, C_{17:2}, C_{17:1}, C_{17:0} 등이었으며(Table 3-5), 이 중 C_{14:1}, C_{15:0}, C_{17:0}은 비조사 시료에서도 함께 발견되어 조사유래의 판별마커가 아님을 알 수 있었다. 따라서 본 연구에서는 0.5 kGy 이상 조사된 시료에서 확인된 C_{16:3}, C_{16:2}, C_{16:1}, C_{17:2}, C_{17:1} 등은 조사구와 비조사구의 판별마커로 사료되며, 조사선량이 증가함에 따라 함량이 높게 나타났다. 현미의 지방산은 oleic acid > linoleic acid > palmitic acid 순으로 존재하며(29), 현미로부터 분리된 주요 hydrocarbon류의 함량은 저장기간이 경과함에 따라 변화가 없거나 소폭 증가하는 경향을 보였다(Table 3). 방사선 조사된 현미의 판별마커(C_{16:3}, C_{16:2}, C_{16:1}, C_{17:2},

C_{17:1})들은 조사선량에 따라 C_{16:3} (R²=0.9785-0.9973), C_{16:2} (R²=0.9712-9870), C_{16:1} (R²=0.9896-9974), C_{17:2} (R²=0.8070-9648), C_{17:1} (R²=0.9751-9899)의 높은 상관관계를 보이면서 저장 12개월까지도 방사선 조사여부의 확인이 가능한 것으로 나타났다.

Table 4는 방사선이 조사된 대두의 저장기간 따른 hydrocarbons 함량변화를 나타내었다. 감마선 조사선량이 증가함에 따라 C_{16:3}, C_{16:2}, C_{16:1}, C_{17:2} 및 C_{17:1}과 같은 hydrocarbons이 증가하였으며, 조사선량에 따른 결정계수(R²)는 0.9 이상으로 확인되었다. 또한 방사선 조사 직후뿐만 아니라 저장 12개월까지도 대두의 모든 hydrocarbon marker들의 함량은 유사한 경향을 나타내어 저장기간에 따른 판별마커의 변화가 다른 확인방법들에 비해 안정적인 것으로 나타났다.

참깨의 경우 Table 5와 같이 방사선 조사선량에 따라 hydrocarbons의 함량이 증가하였으며, 조사선량과 생성량의 결정계수(R²)는 0.6331~0.9991로 hydrocarbons의 종류에 따라 차이를 나타내었으며, 동일 조사선량일지라도 함량의 차이를 보였는데, 이는 지방산 조성 차이에 기인하는 것으로 알려져 있다(30). 이와 같은 결과는 방사선 조사된 옥류(16), 견과류(31,32) 등에서도 유사한 경향으로 나타났다. 이상의 결과에서 linoleic acid로부터 유래된 C_{17:2}와 C_{16:3}, oleic acid로부터 유래된 C_{16:2}와 C_{17:1}의 함량은 비교적 높았으며, 이들은 조사선량과 높은 상관관계(R²=0.91~0.99)를 보이면서 저장 12개월까지도 확인이 가능하였다.

Table 3. Hydrocarbons detected in irradiated brown rice during storage

(unit : $\mu\text{g/g}$ oil)

