

방사선조사 건조향신채소의 PSL, TL 및 ESR 검지 특성

권중호[†] · 김미영 · 김병근 · 이정은 · 김동호¹ · 이주운¹ · 변명우¹ · 이창복²
경북대학교 식품공학과, ¹한국원자력연구소, ²(주)태경농산

Identification Characteristics of Irradiated Dried-Spicy Vegetables by Analyzing Photostimulated Luminescence (PSL), Thermoluminescence (TL) and Electron Spin Resonance (ESR)

Joong-Ho Kwon, Mi-Yeung Kim, Byeong-Keun Kim, Jeong-Eun Lee,
Dong-Ho Kim¹, Ju-Woon Lee¹, Myung-Woo Byun¹ and Chang-Bok Lee²
Department of Food Science and Technology, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea
¹*Korea Atomic Energy Research Institute, Daejeon 305-600, Korea*
²*Taekyung Nongsan, Co. Ltd., Dalseong 711-855, Korea*

Abstract

The identification characteristics of irradiated dried onion and garlic at 1, 4 and 7 kGy were investigated by analyzing their photostimulated luminescence (PSL), thermoluminescence (TL) and electron spin resonance (ESR). The PSL results showed that the photon counts of non-irradiated dried onion were less than 700 (negative) and those of irradiated samples at 1 kGy or more were over 5000 (positive), making it possible to discriminate non-irradiated onions from irradiated ones. However, the intermediate counts (700-5000) were observed in irradiated garlic at 1 and 4 kGy, even though positive counts were measured in 7 kGy group. Radiation-induced TL glow curves (TL₁) were measured at 150 °C range in both irradiated onion and garlic samples at 1 kGy or more, which could identify irradiated groups. Furthermore, determination of TL ratios (TL₁/TL₂) for both samples could verify the above results. It was found, however, that ESR spectroscopy was not suitable for the detection of irradiated dried onion and garlic.

Key words : dried onion, garlic, irradiation, PSL, TL, identification

서 론

현대화와 함께 식품문화의 다양한 변화는 'ready to eat' 또는 'ready to cook' 형태의 편이식품이 대중화 되는데 많은 영향을 미쳤다. 이들 식품 중 인스턴트 면류에는 고추, 파, 마늘, 양파, 후추 등 다양한 건조 농산물이 수프 등의 부재료로 사용되고 있다(1). 그러나 이들 품목은 대부분 미생물 오염가능성이 높고 수출입 시에는 위생적 품질확보 및 검역 관리의 중요성이 지적되고 있다. 지금까지 농식품의 살충·살균을 위하여 훈증방법(EO gas, PH₃ 및 MeBr)이 광범

위하게 이용되어 왔으나 안전성, 환경공해 등의 문제로 국제적으로 사용이 제한되고 있다(2,3). 따라서 이에 대한 대체방안의 마련이 요구되고 있으며, 그 대안의 하나로써 방사선 조사기술이 제시되고 있다(4-6).

세계적으로 식품조사(food irradiation)는 50여 개국에서 230여 품목의 식품에 대하여 사용이 허가되었고, 국내에서는 총 20여 품목에 대하여 0.15~10 kGy 범위의 감마선조사가 허가되어 있다(6,7). 최근 조사식품(irradiated food)의 교역기회가 증대됨에 따라 관련 국가 및 국제기구를 중심으로 방사선 검역처리 표준화가 진행되고 있으며, 특히 WTO 체제에 맞는 방사선 조사지침 표준화를 위한 harmonized regulation이 마련될 전망이므로 이에 대한 기술적 대비가 필요하다고 생각된다.

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

따라서 본 연구는 다소비 식품군 중 인스턴트 면류(라면 등)의 수프용으로 사용되는 건조양파 및 마늘에 대하여 방사선 조사여부의 검지방법 선택을 위하여 신속성과 정확성이 인정되고 있는 thermoluminescence (TL) 분석(8-10), photostimulated luminescence (PSL) 분석(11,12), 그리고 free radical의 농도를 측정하는 electron spin resonance (ESR)(13,14) 분석에 대한 검지특성을 확인하여 검지조건 확립에 필요한 자료를 마련하고자 하였다.

