

## PSL, TL 및 ESR 분석에 의한 감마선 조사 한약재의 검지 특성

- 연구노트 -

양희선<sup>1</sup> · 박용대<sup>1</sup> · 진창현<sup>1</sup> · 최대성<sup>1</sup> · 정형욱<sup>2</sup> · 변명우<sup>1</sup> · 정일윤<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>한국원자력연구원 정읍 방사선과학연구소 방사선전략기술개발부

<sup>2</sup>식품의약품안전청 신종유해물질팀

### Detection Characteristics of Gamma-Irradiated Korean Medicinal Herbs by Using PSL, TL, and ESR

Hee Sun Yang<sup>1</sup>, Yong Dae Park<sup>1</sup>, Chang Hyun Jin<sup>1</sup>, Dae Seong Choi<sup>1</sup>,  
Hyung Wook Chung<sup>2</sup>, Myung Woo Byun<sup>1</sup>, and Il Yun Jeong<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Radiation Research Center for Innovative Technology, Advanced Radiation Technology Institute,  
Korea Atomic Energy Research Institute, Jeonbuk 580-185, Korea

<sup>2</sup>New Hazard Chemicals Team, Korea Food & Drug Administration, Seoul 122-704, Korea

#### Abstract

The detection characteristics of gamma-irradiated (0~10.0 kGy) medicinal herbs (*Platycodon grandiflorum*, *Acanthopanax chiisanensis*) were investigated by photostimulated luminescence (PSL), thermoluminescence (TL), and electron spin resonance (ESR). The results of the PSL, a first screening method in comparison with the TL, showed photon counts greater than 5,000 counts/60 s (positive) in the irradiated samples, while the non-irradiated samples yielded photon counts less than 700 counts/60 s (negative). The TL was also applied for the detection method of irradiated medicinal herbs and showed that the non-irradiated sample revealed a glow curve with a low intensity, while the irradiated samples showed a higher intensity. These results were normalized by re-irradiating the mineral grains with a irradiation dose of 1.0 kGy, and a second glow curve was recorded. The ratio of the intensity of the first glow curve (TL<sub>1</sub>) to that after the normalization dose (TL<sub>2</sub>) was determined and compared with the recommended threshold values. TL ratio (TL<sub>1</sub>/TL<sub>2</sub>) was below 0.007 for the non-irradiated sample and higher than 0.1 for all irradiated samples (above 1.0 kGy). ESR spectroscopy revealed specific signals (6.065 mT) derived from free radicals in cellulose containing irradiated medicinal herbs. The *P. grandiflorum* showed clearer signals than *A. chiisanensis*. From the results of our studies, the PSL, TL, and ESR determinations were found to be suitable for the detection of irradiated medicinal herbs such as *P. grandiflorum* and *A. chiisanensis*.

Key words: PSL, TL, ESR, irradiation, medicinal herb

#### 서 론

생활수준의 향상과 더불어 건강한 삶을 누리기 위한 노력이 증가하면서 질병의 치료뿐만 아니라 약해진 체력의 회복을 위해 건강기능성 식품의 가공원료인 한약재의 수요가 급증하고 있다(1,2). 식물, 동물 및 광물의 천연산물을 그대로 또는 간단히 가공하는 한약재는 사실상 위생안전성 면에 있어서는 매우 미흡하다(3). 또한 한약재는 수분이나 보관온도, 미생물이나 충해 등으로 쉽게 오염될 가능성이 많기 때문에 이를 방지하고 한약재 고유의 색과 맛, 형태적 특성을 보전하면서 위해요소들을 효과적으로 제거하는 위생적 품질관리와 유통관리에 각별한 대책이 필요한 실정이다(4-7). 최근 방사선 조사는 식품 저장 및 가공 기술로 인정되고

있으며, 특히 살충·살균용 화학혼중제의 대체방안의 하나로 인식되고 있다. 현재 50여 개국에서 식품의 방사선 조사를 허가하고 있으며, 우리나라를 포함한 약 40개국에서는 상업적으로 조사식품을 생산하고 있다(8). 세계식량농업기구(FAO), 세계보건기구(WHO) 및 IAEA에서는 '10 kGy 이하로 방사선 조사된 모든 식품은 어떠한 독성학적 위해나 영양학적, 미생물학적 문제를 일으키지 않는다'고 결론내림에 따라 방사선 조사 식품의 안전성이 국제적으로 인정되었으며(9,10), 우리나라는 물론 국외에서도 방사선 조사 품목을 계속적으로 늘리고 있는 실정이다. 이에 방사선 조사의 오남용 여부를 판단하는데 보다 정확한 정보를 제공함으로써 소비자에게 방사선 조사 식품의 안정성에 대한 신뢰 증진을 위한 노력이 필요할 것이다.