Hydrocarbons	Storage period (mon)	Irradiation dose (kGy)					Regression equation and coefficient ¹⁾
		0	0.5	1	2	4	
1-Tetradecene (C _{14:1})	0	0.22±0.04 ²⁾	0.34±0.00	0.59±0.01	0.88±0.01	1.23±0.08	Y=0.255x-0.270 R ² =0.9649
	6	0.31±0.00	0.47±0.02	0.60±0.02	0.96±0.03	1.28±0.10	Y=0.245x-0.357 R ² =0.9703
	12	0.28±0.02	0.50±0.02	0.82±0.05	1.07±0.04	1.44±0.18	Y=0.2805x+0.4013 R ² =0.9357
Pentadecane (C _{15:0})	0	0.48±0.12	0.76±0.12	0.98±0.12	1.67±0.12	2.23±0.13	Y=0.444x-0.558 R ² =0.9667
	6	0.50±0.02	0.82±0.01	0.92±0.05	1.73±0.14	2.35±0.18	Y=0.471x-0.558 R ² =0.9663
	12	0.66±0.04	1.05±0.07	1.53±0.04	2.24±0.23	2.57±0.17	Y=0.474x+0.899 R ² =0.8842
1,7,10-Hexadecatriene (C _{16:3})	0	- ³⁾	0.72±0.03	0.74±0.05	1.36±0.07	2.83±0.15	Y=0.667x-0.130 R ² =0.9785
	6	-	0.65±0.00	1.03±0.02	1.89±0.13	3.25±0.08	Y=0.791x-0.178 R ² =0.9895
	12	-	0.78±0.10	0.99±0.04	1.76±0.18	3.11±0.25	Y=0.6803x+0.3843 R ² =0.9973
1,7-Hexadecadiene (C _{16:2})	0	-	0.72±0.00	0.74±0.01	1.73±0.01	2.97±0.16	Y=0.720x-0.152 R ² =0.9798
	6	-	0.69±0.03	1.14±0.02	1.91±0.12	3.02±0.25	Y=0.725x-0.265 R ² =0.9712
	12	-	0.62±0.05	1.33±0.04	2.08±0.14	3.53±0.43	Y=0.7993x+0.3913 R ² =0.987
1-Hexadecene (C _{16:1})	0	-	0.11±0.00	0.58±0.08	1.04±0.14	2.21±0.27	Y=0.565x-0.059 R ² =0.9929
	6	-	0.18±0.03	0.59±0.01	1.25±0.02	2.17±0.14	Y=0.558x-0.002 R ² =0.9896
	12	-	0.05±0.00	0.47±0.02	1.01±0.08	2.40±0.07	Y=0.6603x-0.2557 R ² =0.9974
6,9-Heptadecadiene (C _{17:2})	0	-	0.50±0.01	0.77±0.05	1.11±0.02	1.30±0.03	Y=0.292x-0.298 R ² =0.8070
	6	-	0.42±0.05	0.90±0.10	1.28±0.08	2.05±0.17	Y=0.490x-0.196 R ² =0.9574
	12	-	0.45±0.03	0.93±0.07	1.22±0.10	1.95±0.21	Y=0.3984x+0.3904 R ² =0.9648
8-Heptadecene (C _{17:1})	0	-	0.42±0.01	0.54±0.05	0.95±0.11	1.88±0.08	Y=0.449x-0.085 R ² =0.9899
	6	-	0.51±0.02	0.77±0.07	1.28±0.05	2.26±0.12	Y=0.540x-0.155 R ² =0.9858
	12	-	0.52±0.07	0.81±0.09	1.44±0.14	2.15±0.22	Y=0.4626x+0.3626 R ² =0.9791
Heptadecane (C _{17:0})	0	0.25±0.11	0.24±0.05	0.42±0.07	0.74±0.13	1.79±0.10	Y=0.402x+0.085 R ² =0.9611
	6	0.34±0.12	0.41±0.02	0.63±0.05	0.95±0.01	1.91±0.23	Y=0.402x-0.246 R ² =0.9855
	12	0.31±0.05	0.55±0.02	0.70±0.04	0.84±0.07	1.69±0.13	Y=0.328x + 0.326 R ² =0.9739

¹⁾x: irradiation dose (kGy), y: hydrocarbon. ²⁾Mean ± s.d. (n=2). ³⁾Not detected.

Table 4. Hydrocarbons detected in irradiated soybean during storage(unit : $\mu\text{g/g}$ oil)