재료 및 방법

재료

본 실험에 사용된 건조양파(12 mm×12 mm)와 건조마늘(두께 1.5 mm 및 길이 22 mm 이하)은 T사를 통해 상업적으로 유통되고 있는 제품을 구입하여 사용하였으며, 폴리에틸렌 필름에 의해 1 kg 단위로 포장하여 방사선 조사를 실시하였다.

감마선 조사

포장된 시료의 감마선 조사는 ⁶⁰Co 감마선 조사시설(AECL, IR-79, MDS Nordion International Co. Ltd., Ottawa, ON, Canada)에서 1, 4 및 7 kGy의 총 흡수선량을 얻도록 하였으며, 흡수선량의 확인은 5 mm-diameter alanine dosimeter (Brucker Instruments, Rjeomstettem, Germany)를 사용하였으며, 오차는 ±5% 이내로 하였다.

Photostimulated luminescence (PSL) 분석

감마선 조사 시료에 대한 PSL 분석은 CEN(15) 방법에 준하여 실시하였다. 본 실험에 사용된 PSL system (serial: 0021, SURRC: Scottish Universities Research and Reactor Center, UK)은 제어장치와 sample chamber 및 detector head assembly로 구성되어 있었다. 제어장치는 근적외선 발광 다이오드에 의해 발생하는 근적외선 발생장치가 있고 조사 시료로부터 발광된 빛에너지는 bialkali cathode 광증폭관에서 증폭되어진 후에 컴퓨터를 통하여 측정된 빛에너지의 양이 숫자화 되어진다. 측정은 5 g 정도의 시료를 취하여 50 mm 직경의 1회용 petri dish (Bibby Sterilin type 122)에 담고 sample chamber에 넣은 다음 60초 동안 측정되는 초마다의 방사되는 빛의 양을 더한 측정값(accumulated photon count: APC)으로 조사 여부를 판단하였다. 측정 조건은 cycle time 1 sec, cycle 횟수 60, dark count 69.7±5.9 그리고 light count 68.0±2.0이었다. 측정결과와 판정에서 lower threshold value (T₁)는 700 counts/60 sec, upper threshold value (T₂)는 5000 counts/60 sec이었으며, T₁ 이하의 값은 비조사 시료(negative)로, T₂ 이상이면 방사선 조사된 시료(positive)로 판별하였으며, 700~5,000 counts/60 sec 사이의

값은 intermediate로 하여 타 검지방법의 적용이 필요한 것으로 판정하였다(16,17).

Thermoluminescence (TL) 분석

감마선 조사 시료의 TL 분석은 CEN(18) 방법에 준하여 실시하였으며, TL 측정을 위해 필요한 미네랄을 분리하고자 예비 실험을 하였다. 건조양파 시료의 경우는 200 g을, 건조마늘의 경우는 300 g 정도의 양을 사용하여 water rinsing 하는 방법으로 미네랄을 채취 할 수 있었다. 즉, 시료에 일정량의 증류수를 가하여 ultrasonic agitator (Branson 3210, Branson Ultrasonic Co., Danbury, CT, USA)에서 5분 간 처리 한 후 다시 시료를 water rinsing하여 125 μm sieve를 통과 시켜 일정시간 정치시킨 후 침전물을 취하였다. 침전물은 sodium polytungstate solution (2.0/mL) 5 mL을 가하여 유기물을 제거하고 증류수로 세척하였다. 일반적으로 혼입된 미네랄에는 carbonate가 함유되어 있으며 이는 재(再)조사 후 측정 시 1차 측정 TL glow curve에 대하여 영향을 초래하므로 1 N HCl 2 mL를 가해 10분간 암소에서 정치함으로써 carbonate를 제거하였고 1 N NH₄OH 2 mL를 가해 중화시켰다. 중화된 미네랄은 증류수로 충분히 세척한 후 acetone으로 몇 차례 세척한 후 건조 시켰다. 건조된 미네랄은 aluminium disc(φ 6 mm)에 옮겨 담고 50°C incubator에서 하룻밤 예열 한 후 TLD system (Harshaw TLD-4500, Dreieich, Germany)을 이용하여 high pure N₂ gas (99.9999%) 기류 하에서 측정하였다. TLD의 분석 조건은 초기 온도를 50°C로 하여 5초 동안 예열한 후 최고온도 400°C, 가온율 50°C/sec로 하고 acquisition time 70초에서 측정하였다. 측정된 시료의 TL 신호를 완전히 제거하기 위해 5초 동안의 annealing time을 설정하였다. 방사선 조사 여부의 확인은 조사된 시료에서 발견되는 특유의 곡선 영역에 대한 면적의 비(ratio)로 판단하였다. 즉, 150 °C전후에서 1차 측정된 TL glow curve를 TL₁으로 나타내었으며, TL₁의 normalization을 위하여 측정된 미네랄에 감마선 재조사(1 kGy)를 실시하여 2차 TL glow curve (TL₂)를 측정하였다. 그리고 150~250°C 범위의 TL₁/TL₂ 면적비(TL ratio)를 구하여 조사 여부 확인의 신뢰성을 높이기 위한 threshold value를 산출하였다(18).