\*Corresponding author. E-mail: iyjeong@kaeri.re.kr  
Phone: 82-63-570-3150, Fax: 82-63-570-3159

현재 실용 가능한 검지방법에는 물리적 방법으로 photo-stimulated luminescence(PSL)(11,12), thermoluminescence (TL)(13,14) 및 electron spin resonance(ESR)(15,16) 등이 있고, 화학적 방법으로는 hydrocarbon류 및 2-alkylcyclo-butanone류를 검출하는 방법(17,18) 등이 있으며, 생물학적인 방법으로는 DNA의 손상과 염기의 변화를 확인하는 comet assay(19) 등이 있다. 지금까지 국내에서 방사선 조사된 한약재의 검지방법에 관한 연구 결과는 한약 재료의 종류와 중요성에 비해 상당히 미미한 수준이다.

본 연구에서는 한약재 중 도라지와 오가피에 대한 검지방법을 확보하고자 PSL, TL 및 ESR 분석을 실시하여 각각의 검지특성을 비교하였으며, 조사식품 검지방법으로 적용하기에 적합한 분석조건을 마련하고자 하였다.

## 재료 및 방법

### 시료

본 실험에 사용된 시료는 시중에 판매되고 있는 국내산 한약재 도라지와 오가피를 방사선 조사 후 분말상태로 사용하였다.

### 감마선 조사

시료를 200 g씩 PE(polyethylene) bag에 넣고 밀봉하여 한국원자력연구소의 Co-60 감마선 조사 시설(KAERI, 100kCi, Nordion, Ontario, Canada)을 이용하여 상온에서 80 Gy/min 선량률로 각 시료마다 0, 0.15, 1.0, 5.0 및 10.0 kGy의 총 흡수 선량을 얻도록 조사하였다.

### PSL 측정

시료를 빛에 대한 노출을 최대한으로 줄이고 페트리디쉬에 담은 후 PSL 시스템의 시료 용기에 담아 PSL photon counts를 측정하였다. 기기의 dark count는 29, light count는 35였으며 시료 당 2회 반복으로 측정하였다. 각 시료에서 비조사와 조사시료를 판별하는 한계치는  $T_1=700$  counts/60 s와  $T_2=5,000$  counts/60 s이었다(20).

### TL 측정

시료의 열발광 분석은 각각의 한약재에서 분리된 미네랄을 이용하여 측정하였으며, 미네랄 분리 및 TL 측정은 CEN 방법(21)에 준하였다. 즉, 시료 일정량에 증류수를 가하여 20분간 초음파세척기를 처리하고 여과한 후 정치하였다. 잔

사에서 유기물을 제거하기 위해 2 g/mL의 농도로 준비된 sodium polytungstate 5 mL을 가하고 증류수로 세척하였다. 침전물의 cabanate 제거를 위해 1 N 염산을 5 mL 가한 후 증류수로 세척한 후 1 N 암모니아수를 가하여 중화시키고 아세톤으로 세척하여 건조하였다. 미네랄은 aluminium disc (6 mm in diameter)에 옮겨 측정하였다. TL spectra 측정은 TLD 시스템(RISO, DA-20, Denmark)을 이용하여 초기온도는 50°C로 하여 5초간 예열하고, 5°C/sec 온율로 하여 최고 온도 400°C의 조건으로 분석하였고, 초고순도 N<sub>2</sub> gas를 흘러보내면서 측정하였다. 1st glow 측정 뒤 1.0 kGy로 미네랄을 재조사하여 2nd glow를 측정하고 방사선 조사 특유의 신호가 나타나는 150~250°C 범위의 값으로 TL ratio(1st glow/2nd glow)를 구하여 0.05 이하이면 방사선 조사되지 않은 것으로, 0.1 이상이면 조사된 것으로 판단(22)하였다.