Hydro-carbon	Storage period (month)	Irradiation dose (kGy)					Regression equation and coefficient ¹⁾
		0	0.5	1	2	4	
1-Tetradecene (C _{14:1})	0	0.15±0.03 ²⁾	0.18±0.04	0.23±0.02	0.24±0.03	0.41±0.05	Y=0.063x-0.148 R ² =0.9602
	6	0.20±0.02	0.31±0.05	0.39±0.00	0.42±0.07	0.64±0.12	Y=0.1001x-0.241 R ² =0.9539
	12	0.18±0.02	0.35±0.06	0.30±0.04	0.59±0.05	1.41±0.22	Y=0.305x+0.1085 R ² =0.9499
Pentadecane (C _{15:0})	0	0.22±0.01	0.47±0.03	0.92±0.10	1.20±0.06	1.77±0.16	Y=0.377x-0.351 R ² =0.9492
	6	0.35±0.04	0.53±0.09	1.02±0.02	1.38±0.10	1.81±0.12	Y=0.365x-0.471 R ² =0.9235
	12	0.33±0.04	0.50±0.06	1.02±0.15	1.22±0.11	1.73±0.15	Y=0.343x+0.4455 R ² =0.9245
1,7,10-Hexa- decatriene (C _{16:3})	0	- ³⁾	0.21±0.02	0.55±0.02	1.08±0.06	1.95±0.04	Y=0.493x-0.019 R ² =0.9950
	6	-	0.24±0.01	0.67±0.03	1.12±0.07	1.83±0.13	Y=0.456x-0.088 R ² =0.9763
	12	-	0.33±0.02	0.80±0.14	1.31±0.18	1.84±0.29	Y=0.4063x+0.3083 R ² =0.9333
1,7-Hexa- decadiene (C _{16:2})	0	-	0.14±0.03	0.40±0.03	0.81±0.06	1.36±0.07	Y=0.347x-0.022 R ² =0.9870
	6	-	0.22±0.03	0.52±0.04	0.93±0.05	1.65±0.15	Y=0.411x-0.048 R ² =0.9926
	12	-	0.10±0.00	0.50±0.07	1.06±0.08	1.60±0.18	Y=0.4115x+0.0435 R ² =0.9458
1-Hexadecene (C _{16:1})	0	-	0.11±0.04	0.39±0.02	0.71±0.08	1.27±0.14	Y=0.323x-0.012 R ² =0.9895
	6	-	0.15±0.02	0.43±0.03	0.82±0.07	1.33±0.12	Y=0.337x-0.041 R ² =0.9806
	12	-	0.30±0.05	0.53±0.12	0.90±0.03	1.33±0.22	Y=0.287x+0.227 R ² =0.9720
6,9-Hepta- decadiene (C _{17:2})	0	-	0.23±0.01	0.85±0.05	2.18±0.18	2.65±0.19	Y=0.706x-0.123 R ² =0.8957
	6	-	0.18±0.02	0.99±0.05	1.61±0.06	2.55±0.12	Y=0.651x-0.090 R ² =0.9562
	12	-	0.19±0.05	1.07±0.22	1.75±0.16	2.33±0.38	Y=0.5527x+0.2987 R ² =0.8632
8-Heptadecene (C _{17:1})	0	-	0.13±0.03	0.44±0.01	1.12±0.02	1.26±0.13	Y=0.336x-0.086 R ² =0.8605
	6	-	0.23±0.02	0.41±0.02	0.89±0.12	1.58±0.10	Y=0.396x-0.028 R ² =0.9956
	12	-	0.60±0.06	1.02±0.08	1.16±0.17	1.77±0.08	Y=0.3045x+0.5665 R ² =0.9477
Heptadecane (C _{17:0})	0	0.15±0.00	0.20±0.03	0.51±0.03	0.76±0.09	1.29±0.11	Y=0.293x-0.143 R ² =0.9826
	6	0.11±0.01	0.37±0.07	0.48±0.01	0.80±0.13	1.21±0.08	Y=0.265x-0.197 R ² =0.9763
	12	0.29±0.02	0.70±0.05	1.00±0.04	1.13±0.12	1.64±0.07	Y=0.303x+0.4975 R ² =0.9098

¹⁾x: irradiation dose (kGy), y: hydrocarbon. ²⁾Mean ± s.d. (n=2). ³⁾Not detected.