Electron spin resonance (ESR) 분석

방사선 조사된 양파 및 마늘 시료의 ESR 측정을 위하여 3~4일 동안 45°C dry oven에서 건조를 실시하였으며, 분말화 공정을 거쳐 시료를 30 mesh의 sieve에 통과시킨 다음 ESR 측정에 사용하였다. 준비된 분말시료 0.5 g을 ESR sample tube에 담고 ESR spectrometer (JES-TE300, Jeol Co., Tokyo, Japan)를 이용하여 microwave power 500 μW, modulation 100 kHz, amplitude 7.9×100, time constant 0.03 sec, sweep time 30 sec 등의 조건에서 signal을 확인하였으

며, intensity(n=3)를 측정하였다(13,20).

결과 및 고찰

Photostimulated luminescence (PSL) 특성

PSL 분석법은 silicate나 bionorganic material을 함유한 농산물에 방사선 조사 여부를 확인하는 방법으로 연구되었으며(15), 본 연구에서는 건조향신채소류(양파, 마늘)에 대한 조사 여부 screening 가능성을 검토하고자 하였다. Table 1의 결과와 같이 건조 양파의 경우 비조사군은 405.5±79.9 범위의 photon count를 나타내어 비조사 범위의 700(T₁) count 이하의 수치를 보였다. 그러나 1, 4 및 7 kGy 조사군은 각각 7116.0±1282.7에서 15439.0±4360.0 범위의 photon count를 나타내어 방사선 조사된 시료 범위 즉, 5000(T₂) 이상의 photon counts값을 나타내었다. 또한, photon counts의 강도는 7 kGy > 1 kGy > 4 kGy > 비조사군 순으로 확인되었으며, R²=0.734를 나타내었다(Table 1). 한편, 마늘 시료는 비조사군에서는 700(T₁) count 이하인 221.5±235.5 범위의 photon counts를 나타내어 비조사료로 판단할 수 있었다. 그러나 1 및 4 kGy 조사군의 경우 4436.0~4861.0 범위의 photon count 즉, T₁ 및 T₂의 중간 값(intermediate)이 확인되었다. 반면, 7 kGy 조사군에서는 17127.5±2854.6 정도의 positive한 범위의 photon count가 나타났다. Jeong(21) 등은 통마늘의 방사선 조사 확인 연구에서 0.05~0.50 kGy 범위의 선량에서는 5000 이상의 photon counts가 확인되어 조사여부의 screening이 가능하였다 보고하였지만, 조사선량과 photon counts 간에는 유의성이 크지 않았다고 하여 본 결과를 잘 뒷받침 해 주었다. 이는 시료에 혼입된 mineral의 종류 및 양에 기인한 것으로 알려지고 있다(22). 건조 양파, 마늘 등 건조채소류 및 건조향신료는 국내외적으로 7 kGy 범위 이상의 선량이 상업적으로 요구되므로(6,7) 조사 여부 확인을 위한 방법으로 PSL법의 적용은 타당할 것으로 여겨진다. 그러나 보다 정확한 검지를 위해서는 다중검지의 적용이 필요할 것으로 사료되었다(19).

Table 1. Photostimulated luminescence (PSL) of irradiated dried onion and garlic at different doses

Sample	Irradiation dose (kGy)			
	0	1	4	7
Onion	405.5 ±79.9 ¹⁾ (-) ²⁾	7116.0 ±1282.7 (+) ³⁾	5609.5 ±854.9 (+)	15439.0 ±4360.0 (+)
Garlic	221.5 ±235.5 (-)	4436.0 ±483.7 (±) ⁴⁾	4861.0 ±1245.9 (±)	17127.5 ±2854.6 (+)

¹⁾Mean±S.D.(n=3).
²⁾Less than 700 counts/60 sec.
³⁾More than 5000 counts/60 sec.
⁴⁾Between 700 and 5,000 counts/60 sec.