### ESR 측정

ESR 측정을 위한 시료의 전처리 및 측정은 CEN 방법(21)에 준하였다. 즉, 시료를 분쇄한 후 일정량을 ESR 시료 용기에 충전하고 ESR spectrometer(JES-TE300, Jeol Co., Japan)에 의해 분석하였다. ESR spectroscopy의 실험조건은 magnetic center field 337 mT, microwave frequency 9,431.859 MHz, microwave power 0.5 mW, signal channel의 time constant 0.1 sec, sweep time 1 min 등의 조건으로 라디칼의 농도를 측정하고, 방사선 조사 유래의 특이적인 신호 및 신호강도를 측정하였다.

## 결과 및 고찰

### PSL 특성

방사선 조사여부를 screening할 목적으로 PSL을 3회 반복 측정된 결과를 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 보는 바와 같이 시료의 비조사구는 한계치( $T_1=700$ )보다 낮은 392와 431 photon counts를 보여 negative로 표시되었으며, 0.15 kGy 이상 방사선 조사구는 한계치( $T_2=5,000$ )보다 높은 photon counts를 보여 positive로 표시되었다. 또한 방사선 조사선량에 의존적으로 photon counts 값이 증가되었으며, 도라지와 오가피의 경우 한계치( $T_1, T_2$ ) 중간 값을 나타내는 조사구는 없었다. 이는 도라지와 오가피의 방사선 조사 여부를 screening 할 때 PSL 분석 방법이 적당하며, 신속한 결과를 필요로 할 경우 간단하게 활용할 수 있을 것으로 판단되었다.

Table 1. Photostimulated luminescence determinations for irradiated Korean medicinal herbs at different doses

(unit: photon count)

Sample	Irradiation dose (kGy)				
	0	0.15	1	5	10
<i>P. grandiflorum</i>	392±7 (-)	45,932±3,760 (+)	65,536±987 (+)	167,017±3,596 (+)	234,709±17,269 (+)
<i>A. chiisanensis</i>	431±60 (-)	15,969±677 (+)	21,405±4,725 (+)	38,985±3,425 (+)	41,285±7,789 (+)

Threshold values:  $T_1=700$ ,  $T_2=5000$ , (-)< $T_1$ ;  $T_1$ <(M)< $T_2$ ; (+)> $T_2$ .

**Table 2. Thermoluminescence ratio (integrated TL<sub>1</sub>/integrated TL<sub>2</sub>) of minerals separated from irradiated Korean medicinal herbs at different doses**

Sample	Irradiation dose (kGy)				
	0	0.15	1	5	10
<i>P. grandiflorum</i>	0.007	0.052	0.358	0.588	0.762
<i>A. chiisanensis</i>	0.001	0.015	0.314	0.665	0.785

