KOREAN J. FOOD SCI. TECHNOL.
Vol. 32, No. 3, pp. 525~530(2000)

Thermoluminescence(TL)를 이용한 농산물의 방사선 조사유무 확인

우시호 · 이상덕 · 양재승
한국원자력연구소 방사선 식품 검지실

Detection of Irradiated Agricultural Products by Thermoluminescence(TL)

Si-Ho Woo, Sang-Duk Yi and Jae-Seung Yang
Detection Laboratory of Irradiated Food, Korea Atomic Energy Research Institute

Abstract

A study was carried out to establish the detection method of irradiated agricultural products cultivated in Korea by Thermoluminscece(TL). Samples were irradiated using Co-60 gamma rays at various doses(0.05, 0.1, 0.2, 0.3 and 0.5 kGy). After irradiation, separated minerals of the samples measured by TL. TL intensity increased with increasing doses and the irradiated samples were higher than the non-irradiated samples. TL first and second glow curves showed maximum TL temperature point at 176.76~190.08°C and 143.84 ~146.56°C, respectively. All the irradiated samples can be classified correctly by the shape of the glow curve and the glow curve ratio. Correlation coefficients of ginger, carrot, potato and sweet potato were 0.9968, 0.8522, 0.9612 and 0.9071, respectively, that showed very high correlation between irradiation dose and TL intensity. Therefore, these results suggest that TL measurement is an useful detection method for irradiated agricultural products.

Key words : thermoluminescece(TL), agricultural product, gamma-irradiation

서 론

방사선 조사식품의 안전성은 관련 국제기구(FAO/IAEA/WHO)에 의해서 인정되었고[1], 현재 39개국에서 방사선 조사식품이 생산되고 있으며, 국내에서도 20여 개 품목에 대하여 발아억제, 숙도 지연, 살충, 살균 등의 목적으로 허용되고 있다[2]. 방사선조사공정의 남용으로 인한 식품의 변화와 인체에 대한 안전성을 고려하여 나라마다 방사선 조사가 가능한 식품의 종류와 그 최대 선량을 규정하고 있다[3]. 방사선 조사식품의 검출법 개발은, 소비자에게 조사식품과 조사되지 않은 식품을 자유롭게 선택할 수 있게 하고, 조사식품에 조사표시를 부착하게 되어 있는 국내외적 규제사항을 기술적으로 뒷받침 할 수 있으며, 조사식품의 국제교역을 활성화시키고 이 기술의 남용을 막기 위하여 필요할 것이다[4].

지금까지의 조사식품 검출법은 방사선 조사에 의해 식품 중에서 일어나는 물리, 화학, 생물학적 변화를 검출하여 조사유무를 판정하는 방법에 주력하고 있다[4,5]. 이중 물리적 검지 방법인 열발광법(TL)은 방사선 조사된 후추 가루를 검출하는데 처음 소개된[6] 이후 향신료[6-15], 감자[16], 해산물[17,18] 약초[20-22] 건조채소[23] 그리고 과일[24] 등과 같은 식품의 방사선 조사유무를 확인하는 검출기술로서 광범위한 연구가 진행되어 왔으며, 1996년에는 유럽표준 TL측정법인 EN1788이 제정되어 유럽 국가들은 향신료, 약초 그리고 이들의 혼합물과 새우등의 검사에 TL이 광범위하게 사용되고 있다[25].

따라서 본 실험에서는 국내에서 생산된 농산물인 당근, 생강, 감자, 고구마를 대상으로 방사선 조사유무를 확인할 수 있는 최적화 된 검지법의 확립과 국내자체의 검지기술을 확보하기 위하여, 시료의 광물질을 분리하고, 그 분리된 광물질의 TL을 측정하여 방사선 조사유무를 확인하려 하였다.