Thermoluminescence (TL) 특성

Water rinsing법을 사용하여 추출한 건조 양파 및 마늘의 minerals(0.05 g)에 대해 TL 분석을 실시하였으며, 그 결과 Fig. 1과 같은 TL glow curve 변화 양상을 나타내었다. 또한 EN 1788(18)에 명시된 바와 같이 조사된 시료의 TL glow curve는 100~250℃ 범위에서 확인할 수 있었다. 건조 양파의 비조사군에서는 333.20±16.40 nC 정도의 상대적으로 낮은 peak 면적(100~250℃ 범위의 면적값)이 확인되었으며, 1, 4 및 7 kGy 조사군에서는 각각 1.898±0.50, 4.781±1.28 및 6.257±2.73 µC 정도의 면적 값을 나타내어 조사선량에 따른 유의적인 증가를 확인할 수 있었다. 한편, 건조 마늘에서 분리된 mineral의 분석결과에서도 비조사군은 139.20±43.68 nC, 조사된 시료(1, 4 및 7 kGy)는 각각 4.623±0.21, 7.243±0.81 및 8.425±0.93 µC 정도의 면적범위를 나타내어 앞선 결과와 유사한 경향을 확인할 수 있었다. 한편 TL₁ glow curve 결과, 특히 건조 양파의 비조사 시료의 glow curve 결과를 검증하기 위하여 150~250℃ 범위에 대한 TL ratio (TL₁/TL₂ 면적비)를 산출한 결과, 건조 양파 및 마늘 시료에서 7 kGy > 4 kGy > 1 kGy > 비조사군의 순으로 선량 의존적인 양상을 나타내었다(Table 2). 이 때 두 시료의 선량과 TL ratio 간의 결정계수(R²)는 양파 0.9639, 마늘 0.9211의 높은 상관관계를 나타내어 TL glow curve의 위치와 조사선량에 따른 강도 차이에 의한 조사여부의 확인이 가능하였다. 그러나 TL ratio에 의한 방사선 조사 여부 확인에서 그 값이 0.05 이하이면 비조사구, 1.0 이상이면 방사선 조사구로 판단(19)하였다는 보고들과 비교하였을 때 건조 마늘은 적용이 가능하였으나 건조 양파의 경우에는 비조사군에서 0.05~0.10 범위에 해당되는 ratio를 보여 타 검지법과의 다중적 검토가 요구되었다(19).

Table 2. TL ratio of minerals separated from irradiated dried onion and garlic at different doses

Sample	TL ratio ¹⁾				R ²
	0	1	4	7	
Onion	0.131	1.030	2.454	2.873	0.964
Garlic	0.018	1.254	1.724	2.127	0.921

¹⁾Integrated TL₁/integrated TL₂(100~250℃).

Electron spin resonance (ESR) 특성

본 연구에 사용된 건조 양파 및 마늘의 ESR spectra는 Fig. 2에 나타난 바와 같이 1 kGy 이상의 조사군에서는 비조사군에서 나타난 signal 즉, 건조 양파의 g-value는 2.0049, 건조마늘의 g-value는 2.0059 범위의 대칭적인 unspecific central signal을 각각 나타내었다. 이는 흡수선량의 증가에 따라 ESR signal의 강도는 증가하였으나(Fig. 3)