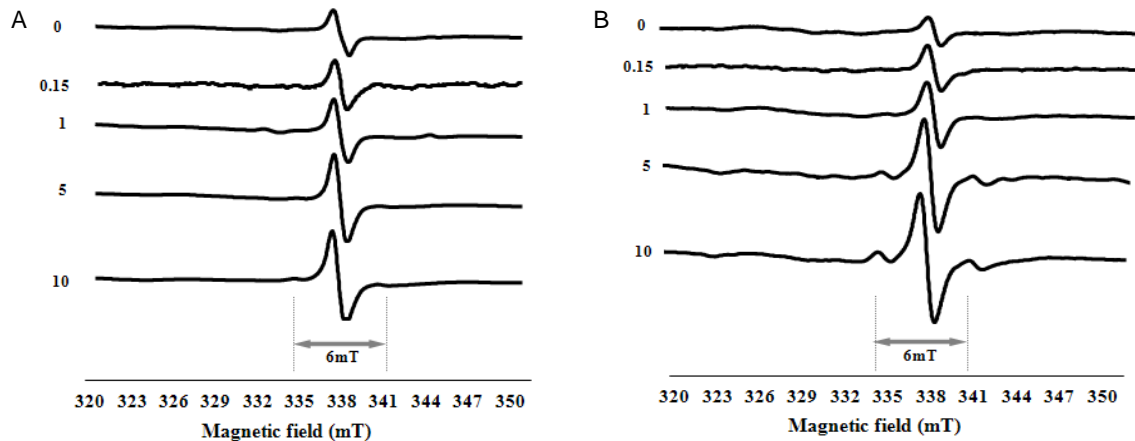
### TL 특성

PSL을 측정된 후, 그 결과를 바탕으로 TL을 측정된 결과 시료의 방사선 조사여부 확인이 가능하였으며 그 결과를 Table 2에 나타내었다. 도라지와 오가피 모두 방사선 비조사구와 조사구 간에 150~250°C 온도 범위에서의 신호와 신호강도의 차이가 분명하였다. TL glow curve가 방사선 조사에 의해 유래되었는지를 정확하게 확인하기 위해 1차 glow curve를 측정된 후 재조사(1.0 kGy)하여 2차 glow curve를 측정하여 TL ratio를 확인하였다. 그 결과 Table 2에서 보는 바와 같이 비조사구는 각각 0.001과 0.007로 본 연구에서 설정한 비조사구의 한계치 0.05보다 낮은 값을 나타내었다. 또

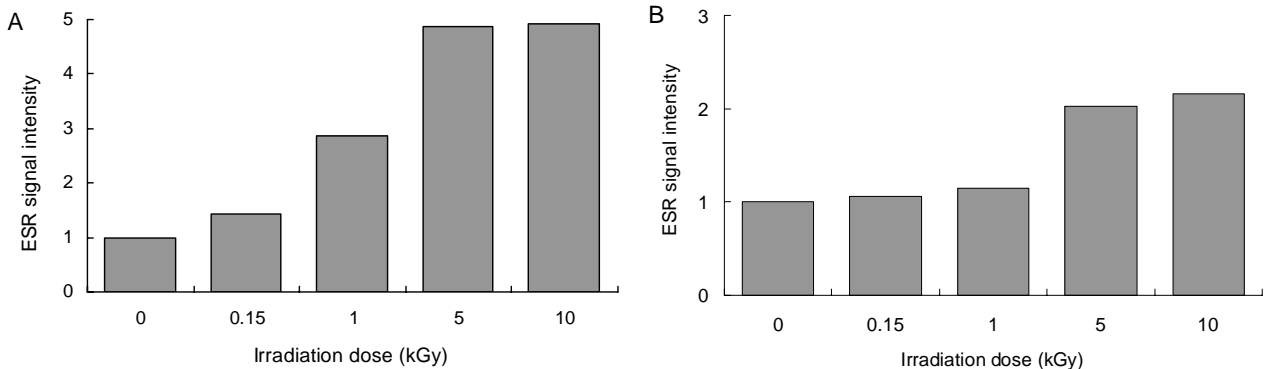
한 조사구의 경우, 0.15 kGy 조사 한약재는 도라지 0.052, 오가피 0.015 값을 나타내 한계치인 0.1보다 낮았지만 glow curve의 모양으로 조사여부를 판단할 수 있었다. 1.0 kGy 이상에서는 도라지 0.358 이상, 오가피 0.314 이상의 TL ratio를 보여 조사구의 한계치 0.1보다 높은 수치를 나타내어 각각 비조사 시료와 조사 시료간 보다 확실한 구별이 가능하였다. 이상의 결과로 볼 때 TL glow curve의 모양과 TL ratio 값을 비교함으로써 방사선 조사여부의 구별이 용이하였으므로 TL 분석은 방사선 조사된 도라지와 오가피의 검지 방법으로 신뢰성 있음을 확인하였다.

### ESR 특성

시료에 감마선을 조사하여 ESR spectra를 측정된 결과는 Fig. 1, 2에 나타내었다. 도라지와 오가피 모두 비조사구에서는 대칭적인 unspecific central ESR 신호를 보여주었으나 1.0 kGy 이상 조사구에서는 비조사구에서 나타나는 대칭적인 unspecific central ESR 신호와 함께 triplet이 확인되었다. ESR resonance triplet의 간격은 도라지와 오가피 모두 6 mT이었으며, 이는 Lee 등(8)의 보고에서와 같이 cellulose



**Fig. 1. Characteristic ESR spectra derived from non-irradiated and irradiated Korean medicinal herbs at different doses.** Measuring conditions: microwave power 0.5 mW, time constant 0.1 sec, sweep time 1 min. A, ESR spectra of *P. grandiflorum*; B, ESR spectra of *A. chiisanensis*.