Corresponding author : Jae-Seung Yang, Detection Laboratory of Irradiated Food, Korea Atomic Energy Research Institute, Duckjindong 105, Yusonggu, Taejon, 305-353 Korea
Tel : 82-42-868-8064
Fax : 82-42-868-8064
E-mail : jsyang@kaeri.re.kr

재료 및 방법

시료 및 방사선조사

시료는 대전 소재의 농산물 시장에서 구입하여, 방사선 조사를 위해 polyethylene film으로 포장하였고, 한국 원자력 연구소 내의 Co-60 조사시설(AECL, Canada)을 이용하여 당근, 생강, 감자, 고구마를 0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5 kGy로 조사하였다. 정확한 흡수선량을 확인하기 위하여 ceric-cerous dosimeter를 사용하였고, 이후 모든 시료는 냉장 보관하면서 실험에 사용하였다.

광물질의 분리

시료의 광물질을 습식 선별하기 위해 시료 50 g에 증류수 500 mL를 가하고 이 혼합물을 초음파세척기로 5분 처리하여 부착된 광물질을 분리하였다. 이것을 nylon cloth(125 μm)로 여과한 후, 그 여액을 10분 동안 정치하였다. 정치 후에 상층액을 제거하였고 침전물을 Pasteur 피펫으로 15 mL원심분리 용기로 옮겨서 원심분리(4,000 g, 4 min) 한 후 다시 상층액을 제거하였다. 계속하여 Sodium polytungstate용액(2 g/mL) 5 mL를 가하여 Vortex 믹서로 3분간 교반하고, 초음파로 3분간 처리한 후 원심분리(4,000 g, 4 min)를 하여 광물질을 분리하였다. 부유물과 sodium polytungstate용액을 제거하고, 남아있는 광물질을 증류수로 2회 세척 하였다. 이 광물질에 1 M HCl 2 mL를 가하고 10분간 정치하여 광물질에 붙어있는 유기물을 제거한 후, 1 M 수산화 암모늄(NH_4OH) 2 mL를 가하여 5분간 중화시킨 다음 원심분리(4,000 g, 4 min)를 하여 상층액을 제거하였다. 이 광물질을 증류수로 2회 세척하고 증류수를 제거하였다. 광물질에 남아있는 소량의 증류수를 제거하기 위해 아세톤 3 mL을 가하여 증류수를 아세톤으로 치환하였고, 이 과정을 2회 반복하였다. 잔존하는 아세톤을 완전히 건조시킨 후에, 건조된 광물질 1.5 mg을 측량하여 깨끗한 디스크에 올리고, 실리콘 분무기로 고정시켜서, 50°C 오븐에서 하룻밤 방치하여 건조시킨 후 TL을 측정하였다(first glow curve)[25].

TL 측정

TL 측정은 linear heating system(°C/sec)이 부착된 TL 판독기(TLD 3500, Harshaw, Germany)를 이용하여 측정하였다. 열 발광 곡선을 얻기 위해 광물질이 있는 디스크를 TL 판독기의 작은판에 고정시키고 50°C에서 320°C까지 6°C/sec씩 승온 가열하였다. 가열되는 동안 성분이 기화되는 것을 막기 위하여 시료 윗 부분을 유리판으로 보호하였다. 가열이 시작된 후 빛의 강도는 광증폭기에 연결된 광감응 검출기로 측정되었으며 일정한 온도구간이 자동적으로 적분되었다. First glow curve를 측정한 디스크를 Co-60 감마선으로 당근, 생강, 감자, 고구마의 광물질이 있는 디스크는 0.2 kGy로 재조사하여 다시 TL을 측정하였다(second glow curve)[25].

표준화법

표준화된 glow curve ratio는 first glow curve의 면적을 second glow curve의 면적으로 나눈값으로 하였다. 즉, glow curve ratio 1 = first glow curve of control(비조사시료)의 면적/second glow curve의 면적, glow curve ratio 2 = 0.2 kGy로 조사된 시료의 first glow curve의 면적/second glow curve의 면적으로 하였다. First glow curve와 second glow curve의 glow curve ratio가 0.5보다 크면 그 시료는 조사된 것으로 판단하고, 0.1보다 작으면 비조사된 것으로 판단하였으며, 0.1에서 0.5사이에 있으면 glow curve의 모양과 second glow curve가 first glow curve보다 낮은 온도에서 나타나는 것으로 조사유무를 확인하였다[25].