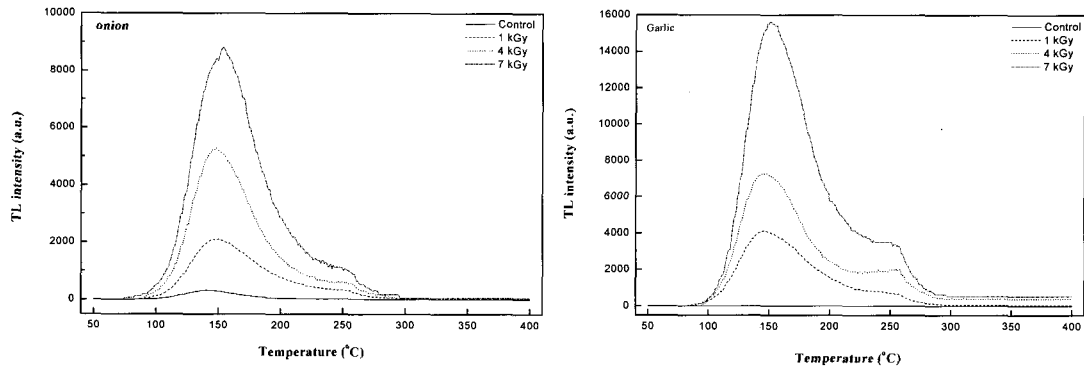


Fig. 1. TL glow curves of minerals from irradiated dried onion (left) and garlic (right) at different doses.

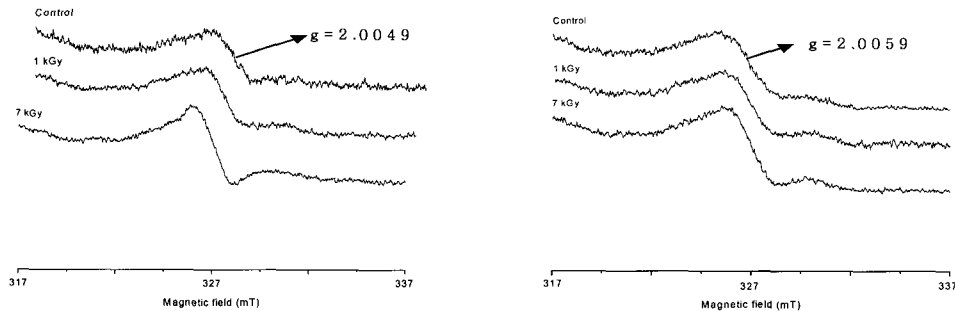


Fig. 2. Typical ESR spectra of irradiated dried onion (left) and garlic (right).

방사선 조사 유래의 특이한 signal은 보이지 않았으므로 ESR 측정에 의한 건조 양파 및 마늘의 조사 여부 검지는 불가능한 것으로 나타났다. 그러나 Choi 등(20)과 Nam과 Yang(23)은 한국산 마늘 분말과 신선 양파에 방사선을 조사했을 경우 cellulose 기원의 특이적인 ESR signal의 관찰과 함께 흡수선량에 따른 유리기의 증가를 확인하였다고 보고하여 본 결과와 상이하였으며, 이는 시료의 cellulose 함량차이나 가공조건 등이 그 원인으로 예상되어 이에 대한 구체적인 연구가 요망되었다.

요 약

건조 채소류 중 건조 양파 및 마늘에 대하여 감마선 조사 (1,4,7 kGy)에 따른 검지특성을 photostimulated luminescence (PSL), thermoluminescence (TL) 및 electron spin resonance (ESR) 분석에 의해 확인하였다. PSL 분석 결과, 건조 양파 시료는 설정된 negative(≤ 700) 및 positive(≥ 5000) 기준에 맞게 비조사군과 조사군의 차이를 쉽게 확인할 수 있었다. 그러나 건조 마늘의 경우 1 및 4 kGy 조사군은 700~5000 범위의 photon counts (intermediate)를 보였으나 7 kGy 조사군에서는 positive한 결과를 나타내었다. 반면, TL 분석 결과에서는 1 kGy 이상으로 조사된 두 시료 모두 150°C 전후에서 TL glow curve (TL_1)를 나타내어 조사 여부의 확인이 가능하였다. 또한 TL ratio (TL_1/TL_2)의 측정은 TL 검지결과의 신뢰성을 높여주었다. ESR 분석에서는 두 시료 모두 비 특이적인 signal이 관찰되어 적용이 불가능한 것으로 나타났다.

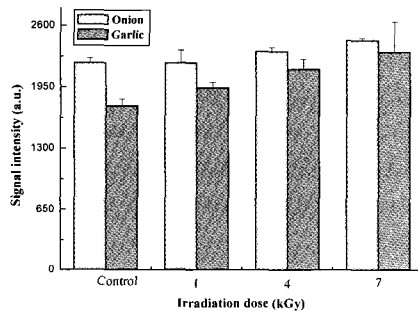


Fig. 3. Dose-dependent ESR signal intensities in irradiated dried onion and garlic at different doses.