**Fig. 2. Changes in ESR signal intensity of irradiated Korean medicinal herbs at different doses.** A, ESR signal intensity of *P. grandiflorum*; B, ESR signal intensity of *A. chiisanensis*.

를 포함한 식품에서 나타나는 cellulose 라디칼에 의해 생성되는 ESR 신호로 판단되었다. 도라지에서는 1.0 kGy 조사구에서부터 cellulose 라디칼 신호가 나타났으며 조사선량에 의존적으로 증폭되었으나, 오가피의 경우는 비교적 선량이 낮은 0.15~5.0 kGy 조사구에서는 cellulose 라디칼 신호가 나타나지 않았고 10.0 kGy 이상에서 확인할 수 있었다. 이는 수분함량의 차이 등 라디칼 생성에 영향을 주는 다양한 인자들에 기인한 것으로 사료되어진다(23,24). 또한 방사선 조사 시료의 ESR 신호 강도를 비조사구와 비교(Fig. 2)해 보았을 때 도라지는 조사선량이 증가함에 따라 조사구의 신호강도가 증가되었고 오가피는 5.0 kGy 이상의 조사구에서부터 비조사구와 구별되는 신호강도를 보였으며, 도라지와 오가피 모두 5.0 kGy와 10.0 kGy 조사구의 신호강도에는 큰 차이가 없었다. 이상의 결과들로 보아 도라지는 1.0 kGy 이상의 선량으로, 오가피는 5.0 kGy 이상의 선량으로 조사되었을 때 ESR 분석을 통해 방사선 조사여부 판단이 가능함을 확인할 수 있었다.

## 요 약

한약재의 방사선 조사여부를 확인하기 위해 도라지와 오가피에 0~10 kGy의 감마선을 조사하고 PSL, TL 및 ESR 특성을 비교 검토하였다. PSL을 측정된 결과 비 조사된 한약재에서 한계치( $T_1$ )인 700보다 낮은 photon count 값을 보이며 negative로 판정되었고, 0.15 kGy 이상 조사구는 한계치( $T_2$ )인 5,000보다 높은 photon count 값을 나타내면서 positive로 표시되어 방사선 조사된 것을 확인할 수 있었다. 또한 시료로부터 mineral을 분리하여 TL의 glow curve와 TL ratio( $TL_1/TL_2$ )를 확인하였다. 방사선 조사가 되지 않은 도라지와 오가피는 TL ratio가 0.007 이하의 값을 나타내었으며, 조사구(1.0 kGy 이상)에서는 0.314 이상의 TL ratio를 나타내었다. 도라지와 오가피는 본 연구에서 설정한 TL ratio의 한계치 0.1보다 높은 수치를 나타내어 방사선 조사여부 확인이 가능하였다. ESR 측정을 통한 방사선 조사 한약재 검지에서는 cellulose 라디칼에서 유래된 특이한 라디칼 신호를 보여주었고, 이는 도라지 시료에서 더욱 뚜렷하게 확인할 수 있었다. 이상의 결과에서 PSL, TL 및 ESR 분석은 도라지와 오가피의 방사선 조사 여부 확인에 적합한 방법임을 확인할 수 있었다.

## 감사의 글

본 연구는 교육과학기술부에서 주관하는 원자력 연구개발사업의 지원으로 수행되었습니다. 이에 감사드립니다.