결과 및 고찰

TL intensity

다양한 선량에서 방사선 조사된 당근, 생강, 감자, 고구마에 대한 first glow curve의 모양은 Fig. 1에 표시하였으며 이것을 면적으로 표시한 결과는 Table 1과 같았다. 당근의 경우 control(비조사시료)은 1,274.57 nC 이었으나 0.05 kGy는 8,895.50, 0.1 kGy는 20,339.74, 0.2 kGy는 28,570.35, 0.3 kGy는 35,514.09, 0.5 kGy는 151,320.70 nC으로 조사선량이 증가할수록 control과 비교했을 때 각각 7.0, 15.9, 22.4, 27.9, 118.7배로 TL intensity가 증가하였다. 생강, 감자, 고구마의 경우도 control과 비교했을 때 0.05 kGy는 4.2, 1.7, 2.6, 0.1 kGy는 6.7, 2.9, 3.4, 0.2 kGy는 13.2, 5.7, 4.3, 0.3 kGy는 16.9, 12.0, 7.4, 0.5 kGy는 33.6, 23.8, 19.4배로 증가하였다. 생강과 감자는 first glow curve의 크기가 선량에 비례하여 증가하였으나, 당근과 고구마는 방사선량이 0.3 kGy에서 0.5 kGy로 증가할 때 TL intensity는 4.3, 2.6배로 급격히 증가하는 것을 보였다 (Fig. 1).

같은 선량으로 조사된 각각의 시료에서도 TL intensity는 많은 차이를 보였는데(Table 1), 0.5 kGy로 조사된 시료에서 최대값은 당근으로 151,320.70 nC이

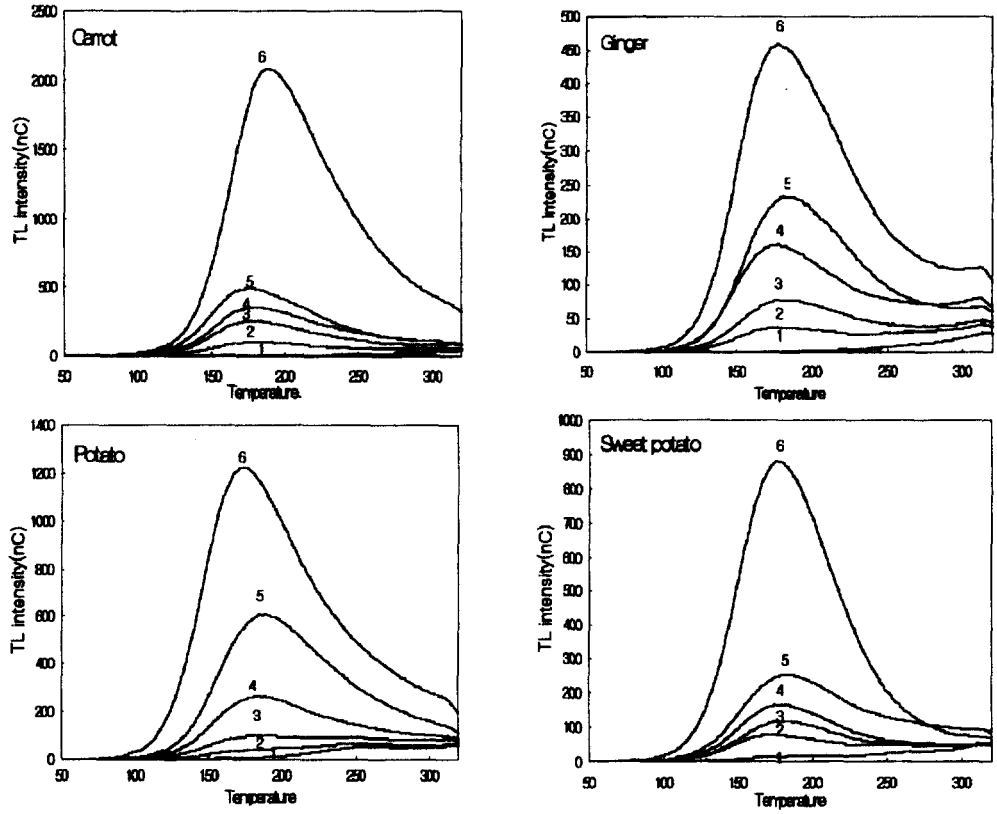

Fig. 1. The TL first glow curves of irradiated agricultural products at various doses. 1: control; 2: 0.05kGy; 3: 0.1 kGy; 4: 0.2 kGy; 5: 0.3 kGy; 6: 0.5 kGy