감사의 글

본 연구는 식품의약품안전청 용역연구개발사업 및 원자

력연구개발사업의 일환으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. Shin, K.S., Ma, J.S. and Cho, C.H. (1989) Effects of gamma irradiation and ethylene oxide fumigation for the quality preservation of spices and dry vegetables. *Kor. J. Food Hygiene*, 4, 119-132
2. UNEP. (1995) Montreal protocol on substances that deplete the ozone layer. Report of the methyl bromide technical options committee, p.294
3. Kwon, J.H., Chung, H.W. and Kwon, Y.J. (2000) Infrastructure of quarantine procedures for promoting the trade of irradiated foods. Paper presented at 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, Daejeon, 13 October, p.209-254
4. WHO. (1981) Wholesomeness of Irradiated Food, Report of a Joint FAO/IAEA/WHO Expert Committee. Technical Report Series 659, p.7-34
5. Codex Alimentarius Commission. (1984) Codex General Standard for Irradiated Foods and Recommended International Code of Practice for the Operation of Radiation Facilities Used for the Treatment of Foods, CAC/ VOL, XV, FAO, Rome
6. IAEA homepage (2002) www.iaea.org/icgfi
7. KFDA. (2004) Regulation of Food Irradiation. Food Standard Code, The Korea Food and Drug Administration., Seoul. p.126
8. Oduko, J.M. and Spyrou, N.M. (1990) Thermoluminescence of irradiated foodstuffs. *Radiat. Phys. Chem.*, 36, 603-607
9. Khan, H. and Delincee, H. (1995) Detection of Radiation Treatment of spices and herbs of asian origin using thermoluminescence of mineral contaminants. *Appl. Radiat. Isol.*, 46, 1071-1075
10. Mamoon, A., Zaheer, A. and Abu-Abdullah, S. (1996) Variation in thermoluminescence of irradiated brands of foodstuffs : A test for hygienic quality. *Radiat. Phys. Chem.*, 48, 683-687
11. Sanderson, D.C.W., Carmichael, L.A., Riain, S.N., Naylor, J. and Spencer, J.Q. (1994) Luminescence studies to identify irradiated food. *Food Science and Technology Today*, p.93
12. Schreiber, G.A. (1996) Thermoluminescence and photostimulated luminescence techniques to identify irradiated foods. 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, p.121-123
13. Raffi, J.J. and Benzaria, S.M. (1993) Identification of irradiated foods by electron spin resonance techniques. *J. Radiat. Steril.*, 1, 281-304
14. Raffi, J. and Stocker, P. (1996) Electron paramagnetic resonance detection of irradiated foodstuffs. *Appl. Magn. Reson.*, 10, 357-373
15. European Committee for Standard. (2002) Detection of irradiated food using photosimulated luminescence. English version of DIN EN 13751
16. Sanderson, D.C.W., Carmichael, L.A. and Fisk, S. (1998) Establishing luminescence methods to detect irradiated foods. *Food Science and Technology Today*, 12, 97-102
17. Schreiber, G.A. (1996) Thermoluminescence and photostimulated 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.121-123
18. European Committee for Standard (2001) Detection of irradiated food from which silicate minerals can be isolated. Method by thermoluminescence. English version of DIN EN 1788
19. 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
20. Choi, I.D., Byun, M.W., Kwon, J.H. and Kim, D.H. (2004) An application of photo-stimulated luminescence (PSL) and electron spin resonance (ESR) analysis for the irradiated spicy vegetables. *Food Sci. Biotechnol.*, 13, 645-650
21. Jeong, J.Y., Lee, E.Y. and Kwon, J.H. (2001) The detection of irradiated agricultural commodities by origins with photostimulated luminescence (PSL) analysis. *Korean J. Postharvest Sci. Technol.*, 8, 291-295
22. Kwon, J.H., Jeong, J.Y. and Chung, H.W. (2002) Thermoluminescence characteristics of minerals from irradiated potatoes of different origins of production. *Radiat. Phys. Chem.*, 63, 415-418
23. Nam, H.S. and Yang, J.S. (2001) Detection of gamma-irradiated spices by ESR spectroscopy. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.*, 30, 239-242

(접수 2005년 10월 23일, 채택 2005년 11월 30일)