## 문 헌

1. Jo SK, Park HR, Yu YB, Song BC, Yee ST. 2000. Stability

- in immunomodulation activity of irradiated *Angelica gigas* Nakai. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 29: 134-139.
2. Kim MK, Hur MH, Lee CH, Jin JS, Jin SK, Lee YJ. 2001. Monitoring of residual sulfur dioxide in herbal medicines. *Kor J Pharmacogn* 35: 276-282.
3. Lee EJ, Yang JS. 2002. Detection of gamma-irradiated Korean medicinal herbs by ESR spectroscopy. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 31: 717-712.
4. Kwon JH, Byun MW, Lee SJ. 1994. Comparative effects of gamma-irradiation and ethylene oxide fumigation on sorption properties and microbiological quality of white ginseng powder. *Korean J Food Sci Technol* 26: 272-277.
5. Kwon JH, Byun MW, Cho HO, Kim JS, Lee GD. 1995. Organoleptic quality of white ginseng powder as influenced by different conditions of decontamination and storage. *Korean J Post-harvest Sci Technol* 2: 163-171.
6. Juri ML, Ito H, Watanabe H, Tamura N. 1986. Distribution of microorganism in spices and there decontamination by gamma-irradiation. *Agric Biol Chem* 50: 347-350.
7. Yu YB, Jo SK. 2000. Evaluation on the safety of  $\gamma$ -irradiated *Angelica gigas* Nakai. Stability of active components and safety in genotoxicity test. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 29: 300-306.
8. Lee EY, Jeong JY, Noh JE, Jo DJ, Kwon JH. 2002. Detection characteristics of TL, ESR and DNA comet for irradiated soybeans. *Korean J Food Sci Technol* 34: 18-23.
9. WHO. 1981. Wholesomeness if irradiated food. Report of a joint FAO/IAEA/WHO expert committee. In technical report series 659, Geneva, Switzerland.
10. Jo DJ, Kwon JH. 2002. Characteristics of thermoluminescence and electron spin resonance and organoleptic quality of irradiated raisin an dried banana during storage. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 31: 609-614.
11. Sanderson D. 1990. Photostimulated luminescence (PSL). A new approach to identifying irradiated foods. BCR workshop. p 13-15.
12. Jo D, Kim BK, Kausar T, Kwon JH. 2008. Study of photo-stimulated- and thermo-luminescence characteristics for detecting irradiated kiwifruit. *J Agric Food Chem* 56: 1180-1183.
13. Oduko JM, Spyrou NM. 1990. Thermoluminescence of irradiated foodstuffs. *Radiat Phys Chem* 36: 603-607.
14. Schreiber GA, Hoffmann A, Helle N, Bögl KW. 1994. Methods for routine control of irradiated food. Determination of the irradiation status of shellfish by thermoluminescence analysis. *Radiat Phys Chem* 43: 533-544.
15. Dodd NJ. 1995. Free radicals and food irradiation. *Biochem Soc Symp* 61: 247-258.
16. Mischke J, Helle N, Linke B, Schreiber GA, Bögl KW. 1994. Electron spin resonance measurements on dried fruit. Carbohydrate composition and ESR signal structure of irradiated fruit. *Z Ernährungswiss* 33: 258-266.
17. Ward PM. 1977. Confirming heptachlor and heptachlor epoxide in food samples by gas-liquid chromatography of their photoderivates. *J Assoc Off Anal Chem* 60: 607-608.
18. Stewart EM, McRoberts WC, Hamilton JT, Graham WD. 2001. Isolation of lipid and 2-alkylcyclobutanones from irradiated foods by supercritical fluid extraction. *J AOAC Int* 84: 976-986.
19. Cerda H, Delincée H, Haine H, Rupp H. 1997. The DNA 'comet assay' as a rapid screening technique to control irradiated food. *Mutat Res* 29: 167-181.
20. Sanderson DC, Carmichael LA, Fisk S. 2003. Photostimulated luminescence detection of irradiated herbs, spices, and seasonings: international interlaboratory trial. *J AOAC Int*

- 86: 990-997.
21. European committee for standard. 1977. Detection of irradiated food from which cिकicate minerals can be isolated. Method by thermoluminescence. English version of DIN EN 1788.
22. Lee EY, Jung JY, Jo DJ, Kwon JH. 2001. Detection characteristics of TL, ESR and DNA comet for irradiated peanuts by origins. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 30: 1076-1081.
23. Kominami S, Riesz P. 1976. Letter: ESR studies of gamma-irradiated wet DNA. *Radiat Res* 67: 173-177.
24. Rozhkov SP, Goriunov AS. 2006. Measurement of specific surface energy of protein hydration shell using ESR of spin label. *Biofizika* 51: 236-241.

(2008년 8월 20일 접수; 2008년 10월 28일 채택)