었고 최소값은 생강으로 35,917.29 nC를 나타내어 약 4.2배의 차이를 보였는데, 이러한 차이는 시료 중에 존재하는 광물질의 조성이나 크기의 차이에 따른 광물질에 포획된 여기전자(excited electron)량의 대소에 의해 기인된 것으로 생각된다. Mamoon 등[12]과 Sanderson 등[15]은 조사 향신료가 비조사 향신료보다 높은 TL intensity를 보였고, Kiyak[16]은 양파, 감자, 키위를 control, 1, 5 and 10 kGy로 조사하였는데, 감자의 경우 control을 1로 하였을 때 1 kGy는 약 1.3배, 5 kGy는 약 2.1배, 10 kGy는 약 3.5배로 증가하여 조사선량이 증가함에 따라 TL intensity도 증가하여 본 실험과 유사한 결과를 보여주었다. Schreiber 등은 TL 발광의 원리는 식품에 존재하는 광물질에 여기 된 전자의 형태로 저장 또는 포획된 조사에너지가 가열되었을 때 이 여기된 전자가 본래의 궤도로 되돌아오면서 발생하는 에너지의 차가 빛의 형태로 나타난다고 보고하였다[19].

당근, 생강, 당근, 감자, 고구마의 방사선 조사선량과 TL intensity간의 상관식과 상관계수는 Table 1과 같았으며, 각각의 상관계수는 0.8522, 0.9968, 0.8522,

Table 1. The TL intensities of the first glow curves, regression expressions and coefficients (R2) of irradiated agricultural products (Unit: nano coulombs (nC))

Sample	Control[1)]	0.05 kGy	0.1 kGy	0.2 kGy	0.3 kGy	0.5 kGy	Regression expressions	Regression coefficients (R^2)
Carrot	1,274.57	8,895.50	20,339.74	28,570.35	35,514.09	151,320.70	Y=275988X-11748	0.8522
Ginger	1,068.85	4,275.54	7,179.86	14,103.15	18,015.57	35,917.29	Y=68175X+371.55	0.9968
Potato	4,025.19	6,660.98	11,608.31	22,779.93	48,260.26	95,900.61	Y=187166X-4334.3	0.9612
Sweet potato	2,931.75	7,606.36	9,878.17	12,678.69	21,773.48	56,800.13	Y=101305X-805.29	0.9071