Table 5. Hydrocarbons detected in irradiated sesame seeds during storage

(unit : $\mu\text{g/g}$ oil)

Hydrocarbons	Storage period (month)	Irradiation dose (kGy)					Regression equation and coefficient ¹⁾
		0	0.5	1	2	4	
1-Tetradecene (C _{14:1})	0	0.28±0.12 ²⁾	0.77±0.53	0.98±0.06	1.45±0.12	1.32±0.06	Y=0.235x-0.608 R ² =0.6331
	6	0.20±0.08	0.41±0.05	0.92±0.11	1.23±0.05	1.47±0.14	Y=0.312x-0.378 R ² =0.8467
	12	0.32±0.05	0.52±0.01	1.00±0.05	1.37±0.18	1.66±0.08	Y=0.3335x+0.4738 R ² =0.8814
Pentadecane (C _{15:0})	0	- ³⁾	1.16±0.10	1.51±0.35	1.82±0.06	2.82±0.20	Y=0.605x-0.555 R ² =0.8694
	6	-	0.98±0.06	1.28±0.22	1.85±0.15	2.40±0.31	Y=0.531x-0.506 R ² =0.8515
	12	0.28±0.02	0.40±0.04	0.39±0.01	0.52±0.03	0.83±0.10	Y=0.132x+0.286 R ² =0.9760
1,7,10-Hexadecatriene (C _{16:3})	0	-	0.58±0.05	0.94±0.23	1.59±0.04	2.14±0.11	Y=0.510x-0.286 R ² =0.9221
	6	-	0.73±0.11	1.22±0.05	1.93±0.17	3.25±0.32	Y=0.775x-0.264 R ² =0.9780
	12	-	0.50±0.02	1.18±0.13	2.04±0.12	2.88±0.13	Y=0.6477x+0.4357 R ² =0.9397
1,7-Hexadecadiene (C _{16:2})	0	-	0.49±0.05	0.76±0.03	1.45±0.08	1.88±0.08	Y=0.456x-0.233 R ² =0.9183
	6	-	0.51±0.02	0.66±0.10	2.08±0.11	2.77±0.15	Y=0.713x-0.355 R ² =0.9320
	2	-	0.77±0.06	0.92±0.07	1.43±0.10	2.63±0.29	Y=0.5431x+0.4191 R ² =0.9929
1-Hexadecene (C _{16:1})	0	-	0.17±0.01	0.32±0.04	0.38±0.01	0.60±0.04	Y=0.136x-0.090 R ² =0.9088
	6	-	0.08±0.01	0.25±0.05	0.41±0.08	0.67±0.05	Y=0.168x-0.031 R ² =0.9732
	12	-	0.25±0.02	0.37±0.04	0.56±0.13	0.72±0.07	Y=0.1297x+0.2317 R ² =0.9386
6,9-Heptadecadiene (C _{17:2})	0	-	0.29±0.00	0.63±0.01	1.17±0.04	2.51±0.12	Y=0.626x-0.018 R ² =0.9986
	6	-	0.44±0.07	0.95±0.12	1.83±0.16	3.50±0.19	Y=0.875x-0.032 R ² =0.9991
	12	-	0.33±0.05	0.88±0.08	2.17±0.29	3.36±0.18	Y=0.8609x + 0.0709 R ² = 0.9641
8-Heptadecene (C _{17:1})	0	-	0.24±0.01	0.58±0.02	0.96±0.02	2.05±0.09	Y=0.508x-0.005 R ² =0.9966
	6	-	0.32±0.06	0.83±0.00	1.25±0.17	2.46±0.19	Y=0.604x-0.066 R ² =0.9909
	12	-	0.57±0.21	1.43±0.17	1.72±0.16	2.59±0.25	Y=0.5125x+0.6165 R ² =0.9067
Heptadecane (C _{17:0})	0	0.75±0.05	0.82±0.09	1.26±0.09	1.51±0.01	1.86±0.32	Y=0.283x+0.816 R ² =0.9161
	6	0.32±0.12	0.51±0.05	1.08±0.01	1.22±0.03	1.40±0.13	Y=0.258x-0.519 R ² =0.7624
	12	0.85±0.03	0.35±0.02	0.20±0.00	1.32±0.15	2.25±0.28	Y=0.456x+0.31 R ² =0.7562

¹⁾x: irradiation dose (kGy), y: hydrocarbon. ²⁾Mean ± s.d. (n=2). ³⁾Not detected.