[1)]Non-irradiated sample

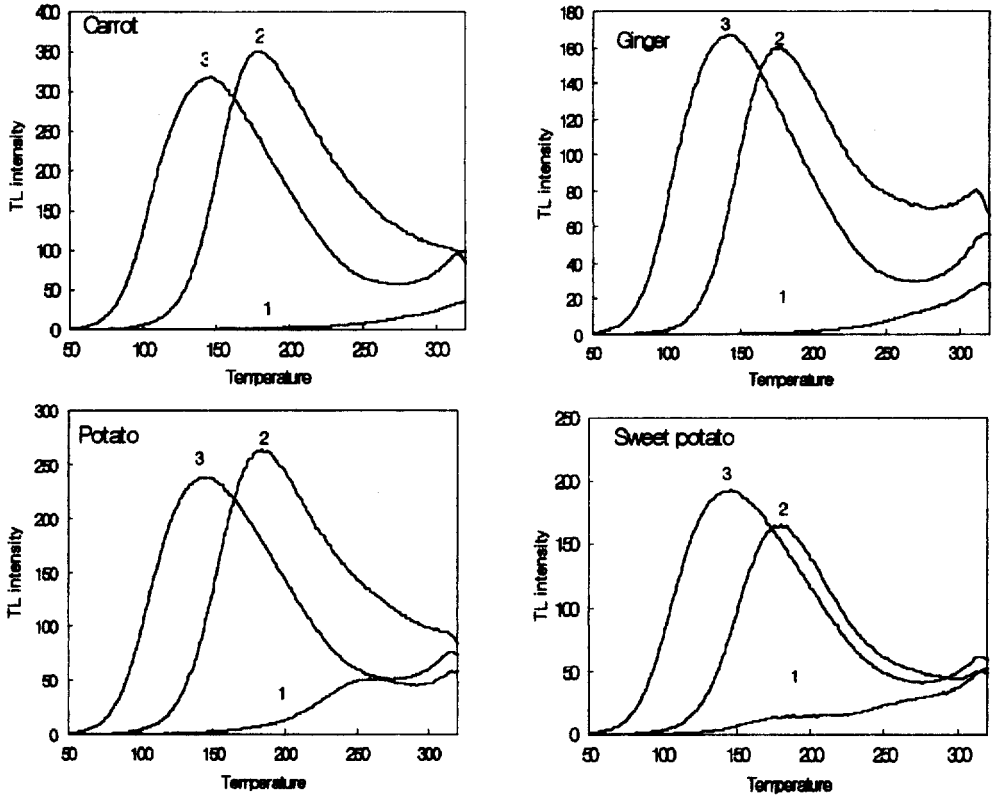

Fig. 2. The TL first and second glow curves of agricultural products at 0.2 kGy and 3 kGy. 1: control; 2: 0.2 kGy; 3: re-irradiated (0.2 kGy)

0.9612의 높은 값을 나타내어 TL에 의한 방사선 조사 유무의 확인이 가능함을 알 수 있었다.

Glow curve ratio

당근, 생강, 감자, 고구마의 control, first와 second glow curve의 TL intensity를 나타내었다(Fig. 2). 생강의 경우 0.2 kGy로 조사한 first glow curve 의 최대발광온도점은 180.56°C에서 최대발광온도점이 나타내었으나 재조사한 second glow curve는 146.56°C을 나타내어 second glow curve의 최대발광온도점이 낮아지는 경향을 보였으며, 다른 시료들도 176.76~190.08°C 사이에서 first glow curve의 최대발광온도점이 나타났으나, second glow curve는 143.84~146.56°C 사이의 온도점이 낮아져서 생강과 같은 경향을 보였고, 모든 시료의 first glow curve의 최대발광온점은 European standard EN 1788[25]에서 추천하는 first glow curve의 온도범위(150~250°C)에 포함되었다. 이러한 결과는 향신료[9,26]와 약초[27]에 대한 다른 연구자들의 결과와 유사한 경향을 보여주었다.

Table 2은 당근, 생강, 감자, 고구마의 second glow curve의 TL intensity와 glow curve ratio 1과 2를 나타내고 있다. European standard EN 1788[25]에서는 조사시료는 glow curve ratio가 일반적으로 0.5보다 크며 비조사시료는 0.1보다 작다고 하였다. 본 실험에 사용된 시료의 glow curve ratio 1은 감자와 고구마를 제외하고 모두 0.1보다 작은 수치를 보여 비조사시료로 확인되었으며, 감자(0.1840)와 고구마(0.1655)는 0.1보다 큰 수치를 보였으나 비조사된 감자, 고구마의 TL intensity가 second glow curve의 TL intensity보다 현저하게 작았고 185°C 부근에서 나타나는 독특한 first

Table 2. The TL intensities of second glow curves and first glow curve ratios

	Second glow curve (0.2 kGy)	Glow curve ratio 1[1)]	Glow curve ratio 2[2)]
Carrot	27,659.07 nC	0.0461	1.0329
Ginger	13,829.53 nC	0.0773	1.0198
Potato	16,823.93 nC	0.2393	0.9478
Sweet potato	17,709.42 nC	0.1655	0.7159