요 약

현미, 대두 및 참깨에 대하여 감마선 조사(1, 4, 7 kGy)에 따른 판별특성을 photostimulated luminescence (PSL), thermoluminescence (TL) 및 hydrocarbon 분석에 의해 확인하고, 저장기간에 따른 마커안정성을 관찰하였다. PSL 분석결과, 비조사구에서는 시료 모두 700 이하의 photon counts 값을 나타내었고, 조사된 대두 및 참깨는 5,000 PCs 이상의 값을 나타내어 설정된 negative (700) 및 positive (5,000) 기준에 맞게 비조사구와 조사구의 차이를 쉽게 확인할 수 있었다. 또한 저장기간이 지남에 따라 PSL 값은 감소하였으나, 대두는 6개월, 참깨는 12개월까지도 조사여부 스크리닝이 가능하였다. TL 분석결과, 0.5 kGy 이상으로 조사된 세 시료 모두 150°C 전후에서 TL glow curve (TL₁)을 나타내었고, 12개월 저장 후에도 발광강도만 감소하였을 뿐 glow curve의 온도범위는 거의 변화가 없이 조사여부 확인이 가능하였다. 이상의 glow curve 결과를 검증하기 위하여 TL ratio (TL₁/TL₂)를 측정할 결과, 비 조사구는 0.1 이하, 조사구는 0.1 이상을 나타내어 측정값의 신뢰성을 확인하였다. Hydrocarbon 분석에서는 oleic acid와 linoleic acid로부터 유도된 C_{16:1}, C_{16:2}, C_{16:3}, C_{17:1}, C_{17:2} 생성이 확인되었으며, 저장기간에 따라 증가하는 경향을 나타내었다. 조사선량에 따라 생성된 hydrocarbon류는 0.5 kGy 이상 조사된 모든 시료에서 검출되었고, 저장 1년 후에도 조사여부 판별이 가능하였다.

감사의 글

이 논문은 2009학년도 경북대학교 연구교수 연구비에 의하여 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Kwon JH (2007) Current status of food irradiation in Korea. *Food Irradiation*, 42, p 35-42
2. UNEP (1995) Montreal protocol on substances that deplete the ozone layer. In: Report of the methyl bromide technical options committee. ISBN 92-807-1448-1, Nairobi, Kenya, p 139-168
3. Kwon JH, Chung HW, Kwon YJ (2000) Infrastructure of quarantine procedures for promoting the trade of irradiated foods. In: 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.

- October 13, Daejeon, Korea. The Korean Society of Food Preservation, Daegu, Korea, p 209-254
4. Byun MW, Kwon JH, Cha BS, Chung KH, Cho HO (1988) Control of insects on stored rice grain by gamma irradiation. *J. Korean Agric Chem Soc*, 31, 143-146
5. WHO (1988) Food irradiation-A technique for preserving and improving the safety of food. Geneva, Switzerland, p 1-84
6. KFDA (2008) Korean Food Standard Code. Korea Food and Drug Administration. Seoul, Korea, p 2-1-9~2-1-10
7. FAO/WHO CODEX STAN. General Codex methods for the detection of irradiated foods, CODEX STAN 231-2001, Rev 1 (2003)
8. Kwon JH (2010) Safety and Understanding of Irradiated Food. Korea Food Safety Research Institute. Seoul, Korea, p 125-129
9. Kwon JH, Chung HW, Kim BK, Ahn JJ, Kim GR, Jo DJ, An KA (2011) Research and application of identification methods for irradiated foods. *Safe Food*, 6, 11-27
10. CEN (2002) Detection of irradiated food using photostimulated luminescence. European Committee for standard. English version of EN13751, Brussels, Belgium, p 7-8
11. Lee J, Kausar T, Kim BK, Kwon JH (2008) Detection of γ - irradiated sesame seeds before and after roasting by analyzing photostimulated luminescence, thermoluminescence, and electron spin resonance. *J Agric Food Chem*, 56, 7184-7188
12. Kwon JH, Delincée H, Chung HW (2000) Photostimulated luminescence- thermoluminescence application to detection of irradiated white ginseng powder. *Korean J Food Sci Technol*, 32, 265-270
13. Jo D, Kim BK, Kausar T, Kwon JH (2008) Study of photostimulated- and thermo-luminescence characteristics for detecting irradiated kiwi fruit. *J Agric Food Chem*, 56, 1180-1183
14. CEN (2001) Detection of irradiated food from which silicate minerals can be isolated method by thermoluminescence. European Committee for standard. English version of EN1788, Brussels, Belgium, p 6-9
15. CEN (2003) Detection of irradiated food containing fat, Gas chromatographic analysis of hydrocarbons, European Committee for Standardization. English version of EN1784, Brussels, Belgium, p 3-9
16. Kwon JH, Kausar T, Lee J, Kim HK, Ahn DU (2007) The microwave-assisted extraction of fats from irradiated

- meat products for the detection of radiation-induced hydrocarbons. *Food Sci Biotechnol*, 16, 150-153
17. Hwang KT, Kim JE, Park JN, Yang JS (2007) Effects of roasting, powdering and storing irradiated soybeans on hydrocarbon detection for identifying post-irradiation of soybeans. *Food Chem*, 102, 263-269
 18. Smith JS, Pillai S (2004) Irradiation and food safety. *Food Technol*, 58, 48-55
 19. Schreiber GA (1996) Thermo-luminescence and photo-stimulated luminescence techniques to identify irradiated foods. In: *Detection Methods for Irradiated Foods*. McMurray, Stewart CH, Gray EM, Pearce J. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, p 121-123
 20. KFDA (2008) Korean Food Standard Code. Korea Food and Drug Administration. Seoul, Korea, p 10-25-1 ~10-21-5
 21. Origin (2007) Origin 8 User Guide. Origin Lab Corporation, Northampton, MA, USA, p 5-10
 22. Kwon JH, Kim MY, Kim BK, Lee J, Kim DH, Lee JW, Byun MW, Lee CB (2006) Identification characteristics of irradiated dried-spicy vegetables by analysing photostimulated luminescence (PSL), thermoluminescence (TL), and electron spin resonance (ESR). *Korean J Food Preserv*, 13, 50-54
 23. Kwon JH, Jeong JY, Lee E, Jo D, Noh JE, Lee JE (2002) Multiple detection to identify irradiated brown rice of different origins. *Food Sci Biotechnol*, 11, 215-219
 24. Yi SD, Yang JS, Kim DW, Shin DW, Jo GY, Chang KS, Oh MS (2003) Identification of irradiated granule-type Ramen soup powder by pulsed photostimulated luminescence and thermoluminescence during storage. *Nutraceut Food*, 8, 79-84
 25. Chung HW, Kwon JH (2002) Detection of irradiated potato and garlic by thermoluminescence measurement. *Korean J Food Sci Technol*, 30, 283-287
 26. Lee JM (2002) Analytic study on the radiolytic products of lipid in irradiated foods Doctoral Thesis of Chosun University, Korea
 27. Kwon JH, Jeong J, Chung HW (2002) Thermoluminescence characteristics of minerals from irradiated potatoes of different origins of production. *Radiat Phys Chem*, 63, 415-418
 28. Lee E, Kim MO, Lee HJ, Kim KS, Kwon JH (2001) Detection characteristics of hydrocarbons from irradiated legumes of Korean and Chinese origins. *J Korean Soc Food Sci Nutr*, 30, 770-776
 29. Hwang KT, Hong JS, Yang JS, Sohn HS, Weller CL (2001) Detection of alkane and alkenes for identifying irradiated cereals. *JAOCS*, 78, 1145-1149
 30. Lee J, Kausar T, Kwon JH (2008) Characteristic hydrocarbons and 2-alkylcyclobutanones for detecting gamma-irradiated sesame seeds after steaming, roasting, and oil extraction. *J Agric Food Chem*, 56, 10391-10395
 31. Bhattacharjee P, Singhal RS, Gholap AS, Variyar PS, Bongirwar DR (2003) Hydrocarbons as marker compounds for irradiated cashew nuts. *Food Chem*, 80, 151-157
 32. Park JY, Hwang KT (1999) Hydrocarbons as markers for identifying postirradiated peanuts. *JAOAC*, 76, 125-129

(접수 2011년 9월 12일 수정 2012년 1월 10일 채택 2012년 1월 13일)