[1)]first glow curve of control/second glow curve
[2)]first glow curve of sample irradiated at 0.2 kGy/second glow curve

glow curve가 나타나지 않은 점으로 보아 비조사시료로 확인할 수 있었다. 그리고 모든 시료의 glow curve ratio 2는 0.7159보다 높은 수치를 나타내어 조사시료로 확인되었다. 따라서 모든 조사된 시료는 glow curve ratio에 의하여 정확하게 검지 할 수 있었다. Fig. 2는 시료(당근, 생강, 감자, 고구마)의 first와 second glow curve의 모양을 보여주고 있다. European standard EN 1788[25]에서는 glow curve ratio가 0.1~0.5 사이에 있으면 시료의 조사유무를 판단하기 위하여 glow curve의 모양을 분석해야 한다고 제안하고 있다. 이에 근거하여 모든 시료의 glow curve의 모양을 분석한 결과 second glow curve의 모양이 first glow curve와 유사하였고, 더 낮은 온도에서 나타났으며, 모든 시료에서 같은 경향으로 나타났다. 따라서 본 실험에서는 glow curve의 모양에 의하여 정확하게 조사유무를 확인할 수 있었다.

이전의 연구에서 glow curve ratio의 비교는 glow curve의 모양만큼이나 조사시료와 비조사시료의 검지에 사용되어져 왔고[21,23,26], Hammerton과 Banos는 glow curve ratio에 의해 조사시료와 비조사시료를 명확하게 확인할 수 있었으며, 이때의 glow curve ratio가 비조사시료는 0.0039~0.0190 사이였고, 5 kGy에서 조사된 시료는 0.79~2.40 사이였다고 보고하였다[7]. 본 실험에서도 glow curve ratio가 방사선 조사된 농산물의 검지에 있어서 매우 중요한 수단임을 알 수 있었다.

요 약

국내에서 생산된 농산물의 방사선 조사유무를 확인하기 위하여 TL을 측정하였다. 모든 시료의 first glow curve는 조사선량이 증가할수록 TL intensity도 증가하는 경향을 보여 주었다. 당근, 생강, 감자, 고구마의 상관계수는 0.8522, 0.9968, 0.9612, 0.9071의 높은 값을 나타내었으며, first glow curve의 최대발광온도점은 176.76~190.08℃ 사이에 있었고, second glow curve는 143.84~146.56℃ 사이에서 나타났다. Glow curve ratio 1은 감자와 고구마를 제외하고 모두 0.1보다 작은 수치를 보여 비조사시료로 확인되었으며, 감자(0.1840)와 고구마(0.1655)는 0.1보다 큰 수치를 보였으나 독특한 first glow curve가 나타나지 않은 점으로 보아 비조사시료로 확인되었다. 그리고 모든 시료의 glow curve ratio 2는 0.7159보다 높은 수치를 나타내어 조사시료로 확인되었다. Glow curve의 모양을 분석한 결과 second glow curve의 모양이 first glow curve와 유사하였고, 더 낮은 온도에서 나타났다. 따라서 glow curve ratio 와 glow curve의 모양에 의해 정확하게 조사유무를 확인할 수 있었고 TL을 이용하여 방사선 조사된 농산물의 검지가 가능함을 확인할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 1999년도 과학기술부의 원자력 중장기 연구비 지원으로 수행된 연구결과의 일부로서 이에 감사드립니다.

문 헌

1. WHO Wholesomeness of Irradiated Food report of a joint FAO/IAEA/WHO Export Committee, Technical Report Series-659 (1981)
2. The Ministry of Health and Welfare in Korea. Food Standard Code. Seoul (1997)
3. Diehl, J. F. Safety of irradiated foods. pp. 339-352 Marcel Dekker, Inc., New York (1995)
4. Yang, J. S. General survey of detection methods for irradiated foods. J. Korean Nucl. Soc. 29: 500-507 (1997)
5. Rahman, R., Haque, A. K. M. M. and Sumar, S. Chemical and biological methods for the identification of irradiated foodstuffs. Nutr. & Food Sci. 2: 4-11 (1995)
6. Bögl, K. W. Method for identification of irradiated food. Radiat. Phys. Chem. 35: 301-310 (1990)
7. Hammerton, K. M. and Banos, C. Detection of irradiated spices by thermoluminescence analysis. pp. 168-171 In Detection Methods for Irradiated Foods. McMurray, C. H., Stewart, E. M., Gray, R. and Pearce, J. (ed.), The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, (1996)
8. Bögl, K. W. Identification of irradiated foods-Methods, development and concepts. Appl. Radiat. Isot. 40: 1203-1210 (1989)
9. Beneitez, P., Correcher, V., Millan, A. and Calderon, T. Thermoluminescence analysis for testing the irradiation of spices. J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles 185: 401-410 (1994)
10. Khan, H. M., Bhatti, I. A. and Delincee, H. Identification of irradiated pulses by thermoluminescence of the contaminating minerals. Radiat. Phys. Chem. 52: 145-149 (1998)
11. Goksu, H. Y., Regulla, D. F., Hietel, B. and Popp, G. Thermoluminescent dust for identification of irradiated spices. Radiat. Prot. Dos. 34: 319-322 (1990)
12. Mamoon, A., Abdul-Fattah, A. A. and Abulfaraj, W. H. Thermoluminescence of irradiated herbs and spices. Radiat. Phys. Chem. 44: 203-206 (1994)
13. Heide, L. and Bögl, K. W. Detection methods for irradiated food-Luminescence and viscosity measurements. Int. J. Radiat. Biol. 57: 201-219 (1990)
14. Kawamura, Y., Kojima, K., Sugita, T., Yamada, T. and

Saito, Y. Comparative study of thermoluminescence detection methods for irradiated spices. J. Food Hyg. Soc. Japan 36: 55-61 (1995)
15. Sanderson, D. C. W., Slater, C. and Cairns, K. J. Thermoluminescence of foods: Origins and implications for detecting irradiation. Int. J. Radiat. Appl. Instrum. Part C
16. Kiyak, N. Application of thermoluminescence technique to identify radiation processed foods. Radiat. Phys. Chem. 46: 721-723 (1995)
17. Autio, T. and Pinnioja, S. Identification of irradiated foods by the thermoluminescence of mineral contamination. Z. Lebensm Unters. Forsch. 191: 177-180 (1990)
18. Pinnoja, S and Pajo, L. Thermoluminescence of minerals useful for identification of irradiated seafood. Radiat. Phys. Chem. 46: 753-756 (1995)
19. Schreiber, G. A., Ziegelmann, B., Quitzsch, G., Helle, N. and Bögl, K. W. Luminescence techniques to identify the treatment of foods by ionizing radiation. Food Structure 12: 385-396 (1993)
20. Sanderson, D. C. W., Carmichael, L. A. and Naylor, J. D. Photostimulated luminescence and thermoluminescence techniques for the detection of irradiated food. Food Sci. Technol. Today 9: 150-154 (1995)
21. Pinnioja, S. Suitability of the thermoluminescence method for detection of irradiated food. Radiat. Phys. Chem. 42: 397-400 (1993)
22. Schreiber, G. A., Helle, N. and Bögl, K. W. An inter-laboratory trial on the identification of irradiated spices, herbs and spice-herb mixtures by thermoluminescence analysis. J. AOAC International 78: 88-93 (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 (1996)
24. Heide, L. Guggenbergr, R. and Bögl, K. W. Application of thermoluminescence measurements to detect irradiated strawberries. J. Agric. Food Chem. 38: 2160-2163 (1990)
25. European Committee for standard: Detection of irradiated food from which silicate minerals can be isolated, Method by thermoluminescence. English version of DIN EN 1788. (1997)
26. Khan, H. M. and Delincee, H. Detection of irradiation treatment of dates using thermoluminescence of mineral contaminants. Radiat. Phys. Chem. 46: 717-720 (1995)
27. Sanderson, D. C. W., Carmichael, L. A. and Naylor, J. D. Recent advances in thermoluminescence and photostimulated luminescence detection methods for irradiated foods. pp.124-138 In Detection Methods for Irradiated Foods. McMurray, C. H., Stewart, E. M., Gray, R. and Pearce, J. (ed.). The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK (1996)

(2000년 2월 24일 접수)